

**T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YER KAROSU SERAMİK SIR BİLEŞİMLERİNİN DİJİTAL  
MÜREKKEP PERFORMANSINA ETKİSİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Süleyman Önder VARIŞLI**

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME MÜH.  
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Şenol YILMAZ**

**Mayıs 2019**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

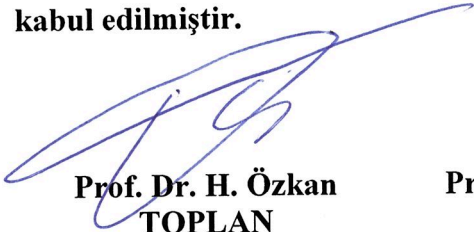
YER KAROSU SERAMİK SIR BİLEŞİMLERİNİN DİJİTAL  
MÜREKKEP PERFORMANSINA ETKİSİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

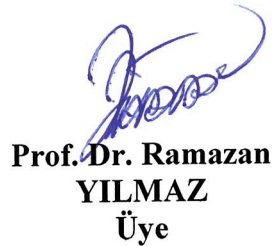
Süleyman Önder VARIŞLI

Enstitü Anabilim Dalı : : METALURJİ VE MALZEME  
MÜHENDİSLİĞİ

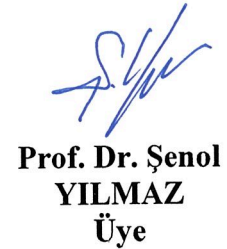
Bu tez 22/05/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.



Prof. Dr. H. Özkan  
TOPLAN  
Jüri Başkanı



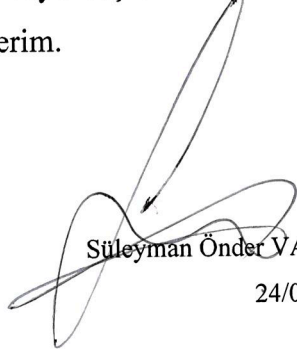
Prof. Dr. Ramazan  
YILMAZ  
Üye



Prof. Dr. Şenol  
YILMAZ  
Üye

## BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

  
Süleyman Önder VARIŞLI

24/04/2019

## TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım boyunca bilgi ve desteğini sunan Prof. Dr. Şenol YILMAZ'a ve sabrı, hoşgörüsü, bilgi ve tecrübesiyle yol gösteren Gizem Seramik Frit ve Glazür Sanayi ve Ticaret A.Ş. Seramik Ar-Ge Müdürü Bünyamin ÖZTÜRK'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım süresince bana her türlü desteği veren Ahmet Nazım BİBİNOĞLU, Onurhan TOÇ, Ceyhun BALIKÇI, Soner ÖZTÜRK, Turhan HOŞOĞLU, Alev AŞIK, Seçkin BİRDANE ve Tufan AŞIK a her türlü destekleri için teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım için destek sağlayan Gizem Seramik Frit ve Glazür Sanayi ve Ticaret A.Ş. ve Termal Seramik e teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca her türlü maddi ve manevi desteklerini sunan, beni yetiştirip bugünlere getiren Sevgi VARIŞLI ve Bekir VARIŞLI'ya fedakârlıkları için içtenlikle teşekkür ederim.

Son olarak hayatımı güzelleştiren, desteğini hiçbir zaman esirgemeyen biricik hayat arkadaşım Sara Meryem ATEŞ'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vi
TABLolar LİSTESİ.....	ix
ÖZET.....	x
SUMMARY.....	xi

### BÖLÜM 1.

GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
--------------------	---

### BÖLÜM 2.

KARO SERAMİKLER.....	3
2.1. Giriş.....	3
2.2. Seramik Karo Üretimi.....	4
2.2.1. Yer karosu.....	4
2.2.2. Duvar karosu.....	5
2.3. Sır.....	6
2.3.1. Sırda kullanılan oksitler ve etkileri.....	7
2.3.1.1. Silisyum dioksit.....	7
2.3.1.2. Alüminyum oksit.....	8
2.3.1.3. Sodyum ve potasyum oksit.....	9
2.3.1.4. Zirkon oksit.....	9
2.3.1.5. Kalsiyum oksit.....	10
2.3.1.6. Borik asit.....	10
2.3.1.7. Wollastonit.....	11

2.3.1.8 Çinko oksit.....	11
2.3.1.9 Baryum oksit.....	12
2.3.1.10 Kaolen ve killer.....	12
2.3.2. Sırların sınıflandırılması.....	13
2.4. Frit.....	14
2.4.1. Fritleştirme amaçları.....	15
2.4.2 Frit üretim teknolojisi.....	15
2.5 Sır Hazırlama.....	16
2.5.1. Sırlama teknikleri.....	17
2.5.2. Daldırma ile sırlama.....	17
2.5.3. Püskürtme ile sırlama.....	17
2.5.4. Perde akıtma ile sırlama.....	18
BÖLÜM 3.	
SERAMİK DEKORLAMA YÖNTEMLERİ.....	19
3.1. İnkjet dekorlama .....	21
3.1.1. İnkjet dekorlama prensipleri.....	22
3.1.2. İnkjet dekorlama süreci.....	24
3.1.3. İnkjet dekorlamanın avantajları.....	26
BÖLÜM 4.	
DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	28
4.1. Deney Programı.....	28
4.2. Karoların Hazırlanması.....	28
4.2.1. Deney Reçetelerinin Hazırlanması.....	29
4.2.2 Elek bakiye ölçümü.....	30
4.2.3. Yüzey Aplikasyon İşlemi.....	30
4.2.4. Dijital Baskı İşlemi.....	31
4.2.5. Karoların Pişirilmesi.....	32
4.3. Numunelere Uygulanan Analizler.....	33
4.3.1. L-a-b testi.....	33
4.3.2. Parlaklık ölçümü.....	34

4.3.3. Gamut karşılaştırması.....	34
4.3.4. Isı Mikroskobu ile ergime davranışı tayini.....	35
4.3.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	36

## BÖLÜM 5.

DENEYSEL SONUÇLAR.....	38
5.1 L-a-b ve Gamut Testi Sonuçları.....	38
5.2 Isı Mikroskobu Sonuçları.....	45
5.3 SEM Analizi.....	47

## BÖLÜM 6.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	71
6.1 Sonuçlar.....	71
6.2 Öneriler.....	72

KAYNAKLAR.....	73
----------------	----

ÖZGEÇMİŞ .....	77
----------------	----

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

CIE	: Uluslararası Aydınlatma Komisyonu
CMC	: Karboksi Metil Selüloz
CMYK	: Mavi-Kahverengi-Sarı-Siyah
DPI	: İnç Başına Düşen Nokta Sayısı
EDS	: Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi
ICC	: Uluslararası Renk Konsorsiyumu
ISO	: Uluslararası Standartlar Teşkilatı
MHZ	: Megahertz
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
STPP	: Sodyum Tripolifosfat
XRF	: X ışınları Floresans Spektrometresi



## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1	Frit üretim akım şeması.....	16
Şekil 3.1.	Seramik ürünlerin dekorlama yöntemlerinin sınıflandırılması .....	20
Şekil 3.2.	Geleneksel dekorlama yöntemleri a) Düz elek baskı, b) Döner elek baskı.....	20
Şekil 3.3.	Geleneksel dekorlama yöntemlerinin akış şeması.....	21
Şekil 3.4.	Sürekli inkjet baskı.....	22
Şekil 3.5.	‘Drop on demand’ baskı sistemlerinde mürekkebin aktarılma şekilleri.....	23
Şekil 3.6.	‘Drop on demand’ yönteminde kullanılan transdüser.....	23
Şekil 3.7.	Dijital dekorlama akış şeması.....	24
Şekil 3.8.	In-line’ dekorlama hattı.....	25
Şekil 3.9.	In-line dekorlama.....	25
Şekil 3.10.	(a) doğal taş, (b) ahşap, (c) mermer görünümlü dekorlama örnekleri.....	26
Şekil 4.1.	Deneysel çalışmalar akım şeması.....	29
Şekil 4.2.	Baskısı yapılması planlanan tasarımın dijital ortamdaki görüntüsü.	31
Şekil 4.3.	Pişirim sonrası karo.....	32
Şekil 4.4.	CIE L*a*b* Renk Evreni.....	33
Şekil 4.5.	Gamut hacminin belirlenmesi için basılan gamut skalası.....	34
Şekil 4.6.	TV ekranlarının gamut hacmi karşılaştırılması.....	35
Şekil 4.7.	Isı mikroskobu ısısal noktaların optik görselleri.....	36
Şekil 4.8.	Taramalı elektron mikroskobu şematik gösterimi.....	36
Şekil 5.1.	Standart reçetenin gamut hacminin A ve B reçeteleri ile grafik olarak karşılaştırılması.....	40

Şekil 5.2.	Standart reçetenin gamut hacminin C ve D reçeteleri ile grafik olarak karşılaştırılması.....	40
Şekil 5.3.	Standart reçetenin gamut hacminin E ve F reçeteleri ile grafik olarak karşılaştırılması.....	41
Şekil 5.4.	Standart reçetenin gamut hacminin G ve H reçeteleri ile grafik olarak karşılaştırılması.....	41
Şekil 5.5.	Standart reçetenin gamut hacminin J ve K reçeteleri ile grafik olarak karşılaştırılması.....	42
Şekil 5.6.	Standart reçetenin gamut hacminin L reçetesi ile grafik olarak karşılaştırılması.....	42
Şekil 5.7.	Standart ve A reçetesinin profillerinin giydirildiği tasarımlar.....	43
Şekil 5.8.	B ve C reçetesinin profillerinin giydirildiği tasarımlar.....	43
Şekil 5.9.	D ve E reçetesinin profillerinin giydirildiği tasarımlar.....	44
Şekil 5.10.	F ve G reçetesinin profillerinin giydirildiği tasarımlar.....	44
Şekil 5.11.	H ve J reçetesinin profillerinin giydirildiği tasarımlar.....	44
Şekil 5.12.	K ve L reçetesinin profillerinin giydirildiği tasarımlar.....	45
Şekil 5.13.	Çalışması yapılan reçetelerin ısı mikroskobu grafikleri.....	46
Şekil 5.14.	Standart ve B-D-G-H reçetelerinin baskısız yüzeyin SEM görüntüsü. a) Standart, b) B, c) D, d) G, e) H.....	47
Şekil 5.15.	Standart ve B-D-G-H reçetelerinin baskılı yüzeyin SEM görüntüsü. a) Standart, b) B, c) D, d) G, e) H.....	49
Şekil 5.16.	Standart reçetenin mürekkep baskısız yüzeyinin SEM mikro yapısı.....	51
Şekil 5.17.	Standart yüzeyin mürekkep baskısız yüzeyinin Şekil 5.16.'da verilen SEM mikroyapı görüntüsündeki EDS analizleri. a) 1 nolu bölge, b) 2 nolu bölge, c) 3 nolu bölge.....	51
Şekil 5.18.	Standart reçetenin sarı mürekkep baskılı yüzeyinin SEM mikro yapısı.....	53
Şekil 5.19.	Standart yüzeyin mürekkep baskılı yüzeyinin Şekil 5.18.'da verilen SEM mikroyapı görüntüsündeki EDS analizleri. a) 1 nolu bölge, b) 2 nolu bölge, c) 3 nolu bölge.....	53
Şekil 5.20.	B reçetesinin mürekkep baskısız yüzeyinin SEM mikro yapısı.....	55

Şekil 5.21.	B reçetesinin mürekkep baskısız yüzeyinin Şekil 5.20.'da verilen SEM mikroyapı görüntüsündeki EDS analizleri. a) 1 nolu bölge, b) 2 nolu bölge, c) 3 nolu bölge.....	55
Şekil 5.22.	B reçetesinin sarı mürekkep baskılı yüzeyinin SEM mikro yapısı..	57
Şekil 5.23.	B reçetesinin mürekkep baskılı yüzeyinin Şekil 5.22.'da verilen SEM mikroyapı görüntüsündeki EDS analizleri. a) 1 nolu bölge, b) 2 nolu bölge, c) 3 nolu bölge, d) 4 nolu bölge.....	57
Şekil 5.24.	D reçetesinin mürekkep baskısız yüzeyinin SEM mikro yapısı.....	59
Şekil 5.25.	D reçetesinin mürekkep baskısız yüzeyinin Şekil 5.24.'da verilen SEM mikroyapı görüntüsündeki EDS analizleri. a) 1 nolu bölge, b) 2 nolu bölge, c) 3 nolu bölge.....	59
Şekil 5.26.	D reçetesinin sarı mürekkep baskılı yüzeyinin SEM mikro yapısı...	61
Şekil 5.27.	D reçetesinin mürekkep baskılı yüzeyinin Şekil 5.26.'da verilen SEM mikroyapı görüntüsündeki EDS analizleri. a) 1 nolu bölge, b) 2 nolu bölge, c) 3 nolu bölge, d) 4 nolu bölge.....	61
Şekil 5.28.	G reçetesinin mürekkep baskısız yüzeyinin SEM mikro yapısı.....	63
Şekil 5.29.	G reçetesinin mürekkep baskısız yüzeyinin Şekil 5.28.'da verilen SEM mikroyapı görüntüsündeki EDS analizleri. a) 1 nolu bölge, b) 2 nolu bölge, c) 3 nolu bölge.....	63
Şekil 5.30.	G reçetesinin sarı mürekkep baskılı yüzeyinin SEM mikro yapısı...	65
Şekil 5.31.	G reçetesinin mürekkep baskılı yüzeyinin Şekil 5.30.'da verilen SEM mikroyapı görüntüsündeki EDS analizleri. a) 1 nolu bölge, b) 2 nolu bölge, c) 3 nolu bölge.....	65
Şekil 5.32.	H reçetesinin mürekkep baskısız yüzeyinin SEM mikro yapısı.....	67
Şekil 5.33.	H reçetesinin mürekkep baskısız yüzeyinin Şekil 5.32.'da verilen SEM mikroyapı görüntüsündeki EDS analizleri. a) 1 nolu bölge, b) 2 nolu bölge, c) 3 nolu bölge.....	67
Şekil 5.34.	H reçetesinin sarı mürekkep baskılı yüzeyinin SEM mikro yapısı...	69
Şekil 5.35.	H reçetesinin mürekkep baskılı yüzeyinin Şekil 5.34.'da verilen SEM mikroyapı görüntüsündeki EDS analizleri. a) 1 nolu bölge, b) 2 nolu bölge, c) 3 nolu bölge.....	69

## TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	Wollastonitin XRF analizi ile elde edilen kimyasal kompozisyonu.	11
Tablo 3.1.	İnk-jet dekorlama uygulama alanları.....	22
Tablo 4.1.	Çalışması yapılan reçetelerin seger oranları.....	30
Tablo 4.2.	Uygulaması yapılan sırların teknik bilgileri.....	31
Tablo 4.3.	Fırın sıcaklık değerleri (°C).....	32
Tablo 5.1.	Çalışması yapılan reçetelerin L-a-b, parlaklık ve gamut hacmi değerleri.....	39
Tablo 5.2.	Çalışması yapılan reçetelerin ısı mikroskobu değerleri (°C).....	46

## ÖZET

Anahtar kelimeler: Sır, İnkjet, Renk Gamut, Yer Karosu

Dijital mürekkepler, seramik karo üretiminin en pahalı malzemesidir. Seramik dijital mürekkep maliyetinin yüksekliği nedeniyle, günümüzde daha az miktarda mürekkep kullanarak karo üretimi gerçekleştirmek çok önemlidir. Bu çalışmanın amacı standart bir sır reçetesine farklı oksitler içeren hammaddelerin eklenmesi ile inkjet baskı yöntemi kullanılarak baskı yapılan renklerin performansını incelenmesi, hammaddelerin renk algısına olan etkilerinin değişimini görülmesi ve bu ilavelerin renk performansı üzerindeki etkilerin anlaşılması için çalışmalar yapılmasıdır. Sır ve renk performansları üzerindeki değişikliklerin gözlenmesi için karo üzerindeki baskılar spektrofotometre cihazları tarafından incelenmiştir. Bu incelemelerden sonra sır bileşimlerinin gamut karşılaştırmaları il profiller ile analiz edilmiştir. Zirkonya ve volostonit içeren sırların gamut hacimlerinin dolomit eklenen sırdan çok daha geniş olduğu ve bu hammaddeleri içeren sırların üzerine yapılan baskılarda renklerin daha doygun ve canlı olduğu belirlenmiştir. Mikroyapı görüntülerine göre sır içerisine karışmamış serbest kuvars tanelerinin fazla olması renk gamut hacim değerlerinin azalmasına ve renklerin istenildiği gibi çıkmamasına neden olmuştur.

# **THE EFFECTS OF FLOOR TILE CERAMIC GLAZE COMPOSITIONS ON DIGITAL INK PERFORMANCE**

## **SUMMARY**

Keywords: Glaze, Inkjet, Colour Gamut, Floor Tile

Digital inks are the most expensive materials of ceramic tile production. Due to high cost of ceramic digital inks, nowadays it is very important to use fewer amounts of ink and getting the tonality required. The aim of the study are to investigate color performance of ceramic inks using inkjet printing method with adding different raw materials into floor tile mat ceramic glaze formulation and to understand what will be the effects of raw materials to digital color performance and studying to understand which oxides will effect on the color performance. In order to observe the changes on glazes and color performance, printings on ceramic tile are checked by the spectrophotometric tools. After these analyses, gamut comparisons of glaze formulations are analyzed with i1 profiler tools. It is well known that gamut volumes of glazes containing zirconia and wollastonite are wider than dolomite containing glazes and it was found that the visible and dense colors determined on these surfaces of glazes made of these raw materials including cited oxides. According to microstructure images the more free quartz particles which don't mixed in glazes causes decrease in color gamut volume an undesired formation of colors.

## **BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ**

Seramik malzemeler, eski çağlardan beri insanlığın yaşamını kolaylaştırması ve ihtiyaçlarını karşılaması için birçok eşyanın yapılmasında kullanılmıştır. Seramik malzemelerin mekanik sertliğinin yüksek olması, şekillendirilebilmesinin kolay olması ve kimyasal dayanımının yüksek olması tercih sebeplerinden olmuştur [1]. İnsanların günlük yaşantısında en fazla temas halinde olduğu seramik ürünler, banyo ve tuvaletlerde kullanılan seramik karolar ve vitrifiye ürünleridir. Bu ürünlerin teknik özelliklerinin yanı sıra görsel özellikleri’de tercih edilmelerinde önemli rol oynamaktadır. Bu ürünlerin görsel özelliklerinin geliştirilebilmesi için yeni dekorasyon yöntemleri geliştirilmektedir, inkjet ile üretim yöntemi son teknoloji ürünü olarak tüm karo üretimlerinde kullanılmaktadır.

İnkjet ile üretim; Öncelikle tekstil sektöründe kullanımıyla öne çıkan inkjet ile üretim yöntemi daha sonra teknoloji gelişimiyle artık seramik karoların üzerine uygulanmasına da başlanmıştır. Bu üretim yöntemi ile diğer dekorlama yöntemlerine göre farklı ürünlere geçişin daha kolay ve hızlı olması, sadece CMYK (mavi, kahverengi, sarı, siyah) mürekkepleri ile tüm renklerin eldesinin mümkün olması, daha az mürekkep atığı oluşması, çalışması yapılan tasarımdan farklı tasarımlara geçiş süresinin çok daha kısa sürelerde gerçekleşmesi ve çok farklı çeşitlerde mürekkebe gerek duyulmaması gibi özelliklerinin bulunması nedeni ile tercih edilmektedir [2].

Dijital mürekkep süspansiyonları genellikle metal oksit ve inorganik pigment içermektedir. İnorganik pigmentlerin renk kararlılığı organik pigmentlere göre daha iyi olduğundan inorganik pigmentler kullanılmaktadır. İnorganik pigmentler ile yapılan çalışmalarda üretim uygulamaları sırasında kartuşların içerisindeki piezoseramik uçlara zarar vererek tıkanmasına ve aşınmasına neden olmaktadır [3]. Bu zararları daha düşük seviyelerde tutmak için pigmentlerin tane boyutu nano boyuta kadar indirgenerek nano boyutta mürekkepler üretilmiştir. Tane boyutunun düşmesine

bađlı olarak sistemin dűzgűn çalıřabilmesi ve reolojik deđiřimlerin kontrol edilebilmesi için yeni gereksinimler ortaya çıkmıřtır [4].

İnkjet műrekkepleri bir karo içerisindeki maliyeti en fazla olan őrűnlerden biri olmasının yanı sıra iřletme içerisindeki deđiřimlerden en fazla etkilenen őrűndür. İřletme içerisindeki deđiřimlerin her birinin kontrol altında tutulması zordur. Son őrűnde yařanan sıkıntılardan bir diđeride istenilen renk doygunluđuna sahip őrűnler őrűtilememesi ya da mevcut őrűretimden farklı tonlarda őrűnlerin őrűtilmesidir. Bu gibi sıkıntuların azalmasını sađlamak ve műmkűn merteye daha az műrekkep kullanımı ile son őrűnűn őrűtiliminin sađlanması amaçlanmaktadır. Bu kapsamda mat sırların içerisindeki oksitlerin deđiřimleri ile aynı miktardaki műrekkep baskısı ile daha canlı renklerin elde edilmesine çalıřılmıřtır.



## **BÖLÜM 2. KARO SERAMİKLER**

### **2.1. Giriş**

Seramik; ametal elementlerin bir veya birden fazla metal ile sinterlenmesi neticesinde oluşan amorf yapılı inorganik bileşiktir. Özlü ve özsüz hammadde içeriklerine göre ikiye ayrılır ve genellikle özlü hammaddeler olarak adlandırılan kil, kaolen ve benzeri maddelerin istenilen ürün formuna göre şekillendirilip yüksek sıcaklıklarda pişirilmesi ile seramik ürünler elde edilir [5]. Seramik, genellikle tabak, çanak, çömlek gibi eşyaları tanımlamada kullanılır [6]. Ancak; seramik malzemeler teknik seramik malzemeler ve geleneksel seramik malzemeler olmak üzere ikiye ayrılır. Geleneksel seramik malzemelere tabaklar, duvar ve porselen karolar, cam ve yapı tuğla ürünleri birer örnektir. Bunun da ötesinde teknik seramik malzemelere örnek olarak nükleer reaktörler, yüksek gerilim izolatörleri, uzay teknolojisi, elektronik cihazlar, pompalar, metal ergitme fırınları, optik malzemeler, koruyucu kaplamalar gibi özel teknik uygulamaları da seramik malzemeler olarak karşımıza çıkar. Tıp, inşaat, sağlık teşkilatı, güç santralleri, ulaştırma, uzay araştırma ve haberleşme gibi teknolojilerin gelişmesinde seramik teknolojisinin önemi çok büyüktür [7].

Seramik malzemelerin göstermiş olduğu karakteristik özellikler, malzemeyi oluşturan atomlar arasındaki kimyasal bağlara ve yapının kristal faz içeriğine göre değişir. Seramik malzemelerin tokluk ve süneklik değerleri çok düşüktür bu yüzden sert ve kırılıgandırlar. Seramik malzemeler yapılarını kovalent bağlar üzerinden kurmadığından elektrik ve ısı iletkenlikleri çok zayıftır. Güçlü atom bağları nedeniyle çok ağır şartlar altında bile kimyasal ve fiziksel açıdan kararlıdırlar ve yüksek erime sıcaklığına sahiplerdir [8].

## 2.2. Seramik Karo Üretimi

Binaların iç mekanlarının veya dış yüzeylerinin kaplanması için çeşitli özellik ve boyutlarda üretilen seramik mamullerine seramik karo denir. Seramik karolarının isimlendirilmesi, kullanılacağı yerin özelliklerine göre veya pişirim şekline göre yapılır. Zeminin kaplanmasında kullanılacak karoların su emme değerlerinin çok düşük olması ve mukavemet değerlerinin ise yüksek olması beklenir. Duvar karoları pişirim şekillerine göre ikiye ayrılır; tek pişirim (monoporosa) ve çift pişirim. Tek pişirim duvar karoları; masse üzerine engob ve sır aplikasyonları yapıldıktan sonra fırında pişirilir. Çift pişirim duvar karolarında; önce masse pişirilir, daha sonrasında pişmiş masse üzerine engob ve sır aplikasyonları yapılarak karo tekrar pişirilir. Seramik karoların pişirilmesi için gereken fırın sıcaklıklarının belirlenmesinde en etkili parametre; massenin istenilen su emme oranı ve pişme küçülme miktarıdır. Yer karoları ve porselenlerdeki su emme değerlerinin 0'a yakın olması beklendiği için fırın sıcaklıkları duvar seramik karoların fırın sıcaklıklarına nazaran çok yüksektir ve masse reçetesinde kullanılacak hammaddelere bağlı olarak pişme sıcaklığı 1150-1200°C arasında değişmektedir.

Karo çeşitleri;

- a. Porselen karo
- b. Duvar karosu
- c. Yer karosu

Karo üretiminde kullanılan başlıca hammaddeler; Kuvars, feldspatlar ve kaolen-kil grubudur.

### 2.2.1. Yer karosu

Yer karolarının sınıflandırılması ISO 13006 standartlarına göre yapılır. ISO 13006 standartları, yer seramik karoların sahip oldukları su emme oranlarını esas almaktadır.

Su emme değerlerine göre:

- a. Su emme  $<0,5$  (BIa sınıfı),
- b.  $0,5 < \text{Su emme} < 3$  (BIb sınıfı),
- c.  $3 < \text{Su emme} < 6$  (BIIa sınıfı),
- d.  $6 < \text{Su emme} < 10$  (BIIb sınıfı) şeklinde sınıflandırılmaktadır [9].

Seramik yer karosu üretiminde kullanılan hammaddeler plastik (özlü) ve plastik olmayan (özsüz) hammaddeler olmak üzere iki sınıfta incelenir. Özlü hammaddelerden olan kil ve kaolen grubu, ham ve kuru ürünlerin mekanik mukavemetini arttırmakta kullanılır. Özsüz hammadde gruplarından feldspatlar, alüminyum oksit ve kuvars en çok kullanılan hammaddelerdir [10].

Kullanılan hammaddelerin özelliklerine, camsılaşma miktarına ve ürünün ebatlarına bağlı olarak pişme süresi 35 dakika ile 70 dakika arasında; pişme sıcaklığı  $1165\text{ }^{\circ}\text{C}$  ile  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  arasında değişmektedir [9].

### 2.2.2. Duvar karosu

Seramik duvar karosu, kil ve kaolen başta olmak üzere, kuvars ve karbonatları da içerisinde bulunduran çoklu bir sistemdir. Masse içerisindeki her bileşenin ürün özelliklerine farklı katkıları vardır [11]. Duvar karoların gözenek miktarı (porozite oranı) %13- 18 arasındadır (absorplanan suyun yüzdesi olarak). Pişmiş duvar karoların mukavemeti,  $200$  ile  $250\text{ kg/cm}^2$  arasındadır. Bütün değerler, ISO 13006 standardının BIII grubunda belirtilen değerlere uygunluk göstermelidir [12].

Masse içerisindeki hammaddelerin dengeli bir şekilde kullanımı ile massede iyi bir paketlenme sağlanır, maksimum oranda kuru ve pişmiş mukavemet elde edilir. Hızlı çift pişirimlerde; masse pişirimi 40 dakika ile 50 dakika arasında, sırlı pişirim 30 dakika ile 40 dakika arasında yapılmaktadır. Masse ve sırlın eşzamanlı olarak pişirildiği hızlı tek pişirimlerde ise, seramik karo 45 dakika ile 50 dakika arasında pişirilmektedir. Duvar karolarının pişirim sıcaklıkları  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  ile  $1140\text{ }^{\circ}\text{C}$  derece arasındadır [13]. Bu

sıcaklıklarda kil grubu hammaddeler, wollastonit ile tepkimeye girerek düşük sıcaklık anortitini oluşturmaktadır. Kuvars ise herhangi bir tepkimeye girmemektedir ve değişmeden kalmaktadır [14].

### 2.3. Sır

Belli oranlarda karıştırılıp öğütülen hammaddelerin seramik bünye üzerine uygulanıp pişirilmesiyle elde edilen cam yapıya benzer tabakaya sır denir [15]. Sır için en genel tanım; inorganik esaslı, ametal hammadde ve bileşiklerinin belirli oranlarda karıştırılarak öğütülüp çeşitli yöntemler ile seramik malzemelerin üzerinin kaplanması ve çeşitli sıcaklıklarda pişirilmesiyle elde edilen camlaştırılmış veya camsı bir hale getirilmiş seramik kaplama ürünüdür [16]. Seramik sırları çeşitli hammadde bileşenlerinden oluşur ve içerdiği hammadde bileşenlerine göre değişik karakteristik özellikler taşırlar. Sırlar temel olarak camdır [17].

Piştirme işlemi sırasında sırnın erimesi tek bir sıcaklıkta olmaz, sıcaklık değişimine bağlı olarak sır sırası ile sinterlenme, yumuşama, kürelenme, yarı kürelenme ve ergimesi gerçekleşir. Sır yapı itibari ile amorf bir yapıya sahiptir ancak içerisindeki hammaddelerin karakterine bağlı olarak kademe kademe kristal yapılarda oluşabilir. Sıcaklığın artmasıyla sıvı hale geçen sırnın yumuşadığı noktaya “transformasyon sıcaklığı” olarak isimlendirilir. Sıcaklığın artmaya devam etmesiyle sırnın erimesinin gerçekleştiği sıcaklığı da “deformasyon noktası” denir [18].

Genellikle kaplanması yapılan malzemeler; Duvar ve porselen karolar, sıhhi tesisatlar, refrakter malzemeler, elektro porselenler, süs ve sofraya eşyaları gibi seramik altlıkların üzerine sır kalınlığı (0,5-1) mm arasında değişen kalınlıklarda kaplama yapılmaktadır. Sır içerisinde kullanılan başlıca hammaddeler silisyum oksit, alüminyum oksit, alkali ve toprak alkali metal oksitler, bor mineralleri, çinko oksitler ve opaklaştırıcı olarak kullanılan (zirkon oksit, kalay oksit, titanyum oksit) hammaddeleridir. Sır yapıları amorf fazlardan oluşur ancak mat ve opak sırlarda kristal faz oluşumunda gözlenir [19].

Sırın en önemli görevleri şunlardır;

- a. Homojen olarak dağılmış, dekoratif bir kaplama sağlamak
- b. Seramik altlığın dış ortam koşullarından ayırarak, ürünün zarar görmesini engellemek
- c. Temizlenmesi kolay olan bir yüzey elde etmek
- d. Ürünün mekanik özelliklerini arttırarak hasarlara karşı korumak

### **2.3.1. Sırda kullanılan oksitler ve etkileri**

Sırların kimyasal yapıları, uygulaması yapıldığı altlığa ve pişme sıcaklığına bağlı olarak değişen yapı ile uyum sağlamalıdır. Kullanım koşullarındaki zorlayıcı etkenlere karşı dayanıklı olmak zorundadır. Sırların içerdikleri oksitlere göre, erime sıcaklıkları ve sır yüzeyine etkileri değişmektedir. Sır reçetesi oluşturulurken kullanılması planlanan oksitlerin etki edeceği özellikler iyi belirlenmelidir. Olumlu etki yaratacağı düşünülen bazı oksitlerin, sırları kötü yönde etki yapabileceği noktaları belirlemeli ve bu etkilerin göz ardı edip edilemeyeceğine karar verilmelidir. Oksit değişimi ile sır yapısında olabilecek olan değişimler ergime özellikleri, viskozite değerleri, genleşme değerleri, yüzey özellikleri, mekanik ve kimyasal etkenlere dayanım dereceleri gibi özellikleri değiştirmektedir [20].

Bir sır çalışmasının yapılması planlanırken ilk olarak sırdan neler beklendiği belirlenir, uygulamanın yapılacağı ürün netleştirilir ve bu ürüne bağlı olarak hangi sıcaklık aralıklarında ne kadar süre ile pişirileceği belirlenir. Bu noktadan sonra sır içerisinde kullanılacak hammaddeler ve oranları bu belirlenen kıstaslara göre ayarlanır.

#### **2.3.1.1. Silisyum dioksit**

Sırların tamamında kullanılan oksittir, sır içerisine kil-kaolen, feldspatlar veya serbest olarak kuvars dan girdisi yapılır. Sır içerisinde kullanıldığında bazik oksitlerle birlikte amorf faza sahip camsı yapı oluşturur. Kuvarsın rengi bazı durumlarda kalsinasyon sonucu rengini değiştirebilir bu yüzden renk safsızlık kriteri olarak baz alınmamalıdır.

Demir veya titanyum oksit içeriği olan kuvars hammaddeleri sır rengini etkiledikleri için kararlı değildir. Kimyasal kompozisyonunun yanında hammadde tane boyutu dağılımında çok önemlidir, kalın kuvars taneleri sistemin ergimesini yavaşlatır, erime işleminin hızı veya sıcaklığının düşmesinde ince taneli hammadde kullanılması önemli etkide bulunur. Silisyum dioksitin tek başına ergime derecesi 1720 °C'dir. Sır içerisinde bazik oksitle belirli oranlarda birleştiğinde cam oluşturucu olarak çalışır. Sırlarda genleşmeyi düşürür iken engoblarda ise genleşmeyi artırır bu farkın en bariz açıklaması sistem içerisinde amorf faz oranı arttıkça silisyum dioksit genleşmeyi azaltma yönünde eğilim gösterir (21,22). Vitrikiye sırları gibi 1200–1320°C' de eriyen sırların yapısında %20–30 silisyum dioksit kullanılmaktadır.

SiO<sub>2</sub> miktarının artmasıyla sırnın;

- a. Erimenin başladığı sıcaklık yükselir,
- b. Sırın ergime akış değeri azalır,
- c. İçerdiği silikanın tam ergimesi ile kimyasal etkenlere karşı direnci artar,
- d. Tamamı ile amorf yapı oluşan sistemlerde genleşmeyi düşürür, amorf yapı oranı düşük olan sistemlerde genleşmeyi artırır.
- e. Sertliği ve mukavemetini artırır.

Erime sıcaklığının çok yüksek olması ve genleşme katsayısının düşük olması sadece silisyum oksit içeren sır yapısı elde edilmesini engellemektedir [16,19,20].

### 2.3.1.2. Alüminyum oksit

Sır içeriğinde genellikle (%5-%15) arasında Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bulunmaktadır, %25 den fazla olduğu durumlarda sır yapısı içerisine çöker ve mat yüzey oluşmasını sağlar. Alüminyumun ergime noktası çok yüksektir (2050 °C). Alüminyum oksit sırlara kil-kaolen, feldspatlardan veya serbest alümina olarak sır içerisine katılır. Sırın ergiyik viskozitesini artırır sırnın daha kararlı çalışmasını sağlar. Sırın genleşmesini azaltarak çatlamasını engeller, asit ve bazlara karşı dayanımı artırır [17]. Sır içeriğindeki alkali

oksitlerin miktarına bağılı olarak kafes gevşetici veya kafes yapıcı olarak görev almaktadır [19,20].

Sır içeriğine göre değişmesinin yanı sıra alümina sır içerisinde;

- a. Eriyik akışkanlığı azaltır,
- b. Termal genişleme miktarını düşürür,
- c. Sırın dayanımını artırır,
- d. Asit ve baz gibi kimyasallara karşı direnci artırır.

### **2.3.1.3. Sodyum ve potasyum oksit**

Sodyum ve potasyum oksit sırlarda kullanılan en güçlü ergitici oksitlerdir. Ancak kullanımlarını sınırlayan bazı durumlar vardır, bunlardan en önemlisi genişmeyi çok fazla yükseltmelerinden dolayı sırlarda genişleme çatlağı oluştururlar. Üretimleri yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen sırlarda kullanımı çok azdır, fazla kullanımları durumunda sırın fazla ergimesine neden olmaktadır. Sırlardaki sodyum oksit oranının artmasına bağılı olarak yumuşama sıcaklığı düşer, genişleme katsayısı artar. Potasyum oksit içeren sırların sodyum oksit içeren sırlara göre en önemli özelliğı, erime aralığının daha geniş olmasıdır. Potasyum oksit ihtiyacı potasyum feldspat dan veya nefelinden elde edilebilir ancak frit içerisinde kullanılacak hammaddelerde potasyum karbonat da kullanılabilir, aynı şekilde sodyum oksit de sodyum feldspat dan veya nefelinden kullanılabilir ancak frit içerisine sodyum karbonat olarak da girdisi yapılarak sodyum oksit ihtiyacı karşılanabilir [23].

Feldspat ve feldspat türevi hammaddeler tek başlarına cam oluşturabilecek bileşimlere sahiptir. Sodyum ve potasyum feldspatlar sır yapımında kullanılan hammaddelerin başında gelirler [24].

### **2.3.1.4. Zirkon oksit**

Zirkonyum'un doğal durumunda bulunan en önemli bileşigi ( $ZrSiO_4$ ) dir. Yüksek erime sıcaklığına sahip olan zirkon sır bileşiminde kristal olarak yer almaları nedeniyle

sırın örtücülük özelliğini artırır. Düşük sıcaklıklarda pişirilen mamullerin sırları zirkon oksit ile opaklaştırılır. Fritleştirilirken tamamen eriyen zirkon soğuma esnasında kristalleşir [25]. Zirkon oksit dünyada miktarının giderek azalmasına bağlı olarak kullanılan en pahalı seramik hammaddelerden biridir ve alternatifi olarak yerine kullanılabilen başka hammadde yoktur.

### 2.3.1.5. Kalsiyum oksit

Sır bileşiminde kullanılması yaygın olan bir oksittir. Düşük sıcaklıklarda (1100°C) çok iyi ergiticilik özelliği vardır.

Kalsiyum oksit;

- a. Fiziksel sertliği artırır,
- b. Çekme mukavemetini artırır,
- c. Kimyasal direnci düşürür,
- d. Ergime sıcaklığını düşürür.

Kalsiyum oksit kaynağı olarak, kalsiyum karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ), dolomit ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ), wollastonit ( $\text{CaSiO}_3$ ), kalsiyum sülfattan ( $\text{CaSO}_4$ ) ve kalsiyum fosfat ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) kullanılır [20].

### 2.3.1.6. Borik asit

Kimyasal formülü  $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  olan borik asit ergime sıcaklığı çok düşük (170,9 ° C) olan ve beraberindeki diğer oksitlerinde ergime sıcaklığını aşağıya çeken bir oksittir. Asitlerde ve suda yüksek oranda çözülür. Suda çözüldüğünden sır içerisine fritleştirilerek kullanılır. Eriticilik özelliği çok iyi olduğundan sırın ergime sıcaklığını düşürür. Genleşmeyi düşürür ve asitlere karşı dayanımı artırır. Sırın yüzey yayılımını artırırken yüzey parlaklığını artırır [20]. Bor minerallerinin (boraks, borik asit, kolemanit, üleksit) fritin elde edilmesinde önemi çok büyüktür, sır içerisinde silisyum



dioksit gibi cam yapıcı özelliğinin yanı sıra genleşmeyi düşürerek çatlama ve kavlama gibi yüzeyde oluşan hatalara engel olur [35].

### 2.3.1.7. Wollastonit

Wollastonit, doğal olarak oluşan kalsiyum oksit ve kuvars arasında oluşan bir kalsiyum metasilikat mineralidir. Kimyasal formülü  $\text{CaSiO}_3$  şeklinde olan Wollastonit  $\text{CaO}$  ve  $\text{SiO}_2$  içeren kimyasal kompozisyonu Tablo 2.1.'de verilmektedir. Beyaz, grimsi, nadiren renksiz ve çok soluk yeşil renklerde bulunabilir [6]. Doğal oluşumları nadiren saf haldedir, o nedenle sentetik olarak elde edilen bir hammadde çeşididir. Wollastonit sırların ergime sıcaklığını düşürmesinin yanı sıra yüzeyde mat ve transparan istenilen sır reçetelerinde kullanımı çok fazladır, özellikle çift pişirim duvar matlarında kullanımı çok yaygındır [26]. Fakat yüksek fiyatı dezavantajdır. Wollastonit sentetik olarak kuvars ve  $\text{CaCO}_3$  ün belirli sıcaklıklarda reaksiyona sokulmasıyla elde edilir [24].

Tablo 2.1. Wollastonitin XRF analizi ile elde edilen kimyasal kompozisyonu.

CaO	43,2
SiO <sub>2</sub>	52
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1
MgO	1
Na <sub>2</sub> O	0,2
K <sub>2</sub> O	0,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,25
K.K.	2,15

### 2.3.1.8. Çinko oksit

Hammadde piyasasında içerdiği çinko oksit miktarı oranına göre çeşitli kalitede hammaddeler vardır. Az miktarda kullanıldığında ikinci dereceden ergiticidir. %10'dan çok katıldığında kolay çizilen mat bir yüzey oluşturduğu gibi şeffaf sırlarda örtücülük yapar. Borlu sırlarda opaklaşmayı kolaylaştırır. %35'in üzerinde

kullanıldığında topaklanmaya neden olur. Sırın elastikliğini artırır. Genleşme katsayısı düşük olduğu için kılcal çatlaklıkları önler, oran fazlalaştıkça sır saydam hale döner [20]. Çinko oksit ile yapılan matlar saten diye tabir edilen yumuşak yüzey özelliğini sahip sırlardır.

### **2.3.1.9. Baryum oksit**

Genelde baryum karbonat ( $BaCO_4$ ) olarak kullanılır. Az miktarda parlaklık verir. Fazla oranlarda katılması matlık verir, bünyeye sertlik verir. Tek başına renk vermez ama sır yapıcı özelliği vardır. Kimyasal dayanıklılığı azaltır. Porselen bünyelerde baryum karbonat kullanıldığında parlaklık daha iyi olmakta ve mukavemet düşmektedir.

Baryum karbonatın sağlığa zararlı olmasında dolayı bazı seramik fabrikalarında kullanımları yasaktır. Baryum karbonat sır içerisine yüksek miktarlarda girildiğinde, sırın tiksotropi değeri yükseldiğinden sırın değirmenden çıkarılması çok zor olur, genellikle değirmeni almaya yakın bir miktar STPP (Sodyum tripolifosfat) ilavesi yapılarak sıra akışkanlık verilir. Transparan sırlarda parlaklığı arttırmasından dolayı tercih edilir ama daha çok lappato sırlarında tranparanlığı arttırdığı için tercih edilir [20].

### **2.3.1.10. Kaolen ve killer**

Kaolen ismi, Çince kelime “Kao-liang” bozulmuş şekli olup Çin yakılarındaki bir tepeye verilen isimden türemiştir. Anlamı Çin’de beyaz kaolenin bulunduğu “yüksek satih” anlamına gelmektedir [28].

Önemli bir özlü seramik hammaddesi olan kaolenin yapısı  $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$  şeklindedir. Kaolenit minarellerinin oluşumu feldspat esaslı kayaların altere olması ile oluşur. Kaolenin kimyasal suyu yaklaşık olarak 600 °C de uzaklaşır, suyun uzaklaşma ile kalan yapıya meta kaolen denir. Müllit fazının oluşabilmesi için

kaolenin yüksek sıcaklıklara çıkarılması gerekmektedir. Kaolenlerin içerdikleri safsızlıklar nedeni ile camsı faz oluşumu 1200 °C 'de başlar [29].

Seramik bünyelerine katılan kil malzemesinin temel görevi yapıya plastiklik özelliği kazandırarak şekil almasını kolaylaştırmak ve şekli oluşturulmuş olan yapının sinterlenene kadar mukavemetini korumasını sağlamaktır [30].

Topak killeri, nehir bölgelerindeki kaolinitik kayaların koparılıp nehir boyunca bir yerden başka bir yere taşınıp bazı bölgelerde toplanmasıyla oluşurlar [26]. Bu taşınma sırasında geçiş yaptıkları yerlerdeki organik veya inorganik maddeler ile birlikte taşınırlar. Kil yapısına bu taşınma sırasında karışan maddeler, saflığını ve içeriğini bozar [4].

Killerin yapısı;

- a. Kil yapılarının içerisinde az miktarda olsa serbest kuvars veya feldspat grubu içerebilir.
- b. Tabaka yapısı killerin şekillenebilme özelliğinin temelini oluşturur.
- c. Kil mineralleri yaprak şeklinde olup anizotropik özellik gösterirler.
- d. Sırların akış özelliklerini, masselerin pişme eğrilerini ve mukavemet değerlerini, kilin yapısı, kation değerleri ve tane büyüklüğü etkileyebilir [30].

### **2.3.2. Sırların sınıflandırılması**

Sırların sınıflandırılması kullanılacağı yere, pişirildiği sıcaklığa, içerdiği kompozisyona veya aplikasyon yöntemine göre sınıflandırmaları yapılmaktadır [19].

Taylor ve Bull 'a göre sırların sınıflandırılması;

- a. Ham ve fritli
- b. Kurşunlu ve kurşunsuz
- c. Tek pişirim ve çift pişirim

- d. Karo, sofraya eşyası, elektro porselen gibi
- e. Sert porselen, yumuşak porselen, kemik porselen gibi
- f. Hızlı pişirim veya geleneksel pişirim
- g. Yüksek veya düşük sıcaklık
- h. Yüksek veya düşük genleşmeli
- i. Oksidif, nötr veya redüktif pişirim gibi
- j. Renkli veya renksiz
- k. Transparan, opak, parlak veya mat

Seramik sırların sınıflandırılması çok farklı şekillerde yapılabilmektedir. Sırda bulunan özel bir elemente göre; kurşunlu veya kurşunsuz sırlar. Bileşimindeki hammaddelerin kullanım şekline göre; ham veya fritli sırlar. Kullanıldığı altlığa göre; porselen ya da tableware. Pişirim sıcaklığına göre; 600-900°C arasında olgunlaşan düşük ergimeli elektro seramik, 900-1050°C 'de olgunlaşan mayolika 1000-1150°C'de olgunlaşan kurşunlu veya kurşunsuz olabilen düşük çözünürlüklü mutfak gereçleri, 1180-1250°C olgunlaşan sağlık gereçleri sırları, 1300°C ve üzerinde olgunlaşan porselen sırlar. Pişirim sonrası gösterdikleri karakteristik yüzey özelliklerine göre; şeffaf, opak, mat veya kristal sırlardır [31].

#### 2.4. Frit

Öğütülüp toz haline getirilmiş seramik hammaddelerin bir reçeteye göre tartılıp karıştırıldıktan sonra eritilmesi ve eriyiğin hızlı bir şekilde soğutulması neticesinde ortaya çıkan cam yapılı ara mamule frit denir [32]. Seramik ürünlerin kalite ve albenisi direkt etkileyen, stratejik öneme sahip en önemli girdi malzemelerinden biri olan frit, tek başına yarı mamul olup amorf yapılı camdır. Seramik ürünlerin yüzeyini kaplayan sırların ana hammaddesidir [33].

1200°C den daha düşük sıcaklıklarda elde edilen ürünlerde sıcaklık değeri azaldıkça frit miktarı artmaktadır. Duvar karolarında %90-95 oranında frit kullanılırken yer karolarında bu oran %20-50 arasında değişmektedir, frit miktarları pişirme sıcaklığına ve elde edilmesi istenilen ürüne göre değişim göstermektedir.

### 2.4.1. Fritleştirmenin amaçları

Sır reçetelerinde frit kullanmak, sırn çalışma aralığını genişletir. Sır içerisindeki hammaddeler belli sıcaklıklarda ergime gösterirken, fritlerin yumuşama ve ergime sıcaklıkları daha geniş aralıklarda gerçekleşmektedir. Bu özelliği sayesinde sır yüzeylerinde gözüken hataların birçoğunun azalmasına neden olmaktadır.

Fritleştirmenin amaçları;

- a. İnsan sağlığına zarar verebilecek olan hammaddeler sır içerisine frit ile girdisi yapılarak zararları yok edilir.
- b. Frit içerisindeki ısısıl reaksiyonlar tamamlanmıştır ve amorf yapı oluşmuştur. Dolayısıyla uygulama yapıldığı altlık ve sırdaki hataları azaltır.
- c. Frit sır içerisinde homojenlik sağlar, hammadde kullanımlarında farklı Şekil, yoğunluk, ergime sıcaklığı ve sertlik gibi özelliklerin farklı olmasından dolayı sır içerisindeki homojen yapı bozulacaktır [34].
- d. Suda znen hammaddelerin sır içerisine fritleştirilerek girdisinin yapılabilmesi.
- e. Daha hızlı ve düşük sıcaklıklarda karo üretiminin gerçekleştirilmesini sağlamak.

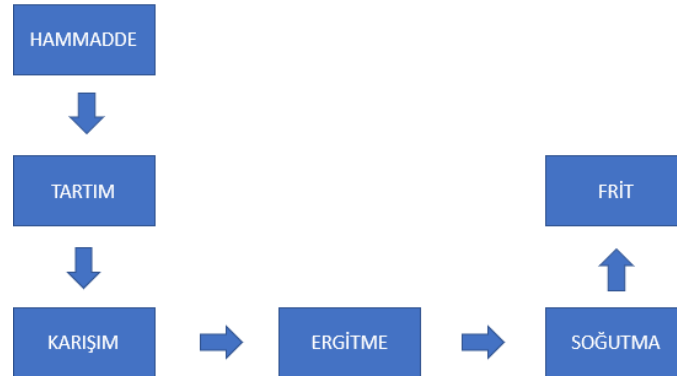
Fritli sırların ham sırlara göre üstünlükleri;

- a. Yapı içerisindeki dağılım daha homojendir.
- b. İnsan sağlığına zararlı hammaddelerin zararlarının ortamdaki kalkmış olması.
- c. Sırdan veya bünyeden gelen hataların azalması.
- d. Daha düşük sıcaklıklarda ergirler.
- e. Ham sırlara göre daha parlak yüzeyler elde edilebilmesi [36].

### 2.4.2. Frit retim teknolojisi

Frit hammaddeleri gtldkten sonra belirlenen reçeteye göre tartılır ve karıştırılarak homojen hale getirilir. Elde edilen karışım sürekli ergitme fırınına beslemesi yapılarak

ergitme işlemi başlar. Fırın içerisindeki hammaddelerin erimesi ile fırın ağzında ergimiş haldeki cam yapı akmaya başlar. Akışkan haldeki cam yapı soğuk su içerisine dökülerek şoklama yapılır. Şoklama ile küçük tanecikler halinde (Cam-seramik) frit oluşur. Frit üretimi akım şeması Şekil 2.1.'de gösterilmektedir.



Şekil 2.1 Frit üretim akım şeması.

## 2.5. Sır hazırlama

Sırların hazırlanması, reçetede var olan hammaddelerin ve fritlerin reçeteye bağlı kalarak belirlenen miktarlarda tartılarak hazırlanması ile başlar. Değirmenlere şarj edilen hammaddeler su ve yardımcı bileşenler cmc ve stpp ile öğütülerek sır hazırlanır. Sır reçete kurgularındaki frit ve hammadde oranları pişirim sıcaklığına göre belirlenir. Bir sırnın ısıl davranışları içerdiği oksitlere ve sırnın içerdiği hammaddelerin tane boyutu dağılımına da bağlıdır. Tane boyutu dağılımı sırnın oluşmasını, iğne deliği oluşumunu, matlığı ve transparanlığı etkiler. Öğütmenin yeterli derecede olup olmadığı 45 µm elek ile yapılan elek bakiye kontrolü ile tespit edilir. İstenilen tane boyut dağılımına gelen sır değirmenden boşaltılarak eleklerden geçirilerek kullanıma hazır hale getirilir. Kullanıma hazır olan sırlar tanklara doldurulur ve tanklar sırlama bantlarına taşınır. Üretimi planlanan ürünün özelliklerine ve sırlama yöntemine bağlı olarak sırnın yoğunluğu ve viskozite değerleri ayarlanarak üretime başlanılır. Karoların sır ile kaplanmasında, birim cm<sup>2</sup>'deki sır miktarı yüzeyin yayılımındaki en önemli faktörlerden biridir. Üretimi yapılan karolara atılan sır miktarının tartımı yapılarak aynı ebattaki karolara aynı oranlarda sır ile kaplanması sağlanılır [20].

### 2.5.1. Sırlama teknikleri

Başlıca sırlama teknikleri;

- a. Daldırma ile sırlama
- b. Püskürtme ile sırlama
- c. Perde akıtma ile sırlama
- d. Elektrostatik sırlama

### 2.5.2. Daldırma ile sırlama

Sırlama yapılması istenilen ürünler içinde sır bulunan kazana daldırıp çıkararak sırn bünye üzerinde birikmesini sağlarlar. Üzeri sırlanan ürün kazandan çıkarıldıktan sonra ürün kuruyana kadar yere paralel bir şekilde tutularak dairesel çizerek hareket ettirilir. Bu hareketin yapılmaması durumunda ürün üzerinde farklı kalınlıklarda sır tabakası meydana gelir [20].

Sır kompozisyonu içerisinde, su ile çözünen hammaddelerin bulunması sır tabakasının homojen olmasını engellemekle birlikte sırn reolojik özelliklerini değiştirmesiyle istenilen kalınlıklarda sır tabakası oluşturulması zorlaşmaktadır [19].

### 2.5.3. Püskürtme ile sırlama

Püskürtme yöntemi ile sırlama, hazırlanan sır solüsyonunun yoğunluğu düşürülerek ( $1250-1550 \text{ gr/cm}^3$ ) body üzerine nozullar yardımıyla püskürtülerek, mamul üzerinde ince sır tabakası oluşturulmasıdır. Sır, laboratuvar ortamında body üzerine pistole adı verilen özel püskürtme tabancaları ile atılır, üretimde ise airless yöntemi olarak bilinen nozullar yardımı ile üretim yapılır [20].

Püskürtme yöntemi ile sırlamayı etkileyen faktörler şunlardır:

- a. Pistolenin püskürtme ağız açıklığı
- b. Püskürtme basıncı
- c. Sırın yoğunluğu
- d. Püskürtme mesafesi

#### **2.5.4. Perde akıtma ile sırlama**

Perde akıtma yöntemi ile sırlama, yüksek yoğunluktaki sırların üretimde (1760-1850 gr/cm<sup>3</sup>) kullanılır, seramik fabrikalarında iki yöntem ile uygulanması yapılmaktadır, bu yöntemler vela ve kampana sistemleridir. Bu iki sistemde de sır solüsyonu şelalelere benzer şekilde sırn akıtılması ve bu akan sırn perde gibi sık bir yapıda olması istenilir. Sır akıtma işleminde sistemde sürekli sır ile beslenen bir hazne ve bu haznenin altında akıtmayı sağlayan geniş bir ters dairesel çanak bulunmaktadır. Bu çanak sistemine kampana yöntemi denir, bu yöntemde oluşturulan sır perdesinin içerisinde geçen karoların yüzeyinde ince bir sır tabakası oluşturulmaktadır [20].



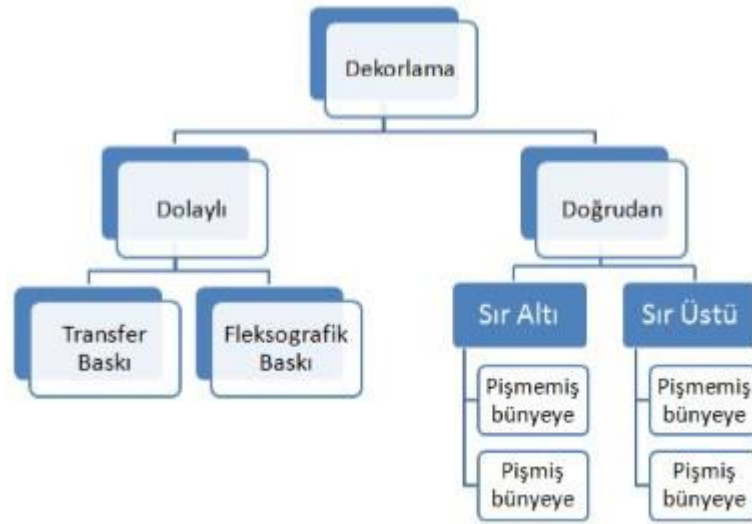
### **BÖLÜM 3. SERAMİKLERİN DEKORLAMASI**

Seramiklerin dekorasyonları sadece karo ürünlerine uygulandığı gibi süs ve sofraya ürünlerinde de kullanılmaktadır. Dolaylı baskı ve doğrudan baskı yöntemi olarak ikiye ayrılmaktadır. Dolaylı baskıda görüntü direkt olarak seramik malzemenin üzerine uygulanmamaktadır. Görüntüler ara bir altlığa uygulanarak sonrasında seramik yüzey üzerine aktarılır. Bu ara altlıklar genellikle kâğıt ve kauçuk panç gibi malzemelerdir. Dekorlama yöntemlerinden sıkça kullanılan yöntemlerin başında transfer baskı ve fleksografik baskı yöntemi gelmektedir. Transfer baskı yönteminde tasarım çıktı kağıdına aktarılır. Fleksografik baskı yönteminde ise altlık olarak kauçuk, cam veya reçine gibi malzemeler kullanılmaktadır. Şekil yapıları düzenli olmayan (sofraya eşyası, hediyelik eşya vb.) ürünler için dolaylı dekorasyon yöntemi kullanılmaktadır.

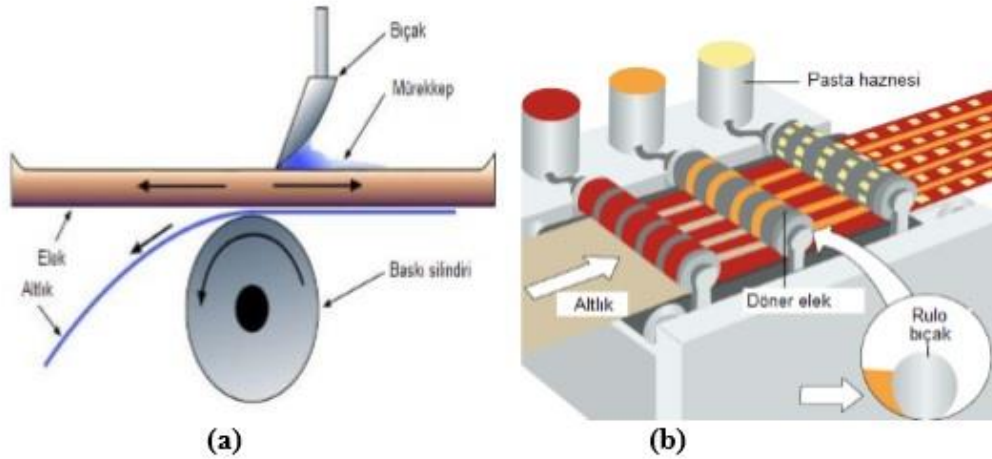
Seramik yüzeylere yapılan tasarımların doğrudan aktarıldığı yöntemlere doğrudan baskı yöntemleri denilmektedir. Doğrudan baskı yöntemi daha ekonomik olması sebebi ile tercih edilmektedir. Ancak dolaylı baskı yönteminden elde edilen görüntüler daha kalitelidir. Doğrudan baskı yönteminde tasarım sır üzerine ya da sır altına uygulanabilir. Sır altı uygulamalarında transparan sır istenirken sır üstü uygulamalarda transparan, opak veya mat surlar kullanılmaktadır.

Uygulaması yapılan dekorların uygulandığı altlıklar pişmiş veya pişmemiş ürünler olabilir, ancak genellikle altlıkların pişmiş olması tercih edilir, pişmemiş altlıklarda pişme esnasında oluşacak olan reaksiyonlara bağlı olarak dekorlarda hasar oluşabilmektedir. Seramik parçalarına elek baskı yöntemi ile yapılan dekorlama en yaygın doğrudan dekorlama yöntemidir. Belirli aralıklarda ve desende hazırlanan elek üzerine pasta döküldükten sonra bir bıçak yardımıyla elektteki boşluklardan pasta seramik yüzeye aktarılır (Şekil 3.1.). Döner elek baskı yöntemi rotokolor 'da benzer prensiple çalışmaktadır (Şekil 3.2.). Ancak kullanılan elek silindir şekillidir ve manuel değil otomatik bir sistemdir. Kullanılan pigmentler çok bileşenli oksitlerdir. Ham karo

üzerine yapılan uygulamalarda karoya temas olduğundan ham karo mukavemetinin yüksek olması istenir. Bu dekorasyon yönteminde karoların kenarlarına eşit olarak tasarımın uygulanamaması gibi durumlar oluşabilmektedir [38].



Şekil 3.1. Seramik ürünlerin dekorlama yöntemlerinin sınıflandırılması [39]

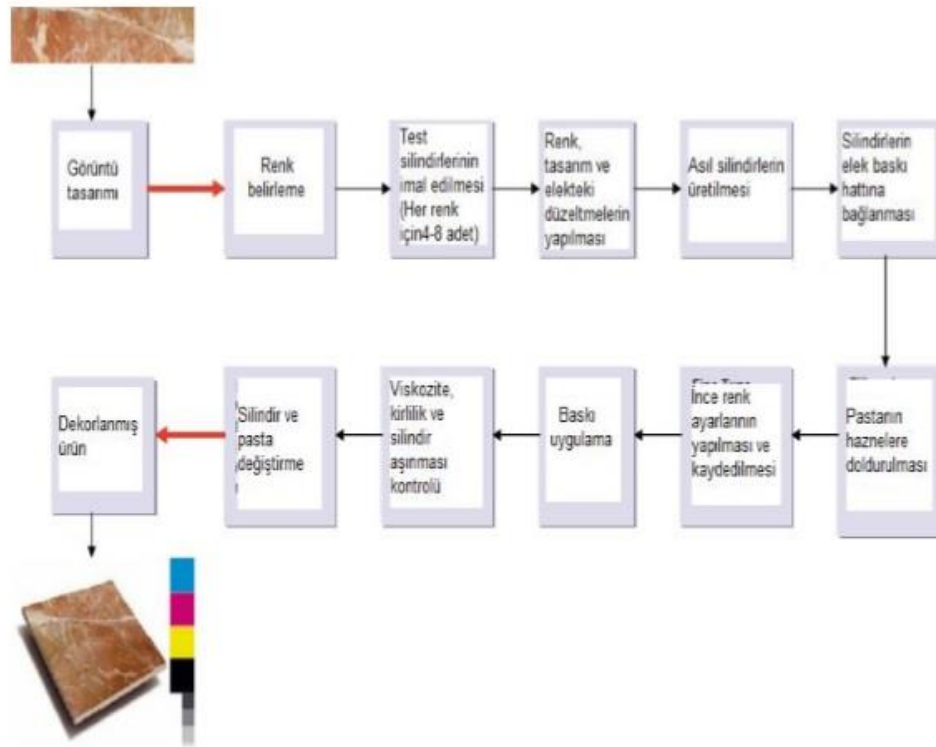


Şekil 3.2. Geleneksel dekorlama yöntemleri a) Düz elek baskı, b) Döner elek baskı [39]

Karo yüzeylerine yapılan geleneksel baskı sisteminin akış şeması Şekil 3.3.'deki gibi uygulanmaktadır. Bu dekorlama yönteminin avantajları; Tamamen oturtulmuş bir yöntem olması ve maliyetlerinin düşük olması, kullanışlı ve basit bir yöntem olması, hata oranının düşük olması ve 12-14 farklı standart rengin kullanılabilmesi olmasıdır.

Ancak ürün değişimlerinin yavaş olması, küçük ebat üretimler için uygun olmaması, yeni ürün geliştirmek için maliyetin fazla olması, tek desen için en az iki eleğe gerek duyulması, her model için farklı renklerin kullanılması ve atık pastanın fazla olması gibi dezavantajları vardır.

Geleneksel baskı yöntemlerinin içerdęi dezavantajları giderilmesi ve pratik olması nedeniyle bu yöntemlere alternatif olarak inkjet baskı yöntemi gelişmiştir. Seramik fabrikaları tamamı ile inkjet ile baskı yöntemine geçiş yapmaktadır [39].



şekil 3.3. Geleneksel dekorlama yöntemlerinin akış şeması [39]

### 3.1. İnkjet Dekorlama

İnkjet dekorlama; mürekkebin milyonlarca mikro damlacıklar halinde elektronik olarak kontrol edilmesini temel alan dekorasyon yöntemidir [40]. Damla boyutları yaklaşık olarak 18 µm olan mürekkepleri, ürüne temassız olarak aktaran tek baskı yöntemi olmasından dolayı diğer baskılama yöntemlerinden ayrılmaktadır ve çok daha avantajlı bir yöntemdir. Birçok uygulama alanı mevcuttur (Tablo 3.1.). Seramik ve

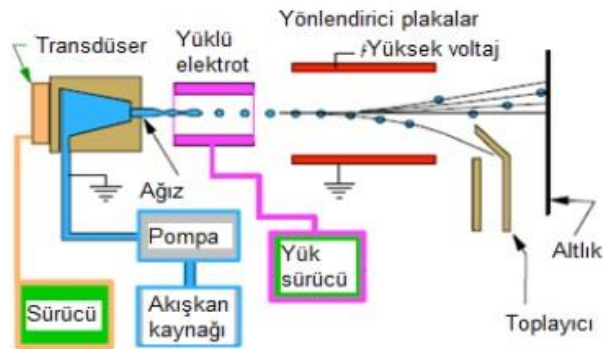
tekstil sektörlerinde, hızlı olması ve az atık oluşturması sebebi ile hızla yaygınlaşmaktadır [41].

Tablo 3.1. İnk-jet dekorlama uygulama alanları [41]

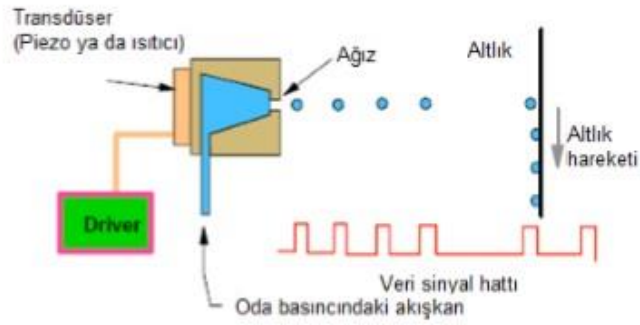
UYGULAMA	İNK-JET TEKNOLOJİSİNİN AVANTAJLARI
Otomotiv kaplamaları	Püskürtme yerine kullanılır. Atık miktarı azalır, kaplama düzgünlüğü artar.
Plastiklerin dekorasyonu	Girintili yüzeylerin dekorlanmasına olanak sağlar. Dekor kalitesini artırır. Farklı tasarımlar hızla prototipe dönüştürülüp uygulanabilir.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

### 3.1.1. İnkjet dekorlama prensipleri

Genellikle mürekkep damlalarının yüzeye aktarılma şekline göre iki yöntem mevcuttur. Bu yöntemler sürekli inkjet (CIJ) (Şekil 3.4.) ve drop on demand (DOD) (Şekil 3.5.) olarak adlandırılırlar.



Şekil 3.4. Sürekli inkjet baskı [40]

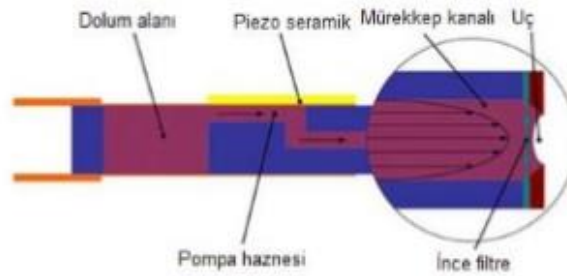


Şekil 3.5. 'Drop on demand' baskı sistemlerinde mürekkebin aktarılma şekilleri [40]

Elektrik iletkenliği olan mürekkeplerde kullanılan bu yöntemde, elektromanyetik dalga uygulanarak damlalar elde edilir. Elde edilen damlalar elektromanyetik etki sayesinde istenilen yönlerde yüzeye yönlendirilmektedir. Damlaların hızlı oluşturulabilmesi ve geri dönüşüm ile atık oluşturulmaması bu yöntemin avantajlarından biridir.

Seramik karo üretiminde baskılama yöntemi olarak drop on demand sistemi tercih edilmektedir. Bu sistemde piezoelektrik malzemeden oluşan yan yana bir sıra uç kullanılmaktadır. Bu uçlardan mürekkep damlaları basınç/hız değişimleri ile oluşturularak yüzeye aktarılmaktadır. Tasarımdaki ihtiyaç kadar mürekkep damlası oluşturulduğundan atık oluşmamaktadır.

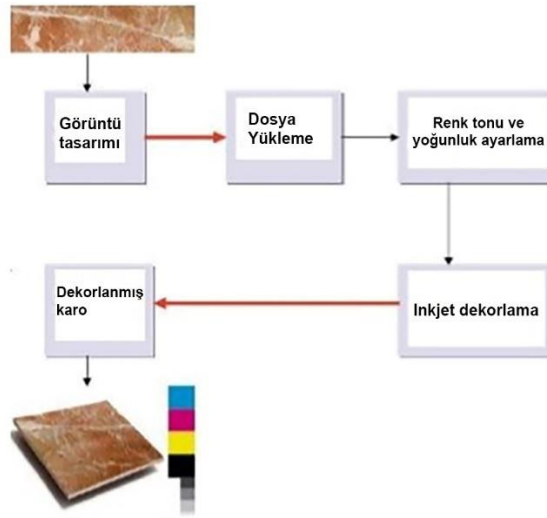
Damlaların oluşturulma hızı yavaştır ve mürekkep solüsyonunun reolojisinin kararlı olması gerekmektedir. Bu sisteme alternatif olarak da mürekkep damlaları ince film resistörler ile sıcaklığın etkisiyle oluşturulan yöntemde de termal inkjet baskılama denir [40].



Şekil 3.6. 'Drop on demand' yönteminde kullanılan transdüser [40]

### 3.1.2. İnkjet dekorlama süreci

İnkjet sistemi üç ana yapıdan oluşmaktadır, dekorlama makinesi, mürekkep ve çıktı yüzeyidir. Sistemi oluşturan ana yapıları diğerlerinden bağımsız olarak kendi içinde değerlendirmeliyiz [39]. Tekstil ürünlerine ya da kâğıda yapılan baskılama ile aynı prensiple karolara baskı yapılmaktadır. Mürekkep damlaları dijital ortamda kontrol edilerek yüzeye taşınır. Yüzeye taşınana mürekkeplerin hızla absorplanmasına önem verilir [42]. İnkjet dekorlama prosesi akış şeması Şekil 3.7.'de gösterilmektedir. Baskı hızının arttırılabilmesi için daha çok mürekkep atan kafa eklenir ya da damlaların oluşturulma frekansı arttırılır [39].



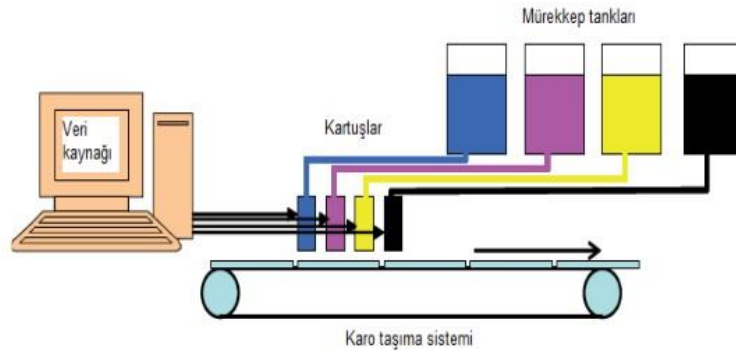
Şekil 3.7. Dijital dekorlama akış şeması [40]

'Drop and demand' yönteminde damla oluşturma frekansı 0,5 MHz iken sürekli inkjet yönteminde bu değer 1MHz dır [42]. Üretilen ürüne göre ya da üretim bandına göre inkjet sisteminin 'in-line' baskılama ve 'off-line' baskılama şeklinde uygulamaları vardır. Off-line baskılama, üretim hattına eklenmeyen sistemlerdir, üretim hızı düşüktür, üçüncü pişirim karoların üretiminde ya da yüksek katma değerli ürünlerin üretiminde kullanılır. In-line baskılama; üretime dahil olan inkjet dekorlama sistemleridir (Şekil 3.8.). Karolar üretim bandı üzerinde ilerlerken inkjet baskı makinesinin içinden geçerek sürekli baskı yapılır. Her bir renk için ayrı kartuş mevcuttur ve her bir kartuşta yaklaşık on adet piezoelektrik kafa yer almaktadır. Kafalardan mürekkep damlaları püskürtülerek istenen desen oluşturulur [40].



Şekil 3.8. In-line' dekorlama hattı [40]

Baskı makinesinin temel elemanları; kartuş, karo transfer sistemi, mürekkep aktarım sistemi, veri alma sistemi ve ilgili kontrol sistemlerinden oluşmaktadır (Şekil 3.9.). Baskı uygulanması sırasında sinyallerin her bir uca gönderilmesi gerekmektedir. Dolayısıyla 360 dpi çözünürlükte bir desenin 70 cm'lik bir karo için 35 m/dk'lık bir üretim hızında aktarılma hızı saniyede 80 milyon sinyal olmalıdır. Dört mürekkep kullanıldığında bu rakam dörtle çarpılır. Sinyaller birbiriyle senkronize şekilde iletilmelidir, kontrollü baskı için bant hızının yavaş ve sabit olması şarttır. Uçların ve mürekkeplerin üretimi ise ileri teknoloji gerektirmektedir [40].



Şekil 3.9. In-line dekorlama [40]

### 3.1.3. İnkjet dekorlamanın avantajları

İnkjet dekorlamanın temelde üç ana avantajı vardır:

- Sistemin dijital olarak yönetilmesinden dolayı damlaların uygulanacağı noktaların x-y yönünde önceden belirlenebilmektedir. Arka arkaya olan üretimler olsa bile her bir karoya birbirinden bağımsız tasarımların üretilebilmesi ya da tüm yüzeylerde aynı tasarımın elde edilebilmesi mümkündür.
- Baskılama işleminin karo yüzeyine temas etmeden gerçekleşmesi baskılanması çok zor olan (Kırılgan ve yüzeyi girintili altlıklar) birçok üründe baskılanmasına imkân sağlamaktadır.
- Üçüncü avantaj ise geniş bir aralıktaki mürekkep malzemesinin kullanılabilmesidir. Tek sorun, sıvı halde kullanılan pigmentin viskozite ve yüzey gerilimi gibi fiziksel özelliklerinin uygun bir aralıkta olması gerektiğidir [40].

Doğal taş, mermer ve ahşap görünümü Şekil 3.10.'daki gibi talebi yüksek olan ürünlerin diğer dekorlama yöntemleri ile üretilebilmesi mümkün olmaması, istenilen tasarımların yüksek çözünürlükte elde etme, deneme üretimleri ve yeni ürün geliştirilme sürelerinin çok kısa olması, çalışması yapılan tüm üretim desenlerinin yada deneme desenlerin hepsinin dijital ortamda arşivlenebilmesi, üretimi devam etmekte olan desenlere kolay ve hızlı bir şekilde düzeltmeler yapılabilmesi, dört ana renk ile istenilen tüm renklerin elde edilebilmesi, mürekkep atıklarının diğer yöntemlere göre çok daha az olması bu dekorlama yönteminin diğer avantajlarıdır.



Şekil 3.10. (a) doğal taş, (b) ahşap, (c) mermer görünümlü dekorlama örnekleri



Dijital mürekkeplerde renk gamut hacimleri ürünün tipine ve pişirildiği rejimlere göre değişiklik göstermektedir, bu yüzden her sır ve her rejim için ayrı profiller ile çalışılmaktadır. Karonun hızlı hareket etmesine bağlı olarak ya da atılan mürekkeplerin istenilen şekilde kontrol edilememesinden dolayı çözünürlük düşmektedir [43].

## **BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR**

### **4.1. Deney Programı**

Yer karosu mat sırlarında en fazla kullanılan hammaddeler belirlenerek standart bir mat reçetesi oluşturulmuştur. Oluşturulan bu mat reçetede kullanılan mat frit içerik olan çinko oksit baryum oksit kalsiyum oksit ve alüminyum oksit içeriklerini karşılayacak nitelikte olan bir frit seçimi yapılmıştır. Bu sayede sıra matlaştırıcı özellik kazandıran hammaddelerin sıranın içerisine frit ile girdisi sağlanmıştır. Bu uygulamanın amacı renk alım değerlerinin artmasına etki gösterebilecek olan hammaddelerin hepsini içeren geneli kapsayan bir frit tercih edilmesiydi. Sır içerisine frit 'den farklı olarak eklenen hammaddeler, seramik fabrikalarında mat reçetelerinin içeriklerinde sıkça kullanılan hammaddelerdir (Dolomit, wollastonit, potasyum feldspat, sodyum feldspat, nefelin, çinko oksit). Böylelikle tüm yer karosu mat reçetelerinin ihtiva ettiği hammadde ve oksidik oranları temsil edebilecek reçete kurguları oluşturuldu. Sır reçetelerinin tartımı ve öğütülmesi Gizem Frit laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sırlar Termal seramik laboratuvarında sırlanarak yüzeylerine baskı alınmış ve pişirilmiştir. Her reçete için iki karo çalışması yapılmış, sır karo yüzeyine pistole tabancası ile uygulanmıştır. Sır üzerine gamut ve linerizasyon skalasının baskısı yapılmıştır. Elde edilen karoların analizleri Sakarya Üniversitesi ve Gizem frit Seramik Ar-Ge Merkezi laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

### **4.2. Karoların Hazırlanması**

Deney karolarının hazırlanmasında izlenen işlem sırası Şekil 4.1.'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Deney karolarının hazırlanması akım şeması

#### 4.2.1. Deney reçetelerinin hazırlanması

Standart reçetenin belirlenmesi ile ana reçeteye bağlı olarak hammadde miktarları değiştirilerek yeni kurgular belirlenmiştir. Bu kurgular oluşturulurken iki şeye dikkat edilmiştir. İlk olarak oksit esaslı değişimin renklere olan etkisi ikinci olarak da değişimi yapılan oksidin hangi hammaddeden tedarik edileceğidir. Aşağıda seger oranları verilmekte olan sırlar (Tablo 4.1.), 300 gram olarak tartılarak alümina bilyalı porselen değirmenlere elektrolit (0,1 gram cmc ve stpp) ve su ile şarj edilerek öğütme işlemi yapılmıştır. İstenilen elek bakiye değerlerine ulaşınca sırlar değirmenlerden boşaltılarak şişelere koyulmuştur. Kullanılan porselen değirmenler 2 litrelik standart porselen değirmendir, değirmen içindeki alümina bilya miktarı 550 gramdır. Çalışması yapılan sırların istenilen elek bakiye değerine gelme süresi 300 gramlık şarj için 33 dakika olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.1. Çalışması yapılan reçetelerin Seger oranları

	STD	A	B	C	D	E	F	G	H	J	K	L
<b>SiO<sub>2</sub></b>	2,044	1,98	2	2,109	2,088	2,023	2,064	2,226	1,732	2,04	1,708	1,855
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,412	0,417	0,414	0,407	0,411	0,415	0,409	0,43	0,405	0,419	0,359	0,39
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,094	0,113	0,085	0,074	0,103	0,122	0,065	0,079	0,074	0,075	0,065	0,07
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,091	0,074	0,101	0,109	0,081	0,063	0,119	0,128	0,121	0,129	0,111	0,123
<b>CaO</b>	0,547	0,542	0,544	0,552	0,549	0,545	0,549	0,612	0,466	0,544	0,47	0,511
<b>MgO</b>	0,116	0,12	0,118	0,111	0,113	0,117	0,114	0,026	0,193	0,117	0,101	0,011
<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,012	0,012	0,012	0,013	0,013	0,012	0,012	0,013	0,012	0,011	0,01	0,01
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,065	0	0
<b>ZnO</b>	0,121	0,119	0,119	0,122	0,122	0,121	0,121	0,122	0,115	0,107	0,228	0,1
<b>BaO</b>	0,032	0,032	0,312	0,032	0,032	0,032	0,032	0,032	0,03	0,028	0,024	0,085

#### 4.2.2 Elek bakiye ölçümü

Piknometre kabı tamamen sır ile doldurularak yoğunluğunun ölçümü yapılmıştır. Daha sonra sır 45 µm'lik titreşimli elek üzerine dökülmüş, elek üzerindeki sır su ile iyice yıkanmıştır. Elek üzerindeki malzeme su ile yıkanarak bakır kaba alınmış ve etüvde kurutulmuştur. Kurutulan malzeme tartılmış ve gram cinsinde elek bakiye değeri elde edilmiştir.

#### 4.2.3. Yüzey aplikasyon işlemi

Şişelerde muhafaza edilen sırların karo yüzeyine aplikasyonu pistole tabancası ile yapılacağından sırların yoğunlukları düşürülerek 1650 gr/cm<sup>3</sup> değerine getirilmiştir. Üretim bandından engoblu 48X48 cm ebatlarında 24 adet ham karo alınarak laboratuvara getirilmiştir. Aplikasyonun yapılacağı karo tartılıp darası alınmıştır. Pistole kabinine yerleştirilen ham karo önce su ile yüzeyi nemlendirildikten sonra çalışması yapılacak olan sır ile her yeri eşit olacak şekilde karonun yüzeyi kaplanmıştır. Sonrasında atılan sır gramajının ölçümü yapılarak, karolara yaklaşık olarak 160 gram civarı sır atımı gerçekleştirilmiştir. Elde edilen karolar kuruması için etüvde yaklaşık 10 dakika bekletilmiştir. Sırların uygulama şartları Tablo 4.2.'de verilmiştir.

Tablo 4.2. Uygulamasý yapılan sýrların teknik bilgileri

YOĞUNLUK	ELEK BAKİYE	GRAMAJ	EBAT
1650 gr/cm3	% 1-1,5 gr	160 gram	48X48 cm

#### 4.2.4. Dijital baskı işlemi

Etüvden ıkarılan karolar dijital makinayı besleyen konveyör bandına arka arkaya konulmuştur. Kerajet marka dijital makineye baskı yapılması planlanan tasarım yüklenerek, karolara sırasıyla dijital baskı yapılmıştır. Yapılan baskının dijital görüntüsü Şekil 4.2.'de gösterilmektedir. Soğuk karolardaki mürekkep performansı renk alımına etki edebileceği görüşü nedeni ile baskı alınırken karoların soğumamış olmasına dikkat edilmiştir. Baskı yapılmış olan karolar dikkatlice bant üzerinden toplanarak arabaya yüklenmiştir, bu esnada karo yüzeylerine herhangi birşey değdirilmemesine özen gösterilmiştir.



Şekil 4.2. Baskısı yapılması planlanan tasarımın dijital ortamdaki görüntüsü

#### 4.2.5. Karoların pişirilmesi

Çalışması yapılan karolar raflı araba ile fırın girişine kadar taşınmıştır. Fırına giriş noktasında karolar fırının orta noktasından tek bir sıra halinde fırına verilmiştir. Karolar fırının sağ veya sol taraftan verilmemesi ile tüm karoların tek bir noktadan ilerleyerek aynı miktarda ısıya maruz kalmaları hedeflenmiştir. Fırın sıcaklık değerleri Tablo 4.3.'de gösterilmektedir. Karoların pişirildikten sonraki hali Şekil 4.3.'de gösterilmektedir.

Tablo 4.3. Fırın sıcaklık değerleri (°C).

Üst fırın bölme numarası	S16	S18	S20	S22	S24	S26	S28	S30	S32	S34
Üst sıcaklık	718	829	914	960	1040	1100	1190	1191	1068	579
840	812	899	901	930	1010	1095	1155	1180	1188	Alt sıcaklık
S12	S14	S16	S18	S20	S22	S24	S26	S28	S30	Alt fırın bölme numarası



Şekil 4.3. Pişirim sonrası karo

### 4.3. Numunelere Uygulanan Analizler

Tüm sır yüzeylerine L-a-b renk testi, parlaklık ölçümü, gamut karşılaştırılması, ısı mikroskobu ile ısı tayini ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri yapılmıştır.

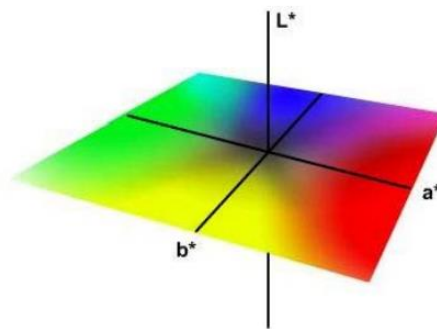
#### 4.3.1. L-a-b testi

L-a-b renk uzayının  $a^*$  ekseninde kırmızıdan yeşile,  $b^*$  ekseninde sarıdan maviye ve  $L^*$  ekseninde siyahtan beyaza olmak üzere renkler temsil edilmektedir. Bu şekilde tanımlama yapan sisteme CIE Renk Evreni denilmektedir [44]. Sır yüzeylerinin renk değerleri, Konica Minolta CM-600d spektrofotometre renk ölçüm cihazı ile belirlenmiştir. Linerizasyon skalası üzerinden her sır için 4 ana rengin L-a-b ölçümleri yapılmıştır. Bu test sonucunda elde edilen veriler karşılaştırılarak hangi oksidik değişimlerin hangi renkleri nasıl etkilediği incelenmiştir. Elde edilen veriler incelenirken hangi rengin okunması yapıldı ise o rengin L-a-b de hangi sayıyı temsil ediyor ise onun üzerinden yorum yapılmıştır.

L değeri → Aydınlık değeridir. L değeri sıfıra yaklaştıkça siyah, yüze yaklaştıkça beyazlığın arttığını göstermektedir.

a değeri → Kırmızı – yeşil değeridir. Elde edilen sonuç eksi işaretli ise yeşil, pozitif işaretli ise kırmızıdır.

b değeri → Sarı-mavi değeridir. Elde edilen sonuç eksi işaretli ise mavi, pozitif işaretli ise sarıdır (Şekil 4.4.) [45].



Şekil 4.4. CIE L\*a\*b\* Renk Evreni [44]

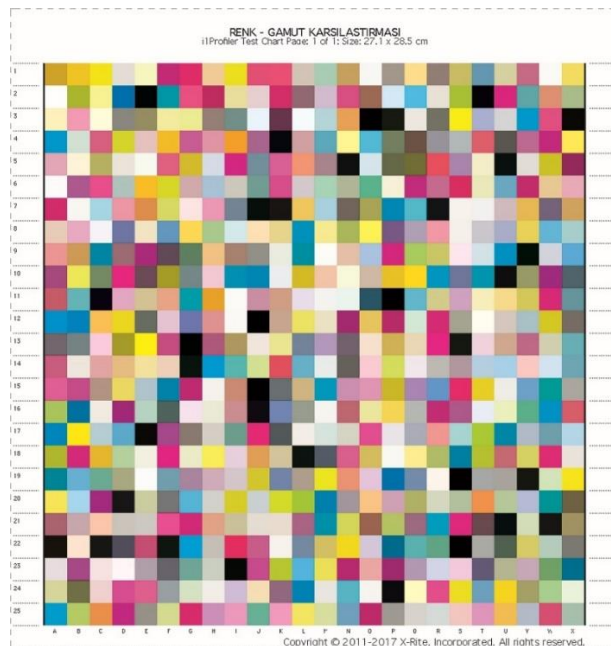
### 4.3.2. Parlaklık ölçümü

Herhangi bir yüzeye belli açılarla gönderilen ışık demetleri, yansımalara ve dağılmalara uğrar. Işığın çarptığı yüzey ne kadar düzgünse dağılmalar o kadar az, ne kadar saydam değilse yansıtması o kadar fazladır. Glossmetre cihazı belli açılarda ışık demetleri yüzeye göndererek, gönderilen ışık demetleri ile alınan ışık demetleri arasında farka göre ölçüm yapar [46].

Hazırlanan yüzeylerin parlaklıklarının ölçümü; BYK Micro-Gloss S glossmetre cihazı ile 60° açı da yapılmıştır.

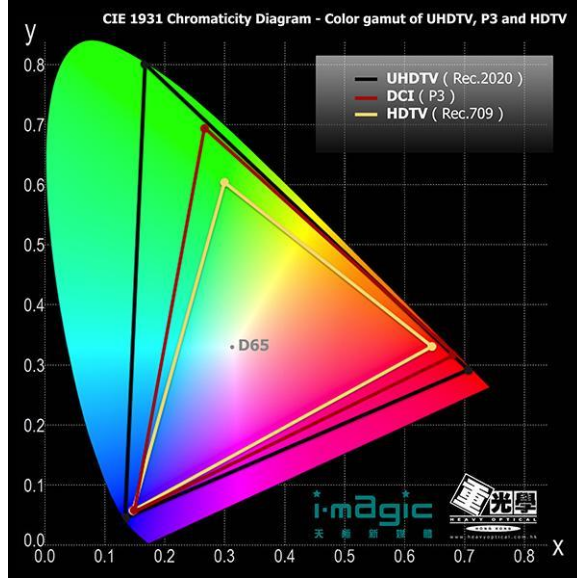
### 4.3.3. Gamut karşılaştırması

Gamut; İnsan gözünün göremediği renkleri de içine katarak oluşturulan renk evrenidir (Şekil 4.6.). Gamut ölçümleri karo yüzeyine basılan gamut skalası (Şekil 4.5.) üzerinden, Il profiller cihazı ile renk değerlerinin okunarak dijital ortama aktarılması ile yapılır. Bu çalışmada yüzeylerin okunması X-rite Il profiller cihazı ile yapılmıştır. Her sıra yüzeyi için gamut hacmi belirlenerek karşılaştırılmaları yapılmıştır.



Şekil 4.5. Gamut hacminin belirlenmesi için basılan gamut skalası



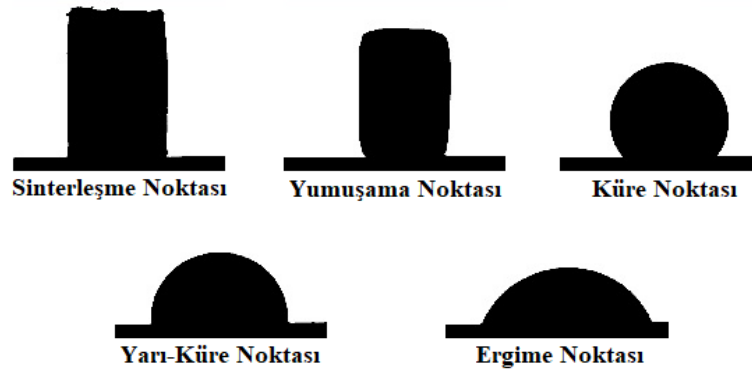


Şekil 4.6. TV ekranlarının gamut hacmi karşılaştırılması [47]

#### 4.3.4. Isı mikroskobu ile ergime davranışı tayini

Isı mikroskobu, bir malzemenin ısı etkisi altındaki ergime davranışının ölçülmesini sağlar. Ölçümü yapılması istenilen malzemenin belli aralıklarla sıcaklığı artırılır, sıcaklık artışına bağlı olarak hacimsel değişimler görsel olarak kaydedilir ve grafiğe aktarılır. Bu grafikten malzemenin hangi sıcaklık değerlerinde yumuşadığını veya ergidiğini görmek mümkündür [48].

Sinterleşme noktası, genel olarak malzemelerin %5 hacim kaybettiği sıcaklık olarak kabul görülür (Şekil 4.7.). Yumuşama noktası malzemenin optik olarak görünüşü dikdörtgen halden köşelerinin ovalleşmeye başladığı sıcaklıktır. Küre ve yarıküre noktaları, matematiksel olarak malzemenin küre ve yarıküre pozisyonunda olduğu sıcaklıklardır. Yarı küre sıcaklığı, malzemenin erimeye başladığı sıcaklık olarak kabul edilir. Ergime noktası (akma sıcaklığı) malzemenin akışkan hale geldiği sıcaklıktır [49].

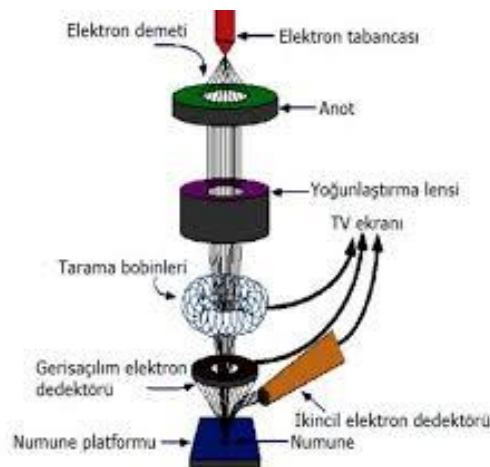


Şekil 4.7. Isı mikroskobu ısıl noktalarının optik görselleri [51]

Sırların ısıl karakterleri ve ergime davranışları Misura ODHT HSM 1600-80 ısı mikroskobuyla belirlenmiştir.

#### 4.3.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), odaklanmış bir elektron demeti ile numune yüzeyini tarayarak görüntü elde eden bir elektron mikroskobu türüdür. Elektronlar numunedeki atomlarla etkileşerek numune yüzeyindeki topografi ve kompozisyon hakkında bilgiler içeren farklı sinyaller üretir. Elektron demeti raster tarama düzeni ile yüzeyi tarar ve demetin konumu, algılanan sinyal eşleştirilerek görüntü oluşturulur [50]. Taramalı elektron mikroskobunun şematik gösterimi Şekil 4.8.'de gösterilmektedir.



Şekil 4.8. Taramalı elektron mikroskobu şematik gösterimi [50]

SEM görüntülemesi olarak Standart-B-D-G-H numunelerinin baskı öncesi ve baskı sonrası yüzey görüntüleri alınmıştır. L-a-b sonuçlarına göre en bariz farkların bu numunelerde sarı renkte olduğundan baskı olarak da sarı renk baskısından sonra alınan görüntü ve pigment baskısı olmayan zeminin görüntüleri incelenmiştir. Baskı sonrası elde edilen yüzeylere nokta analizi yapılarak pigmentlerin sırların üzerindeki etkileri belirlenmiştir.

## **BÖLÜM 5. DENEYSEL SONUÇLAR VE YORUMLANMASI**

### **5.1 L-a-b ve Gamut Testi Sonuçları**

Her reçete için hazırlanıp pişirilen karoların L-a-b renk değerlerinin okunması dört ana rengin %100 limit ile basıldığı noktalardan gerçekleştirilmiştir. Ayrıca her reçetenin parlaklık ve gamut hacmi değerleri belirlenmiştir (Tablo 5.1.). Gamut hacmi değerlerinin yanı sıra görsel olarak gösterimi yapılarak standart olarak baz alınan reçetenin gamut hacmi ile karşılaştırılmıştır.

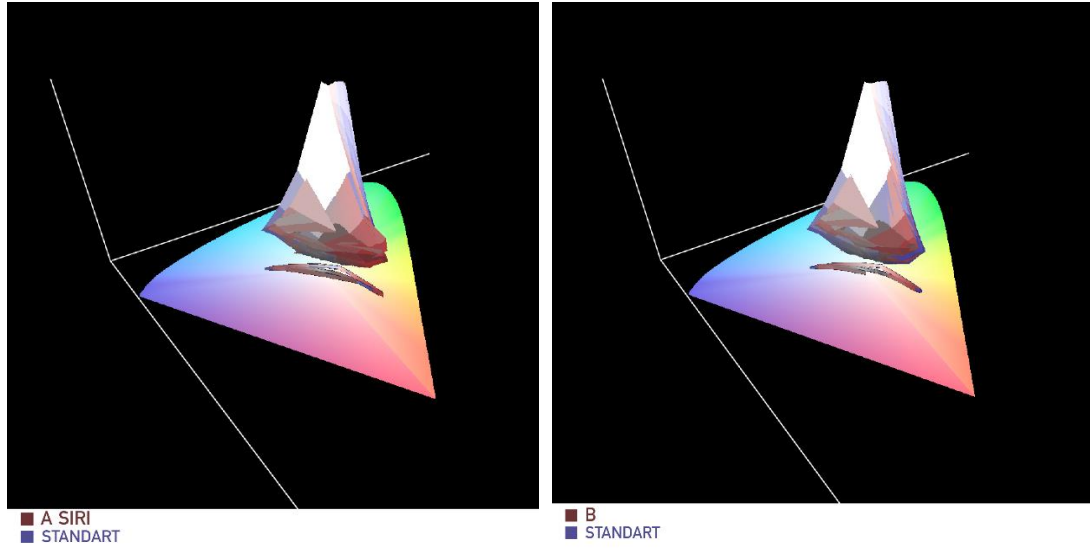
Tablo 5.1. Çalışması yapılan reçetelerin L-a-b ,parlaklık ve gamut hacmi değerleri

		MAVİ	KAHVERENGİ	SARI	SİYAH	ZEMİN	PARLAKLIK	GAMUT HACMİ
STD	L	47,21	45,12	81,6	29,33	82,26		
	a	9,09	21,7	-6,44	-0,56	-0,23	23,2	9749
	b	-29,51	31,76	19,78	3,58	3,75		
A	L	46,96	44,84	81,61	30,22	81,49		
	a	9,12	21,62	-5,5	-0,3	-0,07	18,3	8022
	b	-29,47	30,56	17,41	3,19	3,62		
B	L	48,36	45,56	80,69	30,77	80,53		
	a	8,31	20,9	-4,92	-0,15	0,07	14,5	6644
	b	-28,13	29,44	15,8	3,33	3,56		
C	L	47,16	43,57	82,47	29,14	82,76		
	a	7,45	22,35	-7,4	-0,47	-0,32	20,4	9759
	b	-28,37	30,24	22,77	3,55	4,08		
D	L	47,71	44,77	82,1	28,28	82,01		
	a	9,15	22,13	-6,03	-0,22	0,03	25,9	8865
	b	-29,49	31,08	18,94	3,54	3,5		
E	L	47,08	44,49	81,83	29,03	82,18		
	a	9,2	22,11	-6,07	-0,22	-0,11	22,7	9598
	b	-29,84	31,89	18,82	3,36	3,45		
F	L	50,87	46,11	83,53	32,78	83,19		
	a	7,36	20,74	-6,41	-0,24	-0,23	18	8737
	b	-26,35	27,27	20,31	2,86	4,05		
G	L	47,68	48,05	81,38	25,83	81,11		
	a	7,96	23,7	-7,36	-0,96	-0,26	37,8	11262
	b	-29,13	36,08	23,39	3,69	4,32		
H	L	52,72	45,83	85,82	34,02	86,36		
	a	7,19	19,48	-4,28	0,28	-0,19	13,8	6475
	b	-26,69	24,87	13,16	4,67	3,58		
J	L	48,01	44,07	84,46	27,96	84,76		
	a	9,4	22,55	-7,3	-0,6	-0,18	23,9	12123
	b	-30,72	31,05	22,63	3,23	3,79		
K	L	45,25	43,14	81,11	22,47	81,74		
	a	7,94	22,51	-6,13	0,97	-0,14	21,7	9451
	b	-28,77	31,19	19,76	3,76	3,87		
L	L	48,5	44,33	82,23	28,12	81,76		
	a	8,77	21,9	-5,56	-0,16	0,03	19,1	9038
	b	-28,45	30,82	17,81	3,86	3,71		

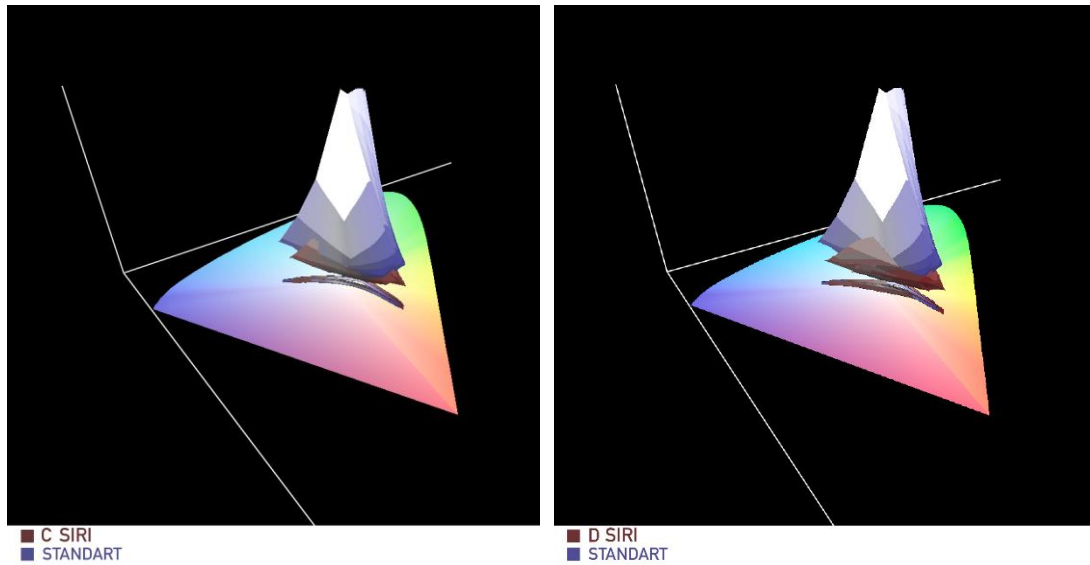
Elde edilen sonuçlardan en belirgin değişimin sarı renk baskılarda olduğu gözlenmiş, bu farkların en fazla olduğu B-D-G-H sırlarının SEM görüntüleri incelenerek bu farkların oluşmasındaki en büyük etkenin ne olduğu araştırılmıştır. Gamut hacmi verilerine göre standarta göre daha geniş renk hacmine sahip olan reçeteler G-J sırlarıdır, bu sırlarda bulunan hammaddeler sırası ile wollastonit ve zirkon silikat dır.

En az renk hacmine sahip reçeteler A-B-H sırlarıdır, bu sırlarda bulunan hammaddeler sırası ile potasyum feldspat, albit ve dolomit dir.

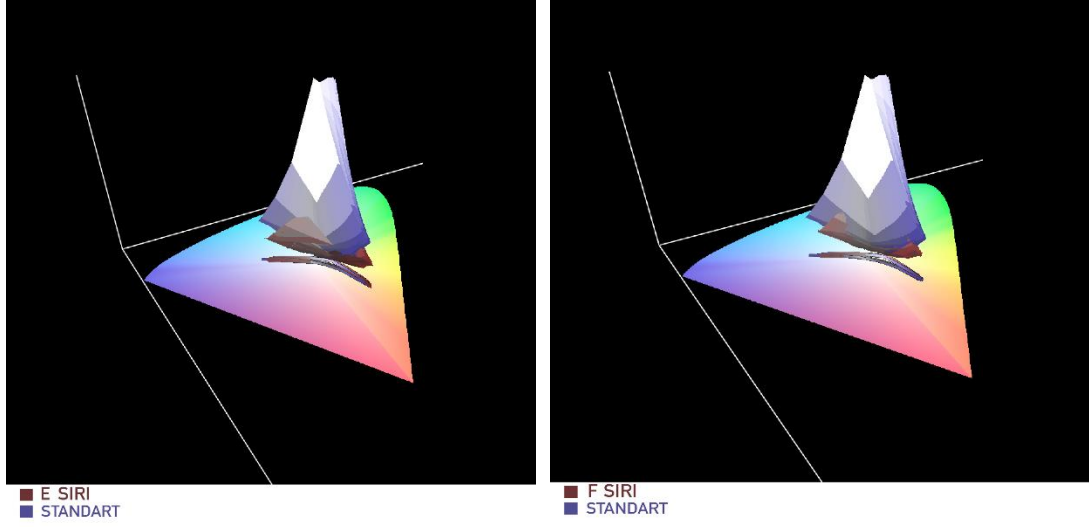
Çalışması yapılan sırların gamut hacimlerinin grafik olarak karşılaştırılması Şekil 5.1.-5.6.'da verilmektedir.



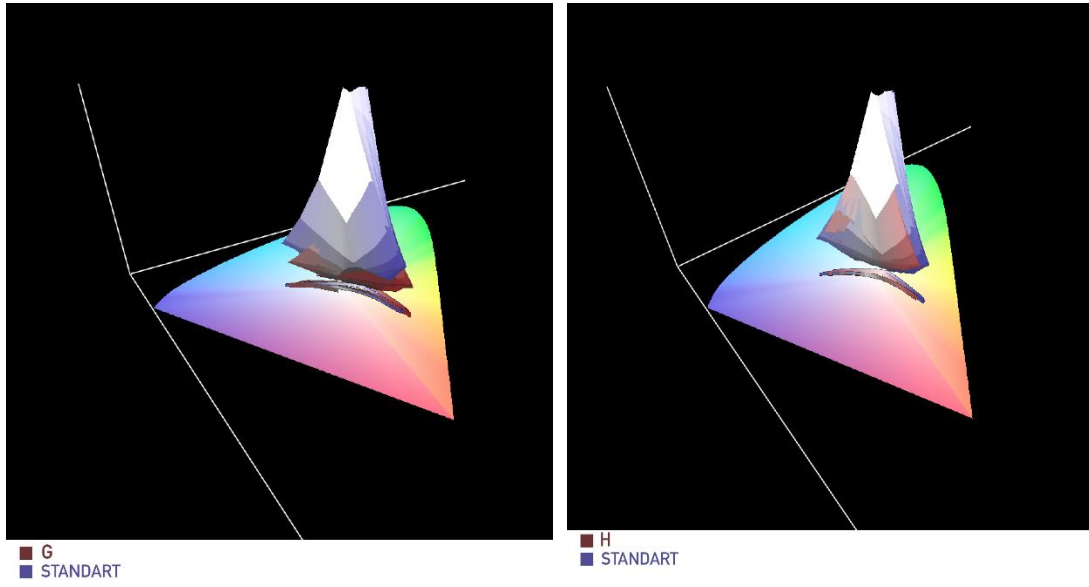
Şekil 5.1. Standart reçetenin gamut hacminin A ve B reçeteleri ile grafik olarak karşılaştırılması.



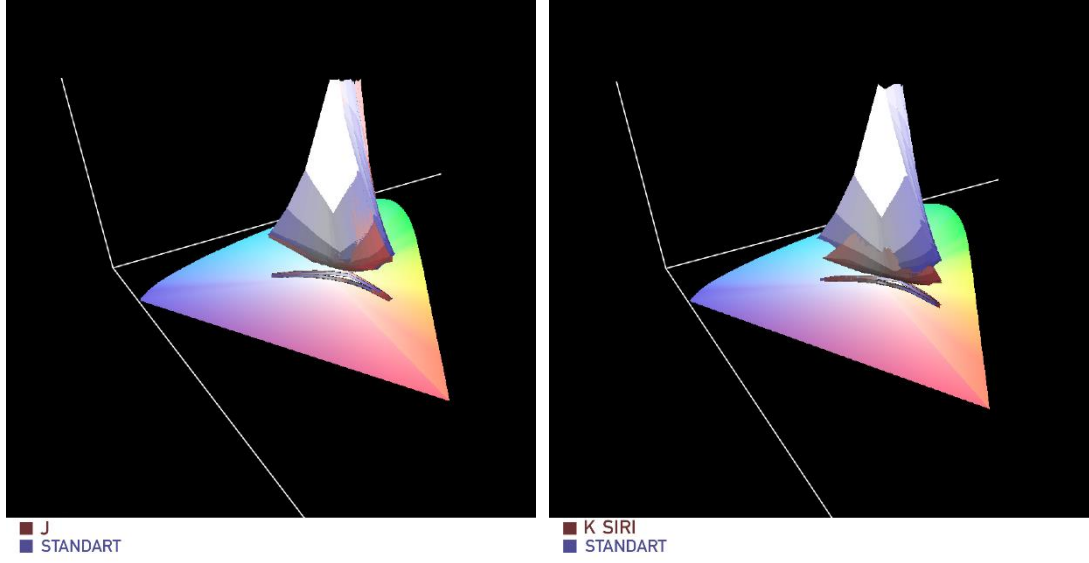
Şekil 5.2. Standart reçetenin gamut hacminin C ve D reçeteleri ile grafik olarak karşılaştırılması.



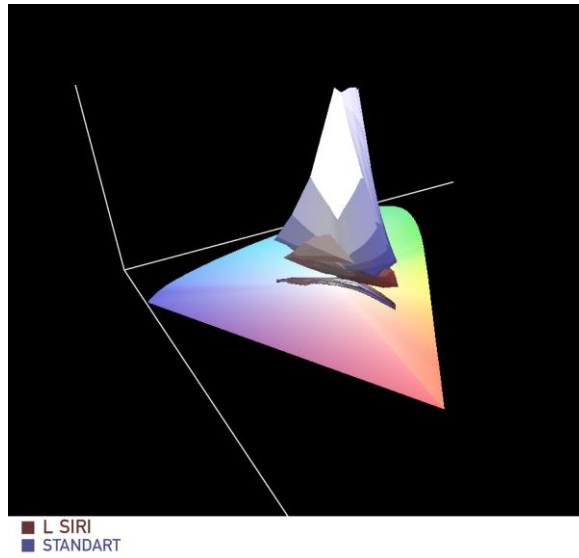
Şekil 5.3. Standart reçetenin gamut hacminin E ve F reçeteleri ile grafik olarak karşılaştırılması.



Şekil 5.4. Standart reçetenin gamut hacminin G ve H reçeteleri ile grafik olarak karşılaştırılması.



Şekil 5.5. Standart reçetenin gamut hacminin J ve K reçeteleri ile grafik olarak karşılaştırılması.

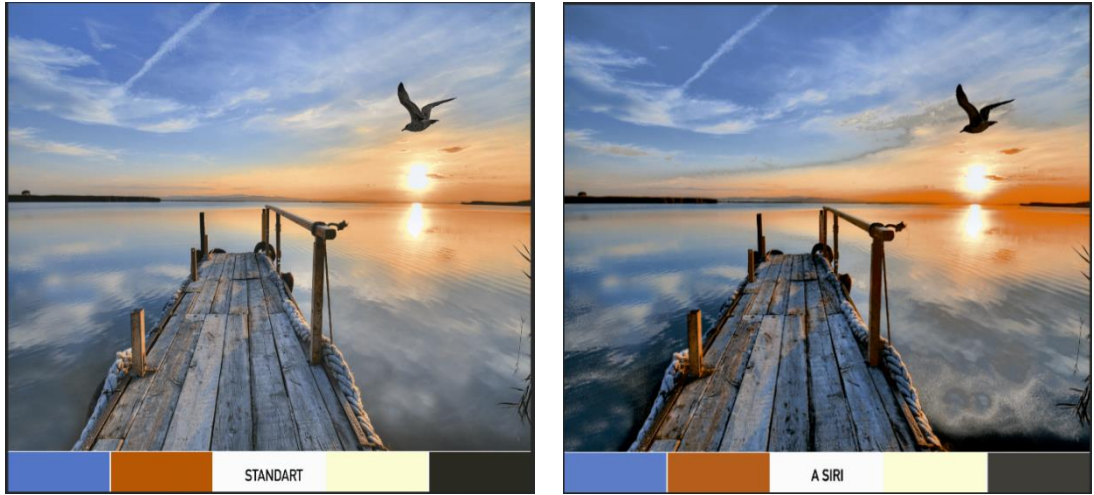


Şekil 5.6. Standart reçetenin gamut hacminin L reçetesi ile grafik olarak karşılaştırılması.

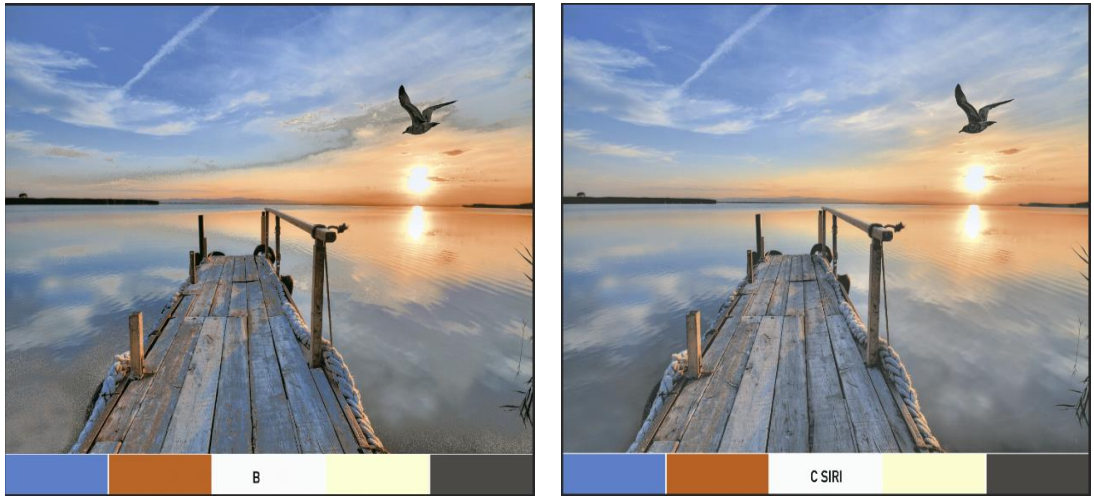
Renk değerleri ölçüm sonuçlarına göre; G ve J reçetelerinin renk gamut hacimlerinin diğer reçetelere göre daha geniş olduğu görülmüştür. G reçetesinin gamut hacmi sarı alana doğru daha fazla genişleme yapmaktadır. Sarı renk tonlarındaki tasarımların renk kalitesi G reçetesi ile daha canlı gözükmekte olup siyah renkte ise L-a-b sonuçlarına göre daha iyi renk alımının olduğu belirlenmiştir. J reçetesinin gamut hacmi sarı ve mavi alana doğru artmaktadır. B ve H reçetelerinin renk alımlarının standart reçeteye göre çok daha dardır.



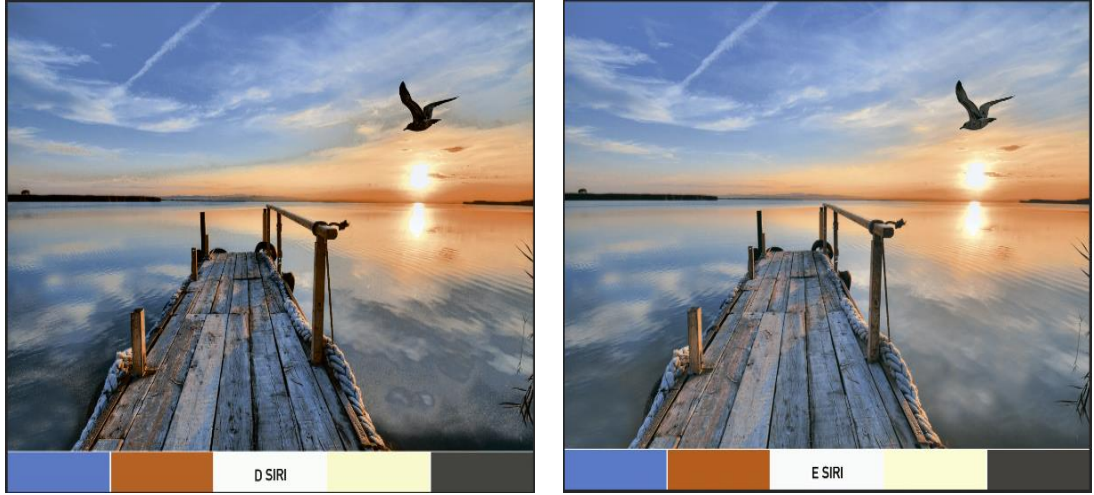
Çalışması yapılan her reçete için hazırlanan icc profilleri, adobe acrobat photoshop programı ile belirlenen bir görsele giydirilerek, tüm reçete yüzeylerinin baskı yapılan tasarımın pişirildikten sonra nasıl gözükeceği noktasında bir tasarım hazırlanmıştır (Şekil 5.7.-5.12.). Böylece laboratuvar ortamında alınacak sonuç, program ile dijital ortamda simüle edilmiştir.



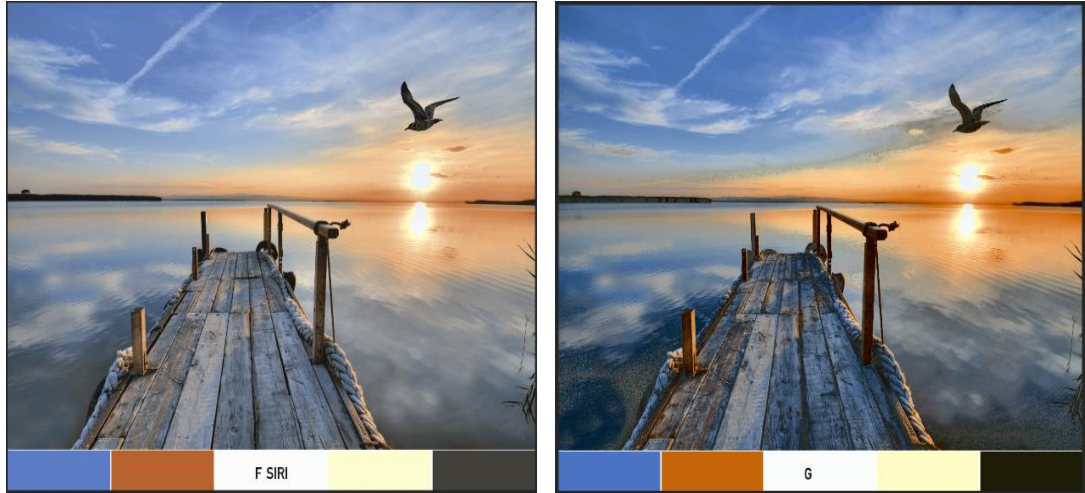
Şekil 5.7. Standart ve A reçetesinin profillerinin giydirildiği tasarımlar.



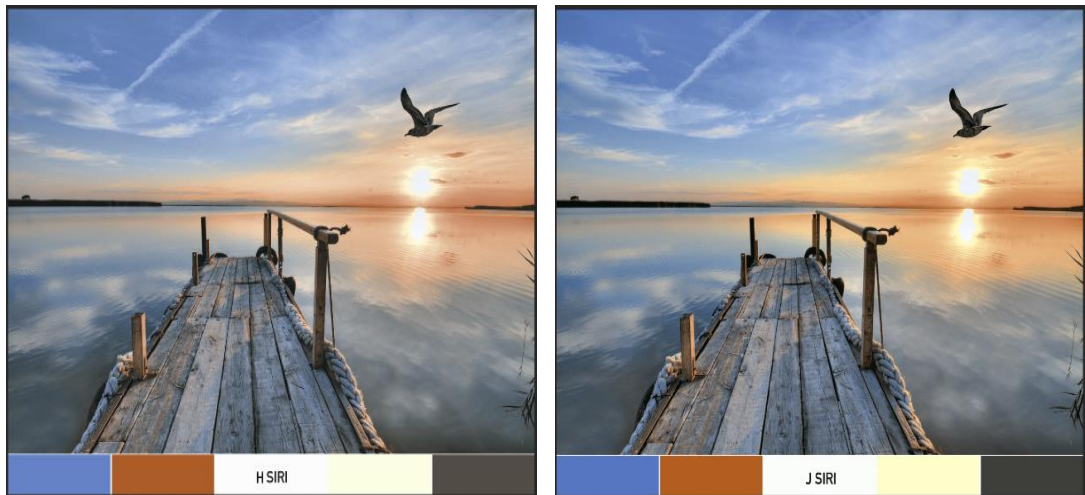
Şekil 5.8. B ve C reçetesinin profillerinin giydirildiği tasarımlar.



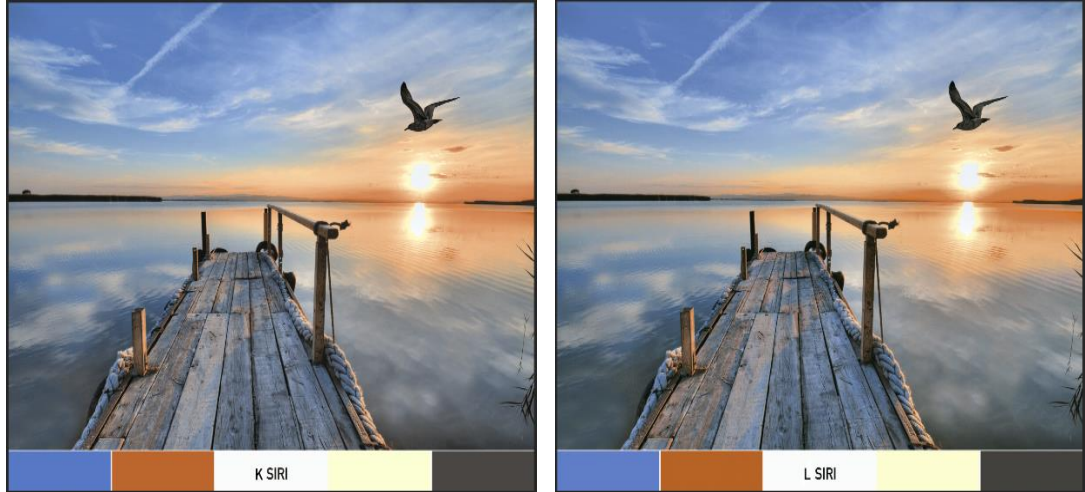
Şekil 5.9. D ve E reçetesinin profillerinin giydirildiği tasarımlar.



Şekil 5.10. F ve G reçetesinin profillerinin giydirildiği tasarımlar.



Şekil 5.11. H ve J reçetesinin profillerinin giydirildiği tasarımlar.



Şekil 5.12. K ve L reçetesinin profillerinin giydirildiği tasarımlar.

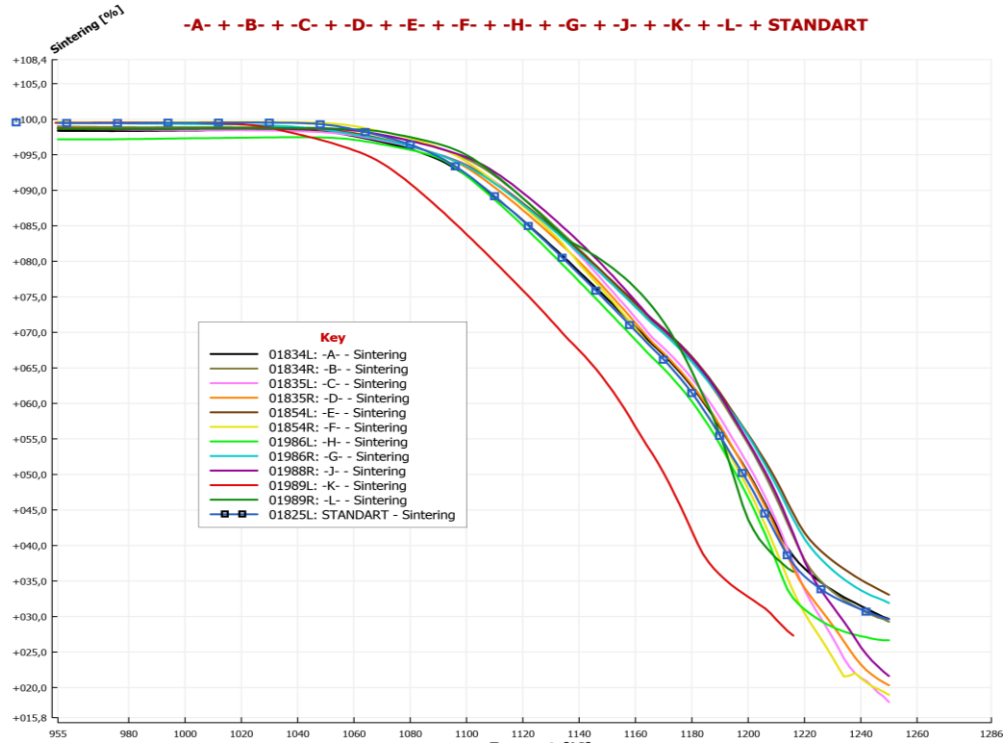
Profil giydirilen tasarımın renkleri incelendiğinde G ve J reçetelerindeki renk doygunluğu ve ton farklılığı diğer tasarımların renklerine göre daha fazla olduğu gözlenmektedir. G ve J arasındaki renk doygunluğu incelendiğinde G reçetesindeki doygunluğun daha fazla olduğu gözlenmektedir, bu tasarımı G reçetesi ile elde etmek istediğimizde daha az mürekkep kullanarak standart renklerinde yüzey elde etmemiz mümkündür. B ve H reçetelerindeki sonuçlar gamut hacim grafiklerinde verilen sonuçlar ile uyumlu olduğu gözlemlenmektedir, B ve H reçetelerinde sarı ve siyah renklerin kıvılcık gibi görünmeye başlaması istenilen tasarımın elde edilmesi için daha fazla sarı mürekkep kullanımına yol açacaktır.

## 5.2 Isı Mikroskobu Sonuçları

Standart reçete ve çalışması yapılan reçetelerin ısı mikroskobu değerleri Tablo 5.2.'de grafik olarak gösterimi de Şekil 5.13.'de gösterilmiştir.

Tablo 5.2. Çalışması yapılan reçetelerin ısı mikroskobu değerleri (°C).

	SİNERLENME	YUMUŞAMA	KÜRE	YARIM KÜRE	ERGİME
<b>STANDART</b>	1124	1166	1182	1196	1238
<b>A</b>	1114	1166	1182	1198	1228
<b>B</b>	1132	1156	1192	1202	1228
<b>C</b>	1130	1168	1196	1204	1234
<b>D</b>	1136	1166	1188	1200	1224
<b>E</b>	1130	1170	1192	1206	1240
<b>F</b>	1138	1168	1184	1198	1216
<b>G</b>	1114	1168	1192	1220	1246
<b>H</b>	1128	1160	1178	1196	1234
<b>J</b>	1140	1158	1194	1210	1230
<b>K</b>	1098	1130	1152	1174	1198
<b>L</b>	1128	1162	1184	1198	1214

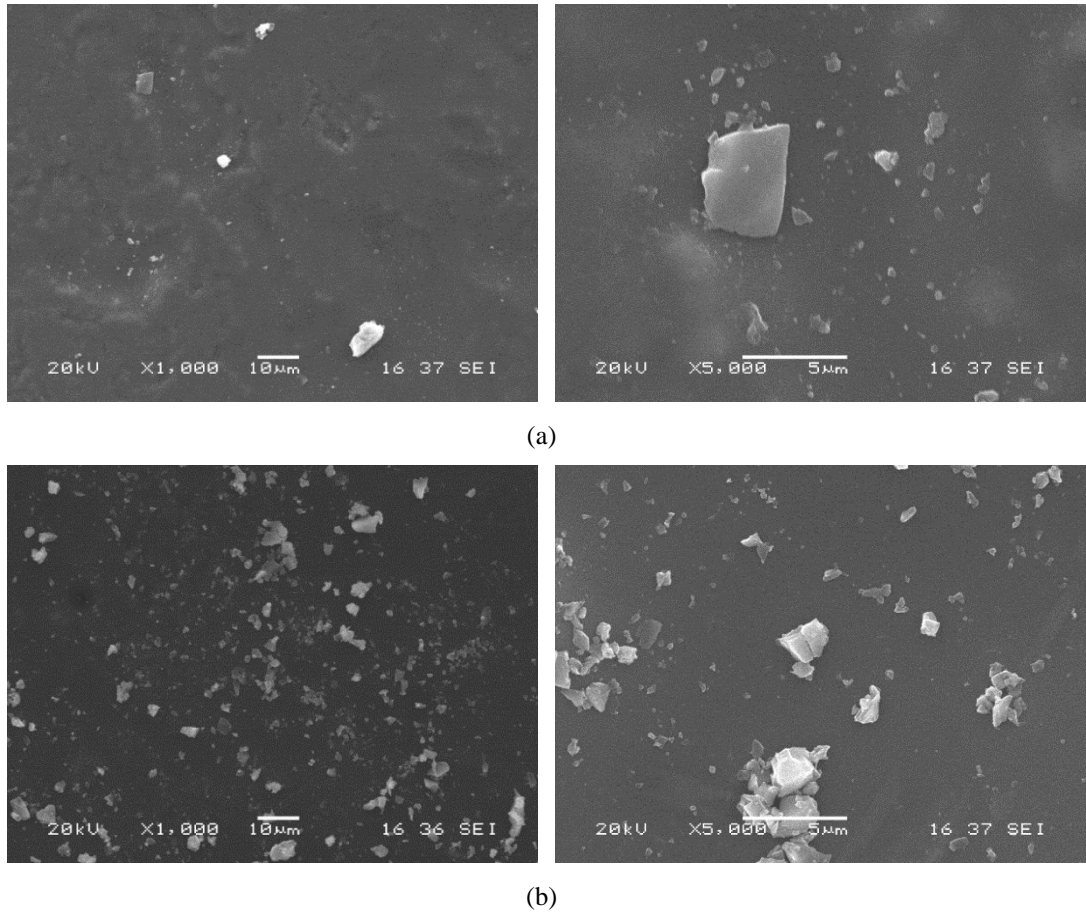


Isı analizi ile sırların ergime davranışları incelenmesi hedeflenmiştir, elde edilen veriler bir grafiğe eklenerek karşılaştırılması yapılmıştır. Isı mikroskobu sonuçlarına göre K reçetesi hariç tüm reçetelerin ergime sıcaklık değerleri standarta yakın değerlere sahiptir. Bu değerler göz önüne alınarak standart reçetenin çalıştığı tüm fırın rejimlerinde bu reçetelerinde kullanılabileceği düşünülebilir. Ancak K reçetesi diğer

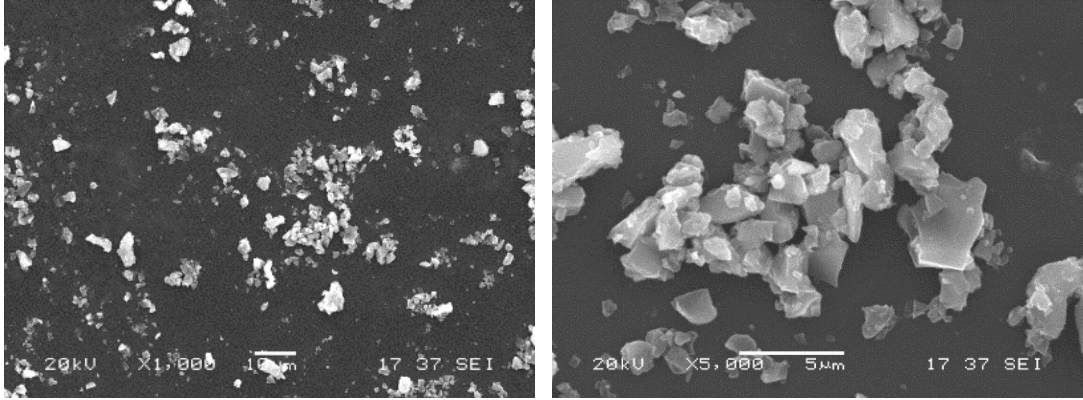
reçetelere göre çok yumuşak kalmaktadır, bu reçetede çinko oksit 'in etkisi görülmektedir.

### 5.3 SEM Analizi

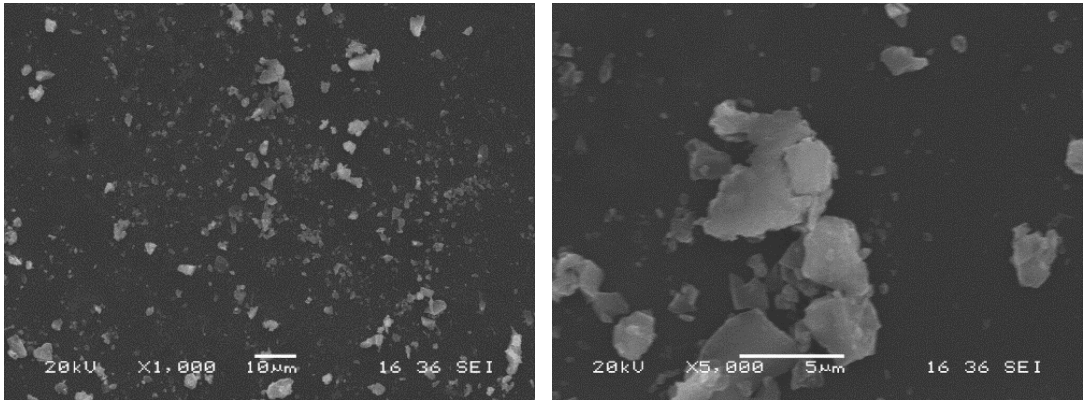
Standart ve B-D-G-H reçetelerinin, baskılı (sarı pigment) ve baskısız sır yüzeyleri SEM'de incelenmiş ve mikroyapılar aşağıda verilmiştir (Şekil 5.14.- 5.35.).



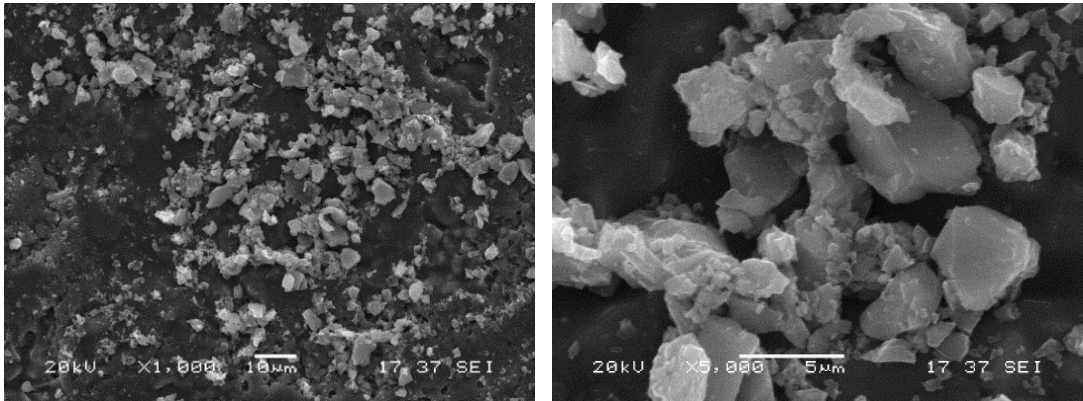
Şekil 5.14. Standart ve B-D-G-H reçetelerinin baskısız yüzeyin SEM görüntüsü. a) Standart, b) B, c) D, d) G, e) H



(c)

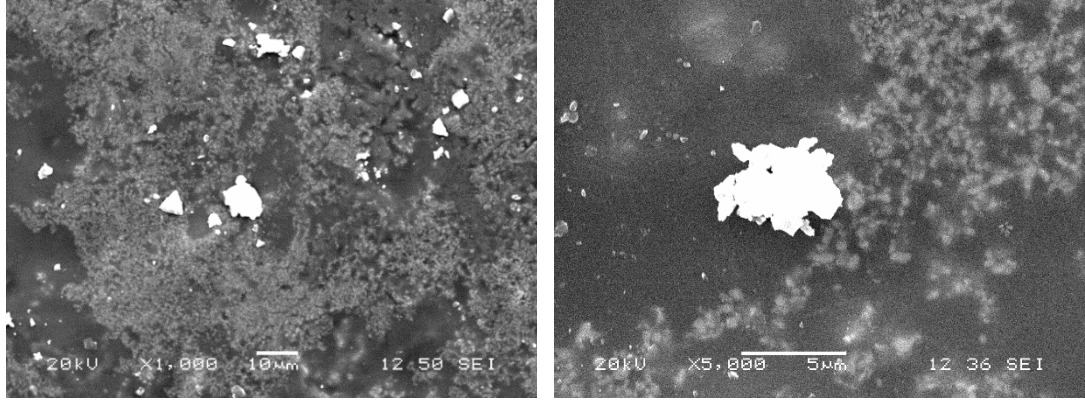


(d)

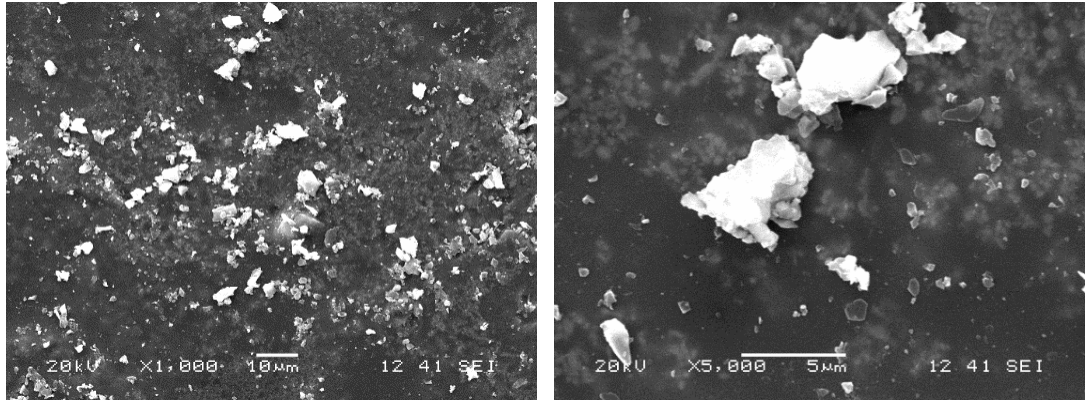


(e)

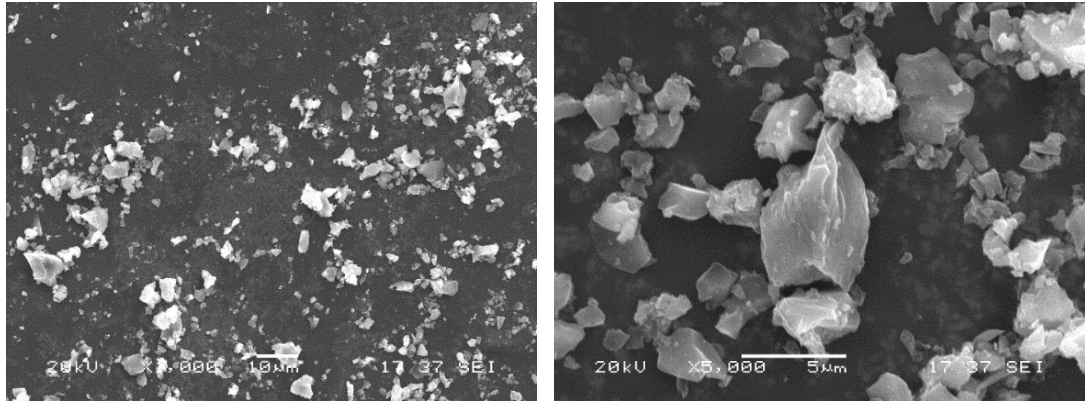
Şekil 5.14. (Devamı)



(a)

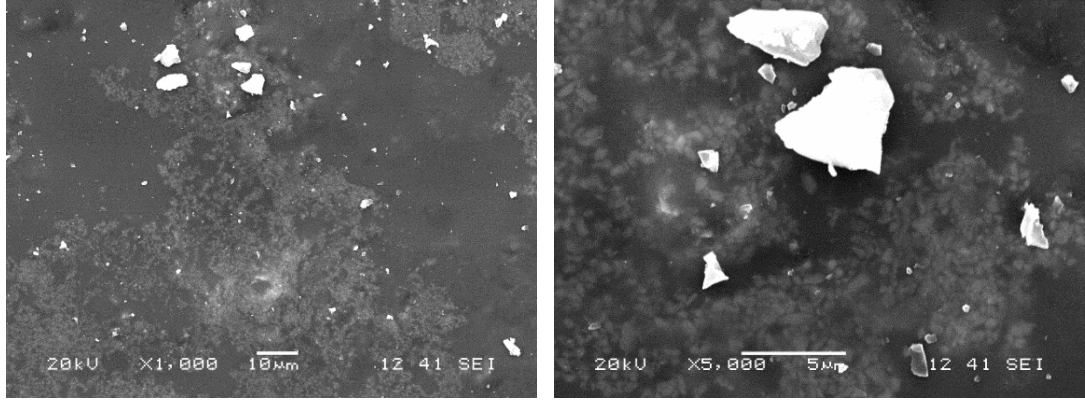


(b)

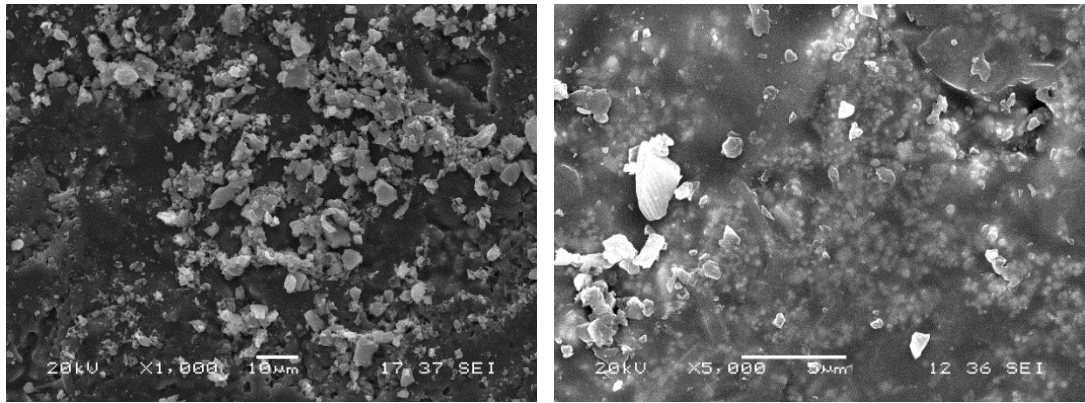


(c)

Şekil 5.15. Standart ve B-D-G-H reçetelerinin baskılı yüzeyin SEM görüntüsü. a) Standart, b) B, c) D, d) G, e) H



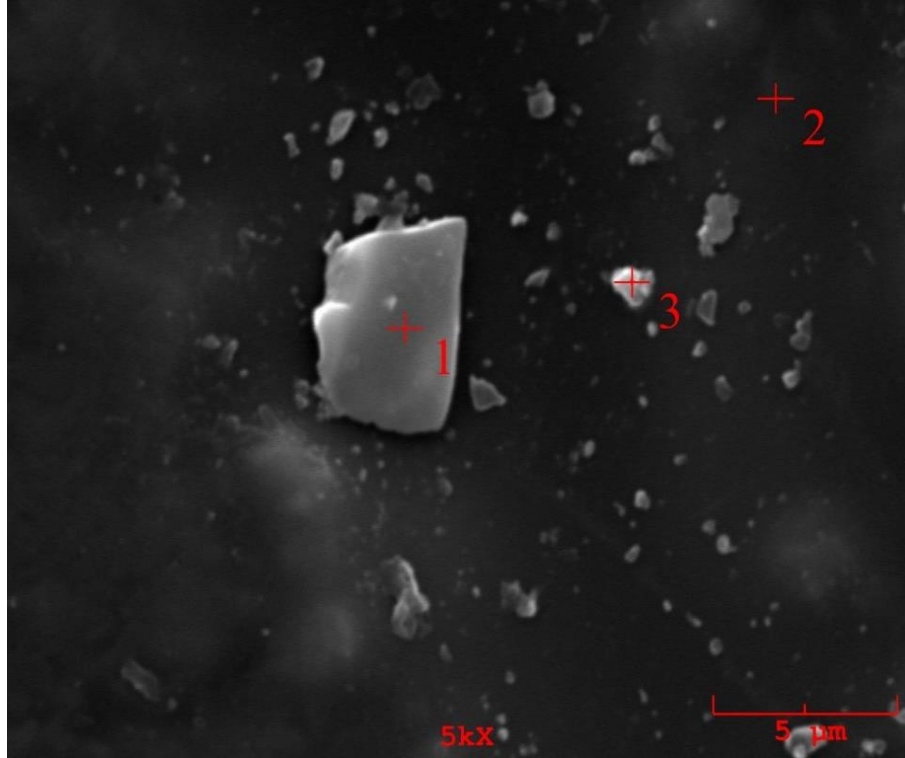
(d)



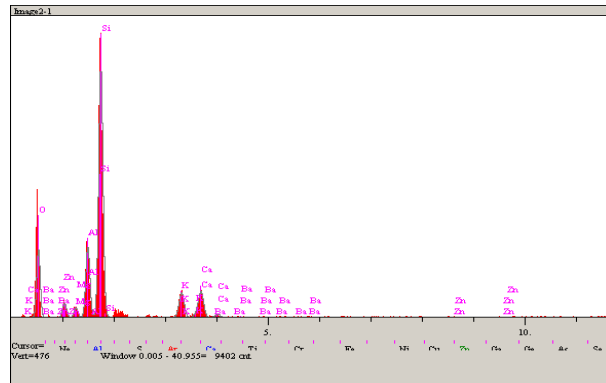
(e)

Şekil 5.15.(Devamı)

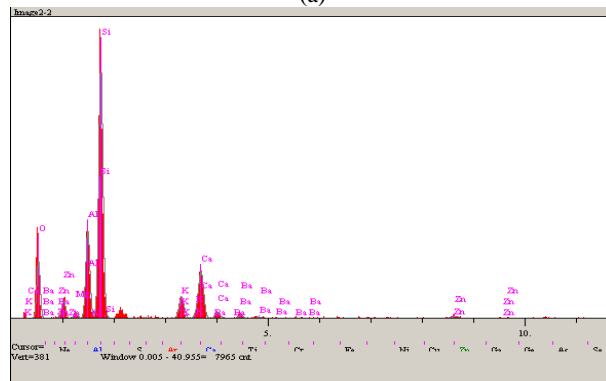




Şekil 5.16. Standart reçetenin mürekkep baskısız yüzeyinin SEM mikro yapısı.

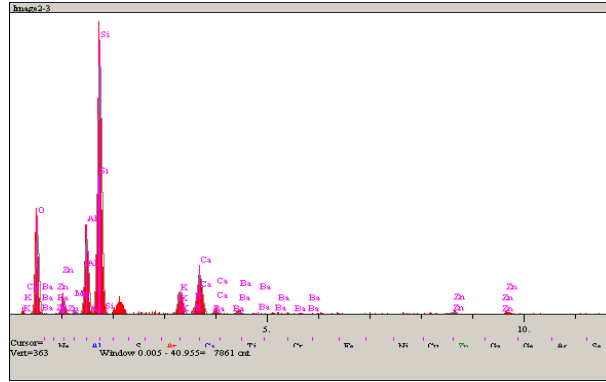


(a)



(b)

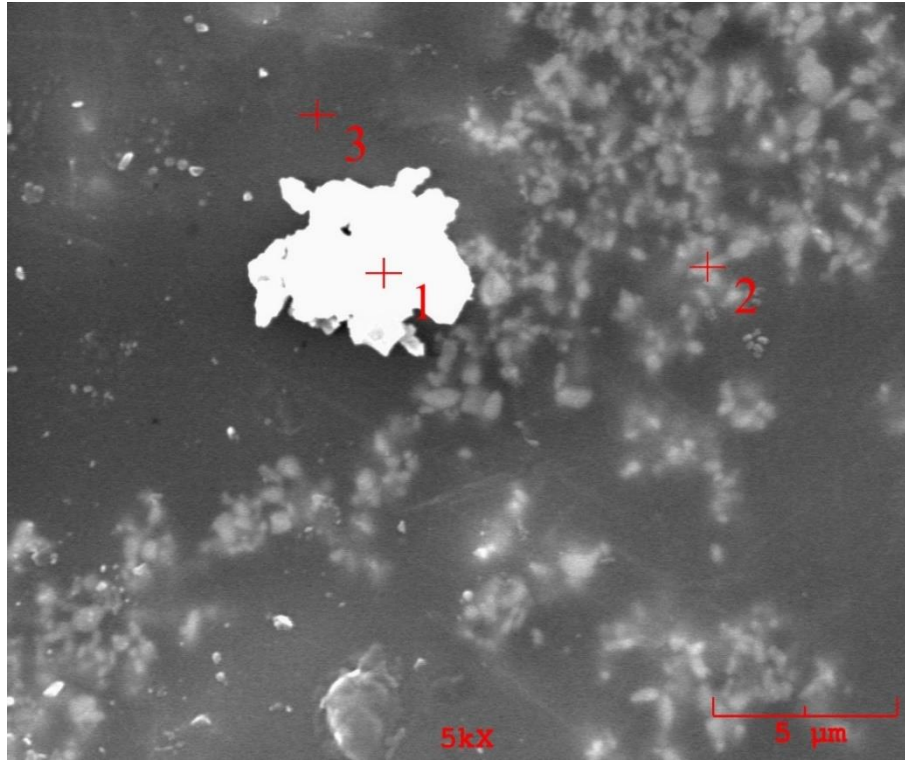
Şekil 5.17. Standart yüzeyin mürekkep baskısız yüzeyinin Şekil 5.16.'da verilen SEM mikroyapı görüntüsündeki EDS analizleri. a) 1 nolu bölge, b) 2 nolu bölge, c) 3 nolu bölge



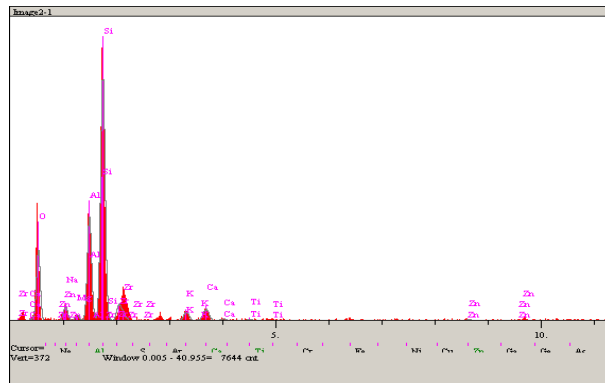
(c)

	1	2	3
O	38,840	33,775	39,934
Na	1,772	-	1,572
Mg	1,470	0,85	0,528
Al	9,642	11,456	9,465
Si	36,665	35,892	33,375
K	4,785	3,66	3,809
Ca	5,301	9,127	7,076
Zn	0,707	2,419	2,251
Ba	0,819	2,821	1,99

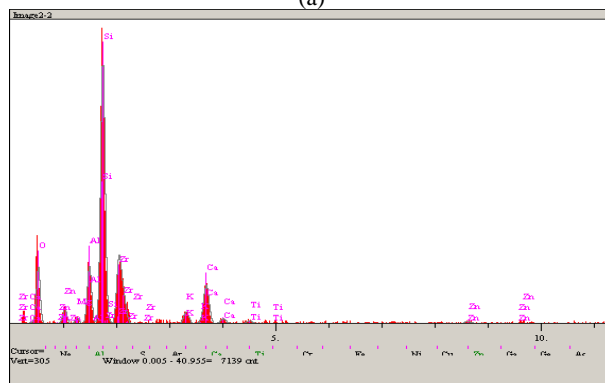
Şekil 5.17. (Devamı)



Şekil 5.18. Standart reçetenin sarı mürekkep baskılı yüzeyinin SEM mikro yapısı.

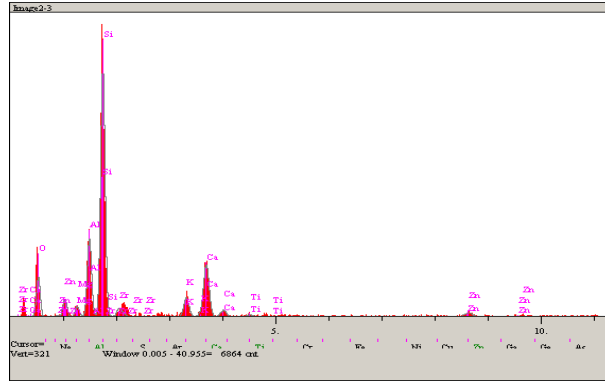


(a)



(b)

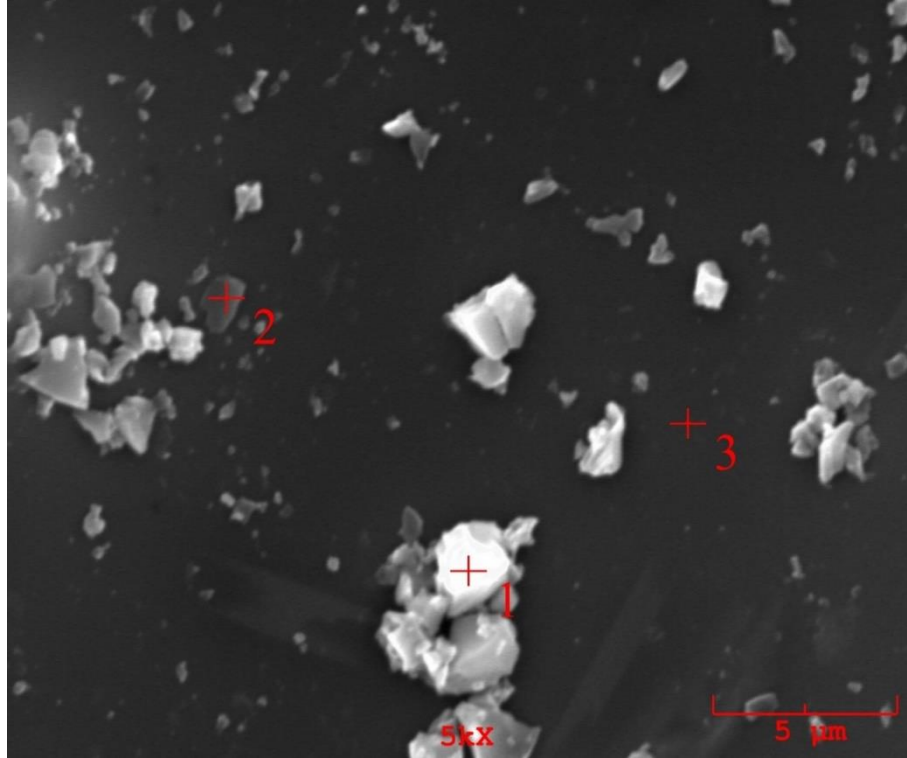
Şekil 5.19. Standart yüzeyin mürekkep baskılı yüzeyinin Şekil 5.18.'de verilen SEM mikroyapı görüntüsündeki EDS analizleri. a) 1 nolu bölge, b) 2 nolu bölge, c) 3 nolu bölge



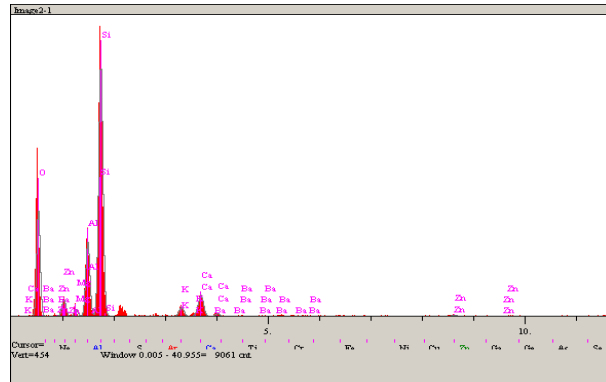
(c)

	1	2	3
O	37,060	32,054	28,141
Na	1,996	0,698	1,129
Mg	0,755	0,651	1,538
Al	13,224	6,263	10,612
Si	35,342	28,975	36,384
K	1,625	1,939	3,641
Ca	2,256	6,567	10,715
Zn	0,753	1,54	3,902
Ba	-	-	-
Ti	0,274	0,593	0,46
Zr	6,715	20,72	3,478

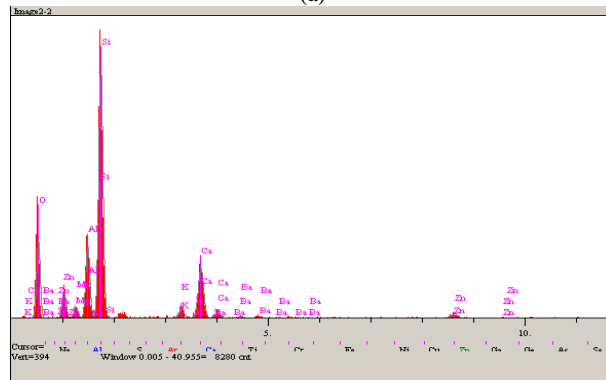
Şekil 5.19. (Devamı)



Şekil 5.20. B reçetesinin mürekkep baskısız yüzeyinin SEM mikro yapısı.

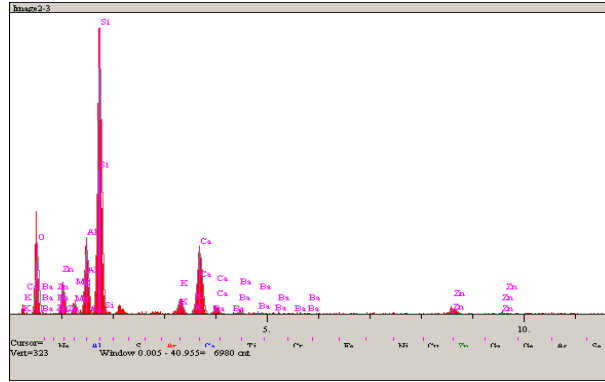


(a)



(b)

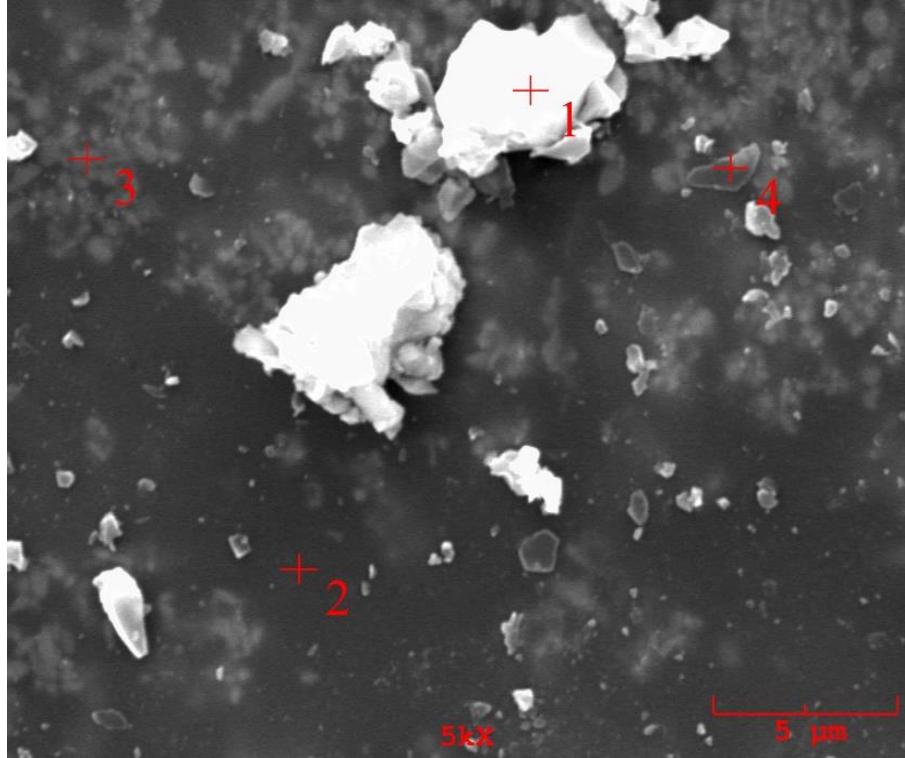
Şekil 5.21. B reçetesinin mürekkep baskısız yüzeyinin Şekil 5.20.'da verilen SEM mikroyapı görüntüsündeki EDS analizleri. a) 1 nolu bölge, b) 2 nolu bölge, c) 3 nolu bölge



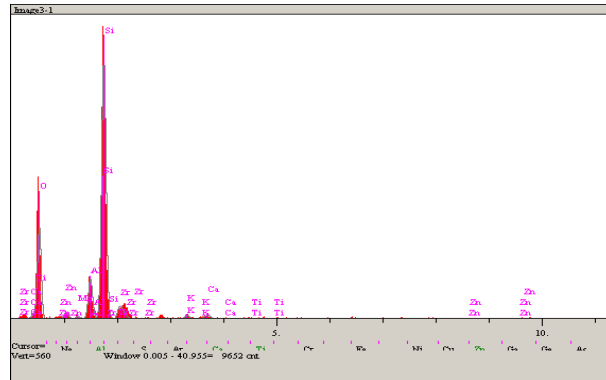
(c)

	1	2	3
O	46,852	38,587	33,032
Na	0,809	1,338	2,175
Mg	1,072	1,607	1,567
Al	9,541	9,176	8,537
Si	34,329	33,04	34,431
K	1,635	1,719	2,519
Ca	3,920	8,917	11,098
Zn	1,256	3,81	5,014
Ba	0,586	1,804	1,627

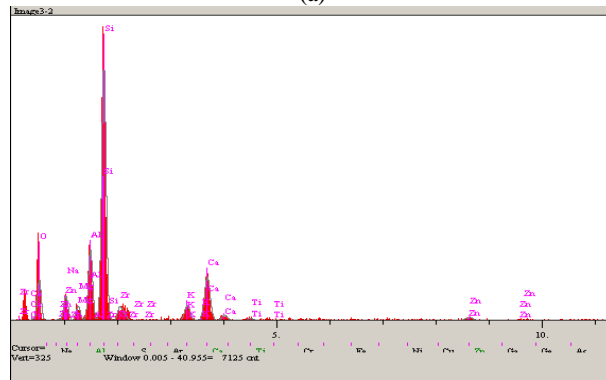
Şekil 5.21. (Devamı)



Şekil 5.22. B reçetesinin sarı mürekkep baskılı yüzeyinin SEM mikro yapısı.

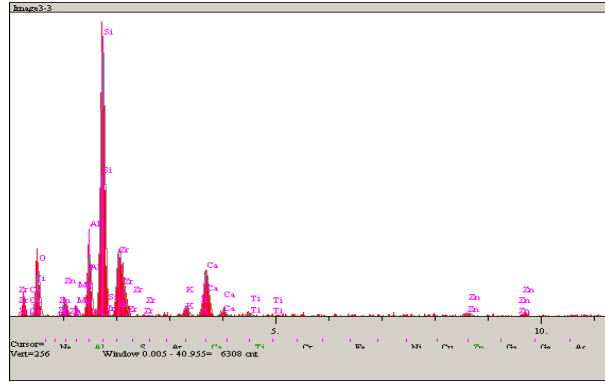


(a)

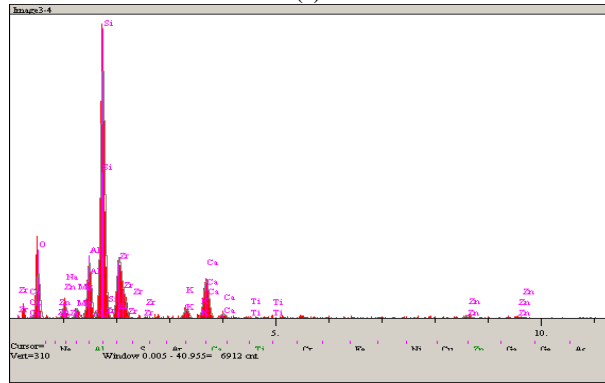


(b)

Şekil 5.23. B reçetesinin mürekkep baskılı yüzeyinin Şekil 5.22.'da verilen SEM mikroyapı görüntüsündeki EDS analizleri. a) 1 nolu bölge, b) 2 nolu bölge, c) 3 nolu bölge, d) 4 nolu bölge



(c)

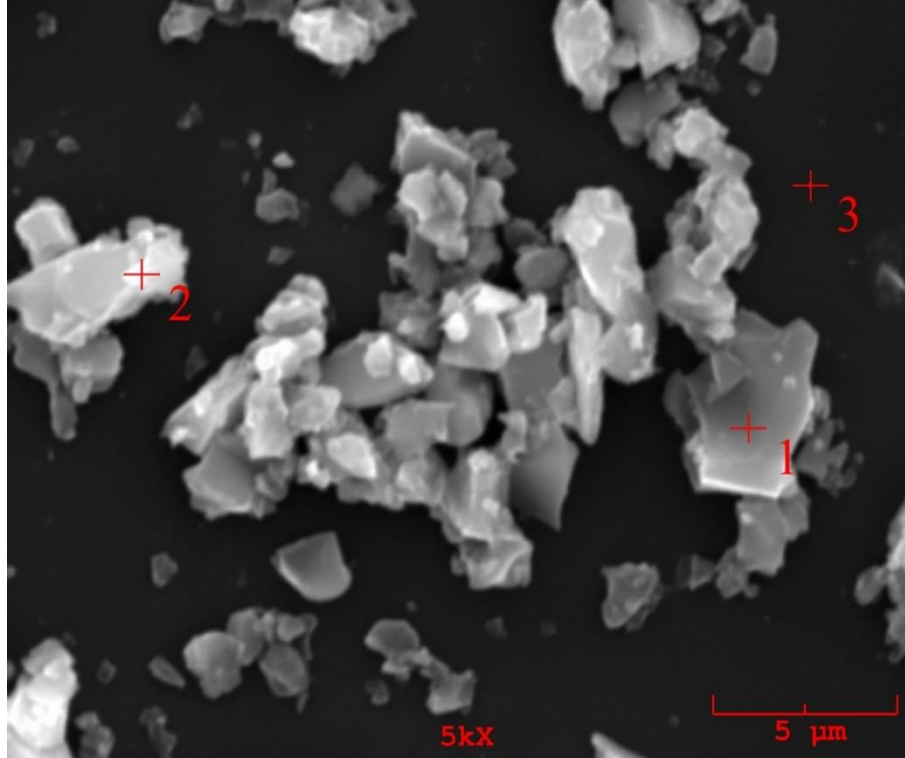


(d)

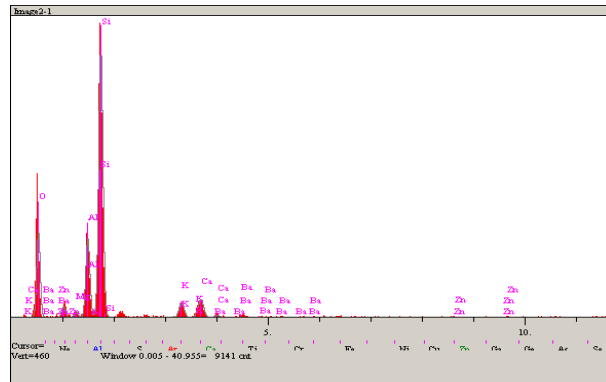
	1	2	3	4
O	46,609	28,228	26,883	28,548
Na	0,937	1,496	1,597	0,681
Mg	0,398	2,093	0,842	1,285
Al	5,748	9,687	6,876	6,703
Si	38,157	37,148	30,342	30,883
K	0,737	3,003	1,512	1,734
Ca	0,842	9,031	7,686	7,277
Zn	0,336	2,878	2,404	2,225
Ba	-	-	-	-
Ti	0,214	0,506	0,711	0,208
Zr	6,022	5,931	21,149	20,455

Şekil 5.23. (Devamı)

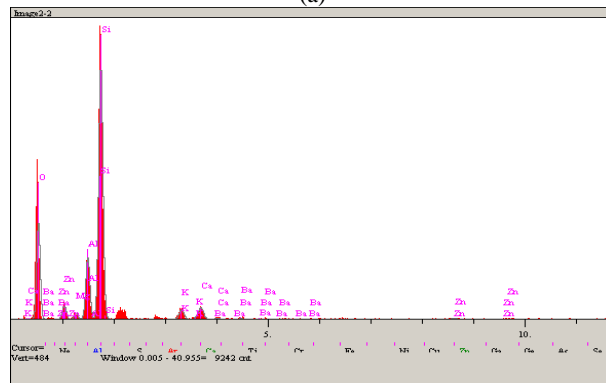




Şekil 5.24. D reçetesinin mürekkep baskısız yüzeyinin SEM mikro yapısı.

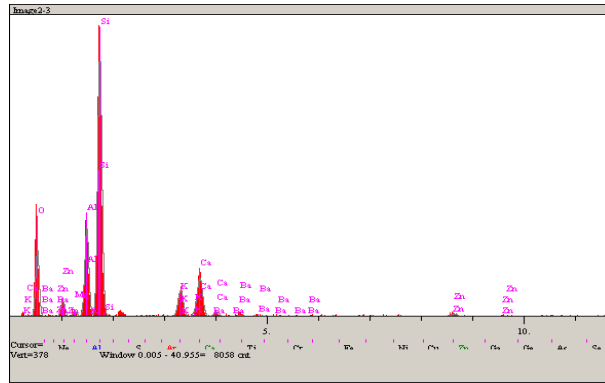


(a)



(b)

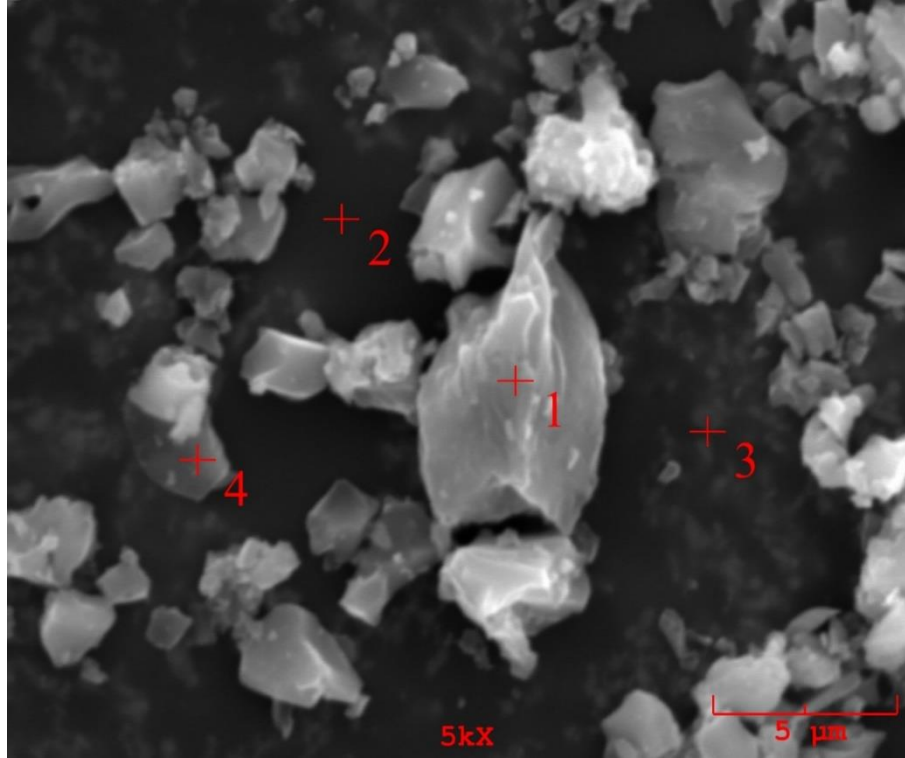
Şekil 5.25. D reçetesinin mürekkep baskısız yüzeyinin Şekil 5.24.'da verilen SEM mikroyapı görüntüsündeki EDS analizleri. a) 1 nolu bölge, b) 2 nolu bölge, c) 3 nolu bölge



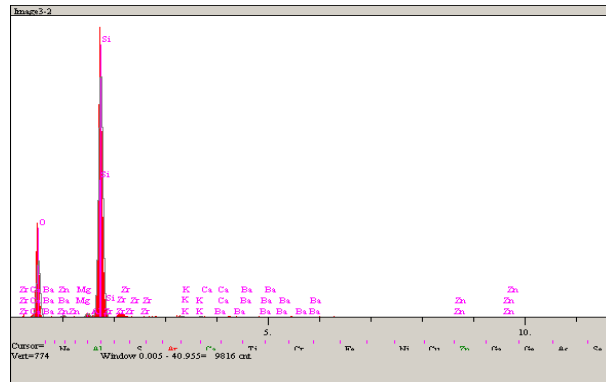
(c)

	1	2	3
O	42,864	45,028	36,299
Na	-	1,561	0,614
Mg	0,797	0,983	0,771
Al	10,333	8,628	11,024
Si	38,106	37,097	35,472
K	2,759	1,905	4,547
Ca	3,706	2,411	7,121
Zn	0,547	1,349	2,547
Ba	0,888	1,038	1,605

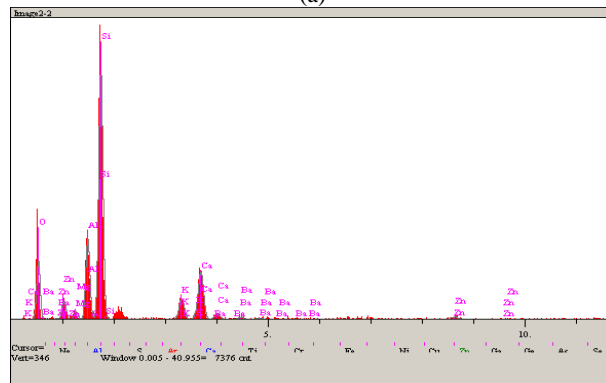
Şekil 5.25. (Devamı)



Şekil 5.26. D reçetesinin sarı mürekkep baskılı yüzeyinin SEM mikro yapısı.

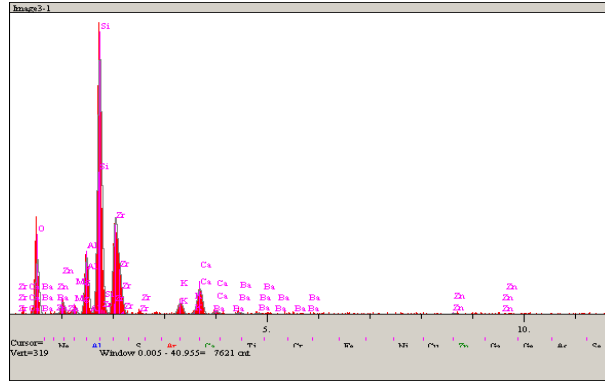


(a)

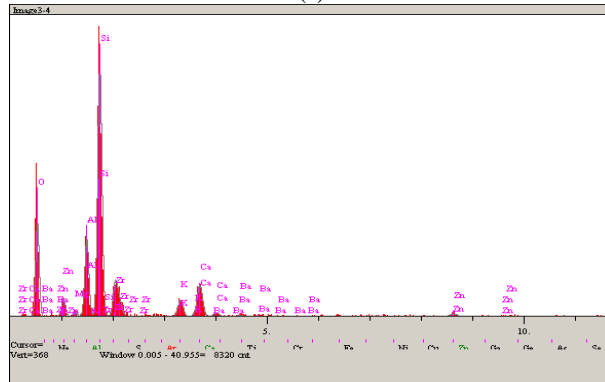


(b)

Şekil 5.27. D reçetesinin mürekkep baskılı yüzeyinin Şekil 5.26.'da verilen SEM mikroyapı görüntüsündeki EDS analizleri. a) 1 nolu bölge, b) 2 nolu bölge, c) 3 nolu bölge, d) 4 nolu bölge



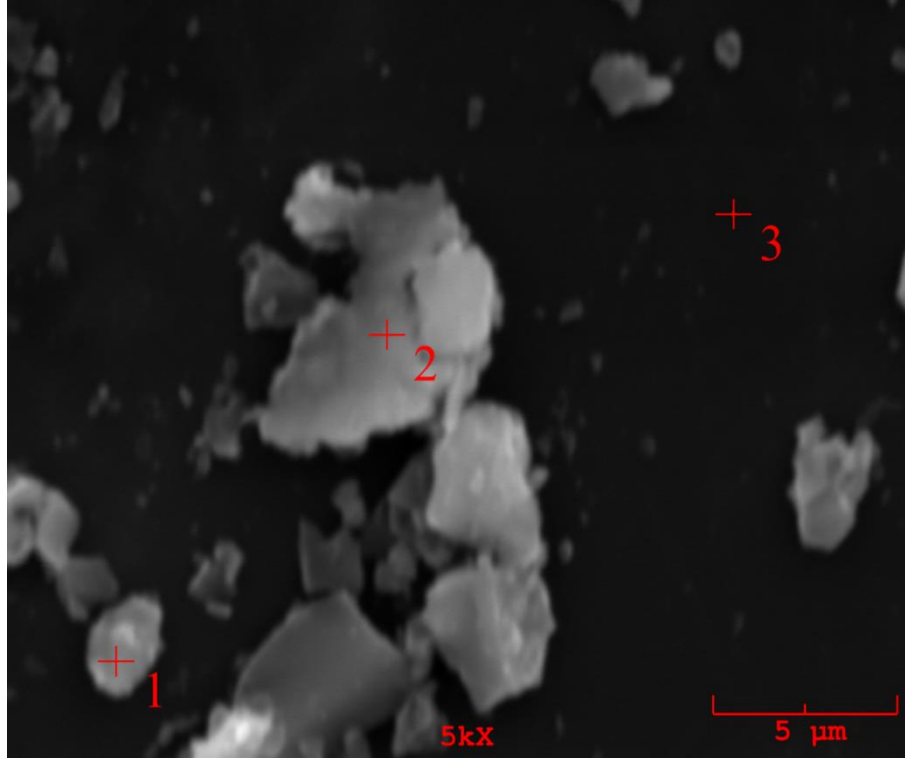
(c)



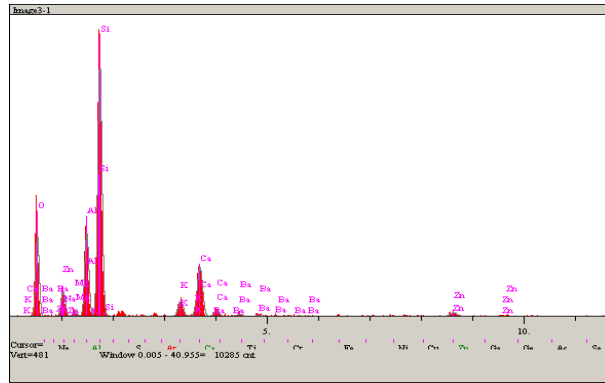
(d)

	1	2	3	4
O	45,031	34,863	29,884	40,324
Na	-	1,061	-	1,748
Mg	0,074	1,119	0,76	0,56
Al	0,817	10,548	5,958	8,259
Si	52,083	35,289	27,394	27,364
K	0,413	3,898	1,965	2,532
Ca	0,355	9,262	4,309	4,9
Zn	0,200	2,147	0,681	2,189
Ba	0,405	1,812	1,307	1,229
Ti	-	-	-	-
Zr	0,623	-	27,742	10,895

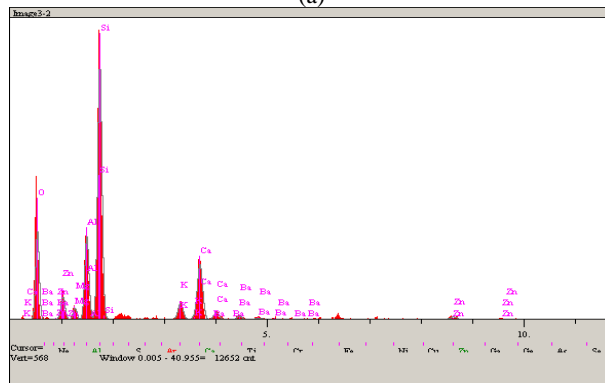
Şekil 5.27. (Devamı)



Şekil 5.28. G reçetesinin mürekkep baskısız yüzeyinin SEM mikro yapısı.

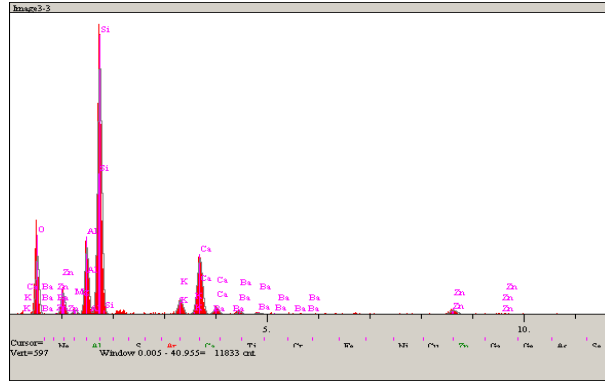


(a)



(b)

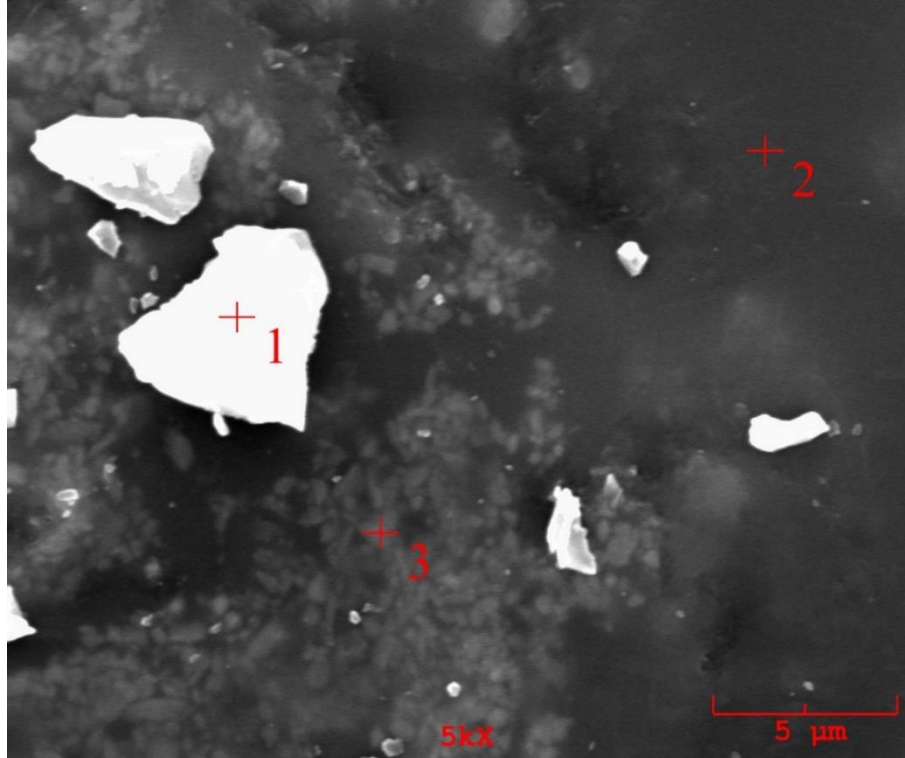
Şekil 5.29. G reçetesinin mürekkep baskısız yüzeyinin Şekil 5.28.'da verilen SEM mikroyapı görüntüsündeki EDS analizleri. a) 1 nolu bölge, b) 2 nolu bölge, c) 3 nolu bölge



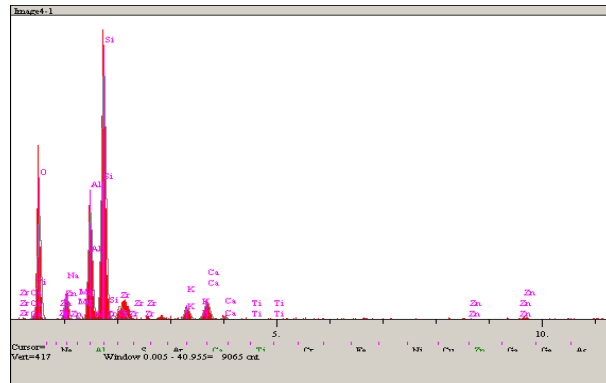
(c)

	1	2	3
O	38,474	40,536	33,917
Na	1,998	1,242	1,72
Mg	0,828	1,494	0,727
Al	10,083	9,674	8,965
Si	32,379	31,236	35,053
K	2,535	2,487	2,545
Ca	8,427	8,917	10,56
Zn	3,291	2,117	4,088
Ba	1,985	2,298	2,424

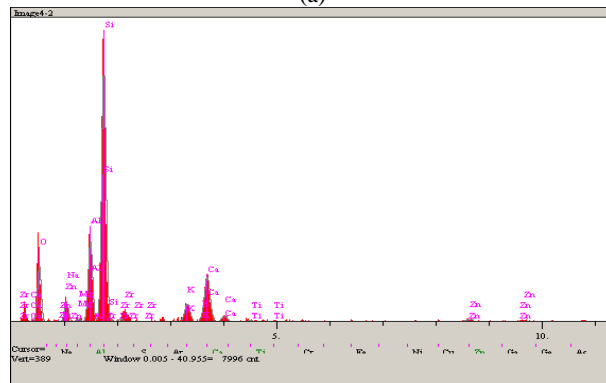
Şekil 5.29. (Devamı)



Şekil 5.30. G reçetesinin sarı mürekkep baskılı yüzeyinin SEM mikro yapısı.

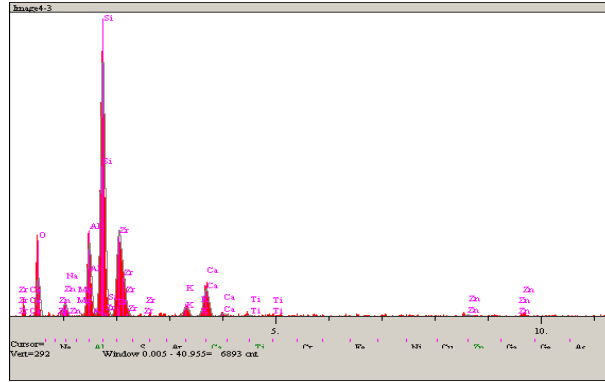


(a)



(b)

Şekil 5.31. G reçetesinin mürekkep baskılı yüzeyinin Şekil 5.30.'da verilen SEM mikroyapı görüntüsündeki EDS analizleri. a) 1 nolu bölge, b) 2 nolu bölge, c) 3 nolu bölge

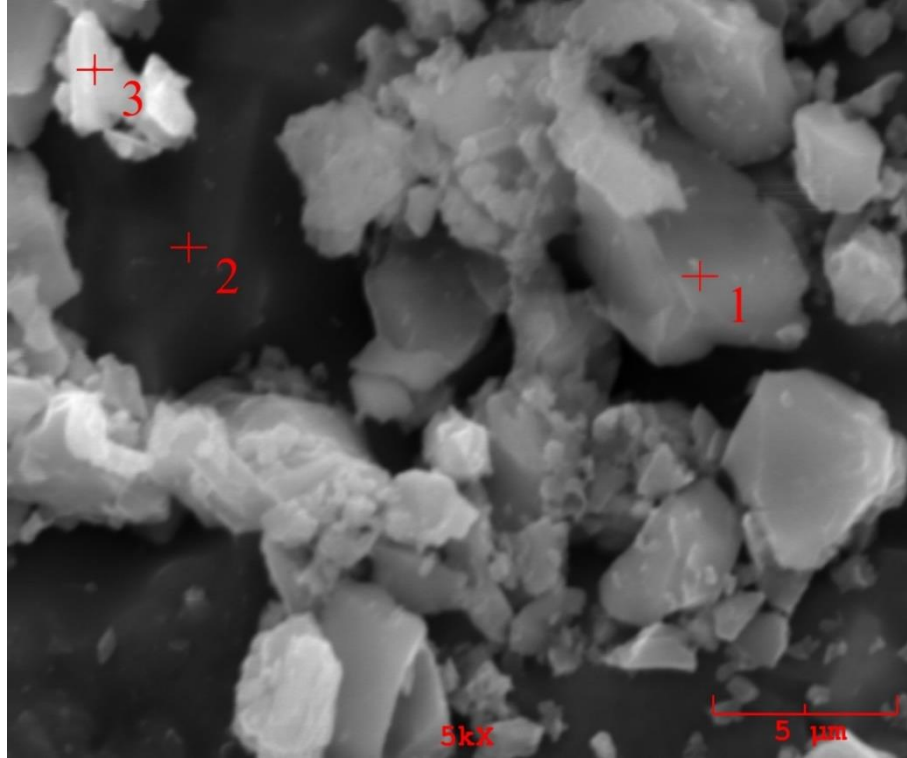


(c)

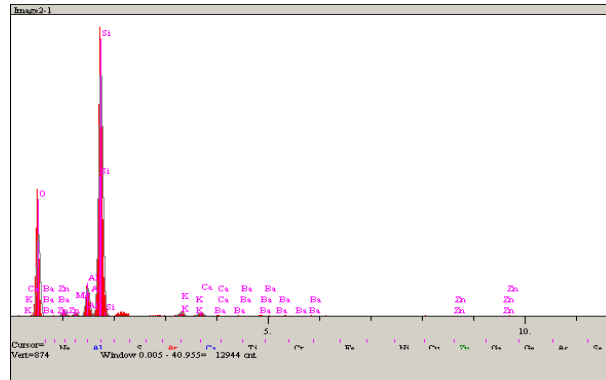
	1	2	3
O	43,245	34,116	24,539
Na	3,580	2,784	1,145
Mg	0,239	0,403	0,117
Al	12,077	10,67	8,111
Si	30,833	35,89	29,936
K	1,851	3,262	1,76
Ca	2,945	8,86	5,103
Zn	0,415	2,53	1,35
Ba	-	-	-
Ti	0,037	0,355	0,337
Zr	4,779	1,13	27,603

Şekil 5.31. (Devamı)

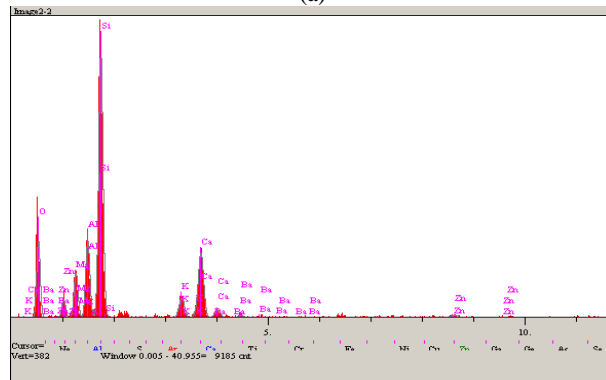




Şekil 5.32. H reçetesinin mürekkep baskısız yüzeyinin SEM mikro yapısı.

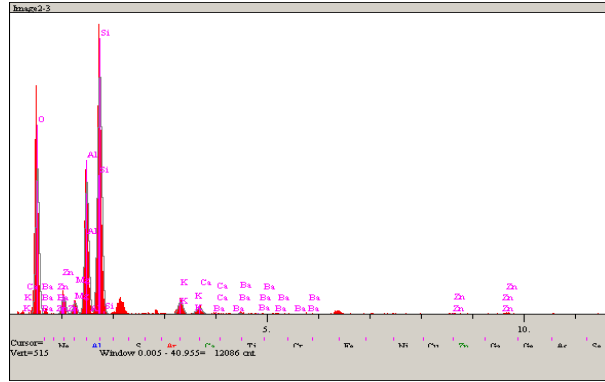


(a)



(b)

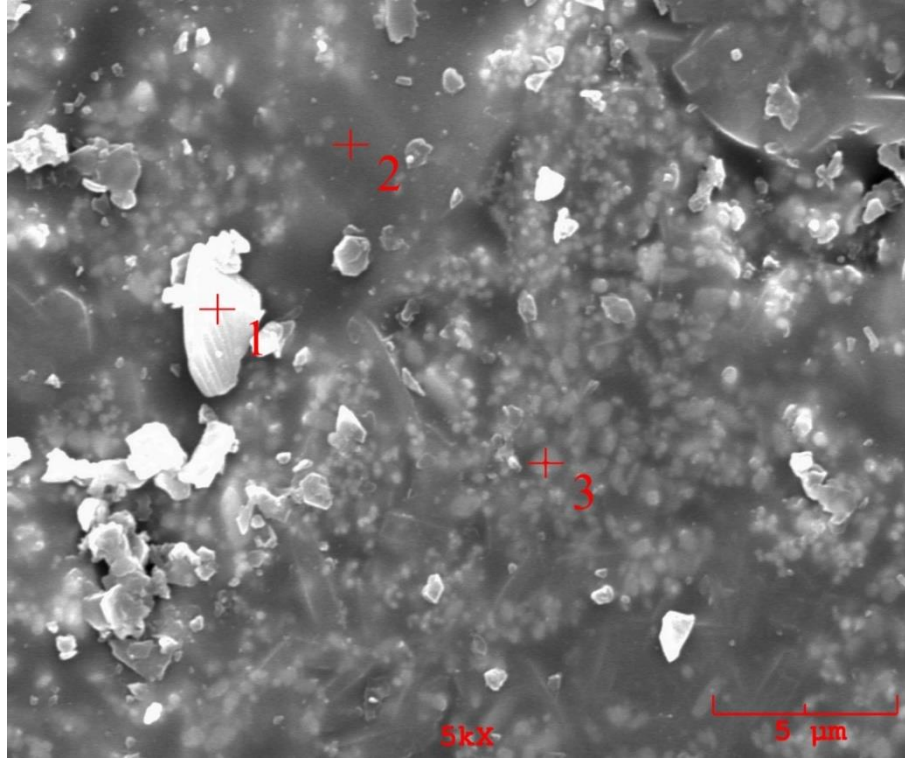
Şekil 5.33. H reçetesinin mürekkep baskısız yüzeyinin Şekil 5.32.'da verilen SEM mikroyapı görüntüsündeki EDS analizleri. a) 1 nolu bölge, b) 2 nolu bölge, c) 3 nolu bölge



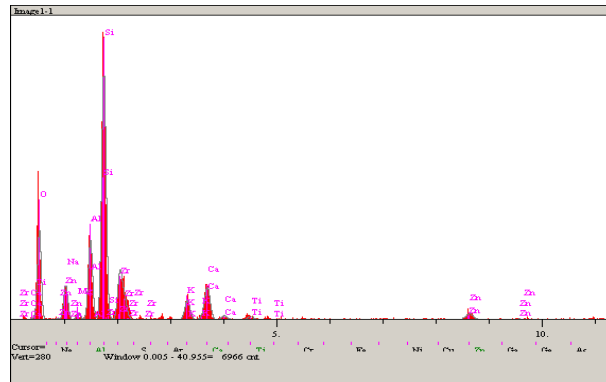
(c)

	1	2	3
O	47,497	37,216	47,919
Na	0,498	0,147	2,388
Mg	0,736	5,337	1,425
Al	4,943	8,909	14,381
Si	43,117	31,638	29,606
K	1,136	2,94	1,944
Ca	1,061	10,292	1,044
Zn	0,555	1,872	0,565
Ba	0,457	1,648	0,727

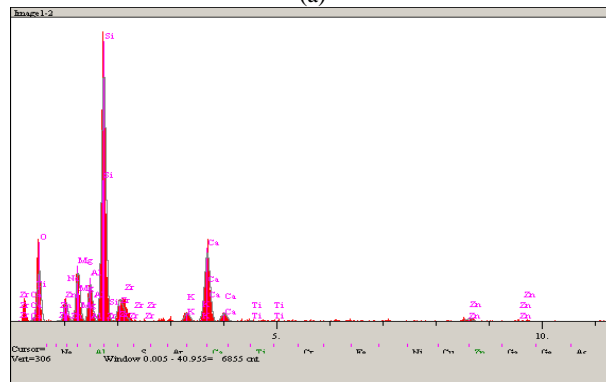
Şekil 5.33. (Devamı)



Şekil 5.34. H reçetesinin sarı mürekkep baskılı yüzeyinin SEM mikro yapısı.

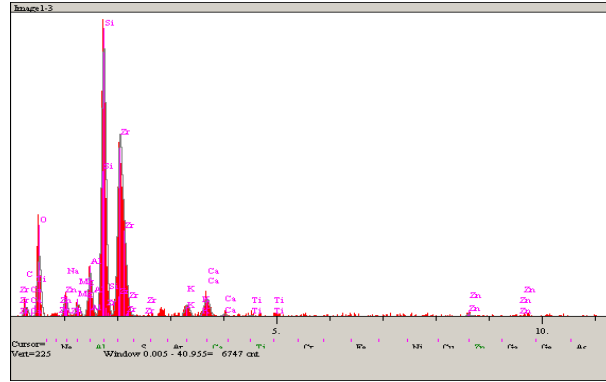


(a)



(b)

Şekil 5.35. H reçetesinin mürekkep baskılı yüzeyinin Şekil 5.34.'da verilen SEM mikroyapı görüntüsündeki EDS analizleri. a) 1 nolu bölge, b) 2 nolu bölge, c) 3 nolu bölge



(c)

	1	2	3
O	38,442	31,773	26,212
Na	1,167	1,011	0,648
Mg	0,735	6,601	1,091
Al	8,044	4,863	3,283
Si	25,743	31,614	20,028
K	2,671	1,519	1,378
Ca	4,828	12,39	2,189
Zn	4,231	2,299	1,167
Ba	-	-	-
Ti	0,682	0,207	0,276
Zr	13,456	7,722	34,595
C	-	-	9,133

Şekil 5.35. (Devamı)

EDS analizlerinin sonuçlarındaki zirkon ve titanyum değerleri pigment içeriğinde bulunan oksitlerdir. Elde edilen görüntüler incelendiğinde pigment olduğu tahmin edilen yapıların sır içerisinde homojen olarak dağıldığı ve sır içerisine en iyi şekilde gömüldüğü yüzeylerin standart ve G reçetesinde olduğu görülmektedir. B-D-H reçetelerinde ise sır içerisinde ergimeyen çok fazla serbest kuvars taneleri olduğu görülmüştür. Bu kuvars taneleri pigmentlerin sır içerisinde homojen dağılmasını engellemekte ve bu durumda kuvars tanelerinin üzerine gelen pigment taneleri sır içerisine gömülememektedir. B ve D reçetelerinin yüzeylerindeki pigment dağılımı birbirine yakın olarak gözükürken, H reçetesinde çok fazla miktarda serbest kuvars taneleri olduğu belirlenmiştir. Bu yüzden H reçetesinin renk algısı diğerlerine göre daha düşüktür.

## BÖLÜM 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

### 6.1. Sonuçlar

Yer karosu mat sırlarındaki oksit değişimlerine bağlı olarak farklılık gösteren renk algılarının incelendiği çalışmanın sonuçları aşağıda özetlenmiştir.

- a) Sır içerisinde kullanılan hammaddelerin değişimine bağlı olarak, sırların renk algılarında çok fazla değişim olduğu gözlenmiştir. Standart olarak alınan yer karosu mat sır reçetesinin içerdiği oksitlere göre gamut hacimlerinin alanları artmakta ya da azalmaktadır. Sır içerisine wollastonit ve zirkon oksit eklenmesi ile renk gamut hacimlerinin diğer reçetelere göre daha geniş olduğu görülmüştür. Sır içeriğindeki dolomit yerine wollastonit kullanılmasıyla gamut hacmi sarı alana doğru daha fazla genişleme yapmaktadır. Sarı renk tonlarındaki tasarımların renk kalitesi artmaktadır. Aynı tasarımlarda daha az sarı mürekkep kullanılması ile aynı yüzeyler de elde edilebilmektedir.
- b) Genel olarak feldspat grubundan yapılan çalışmalarda potasyum oksitli reçetelerde albit yerine potasyum feldspat kullanıldığında gamut hacminin arttığı gözlenmiştir. Renk algıları arasındaki en fazla değişim sarı renkte gözlenmektedir. Sarı renk algısı potasyum feldspatlı reçetede daha fazla olduğu gözlenmiştir.
- c) Sodyum oksitin artırıldığı reçetelerde sır içerisindeki sodyum oksit miktarı albit ilavesi ile artırılmıştır. Bu reçetede potasyum feldspat yerine nefelin kullanıldığında renk algısının azaldığı, nefelin yerine potasyum feldspat kullanıldığında ise renk algısının arttığı gözlenmiştir.
- d) Dolomit ve wollastonit içeren reçetelerde wollastonit içeren reçetenin gamut hacminin daha geniş olduğu gözlenmiştir. Siyah, sarı, mavi ve kahverengi renklerde wollastonit içeren reçetenin daha kuvvetli olduğu ve bu sırlar üzerine

yapılan baskılarda daha az mürekkep kullanılarak, dolomit içeren sırlar ile aynı yüzeylerin elde edilebileceği görülmüştür.

- e) Genel olarak mat karakteri destekleyen ve sırların renk algısını arttırdığı düşünülen zirkon oksit, çinko oksit ve baryum oksit kullanıldığında zirkon oksit hariç renk algısı olarak sistemi çok fazla aşağıya düşürmediği gözlemlense de gamut hacimlerinde bir miktar azalma olmuştur. Zirkon oksit ile yapılan reçetenin renk hacminin diğer reçetelere göre daha geniş olduğu gözlenmiştir.
- f) SEM mikro yapı incelemelerinde pigmentlerin sır içine gömüldüğü reçetelerde renk algısının arttığı, sır yapısına katılmayan serbest kuvars bulunan reçetelerde ise renk algısının çok azaldığı görülmüştür.
- g) Yer karosu mat sırlarında yapılabilecek iyileştirmeler sayesinde daha iyi renk algısına sahip sırların yapılabileceği belirlenmiştir. Renk algısı güçlendirilen sırlar ile daha az mürekkep kullanılarak aynı özellikte ama daha düşük maliyetli karoların elde edilmesinin mümkün olabileceği tespit edilmiştir

## 6.2. Öneriler

- a) Yer karosu mat sırlarının, değişen sinterleme sıcaklık değerlerine bağlı olarak baskı yapılan renklerin değişimleri incelenebilir.
- b) Yer karosu mat sırlarındaki zirkon oksit miktarının değişimine bağlı olarak değişen renk gamut hacimleri incelenebilir.
- c) Yer karosu mat sırlarında farklı pigment içeriğine sahip olan mürekkeplerin sır üzerindeki davranışları incelenebilir.
- d) Yer karosu mat sırlarında elek bakiye değerlerinin değişimine bağlı olarak değişen renk algıları incelenebilir.
- e) Duvar karosu mat sırlarının oksit oranlarının değişimine bağlı olarak değişen renk algıları incelenebilir.

## KAYNAKLAR

- [1] Güngör ‘Seramik Karoların Dekorasyonu İçin Su Bazlı İnkjet Mrekkeplerinin Geliştirilmesi’ Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Ekim 2015.
- [2] Buxbaum, G., “Introduction to Inorganic High Performance Pigments,” High Performance Pigments (Ed: Smith, H.M), Wiley VCH, Weinheim, Almanya, 3-4, 2002.
- [3] Kkoğlu, “Kahverengi Pigmentlerin İnkjet Mürekkepleri İçin öğütülmesi ve Karetarizasyonu” Yüksek lisans tezi, Anadolu Üniversitesi, Ocak 2014.
- [4] Burzacchini, B, ve Zannini, P, Digital decoration of ceramic tiles, Acimac Sala, Modena, İtalya, 2009.
- [5] Callister, W. D., “Materials Science and Engineering An Introductions”, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1994.
- [6] Sevim ‘Kültürel iletişimde seramiğin yeri’ Kurgu dergisi S.10, 213-235, Anadolu Üniversitesi, 1992.
- [7] Barsoum, M., Fundamentals of ceramics, McGraw-Hill, Singapur, 1765, 1997.
- [8] Canikoğlu ‘Yapısal seramik malzeme teknolojisi-3’ Teknolojik seramikler ders notları, Sakarya Üniversitesi, 2019.
- [9] Anonim, Sacmi Floor Tile Technology, 2007.
- [10] Vieira, “Effect of kaolinitic clays from state of Rio de Janerio in the composition of whiteware floor tile bodies”, Cermica, 52, 138-145, 2006.
- [11] Sousa, Development of red wall tiles by the dry process using Brazilian raw materials, Ceram. Int., 31, 215–222, 2005.
- [12] Anonim , Sacmi Wall Tile Technology, 2007.
- [13] Cengiz, Tek pişirim duvar karosu bnyelerinde borik asit ilavesinin sinterleme davranışına etkileri, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen bilimleri dergisi, Afyon, 29-35.
- [14] Ibáñez, A. “Modification of the inert component in wall tile bodies”, American Ceramic Social Bulletin, 71, 1661-1668, 1992.

- [15] Felix Singer-W.LGerman “Ceramic glazes” Borax Consolidated Limited, London SWI, 1971.
- [16] Tanışan, H. H.. Mete, Z. Seramik Teknolojisi ve Uygulaması, Cilt I.,1986.
- [17] Taçyıldız “ The Effects of Alumina-Silica Amounts and Ratio of on The Glaze Properties” Anadolu Üniversitesi, Yıldız Journal of Art and Design Volume: 2, Issue: 1,19-25, 2015.
- [18] Arcasoy, A. Seramik Teknolojisi, Marmara Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi Yayını, İstanbul,1983.
- [19] Fröberg, L. Factors Affecting Raw Glaze Properties, Abo Akademi University, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Abo, Finland, 2007.
- [20] Kartal, A. Sır ve Sırlama Tekniği, Çizgi Matbaacılık Ltd. Şti.,1998.
- [21] Ryan,W. and Radford, C. Whitewares Production Testing and Quality Control, UK.,1987
- [22] Arcasoy, A. Seramik Teknolojisi, Ankara,1983.
- [23] Meinssen, K. Ceramic Glaze Materials: The Top Ten List. Ceram. Eng. Sci. Proc. 18,1997.
- [24] Uz, B., Mineraller, Kurtiş Matbaa, İstanbul, 1990.
- [25] C. Quasim and L. Castle, 2011. Food applications of nanotechnology, Trends in Food Science & Technology, 22 (11): 595-603.
- [26] Varilci “Anortit Esaslı Porselen Granit Reçetesine Cam Frit İlavesinin Teknolojik Özellikler Üzerine Etkisi” Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri enstitüsü, 2013.
- [27] (<http://yerbilimciler.blogspot.com/2010/07/wollastonit.html>, (Erişim tarihi: 22/11/2018).
- [28] Sepulveda M. J, Vallyathan V, Attfield M. D, Piacitelli L, and Tucker J. H., 1983, Pneumoconiosis and lung function in a group of kaolen workers, Am Rev Respir Dis, 127: 231–235.
- [29] Doğan, Ş., Seramik teknolojisi,1997.
- [30] Türkan, “Anortit Esaslı Porselenin Bünyesine MgO, K<sub>2</sub>O ve Na<sub>2</sub>O İlavesinin Sinterleme Davranışı Üzerine Etkisi” Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, 2014.
- [31] Göncü, Y. ZnO İçeren Atıkların Kristal Sırlarda Kullanımının İncelenmesi, Seramik Mühendisliği Ana Bilim Dalı.Yüksek Lisans Tezi, 2006.



- [32] Parmelee, Ceramic Glazes. Industrial Publications, Chicago,1951.
- [33] Atsumi, Masaaki., S. Tomoki, Process for Producing an Antibacterial Ceramic Material, 1992.
- [34] Taylor, J. R. and Bull, A. C., Ceramics Glaze Technology. Pergamon Press, London, 1980.
- [35] Özaslan, Bor Ürünleri ve Türk Seramik Sektörüne Etkileri, DPÜ Bor Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 22-25
- [36] Dedeoğlu, R. Teknik Yayınlar, Ankara Sır ve Dekorasyon Teknolojisi,1987.
- [37] Anonim, “Glaze and Decoration Application Techniques,” Sacmi Applied Ceramic Technology, Editrice La Mandragora, Bologna; İtalya, 175-207, 2005.
- [38] Dondı, M., Matteucci, F., Cruciani, G., ve Raimondo, M., The role of counterions (Mo,Nb, Sb, W) in Cr-, Mn-, Ni- and V-doped rutile ceramic pigments. Part 1. Crystal structure and phase transformations, Ceramics International, 32, 385–392, 2006.
- [39] Aufschnaiter, N., “Durst- Direct Digital Industrial Printing Technology: Development, production process and advantages for industrial ceramic tile decoration,” ACIMAC Notebooks: Digital Decoration of Ceramic Tiles, Acimac Sala, Modena, İtalya, 28-38,2002.
- [40] Hutchings, I., “Inkjet printing for the decoration of ceramic tiles: technology and opportunities,” , Castello, İspanya, 1-16, 2010.
- [41] Hudd A., “Inkjet Printing Technologies,” The Chemistry of Inkjet Inks , World Scientific Publishing Company, California, Amerika, 318, 2009.
- [42] Lindqvist, U., Andersen, K., Fogden, A., Hakola, L., Hallstenson, K., Heilmann, J., Wallström, E. ve Zhmud, B., Innovations in inkjet technology, Nattklinik Proje Raporu, No:01008, Finlandiya, 2003.
- [43] Monari, P., “System’s Approach to Digital Ceramic Decoration,” ACIMAC Notebooks: Digital Decoration of Ceramic Tiles, Acimac Sala, Modena, İtalya, 48-55, 2002.
- [44] Altay, ‘‘Dijital Baskı Sisteminde Kullanılan Baskıaltı Malzemelerinin Renk Evrenine Etkisinin Tespiti’’ Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi,13-26,2010.
- [45] Kodak, “Introduction to Color and Printing, Internal Self-Study Guide”, ABD, 2008.
- [46] Bhushan, Bharat,Modern Tribology Handbook, Principles of Tribology, Volume 1, CRC Press,Ohio,2001.

- [47] <https://www.soundandvision.com/content/ultra-hd-part-ii%C2%97-it-soup-yet>,  
Erişim tarihi: 25.03.2019.
- [48] Chu-Kun, K., Lin, Z.-X., & Yen, T.-s. High Temperature Phase Equilibria and Phase Diagrams. Pergamon Press,1990.
- [49] [https://digitalfire.com/4sight/tests/ceramic\\_test\\_frit\\_softening\\_point.htm](https://digitalfire.com/4sight/tests/ceramic_test_frit_softening_point.htm),  
Erişim tarihi:25.03.2019.
- [50] Yılmaz, Taramalı Elektron Mikroskobu, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,
- [51] <http://www.optonom.com.tr/dilatometre.php>, Erişim tarihi:24.04.2019.

## **ÖZGEÇMİŞ**

Süleyman Önder VARIŞLI, 19.06.1989'da Lüleburgaz'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Bursa'da tamamladı. 2006 yılında Ertuğrulgazi Lisesi'nden mezun oldu. 2008 yılında başladığı Kocaeli Üniversitesi Kimya bölümünü 2010 yılında bırakarak, Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliğine geçiş yaptı ve 2013 yılında mezun oldu. 2014 yılında Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği'nde yüksek lisans eğitimine başladı. 2015 yılında Gizem Frit firmasında Ar-Ge uzmanı olarak göreve başladı.