

**KAHVERENGİ PİGMENTLERİN İNKJET  
MÜREKKEPLERİ İÇİN ÖĞÜTÜLMESİ VE  
KARAKTERİZASYONU**

Eda Küçükoglu  
Yüksek Lisans Tezi

İleri Teknolojileri Ana Bilim Dalı

Ocak 2014

## JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

**Eda Küçükoğlu'nun "Kahverengi Pigmentlerin İnkjet Mürekkepleri İçin Öğütülmesi ve Karakterizasyonu" başlıklı İleri Teknolojileri Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 20.01.2014 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.**

	<u>Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye (Tez Danışmanı) :	<b>Doç. Dr. EMEL ÖZEL</b>	.....
Üye :	<b>Prof. Dr. ALPAGUT KARA</b>	.....
Üye :	<b>Doç. Dr. MÜNEVVER ÇAKI</b>	.....

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

**Enstitü Müdürü**



## ÖZET

**Yüksek Lisans Tezi**  
**KAHVERENGİ PİGMENTLERİN İNKJET MÜREKKEPLERİ İÇİN**  
**ÖĞÜTÜLMESİ VE KARAKTERİZASYONU**

**Eda KÜÇÜKOĞLU**

**Anadolu Üniversitesi**  
**Fen Bilimleri Enstitüsü**  
**İleri Teknolojileri Anabilim Dalı**

**Danışman: Doç. Dr. Emel ÖZEL**

**2014, 109 Sayfa**

İnkjet dekorlama, farklı uygulama alanlarında özellikle son on yıldır giderek yaygınlaşan bir dekorlama yöntemidir. Seramik ürünlerin dekorlanmasında diğer dekorlama yöntemlerine göre, farklı desenlerin uygulanmasına geçiş sürecinde daha kısa kurulum süresine sahip olması, daha az çeşitte pigmente ihtiyaç duyulması, üç boyutlu dekorasyon uygulayabilme ve daha az mürekkep atığının oluşması gibi avantajları dolayısıyla tercih edilmektedir. İnkjet dekorlamada kullanılan mürekkepler, çoğunlukla inorganik pigmentlerden veya karmaşık metal oksitlerden oluşan süspansiyonlardır. Organik pigmentlere göre renk kararlılığı daha fazla olmasından dolayı inorganik pigmentler tercih edilmektedir. Mürekkeplerde kullanılan inorganik pigmentler dekorlama sırasında kullanılan kartuşların içinde yer alan piezoseramik uçların aşınmasına ve tıkanmasına yol açmayacak şekilde nano-boyutta hazırlanmaktadır. Bu çalışma, öğütme yöntemiyle nano boyutlu kahverengi pigmentlerin üretimini ele almaktadır ve ticari olarak mevcut mikron boyutlu pigmentlerin nano boyuta öğütülmesi için uygun öğütme parametrelerin belirlenmesini kapsamaktadır.

**Anahtar Kelimeler:** İnkjet Dekorlama, mürekkep, inorganik Pigment, öğütme, nano pigment

## ABSTRACT

Master of Science Thesis

### CHARACTERISATION OF NANO PIGMENTS USED IN INKJET INKS AND PRODUCTION BY GRINDING

Eda KÜÇÜKOĞLU

Anadolu University  
Graduate School of Sciences  
Advanced Technologies Program

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Emel ÖZEL  
2014, 109 pages

Inkjet decoration, especially in the past decade, is increasingly spreading a decoration method in different application fields. In ceramic industry this decoration method has more advantages due to being applied to the different patterns, being a shorter setup time in the process of switching, the three-dimensional decoration possibility, and the less need of pigment and of less ink waste. Inkjet inks are suspensions which consist of mostly inorganic pigments or complex metal oxides. Inorganic pigments are preferred due to the fact that has more color stability than the organic ones. Inorganic pigments, used in inks, are prepared with nanosize to reduce the tendency of wear and clogging in piezo-ceramic nozzles. This study discusses the production of nanosize brown pigments by grinding method and also optimum grinding parameters to be determined.

**Keywords:** Inkjet Decoration, Ink, inorganic pigment, grinding, nano pigment

## TEŞEKKÜR

Öğrencisi olduğum günden beri desteğini esirgemeyen, sabrı ve motivasyonu için değerli hocam sayın Doç Dr. Emel ÖZEL'e sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum. Çalışmalarım boyunca ilgisini eksik etmeyen sevgili hocalarım Prof. Dr. Ender SUVACI, Prof. Dr. Alpagut KARA ve Prof. Dr. Ferhat KARA'ya teşekkür ederim.

Başta Gülşen Leyla GÜNGÖR olmak üzere, her adımda yanımda olan SAM A.Ş. personeline ve destek olan tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Benim için Fizan'a bile giden canım babama, biricik anneme ve kardeşlerimi teşekkürler.

Eda Küçüköğlü

Ocak 2014

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR .....	iii
İÇİNDEKİLER .....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xi

<b>1. GİRİŞ</b>	<b>1</b>
<b>2. SERAMİK DEKORLAMA YÖNTEMLERİ</b>	<b>2</b>
2.1. İnkjet dekorlama .....	5
2.1.1. İnkjet dekorlama prensipleri.....	6
2.1.2. İnkjet dekorlama süreci .....	7
2.1.3. İnkjet dekorlamanın avantajları.....	10
2.1.3. İnkjet dekorlamada kullanılan mürekkepler ve mürekkep bileşenleri.....	10
2.2. İnorganik pigmentler.....	12
2.3. Kimyasal bileşimlerine göre pigmentler .....	14
2.3.1. Silikat pigmentleri .....	14
2.3.2. Alüminat pigmentleri.....	15
2.3.3. Kromitler ve ferritler .....	15
2.3.4. Alüminat pigmentleri.....	15
2.4. İnkjet dekorlamada kullanılan pigmentler .....	15
2.5. Mürekkeplerin özellikleri .....	16
2.6. Solventler.....	18
2.6.1. İnorganik solventler.....	19
2.6.2. Organik solventler .....	19
2.7. Dağıtıcılar .....	22
2.7.1. Partiküllerin dağıtılması ve dağılma mekanizmaları.....	22
2.8. Kullanılan dağıtıcı türleri .....	25
2.8.1. İnorganik dağıtıcılar .....	26
2.8.2. Organik polimerik dağıtıcılar .....	26

2.9. Polimer adsorpsiyonunu belirleyen faktörler .....	27
2.9.1. Katının özellikleri .....	27
2.9.2. Polimerin özellikleri .....	28
2.9.3. Molekül ağırlığı .....	28
2.9.4. Solventin kuvvet derecesi .....	28
2.9.4. Sıcaklık .....	28
2.10. Organik sıvılarda partikül dağılımı .....	29
2.11. Farklı üretim yöntemleriyle elde edilmiş nano pigmentlerin morfolojik özellikleri .....	30
2.11.1. Sol-gel yöntemi .....	30
2.11.2. Mekano sentez yöntemi .....	31
2.11.3. Akı (flux) yöntemi .....	33
2.11.4. Geleneksel seramik yöntem .....	34
2.11.5. Öğütme yöntemi .....	35
2.12. İnce öğütme ve değirmen seçimi .....	38
2.12.1. Kuru ve yaş öğütme .....	38
2.12.2. Sürekli ve süreksiz öğütme .....	38
2.12.3. Açık ve kapalı devreli öğütme sistemleri .....	39
2.12.4. Beslenen malzemeye göre değirmen seçimi .....	39
2.13. Bilyeli değirmeneler .....	41
2.13.1. Bilyeli yaş öğütme .....	43
2.14. Öğütmeye etki eden parametreler .....	45
2.15. Öğütme enerjileri .....	46
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM</b>	<b>49</b>
3.1. Materyal .....	49
3.2. Yöntem .....	50
<b>4. SONUÇLAR</b>	<b>54</b>
4.1. Solvent analizi sonuçları .....	54
4.1.1. TG-DTA analizi .....	54
4.1.2. FTIR analizi .....	57
4.1.3. GC-MS ve NMR analizleri .....	58

4.2.Pigment analizi sonuçları .....	60
4.2.1. XRF analizi.....	60
4.2.2. XRD analizi.....	62
4.2.3. Tane boyut ve BET analizi .....	63
4.2.4. Mikro yapı analizi.....	67
4.3.Öğütme çalışmaları.....	71
4.3.1. Dönme hızının etkisi.....	74
4.3.2. Katı oranının etkisi .....	78
4.3.3. Solvent türünün etkisi.....	82
4.3.4. Öğütme süresinin etkisi .....	85
4.3.5. Bilye boyutunun etkisi.....	89
4.4.Öğütme sonrası yapılan karakterizasyon çalışmaları .....	94
4.4.1. Renk ölçümleri .....	94
4.4.2. Minerolojik analiz .....	97

**5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER** **102**

**KAYNAKLAR** ..... **104**



## ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1 Seramik ürünlerin dekorlama yöntemlerinin sınıflandırılması [4].....	3
2.2 Geleneksel dekorlama yöntemleri a)Düz elek baskı, b)Döner elek baskı[4].....	3
2.3 Geleneksel dekorlama yöntemlerinin akış şeması[4] .....	4
2.4 İnkjet dekorlamadaki artış [17] .....	5
2.5 Sürekli inkjet baskı [5] .....	6
2.6 'Drop on demand' baskı sistemlerinde mürekkebin aktarılma şekilleri [5].....	6
2.7 'Drop on demand' yönteminde kullanılan transdüser [5] .....	7
2.8 Dijital dekorlama akış şeması [5] .....	8
2.9 'In-line' dekorlama hattı [5].....	9
2.10.'In-line' dekorlama [5].....	9
2.11(a) Doğal taş, (b) ahşap, (c) mermer görünümlü dekorlama örnekleri.....	10
2.12 Kompleks inorganik pigmentleri oluşturan elementler [10].....	13
2.13 Spinel yapısı [19].....	14
2.14 Mürekkebin uç içinde taşınımı [23] .....	17
2.15 Organik solventlerin sınıflandırılması [25-29].....	20
2.16 Farklı türdeki katıların bağ enerjileri [31] .....	24
2.17 a) Elektrostatik ve b) Sterik stabilizasyon için kullanılan dağıtıcı türleri [32]25	
2.18 Yapısal polimerlerin suda davranışları [32] .....	27
2.19Sol gel yöntemiyle elde edilmiş nano pigmentlerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü [35]	31
2.20 Mekano sentez yönteminde titanyum dioksit pigmentlerinin (a),(b) başlangıç pigmentleri (c) 1 saat öğütmeden sonraki hali (d) 3.5 saat öğütmeden sonraki halinin SEM görüntüleri [36].....	32
2.21 Mekano sentez yöntemiyle elde edilmiş nano pigmentlerin 70000X TEM görüntüsü [39] .....	33
2.22 Flux yöntemiyle elde edilmiş pigmentin TEM görüntüsü [40] .....	34
2.23 Akışkan sıvı ile partiküllü bir katının deformasyon özelliğinin karşılaştırılması a)başlangıç hali, b)akışkan sıvı, c)partiküllü katı[48].....	37
2.24 Sıkı ve gevşek paketlenmiş bir tozun kayma gerilmesi grafiği[48] .....	38

2.25. Öğütme açıklıklarına göre değirmen geometrileri (a) disk geometrisi (b) pim-karşı pim geometrisi (c) dairesel geometri [49].....	44
2.26 Öğütmeye etki eden parametreler [48].....	45
3.1 .Karakterizasyon çalışmalarının şematik gösterimi.....	52
3.2 . Netzsch marka Labstar model nano öğütücü.....	53
4.1 B kodlu sarı mürekkep için TG-DTA analizi sonucu.....	54
4.2 A kodlu siyah mürekkep için TG-DTA analizi sonucu.....	55
4.3 B kodlu mavi mürekkep için TG-DTA analizi sonucu.....	55
4.4 B kodlu kahverengi mürekkep için TG-DTA analizi sonucu.....	56
4.5 B kodlu mürekkebin FTIR analizi sonucu.....	57
4.6 B kodlu mürekkep için GC-MS analizi sonucu.....	58
4.7 A kodlu mürekkep için GC-MS analizi sonucu.....	59
4.8 B kodlu mürekkep için NMR analizi sonucu .....	59
4.9 Sarı pigmentler için XRD analizi sonuçları.....	62
4.10 Kahverengi pigmentler için XRD analizi sonuçları .....	63
4.11 a) A, b) B ve c) C firmalarının sarı pigmentleri için tane boyut dağılımı grafikleri .....	64
4.12 a) A, b) B ve c) C firmalarının kahverengi pigmentleri için tane boyut dağılımı grafikleri .....	65-66
4.13 a)A, b)B ve c)C firmalarının sarı pigmentleri için SEM görüntüleri .....	68-69
4.14 a)A, b)B ve c)C firmalarının kahverengi pigmentleri için SEM görüntüleri .....	70-71
4.15Sedimentasyon test düzeneği .....	72
4.16 ‘Disperbyk 110’ kodlu dağıtıcı içeren süspansiyon yüksekliğinin zamana bağlı değişimi .....	73
4.17 ‘Disperbyk 180’ kodlu dağıtıcı içeren süspansiyon yüksekliğinin zamana bağlı değişimi .....	73
4.18 Oleik asit dağıtıcısı içeren süspansiyon yüksekliğinin zamana bağlı değişimi .....	73
4.19 2000 rpm öğütülmüş pigmentlerin ikincil elektronla (SE) a) 40000X ve b)20000X büyütmede alınmış SEM görüntüleri .....	75

4.20 2500 rpm öğütülmüş pigmentlerin ikincil elektronla (SE) a) 40000X ve b)20000X büyütmede alınmış SEM görüntüleri .....	76
4.21 3000 rpm öğütülmüş pigmentlerin ikincil elektronla (SE) a) 40000X ve b)20000X büyütmede alınmış SEM görüntüleri .....	77
4.22 a)2000 rpm, b)2500 rpm, c)3000rpm , % 40 katı oranı ve DPM içerisinde yapılan öğütme denemeleri için tane boyut dağılımı grafikleri.....	78
4.23 Ağırlıkça a) % 35, b) % 40 ve c) % 45 katı oranlarında yapılan öğütmelerinin ikincil elektronla 40000X büyütmede alınmış SEM görüntüleri .....	79-80
4.24 a)%40, b)%35 ve c)%45 katı oranı ile DPM içerisinde yapılan öğütme denemeleri için tane boyut dağılımı grafikleri .....	81
4.25 a)DPM, b)hekzan ortamında 4 saat süre ile c)IPA+DPM ve d)su ortamında yapılan öğütme denemeleri için tane boyut dağılımı grafikleri .....	83-84
4.26 a)DPM ve b)IPA-DPM karışımı ile yapılan öğütme sonrası elde edilen mikro yapı görüntüleri .....	84-85
4.27 a) 0.5 saat, b) 1 saat, c ) 1.5 saat ve d) 2 saat öğütme sonrası elde edilen görüntüleri .....	86-87
4.28 0.6-0.4 mm bilye ile a)yarım saat, b)1 saat, c)1.5 saat ve d) 2saat yapılan öğütme denemeleri için tane boyut dağılımı grafikleri .....	88
4.29 IPA-DPM karışımı kullanılarak a)0,8-1 mm, b)0,6-0,8 mm ve c)0,4-0,6 mm bilye ile öğütme sonrası elde edilen mikroyapı görüntüleri .....	89-90
4.30 1-0.8 mm bilye ile a)yarım saat, b)1 saat ve c)2 saat yapılan öğütme denemeleri için tane boyut dağılımı grafikler.....	91
4.31 0.8-0.6 mm bilye ile a)yarım saat, b)1 saat ve c)2 saat yapılan öğütme denemeleri için tane boyut dağılımı grafikleri .....	92
4.32 0.6-0.4 mm bilye ile a)yarım saat, b)1 saat, c)1.5 saat ve d) 2saat yapılan öğütme denemeleri için tane boyut dağılımı grafikleri .....	93
4.33 Kahverengi pigmentlerin dalga boyu- reflektans grafiği .....	95
4.34 Kahverengi duvar karosu fritlerinin reflektans-dalga boyu grafiği.....	96
4.35 Kahverengi proselen karo sırnının reflektans-dalga boyu grafiği.....	97
4.36 Öğütülen kahverengi pigmentlerin XRD paternleri.....	97

4.37 (a) Ögütülen pigmentlerin ve (b) mürekkepten ayrılan pigmentlerin SEM görüntüleri.....	101-100
--	---------

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1	İnk-jet dekorlama uygulama alanları [7].	5
Çizelge 2.2	Mürekkep bileşenleri[10-16]	12
Çizelge 2.3	Kristal yapılarına göre değişen O/M oranları [19].	13
Çizelge 2.4	İnkjet dekorlamada kullanılan pigmentler [18]	16
Çizelge 2.5	Tekniğine göre mürekkep özellikleri [6,23]	16
Çizelge 2.6	Farklı renklerdeki mürekkeplerin fiziksel özellikleri [23]	17
Çizelge 2.7	İnce öğütme değirmenlerinin sınıflandırılması [48]	40
Çizelge 2.8	Bilyeli değirmenlerin sınıflandırılması [49]	42
Çizelge 3.1	Çeşitli bilye malzemeleri ve özellikleri	50
Çizelge 4.1	Ağırlık kaybına bağlı katı oranları	56
Çizelge 4.2	Dipropylene glycol methyl ether'in genel özellikleri	60
Çizelge 4.3	Sarı pigment için XRF analizi sonuçları	61
Çizelge 4.4	Kahverengi pigmentler için XRF analizi sonuçları	61-62
Çizelge 4.5	Sarı pigmentler için tane boyut değerleri	65
Çizelge 4.6	Sarı pigmentler için BET analizi ile elde edilen yüzey alanı değerleri	65
Çizelge 4.7	Kahverengi pigmentler için tane boyut değerleri	67
Çizelge 4.8	Kahverengi pigmentler için BET analizi ile elde edilen yüzey alanı değerleri	67
Çizelge 4.9	Kahverengi pigmentlerin $L^*a^*b^*$ değerleri	95
Çizelge 4.10	Duvar karosu friti ile kahverengi pigmentlerin $L^*a^*b^*$ değerleri	96
Çizelge 4.11	Porselen karo sırtı ilr kahverengi pigmentlerin $L^*a^*b^*$ değerleri	96
Çizelge 4.12	Öğütülmüş ve öğütülememiş numunelerin yarı şiddet genişlikleri ve kristalit boyutları	98
Çizelge 4.13	Kahverengi pigmentlerin yüzey alanı ve tane boyutu sonuçları	99-100

## 1.GİRİŞ

İnkjet dekorlama; farklı uygulama alanlarında özellikle son on yıldır giderek yaygınlaşan bir dekorlama yöntemidir. Seramik ürünlerin dekorlanmasında diğer dekorlama yöntemlerine göre, farklı desenlerin uygulanmasına geçiş sürecinde daha kısa kurulum süresine sahip olması, daha az çeşitte pigmente ihtiyaç duyulması, üç boyutlu dekorasyon uygulayabilme ve daha az mürekkep atığının oluşması gibi avantajları dolayısıyla tercih edilmektedir.

İnkjet dekorasyonda kullanılan mürekkepler çoğunlukla inorganik ve kompleks metal oksitlerden oluşan pigment süspansiyonlarıdır. Organik pigmentlere göre renk kararlılığı daha fazla olmasından dolayı inorganik pigmentler tercih edilmektedir. Ancak inorganik pigmentler dekorlama sırasında kullanılan kartuşların içinde yer alan piezoseramik uçların aşınmasına ve tıkanmasına yol açmaktadır. Bu sorunların çözülmesi için nano boyutta mürekkepler geliştirilmiştir. Nano mürekkeplerin geliştirilmesi ise her şeyden önce tane boyutunun ayarlanması, sistem stabilizasyonu ve reolojik özelliklerde yeni gereksinimlerin oluşmasına sebep olmuştur [1].

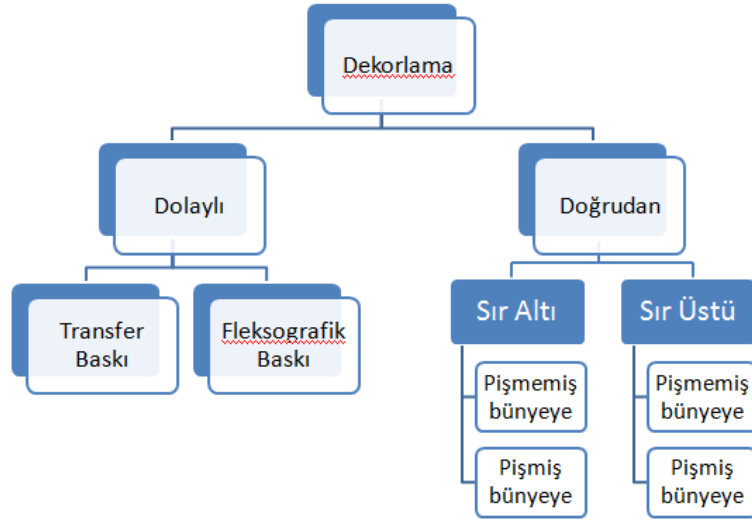
Dekorlama sürecinde önemli olan noktalar; düşük maliyetle yüksek kalitede ve yüksek üretim verimi sağlanarak uygulama yapılabilmesidir. Her bir üründe aynı kalitede desenin elde edilmesi üretim verimini etkileyen en önemli noktalardan biridir. Geleneksel dekorlama yöntemlerinde sistem basit olmasına karşın model değişiminin uzun sürmesi, desen arşivlemenin maliyetli ve detaylı olması, desen tasarımının sınırlı olması gibi sınırlamalar mevcuttur. Bu sorunların aşılması amacıyla inkjet dekorlama geliştirilmiştir.

İnkjet dekorlama ile ilk kez temassız dekorasyon gerçekleştirilmiştir. İnkjet dekorlama, farklı sektörlerde kullanılmasından sonra seramik sektörüne transfer olmuş bir teknolojiye sahiptir. İnkjet dekorlama teknolojisi; mekanik ve elektronik alanında (sensör ve aktüatör gibi donanımların geliştirilmesi gibi), sırlar, mürekkepler ve pigmentler, katkı maddeleri kimyası, çözücü türleri, süspansiyon kararlılığının sağlanması, viskozite, yoğunluk, sıcaklık, renk, öğütme ve tane boyutunun ayarlanması, grafik tasarımı ve yüzeye aktarma teknolojileri ve yazılımlarıyla ilgili çalışmaların başlamasına sebep olmuştur [1,2].

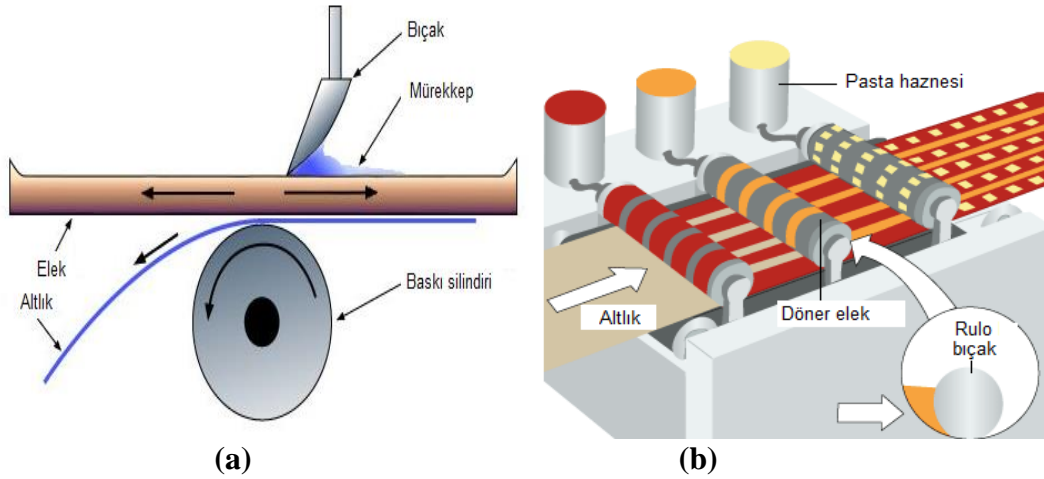
## 2. SERAMİK DEKORLAMA YÖNTEMLERİ

Dekorasyon teknikleri, karo ürünlerin yanında sofraya eşyaları, hediyelik eşyalar gibi ürünlerde de sıkça kullanılmaktadır. Kullanılan teknikler, uygulama şekline göre Şekil 2.1.'deki gibi gruplandırılmaktadır. Dolaylı baskıda görüntü kağıt, kauçuk panç, baskılanmış yüzey gibi ara bir altlığa aktarıldıktan sonra seramik yüzeye uygulanır. En yaygın dolaylı dekorlama yöntemleri; fleksografik baskı ve transfer baskıdır. Aralarındaki temel fark kullanılan altlık malzemesidir. Transfer baskıda görüntü çıktı kağıdına aktarılır. Fleksografik baskıda ise görüntü cam, kauçuk, reçine gibi bir altlığa aktarılır. Dolaylı dekorasyon yöntemleri düzensiz şekilli ürünlerin (sofraya eşyası, hediyelik eşya vb.) dekorasyonunda kullanışlıdır. Doğrudan baskı yöntemlerinde ise görüntü doğrudan seramik yüzeye aktarılır. Doğrudan baskı ekonomik olmasından dolayı daha çok tercih edilir ancak görüntü kalitesi dolaylı baskıda daha yüksektir. Sır altı uygulamasında dekor doğrudan karo yüzeyine uygulanabildiği gibi angop ya da alt sır üzerine uygulanabilmektedir. İstenen etkiye göre üst sır transparan ya da opak olabilmektedir. Pişmemiş bünyeye dekor uygulandığında bünyeye gerçekleşebilecek tepkimelerden dolayı daha çok pişmiş bünyeye dekor uygulanması tercih edilmektedir.

Seramik parçaları doğrudan dekorlamada en yaygın kullanılan yöntemlerden biri elek baskı yöntemidir. Belirli aralıklarda ve desende hazırlanan elek üzerine pasta döküldükten sonra bir bıçak yardımıyla elektteki boşluklardan pasta seramik yüzeye aktarılır (Şekil 2.2.a). Döner elek baskı yöntemi (rotokolor) de benzer prensiple çalışmaktadır (Şekil 2.2.b). Ancak kullanılan elek silindirik şekildedir ve manuel değil otomatik bir sistemdir. Kullanılan pigmentler çok bileşenli oksitlerdir. Oldukça yaygın olarak kullanılan bir yöntem olmasına karşın, uygulama sırasında karoların kırılabilmesi, dekorların kenarlara eşit uygulanamaması gibi sorunlar yaratabilmektedir [2,3].



Şekil 2.1.Seramik ürünlerin dekorlama yöntemlerinin sınıflandırılması [4]



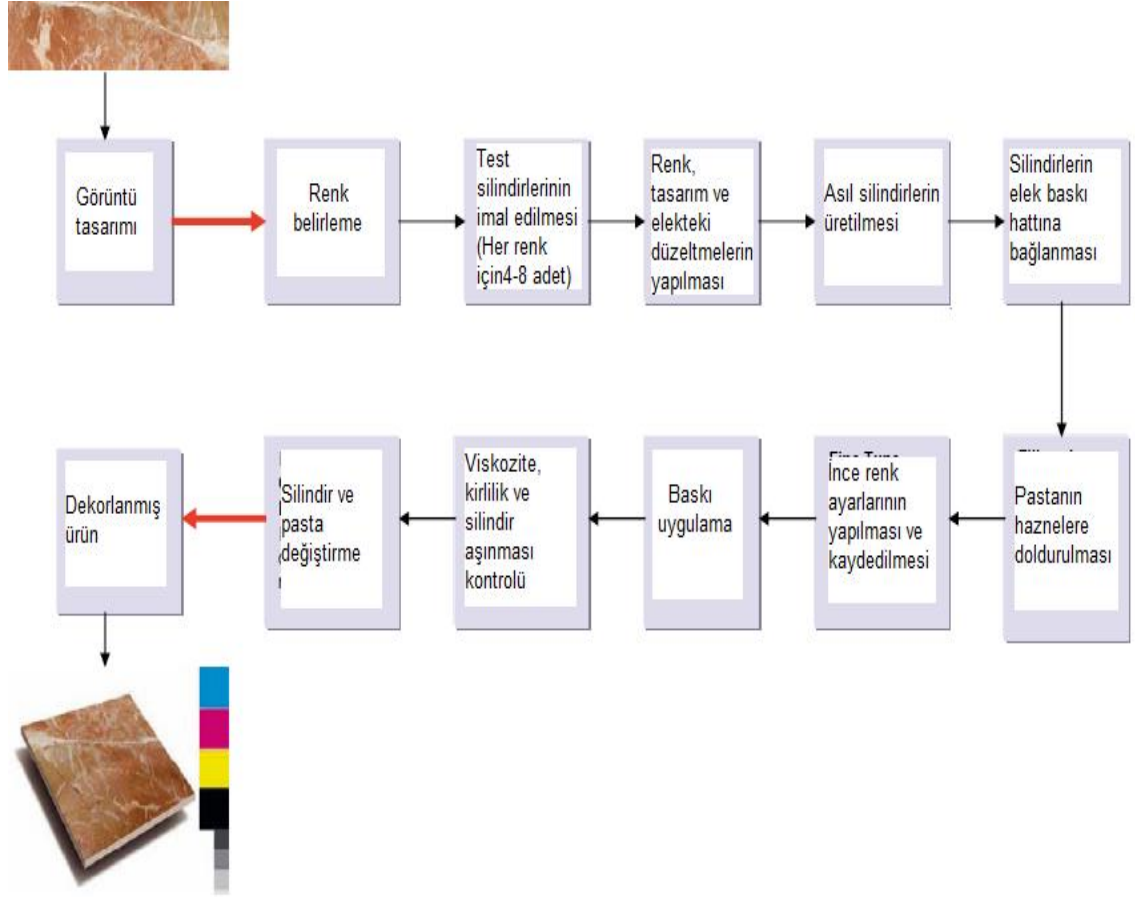
Şekil 2.2.Geleneksel dekorlama yöntemleri a)Düz elek baskı, b)Döner elek baskı [4]

Geleneksel dekorasyon sistemlerinde Şekil 2.3'deki akış şeması uygulanmaktadır. Bu sistemlerin avantajları; sistematığın oturtulmuş olması, maliyetlerin düşük olması, yaklaşık 12-14 farklı standart rengin kullanılabilmesi, basit ve hata oranının düşük olduğu uygulamaların olması ve sürekli süreç olmalarıdır. Ancak model değişiminin uzun sürmesi, küçük parçalar için uygun olmaması, yeni ürün geliştirme maliyetlerinin yüksek olması, her bir desen için ikişer elek temin etme zorunluluğu, her model için farklı renklerin kullanılması ve atık pastanın fazla olması gibi dezavantajları vardır.

Desen değişiminin çok hızlı olması, desen arşivlemenin pratik olması ve az miktarda ve çeşitte istenen renkte ve çözünürlükte görüntü elde edilebilmesi

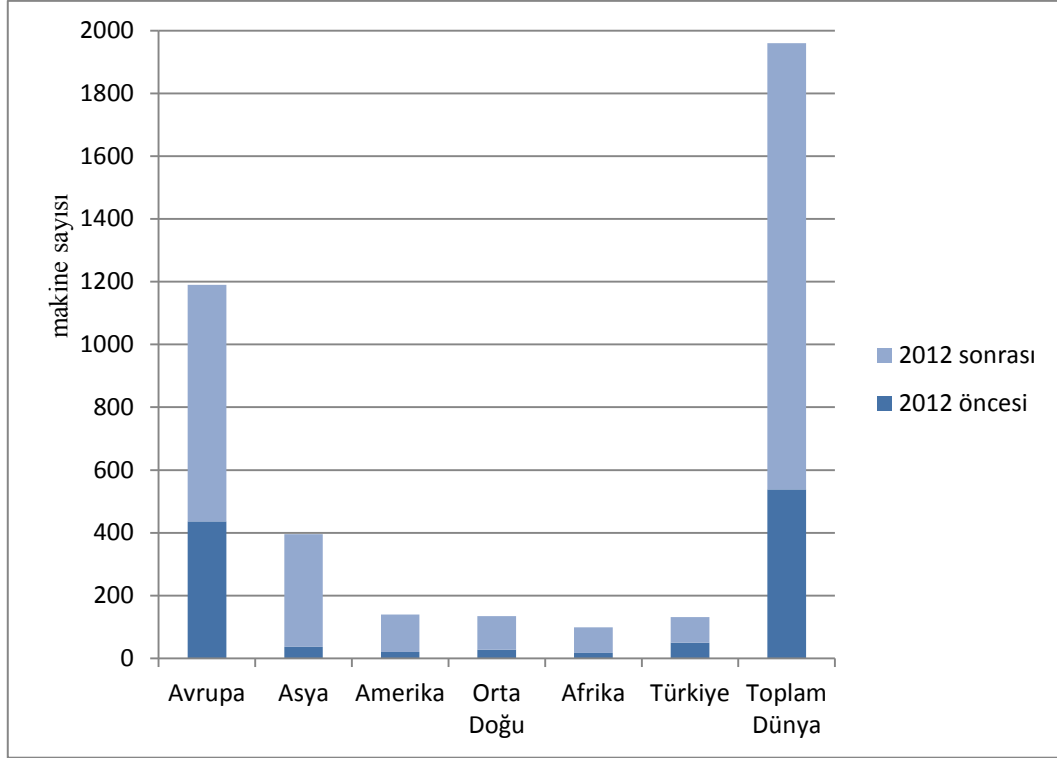


dolayısıyla geleneksel yöntemlere alternatif olarak inkjet dekorlama teknolojisi geliştirilmiştir [4]. Bu avantajlarından dolayı, son birkaç yıldır seramik karolar için dijital dekorlama sistemini kullanan firmalarda hızlı bir artış görülmektedir.



Şekil 2.3. Geleneksel dekorlama yöntemlerinin akış şeması[4]

Şekil 2.4'de dünyada inkjet dekorlamanın son 2 yılda hızla artığını göstermektedir. 2012 öncesi bu dekorlama yöntemine kullanan firma sayısı çok yüksek değilken, teknolojik sorunların çözülmesi ve sistemin oturtulması ile birlikte bu sayıda artış görülmeye başlanmıştır. 2012 öncesi dünyadaki toplam dekorlama makinesi sayısı 538 iken, 2012 sonunda bu sayı 1422'ye yükselmiştir. Türkiye'deki rakamlar ise 2012 öncesi 22 ve 2012 sonrasında 82'dir [6].



Şekil 2.4. İnkjet dekorlamadaki artış [6]

## 2.1. İnkjet Dekorlama

İnkjet dekorlama; mürekkebin milyonlarca mikro damlacıklar halinde elektronik olarak kontrol edilmesini temel alan dekorasyon yöntemidir [5].

Çizelge 2.1. İnk-jet dekorlama uygulama alanları [8]

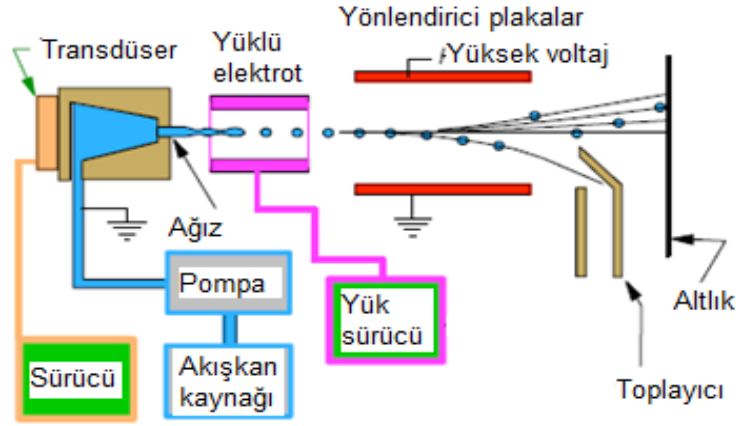
Uygulama	İnk-jet teknolojisinin getirileri
Otomotiv kaplamaları	Püskürtme yerine kullanılır. Atık miktarı azalır, kaplama düzgünlüğü artar
Plastiklerin dekorasyonu	Girintili yüzeylerin dekorlanmasına olanak sağlar. Dekor kalitesini artırır. Farklı tasarımlar hızla prototipe dönüştürülüp uygulanabilir
İletken parçalar	Pahalı malzemelerin atık miktarı azalır. Kısa sürede baskı uygulanabilir
Seramikler	Kurulum süresi kısalmış, elek teminini ortadan kaldırır, atık mürekkep miktarını azaltır, üç boyutlu dekorasyon sağlar

Yaklaşık olarak 18 µm boyutunda damlalar elde edilebilmektedir. Temassız tek dekorasyon yöntemi olduğundan diğer yöntemlerden çok daha farklı

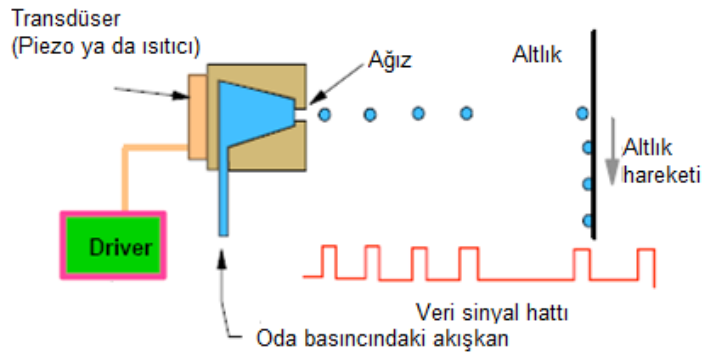
ve avantajlı bir yöntemdir [7]. Fonksiyonel ya da estetik birçok farklı uygulama alanlarında tercih edilmektedir. Bu uygulamalar Çizelge 2.1’de gösterilmektedir. Endüstriyel olarak seramik, tekstil, otomotiv gibi uygulamalarda kullanılan elek baskı, püskürtme, tamburla baskı gibi tekniklerin yerine kullanılmaktadır. Daha hızlı ve atığın daha az olduğu bir teknik olması sebebiyle kullanımını hızla yaygınlaşmaktadır [8].

### 2.1.1. İnkjet dekorlama prensipleri

Genellikle mürekkep damlalarının yüzeye aktarılma şekline göre iki yöntem mevcuttur. Bu yöntemler sürekli inkjet (CIJ) (Şekil 2.5) ve drop on demand (DOD) (Şekil 2.6) olarak adlandırılırlar.



Şekil 2.5. Sürekli inkjet baskı [5]

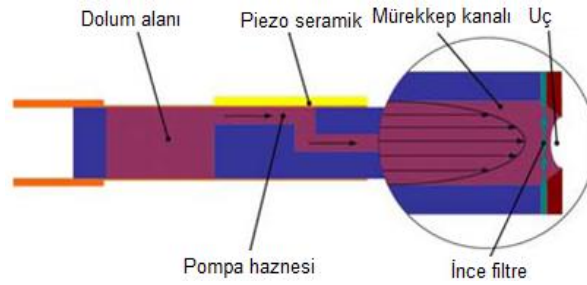


Şekil 2.6. 'Drop on demand' baskı sistemlerinde mürekkebin aktarılma şekilleri [5]

Sürekli inkjet dekorlamada damlalar elektromanyetik dalga uygulanarak oluşturulur ve elektrostatik yüklerle yüklenir. Oluşan damlalar ikinci bir

elektromanyetik dalga ile farklı yönlere taşınarak yüzeye aktarılır. Bu yöntem seramik ürünlerin kenarlarına barkot uygulanması amacıyla kullanılır. Dekorlamada tercih edilmez. Bu sistemin avantajları damlaların hızla oluşturulabilmesi ve geri dönüşümün sağlanması ile atık oluşmamasıdır. Ancak, mürekkebin elektriksel olarak iletken olması gerekmektedir. Diğer yandan damla geri dönüşümü sırasında kirlilik oluşabilmektedir [5].

Drop on demand yönteminde, piezoelektrik malzemeden yapılmış bir dizi ucun yan yana yer aldığı her bir uç bir damla damlatır. Şekil 2.7’de piezoseramik uç gösterilmektedir. Damla oluşumu; basınç/hız değişimleri sağlanarak oluşturulan hacim değişimleri sayesinde gerçekleştirilir ve damla düz bir yolda ilerleyerek istenen koordinatlardaki noktaya ulaşır. Bütün seramik karo dekorlama yöntemlerinde bu sistem tercih edilmektedir. Kirlilik oluşmayan bir sistemdir. Damla ihtiyaca göre oluşturulduğundan atık oluşmaz. Ancak damla oluşum hızı daha yavaştır ve mürekkep reolojisinin ayarlanması koşulu aranmaktadır. Benzer bir sistem olan termal inkjet dekorlamada ince film resistörler kullanılmaktadır ve sıcaklığın etkisiyle damla oluşturulmaktadır [5].

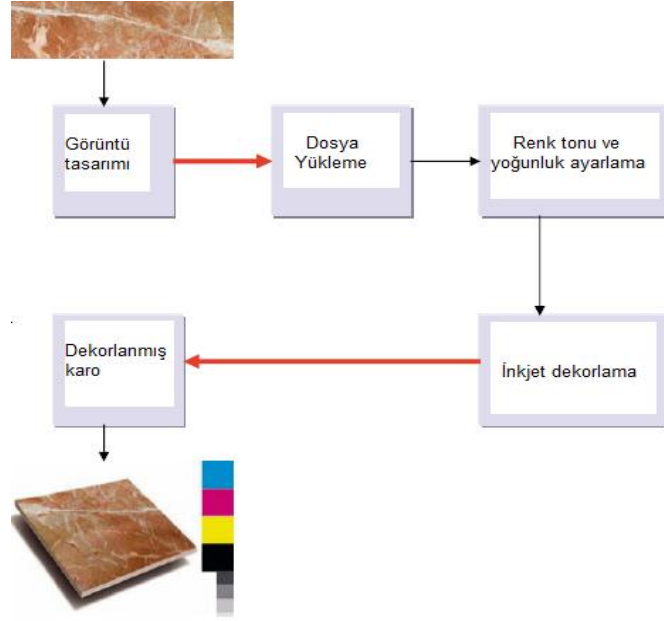


Şekil 2.7. ‘Drop on demand’ yönteminde kullanılan transdüser [5]

### 2.1.2.İnkjet dekorlama süreci

İnkjet sistemi üç temel bileşenden oluşmaktadır. Bunlar; dekorlama makinesi, mürekkep ve çıktı yüzeyidir. Sistemin geliştirilmesinde her bir bileşen ayrı olarak değerlendirilmelidir [7]. Uygulamada kağıda ya da tekstil ürünlerine yapılan baskılama aynı prensiple seramik karo üzerine aktarılır. Her bir mürekkep damlası dijital ortamda kontrol edilerek yüzeye taşınır. Mürekkep damlalarının boyutunun birkaç mikron boyutunda olmasına ve yüzeye taşındıktan sonra hızla absorplanmasına önem verilir [5]. İnkjet dekorlama prosesi akış şeması Şekil 2.8’de gösterilmektedir [4]. Baskı hızının artırılması için; her bir baskı kafasına

daha çok uç yerleştirilir, daha çok sayıda baskı kafası kullanılır ya da damla oluşturma frekansı artırılır.



Şekil 2.8.Dijital dekorlama akış şeması [5]

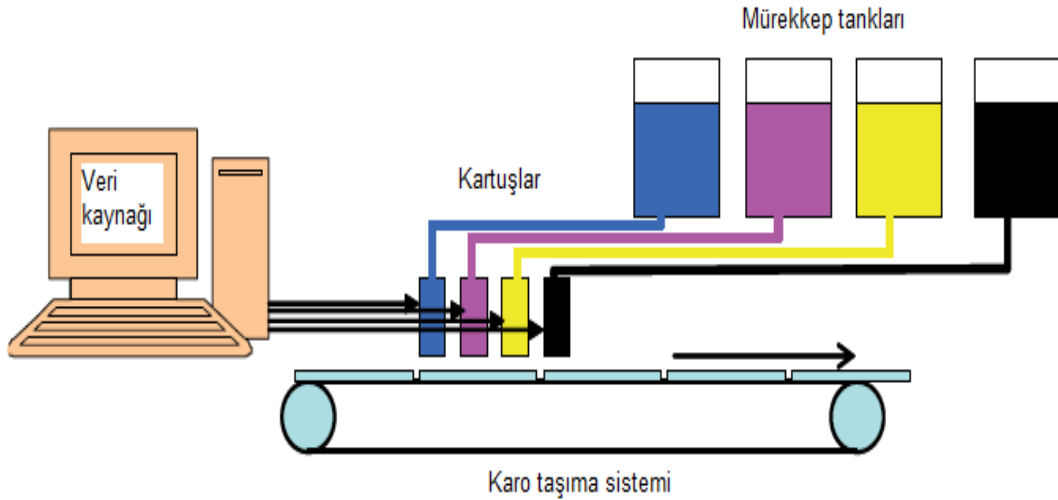
Sürekli inkjet sisteminde bu yöntemlerin üçü de kullanılır, ancak ‘drop on demand’ sisteminde ilk iki yöntem sınırlı şekilde uygulanabilmektedir. Damla oluşturma frekansı sürekli inkjet dekorlamada 1MHz iken ‘drop on demand’ yönteminde bu değer yarısı kadardır [7].

İnkjet sisteminin üretim hattına dahil olma şekline göre ‘in-line’ baskılama ve ‘off-line’ baskılama şeklinde iki türde uygulama mevcuttur. Off-line baskılama, özel uygulamalar için, üretim hattına dahil olmayan sistemlerdir. Az miktarda, katma değeri yüksek desenlerde tercih edilir. Üretim hızı önemli olmadığından üçüncü pişirim olarak uygulanabilir. In-line baskılama; üretim sırasında hatta dahil edilen dekorlama sistemidir (Şekil 2.9). Karo bant üzerinde ilerlerken sürekli baskılama uygulanır. Her bir renk için ayrı kartuş mevcuttur ve her bir kartuşta yaklaşık on adet piezoelektrik uç yer almaktadır. Uçlardan mürekkep akarak istenen desen oluşturulur [5].



Şekil 2.9. 'In-line' dekorlama hattı [5]

Baskı makinesinin temel elemanları; kartuş, karo transfer sistemi, mürekkep aktarım sistemi, veri alma sistemi ve ilgili kontrol sistemlerinden oluşmaktadır (Şekil 2.10). Baskı uygulanması sırasında sinyallerin her bir uca gönderilmesi gerekmektedir. Dolayısıyla 360 dpi çözünürlükte bir desenin 70 cm'lik bir karo için 35 m/dk'lık bir üretim hızında aktarılma hızı saniyede 80 milyon sinyal olmalıdır. Dört mürekkep kullanıldığında bu rakam dörtle çarpılır. Sinyaller birbiriyle senkronize şekilde iletilmelidir, kontrollü baskı için bant hızının yavaş ve sabit olması şarttır. Uçların ve mürekkeplerin üretimi ise ileri teknoloji gerektirmektedir [5].



Şekil 2.10. In-line dekorlama [5].

### 2.1.2. İnkjet dekorlamanın avantajları

İnkjet dekorlamanın seramik karolarda uygulanmasının üç temel avantajı mevcuttur. Birincisi dijital bir süreç olduğundan her bir damlanın uygulanacağı nokta x-y yönünde önceden belirlenebilmektedir. Aynı zamanda her bir karonun birbirinden bağımsız desende üretilebilmesi mümkündür. Ya da tam tersi şekilde değerlendirildiğinde, bütün karolarda aynı desen elde edilebilmektedir. İkinci avantajı, dekorlamanın karo yüzeyine temas etmeden yapılması dolayısıyla kırılğan altlıklara da uygulanabilmesidir. Bu özellik aynı zamanda girintili yüzeylerin de dekorlanabilmesine olanak sağlar. Üçüncü avantaj ise geniş bir aralıktaki mürekkep malzemesinin kullanılabilmesidir. Tek sorun, sıvı halde kullanılan pigmentin viskozite ve yüzey gerilimi gibi fiziksel özelliklerinin uygun bir aralıkta olması gerektiğidir [5]. İnkjet dekorlamanın diğer avantajları, doğal taş, mermer ve ahşap görünümü gibi popüler olan ancak diğer dekorlama yöntemleriyle elde edilemeyen desenlerin istenen şekilde elde edilebilmesi, yüksek çözünürlükte görüntü elde etme, prototip üretimi ve yeni ürün deneme sürelerinin kısalması, deseni uyarlama, desen üzerinde ufak değişiklikler ya da yeni tasarımın doğrudan yapılabilmesi, desen arşivlemenin ekonomik ve pratik olması, kurulum sürelerinin diğer dekorlama sistemlerine göre daha kısa olması, farklı karo boyutlarına göre görüntü boyutunun değiştirilebilmesi, dört mürekkeple istenen her rengin elde edilebilmesi, mürekkep atığının diğer yöntemlere göre daha az olması, makine izlerine yönelik hataların daha az olmasıdır.



Şekil 2.11. (a) doğal taş, (b) ahşap, (c) mermer görünümlü dekorlama örnekleri

Diğer yandan inkjet dekorlamada renk gamı (gamut) sınırlıdır ve sır tipi ve pişirim koşullarına göre değişiklik göstermektedir. Bu sorunların çözülmesinde nano mürekkepler ve metalik iyon katkısı kullanılmaktadır. Ek olarak karonun

hareketi sırasında aktarılan mürekkep miktarının istenen şekilde kontrol edilemediği durumlar oluşmaktadır. Karo çok hızlı hareket ettirildiğinde görüntü çözünürlüğü düşmektedir [9].

#### **2.1.4.İnkjet dekorlamada kullanılan mürekkepler ve mürekkep bileşenleri**

İnkjet dekorlamada farklı amaçlar için farklı türde inkjet mürekkepleri kullanılmaktadır [7]. Temel mürekkep türlerinden ilki solvent bazlı mürekkeplerdir solvent bazlı mürekkeplerin kuruması buharlaştırma ve absorpsiyonla yoluyla gerçekleşir. Kuruma hızı yüksektir, hem dolaylı hem de doğrudan maliyeti düşürür. Solvent olarak genellikle uçucu organik bileşikler kullanılır. İkinci mürekkep türü yağ bazlı mürekkeplerdir. Kuruma absorpsiyonla gerçekleşir. Bir diğer mürekkep türü, su bazlı mürekkeplerdir. Kuruma buharlaştırma ve absorpsiyonla gerçekleşir. Yüksek kalitede dekorlama yapabilmek için çalışma aralığı ve nem çok iyi kontrol edilmelidir ve kuruma hızını artırmak için organik ve uçucu yardımcı bir solvent kullanılmalıdır. Başka bir mürekkep türü ise UV-curable mürekkeplerdir. Bu mürekkebin kullanılabilmesi özel bir cihaz tercih edilmelidir. Taşıyıcı sıvı bir monomer ve ya oligomerdur. Kuruma olayı yerine polimerizasyon reaksiyonlarıyla katılma sağlanarak dekorlama gerçekleştirilir. Son mürekkep türü, sıcak-eriyik mürekkeplerdir. Uygulama sonrası sıcaklık düşüşüyle oluşan katılma sırasında kuruma gerçekleşir.

Kullanılacak mürekkep türü inkjet tekniğinin yanında altlık malzemesi ile de ilişkilidir [7]. Burada dikkat edilmesi gereken nokta, çözücü ya dağıtıcı ortamın baskı sırasında kurumaması ve uçları tıkamaması, diğer yandan uygulama sonrasında hızla buharlaşması gerektiğidir. Ayrıca depolama sırasında çökme görülmemelidir. Bu noktaların kontrolünde mürekkep kompozisyonundaki pigment miktarı önemli bir parametredir. Pigment miktarı % 0,1' in altına düşünce renk verme gücü düşerken, % 15'den yüksek olduğunda dekorlama ünitesinin başlıklarını tıkayacaktır. Pigment miktarı % hacimce 0,5- 15 aralığında olmalıdır. Çizelge 2.2'de temel mürekkep bileşenleri ve hacimce yüzde aralıkları verilmiştir [10].



**Çizelge 2. 2.** Mürekkep bileşenleri[11-17]

Bileşen	Yüzde Aralığı (% hacim)
Taşıyıcı Sıvı	50-90
Renk vericiler	1-15
Yardımcı solventler	2-20
Penetrentlar	0-10
Yüzey aktif madde	0.1-6
Reçineler	0.2-10
Bakteri ve mantar önleyiciler	0.02-0.4(B) 0.05-1(M)
pH düzenleyiciler	0.06-2

Seramik mürekkepler genellikle partiküller ve dağıtıldığı ortam olmak üzere iki fazlı akışkanlardır. Bazı inkjet mürekkepleri tek fazlı olan tuz çözeltileridir ve Co, Cr ve Fe gibi iyonları içermektedirler. Çok dar aralıkta renk vermeleri sebebiyle çok tercih edilmemektedirler [11]. Mürekkep bileşimlerinde solvent olarak viskoziteleri, kaynama noktası ve polarlık derecesi uygun olması dolayısıyla parafin ve glikol türevi malzemeler kullanılır [10].

## 2.2.İnorganik Pigmentler

İnorganik pigmentler; sentetik kristalin metal oksitlerdir ve doğal haldeki mineralleriyle aynı kristal yapıya sahiptirler. Birden çok farklı metal içerdiklerinden kompleks inorganik pigmentler olarak da adlandırılırlar. Renk kararlılığı önemli olduğunda inorganik pigmentler tercih edilir. Kullanım sırasında kimyasal maddelere karşı dayanımları yüksektir. Aynı zamanda termal kararlılıklarının yüksek olması sebebiyle yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılabilirler.

Seramik pigmentler sofraya eşyası, karo, sağlık gereçleri ve cam ürünler olmak üzere bütün seramik ürünlerde kullanılan önemli bir malzeme türüdür. Kimyasal ve kristal yapılarına göre iki gruba ayrılmaktadırlar: a) İdiokromatik pigmentler ve b) Allokokromatik pigmentler. İdiokromatik pigmentler ligant alan etkisiyle renk oluşturur ve renk verici element geçiş metallerinden seçilir ve yapının büyük bir çoğunluğunu oluşturur.  $Cr_2O_3$  ve  $CoAl_2O_4$  yaygın

örneklerdendir. Allokromatik pigmentler kendi içinde a) yer değiştirme (substitution) ve b) yer alma (Inclusion) olmak üzere alt gruplara ayrılmaktadır. Yer değiştirme görülen pigmentlerde renk verici olan geçiş elementleri ya da lantanitler, kristal yapıda sınırlı miktarda bulunur ve ligant alanda kristal elementi ile yer değiştirir. Örneğin korundum latisinde az miktarda  $Cr^{+3}$  iyonu yer alarak pembe renk oluşturulur. Yer alma pigmentlerinde ise renk verici oksitler inert bir oksit tabakası ile kapsülize edilir ve katı içinde katı emülsiyonu olarak nitelendirilir. Kırmızı zirkon pigmentleri; zirkon içine demir hapsedilerek oluşturulur [18].

**Çizelge 2.3.** Kristal yapılarına göre değişen O/M oranları [19]

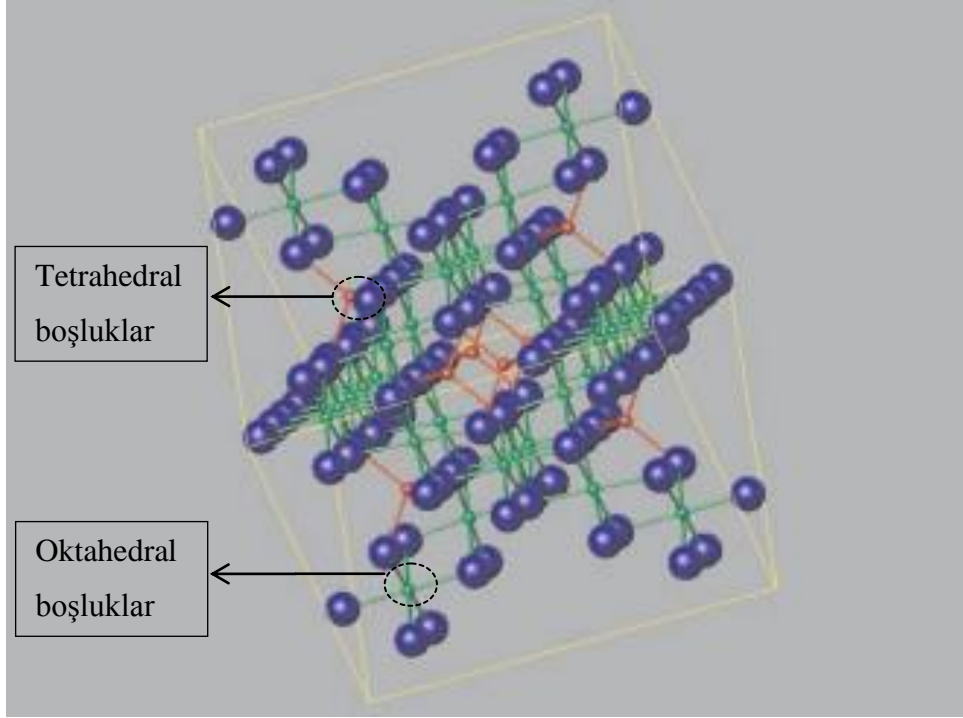
Kristal Tipi	Temel Bileşen	O/M Oranı
Rutil	$MO_2$	2,00
Hematit ya da korundum	$M_2O_3$	1,50
Spinel	$M_3O_4$	1,33

The periodic table shows elements from Hydrogen (H) to Oganesson (Og). Transition metals (d-block) are highlighted in light blue, and d-block elements are highlighted in dark blue. The table is organized into rows and columns, with atomic numbers and element symbols provided for each cell.

**Şekil 2.12.** Kompleks inorganik pigmentleri oluşturan elementler [11]

Şekil 2.12’de en sık kullanılan kompleks metal oksit elementleri yer almaktadır. Açık renkle gösterilen geçiş elementleri renk verici element olarak kullanılır. Koyu renkle gösterilen elementler renksizdir ve yük dengesini sağlar, aynı zamanda renk (hue) düzenleyici görev üstlenir. Kompleks metal oksitlerin kristal yapısı oksijen/metal (O/M) oranına göre belirlenir (Çizelge 2.3). Çoğunlukla oluşan yapı rutil ve spineldir. Rutil,  $TiO_2$  mineralinin farklı kristal fazlarından biridir. O/M oranı 2’dir ve en yoğun  $TiO_2$  fazıdır [19].

Spinel yapısı  $MgAl_2O_4$  spinel mineralinin kristal yapısıdır. O/M oranı 1.33'tür ve bu oranı sağlayacak şekilde çeşitli geçiş metalleri kullanılabilir. Kristal yapıda +2 ve +3 değerlikli metal iyonları yer alır. İki farklı dizilim şekli bir arada bulunur. Birincisi oktahedral dizilim, ikincisi tetrahedral dizilimdir (Şekil 2.13). Genel olarak spinel yapısında tetrahedral alanlarda iki değerlikli oktahedral alanlarda üç değerlikli metaller yer alır [19].



Şekil 2.13. Spinel yapısı [19]

## 2.3. Kimyasal Bileşimlerine Göre Pigmentler

### 2.3.1. Silikat pigmentleri

Forsterit, garnet, montiselit, akermanit ve rankinit gibi kristal yapıdadırlar. Forsterit yapısına  $CoO$ 'in ilave edilmesiyle pembeden mora değişen renkte pigment elde edilir.  $NiO$  ilavesi ise yeşil rengi oluşturur. Villemite yapısıyla birlikte  $Ni_2SiO_4$  kullanıldığında yeşil görünümlü koyu mavi pigment elde edilir.  $B_2O_3$  varlığında  $CoO$  ilavesi ile  $Co_2SiO_4$  pigmenti elde edilir [20]. Zirkon pigmentleri ile sarı, mavi ve kırmızı renkte pigment elde edilir. Spinel yapıdadırlar ve diğer bir uygulama şekilleri kapsulize pigmentlerdir [21].

### 2.3.2. Alüminat pigmentleri

Kobalt alüminatlar; Kobalt (II) oksit ve alüminyum oksit kullanılarak spinel yapıda elde edilen pigmentlerdendir. Li, Mg, Ti ve Zn ilave edilerek farklı renkler oluşturulur.  $Al_2O_3$  azaltılıp  $Cr_2O_3$  ilave edildiğinde mavi-yeşil kobalt alüminat ( $Co(Al_x, Cr_{1-x})O_4$ ) elde edilir. x; 0-1 arasında değişir. Kobalt alüminat pigmentlerinin termal kararlılığı ve UV opasitesi oldukça iyidir [19].

### 2.3.3. Kromitler ve ferritler

Kromitler ve ferritler; krom oksit, demir oksit ve bu oksitlerin karışımı ile elde edilir ve bu tür pigmentlerde renksiz oksit miktarı çok değildir. Titanat ve alüminatlara benzer fiziksel özelliktedirler. Kahverengi-siyah arasında renge sahiptirler. Spinel yapıdadırlar. Zn ya da Mg içeren ferrit spinel açık sarı-kahverengiden açık kırmızı-kahverengiye değişen renk aralığındadır. Kromit/ferrit karışımı koyu kahverengi, kırmızı-kahverengiden siyaha değişen renk elde edilmesinde kullanılır [19].

Literatürde, seramik sektöründe organik pigmentlerin yerini inorganik pigmentlerin aldığı yaygın olarak söylenmesine karşın organik pigmentler de oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, her iki sistem için de geçerli olan koşullar; düşük viskozite, ortalama yüzey gerilimi, yüksek renk dağılıma özelliği ve toksik olmayan özellikte çözücülerin kullanılmasıdır [10].

## 2.4. İnkjet Dekorlamada Kullanılan Pigmentler

İnkjet dekorlamada yukarıda bahsedilen inorganik pigmentlerin yanında CMYK sisteminin oluşturulmasında Çizelge 2.4'te belirtilen renk sistemlerinin geçerli olduğu görülmektedir [22]. Dört renkli sistemde kullanılan mavi; kobalt ile, sarı; krom ile, siyah; rutenyum ile ve magenta; altın ile elde edilir [10]. Farklı katkı maddeleriyle istenen reolojik özellikler ve renk özellikleri oluşturulabilir. Ek olarak seramik karoların dekorlanmasında mavi, kahverengi, sarı olmak üzere 3'lü, mavi, kahverengi, sarı ve siyah olmak üzere 4'lü ve mavi, kahverengi,

pembe, sarı, magenta ve siyah olmak üzere 6'lı mürekkep grupları kullanılabilir [18].

**Çizelge 2.4.** İnkjet dekorlamada kullanılan pigmentler [18]

İsim	Renk	Pigment Sistemi
Cyan:C	Mavi	$Co_xO_y$
Magenta:M	Kırmızı-kahverengi	Altın öncü maddesi
Yellow:Y	Sarı	Cr ya da Sb ilaveli Ti öncü maddesi
Key:K	Siyah	$CoFe_2O_4$

## 2.5. Mürekkeplerin Özellikleri

Kullanılan tekniğe göre mürekkebin sahip olması gereken özellikler Çizelge 2.5'de gösterilmektedir [7]. Seramik dekorasyonunda kullanılan mürekkepler uygun reolojik özelliklere ve istenen renk karakterine sahip olmalıdır. Newtonian özellikteki bir sıvı (viskozitesi kayma gerilmesine ve hızına bağlı değildir) için önemli olan özellikler viskozite ve yüzey gerilimidir. Elde edilen renk ise renk verici maddelerin doğasına ve bünye ile etkileşimlerine bağlıdır. Çoğu pigment çok ince öğütülmüş olup refrakter özelliğindedir. Refrakterlik mürekkeplerin pişirme sırasında sırda ve bünyede olan değişimlerden etkilenmemesi için gereklidir. Çözünür boyalarda ise metalik bileşikler kullanılır ve pişirim sırasında sırla olan etkileşimlerle renk veren maddeler oluşur [5].

**Çizelge 2.5.** Tekniğine göre mürekkep özellikleri [6,23]

Mürekkep Özelliği	CIJ Binary	CIJ multi	DOD piezo	Office Piezo	Office TIJ
Viskozite (cP)	1,5	3-8	8-12	1,5	1,5
Yüzey Gerilimi (mN/m)	>35	25-40	>32	>35	>35
Maksimum tane boyutu ( $\mu$ m)	1	3	1	1	0,2
İletkenlik ( $\mu$ S)	>500	>1000	Hayır	Hayır	Hayır
Tuz içeriği (ppm)	<100	<100	<100	<10	<10

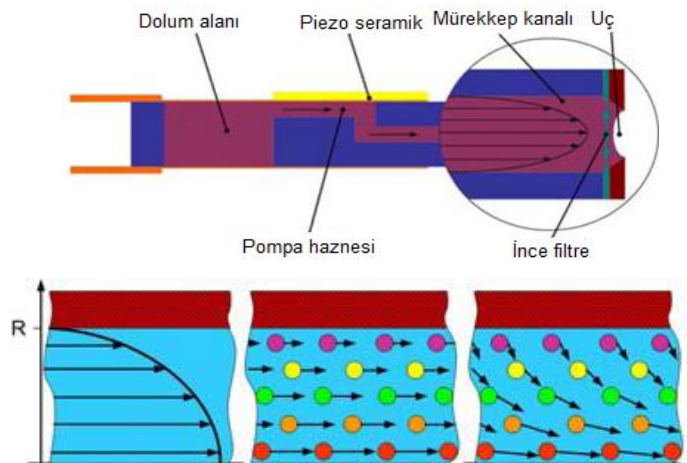
Mürekkep kalitesi söz konusu olduğunda, mürekkebin özellikleri (viskozite, yüzey gerilimi, yoğunluk) yanında, altlığın özellikleri (gözeneklilik, minerolojik bileşim) ve mürekkep ve altık ile etkileşim (ıslatma, yayılma,

penetrasyon) göz önünde bulundurulmalıdır [23]. Mürekkebin viskozite ve yüzey gerilimi gibi fiziksel özelliklerinin kontrol edilmesi inkjet dekorlama tekniğinde en kritik noktalardandır. Mürekkep viskozitesi uçlardan kolaylıkla geçebilecek ve gözenekli altlığa kapilar etkiyle nüfuz edebilecek şekilde düşük olmalıdır (Şekil 2.14). Diğer yandan yüzey gerilimindeki artış damla oluşumu için gerekli olan voltajı artırır. Çok düşük yüzey gerilimi ise uç içinde kabarcık oluşumuna yol açar. Yüzey gerilimi göz önünde bulundurulduğunda mürekkebin uçtan kolaylıkla aktarılabilmesini sağlayacak şekilde 35 mN/m'den yüksek olması, 70 mN/m'den düşük olması gerekmektedir [6,23]. Çizelge 2.6'da farklı pigmentler için geçerli olan viskozite, yüzey gerilimi ve tane boyutu değerleri yer almaktadır [20].

**Çizelge 2.6.**Farklı renklerdeki mürekkeplerin fiziksel özellikleri [23]

Nano mürekkep	Viskozite ( $\eta$ ) (mPa.s)	Yüzey Gerilimi ( $\gamma$ ) (mN/m)	Tane Boyutu (nm)
Cyan	38,8	40,3	---
Magenta	42,0	43,7	92
Yellow	185	47,5	19
Black	38,6	39,9	22

Dekor uygulanması sırasında uçlarda oluşturulan elektromanyetik dalganın şiddeti mürekkep viskozitesi ile değişmektedir. Viskozitenin yüksek olması durumunda daha çok elektromanyetik dalga uygulanır ve voltaj artar. Bu sebeple mürekkep viskozitesinin 0,5-40 mPa aralığında olması tercih edilir [23].



**Şekil 2.14.** Mürekkebin uç içinde taşınımı [23]

Uç içindeki akış hızı (20 m/sn) ve açıklık oldukça dar olduğundan kayma hızı oldukça yüksektir (500 s<sup>-1</sup>). Bu sebeple mürekkebin reolojik

özellikleri önem kazanmaktadır. Diğer yandan damlaların oluşturulması için elektriksel yüklenmenin sağlanması koşulu ve damla boyutunun kontrol edilmesi gerekliliği, mürekkebin elektriksel iletkenliği ve yüzey gerilimi değerlerinde sınırlama getirmektedir [11].

Bu sorunların çözülmesi amacıyla mevcut mürekkep sistemlerine çözünür ağır metal kompleksleri ilave edilmektedir ve nano boyutlu mürekkepler kullanılmaktadır [10]. Nano pigmentler; tane boyutu 100 nm'nin altında olan, tane boyutunun küçük olmasına karşın birçok endüstriyel uygulamaya uyarlanabilen, organik ya da inorganik, çözünmeyen ve altlıkla kimyasal etkileşime girmeyen malzemelerdir [24].

## 2.6. Solventler

Solventler çözünen bir maddeyi kimyasal değişikliğe uğratmadan, taşıyan ve/veya çözen sıvı maddelerdir. Solventler moleküler yapılarına göre; polar solventler, dipolar solventler ve nonpolar solventler olarak sınıflandırılırlar.

Polar solventler; bu yapıya ait moleküller polar grup (OH) ve non polar bir uç taşırlar. Bu yapı R-OH şeklinde tanımlanabilir. Polar solventler polar moleküler yapıları çözmek için kullanılır. Polar çözücüler hidrofilitir. Örnekler olarak su (H-OH), asetik asit (CH<sub>3</sub>CO-OH), metanol (CH<sub>3</sub>-OH), etanol (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-OH), n-propanol (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-OH), n-butanol (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-OH) verilebilir.

Dipolar solventler; bu moleküllerin bağında dipol momenti (molekülün kimyasal bağının polaritasinin ölçüsüdür) vardır. Bu yapılar OH grubunu içermezler. Bu gruba örnek olarak aseton ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=O), etil asetat (CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), asetonitril (CH<sub>3</sub>CN), ve dimetilformamit (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NC(O)H verilebilir.

Nonpolar solventler; düşük dielektrik sabitine sahiptirler ve elektrik yükü tüm moleküle dağılmıştır. Bu moleküller hidrofobiktir. Nonpolar moleküller lipofilitir. Karbon tetra klorür (CCl<sub>4</sub>), benzen (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), dimetil eter (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), heksan (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>) bu grupta yer almaktadır.

Solventler ayrıca kimyasal içeriğine göre; inorganik solventler, organik solventler, olmak üzere de sınıflandırılabilirler.

### 2.6.1. İnorganik solventler

En yaygın inorganik (karbon içermeyen) solvent sudur ( $H_2O$ ) ve sulu sistemler özel ilaveler (yüzey aktif madde, deterjan, pH düzenleyiciler vb.) içerir. Diğer inorganik solventleri amonyak, sülfürik asit vb. gibi sıvı anhidratlar oluşturur.

### 2.6.2. Organik Solventler

Organik solvenler genel olarak hidrokarbon, terpen, oksijene, klorlu, nitroparafin ve furan solventleri olarak gruplandırılırlar. Bu organik solventler bazı alt başlıkları Şekil 2.15'deki gibidir.

#### Hidrokarbon solventler (Petrol & Coal Tar Hydrocarbons)

a) Alifatik Hidrokarbon Solventler (Parafinler): Genel formülü  $C_nH_{2n+2}$  dir. C atomları  $sp^3$  hibritleşmesi yapar. C atomları arasındaki bütün bağlar tekli bağ yani d (sigma) bağıdır. İsimlendirme yapılırken sonuna -an eki getirilir. Doymuştur. En küçük üyesi 1 karbon atomludur. Örnek olarak heksan, heptan verilebilir.

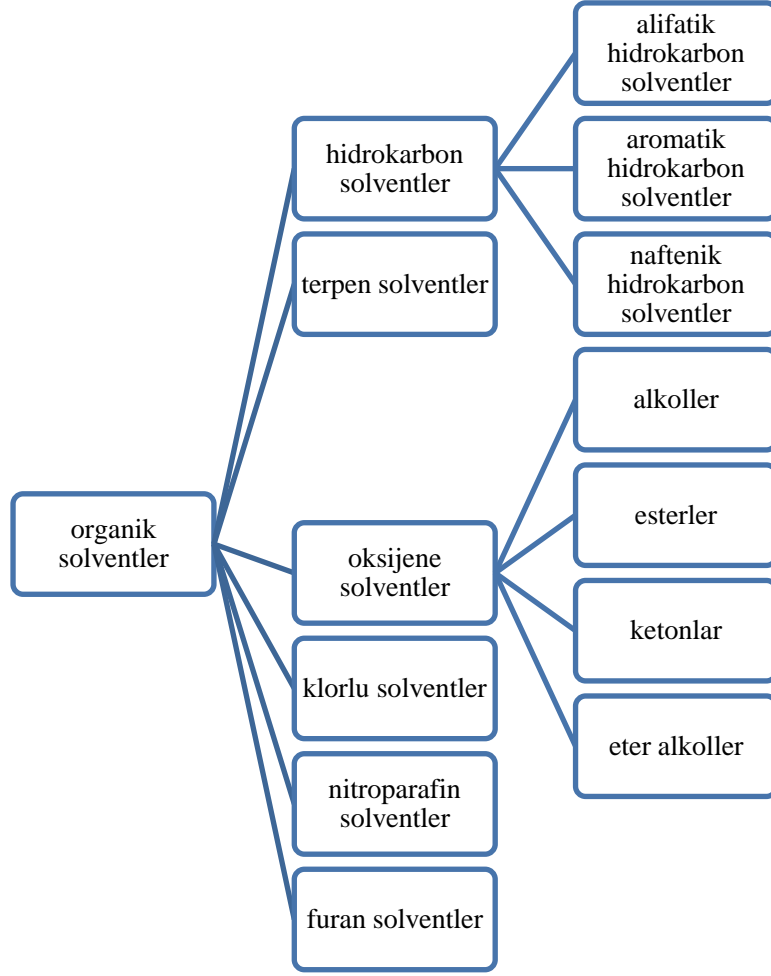
b) Aromatik Hidrokarbon Solventler: Halkalı yapıdadırlar. Halkadaki bağlar tek, çift, tek, çift olmak üzere dönüşümlü olarak sıralanmıştır. Halkadaki p elektronları sayısı;  $(4n + 2)$  olmalıdır. (n : halka sayısı). Kapalı formülü  $C_nH_{2n-6}$  genel formülü ile gösterilir. Benzen, toluen, ksilen bu gruba örnektir.

c) Naftenik Hidrokarbon Solventler (sikloparafinler): Genel formülü  $C_nH_{2n}$  dir. C atomları arasında en az bir tane 2 li bağ vardır. İkili bağ yapan C atomları  $sp^3$  hibritleşmesi yapar. Molekülde en az bir tane p bağı bulunur. İsimlendirme yapılırken sonuna '-en' eki ya da '-ilen' eki getirilir. Doymamıştır. En küçük üyesi 2 karbonludur. Örnek olarak sikloheksan verilebilir.

#### Terpen solventler ( $C_{10}H_{16}$ )<sub>n</sub>

Yağlı boyalar da katkı maddesi olarak kullanılır. Mürekkeplerde kullanımı yaygın değildir. Neft yağı, çam yağı bu gruba örnek verilebilir.





Şekil 2.15. Organik solventlerin sınıflandırılması [25-29]

### Oksijene solventler

a) Alkoller ( $C_nH_{2n+1}-OH$  (R-OH)): Alkoller OH grubu içerdikleri için katı ve sıvı halde hidrojen bağı içerirler. Hidrojen bağının varlığından dolayı, kaynama noktaları izomerleri olan eterlerden daha yüksektir. Suda çözünürler. Metanol, etanol, izopropanol en yaygın örnekleridir.

b) Esterler ( $RCOOR'$ ): Ester molekülleri polar olmalarına karşın, moleküllerinin arasında hidrojen bağları oluşmaz. Bundan dolayı kaynama noktaları düşüktür. Suda çözünürler, ancak molekül büyüdükçe sudaki çözünürlük azalır. Alkol ve asitlerden oluşur. Örnek olarak etil asetat, dietil glikol asetat verilebilir.

c) Ketonlar (RCOR): Polar moleküller olduğu için apolar organik bileşiklere göre kaynama noktaları daha yüksektir. Buharlaşma hızları yavaştır. Suda çözünürler ve su ile H bağı oluşturabilirler. Aseton, Metil etil keton (MEK).

d) Eter-Alkoller (Glikol eterler) (ROR'): Eterde OH grubu olmadığından (H bağıda yoktur) kaynama noktaları alkollere göre daha düşüktür ve daha kolay buharlaşırlar. Eterlerde C-O bağları kolay kopmadığından eterlerin kimyasal tepkime verme istekleri azdır.

### **Klorlu solventler (C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>Cl<sub>z</sub>)**

Genel kullanım alanı leke çıkarıcılardır. Mürekkeplerde reçine olarak kullanılırken, solvent olarak kullanımı yoktur. Örnekleri karbon tetra klorür, kloroform, vinil klorür şeklindedir.

### **Nitroparafin solventler (RCH<sub>2</sub>NO<sub>a</sub>)**

Klorlu solventlerin türevidir. Nitropropan, tetranitrometan gibi solventleri içerir.

### **Furan solventler (RO)**

Halojen içeren solventlerdir. Zehirlidirler. Furfural, furfuril alkol, tetrahidrofuran, tetrahidrofurfuril alkol gibi örnekler verilebilir.

Solventler; temizleme ve yağ giderme maddeleri, boya çıkarıcılar, boya, vernik, cila ve reçineler, yapıştırıcılar, mürekkep ve mürekkep çıkarıcılar, pestisitler, kozmetikler gibi birçok alanda kullanılmaktadır.

Mürekkeplerde yaygın olarak solvent çeşidi alifatik hidrokarbonlar kullanılmaktadır. Bunların dışında aromatik bileşikler ve oksijene solventler mürekkep sanayinde kullanıldığı da bilinmektedir.

Mürekkep üretiminde kullanılan solventlerin genel özellikleri yukarıda verilmiştir. Solventten istenen özelliklerden biri olan yüksek buharlaşma hızı göz önünde bulundurulduğunda hidrokarbonlar ve oksijene solventlerin uygun olduğu görülmektedir. Hidrokarbon solventlerden aromatik hidrokarbonlar toksik

özellikte olduğu için kullanımı çok uygun olmayacaktır. Oksijene solventlerde ise buharlaşma hızı yüksek olan eter alkollerin üretimde kullanılması uygun gözükmemektedir.

Mürekkepte kullanılacak solventten beklenen diğer özelliklere bakıldığında; diğer eklenen maddeleri çözebilme, yüksek katı oranıyla düşük vizkozite, minimum eğilimde baloncuk oluşturma (Öğütme sırasında), yüksek buharlaşma hızı, güvenlik (Yanmama, zehirli olmama), düşük maliyet, diğer seramik tozlarına zarar vermemesidir [25-29].

## 2.7. Dağıtıcılar

Boya ve mürekkeplerde topaklanmanın olması akış özelliklerini kötüleştirmesinin yanında renk şiddetini düşürür. Topaklanmanın önlenmesi için dağıtıcı katkı maddeleri kullanılmaktadır. Dağıtıcılar, sterik ya da elektrostatik bariyer kurarak partiküllerin Van der Waals kuvvetlerine karşı koymalarına yardımcı olur [30].

### 2.7.1. Partiküllerin Dağıtılması ve Dağılma Mekanizmaları

Katı partiküllerin sıvı içinde dağıtılması i) partiküllerin sıvı tarafından ıslatılması, ii) partiküllerin sıvı içinde dağılması ve homojenizasyonu ile gerçekleşir. İlk aşamada etkin olan yayılma katsayısı  $S_{1/s}$ ; katı yüzeyinin sıvı tarafından ıslatılıp ıslatılmayacağını belirler [31].

$$S_{1/s} = \gamma_{sv} - (\gamma_{sl} + \gamma_{lv}) = \gamma_{lv}(\cos\theta - 1) \quad (2.1)$$

Bu eşitlikte  $\gamma$ ; arayüzey gerilimleri,  $\theta$ ; sıvı ve katı arasındaki temas açısıdır.  $S_{1/s}$  değerinin pozitif olması sıvının katı yüzeyinde yayılacağı anlamına gelmektedir.  $\theta > 0^\circ$  olduğunda  $S_{1/s}$  değeri negatif bir değer alır ve ıslatma gerçekleşmez.  $\theta > 90^\circ$  olduğunda  $\gamma_{gl}\cos\theta$  tane sınırı boyunca etkili olur ve partiküller sıvı yüzeyinde yüzer.  $\theta < 90^\circ$  olduğunda ise kısmi ıslatma gerçekleşir.

Partiküller sıvıda dağıldıktan sonra hidrodinamik kuvvetler; katı-sıvı etkileşim kuvvetleri ve diğer fiziksel kuvvetler gibi farklı türde kuvvetlere maruz kalır. Partiküllerin dağılması-topaklanması; bu kuvvetlerin korelasyonu ile

belirlenir. Topaklanmanın olmaması için toplam yüzey kuvvetlerinin itme yönünde olması gerekmektedir.

Genellikle partiküllerin sıvıda düzgün biçimde dağıtılabilmesi için; uygun dağıtıcı sıvı seçilmeli, uygun dağıtıcı ilave edilmeli ve topaklanmanın önlenmesi için fiziksel dağıtma yöntemleri kullanılmalıdır.

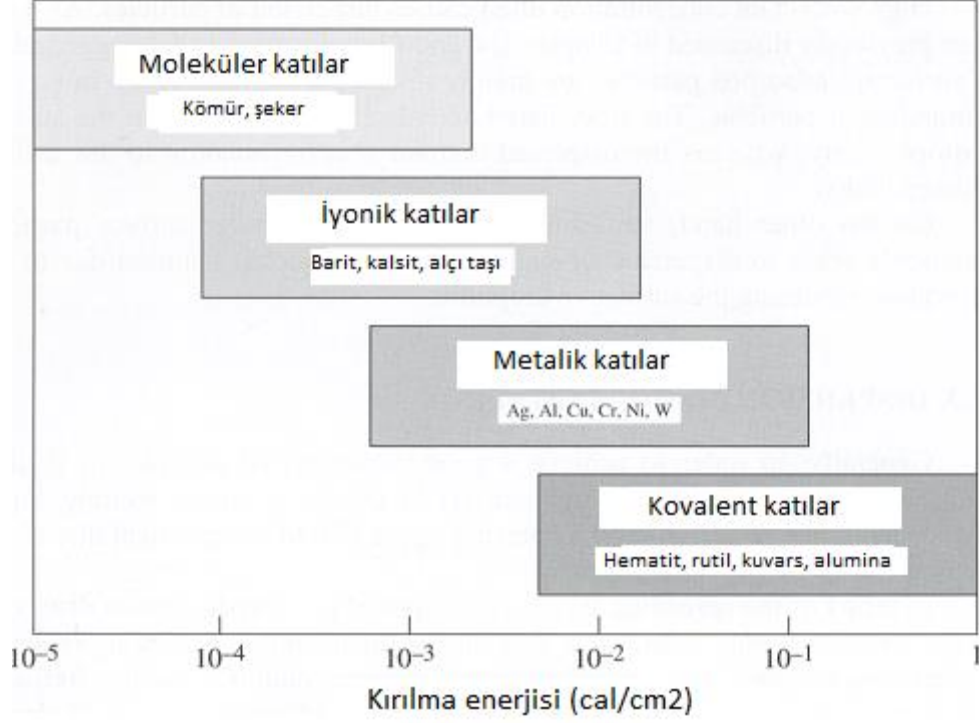
Uygun dağıtıcı ortam seçiminde polar katıların polar sıvılarda, apolar katıların apolar sıvılarda dağıtılması kuralı temel alınır. Islatma prensiplerine göre ise ıslatmayı sağlayacak uygun sıvı seçimi ile ya da ıslatmaya yardımcı olacak uygun katkı maddesi ilavesi ile partikül yüzeyinin ıslatılması sağlanabilir.

Katılar; içerdikleri kimyasal bağ türüne göre sınıflandırıldığında; yüksek bağ enerjili kovalent bağlı kristalin bileşikler, kovalent ve iyonik bağların yer aldığı kristalin metalik bileşikler, orta derecede bağ enerjisine sahip kristalin iyonik bileşikler, zayıf moleküller arası etkileşimlere sahip kristalin moleküler bileşikler ve belirgin bir bağ enerjisine ve düzenli yapıya sahip olmayan amorf katılar alt başlıkları ile incelenir.

Şekil 2.16'de bu katı türlerinin bağ enerjileri karşılaştırılmaktadır. Moleküler katılar dışındaki katılar bağ enerjileri sebebiyle polardır. Moleküler katılar ise apolardır. Amorf katılar bileşimlerine göre polar ya da apolar olabilmektedir. Dağıtıcı sıvı seçiminde benzer polarite kuralı dikkate alındığında, yüksek dielektrik sabitine sahip polar bir sıvı olan suda kovalent, metalik ve iyonik katılar dağıtılabilir. Hidrokarbon sıvıları ise moleküler katılar için uygundur. Bununla birlikte metalik, iyonik ve amorf katılar için uygun olan sıvı dikkatle seçilmelidir [31].

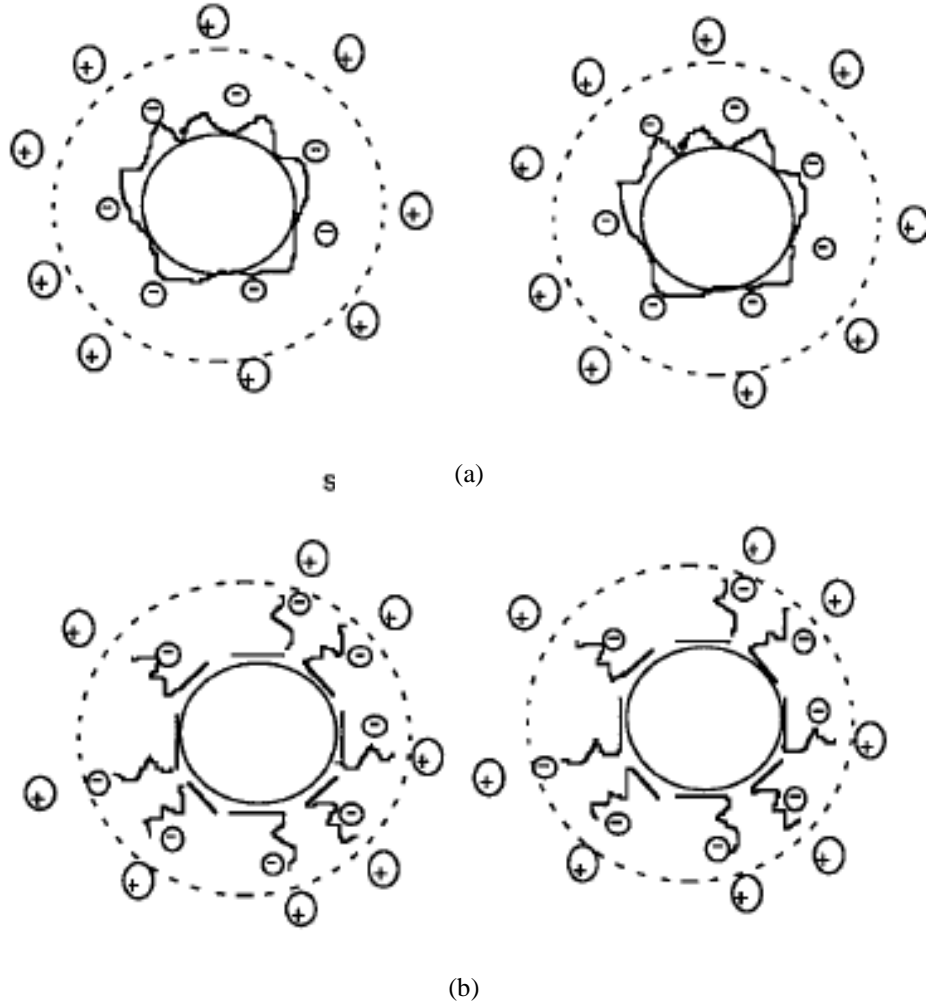
Sulu pigment sistemlerinde elektriksel çift tabaka ya da sterik itme mekanizması kullanılarak stabilizasyon sağlanır. Elektriksel çift tabaka Deryaguin, Landau, Verwey ve Overbeek tarafından bulunmuştur ve DLVO teorisi olarak adlandırılmaktadır. Stabilizasyon, iki yüklü partikül birbirine yaklaştığında oluşan kulombik itme kuvveti ile sağlanır. Bununla birlikte, kayma kuvvetleri, çoklu iyon kirliliği ve iyon konsantrasyonu sebebiyle stabilizasyon bozulabilmektedir. Sterik itme teorisi Clayfield ve Lumb, ayrıca Vincent ve Napper tarafından geliştirilmiştir. Temelinde, pigment partikül yüzeyine polimerik katkı maddesi adsorbe olarak partiküllerin birbirine tutunmasını

engeller. Şekil 2.17’de elektrostatik ve sterik stabilizasyon için kullanılan dağıtıcıların karşılaştırmalı gösterimi mevcuttur [32].



Şekil 2.16. Farklı türdeki katıların bağ enerjileri [31]

Pigmentlerin dağıtılmasında önemli faktörler; ıslanma davranışı ve polimerlerin pigment yüzeyine adsorpsiyonudur. Çalışmalar sonucunda, geri dönüşümsüz adsorpsiyon ısısı daha yüksek olan fonksiyonel grupların varlığında, dağılmanın daha etkin olmasının sağlandığı görülmüştür [33].



Şekil 2.17. a) Elektrostatik ve b) Sterik stabilizasyon için kullanılan dağıtıcı türleri [32]

## 2.8. Kullanılan Dağıtıcı Türleri

Sulu ortamda, kimyasal katkı maddesinin ilavesi çözeltideki pH ve elektrolit konsantrasyonunun değiştirilmesi ile sağlanabilirken diğer durumlarda spesifik iyon adsorpsiyonu gerçekleşir ve yüzeyin itme kuvvetleri değişir. Bununla birlikte kolloidal partiküllerin stabilizasyonunda kompleks fonksiyonlu kimyasalların ilavesi gerekmektedir. Sulu ve sulu olmayan ortamların her ikisinde de kimyasal katkı maddeleri kuvvetli itme kuvvetleri oluşmasına yardımcı olur ve Van der Waals kuvvetlerinin şiddeti azalır [31].

### 2.8.1. İnorganik dağıtıcılar

Genel olarak tercih edilen inorganik dağıtıcılar; pirofosfat, tetraborat (boraks) ve silikat (cam suyu) gibi polianyonik maddelerdir. Polifosfatlardan bazıları ise TSPP ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ), STPP ( $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ), SHMP ( $(\text{NaPO}_3)_{5-6}$ )'dir. Farklı anyonik dağıtıcılar farklı yük yoğunluklarına sahiptir. Bu dağıtıcıların inorganik bir yüzeye adsorpsiyonu molekül ağırlığı ve spesifik yükü artırır [31].

### 2.8.2. Organik Polimerik Dağıtıcılar

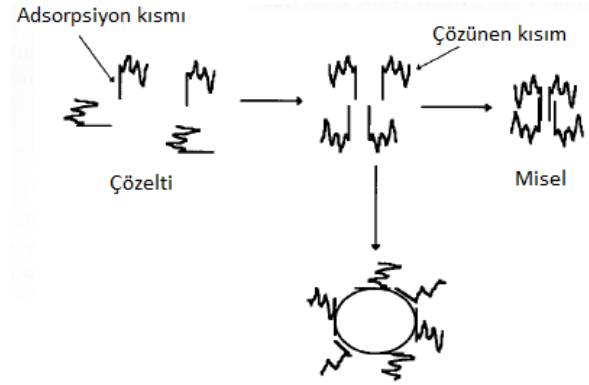
Yüzey aktif maddelerin dağıtma sürecindeki kullanım amaçları; partikülün ıslatılması, toprakların dağıtılması ve tekrar topraklanmanın önlenmesidir. Bununla birlikte en önemli fonksiyonları güçlü sterik etki yaratmalarıdır.

Yüzey aktif maddelerin adsorpsiyonu ile katı/sıvı ara yüzey gerilimi azalır. İyonik yüzey aktif maddenin adsorpsiyonu ile topraklanmış partiküller aynı işaretli elektrik yüküne sahip olur, topraklanma için aşılması gereken enerji seviyesi artar ve itme kuvvetleri baskın hale gelir. Bu sayede suda dağılma gerçekleşir. İyonik türdeki katkı maddeleri; aromatik halkalar ve eter bağlantıları içeren grup farklı noktalarda iyonik gruplar içerir ve yüklü ya da polar katıların suda dağıtılmasında kullanılır. Farklı yapılarıdaki kopolimerler farklı türde katılar tarafından adsorbe edilebilir. Polar olmayan katılar için kısa zincirli ve uzun zincirli monomerler bir arada kullanılır [31].

Hidrofobik katılar, polar olmayan sıvılarda kolaylıkla dağıtılabılırken, hidrofilik katıların dağıtılmasında dağıtıcı kullanımı ya da yüzey modifikasyonu gerekmektedir. Pigment kullanılarak üretilen mürekkeplerde, kararlılığın ve kullanım kolaylığının sağlanması için özel tasarımı yapısal polimerlerin kullanılması daha uygundur. Yapısal polimerlerde farklı segmentlerin farklı bileşimleri mevcuttur. Bunlar arasında; diblok, triblok graft ve yıldız polimerler yer almaktadır. Sulu sistemlerde özellikle hidrofobik ve hidrofilik segmentleri olan blok ve graft türleri tercih edilmektedir. Hidrofobik kısım pigment yüzeyine adsorplanır ve enkapsülizasyon etkisi yaratır. Hidrofilik kısım ise su ile etkileşir

ve sterik ve elektrostatik stabilizasyon birlikte sağlanır. Polielektrolitler ise adsorbe olmak yerine elektriksel çift tabaka üzerine etki eder [32].

Yapısal polimer su içinde çözünebilir, misel oluşturabilir ya da kısmen çözünüp kısmen misel oluşturabilir (Şekil 2.18). En iyi dağılmanın sağlanması için kısmen misel oluşumu sağlanmalıdır. Bu tür dağıtıcılar suda yarı kararlıdır ve daha düşük enerjili yüzeylere tutunma eğilimindedirler. Organik bazlı dağıtıcıların pigment yüzeyine tutunması için amin ya da aromatik gruba sahip olması gerekirken, bu tür blok polimerlerin adsorplanan gruplara ihtiyacı yoktur. Polar olmayan segmentler su ile etkileşmek yerine pigment partikülünü enkapsülize eder [32].



Şekil 2.18. Yapısal polimerlerin suda davranışları [32]

## 2.9. Polimer Adsorpsiyonunu Belirleyen Faktörler

### 2.9.1. Katının özellikleri

Katının yüzey özelliklerinden yüzey yükü, potansiyel, çözünme derecesi kullanılan solventin özellikleri ve sistemin sıcaklığı ile değişmektedir. Oksitler için pH da önemli bir faktördür [34].

### 2.9.2. Polimerin özellikleri

Polimerik katkı maddesiyle katı yüzeyinin etkileşimi, polimerin kimyasal yapısına bağlıdır. Polar olmayan fonksiyonel bir grup hidrofobik bir yüzeyle etkileşirken, polar gruplar hidrofilik yüzeylerle etkileşir. Polimerin yüklenmesi



durumunda, elektrostatik etkileşimler adsorpsiyonda etkili olur ve sistemin iyonik mukavemeti ve pH'ı önem kazanır. Yüklenmemiş polimerler için elektrostatik kuvvetler yerine H bağlanması ve çözelti oluşturma kabiliyeti etkilidir [34].

### **2.9.3. Molekül ağırlığı**

Genellikle poroz olmayan katılar molekül ağırlığı fazla olan polimerleri daha çok adsorbe eder. Bununla birlikte adsorpsiyon derecesi solventin ne kadar kuvvetli olduğuna göre değişebilmektedir [34].

### **2.9.4. Solventin kuvvet derecesi**

Solvent-katı etkileşimi Flory-Huggins parametresi ile tanımlanır ve solventin kuvvet derecesini belirler. Genel olarak solventin kuvvet derecesi arttıkça adsorpsiyon azalır [34].

### **2.9.5. Sıcaklık**

Polimer adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi sisteme göre farklılaşmaktadır. Poliizobütenin karbon yüzeyine adsorplanma derecesi sıcaklığın artmasıyla azalırken, metal tozların polivinil asetatı adsorplama derecesi sıcaklıkla artar. Adsorpsiyon için termodinamik özellikler Clausius-Clapeyron eşitliği ile hesaplanabilir. Adsorpsiyon ısı hesaplanması durumunda adsorpsiyonun geri dönüşümlü olduğu ve entalpinin tüm çalışma sıcaklıklarında sabit olduğu kabul edilir [34].

## **2.10. Organik Sıvılarda Partikül Dağılımı**

Sulu olmayan sistemlerde polaritenin ve dielektrik sabitin düşük olması sebebiyle elektrostatik stabilizasyon etkili değildir. Dolayısıyla zincirli yapıdaki katkı maddeleri kullanılarak sterik stabilizasyon sağlanır [31]. Basit karboksilik

asitler, bazı durumlarda uzun zincirli türleri bu amaç için uygundur. Bununla birlikte, pigment yüzeyine adsorpsiyonun sağlanması için yapıda mutlaka en az bir ankor grubunun olması gerekmektedir ve bu ankor grubu pigment yüzeyi ile kolayca etkileşebilirken sıvı ile herhangi bir etkileşime girmemelidir. Polar pigmentler polaritesi düşük sıvılarda dağıtıldığında bu koşul sağlanabilmektedir. Örnek olarak, inorganik pigmentler, boyalar ve tonerler poli(12-hidroksi stearik asit) kullanılarak dağıtılabilmektedir.

Polar katı partiküllerin polar olmayan sıvılarda dağıtılmasında hidrofilik-oleofilik dengesi (HLB oranı) önemlidir. HLB oranı, ne kadar partikülün su içinde dağıldığını belirler. HLB değerinin pozitif olması, suda ıslanmanın daha kolay olacağını, negatif olması organik sıvılarda ıslanmanın daha kolay olacağını göstermektedir [31]. Genellikle yüzeylerin hidrofilik-oleofilik özellikleri Bancroft kuralı ile belirlenir [34]. Bancroft kuralı temel alınarak Griffin ve Davie yöntemleri geliştirilmiştir. Griffin yönteminde;

$$HLB=20*MH/M \quad (2.2)$$

eşitliği kullanılır [31]. Bu eşitlikte; MH; molekülün hidrofilik kısmının ağırlığı, M; toplam molekül ağırlığıdır. HLB; 0-20 arasında değerler alır. Bu değer 0-3 aralığında olduğunda; köpük giderici madde, 4-6 olduğunda yağ içinde su emülsiyonu, 7-9 olduğunda ıslatıcı madde, 8-10 olduğunda su içinde yağ emülsiyonu, 13-15 olduğunda deterjan, 16-20 olduğunda hidrotrop çözücü madde elde edilir. Davie yönteminde ise;

$$HLB=7+M*Hh-nHl \quad (2.3)$$

eşitliği geçerlidir [31]. Burada m; hidrofilik molekül sayısı, Hh; hidrofilik grup değeri, n; lipofilik molekül sayısı ve Hl; lipofilik molekül değerini ifade etmektedir.

İnorganik katı-organik sıvı karışımına katkı maddesi eklendiğinde üç etkileşim gerçekleşir. Bunlardan ilki katkı maddesi ve katı arasında etkileşimi (i), ikincisi katkı maddesi ve organik sıvı arasında etkileşim(ii) ve üçüncüsü katı ve sıvı arasında etkileşimidir(iii).

Etkili bir dağılmanın olması için  $i>ii>iii$  koşulu sağlanmalıdır. Hidrokarbon sıvısı ve inorganik katı arasındaki etkileşim zayıf olduğundan, hidrokarbonun inorganik katıyı ıslatması için gereken enerji, suyun katıyı ıslatması için gerekli enerjinin üçte biri kadardır ve su katı yüzeyine difüz ettikten sonra uzaklaştırılması zordur.

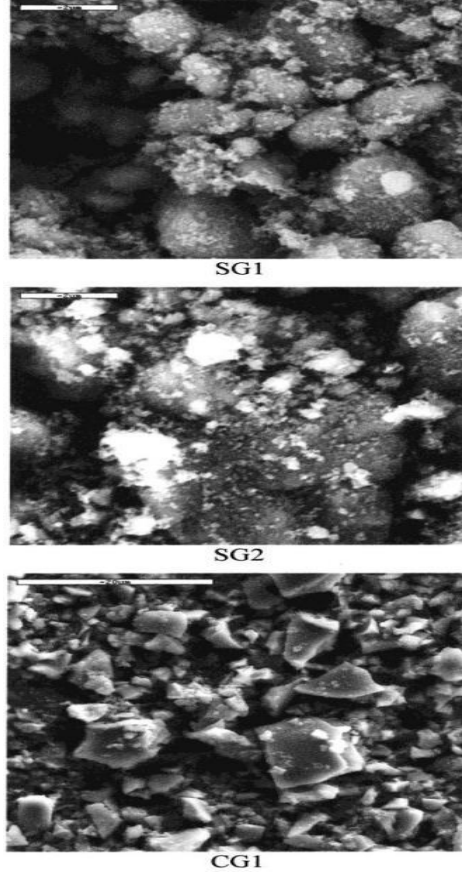
Bu sebeple organik sıvılarda inorganik katıların etkin bir biçimde dağıtılması için katının yüzeyindeki nem uzaklaştırılmalıdır [31].

## **2.11. Farklı Üretim Yöntemleriyle Elde Edilmiş Nano Pigmentlerin Morfolojik Özellikleri**

İnkjet dekorlama sürecinde mürekkep bileşenlerinden en kritiği pigmentlerdir. Pigment tane boyutu, tane boyut dağılımı, tane şekline bağlı olarak uygulama kalitesi ve uygulama ünitesinin ömrü artacaktır. Mürekkeplerin nano pigmentlerle üretilmesindeki önemli sebeplerden biride budur. Fakat pigmentin nano olmasının yanında morfolojisi, özellikle nozüllerin tıkanması ve/veya aşınması için kritik bir parametredir. Tıkanma ve aşınmayı önlemek için nano pigmentler olabildiğince küresel olmalıdır. Nanopigmentlerin çeşitli üretim yolları vardır. Bunlardan yaygın olanlar;

### **2.11.1. Sol-Gel yöntemi**

Bu metot da oksit yada hidroksit parçacıklarının 3 boyutlu bir ağ içinde taşınımı gerçekleşir. Kuru ve kalsine, istenen kristal elde edilebilir. Nanopartikülleri düşük sıcaklıkta elde etme olanağı sağlar ve homojen bir dağılım elde edilir. Nanopigment üretiminde yaygın olarak kullanımı mevcut değildir. Sol-jel ile üretim tekniğinde metal içeren başlangıç kimyasalların seçimi, jelleşme koşulları ve sol oluşturma kontrol edilmesi gereken en önemli işlem basamaklarıdır. Sol-jel prosesiyle üretilmiş olan mavi  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  pigmentlerinin tane morfolojisi örnek olarak Şekil 2.19'da sunulmuştur [35].



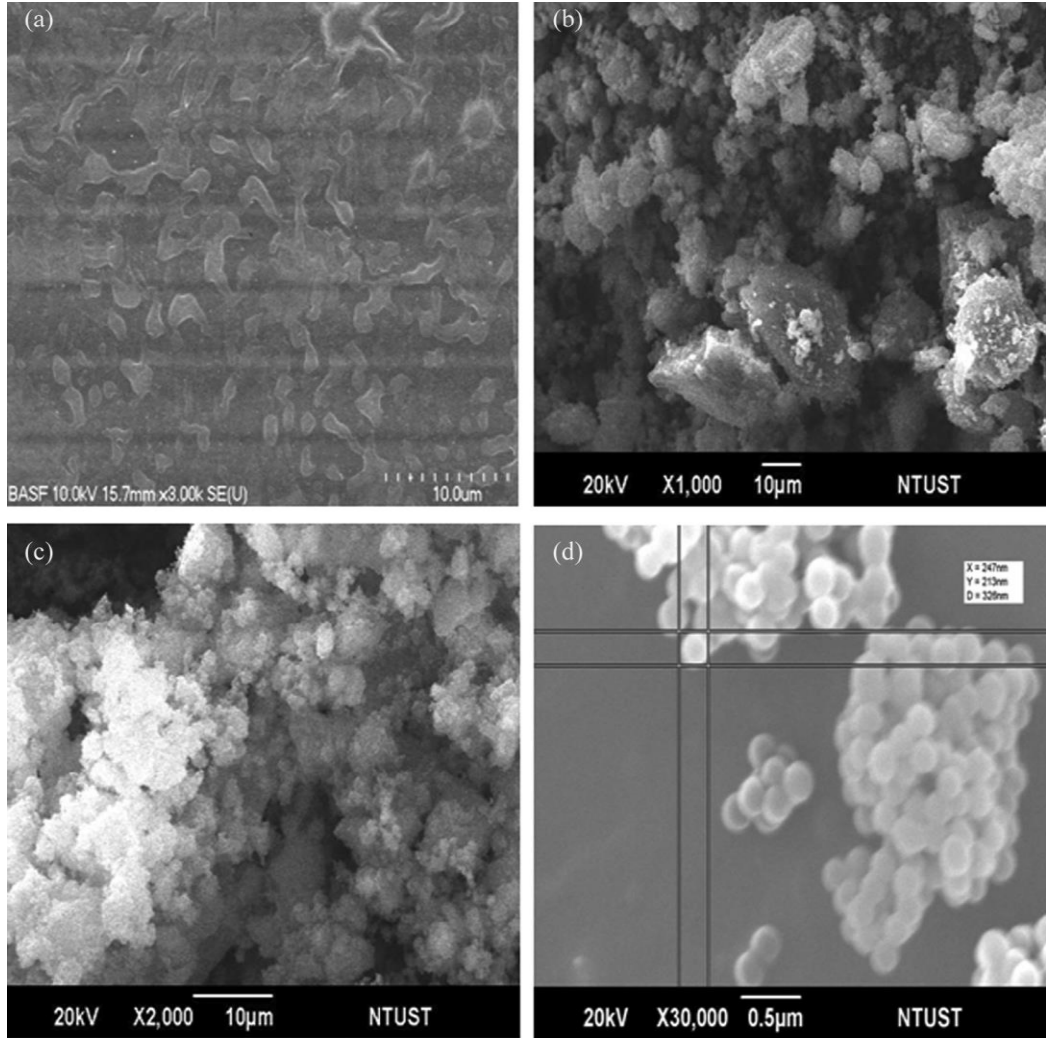
Şekil 2.19. Solgel yöntemiyle elde edilmiş nano pigmentlerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü [35]

### 2.11.2. Mekano sentez yöntemi

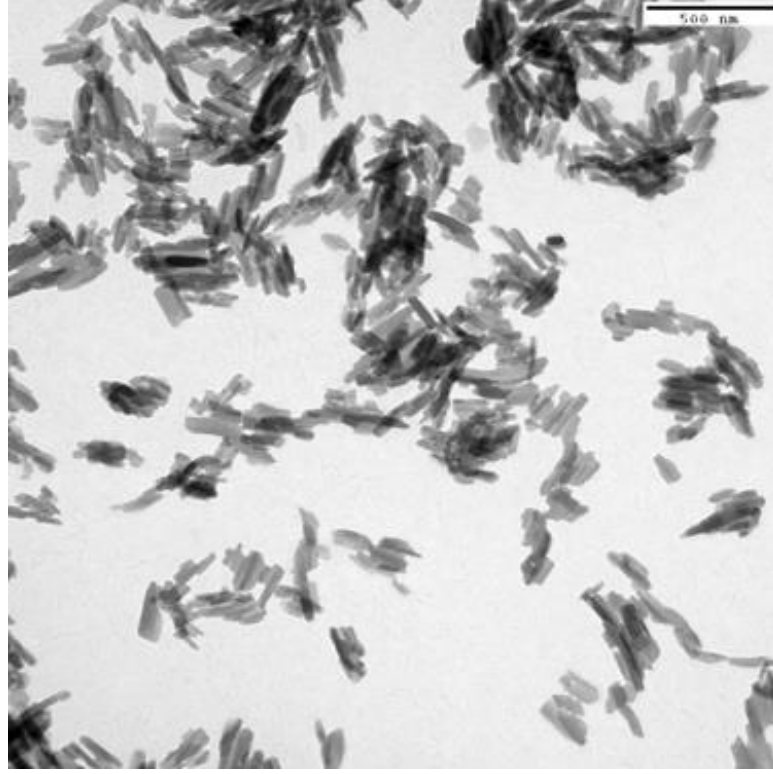
Bu metot yalnızca hammaddelerin yüksek enerji ile öğütülmesini içerir. Temel avantajı kolay ve ucuz olmasıdır ve çevre kirliliği diğer yöntemlerden daha azdır. Ancak öğütme sırasında öğütme ortamından yüksek miktarlarda safsızlık gelebilir. Bu yöntemle tane boyut dağılımı kontrolü daha kolaydır. Şekil 2.21’de mekanosentez yöntemi ile üretilmiş olan magenta renkli nano boyutlu pigmentlerin geçirimli elektron mikroskobu (TEM) görüntüsü yer almaktadır.

Nano boyutta pigment tozlarının elde edilmesinde alternatif olarak yaş öğütme sistemleri de kullanılmaktadır [37,38]. Zhen-jun ve ark.[39] tarafından yapılan bir çalışmada sürekli ink-jet baskılamada kullanılan baryum titanat seramik ( $BaTiO_3$ ) mürekkebi hazırlanmıştır. Bu çalışmada nano boyutlu  $BaTiO_3$  tozları iki farklı yaklaşımla elde edilmiştir. İlkinde ticari olarak mevcut  $6.5 \text{ m}^2/\text{g}$

yüzey alanına sahip BaTiO<sub>3</sub> tozları mekanik karıştırma metodu ile 36 saat boyunca bilyalı değirmende öğütülerek nano boyuta getirilmiştir. İkincisinde ise BaTiO<sub>3</sub> tozları 68 m<sup>2</sup>/g yüzey alanına sahip olacak şekilde sol-jel tekniğiyle üretilmiştir. Her iki metodla üretilen pigment tozlarından hazırlanan mürekkeplerin reolojik özellikleri ve baskılama özellikleri karşılaştırılmıştır ve özellikle sol-jel tekniğiyle üretilen pigmentlerle hazırlanan mürekkeplerde damla izinin daha homojen olduğu vurgulanmıştır.



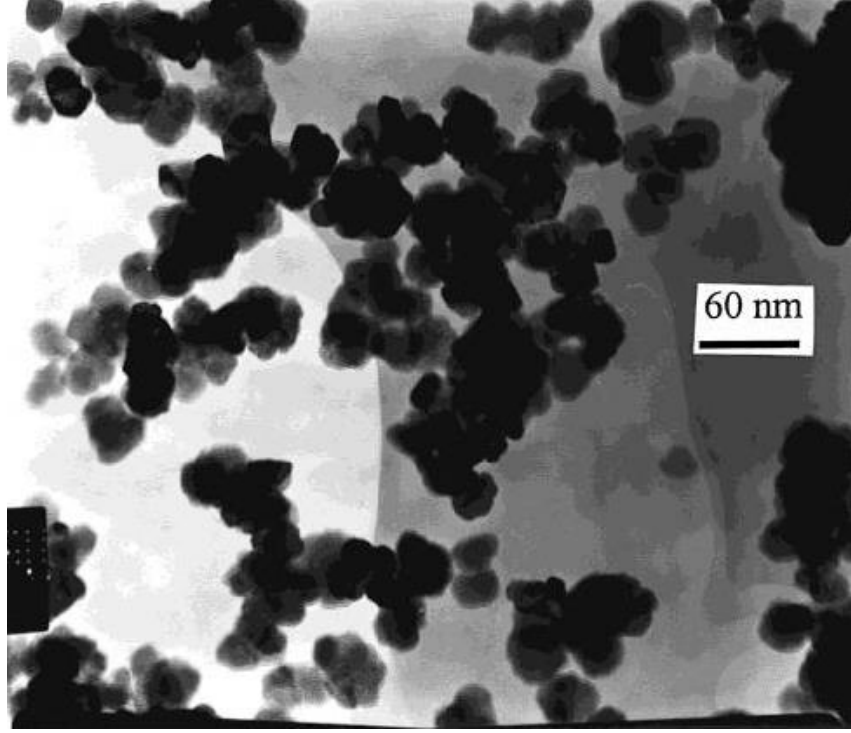
**Şekil 2.20.** Mekano sentez yönteminde titanyum dioksit pigmentlerinin (a), (b) başlangıç pigmentleri (c) 1 saat öğütmeden sonraki hali (d) 3.5 saat öğütmeden sonraki halinin SEM görüntüleri [36]



**Şekil 2.21.** Mekano sentez yöntemiyle elde edilmiş nano pigmentlerin 70000X TEM görüntüsü [39]

### 2.11.3. Akı (Flux) yöntemi

Bu pigment üretim yöntemi, erimiş tuzların öncü maddelerle difüzyon katsayılarının iyileştirilmesi oluşan reaksiyon zincirlerini içerir. Reaksiyonlar 400-600°C’de alümina krozeler de gerçekleşmektedir. Erimiş tuzlar, solvent ve öncü maddeler ile küçük taneli, dar tane boyut dağılımlı, tek kristal, yüksek saflık ve kimyasal homojenliğe yüksek yapılar elde etmek mümkündür. Erimiş tuzlar; molce %0-10 aralığında seryum amonyum nitrat  $((NH_4)_2Ce(NO_3)_2$  ve parasedmuyum nitrat  $(Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  içermelidir. Ergime noktalarının düşük olmasından ve oksit oluşturuıcı özelliğinden dolayı solvent olarak KOH/NaOH,  $NaNO_3/KNO_3$  ve LiCl/KCl ötektik karışımı kullanılır. Reaksiyon gerçekleşikten sonra distile su ile yıkama yapılır ve 120°C’de kurutulur. Kontrolü zor ve pahalı bir yöntemdir. Şekil 2.22’de bu yöntemle elde edilmiş parasedmiyumla katkılanmış seryum pigmentinin TEM görüntüsü verilmiştir.



Şekil 2.22. Flux yöntemiyle elde edilmiş pigmentin TEM görüntüsü [40]

Özel üretim tekniklerinin beraberinde getirdiği olumlu özelliklerden birisi başlangıç tozlarının koloidal seviyede dağılımlarından dolayı atomik seviyede homojenizasyonun sağlanabilmesidir. Öğütmeye gerek duyulmadan nano boyutta toz üretilmekte ve buna bağlı olarak yüksek saflığa ulaşılabilmektedir [36]. Ancak bu tekniklerde yüksek saflıkta başlangıç metal komplekslerinin kullanımı, proses kontrolünün zor olması gibi nedenlerden dolayı üretim maliyeti yüksektir. Ayrıca özel üretim tekniklerinin endüstriyel ölçekte uygulanması zordur ve üretim ekonomik değildir. Çünkü bu tür metodlarda pahalı ve genellikle toksik başlangıç kimyasalları kullanılması zorunluluğu mevcuttur, kompleks sentez basamaklarını içermektedir ve uzun reaksiyon zamanlarını gerektirmektedir. Bu durum enerjinin boşa harcanmasının yanı sıra çevreye olan zararlı etkilerini de kapsamaktadır [41].

#### 2.11.4. Geleneksel Seramik Yöntemi

Seramik pigmentler genellikle  $V-ZrSiO_4$ ,  $CoAl_2O_4$ ,  $(Co,Fe)Cr_2O_4$  gibi çok bileşenli metal oksitlerinden oluşur. Bu tür pigmentler geleneksel seramik yöntemlerle metal oksitlerin, karbonatların veya hidroksitlerinin yüksek

sıcaklıklarda (800-1300°C) katı hal reaksiyonlarıyla üretilirler. Siyah seramik pigmentler genellikle demir, kobalt, krom, magnezyum, nikel ve bakır oksitlerin belirli oranlarda karışımlarından oluşur. Seramik karolarda siyah renk için Cr-Fe hematit pigmentleri yaygın olarak kullanılırken, seramik sırlarda ise termal kararlılığı ve renk kararlılığı yüksek olan kobalt içerikli  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ve  $(\text{Co,Fe})\text{Cr}_2\text{O}_4$  spinel pigmentleri kullanılmaktadır [42]. Başlangıç oksitleri bilyalı değirmenlerde homojenleştirildikten sonra 1200°C de kalsinasyon işlemine tabi tutulmaktadır. Ardından kalsinasyon işlemi gerçekleştirilmektedir. Sol-jel, mikrodalga gibi özel pigment üretim teknikleriyle kıyaslandığında daha yüksek kalsinasyon sıcaklıkları gerektirmektedir ve üretilen pigmentlerin tane boyutu mikron seviyesindedir.

Tüm belirtilen metodlara alternatif olarak, nano pigmentlerin geleneksel yöntemlerle mikron boyutunda üretilmesi ve öğütülerek nano boyuta getirilmesi, proses kolaylığı, ucuz olması ve yüksek miktarlarda üretime olanak vermesi açısından önemli avantajlar sağlayacaktır. Bu nedenle, çalışma kapsamında ticari olarak mevcut mikron boyutlu pigmentlerinin nano boyutta öğütülmesi ele alınacaktır. Burada öğütme prosesinin etkinliğine etki eden faktörlere kısaca değinilecektir.

Çalışmada ticari mikron boyutlu pigmentlerin öğütme çalışmaları gerçekleştirileceğinden öncelikle çeşitli seramik tozların öğütülmesi konusunda yapılan çeşitli çalışmalara yer verilmiştir.

#### 2.11.5. Öğütme Yöntemi

Öğütme prosesinin verimi kritik öğütme parametreleriyle arttırılabilmektedir. Öğütme sırasında aglomerasyon oluşumu anyonik yada katyonik çeşitli yüzey aktif ilavelerle engellenebilmektedir. Zheng ve ark. [43] tarafından yapılan bir çalışmada kireçtaşının ( $\text{CaCO}_3$ ) öğütülmesinde sodyum hidroksit, sodyum karbonat, oleik asit ve poliakrilik asit gibi çeşitli ilavelerin öğütme verimine etkisi araştırılmıştır. Öğütme sırasında poliakrilik asit ilavesinin öğütme verimini arttırdığı ve ağırlıkça % 0.1 ilave miktarıyla enerji tüketiminin azaltıldığı vurgulanmıştır. Coste ve ark. [44] tarafından yapılan çalışmalarda ise  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -  $\text{TiO}_2$  tozlarının yüksek enerjili sistemle öğütülmesinde öğütme ilavelerinin ve dönme hızının etkisi araştırılmıştır. Öğütme sırasında meydana gelen



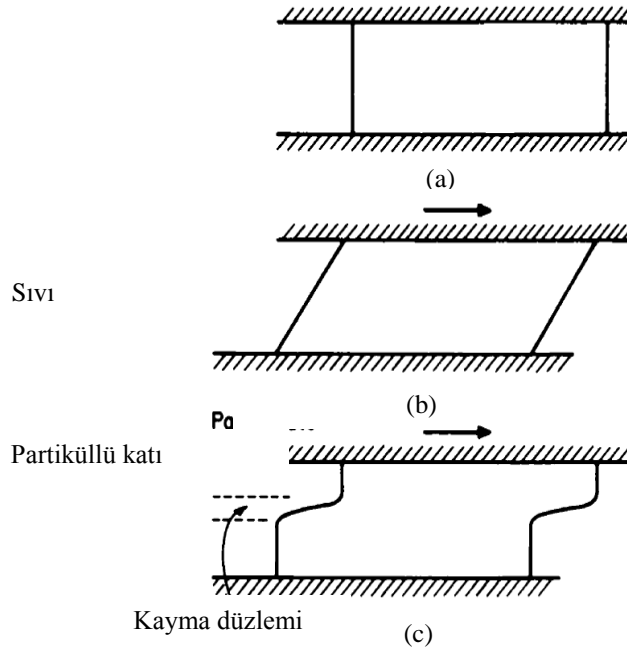
aglomerasyon ağırlıkça % 1 polivinil alkol (PVA) ilavesiyle önlenmiştir. Eser ve Kurama [45] tarafından yapılan bir çalışmada ise SiAlON başlangıç tozlarının nano boyuta öğütülmesinde, öğütme verimini arttırmak üzere sodyum tripolifosfat (STPP), okzalik asit, polietilen glikol (PEG) ilavelerinin ve dağıtıcı ortamın etkileri araştırılmıştır. Bu çalışmada etanol-toluen çözücü ortamında PEG ilavesinin öğütme verimini arttırdığı ve  $27.5 \text{ m}^2/\text{g}$  yüzey alanına sahip nano boyutta tozları üretilebileceği vurgulanmıştır.

Öğütme sırasında yüksek enerji tüketimi, öğütücü ortamın aşınması ve üründe kirlilik, ürünün stabilizasyonu ve öğütme çamurunun reolojisinin düzenlenmesi gibi çeşitli problemlerle karşılaşılabilir. Öğütme prosesin de kirlilik en önemli sorundur. Değirmen duvarları ve öğütücü bilyeler zamanla aşınır. Literatürde öğütmenin nano pigment üretiminde kirlilik sorunu yaratabileceği ve kristal yapının zarar görebileceği vurgulanmaktadır [46]. Ancak son yıllarda yapılan çalışmalarda organik pigmentlerin nanoboyuta öğütülmesinde polimerik medya kullanılarak aşınma ve kirlilik problemleri ortadan kaldırılmış ve optimum bilye boyutu ve yüzey aktif madde ilavesiyle öğütme verimi artırılmıştır. Öğütme neticesindeki kirlilik, uygun değirmen tipi ve bilyeler seçilerek de minimuma indirgenebilir [38].

Öğütme, parçacıklar ile değirmen elemanları ve parçacıkların birbiri arasındaki etkileşimlerle gerçekleşir. Bu etkileşimlerle parçacıkların tane boyutu düşerken, özelliklerin olumlu ve ya olumsuz değişme ihtimali vardır. Öğütülmüş tozun partikül boyut dağılımının yanında partikül şeklinin de bazı uygulamalarda önemli olduğu unutulmamalıdır.

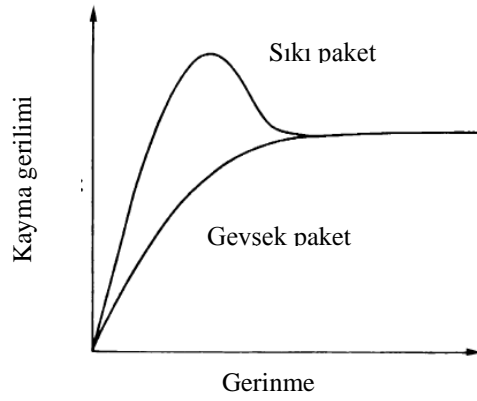
Öğütme parçacıkların kayma davranışıyla direkt olarak etkilidir. Bu sebeple malzemelerin kayma davranışının incelenmesi faydalıdır.

Bir sıvının birbirine paralel iki plaka arasında tutulduğu varsayalım. Eğer sıvı viskoz bir sıvı ise, üstteki plaka kaydırıldığında hız dağılımı lineer olacaktır. Fakat malzeme partiküllü bir katı şeklinde paketlenirse, Şekil 2.23(c)'deki gibi bir kayma davranışı gösterir. Bu şekilde kaymanın hızlandığı bölge başarısız alan olarak adlandırılır. Bu alan gerinmenin yüksek olduğu durumlarda meydana gelir ve genellikle katı malzemeyi oluşturan partikülün çapının 10 katı olan genişliğe sahiptir.



**Şekil 2.23.** Akışkan sıvı ile partiküllü bir katının deformasyon özelliğinin karşılaştırılması  
a)başlangıç hali, b)akışkan sıvı, c)partiküllü katı [48]

Kayma gerilmesinin, sabit bir normal gerilmeye bağlı olarak yer değiştirme yapar. Bu yer değiştirme kayma gerilmesinin gerilmeye bağlı grafiği ile ifade edilir. Şekil 2.24’de görüldüğü gibi gerinmenin artmasıyla kayma gerilmesi hızlı bir şekilde artar, maksimum noktaya ulaşır ve belli bir noktaya kadar düşüp sabit devam eder. Bu davranış genellikle sıkı paketlenmiş malzemelerde görülür. Başlangıçtaki artış ile maksimum noktaya ulaşana kadarki bölge de belli bir kısımda malzeme yapısı bozulur. Maksimum noktadan sonra malzeme yapısı yeniden düzenlenir. Bu aşamadan sonra malzeme kararlı hale gelir ve gerinme artmasına rağmen gerilme sabit kalır. Gevşek paketlenmiş malzemelerde ise ani maksimum noktadan sonra, kayma geriliminde bir düşüş olmaz. Malzemenin tane boyutunun küçültülmesi ancak bu kaymanın gerçekleşebileceği bölgeler de mümkündür. Bu durumda malzemeye bağlı olarak gerilme ve hız dağılımları çok iyi belirlenmelidir. Bu durumun belirlenebilmesi için bilgisayar destekli simülasyon programları olmasına rağmen pratikte uygulanabilirlikleri yoktur [48].



**Şekil 2.24.** Sıkı ve gevşek paketlenmiş bir tozun kayma gerilmesi grafiği [48]

Simülasyonlarla ve pratikte yapılan çalışmalara bağlı olarak; değirmenlerde şaftın varlığıyla, kayma yeterince hızlı olacaktır. Ayrıca bu durumda parçacıkların sıvı içinde daha homojen dağılacak ve partiküllerin birbiriyle olan teması azalacak, buna bağlı olarak partiküllerin birbirine bağlanma eğilim azalacaktır [47,48].

## 2.12. İnce Öğütme ve Değirmen Seçimi

### 2.12.1. Kuru ve yaş öğütme

Yaş öğütmede kuru öğütmeye göre parçacıkların mukavemeti daha düşük olduğundan ince partiküllerin elde edilmesi daha kolaydır. Ayrıca yaş metotta öğütme ortamının dağıtma etkisinden dolayı öğütülmüş partiküllerin tekrar bir araya gelmesi önlenmiş olur. Yaş öğütme genellikle bilyeli ve döner değirmenlerle yapılır.

### 2.12.2. Sürekli ve süreksiz öğütme

Öğütmenin sürekli yada süreksiz olarak belirlenmesinde ölçek önemli rol oynar. Örneğin yüksek miktarlarda öğütmenin yapılacağı durumlarda sürekli öğütme daha uygundur. Bunun yanında özel bir öğütme ortamı ve ya vakum gerektiren durumlarda ise süreksiz sistemler tercih edilir.

### 2.12.3. Açık ve kapalı devreli öğütme sistemleri

Genellikle öğütme için yüklenecek malzemenin boyutuna bağlı olarak belirlenir. Yükleme malzemesinin tane boyutu geniş aralıkta ise elekler ve ayırıcılar içeren açık sistemlerin kullanılması uygundur.

Nano boyutta bir öğütme yapılabilmesi için, beslenecek olan malzemenin başlangıç boyutu da oldukça önemlidir. Eğer ki beslenen malzeme iri ve geniş bir aralıkta ise tek kademede nano boyuta getirmek mümkün olmayabilir. Bu durumda farklı değirmen tiplerinin kullanılması ya da farklı bilye boyutlarında öğütme yapılması uygun olacaktır. Mikron altı boyutta öğütmenin yapılabilmesi için genellikle uygun bir taşıyıcı ortam içerisinde yaş öğütme yapılır. Yaş öğütme metodu ile atritör değirmenlerde 100 nm'nin altına inmek mümkündür. Öğütülmüş malzemeye kuru olarak ihtiyaç duyulduğu durumlarda, kurutma sırasında aglomerelerin oluşacağı göz önünde bulundurulmalıdır.

Öğütme performansını malzemenin sertliği, tokluğu, mukavemeti, akış davranışları, yapışkanlığı, ıslanma derecesi gibi birçok özelliği direkt ve ya dolaylı olarak etkiler. Sert ve kırılğan olan inorganik malzemeler için en uygun öğütme yöntemi sıkıştırma, ezme ve basma mekanizmalarıdır. Elastik reçineler ve fiber yapıları malzemeler için kayma mekanizması uygunken inorganik malzemelerin bu mekanizma ile boyutunun küçültülmesi mümkün değildir. Metalik tozlarda ise öğütme atmosferinin etkisi büyüktür ve yüksek sertliğe sahip oldukları için genellikle atritör değirmenler kullanılır.

### 2.12.4. Beslenen malzeme özelliğine göre değirmen seçimi

Beslenen malzemenin sertliği yüksekse, hem değirmen cidarı hem de bilyeler sert malzemelerden yapılmış olmalıdır ve darbe hızı, değirmendeki aşınmayı önlemek için çok yüksek olmamalıdır. Değirmenin öğütülecek olan tozlarla temas halinde olan yüzeyleri genellikle seramik ve ya metal malzemelerle kaplı olmalıdır. Sert malzemelerde genellikle aşınma karşıtı zirkon bilyeler kullanılır. Darbe hızını düşürmek için, darbeli değirmenler yerine döner değirmenler uygun olacaktır.

Malzemenin ısıya duyarlı olduğu durumlarda, öğütme sırasında artan sıcaklık azaltılmalı ya da bu sıcaklı sistemden uzaklaştırılmalıdır. Kayma ve darbe mekanizmalı öğütme sistemlerinde göreceli olarak, sıcaklık daha az yükselir.

Yanıcı ve patlayıcı malzemeler öğütülürken, yaş metotla ve uygun bir gaz ortamında öğütme yapılması uygun olacaktır. Metal tozlarıyla yapılan bazı özel öğütmelerde ise oksitlenmenin önlenmesi için vakum ortamında öğütme yapılabilmektedir.

**Çizelge 2.7.** İnce öğütme değirmenlerinin sınıflandırılması [48]

Grup	Tip/Model
Darbeli Değirmenler	Yüksek Hız Döner Disk
	Hammer Tipi
	Axial Flow
	Annular
Döner Değirmenler	Roller tumbling
	Roll
Bilyeli Değirmenler	Thumbling
	Haznesi Hareketli
	Titreşimli
	Planetary
	Centrifugal fluidized-bed
	Kule tipi
	Şaftlı Hazne
	Şaftı Hareketli
Tubular	
Jet Değirmen	Annular
	Target collision
	Fluidized-bed
Diğer Değirmenler	Atritör Tipi
	Agat-havan
	Stone mill
	Toz Yataklı Atritör Değirmen
	Wet high-speed shearing mill

Organik ve fiber yapılu malzemelerin öğütülmesi oldukça zordur. Bu tip malzemeler de yüksek dönme hızına ve kesici disklere sahip saftların kullanılması uygundur. Öğütme mekanizması ise genellikle kesme, kayma ve darbe ile gerçekleşir.

Katı partiküllerin tane boyutunun düşürülmesi için, çok çeşitli değirmenler vardır. Bu değirmenlerin seçiminde başlangıç malzemesi ve öğütülmüş partikülün özellikleri ön planda tutulmalıdır. İnce tane boyutuna ve dolayısıyla yüksek yüzey alanına sahip malzemelerin özelliklerinden dolayı son yıllarda partikül boyutlarını düşürülmesi yaygınlaşmıştır.

İnce öğütmenin yapılabileceği değirmenler genel olarak 5 gruba ayrılır. Bunlar darbeli değirmenler, bilyeli değirmenler, jet değirmenler, döner değirmenler ve atritör değirmenlerdir. Bu değirmenlerin farklı tipleri Çizelge 2.7’de sunulmuştur.

Bu değirmenlerle öğütme farklı güçlerde, hızlarda ve yönlerdeki darbe, kayma, sıkıştırma gibi mekanik kuvvetlerle gerçekleşir [48].

### 2.13. Bilyeli Değirmenler

Bilyeli değirmenlerde kuru veya yaş öğütme ve sürekli ya da süreksiz yapılabilir. Bilyeli değirmenlerle yapılan öğütmenin hızı, bilyelerin çarpışmasının frekansı ve şiddeti önemlidir. Çarpışma şiddeti, değirmenin mekanik özellikleri ve bilye özellikleri ile kontrol edilir (Çizelge 2.8). Bilyeli değirmenlerden thumbling değirmenlerde bilyeler yerçekimi ile ivmelenir. Planetary ve titreşimli değirmenlerde ivmeler dönme ve sarsıntıya bağlıdır ve sırasıyla 150g ve 30g’den küçüktür. Ancak atritör değirmelerde bu değer 1000g’ye kadar çıkabilir. Öğütmen hızındaki artış öğütme şiddetini de artırma eğilimindedir. Bu yüzden yüksek ivmeli değirmenler daha yaygın kullanılırken, thumbling değirmenlerde basit yapılu ve orta ölçekli öğütmelerde hala kullanılmaktadır.

Bilyeli değirmenlerde kullanılan bilye malzemesinin özellikleri öğütme performansında oldukça önemlidir. Güçlü ve yüksek toklukta bir malzemedan yapılmış olmalıdır. Daha ince bir öğütme yapılabilmesi için, daha ince bilyelerin kullanılması uygun olacaktır çünkü ince bilyelerle malzeme bilye arasındaki

etkileşim alanı artacak ve uygulanan bu kuvvetler nedeniyle parçaların tekrar bir araya gelmesi önlenecektir. Bu sebeple nano boyuttaki parçaların elde edilebilmesi için atritör değirmenlerin kullanımı oldukça yaygındır [49].

**Çizelge 2.8.** Bilyeli değirmenlerin sınıflandırılması [49]

Hareketli Parça	Makine Adı	Maksimum ivme
Hazne	Thumbling	a=1g
	Titreşimli	a<30g
	Planetary	a<150g
Şaft	Atritör	a<1000g

Bilyeli değirmenlerde kullanılan bilye malzemesinin özellikleri öğütme performansında oldukça önemlidir. Güçlü ve yüksek toklukta bir malzemedan yapılmış olmalıdır. Daha ince bir öğütme yapılabilmesi için, daha ince bilyelerin kullanılması uygun olacaktır çünkü ince bilyelerle malzeme bilye arasındaki etkileşim alanı artacak ve uygulanan bu kuvvetler nedeniyle parçaların tekrar bir araya gelmesi önlenecektir. Bu sebeple nano boyuttaki parçaların elde edilebilmesi için atritör değirmenlerin kullanımı oldukça yaygındır [49].

Öğütme süresinin azaltılması meydana gelebilecek kirliliğin daha az olmasında en önemli faktördür. Öğütme süresi, kullanılan öğütücü bilyenin boyutu ve yoğunluğuna bağlı olarak değişir. Bilye boyutu arttıkça etkide bulunan çarpışma kuvveti artarken öğütücü ortam ile öğütülen malzeme arasındaki çarpışma sayısı düşer [50,51]. Küçük tane boyutundaki öğütücü ortam büyük taneleri kolayca kıramaz. Bu nedenle öğütülecek tane boyutuna bağlı olarak öğütücü ortam boyutunun seçilmesi gerekmektedir. Ultra ince tane boyutu istenildiğinde daha küçük öğütücü ortam kullanılmalıdır.

Bilyelerin öğütme performansları, bilye şeklinden ziyade bilyelerin spesifik yoğunluklarıyla ilişkilendirilmektedir. Bilye yoğunluğu arttıkça yüksek öğütme verimi artar ve yüksek katı konsantrasyonlarına sahip ortamların öğütülmesi kolaylaşır [50,52]. Tusseau-Nenez ve ark. çalışmasında  $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$  tozlarının atritör tipi değirmende öğütülebilmesi için üç farklı tip bilye kullanılmıştır. Stabilize Ca-  $ZrO_2$ , Y- $ZrO_2$  ve Ce- $ZrO_2$  bilyelerin öğütme verimi ve öğütme kayıpları irdelenmiştir. 500 h sonunda bilyelerdeki ağırlık kayıpları

kıyaslandığında Ce ve Y ilaveli zirkonya bilyelerin yüksek yoğunluklarından dolayı daha verimli olduğu ve daha az aşınma meydana geldiği dolayısıyla öğütmeden gelen kirliliğin daha az olduğu tespit edilmiştir [50]. Ayrıca öğütücü ortamın sert olması tozların daha fazla aşındırılmasını sağlar buna karşın kendisinin aşınmasından gelebilecek kirliliği azaltır [53,54].

### 2.13.1. Bilyeli yaş öğütme

Bilyeli değirmenlerle öğütme ve dağıtma prosesi, birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Kimya, seramik, eczacılık, mürekkepler ve kozmetik bu alanlara örnek verilebilir. Bilyeli değirmenlerle mikron, mikronaltı boyutlu ünlerin yanında günümüzde kararlı süspansiyonlar elde edilerek nano parçacıklarında elde edilmesine olanak sağlamaktadır.

Bilyeli değirmenlerde, bilyelerin dönme hareketiyle kinetik enerji, yükseklik ile potansiyel enerji kazanırlar. Bilyeli değirmene yüklenen malzeme bilyeler arasındaki gerilme ve sürtünme ile dağılmaya ve öğünme eğilimine girerler. Bilyelerin düşüşü ile oluşan darbenin de öğütme prosesine etkisi büyüktür.

Öğütme prosesi genel olarak kuru ve yaş öğütme olarak sınıflandırılır. Yaş öğütmenin kuru öğütmeye göre; aglomere oluşum eğiliminin az olması, malzeme kaybının az olması, toz oluşumunun az olması dolayısıyla havanın temizlenmesi için ilaveten bir cihaza ihtiyaç duyulmaması, zehirli malzemelerin öğütme sonrasında aktarılmasının kolay olması, ısı alış verişinin daha gelişmiş olması gibi birçok avantajı vardır.

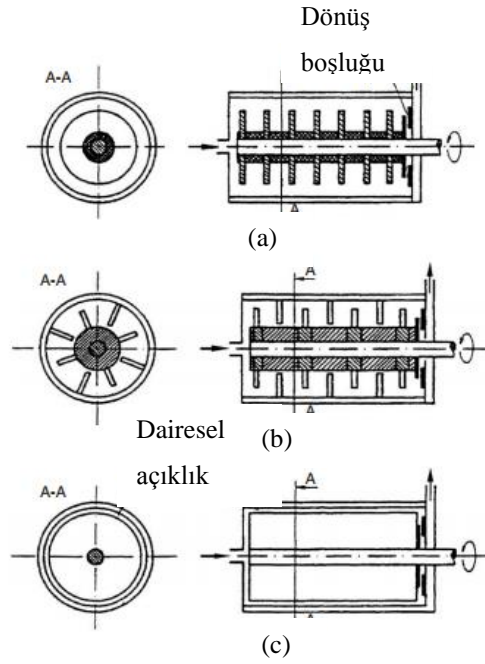
Bilyeli öğütücülerin genel bileşenleri öğütme çemberi ve bilyelerden oluşurken, genellikle dağıtmaya yardımcı bir şaftta içerirler. Bilyeli öğütücüden şaftın var olduğu ve dönme hızının 20 m/s olduğu düşünülürse yerçekimi ivmesine ek olarak bir merkezkaç ivmesi oluşacaktır ve bu ivme, yer çekimi ivmesinden 50 kat fazladır. Bunların yanında bazı değirmenlerde bilye bilyelerin ayrılması yardımcı olacak elekler, soğutmaya yardımcı olan ve öğütme haznesinin dışında yer alan soğutma ceketini yer alır. Soğutma sistemleri, sıcaklığa duyarlı malzemelerde öğütme yaparken oldukça önemlidir.



Öğütme çemberine ve şafta göre sınıflandırılmış çeşitli değirmenler Şekil 2.25'de verilmiştir. Şekil 2.25(a) ve şekil 2.25(b)'de ki değirmende öğütme şaftdaki enerjinin süspansiyona geçmesi yer değiştirme kuvvetlerinin etkisiyle gerçekleşir. Şekil 2.25(c)'de ise daha yüksek bir enerji yoğunluğu ortaya çıkar ve bu da adezyon kuvvetleriyle olur.

Öğütme çemberi yatay veya dikey olabilir. Bilyelerin eşit dağıtılabilirdiği durumda öğütme için gerekli enerji veya nihai ürünü tane boyutuna etkisi olmadığı bilinmektedir. Ancak yatay değirmelerde başlangıçta bilyelerin sedimentasyonunu önlemek için gerekli tork kuvveti dikey değirmenlere göre daha azdır.

Bunların dışında değirmenler elde edilecek nihai ürün miktarına ve özelliklerine göre sürekli ya da süreksiz olabilir [49].

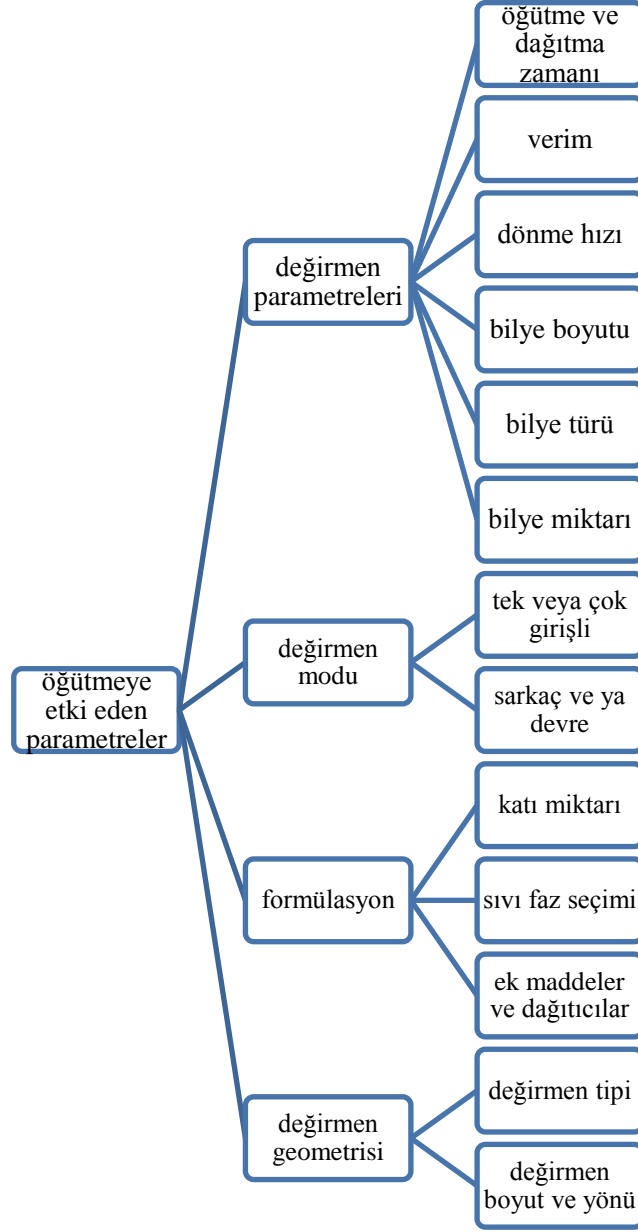


Şekil 2.25. Öğütme açıklıklarına göre değirmen geometrileri (a) disk geometrisi (b) pim-karşı pim geometrisi (c) dairesel geometri [49]

#### 2.14. Öğütmeye Etki Eden Parametreler

Mölls ve Hörnle öğütme parametrelerinin 44 adet olarak belirlemişlerdir. Bunlardan en önemlileri Şekil 2.26'da verilmiştir. Öğütmeye genel olarak değirmen parametreleri, değirmenin modu, formülasyon ve değirmen geometrisi

etki etmektedir. Öğütme öncesi besleme malzemesinin dağıtılması ve öğütme süresi, değirmenin verimi, şaftın dönme hızı, bilye boyutu, bilye miktarı ve bilye malzemesi ve özellikleri değirmen parametreleri başlığı altında incelenir.



Şekil 2.26. Öğütmeye etki eden parametreler [48]

Bilye malzemesinin seçimi yapılırken öğütme sırasında mekanik ve termal etkilerden dolayı bilyelerin aşınabileceği ve bunların nihai üründe safsızlığa yol açacağı unutulmamalıdır. Bilye türü seçilirken, bilyenin sertliği, elastisitesi, yoğunluğu, kimyasal kompozisyonu vb. göz önünde tutulmalıdır. Bu parametreler, öğütülecek olan malzemenin özelliklerine göre belirlenir. Öğütmenin verimli ve homojen olabilmesi için katı konsantrasyonu, öğütmenin

yapılacağı ortam, reçineler, ek maddeler ve dağıtıcılar belirlenmelidir. Öğütme sonrası, tane boyutunun düşmesi ile viskozite artacaktır. Bu durumda vizkozitenin ayarlanması ve/veya floklanma ve aglomerelerin önlemesi için öğütme öncesi ve ya sonrasında eklenmesi gereken yardımcı ürünler olabilir. Ayrıca öğütmenin yapılacağı miktara göre boyutu, tipi ve modu malzemenin çökme eğilim ve başlangıç boyutuna bağlı olarak değirmenin yönü belirlenmelidir.

Bu değirmen parametrelerin en uygun şekilde belirlenmesi nihai ürünün kalitesi ve süreç ekonomikliğini direk olarak etkiler. Nihai ürün kalitesi; parçacık boyut dağılımı, parlaklık, renk şiddeti, transparanlık, kararlılık, saflık gibi önemli fiziksel ve kimyasal özellikleri kapsamaktadır [48].

## 2.15. Öğütme Enerjileri

Öğütme ile tane boyutunun düşürülmesi, buna bağlı olarak yüzey alanının artması sağlanır. Bazı durumlarda ise tane boyutun düşürülmesi dışında yüzey şekillendirilmesi, kompozit malzeme üretimi, geri dönüşüm gibi özel amaçlarda hedeflenebilir. Öğütme için gerekli enerjinin hesaplanabilmesi için çeşitli yasalar ve yaklaşımlar ortaya atılmıştır. Bunlardan ilki kick hipotezidir. Hipotez 1885 yılında ortaya çıkmıştır ve öğütülmemiş malzemenin çapı ile öğütülmüş malzemenin çapı olan orandan bulunur [50].

$$E = k \ln \frac{D_1}{D_2} \quad (2.4)$$

Burada E, öğütme verimi iken;  $D_1$  öğütülmemiş malzemenin çapı,  $D_2$  öğütülmüş malzemenin çapı, k: resiprokal(iki taraflı) verim katsayısıdır [50] ve

$$k = k(k) \times f(e) \quad (2.5)$$

formülü ile hesaplanır.  $k(k)$  kick değişmezi,  $f(e)$  kırılma gerilimidir [50].

İkinci hipotez Rittinger hipotezidir. 1867 yılında ortaya atılan bu hipotez öğütme için gerekli net enerjinin, yüzey alanındaki büyümeyle orantılı olduğunu söyler [50].

$$E = k \Delta S = k(S_2 - S_1) \quad (2.6)$$

Burada k rittinger sabiti,  $S_1$  öğütülmemiş malzemenin yüzey alanı,  $S_2$  öğütülmüş malzemenin yüzey alanını ifade etmektedir [50]. Benzer şekilde

$$E = C' \left( \frac{1}{D_2} - \frac{1}{D_1} \right) \quad (2.7)$$

Bu eşitlik daha ince taneler için geçerlidir [50].

$$C' = krfc \quad (2.8)$$

Burada,  $fc$  malzemeyi ezme gücü,  $kr$  rittinger değişmezdir. Bu hipotezde taneciğin kırılmadan önceki deformasyonu göz önüne alınmamıştır.

Diğer bir hipotez, Bond hipotezidir. 1951 yılında ortaya atılan bu hipotez, partikül boyutunun küçültülmesinde kullanılan enerjinin malzemenin çapının karakökü ile ters orantılı olduğunu ifade eder [50].

$$E\alpha \frac{1}{\sqrt{D_2}} \quad (2.9)$$

Bu eşitlik öğütme enerjisi hakkında bilgi verir [50].

Bond bunlara ek olarak, değirmenlerin performansı hakkında bilgi edinebilmek için çalışma indisi adı verilen kavramı ortaya atmıştır. Çalışma indisi: belli ağırlıktaki ve sonsuz partikül büyüklüğündeki malzemenin %80'inin 100 $\mu$ m'lik bir elekten geçecek şekilde öğütülmesi için gerekli enerjidir ve  $E_i$  çalışma indisini ifade eder [50].

$$E_i = E \left( \frac{\sqrt{D_1}}{\sqrt{D_1} - \sqrt{D_2}} \right) \sqrt{\frac{D_2}{100}} \quad (2.10)$$

Pigment tozlarının sentezlenme aşamasından önce, başlangıç tozlarının öğütülmesi ve hammadde tane boyutunun pigmentlerin optik özellikleri üzerine olan etkilerinin incelendiği çeşitli çalışmalar literatürde yer almaktadır [55-57]. Buna karşın pigment tozlarının üretildikten sonra öğütülmesi ve öğütmenin direk olarak optik özelliklerine olan etkilerinin araştırıldığı yeterince literatür çalışması bulunmamaktadır. Bu konuyla ilgili bir çalışmada [58], ZnS/Cu flüoresans pigmentinin bilyeli değirmende öğütüldükten sonra flüoresans özelliğini

şiddetinin azaldığı vurgulanmıştır. Nanopigment sistemlerindeki sulu ve susuz ortamlardaki kimyasal kararlılığının sağlanması, fiziko-kimyasal özelliklerinin belirlenmesi yönünde yapılan çalışmalar ink-jet mürekkeplerin kararlılığını belirleyici bir basamak oluşturmaktadır.  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  pigmentlerle yapılan bir çalışmada homojen çöktürme yöntemiyle nano boyutlu pigmentlerin üretiminin yanısıra mikron boyutlu endüstriyel pigmentlerin öğütme yoluyla mikronaltı boyuta getirilmesi alternatif bir yöntem olarak ele alınmıştır. Öğütme sonrası pigmentlerin renk şiddetlerinde azalmanın olduğu tespit edilmiştir. Sınırlı sayıda olan bu çalışmalar nano pigmentlerle hazırlanan mürekkeplerde kimyasal kararlılığın sağlanması ve artırılması yönünde daha yoğun ve derinlemesine çalışmaların yapılması gerekliliğini de gözler önüne sermektedir. Farklı bir açıdan yaklaşıldığında ise tane boyutu azaldıkça nano pigmentlerin artan yüzey alanından dolayı dağıtıldıkları ortamla daha hızlı bir şekilde reaksiyona girebildikleri ve daha hızlı çözündükleri gerçeği bilinmektedir. Ancak nanoboyutlu pigmentlerin artan yüzey etkileşiminden dolayı optik özelliklerinin iyileştiği de bir gerçektir [59,60].

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

Bu çalışmada inkjet dekorlamada kullanılan mürekkeplerin karakterize edilmesi, tane boyutunun ve katı oranının belirlenmesi için iki farklı firmadan mürekkep temin edilmiştir. Ticari mürekkeplerin vakumlu distilasyon yöntemi ile sıvı ve katı kısımları ayrıştırılmıştır. Mürekkepten ayrılan sıvı faz belirlenmesi ve öğütme ortamı olarak kullanılması için detaylı olarak incelenmiştir. Distilasyon sonrası kalan katı kısım ise tane boyutun belirlenmesi için kullanılmıştır. Ticari olarak mevcut bulunan mikron boyutlu pigmentler ise, öğütme yöntemi ile belirlenen tane boyut aralığına getirilmeye çalışılmıştır.

Öğütme çalışmalarında minerolojik ve kimyasal analizleri mürekkeplerden ayrılan kahverengi pigmentlere benzer olduğu için c olarak kodlanan kahverengi pigmentler kullanılmıştır.

Mürekkep sıvısının rengine bağlı olmamakla birlikte yapılan spektroskopik analizleri sonucunda dipropilen glikol monometil eter (DPM) olduğu belirlenmiş ve mikron boyutlu ticari pigmentlerin öğütülmesi için DPM kullanılmıştır.

Değirmende kullanılacak bilye malzemesi proses sırasında öğütme ortamına kirlilik karışmasını önlemek için aşınma direnci ve yüzey kararlılığı yüksek olmalıdır. Öğütme ile ince tane boyutlarının elde edilebilmesi için bilye malzemesinin yüksek sertlik ve kırılma tokluğu olmalıdır. Bunların yanında öğütme verimi için bilye malzemesinin düşük sürtünme katsayısına sahip olması beklenir. Farklı bilye malzemelerinin özellikleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

**Çizelge 3.1.** Çeşitli bilye malzemeleri ve özellikleri

	Çelik	Cam	Zirkon	Mg-PSZ	Ce- TZP	Y- TZP
Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	7.8	2.6-4.4	3.8	5.5	6.25	6.0
Sertlik (kgf/mm <sup>2</sup> )	400- 800	200- 800	600	900-1400	900- 1200	1000- 1400
Mukavemet (MPa)	600- 800	500- 1200	200	440- 720	500-800	800- 1300
Kırılma tokluğu (MPa m <sup>1/2</sup> )	15	0.2-0.8	5	6- 20	6-30	6- 15

Bu tablo incelendiğinde öğütme prosesi için yitrium katkılı zirkonya bilyelerin uygun olduğu görülmektedir. Bu nedenle öğütme çalışmalarında yitrium katkılı zirkonya bilye kullanılmıştır.

Bilye boyutu küçüldükçe, öğütme sonunda ince taneleri elde etmek kolaylaşacaktır. Bu çalışmada 1-0.8 mm, 0.8-0.6 mm ve 0.6-0.4 mm'lik bilyeler kullanılmıştır.

### 3.2. Yöntem

Bu çalışmada başlangıç olarak mevcut mürekkeplerden, mürekkep sıvısı vakumlu distilasyon yöntemi ile ayrıştırılmıştır. Bu yöntemde sıvı haldeki numune fırınlanır ve solventlerin buharlaşması sağlanır. Buharlaşan solventler vakum yardımı ile bir haznede toplanır ve bu haznedeki soğutma ünitesinin yardımı ile gaz molekülleri yoğunlaştırılır ve mürekkebin solvent kısmı sıvı halde ayrıştırılmış olur.

Bu solventlere Netszch STA 499 F3 jüpiter marka ve model cihaz ile termogravimetrik ve diferansiyel termal analizi (TG-DTA) yapılmıştır. Bu yöntemde; artan sıcaklığa veya zamana bağlı olarak organik veya inorganik numunelerin kütle değişimi (TGA) ve referans ve örnek arasındaki sıcaklık farkı (DTA) aynı anda ölçülür. Bu yöntemle mürekkeplerin katı oranları ve pik sıcaklıkları tayin edilmiştir.

Solventteki fonsiyonel grupların ve bu grupları bağlı moleküler hareketlerin belirlenmesi için Bruker Tensor 27 marka ve model cihaz ile Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) analizi yapılmıştır. IR bölgesi elektromanyetik spektrumun görünür bölgesi ile mikro dalga bölgesi arasında yer alır. Bu bölge 4000-450 cm<sup>-1</sup> dalga boyu arasındadır. IR spektrumu organik maddenin fonksiyonel grupları ile ilgili direkt bilgileri sağlar. FTIR analizinde numune hazırlanırken el presi ile KBr peletler basılmış ve sıvı haldeki solvent KBr peletlere damlatılarak analizleri yapılmıştır.

Mürekkepten ayrılan sıvıya Bruker marka 300MHz ultrashield model cihaz ile nükleer manyetik rezonans (NMR) ve Hewlet packard G1800A GCD marka ve model cihaz ile gaz kromatografisi - kütle spektrometresi (GC-MS) analizleri yapılmıştır. Nükleer manyetik rezonans (NMR) atom çekirdeklerinin

manyetik özelliklerine bağlı bir fiziksel olgudur. Tek sayılı nükleon içeren tüm çekirdekler ve çift sayılı olan bazı diğer çekirdeklerin bir manyetik momenti vardır. En yaygın kullanılan çekirdekler hidrojen-1 ve karbon-13'dür, ancak çoğu başka elementin de bazı izotopları da gözlemlenebilir. NMR, bir manyetik çekirdeği incelemek için onun manyetik momentini dışardan uygulanan kuvvetli bir manyetik alan ile aynı doğrultuya sokar, sonra momentlerin yönlenmesi bir elektromanyetik dalganın etkisiyle bozulur. Manyetik alan tarafından yönlendirilmiş olan çekirdeğin momenti yer alabileceği iki enerji seviyesi vardır, biri manyetik alanla aynı yönde olan düşük enerjili bir seviye, öbürü manyetik alana ters yönde olan, yüksek enerjili bir seviyedir. Bu iki seviye arasındaki enerji farkına karşılık gelen frekansta bir foton soğurulursa moment bir an için yön değiştirir, dolayısıyla o frekansta bir rezonans gözlemlenir. Bu çalışmada solvent ve tetrametilsilan (TMS) ile bir çözelti hazırlanmış ve hidrojen ve karbon momentleri belirlenmiştir. GC-MS sistemi çok bileşenli karışımlardaki elementlerin belirlenmesinde, gaz fazında bulunan ya da gazlaştırılabilen numunelerin kütle kromatografik yöntemle ayrımı ve spektrumlarının alınması aracılığıyla ileri seviye (organik, inorganik ve biyolojik) moleküler yapı tayinlerinde, kalitatif ve kantitatif çalışmalar için kullanılan yüksek performanslı ve yüksek hızlı bir gaz kromatografisi kütle spektrometresi sistemidir. Gaz kromatografisinde solvent içerisindeki maddeler birbirinden ayrıldıktan sonra iyonlaştırarak kütle spektrometresinde karışımdaki maddelerin kütlelerine bağlı olarak elementler tayin edilmiştir

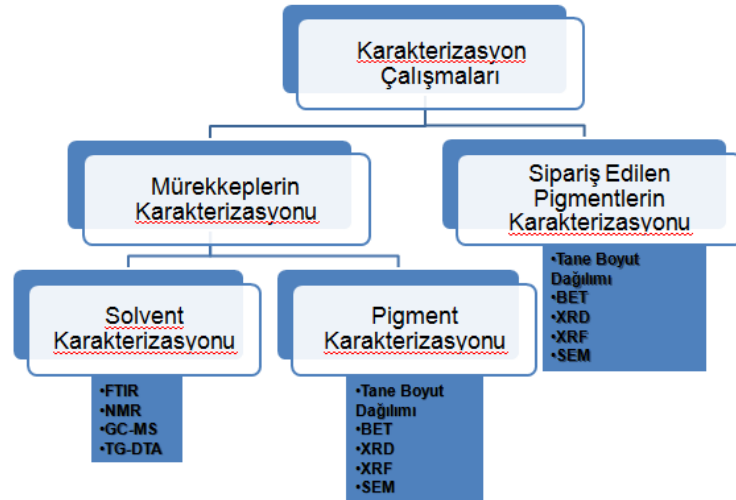
Solvent türünün belirlenmesinden sonra mürekkeplerden ayrıştırılan pigmentlerin kimyasal ve minerolojik analizleri yapılmıştır. Her bir kristalin faz için bu kırınım profilleri bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlar. X-ışını kırınımı (XRD) analizi ile mürekkepten ayrılan pigmentlerin fazları belirlenmiştir. XRD analizlerinde Rigaku ZXS 2200 marka ve model cihaz kullanılmıştır. Pigmentlerin kimyasal kompozisyonları Rigaku ZSX primus marka ve model, X-ışınları floresans spektrometresi (XRF) ile belirlenmiştir. XRF numuneleri LiB<sub>4</sub> ile eritilip tablet haline getirilmiştir. XRD ve XRF analizleri mikron boyutlu pigmente de uygulanmıştır.

Pigmentlerin tane boyut dağılımları dinamik ışık saçılımı methodu (DLS) yöntemi ile belirlenmiştir. Bu yöntem seyreltik çözelti içerisindeki küçük



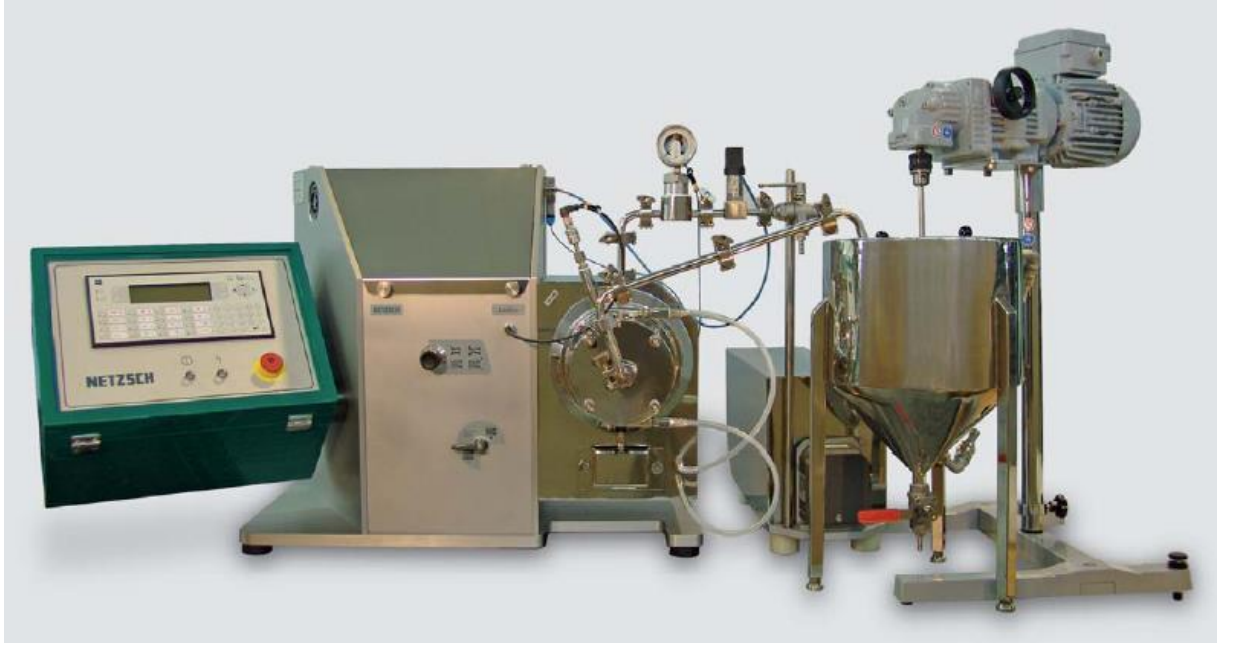
parçacıklardan saçılan ışığın şiddetinin ve değişiminin ölçülmesi temeline dayanır. Ölçümler Malvern mastersizer 2000 ve Malvern zetasizer nanoZS 3600 marka ve model cihazlarla gerçekleştirilmiştir. Bu pigmentlerin tane boyutları ve morfolojik özellikleri ZEISS EVO 50EP marka ve model taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile belirlenmiştir. Quantochrome marka autosorb 1-C model cihaz ile Stephen Brunauer, P.H. Emmet ve Edward Teller yüzey alanı ve porozite (BET) analizleri yapılmıştır. Ölçüm, katı maddelerin yüzey enerjileri nedeni ile atmosferdeki gaz moleküllerini adsorplama prensibi üzerine kuruludur. Cihaz, numune yüzeyini tek bir moleküler tabaka kaplamak için gerekli gaz miktarını tayin etmekte ve Brunauer, Emmett ve Teller (BET) teorisini kullanarak yüzey alanını hesaplamaktadır. Yüzey alanlarının ölçümlerinden önce 300<sup>0</sup>C'de 1 saat süreyle degaz işlemini yapılmıştır.

Yapılan karakterizasyon çalışmaları Şekil 3.1'de özetlenmiştir.



Şekil 3.1.Karakterizasyon çalışmalarının şematik gösterimi

Öğütme çalışmaları, nano boyutta tozların öğütülmesi için tasarlanmış olan, Şekil 3.2'de görülen, 6 litrelik besleme tankına, 0,54 litrelik öğütme haznesine sahip Netsch marka nanostar model değirmenle yapılmıştır. Değirmenin dönme hızı 1000-4500rpm'dir.



Şekil 3.2. Netzsch marka Labstar model nano öğütücü

Öğütme sonrası pigmentlerin renk ölçümleri, Minolta CM-3600d marka ve model spektrofotometre ile gerçekleştirilerek  $L^*a^*b^*$  değerleri belirlenmiştir. Burada  $L=100$  için beyaz ve  $L=0$  için siyah arasındaki renkleri, a eksenini -a yeşil ile +a kırmızı arasındaki renkleri ve -b mavi ile +b için sarı arasındaki renkleri göstermektedir.  $\Delta E$  değeri ise ölçümlerin standarda göre renk farklılığını ifade eder.  $\Delta E$ 'nin 1'den küçük olduğu durumlarda renk farklılığı gözle ayırt edilemezken,  $\Delta E$ 'nin 1'den büyük olduğu durumlarda göz ile ayırt edilebilir.

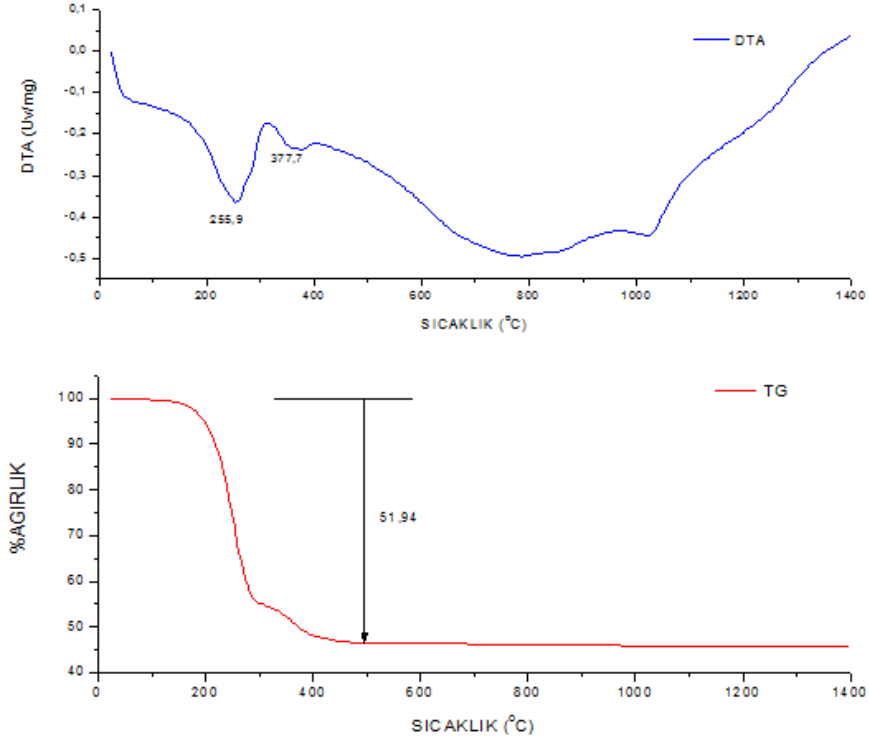
## 4. SONUÇLAR

İnkjet dekorlamada kritik olan, öğütme ortamı, pigment içerikleri, kritik tane boyutu gibi parametrelerin belirlenmesi için iki ayrı firmadan temin edilip mürekkeplerin özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaca yönelik olarak mikronaltı mürekkeplerin özellikleri; mikroyapı incelemesi, kimyasal ve minerolojik analiz, reolojik ölçümleri, tane boyutu ölçümleri gibi karakterizasyon yöntemleri kullanılarak belirlenmiştir.

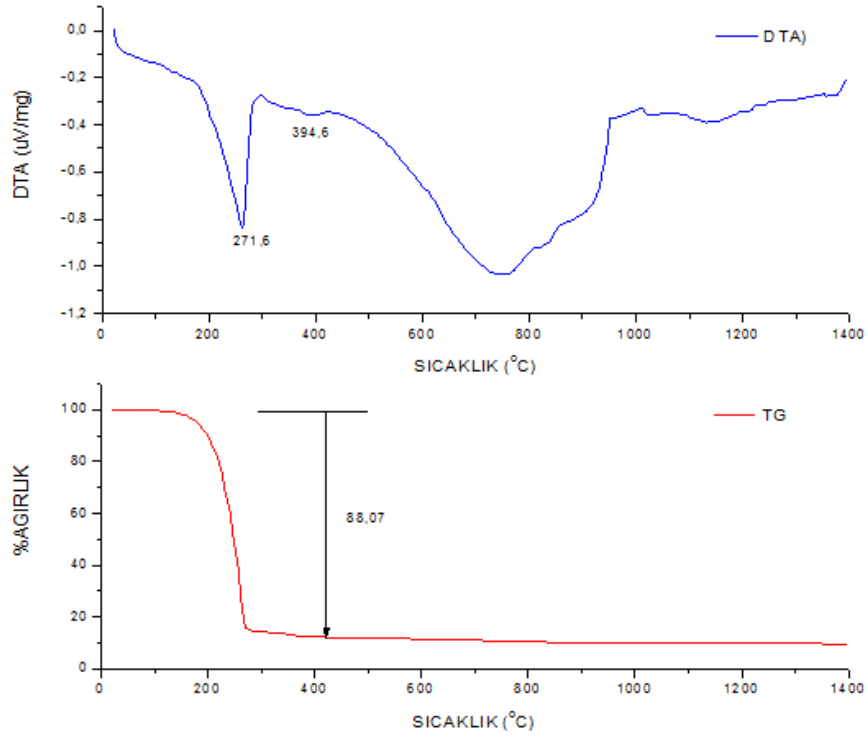
### 4.1. Solvent Analizi Sonuçları

#### 4.1.1. TG-DTA analizi

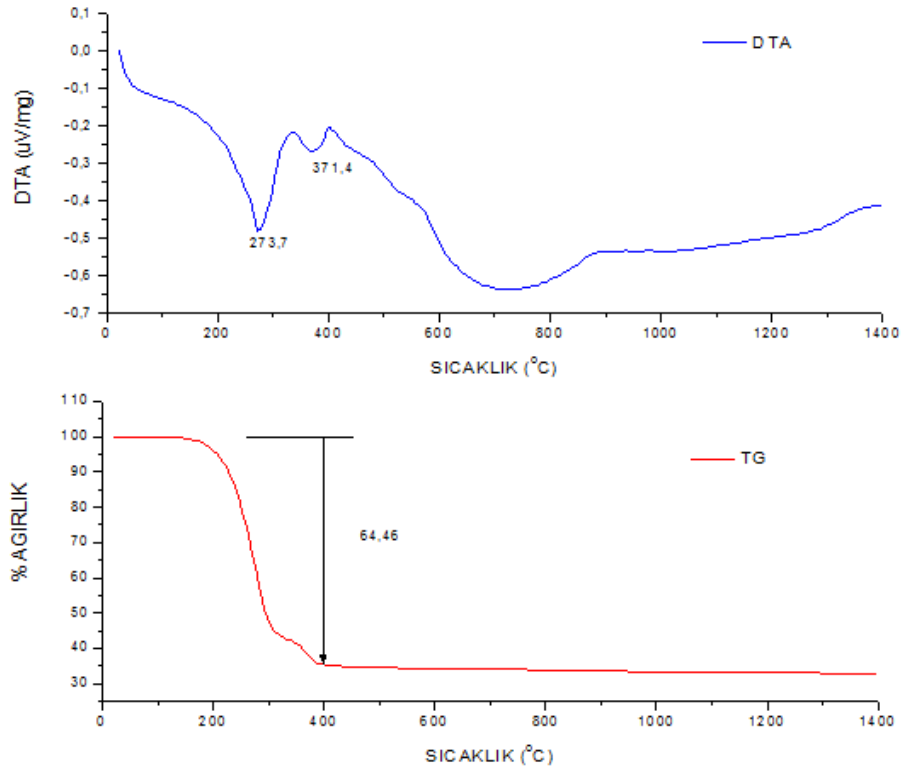
TG-DTA analizi ile ticari mürekkeplerin termal davranışı incelenmiş ve farklı olan bileşenlerin sayısı, tepkime sıcaklıkları ve mürekkepteki katı-sıvı oranının belirlenmesi amaçlanmıştır. Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de sarı ve siyah mürekkepler için uygulanan TG-DTA analizi sonuçları yer almaktadır. Ayrıca ağırlık kayıpları Çizelge 4.1’de belirtilmektedir.



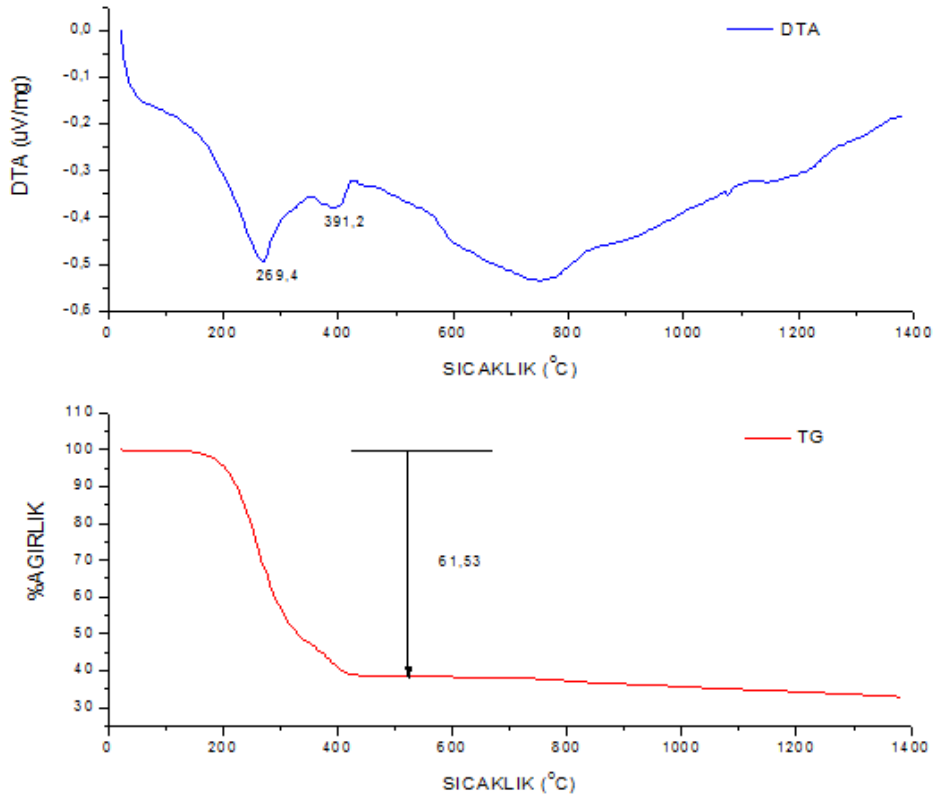
Şekil 4.1. B kodlu sarı mürekkep için TG-DTA analizi sonucu



Şekil 4.2. A kodlu siyah mürekkep için TG-DTA analizi sonucu



Şekil 4.3. B kodlu mavi mürekkep için TG-DTA analizi sonucu



**Şekil 4.4.** B kodlu kahverengi mürekkep için TG-DTA analizi sonucu

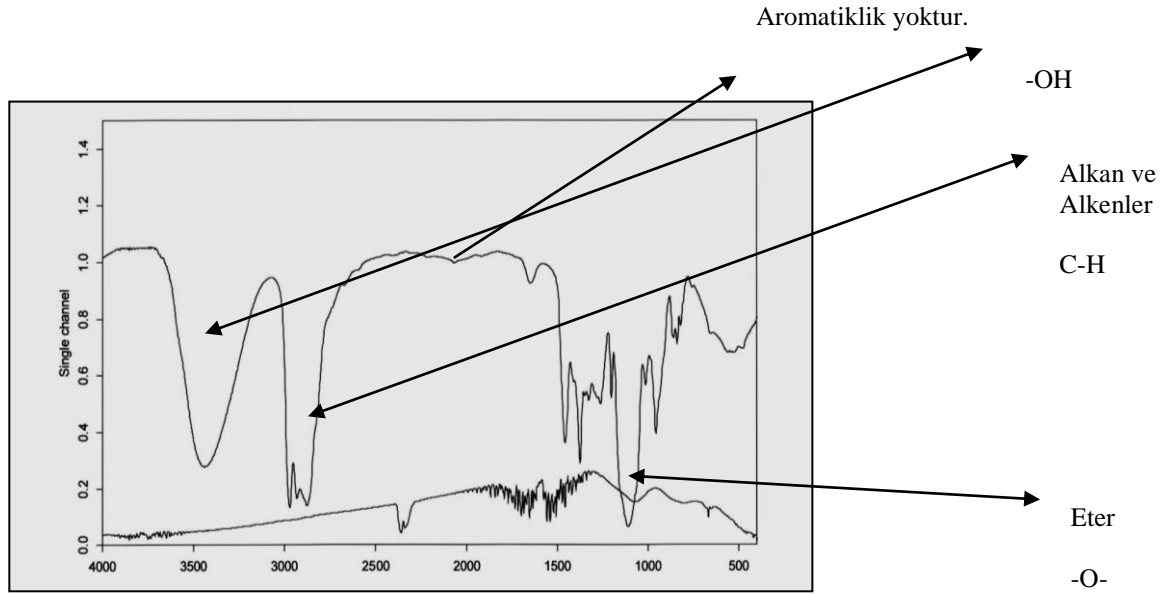
Elde edilen sonuçlara göre sarı mürekkebin 255,9 ve 377,7°C sıcaklıklarında iki farklı pike sahip olduğu görülmektedir. Bu durumda mürekkepte iki farklı malzemenin olabileceği yorumu yapılmıştır. Siyah numune için de iki pik görülmesine karşın ikinci pikin şiddeti oldukça düşüktür. B firmasının mürekkebinin daha yaygın kullanılmasından dolayı bu mürekkep ve özellikleri referans olarak alınmıştır.

**Çizelge 4.1.** Ağırlık kaybına bağlı katı oranları

Numune	1. Pik Sıcaklığı (°C)	2. Pik Sıcaklığı (°C)	Toplam Ağırlık Kaybı (800°C'ye kadar)	Katı Oranı(%)
B - Sarı	255,9	377,7	53,81	46,9
A - Siyah	264,7	322,0	88,86	11,14
B - Mavi	273,7	371,4	66,46	33,54
B-Kahverengi	269,4	391,2	61,53	38,47

#### 4.1.2. FTIR Analizi

B firmasının mürekkebi, solvent ve pigmentlerine ayrıştırıldıktan sonra solventine FTIR analizi yapılmıştır. FTIR analizi için, KBr peletlere mürekkepten ayrılan solvent numunesi damlatılarak analiz edilmiştir. Mürekkeplerden ayrıştırılan solventler ile birlikte literatürde yaygın olarak kullanımı olduğu söylenen solvent türlerine de (etilen glikol(DEG ve PEG300), metil etil keton, etil asetat, aseton ve isopropanol) analiz uygulanmıştır. B mürekkebinden ayrılan solvent numunesinin FTIR analizi sonucu Şekil 4.5’de gösterilmektedir.



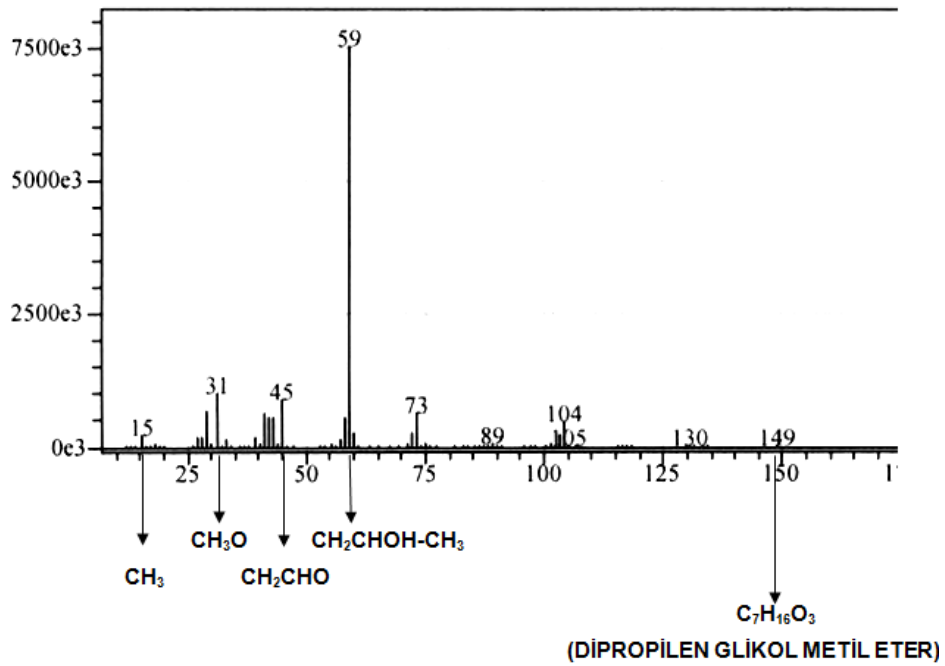
Şekil 4.5. B kodlu mürekkebin FTIR analizi sonucu

Analiz sonuçlarına göre mürekkepten ayrıştırılan solventin fonksiyonel gruplarına bakıldığında -OH , C-H ve -O- bağlarını içerdiği görülmektedir. Solventin aromatik bir bileşik olmadığı yani benzen halkası içermediği tespit edilmiştir.

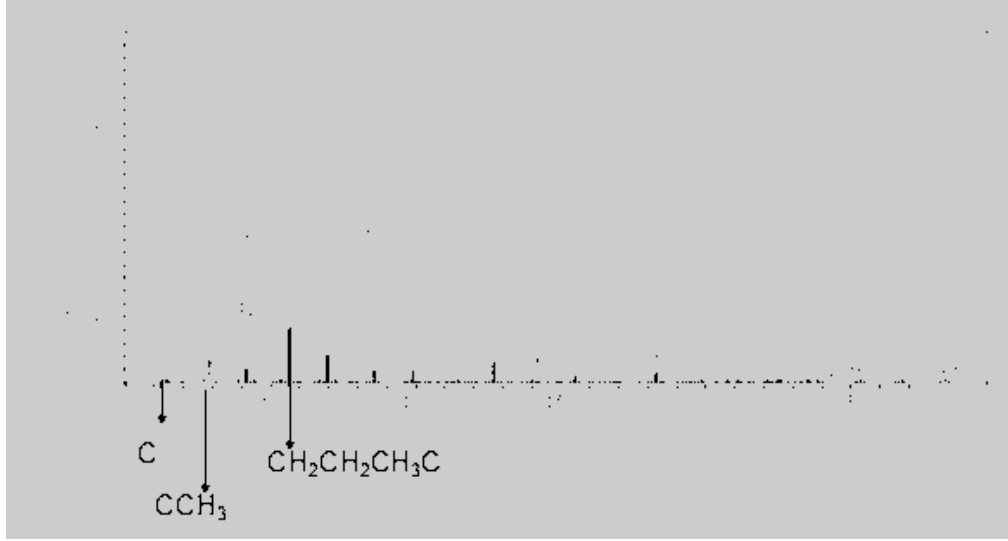
#### 4.1.3. GC-MS ve NMR Analizleri

Soğutmalı distilasyon ile ayrıştırılmış olan A ve B mürekkeplerinin solvent bileşenleri HP5 kolon kullanılarak Anadolu Üniversitesi BİBAM biriminde GC-MS ve NMR analizlerine tabi tutulmuştur. GC-MS ile solventin sahip olduğu kimyasal bileşim, NMR analizi ile solventte yer alan C ve H sayıları belirlenmeye çalışılmış ve bu iki analizin sonuçları karşılaştırılarak sonuçların tutarlılığı belirlenmeye çalışılmıştır. Elde edilen GC-MS sonuçları Şekil 4.7 ve şekil 4.8’de verilmektedir. Yapılan analiz ve yorumlar sonucunda olası solvent türleri belirlenmiş ve B için dipropilen glikol metil eter, A için nonadekan üzerinde yoğunlaşmıştır. Ancak nonadekan oda sıcaklığında katı bir malzeme olduğundan GC-MS analizlerinin tekrarlanması amacıyla Tübitak MAM birimine numune gönderilmiştir ve aynı sonuçlar elde edilmiştir.

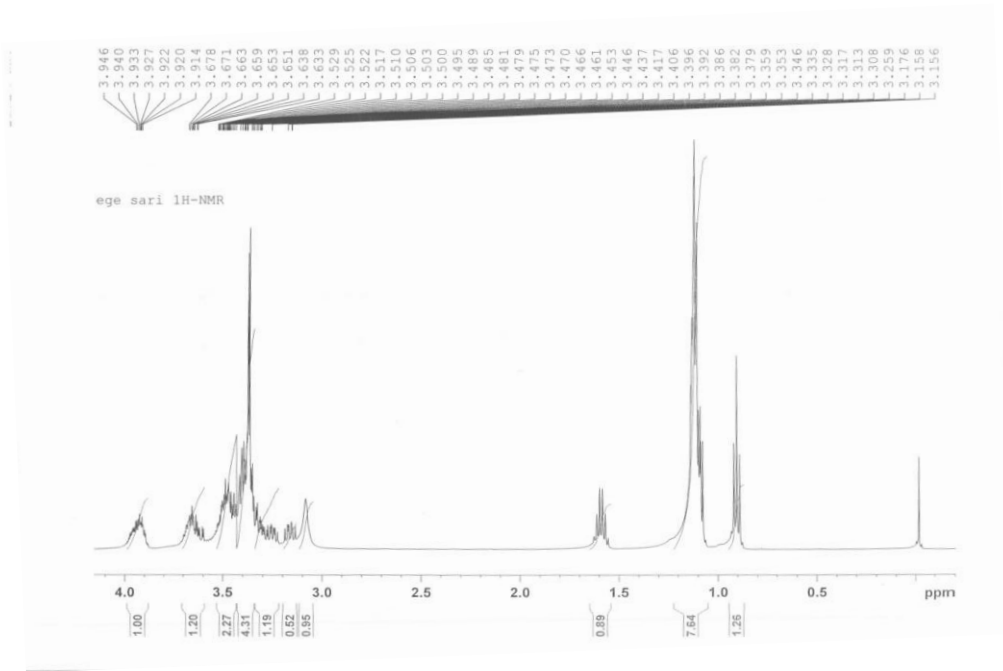
Şekil 4.6’da B marka mürekkep için NMR analizi sonucu yer almaktadır. GC-MS analizinde bulunan OH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub> solventi O atomuna göre simetrikdir. NMR spekturumundan 10 H atomu sayılacaktır. n= ½ için bu koşul sağlanacaktır. Sonuç olarak B mürekkep solventinin DPM içerdiği NMR analizi ile doğrulanmıştır.



Şekil 4.6. B kodlu mürekkep için GC-MS analizi sonucu



Şekil 4.7. A kodlu mürekkep için GC-MS analizi sonucu



Şekil 4.8. B kodlu mürekkep için NMR analizi sonucu

DPM'nin genel kullanım alanlarına bakıldığı zaman; boya, vernik, mürekkep vb. ürünlerde solvent olarak, su bazlı boya ve mürekkeplerde birleştirici ajan olarak, metal, tahta gibi endüstriyel alanlarda kaplama olarak % 59 oranında,



glikol monometil eter asetat (DPMA) üretiminde kimyasal ara ürün olarak % 10 oranında ve yağ üretimi ve aşındırıcı endüstrisinde kimyasal ek olarak gibi birçok kullanım alanı vardır. Dipropilen glikol metil eter'in genel özellikleri aşağıdaki Çizelge 4.2'de verilmiştir.

**Çizelge 4.2.** Dipropilen glikol metil eter'in genel özellikleri

Özellik	Değer
Kimyasal Formülü	CH <sub>3</sub> -(OC <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> -OH
Molekül Ağırlığı	148.2 g/mol
Erime Noktası	-83°C
Kaynama Noktası	190°C
Yoğunluk	0.948 g/cm <sup>3</sup>
Buhar Basıncı	0.37hPa at 20°C
Sudaki Çözünürlüğü g/m <sup>3</sup>	1X10 <sup>6</sup>
Diğer İsimleri	Dipropilen glikol metil eter, dipropilen monometil eter, metoksiproksipropanol, DGME, DPGME, MDP, dimetil proksitol, arkosol DPM, DOW ANOL DPM, solvenon DPM, dimetil proksitol

## 4.2. Pigment Analizi Sonuçları

### 4.2.1. XRF analizi

Sarı mürekkeplerde kullanılan pigmentlerin içeriklerinin belirlenmesi amacıyla XRF analizi uygulanmıştır. Analiz sonuçları Çizelge 4.3 verilmektedir. Analiz sonuçlarına göre Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> katkılı zirkon pigmentinin sarı mürekkep elde etmede kullanıldığı görülmektedir. Sarı pigment her iki firma için aynı olduğu görülmüştür. C olarak kodlanan pigment ise mikron boyutlu, öğütülecek pigmentlerdir. C pigmentinin kimyasal ve minerolojik analizleri A ve B pigmentleriyle benzerdir.

Çizelge 4.4.'de görüldüğü üzere her iki firmadan temin edilen mürekkeplerde kullanılan kahverengi pigmentin kimyasal kompozisyonu birbirine oldukça yakındır. C pigmentinde ise ZnO miktarı daha yüksektir. Mürekkepten ayrılan pigmentler ağırlıkça yaklaşık % 30 ZnO içerirken mikron boyutlu pigmentte bu değer % 45'dir. Bunun yanında mikron boyutlu pigmentte; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarı mürekkepten ayrılan pigmentlerden daha düşüktür.

**Çizelge 4.3.** Sarı pigment için XRF analizi sonuçları

Bileşen	A	B	C
ZrO <sub>2</sub>	58,4567	57,7728	54,0769
SiO <sub>2</sub>	32,5465	31,3049	38,3109
Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	5,9934	6,2067	4,9651
Na <sub>2</sub> O	0,7482	1,2966	0,3689
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2884	0,5594	0,3060
HfO <sub>2</sub>	1,2587	1,2376	1,1295
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,1502	---	---
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1188	---	0,1343
CeO <sub>2</sub>	---	0,5049	---
Rb <sub>2</sub> O	---	0,2680	---
TiO <sub>2</sub>	---	0,3160	---
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0671	0,1792	0,1421
CaO	0,0354	0,1318	0,0845
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	---	0,1459	---
K <sub>2</sub> O	0,0265	0,0522	0,4818
ZnO	---	0,0241	---

**Çizelge 4.4 .** Kahverengi pigmentler için XRF analizi sonuçları

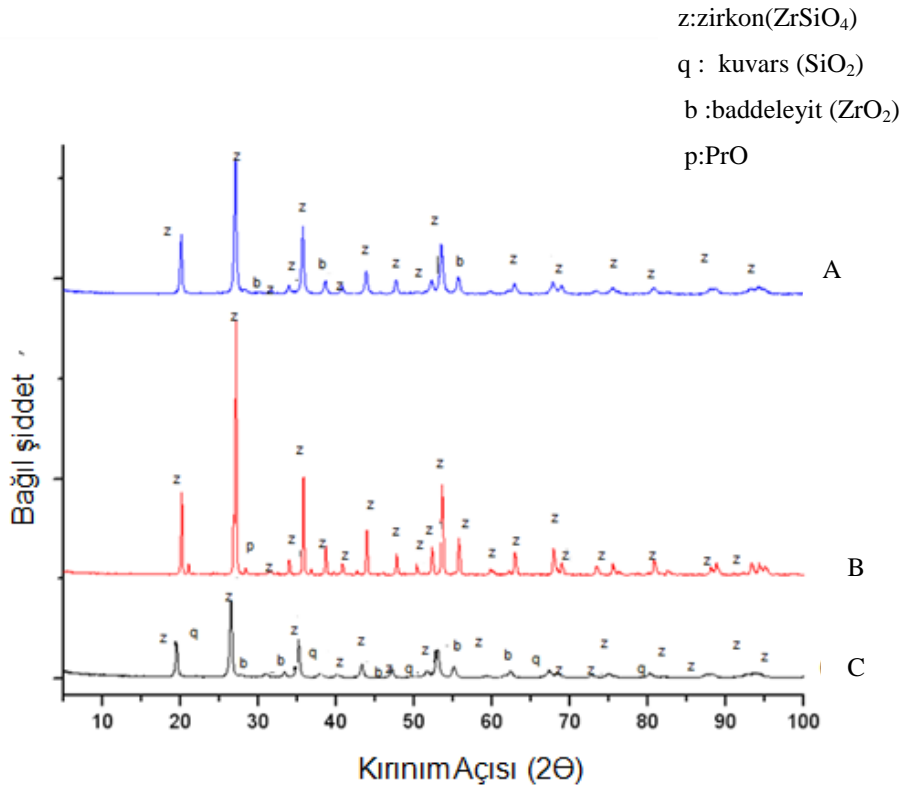
Bileşen	A	B	C
ZnO	30,77	28,74	44,85
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32,63	32,50	28,11
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26,22	28,58	20,21
SiO <sub>2</sub>	0,82	0,84	1,77
ZrO <sub>2</sub>	0,39	1,84	---
BaO	0,33	---	0,35
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,22	0,75	1,68
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,02	0,02	---
SO <sub>3</sub>	0,04	0,10	---
CaO	0,03	0,03	0,04
TiO <sub>2</sub>	---	0,09	0,19
NiO	0,06	0,16	---

**Çizelge 4.4 .** Kahverengi pigmentler için XRF analizi sonuçları (devam)

Bileşen	A	B	C
CeO <sub>2</sub>	---	0,32	---
K <sub>2</sub> O	---	---	0,02

#### 4.2.2. XRD Analizi

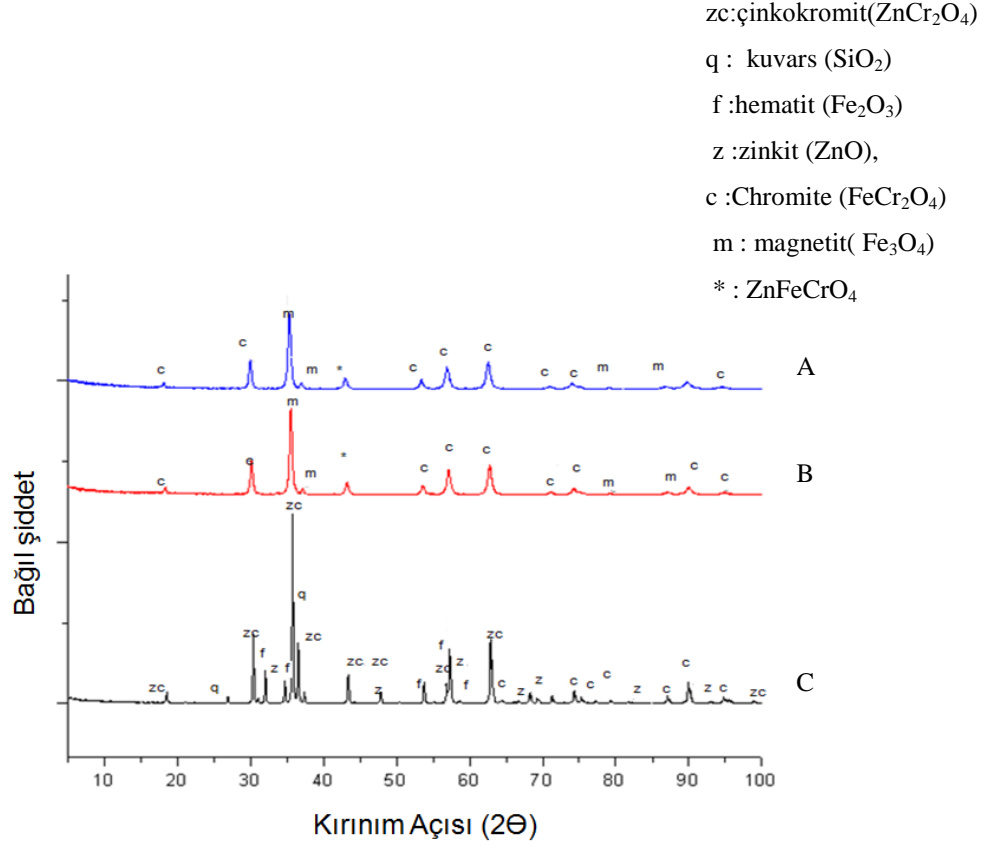
Pigmentlerin sahip olduğu fazların belirlenmesi amacıyla XRD analizi uygulanmış ve sarı pigmentleri için sonuçlar Şekil 4.9’da verilmiştir. Her üç firmanın numunelerinde de zirkon ve badelit fazları temel fazlar olarak görülürken kuvars ve PrO fazları safsızlık olarak yer almaktadır. Fazlar aynı olmasına karşın pik şiddetleri her üç firmada da farklı elde edilmiştir.



**Şekil 4.9.** Sarı pigmentler için XRD analizi sonuçları

Ticari mikron boyutlu C kahverengi pigmentinin XRF analizlerinde ZnO miktarı daha yüksektir. Mürekkepten ayrılan pigmentler ağırlıkça yaklaşık % 30 ZnO içerirken mikron boyutlu pigmentte bu değer % 45’dir. Bu sebeple C pigmentinin XRD faz analizine bakıldığında, A ve B pigmentlerinden farklı

olarak çinko (Zn) içeren zinkit (ZnO) gibi fazların mevcut olduğu görülmüştür. Ayrıca C pigmentinin XRF kimyasal analizinde SiO<sub>2</sub> miktarının fazla olduğu ve XRD minerolojik analizlerinde de A ve B pigmentlerinden farklı olarak kuvars (SiO<sub>2</sub>) fazının mevcut olduğu görülmüştür.

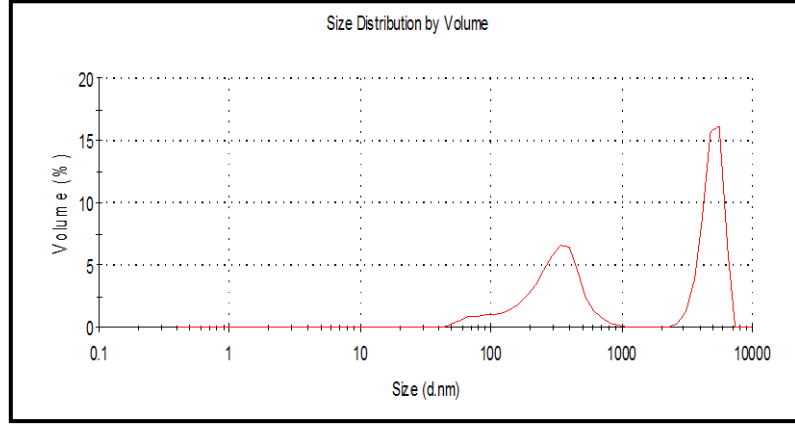


Şekil 4.10. Kahverengi pigmentler için XRD analizi sonuçları

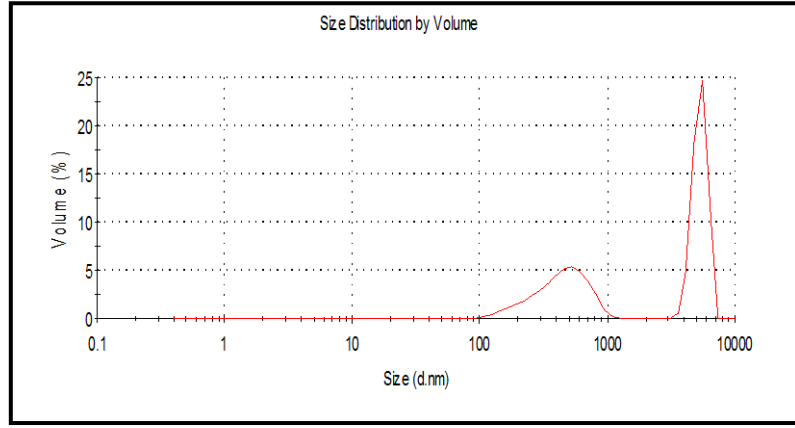
#### 4.2.3. Tane boyut ve BET analizi

İnkjet mürekkeplerde önemli bir kriter olan tane boyutunun belirlenmesi amacıyla lazer difraksiyonu ile dinamik ışık saçılımı prensipleri kullanılarak ölçüm yapılmış ve sarı pigment için Çizelge 4.5’deki değerler elde edilmiştir. A ve B numunelerinin sonuçları karşılaştırıldığında B numunesinin ortalama tane boyutunun daha ince olduğu, tane boyut aralıklarının yaklaşık olarak her iki firma için aynı olduğu görülmüştür. Her iki firma için ikili dağılım gözlemlenmektedir (Şekil 4.11.a,b). C firmasından öğütme denemelerinde kullanılması amacıyla

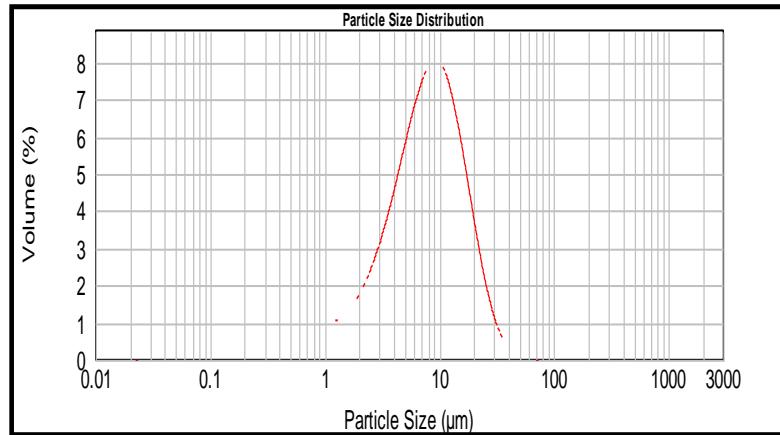
temin edilen numunenin ortalama tane boyutu 7,697  $\mu$ 'dir ve tekli tane boyut dağılımına sahiptir (Şekil 4.11 c).



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.11. a)A, b)B ve c)C firmalarının sarı pigmentleri için tane boyut dağılımı grafikleri

Yüzey alanlarının ölçümü ve topaklanma dereceleri hakkında fikir sahibi olunması amacıyla tane boyutu analizine ek olarak BET analizi yapılmıştır. Yüzey alanı değerleri

$$S=6/pd \quad (4.1)$$

eşitliği kullanılarak tane boyut değerlerine çevrilmiş ve sonuçlar karşılaştırıldığında yüzey alanlarının tane boyut değerleriyle paralel olduğu görülmüştür (Çizelge 4.6).

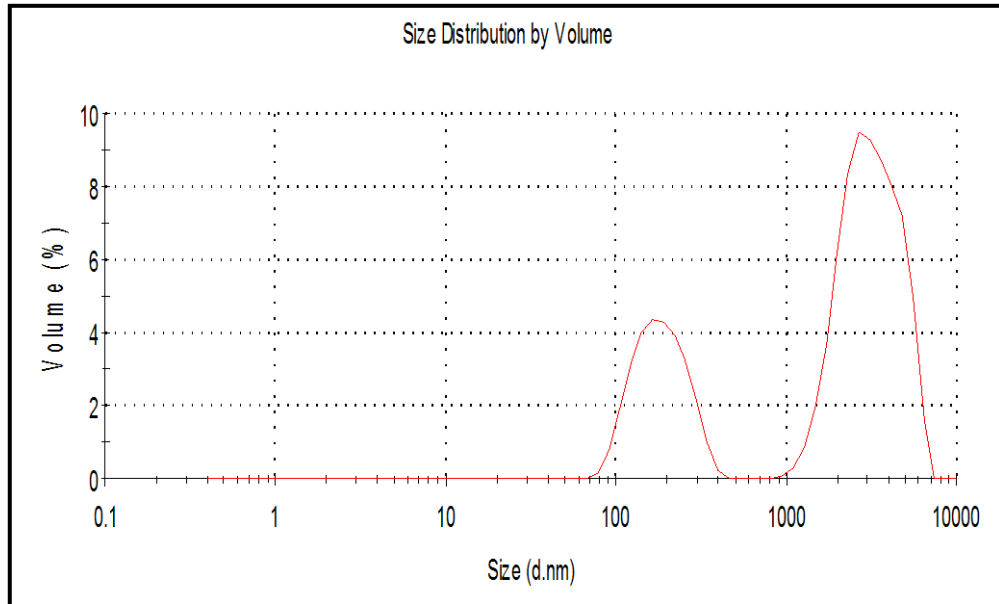
**Çizelge 4.5.** Sarı pigmentler için tane boyut değerleri

Numune	D <sub>10</sub> (μ)	D <sub>50</sub> (μ)	D <sub>90</sub> (μ)
A	0,119	0602	6,030
B	0,151	0,356	7,060
C	2,152	7,697	18,409

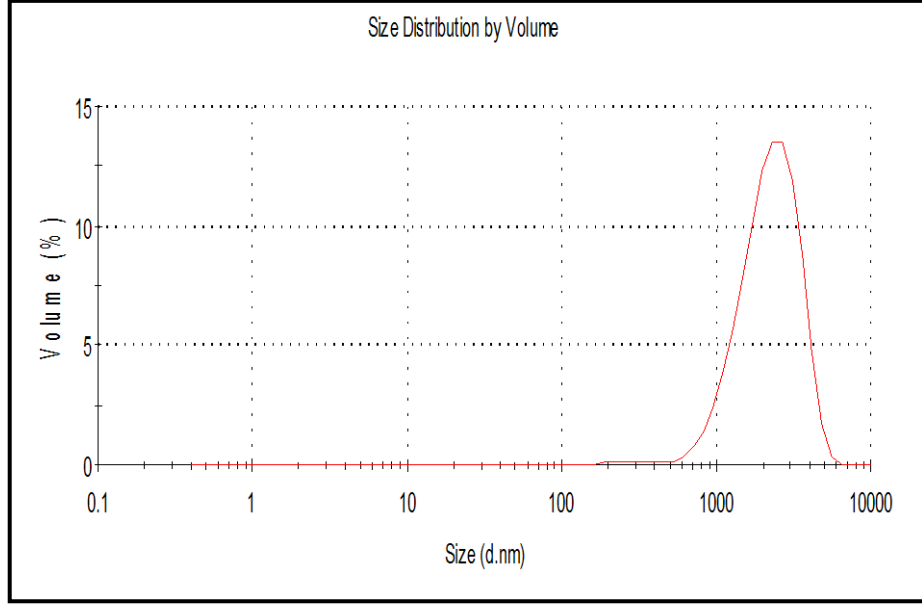
**Çizelge 4.6.** Sarı pigmentler için BET analizi ile elde edilen yüzey alanı değerleri

Ölçüm	A	B	C
Yüzey alanı (m <sup>2</sup> /gr)	14,38	11,00	0,78
Tane Boyutu (μ)	0,089	0,117	1,654

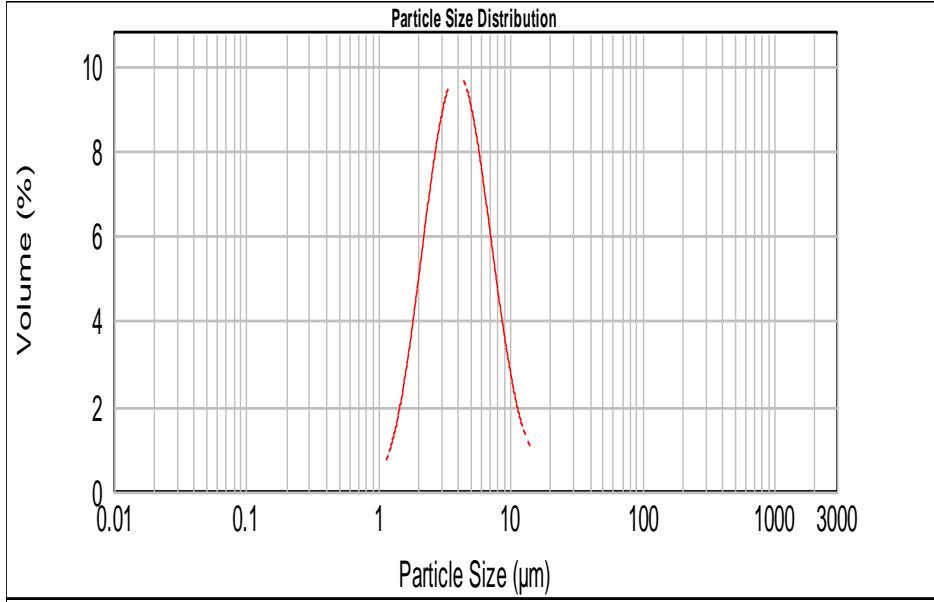
Şekil 4.12’de kahverengi pigmentler için tane boyut dağılımları çizelge 4.8’de ise tane boyut değerleri verilmiştir. Veriler incelendiğinde A pigmentinin ikili dağılım gösterdiği ortalama tane boyut değerinin yaklaşık 200nm olduğu görülmüştür. B pigmentinde ise ortalama tane boyut değerinin 1,5μ olduğu, tekli ve dar bir dağılıma sahip olduğu görülmüştür. C pigmentinde ise dar bir dağılım olduğu ve ortalama tane boyutunun 4μ civarında olduğu görülmüştür.



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.12. a)A, b)B ve c)C firmalarının kahverengi pigmentleri için tane boyut dağılımı grafikleri

**Çizelge 4.7.** Kahverengi pigmentler için tane boyut değerleri

Numune	D <sub>10</sub> (μ)	D <sub>50</sub> (μ)	D <sub>90</sub> (μ)
A	0,104	0,204	0,427
B	0,385	1,544	3,868
C	1,718	3,986	9,841

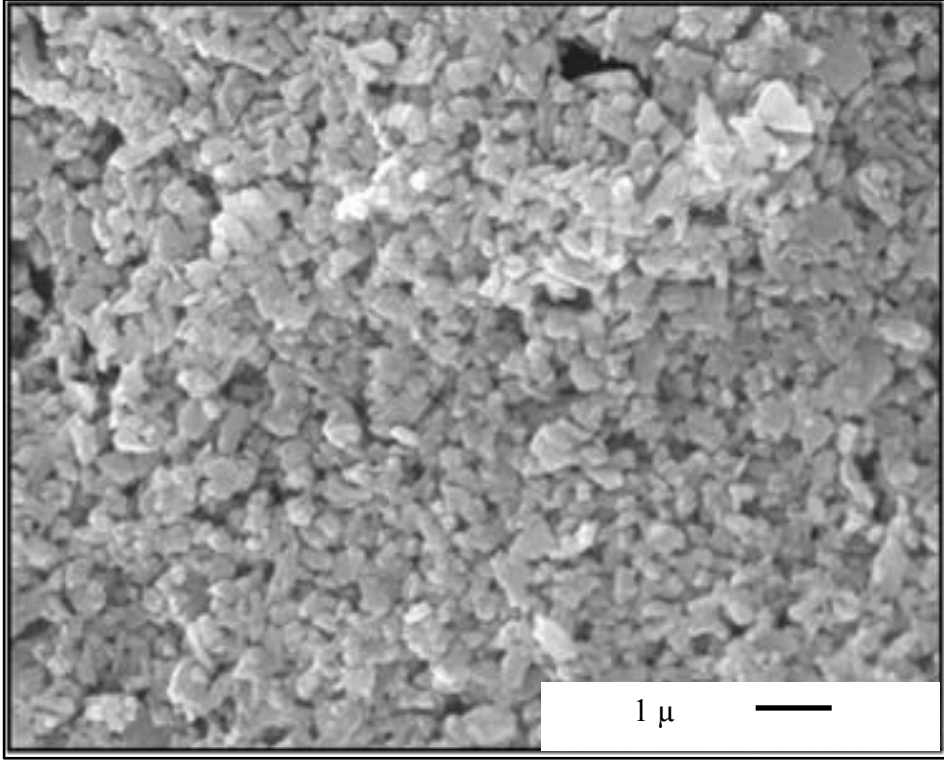
**Çizelge 4.8.** Kahverengi pigmentler için BET analizi ile elde edilen yüzey alanı değerleri

Ölçüm	A	B	C
Yüzey alanı (m <sup>2</sup> /gr)	10,40	13,55	1,66
Tane Boyutu (μ)	0,240	0,184	1,506

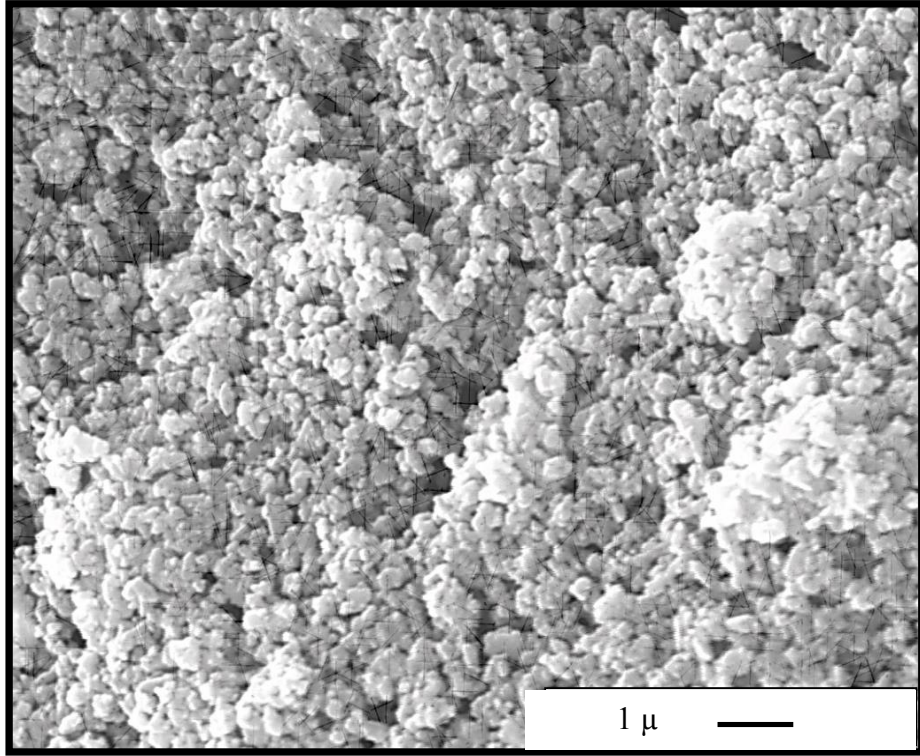
#### 4.2.4. Mikroyapı analizi

Tane morfolojisi ve boyutlarının yorumlanması ve diğer analizlerle karşılaştırılması amacıyla uygulanan mikroyapı analizleri sonuçları, sarı pigment için Şekil 4.13’de verilmiştir. A ve B numunelerinin benzer tane şekli ve boyutuna sahip olduğu görülmektedir. Taneler keskin köşeli ve kırık yüzeyleri fazla olan bir morfolojiye sahiptir. Bu sebeple istenen tane boyutuna öğütme yöntemi kullanılarak ulaşıldığı yorumu yapılmaktadır. Tane boyutu geniş bir aralıkta dağılmakla birlikte mikron altı tanelerin ağırlıkta olduğu sonucuna varılmıştır. Diğer yandan öğütme amacıyla C firmasından temin edilen sarı pigmentin uzamış ve prizmatik şekil olduğu görülmektedir. Benzer şekilde bu numune için de kırık yüzeyli partiküller göze çarpmaktadır ve bu kırık yüzeyleri kalsinasyon sonrası öğütme sonucunda oluştuğu düşünülmektedir.

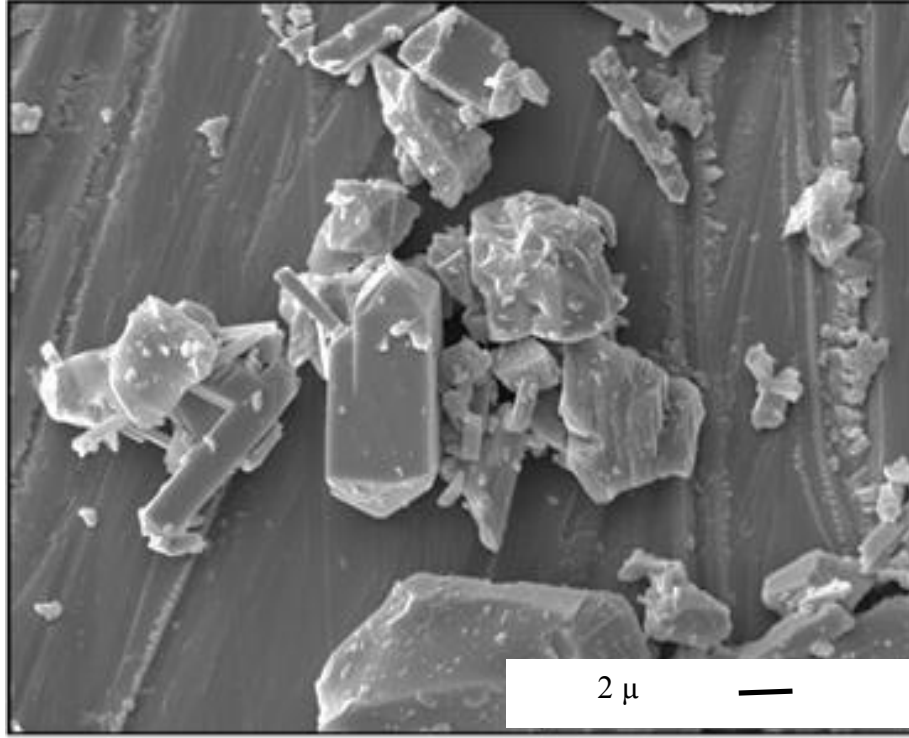




(a)



(b)



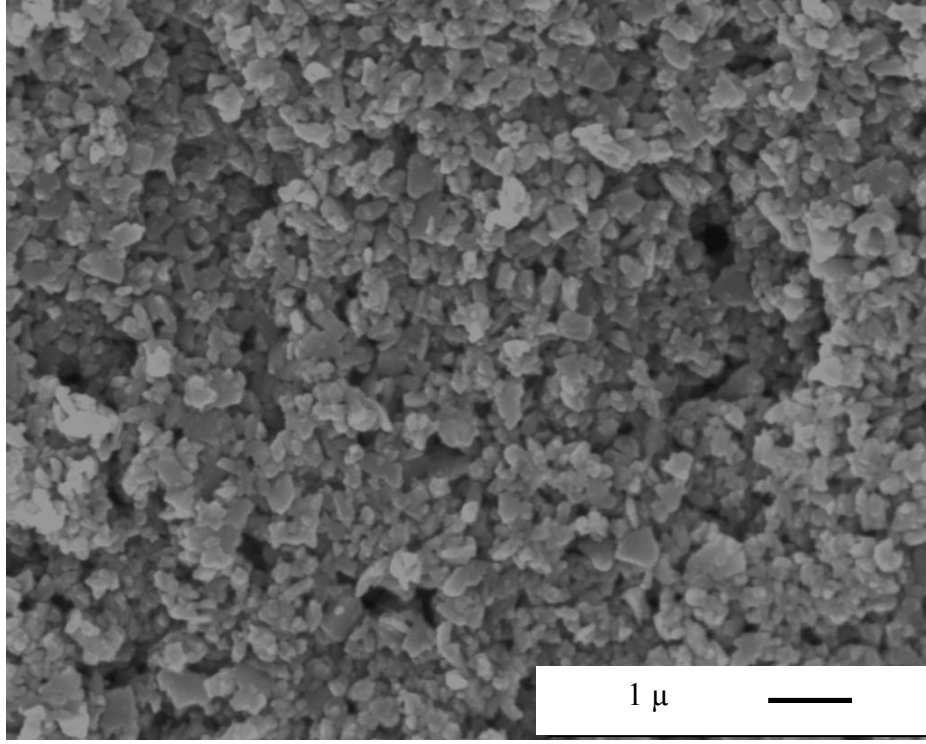
(c)

Şekil 4.13. a)A, b)B ve c)C firmalarının sarı pigmentleri için SEM görüntüleri

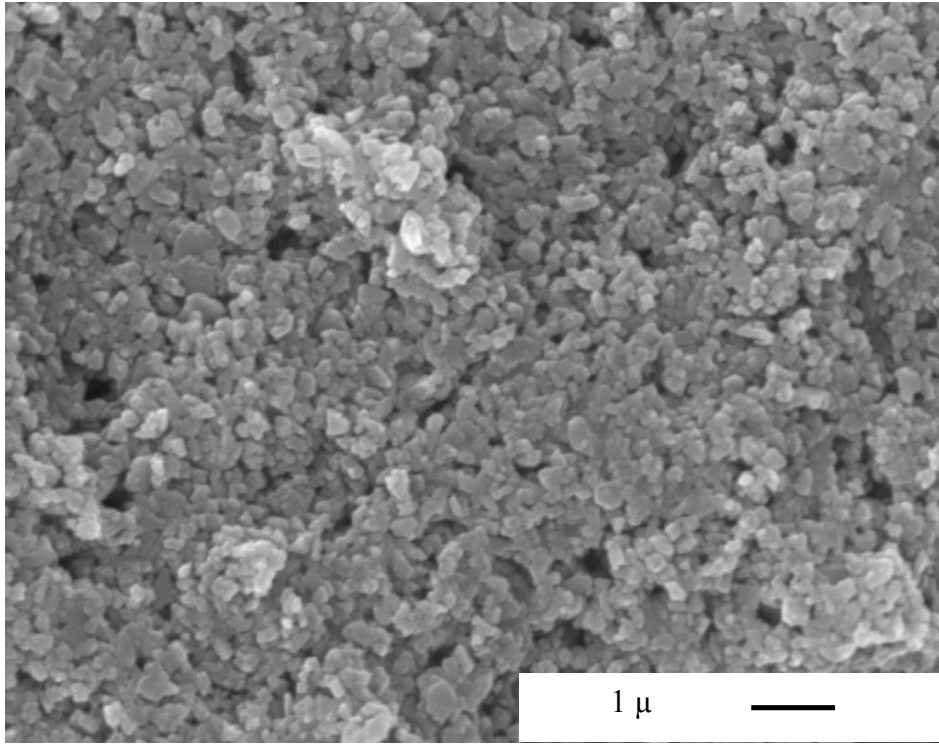
Şekil 4.14’de mürekkepten ayrılan kahverengi pigmentlerin ortalama tane boyutunun 200 nm olduğu görülmektedir. Tanelerin genellikle eş eksenli olduğu görülmektedir. C firmasının kahverengi pigmentinin SEM görüntüleri incelendiğinde tanelerin küresel olduğu ve ortalama tane boyutu 1μm civarında olduğu görülmüştür. Yüzey özelliklerine bakıldığı zaman bu pigmentin öğütme işlemine tabi tutulmadığı ve kimyasal sentez yoluyla üretildiği kanısına varılmıştır.

İncelemeler sonucunda, inkjet mürekkeplerinin tane boyut aralıklarının geniş olduğu ve ikili dağılım sergiledikleri görülmüştür. Tane boyutları ortalama 300-600 nm arasında değişmekte ve küresel şekilli tanelerden oluşmaktadır.

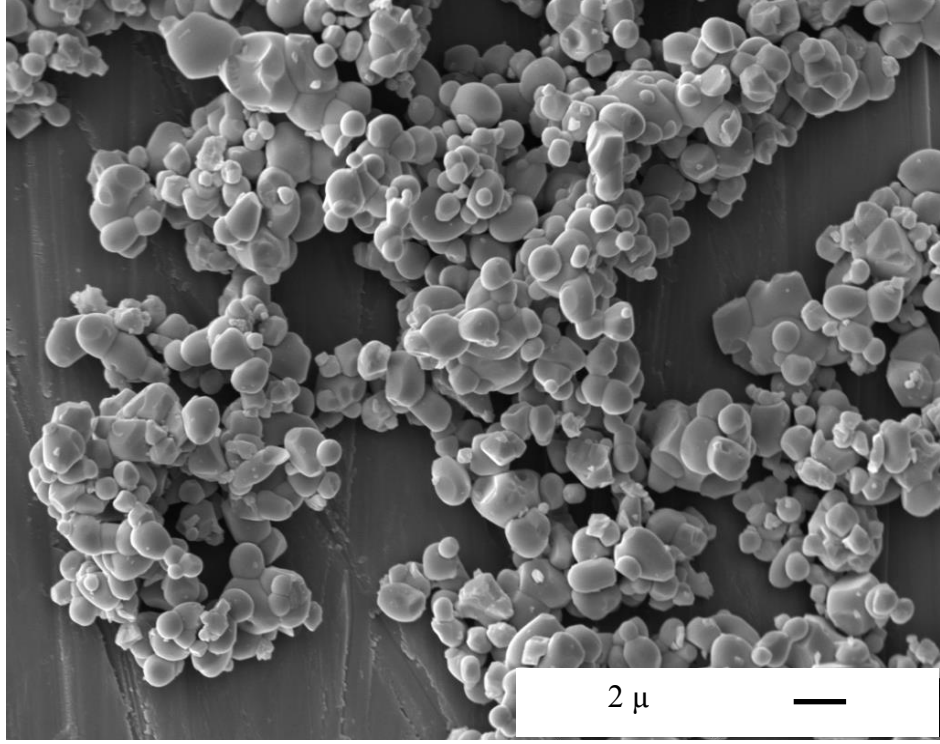
Mikron boyutlu C pigmenti ile öğütme denemeleri yapılarak A ve B pigmentlerine benzer tane boyut dağılımı elde edilmeye çalışılacaktır. Öğütme sonucunda tane boyutunun 200-700nm aralığında olması beklenmektedir. Dekorlama sürecinde nozzle aşınma/tıkanmasının önlenmesi için tane şekillerinin küresel olması istenir. Nozzle tıkanmalarını önlemek için D99 değerinin 1μ üzerinde olmaması gerekir. Çünkü nozzle açıklıkları 2-5μ’dur.



(a)



(b)



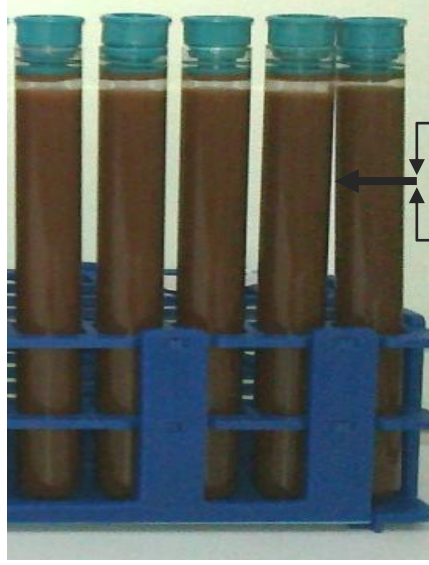
(c)

Şekil 4.14. a)A, b)B ve c)C firmalarının kahverengi pigmentleri için SEM görüntüleri

### 4.3. Öğütme Çalışmaları

Pigmentlerin öğütülmesi Netzsch marka Labstar model nano öğütücüyle gerçekleştirilmiştir. Bu nano öğütücünün başlıca bileşenleri; öğütme haznesi, pompa, kontrol konsolu ve soğutma sisteminden oluşmaktadır. Öğütme haznesine 1-0.8 mm, 0.8-0.6 mm ve 0.6-0.4 mm boyutlarındaki yitriumla katkılanmış zirkon bilyelerden 800 ml eklenmiştir.

Öğütme çalışmalarına başlamadan önce öğütme performansını arttırmak ve kararlı bir süspansiyon hazırlamak amacıyla kullanılacak olan dağıtıcı türü ve miktarını belirlemek için sedimentasyon testleri yapılmıştır. Sedimentasyon testinde, test tüpleri içerisinde 1'er gram atritör değirmende su ile 1 saat öğütülmüş ve kurutulmuş C pigmenti kullanılmıştır. Sedimentasyon testleri test tüplerine, 1 gram pigment, taşıyıcı ortam olarak DPM ve farklı miktarlarda farklı dağıtıcı türleri ilave edilerek gerçekleştirilmiştir.



Solvent (DPM)

Kahverengi pigment

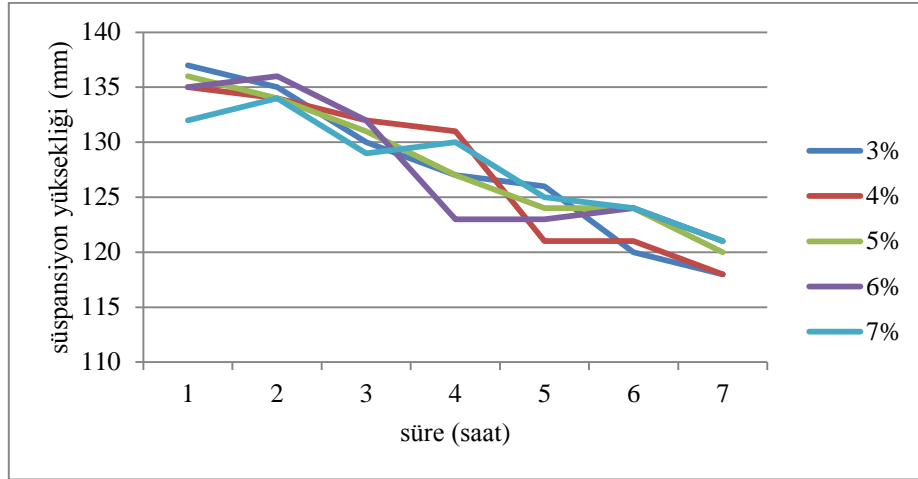
(Atritör değirmende suda 1 saat öğütülmüş ve kurutulmuş)

Dağıtıcı	Kullanıldığı aralık (%)
Disperbyk 110	0.3-0.7
Disperbyk 180	0.3-0.7
Oleik asit	0.1-0.9

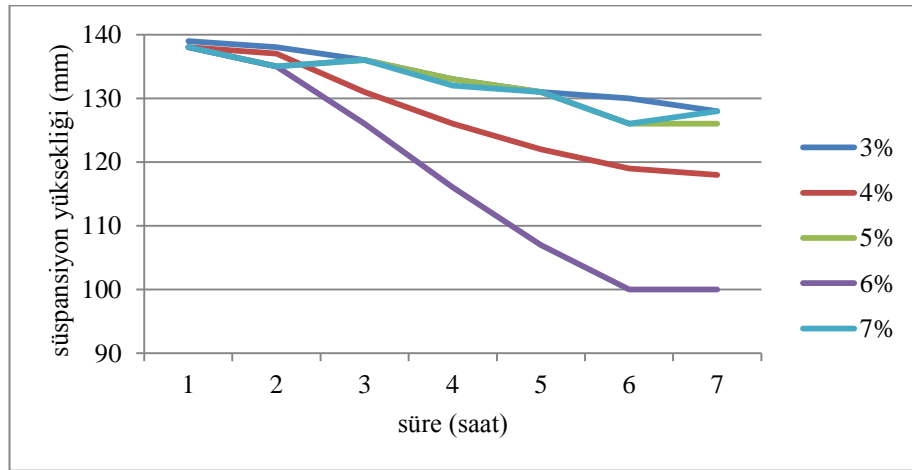
Şekil 4.15. Sedimentasyon test düzeneği

Test tüplerine dağıtıcı olarak 'disperbyk 110' kodlu asidik gruplar içeren bir kopolimer çözeltisi, 'disperbyk 180' kodlu asidik gruplar içeren bir alkali amonyum tuzu ve oleik asit ilavesi yapılmıştır. Dağıtıcılar farklı oranlarda eklenmiş ve her saat çökme miktarları gözlemlenerek kararlılıkları belirlenmeye çalışılmıştır. Sedimentasyon test düzeneğinin şematik gösterimi Şekil 4.15'de verilmiştir. Farklı dağıtıcı türlerinin zamana bağlı çökme hızlarını veren grafikler Şekil 4.16-4.18'de verilmiştir.

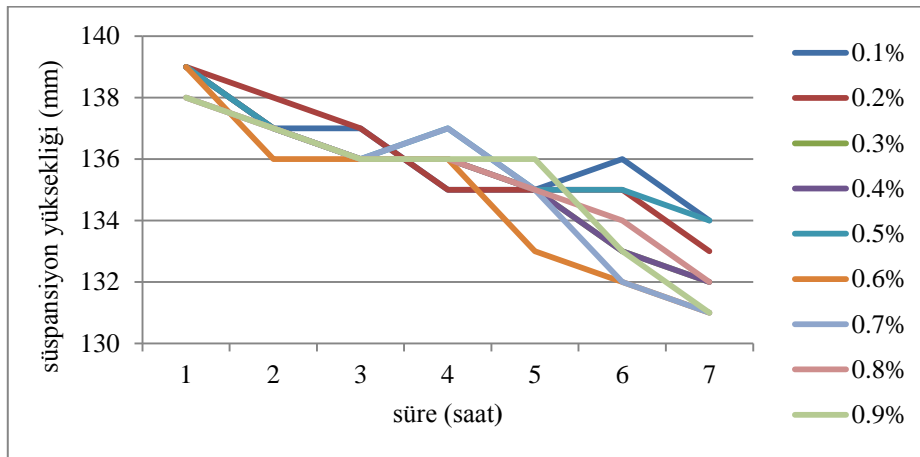
Şekil 4.16'da görüldüğü üzere disperbyk 110 içeren süspansiyon içeren tüplerde yaklaşık 2 saat sonrası çökme hızla gerçekleşmiş ve ağırlıkça % 4-5 oranlarında daha fazla sedimentasyon yüksekliği elde edilmiştir. Disperbyk 180 dağıtıcısı eklenen test tüplerinde benzer davranış görülmüştür (şekil 4.17). Buna karşın, oleik asit eklenen tüpte çökme diğer tüplere oranla daha yavaş gerçekleşmiş ve 7 saatin sonunda minimum çökme yüksekliği (9mm) elde edilmiştir. Kahverengi pigmentlerinin kararlılığı oleik asitle ile sağlanabilmiştir. Bu durum pigmentlerin uzun süre stabil olarak askıda kaldığını ve aglomere olmadan sıkı bir şekilde paketlenerek çöktüğünü göstermektedir (Şekil 4.15). Bu nedenle öğütme denemelerinin oleik asit içeren süspansiyonlarda yapılmasına karar verilmiştir. Ayrıca en uygun oleik asit miktarı %0.5 olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.16. Disperbyk 110 kodlu dağıtıcı içeren süspansiyon yüksekliğinin zamana bağlı değişimi



Şekil 4.17. Disperbyk 180 kodlu dağıtıcı içeren süspansiyon yüksekliğinin zamana bağlı değişimi



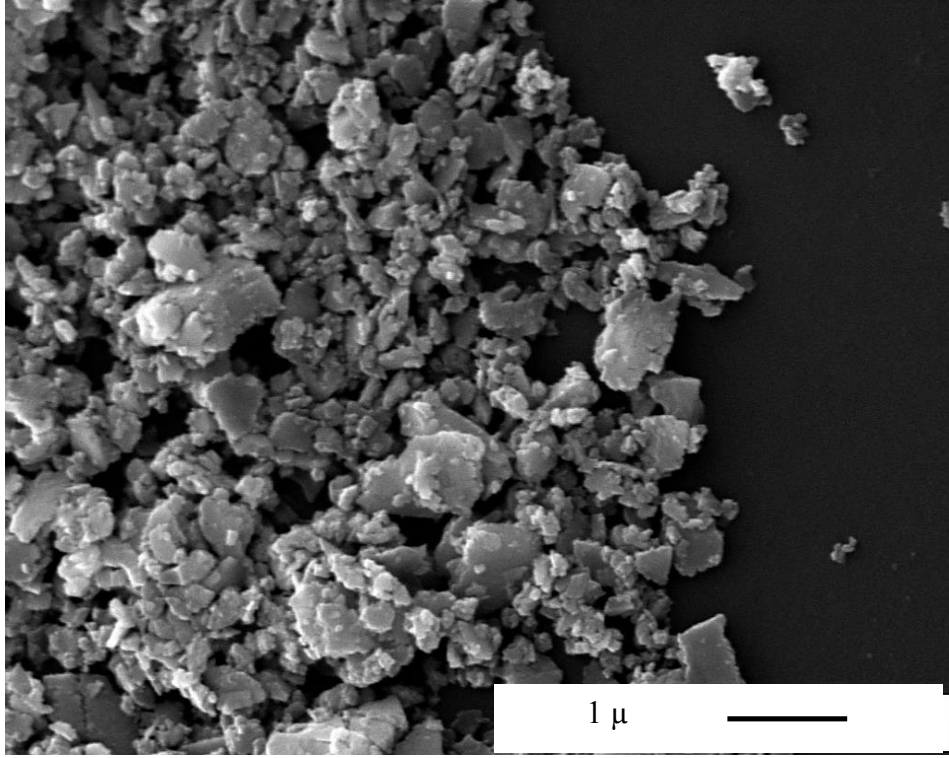
Şekil 4.18. Oleik asit dağıtıcısı içeren süspansiyon yüksekliğinin zamana bağlı değişimi

Elde edilen sonuçlar doğrultusunda dağıtıcı olarak oleik asitin kullanılmasına karar verilerek değirmen haznesine 1 litre DPM ve % 0.5 oleik asit ilavesi yapılmıştır. Dönme hızının belirlenmesi için 2000 rpm, 2500 rpm ve 3000 rpm dönme hızlarında öğütmeler yapılmıştır.

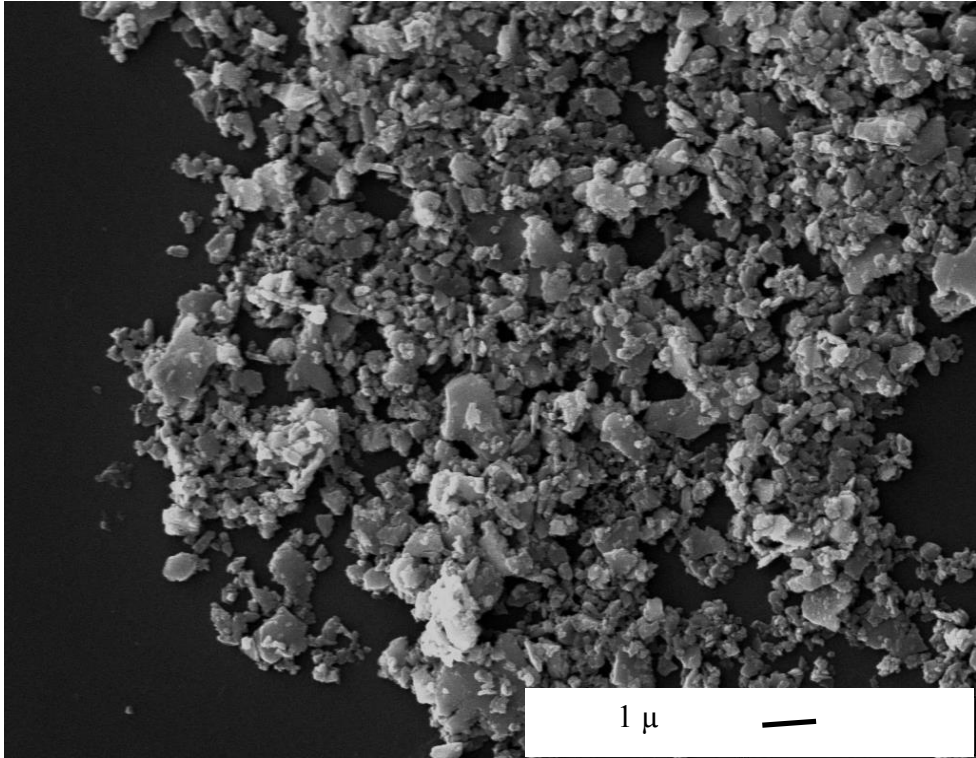
#### 4.3.1. Dönme hızının etkisi

Öğütme aşamasında, kahverengi pigment tozları DPM içerisinde ve ağırlıkça % 0.5 oleik asit içeren ortamda öğütülmüştür. Öğütme için sabit miktarda 1-0.8  $\mu$  çaplı, yitrium katkılı zirkonya bilyeler kullanılmıştır. Denemeler kütlece % 45 katı oranı ile gerçekleştirilmiştir. Dönme hızını belirlemek üzere yapılan çalışmalarda solvent, dağıtıcı, pigment, bilye boyut ve miktarı sabit tutulmuştur. Farklı dönme hızlarında öğütülmüş pigmentlerin morfolojik özelliklerinin belirlenmesi için mikroyapı analizleri yapılmıştır (Şekil 4.19-4.21).

Şekil 4.19-4.21 incelendiğinde, %45 katı konsantrasyonunda öğütme hızının parçacık dağılımı üzerinde çok büyük bir etkisi olmadığı görülmüştür. Tane boyut dağılımı homojen değildir ve plakamsı geniş taneler bulunmaktadır. Yapılan denemelerdeki dönme hızlarında tane boyutlarında önemli bir değişiklik olmaması nedeniyle ve Şekil 4.22 (a)'daki tane boyut dağılımlarına bakıldığında 2000 rpm dönme hızında daha dar bir dağılım elde edildiği için değirmen dönme hızının 2000 rpm olmasına karar verilmiştir. Katı oranının belirlenmesi için yapılan çalışmalarda ve sonraki çalışmalarda 2000 rpm dönme hızıyla öğütmelerin yapılmasına karar verilmiştir.



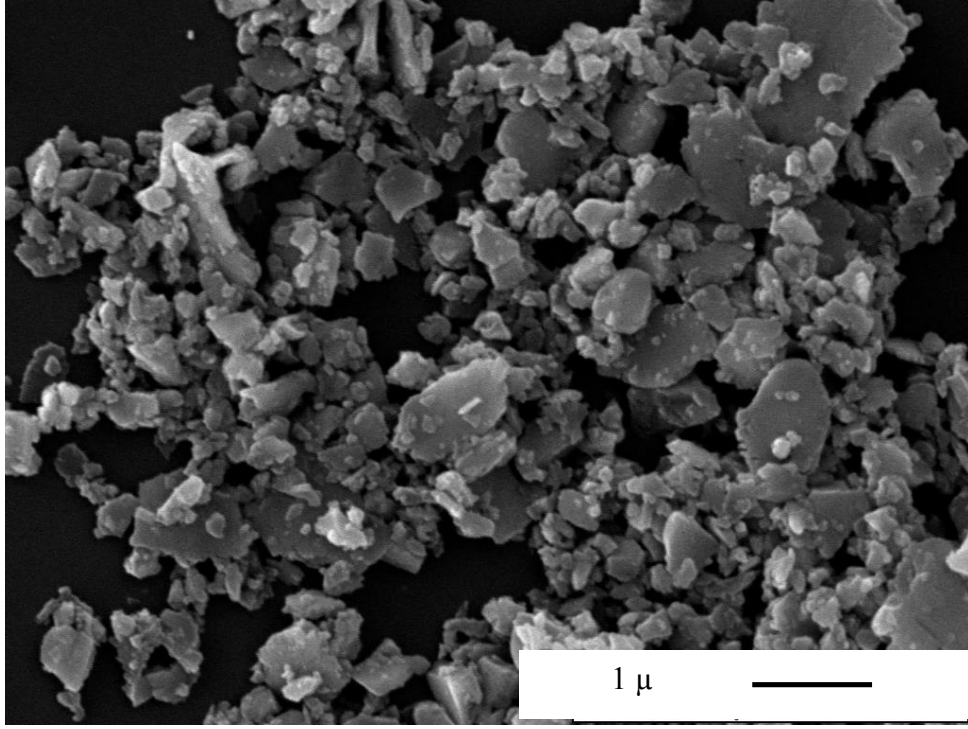
(a)



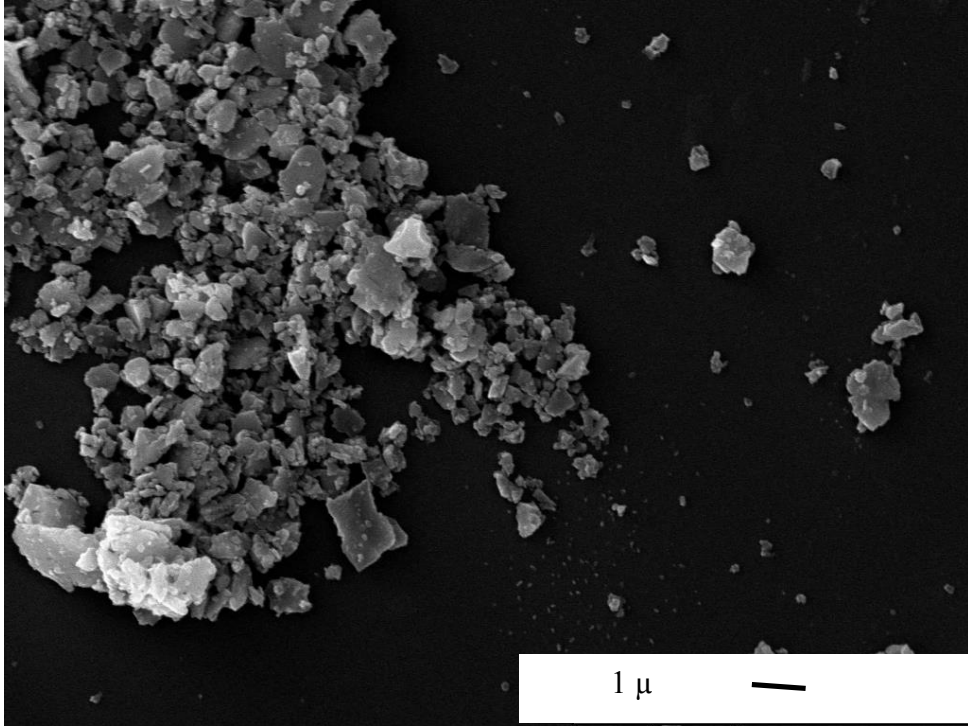
(b)

Şekil 4.19. 2000 rpm öğütülmüş pigmentlerin ikincil elektronla (SE) a) 40000X ve b)20000X büyütmede alınmış SEM görüntüleri



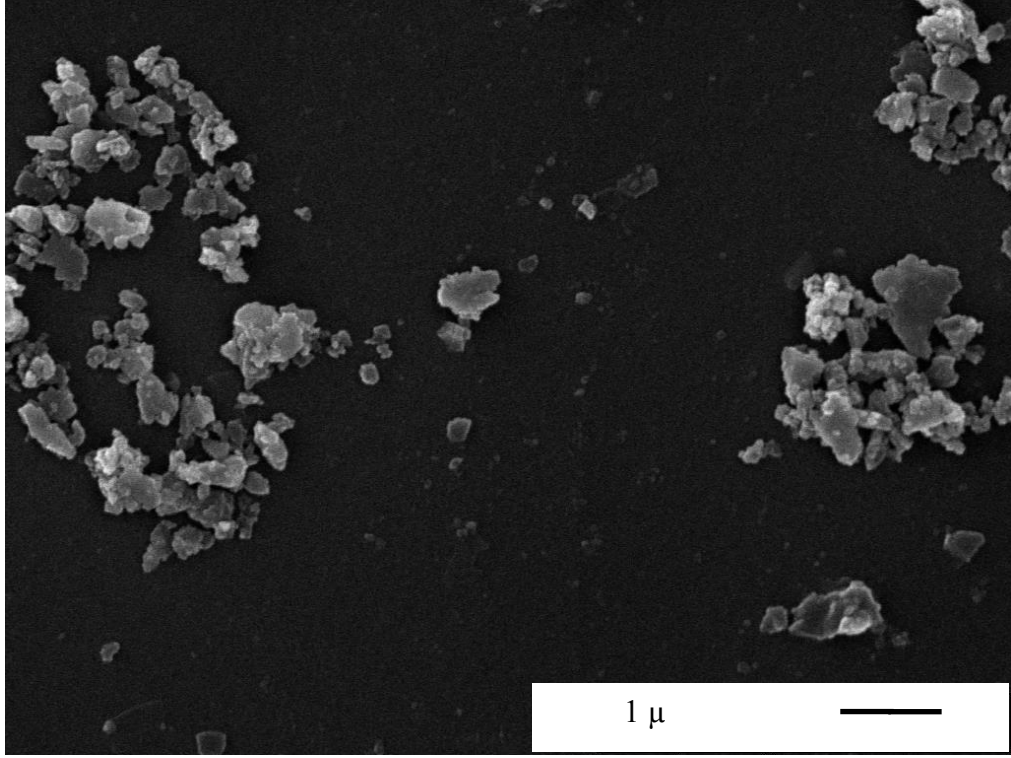


(a)

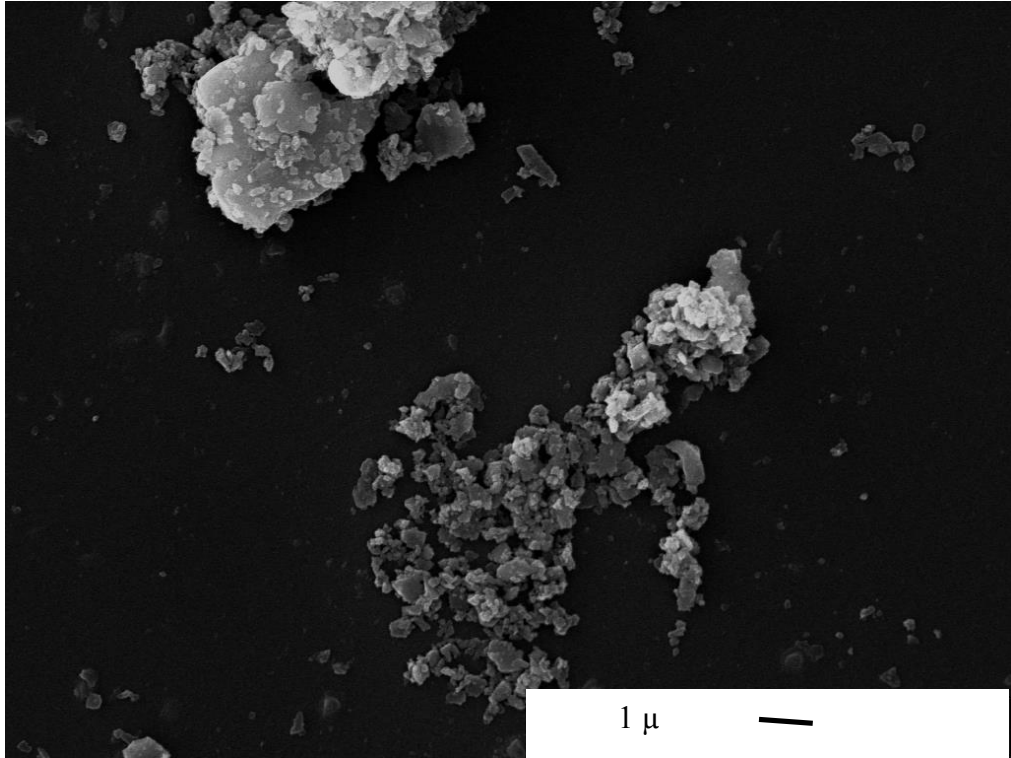


(b)

Şekil 4.20. 2500 rpm öğütülmüş pigmentlerin ikincil elektronla (SE) a) 40000X ve b)20000X büyütmede alınmış SEM görüntüleri

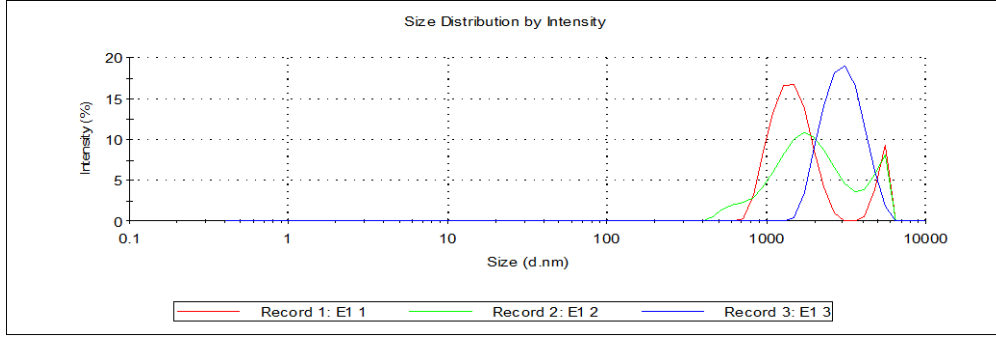


(a)

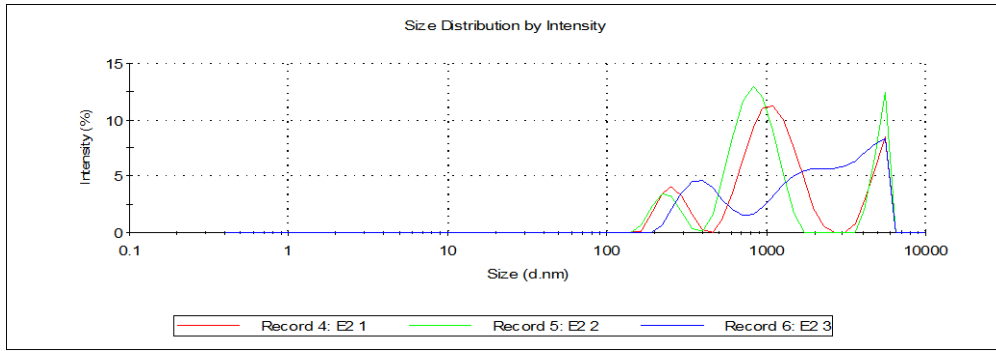


(b)

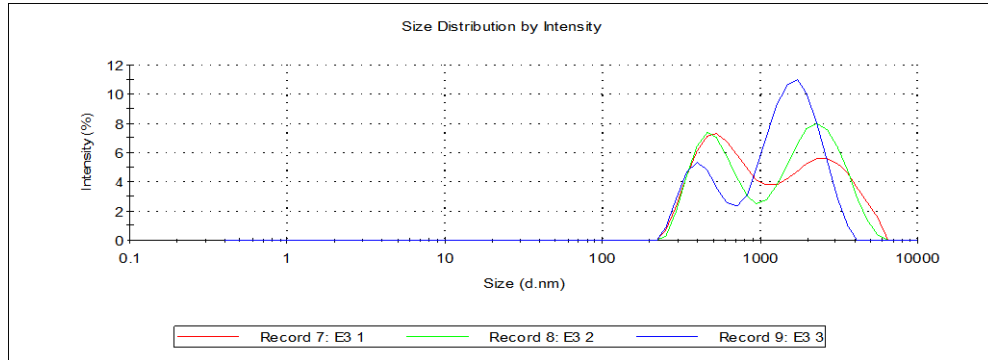
Şekil 4.21. 3000 rpm öğütülmüş pigmentlerin ikincil elektronla (SE) a) 40000X ve b)20000X büyütmede alınmış SEM görüntüleri



(a)



(b)



(c)

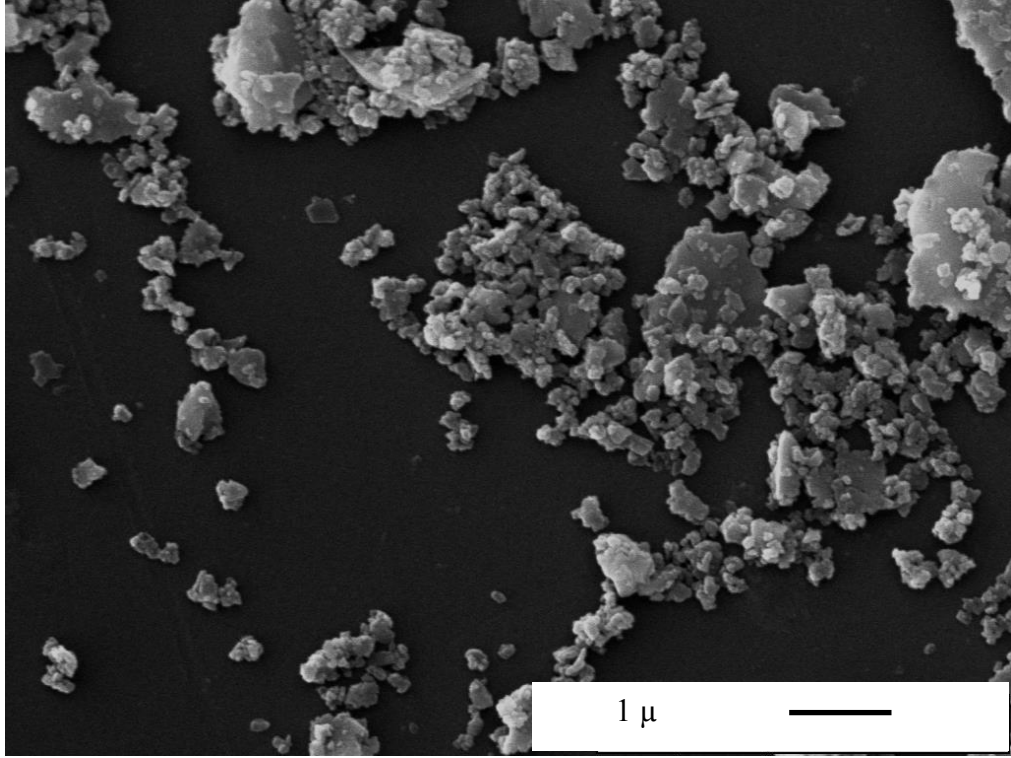
Şekil 4.22. a)2000 rpm, b)2500 rpm, c)3000rpm, % 40 katı oranı ve DPM içerisinde yapılan öğütme denemeleri için tane boyut dağılımı grafikleri

### 3.3.2. Katı oranın etkisi

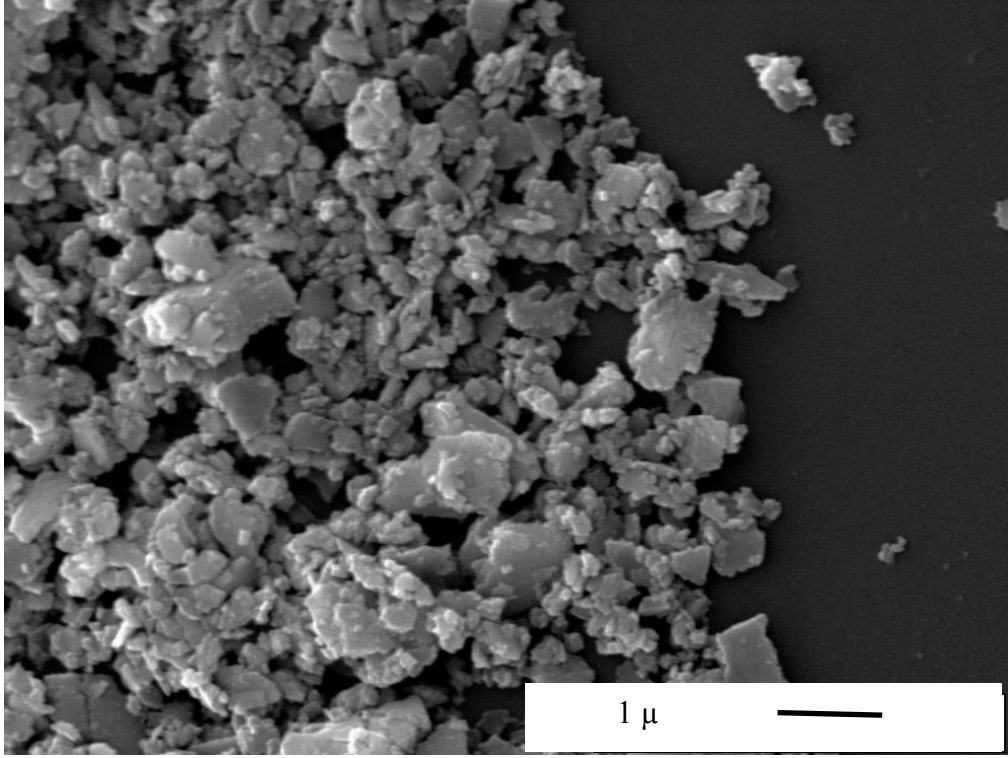
Katı oranının etkisini gözlemlemek amacıyla sabit 2000 rpm dönme hızı ve 2 saat süresince ağırlıkça % 40, % 35 ve % 45 katı oranlarıyla öğütmeler yapılmıştır.

% 45 katı oranı ile yapılan çalışmaların tane boyut dağılım grafikleri incelendiğinde tane boyut dağılımlarının ikili dağılım gösterdiği yani küçük tanelerin yanında büyük tanelerin de var olduğu görülmektedir.

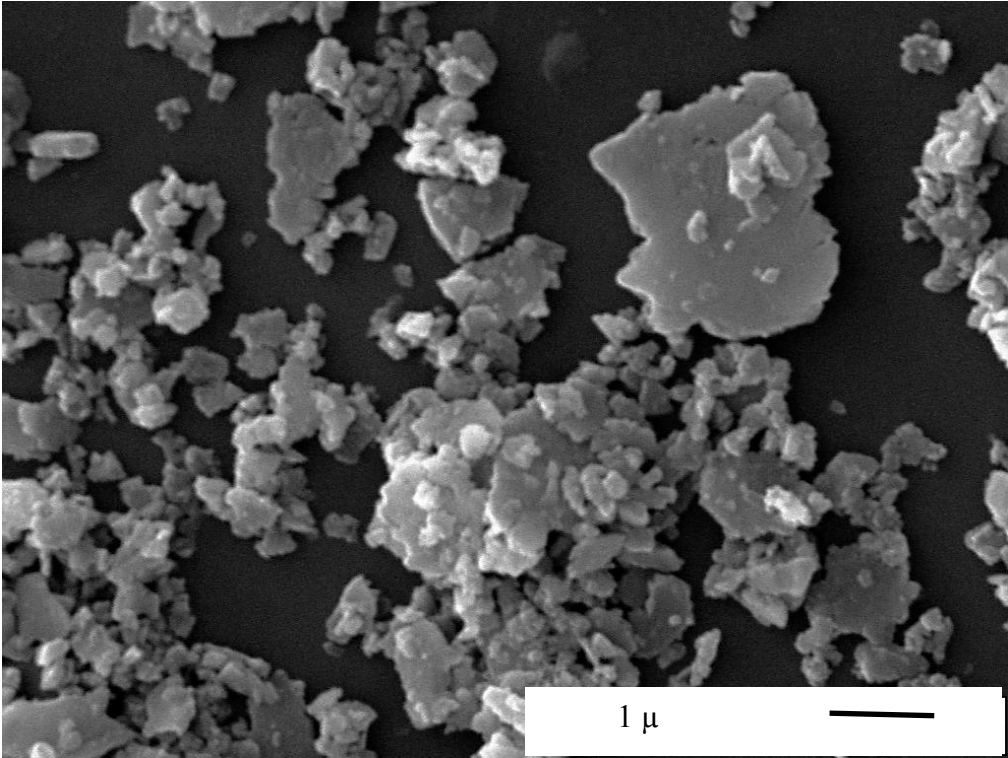
SEM görüntüleri incelendiğinde, katı oranı azaldığında tane boyutun azaldığı ve öğütmenin homojenleştiği görülmektedir. % 35 ve % 45 katı oranlarıyla yapılan öğütmelerde daha fazla büyük ve plakamsı yapıların varlığı dikkat çekmektedir. İnkjet dekorlamada kullanılacak olan pigmentlerin tane boyutlarının dar ve tane şekillerinin küresel olması istenir. Bu nedenle etkin bir öğütme için ağırlıkça % 40 katı oranının kullanılması gerektiği sonucuna varılmıştır.



(a)

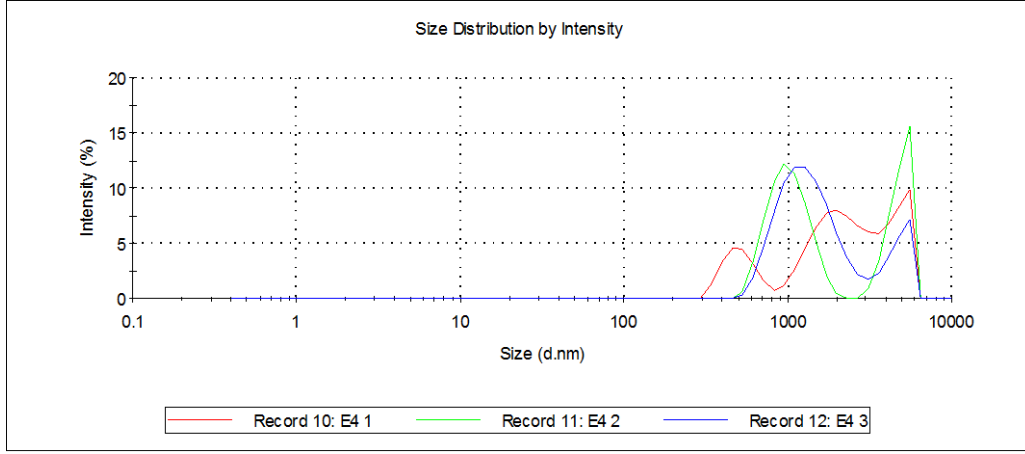


(b)

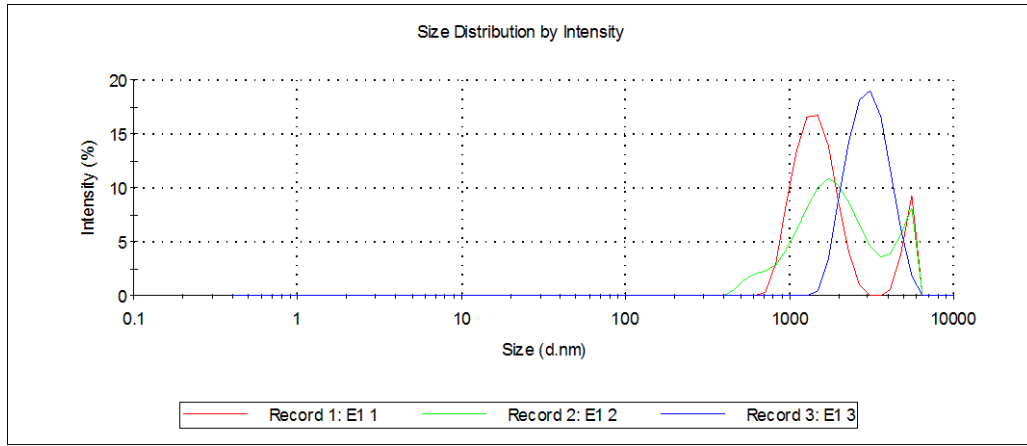


(c)

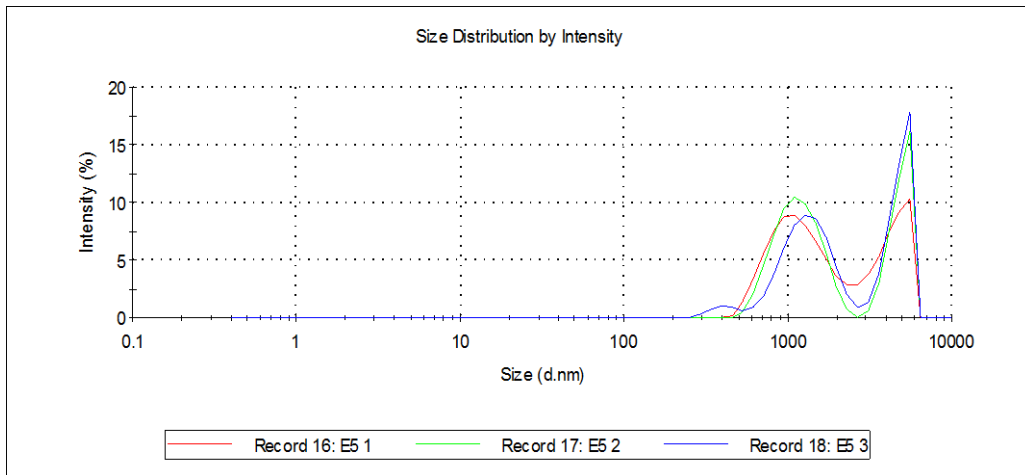
Şekil 4.23. Ağırlıkça a) % 35, b) % 40 ve c) % 45 katı oranlarında yapılan öğütmelerinin ikincil elektronla 40000X büyütmede alınmış SEM görüntüleri



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.24. a)%35, b)%40 ve c)%45 katı oranı ile DPM içerisinde yapılan öğütme deneyleri için tane boyut dağılımı grafikleri

### 4.3.3. Solvent türünün etkisi

Bu çalışmalarda katı oranı (%40), bilye boyutu (1-0.8 mm) gibi diğer değişkenler sabit tutularak solvent değiştirilmiştir. Mevcut numunelerin karakterizasyonunda elde edilen sonuçlara göre ticari firmaların mürekkeplerinde solvent olarak DPM kullandığı görülmüştür. Bu sebeple öğütme denemelerine DPM kullanılarak başlanmıştır. Bu sayede öğütülmüş pigmentin mürekkep haline kolayca dönüştürülmesi hedeflenmiştir.

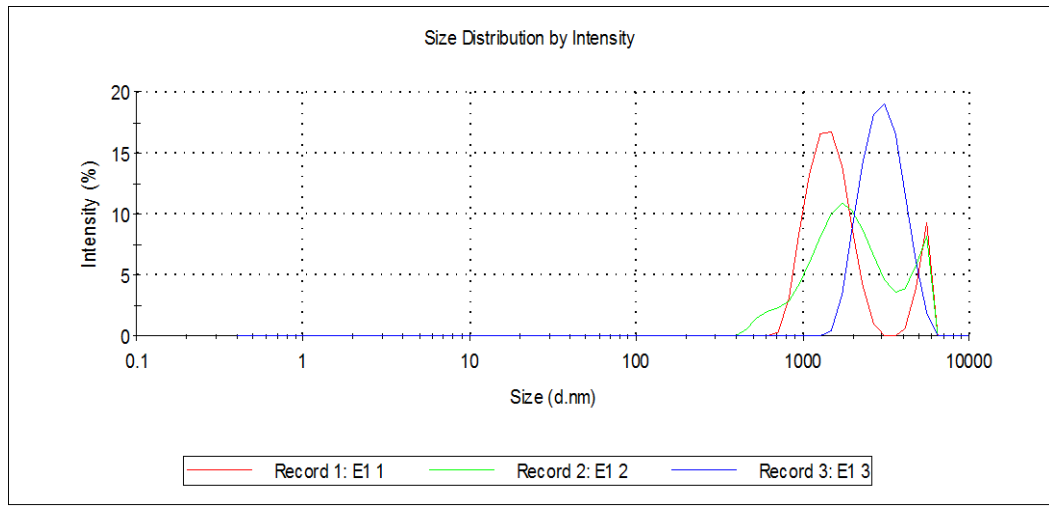
Genel olarak değerlendirildiğinde, DPM içerisinde öğütme yapıldığında plakalı tanelerin arttığı görülmüştür. Tanelerde topaklanma mevcuttur. Bu nedenle öğütme ortamı olarak su, hekzan ve İzopropil alkolün (IPA)+DPM karışımları denenmiştir.

1- 0.8 mm boyutundaki bilyelerle, ve farklı solventlerle yapılan denemelerin tane boyut sonuçları Şekil 4.25'de verilmiştir. DPM ile başlanan çalışmalarda ortalama tane boyutunun 1678 nm'ye düştüğü görülmüştür. Tanelerin morfolojik analizi için yapılan SEM çalışmaları Şekil 4.26'da verilmiştir. Şekillere bakıldığında plakalı yapıların varlığı tespit edilmiştir. Bu plakaların öğünen tanelerin yüksek yüzey alanından dolayı aglomere olarak bir araya gelmiş olabileceği ya da bilye boyutunun mevcut pigmentleri kıramadığı düşüncesi ortaya çıkmıştır.

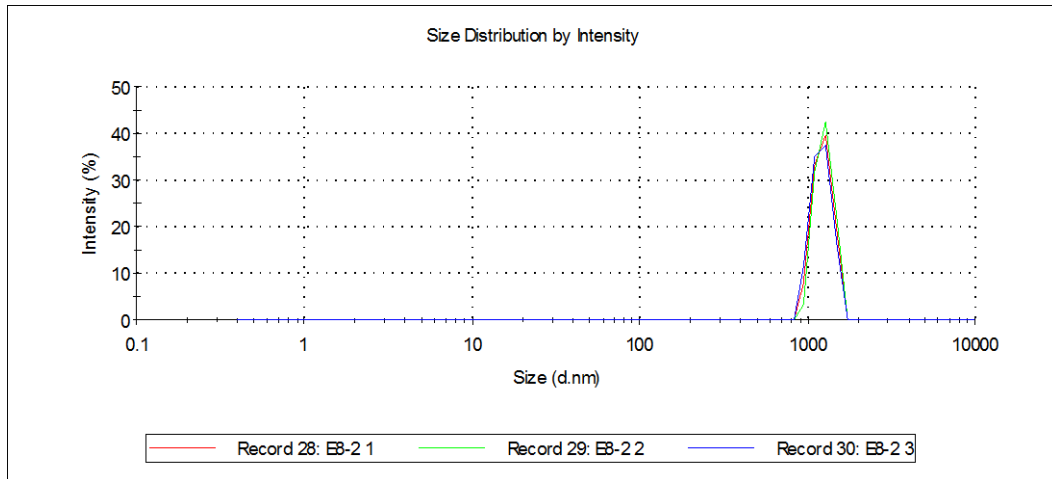
Hekzan ile yapılan 2 saatlik öğütmenin sonunda ortalama tane boyutunun 3930 nm'ye düştüğü görülmektedir. Bu değer mürekkep içinde yer alan pigmentlerden çok büyük bir değer olduğu için öğütmeye devam edilmiştir. Her yarım saatte bir alınan numunelerin ortalama tane boyut değeri ölçülmüştür. Şekil 4.25(b) hekzan ortamında yapılan öğütme sonucunda oldukça dar bir tane boyut dağılımının elde edilmesine rağmen ancak 4 saat sonunda bile 2000 nm'nin altına inilememiştir. Bu sonuçlara bakıldığında hekzanın öğütme için uygun bir ortam olmadığı kararlaştırılmıştır.

Su ile yapılan çalışma ile solvent uygunluğuna bakılmak istenmiştir. Su ile yapılan öğütmelerde 730 nm'ye kadar düşülmüştür. Ancak öğütme ortamı olarak su kullanıldığında tane boyut dağılımının oldukça geniş olduğu Şekil 4.25(c)'de görülmektedir. IPA'nın uçuculuğunun daha fazla olduğu bilindiğinden dekorasyon sürecinde avantajlı olacağı öngörüsünde bulunularak, izopropil alkol

(IPA) ilavesi ile öğütme denemeleri yapılmıştır. Literatür araştırmasında izopropil alkolün (IPA) kaynama noktasının düşük olması dolayısıyla mürekkep reçetesinde kullanıldığı bilinmektedir. Teknik özelliklerinin uygunluğu ve elde edilme kolaylığı göz önünde tutularak IPA ve DPM'nin birlikte kullanılmasına karar verilmiştir ve bu karışımla ortalama tane boyut değeri 524 nm'ye kadar düşmüştür. Şekil 4.26'da DPM ve IPA-DPM karışımının öğütme oratmanı olarak kullanıldığında elde edilen tane boyutlarının şekilleri sunulmuştur. IPA-DPM karışımı ile daha ince tane boyutu elde edilmiştir. Ancak pigment tanelerinin ikili dağılım gösterdiği tespit edilmiştir.

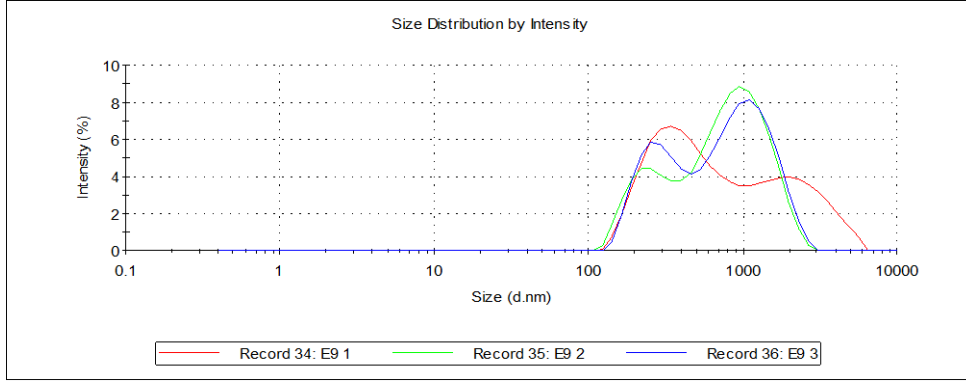


(a)

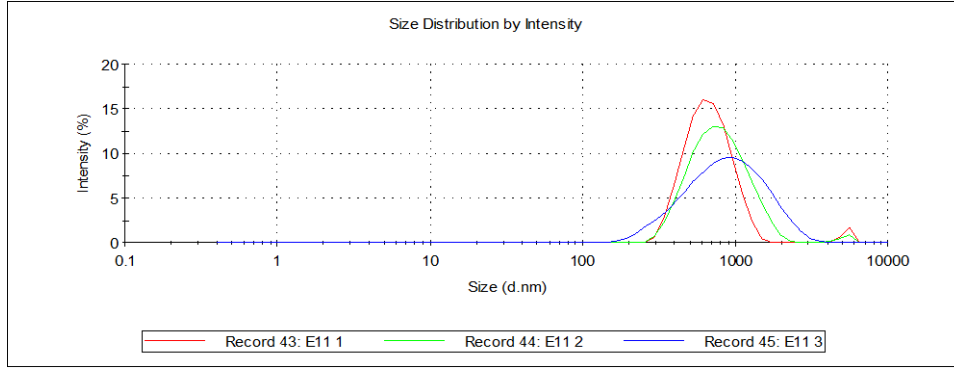


(b)



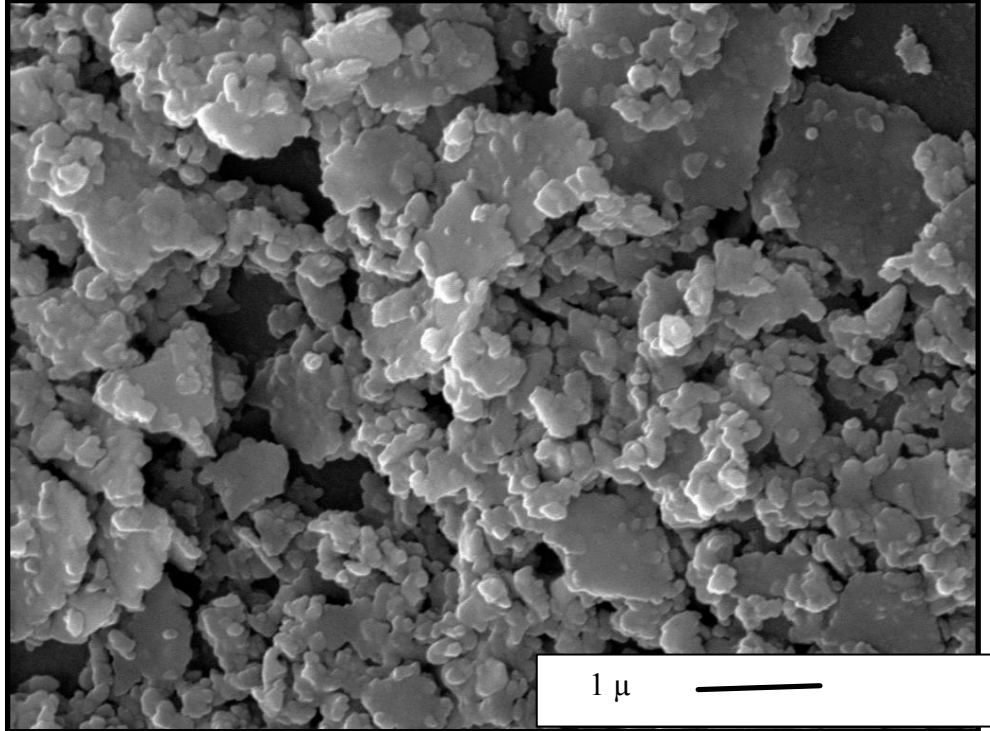


(c)

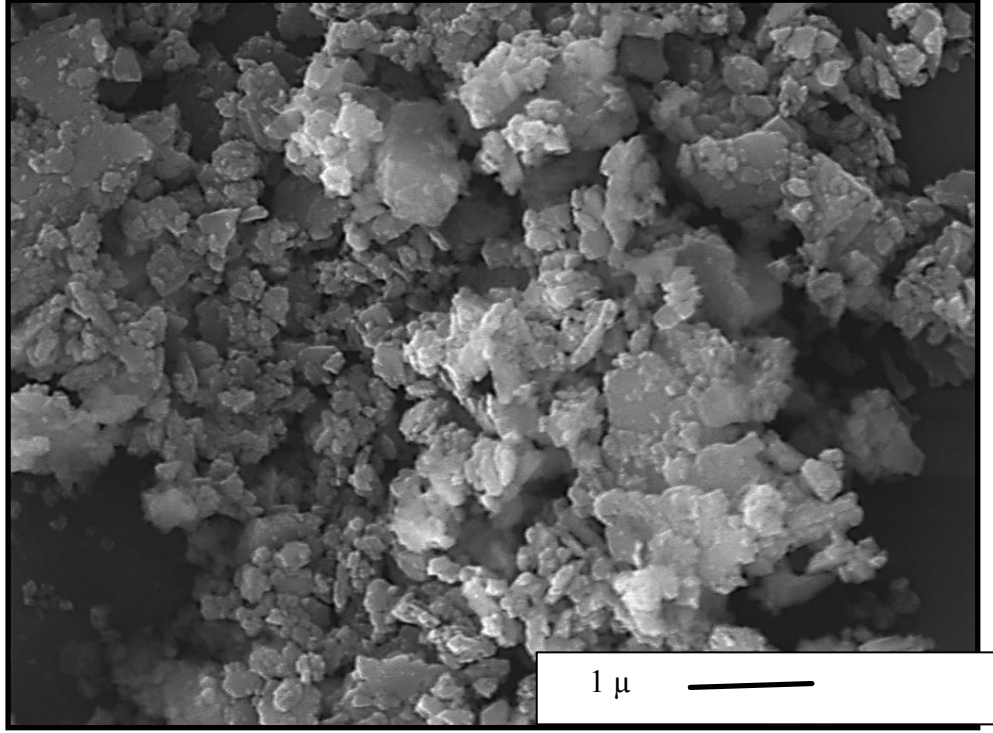


(d)

Şekil 4.25. a)DPM, b)heksan ortamında 4 saat süre ile c)IPA+DPM ve d)su ortamında yapılan öğütme denemeleri için tane boyut dağılımı grafikleri



(a)



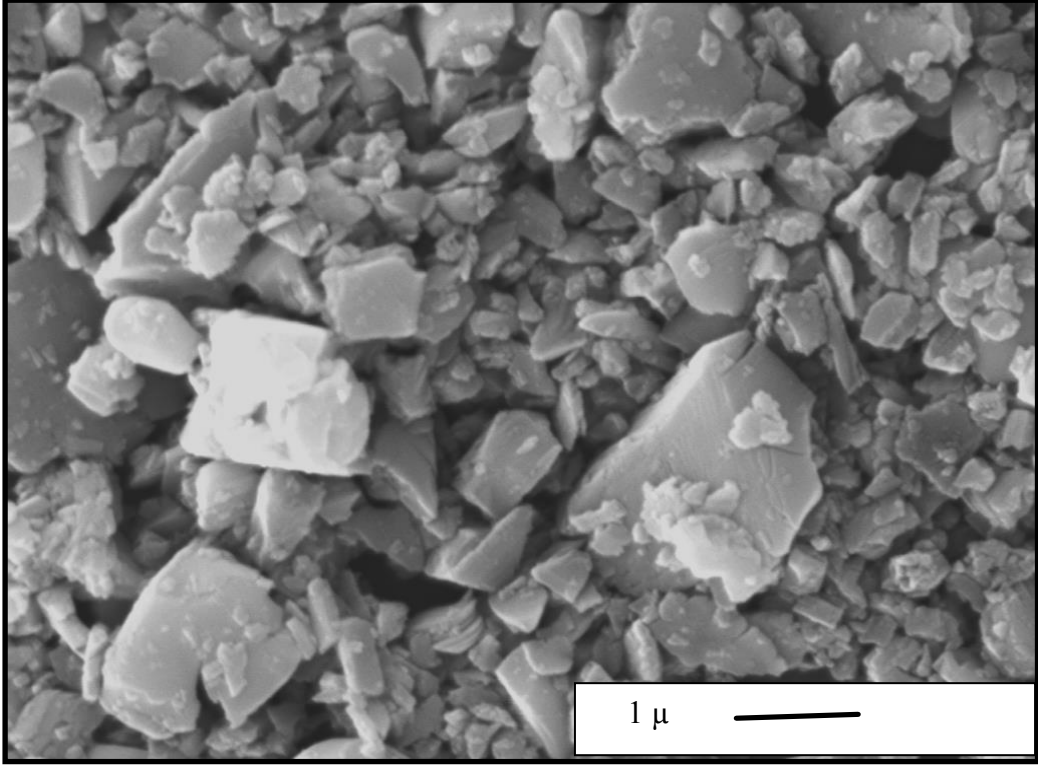
(b)

Şekil 4.26. a)DPM ve b)IPA-DPM karışımı ile yapılan öğütme sonrası elde edilen mikro yapı görüntüleri

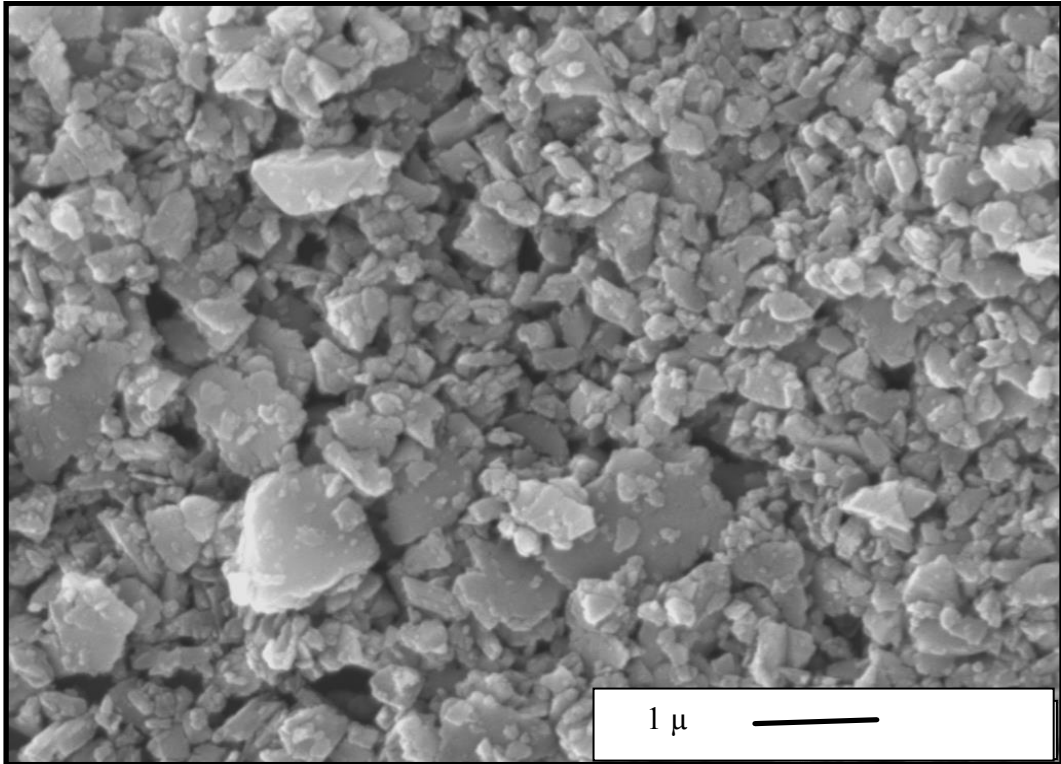
#### 4.3.4. Öğütme süresinin etkisi

Öğütme de uygun sürenin belirlenmesi için yapılan bu çalışmalarda öğütme aşamasında her yarım saatte bir numune alınmış ve tane boyut analizi yapılmıştır.

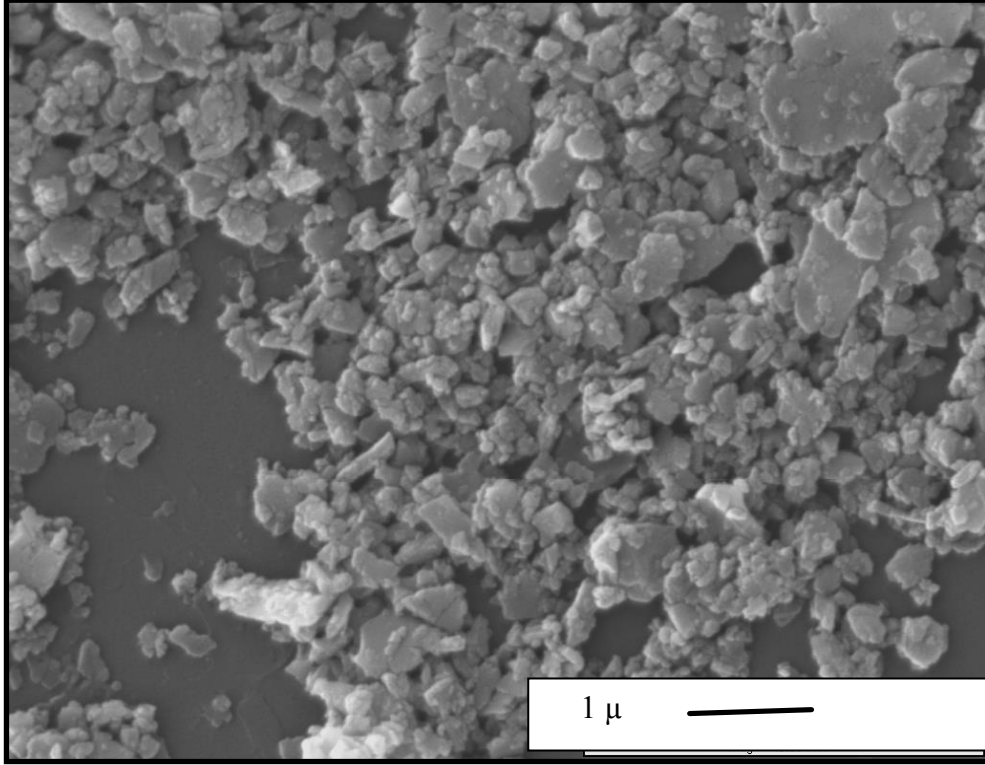
Tane boyut dağılımlarını gösteren sonuçlar incelendiğinde (Şekil 4.28) yarım saat öğütülmüş pigmentlerin geniş tane boyut dağılımına sahip olduğu, 1 saat ve 1,5 saat öğütülmüş numunelerde ise  $5\mu$  boyutlu tanelerin var olduğu görülmüştür. Bu çalışmalar sonunda öğütmenin ilk 1 saatinde istenilen tane boyut aralığına ulaşılmıştır. Ancak Şekil 4.27 (b)'de görüldüğü üzere öğünmeyen taneleri varlığı tespit edilmiştir. 2 saat öğütme sonunda ortalama tane boyutu  $300\text{ nm}$ 'ye ulaşmıştır. Şekil 4.27 (d)'de pigment tozlarının daha homojen tane şekline ve boyutuna ulaştığı tespit edilmiştir. 2 saat öğütülmüş pigmentlerde ise tane boyut dağılımının kabul edilebilir aralıktadır.



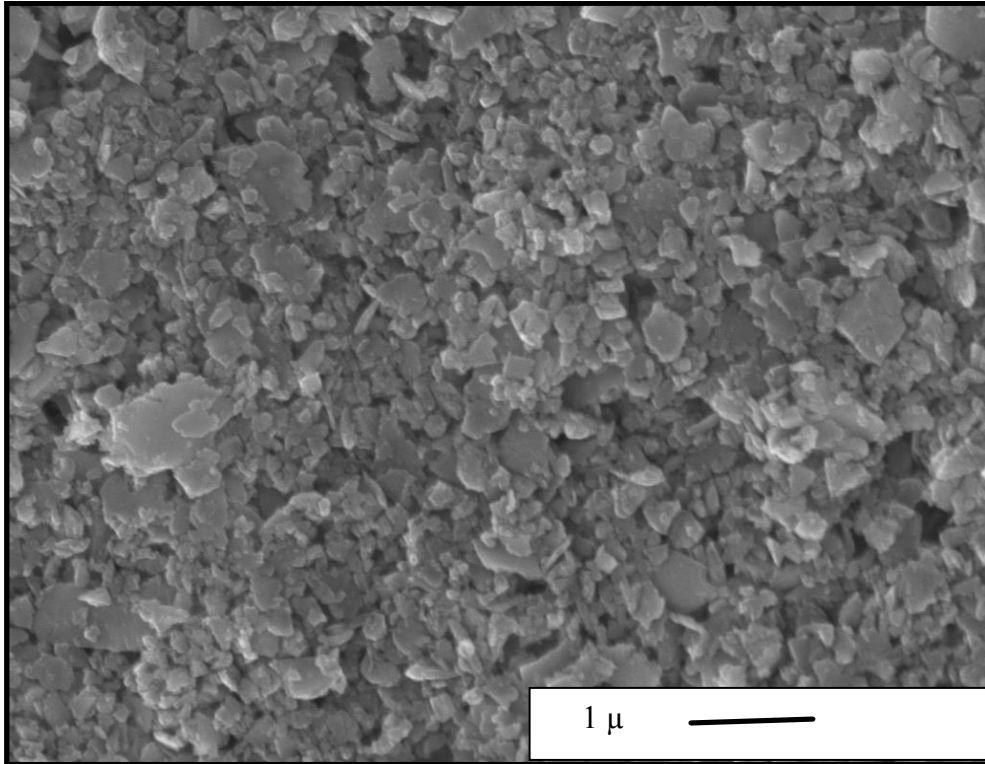
(a)



(b)



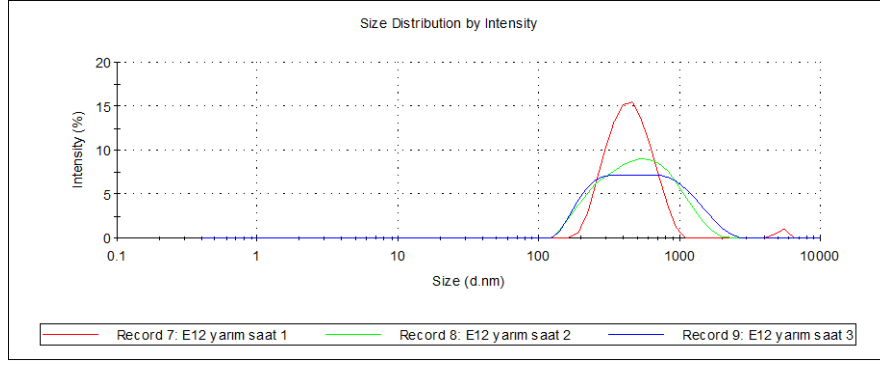
(c)



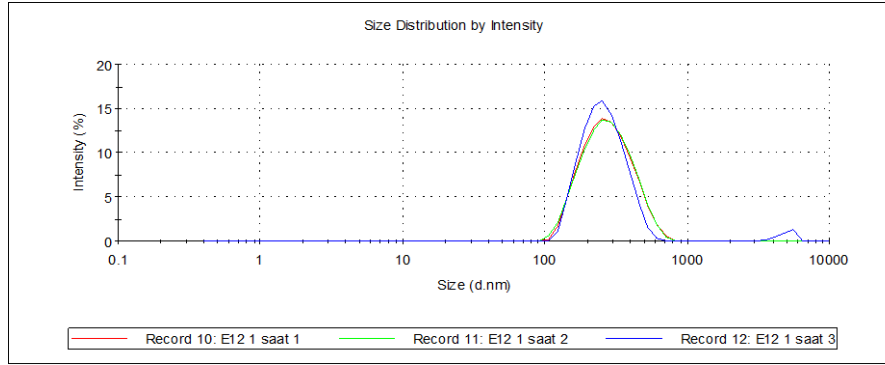
(d)

Şekil 4.27. a)0.5 saat, b)1 saat, )1.5 saat ve d)2 saat öğütme sonrası elde edilen görüntüleri

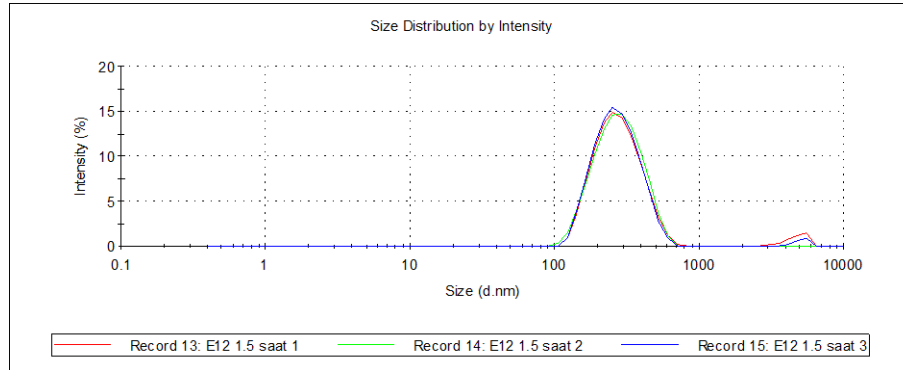
Sonuçlar ticari mürekkep pigmentleriyle kıyaslandığında kabul edilebilir tane boyut dağılımına 2 saat sonunda ulaşıldığı görülmüştür.



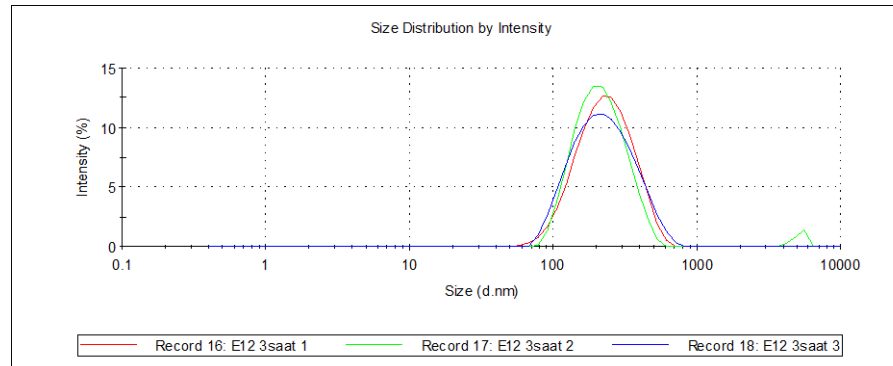
(a)



(b)



(c)



(d)

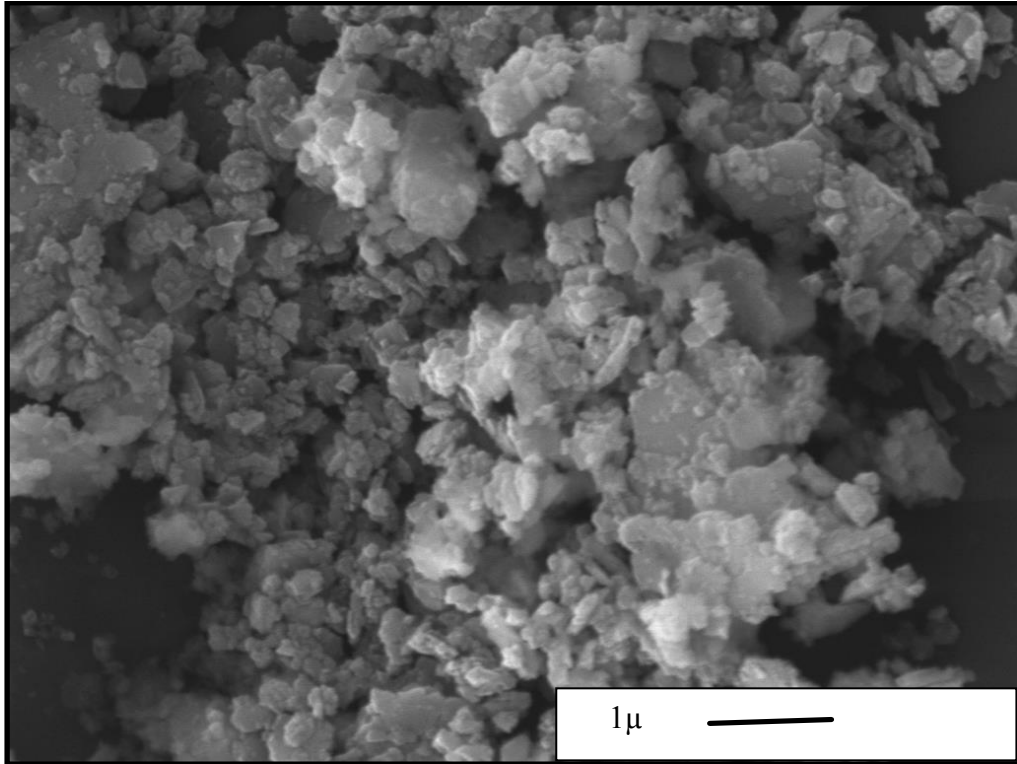
Şekil 4.28. 0.6-0.4 mm bilye ile a)yarım saat, b)1 saat, c)1.5 saat ve d) 2saat yapılan öğütme denemeleri için tane boyut dağılımı grafikleri

#### 4.3.5. Bilye boyutunun etkisi

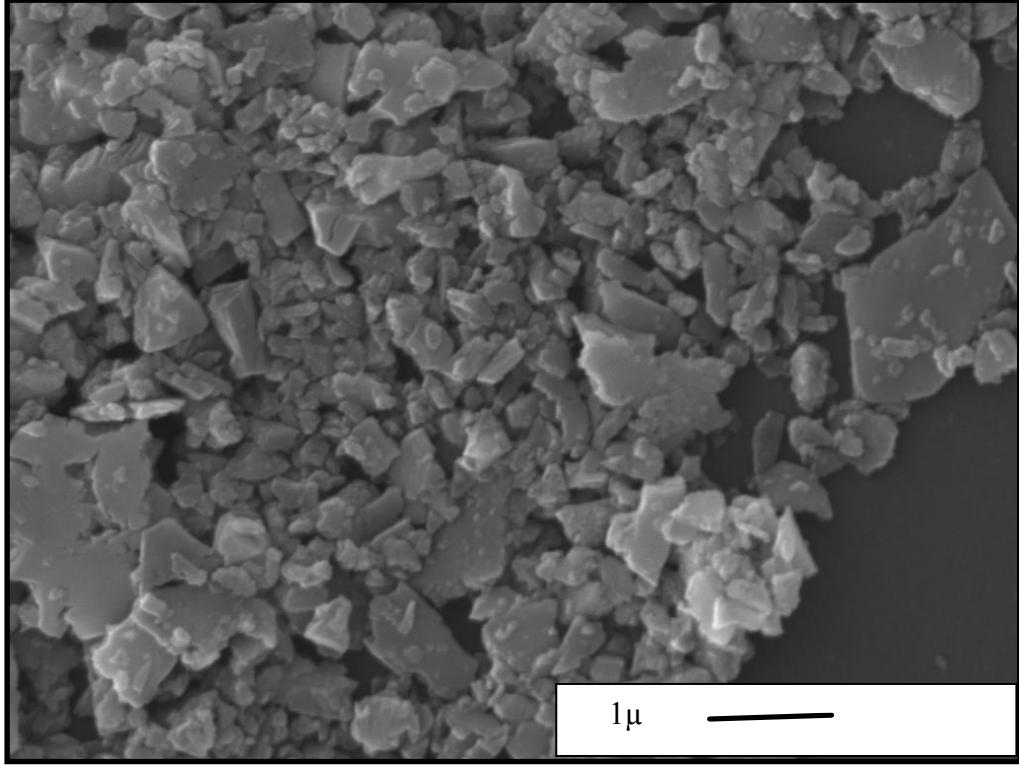
Bilye boyutu belirlenirken dönme hızı ve katı oranı sırasıyla ile 2000 rpm ve kütlece % 40 olarak sabit tutulurken, bilye boyutunda optimum değer belirlenmesi için öğütme çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Bir önceki çalışmada 0.6-0.4 mm'lik bilyelerle çalışmalar yapılmış ve sonuçlar değerlendirilmiştir. Benzer çalışmalar 1-0.8 mm ve 0.8-0.6 mm'lik bilyeler kullanılarak tekrarlanmıştır.

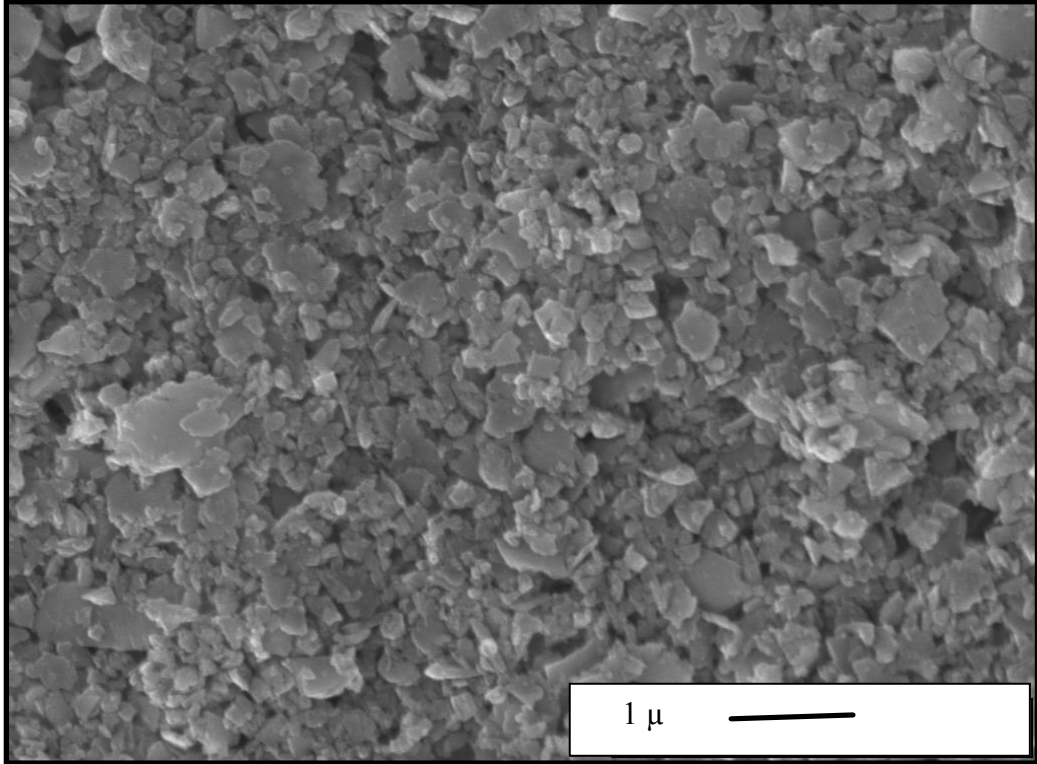
1-0.8 mm bilye ile yapılan çalışmalara bakıldığında beklendiği gibi öğütmenin önemli bir kısmının ilk yarım saatte gerçekleştiği görülmektedir. İlk yarım saatte ortalama tane boyutu 766 nm'ye kadar düşmüştür. 1 saat sonunda 891 nm'ye çıkmış ve 2 saat sonunda 2517 nm olarak belirlenmiştir. Bu durum öğütülen tanelerin aglomere olarak tekrar topaklanmaya başladığını göstermektedir. 1-0.8 mm'lik bilyelerle istenilen tane boyut aralığında öğütmenin gerçekleşmediği ve pigmentler çok geniş aralıklarda öğündüğü görülmüştür. Bu durumda istenilen etkinin elde edilebilmesi için daha küçük boyutlu bilyelerle çalışılmıştır.



(a)



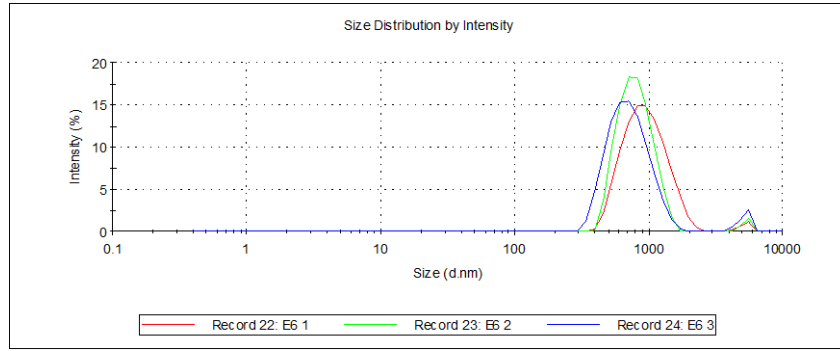
(b)



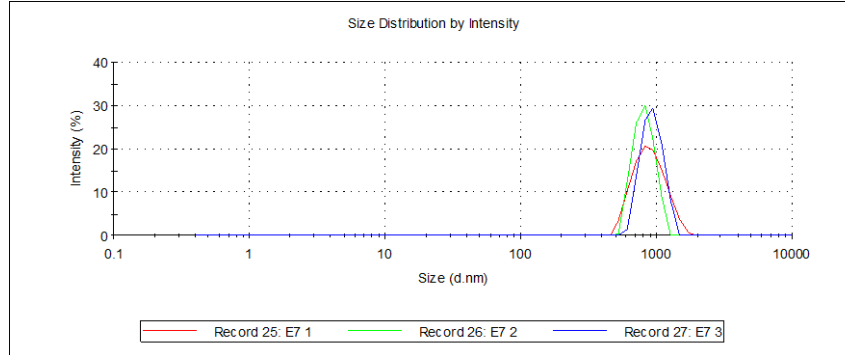
(c)

Şekil 4.29. IPA-DPM karışımı kullanılarak a)0,8-1 mm, b)0,6-0,8 mm ve c)0,4-0,6 mm bilye ile öğütme sonrası elde edilen mikroyapı görüntüleri

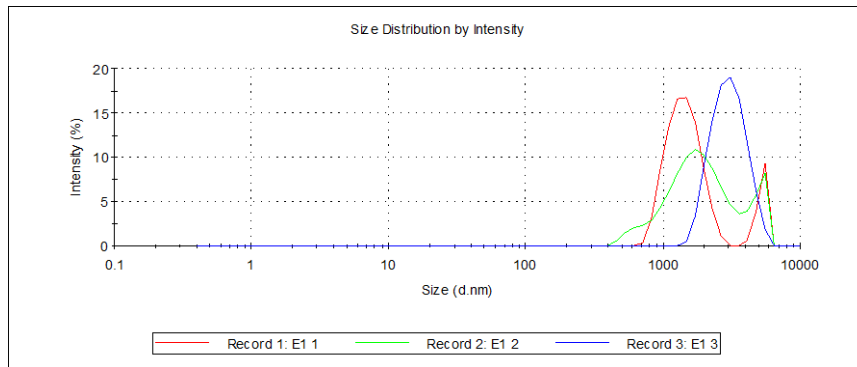
0.8-0.6 mm'lik bilyelerde yapılan çalışmalarda ise öğütme süresi arttıkça tane boyutunda bariz bir düşüş görülmemiştir. Ortalama tane boyutlar ilk yarım saat için 438 nm, 1 saat için 256 nm, 1.5 saat için 264 nm, 2 saat için 300 nm olarak belirlenmiştir (Şekil 4.31). 1 saat sonunda ortalama tane boyut, 2 saate göre daha düşüktür. 0.8-0.6 mm'lik bilyeler 2 saat yapılan öğütme çalışmalarında oldukça dar bir tane boyut dağılımı elde edilmesine rağmen ortalama tane boyut değerinin 1  $\mu$ 'dan büyük olduğu tespit edilmiştir. 0.8-0.6 mm'lik bilyelerle yapılan öğütmelerde istenildiği gibi dar bir tane boyut dağılımı elde edilmiş ancak istenilen tane boyut değerine ulaşılamamıştır.



(a)

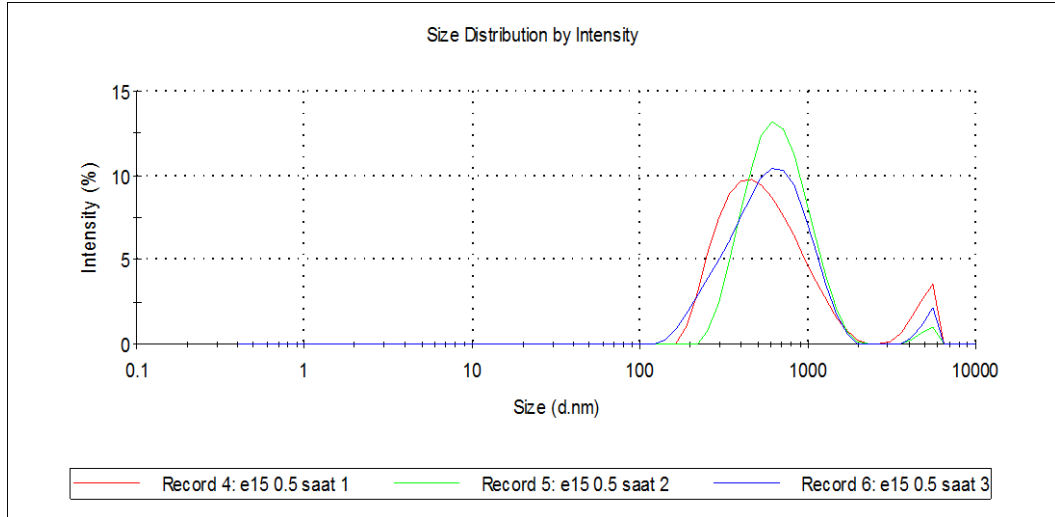


(b)

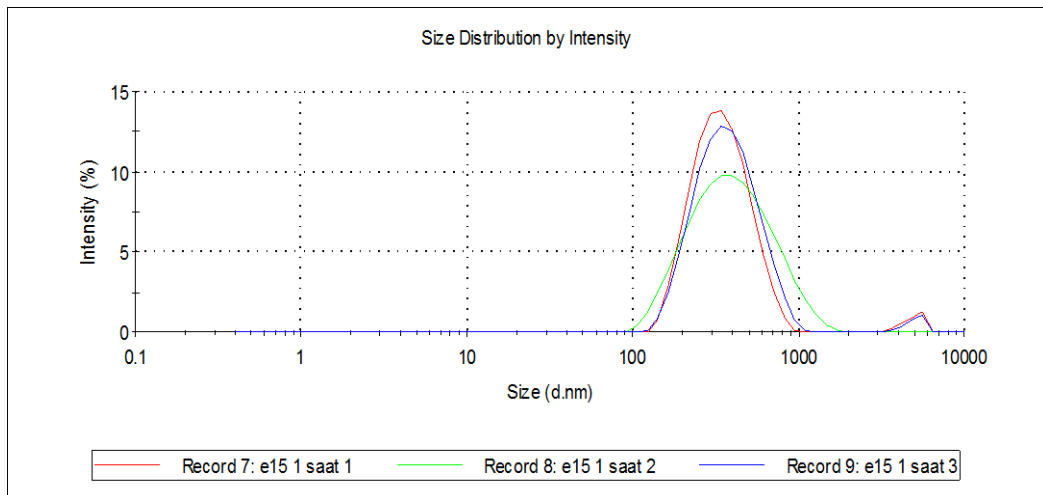


Şekil 4.30. 1-0.8 mm bilye ile a)yarım saat, b)1 saat ve c)2 saat yapılan öğütme denemeleri için tane boyut dağılımı grafikleri

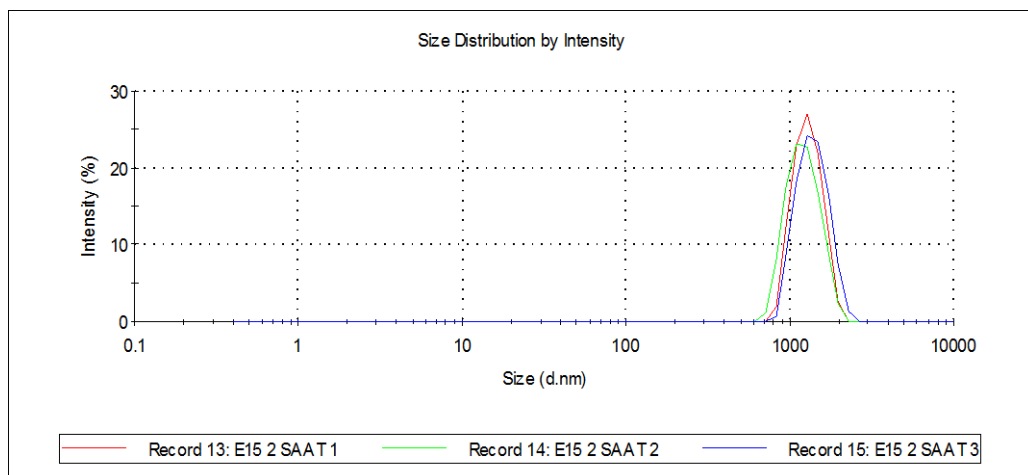




(a)

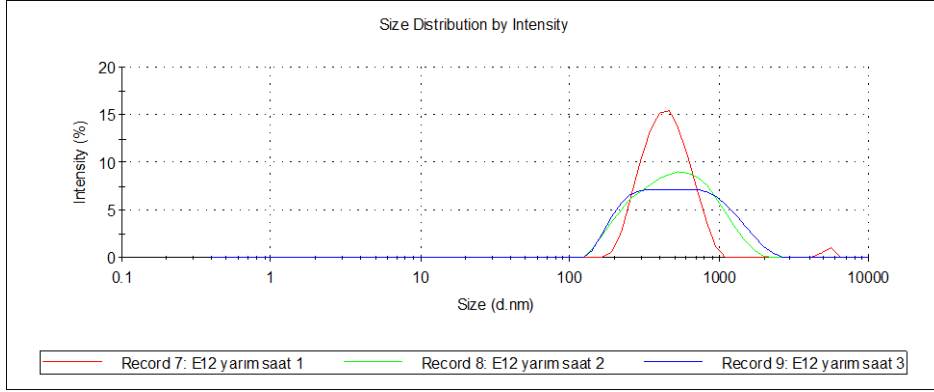


(b)

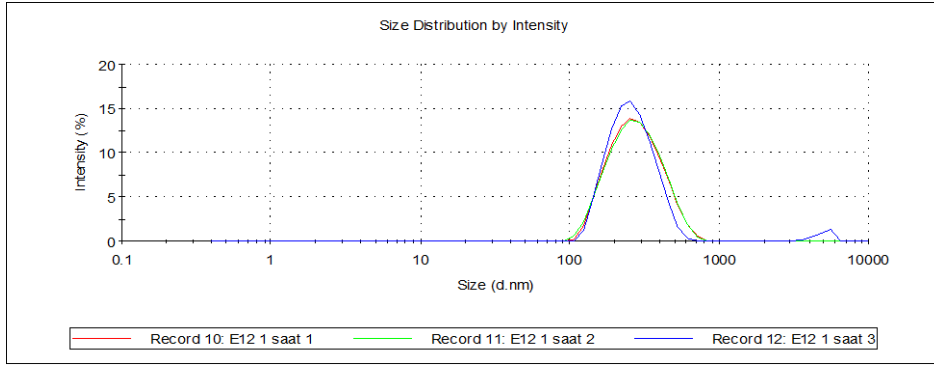


(c)

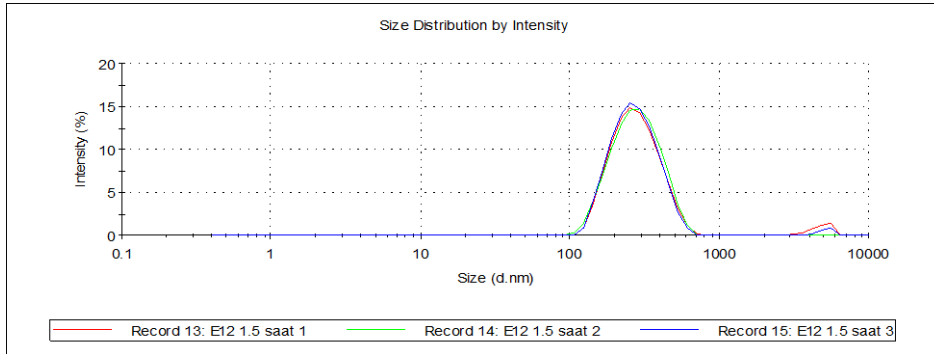
Şekil 4.31. 0.8-0.6 mm bilye ile a)yarım saat, b)1 saat ve c)2 saat yapılan öğütme denemeleri için tane boyut dağılımı grafikleri



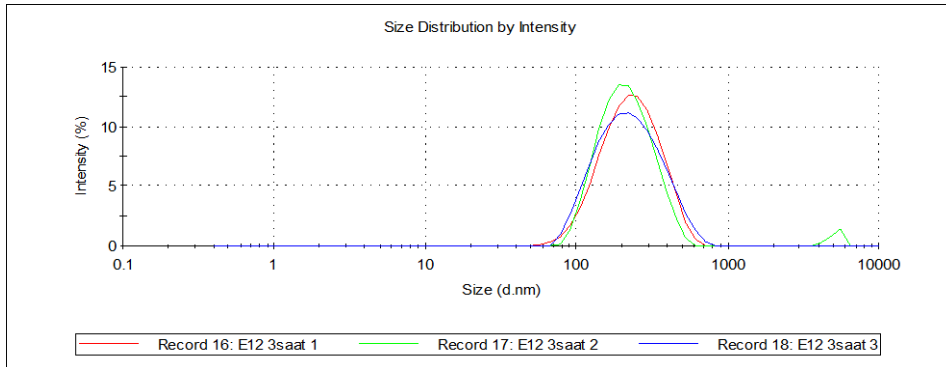
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 4.32. 0.6-0.4 mm bilye ile a)yarım saat, b)1 saat, c)1.5 saat ve d) 2saat yapılan öğütme denemeleri için tane boyut dağılımı grafikleri

0.6-0.8 mm'lik bilyelerle yapılan öğütme sonrası 2 saat öğütme yapılmıştır. 2 saat sonunda ortalama tane boyutu değerinin 300 nm olduğu ve tane boyut dağılımının dar olduğu görülmüştür. Ayrıca Şekil 4.29(c)'de görüldüğü üzere pigment tanelerinin küresele yakın olduğu tespit edilmiştir.

#### 4.4. Öğütme sonrası yapılan karakterizasyon çalışmaları

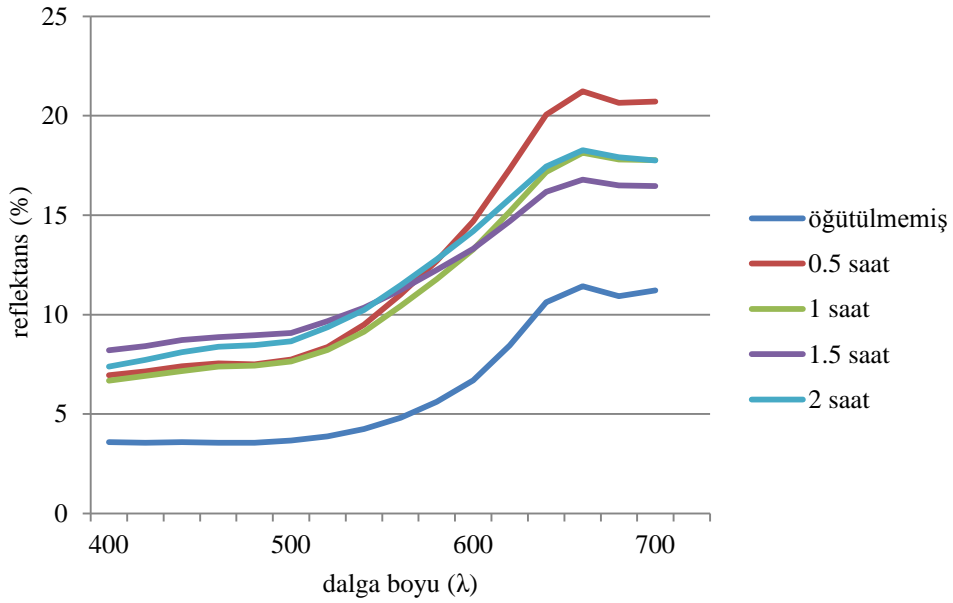
##### 4.4.1. Renk ölçümleri

Kahverengi pigmentlerle %40 katı oranı ile 0.4-0.6 mm'lik bilyelerle DPM ve IPA karışımının içerisinde, %0.5 oleik asit ilavesiyle öğütme yapılmıştır. Bu proseste 2. saate kadar her yarım saatte bir numune alınmış ve alınan numunelerin 500°C'de solvent ve bağlayıcıları krozeler içerisinde uzaklaştırılmıştır. Daha sonra bu tozlar 13 mm'lik çapa sahip el presi ile 300 kgf/cm<sup>2</sup> kuvvet ile pelet hale getirilmiştir. Öğütme yapılmamış haldeki kahverengi pigmentten yapılan pelet tüm ölçümler için referans olarak kullanılmıştır. 0.5, 1, 1.5 ve 2 saat öğütme yapılmış numunelerin, referans tozlara göre renk değerlerinin karşılaştırılması yapılmıştır. Ölçümler sonucunda öğütme ile kahverengi pigmentlerin L\* değerinin arttığı, a\* değerinin düştüğü tespit edilmiştir.  $\Delta E^*$  değerlerinde 11.74 ila 13.50 arasında olduğu görülmektedir (Çizelge 4.9).

L\* değerinin artması rengin beyaza yaklaşması, rengin açıldığını göstermektedir. Yani renk şiddeti azalmaktadır. a\* değerindeki azalma kırmızı rengin azaldığını, kahverenginin daha gri renge döndüğünü göstermektedir. Şekil 4.33'de ise pelet numuneler için reflektans grafiği verilmiştir. Öğütme süresinin artmasıyla reflektans değerinde artış olduğu gözlemlenmiştir.

**Çizelge 4.9.** Kahverengi pigmentlerin L\*a\*b\* değerleri

Numune	L*	a*	b*	$\Delta E^*$
Öğütülmemiş	27.10	10.72	8.29	
0.5 saat öğütülmüş	39.77	12.01	11.99	13.26
1 saat öğütülmüş	38.57	9.68	10.60	11.74
1.5 saat öğütülmüş	39.93	6.61	7.52	13.50
2 saat öğütülmüş	40.23	8.30	9.97	13.45



**Şekil 4.33.** Kahverengi pigmentlerin dalga boyu- reflektans grafiği

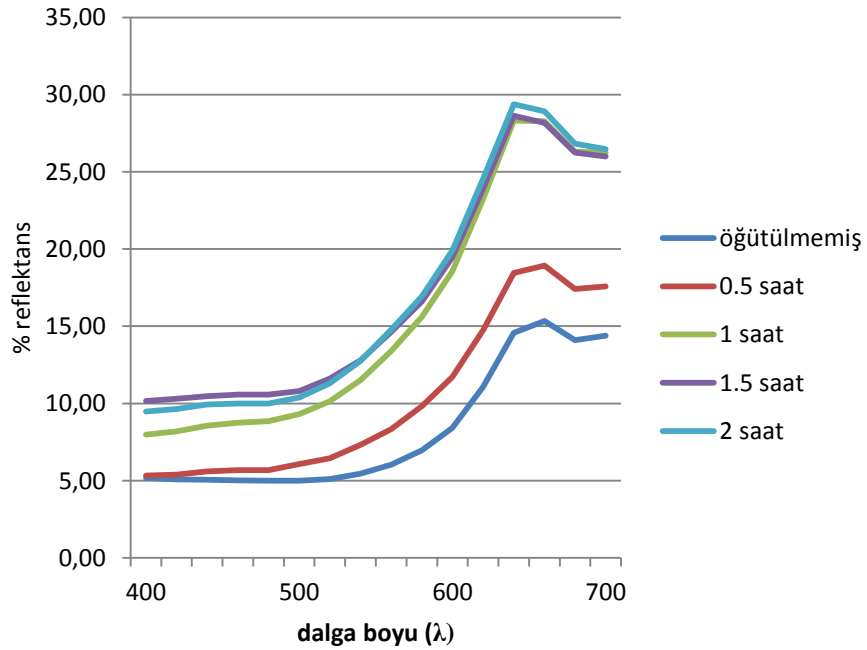
Dekorasyon sürecinde pigmentin sır ve frit içerisindeki L\*a\*b\* değerleri önem kazanacağı için duvar karosu friti içerisine ağırlıkça % 5 pigment karıştırılarak renkli fritler elde edilmiştir ve bu fritler bir altlık üzerinde, 1000°C’de pişirilerek, renk değişimleri incelenmiştir. Şekil 4.34 ve Çizelge 4.10’da sonuçlar sunulmuştur. Ayrıca pigmentler porselen karo sırası içerisinde dağıtılarak renkli sır elde edilmiş 1200°C’de pişirilmiştir. Renkli sır numunelerinin çizelge 4.11’de renk ölçüm sonuçları ve Şekil 4.35’de reflektans eğrileri sunulmuştur. Genel olarak öğütme süresi arttıkça reflektans değerlerinde artış gözlenmektedir. Bu durum öğütmeye pigmentlerin renk şiddetinin azaldığını göstermektedir.

**Çizelge 4.10.** Duvar karosu friti ile kahverengi pigmentlerin L\*a\*b\* değerleri

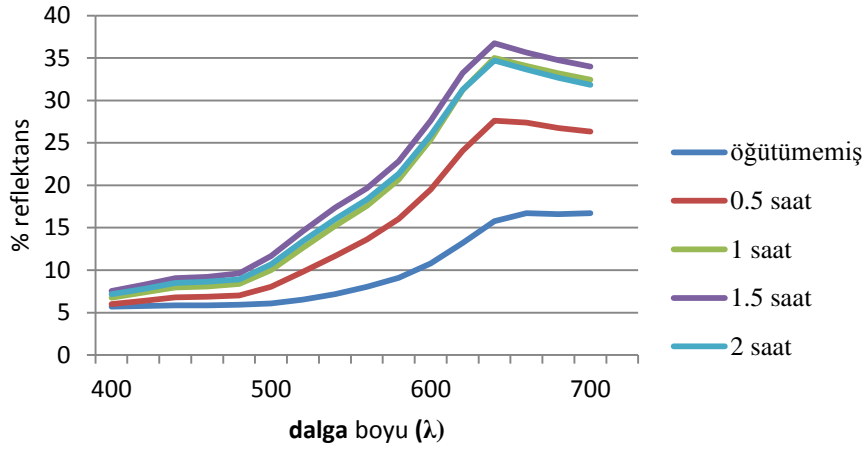
Numune	L*	a*	b*	$\Delta E^*$
Öğütülmemiş	30.92	12.25	7.00	
0.5 saat öğütülmüş	35.57	12.99	12.15	9,58
1 saat öğütülmüş	43.98	14.86	14.90	18,59
1.5 saat öğütülmüş	45.65	13.47	11.89	19,10
2 saat öğütülmüş	45.73	14.21	13.73	19,72

**Çizelge 4.11.** Porselen karo sırtı ilr kahverengi pigmentlerin L\*a\*b\* değerleri

Numune	L*	a*	b*	$\Delta E^*$
Öğütülmemiş	34.70	11.01	9.66	
0.5 saat öğütülmüş	43.87	15.18	21.27	21,67
1 saat öğütülmüş	49.07	16.23	25.65	28,54
1.5 saat öğütülmüş	51.38	14.86	25.76	30,20
2 saat öğütülmüş	49.84	15.09	25.06	28,59



**Şekil 4.34.** Kahverengi duvar karosu fritlerinin reflektans-dalga boyu grafiği

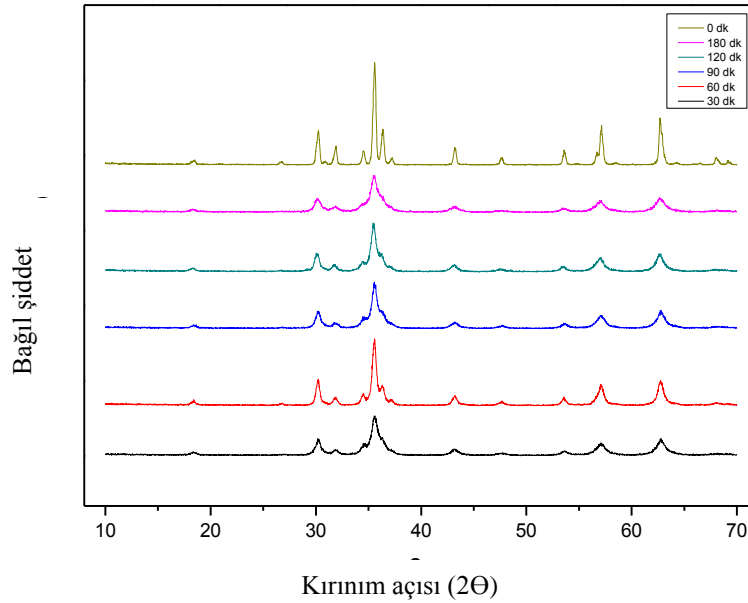


Şekil 4.35. Kahverengi porselen karo sırnın reflektans-dalga boyu grafiği

#### 4.4.2. Minerolojik analiz

Kristalli yapıya sahip olan bir malzemede öğütme süresinin artmasıyla kristalit boyutu düşerken örüt gerinmeleri artar. Öğütme süresinin artmasıyla yani nano boyuta doğru gidilmesiyle amorflaşma gözlenmektedir.

Şekil 4.36’da görüldüğü gibi öğütme yapılmamış başlangıç tozunda pikler daha dar ve şiddetlere daha yüksektir. Öğütme süresinin artmasıyla pikler genişlemiş ve şiddetleri düşmüştür.



Şekil 4.36. Öğütülen kahverengi pigmentlerin XRD paternleri

Scherrer eşitliğiyle bakıldığında;

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.2)$$

Burada;

$\theta$ = bragg açısı,  $\beta$ = FWHM, en yüksek şiddetli pikin yarı yükseklikteki genişliği,  $\lambda$ = X ışınının dalga boyu,  $K$ = şekil faktörüdür. Şekil faktörünün tipik değeri 0.9'dur ve bu durumda kristal boyutu yaklaşık olarak;

$$D \approx \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.3)$$

formülüyle hesaplanabilir. Şekil 4.36'da da görüleceği gibi  $\beta$  değerinde pik genişlemesinden kaynaklanan artış, tane boyutundaki düşüşle ilişkilendirilebilir.

XRD'leri çekilmiş numunelerden elde edilen x-ışını kırınımı sonuçlarında ki piklerin yarı şiddet genişlikleri bulunmuş ve bu değerler ile kırınım açılarının değerleri denklem 3.3'de yerine konularak numunenin kristalit boyutu (D) hesaplanmıştır. Sonuçlar değerlendirildiğinde öğütme süresinin artmasıyla pikler genişlemekte ve kristalit boyutu düşmektedir. Bu durumda yapıda amorfluğun arttığının göstergesidir.

**Çizelge 4.12.** Öğütülmüş ve öğütülememiş numunelerin yarı şiddet genişlikleri ve kristalit boyutları

Numune	$2\theta(^{\circ})$	$\beta(\text{\AA})$	D(nm)
Öğütülmemiş pigment	35.580	0.286	30.481
	62.682	0.348	27.950
30 dk öğütülmüş	35.580	0.432	20.180
	62.740	0.552	17.610
60 dk öğütülmüş	35.442	0.476	18.308
	62.722	0.672	14.464
120 dk öğütülmüş	35.560	0.490	17.790
	62.722	0,636	15.283
180 dk öğütülmüş	35.540	0.563	15.482
	62.541	0,916	10.601

Çeşitli koşullarda elde edilen kahverengi pigmentlerin yüzey alanları ve tane boyutları çizelge 4.13'de özetlenmiştir. Ancak bu çizelgedeki tane boyut

değerleri yüzey alanına bağlı olarak hesaplanmış değerlerdir. Bu teorik hesaplamada tanelerin küresel olduğu varsayımı yapılarak yüzey alanı ve yoğunluk verileriyle, tane boyutlar hesaplanmıştır. Öğütme ile elde edilen taneler genellikle şekilsiz tanelerdir. Bu durumda öğütülmüş tanelerin yüzey alanları, tane boyutlarının yanında, SEM ile görüntülenmiş tane şekilleri de değerlendirilmelidir.

**Çizelge 4.13.** Kahverengi pigmentlerin yüzey alanı ve tane boyutu sonuçları

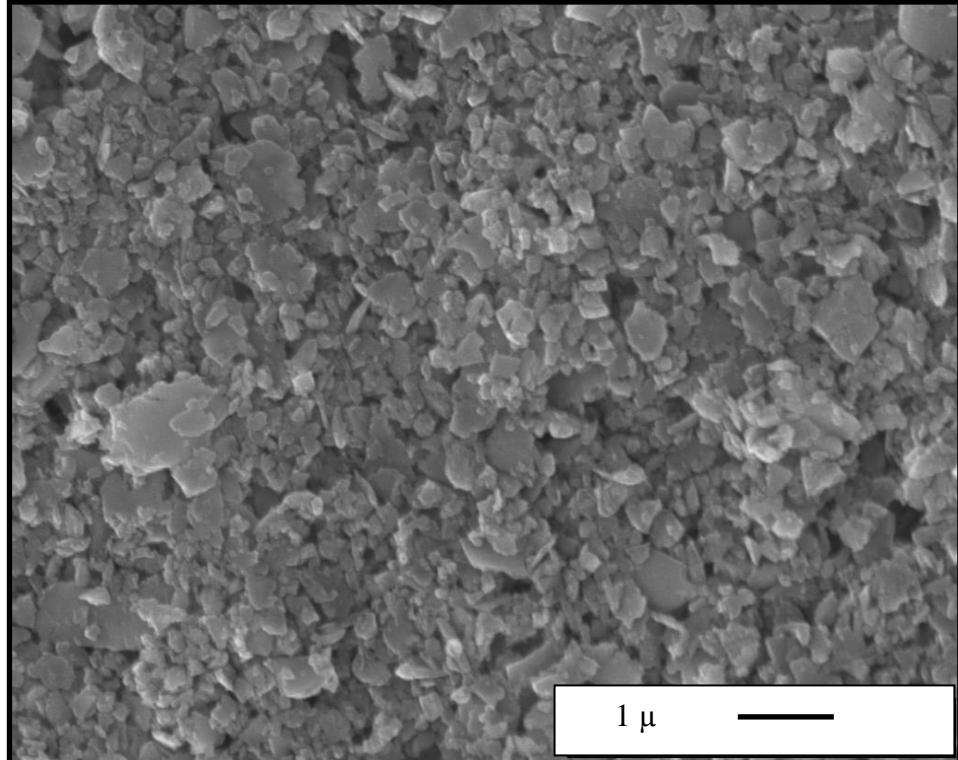
	Yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	Tane boyut (nm)
Ticari Kahverengi Mürekkep 1	13.55	188
Ticari Kahverengi Mürekkep 2	10.40	246
Solvent Türü		
DPM	14.00	91
Hekzan	32.54	51
IPA+DPM	16.60	77
Su	35.50	36
Bilye Boyutu		
1-0.8	37.53	34
0.8-0.6	15.41	83
0.6-0.4	20.89	61
Dönme hızı (rpm)		
2000	14.00	91
2500	19.32	66
3000	25.48	50
Katı Oranı (% kütlece)		
35	14.00	91
40	37.53	34
45	28.80	44
Süre (saat)		
1-0.8 mm bilye boyutu		
0.5	10.23	125
1	16.59	77
2	14.00	91
0.8-0.6 mm bilye boyutu		
0.5	5.53	231
1	10.91	117
2	15.41	83



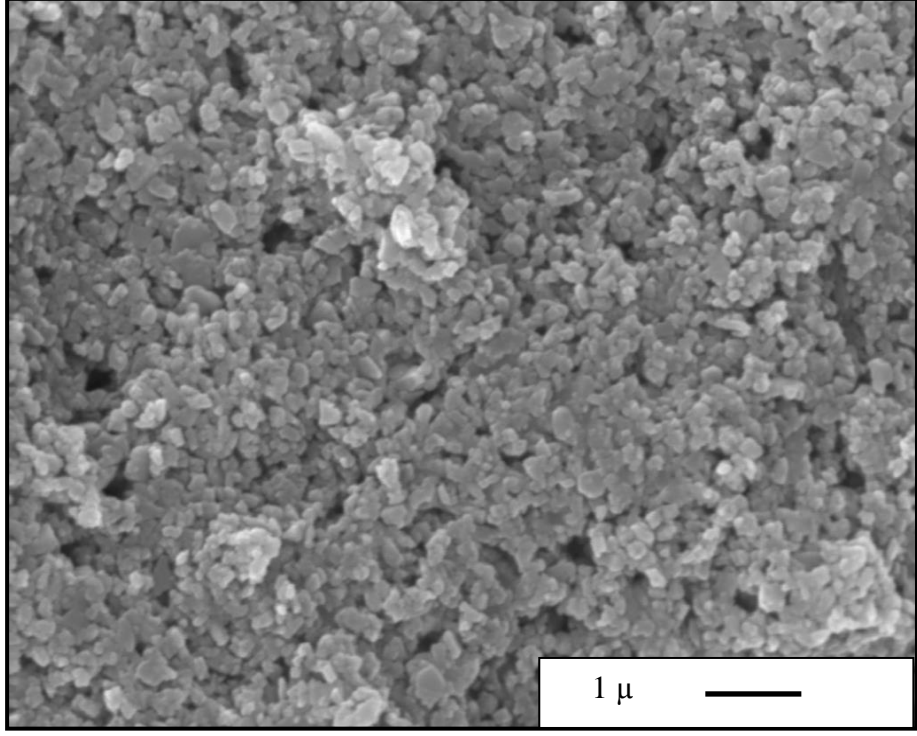
**Çizelge 4.13.** Kahverengi pigmentlerin yüzey alanı ve tane boyutu sonuçları (devam)

0.6-0.4 mm bilye boyutu		
0.5	6.28	230
1	10.88	117
1.5	7.74	165
2	18.61	69
Değirmen tipi		
Jet değirmen (1 saat)	1.26	1013
Nano değirmen (1 saat)	13.32	96

Mikron boyutlu pigmentlerin öğütme sonrası görüntüleri, mürekkep pigmentiyle karşılaştırmalı olarak Şekil 4.37’de sunulmuştur. Şekil 4.37 (a)’da 2000 rpm dönme hızı, IPA-DPM çözeltisi içerisinde % 40 katı oranı ile 0,4-0,6 mm boyutlu bilyelerle yapılan pigment tozlarının görüntüleri yer almaktadır. Belirtilen koşullarda öğütme sonucunda partikül boyut ve dağılımı mürekkepten ayrılan pigmentlerin partikül boyut ve dağılımına benzer olan pigment taneleri elde edilmiştir. Böylece mikron tane boyutuna sahip pigmentin mürekkep formülasyonunda kullanılan bir hale getirilmesi başarıyla tamamlanmıştır.



(a)



(b)

Şekil 4.37. (a) öğütülen pigmentlerin ve (b) mürekkepten ayrılan pigmentlerin SEM görüntüleri

## 5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Bu çalışmada genel olarak mevcut inkjet baskı mürekkeplerinin karakterizasyonunun yapılması ve mürekkeplerde kullanılmak üzere mikron boyutlu pigmentlerin nanoboyuta öğütülmesi amaçlanmıştır.

Bu amaç doğrultusunda farklı renkteki mürekkepler karakterize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, solvent ve pigment gibi mürekkep bileşenlerinin mürekkep üretici firmalarına bağlı olarak değişebildiğini ve hatta aynı firma içerisinde renklere göre de farklı özellikler sergilediğini göstermektedir. Böylece, inkjet mürekkeplerin sahip olması gereken özellikleri hakkında da belirli bir veri aralığı oluşturulmuştur. Mürekkeplerin viskozite, katı içeriği, termal davranışları, pigment içeriği ve tane boyut dağılımı gibi özellikleri hakkında genel bir çerçeve çizilmiştir. Öğütme çalışmaları kahverengi pigmentlerle yapılacağı için referans olarak kahverengi mürekkepten ayrıştırılan pigment seçilmiştir.

Genel olarak mürekkepler 250-450 nm aralığında tane boyut dağılımına sahip ve yüzey alanı 10-14 m<sup>2</sup>/g aralığında değişen pigment tanelerinden oluşmaktadır. Mürekkepler ağırlıkça % 30-45 aralığında katı içeriğinden oluşmakta ve 22-32 Pa.s aralığında viskoziteye sahip bulunmaktadır.

Mürekkeplerdeki taşıyıcı sistemin alkol ve sudan farklı olduğu ve organik çözücüler içerisinde olması en kuvvetli olan DPM'den oluştuğu sonucuna varılmıştır.

Çeşitli koşullarda elde edilen kahverengi pigmentlerin yüzey alanları ve tane boyut değerleri yüzey alanına bağlı olarak hesaplanmıştır. Bu teorik hesaplamada tanelerin küresel olduğu varsayımı yapılarak yüzey alanı ve yoğunluk verileriyle, tane boyutlar hesaplanmıştır. Öğütme ile elde edilen taneler genellikle şekilsiz tanelerdir. Bu durumda öğütülmüş tanelerin yüzey alanları, tane boyutlarının yanında, SEM ile görüntülenmiş tane şekilleri de değerlendirilmelidir.

Mikron boyutlu pigmentlerin nano boyuta öğütülmesi aşamasında ise nano öğütücü kullanılmış ve öğütme verimine, katı konsantrasyonu, solvent, dönme hızı, süre vb. parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar, aglomerasyon kontrolünde ve homojen öğütmede öğütücü bilye boyutunun ve katı konsantrasyonunun çok etkin olduğunu göstermiştir. Özellikle 0,6-0,4 mm bilye

boyutu ve %40 katı konsantrasyonu ile 2 saat sonunda  $18.61 \text{ m}^2/\text{g}$  yüzey alanına sahip, ticari mürekkeplerdeki pigment yapısına benzer nano boyutlu pigment toz üretimi başarıyla gerçekleştirilmiştir.

Dönme hızı arttıkça öğütülecek olan partiküllerde oluşan stres değeri artmakta, buna bağlı olarak öğütülen tanelerin şekilleri plakalaşmaya başlamaktadır. Bunun sonucu olarak tane boyut dağılım aralığı genişlemektedir. İnkjet mürekkeplerinde kullanılan pigmentlerin tane boyut aralıklarının dar olması gerektiği için yüksek dönme hızlarının (3000 rpm) bu çalışma için uygun olmadığına karar verilmiştir. Diğer yandan yüksek dönme hızları enerji sarfiyatını artıracak bu durumda öğütme verimini düşürecektir. Bu sebeplerle öğütme işlemi 2000 rpm’de gerçekleştirilmiştir. Öğütme sonrası yapılan tane boyutu ve dağılımı karakterizasyon çalışmalarına bakıldığında 2000 rpm dönme hızının optimum değer olduğu görülmüştür.

Öğütme prosesinde, taşıyıcı ortam olarak IPA ve DPM karışımı ile en uygun sonuçların alındığı görülmüş ve öğütme çalışmaları bu solvent karışımında gerçekleştirilmiştir. IPA ve DPM karışımı ile pigment partikülerinin mikron altı seviye daha kısa sürede indiği ve dar bir tane boyut dağılımı elde edildiği görülmüştür.

2000 rpm dönme hızı, IPA-DPM çözeltisi içerisinde % 40 katı oranı ile 0,4-0,6 mm boyutlu bilyelerle öğütme çalışmaları yapılmıştır. Bu öğütme koşulları ile yapılan öğütme sonucunda partikül boyut ve dağılımı mürekkepten ayrılan pigmentlerin partikül boyut ve dağılımıyla benzer olduğu görülmüştür.

Bu çalışmada elde edilen bilgi birikimi ve öğütme tecrübelerinin, ileriki aşamalarda “öğütülen pigmentlerle mürekkep hazırlama” çalışmalarına zemin oluşturması ve mürekkeplerin geliştirilmesine katkı sağlaması beklenmektedir.

## KAYNAKÇA

- [1] Buxbaum, G., "Introduction to Inorganic High Performance Pigments," *High Performance Pigments* (Ed: Smith, H.M), Wiley VCH, Weinheim, Almanya, 3-4, 2002.
- [2] Burzacchini, B, ve Zannini, P, *Digital decoration of ceramic tiles*, Acimac Sala, Modena, İtalya, 2009
- [3] Anonim, "Glaze and Decoration Application Techniques," *Sacmi Applied Ceramic Technology*, Editrice La Mandragora, Bologna; İtalya, 175-207, 2005
- [4] Aufschnaiter, N., "Durst - Direct Digital Industrial Printing Technology: Development, production process and advantages for industrial ceramic tile decoration," *ACIMAC Notebooks: Digital Decoration of Ceramic Tiles*, Acimac Sala, Modena, İtalya, 28-38,2002
- [5] Hutchings, I., "Inkjet printing for the decoration of ceramic tiles: technology and oppotunities," *Qualicer 2010* (Ed: Malinov, O.), Castello, İspanya, 1-16, 2010
- [6] Anonim, *Helping companies remain world leaders*, Tile Edizioni Ceramic World Review, Modena, İtalya, 2012
- [7] Lindqvist, U., Andersen, K., Fogden, A., Hakola, L., Hallstensson, K., Heilmann, J., Wallström, E. ve Zhmud, B., *Innovations in inkjet technology*, Nattklinik Proje Raporu, No:01008, Finlandiya, 2003
- [8] Hudd A., "Inkjet Printing Technologies," *The Chemistry of Inkjet Inks* (Ed: Magdassi, S.), World Scientific Publishing Company, California, Amerika, 3-18, 2009
- [9] Monari, P., "System's Approach to Digital Ceramic Decoration," *ACIMAC Notebooks: Digital Decoration of Ceramic Tiles*, Acimac Sala, Modena, İtalya, 48-55, 2002
- [10] Ragnetti, M. , "Ceramic inks for digital decoration," *Ceramic World Review*, **68**, 136-139, 2006

- [11] Atkinson, A., Doorbar ,J., Hudd, A., Segal, D.L. ve White P.J. “Continuous inkjet printing using sol-gel ceramic inks,” *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **8**, 1093–1097, 1997
- [12] Ohkawa, T. ve Matsumoto, O., *Non-aqueous ink composition*, A.B.D., Patent no: 0177948A1, 2003
- [13] N. A. Calger ve H. D. Selman, *Radiation curable ink composition*, A.B.D., Patent no: 6,114,406, 1997
- [14] Shiotani, T, Kotera, T., Moriyama, K., Osaka, E., Hayashi, H. Ve Sugawa, T., *Non-aqueous inkjet ink composition*, Fransa, Patent no: EP 2 157 143 A1,2008
- [15] Santalli, D., Bugner, E., *Preparation of ink jet inks with sodium N-methyl N-oleoyl taurate*, A.B.D., Patent no: 5,651,813, 1995
- [16] Ripoll, C., Heydorn, C., Vega, R. ve Roche, S., *Indusrtial decoration ink*, İspanya, EP 1 840 178 A1, 2006,
- [17] Shanefield, D. J., *Organic additives and ceramic processing: with applications in powder metallurgy, ink, and paint*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Hollanda, 1995.
- [18] Mimani, T. ve Ghosh, S. “Combustion synthesis of cobalt pigments: blue and pink,” *Current Science*, **78**, 892-896, 2000
- [19] White, J., “Complex Inorganic Color Pigments: An Overview,” *High performance Pigments* (Ed:Smith H. M.), Wiley-VCH, New York, A.B.D., 41-52, 2003
- [20] Maslennikova, G. N., Pishch, I. V. ve Radion, E. V. ,“Current classification of ceramic silicate pigments,” *Glass and Ceramics*, **63**, 281-284, 2006
- [21] Cui, H., Ren, W. “A new chemical strategy: Mineralizer-free synthesis of iron zircon ultrafine particles by an epoxide assisted sol–gel route,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, **354**, 5432-5434, 2008
- [22] Matteucci, F. Baldi, G. Gardini, D. Blosi, M. Cinotti, E. Dondi, M. Costa, A.L. ve Galassi C. “Nano inks,” *Ceramic Industry*, **106**, 20-25, 2006
- [23] Gardini, D., Matteucci, F., Blosi, M., Costa, A. L., Dondi, M., Galassi, C., Raimondo, M., Baldi, G. ve Cinotti E. “Chemico-physical properties of

nano-sized ceramic inks for inkjet printing,” *Qualicer 2006*, Castellon, Fransa, 397-408, 2006

- [24] Niasari, M. S., Khouzani, M. F. ve Davar F. “Bright blue pigment  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  nanocrystals prepared by modified sol–gel method,” *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **52**, 321–327, 2009
- [25] Maslennikova, G. N., Pishch, I. V. ve Radion, E. V. ,“Current classification of ceramic silicate pigments,” *Glass and Ceramics*, **63**, 281-284, 2006
- [26] Hill, J.W., Petrucci, R. H., McCreary, T. W., Perry, S. S., “Chemistry and Life: More An Organic and Biological, and Medicinal Chemistry, ” *General Chemistry* (Ed:Hamann, K. P.), Pearson Education, New York, A.B.D., 942-993, 2005
- [27] McMurry, J.; *Fundamentals of Organic Chemistry*, Brooks/cole Publishing Componany, California, A.B.D.,1998
- [28] Izutsu, K., “Properties of Solvents and Solvent Classification,” *Electrochesistry in Non-aqueous Solutions* (Ed: Lagowski J.J.), Wiley VCH, Weinheim, Almanya, 3-23, 2002
- [29] Shanefield, D. J., “Organic Additives and Ceramic Processing: With Applications in Powder Metallurgy, Ink, and Paint,” *Organic Chemistry Fundamentals*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Hollanda, 23-55, 1995.
- [30] Topham, A., “Dispersing agents for pigments in organic liquids,” *Progress in Organic Coatings* **5**, 237-243, 1977
- [31] : Lu, S., Pugh R. J. ve Forssberg, E., “Dispersion of particles in liquids,” *Studies in Interface Science* , **20**, 517-558, 2005
- [32] Spinelli, H. J., “Polymeric dispersants in inkjet technology,” *Advanced Materials*,**10**, 1215-1218, 1998
- [33] Nakai N., Hiwara A. ve Fujitani T., “Adsorption behavior of dispersing agent to pigment surfaces,” *Studies in Surface Science and Catalysis*, **132**, 311-314,2001
- [34] Lee L. T., Somasundaran, P., “Adsorption of polyacrylamide on oxide minerals,” *Langmuir* **5**, 854-860, 1989
- [35] Zayat M. ve Levy, D., “Blue  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  particles prepared by the sol-gel and citrate-gel methods,” *Chemical Materials*, **12**, 2763-2769, 2000

- [36] Chiua, H., Chianga, T., Huanga, Y., Changa, C. Kuo, M., “Preparation particle characterizations and application of nano-pigment suspension,” *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, **49**, 1552-1562, 2010
- [37] Mendel, J., Bugner, D., “Particle generation and ink particle size effect in pigmented inkjet inks-Part I,” *J. Nanopart. Res.*, **1**, 419, 1999
- [38] Bilgili, E., Hamey, R. and Scarlett, B., “Production of pigment nanoparticles using a wet stirred mill with polymeric media,” *China Particuology*, **2**, 93-100, 2004
- [39] Zhou Z.J., Yang Z.F., Yuan Q.M., “Barium titanate ceramic inks for continuous ink-jet printing synthesized by mechanical mixing and sol-gel methods,” *Trans. Nonferrous. Met. Soc. China*, **18**, 150-154, 2008
- [40] Yadav, T.P., Mukhopadhyay, N.K., Tiwari R.S. ve Srivastava, O.N., “Synthesis of nanocrystalline (Co,Ni)Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel powder by mechanical milling of quasicrystalline material,” *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **7** 575-579, 2007
- [41] Bondioli, F., Corradi, A. B. and Manfredini, T., “Nonconventional synthesis of praseodymium-doped ceria by flux method,” *Chem. Mater.*, **12**, 324-330, 2000
- [42] Zi Z., Sun Y., Zhu X., Yang Z., Dai J., Song W., “Synthesis and magnetic properties of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrite nanoparticles,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **321**, 1251-1255, 2009
- [43] Eppler, R.A., Eppler; D.R., “Color in Glazes and Enamels,” *Glazes and Glass Coatings* (Ed: Fraser, H.), Am. Ceram. Soc., Westerville, A.B.D., 130-135, 1998 .
- [44] Zheng.,J., Harris, C. C., Somasundaran P., “The effect of additives on stirred media milling of limestone,” *Powder Technology*, **91**, 173-179, 1997.
- [45] Coste, S., Bertrand, G., Coddet, C., Gaffet, E., Hahn, H., Sieger, H., “High-energy ball milling of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> powders,” *Journal of Alloys and Compounds*, **434-435**, 489-492, 2007
- [46] Eser O., Kurama S., “The effect of the wet-milling process on sintering temperature and the amount of additive of SiAlON ceramics,” *Ceram. Int.*, **36**, 1283-1288, 2010



- [47] Atkinson, A., Doorbar, J., Hudd, A., Segal, D.L. ve White P.J., “Continuous ink-jet printing using sol-gel “ceramic” inks, ” *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **8**, 1093–1097, 1997.
- [48] Bridgwater, J., “Particle breakage due to bulk shear,” *Handbook of Powder Technology*, Elsevier B.V., Toronto, Kanada, 87-115, 2007
- [49] Kwade, A. ve Schwedes, J., “Wet grinding in stirred media mills” *Handbook of Powder Technology*, Elsevier B.V., Toronto, Kanada, 253-316, 2007
- [50] Kanda, Y. ve Kotake, N., “Communication energy and evaluation in fine grinding” *Handbook of Powder Technology*, Elsevier B.V., Toronto, Kanada, 2007
- [51] Hogg, R. ve Cho, H., “A review of breakage behavior in fine grinding by stirred media milling”, *Powder Science and Technology in Japan*, **18**, 9-19, 2000
- [52] Vari, A., *Raw materials preparation and forming of ceramic tiles*, Sala, Modena, Italy, 2004.
- [53] Tusseau-nenez, S., Ganne, J.P., Maglione, M., Morell, A., Niepce, J.C and Pate, M., “BST: effect of attrition milling on dielectric properties”, *Journal Of European Ceramic Society*, **24**, 3003-3011, 2004
- [54] Hassibi, M., Rogers, K.J., ve Yang, M., *Advances in fine grinding and mill system application in the FGD industry*, 1999.  
[http://www.chemcoequipment.com/Files/Admin/Publications/ADVANCES\\_IN\\_FINE\\_GRINDING.pdf](http://www.chemcoequipment.com/Files/Admin/Publications/ADVANCES_IN_FINE_GRINDING.pdf)
- [55] Szegvari, A. ve Yang, M., *Attrition grinding and dispersing equipment*, 1999.  
<http://www.sowergroup.com/dispersing/?gclid=COvg8du8uboCFU633godDTUA7Q>
- [56] Snyders, E., Potgieter, J.H. ve Nel, J.T., “The effect of milling and percentage dissociation of plasma dissociated zircon on the colour of Pr-yellow and V-blue zircon pigments”, *Journal of the European Ceramic Society*, **26**, 1599–1603, 2006
- [57] Diaz-flores, L., Perez-Bueno, J.J., Espinoza-Beltran, F.J., Perez-robles, J.F., Ramirez-Bon, R., Vorobiev, Y.V. ve Gonzales-Hernandez, J., “Effect of gelation and ball milling on the optical absorption and emission of macrilon

yellow dye molecules trapped in silica prepared by the sol-gel method”,  
*Microelectronic Engineering*, **51-52**, 659-666, 2000

- [58] Aman ,S. ve Tomas, J., “On-line determination of particle size during fine grinding based on luminescence properties of solids”, *International Journal of Mineral Processing*, **74**, 345-353, 2004
- [59] Cavalcante, P.M.T.; Dondi, M., Guarini, G., Raimondo, M. ve Baldi, G., “Colour performance of ceramic nano-pigments“, *Dyes and Pigments*, **80**, 226–232, 2009
- [60] Yüngevis, H., Ozel, E., “Effect of the milling process on the properties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  pigment“, *Ceram. Int.*, **39**, 5503-5511, 2013