

## ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

Sema AKDEMİR ve Emel ÖZEL\*

### İNKJET MÜREKKEPLERİ İÇİN MAVİ CO-ALÜMİNAT PİGMENTLERİNİN ÜRETİLMESİ

#### ÖZ

Seramik endüstrisinde inkjet baskılama tekniği, yüksek kalitede dekorlama ve standart renkte mürekkeplerin kullanımına olanak sağlaması açısından gün geçtikçe yaygınlaşan bir dekorlama tekniğidir. Bu teknikte kullanılan mürekkepler mikron altı (<500 nm) pigmentler ile hazırlanmaktadır. Bu çalışmada inkjet mürekkep renklerinden biri olan mavi Co-alüminat pigmentinin  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ve  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hammaddeleri kullanılarak geleneksel yöntemle sentezlenmesi, tozlardan ağırlıkça % 0,3 oranında Darvan C veya % 1 STPP ilavesiyle kararlı süspansiyonlar hazırlanarak atritör ve eksenel değirmenlerde öğütülebilirliği ve renk özellikleri araştırılmıştır. Darvan C içeren pigment süspansiyonlarının eksenel değirmenle öğütülmesi sonucunda atritör değirmenle öğütülmeye kıyasla daha yüksek öğütme verimi sağlamıştır. Mavi renkli Co-alüminat pigmenti, eksenel değirmenle 240 dak sonunda 230 nm tane boyutuna başarıyla öğütülmüştür. Öğütücü hazne ve bilyelerden  $\text{ZrO}_2$  kirliliği gelmesine rağmen pigmentlerin yüzey yükü ve izoelektrik noktası etkilenmemiştir. Pigment tozlarının tane boyutu azaldıkça renk tonunda mavi renkten mavi-turkuvaz rengine doğru değişim olduğu tespit edilmiştir. Ancak bu değişim, pişirim sonrasında rengin kromasını önemli derecede etkilememiştir. Sonuç olarak öğütme sürecinin, Co-Alüminat pigmentinin kimyasal ve termal renk kararlılığı üzerine olumsuz yönde bir etkisinin bulunmadığı ve Co-alüminat pigmentinin mikron altı boyutlara öğütülerek inkjet mürekkeplerinde kullanılabileceği ortaya çıkartılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Co-Alüminat pigmentleri, İnkjet dekorasyon, Öğütme, Renk özellikleri

### PRODUCTION OF BLUE CO-ALUMINATE PIGMENTS FOR INK JET INKS

#### ABSTRACT

In ceramic industry, ink-jet decoration has been become a widespread technique in recent years because of providing high quality decoration and allowing to use standard color inks. The inks used in inkjet printing are prepared by using submicron-sized pigments (<500 nm). In this study, synthesis of blue Co-aluminate ( $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ) pigment by ceramic method with  $\text{Co}_3\text{O}_4$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  raw materials, grinding of stable suspensions that were prepared with addition of 0.3 wt.% Darvan C and 1 wt.% STPP as dispersant in attrition and planetary ball mill and color properties were investigated.

In the suspension containing Darvan C in planetary ball mill, higher grinding efficiency were obtained comparing to attrition milling. Blue Co-aluminate pigment was ground successfully to 230 nm after 240 min in planetary ball mill. Although, contamination of  $\text{ZrO}_2$  comes from balls and grinder, surface charge and isoelectric point of pigments were not affected. It was determined that colour shade changes from blue to turquoise blue with degreasing of particle size of pigments. However, this alteration did not affect the colour shade of pigments after firing. As a result, it was revealed that there is no negative effect of grinding proses on chemical and thermal colour stability on Co-aluminate pigments and Co-aluminate pigments have a using potential in ceramic ink-jet inks by grinding to submicron size.

**Keywords:** Co-Aluminate pigments, Inkjet decoration, Grinding, Colour properties

\* Corresponding Author: Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, İki Eylül Kampüsü, 26555, Eskişehir.

E-posta: eozel@anadolu.edu.tr , Tel.: +90 222 3213550 Dahili: 6347; Fax: +90 222 3239501

**Geliş:** 04 Şubat 2015 **Düzeltilme:** 05 Ekim 2015 **Kabul:** 20 Kasım 2015

## 1. GİRİŞ

Seramik sektöründe son birkaç yılda “İnkjet dekorlama” teknolojisi, yüksek kalitede dekor kontrolü sağlanması, standart renkte mürekkeplerin kullanılması ve sürekli temassız dekorasyon yapılabilmesi nedeniyle yaygın hale gelmiştir. İnkjet tekniğiyle dekorasyon, mürekkebin milyonlarca mikro damlacıklarının elektronik olarak kontrol edilmesiyle yapılmaktadır. Geçmiş yıllarda mürekkep hazırlamada yaşanan renk solması, nozulların aşınması ve tıkanması gibi olumsuzluklar nedeniyle arka planda kalan bu teknoloji son yıllarda tane boyut dağılımı 500 nm’den küçük olan mikron altı boyutlu pigmentlerin kullanımıyla birlikte yaygın hale gelmiştir (Raimando and Baldi 2009).

Mavi renkli seramik pigmentler genellikle V-zirkon, Co-alüminat gibi çok bileşenli metal oksitlerinden oluşan termal ve kimyasal kararlılığı yüksek olan renkli kristalin yapılara sahiptirler. Bu tür pigmentler kolay bulunabilen ve ucuz olan metal oksitlerin, karbonatların veya hidroksitlerinin geleneksel yöntemlerle yüksek sıcaklıklarda (800-1300 °C) katı hal reaksiyonları sonucu üretilirler. Nanoboyutlu pigmentlerin üretiminde ise geleneksel olmayan çökeltme metodu (Busca, 1992), sol-jel (Atkinson et al. 1997; Hogg and Chao 2000, Chen et al. 2002), Pechini metodu (Atkinson et al. 1997) ve hidrotermal süreçler (Chen et al. 2002) kullanılmaktadır. Ancak bu teknikler, yüksek safılıkta başlangıç metal komplekslerinin kullanımı, süreç kontrolünün zor olması gibi nedenlerden dolayı laboratuvar ölçeğinde değerlendirilmekte ve endüstriyel üretimlerde tercih edilmemektedir.

İnkjet dekorlamada kullanılmak üzere geleneksel yöntemlerle üretilen pigment tozlarının (1-7 µm) yaş öğütme metodları uygulanarak mikron altı boyutlara getirilmesi süreç kolaylığı, ucuz olması ve yüksek miktarlarda üretime olanak vermesi açısından alternatif bir yöntem olarak değerlendirilmektedir. Ancak burada öğütme sürecinin kontrol altına alınması gerekmektedir. Mikron altı boyutlu tozların aglomerasyonuna engel olmak ve etkin bir öğütme sağlayabilmek

için uygun öğütme koşulları belirlenmelidir. Öğütme verimi, yüksek katı/sıvı oranlarında yüksek yoğunluk ve aşınma direncine sahip bilye kullanılarak (Tusseu et al. 2004; Hogg and Chao 2000; Vari, 2004, Hoppert, 1996) ve kararlı süspansiyonlar hazırlanarak (Coste et al. 2007) artırılabilir. Öğütme sırasında aglomerasyon oluşumu poliakrilik asit (Zheng et al. 1997), polivinil alkol (Coste et al. 2007), sodyum tripolifosfat (STPP), okzalik asit, polietilen glikol (PEG) (Eser and Kurama 2010; Yungeviş and Ozel, 2013)) gibi çeşitli anyonik yada katyonik yüzey aktif ilavelerle engellenebilmektedir. Öğütme için seçilecek olan bilyelerin spesifik yoğunluklarının yüksek olmasına dikkat edilmelidir. Bilye yoğunluğu arttıkça yüksek öğütme verimi sağlandığı ve yüksek katı konsantrasyonlarına sahip ortamların öğütme sürecini kolaylaştırdığı görülmüştür (Hassibiet al. 1999; Szegvari and Yang 1999).

Seramik sektöründe mevcut durumda yeni bir teknolojik uygulama olan inkjetle dekorasyonda, donanım mürekkep ve diğer bileşenler açısından tamamen yurtdışına bağımlılık söz konusudur. Bu sektörde yaşanan son teknolojik gelişmelere paralel olarak inkjet dekorlama teknolojisi, mürekkep ve pigmentler, süspansiyon kararlılığının sağlanması, reolojik özellikler, grafik tasarımı ve yüzey aktarma teknolojileri gibi pek çok alanı kapsayacak şekilde bilimsel çalışmaların yapılması ihtiyacı ortaya çıkmıştır. Dolayısıyla, bu çalışmada inkjet dekorasyonun en önemli bileşeni olan mürekkeplerin hazırlanmasında kullanılmak üzere yoğun mavi renkli Co-alüminat (CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) pigmentlerinin uygun öğütme koşulları sağlanarak mikron altı boyuta öğütülmesi ve renk özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda geleneksel seramik yöntemle üretilen Co-alüminat (CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) pigmenti, öğütme parametrelerinin etkisi incelenerek mikron altı boyuta öğütülmüştür ve öğütme işleminin pigmentlerin renk özelliklerine etkileri incelenmiştir.

## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

### 2.1. CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Pigmentinin Hazırlanması

Co-alüminat (CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) pigmenti, laboratuvar ortamında geleneksel seramik yöntem ile üretilmiştir. Endüstriyel saflıktaki kobalt oksit (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) ve alümina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) başlangıç hammaddeleri stokiometrik oranda karıştırılıp sulu ortamda eksenel değirmende (Pulvarisette 6 Fritsch, Almanya) 150 rpm de 1 saat öğütülüp homojenleştirilmiştir. Daha sonra karışım etüvde 100°C'de 1 gün kurutulmuş, kurutulan karışım agat el havanı ile tozlaştırıldıktan sonra kamara tipi fırında 2°C/dak ısıtma hızı uygulanarak 1300°C'de 3 saat boyunca kalsine edilmiştir. Kalsinasyon sonrası öğütülmemiş pigment tozlarının ortalama tane boyutu 6,4 µm olarak belirlenmiştir ve bu tane boyutuna sahip pigment tozu ve bu tozlardan hazırlanan süspansiyon D1 olarak kodlanmıştır. Öğütülen pigmentlerle hazırlanan süspansiyonlar ise ortalama tane boyut dağılımlarına göre D2 (1,1 µm), D3 (550 nm) ve D4 (230 nm) olarak kodlanmıştır.

### 2.2. CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Kararlı Süspansiyonunun Hazırlanması

Üretilen CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pigmentlerin etkin bir şekilde öğütülebilmesi için öncelikle pigment tozlarının kararlılığını etkileyen parametreler incelenmiştir. Bu nedenle, ağırlıkça %5 katı oranı ile hazırlanan pigment-su (saf su) sisteminin zeta potansiyel ölçümü (Malvern Zetasizer NanoZs 3600, İngiltere) farklı pH (2-11) ortamlarında yapılmıştır ve pigment tozlarının izoelektrik noktası (IEP) belirlenmiştir. pH değerini azaltmak için 0,25 ve 1M'lık HCl asit çözeltisi, pH değerini arttırmak için ise 0,5 ve 1M'lık NH<sub>4</sub>OH baz çözeltisi kullanılmıştır. İzoelektrik nokta belirlendikten sonra pigment tanelerinin dağıtılmasında uygun dağıtıcı tipinin ve miktarının belirlenmesi amacıyla sedimantasyon testleri gerçekleştirilmiştir. Bu nedenle, ticari olarak işletmelerde sıklıkla kullanılan sodyum tripolifosfat (STPP) ve Darvan C (APMA) ilaveleri kullanılmıştır.

### 2.3. CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Pigmentlerinin Öğütülmesi

Pigment tozlarının mikron altı boyutta öğütülebilmesi için atritör tipi ve eksenel değirmen olmak üzere iki farklı öğütme tekniği kullanılmıştır. Öğütücü bilye tipi ve boyutu, dönme hızı (300 rpm) ve bilye/toz/su oranı gibi

parametreler sabit tutulmuş öğütme süresinin tane boyut dağılımına etkisi araştırılmıştır. Tüm çalışmada dağıtıcı ortam olarak saf su kullanılmış ve bilye/toz/dağıtıcı oranı 12:1:2,5 olarak sabit tutulmuştur.

Eksenel değirmende zirkonya değirmen haznesi içerisinde 3 mm çapında aşınma direnci yüksek, yüksek yoğunlukta stabilize yitrium katkılı (Y-ZrO<sub>2</sub>) bilyelerle öğütme gerçekleştirilmiştir. Bilye/toz oranı ağırlıkça 10/1 tutularak ve hacimce % 10 katı yüklemesi yapılarak öğütme işlemi 300 rpm sabit değirmen hızı ile gerçekleştirilmiştir. Öğütme sırasında 1 saat aralıklarla tane boyutunun belirlenmesi amacıyla değirmen durdurularak numune alınmıştır.

Atritör tipi değirmende kestamid hazne kullanılmış ve öğütücü bilye tipi, boyutu, dönme hızı ve bilye/toz/su oranı gibi parametreler sabit tutulmuştur. Atritör değirmende eksenel değirmende olduğu gibi bilye/toz oranı ağırlıkça 10/1 tutulmuş ve hacimce % 10 katı yüklemesi yapılmıştır.

### 3.4. Pigmentlerin Karakterizasyonu

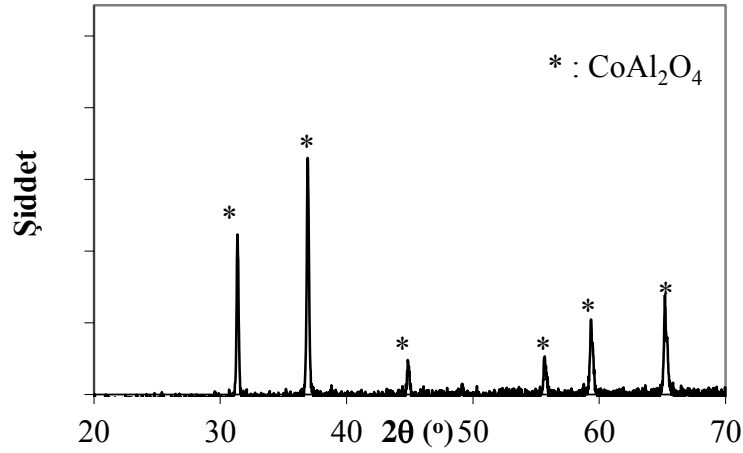
Öğütülen pigmentlerin ortalama tane boyut dağılımları, lazer difraksiyonu tane boyut dağılım cihazı (Malvern 2000, İngiltere) ile belirlenmiştir. BET (Quantachrome Autosorb 1-C, Amerika) cihazı yardımıyla tozların yüzey alanları (S) belirlenmiştir. Öğütme sonrasında pigmentlerin renk özelliklerinde değişiklik olup olmadığını belirlemek üzere spektrofotometre cihazı (Konica Minolta CM3600 d, Japonya) yardımıyla renk analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu doğrultuda, pigment tozları el presi yardımıyla peletlenmiş ve renk ölçümleri yapılmıştır. Ardından, öğütülen pigment tozlarının pişirim sonrası renk performanslarını belirlemek üzere ağırlıkça %1 oranında pigment, DEG+pasta bazına ilave edilerek pasta hazırlanmıştır. Hazırlanan pasta damlalıklı seramik bisküvi üzerine damlatılmış ve endüstriyel koşullara uygun olarak 10 °C/dak ısıtma hızı uygulanarak 1000°C de 4 dak bekletilerek pişirilmiş ve renk ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Renk özellikleri L\*, a\*, b\* ve ΔE\*<sub>ab</sub> değerleri olarak verilmiştir. Bu sistemde L\* açıklık veya koyuluk, a\* yeşil-kırmızı, b\* mavi-sarı değerlerini ifade etmektedir (Berns 2000). Referans ve numune arasındaki toplam renk farklılığı (ΔE\*<sub>ab</sub>), renk parametrelerindeki değişimin (ΔL\*, Δa\* ve Δb\*) fonksiyonu olarak belirlenmektedir. Buna göre;

$0 < \Delta E^*_{ab} < 0,5$  iken renk farklılığı gözle algılanamaz,  $0,5 < \Delta E^*_{ab} < 1,5$  durumunda gözün hassasiyetine bağlı olarak renk farklılığı zor ayırt edilebilir.  $\Delta E^*_{ab} > 1,5$  ise renk farklılığı gözle rahat bir şekilde algılanır (ICS, 2003).

Pigmentlerin içerdiği fazların belirlenmesinde x-ışını difraksiyon spektroskopisi (XRD, Rigaku Rint 2200, Japonya) kullanılmıştır. İnceleme  $2^\circ/\text{dak}$  ile  $10^\circ-70^\circ$  arasında gerçekleştirilmiştir. Pigment tozlarının kimyasal kompozisyonları x-ışınları floresans spektrometresi (XRF, Rigaku ZSX Primus, Japonya) ile belirlenmiştir. Öğütme sürecinde bilye ve öğütücü ortamın aşınmasından dolayı pigment tozlarının kirlenip kirlenmediğini tespit edebilmek amacıyla, öğütme öncesinde ve sonrasında pigmentlerin XRF ile kimyasal analizleri yapılmıştır.

### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Kobalt oksit ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) ve alümina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) toz karışımı  $1300^\circ\text{C}$ 'de kalsine edilerek D1 olarak kodlanan mavi renkli pigment tozları üretilmiştir. Kalsinasyon sonrasında başlangıç oksitlerinin tamamı spinel yapıdaki  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  fazına dönüşmüştür. (Şekil 1). Kalsinasyon sonrasında yapılan XRF analiziyle bu pigmentin kimyasal bileşiminin ağırlıkça % 46,88 oranında  $\text{Co}_2\text{O}_3$  ve % 52,97 oranında  $\text{Al}_2\text{O}_3$  den oluştuğu belirlenmiştir.

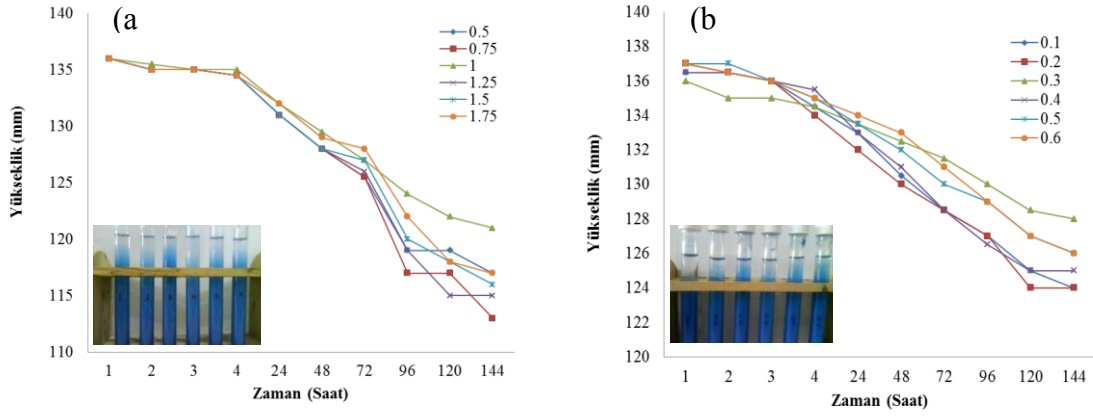


Şekil 1. Co-alüminat pigmentinin XRD paterni

#### 3.1. Sedimentasyon Testleri

Co-alüminat pigmentinin STPP ve Darvan C dağıtıcısı kullanılarak hazırlanan farklı süspansiyonlar için zaman-sedimentasyon yüksekliği ölçümleri Şekil 2'de sunulmuştur. Şekil 2a'da STPP içeriğinin etkisi görülmektedir. Ağırlıkça %1 STPP ilavesiyle uzun süre tozların askıda kalabildiği ve 144 saat'in sonunda da en

yüksek sedimentasyon yüksekliğinde olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuç, süspansiyonun bu koşullar altında iyi disperse olduğunu göstermektedir. Artan STPP içeriğine bağlı olarak süspansiyonların kararlılığı artmaktadır, dolayısıyla STPP ilavesi ile pigment tanelerinin yüzeyi elektrostatik olarak yüklenerek (Shaw, 1992) aglomerasyonu engellemektedir.



Şekil 2. CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pigmentlerinin farklı oranlarda STPP ve Darvan C içeren süspansiyonların sedimentasyon davranışı: (a) ağırlıkça % STPP ilaveli pigment süspansiyonu, (b) ağırlıkça % Darvan C ilaveli pigment süspansiyonu.

Darvan C ilave edilmiş süspansiyonlar için zaman-sedimentasyon yükseklikleri ölçümleri (Şekil 2b) incelendiğinde ise % 0,3 Darvan C içeren süspansiyonun uzun süre askıda kaldığı ve 144 saat'in sonunda maksimum sedimentasyon yüksekliğinde olduğu görülmüştür. Elde edilen sonuçların ışığında, öğütme aşamasında ağırlıkça % 1 oranında STPP veya % 0,3 oranında Darvan C içeren kararlı pigment süspansiyonları kullanılmıştır.

### 3.2. Öğütme

Ağırlıkça % 1 STPP ilaveli pigment süspansiyonu kullanılarak atritör ve eksenel değirmen olmak üzere iki farklı öğütücüde öğütme yapılmıştır. Tablo 1'de her iki değirmen tipi için ortalama 1,1 µm, 550 nm ve 230 nm'lik

tane boyutuna ulaşılma süreleri yer almaktadır. STPP ilaveli süspansiyonlarda 230 nm'lik tane boyutuna atritör tipi değirmen kullanıldığında 960 dak öğütme yapmak gerekirken eksenel değirmen ile aynı tane boyutuna ulaşmak için 360 dak yeterli olmaktadır. Bu nedenle, öğütmede tüketilen enerji miktarı dikkate alınarak pigment tozlarının öğütülmesi için eksenel değirmen tercih edilmiştir.

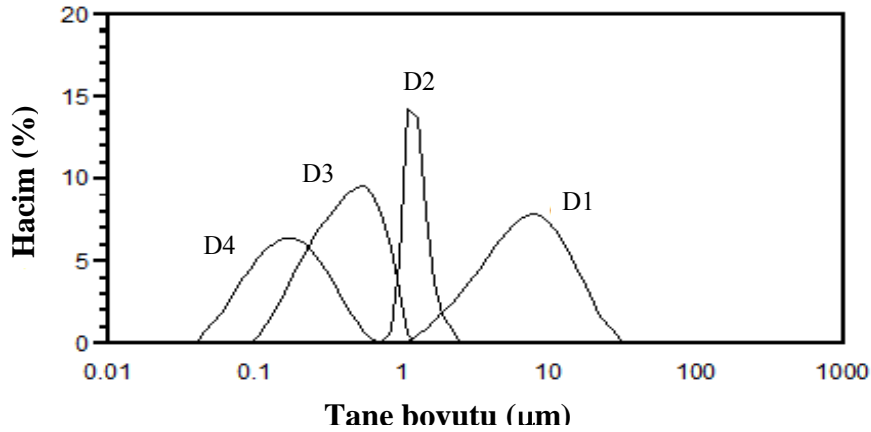
Eksenel değirmende dağıtıcı türü değiştirildiğinde tozların öğütme performansları da farklılık göstermiştir (Tablo 1). Ağırlıkça %0,3 Darvan C ile dağıtılan pigment süspansiyonlarının tane boyutunun % 1STPP içeren süspansiyonla karşılaştırıldığında 240 dak gibi daha da kısa sürede 230 nm'ye düştüğü tespit edilmiştir.

Tablo 1. Ağırlıkça % 1 STPP ve % 0,3 Darvan C içeren pigment süspansiyonlarının öğütülme süresi (dak)

Değirmen Tipi	Dağıtıcı	Öğütme Süresi (dakika)		
		D2 (1,1µm)	D3 (550nm)	D4 (230 nm)
Atritör	STPP	22	60	960
Eksenel	STPP	6	14	360
Eksenel	Darvan C	3	10	240

Atritör değirmende kayma gerilmeleri etkisiyle kırılma meydana gelir. Bilyalı değirmenler ise öğütme işlemi çoğunlukla kaskad hareketi ile sağlanır ve taneler bilyalar arasında oluşan basma kuvvetlerinin etkisiyle kırılır. Varino ve ark. (1997) tarafından yapılan çalışmada ifade edildiği üzere eksenel değirmende öğütme veriminin yüksek olması kırılma mekanizmaları ile açıklanabilir: öğütme sırasında tanelerin boyutları aşınma, bölünme ve parçalanma olmak üzere üç farklı mekanizma yardımıyla küçülür. Tanelerin sadece aşınması gerçekleşirse tane boyutunda önemli bir azalma gözlenmez. Dolayısıyla D2 için ilk 1 saat içerisinde aşınmanın gerçekleştiği ve bu nedenle tane boyutunda çok az oranda azalma olduğu (ortalama olarak 1 µm) söylenebilir (Şekil 3). Bölünme ve parçalanmada ise mekanik enerjinin etkisiyle tanelerde oluşan gerilim çatlak

ilerlemesine ve sonunda tanelerin parçalanmasına, bu da tane boyutunda önemli oranda düşüşe neden olur. Öğütme süresi arttığında, önce bölünme, sonrada parçalanma mekanizmasının daha baskın olduğu sonucu çıkarılabilir. İnkjet ile mürekkep püskürtülmesi sırasında püskürtülen pigment tanelerinin nozulları tıkamaması için tane boyut dağılımının kontrol altında olması beklenir. Bu nedenle öğütme sonrasında ortalama tane boyut değerinin yanı sıra tane boyut aralığı ve dağılımı da belirlenmiştir. Şekil 3 de görüldüğü üzere D1 numunesi (öğütme yapılmamış) 1 mikronun üstünde geniş tane boyut aralığına sahipken D2 kodlu numunenin dar tane boyut aralığında (1 mikron civarı), D3 ve D4 numunelerinde ise 1 mikronun altında geniş tane boyut aralığında olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 3. Eksenel değirmende Darvan C ile öğütülmüş tozların lazer difraksiyon sistemiyle ölçülen tane boyut dağılım grafiği

Tablo 2’de farklı öğütme sürelerinde öğütülmüş olan pigment tozlarının BET cihazı ile belirlenen yüzey alan ölçümleri yer almaktadır. Artan öğütme süresine bağlı olarak pigment tanelerinin

yüzey alanı artmış ve 240 dak sonunda 43,04 m<sup>2</sup>/g yüzey alanına ulaşmıştır.

Tablo 2. Öğütülen pigmentlerin BET cihazı ile ölçülen yüzey alanı değerleri

	(D1)	(D2)	(D3)	(D4)
<b>Yüzey Alanı (m<sup>2</sup>/g)</b>	5,22	6,42	17,71	43,04

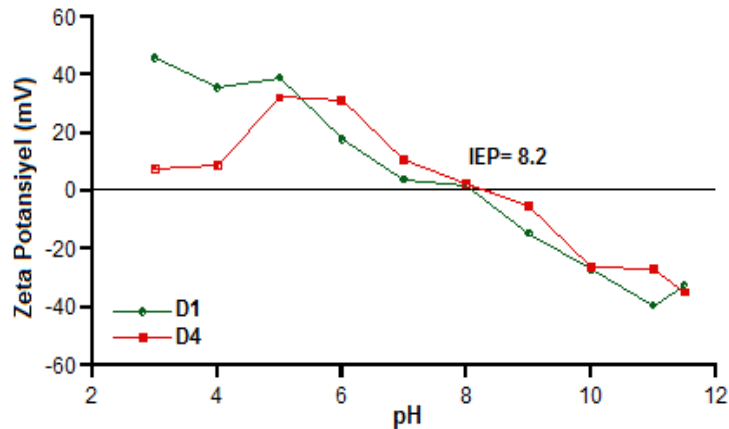
Pigment tozları tüm öğütme aşamalarında homojen ve tekli tane boyut dağılımı sergilemiştir. Mikron altı boyuta inilebilmesi için yüksek öğütme enerjisine ihtiyaç duyulmaktadır. Bununla birlikte öğütme enerjisi arttıkça tane boyutunun topraklanmadan dolayı artması söz konusu olabilir. Bu süreçte, kırılma, aglomerasyon ve deaglomerasyon eş zamanlı görülür ve süreç içerisindeki dengeler taneler arasındaki etkileşimlere göre değişmektedir. Sommer ve ark. (2006)'nın çalışmalarında yer aldığı üzere tane boyutunun azalması taneler arası çekim kuvvetlerini artırır ve topraklanma oluşur ve bu nedenle öğütme etkinliği azalır. Söz konusu topraklanma sorununu çözmek üzere farklı katkı maddeleri ilave edilerek pigment süspansiyonlarının topraklanma davranışı kontrol altına alınmış ve öğütme verimi artırılmıştır.

### 3.3.Pigment Özellikleri

Öğütme sonrası pigment tozlarının yüzey özelliklerinde meydana gelebilecek değişimleri belirlemek amacıyla aksel değirmende 240 dak süre boyunca öğütülen tozların pH'a bağlı olarak elektrokinetik davranışı incelenmiştir. Sentez sonrası öğütülmemiş ortalama 6,2 µm tane boyutuna sahip (D1) pigment tozları ile öğütlemeyle 230 nm tane boyutuna getirilen (D4) pigment tozlarının pH a bağlı olarak zeta potansiyel değişimi karşılaştırılmıştır (Şekil 5).

Öğütülmemiş ve öğütülmüş pigment tozlarının benzer zeta potansiyeli değişimi sergiledikleri görülmüş ve aynı izoelektrik (IEP) noktasına sahip oldukları belirlenmiştir. Dolayısıyla pigment tozlarının yüzey özelliklerinin öğütmeden etkilenmediği sonucuna varılmıştır. Ayrıca,  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  pigmentinin izoelektrik noktası (IEP) pH= 8,2 olarak belirlenmiştir. Literatürde  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  pigmentinin izoelektrik noktası konusunda güvenilir kaynak bulunmamaktadır ancak, kobalt oksit ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )'in izoelektrik noktasının pH=8'de, alüminyum oksit ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )'in pH=8,7-9 olduğu göz önünde bulundurulduğunda,  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ 'ün IEP değerinin her ikisi arasında yer alacağı sonucuna varılmıştır (Akdemir et al. 2011).

Oksit partiküllerin yüzeyi genellikle IEP noktasının üzerinde negatif olarak yüklenirken, IEP noktanın altında ise pozitif olarak yüklenir. Düşük zeta potansiyel değerlerinde ( $\pm 30$  mV) elektrostatik itme kuvvetlerinin zayıf olmasından dolayı süspansiyon kararsız hale gelir. Dolayısıyla ideal olarak kararlı süspansiyonlar  $\pm 30$  mV'dan yüksek potansiyel değerlerinde hazırlanabilir (Shaw, 1992). Bu nedenle zeta potansiyeli-pH grafiği incelendiğinde  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  pigment partikülleri pH'ı 9'dan büyük ve pH'ı 6'dan küçük olan süspansiyonlarda daha kararlı olmaktadır.



Şekil 4. Pigment tozlarının zeta potansiyel eğrileri

Çalışmada özellikle öğütme sürecinden gelebilecek değirmenden kirliliğini azaltmak üzere öğütme performansı, yoğunluğu ve aşınma direnci yüksek olan ZrO<sub>2</sub> bilye ve hazne kullanılmıştır. Buna rağmen öğütme sürecinden kirlilik gelebileceği ön görülerek öğütülmüş tozların XRF ile kimyasal analizleri gerçekleştirilmiştir (Tablo 3). Öğütülen pigment

tozlarının kimyasal analizlerinde öğütücü bilyelerden kaynaklanan ZrO<sub>2</sub> tespit edilmiştir. 230 nm tane boyutuna ulaşıldığında öğütücü hazne ve bilyelerden gelen ZrO<sub>2</sub> oranı ağırlıkça % 1,94 olarak belirlenmiştir. Bu oran oldukça düşük olduğu ve pigmentin renk performansını önemli derecede etkilemeyeceği ön görülmüştür.

Tablo 3. Eksenel değirmende Darvan C ile öğütülen pigmentlerin XRF ile belirlenen kimyasal analiz sonuçları

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>
<b>D1</b>	52,97	0,07	46,88	0,09
<b>D2</b>	52,71	0,26	46,79	0,23
<b>D3</b>	52,51	0,15	46,80	0,53
<b>D4</b>	50,97	0,19	46,90	1,94

Pigment özelliği açısından renk doygunluğu (kroma) ve şiddeti (parlaklığı) kontrol edilmesi gereken en önemli parametrelerdir. Bu nedenle öğütülmüş pigment tozlarının ve renkli pişmiş pastaların renk özellikleri kontrol edilmiştir. Öğütmenin renk özelliklerini etkileyip etkilemediğini belirlemek üzere pelet haline getirilen tozların spektrofotometre ile renk ölçümleri gerçekleştirilmiştir. 6,2 µm'lik pigment tozlarının renk özellikleri referans olarak kabul edilerek öğütülmüş tozların

referansa göre renk farklılıkları belirlenmiştir (Tablo 4). Öğütülmüş pigment tozlarında pişirim öncesi gözle görülebilen renk değişimi meydana gelmiştir ( $\Delta E^*_{ab} > 1,5$ ). Görsel olarak yapılan incelemelerde renklerde açık maviden turkuvaz maviye doğru ton farkı gözlenmiştir, başka bir deyişle -b\* değerlerinde değişim olmuştur. Buna karşılık olumlu yönde mavi renk şiddeti artmıştır (L\* değerleri azalmıştır).

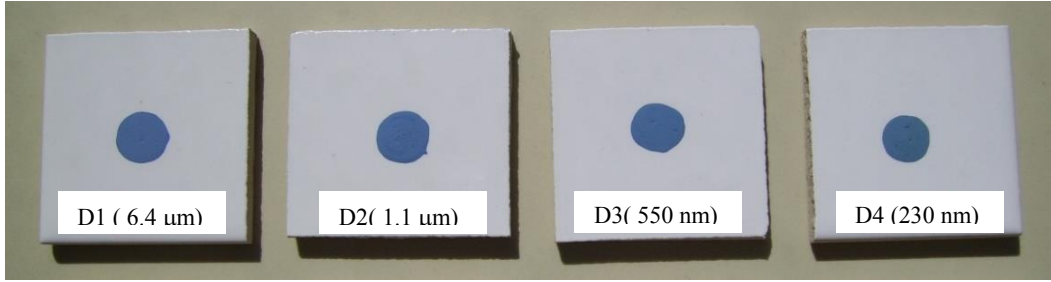
Tablo 4. Pigmentlerin renk özellikleri

Numune	Pişirim öncesi				Pişirim sonrası			
	L*	a*	b*	$\Delta E^*_{ab}$	L*	a*	b*	$\Delta E^*_{ab}$
D1	42,5	-12,8	-34,3	-	58,4	-10,6	-22,8	-
D2	44,0	-12,5	-34,3	1,6	57,0	-13,1	-24,9	3,5
D3	42,1	-12,9	-30,8	3,5	55,9	-14,7	-22,7	4,8
D4	31,7	-7,1	-21,6	17,6	56,5	-15,8	-16,5	8,4

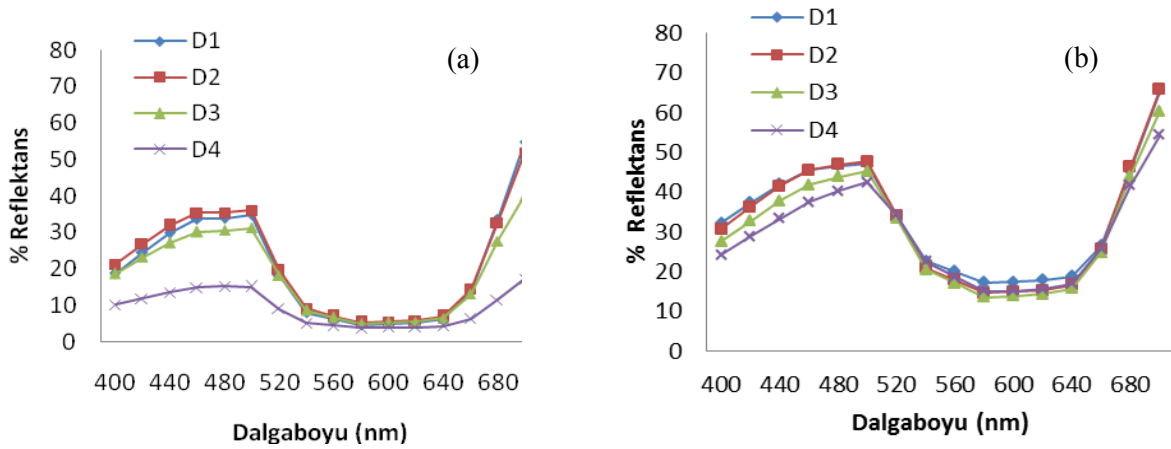
Ağırlıkça %1 oranında pigment tozları içeren pastaların 1000°C'de pişirilmesinin ardından renk ölçümleri yapılmıştır. Pişirim sonrasında rengin kromasında olumsuz etki yaratacak önemli bir renk değişimi tespit edilememiştir

(Şekil 5). Bu durum öğütme sonrasında pigmentin termal renk kararlılığını koruduğunu göstermektedir.





Şekil 5. Seramik karo üzerine damlatılmış ve 1000 °C’de pişirilmiş renkli pastalar



Şekil 6. a) Pigment tozlarının ve b) Pişmiş pastaların reflektans eğrileri

Şekil 6’da öğütülen pigmentler ve pigmentlerle renklendirilmiş pastaların UV-Vis spektrometresi ile ölçülen % reflektans değerleri sunulmuştur. Bu eğriler farklı renkler için karakteristik özellik taşır ve rengin hangi dalgaboyunda gerçekleştiğini gösterir. Pişmiş karolardan ölçülen reflektans eğrileri 400-700 nm dalgaboyu aralığında, öğütme sonrası rengin karakteristik özelliğini kaybetmediğini kanıtlamaktadır. Ayrıca, öğütülen pigment tanelerinin pişirim sonrası aynı dalga boylarında benzer reflektans değerleri sergilemesi renk kararlılığının olduğunu doğrulamaktadır.

$\text{CoAl}_2\text{O}_4$  mavi pigmenti, 540 nm’nin altında yansıma (reflection) özelliği, buna karşın 540nm-640nm dalga boyu aralığında yeşil-sarı bölgede kuvvetli absorpsiyon sergilemektedir. Öğütme sonrası D4 nolu mikron altı boyutlu pigmentlerin absorpsiyon özelliğinde artış gözlenmiştir.

Absorpsiyon şiddeti, 3 d orbital enerji seviyeleri arasındaki elektron geçişleriyle ilgilidir ve kristal yapıda meydana gelen distorsiyonlar dan etkilenir (Burns, 1970). Başka bir deyişle geçiş metal iyonlarında elektronlar arası etkileşim kristal yapı içerisinde atomlar arası mesafeden etkilenir: atomlar arası mesafenin değişmesi elektronlar arasındaki etkileşimi azaltarak elektronların zayıf bir şekilde uyarılmasına yol açar ve renk şiddetini azaltır (Nassau, 2001). Öte yandan tane boyutu azaldıkça öğütmenin etkisiyle kristal boyutu ve düzlemler arası mesafelerin değiştiği de bilinmektedir (Reed, 1995; Cullity 1956). Bu nedenle, literatür bilgilerinin ışığında, absorpsiyon özelliklerinin ve renk şiddetinin değişmesi, öğütme esnasında mekanik streslerden dolayı pigment tanelerinin kristal yapısında yer alan atom düzlemlerinin etkilenmesiyle açıklanabilir.

#### 4. SONUÇ

Bu çalışmada, inkjet dekorasyon mürekkeplerinde kullanılmak üzere geleneksel seramik yöntemle üretilen mavi renkli  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  pigmentinin mikron altı boyuta öğütülmesi ve öğütmenin renk özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Dağıtıcı olarak Darvan C ilave edilen süspansiyonlarda daha etkin bir öğütme gerçekleştirilmiştir. Eksenel değirmenle 240 dak gibi daha kısa sürede 230 nm tane boyutuna ulaşılmıştır. Öğütücü hazne ve bilyelerden  $\text{ZrO}_2$  kirliliği gelmesine rağmen pigmentlerin yüzey yükü ve izoelektrik noktası etkilenmemiştir. Pigment tozlarının tane boyutu azaldıkça renk tonunda mavi renkten mavi-turkuvaz renge doğru değişim olduğu tespit edilmiştir. Ancak bu değişim, pişirim sonrasında rengin kromasını önemli derecede etkilememiştir. Pişirim sonrasında öğütülmüş pigment renginin reflektans eğrilerinden görüldüğü üzere 400-700 nm dalgaboyu aralığında benzer reflektans değerleri sergilenmiştir. Sonuç olarak öğütme sürecinin, Co-Alüminat pigmentinin kimyasal ve termal kararlılığı üzerine olumsuz yönde bir etkisinin bulunmadığı ortaya çıkartılmıştır. Elde edilen sonuçlar mevcut mavi renkli Co-alüminat pigment tozlarının özel ve pahalı tekniklerle sentezlenmesine gerek duyulmadan mikron altı boyutlara öğütülerek inkjet mürekkeplerinde kullanılabilmesi göstermiştir.

#### 5. KAYNAKLAR

Akdemir, S., Ozel E., and Suvaci, E. (2011) Solubility of Blue  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  Ceramic Pigments in Water and DEG, *Ceramics International* 37, 863-870.

Atkinson, A., Doorbar, J., Hudd, A., Segal, D.L. ve White P.J. (1997) Continuous Ink-Jet Printing using Sol-Gel *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 8, 1093-1097.

Berns, R.S. (2000) *Billmeyer and Saltzman's Principles of Color Technology*, John Wiley & Sons, Inc. USA.

Burns, R.G. (1970) *Mineralogical application of crystal field theory*, Cambridge yayınları, Cambridge.

Busca, G., Lorenzelli, V., Bolis, V. (1992) Preparation, Bulk Characterization and Surface-Chemistry of High-Surface-Area Cobalt Aluminate, *Materials Chemistry and Physics* 31(3) 221-228.

Chen, Z., Shi, E., Li, W., Zheng, Y., ve Zhong, W. (2002) Hydrothermal Synthesis and Optical Property of Nano-Sized  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  Pigment, *Materials Letters* 55, 281- 284.

Coste, S., Bertrand, G., Coddet, C., Gaffet, E., Hahn, H., Sieger, H. (2007) High-Energy Ball Milling of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  Powders, *Journal of Alloys and Compounds*, 434-435, 489-492.

Cullity (1956) *Elements of x-ray diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, USA.

Eser, O., Kurama, S. (2010) The Effect of the Wet-milling Process on Sintering Temperature and the Amount of Additive of SiAlON ceramics, *Ceramics International* 36 (4)1283-1288.

Hassibi, M., Rogers, K.J., ve Yang, M. (1999) *Advances in Fine Grinding and Mill System Application in the FGD Industry*, Atlanta, Georgia, USA.

Hogg, R. ve Cho, H. (2000) A Review of Breakage Behavior in Fine Grinding by Stirred Media Milling, *Powder Science and Technology in Japan*, Kona, 18, 9-19.

Hoppert, H. (1996) Do All Grinding Balls Have The Same Quality, *Interceram*, 45, 166-173.

ICS (2003) *Colour, Pigments and Colouring in Ceramics*, Italian Ceramic Society, SALA, Italia.

Nassau, K. (2001) *The Physics and Chemistry of Color*, JohnWiley and Sons. Inc.USA.

Raimando, M., ve Baldi, G. (2009) Colour Performance of Ceramic Nano-Pigments, *Dyes and Pigments*, 80, 226-232.

- Reed, J. (1995) *Principals of Ceramic Processing*, John Wiley & Sons, Inc. (US).
- Shaw, D.J. (1992) *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Butterworth-Heizemenn, Oxford.
- Sommer, M., Stenger, F., Peukert, W., Wagner, N.J. (2006) Agglomeration and Breakage of Nanoparticles in Stirred Media Mills-a Comparison of Different Methods and Models, *Chemical Engineering Science* 61, 135-148.
- Szegvari, A., Yang, M. (1999) Attrition Grinding and Dispersing Equipment, Union Process Inc.
- Tusseau-nenez, S., Ganne, J.P., Maglione, M., Morell, A., Niepce, J.C and Pate, M. (2004) BST: Effect of Attrition Milling on Dielectric Properties, *Journal of European Ceramic Society*, 24, 3003-3011.
- Vari, A. (2004) *Raw Materials Preparation and Forming of Ceramic Tiles*, Sala, Italy.
- Varinot, C., Hiltgun, S., Pons, M., ve Dodds, J. (1997) Identification of the Fragmentation Mechanisms in Wet-Phase Fine Grinding in A Stirred Bead Mill, *Chemical Engineering Science*, 52, 3605-3612.
- Yungevis, H and Ozel, E. (2013), Effect of the Milling Process on the Properties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  Pigment, *Ceramics International* 39, 5503-5511.
- Zheng, J., Colin, C., Harris, S. P. (1997) The Effect of Additives on Stirred Media Milling of Limestone, *Powder Technology*, 91, 173-179.

