

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TABAN MALZEME EMAYE ARAYÜZ İLİŞKİLERİNİN EMAYE
KALİTESİNE ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ezgi YILMAZ

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

MAYIS 2014

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TABAN MALZEME EMAYE ARAYÜZ İLİŞKİLERİNİN EMAYE
KALİTESİNE ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Ezgi YILMAZ
521121012**

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Onuralp YÜCEL

Tez Eş Danışmanı: Dr. Alper YEŞİLÇUBUK

MAYIS 2014

ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince bilgi ve deneyimleri ile destek olup, görüş ve eleştirileri ile çalışmamı şekillendiren değerli danışmanım Prof. Dr. Onuralp YÜCEL'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Hem eş danışmanım, hem Arçelik'te birlikte çalışma fırsatı yakaladığım değerli bilgilerini ve desteğini eksik etmeyen, fikir ve önerileri ile kendimi geliştirmeme büyük katkı sağlayan Sn. Dr. Alper YEŞİLÇUBUK'a teşekkürü borç bilirim.

Yüksek lisans öğrenimim boyunca Arçelik A.Ş. Merkez Arge Malzeme Yöneticiliği'nde hem tezimi yürütme hem de çalışma imkanı sağladıkları için Arçelik ArGe Direktörü Sn. Cem KURAL, Malzeme ArGe Yöneticisi Sn. Dr. Mustafa SEZER ve tüm malzeme arge çalışanlarına teşekkür ederim.

Arçelik Arge laboratuvarlarında tez çalışmalarının gerçekleştirilmesinde önemli yardımları bulunan Sn. Sinan KARASU, Sn. Hasan BOZKURT, ve Sn. Sezgin KILIÇ'a bana çalışmalarım boyunca verdikleri destek için çok teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen Sn. Özge IŞIKSAÇAN'a, hem teknik hem manevi desteklerinden dolayı Arçelik'teki çalışma arkadaşlarım Semra PEKTAŞ, Pınar YAVUZ, Hakan ÖZKAN, Ali ÜNLÜTÜRK, Ceren ÖNEY, Merve ZAKUT, İpek ÜNVER ve Sevinç MERT'e, manevi destekleri için sevgili arkadaşlarım Sedef BAYRAK, Kübra KATMER ve Senem ŞAŞMAZ'a çok teşekkür ederim.

Hayatımın her anında, her koşulda bana inanan ve desteklerini esirgemeyen aileme, başarımın en büyük sebebi olarak gördüğüm biricik kardeşime sevgilerimi sunarım.

Mayıs 2014

Ezgi YILMAZ
Kimyager - Metalürji ve Malzeme
Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xix
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. EMAYE.....	3
2.1 Emaye Tanımı.....	3
2.2 Emayenin Tarihçesi	3
2.3 Emayenin Kimyasal Bileşimi	4
2.3.1 Ergitici hammaddeler	4
2.3.2 Refrakterler.....	5
2.3.3 Yapışmayı sağlayan maddeler.....	6
2.3.4 Opaklaştırıcılar	6
2.3.5 Renklendiriciler	6
2.4 Emaye Türleri	6
2.4.1 Astar emayeler.....	7
2.4.2 Üst kat emayeler.....	8
2.5 Emayenin Özellikleri	9
2.5.1 Sertlik	9
2.5.2 Yapışma direnci.....	9
2.5.3 Isıl ilekenlik.....	10
2.5.4 Termal şok direnci.....	10
2.5.5 Opasite.....	10
2.5.6 Renk.....	11
2.5.7 Kimyasal özellik.....	11
2.5.8 Asit direnci	11
2.5.9 Alkali direnci	11
2.6 Emaye Kaplanabilen Metaller	11
2.6.1 Ağır metaller.....	12
2.6.2 Hafif metaller	12
2.6.3 Asil metaller	12
2.7 Emayelik Saclar	12
2.7.1 Emayelik Çelik Sacların Sınıflandırılması	14
2.7.2 Emayelik çelik sac özellikleri.....	15
2.7.2.1 Kimyasal bileşim.....	15
2.7.2.2 Yüzey pürüzlülüğü	16
2.7.2.3 Mekanik özellikler	16

3. EMAYE KAPLAMA	17
3.1 Emaye Hazırlama ve Değirmen İşlemleri	17
3.2 Metal Yüzeyi Emaye Kaplama için Hazırlama	18
3.2.1 Mekanik temizleme	18
3.2.2 Kimyasal temizleme	18
3.3 Emaye Kaplama Prosesi	19
3.3.1 İki kat iki pişirim	20
3.3.2 İki kat iki pişirim	20
3.3.3 Tek kat tek pişirim	21
3.4 Emaye Kaplama Yöntemleri	21
3.4.1 Püskürtme (sprey) tekniği ile kaplama	21
3.4.2 Daldırma tekniği ile kaplama	22
3.4.3 Akıtma tekniği ile kaplama	23
3.4.4 Elektrostatik yöntem ile emaye kaplama	23
3.4.5 Elektroforez tekniği ile kaplama	24
3.4.6 Plazma yöntemi ile kaplama	24
3.5 Emaye Kalite Kontrol Yöntemleri	25
3.6 Emaye Hataları	25
3.6.1 Balık pulu (Fish scales)	25
3.6.2 Kabarcık (Blister)	26
3.6.3 Yanma (Burn off)	26
3.6.4 Karbon kaynaması	27
3.6.5 Su izi	27
3.6.6 Portakal kabuğu	28
3.6.7 Yıldızlar şeklinde noktalar	28
3.6.8 Kirlenmeler	29
3.6.9 Zayıf yapışma	29
4. EMAYE – METAL ARAYÜZ İLİŞKİSİ	31
4.1 Mekanik Bağ Teorisi	31
4.2 Kimyasal Bağ Teorisi	33
4.3 Difüzyon Teorisi	35
4.4 Literatürde Yapılan Diğer Araştırması	37
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	45
5.1 Kullanılan Hammadde ve Teçhizat	45
5.1.1 Kullanılan hammaddeler	45
5.1.2 Teçhizat	48
5.2 Deneylerin Yapılışı	49
5.2.1 Taban malzemenin hazırlanması	49
5.2.2 Emaye tozlarının hazırlanması	49
5.2.3 Pişirme	49
5.2.4 Deneysel çalışmaların planlanması	50
5.3 Karakterizasyon	52
5.3.1 Metalografik numune hazırlama	52
5.3.2 Renk ölçümü	53
5.3.3 Kalınlık ölçümü	53
5.3.4 Yüzey pürüzlülüğü ölçümü	54
5.3.5 Çizilme testi	54
5.3.6 SEM analizi	55
5.3.7 Darbe testi	55

6. DENEYSEL SONUÇLAR.....	57
6.1 Pişme Süresi ve Pişme Sıcaklığı Parametrelerinin Belirlenmesi.....	57
6.1.1 Pişme süresi parametresinin incelenmesi	57
6.1.2 Pişme sıcaklığı parametresinin incelenmesi	60
6.1.3 SEM analizi	61
6.2 Kobalt Oksit Oranı Düşük Beyaz Emaye ile Yapılan Deney Sonuçları.....	64
6.3 Beyaz ve Siyah Emaye Karışımı ile Yapılan Deney Sonuçları	65
6.3.1 Renk ölçümü.....	65
6.3.2 Kalınlık ölçümü.....	65
6.3.3 Darbe testi.....	67
6.3.4 SEM analizleri	68
6.4 Yüzey Pürüzlülüğü Değiştirilmiş Taban Üzerine Emaye Kaplama	75
6.5 Elektrostatik ve Yaş Sprey Kaplama Yöntemlerinin Kıyaslanması	79
7. SONUÇ.....	81
KAYNAKLAR	85
ÖZGEÇMİŞ.....	89

KISALTMALAR

SEM : Taramalı elektron mikraskobu
EDS : Enerji dağılım spektroskopisi

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1: Emaye Bileşimi.	5
Çizelge 2.2: Emaye kaplamaya uygun sac malzemelerin kodlamaları.....	15
Çizelge 2.3: Emaye kaplanabilen çelik sacların mekanik özellikleri.	16
Çizelge 3.1: Yüzey temizleme banyoları.....	19
Çizelge 5.1: Taban malzeme bileşimi.....	45
Çizelge 5.2: Yapışması kötü (beyaz) emayenin kimyasal bileşimi.	46
Çizelge 5.3: Yapışması iyi (siyah) emayenin kimyasal bileşimi.	47
Çizelge 5.4: Yüzey pürüzlülüğü ölçümleri.	49
Çizelge 5.5: Farklı pişme süresi ve sıcaklığı uygulanan siyah emayenin deney şartları.	50
Çizelge 5.6: Beyaz emaye numunelerinin deney koşulları.....	51
Çizelge 5.7: Deneysel çalışmada kullanılan emaye bileşim oranları.	51
Çizelge 6.1: 830°C – 4,5 dakika numunesinin 1. Bölge elemental analizi.....	62
Çizelge 6.2: 830°C – 4,5 dakika numunesinin 2. Bölge elemental analizi.....	62
Çizelge 6.3: 830°C – 4,5 dakika numunesinin 3. Bölge elemental analizi.....	62
Çizelge 6.4: Emaye karışımları için renk ölçümü.	65
Çizelge 6.5: %50 Beyaz emaye içeren emaye bileşiminin 1 nolu bölgenin elemental analizi.....	69
Çizelge 6.6: %20 Beyaz emaye içeren emaye bileşiminin 1 nolu bölgenin elemental analizi.....	71
Çizelge 6.7: %10 beyaz emaye %90 siyah emayenin 1. Bölge analiz sonucu	73
Çizelge 6.8: %10 beyaz emaye %90 siyah emayenin 2. Bölge analiz sonucu	73
Çizelge 6.9: %10 beyaz emaye %90 siyah emayenin 3. Bölge analiz sonucu	74

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Emaye kaplama ile süsleme yapılan örnekler.	1
Şekil 1.2: Emaye kaplama kullanım alanları.	2
Şekil 2.1: Bir U tip fırında astar kat emayenin fırınlanması.....	8
Şekil 2.2: Altın metali üzeri emaye kaplama.	12
Şekil 2.3: Emaye uygulamaları açısından demir-çelik sınıflandırması.....	14
Şekil 3.1: Emaye öğütme değirmeni.....	17
Şekil 3.2: Emaye kaplama prosesleri.....	20
Şekil 3.3: Püskürtme yöntemi ile emaye kaplama.	21
Şekil 3.4: Daldırma yöntemi ile emaye kaplama.	22
Şekil 3.5: Elektrostatik toz kaplama sistemi.....	23
Şekil 3.6: Elektroforez düzeneği.....	24
Şekil 3.7: Elektroforez yönteminin şematik gösterimi	24
Şekil 3.8: Balık pulu hatası.	25
Şekil 3.9: Kabarcık hatası.	26
Şekil 3.10: Yanma hatası.	27
Şekil 3.11: Karbon kaynaması hatası.	27
Şekil 3.12: Su izi hatası.	28
Şekil 3.13: Portakal kabuğu hatası.....	28
Şekil 3.14: Yıldız hatası.....	29
Şekil 4.1: Emaye yüzey yapışma ilişkisinde yüzey pürüzlülüğü	31
Şekil 4.2: Dentritik yapı oluşumu.....	32
Şekil 4.3: Emaye taban malzeme arasındaki dentritik yapı oluşumu.	32
Şekil 4.4: Ellingham Diyagramı.	34
Şekil 4.5: (a) Emaye kaplama ve çelik arasındaki ara yüzeyin şematik görünümü (b) SEM görüntüsü.....	35
Şekil 4.6: Metal emaye kaplama arayüzeydeki difüzyon olayının şematik gösterimi	36
Şekil 4.7: Metal emaye arayüzeydeki element difüzyonunun SEM görüntüsü.....	36
Şekil 4.8: ESEM ile emayenin farklı sıcaklıktaki mikroyapı incelemesi.	37
Şekil 4.9: Kobalt içeren ve içermeyen emayelerin darbe testi sonucu.	38
Şekil 4.10: Pişme sürelerinin dentritik yapı oluşumuna etkisi a)1dk b)3dk c)5dk d)10dk e)15dk.	38
Şekil 4.11: a)Kobalt içeren b)Kobalt içermeyen emayeye yapılan darbe testi sonucu	39
Şekil 4.12: Emaye taban malzeme arayüz incelemesi a) Ön işlem yok b) Nikel ile ön işlem c) Kobalt ile ön işlem.	40
Şekil 4.13: a) Demir ve silisyum konsantrasyon değişimi b) Arayüzdeki manyetik ve fayelit fazlarının gösterimi c) Silisyum için EDX elemental haritalama d) Demir için EDX elemental haritalama.	41

Şekil 4.14: Taban malzeme emaye arayüzünde element difüzyonunun şematik gösterimi.....	42
Şekil 4.15: a) Nikel ön işlemlili emaye arayüz incelemesi a-Nikelce zengin baloncuk b-Ni-Fe arayüz bölgesi c-Fe-Ni zengin adacık d-Silikaca zengin faz b)Nikel önışlemsiz arayüz incelemesi.....	42
Şekil 4.16: Nikel yüzey hazırlama işleminin şematik gösterimi.	43
Şekil 5.1: Elektrostatik sprey kabini.	48
Şekil 5.2: Yaş sprey tabancası.	48
Şekil 5.3: Numune hazırlamada kullanılan cihazlar – Kesme, bakalite alma ve zımparalama cihazı.....	52
Şekil 5.4: Renk ölçüm cihazı.	53
Şekil 5.5: Kalınlık ölçüm cihazı.	53
Şekil 5.6: Optik profilometre.	54
Şekil 5.7: Çizilme testinde kullanılan cihaz.....	54
Şekil 5.8: SEM cihazı.	55
Şekil 5.9: Darbe testi cihazı.	55
Şekil 5.10: Darbe testi skalası.....	56
Şekil 6.1: Pişme sürelerinin dentritik yapı oluşumuna etkisi a) 3dk b) 3.5dk c) 4dk d) 4.5dk e) 5dk.....	58
Şekil 6.2: 1-2-3 ve 3.5 dakika pişirilen emaye kaplamaların darbe testinden sonraki görünümü.	58
Şekil 6.3: 4 dakika pişirilmiş emaye kaplamanın darbe testinden sonraki görünümü.	59
Şekil 6.4: Emaye kaplı plakaların farklı yerlerine yapılan darbe testi sonrası görünümü.	59
Şekil 6.5: a)830°C’de ve b)840°C’de 4 dakika pişmiş numunelerin arayüz görüntüsü.	60
Şekil 6.6: a)830°C’de ve b)840°C’de 4.5 dakika pişmiş numunelerin arayüz görüntüsü.	60
Şekil 6.7: a)830°C’de ve b)840°C’de 5 dakika pişmiş numunelerin arayüz görüntüsü.	61
Şekil 6.8: Arayüzde elemental analizi yapılan bölgelerin gösterimi (830° - 4,5 dk). 61	
Şekil 6.9: Taban malzeme – emaye arayüzdeki çizgisel elemental analiz.	63
Şekil 6.10: Farklı pişme süreleri uygulanan beyaz emaye kaplı numunelerin görünümü.	64
Şekil 6.11: 5.5 dakika pişirilen numunenin kesme esnasında yüzeyden atmasının gösterimi.	64
Şekil 6.12: %50 ve %20 Beyaz emaye içeren karışımların kaplamalarının kalınlık ölçümü.	66
Şekil 6.13: Emaye kaplamaların darbe testi sonucu.	67
Şekil 6.14: % 50 , %20 ve %0 beyaz emaye içeren emaye bileşimlerine ait arayüz görüntüsü.....	68
Şekil 6.15: %50 Beyaz emaye içeren emaye bileşimi 69	
Şekil 6.16: %50 Beyaz emaye içeren kaplamanın çizgisel analizi 70	
Şekil 6.17: %20 Beyaz emaye içeren emaye bileşimi 70	
Şekil 6.18: %20 Beyaz emaye içeren kaplamanın çizgisel analizi 71	
Şekil 6.19: %10 beyaz emaye %90 siyah emaye içeren karışımın SEM görüntüsü.. 72	
Şekil 6.20: %10 beyaz emaye %90 siyah emayenin arayüz çizgisel analiz sonucu.. 74	
Şekil 6.21: %100 Siyah emayenin tutunma testi sonucu (kumlama yapılmayan, az kumlama yapılan ve çok kumlama yapılan)..... 75	

Şekil 6.22: %90 Siyah emaye içeren bileşimin tutunma testi sonucu (kumlama yapılmayan, az kumlama yapılan ve çok kumlama yapılan).	75
Şekil 6.23: %80 Siyah emaye içeren bileşimin tutunma testi sonucu (kumlama yapılmayan, az kumlama yapılan ve çok kumlama yapılan).	76
Şekil 6.24: %70 Siyah emaye içeren bileşimin tutunma testi sonucu (kumlama yapılmayan, az kumlama yapılan ve çok kumlama yapılan).	76
Şekil 6.25: %60 Siyah emaye içeren bileşimin tutunma testi sonucu (kumlama yapılmayan, az kumlama yapılan ve çok kumlama yapılan).	77
Şekil 6.26: %50 Siyah emayenin tutunma testi sonucu (kumlama yapılmayan, az kumlama yapılan ve çok kumlama yapılan).....	77
Şekil 6.27: %40 Siyah emayenin tutunma testi sonucu (kumlama yapılmayan, az kumlama yapılan ve çok kumlama yapılan).....	77
Şekil 6.28: %30 Siyah emayenin tutunma testi sonucu (kumlama yapılmayan, az kumlama yapılan ve çok kumlama yapılan).....	78
Şekil 6.29: %20 Siyah emayenin tutunma testi sonucu (kumlama yapılmayan, az kumlama yapılan ve çok kumlama yapılan).....	78
Şekil 6.30: %10 Siyah emayenin tutunma testi sonucu (kumlama yapılmayan, az kumlama yapılan ve çok kumlama yapılan).....	78
Şekil 6.31: %0 Siyah emayenin tutunma testi sonucu (kumlama yapılmayan, az kumlama yapılan ve çok kumlama yapılan).....	78
Şekil 6.32: %80 beyaz %20 siyah emaye içeren bileşimin a) elektrostatik toz ve b) yaş sprey yönetmi ile kaplanması	79
Şekil 6.33: %50 beyaz %50 siyah emaye içeren bileşimin a) elektrostatik toz ve b) yaş sprey yönetmi ile kaplanması	79
Şekil 6.34: %20 beyaz %80 siyah emaye içeren bileşimin a) elektrostatik toz ve b) yaş sprey yönetmi ile kaplanması	80

TABAN MALZEME EMAYE ARAYÜZ İLİŞKİLERİNİN EMAYE KALİTESİNE ETKİSİ

ÖZET

Emaye, oksit yapıdaki inorganik bileşenlerden oluşan metal taban üzerine bir veya birkaç kat uygulanarak 800-870°C pişirme sıcaklıklarında ergitilerek metal taban üzerine yapışması sağlanan camsı görünüme sahip bir kaplama malzemesidir. Kaplamanın taban malzemeye yapışma performansı kaplamanın kalitesini belirlemektedir.

Emaye kaplamalar dekoratif olmaları, korozyona karşı dayanıklı olmaları, ısı dirençlerinin yüksek olması, termal şoklara dayanıklı olması ve renk bakımından kararlı olmaları sebebiyle endüstride birçok alanda kullanılmaktadırlar. Beyaz eşya endüstrisinde de pişirici cihazlarda şasi ve tepsilerde yaygın olarak kullanılmaktadırlar.

Emaye kaplamanın taban malzemeye yapışma mekanizması; kimyasal teorem, mekanik teorem ve difüzyon teoremi olmak üzere üç temel mekanizma ile açıklanmaktadır. Kimyasal teori; emaye içerisinde bulunan kobalt oksit ve nikel oksit gibi metal oksitlerin taban malzemedeki demir tarafından indirgenmesi ile oluşan reaksiyonlara dayanmaktadır. Oluşan bu reaksiyonlar ile taban ile emaye arasında kimyasal bir bağ oluşmaktadır. Mekanik teori, taban malzeme ile emayenin temas ettiği alan ile doğru orantılı olmakla birlikte artan yüzey pürüzlülüklerinde emaye tutunmasının daha iyi olduğu yapılan çalışmalarda görülmüştür. Aynı zamanda demir ile kobalt oksit ve nikel oksit arasında gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar ile demirin FeO'ya yükseltgenmesi sonucu viskozitesi daha düşük olan FeO emaye içerisine dentritik yapılar oluşturarak taban malzemenin emayeye temas ettiği alanı arttırarak mekanik tutunma sağladığı bilinmektedir. Emayenin pişme sıcaklığında, oluşan kimyasal reaksiyonlar sonucunda kobalt oksit ve nikel oksidi indirgeyen demir FeO bileşiğini oluşturmaktadır. Bu Fe⁺² iyonlarının pişme esnasında emaye içerisine difüze olduğu tespit edilmiştir.

Bu çalışmada taban malzeme - emaye yapışma mekanizmasının açıklanması amacıyla; farklı bileşimde emaye tozları, farklı yüzey pürüzlülüğüne sahip taban malzemeler üzerine kaplanıp pişirilerek tutunma mekanizmaları incelenmiştir.

Yapılan çalışmalarda; tutunmayı sağlayan kobalt oksit bileşiğinin farklı oranda içeren emaye bileşimleri hazırlanarak tutunma dereceleri, arayüz incelemeleri, dentritik yapı oluşumu incelenerek, yapışma mekanizmasının açıklanması ve tutunma özelliği iyi kalitesi arttırılmış emaye kaplama üretilmesi planlanmıştır.

Deneysel çalışmalar 100x100x8 mm ebatında Arçelik Bolu Pişirici Cihazlar İşletmesinden temin edilen DC 04 ED sac ve Ferro firmasından temin edilen yapışma kabiliyeti kötü beyaz emaye ve Gizem Frit'ten temin edilen yapışması iyi siyah emaye tozları ile gerçekleştirilmiştir. Elektrostatik toz sprej cihazı ve yağ spray tabancası ile kaplanan numuneler 830°C'de 4 dakika pişirilmiştir.

Numunelerin yapışma mekanizmasını açıklamak amacıyla, SEM cihazı ile arayüz incelemesi yapılmış; kimyasal reaksiyonlar, elementel difüzyon ve dentritik yapı oluşumu araştırılmıştır. Emaye uygulanan numunenin, metale hangi derecede yapıştığı belirlenebilmesi için darbe testi yapılarak, sonuçlar darbe skalası ile belirlenmiştir.

Yapışma mekanizmasının kimyasal yaklaşımını açıklamak için emaye bileşimindeki kobalt oksit oranı değiştirilmiştir. Mekanik etkinin incelenebilmesi için kaplama yapılan yüzeylerin pürüzlülüğü değiştirilmiştir. Emaye kaplamaların tutunma derecelerinin belirlenebilmesi için darbe testleri yapılmıştır.

Deneysel çalışmalar sonucunda; optimum pişme süresi 4 ve 4.5 dakika, optimum pişme sıcaklığı 830°C olarak belirlenmiştir.

Deneysel çalışmalar; emaye içerisindeki kobalt oksit oranı arttıkça emaye taban malzeme tutunmasının iyileştiğini göstermektedir. Bu veriler emayenin yapışması için demir ile emaye arasındaki kimyasal reaksiyonun kobalt oksit ve nikel oksit üzerinden gerçekleştiğinin ispatıdır ve kimyasal teori ile açıklanmaktadır. Emayenin pişme sıcaklığında demir elementinin oksitlenerek FeO, emaye içerisindeki kobalt oksit ve nikel oksitin indirgenerek metalik kobalt ve nikel oluşturması ile emaye ile taban malzeme arasında tutunma sağlanmaktadır. Bu sebeple; emaye içerisindeki nikel ve kobalt oranı azaldıkça emayenin tutunma özelliği kötüleşmektedir.

Arayüze yapılan SEM analizinde, çizgisel olarak element oranının değişimine bakıldığında; taban malzemeye yakın bölgedeki demir konsantrasyonunun emayenin diğer bölgelerindeki demir oranından fazla olduğu görülmektedir. Bu olay kimyasal teoride belirtilen reaksiyonlar sonucunda, tabandan gelen demir elementinin emayenin pişme sıcaklığında oksitlenerek Fe⁺² kationunu oluşurması ve bu kationun emaye içerisinde ilerlemesi ile açıklanmaktadır. Literatürde bu durum emaye taban tutunma mekanizmasının difüzyon teoremi olarak açıklanmaktadır.

Emaye kaplamanın yapıldığı taban malzemenin yüzey pürüzlülüğü değiştirilerek denemeler yapılmıştır. Emaye taban malzeme arasında tutunma için yeterli miktarda kobalt oksit içeren emaye bileşimlerinde, taban malzemenin yüzey pürüzlülüğü arttıkça emayenin tutunmasının iyileştiği gözlemlenmektedir. Bu olay literatürde mekanik teori ile açıklanmaktadır.

Deneysel çalışmalar süresince iki çeşit kaplama yöntemi kullanılmıştır. İki yöntem ile kaplanan numunelerin tutunma özellikleri kıyaslandığında yaş sprej tabancası ile kaplanan numunelerin tutunmaları, elektostatik sprej tabancası ile kaplanan numunelerden daha zayıf durumdadır.

SUBSTRATE – ENAMEL INTERFACE RELATION AND IMPACT ON QUALITY OF ENAMEL

SUMMARY

Enamel consist inorganic metal oxide components and can be applied one or more coat on the metal substrate by melting from 800 to 870°C at the heating temperatures of the adhesion is provided a coating material having a glassy appearance. Adhesion of the coating to the substrate determines the quality of the coating performance.

Vitreous enamel play a very important role in the coating production process of steel in accordance with the technical and esthetic properties induces by the enamel to the final material. Vitreous enamel coatings show excellent resistance to chemical degradation processes as well as a good resistance to tribological phenomena such as abrasive wear. Enamel coatings are generally defined as a substantially vitreous glassy inorganic layer bonded to various metal substrates by fusion at the defined temperature.

Vitreous enamel has been used for many centruies in artistic field for manufacturing jewels, art objects, religious items and other pieces of work, owing to its attractive appearance with brillant colours. With the advent of the industrial recolution since 18th century, the use of enamel began to spread over several products on industrial scale, such as household goods, furnishing, and interior decoration items.

Several functional prooprties of this coatings like corrosion protection, resistance to heat, mechanical damage, resistive to acidic solutions made enamel very used for many applications.

The 1950s-1960s represented the gold age of the enamel. The only limitation was related to the limited range of colours; white, brown, black ang grey.

The key factor affecting the functionality of the final material is the achievement of a good bond between the enamel and the metal substrate during the enameling process. Several factors could affect interface reactions and the adhesion mechanism between the glass coatings and the metal substrate such as chemical composition of enamel, the type of steel, the roughness of the metal surface, the heating process and the temperature of glazing, the atmosphere of the oven and so on.

The enamelling procedure on a steel surface has been studied by many researches from various points of view. To ensure good adherence of the enamel, fiddrent methods of pre-treatment of the steel sheets plates have been tested including pickling using dilute sulfiric acid, high power diode laser surface treatment and electrochemicalprocessing. With the aim of modifying structure and composition of the steel-enamel interface, doping of enamels with selected transition metal elements or pre-treatment of the steel surfaces with such elements has also been used. Most commonly used elements include Ni, Co and Ti. Doping of enamel with Co or pre-treatment of the steel surface with Co was observed to be more effective than

procedures with Ni, Ti or taht without any transition elements. Transition metal pre-treatment leads more complex oxidation of the steel surface.

Adhesion mechanism of the enamel coating explained with three basic adhesion mechanism; chemical theory, mechanical theory and diffusion theory. Chemical theory indicate that; a continuous shift of the type of bond must be achived in the region of the phase boundary from the metallic bond of the base metal via an oxide adherence layer to the ionic bond of the enamel layer. Mechanical theory is defined by; the prerequisite for good adherence is roughning of the interface surface leading to a tight mechanical clinging of the enamel to the steel surface. Such roughning of surface is obtained when the attack on the iron in microscopic ranges is not uniform, but occurs as concantrated localized attack.

Additionaly, there are other theories such as electrolytic theory and dentritic theory which are used to analyze the adherence of the enamel and metallic matrix. However, none of the theories can adequately describe adhesion for all systems. In electroytic theory the adhesion oxides, mainly cobalt and nickel oxides (CoO and NiO) play an important role which is complicated and diffucult to explain. According to this theory the base metal reduces the oxides in the enamel to the metallic state during firing process. These adherence promoting metals are believed to form shorted galvanic cells that strongly corrode the base metal. Respect to the dentritic theory; the dentrites with tooth like apperance have the essential role in the adherence in the interface. The dentrites are form in which metal normally crystalizes from the melt, aqueous solutions or any nonmetallic liquid in which compounds of the metal to the enamel tending to attach the enamel mechanically to the metal base after cooling.

Traditionally cobalt containing glasses are normally used as a pocelain enamel but cobalt-free enamel glasses were developed in response to the critical shortage of cobalt raw materials in the world market in the 1970s. This is because of the food contact regulatıons. The material which contact with food has some limitations about the heavy elements. So the consantration of some elements like cobalt and nicel which has an important role in the adhesion mechanism of enamel should be in limits.

In the studies; cobalt oxide compound that delivers the adhesion of enamel prepared various proportions and examining adhesion degree, interface views, dentritic structure formation for explaining adhesion mechanism and produce good adhesion property of enhanced enamel coating. In this study the substrate enamel adhesion mechanism investigated with; enamel powders with different composition and different surface roughness.

Experimental studies made by 100x100x8 mm sized DC 04 ED steel which obtained from Arçelik Bolu Cooking Appliances Factory, white enamel powder which has poor adhesion obtained from Ferro company, black enamel powder which has good adherence obtained from Gizem Frit Company. Samples coated with electrostatic powder spray device and baked 830°C for 4 minutes.

In order to clarify the adhesion mechanism of the samples; interface analysis made with SEM device to investigate chemical reactions, elemental diffusion and formation of dentritic structure. Enamel coating applied and made impact test to the samples for determine the adhesion degree of the enamel to the metal. For determining the effect of the mechanical theory, enamel coated on surface which have different roughness.

As a result of the experimental studies; optimum firing temperature is decided 830°C and optimum firing time 4 and 4.5 minutes. To explain enamel adhesion mechanism the impact test made to various ratio of the cobalt oxide coating enamel.

Experimental studies shows that; increasing ratio of the cobalt oxide in the enamel increases the adhesion of the enamel. These data for the adhesion of the enamel with the enamel chemical reaction between iron and nickel oxide, cobalt oxide proves that carried out via and is illustrated by the chemical theory. In enamel firing temperature; iron oxidized to the FeO, cobalt oxide and nickel oxide into the enamel become metallic cobalt and nickel. For this reason; decreasing in the proportion of nickel and cobalt within the enamel, the adhesion of the enamel decreases.

Interface analysis with the SEM and linear change rate of the element shows that; iron concentration in the region close to the substrate is higher than the other parts of enamel. Iron concentration in the region close to the substrate in other parts of the enamel are seen to be more than the percentage of the iron in enamel. As mentioned in the chemical theory, the iron from base element in the firing temperature oxidizes to the Fe⁺² and diffuse in to the enamel. In literature, this is described in diffusion theorem.

Enamel coated on the surface which have different surface roughness. The experimental studies shows that with the increasing surface roughness, the adhesion of the enamel increases. In literature this phenomenon is explained by the theory of mechanics.

During experimental work were used to kinds of coating methods. Adhesion properties of the coated samples of the two methods compared with the age of the sample coated with the adhesion of the spray gun by the electrostatic spray gun is more effective.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Emaye ateşten doğan, atmosfer koşullarından etkilenmeyen ve korozyon dayanımı yüksek bir kaplama türüdür. Tarihte son derece gelişmiş kaplama teknikleri olarak bilinen emaye uygulama yöntemleri ilk olarak eski çağlarda takı ve süs eşyalarının renklendirilmesi ve süslemesinde kullanılmıştır (Url-1). Şekil 1.1’de süsleme amaçlı yapılan emaye kaplamalara örnek verilmektedir.



Şekil 1.1: Emaye kaplama ile süsleme yapılan örnekler.

Emaye; koruyucu, fonksiyonel ve dekoratif amaçlı kullanılan metaller üzerinde kullanılan inorganik bir kaplamadır. Emayeleme işlemi; taban malzemedeki kullanılan metalin direnç, şekillendirilebilirlik ve hafifliğini, emaye kaplamanın hijyen ve sertlik özelliklerini birleştirilerek yeni bir malzeme oluşturmak amacıyla yapılmaktadır (Url-1).

Emayenin hammaddesine “frit” denir. Frit, kendisini oluşturan anorganik maddelerin 1000-1500°C’de ergitilip, hızlı soğutma ile elde edilen camsı granül ya da pullardır. Her emaye fritinin kimyasal bileşimi, istenilen emaye özelliklerine bağlı olarak değişmektedir (Çavuşoğlu, 2011).

Emayenin kimyasal bileşiminin değiştirilmesi ile kaplamaya farklı fonksiyonel özellikler kazandırılması mümkündür. Emayenin bilinen en önemli avantajları; sıcaklık dayanımı, termal şok dayanımı (-50° ile 450°C arasında), yüksek korozyon dayanımı, yüksek çizilme direnci, asit ve baz gibi kimyasallara karşı dirençli olmasıdır. Parlak olması ve farklı renklerde uygulanmasının mümkün olması sebebiyle süsleme olarak uygulanabilmektedir.

Emaye kaplama endüstriyel uygulamalarda demir malzemeler için koruma olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda alüminyum, bakır ve paslanmaz çelik taban malzemeler üzerine emaye kaplama yaygınlaşmaktadır (Url-1)

Emaye kaplamalar, diğer kaplamalara kıyasla çok daha avantajlı olduğundan Şekil 1.2'deki gibi birçok alanda kullanımları mümkündür. Pürüzsüz, parlak ve bakteri üremesine olanak vermeyen bir kaplama olması sebebiyle banyolarda küvet ve evyelerde kullanılmaktadır. Frit kompozisyonu değiştirilerek kolay temizlenebilen emaye yapmak mümkündür. Bu bileşime sahip emayeler ocak üstü, fırın ve tepsi uygulamalarında kullanılmaktadır. Farklı renkte emaye kaplamaları tencere, tava ve mutfak eşyaları uygulamalarında kullanılmaktadır. Asit ve baz gibi kimyasallara olan direnci sayesinde kimyasal saklama kaplarında kullanılmaktadırlar (Url-1).



Şekil 1.2: Emaye kaplama kullanım alanları.

Emaye kalitesini belirleyen en önemli özellik emayenin taban malzemeye tutunma kabiliyetidir. Emaye kaplamanın taban malzemeye tutunması, kimyasal tutunma, mekanik tutunma ve difüzyon teorisi ile açıklanmaktadır. Taban malzemenin yüzey pürüzlülüğü, taban malzemenin cinsi ve emayenin bileşimi, yapışma mekanizmasını etkileyen en önemli parametrelerdir.

Bu çalışmanın amacı; emayenin taban malzemeye tutunma mekanizmasının incelenmesidir. Tutunmayı sağlayan kimyasal reaksiyon; tabandaki demir ile emayedeki kobalt oksit ve nikel oksit arasında gerçekleşmektedir. Çalışmada emaye bileşimindeki kobalt oksit miktarı değiştirilerek; arayüz incelemesinde element difüzyonu, dentitik yapı oluşumu ve darbe testi ile tutunma seviyesi değişimi irdelenmektedir.

2. EMAYE

2.1 Emaye Tanımı

Emaye, oksit yapıdaki inorganik bileşenlerden oluşan metal taban üzerine bir veya birkaç kat uygulanarak 500-870°C pişirme sıcaklıklarında ergitilerek metal taban üzerine yapışması sağlanan camsı görünüme sahip bir kaplama malzemesidir (Çavuşoğlu, 2011).

Alman Norm Birliği, emaye kalitesini 1 Ağustos 1960 tarihli RAL 529 A2 no'lu standardında şöyle tanımlamıştır:

"Emaye; anorganik ve temel olarak oksidik bir bileşimden ergitme veya fritleme yoluyla elde edilen camsı donmuş kütleden çeşitli yöntemlerle metal ya da cam parçaların üzerine, değişik katkıların ilavesiyle bir veya daha çok tabaka halinde eritilmesi ile oluşan bir kaplamadır."

2.2 Emayenin Tarihçesi

Emayenin ilk kullanımı M.Ö. 5. yüzyılda Eski Yunan'da tespit edilmiştir. Phidias tarafından Olimpos'ta bulunan tapınak için hazırlanan Zeus Heykeli, emaye kaplı çiçeklerle süslenmiştir. Eski Yunan'da kuyumcuların, renk tonunu ayarlamak için emaye kullandıkları bilinmektedir. Mısırlılar ise İsa'dan önce 14. yüzyılda mücevherlerini "Cloisonne tekniği" ile emaye kaplamışlardır.

1782'de Svede Sven Rinmann'ın çelik plakayı emaye kapladığı; 1799'da ise İngiliz araştırmacı S. S. Hickling'in demir ve diğer metallerin sırlanması ile ilgili yazdığı Br. Pat. 2296 numaralı patenti almıştır.

Emayenin ilk ticari uygulaması, 1850'li yıllarda Avusturya ve Almanya'da gerçekleşmiştir. Bu dönemde, metal yüzeyin sadece bir yüzüne emaye kaplama yapılmış diğer yüzeyi siyah boyayla boyanmıştır. Braunsch'li Moriz Vogel tarafından 1851 yılında yayımlanan ilk emaye kitabı, dönemin en iyi kimyacılarının ilgisini çekmiştir.

1897'de ise kurşunsuz emaye konusunda bir kitap yazılmış; 1890'da emaye taban malzeme yapışmasında kobalt oksit ve nikel oksitin önemi ilk defa vurgulanmıştır. 1934'de A. Dietzel yapışma mekanizmasını açıklamaya çalışmıştır; 1942'de titanyum oksit içeren beyaz emaye ilk defa kullanılmıştır.

19. yüzyıla kadar emaye kaplama altın ve gümüş gibi değerli metaller üzerine uygulanırken 19. yüzyılda dökme demir üzerine emaye kapla yaygınlaşmaya başlamıştır. Yapılan ilk emaye kaplama uygulamasında dökme demir fırında kor haline getirilinceye kadar ısıtılarak üzerine toz emaye dökülmüştür. Bu yöntemden istenilen kalınlık sağlanamadığı ve yüzey problemleri olduğu için vazgeçilmiştir.

1960 yılında A.B.D de ilk defa, dekarbürize edilmiş çelik üzerine astar kullanılmadan beyaz emaye kaplaması başarılmıştır.

20. yüzyılda, Amerika ve Kanada'da emaye kullanımı yaygınlaşarak 40'a yakın büyük fabrika açılmıştır. Avrupa'da emaye fabrikalarının kurulması ise I. Dünya Savaşı'ndan sonra başlamıştır (Çavuşoğlu, 2011).

2.3 Emayenin Kimyasal Bileşimi

Emaye, oksitli bileşiklerden oluşan bir malzemedir. Oksidik yapıların yanı sıra oksijen ve flor bileşikleri de yapısında bulunabilmektedir. Emaye yapısındaki katyon grupları ise yapıyı oluşturanlar olarak Si^{+4} , Al^{+3} , B^{+3} , P^{+5} iyonları ve yapıyı güçlendiren tek ve çift değerlikli katyonlardır (Pemco, 2008).

Emaye bileşiminde bulunan hammaddeler ergitici, yapışmayı sağlayıcı, opaklaştırıcı, renklendirici ve refrakterler olarak 5 bölümde incelenebilir:

Emaye bileşiminde bulunabilecek oksitler Çizelge 2.1 de gösterilmiştir.

2.3.1 Ergitici hammaddeler

Bu gruptaki bileşiklerin görevi, emayenin ergimesine yardımcı olmaktır. Emaye kıvamının uygun olması, kaplamanın uygulanması aşamasında büyük önem teşkil etmektedir. Boraks, baryum karbonat, borik asit, hidroklorik asit, magnezyum oksit, magnezyum sülfat, sodyum karbonat gibi bileşikler, emaye kıvamını arttırıcı bileşenler. Bu bileşiklerin genel özellikleri, astar ve emaye arasındaki tutunmayı arttırmaları; akıcı ve kolay ergiyebilen bir yüzey oluşturmaktır.

Çizelge 2.1: Emaye Bileşimi.

Bileşikler	Min %	Maks %
SiO ₂	25	80
B ₂ O ₃	0,1	20
Na ₂ O	0	30
K ₂ O	0	10
Li ₂ O	0	10
CaO	0	10
BaO	0	15
ZnO	0	10
Al ₂ O ₃	0	5
CoO	0	5
NiO	0	3
CuO	0	3
MnO ₂	0	5
Fe ₂ O ₃	0	5
MoO ₃	0	5
P ₂ O ₅	0	5
SnO ₂	0	5
TiO ₂	0	10
ZrO ₂	0	30
F	0	10

2.3.2 Refrakterler

Emaye, yüksek sıcaklıklarda ergime gösteren bir malzemedir. Emayeyi oluşturan başlıca bileşenlerden kil, kuvars, feldspar, kalsine alümina ve alüminyum hidrat, titanyum dioksit, kaolin ve bentonit, refrakter özelliği gösteren kimyasal bileşiklerdir. Bu bileşenlerin genel özellikleri, sıcaklık dayanımını ve mekanik mukavemeti güçlendirerek genleşme katsayısını düşürmektir (Ege Ferro T.Y.).

Kuvars astar, emayenin sıcaklığa dayanıklılığını arttırmak ve yanmasını engellemek için kullanılan refrakter bir maddededir. Fazla miktarda kullanıldığı takdirde matlaşma gözlemlenir. Feldspar, emaye bileşimine katılmasıyla genleşme katsayısında belirgin bir değişim olmaktadır. (Ege Ferro T.Y.).

2.3.3 Yapışmayı sağlayan maddeler

Bu gruptaki maddeler değirmende karıştırılırlar ve emaye kaplamanın yapışma kabiliyetini arttırarak emayenin taban malzemeye tutunma seviyesini arttırırlar. Kobalt oksit (CoO), nikel oksit (NiO) ve molibden oksit (MoO₃), emayenin yapışmasını sağlayan bileşenlerdir. Kobalt oksit katkısının % 0,2-1,5 oranında ilave edilmesi, yapışmada iyileşme sağlamaktadır. Nikel oksit, kobalt oksit kadar iyi yapışma özelliği göstermemektedir. Astara nikel oksit ilavesi ile kolay ergime sağlandığı tespit edilmiştir (Ünlükal, 2006; Kyri, 1976).

2.3.4 Opaklaştırıcılar

Titanyum dioksit, zirkonyum dioksit, seryum dioksit ve florlü bileşikler, opaklaştırıcı olarak kullanılmaktadır. Titanyum dioksit opaklaştırıcı olarak kullanılmasının yanında emayeye ısı direnç kazandırmakla beraber asit dayanımını da arttırmaktadır. Zirkonyum dioksit, sıcak su ve alkali yıkama maddelerine karşı mukavemeti olan emaye fritlerine katkı olarak kullanılmaktadır (Pemco, 2008).

2.3.5 Renklendiriciler

Emaye fritine farklı metal oksitlerin eklenmesi ile renkli emaye oluşturmak mümkündür. Mavi renk elde etmek için kobalt oksit, yeşil renk için krom oksit, kırmızı renk için kadmiyum oksit farklı konsantrasyonlarda eklenerek renkli emaye friti elde edilebilmektedir (Çavuşoğlu, 2011).

2.4 Emaye Türleri

Emayeler, kaplamada kullanılma durumlarına göre astar ve üst kat emayeler olarak iki kısımda incelenebilirler.

Astar emayeler taban mazleme ile emaye arasındaki tutunmayı kuvvetlendirmekle görevliken, üst kat emayeler kaplamanın özelliklerini belirler. Bu nedenle emayeye fonksiyonel bir özellik katılmak istendiğinde üst kat emaye bileşimi değiştirilir.

2.4.1 Astar emayeler

Astar kat emayeler, emayenin metal tabana yapışmasını iyileştirebilmek amacıyla üst kat emaye ile metal arasında kullanılan ara katmandır. Astar kat emayelerin içerisinde CoO ve NiO gibi yapışma özelliğini iyileştirici oksitler bulunmaktadır. Bu oksit yapıların oranı % 0,5 ile % 1 arasında değişmektedir. Bahsedilen bu oksitlerin metal tabanda bulunan demir ile tepkimeye girerek indirgenme yükseltgenme reaksiyonları sonucunda emayenin metale yapışmasını sağladığı tespit edilmiştir (Kyri, 1976).

Astar emayelerin yapısında refrakter oksitler olarak SiO₂, Al₂O₃ ve CaO; akışkanlık sağlayıcı olarak B₂O₃, Na₂O, K₂O ve florürler kullanılmıştır. Özellik verici bileşenler ise TiO₂, ZrO₂ ve Li₂O opaklaştırıcı olarak kullanılmaktadır (Kyri, 1976).

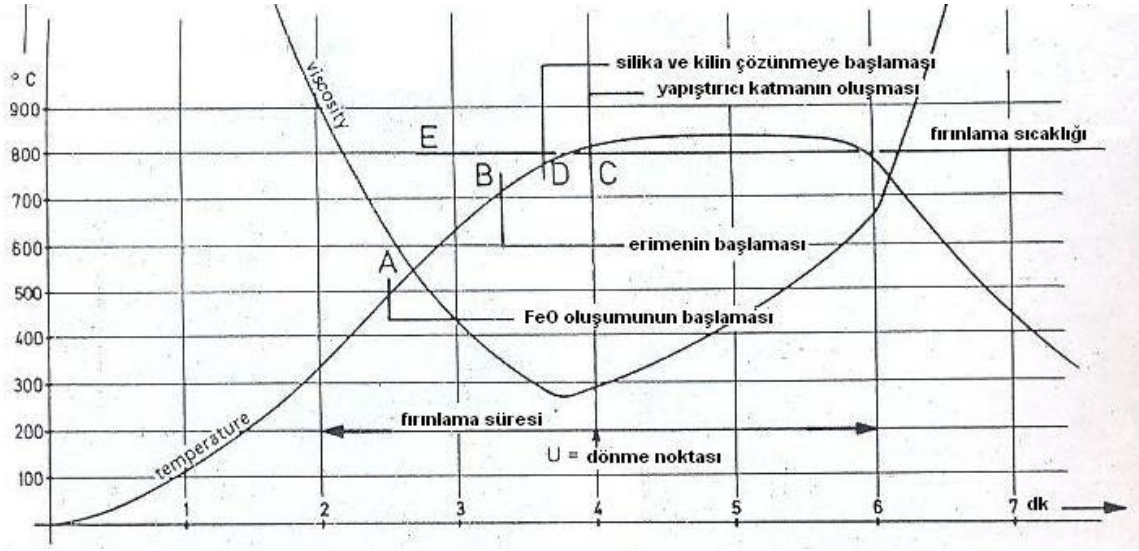
Astar emayenin tabana iyi yapışması ve görevini yerine getirebilmesi için gerekli olan özellikler şu şekilde sıralanabilir :

- i) Bor oksit (B₂O₃) içeriği sebebiyle kaplanacak taban malzemenin iyi ıslatılması,
- ii) Karbon monoksit, karbon dioksit, hidrojen ve suyun oluşturacağı gaz çıkışını gidermek için uzun pişirme aralığı,
- iii) Yapışmanın çok iyi olabilmesi için yapışma özelliğini veren CoO ve NiO metal oksitlerin optimum seviyede olması (CoO % 0,8 ya da NiO % 2),
- iv) Astar emayenin genleşme katsayısına uygun taban malzeme seçilmesi (Honnig, 2003).
- v) Astar kat emayenin yapısında bulunan silika ve feldspar, emayenin mekanik direncini arttırmaktadır. Bu bileşenler, pişirme sürecinde birleşerek daha büyük partiküller haline gelebilmektedirler. Bu nedenle, astar emayenin parçalanmasında farklılıklar gözlemlenebilmektedir (Kyri, 1976).

Astar emaye uygulaması, 80-120 mikrometre kalınlığındadır. Pişirme işlemi 780-820°C' de gerçekleştirilir (Ege Ferro, T.Y.).

Astar kat emayenin U tipi fırında pişme esnasında süre ve sıcaklık değerleri ile elde edilmiş grafik Şekil 2.1'de görülmektedir. Grafiye göre demirin oksitlenmesi (FeO oluşumu) pişme başladıktan 2.5 dakika sonra başlamaktadır. Üçüncü dakikadan sonra ergime başlamaktadır ve emayenin taban malzemeye yapışmasını sağlayan

katman oluşmaktadır. Emayenin pişme sıcaklığı 800°C'nin üzerinde gerçekleşmekle beraber 4-6 dakika arası tamamlanmaktadır (Kyri, 1976).



Şekil 2.1: Bir U tip fırında astar kat emayenin fırınlanması (Kyri, 1976).

2.4.2 Üst kat emayeler

Üst kat emayeler, uygulandıkları yüzeyin dekoratif görünümünü sağlamanın yanı sıra emayenin kimyasal dayanımını arttırmak, mekanik özelliklerini iyileştirmek için tasarlanmışlardır. Astar kat uygulandıktan sonra, üst kat emayeler kaplanır (Kyri, 1976).

Üst kat emayeler, kullanım alanlarına göre kendi aralarında opak, yarı opak ve şeffaf olarak sınıflandırılırlar. Opak üst kat emayeler, beyaz ve pastel emayelerde; yarı opak üst kat emayeler orta güçlükte renklerde; saydam üst kat emayeler ise parlak ve güçlü renklerde gereklidirler (Hönning, 2003).

En sık kullanılan üst kat emaye, opak titan beyazıdır. Bu emaye türü, hiçbir katkı olmaksızın kaplandığı yüzeye beyaz renk veren emayelerdir. Titan beyazı emaye uygulamalarında bazı sorunlarla karşılaşılabilmesi olasıdır. Kaplama kalınlığının çok ince olduğu durumlarda astar emayenin renginin yeterince gizlenememesi en sık karşılaşılan sorunlardan biridir. Bu sorunun birçok sebebi olabilir. Frit bileşiminde yeterli titanyum dioksit yoksa, hatalı değirmen formülü uygulanmışsa ya da uygun olmayan koşullarda pişirilmişse, titan beyazı emaye kaplama hatalı olabilmektedir (Onishi ve Tsai, 2008).

Yarı opak emayeler değirmende % 1-5 oranında metal oksit katılarak renklendirilen emayelerdir (Hönning, 2003). Bu tür üst kat emayelerin en az iki kat uygulanması tavsiye edilmektedir; tek kat uygulama için yetersizdirler.

Transparan emayeler, değirmende % 2-5 oksidik boya ilavesi ile renklendirilen emayelerdir. Opaklaştırıcı olarak zirkonyum, antimon ve titanyum oksitler kullanılabilir. Titanyum, pişirme esnasında anataz ve rutile kristalleşen şeffaf frite ergitilerek opaklaşma sağlanır (Evcimen, 2007).

Farklı özelliklere sahip bazı üst kat emayeler şu şekilde sıralanabilir;

- i. Depolar, kimyasal saklama kapları ve mutfak gereçleri için asit dayanımı yüksek emayeler,
- ii. Yıkama bidonları için sodalı su çözeltisine dayanıklı emayeler,
- iii. Kazanlar için sıcak suya dayanıklı emayeler,
- iv. Dış ortamda kullanılan yüzeyler için korozyona dayanıklı emayeler,
- v. Yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılmak üzere mutfak gereçlerine uygulanan termal şok direnci yüksek emayeler,
- vi. Pişirici cihazlar için kolay temizlenebilme özelliği olan ve çizilme direnci yüksek emayeler.

2.5 Emayenin Özellikleri

2.5.1 Sertlik

Emaye, sertliği ve çizilme direnci yüksek bir kaplama malzemesidir. Mohs skalasında emaye, 5-7 değerlerinde sertlik derecesine sahiptir (Çavuşoğlu, 2011).

2.5.2 Yapışma direnci

Emaye metal sistemlerinde yapışma direnci, kaplamanın kullanım ömrü açısından çok önemlidir. Yapışması iyi olmayan emaye kaplamalarda, yüzeyden atma gözlemlenir. Emaye taban malzeme arasındaki yapışmanın iyi olabilmesi için metal ve emayenin kimyasal bileşimi uygun olması, metal yüzeyinin yağ ve kirden

arındırılmış olması, emaye ve taban malzemenin genişleme katsayısının uyumlu olması gerekmektedir. Bu konular, emaye taban malzeme arayüz ilişkileri kısmında ayrıntılı olarak incelenecektir (Sezer, 2009).

2.5.3 Isıl ilekenlik

Emayelerde ısı iletkenlik, emayenin kimyasal bileşimine bağı olarak değışmektedir. Emayelerin ısı iletkenlikleri 1.0 W/mK'dan büyüktür. Bu değer, metallerin ısı iletkenlikleri ile karşılaştırıldığında emayenin izolatör gibi etki ettiği söylenebilir. Emaye, kimyasal bileşiminde bulunan silikat yapılarından dolayı, gelen ısıyı çok daha iyi alarak depolar. Emaye, bu özelliği sebebiyle soba ve tencere gibi ürünlerin kaplamasında kullanılarak verimliliğini arttır (Çavuşoğlu, 2011).

2.5.4 Termal şok direnci

Termal şok direnci, yüksek sıcaklık farkı olan ortamlarda kullanılan malzemeler için önemli bir özelliktir. Emaye de kaplandığı ürüne bağı olarak özellikle mutfak gereçleri, tencere ve tepsi gibi pişirici elemanlarda kullanıldığında termal şok direnci büyük önem kazanır.

Emayenin termal şok direnci, genişleme katsayısına, kaplama kalınlığına ve sıcaklık farkına bağıdır. Genişleme katsayısı düşük emayelerin termal şok direnci yüksektir. Astar emaye uygulaması yapılmış ise kaplamanın termal şok dayanımının olması için astar emayenin genişleme katsayısının üst kat emayeden yüksek olması gerekmektedir. Emaye kalınlığı azaldıkça termal şok direncinin de arttığı bilinmektedir (Çavuşoğlu, 2011).

2.5.5 Opasite

Emayenin opak olması, kaplamanın örtücü özelliği ile ilişkilendirilmektedir. Emayenin örtücü olması taban malzemedan veya astardan gelen rengin kapatılabilmesi açısından önemlidir. Emayenin örtücülüğünü bileşiminde bulunan titanyum dioksit, seryum dioksit ve florlü bileşikler tarafından sağlanmaktadır.

Örtücülüğü yüksek emayeler ince tabaka bir kaplamayla dahi opasiteyi sağlama ve bu incelikleri sebebiyle mükemmel mekanik direnç göstermeleri bakımından önemlidir (Evcimen, 2007).

2.5.6 Renk

Emaye, fritleri içerisinde çeşitli metal oksit pigmentleri eklenerek farklı renklerde üretilebilmektedirler. Kobalt oksit mavi, krom oksit yeşil, demir oksit kırmızı, titanyum dioksit beyaz renk vermektedir (Pemco, 2008).

2.5.7 Kimyasal özellik

Emayeler bir çok kimyasala karşı yüksek dayanım gösteren bir kaplama malzemesidir. Kullanıldığı alanlar gereği farklı pH değerlerinde asidik ve bazik koşullara maruz kalmaktadırlar. Bu etkiler sonucunda emaye yüzeyinde aşınma, matlaşma, renk kaybı, incelme ve yüzey pürüzlülüğünde değişim gibi sonuçlar oluşabilmektedir (Ünlükal, 2006).

2.5.8 Asit direnci

Mutfak gereçlerinde kullanılan emaye kaplamalar mutfak asitleri olarak bilinen sirke, şarap, süt, sitrik asit, zayıf organik asitler ve HCl, HNO₃, H₂SO₄ gibi kuvvetli mineral asitlere maruz kalabilirler. Bu asitlerin emaye yüzeyine etkisi parlaklık kaybı ve yüzeyde aşınmalara sebep değildir. Asitlerin verdiği etkiler emayenin türüne, asidin pH derecesine, sıcaklığa ve zamana bağlı olarak değişmektedir.

Emayelerin asit dayanımı artırıcı etkiyi gösteren kimyasallar SiO₂, TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, B₂O₃ ve CaO'dur. Ayrıca 50 mikron altı tane boyutunda kullanılan kuvars asit direncini artırır (Çavuşoğlu, 2011).

2.5.9 Alkali direnci

Emayelerin alkali direnci sıcaklık arttıkça azalmaktadır. Alkali direncini arttıran katkıları SiO₂, TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, CaO ve MgO bileşikleridir. Bileşimde bulunan F ve BaO alkali direncini düşürücü etki yapar (Çavuşoğlu, 2011).

2.6 Emaye Kaplanabilen Metaller

Yüzeyin emaye kaplanabilmesi için sahip olması gereken en önemli özellik; metalin karbon içeriğinin düşük olmasıdır. Taban malzeme karbon içerdiği koşullarda, pişirme sıcaklığına çıktığında taban malzemedен gelen karbon, oksijen ile birleşerek gaz çıkışına sebep olmaktadır. Bu durum, hem emayenin metal yüzeyine tutunmasında sorun teşkil eder hem de yüzey hataları oluşmasına sebep olur.

Emaye kaplanacak metalin ergime sıcaklığı, emayenin pişme sıcaklığından düşük olmamalıdır. Emaye kaplanabilen metaller, üç grupta sınıflandırılabilir (Sezer, 2006).

2.6.1 Ağır metaller

Çelik sac ve dökme demirler, emaye kaplanabilen ağır metallerdir. Sektörde en çok kullanılan emayelik metaller, karbon oranı azaltılmış dekarbürize çeliklerdir.

2.6.2 Hafif metaller

Aluminyum ve alaşımları, emaye kaplanabilen hafif metallerdir; ancak aluminyum emayeleri, aluminyum metalinin ergime noktasının diğer emaye kaplanabilen metallere kıyasla daha düşük olması sebebiyle daha düşük sıcaklıklarda pişirilirler. Aluminyum emayelerinin pişme sıcaklığı 500-570°C arasındadır.

2.6.3 Asil metaller

Bakır, tombak, gümüş, gümüş alaşımları, altın, altın alaşımları ve platin, emaye kaplanabilen asil metallerdir. Asil metallerin emaye kaplanması M.Ö. 16. yüzyılda Mısırlıların altını emaye ile renklendirmeleri ile başlamıştır. Şekil 2.2 'de altın üzerine emaye kaplanmış bir yüzük görülmektedir.



Şekil 2.2: Altın metali üzeri emaye kaplama.

2.7 Emayelik Saclar

Emaye kalitesini etkileyen en önemli parametre sacın emaye yapısına uygun olmasıdır. Emaye için kullanılabilecek çelik saclar üç grupta incelenebilirler.

- Soğuk çekilmiş normal kalite saclar
- Emaye kalite saclar

- Direkt beyaz için düşük karbonlu saclar

Emaye kaplamak için endsütride kullanılan saclar farklı kalınlıklarda olabilmektedirler. 0,3-0,4 mm kalınlığındaki ince saclar soba sorularında, 0,5-1,2 mm kalınlığındaki saclar mutfak eşyaları ve fırınlarda, 1,2 mm kalınlığındaki saclar tabelalarda kullanılır. Kimyasal reaktör ve silolarda ise daha kalın saclar kullanılmaktadır (Pagliuca, 2011).

Emaye kaplanacak çelik sacın kimyasal bileşiminin kaplama kalitesine etkisi çok büyüktür. Sac içerisinde bulunan karbon çeliğin direncini arttırma amaçlı kullanılıyor olmasının yanında emaye pişirme sırasında oksidasyona uğraması sonucunda gaz çıkışı ve buna bağlı olarak emaye yüzeyinde kabarcık oluşumuna sebep olurlar. Bu nedenle emayelenecek sacda bulunan fazla miktarda karbon kabarcıklara, siyah noktalara, balık pullarına ve pişme esnasındaki atmalara neden olurlar. Bakır da emaye kalite saclarda yapışmaya olumsuz etki eden elementlerdendir. Ancak düşük karbonlu saclarda nikel ayrışmasına olan katkılarından dolayı % 0.15'den az oranda bulunması yararlıdır (Pagliuca, 2011).

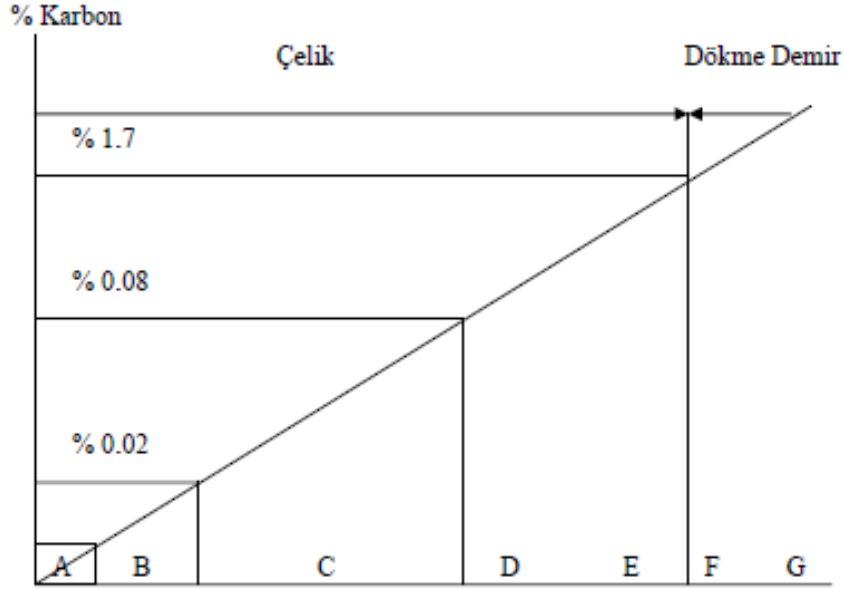
Emaye kaplanacak metalin ergime sıcaklığı ve ısıl genleşme katsayısı içerdiği karbon miktarından sonraki önemli iki parametredir. Kullanılacak taban malzemenin ergime sıcaklığı emayenin pişme sıcaklığından yüksek olmalıdır. Pişirme sıcaklığındaki genleşme oranı emayeden fazla olmamalıdır. Bu nedenle taban malzemenin genleşme katsayısının emayenin genleşme katsayısından düşük olması beklenir (Çavuşoğlu, 2011).

Bir taban malzemenin emayelenebilmesi için sağlaması gereken koşullar şu şekilde listelenebilirler ;

- Pişirme sıcaklığında gaz çıkışı olmasından dolayı siyah lekeler ve balık pulu atmalarını engellemek amacıyla karbon içeriği düşük olmalıdır.
- Taban metalin kimyasal bileşiminde bulunan elementlerden karbon oranı % 0,08'den az, silisyum kükürt ve fosforun oranı % 0,05'den az, bakırın oranı % 0,35'den az, kromun oranını % 0,3'den az olmalıdır (Honning, 2003)
- Levhanın yüzeyinde yüzey hataları, yağ kalıntıları, curüf parçacıkları ve hadde izleri bulunmamalıdır.

- Yüzey temizleme işleminin ekonomik bir şekilde ve çevreye zarar vermeden gerçekleştirilmesi gerekmektedir.

Endüstride kullanılan emaye çelik sac ve diğer çelik sınıflandırılmaları % Karbon (C) miktarlarına göre Şekil 2.3’de verilmiştir. Buna göre;



Şekil 2.3: Emaye uygulamaları açısından demir-çelik sınıflandırması (Pemco, 2008).

A : Dekarbürize edilmiş ve direk beyaz emaye kaplamasına uygun (maksimum % 0,004 C)

B : Saf demir veya arayer atomsuz çelik, iki kat kaplama tek pişirim uygulamalarına uygun (maksimum % 0,03 C)

C : Geleneksel emaye çelikleri (maksimum % 0,08 C)

D : Yapı çelikleri

E : Takım çelikleri (maksimum % 1,7 C)

F : Islah çelikleri

G: Dökme demirlerdir

2.7.1 Emayelik Çelik Sacların Sınıflandırılması

Emaye kalite saclar dekarbürize kalite, normal kalite ve arayer atomsuz çelik kalitesinde saclar olmak üzere üç kısımda incelenebilirler. Emaye kalite saclar TS EN 10209, ASTM A 424, ISO 5001, EN 10209 kodlu farklı standartlar tarafından tanımlanmışlardır. Çizelge 2.2’de emayelemeye uygun sacların kodları ve kullanım yerleri verilmektedir.

Çizelge 2.2: Emaye kaplamaya uygun sac malzemelerin kodlamaları (TS EN 10027-1, 2007).

<i>KULLANIM YERİ</i>	<i>Standart Karsiligi TS EN 10209</i>	<i>Standart Karsiligi ASTM A 424</i>
Basit bükmeye uygun geleneksel emayelik saclar	DC 01 EK	Tip 2
Basit derin çekmeye uygun geleneksel emayelik saclar	DC 04 EK	Tip 2
Ekstra derin çekmeye uygun geleneksel emayelik saclar	DC 06 EK	Tip 3
Basit derin çekmeye uygun doğrudan emayelik dekarbüre saclar	DC 03 ED	Tip 1
Derin çekmeye uygun doğrudan emayelik dekarbüre saclar	DC 04 ED	Tip 1

2.7.2 Emayelik çelik sac özellikleri

Sacların emayelenebilmesi kritik parametreler; kimyasal bileşimleri, mekanik özellikleri, yüzey temizlenebilirlikleri, yüzey pürüzlülükleri ve pişirme sonrası karakteristikleri olduğu belirtilmektedir (Muda, 2003).

2.7.2.1 Kimyasal bileşim

Emayeleme işlemine uygun çelik sacların yaklaşık % 99,6'lık kısmı demir geri kalan kısmı farklı mekanik özellikleri sağlamak için farklı elementlerden oluşmaktadır.

Karbon elementi sacların mukavemetini artırırken, sacın şekillendirilebilirliğini azaltıp, pişirme sırasında malzemedeki şekil bozukluklarına sebep olmaktadır. Fazla miktarda karbon elementi, karbon kaynaması, kabarma, gaz çıkışı ve siyah nokta gibi hatalara sebep olmaktadır (Sezer, 2009).

Silisyum, titanyum, vanadyum ve zirkonyum oksidasyon önleyici olarak kullanılmaktadır. Silisyumun istenilenden fazla oranda olması yapışma problemlerine sebep olmaktadır. Titanyumun oksijen afinitesinin demirden fazla olması sebebiyle demirden önce oksitleneceği için emayenin tutunmasını olumsuz olarak etkilemektedir. Vanadyumun karbon ve azotu bağlama özelliği bulunmaktadır

(Sezer, 2009).Mangan elementinin fazla kullanımı ise, pişme sırasında emayede atmalara neden olmaktadır. Düşük miktarda kullanıldığı takdirde sacın çekilebilme özelliğini arttırırken, MnS şeklinde inkluzyon oluşumu sağlandığından balık pulu hatasına karşı direnci artırır.

Emayeleme yönteminde kullanılacak saclarda oksidasyon önleyici olarak alüminyum kullanılmaktadır. Aynı zamanda şekillendirilebilme özelliğini geliştiren alüminyumun fazla miktarda kullanılması halinde yüzey hatalarına sebep olmaktadır.

2.7.2.2 Yüzey pürüzlülüğü

Emaye ile taban malzemenin yapışma mekanizması hem kimyasal hem de fiziksel olmaktadır. Fiziksel tutunmayı sağlayan özellik sac yüzeyinin pürüzlülüğü ve temizliğidir (PEI, 1995).

Emayeleme prosesi için gerekli yüzey pürüzlülük değeri 0.6 – 1.9 μm değerinde olmalıdır. Bu aralık normal pürüzlülük değeri olarak geçmektedir (TS EN 10209, 2003).

2.7.2.3 Mekanik özellikler

Emaye kaplama yapılabileb saclar; emaye kalite DC01EK, DC04EK ve DC06EK’ dır. DC01EK ve DC04EK sacların içerdiği karbon miktarı maksimum % 0.05 olmalıdır. DC06EK için ise bu değer % 0.03’dür. Saclara ait akma dayanımı (Re), çekme dayanımı (Rm) Çizelge 2.3’de verilmiştir.

Çizelge 2.3: Emaye kaplanabilen çelik sacların mekanik özellikleri.

<i>Çelik Kalitesi</i>	<i>Re (MPa)</i>	<i>Rm (MPa)</i>	<i>S’de %A < 3 mm</i>	<i>%C</i>	<i>%Ti</i>
DC01EK	270 maks	270-390	30 dk.	0,05 maks	--
DC04EK	220 maks	270-350	36 dk.	0,05 maks	--
DC06EK	190 maks	270-350	35 dk.	0,02 maks	0,03 maks

3. EMAYE KAPLAMA

3.1 Emaye Hazırlama ve Değirmen İşlemleri

Emaye friti, bilyalı değirmenlerde öğütölerek hazırlanmaktadır. elik gövdeli ve silindirik yapıdaki bilyeli değirmenler içerisindeki farklı çaplarda bilyeler ile gövdenin kendi ekseni etrafında döndürölmesi ile emaye tozlarının istenilen tane boyutlarına ufaltılması sağlanır. Bilyeli değirmenin iini oluşturan malzemenin, bilyalar tarafından aşınmayacak ve emayenin bileşimini bozmayacak kimyasal özellikte olması istenmektedir. Bu nedenle öğütücünün i çeperi özel tuğlalar ile örölmuştür. Değirmenin i çeperi ile bilyalar aynı malzemeden olmalıdır. Bu durumda aşınma minimuma indirilmiş olmaktadır (Eppler ve Eppler, 2000).

Emayenin istenilen tane boyutunda elde edilmesi için; değirmenlerin hızının, bilye miletar ve boyutunun doğru bir şekilde seçilmesi çok önemlidir. Sanayide sık kullanılan bir emaye hazırlama değirmeni şekil 3.1’de gösterilmiştir.



şekil 3.1: Emaye öğütme değirmeni.

Değirmenin doldurulması, frit ve diğer tüm ilavelerin istenilen oranda tartılarak hazırlanması ile başlar. şarj edilecek fritin yarısı değirmene ilave edildikten sonra kil

ve kuvars eklenir. Kimyasal maddeler ve tuzlar ilave edildikten sonra fritin kalan kısmı eklenir ve su ilave edilir. Karıştırma süresi bittikten sonra emayeler istenilen tane boyutlarına göre elekler ile ayrılır (Kyri, 1976).

3.2 Metal Yüzeyi Emaye Kaplama için Hazırlama

Kalitesi yüksek ve hatasız emaye kaplama yapılabilmesi için kaplanacak yüzeyin yağ ve kirinden arındırılması önemli bir etkidir. Metal yüzeyinde bulunan kir çeşitleri genellikle soğutma sıvıları olarak kullanılan yağlar, korozyondan koruma yağları, sertleştirme yağları, toz, el izi gibi kirlerdir.

Yüzey temizleme işlemi kimyasal, mekanik, sıcaklık ve zaman parametreleri ile kontrol edilmektedir (Fırat, 2011).

3.2.1 Mekanik temizleme

Emaye kaplanacak yüzeyin zımparalanarak temizlenmesi eski bir yöntemdir. Bu şekilde yüzey pürüzlendirilerek iyi bir yapışma zemini oluşturulabilmektedir. Üretim sayısının az olması sebebiyle o dönemlerde yapılması mümkün olan bu işlem, sanayinin gelişerek üretim sayısının artması ile birlikte ekonomik olmaması sebebi ile terk edilmiştir.

Emaye kaplanacak malzemeler için bir diğer mekanik temizleme yöntemi ise tavlama dır. Bu yöntemle taban malzeme 550-600°C'lerde yapılan ısıl işlemle hem yağ ve organik kirlenmeler uzaklaştırılır hem de gerilimin azaltılması sebebiyle tufallenme olması engellenmektedir (Fırat, 2011).

Günümüz modern emayeciliğinde mekanik temizlemenin yerini kimyasal temizleme almıştır.

3.2.2 Kimyasal temizleme

Temizleme işlemi yüzey aktif maddeler, silikatlar, farklı alkali metallerin karbonat, sülfat ve fosfatları kullanılarak hazırlanan yağ alma ürünleri ile yapılır. Yağ alma işlemi alkali yüzey temizleme ajanlarının yaklaşık 60-65°C civarında çözelti haline getirilerek kaplanacak yüzeylerin bu çözeltiliye daldırılması ya da püskürtülmesi ile

yapılabilmektedir. Temizleme işlemi sonrasında, yüzeyde alkalilerin kalmaması amacıyla sıcak ve soğuk su ile yüzeyi durulama işlemi yapılmaktadır (Fırat, 2011).

Emaye kaplama işleminden önce, taban malzemenin yüzey pürüzlülüğünü değiştirmek için genellikle sülfirik asit kullanılarak hazırlanan asit banyosuna daldırılmaktadır. Bu işlemden sonra da yüzeyin durulanması ve kurutulmasının ardından yüzey kaplama işlemine hazır hale gelmektedir. Çizelge 3.1' de örnek bir yüzey temizleme işleminde banyolarının sırası ve daldırma süreleri verilmiştir.

Çizelge 3.1: Yüzey temizleme banyoları (Ege Ferro Kimya).

Sıra No	Yüzey Temizleme İşlemi	Süre (dk.)
1	Sıcak Alkali Yağ Alma	10
2	Sıcak Su Yıkama	3-5
3	Soğuk Su Yıkama	3
4	Asit Banyosu (H ₂ SO ₄)	10
5	Soğuk Su Yıkama	3
6	Nötralizasyon	3
7	Kurutma	3-5

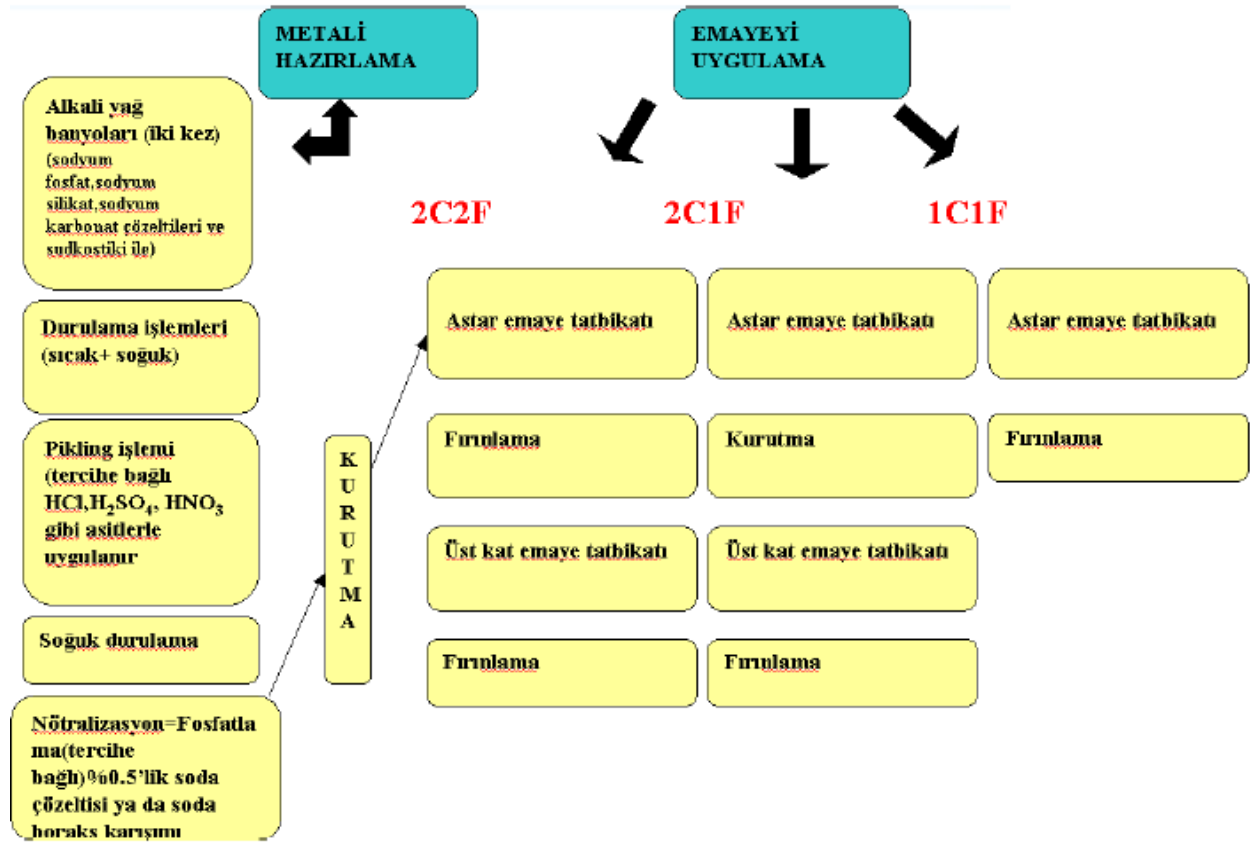
3.3 Emaye Kaplama Prosesi

Emaye kaplama işlemi yaş ve kuru olarak iki şekilde yapılabilmektedir. Kullanım alanı, uygulama yöntemi, maliyet, kullanılan sac ve kullanılan emayenin özelliklerine bakılarak kaplama tekniğine karar verilmektedir. Emaye kaplama ve kaplama işleminden önce yüzey hazırlama prosesinin basamakları Şekil 3.2'de gösterilmektedir.

Emaye kaplamaların pişirme sıcaklıkları 830-850°C civarında ve pişirme süreleri ise 4-10 dakika arasındadır. Bu değerler emayenin kimyasal bileşimine göre değişmekle beraber, proses şartları kullanılan taban malzeme ve emayenin uygulama sonrası kalite kontrol testleri sonuçlarına göre belirlenmektedir.

Emaye kaplama prosesi pişirme yöntemine göre üç sınıfa ayrılır; iki kat iki pişirim, iki kat tek pişirim, tek kat tek pişirim (Hoeke, 2011). Beyaz emayeler genel olarak

çift kat tek pişirim uygulanmakla beraber, sektörde yaygın olarak kullanılan siyah renkli emayeler tek kat tek pişirim olarak uygulanırlar.



Şekil 3.2: Emaye kaplama prosesleri.

3.3.1 İki kat iki pişirim

İki kat uygulamaların ilk katı yapışmayı kuvvetlendirici astar kat uygulaması ikinci katı ise yüzey görünümü açısından dekoratif ve farklı renklerde olabilen üst kat emayesidir. Bu yöntemde; yüzeyi temizlenen metal altlık üzerine astar kat uygulamasından sonra pişirilir. Pişme sonrası yüzeye ikinci kat olarak üst kat emaye uygulanarak tekrar pişirilir (Hoeke, 2011).

3.3.2 İki kat iki pişirim

Bu yöntemin iki kat iki pişirimden farkı astar katı pişirmeden, sadece kurutarak sert bir kıvama gelmesini sağladıktan sonra ikinci katın uygulanması ve pişirilmesi prensibine dayanır. Bu yöntemle çalışma yöntemini basitleştirerek, hem malzemedden hem enerjiden tasarrufla çevre kirliliğini ve maliyeti azaltma imkanları sağlanmıştır (Çavuşoğlu, 2011).

3.3.3 Tek kat tek pişirim

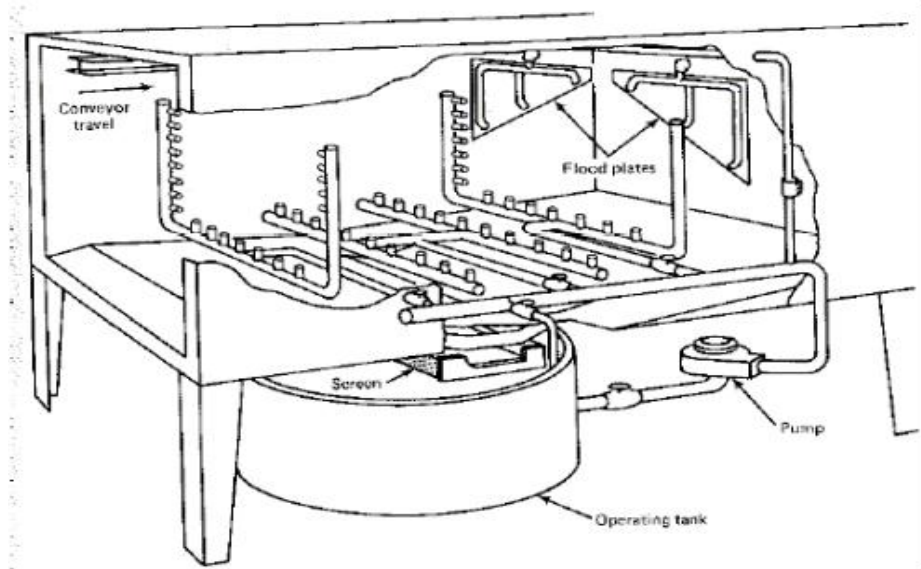
Bu yöntemde astar kat uygulaması yoktur. Sadece üst kat uygulaması yapılarak kaplama pişirilir. Bu yöntemde dikkat edilecek nokta üst kat olarak kullanılan emayelerin yapışma özelliği geliştirilmiş emaye bileşimlerinden olması gerekmektedir (Hoeke, 2011).

3.4 Emaye Kaplama Yöntemleri

3.4.1 Püskürtme (spray) tekniği ile kaplama

Düz parçalara olduğu gibi girintili çıkıntılı parçalarının kaplanmasında da kullanıldığı için yaygın bir kullanım alanı bulunmaktadır. Endüstride sobanın yan panelleri, tencere tava gibi mutfak gereçleri, mutfak fırınlarında tepsi, şasi, kapı, gövde, ızgara, ocak tablası ve bek şapkası gibi parçaların kaplanmasında kullanılan yöntemdir. Seri üretimde en sık kullanılan bu yöntem otomasyona uygundur. Böylece her parçada aynı özellikte kaplama yapmak mümkün olmaktadır.

Kaplama yapılırken kaplanacak malzeme uygun açılarla tutacıklara yerleştirilir. Kapalı bir kap içerisinde sürekli karıştırılan emaye basınçlı hava yardımıyla parça üzerine manuel ya da otomatik olarak püskürtülür (Paytuncu, 2011).



Şekil 3.3: Püskürtme yöntemi ile emaye kaplama.

Emayenin öğütme inceliği homojen ve kesintisiz püskürtme yapabilmek için çok önemlidir. Kullanılan emaye tozunun tane boyutu, tabancanın iğne çapına uygun

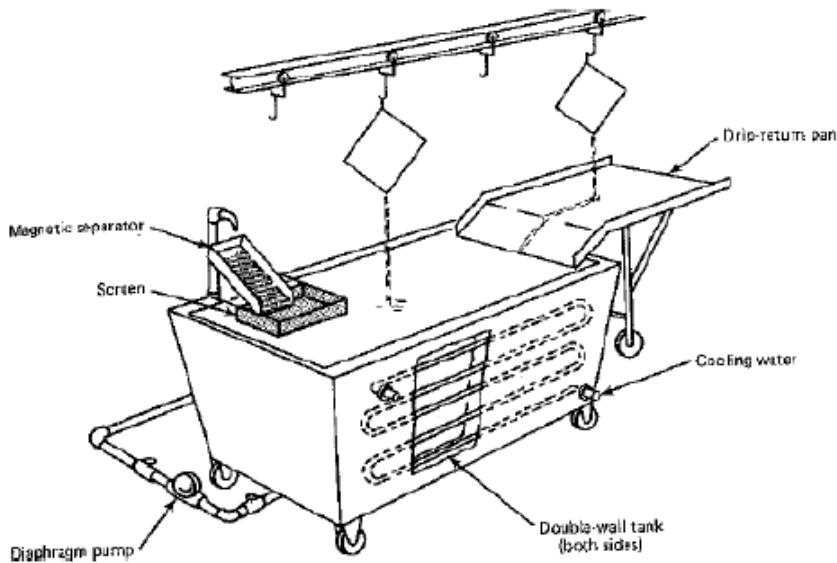
olmalıdır. İğne çapından daha büyük frit partikülleri iğne ucunu tıkayarak emayenin hiç uygulanmamasına ya da kesikli uygulanmasına sebep olabilmektedir. Bu durum üretim hızını düşürerek verimsiz çalışmaya, kaplama kalınlığının homojen olmamasına ve pürüzlü kaplama yüzeyine sebep olacaktır.

Sprey yöntemini etkileyen bir diğer parametre ise tabancada kullanılan iğnenin çapıdır. Kullanılan iğne çapları 1,8 -2,6 mm arasında değişmektedir. Üst kat olarak kullanılan emayelerin ortalama tane boyutu 0,5 – 1,5 Bayer (150 Mesh) arasında değişmektedir. Bu tür emayelerde 1,8 mm iğne çapını seçmek yeterli olmaktadır. Katalitik emayelerde ise 2,2 mm ve daha üstü iğne çapı seçilmelidir (Paytuncu, 2011).

Sprey yönteminde, parçaya yapışmayarak etrafa dökülen spreysel fazlası emaye tozlarının tekrar kullanılabilmesi önemli bir avantajdır. Bu nedenle uygulamanın yapıldığı kabin ortamdan gelen toz, yağ ve kire karşı korunaklı olmalıdır.

3.4.2 Daldırma tekniği ile kaplama

Yuvarlak hatlara sahip ya da kompleks şekilli parçaların emayelenmesinde tercih edilen bir yöntemdir. Bu metodla genellikle soba boruları, tencere tava gibi mutfak eşyaları kaplanabilmektedir. Kaplama cihazı Şekil 3.4’de görülmektedir. Genellikle manuel yapılan kaplama yönteminde otomasyona gidilmesi de mümkündür. Manuel kaplamalarda, kaplamanın kalitesi çalışan işçinin el hüneline bağlıdır.



Şekil 3.4: Daldırma yöntemi ile emaye kaplama.

Yöntem emaye dolu bir kaba kaplanacak parçaların daldırılıp, 5-20 sn bekletildikten sonra çıkarılması ve kaplama fazlası emayenin süzülmesi için parçanın gerekli açıda bekletilmesi esasına dayanır (Paytuncu, 2011). .

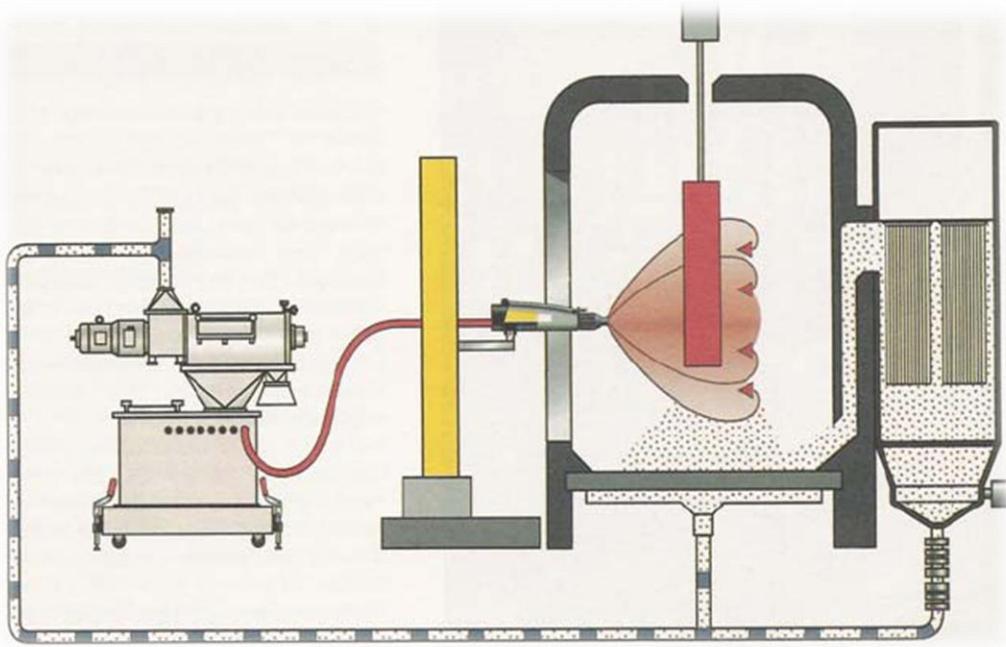
Daldırma havuzundaki emaye çamurunun yoğunluğu, öğütme inceliği, set değeri sürekli ölçülmeli ve kontrol altında tutulmalıdır.

3.4.3 Akıtma tekniği ile kaplama

Akıtma tekniği otomatik uygulanan bir kaplama yöntemidir. Emayenin bir pompa vasıtasıyla belli bir noktadan parça üzerine akıtılmasıyla emayenin parça üzerine yapışarak kaplamasına dayanmaktadır. Endüstride, tencere ve tavaların iç ve dış yüzeyi bu yöntemle kaplanmaktadır (Paytuncu, 2011).

3.4.4 Elektrostatik yöntem ile emaye kaplama

Bu yöntemle katı toz formundaki emaye uygulanan voltaj ile elektrostatik olarak yüklenerek taban malzeme üzerine püskürtme yöntemi ile kaplanır. Kaplama cihazı Şekil 3.5’de görülmektedir.



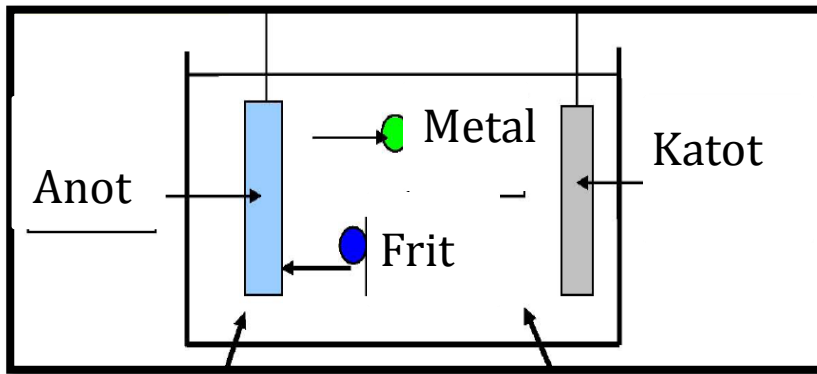
Şekil 3.5: Elektrostatik toz kaplama sistemi.

Bu yöntemde kaplama kalitesini etkileyen parametreler şarj etme elektroduna sağlanan voltaj ve akımdır. Voltaj ayarlarını değiştirmek tozun taban malzeme üzerine bağlanmasına olanak sağlar (Paytuncu, 2011).

3.4.5 Elektroforez tekniği ile kaplama

Elektroforez yöntemiyle kompleks şekilli parçalarda homojen ve ince kaplama yapabilmek mümkün olmaktadır. Bu yöntem emaye sıvısının elektrik akımı yardımı ile frit partiküllerinin anoda bağlanan kaplanacak parça üzerine tutunması esasına dayanır. Kaplama düzeneği Şekil 3.6'da görölmektedir.

Elektroforez yönteminde kaplama kalitesini etkileyen en önemli parametre emayenin yoğunluğu, partikül boyutu ve uygulanan güç miktarıdır. Emayenin öğütme inceliği 3-5 Bayer (325 Mesh), yoğunluğu yaklaşık $1,5 \text{ g/cm}^3$ olmalıdır. Uygulanacak voltaj arttıkça kaplama kalınlığı artmaktadır, ancak çok yüksek voltajlarda gaz çıkışı sebebi ile yüzey hataları meydana gelebilmektedir (Çavuşoğlu, 2011).



Şekil 3.7: Elektroforez düzeneği.

3.4.6 Plazma yöntemi ile kaplama

Bu yöntem toz haline getirilen fritin plazma jetine enjekte edilip, eritilmesi ve kaplanmak üzere bir malzemenin üzerine uygulanması esasına dayanmaktadır. Frit tanecikleri plazma içinde erir, 100-200 m/sn hız ile disk şeklinde aralıklar oluşturmak için yüzeye etki eder. Aralıklar yüksek etki nedeniyle yoğun birikintiye akar, birikir, sıkışır. Püskürtme tabancası altlık yüzeyini tarar ve ardından gerekli olan kaplama kalınlığı elde edilinceye kadar tarama işlemi tekrarlar. Plazma gazından parça içine giden ısı transferinin kontrolü ile parçanın izlediği yol ve etki alanındaki akış yönü yoğun emayelerin oluşmasına olanak sağlar. Ancak aralıkların soğutma hızı $106 \text{ }^\circ\text{C/s}$ değerinde olup termal eşleşmeme ile birlikte bu kombinasyon ısıl gerilimi artırır. Isıl gerilim emaye özelliklerinde bozulmaya yol açabilir ve bazı durumlarda ise çatlama ve tabakalar halinde dizilim ile sonuçlanabilir (Paytuncu, 2011).

3.5 Emaye Kalite Kontrol Yöntemleri

Emaye kaplamalar sahip olduğu birçok avantaj sebebi ile kullanılmaktadırlar. Bu avantajların oluşabilmesi için kaplamanın doğru bir şekilde ve hatasız uygulanması gerekmektedir. Emaye kaplamaların tamirinin zor olması sebebiyle, tek seferde hatasız kaplama yapmak gerekmektedir. Bu sebeple emayenin kaplama işleminin başlangıcından itibaren bazı kontroller yapılması gerekmektedir. Bu kontroller uluslararası normlara (ISO, DIN, ASTM, EN, EEA vb.) uygun analiz ve test metodlarıyla yapılmaktadır (Edige, 2011).

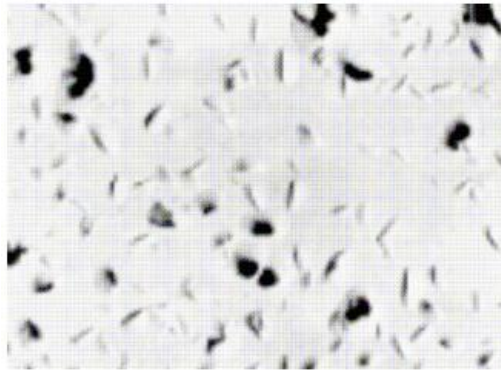
Emaye kaplanmadan önce yapılan kalite kontrol testleri, incelik kontrolü, yoğunluk ölçümü; kaplanma işleminden sonraki kalite kontrol testleri ise emaye kalınlığı, yapışma testi, termal çevrim testi, renk ölçümü, ETC testi, yağ emme testi, sıcak ve soğuk sitrik asit testi, kaynar su ve buhar testi gibi testlerdir (Edige, 2011).

3.6 Emaye Hataları

Emaye kaplanmış numunelerin üretimde belirtilen kalite standartlarına göre reddedilmesine yol açan kusurları emaye hatası olarak tanımlamak mümkündür. Emaye kaplamalar söz konusu olduğunda, hatalı parçaların tamir edilmesi ve geri kazanımı zor bir proses olduğundan dolayı, hatayı önlemek günümüz koşullarında seri üretime de uygunluk açısından büyük önem taşımaktadır (Akdağ, 2011).

3.6.1 Balık pulu (Fish scales)

Astar ya da üst kat emayede ay şeklinde balık puluna benzeyen atmaların oluşması durumuna balık pulu hatası adı verilir.

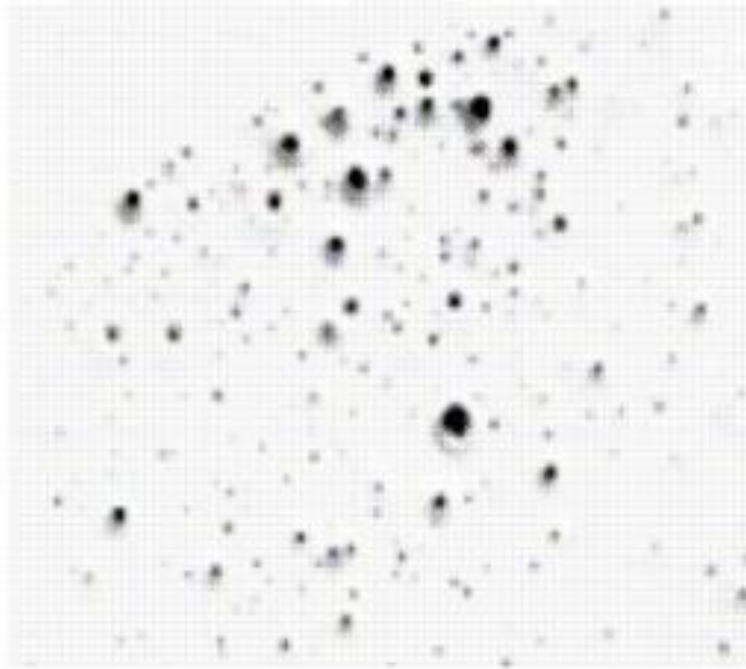


Şekil 3.8: Balık pulu hatası.

Bu hata türünün sebebi sacdan gelen hidrojenin moleküler yapıda emaye kaplamayı aşarak çıkmasıdır, hatanın görünümü Şekil 3.8’de görülmektedir. Balık pulu, kaplama yapılır yapılmaz ya da kaplama yapıldıktan birkaç gün sonra ortaya çıkabilir. Genellikle, uygun sac kullanılmamasından kaynaklanan hata türüdür. Fırın atmosferindeki su buharı ve emayenin kurutulmadan pişirilmesi bu hata türünün oluşumuna sebep olan etmenlerdendir (Collins, 1995).

3.6.2 Kabarcık (Blister)

Emaye yüzeyinde yuvarlak delikler halinde görünen, Şekil 3.9’da görüldüğü gibi grup ya da çizgi halinde gerçekleşen kabarcık oluşumudur. Oluşma sebebi kötü kalite sac kullanımı, kullanılan sacdaki zedelenmeler, emayedeki yabancı maddeler, fırın atmosferinde bulunan yabancı maddelerdir (Collins, 1995).



Şekil 3.9: Kabarcık hatası.

3.6.3 Yanma (Burn off)

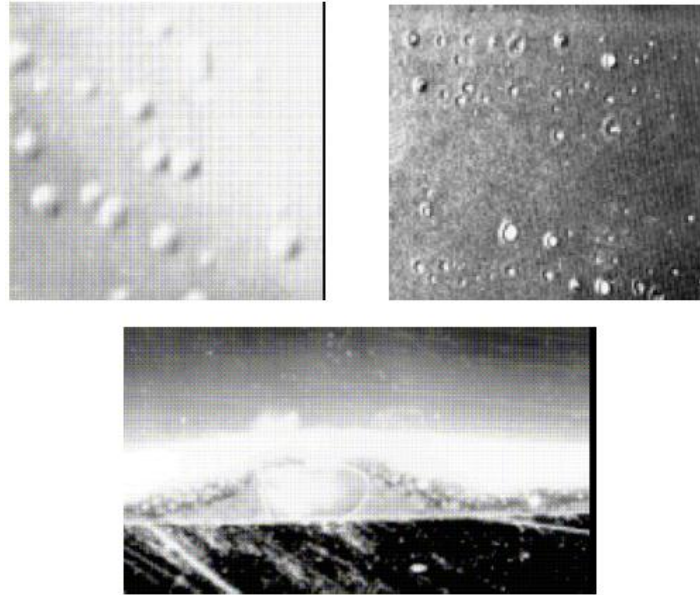
İnce emaye uygulamalarında ve fazla pişme durumlarında emaye katının içinden bölgesel olarak yüzeye çıkan siyah oksit görünümünde hatalara yanma hatası denir. Hatanın emaye yüzeyinde görünümü Şekil 3.10’da görülmektedir. Hata sebebi ince emaye uygulamaları ise emaye kalınlığını arttırarak, düşük yoğunluklu emaye uygulamaları ise yoğunluğu arttırarak, aşırı pişmeden kaynaklanıyorsa pişme sıcaklığını optimize ederek hatayı önlemek mümkündür (Collins, 1995).



Şekil 3.10: Yanma hatası.

3.6.4 Karbon kaynaması

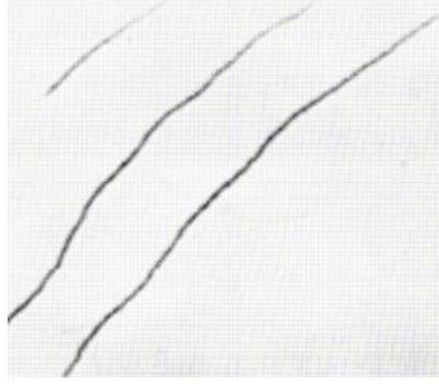
Emayenin pişmesi sırasında gaz çıkışı olabilir, bu durumlarda Şekil 3.11'deki gibi görülen yüzeyde kaynama adı verilen yüzey hataları oluşur. Yüksek bir miktarda karbon içeren saclarda siyah ya da gri noktacıklar şeklinde görülebilir (Akdağ, 2011).



Şekil 3.11: Karbon kaynaması hatası.

3.6.5 Su izi

Daldırma yöntemi ile kaplanan emaye uygulamalarında süzülme esnasında oluşan ince derecikler şeklindedir. Düşük emaye yoğunluğu, Düşük kıvam, Konveyördeki sarsıntı, kurutma aşamasında aşırı sıcaklık, hatalı sac kullanılması bu hatanın sebeplerindendir. Hatanın ortadan kaldırılması için emaye yoğunluğu düşüğe artırılabilir, kurutma sıcaklığı fazla geliyorsa optimize edilebilir, konveyördeki sarsıntıdan dolayı bu izler oluşuyorsa numuneler asılarak kaplanabilir (Collins, 1995).



Şekil 3.12: Su izi hatası.

3.6.6 Portakal kabuğu

Emaye yüzeyinde portakal kabuğunu andıran Şekil 3.14’de görünüşü verilen dalgalı görüntü oluşması portakal kabuğu hatası olarak tanımlanmaktadır. Yetersiz pişirme süresi, uygun olmayan emaye kimyasal bileşimi, hava basıncının çok yüksek olması, püskürtme tabancasının parçaya çok yakın olması ve uygun olmayan püskürtme yöntemi kullanımı hatanın oluşma sebepleri arasında sayılabilir. Emaye kıvamını iyi ayarlamak, doğru pişirme sıcaklığında yeterli sürede pişirim yapmak, emayenin kimyasal bileşimi uygun seçilerek hatanın oluşması engellenebilmektedir (Akdağ, 2011).

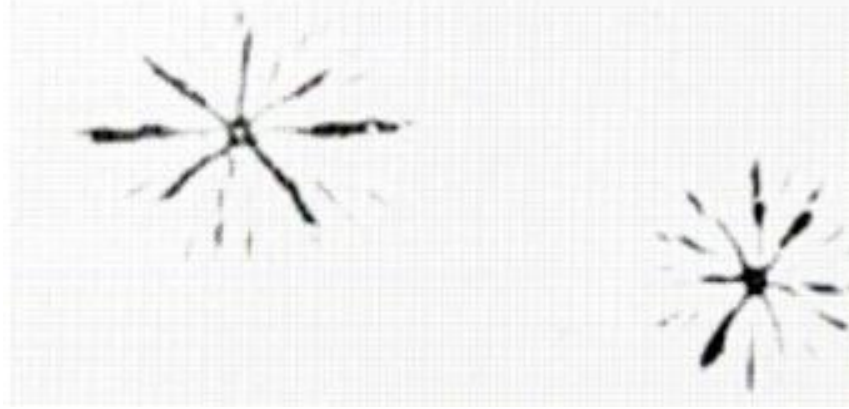


Şekil 3.13: Portakal kabuğu hatası.

3.6.7 Yıldızlar şeklinde noktalar

Emaye yüzeyinde yıldız şeklinde oluşan koyu renkli hatalardır. Şekil 3.15’de görüldüğü gibi yıldız köşöleri arasında emaye birikerek hafif kabarmış görüntü verebilmektedir. Bu emayenin bölgesel olarak zarar görmesinden kaynaklanan bir hata türüdür. Bu hata, yüzey emaye kaplandıktan sonra pişme aşamasına kadar

yüzeyin yeterince korunması ve hasar görmemesi ile bertaraf edilebilir (Collins, 1995).



Şekil 3.14: Yıldız hatası.

3.6.8 Kirlenmeler

Emayenin yüzeyinde görülen renkli bölge, benek veya noktalar halindeki hata türüdür. Kirlenme; sac, emaye ya da sistemde bulunan yabancı madde şeklinde tanımlanmaktadır. Bu hata türü, taban malzemenin banyolanması, emaye uygulandıktan sonra kurutma, pişirme ya da saklama aşamalarında meydana gelen sorunlar sonucu oluşabilmektedir.

Yüzey hatası olarak oluşan beneklerin renkleri, kirlenmenin çeşidi hakkında bilgi vermektedir. Örneğin; sarı hareler kromdan, mavi ve yeşil hareler alüminyum kirlenmesinden, paslı turuncu benekler demir kirlenmesinden, ortasında siyah benek bulunan düz zeminli dairesel çukurlar ise sülfat kirlenmesinden dolayı oluşan hatalardır (Akdağ, 2011).

3.6.9 Zayıf yapışma

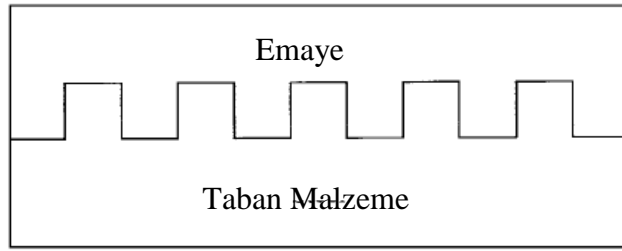
Pişirme sonrasında emayenin taban malzemeye yeterince tutunamaması sonucu oluşan hata türüdür. Bu hatanın sebebi, yağ alma işleminin yetersiz kalması, aşırı ya da yetersiz pişirme, sac kalitesinin uygun olmaması, az ya da çok nikel kaplama, az ya da çok piklaj işlemi olabilir. Bu sorunların giderilmesi durumunda hataların önlenmesi mümkündür (Collins, 1995).

4. EMAYE – METAL ARAYÜZ İLİŞKİSİ

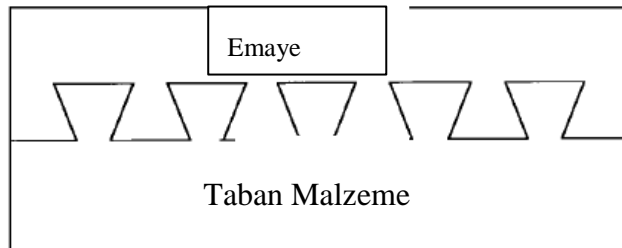
Emaye kaplama yönteminin temel amacı metal ile emaye arasında iyi bir yapışma sağlamaktır. Bu yapışmayı sağlamak için iki yüzey arasında sürekli bir elektronik yapı elde etmek veya kimyasal bir bağ geliştirmek gerekmektedir. Bu süreklilik emaye ile metalin temas ettiği alanla ilgilidir. Temas bölgesinde oksit benzeri bir geçiş tabakası meydana gelmektedir (Pask, 1971).

Emaye malzemenin içerdiği oksitli bileşenler nedeni ile metal yüzey ile yapışması diğer kaplamalardan farklıdır. Emaye kaplamanın yapışma mekanizması kimyasal, mekanik ve difüzyon teori olarak üç kısımda incelenmektedir.

4.1 Mekanik Bağ Teorisi



(a)



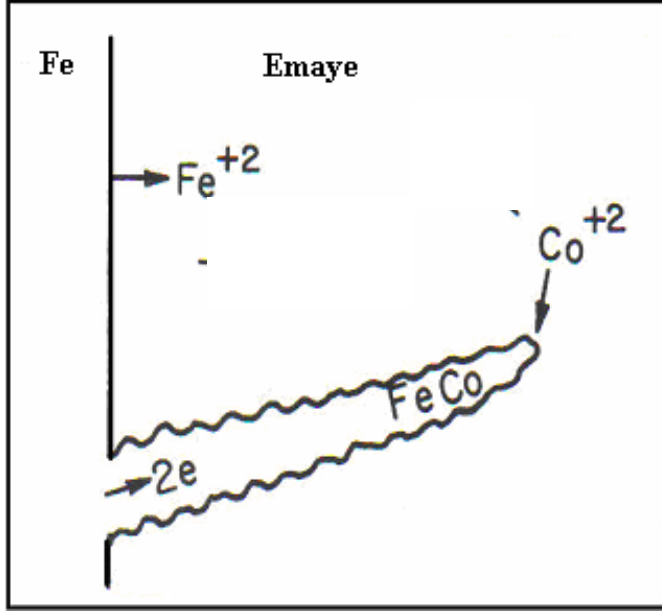
(b)

Şekil 4.1: Emaye yüzey yapışma ilişkisinde yüzey pürüzlülüğü.

Mekanik bağ teorisi, taban malzemenin emaye kaplama ile temas ettiği yüzey alanı ile ilgilidir. Temas alanı taban malzemenin yüzey pürüzlülüğü ile doğru orantılı olarak artar.

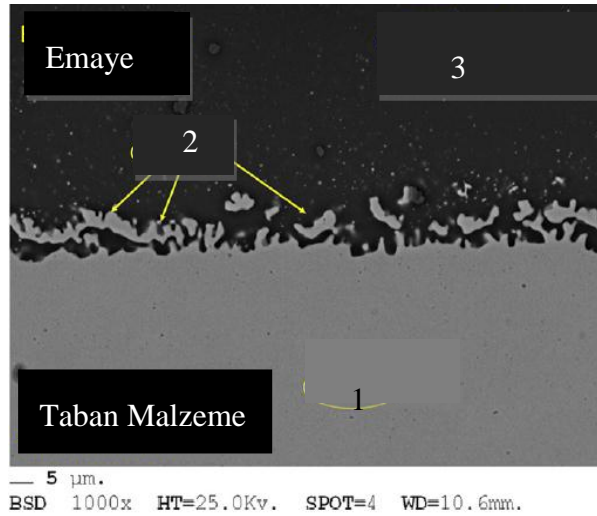
Kaplama işlemi öncesinde taban malzeme yüzeyinin kimyasal ya da mekanik olarak pürüzlendirilmesi ile emaye taban malzeme temas alanı arttırılmış olmaktadır.

Emaye kaplama pişme sıcaklığına çıktığında, taban malzemenin oksitlenerek emaye içerisine difüze olması söz konusudur. Bu olay sırasında yüzeyden ayrılan demir çinkıntılar oluşturur; bu duruma dentritik yapı oluşumu denir. Şekil 4.2' de dentritik yapı oluşumu görülmektedir (Eppler ve Eppler, 2000).



Şekil 4.2: Dentritik yapı oluşumu.

Şekil 4.3'de emaye taban malzeme ara yüzündeki dentritik yapı görülmektedir. 1. Bölge taban malzeme, 2. Bölge dentritik yapı oluşumunun gözlemlendiği arayüzey, 3. Bölge ise emayedir.



Şekil 4.3: Emaye taban malzeme arasındaki dentritik yapı oluşumu.

Taban malzeme emaye kaplama arayüzünde oluşan dentritik yapı da tutunma alanının artması sebebi ile yapışma mekanizmasını olumlu olarak etkilediği bilinmektedir (Zucchelli, 2012).

4.2 Kimyasal Bağ Teorisi

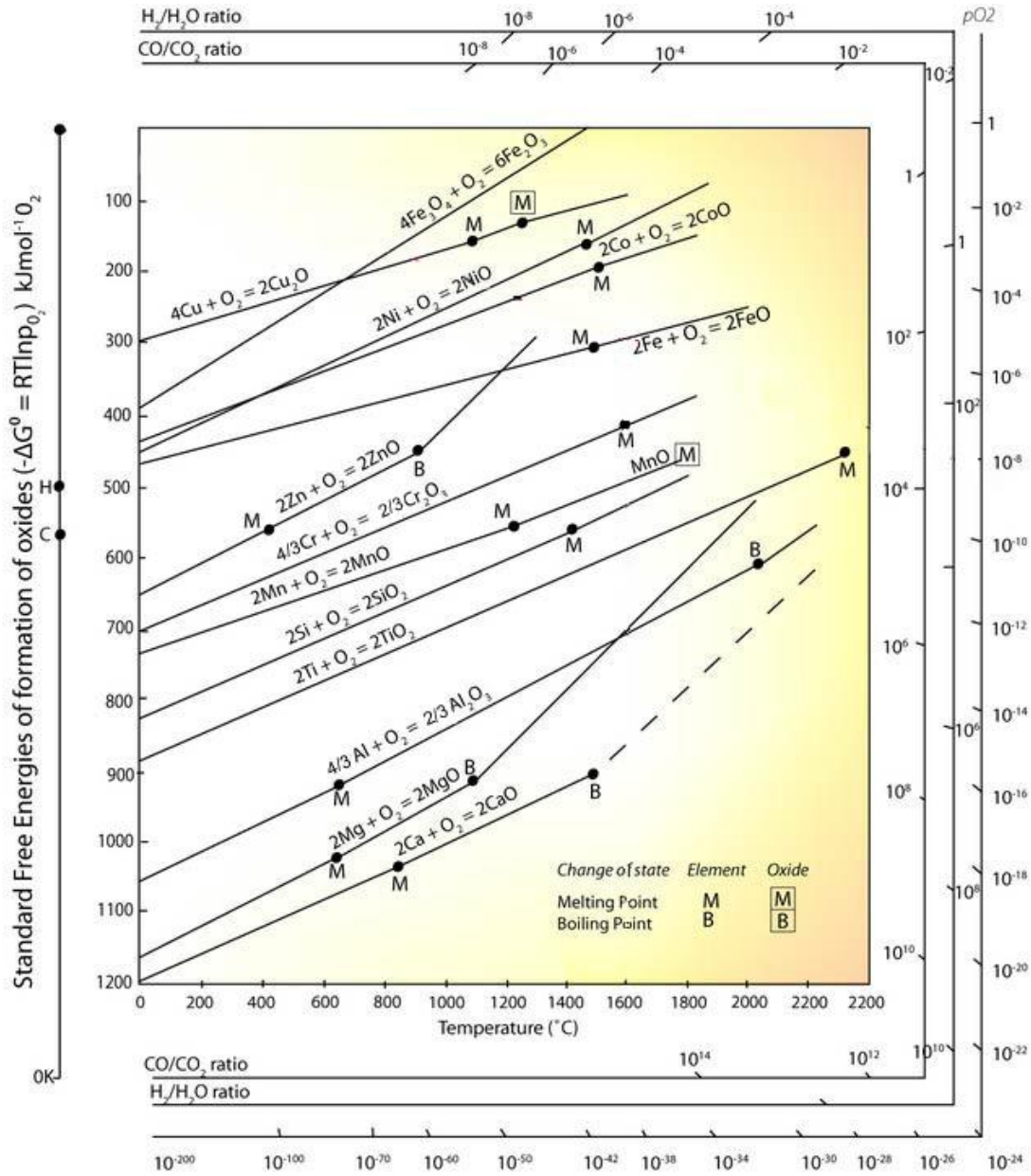
Kimyasal ya da oksit tabaka teorisine göre, arayüzde gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar; metal ile emaye arasında bir geçiş tabakası oluşturacak çözünme, redoks, çökme ve arayüzey difüzyonunu içermektedir.

Metal taban malzeme ile emaye içerisindeki metal oksitler arasında gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar sonucunda tutunma gerçekleşir. Arayüzde oluşan bu reaksiyonları dolayısıyla da tutunmayı etkileyen farklı parametreler bulunmaktadır. Taban malzemedeki metal ile emaye içerisindeki metal oksitler kimyasal potansiyel ve aktivite açısından dengeye ulaştığı anda kimyasal reaksiyonlar meydana gelir (Lupescu, 1997)

Teoriye göre pişme esnasında astar emaye ergir ve yüzeydeki oksitlenmiş demir tabakasını çözer. Taban malzemedeki demir, emayenin pişme sıcaklığında oksitlenerek FeO bileşimini oluşturmaktadır. Emaye içerisindeki kobalt oksit ve nikel oksit bileşikleri demir tarafından indirgenir. Kimyasal teori bu reaksiyonlara dayanmaktadır (Ünlükal, 2006).

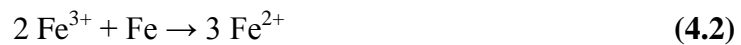
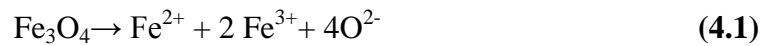
Emayenin taban malzemeye tutunmasının iyi olması için demir oksit tabakası gerekmektedir (Dietzel, 1963). Demirin oksit formları magnetit ve hematittir. Magnetit yapışmayı artırırken, hematit yapışmayı azaltıcı etki göstermektedir. Aynı zamanda arayüzeydeki bu oksit tabakasının kalınlığı da önemlidir (Wendel, 2005).

Şekil 4.5’de verilen ellingham diyagramı incelendiğinde, emayenin pişme sıcaklığında demirin oksijen afinitesinin kobalt ve nikelde yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum yapışma mekanizmasının kimyasal teorisini desteklemektedir. Emayenin piştiği sıcaklık için oksijen afinitesi daha yüksek olan demir elementi, kobalt oksit ve nikel oksitle redoks tepkimesine girerek metalik kobalt ve metalik nikel indirgemektedir. Kobalt ve nikelin yapışma mekanizmasında etkin rol oynamasının sebebi Ellingham diyagramındaki

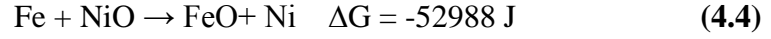
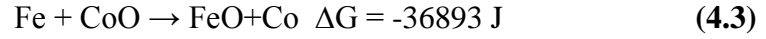


Şekil 4.4: Ellingham Diyagramı.

Aşağıda verilen (4.1) ve (4.2) nolu reaksiyonlar emayenin pişmesi esnasında taban malzemede gerçekleşen reaksiyonlardır. Demir oksidik forma geçerek Fe^{2+} 'yi oluşturmaktadır.

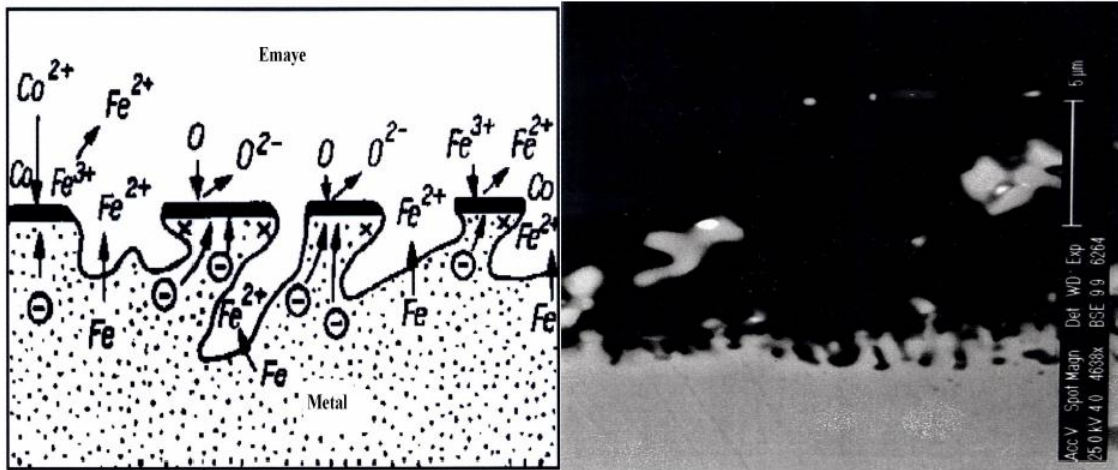


Taban malzemede metalik demirin emayedeki kobalt oksit ve nikel oksiti metalik kobalt ve demire redüklediği reaksiyonlar aşağıda (4.3) ve (4.4) numaralı reaksiyonlar ile gösterilmiştir (Dietzel, 1963).



Yapışma konusunda en eski teorilerden biri Dietzel'in teorisidir. Bu teoriye göre, kobalt oksit ve nikel oksit elementleri emayenin taban malzemeye yapışmasını sağlayan bileşenlerdir. Bu olayın açıklanabilmesi için önce yapışmayı sağlayıcı oksit içermeyen bir emaye kaplanarak pişirilmiştir ve yapışma olmadığı gözlemlenmiştir. Pişme süresinin artması ile yanan emayede tutunmanın arttığı gözlemlenmiştir. Ancak artan pişme sürelerinde taban malzemenin cüruf haline geldiği ve yapışmayı olumsuz etkilediği gözlemlenmiştir. Bu çalışma sonucunda yapışma mekanizmasını etkileyen parametrelerden birinin emaye bileşimindeki kobalt oksit ve nikel oksit oranı olduğu görülmüştür.

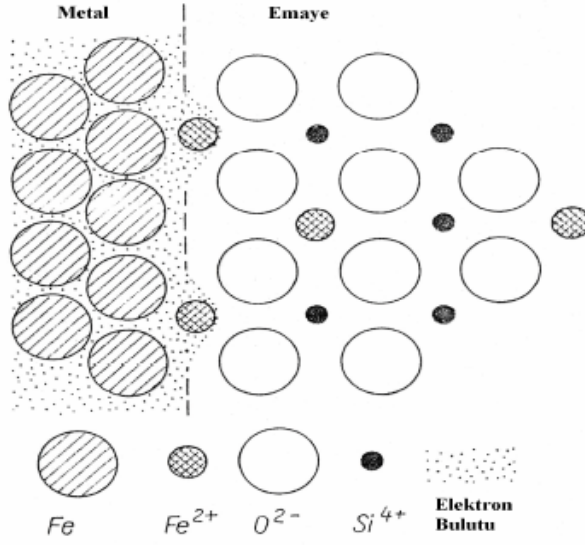
Emaye taban malzeme tutunmasını etkileyen parametreler pişme süresi, pişme sıcaklığı, emaye bileşimi şeklinde sıralanmıştır.



Şekil 4.5: (a) Emaye kaplama ve çelik arasındaki ara yüzeyin şematik görünümü (b) SEM görüntüsü (Hönning, 2003).

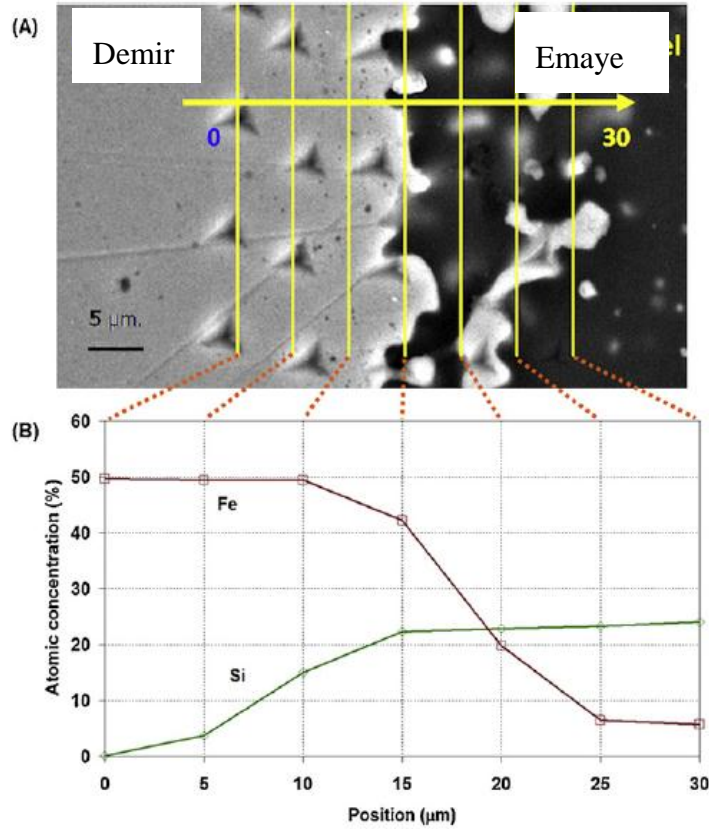
4.3 Difüzyon Teorisi

Emaye kaplama ve taban malzeme arasındaki arayüz incelemelerinde; taban malzemedan emaye içerisine demir ve emayeden taban malzeye silisyum difüzyonunun gerçekleştiği görülmesi sonucu, difüzyon prosesinin yapışma mekanizmasına katkı sağladığı sonucuna varılmıştır. Şekil 4.6'da pişme sırasında taban malzemedan emaye içerisine difüze olan demir elementinin şematik gösterimi yapılmıştır.



Şekil 4.6: Metal emaye kaplama arayüzeydeki difüzyon olayının şematik gösterimi (King, 1959).

Emaye taban malzeme arasındaki difüzyon teoremini açıklamak için arayüz incelemelerinde demir ve silisyum elementinin çizgisel analizi yapılmıştır. Taban malzemede yüksek olan demir konsantrasyonu emayeye yaklaştıkça azalmaktadır.



Şekil 4.7: Metal emaye arayüzeydeki element difüzyonunun SEM görüntüsü.

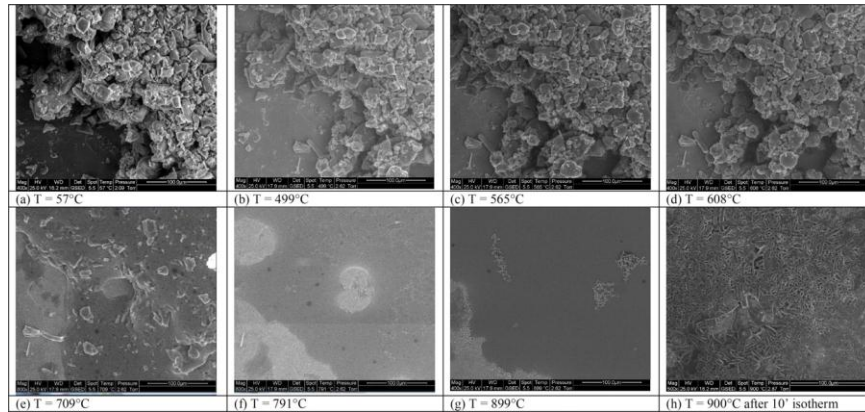
Emayede yüksek konsantrasyonda bulunan silisyum elementi ise arayüzde azalan konsantrasyonlarda bulunmaktadır. Şekil 4.7’de emaye taban malzeme arayüzü SEM analizi ile incelenerek çizgisel analiz ile arayüzdeki metalden emayeye demir difüzyonu, emayeden metale silisyum difüzyonu gösterilmektedir.

4.4 Literatürde Yapılan Diğer Araştırması

Literatürde emayenin yapışma mekanizması kimyasal ve mekanik teorilerle açıklanmakta olup, elektrolitik reaksiyonlar sonucu oluşan dentritik yapı, galvanik reaksiyonlar, pişme sırasında metal difüzyonu incelenerek emaye taban malzeme tutunmasına bazı yaklaşımlar getirilmiştir.

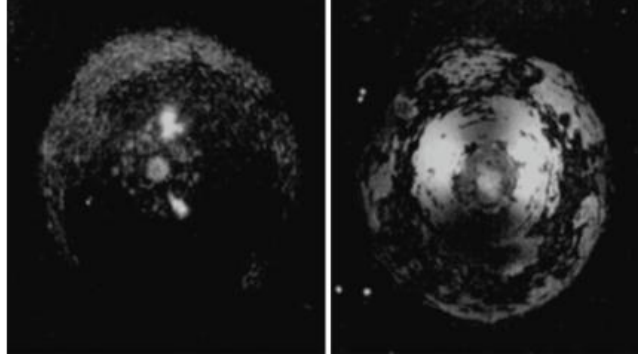
Yapılan çalışmalarda tutunma testi ile emayenin taban malzemeye tutunma kabiliyeti ölçülmüş, SEM analizleri ile arayüzdeki dentritik yapı oluşumu ve elementlerin difüzyonu tespit edilmiştir.

Zuchelli ve arkadaşlarının 2012 yılında yaptığı çalışmada, taban malzeme nikel ile yüzey hazırlama işlemine tabi tutulmuş ve yüzeyde oluşan nikel kaplamanın tutunma mekanizmasına etkisi incelenmiştir. Çalışmada, arayüzeyde nikel oksit ile demir arasında gerçekleşen reaksiyonun emayenin pişme sıcaklığındaki serbest enerji değişimi hesaplanarak sıfırdan küçük olduğu ifade edilmiştir. Bu nedenle reaksiyonun ortam koşullarında istemli gerçekleşeceği belirtilmiştir. SEM analizi ile arayüzeydeki dentritik yapılar incelenmiş ve arayüz kalınlığı 35-40 μm tespit edilmiştir. Emayenin farklı pişme sıcaklıklarında görüntüsü alınmış ve mikro yapısı incelenmiştir.



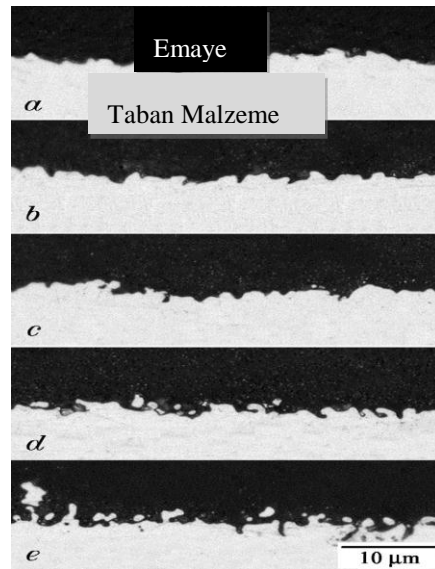
Şekil 4.8: ESEM ile emayenin farklı sıcaklıklardaki davranışları.

Bodaghi ve arkadaşlarının 2011’de gerçekleştirdiği çalışmada, emaye bileşimindeki kobalt oranının emaye taban malzeme arasındaki tutunmaya ve mikroyapıya etkisi incelenmiştir. Çalışmada tutunma mekanizması kimyasal ve mekanik olarak açıklanmıştır. Kobalt içeren ve içermeyen emayelerle kaplama yapılmış ve darbe testi sonuçları karşılaştırılmıştır. Şekil 4.9’da yapılan darbe testi sonuçları görülmektedir. Kobalt içeren emayenin tutunması kobalt içermeyen emayeye kıyasla çok daha iyi durumda olduğu görülmektedir.



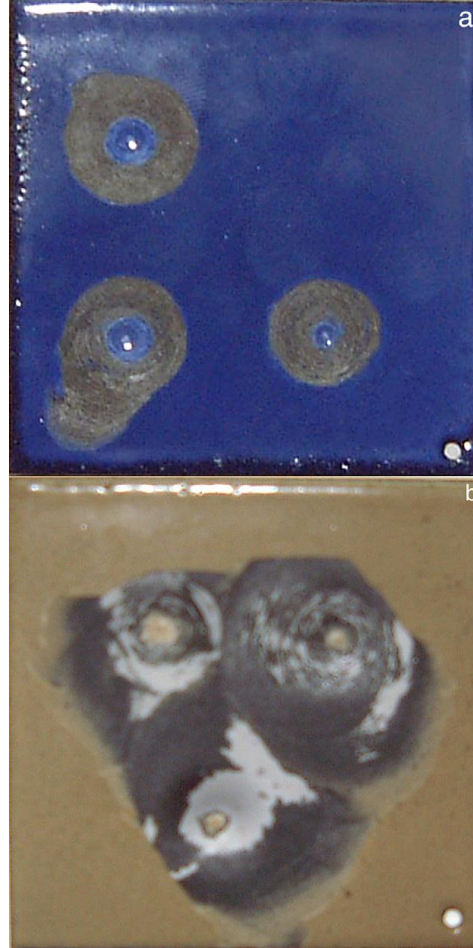
Şekil 4.9: Kobalt içeren ve içermeyen emayelerin darbe testi sonucu.

2008’de Wang’ın yürüttüğü çalışmada, emayeyi kaplayarak farklı pişirme sürelerinde dentritik yapı oluşumunu Şekil 4.10’daki gibi kıyaslamıştır. Pişme süresi arttıkça dentritik yapı oluşumunun arttığı, ancak bir süre sonra dentritlerin yüzeyden koparak tutunmayı olumsuz etkilemesi sebebi ile uzun pişme sürelerinin tutunmayı kötüleştirdiği vurgulanmıştır.



Şekil 4.10: Pişme sürelerinin dentritik yapı oluşumuna etkisi a)1dk b)3dk c)5dk d)10dk e)15dk.

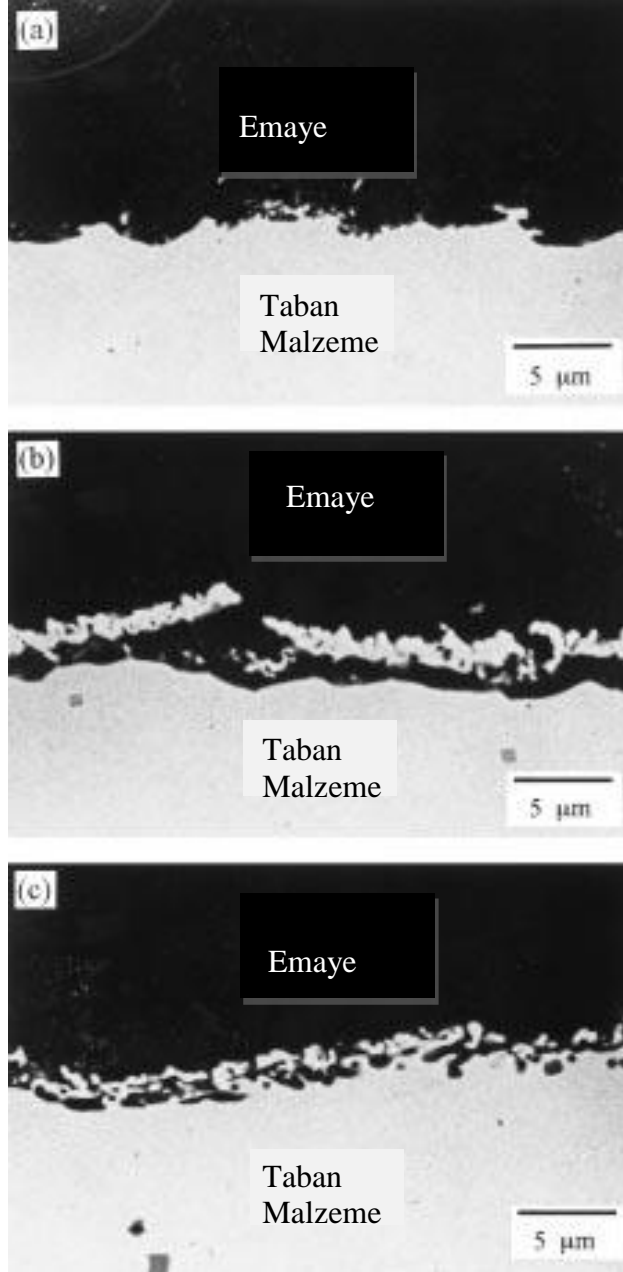
Samiee ve arkadaşlarının kobalt içeren ve içermeyen emayelerin tutunma ve mikroyapı incelemelerini araştırdığı çalışmada, yapışma mekanizması fiziksel ve kimyasal teoriler ile açıklanmıştır. Fiziksel teoride pişme sırasında oluşan dentritler SEM cihazı ile yapılan arayüz incelemesi ile tespit edilmiştir. Kimyasal teoride redoks, çözünme ve difüzyon olayları incelenmiştir. Bu teoriler dışında elektrolitik teori ile taban malzemeyi oluşturan metalin emaye içerisindeki nikel oksit ve kobalt oksiti redükleyerek metalik nikel ve kobalt oluşturması sonucu tutunmaya katkı sağladığı vurgulanmıştır. Kobalt içeren ve içermeyen emayeler ile kaplanan numunelere yapılan darbe testleri ile tutunma kabiliyetleri Şekil 4.11'deki gibi kıyaslanmıştır. Kobalt içeren emayenin tutunması diğerlerine göre daha iyi olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.11: a) Kobalt içeren b) Kobalt içermeyen emayeye yapılan darbe testi sonucu

1997 yılında Shieu ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada ön işlem uygulanmayan, nikel ile ön işlem uygulanan ve kobalt ile ön işlem uygulanan taban malzemeler üzerine emaye kaplama yapılarak arayüzey incelemesi yapılmış ve

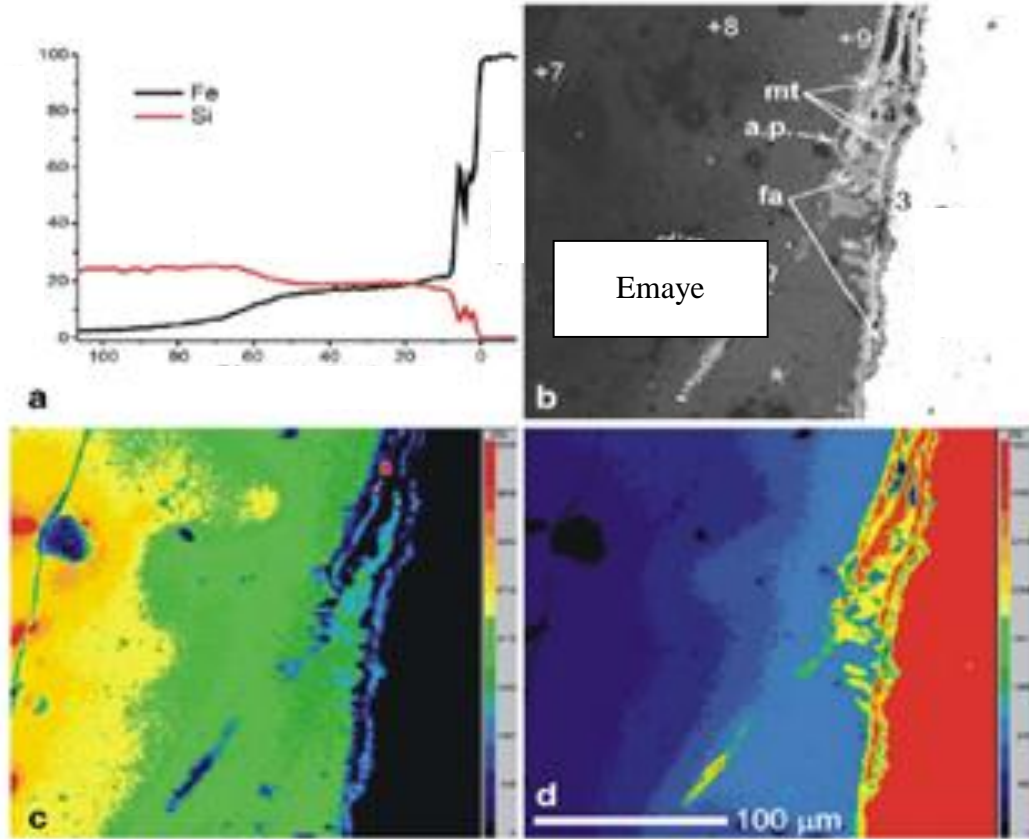
dentritik yapı oluşumları kıyaslanmıştır. Nikel ile ön işlem uygulanan numunede yaklaşık 2 µm kalınlığında Fe-Ni ara katmanı gözlemlenmiştir. Kobalt ile ön işlem yapılan numunede ise Fe-Co elementlerince zengin adacıkların olduğu görülmüştür. Bu numunelere ait arayüz incelemesi Şekil 4.12 ' da verilmiştir.



Şekil 4.12: Emaye taban malzeme arayüz incelemesi a) Ön işlem yok b) Nikel ile ön işlem c) Kobalt ile ön işlem.

Barcova ve arkadaşlarının 2006 yılında gerçekleştirdiği çalışmada, taban malzeme emaye arayüzündeki fazlar ve bu fazların oluşumunun emaye tutunmasına etkisi incelenmiştir. Çalışmada taban malzemeye H₂SO₄ ile ön temizleme işlemi yapılması sırasında metalin oksitlenerek manyetit (Fe₃O₄) oluşturduğu gözlemlenmiştir. Aynı

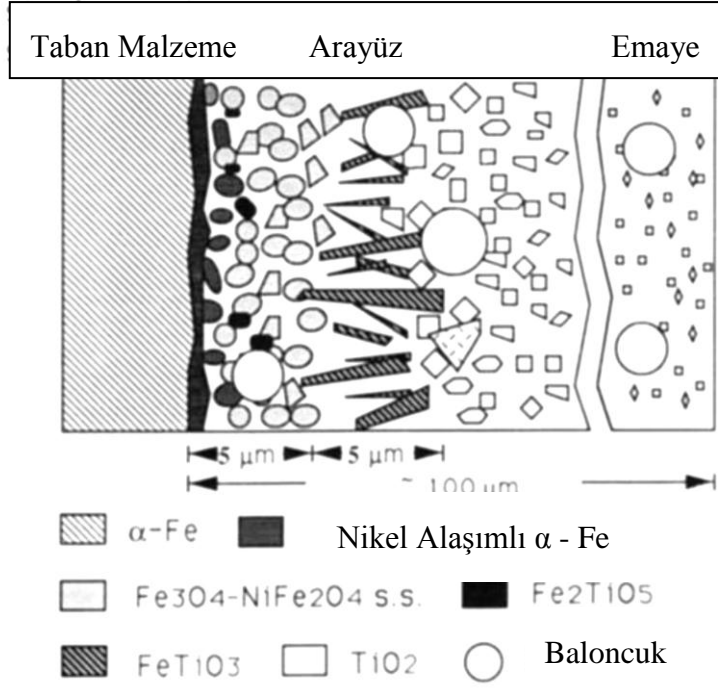
zamanda pişme sırasında sıcaklık etkisi ile demir wüstit (FeO) olarak oksitlenmektedir. Pişme sırasında taban malzemeden gelen wüstit ile emaye içerisindeki silisyum dioksit arasındaki reaksiyon sonucu Denklem (4.5)'de görüldüğü gibi arayüzeyde fayalit tabakası oluşmaktadır. Şekil 4.13' de arayüzeyde oluşan fazlar gösterilmektedir.



Şekil 4.13: a) Demir ve silisyum konsantrasyon değişimi b) Arayüzdeki manyetit ve fayalit fazlarının gösterimi c) Silisyum için EDX elemental haritalama d) Demir için EDX elemental haritalama.

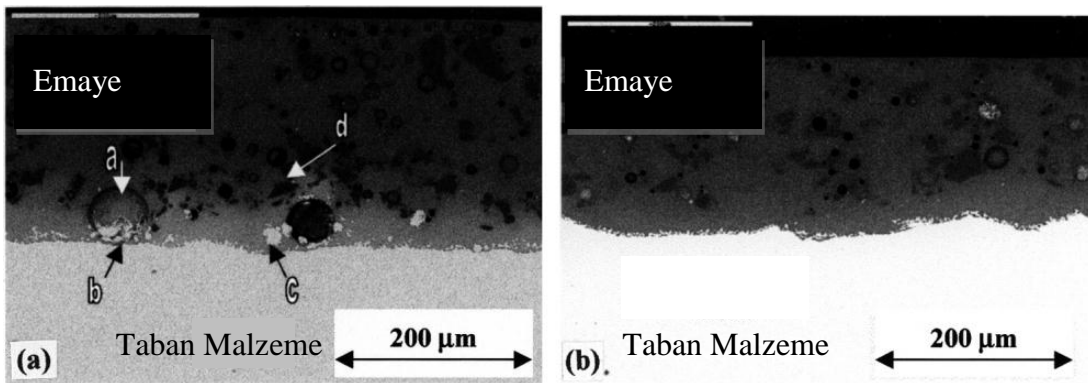
Tsaur ve çalışma arkadaşlarının yaptığı çalışmada, taban malzeme emaye tutunma mekanizması elementlerin difüzyonu ile açıklanmıştır. Demir nikel ve titanyum elementlerinin difüzyonunun emaye taban malzeme tutunma mekanizmasına etkisi incelenmiştir.

Nikel kaplamanın pişme sırasında demirin oksit forma geçmesi ve emaye ile arayüzeyine difüze olmasına yardımcı olduğu tespit edilmiştir. Elemental difüzyonu Şekil 4.14' de şematik olarak gösterilmiştir. Pişme sırasında tabandan gelen demir elementinin emaye içerisine difüze olduğu görülmektedir.



Şekil 4.14: Taban malzeme emaye arayüzünde element difüzyonunun şematik gösterimi.

Yang ve arkadaşlarının nikel ön işleminin emaye taban malzeme yapışma mekanizmasına olan etkisini incelediği çalışmalarında, nikel ile ön işlem yapılan ve yapılmayan emaye kaplamaların arayüzeyini inceleyerek tutunma mekanizmasını açıklamaktadırlar. Şekil 4.15’de nikel ön işlem yapılan kaplamada demir-nikel bakımından zengin bir ara yüzey oluşumu gözlemlenmektedir, nikel ön işlem uygulanmayan kaplamada böyle bir arayüzey oluşumu yoktur.



Şekil 4.15: a) Nikel ön işlemlenmiş emaye arayüz incelemesi a-Nikelce zengin baloncuk b-Ni-Fe arayüz bölgesi c-Fe-Ni zengin adacık d-Silikaca zengin faz
b) Nikel ön işlemlenmemiş emaye arayüz incelemesi

Çalışmada nikel oksit ile demir arasındaki reaksiyon serbest enerji değişimi hesaplanarak, kimyasal tutunma mekanizmasında nikel ile demir arasındaki

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 Kullanılan Hammadde ve Teçhizat

5.1.1 Kullanılan hammaddeler

Taban malzeme olarak kullanılan DC 04 ED saclar Arçelik Pişirici Cihazlar İşletmesi'nden temin edilmiştir. Kullanılan taban malzemenin kimyasal bileşimi Çizelge 5.1'de verilmektedir.

Çizelge 5.1 : Taban malzeme bileşimi.

<i>İçerdiği Elementler</i>	<i>% oranı</i>
Fe	99,661
C	0,038
Mn	0,16
Si	0,04
P	0,006
S	0,01
Al	0,03
Ni	0,025
Cu	0,030

Taban malzemeyi temizlemek için Arçelik Pişirici Cihazlar İşletmesi'nden temin edilen temizleme ajanı kullanılmıştır. Bu ajan; alkali metal tuzlarını içermektedir ve % 10-15 konsantrasyonda sulu çözeltisi hazırlanarak 65°C'de kullanılmaktadır.

Emaye tozlar Arçelik Pişirici Cihazlar İşletmesi'nden temin edilmiştir. Çalışmada; emaye taban malzeme yapışma mekanizmasının incelenmesi amacıyla farklı miktarlarda yapışmayı sağlayan metal oksitler (kobalt oksit ve nikel oksit) içeren emaye bileşimleri ile kaplama yapılmıştır. Emaye bileşimindeki kobalt oksit ve nikel oksit oranını değiştirebilmek için kobalt oksit ve nikel oksit oranı düşük bir emaye çeşidi olarak beyaz renkli emaye; kobalt oksit ve nikel oksit oranı emyenin yapışması için yeterli oranda bulunan emaye çeşidi olarak siyah renkli emaye kullanılması uygun görülmüştür.

Yapışmayı sağlayan kobalt oksit içeriği yok denebilecek kadar az miktarda bulunan beyaz renkteki emaye Ferro firmasından temin edilmiştir. Bu emayenin bileşiminde bulunan kimyasal bileşikler Çizelge 5.2'de verilmektedir. Bileşiminde yapışmayı sağlayan kobalt oksit içeriği yüksek oranda bulunan siyah renkteki emaye Gizem Frit firmasından temin edilmektedir. Siyah emayeyi oluşturan kimyasal bileşikler Çizelge 5.3'de verilmektedir. Kobalt oksit içeriği olarak kıyaslanacak olursa siyah emaye içerisindeki kobalt elementi oranı (% 1.1), beyaz emaye içerisindeki kobalt elementi oranının (% 0.01) yaklaşık 11 katıdır.

Çizelge 5.2: Yapışması kötü (beyaz) emayenin kimyasal bileşimi.

<i>Bileşimdeki Yapılar</i>	<i>% minimum</i>	<i>% maksimum</i>
SiO ₂	39	44
B ₂ O ₃	14	17
Na ₂ O	9	11
K ₂ O	4,5	6,5
MgO	0,5	2
TiO ₂	16	19
Al ₂ O ₃	1	3
CoO	0,01	0,05
F	2,5	4

Çizelge 5.3 : Yapışması iyi (siyah) emayenin kimyasal bileşimi.

<i>Bileşimdeki Yapılar</i>	<i>% minimum</i>	<i>% maksimum</i>
SiO ₂	53	57
B ₂ O ₃	10	13
Na ₂ O	7,5	9,2
K ₂ O	3,3	4,1
MnO	2,9	3,8
Fe ₂ O ₃	2,6	3,3
TiO ₂	2,6	3,3
Li ₂ O	2,2	2,9
BaO	1,7	2,2
CaO	1,1	1,6
Al ₂ O ₃	1,1	1,6
CuO	1,1	1,6
CoO	0,8	1,1
NiO	0,75	1,0
F	0,6	0,9
Cr ₂ O ₃	0,45	0,7
ZrO ₂	0,35	0,7
Sb ₂ O ₃	0,15	0,4
MoO ₃	0,1	0,3

5.1.2 Teçhizat

Çalışma kapsamında iki kaplama yöntemi kullanılmıştır. İTÜ Emaye Laboratuvarı'nda bulunan elektrostatik toz sprey tabancası kuru formdaki toz kaplama uygulamaları için kullanılmıştır ve Şekil 5.1'de görülmektedir.



Şekil 5.1: Elektrostatik sprey kabini.

Arçelik Merkez Ar-Ge laboratuvarında bulunan sprey tabancası ile yaş formdaki emaye uygulaması yapılmıştır. Sprey kaplama cihazı Şekil 5.2'de görülmektedir.



Şekil 5.2 : Yaş sprey tabancası.

Kaplamada kullanılan emayeler bilyalı değirmende karıştırılmıştır. Taban malzemeyi pürüzlendirmek için kuşlama cihazı kullanılmıştır. Pişirme işleminde Heraeus marka fırın kullanılmıştır.

5.2 Deneylerin Yapılışı

5.2.1 Taban malzemenin hazırlanması

Kaplamada taban malzemesi olarak kullanılan DC 04 ED saclar 10x10 cm boyutunda kesilmiştir. Emaye taban malzeme yapışma mekanizmasının incelenmesi ve mekanik tutunmanın açıklaması amacıyla taban malzemedede farklı yüzey pürüzlülükleri oluşturulmuştur. Yüzey pürüzlülüğü kuşlama cihazı ile sağlanmıştır. Sac yüzeyi üzerine iki farklı miktarda kuşlama yapılarak sacın standart yüzey pürüzlülüğü ile birlikte üç set yüzey pürüzlülüğü oluşturulmuştur. Yüzey pürüzlülüğü optik profilometre cihazı ile ölçülmüştür. Kuşlama manuel yapıldığı için her plakada homojen yüzey pürüzlülüğü elde edilememiştir ve yüzey pürüzlülük değerleri Çizelge 5.4’de verilmiştir.

Çizelge 5.4 : Yüzey pürüzlülüğü ölçümleri.

<i>Numune Kodu</i>	<i>Yüzey Pürüzlülüğü</i>
Kuşlama YOK	1,1 – 1,2 μm
Kuşlama - 1	1,7 -1,9 μm
Kuşlama - 2	2,3 – 2,6 μm

Uygun ebatlarda kesilip yüzeyi pürüzlendirilen saclar, hazırlanan temizleme ajanı içerisinde 65°C’de 30 dakika bekletilir. Temizleme ajanından çıkarılan saclar durulanır, saf sudan geçirilir ve 100°C’de etüvde kurutulur.

5.2.2 Emaye tozlarının hazırlanması

Kimyasal bileşimi Çizelge 5.2’de verilen beyaz emaye ile Çizelge 5.3’de verilen siyah emaye tozları hem kuru hem yaş form için Çizelge 5.7’de verilen oranlarda tartılarak, içerisi yarı hacmine kadar 1 cm çaplı bilyalarla doldurulmuş kabın içerisine konulur. Bilyalı değirmende 200 devir/dk hızda 6 saat süre ile karıştırılır. Temizlenip kurutulan taban malzeme üzerine emaye kaplama işlemi gerçekleştirilir.

5.2.3 Pişirme

Kaplanan numuneler fırında 830 ve 840°C sıcaklıkta farklı pişme sürelerinde (1-10 dakika) pişirilmiştir. Yaş uygulamalarda kaplama önce etüvde 100°C’de 1 saat

kurutulup sonra pişirilirken, elektrostatik toz sprey tabancası ile yapılan uygulamalarda numuneler kaplandıktan hemen sonra pişirilir.

5.2.4 Deneysel çalışmaların planlanması

Emaye kaplamanın taban malzemeye yapışmasını etkileyen parametrelerden ikisi olan pişme süresi ve pişme sıcaklığının optimize edilmesi için; Çizelge 5.3'de kimyasal bileşimi verilen yapışma kabiliyeti iyi siyah emaye kullanılarak farklı pişirme süresi ve sıcaklıkları denenmiştir. Çizelge 5.5'de farklı pişme süresi ve sıcaklığı uygulanan emaye numunelerin deney şartları verilmiştir.

Çizelge 5.5: Farklı pişme süresi ve sıcaklığı uygulanan siyah emayenin deney şartları.

<i>Numune Kodu</i>	<i>Renk</i>	<i>Pişirme Sıcaklığı (°C)</i>	<i>Pişirme Süresi (dk)</i>
S-1	Siyah	830	1
S-2	Siyah	830	2
S-3	Siyah	830	3
S-4	Siyah	830	3,5
S-5	Siyah	830	4
S-6	Siyah	830	4,5
S-7	Siyah	830	5
S-8	Siyah	830	7,5
S-9	Siyah	830	10
S-10	Siyah	840	3,5
S-11	Siyah	840	4
S-12	Siyah	840	4,5

Kimyasal bileşimi Çizelge 5.2'de verilen kobalt oksit oranı düşük ve tutunması kötü beyaz renkli emaye ile yapılan farklı pişme süre denemelerinin deney koşulları Çizelge 5.6'da verilmektedir.

Çizelge 5.6: Beyaz emaye numunelerinin deney koşulları.

<i>Numune Kodu</i>	<i>Renk</i>	<i>Piştirme Sıcaklığı (°C)</i>	<i>Piştirme Süresi (dk)</i>
B-1	Beyaz	830	3
B-2	Beyaz	830	3,5
B-3	Beyaz	830	4
B-4	Beyaz	830	4,5
B-5	Beyaz	830	5
B-6	Beyaz	830	5,5

Çizelge 5.7: Deneysel çalışmada kullanılan emaye bileşim oranları.

<i>Numune Kodu</i>	<i>CoO miktarı düşük emaye oranı</i>	<i>CoO miktarı yüksek emaye oranı</i>
	<i>Kütlece %</i>	<i>Kütlece %</i>
K-1	100	0
K-2	90	10
K-3	80	20
K-4	70	30
K-5	60	40
K-6	50	50
K-7	40	60
K-8	30	70
K-9	20	80
K-10	10	90
K-11	0	100

Taban malzeme emaye tutunma mekanizmasının açıklanması için tutunma özelliği iyi olan CoO miktarı yüksek siyah renkteki emaye ile tutunma özelliği kötü CoO oranı düşük beyaz renkteki emaye Çizelge 5.7’de verilen oranlarda karıştırılarak farklı oranlarda kobalt oksit içeren emaye karışımları elde edilmiştir. Bu deney setine ait numunelere darbe testi ve renk ölçümü yapılmış; arayüz tutunma mekanizmaları incelenmiştir.

5.3 Karakterizasyon

5.3.1 Metalografik numune hazırlama

Kaplamaların arayüz incelemelerinin yapılabilmesi için numunelerin kesit incelemeleri yapılmıştır. Analizin daha sağlıklı yapılabilmesi için kesilen numuneler bakalite alınarak zımpara ve parlatma işlemlerinden geçirilmiştir.

Numune hazırlama işlemine numunelerin kesilmesi ile başlanır. Numuneler bakalit cihazına yerleştirildikten sonra hazne bakalit tozu ile doldurulur ve 160°C’de ısıtılarak bakalit tozunun kalıp hale gelmesi sağlanır. Bakalit soğuduktan sonra cihazdan çıkarılır.

Bakalite alınmış numuneler sırasıyla 180, 320, 500, 800, 1200 ve 2400 numaralı zımparalar ile yüzeyi çiziksiz ve pürüzsüz hale gelene kadar zımparalanır. Sonrasında zımparası tamamlandıktan sonra pürüzsüz yüzey elde edilen numuneler elmas pasta yardımı ile çuhada parlatılarak mikroskop analizine hazır hale getirilmiştir. Numune hazırlama işleminde kullanılan cihazlar Şekil 5.3’de gösterilmektedir.



Şekil 5.3: Numune hazırlamada kullanılan cihazlar – Kesme, bakalite alma ve zımparalama cihazı.

5.3.2 Renk ölçümü

Renk ölçüm analiziyle farklı bileşimindeki emaye kaplamaların renk değişimlerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Renk ölçümünde kullanılan cihaz Arçelik A.Ş.'de bulunan Şekil 5.4'de görülen Minolta Spectrometer CM 3600d marka renk ölçüm cihazıdır.



Şekil 5.4: Renk ölçüm cihazı.

5.3.3 Kalınlık ölçümü

Emaye kaplamaların kalınlık ölçümleri yüzey genelinde kalınlık değişimini belirlemek için yapılmaktadır. Kalınlık ölçümü Arçelik A.Ş.'de bulunan Elcometer 456 marka cihaz ile yapılmıştır (Şekil 5.5).



Şekil 5.5: Kalınlık ölçüm cihazı.

5.3.4 Yüzey pürüzlülüğü ölçümü

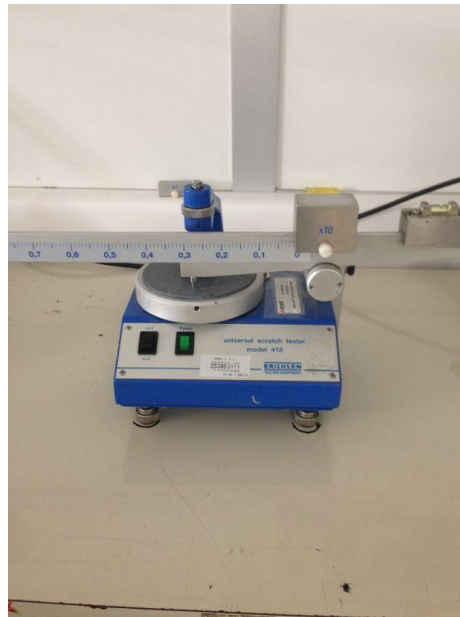
Kumlama yapılan numunelerin yüzey pürüzlülüğü Arçelik A.Ş.'de bulunan Şekil 5.6'da görülen BRUKER-ContourGT marka optik profilometre yardımıyla karakterize edilmiştir.



Şekil 5.6 : Optik profilometre.

5.3.5 Çizilme testi

Emaye kaplamaların çizilme dayanımlarının belirlenmesi için Erichsen 413 model Universal çizilme cihazı (Şekil 5.7) kullanılmıştır. Bu cihaz ile 0.1 N – 10 N arası değerlerde çizilme dayanımları tespit edilmektedir.



Şekil 5.7: Çizilme testinde kullanılan cihaz.

5.3.6 SEM analizi

Emaye taban malzeme tutunma mekanizmasının incelenmesi için taramalı elektron mikroskobu ile arayüz incelenmesi yapılmıştır. Arayüzdeki dentritik yapı oluşumunu SEM cihazı ile karakterize etmek mümkündür. Aynı zamanda tabandan emaye içerisine element difüzyon mekanizması çizgisel ve mapping analizleri ile incelenmiştir. Karakterizasyonda kullanılan JEOL-JSM 6400 marka taramalı elektron mikroskobu Şekil 5.8’de görülmektedir.



Şekil 5.8: SEM cihazı.

5.3.7 Darbe testi

Emaye uygulandıktan sonra, metale yapışma derecesinin belirlenebilmesi için darbe testi uygulanır. ASTM B916-01(2007) standartına uygun olarak yapılan tutunma testi "Standard Test Method for Adherence of Porcelain Enamel Coatings to Sheet Metal" emayenin taban malzemeye tutunma derecesini belirlemiştir. Tutunma testi yapılan darbe cihazı Şekil 5.9’de görülmektedir.



Şekil 5.9: Darbe testi cihazı.

Tutunma testinde numunelere 100 kg.cm yük uygulanmaktadır. Yapılan testlerde 50 cm yükseklikten 2 kg ağırlık uygulanmaktadır. Emayeli parça darbe sonucu deforme olur ve oluşan deformasyon darbe skalasına göre derecelendirilir. Darbe enerjisinin değeri; darbe yüksekliği, darbe ağırlığı ve yerçekimi sabitinin çarpılması ile bulunur. Test yapılan Erichsen marka darbe cihazı Şekil 5.10'de gösterilmektedir.

Tutunma testinin derecelendirilmesi 0-5 arası rakamlarla gösterilmektedir.

0=Tutunma yok

1= Çok Zayıf Yapışma (Darbe sonrası kaplamanın %10 u kalmıştır)

2=Zayıf Yapışma (Darbe sonrası kaplamanın % 25-30 kalmıştır)

3= Orta Yapışma (Darbe sonrası kaplamanın % 50-60 ı kalmıştır)

4=İyi Yapışma (Darbe sonrası kaplamanın % 70-80 i kalmıştır)

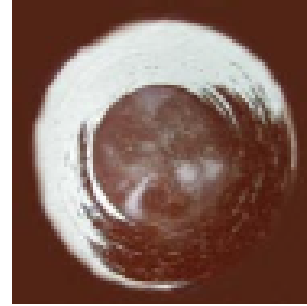
5=Mükemmel Yapışma(Darbe sonrası kaplamanın en az % 90 ı kalmıştır.)



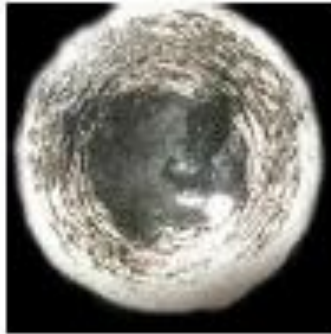
Çok Zayıf Yapışma



Zayıf Yapışma



Orta Yapışma



İyi Yapışma



Mükemmel Yapışma

Şekil 5.10: Darbe testi skalası.

6. DENEYSEL SONUÇLAR

6.1 Pişme Süresi ve Pişme Sıcaklığı Parametrelerinin Belirlenmesi

Yapışma özelliği iyi, kobalt oksit içeriği yüksek siyah renkli emaye ile yapılan deneylerde farklı pişme süresi ve sıcaklıkları uygulanarak kaplama şartları optimize edilmiştir. Pişme sıcaklığı için 830 ve 840°C sıcaklıkları, pişme süresi için 1 – 2 - 3 - 3.5 – 4 - 4.5 – 5 – 7.5 - 10 dakika denenmiştir.

6.1.1 Pişme süresi parametresinin incelenmesi

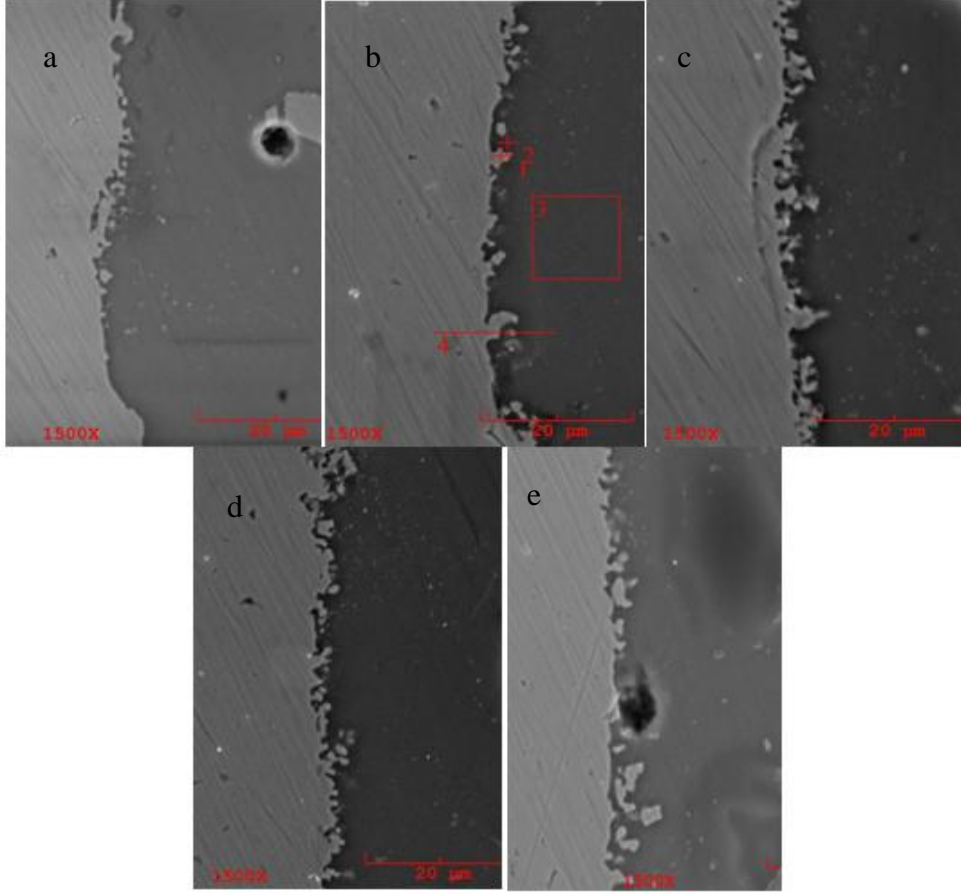
Emayenin taban malzeme tutunma mekanizmasına etki eden parametrelerden biri emayenin pişme süresidir. Çalışmada 1 – 2 - 3 - 3.5 – 4 - 4.5 – 5 – 7.5 - 10 dakika pişme süresi denenmiştir.

Şekil 6.1’de farklı pişme süreleri uygulanan emaye kaplamaların arayüz görüntüsü verilmiştir. Pişme süresinin dentritik yapı oluşumuna etkisi görülmektedir. 3 dakika pişirilen emaye numunede taban malzeme ile emaye arasındaki kimyasal reaksiyonlar sonucu oluşan ve tutunmayı sağlayan dentritik yapı oluşumunun az miktarda olduğu ve sürekli olmadığı görülmektedir.

3.5 dakika pişirilen emaye kaplamanın arayüz incelemesinde dentritik yapıların 3 dakika pişirilmiş numuneye oranla daha fazla miktarda olduğu ama sürekli bir yapı göstermediği gözlemlenmiştir.

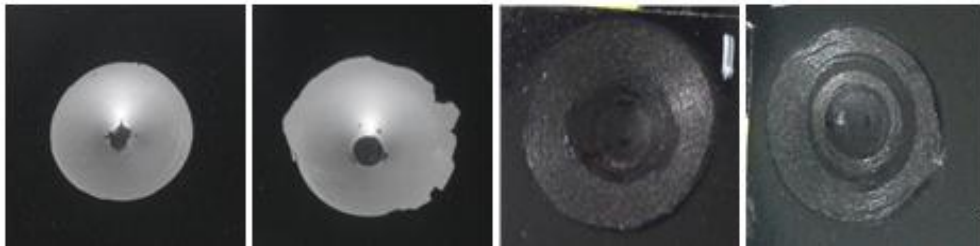
4 dakika pişirilen numunenin arayüz incelemesinde dentritik yapılarının arayüz boyunca sürekli olarak olduğu gözlemlenmiştir. Bu numunedeki dentritik yapı 3 ve 3.5 dakika pişirilen numunelere oranla daha fazla ve daha süreklidir.

4.5 dakika pişirilmiş emaye kaplamanın arayüz incelemesi yapıldığında dentritik yapı oluşumunun 4 dakika pişirilen numuneye benzer olduğu gözlemlenmektedir. 5 dakika pişirilen emaye kaplamanın arayüz incelemesinde oluşan dentritik yapıların irileşerek yüzeyden kopmaya başladığı görülmektedir. Kopan parçalar emaye taban malzeme tutunmasını negatif etkilemektedir. Bu nedenle; çalışma sonucunda optimum pişme süresi olarak 4 ve 4.5 dakika belirlenmiştir.



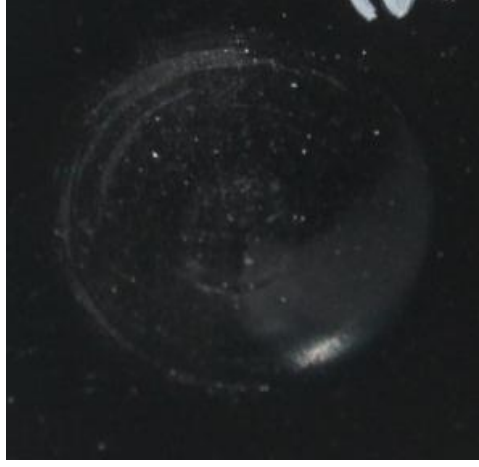
Şekil 6.1: Pişirme sürelerinin dentritik yapı oluşumuna etkisi a) 3dk b) 3.5dk c) 4dk d) 4.5dk e) 5dk.

Farklı sürelerde pişirilen siyah emaye numunelerine darbe test cihazı kullanılarak 100 kg.cm yük uygulanmıştır. Test sonucu emaye kaplı plakaların deformasyonunun, darbe testi skalasıyla kıyaslanarak belirlenmiştir. Şekil 6.2’de görüldüğü gibi 1 dakika pişirilmiş numunenin tutunması darbe testi skalasına göre 0 numara ile gösterilen çok zayıf yapışma gösterdiği görülmektedir. 2 dakika pişirilmiş numune darbe testi skalasına göre 1 numara ile gösterilen zayıf yapışma gösterdiği görülmektedir. 3 ve 3.5 dakika pişirilmiş emaye kaplamanın darbe testi sonucu skalada 2 numara ile gösterilen iyi yapışma gösterdiği görülmektedir.



Şekil 6.2: 1-2-3 ve 3.5 dakika pişirilen emaye kaplamaların darbe testinden sonraki görünümü.

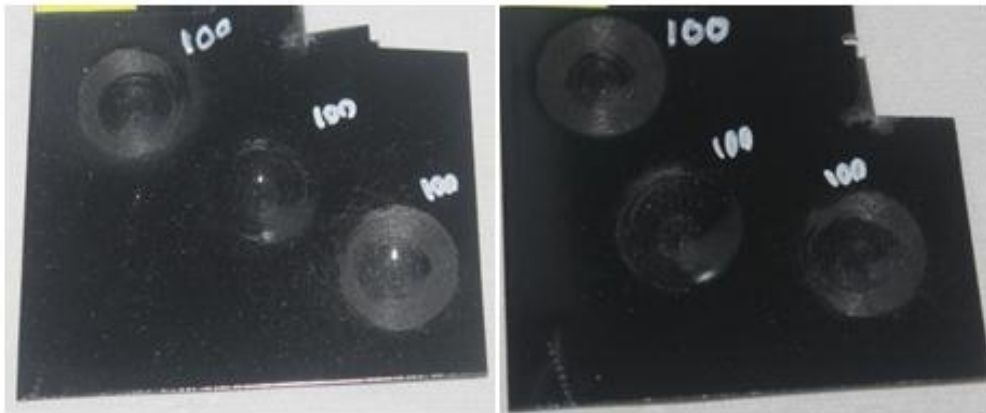
Şekil 6.3’de görülen 4 dakika pişirilmiş emaye kaplamanın darbe testi sonucu, skalada 5 numara ile gösterilen mükemmel tutunma özelliği göstermektedir.



Şekil 6.3: 4 dakika pişirilmiş emaye kaplamanın darbe testinden sonraki görünümü.

Farklı sürelerde pişirilen siyah emayenin darbe testi sonucunda 1-2-3 gibi az sürelerde pişirilen emayenlerin arayüzleri incelendiğinde dentritik yapı oluşumunun tam gerçekleşmediği bu sebeple tutunmasının kötü olduğu gözlemlenmiştir. Pişme süresi arttıkça dentrit oluşumunun artmasıyla birlikte emayenin tutunmasının da iyileştiği gözlemlenmiştir.

Yapılan çalışmada 10x10 cm boyutundaki plakalara kaplanan emaye numunelerin birkaç bölgesine yapılan darbe testi sonucunda plakanın her bölgesinde tutunma kabiliyetinin farklı olduğu, merkezdeki tutunmanın kenar bölgelere oranla daha iyi tutunmaya sahip olduğu görülmüştür. Bunun sebebi plaka yüzeyindeki emaye kaplama kalınlığı merkezde ve kenarlarda farklı olmasıdır.

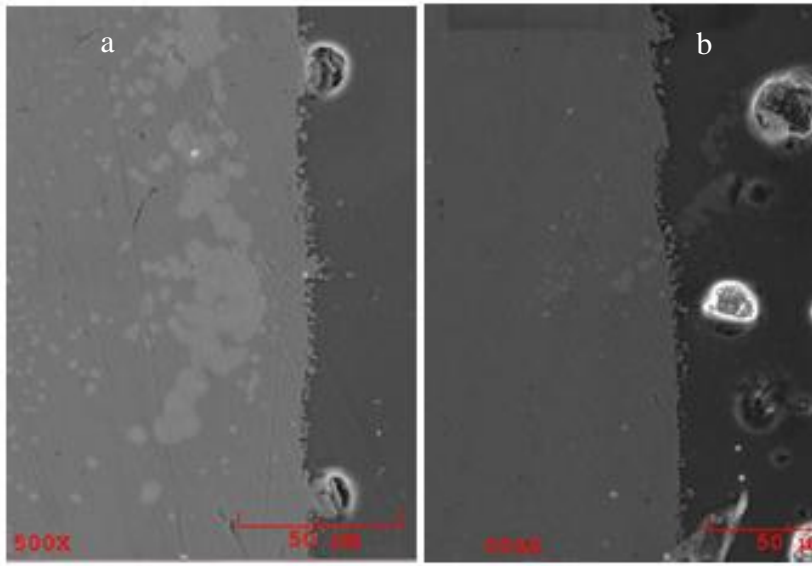


Şekil 6.4: Emaye kaplı plakaların farklı yerlerine yapılan darbe testi sonrası görünümü.

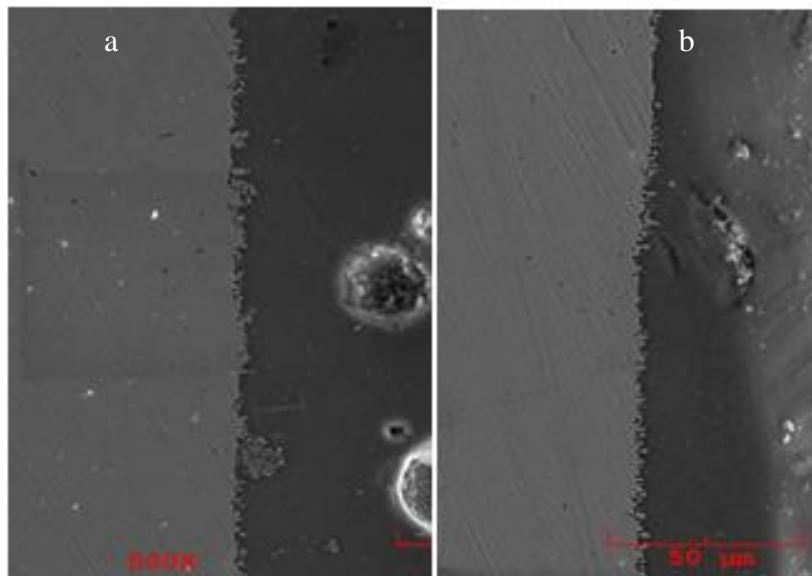
6.1.2 Pişme sıcaklığı parametresinin incelenmesi

Emaye kaplanmış numunelerde pişme sıcaklığı parametresinin incelenmesi amacıyla 4, 4.5 ve 5 dakika pişirilen numuneler 830 ve 840°C’ de pişirilerek dentritik yapı oluşuma etkisi Şekil 6.5, Şekil 6.6 ve Şekil 6.7’de görülmektedir.

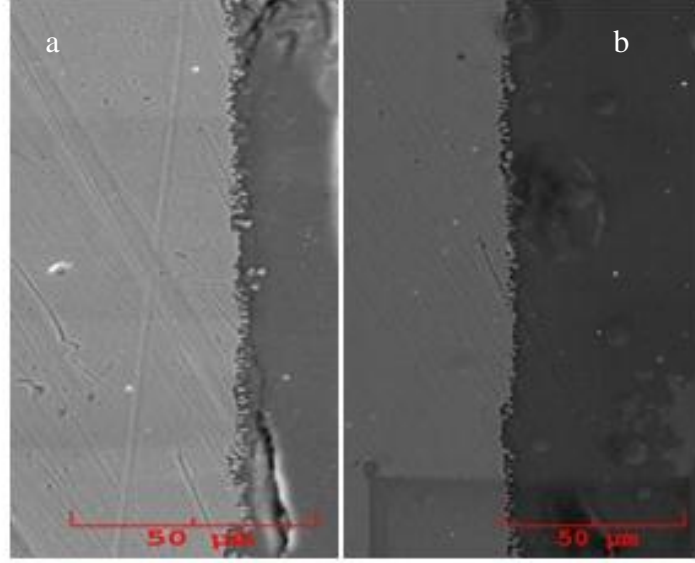
830°C ve 840°C sıcaklıklarında pişirilen emaye kaplamaların arayüz incelemeleri yapıldığında, her iki sıcaklık için de dentritik yapı oluşumunun benzer olduğu görülmüştür. Çalışmalar için optimum pişme sıcaklığı olarak 830°C belirlenmiştir.



Şekil 6.5: a)830°C’de ve b)840°C’de 4 dakika pişmiş numunelerin arayüz görüntüsü.



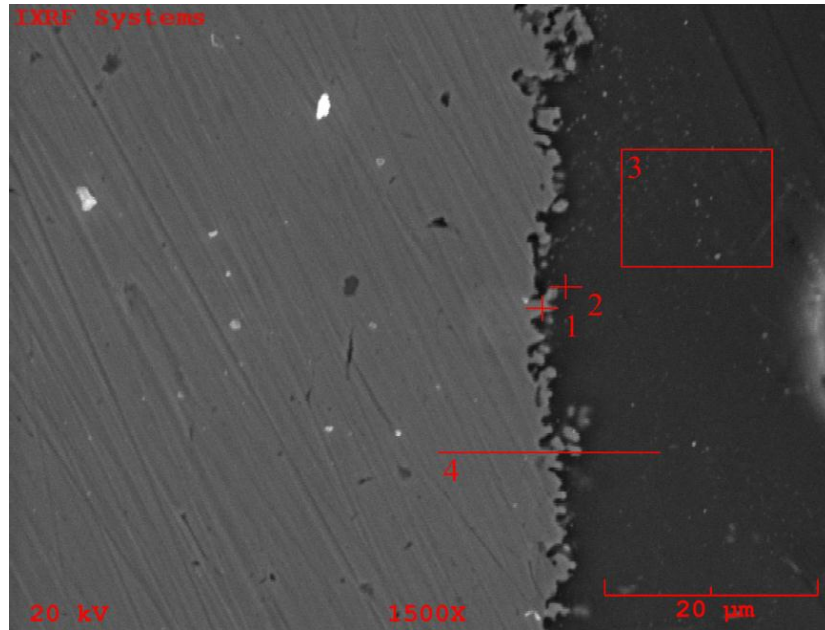
Şekil 6.6: a)830°C’de ve b)840°C’de 4.5 dakika pişmiş numunelerin arayüz görüntüsü.



Şekil 6.7: a)830°C’de ve b)840°C’de 5 dakika pişmiş numunelerin arayüz görüntüsü.

6.1.3 SEM analizi

Siyah emaye kaplı metal plakalar kesilip, metalografik olarak hazırlanarak taramalı elektron mikroskopunda incelenmesi için hazır hale getirilir. SEM analizinde arayüzdeki metal difüzyonu; elemental ve çizgisel analiz ile tespit edilmiştir. Dentritik yapıya yakın emaye ve emaye kaplama bölgesinden yapılan analiz sonuçları Çizelge 6.1, Çizelge 6.2 ve Çizelge 6.3’de karşılaştırılmaktadır. Şekil 6.8’de arayüzeyde elemental analiz yapılan bölgeler gösterilmektedir.



Şekil 6.8: Arayüzde elemental analizi yapılan bölgelerin gösterimi (830° - 4,5 dk).

Çizelge 6.1: 830°C – 4,5 dakika numunesinin 1. Bölge elemental analizi.

<i>Elt.</i>	<i>Intensity (c/s)</i>	<i>Error 2-sig</i>	<i>Conc</i>	Units
O	10.14	1.424	10.130	wt.%
Si	70.28	3.749	9.336	wt.%
K	9.08	1.348	1.024	wt.%
Ti	7.11	1.192	0.890	wt.%
Fe	319.89	7.998	78.620	wt.%

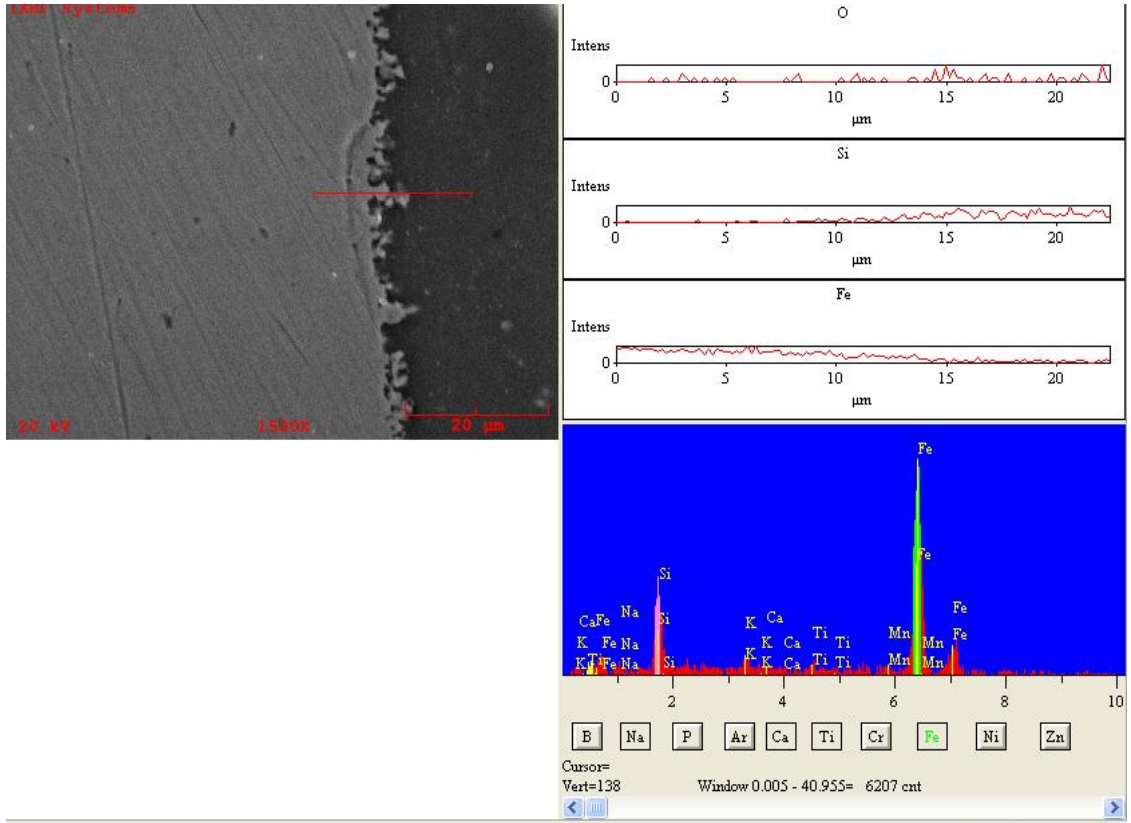
Çizelge 6.2: 830°C – 4,5 dakika numunesinin 2. Bölge elemental analizi.

<i>Elt.</i>	<i>Intensity (c/s)</i>	<i>Error 2-sig</i>	<i>Conc</i>	Units
O	27.16	2.330	39.914	wt.%
Na	30.03	2.450	7.291	wt.%
Si	259.92	7.209	29.560	wt.%
K	22.11	2.102	2.901	wt.%
Ca	10.16	1.425	1.389	wt.%
Ti	18.11	1.903	3.083	wt.%
Mn	9.50	1.378	2.352	wt.%
Fe	48.11	3.102	13.510	wt.%

Çizelge 6.3: 830°C – 4,5 dakika numunesinin 3. Bölge elemental analizi.

<i>Elt.</i>	<i>Intensity (c/s)</i>	<i>Error 2-sig</i>	<i>Conc</i>	Units
O	27.33	2.337	42.915	wt.%
Na	30.20	2.457	7.067	wt.%
Si	270.84	7.359	30.258	wt.%
K	25.46	2.256	3.363	wt.%
Ti	21.70	2.083	3.769	wt.%
Mn	8.50	1.304	2.134	wt.%
Fe	30.13	2.454	8.557	wt.%

830°C’de 4,5 dakika pişirilmiş numunenin arayüzey SEM analizi incelendiğinde 1. Bölge %78 oranında Fe, %8 oranında Si içeren taban malzemeden emayeye girinti şeklinde oluşan dentritik yapının kimyasal analizidir, elemental analiz sonuçları Çizelge 6.1’de görülmektedir. Çizelge 6.2 taban malzemeye yakın emaye bölgesinin kimyasal analizi, Çizelge 6.3 taban malzemeden daha uzak bölgedeki emayenin kimyasal analizi verilmektedir. Taban malzemeye yaklaştıkça Fe konsantrasyonunun %8.5’den %13.5’a yükseldiği gözlemlenmektedir. Bu artış arayüzdeki elemental Fe difüzyon olayını açıklamaktadır. Difüzyonun daha iyi ifade edilebilmesi için arayüz bölgesine tabandan emaye bölgenin içerisine kadar belirli bir çizgi boyunca sürekli analiz yapılarak elemental difüzyon tespit edilmiştir. Arayüzeyde demir, silisyum ve oksijen elementlerinin difüzyonu incelenmiştir.

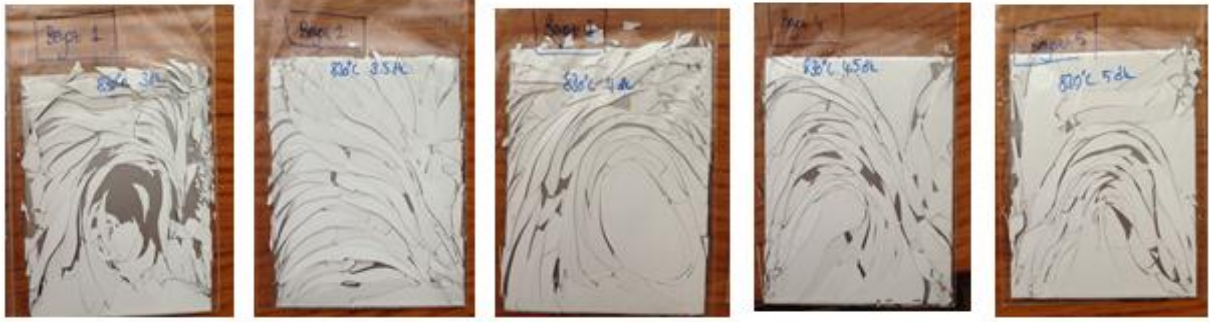


Şekil 6.9: Taban malzeme – emaye arayüzdeki çizgisel elemental analiz.

Şekil 6.9’da görüldüğü gibi çizgisel analiz yapılan bölgenin 8-15 mikron arası bölgesinde emayenin tutunması için gerekli elemental difüzyonun gerçekleştiği görülmektedir. Arayüz bölgesinde tabandan emayeye demir, emayeden tabana silisyum elementi difüzyonu görülmektedir. Çizgisel analiz sonuçlarına bakıldığında taban malzemede yüksek oranda bulunan demir elementinin 15 mikrona kadar emaye içerisine difüze olduğu görülmektedir.

6.2 Kobalt Oksit Oranı Düşük Beyaz Emaye ile Yapılan Deney Sonuçları

Tutunma özelliği kötü olan beyaz emaye ile kaplanan numunelere farklı pişme süreleri denenmiştir. Çizelge 5.6'da deney şartları verilen B kodlu numunelerin kaplama sonrası görüntüleri Şekil 6.10'de verilmektedir.



Şekil 6.10: Farklı pişme süreleri uygulanan beyaz emaye kaplı numunelerin görünümü.

Beyaz emaye kaplı numuneler (B-1,B-5) kaplamadan bir gün sonra kendiliğinden yüzeyden atmıştır. Yalnızca B-6 kodlu 5.5 dakika pişirilen numune atmamıştır. Ancak bu numunenin kaplaması da kesme işlemi sırasında yüzeyden atmıştır.



Şekil 6.11: 5.5 dakika pişirilen numunenin kesme esnasında yüzeyden atmasının gösterimi.

Kobalt oksit oranı yok denecek kadar az olan beyaz renkli emayenin yapışma kabiliyetinin kötü olduğu, yüzeye tutunmadığı gözlemlenmiştir. Kaplama yüzeyden attıktan sonra kalan sac yüzeyinde oksidasyon belirtisi olan renk değişimi gözlemlenmemiştir. Buradan yola çıkarak emaye ile taban malzeme arasında kimyasal reaksiyonun gerçekleşmediği görülmektedir. Kaplama yüzeyden attığı için numunelere arayüz incelemesi ve tutunma testi yapılamamıştır.

6.3 Beyaz ve Siyah Emaye Karışımı ile Yapılan Deney Sonuçları

6.3.1 Renk ölçümü

Çizelge 5.7’de karışım oranları verilen emaye numunelere ait renk ölçümleri Çizelge 6.4’de görülmektedir.

Çizelge 6.4: Emaye karışımları için renk ölçümü.

<i>Numune İsmi</i>	<i>L (D65)</i>	<i>a*(D65)</i>	<i>b*(D65)</i>
K-11 (%100 Beyaz - %0 Siyah)	91,76	-1,3	-0,57
K-10 (%90 Beyaz - %10 Siyah)	80,22	-1,4	-2,05
K-9 (%80 Beyaz - %20 Siyah)	69,63	-1,27	-3,04
K-8 (%70 Beyaz - %30 Siyah)	65,81	-1,16	-3,39
K-7 (%60 Beyaz - %40 Siyah)	60,47	-0,99	-4,23
K-6 (%50 Beyaz- %50 Siyah)	53,47	-0,86	-4,29
K-5 (%40 Beyaz - %60 Siyah)	52,89	-0,83	-4,53
K-4 (%30 Beyaz - %70 Siyah)	43,01	-0,56	-4,44
K-3 (%20 Beyaz - %80 Siyah)	38,51	-0,41	-3,46
K-2 (%10 Beyaz - %90 Siyah)	33,23	-0,29	-2,45
K-1 (%0 Beyaz - %100 Siyah)	27,33	-0,08	-0,63

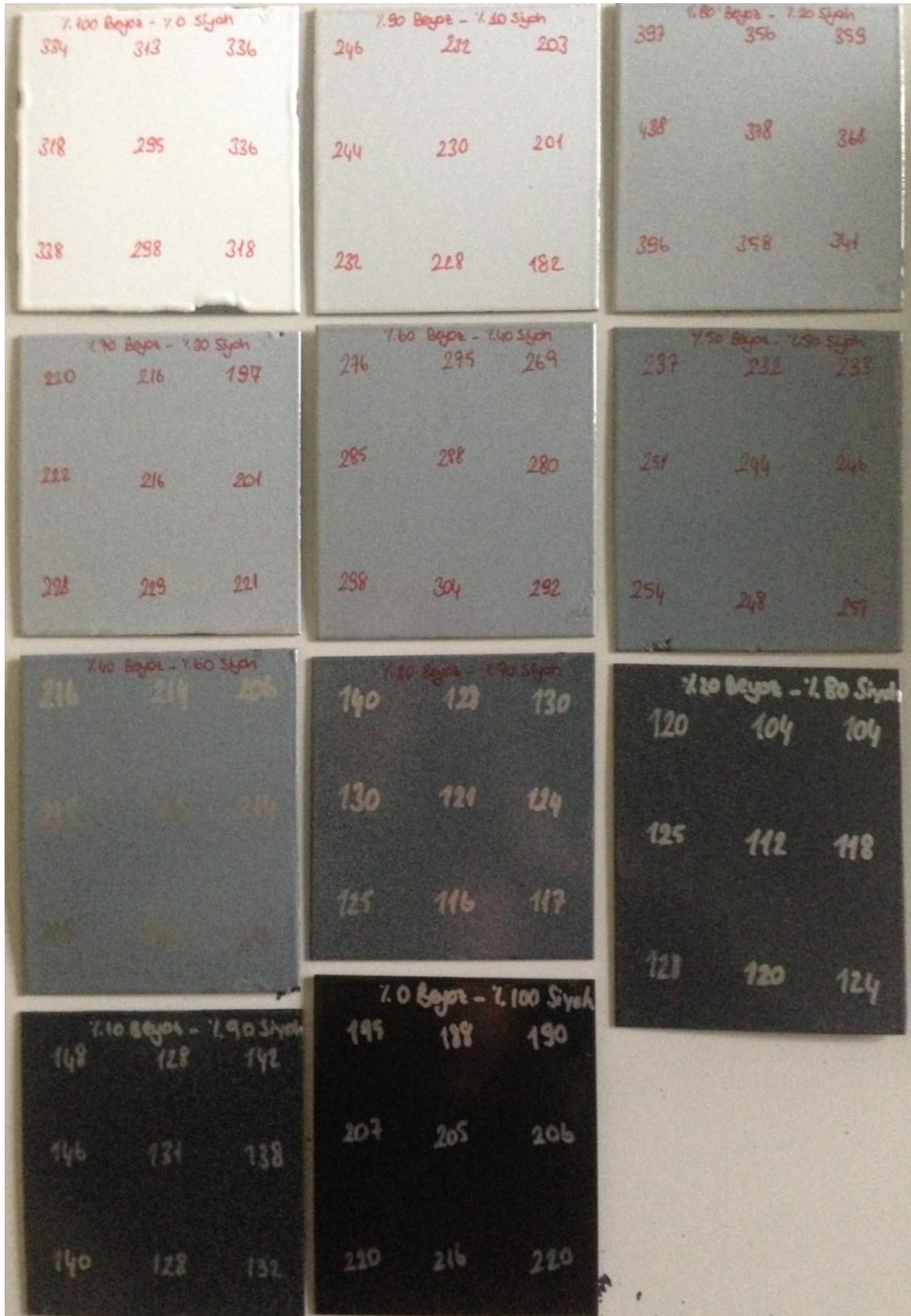
Beyaz emaye ile yapılan K-11 numunesi referans alınarak diğer numunelere renk ölçümü yapılmıştır. Karışım oranındaki siyah emaye miktarı arttıkça renk ölçümündeki L değeri azalmaktadır. L değerindeki değişim renk değişim miktarını vermektedir.

6.3.2 Kalınlık ölçümü

Farklı oranda siyah ve beyaz emaye içeren, farklı konsantrasyonlarda kobalt oksit bileşimi olan emaye karışımlarının kalınlık ölçümleri yapılmıştır. Her plaka için 9 bölgeden ölçüm alınmıştır. Plaka üzerine uygulanan emaye kaplamanın yüzeydeki kalınlık değişimi belirlenmiştir.

Manuel olarak uygulanan emaye kaplamaların kalınlıklarının homojen olmadığı tespit edilmiştir. Kaplama kalınlıkları sıvı olarak uygulanan emayenin yoğunluğuna bağlı olarak değişmekle birlikte, beyaz emaye yoğunluğu daha fazla olduğu için beyaz emaye oranı fazla olan emayeler daha kalın kaplanmıştır.

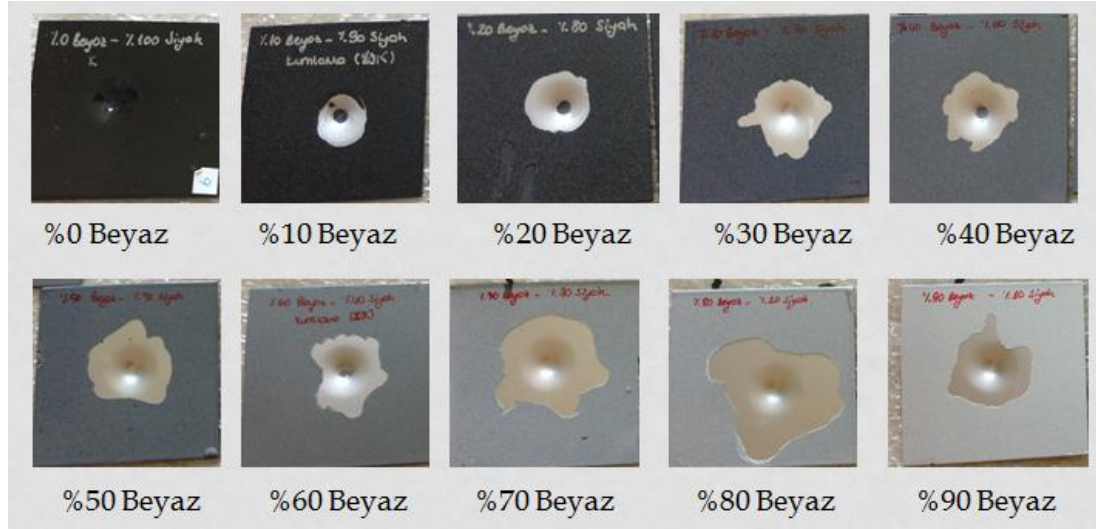
Kaplamaların kalınlık ölçümleri Şekil 6.12’de görülmektedir. Kaplama kalınlıkları 110 ile 390 mikron arasında değişmektedir.



Şekil 6.12: %50 ve %20 Beyaz emaye içeren karışımların kaplamalarının kalınlık ölçümü.

6.3.3 Darbe testi

Çizelge 5.7’de verilen siyah ve beyaz emaye karışımlarına sahip emayeler ile yapılan kaplamalara darbe testi yapılarak tutunma özellikleri kıyaslanmıştır. Darbe cihazı ile yapılan tutunma testi sonucu plakalardaki deformasyon Şekil 6.13’de görülmektedir.



Şekil 6.13 : Emaye kaplamaların darbe testi sonucu.

%0 Beyaz emaye içeren K-11 kodlu numune, kimyasal bileşiminde yapışmayı sağlayıcı metal oksitler kobalt oksit ve nikel oksit oranı en fazla olan numunenin yapışma kabiliyeti çok iyidir. Darbe testinden sonra yüzeyden emaye kaplama kalkmamıştır. Kaplama stabilitesini korumaktadır. Tutunma skalasında 5 numara ile belirtilen mükemmel tutunma göstermiştir.

%10 Beyaz emaye içeren K-10 kodlu kaplamanın darbe testi sonucunda yüzeyden bir miktar kaplamanın attığı görülmektedir. Tutunma skalasında 4 numara ile belirtilen iyi tutunma göstermiştir.

%20 Beyaz emaye içeren K-9 kodlu kaplamanın darbe testi sonucu, darbe cihazının temas ettiği tüm yüzeyden emayenin kalktığı gözlemlenmiştir. Tutunma skalasında 3 numara ile gösterilen orta dereceli tutunma özelliği göstermektedir.

%30 - %40 ve %50 Beyaz emaye içeren K-8, K-7 ve K-6 kodlu numunelerin darbe testi sonucu yüzeyden emaye kaplamanın attığı görülmüştür. Darbe cihazının temas ettiği bölgede hiç tutunma gözlemlenmemiştir. Tutunma skalasında 1 numara ile gösterilen çok zayıf tutunma özelliği göstermektedir.

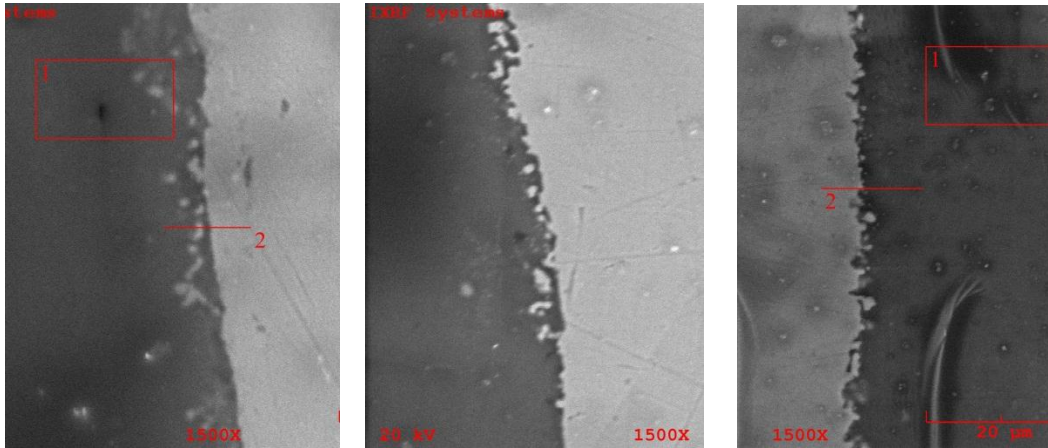
%60 - %70 - %80 ve %90 Beyaz emaye içeren K-5, K-4, K-3 ve K-2 kodlu numunelerin darbe testi sonucu darbe cihazının temas ettiği yüzeyler dışındaki yüzeylerde de atma gözlemlenmiştir. Bu numuneler tutunma skalasında 0 numara ile gösterilen tutunması olmayan kaplamalardır.

%100 Beyaz emaye içeren K-1 kodlu numuneler kaplama yapıldıktan birkaç saat sonra kendiliğinden yüzeyden arttığı için darbe testi yapılamamıştır.

Yapılan darbe testleri sonucunda, emaye kimyasal bileşiminde yapışmayı sağlayan metal oksitlerden kobalt oksit ve nikel oksit oranı azaldıkça darbe testi sonucu tutunma özelliğinin kötüleştiği görülmektedir. Bu sonuçlar ile emaye taban malzeme tutunma mekanizmasının kimyasal teoremi açıkladığı; yapışmayı sağlayıcı metal oksitlerden kobalt oksit ve nikel oksit bileşenlerinin emaye taban malzeme arayüzey ilişkilerindeki önemi görülmektedir.

6.3.4 SEM analizleri

Kaplamaların arayüz incelemeleri SEM analizleri ile yapılmıştır. Kobalt konsantrasyonu düşük olan emaye bileşimlerinin tutunmaları iyi olmadığı için kesilmeleri mümkün olmamıştır ve arayüz incelemeleri yapılamamıştır. Şekil 6.14'de % 50 , %20 ve %0 beyaz emaye içeren emaye bileşimlerine ait arayüz görüntüsü ekteedir.

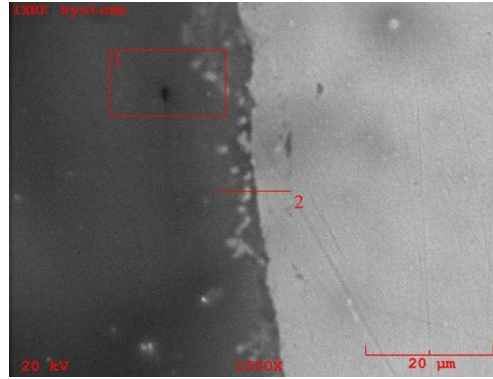


Şekil 6.14: % 50 , %20 ve %0 beyaz emaye içeren emaye bileşimlerine ait arayüz görüntüsü.

Emaye bileşimindeki kobalt oksit oranının dentritik yapı oluşumuna etkisi görülmektedir. %50 beyaz emaye içeren kobalt oksit oranı en az emaye bileşimindeki dentritik yapı oluşumu az ve süreksiz yapıda görülmektedir. %20

beyaz emaye içeren bileşimdeki kobalt oksit oranı %50 beyaz emaye içeren bileşime göre daha fazladır ve dentritik yapı oluşumunun arttığı gözlemlenmiştir. %0 beyaz emaye %100 siyah emaye içeren emaye bileşimi çalışmada kullanılan emaye bileşimleri arasında kobalt oksit oranı en yüksek olan emaye bileşimidir ve dentritik yapı oluşumunun sürekli olduğu gözlemlenmektedir.

%50 Beyaz emaye içeren kaplamaya ait SEM görüntüsü Şekil 6.15’de görülmektedir. Kaplamanın elemental analizi Çizelge 6.5’de verilmektedir.

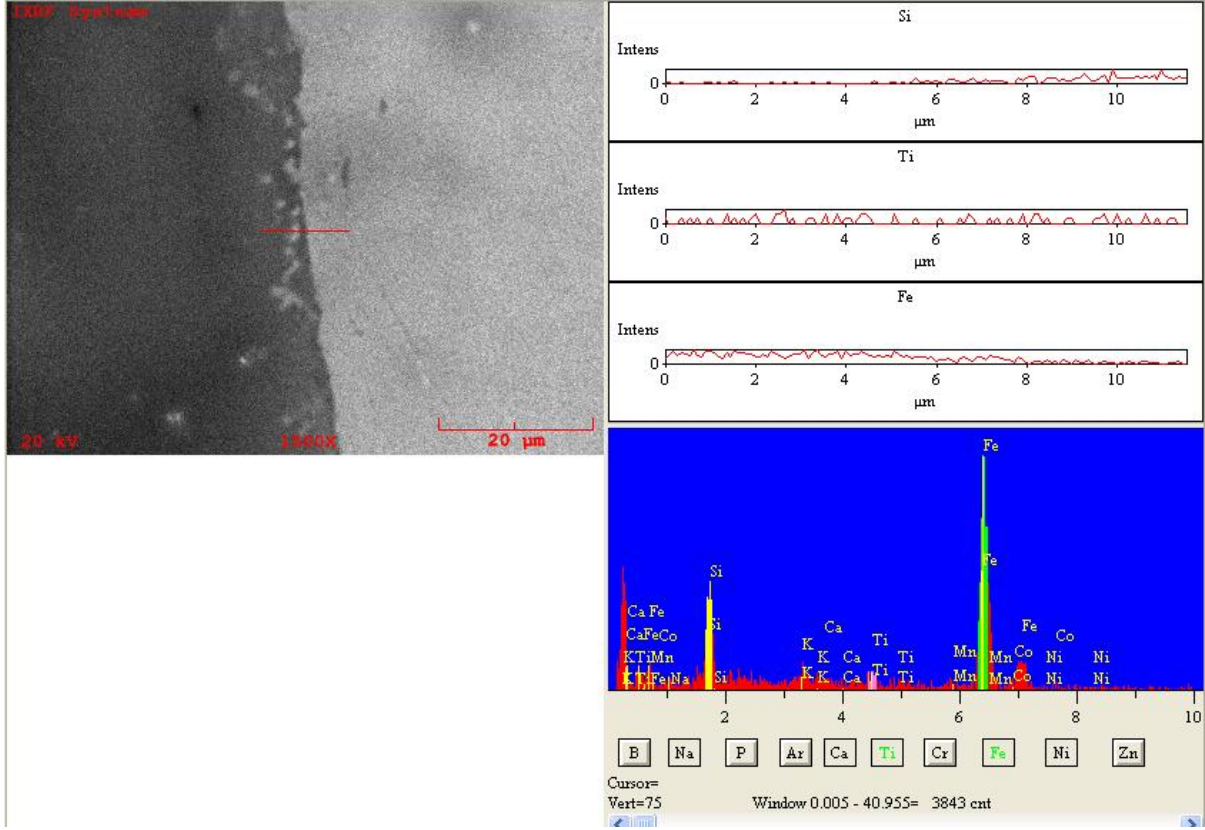


Şekil 6.15: %50 Beyaz emaye içeren emaye bileşimi.

Çizelge 6.5: %50 Beyaz emaye içeren emaye bileşiminin 1 nolu bölgenin elemental analizi.

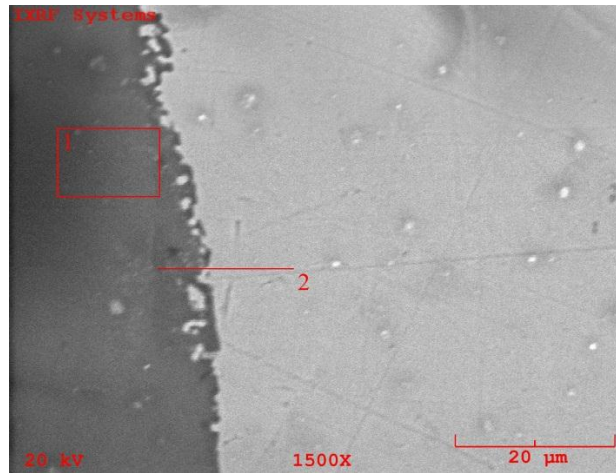
<i>Elt.</i>	<i>Line</i>	<i>Intensity</i> (c/s)	<i>Error</i> 2-sig	<i>Conc</i>	<i>Units</i>
O	Ka	9.32	1.930	31.720	wt.%
Na	Ka	13.54	2.326	6.192	wt.%
Si	Ka	169.97	8.242	37.194	wt.%
K	Ka	16.87	2.597	4.460	wt.%
Ca	Ka	3.87	1.244	1.069	wt.%
Ti	Ka	12.06	2.196	4.125	wt.%
Mn	Ka	5.65	1.503	2.778	wt.%
Fe	Ka	19.33	2.779	10.735	wt.%
Co	Ka	0.62	0.496	0.409	wt.%
Ni	Ka	1.72	0.829	1.318	wt.%

%50 beyaz emaye içeren kaplamanın kobalt konsantrasyonu %0.409'dur. Şekil 6.16'da görülen kaplamanın çizgisel analizinde kırmızı çizgi ile gösterilen bölgenin 10-16 mikron arasındaki yaklaşık 6 µm'lik bölge tutunmanın sağlandığı geçiş bölgesidir.



Şekil 6.16: %50 Beyaz emaye içeren kaplamanın çizgisel analizi.

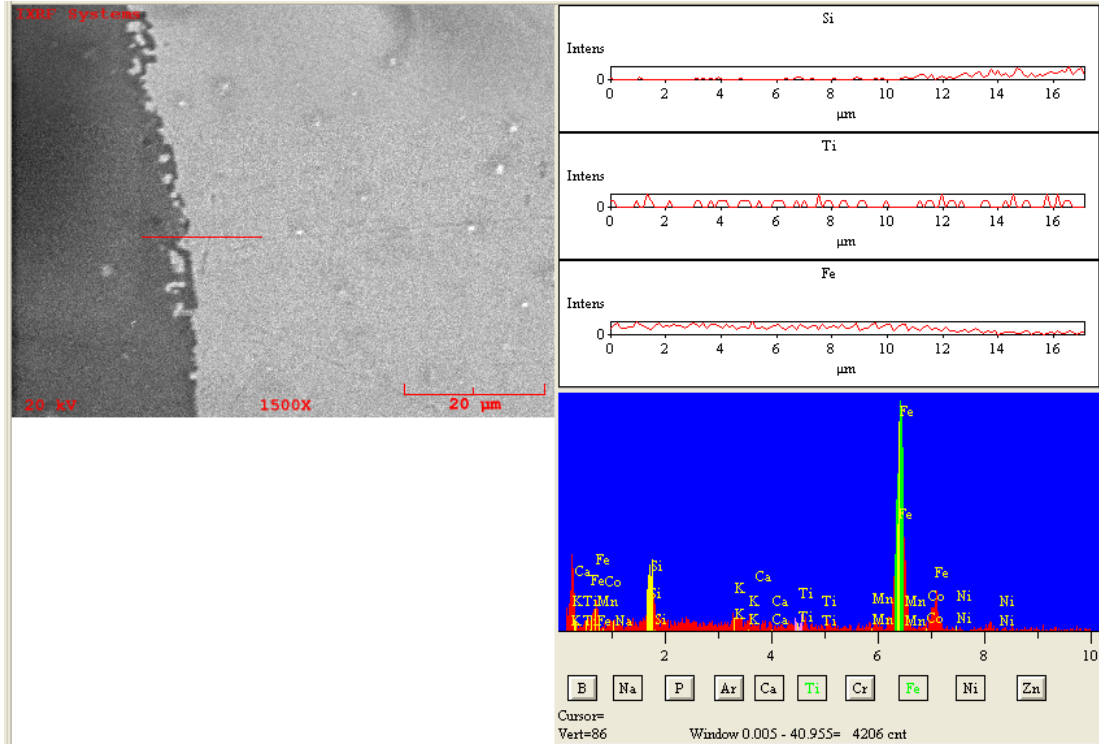
%20 Beyaz emaye içeren kaplamaya ait SEM görüntüsü Şekil 6.17'de görülmektedir. Kaplamanın elemental analizi Çizelge 6.6'da verilmektedir.



Şekil 6.17: %20 Beyaz emaye içeren emaye bileşimi.

Çizelge 6.6: %20 Beyaz emaye içeren emaye bileşiminin 1 nolu bölgenin elemental analizi.

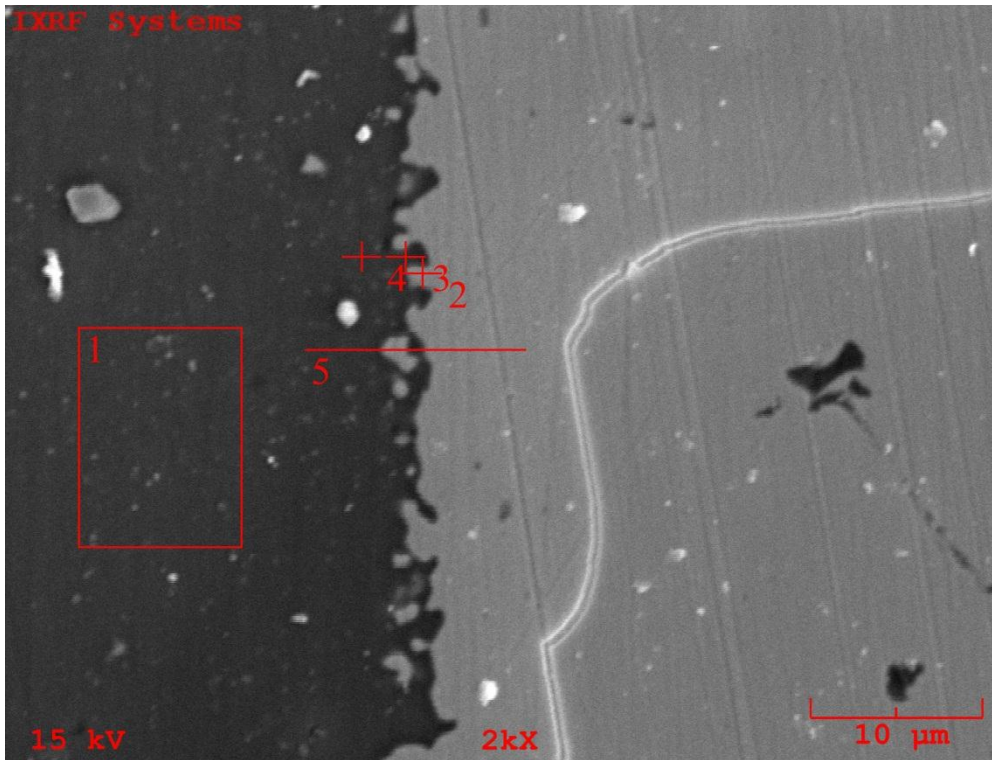
<i>Elt.</i>	<i>Line</i>	<i>Intensity</i>	<i>Error</i>	<i>Conc</i>	<i>Units</i>
		(c/s)	2-sig		
O	Ka	8.79	1.874	33.117	wt.%
Na	Ka	10.11	2.010	5.442	wt.%
Si	Ka	145.61	7.629	36.794	wt.%
K	Ka	12.60	2.244	3.827	wt.%
Ca	Ka	4.06	1.273	1.284	wt.%
Ti	Ka	8.85	1.881	3.470	wt.%
Mn	Ka	3.33	1.154	1.870	wt.%
Fe	Ka	17.14	2.617	10.884	wt.%
Co	Ka	1.31	0.724	0.997	wt.%
Ni	Ka	2.63	1.026	2.315	wt.%
				100.000	wt.% Total



Şekil 6.18: %20 Beyaz emaye içeren kaplamanın çizgisel analizi.

%20 beyaz emaye içeren kaplamanın kobalt konsantrasyonu %0.997'dur. Şekil 6.18'de görülen kaplamanın çizgisel analizinde kırmızı çizgi ile gösterilen bölgenin 10-16 mikron arasındaki yaklaşık 6 µm'lik bölge tutunmanın sağlandığı geçiş bölgesidir.

Emaye taban malzeme arayüzeyinde, taban malzemeden gelen demirin oksitlenerek FeO oluşturması ve düşen viskozitesi sebebiyle emaye içerisine çıkıntı oluşturması sonucu oluşan dentritik yapılar ve bu yapıların yakınındaki emaye bileşimine elementel analiz yapılarak; tutunma mekanizmasının açıklanmasında etkin rol oynayan difüzyon mekanizması hakkında bilgi edinilmiştir. Şekil 6.19'da görülen %10 beyaz %90 siyah emaye içeren karışımın SEM görüntüsünde kaplamanın arayüz incelemesi yapılmıştır. 1 nolu bölge emaye bileşiminin elemental analizi, 2 nolu bölge dentritik yapının tam üzerinden alınan elemental analiz, 3. Bölge dentritik yapıya çok yakın bölgedeki emayenin elemental analizi, 4. Bölge dentritten biraz daha uzak bölgenin elemental analizidir.



Şekil 6.19: %10 beyaz emaye %90 siyah emaye içeren karışımın SEM görüntüsü. Yapılan analiz sonucunda 1 nolu bölgeden alınan emaye bileşimine ait elementel analiz sonucu Çizelge 6.7'de emaye içerisinde %10 oranında demir, %0.698 oranında kobalt olduğu görülmektedir. 2 nolu bölge taban malzemeye ait elementel analizdir ve Çizelge 6.8'de görülmektedir.

Çizelge 6.7 : %10 beyaz emaye %90 siyah emayenin 1. Bölge analiz sonucu.

<i>Elt.</i>	<i>Line</i>	<i>Intensity (c/s)</i>	<i>Error 2-sig</i>	<i>Conc</i>	Units
O	Ka	15.93	2.524	27.893	wt.%
Na	Ka	31.37	3.542	8.434	wt.%
Si	Ka	218.80	9.355	35.882	wt.%
K	Ka	15.52	2.492	3.626	wt.%
Ca	Ka	7.90	1.777	1.998	wt.%
Ti	Ka	13.11	2.290	4.502	wt.%
Mn	Ka	5.14	1.433	2.922	wt.%
Fe	Ka	14.83	2.435	10.108	wt.%
Co	Ka	0.81	0.568	0.698	wt.%
Ni	Ka	0.76	0.551	0.825	wt.%
Cu	Ka	2.07	0.910	3.112	wt.%
				100.000	wt.%

Çizelge 6.8 : %10 beyaz emaye %90 siyah emayenin 2. Bölge analiz sonucu.

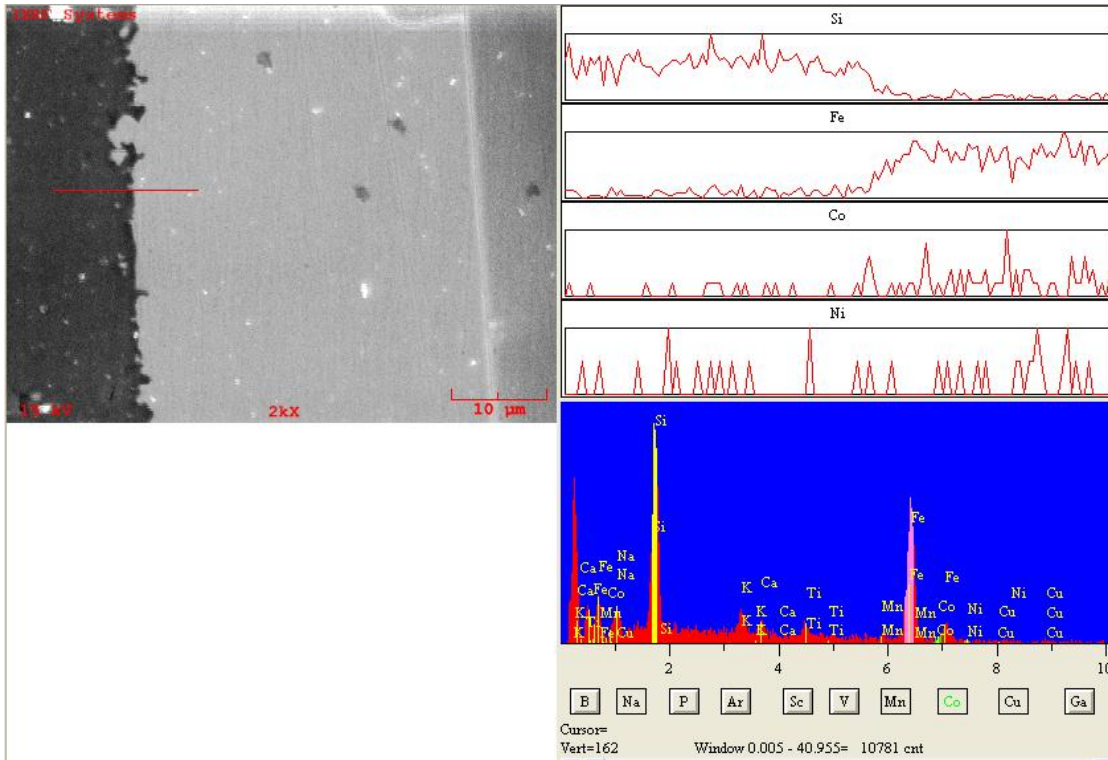
<i>Elt.</i>	<i>Line</i>	<i>Intensity (c/s)</i>	<i>Error 2-sig</i>	<i>Conc</i>	Units
Fe	Ka	201.44	8.974	100.00	wt.%
				100.00	wt.%

3. bölgeden yapılan elemental analiz sonucunda, Çizelge 6.9’da görüldüğü gibi o bölgedeki demir elementi oranı %26’dır. Bileşimdeki demir oranında %16’lık bir artış göstermiştir. Bu sonuç taban malzemedeki demir elementinin, emayenin pişme sıcaklığında oksitlenip FeO bileşimini oluşturması sonucu oluşan Fe⁺² katyonunun, taban malzemedeki emaye içerisine difüze olduğunu kanıtlamaktadır.

Emaye taban malzeme tutunma mekanizmasının açıklanabilmesi için arayüzeyde çizgisel analiz yapılarak silisyum ve demir elementlerinin konsantrasyon değişimi tespit edilmiştir. Çizgisel analiz sonucu Şekil 6.20’de görülmektedir. Arayüz geçiş bölgesinde tabandan emayeye demir elementi geçişinin olduğu, emayeden taban malzemeye silisyum elementinde azalma olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 6.9 : %10 beyaz emaye %90 siyah emayenin 3. Bölge analiz sonucu.

<i>Elt.</i>	<i>Line</i>	<i>Intensity (c/s)</i>	<i>Error 2-sig</i>	<i>Conc</i>	Units
Na	Ka	27.02	3.287	11.447	wt.%
Si	Ka	161.88	8.046	41.633	wt.%
K	Ka	13.30	2.307	4.685	wt.%
Ca	Ka	3.72	1.220	1.411	wt.%
Ti	Ka	14.09	2.374	7.130	wt.%
Mn	Ka	2.71	1.041	2.280	wt.%
Fe	Ka	26.03	3.226	26.310	wt.%
Co	Ka	0.00	0.000	0.389	wt.%
Ni	Ka	0.52	0.454	0.836	wt.%
Cu	Ka	1.91	0.875	4.269	wt.%
				100.00	wt.%
				0	

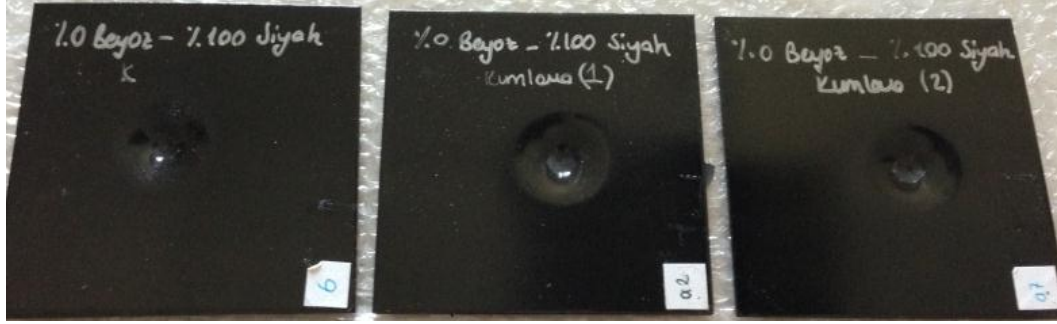


Şekil 6.20: %10 beyaz emaye %90 siyah emayenin arayüzde çizgisel analiz sonucu.

6.4 Yüzey Pürüzlülüğü Değiştirilmiş Taban Üzerine Emaye Kaplama

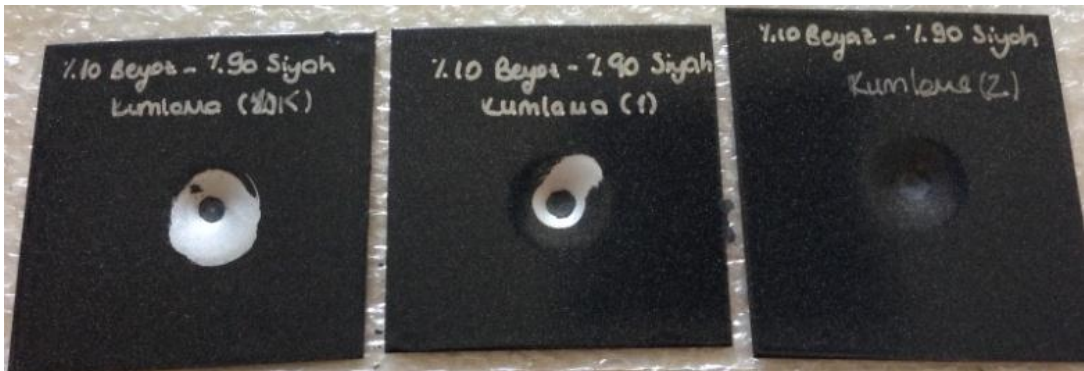
Emaye kaplama pürüzlendirilmiş yüzey üzerine uygulanarak, yüzey pürüzlülüğünün emaye taban malzeme tutunma mekanizmasına etkisi incelenmiştir. Kaplama 3 farklı yüzey pürüzlülüğü ile denenmiş ve darbe testi sonucu kaplamadaki deformasyonlar kıyaslanmıştır.

%100 siyah emaye içeren kaplamanın farklı yüzey pürüzlülüğüne sahip yüzeyler üzerine uygulanmıştır. Kumlama yapılmayan (yüzey pürüzlülüğü 1,1 μm), az miktarda kumlama yapılan (yüzey pürüzlülüğü 1,7 μm), çok kumlama yapılan (yüzey pürüzlülüğü 2,3 μm) yüzeylere kaplanan emayelerin darbe testi sonucu Şekil 6.21'de görülmektedir. Her 3 yüzey pürüzlülüğü için de kaplamanın tutunması çok iyi seviyededir.



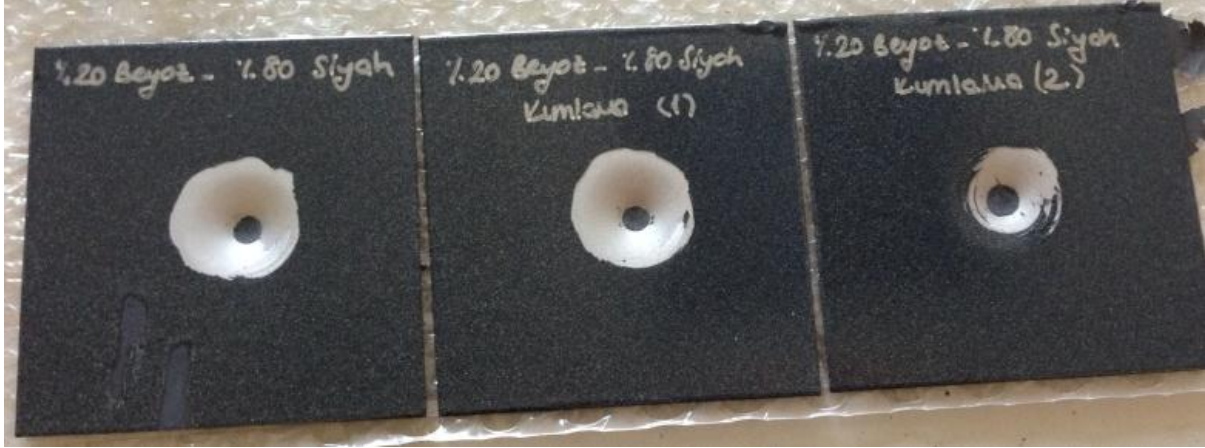
Şekil 6.21: %100 Siyah emayenin tutunma testi sonucu (kumlama yapılmayan, az kumlama yapılan ve çok kumlama yapılan).

%90 siyah emaye %10 beyaz emaye içeren kaplamanın farklı yüzey pürüzlülüğüne sahip yüzeyler üzerine uygulanmıştır. Kaplanan emayelerin darbe testi sonucu Şekil 6.22'de görülmektedir. Yüzey pürüzlülüğü arttıkça emaye kaplamanın tutunma özelliğinin iyileştiği görülmektedir.



Şekil 6.22: %90 Siyah emaye içeren bileşimin tutunma testi sonucu (kumlama yapılmayan, az kumlama yapılan ve çok kumlama yapılan).

%80 siyah emaye %20 beyaz emaye içeren kaplamanın farklı yüzey pürüzlülüğüne sahip yüzeyler üzerine uygulanmıştır. Kaplanan emayelerin darbe testi sonucu Şekil 6.23'de görülmektedir. Kumlama yapılmamış numunenin tutunmasının kötü olduğu, yüzey pürüzlülüğü arttıkça emaye kaplamanın tutunma özelliğinin iyileştiği görülmektedir. Yüzey pürüzlülüğü düşük olan taban malzemelerde tutunma derecesi zayıf iken, pürüzlülüğü artırılmış taban malzeme üzerine yapılan kaplamanın tutunması orta derecededir.



Şekil 6.23: %80 Siyah emaye içeren bileşimin tutunma testi sonucu (kumlama yapılmayan, az kumlama yapılan ve çok kumlama yapılan).

%70, %60 ve %50 siyah emaye içeren kaplama farklı pürüzlülüğe sahip yüzeyler üzerine uygulanmıştır. Kaplanan emayelerin darbe testi sonucu Şekil 6.24 Şekil 6.25 ve 6.26'da görülmektedir. Kumlama yapılmamış numunenin tutunmasının çok kötü olduğu, yüzey pürüzlülüğü arttıkça emaye kaplamanın tutunma özelliğinin iyileştiği görülmektedir.



Şekil 6.24: %70 Siyah emaye içeren bileşimin tutunma testi sonucu (kumlama yapılmayan, az kumlama yapılan ve çok kumlama yapılan).



Şekil 6.25: %60 Siyah emaye içeren bileşimin tutunma testi sonucu (kumlama yapılmayan, az kumlama yapılan ve çok kumlama yapılan).

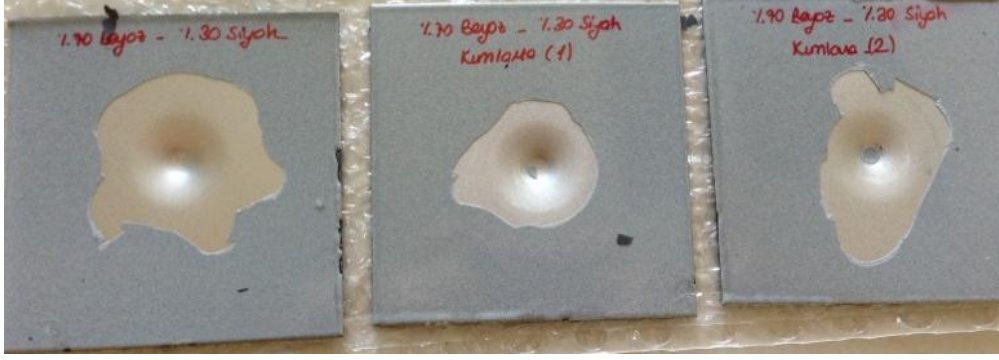


Şekil 6.26: %50 Siyah emayenin tutunma testi sonucu (kumlama yapılmayan, az kumlama yapılan ve çok kumlama yapılan).

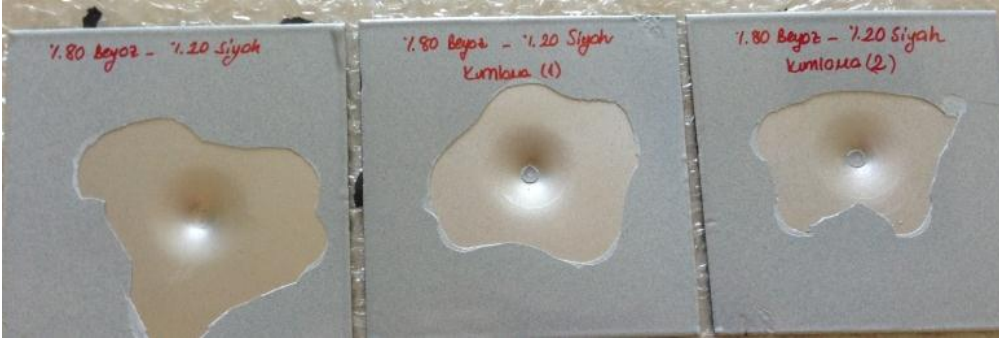
%40, %30, %20, %10 ve %0 siyah emaye içeren kaplamalar farklı pürüzlülüğe sahip yüzeyler üzerine uygulanmıştır. Kaplanan emayelerin darbe testi sonucu Şekil 6.27, - Şekil 6.31'de görülmektedir. Kaplamaların yüzeye tutunması çok zayıftır. Farklı yüzey pürüzlülüklerinde de tutunma özelliği değişmemiştir. Kobalt oksit oranı azalan bu numunelerde yüzey pürüzlülüğünün emaye taban malzeme tutunmasına etkisinin olmadığı görülmüştür.



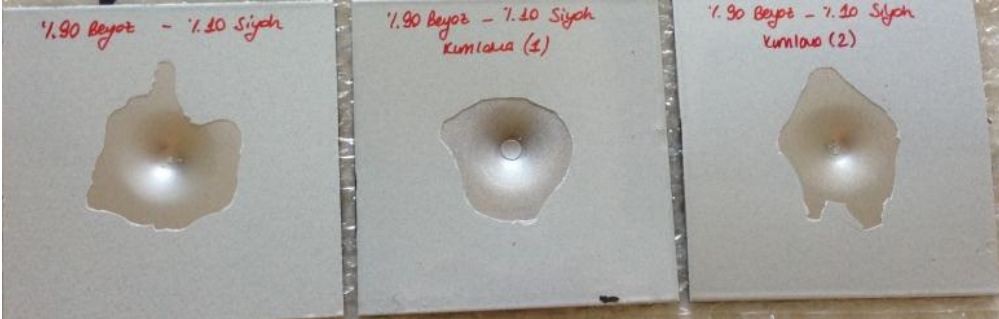
Şekil 6.27: %40 Siyah emayenin tutunma testi sonucu (kumlama yapılmayan, az kumlama yapılan ve çok kumlama yapılan).



Şekil 6.28: %30 Siyah emayenin tutunma testi sonucu (kumlama yapılmayan, az kumlama yapılan ve çok kumlama yapılan).



Şekil 6.29: %20 Siyah emayenin tutunma testi sonucu (kumlama yapılmayan, az kumlama yapılan ve çok kumlama yapılan).



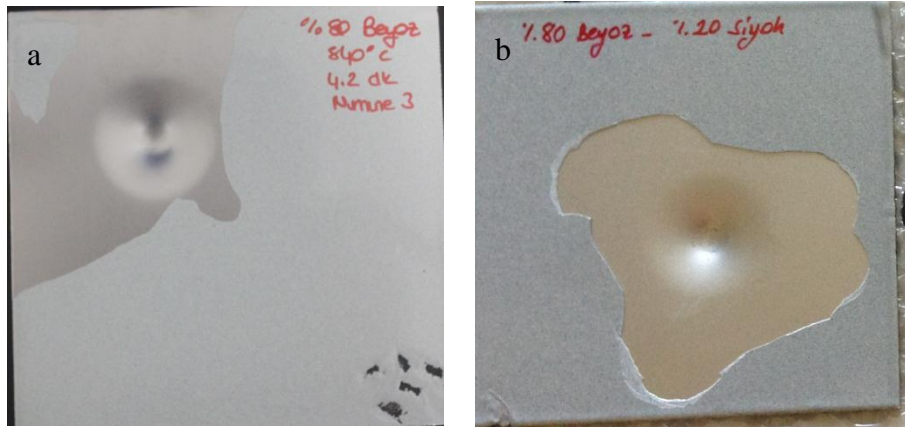
Şekil 6.30: %10 Siyah emayenin tutunma testi sonucu (kumlama yapılmayan, az kumlama yapılan ve çok kumlama yapılan).



Şekil 6.31: %0 Siyah emayenin tutunma testi sonucu (kumlama yapılmayan, az kumlama yapılan ve çok kumlama yapılan).

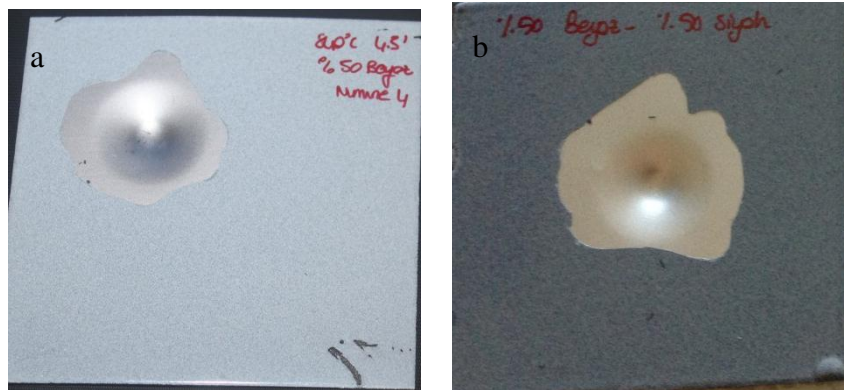
6.5 Elektrostatik ve Yaş Sprey Kaplama Yöntemlerinin Kıyaslanması

Deneysel çalışmalarda kaplama yöntemi olarak elektrostatik toz ve yaş sprej olmak üzere iki farklı yöntem kullanılmıştır. Elektrostatik toz sprej yöntemi ile kaplanan emaye bileşimleri %80, %50 ve %20 beyaz emaye içeren bileşimlerdir. Şekil 6.32’de %80 beyaz %20 siyah emayeden oluşan karışımın tutunma özellikleri kıyaslanmıştır. Yaş olarak uygulanan emaye kaplamanın tutunmasının daha kötü olduğu görülmektedir. Sıvı ve toz emayeler ile yapılan bu kaplamaların renklerinin de farklı olduğu görülmektedir.



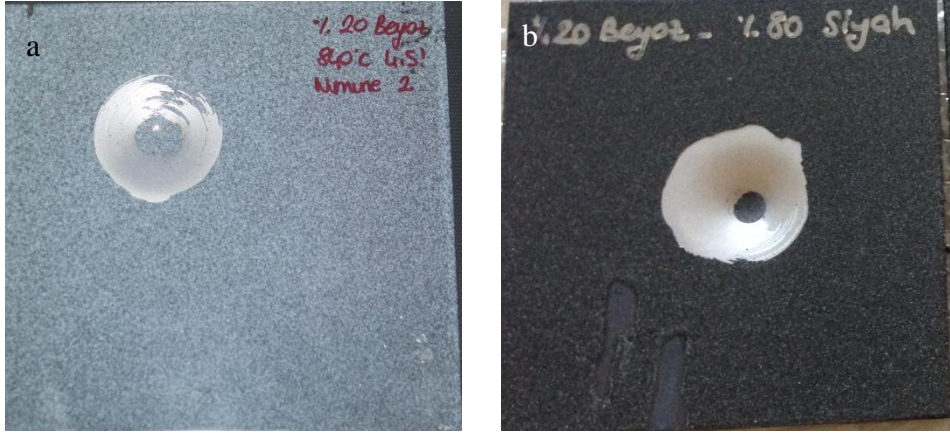
Şekil 6.32: %80 beyaz %20 siyah emaye içeren bileşimin a) elektrostatik toz ve b) yaş sprej yöntemi ile kaplanması.

Şekil 6.33’de görülen %50 beyaz emaye %50 siyah emaye içeren kaplamanın darbe testi sonuçları görülmektedir. Tutunma özellikleri kıyaslandığında yaş olarak kaplanan emayenin tutunma özelliğinin elektrostatik sprej ile kaplanan numuneden daha kötü olduğu görülmektedir. Bu bileşimde de kaplamalar arası renk farkı görülmektedir.



Şekil 6.33: %50 beyaz %50 siyah emaye içeren bileşimin a) elektrostatik toz ve b) yaş sprej yöntemi ile kaplanması.

Şekil 6.34'de görülen %20 beyaz emaye %80 siyah emaye içeren kaplamanın darbe testi sonuçları görülmektedir. Her iki yöntemle uygulanmak için hazırlanan kuru ve yaş formdaki emaye bileşimleri arasındaki renk farkı görülmektedir. Tutunma özellikleri kıyaslandığında yaş olarak kaplanan emayenin tutunma özelliğinin elektrostatik spreyle kaplanan numuneden daha kötü olduğu görülmektedir.



Şekil 6.34: %50 beyaz %50 siyah emaye içeren bileşimin a) elektrostatik toz ve b) yaş spreyle yönetmi ile kaplanması.

7. SONUÇLAR

Emaye taban malzeme arasındaki tutunma mekanizması kimyasal, mekanik ve difüzyon olayları ile açıklanabilmektedir. Tez kapsamında bu olayların açıklanabilmesi için iki parametre kullanılmıştır. Emaye bileşimindeki kobalt oksit miktarının değişimi ile kimyasal teori, yüzey pürüzlülüğünün değişimi ile de mekanik teori açıklanmıştır.

Öncelikle kaplanacak emaye kaplama için en uygun pişme süresi ve sıcaklığını tespit etmek amacıyla, kaplama için farklı pişme süreleri ve sıcaklıkları denenmiştir. Kullanılan emaye bileşimi için optimum pişme süresi ve sıcaklığının belirlenmesi için tutunma özelliği çok iyi olan siyah emaye kullanılmıştır. Yapılan kaplama denemeleri sonucunda optimum pişme sıcaklığı 830°C ve optimum pişme süresi 4 dakika belirlenmiştir. Emaye kaplamalara yapılan darbe testleri sonucunda pişirme süresi azaldıkça emaye ile taban malzeme arasında tutunma için yeterli kimyasal ve mekanik difüzyon sağlanamadığı için tutunmanın azaldığı gözlemlenmiş, 1 ve 2 dakika gibi çok düşük pişme sürelerinde emayenin tutunma derecesinin çok zayıf olduğu görülmüştür. Emayenin taban malzemeyi 3 dakika sonrasında tutunmada artış başladığı tespit edilmiştir.

Eser miktarda kobalt oksit içeren beyaz emaye ile yapılan kaplama denemelerinde tutunma gerçekleşmemiştir. Kaplamalar pişirildikten sonra herhangi bir darbeye maruz kalmadan yüzeyden atmıştır.

Deneysel çalışmalarda kullanılan iki farklı kaplama yöntemi (yaş sprej ve elektrostatik toz) ile kaplanan emayelere darbe testi yapılarak tutunma kabiliyetleri kıyaslanmıştır. Yapılan deneyler sonucunda, elektrostatik sprej tabancası ile toz formda kaplanan emayelerin tutunma miktarlarının yaş sprej tabancası ile kaplanan emayelerden daha iyi durumda olduğu gözlemlenmiştir.

Emaye bileşimindeki kobalt oksit oranının yapışma mekanizmasına etkisinin incelenmesi için, içerdiği kobalt oksit oranı düşük beyaz emaye ve kobalt oksit oranı tutunma için yeterli miktarda bulunan siyah emayenin farklı oranlarda

kariştirilmesiyla farklı miktarda kobalt oksit oranı içeren emaye karişimları elde edilmiştir. Oluşturulan bu emayeler ile yapılan kaplamalara darbe testi uygulanmış ve tutunmaları kıyaslanmıştır. Yapılan deneyler sonucunda, beyaz emaye oranı arttıça, yani emaye içerisindeki kobalt oksit oranı azaldıkça emayenin taban malzemeye tutunmasının kötüleştiği görülmektedir. Beyaz emaye oranı %50 ve daha fazla oranda bulunan karişimlarda emaye taban malzemeye tutunmamaktadır. Emayenin taban malzemeye tutunması için gerekli minimum kobalt elementi oranı %0.4 olmalıdır. Kaliteli tutunmanın gerçekleşebilmesi için bu değer %0.9-1.1 arasında olmalıdır.

Kobalt oksit oranı ve tutunma mekanizması arasındaki ilişki literatürde kimyasal teori ile açıklanmaktadır. Bu teoriye göre; taban malzemedен gelen demir elementi emayenin pişme sıcaklığında FeO'ya oksitlenirken, emaye bileşimindeki kobalt oksit ve nikel oksit metalik kobalt ve nikel redüklenir. Oluşan redoks reaksiyonları sonucunda arayüzde emayenin taban malzemeye tutunması kimyasal olarak gerçekleşmektedir.

Kimyasal teori ile açıklanan reaksiyonlar sonucunda emayenin pişmesi esnasında taban malzemenin oksitlenmesiyle FeO yapıların emaye içerisine difüze olması söz konusudur. Emaye kaplamaların arayüzlerine yapılan çizgisel elementel analizler ile taban malzemedен emaye yüzeyine demir elementi konsantrasyonundaki değişim gözlemlenmiştir. Yapılan SEM analizlerine göre, emaye içerisinde de bir miktar bulunan demir elementinin konsantrasyonu taban malzemeye yakın bölgelerde artmaktadır. Yapılan incelemeler, literatürde emaye tutunma mekanizmasının difüzyon teorisi ile paralellik göstermektedir.

Emayenin pişmesi sırasında taban malzemenin oksitlenmesiyle oluşan FeO bileşiği emaye içerisinde znerek girintili bir yapı oluşturur. Bu esnada meydana gelen yapıya dentritik yapı denir. Oluşan bu dentritik yapıların içerisine emaye girmesiyle beraber, emaye için temas alanının artmasıyla tutunma mekanizmasına olumlu etki gösterdiği bilinmektedir. Litratrde mekanik teori olarak açıklanan bu olay, kimyasal reaksiyonlar sonucu oluşan yapıların temas alanını arttırmasına dayanmaktadır. Benzer bir etki ile taban malzemenin yüzey pürüzlülüğünün değişmesine bağlı olarak emayenin taban malzemeye temas ettiği alan da artmaktadır. Mekanik teorisinin açıklanması için farklı yüzey pürüzlülüğüne sahip taban malzemelere emaye kaplamalar yapılmış ve darbe testleri ile tutunmaları kıyaslanmıştır. Yapılan

alışmalar sonucunda yüzey pürüzlülüğü arttıķa emayenin taban malzemeye tutunma kabiliyetinin arttığı tespit edilmiştir.

Tez kapsamında emayenin taban malzemeye tutunma kabiliyetini etkileyen parametreler çalışılmış olup; emaye bileşiminde bulunan kobalt oksit oranının tutunmayı sağladığı yapılan çalışmalar sonucunda tespit edilmiş ve bu sonuçlar kimyasal teori ile açıklanmıştır. Taban malzeme pürüzlülüğünün tutunma kabiliyetine etkisi incelenmiş ve pürüzlülük arttıķa tutunma kabiliyeti artmıştır sonucuna varılmıştır. Yapılan çalışmalarla literatürde belirtilen kimyasal ve mekanik teoriler deneysel çalışmalarla ispatlanmaktadır.

KAYNAKLAR

- Akdağ, F.** (2011). Emaye okulu ders notları, *II. International Ceramic, Glass, Porcelain Enamel, Glaze and Pigment Congress*, **11**, 236-244.
- Barcova, K., Mashlan M., Zboril R., Filip J., Podjuklova, J., Hrabovska, K. ve SChaaf, P.** (2006). Phase composition of steel-enamel interfaces: Effects of chemical pre-treatment, *Surface&Coatings Technology*, **201**, 1836-1844.
- Bodaghi, M. ve Davarpanah, A.** (2011). The influence of cobalt on the microstructure and adherence characteristics of enamel on steel sheet, *Processing and Application of Ceramics*, **5**, 215-222.
- Collins, M. A.** (1995). Atlas of enamel defects, *The Institute of Vitreous Enamellers*.
- Çavuşoğlu, A.** (2011). Emaye okulu ders notları, *II. International Ceramic, Glass, Porcelain Enamel, Glaze and Pigment Congress*, **11**, 13-36.
- Dietzel, A. H.** (1981). Emaillierung wissenschaftliche Grundlagen und Grundzüge der Technologie, *Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Newyork*.
- Edige, E.** (2011). Emaye okulu ders notları, *II. International Ceramic, Glass, Porcelain Enamel, Glaze and Pigment Congress*, **11**, 225-235.
- Ege Ferro Kimya Sanayi ve Ticaret A.Ş.**, Emaye el kitabı, İstanbul.
- Eppler, R. A. ve Eppler, D.** (2000). Glazes and glass coatings, *The American Ceramic Society Westerville, Ohio*.
- Evcimen, N.** (2007). Emaye üretiminde kaplama ve özelliklerinin araştırılması (Yüksek Lisans Tezi), *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul*.
- Fırat, D.** (2011). Emaye okulu ders notları, *II. International Ceramic, Glass, Porcelain Enamel, Glaze and Pigment Congress*, **11**, 125-132.
- Hoeke, J. V.** (2011). Emaye okulu ders notları, *II. International Ceramic, Glass, Porcelain Enamel, Glaze and Pigment Congress*, **11**, 186-191.
- Honig, S.** (2005). Laboratory notes, *TU Bergakademik Freiberg, Almanya*,
- King** (1959). Grenzflächennahe Bereiche einer Emaillierung nach der Hafttheorie, *UA*
- Liu, H., Shueh, Y., Yang, F. S. ve Shen, P.** (1991). Microstructure of the enamel-steel interface: cross-sectional TEM and metallographic studies, *Materials Science and Engineering*, **A149**, 217-224.
- Lupescu, M. B., Zaharescu, M. Ve Andrei A.**, (1997), *Material Science Engineering*, **A232**, 73-79.

- Muda, I., Manaf, A. ve Fergus, J. W.** (2003) Development of low carbon cold rolled steel sheets for enamelling application, *Materials Science Forum*, **437**, 321-32.
- Pagliuca, S.** (2011). Emaye okulu ders notları, *II. International Ceramic, Glass, Porcelain Enamel, Glaze and Pigment Congress*, **11**, 38-45.
- Pask, J. A.** (1971). Chemical reactions and adherence of glass-metal interfaces, *PEI Technology*, **33**, 1-6.
- Paytuncu, S.** (2011). Emaye Okulu Ders Notları, *II. International Ceramic, Glass, Porcelain Enamel, Glaze and Pigment Congress*, **11**, 145-149.
- Pemco International** (2008). Pemco enamel manual, *Brugge, Belgium*
- Porcelain Enamel Institute** (1995). Manual for selection of porcelain enamelling steels, *PEI Technology*, 201.
- Samiee, L., Sarpoolaky, H. ve Mirhabibi, A.** (2006). Microstructure and adherence of cobalt containing and cobalt free enamels to low carbon steel, *Material Science and Engineering*, **A 458**, 88-95.
- Sezer, A. S.** (2009). Emaye kaplamaları uygulamaları için gerekli sac özelliklerini ve sacdan kaynaklanan emaye hataları tespiti (Yüksek Lisans Tezi), *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul*.
- Shieu, F. S., Lin, K. C. ve Wong, J. C.** (1997). Microstructure and adherence of porcelain enamel to low carbon steel, *Ceramic International*, **25**, 27-34.
- TS EN 10027-1.** (2007). Çeliklerin kısa gösteriliş sistemleri / Bölüm 1: Çelik adları, *Türk Standartları Enstitüsü, Ankara*.
- TS EN 10209.** (2003). Soğuk haddelenmiş düşük karbonlu yassı çelik mamüller/camsı emaye için teknik teslim şartları, *Türk Standartları Enstitüsü, Ankara*.
- Tsaur, S. S., Yang, F. S., Shueh, Y., You, R. ve Shen, P.** (1992). Effect of Fe/Ni/Ti interdiffusion on the microstructure of direct on enamel on steel, *Materials Science and Engineering*, **A165**, 175-182.
- Ünlükal, F. F.** (2006). Çelik ve dökme demirlerin emayelenmesi (Yüksek Lisans Tezi), *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir*.
- Wang, D.** (2008). Effect of crystallization on the property of hard enamel coating on steel substrate, *Applied Surface Science*, **255**, 4640-4645.
- Wendel, J.C. and Hellmold, P.**, (1956), Vitreous enamel a highly effective material compound, *Wendel Email, Dillenburg and Univ. Clausthal-Zellerfeld, Almanya*.
- Yang, X., Jha, A., Brydson, R. ve Cochrane, R. C.** (2003). An analysis of the microstructure and interfacial chemistry of steel-enamel interface, *The Solid Films*, **443**, 33-45.
- Zuchelli, A., Dignatici, M., Montorsi, M., Carlotti, R. ve Siligardi, C.** (2012). Characterization of vitreous enamel-steel interface by using hot stage

ESEM and nano-indentation techniques, *Journal of European Ceramic Society*, **32**, 2243-2251.

Url-1 <<http://www.iei-world.org> >, alındığı tarih: 02.05.2014

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Ezgi YILMAZ
Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul / 25.02.1989
Adres: İnönü Caddesi, No:45 / 9 Maltepe / İSTANBUL
E-Posta: ezgiyilmaz02@gmail.com
Lisans: İTÜ Kimya & İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Mesleki Deneyim ve Ödüller: Arçelik Ar-Ge Mühendisi (Ekim 2012 – Halen)

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- **Yılmaz, E., Yücel, O., Çınar Şahin, F., Yeşilçubuk, S.A.,**“Enamel – Substrate Interface Reactions and Adherence Mechanism” ECERS 2013, (23-27 Haziran 2013), Limoges, Fransa.