

**NANO BOYUTLU CO-FERRİT
PİGMENTLERİNİN ÜRETİMİ VE
ÖĞÜTME PROSESİNİN PİGMENT ÖZELLİKLERİNE
OLAN ETKİSİNİN BELİRLENMESİ**

Hasan YÜNGEVİŞ

Yüksek Lisans Tezi

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Nisan-2012

**Bu tez çalışması Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu
(TÜBİTAK) kapsamında desteklenmiştir. Proje Numarası: 110M422**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Hasan YÜNGEVİŞ' in “**Nano boyutlu Co-Ferrit pigmentlerinin üretimi ve öğütme prosesinin pigment özelliklerine olan etkisinin belirlenmesi**” başlıklı **Seramik Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 23.03.2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Doç. Dr. Emel ÖZEL
Üye	: Doç. Dr. Emrah DÖLEKÇEKİÇ
Üye	: Doç. Dr. Münevver ÇAKI

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

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

NANO BOYUTLU CO-FERRİT PİGMENTLERİNİN ÜRETİMİ VE ÖĞÜTME PROSESİNİN PİGMENT ÖZELLİKLERİNE OLAN ETKİSİNİN BELİRLENMESİ

Hasan YÜNGEVİŞ

**Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman: Doç. Dr. Emel ÖZEL
2012, 71 sayfa**

Bu tez çalışması kapsamında ink-jet mürekkep renklerinden biri olan siyah renkli, yüksek kimyasal ve termal kararlılığa sahip Co-ferrit (CoFe_2O_4) pigmentlerinin nano boyutta üretilmesi ele alınmıştır. Bu kapsamda, CoFe_2O_4 pigmentin geleneksel seramik yöntemle üretimi, nanoboyuta öğütülmesi ve öğütme parametrelerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca pigment tozlarının alternatif olarak birlikte çöktürme prosesi ile nano boyutta üretilmesi ve öğütülmüş pigment tozlarıyla fiziksel özelliklerinin karşılaştırılması da hedeflenmiştir. CoFe_2O_4 pigmentleri geleneksel ve birlikte çöktürme olmak üzere iki farklı metotla farklı tane boyut aralığında başarıyla üretilmiştir. Geleneksel yöntem ile Co_3O_4 ve Fe_2O_3 başlangıç hammaddeleri 1200°C ' de kalsine edilerek ortalama 800 nm boyut aralığında olan pigment tozları üretilmiştir. Birlikte çöktürme yöntemiyle ise Co-ferrit siyah pigmenti $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve CoCl_2 başlangıç malzemelerinin sulu çözeltilerinden çöktürülerek 800°C 'de kalsinasyonu ile ortalama 58 nm tane boyut aralığında elde edilmiştir. Öğütme prosesi öncesinde yapılan sedimentasyon deneyleriyle CoFe_2O_4 pigment tozları için en kararlı ortamın DEG ve ağırlıkça %2.5 STPP içeren sisteminden oluştuğu belirlenmiştir. Geleneksel yöntemlerle üretilen pigmentlerin öğütme sonrasında tane boyutu eksel değirmen kullanılarak 4 saatlik öğütme sonunda yaklaşık 190 nm'ye indirilmiştir. Atritör tipi değirmende ise 4 saat sonunda 465 nm gibi daha yüksek tane boyutu elde edilmiştir. Sonuç olarak, inkjet baskılama teknolojisinde kullanılan mürekkeplerde kullanılan pigmentlerin ortalama tane boyutunun 200-400 nm aralığında olduğu göz önünde bulundurulduğunda, öğütme yoluyla inkjet mürekkeplerinde kullanılabilme potansiyeline sahip nanoboyutlu CoFe_2O_4 siyah pigmentleri renk özellikleri korunarak başarıyla üretilmiştir.

Anahtar kelimeler: Seramik dekorasyon, İnkjet dekorlama, Mürekkep, Pigment, Öğütme

ABSTRACT

Master of Science Thesis

PRODUCTION OF NANO SIZED CO-FERRITE PIGMENTS AND DETRMINING THE EFFECT OF MILLING PROCCES TO PIGMENT PROPERTIES

Hasan YÜNGEVİŞ

Anadolu Universty
The Graduate School of Sciences
Department of Ceramic Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Emel ÖZEL
2012, 71 pages

In this thesis report, the production of nanosize black Co ferrite (CoFe_2O_4) pigment which has high thermally and chemically stability was studied. Therefore, the aim of the study is to produce the CoFe_2O_4 pigment by conventional ceramic method, to reduce the particle size to nanoscale by alternative grinding techniques and to investigate the grinding parameters. Additionally, nanosize CoFe_2O_4 pigment was produced by nonconventional coprecipitation method and color properties of this pigment was compared with milled nanosize pigment. Black CoFe_2O_4 pigment was synthesized by ceramic method with Co_3O_4 ve Fe_2O_3 at 1200°C with 800 nm particle size. In addition, CoFe_2O_4 pigment was synthesized with the grain size of 58 nm by coprecipitation method from the aqueous solutions of $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and FeCl_3 than was calcined at 800°C . According to sedimentation tests that was carried out before milling the most appropriate medium contains DEG as medium and 2.5 wt.% STPP as dispersant. The mean particle size of pigments produced by conventional method, was reduced to 190 nm after 4 h grinding by planetary mill whereas, 465 nm of particle size was obtained with attrition milling in same time interval. In conclusion, nanosize CoFe_2O_4 black pigments which has an application potential in ceramic ink-jet inks was successfully produced by grinding without any colour deterioration considering to inks used in inkjet printing having about 200-400 nm particle size.

Keywords: Ceramic decoration, Inkjet printing, Ink, Pigment, Grinding

ÖNSÖZ

“Nanoboyutlu Co-ferrit pigmentlerinin üretimi ve öğütme prosesinin pigment özelliklerine olan etkisinin belirlenmesi” başlıklı çalışmada, inkjet mürekkep renklerinden biri olan siyah renkli, yüksek kimyasal ve termal kararlılığa sahip Co-ferrit (CoFe_2O_4) pigmentlerinin nanoboyutta üretilmesi ele alınmıştır. CoFe_2O_4 pigmenti geleneksel seramik yöntemle üretilerek, nanoboyuta öğütülmesi ve öğütme parametreleri incelenmiştir. Ayrıca pigment tozları alternatif olarak birlikte çöktürme prosesi ile nanoboyutta üretilmiş ve öğütülmüş pigment tozlarıyla fiziksel özellikleri karşılaştırılmıştır. Bu çalışmanın gerçekleşmesinde büyük emekleri olan desteğini her zaman arkamda hissettiğim tez danışmanım Doç. Dr. Emel ÖZEL’ e, TEM çalışmalarımnda sabırla yardımcı olan Pınar KAYA’ ya, değerli yardımları, önerileri ve dostlukları için sevgili arkadaşlarım Mert GÜL, Melih ÖZÇATAL, Merve YAYGINGÖL, Uğur Can ÖZÖĞÜT’ e ve Eda KÜÇÜKOĞLUNA en içten dileklerimle teşekkürlerimi borç bilirim.

Hasan YÜNGEVİŞ
Nisan 2012

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
ÖNSÖZ.....	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
Sayfa	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
1. GİRİŞ	1
2. SERAMİK DEKORASYON TEKNİKLERİ VE MÜREKKEPLER	3
2.1. Dekorasyon Teknikleri	4
2.1.1. Elek Baskı Yöntemi	4
2.1.2. Tambur Baskı.....	4
2.1.2.1. Rotokolor.....	5
2.1.2.2. Elek Rotatif Baskı	5
2.1.3. İnkjet Dekorlama	6
2.2. İnkjet Dekorlamada Kullanılan Mürekkepler.....	10
2.2.1. Mürekkep Bileşenleri.....	12
2.2.1.1. Solventler (Taşıyıcı Sistem).....	13
2.2.1.2. İnorganik Pigmentler.....	14
2.3. Öğütme	20
2.3.1. Eksenel Bilyeli Değirmen.....	21
2.3.2. Atritör Değirmen	22
2.4. Öğütme Performansını Etkileyen Parametreler.....	23
2.5. Öğütme Sırasında Oluşan Problemler	24
2.6. Amaç	26
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	28
3.1. CoFe ₂ O ₄ Siyah Pigmentinin Geleneksel Yöntem ile Sentezi.....	28
3.2. Kalsine Edilen CoFe ₂ O ₄ Siyah Pigmentinin Karakterizasyonu	29
3.3. CoFe ₂ O ₄ Siyah Pigment Süspansiyonlarının Hazırlanması.....	30
3.4. CoFe ₂ O ₄ Pigmentlerinin Eksenel Değirmen ile Öğütülmesi.....	33
3.4.1. CoFe ₂ O ₄ Pigmentlerinin Eksenel Değirmen ile Öğütülmesi	33

3.4.2. CoFe ₂ O ₄ Pigmentlerinin Atritör Değirmen ile Öğütülmesi.....	33
3.5. Öğütülen Pigmentlerin Karakterizasyonu	33
3.6. CoFe ₂ O ₄ Pigmentlerinin Birlikte Çöktürme Yöntemi ile Üretilmesi.....	35
3.7. Birlikte Çöktürme Yöntemi ile Üretilen Pigmentlerin Karakterizasyonu.....	36
4. DENEYSEL SONUÇLAR	37
4.1. Geleneksel Yöntemle Üretilen CoFe ₂ O ₄ Pigmentlerinin Karakterizasyonu	37
4.2. CoFe ₂ O ₄ Süspansiyonlarının Karakterizasyonu	39
4.3. CoFe ₂ O ₄ Pigmentlerinin Öğütülmesi	43
4.3.1. Tane Boyutu ve Dağılımının Belirlenmesi	43
4.3.2. Eksenel Değirmen ile Öğütme Sonuçları.....	45
4.3.3. Atritör Değirmenle Öğütme Sonuçları	50
4.3.4. Değirmen Tipinin Öğütme Verimine Etkisi	55
4.4. Öğütme Sonrası Pigment Kompozisyonlarının İncelenmesi.....	57
4.5. Birlikte Çöktürme Yöntemi ile Üretilen Pigmentlerin Karakterizasyonu.....	58
4.6. Sentezlenen ve Öğütülen Pigmentlerin Renk Performansları	62
5. GENEL SONUÇLAR	65
6. KAYNAKLAR	67

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
2.2. Mürekkep Bileşenleri	12
2.3. Çeşitli bilye tiplerinin yoğunlukları ve aşınma dirençleri.....	23
4.1. CoFe ₂ O ₄ pigmentinin XRF ile belirlenen kimyasal analiz sonucu	38
4.2. Eksenel değirmen kullanılarak öğütülen pigment tanelerinin öğütme süresine bağlı olarak tane boyutu ve yüzey alanının değişimi	46
4.3. Atritör tipi değirmen kullanılarak öğütülen pigment tanelerinin öğütme süresine bağlı olarak tane boyutu ve yüzey alanının değişimi.	50
4.4. Eksenel değirmen ve atritör tipi değirmen ile 4 saat öğütülen CoFe ₂ O ₄ pigmentinin XRF ile belirlenen kimyasal analiz sonuçları.	57
4.5. Öğütme için kullanılan bilye ve değirmen haznesinin öğütme öncesi ve 4 saat'lik öğütme sonrası toplam ağırlıkları.	58
4.6. Birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenen pigmentlerin yüzey alanı ve ortalama tane boyutu.....	59
4.7. Farklı yöntemlerle sentezlenen pigmentler ile farklı değirmen tiplerinde öğütülmüş pigmentlerin CIE lab renk değerleri.	63

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

1.1. Dijital baskı yöntemiyle dekorlanmış bir karonun fırın çıkışındaki görüntüsü (Carlo ve Montani,2003).	2
2.1. Seramik karo sektöründe yıllara göre Dünya'daki İnkjet ile dekorasyon yapan şirketlerin sayısındaki artış	3
2.2. Elek Baskı Yöntemi	4
2.3. Rotokolor (silikon silindir) yöntemi ile baskı	5
2.4. Elek Rotatif Baskı (Vari, 2000).	6
2.5. Sürekli inkjet baskı sürecinin şematik gösterimi	6
2.6. Sürekli inkjet baskı.....	7
2.7. Drop on demand baskı sistemlerinde mürekkebin aktarılma şekilleri	8
2.8. Drop on demand yönteminde kullanılan transdüser.....	9
2.9. Geleneksel seramik yöntemle $CoFe_2O_4$ pigmentinin üretim prosesi	17
2.10.Sol-gel yöntemi ile hazırlanan $CoAl_2O_4$ seramik pigmentinin akış şeması.....	18
2.11. Birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan $CoFe_2O_4$ seramik pigmentinin akış şeması.....	19
2.12. a) Eksenel değirmen ile öğütme ve b) geleneksel değirmen ile öğütme.....	22
2.13. Atritör değirmenin şematik gösterimi	22
3.1. Geleneksel seramik yöntem akım şeması.	28
3.2. $CoFe_2O_4$ pigmentlerinin üretiminde kullanılan ısıtma rejimi.	29
3.3. Dağıtıcı ortamın belirlenmesi amacıyla hazırlanan sedimentasyon test düzeneği.....	31
3.4. Kullanılacak dağıtıcının belirlenmesi amacıyla hazırlanan sedimentasyon test düzeneği	32
3.5. Ağırlıkça %1-%2.5 STPP bulunan sedimentasyon test düzeneği.....	32
3.6. $CoFe_2O_4$ pigmentinin birlikte çöktürme yöntemiyle üretim akım şeması.	36
4.1. $CoFe_2O_4$ pigmentlerinin XRD karakterizasyonu sonucu	37
4.2. Kalsinasyon sonrası $CoFe_2O_4$ pigmentlerinin ikincil elektron görüntüsü.....	39
4.3. $CoFe_2O_4$ pigmentine ait zeta potansiyeli-pH grafiği.....	40
4.4. $CoFe_2O_4$ pigmentlerinin çeşitli dağıtıcı ortamlardaki sedimentasyon davranışı	41



4.5. CoFe ₂ O ₄ pigmentlerinin DEG ortamında farklı dağıtıcılar içeren süspansiyonlarında sedimantasyon davranışı	42
4.6. CoFe ₂ O ₄ pigmentlerinin farklı STPP oranı içeren süspansiyonların sedimantasyon davranışı.....	43
4.7. 1 saat öğütülen numunelerin lazer difraksiyonu ile belirlenen tane boyut dağılım grafiği.	44
4.8. 1 saat öğütülen numunelerin nanosizer ile belirlenen tane boyutu dağılım grafiği.	44
4.9. Eksenel değirmen ile 1 saat öğütülmüş numunenin ikincil elektron görüntüsü	46
4.10. Eksenel değirmen ile 2 saat öğütülmüş numunenin ikincil elektron görüntüsü.	47
4.11. Eksenel değirmen ile 3 saat öğütülmüş numunenin ikincil elektron görüntüsü.	47
4.12. Eksenel değirmen ile 4 saat öğütülmüş numunenin ikincil elektron görüntüsü.	48
4.13. Eksenel değirmen ile 4 saat öğütülmüş numunelerin a) yüksek açılı karanlık alan (HADF) ve b) aydınlık alan (BF) TEM görüntüsü.	49
4.14. Atritör değirmen ile 1 saat öğütülmüş numunenin ikincil elektron görüntüsü.	51
4.15. Atritör değirmen ile 2 saat öğütülmüş numunenin ikincil elektron görüntüsü	52
4.16. Atritör değirmen ile 3 saat öğütülmüş numunenin ikincil elektron görüntüsü.	53
4.17. Atritör değirmen ile 4 saat öğütülmüş numunenin ikincil elektron görüntüsü.	54
4.18. Öğütme sırasında oluşan kırılma mekanizmaları ve bu mekanizmalar sonucunda oluşan farklı tane boyut dağılımları karşılaştırılması	55
4.19. Eksenel ve atritör değirmenle öğütülen tanelerin yüzey alanı değişimi	56
4.20. Eksenel ve atritör değirmenle öğütülen tanelerin tane boyutunun zamana göre değişimi	56
4.21. Çöktürme yöntemi ile elde edilen CoFe ₂ O ₄ pigmentinin XRD paterni	59

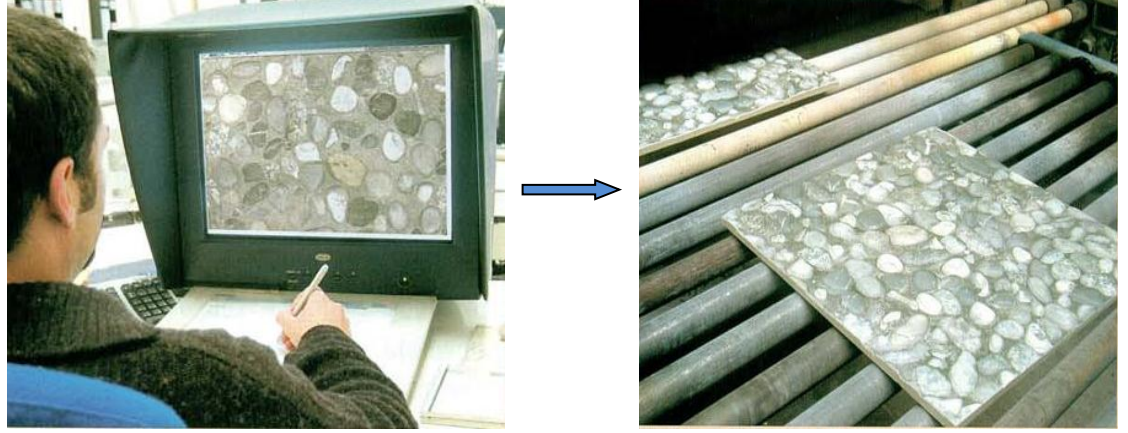
4.22. Birlikte çöktürme yöntemi ile üretilen pigmentlerin ikincil elektron görüntüsü.	60
4.23. Çöktürme yöntemi ile üretilen pigment tozlarının a) yüksek açılı karanlık alan (HADF) ve b) aydınlık alan (BF) TEM görüntüsü.	61
4.24. Öğütülen ve sentezlenen pigmentlerin dalgaboyu-reflektans eğrileri.	64

1. GİRİŞ

Son yıllarda seramik karoların teknik ve performans açısından fonksiyonel özelliklerinin geliştirilmesinin yanı sıra farklı dekorlama teknikleri ve tasarımlar uygulanarak estetik açıdan da geliştirilmesine yönelik çalışmalar hız kazanmıştır. Dekorasyon aşaması seramik kaplama malzemeleri üretim hattının büyük bir kısmını kapsadığından yeni ve ekonomik teknolojilerin geliştirilmesi, ürüne katma değer kazandırılması açısından oldukça önemlidir.

Dekorlama sürecinde önemli olan noktalardan biri; düşük maliyetle, yüksek kalitede ve yüksek üretim verimiyle 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 sorunlar mevcuttur. Son yıllarda tüketicinin estetik beklentilerinin artması sonucu, seramik sektörü dekorasyon için özel teknolojilere ihtiyaç duymaya başlamıştır ve bunun neticesinde seramik karo üzerinde yüksek kalitede dekorasyon sağlayabilmek amacıyla inkjet teknolojisi geliştirilmiştir. Farklı sektörlerde yaygın olarak kullanılan ink-jet baskılama teknolojisi seramik sektörüne yeni transfer olmuştur. Bu nedenle, mekanik ve elektronik (sensör ve aktüatör) donanımların geliştirilmesi, sırlar, mürekkepler, pigmentler, katkı maddeleri kimyası, çözücü türleri, süspansiyon kararlılığının sağlanması, reolojik özelliklerin kontrolü, tane boyutunun ayarlanması, grafik tasarımı ve yüzeye aktarma teknolojileri gibi çok geniş bir alanı kapsayan AR-GE çalışmaları yoğunlaşmıştır.

İnkjet dijital baskı teknolojisi, yüksek kalitede dekor kontrolü sağlayabilmesi, standart renkte mürekkeplerin kullanımına izin vermesi ve sürekli sistem olması ve dijital ortamdaki her türlü dekorun uygulanabilir olması açısından her geçen gün daha da cazip hale gelmektedir. Şekil 1.1’de dijital ortamda belirlenen bir dekorun seramik yer karosuna uygulanması görülmektedir (Carlo ve Montani,2003).



Şekil 1.1. Dijital baskı yöntemiyle dekorlanmış bir karonun fırın çıkışındaki görüntüsü (Carlo ve Montani,2003).

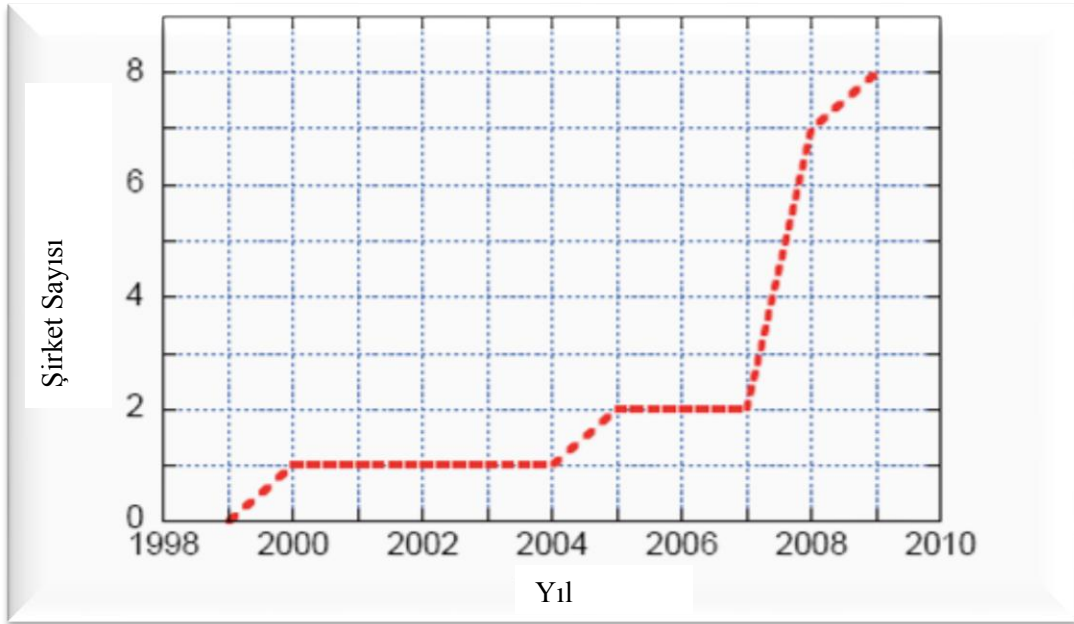
İnkjet dekorasyonunda kullanılan mürekkeplerin nano boyutta pigmentlerle hazırlanması gerekmektedir. Çünkü dekorasyonda mikron boyutlu pigmentlerle hazırlanan mürekkeplerde ortaya çıkan nozulların tıkanması, aşınması ve zayıf dispersiyon etkileri gibi problemler nano boyutta pigment kullanımıyla aşılabilmektedir. Ayrıca nano boyutlarda pigmentlerin kullanımı, beraberinde yüksek renk doygunluğu, örtücülük, yüksek oranda yansıma ve saçılma noktası yaratması vb. gibi olumlu özellikler de kazandırmaktadır.

Bitirme tezi kapsamında inkjet mürekkeplerinde kullanılmak üzere, inkjet mürekkep renklerinden (C-cyan, M-magenta, Y-yellow, K-black) biri olan siyah renkli, yüksek kimyasal ve termal kararlılığa sahip Co-ferrit (CoFe_2O_4) pigmentlerinin nano boyutta üretilmesi ele alınmıştır. Bu kapsamda, CoFe_2O_4 pigmentinin geleneksel seramik yöntemle üretimi, nanoboyuta öğütülmesi ve öğütme parametrelerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca, pigment tozlarının alternatif olarak birlikte çöktürme

prosesiyle nanoboyutta üretilerek öğütülmüş pigment tozlarıyla fiziksel özelliklerinin karşılaştırılması da hedeflenmiştir.

2. SERAMİK DEKORASYON TEKNİKLERİ VE MÜREKKEPLER

Son yıllarda insanlarda artan estetik anlayışı ile birlikte, ürünlerin teknik özellikleri kadar görsel özellikleri de önem kazanmaya başlamıştır. Bu nedenle seramik sektöründe dekorasyon gittikçe önemi artan bir süreç basamağı olmaya başlamıştır. Artan önemle beraber bu konuda yoğun çalışmalar başlatılmıştır. Elek baskı ve rotokolor gibi dekorasyon teknikleri seramik sanayisinde seri üretime uygun oldukları için geniş bir uygulama alanı bulmuştur ve yaygın olarak kullanılmaktadır. İnkjet dekorlama tekniğinin endüstriyel olarak deneme çalışmaları ilk olarak 2000’li yılların başında gerçekleştirilmiştir ancak yaygın hale gelmesi 2007 yılından sonra olmuştur (Şekil 2.1.).



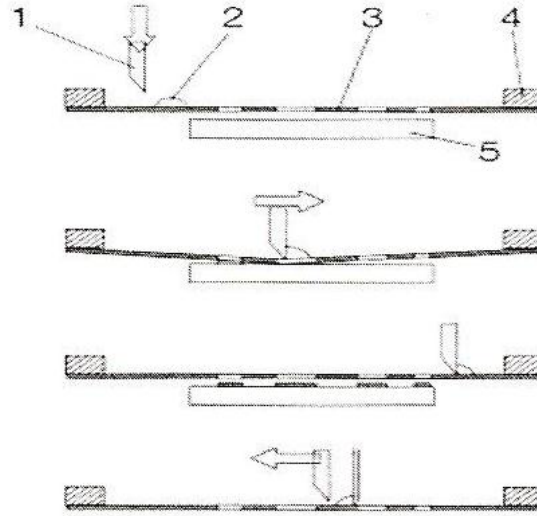
Şekil 2.1. Seramik karo sektöründe yıllara göre Dünya’daki inkjet ile dekorasyon yapan şirketlerin sayısındaki artış (Hutchings, 2010)

2.1. Dekorasyon Teknikleri

Seramik sektöründe elekbaskı, tambur baskı, rotokolor, elektrotatif baskı, ink-jet dekorlama gibi dekorasyon teknikleri kullanılmaktadır.

2.1.1. Elek Baskı Yöntemi

Baskı işlemi kısaca; boyanın elek iç yüzeyine konularak bıçak (rakle) yardımıyla sıyırılması ve boyanın açık alanlardan baskı yüzeyine geçmesiyle gerçekleşir. Bu yöntem ucuz olması ve uygulanabilir bir yöntemdir. Fakat uygulanan dekorun değiştirilmesi çok zaman alır ve baskı sırasında karo yüzeyine temas uygulanması karonun deformasyonuna neden olabilir.



Şekil 2.2. Elek Baskı Yöntemi (1.Süpürücü bıçak (rakle), 2. Mürekkep, 3. Elek kenarı, 4. Çerçeve, 5. Karo) (Vari, 2000)

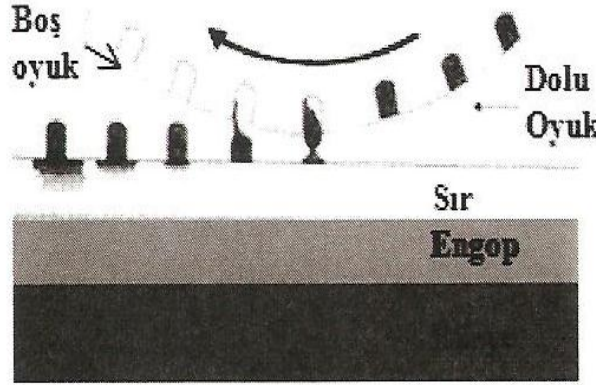
2.1.2. Tambur Baskı

Tambur baskı uygulamaları elek baskı mantığından farklı olarak çalışmaktadır. Düz elek yerine silindirik şekli verilmiş tamburlar kullanılmaktadır. Elek baskıda bir eleğe bir desen basılabilirken, bu sistemde yüzey ölçüsüne göre iki veya daha fazla desen

basılabilir. Bu teknikte silikon tambur baskı (rotokolor) ve elek tambur baskı olmak üzere iki yöntem geliştirilmiştir.

2.1.2.1. Rotokolor

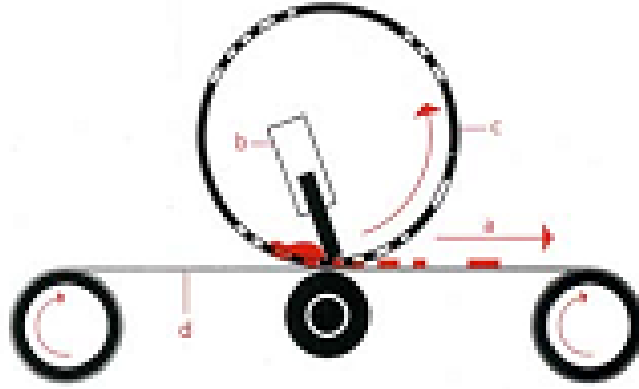
Bu yöntemde baskısı yapılacak desen, lazer ile silindirik bir yapı üzerindeki silikon yüzeye yakma yoluyla işlenir silikon yüzeye açılan deliklere dekorasyon sırasında boya pompalanır. Bu baskı sisteminde boya elek baskıda olduğu gibi elek arasından geçmez. Bunun yerine boya mikro deliklerin içerisinden karo yüzeyine transfer olur. Dekorasyon, aynı hızla hareket eden karo ile silindir arasında gerçekleşmektedir. Bu sistemde yerçekimi kuvveti ile boyanın karo yüzeyine ulaşması sonucu desen transferi sağlanmaktadır. Böylece Şekil 2.3’de görüldüğü gibi karo makine ile temas etmez. Dekorasyon karo üzerindeki deliklerden sağlanması baskı kalitesini sınırlar. Bu nedenle çok ince hatlar içeren dekorasyon uygulamaları için uygun değildir.



Şekil 2.3. Rotokolor (silikon silindir) yöntemi ile baskı (SALA, 2006).

2.1.2.2. Elek Rotatif Baskı

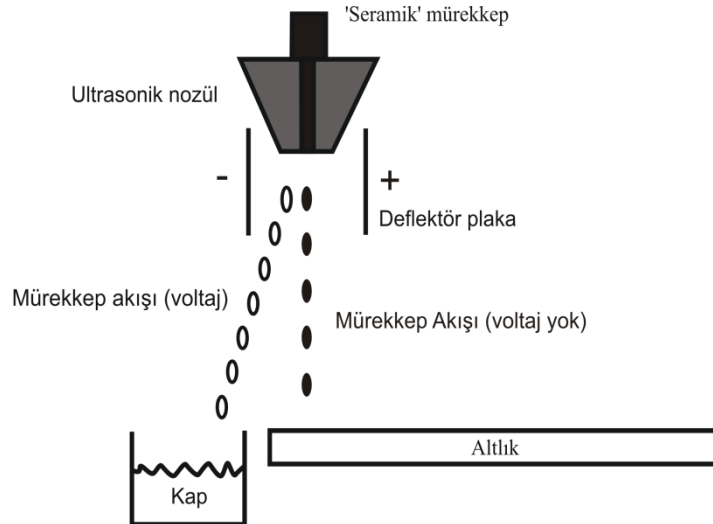
Bu tip dekorlamada baskı eleği, Şekil 2.4’de görüldüğü gibi kendi ekseninde dönen bir tamburun etrafına sarılmıştır. Tamburun iç kısmına yerleştirilen rakle yardımıyla baskı gerçekleşmektedir. Rakle sabit tambur hareketlidir. Karolar dönen elekten senkronize bir taşıma sistemi tarafından ileriye doğru taşınırlar. Bu sistem, karoları durdurulmak zorunda olmaksızın baskı yapabilmeye izin vermesi açısından seri üretime çok uygundur. Ancak desen değiştirilmesi uzun ve zor bir süreçtir.



Şekil 2.4. Elek Rotatif Baskı (VARI, 2000).

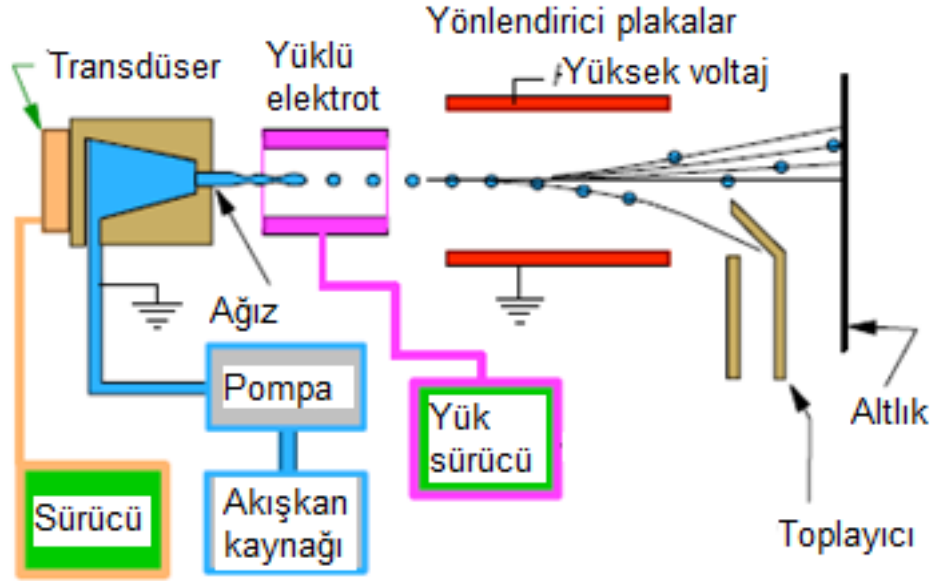
2.1.3. İnkjet Dekorlama

İnkjet tekniğinde dekorasyon, sıvı mürekkebin milyonlarca mikro damlacığın elektronik olarak kontrol edilmesiyle yapılmaktadır. Bu tekniğin uygulanmasına yönelik şematik gösterim Şekil 2.5’de sunulmuştur. Mürekkep, damlalar halinde nozuldan seramik altlık üzerine püskürtülür.



Şekil 2.5. Sürekli inkjet baskı sürecinin şematik gösterimi (Atkinson ve ark,1997).

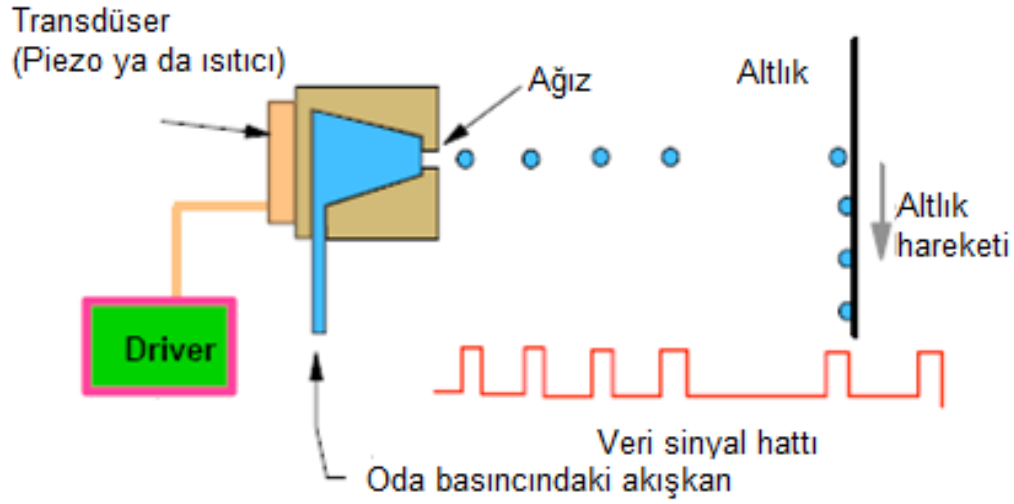
Genellikle mürekkep damlalarının yüzeye aktarılma şekline göre Sürekli inkjet (CIJ) ve Drop on demand (DOD) olmak üzere iki yöntem mevcuttur. Sürekli inkjet dekorlamada damlalar elektromanyetik dalga uygulanarak oluşturulur ve elektrostatik yükü yüklenir. Oluşan damlalar ikinci bir elektromanyetik dalga ile farklı yönlere taşınarak yüzeye aktarılır (Şekil 2.6). Bu yöntem seramik ürünlerin kenarlarına barkot uygulanması amacıyla kullanılır. Dekorlamada tercih edilmez. Bu sistemin avantajları damlaların hızla oluşturulabilmesi ve geri dönüşümün sağlanması ile atık oluşmamasıdır. Ancak mürekkebin elektriksel olarak iletken olması gerekmektedir. Diğer yandan damla geri dönüşümü sırasında kirlilik oluşabilmektedir (Hutchings, 2010).



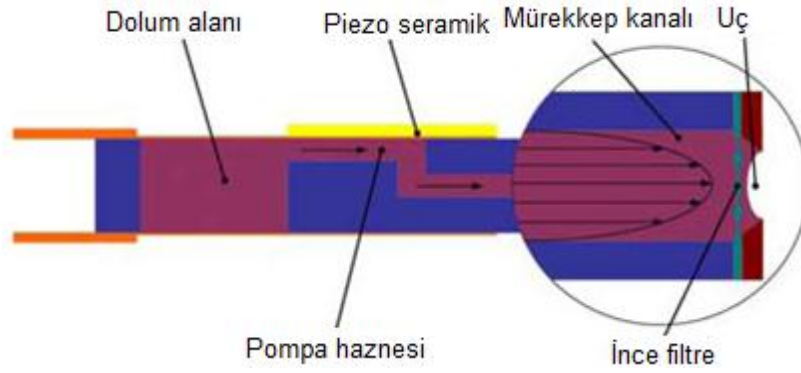
Şekil 2.6. Sürekli inkjet baskı (Hutchings, 2010).

“Drop on demand” yönteminde, piezoelektrik malzemeden yapılmış yan yana yer alan her bir uç, bir damla mürekkep damlatır (Şekil 2.7). Damla oluşumu; basınç/hız

değişimleri sağlanarak oluşturulan hacim değişimleri sayesinde gerçekleştirilir ve damla düz bir yolda ilerleyerek istenen koordinatlardaki noktaya ulaşır. Şekil 2.8’de piezoseramik uç gösterilmektedir. Bütün seramik karo dekorlama yöntemlerinde bu sistem tercih edilmektedir. Kirlilik oluşmayan bir sistemdir. Damla ihtiyaca göre oluşturulduğundan atık oluşmaz. Ancak damla oluşum hızı daha yavaştır ve mürekkep reolojisinin ayarlanması koşulu aranmaktadır Benzer bir sistem olan termal inkjet dekorlamada ince film resistörler kullanılmaktadır ve sıcaklığın etkisiyle damla oluşturulmaktadır (Hutchings, 2010).



Şekil 2.7. “Drop on demand” baskı sistemlerinde mürekkebin aktarılma şekilleri (Hutchings, 2010).



Şekil 2.8. "Drop on demand" yönteminde kullanılan transdüser (Hutchings, 2010).

İnkjet sistemi üç temel bileşenden oluşmaktadır. Bunlar; çıktı makinesi, mürekkep ve çıktı yüzeyidir. Sistemin geliştirilmesinde her bir bileşen ayrı olarak değerlendirilmelidir (Lindqvist ve ark.,2008). Uygulamada kâğıda 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 (Hutchings, 2010).

İnkjet dekorlamanın seramik karolarda uygulanmasının üç temel avantajı mevcuttur:

- Dijital bir süreç olduğundan her bir damlanın uygulanacağı nokta x-y yönünde önceden belirlenebilmektedir. Aynı zamanda her bir karonun birbirinden bağımsız desende üretilebilmesi mümkündür. Ya da tam tersi şekilde değerlendirildiğinde, bütün karolarda aynı desen elde edilebilmektedir.
- Dekorlamanın karo yüzeyine temas etmeden yapılması dolayısıyla kırılğan altlıklara da uygulanabilmesidir. Bu özellik aynı zamanda girintili yüzeylerin de dekorlanabilmesine olanak sağlar.
- Üçüncü avantaj ise geniş bir aralıktaki mürekkep malzemesinin kullanılabilmesidir. Tek sorun, sıvı halde kullanılan pigmentin viskozite ve yüzey gerilimi gibi fiziksel özelliklerinin uygun bir aralıkta olması gerektir (Hutchings, 2010).

İnkjet dekorlamanın diğer avantajları ise aşağıda sıralanmaktadır (Hutchings, 2010):

- Doğal taş, mermer ve ahşap görünümü gibi popüler olan, ancak diğer dekorlama yöntemleriyle elde edilemeyen desenlerin istenen şekilde elde edilebilmesi,
- Yüksek çözünürlükte görüntü elde etme,
- Prototip üretimi ve yeni ürün deneme sürelerinin kısalması,
- Deseni uyarlama, desen üzerinde ufak değişiklikler ya da yeni tasarımın doğrudan yapılabilmesi,
- Desen arşivlemenin ekonomik ve pratik olması,
- Kurulum sürelerinin diğer dekorlama sistemlerine göre daha kısa olması,
- Farklı karo boyutlarına göre görüntü boyutunun değiştirilebilmesi,
- Dört mürekkeple istenen her rengin elde edilebilmesi,
- Mürekkep atığının diğer yöntemlere göre daha az olmasıdır.

2.2. İnkjet Dekorlamada Kullanılan Mürekkepler

Seramik mürekkepler, genellikle partiküller ve dağıtıldığı ortam olmak üzere iki farklı faz içeren akışkanlardır. Bazı inkjet mürekkepleri tek fazlı olan, metal tuz çözeltileridir ve Co, Cr ve Fe gibi iyonları içermektedirler. Çok dar aralıkta renk vermeleri sebebiyle çok tercih edilmemektedirler. Bu nedenle, metal tuzlarının yerine renklendirici olarak seramik pigmentler kullanılmaktadır. Solvent olarak; viskoziteleri, kaynama noktaları ve polarlık derecelerinin uygun olması nedeniyle parafin ve glikol türevi malzemeler kullanılır. Çizelge 2.1'de Kullanılan inkjet dekorlama tekniğine göre mürekkeplerin sahip olması gereken temel özellikleri sunulmuştur. Genel olarak mürekkep viskozitesi 1.5-12 cP aralığında değişmektedir ve mürekkeplerin yüzey gerilimi 30 mN/m'den daha yüksek değerlere sahiptir.

Çizelge 2.1. Mürekkeplerin temel özellikleri (Gardini, 2006)

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
Tane boyutu (nm)	<1000	<3000	<1000	<1000	<300
İletkenlik (μ S)	>500	>1000	Hayır	Hayır	Hayır
Tuz içeriği (ppm)	<100	<100	<100	<10	<10

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. Newtonian tipi akış davranışına sahip sıvı süspansiyonlarının hazırlanabilmesi için ince öğütülmüş pigment süspansiyonlarının oluşturduğu mürekkepler geliştirilmeye çalışılmaktadır (Costa ve ark., 2003; Cavalcante ve ark., 2009).

Elde edilen renk, renk verici maddelerin doğasına ve bünye ile etkileşimlerine bağlıdır. Çoğu pigment çok ince öğütülmüş olup refrakter özelliklere sahiptir. 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 (Hutchings, 2010). 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 (Gardini 2006).

Elek baskı ve inkjet dekorlama tekniklerinde kullanılan renklendiriciler arasındaki temel farklılık, inkjet mürekkeplerinde düşük tane boyutlu nano pigmentlerin (<500

nm) kullanılmasıdır. Bu pigmentlerin kullanımında karşılaşılan en önemli sorun ise yüksek yüzey alanına sahip ince tozlardan dolayı zayıf nitelikte karıştırma ve yüksek aglomerasyon eğilimidir. Bunun yanı sıra pigment yüzey alanının yüksek olmasından dolayı sıvı içerisinde çözünme oranı arttığı için kimyasal kararlılığının azalmasıdır. Belirtilen olumsuzluklara rağmen inkjet dekorasyonunun uygulanabilirliği açısından nano boyutta pigmentlerin kullanımı bir zorunluluk haline gelmiştir. Dekorasyonda mikron boyutlu pigmentlerle hazırlanan mürekkeplerde ortaya çıkan nozulların tıkanması, aşınması ve zayıf dispersiyon etkileri gibi problemler nano boyutta pigment kullanımıyla aşılabilmektedir. Ayrıca nano boyutlara pigmentlerin kullanımı, beraberinde yüksek renk doygunluğu, örtücülük, yüksek oranda yansıma ve saçılma noktası yaratması vb. gibi olumlu özellikler de kazandırır (Cavalcante ve ark., 2009).

2.2.1. Mürekkep Bileşenleri

İnkjet mürekkepleri hazırlanırken, vizkozite, yüzey gerilimi ve kararlılık gibi özelliklerin istenilen seviyede olabilmesi için reçete bileşimine, değişik katkı maddelerinin ilave edildiği bilinmektedir. Seramiklerde kullanılan mürekkepler için ilave edilen maddeler ve kullanım aralıkları farklı kaynaklardan derlenerek Çizelge 2.2’de özetlenmiştir.

Çizelge 2.2. Mürekkep Bileşenleri (Lindqvist, 2008; Costa 2003; Cote, 2003; Salavati-Niasari, 2009)

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

Çizelge 2.2’de görüldüğü üzere inkjet mürekkeplerin en önemli bileşenleri taşıyıcı sıvı (solventler) ve nano boyutlu pigmentler olduğu için bu bileşenlere kısaca değinilecektir.

2.2.1.1. Solventler (Taşıyıcı Sistem)

Mürekkepte kullanılacak solventten beklenen özellikler; çeşitli ilaveleri çözebilme, yüksek katı oranıyla düşük vizkozite, minimum eğilimde baloncuk oluşturma (öğütme sırasında), yüksek buharlaşma hızı, güvenlik (yanmama, zehirli olmama), düşük maliyet, seramik tozlara zarar vermemesi olarak sıralanabilir. Solventler çözünen bir maddeyi kimyasal değişikliğe uğratmadan, taşıyan ve/veya çözen sıvı maddelerdir (Anonim 1). Seramik mürekkeplerde kullanılan solventler moleküler yapılarına göre polar, dipolar veya nanopolar olmak üzere sınıflandırılabilir:

- Polar solventler; bu yapıya ait moleküller polar grup (OH) ve non polar bir uç taşırlar. Bu yapı R-OH şeklinde tanımlanabilir. Polar solventler polar moleküler yapıları çözmek için kullanılır. Polar çözücüler hidrofiliktir. Örnekler olarak su (H-OH), asetik asit (CH₃CO-OH), metanol (CH₃-OH), etanol (CH₃CH₂-OH), n-propanol (CH₃CH₂CH₂-OH), n-butanol (CH₃CH₂CH₂CH₂-OH) verilebilir.
- Dipolar solventler; bu moleküllerin bağında dipol momenti (molekülün kimyasal bağının polaritasinin ölçüsüdür) vardır. Bu yapılar OH grubunu içermezler. Bu gruba örnek olarak aseton ((CH₃)₂C=O), etil asetat (CH₃CO₂CH₂CH₃), asetonitril (CH₃CN), ve dimetilformamit (CH₃)₂NC(O)H) verilebilir.
- Nonpolar solventler; düşük dielektrik sabitine sahiptirler ve elektrik yükü tüm moleküle dağılmıştır. Bu moleküller hidrofobiktir. Nonpolar moleküller lipofiliktir. Karbon tetra klorür (CCl₄), benzen (C₆H₆), dimetil eter (CH₃CH₂OCH₂CH₃), hekzan (CH₃(CH₂)₄CH₃) bu grupta yer almaktadır (Anonim 2).

Mürekkep üretiminde kullanılan solventlerin genel özellikleri yukarıda verilmiştir. Solventten istenen özelliklerden yüksek buharlaşma hızı göz önünde bulundurulduğunda hidrokarbonlar ve oksijene solventler inkjet mürekkeplerde daha fazla tercih edilmektedir.

2.2.1.2. İnorganik Pigmentler

Pigment kelimesi Latince kökenli renklendirici madde anlamına gelen pigmentium kelimesinden türemiştir (Buxbaum ve Pfaff, 2005). Modern anlamda pigment kelimesi 20. Yüzyıla dayanmaktadır ve küçük tanelerden oluşan ve boyalardan farklı olarak uygulandığı ortamda çözünmeyen siyah, beyaz, renkli ve floresans organik veya inorganik katı maddeler olarak tanımlanmaktadır (Buxbaum ve Pfaff, 2005; Sala, 2003). Seramik bünyelerin, sırların ve dekorların renklendirilmesinde sadece metalik kromoforlar içeren inorganik pigmentler kullanılmaktadır. İnorganik pigmentler renklendirilecek matrise dağıtılarak, matris içinde çözünmediklerinden heterojen bir karışım oluştururlar.

Seramikler yüksek sıcaklıklarda (1000-1200°C) pişirildikleri için seramik sanayisinde kullanılan pigmentlerin en az pişirim sıcaklığına kadar dayanım göstermesi beklenir. Bu nedenle seramik sanayisinde kullanılan pigment sayısı sınırlı sayıdadır (Sala,2003). Örneğin kırmızı renk veren hematit (Fe_2O_3) ve CdSSe pigmentleri 800°C üzerinde bozunarak renk özelliklerini kaybederler (Özel, 2004).

Pigmentlerin renk özelliklerinin değişmemesi için kimyasal olarak kararlı olmaları gerekir. Pigmentlerin kimyasal kararlılığı pigmentlerin buldukları ve kullanıldıkları ortam özellikleriyle ve pigment bileşimiyle alakalıdır. Seramik sırn renklendirilmesi için kullanılan pigmentler sırların bileşimine dikkat edilerek seçilmelidirler. Seramik sırlarının bileşiminde bulunan alkali ve toprak alkali oksitler pişirim esnasında korozif ortam oluşturarak pigmentlerin bozunmasına ve renk özelliklerini kaybetmesine neden olabilirler (Eppler,2000). Ayrıca sır bileşiminde yer alan bazı

oksitler pigment bileşimine girerek farklı renkler oluşmasına da neden olabilir. Örneğin $(Cr,Fe)_2O_4$ siyah pigmenti çinko içeren sırlarda kullanıldığında sır ile etkileşime girerek $Zn(Fe,Cr)_2O_4$ kahve rengi pigmentine dönüşür (Yurdakul ve ark., 2011).

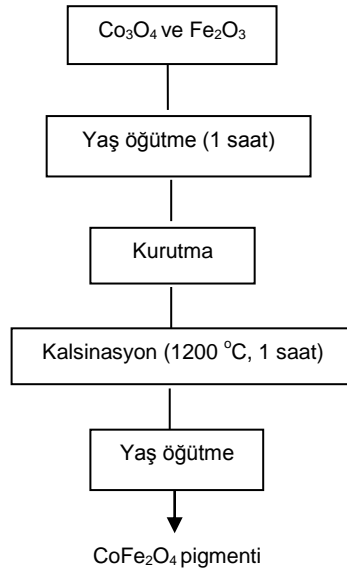
Tane boyutu ve dağılımı, pigmentlerin renk, renk gücü, örtücülük ve reolojik özellikleri gibi birçok özelliğini etkiler. Tane boyutu azaldıkça saçılım artmaktadır ve pigmentin kapaticılığı artmaktadır. Buda daha az pigment kullanımıyla daha yoğun renklerin elde edilmesini sağlar. Ayrıca son zamanlarda popüler olan seramik dekorlama tekniklerinden ink-jet dekorlama tekniği için üretilen pigmentlerin nozzle tıkanmasına neden olmaması için nano boyutta olması gereklidir. Fakat tane boyutu azaldıkça yüzey alanı artacağından pigmentlerin kullanıldığı ortam ile kimyasal etkileşime girerek kimyasal kararlılığı azaltır.

Tane boyutunun bütün bu etkileri göz önüne alındığında pigmentin kullanılacağı alana göre optimum tane boyutu belirlenmelidir. Inkjet dekorasyonda kullanılan pigmentlerin nozzle tıkanmasına neden olmaması için ortalama tane boyutu nozzle açıklığının 1/100 ü kadar olmalıdır (Airey ve ark, 1995). Genel olarak nozzle açıklığı 50μ civarındadır (Monari, 2009), buda ortalama tane boyutunun en fazla $0,5\mu$ civarında olması gerektiğini göstermektedir.

Pigmentlerin kullanım amacının renk oluşturmak olduğu düşünüldüğünde en önemli özelliği optik özellikleridir. Optik özelliklerin başında kırınım indisi gelir. Renk, malzeme ve ışık arasında meydana gelen absorpsiyon ve saçılım olaylarıyla belirlendiği için, pigmentin dağıtıldığı seramik ortamın (camın kırınım indisi: 1.6) kırınım indisi ile kıyaslandığında pigmentin daha yüksek kırınım indisine sahip olması gerekmektedir. Seramik endüstrisinde yaygın olarak kullanılan spinel yapıdaki siyah ve kahverengi pigmentlerin kırınım indisinin 1.7 ve zirkon pigmentlerin 1.9 değerinde olduğu bilinmektedir (Eppler, 2000).

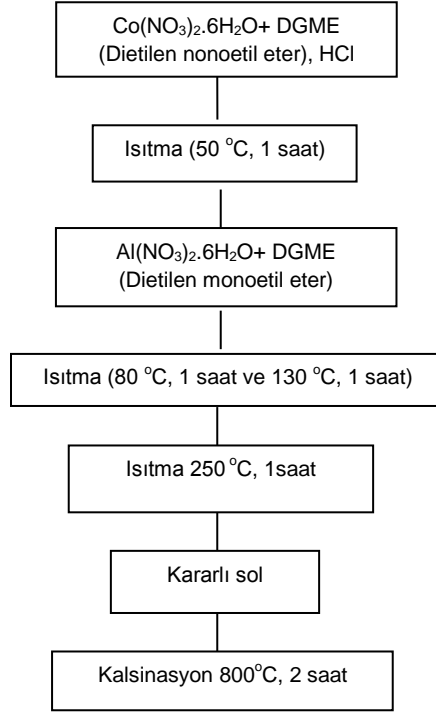
Seramik pigmentler genellikle V-ZrSiO₄, CoAl₂O₄, (Co,Fe)Cr₂O₄ gibi çok bileşenli metal oksitlerinden oluşur. Bu tür pigmentler geleneksel seramik yöntemlerle metal oksitlerin, karbonatların veya hidroksitlerinin yüksek sıcaklıklarda (800-1300°C) katı hal reaksiyonlarıyla üretilirler. Siyah seramik pigmentler genellikle demir, kobalt, krom, magnezyum, nikel ve bakır oksitlerin belirli oranlarda karışımlarından oluşur. Seramik karoların siyah renk için Cr-Fe hematit pigmentleri yaygın olarak kullanılırken, seramik sırlarda ise termal ve renk kararlılığı yüksek olan kobalt içerikli CoFe₂O₄ ve (Co,Fe)Cr₂O₄ spinel pigmentleri kullanılmaktadır (Eppler, 2000).

Co-ferrit (CoFe₂O₄) spinel siyahı geleneksel yöntem ile kobalt ve demir oksitlerinin yüksek sıcaklıklarda katı hal reaksiyonlarıyla üretilirler. Şekil 2.9'da geleneksel seramik yöntemle CoFe₂O₄ pigmentinin şematik üretim prosesi yer almaktadır. Başlangıç oksitleri bilyalı değirmenlerde homojenleştirildikten sonra 1200 °C de kalsinasyon işlemine tabi tutulmaktadır. Beyli ve Zaichuk 'un çalışmasında (Beyli ve Zaichuk, 2005) kobalt ferrit pigmentler 800 ile 1300 °C arasındaki sıcaklıklarda kalsinasyonla üretilmiştir. Ancak yüksek kalitede siyah rengin eldesinde pigmentlerin en az 1200 °C'de kalsine edilmesinin gerekli olduğu vurgulanmıştır. 800 °C de spinel oluşumunun tamamlanmadığı ve 1200 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ise spinel yapıdaki cobalt feritin bozunarak kendisini oluşturan Fe₂O₃ ve Co₃O₄ oksitlere ayrıştığı belirtilmiştir.



Şekil 2.9. Geleneksel seramik yöntemle CoFe_2O_4 pigmentinin üretim prosesi

Nano pigmentlerin üretiminde, geleneksel olmayan, sol-jel (Lavela ve Tirado, 2007), kimyasal birlikte çöktürme metodu (Kim ve ark.,2003; Wang ve ark.,2008; Ferreira ve ark.,2003) ve hidrotermal proses (Cote ve ark.,2003;Zhao ve ark., 2007) gibi teknikler kullanılmaktadır. So-jel ile pigment üretim prosesine örnek olarak CoFe_2O_4 siyah pigmenti ile aynı kristal yapıya sahip olan mavi renkli CoAl_2O_4 pigmentinin üretimi verilebilir (Salavati ve ark.,2009). Sol-jel ile üretim tekniğinde metal içeren başlangıç kimyasalların seçimi, jelleşme koşulları ve sol oluşturma kontrol edilmesi gereken en önemli işlem basamaklarıdır (Şekil 2.10).

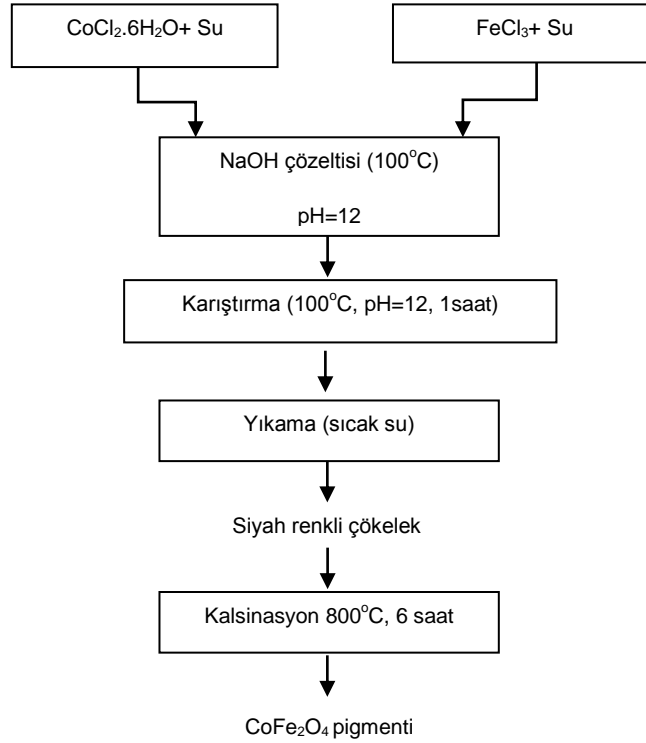


Şekil 2.10. Sol-gel yöntemi ile hazırlanan CoAl_2O_4 seramik pigmentinin akış şeması (Salavati ve ark.,2009).

Atkinson ve ark. (1997) tarafından sulu sol-jel prosesi sayesinde üretilen nano boyutta mavi renkli CoAl_2O_4 seramik mürekkeplerin sürekli ink-jet baskı yöntemi ile uygulanmasına dayalı bir araştırma yapılmıştır. Bu pigmentler ile hazırlanan mürekkeplerin yaklaşık altı hafta boyunca başlangıçtaki viskozite ve iletkenlik değerlerinin değişmediği ve mürekkebin bu süre içinde kararlılığını koruduğu gözlemlenmiştir. Kullanılan sürekli ink-jet baskılama yönteminde, nano boyuttaki seramik mürekkep ultrasonik bir delikten geçirilerek baskı uygulaması yapılmıştır. Baskı istenmeyen bölgelere bilgisayar yardımı ile voltaj akımı uygulanarak mürekkep tanelerinin başka bir kaba aktarılması (geri dönüşümlü) sağlanmıştır (Atkinson ve ark. ,1997).

Birlikte çöktürme tekniğinde suda çözünür metal tuzları, suda çözüldükten sonra pH,

sıcaklık ve çözünürlükten yararlanılarak aynı anda çöktürülür. CoFe_2O_4 yapısını oluşturacak şekilde stokiometrik oranda $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve FeCl_3 sulu çözeltileri NaOH ile birlikte karıştırılır ve $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ve $\text{pH}=12$ 'de çökelti oluşumu sağlanır. Elde edilen, çökelti çözeltiden filtrelenerek ayrılır, yıkanır ve daha sonra $800\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kalsine edilir. CoFe_2O_4 pigmentinin üretim prosesi Şekil 2.11'de sunulmuştur (Lavela ve ark., 2007).



Şekil 2.11. Birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan CoFe_2O_4 seramik pigmentinin akış şeması (Ferreira ve ark., 2003).

Geleneksel olmayan tekniklerden biri olan birlikte çöktürme tekniği, nano boyutlu tozların üretimine olanak tanınması, sulu ortamda yapılabilmesi ve prosesin sol-jel'e kıyasla daha kolay ve kontrol edilebilir olması açısından tercih edilen bir yöntem olmaktadır (Ferreira ve ark., 2003).

Özel üretim tekniklerinin beraberinde getirdiği olumlu özelliklerden birisi başlangıç

tozlarının koloidal seviyede dağıtımlarından dolayı atomik seviyede homojenizasyonun sağlanabilmesidir. Öğütmeye gerek duyulmadan nano boyutta toz üretilmekte ve buna bağlı olarak yüksek saflığa ulaşılabilmektedir (Costa ve ark., 2003). Ancak bu tekniklerde yüksek saflıkta başlangıç metal komplekslerinin kullanımı, proses kontrolünün zor olması gibi nedenlerden dolayı üretim maliyeti yüksektir. Ayrıca özel üretim tekniklerinin endüstriyel ölçekte uygulanması zordur ve üretim ekonomik değildir. Çünkü bu tür metodlarda pahalı ve genellikle toksik başlangıç kimyasalları kullanılması zorunluluğu mevcuttur. Kompleks sentez basamaklarını içermektedir ve uzun reaksiyon zamanlarını gerektirmektedir. Bu durum enerjinin boşa harcanmasının yanı sıra çevreye olan zararlı etkilerini de kapsamaktadır (Zi ve ark., 2009).

Nano boyutta pigment tozlarının elde edilmesinde alternatif olarak yaş öğütme sistemleri de kullanılmaktadır (Mendel ve Bugner, 1999; Bilgili ve ark., 2004). Farklı bir çalışmada (Zhou ve ark., 2008) sürekli ink-jet baskılamada kullanılan baryum titanat seramik ($BaTiO_3$) mürekkebi hazırlanmıştır. Bu çalışmada nano boyutlu $BaTiO_3$ tozları iki farklı yaklaşımla elde edilmiştir. İlkinde ticari olarak mevcut $6.5 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanına sahip $BaTiO_3$ tozları mekanik karıştırma metodu ile 36 saat boyunca bilyalı değirmende öğütülerek nano boyuta getirilmiştir. İkincisinde ise $BaTiO_3$ tozları $68 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanına sahip olacak şekilde sol-jel tekniğiyle üretilmiştir. Her iki metodla üretilen pigment tozlarından hazırlanan mürekkeplerin reolojik özellikleri ve baskılama özellikleri karşılaştırılmıştır ve özellikle sol-jel tekniğiyle üretilen pigmentlerle hazırlanan mürekkeplerde damla izinin daha homojen olduğu vurgulanmıştır.

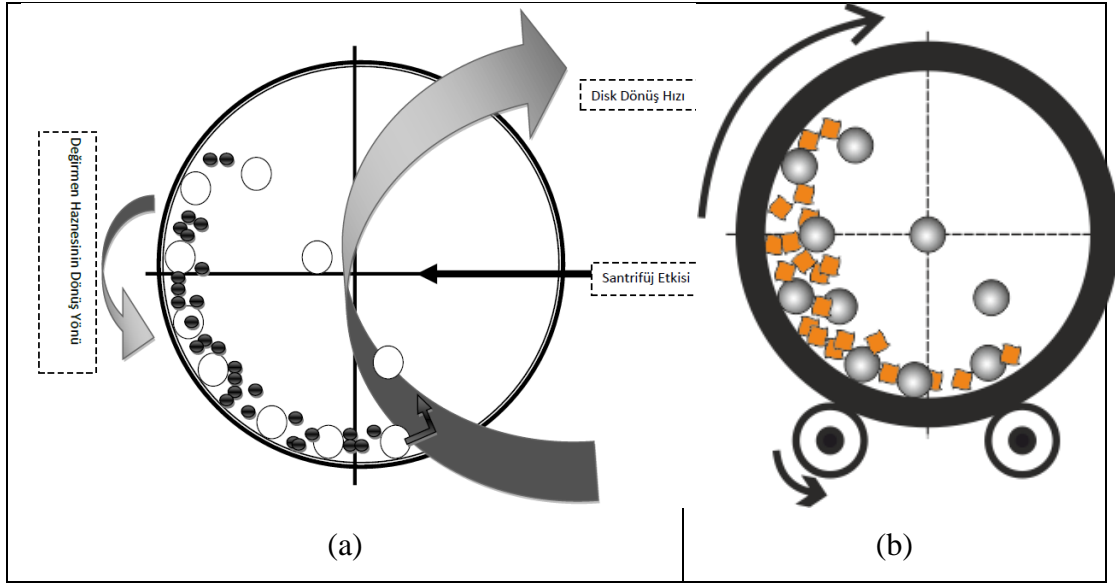
2.3. Öğütme

Öğütme ortalama tane boyutunu küçültme, karıştırma, aglomeraların dağıtılması gibi amaçlarla yapılan işlemdir. Öğütme işlemi kuru veya yaş ortamda yapılabilir. Kuru öğütme sıvı bir ortam olmadığı için sert aglomera oluşumuna neden olmaz ve ayrıca

bir kurutma basamağına ihtiyaç duyulmaz (King ve Andrew, 2002). Bu avantajlarının yanında kuru öğütme sırasında atomik düzeyde latis hataları oluşabilir, bu hatalar faz dönüşümlerine kırılma indisinin değişmesine ve koersif kuvvetin azalmasına neden olabilir (Reed, 1995; Yavuz ve ark. 1998). Ayrıca ince öğütme yapılacaksa tane boyutunun düşmesi aglomerasyona neden olur. Yaş öğütmede hammaddeler bir süspansiyonda haline getirilerek öğütme yapılır. İnce taneli partiküller süspansiyonda dağıtıcı ve diğer yüzey aktif maddelerle süspansiyonda denge halinde kalırlar. Bu nedenle kuru öğütmede görülen faz dönüşümü gibi problemler yaş öğütmede yaşanmaz (Yavuz ve ark.,1998). Ayrıca düşük tane boyutlarında yaşanan aglomerasyon problemi yüzey aktif maddelerin kullanımıyla çözülebilir (Balaz, 2008). Öğütme işlemi için farklı tip değirmenler kullanılmaktadır. Kaba öğütme amacıyla çeneli kırıcı, vidalı kırıcı, çekiç tipi kırıcılar kullanılmaktadır. İnce öğütme için ise genellikle atritör ve eksenel değirmen gibi değirmenler kullanılmaktadır.

2.3.1. Eksenel Bilyeli Değirmen

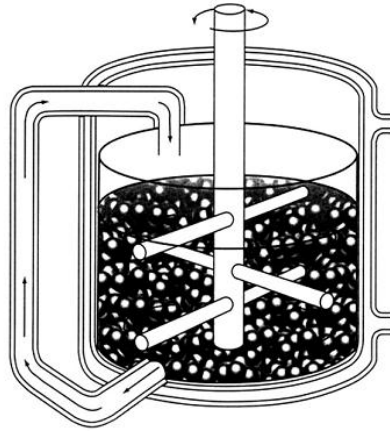
Öğütme haznesi ile haznelerin bağlı olduğu diskin zıt yönlerde dönmesi ile oluşan santrifüj etkisi ile öğütme gerçekleştirilir. Öğütme mekanizması öğütücü etkinin yer çekimi ile sağlandığı geleneksel bilyeli değirmenlere çok benzemektedir, fakat eksenel değirmenlerde öğütme santrifüj etkisi ile gerçekleştirilir (Şekil 2.12). Santrifüj etkisi hem çarpma hem de sürtünme kuvvetleri ile öğütmenin gerçekleşmesini sağlar. Değirmende oluşan bu mekanik kuvvetler kısa öğütme sürelerinde yüksek verimlilik elde edilmesini sağlar. Seri üretimdeki endüstriyel olarak kullanımda olan değirmenler saatte 3-5 ton tozu 10 mikron altına öğütebilmektedir (Balaz ve ark. 2008).



Şekil 2.12. a) Eksenel değirmen ile öğütme ve b) geleneksel değirmen ile öğütme (Balaz ve ark.2008)

2.3.2. Atritör Değirmen

Atritör değirmende Şekil 2.13' de görüldüğü gibi dönen bir shaft etrafında yer alan pervanelerin bilyeleri hareketlendirerek bilye-bilye, bilye-şaft, bilye-duvar, bilye-pervane arasında kalan tanelerin parçalanmasıyla öğütme gerçekleştirilir.



Şekil 2.13. Atritör değirmenin şematik gösterimi (Balaz, 2008).

2.4. Öğütme Performansını Etkileyen Parametreler

Öğütme sürecinde, bilye boyutu ve tipi, değirmen hızı, değirmenin doluluk oranı gibi parametreler öğütme performansını etkiler. Çeşitli özel amaçlar için geçmişten günümüze birçok değirmen tipi geliştirilmiştir. Kullanılacak değirmen tipinin seçiminde hammadde boyutu belirleyici etkindir (Balaz, 2008).

Bilyelerin öğütme performansları, bilye şeklinden ziyade bilyelerin spesifik yoğunluklarıyla ilişkilendirilmektedir. Bilye yoğunluğu arttıkça yüksek öğütme verimi artar ve yüksek katı konsantrasyonlarına sahip ortamların öğütülmesi kolaylaşır (Hogg ve Cho,2000; Vari, 2004; Hoppert ve Do, 1996; Tusseau ve ark., 2004). Çizelge 2.3’de çeşitli bilye tiplerinin yoğunlukları ve aşınma dirençleri verilmiştir.

Çizelge 2.3. Çeşitli bilye tiplerinin yoğunlukları ve aşınma dirençleri (Balaz, 2008).

Malzeme	Ana kompozisyon	Yoğunluk (gr/cm ³)	Aşınma direnci
Agat	SiO ₂	2.65	İyi
Korundum	Al ₂ O ₃	>3.8	Oldukça iyi
Zirkonyum oksit	ZrO ₂	5.7	Çok iyi
Paslanmaz çelik	Fe, Cr, Ni	7.8	Oldukça iyi
Temperlenmiş çelik	Fe, Cr	7.9	İyi
Tungsten karbür	WC, Co	14.7-14.9	Çok iyi

Tusseau-Nenez ve ark. (2004)’ın çalışmasında Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ tozlarının atritör tipi değirmende öğütülebilmesi için üç farklı tip bilye kullanılmıştır. Stabilize Ca- ZrO₂, Y-ZrO₂ ve Ce-ZrO₂ bilyelerin öğütme verimi ve öğütme kayıpları irdelenmiştir. 500 h sonunda bilyelerdeki ağırlık kayıpları kıyaslandığında Ce ve Y ilaveli zirkonya bilyelerin yüksek yoğunluklarından dolayı daha verimli olduğu ve daha az aşınma

meydana geldiği dolayısıyla öğütmeden gelen kirliliğin daha az olduğu tespit edilmiştir. Öğütücü ortamın sert olması tozların daha fazla aşındırılmasını sağlar buna karşın kendisinin aşınmasından gelebilecek kirliliği azaltır (Hassibi ve ark.,1999; Szegvari ve yang,1999; Hogg ve Cho,2000).

Bilye-toz oranı, bilye başına düşen öğütülecek malzeme oranını belirlemesi açısından önemli bir parametredir. Genelde bilye/toz oranı ağırlıkça 1:25' i geçmemekle beraber 1:1 – 1:220 arasında kullanımı vardır. Bilyelerin değirmen içinde hareket edebilmeleri için değirmenin bir kısmı boş bırakılır. Genel olarak değirmenin hacimce %50'si boş bırakılır (Reed,1995; Balaz, 2008).

Değirmen hızı öğütme yoğunluğunu arttıran ve öğütme performansını etkileyen bir parametredir. Değirmen hızı arttıkça bilyeler tanelere daha şiddetli çarpacağından öğütme şiddeti artar. Geleneksel bilyeli değirmenlerde öğütme hızını sınırlayan bir kritik hız vardır, bu kritik hızdan sonra santrifüj etkisi ile bilyeler değirmen duvarında dönmeye başlayarak öğütmenin gerçekleşmesini engeller. Fakat atritör ve eksenel değirmenlerde bu tip bir sorun gözlemlenmez. Ancak bu değirmenlerde de çok yüksek hızlarda öğütme, bilye aşınmasını arttırabilir ve değirmenin ısınmasına neden olur (Balaz, 2008).

2.5. Öğütme Sırasında Oluşan Problemler

Nano boyutta tozların öğütülmesinde gözlemlenen en önemli sorunlardan biri, artan yüzey alanına bağlı olarak tozların aglomerasyon eğiliminin artmasıdır. Öğütme sırasında aglomerasyon oluşumu anyonik yada katyonik çeşitli yüzey aktif ilavelerle engellenebilmektedir. Zheng ve ark. (1997) tarafından yapılan bir çalışmada kireçtaşının (CaCO_3) öğütülmesinde sodyum hidroksit, sodyum karbonat, oleik asit ve poliakrilik asit gibi çeşitli ilavelerin öğütme verimine etkisi araştırılmıştır. Öğütme sırasında poliakrilik asit ilavesinin öğütme verimini arttırdığı ve ağırlıkça % 0.1 ilave miktarıyla enerji tüketimin azaltıldığı vurgulanmıştır. Coste ve ark. (2007) tarafından

yapılan çalışmalarda ise Al_2O_3 - TiO_2 tozlarının yüksek enerjili sistemle öğütülmesinde öğütme ilavelerinin ve dönme hızının etkisi araştırılmıştır. Öğütme sırasında meydana gelen aglomerasyon ağırlıkça % 1 polivinil alkol (PVA) ilavesiyle önlenmiştir. Eser ve Kurama (2010) tarafından yapılan bir çalışmada ise SiAlON başlangıç tozlarının nano boyuta öğütülmesinde, öğütme verimini arttırmak üzere sodyum tripolifosfat (STPP), okzalik asit, polietilen glikol (PEG) ilavelerinin ve dağıtıcı ortamın etkileri araştırılmıştır. Bu çalışmada etanol-toluen çözücü ortamında PEG ilavesinin öğütme verimini arttırdığı ve $27.5 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanına sahip nano boyutta tozları üretilebileceği vurgulanmıştır.

Öğütme sırasında yüksek enerji tüketimi, öğütücü ortamın aşınması ve üründe kirlilik, ürünün stabilizasyonu ve öğütme çamurunun reolojisinin düzenlenmesi gibi çeşitli problemlerle de karşılaşılabilir. Öğütme prosesinde kirlilik önemli bir sorundur. Değirmen duvarları ve öğütücü bilyeler zamanla aşınır. Ancak son yıllarda yapılan çalışmalarda organik pigmentlerin nanoboyuta öğütülmesinde polimerik medya kullanılarak aşınma ve kirlilik problemleri ortadan kaldırılmış ve optimum bilye boyutu ve surfactant ilavesiyle öğütme verimi artırılmıştır (Bilgili ve ark., 2004). Öğütme neticesindeki kirlilik, uygun değirmen tipi ve bilyeler seçilerek de minimuma indirgenebilir (Richerson, 1992).

Öğütme süresinin azaltılması meydana gelebilecek kirliliğin daha az olmasında en önemli faktördür. Öğütme süresi, kullanılan öğütücü bilyenin boyutu ve yoğunluğuna bağlı olarak değişir. Bilye boyutu arttıkça etkide bulunan çarpışma kuvveti artarken öğütücü ortam ile öğütülen malzeme arasındaki çarpışma sayısı düşer (Hogg ve Cho, 2000; Vari,2004). Küçük tane boyutundaki öğütücü ortam büyük taneleri kolayca kıramaz. Bu nedenle öğütülecek tane boyutuna bağlı olarak öğütücü ortam boyutunun seçilmesi gerekmektedir. Ultra ince tane boyutu istenildiğinde daha küçük tane boyutuna sahip öğütücü ortam kullanılmalıdır.

Öğütme prosesinin, öğütülen tozun karakteristik özelliklerini değiştirmesi beklenen bir sonuçtur. Bu konuyla ilgili bir çalışmada (Aman ve Tomas, 2004), ZnS/Cu

flüoresans pigmentinin bilyalı değirmende öğütüldükten sonra flüoresans şiddetinin azaldığı vurgulanmıştır. Ancak, pigment tozlarının üretildikten sonra öğütülmesi ve öğütmenin doğrudan optik özelliklerine olan etkilerinin araştırıldığı yeterince literatür çalışması bulunmamaktadır. Sadece sınırlı sayıda, pigment tozlarının sentezlenme aşamasından önce, başlangıç tozlarının öğütülmesi ve hammadde tane boyutunun pigmentlerin optik özellikleri üzerine olan etkilerinin incelendiği çeşitli çalışmalar literatürde yer almaktadır (Snyders ve ark.,2006; Diaz-Flores ve ark.,2000).

Nanopigment sistemlerindeki sulu ve susuz ortamlardaki kimyasal kararlılığının sağlanması, fiziko-kimyasal özelliklerinin belirlenmesi yönünde yapılan çalışmalar kararlı ink-jet mürekkeplerin hazırlanmasına ışık tutmaktadır. Örneğin V-ZrSiO₄ pigmentlerinin sulu süspansiyonlarındaki kimyasal kararlılığının incelendiği bir çalışmada, pigment tozlarının sulu bir ortamda dağıtılmasıyla hazırlanan süspansiyonlarda zamanla V, Zr ve Si iyon konsantrasyonlarındaki değişim incelenmiştir. Pigment tane boyutu 1 µm den 500 nm'ye azaldıkça zamanla pigment tanelerinin daha fazla çözündüğü tespit edilmiştir ve zaman içerisinde süspansiyon içerisinde dağıtılmış olan pigmentlerin renk kararlılığının azaldığı da görülmüştür (Özel ve ark., 2009). Bu durum nano pigmentlerle hazırlanan mürekkeplerde kimyasal kararlılığın sağlanması ve artırılması yönünde daha yoğun ve derinlemesine çalışmaların yapılması gerekliliğini de gözler önüne sermektedir. Farklı bir açıdan yaklaşıldığında ise tane boyutu azaldıkça nano pigmentlerin artan yüzey alanından dolayı dağıtıldıkları ortamla daha hızlı bir şekilde reaksiyona girebildikleri ve daha hızlı çözüldükleri gerçeği bilinmektedir. Ancak nanoboyutlu pigmentlerin artan yüzey etkileşiminden dolayı optik özelliklerinin iyileştiği de bir gerçektir (Cavalcante ve ark., 2009).

2.6. Amaç

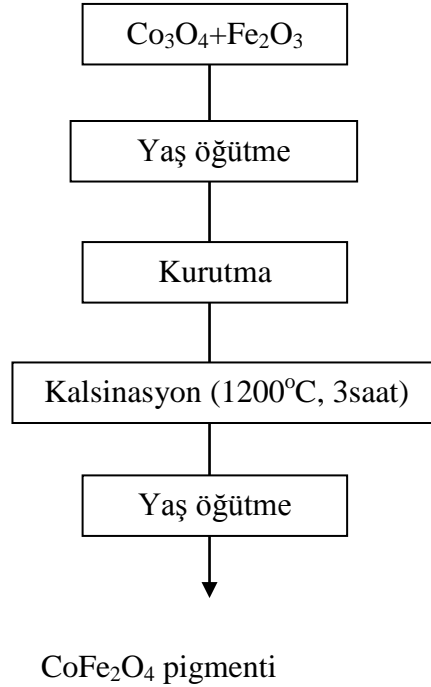
Bu çalışmanın bilimsel amacı, seramiklerin renklendirilmesinde yaygın olarak kullanılan, inkjet mürekkep renklerinden (C-cyan, M-magenta, Y-yellow, K-black) biri olan siyah renkli Co-ferrit (CoFe₂O₄) pigmentlerinin geleneksel seramik

yöntemle üretilmesi, nano boyuta öğütülmesi ve öğütme parametrelerinin incelenmesidir. Ayrıca CoFe_2O_4 pigmentinin birlikte çöktürme metodu ile nano boyutta üretilmesi ve pigment renk özelliklerinin geleneksel yöntemlerle üretilen pigmentler ile kıyaslanması hedeflenmiştir. Teknolojik açıdan bakıldığında ise çalışmanın amacı, inkjet teknolojisinde kullanılacak düşük maliyetli yerli mürekkepler için nano boyutta pigmentlerin üretilmesidir. Böylece her geçen gün inkjet teknolojisine geçen seramik üreticisi sayısı arttığı düşünüldüğünde ticari olarak mevcut bulunan ve ucuz olan mikron boyutlu pigmentlerin ink-jet mürekkeplerinde kullanılma potansiyeli yaratılacak ve yerli mürekkeplerin üretimine yol açacaktır.

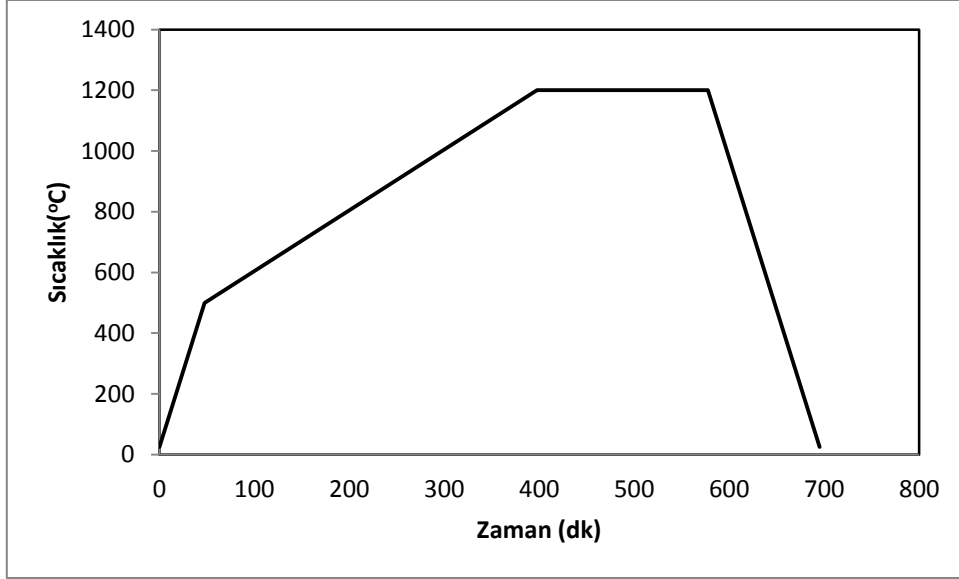
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. CoFe₂O₄ Siyah Pigmentinin Geleneksel Yöntem ile Sentezi

CoFe₂O₄ pigmenti laboratuvar ortamında, Şekil 3.1' de verilen akım şeması doğrultusunda geleneksel seramik yöntem ile üretilmiştir. Kobalt oksit (Co₃O₄, Merck) ve demir oksit (Fe₂O₃, Merck) başlangıç hammaddeleri stokiometrik oranda karıştırılıp sulu ortamda 150 rpm 'de aksel değirmen kullanılarak (Pulvarisette 6 Fritsch, Almanya) 1 saat öğütülüp homojenleştirilmiştir. Daha sonra karışım etüvde 100°C'de 1 gün kurutulmuştur. Kurutulan karışım agat el havanı ile tozlaştırıldıktan sonra kamara tipi fırında 1200°C'de 3 saat boyunca kalsine edilmiştir. Uygulanan ısı işlem Şekil 3.2' de görülmektedir.



Şekil 3.1. Geleneksel seramik yöntem akım şeması.



Şekil 3.2. CoFe₂O₄ pigmentlerinin üretiminde kullanılan ısıtma rejimi.

3.2. Kalsine Edilen CoFe₂O₄ Siyah Pigmentinin Karakterizasyonu

Kalsinasyon sonrasında ilk olarak CoFe₂O₄ pigmentlerinin faz yapısı X-ışınları difraktometresi (XRD; Rigaku, Rint 2200) ile incelenmiştir. İnceleme 2°/dk ile 10°-70° arasında gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen pigmentlerin kimyasal analizi X-ışınları floresans spektrometresi (XRF; Rigaku RZS Primus) ile yapılmıştır. En uygun tane boyutu ölçüm tekniğinin belirlenebilmesi amacıyla, 1 saat öğütülen pigmentlerden alınan numunelerin yüzey alanı ölçüm cihazı (BET; Quantachrome Autosorb 1), taramalı elektron mikroskobu (SEM; EVO-50 VP, Carl-Zeiss, Almanya), nanosizer tane boyut ölçüm cihazı (Malvern Zetasizer NanoZs 3600, İngiltere) ve lazer difraksiyonu (Malvern Mastersizer 2000, İngiltere) ile tane boyutları ölçülmüştür. BET ile yüzey alanı ölçülen tanelerin tane boyutu Eşitlik 1'e göre hesaplanmıştır (Reed,1996).

$$S_M = \frac{\psi_A/\psi_V}{\bar{a}_{V/A}D_a} \quad (1)$$

Burada S_M tanelerin spesifik yüzey alanı, Ψ_A/Ψ_V şekil faktörüdür ve genel olarak 6 olduğu kabul edilir, $\bar{a}_{v/a}$ ortalama tane boyutu ve D_a yoğunluktur. CoFe_2O_4 pigmentinin yoğunluğu 5.2 g/cm^3 olarak alınmıştır.

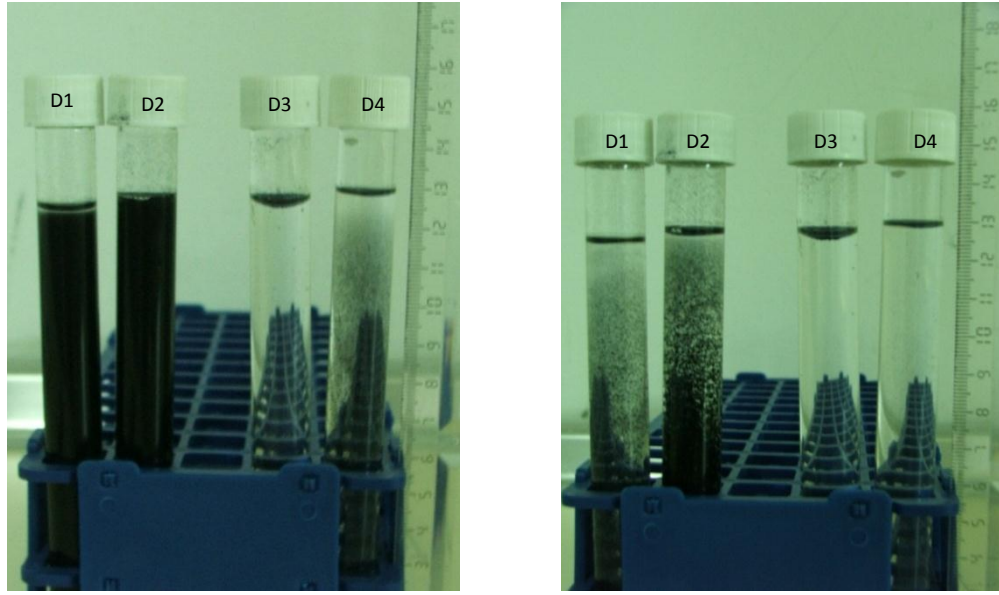
SEM ile alınan ikincil elektron görüntüleri “image J” programı ile analiz edilerek ortalama tane boyutu hesaplanmıştır. İkincil elektron görüntülerinde ortalama 100 tane üzerinden ortalama tane boyutu hesabı yapılmıştır. Son olarak üretilen tozlar pelet haline getirilip renk ölçümleri spektrofotometre (Minolta CM 3600d) ile yapılmıştır.

3.3. CoFe_2O_4 Siyah Pigment Süspansiyonlarının Hazırlanması

Geleneksel yöntemlerle üretilen CoFe_2O_4 pigmentlerin etkin bir şekilde öğütülebilmesi için öncelikle pigment tozlarının kararlılığını etkileyen parametreler incelenmiştir. Bu nedenle, ağırlıkça %5 katı oranı ile hazırlanan pigment-su (saf su) sistemlerinin zeta potansiyel ölçümü (Malvern Zetasizer NanoZs 3600, İngiltere) yapılmıştır. pH'ın süspansiyonların kararlılığına etkisini incelemek için pigment-su sistemleri farklı pH değerinde hazırlanarak pH' a bağlı olarak zeta potansiyeli değişimi ölçülmüş ve izoelektrik noktası belirlenmiştir. pH değerini azaltmak için 0.25 ve 1M'lık HCl asit çözeltisi, pH değerini arttırmak için ise 0.5 ve 1M'lık NH_4OH baz çözeltisi kullanılarak pH 2-11 arasında ölçümler yapılmıştır. Zeta potansiyeli belirlendikten sonra pigment taneleri için optimum dağıtıcı ortamının, dağıtıcı tipinin ve miktarının belirlenmesi amacıyla sedimantasyon testleri üç basamakta gerçekleştirilmiştir. İlk olarak dağıtıcı ortamın belirlenmesi amacıyla dört test tüpünden oluşan bir set hazırlanmıştır. Her test tüpüne 1 g CoFe_2O_4 ve 20 ml farklı dağıtıcı ortamlar konularak Şekil 3.3'de görülen test düzeneği hazırlanmıştır. D1, D2, D3, D4 tüplerine sırasıyla hacimce %60 dietilenglikol (DEG) %40

isopropanol, DEG, saf su ve isopropanol eklenmiştir ve yaklaşık 20 saniye aralıklarla tüplerdeki sedimantasyon yüksekliği belirlenmiştir.

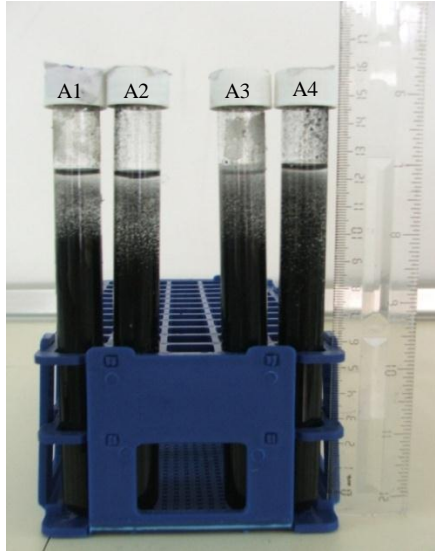
Daha sonra CoFe_2O_4 tozlarının dağıtılabilmesi, kararlı bir süspansiyon hazırlanabilmesi ve en uygun dağıtıcı tipinin belirlenebilmesi amacıyla, her birinde 1g CoFe_2O_4 , 20 ml DEG bulunan tüplere, katı ağırlığının %1 'i oranında farklı dağıtıcılar eklenerek Şekil 3.4'de görülen 4 test tüpünden oluşan bir deney düzeneği hazırlanmıştır. A1, A2, A3, A4 tüplerine sırasıyla sodyum tripolyfosfat (STPP), fumed silika, stearik asit ve Darvan-C eklenmiştir ve yaklaşık 20 saniye aralıklarla tüplerdeki sedimantasyon yüksekliği belirlenmiştir.



(a)

(b)

Şekil 3.3. Dağıtıcı ortamın belirlenmesi amacıyla hazırlanan sedimantasyon test düzeneği (a) 60 sn sonra, (b) 160 sn sonra (D1: %60 DEG - %40 isopropanol, D2: DEG, D3: Saf su, D4: İsoopropanol)



Şekil 3.4. Kullanılacak dağıtıcının belirlenmesi amacıyla hazırlanan sedimantasyon test düzeneği (A1: STPP, A2: Fumed Silika, A3: Stearik asit, A4: Darvan-C)

Dağıtıcı tipi belirlendikten sonra dağıtıcı miktarının belirlenmesi amacıyla her birinde farklı miktarlarda (ağırlıkça %0.1-3) STPP bulunan deney setleri hazırlanmıştır ve yaklaşık 20 sn aralıklarla tüplerdeki sedimantasyon yüksekliği belirlenmiştir. Şekil 3.5'de ağırlıkça %1-% 2.5 STPP bulunan deney seti bulunmaktadır.



Şekil 3.5. Ağırlıkça %1-%2.5 STPP bulunan sedimentasyon test düzeneği

3.4. CoFe₂O₄ Pigmentlerinin Eksenel Değirmen ile Öğütülmesi

Pigment tozlarının nano boyutta öğütülebilmesinde, ilk olarak öğütücü bilye tipi ve boyutu, dönme hızı ve bilye/toz/su oranı gibi parametreler sabit tutulmuş ve öğütücü tipi ve öğütme süresinin etkisinin araştırılmıştır. Bu amaçla eksenel ve atritör değirmende 300 rpm dönme hızı ile öğütme gerçekleştirilmiştir.

3.4.1. CoFe₂O₄ Pigmentlerinin Eksenel Değirmen ile Öğütülmesi

Eksenel değirmen (pulverisette 6 Fritsch, Almanya) ile öğütme işlemi 3 mm çapında aşınma direnci yüksek, yüksek yoğunlukta stabilize yitrium katkılı (Y-ZrO₂) bilyeler ve zirkonya değirmen haznesi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bilye/toz oranı ağırlıkça 10/1 tutularak ve hacimce % 10 katı yüklemesi yapılarak öğütme işlemi 300 rpm sabit değirmen hızı ile gerçekleştirilmiştir. Öğütme sırasında 1 saat aralıklarla tane boyutunun belirlenmesi amacıyla değirmen durdurularak numune alınmıştır.

3.4.2. CoFe₂O₄ Pigmentlerinin Atritör Değirmen ile Öğütülmesi

Öğütme işlemi, kestamid haznede, 300 rpm hızda gerçekleştirilmiştir. Öğütücü bilye tipi ve boyutu, dönme hızı ve bilye/toz/su oranı gibi parametreler sabit tutulmuştur. Bu nedenle eksenel değirmende kullanılan 3 mm çapında aşınma direnci yüksek, yüksek yoğunlukta stabilize yitrium katkılı (Y-ZrO₂) bilyeler buradada kullanılmıştır. Eksenel değirmende olduğu gibi bilye/toz oranı ağırlıkça 10/1 tutulmuştur ve hacimce % 10 katı yüklemesi yapılmıştır.

3.5. Öğütülen Pigmentlerin Karakterizasyonu

Öğütülen pigmentlerin tane boyut dağılımları ve tane yapısı ile ilgili incelemeler, Bölüm 3.2' de belirtilen farklı tane boyut ölçüm metodları arasından seçilen BET ve SEM analizleriyle gerçekleştirilmiştir. Öğütme sırasında 1 saat aralıklarla alınan

numunelerin tane boyutu ve yüzey alanı, yüzey alanı ölçüm cihazı (BET; Quantachrome Autosorb 1) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM; EVO-50 VP, Carl-Zeiss, Almanya) ile belirlenmiştir. BET ile yüzey alanı ölçülen tanelerin tane boyutu Eşitlik 1'e göre hesaplanmıştır (Reed,1995). SEM ile alınan ikincil elektron görüntüleri “image J” programı ile analiz edilerek ortalama tane boyutu hesaplanmıştır. İkincil elektron görüntülerinde ortalama 100 tane üzerinden ortalama tane boyutu hesabı yapılmıştır.

Morfolojik özelliklerin daha iyi görülebilmesi ve birlikte çöktürme methodu ile üretilen pigmentlerle karşılaştırılabilmesi amacıyla pigment tozlarından TEM (JEOL 2100F, FEI, 200 kV HRTEM, Japonya) ile aydınlık alan ve karanlık alan görüntüleri alınmıştır. Pigment tozları isopropil alkol ile dağıtılarak bakır (Cu) grit üzerine damlatılmış ve daha sonra kurutulmuştur.

Öğütme prosesinde bilye ve öğütücü ortamın aşınmasından dolayı pigment tozlarının kirlenip kirlenmediğini tespit edebilmek amacıyla, öğütme işlemine başlanmadan önce değirmen haznelerinin ve bilyelerin ağırlıkları ölçülmüştür. Öğütme tamamlandıktan sonra da değirmen haznesi ve bilyelerin ağırlıkları tekrar ölçülmüştür. Ayrıca, öğütme öncesinde ve sonrasında pigmentlerin XRF ile kimyasal analizleri yapılmıştır.

Öğütme sonrasında pigmentlerin renk özelliklerinde değişikliğin olup olmadığını belirlemek üzere renk analizleri gerçekleştirilmiştir. Başlangıçtaki pigment tozlar ile öğütülen tozlar arasındaki renk farklılıkları spektrofotometre cihazı (Konica Minolta CM3600 d, Japonya) ile belirlenmiştir. Renk özellikleri L^* , a^* , b^* ve ΔE^*_{ab} değerleri olarak verilmiştir. Renk farklılığı iki objenin renginin birbirine göre kıyaslanması ile ölçülebilir. CIELAB Uluslararası renk ölçüm sistemidir ve burada tüm renkler üç boyutlu uzay ortamında yer almaktadır. Bu sistemde L^* açıklık veya koyuluk, a^* yeşil-kırmızı, b^* mavi-sarı değerlerini, ifade etmektedir (Berns, 2000). Referans ve

numune arasındaki toplam renk farklılığı, ΔE^*_{ab} , renk parametrelerindeki değişimin (ΔL^* , Δa^* ve Δb^*) fonksiyonu olarak belirlenmektedir. Buna göre;

$0 < \Delta E^*_{ab} < 0.5$ renk farklılığı gözle algılanamaz

$0.5 < \Delta E^*_{ab} < 1.5$ gözün hassasiyetine bağlı olarak zor ayırt edilebilir renk farklılığı

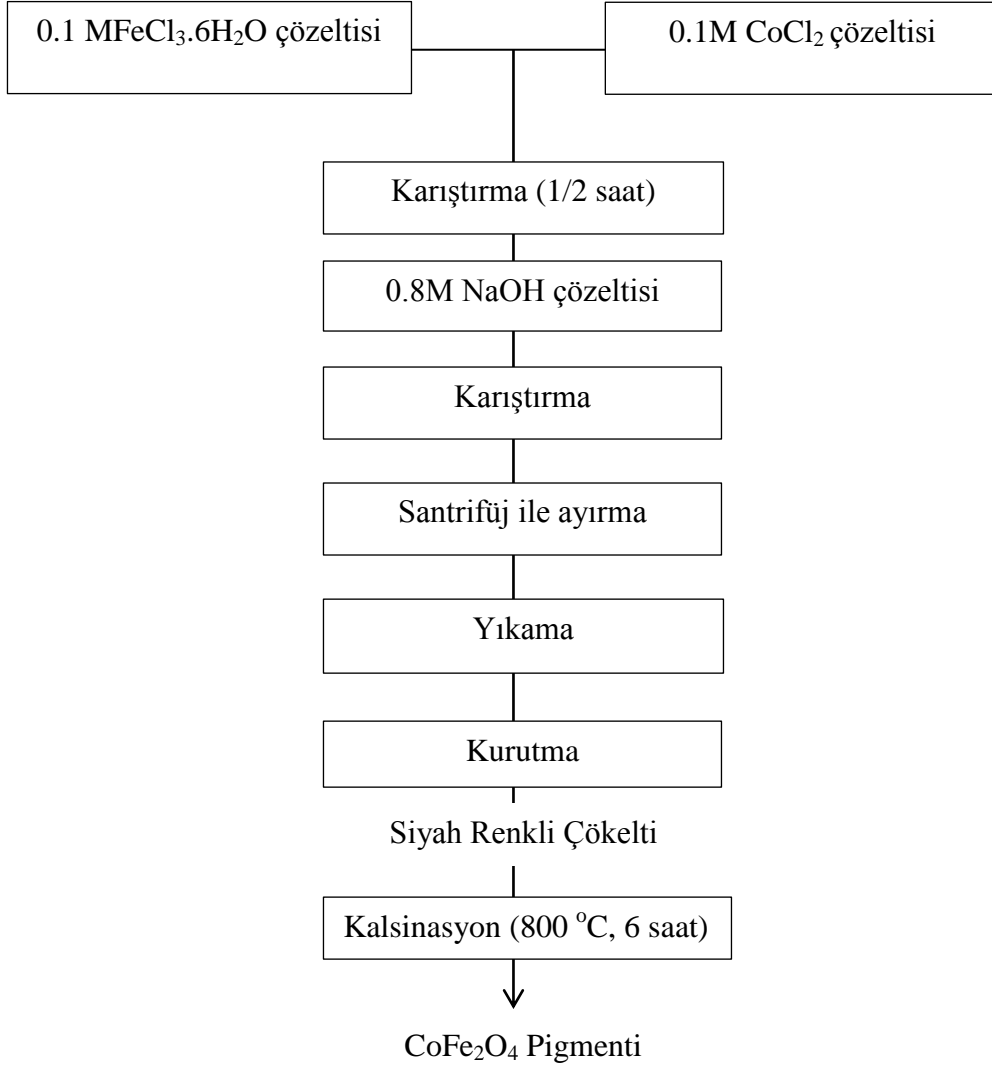
$1.5 < \Delta E^*_{ab} < 3$ renk farklılığı gözle algılanır

$\Delta E^*_{ab} > 3$ renklerde büyük farklılık

Genelde algılanabilir renk farklılığı otomotiv endüstrisinde $\Delta E^*_{ab}=0.5$ iken seramik endüstrisinde ise $\Delta E^*_{ab}=1.0-2.0$ aralığında değişir (ICS, 2003).

3.6. CoFe_2O_4 Pigmentlerinin Birlikte Çöktürme Yöntemi ile Üretilmesi

Kobalt ferrit siyah pigmenti, akım şeması Şekil 3.6' da görülen birlikte çöktürme yöntemiyle üretilmiştir. İlk olarak 0.1M $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (TEKKİM, 95% saflık) ve 0.1M CoCl_2 (Lobal Chemie, 99% saflık) sulu çözeltileri ayrı ayrı beherlerde hazırlanmıştır. Daha sonra bu karışımlar tek bir behere alınarak yarım saat karıştırma işlemine tabi tutulmuştur ve daha sonra karıştırılmakta olan 80°C 'deki 0.8M'lık NaOH çözeltisine damlatılarak eklenmiştir ve çözeltinin rengi koyu kahverenginden açık kahverengine dönüşmüştür. Sıcaklık 80°C 'de sabit tutularak reaksiyonun tamamlanması için 2 saat beklenmiştir. Daha sonra çözelti 10 dakika 8000 rpm' de santrifüj ile ayrıştırılmıştır. Pigment tozları, klor (Cl⁻) iyonlarından arıtılması için saf su ile 10 defa yıkanmıştır. Yıkama işlemi tamamlandıktan sonra numuneler 80°C 'de 12 saat kurutularak siyah çökelti elde edilmiştir. Daha sonra siyah renkli çökelti, Şekil 3.6'da sunulan ısıtma rejimi uygulanarak 800°C 'de 6 saat süre ile kalsine edilmiştir.



Şekil 3.6. Co-Fe₂O₄ pigmentinin birlikte çöktürme yöntemiyle üretim akım şeması.

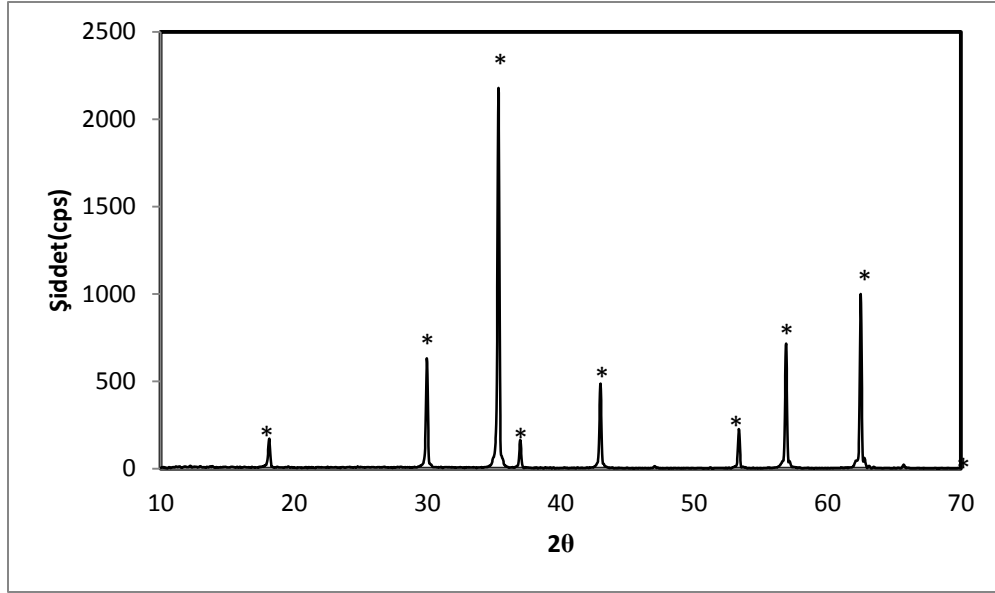
3.7. Birlikte Çöktürme Yöntemi ile Üretilen Pigmentlerin Karakterizasyonu

Çöktürme yöntemi ile üretilen pigmentlerin karakterizasyonu için geleneksel yöntemlerle üretilmiş pigmentlere uygulanan ve Bölüm 3.2’de belirtilen XRD, SEM, BET analizleri yapılmıştır ve renk ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

4. DENEYSEL SONUÇLAR

4.1. Geleneksel Yöntemle Üretilen CoFe_2O_4 Pigmentlerinin Karakterizasyonu

1200 °C'de kalsine edilen CoFe_2O_4 pigmentinin XRD paterni incelendiğinde üretilen pigmentte sadece CoFe_2O_4 fazının olduğu görülmektedir (Şekil 4.1). Pigment kalsinasyonu başarılı bir şekilde tamamlanarak bütün başlangıç oksitleri spinel yapıda CoFe_2O_4 'e dönüştürülmüştür. Bu nedenle, başlangıç oksitleri olan Co_3O_4 ve Fe_2O_3 fazlarına ait pikler bulunmadığından kalsinasyon için 1200 °C'nin yeterli olduğu görüşüne varılmıştır. Ayrıca elde edilen sonuçlar, literatürde verilen CoFe_2O_4 pigmentlerinin sentezi koşullarıyla uygunluk göstermektedir (Belyi ve Zaichuk, 2005).



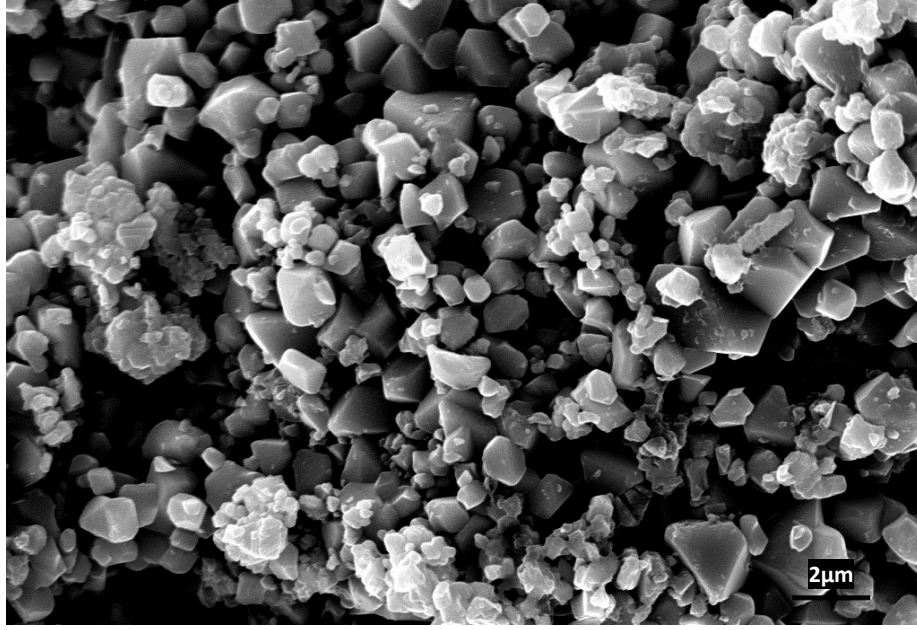
Şekil 4.1. CoFe_2O_4 pigmentlerinin XRD karakterizasyonu sonucu (*: CoFe_2O_4 ; JCPDS kart no: 22-1086)

XRF ile pigmentlerin kimyasal analizi yapılmış ve sonuçlar Çizelge 4.1’de sunulmuştur. Üretilen CoFe_2O_4 pigmentinin ağırlıkça % 32.60 oranında Co_2O_3 ve % 66.50 oranında Fe_2O_3 den oluştuğu tespit edilmiştir. Geri kalan kısmı ise düşük oranda diğer oksitleri içermektedir.

Çizelge 4.1. CoFe_2O_4 pigmentinin XRF ile belirlenen kimyasal analiz sonucu

Oksitler (% ağırlık)							
Co_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	Na_2O
32.60	66.50	0.18	0.05	0.23	0.11	0.09	0.24

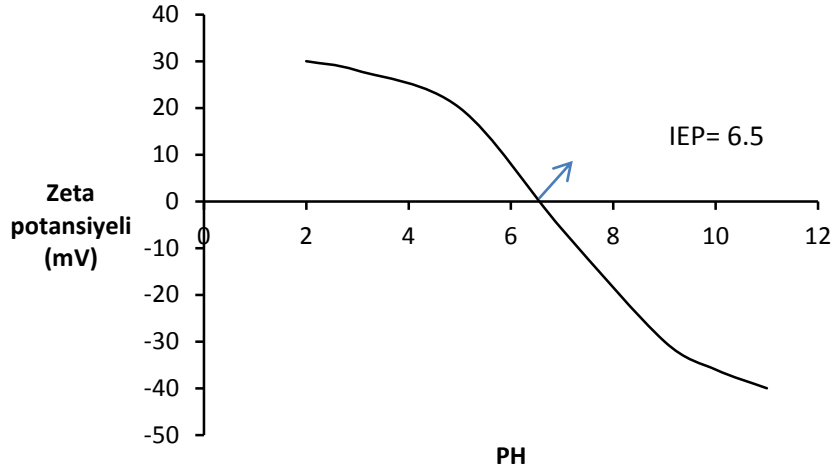
Kalsinasyon sonrası pigmentlerin ortalama tane boyut aralığı, BET tekniği kullanılarak yüzey alanı ölçümünden ve SEM fotoğraflarından belirlenmiştir. Pigment tanelerinin $1.7 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanına sahip olduğu ve ortalama tane boyutunun 670 nm olduğu tespit edilmiştir. Şekil 4.2’de pigment tozlarının kalsinasyon sonrası çekilen ikincil elektron görüntüsü yer almaktadır. Pigment tanelerinin genellikle düzgün geometrik şekilli bir morfolojiye sahip olduğu ve geniş bir tane boyut dağılımı sergilediği açıkça görülmektedir.



Şekil 4.2. Kalsinasyon sonrası CoFe_2O_4 pigmentlerinin ikincil elektron görüntüsü

4.2. CoFe_2O_4 Süspansiyonlarının Karakterizasyonu

Su içerisinde dağıtılan pigment tozlarının zeta potansiyeli-pH grafiği Şekil 4.3'de sunulmuştur. Bu grafikte su içerisinde CoFe_2O_4 pigmentinin izoelektrik noktasının (IEP) yaklaşık olarak 6.5 olduğu görülmektedir. Literatürde de izoelektrik noktasının yaklaşık olarak 6.5 olduğu belirtilmektedir (Vicente ve Delgado, 2000).

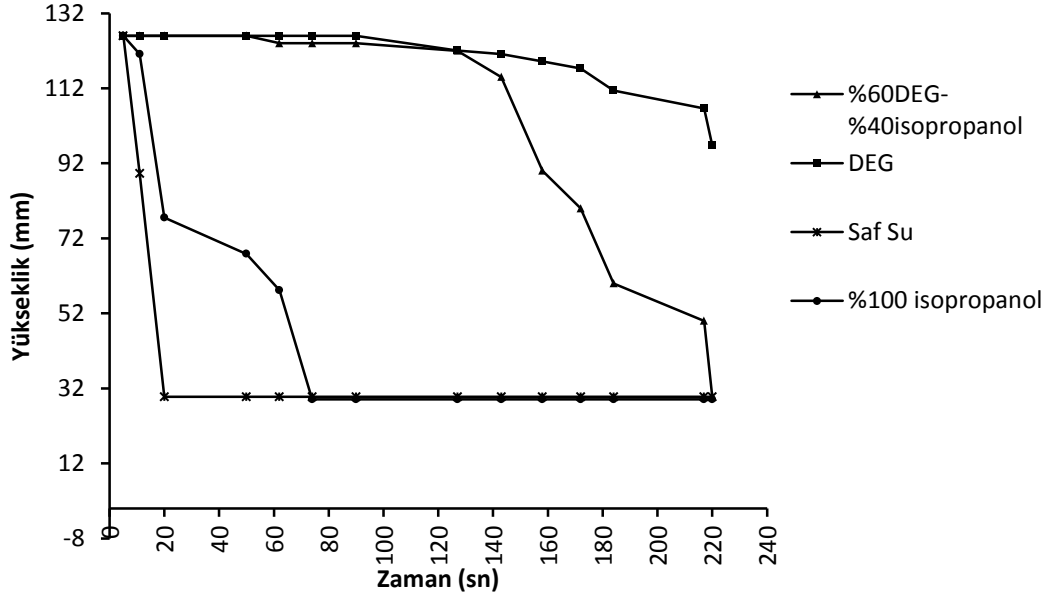


Şekil 4.3. CoFe₂O₄ pigmentine ait zeta potansiyeli-pH grafiği.

Oksit partiküllerin yüzeyi genellikle IEP noktasının üzerinde negatif olarak yüklenirken, IEP noktasının altında ise pozitif olarak yüklenir. Düşük zeta potansiyel değerlerinde (± 30 mV) elektrostatik itme kuvvetlerinin zayıf olmasından dolayı süspansiyon kararsız hale gelir. Dolayısıyla ideal olarak kararlı süspansiyonlar ± 30 mV'dan yüksek potansiyel değerlerinde hazırlanabilir (Shaw, 1992). Bu nedenle zeta potansiyeli-pH grafiği incelendiğinde CoFe₂O₄ pigment partiküllerinin pH'ı 8'den büyük ve pH'ı 3'den küçük olan süspansiyonlarda daha kararlı olduğu sonucuna varılmıştır.

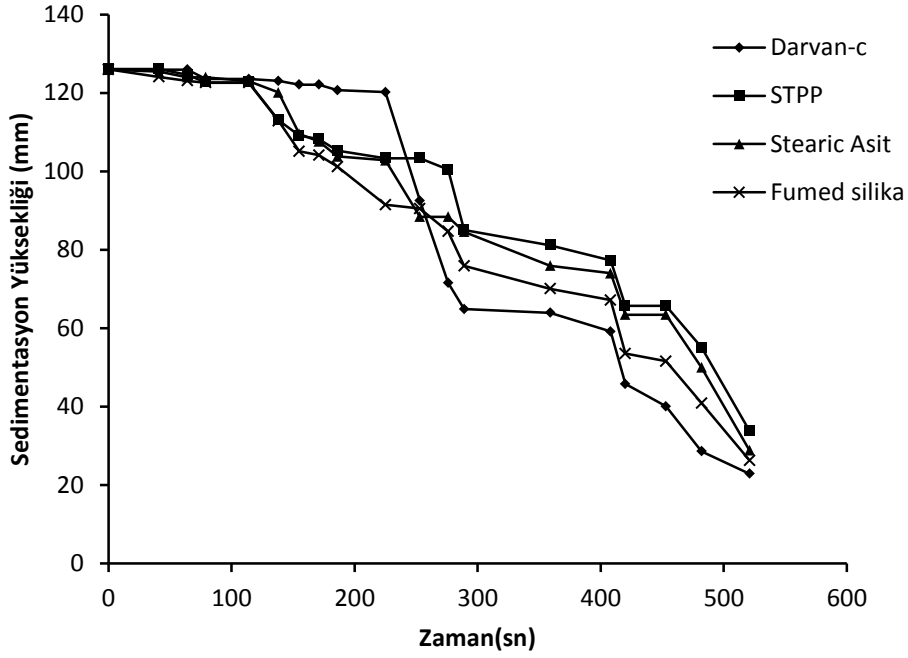
Dağıtıcı ortamın belirlenmesi için yapılan sedimentasyon testi sonucunda elde edilen zaman- sedimentasyon yüksekliği grafiği Şekil 4.4'de verilmiştir. Su ortamında CoFe₂O₄ ilk yirmi saniye içerisinde büyük floklar oluşturarak çökmektedir. Buda CoFe₂O₄ ün su ortamında kararlı bir şekilde dağıtılamadığını göstermektedir. Alkol ortamında ise biraz daha kararlı olmasına rağmen yaklaşık yirmi saniye sonra floklar oluşmaya başlamış ve seksen saniye sonra tamamen çökmüştür. Ortamı biraz daha yoğunlaştırmak için alkol ortamına DEG eklendiğinde ise yaklaşık olarak 130 sn çökme çok az gözlenmiş bu süreden sonra floklar oluşarak zaman içerisinde çökme

oluşturmuştur. Saf DEG kullanıldığında flok oluşumu uzun süre gözlemlenmemiş, 200 saniye sonra yavaşça çökme gerçekleşmeye başlamıştır. Bu nedenle CoFe_2O_4 , uzun süre DEG ortamında kararlı kaldığı için DEG, öğütme ortamı olarak seçilmiştir.



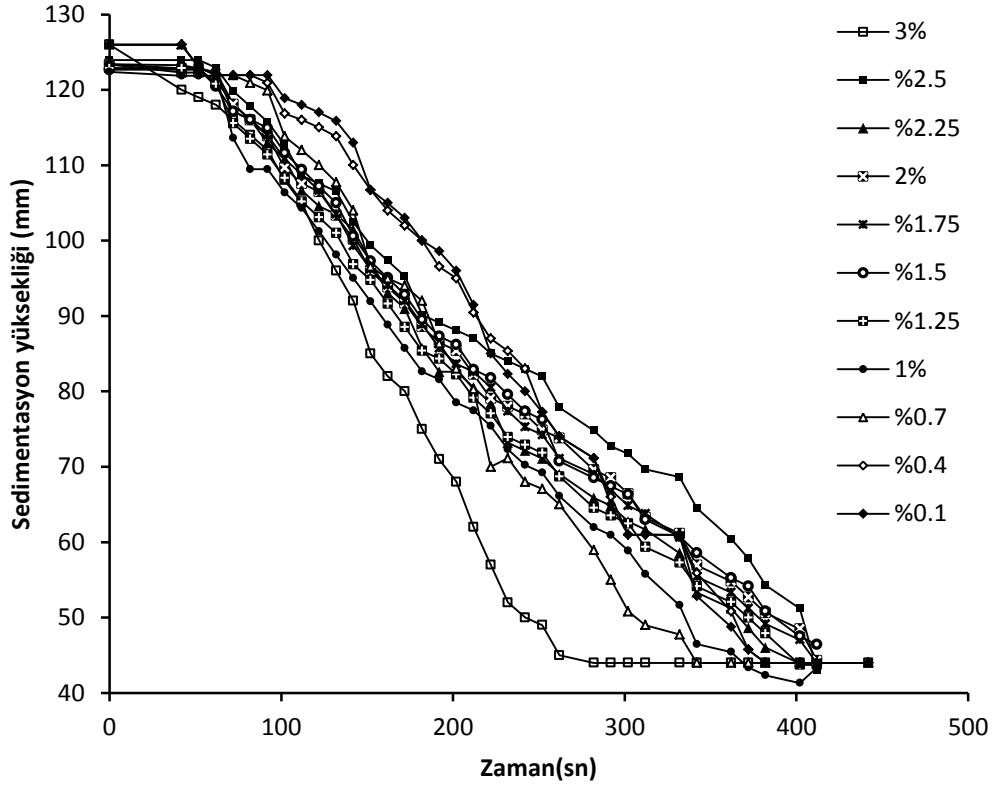
Şekil 4.4. CoFe_2O_4 pigmentlerinin çeşitli dağıtıcı ortamlardaki sedimantasyon davranışı

Uygun dağıtıcı tipinin belirlenmesi amacıyla yapılmış olan sedimantasyon testinin sonucu ise Şekil 4.5' de görülmektedir. Darvan-C eklenen tüpte yaklaşık 220 sn çökme çok az gözlemlenirken, bu süreden sonra floklar oluşarak çökme hızlı bir şekilde gerçekleşmiştir. Stearik asit ve fumed silika içeren süspansiyonlarda da benzer davranışlar gözlemlenmiştir. Buna karşın, STPP eklenen tüpte diğer tüplere oranla daha yavaş bir çökme gerçekleşmiştir. Bu durum CoFe_2O_4 pigmentlerinin kararlılığının en fazla STPP ile sağlandığını göstermektedir.



Şekil 4.5. CoFe_2O_4 pigmentlerinin DEG ortamında farklı dağıtıcılar içeren süspansiyonlarında sedimentasyon davranışı

Dağıtıcı miktarının belirlenmesi amacıyla yapılan sedimentasyon test sonuçları Şekil 4.6' da verilmiştir. Bu grafik incelendiğinde genel olarak STPP oranı arttıkça CoFe_2O_4 tanelerinin kararlılığının arttığı ve %2.5' da maksimum kararlılığa ulaşıldığı görülmektedir. %2.5 STPP ilave edilen süspansiyonda çökme yaklaşık 400 sn boyunca devam etmiştir, bu durum literatürde verilen ve fumed silika ilaveli Co-ferrit süspansiyonlarının sedimentasyon süresinden (300 sn) daha uzundur (Vicente ve Delgado, 2000). STPP oranının daha fazla artırılması (%3) kararlılığın aniden azalmasına ve 100 sn den sonra ani çökmenin gerçekleşmesine neden olmuştur.



Şekil 4.6. CoFe₂O₄ pigmentlerinin farklı STPP oranı içeren süspansiyonların sedimentasyon davranışı

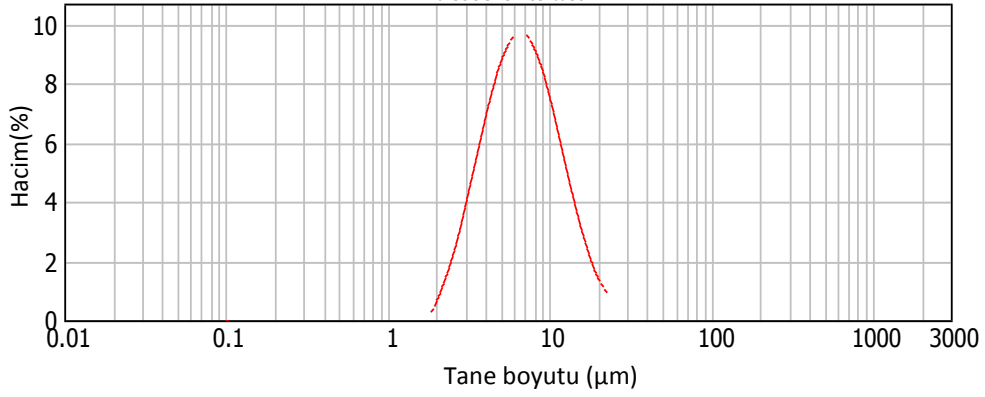
Sedimentasyon deney sonuçlarında elde edilen bulgular, CoFe₂O₄ pigmentinin su ortamında kararlı olmadığını göstermiştir. Bu nedenle, en kararlı süspansiyon ortamı olan DEG içerisinde öğütmenin yapılmasına karar verilmiştir. Ayrıca süspansiyon uzun süre kararlı olarak kaldığı için, dağıtıcı olarak ağırlıkça %2.5 oranında STPP kullanılmıştır. Bu aşamadan sonra yapılan öğütme çalışmalarında belirtilen koşullarda süspansiyonlar hazırlanmış ve öğütmeler gerçekleştirilmiştir.

4.3. CoFe₂O₄ Pigmentlerinin Öğütülmesi

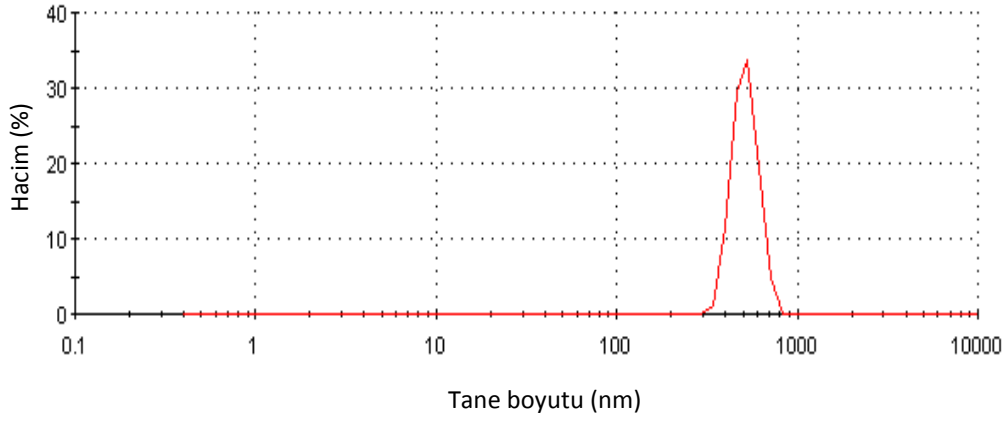
4.3.1. Tane Boyutu ve Dağılımının Belirlenmesi

Öğütülen pigmentlerin tane boyutunu belirleyebilmek için en uygun tekniğin hangisi olduğuna karar verebilmek amacıyla DEG ve %2.5 STPP içeren pigment

süspansiyonundan, 1saat öğütme sonrasında numune alınmış ve numunenin lazer difraksiyon, nanosizer, BET ve SEM ile karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.7 ve 4.8' de numunelerin sırasıyla lazer difraksiyonu ve nanosizer ile ölçülen tane boyut analiz grafikleri yer almaktadır.



Şekil 4.7. 1 saat öğütülen numunelerin lazer difraksiyonu ile belirlenen tane boyut dağılım grafiği.



Şekil 4.8. 1 saat öğütülen numunelerin nanosizer ile belirlenen tane boyut dağılım grafiği.

Lazer difraksiyonu ile ortalama tane boyutu (d_{50}) 7.14 μm olarak belirlenirken, nanosizer ile ortalama tane boyutu (d_{50}) 1.72 μm olarak hesaplanmıştır. Her iki teknik ile elde edilen sonuçlarda büyük ölçüde tutarsızlık görülmüştür. Bu durumun

pigment tozlarının sulu ortamda aglomerasyonundan kaynaklanabileceği sonucuna varılmıştır. Öte yandan pigmentlerin tane boyutu, BET ile 280 nm ve SEM ile 310 nm olarak belirlenmiştir. Bu nedenle, BET ve SEM ile hesaplanan tane boyutlarının birbirine yakın olması nedeniyle tane boyutu ölçümünde BET ve SEM metodlarının karşılaştırılmalı olarak kullanılmasına karar verilmiştir.

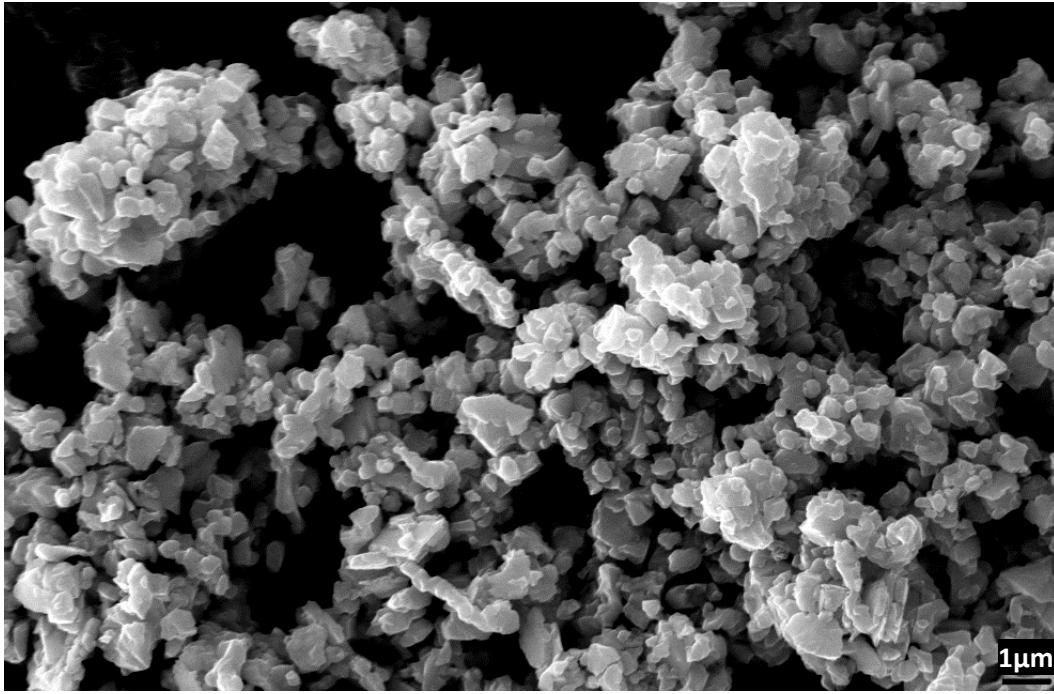
4.3.2. Eksenel Değirmen ile Öğütme Sonuçları

Farklı öğütme sürelerinde eksenel değirmenden alınan numunelerin BET ve SEM ile belirlenen tane boyutları Çizelge 4.2'de sunulmuştur. Pigment tane boyutunun ilk bir saat içinde hızla düştüğü, daha sonra daha yavaş oranda azaldığı görülmektedir. Bu durum, tane boyutu azalan tanelerin mukavemetinde meydana gelen artış ile açıklanabilir (Yavuz ve ark., 1998). Tane boyutundaki azalma Şekil 4.9-4.12'de verilen ikincil elektron görüntülerinde açıkça görülmektedir. 4 saatlik öğütme sonunda $5.83 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanına ve ortalama 190 nm tane boyutuna ulaşılmıştır.

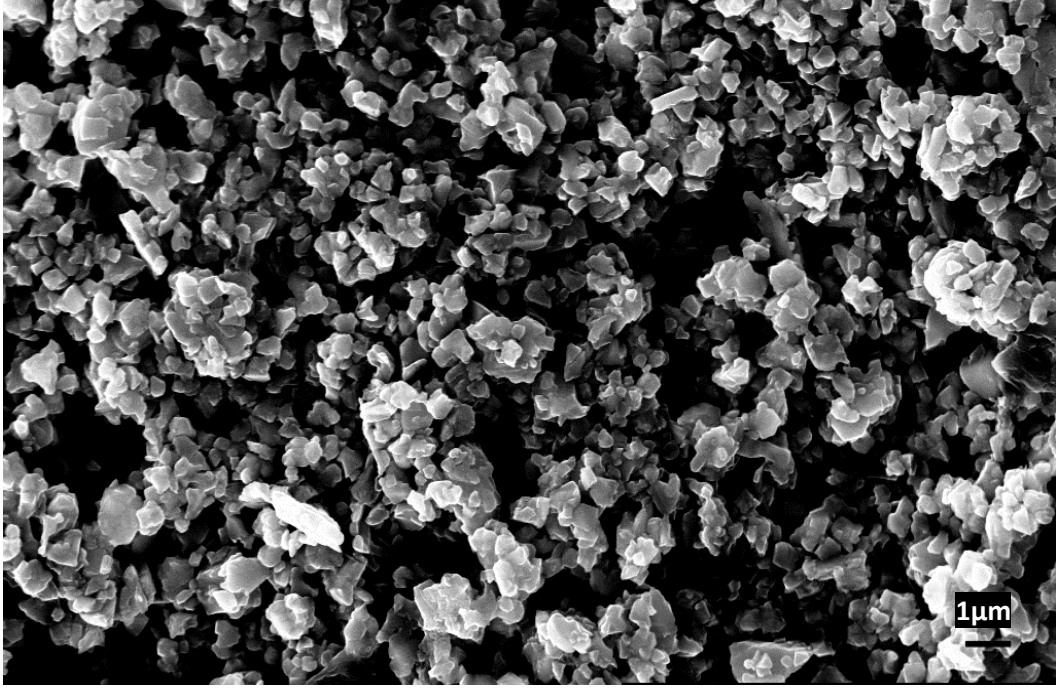
Eksenel değirmen ile öğütülmüş pigment tozlarının SEM görüntüleri incelendiğinde düzgün geometrik şekillerin bozulduğu ve farklı morfolojide pigment tanelerinin oluştuğu görülmektedir. 1 saatlik öğütme sonucu ortalama 280 nm tane boyutuna ulaşılmıştır ancak yer yer kaba aglomeraların da olduğu tespit edilmiştir. Öğütme süresi daha da arttırıldığında 3 saat sonrasında hem 220 nm'ye kadar düşülmüş hem de daha homojen bir dağılım elde edilmiştir.

Çizelge 4.2. Eksenel değirmen kullanılarak öğütülen pigment tanelerinin öğütme süresine bağlı olarak tane boyutu ve yüzey alanının değişimi

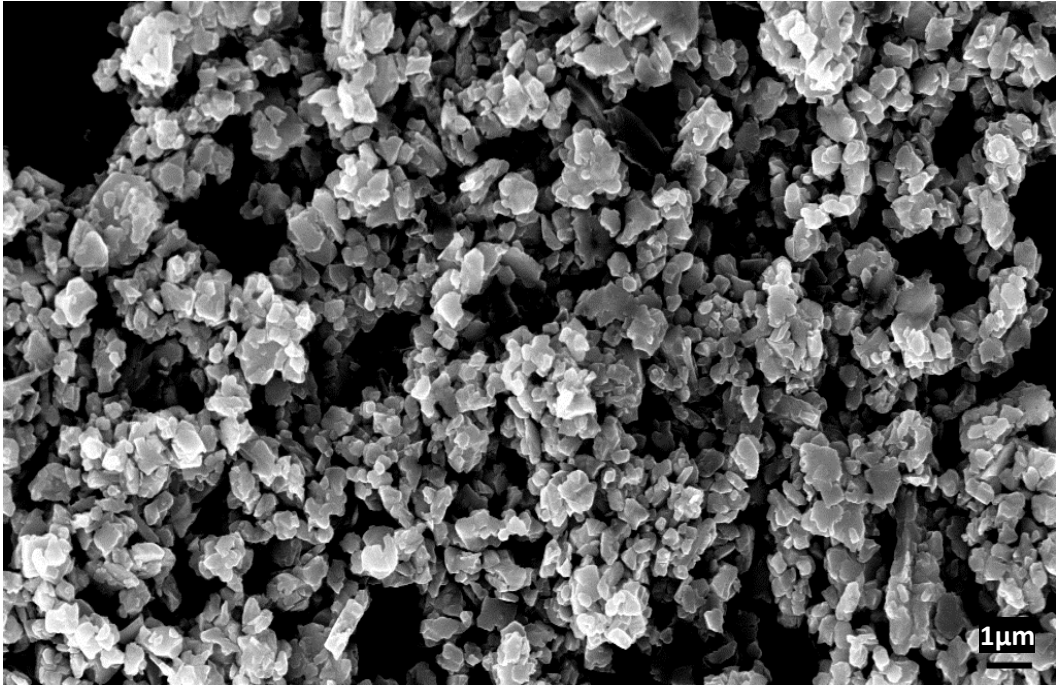
	Öğütme Süresi (saat)				
	0	1	2	3	4
BET Yüzey Alanı (m ² /g)	1.70	3.93	4.69	5.18	5.83
BET Tane Boyutu (nm)	670	280	250	220	190
SEM Tane Boyutu (nm)	760	310	270	230	220



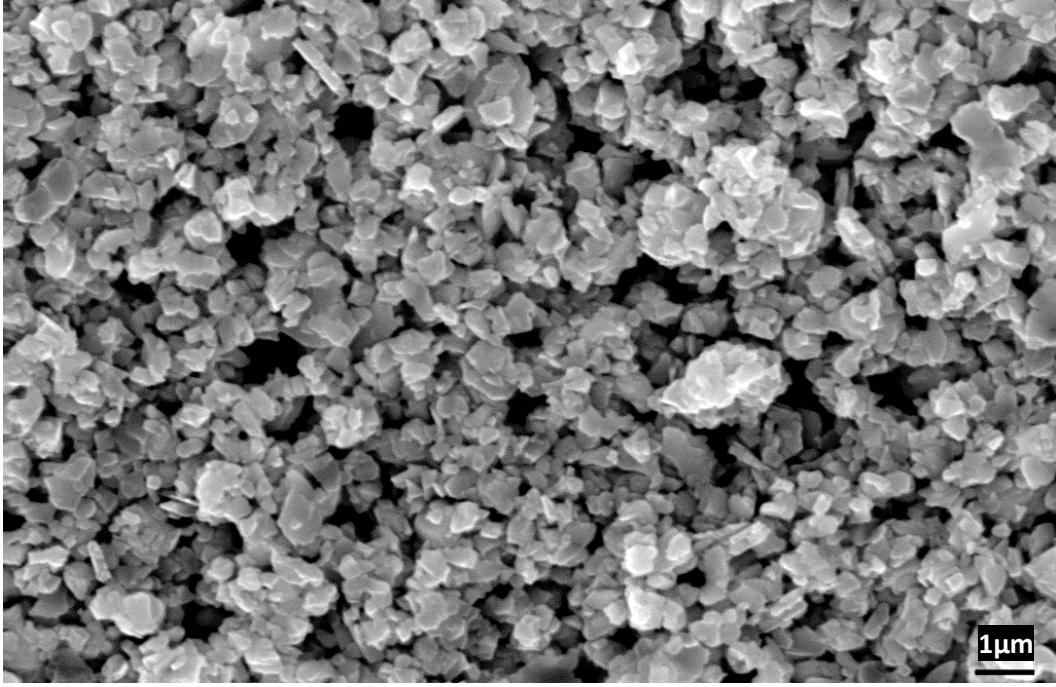
Şekil 4.9. Eksenel değirmen ile 1 saat öğütülmüş numunenin ikincil elektron görüntüsü



Şekil 4.10. Eksenel değirmen ile 2 saat öğütülmüş numunenin ikincil elektron görüntüsü.



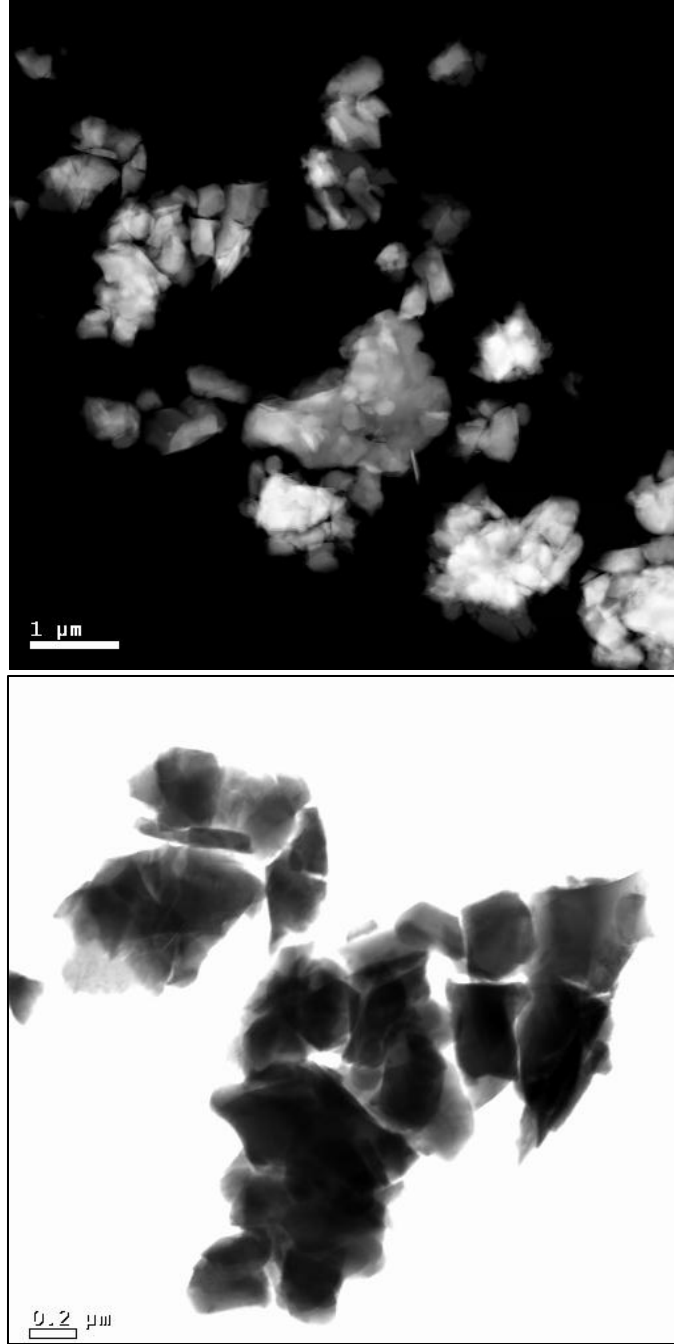
Şekil 4.11. Eksenel değirmen ile 3 saat öğütülmüş numunenin ikincil elektron görüntüsü.



Şekil 4.12. Eksenel değirmen ile 4 saat öğütülmüş numunenin ikincil elektron görüntüsü.

Sonuç olarak, literatür bilgileri doğrultusunda inkjet mürekkepleri için pigmentlerin ortalama 250-400 nm tane boyut aralığına sahip olması gerektiği (ACIMAC, 2009) göz önünde bulundurulduğunda, 3 saat sonrasında ulaşılan tane boyut aralığı tatmin edici görülmektedir. 3 saatten daha fazla öğütme yapılması, değirmen kabı ve bilyelerden daha fazla aşınmayla kirlilik gelebileceği düşüncesiyle dikkate alınmamıştır.

Eksenel değirmen ile 4 saat öğütülmüş tanelerin TEM ile aydınlık alan (BF) ve yüksek açılı karanlık alan (HADF) görüntüleri elde edilmiştir. Şekil 4.13 incelendiğinde hem BF hem de DF görüntülerinde öğütme sonrasında tanelerin keskin kenarlı ve köşeli tanelerden oluştuğu görülmektedir. Ayrıca, tane boyutunun yaklaşık olarak 200-300 nm aralığında olduğu ve tanelerin yaklaşık 1µm boyutunda aglomera oluşturduğu da tespit edilmiştir (Şekil 4.13 b). Genel olarak TEM görüntüleri SEM ve BET ile belirlenen ortalama tane boyut dağılımını açıkça yansıtmaktadır.



Şekil 4.13. Eksenel değirmen ile 4 saat öğütülmüş numunelerin (a) yüksek açılı karanlık alan (HADF) ve (b) aydınlık alan (BF) TEM görüntüsü.

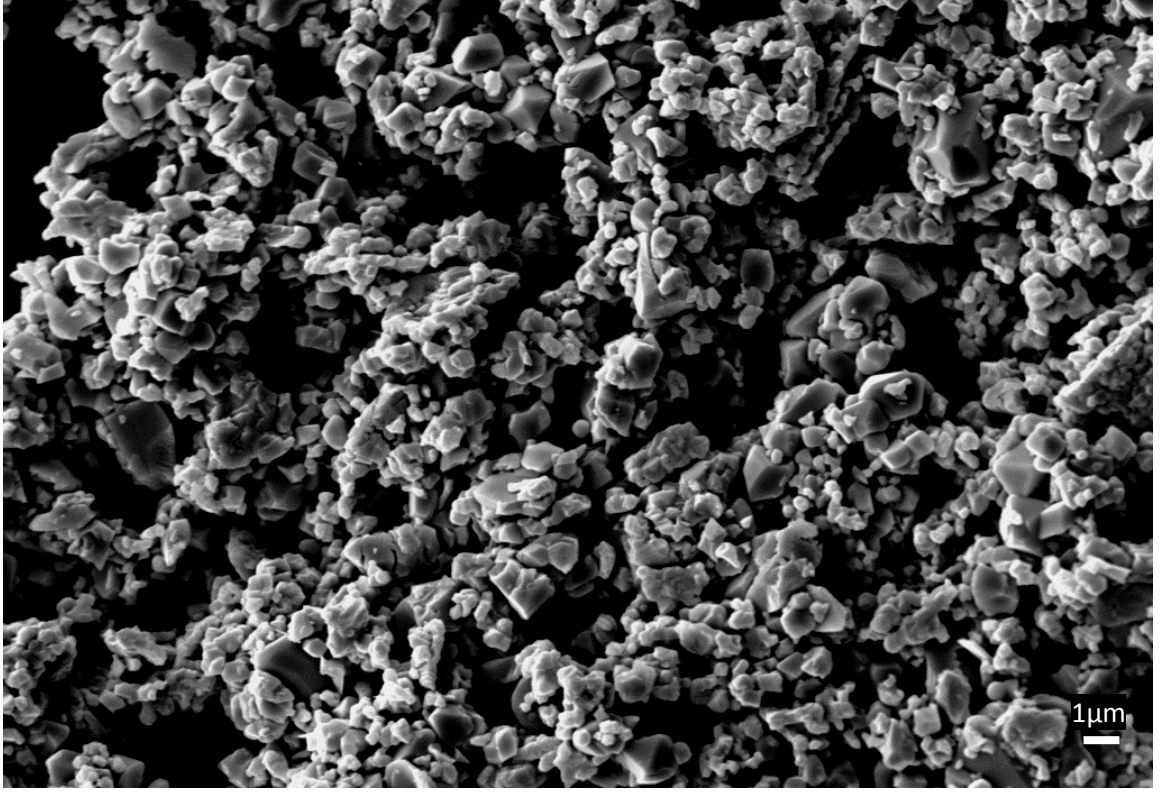
4.3.3. Atritör Değirmenle Öğütme Sonuçları

Geleneksel yöntemle üretilen pigmentlerin öğütülmesinde değirmen tipinin etkisinin araştırılması için alternatif olarak atritör tipi değirmenlede öğütme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Farklı öğütme sürelerinde atritör değirmenden alınan numunelerin BET ve SEM ile belirlenen tane boyutları Çizelge 4.3'de sunulmuştur. Pigment tane boyutunun ilk bir saat içinde 670 nm den 560 nm'ye düştüğü ve daha sonra tane boyutunun çok az değişerek 4 saat sonunda 465 nm'ye ulaştığı görülmüştür. Genel olarak 4 saatlik öğütme sonunda eksenel değirmen ile kıyaslandığında atritör tipi değirmende öğütme veriminin düşük olduğu ve daha az öğünmenin gerçekleştiği tespit edilmiştir.

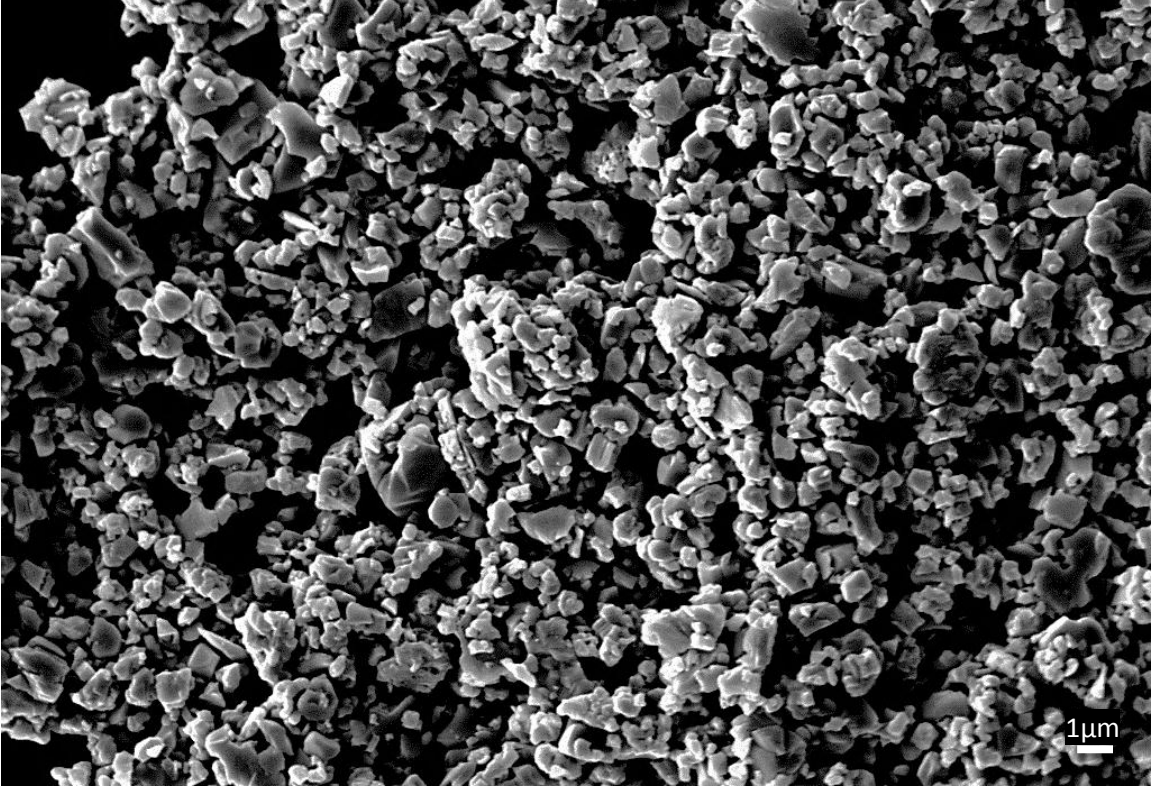
Çizelge 4.3. Atritör tipi değirmen kullanılarak öğütülen pigment tanelerinin öğütme süresine bağlı olarak tane boyutu ve yüzey alanının değişimi.

	Öğütme Süresi (saat)				
	0	1	2	3	4
BET Yüzey Alanı (m ² /g)	1.70	2.00	2.23	2.37	2.43
BET Tane Boyutu (nm)	670	560	507	477	465
SEM Tane Boyutu (nm)	760	580	550	530	480

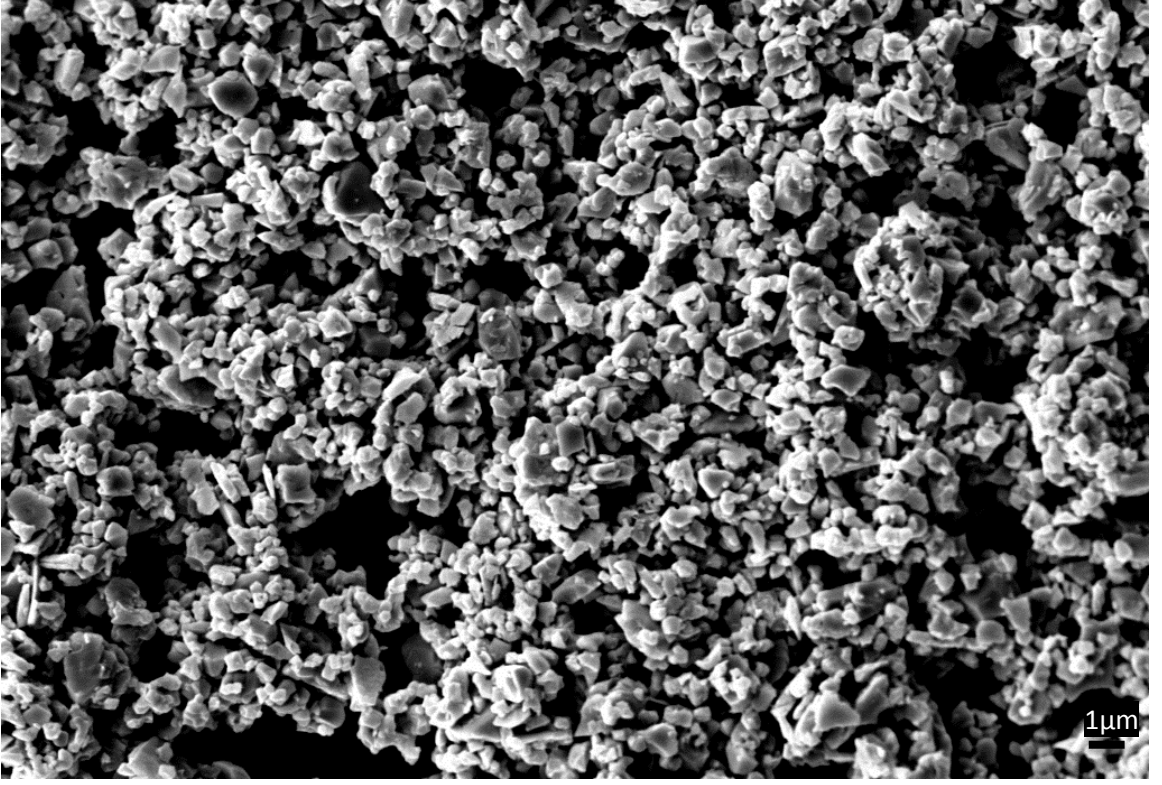
Atritör tipi değirmenle öğütülen pigmentlerin SEM görüntüleri Şekil 4.14-4.17'de sunulmuştur. Öğütülen pigment tozlarının SEM ikincil elektron görüntüleri incelendiğinde 1 saatlik öğütme sonrasında, öğütme öncesinde var olan geometrik şekilli tanelerin büyük oranda korunduğu görülmektedir. Bu geometrik şekilli tanelerin yanında çok küçük boyutlu tanelerde büyük oranda gözlemlenmektedir.



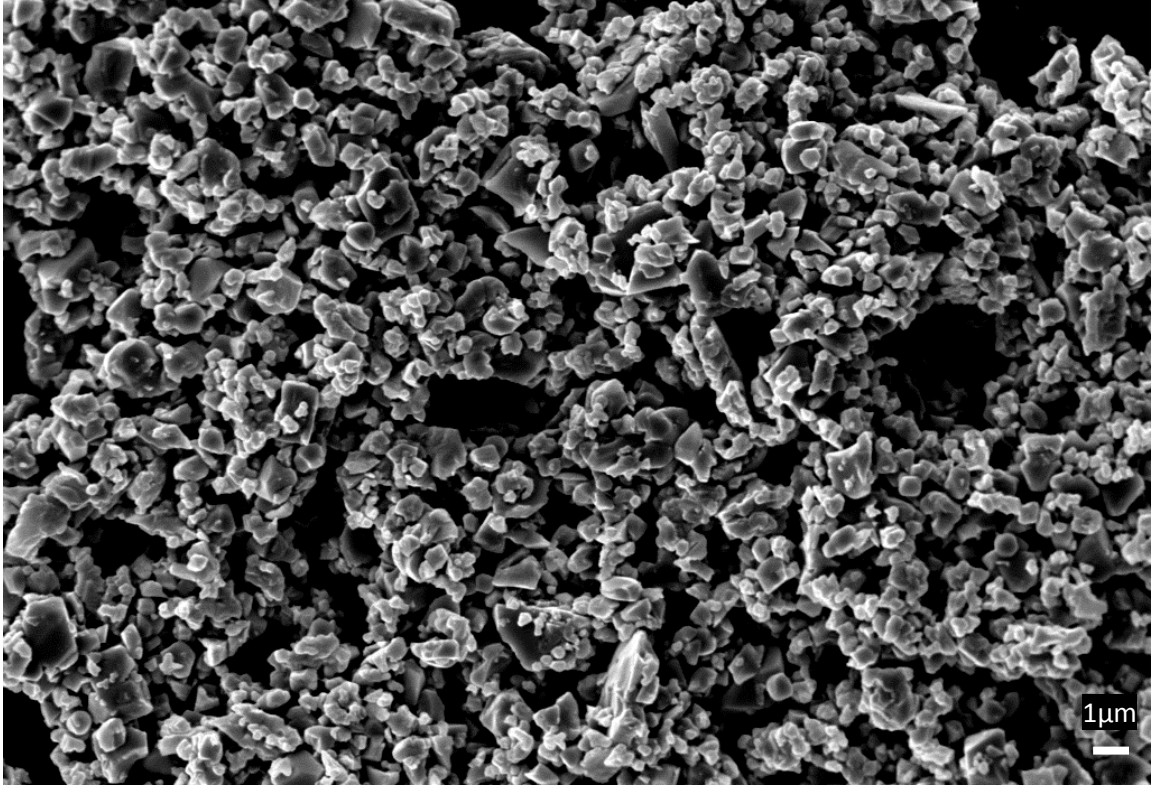
Şekil 4.14. Atritör değirmen ile 1 saat öğütölmüş numunenin ikincil elektron görüntüsü.



Şekil 4.15. Atritör değirmen ile 2 saat öğütölmüş numunenin ikincil elektron görüntüsü.

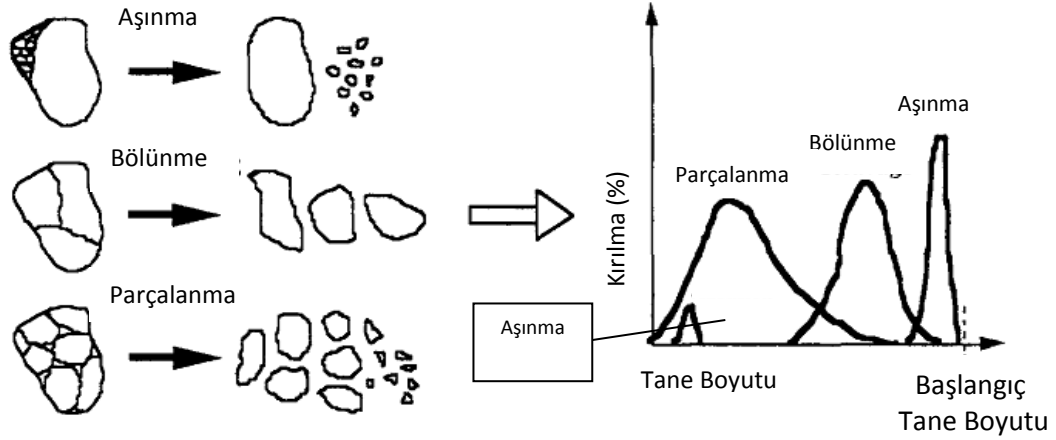


Şekil 4.16. Atritör değirmen ile 3 saat öğütölmüş numunenin ikincil elektron görüntüsü.



Şekil 4.17. Atritör değirmen ile 4 saat öğütülmüş numunenin ikincil elektron görüntüsü.

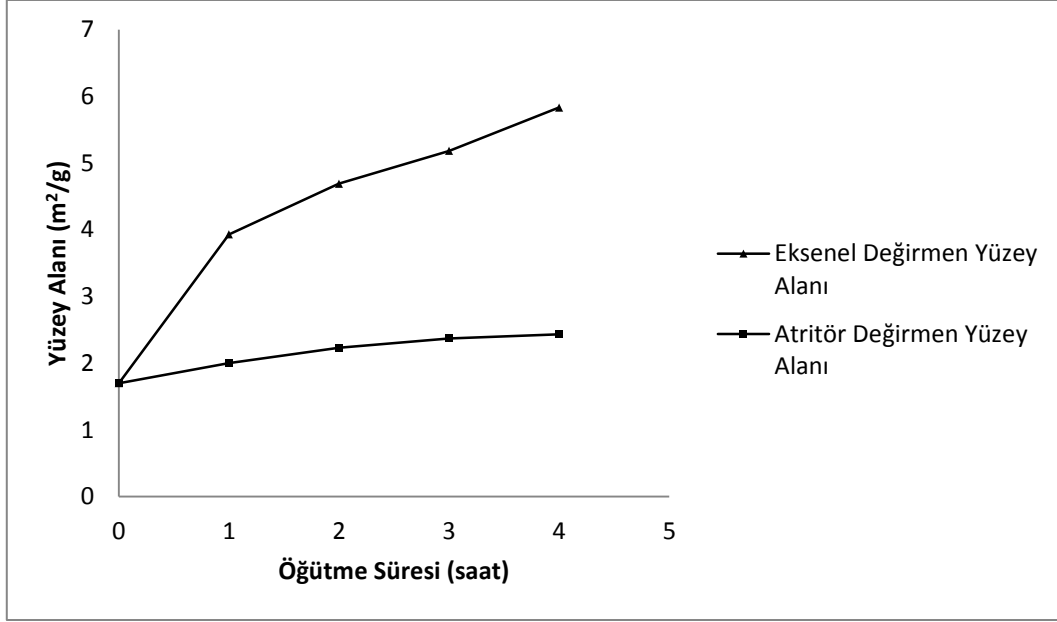
Atritör tipi değirmenle yapılan öğütmede keskin köşeli tanelerin varlığı ve öğütme veriminin düşük olması Şekil 4.18’de sunulan kırılma mekanizmaları ile açıklanabilir: öğütme sırasında oluşan farklı kırılma mekanizmalarından biri olan bölünme mekanizmasının bu sistemde daha baskın olmasıdır. Tane boyutu, aşınma mekanizması sonucu 110 nm azalmış, şekil 4.14’ de görüldüğü üzere kaba ve çok ince öğütülmüş tanelerden oluşan geniş tane boyutu dağılımı gözlenmiştir. Öğütme işlemine devam edildiğinde geometrik şekilli tanelerin bölünmeye başladığı Şekil 4.15-4.17’de verilen SEM ikincil elektron görüntülerinden de görülmektedir. Bu durum bölünme mekanizmasının baskınlaştığını göstermektedir. Bu mekanizma sonucunda daha homojen taneler oluşmuştur fakat bu mekanizmanın tane boyutuna etkisi çok az olduğundan (Varinot ve ark.,1997) tane boyutunda önemli bir değişim olmamıştır.



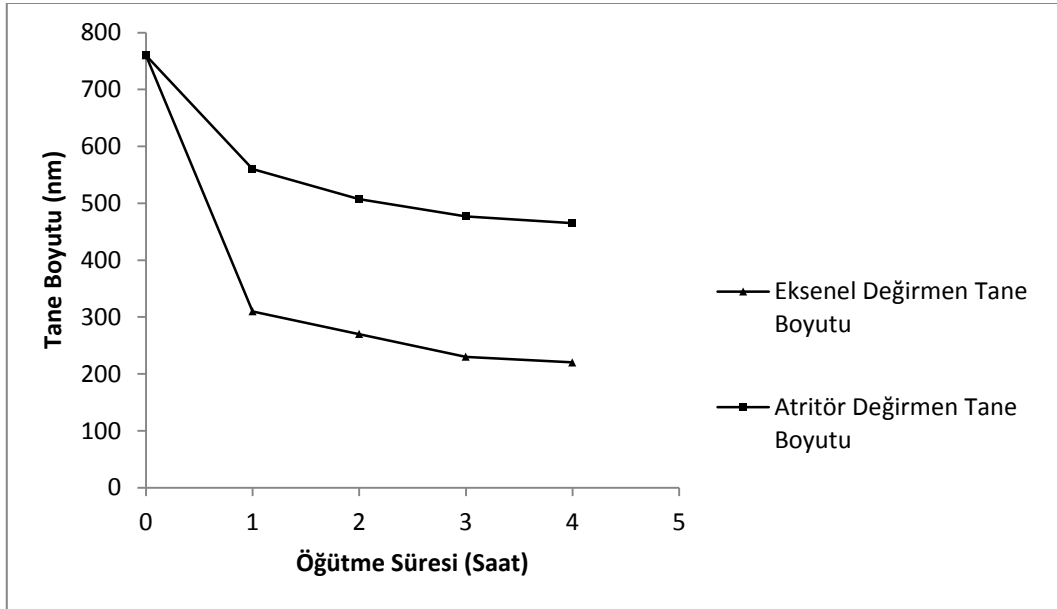
Şekil 4.18. Öğütme sırasında oluşan kırılma mekanizmaları ve bu mekanizmalar sonucunda oluşan farklı tane boyut dağılımları karşılaştırılması (Varinot ve ark.,1997).

4.3.4. Değirmen Tipinin Öğütme Verimine Etkisi

Eksenel değirmen ve atritör değirmen ile öğütülen pigmentlerin zamana karşı yüzey alanı ve tane boyutu ve değişimi grafikleri sırasıyla Şekil 4.19 ve 4.20’de verilmiştir. Şekil 4.19 incelendiğinde eksenel değirmen ile yapılan öğütmede 1 saat içerisinde başlangıç yüzey alanının yaklaşık olarak 2 katına çıktığı ve öğütme süresi arttıkça yüzey alanında çok daha fazla artış olduğu tespit edilmiştir. Şekil 4.20’de ise yüzey alanındaki değişime paralel olarak eksenel değirmenle öğütmede tane boyutu ilk 1 saat içerisinde başlangıç tane boyutunun yarısına düştüğü açıkça görülmektedir. Öğütme devam ettikçe küçük tanelerin öğünmesi zorlaştırdığı için (Camerucci ve Cavalieri, 1998) tane boyutundaki azalma hızı yavaşlamıştır ve tane boyutu zaman grafiği incelendiğinde 2 saatten sonra eğrinin eğimi sifira yaklaşmıştır. Sonuç olarak Şekil 4.19 ve Şekil 4.20’de verilen grafiklerden de açıkça görüldüğü üzere $CoFe_2O_4$ siyah pigmentleri için eksenel değirmenin atritör tipi değirmene göre daha etkin bir öğütme metodu olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.19. Eksenel ve atritör değirmenle öğütülen tanelerin yüzey alanının zamana göre değişimi



Şekil 4.20. Eksenel ve atritör değirmenle öğütülen tanelerin tane boyutunun zamana göre değişimi

4.4. Öğütme Sonrası Pigment Kompozisyonlarının İncelenmesi

Literatürde, öğütme işlemi sırasında mekanik etkiden dolayı öğütücü bilye ve öğütme haznesinin aşınması sonucu kirliliğin oluşması bilinen bir durumdur. Özellikle, öğütme süresi kullanılan bilye ve değirmen tipi kirliliğin derecesini belirleyen en önemli parametrelerdir. Bu çalışmada aksel değirme için zirkonya değirmen haznesi, atritör tipi değirmen için ise kestamit değirmen haznesi kullanılmıştır, her iki öğütme yönteminde de yitrium stabilize zirkonya bilye kullanılmıştır. Dolayısıyla, öğütme sonrası kirliliğin oluşup oluşmadığını kontrol etmek üzere her iki tip değirmende 4 saatlik öğütülen tozlarının XRF analizleri gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.4'de 4 saatlik öğütülen pigment tozlarının XRF ile belirlenen kimyasal analiz sonuçları verilmiştir. Öğütme sonrasında öğütme öncesinde görülmeyen ZrO_2 'nin her iki öğütme metoduyla öğütülen pigmentlerde eser miktarda var olduğu tespit edilmiştir. Aksel tipi değirmende hem bilye hem de öğütme haznesi zirkonya olmasına rağmen atritör tipi değirmene göre belirgin bir fark gözlemlenmemiştir. Ayrıca, değirmen haznesi ve bilye ağırlıkları kontrol edilerek öğütme sonrası aşınmanın miktarı belirlenmiştir. Çizelge 4.5'de verilen sonuçlardan değirmen ve bilye ağırlığında çok az bir değişimin olduğu tespit edilmiştir. Dolayısıyla değirmen ağırlıklarındaki değişimin çok az olması öğütme sırasında kirlilik oluşumunun ihmal edilebilir seviyede olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.4. Aksel değirmen ve atritör tipi değirmen ile 4 saat öğütülen $CoFe_2O_4$ pigmentinin XRF ile belirlenen kimyasal analiz sonuçları.

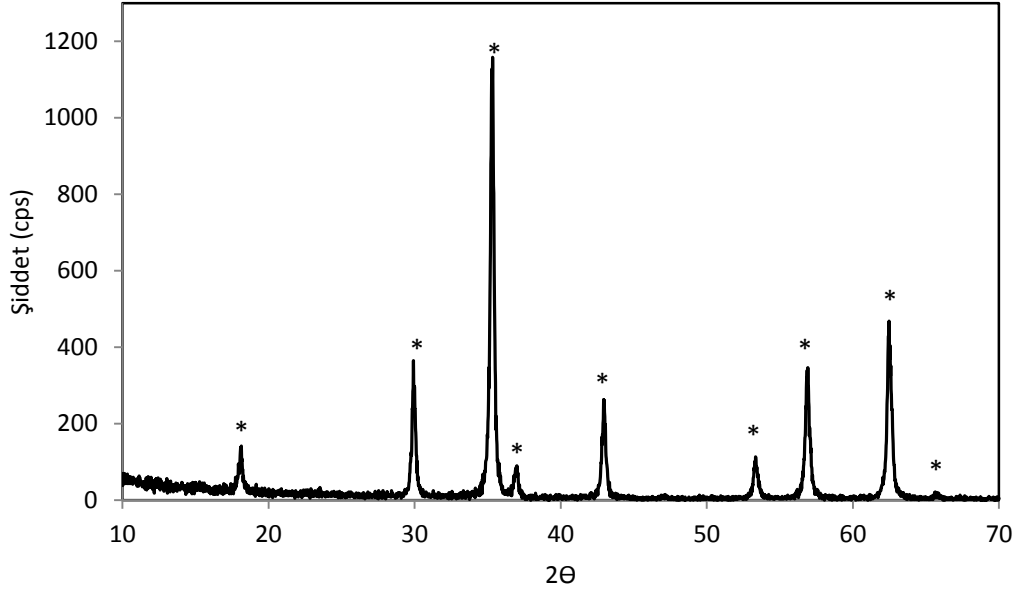
	Oksitler (% ağırlık)								
	Co_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	SiO_2	Al_2O_3	ZrO_2	Na_2O	MgO
Öğütülmemiş Pigment	32.60	66.50	0.18	0.05	0.23	0.11	-	0.24	0.09
Aksel Değirmen	33.40	65.60	0.14	0.07	0.26	0.09	0.05	0.30	-
Atritör Değirmen	33.90	64.80	0.13	0.08	0.32	0.30	0.09	0.20	-

Çizelge 4.5. Öğütme için kullanılan bilye ve değirmen haznesinin öğütme öncesi ve 4 saat'lik öğütme sonrası toplam ağırlıkları.

	Öğütme Öncesi Ağırlık (g)	Öğütme Sonrası Ağırlık (g)	Ağırlık Değişimi (%)
Atritör Değirmen	1353.4	1353.1	-0.007
Eksenel Değirmen	3531.9	3532	0.003

4.5. Birlikte Çöktürme Yöntemi ile Üretilen Pigmentlerin Karakterizasyonu

Birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenen CoFe_2O_4 pigmentinin $800\text{ }^\circ\text{C}$ 'deki kalsinasyon sonrası içerdiği fazlar XRD analizi ile kontrol edilmiştir. Şekil 4.21'de verilen XRD paterni incelendiğinde çöktürme yöntemi ile üretilen pigmentin sadece CoFe_2O_4 fazını içerdiği görülmektedir. Başka bir deyişle çöktürme yöntemi ile pigment sentezi başarılı bir şekilde tamamlanarak, başlangıç hammaddeleri olan $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve CoCl_2 , 800°C 'de kalsinasyonla tamamen spinel yapıdaki CoFe_2O_4 'e dönüştürülmüştür.

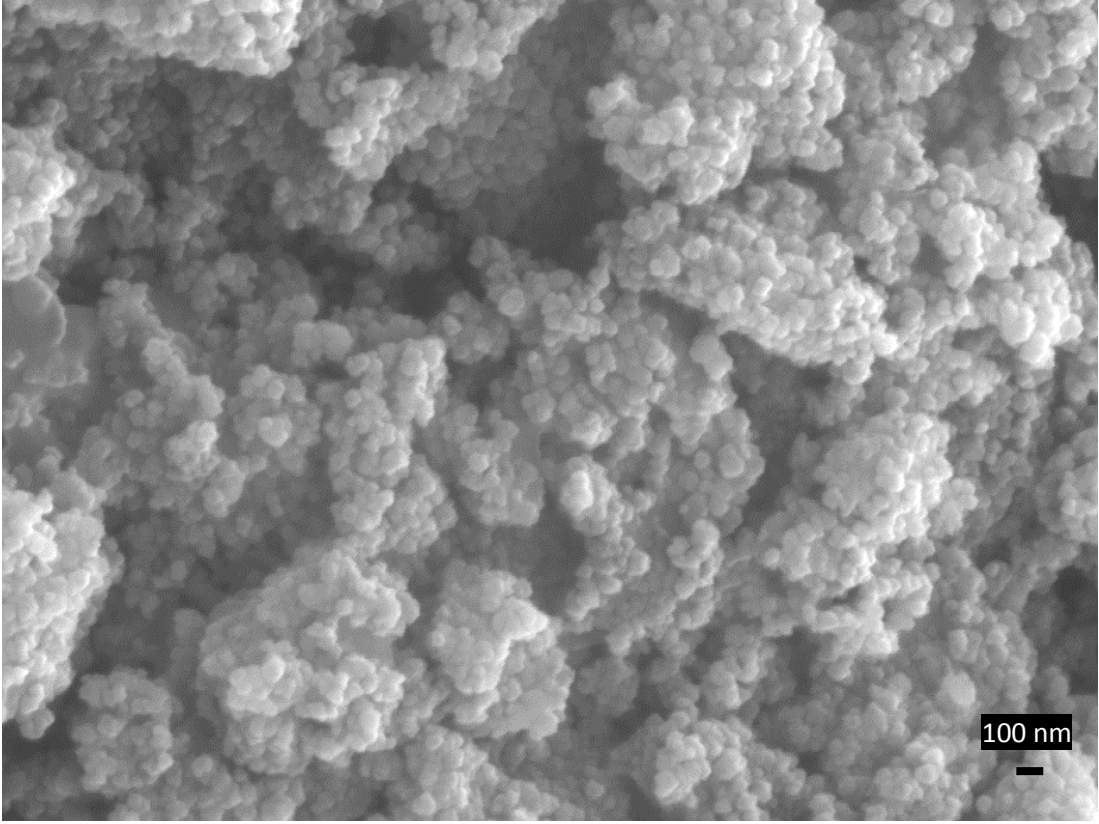


Şekil 4.21. Çöktürme yöntemi ile elde edilen CoFe_2O_4 pigmentinin XRD pateni (*: CoFe_2O_4 ; JCPDS kart no: 22-1086).

Birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenen pigmentlerin tane boyut analizleri, BET tekniği kullanılarak yüzey alanı ölçümünden ve SEM fotoğraflarından belirlenmiştir. Pigment tanelerinin $19.47 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanına sahip olduğu ve ortalama tane boyutunun 57.6 nm olduğu tespit edilmiştir. Şekil 4.22’de pigment tozlarının kalsinasyon sonrası çekilen ikincil elektron görüntüsü yer almaktadır. Homojen pigment tanelerinin dar bir tane boyut dağılımına sahip olduğu açıkça görülmektedir.

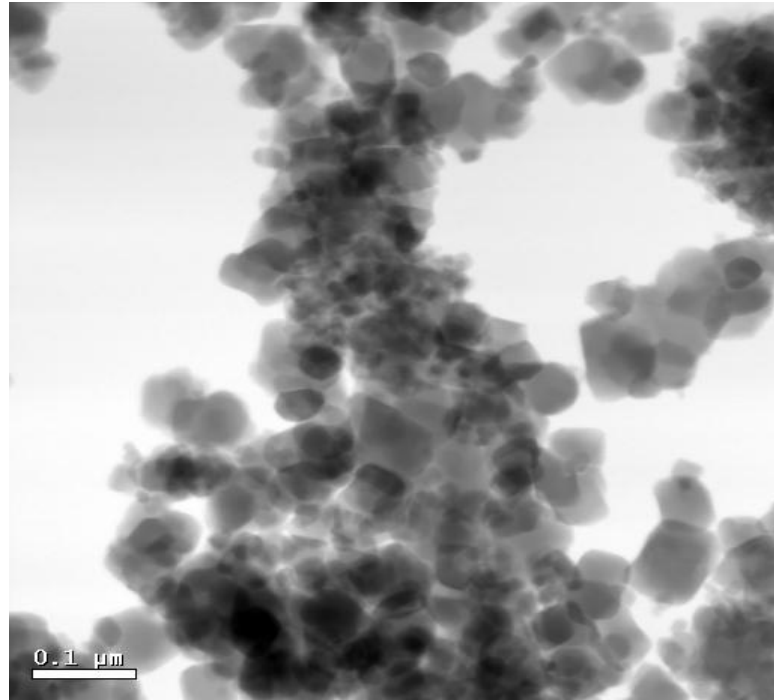
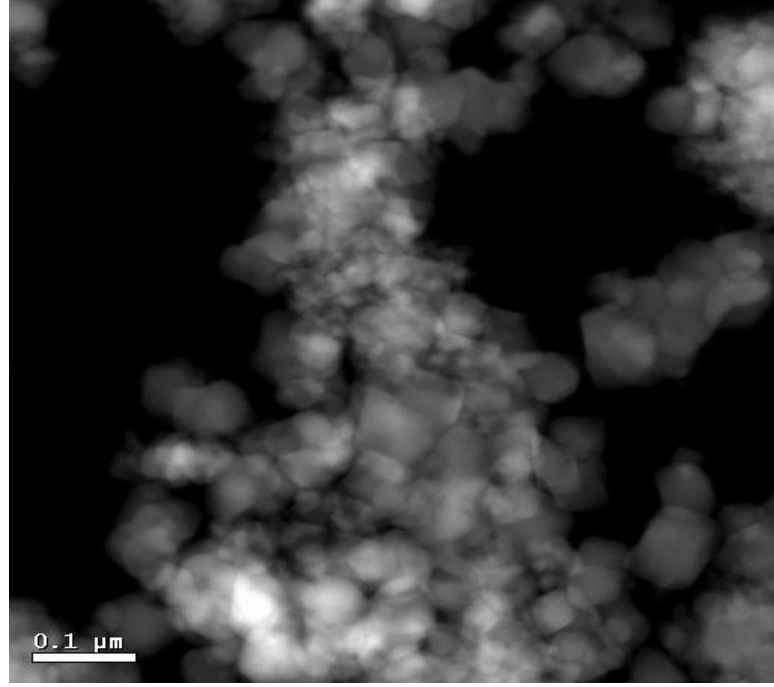
Çizelge 4.6. Birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenen pigmentlerin yüzey alanı ve ortalama tane boyutu.

BET Yüzey Alanı	BET Tane Boyutu	SEM Tane Boyutu
$19.47 \text{ m}^2/\text{g}$	58 nm	60 nm



Şekil 4.22. Birlikte çöktürme yöntemi ile üretilen pigmentlerin ikincil elektron görüntüsü.

Çöktürme yöntemi ile üretilen pigment tozlarının yüksek açılı karanlık alan (HADF) ve aydınlık alan (BF) TEM görüntüleri pigment tanelerinin 100 nm'nin altında olduğunu açıkça göstermektedir (Şekil 4.23).



Şekil 4.23. Çöktürme yöntemi ile üretilen pigment tozlarının a) yüksek açılı karanlık alan (HADF) ve b) aydınlık alan (BF) TEM görüntüsü.

4.6. Sentezlenen ve Ögütülen Pigmentlerin Renk Performansları

Geleneksel yöntemle üretilen pigment tozlarının atritör değirmenlerle 4 saat sonunda öğütülmesiyle 465 nm, eksenel değirmende öğütülmesi sonucunda ise 190 nm tane boyutuna ulaşılmıştır. Öğütme sonrası pigmentlerin renk özelliklerinde herhangi bir değişimin olup olmadığını kontrol etmek ve öğütülmemiş pigmentlerin renk özelliklerini karşılaştırmak amacıyla

renk ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Geleneksel yöntemle üretilen pigmentin $L^*a^*b^*$ değeri 29.76/0.23/-1.01 dir (Çizelge 4.7). Ancak öğütme işlemi gerçekleştirildiğinde değirmen tipine bağlı olarak değişimler gözlenmiştir. En önemli değişim L^* (açıklık-koyuluk) değerinde olmuştur. Atritör tipi değirmende renk şiddeti azalırken buna karşın eksenel değirmende üretilen pigmentlerde renk şiddeti artmıştır. Şekil 4.24'de pigmentlerin dalgaboyuna karşılık reflektans eğrileri çizilmiştir. Atritör tipi değirmenle öğütülen pigmentlerin daha yüksek reflektans gösterdiği başka bir deyişle zayıf absorpsiyona neden olduğu tespit edilmiştir. Eksenel değirmenle öğütülen pigment tozlarının absorpsiyon özelliğinde önemli bir değişimin gözlenmezken toplam renk değişimi $\Delta E^*_{ab} = 2.07$ olarak belirlenmiştir. Bu değer, öğütme sonunda gözle fark edilebilen ancak tolerans limitlerine ($\Delta E^*_{ab} = 1$) çok yakın olduğu içinde kabul edilebilir bir renk değişimi olduğunu göstermektedir.

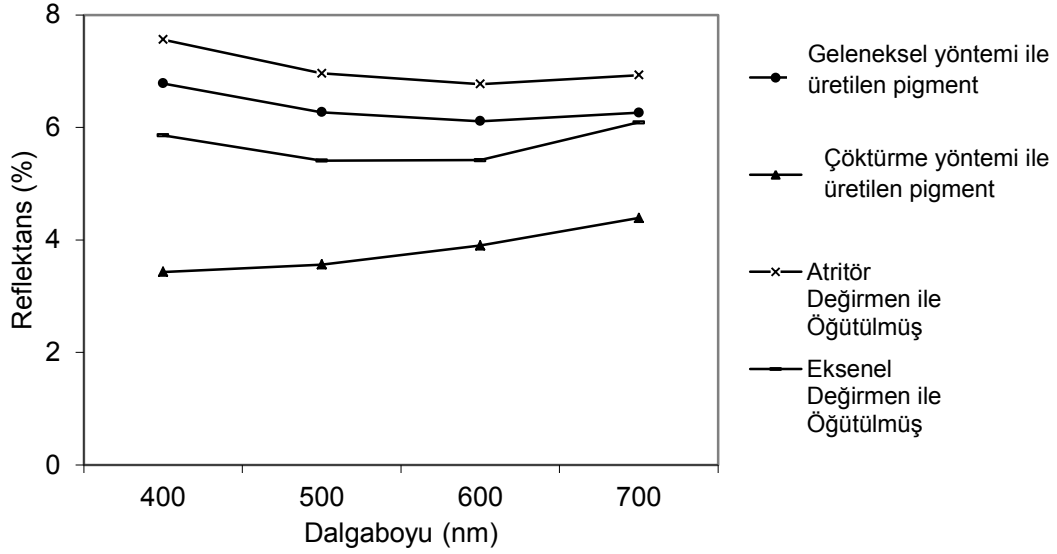
Renk malzemede çevresel etkilerle enerji seviyeleri değişen geçiş elementlerinin elektronlarının uyarılması sonucu oluşur. Elektronların uyarılması sonucu tercihli olarak absorpsiyon gerçekleşir (Nassou, 2001). Bu nedenle, rengin şiddeti ile absorpsiyon bantlarının şiddeti arasında ilişki kurulabilir. Absorpsiyon bantlarının şiddeti, çeşitli 3 d orbital enerji seviyeleri arasındaki elektron geçişlerinden etkilendiği için kristal yapıda meydana gelen distorsiyonlar, rengin karakteristik absorpsiyon özelliğini değiştirir (Burns, 1970). Başka bir deyişle geçiş metal iyonlarının özellikleri kristal yapı içerisinde atomlararası mesafeden etkilenir: atomlar arası mesafenin artması elektronlar arasındaki etkileşimi azaltır, buda elektronların zayıf bir şekilde uyarılmasına yol açar ve renk şiddetini azaltır (Nassou, 2001). Öte

yandan bilindiği üzere tane boyutu azaldıkça öğütmenin etkisiyle kristal boyutu ve düzlemler arası mesafelerde değişim meydana gelmektedir (Reed, 1995; Cullity, 1956). Elde edilen literatür bilgilerinin ışığında, öğütme esnasında mekanik streslerden dolayı pigment tanelerinin kristal yapısının etkilendiği ve bunun sonucunda da rengi belirleyen absorpsiyon özelliklerinin ve renk şiddetinin değiştiği söylenebilir.

Çöktürme yöntemi ile geleneksel yöntemle üretilen pigmentlere kıyasla $L^*a^*b^*$ değeri 22.72/0.86/1.29 olan çok daha yoğun bir siyah renk elde edilmiştir. Düşük reflektans özelliği, $CoFe_2O_4$ pigmentinin, ışığın tüm dalgaboylarını şiddetle absorpladığını göstermektedir. Geleneksel yöntemle üretilen pigment ile kıyaslandığında renk farklılığı bariz bir şekilde görülmektedir. Yüksek ΔE^*_{ab} değeri (7.46) bunu doğrulamaktadır.

Çizelge 4.7. Farklı yöntemlerle sentezlenen pigmentler ile farklı değirmen tiplerinde öğütülmüş pigmentlerin CIE lab renk değerleri.

	Geleneksel yöntem ile sentezlenen pigment tozları	Eksenel Değirmen ile öğütülmüş pigment tozları	Atritör Değirmen ile öğütülmüş pigment tozları	Çöktürme metodu ile sentezlenen pigment tozları
L	29.76	27.84	31.43	22.72
a*	0.23	0.62	0.16	0.86
b*	-1.01	-0.46	-1.13	1.29
ΔE^*	(Referans olarak alındı)	2.07	1.65	7.46



Şekil 4.24. Öğütülen ve sentezlenen pigmentlerin dalgaboyu-reflektans eğrileri.

Genel olarak değerlendirildiğinde pigmentlerin öğütülerek nano boyuta getirilmesinde siyah renginin kalitesinde önemli bir değişim gözlenmemiştir ve öğütülmüş pigment tozlarının siyah rengi geleneksel yöntemlerle üretilen (~800 nm) ve çöktürme yöntemi ile üretilen (~58 nm) pigmentlerin renk skalası arasında yer almıştır. Çöktürme prosesiyle daha yoğun siyah renk veren pigment üretilebilse de endüstriyel açıdan bakıldığında seramik sektöründe geleneksel yöntemlerle üretilen siyah pigmentler tatmin edici renk performansı sergilemektedir. Bu nedenle, öğütme prosesiyle elde edilen siyah renkli nanoboyutlu pigmentlerin mürekkeplerde sorun yaratmadan kullanılabilceği sonucuna varılabilir. Ayrıca, bu sonuçlar endüstriyel ölçekte düşünüldüğünde nanoboyutlu siyah pigmentlerin üretiminde çöktürme prosesi gibi özel teknikler kullanmak yerine, geleneksel ve ucuz yöntemler ile pigment üretimi ve devamında nanoboyuta öğütülmesinin önemli bir alternatif olabileceğini göstermiştir.

5. GENEL SONUÇLAR

Bu çalışma kapsamında, CoFe_2O_4 pigmentleri geleneksel ve çöktürme olmak üzere iki farklı metodla farklı tane boyut aralığında başarıyla üretilmiştir. Geleneksel yöntem ile Co_3O_4 ve Fe_2O_3 başlangıç hammaddeleri 1200°C ' de kalsine edilerek ortalama 800 nm boyut aralığında olan pigment tozları üretilmiştir. Birlikte çöktürme yöntemiyle ise Co-ferrit siyah pigmenti $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve CoCl_2 başlangıç malzemelerinin sulu çözeltilerinden çöktürülerek 800°C 'de kalsinasyonu ile ortalama 58 nm tane boyut aralığında elde edilmiştir.

Öğütme prosesi öncesinde pigment tozlarının kararlı bir şekilde dağıtılabilmesi için sedimentasyon testleri yapılmış ve en uygun dağıtıcı ortamın DEG ve dağıtıcının STPP olduğu sonucuna varılmıştır. Ağırlıkça %2.5 STPP ilavesiyle literatürle kıyaslandığında pigment tozlarının daha uzun süre askıda kalabildiği kararlı bir ortam hazırlanmıştır.

Geleneksel yöntemle üretilen pigmentlerin tane boyutunu azaltmak için aksel değirmen ve atritör tipi değirmen kullanılmış ve öğütme parametreleri incelenmiştir. Farklı tane boyut ölçüm teknikleri karşılaştırılarak nanoboyutlu tozların tane boyutunun belirlenmesinde BET ve SEM'in daha uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Geleneksel yöntemlerle üretilen pigmentlerin öğütme sonrasında tane boyutunun zamanla azaldığı tespit edilmiş ve 4 saatlik öğütme sonunda yaklaşık 190 nm tane boyutuna ulaşılmıştır. Atritör tipi değirmende öğütmenin ise, 4 saat sonunda 465 nm gibi daha yüksek tane boyutunun elde edilmesi ve öğütülen pigmentlerin renk şiddetlerinde açılmanın meydana gelmesi bakımından değerlendirildiğinde CoFe_2O_4 siyah pigmentlerinin öğütülmesi için uygun bir yöntem olmadığı sonucuna varılmıştır. Ayrıca, CoFe_2O_4 siyah pigmentlerinin aksel değirmenle 3 saatlik öğütülmesi sonucunda (ortalama 220 nm) ulaşılan ortalama tane boyut dağılımının, ink-jet baskılama teknolojisinde kullanılan mürekkeplerde kullanılan pigmentlerin

ortalama tane boyutunun 200-400 nm aralığında olduğu göz önünde bulundurulduğunda yeterli olduğu görülmüştür. Bu nedenle daha uzun süreli öğütme çalışmaları yapılmamıştır.

Son olarak, öğütülen pigment tanelerinin renk özellikleri incelenerek öğütmenin etkisi araştırılmıştır. Genel olarak öğütme sonrasında siyah renkli CoFe_2O_4 pigment tozlarında gözle farkedilebilir derecede renkte değişimi gözlenmiştir ancak bu değişim olumlu yönde gelişmiştir ve aksel değirmerle öğütülen pigment tozlarının renk şiddeti artmıştır. Çöktürme metodu ile çok yoğun siyah renk elde edilmiştir. Ancak öğütme prosesi sonucunda edilen bulgular, endüstriyel ölçekte düşünöldüğünde nanoboyutlu siyah pigmentlerin üretiminde çöktürme prosesi gibi özel teknikler kullanmak yerine, geleneksel ve ucuz yöntemlerle pigment üretiminin ve devamında nanoboyuta öğütölmesinin, mürekkep pigmentlerinin üretiminde alternatif bir metod olabileceğini göstermiştir.

KAYNAKLAR

- AIREY, A., Crooks, M., ve Brett, D., Ink jet printer ink for printing on ceramic or glass, US Patent, 5407474, (1995).
- ACIMAC, Dijital Decoration of Ceramic Tiles, *Associazione Costruttori Italiani Macchine Attrezzature per Ceramica*, May, (2009).
- AMAN, S. ve Tomas, J., On-line determination of particle size during fine grinding based on luminescence properties of solids, *International Journal of Mineral Processing*, 74, 1, S345-S353 (2004).
- ANONİM:http://www.ecelak.com/files2/c_SOLVENTLER%20GENEL%20SINIFLANDIRMA.pdf
- ANONİM:http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=classification_of_solvents
- ATKINSON, A., Doorbar, J., Hudd, A., Segal, D.L. ve White P.J., Continuous ink-jet printing using sol-gel “ceramic” inks, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 8, 1093–1097, (1997).
- BALAZ, P., *Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering*, Springerlink, (2008).
- BERNS, R., *Principles of Color Technology*, 3rd Edition, Wiley, New York, (2000).
- BEYLI, Y.I., ve Zaichuk A.V., Ceramic pigments for producing black glazes, *Glass and Ceramics*, 62, 9-10, 290-292, (2005).
- BİLGİLİ, E., Hamey, R., ve Scarlet, B., Production of pigment nanoparticles using a wet stirred mill with polymeric media, *China Particuology*, 2, 3, 93-100, (2004).
- BURNS, R.G., *Mineralogical application of crystal field theory*, Cambridge, (1970).
- BUXBAUM, G., ve Pfaff G., *Industrial Inorganic Pigments*, Third, Completely Revised Edition, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim (2005).
- CAMERUCCI, M.A., ve Cavalieri, A.L., Process parameters in attrition milling of cordierite powders, *Journal of Materials Synthesis and Processing*, 6, 115-121, (1998).

- CARLO, A., ve Montani M., The digital revolution in tile decoration, *Ceramic World Review*,1, 78-84, (2003).
- CAVALCANTE, P.M.T., Dondi, M., Guarini, G., Raimondo, M., ve Baldi, G., Colour performance of ceramic nano-pigments, *Dyes and Pigments*, 80, 226-232, (2009).
- COSTA, A.L., Cruciani, G., Dondi, M, ve Matteucci, M., New outlooks on ceramic pigments, *Industrial Ceramics*, 23,1, 1-11, (2003).
- COTE, L., Teja, A.S., Wilkinson, A.,ve Zhang, Z.J., Continuous hydrothermal synthesis of CoFe_2O_4 nanoparticles, *Fluid Phase Equilibria*, 210, 307-317, (2003).
- COSTE, S., Bertrand, G., Coddet, C., Gaffet, E., Hahn, H., ve Sieger, H., High-energy ball milling of Al_2O_3 - TiO_2 powders, *Journal of Alloys and Compounds*, 434-435, 489-492, (2007).
- CULLITY, Elements of X-Ray diffraction, Addison-Wesley Publishing Company, USA, (1956).
- DIAZ-FLORES, L., Perez-Bueno, J.J., Espinoza-Beltran, F.J., Perez-robles, J.F., Ramirez-Bon, R., Vorobiev, Y.V., ve Gonzales-Hernandez, J., Effect of gelation and ball milling on the optical absorption and emission of macrilon yellow dye molecules trapped in silica prepared by the sol-gel method, *Microelectronic Engineering*, 51-52, 659-666, (2000).
- EPPLER, R.A., Glazes and Glass Coatings, Am. Ceram. Soc., Westerville, 130-135, (2000).
- ESER O., ve Kurama S., The effect of the wet-milling process on sintering temperature and the amount of additive of SiAlON ceramics, *Ceramics International*, 36, 4, 1283-1288, (2010).
- FERREIRA, T.A.S., Waerenborgh, J.C., Mendonça, M.H.R.M., Nunes, M.R., ve Costa, F.M., Structural and morphological characterization of FeCo_2O_4 and CoFe_2O_4 spinel prepared by a coprecipitation method, *Solid State Sciences*, 5, 383-392, (2003).

- HASSIBI, M., Rogers, K.J., ve Yang, M., Advances in fine grinding and mill system application in the FGD industry, EPRI-DOE-EPA combined utility Air Pollutant Control Symposium, Atlanta, Georgia, USA, 16-20, (1999).
- HUTCHINGS I., Inkjet printing for the decoration of ceramic tiles: technology and opportunities QUALICER, 1-17, (2010).
- HOGG, R. ve Cho, H., A review of breakage behaviour in fine grinding by stirred media milling, *Powder Science and Technology in Japan*, Kona, 18, 9-19, (2000).
- HOPPERT, H., Do all grinding balls have the same quality ?, *Interceram*, 45, 166-173, (1996).
- GARDINI, D., Matteucci, F., Blosi, M., Costa, A.L., Dondi, M., Galassi, C., Raimondo, M., Baldi, G., ve Cinotti, E., Chemico-physical properties of nano-sized ceramic inks for inkjet printing, QUALICER, P.BC 397-408, (2006).
- KIM Y., Kim D., ve Lee C.S., Synthesis and characterization of CoFe_2O_4 magnetic particles prepared by temperature controlled co-precipitation method, *Physica B*, 337, 42-51, (2003).
- KING A.,G., ve Andrew W., Ceramic technology and processing, Knovel, (2002).
- LAVELA P., Tirado, J.L., CoFe_2O_4 and NiFe_2O_4 synthesized by sol-gel procedures for their use as anode materials for Li ion batteries, *Journal of Power Sources*, 172, 379-387, (2007).
- LINDQVIST, U., Andersen, K., Fogden, A., Hakola, L., Hallstenson, K., Heilmann, J., Wallström, E., ve Zhmud, B., Innovations in inkjet technology, NATTKLINIK Project Report Procect Number:01008, (2008).
- MENDEL, J., ve Bugner, D., Particle generation and ink particle size effect in pigmented inkjet inks, Part I., *J. Nanopart. Res.*, 1, 419, (1999).
- MONARI, P. System's approach to digital ceramic decoration, ACIMAC Notebooks:Digital Decoration of Ceramic Tiles, 48-55, (2009).
- NASSAU, K., The physics and chemistry of color, JohnWilley and Sons. Inc., (2001).

- ÖZEL E., Seramik Pigmentlerin üretimi, karakterizasyonu ve uygulaması (Doktora tezi), Anadolu Üniversitesi, (2004).
- ÖZEL, E., Akdemir, S., ve Suvaci, E., Chemical stability of (V,Zr)SiO₄ pigment in aqueous suspensions, 5. Ulusal Nanobilim ve Nanoteknoloji Konferansı (NanoTR-V), Bildiri Kitapçığı s.58, 8-12 Haziran, Eskişehir, Türkiye (2009).
- REED, J., Principals of Ceramic Processing, John Wiley & Sons, Inc. (US), (1995).
- RICHERSON, D.W., Modern Ceramic Engineering, Second edition, Marcel Dekker Inc., USA (1992).
- SALA, Colour pigments and coloring in ceramics, *Societa Ceramica Italiana*, Modena, (2003).
- SALA, Rheology applied to ceramics, SALA, (2006).
- SALAVATI-NIASARI, M., Farhadi-Khouzani, M., ve Davar F., Bright blue pigment CoAl₂O₄ nanocrystals prepared modified sol-gel method, *J.Sol-Gel Sci Technol*, 52, 321-327, (2009).
- SHAW, D.J., Introduction to colloid and surface chemistry, Butterworth-Heizemenn, Oxford, (1992).
- SNYDERS, E., Potgieter, J.H., ve Nel, J.T., The effect of milling and percentage dissociation of plasma dissociated zircon on the colour of Pr-yellow and V-blue zircon pigments, *Journal of the European Ceramic Society*, 26, 1599–1603, (2006).
- SZEGVARI, A., Yang, M., Attritor grinding and dispersing equipment, Union Process Inc., (1999).
- TUSSEAU-NENEZ, S., Ganne, J.P., Maglione, M., Morell, A., Niepce, J.C, ve Pate, M., BST: Effect of attrition milling on dielectric properties, *Journal of European Ceramic Society*, 24, 3003-3011, (2004).
- VARI, A., Glazing and decoration of ceramic tiles, SALA, Modena, Italy, (2000).
- VARI, A., Raw materials preparation and forming of ceramic tiles, SALA, Modena, Italy, (2004).

- VICENTE, J., Delgado, A.V., Plaza, R.C., Duran, J.D.G., ve Gonzales C.F., Stability of cobalt ferrite colloidal particles: Effect of pH and applied magnetic fields, *American Chemical Society*, 16, 7954-7961, (2000).
- VARINOT, C., Hiltgun, S., Pons, M., ve Dodds, J., Identification of the fragmentation mechanisms in wet-phase fine grinding in a stirred bead mill, *Chemical Engineering Science*, 52, 3605-3612, (1997).
- YAVUZ, M., Maeda H., Vance L., Liu H.K., ve Dou S., Effect of ball milling materials and methods on powder processing of Bi2223 superconductors, *Supercond. Sci. Technol.*, 11, 1153–1159, (1998).
- YURDAKUL, H., Turan, S., ve Özel, E., The mechanism for the colour change of iron chromium black pigments in glazes through transmission on electron microscopy techniques, *Dyes and Pigments*, 91, 126 -133, (2011).
- ZHAO, D., Wu X., Guan H., ve Han E., Study on supercritical hydrothermal synthesis of CoFe_2O_4 nanoparticles, *Journal of Supercritical Fluids*, 42, 226-233, (2007).
- ZHENG, J., Colin C. Harris, ve Somasundaran, P., The effect of additives on stirred media milling of limestone, *Powder Technology*, 91, 173-179, (1997).
- ZHOU, Z.J., Yang Z.F., ve Yuan Q.M., Barium titanate ceramic inks for continuous ink-jet printing syntesized by mechanical mixing and sol-gel methods, *Trans. Nonferrous. Met. Soc. China*, 18, 150-154, (2008).
- ZI, Z., Sun Y., Zhu X., Yang Z., Dai J., ve Song W., Synthesis and magnetic properties of CoFe_2O_4 ferrite nanoparticles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321, 1251-1255, (2009).
- WANG, J., Deng T., Lin Y., Yang C., ve Zhan W., Synthesis and characterisation of CoFe_2O_4 magnetic particles prepared by co-precipitation method: effect of mixture procedures of initial solution, *Journal of Alloys and Compounds*, 450, 532-539, (2008).