



Improving the color activity of pink ink in digital printing technology by developing the matte glaze composition on monoporosa wall tile

Büşra Yay^{1*}, Zehra Emel Oytaç¹, Yasin Ürersoy¹, Yeşim Baltacı¹, Veli Uz², Hülya Biçer²

¹NG Kütahya Seramik A.S., R&D Center, 43001, Kütahya, Türkiye

²Department of Metallurgical and Materials Engineering, Kütahya Dumlupınar University, 43100, Kütahya, Türkiye

Highlights:

- Developing new glaze recipes to observe C,M,Y,K+Pink coloration on wall tiles
- Improvement of pink color activity for ink-jet digital printing
- The effect of changes in glaze recipes on the properties of the wall tile besides its color

Keywords:

- Digital ink
- Wall tile matte glaze
- Pink ink

Article Info:

Research Article

Received: 06.06.2022

Accepted: 20.05.2023

DOI:

10.17341/gazimmfd.1126196

Acknowledgement:

The authors wish to thank NG Kütahya Ceramic, Porcelain and Tourism Inc. and NG Kütahya Ceramic R&D Center for their support for this study. The authors also thank Assoc. Prof. Eda Taşçı for helpful discussions.

Correspondence:

Author: Büşra Yay
e-mail: busrayay@ng.com.tr
phone: +90 553 145 6175

Graphical/Tabular Abstract

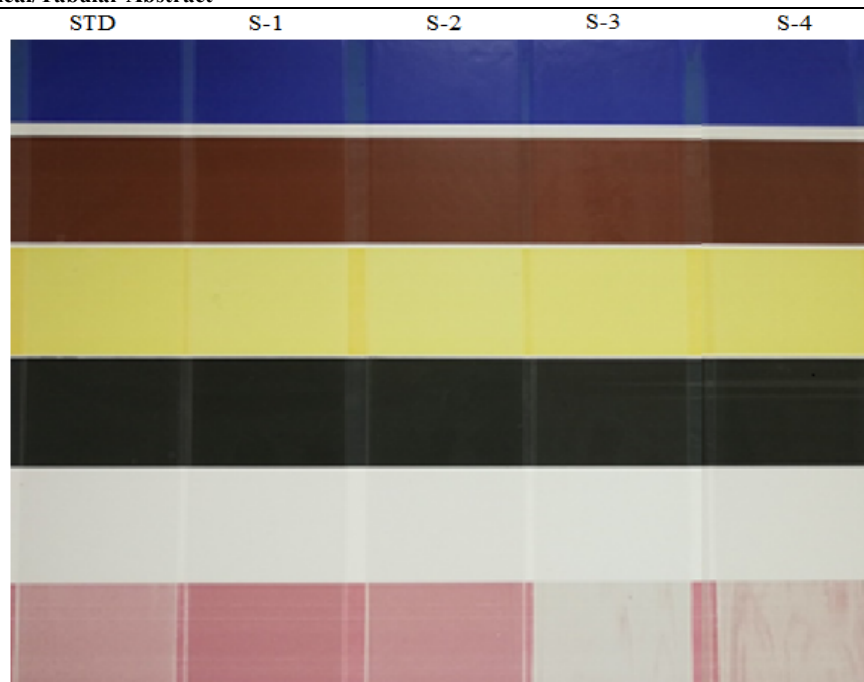


Figure A. The visual results of the coloring effect of C,M,Y,K+Pink ink on the wall tiles produced with standard glaze recipe (STD) and glaze recipes developed in this study

Purpose: This study is aimed at developing a glaze recipe for improving the color activity of pink ink in wall tiles.

Theory and Methods: Raw materials used in the recipe were obtained from NG Kütahya Seramik. New recipes were developed by increasing the amount of calcite, dolomite, zinc oxide and magnesite ratios. C,M,Y,K+Pink ink was applied. L,a,b color measurement, phase analysis, thermal microscope analysis, and gloss measurement were performed on the samples.

Results: No significant differences were observed in the color activities of the colors other than pink in the developed recipes. The desired pink color intensity is obtained with the recipe developed with the increase of calcite (S-1) (Figure A.). The value of 'a' increased from 15.35 to 22.18 for the same glaze recipe. When the gloss measurements at 60° are examined, the calcite-containing recipe (S-1) has the highest gloss value. The presence of the malayaite phase was found in XRD pattern of the pink ink. When the XRD analyzes of the samples were examined, it was seen that this peaks of malayaite phase were absent in the S-3 and S-4 samples. The malayaite phase is more dominant in the XRD pattern of S-1 sample.

Conclusion: The desired color intensity for the pink color in the wall tile was obtained with the new recipe developed by increasing the calcite in the standard recipe. The increase in the amount of oxides in the glaze structure affected the gloss, thermal expansion and thermal microscopy behavior of the samples. For this reason, all technical properties of the glazes developed in this study were examined together with their color activities.



Monoporosa duvar karosunda geliştirilen mat sır kompozisyonu ile dijital baskı teknolojisinde pembe mürekkebin renk aktivitesini artırma

Büşra Yay^{1*}, Zehra Emel Oytaç¹, Yasin Ürersoy¹, Yeşim Baltacı¹, Veli Uz², Hülya Biçer²

¹NG Kütahya Seramik A.Ş. Ar-Ge Merkezi, 43001, Kütahya, Türkiye

²Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 43100, Kütahya, Türkiye

ÖNEÇIKANLAR

- Duvar karolarında C,M,Y,K+Pembe renk aktivitelerinin gözlemleneceği yeni sır reçetelerinin geliştirilmesi
- Ink-jet dijital baskı için pembe renk şiddetinin iyileştirilmesi
- Sır reçetelerindeki değişikliklerin duvar karosunun renginin yanı sıra özelliklerine etkisinin incelenmesi

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 06.06.2022

Kabul: 20.05.2023

DOI:

10.17341/gazimmfd.1126196

Anahtar Kelimeler:

Dijital mürekkep,
duvar karosu mat sır,
pembe mürekkep

ÖZ

Seramik duvar karolarında tasarımların karo yüzeyine aktarımı günümüzde ink-jet dijital baskı teknolojisiyle yapılmaktadır. Ink-jet baskı teknolojisinde CMYK ana mürekkep renkleri kullanılmakta, renk tonlarındaki benzerliklerin artması farklı tasarımların ortaya çıkmasını zorlaştırmaktadır. Bu çalışma CMYK+Pembe mürekkep renkleri ile çalışılacak, renk aktivitesi yüksek duvar karosu mat sır reçetesi geliştirilmesini içermektedir. Duvar karosu mat sır standart reçetesinde sırasıyla kalsit, dolomit, çinko oksit ve manyezit oranları artırılarak farklı reçeteler geliştirilmiştir. Engoplu duvar karosu üzerine önce geliştirilen mat sır reçeteleri ardından CMYK+Pembe mürekkep dijital dekor uygulaması yapılmıştır. Duvar karosu sinterleme sonrası mürekkep dekorlu sır reçetelerinin L,a,b renk ölçümleri yapılmış, 'a' değerinin 15,35 den 22,18 değerine çıktığı belirlenmiştir. Reçetelerin hue açısı ile kroma değerleri hesaplanmıştır. Geliştirilen duvar karosu mat sır reçetelerinde pembe renk harici diğer renklerin renk aktivitelerinde belirgin farklılıklar görülmemiş istenen pembe renk şiddeti ise yeni duvar karosu mat sır reçetesi ile sağlanabilmiştir. Mat sır reçete içeriğinde CaO miktarındaki artış ile pembe renk şiddetinde artış olduğu, ZnO miktarının arttığı sır reçetesinde pembe rengin renk aktivitesinin alınmadığı görülmüştür.

Improving the color activity of pink ink in digital printing technology by developing the matte glaze composition on monoporosa wall tile

HIGHLIGHTS

- Developing new glaze recipes to observe C,M,Y,K+Pink coloration on wall tiles
- Improvement of pink color activity for ink-jet digital printing
- The effect of changes in glaze recipes on the properties of the wall tile besides its color

Article Info

Research Article

Received: 06.06.2022

Accepted: 20.05.2023

DOI:

10.17341/gazimmfd.1126196

Keywords:

Digital ink,
wall tile matte glaze,
pink ink

ABSTRACT

Transfer of the designs to the surface of ceramic wall tiles is performed by ink-jet digital printing technology. CMYK ink colors are used in ink-jet printing technology. The similarities between hues for various color types make it difficult to come up with different designs. In this study, the development of a wall tile matte glaze recipe with high color activity, which can be worked with CMYK+Pink ink colors. Different recipes were developed by increasing the amount of calcite, dolomite, zinc oxide and magnesite ratios, respectively. Firstly, matt glaze recipes are prepared and employed on wall tile with engobe, followed by CMYK+Pink ink digital decor application. Succeeding the sintering of tiles, L,a,b color measurements of ink decorated glaze recipes were made, and it was determined that the value of 'a' increased from 15.35 to 22.18. The hue angle and chroma values of the recipes were calculated. No significant differences were observed in the color activities of the colors other than pink, and the desired pink color intensity was achieved with one of the new wall tile matte glaze recipes. It was observed that the pink color intensity increased with the increase in the amount of CaO in the content of the matte glaze recipe. The color activity of the pink color could not be obtained in the glaze recipe where the amount of ZnO increased.

*Sorumlu Yazar/Yazarlar / Corresponding Author/Authors : *busrayay@ng.com.tr, emeloytac@ngkutahyaseramik.com.tr, yasinurersoy@ngkutahyaseramik.com.tr, yesimbaltaci@ngkutahyaseramik.com.tr, veli.uz@dpu.edu.tr, hulya.bicer@dpu.edu.tr / Tel: +90 553 145 6175

1. Giriş (Introduction)

Seramik karolarda istenen performans özelliklerini sağlamanın yanında estetik açıdan farklı tasarımların kullanımı, ürünlere piyasada rekabet avantajı getirmektedir. Sektörde seramik karo tasarımları gerek teknolojisi gerekse kullanılan malzemeler açısından farklı dekorlama teknikleri kullanılarak sürekli gelişmektedir. Kalite performansı, maliyet ve verimlilik açısından geleneksel dekorlama yöntemlerine alternatif inkjet baskı teknolojisi, getirdiği avantajlardan dolayı sektörde oldukça yaygındır. Inkjet teknolojisi diğer dekorlama yöntemlerine kıyasla farklı ürünlere geçişin daha kolay ve hızlı olmasını sağlamaktadır [1]. Seramik ink-jet baskılamada, dijital baskılamanın başlıca renkleri olan siyan (C), magenta (M), sarı (Y) ve siyah (K) seramik mürekkepleri cihazın ana dört mürekkep kafasında kullanılmaktadır. Bunlar genellikle renk veren inorganik pigmentler ve püskürtülebilirliklerini sağlayan çözücülerden oluşmaktadır [2].

Inkjet mürekkepleri renklendirici olarak pigment ihtiva etmektedirler. Pigmentler inorganik, organik yapıda renk verici özellikte olup ilave edildiği ortamda kimyasal ve fiziksel olarak reaksiyona girmeyen, ortamda çözünme özelliği göstermeyen katılardır. Organik içerikli boyalar yüksek sıcaklıklarda bozunurlar bu nedenle seramiklerin renklendirilmesinde kullanılamamaktadırlar. Pigmentler, boya olarak düşünülemezler. Boyalar ve renklendiriciler matris yapı içinde çözünerek yapısal özelliklerini kaybederler ancak pigmentler renklendirilecek yapı içinde kristal yapılarını korumaktadırlar [3]. Çözünmeyen pigmentler kristal yapılarını koruyarak küçük tanecikler halinde sır yapısı içinde dağılırlar. Oksit boyalarda iyi bir çözünme arzu edilirken pigment boyalarda mümkün olduğu kadar kristal yapının bozulmaması arzu edilir [4]. Dijital baskı makinelerinde mürekkep tasarım ve istenen teknik özellikler göz önüne alınarak sır üstü veya sır altına uygulanmaktadır. Dekorun uygulandığı sır mat, transparant veya opak olarak değişmektedir. Seramik sır yüzeyleri az veya çok parlak ve yansıtıcı bir özelliğe sahiptir. Mat yüzeyler parlaklığı ve yansıtıcılığı olmayan bir sır olarak tanımlanmaktadır. Tamamen ergimiş olan sır parlak bir yüzeye sahip olmak için uygundur. Bu durum, sır ergidikçe düz bir yüzeye sahip olmasıyla açıklanabilir [5]. Mat görünüm, sırın içinde dağılmış olan küçük kristallerin etkisiyle meydana gelmektedir. Uygun kimyasal seçimi doğrultusunda ergimiş sırın yavaş soğuması ile meydana gelen küçük kristaller sırda matlık oluşumunu destekler [6, 7]. Yapının nihai yüzey özelliğini kazanmasında belirli bir süre ile sıcaklık uygulanması önem arz etmektedir [8]. Aynı zamanda yapı içeriğinde farklı oksit bileşimlerine de gereksinim vardır [9]. Yapı içerisindeki oksitler ve bu oksitlerin miktarlarının farklılığı, pişirim sıcaklığı ve süresi gibi değişkenlerin pigment renk aktivitesi üzerindeki etkisi konusunda farklı çalışmalar bulunmaktadır. Harisanov V., vd. tarafından yapılan çalışmada katı hal reaksiyonu ile elde edilen malayit pigmentinin kristallliği ve sırların renk parametreleri arasındaki ilişki araştırılmıştır. Pigmentin sır içerisindeki çözünürlüğü kristalin özelliğın artmasıyla azaldığı, bunun sonucunda kromatik parametrelerin iyileştiği belirtilmiştir [12]. Escardino A., vd. tarafından pembe pigment ilave edilen farklı fritler seramik karo üretim pişirim sıcaklığına benzer koşullarda sinterlenmiş ve oluşan renk aktivite ve faz yapıları incelenmiştir. Frit ile pigment arasındaki etkileşimin frit bileşimiyle ilişkili olduğu belirlenmiştir. Ayrıca pigmentin kullanılacağı yapının olgunlaşma ısısının pigmentin renklenmesi üzerine etkisinin olduğu bu nedenle pigmentin yansıttığı rengi önceden öngörebilmek ve stabilitesini sağlamak amacıyla uygun sıcaklıkta kontrol edilmesi gerektiği önerilmiştir [13]. Günümüzde seramik kaplama malzemelerinde dekorlama yöntemi olarak dijital mürekkep teknolojisinin oldukça yaygın olarak kullanıldığı bilinmektedir. Dijital mürekkep teknolojisinde C, M, Y, K ana renkleri baz alınmakta, tasarımlardaki ara renkler ise C, M, Y, K

renklerinin belirli oranlarda üst üste baskı yapılmasıyla elde edilmektedirler. Tasarımlarda C,M,Y,K renklerinin kullanılmasının yanında desene ve istenen renk şiddetine bağlı olarak farklı renklerin de kullanılmasına gerek duyulmaktadır. Bu çalışmada, duvar karolarında mat sır üzerine C,M,Y,K+Pembe mürekkep baskısı yapılmıştır. Standart sır reçetesinin kullanımında, C, M, Y, K renklerinin renk aktifliklerinin alınabildiği ancak pembe mürekkep renginin renk aktivitesinin istenen özellikte elde edilemediği görülmüştür. Literatürde yapılan çalışmalarla sır kompozisyonunun mürekkep renk performansını etkilediği açıkça ortaya konmuştur [10, 11]. Literatürde, sistematik bir şekilde C,M,Y,K+Pembe mürekkep baskısı farklı sır kompozisyonları ile çalışılmamıştır. Her bir sır kompozisyonu referans olarak kabul edilen standart reçete kullanılarak özel olarak hazırlanmıştır. Çalışmada; C,M,Y,K + Pembe mürekkep renklerinin yüksek renk aktivasyonu kazanmasını sağlayacak duvar karosu yeni mat sır geliştirilmesi hedeflenmiştir.

2. Materyal ve Metot (Materials and Method)

Standart ve geliştirilen duvar karosu mat sır içinde kullanılan hammaddeler ve sır reçetelerinin kimyasal analizleri Spectro XRF Xepos X-Işını spektrometresi kullanılarak belirlenmiştir. Analiz sonuçları hammadde kimyasalları için Tablo 1’de verilmiştir. Deneysel çalışmalarda, mevcut çalışılan mat sır reçetesi referans olarak kabul edilmiş ve kimyasal analizi Tablo 2’de verilmiştir. Reçetede kullanılan tüm hammaddeler NG Kütahya Seramik fabrikalarından temin edilmiştir. Pembe mürekkep renginin renk şiddetini arttırmak için geliştirilen duvar karosu mat sırlarında dolomit, manyezit, zirkon, kuvars, çinko oksit, albit, kaolen, mermer hammaddeleri kullanılarak yeni reçeteler hazırlanmıştır. S-1 ve S-3 kodlu reçetelerde sırasıyla kalsit, çinko oksit oranları artırılmıştır. S-2 ve S-4 kodlu reçetelerde ise sırasıyla dolomit ve manyezit hammaddeleri reçeteye eklenmiştir. Hammaddeler geliştirilen reçete oranlarına göre ve rutubet değerleri de dikkate alınarak tartılmıştır. Sır yoğunluğu 1900-1950 g/lt olacak şekilde ayarlanıp, piknometre ile yoğunlukları ölçülmüştür. Sırların viskoziteleri, 4mm çaplı ford cup ile 38-45 sn. arasında ölçülmüştür. Elde edilen mat sırlar 30x60cm engoplu duvar karosu üzerine 0,6 mm’lik sır çekme aparatı ile uygulanmıştır. Mat sır uygulaması üzerine Creta Plooter makinesinde CMYK+Pembe renk mürekkepler basılmıştır. Sır çekme aparatı çekimi yapılan karo, NG Kütahya Seramik Fabrikasında, 1130°C-1135°C’de 32 dk pişirim süresinde sinterlenmiştir. Numunelerin spektrofotometrik L,a,b ölçümleri Konica Minolta Spectro Photometer marka CM 600D model renk ölçüm cihazı ve parlaklık değerleri KSJ MG268-F2 Glossmeter cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Sırların ısıl genleşme katsayılarının tayini için Netzsch marka DIL 402 (10⁻⁷/C-400°C) model cihazı kullanılmıştır. Sırların ısı karşısında gösterdiği davranış, Misura ODHT HSM 1600-80 ısı mikroskobu cihazı ile izlenmiştir. Standart ve geliştirilen reçetelerin mineralojik analizleri (XRD) Rigaku marka Miniflex 600 model ile ölçülmüştür. Pembe renk dijital mürekkebin mineralojik analizi (XRD) Şekil 1’de verilmiştir. Pembe renk dijital mürekkebin mineralojik analizinde malayit fazının (CaSnO(SiO₄)) baskın olduğu ve bununla birlikte yüksek oranda kassiterit (SnO₂) ve pseudo-vollastonit (Ca(SiO₃)) fazları da görülmektedir.

3. Sonuçlar ve Tartışmalar (Results and Discussions)

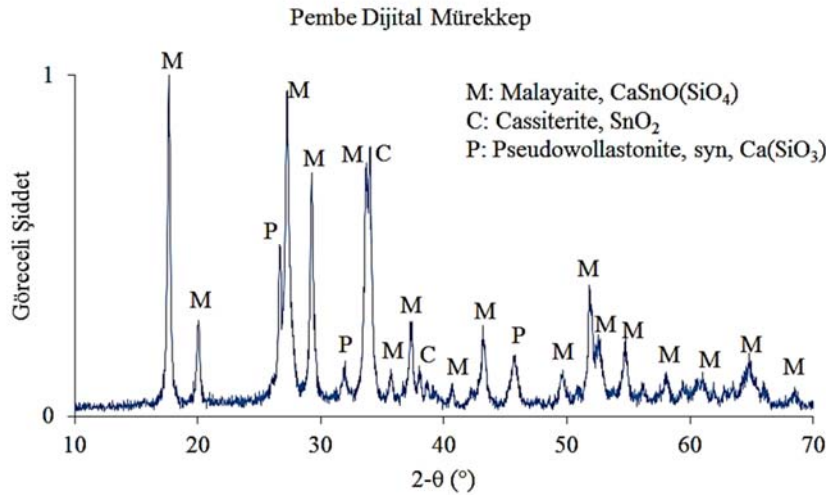
Ürüne yapılan dekor uygulamasında pembe rengin renk şiddetini arttırmak amacıyla hazırlanan, STD, S-1, S-2, S-3, S-4 kodlu mat sır reçetelerinin ağırlıkça yüzdeleri (%ağ.) Tablo 3’de verilmiştir. STD kullanılan standart reçeteyi ifade ederken, S-1 kodlu reçetede kalsit, S-2 kodlu reçetede dolomit, S-3 kodlu reçetede çinko oksit, S-4 kodlu reçetede manyezit artırılmıştır.

Tablo 1. Standart ve geliştirilen duvar karosu mat sır içinde kullanılan hammaddelerin kimyasalları (%ağırlıkça)
(The chemicals of raw materials used in standard and developed wall tile matt glaze (%weight))

Sır İçerisindeki Hammaddelerin Kimyasal Analizi															
Element	A.Z.	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	ZnO	ZrO ₂	HfO ₂	BaO
Frit 1	0,44	1,25	0,06	5,98	44,84	-	0,02	2,55	0,14	0	0,08	0,01	0,01	-	44,37
Frit 2	0,21	1,93	1,52	11,89	48,93	-	-	12,11	12,56	0,04	0,08	0,15	9,44	0,32	-
Dolomit	44,55	0	15,47	0,49	0	-	0	0	39,20	0	0,02	-	-	-	-
Manyezit	46,16	0	44,29	0,56	5,53	-	0,01	0,01	2,72	0,01	0,62	-	-	-	-
Zirkon	0,48	0	0,03	1,11	28,34	0,58	0,22	0,01	0,05	0,10	0,08	-	67,21	1,46	-
Kuvars	0,15	0	0,02	0,65	99,01	-	0,02	0	0	0,02	0,03	-	-	-	-
ZnO	0,34	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,03	98,96	-	-	-
Albit	0,19	8,76	0,02	18,97	67,67	-	-	3,91	0,34	0,02	0,03	-	-	-	-
Kaolen	11,62	0,08	0,37	36,63	47,75	-	0,03	2,37	0,03	0,05	0,92	-	-	-	-
Kalsit	42,90	0,08	0	0,21	0	-	0	0	56,71	0	0,04	-	-	-	-

Tablo 2. Referans alınan standart mat sırnın kimyasalı (%ağırlıkça) (The composition of the standart glaze (%weight))

Duvar Karosu Standart Mat Sırnın Kimyasal Analiz Sonucu (Spectro XRF Xepos)															
KOD	A.Z.	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	ZnO	ZrO ₂	HfO ₂	BaO	Total
STD	1,3	1,31	0,71	8,36	41,3	0,21	0,05	4,2	4,76	0,08	13,1	9,83	0,34	14,26	99,81

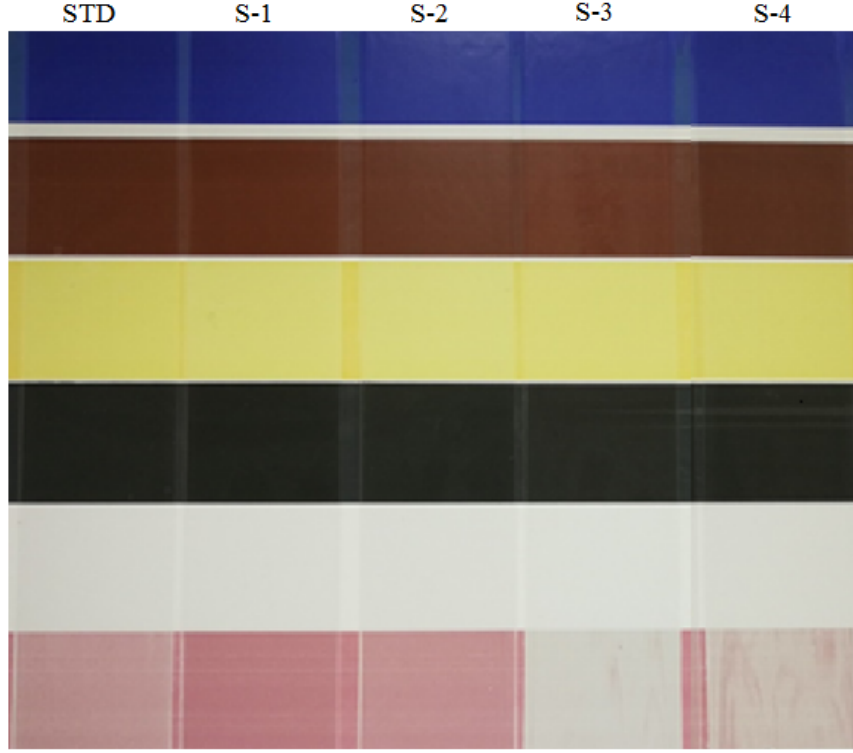
**Şekil 1.** Pembe mürekkebe ait XRD analizi (XRD analysis of pink ink)**Tablo 3.** Standart ve geliştirilen duvar karosu mat sır reçetelerinin kimyasal analizleri (% ağ.)
(The chemical analysis of standard and developed wall tile matt glaze recipes (% wt.))

Duvar Karosu Mat Sırların Kimyasal Analiz Sonuçları (Spectro XRF Xepos)															
KOD	A.Z.	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	ZnO	ZrO ₂	HfO ₂	BaO	Total
STD	1,30	1,31	0,71	8,36	41,30	0,21	0,05	4,20	4,76	0,08	13,10	9,83	0,34	14,26	99,81
S-1	3,79	1,52	0,57	7,72	38,83	0,21	0,12	3,89	6,79	0,08	11,64	9,07	0,32	15,28	99,83
S-2	3,90	1,40	1,44	7,66	38,88	0,23	0,14	3,92	5,90	0,09	11,81	9,02	0,32	15,14	99,85
S-3	1,68	1,48	0,61	7,78	39,81	0,23	0,12	3,99	4,29	0,09	14,77	9,23	0,33	15,40	99,81
S-4	3,82	1,44	2,83	7,65	39,18	0,22	0,15	3,88	4,30	0,11	11,68	8,96	0,32	15,29	99,83

Duvar karosunda bünye üzerine sırasıyla engob, mat sır ve dijital baskı yapılmaktadır. Dijital baskı pembe mürekkep bazı laboratuvar ölçeğinde Cretaprint marka ve Creta Plotter 1400 model plotter cihazı ile duvar karosu yüzeylerine uygulanıp pişirilmiştir. Şekil 2'de Duvar karosu mat sır üzerine uygulanan C,M,Y,K+Pembe mürekkep renk etkisi verilmiştir. Şekil 2'de en fazla, S-1 kodlu reçetenin standart reçeteye göre pembe renk şiddetinin arttığı, daha sonra S-2 kodlu reçetenin standarda göre iyi olduğu gözlemlenmektedir. S-3 ve S-4 kodlu reçetelerde pembe renk şiddetinin standarta göre fark edilir oranda azaldığı görülmektedir.

Renk analizi için CIELAB metodu kullanılmıştır. Bu metoda göre, "L" aydınlık değerini ifade etmekte ve bu değer 0-100 aralığında değişmektedir. "a" kırmızı-yeşil renkleri, "b" sarı-mavi renkleri ifade etmektedir. Ölçüm sonuçları (+) işaretli olursa "a" kırmızıyı "b" sarı rengi tanımlarken, sonuç (-) işaretli değerler alırsa "a" yeşil ve "b" mavi renk olduğu anlaşılmaktadır [14, 15].

Sır üzerine uygulanan C,M,Y,K ve Pembe rengin pişirim sonrası renk ölçüm değerleri Tablo 4.'de verilmiştir. Renk aktivite ölçümleri incelendiğinde mavi, kahve, sarı ve siyah mürekkep renklerinin L,a,b



Şekil 2. Duvar karosu standart ve geliştirilen mat sır reçetelerinin pişirim sonrası yüzey görüntüleri
(The surface images of wall tiles with standard and developed matte glaze recipes)

Tablo 4. Karo yüzeylerinden alınan L,a,b renk ölçümleri (L,a,b color measurements taken from tile surfaces)

	Mavi			Kahve			Sarı			Siyah			Pembe		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b	L	a	b	L	a	b
STD	39,90	14,99	-38,32	41,98	18,10	16,21	87,23	-4,13	40,02	33,20	0,16	2,07	74,69	15,35	4,33
S-1	40,78	14,52	-37,99	42,18	17,90	16,10	87,74	-4,79	37,07	32,81	-0,11	1,66	67,91	22,18	5,13
S-2	42,21	13,58	-36,84	41,76	16,83	14,70	87,47	-4,52	36,46	33,56	0,12	2,02	71,67	18,47	4,31
S-3	41,48	14,10	-37,47	42,18	18,02	16,43	86,66	-3,48	38,86	35,23	0,77	2,98	85,55	0,67	3,84
S-4	41,60	13,72	-37,01	40,93	16,01	14,04	86,67	-4,16	38,30	33,80	0,24	2,15	82,93	4,46	3,96

ölçümlerinin reçetedeği değişimlere rağmen birbirine benzer olduğu görülmektedir. Pembe mürekkep renginde ise S-1 kodlu reçetenin en düşük L ve en yüksek a değerine sahip olduğu görülmektedir. Karo üzeri görselinde (Şekil 2) beyaz renge yakın görülen, yüksek ZnO kullanılan S-3 kodlu reçetede L değeri yükselirken standart reçetenin a kıvıllık değerinden yüksek oranda sapma vardır.

Özellikle pembe renkteki değişimi daha belirgin ifade etmek için L, a ve b değerleri kullanılarak kroma ve hue açısı hesaplanmıştır. Kroma değeri, ait olduğu rengin renk tonunu ifade etmektedir. Kroma solgun renklerde düşük, canlı renklerde ise yüksek değerler almaktadır. Kroma değeri Eş. 1 ile hesaplanmaktadır [16].

$$C=(a^2+b^2)^{1/2} \quad (1)$$

Hue açı değeri, ölçülen rengin "a" ve "b" verilerinin 360°lik renk dairesinde yerleştirildiğindeki açıya denk gelen renk ve tonlarının anlaşılabilmesini sağlamaktadır. Hue renk açısı değeri hesaplanırken Eş. 2 kullanılmaktadır [17, 18].

$$H^0=\tan^{-1}(b/a) \quad (2)$$

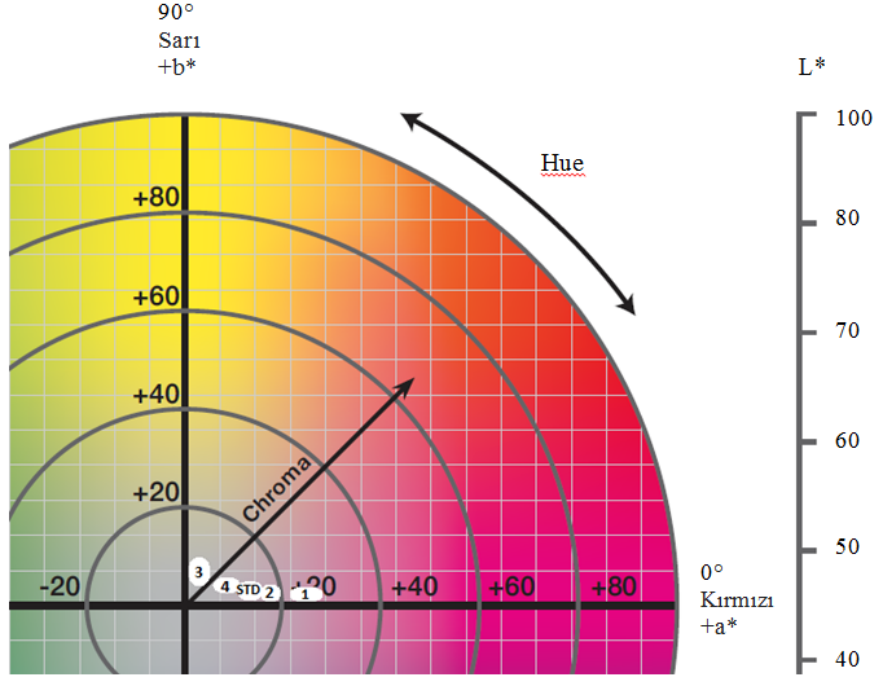
Pembe renk için hesaplanan Hue ve Kroma değerleri Tablo 5'de verilmiştir.

Tablo 5. Numunelerin hesaplanan Hue açısı ve Kroma değerleri
(Calculated Hue angle and Chroma values of the samples)

Reçete Kodu	L	a	b	Kroma Değeri	Hue Açısı
STD	74,69	15,35	4,33	15,94	15,75
S-1	67,91	22,18	5,13	22,76	13,02
S-2	71,67	18,47	4,31	18,96	13,13
S-3	85,55	0,67	3,84	3,86	80,10
S-4	82,93	4,46	3,96	5,96	41,60

Standart ve S-1 no'lu reçeteler karşılaştırıldığında, S-1 kodlu reçetede kroma değerindeki artış rengin canlılık değerinin arttığını gösterirken, Hue açısındaki azalış kırmızılıktaki yoğunluğunun arttığını göstermektedir. S-3 no'lu reçete değerlerinde Hue açısının yüksek, kroma değerinin çok düşük olduğu tespit edilmiş, karo üzeri görselde pembe renkten oldukça uzaklaştığı görülmektedir. Tüm reçeteler için pembe renk kroma değeri ve hue açılarının CIELAB renk tablosu üzerindeki yaklaşık konumları Şekil 3'de gösterilmiştir.

Duvar karosu sır reçetelerinin parlaklık ölçüm sonuçları Tablo 6'da verilmiştir. En düşük standart sapmaya sahip geliş açısı 60°deki parlaklık ölçümleri incelendiğinde kalsit içeren reçetenin (S-1) parlaklık değerinin en yüksek olduğu, dolomit, çinko oksit ve manyezit ilave edilen reçetelerde ise parlaklığın standart reçete ile karşılaştırıldığında azaldığı görülmektedir.



Şekil 3. Kroma Değeri ve Hue Açısının CIELAB Color Chart üzerinde yaklaşık konumları [19].
(Approximate positions of Chroma Value and Hue Angle on the CIELAB Color Chart)

Tablo 6. Standart ve geliştirilen duvar karosu mat sır reçetelerinin parlaklık ölçümleri
(Gloss measurements of standard and developed wall tile matte glaze recipes)

Parlaklık Açısı (°)	STD	S-1	S-2	S-3	S-4
20	8,7	12,4	7,1	5,2	4,5
60	41,5	51,9	36,3	27,7	26,5
85	52,3	57	42,2	36	33,2

Tablo 7. Standart ve geliştirilen duvar karosu mat sır reçetelerinin ısı mikroskobu verileri
(The results of thermal microscopy measurement of standard and developed wall tile matt glaze recipes)

Reçete	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Yumuşama Sıcaklığı (°C)	Tam Küre Sıcaklığı (°C)	Yarı Küre Sıcaklığı (°C)	Akma Sıcaklığı (°C)
STD	886	1102	-	1120	1128
S-1	990	1078	-	1094	1106
S-2	836	1070	-	1084	1098
S-3	1010	1080	-	1096	1112
S-4	842	1080	-	1094	1110

Isı mikroskobu analiz sonuçları Tablo 7’de sunulmuştur. Standart reçete içerisinde Al_2O_3 ve SiO_2 miktarının yüksek olması diğer reçetelere göre ergime sıcaklığını arttırmıştır. Tablo 8 ‘de ısıl genleşme katsayısı ölçüm sonuçlarında standart sır reçetesi ile S-1 ve S-2 reçetesinin yakın olduğu görülmüştür. Çinko oksit ve magnezyum oksit düşük ısıl genleşme katsayısından dolayı, S-3 ve S-4 reçetelerinde ısıl genleşme katsayısında azalma görülmektedir. Standart ve geliştirilen mat sırların XRD analiz sonuçları Şekil 4-Şekil 6’da verilmiştir. Sırlı karo üzerine pembe dijital mürekkep uygulaması yapıp, numuneler duvar karosu rejiminde sinterlenmiştir. Pembe mürekkebin tek başına toz halde pişirim öncesi analizi incelendiğinde, baskın faz olarak sırasıyla Malayit ($CaSnO(SiO_4)$), Kassiterit (SnO_2) ve Pseudo-vollastonit ($Ca(SiO_3)$)

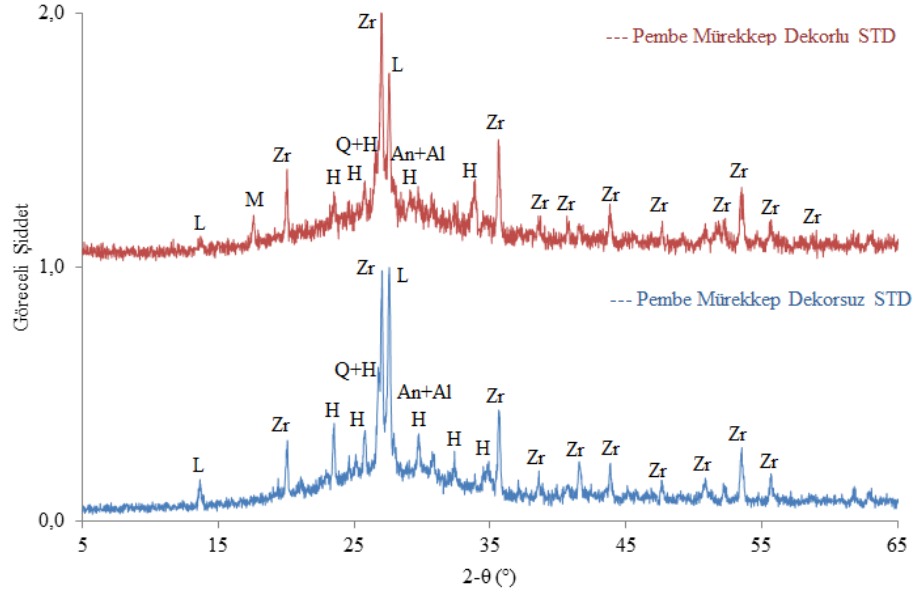
fazlarını içerdiği tespit edilmiştir. Dekorsuz standart reçetenin ve pembe mürekkep dekor uygulaması yapılan standart reçetenin XRD analizi karşılaştırmalı olarak Şekil 4’de verilmiştir. Standart reçetede Albit ($NaAlSi_3O_8$), Anortit ($CaAl_2Si_2O_8$), Zirkon ($ZrSiO_4$), Kuvars (SiO_2), Hyalophane ($(K,Ba)[Al(Si,Al)Si_2O_8]$), Lössit ($KAlSi_2O_6$) fazları, standart reçete üzerine pembe dekor uygulanan numunede Malayit ($CaSnO(SiO_4)$), Anortit ($CaAl_2Si_2O_8$), Zirkon ($ZrSiO_4$), Kuvars (SiO_2), Hyalophane ($(K,Ba)[Al(Si,Al)Si_2O_8]$), Lössit ($KAlSi_2O_6$), ve Albit ($NaAlSi_3O_8$) fazları tespit edilmiştir. Dekor uygulaması çok ince tabaka olduğu için numunede alttan yansıyan Zirkon, kuvars, hyalophane ve lösit pikleri görülmüştür. İki numune karşılaştırıldığında standart numunenin pik şiddetlerinin pembe mürekkep uygulama sonrası azaldığı ve pembe mürekkep baskın olan malayit ($CaSnO(SiO_4)$) fazının sırla reaksiyona girmeden kaldığı görülmektedir.

Tablo 8. Standart ve geliştirilen duvar karosu mat sır reçetelerinin ısıl genleşme katsayısı (10^{-7} - 400°C).

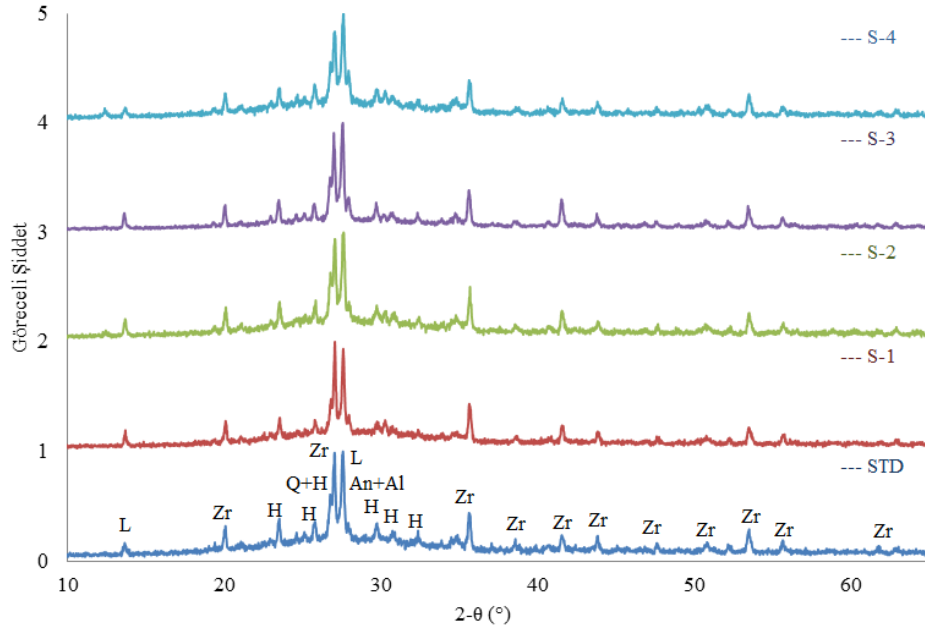
(Thermal expansion coefficient of standard and developed wall tile matt glaze recipes (10^{-7} - 400°C)).

	STD	S-1	S-2	S-3	S-4
Isıl Genleşme Katsayısı ($\alpha_{(400^\circ C)} (* 10^{-7})$)	61,49	61,29	61,37	53,38	55,37

Pembe mürekkep uygulaması yapılmayan sırların XRD çekimleri Şekil 5’de verilmiştir. S-1 kodlu reçetede Albit ($NaAlSi_3O_8$), Anortit ($CaAl_2Si_2O_8$), Zirkon ($ZrSiO_4$), Lössit ($KAlSi_2O_6$), Hyalophane ($(K,Ba)[Al(Si,Al)Si_2O_8]$), Kuvars (SiO_2) fazları, S-2 kodlu reçetede Albit ($NaAlSi_3O_8$), Anortit ($CaAl_2Si_2O_8$), Zirkon ($ZrSiO_4$), Hyalophane ($(K,Ba)[Al(Si,Al)Si_2O_8]$), Lössit ($KAlSi_2O_6$), Kuvars (SiO_2) fazları, S-3 kodlu reçetede Albit ($NaAlSi_3O_8$), Anortit ($CaAl_2Si_2O_8$), Zirkon ($ZrSiO_4$), Hyalophane ($(K,Ba)[Al(Si,Al)Si_2O_8]$), Lössit ($KAlSi_2O_6$), Kuvars (SiO_2) fazları ve S-4 kodlu reçetede Albit ($NaAlSi_3O_8$), Anortit ($CaAl_2Si_2O_8$), Zirkon ($ZrSiO_4$), Hyalophane ($(K,Ba)[Al(Si,Al)Si_2O_8]$), Lössit ($KAlSi_2O_6$), Kuvars (SiO_2) fazları tespit edilmiştir.



Şekil 4. Standart mat sırn ve pembe mürekkep dekorlu standart numunenin mineralojik analizi. Zr: Zirkon, Q: Kuvars, H: Hyalophane, L: Lössit, An: Anortit, M: Malayit, Al: Albit (Mineralogical analysis of standard matte glaze and standard sample with pink ink decor. Zr: Zircon, Q: Quartz, H: Hyalophane, L: Leucite, An: Anorthite, M: Malayite, Al: Albite)

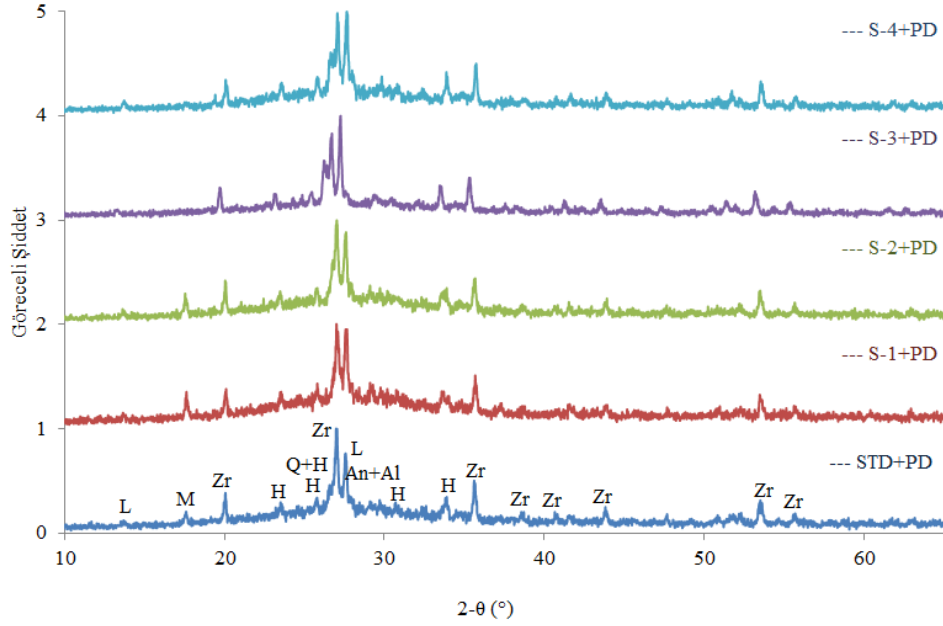


Şekil 5. Standart mat sırn ve geliştirilen sırların mineralojik analizi. Zr: Zirkon, H: Hyalophane, Q: Kuvars, L: Lössit (Phase analysis of standard matte glaze and developed glazes. Zr: Zircon, H: Hyalophane, Q: Quartz, L: Leucite)

Sır üzerine pembe mürekkep uygulaması yapılan sırların XRD çekimleri Şekil 6'da karşılaştırmalı olarak verilmiştir. S-1+PD kodlu pembe dekorlu numunede Malayit ($\text{CaSnO}(\text{SiO}_4)$), Zirkon (ZrSiO_4), Anortit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), Albit ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), Lössit (KAlSi_2O_6), Hyalophane ($\text{K,Ba}[\text{Al}(\text{Si,Al})\text{Si}_2\text{O}_8]$), Kuvars (SiO_2) fazları, S-2+PD kodlu pembe dekorlu numunede Malayit ($\text{CaSnO}(\text{SiO}_4)$), Zirkon (ZrSiO_4), Anortit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), Albit ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), Lössit (KAlSi_2O_6), Hyalophane ($\text{K,Ba}[\text{Al}(\text{Si,Al})\text{Si}_2\text{O}_8]$), Kuvars (SiO_2) fazları, S-3+PD kodlu pembe dekorlu numunede Zirkon (ZrSiO_4), Anortit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), Albit ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), Lössit (KAlSi_2O_6), Hyalophane

($\text{K,Ba}[\text{Al}(\text{Si,Al})\text{Si}_2\text{O}_8]$), Kuvars (SiO_2) fazları ve S-4+PD kodlu pembe dekorlu numunede Zirkon (ZrSiO_4), Anortit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), Albit ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), Lössit (KAlSi_2O_6), Hyalophane ($\text{K,Ba}[\text{Al}(\text{Si,Al})\text{Si}_2\text{O}_8]$), Kuvars (SiO_2) fazları tespit edilmiştir.

Şekil 4, Şekil 5 ve Şekil 6 grafikleri birlikte yorumlandığında S-1 kodlu reçetede kalsit ilavesi ile sistemin kalsiyum oksit doygunluğuna ulaştığından malayit kristal yapısının varlığı ile pembe mürekkebin renk şiddeti yüksek şekilde direkt ürüne yansıtıldığı düşünülmektedir. Malayit fazı kristal yapısında Ca iyonları, köşe paylaşımli SnO_6



Şekil 6. Pembe mürekkep dekorlu standart ve geliştirilen mat sırn mineralojik analizi. M: Malayit, Zr: Zirkon, H: Hyalophane, An: Anortit, Al: Albit, L: Lösit, Q: Kuvars (Phase analysis of standard and developed matte glaze with pink ink decor. M: Malayite, Zr: Zircon, H: Hyalophane, An: Anorthite, Al: Albite, L: Leucite, Q: Quartz)

oktahedra ve SiO_4 tetrahedra ağı içerisinde düzensiz ara yerlerde konumlanmaktadır. Kalay ve kalsiyum konumlarında yabancı katyonların yerine geçmesi ile katı çözeltiler oluşumu mümkündür ve hatta bu şekilde endüstride pigment olarak da kullanılır [20]. S-3 ve S-4 kodlu numune reçetelerindeki kalsiyum oksit miktarı azaldıkça, pembe mürekkepten yapıya Ca^{+2} iyonlarının geçişi ile malayit yapısında Ca^{+2} konumlarının farklı iyonlar ile oluşturduğu katı çözeltiler nedeniyle malayit piki S-3 ve S-4 reçetelerinde gözlenmemiş olabilir. Çünkü pigmentler sır bileşimi içerisinde erimezler ve kristal yapılarını koruyarak küçük taneler halinde sır tabakası içinde yayılırlar. Oksit boyalarda iyi bir erime arzu edilirken pigment boyalarda mümkün olduğu kadar çözünmeme özelliğinin iyi olması istenilmektedir [4]. S-3+PD ve S-4+PD kodlu pembe dekorlu numunede Malayit faz pikinin gözlemlenmemesi ve bu piklerin S-1+PD, S-2+PD ve STD+PD kodlu pembe dekorlu numunelerinde belirgin olması bu şekilde yorumlanmıştır. S-3 numunesine eklenen çinko oksit ile renk şiddetinin belirgin derecede azaldığı yapılan renk incelemelerinden de anlaşılmaktadır. Çinko oksit, eriyiğin viskozitesini ve yüzey gerilimini azaltarak ergimeyi artırma veya yüksek konsantrasyonda Zn-fazlarını (gahnit, willemit, sertstonit) kristalleştirme eğilimi dâhil olmak üzere, sırlarda geniş bir etkiye sahiptir. Çinko, birçok pigmentin kristal yapısına dâhil olabilmesi sebebiyle sırların renklenmesini engelleyebilir. Tetrahedral ve oktahedral koordineli bölgelerde geçiş metal iyonlarının yerini alabilir, örnek olarak spinel, periklaz ve malayit yapıları verilebilir. Ek olarak çinko, TiO_2 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 ve SnO_2 pigmentleri ile kolaylıkla reaksiyona girerek Zn açısından zengin fazlar oluşturabilir [21]. Bu etkiden dolayı reçetede çinko oksit oranının artmasıyla pembe rengin sırdaki etkisi azalmıştır. S-1 reçetesine eklenen kalsit ve S-2 reçetesine eklenen dolomit sistemde CaO miktarını arttırdığı, pigmentte yeterli miktarda ve belirli bir doygunlukta olması sebebiyle renk şiddetinin arttığı düşünülmektedir. Hem faz refrakterliğine hem de eriyik içindeki çözünürlüğüne bağlı olarak, bünyelerde ve sırlarda pigment çözünmesi her zaman bir dereceye kadar meydana gelir. Bu durum genellikle ikiz etkiye sahiptir bunlar, istenen rengin kaybı (pigment bozunmasından dolayı) ve elementin sızması (camı faza dahil olan geçiş metal iyonları) nedeniyle istenmeyen tonların

başlaması şeklindedir [22]. Bu problemin üstesinden gelmek için yaygın olarak kullanılan işlem renklendiricilerin kimyasal kararlılığını iyileştirmek amacıyla sıra pigmentin ana bileşenleri ile doyurmaktır. Örneğin sır kompozisyonuna kasiterit pigmentler için kalay oksit veya zirkon pigmentler için zirkonyum silikat eklenebilir [23, 24]. Bu yüzden S-1 ve S-2 reçetelerinde sistemin doygunluğun artmasına bağlı olarak rengin istenen şekilde yansıdığı düşünülmektedir.

4. Sonuçlar (Conclusions)

Dijital dekorasyon çalışmalarında temel mürekkep renkleri olarak kullanılan CMYK renkleri farklı tasarımlarda renk çeşitliliği için yetersiz kalabilmektedir. Bu çalışma ile pembe renk özelinde CMYK renklerine pembe mürekkep eklenerek dekorlanan duvar karosunun renk doygunluğunun iyileştirilmesinde sır reçetesinin etkisini araştırılmıştır.

Pembe renk dijital mürekkebin mineralojik analizinde malayit fazının ($\text{CaSnO}(\text{SiO}_4)$) baskın olduğu görülmüş, sır içeriğindeki oksitlerle pembe dijital mürekkebin etkileşiminde renk aktivitelerinin etkilendiği gözlenmiştir.

Referans alınan standart mat sıra kalsit, dolomit, çinko oksit ve manyezit oksitlerinin sırasıyla eklendiği S-1, S-2, S-3, S-4 kodlu reçetelerinde CMYK renklerine L,a,b renk ölçümü yapılmış, renk aktifliğinde belirgin farklılıklar görülmemiştir. Pembe mürekkebin L,a,b renk ölçümü sonuçlarıyla kroma değeri ve hue açısı incelendiğinde S-1 numunesinde rengin canlılığı ve kırmızılığın yoğunluğunun artması ile pembe renk şiddetinin arttığı görülmüştür.

S-1 numunesi mineralojik analizinde malayit kristal yapısının varlığı tespit edilmiştir. Bu durum mat sıra kalsit ilavesiyle sistemin kalsiyum oksit doygunluğunu arttırdığı olarak yorumlanmıştır. Malayit fazının XRD analizinde pembe renk doygunluğunun saptandığı numunelerde gözlenmesi de bu sonucu desteklemektedir.

Teşekkür (Acknowledgement)

Bu çalışmada desteklerinden dolayı NG Kütahya Seramik Porselen Turizm AŞ'ye ve NG Kütahya Seramik Ar-Ge Merkezine teşekkür ederiz. Yazarlar, verimli tartışmalar için Prof. Dr. Eda Taşçı'ya da teşekkür eder.

Kaynaklar (References)

- Buxbaum, G., Introduction to Inorganic High Performance Pigments, High Performance Pigments (Ed: Smith, H.M), Wiley VCH, Weinheim, Almanya, 3-4, 2002.
- Molinari, C., Conte, S., Zanelli, C., Ardit, M., Cruciani, G., & Dondi, M., Ceramic pigments and dyes beyond the inkjet revolution: From technological requirements to constraints in colorant design. *Ceramics International*, 46 (14), 21839-21872, 2020.
- Cavalcante, P. M. T., Dondi, M., Guarini, G., Raimondo, M., & Baldi, G., Colour performance of ceramic nano-pigments. *Dyes and Pigments*, 80 (2), 226-232, 2009.
- Pan, Z., Wang, Y., Huang, H., Ling, Z., Dai, Y., Ke, S., Recent development on preparation of ceramic inks in ink-jet printing. *Ceramics International*, 41 (10), 12515-12528, 2015.
- Rhodes, D., Clay and Glazes for the Potter. Pennsylvania: Chilton Book Company, Radnor, 2015.
- Eppler, R.A. and Eppler, D.R., Glazes and Glass Coatings, Westerville, OH: American Ceramic Society, 78 (11), 69-71, 2000.
- Sheikhhattar M., Attar, H., Sharafi S., Carty, W., Influence of surface crystallinity on the surface roughness of different ceramic glazes. *Materials Characterization*, 118, 570-574, 2016.
- Çetinkaya Z., Flash sintering effect on fly ash microstructure, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 37 (1), 137-144, 2022.
- Öztürk Z.B, Can A., The use of micronized pumice in the production of ceramic sanitaryware glazes with sustainable industrial characteristics, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 38 (3), 1967-1977, 2023.
- Cheshire, C. T., Which colors can and cannot be produced in ceramic glazes. *Materials and Equipment-Whitewares Manufacturing*, 15 (1), 281-288, 2009.
- Murdock, S. H., Wise, T. D., & Eppler, R. A., Predicting the color of a ceramic glaze. *American Ceramic Society Bulletin*, 69 (2), 228-30, 1990.
- Harisanov V., Pavlov R.S., Marinova I.T., Kozhukharov V., Carda J.B., Influence of crystallinity on chromatic parameters of enamels coloured with malayaite pink pigments. *Journal of the European Ceramic Society*, 23, 429-435, 2003.
- Escardino A., Mestre S., Feliu C., Jodar P., & Díaz L., Stability of (Cr)CaO.SnO₂.SiO₂ pink pigment in ceramic frits. *British Ceramic Transactions*, 101 (5), 213-220, 2002.
- McGuire R.G., Reporting of objective color measurements. *HortScience*, 27, 1254-1255, 1992.
- Leon, K., Mery, D., Pedreschi, F., & Leon, J., Color measurement in L*a*b* units from RGB digital images. *Food research international*, 39 (10), 1084-1091, 2006.
- Lopez J., Vega Galvez A., Torres M.J., Lemus Mondaca R., Quispe Fuentes I. Di Scala K., Effect of dehydration temperature on physico-chemical properties and antioxidant capacity of goldenberry (*Physalis peruviana* L.). *Chilean Journal of Agricultural Research* 73 (3), 293-300, 2013.
- Vega Galvez A., Ah Hen K., Chacana M., Vergara J., Martinez Monzo J., Garcia Segovia P., Lemus Mondaca R. Di Scala K., Effect of temperature and air velocity on drying kinetics, antioxidant capacity, total phenolic content, colour, texture and microstructure of apple (var. Granny Smith) slices. *Food Chemistry*, 132, 51-59, 2012.
- Taşova M. ve Güzel M., İstanbul Çeşidi Vişnenin (*Prunus cerasus* L.) Fiziko-Mekanik Özellikleri ile Renk Değerlerinin Belirlenmesi. *Gaziosmanpaşa Bilimsel Araştırma Dergisi*, 6, Özel sayı, 1130-1135, 2017.
- Anonim 1. https://www.xrite.com/-/media/xrite/files/whitepaper_pdfs/110-001_a_guide_to_understanding_color_communication/110-001_understand_color_en.pdf, Erişim Tarihi:22.03.2022.
- Higgins, J. B., & Ribbe, P. H., The structure of malayaite, CaSnOSiO₄, a tin analog of titanite. *American Mineralogist*, 62 (7-8), 801-806, 1997.
- Casasola, R., Rincón, J. M., & Romero, M., Glass-ceramic glazes for ceramic tiles: a review. *Journal of Materials Science*, 47 (2), 553-582, 2012.
- Ştemprok, M., Solubility of tin, tungsten and molybdenum oxides in felsic magmas. *Mineralium Deposita*, 25 (3), 205-212, 1990.
- Dondi, M., & Eppler, R. A., Ceramic colorants. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 1-18, 2000.
- Eppler, R. A., Selecting ceramic pigments. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 66 (11) 1600-1604, 1987.

