

**SERAMİK KAROLARIN DEKORASYONU İÇİN
SU BAZLI İNKJET MÜREKKEPLERİNİN
GELİŞTİRİLMESİ**

Gülşen Leyla GÜNGÖR

Doktora Tezi

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Ekim-2015

Bu tez çalışması, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 2504 İkili İşbirliği Programı çerçevesinde desteklenmiştir. Proje No:111M773

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Gülşen Leyla Güngör'ün "**Seramik Dekorasyonu İçin Su Bazlı İnkjet Mürekkeplerinin Geliştirilmesi**" başlıklı **Seramik Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Doktora Tezi 2.10.2015 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Prof. Dr. Alpagut KARA
Üye	: Prof. Dr. A. Savaş KOPARAL
Üye	: Doç. Dr. Emel ÖZEL
Üye	: Prof. Dr. Abdullah ÖZTÜRK
Üye	: Prof. Dr. Cengiz KAYA

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun
..... tarih vesayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET
Doktora Tezi

**SERAMİK KAROLARIN DEKORASYONU İÇİN SU BAZLI İNKJET
MÜREKKEPLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

Gülşen Leyla GÜNGÖR

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Alpagut KARA
İkinci Danışman: Prof. Dr. Ferhat KARA
Ekim 2015, 191 sayfa

Bu çalışmanın temel amacı; seramik karoların dijital dekorasyonunda kullanılan solvent bazlı mürekkeplerin yerine, çevre dostu su bazlı mürekkeplerin kullanılabilirliğini değerlendirmektir. Bu amaca yönelik olarak, üç farklı pigmentin öğütülmesi ve kolloidal özelliklerinin su bazlı mürekkepler için uygunluğu konusunda araştırma yapılmıştır. Su bazlı sistemlerin viskozite, sedimentasyon karakteristikleri ve reolojik özelliklerindeki değişimin incelenmesine yönelik olarak; dağıtıcı türü, mevcut pigmentlerin tane boyutu, şekli ve yüzey alanı temel parametreler olarak kabul edilmiştir.

Turkuvaz V-zirkon, turuncu Cr-rutil ve siyah Fe-Cr-Co-Ni spinel pigmentleri mikron altı boyuta öğütülmüş ve taramalı elektron mikroskobu (SEM), dinamik ışık saçılımı (DLS) ile tane boyutu, BET analizi ile yüzey alanı, x-ışını kırınımı (XRD) ile kristal yapısı, rotasyonel reometre ile akış profillerinin oluşturulması ve reolojik özellikleri, zeta-potansiyel ölçüm cihazı ve piknometre ile elektrokimyasal ve fiziksel özellikleri karakterize edilmiştir. Pigmentlerin öğünme karakteristikleri değerlendirildiğinde, turkuvaz pigmentlerin en etkili öğünen pigment olduğu ve turuncu pigmentin en fazla plastik deformasyona uğradığı gözlemlenmiştir. Reolojik özelliklerle ilgili olarak, turkuvaz ve turuncu süspansiyonun Newtonian akış türüne, siyah süspansiyonun psödoplastik akış davranışına sahip olduğu görülmüştür. Farklı üç renkteki su bazlı pigment süspansiyonları mikron altı boyuta öğütülmüştür ve elektrokimyasal açıdan kararlı ve teorik açıdan baskıya uygun süspansiyonlar elde edilmiştir. Renk şiddetinde düşüş ve aşırı öğünme sonucu kristal yapıda farklı oranlarda deformasyon ve jelleşme sorunları ile karşılaşmıştır.

Anahtar Kelimeler: Dijital dekorasyon, seramik karolar, su bazlı mürekkepler, öğütme, kararlılık, baskıya uygunluk

ABSTRACT
PhD Dissertation

**DEVELOPMENT OF WATER BASED INKJET INKS FOR CERAMIC
TILE DECORATION**

Gülşen Leyla GÜNGÖR

**Anadolu University
Graduate School of Sciences
Ceramic Engineering Program**

**Supervisor: Prof. Dr. Alpagut KARA
Co-Supervisor: Prof. Dr. Ferhat KARA
October 2015, 191 pages**

The aim of the study is to evaluate the use of environmentally friendly water based inks instead of solvent based commercial inks for the digital decoration of ceramic tiles. In this context, three different pigments were chosen and their grinding behaviour and the colloidal stability were investigated. In order to understand the rheological properties and viscosity, sedimentation and electrochemical characteristics of the current systems, particle size, shape and surface area of the pigment particles were accepted as the main characteristics.

Turquoise V-zircon, orange Cr-rutile and black Fe-Cr-Co-Ni spinel pigments were ground to submicronic scale and scanning electron microscopy (SEM-EDX-WDX), particle size determination with dynamic light scattering (DLS), surface area with BET analysis, and crystal structure analysis with x-ray diffraction (XRD), flow behaviour determination with rotational rheometer, electrochemical stabilization with zeta potentiometer, density measurement with liquid picnometer were applied.

When the grindability of each pigment were compared, it was seen that the most effectively ground pigment was turquoise zircon and the most plastically deformed pigment was orange rutile. For the rheological behaviours, turquoise and orange suspensions showed Newtonian flow behaviour, while black suspensions had pseudo-plastic flow. Printability of the systems were evaluated theoretically and it was observed that each three different coloured inks were accepted as printable.

As a summary, three different pigmented aqueous systems were ground to submicronic scale effectively and the electrochemically stable with an optimum sedimentation behaviour. On the other hand, decrease of colour intensity, deformation on crystal structure and gelation problem for black system were observed.

Keywords: Digital decoration, ceramic tile, water based inks, grinding, stability, printability

TEŞEKKÜR

Öncelikle tez çalışmalarım boyunca azmini ve kararlılığını örnek aldığım değerli danışmanım Prof. Dr. Alpagut KARA'ya en derin şükranlarımı sunarım. Tez çalışmalarımın yönlendirilmesi ve değerlendirilmesinde bana yol gösterici olan ikinci danışmanım olan Prof. Dr. Ferhat Kara'ya, proje çalışmalarımda bilgi paylaşımından kaçınmayan Doç. Dr. Emel ÖZEL'e teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım süresince bana her türlü desteği veren Seramik Araştırma Merkezi çalışanlarından Göksel YILMAZ ve diğer tüm iş arkadaşlarıma, Araş Görv. Pınar KAYA başta olmak üzere Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği akademik ve teknik kadrosuna, teşekkürlerimi sunarım.

Proje çalışmalarının yürütülmesinde bilgi paylaşımından kaçınmayan ve özveriyle teknik desteğini esirgemeyen Dr. Michele DONDI başta olmak üzere Chiara ZANELLI, Magda BLOSI ve Davide GARDINI'ye ve diğer İtalya Ulusal Araştırma Konseyi-Seramik Teknolojileri Enstitüsü (CNR-ISTEC) mensuplarına teşekkürlerimi sunarım.

İkili İşbirliği Programı çerçevesinde proje çalışmalarımı sürdürmem için bana imkân tanıyan Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) Uluslararası İşbirliği Daire Başkanlığı, İkili ve Çoklu İlişkiler Müdürlüğü'ne ve Anadolu Üniversitesi yönetimi ve Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü Başkanlığı'na teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca maddi ve teknik desteğinden ötürü Seramik Araştırma Merkezi (SAM) yönetimine teşekkürü bir borç bilirim.

Hayatımın her alanında olduğu gibi tez çalışmalarım da özverisini, emeğini esirgemeyen başta annem Remziye ORHUN olmak üzere, babam Halit ORHUN'a, kardeşim Cem Hüseyin ORHUN ve tezimin çoğaltılmasını sağlayan ağabeyim Emin Fatih ORHUN'a sonsuz teşekkür ederim. Göstermiş olduğu sabır ve maddi-manevi destekten ötürü eşim Ergin GÜNGÖR'e ve biricik kızım İnci GÜNGÖR'e her zaman yanımda oldukları için sonsuz teşekkürler...

Gülşen Leyla GÜNGÖR

Ekim 2015

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ VE TEZİN YAPILANMASI	1
1.1.Giriş.....	1
1.2.Tezin Yapılanması	2
2. SERAMİK KAPLAMA MALZEMELERİNİN DEKORASYONU VE DİJİTAL DEKORASYON	5
2.1.Seramik Kaplama Malzemelerinin Dekorasyon Yöntemleri Giriş	5
2.2.Seramik Kaplama Malzemelerinin Dekorasyon Yöntemleri	
Literatür Özeti	6
2.2.1. Seramik Dekorlama Yöntemi.....	6
2.2.2. Dijital (İnkjet) Dekorlama.....	9
2.2.3. Süreç Bileşenleri	9
2.3. Seramik Kaplama Malzemelerinin Dekorasyon Yöntemleri	
Deneysel Prosedür.....	13
2.3.1. Tane Boyutu Ölçümleri.....	14
2.3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Görüntüleme	
Analizi.....	14
2.3.3. Yüzey Alanı Ölçümü (BET)	14
2.3.4. X-Işını Floresans Spektrometresi ile Kimyasal Analiz.....	15
2.3.5. X-Işınları Difraktometresi ile Faz Analizi	15
2.3.6. Reolojik Ölçümler.....	16

2.4. Seramik Kaplama Malzemelerinin Dekorasyon Yöntemleri	
Sonuçlar ve Tartışma	16
2.4.1. Ticari Mürekkeplerin ve Ticari Mürekkep Üretiminde	
Kullanılan Pigmentlerin Karakterizasyonu	16
2.4.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Hammaddelerin	
Karakterizasyonu	26
2.5. Seramik Kaplama Malzemelerinin Dekorasyon Yöntemleri	
Genel Değerlendirme	35
3. İNKJET MÜREKKEPLERİNİN ÜRETİM YÖNTEMLERİ	34
3.1. İnkjet Mürekkeplerinin Üretim Yöntemleri Giriş	34
3.2. İnkjet Mürekkeplerinin Üretim Yöntemleri Literatür Bilgisi	34
3.2.1. Mürekkep Üretim Yöntemleri.....	36
3.2.2. Öğütme Yöntemi ile Mürekkep Üretimi	36
3.2.2.1. Öğütücü Tipleri	39
3.2.2.2. Süreç Değişkenleri	46
3.2.2.3. Öğütme Mekanizması	48
3.2.2.4. Öğütmenin Hidrodinamik ve Kinetik Açından İzahı	50
3.3. İnkjet Mürekkeplerinin Üretim Yöntemleri Deneysel Prosedür	51
3.4. İnkjet Mürekkeplerinin Üretim Yöntemleri Sonuçlar ve Tartışma.....	52
3.4.1. Dönme Hızının Etkisi	56
3.4.2. Katkı Maddesinin Kullanımının Etkisi.....	60
3.4.3. Bilya Boyutunun Etkisi	64
3.4.4. Öğütme ile Yüzey Alanı Değişimlerinin İncelenmesi	64
3.4.5. Öğütme Aşamalarına Göre Morfolojideki Değişim.....	66
3.5. İnkjet Mürekkeplerinin Üretim Yöntemleri Genel Değerlendirme	71
4. ÖĞÜTME YÖNTEMLERİNİN KRİSTAL YAPIYA ETKİSİ	71
4.1. Öğütme Yönteminin Kristal Yapıya Etkisi Giriş	71
4.2. Öğütme Yönteminin Kristal Yapıya Etkisi Literatür Bilgisi.....	71
4.2.1. Mekanik Alaşımlandırma	72
4.2.1.1. Amorflaşmanın Termodinamik Açından İzahı.....	75

4.2.1.2. Amorflaşma Mekanizması	78
4.2.2. Seramik Pigmentlerin Kristal Yapıları	79
4.2.2.1. Kristal Yapılarına Göre Sınıflandırma	80
4.3. Öğütme Yönteminin Kristal Yapıya Etkisi Deneysel Prosedür	92
4.4. Öğütme Yönteminin Kristal Yapıya Etkisi Sonuçlar ve Tartışma	93
4.5. Öğütme Yönteminin Kristal Yapıya Etkisi Genel Değerlendirme	101

5. ÖĞÜTME YÖNTEMİNİN PİGMENT RENK KALİTESİNE

ETKİSİ 102

5.1. Öğütme Yönteminin Pigment Renk Kalitesine Etkisi Giriş	102
5.2. Öğütme Yönteminin Pigment Renk Kalitesine Etkisi	
Literatür Bilgisi	102
5.2.1. Renk ve Absorpsiyon Spektrumu	102
5.2.2. Renk Uzayı	106
5.2.2.1. Cihaza Bağlı Uzay Sistemleri	107
5.2.2.2. Cihazdan Bağımsız Uzay Sistemleri	107
5.2.2.3. Dahili Sistemler	107
5.2.2.4. Renk Ölçüm Yöntemleri	107
5.2.3. Renklendiriciler	109
5.2.3.1. İnorganik Pigmentler	109
5.2.3.2. İnorganik Pigmentlerin Sınıflandırılması	110
5.2.3.3. Seramiklerde Kullanılan İnorganik Pigmentlerin Genel Özellikleri	115
5.3. Öğütme Yönteminin Pigment Renk Kalitesine Etkisi	
Deneysel Prosedür	117
5.4. Öğütme Yönteminin Pigment Renk Kalitesine Etkisi	
Sonuçlar ve Tartışma	118
5.5. Öğütme Yapısının Pigment Renk Kalitesine Etkisi	
Genel Değerlendirme	126

6. SU BAZLI MÜREKKEPLERİN STABİLİZASYONU 127

6.1. Su Bazlı Mürekkeplerin Stabilizasyonu Giriş	127
--	-----

6.2. Su Bazlı Mürekkeplerin Stabilizasyonu Literatür Özeti	127
6.2.1. Partiküllerin Dağıtılması ve Mekanizmalar	127
6.2.1.1. Suda Yüzey Yüklenme Mekanizmaları	129
6.2.2. Kolloidler ve Kolloidal Kararlılık	132
6.2.2.1. Van der Waals Kuvvetleri	133
6.2.2.2. Elektrostatik Kuvvetler	136
6.2.2.3. Sterik Kuvvetler	140
6.2.3. Süspansiyon Reolojisi	142
6.2.3.1. Akış Davranışı Türleri	143
6.2.4. Mürekkeplerin Reolojik Özellikleri	145
6.3. Su Bazlı Mürekkeplerin Stabilizasyonu Deneysel Prosedür	148
6.3.1. Zeta Potansiyeli Ölçüm Prensipleri	149
6.4. Su Bazlı Mürekkeplerin Stabilizasyonu Sonuçlar ve Tartışma	150
6.4.1. Elektrokimyasal Özelliklerin Belirlenmesi	150
6.4.2. Reolojik Özelliklerin Belirlenmesi	152
6.4.3. Sedimentasyon Testleri	157
6.5. Su Bazlı Mürekkeplerin Stabilizasyonu Genel Değerlendirme	162

7. SU BAZLI MÜREKKEPLERİN BASKIYA

UYGUNLUĞUNUN DEĞERLENDİRİLMESİ	163
7.1. Su Bazlı Mürekkeplerin Baskıya Uygunluğu Giriş	163
7.2. Su Bazlı Mürekkeplerin Baskıya Uygunluğu Literatür Bilgisi	163
7.2.1. İslatma, Soğurma ve Difüzyon Teorisi	163
7.3. Su Bazlı Mürekkeplerin Baskıya Uygunluğu Deneysel Prosedür ...	167
7.3.1. Yüzey Gerilimi Ölçümü	168
7.4. Su Bazlı Mürekkeplerin Baskıya Uygunluğu	
Sonuçlar ve Tartışma	168
7.4.1. Yüzey Gerilimi Ölçümü Sonuçları ve Baskıya Uygunluğun	
Teorik Olarak Değerlendirilmesi	168
7.4.2. Baskı Makinesiyle Uygulama Sonuçları	170
7.4.3. Yeni Reçete Denemeleri	172
7.5. Su Bazlı Mürekkeplerin Baskıya Uygunluğu	

Genel Değerlendirme	176
8. GENEL DEğERLENDİRME	177
9. ÖNERİLER	181
KAYNAKLAR	182

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
2.1.Seramik ürünlerin dekorlama yöntemlerinin sınıflandırılması	7
2.2. Baskı makinesinin temel elemanları	10
2.3. Mevcut ve ideal renklerin karşılaştırılması	11
2.4. İnkjet baskı teknolojilerinin sınıflandırılması	12
2.5. Sürekli inkjet baskı sistemlerinde mürekkebin aktarılma şekli	12
2.6. Drop on demand baskı sistemlerinde mürekkebin aktarılma şekilleri	13
2.7.Ticari mürekkeplerde kullanılan hammadde pigmentlerin tane boyutu kümülatif histogram eğrileri	17
2.8. Farklı renklerdeki ticari mürekkeplerin hac.% histogram tane boyutu eğrileri	19
2.9. a) Sarı, b) Mavi, c) Siyah, d) Kahverengi pigmentlerin SEM görüntüsü.....	20
2.10. a)Sarı, b)Mavi, c)Siyah, d)Kahverengi ticari mürekkeplerin (öğütülmüş pigment) SEM görüntüsü	23
2.11. Sarı, mavi, siyah ve kahverengi mürekkeplerin akış profilleri	25
2.12. Pigmentlerin öğütme öncesi tane boyutu dağılımları.....	28
2.13. a)TZ, b)OR ve c)BS pigmentlerinin öğütme öncesi SEM görüntüleri	29
2.14. TZ pigmentinin kalitatif ve kantitatif mineralojik analizi sonucu	30
2.15. OR pigmentinin kalitatif ve kantitatif mineralojik analizi sonucu.....	31
2.16. BS pigmentinin kalitatif ve kantitatif mineralojik analizi sonucu	31
3.1. Farklı öğütme aşamalarında enerji tüketimi değerleri	37
3.2. Hicom öğütücünün (a) Kesit alan, (b)öğütücü kap görüntüleri	39
3.3. Bilyalı öğütücüdeki dönme hareketi	40
3.4. Başlangıç tane boyutu a)46 µm, b)20 µm, c)10,3 µm olan süspansiyonlar için farklı bilya boyutlarında elde edilen öğütme eğrileri	41
3.5. Yatay atritör öğütücüde öğütücü ortamın akışı.....	45
3.6. Yatay öğütücüde akışkan hareketinin durumu.....	45
3.7. PML tipi atritör değirmen	46
3.8. Kuvvet-gerilim diyagramı.....	47

3.9. Partikül kırılmasının yapısal şeması.....	47
3.10. Değirmen içindeki türbülans akış a) Kuşbakışı görüntüsü b) Kesit alan görüntüsü	49
3.11. Sirkülasyon tipi atritör değirmenin gösterimi: a) ve b) Süspansiyon girişi ve çıkışı, c) Filtre, d) karıştırıcı, e) ve f) İç ve dış soğutma suyu.....	51
3.12. TZ pigmentin 1000 rpm ve 2000 rpm dönme hızı ile elde edilen tane boyutu histogram eğrileri	52
3.13. OR pigmentin 2000 rpm ve 3000 rpm dönme hızı ile elde edilen tane boyutu histogram eğrileri	54
3.14. Siyah (BS) pigmentin 2000 rpm ve 3000 rpm dönme hızı ile elde edilen tane boyutu histogram eğrileri	55
3.15. %0.5 oranında kullanılan DX ve DC katkı maddelerinin TZ pigmentinin tane boyutu histogram eğrilerine etkisi.....	56
3.16. %0.5 oranında kullanılan DX ve DC katkı maddelerinin OR pigmentinin tane boyutu histogram eğrilerine etkisi.....	58
3.17. %0.5 oranında kullanılan DX ve DC katkı maddelerinin BS pigmentinin tane boyutu histogram eğrilerine etkisi.....	59
3.18. TZ pigmentin 0,3 ve 0,4 mm çapındaki bilya ile öğütülmesi sonrasında elde edilen histogram eğrileri.....	60
3.19. OR pigmentin 0,3 ve 0,4 mm çapındaki bilya ile öğütülmesi sonrasında elde edilen histogram eğrileri.....	61
3.20. BS pigmentin 0,3 ve 0,4 mm çapındaki bilya ile öğütülmesi sonrasında elde edilen histogram eğrileri.....	63
3.21. TZ pigmentinin öğütme sonrası elde edilen tane boyutuna göre yüzey alanındaki değişim.....	64
3.22. OR pigmentinin öğütme sonrası elde edilen tane boyutuna göre yüzey alanındaki değişim.....	65
3.23. BS pigmentinin öğütme sonrası elde edilen tane boyutuna göre yüzey alanındaki değişim.....	65

3.24. Sol-30 dk, sağ-120 dk'lık öğütme olacak şekilde a)1000 rpm- 0.3-0.4 mm-%0.5 dağıtıcı, b) 2000 rpm-0.3-0.4 mm-%0.5 dağıtıcı, c) 3000 rpm-0.3-0.4 mm-%0.5 dağıtıcı ile elde edilen TZ numunelerinin SEM görüntüleri	67
3.25. Sol 30 dk, sağ-60 dk'lık öğütme olacak şekilde a)2000 rpm-0.3-0.4 mm, b)3000 rpm-0.3-0.4 mm, c)3000 rpm-0.3-0.4 mm-%0.5 dağıtıcı ile elde edilen BS numunelerin SEM görüntüleri	68
3.26. Sol 30 dk, sağ-60 dk'lık öğütme olacak şekilde a)2000 rpm-0.3-0.4 mm, b)3000 rpm-0.3-0.4 mm, c)3000 rpm-0.3-0.4 mm-%0.5 dağıtıcı ile elde edilen OR numunelerin SEM görüntüleri.....	69
4.1. Mekanik alaşımlandırma sürecinde atomik çözelti elde etme	74
4.2. A ve B metalleri için a)sıcaklıkla, b)serbest enerjiyle değişen örnek faz diyagramı.....	76
4.3. Katı hal amorfizasyonu için gerekli olan serbest enerji koşulu	77
4.4. Difüzyon eşliğinde gerçekleşen tane sınırı taşınması	78
4.5. Badeleyit (ZrO_2) kristal yapısı.....	80
4.6. Borat ($(Co,Mg)_2B_2O_5$) kristal yapısı	81
4.7. $(Cr,Al)_2O_3$ kristal yapısı	82
4.8. Yeşil $3CaO.Cr_2O_3.3SiO_2$ kristal yapısı	82
4.9. Co_2SiO_4 kristal yapısı.....	83
4.10. Oktahedral yapıya sahip periklas (MgO) ve grubu kristal yapısı	84
4.11. $(Co,Zn)_2SiO_4$ kristal yapısı.....	84
4.12. $CoLiPO_4$ kristal yapısı	85
4.13. $2NiO.3BaO.17TiO_2$ kristal yapısı.....	85
4.14. $PB_2Sb_2O_7$ kristal yapısı.....	86
4.15. Rutil (TiO_2) kristal yapısı	86
4.16. $CaO.SnO_2.SiO_2:Cr_2O_3$ kristal yapısı.....	87
4.17. $Co(Al,Cr)_2O_4$ kristal yapısı	87
4.18. $Pr-ZrSiO_4$ kristal yapısı.....	89
4.19. TZ pigmentin farklı öğütme çevrimlerinde öğütülmesi ile elde edilen amorf faz miktarı değişimi.....	93

4.20. OR pigmentin farklı öğütme çevrimlerinde öğütülmesi ile elde edilen amorf faz miktarı değişimi.....	93
4.21. BS pigmentin farklı öğütme çevrimlerinde öğütülmesi ile elde edilen amorf faz miktarı değişimi.....	94
4.22. TZ pigmentinin öğütme sonrası elde edilen mikroyapısı.....	95
4.23. TZ pigmentinin difraksiyon paterni	96
4.24. TZ pigmentinin optik özellikleri; a) V^{+4} iyonunun difüz reflektans spektrası (1000xitalik rakamlar), b) Tane boyutuna; c) Bağlı yüzey alanına bağlı olarak V^{+4} optik bant şiddetindeki düşüş.....	97
4.25. a) TZ, b) BS ve c) OR pigmentler için, kristalin olarak kalan pigment ve optik absorbans yüzdelerinin öğütme çevrimine göre değişimi.....	98
4.26. OR pigmentinin optik özellikleri; a) Rutil bant boşluğunun difüz reflektans spektrası (1000xitalik rakamlar), b) Tane boyutuna; c) Bağlı yüzey alanına bağlı olarak rutil bant boşluğunun optik bant şiddetindeki düşüş	99
4.27. Tane boyutu farklı TZ mürekkeplerin frit ve sırda kullanımıyla değişen optik özellikleri	100
5.1. Spektrumda dalga boylarına göre renklerin sıralanışı.....	103
5.2. Renk bileşenleri.....	104
5.3. Munsel Renk (hue) çemberi	104
5.4. Kroma ve doygunluğun karşılaştırılması	105
5.5. a)RGB ve b)CMY renk uzayı	106
5.6. Renk ölçüm cihazlarının sınıflandırılması	108
5.7. İnorganik pigment ailesi şeması.....	112
5.8. TZ pigmentin tane boyutuna göre kroması ve parlaklığındaki değişim	121
5.9. TZ pigmentin tane boyutundaki değişime göre renk farkındaki değişim	121
5.10. a) Transparan sıra, b) Mat sıra katılmış turkuvaz pigmentin tane boyutuna göre kroması ve parlaklığındaki değişim.....	123
5.11. BS pigmentin tane boyutuna göre kroması ve parlaklığındaki değişim	124
5.12. BS pigmentin tane boyutuna göre renk farkındaki değişim.....	124
5.13. OR pigmentin tane boyutuna göre renk farkındaki değişimi	125

6.1. Farklı türdeki katıların bağ enerjileri	124
6.2. Ag-I iyon çözünmesi şematik gösterimi	129
6.3. Yüzey iyonlarının doğrudan iyonlaşması mekanizmasının şematik gösterimi	130
6.4. Spesifik iyon adsorpsiyonu mekanizmasının şematik gösterimi	131
6.5. DLVO teorisine göre serbest enerjinin tane uzaklaşması ile ilişkisi.....	132
6.6. Partiküller arası toplam potansiyel enerji ve elde edilen süspansiyon yapısı arasındaki ilişki	134
6.7. Potansiyel enerji ve partiküller arası uzaklıkların a) elektrostatik, b) sterik ve c) yapısal kuvvetlerin etkili olmasıyla değişimi (κ^{-1} ; etkin çift tabaka kalınlığı, δ ; katkı maddesi kalınlığı, σ ; boşluk mesafesi)	135
6.8. Elektriksel çift tabaka ve elektrostatik potansiyeldeki değişim	136
6.9. Huckel ve Smoluchowski yaklaşımlarına göre çift tabaka kalınlığındaki farklılık.....	140
6.10. a) Geleneksel ve b) Karmaşık yapıda dağıtıcı türleri	140
6.11. Seramik yüzeyine adsorplanan a) homopolimer, b) kısa zincir ve uzun kuyruk kısmı bulunan ikili kopolimer, c) zincirli alt moleküle bağlı kuyruklar içeren tarak şekilli kopolimer ve d) kısa zincir ucuna bağlanmış uzun kuyruk kısmı bulunan kısa zincirli dağıtıcı türlerinin yüzeyde tutunma şekilleri.....	141
6.12. a) Newton akış, b) kayma incilmesi, c) kayma kalınlaşması, d) bingam plastik, e) psödoplastik	143
6.13. Sıvı, jel ve katı yapıdaki sistemler için frekansa bağlı viskoz modül ve elastik modüldeki değişim	145
6.14. Mürekkebin uç içinde taşınım dinamiği.....	148
6.15. 2000 rpm dönme hızında katkı maddesi kullanılmadan iki saat öğütülen numunelerin pH-zeta potansiyel eğrileri	150
6.16. Farklı öğütme koşullarında TZ mürekkep numunelerinin kayma hızı-viskozite eğrileri.....	153
6.17. Farklı öğütme koşullarında OR mürekkep numunelerinin kayma hızı-viskozite eğrileri.....	153

6.18. Farklı öğütme koşullarında BS mürekkep numunelerinin kayma hızı-viskozite eğrileri.....	154
6.19. TZ, OR ve BS mürekkep numunelerinin 3000 rpm dönme hızı, 0,3 mm bilya çapı ve 2 saatlik öğütme koşullarında akış davranışlarının karşılaştırılması	155
6.20. Standart öğütme koşullarında, %10 ve %20 glikol ilavesinin TZ süspansiyonların akış profiline etkisi	156
6.21. Standart öğütme koşullarında, %10 ve %20 glikol ilavesi sonrasında OR süspansiyonların akış davranışına etkisi.....	156
6.22. Standart öğütme koşullarında, %10 ve %20 glikol ilavesinin BS süspansiyonlarının akış davranışına etkisi	157
6.23. 3000 rpm dönme hızı, ağ.%0,5 DC kullanımı ve 2 saatlik öğütme koşullarında TZ mürekkep numunelerinin sedimentasyon davranışı	158
6.24. 3000 rpm dönme hızı, ağ.%0,5 DC kullanımı ve 2 saatlik öğütme koşullarında OR mürekkep numunelerinin sedimentasyon davranışı.....	159
6.25. 3000 rpm dönme hızı, ağ.%0,5 DC kullanımı ve 2 saatlik öğütme koşullarında BS mürekkep numunelerinin sedimentasyon davranışı	160
6.26. % 10 ve %20 GL ilavesinin TZ mürekkeplerinin çökme davranışına etkisi.....	160
6.27. % 10 ve %20 GL ilavesinin OR mürekkeplerinin çökme davranışına etkisi.....	161
6.28. % 10 ve %20 GL ilavesinin BS mürekkeplerinin çökme davranışına etkisi.....	161
7.1. Damla oluşumu dinamiği	164
7.2. Kuyruk oluşumu.....	165
7.3. Mürekkebin DOD sisteminde kullanımına uygunluğunu belirleyen diyagram.....	166
7.4. Z=2-17 aralığındaki numuneler için damla oluşum davranışları a) Z:2.17, g) Z:17.32	167
7.5. Baskıya uygunluk değerlendirmesi	170
7.6. BS pigmenti içeren mürekkebin baskı deneme görüntüsü.....	170
7.7. OR pigmenti içeren mürekkebin baskı deneme görüntüsü	171

7.8. Yeni reçete ile öğütölmüş olan TZ pigmentin tane boyutu dağılımı eğrileri	173
7.9. Yeni reçete ile öğütölmüş olan BS pigmentin tane boyutu dağılımı eğrileri	174
7.10. Yeni reçete ile öğütölmüş olan TZ süspansiyonunun akış profili.....	175
7.11. Yeni reçete ile öğütölmüş olan siyah süspansiyonun akış profili	175

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

2.1. Yıl bazında ülkelere göre inkjet dekorlama makine sayısındaki değişim.....	8
2.2. Yıl bazında Türkiye’de inkjet dekorlama makine sayısındaki değişim	8
2.3. Ticari mürekkeplerde kullanılan hammadde pigmentlerin tane boyutu değerleri (μm).....	17
2.4. Firmaların mürekkep üretiminde kullandığı pigmentlerin ağ.% cinsinden oksit oranları	18
2.5. Farklı renklerdeki mürekkeplerin tane boyutu değerleri (μm).....	19
2.6. Ticari mürekkeplere ait yüzey alanı değerleri (m^2/gr)	20
2.7. Belli kayma hızı aralığında, ticari mürekkeplere ait viskozite değerleri	25
2.8. Pigment numune türleri ve kısaltmaları	26
2.9. Belirlenen seramik pigmentlerin ortalama fiziksel özellikleri	27
2.10. Pigmentlerin öğütme öncesi lazer kırınımı yöntemiyle ölçülen tane boyutu değerleri (μm).....	28
2.11. Pigment hammaddelerinin yüzey alanı değerleri (m^2/gr)	28
3.1. CIJ ve DOD sistemleri için örnek karışımlar	35
3.2. Belli öğütücü ortam malzemelerinin mekanik özellikleri.....	42
3.3. TZ pigmentin 1000 rpm ve 2000 rpm dönme hızı ile elde edilen tane boyutu değerleri (μm)	53
3.4. OR pigmentin 2000 rpm ve 3000 rpm dönme hızı ile elde edilen tane boyutu değerleri (μm)	54
3.5. Siyah (BS) pigmentin 2000 rpm ve 3000 rpm dönme hızı ile elde edilen Tane boyutu değerleri (μm)	55
3.6. %0.5 oranında kullanılan DX ve DC katkı maddelerinin TZ pigmentinin tane boyutu değerlerine etkisi (μm).....	58
3.7. %0.5 oranında kullanılan DX ve DC katkı maddelerinin OR pigmentinin tane boyutu değerlerine etkisi (μm)	59
3.8. %0.5 oranında kullanılan DX ve DC katkı maddelerinin BS pigmentinin tane boyutu değerlerine etkisi (μm).....	60
3.9. TZ pigmentin 0,3 ve 0,4 mm çapındaki bilya ile öğütülmesi sonrasında elde edilen tane boyutu değerleri (μm)	61

3.10. OR pigmentin 0,3 ve 0,4 mm çapındaki bilya ile öğütülmesi sonrasında elde edilen tane boyutu değerleri (μm)	62
4.1. Rutil-kasterit yapıdaki pigment türleri	64
4.2. Spinel yapıdaki pigment türleri	88
5.1. Pigmentlerin yapısal özelliklerine göre sınıflandırılması	90
5.2. Renklerine göre pigmentlerin sınıflandırılması	111
5.3. İnkjet dekorlamada kullanılan pigmentler	114
5.4. Pigmentlerin ilave edildiği sırların bileşenleri ve ısı özellikleri	115
5.5. TZ pigmenti için tane boyutuna göre L^* , a^* , b^* , C^* ve ΔE^* değerlerindeki değişim	117
5.6. BS pigmenti için tane boyutuna göre L^* , a^* , b^* , C^* ve ΔE^* değerlerindeki değişim	118
5.7. OR pigmenti için tane boyutuna göre L^* , a^* , b^* , C^* ve ΔE^* değerlerindeki değişim	120
6.1. Tekniğe göre mürekkep özellikleri	120
6.2. Farklı renklerdeki mürekkeplerin fiziksel özellikleri.....	146
6.3. Üç farklı renkteki mürekkep için dönme hızının zeta potansiyel değerlerine etkisi	147
6.4. Üç farklı renkteki mürekkep için öğütme süresinin zeta potansiyel değerlerine etkisi	151
6.5. Üç farklı renkteki mürekkep için dağıtıcı türünün zeta potansiyel değerlerine etkisi	151
7.1. Aynı koşullarda elde edilen standart ve %10 ve %20 glikol ilaveli TZ, OR ve BS pigment süspansiyonlarının yoğunluk, yüzey gerilimi ve viskozite değerleri	169
7.2. Yeni reçete ile öğütülmüş olan TZ pigmentin tane boyutu değerleri.....	173
7.3. Yeni reçete ile öğütülmüş olan BS pigmentin tane boyutu değerleri.....	174

1. GİRİŞ VE TEZİN YAPILANMASI

1.1.Giriş

Seramik karoların; teknik ve performans açısından hidrofobik yüzeyler, nefes alan karolar gibi fonksiyonel uygulamalarla geliştirilmesinin yanında estetik açıdan da farklı dekorlama teknikleri ve tasarımları denenerek geliştirilen ürünler piyasaya sunulmakta ve çeşitlilik sağlanmaktadır. Dekorasyon, seramik kaplama malzemeleri üretim hattının büyük bir kısmını kapsadığından yeni ve ekonomik teknolojilerin geliştirilmesi, ürüne katma değer kazandırılması açısından oldukça önemlidir. Genel olarak bu dekorlama tekniklerinde ürüne doğrudan dekorasyon uygulandığı gibi dolaylı olarak geliştirilen teknikler de mevcuttur. Doğrudan dekorlama teknikleri arasında en yaygın kullanılanlar düz ve döner elek baskı (rotokolor) teknikleridir.

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 alanda (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 yazılımlar konularında çok geniş bir alanı kapsayacak şekilde Ar-Ge çalışmalarının yapılması ihtiyacını ortaya çıkarmıştır.

Ülkemizde henüz inkjet dekorlama ile ilgili Ar-Ge çalışmaları halen sınırlıdır. Teknoloji yurt dışından transfer edilmiştir ve her geçen gün yeni bir

firma daha bu sisteme geçiş yapmaktadır. Bu proje kapsamında özellikle ülkemizde inkjet dekorlama ile ilgili yapılan Ar-Ge çalışmalarına katkıda bulunma amacı ön planda tutulmaktadır. Makine ve yazılım dışında sistemin bir diğer parçası olan inkjet mürekkepleri ile ilgili, istenen kalitede mürekkep üretim koşullarının belirlenmesi ve kararlılığının sağlanması ile ilgili çalışmalar yapılması ve bu sayede dışa bağımlılığın azaltılması planlanmıştır.

1.2.Tezin Yapılanması

Bilimsel teknolojik amaçlar doğrultusunda tez altı bölümde yapılanmıştır. Bölüm başlıkları ve bölümlere ait kısa özetler aşağıda verilmektedir.

Seramik Kaplama Malzemelerinin Dekorasyonu ve Dijital Dekorasyon:

Seramik kaplama malzemelerinin üretiminde kullanılan dekorasyon yöntemleri ve inkjet dekorasyonun bu yöntemler arasındaki yeri teorik ve deneysel olarak araştırılmıştır. Geliştirilmesi için yürütülen çalışmalarda standart kabul edilecek özelliklerin tespit edilmesi amacıyla mevcut ticari mürekkeplerin karakterizasyon çalışmaları paylaşılmıştır. Bunun yanında çalışmaların başlangıç aşamasında uygulanan hammadde karakterizasyonu sonrasında elde edilen veriler değerlendirilmiştir. Ticari olarak su bazlı mürekkepler çalışmaların başlangıcında su bazlı yerine solvent ya da yağ bazlı mürekkeplerdir. Su bazlı mürekkepler için ticari bir örnek mevcut olmamasından ötürü mevcut sistemlerin özellikleri temel alınmaktadır. Diğer yandan çalışmanın son dönemlerinde piyasayada yer bulan su bazlı mürekkeplerin iri tane boyutlu, yaklaşık ağ.%50 su ve yardımcı solventler içeren bileşenler oluğu bilinmektedir.

İnkjet Mürekkeplerinin retim Yöntemleri:

Bu bölümde inkjet mürekkeplerinin üretim yöntemleri teorik ve deneysel olarak araştırılmıştır. İnkjet mürekkeplerinin, özellikle seramik mürekkepler olarak geçen seramik pigmentlerin kullanımıyla elde edilen türünün üretilmesinde temel yöntem mikron altı boyuta ğtmedir. Malzemelerin ğtme etkinliği, öğütme için seçilen sistemin yanında malzemenin kristalografik, mekanik ve morfolojik özellikleri ile

de ilişkilidir. Tüm bu etkenler göz önünde bulundurularak deneysel çalışmaların tasarımında öncelikle mikron altı boyuta etkin şekilde öğütme yapabilecek ve hali hazırda ticari mürekkeplerin üretilmesinde kullanılan sirkülason tipi atritör değirmenlerin laboratuvar ölçekli olan modeli kullanılmış ve dönme hızı, bilya boyutu, öğütme süresi, katkı maddesi kullanımı parametreleri göz önünde bulundurulmuştur. Pigment seçiminde zirkon, rutil ve spinel olmak üzere üç farklı kristal yapıya sahip üç pigment seçilmiş ve İtalya'daki bir pigment firmasından bu çalışma kapsamında özel olarak temin edilmiştir. Öğütmenin tane boyutuna ve dağılımına, tane şekli ve morfolojisine etkisi incelenmiştir. Öğütme, tane boyutu ölçümleri, mikroskopik analizler Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'nde ve Seramik Araştırma Merkezi laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

Öğütme Yönteminin Kristal Yapıya etkisi: Mikron altı boyuta öğütme işlemi yüksek enerjili öğütme sınıfına girmektedir ve uygulanan enerjinin malzemenin kristal yapısına etkisinin araştırılması, pigment-sır etkileşimlerinin incelenmesi ve tane boyutunun renk kararlılığına etkisinin belirlenmesi önemli bir noktadır. Seramik malzemeler kırılma yapıdaki malzemelerdir ve belli bir yükün altında elastik davranış sergilerler. Ancak tane boyutunun yeterince küçülmesi sonrasında taneler kırılmadan ziyade aşınır ve bir süre sonra plastik deformasyona uğrarlar. Bu durumda kristal yapısında da bozunma gözlemlenebilmektedir. Deneyler sırasında yüksek enerjili öğütme yapılması sebebiyle kristal yapıdaki değişimler incelenmiş ve CNR-ISTEC laboratuvarlarında Rietveld analizi yöntemiyle öğütme öncesi ve belli öğütme aşamaları sonrasındaki kristal yapıları ve miktarları tespit edilmiştir.

Öğütme Yönteminin Pigment Renk Kalitesine Etkisi: Renk; kristal yapının ışığı absorplama davranışı sonrasında oluşan bir olgudur. Farklı kristal yapıya sahip çok çeşitli seramik pigmentler mevcuttur. Bu pigmentler öğütme işlemi sonrasında tane boyutundaki incelmeye ve kristal yapıdaki değişimin etkisiyle parlaklık, kroma gibi renk özelliklerinde değişime uğrar. Ek olarak seramik üretiminde kullanılan sır kaplamaları içeriğindeki farklı oksit içerikleri sebebiyle pigment renk etkileşimleri farklılık gösterebilmektedir. Çalışmalar süresinde

uygulanan öğütme işleminin gerek tane boyutu ve şeklini gerek kristal yapıyı değiştirmesi sebebiyle renk kalitesinin belirlenmesi çalışmaları yapılmıştır. Çalışmalar da farklı tane boyutlarına öğütülmüş bahsi geçen üç pigment türündeki numuneler; CNR-ISTEC laboratuvarlarındaki spektrofotometre ile ölçülmüştür. Aynı zamanda bu numuneler mat ve parlak özellikteki iki farklı porselen karo sırasına katılarak pişirilmiştir ve renk değişimleri incelenmiştir.

Su Bazlı Mürekkeplerin Stabilizasyon Çalışmaları: İnkjet mürekkeplerinin dekorasyon sırasında uygulanması sürecinde, piezoelektirik nozüllerden püskürtme işlemi uygulanmaktadır. Püskürtme sırasında nozüllerin tıkanmaması, istenen derecede dekrasyon kalitesine ulaşılması konularında, pigment süspansiyonunun elektrokimyasal ve fiziksel kararlılığı, viskozite ve akış davranışı gibi reolojik özellikleri, ayrıca depolama sırasındaki sedimentasyon davranışı oldukça önemlidir. Bu amaca yönelik olarak, elde edilen mikron altı boyuttaki pigment süspansiyonlarının öğütme ile birlikte elektrokimyasal kararlılığı, sedimentasyon davranışları, akış davranışları gibi özellikleri karakterize edilmiştir. Konuyla ilgili çalışmalar Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü ve Seramik Araştırma Merkezi laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

Su Bazlı Pigment Süspansiyonlarının Baskıya Uygunluğunun Değerlendirilmesi: Mikron altı boyuta öğütülmüş renkelendirici süspansiyonların baskı öncesinde, püskürtme sürecinde göstereceği akış davranışının tahminine yönelik belli modeller geliştirilmiştir. Bu modeller kullanılarak baskıya uygunluk derecesi belirlenebilmektedir. Yapılan çalışmada elde edilen süspansiyonların baskıya uygunluk derecesi CNR-ISTEC tarafından bu modeller kullanılarak değerlendirilmiştir.

2. SERAMİK KAPLAMA MALZEMELERİNİN DEKORASYONU VE DİJİTAL DEKORASYON

2.1. Seramik Kaplama Malzemelerinin Dekorasyon Yöntemleri Giriş

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 mikron altı boyutta mürekkepler geliştirilmiştir. Mikron altı mürekkeplerin geliştirilmesi ise sistem stabilizasyonu ve reolojik özelliklerde yeni gereksinimlerin oluşmasına ve bu konuda ar-ge çalışmalarının yoğunlaşmasına yol açmaktadır.

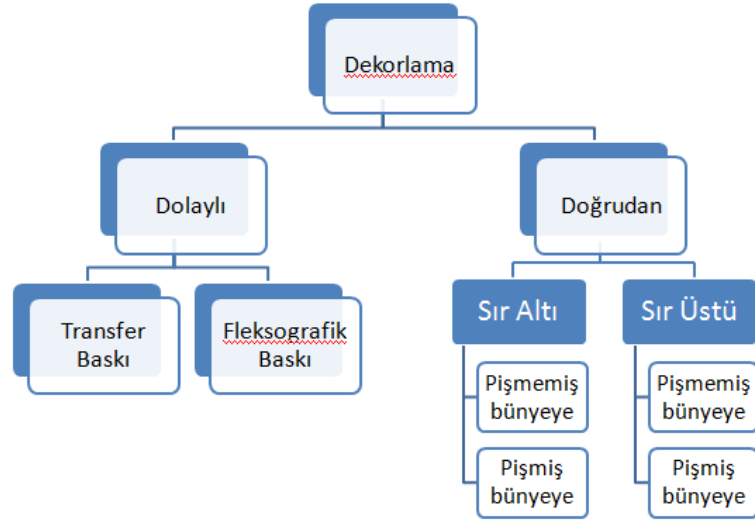
Mevcut sistemde kullanılan solvent bazlı mürekkepler insan sağlığına ve çevreye zararlı olmasından dolayı halen kullanılmasına karşın, alternatif ürünlerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar yapılmaktadır. Ek olarak, seramik sektöründe inkjet dekorlama ile ilgili olan yeni eğilimlere göre, mürekkeple sırtın aynı anda uygulanmasına yönelik sistemler geliştirilmektedir. Bu sebeple su bazlı mürekkeplerin bahsi geçen yeni sisteme adaptasyonunun solvent bazlı mürekkeplere göre daha kolay olacağı düşünülmektedir.

Tez çalışmasının bu bölümünde seramik karo üretiminde kullanılan dekorasyon yöntemlerinden bahsedilecek, inkjet dekorasyonun bu yöntemler arasındaki yeri ve farklılıkları açıklanacak ve konuyla ilgili olarak yapılan deneysel çalışmaların sonuçları irdelenecektir.

2.2. Seramik Kaplama Malzemelerinin Dekorasyon Yöntemleri Literatür Özeti

2.2.1. Seramik Dekorlama Yöntemleri

Dekorasyon teknikleri, karo ürünlerin yanında sofa eşyaları, hediyelik eşyalar gibi ürünlerde de sıkça kullanılmaktadır. Kullanılan teknikler, uygulama şekline göre Şekil 2.1'deki gibi gruplandırılmaktadır. Dolaylı baskıda görüntü kağıt, kavu uk pan , 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, kavu uk, reçine gibi bir altlığa aktarılır. Dolaylı dekorasyon yöntemleri düzensiz şekilli ürünlerin (masa ürünü, hediyelik eşya vb.) dekorasyonunda kullanılıştır. 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 ger ekleēebilecek tepkimelerden dolayı daha çok pişmiş bünyeye dekor uygulanması tercih edilmektedir (K  ukoğlu 2014).



Şekil 2.1. Seramik ürünlerin dekorlama yöntemlerinin sınıflandırılması (Küçükoğlu 2014)

Seramik parçaların doğrudan dekorlanmasında ağırlıklı olarak elek baskı ve döner elek baskı yöntemleri tercih edilir. Elek baskı yönteminde; renklendirici pasta elekten altlık yüzeyine bıçak yardımıyla aktarılır. Döner elek baskı da aynı prensiple, döner bir elek kullanılarak otomatik bir sistemle baskı uygulanır. Oldukça yaygın olarak kullanılan bir yöntem olmasına karşın, uygulama sırasında karoların kırılabilmesi, dekorların kenarlara eşit uygulanamaması gibi sorunlar yaratabilmektedir (Vari 2000).

Geleneksel dekorasyon sistemlerinde düşük üretim maliyeti, kullanımı basit olan sistemlerin işletilmesi, kesintisiz olarak işlem yapılabilmesi gibi üstünlükler mevcutken, yeni ürün geliştirmede maliyetlerin artması, değişik desenlere geçişin uzun sürmesi, elek depolama sürecinin maliyetli olması, her desen için yeni pasta reçetesinin hazırlanmasınının gerekmesi ve kullanılmayan pasta oranının fazlası gibi sıkıntılar oluşabilmektedir (Anonim 2010).

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 (Anonim 2010). Bu avantajlarından dolayı, son on yıldır seramik karolar için dijital dekorlama sistemini kullanan firmalarda hızlı bir artış görülmektedir (Hutchings 2010). Çizelge 2.1’de dünyada inkjet dekorlama

sistemine geçiş yapan seramik kaplama malzemeleri firma sayısının son on yıldaki değişimi gösterilmektedir (Crasta 2012). Ülkemizde de dijital dekorlama sistemine talep oldukça yaygındır. 2011 yılı sonunda firmaların sahip olduğu toplam makine sayısı 31 iken, 2013 yılı sonunda 92'ye ulaşmıştır. Çizelge 2.2'de Türkiye için belli dekorlama makinelerinin 2011-2013 yılı dağılımları yer almaktadır (Karaer 2011; Karaer 2013; Karaer 2014).

Çizelge 2.1. Yıl bazında ülkelere göre inkjet dekorlama makine sayısındaki değişim (Crasta 2012)

Bölge	Makine Sayısı		
	31/12/11'e kadar	31/12/12'e kadar	31/1/14'e kadar
Asya	37	794	1895
Avrupa Birliği	436	522	612
Güney Amerika	20	64	134
Diğer Avrupa		52	107
Afrika	17	58	77
Güney Amerika		45	77
Okyanus	28	2	2
Toplam	538	1537	2904

Çizelge 2.2. Yıl bazında Türkiye'de inkjet dekorlama makine sayısındaki değişim (Karaer 2011; 2013; 2014)

Türkiye'de yıllara göre makine sayıları		
2011	2012	2013
22	50	92

2.2.2. Dijital (İnkjet) Dekorlama

İnkjet dekorlama; mürekkep olarak adlandırılan renklendirici akışkanın, mikron (~18 µm) çapında damlalar şeklinde yüzeye temassız şekilde püskürtülmesini sağlayan bir yöntemdir (Calger ve Selman 1997; Ragnetti 2006). İlk olarak kağıt baskı uygulaması amacıyla geliştirilen bu yöntem sonrasında tekstil, otomotiv, mobilya gibi farklı endüstrilere adapte edildikten sonra seramik endüstrisine transfer edilmiş bir teknolojidir. Fonksiyonel ya da estetik birçok farklı uygulama alanlarında tercih edilmektedir. Daha hızlı ve atığın daha az olduğu bir teknik olması sebebiyle kullanımı hızla yaygınlaşmaktadır (Hudd 2010).

2.2.3. Süreç Bileşenleri

İnkjet sistemi çıktı makinesi, mürekkep ve çıktı yüzeyi olmak üzere üç temel bileşenden oluşmaktadır (Lindqvist ve ark. 2003). 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 (Ohkawa ve Matsumoto 2003).

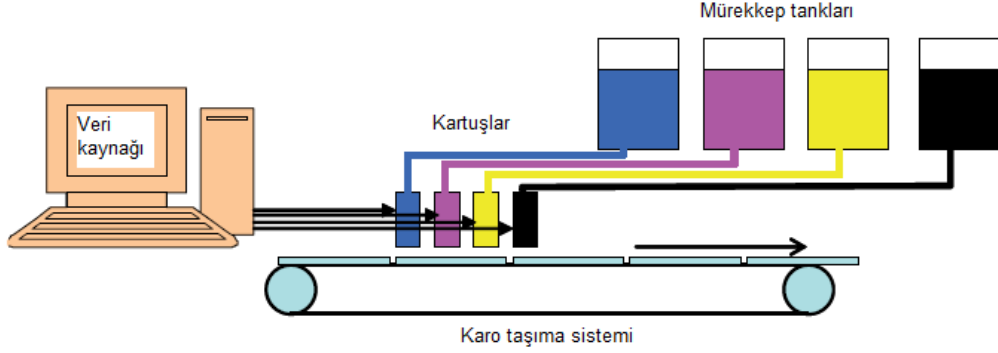
Baskı hızının artırılması için,

- ✓ Her bir baskı kafasına daha çok uç yerleştirilir,
- ✓ Daha çok sayıda baskı kafası kullanılır ya da
- ✓ Damla oluşturma frekansı arttırılır.

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 (Lindqvist et al. 2003).

Baskı makinesi kartuş, altlığın taşınmasını sağlayan bant, mürekkebin yüzeye işlendiği sistem, bu mürekkebin hangi desende aktarılacağı bilgisini

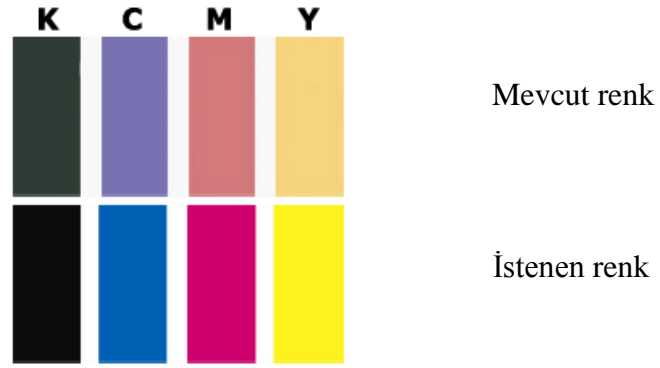
toplayan sistem gibi birimlerden ibarettir (Şekil 2.2). Uygulama öncesinde sinyaller toplanır, uçlara aktarılır ve 360 dpi çözünürlük oluşturulacak şekilde 35 m/dk'lık bir üretim hızı sağlanır (Hutchings 2010).



Şekil 2.2. Baskı makinesinin temel elemanları (Watanabe ve ark. 2012)

Seramik mürekkeplerin kullanılması için gerekli olan tane boyutu sebebiyle, kağıt baskıda kullanılan mürekkeplere göre daha dar bir aralıkta renk gamı elde edilir. Seramik uygulamalarında, inorganik pigmentlerin teknik özellikleri sebebiyle CMYK sistemine ait dört renk Şekil 2.3'teki gibi benzer tonlardaki başka renklerle temin edilmektedir. Renk dengesi yetersiz olduğundan bilgisayar üzerinde orijinal veriye göre ayarlama yapılması gerekmektedir. Bu amaçla uygulanan işlemler aşağıda sıralanmıştır:

1. Orijinal çizim hazırlanır
2. Tarama ile dijital veriye dönüştürülür
3. Hedeflenen renge göre baskı profili oluşturulur
4. Düzenleme yapılır
5. Baskı uygulanır ve renk kontrolü için pişirilir
6. Gerektiğinde profil yeniden düzenlenir
7. Hedeflenen renk elde edilene kadar aynı işlemler tekrarlanır (Watanabe ve ark. 2012).

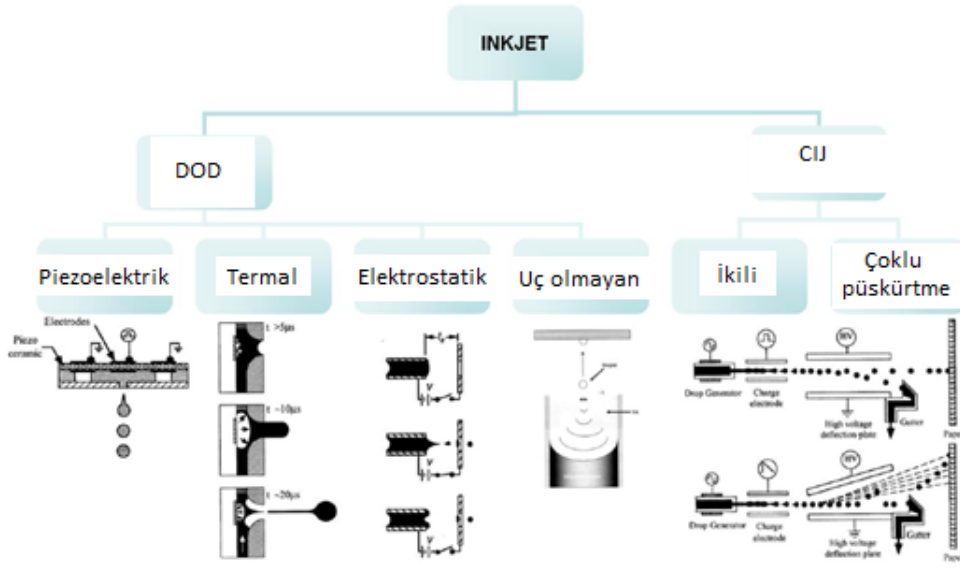


Şekil 2.3. Mevcut ve ideal renklerin karşılaştırılması (Watanabe ve ark. 2012)

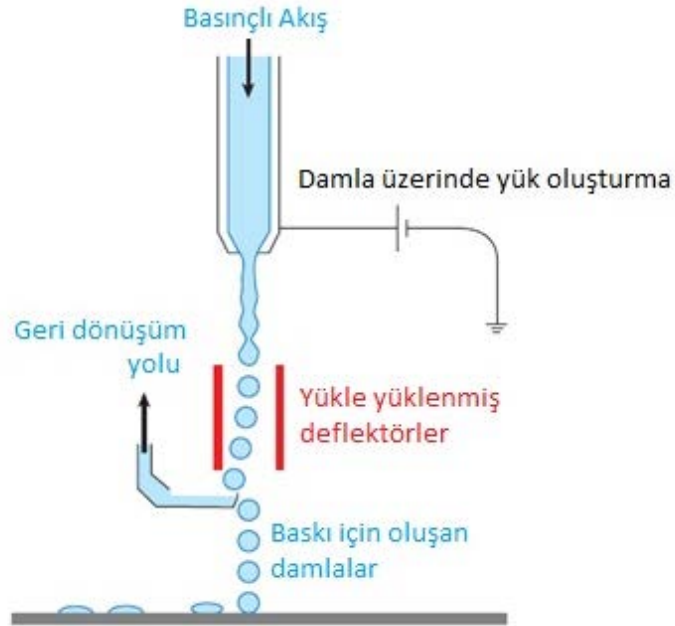
İnkjet baskı yönteminde; malzemenin altlık yüzeyine temas olmadan püskürtme yöntemiyle depolanması sistemini kullanılır. Uygulama şekline öre sürekli inkjet baskı (CIJ) ve tercihli damla püskürtme (DOD) olmak üzere iki temel baskı yöntemi mevcuttur (Şekil 2.4) (Lazaro ve ark. 2012; Kettle ve ark. 2010).

Sürekli inkjet dekorlamada öncelikle belirli bir elektriksel iletkenliğe sahip mürekkebin, elektromanyetik dalga altında yüklenmeleri sağlanır (Şekil 2.5). Bu yüklenme sonucunda mürekkep damlaları oluşur ve tekrar elektromanyetik dalga uygulanarak damlalar belirlenen koordinatlara yönlendirilir. Bu yöntem dekorasyondan ziyade barkod uygulamalarında tercih edilmekte ve yalnızca siyah renkte mürekkep kullanılmaktadır (Hutchings 2010).

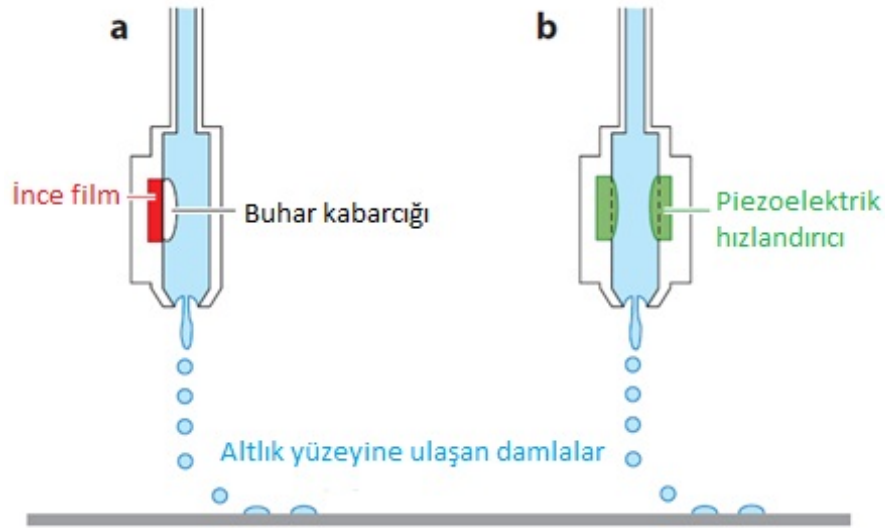
Drop on demand yöntemi seramik karo dekorasyonunda tercih edilen yöntemdir ve elektromanyetik dalga yerine basınçla mürekkep damlaları oluşturulur. Piezoelektrik malzemedan yapılan uçlar basınç değişimi sonrası hacimsel değişim gösterir ve mürekkep damlalar halinde yüzeye püskürtülür (Şekil 2.6). Geleneksel baskı yöntemlerine göre oldukça az atık mürekkep oluşması, yalnızca dört renkle çok geniş ralıktta desen çeşitliliğine ulaşılabilmesi, görüntü çözünürlüğünün yüksek olması gibi üstünlükler bu yöntemde olan talebi gün geçtikçe artırmaktadır (Hutchings 2010).



Şekil 2.4. İnkjet baskı teknolojilerinin sınıflandırılması (Lazaro ve ark. 2012)



Şekil 2.5. Sürekli inkjet baskı sistemlerinde mürekkebin aktarılma şekli (Derby 2010)



Şekil 2.6. Drop on demand baskı sistemlerinde mürekkebin aktarılma şekilleri (Derby 2010; Hudd 2010)

2.3. Seramik Kaplama Malzemelerinin Dekorasyon Yöntemleri Deneysel Prosedür

Deneysel çalışmalar süresince kullanılan hammaddeler İtalyan bir firma tarafından projeye destek verilmesi amacıyla temin edilmiştir. Bu kapsamda V katkılı $ZrSiO_4$, Cr-Sb katkılı TiO_2 , ve Cr-Fe-Co-Ni-Mn-O pigmentleri kullanılmıştır. Mürekkep numunelerinin reçeteleri karşılıklı görüş birliğine varılarak oluşturulduktan sonra öğütme çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen numuneler tane boyutu, SEM (SEM), zeta potansiyeli, reometre, yüzey gerilimi ölçümleri Anadolu Üniversitesi bünyesinde, kantitatif mineralojik analiz, yüzey alanı ölçümleri, UV-Vis NIR spektrometresi, renk ölçümleri CNR-ISTEC laboratuvarlarında uygulanmıştır.

Tez çalışmasının bu bölümünde standart olarak kabul edilen ticari mürekkeplerin ve çalışmalarda kullanılacak hammaddelerin karakterizasyon çalışmaları açıklanmıştır.

Ticari mürekkeplerin karakterizasyonunda farklı firmalardan belli aralıklarla numune temin edilmiş ve belirlenmiş olan tüm analiz yöntemleri tekrar

edecek şekilde uygulanmıştır. Bu çalışmada yalnızca iki firmadan temin edilen mürekkeplerin sonuçları paylaşılacaktır. Hammaddelerin karakterizasyonunda benzer şekilde tane boyutu ölçümü, yüzey alanı ölçümü, mikroskop ile görüntüleme, kimyasal ve mineralojik analiz yöntemleri kullanılmıştır. Numuneler toz halde tedarik edildiğinden herhangi bir ön işlem uygulanmamıştır.

2.3.1. Tane Boyutu Ölçümleri

Tane boyutu ölçümünün yapılması amacıyla Malvern marka Mastersizer 2000 model cihaz kullanılmıştır. Numune hazırlanması amacıyla ticari olarak temin edilen farklı renklerdeki numuneler Protherm marka PLF 130/25 model kutu tipi fırında 600 °C'ye kadar ısıtılarak solvent ve bağlayıcılarının uzaklaştırılması sağlanmış ve kalan kuru haldeki pigment tozu suda ultrasonik açıcıda dağıtılarak tane boyutu ölçülmüştür.

2.3.2. SEM ile Görüntüleme Analizi

Mikro boyutta görüntü alınabilmesi amacıyla Carl Zeiss marka Supra model SEM cihazı kullanılarak tane boyutu dağılımı ve şekli incelenmiştir. Numune hazırlanması sırasında, fırında bağlayıcısı uzaklaştırılmış olan toz haldeki pigment numuneleri kullanılmıştır. İletken olmayan seramik malzemenin yüzey iletkenliğini sağlamak ve böylece elektronların yüzeye şarj olmasını engellemek için tozların yüzeyi altın ile 40 sn kaplanmıştır. 8 mm çalışma mesafesinde, 20 kV hızlandırma voltajı kullanılarak numunenin farklı bölgelerinden görüntü alınmıştır.

2.3.3. Brunauer-Emmet-Teller (BET) ile Yüzey Alanı Ölçümü

Quantochrome marka autosorb 1-C model cihazı kullanılarak, tane yüzeyine azot gazı adsorpsiyonu ile yüzey alanı ölçümü uygulanmıştır. Ölçüm sırasında numune 300 °C sıcaklıkta 1 saat vakum altında bekletilerek yüzeyinde kalıntı gaz

molekülleri temizlendikten sonra (degassing) 7 noktalı adsorpsiyon eğrisi oluşturulmuştur.

2.3.4. X-Işınları Floresans Spektrometresi (XRF) ile Kimyasal Analiz

X-ışını floresan spektrometresi (XRF) ile kimyasal analiz XRF analizinin gerçekleştirilebilmesi için numuneler eritiş yöntemi ile hazırlanmıştır. Bu yöntemde 0.6 g yarı mamule 6 g ergitici (lityum tetraborat) ilave edilerek homojen bir şekilde karıştırılmıştır. Karışım platin kroze alınmış ve XRF eritiş cihazına yerleştirilerek 1000°C'ye kadar ısıtılmıştır. Eriyik haldeki karışım standart boyutlardaki platin kroze kapaklara dökülerek soğutulmuştur. Kapak içerisinden çıkarılan camlaştırılmış numuneler XRF cihazına yerleştirilerek analizleri gerçekleştirilmiştir. Titanyum'dan Uranyum'a kadar olan ağır elementler 50 kV voltaj ve 60 mA akım uygulanarak incelenmiştir. Bor'dan Uranyum'a kadar olan elementler için farklı voltaj ve akım değerleri kullanılmıştır. Bu değerler Ca ve K elementleri için 40 kV ve 75 mA iken Cl, S, P, Si, Al, Mg, Na, F ve B elementleri için 30 kV ve 100 mA'dir.

2.3.5. X-Işınları Difraktometresi (XRD) ile Faz Analizi

Mineralojik faz analizleri CNR-ISTEC laboratuvarlarında yer alan, LynxEye dedektörü taşıyan (Cu K α 1,2 radyasyonu) Bruker D8 Advance difraktometresinde, 10–80°'lik 2 θ tarama açısı aralığında, her bir 0.02°'lik 2 θ ölçüm adımında 16 sn. sayma hızı ile mineralojik analizler gerçekleştirilmiştir. Cihazın ölçüm prensibi; atom mertebesinde oluşan X-ışını kırınım karakteristiklerinin belirlenmesine dayanmaktadır. Analiz uygulanacak malzemenin üzerine X-ışını uygulandığı sırada, belli açı aralığında tarama yapılarak kırınan X-ışınlarının şiddeti ölçülmektedir. Her bir kristal yapının kendine özgü kırınım paterni olmasından ötürü, cihaza ait yazılımın kütüphanesinde bulunan kırınım paternleri ile analiz sonrası oluşan patern karşılaştırılıp eşleşen fazlar tespit edilmektedir. Numune hazırlarken, toz haldeki

pigment numuneleri agat havanda ezildikten sonra 63 µm açıklığa sahip elekten geçirilip analize tabi tutulmuştur.

2.3.6. Reolojik Özelliklerin Belirlenmesi

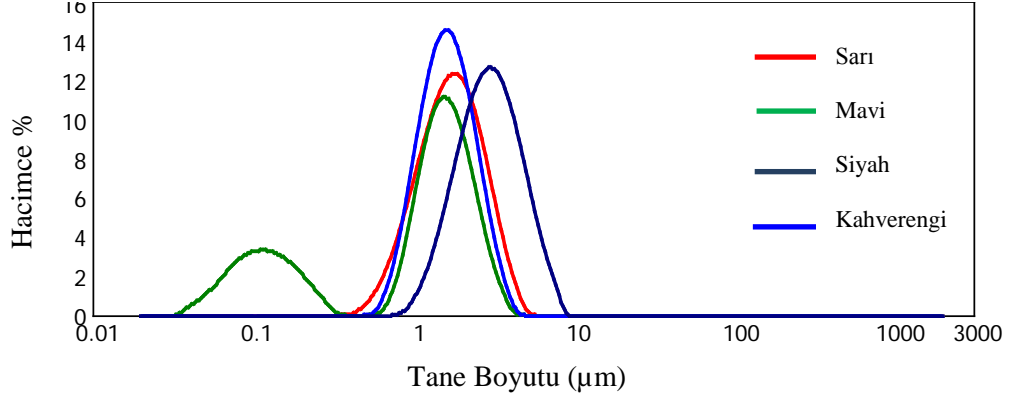
Reolojik ölçümler amacıyla Malvern Bohlin marka Gemini 2000 model rotasyonel reometre kullanılmıştır. Rotasyonel reometre ile kullanım sırasındaki akış koşullarına benzer koşullarda ölçüm yapılarak malzemenin bu durumdaki reolojik davranışı incelenmektedir. Ölçüm sırasında numune paralel iki yüzeye sahip dar bir boşlukta sıkıştırıldıktan sonra bir yüzey sabit tutulurken diğer yüzey belli kayma hızlarında hareket ettirilir ve akış ya da deformasyon davranışı tespit edilir. Paralel yüzeyler arasındaki boşluk aralığı kontrol edilebilir ve ölçüm sonrasında kayma gerilmesi (birim alanda malzemeye uygulanan kayma yükü), deformasyon (yer değiştirmenin yüksekliğe oranı) ve kayma (deformasyon) hızı (zamanla kaymadaki değişim) değerleri belirlenir. Ölçüm sırasında belli bir aralıkta kayma gerilmesi uygulanarak kayma hızı hesaplanır. Ya da kayma hızı belirlenerek kayma gerilmesi tespit edilir.

Rotasyonel reometrelerin diğer viskozimetrelerden farkı; geniş bir aralıkta ve düşük kayma hızlarında da ölçüm yapması ve aynı numune üzerinde tiksotropi, akma noktası, akış profili gibi farklı testlerin uygulanabilmesidir.

2.4. Seramik Kaplama Malzemelerinin Dekorasyon Yöntemleri Sonuçlar ve Tartışma

2.4.1. Ticari Mürekkeplerin ve Ticari Mürekkep Üretiminde Kullanılan Pigmentlerin Karakterizasyonu

Ticari mürekkeplerin üretiminde tercih edilen hammadde pigmentlerin tane boyutu değerlerinin tespit edilmesi ve bu çalışmada kullanılan hammaddelerle karşılaştırılması amacıyla belirli firmalardan temin edilen numunelerin tane boyutları ölçülmüştür. Temsili olarak seçilen bir firmaya ait mürekkeplerin tane boyutu sonuçları Şekil 2.7’de ve Çizelge 2.3’te verilmektedir.



Şekil 2.7. Ticari mürekkeplerde kullanılan hammadde pigmentlerin tane boyutu kümülatif histogram eğrileri

Çizelge 2.3. Ticari mürekkeplerde kullanılan hammadde pigmentlerin tane boyutu değerleri (µm)

Pigment	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀	D ₉₇	D ₉₉	D ₁₀₀
Sarı	0,88	1,68	2,99	3,26	4,91	5,75
Mavi	0,09	1,28	2,38	3,01	3,46	5,01
Siyah	1,59	2,91	5,21	6,54	7,44	8,71
Kahverengi	0,95	1,58	2,64	3,26	4,37	5,75

Pigment hammaddelerine ait tane boyutu değerleri incelendiğinde (Çizelge 2.3) d₅₀ değeri sıvı pigmentlerine göre oldukça ince ve dar tane boyutu dağılımına sahip pigmentler olduğu görülmektedir. Mavi pigment için tane boyutu aralığı 0.09-5.01 µm aralığında değişmekte ve diğer pigmentlere göre en dar aralığın mavi pigmente ait olduğu görülmektedir. Ek olarak Şekil 2.7'deki kümülatif eğrilerde ince tane boyutu değerlerinde ikincil dağılım olduğu görülmüştür. Sarı pigment de mavi pigmentle benzer aralıkta tane boyutuna sahiptir (0,88-5,74 µm). Kahverengi pigmentin tane boyutu aralığı 0,95-5,75 µm değerleri içindedir ve sarı pigmentle yakın dağılım göstermiştir. Siyah pigment bört pigment arasında en büyük tane boyutuna sahip pigmenttir ve tane boyutu

değerleri 1,89-8,71 aralığında değişmektedir. D_{99} değeri diğer pigmentlere göre daha büyüktür.

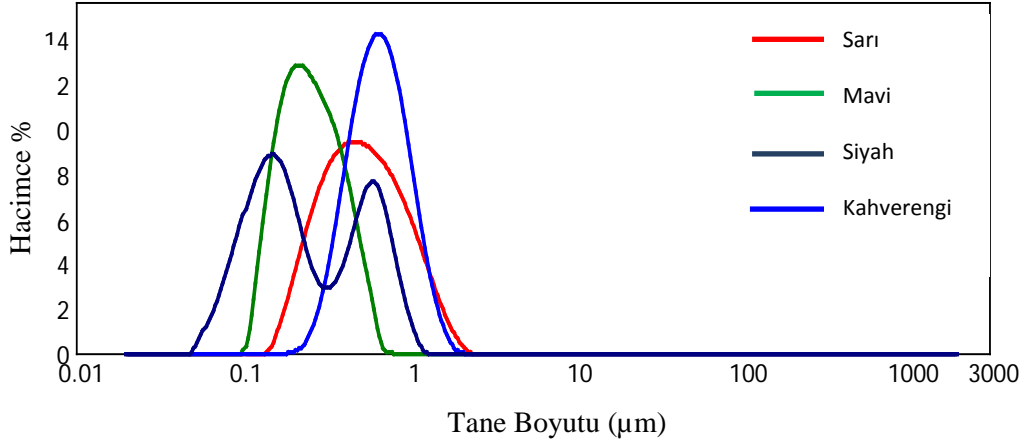
Çalışma süresince farklı firmalardan birden fazla dönemde mürekkep numuneleri temin edilip analiz edilerek firmalar arası ve aynı firmanın farklı dönemlerdeki ürünlerinin teknik özelliklerindeki değişimi incelenmiştir. Çizelge 2.4'te temsili olarak seçilen sonuçlar paylaşılmıştır.

Çizelge 2.4. Firmaların mürekkep üretiminde kullandığı pigmentlerin ağırlık cinsinden oksit oranları

Oksit	Sarı	Mavi	Siyah	Kahverengi
Co_2O_3	---	45-55	15-40	---
Cr_2O_3	10-15	0-1	20-30	25-30
NiO	---	---	15-20	---
Fe_2O_3	15-20	0-1	10-30	35-40
SiO_2	10-30	0-12	0-6	0-1
ZnO	30-45	---	0-3	30-35
MnO	---	---	0-2	---
Al_2O_3	8-20	30-55	0-1	0-1
ZrO_2	15-25	0-1	0-1	---
Pr_6O_{11}	1-7	---	---	---

Elde edilen sonuçlara göre desen tasarımına göre farklı renklere mürekkepler kullanmalarına karşın ağırlıklı olarak prosedmiyum sarısı (Pr katkılı $ZrSiO_4$), kobalt mavisi ($CoAl_2O_4$), krom siyahı (Co-Cr-Ni-Fe oksit) ve kromit kahverengisi (Fe-Cr-Zn oksit) kullanıldığı tespit edilmiştir. Bu pigmentler, diğer seramik dekorasyon yöntemlerinde ve sırlarda kullanılan pigmentlerle aynı türdeki pigmentlerdir. Ancak sır boyalarına pigmentlere katılan kuvars ilavesi dijital mürekkep pigmentlerinde renk kalitesinin düşmesi dolayısıyla tercih edilmemektedir.

Ticari mürekkeplerde kullanılan pigmentlerin tane boyutu eğrileri Şekil 2.8'de verilmektedir.



Şekil 2.8. Farklı renklerdeki ticari mürekkeplerin hac.% histogram tane boyutu eğrileri

Elde edilen tane boyutu eğrileri incelendiğinde dar tane boyutu dağılımına sahip mürekkeplerin yanında ikili ve geniş tane boyutu dağılımına sahip mürekkeplerin de olduğu görülmüştür. Bu eğrilere ait tane boyutu değerleri Çizelge 2.5’te verilmiştir.

Çizelge 2.5. Farklı renklerdeki mürekkeplerin tane boyutu değerleri (µm)

Mürekkep	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀	D ₉₇	D ₉₉	D ₁₀₀
Sarı	0,25	0,51	1,11	1,47	1,78	2,19
Mavi	0,15	0,25	0,44	0,54	0,61	0,83
Siyah	0,09	0,21	0,70	0,84	1,00	1,26
Kahverengi	0,38	0,65	1,09	1,36	1,56	2,19

Çizelge 2.5’te belirtilmiş olan tane boyutu değerleri incelendiğinde, sarı mürekkebin tane boyutu aralığı 0,25-2,19 µm aralığında olduğu görülmüştür ve tüm pigmentler arasında en geniş tane boyutu dağılımına sahiptir. Sarı mürekkebi kahverengi mürekkep takip etmektedir ve ortalama tane boyutu sarı mürekkeple benzer şekilde siyah ve mavi mürekkebe göre daha büyüktür. Siyah mürekkep tane boyutu sıralamasında ara değerlere sahiptir ancak Şekil 2.8’deki tane boyutu eğrisi incelendiğinde ikili dağılıma sahip olduğu ve d₉₉ değerinin diğer pigmentlere göre daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. En dar tane boyutu dağılımına ve ince tane boyutuna sahip olan pigmentin mavi pigment olduğu

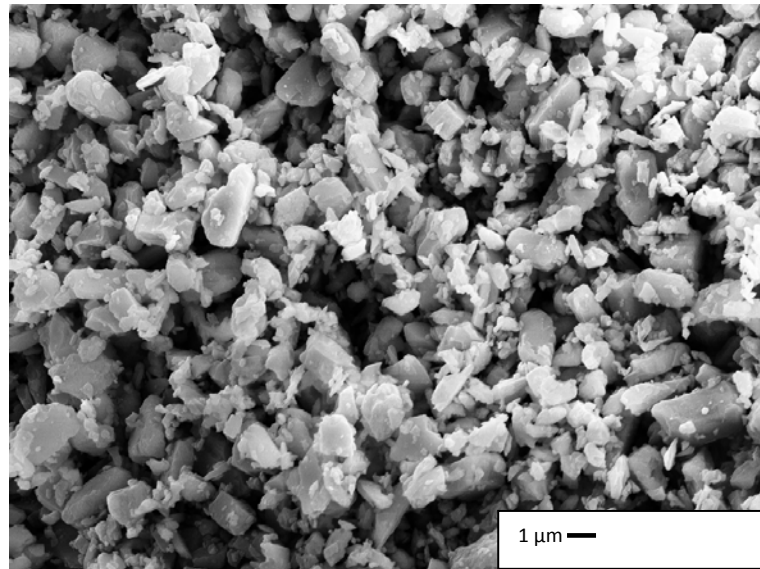
gözlemlenmiştir. D_{99} değeri püskürtme sürecinde uç tıkanmasında belirleyicidir ve d_{50} değeri kadar önem taşımaktadır. Uç çapının 30 μm olduğu düşünüldüğünde d_{99} ve d_{100} değerinin mümkün olduğunca ince olması tercih sebebidir.

Farklı yöntemlerle tane boyutunun incelenmesi amacıyla uygulanan BET analizi sonuçları Çizelge 2.6'da verilmiştir.

Çizelge 2.6. Ticari mürekkeplere ait yüzey alanı değerleri (m^2/gr)

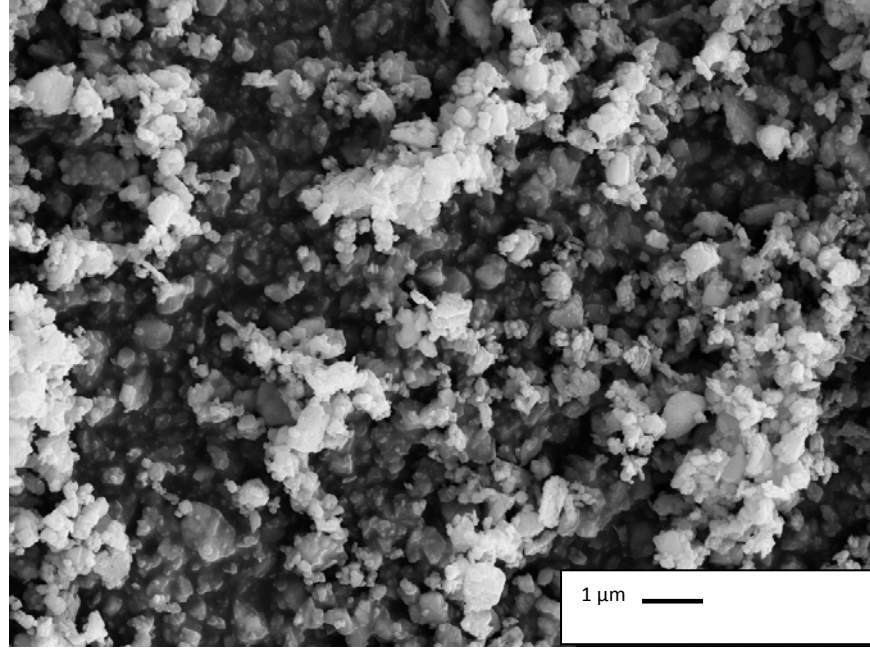
Pigment	Hammadde	Ticari mürekkep
Sarı	2,16	15,27
Mavi	3,23	15,34
Siyah	---	27,66
Kahverengi	1,75	13,39

Ticari mürekkeplerde kullanılan pigmentlerin öğütme öncesi tane şekli, boyutu ve dağılımlarının incelenmesi amacıyla uygulanan SEM görüntüleri Şekil 2.9'da verilmiştir.

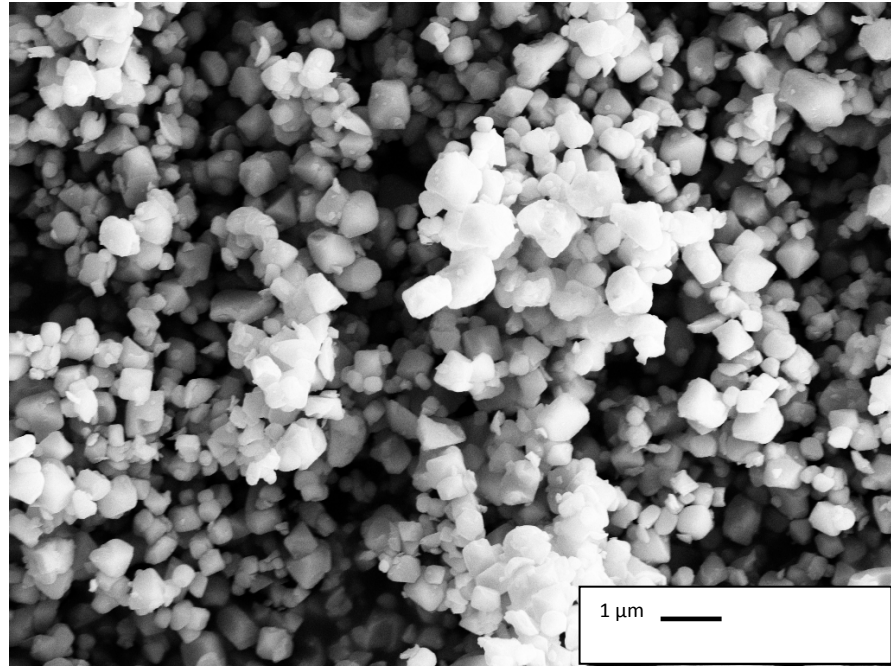


(a)

Şekil 2.9.a) Sarı, b) Mavi, c) Siyah, d) Kahverengi pigmentlerin SEM görüntüsü

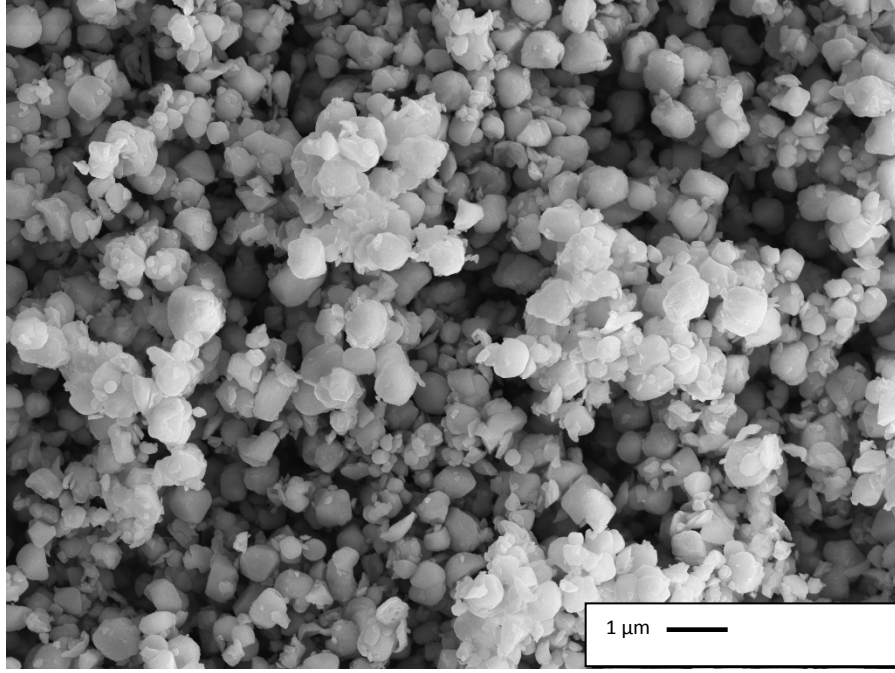


(b)



(c)

Şekil 2.9. (Devam) a) Sarı, b) Mavi, c) Siyah, d) Kahverengi pigmentlerin SEM görüntüsü

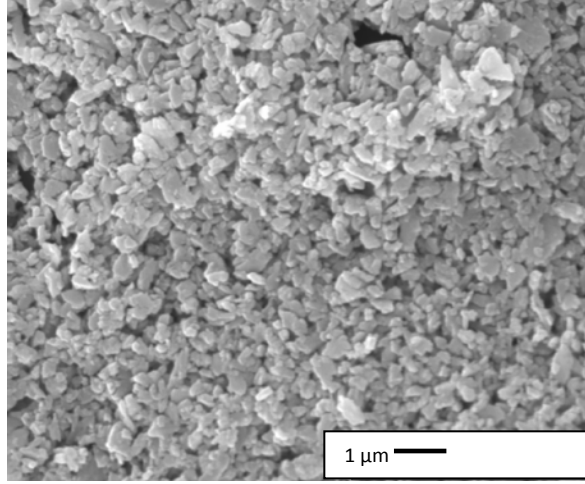


(d)

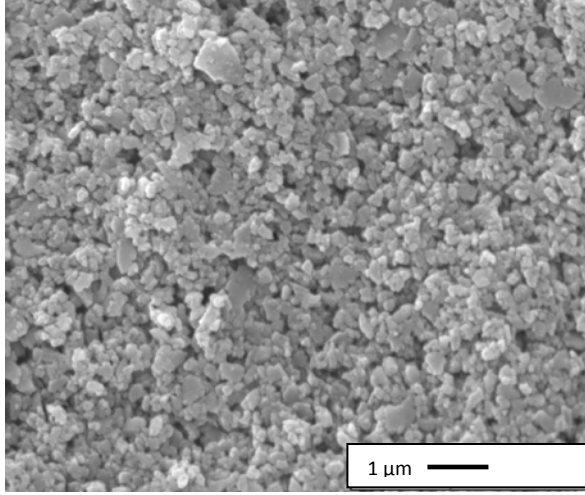
Şekil 2.9. (Devam) a) Sarı, b) Mavi, c) Siyah, d) Kahverengi pigmentlerin SEM görüntüsü

Şekil 2.9.a'da verilen SEM görüntülerine göre, sarı pigmentin düzensiz şekilli ve geniş tane boyut aralığına sahip bir özellikte olduğu görülmüştür. Tanelerin boyutları yaklaşık olarak 0,4-5 μm aralığında değişmektedir. Şekil 2.9.b'de görülen mavi pigment taneleri sarı pigmente göre daha ince tane boyutuna ve dar aralığa sahiptir. Tane boyutu yaklaşık olarak 0,2-2 μm aralığında değişmektedir ve tanelerin düzensiz şekilli olduğu görülmüştür. Şekil 2.9.c'de siyah pigmentin SEM görüntüleri yer almaktadır. Siyah pigmentin küresel-eş eksenli taneler olduğu ve dar tane boyut aralığında (yaklaşık olarak 0,7-3 μm) dağıldığı tespit edilmiştir. Şekil 2.9.d'de görülen kahverengi pigment taneleri siyah pigmentle benzer şekilde eş eksenli tanelere ve dar tane boyut dağılımına sahiptir. Tanelerin boyutları yaklaşık olarak 0,5-2 μm aralığında değişmektedir.

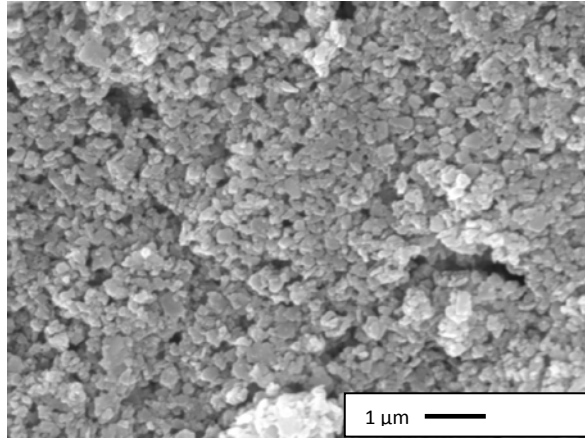
Ticari olarak kullanıma sunulan mürekkeplerin SEM görüntüleri ise Şekil 2.10'da verilmiştir.



(a)

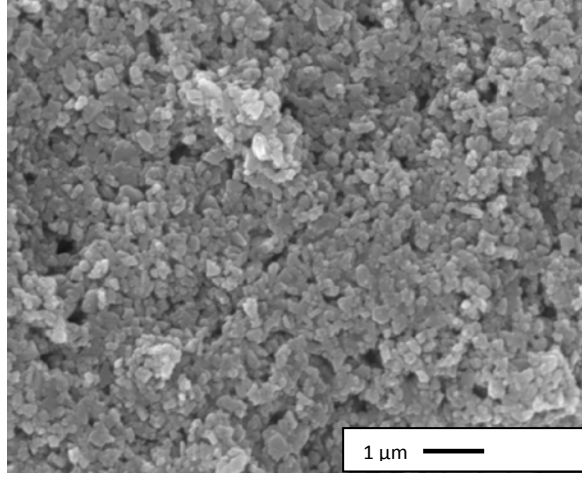


(b)



(c)

Şekil 2.10. a) Sarı, b) Mavi, c) Siyah, d) Kahverengi ticari mürekkeplerin (öğütülmüş pigment) SEM görüntüsü

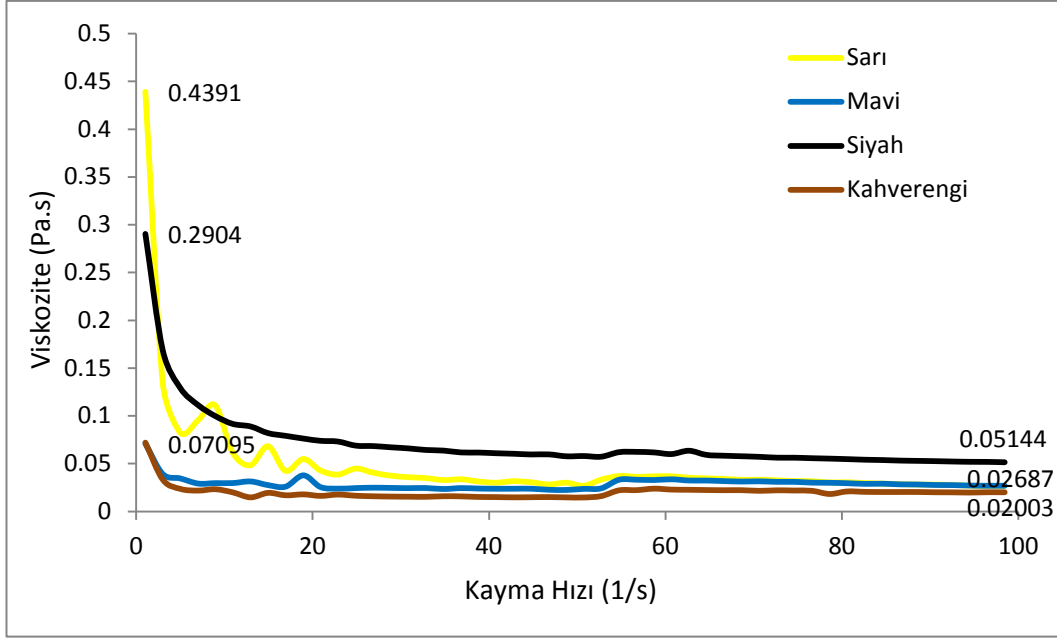


(d)

Şekil 2.10. (Devam) a) Sarı, b) Mavi, c) Siyah, d) Kahverengi ticari mürekkeplerin (öğütülmüş pigment) SEM görüntüsü

Ticari mürekkeplerin üretim sürecinde seramik pigmentlerin öğütüldüğü bilinmektedir. Öğütme işleminin tane şekli ve boyutuna etkisinin anlaşılması ve bu tez çalışması kapsamında uygulanacak öğütme işlemi sonucunda elde edilecek verilerin karşılaştırılması önem taşımaktadır. Şekil 2.10'daki görüntüler incelendiğinde, tüm renkteki pigmentlerin benzer ve mikron altı boyutta tanelere sahip olduğu, tanelerin düzensiz şekilli ve plakalaşma eğilimi gösteren özellikte olduğu görülmüştür. Plakalaşmanın sebebinin aglomera oluşumu ya da plastik deformasyon sonrası sünek davranış göstermesi sebebiyle olup olmadığı konusunda araştırma yapılmış ve bu tez çalışmasının diğer bölümlerinde açıklanmaya çalışılmıştır.

Ticari mürekkeplerden belli renklerin reolojik ölçümleri sonucunda elde edilen akış profili eğrileri Şekil 2.11'de ve belli kayma hızlarındaki viskozite değerleri Çizelge 2.7'de verilmiştir.



Şekil 2.11. Sarı, mavi, siyah ve kahverengi mürekkeplerin akış profilleri

Çizelge 2.7. Belli kayma hızı aralığında, ticari mürekkeplere ait viskozite değerleri

Kayma Hızı (1/s)	Viskozite Değerleri (Pa.s)			
	Sarı	Mavi	Siyah	Kahverengi
1,041	0,439	0,071	0,290	0,071
98,460	0,027	0,027	0,051	0,020

Şekil 2.11'deki akış profilleri incelendiğinde genel olarak ticari mürekkeplerin doğrusal akış gösterdiği (Newtonian), siyah ve sarı mürekkeplerin diğer sistemlere göre daha psödoplastik davrandığı görülmüştür. Çizelge 2.7'de verilen değerler incelendiğinde, en yüksek kayma hızında en düşük viskoziteye sahip mürekkebin kahverengi mürekkep olduğu, en yüksek viskoziteye sahip mürekkebin ise siyah mürekkep olduğu görülmüştür. Kayma hızı aralığına göre değerlendirme yapıldığında ise, en geniş aralıkta viskoziteye sahip olan numunenin siyah mürekkep olduğu görülmüştür. Bunun sebebinin psödoplastik akış davranışı olduğu bilinmektedir. Reolojik özellikleri belirleyen mekanik etkileşimler ve taneler arası etkileşimler, taneler arasındaki ortalama uzaklığa göre değişmektedir. Bu sebeple konsantrasyonların reolojik özellikleri; katı

konsantrasyonuna, tane boyutuna ve şekline ve taneler arası etkileşim kuvvetinin şiddetine bağlıdır (Bergström,1998). Bununla birlikte, psödoplastik davranışın bu etkenlerden hangisi ile nasıl bir bağlantısının olduğu ile ilgili olarak literatürde kesin bir bilgi bulunmamaktadır.

2.4.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Hammaddelerin Karakterizasyonu

Deneysel çalışmaların yürütülebilmesi amacıyla CNR tarafından inkjet mürekkebi üreten bir pigment firmasından altı farklı renkte pigment temin edilmiştir. Bu pigmentler arasından farklı kimyasal ve kristalografik özellikte, başlangıç tane boyutu-dağılımı ve şekli farklı olan üç pigment belirlenmiştir (Çizelge 2.8). Zirkon kristal yapısındaki Vanadyum katkılı Zirkon ($ZrSiO_4:V$), spinel kristal yapısındaki Co–Cr–Fe–Mn–Ni sistemine sahip kromit ve rutil kristal yapısına sahip Cr,Sb katkılı rutil ($TiO_2:Cr,Sb$) pigmentleri sırasıyla turkuvaz, siyah ve turuncu renklerine sahip, başlangıç tane boyutları ve şekilleri farklı olan üç ayrı pigmenttir.

Çizelge 2.8. Pigment numune türleri ve kısaltmaları

Pigment Türü	Deneysel Çalışmalarda Geçerli Olan Kodları
Turkuvaz vanadyum zirkon	TZ
Siyah spinel	BS
Turuncu rutil krom antimon	OR

Bu tez çalışmasının 3. ve 4. Bölümleri'nde açıklanan öğütme çalışmaları, pigmentlerin Çizelge 2.9'da belirtilen Mohs sertliği, Vickers sertliği, Elastisite Modülü gibi özellikleri açısından değerlendirilmek üzere hazırlanmıştır. Belirtilen değerlere göre TZ pigmentinin sertliğinin yüksek olmasından ötürü en zor, BS pigmentinin de en kolay öğünecek pigment olması beklenmektedir.

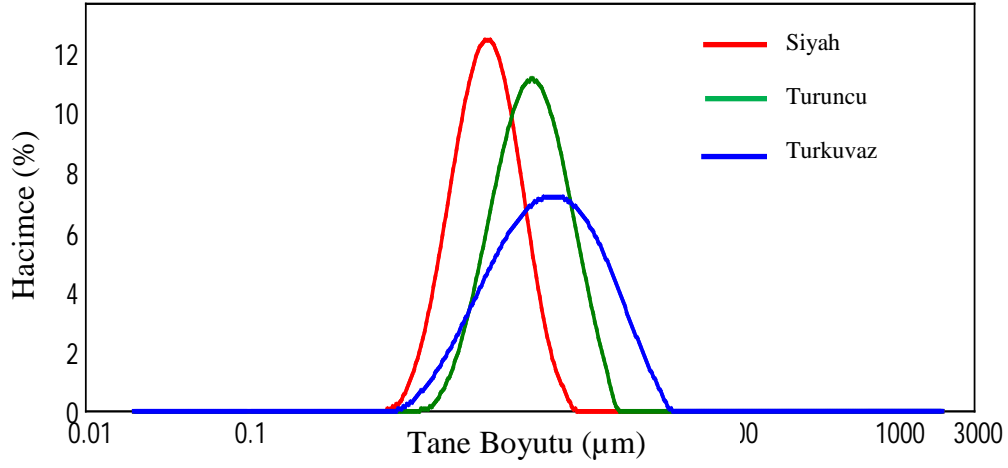
Her bir pigmentin başlangıç tane boyutlarının belirlenmesi amacıyla uygulanan ölçüm sonuçları Şekil 2.12'de ve Çizelge 2.10'da verilmektedir.

TZ pigmenti 2,46-39,81 μm aralığındaki tane boyutu değerleri ile en geniş aralığa sahip pigmenttir (Çizelge 2.10). OR pigmenti TZ pigmentine göre daha

ince ve dar aralıkta tanelere sahiptir (2,79-19,95 μm). BS pigmenti ise her iki pigmente göre belirgin şekilde daha ince ve dar tane boyutu dağılımı göstermektedir (1,59-10,00 μm). Her üç pigmentin de Çizelge 2.4'te yer alan ticari mürekkeplerde kullanılan diğer pigmentlere göre oldukça geniş aralıkta ve iri tane boyutunda değerlere sahip olduğu görülmektedir. Bu sebeple istenen tane boyutuna ulaşılabilmesi için öğütme parametrelerinin detaylı şekilde ayarlanması gerektiği sonucuna varılmıştır. Başlangıç tane boyutunun öğütme etkinliğine etkisi 3. Bölüm'de açıklanacaktır.

Çizelge 2.9. Belirlenen seramik pigmentlerin ortalama fiziksel özellikleri (<http://www.mindat.org/>, <http://webmineral.com/>, <http://ceramics.org/>)

Özellik	Birim	Zirkon	Spinel (Kromit)	Rutil
Klevaj	-	{110} belirsiz	Gözlemlenmedi	{110} belirgin {100} az belirgin
Kırılma	-	konkoidal	düzensiz, yarı konkoidal	düzensiz, yarı konkoidal
Yoğunluk	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	4.6	4.7	4.1
Mohs sertliği	1	7½	5½	6½
Vickers sertliği, VHN ₁₀₀	$\text{kg}\cdot\text{mm}^{-2}$	995	1370	930
Kırılma Tokluğu	$\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$	n.a.	1.8	2.3
Bulk Modülü	GPa	230	170	300
Elastic Modülü	GPa	200	285	269
Poisson Katsayısı	1	0.27	0.28	0.28
Bağ indisi	kWh ton^{-1}	20	11	14



Şekil 2.12. Pigmentlerin öğütme öncesi tane boyutu dağılımları

Çizelge 2.10. Pigmentlerin öğütme öncesi lazer kırınımı yöntemiyle ölçülen tane boyutu değerleri (µm)

Pigment	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀	D ₉₇	D ₉₉	D ₁₀₀
TZ	2,46	7,06	18,70	26,98	31,47	39,81
OR	2,79	5,56	10,81	13,93	15,92	19,95
BS	1,59	2,96	5,37	6,92	8,12	10,00

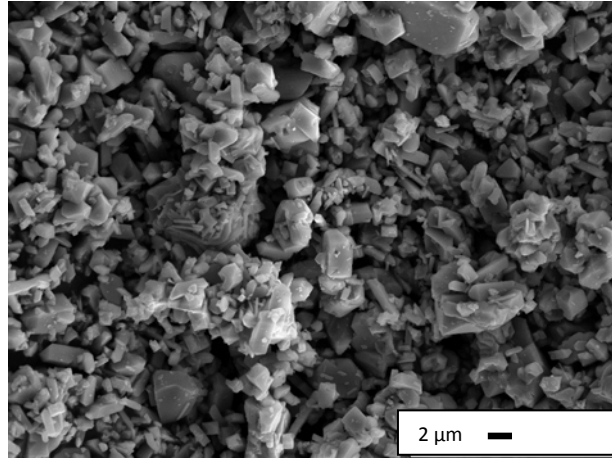
Çizelge 2.11’de pigment hammaddelerinin yüzey alanı değerleri belirtilmiştir.

Çizelge 2.11. Pigment hammaddelerinin yüzey alanı değerleri (m²/gr)

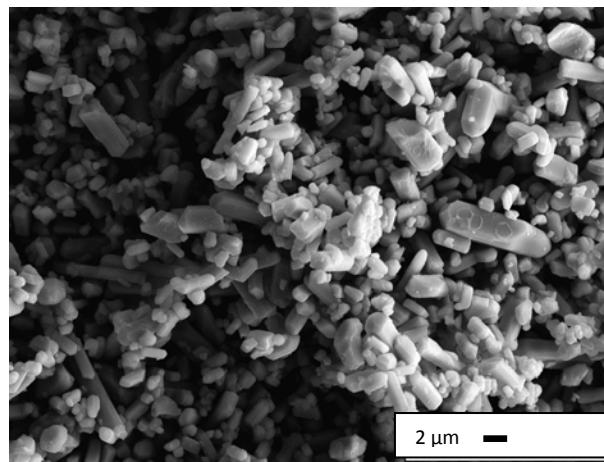
Pigment	Yüzey Alanı
TZ	0,73
OR	0,69
BS	1,12

Çizelge 2.11’de belirtilen yüzey alanı değerleri Çizelge 2.10’daki tane boyutu değerleri ile karşılaştırıldığında, tane boyutunun incelmesine paralel olarak yüzey alanında artış görülmüştür.

Şekil 2.13.a’da pigment hammaddelerinin SEM görüntüleri yer almaktadır. Bu görüntüler incelendiğinde TZ pigmentinin oldukça geniş bir tane boyut dağılımına ve düzensiz ve keskin köşeli kristallerin olduğu görülmüştür. Tane boyutu yaklaşık olarak 1-30 μm aralığında değişmektedir. Turuncu pigment ise farklı olarak aspekt (en-boy) oranı yüksek ve düzgün ve yuvarlak kenarlı yüzeye sahiptir (Şekil 2.13.b). Tane boyut aralığının geniş olduğu ve yaklaşık olarak 1-15 μm aralığında değiştiği gözlemlenmiştir. Şekil 2.13.c’de gösterilmekte olan siyah pigmentin tane şeklinin eş eksenli, düzgün kenarlı ve tane boyutu dağılımının dar aralıkta olduğu görülmüştür. Tane boyutu yaklaşık olarak 700 nm-3 μm aralığında değişmektedir.

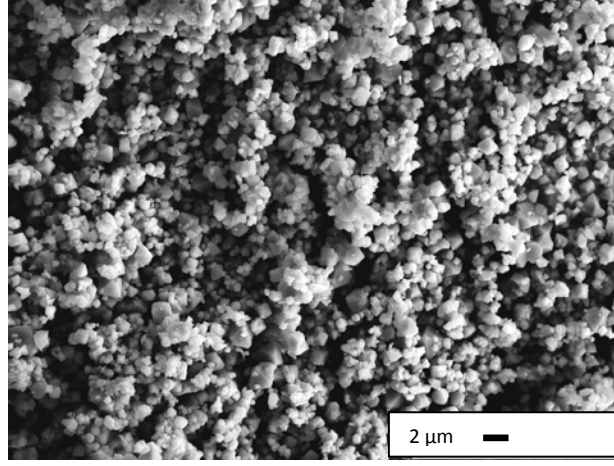


(a)



(b)

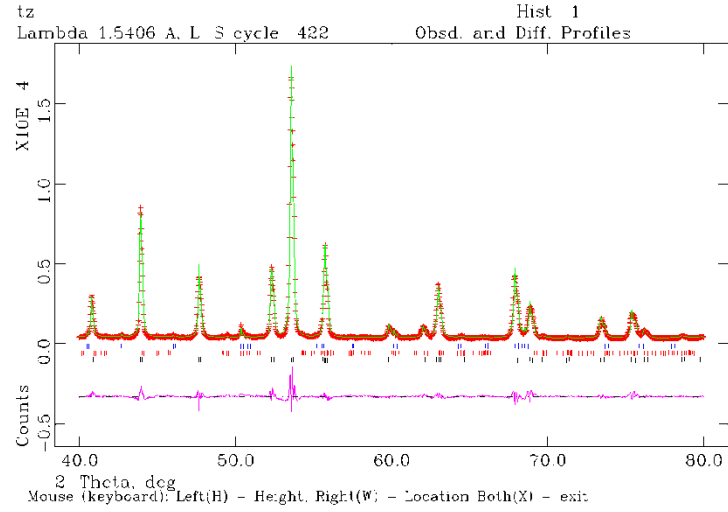
Şekil 2.13. a)TZ, b)OR ve c)BS pigmentlerinin öğütme öncesi SEM görüntüleri



(c)

Şekil 2.13. (Devam) a)TZ, b)OR ve c)BS pigmentlerinin öğütme öncesi SEM görüntüleri

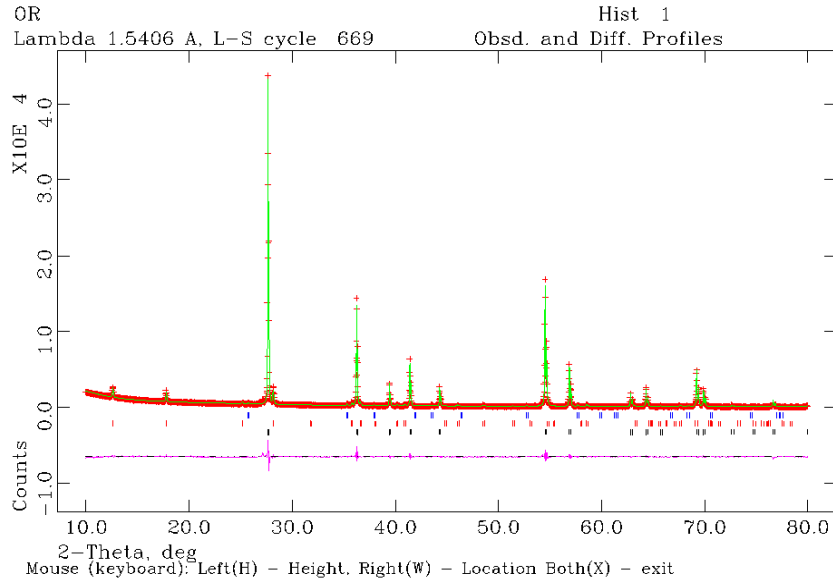
Pigmentlerin mineralojik yapılarını incelemek amacıyla uygulanan XRD analizi sonuçları Şekil 2.14-2.16’da verilmiştir.



TZ	ağ.%	s.d.	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>V</i> (Å ³)
Zirkon	88.3	0.3	6.6129	6.6129	5.9996	262.36
Kuars (α-SiO ₂)	4.6	0.2	4.9115	4.9115	5.4037	112.89
Badeleyit (m-ZrO ₂)	7.1	0.2	5.1429	5.2058	5.3226	140.67

Şekil 2.14. TZ pigmentinin kalitatif ve kantitatif mineralojik analizi sonucu

Turkuvaz renkli ve Vanadyum katkılı zirkon (V-ZrSiO₄) pigmenti %88,3 zirkon, %4,6 kuvars ve %7,1 badeleyit fazlarından oluşmaktadır (Şekil 2.14). Birim hücre parametreleri zirkon kristalleri için sırasıyla a ve b kenarı için 6,6129 Å, c kenarı için 5,9996 Å olarak tespit edilmiştir. Kuvars için a ve b kenarlarının birim hücre parametreleri 4,9115 Å, c kenarının birim hücre parametresi ise 5,4037 Å olarak ölçülmüştür. Badeleyit kristalleri ise sırasıyla a, b ve c kenarları için sırasıyla 5,1429 Å, 5,2058 Å ve 5,3226 Å olarak ölçülmüştür. Mineralojik özellikleri göz önünde bulundurulduğunda TZ pigmentinin birden fazla kristal yapı içermesi, öğünme davranışını ve kolloidal özelliklerini nasıl etkileyeceği tartışma konusudur.

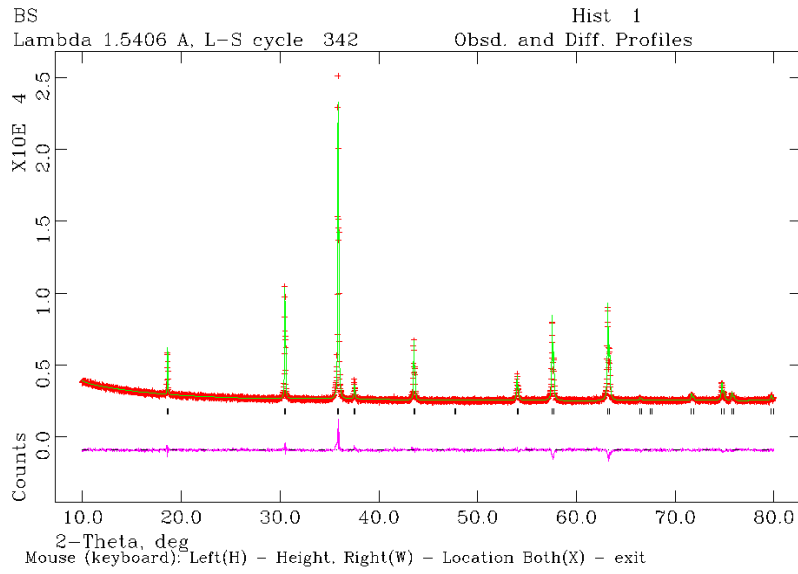


OR	ağ.%	s.d.	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
Rutil	92.1	0.2	4.5903	4.5903	2.9652	62.48
Hollandit [K _x (Ti,Sb,Cr) _{8-x} O ₁₆] x~2	6.1	0.1	10.086	10.086	2.947	299.83
Korund (Al ₂ O ₃)	1.8	0.1	4.764	4.764	13.003	255.59

Şekil 2.15. OR pigmentinin kalitatif ve kantitatif mineralojik analizi sonucu

Şekil 2.15'te görüldüğü üzere krom-antimon katkılı turuncu rutil ((Cr-Sb)-TiO₂) (OR) pigmenti %92,1 rutil, %6,1 hollandit ve %1,8 korund fazlarından ibarettir. Rutil kristalleri için a ve b kenarlarının birim hücre

parametreleri 4,5903 Å, c kenarının birim hücre parametresi 2,9652 Å, hollandit kristalleri için a ve b kenarlarının birim hücre parametreleri 10,086 Å, c kenarının birim hücre parametresi 2,947 Å, korund kristalleri için a ve b kenarlarının birim hücre parametreleri 4,764 Å, c kenarının birim hücre parametresi 13,003 Å olarak ölçülmüştür. OR pigmenti de TZ pigmenti ile benzer şekilde birden fazla kristal fazı bünyesinde bulundurmaktadır. Bu sebeple öğünme davranışı ve kolloidal özelliklere etkisi her bir fazın etkisinin belirlenmesi anlamında daha detaylı çalışma gerektirecek bir konudur.



BS	ağ.%	s.d.	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
Spinel	100.0	0.5	8.3413	8.3413	8.3413	580.37

Şekil 2.16. BS pigmentinin kalitatif ve kantitatif mineralojik analizi sonucu

Siyah spinel pigmentinin (BS) %100 spinel fazından oluştuğu görülmektedir (Şekil 2.16). Spinel fazının birim hücre parametre değeri a, b ve c kenarları için 8,3413 Å olarak ölçülmüştür. Diğer pigmentlerden farklı olarak BS pigmentinin tamamı spinel fazından oluşmuştur, bu sebeple öğünme davranışları karşılaştırılırken bu durumun da göz önünde bulundurulmasının, sonuçların yorumlanmasında katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

2.5. Seramik Kaplama Malzemelerinin Dekorasyon Yöntemleri Genel Değerlendirme

Farklı renklerdeki ticari mürekkeplerin viskozite, katı oranları, pigment içeriği, reolojik özellikleri ve tane boyut dağılımı gibi özellikleri hakkında genel bir çerçeve çizilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, solvent ve pigment gibi mürekkep bileşenlerinin mürekkep üretici firmalarına bağlı olarak değişebildiği ve hatta aynı firma içerisinde renklere göre de farklı özellikler sergilediği görülmüştür. Genel olarak mürekkepler 250-450 nm aralığında tane boyut dağılımına sahip ve yüzey alanı 10-14 m²/g aralığında değişen pigment tanelerinden oluşmaktadır. Mürekkeplerin ağırlıkça % 30-45 aralığında katı içeriğinden oluşmakta ve 0,02-0,05 Pa.s aralığında viskoziteye sahip bulunmaktadırlar.

Bu tez çalışmasında hammadde olarak kullanılacak pigmentlerin incelenmesi sonrasında elde edilen sonuçlara göre, turkuvaz renkli ve Vanadyum katkılı zirkon pigmenti; zirkon fazı yanında kuvars ve badeleyit fazlarından oluşmaktadır. Turuncu rutil krom antimon (OR) pigmenti de benzer şekilde rutil fazı yanında hollandit ve badeleyit gibi ikincil fazlar içermektedir. Siyah spinel pigmenti (BS) ise diğer pigmentlerden farklı olarak tamamen spinel fazından oluşmuştur. Yapıda bulunan ikincil fazların, pigmentlerin su içinde öğünmesi ile oluşabilecek etkileşimler ya da bu fazların mekanik özelliklerdeki değişim sonrasında oluşturacağı öğünme etkinliğindeki değişimler açısından incelenmesi önem taşımaktadır.

Tane boyut sonuçları incelendiğinde pigmentlerin ortalama tane boyutunun 2,3-15,7 µm aralığında değiştiği ve en iri pigmentin siyah pigment olduğu görülmüştür. Bir sonraki bölümde bu pigmentlerin başlangıç tane boyutlarının ve tane şekillerinin öğütme etkinliğine etkisi incelenecektir.

3. İNKJET MÜREKKEPLERİNİN ÜRETİM YÖNTEMLERİ

3.1. İnkjet Mürekkeplerinin Üretim Yöntemleri Giriş

Mürekkep üretim yöntemleri, kullanılacak mürekkep türüne ve özelliklerine göre değişebilmektedir. Üretim yöntemlerinde; renklendirici elemanın taşıyıcı sıvı içinde kimyasal süreçlerle oluşturulabildiği gibi renklendirici eleman ve taşıyıcı sıvının birbiriyle karışım haline de getirilebilmektedir.

Su bazlı mürekkeplerin üretim süreci oldukça basittir. Pigmentler (organik ya da inorganik), katkı maddeleri ve taşıyıcı sıvı karıştırıldıktan sonra öğütme işlemi uygulanır ve tane boyutu 0,001-5 µm aralığında olan pigment taneleri içeren bir süspansiyon elde edilir. Bazı üreticiler tarafından pigment öğütüldükten sonra diğer bileşenlerle karıştırma işlemi de tercih edilebilmektedir.

Tezin bu bölümünde, mürekkep üretim yöntemlerinin temelleri, özellikle öğütme işleminin prensipleri ve işlem parametreleri açıklandıktan sonra, konuyla ilgili olarak gerçekleştirilen deneysel çalışmaların sonuçları paylaşılmıştır.

3.2. İnkjet Mürekkeplerinin Üretim Yöntemleri Literatür Bilgisi

3.2.1. Mürekkep üretim yöntemleri

Genel olarak faz değiştiren, solvent bazlı, su bazlı ve UV-kürlenebilir olmak üzere dört farklı mürekkep çeşidi mevcuttur. Diğer türler yağ bazlı ve sıvı toner olarak adlandırılmaktadır. Ancak çok yaygın olarak kullanılan mürekkep çeşitleri değildir. Aynı zamanda solvent ya da yağ içeren su bazlı mürekkepler gibi hibrit türler de mevcuttur (Hudd 2010; Kettle ve ark. 2010).

Faz değiştiren (sıcak eriyik) mürekkepler katı halde baskı makinesinde bekletilir, uygulama sırasında uygun bir ısıtıcı parça ile ertilir ve hemen sonrasında püskürtülür. Oldukça hızlı soğumaları, çevre dostu olmaları ve yüksek opaklık sağlamaları sebebiyle tercih edilmektedirler. Aynı zamanda yayılma daha az olduğundan baskı kalitesi daha kolay kontrol edilir. En önemli sorun dayanıklılıklarının az olması ve aşınma dirençlerinin düşük olmasıdır. Daha çok

barkot uygulamalarında ve gözenekli olmayan altlıklarda tercih edilirler (Hudd 2010).

Solvent bazlı mürekkepler en yaygın kullanılan mürekkeplerdir ve dekor dayanıklılığı, kabul edilebilir baskı kalitesi ve geniş aralıkta altlık çeşidine uygun olması sebebiyle tercih edilir. Pigment ve boya olmak üzere her iki renklendirici türüyle de hazırlanabilmektedir. Farklı altlıklara tutunabilmekte ve hızla kuruyabilmektedir. Ancak çevresel faktörler, bakım ihtiyacı ve kısa raf ömrü sebebiyle kullanım alanı sınırlandırılabilir (Hudd 2010).

Su bazlı mürekkepler daha çok masa üstü baskı makinelerinde tercih edilir ve ekonomik ve çevre dostu olmaları sebebiyle yaygın bir kullanıma sahiptir ancak endüstriyel uygulamalarda belli sebeplerden ötürü çok fazla tercih edilmemektedir. Su bazlı mürekkepler gözenekli ya da özel işleminden geçmiş yüzeylerde tercih edilmektedir. Ek olarak, birçok piezoelektrik kafa su bazlı sistemler için uygun değildir (Hudd 2010). Çizelge 3.1’de CIJ ve DOD için örnek karışımlar belirtilmiştir (Kettle ve ark. 2010).

Çizelge 3.1. CIJ ve DOD sistemleri için örnek karışımlar (Kettle ve ark. 2010)

CIJ Bileşenleri		DOD Bileşenleri	
İçerik	ağ.%	İçerik	ağ.%
Su	55,20	Su	84,00
Siyah Çözelti-1	28,60	Dietilen glikol	7,50
Siyah Çözelti-2	11,50	Siyah çözelti	4,00
pH ayarlayıcı	0,90	Gliserin	2,10
Poliglikol	0,55	2 pirolidinon	2,00
Biyosit	0,20	Üre	0,20
Korozyon giderici	0,10	Surfinol 104E	0,20
Yüzey aktif madde	0,05		

UV-kürlenilebilir mürekkepler, belli dalga boyunda ve şiddetindeki UV ışını uygulanmasından önce kararlı halde bekletilen mürekkeplerdir. Geleneksel uygulamaların yanında ambalajlama, ürün kaplama, yeni tasarım ürünler gibi farklı alanlarda uygulanmaktadır. Diğer yandan pahalı olmaları, ilave donanım

ihtiyacının olması (güç kaynağı, boş alan vb.) sebebiyle kullanımı zorlaşmaktadır (Hudd 2010).

Tüm mürekkep türlerinde ortak olan özellik, hepsinin püskürtme sırasında sıvı olmaları, içeriklerinde de taşıyıcı sıvı ve fonksiyonel moleküller olmak üzere iki temel bileşenlerinin olmasıdır. Taşıyıcı sıvı olarak su; solvent, yağ, çapraz bağlı monomerler gibi farklı sıvı türlerinden biri tercih edilirken, fonksiyonel moleküller olarak renklendiriciler, iletkenlik sağlayıcılar gibi moleküller kullanılır. İlave olarak yüzey aktif madde, köpük giderici, bakteri ve küf önleyici, dağıtıcı gibi katkı maddeleri tercih edilebilmektedir (Magdassi 2010).

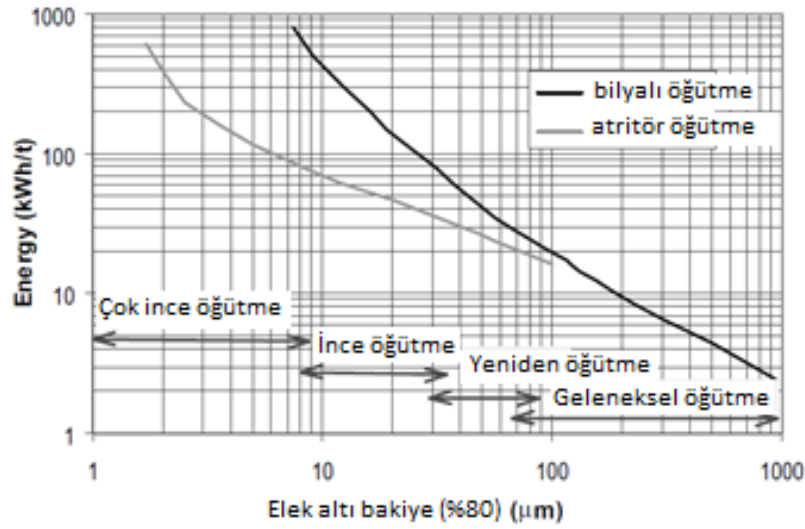
3.2.2.Öğütme yöntemi ile mürekkep üretimi

İnce öğütme, kullanılan endüstriye göre farklı şekilde tanımlanmaktadır. Boya ve madencilik endüstrisi irdelendiğinde, 1 µm'den ince taneler elde edildiğinde ince öğütme yapıldığı kabul edilirken, madencilik endüstrisinde seperasyon işleminde ayrıştırılmayan tane boyutuna ulaşılan öğütme ince öğütme olarak nitelendirilmektedir. Seperasyon işleminin türüne göre (gravite, flotasyon, dağlama vb.) ince öğütme için tane boyut aralığı 1 mm'den 10 µm'ye kadar değişmektedir (Jankovic 2003).

Bilyalı öğütmede, öğütme için harcanan enerji 75 µm'den sonra hızla azalmaktadır ve 30 µm'den sonra bilyalı değirmenin kullanılması ekonomik bir uygulama olmaktan çıkmaktadır. Şekil 3.1'de görüldüğü üzere, atritör öğütme sistemleri ince öğütme için çok daha etkili ve ekonomiktir (Jankovic 2003).

3.2.2.1 Öğütücü tipleri

Bilyalı öğütme; içi boş döner silindirik ya da konik şekilli bir kap, sert ve aşınma dirençli, küre, çubuk, kısa silindir ve çakıl taşı şeklinde olabilen öğütücü ortam ve granüllü malzemeden oluşan düzenekle gerçekleştirilir. Öğütücü kap; plastik, porselen, paslanmaz çelik ya da aşınma dirençli seramik malzemelerden yapılabilir (Reed 1995).



Şekil 3.1. Farklı öğütme aşamalarında enerji tüketimi değerleri (Jankovic,2003)

Bilyalı öğütme ile 5 µm ve altında tane boyutu elde edilebilir. İstenen partikül boyutuna ulaşılmasının yanında bilyalı öğütme ile diğer bir üretim aşaması olan yoğunlaştırma işleminde yoğunlaşmanın daha kolay olmasını sağlayacak oldukça reaktif bir toz elde edilmiş olur (Richerson 1992).

Bilyalı öğütme ile tane boyutunun inceltilmesi yanında, kristal ağ yapısının bozulması sebebiyle fizikokimyasal özelliklerde ve mikrokristal yapıda değişimler görülebilir. Mekanokimyasal aktivasyonun kullanıldığı birçok bilyalı öğütme uygulaması mevcuttur (Akiyama ve ark. 2004).

Atritör öğütme, bilyalı öğütmeye benzer şekilde tane boyutunu düşürür. Öğütücü kap silindriktir ve öğütücü ortam yardımıyla öğütme gerçekleştirilir. Farklı olarak, küçük boyutlu bilyalar yanında döner şafta yerleştirilen karıştırıcı kollar mevcuttur. Dikey atritörde çamur üstten beslenir ve alttan alınır. Çamur çevriminin sağlanması için pompa kullanılır (Richerson,1992).

Atritör öğütme, bilyalı öğütmeye göre daha hızlıdır. Çarpışma frekansı bilyalı değirmene göre daha yüksek olduğundan daha ince tane (10-100 nm) elde edilebilir ve safsızlık bulaşma oranı daha azdır (Richerson 1992; Wang ve Forrsberg 2006). Bilyalı öğütme gibi atritör öğütmede de kuru ve sulu öğütme gerçekleştirilebilir. Bunun yanında gerektiğinde vakum ya da soygaz ortam kullanılabilir. Pigmentlerin, eczacılık ilaçlarının ve kaplamaların üretilmesinde kullanılan bir öğütme türüdür (Graves ve Boehm 2007).

Bilyalı öğütmede 75 µm ve 30 µm altındaki öğütmeler için enerji tüketimi hızla artmaktadır. Dolayısıyla ince öğütmeler için atritör öğütme daha avantajlı konumdadır (Jankovic 2003).

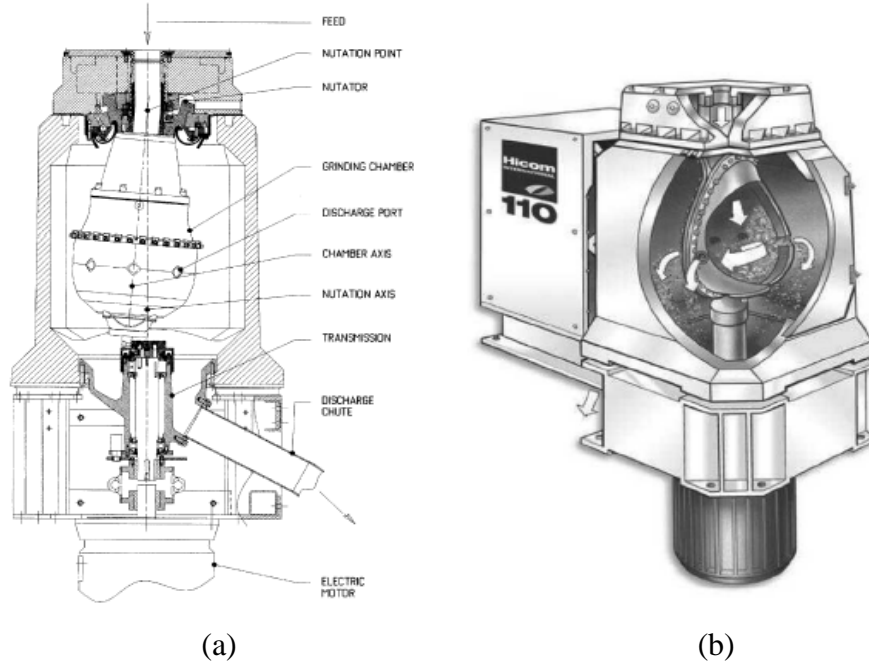
Akışkan enerjili öğütme (jet öğütme); Akışkan enerjisinin kullanıldığı öğütme türüdür. Diğer türlerden farklı olarak öğütücü ortam malzemenin kendisidir. Partiküllerin birbirleri ile çarpışması sonucu tane boyutu incelir. Toz basınçlı akışkana eklenir ve ses hızına yakın hıza ulaştırılır, daha sonra öğütücü kaba açılan jetlere yönlendirilir. Bu akışkan; hava, N₂, CO₂, aşırı ısıtılmış buhar, su gibi cihaz tasarımına uyan herhangi bir gaz veya sıvı akışkan olabilir (Richerson 1992).

Bu tür öğütmede minimum kirlenme sağlanır. Birçok jet öğütücü hareketsiz parçadan oluştuğundan öğütücü kap, poliüretan, kauçuk, aşınma dirençli çelik ve seramik malzemelerden tercih edilebilir. Ancak en önemli sorun; öğütülen tozun öğütme haznesinden alınmasının zor olmasıdır (Richerson 1992).

Akışkan enerjisiyle öğütme, eczacılık endüstrisinde tercih edilir. Mikron ve mikron altı boyutlarda toz elde edilebilir. İnce tane boyutu ilacın tablet haline getirilmesinde kolaylık sağlar (Zügner ve ark. 2006).

Hicom® öğütücü, kuru jet öğütme için geliştirilen yüksek performanslı jet öğütücülerdendir (Şekil 3.3). Bu öğütücü ile hızlı ve etkili öğütme yapılabilir. Nütasyon hareketini kullanarak yerçekiminden 50 kat daha fazla santrifüj kuvveti yaratır (Braun ve ark. 2002).

Öğütme kabı, altı yarım küreden oluşan konik şekilli bir kaptır (Şekil 3.2). Dönme olmadan sallanma hareketi yaparak iç kısmında santrifüj kuvveti yaratır. Sert cevherlerin yanında kireç taşı, talk gibi yumuşak malzemelerin de çok ince boyutlarda öğütülmesine olanak sağlar. Şekil 3.2'de malzemenin öğütücüye beslendikten sonra nasıl çevrim katıldığı gösterilmektedir. Besleme, öğütme kabına dikey olarak akar ve kabın etrafındaki 40 mm çaplı sekiz adet delikten dışarı çıkar. Öğütücü, bilyalı öğütücünün hareketine benzer biçimde ancak yatay olarak tozu karıştırır. Dönme hızı 600-800 rpm arasında değişir. Dönme sırasında partiküller birbiri ile çarpışır ve tane boyutu incelir (Braun ve ark. 2002).



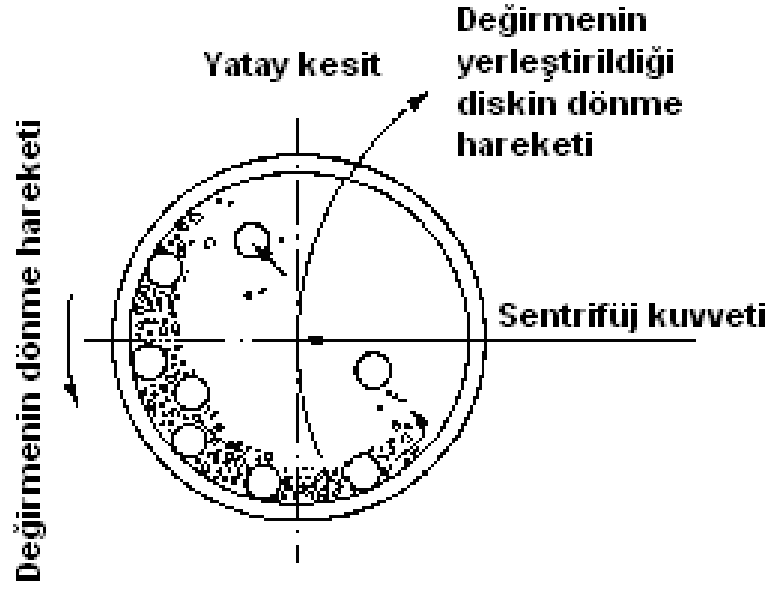
Şekil 3.2. Hicom öğütücünün (a) Kesit alan, (b) öğütücü kap görüntüleri (Braun ve ark. 2002)

3.2.2.2 Süreç değişkenleri

Öğütülen ürünün tane boyut dağılımı; başlangıç malzemesinin tane boyutuna ve kırılma davranışına, öğütücü türüne ve işlem parametrelerine göre değişmektedir. Öğütme işlemi genel olarak aşağıdaki parametreler değiştirilerek kontrol edilir (Reed 1995):

- Değirmen hacmi
- Değirmenin dönme hızı
- Bilyaların boyutu, boyut dağılımı ve sertliği
- Değirmenin doluluk oranı
- Öğütülecek malzemenin topaklanma derecesi
- Toz partiküllerinin boyutu, boyut dağılımı ve sertliği
- Sulu öğütmede çamur reolojisi (sıvı yoğunluğu, katı/sıvı oranı, sıvının yüzey gerilimi, viskozite)

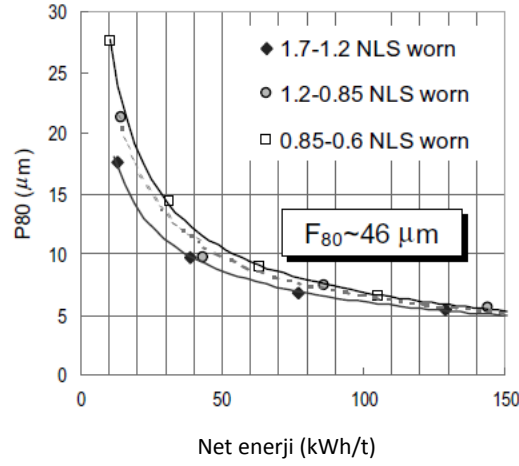
Bilya Boyutu: Tanelerin kırılma oranı, çarpışma frekansı ile doğru orantılıdır. Birim değirmen hacmi başına düşen çarpışma frekansı ise bilyaların boyutu azaldıkça artacaktır. Bilyalı öğütücüde değirmenin karıştırma etkisi (Şekil 3.3), darbenin tek yönlü olması ve değirmenin kısmen dolu olması sebebiyle çarpışma sayısını azaltır. Çarpışma daha çok karışma tabakalarının merkezinde gerçekleşir (Reed 1995).



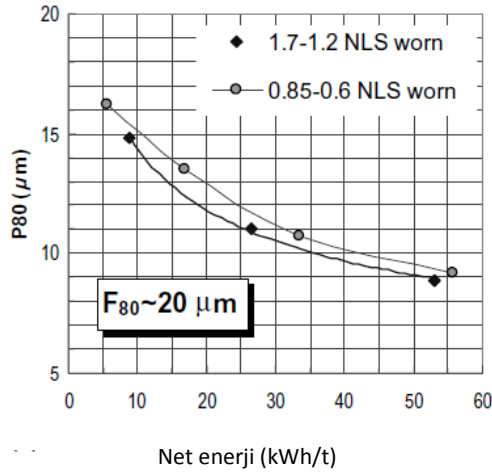
Şekil 3.3. Bilyalı öğütücüdeki dönme hareketi (Reed 1995)

Bilya boyutu inceldikçe daha ince tane boyutu elde edilir. Ancak kullanılan enerji daha fazladır. Dolayısıyla belli bir boyutun üstündeki tane boyutları için iri bilya kullanılması enerji tasarrufu sağlayacaktır (Jankovic 2003).

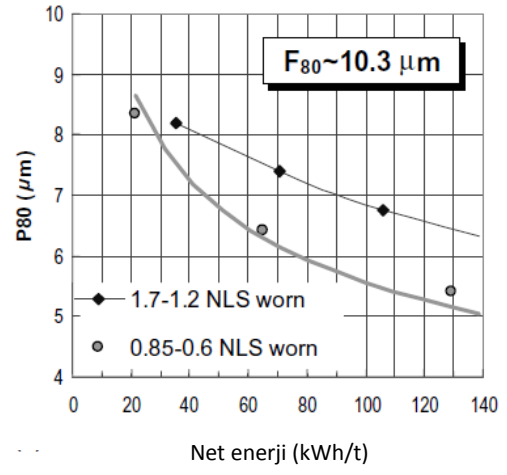
Başlangıç boyutu farklı olan üç numune için iki farklı bilya boyutunda elde edilen tane boyutu sonuçlarına göre (Şekil 3.4), tane boyutunun iri olması durumunda iri boyutta bilya kullanımı avantajlıyken başlangıç tane boyutu inceldikçe istenen öğütme etkinliğinin daha ince bilya boyutunda elde edildiği görülmüştür.



(a)



(b)



(c)

Şekil 3.4. Başlangıç tane boyutu a)46 µm, b)20 µm, c)10,3 µm olan süspansiyonlar için farklı bilya boyutlarında elde edilen öğütme eğrileri (Jankovic 2003)

Bilya yoğunluğu: Atritör öğütmede aktarılan öğütme enerjisi; öğütücü ortamın tanelerle temas etme derecesi ve temas şiddetine bağlıdır (Wang ve Forssberg,2006). Bilyalar üzerinde oluşan kayma kuvvetleri taneler üzerine sürtünme kuvveti olarak aktarılır. Tane boyutunun küçük olması için öğütücü ortamın malzemesi; yoğunluğu ve aşınma direnci daha yüksek bir malzemeden seçilir. Bu sayede bir yandan daha yüksek sürtünme kuvveti sağlanırken diğer yandan aşınmaya karşı direnç sağlanır (Reed,1995). Aşağıda bilyalarda kullanılan malzemelerin özellikleri verilmiştir.

Çizelge 3.2. Belli öğütücü ortam malzemelerinin mekanik özellikleri (Graves ve Boehm 2007)

Malzeme Özellikleri	Öğütücü Ortam Malzemeleri						
	Çelik	Cam	Zirkon	Mg-PZS	Ce-TZP	Y-TZP	ZTA
Yoğunluk (kg/m ³)	7800	2600-4400	3800	5500	6250	6000	4400
Sertlik (GPa)	4-8	2-8	6	9-14	9-12	10-14	14,5
Mukavemet (MPa)	600-800	500-1200	200	440-720	500-800	800-1300	650
Kırılma Tokluğu (MPa/m ^{1/2})	15	0,2-0,8	5	6-20	6-30	6-15	6

Çeliğin yoğunluğu diğer malzemelere göre daha yüksektir ancak safsızlık bulaşma oranı fazladır. Cam bilyalar ekonomiktir ve düşük viskoziteli çamurların dağıtılmasında etkilidir ancak aşınma dirençleri düşüktür. Zirkonya (İtriyum (Y) ya da Sezyum (Ce) katkılı TZP), seramik bilyalar arasında tokluğu ve aşınma direnci en yüksek malzemedir ancak yoğunluğu çok düşüktür ve uzun süreli kullanımda kırılma riski vardır. Bununla birlikte yoğunluğu yüksek olan malzemedan yapılmış bir bilya türü kullanıldığında, karıştırıcı diskler ağırlıkları nedeniyle bilyaları yeterince hareketlendiremez ve karıştırma dolayısıyla da öğütme etkinliği azalır (Gao ve Forssberg,1993). Bütün bu özelliklere göre bir değerlendirme yapılarak uygun çamur için uygun bilya malzemesi seçimi yapılabilir (Graves ve Boehm 2007).

Reoloji; deformasyon ve akışla ilgilidir. Çamurlar sıkı paketlenmeyen sistemlerdir. Bu sisteme basınç uygulandığında sıvı ortam, karşı basınç uygulayarak sistemi dengede tutar. Uygulanan basınç ve sıvı basıncı arasındaki fark; etkin gerilmedir, aynı zamanda taneler arasındaki itme ve çekme kuvvetleri arasındaki farka eşittir. Bu fark kayma direncini etkileyecektir. Kayma direnci öncelikle sıvının viskozitesine bağlıdır. Katı yoğunluğu yüksek olan bir sıvıda (yüksek viskoziteli) kayma, komşu taneler tarafından engellenir. Kayma direnci, tanenin kayma düzleminden uzaklaşmasına bağlıdır ve zamana göre değişir.

Kayma gerilmesi, sıvının laminar akışının başlatılması için gereklidir. Kayma gerilmesi hız değişimine doğrusal bağlı olduğunda sıvı Newtonian davranışı gösterir ve kayma gerilmesi ve hız değişimi arasındaki oran viskoziteyi verir.

Çamurların reolojik özelliklerini belirleyen faktörler;

- Tane boyutu ve dağılımı,
- Katı konsantrasyonu,
- Çamurun pH derecesi,
- Katkı maddesinin türü ve miktarı,
- Topak boyutu ve sayısıdır.

Katı konsantrasyonu atritör öğütmede hacimce %60 iken bilyalı öğütmede %45'tir. Topakların açılması için bilyalı öğütmede 6-12 kat daha uzun süre gerekmektedir. Katı konsantrasyonu arttığında kayma ve akma gerilmesi artar. Seyreltik çözeltilerde akma için gereken kayma gerilmesi daha düşüktür. Aynı zamanda viskozite de daha azdır. Belli bir orana kadar katı konsantrasyonundaki artış, öğütme etkinliğini artırır. Daha düşük oranlarda katının iki öğütme elemanı arasında öğütülebilme olasılığı azalır. Daha yüksek oranlarda, viskozitedeki aşırı artış dağılmanın homojen olmasını engeller. Optimum katı konsantrasyonu;

Tane/aglomere boyutu ve dağılımı,

Spesifik yüzey alanı ve

Katı/sıvı ara yüzey kimyası

etkenlerine de bağlıdır. Ortalama tane boyutu düştükçe katı konsantrasyonu düşer (Conceicao ve ark. 2003; Jankovic 2003).

Öğütme sürecinde kullanılan enerji çoğunlukla ısı kaybıyla sistemden uzaklaşır. Enerji kaybının önlenmesi için katkı maddelerinin kullanımı yararlı olacaktır. Katkı maddesinin etkinliği ise; yapısına, öğütülmüş ürünün tane boyutuna ve kullanılan öğütme teknolojisine göre değişir (Garcia ve ark. 2002).

Taneler küçüldükçe ve dağıtıcı kullanılmaması halinde tane boyutundaki incelme zamanla azalır. Dağıtıcılar (deflokulantlar); topakların açılmasında ve

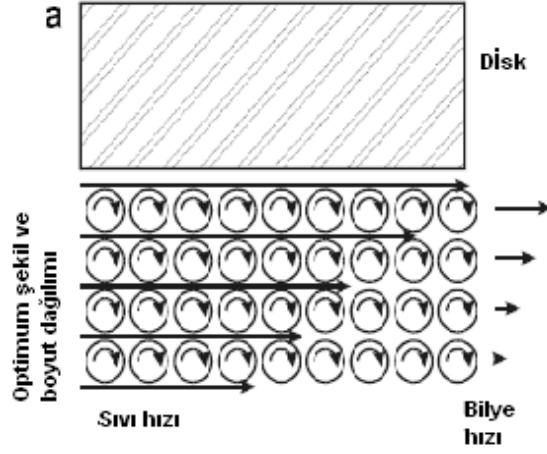
öğütülen çamurun daha yüksek katı konsantrasyonu ile öğütülebilmesine olanak sağlar. Çamur hacimce % 40-45'ten daha az katı içerdiğinde partiküller birinci dereceden kırılma hızı ile öğütülür ve süspansiyon dilatant davranış gösterir. Katı miktarı arttığında süspansiyon psödoplastik davranışa geçer. Katı miktarı artmaya devam ettiğinde çamurda akma gerilmeleri oluşur ve öğütme kinetikleri lineer olmayan davranışa kayarak öğütme hızını azaltır. Katkı maddeleri bu akma gerilmesini baskılayarak çamurun akışkanlığının devamını sağlar. Ayrıca bilya ve değirmenin aşınma oranı azalır (Reed 1995; Fuerstenau ve ark. 1990).

Karıştırıcı hızı artırıldığında, öğütme etkinliği olumlu yönde etkilenir. İri boyutlu bilya kullanımında bu etki daha güçlüdür (Jankovic 2003). Bununla birlikte dönme hızı, katı yoğunluğu çok fazla olduğunda ve yoğun bilyalar kullanıldığında çok etkili değildir. Enerjinin bir kısmı motorun çalışmasında ve mekanik zorlukların aşılmasında kullanılır (Gao ve Forssberg 1993). Karıştırma sırasında sıvı, taneler ve bilyalar karışık üç fazlı akışkan hale gelir ve bilyaların çarpışma hareketi katı partiküllerin kırılmasını sağlar (Eskin ve ark. 2005).

Atritör öğütmede karıştırma sırasında oluşan gerilme sayısı ve gerilme şiddeti öğütme etkinliği açısından, önem kazanır. Gerilme şiddeti, bilyanın santrifüj alanındaki kinetik enerjisiyle orantılıdır. Gerilme sayısı ise bir partikülün iki bilya arasındaki sıkışma sayısı ile orantılıdır (Eskin ve ark. 2005).

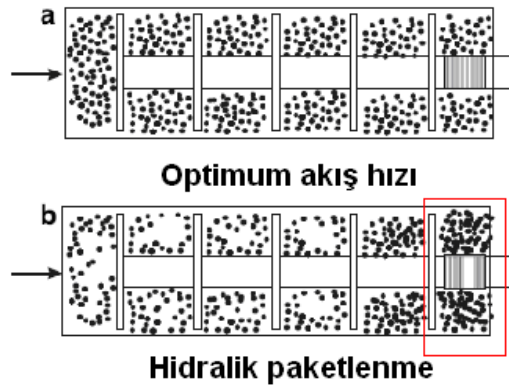
Öğütme nano boyutta yapılacağı zaman, tane boyutunun bilya boyutundan çok küçük olması sebebiyle akışkan; bilya ve katı partikülleri içeren sıvı olmak üzere iki fazlıdır. Partikül konsantrasyonu çok fazla olduğunda katı partikülleri içeren sıvının yoğunluğu ve viskozitesi öğütme için kullanılan sıvının viskozitesinden oldukça farklıdır. Bu durumda reolojik özellikler göz önünde bulundurulmalıdır (Eskin ve ark. 2005).

Değirmen Tasarımı: Atritör öğütücüde, öğütücü ortam karıştırıcısının sağladığı pompalama hareketi yönünde hareket eder (Şekil 3.5). Diskli yatay öğütücüde bilyalar diske paralel yönde akar. Sıvı hızı disk yüzeyine yakın bölgede en yüksek hızındayken, diskten uzaklaştığında hız azalır ve hızdaki değişim kayma bölgelerini oluşturur. Hız farkı ayrıca bilyaların dönmesini sağlar ve kayma şiddeti artar. Bu sebeple atritör değirmende temel dağıtıcı mekanizma kaymadır (Graves ve Boehm 2007).



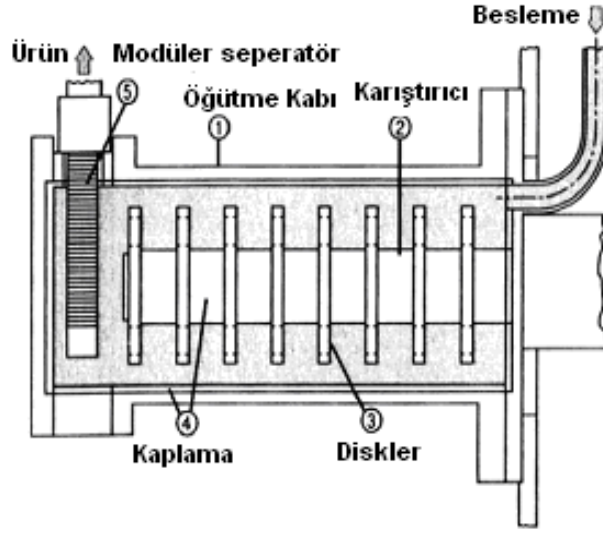
Şekil 3.5. Yatay atritör öğütücüde öğütücü ortamın akışı (Graves ve Boehm 2007)

Çamur akışkanlığı her noktada eşit sağlandığında öğütme etkinliği artacaktır. Bu koşulun sağlanması yatay öğütücülerde daha zordur. Bu sebeple dikey öğütücülerde öğütücü ortam, öğütücü kabın boş hacminin %60'ını kaplarken, yatay öğütücülerde bu oran %75-90'dır. Çamurun hareketi sırasında öğütücü ortam kabın çıkış kısmına doğru hareket eder, belli bir noktadan sonra ise çamurun akışını engelleyecek konuma gelir (Şekil 3.6). Sonrasında ise basınç ve sıcaklıkta aşırı yükselme olacağından öğütücü ortam ve kaptan aşınma görülür (Graves ve Boehm 2007).



Şekil 3.6. Yatay öğütücüde akışkan hareketinin durumu (Graves ve Boehm 2007)

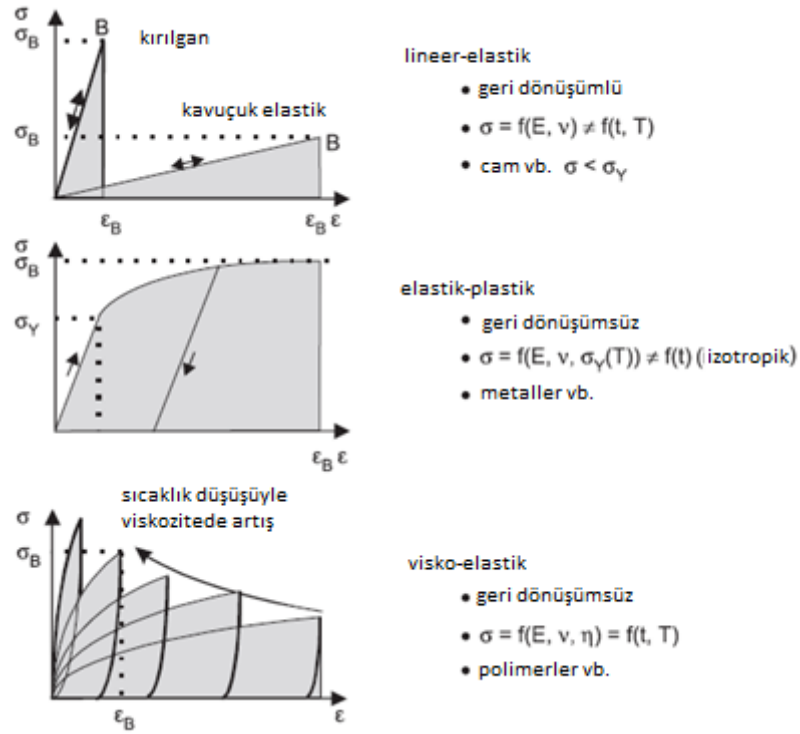
Son yıllarda geliştirilen atritör değirmenlerden biri yüksek performanslı PML öğütücüdür. Dijital mürekkeplerin üretilmesinde de tercih edilir. Bu tip öğütücüde çamur ön uç kısımdan kesintisiz olarak beslenir (Şekil 3.7). Karıştırıcı yardımıyla çamura mekanik karıştırma ve öğütme uygulanır. Çamur sıcaklığını kontrol etmek için su soğutmalı ceket kullanılır. Karıştırıcı hızı çamur viskozitesi ve akış hızından etkilenebilir (Wang ve Forssberg 2006).



Şekil 3.7. PML tipi atritör değirmen (Wang ve Forssberg 2006)

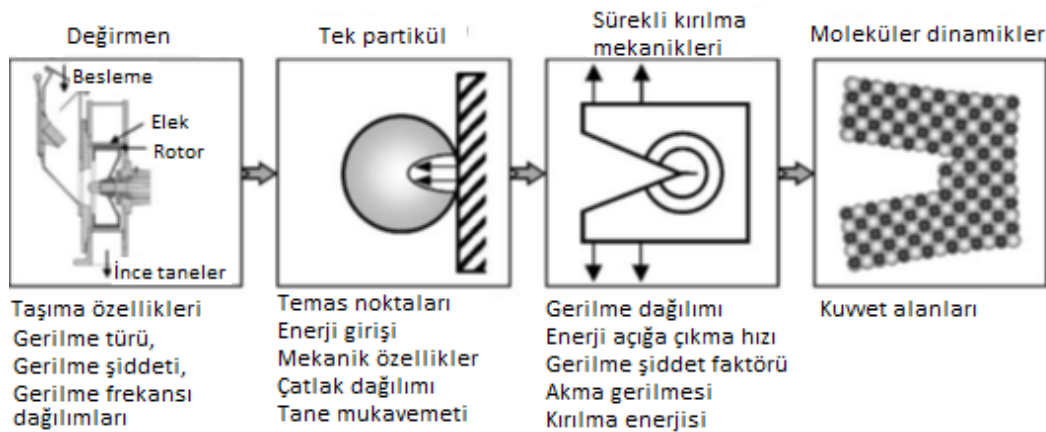
3.2.2.3 Öğütme mekanizması

Bir partikül, mekanik kuvvetlere maruz kaldığında basma, çekme ve kayma gerilimli üç boyutlu bir yük alanı meydana gelir. Yeteri derecede yüksek gerilme şiddeti kırılmayı başlatır ve uygulanan kuvvette ani bir düşüş görülür (Şekil 3.8). Devamında kırılmanın oluştuğu andaki kuvvetin şiddeti tane boyutunun küçülmesi sebebiyle giderek azalır (Mende ve Ott 2013).



Şekil 3.8. Kuvvet-gerilim diyagramı (Peukert 2004)

Gerilme durumu; mekanik ve ısıl malzeme özelliklerinin yanı sıra, büyüklük, şekil ve partiküllerin iç yapısına ait olması sebebiyle, kuvvetin yönü, şiddeti gibi uygulama koşullarına, hız ve sıcaklığa ve malzeme özelliklerine bağlı olan karmaşık bir olgudur (Şekil 3.9) (Mende ve Ott 2013).



Şekil 3.9. Partikül kırılmasının yapısal şeması (Peukert 2004)

Öğütme sırasında etkili olan faktörlerden biri kırılan partikülün bünyesinde bulundurduğu yapısal hatalardır. Lineer-kırılğan ve lineer olmayan kırılğan malzemelerde yapısal hatalar ve gerilme altındaki davranışları önemlidir. İdeal kırılğan malzemedeki kırılma gerçekleşene kadar görülen davranış doğrusal elastik davranıştır ve plastik deformasyonda görülen enerji dağıtılması olayı görülmez. Jeolojik malzemeler kırılğan olmalarına karşın bünyelerinde; kırılmadan önce oluşan mikro çatlaklar, iri ya da tok malzemelerin çatlakları saptırması ve köprü oluşumu gibi mekanizmaların enerji tüketmesi gibi sebeplerden dolayı lineer olmayan davranış gösterirler (Middlemiss 2007).

Öğütülmüş malzemeler; sert, orta sert ve yumuşak olarak ya da kırılğan ve plastik olarak ayrılmıştır. Ancak elastik, plastik ve viskoziteli malzeme özelliklerinin incelenmesi daha anlamlıdır (Mende ve Ott 2013).

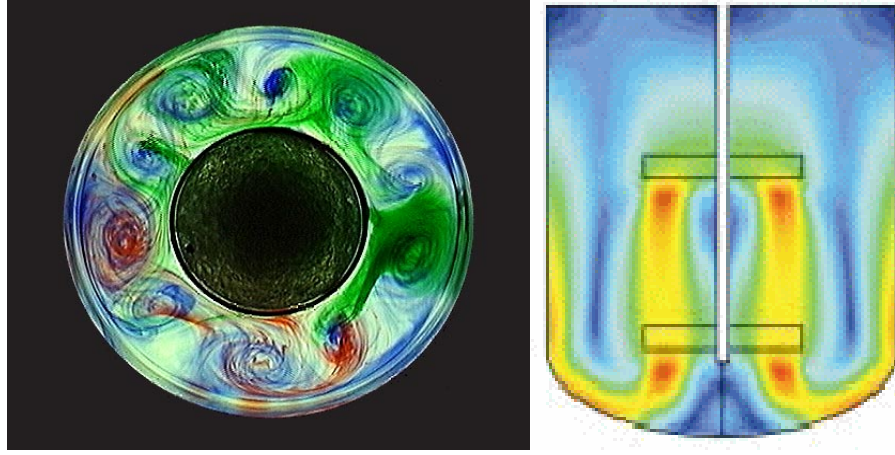
Elastik şekil değiştirme davranışında gerilimin ortadan kaldırılmasından sonra kalıcı bir şekil değiştirme kalmamaktadır. Gerilme ve deformasyon doğrusal olarak birbiri ile orantılıdır. Kritik gerilme değerine ulaşıldığında ise malzeme kırılğan kırılmaya uğrar. Birçok seramik malzeme plastik deformasyona uğramadan kırılan kırılğan malzemelerdir (Kingery ve ark. 1960).

Elastik-plastik şekil değiştirme davranışında esas itibariyle malzemelere ilk olarak elastik şekil değiştirirler. Bir akış kriterine eriştikten sonra gerilim artmaksızın sadece plastik şekil değiştirirler. Belirli bir sıcaklık altında sıcaklığın zamanla azalması malzemenin kırılmasına neden olur. Daha çok metalik malzemeler bu gruba dahil edilmektedir (Mende ve Ott 2013).

3.2.2.4 Öğütmenin hidrodinamik ve kinetik açıdan izahı

Öğütmenin farklı rejimleri mevcuttur. Türbülans dağılımı, santrifüj kuvveti ile oluşturulan radyal stratifikasyonu (tabakalaşma) aşacak kadar yüksek olduğunda bilyalar homojen olarak dağılır (Şekil 3.10). Eğer santrifüj kuvveti baskın hale gelirse, bilya yoğunluğu sıvı yoğunluğundan çok çok yüksekse ve boyutu yeterince büyükse akış tabakalanır. Dolayısıyla öğütme bu tabakaların arasında gerçekleşir. Bu rejimde öğütme mekanizması bilyalı öğütmedekine

benzer hale gelir ve bu durumda öğütme etkinliğini kaybeder (Eskin ve ark. 2005).



Şekil 3.10. Değirmen içindeki türbülans akış a) Kuşbakışı görüntüsü b) Kesit alan görüntüsü (Eskin ve ark. 2005)

Türbülans akışta, sıvıyı karıştırmak için harcanan bütün güç türbülans dalgalanmasındaki kinetik enerjiye dönüşür. Bu durumda türbülans yapısı farklı boyutlarda girdaplardan meydana gelir (Şekil 3.11). İri girdaplar; enerji sabit hızla dağıtılırken daha küçük girdaplar oluşturur ve bu belli bir boyuta kadar devam eder (λ_o). λ_o ; iç türbülans skalası olarak adlandırılmaktadır ve Eşitlik 3.1 ile ifade edilmektedir. Çamur yoğunluğu ise Eşitlik 3.2 ile ifade edilmektedir.

$$\lambda_o = (\rho_m v_m / \epsilon_{tot})^{1/4} \quad (3.1)$$

$$\rho_m = \rho_b c + \rho_L(1-c) \quad (3.2)$$

v_m ; çamurun kinematik viskozitesi

ρ_m ; çamur yoğunluğu

c ; öğütücü ortam konsantrasyonu

ρ_b ; bilya yoğunluğu

ρ_L ; sıvı yoğunluğu

ϵ_{tot} ; birim hacimdeki toplam enerji dağılım hızı

λ_o 'dan daha küçük boyutta girdap elde edilemez. Daha küçük girdapların kinetik enerjisi viskoz saçılım sebebiyle ısı enerjisine dönüşür. Yoğun bir çamurda girdap çapı birkaç mikrondur (Eskin ve ark. 2005).

Öğütme bilyaları arasındaki uzaklık (δ); Eşitlik 3.3 ile ifade edilmektedir.

$$\delta = ((c_{lim}/c)^{1/3} - 1)d_b \quad (3.3)$$

c_{lim} ; hacimce konsantrasyon

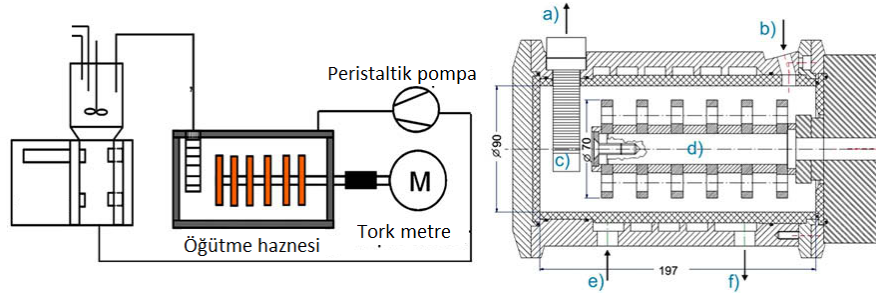
d_b ; bilya boyutu

Küresel bilyalar için c_{lim} 0,6'ya eşittir. $\delta < 0,5 d_b$ olduğunda $c > \%18$ anlamına gelmektedir ki bu durumda bilyalar karmaşık bir şekilde hareket etmektedir. Bu sebeple çok seyreltik süspansiyonlarda bilyaların hareketi birbirleri tarafından engellenmektedir. Öğütücü ortamın yoğunluğu genellikle yüksektir ($c > 0,2-0,3$). Yoğun bir çamur için, sürekli akışın sonucunda oluşan daha iri girdaplar görülmektedir. Sürekli akışın sebebi; bilyalar arası uzaklığın girdap çapından daha küçük olmasıdır. Yoğun çamurlarda bilya boyutuyla eşit çapa sahip girdapların görülmesi olanaksızdır. Girdaplardan kinetik enerjinin aktarılmasının tek yolu, girdapların çapının bilya çapından daha büyük olmasıdır (Eskin ve ark. 2005).

3.2. İnkjet Mürekkeplerinin Üretim Yöntemleri Deneysel Prosedür

Öğütme ilgili uygulanan deneysel çalışmalarda, turkuvaz ($V-ZrSiO_4$), turuncu ($(Cr,Sb)TiO_2$) ve siyah ($CrFeZnO$) pigmentler %30 katı oranında suda dağıtıldıktan sonra Seramik Araştırma Merkezi laboratuvarlarında yer alan Netzsch marka Labstar LS1 model sirkülasyon tipi atritör değirmende öğütülmüştür (Şekil 3.11). Bilya doluluk oranı, öğütücü haznenin hacimce %90'ı olarak ayarlanmış ve denemeler süresince sabit tutulmuştur. Manuel olarak ayarlanan pompa hızı öğütme süresince 40-45 kg/saat hızında sabit tutulmaya

çalışılmış ve belirli aralıklarla devir daim hızı ölçülmüştür. Bunun için sirkülasyon hattından 12 sn sürede akan süspansiyon kaba alınıp tartılmış ve elde edilen değer 3 ile çarpılarak kg/saat cinsinden hesaplanmıştır. Aynı zamanda öğütme süresince öğütme enerjileri takip edilerek kWh/kg cinsinden kayıt altına alınmıştır.



Şekil 3.11. Sirkülasyon tipi atritör değirmenin gösterimi: a) ve b) Süspansiyon girişi ve çıkışı, c) Filtre, d) karıştırıcı, e) ve f) İç ve dış soğutma suyu

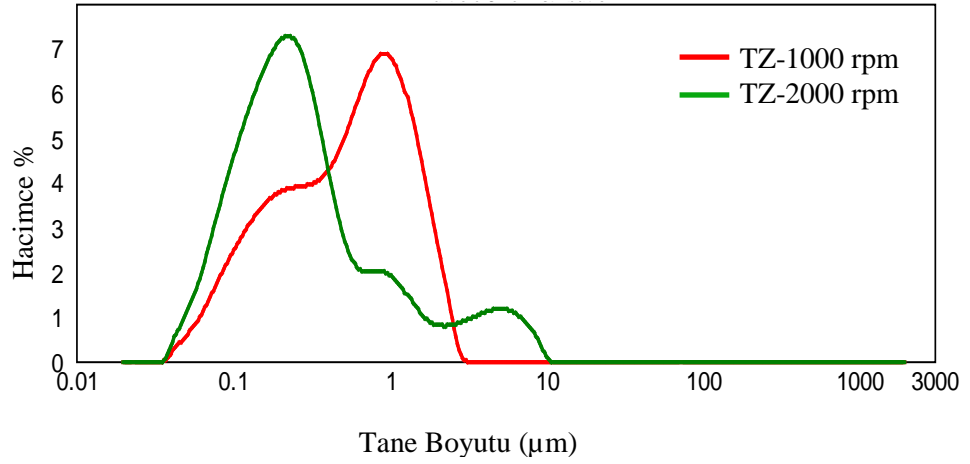
Öğütme parametreleri olarak bilya çapı, dönme hızı ve dağıtıcı madde kullanımı değiştirilmiştir. Pigmentlerin başlangıç boyutları göz önünde bulundurularak 0,4-0,6 mm ve 0,3-0,4 mm aralığındaki iki farklı boyutta bilya tercih edilmiştir. Dönme hızı 1000, 2000 ve 3000 rpm olarak üç farklı hızda denemeye alınmıştır. Katkı maddesi olarak amonyum polimetakrilat içerikli Darvan C (DC) ve polikarboksilik asit-sodyum tuzu içerikli Dolapix G10 (DX) olmak üzere iki farklı dağıtıcı %0,5 oranında kullanılmıştır.

Her bir numune öğütme süresince ve bitiminde tane boyutu ve yoğunluk ölçümü ile analiz edilmiştir. Öğütülmüş numuneler ek olarak BET, SEM, mineralojik analiz (XRD), optik performans (difüz reflektans spektrometresi; L, a, b) yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Bu bölümde yalnızca tane boyutuna yönelik uygulanan analiz sonuçları paylaşılacaktır.

3.3. İnkjet Mürekkeplerinin Üretim Yöntemleri Sonuçlar ve Tartışma

3.3.1. Dönme hızının etkisi

Öğütme denemeleri süresince önemli parametrelerden biri olan dönme hızının etkisinin incelenmesi amacıyla her üç pigment için temsili olarak 1000, 2000 ve 3000 rpm’de yapılan denemelerden bir kısmı paylaşılmıştır. TZ pigmentin öğütülmesinde dönme hızının etkisinin incelenmesine yönelik elde edilen tane boyutu histogram eğrileri Şekil 3.12’de, OR pigmentin öğütülmesinde dönme hızının etkisinin incelenmesine yönelik elde edilen tane boyutu histogram eğrileri Şekil 3.13’te, BS pigmentin öğütülmesinde dönme hızının etkisinin incelenmesine yönelik elde edilen tane boyutu histogram eğrileri Şekil 3.14’te verilmiştir. Bu eğrilere ait d_{10} , d_{50} , d_{90} , d_{97} , d_{99} ve d_{100} değerleri Çizelge 3.3-3.5’te verilmiştir.



Şekil 3.12. TZ pigmentin 1000 rpm ve 2000 rpm dönme hızı ile elde edilen tane boyutu histogram eğrileri

Şekil 3.12’de görüldüğü üzere, TZ pigmentinin 1000 rpm’de öğütülmesi sonrasında ikili ve geniş bir tane boyutu dağılımı elde edilmiştir. En yüksek frekansa sahip tane boyutu değeri yaklaşık 1 µm değerindedir. Dönme hızının artırılmasıyla bu değer daha ince tane boyutu değerlerine (0,1-0,5 µm aralığında) ulaşmış ve üçlü dağılım elde edilmiştir. Bu değişimin sebebinin, dönme hızındaki artışla bilyaların çarpışma frekansında ve uygulanan kayma gerilmesinde artışa sebep olduğu ve tanelerin daha ince boyutlara kırılarak tane sayısında artışa sebep olduğu yorumu yapılabilmektedir.

Çizelge 3.3'te verilmiş olan değerler incelendiğinde, başlangıç tane boyutuna göre 1000 rpm dönme hızında hızlı bir düşüş görülmüş ve d_{50} için 0,56 μm , d_{97} için 2,02 μm ve d_{100} için 2,88 μm değerlerine ulaşılmıştır. Dönme hızı 2000 rpm olarak uygulandığında d_{10} ve d_{50} değerleri 1000 rpm'de elde edilen değerlere göre daha az iken, d_{90} değerinden itibaren bir artış olmuş ve d_{100} değeri için 10,00 μm değerine ulaşılmıştır. Bu artışın sebebinin hızlı öğünmeden dolayı görülen topaklanma olduğu yorumu yapılmıştır. Katkı maddesi ilavesi ile daha dar ve ince bir tane boyut aralığının elde edileceği düşüncesiyle bir sonraki aşamada katkı maddesi ilavesi uygulanmıştır.

Çizelge 3.3. TZ pigmentin 1000 rpm ve 2000 rpm dönme hızı ile elde edilen tane boyutu değerleri (μm)

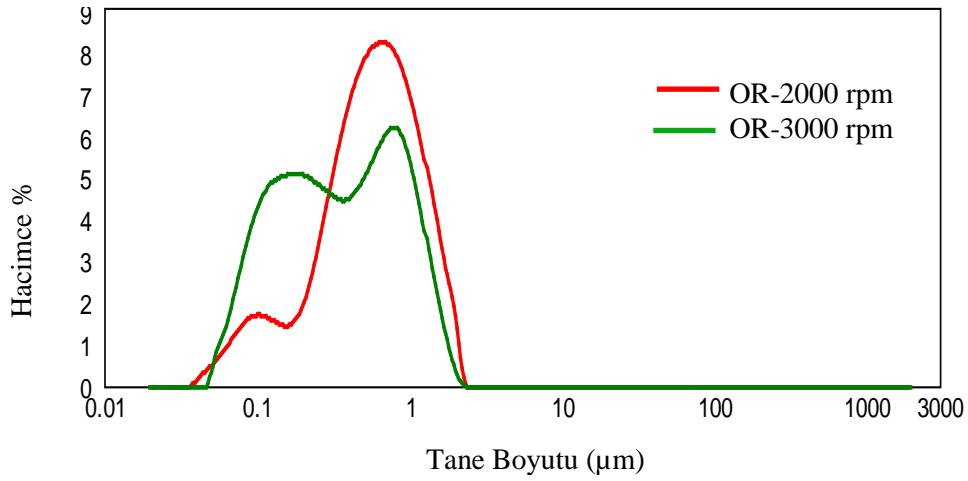
Deneme	D_{10}	D_{50}	D_{90}	D_{97}	D_{99}	D_{100}
Başlangıç	2,46	7,06	18,70	26,11	32,41	39,81
TZ-1000 rpm	0,12	0,56	1,50	2,02	2,35	2,88
TZ-2000 rpm	0,09	0,24	1,82	5,57	7,84	10,00

Karıştırıcı hızı artırıldığında, öğütme etkinliği olumlu yönde etkilenir. İri boyutlu bilya kullanımında bu etki daha güçlüdür (Jankovic 2003). Bununla birlikte dönme hızı, katı yoğunluğu çok fazla olduğunda ve yoğun bilyalar kullanıldığında çok etkili değildir. Enerjinin bir kısmı motorun çalışmasında ve mekanik zorlukların aşılmasında kullanılır (Gao ve Forssberg 1993). Karıştırma sırasında sıvı, taneler ve bilyalar karışıp üç fazlı akışkan hale gelir ve bilyaların çarpışma hareketi katı partiküllerin kırılmasını sağlar (Eskin ve ark. 2005). Bu bilgiler ışığında TZ pigmentinin öğütme etkinliğinin dönme hızının artışıyla iyileştirildiği ve 2000 rpm dönme hızının istenen tane boyutunun elde edilmesinde yeterli olduğu söylenebilmektedir.

Öğütme sonrası elde edilebilecek minimum tane boyutu; Schönert'in geliştirdiği modele göre kırılğan mineraller için 1-10 nm, kırılğan polimerler için 1-10 μm olarak belirlenmiştir. Mikron altı tanelerin elde edilmesinde, depolanan elastik enerji çatlağın ilerlemesinde yeterli olmayabilir. Bu sebeple taneler artarda gerilime maruz bırakılmalıdır. Alumina tanelerinin öğütülmesi ile ilgili bir

çalışmada atritör değirmen ve dağıtıcı kullanılarak 20 nm tane boyutuna ulaşılabilmiştir (Peukert 2004).

TZ pigmenti ile benzer şekilde OR pigmenti de dönme hızının etkisiyle öğünme etkinliğinde artış göstermiştir (Şekil 3.13). Dönme hızı 2000 rpm olarak uygulandığında ikili ve geniş bir dağılım görülmüş ve en yüksek frekans 0,5-1 µm tane boyutu aralığında oluşmuştur. Dönme hızındaki artışla ikili dağılım görülmeye devam edilmiş ancak iri tane boyutundaki pik şiddetinde azalma ve ince tane boyutundaki pik şiddetinde artış görülmüştür.



Şekil 3.13. OR pigmentin 2000 rpm ve 3000 rpm dönme hızı ile elde edilen tane boyutu histogram eğrileri

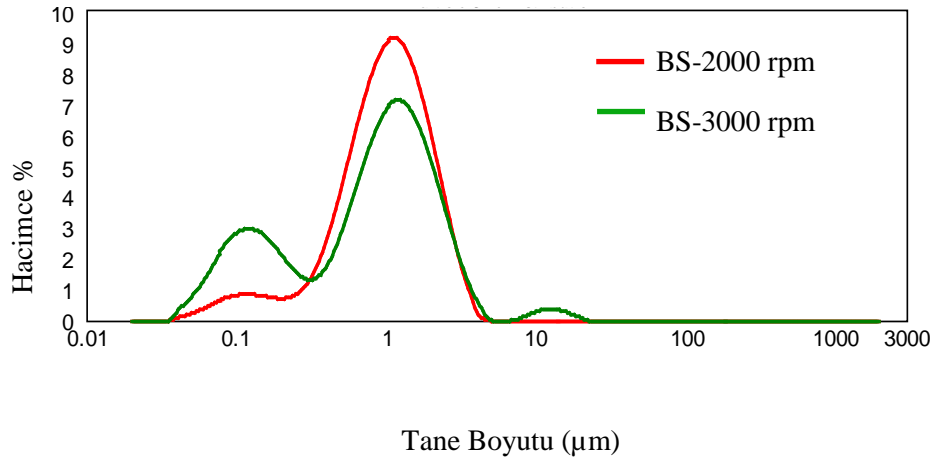
Çizelge 3.4. OR pigmentin 2000 rpm ve 3000 rpm dönme hızı ile elde edilen tane boyutu değerleri (µm)

Deneme	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀	D ₉₇	D ₉₉	D ₁₀₀
Başlangıç	2,789	5,564	10,807	13,933	15,923	19,953
OR-2000 rpm	0,148	0,573	1,309	1,719	1,962	2,512
OR-3000 rpm	0,099	0,349	1,088	1,442	1,703	2,188

Çizelge 3.4'te belirtilen değerler incelendiğinde, turuncu pigment ile 2000 rpm'de öğütme yapılması sonrasında d₅₀ değeri 0,57 µm değerine, d₉₇

değeri 1,96 μm değerine ve d_{100} değeri 2,51 μm değerine ulaşmıştır. Dönme hızı artırıldığında tane boyutu değerlerinde belirgin bir değişim görülmemiştir ancak Şekil 3.15'te verilen histogram eğri karakteristiğinde değişim görülmüştür. Bu veriler göz önünde bulundurulduğunda TZ pigmentle benzer şekilde ikili ve geniş dağılım elde edilmiş ve öğünme etkinliğinin artırılması için katkı maddesinin kullanımının etkili olabileceği sonucuna varılmıştır.

Şekil 3.14'te verilen BS pigmentine ait histogram eğrileri incelendiğinde diğer iki pigmentle benzer şekilde ikili ve geniş dağılım elde edildiği görülmüştür. Dönme hızının artırılması pik şiddetlerinde, TZ pigmentine göre daha az bir değişim göstermiştir. Bu sebeple BS pigmentinin daha yavaş öğündüğü söylenebilmektedir.



Şekil 3.14. BS pigmentinin 2000 rpm ve 3000 rpm dönme hızı ile elde edilen tane boyutu histogram eğrileri

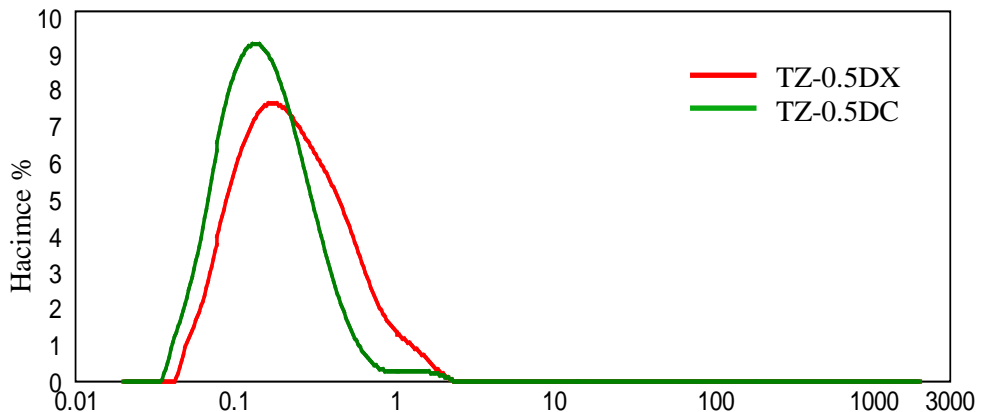
Çizelge 3.5. BS pigmentinin 2000 rpm ve 3000 rpm dönme hızı ile elde edilen tane boyutu değerleri (μm)

Deneme	D_{10}	D_{50}	D_{90}	D_{97}	D_{99}	D_{100}
Başlangıç	1,59	2,96	5,37	6,92	8,12	10,00
BS-2000 rpm	0,34	1,02	2,19	2,98	3,42	5,01
BS-3000 rpm	0,10	0,89	2,34	3,55	11,98	22,91

Çizelge 3.5'te verilen tane boyutu değerleri incelendiğinde, BS pigmentinin 2000 rpm dönme hızıyla öğütülmesi sonrasında d_{50} değeri 1,02 μm değerine, d_{99} değeri 3,42 μm değerine, d_{100} değeri ise 5,01 μm değerine ulaşmıştır. Diğer iki pigmentle karşılaştırıldığında, başlangıç tane boyutunun BS pigment için daha düşük olmasına karşın, elde edilen değerler çok daha yüksektir. Bunun sebebinin katkı maddesi kullanılmaması ve topaklanmanın kontrol edilememesi, ya da bilya boyutunun gerekenden daha iri olması şeklinde yorumlanmaktadır. Mikron altı öğütme işleminde atritör değirmenle öğütme uygun bir yöntemdir. İstenen boyutta tanelerin elde edilmesi için kırma enerjisinin yoğun bir şekilde uygulanması gerekir ve bu enerji yoğunluğuna ancak atritör değirmenle ulaşılabilir. Bununla birlikte 1 μm 'den daha düşük boyutta tanelerin elde edilmesi oldukça karmaşıktır. Uygulanan enerji miktarı arttıkça, topaklanma sebebiyle tane boyutunun arttığı durumlar olabilmektedir. Ortalama tane boyutu 1 μm 'den daha ince olduğunda, kırılma, topaklanma ve dağılma eş zamanlı gerçekleşir. Topaklanma kontrol edilmediğinde taneler birbiri ile etkileşerek öğünmeye karşı direnç gösterir (Sommer ve ark. 2006).

3.4.2. Dağıtıcı kullanımının etkisi

Öğütme parametrelerinden bir diğeri olan katkı maddesi kullanımının öğünme davranışına etkisinin incelenmesi sonucunda elde edilen histogram eğrileri TZ pigmenti için Şekil 3.16'da, OR pigmenti için Şekil 3.17'de, BS pigmenti için Şekil 3.18'de verilmiştir. Bu eğrileri temsil eden d_{10} , d_{50} , d_{90} , d_{97} , d_{99} ve d_{100} değerleri TZ pigmenti için Çizelge 3.5'te, OR pigmenti için Çizelge 3.6'da, BS pigmenti için Çizelge 3.7'de verilmiştir.



Tane Boyutu (μm)

Şekil 3.15. %0.5 oranında kullanılan DX ve DC katkı maddelerinin TZ pigmentinin tane boyutu histogram eğrilerine etkisi

Şekil 3.15'te TZ pigmentinin öğütülmesi sonrası elde edilen histogram eğrileri incelendiğinde, ikili ancak katkı maddesi kullanılmadan elde edilen tane boyut aralığına göre daha dar bir dağılım olduğu görülmüştür. DX ve DC dağıtıcı maddeleri kendi içlerinde karşılaştırıldığında DC kullanımıyla daha dar ve ince bir aralıkta tane boyutuna ulaşıldığı gözlemlenmiştir. Bu sebeple DC kullanımının TZ pigmenti için daha uygun olduğu yorumu yapılmıştır. Öğütme sürecinde kırılma-topaklanma-dağılıma dengesi taneler aralı etkileşimle kurulur. Tane boyutu inceldikçe çekim kuvvetlerinin şiddeti artar ve topaklanma sorunu yaşanır. Bu sorunun çözümünde itme kuvvetlerinin baskın hale getirilmesi katkı maddeleriyle sağlanır (Sommer ve ark.,2006).

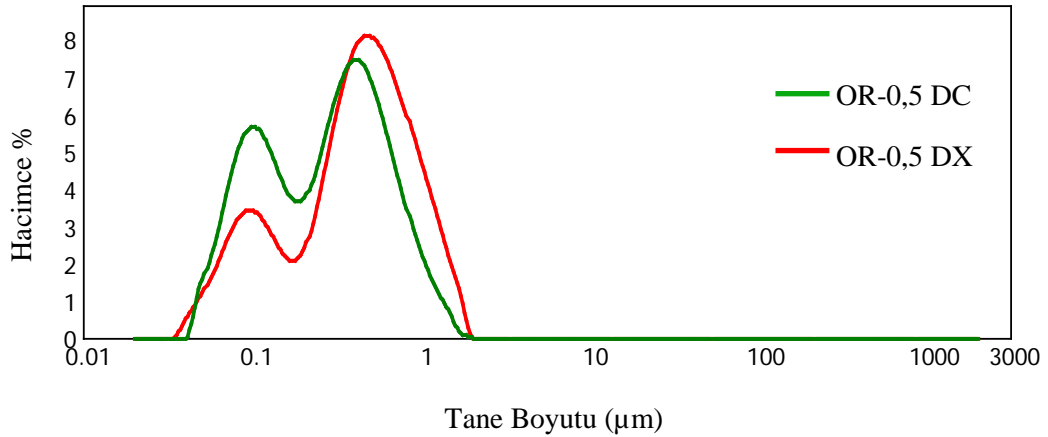
Katkı maddelerinin kullanılmasındaki bir diğer amaç, öğütme enerjisini etkin kullanabilmektir. Öğütme sürecinde kullanılan enerji çoğunlukla ısı kaybıyla sistemden uzaklaşır. Enerji kaybının önlenmesi için katkı maddelerinin kullanımı yararlı olacaktır. Katkı maddesinin etkinliği ise; yapısına, öğütülmüş ürünün tane boyutuna ve kullanılan öğütme teknolojisine göre değişir (Garcia ve ark. 2002).

Katkı maddesi olarak DC kullanılması durumunda tane boyutu değerleri 0,07 μm ile 2,12 μm aralığında değişmiştir (Çizelge 3.6). D_{50} değeri 0,15 μm , d_{99} değeri 1,12 μm ve d_{100} değeri 2,12 μm olarak ölçülmüştür. DX kullanılması durumunda ise daha geniş bir tane boyutu dağılımı elde edilmiş ve 0,08 μm ile 15,14 μm aralığında değerlere ulaşılmıştır. D_{50} değeri 0,18 μm olarak, d_{99} değeri 4,31 μm olarak ve d_{100} değeri için 15,14 μm olarak ölçülmüştür. Katkı maddesinin türü, fonksiyonel grupların türü ve yoğunluğu, pigment-polimer adsorpsiyon mekanizmasını ve kararlılığı sağlayan kuvvetleri belirleyen faktörlerden biridir. Polimerlerin fonksiyonel gruplarının adsorpsiyon davranışına etkisini inceleyen çok fazla çalışma mevcut değildir (Sommer ve ark. 2006). Fonksiyonel grupların pigment tanelerinin yüzeyine sıkıca adsorplanması için

uygun katkı maddesinin seçilmesi önem taşımaktadır. Mineral oksit tanelerinin yüzeyine kolayca adsorplanabilecek fonksiyonel grup örnekleri aminler, amonyum ve dörtlü amonyum grupları, karboksilik, sülfonik ve fosforik asit grupları, bu grupların tuzları ve ester grupların sülfat ve fosfat grupları olarak sıralanabilmektedir (Farrokhpay 2009). DC; amonyum polimetakrilat ve DX; polikarboksilik asit sodyum (Na) tuzu olarak bu gruplara arasında yer almaktadır. Diğer yandan DX'in Na içermesi, mürekkebin reolojik özelliklerini ve mürekkep uygulanması sonrasındaki pişirim sürecinde pigment-sır etkileşimini olumsuz yönde etkileme olasılığı mevcuttur.

Çizelge 3.6. %0.5 oranında kullanılan DX ve DC katkı maddelerinin TZ pigmentinin tane boyutu değerlerine etkisi (μm)

Deneme	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀	D ₉₇	D ₉₉	D ₁₀₀
Başlangıç	2,46	7,06	18,70	26,11	32,44	39,81
TZ-0,5 DC	0,07	0,15	0,36	0,58	1,12	2,12
TZ-0,5 DX	0,08	0,18	0,52	2,26	4,31	4,54



Şekil 3.16. %0.5 oranında kullanılan DX ve DC katkı maddelerinin OR pigmentinin tane boyutu histogram eğrilerine etkisi

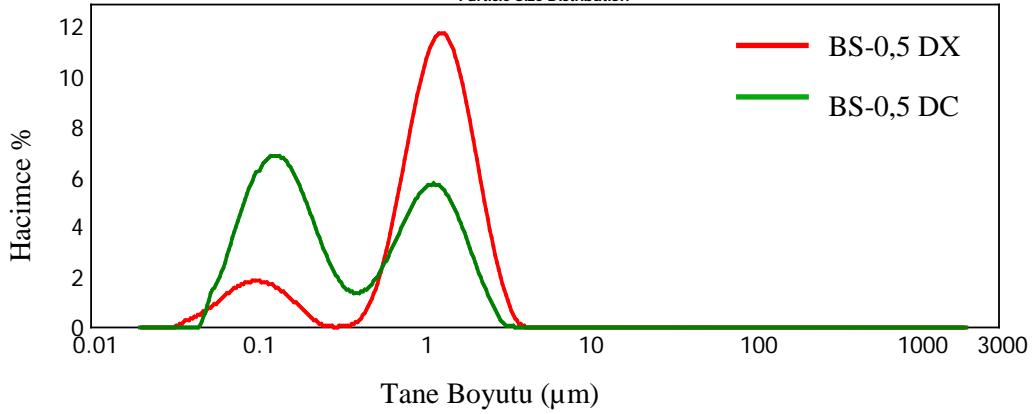
OR pigmenti için dağıtıcı kullanımı sonrasında TZ pigmentinden farklı olarak daha geniş ve pik şiddetleri daha yüksek olan ikili dağılım elde edilmiştir

(Şekil 3.16). Bununla birlikte TZ pigmentle benzer şekilde DC kullanımı öğünme etkinliği bakımından daha kullanışlıdır.

Tane boyutu aralıkları TZ pigmente göre her iki dağıtıcı ile daha dar olduğu sonucuna varılmıştır (Çizelge 3.7). DC kullanıldıktan sonra d_{50} değeri 0,29 μm , d_{99} değeri 1,33 μm , d_{100} değeri 1,91 μm olarak ölçülmüştür. DX kullanıldıktan sonra ise bu değerler sırası ile 0,42 μm , 1,62 μm ve 1,91 μm olarak elde edilmiştir.

Çizelge 3.7. %0.5 oranında kullanılan DX ve DC katkı maddelerinin OR pigmentinin tane boyutu değerlerine etkisi (μm)

Deneme	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀	D ₉₇	D ₉₉	D ₁₀₀
Başlangıç	2,79	5,56	10,81	13,93	15,92	19,95
OR-0,5DC	0,08	0,29	0,74	1,07	1,33	1,90
OR-0,5DX	0,09	0,42	1,02	1,39	1,62	1,90



Şekil 3.17. %0.5 oranında kullanılan DX ve DC katkı maddelerinin BS pigmentinin tane boyutu histogram eğrilerine etkisi

BS pigmentinin katkı maddesi ile öğütülmesi sonrasında, OR pigmenti ile benzer şekilde ikili dağılım elde edilmiş ve DC kullanımı ile ince tane boyutuna

denk gelen pik şiddeti daha yüksek ölçülmüştür (Şekil 3.17). Diğer bir ifadeyle ince tane boyutuna sahip tanelerin sayısı DC ile çok daha fazladır. Çizelge 3.8’de belirtilen değerler incelendiğinde, DX kullanımıyla daha fazla topaklanma olduğu, OR pigmente göre her iki katkı maddesinin kullanımıyla da d_{50} , d_{90} , d_{97} , d_{99} ve d_{100} değerlerinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Çizelge 3.5 ve Şekil 3.14’te verilen değerlere göre, katkı maddesi kullanımının tane boyutunda incelleme ve dağılımda ikili ancak daha dar tane boyutu aralığının elde edilmesine katkı sağladığı gözlemlenmiştir.

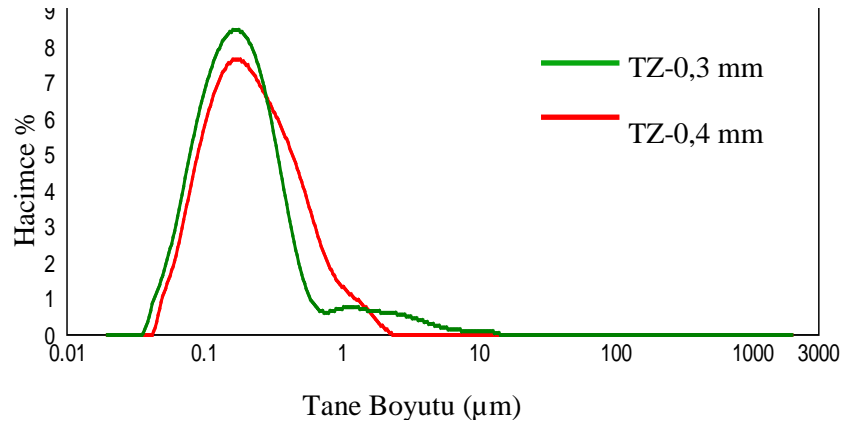
Çizelge 3.8. %0.5 oranında kullanılan DX ve DC katkı maddelerinin BS pigmentinin tane boyutu değerlerine etkisi (μm)

Deneme	D_{10}	D_{50}	D_{90}	D_{97}	D_{99}	D_{100}
Başlangıç	1,59	2,96	5,37	6,92	8,12	10,00
BS-0,5DC	0,09	0,26	1,57	2,12	2,48	3,80
BS-0,5DX	0,13	1,18	2,161	2,74	3,15	4,36

3.4.3. Bilya boyutunun etkisi

Bilya boyutunun etkisinin incelenmesine yönelik olarak yapılan çalışmalar sonrasında elde edilen tane boyutu eğrileri TZ pigmenti için Şekil 3.18’de, OR pigmenti için Şekil 3.19’da ve BS pigmenti için Şekil 3.20’de verilmiştir. Bu eğrilere ait d_{10} , d_{50} , d_{90} , d_{97} , d_{99} ve d_{100} değerleri Çizelge 3.9-3.11’de belirtilmiştir.

TZ pigmentine ait histogram eğrileri incelendiğinde, 0,4 mm bilya çapıyla yapılan öğütmede daha iri ve geniş tane boyut aralığına ulaşıldığı, ancak 0,3 mm çapında bilya kullanılarak elde edilen tane boyutu eğrisinde kuyruk oluşumunun daha iri tane boyutlarına doğru ilerlediği gözlemlenmiştir. Bunun sebebinin öğütmenin başlangıcında etkin bir öğütme yapılması ancak ilerleyen aşamalarda oluşan yeni ve ince boyutlu tanelerin topaklanma eğilimi göstermesi olarak yorumlanmıştır. Kademeli olarak belli bir öğütme süresinden sonra ilave dağıtıcı kullanımının, sorunun çözümünde yardımcı olacağı düşünülmektedir.

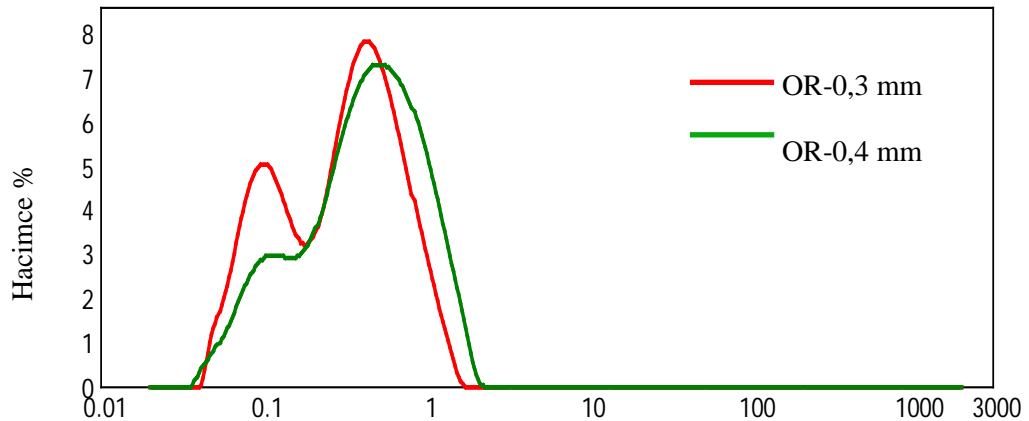


Şekil 3.18. TZ pigmentin 0,3 ve 0,4 mm çapındaki bilya ile öğütülmesi sonrasında elde edilen histogram eğrileri

Çizelge 3.9’da verilen değerler incelendiğinde, 0,4 mm’lik bilya kullanımıyla elde edilen değerler d_{50} için 0,21 μm , d_{99} için 1,50 μm , d_{100} için 2,19 μm olarak ölçülmüştür. Aynı değerler 0,3 mm bilya kullanımı sonrasında sırasıyla 0,18 μm , 4,31 μm ve 15,14 μm olarak elde edilmiştir. D_{97} değerinden itibaren 0,3 mm’lik bilya kullanımıyla tane boyutunda bir artış görülmüştür. Bunun sebebi; kullanılan dağıtıcının yeterli olmaması ya da bilya boyutuyla öğütme öncesi tane boyutu arasındaki farkın yüksek olmasıdır.

Çizelge 3.9. TZ pigmentin 0,3 ve 0,4 mm çapındaki bilya ile öğütülmesi sonrasında elde edilen tane boyutu değerleri (μm)

Deneme	D_{10}	D_{50}	D_{90}	D_{97}	D_{99}	D_{100}
Başlangıç	2,46	7,06	18,70	26,11	32,44	39,81
TZ-0,3 mm	0,08	0,18	0,52	2,26	4,31	15,14
TZ-0,4 mm	0,09	0,21	0,64	1,09	1,50	2,19



Tane Boyutu (μm)

Şekil 3.19. OR pigmentin 0,3 ve 0,4 mm çapındaki bilya ile öğütülmesi sonrasında elde edilen histogram eğrileri

OR pigmentin farklı boyutlarda bilya ile öğütülmesi denemelerinde, TZ pigmentle benzer şekilde, ince boyutlu bilya kullanılması durumunda daha ince tane boyutu dağılımına ulaşılmıştır (Şekil 3.20). Her iki durumda da ikili dağılım elde edilmiştir. Bununla birlikte 0,3 mm çapındaki bilya kullanılması ile ikili dağılımın ince tane boyutuna denk gelen ilk pikinin yüksekliği artarken ikinci pikinin yüksekliği ve genişliği azalmıştır. Bu sebeple daha ince çapta bilya kullanımıyla, ince tane fraksiyonunun arttığı yorumu yapılmaktadır.

Titanyum dioksit pigment taneleri genel olarak 0,2 μm boyutundadır ve çoğunlukla boyalarda, baskı mürekkeplerinde, plastiklerde, kağıt ve kaplamalarda kullanılmaktadır. Yüksek kırınım indisi ve belirgin ışık saçılımı özellikleri sebebiyle tercih edilmektedir. Rutil ve anataz olmak üzere iki kristalin formları mevcuttur ve çoğunlukla yüksek kırınım indisi (2,54-2,74) sebebiyle pigment olarak rutil kullanılmaktadır. Birçok optik özellik, pigmentin tane boyutuna bağlı olarak değişmektedir ve dar tane boyutu dağılımı her zaman tercih edilmektedir. En uygun saçılım, ışığın dalga boyunun yarısı kadar tane boyutu elde edildiğinde gözlemlenir. Bu sebeple 0,2-0,4 μm aralığındaki tane boyutu değerleri tercih edilir. TiO_2 kullanılarak yapılan öğütme denemelerinde, bu çalışmadakine benzer şekilde farklı bilya boyutunun etkisi incelenmiş ve beklendiği gibi bilya boyutunun azaldıkça tane boyutunun incelendiği ve tane boyutu aralığının genişlediği görülmüştür (Ohenoja ve ark. 2013).

Çizelge 3.10. OR pigmentin 0,3 ve 0,4 mm çapındaki bilya ile öğütülmesi sonrasında elde edilen tane boyutu değerleri (μm)

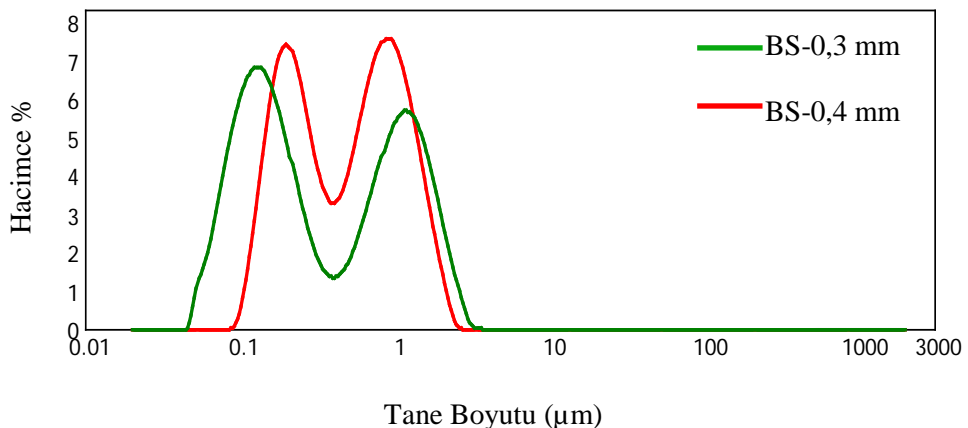
Deneme	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀	D ₉₇	D ₉₉	D ₁₀₀
Başlangıç	2,79	5,56	10,81	13,93	15,92	19,95

OR-0,3 mm	0,08	0,29	0,74	1,07	1,33	1,91
OR-0,4 mm	0,10	0,43	1,10	1,48	1,74	2,19

Çizelge 3.10'da verilen tane boyutu sonuçları incelendiğinde, 0,3 mm çapında bilya kullanıldığında d_{50} , d_{90} , d_{97} , d_{99} ve d_{100} değerleri için sırasıyla 0,29 μm , 0,74 μm , 1,07 μm , 1,33 μm ve 1,91 μm değerlerine ulaşılmıştır. 0,4 mm çapında bilya kullanıldığında ise d_{50} , d_{90} , d_{97} , d_{99} ve d_{100} değerleri için sırasıyla 0,43 μm , 1,10 μm , 1,48 μm , 1,74 μm ve 2,19 μm değerleri elde edilmiştir. Bilya çapındaki artış tane boyutu değerlerinin artmasına sebep olmuştur.

Diğer pigmentlerle benzer şekilde her iki bilya boyutunda da ikili dağılım elde edilmiş ve bilya boyutunun inceliğiyle tane boyutu aralığı genişlemiştir. İnce bilyanın kullanılmasıyla birinci pik yüksekliği ve genişliği artmış, ikinci pik yüksekliği azalmıştır. Diğer bir ifade ile ince tanelerin fraksiyonunda artış olmuştur. Bununla birlikte pik şiddetleri ve tane boyutu aralıkları karşılaştırıldığında, BS pigmentinin öğütülmesi sonrasında çok daha geniş ve ikinci pik yükseklikleri çok daha yüksek olan bir dağılım elde edilmiştir. Bu sebeple öğütmenin yeterli olmadığı ya da aşırı öğünme veya yetersiz katkı maddesinin kullanımı sebebiyle topaklanmanın olduğu söylenebilmektedir.

Çizelge 3.11'de verilen tane boyutu sonuçları incelendiğinde, BS pigmentinin öğütülmesi için 0,3 mm çapında bilya kullanıldığında d_{50} , d_{90} , d_{97} , d_{99} ve d_{100} değerleri için sırasıyla 0,26 μm , 1,57 μm , 2,12 μm , 2,48 μm ve 3,80 μm değerlerine ulaşılmıştır. 0,4 mm çapında bilya kullanıldığında ise d_{50} , d_{90} , d_{97} , d_{99} ve d_{100} değerleri için sırasıyla 0,52 μm , 1,34 μm , 1,76 μm , 2,04 μm ve 2,88 μm değerleri elde edilmiştir. Bilya çapındaki artış diğer pigmentlerden farklı olarak d_{10} ve d_{50} değerlerinin artışına, d_{90} , d_{97} , d_{99} ve d_{100} değerlerinin azalmasına sebep olmuştur. Bunun sebebinin ince tane boyutu kullanımıyla tanelerin çok daha ince öğünüp topaklanmaya başlaması olarak yorum yapılmıştır.



Şekil 3.20. BS pigmentin 0,3 ve 0,4 mm çapındaki bilya ile öğütülmesi sonrasında elde edilen histogram eğrileri

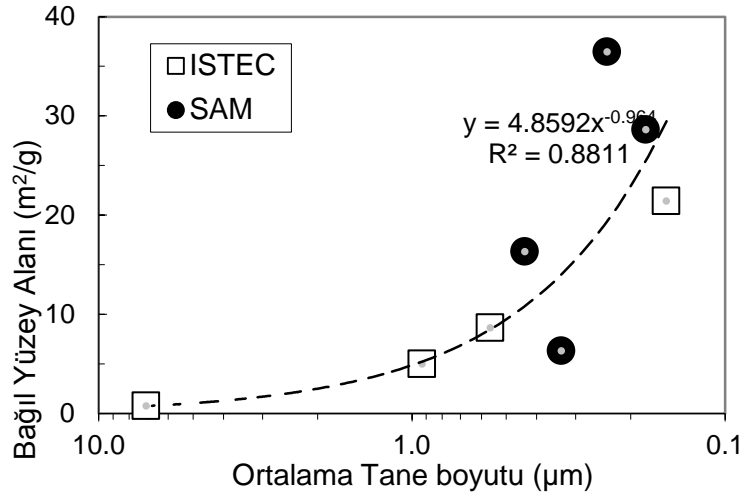
Çizelge 3.11. Siyah (BS) pigmentin 0,3 ve 0,4 mm çapındaki bilya ile öğütülmesi sonrasında elde edilen tane boyutu değerleri (μm)

Deneme	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀	D ₉₇	D ₉₉	D ₁₀₀
Başlangıç	1,59	2,96	5,37	6,92	8,12	10,00
BS-0,3 mm	0,09	0,26	1,57	2,12	2,48	3,80
BS-0,4 mm	0,16	0,52	1,34	1,76	2,04	2,88

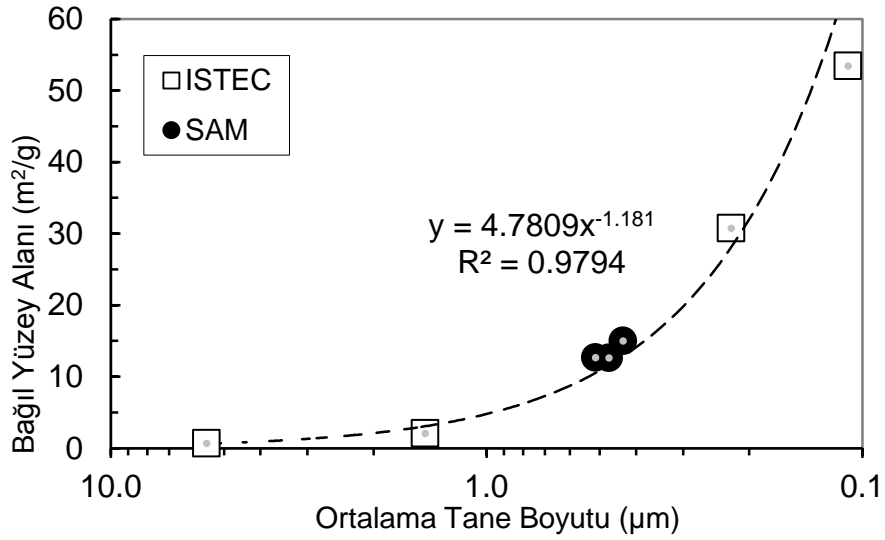
3.4.5.Öğütme ile yüzey alanı değişimlerinin incelenmesi

Malzemelerin yüzey özelliklerinin ölçülmesi birçok uygulama için oldukça önemlidir ve en bilinen yüzey özelliklerinden birisi yüzey alanıdır. Şekil 3.21’de TZ pigmentinin ortalama tane boyutu ile değişen bağıl yüzey alanı değerleri verilmektedir. Her iki çalışma grubu tarafından yapılan veriler bir grafikte verilmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre TZ pigmentinin ortalama tane boyutundaki artışa paralel olarak yüzey alanında da artış gözlemlenmiştir. Ortalama tane boyutu yaklaşık olarak 0,15 μm için elde edilen yüzey alanı değeri yaklaşık olarak 30 m^2/gr kadardır.

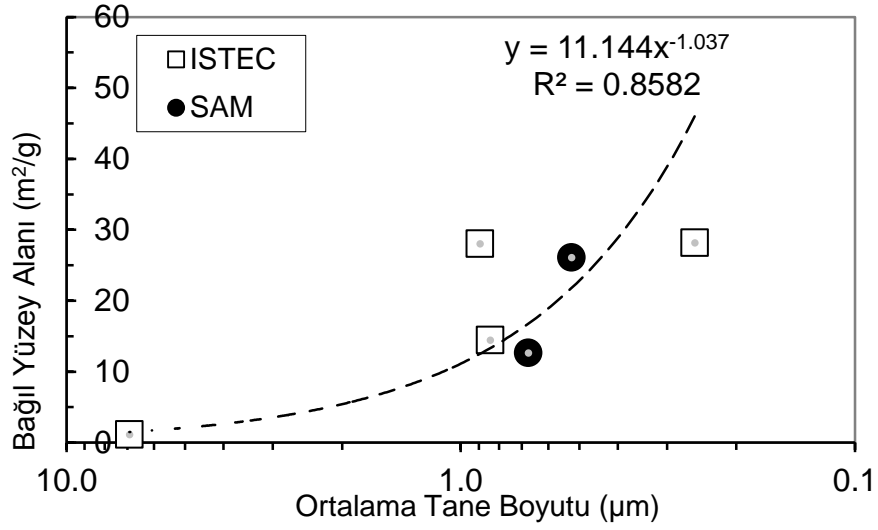


Şekil 3.21. TZ pigmentinin öğütme sonrası elde edilen tane boyutuna göre yüzey alanındaki değişim



Şekil 3.22. OR pigmentinin öğütme sonrası elde edilen tane boyutuna göre yüzey alanındaki değişim

TZ pigmenti ile benzer şekilde OR pigmentinin öğütme sonrasında ortalama tane boyutundaki azalma ile yüzey alanında artış görülmüştür (Şekil 3.22). TZ pigmentinden farklı olarak yaklaşık 0,15 µm'lik ortalama tane boyutunda 60 m²/gr yüzey alanı değerine ulaşılmıştır.



Şekil 3.23. BS pigmentinin öğütme sonrası elde edilen tane boyutuna göre yüzey alanındaki değişim

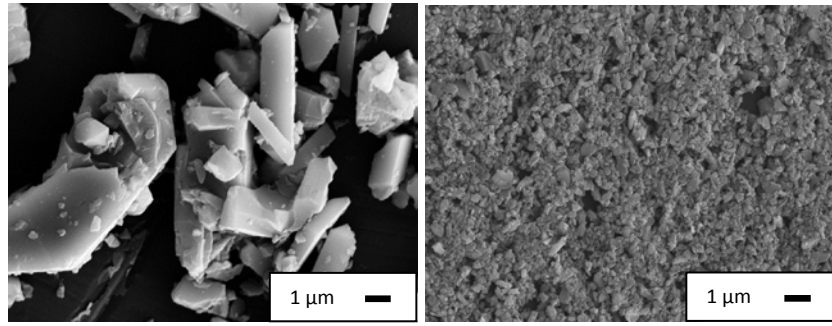
TZ ve OR pigmentleri ile benzer şekilde BS pigmentinin öğütme sonrasında ortalama tane boyutundaki azalma ile yüzey alanında artış görülmüştür (Şekil 3.23). TZ pigmentinden farklı olarak yaklaşık 0,25 μm'lik ortalama tane boyutunda yaklaşık 45 m²/gr yüzey alanı değerine ulaşılmıştır.

3.4.6.Öğütme aşamalarına göre morfolojideki değişim

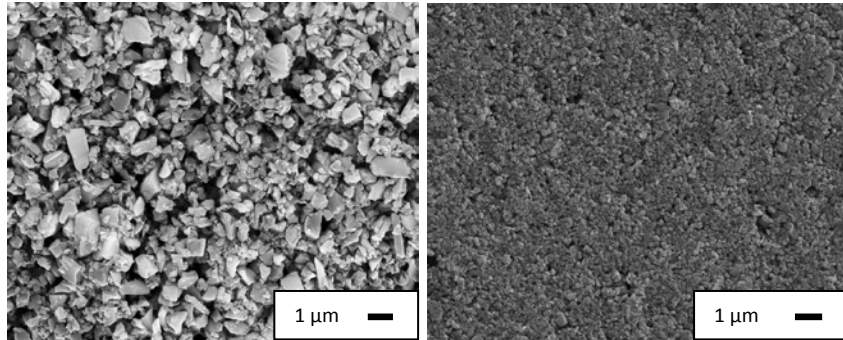
Yapılan öğütme denemelerinde, öğütmenin her renk için farklı sürelerde tamamlandığı görülmüştür. Bu sebeple öğütmenin belli aşamalarında tane şekli ve boyutundaki değişimin gözlemlenmesi amacıyla 0,3-0,4 mm çaplı bilya ve %0.5 oranında dağıtıcı kullanılarak 1000 rpm, 2000 rpm ve 3000 rpm'de 1 saatlik öğütme yapılmış ve sonuçlar SEM ile gözlemlenmiştir. Elde edilen görüntüler Şekil 3.24'te verilmektedir.

Elde edilen sonuçlara göre, 1000 rpm'lik dönme hızının ilk yarım saatte belirgin bir etkisi olmadığı ve tane boyutunun çok fazla küçülmediği görülmüştür (Şekil 3.24.a). Öğütme hızının artırılmasıyla birlikte tanelerin üzerine uygulanan yükün artması sebebiyle kırılma ve aşınma olayları gerçekleşmiş ve tane boyutları incelmıştır (Şekil 3.24.b). Tane şeklinde belirgin bir değişim görülmemiştir. 3000 rpm dönme hızında yarım saat gibi kısa bir sürede öğütme ile istenen öğütme etkinliğine ulaşılabilmektedir (Şekil 3.24.c). Tane boyut ölçümü eğrilerinde

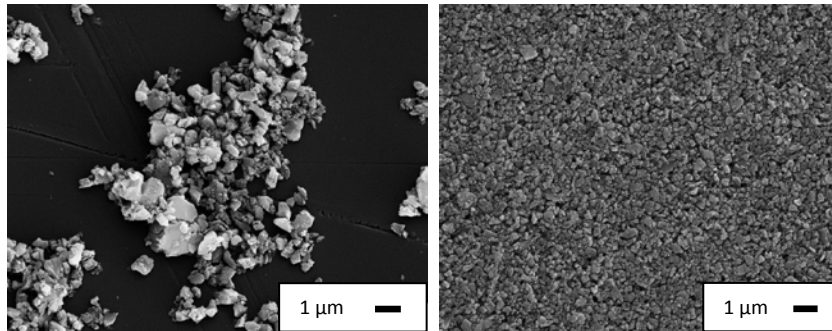
elde edilen sonuçların aksine dar tane boyut dağılımına ulaşıldığı görülmüş ve ölçümlerdeki ikili dağılımın topaklanma sebebiyle olabileceği yorumu yapılmıştır.



(a)



(b)

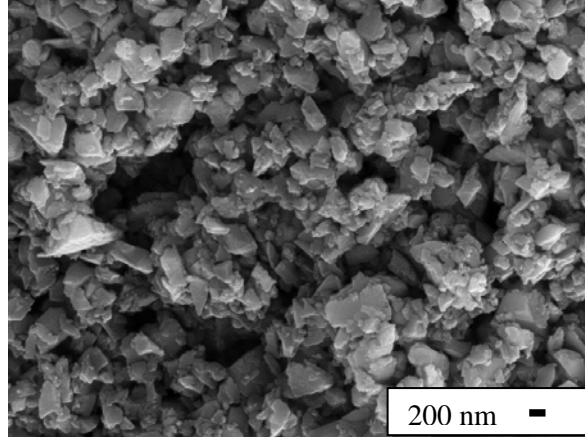


(c)

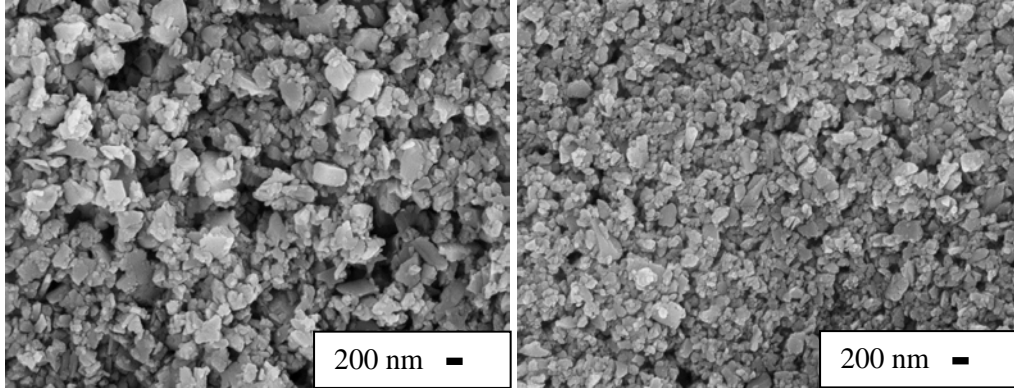
Şekil 3.24. Sol-30 dk, sağ-120 dk'lık öğütme olacak şekilde a)1000 rpm-0.3-0.4 mm-%0.5 dağıtıcı, b) 2000 rpm-0.3-0.4 mm-%0.5 dağıtıcı, c) 3000 rpm-0.3-0.4 mm-

%0.5 dağıtıcı ile elde edilen TZ numunelerinin SEM görüntüleri

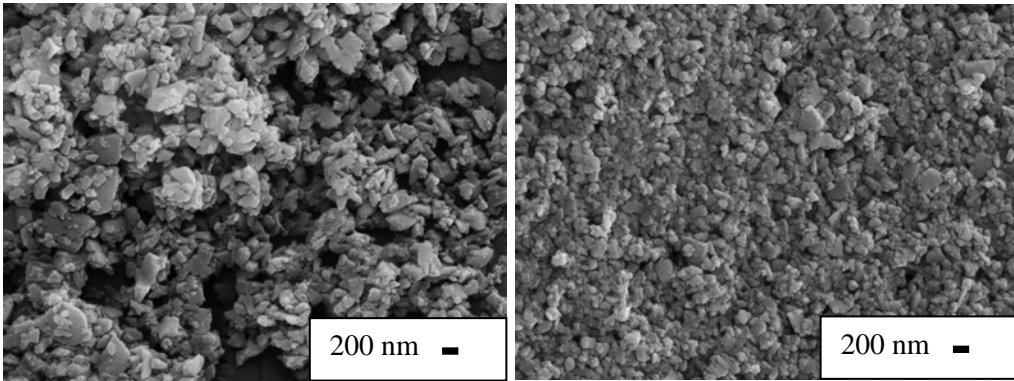
Benzer şekilde BS pigment tanelerinin şekli ve boyutundaki değişimin gözlemlenebilmesi için SEM analizi uygulanmış ve Şekil 3.25'teki sonuçlara ulaşılmıştır.



(a)



(b)



(c)

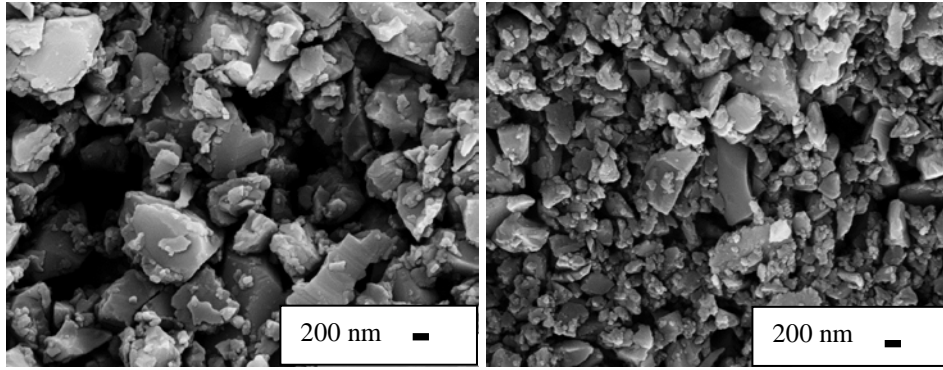
Şekil 3.25. Sol 30 dk, sağ-60 dk'lık öğütme olacak şekilde a)2000 rpm-0.3-0.4 mm,

b)3000 rpm-0.3-0.4 mm, c)3000 rpm-0.3-0.4 mm-%0.5 dağıtıcı ile elde edilen BS numunelerin SEM görüntüleri

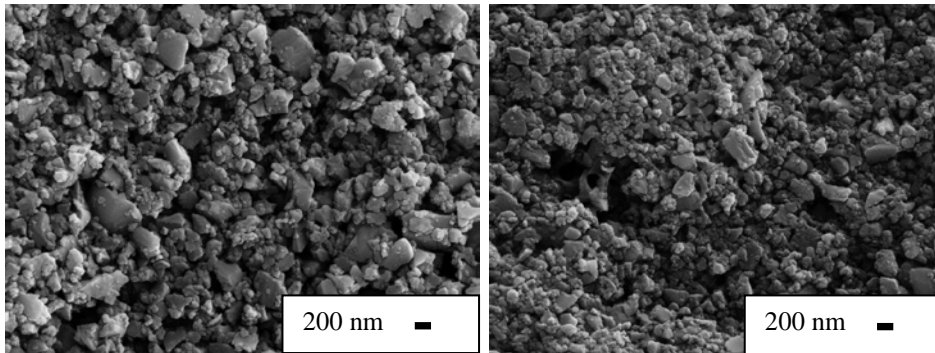
Elde edilen sonuçlara göre 3000 rpm dönme hızının bir saatlik öğütmede etkili olduğu ancak, tane boyut aralığının daraltılması için dağıtıcı kullanılması gerektiği yorumu yapılmaktadır. Tane şekli incelendiğinde ise tanelerde plastik deformasyon sonucu oluşan plakalaşma gözlemlenmiştir. Bunun sebebinin pigmentin kristalografik özelliklerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

OR pigment ile yapılan öğütme denemeleri sonuçları Şekil 3.26'da yer almaktadır.

Benzer şekilde OR pigment için en etkili öğütmenin 3000 rpm-0.3-0.4 mm-%0.5 dağıtıcı ile yapıldığı sonucuna varılmıştır (Şekil 3.30). Turuncu pigmentteki plakalaşma sorununun siyah pigmente göre daha belirgin olduğu görülmüştür.



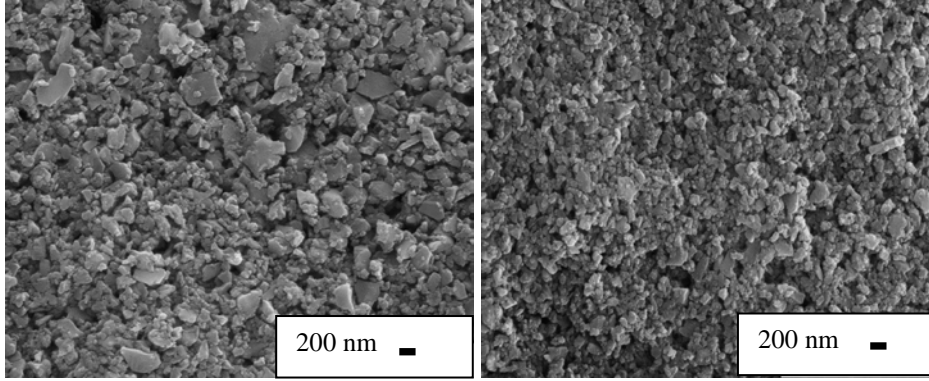
(a)



(b)

Şekil 3.26. Sol 30 dk, sağ-60 dk'lık öğütme olacak şekilde a)2000 rpm-0.3-0.4 mm, b)3000 rpm-0.3-0.4 mm, c)3000 rpm-0.3-0.4 mm-%0.5 dağıtıcı ile elde

edilen OR numunelerin SEM görüntüleri



(c)

Şekil 3.26. (Devam) Sol 30 dk, sağ-60 dk'lık öğütme olacak şekilde a)2000 rpm-0.3-0.4 mm, b)3000 rpm 0.3-0.4 mm, c)3000 rpm-0.3-0.4 mm-%0.5 dağıtıcı ile elde edilen OR numunelerin SEM görüntüleri

3.5. İnkjet Mürekkeplerinin Üretim Yöntemleri Genel Değerlendirme

Genel olarak değerlendirildiğinde; seçilmiş olan üç farklı pigmentin mikron altı boyuta etkin bir şekilde öğütüldüğü ve katkı maddesi olarak dağıtıcı ilavesiyle sistemin elektrokimyasal kararlılığının sağlandığı görülmüştür. İnkjet dekorasyon için mürekkeplere uygulanan yüksek enerjili öğütme, pigment tanelerinin mikron altı boyuta etkin bir şekilde öğütülmesi için en uygun yöntemdir. Ancak bu işlem, dönme hızı ve dağıtıcı kullanımı gibi süreç parametrelerine bağlı olarak mürekkeplerin özelliklerinde belirgin değişimlere yol açabilmektedir.

Öğütme; ilk aşamalardaki yüksek kırılma hızı dolayısıyla pigment kristallerinin parçalanmasını sağlamaktadır. Bu süreç, kalıntı iri tanelerin ya da topaklanmanın sebep olduğu ikili dağılımın oluşmasına yol açmaktadır. Öğütme süresiyle yeni yüzey oluşum hızı artar. Bununla birlikte mikroyapı görüntüleriyle de teyit edilen tane boyutu ve şeklindeki karmaşık değişimler sebebiyle yüzey alanı değişimi farklı eğilimler göstermiştir.

Elde edilen sonuçlara göre pigmentlerin öğütme etkinlikleri $BS \leq OR \leq TZ$ şeklinde sıralanabilmektedir.

Öğütme sırasında uygulanan yüksek enerjinin pigmentlerin kristal yapısında deformasyon ve dolayısıyla amorflaşma olması söz konusudur. Bu sebeple bir sonraki bölümde öğütmenin kristal yapıya ve buna bağlı olarak optik özelliklerine etkisi incelenmiştir.

4. ÖĞÜTME YÖNTEMİNİN KRİSTAL YAPIYA ETKİSİ

4.1. Öğütme Yönteminin Kristal Yapıya Etkisi Giriş

Mikron altı taneler kimya, ilaç, seramik, mikroelektronik endüstrisi gibi farklı birçok alanda kullanılmaktadır. Belli uygulamalar arasında pigmentler, dolgu malzemeleri gibi malzemeler yer almaktadır. Bu malzemelerin mikron altı boyutta üretilmesi için çoğunlukla yaş öğütme yöntemi tercih edilmektedir. Mikron altı boyuta inilebilmesi için yüksek öğütme enerjisine ihtiyaç duyulmaktadır ve yüksek enerji yoğunluğu atritör değirmenlerle elde edilebilmektedir. Bununla birlikte ortalama tane boyutu 1 µm'nin altında bir malzeme elde edilmesi sürecinde işlem daha karmaşıktır. Öğütme enerjisi arttıkça tane boyutunun topaklanmadan dolayı artması söz konusu olabilmektedir. Bu süreçte kırılma, topaklanma ve dağılma eş zamanlı görülür ve süreç içindeki denge taneler arasındaki etkileşimlere göre değişmektedir. Tane boyutu düştükçe taneler arası çekim kuvvetleri artar ve topaklanma oluşur, bu sebeple sistem öğütme etkinliği azalır.

Öğütme sırasında malzemeye aktarılan enerji elastik gerilme alanında depolanırken bir kısmı inelastik kısma taşınır. Elastik olmayan etkilerin açıklanması oldukça zordur. Enerji çatlak ucunda, dislokasyonlarda ve diğer türdeki yapısal hataların olduğu bölgelerde yoğunlaşır ve bölgesel gerilmelerin oluşumuyla malzeme bu bölgelerde akma gerilmesini aşar ve plastik deformasyona uğrar. Bu deformasyon kristal yapıda bozulmalara yol açtığından amorflaşma gerçekleşir ve özellikle pigmentlerde renk özelliklerinde ve sırla olan etkileşimlerinde değişiklikler görülür.

Tez çalışmasının bu bölümünde öğütme yönteminin pigmentlerin kristal yapısı üzerindeki etkisi teorik ve deneysel çalışmalarla açıklanmaya çalışılmıştır.

4.2. Öğütme Yönteminin Kristal Yapıya Etkisi Literatür Özeti

Öğütmenin amacı; nano boyutta dar tane boyutu aralığına sahip olunması gibi belli özelliklerdeki ürünlerin elde edilmesini sağlamaktır. Ürünün öğütme özellikleri; kimyasal bileşime ve malzemenin tanelerine ayrılabilme kabiliyetine

bağlıdır. Tanelere ayrılma kabiliyeti; tane boyutu dağılımı, tane şekli, morfolojisi ve ara yüzey özellikleriyle ilgilidir. Bununla birlikte malzemenin öğünme davranışının tahmin edilmesine yardımcı olacak bir model ya da yöntem mevcut değildir. Bahsi geçen modelin oluşturulması durumunda, tanelerin toz akışı ya da süspansiyon reolojisi ile ilgili olan taşınım özellikleri ve gerilime karşı gösterdikleri tepkinin modelde dikkate alınması gerekir. Gerilimle ilgili oluşumlar ortalama ya da dağıtılmış gerilim frekansla tanımlanır.

Öğütme sırasında malzemeye aktarılan enerji elastik gerilme alanında depolanırken bir kısmı inelastik kısma taşınır. Elastik olmayan etkilerin açıklanması oldukça zordur. Enerji çatlak ucunda, dislokasyonlarda ve diğer türdeki yapısal hataların olduğu bölgelerde yoğunlaşır ve bölgesel gerilmelerin oluşumuyla malzeme bu bölgelerde akma gerilmesini aşar ve plastik deformasyona uğrar (Peukert,2004).

4.2.1.Mekanik alaşımlandırma

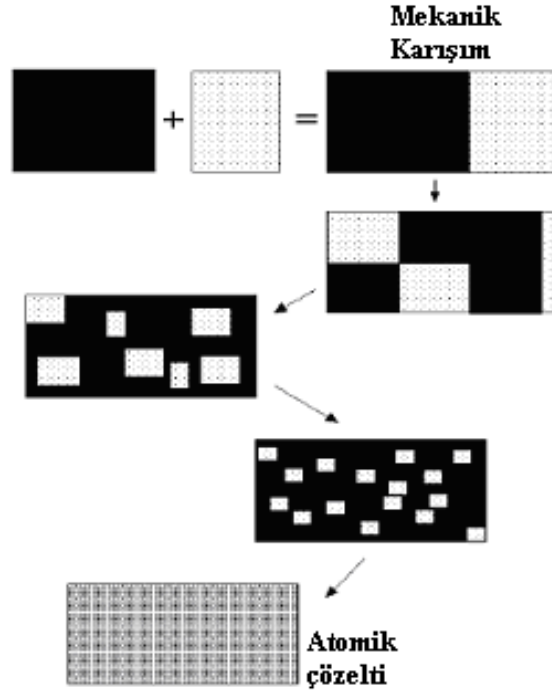
Malzemelerin denge koşullarının kullanılmadığı süreçlerle üretimi, geleneksel yöntemlere göre daha gelişmiş mühendislik malzemelerinin üretimine olanak sağlamaktadır. Mekanik alaşımlandırma bu yöntemler arasındadır. 1966 yılında endüstriyel alanda kullanılmaya başlanmıştır. Mekanik alaşımlandırma; bilyalı değirmene yüklenen toz tanecikleri üzerinde soğuk işlem, kırma ve yeniden kaynama işlemlerinin uygulandığı toz metalurjisi süreçlerinden biridir. Basit ve ekonomik bir yöntemdir (Suryanarayana ve Ivanov 2001). Tozların mekanik alaşımlandırılması ya da ince plakaların soğuk haddelemeye tabi tutulması gibi işlemlerde uygulanan mekanik deformasyon, termodinamik itici güçlerle kaynaşamayan elementlerin alaşım oluşturmasını sağlar. Bu yöntemlerle, yüksek sıcaklıklarda bileşik oluşturamayan birçok alaşım elde edilebilmektedir (Ma 2003). Elde edilebilen fazlar; dengede ve aşırı doymuş katı çözeltiler, kristalin, kuasikristalin ve nanokristalin yapılar, amorf ya da camsı fazlardır. Ayrıca bu yöntemle oda sıcaklığında ya da daha düşük sıcaklıklarda saf metaller elde edilebilir. Örneğin CuO ve Ca tozları oda sıcaklığında mekanik alaşımlandırma ile tepkimeye sokulup saf Cu metali elde edilir (Suryanarayana ve Ivanov 2001).

Mekanik alaşımlandırma (MA); toz karışımlarının (farklı metaller veya alaşımlar/bileşikler) birlikte öğütüldükleri işlemi tanımlamaktadır. Homojen alaşımın elde edilmesi için gereken malzeme transferini gerektirmektedir. Diğer yandan, üniform bileşimde tozların (saf metaller, intermetalikler ve ön alaşımlandırma yapılmış tozlar) öğütülmesi, homojenleştirme için malzeme transferini gerektirmemektedir ve *Mekanik Öğütme* olarak tanımlanmaktadır. Bazı araştırmacılar “mekanik alaşımlandırma” terimini, mekanik alaşımlandırma ve mekanik öğütme terimlerini içeren genel bir kavram olarak kullanmaktadır (Gaşan 2003).

MA ile ilgili bilimsel açıklamalar henüz tam olarak netlik kazanmamıştır. Tekniğin nasıl ve neden çalıştığı henüz bilinmemektedir. Sistemde birçok değişken mevcuttur. Bazı işlem parametreleri ve oluşacak faz arasındaki ilişki bilinmesine karşın, belirli bir parametre dizisi için oluşacak yapı tahmin edilememektedir (Suryanarayana ve Ivanov 2001).

Mekanik alaşımlandırma işlemi mekanizmasında; yüksek enerjili öğütme sırasında toz tanecikleri tekrarlı biçimde düzleştirilir, soğuk işlemle birbirine bağlanır, kırılır ve tekrar kaynar. İki çelik bilya çarpıştığında, bir miktar toz bilyalar arasında sıkışır (şekil 4.1). Darbe kuvveti ile toz tanecikleri plastik deformasyona uğrar, sertleşir ve kırılır. Yeni yüzeyler taneciklerin birbirine kaynamasını sağlar ve bu durumda tane boyutu artar. Öğütmenin ilk aşamalarında taneler yumuşaktır, topak oluşturma eğilimleri yüksektir. Başlangıç tozundan üç kat daha büyük tane boyutuna ulaşılabilir ve tane boyut dağılımı geniş bir aralıktadır. Bu aşamada taneler tabakalı yapıdadır. Deformasyon ilerledikçe taneler sertleşir ve yorulma kırılması mekanizmasıyla parçalara ayrılır (Suryanarayana 2001).

Özetle, mekanik alaşımlandırma sırasında tanecikler üzerinde deformasyon uygulanır. Deformasyonla birlikte dislokasyonlar, boşluklar, istiflenme hataları gibi kristal hataları ve tane sınırlarında artış görülür. Bu yapı hataları, çözünen elementin matris içine yayınmasını sağlar (şekil 4.1). Ek olarak, öğütme sırasında görülen sıcaklık artışı difüzyona yardımcı olur ve sonuça alaşımlandırma gerçekteşir (Suryanarayana 2001).

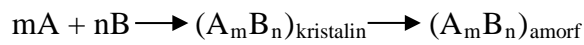
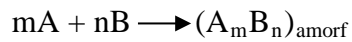


Şekil 4.1. Mekanik alaşımlandırma sürecinde atomik çözelti elde etme (Suryanarayana 2001)

Mekanik alaşımlandırma katı hal tepkimelerinin görüldüğü özel bir işlemdir. Diğer yöntemlere göre faz diyagramlarındaki amorf yapı konsantrasyonu aralığı daha geniştir (Ovid'ko 1991).

Amorflaştırma, mekanik alaşımlandırmaya tabi tutulan alaşımlar için oldukça önemli bir olaydır. Amorf fazlar; elementel tozların ya da intermetaliklerin karışımından (MA) ya da stokiyometrik bileşiklerden (mekanik öğütme: MÖ) elde edilir. Uygun öğütme koşulları altında her alaşım amorflaştırılabilir ancak burada toz kirlenmesi sınırlayıcı bir etken olarak karşımıza çıkar (Suryanarayana ve Ivanov 2001).

Amorf fazlar elementel tozların kullanımı ile doğrudan ya da intermetalik faz oluştuktan sonra elde edilebilir:



Başlangıç malzemesi elementel tozların karışımı olduğunda, alaşımlandırma için ek zamana ihtiyaç vardır ve sonrasında yalnızca amorf faz oluşur. Diğer yandan başlangıç malzemesi bir intermetalikse, alaşımlandırmaya ihtiyaç duyulmadan amorflaşma gerçekleşir. Dolayısıyla mekanik öğütmede amorflaştırma süreci daha kısadır. Bazı durumlarda başlangıç tozu öğütülürken önce katı çözelti oluşur, daha sonra bu katı çözelti amorflaşır. Bazı durumlarda ise intermetalik oluştuktan sonra amorf yapıya ulaşılır. Her iki durumda da önemli koşul bu fazların bağlı serbest enerjisidir. Bununla birlikte düzenli alaşımlarda aşağıdaki oluşum sırası izlenir (Suryanarayana ve Ivanov 2001):

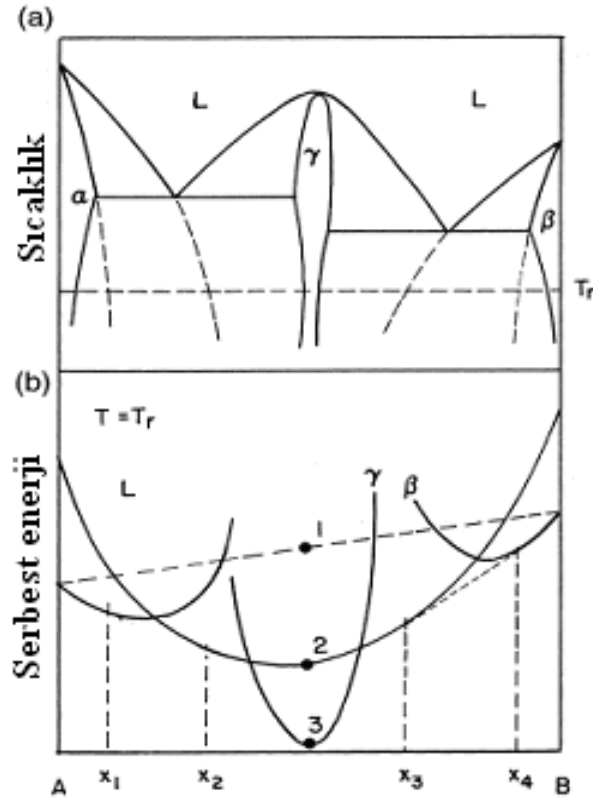
Düzenli faz → düzensiz faz → nanokristalin faz → amorf faz

Her alaşım uygun koşullar altında amorflaştırılabilir gibi görünse de bu koşulları bir arada sağlamak oldukça zordur. Sistemde, son ürünün yapısını belirleyen birçok değişken mevcuttur. Bunlardan en önemlileri öğütme enerjisi, öğütme sıcaklığı ve safsızlıkların varlığıdır. Öğütme parametrelerinin amorf yapı oluşumuna etkisini incelemek için birçok çalışma yapılmıştır. Dönme hızındaki ve bilya/toz oranındaki artış öğütme enerjisini artırır ve tozdaki hata oranı fazlaşır, dolayısıyla amorflaşma kolaylaşır. Bununla birlikte, daha yüksek öğütme enerjilerinde ısınma dolayısıyla amorf yapı kristalleşebilir (Suryanarayana 2001). “Enzot ve ark. (1991)” Ti ve Ni alaşımlarının öğütme süresine bağlı olarak değişen mikroyapılarını incelemiştirlerdir. Ni₆₅Ti₃₅ alaşımı için 5 saat sonra amorf yapı oluşmaya başlamış ve öğütme süresi ile birlikte amorf faz miktarında artış görülmüştür.

4.2.1.1 Amorflaştırmanın termodinamik ve kinetik açıklaması

Metalik camlar hızlı katılaştırma yöntemleriyle birçok ikili ve üçlü sistem kullanılarak üretilmektedir. Diğer koşulların dışında metalik cam elde edilebilmesi için derin ötektik bileşimi yakınlarında çalışılmalıdır. Ancak mekanik alaşımlandırılmış tozlarda amorf faz eş atomik yüzdeli bileşimler civarında üretilir. Şekil 4.2’de gösterilen temsili faz diyagramında α ve β katı çözeltileri,

γ intermetaligi ve L sıvı fazı ifade etmektedir. Fazların tepkime sıcaklığındaki serbest enerjileri, bileşime göre değişmektedir. Bu sıcaklıkta α , β , γ fazları ve bu fazların karışımı kararlı iken sıvı faz yarı kararlıdır. Eş atomik yüzdeli toz karışımının serbest enerjisi (G_c , c:kristalin) şekilde 1 numaralı nokta ile gösterilmiştir. Eğer A ve B bileşenleri serbestçe birbiri içine nüfuz ederse en düşük serbest enerji (nokta 3) yani γ fazının serbest enerjisine (G_i , i:intermetalik) ulaşılır. Bu enerji seviyesi termodinamik açıdan en düşük enerji seviyesi olmasına karşın, G_a (a:amorf) serbest enerjisi oluştuğunda kinetik olarak en düşük enerji seviyesine ulaşılması engellenir, bu şekilde amorf faz oluşumu (nokta 2) sağlanır. c i tepkimesinin oluşmasının engellenmesi ve a tepkimesinin oluşmasının sağlanması için A ve B elementleri, bu elementler arasındaki tepkime sıcaklığı ve tepkime süresi uygun olmalıdır (Suryanarayana 2001).



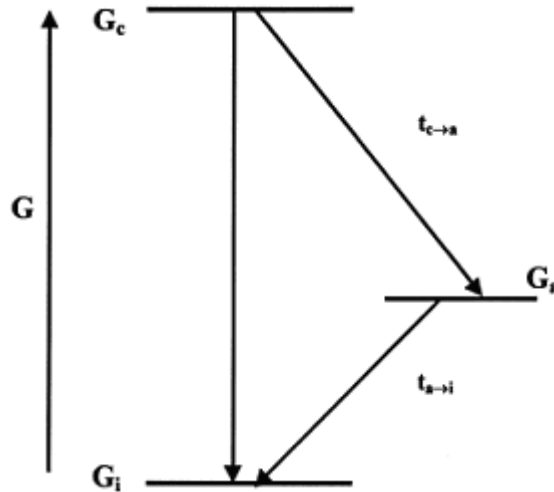
Şekil 4.2. A ve B metalleri için a) sıcaklıkla, b) serbest enerjiyle değişen örnek faz diyagramı (Suryanarayana 2001)

Amorf fazın oluşabilmesi için termodinamik açıdan iki itici güç mevcuttur:

1. Karışımın ısı enerjisi amorf halde negatif olmalıdır,
2. İki metalin birbiri içine olan difüzyon hızları arasındaki fark büyük olmalıdır (Enzot ve ark. 1991).

Tepkime sıcaklığı amorf fazın oluşumunda diğer bir önemli faktördür. Alaşımlandırma sıcaklığı yüksek olduğunda amorf yapı oluşumu beklenmez. Sebebi, sıcaklığın öğütme süresince artması ve yüksek tepkime sıcaklığının, kristalleşme sıcaklığının üstünde olmasıdır. Ayrıca düşük sıcaklıklarda, bir elementin diğeri içine difüzyon hızı yavaştır ve intermetalik oluşumu gerçekleşmeyebilir. Ancak bazı durumlarda ek olarak ısı işlem uygulandığında amorf faz oluşumu kolaylaşır (Suryanarayana 2001).

Amorf fazın oluşumunda önemli olan diğer bir etken tepkime zamanıdır. Sadece amorf faz oluşumu değil aynı zamanda denge fazlarının oluşmadığı bir zaman aralığında çalışılmalıdır. Elementel toz karışımının serbest enerjisi G_c ile, amorf fazın serbest enerjisi G_a ve intermetalik fazın serbest enerjisi G_i iken (Şekil 4.3), intermetalik fazın oluşmaması için $t_{c-a} \ll t_{c-i}$ olmalı, ayrıca amorf fazın kararlılığının korunması için $t_{a-i} \gg t_{c-a}$ olmalıdır (Suryanarayana 2001).



Şekil 4.3. Katı hal amorfizasyonu için gerekli olan serbest enerji koşulu (Suryanarayana 2001)

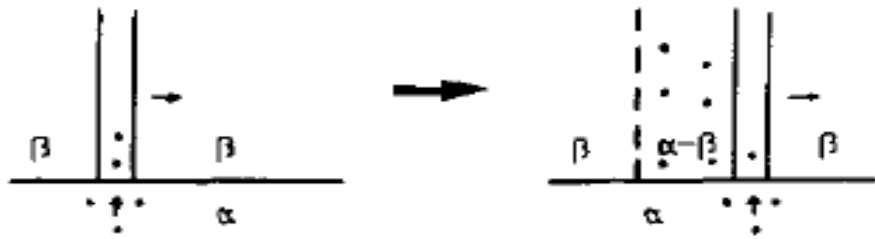
4.2.1.2 Amorflaştırma mekanizması

Son yıllarda katı hal amorflaştırma dönüşümleri, hızlı soğutma ile amorf metalik alaşımların elde edilmesine alternatif gösterilmektedir. Metalik malzemelerde üç temel katı hal amorflaştırma şekli mevcuttur (Ovid'ko 1991):

1. İki elementel metalin üst üste yerleşen tabakalarından oluşan sistemi ısı ile işlemle amorflaştırma,
2. İki elementel metalin üst üste dizilen tabakalarından oluşan sistemi mekanik alaşımlandırma ve diğer ilgili plastik deformasyon yöntemleri yardımıyla amorflaştırma,
3. Metalik alaşımları yüksek şekil değiştirme deformasyonu altında (mekanik öğütme) amorflaştırma.

Mekanik alaşımlandırma ile amorflaştırma mekanizması aşağıdaki özelliklere sahiptir (Ovid'ko 1991):

1. Amorf yapı oluşumunda temel mekanizma difüzyon yardımıyla tane sınırı taşınmasıdır. Difüzyon yardımıyla tane sınırı taşınması; β içinde tane sınırlarının yanlamasına yer değiştirirken α 'nın β tane sınırları içine nüfuz ettiği bir olaydır (Şekil 4.4). Bu durumda yer değiştiren tane sınırlarının gerisinde kristalin α - β katı çözeltilisi oluşur (Ovid'ko 1991).



Şekil 4.4. Difüzyon eşliğinde gerçekleşen tane sınırı taşınması (Ovid'ko 1991)

2. Mekanik yük altında oluşan ve hareket eden yoğun latis dislokasyon akışı tane sınırları içinde gerçekleşir ve yeni dislokasyonların oluşumuna yol açar.

3. Mekanik alaşımlandırma sürecindeki kırılma ve soğuk kaynaklama süreçleri A ve B metalleri arasında yüzeyler arası yeni sınırların oluşmasını sağlar, dolayısıyla tane sınırı difüzyonu B metalinde gerçekleşir.
4. Mekanik alaşımlandırmada temel mekanizma yanında kırılan parçalar arasındaki tane sınırlarının tane sınır kaymasından dolayı genişlemesi, dönen tane sınırlarının hareket eden dislokasyon gruplarıyla kesişmesi gibi yeni amorflaşma mekanizmaları oluşur.

Amorflaştırma mekanizması henüz tam olarak anlaşılammakla birlikte en önemli iki mekanizmanın yüksek enerjili tanelerin nüfuzu ve mekanik gerilmeler altında deformasyon olduğu söylenebilir (Ma 2003). Tabakalı yapıda tozlar için mekanik alaşımlandırma ile camsı yapı, öğütmenin ilk aşamalarında düşük sıcaklıklarda, deformasyon yardımıyla oluşan iç difüzyon tepkimeleri ile oluşturulmaktadır. Öğütme başlangıcında tabakalı mikroyapı görülür. Öğütmenin devamında tabaka kalınlıkları inceler. Belli bir süreden sonra amorf faz yeni bir faz olarak gelişir (Eckert 1997; Ma 2003). Diğer yandan mekanik öğütmede kristal fazın kararsızlaştırılması; boşluklar, dislokasyonlar ve tane sınırları gibi yapısal hataların birikmesi sebebiyle görülür. Tane boyutundaki azalma (tane sınırı alanındaki artış) ve latis genişlemesi sistemin serbest enerjisini artırır. Oluşan hatalarla artan serbest enerji amorf fazın serbest enerji seviyesine ulaştığında amorf fazın oluşumu için uygun koşul sağlanmış olur ve intermetalik kristal-amorf dönüşümüne uğrar (Suryanarayana 2001; Ma 2003).

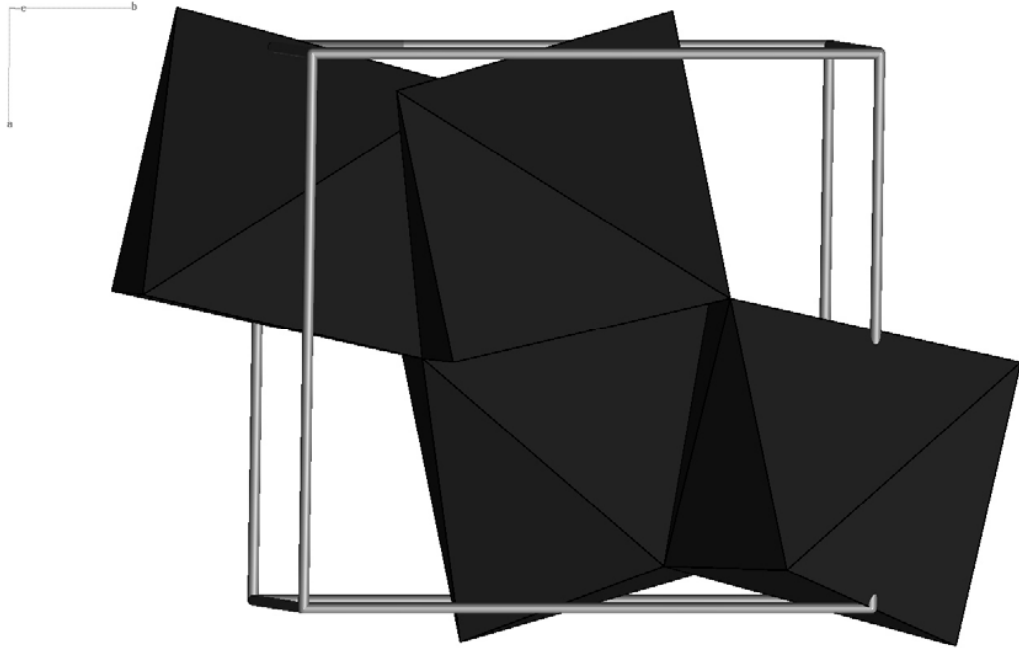
4.2.2. Seramik pigmentlerin kristal yapıları

Seramik pigmentler; birden çok metalik elementin kompleks oksit halde bileşik oluşturmasıyla elde edilen malzemelerdir. Kompleks metal oksitlerin kristal yapısı oksijen/metal (O/M) oranına göre belirlenir. 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. 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 (White 2003).

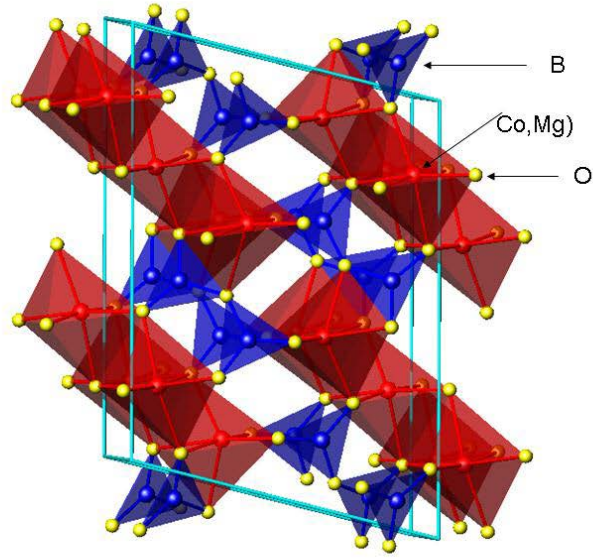
4.2.2.1 Kristal yapılarına göre sınıflandırma

Badeleyit: Zirkonyum vanadyum sarı badeleyit; Zirkonyum (IV) oksit ve vanadyum (V) oksitin yüksek sıcaklık kalsinasyonu sonrasında elde edilen inorganik bir pigmenttir. Belli oranlarda Al_2O_3 , Fe_2O_3 , In_2O_3 , Mg_2O_3 , SiO_2 , SnO ya da TiO_2 içerir. Seramik sırlarının ve kil bünyelerinin renklendirilmesinde kullanılır. Porselen sırlarında tercih edilmez.



Şekil 4.5. Badeleyit (ZrO_2) kristal yapısı (Smyth ve Bish 1988)

Borat: Kobalt magnezyum kırmızı-mavi renkli borat ($(Co,Mg)_2B_2O_5$), Co(II) oksit, magnezyum (II) oksit ve bor (III) oksit kullanılarak elde edilen pigmenttir (Şekil 4.6). Renk giderici olarak kullanılır.



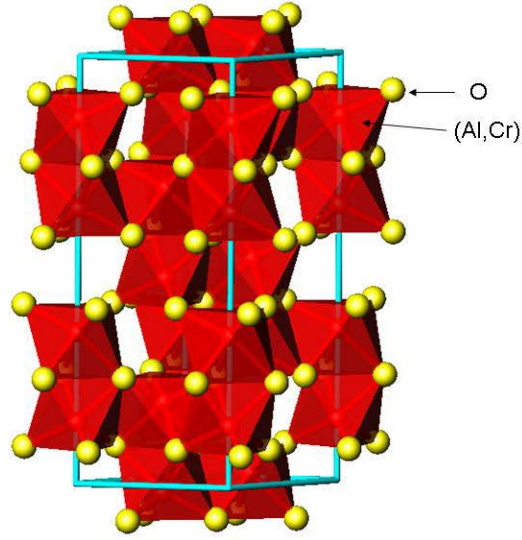
Şekil 4.6. Borat ((Co,Mg)₂B₂O₅) kristal yapısı (Fitzpatrick,2010)

Korund-Hematit: Krom alumina pembe korund, Al₂O₃ ve Cr₃O₄ oksitlerinin yüksek sıcaklıkta kalsinasyonu ile elde edilir. Temel kimyasal formülü (Al,Cr)₂O₃ olarak belirlenmiştir (Şekil 4.7). Belli oranlarda Mn₂O, SnO₂ ve ZnO içerebilir. Çoğunlukla seramik sırların renklendirilmesinde kullanılır. Kil bünyelerde ya da porselen sırlarında kullanımı tercih edilmez (Fitzpatrick 2010).

Mangan alumina pembe korund (Al,Mn)₂O₃; alüminyum oksit ve mangan oksit kullanılarak elde edilir. Düzenleyici oksit olarak P₂O₅ ilave edilir. Kil bünyelerde kullanılır (Fitzpatrick 2010).

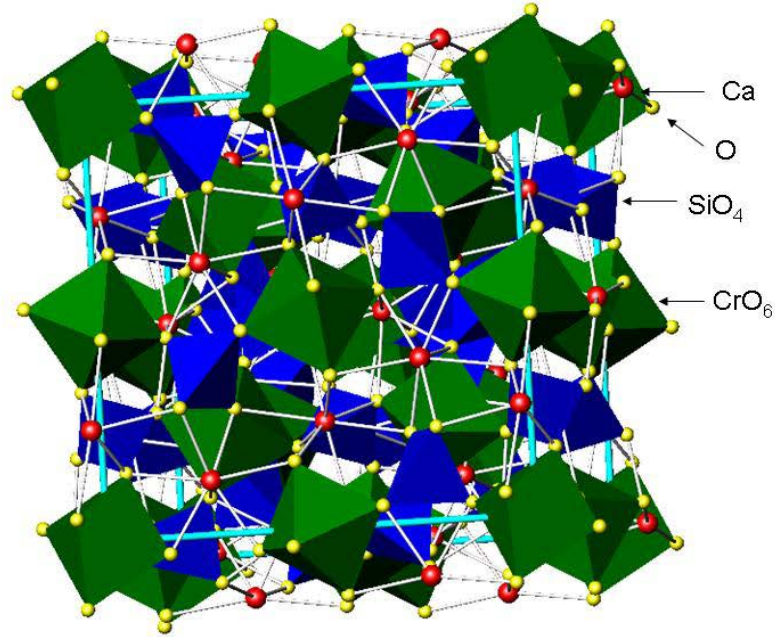
Krom siyah-yeşil hematit (Cr₂O₃); Cr₃O₄ ve kristalin hematit kullanılarak yüksek sıcaklıkta kalsinasyon uygulanarak üretilir. Düzenleyici oksit olarak Al₂O₃, Fe₂O₃ ya da MnO eklenir. Kil bünyelerin renklendirilmesinde kullanılır (Fitzpatrick 2010).

Demir kahverengi hematit (Fe₂O₃); Fe₃O₄ ile kristalin hematitin kalsinasyonu sonrasında elde edilir. Seramik sırların, kil bünyelerin ve porselen sırların elde edilmesinde kullanılır (Fitzpatrick 2010).



Şekil 4.7. $(\text{Cr,Al})_2\text{O}_3$ kristal yapısı (Fitzpatrick,2010)

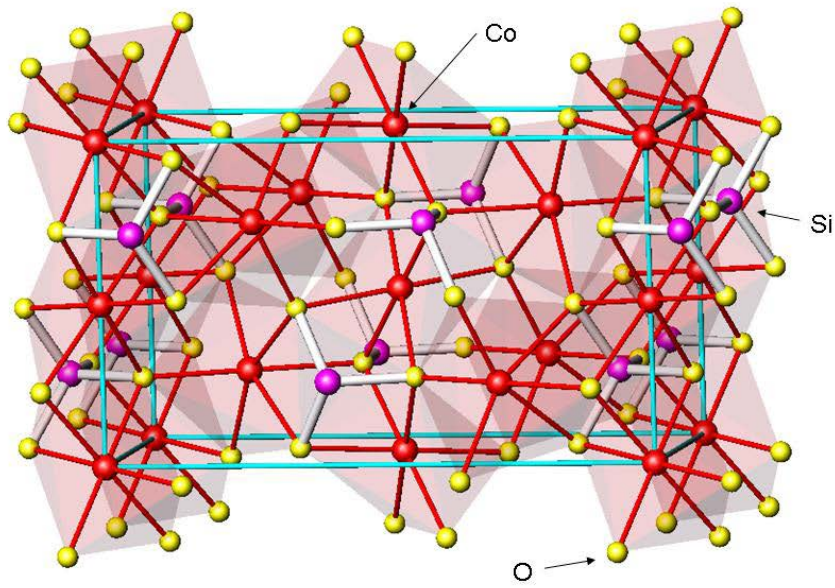
Garnet: Victoria yeşili renge sahip bir pigmenttir. Kimyasal formülü $3\text{CaO}:\text{Cr}_2\text{O}_3:3\text{SiO}_2$ şeklindedir. CaO , Cr_3O_4 ve SiO_2 oksitleri kullanılarak elde edilir (Şekil 4.8). Bileşiminde belli oranlarda Al_2O_3 , B_2O_3 , CaF_2 , CoO , PbO ya da ZrO_2 bulunabilmektedir. Çoğunlukla seramik sırların renklendirilmesinde kullanılır (Fitzpatrick 2010).



Şekil 4.8. Yeşil $3\text{CaO}.\text{Cr}_2\text{O}_3.3\text{SiO}_2$ kristal yapısı (Fitzpatrick 2010)

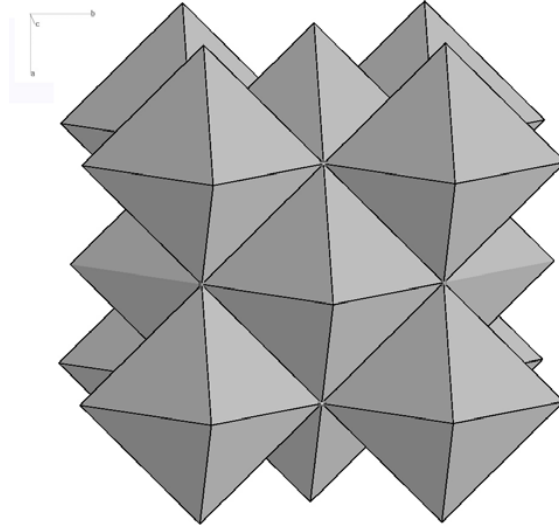
Olivin: Kobalt silikat mavi olivin pigmenti, Co_2O ve SiO_2 oksitlerinin kalsinasyonu ile elde edilir. Kimyasal bileşimi Co_2SiO_4 olarak belirlenmiştir (Şekil 4.9). Düzenleyici olarak Al_2O_3 , B_2O_3 , CaO , PbO ya da ZnO kullanılır. Seramik sırların ve kil bünyelerin renklendirilmesinde tercih edilir (Fitzpatrick 2010).

Nikel silikat yeşil olivin pigmenti (Ni_2SiO_4) ise NiO ve SiO_2 oksitleri kullanılarak üretilir. Kil bünyelerinin renklendirilmesinde kullanılır (Fitzpatrick 2010).



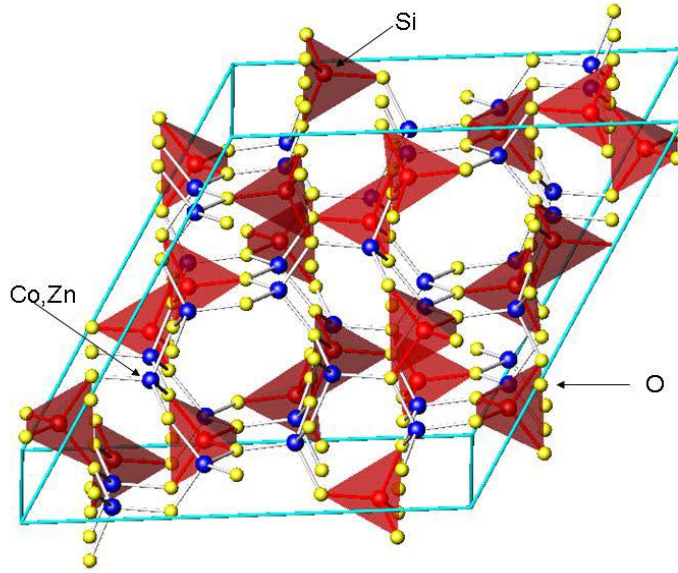
Şekil 4.9. Co_2SiO_4 kristal yapısı (Fitzpatrick,2010)

Periklas: Kobalt nikel gri periklas pigmenti CoO ve NiO pigmentleri ile elde edilir. Kimyasal bileşimi $(\text{Co,Ni})\text{O}$ 'tir. Belli oranlarda Al_2O_3 , CaO , Cr_2O_3 , FeO , Fe_2O_3 , MgO , MnO , SiO_2 , TiO_2 , ZnO ya da ZrO_2 içerebilmektedir. Seramik sırların ve killi bünyelerin dekorasyonunda kullanılır (Fitzpatrick 2010).



Şekil 4.10. Oktahedral yapıya sahip periklas (MgO) ve grubu kristal yapısı (Smyth ve Bish 1988)

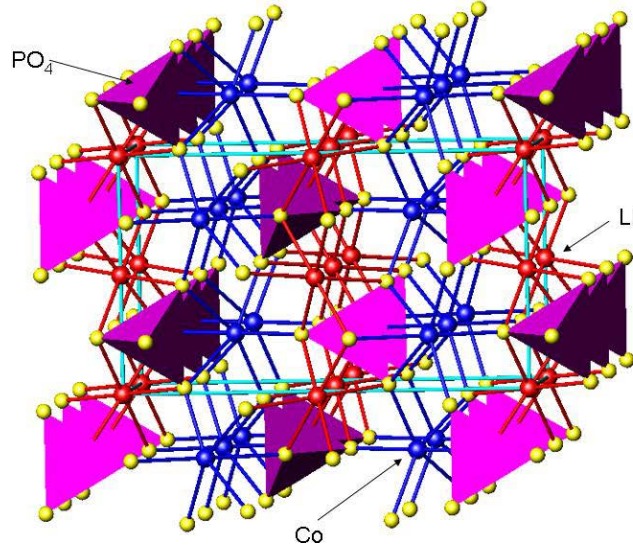
Fenasit: Mavi renkli kobalt çinko silikat pigmenti fenasit kristal gurubuna dahildir ve CoO , ZnO ve SiO_2 oksitlerinin kalsinasyonu ile elde edilir (Şekil 4.11). Renklendirici eleman olarak kullanılır (Fitzpatrick 2010).



Şekil 4.11. $(Co,Zn)_2SiO_4$ kristal yapısı (Fitzpatrick 2010)

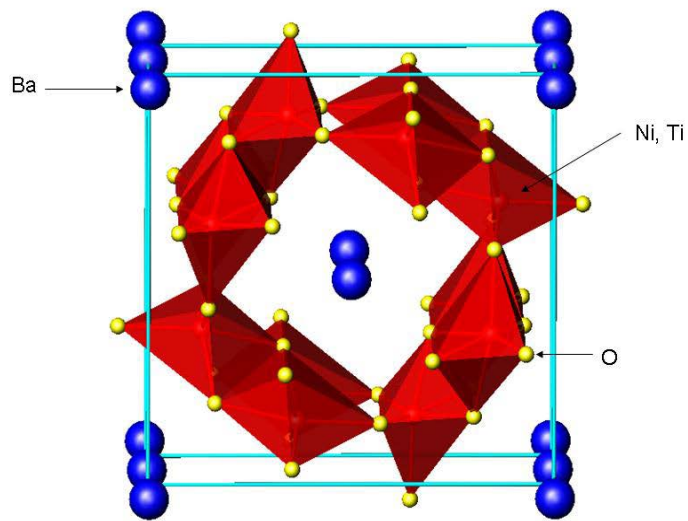
Fosfat: Mor renkli kobalt fosfat daha çok renk giderici olarak kullanılır. CoO ve P_2O_5 ile kalsinasyon sonrasında $Co_3(PO_4)_2$ elde edilir. Mor renkli kobalt lityum

fosfat (CoLiPO_4) benzer şekilde renk giderici olarak kullanılır ve CoO , LiO ve P_2O_5 kullanılarak üretilir.



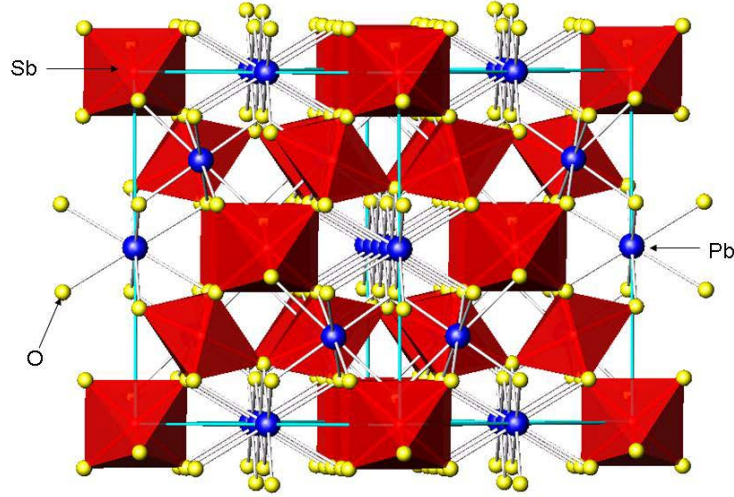
Şekil 4.12. CoLiPO_4 kristal yapısı (Fitzpatrick 2010)

Priderit: Pembe renkli nikel baryum titanyum priderit, NiO , BaO , TiO_2 oksitleri kalsine edilerek üretilen bir pigmenttir. Kimyasal bileşimi $2\text{NiO}:3\text{BaO}:17\text{TiO}_2$ şeklindedir (Şekil 4.13). Seramik bünyelerin, porselen sırların, çatı kaplamalarının renklendirilmesinde kullanılır (Fitzpatrick 2010).



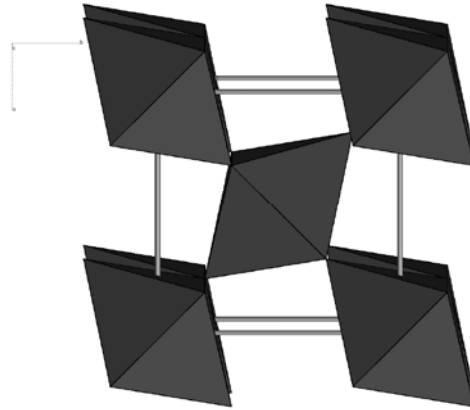
Şekil 4.13. $2\text{NiO}.3\text{BaO}.17\text{TiO}_2$ kristal yapısı (Fitzpatrick 2010)

Piroklas: Sarı renkli kurşun antimon oksit ($Pb_2Sb_2O_7$); piroklas kristal yapısındadır ve PbO , Sb_2O_5 oksitleri kalsine edilerek üretilir. Düzenleyici oksit olarak Al_2O_3 , CdO , Fe_2O_3 , MgO , SnO_2 , TiO_2 ya da ZnO kullanılabilir (Şekil 4.14). Çoğunlukla porselen sırları, cam ve seramik sırların renklendirilmesinde kullanılır (Fitzpatrick 2010).



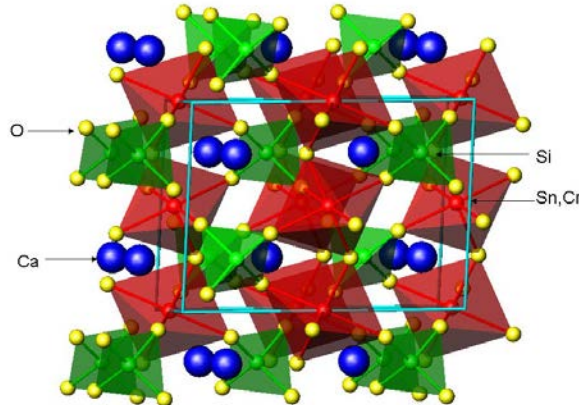
Şekil 4.14. $Pb_2Sb_2O_7$ kristal yapısı (Fitzpatrick 2010)

Rutil-Kasiterit: Rutil-kasiterit kristal yapısında çok farklı bir pigment aralığı mevcuttur. Bu pigmentler Çizelge 4.1’de özetlenmiştir (Fitzpatrick 2010). Rutilin kristal yapısında, kromofor iyonlar oktahedral boşluklara yerleşerek yapıyı distorsiyona uğratar ve ortalama Ti-O bağ uzunluğunda değişim olur (Şekil 4.15) (Gargori ve ark 2010).



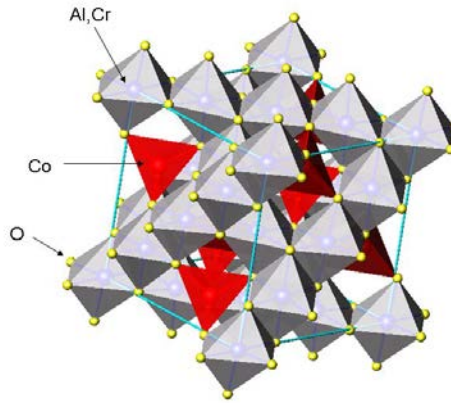
Şekil 4.15. Rutil (TiO_2) kristal yapısı (Smyth ve Bish 1988)

Sfen: Pembe renkli krom kalay pigmenti, sfen kristal yapısındadır ve CaO, SnO₂ ve SiO₂ ve Cr₂O₃ oksitlerinin kalsinasyonu ile elde edilir (Şekil 4.16). Belli oranda B₂O₃ ve PbO kullanılarak modifiye edilir. Çoğunlukla seramik sırların renklendirilmesinde kullanılır.



Şekil 4.16. CaO.SnO₂.SiO₂:Cr₂O₃ kristal yapısı (Fitzpatrick 2010)

Spinel: Spinel kristal yapısında çok farklı bir pigment aralığı mevcuttur. Bu pigmentler Çizelge 4.2’de özetlenmiştir (Fitzpatrick 2010). FeCr pigmentleri spinelin yanında korund kristal yapısında da olabilmektedir (Şekil 4.17). Spinel yapıdaki FeCr-oksit pigmentlerinde iki ve üç değerlikli Fe iyonları kristal yapıda yer alabilir. Fe⁺² ve Fe⁺³ iyonları farklı renklerde renklendirdiği için, renk kararlılığının kontrol edilmesi zorlaşabilmektedir (Yurdakul ve ark. 2011).



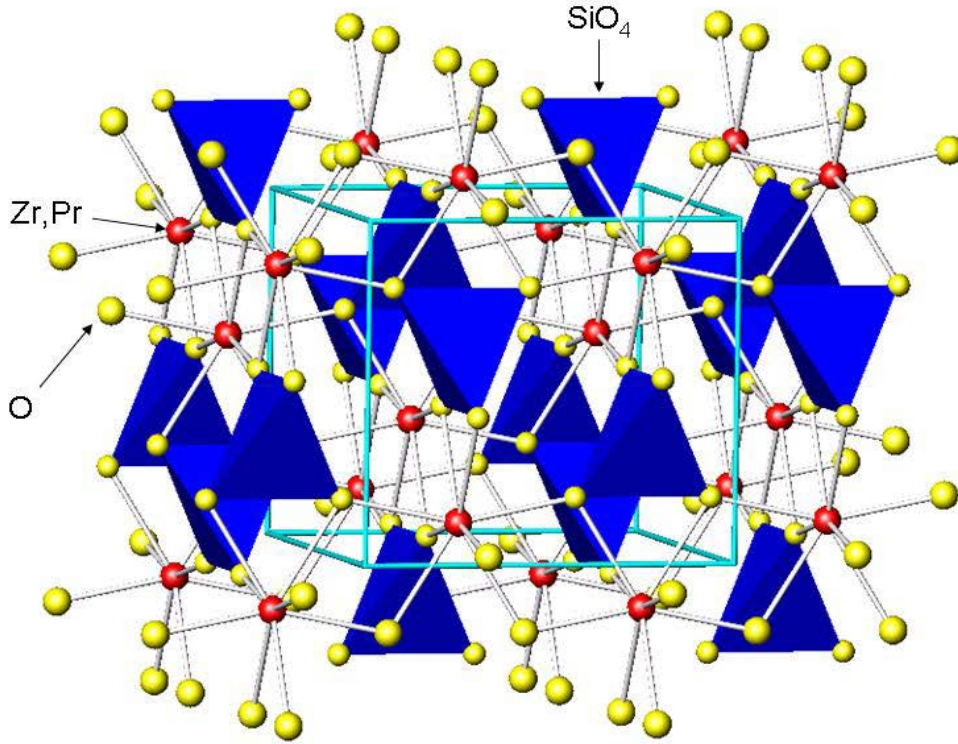
Şekil 4.17. Co(Al,Cr)₂O₄ kristal yapısı (Fitzpatrick 2010)

Çizelge 4.1. Rutil-kasterit yapıdaki pigment türleri (Fitzpatrick 2010)

Pigment	Rengi	Kullanım Alanı	Modifiye Edici Oksit
$(\text{Ti,Ni,Sb})\text{O}_2$	Sarı	Seramik bünye, porselen sır, çatı kaplamaları, dış boya	CdO , Cr_2O_3 , Li_2O
$(\text{Ti,Ni,Nb})\text{O}_2$	Sarı	Seramik bünye, porselen sır, çatı kaplamaları, dış boya	Cr_2O_3 ya da SrO
$(\text{Ti,Ni,W})\text{O}_2$	Sarı	Seramik bünye, porselen sır, çatı kaplamaları, dış boya	CeO_2 , Li_2O ya da MgO
$(\text{Ti,Cr,Sb})\text{O}_2$	Açık sarı-kahverengi	Seramik bünye, porselen sır, çatı kaplamaları, dış boya	Al_2O_3 , MnO , NiO , SrO , WO_3 , ya da ZnO
$(\text{Ti,Cr,Nb})\text{O}_2$	Açık sarı-kahverengi	Seramik bünye, porselen sır, çatı kaplamaları, dış boya	NiO ya da SrO
$(\text{Ti,Cr,W})\text{O}_2$	Açık sarı-kahverengi	Seramik bünye, porselen sır, çatı kaplamaları, dış boya	NiO
$(\text{Ti,Mn,Sb})\text{O}_2$	Açık sarı-kahverengi	Seramik bünye, porselen sır, çatı kaplamaları, dış boya	Al_2O_3 , Cr_2O_3 , NiO , WO_3 , ya da ZnO
$(\text{Sn,V})\text{O}_2$		Seramik sırlar	Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , NiO , SiO_2 , ya da TiO_2
$(\text{Sn,Sb})\text{O}_2$	Gri	Seramik sır, bone china bünye	CaO , CeO_2 , MnO , SiO_2 , TiO_2 , ya da V_2O_5
$(\text{Ti,Mn,Cr,Sb})\text{O}_2$	Kahverengi	Seramik bünye, porselen sır, çatı kaplamaları, dış boya	-
$(\text{Ti,Mn,Nb})\text{O}_2$	Kahverengi	Seramik bünye, porselen sır, çatı kaplamaları, dış boya	Sb_2O_5

Zirkon: Zirkon (ZrSiO_4) pigmentleri kimyasal kararlılıkları ve sırda çözünmemeleri sebebiyle seramik endüstrisinde sıklıkla kullanılan pigmentlerdir. Turkuvaz renkli vanadyum zirkon ($(\text{Zr,V})\text{SiO}_4$) seramik sırların ve bünyelerin

renklendirilmesinde kullanılır. Sarı renkli prosedmiyum zirkon $(Zr,Pr)SiO_4$ V_2O yerine Pr_6O_{11} oksitinin SiO_2 ve ZrO_2 oksitleriyle kalsinasyonu sonrasında elde edilir. Modifiye edici olarak toprak alkali halojenler kullanılır. Pembe renkli demir zirkon $(Zr,Fe)SiO_4$ benzer şekilde sır renklendirmede tercih edilir ve Fe_2O_3 ile kalsinasyon uygulanır (Fitzpatrick 2010; Özel ve Turan 2007). Dopant iyon rengi oluşturan iyondur ve kristal yapıda birim hücre içine yerleşir (Şekil 4.18). Kristal yapıya yerleşebilmesi için zirkon oluşumu sırasında ortamda bulunması gerekir. Geleneksel kalsinasyon yönteminin dışında sol-jel ve düşük sıcaklıkta çöktürme yöntemleriyle de üretilebilmektedir (Özel ve Turan 2007).



Şekil 4.18. Pr-ZrSiO₄ kristal yapısı (Fitzpatrick 2010)

Çizelge 4.2. Spinel yapıdaki pigment türleri (Fitzpatrick 2010)

Pigment	Rengi	Kullanım Alanı	Modifiye Edici Oksit
CoAl_2O_4	Mavi	Seramik Sırlar	Al_2O_3 , Fe_2O_3 , ya da NiO
Co_2SnO_4	Gri	Seramik Sırlar	Al_2O_3 , Fe_2O_3 , ya da NiO
$(\text{Co,Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$	Mavi	Seramik Sırlar, killi bünyeler, porselen sırlar	Li_2O , MgO , SiO_2 , SnO ya da TiO_2
$(\text{Zn,Co})(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$	Mavi-yeşil	Seramik Sırlar, killi bünyeler, porselen sırlar	MgO , SrO_2 , TiO_2 , ZnO , ZrO_2
$\text{Co}(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$	Mavi-yeşil	Seramik Sırlar, killi bünyeler, porselen sırlar	MgO , SiO_2 , SrO_2 , TiO_2 , ZnO
CoCr_2O_4	Yeşil	Seramik Sırlar, killi bünyeler, porselen sırlar	Al_2O_3 , B_2O_3 , CaO , MgO , PbO , SiO_2 , TiO_2 , ZnO , ZrO_2
Co_2TiO_4	Yeşil	Seramik Sırlar, killi bünyeler, porselen sırlar	Al_2O_3 , CaO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Li_2O_3 , MgO , NiO , Sb_2O_5 , ZnO
$\text{Zn}(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$	Pembe	Seramik Sırlar, killi bünyeler, porselen sırlar	B_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO ya da PbO
$\text{Fe}(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$	Kahverengi	Seramik Sırlar, killi bünyeler, porselen sırlar	Al_2O_3 , B_2O_3 , CoO , LiO , MgO , NiO , SiO_2 , SnO_2 ,

Çizelge 4.2. (Devam) Spinel yapıdaki pigment türleri (Fitzpatrick 2010)

Pigment	Rengi	Kullanım Alanı	Modifiye Edici Oksit
Fe ₂ TiO ₄	Kahverengi	Seramik Sırlar, killi bünyeler, porselen sırlar	Al ₂ O ₃ , CoO, Cr ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , MnO, ZnO
NiFe ₂ O ₄	Kahverengi	Killi bünyeler, porselen sırlar	Al ₂ O ₃ , FeO, SiO ₂ , SnO ₂ , TiO ₂
(Zn,Fe)Fe ₂ O ₄	Kahverengi	Killi bünyeler, porselen sırlar	Al ₂ O ₃ , InO ₂ , NiO, SiO ₂ , SnO ₂ or TiO ₂
(Zn,Fe)(Fe,Cr) ₂ O ₄	Kahverengi	Seramik Sırlar, killi bünyeler, porselen sırlar	Al ₂ O ₃ , NiO, PbO, Sb ₂ O ₅ , SiO ₂ , SnO ₂ , TiO ₂
CuCr ₂ O ₄	Siyah	Seramik Sırlar, killi bünyeler, porselen sırlar	Fe ₂ O ₃ ve MnO
(Fe,Co)Fe ₂ O ₄	Siyah	Killi bünyeler	Al ₂ O ₃ , B ₂ O ₃ , MnO, NiO, SiO ₂ , SnO ₂
(Co,Fe)(Fe,Cr) ₂ O ₄	Siyah	Seramik Sırlar, killi bünyeler, porselen sırlar	Al ₂ O ₃ , B ₂ O ₃ , CuO, MnO, NiO, SiO ₂
(Fe,Mn)(Fe,Mn) ₂ O ₄	Siyah	Seramik Sırlar, killi bünyeler,	Al ₂ O ₃ , CoO, CuO, NiO, SiO ₂ , TiO ₂
(Fe,Mn)(Fe,Cr,Mn) ₂ O ₄	Kahverengi	Seramik Sırlar, killi bünyeler, porselen sırlar	ZnO
CoAl ₂ O ₄ /Co ₂ SnO ₄	Mavi	Porselen sırları	SiO ₂ , ZnO
(Ni,Fe)(Cr,Fe) ₂ O ₄	Siyah	Seramik Sırlar, killi bünyeler, porselen sırlar	CuO, MnO, Mn ₂ O ₃
(Zn,Mn)Cr ₂ O ₄	Kahverengi	Seramik Sırlar, killi bünyeler, porselen sırlar	Al ₂ O ₃ , NiO, SiO ₂ , SnO ₂ , ya da TiO ₂

4.3. Öğütme Yönteminin Kristal Yapıya Etkisi Deneysel Prosedür

Tez çalışmaları kapsamında belli öğütme parametreleri uygulanarak öğütülen ve kurutulan pigment numuneleri CNR-ISTEC laboratuvarlarında öncelikle kantitatif mineralojik analize tabi tutulmuştur. Bu amaca yönelik olarak LynxEye detektöre sahip (Cu K α 1,2 radyasyonda) Bruker marka D8 model difraktometre kullanılmıştır. Ölçüm sırasında 10-80°lik 2 Θ açısı aralığında ve 16 sn'lik sürelerde 0,02 °'lik tarama hızı kullanılmıştır. Kantitatif faz analizi, GSAS-EXPGUI yazılımı ile sahip referans şiddet oranı (RIR) ve Rietveld düzeltme teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Referans olarak ağ. %20 oranında korundum (Al₂O₃) kullanılmıştır. Kristal çapı Scherer eşitliğini temel alan EVA yazılımı kullanılarak hesaplanmıştır.

Optik özelliklerin belirlenmesi amacıyla CNR-ISTEC laboratuvarlarında bulunan Perkin Elmer marka λ 35 model spektrofotometre kullanılmıştır. Ölçüm parametreleri olarak dalga boyu aralığı 400-1100 nm, 0.1 nm derece aralığında, BaSO₄ entegre küre tercih edilmiştir. Kubelka-Munk Eşitliği ile (Eş.) reflektans değeri absorbans değerine dönüştürülmüştür. Absorbans bandları gaussian fonksiyonu ile ters evrişime tabi tutulmuş ve bant enerjileri ve şiddetleri elde edilmiştir.

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{R} = \frac{k}{s} \quad (4.1)$$

R: Bağıl reflektans

k: Molar absorpsiyon katsayısı

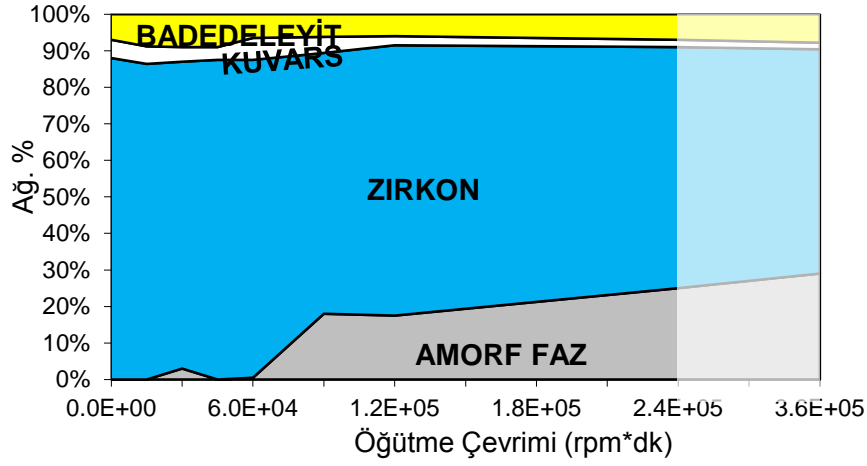
s: Saçılım katsayısı

Kristal yapıdaki değişimlerin atomik seviyede incelenebilmesi için 200 kV alan emisyonlu JEOL marka JEM 2100F model geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile mikroyapısal analiz uygulanmıştır. Bu cihazda, FISCHIONE marka 3000 model yüksek açılı karanlık alan dedektörü (STEM-HAADF), paralel elektron enerji kayıplı spektrometre (PEELS) ve GATAN marka GIF Tridiem

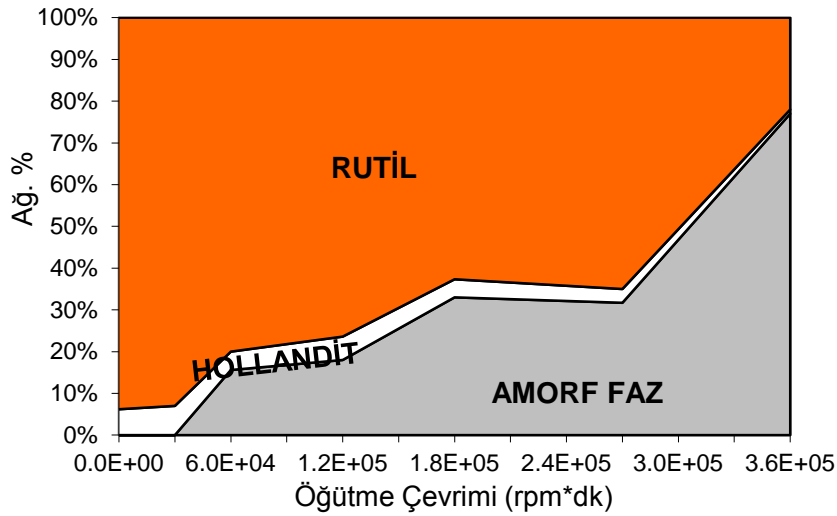
model enerji filtresi ve JEOL marka, JED 2300 T model enerji dağılımlı spektrometre (EDS) bulunmaktadır.

4.4. Öğütme Yönteminin Kristal Yapıya Etkisi Sonuçlar ve Tartışma

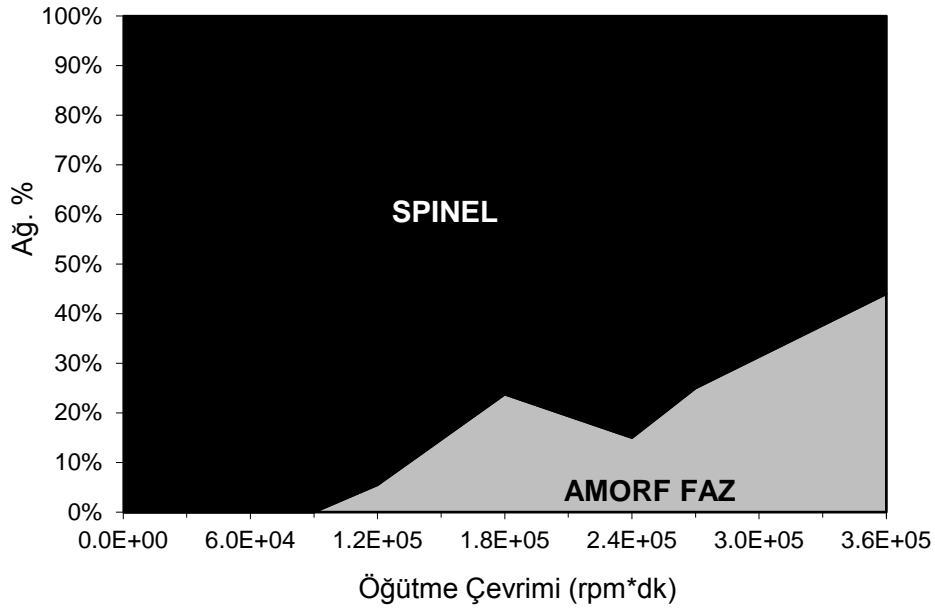
Öğütmenin kristal yapıda herhangi bir değişime sebep olup olmadığının araştırılması amacıyla yapılan faz analizleri kantitatif olarak incelenmiş ve her üç renk pigment için öğütme çevriminin artırılmasıyla oluşan amorf faz miktarları belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.19-21’de yer almaktadır.



Şekil 4.19. TZ pigmentin farklı öğütme çevrimlerinde öğütülmesi ile elde edilen amorf faz miktarı değişimi



Şekil 4.20. OR pigmentin farklı öğütme çevrimlerinde öğütülmesi ile elde edilen amorf faz miktarı değişimi



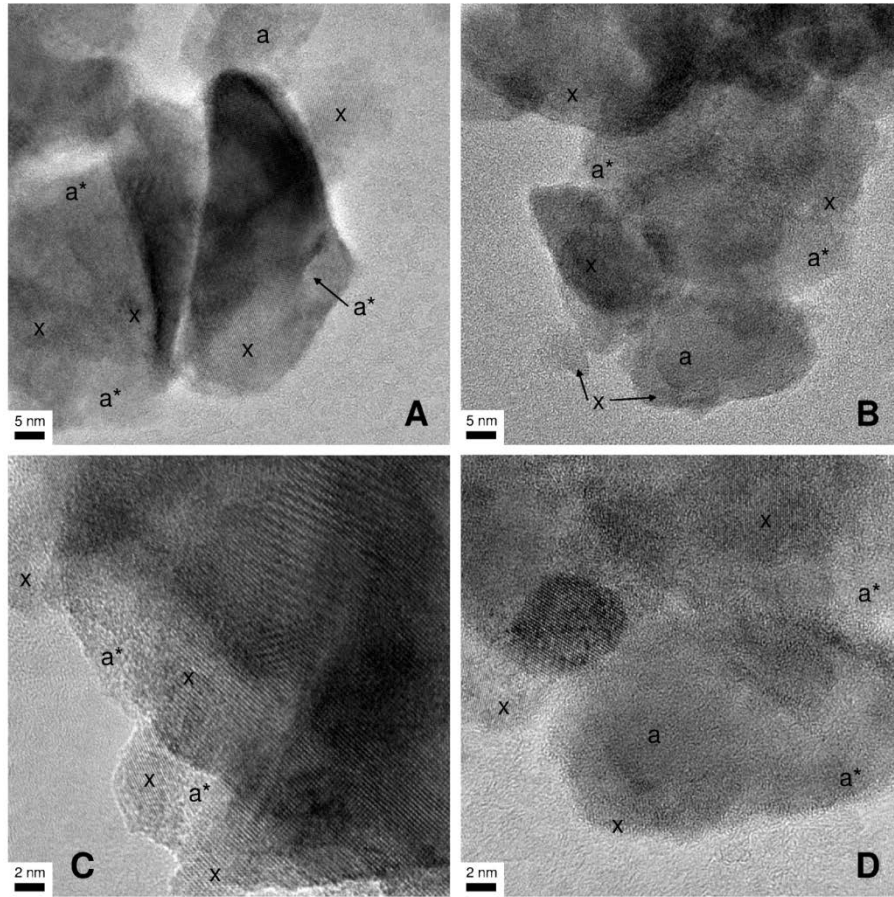
Şekil 4.21. BS pigmentin farklı öğütme çevrimlerinde öğütülmesi ile elde edilen amorf faz miktarı değişimi

Elde edilen sonuçlara göre her üç pigment için ilerleyen öğütme koşullarında amorf faz miktarının arttığı ve TZ pigmentte yaklaşık %30, OR pigmentte %70 ve BS pigmentte %40 kadar amorf faz oluşumu gözlemlenmiştir. Amorf faz miktarı artışıyla TZ pigmentte zirkon fazının, OR pigmentte rutil fazının ve BS pigmentte spinel fazının azaldığı gözlemlenmiştir. Bu sebeple oluşan yeni fazın TZ için zirkonyum (Zr) ve silisyum (Si), OR için titanyum (Ti) ve BS için kobalt (Co), krom (Cr) ve demir (Fe) bileşenlerinden oluştuğu yorumu yapılabilmektedir.

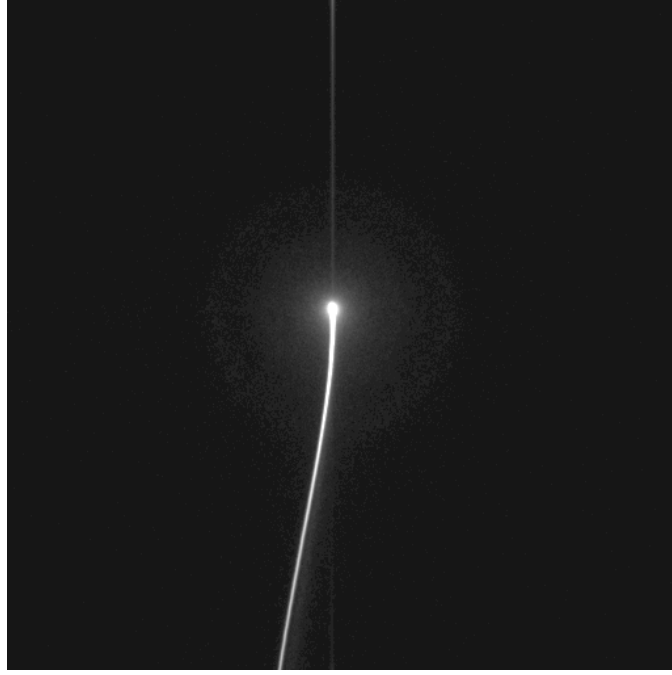
Öğütme sırasında malzemeye aktarılan enerji elastik gerilme alanında depolanırken bir kısmı inelastik kısma taşınır. Elastik olmayan etkilerin açıklanması oldukça zordur. Enerji çatlak ucunda, dislokasyonlarda ve diğer türdeki yapısal hataların olduğu bölgelerde yoğunlaşır ve bölgesel gerilmelerin oluşumuyla malzeme bu bölgelerde akma gerilmesini aşar ve plastik deformasyona uğrar (Peukert,2004). Mekanik öğütmede kristal fazın kararsızlaştırılması; boşluklar, dislokasyonlar ve tane sınırları gibi yapısal hataların birikmesi sebebiyle görülür. Tane boyutundaki azalma (tane sınırı alanındaki artış) ve latis genişlemesi sistemin serbest enerjisini artırır. Oluşan

hatalarla artan serbest enerji amorf fazın serbest enerji seviyesine ulaştığında amorf fazın oluşumu için uygun koşul sağlanmış olur ve kristal yapı, amorf dönüşümüne uğrar (Suryanarayana 2001; Ma 2003). Bu bilgiler ışığında, öğütme süresince pigment taneleri yüzeyine aktarılan yüksek enerjinin kırılma sürecini tamamlamaya katkı sağlaması ve devamında aktarılan enerjinin ve buna ilave olarak pigmentlerin yapısında oluşan hataların oluşturduğu serbest enerjinin, amorflaşmayı hızlandırdığı yorumu yapılmaktadır.

Amorf faz oluşumunun ve kimyasal bileşiminin mikroyapısal olarak incelenebilmesi amacıyla TEM analizi çalışmaları başlatılmış ve TZ pigmentinin $3.6 \cdot 10^5$ öğütme çevrimi sonrasında elde edilen yapı incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.22’de yer almaktadır.



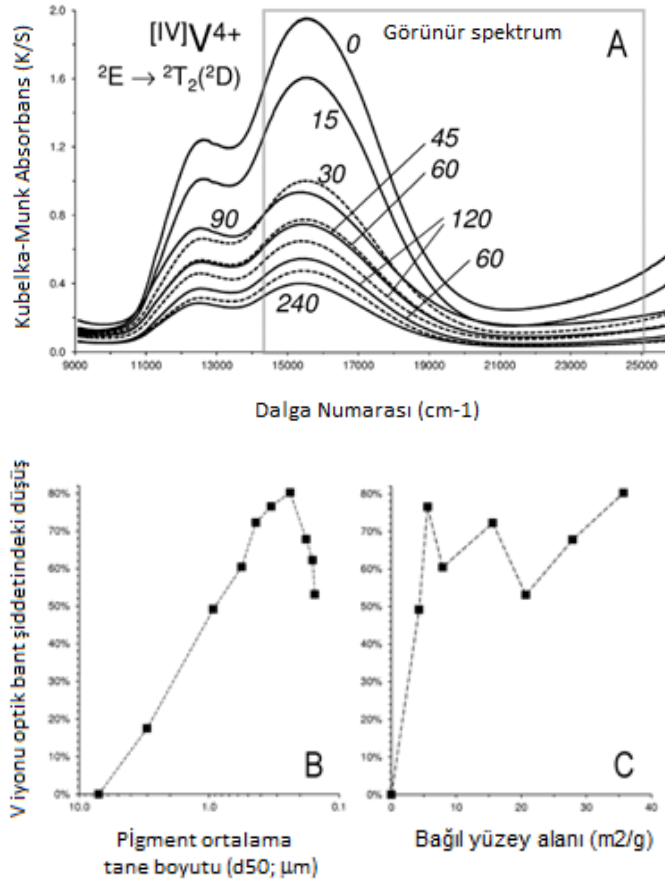
Şekil 4.22. TZ pigmentinin farklı bölgelerden alınan TEM görüntüleri (x:kristalin bölgeler, a:amorf bölgeler, a*amorf sınırlar)



Şekil 4.23. TZ pigmentinin difraksiyon paterni

Yapılan mikroyapısal incelemelerde 0.1 μm 'den küçük taneler üzerinde yoğunlaşmıştır. Elde edilen görüntülerde, en küçük tanelerin dahi uzun aralıkta düzenli dizilime sahip olduğu ve tanenin tamamında bu düzenli yapının devam ettiği görülmüştür (Şekil 4.22'de x ile işaretlenen taneler). Bu tanelerin varlığı, XRD analizindeki kristalin faz ile örtüşmektedir. Bununla birlikte, diğer taneler düzenli dizilime ve düzgün tane sınırına sahip değildir (Şekil 4.22'de a ile işaretlenen taneler). Bu bölgelerin amorf yapıya sahip bölgeler olduğu düşünülmekle birlikte, tane kalınlığı ve üst üste çakışma, kristal yönlenmesi ve deneysel koşullar gibi sebeplerle kesin bir sonuç elde edilememektedir. Genel olarak değerlendirildiğinde, amorflaşmanın küçük tanlar üzerinde ve çarpmanın etkisiyle iri tanelerin kenarlarında olduğu söylenebilmektedir.

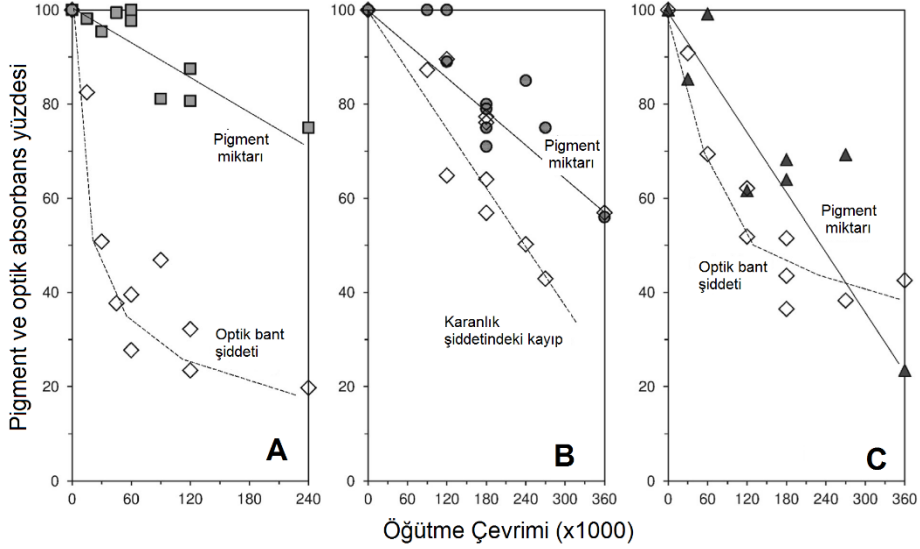
TZ pigmentinin kristal yapısındaki değişimin optik olarak incelenebilmesi amacıyla uygulanan UVI-VIS NIR spektrometresi analizi sonuçları Şekil 4.24'te verilmiştir.



Şekil 4.24. TZ pigmentinin optik özellikleri; a) V⁴⁺ iyonunun difüz reflektans spektrası (1000 x İtalik rakamlar), b) Tane boyutuna; c) Bağlı yüzey alanına bağlı olarak V⁴⁺ optik bant şiddetindeki düşüş

V katkılı zirkon pigmentinin turkuvaz rengi; kırmızı ve turuncu dalga boyundaki ışığın absorplanmasından kaynaklanmaktadır (Şekil 4.24.a). Bu optik bant; V iyonunun tetrahedral koordinasyonda, zirkon kristalinin içindeki boşlukta yer alan ²E(²D) kararlı halinden ²T₂(²D) kararsız haline, d-d elektronik geçişi ile oluşturulur. Simetri merkezinin olmayışı ve bu tetrahedral alanın bozulması sebebiyle V⁴⁺ geçişi oldukça hassastır ve 16000 cm⁻¹ ve 12500 cm⁻¹ dalga numaralarında iki bileşene ayrılmıştır. Öğütmenin ilk aşamalarında, optik şiddette ani bir düşüş gözlemlenmiş (Şekil 4.24.b) ve 5 m²/gr'luk yüzey alanından sonra görülen yeni yüzey oluşumlarında düzensiz bir değişim görülmüştür (Şekil 4.24.c).

Şekil 4.25'te yapıda kristalin olarak kalan pigment yüzdesi ve optik absorbans yüzdesinin öğütme çevrimine bağlı olarak değişimi karşılaştırılmaktadır.

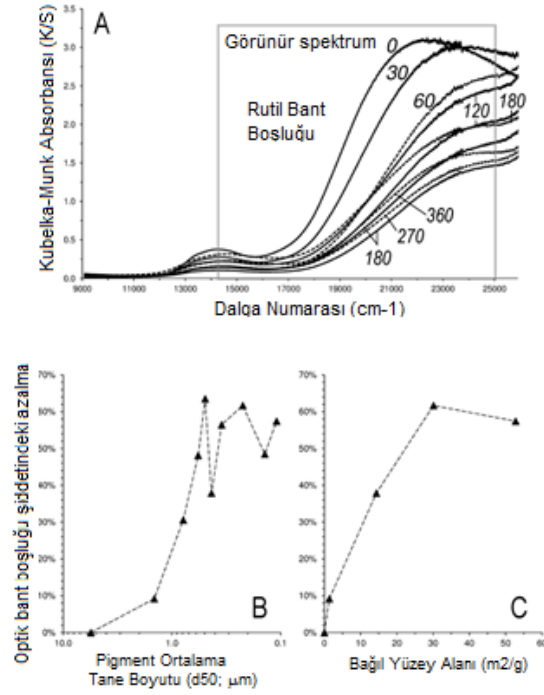


Şekil 4.25. a) TZ, b) BS ve c) OR pigmentler için, kristalin olarak kalan pigment ve optik absorbans yüzdeslerinin öğütme çevrimine göre değişimi

Şekil 4.25.a'da elde edilmiş olan eğrilere göre, TZ pigment için bant absorbans yüzdesindeki düşüş hızı, kristalin olarak kalan pigment yüzdesindeki düşüş hızından daha fazla olduğu görülmüştür. Bunun sebebinin, zirkon kristali birim hücrelerinde oluşan tane sınırları oluşumu, dislokasyonlar, deformasyon ve noktasal hatalar gibi farklı mekanizmaların oluşması olduğu düşünülmektedir.

BS pigmentine ait difüz reflektans spektrası siyah renkte olmasından ötürü elde edilememiştir. Ancak siyahlık derecesindeki değişimin incelenmesi amacıyla elde edilen absorbans şiddetindeki azalma Şekil 4.25.b'de verilmiştir. BS pigmentin karanlık şiddetindeki düşüş, öğütme çevrimiyle doğrusal şekilde azalmıştır. TZ pigmenti ile benzer şekilde amorflaşma derecesinden daha yüksek bir hızla renk kaybı yaşanmıştır.

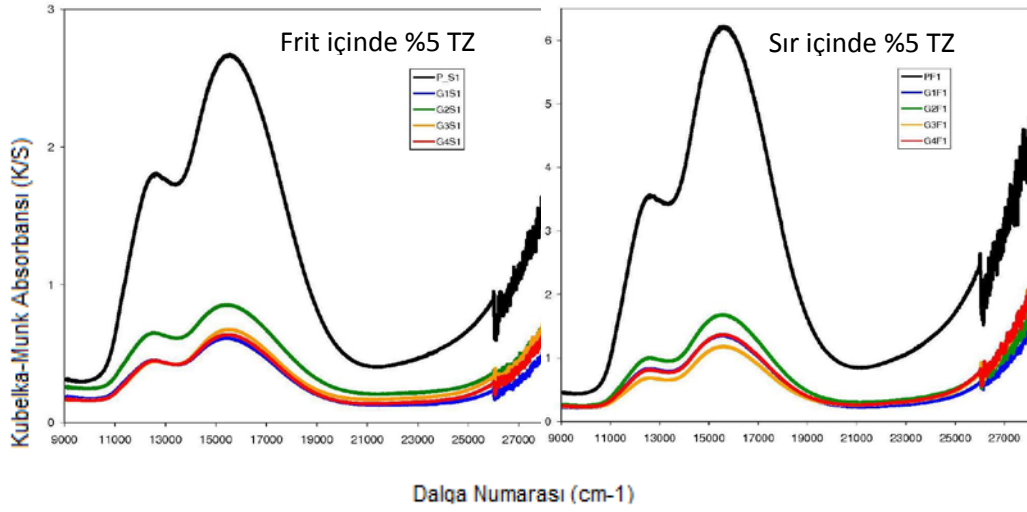
OR pigmentinin UVI-VIS NIR spektrometresi analizi sonuçları Şekil 4.26'da yer almaktadır.



Şekil 4.26. OR pigmentinin optik özellikleri; a) Rutil bant boşluğunun difüz reflektans spektrası (1000xitalik rakamlar), b) Tane boyutuna; c) Bağlı yüzey alanına bağlı olarak rutil bant boşluğunun optik bant şiddetindeki düşüş

OR pigmentinin turuncu rengi, Cr ve Sb katkısı sebebiyle bant boşluğunun kaymasından ötürüdür. Öğütme, bu boşlukta belirgin bir değişime sebep olmakta ve hem absorbans şiddeti hem de eğimi değişmektedir (Şekil 4.26.a). Optik şiddetteki düşüş 2 μm 'den 0.5 μm 'ye oldukça belirgindir (Şekil 4.26.b) ancak yüzey alanı 30 m^2/gr 'a ulaştıktan sonra artmamıştır (Şekil 4.26.c). Bu durumda, amorflaşma hızıyla yakın bir eğilim oluşmuştur. Bu sonuçlar “Miller ve Ewing (1993)” in çalışmasındaki plastik deformasyondaki artışın sebep olduğu absorbans değerindeki artışın görüldüğü sonuçlarla farklılık göstermektedir. Bu sebeple rutilin öğütülmesinde, plastik deformasyonun yapısal hataların oluşumunda belirgin bir etkisi olmadığı söylenebilmektedir. Şekil 4.25.c'deki amorflaşma hızı ve absorbans şiddetindeki düşüşün belli bir değere kadar paralel giderken sonrasında farklılaşması bu sonucu desteklemektedir.

TZ pigmentin frit ve sır içinde kullanımı sonrasında elde edilen analiz sonuçları Şekil 4.27'de verilmiştir.



Şekil 4.27. Tane boyutu farklı TZ mürekkeplerin frit ve sırda kullanımıyla değişen optik özellikleri

Elde edilen sonuçlara göre tane boyutundaki düşüş, renk şiddetini önemli ölçüde azaltmıştır ve TZ pigmentinin sır ve fritle etkileşiminde, Şekil 4.24.a'daki absorbans şiddetinin değişimine benzer bir davranış görülmüştür (Şekil 4.27).

Öğütme sürecinde tane boyutunun düşürülmesi yanında mekanokimyasal tepkimelerin oluşturulmasına yönelik yöntemler de mevcuttur. Oluşan plastik deformasyon derecesi ve kimyasal tepkimelere göre mekanik aktivasyon, mekanokimya, mekanik öğütme, mekanik alaşımlandırma gibi tanımlamalar yapılmaktadır. Mekanik aktivasyon; mekanik enerji kullanılarak kimyasal tepkimelerin oluşturulmasıdır. Mekanik enerjideki artış kırılma yapıdan sünek yapıya geçişi sağladığında, malzeme deformasyonu hızlı bir artış gösterir. Dislokasyon oranında artış olur ve dislokasyon hareketi ve birbirleri ile etkileşim sonucunda farklı hata türleri oluşur. Diğer bir ifade ile öğütme sürecinde kırılma yerine plastik deformasyon etkili olduğunda yapısal distorsiyonlar (bozulmalar) görülür. Yapısal bozulmaların sebebi, spesifik yüzey enerjisi ve elastik deformasyon enerjisindeki artıştır. Enerji artışını sağlayan etkenler; ısıtma, yeni yüzeylerin oluşumu, topaklanma, adsorpsiyon, yapısal hatalar ve kimyasal tepkimeler olarak sıralanmaktadır (Pourghahramani 2006; Pourghahramani ve Forssberg 2006). Proje kapsamında elde edilen sonuçlara göre yapıda oluşan amorf faz istemsiz oluşan bir fazdır. Bu oluşumun mürekkep reolojisi, pigmentin

pişme sırasında sırla etkileşimi ve pişme sonrası oluşacak renk özellikleri açısından değerlendirilmesi önem taşımaktadır. Optik özelliklerle ilgili karakterizasyon sonuçlarının bir kısmı, raporun ilerleyen kısımlarında verilmiştir. Diğer numune grupları için yapılacak olan analizler CNR-ISTEC ekibi tarafından tamamlanmıştır.

4.5. Öğütme Yönteminin Kristal Yapıya Etkisi Genel Değerlendirme

Yüksek enerjili atritör öğütme, ortalama tane boyutunu 0,5 μm 'ye düşürebilen etkili bir mikronizasyon yöntemidir. Daha ince tane boyutlarına öğütmeye devam edildiğinde pigment kristalleri deformasyona uğrayıp amorflaşabilmektedir. Ek olarak kristal boyutu 100-200 nm'den 30-40 nm'ye sonrasında 20 nm'ye kadar düşebilmektedir. Kristal boyutu artık azalmayı durdurduğunda ve yük uygulamaya devam edildiğinde amorflaşma başlar. Bu durumda pigment taneleri etrafında bir tabaka oluşur ve dolayısıyla renk şiddetinde belirgin bir düşüş görülür. Bu çalışmada birim hücre deformasyonu ve amorflaşma hızının pigmentlere göre karşılaştırılması durumunda BS<TZ<OR sıralaması oluşturulmuştur. Bu sıralamada pigmentlerin kristal yapıları ve mekanik özellikleri yanında başlangıçta içerdikleri ikincil fazların (TZ için kuvars ve badeleyit, OR için Hollandit ve Korund) etkisi olabileceği düşünülmektedir. Ancak konuyla ilgili herhangi bir inceleme yapılmamıştır.

Amorflaşma derecesinin dekorasyon sürecinde desen kalitesine etkisi net olarak literatürde mevcut değildir. Ticari mürekkeplerin de üretiminde amorflaşmanın görüldüğü bilinmektedir. Bu sebeple çalışmada karşılaşılan amorflaşma sorununun kabul edilebilirlik seviyesinin değerlendirilmesinin, bu mürekkeplerin ticarileştirilmesi çalışmalarında gerekli olacağı düşünülmektedir.

Pigmentlerin optik özellikleri öğütme işlemine oldukça hassastır. Bu sebeple öğütme işlemi sonrasında görünür spektrumda absorpsiyon değerlerinde belirgin bir düşüş ve beraberinde ışık saçılımında artış görülmüştür. Bu davranış, idrokromatik pigmentlere göre (temel bileşenle renklendirilen; örn. spinel) allokromatik pigmentlerde (dopant ile renklendirilen; örn. V-ZrSiO₄) daha çok görülen kristal yapıdaki bozulmanın göstergesi olabilmektedir.

5. ÖĞÜTME YÖNTEMİNİN PİGMENT RENK KALİTESİNE ETKİSİ

5.1. Öğütme Yönteminin Pigment Renk Kalitesine Etkisi Giriş

İnkjet dekorasyon sürecinde mikron altı pigment tanelerine ihtiyaç bulunmaktadır. Tane boyutunun mikron altı boyutta olması durumunda ışık saçılımı ve absorpsiyonu daha fazla olmaktadır ve bu sebeple renk kalitesi artar. Diğer yandan yüzey alanındaki artış, pigmentin kimyasal kararlılığını olumsuz yönde etkileyebilmekte ve taşıyıcı sıvı pigment arasında, uygulama ve pişirim sonrasında ise sıvı pigment arasında farklı etkileşimler gözlemlenebilmektedir.

Pigmentin kimyasal kararlılığını etkileyen bir diğer önemli sebep, kristal yapısındaki değişimler de olabilmektedir. Pigmentlerin renk karakteristiğini belirleyen sahip oldukları kristal yapıdır. Bu yapıdaki değişimler, ışık ve tane arasındaki etkileşimi farklılaştırarak renk özelliklerinin değişmesine sebep olabilmektedir.

Tezin bu bölümünde, tane boyutunun ve kristal yapıdaki değişimlerin renk özelliklerine etkisi teorik ve deneysel olarak açıklanmaya çalışılmıştır.

5.2. Öğütme Yönteminin Pigment Renk Kalitesine Etkisi Literatür Özeti

5.2.1. Renk ve absorpsiyon spektrumu

Bir cisim üzerinde belli bir enerji oluşturulduğunda, cisim radyasyon yayar. Elektromanyetik radyasyon; yüklü tanelerin uygulanan kuvvetle hareket etmesi sonucu oluşur. Elektronlar, elektromanyetik radyasyonu yayan parçacıklardır ve farklı mekanizmalarla işlev görürler. Enerjinin şiddetine göre farklı türde elektromanyetik radyasyon yayılır. Işık bir elektromanyetik dalgadır ve malzeme içindeki elektronlar enerjiye maruz kaldığında atmosfere foton halinde enerji yayar. Fotonlar ağırlığı olmayan enerji yığınlarıdır, belli bir yüzeye ulaştıklarında elektromanyetik dalgalarla etkileşir. Işık da bir dalga türüdür ve malzemelerle farklı şekillerde etkileşir. Bu etkileşim yolları;

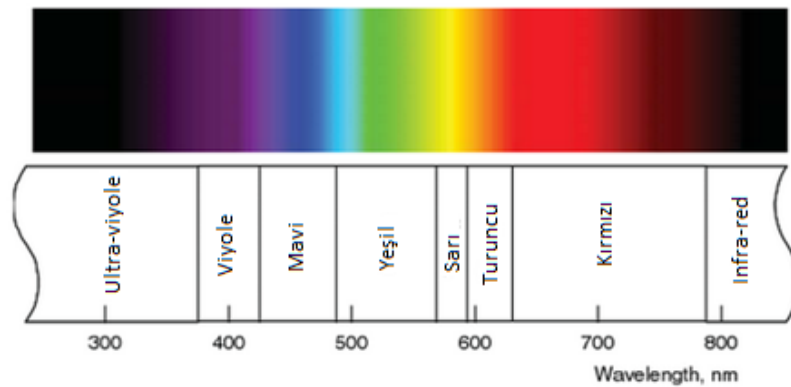
- 1.Yansıma (parlaklığa bağlıdır)
- 2.Saçılma
- 3.Absorpsiyon (renk oluşumunda etkilidir)
4. Geçirgenlik ya da kırınım (şeffaflıkla ilgilidir)

şeklindedir (Kumar ve Choudhury 2014;a).

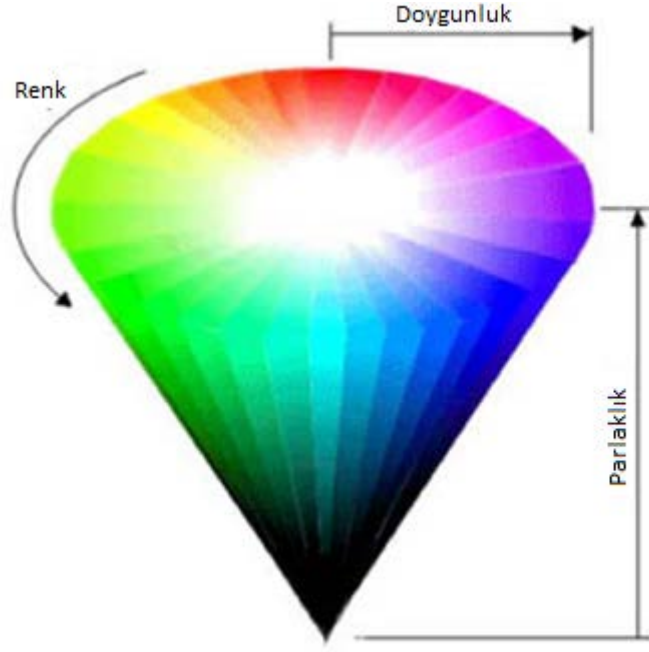
Absorpsiyon; radyant enerjinin maddenin içinden geçerken diğer enerji türlerine dönüşmesidir. Malzemenin tüm dalga boylarındaki ışığın şiddetini eşit oranda düşürmesi durumunda gelen ışık ile yansıyan ışık aynı renkte görünür. Ancak tüm dalga boylarında eşit absorpsiyon sağlayan bir malzeme henüz yoktur, dolayısıyla dalga boyuna göre tercihli absorpsiyon, renk oluşumunu sağlar. Işığın moleküller tarafından absorpsiyonu sonrasında elektronlar daha az kararlı yüksek enerji seviyelerine taşınır ve hızla kararlı oldukları seviyeye geri döner. Bu sırada açığa çıkan enerji ısı enerjisine dönüşür (Kumar ve Choudhury 2014;a).

Görünür ışık dalga boyu 380-780 nm aralığında değişmektedir. Absorplanan ışığın şiddeti dalga boyuyla orantılıdır. Bir maddenin rengi görünür ışık dalga boyu aralığındaki absorpsiyon spektrumuna göre belirlenir. Genel olarak inorganik bileşenler görünür bantta bir ya da iki bant oluşturur, bazı durumlarda ise birden çok dar bant oluşturabilirler (Patterson 1967).

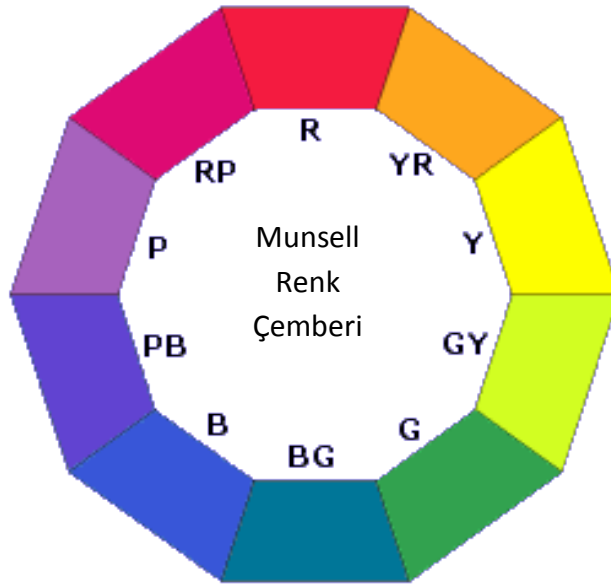
Renk; temelde üç boyutta karakterize edilir: ton (hue), doygunluk (saturation) ve parlaklık-açıklık (brightness-lightness) (Şekil 5.1) (Kulp ve Fuld 1995). Ton ya da renk; kırmızı, yeşil, sarı ve mavi renkere ya da bu renklere yakın tonlara denmektedir. Temel renkler Munsell renk çemberinde tanımlanmaktadır (Şekil 5.2) (Kumar ve Choudhury 2014;c).



Şekil 5.1. Spektrumda dalga boylarına göre renklerin sıralanışı (Hunt ve Pointer 2011)



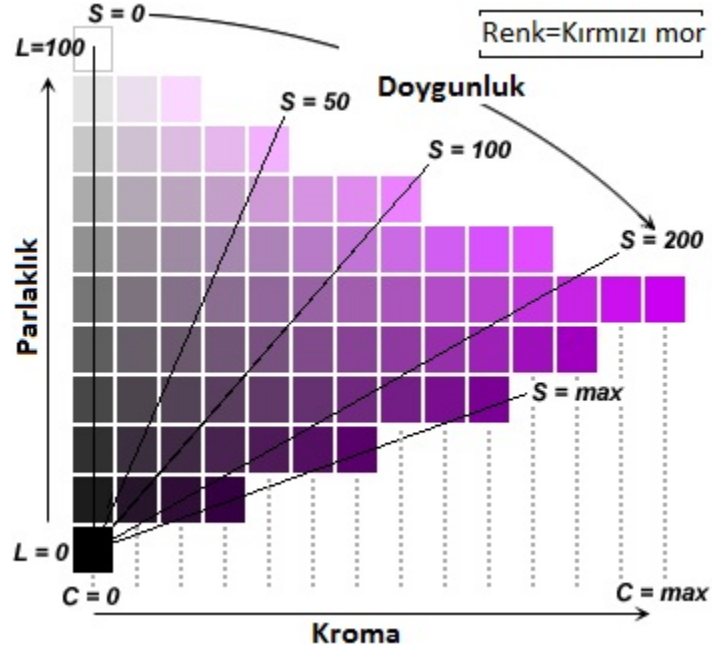
Şekil 5.2. Renk bileşenleri (<http://www.tomjewett.com/colors/hsb.html>)



Şekil 5.3. Munsel Renk (hue) çemberi (<http://petehubbard.com/archive/theory.php>)

Parlaklık-açıklık; belli bir alanın ışığı yansıtma derecesini belirleyen niteliktir. Açıklığın belirlenmesinde beyaz bir alanın yaydığı ışık referans alınarak karşılaştırma yapılır (Şekil 5.3) (Kumar ve Choudhury 2014;c).

Doygunluk; kromatik rengin gerçek şiddetinde algılanma derecesini ifade eden bir niteliktir. Diğer bir ifade ile rengin gerçek rengi ile eşdeğerde görünmesi durumunda doygunluk seviyesi en üst değerindedir. Kroma da benzer şekilde Munsell kroması ile ilişkilidir ve rengin ne kadar gerçek renge yakın olduğuna göre niteledirilir. Bir başka tanımlamada rengin grilikten ne kadar uzak olduğu ile ilişkili bir nitelik olduğu vurgulanmaktadır. Doğunluk ile kroma arasındaki fark; doğunluğun parlaklık ve açıklıktan bağımsızken kromanın parlaklıkla birlikte artmasıdır (Şekil 5.4). Tüm bu kavramlar, Denklem 5.1-5.3'te ifade edilmektedir (Kumar ve Choudhury 2014;c).



Şekil 5.4. Kroma ve doğunluğun karşılaştırılması
(<http://www.handprint.com/HP/WCL/color3.html>)

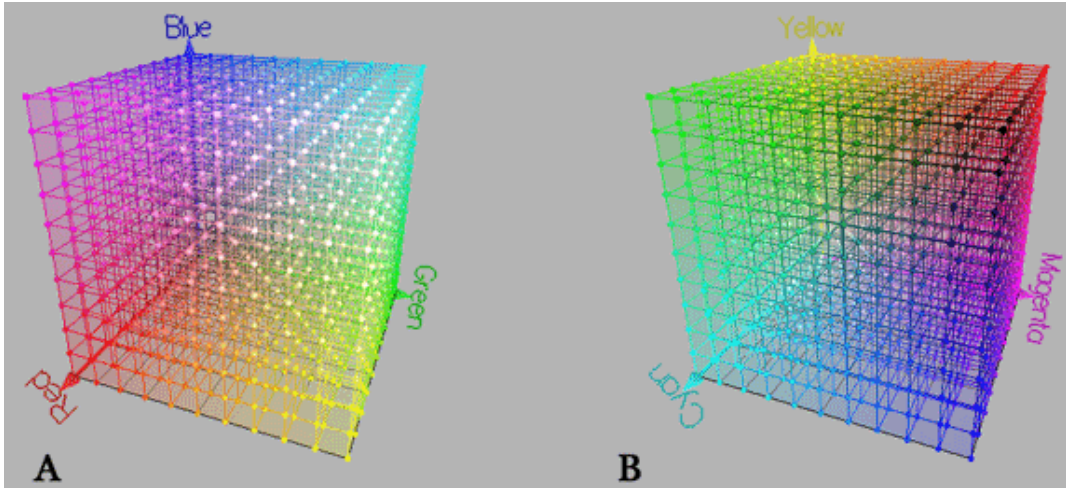
$$\text{Kroma} = \frac{\text{Renklilik}}{\text{Parlaklık}} \quad (5.1)$$

$$\text{Açıklık} = \frac{\text{Rengin parlaklığı}}{\text{Beyazın parlaklığı}} \quad (5.2)$$

$$\text{Doğunluk} = \text{Kroma} / \text{Açıklık} = \frac{\text{Renklilik}}{\text{Rengin parlaklığı}} \quad (5.3)$$

5.2.2. Renk uzayı

Renk uzayı; rengin sayısal olarak ifade edilebilmesi için kullanılan üç boyutlu renk çizelgesidir. Üç boyutlu olmasının sebebi, insan gözünün renk hassasiyeti farklı olan üç tür hücrenin olması ve her hücrenin farklı yönlerdeki renk algılamasıdır. Televizyon ekranlarında farklı parlaklıklarda kırmızı, mavi ve yeşil noktaları kullanarak geniş aralıkta bir renk elde edilmekte ve görüntü oluşmaktadır. Bu üç rengin kullanıldığı uzay grubuna RGB (Red; green; blue) uzay grubu denmektedir. Üç boyutlu renk uzayının yayıldığı alana renk gamı denmektedir. Genel olarak renk gamı cihazdan bağımsız olan sistemlerle renk oluşturma sistemlerinde grafik haline getirilebilmektedir. RGB renk uzayının yanında CMY renk uzayı da kullanılan sistemler arasındadır (Şekil 5.5) (Kumar ve Choudhury 2014;a).



Şekil 5.5. a)RGB ve b)CMY renk uzayı (<http://www.huevaluechroma.com/092.php>)

Genel olarak renk uzayları üç farklı şekilde sınıflandırılmaktadır. Bunlar;

- Cihaza bağlı uzay sistemleri
- Cihazdan bağımsız uzay sistemleri
- Dahili uzay sistemleridir (Kumar ve Choudhury 2014;a).

5.2.2.1 Cihaza bağlı uzay sistemleri

Cihaza bağlı uzay sisteminde oluşan renk uzayı kullanılan cihaza göre değişmektedir. Örneğin kullanılan ekranın parlaklığı ve kontrastı değiştiğinde oluşan renk değişmektedir. Bu sistemin kullanılmasındaki fayda, verinin kolaylıkla elde edilebilmesi ve birçok yazılıma uygun şekilde kullanılabilmesidir. Ancak gerçek rengin belirlenmesinde kullanılamaz (Kumar ve Choudhury 2014;a).

5.2.2.2 Cihazdan bağımsız uzay sistemleri

Bu sistemlerde; rengin belirlenmesinde kullanılan koordinatlar, kullanılan yerden bağımsız olarak aynı rengin elde edilmesi sağlanır. Bu renk uzayları CIE renk uzayları gibi cihazdan bağımsız olarak hesaplanan matematik eşitlikleriyle ifade edilir. Tercih edilmesindeki en büyük sebep renklerin kolaylıkla rakamlaştırılabilmesidir. Ancak belli yazılımlarla kullanılabildeğinden kullanım alanı sınırlanmaktadır. Ek olarak cihazdan bağımsız bir renk uzayına sahip bir görüntünün elde edilmesi ya da basılması durumunda cihaza bağlı bir renk uzayına dönüştürülmesi gerekmektedir (Kumar ve Choudhury 2014;a).

5.2.2.3 Dahili sistemler

Dahili sistemler; cihaza bağlı ve cihazdan bağımsız sistemlerin bir arada kullanıldığı sistemlerdir. Standart bir RGB renk uzayının cihazdan bağımsız bir sisteme dönüştürülmesi için matematiksel dönüşümler uygulanır (Kumar ve Choudhury 2014;a).

5.2.2.4 Renk lm yöntemleri

lm sistemleri; geometrik ve renk niteliklerine göre iki grupta sınıflandırılır. Geometrik lm uygulayan sistemlerde ölçüm açısı gonyometre kullanılarak değiştirilir. Renk lm sistemlerinde ışık şiddeti, reflektans değerleri

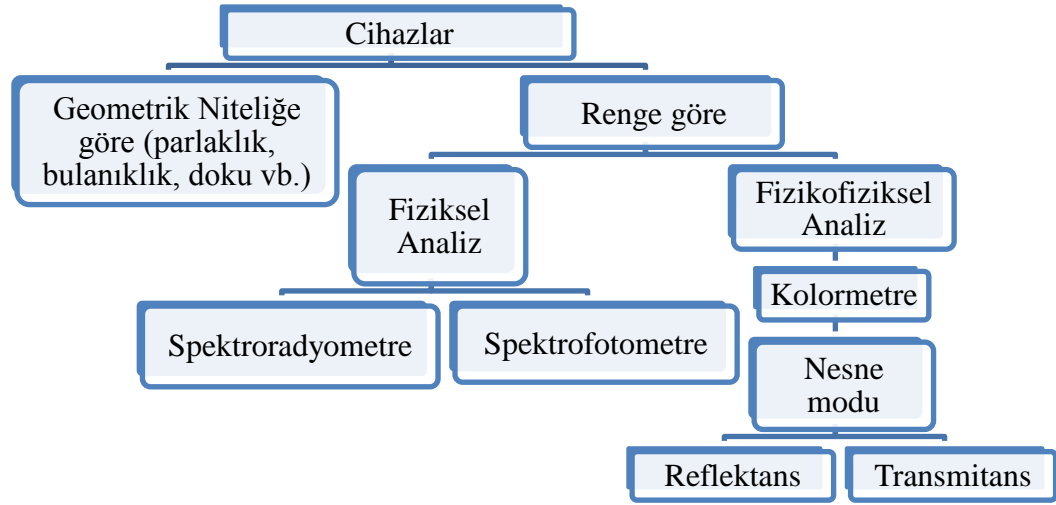
gibi fiziksel özellikler belirlenir. Temelde üç tür renk ölçüm sistemi vardır. Bunlar;

Kolormetre

Spektrofotometre

Spektroradyometre

olarak isimlendirilir (Şekil 5.6) (Kumar ve Choudhury 2014;a).



Şekil 5.6. Renk ölçüm cihazlarının sınıflandırılması (Kumar ve Choudhury 2014;b)

Spektroskopi ya da spektrokimyasal analiz, belli bir dalga boyunda kimyasal bileşimin elektromanyetik radyasyonla etkileşiminin ölçümüdür. Elektromanyetik dalganın fonksiyonu olan ölçüm sinyalleri spektrumu oluşturur. Absorpsiyon mekanizması ultraviyole ışıpta, görünür ışıpta, kızıl ötesi ışıpta ve nükleer manyetik rezonans bölgesinin herbirinde farklıdır. Ancak temel olarak belli bir enerjinin absorpsiyonu söz konusudur. *Spektrofotometrede* ise ışık kaynağı olan spektrometre, ışığın şiddetini ölçen monokromatör ve fotometre kısımları mevcuttur. Ölçüm prensibi; belli dalga boylarındaki reflektans ya da transmitans ölçümüne dayanır. Ölçüm sırasında yüzey monokromatik ışıkla aydınlatılır ve saçılan ya da diğer yüzeye geçen ışığın şiddeti ölçülür (Kumar ve Choudhury 2014;b).

5.2.3. Renklendiriciler

5.2.3.1 İnorganik pigmentler

Seramik pigmentler inorganik yapılardır ve renk verici iyon olan kromofor elementlerini içerirler. İnorganik pigmentler, bünye veya sır içerisinde çözünmeden veya reaksiyona girmeden, matris içerisinde dağılarak heterojen karışım oluşturup seramiklere renk verirler. Seramik renklendirici olarak kullanılan birçok pigment, ergimiş silikat camı içerisinde yüksek kararlılığa sahip olmalarından dolayı oksit kökenlidir. Pigmentler tipik olarak birçok metal oksit veya tuzlarının katı hal reaksiyonlarıyla pigmentin kullanım sıcaklığının üstünde bir sıcaklıkta kalsinasyonu sonucu üretilirler. Buradaki amaç, tek başına yüksek sıcaklıklara dayanıklı olmayan renk verici yapıların, yüksek sıcaklığa dayanıklı kristal yapılara dönüştürülmesi ve yüksek sıcaklıklara (seramiklerin pişirim sıcaklığına) dayanımının sağlanmasıdır (Hutchings 2010; Akdemir 2010).

Seramiklerin renklendirilmesinde metal oksitler veya birden fazla metal oksit içeren özel olarak hazırlanmış renkli inorganik malzemeler kullanılmaktadır. Renklendirme iki şekilde yapılmaktadır (Akdemir 2010):

- Metal oksitleri, bünyeye veya sıra doğrudan katılır. Metal oksitler ergime sırasında sır içerisinde çözünerek cam yapı oluşumunda yer alır.
- İnorganik pigmentler seramik bünyeye doğrudan ya da dekorasyon sırasında ilave edilebilirler. Pigmentler sır bileşimi içerisinde erimezler ve kristal yapılarını koruyarak küçük taneler halinde sır tabakası içinde yer alırlar.

Metal oksitlerin seramiklere doğrudan ilave edildiklerinde yüzey ve renk hatalarıyla sıklıkla karşılaşılmasından dolayı seramik ürünlerin renklendirilmesinde inorganik pigmentler tercih edilmektedir (Akdemir 2010). 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 üç gruba ayrılmaktadırlar:

- a) İdiokromatik pigmentler,
- b) Allokromatik pigmentler,
- c) absorpsiyon pigmentleri (Çizelge 5.1).

İdiokromatik pigmentler ligant alan etkisiyle renk oluşturur ve renk verici element geçiş metallereinden seçilir. 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 geçiş elementleri ya da lantanitler 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 (Hutchings 2010).

İnce tane boyutuna sahip olacak şekilde üretilen inorganik pigmentler; sır ve seramik bünyelerin renklendirilmesinde kullanılan ürünlerdir. Genellikle beyaz ya da farklı renklerde, yüksek ısıl kararlılık ve kimyasal direnç gösteren bir karakteristiğe sahiptirler. Genel olarak endüstriyel seramik ürünlerde sarı, turuncu, kırmızı kromit pigmentler sıkça kullanılmaktadır (Lunakova ve ark. 2013).

5.2.3.2 İnorganik pigmentlerin sınıflandırılması

En genel haliyle inorganik pigmentler Şekil 5.7'deki gibi sınıflandırılmaktadır. Pigmentler kullanım amacına hitap edecek şekilde ise farklı sınıflandırma sistemlerine sahiptir. Bu sistemler;

- Renge göre sınıflandırma
- Kristal yapılarına göre sınıflandırma (Bölüm 4'te detaylı şekilde açıklanmıştır)
- Kullanım alanına göre sınıflandırma
- CAS numaralarına göre sınıflandırma
- Metal içeriğine göre sınıflandırma

şeklinde düzenlenmiştir (Fitzpatrick 2010).

Renklerine göre sınıflandırmada;

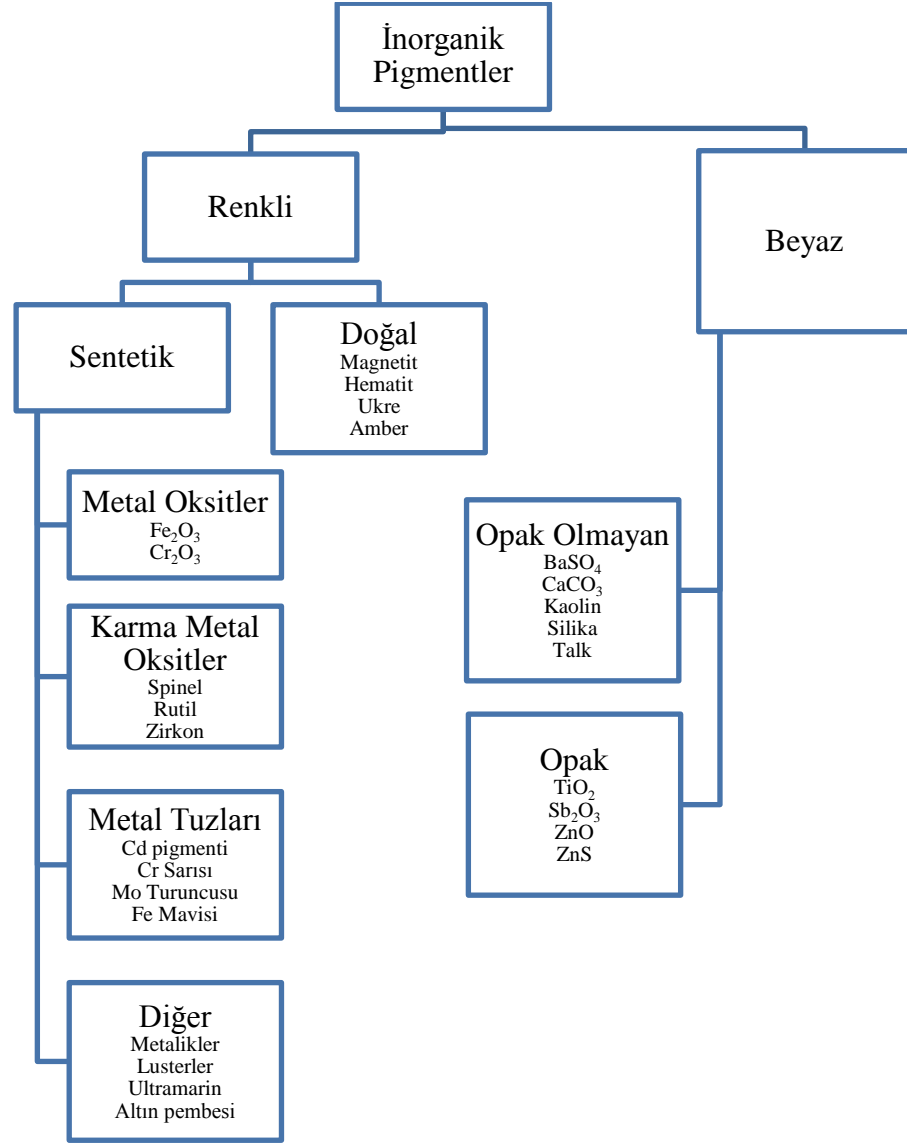
- Mor ve kırmızı-mavi
- Mavi ve mavi-yeşil
- Yeşil
- Sarı
- Pembe, orkide, mercan ve şeftali kırmızısı
- Açık sarı-kahverengi
- Kahverengi
- Gri ve
- Siyah

renkleri temel alınmıştır. Kullanılan oksitlerin stokiyometrik oranları değiştirilerek farklı tonlarda renkler elde edilebilmektedir. Çizelge 5.2’de renklere ait pigment türleri belirtilmiştir (Lewis 1998).

Çizelge 5.1. Pigmentlerin yapısal özelliklerine göre sınıflandırılması (Akdemir 2010)

Pigment	Özellik
İdiokromatik pigmentler	Renk verici iyon stokiyometrik olarak büyük oranda kristalin yapıda bulunur (spinel, olivin, periklas v.b.). CoAl_2O_4 ve CoSiO_4 pigmentleri bu grupta yer almaktadır.
Allokromatik pigmentler	Pigment kristali kendi başına renksizdir. Renk verici iyon kristalin yapıyı oluşturan iyonlardan biri ile kısmen yer değiştirir ve renkli kristaller oluşur. $(\text{V,Zr})\text{SiO}_4$ pigmenti bu grupta yer almaktadır.
Absorpsiyon pigmentleri	Camsı ya da kristalin fazda enklizyonlar oluşturularak renkli pigmentler üretilmektedir. Fe-zirkon ve $\text{Cd}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})$ pigmentleri, bu pigmentleri, bu tür pigmentlere örnek olarak verilebilir.

Kimyasal bileşimlerine göre sınıflandırmada silikat, alüminat, kromit ve ferrit gibi bileşikler temel alınır.



Şekil 5.7. İnorganik pigment ailesi şeması (White 2003)

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. Villemitt yapıyla birlikte Ni₂SiO₄ kullanıldığında yeşil görünümlü koyu mavi pigment elde edilir. B₂O₃ varlığında CoO ilavesi ile Co₂SiO₄ pigmenti elde edilir (White 2003). Zirkon pigmentleri ile sarı, mavi ve kırmızı renkte pigment elde edilir.

Spinel yapıdadırlar ve diğerk bir uygulama şekli kapsulize pigmentlerdir (White 2003; Biswas ve ark. 2008).

Kobalt aluminatlar; 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 (White 2003).

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 (White 2003).

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 (Matteucci ve ark. 2006).

İnkjet dekorlamada Çizelge 5.2’de bahsedilen inorganik pigmentlerin yanında CMYK sisteminin oluşturulmasında Çizelge 5.3’te belirtilen pigmentler de kullanılmaktadır (Monari 2010). Dört renkli sistemde kullanılan mavi; kobalt ile, sarı; krom ile, siyah; rutenyum ile ve magenta; altın ile elde edilir (Matteucci ve ark. 2006). 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.

Çizelge 5.2. Renklerine göre pigmentlerin sınıflandırılması (Lewis 1998)

Kırmızı	Demir oksit kırmızısı (Hematit, ferrit, mars kırmızısı)
	$PbCr_2O_4$, $PbMoO_4$, $PbSO_4$
	$CdS \cdot xCdSe$
	$CdS \cdot xHgS$
Mor	$MnNH_4P_2O_7$
Mavi	$FeNH_4Fe(CN)_6 \cdot H_2O$
	$CoAl_2O_4$
	$Na_6Al_6Si_6O_{24}S_4$
	$Co(Al,Cr)_2O_4$
Sarı	$SrCrO_4$
	$PbCrO_4 \cdot xPbSO_4$
	$CdS \cdot xZnS$
	$4ZnO \cdot K_2O \cdot 4CrO_3 \cdot 3H_2O$
	CdS
	$FeOxHiO$
Turuncu	$CdS \cdot xCdSe$
	$PbCrO_4 \cdot xPbO$
	$CdS \cdot xHgS$
Yeşil	Cr_2O_3
	$Cr_2O_3 \cdot 2H_2O$
	$CoCrO_4$
	Co_2TiO_4
Kahverengi	Magnetit
	$MgO \cdot Fe_2O_3$
Siyah	$Fe_2O_3 \cdot xFeO \cdot yH_2O$

Çizelge 5.3. İnkjet dekorlamada kullanılan pigmentler (Monari 2010)

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	$CoFe_2O_4$

5.2.3.3 Seramiklerde kullanılan inorganik pigmentlerin genel özellikleri

Refrakterlik: Seramikler, dekorasyon aşamasında renkli pastalar kullanılarak renklendirilir. Pasta, pişmemiş ürünlere uygulanır ve daha sonra yüksek sıcaklıklarda (1000-1200°C) pişirim işlemi gerçekleşir. Bu nedenle kullanılan pigmentin pişirim sıcaklığına kadar dayanması yani refrakter özellik göstermesi beklenir. Ancak sınırlı sayıda pigment yapısı yüksek sıcaklığa dayanabilme özelliğine sahiptir. Örneğin; CdS ve Fe_2O_3 hematit kırmızı pigmentleri 800°C'nin üzerinde bozularak renk özelliğini kaybetmektedir (Akdemir 2010).

Kimyasal Kararlılık: İnorganik pigmentlerin kimyasal kararlılığı matris bileşimine ve pigmentin matris ile etkileşimine bağlıdır. Seramiklerin bileşiminde yer alan yüksek oranda alkali ve toprak alkali oksitler pişirim sırasında korozif ortam oluşturarak pigmentlerin bozulmasına ve renk özelliklerinin değişimine neden olabilmektedirler (Eppler 2000).

Renk Kararlılığı: Seramik pigmentlerin renk performansı yalnızca pigmentin doğal kristal yapısına değil, aynı zamanda seramik sırların ya da fritlerin içeriğinde yer aldıklarında görülebilecek etkileşimlere göre de değişmektedir. Bu etkileşimin sebebi, pigmentin çözünmesi ya da pişme sırasındaki kimyasal taarruzdan kaynaklanmaktadır (Yurdakul ve ark. 2011). Seramik dekorasyonunda kullanılan pigmentlerin pişirim atmosferi ve pişirim esnasında oluşacak ortam fazlarıyla etkileşmemesi ve renk özelliklerini koruması beklenir. Renk kararlılığı yüksek pigmentler arasında spinel, zirkon ve rutile yapılara sahip pigmentler sıralanabilir (Akdemir 2010).

Tane Boyut Dağılımı ve Şekli: Pigment tanelerinin seramik bünye veya sır içerisinde doğrudan dağıtılması durumunda pigment tanelerinin ergimiş camlı faz içerisinde çözünmeden kalabilmesi ve aynı zamanda örtücülük ve maksimum yansımaya sağlayabilmesi için, tane boyut aralığının görünür ışığın dalga boyuyla orantılı olarak 1-5 µm arasında olması gerekmektedir (Eppler ve Eppler 1998).

Diğer açıdan yaklaşıldığında ise, dekorasyonda pasta ve mürekkeplerde kullanılan pigmentlerin tane boyutu süspansiyon özelliklerini etkiler. Pigment tozlarının dar tane boyut dağılımına sahip olması uygun renk özelliklerini elde edebilmek için önemlidir. Yüksek yansımaya özellikleri pigmentlerin tane boyutunun mikron-altı veya nano boyutta olduğunda elde edilir. Bunun karşın, azalan tane boyutu ile birlikte taneler arasındaki çekici kuvvetler artar ve bu kuvvetler aglomerasyona neden olur. Kontrolsüz bir aglomerasyon ise opaklık ve parlaklık gibi bazı özelliklerin olumsuz etkilenmesine yol açar. Ayrıca, oluşan bu aglomeratlar viskozitenin artmasına ve reolojik özelliklerinin olumsuz etkilenmesine neden olur. Buna rağmen, nano boyutlu seramik pigmentler yüksek yüzey alanına sahip olmalarından dolayı yüksek yüzey örtücülüğü, daha fazla yansımaya noktaları sağlaması sayesinde daha iyi saçılım özelliği gösterirler ve bu durum nano boyutlu pigmentlerin muazzam bir potansiyel pazara sahip olmalarına yol açmaktadır. Diğer bir önemli parametre ise tane şeklidir. Yuvarlak tane şekline sahip olmayan pigmentler hem aşındırıcı özelliklerinden hem de düşük renk doygunluğuna neden olmalarından dolayı seramik karoların dekorasyonunda tercih edilmezler (Akdemir 2010).

Nano seviyede tane boyutuna sahip pigmentlerin yüksek yüzey alanı sebebiyle örtücülüğünün ve parlaklığın fazla olması, kullanım alanlarını genişletmektedir. Boya formülasyonlarında, ince tane boyutu karışmanın düzgün olması sebebiyle kuruma sonrasındaki mukavemeti artırmaktadır. Düzgün dağıtıldıklarında nano boyutlu pigmentler bir çok kritik aşındırma ve parlatma işleminde yüksek etkinlik gösterirler (Cavalcante ve ark. 2009).

Kırınım İndisi: Seramiklerde kullanılan pigmentlerin iyi örtücülük özelliği sağlayabilmesi için pigment ile sır arasındaki kırınım indisi farkı yüksek olmalıdır. Sırın kırınım indisi değeri 1.4-1.5 arası değişirken örtücü özellik

sağlaması gereken bir pigmentin kırınım indisinin 1.7'den daha büyük olması gerekmektedir (Akdemir 2010).

5.3. Öğütme Yapısının Pigment Renk Kalitesine Etkisi Deneysel Prosedür

Deneysel çalışmalar kapsamında öğütme yöntemi ile hazırlanmış numuneler kurutulduktan sonra Hunterlab marka Miniscan MSXP4000 model spektrofotometre kullanılarak (CIE L*a*b* koordinatları, $C^*=(a^{*2} +b^{*2})^{0.5}$ 132), L, a, b, c ve ΔE değerleri ölçülmüştür. Ölçüm amacıyla pigmentler tek başına ve 1200 °C'de olgunlaşan parlak porselen karo sırasında %5 oranında ve 930 °C' de olgunlaşan çift pişirim duvar karosu mat sırasında %5 oranında olmak üzere üç grup halinde numune hazırlanmıştır. Çizelge 5.4'te sır bileşenleri ve ısıl özellikleri verilmiştir.

Çizelge 5.4. Pigmentlerin ilave edildiği sırların bileşenleri ve ısıl özellikleri

Bileşen/Özellik	Birim	F1	S1
SiO ₂	% wt.	63,9	53,5
ZrO ₂		<0,1	<0,1
B ₂ O ₃		11,7	<0,1
Al ₂ O ₃		9,5	25,2
MgO		<0,1	3,4
CaO		0,5	8,9
ZnO		1,0	<0,1
BaO		<0,1	<0,1
PbO		5,5	<0,1
Na ₂ O		6,1	5,6
K ₂ O		1,1	3,0
Yumuşama Sıcaklığı T ₁	°C	930	1210
Yarı Küre Sıcaklığı T ₂		1265	1275
Ergime Sıcaklığı T ₃		1290	1305
T ₁ sıcaklığındaki viskozite	kPa s	4,90	4,65
T ₁ sıcaklığındaki yüzey gerilimi	mN m ⁻¹	293	378

5.4. Öğütme Yapısının Pigment Renk Kalitesine Etkisi Sonuçlar ve Tartışma

Tane boyutu ile renk değerlerindeki değişimin incelenmesi amacıyla, L*, a*, b*, C* ve ΔE^* değerleri Çizelge 5.5-5.7’de verilmiştir.

Çizelge 5.5. TZ pigmenti için tane boyutuna göre L*, a*, b*, C* ve ΔE^* değerlerindeki değişim

Tane Boyutu (d ₅₀ ,µm)	L*		a*		b*		C*		ΔE^*
	Ort.	S.S.	Ort.	S.S.	Ort.	S.S.	Hesap.	S.S.	
7,060	65,90	0,70	-13,28	0,03	-15,61	0,03	20,49	0,03	0,00
3,000	68,01	0,45	-14,14	0,14	-17,83	0,17	22,76	0,16	3,18
0,928	79,56	0,75	-10,15	0,13	-12,45	0,20	16,06	0,17	14,37
0,562	81,53	0,65	-9,90	0,08	-11,82	0,06	15,42	0,07	16,43
0,436	83,71	0,69	-9,37	0,11	-10,57	0,11	14,13	0,11	18,92
0,333	83,48	0,30	-9,14	0,03	-9,96	0,14	13,52	0,09	18,92
0,238	83,96	0,81	-9,18	0,31	-9,37	0,22	13,12	0,27	19,54
0,179	83,50	0,16	-9,52	0,07	-10,51	0,03	14,18	0,05	18,71
0,160	81,36	0,44	-9,70	0,13	-11,25	0,11	14,85	0,12	16,46
0,154	80,93	0,57	-9,14	0,08	-10,45	0,17	13,88	0,13	16,42

Elde edilen sonuçlara göre TZ pigmenti için parlaklığı ifade eden L* değeri ve rengi ifade eden C* değeri tane boyutu incelidikçe artmıştır (Çizelge 5.5). Diğer yandan yeşil rengi ifade eden -a* değeri 0’a yaklaşarak renkte kırmızılaşma, sarı rengi ifade eden -b* değeri yine 0’a yaklaşarak renkte mavileşme gözlemlenmiştir. Renk değişimi (ΔE^*) ise -a ve -b değerlerindeki değişim dolayısıyla belirgin şekilde artmıştır.

Çizelge 5.5'teki değerler incelendiğinde, öğütmenin ilk aşamalarında kroma değerinin 1-3 μm tane boyutu aralığına kadar arttığı görülmüştür. Bu davranış, literatürde yer alan (Buxbaum 1998) tane boyutundaki düşüşle görülen, soğurulan ve saçılan ışık derecesindeki artış olgusuyla örtüşmektedir. Ancak, pigment tane boyutu mikron altı seviyeye düştüğünde, ışık saçılımı hızla arttığından kromada düşüş görülmüş ve renk kalitesi belirgin şekilde azalmıştır. Beklenenin aksine, tane boyutundaki düşüşün devam etmesiyle parlaklık 0,2-0,4 μm tane boyutu değerinde en yüksek değerine ulaşmış ve sonrasında azalmaya başlamıştır. Bu değişimle paralel olarak, parlaklık değeri, hava-tane arayüzeyi sayısındaki artış sebebiyle TZ pigmenti için 0,4 μm 'lik tane boyutuna kadar artmış ve sonrasında azalmaya başlamıştır. Benzer değişim mat ve transparan sırtta TZ pigmenti kullanımında da gözlemlenmiştir (Şekil 5.9). Pigment tane boyutu mikron altı seviyeye indirildiğinde belirgin bir renk değişimi görülmüştür. Beklenenin aksine, renk şiddetinde öğütmenin ilk aşamalarından itibaren azalmıştır. Renk şiddetindeki düşüşün sebebinin, tanelerin yüzey alanındaki artış sonrasında reaktivitesinin artması, renklendirici elemanın amorflaşma sebebiyle azalması ve pigmentin kristal yapısının bozulması olduğu düşünülmüştür.

BS pigmentine ait sonuçlar incelendiğinde ise, L^* değerinde belirgin bir değişim görülmezken a^* değeri kırmızılığa, b^* değeri sarılığa kaymıştır (Çizelge 5.6). C^* değerinde artış görülmüştür. ΔE^* değerindeki değişim düzenli olmamakla birlikte dar bir aralıkta değişim görülmüştür.

OR pigmenti için benzer şekilde tane boyutunun etkisiyle L^* değeri artarken a^* ve b^* değerleri 0'a yaklaşmıştır (Çizelge 5.7). Farklı olarak C^* değerinde de azalma görülmüştür. ΔE^* değerindeki değişim tane boyutu ile düzenli şekilde değişmemiştir.

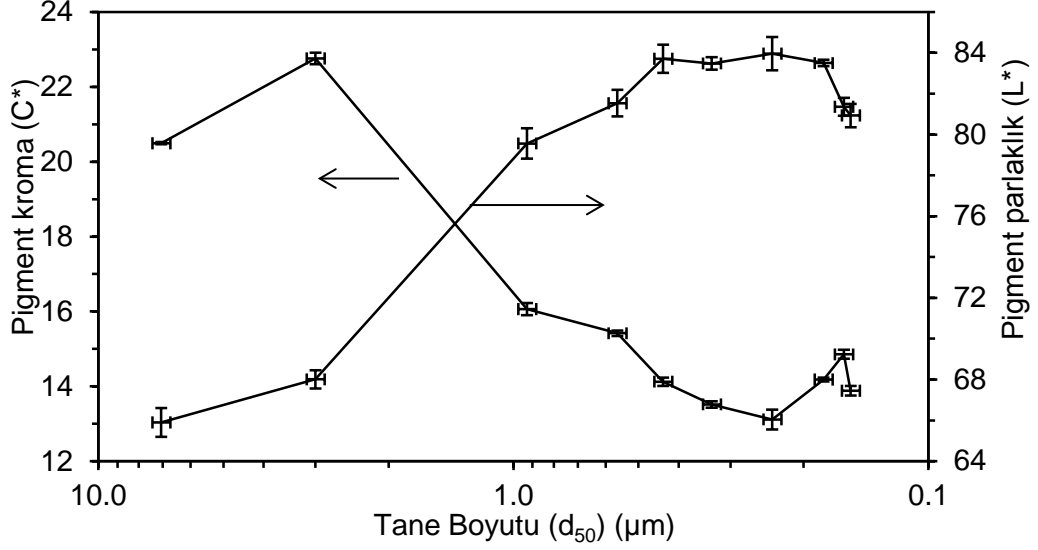
Çizelge 5.6. BS pigmenti için tane boyutuna göre L*, a*, b*, C* ve ΔE* değerlerindeki değişim

Tane Boyutu (d ₅₀ ,μm)	L*		a*		b*		C*		ΔE*
	Ort.	S.S.	Ort.	S.S.	Ort.	S.S.	Hesap.	S.S.	
2,955	39,10	0,13	-0,20	0,05	-0,71	0,07	0,74	0,06	0,00
1,022	36,78	0,05	0,47	0,03	2,29	0,06	2,34	0,05	3,85
1,021	37,54	0,04	1,09	0,09	2,21	0,12	2,46	0,11	3,55
0,893	37,06	0,06	0,68	0,06	2,44	0,18	2,53	0,12	3,85
0,882	37,84	0,29	0,92	0,04	3,11	0,06	3,24	0,05	4,18
0,842	38,10	0,16	1,20	0,09	2,60	0,16	2,86	0,13	3,73
0,674	40,43	0,27	0,90	0,08	2,09	0,14	2,28	0,11	3,29
0,642	39,90	0,03	1,10	0,08	2,58	0,12	2,80	0,10	3,63
0,524	38,11	0,10	0,12	0,03	3,09	0,21	3,09	0,12	3,94
0,362	36,02	0,11	0,36	0,10	1,83	0,11	1,87	0,11	4,03
0,255	37,12	0,14	0,65	0,08	2,37	0,27	2,46	0,18	3,76

Çizelge 5.7. OR pigmenti için tane boyutuna göre L*, a*, b*, C* ve ΔE* değerlerindeki değişim

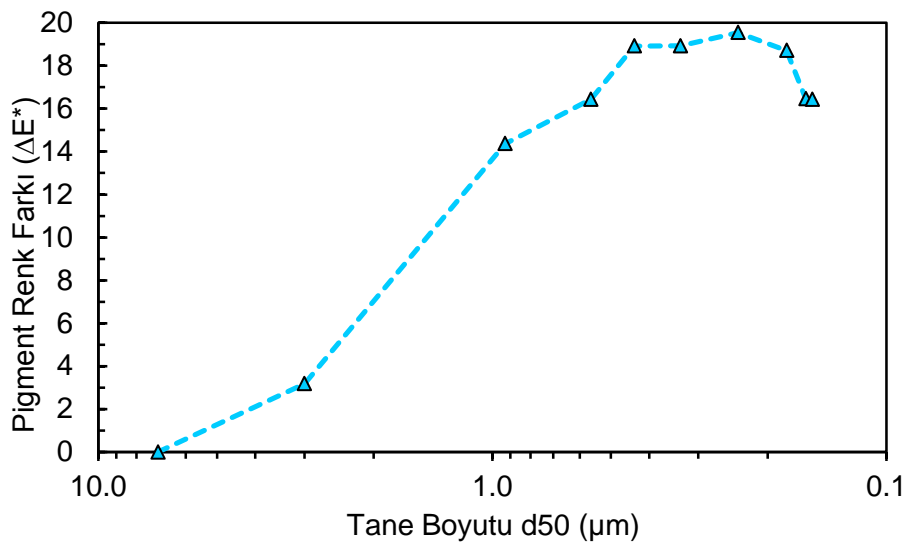
Tane Boyutu (d ₅₀ ,μm)	L*		a*		b*		C*		ΔE*
	Ort.	S.S.	Ort.	S.S.	Ort.	S.S.	Hesap.	S.S.	
5,564	64,99	0,11	10,08	0,26	34,26	0,44	35,71	0,35	0,00
1,455	73,11	0,36	13,98	0,08	41,75	0,59	44,03	0,34	11,72
0,787	80,88	0,13	6,32	0,29	37,00	0,66	37,54	0,48	16,56
0,573	82,33	0,32	5,21	0,39	33,87	0,50	34,27	0,45	18,02
0,495	78,14	0,18	7,01	0,22	36,54	0,25	37,21	0,24	13,69
0,433	83,13	0,05	4,60	0,25	34,32	0,22	34,63	0,24	18,95
0,349	78,55	0,38	5,12	0,11	31,96	0,29	32,37	0,20	14,62
0,223	79,38	0,22	4,66	0,24	31,28	0,53	31,63	0,39	15,66
0,140	76,12	0,65	5,21	0,29	30,09	0,15	30,54	0,22	12,84
0,109	75,73	0,24	3,86	0,21	28,26	0,67	28,52	0,44	13,79

Üç farklı renkte hazırlanan mürekkep numuneleri farklı tane boyutlarına öğütüldükten sonra pigment kuru halde pelet olarak hazırlanmış ve renk ölçümüne tabi tutulmuştur. L^* , a^* , b^* değerleri ölçülerek, kroma (C^*) ve renk değişimleri (ΔE^*) hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.8-5.12’de verilmiştir.



Şekil 5.8. TZ pigmentin tane boyutuna göre kroması ve parlaklığındaki değişim

Çizelge 5.5’te verilen değerlerin grafikte incelenmesi amacıyla elde edilen Şekil 5.8’de beklendiği şekilde tane boyutundaki azalma parlaklığı artırırken kromayı azaltmıştır.

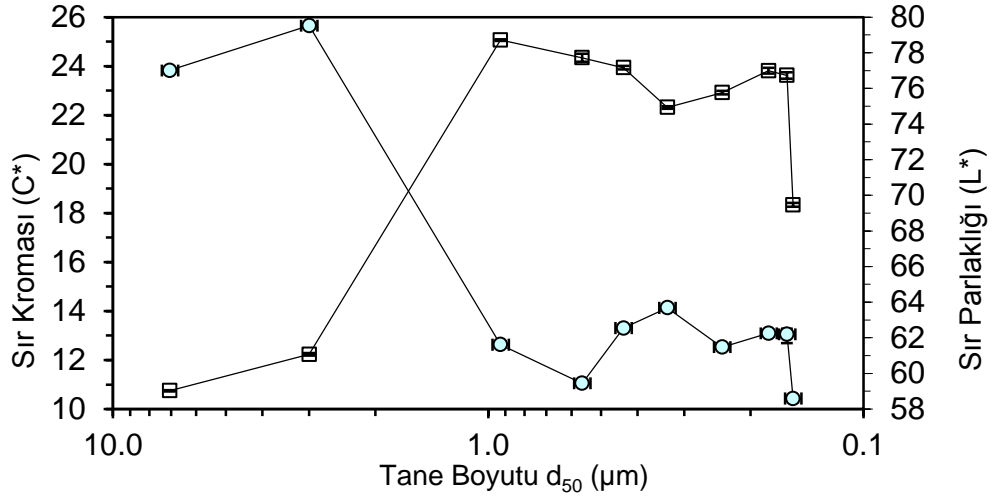


Şekil 5.9. TZ pigmentin tane boyutundaki değişime göre renk farkındaki değişim

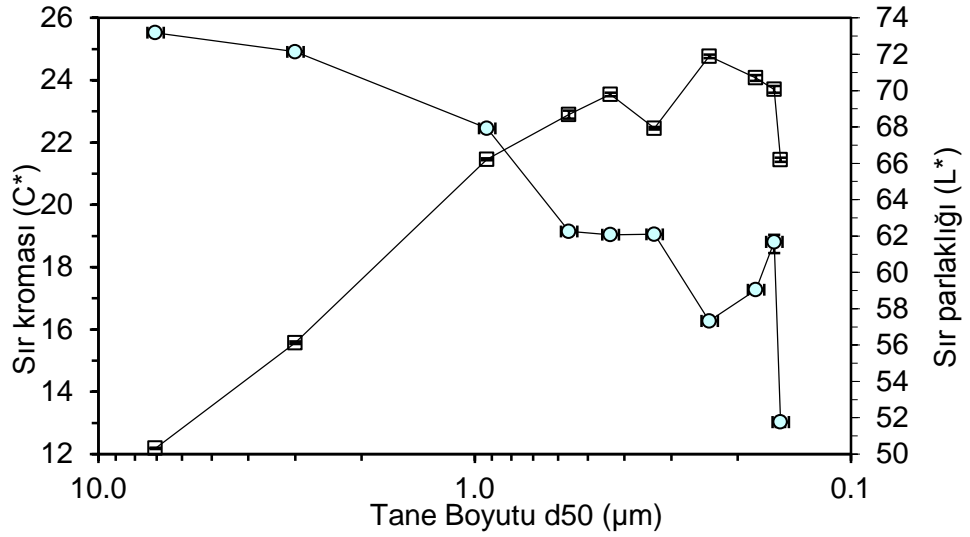
TZ pigmentin 0.1-7 µm aralığında elde edilen kroma değerleri 7-23 aralığında, parlaklık değerleri 12-83 aralığında değişmektedir (Şekil 5.8). Tane boyutundaki düşüş, pigmentin kromasında azalma ve parlaklığında artışa sebep olmuştur. Bu değişimler renk farklılığına da yansımış ve tane boyutu azaldıkça renk farkı değerleri artmıştır (Şekil 5.9). Tane boyutundaki düşüşün sebep olduğu bu etki beklenen bir sonuçtur ancak elde edilen değerlerin kabul edilebilirlik aralığının belirlenebilmesi için pişme renklerine ve ticari mürekkeplerde görülen parlaklık ve kroma değerlerindeki değişim oranıyla karşılaştırma yapılması gerekmektedir. Başlangıç olarak parlak ve mat sıra %5 oranında pigment katılarak porselen karo rejiminde pişirim yapılmış ve renk değişimleri incelenmiştir (Şekil 5.9-5.10). Mat ve transparan sıranın kroma değerleri pigmentin kroma değerlerinde göre daha dar bir aralıkta değişmiştir.

Şekil 5.10'da görüldüğü üzere, parlak ve mat sıra katılmış TZ pigmenti, Şekil 5.8'deki ile benzer şekilde tane boyutunun azalmasıyla parlaklık değerinde artış, kroma değerinde azalma görülmüştür.

Siyah pigmentin 0.3-2 µm tane boyut aralığında kroma ve parlaklık değerleri sırasıyla 0.5-3 ve 0.5-40 aralığında değişmektedir (Şekil 5.11-5.12). Turkuvaz pigmentle benzer şekilde tane boyutundaki azalma kromada azalma ve parlaklıkta artışa sebep olmuştur ancak siyah pigmentte daha dar bir aralıkta değişim gözlemlenmiştir. Ek olarak değerlerdeki değişimin düzenli olmadığı görülmüştür. Turkuvaz pigmentle benzer şekilde siyah pigment %5 oranında parlak ve mat sıra katılmış ve renk değişimleri incelenmiştir. Ancak düzensiz sonuçlar elde edilmesi sebebiyle bu raporda sonuçlar paylaşılmamıştır. Daha düzenli bir değişim elde edecek şekilde farklı sıra bileşimleriyle denemelerin yapılması planlanmaktadır.

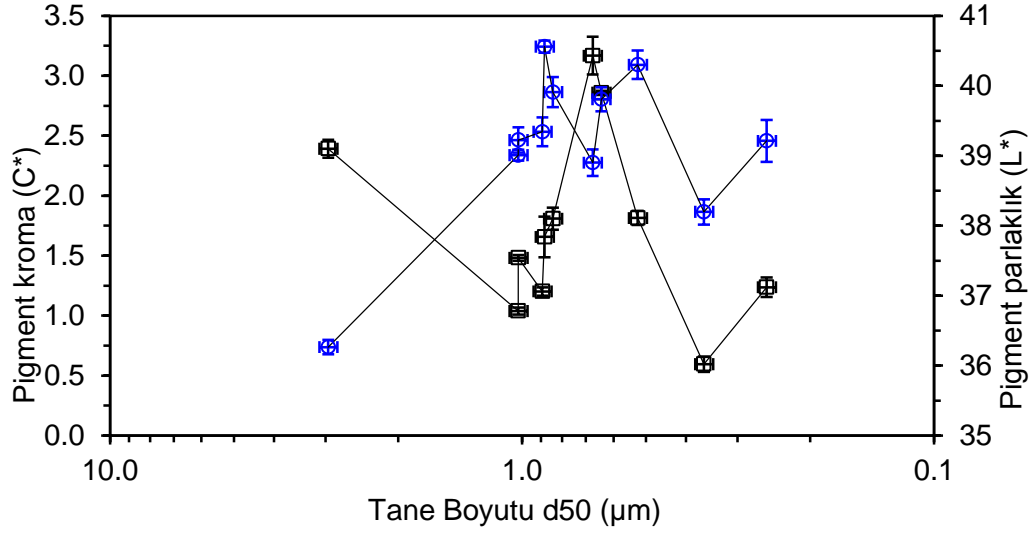


(a)

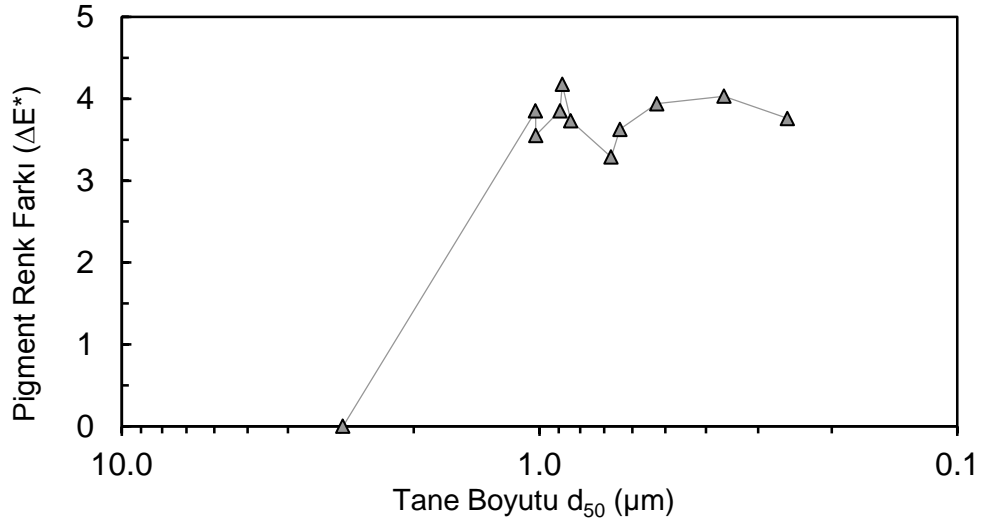


(b)

Şekil 5.10. a) Transparan sıra, b) Mat sıra katılmış turkuvaz pigmentin tane boyutuna göre kroması ve parlaklığındaki değişim



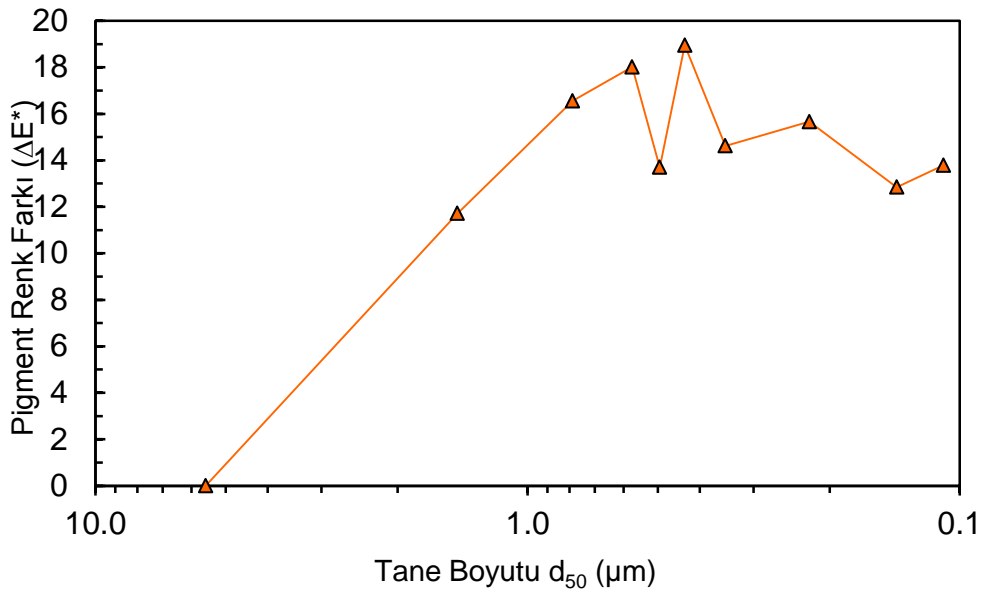
Şekil 5.11. BS pigmentin tane boyutuna göre kroması ve parlaklığındaki değişim



Şekil 5.12. BS pigmentin tane boyutuna göre renk farkındaki değişim

Şekil 5.13'te turuncu pigmentin tane boyutundaki değişime göre renk farkındaki değişimi verilmektedir. Tane boyutundaki azalmayla renk farklılığı 20 değerine kadar yükselmiştir. Diğer pigmentlerle benzer değişim gösteren bu etkinin kabul edilebilirlik aralığının belirlenmesi için pişirim koşullarındaki renk değişimlerinin incelenmesine yönelik parlak ve mat sırda kullanım çalışmaları yapılmış ancak yorumlanamayacak seviyede düzensiz bir dağılıma sahip L*,a*,b* değerleri elde edilmiştir. Rutil pigmentlerin seramik matrisinde kullanılması;

yüksek sıcaklık sır ya da inkjet dekorasyon uygulamalarında kararsız olması sebebiyle sorun oluşturabilmektedir. Yüksek sıcaklıkta pigment sır içinde çözüldükten sonra sızma sırasında yeniden kristallenir ancak aynı renk elde edilmesi zorlaşır. Bu sorunun çözülmesi amacıyla tane boyutu daha iri olan pigmentlerin kullanılması yanında, pişirim sırasında sentezlenen pigmentlerin denenmesi yöntemleri tercih edilebilmektedir (Gargori ve ark. 2010).



Şekil 5.13. OR pigmentin tane boyutuna göre renk farkındaki değişimi

Seramiklerin inkjet dekorasyonunda sır bileşimi de oldukça önemli bir etkidir. Pigmentlerin tane boyutları çok ince olduğundan pişirim sırasında pigment taneleri sırla etkileşime girebilmektedir. Dolayısıyla istenen rengin elde edilebilmesi için sır reçetesinin ayarlanması gerekmektedir. Sır bileşiminde birden çok metal oksit kullanılmaktadır. Lityum oksit, bor oksit, çinko oksit, magnezyum oksit ve antimon oksit rengi baskılayan oksitler olduğundan sır içeriğinde kullanılmamalıdır ya da en az miktarda tutulmalıdır. Potasyum oksit, sodyum oksite göre renklendiriciliği artıran bir oksittir. Kalsiyum ve baryum oksitler rengi baskılamadıklarından lityum ve bor oksit yerine tercih edilebilecek oksitlerdir. Kalay oksit kırmızı rengi artırır ancak tüm renklere kırmızılık kattığından her renk

mürekkepte tercih edilmeyebilir. Titayum oksit de benzer şekilde kırmızılığı ve sarılığı artırır (Watanabe ve ark. 2012).

5.5. Öğütme Yapısının Pigment Renk Kalitesine Etkisi Genel Değerlendirme

Pigmentlerin renk özellikleri öğütmenin etkisiyle değişim göstermiştir. Renk davranışı, transparan ve mat porselen karo sırlarına katılmadan önce ve sonra incelenmiştir. Parlaklık ve kroma değerlerindeki değişim, pigmentlerin kristal kırınımları, deformasyon dereceleri ve amorflaşma davranışları sebebiyle her pigment için farklı davranış sergilemiştir. Pişirim öncesinde, öğütmenin başlangıç aşamalarında TZ ve OR pigmentlerin renk değerlerinde iyileşme görülmüştür. Bu davranış, tane boyutunun incelenmesi ile beklenen ışık soğurma ve saçılım davranışında iyileşme beklentisini desteklemektedir. Pigmentler mikron altı boyuta indirildiğinde renk performansları kötüleşmiş ve kroma değerlerinde düşüş görülürken parlaklık değerlerinde artış görülmüştür. BS pigmentinin ortalama tane boyutu yaklaşık 1 mikron değerinde olduğundan renk değerlerinde belirgin değişim olmamıştır. Parlaklık değerleri tane boyutu inceldikçe artmış ve TZ için 0,4 mikron ve OR için 0,6 mikron tane boyutlarında maksimum değerine ulaşmıştır. Bu tane boyutundan sonra azalmaya başlamıştır.

Pigmentlerin pişirim sırasındaki davranışları transparan ve mat sırlarda kullanımı ile elde edilen renk farkları değerlerine göre incelenmiştir. Pigment taneleri mikron altı mertebeye öğütüldüğünde ani bir değişim görülmüş ve renk şiddeti azalmıştır. Renk şiddetindeki azalmanın sebebi, tane yüzey alanındaki belirgin artış sebebiyle reaktivitenin artması, renklendirici elemanın bozunması ve kristal yapısının deformasyona uğraması olduğu yorumu yapılmaktadır.

6. SU BAZLI MÜREKKEPLERİN STABİLİZASYONU

6.1. Su Bazlı Mürekkeplerin Stabilizasyonu Giriş

İnce tanelerin sıvıda dağıtılması birçok süreçte önemli bir olgudur. Özellikle pigment tanelerinin sıvı ortamda dağıtılması, boya ve mürekkep endüstrisinde en önemli aşamadır ve ürün kalitesini doğrudan etkilemektedir. Genel olarak katı-sıvı süspansiyonların elde edilmesinde öğütme ve kimyasal çöktürme olmak üzere iki yöntem kullanılmaktadır. Öğütme yönteminde de yine yaş öğütme sistemi öncelik kazanmaktadır. Bu süreçte pigment taneleri Van der Waals etkileşimleri dolayısıyla kolaylıkla topaklanabilmektedir. Bu sebeple yüzey aktif madde kullanma ya da sterik/elektrostatik etkiyle tanelerin yüzey özelliklerini değiştirme gibi uygun dağıtma sisteminin sağlanması gerekmektedir.

Tez çalışmasının bu bölümünde süspansiyon reolojisi ve kararlılığı üzerine teorik ve deneysel çalışmalar açıklanmaya çalışılacaktır.

6.2. Su Bazlı Mürekkeplerin Stabilizasyonu Literatür Özeti

6.2.1. Partiküllerin dağıtılması ve mekanizmalar

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 $S_{l/s}$; katı yüzeyinin sıvı tarafından ıslatılma derecesini belirler (Denklem 6.1) (Küçüköglü 2014).

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

(6.1)

Bu eşitlikte γ ; ara yüzey gerilimleri, θ ; sıvı ve katı arasındaki temas açısıdır. $S_{l/s}$ değerinin pozitif olması sıvının katı yüzeyinde yayılacağı anlamına

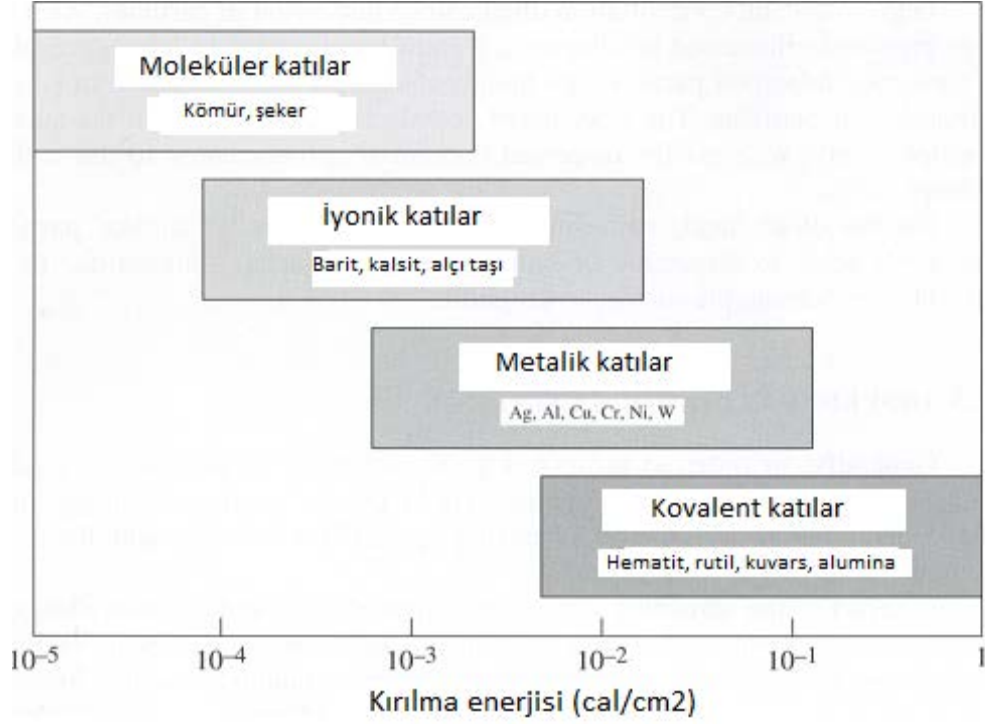
gelmektedir. $\theta > 0^\circ$ olduğunda $S_{1/s}$ değeri negatif bir değer alır ve ıslatma gerçekleşmez. $\theta > 90^\circ$ olduğunda $\gamma_{gl}\cos\theta$ tane sınırı boyunca etkili olur ve partiküller sıvı yüzeyinde yüzer. $\theta < 90^\circ$ olduğunda ise kısmi ıslatma gerçekleşir (Küçüköğlü 2014).

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 (Lu ve ark. 2005).

Katıların; içerdikleri kimyasal bağ türüne göre sınıflandırılması aşağıdaki gibidir:

- i) Yüksek bağ enerjili kovalent bağlı kristalin bileşikler
- ii) Kovalent ve iyonik bağların yer aldığı kristalin metalik bileşikler
- iii) Orta derecede bağ enerjisine sahip kristalin iyonik bileşikler
- iv) Zayıf moleküller arası etkileşimlere sahip kristalin moleküler bileşikler
- v) Belirgin bir bağ enerjisine ve düzenli yapıya sahip olmayan amorf katılar.

Şekil 6.1’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 dağıtılabilmektedir. Hidrokarbon sıvıları ise moleküler katılar için uygundur. Bununla birlikte metalik, iyonik ve amorf katılar için uygun olan sıvı dikkatle seçilmelidir (Küçüköğlü 2014).



Şekil 6.1. Farklı türdeki katıların bağ enerjileri (Küçüköğlü 2014)

Özetlenecek olursa partiküllerin sıvıda düzgün biçimde dağıtılabilmesi için;

- i) Uygun dağıtıcı sıvı seçilmeli,
- ii) Dağıtıcı katkı maddesi ilave edilmeli ve
- iii) Topaklanmanın önlenmesi için fiziksel dağıtma yöntemleri kullanılmalıdır.

Uygun dağıtıcı ortam seçiminde polar katıların polar sıvılarda, apolar katıların apolar sıvılarda dağıtılması kuralı temel alınır. İslatma prensiplerine göre ise ıslatmayı sağlayacak uygun sıvı seçimi ile ya da ıslatmaya yardımcı olacak uygun katkı maddesi ilavesi ile partikül yüzeyinin ıslatılması sağlanabilir (Küçüköğlü 2014).

6.2.1.1 Suda yüzey yüklenme mekanizmaları

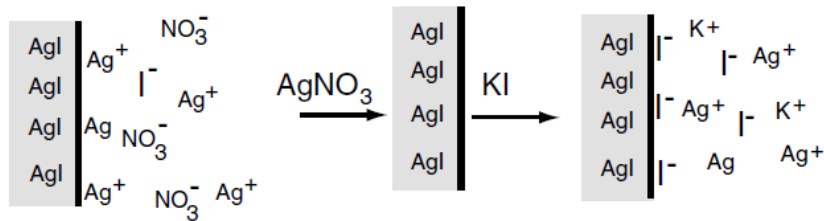
Birçok katı, su gibi dielektrik sabiti yüksek bir sıvıda dağıtıldığında iyonlarından bir kısmını serbest bırakır. Bu yüklenme mekanizmasının

gerçekleşebilmesi için yüzeyden yük salınımı olur ve yüzey zıt yükle yüklenir (Pashley 2004). Temel olarak dört farklı yüzey yüklenme mekanizması mevcuttur.

Bunlar;

- i) Yüzey iyonlarının tercihli çözünmesi
- ii) Yüzey gruplarının doğrudan iyonlaşması
- iii) Yüzey iyonlarının yer değiştirmesi
- iii) spesifik iyon adsorpsiyonu (Myers 1999)

Tercihli iyon çözünmesi; En sık görülen çözünme mekanizmasıdır. Kristaller (gümüş iyodür, bromür, klorür gibi) suda dağıtıldığında, çözünen iki iyonun konsantrasyonu, malzemenin çözünürlük katsayısı değerine eşit olur ($K_{SP} = [Ag^+][I^-] = 10^{-16}$) (Şekil 6.2). Her iki iyon eşit konsantrasyonda çözüldüğünde, net yüzey yükü 0'a eşitlenir. Ancak genel olarak gümüş iyonları iyot iyonlarından daha fazla çözünmeye meyillidir, bu sebeple net yüzey yükü negatif değer almaktadır. AgI-su sistemine $AgNO_3$ tuzu ilave edildiğinde, kristal yüzeyinden Ag iyonunun çözünmesi baskılanır ve yüzeydeki negatif yüzey yükü azalır. Belli bir Ag konsantrasyonuna ulaşıldığında Ag iyonu çözünmesi durur ve yüzey yükü sıfırlanır. Bu nokta sıfır yük noktası olarak adlandırılır ve Ag iyonu ilavesi devam ettiğinde yüzey net yükü pozitif olur ve iyot iyonlarının ilavesi net yüzey yükünü negatif hale getirir (Myers 1999).

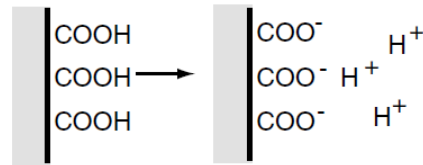


Şekil 6.2. Ag-I iyon çözünmesi şematik gösterimi (Myers 1999)

Yüzey iyonlarının doğrudan iyonlaşması mekanizmasında yüzeyde doğrudan iyonize olan gruplar mevcuttur ve bu iyon gruplarına dahil olan iyonlardan biri yüzeye tutunur. Bir çok metal oksitler ve polimer lateksler bu

gruba dahildir. Bazı metal oksitler, ortam pH'ına göre farklı yüzey yüküne sahip olabilmektedir. En bilinen örnekler; karboksilik ve sülfonik asitler ve tuzları, sülfürik asit esterler ve tuzları, bazik amino grupları ve dördü amonyum grupları yer almaktadır. Bazı durumlarda iyonlaşma derecesi pH'a ve iyonlaşan grubun kuvvetine göre değişmektedir. Zayıf asit ve bazlar için yüzey yükü pozitif ya da negatiftir. Kuvvetli asitler için oldukça düşük pH'larda yükün tamamı baskılanabilir (Myers 1999).

Yüzey iyonlarının yer değiştirmesi mekanizmasında, birçok mineral, killer ve oksit bileşikleri izomorf yer değiştirmeye uğrar, diğer bir deyişle orijinal değerlikten bir alt değerlikteki iyonla yer değiştirir (Şekil 6.3). Sıfır yük noktasına pH düşürülerek ulaşılabilir (Myers 1999).



Şekil 6.3. Yüzey iyonlarının doğrudan iyonlaşması mekanizmasının şematik gösterimi (Myers 1999)

Spesifik iyon adsorpsiyonu mekanizmasında, bazı yüzeyler yüzey yüküne sahip olmamasına karşın belli iyonları adsorplayarak yüzey yüküne sahip olur. HAuCl₄ redüksiyonuyla oluşturulan altın çözeltisinde serbest klor iyonları altın yüzeyine adsorplanır ve AuCl₄⁻ yapısı oluşur (Şekil 6.4). Burada negatif yük adsorplanarak negatif yüzey oluştururken, pozitif iyonun adsorplanması sonucunda pozitif yüzey oluşur (Myers 1999).



Şekil 6.4. Spesifik iyon adsorpsiyonu mekanizmasının şematik gösterimi (Myers 1999)

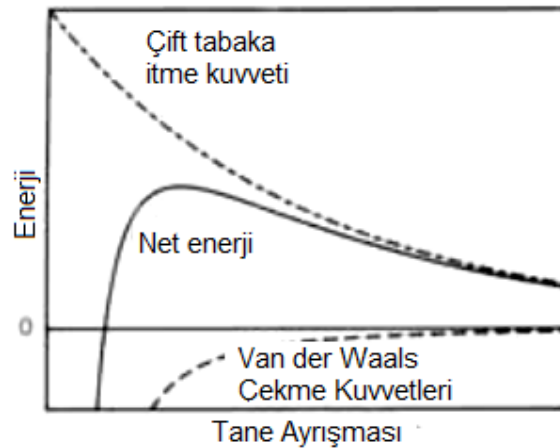
6.2.2.Kolloidler ve Kolloidal Kararlılık

Sulu pigment sistemlerinde elektriksel çift tabaka ya da sterik itme mekanizması kullanılarak kararlılık sağlanır. Elektriksel çift tabaka Deryaguin, Landau, Verwey ve Overbeek tarafından bulunmuştur ve DLVO teorisi olarak adlandırılmaktadır. DLVO teorisine göre bir partikülün sıvı içindeki stabilizasyonu; partikülün toplam potansiyel enerjisine bağlıdır ve bu teori kullanılarak kolloidal partiküllerin polar sıvılar içindeki kararlılıkları belirlenmektedir (Şekil 20) (Anonim 2000).

Kolloidal kararlılık taneler arası toplam potansiyel enerji (V_{toplam}) ile ilişkilidir ve Denklem 6.2'de ile ifade edilir:

$$V_{\text{toplam}} = V_{\text{vdW}} + V_{\text{elekt}} + V_{\text{sterik}} + V_{\text{yapısal}} \quad (6.2)$$

Burada V_{vdW} ; taneler arası uzun mesafeli van der Waals çekim kuvvetlerinden kaynaklanan potansiyel enerji, V_{elekt} ; aynı yüklü partiküller arasındaki elektrostatik etkileşimler sonucu oluşan itme kuvvetlerinden kaynaklanan potansiyel enerji, V_{sterik} ; yüzeyleri polimerik katkı maddeleri ile kaplanmış partiküller arasındaki sterik etkileşimler sonucu oluşan potansiyel enerji ve $V_{\text{yapısal}}$; yapıda bulunan adsorplanmamış maddelerin yarattığı potansiyel enerjidir. Bu eşitlikteki ilk iki terim DLVO teorisinin temelini oluşturmaktadır (Şekil 6.5) (Lewis 2000).



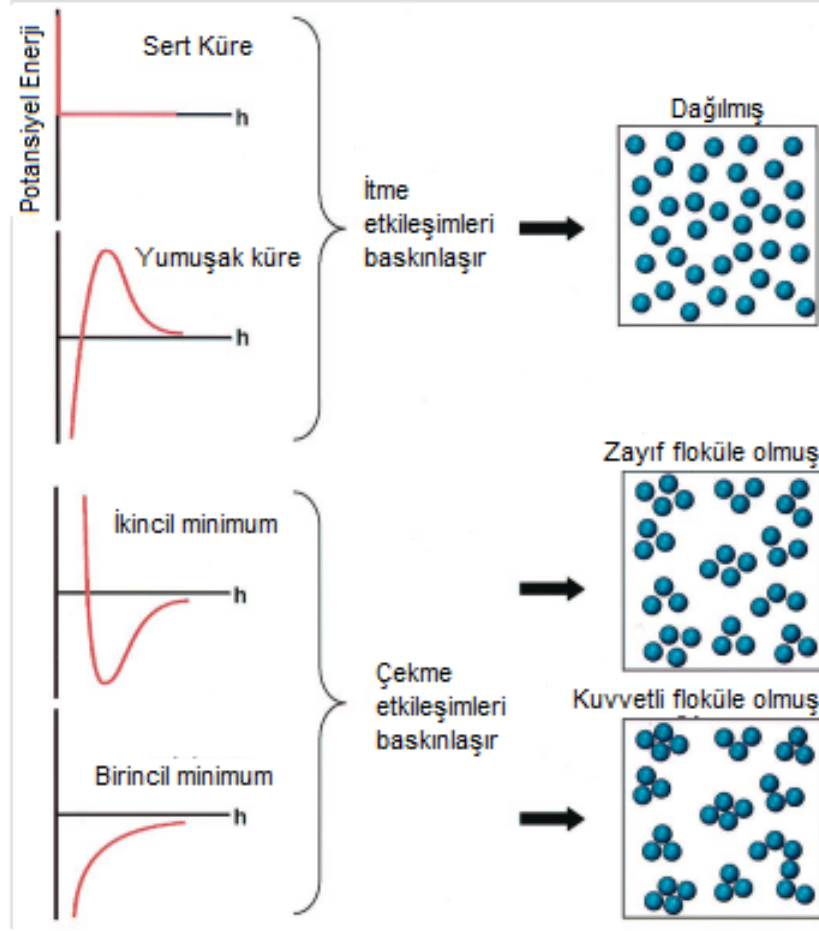
Şekil 6.5. DLVO teorisine göre serbest enerjinin tane uzaklaşması ile ilişkisi (Anonim,2000)

Kolloidal süspansiyonların hazırlanması sırasında, partiküller birbirinden bağımsız olarak homojen halde dağıtılabildiği gibi, zayıf flokulasyon ve kuvvetli flokulasyon (koagulasyon) durumu da gerçekleşebilir (Şekil 6.6). Homojen dağılım söz konusu olduğunda; partiküller birbirinden çok fazla uzaklaşmadan benzer mesafelerde birbirini iter ($itme\ mesafesi \gg k_b T$). Zayıf flokulasyon durumunda partiküller jelleşme noktasının altındaki hacim fraksiyonlarında ($\phi < \phi_{jel}$) ikincil minimum değer bölgesinde topaklanır. Jelleşme noktası aşıldığında kuvvetli flokulasyon gerçekleşir ve birbiri ile temas eden partikül kümeleri sıvı içinde dağılır (Lewis 2000).

6.2.2.1 Van der Waals kuvvetleri

Atomik ve moleküler elektrik dipollerin yönü, birbirleri ile etkileşim sağlanacak şekilde düzenlenir ve bu etkileşimden van der Waals kuvvetleri meydana gelir. Bu etkileşimler üç şekilde görülür:

- i) Keesom etkileşimi: Sabit bir moleküler dipol elektrik alan oluşturarak diğer sabit dipollerin yön değiştirmesinde etkili olur.
- ii) Debye etkileşimi: Sabit bir dipol, polarize olabilen bir atom ya da molekülü tetikler ve bu dipol etkileşimin olduğu yönde yönlenir.
- iii) London kuvveti: Elektronik yüklenmeden kaynaklanan geçici bir dipol, çevre atom ya da moleküllerdeki dipolleri tetikler (Adair ve ark. 2001).



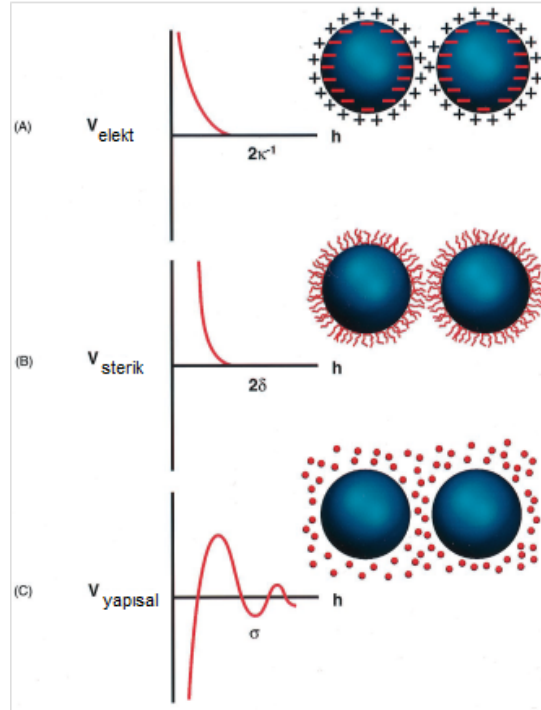
Şekil 6.6. Partiküller arası toplam potansiyel enerji ve elde edilen süspansiyon yapısı arasındaki ilişki (Lewis 2000)

Van der Waals etkileşimi sonucu oluşan uzun aralıktaki kuvvetler benzer partiküller arasında her zaman görülmektedir. Van der Waals potansiyel enerjisi, mukavemeti etkileşimde bulunan koloidal partiküllerin ve dağıtıcı ortamın dielektrik özelliklerine göre değişen uzaklıkla ilişkilidir. Eşit çaptaki küresel partiküller için V_{vdW} Hamaker eşitliği (Denklem 6.3-6.4) ile ifade edilir:

$$V_{vdW} = -\frac{A}{6} \left(\frac{2}{s^2-4} + \frac{2}{s^2} + \ln \frac{s^2-4}{s^2} \right) \quad (6.4)$$

$$s = \frac{2a + h}{a} \quad (6.5)$$

h ; partikül yüzeyleri arasındaki minimum uzaklık, a ; partikül çapı ve A ; Hamaker sabitidir. Kolloidal kararlılığın sağlanabilmesi için uzun aralıklı van der Waals kuvvetlerinin etkisiz hale getirilmesi gerekmektedir. Bu amaca yönelik olarak sistemde elektrostatik, sterik ya da yapısal kuvvetlerin etkinliği artırılmaktadır (Şekil 6.7) (Lewis 2000).

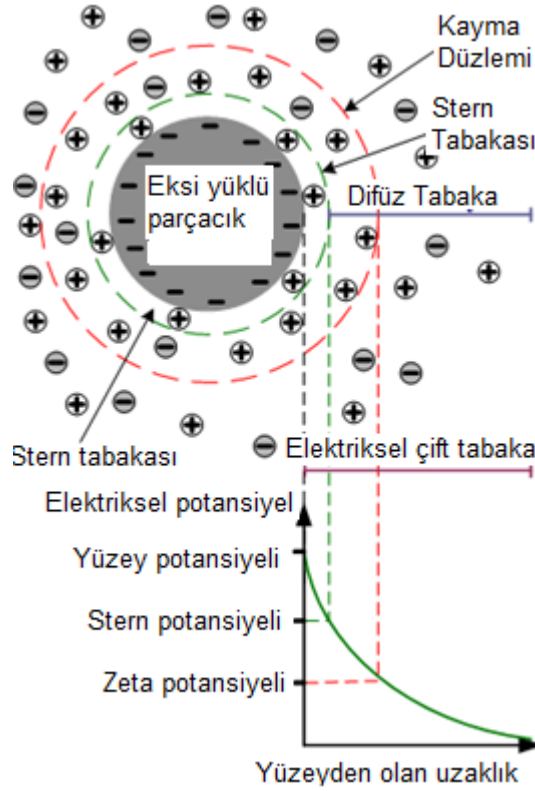


Şekil 6.7. Potansiyel enerji ve partiküller arası uzaklıkların a) elektrostatik, b) sterik ve c) yapısal kuvvetlerin etkili olmasıyla değişimi (κ^{-1} ; etkin çift tabaka kalınlığı, δ ; katkı maddesi kalınlığı, σ ; boşluk mesafesi) (Lewis 2000)

6.2.2.2 Elektrostatik kuvvetler

Elektrostatik kuvvetler; yüklü taneler polar bir sistemle etkileştiğinde oluşan kuvvetlerdir. Diğer yüzeysel kuvvetlere göre daha kuvvetli ve uzun kuvvetler olduklarından kolloidal süspansiyonların özelliklerini belirlemede

etkilidirler. Yüklü taneler ve taneleri çevreleyen sıvının oluşturduğu sistem elektriksel olarak nötrdür. Bu sebeple yüzey yükü yüzeyin sınırına tutunan iyonlar tarafından eşlenir ve Stern tabakası oluşur. Stern tabakasında elektriksel potansiyel sıfır değerini alır (Şekil 6.8) (Patton 1979).



Şekil 6.8. Elektriksel çift tabaka ve elektrostatik potansiyeldeki değişim (Anonim 2000)

Zıt yüklü ikinci tabaka Gouy-Chapman tabakası olarak adlandırılır. Stern tabakası partikül ve sıvı arasındaki elektro nötralityi sağlarken, Gouy-Chapman tabakası elektrostatik itmeyi kontrol eder. Bu sebeple Gouy-Chapman tabakasının genişlemesi elektrostatik itmeyi artıracaktır. Ancak bu iki tabaka tamamen birbirinden ayrı değildir ve Stern tabakasındaki genişleme de Gouy-Chapman tabakasını genişletecektir (Patton 1979).

Stern ve Gouy-Chapman arasındaki bağlantı yüzeyinde iyonlar ve partiküller kararlı bir oluşum yaratır. Partikül, yerçekimi etkisiyle hareket ettiğinde iyonlar partikülle birlikte hareket eder ve yüzeyde oluşan hidrodinamik kayma sonucu bir potansiyel oluşur. Bu potansiyel; *zeta potansiyel* olarak

adlandırılır. Zeta potansiyelin şiddeti, sistemin kararlılığı hakkında fikir verir. Sistemdeki bütün partiküller yüksek bir pozitif ya da negatif değere sahipse (genel olarak $>+30\text{mV}$, $<-30\text{mV}$) birbirlerini itme eğilimindedirler ve topaklanma sorunu ortadan kalkar (Anonim 2000).

Sulu sistemlerde zeta potansiyeli etkileyen en önemli özelliklerden biri pH'tır. Negatif zeta potansiyeliyle sahip bir sistem için alkali ilavesiyle negatif yük artarken asit ilavesiyle yük nötralize olur ve sonrasında pozitif yük oluşturulur. Bu durumda zeta potansiyeli düşük pH değerlerinde pozitifken, pH arttıkça negatif değerlere ulaşır. Belli bir pH noktasında sıfır değerini alır ve bu nokta izoelektrik noktası olarak adlandırılır (Anonim 2000).

Sulu koloidal sistemlerin kararlılığı, süspansiyonda dağıtılmış olan partiküllerin yüzeyinde yeterli miktarda aynı türde yüklerle yüklenmesi ile kontrol edilir. Oluşan itici elektrostatik potansiyel, üstel bir uzaklık oluşturur ve bu uzaklık, etkileşimde bulunan koloidal partiküllerin yüzey potansiyeline ve dağıtıcı ortamın dielektrik özelliklerine bağlıdır. Kesin olarak elektrostatik potansiyel enerji değeri belirlenememekle birlikte, küresel ve eş çaplı kabul edilen partiküller için V_{elekt} değeri Denklem 6.6 ile ifade edilir:

$$V_{\text{elekt}}=2\pi\epsilon_r\epsilon_0a\Psi_0^2\ln[1+\exp(-\kappa h)] \quad (6.6)$$

Bu eşitlikte κa değerinin >10 olduğu durumlar için geçerlidir. Partikül etrafındaki çift tabaka kalınlığı genişlediğinde ($\kappa a < 5$);

$$V_{\text{elekt}}=2\pi\epsilon_r\epsilon_0a\Psi_0^2\exp(-\kappa h) \quad (6.7)$$

Denklemini (6.7) kullanılır. Burada ϵ_r ; solventin dielektrik sabiti, ϵ_0 ; vakumda dielektrik sabiti, Ψ_0 ; yüzey potansiyeli ve $1/\kappa$; Debye-Hückel uzunluğudur. κ ise Denklem 6.8 ile ifade edilir.

$$\kappa = \frac{F^2 \sum_i N_i Z_i^2}{\epsilon_r \epsilon_0 k T} \quad (6.8)$$

Burada N_i ve Z_i ; i iyonlarının yoğunluğu ve değerlik sayısı, F ; Faraday sabitidir. Yüzey potansiyeli (Ψ_0) oksit yüzeylerinde yer alan amfoterik hidroksil gruplarının ayrışması sonucu oluşur ve pH ile elektrolit konsantrasyonuna bağlı olarak değişir. Yüzey potansiyelindeki değişim, difüz çift tabakadaki ya da başlangıcındaki elektrostatik potansiyelin ölçüsü olan zeta potansiyeli ile belirlenebilir (Lewis,2000). Çift tabaka kalınlığı çözeltideki iyon konsantrasyonuna bağlıdır ve ortamın iyonik mukavemetinden hesaplanır. İyonik mukavemet arttıkça çift tabaka sıkışır. Çift tabakanın sıkışmasında iyonun değerlik sayısı da etkilidir. +3 değerlikli bir iyon +1 değerlikli bir iyona göre çift tabakayı daha fazla sıkıştıracaktır (Anonim 2000).

Partiküllerin yüzeyinde elektriksel yüklerin olması, partiküllerin uygulanan elektrik alanla hareket etmesi sonucunu doğurur. Bu etki bütünde elektrokinetik etki olarak adlandırılır. Dört farklı elektrokinetik etki mevcuttur.

Elektroforez; uygulanan elektrik alan altında partiküllerin dağıtıldığı sıvı içinde hareket etmesi,

Elektroozmoz; uygulanan elektrik alan altında dağıtıcı sıvının sabit duran partikül yüzeyine doğru hareket etmesi,

Akış potansiyeli; sıvının partikül yüzeyine doğru akışı sırasında elektrik alanının oluşturduğu potansiyel,

Çökme potansiyeli; partiküllerin çökmesi sırasında oluşan potansiyel olarak tanımlanmaktadır.

Elektrolite elektrik alan uygulandığında, yüklü partiküller zıt yükteki elektroda doğru hareket eder. Partiküller üzerine uygulanan viskoz kuvvetler bu etkiyi baskılar. Bu iki etki dengeye ulaştığında partiküller sabit hızda hareket etmeye başlar. Partikül hızı elektrik alan şiddetine, voltaj farkına, dağıtıcı ortamın dielektrik sabitine, viskozitesine ve zeta potansiyeline bağlıdır ve bir partikülün hızı *elektroforetik mobilite* olarak adlandırılır. Zeta potansiyeli ve elektroforetik

mobilité arasındaki iliŖki Henry eŖitliđi (Denklem 6.9) ile açıklanır (Anonim 2000).

$$U_E = \frac{2\varepsilon z f(\kappa a)}{3\eta} \quad (6.9)$$

U_E ; elektroforetik mobilité,

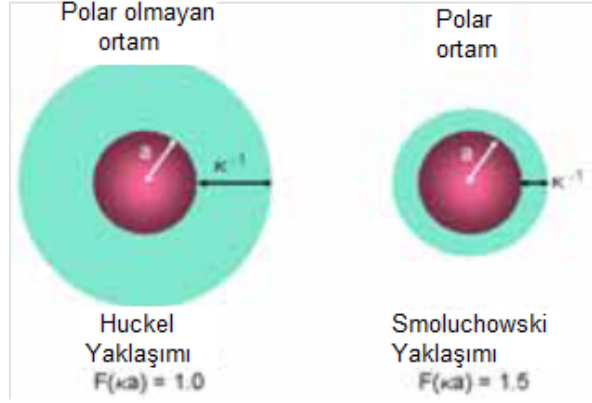
Z ; zeta potansiyeli,

ε ; dielektrik sabiti,

η ; viskozite ve

$f(\kappa a)$; Henry fonksiyonudur.

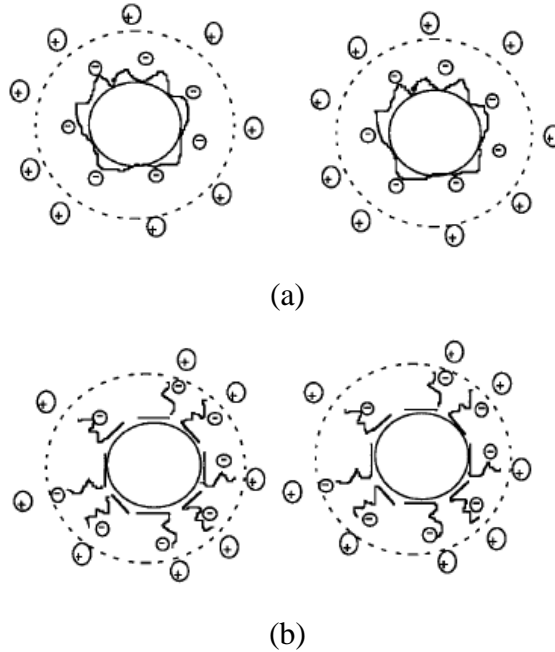
κ^{-1} çift tabaka kalınlığı olarak kabul edilir ve a parametresi partikül yarıçapıdır. Dolayısıyla κa partikül yarıçapının çift tabaka kalınlığına oranını ifade eder. Elektroforetik tanımlamalar çoğunlukla suyun kullanıldığı durumlarda ve ortalama elektrolit konsantrasyonuna göre yapılmaktadır. Bu durumda $f(\kappa a)$ 1.5 değerine eŖittir. Bu durum Smoluchowski yaklaŖımı olarak literatürde yer almaktadır (Ŗekil 6.9). Bu durumda 0.2 mikrondan büyük partiküller ve 10^{-3} M'dan daha fazla tuz içeren sistemler için zeta potansiyeli Smoluchowski yaklaŖımıyla hesaplanabilmektedir. DŖk dielektrik sabitine sahip olan apolar ortamlarda dađıtılmıŖ küçük partiküller için $f(\kappa a)$ 1.5 değerine eŖittir ve daha basit eŖitliklerle açıklanan Huckel yaklaŖımı geçerlidir (Anonim 2000).



Şekil 6.9. Huckel ve Smoluchowski yaklaşımlarına göre çift tabaka kalınlığındaki farklılık (Anonim 2000)

6.2.2.3 Sterik kuvvetler

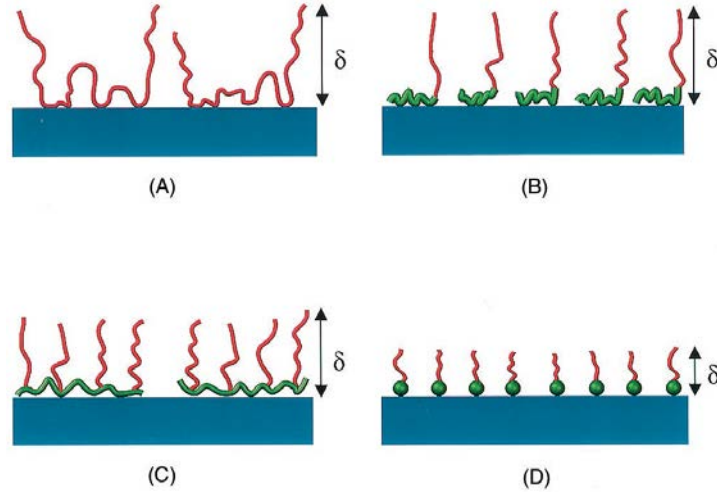
Sterik itme teorisi Clayfield ve Lumb, ayrıca Vincent ve Napper tarafından geliştirilmiştir. Temelinde, pigment partikül yüzeyine polimerik katkı maddesi adsorbe olarak partiküllerin birbirine tutunmasını engeller. Şekil 6.10'da elektrostatik ve sterik kararlılık için kullanılan dağıtıcıların karşılaştırmalı gösterimi mevcuttur (Spinelli 1998).



Şekil 6.10. a) Geleneksel ve b) Karmaşık yapıli dağıtıcı türleri (Spinelli 1998)

Elektrostatik etkinin ihmal edildiği aprotik (H^+ iyonu içermeyen) solventlerde Napper teorisi geçerlidir. Ancak sulu sistemlerde Gennes'in ölçeklendirme teorisi kullanılır. Bu teoride yapısı, meş cinsinden bir parametre kullanılarak polimer tabakasının partikül yüzeyinden olan kalınlığı ölçeklendirilir ve yapısı tahmin edilir. Aprotik ve protik (H^+ iyonu içeren) sıvılar için uygun olmasından ötürü Napper teorisine göre daha geniş kapsamlı bir teoridir (Patton 1979).

Etkili bir sterik itme için adsorplanan tabakanın yeterince kalın ve yoğun olması gerekmektedir. Moleküller yüzeye sıkıca tutunmalıdır. Moleküllerin dizilimi solvent kalitesine, moleküler yapıya, zincir grup sayısına, aktif yüzey bölgelerinin yoğunluğuna ve çözeltideki partikül ve organik madde konsantrasyonuna bağlıdır. Şekil 6.11'de farklı türdeki organik moleküllerin yüzeye tutunma şekli gösterilmektedir (Lewis 2000).



Şekil 6.11. Seramik yüzeyine adsorplanan a) homopolimer, b) kısa zincir ve uzun kuyruk kısmı bulunan ikili kopolimer, c) zincirli alt moleküle bağlı kuyruklar içeren tarak şekilli kopolimer ve d) kısa zincir ucuna bağlanmış uzun kuyruk kısmı bulunan kısa zincirli dağıtıcı türlerinin yüzeyde tutunma şekilleri (Lewis,2000)

6.2.2.4. Polimer Adsorpsiyonunu Belirleyen Faktörler

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 (Lee ve Somasundaran,1989).

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 (Lee ve Somasundaran 1989).

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 (Lee ve Somasundaran 1989).

Solventin Kuvvet Derecesi: Solvent-katı etkileşimi Flory-Huggins parametresi ile tanımlanır ve solventin kuvvet derecesini belirler. Genel olarak solventin kuvvet derecesi arttıkça adsorpsiyon azalır (Lee ve Somasundaran 1989).

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 (Lee ve Somasundaran 1989).

6.2.3. Süspansiyon reolojisi

Kolloidal süspansiyonların en önemli özelliklerinden biri reolojik davranışlardır. Reolojik ölçümler ile uygulanan gerilme ya da deformasyona karşı sistemin akış davranışındaki değişim tespit edilir ve sistemin kararlılığı hakkında bilgi edinilir. Viskozite (η), kayma (τ_y) ve basma (P_y) kuvvetleri altındaki akma

gerilmesi ve viskoelastik özellikler (elastik modül; G' ve viskoz modül; G'') kritik parametrelerdir.

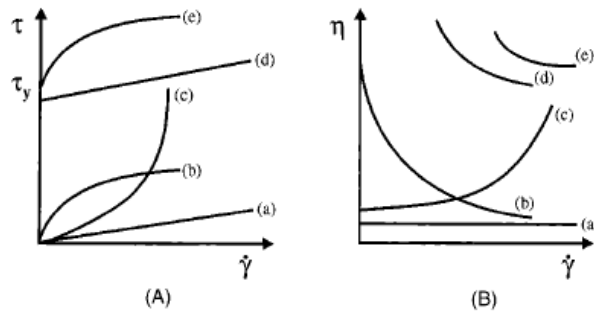
6.2.3.1 Akış davranışı türleri

Viskoz akış davranışında; görünür viskozite (η); uygulanan kayma gerilmesi (τ) ve kayma hızına ($\dot{\gamma}$) bağlıdır (Denklem 6.10).

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (6.10)$$

Kayma gerilmesi altında süspansiyonun bileşimine ve kararlılığına bağlı olarak değişen farklı akış davranışları mevcuttur (Şekil 6.12). En basit akış şekli Newton akıştır. Bu akış türünde viskozite kayma hızından bağımsızdır. Kayma hızındaki artışla viskozitede azalma olduğunda kayma incelmesi görülür. Partikül ağ yapısının mukavemetine bağlı olarak belli bir kayma gerilmesine kadar (akma noktası) viskozitede hiçbir değişim olmayabilir. Akma noktasından sonra viskozite kayma hızındaki artışla azalır ve psödoplastik ve bingam plastik (lineer değişim) davranışlar gözlemlenebilir. Kayma hızındaki artışla viskozitenin arttığı durum kayma kalınlaşması olarak adlandırılır (Lewis 2000).

Genellikle konsantre kolloidal sistemlerin reolojik davranışları zamana bağlı olarak farklılaşır. Tiksotropik sistemlerde kayma gerilmesi altında viskozite zamanla azalırken reopeksik sistemlerde zamanla viskozite artar. Kayma gerilmesi durdurulduğunda ise sistem ilk viskozitesine ulaşır (Lewis 2000).



Şekil 6.12. a) Newton akış, b) kayma incelmesi, c) kayma kalınlaşması, d) bingam plastik, e) psödoplastik

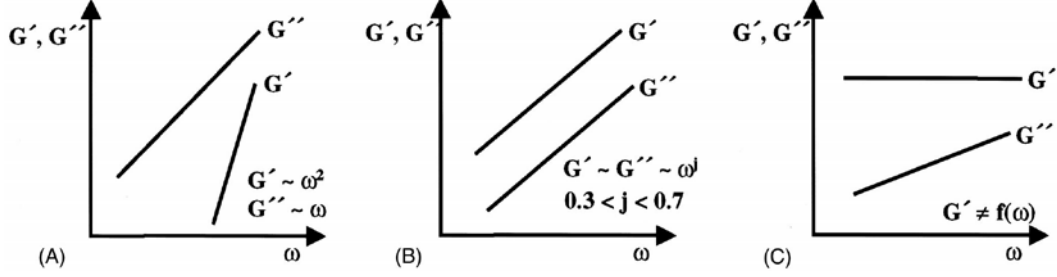
Viskoelastik davranışta; deformasyon altında malzeme viskoz ve elastik davranış gösterir. Konsantre koloidal sıvılar genellikle viskoelastik davranış gösterir ve viskoelastik davranışın tespit edilmesi için osilasyon teknikleri kullanılır. Osilasyon ölçümlerinde süspansiyona frekansa bağlı kayma gerilmesi uygulanır ve kayma modülü oluşturulur. Kompleks kayma modülü G^* gerçek ve farazi iki bileşene sahiptir (Denklem 6.13).

$$G^* = G' + iG'' \quad (6.13)$$

Bu denklemde G' (Elastik modül) = $G^* \cos \delta$, G'' (Viskoz modül) = $G^* \sin \delta$ eşitlikleri kullanılır ve δ ; faz açısıdır. $\delta = 0$ olduğunda enerjinin tamamı depolanır ve süspansiyon tamamıyla elastiktir. Uygulanan deformasyon ve elde edilen gerilme faz dışındaysa ($\delta=90^\circ$) enerjinin tamamı soğurulur ve süspansiyon tamamıyla viskozdur. Ara durumda ($0 < \delta < 90^\circ$) süspansiyon viskoelastik davranış gösterir (Lewis,2000). Viskoelastisite; deformasyon altında malzemenin viskoz ve elastik davranış gösterdiği bir özelliktir. Bal gibi viskoz malzemeler, gerilme uygulandığında kayma gerilmesine ve deformasyonuna karşı zamana bağlı olarak doğrusal bir direnç gösterir. Elastik malzemeler ise gerilme altında anlık deformasyona uğrarken gerilme durdurulduğunda orijinal durumlarına geri dönerler. Viskoelastik malzemeler bu iki özelliği aynı anda taşır ve elastik malzemenin gerilme uygulanmasından sonraki değişimi ve gerilme durdurulduktan sonraki orijinal haline dönme süreci zaman bağlı hale gelir (Myers ve Chavla 1999).

Kolloidal süspansiyonlar genellikle lineer viskoleastik rejim uygulanarak (düşük kayma gerilmesi ya da deformasyon altında) osilasyon ölçümleriyle karakterize edilir. Lineer viskoleastik rejimin alt sınırı kayma modülünün plato değerinden saptığı kayma gerilmesi değerine göre belirlenir. Yapısal bilgi ise belirlenen kayma gerilmesinde frekans (ω) ve viskoz modüldeki değişime göre yorumlanır (Şekil 6.13). $G'' > G'$ olduğunda sıvı benzeri yapı görülür. Frekans sıfıra yaklaşırken G' ve G'' sırasıyla ω^2 ve ω kadar değişir. G' ve G'' , ω^j kadar

değiştğinde ($j = 0,3-0,7$) jel benzeri yapı oluşur. $G' > G''$ olması durumunda ise katı benzeri yapı oluşur ve G' frekansa bağımsızdır (Lewis 2000).



Şekil 6.13. Sıvı, jel ve katı yapıdaki sistemler için frekansa bağlı viskoz modül ve elastik modüldeki değişim (Lewis 2000)

Sıkıştırılabilir akış davranışında; dağıtılmış sistemler için ozmotik basıncı ($\Pi\Phi$) ve floküle sistemlerde sıkıştırılabilir akma gerilmesini ($P_y(\Phi)$) tanımlamada kullanılır. Gravitasyonel sedimentasyon, basınçlı filtrasyon, ozmotik konsolidasyon ve santrifüj uygulaması gibi farklı yöntemlerle sıkıştırılabilir akış davranışı karakterize edilebilir. Santrifüj uygulama tekniğinde farklı dönme hızlarındaki çökme yüksekliği, hacimsel değişim profili ya da γ -ışını yoğunluk ölçümü yöntemlerinden biri kullanılır (Lewis 2000).

6.2.4. Mürekkeplerin Reolojik Özellikleri

Kullanılan tekniğe göre mürekkebin sahip olması gereken özellikler Çizelge 6.1'de gösterilmektedir (Lindqvist ve ark. 2003). 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 özelliktedir. Refrakterlik; mürekkeplerin pişme sırasında sırda ve bünyede olan değişimlerden etkilenmemesi için gereklidir. Çözünür boyalarda ise metalik bileşikler kullanılır ve pişirim sırasında sırda olan etkileşimlerle renk veren maddeler oluşur (Ohkawa ve Matsumoto 2003).

Çizelge 6.1.Tekniğe göre mürekkep özellikleri (Lindqvist ve ark. 2003)

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 (μm)	1	3	1	1	0,2
İletkenlik (μS)	>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 altlık ile etkileşim (ıslatma, yayılma, penetrasyon) göz önünde bulundurulmalıdır (Ripoll ve ark. 2006; Ponnambalam ve ark. 2006).

Mürekkebin viskozite ve yüzey gerilimi gibi fiziksel özelliklerinin kontrol edilmesi inkjet dekorlama tekniğinde en kritik noktalardandır. Mürekkep viskozitesi uçlardan kolaylıkla geçebilecek ve gözenekli altlığa kapılar etkiyle nüfuz edebilecek şekilde düşük olmalıdır (Şekil 6.14). 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 (Lindqvist ve ark. 2003; Ripoll ve ark. 2006). Çizelge 6.2'de farklı pigmentler için elde edilen viskozite, yüzey gerilimi ve tane boyutu değerleri yer almaktadır (Gardini ve ark. 2006).

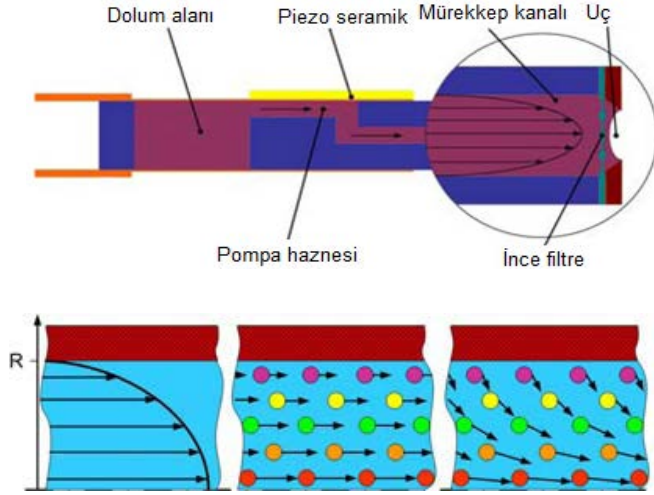
Çizelge 6.2. Farklı renlerdeki mürekkeplerin fiziksel özellikleri (Gardini ve ark. 2006)

Nano mürekkep	Viskozite (η) (Pa.s)	Yüzey Gerilimi (γ) (mN/m)	Tane Boyutu (μm)
Cyan	0,038	40,3	---
Magenta	0,042	43,7	0,092
Yellow	0,018	47,5	0,019
Black	0,039	39,9	0,022

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 0,005-0,040 Pa.s aralığında olması tercih edilir (Matteucci ve ark. 2006).

Uç içindeki akış hızı (20 m/sn) ve açıklık oldukça dar olduğundan kayma hızı oldukça yüksektir (500 1/s). 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 (Atkinson ve ark. 1997).

Bu sorunların çözülmesi amacıyla mevcut mürekkep sistemlerine çözümler ağır metal kompleksleri ilave edilmektedir ve nano boyutlu mürekkepler kullanılmaktadır (Ragnetti 2006). 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 (Niasari ve ark. 2009).



Şekil 6.14. Mürekkebin uç içinde taşınım dinamiği (Gardini ve ark. 2006)

Pigmentler kuru haldeyken birincil taneler, agregalar ve aglomeralar içeren bir karışım haldedir ve bir sıvıyla dağıtılmaları gerekmektedir. Tane boyutu dağılımı renk şiddeti üzerinde çok etkili olmamakla birlikte transparanlık ve parlaklık özelliklerini etkilemektedir. Yüzey alanı $20 \text{ m}^2/\text{gr}$ olan iri tanelere sahip pigment opak ve kapaticılığı yüksek bir özelliğe sahipken $80 \text{ m}^2/\text{gr}$ yüzey alanındaki ince tane boyutuna sahip pigmentlerin kapaticılığı daha düşüktür. Ek olarak reolojik özelliklerinden ötürü jelleşme sorunuyla karşılaşılabilmektedir. İdeal süspansiyonda birincil tanelerin yer aldığı homojen bir karışım söz konusudur. Birincil taneleri bir arada tutan kuvvet Van der Waals kuvvetleridir ve dağıtma sürecinde öncelikle tanelerin etrafını saran hava tamamen ıslatma sağlanarak uzaklaştırılır, sonrasında agregalar ve aglomeralar kırılır. Bir sonraki aşamada tekrar topaklanmanın önlenmesi için solvent-reçine sistemi içerisinde taneler dağıtılır. Tanelerin ıslanma, topaklarının açılması ve dağıtma süreçlerindeki kolaylık dağıtılabilirlik (dispersibility) derecesinin göstergesidir ve pigment türüne ve taşıyıcı sisteme göre değişmektedir. Dağıtma işleminin uygulandığı farklı değirmen sistemleri mevcuttur (Lewis 2000).

6.3. Su Bazlı Mürekkeplerin Stabilizasyonu Deneysel Prosedür

Su bazlı mürekkeplerin stabilizasyon çalışmalarında reolojik davranış, elektrokimyasal özellikler ve sedimentasyon davranışları olmak üzere üç temel özellik belirlenmeye çalışılmıştır. Öğütme ile elde edilen TZ, OR ve BS kodlu pigment süspansiyonlarının elektrokimyasal davranışının belirlenmesinde Malvern marka Zetasizer Nano model zeta potansiyel ölçüm cihazı kullanılmıştır. Reolojik davranışın tespit edilmesine yönelik olarak Malvern Bohlin marka Gemini 2000 model rotasyonel reometre ile ölçüm yapılmıştır. Cihazın çalışma ve ölçüm prensipleri Bölüm 2.2.6'da açıklanmıştır. Sedimentasyon testleri için öğütmenin hemen sonrasında aynı hacimde olacak şekilde ölçekli sedimentasyon kabına alınan numuneler bir ay bekletildikten sonra çökelti ve süpernatant sıvı karakteristikleri açısından gözle değerlendirilmiştir.

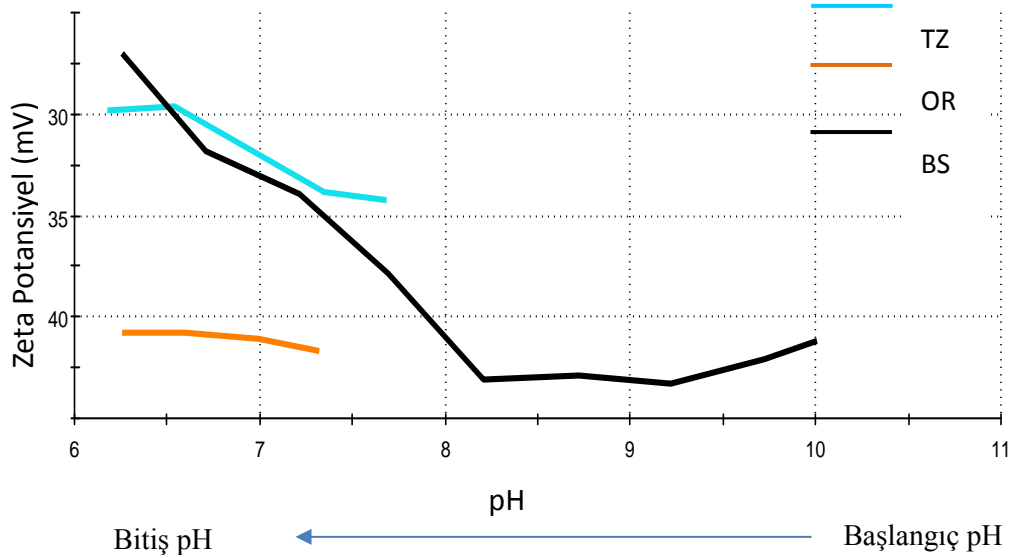
6.3.1.Zeta potansiyel ölçüm prensibi

Zetapotansiyelin ölçümünde elektrotlara sahip bir kapılar hücrenin kullanıldığı elektroforez sistemi mevcuttur. Taneler uygulanan elektrik akım sayesinde elektrotlara doğru hareket ettikleri sırada ulaştıkları hız ölçülür ve mobiliteleri hesaplanır. Mobilitenin ölçülebilmesi amacıyla lazer çoğaltıcı elektroforez ve ışık saçılımlı faz analizi birlikte kullanılmaktadır. Ölçüm sırasında lazer kaynağı numunedeki tanelerin tespit edilmesine yarayan ışık kaynağını oluşturur. Numune hücresinin merkezinden geçer ve saçılan ışığın açısı tespit edilir. Hücreye elektrik alan uygulandığında hareket eden taneler ışığın şiddetinde dalgalanmalara sebep olur ve şiddetteki değişime göre yazılım sayesinde zeta potansiyel değeri hesaplanır.

6.4. Su Bazlı Mürekkeplerin Stabilizasyonu Sonuçlar ve Tartışma

6.4.1. Elektrokimyasal özelliklerin belirlenmesi

Her üç pigment için sistemin kararlılığının belirlenebilmesi amacıyla öncelikle sistemin belli öğütme koşullarındaki pH ve zeta potansiyel değerleri tespit edilmiştir. Bu amaca yönelik olarak 2000 rpm dönme hızında ve iki saat öğütülmüş üç renkteki mürekkep numunelerinin pH ile zeta potansiyeldeki değişimleri incelenmiştir (Şekil 6.15).



Şekil 6.15. 2000 rpm dönme hızında katkı maddesi kullanılmadan iki saat öğütülen numunelerin pH-zeta potansiyel eğrileri

Elde edilen sonuçlara göre başlangıç pH değerlerinin TZ, OR ve BS mürekkep numuneleri için sırasıyla 7,7; 7,3 ve 10,0 olduğu görülmüştür ve bu pH'larda katkı maddesi kullanılmamasına karşın zeta potansiyel değerleri -30 mV'un altındadır ve her üç sistem kararlılık aralığındadır (30mV'un üstü ve -30mV'un altı). Siyah mürekkep numunesinin başlangıç pH'ı diğer sistemlere göre daha yüksektir ve baskı kafalarının çalışma aralığının üst sınırında (pH:5-10) olması sebebiyle pH'ın belli bir oranda düşürülmesinin faydalı olacağı yorumu yapılmaktadır. pH asidik bölgeye doğru ilerlediğinde zeta potansiyel değerleri 0'a

yaklaşma eğilimi göstermiş ve sistemin kararlılığı bir miktar azalmıştır. Her üç renk sistemi için en kararlı pH aralığının 6,5-10 olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır.

Farklı öğütme koşullarının sistemin zeta potansiyeline etkisinin belirlenmesine yönelik elde edilen sonuçlar Çizelge 6.3'te verilmektedir.

Çizelge 6.3. Üç farklı renkteki mürekkep için dönme hızının zeta potansiyel değerlerine etkisi

Pigment öğütme koşulları	2000 rpm	3000 rpm
TZ-1H-0 dağıtıcı	-48,6	-44,4
OR-1H-0 dağıtıcı	-49,4	-35,7
B1/SH-0 dağıtıcı	-43,9	-22,0

Dağıtıcı kullanılmadan elde edilen zeta potansiyeli değerleri ölçüldüğünde 2000 rpm için kararlılık aralığına dahil olan sistemlerin 3000 rpm'de yüzey enerjisindeki artış ya da iyon çözünmesi gibi sebeplerle kararlılıklarının azaldığı görülmüştür.

Çizelge 6.4. Üç farklı renkteki mürekkep için öğütme süresinin zeta potansiyel değerlerine etkisi

Pigment öğütme koşulları	15dk	30 dk	60 dk
TZ-2000-0.5DC	-60,5	-58,8	-54,4
OR-2000-0.5DC	-51,5	-55,9	-54,4
BS-2000-0.5DC	-55,3	-53,7	-50,9

Çizelge 6.4'te verilen sonuçlara göre her üç pigment için sistemin 15 dk sonrasındaki zeta potansiyeli -50mV'un altındadır ve oldukça kararlı sistemler olduğu gözlemlenmektedir. Öğütme süresi ilerledikçe zeta potansiyel değeri 0'a yaklaşmış ve sistemin kararlılığı bir miktar azalmıştır ancak her üç pigment için de 1 saat sonunda -50mV'un üstünde bir değer görülmemiştir. Bu sebeple, öğütme koşullarının kararlılık açısından yeterli olduğu ve sonucuna varılmaktadır.

“Farrokhpay (2009)” titanyum dioksit pigmentinin yüzey bileşiminin zetapotansiyele ve izoelektrik noktaya, aynı zamanda dağılıma ve topaklanma gibi

reolojik özelliklere olan etkisini incelemiştir. Çalışması sonrasında yüzeydeki safsızlıkların ya da yüzey üzerinde yapılan değişikliklerin bu özellikleri etkilediği sonucuna varmıştır. Yüzeyde bulunan aluminat bileşikleri, polimerik dağıtıcının adsorpsiyonunu kuvvetlendirdiğinden dağılma davranışını iyileştirmiştir. Bu sebeple pigmentlerin yüzey karakterizasyonu önem taşımaktadır. Yüzeye inorganik kaplama uygulandıktan sonra tanelerin organik dağıtıcılarla birlikte suda dağıtılmasının daha etkili olacağına değinilmiştir (Farrokhpay 2009).

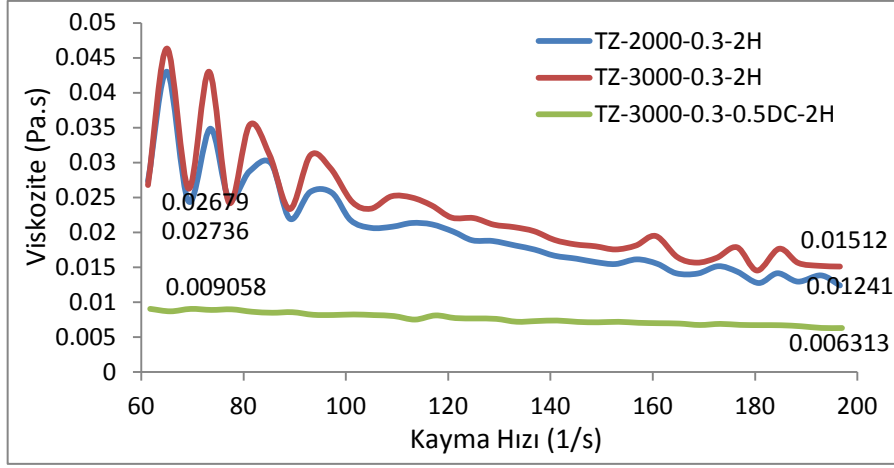
Çizelge 6.5. Üç farklı renkteki mürekkep için dağıtıcı türünün zeta potansiyel değerlerine etkisi

Pigment öğütme koşulları	Ağ. %0 dağıtıcı	ağ.% 0,5 DC	ağ.%0,5 DX
TZ-2000-1H	-48.6	-54.4	-50.7
OR-2000-1H	-49.4	-54.4	-54.3
BS-2000-1H	-43.9	-50.9	-49.1

Çizelge 6.5'te verilen sonuçlara göre, dağıtıcı kullanımı zeta potansiyeli belirgin şekilde değiştirmiştir. Ancak iki farklı türdeki dağıtıcının zeta potansiyel üzerinde belirgin bir fark yaratmadığı görülmüştür. Bununla birlikte DOL (DOLOPIX G10) isimli dağıtıcının kullanılması durumunda sonradan karıştırmayla açılmayan sert bir çökelti oluştuğu gözlemlenmiştir. Bu sebeple DC (Darvan C) isimli dağıtıcının daha avantajlı olduğu sonucuna varılmıştır.

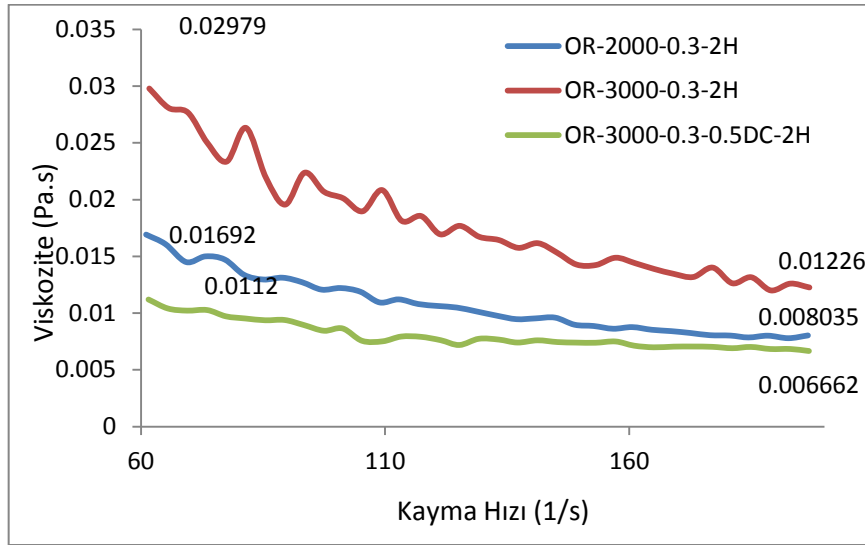
6.4.2.Reolojik özelliklerin belirlenmesi

Sistemin reolojik özelliklerinin tespit edilmesi amacıyla uygulanan reometre ölçümü sonuçları Şekil 6.16-6.18'de verilmiştir.



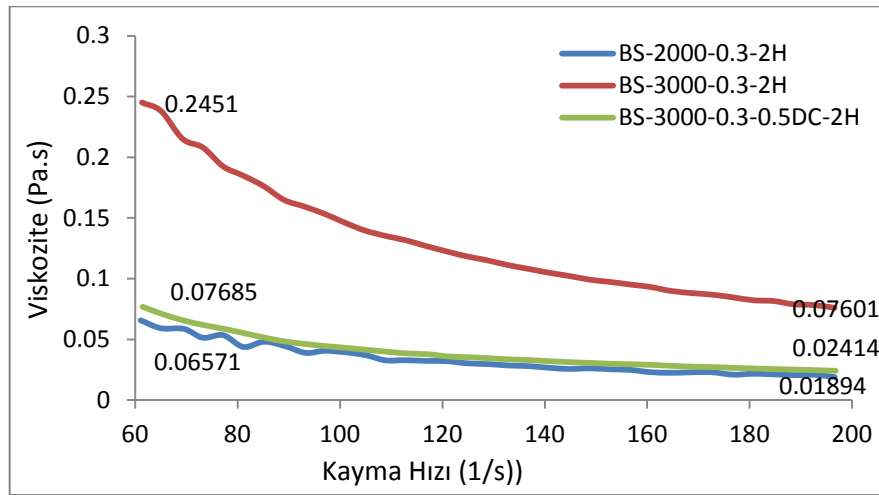
Şekil 6.16. Farklı öğütme koşullarında TZ mürekkep numunelerinin kayma hızı-viskozite eğrileri

TZ mürekkep numunelerinin viskozite eğrileri (Şekil 6.16), 60 Pa.s'nin üstündeki kayma değerlerinde Newtonian akışı temsil etmektedir ve elde edilen son viskozite değeri oldukça düşüktür. 2000 rpm ve 3000 rpm dönme hızıyla yapılan öğütme sonrasında düşük kayma hızlarında viskozite değerlerinde dalgalanma görülürken DC kullanımı sonrasında düzgün ve viskozitesi düşük bir eğri elde edilmiştir. Bu sebeple düzensiz viskoziteye sahip numunelerde elektrokimyasal kararsızlıktan kaynaklanan topaklanma sorununun oluştuğu yorumu yapılmıştır.



Şekil 6.17. Farklı öğütme koşullarında OR mürekkep numunelerinin kayma hızı-viskozite eğrileri

Şekil 6.17’de verilen OR pigmentin farklı öğütme koşullarındaki viskozite eğrilerine göre 60 1/s’lik kayma hızının üstünde, TZ mürekkepleriyle benzer şekilde sistemin Newtonian akış gösterdiği sonucuna varılmıştır. Ulaşılan son viskozite değeri katkı maddesi kullanımıyla 0,012 Pa.s’den 0,006 Pa.s’ye düşmüştür ve bu değerin ticari mürekkeplere göre oldukça düşük bir değer olduğu görülmüştür. Dönme hızındaki artış viskozite değerlerindeki dalgalanmayı azaltmıştır. Bu sebeple öğütme etkinliğinin arttığı yorumu yapılabilmektedir. Bir sonraki aşamada ilave edilen DC viskozite değerlerinin daha düzgün ve daha düşük olmasına katkıda bulunmuştur. TZ sistemiyle benzer şekilde elektrokimyasal kararlılıktaki artışın akış davranışını olumlu yönde etkilediği sonucuna varılmıştır.

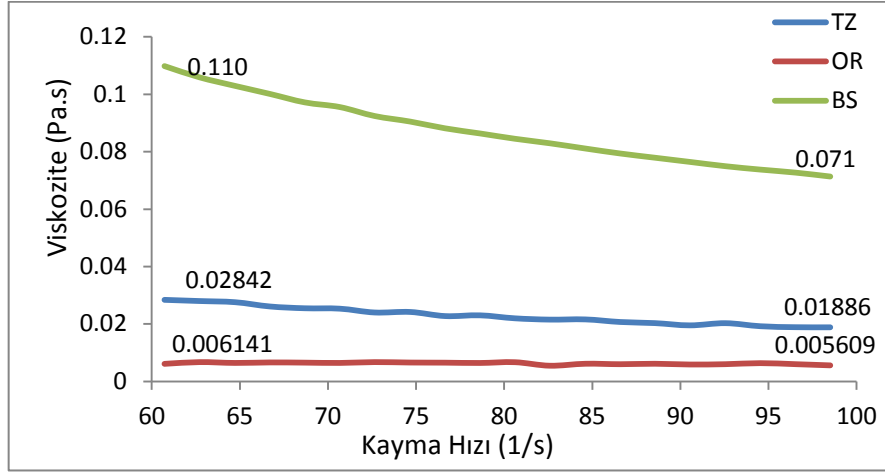


Şekil 6.18. Farklı öğütme koşullarında BS mürekkep numunelerinin kayma hızı-viskozite eğrileri

Siyah mürekkep numunelerinin farklı öğütme koşullarındaki kayma hızı-viskozite eğrileri incelendiğinde (Şekil 6.18) psödoplastik bir akış davranışı gözlemlenmektedir. Viskozite aralıkları uygulanan öğütme koşullarına göre değişiklik göstermekle birlikte dönme hızındaki artışla son viskozite değerinde artış görülmüştür. Ek olarak sistemde diğer mürekkep numunelerinden farklı biçimde jelleşme gözlemlenmiştir. Bu sebeple sistemde belirgin bir şekilde elektrokimyasal bir kararsızlığın olduğu sonucuna varılmıştır.

Her üç mürekkep sisteminin aynı öğütme koşullarında gösterdiği akış davranışı incelendiğinde (Şekil 6.19), BS mürekkeplerinin psödoplastik, TZ ve

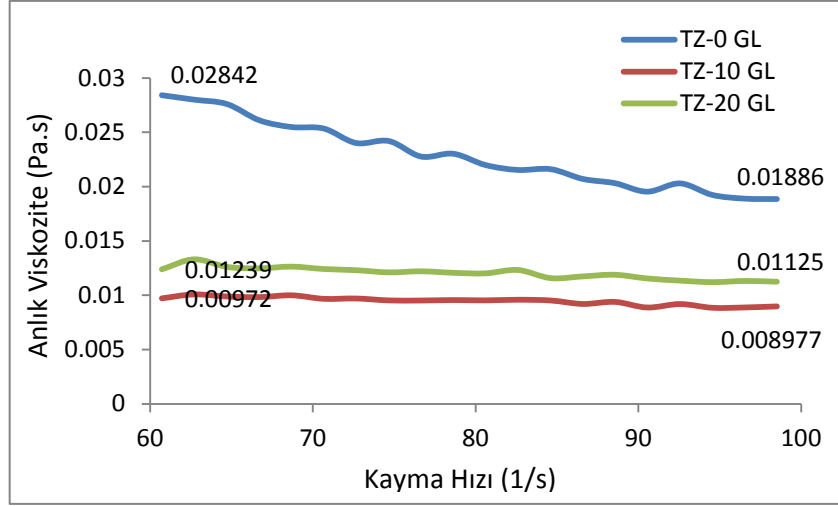
OR sistemlerinin Newtonian akış türüne uygun davranışa sahip olduğu görülmüştür. BS mürekkebinin viskozite değerleri diğer iki sisteme göre belirgin şekilde yüksektir.



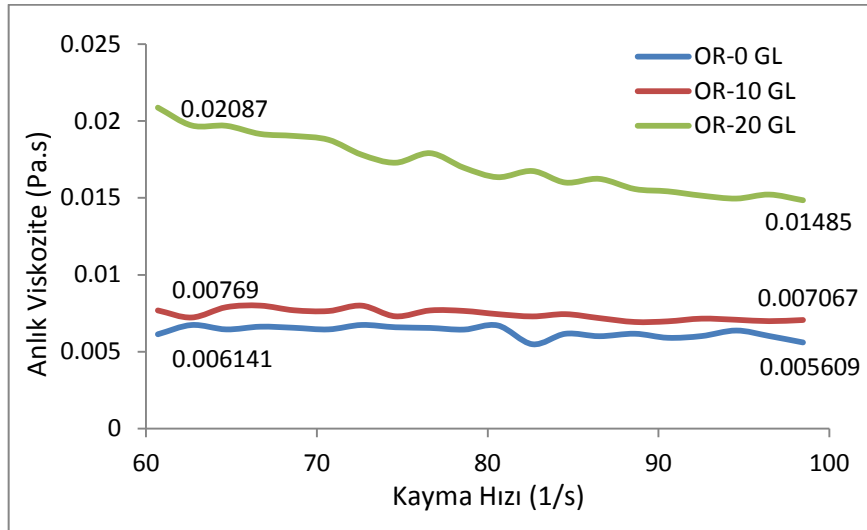
Şekil 6.19. TZ, OR ve BS mürekkep numunelerinin 3000 rpm dönme hızı, 0,3 mm bilya çapı ve 2 saatlik öğütme koşullarında akış davranışlarının karşılaştırılması

Tüm bu sonuçlar ışığında viskozite değerlerinin arttırılmasına yönelik çalışmaların gerekli olmasında yola çıkılarak her üç sisteme %10 ve %20 oranlarında monoetilen glikol (GL) ilave edilmiş ve elde edilen sonuçlar TZ mürekkepleri için Şekil 6.20’de, OR mürekkepleri için Şekil 6.21’de ve BS mürekkepleri için Şekil 6.22’de verilmiştir.

Şekil 6.20’de görüldüğü üzere TZ pigment için 60-100 1/s kayma hızı aralığındaki anlık viskozite değerleri 0.019-0.028 Pa.s aralığında değişirken, glikol miktarındaki artışla viskozite değerlerinde beklenin aksine azalma gözlemlenmiştir. %10 glikol ilavesi ile viskozite aralığı 0.009-0.008 Pa.s, %20 glikol ilavesi ile 0,012-0,011 Pa.s aralığında ölçülmüştür. Viskozitede düşüş olmasına karşın sistemin elektrokimyasal kararlılığındaki artış sebebiyle daha düzgün ve Newtonian akış türünde bir dağılım gözlemlenmiştir.



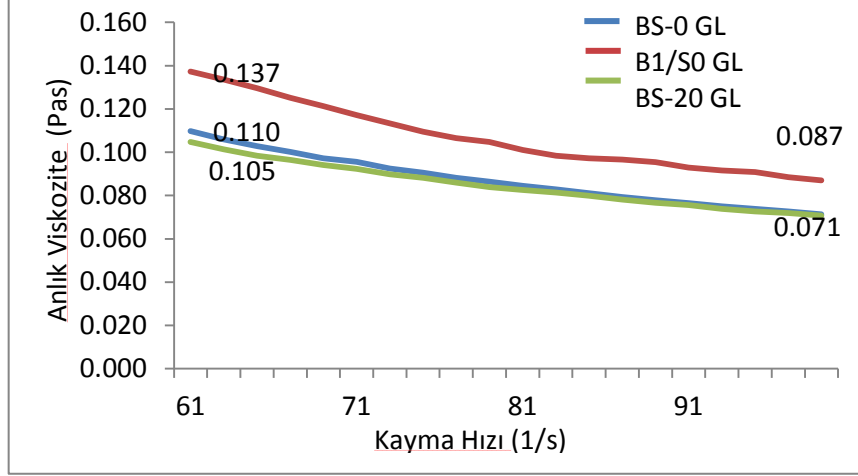
Şekil 6.20. Standart öğütme koşullarında, %10 ve %20 glikol ilavesinin TZ süspansiyonların akış profiline etkisi



Şekil 6.21. Standart öğütme koşullarında, %10 ve %20 glikol ilavesi sonrasında OR süspansiyonların akış davranışına etkisi

OR pigmentin standart öğütme koşullarında 60-100 1/s kayma hızı aralığındaki anlık viskozite değerleri 0,005-0,006 Pa.s değer aralığında ölçülmüştür (Şekil 6.21). TZ pigmentle karşılaştırıldığında viskozite değerlerinin daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Aynı konsantrasyonda ve öğütme koşullarında numune hazırlanmasına karşın sistem stabilizasyonu ve pigmentin suyla olan etkileşimi sonucunda daha farklı bir süspansiyon davranışı elde edildiği

yorumu yapılmıştır. TZ mürekkebinden farklı olarak glikol miktarındaki artışla turuncu pigment süspansiyonlarının viskozite değerlerinde artış gözlemlenmiştir. %10 glikol ilavesi ile viskozite aralığı 0,007-0,008 Pa.s, %20 glikol ilavesi ile 0,014-0,021 Pa.s aralığında ölçülmüştür.



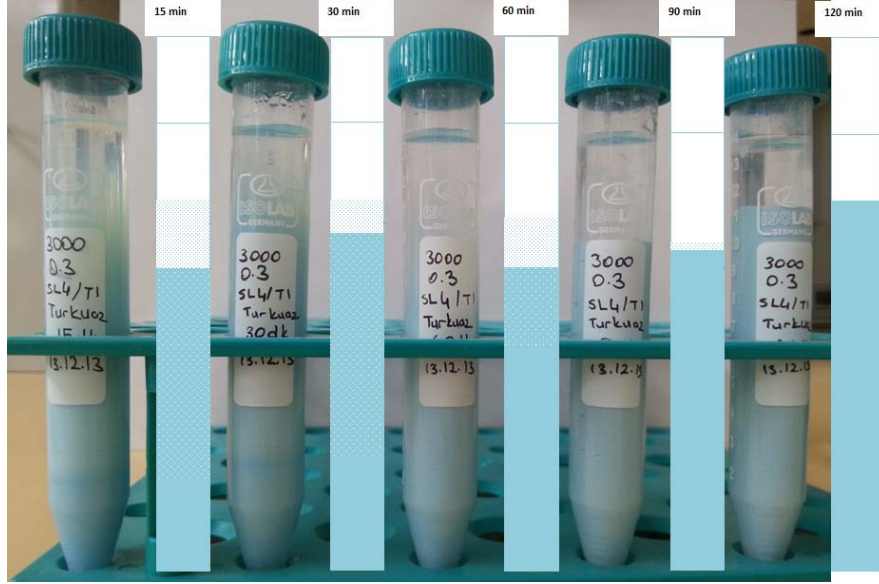
Şekil 6.22. Standart öğütme koşullarında, %10 ve %20 glikol ilavesinin BS süspansiyonlarının akış davranışına etkisi

BS pigmentin standart öğütme koşullarında 60-100 1/sn kayma hızı aralığındaki anlık viskozite değerleri 0,070-0,110 Pas değer aralığında ölçülmüştür (Şekil 6.22). TZ ve OR pigmentle karşılaştırıldığında viskozite değerlerinin çok daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Glikol ilavesinin etkisi, sistemde gözlemlenen jelleşme sorunu sebebiyle diğer pigment süspansiyonlarından farklı olarak glikol ilavesi ile doğru orantılı bir değişim göstermemiştir. %10 glikol ilavesi ile viskozite aralığı 0,090-0,140 Pa.s, %20 GL ilavesi ile 0,070-0,110 Pa.s aralığında ölçülmüştür. Her üç numunede de psödoplastik akış türü gözlemlenmiştir.

6.4.3.Sedimentasyon testleri

Mürekkep uygulamalarında bir diğer önemli özellik olan sedimentasyon davranışının belirlenmesi amacıyla numuneler bir ay süreyle bekletildikten sonra

çökeltme durumları incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.23-6.25'te verilmiştir.



Şekil 6.23. 3000 rpm dönme hızı, ağırlık %0,5 DC kullanımı ve 2 saatlik öğütme koşullarında TZ mürekkep numunelerinin sedimentasyon davranışı

TZ mürekkep numuneleri öğütme sürelerine göre karşılaştırılmış (Şekil 6.23) ve 15 dk, 30 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk'lık öğütmelerden alınan numunelerin, öğütme süresindeki artışla çökelti yüksekliğinin arttığı ve sıvı kısmın berraklığının azaldığı görülmüştür. Bunun sebebinin dönme hızının artışıyla incelen tane boyutu olduğu düşünülmektedir ve nano boyuttaki partikül sayısındaki artışa bağlı olarak askıda kalan tane sayısı artmıştır.

OR mürekkep numuneleri benzer şekilde öğütme süresine göre karşılaştırılmış (Şekil 6.24) ve TZ mürekkeple benzer şekilde dönme hızındaki artışla çökelti yüksekliğinde artış görülmüştür. Ancak askıda kalan tanelerin oranının arttığı ve süpernatant sıvının oluşmadığı gözlemlenmiştir.

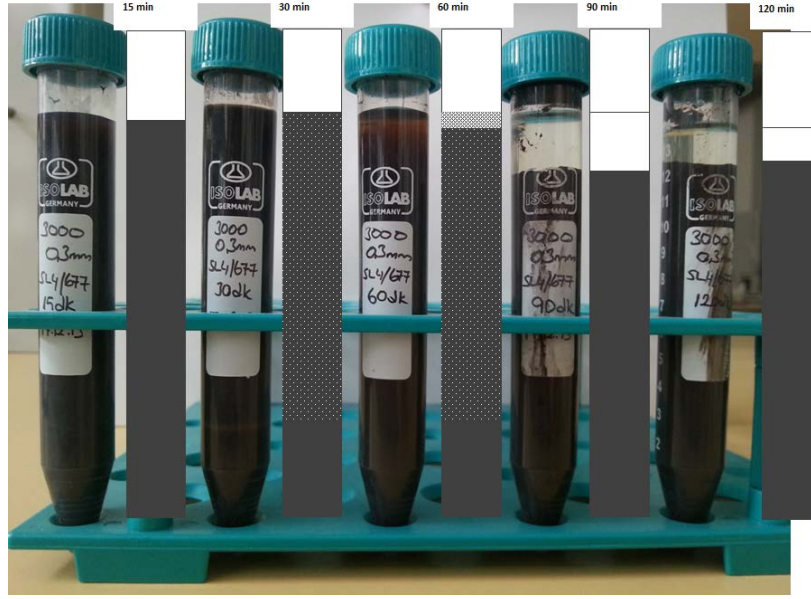
BS mürekkep numuneleri öğütme süresine göre karşılaştırılmış ve öğütme süresindeki artışla sedimentasyon yüksekliği belli bir düzende değişim görülmemiştir (Şekil 6.26). Öğütme parametrelerine bağlı olarak düzenli bir değişimin olmamasının sebebinin öğütme sırasında oluşan jelleşme sorunundan kaynaklandığı düşünülmektedir.



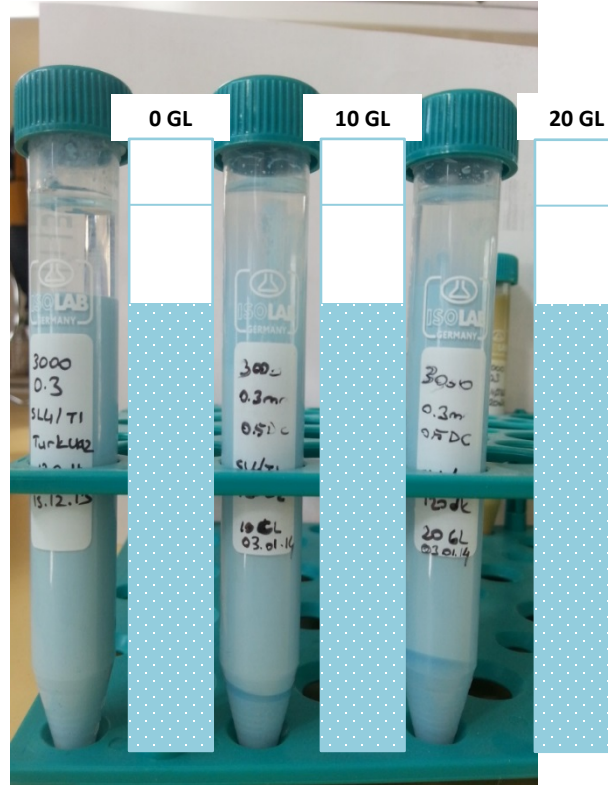
Şekil 6.24. 3000 rpm dönme hızı, ağ.%0,5 DC kullanımı ve 2 saatlik öğütme koşullarında OR mürekkep numunelerinin sedimentasyon davranışı

TZ mürekkep numunelerine viskozite ayarlanması amacıyla ilave edilen monoetilen glikolün çökeltme davranışına etkisi incelendiğinde (Şekil 6.26) elektrokimyasal kararlılık değerlerinden farklı olarak glikol ilavesiyle katı çökelti miktarının arttığı gözlemlenmiştir. Reolojik akış davranışı sonuçları ile karşılaştırıldığında benzer bir etki görülmektedir. Bu sebeple zirkon tanelerinin yüzey iyonlarıyla GL moleküllerinin etkileşime girdiği yorumu yapılmıştır.

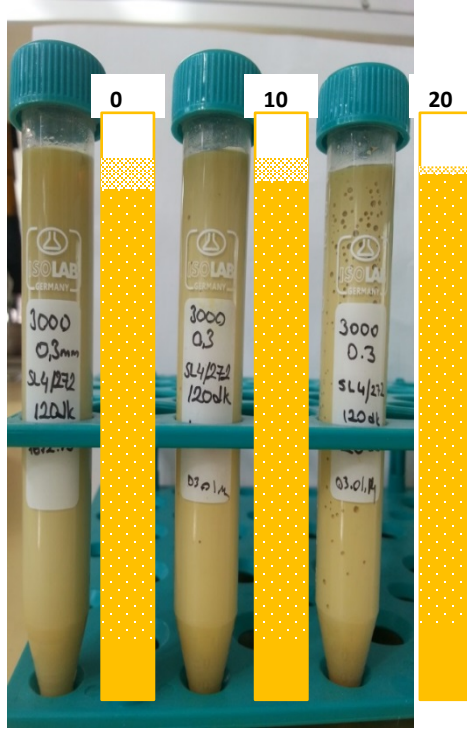
OR mürekkep numunelerine %10 ve %20 GL ilavesinin etkisi incelendiğinde (Şekil 6.27), TZ mürekkep numunelerinden farklı olarak en altta kalan katı çökelti yüksekliğinde bir farklılık olmazken askıda kalan tane konsantrasyonunda artış olmasından ötürü sıvının berraklığının tamamen kaybolduğu görülmüştür ve GL ilavesiyle doğrusal bir artış gözlemlenmiştir. Bu değişim, reolojik akış davranışıyla da örtüşmektedir. Ancak %20 GL ilavesi sistemde kabarcık oluşumuna sebep olmuştur. Bu sebeple köpük giderici katkı maddelerinin ilave edilmesine gerekecektir.



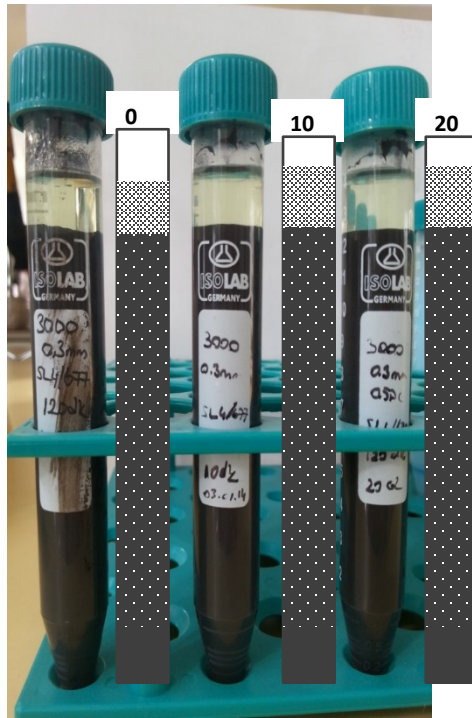
Şekil 6.25. 3000 rpm dönme hızı, ağırlık %0,5 DC kullanımı ve 2 saatlik öğütme koşullarında BS mürekkep numunelerinin sedimentasyon davranışı



Şekil 6.26. %10 ve %20 GL ilavesinin TZ mürekkeplerinin çökelme davranışına etkisi



Şekil 6.27. %10 ve %20 GL ilavesinin OR mürekkeplerinin çökelme davranışına etkisi



Şekil 6.28. %10 ve %20 GL ilavesinin BS mürekkeplerinin çökelme davranışına etkisi

BS mürekkep numunelerinin GL ilavesiyle çökelme davranışı incelendiğinde (Şekil 6.28), jelleşme ya da çökelme davranışıyla ilgili herhangi bir değişim olmadığı ve reolojik akış davranışından da anlaşılacağı üzere düzensiz bir değişim olduğu görülmüştür.

6.5. Su Bazlı Mürekkeplerin Stabilizasyonu Genel Değerlendirme

Sistem kararlılıkları incelendiğinde katkı maddesi kullanılmadan yapılan öğütme sonrası zeta potansiyel değerlerinin 0, -30 mV değer aralığında olduğu ve katkı maddesi ilavesi ile -40mV değerinin altına düştüğü, diğer bir deyişle kararlılığın arttığı görülmüştür. Bir sonraki aşamada glikol ilave edilmesi sonrasında zeta potansiyel değerleri belirgin şekilde azalmış ve yaklaşık -100 mV değerine ulaşılmıştır.

Her üç sistemin standart öğütme koşullarında reolojik özellikleri incelendiğinde TZ ve OR sistemlerinin Newtonian, BS sistemin jelleşmeden ötürü psödoplastik akış davranışına sahip olduğu gözlemlenmiştir. Anlık viskozite değerleri çoktan aza doğru BS, TZ ve OR mürekkeplerine ait değerler olarak sıralanmaktadır. Dijital mürekkeplerin viskozitesi 0,020-0,040 Pa.s aralığında olması tercih edilmektedir. Bu sebeple turuncu pigmentin gerekenden düşük, siyah pigmentin gerekenden yüksek olduğu yorumu yapılmaktadır.

7. SU BAZLI MÜREKKEPLERİN BASKIYA UYGUNLUĞUN DEĞERLENDİRİLMESİ

7.1. Su Bazlı Mürekkeplerin Baskıya Uygunluğu Giriş

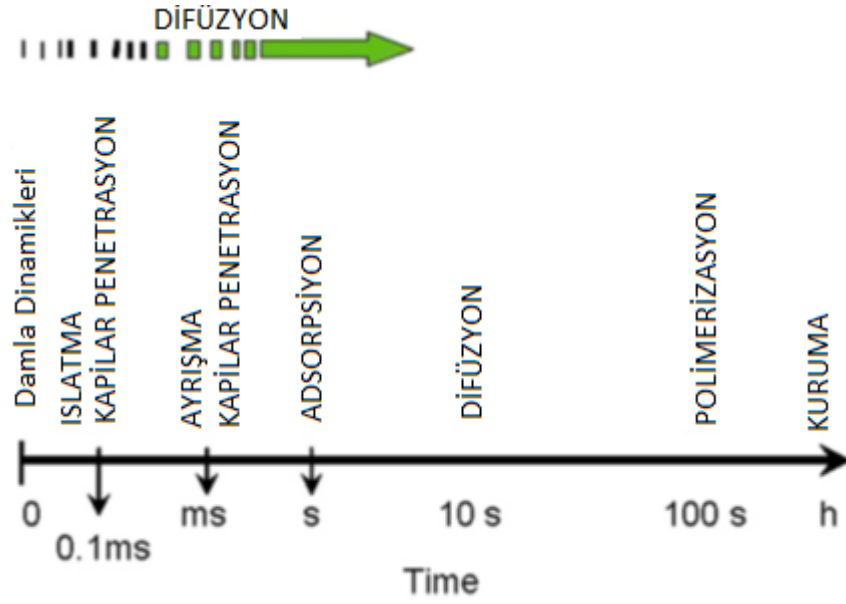
Metrekare başına, 12.000 damla/sn hızla, 4.000 baskı ucundan 100 milyon damla püskürtüldüğü düşünülürken baskı kafalarında tıkanmanın olması kaçınılmazdır. Baskı uçlarındaki kirlilik, sıkışmış hava gibi etkenler tıkanmaya yol açabilmektedir ve elektronik sensörlerle ya da baskı uygulanan karo yüzeyi taranarak tıkanan uçlar tespit edilebilmektedir. Sonrasında tıkanan uç yıkama ve temizleme işlemiyle açılmaya çalışılır. Bu kısa işlem dahi üretim kapasitesini düşürebilecek niteliktedir ve uçların tıkanmaması için üretim aşamasında bir dizi önlem alınmaktadır (Eberhardt ve ark. 2012).

Bu bölümde baskı sırasında görülen mürekkep-altlık etkileşimleri, baskı kalitesini etkileyen parametreler ve mürekkep özelliklerinin bunun üzerine etkileri teorik ve deneysel olarak açıklanacaktır.

7.2. Su Bazlı Mürekkeplerin Baskıya Uygunluğu Literatür Bilgisi

7.2.1. Islatma, soğurma ve difüzyon teorisi

Mürekkep uygulandığında yüzeye mürekkep arasında ıslatma, soğurma ve difüzyon gibi olguların görüldüğü bir etkileşim süreci başlar (Şekil 7.1). Öncelikle damla yüzeyi ıslatır ve yayılma süreci başlar başlamaz kapılar kuvvetler etkinleşir ve mürekkep taşıyıcı sıvı yapıya nüfuz eder. Kapılar kuvvetler yaklaşık olarak 0,1 ms sonra etkinleşir ve birkaç mili saniyede renklendirici eleman ile taşıyıcı sıvı birbirinden ayrılır. Damlanın yüzeye temasından yaklaşık 1 sn sonra adsorpsiyon baskın hale gelir ve son olarak kuruma gerçekleşir. Altlık yüzeyinin kimyası ve gözeneklerin geometrik yapısı (boyutu, hacmi, eğriliği vb.) damlanın hareketini etkiler. Damlanın yayılması genellikle dinamik temas açısıyla belirlenir (Eberhardt ve ark. 2012).



Şekil 7.1. Damla oluşumu dinamiği (Eberhardt ve ark. 2012)

DOD baskı sisteminde damla oluşumu oldukça karmaşık olup bu kriterlerde akış mekaniği önem kazanmaktadır. Belli bir voltaj altında damla oluşumunu etkileyen en önemli parametreler viskozite, yoğunluk ve yüzey gerilimidir (Derby,2010). Sıvı damlarının davranışı birden fazla boyutsuz fiziksel sabitle ifade edilmektedir. Bu sabitlerin en önemlileri Reynold (Re), Weber (We) ve Ohnesorge (Oh) numaralarıdır. Bu sabitler Denklem 7.1-7.4 ile ifade edilmektedir (Jang ve ark. 2009):

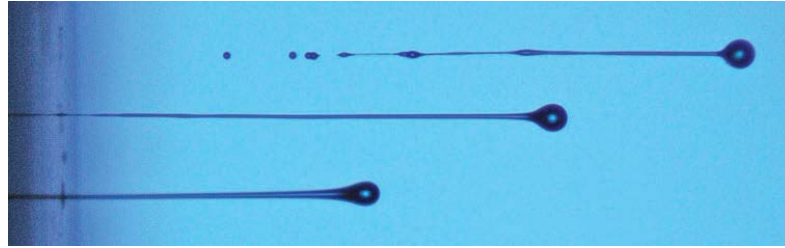
$$Re = \frac{v\rho\alpha}{\eta} \quad (7.1)$$

$$We = \frac{v^2\rho\alpha}{\gamma} \quad (7.2)$$

$$Oh = \frac{\sqrt{We}}{Re} = \frac{\eta}{(\gamma\rho\alpha)^{1/2}} \quad (7.3)$$

$$Z = \frac{1}{Oh} \quad (7.4)$$

Bu denklemlerde ρ , η ve γ ; sırasıyla yoğunluk, dinamik viskozite ve yüzey gerilimini ifade etmektedir. v ve α ise hız ve karakteristik uzunluk anlamında kullanılmaktadır (Jang ve ark. 2009). Kararlı bir damla oluşumu için $10 > Z > 1$ koşulunun sağlanması gerekmektedir. Düşük Z değerinde viskozite çok düşük olduğundan damla oluşumu engellenir, yüksek Z değerlerinde ise damlada kuyruk (uydu:satellite) oluşumu gözlemlenmektedir (Şekil 7.2) (Jang ve ark. 2009).



Şekil 7.2. Kuyruk oluşumu (Jang ve ark.,2009)

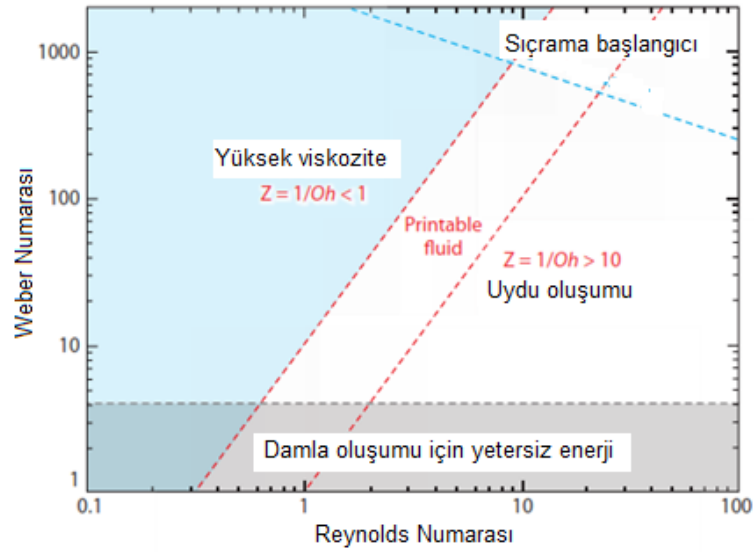
Damla oluşumunda bir diğer sınırlayıcı faktör akışkan ve hava arasında uçta (nozzle) oluşan yüzey gerilimidir. Damlanın oluşabilmesi için bu enerji bariyerini aşması gerekmektedir. Bu sebeple mürekkebin püskürtülmesi gereken minimum hız tanımlanmaktadır (Denklem 7.5).

$$v_{min} = \left(\frac{4\gamma}{\rho d_n} \right)^{1/2} \quad (7.5)$$

Bu eşitlikte d uç çapını ifade etmektedir. Minimum hız kullanılarak elde edilecek We numarası 4'ten büyük olması koşulu sağlandığında damla oluşumu gerçekleşir (Denklem 7.6).

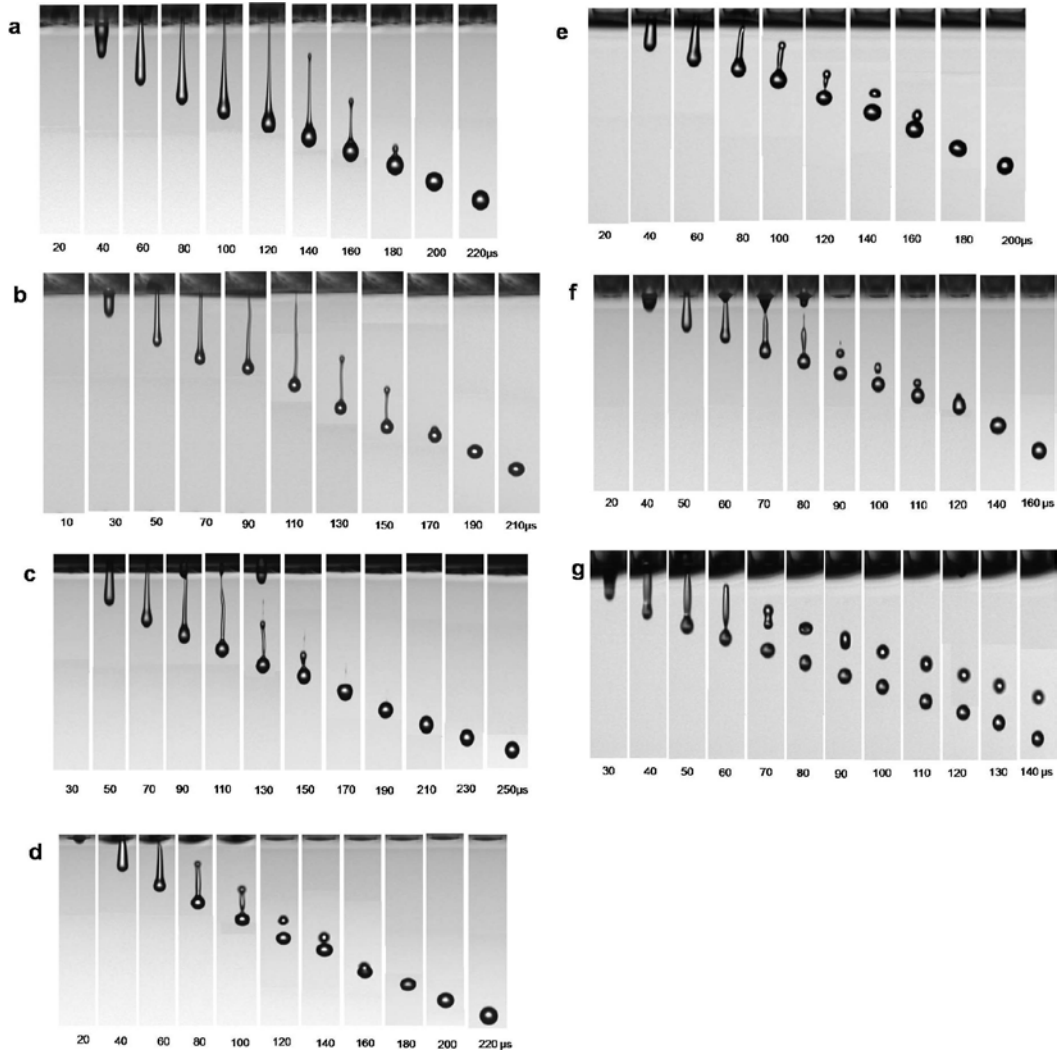
$$We = v_{\min} \left(\frac{\rho d_n}{\lambda} \right)^{1/2} > 4 \quad (7.6)$$

Bütün bu eşitliklerin bir arada kullanılabilmesine olanak sağlayan bir harita oluşturulmuş ve mürekkebin baskı işlemine uygunluğunu değerlendirme açısından kolaylık sağlanmıştır (Şekil 7.3) (Jang ve ark. 2009).



Şekil 7.3. Mürekkebin DOD sisteminde kullanımına uygunluğunu belirleyen diyagram (Jang ve ark.,2009)

D. Jang ve ekibinin yaptığı çalışmada farklı Z değerine sahip mürekkeplerin damla oluşturma davranışları incelenmiştir (Şekil 7.4). Elde edilen sonuçlara göre düşük Z değerlerinde 220 μ s'lik bir sürede damla oluşumu gerçekleşirken Z değeri arttıkça bu süre kısalmıştır. Ancak belli bir Z değerinden sonra kuyruk oluşumu görülmüştür (Derby 2010).



Şekil 7.4. Z=2-17 aralığındaki numuneler için damla oluşum davranışları a) Z:2.17, g) Z:17.32 (Derby 2010)

7.3. Su Bazlı Mürekkeplerin Baskıya Uygunluğu Deneysel Prosedür

Mürekkeplerin baskıya uygunluğunun değerlendirilmesi amacıyla elde edilen süspansiyonların yoğunlukları, viskoziteleri ve yüzey gerilimleri ölçülmüştür. Yoğunluk ölçümünün uygulanmasında 100 ml hacimli sıvı piknometresi kullanılmış, darası alınan kap mürekkeple doldurularak 100 ml hacme denk gelen ağırlığı tartılmıştır. Viskozite ölçümünde 6. Bölüm’de açıklanan reolojik ölçümlerde elde edilen en yüksek kayma hızı değerindeki

viskozite sonucu kabul edilmiştir. Yüzey gerilimi ölçümü uygulamasında Anadolu Üniversitesi Bitki İlaç ve Bilimsel Araştırmalar Merkezi (BİBAM) laboratuvarlarında bulunan Krüss marka K100 model yüzey gerilimi ölçüm cihazı kullanılmıştır. Analiz için herhangi bir hazırlık işlemi uygulanmadan numune doğrudan kullanılmıştır. Sonrasında elde edilen veriler kullanılarak sayfa 189-190’da belirtilen eşitlikler kullanılarak We, Re ve Oh sayıları hesaplanmış ve baskıya uygunluğu teorik olarak değerlendirilmiştir. Yüzey gerilimi ölçüm prensibi aşağıda açıklanmıştır.

7.3.1. Yüzey gerilimi ölçümü

En temel yüzey ölçüm prensibi, maksimum kabarcık basıncının ölçülmesi prensibine dayanmaktadır. Kapılar bir borudan test sıvısı damlatılır ve kamera yardımıyla oluşan damlanın çapı ölçülür. Aynı zamanda damlanın başlangıç ve maksimum basınç değerleri ölçülerek tüm bu değerler Laplace eşitliğinde kullanılmakta ve yüzey gerilimi değeri hesaplanmaktadır (Eşitlik 7.7).

$$\sigma_d = \frac{(P_{maks} - P_0)r}{2} \quad (7.7)$$

7.4. Su Bazlı Mürekkeplerin Baskıya Uygunluğu Sonuçlar ve Tartışma

7.4.1. Yüzey gerilimi ölçümü sonuçları ve baskıya uygunluğun teorik olarak değerlendirilmesi

Dijital mürekkeplerde bir diğer önemli özellik, püskürtme sırasında damla karakterini belirlemesi dolayısıyla yüzey gerilimidir. Literatürde solvent bazlı mürekkepler için 20-45 mN/m’lik bir aralıkta uygun baskı yapılabildiğine değinilmektedir (Ragnetti 2006). Bu çalışma kapsamında elde edilen su bazlı mürekkep numunelerinin yüzey gerilimi değerleri Çizelge 7.1’de verilmektedir.

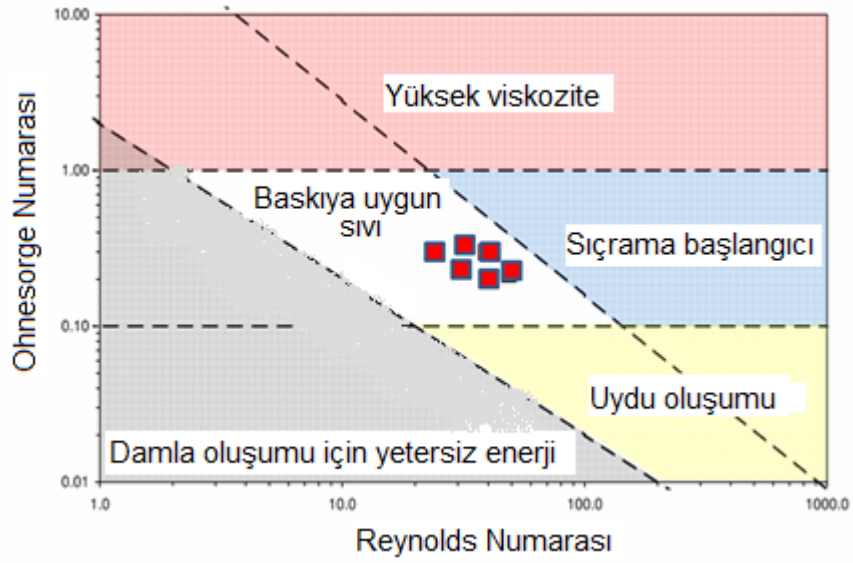
Çizelge 7.1. Aynı koşullarda elde edilen standart ve %10 ve %20 glikol ilaveli TZ, OR ve BS pigment süspansiyonlarının yoğunluk, yüzey gerilimi ve viskozite değerleri

	Yoğunluk (g/cm ³)	Yüzey gerilimi (mN/m)	Viskozite (Pa.s)
TZ-3000-0.5DC-2H	1,25	27,42	0,019
TZ-3000-0.5DC-2H-10 GL	1,29	26,114	0,009
TZ-3000-0.5DC-2H-20 GL	1,32	26,472	0,011
OR-3000-0.5DC-2H	1,22	28,128	0,006
OR-3000-0.5DC-2H-10 GL	1,29	27,344	0,007
OR-3000-0.5DC-2H-20 GL	1,32	27,738	0,015
BS-3000-0.5DC-2H	1,26	14,17	0,071
BS-3000-0.5DC-2H-10 GL	1,30	11,97	0,087
BS-3000-0.5DC-2H-20 GL	1,33	11,11	0,071

Elde edilen sonuçlara göre yüzey gerilimi değerleri literatürde belirlenmiş değerlerle örtüşmektedir. Bununla birlikte belli bir oranda artırılıp alt sınırdan orta değerlere yükselmesinin baskı kalitesini artıracakı düşünülmektedir.

Üç farklı renkteki standart ve glikol ilave edilmiş sistemlerin baskıya uygunluk kalitesinin teorik olarak tahmin edilebilmesi amacıyla Eşitlik 7.1 ve Eşitlik 7.3 kullanılarak Ohnesorge ve Reynold numaraları hesaplanmış, literatürde yer alan baskıya uygunluk (printability) diyagramında hangi aralıklarda sonuç elde edildiği değerlendirilmiştir (Şekil 7.5).

Hesaplanmış olan değerler Şekil 7.5'te kırmızı ile işaretlenmiş ve teorik olarak tüm sistemlerin baskıya uygun aralıkta yer aldığı sonucuna ulaşılmıştır. Bununla birlikte geliştirilen bu teorinin pratikte geçerliliği üzerine literatürde herhangi bir bilgi yer almamaktadır.



Şekil 7.5. Baskıya uygunluk değerlendirme

7.4.2. Baskı makinesiyle uygulama sonuçları

Teorik hesaplamalar sonrasında pratik olarak da uygunluğun tespit edilmesi için İspanya'daki bir firmanın laboratuvarında yer alan baskı makinesi kullanılarak numunelerin baskıya uygunluğu değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 7.6-7.7'de yer almaktadır.



Şekil 7.6. BS pigmenti içeren mürekkebin baskı deneme görüntüsü

Siyah mürekkep numunesi ile elde edilen baskı Şekil 7.6'da yer almaktadır. Baskı kafasında herhangi bir tıkanma görülmemekle birlikte siyah rengin kahverengiye döndüğü gözlemlenmiştir. Renk değişiminin sebebi halen araştırılmakla birlikte, pigment kimyası ve kristal yapısı ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. Genel olarak solvent bazlı sistemlerde de bu sorun ile karşılaşmaktadır. Ticari olarak siyah renkte mürekkep uzun süre piyasadan geri çekilmiş ve siyah rengin elde edilebilmesi için diğer üç renkteki mürekkebin karışımı kullanılmıştır. Son dönemde pigment bileşenleri değiştirilerek refrakterliği ve kimyasal kararlılığı daha yüksek pigment geliştirilmiş ve siyah mürekkep tekrar kullanıma alınmıştır. Bu proje kapsamında da, karşılaşılan sorunun çözümünde farklı bir siyah pigment kullanımının etkili olacağı düşünülmektedir.



Şekil 7.7. OR pigmenti içeren mürekkebin baskı deneme görüntüsü

OR mürekkep numunesi ile elde edilen baskı Şekil 7.7'de yer almaktadır. Elde edilen sonuca göre, baskı kafası uçlarında belirgin şekilde tıkanma olduğu görülmektedir. Diğer yandan renkte değişim gözlemlenmemiştir. Bu sebeple siyah pigmente göre daha kararlı olduğu sonucuna varılmıştır. Uçların tıkanmasının reolojik sebeplerden kaynaklandığı, surfaktant, köpük giderici, kıvam artırıcı gibi

katkı maddelerinin reçeteye ilave edilmesi ile reolojik özelliklerin iyileştirileceği sonucuna varılmıştır. TZ mürekkep numuneleri ile baskı denemesi uçların tıkanması sebebiyle yapılamamıştır.

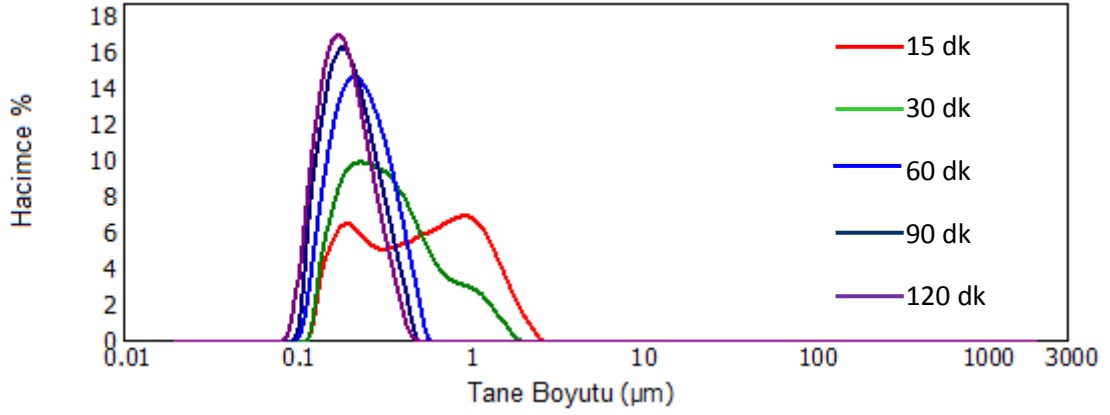
7.4.3. Yeni reçete denemeleri

Projenin başlangıcında deneysel çalışmaların planlamasının yapılmasında, ticari su bazlı mürekkeplerden farklı olarak mümkün olduğunca az miktarda ve türevde kimyasal madde kullanılması hedeflenmiştir ve yalnızca su kullanılarak nasıl bir reçete elde edileceği bilimsel olarak araştırılmıştır. Bu kapsamda proje başarıyla sonuçlandırılmış ve teorik olarak elde edilen sulu pigment sistemlerinin baskıya uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

Bununla birlikte öncü dijital mürekkep üretici firmaları ile yapılan görüşmeler sonrasında, yakın dönemde ticari olarak su bazlı mürekkeplerin piyasada yer bulmaya başladığı, dijital mürekkep pazarında solvent bazlı sistemlerin yerini alacak kadar önemli bir ürün olduğu, bu sistemlere uygun yeni kafaların geliştirildiği ve solvent bazlı sistemlerden farklı olarak tane boyutunun daha iri olduğu ($D_{100};3 \mu\text{m}$ 'den küçük) bilgileri edinilmiştir. Bu bilgiler ışığında, bu proje çalışması sonlandırıldıktan sonra yeni bir deney planlaması yapılması, öğütme süreleri ve diğer parametrelerin yeniden düzenlenmesi ve köpük giderici, surfaktant, kıvam artırıcı gibi farklı kimyasal maddeler kullanılacak şekilde yeni reçetelerin geliştirilmesi hedeflenmektedir. Bu sayede, proje kapsamında elde edilen çıktılar dikkate alınarak kısa bir proje çalışması daha yapılması sağlanmış olacaktır. Bu kısımda yeni reçete çalışmalarının ön denemeleri sunulmaktadır.

Denemesi yapılan reçetede %40 pigment, %15-20 ıslatıcı, %5 köpük giderici, %5-10 dağıtıcı, %30 su kullanılmış ve standart öğütme koşulları olan 3000 rpm dönme hızı, 0.3 mm bilya çapı ve 2 saat öğütme süresi uygulanarak öğütme denemesi gerçekleştirilmiştir. Pigment olarak BS ve TZ pigmentler kullanılmıştır, turuncu pigment temin edilememiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda verilmektedir.

Şekil 7.8’de ve Çizelge 7.2’de yeni reçete kullanılarak hazırlanan TZ mürekkep numunesinin tane boyutu dağılımı ve değerleri yer almaktadır.



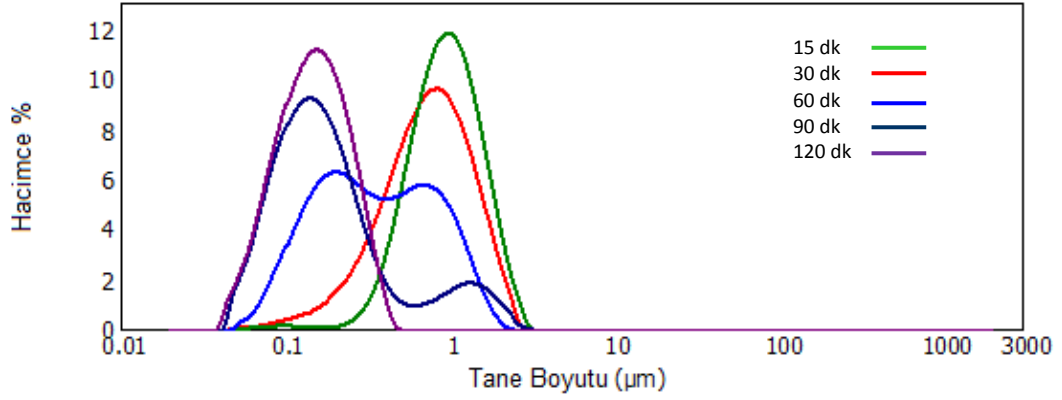
Şekil 7.8. Yeni reçete ile öğütülmüş olan TZ pigmentin tane boyutu dağılımı eğrileri

Çizelge 7.2. Yeni reçete ile öğütülmüş olan TZ pigmentin tane boyutu değerleri

Öğütme Süresi	d ₁₀	d ₅₀	d ₉₀
15	0,18	0,53	1,37
30	0,17	0,32	0,88
60	0,15	0,23	0,39
90	0,13	0,20	0,33
120	0,13	0,18	0,30

Elde edilen sonuçlara göre tekli ve dar bir tane boyut dağılımı elde edilmiştir ve tane boyut sonuçları öğütme süresi arttıkça mikron altı seviyeden nano seviyeye doğru incelmektedir (Çizelge 7.2). Öğütme bitiminde d₉₀ için 0,302 µm tane boyutuna ulaşılmıştır.

Şekil 7.9’da ve Çizelge 7.3’te yeni reçete kullanılarak hazırlanan siyah mürekkep numunesinin tane boyutu dağılımı yer almaktadır.



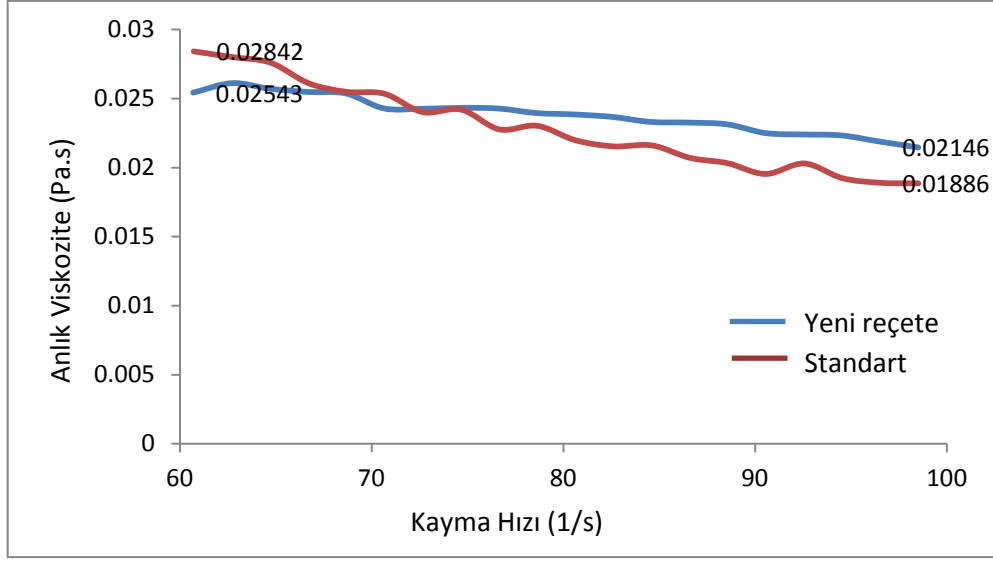
Şekil 7.9. Yeni reçete ile öğütülmüş olan BS pigmentin tane boyutu dağılımı eğrileri

Çizelge 7.3. Yeni reçete ile öğütülmüş olan BS pigmentin tane boyutu değerleri

Öğütme Süresi	d_{10}	d_{50}	d_{90}
15	0,48	0,94	1,73
30	0,29	0,74	1,53
60	0,12	0,34	1,04
90	0,08	0,16	0,89
120	0,07	0,15	0,28

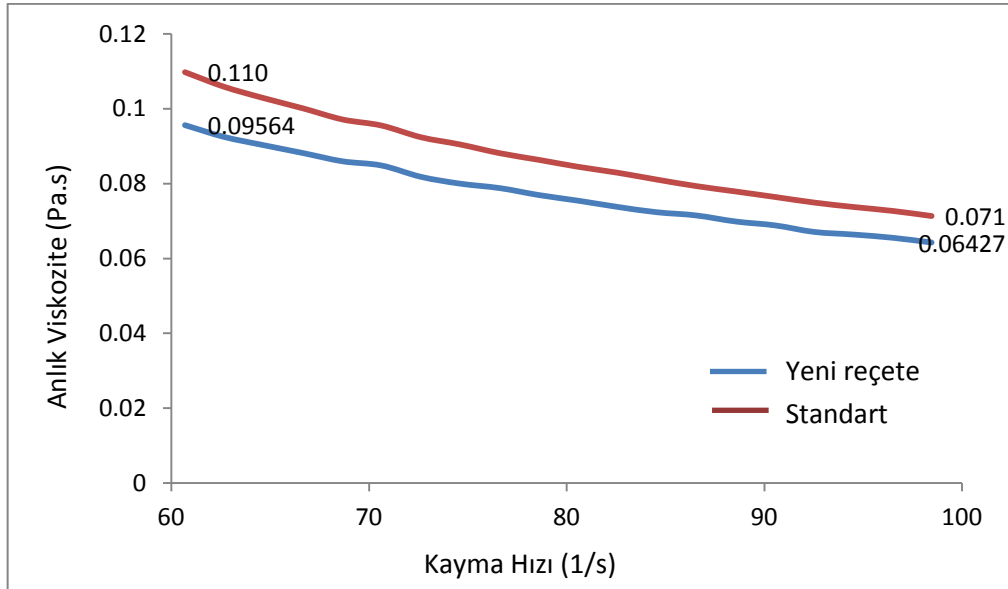
Elde edilen sonuçlara göre TZ pigmentle benzer şekilde öğütme bitiminde tekli ve dar bir tane boyut dağılımı elde edilmiştir ve tane boyut sonuçları öğütme süresi arttıkça mikron altı seviyeden nano seviyeye doğru incelmektedir (Çizelge7.3). Öğütme bitiminde d_{90} için 0,275 nm tane boyutuna ulaşılmıştır.

Denenmiş olan yeni reçetenin reolojik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla akış profili oluşturulmuş ve elde edilen sonuçlar Şekil 7.10-7.11’de verilmiştir.



Şekil 7.10. Yeni reçete ile öğütülmüş olan TZ süspansiyonunun akış profili

TZ pigment ile elde edilen standart reçete ve yeni reçetenin akış profilleri karşılaştırıldığında (Şekil 7.10), yeni reçetede daha düzenli ve Newtonian akış türüne daha yakın bir değişimin olduğu gözlemlenmiştir. Profilin son viskozite değerinde 0,019 Pa.s'den 0,021 Pa.s'ye artış görülmüştür.



Şekil 7.11. Yeni reçete ile öğütülmüş olan siyah süspansiyonunun akış profili

Siyah pigment ile elde edilen standart reçete ve yeni reçetenin akış profilleri karşılaştırıldığında (Şekil 7.11) yeni reçetede düşük viskoziteli bir akış profilinin elde edildiği görülmüştür. Akış türü psödoplastik akış türü olarak tespit edilmiştir. Profilin son viskozite değerinde 0,071 Pa.s'den 0,064 Pa.s'ye azalma görülmüştür.

7.5. Su Bazlı Mürekkeplerin Baskıya Uygunluğu Genel Değerlendirme

Mürekkep numunelerinin baskıya uygunluk derecelerinin teorik olarak değerlendirilmesi amacıyla Reynold ve Ohnesorge numaraları hesaplanmış ve elde edilen sonuçlara göre her üç sistemin sadece su içeren ve sulu sisteme glikol ilave edilmiş haldeki karakteristiklerinin baskı için uygun olduğu görülmüştür. Diğer yandan, pratikte dijital kafanın tıkanması ve pişirim sonrası renk farklılaşması gibi sonuçlarla karşılaşılmıştır. Bunun sebebinin, ticari mürekkeplerden farklı olarak çok daha az miktarda ve türde kimyasal kullanılmasının olduğu düşünülmektedir. Ticari su bazlı mürekkeplerin belirgin oranda farklı türde kimyasal maddeler içerdiği ve ürün kalitesini bu kimyasal maddelerin desteklediği bilinmektedir. Bu proje çalışmasında ise tamamen su bazlı bir sistemi temsil etmesi ve çevre ve insan sağlığı açısından ilave kimyasallardan mümkün olduğunca uzak durulması amacıyla yalnızca su ile çalışılacak şekilde çalışmalar düzenlenmiştir.

8. GENEL DEĞERLENDİRME

Bu tez çalışmasında öncelikle ticari olarak kullanılan mürekkeplerin incelenmesi ve inkjet dekorasyon sisteminin detaylarının ortaya çıkarılmasına yönelik çalışmalar yapılmıştır. Sonrasında bu veriler, çalışma kapsamında elde edilen mürekkeplerin özellikleri ile karşılaştırılmıştır. Ek olarak elde edilen mürekkeplerin niteliklerinin belirlenmesinde, çeşitli karakterizasyon yöntemlerinden ve teorik hesaplamalardan destek alınarak su bazlı mürekkeplerin baskıya uygunluğu ögünme davranışı, kristal yapısı, reolojik özellikleri gibi konuları kapsayan geniş bir perspektifte değerlendirilmiştir.

Farklı renklerdeki ticari mürekkeplerin viskozite, katı oranları, pigment içeriği, reolojik özellikleri ve tane boyut dağılımı gibi özellikleri hakkında genel bir çerçeve çizilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, solvent ve pigment gibi mürekkep bileşenlerinin mürekkep üretici firmalarına bağlı olarak değişebildiği ve hatta aynı firma içerisinde renklere göre de farklı özellikler sergilediği görülmüştür. Genel olarak mürekkepler 250-450 nm aralığında tane boyut dağılımına sahip ve yüzey alanı 10-14 m²/g aralığında değişen pigment tanelerinden oluşmaktadır. Mürekkeplerin ağırlıkça % 30-45 aralığında katı içeriğinden oluşmakta ve 0,02-0,05 Pa.s aralığında viskoziteye sahip bulunmaktadırlar. Bununla birlikte, çalışmanın başlangıcından itibaren ticari olarak kullanıma sunulan herhangi bir su bazlı mürekkep mevcut olmadığından solvent bazlı mürekkepler dikkate alınmıştır. Ancak bilinmektedir ki su bazlı mürekkeplerin baskı sistemi, tane boyutu, pigment türü gibi karakteristikleri farklı olacaktır.

Bu tez çalışmasında hammadde olarak kullanılacak pigmentlerin incelenmesi sonrasında elde edilen sonuçlara göre, turkuvaz renkli ve Vanadyum katkılı zirkon pigmenti; zirkon fazı yanında kuvars ve badeleyit fazlarından oluşmaktadır. Turuncu rutil krom antimon (OR) pigmenti de benzer şekilde rutil fazı yanında hollandit ve badeleyit gibi ikincil fazlar içermektedir. Siyah spinel pigmenti (BS) ise diğer pigmentlerden farklı olarak tamamen spinel fazından oluşmuştur. Yapıda bulunan ikincil fazların, pigmentlerin su içinde ögünmesi ile oluşabilecek etkileşimler ya da bu fazların mekanik özelliklerdeki değişim

sonrasında oluşturacağı öğünme etkinliğindeki değişimler açısından incelenmesi önem taşımaktadır.

Bu hammaddelerin tane boyutu sonuçları incelendiğinde, pigmentlerin ortalama tane boyutunun 2,3-15,7 µm aralığında değiştiği ve en iri pigmentin siyah pigment olduğu görülmüştür.

Genel olarak değerlendirildiğinde; seçilmiş olan üç farklı pigmentin mikron altı boyuta etkin bir şekilde öğütüldüğü ve katkı maddesi olarak dağıtıcı ilavesiyle sistemin elektrokimyasal kararlılığının sağlandığı görülmüştür. Pigmentler öğütme etkinliği açısından değerlendirildiğinde, $BS \leq OR \leq TZ$ şeklinde sıralandıkları görülmüştür.

Öğütme; ilk aşamalardaki yüksek kırılma hızı dolayısıyla pigment kristallerinin parçalanmasını sağlamaktadır. Bu süreç, kalıntı iri tanelerin ya da topaklanmanın sebep olduğu ikili dağılımın oluşmasına yol açmaktadır. Öğütme süresiyle yeni yüzey oluşum hızı artar. Bununla birlikte mikroyapı görüntüleriyle de teyit edilen tane boyutu ve şeklindeki karmaşık değişimler sebebiyle yüzey alanı değişimi farklı eğilimler göstermiştir.

Yüksek enerjili atritör öğütme, ortalama tane boyutunu 0,5 µm'ye düşürebilen etkili bir mikronizasyon yöntemidir. Daha ince tane boyutlarına öğütmeye devam edildiğinde pigment kristalleri deformasyona uğrayıp amorflaşabilmektedir. Ek olarak kristal boyutu 100-200 nm'den 30-40 nm'ye sonrasında 20 nm'ye kadar düşebilmektedir. Kristal boyutu artık azalmayı durdurduğunda ve yük uygulamaya devam edildiğinde amorflaşma başlar. Bu durumda pigment taneleri etrafında bir tabaka oluşur ve dolayısıyla renk şiddetinde belirgin bir düşüş görülür. Bu çalışmada birim hücre deformasyonu ve amorflaşma hızının pigmentlere göre karşılaştırılması durumunda $BS < TZ < OR$ sıralaması oluşturulmuştur. Bu sıralamada pigmentlerin kristal yapıları ve mekanik özellikleri yanında başlangıçta içerdikleri ikincil fazların (TZ için kuvars ve badeleyit, OR için Hollandit ve Korund) etkisi olabileceği düşünülmektedir. Ancak konuyla ilgili herhangi bir inceleme yapılmamıştır.

Amorflaşma derecesinin dekorasyon sürecinde desen kalitesine etkisi net olarak literatürde mevcut değildir. Ticari mürekkeplerin de üretiminde amorflaşmanın görüldüğü bilinmektedir. Bu sebeple çalışmada karşılaşılan

amorflaşma sorununun kabul edilebilirlik seviyesinin değerlendirilmesinin, bu mürekkeplerin ticarileştirilmesi çalışmalarında gerekli olacağı düşünülmektedir.

Pigmentlerin optik özellikleri öğütme işlemine oldukça hassastır. Bu sebeple öğütme işlemi sonrasında görünür spektrumda absorpsiyon değerlerinde belirgin bir düşüş ve beraberinde ışık saçılımında artış görülmüştür. Bu davranış, idrokromatik pigmentlere göre (temel bileşenle renklendirilen; örn. spinel) allokromatik pigmentlerde (dopant ile renklendirilen; örn. V-ZrSiO₄) daha çok görülen kristal yapıdaki bozulmanın göstergesi olabilmektedir.

Pigmentlerin renk özellikleri öğütmenin etkisiyle değişim göstermiştir. Renk davranışı, transparan ve mat porselen karo sırlarına katılmadan önce ve sonra incelenmiştir. Parlaklık ve kroma değerlerindeki değişim, pigmentlerin kristal kırınımları, deformasyon dereceleri ve amorflaşma davranışları sebebiyle her pigment için farklı davranış sergilemiştir. Pişirim öncesinde, öğütmenin başlangıç aşamalarında TZ ve OR pigmentlerin renk değerlerinde iyileşme görülmüştür. Bu davranış, tane boyutunun incelenmesi ile beklenen ışık soğurma ve saçılım davranışında iyileşme beklentisini desteklemektedir. Pigmentler mikron altı boyuta indirildiğinde renk performansları kötüleşmiş ve kroma değerlerinde düşüş görülürken parlaklık değerlerinde artış görülmüştür. BS pigmentinin ortalama tane boyutu yaklaşık 1 mikron değerinde olduğundan renk değerlerinde belirgin değişim olmamıştır. Parlaklık değerleri tane boyutu incelidikçe artmış ve TZ için 0,4 mikron ve OR için 0,6 mikron tane boyutlarında maksimum değerine ulaşmıştır. Bu tane boyutundan sonra azalmaya başlamıştır.

Pigmentlerin pişirim sırasındaki davranışları transparan ve mat sırlarda kullanımı ile elde edilen renk farkları değerlerine göre incelenmiştir. Pigment taneleri mikron altı mertebeye öğütüldüğünde ani bir değişim görülmüş ve renk şiddeti azalmıştır. Renk şiddetindeki azalmanın sebebi, tane yüzey alanındaki belirgin artış sebebiyle reaktivitenin artması, renklendirici elemanın bozunması ve kristal yapısının deformasyona uğraması olduğu yorumu yapılmaktadır.

Sistem kararlılıkları incelendiğinde katkı maddesi kullanılmadan yapılan öğütme sonrası zeta potansiyel değerlerinin 0, -30 mV değer aralığında olduğu ve katkı maddesi ilavesi ile -40mV değerinin altına düştüğü, diğer bir deyişle kararlılığın arttığı görülmüştür. Bir sonraki aşamada glikol ilave edilmesi

sonrasında zeta potansiyel değerleri belirgin şekilde azalmış ve yaklaşık -100 mV değerine ulaşılmıştır.

Her üç sistemin standart öğütme koşullarında reolojik özellikleri incelendiğinde TZ ve OR sistemlerinin Newtonian, BS sistemin jelleşmeden ötürü psödoplastik akış davranışına sahip olduğu gözlemlenmiştir. Anlık viskozite değerleri çoktan aza doğru BS, TZ ve OR mürekkeplerine ait değerler olarak sıralanmaktadır. Dijital mürekkeplerin viskozitesi 0.020-0.040 Pa.s aralığında olması tercih edilmektedir. Bu sebeple OR pigmentin gerekenden düşük, BS pigmentin gerekenden yüksek olduğu yorumu yapılmaktadır.

Mürekkep numunelerinin baskıya uygunluk derecelerinin teorik olarak değerlendirilmesi amacıyla Reynold ve Ohnesorge numaraları hesaplanmış ve elde edilen sonuçlara göre her üç sistemin sadece su içeren ve sulu sisteme glikol ilave edilmiş haldeki karakteristiklerinin baskı için uygun olduğu görölmüştür. Diğer yandan, pratikte dijital kafanın tıkanması ve pişirim sonrası renk farklılaşması gibi sonuçlarla karşılaşılmıştır. Bunun sebebinin, ticari mürekkeplerden farklı olarak çok daha az miktarda ve türde kimyasal kullanılmasının olduğu düşünölmektedir. Ticari su bazlı mürekkeplerin belirgin oranda farklı türde kimyasal maddeler içerdiiği ve ürün kalitesini bu kimyasal maddelerin desteklediği bilinmektedir. Bu proje çalışmasında ise tamamen su bazlı bir sistemi temsil etmesi ve çevre ve insan sağlığı açısından ilave kimyasallardan mümkün olduğunca uzak durulması amacıyla yalnızca su ile çalışılacak şekilde çalışmalar düzenlenmiştir.

9. ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında su bazlı mürekkepleri temsil etmesi adına tamamen su ile hazırlanan süspansiyonlara öğütme uygulanmıştır. Çalışmanın devamında ticari su bazlı mürekkep reçeteleri üzerinde çalışılıp elde edilebilecek en çevre dostu ve insan sağlığına uygun su bazlı ticari mürekkeplerin elde edilmesinin etkili olacağı düşünülmektedir.

Ticari su bazlı mürekkeplerin geliştirilmesine yönelik çalışmaların düzenlenmesinde, mevcut su bazlı sistemlerin standart olarak kabul edilmesi ve laboratuvar ortamında baskı denemelerinin daha detaylı yapılması tamamlayıcı etkenler arasındadır.

Bir diğer araştırılması gereken konunun, pigment sıvı etkileşimlerinin detaylandırılması ve amorf yapı oranının desen kalitesine ne derecede etki ettiğinin belirlenmesi olduğu düşünülmektedir. Elde edilen sonuçlar ışığında amorflaşma derecesinin kabul edilebilir değerler dışında olması durumunda amorflaşma oranını azaltıcı önlemlere yönelik çalışmalar araştırılabilir.

Reçete çalışmalarını detaylandırırken, aynı renge sahip farklı oranlarda renklendirici element içeren pigmentlerin birbiriyle karşılaştırılması faydalı olacaktır.

Pigment seçiminde oluşturacağı etkiyi kontrol edebilmek adına ikincil fazlar içermeyen, tamamen renklendirici fazdan oluşan pigmentlerin seçimi önem taşımaktadır.

Tez çalışması sırasında siyah mürekkepte karşılaşılan jelleşme sorunu ticari siyah mürekkeplerde de karşılaşılan bir sorundur. Ancak diğer pigmentlerden farklı olarak siyah pigmentin nasıl bu soruna yol açtığı tartışma konusudur. Detaylı şekilde bu konunun bilimsel olarak araştırılabileceği düşünülmektedir.

Dekorasyon sürecinde mürekkep yanında, desenin uygulandığı altlığın taşıdığı sıvı yüzeyinin kimyasal içeriği de desen kalitesini etkileyebilmektedir. Bu sebeple su bazlı mürekkeplere uygun frit reçetelerinin geliştirilmesi de araştırılabilecek diğer bir konudur.

KAYNAKLAR

- Adair R. J. H., Suvacı E., Sindel J. (2001), Surface and colloid chemistry, *Encyclopaedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier Publishing, The Netherlands, **9**, 8996-9006.
- Akdemir S. (2010), *Seramik Mürekkep Formülasyonlarında Kullanılan Pigmentlerin Kararlılığını Etkileyen Parametrelerin Belirlenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, sf. 4-6.
- Akiyama S., Kozawa K., Yoshida H. (2004), *Effect of blade angle on crystallinity change in a mechanical impact mill*, Journal of Chemical Engineering of Japan, **37**, 10, 1207-1214.
- Anonim (2000), Malvern Technical Notes, *Zeta Potential An Introduction in 30 Minutes*, <http://www3.nd.edu/~rroeder/ame60647/slides/zeta.pdf>.
- Anonim (2010), Acimac Notebooks, *Digital Decoration of Ceramic Tiles*, http://h10088.www1.hp.com/gap/Data/EHS/hp_c_and_i_printing.
- Atkinson A., Doorbar J. , Hudd A., Segal D.L., White P.J., (1997), *Continuous Ink-Jet Printing Using Sol-Gel "Ceramic" Inks*, Journal of Sol-Gel Science and Technology 8, 1093-1097.
- Buxbaum G., (1998), *Industrial Inorganic Pigments*, Wiley-VCH YayınEvi, Weinheim, 1998, 289.
- Bergström L., (1998), *Shear thinning and shear thickening of concentrated ceramic Suspensions* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **133**, 151-155.

- Biswas S. K., Dhak D., Pathak A., Pramanik P. (2008), *Chemical synthesis of environment-friendly nanosized yellow titanate pigments*, Materials Research Bulletin, **43**, 665–675.
- Braun R.M., Kolacz J., Hoyer D.I. (2002), *Fine dry comminution of calcium carbonate in a Hicom mill iwth an Inprosyst air classifier*, Minerals Engineering **15**,123–129.
- Calger N. A., Selman H. D. (1997), *Radiation Curable Ink Composition*, A.B.D. Patent No: 6114406.
- Cavalcante P.M.T., Dondi M., Guarini G., Raimondo M., Baldi G. (2009), *Colour performance of ceramic nano-pigments*, Dyes and Pigments, **80**, 226–232.
- Conceicao S.I., Olherob S., Velho J.L., Ferreira J.M.F. (2003), *Influence of shear intensity during slip preparation on rheological characteristics of calcium carbonate suspensions*, Ceramics International, **29**, 365–370.
- Crasta G. P. (2012), *Boom in digital technology*, Ceramic World Review No:97, 64-88.
- Derby B. (2010), *Inkjet Printing of Functional and Structural Materials: Fluid Property Requirements, Feature Stability, and Resolution*, Annu. Rev. Mater. Res., **40**, 395–414.
- Eberhardt J., Massen R., Schmitt C. (2012), *Productivity Enhancement by Camera Based Inspection of the Visibility of Defects in Ink-Jet Printed Ceramics*, Qualicer 2012, 1-6.
- Eckert, J. (1997), *Mechanical alloying of highly processable glassy alloys*, Materials Science and Engineering, **364-373**, 226-228.

- Enzot, S., Bonett, E., Soletta I. and Cocco G. (1991), *Structural changes induced by the mechanical alloying of crystalline metal powders*, J. Phys. D: Appl. Phys., **24**, 209-216.
- Eppler R. A., Eppler D. R. (1998), “*Glazes and glass coatings*”, The American Ceramic Society, Westerville, Ohio, ABD, 113-172.
- Eppler R. A. (2000), *Glazes and Glass Coatings*, Am. Ceram. Soc., Westerville, 30-135.
- Eskin D., Zhupanska O., Hamey R., Moudgil B., Scarlett B. (2005), *Microhydrodynamics of stirred media milling*, Powder Technology, **156**, 95 – 102.
- Farrokhpay S., (2009), *A review of polymeric dispersant stabilisation of titania pigment*, Advances in Colloid and Interface Science, **151**, 24–32.
- Fitzpatrick H. F. (2010), *Classification and chemical descriptions of the complex inorganic color pigments*, Color Pigments Manufacturers Association, Inc, Washington, A.B.D., 39-51.
- Fuerstenau D. W., Kapur P. C., Schoenert K., Marktscheffel M. (1990), *Comparison of energy consumption in the breakage of single particles in a rigidly mounted roll mill with ball mill grinding*, International Journal of Mineral Processing, **28**, 1-2, 109-125.
- Gao M. W., Forssberg E. (1993), *A study on the effect of parameters in stirred ball milling*, International Journal of Mineral Processing, **37**, 1-2, 45-59.
- Garcia F., Bolay N. L., Frances C. (2002), *Changes of surface and volume properties of calcite during a batch wet grinding process*, Chemical Engineering Journal, **85**, 177–187.

- Gardini D., Matteucci F., Blosi M., Costa A. L., Dondi M., Galassi C., Raimondo M., Baldi G., Cinotti E., (2006), *Chemico-physical properties of nano-sized ceramic inks for inkjet printing*, QUALICER 2006, BC 397-408.
- Gargori C., Cerro S., Galindo R., Monro's G., (2010), *In situ synthesis of orange rutile ceramic pigments by non-conventional methods*, *Ceramics International*, **36**, 23–31.
- Gaşan H., (2003), *Mekanik Alaşımlandırma ile $Al_{89,2}Fe_{10,8}$ üretimi ve amorf yapısının incelenmesi*, Y.L. Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Graves G. A., Boehm T., (2007) *Mill media considerations for high energy mills* *Minerals Engineering* **20**, 342–347
- Hudd A., (2010), *Inkjet Printing Technologies*, *The Chemistry of Inkjet Inks*, World Scientific Publishing, 3-18.
- Hunt R. W. G., Pointer M. R., (2011), *Colour Measurement*, (M. A. Kriss, L. W. Mac Donald Ed.) John Wiley and Sons, A.B.D., 2.
- Hutchings I., (2010), *Inkjet printing for the decoration of ceramic tiles: technology and oppotunities*, QUALICER 2010, 1-17.
- Jang D., Kim D., Moon J., (2009), *Influence of Fluid Physical Properties on Ink-Jet Printability*, *Langmuir*, **25**, 2629-2635.
- Jankovic A., (2003), *Variables affecting the fine grinding of minerals using stirred mills*, *Minerals Engineering*, **16**, 337–345.
- Karaer Y., (2011), *Digital Projects of Turkey*, Smaltochimica 2011 Raporu.

- Karaer Y., (2013), *Digital Projects of Turkey*, Smaltochimica 2013 Raporu.
- Karaer Y., (2014), *Digital Projects of Turkey*, Smaltochimica 2014 Raporu.
- Kettle J., Lamminmaki T., Gane P., (2010), *A review of modified surfaces for high speed inkjet coating*, *Surface & Coatings Technology*, **204**, 2103–2109.
- Kingery W. D., Bowen H. K., Uhlman D. R., (1960), *Introduction to Ceramics*, John Wiley Sons, NewYork, A.B.D., 768-780.
- Kumar A., Choudhury R., (2014;a), *Object Appereance and Colour*, Principles of Colour and Appearance Measurement, (2014), 53-102.
- Kumar A., Choudhury R., (2014;b), *Colour Measurement Instruments*, Principles of Colour and Appearance Measurement, 221-269.
- Kumar A., Choudhury R., (2014;c), *Colour and appearance attributes*, Principles of Colour and Appearance Measurement,103-143.
- Kulp T. D., Fuld K., (1995), *The Prediction of Hue and Saturation for Non-spectral Lights*, *Vision Res.* **35**, 21, 2967-2983.
- Küçükoğlu E., (2014), *Kahverengi Pigmentlerin İnkjet Mürekkepleri İçin Öğütülmesi ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Lazaro V., Mateu A., Reig Y., Brevia A., (2012), *Beyond colour decoration by Inkjet Technology*, Qualicer 2012, 1-12.
- Lee L. T., Somasundaran P., (1989), *Adsorption of Polyacrylamide on Oxide Minerals*, *Langmuir*, **5**, 854-860.

- Lewis P. A., (1998), *Colorants:organic and inorganic pigments*, Azimuth, **1**, 283-312.
- Lewis J.A., (2000) *Colloidal Processing of Ceramics*, J. Am. Ceram. Soc., **83**, 2341–2359.
- Lindqvist U., Andersen K., Fogden A., Hakola L., Hallstensson K., Heilmann J., Wallström E., Zhmud B., (2003), *Innovations In Inkjet Technology*, NATTKLINIK, Project Report (Procect Number:01008).
- Lu S., Pugh R. J., Forssberg E. (Editörler), (2005), *Dispersion of particles in liquids*, Interfacial Separation of Particles, Studies in Interface Science, **20**, 517-558.
- Lunáková P., Trojan M., Luxová J., Trojan J., (2013) *BaSn_{1-x}Tb_xO₃: A new yellow pigment based on a perovskite structure*, Dyes and Pigments, **96**, 264-268.
- Ma, E., (2003), *Amorphization in mechanically driven material systems*, Scripta Materialia, **49**, 941–946.
- Magdassi S., (2010), *Ink requirements and formulation guidelines*, The Chemistry of Inkjet Inks, World Scientific Publishing, 19-42.
- Matteucci F., Baldi G., Gardini D., Blosi M., Cinotti E., Dondi M., Costa A.L., Galassi C., (2006), *Nano inks*, Ceramic Industry, October 2006 (http://www.ceramicindustry.com/Articles/Feature_Article/ebb4f67934bfd010VgnVCM100000f932a8c0).
- Mende S., Ott K., (2013), *Islak öğütme proseslerinin optimizasyonu*, Netzsch Öğütme ve Dispersiyon Teknikleri Semineri Notları, 51-54.

- Middlemiss S., (2007), *Surface damage effects in single particle comminution*, Int. J. Miner. Process. 84 (2007) 207–220.
- Miller M. L., Ewing R. C., (1993), *Image Simulation of Partially Amorphous Materials*, Ultramicroscopy, **48**, 203–237.
- Monari P., (2010), *System's approach to digital ceramic decoration*, Digital Decoration of Ceramic Tiles, ACIMAC Notebooks, ITALY, 48-55.
- Myers D., (1999), *Surfaces, Interfaces, and Colloids*, John Wiley & Sons, Inc, Second Edition, 9-96.
- Myers M. A., Chawla K. K., (2009), *Mechanical Behavior of Materials*, Cambridge University Press, 98-103.
- Naderi M., (2015), *Surface Area: Brunauer–Emmett–Teller (BET)*, Progress in Filtration and Separation, 585-608.
- Niasari M. S., Mohandes F., Davar F., (2009), *Preparation of PbO nanocrystals via decomposition of lead oxalate*, Polyhedron, **28**, 2263–2267.
- Ohenoja K., Illikainen M., Niinimäki J., (2013), *Effect of operational parameters and stress energies on the particle size distribution of TiO₂ pigment in stirred media milling*, Powder Technology, **234**, 91–96.
- Ohkawa T., Matsumoto O., (2003), *Non-aqueous Ink Composition*, A.B.D: Patenti No:0177948A1.
- Ovid'ko A., (1991), *On mechanisms for solid state amorphizing transformations in metallic materials*, Journal of Physics, Applied Physics, **24**, 2190-2195.

- Özel E., Turan S., (2007), *Production of coloured zircon pigments from zircon*, Journal of the European Ceramic Society, **27**, 1751–1757.
- Pashley, R.M., (2004), *Applied Colloid and Surface Chemistry*, John Wiley & Sons, 93-120.
- Patton T. C., (1979), *Paint flow and pigment dispersion: A rheological approach to coating and ink technology*, Wiley&Sons., A.B.D., 1-11.
- Patterson D., (1967), *Pigments: an Introduction to Their Physical Chemistry*, Elsevier Publishing Co. Amsterdam, 1-24.
- Peukert W., (2004), *Material properties in fine grinding*, Int. J. Miner. Process. **74**, 13–17.
- Ponnambalam P., Ramakrishnan N., Rajesh P.K., Prakasan K., (2006), *Rheological Behaviour of Ceramic Inks for Direct Ceramic Inkjet Printing*, Defence Science Journal, 56, 2, 279-288.
- Pourghahramani P., (2006), *Effects of Grinding Variables on Structural Changes and Energy Conversion during Mechanical Activation Using Line Profile Analysis (LPA)*, Lisans Tezi, Lulea Teknoloji Üniversitesi, İsveç, 1-8.
- Pourghahramani P., Forssberg E., (2006), *Comparative study of microstructural characteristics and stored energy of mechanically activated hematite in different grinding environments*, Int. J. Miner. Process., **79**, 120–139.
- Ragnetti M., (2006), “Ceramic inks for digital decoration” Ceramic World Review, **68**, 136-139.
- Reed J., (1995), *Principles of Ceramic Processing*, 313-334.

- Richerson D., (1992), *Modern Ceramic Engineering*, Marcel Dekker Inc. 386-393.
- Ripoll C., Heydorn C., Vega R., Roche S., (2006), *Industrial Decoration Ink*, Avrupa Patenti No:1840178A1.
- Smyth J. R., Bish D. L., (1988), *Crystal Structures and Cation Sites of the Rock-Forming Minerals*, Allen & Unwin, Boston, 35-50.
- Sommer M., Stenger F., Peukert W., Wagner N.J., (2006), *Agglomeration and breakage of nanoparticles in stirred media mills—a comparison of different methods and models*, *Chemical Engineering Science*, 61, 135 – 148
- Spinelli, H. J., (1998), *Polymeric dispersants in inkjet technology*, *Advanced Materials*, **10**,15, 1215-1218.
- Suryanarayana C., (2001), *Mechanical alloying and milling*, *Progress in Materials Science* **46**, 1-184.
- Suryanarayana, C., Ivanov,E.,(2001), *The science and technology of mechanical alloying*, *Materials Science and Engineering*, **A304–306**, 151–158.
- Thometzek P., Ludwig A., Karbach A., Köhler K., (1999), *Effects of morphology and surface treatment of inorganic pigments on waterborne coating properties*, *Progress in Organic Coatings*, **36**, 201-209.
- Vari A., (2000), *Glazing and decoration of ceramic tiles*, ACIMAC SALA, Italy,66-72.
- Wang Y., Forssberg E., (2006), *Production of carbonate and silica nano-particles in stirred bead milling*, *Int. J. Miner. Process.*, **81**, 1–14.

Watanabe O., Hibino T., Sakakibara M., (2012), *Development of An Ink-Jet Printing System For Ceramic Tile*, Qualicer 2012, 1-10.

White W. B., (2003), *Basic science of advanced ceramics*, Handbook of Advanced Ceramics, (S. Somiya ve ark.,ed.), **1**, 3-80.

Yurdakul H., Turan S., Özel E ., (2011), *The mechanism for the colour change of iron chromium black pigments in glazes through transmission electron microscopy techniques*, Dyes and Pigments, **91**, 126-133.

Zügner S., Marquardt K., Zimmermann I., *Influence of nanomechanical crystal properties on the comminution process of particulate solids in spiral jet mills*, European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, **62**, 194–201.