

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ* FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ALÜMİNYUM YÜZEY ÜZERİNDEKİ EMAYE KAPLAMALARA TİTANYUM
DİOKSİT KATKISI İLE FOTOKATALİTİK ÖZELLİK KAZANDIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Elif DEMİRHAN

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

MAYIS 2014

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ALÜMİNYUM YÜZEY ÜZERİNDEKİ EMAYE KAPLAMALARA TİTANYUM
DİOKSİT KATKISI İLE FOTOKATALİTİK ÖZELLİK KAZANDIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Elif DEMİRHAN

(506121010)

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hale GÜRBÜZ

MAYIS 2014

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü' nün 506121010 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **ELİF DEMİRHAN**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**ALÜMİNYUM YÜZEY ÜZERİNDEKİ EMAYE KAPLAMALARA TİTANYUM DİOKSİT KATKISI İLE FOTOKATALİTİK ÖZELLİK KAZANDIRILMASI**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı: **Prof. Dr. Hale GÜRBÜZ**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri: **Prof. Dr. Reha YAVUZ**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ersan KALAFATOĞLU
Marmara Üniversitesi

Teslim Tarihi: **05.05.2014**

Savunma Tarihi: **06.06.2014**

Ailem' e,

ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince araştırmalarımın her aşamasında öneri ve yardımlarını benden esirgemeyerek bilgi ve deneyimi ile bana yol gösteren değerli hocam Sayın Prof. Dr. Hale GÜRBÜZ' e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Deneyisel çalışmalarım sırasında, ultraviyoleışık analizleri için cihazını kullanmamı sağlayan Prof. Dr. Birgül TANTEKİN ERSOLMAZ' a, laboratuvar çalışmalarım sürecince analizlerimde yardımlarını esirgemeyen Kim. Yük. Müh. Esra ENGİN' e teşekkür ederim.

Yüksek lisansım boyunca her zaman yanımda olan, yardımlarını ve desteğini esirgemeyen yöneticim Sayın Mehmet DEMİREZEN' e teşekkürlerimi sunarım.

Emaye kaplama çalışmalarım sırasında bana her türlü tecrübe ve deneyimlerini içtenlikle aktaran sevgili çalışma arkadaşım Kenan NEBİLER' e teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında yanımda olup, maddi manevi desteğini esirgemeyen aileme teşekkür ve sevgilerimi sunarım.

Mayıs 2014

Elif DEMİRHAN
(Kimya Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
KISALTMALAR.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY.....	xxi
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Tezin Amacı.....	1
1.2. Mevcut Durumda Evsel Pişirici Ocaklarda Kullanılan Yakıcılar.....	2
1.3. Evsel Pişirici Ocaklarda Kullanılan Yeni Alüminyum Yakıcı.....	3
2. EMAYE.....	5
2.1. Emaye Hammaddeleri.....	5
2.1.1. Frit.....	5
2.1.2. Renk pigmentleri.....	6
2.1.3. Diğer temel bileşenler.....	7
2.1.4. Titanyum dioksit.....	7
2.2. Emaye Kaplama Çeşitleri.....	10
2.3. Kullanımına Göre Emayeler.....	10
2.4. Emaye Prosesi.....	11
2.4.1. Ergitme ve fritleme.....	12
2.4.2. Emayenin öğütülmesi.....	12
2.4.3. Metal altlığın hazırlanması.....	13
2.4.4. Emayenin metal altlık üzerine uygulanma metotları.....	13
2.4.4.1. Sol-jel yöntemi.....	14
2.4.5. Kurutma.....	16
2.4.6. Pişirme.....	17
2.5. Emaye Uygunluk Testleri.....	18
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	21
3.1. Kaplama Yapılacak Al kalpak Üretimi.....	21
3.1.1. Kullanılan cihazlar.....	21
3.2. Emayede Kullanılan Kimyasal Malzemeler ve Karışımının Hazırlanması.....	24
3.2.1. Kullanılan kimyasal malzemeler.....	24
3.2.2. Emaye karışımının hazırlanması.....	27
3.3. Kaplama, Kurutma ve Pişirme İşlemleri.....	28
3.4. Kaplama Kalınlığının Ölçülmesi.....	31
3.5. Kaplamalara Termal Dayanım Testleri Uygulanması.....	32
3.6. Kaplamalara Fotokatalitik Özellik Kazandırılması.....	33
3.6.1. Fotokatalitik özellikli kaplamaların hazırlanması.....	33

3.6.2. Kaplamaların fotokatalitik özelliklerinin belirlenmesi.....	35
4. DENEYSEL SONUÇLAR.....	37
4.1. Kalpak Üretiminde Kullanılan Yönteme Karar Verilmesi.....	37
4.2. Kalpakların Termal Dayanım Testi Sonuçları.....	38
4.3. Kaplamaların Fotokatalitik Özelliklerinin Test Edilmesi.....	40
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	49
KAYNAKLAR.....	53
ÖZGEÇMİŞ.....	57

KISALTMALAR

ΔH_f°	: Entalpideki değişim
ΔG_f°	: Gibbs Serbest Enerjisindeki değişim
$2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	: Pandemit
$2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	: Kolemanit
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	: Saf kaolin
ASTM	: Test ve Materyaller için Amerikan Standardı (American Society for Testing and Materials)
CNC	: Bilgisayar Sayısal Kontrol(Computer Numerical Control)
DIN	: Alman Standartlar Enstitüsü(Deutsche Industrie Norm)
$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	: Ortoklasfeldispat
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	: Kristal boraks
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	: Kristal soda
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	: Albit feldspat
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	: Üleksit
$\text{RO}, \text{R}_2\text{O}$	: Metal oksitler
R_2O_3	: Amfoter oksitler
RO_2	: Ametal oksitler

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1 : TiO_2 yapı parametreleri	8
Çizelge 2.2 : TiO_2 ' nin farklı yapıları için entropi, entalpi ve yasak bant genişlik değerleri.....	9
Çizelge 2.3 : Saf TiO_2 kristal yapısına sinterleme sıcaklığının etkisi.....	9
Çizelge 3.1 : TiO_2 ' li opak emayenin kimyasal bileşimi	25
Çizelge 3.2 : Bor oksit (B_2O_3) miktarı ile fırınlama sıcaklığı arasındaki ilişki	26
Çizelge 3.3 : Deneysel çalışmalarda kullanılan toz TiO_2 özellikleri	27
Çizelge 3.4 : İnce film kaplamalarında kullanılan dispersiyondaki TiO_2 ' nin özellikleri.....	27
Çizelge 3.5 : Emaye karışımı bileşenleri ve bileşim oranları	28
Çizelge 3.6 : Farklı koddaki fritlerin pişme sıcaklıkları	29
Çizelge 4.1 : İlave TiO_2 katkısız kaplamalarla sağlanan bozunma değerleri.....	41
Çizelge 4.2 : 6 gr TiO_2 /100 gr frit içeren TiO_2 katkılı emaye kaplamalarla sağlanan bozunma değerleri.....	42
Çizelge 4.3 : 12 gr TiO_2 /100 gr frit içeren TiO_2 katkılı emaye kaplamalarla sağlanan bozunma değerleri.....	43
Çizelge 4.4 : TiO_2 ince film tabakası ile kaplanan emayelerle sağlanan bozunma değerleri.....	44
Çizelge 4.5 : 6gr TiO_2 /100gr frit içeren emaye kaplamaların TiO_2 ince film tabakası ile kaplanmasından sonra sağladıkları bozunma değerleri.....	45
Çizelge 4.6 : 12gr TiO_2 /100gr frit içeren emaye kaplamaların TiO_2 ince film tabakası ile kaplanmasından sonra sağladıkları bozunma değerleri.....	46

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Mevcut durumdaki pirinç malzemeden yapılmış gaz yakıcısı.....	3
Şekil 1.2 : Alüminyum malzemeden yapılmış yeni nesil yakıcı.....	4
Şekil 2.1 : Sodyum metasilikat açık formülü.....	7
Şekil 2.2 : Anataz ve rutiltetragonal kristal kafes yapıları.....	8
Şekil 2.3 : Rutil ve anataz mineralleri görünüşleri.....	8
Şekil 2.4 : Emaye üretim prosesindeki temel aşamalar.....	12
Şekil 3.1 : Al kalpak üretim yöntemleri.....	22
Şekil 3.2 : Dövme yöntemiyle üretilen Al kalpak.....	22
Şekil 3.3 : Dövme yöntemi ile üretimde kullanılan cihazlar.....	23
Şekil 3.4 : Enjeksiyon yöntemi ile üretimde kullanılan cihazlar.....	23
Şekil 3.5 : Toz TiO ₂ partikül boyut dağılımı.....	27
Şekil 3.6 : Kaplamaların yapıldığı kabin.....	28
Şekil 3.7 : 1934 kodlu frit içeren emaye karışımı ile kaplanıp 565 °C’ de pişirilen kalpak.....	29
Şekil 3.8 : 1922 kodlu frit içeren emaye kaplı kalpak (sıcak).....	30
Şekil 3.9 : 1922 kodlu frit içeren emaye kaplı kalpak (oda koşullarında soğumuş).....	30
Şekil 3.10 : 1974 kodlu frit içeren emaye kaplı kalpak.....	30
Şekil 3.11 : 1971 kodlu frit içeren emaye kaplı kalpak.....	30
Şekil 3.12 : 1934 kodlu frit içeren emaye kaplı kalpak.....	31
Şekil 3.13 : Kaplamaların kurutulduğu etüv.....	31
Şekil 3.14 : Kaplamaların pişirildiği tavlama fırını.....	31
Şekil 3.15 : Kaplama kalınlığı ölçümünde kullanılan cihaz.....	32
Şekil 3.16 : Kalpaklara uygulanan termal dayanım testleri.....	32
Şekil 3.17 : Kaplamada kullanılan levhalar.....	33
Şekil 3.18 : Farklı özellikteki kaplamalarda kullanılan levhalar.....	35
Şekil 3.19 : Daldırma yoluyla yüzeye ince film halinde TiO ₂ kaplanması.....	35
Şekil 3.20 : Vilber Lourmat Bio-Link BLX E365.....	35
Şekil 4.1 : Dört farklı uygulama ile üretilen emaye kaplı kalpaklara ait görünüşler.....	37
Şekil 4.2 : 1974 kodlu frit içeren emaye ile kaplanan kalpak termal dayanım sonuçları.....	38
Şekil 4.3 : 1934 kodlu frit içeren emaye ile kaplanan kalpak termal dayanım sonuçları.....	38
Şekil 4.4 : 1922 kodlu frit içeren emaye ile kaplanan kalpak termal dayanım sonuçları.....	38
Şekil 4.5 : 1971 kodlu frit içeren emaye ile kaplanan kalpak termal dayanım sonuçları.....	39
Şekil 4.6 : 1971 kodlu frit içeren emaye ile kaplanan kalpak termal kamera	

görüntüleri.....	39
Şekil 4.7 : Stok metil oranj çözeltileri.....	40
Şekil 4.8 : Standart metil oranj çözeltilerinin konsantrasyon-absorbans grafiği.....	40
Şekil 4.9 : İlave TiO_2 katkısız kaplamalarla sağlanan bozunma değerlerinin UV etki süresi ile değişimi.....	41
Şekil 4.10 : 6 gr TiO_2 /100 gr frit içeren TiO_2 katkılı kaplamalarla sağlanan bozunma değerlerinin UV etki süresi ile değişimi.....	42
Şekil 4.11 : 12gr TiO_2 /100 gr frit içeren TiO_2 katkılı kaplamalarla sağlanan bozunma değerlerinin UV etki süresi ile değişimi.....	43
Şekil 4.12 : TiO_2 ince film tabakası ile kaplanan emaye kaplamalarla sağlanan bozunma değerlerinin UV etki süresi ile değişimi.....	44
Şekil 4.13 : 6gr TiO_2 /100gr fritli emaye + TiO_2 ince film tabakalı kaplamalarla sağlanan bozunma değerlerinin UV etki süresi ile değişimi.....	45
Şekil 4.14 : 12gr TiO_2 /100gr fritli emaye + TiO_2 ince film tabakalı kaplamalarla sağlanan bozunma değerlerinin UV etki süresi ile değişimi.....	46
Şekil 4.15 : 1971 kodlu frit kullanılan emayelerde TiO_2 katkısına bağlı olarak fotokatalitik aktivitenin değişimi.....	47
Şekil 4.16 : 1922 kodlu frit kullanılan emayelerde TiO_2 katkısına bağlı olarak fotokatalitik aktivitenin değişimi.....	47

ALÜMİNYUM YÜZEY ÜZERİNDEKİ EMAYE KAPLAMALARA TİTANYUM DİOKSİT KATKISI İLE FOTOKATALİTİK ÖZELLİK KAZANDIRILMASI

ÖZET

Evsel pişirici ocaklardaki yakıcılar havuz, adaptör ve kalpak olmak üzere üç kısımdan oluşmakta olup, bahsedilen kalpak sac malzemeden üretilmektedir. Mevcut durumda sistemdeki gaz, yakıcı havuzunun içerisine dolarak yükselmekte ve adaptör portlarından dışarı çıkarak kalpağa çarpmaktadır. Bu sırada buji ateşlemesiyle gaz alev almakta ve yakıcıda yanma gerçekleşmektedir.

Bu çalışmada, evsel pişirici ocak kullanıcıları için yeni tasarıma sahip bir yakıcı seçeneği sunmak için teknolojinin mevcut durumdaki yakıcılara göre farklı formda ve alüminyum malzemeden üretilen bir yakıcı kalpağının farklı oranlarda titanyum dioksit (TiO_2) içeren emaye karışımıyla püskürtme yöntemine göre kaplanması ve kaplamaya fotokatalitik özellik kazandırılması amaçlanmıştır. Bu amaçla, öncelikle yakıcı kalpağının özel bir bileşime sahip alüminyum malzeme olan piralden dövme ve enjeksiyon yöntemleri ile üretimini takiben kaplama denemeleri yapılmıştır. Dövme yöntemi ile üretilen kalpakların kenarlarında kalan çapakların temizlenmesi için CNC olarak isimlendirilen yüzey işleme makinalarında kalpak yüzeylerinin işlenmesi sağlanmıştır.

Kalpak üretim aşamasından sonra vibrasyon ve kumlama cihazları kullanılarak kalpak yüzeylerinin parlatılması sağlanmıştır. Farklı yüzey özelliklerine sahip kalpaklar üzerine emayenin kaplaması aynı koşullarda uygulanarak test edilmiştir. Yapılan kaplamaların pişmesi sırasında dövme yöntemiyle üretilen kalpaklara uygulanan kaplama yüzeylerinde pinhole denilen küçük kabarcıkların olduğu görülmüştür. Yüzeyi kumlama yöntemiyle parlatılmış olan kalpaklarda ise emaye kaplamalarının tutmadığı gözlenmiştir. Enjeksiyon yöntemiyle üretilen ve sonrasında vibrasyon ile yüzey parlatma işlemi uygulanan kaplamalarda ise herhangi bir sorunla karşılaşılmamıştır. Bu nedenle, emaye kaplama çalışmalarına enjeksiyon yöntemiyle üretilen kalpaklar ile devam edilmiştir.

Denemelerde kullanılacak kalpak üretim yönteminin belirlenmesinden sonra kaplamada kullanılacak emaye karışımının hazırlanması işlemlerine geçilmiştir. Kaplamalarda kullanılan emaye karışımının alüminyum malzemeye uygun olması gerekmektedir. Emaye karışımlarının hazırlanmasında alüminyum malzemeye uygun olduğu öngörülen ticari fritler (GİZEM FRİT A.Ş' den temin edilen 1971, 1974, 1922 ve 1971 kodlu fritler) kullanılmıştır. Emaye karışımındaki diğer temel bileşenler potasyum hidroksit, sodyum metasilikat, demir oksit ve sudur. Uygun fritin belirlenmesi için, belirtilen fritlerin her biri ile sol-jel yöntemi kullanılarak hazırlanan emaye karışımları kalpaklar üzerine püskürtme kabininde püskürtülmüştür. Kaplama yapılan kalpaklar 80 °C' deki etüvde 10 dakika

kurutulduktan sonra, camsı tabakanın oluşması için kullanılan frite uygun pişirme sıcaklığına ısıtılmış tavlama fırınında 10 dakika için pişirilmiştir.

Piştirme işlemi tamamlanan kalpaklar tavlama fırınından çıkarılarak termal dayanım testi öncesinde oda koşullarında soğumaya bırakılmıştır. Kaplamaların homojenliği kalınlık ölçüm testleri ile belirlenmiştir. Termal dayanım testlerinde sadece homojen kaplamalı kalpaklar kullanılmıştır. Kalpakların termal dayanımları, doğrudan aleve maruz bırakılmaları durumunda yüzeyde meydana gelen değişimlerin gözlenmesi ve termal kamera ile ölçülen yüzey sıcaklıklarının belirlenmesine göre değerlendirilmiştir.

Emaye kaplamaların kendi kendini temizleme özelliği elde etmesi amacıyla fotokatalitik özelliği bilinen anataz formunda titanyum dioksit katkısı kullanılmıştır. Bu amaçla, emaye karışımlarının bir kısmına anataz yapısındaki nano boyutlu toz titanyum dioksit eklenmiş; bir kısım kaplamada ise emaye karışımındaki titanyum dioksit ek olarak emaye yüzeyi yine anataz formundaki titanyum dioksit içeren dispersiyon kullanılarak yüzeyde ince film oluşması sağlanmıştır.

Emaye karışımında kullanılan farklı koddaki fritlerin oksit bileşimleri farklıdır. Ayrıca, üretici firma tarafından verilen bilgi doğrultusunda bu fritlerin farklı oranlarda TiO_2 içerdiği de bilinmektedir. Denemelerde kullanılan 1971, 1974, 1922 ve 1971 kodlu fritlerin de farklı bileşimlere sahip olmaları dolayısıyla pişme sıcaklıkları ve termal dayanımları farklılık göstermektedir. Yapılan denemeler, önceden belirlenmiş pişme sıcaklıklarına uygun sıcaklıkta pişirilmeyen kaplamalarda istenilen camsı yüzeyin elde edilmediğini göstermiştir. $570-575^{\circ}C$ pişme sıcaklıklarına sahip fritler kullanılarak hazırlanan emaye kaplamalarının pişmesi sırasında kalpakta kabarma meydana geldiği görülmüştür. $570^{\circ}C$ ' den daha düşük sıcaklıklarda ($560-565^{\circ}C$) yapılan piştirme işlemlerinde ise bir sorun yaşanmamıştır. Ayrıca, yapılan termal testler 1971 ve 1922 kodlu fritleri içeren emaye kaplamalarda deformasyon sorununun önemli boyutta olmadığını göstermiştir. 1974 ve 1934 fritlerini içeren kaplamaların yüzeyinde termal test sırasında beyaz partiküllerin olduğu gözlenmiştir. Bu nedenle, çalışmanın devamında kaplamaya fotokatalitik özellik kazandırılması çalışmalarında 1971 ve 1922 kodlu fritler kullanılmıştır. 1971 kodlu frit yapısında %15-20 oranında, 1922 kodlu fritte ise % 20-25 oranında TiO_2 bulunmaktadır.

Kaplamaların fotokatalitik özelliğinin incelenmesi için öncelikle kalpak üretiminde kullanılan piral malzemelerden $50mm \times 50mm \times 1mm$ ebatlarında levhalar hazırlanmıştır. Levhaların alkol ve saf su ile yıkanarak yüzey kirliliklerinden kurtulması sağlandıktan sonra, 1971 ve 1922 kodlu fritler kullanılarak hazırlanan emaye karışımları ile püskürtme yöntemi ile kaplanmış ve alüminyum kalpaklardakine benzer kurutma ve piştirme işlemleri uygulanmıştır. Daha sonra ise, 6 gr/100 gr frit oranında ve 12 gr/100 gr frit oranında toz TiO_2 içeren farklı emaye karışımları hem 1971 kodlu frit hem de 1922 kodlu frit kullanılarak hazırlanmış olup, bu kalpaklara da aynı kurutma ve piştirme işlemleri uygulanmıştır. Daha sonra her bir farklı özellikteki kaplama çeşidinden dörder adet seçilmiş ve yüzeyleri TiO_2 ince film tabakası ile de kaplanmıştır. İnce film kaplamalar, levhaların TiO_2 dispersiyonuna daldırılıp 5 dakika bekletilmesinden sonra $80^{\circ}C$ ' deki etüvde 40 dakika kurutulması ve 1 saat tavlama fırınında pişirilmesi ile hazırlanmıştır.

Hazırlanan emaye kaplamaların fotokatalitik özelliklerinin test edilmesi için kirlilik oluşturan temsili madde olarak metil oranj kullanılmıştır. Her kaplama çeşidinden alınan dörder adet numune 10,4 mg/L konsantrasyonlu metil oranj çözeltisinin belirli

bir miktarına (150 ml) daldırılmış; 365 nm dalga boylu UV ışık altında 2, 4, 8 ve 14 saat olmak üzere farklı sürelerde bekletilmiştir. UV ışık altında kaplamanın sağladığı fotokatalitik özellik metil oranjda bozunmaya neden olduğundan, metil oranj konsantrasyonundaki azalmadan bozunma derecesi belirlenmiştir. Çözeltilerde UV etki öncesi ve sonrasındaki metil oranj konsantrasyonu UV spektrofotometresi ile 455 nm dalga boyunda belirlenmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre:

- Yapısında %15-20 oranında TiO_2 içeren 1971 kodlu ve % 20-25 oranında TiO_2 içeren 1922 kodlu fritlerle hazırlanan emaye kaplamalar ihmal edilebilecek düzeyde fotokatalitik özellik göstermektedir.
- Emaye karışımına eklenen anataz formundaki nano TiO_2 kaplamanın fotokatalitik etkisini artırmaktadır. Bu etki katkı miktarının artmasıyla artmaktadır.
- Emaye karışımında TiO_2 katkısı ve yüzeyde ince film TiO_2 kaplamasının birlikte uygulanması sinerjik bir etkiyle fotokatalitik etkiyi önemli miktarda artırmaktadır.

GIVING PHOTOCATALYTIC PROPERTY TO ENAMEL COATINGS ON ALUMINUM BY TITANIUM DIOXIDE ADDITIVE

SUMMARY

Burners of the household ovens consist of three components: a pool, an adapter, and a burner cap. The mentioned burner caps are made of metal sheets. In the currently available burners; gas fills the burner pool, rises therein, then gets out through the adapter ports, and hits the burner cap. Inflammation and subsequent combustion of the gas in the burner is performed by ignition of the sparking plug.

In the present study it is aimed to present coat a new type of burner cap for domestic cooking appliances' users, which is made of aluminum and has a different shape from the conventional burner caps, by spraying an enamel mixture. In order to give a photocatalytic property to the enamel coating, varying amounts of titanium dioxide (TiO_2) was used as additive in the enamel mixture. For the given purpose, an experimental study consisting of the preparation of aluminum burner cap either by forging or by injection, and subsequent coating with enamel was performed. In case of using the forging method, the metal chips on the edges of the caps were removed using the surface treatment machine called CNC.

After production stage of the burner caps, burner cap surfaces were polished using vibration and sanding apparatuses. Enamel coating was performed and tested on the burner caps having different surface properties under same conditions. During baking/cooking of the coatings, small bubbles, the so called pinholes, were observed on the surfaces of the coatings applied on the burner caps produced by means of forging method. It was also observed that enamel coatings failed in the burner caps whose surfaces had been polished with blasting method. On the other hand, there was no problem regarding the coatings which were produced by injection method and in which surface polishing with vibration was not performed subsequently. Therefore, enamel coating studies were proceeded with the burner caps produced by injection method.

After the burner cap production method to be used in the trials was determined, the enamel composition to be used in the coating was started to be prepared. It is required that the enamel composition used in the coatings is compatible with aluminum material. In the present studies, commercial frits (coded 1971, 1974, 1922, and 1971 by provided GİZEM FRIT company.) were used which are suitable for the aluminum enamel. Other main ingredients in the enamel composition are potassium hydroxide, sodium metasilicate, iron oxide, and water. For determining suitable frit, enamel compositions were prepared according to sol-gel method under the same conditions with each of the specified frit and sprayed onto the burner caps in spraying booth. After drying the covering burner caps in a drying oven at 80°C for 10

minutes, they were heated to a cooking temperature compatible with the frit to be used and then they were cooked in an annealing furnace for 10 minutes in order to form a glassy layer.

The burner caps, the cooking process of which was completed, were taken out of the annealing furnace and they were cooled down under room conditions prior to thermal resistance test. The homogeneity of the coating process was tested by a thickness test apparatus. In thermal resistance tests, the burner caps with homogeneous coatings were used only. Thermal resistance of burner caps are evaluated according to the observation of changes occurring on the surface when they are directly exposed to flame and determination of the surface measured temperature by thermal camera.

In order to obtain self-cleaning property of enamel coatings titanium dioxide additive in anatase form was used which are known to be photocatalytic property. To this end, titanium dioxide solution in anatase form was used for some of the enamel coatings in addition to the titanium dioxide in anatase form while nano-sized powder titanium dioxide in anatase form was used for some. The titanium solution was used for the formation of thin film coating on the surface.

Oxides compositions of frits with different codes used in the enamel composition are different. Also, According to information provided by the manufacturers of these frits are also known to contain TiO_2 at different rates. The cooking temperatures and thermal resistances of the frits coded 1971, 1974, 1922, and 1971, which were used in the trials, vary due to different compositions thereof. The trials showed that the desired glassy surface cannot be achieved in the coatings which are not cooked at predetermined temperatures which are suitable for the related cooking process. In addition, during the baking of enamel coatings prepared using the frits having a cooking temperature of $570\text{--}575^\circ\text{C}$, it was observed that bubbles occur on the burner cap. However, there was no problem in this regard in the baking process performed at temperatures lower than 570°C ($560\text{--}565^\circ\text{C}$). Furthermore, the thermal tests having been carried out showed that the deformation problem was substantially solved in the enamel coatings comprising the frits coded 1971 and 1922. It was observed that white particles were formed on the surfaces of the coatings comprising the frits coded 1974 and 1934 during the thermal test. Hence, the frits coded 1971 and 1922 were used during the studies on providing the coating with photocatalytic property. The frit coded 1971 contains 15-20% TiO_2 . The frit coded 1922, on the other hand, contains 20-25% TiO_2 .

In order to analyze the photocatalytic property of the coatings, first, plates of $50\text{mm}\times 50\text{mm}\times 1\text{mm}$ were cut from the pyralmaterial used in the production on the burner caps. After the plates were washed with alcohol and pure water, thereby making them free of surface stains, enamel mixture prepared using both the frit coded 1971 and the frit coded 1922; coating process was completed by spraying enamel onto the plates and drying/cooking processes were applied as in aluminum burner caps. Afterwards, different enamel compositions with comprising powder TiO_2 by 6 gr/100 gr frit, and comprising powder TiO_2 by 12 gr/100 gr frit, respectively, were prepared using both the frit coded 1971; the frit coded 1922 and drying/cooking processes were applied similarly. Then four (4) coatings were chosen out of each coating type with different properties and surfaces of the plates are coated with the TiO_2 thin-film layer. For thin-film coatings, the plates are immersed and kept in

the TiO_2 solution for 5 minutes and the coatings obtained from the solution were cooked in the annealing furnace for 1 hour after being dried in the drying oven at 80°C for 40 minutes.

Methyl orange was used as representative agents constitute pollution in order for photocatalytic properties of the coatings to be tested. Each of the four sample taken from a variety of coatings was immersed a specific amount (150 ml) of a methyl orange solution at a concentration of 10.4 mg/L and these samples were kept under 365 nm wave length UV light for 2 hours, 4 hours, 8 hours, and 14 hours, respectively. Under UV light, photocatalytic property of the coating is caused degradation in the methyl orange and therefore the degree of degradation was determined from the decrease in methyl orange concentration. Methyl orange concentrations in the solution were determined at before and after of the UV effects by 455 nm wavelength UV spectrophotometry.

According to the results obtained:

- Enamel coatings prepared with frits coded 1971 (contains 15-20% TiO_2) and 1922 (contains 20-25% TiO_2) shows negligible photocatalytic property.
- The photocatalytic activity of coating increases when TiO_2 is added to the enamel mixture. This effect increases with the amount of additive.
- Combined applications which TiO_2 additive in the enamel mixture and coating with the a TiO_2 thin film on the surface, increased the photocatalytic effect with synergistic effect significantly.

1. GİRİŞ

Emaye, metal malzemelerin farklı özellikler elde etmek için kaplanmasında kullanılan ve ısı genleşme katsayısı bakımından metale uyum sağlayan frit olarak tanımlanmaktadır [1].

Bir emaye tabakasının dayanımı, öncelikle emaye fritinin kimyasal bileşimine bağlıdır. Ayrıca, emaye tabakasının çeşitli bileşenlerden oluşan yapısının yanında, emayedeki katkıların uygulanma şekli ve çalışma şartları gibi ikincil faktörlerin de dayanıma etkisi büyüktür [2].

Emayeler kullanımlarına göre astar kat emayeler ve üst kat emayeler olarak ikiye ayrılırlar. Emaye üretim özelliklerinin belirlenmesi için astar kat emayelerin ve üst kat emayelerin özellikleri bilinmelidir. Emayede farklı koşulları elde etmek için farklı özellikteki frit bileşenleri kullanılır. Örneğin sert frit çökmeye ve ince çizgi kusurlarına karşı yüksek direnç ve üstün aşınma dayanımı sağlar. Yumuşak frit ise pişirme prosesinde eriyerek metali kapatır ve yapışmayı iyileştirerek kenar kısımların düzgün olmasını sağlar. Dolayısıyla, uygun frit bileşimleri ile iyileştirilmiş kaplama pürüzsüzlüğü elde edilir [1].

Ticari olarak kullanılan dört çeşit emaye bulunmaktadır. Bunlar opak, saydam, yarı saydam ve sır üstü (ya da tamamlayıcı) nitelikteki emayelerdir. Opak emayeler ışığın geçmesine izin vermeyecek şekilde mat olmalarına rağmen, saydam ve yarı saydam emayeler ışığı geçirirler. Sır üstü (ya da tamamlayıcı) nitelikte olan emayeler ise, tüm renkli emayelerin temeli olan berrak, renksiz emayeleri kapsamaktadır [3].

Cam ve porselenlerden farklı olarak emayelerin kimyasal bileşimi, yapısı ve özellikleri, özellikle yumuşama sıcaklığı ve yüzey yapısı, emaye kaplama teknolojisini etkiler [4].

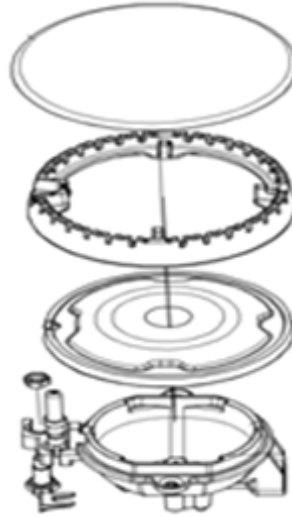
1.1 Tezin Amacı

Bu çalışmada, evsel pişirici ocaklarda kullanılan yakıcı kalpaklarının üretiminde yeni bir malzeme olarak emaye kaplı alüminyumun kullanılması ve fotokatalitik özellikli

nano boyutta titanyum dioksit (TiO_2) katkısı ile bu malzemeye kendi kendini temizleme özelliğinin kazandırılmasının incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, öncelikle kaplama yapılacak uygun alüminyum malzemenin ve üretim yönteminin belirlenmesi çalışmaları yürütülmüş; sonrasında da kaplama işlemlerinde kullanılacak emaye içerisindeki frit bileşiminin, TiO_2 miktarının ve TiO_2 'nin kalpağa uygulama yöntemlerinin fotokatalitik özelliğe etkisi incelenmiştir.

1.2 Mevcut Durumda Evsel Pişirici Ocaklarda Kullanılan Yakıcılar

Günümüzde, evsel pişirici cihazlarında kullanılan farklı tasarımlara sahip yakıcılar bulunmakta ve bu yakıcılar kullanılan malzeme cinsine göre alüminyum veya pirinç olmak üzere iki çeşide ayrılmaktadır. Alüminyum yakıcılar, bir havuz, bir alev tacı ve bir kalpaktan oluşmaktadır. Burada havuz ve alev tacı denilen parçalar alüminyum malzemedir, kalpak ise çelik malzeme üzerine emaye kaplanarak elde edilmektedir. Pirinç yakıcılar ise; bir havuz, havuz üzerine yerleşen bir alt parça, alt parça üzerine yerleşen bir alev tacı ve bir kalpaktan oluşmaktadır. Bu yakıcılarda, havuz ve alt parça alüminyum malzemedir imal edilirken, alev tacı denilen parça pirinç malzemedir üretilmektedir. Kalpak ise, yine çelik malzeme üzerine emaye kaplanarak imal edilmekte olup, görevi alt yüzeyine çarpan hava-gaz karışımını portlara yönlendirmek ve ısıyı yakıcı içerisinde hapsederek verimi artırmaktır. Burada yakıcı verimliliği açısından kalpak tasarımı her ne kadar önemli olsa da, kalpağın portlar üzerine tam yerleşmesi de oldukça önemlidir. Kalpağın imalatı esnasında oluşabilecek çarpıklıklar neticesinde alev tacı üzerine tam yerleşmemesi yakıcının bir tarafından daha büyük alev çıkmasına yol açabilmektedir. Bu nedenle, yakıcı üzerine konan tencere veya tava gibi pişirme kaplarının tabanında homojen ısı dağılımı elde edilememektedir [5]. Mevcut durumdaki gaz yakıcılarına ait şematik bir görünüş Şekil 1.1' de verilmiştir.

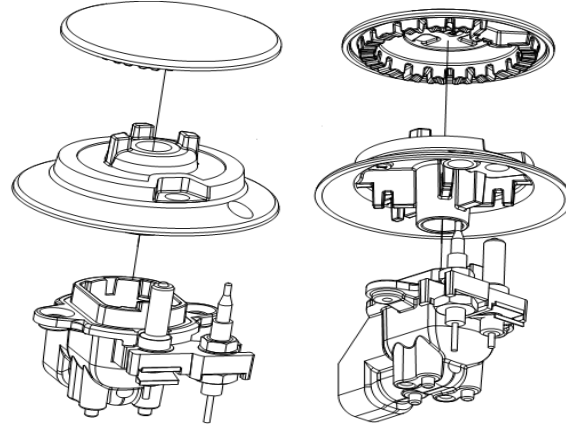


Şekil 1.1: Mevcut durumdaki pirinç malzemeden yapılmış gaz yakıcısı [6].

1.3 Evsel Pişirici Ocaklarda Kullanılan Yeni Alüminyum Yakıcı

Günümüzde mevcut durumda kullanılan yakıcıların tasarımının önemli olması kadar, verim ve emisyon değerlerinin de ilgili standart ve mevzuatlara uygun olması gerekmektedir. Bu nedenle, yakıcı geliştirme süreçleri tasarımın ortaya konmasından sonra emisyon ve verim testlerinin gerçekleştirilerek, elde edilen sonuçlara göre tasarım değişikliklerinin yapılmasından oluşan sürekli bir döngüdür. Bu şekilde, en iyi sonuçları veren yakıcı tasarımlarının ortaya konması gerekmektedir. Ancak, kapalı mekanlarda kullanılan çoğu yakıcı hala bu kriterleri sağlayamamaktadır. Yakıcı verimine etki eden en önemli parametreler kalpak ve port tasarımıdır. Üreticiler tüm bunları göz önünde bulundurarak hem kullanımı ve sökölüp takılması kolay, hem de düşük emisyon ve yüksek verime sahip, daha çevre dostu yakıcılar geliştirmeye yönelik çalışmalar yürütmektedirler.

Bahsedilen tüm bu konuların çözümüne yönelik çalışmalar neticesinde, Demirezen ve arkadaşları tarafından bütünleşik port ve alev tacına sahip alüminyum (Al) malzemeden üretilcek yeni bir yakıcı tasarımı yapılmıştır. Şekil 1.2’ de şematik olarak gösterilen bu tasarım sayesinde kalpağın ocağa tam yerleştirilememesi sorununu ortadan kaldıracak, standart yakıcılarla kolaylıkla değiştirilebilir, mevcut tasarımlara göre daha düşük emisyon ve yüksek verime sahip olan bir yakıcı geliştirilmiştir [5].



Şekil 1.2 : Alüminyum malzemeden yapılmış yeni nesil yakıcı [5].

Alüminyumu diğer metallere göre birçok alanda avantajlı hale getiren en önemli temel özellikleri arasında hafifliği, alaşımlandırılmaya yeterli dayanımı, tekrarlı kullanılabilirliği, yüksek korozyon direnci, çekilebilirliği, şekillendirilebilirliği, dövülebilirliği, işlenebilirliği, yüksek ısı ve elektriksel iletkenliği, ışık ve ısı yansıtıcılığı sayılabilir.

Diğer metallere göre neredeyse %100 geri dönüşümlü olan alüminyumun geleceğin metali olmasını sağlayacak en önemli unsurlardan birisi de ekolojik özelliğidir. Dünyada, özellikle gelişmiş ülkelerde, kamuoylarının 1980' li yıllarda doruğa ulaşan çevre korumacılığı baskısı ve 1973 ile 1979 yıllarındaki petrol krizleri sonrasında da sınırlı kaynakların en ekonomik, çevreyi en az kirletecek ve daha az enerji tüketen şekilde kullanımı için getirilen kriterler alüminyumu alternatif malzemelere göre avantajlı hale getirmektedir [7].

İmalat sektöründe tasarlanan parçaların karmaşık şekillerden oluşması ve klasik döküm yöntemleri ile üretilmesinin zor olduğu durumlarda enjeksiyon döküm yöntemi kullanılmaktadır. Düşük ergime sıcaklığına sahip çinko, alüminyum, magnezyum, kurşun, bakır alaşımları vb. metal alaşımlarından istenen şekil ve boyuttaki malzemelerin kalıplar yardımıyla yüksek basınç altında üretilmesi metal enjeksiyon işlemi olarak ifade edilmektedir [8]. Bu çalışmada kullanılan alüminyum kalpaklar da metal enjeksiyon yöntemiyle üretilmiştir.

2. EMAYE

Emayeler sa, dökme demir, alüminyum, paslanmaz elik ve bakır gibi metallere yapılmış parçaların üzerine uygulanabilen, bazı metal oksitlerin ve ergiticilerin karışımının yüksek fırınlarda ergitilip soğutulmasıyla elde edilen camsı kaplamalardır [2, 9].

Emayeyi diğerkaplama türlerine tercih ettiren temel özellikleri [2]:

- Kaplandığı metale estetik bir görünüm sağlaması
- Sert ve pürüzsüz olması, çizilme ve aşınmaya dayanıklılığı
- İstenilen her renk ve tonda renklendirilebilir olması ve renginin zamanla hiçbir değışime uğramadan sabit kalması
- Kaplandığı metali korozyondan koruyarak kullanım süresini artırması
- Toksik olmaması
- Mikrop barındırmaması ve kolay temizlenmesi
- Yüksek sıcaklıklara dayanıklı olmasıdır.

Emaye kaplama yangına, soğuğ ve sığağ, ısıl şoka, ortam sıcaklığında asit ve alkali aşınmasına, organik çözücülere ve atmosferik etken maddelerine karşı dayanıklıdır. Bahsedilen özellikleri nedeniyle emaye kaplamalar genel sanayi uygulamalarında, iletişim uygulamalarında, ev eşyalarında ve endüstride kullanılmaktadır [1].

2.1 Emaye Ham Maddeleri

2.1.1 Frit

Frit öğütölüp toz haline getirilmiş seramik hammaddelerinin belirli oranlara göre karıştırıldıktan sonra ergitilmesi ve ergiyiğın hızlı bir şekilde soğutulması neticesinde ortaya çıkan camsı yapılı ara üründür. Frit içerisinde bulunan hammaddeler, fritten beklenen özelliklere göre seçilir. Dolayısıyla her frit her sır reçetesinde kullanılamaz [10]. Sır reçetelerinde suda çözünen maddeleri çözünmez duruma getirmek, zehirli

ve uçucu maddelerin uzaklaşmasını sağlamak, ötektik sıcaklık ile farklı sıcaklıkta eriyen maddelerin daha düşük tek sıcaklıkta erimesini sağlayarak enerji ekonomisi sağlamak frit kullanımındaki en önemli unsurlardandır. Frit aynı bileşimdeki ham bir sırdan daha düşük sıcaklıklarda erir. Gerek gaz çıkışı yapan reaksiyonlar, gerekse bileşenlerin kendi aralarındaki reaksiyonları fritleştirme süreci sırasında gerçekleşir. Bu nedenle, 1200 °C gibi sıcaklıklarda pişirilen sırlı ürünlerde önemli oranlarda frit kullanılmaktadır [11].

Fritin erimesini ve eridikten sonra rahat akabilmesini sağlayabilmek için başta bor ve kurşun bileşikler olmak üzere akışkanlaştırıcı özellik taşıyan çeşitli hammaddeler kullanılmaktadır. Bor bileşikler hemen hemen her fritin vazgeçilmez elemanları olup, çoğu kez aynı anda değişik bor bileşenleri frit bileşiminde yer almaktadır [12].

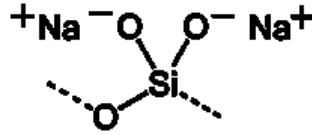
2.1.2 Renk pigmentleri

Seramik sır ve yapıların renklendirilmesinde doğal hammaddeler, metal oksitler veya birden fazla metal oksit içeren özel olarak hazırlanmış inorganik sentetik pigmentler kullanılmaktadır. İnorganik pigmentler, metal oksitler veya metal oksit içeren hammaddelerin yüksek sıcaklıklarda (500-1400°C) ısıtılma işleminden geçirilmesiyle üretilirler. Pigmentler, sır veya yapı bileşimi içerisinde ergimezler ve kristal yapılarını koruyarak küçük taneler halinde dağılırlar. Tüm pigmentler içerisinde %25 gibi yüksek kullanım alanına sahip olan inorganik siyah pigmentler, demir oksit-krom oksit sistemlerinden oluşmaktadır. Kobalt (Co-Fe-Cr), mangan (Mn-Fe-Cr) ve nikel (Co-Fe-Mn-Ni-Cr) içeren Fe-Cr spinel pigmentleri farklı özellikteki sırlarda kullanılır. Fe-Cr hematit pigmentleri gerçekte kahverengi oluşturma eğilimindedirler ve pigmentin siyah rengi hammaddenin tane boyut dağılımı, başlangıç bileşimi, sentezleme sıcaklığı ve süresi gibi parametrelerden etkilenmektedir. Çeşitli literatür çalışmalarında pigmentin renk özelliklerini etkileyen parametrelerin optimizasyonu için kinetik modeller geliştirilmiştir. Ayrıca, Fe_2O_3 ve Cr_2O_3 bileşenlerine çeşitli oksit (MoO_3 , TiO_2 , Mn_2O_3) ilaveleriyle kobalt içeren siyah pigmentlere benzer ve daha ucuz Fe-Cr hematit pigmentlerin üretilebileceği belirtilmiştir. Fe-Cr pigmentlerin üretiminde genellikle saf oksitler kullanılmakta ve bu da pigment maliyetini artırmaktadır. Buna karşın pigment maliyetini azaltmak için son yıllarda alternatif hammadde kullanımına yönelik çalışmalar önem kazanmıştır. Saf oksitlere göre daha ucuz doğal hammaddeler ve/veya değerli metalleri içeren atıklarla

kahverengi ve siyah pigmentler üretilmiş ve bunların çeşitli sır ve bünyelerde renk performansları araştırılmıştır. Yapılan çalışmalar, üretilen pigmentlerin renk özelliklerinin ticari pigmentlerin özelliklerine oldukça benzer olduğu ve ticari pigmentlere göre daha düşük maliyetlerde üretilebileceğini göstermiştir [13].

2.1.3 Diğer temel bileşenler

Sodyum metasilikat, sodyum bikarbonat, sodyum karbonat, tersiyer sodyum fosfat veya sodyum hidroksit gibi sabitleyici ve birleştirici alkali olarak kullanılabilir [14]. Susuz sodyum metasilikat, silika ve alkali içeren ham maddelerin doğrudan birleşmesi ile üretilir [15]. Sodyum metasilikatın açık kimyasal formülü Şekil 2.1’ de gösterilmiştir.



Şekil 2.1 : Sodyum metasilikat açık formülü.

Potasyum hidroksit boyaların, özel sabunların, pil sıvılarının, potasyum karbonat ve potasyum fosfatların(tetra potasyum pirofosfat, potasyum permanganat, potasyum bromür, potasyum iyodat, potasyum siyanür gibi) üretiminde kullanılmaktadır[16].

Potasyum hidroksit bileşimi, kısmen emaye parlaklığı ve ışıltısını etkiler [3].

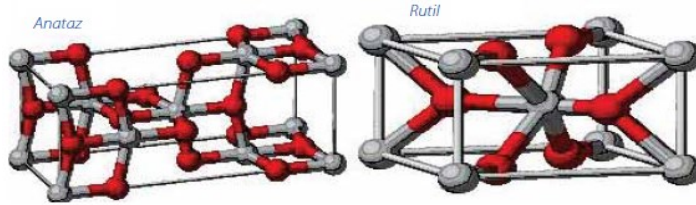
2.1.4 Titanyum dioksit

TiO₂, bir yarıiletken olarak geniş bir yasak bant aralığına ve yüksek kırılma indisine sahiptir. Amorf halde veya rutil, anataz, brokit olmak üzere üç kristal yapıda bulunabilir. Literatürde şimdiye kadar rutil, anataz ve amorf yapılar ayrıntılı olarak incelenmiştir [17]. Titanyum dioksitin her bir kristal yapısındaki enerji seviyeleri farklıdır. Rutil için bu enerji aralığı 3 eV iken anataz için 3.2 eV’ tur [18]. Anataz ve rutil yapının her ikisi de tetragonal, brokit ise ortorombik kristal yapıdadır. Anataz ve rutil yapı birim hücre başına sırasıyla 12 ve 6 atom içerir. İki yapının komşu atomlar arasındaki uzaklıkları farklıdır. Ti-Ti arasındaki uzaklık, anataz yapıda rutil yapıdan daha kısa iken, Ti-O arasındaki uzaklık rutil yapıdan daha uzundur[17]. Kristal parametreleri, Ti-O ve O-Ti-O arası açıları her üç yapı için de Çizelge 2.1’ de özet olarak verilmiştir. TiO₂’ nin farklı yapıları için entropi, entalpi ve yasak bant genişlik değerleri (E_g) ise Çizelge 2.2’ de verilmiştir.

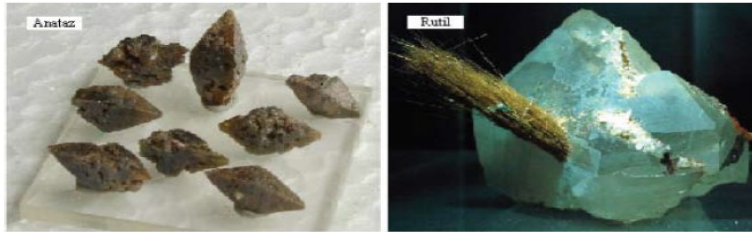
Çizelge 2.1 : TiO₂ yapı parametreleri [17].

	Rutil	Anataz	Brokit
Kristal Yapısı	Tetragonal	Tetragonal	Ortorombik
Örgü Sabitleri (Å)	a=4,5936 c=2,9587	a=3,784 c=9,515	a=9,184 b=5,447 c=5,145
Molekül/Birim Hücre	2	4	8
Hacim/Molekül (Å)	31,216	34,061	32,172
Yoğunluk (gr/cm³)	4,13	3,79	3,99
Ti-O bağ uzunluğu(Å)	1,949(4 tane) 1,980(2 tane)	1,937(4 tane) 1,965(2 tane)	1,87~2,04
O-Ti-O bağ açısı	81,2° ;90,0°	77,7° ; 92,6°	77,0°~105°

Anataz yapıda her bir oktahedron 4 kenarda 4 köşede olmak üzere 8 komşuluğa sahip iken, rutilyapı 2 kenarda ve 8 köşede olmak üzere toplam 10 komşuluğa sahiptir [19]. Anataz ve rutil tetragonal yapılarına ait görünüşler Şekil 2.2’ de; mineral görünüşleri ise Şekil 2.3’ de verilmiştir.



Şekil 2.2 : Anataz ve rutil tetragonal kristal kafes yapıları [19].



Şekil 2.3 : Anataz ve rutil mineralleri görünüşleri [19].

Bu iki kristal yapı arasındaki farklılıklar kütle yoğunluğunu, elektronik bant yapısını ve dolayısıyla da kimyasal ve fiziksel özelliklerini değiştirmektedir [17].

Çizelge 2.2 : TiO₂' nin farklı yapıları için entropi, entalpi ve yasak bant genişlik değerleri [17].

298,15 K (25 °C)	Rutil	Anataz
ΔH_f° (kcal.mol ⁻¹)	225,8	224,6
ΔG_f° (kcal.mol ⁻¹)	212,6	211,4
S° (cal/deg.mol)	12,03	11,93
E_g (eV)	3,3	3,1

Rutil ve anataz, titanyum içerikli bileşenlerin ya da titanyumun alev veya plazma esaslı yöntemlerle yüksek sıcaklıklarda sentezlenerek, oksidasyona uğraması ile genellikle bir arada var olan formlardır [19]. Anataz yapısının fotokatalitik aktivitesi rutil ve amorf yapıya göre daha fazladır [20]. TiO₂ fazının oluşumunun kontrolü, TiO₂' in yeni fonksiyonel özelliklerinin geliştirilmesi (fotokataliz etki gibi) ve bazı malzemelerin sentezleme çalışmalarına konu olması açısından önemlidir [19]. Farklı sinterleme sıcaklığında TiO₂ kristal yapısı Çizelge 2.3' te yer almaktadır.

Çizelge 2.3 : Saf TiO₂ kristal yapısına sinterleme sıcaklığının etkisi [21].

Sıcaklık (°C)	Kristal boyutu (anataz) (nm)	Kristal boyutu (rutil) (nm)	Anataz konsantrasyonu (%)
700	30,7	0	100
750	41,2	33,2	66,8
800	51,4	55,4	44,6
850	56,2	60,1	39,9

Son yıllarda TiO₂ farklı kimyasal, elektriksel ve optik özelliklerinden dolayı araştırmalarda çok sık kullanılmaya başlanmıştır. TiO₂' i diğer yarıiletkenlere üstün kılan bir özelliği; fotokatalizör olarak benzersiz oluşudur. 1969' da Honda-Fujishima tarafından aydınlatılan titanyum dioksit elektrotun suyu bileşenlerine ayırdığının keşfedilmesi ve 1977' de su içindeki siyanürün aynı yöntemle ayrıştırılabileceğinin ortaya konulmasından sonra organik atıklardan dolayı oluşan çevre problemlerinin çözümlenmesinde büyük bir kurtarıcı olarak görülmektedir. Son yıllarda, özellikle sanayide gelişmiş uluslar zararlı çevresel atıklardan dolayı ciddi çevresel kirlilik yaşanmaktadır. TiO₂ foto katalizör olarak bu sorunların yanı sıra sıvı ve havanın temizlenmesinde de büyük bir öneme sahiptir. Ayrıca bakteri, virüs gibi mikro organizmaları yok etmede, su içindeki hidrojeni ayırmada da kullanılmaktadır. TiO₂, ZnO₂, Fe₂O₃, CdS, ZnS gibi foto katalizörler üzerine düşürülen ışıkla kendisini çevreleyen organik ve inorganik bileşiklerin kimyasal tepkimeler sonucu parçalanmasında katalizör olarak görev yaparlar[17]. Ancak titanyum dioksidin;

opak olması, kırılma indeksinin yüksek olması, fazla toz bırakmaması, kimyasal bakımdan inert olması, daha iyi disperse olması, kaplama gücünün fazla olması, toksik olmaması gibi özellikleri nedeniyle bazik kurşun karbonat, çinko oksit ve litopon (çinko sülfür-baryum sülfat karışımı) gibi pigmentlere göre tercih edilmektedir [22].

2.2 Emaye Kaplama Çeşitleri

Emaye kaplamaların türleri; klasik emayeleme, doğrudan emayeleme, tek seferlik pişirmede iki tabaka halinde emayeleme olarak sınıflandırılabilir [1].

Klasik emayeleme; bu metot metal yüzeyinin iyi ve tam olarak hazırlanmasını gerektirir. Yüzey hazırlama işlemleri sırasıyla; yağı temizleme-yıkama, asitle temizleme-yıkama, nötrleştirme ve kurutmadır. Sonraki aşama astarın emayeye yapışması için pişirilmesidir. Bu sayede, tepkime esnasında ortaya çıkan tepkime gazlarının olumsuz etkisi giderilmiş olur. Üst kat kaplama işlemi için de yine yanma işlemi uygulanır.

Doğrudan emayelemede; astar kat emaye tabakası ortadan kaldırılır ve metal altlığa sadece üst kat kaplama emaye uygulanır.

Tek seferlik pişirmede iki tabaka halinde emayeleme; asitle temizleme, yıkama ve kurutma işlemleri sonrasında ince bir astar tabakanın metal altlık üzerinde biriktiği uygulamadır. Herhangi bir ara pişirme kademesi olmadan üst kat kaplamayla kaplanan emaye tek seferde birlikte pişirilir. Pişirme prosesi sırasında astar emaye ergir. Bu ergime demir yüzey üzerindeki demir oksit tabakasını çözer [1].

2.3 Kullanımlarına Göre Emayeler

Astar kat emayeler; üst kat emayelerin alt metale sürekli ve iyice yapışmasını sağlarlar. Bu yapışmanın yanı sıra üst kat emayeleri alttaki sacın veya dökümün etkisinden korur. Üst kat emayeler kimyasal yapıları nedeniyle saca veya döküme yapışamazlar. Yapışmayı sağlayan ve yapıştırıcı oksitler adını alan kobalt (Co) ve nikel (Ni) oksitler renkleri itibarıyla üst kat emayelerine katılamazlar. Bu nedenle üst kat emayeler ile sac veya döküm arasına yapışmayı sağlayan bir ara tabaka kaplanması zorunludur. Bu emayeler üç önemli amaca hizmet eder. İlk olarak astar emayeler ana metale yeterli bağlamayı ve yapışma sağlar. İkinci olarak, metal

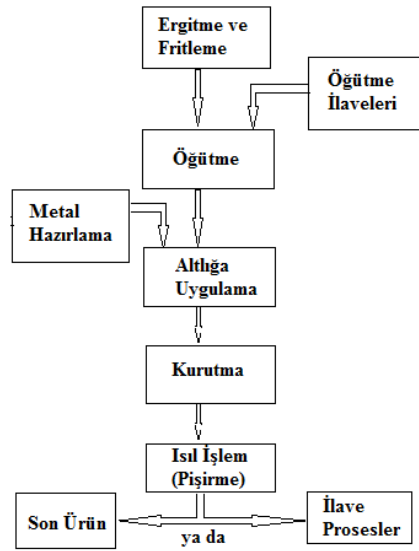
yüzeyin ya da metal hazırlama metodunun neden olabileceği yüzey hatalarını en aza indiren koruyucu kaplama tabakası sağlar. Üçüncü olarak birkaç uygulamada dekoratif olabilecek dayanıklı bir kaplama sağlar. Astar emayede en önemli etken yapışkanlıktır. Bazı durumlarda yeterli yapışma astar emaye olmadan da elde edilebilir. Bunun için özel çelikler kullanılmalı ya da metallere ön yüzey işlemi uygulanmalıdır. Böylece astar emayenin neden olabileceği hatalar giderilmiş olur.

İyi bir astar emaye elde etmek için gerekli olan şartlar; borik asit (B_2O_3) içeriğinden dolayı çelik levhanın iyi ısıtılması, karbon monoksit (CO), karbon dioksit (CO_2), ve hidrojen (H_2) gazlarını gidermek için uzun pişirme aralığı, kaplamanın çok katmanlı pişirilmesi için yüksek pişirme stabilizesi, yapışmanın en iyi şekilde sağlanması için oksit içeriğinin (CoO %0,8 oranında ya da NiO %2 oranında) optimum olmasıdır.

Üst kat emayeler; estetik görüntüyü sağlayan, aynı zamanda kimyasal ve mekanik dirençleri veren kaplamalardır. Üst kat emayeler kullanım amaçlarına göre kendi aralarında çeşitli gruplara ayrılırlar. En çok kullanılan üst kat emayeler opak titan beyazlardır. Bu emayeler kendiliğinden, hiçbir boya katılmaksızın beyaz olarak kaplanan emayelerdir. Üst kat emaye atmosferik ve sıvı korozyona, yüzey sertliğine, aşınma dayanımına ve termal şoka karşı dayanıklılık ile birlikte özel renk ve görünüm özellikleri sağlamak için tasarlanmıştır. Pişmiş astar emaye katına veya astar emaye ile beraber pişirilen kata uygulanırlar. Üst kat emaye renklendirme oksitleri ile renkli ya da beyaz olarak opaklaştırılır. Genellikle parlak yüzeyli ve dış baskılara dayanıklıdır [1].

2.4 Emayeleme Prosesi

Şekil 2.4' deki şemaya göre, ergitme ve fritleme işlemleri frit tedarikçisi tarafından yapılır ve bu cam ince tabaka ya da toz halinde emayeleme yapan firmalardan sağlanır. Öğütme prosesi friti uygulamadan önce diğer parçalarla birleştirmek için emayeleme tesisinde yapılır. Öğütme, uygulama metoduna bağlı olarak yaş ya da kuru yöntem kullanılarak yapılabilir. Metalin üretimi ve temizlenmesi emaye tesisinde yapılır; bunları uygulama ve sonraki pişirme işlemleri takip eder [1].



Şekil 2.4 : Emaye üretim prosesindeki temel aşamalar [1].

2.4.1 Ergitme ve fritleme

Ergitme cam yapısına benzer bir yapı elde edinceye kadar emaye bileşimine giren hammaddelerin ergitilmesi olarak tanımlanır. Üniform bir cam yapının elde edilmesi için önceden belirlenmiş mineral ve kimyasal hammaddelerin doğru tartılması ve karıştırılması, ergitme ünitesinde uygun ısıtma hızlarının ve ısı dağılımının belirlenmesi gerekmektedir. Ergitme işlemi yığınlar halinde ya da sürekli 1150 °C-1350°C sıcaklık aralığında ergiticilerde yürütülür ve bunu su verme işlemi izler. Ergimiş cam öğütmeyi kolaylaştırmak için su ya da silindir ile soğutulur [1].

2.4.2 Emayenin öğütülmesi

Frit ve diğer ham maddeler seçilmiş uygulama prosesine uygun sulu çamur ya da toz elde etmek için karıştırılmalı ve boyutları küçültülmelidir. Bu aşama genellikle bilyeli değirmenlerde tamamlanır. Öğütme yaş ya da kuru şekilde, sonraki uygulama tekniğine bağlı olarak yapılır.

Emaye bilyeli değirmende öğütülerek hazırlanır. Bilyeli değirmenler, çelik gövdeli silindirlerdir. Bu silindirlerin içi çeşitli çaplarda bilyelerle doldurulmuştur. Değirmen döndüğü sürece içerisindeki bilyelerin hareketiyle öğütme işlemi sürer. Ancak, çelik değirmenin içi, bilye ve hammadde hareketiyle aşınacaktır. Aşınarak ham maddelerin içerisine karışan çeliğin emayeyi bozmasını önlemek amacıyla değirmen iç yüzeyi özel tuğlalar ve örgü taşları ile örülmüştür. Değirmen içi ve bilyeler aynı malzemeden seçilmelidir [1].

2.4.3 Metal altlığın hazırlanması

Emayeleme prosesinde önce çeliğin yüzeyinin dengeli ve iyice hazırlanması gerekir. Yüzeyhazırlama alkali temizleme, kum aşındırıcı püskürtme veya asitle aşındırmadan oluşabilir. Temizleme ve aşındırma aşamaları sırasıyla sıcak alkali deterjanları ve sıcak sülfürik asit kullanarak yapılabilir.

Emayeleme işlemi yapılmadan önce mamul yüzeyinin şekillendirme işlemi esnasında kullanılan yağdan ve diğer kirliliklerden arındırılması gerekir. Bu işlem peş peşe sıralanmış kaynar haldeki alkali ortamlarda gerçekleştirilir. Daha sonra %5-12 arası H_2SO_4 içeren ve 60-75 °C sıcaklığındaki asidik çözelti ortamında yüzeyin aşınması sağlanır. Asitle muamele neticesinde yüzeyde bir malzeme tahribatı gerçekleştirilir [1].

Kullanılacak emaye levhaları şartları; karbon yüzdesi düşük olmalıdır (Karbon yüzdesi yüksek olan levhalarda siyah lekeler, gaz çıkışı ve balık pulu atmaları meydana gelir), alümina ile söndürülmemiş olmalıdır (Alümina içeren levhalar kolaylıkla hidrojen tutarlar ve bu nedenle balık puluna yol açarlar), kompozisyon $C < \%0,09$; $Si, S, P < \%0,05$; $Cu < \%0,35$; $Cr < \%0,3$ içerikli olmalıdır [1].

2.4.4 Emayenin metal altlık üzerine uygulanma metotları

Emayenin metal altlık üzerine uygulanması birkaç metot kullanılarak gerçekleştirilebilir. Bu metotlar iki temel kategoride kuru ve yaş metot olarak toplanabilir.

Yaş uygulama metodu daldırma, akım kaplama, yaş püskürtme ve elektrostatik ıslak püskürtme gibi yöntemleri içerir. Kuru uygulama metotları ise dökme demir üstüne eleme, serpmeye ve çelik levha üstünde kuru elektrostatik püskürtme gibi yöntemleri içerir. Daldırma, püskürtme, elektrostatik ve vakum teknikleri uygulanan başlıca tekniklerdir. Daldırma yönteminde; mamul süspansiyon haldeki emayenin içine daldırılıp, çıkarılır. Karışımdaki katkıları sayesinde ayarlanan kıvama bağlı olarak metalin yüzeyine bir miktar süspansiyon yapışır [1].

Püskürtme yönteminde; ise mamuller asılı bir vaziyette otomatik olarak püskürtme kabinine ve oradan da kurutmaya taşınır [1]. Çözeltinin taşıyıcı üzerine püskürtülmesi esasına dayanır [17]. Püskürtme sistemi bir püskürtme kabini veya odasından, bir kompresörden, bir pistolden ve bir sıvı emaye deposundan oluşur.

Püskürtme yapılan tabancanın ucundaki deliklerin sayısı, deliklerin çapı, çözeltinin yoğunluğu, çözeltinin püskürtülme hızı ve püskürtme uzaklığı, kaplamanın kalitesini ve kalınlığını etkileyen önemli faktörlerdendir [17].

Püskürtme konusunda yapılan araştırmalar emayenin %33' ünün malzemeye çekildiğini, %59' unun ise kabinde kaldığını göstermiştir. Geri kalanın %7' lik kısmı emme donanımının içinde kalmakta %1' i ise tamamen kaybolmaktadır. Bu durumda emayenin yaklaşık olarak %66' sı kullanılamamaktadır. Bu kütlenin yeniden kazanılabilmesi ve işletmenin hijyenik nedenleri ile püskürtme kabini içine vantilatörlü bir emme donanımı yapılır. Sürekli üretim tiplerinde otomatik püskürtme yöntemi uygulanır. Otomatik püskürtme yöntemi dört tabancadan meydana gelen bir sistem ile yapılır. Parçalar konveyör ile püskürtme sisteminin önünden geçerler ve hiç el değmeden kurutmaya girerler. Kurutma mümkün olduğu kadar çabuk yapılmalı ve sıcaklığı 70 °C' yi aşmamalıdır [2]. Püskürtmenin elektrik alanının etkisi altında gerçekleştirilmesi ile tanelerin elektrostatik olarak yüklenmesi ve büyük oranda zıt yüklenmiş olan mamule doğru hareket edip yüzeye her taraftaaynı şekilde yapışması sağlanır. Döküm demirden yapılmış büyük mamuller pudralama yöntemi ile emayelenir [1].

Yaş uygulamalar için hazırlanacak emayenin ince film oluşturabilmesi için kullanılan ve yüksek sıcaklık gerektiren geleneksel yöntemler yerine daha kolay ince film oluşturabilmek için geliştirilmiş olan kimyasal yöntem vardır ve bu konuda araştırmalara devam edilmektedir. Bu kimyasal yöntem, başlangıç malzemesi olarak bir solüsyon içerdiği ve bu solüsyon kullanarak jel gibi bir yapı elde edildiği için Sol-Jel yöntemi adı altında toplanmıştır [17].

2.4.4.1 Sol-jel yöntemi

Sol-jel teknolojisi, farklı uygulama alanlarına yönelik olarak seramik, cam ve kompozit malzemelerin üretim tekniğine verilen genel isimdir [23].

Sol-Jel yöntemi, özellikle organik olmayan ince film kaplamalarında kullanılmaktadır. Sol-Jel yönteminin teknolojik olarak en önemli noktası; katılaşmadan önce çözeltinin, daldırma, döndürme ve püskürtme yaygın yöntemleri ile ince film hazırlanmasında ideal olmasıdır. Etkili ince film oluşturma tekniklerinden sol-jel yöntemi, geniş alanların kolayca kaplanabilmesi ve de çok katlı

filmlerin homojen şekilde oluşturulabilmesi bakımından geniş kullanım alanına sahiptir [17].

Sol-Jel yönteminde; metal alkoksit çözeltileri veya metal tuzları, nitratlar, hidroksitler ve oksitler gibi inorganik bileşikler belirli oranlarda su ve asitle birleştirilerek bir çözelti hazırlanır. Bu çözeltinin belirli sıcaklıklarda karıştırılması neticesinde çözelti içerisinde birbirini izleyen bir dizi kimyasal tepkime ve taneciklerin sahip olduğu yüzey yüklerinin elektrokimyasal etkileşimleri ile bir ağ meydana gelir (jelleşme) ve bu ağ gitgide büyüyerek ve sistem içerisindeki bütün noktalara ulaşarak komple bir yapı (jel) meydana getirir.

Sol; sıvı içerisinde koloidal katı taneciklerinin kararlı bir süspansiyonudur. Bu katı taneciklerin, büyük dispersiyon kuvvetlerine sahip olabilmesi için yeterince küçük olmaları gerekmektedir. Kolloid; kolloid olarak tanımlanan tanecikler gözle görülemeyecek kadar küçük 500 nm ve daha altındaki boyutlara sahip taneciklerdir. Bu tanecikler normal optik mikroskopla görülemezler. Jel; koloidal parçacıkların çöktürülmesiyle elde edilen ve bol miktarda su içeren çökeklere denir. Jel, katı ve sıvı faz arasında bir ara fazdır [23].

Polimerik yapıda veya sol partikülleri ile koloidal yapıda jel üretmek mümkündür. Sol hazırlama reçetesini; başlatıcı madde (metal alkoksit veya metal tuzu), solvent ve şelatlama maddesi oluşturmaktadır. Sol-jel işleminde şelatlama maddeleri katalizör görevi görürler, metal atomuna birkaç bağla bağlanabilirler. Sol-jel proseslerinde saydam solüsyonun hazırlanması hidroliz reaksiyonu ve kondenzasyon reaksiyonları ile gerçekleştirilmektedir.

Sol-jel işlem adımları; saydam solüsyon hazırlanması, jelleşme, kurutma, ısıtma işlemi veya oksidasyon ve katılaşma veya tavlama prosesidir. Jelleşme, bir solüsyonun jele dönüşmesi prosesidir. Sol-jel proseslerinde saydam solüsyon hazırlandıktan sonra kondenzasyon reaksiyonu ile polimerizasyon derecesi kritik bir değere ulaştığında sol partikülleri ile koloidal yapıda jel oluşturulur.

Jelleşme noktasında malzeme ansızın viskoz sıvıdan elastik özelliklerde bir materyale dönüşür. Jel, sıvı ile katı arasında bir formdur. Bir malzemenin jelleşme noktası viskozimetre ile ölçülebilir. Jelleşme sonrasında kurutma ile toz olarak veya ince film olarak üretilecek malzemenin yapısındaki solvent uzaklaştırılır. Yüksek sıcaklıkta ise oksidasyon ile homojen ve saf bir malzeme üretmek için yapıdaki

organik içerikler yakılarak uzaklaştırılır. Böylelikle atomik boyutta karışmış oksit filmi veya tozu üretilmiş olur. Katılaşma işlemi ile ise istenilen yüzey alanı, gözeneklilik ve kristal yapısında malzemeler üretmek mümkündür [24].

2.4.5 Kurutma

Kurutma prosesi eğer emayenin kendiliğinden kuruması için beklenirse metal altlık oldukça fazla oksitleneceği için uygulanır. Öte yandan bu doğal kuruma süresinin beklenmesi ekonomik olmayacaktır. Bunun yanı sıra pişirme fırının sıcaklığı kurumanı gerçekleştirebilmesi için çok yüksek değerlerde olacaktır. Bu, büyük bölgesel buhar basıncı farklılıkları meydana getirerek porselen emaye yüzeyini bozabilir. Bunlara ek olarak pişirme fırını su buharının yüksek konsantrasyonunu tolere edemez ve emayeleme hataları meydana gelebilir. Bu tür durumların meydana gelmesini engellemek için emaye kaplanmış yüzeyler pişirme işlemi öncesinde kurutma işlemi uygulanmalıdır [1].

Teorik olarak kurutmadaki olay emayedeki suyun buhar haline gelip emaye yüzeyinden uzaklaşmasıdır. Su molekülleri ıslak emaye yüzeyi üzerinde bir buhar filmi meydana getirip hava ile emaye yüzeyi arasına girerler. Bu su buharı tabakası etrafta sirküle eden hava vasıtasıyla emilerek götürülür. Kurutma için tatbik edilen ısı sırasıyla moleküllerin ıslak yüzeyi terk etme hızını, etraftaki havanın buhar yükleme kapasitesini ve zerreciklerinin emayeye sızmasını artırır. Etraftaki havanın görevi sadece taşıma işleminden ibarettir. Isıyı emaye tatbik edilmiş parçalara götürür ve su buharını da parçalardan alıp götürür [2].

Emaye yüzeyindeki suyun buharlaşması ile alt tabakalardaki sular yüzeye doğru sızmaya başlar ve yüzeydeki rutubet miktarını sabit tutarlar. Eğer yüzeydeki buharlaşma miktarı alt tabakalardan sızan su miktarından fazla ise, buharlaşma yüzeyi emaye tabakası içine nüfus edip emayenin gerilmesi dolayısıyla çatlaması gibi hasarlara sebebiyet verir. Kurutmanın iyi yapılmamasından ötürü, yavaş kurumalardaki metal paslanmaları ve çabuk kurumalardaki üst yüzeyde sertlikleri meydana getirdiği gibi patlamalar, yırtılma ve yarılmalar gibi arazlarla da karşılaşmak mümkündür.

En randımanlı çalışan kurutucular devamlı konveyör tipi kurutucular olup, ısıtması radyasyon ve konveksiyonla olur.

Kuru emaye uygulamalarında son yıllarda elektrostatik pudra gündeme gelmiştir. Elektrostatik pudra elektrik yükü alabilecek şekilde özel olarak hazırlanan fritin daha sonra silanol grubundan bir malzeme ile kaplanmasıyla elde edilir. Bu yağ pudraya elektrik yükünü tutmada yardımcı olduğu gibi hidrofob özelliğinden dolayı pudranın rutubet almasını önleyip ona belli bir akıcılık da verir. Bu tekniğin temeline göre elektronlar 60-90 kV' a bağlı bir korona elektrottan çevredeki gaz alana akarlar ve havadaki elementleri iyonize ederler. Bu anda oluşan pozitif yüklü azot iyonları negatif yüklü elektrot tarafından çekilip deşarj edilirler.

Negatif oksijen iyonları hava akımı içinde dağılmış frit partiküllerinin üzerinde depolanır ve onları negatif yükle yüklerler. Kaplanacak olan parça pozitif kutba bağlandığından frit partikülleri parçanın üzerinde depolanırlar. Negatif yükler çalışma parçasına transfer oldukça kaplama gerçekleşir. Belli bir kalınlığa ulaşıldığında parça daha fazla frit çekemez. Böylece kaplama kalınlığı kendi kendine sınırlanır. Elektrostatik pudranın birçok avantajı vardır. Banyo dairesine, kurutma fırınına ve değirmen dairesine gerek yoktur. Dolayısıyla daha az kapalı alana gereksinim duyulmaktadır. Enerji ve işçilikten tasarruf edilmektedir. Ayrıca ürün tüketimi de yaş sistemlere göre daha az olmaktadır. Yaş uygulamada m²' de 600 gr emaye kaplanırken elektrostatik pudrada bu m²' de 420-440 gr olmaktadır. Değirmen katkıları (kil, kuart gibi) olmadığı için bunların emaye yüzeyindeki kötü etkileri ortadan kalkmakta, camsı bir görünüm kazanmaktadır. Ayrıca portakal kabuğu da bu yöntemde oluşmamaktadır [2].

2.4.6 Pişirme

Pişirme evresi astar kaplama için yeterli yapışma sağlandığında ve uygun kabarcık yapısı elde edildiği zaman tamamlanmış olarak düşünülür. İyi bir kabarcık yapısı kaplamanın kalınlığından yarısından daha az bir ortalama boyut ile küresel gözeneğin eşdeğer boyut dağılımını içerir. Aşırı pişirme iğne deliği (pinhole) hatası olarak da bilinen yüzey hatalarına neden olan büyük kabarcıklar ile sonuçlanabilir. Aşırı pişirme ek kristal gelişimine ve anatazdan rutil ek bir dönüşüme neden olur. Bu değişiklikler rengi ve yansıtmayı değiştirir [1].

Emayenin pişme esnasında metale yapışmasını Dietzel şu şekilde açıklar: Pişme esnasında sıvılaştıran emaye demirin yüzeyinde meydana gelen demiroksit tabakasını çözer. Bu olay sonunda metalik demir, emaye içinde bulunan kobalt oksidi kobalt

metali haline indirger. O zaman sıvı emayede Fe ve Co metalleri arasında 0,33 voltluk bir elektrik akımı çıkaran bir galvanik element bulunur. Burada Fe negatif, Ni ve Co' da pozitif kutupları oluştururlar. Burada akım Fe' den Ni ve Co eriyiklerine doğru akmaktadır. Bu galvanik akım vasıtasıyla köşeli derinlikler oluşur. Bunların içine emaye dolar ve mekanik olarak tutunur. Kısacası yapışma mekanik, kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonların üçünün bir araya gelmesiyle sağlanır [2].

Emayeleme Esasları;

- Bileşim uygun bir sıcaklıkta homojen, viskoz bir cam olacak şekilde ergitilmelidir.
- Ergitme sırasında ve ergitmeden sonra kaplama, ara yapışma tabakası oluşturmak için alttabaka ile tepkimeye girmelidir. Bu tepkimeyi gerçekleştirmek için yapıştırıcı oksitler denilen kaplama parçaları porselen emayelere eklenebilir. Bu eklemede doğru etkileşim miktarının belirlenmesi gereklidir. Eğer çok az ise kaplama düşecek, çok fazla ise gövdenin ya da kaplamanın bileşimi aşınacaktır.
- Yapışma emayelemede temel bir prosestir. Ayrıca ısı genleşme kuralları ile kaplamaları alt tabakaya sabitleme de göz önünde bulundurulmalıdır.
- Pişirilen malzemeyi soğutmada tüm kaplama alt tabakayla temas halindedir. Eğer kaplamanın ve alt tabakanın genleşme katsayıları birbirine yeteri kadar yakın değil ise, gerilme ve gerilmeler meydana gelecektir. Bu durumda pul pul dökülme ya da çatlama gibihatalar ile sonuçlanacaktır. Kaplama ve alt tabakanın genleşme katsayılarının birbirine yakın olması istenmesine rağmen bunlar aynı da olmamalıdır. Soğuma esnasında kaplama alt tabakadan daha az küçülür ve bundan dolayı alt tabaka sıkışır. Kaplamanın düşük bir yüzey gerilimi olması gerekir, böylece alt tabaka üstünde aynı şekilde dağılabilir ve kenarlardan ya da deliklerden sızmaz [1].

2.5 Emaye Uygunluk Testleri

Emaye uygulanan parçalar bütün operasyonları bittikten sonra kalite ve mukavemet testlerine tabi tutulurlar. Bu testler kaplanan emayeli eşyanın kullanım amacına göre değişir. Örneğin sobalar için termal şoka mukavemet testi, darbe testi ve emaye kalınlık testi yeterli olabilir.

Termal şoka etki eden faktörleremayenin termal genişmesi, kalınlığı, yüzeye yapışma kuvvetidir. Örneğin porselen emaye kaplamalar için bu metot ASTM C 385' e göre yapılır ve değerlendirilir.

Darbe dayanımıbelirli bir ağırlığın, belirli bir yükseklikten düşürülmesiyle metal yüzeyinden ayrılan emaye durumunu tespit etmektedir.

Emaye kalınlık testlerinde kalınlık mikron cinsinden direkt olarak okunur. Porselen emaye kaplamalar için bu metot DİN 51155 standartlarına göre yapılır ve aynı standarda göre değerlendirilir [2].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

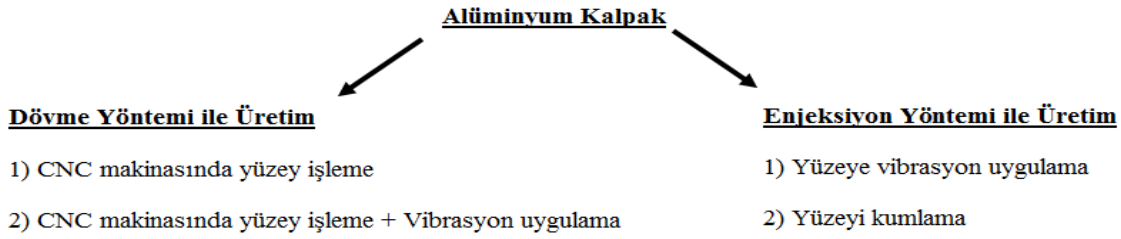
Çalışmalara öncelikle kaplama yapılacak uygun malzemenin ve üretim yönteminin belirlenmesi ile başlanmıştır. Daha sonra sırasıyla emayede kullanılacak uygun frit çeşidinin, fırınlama sıcaklığının, TiO_2 miktarı ve uygulama yöntemlerinin kaplama kalitesine etkisi ile ilgili çalışmalar yürütülmüştür.

3.1 Kaplama Yapılacak Alüminyum Kalpak Üretimi

Deneysel çalışmalarda kullanılan kalpaklar evsel pişirme ocaklarında kullanılmak üzere tasarlandığı için üretilecek kalpakların sıcaklık dayanımlarının yüksek (550-580°C) olması gerekmektedir. Ayrıca, kaplama çalışmalarında uygulanacak pişirmesıcaklıklarının standart alüminyum malzemelerin performansına uygun olmadığı bilinmektedir. Bu nedenle, bu çalışmada kullanılan kalpaklar standart alüminyum malzemelere göre sıcaklık dayanımı daha fazla olan ve piralolarak adlandırılan özel karışımlı bir alüminyumdan üretilmiştir. Kullanılan piral malzemenin bileşimi silisyum (%0,3), demir (%0,6), bakır (%0,05), magnezyum (%0,01), nikel (%2,5), mangan (%2,5), titanyum (%0,17), kurşun (%0,005), çinko (%0,04), kalsiyum (%0,003), bor (%0,025), kadmiyum (%0,012), kobalt (%0,07), galyum (%0,01) ve az miktarlarda da berilyum, lityum, stronsiyum, vanadyum, sodyum, bizmut ve zirkonyumdan oluşmakta; bu bileşenlerin uygun oran ve şekilde karıştırılması sayesinde de sıcaklık dayanımı standart alüminyum malzemeye göre daha yüksek olmaktadır.

3.1.1 Kullanılan cihazlar

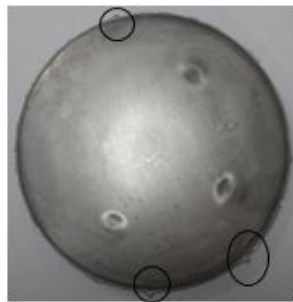
Deneylerde kullanılacak alüminyum malzemenin belirlenmesinden sonra, kalpaklara istenilen şeklin verilmesi için kullanılacak en uygun üretim yönteminin belirlenmesi çalışmaları yürütülmüştür.



Şekil 3.1: Al kalpak üretim yöntemleri.

Alüminyum kalpaklar, Şekil 3.1’ de açıklandığı gibi ilk olarak Özsakız marka pres makinasında dövme yöntemi uygulanarak elde edilmiştir. Bu yöntemle göre, külçe halinde satın alınan piral malzemeler belirli uzunluklarda kesildikten sonra pres makinasına alınır ve her külçeye, makinanın ağız kısmındaki kalıba uygun şekilde dövme işlemi uygulanarak kalpak üretimi gerçekleştirilir. Dövme yöntemiyle üretimde, kalpak kenarlarında çapak denilen malzeme parçaları kalmaktadır. Bu nedenle, bu yöntemle üretilen kalpakların üretim fazlalıkları CNC makinelerinde yüzey işleme uygulamasıyla giderilir. CNC makineleri verilen komuta göre parçaya çok hassas boyutlarda kesme, bükme, delik açma gibi işlemler uygulayan bilgisayar kontrollü cihazlardır.

Kaplama işlemi yüzeye uygulandığından, kaplama yapılacak yüzeyin pürüzlülüğü kaplama kalitesini etkileyecek bir parametredir. Kaplama yapılacak malzemenin belirli pürüzsüzlükte olması beklenmektedir. Bu nedenle, dövme yöntemiyle üretilen kalpakların bir kısmına fazla olan yüzey pürüzlülüklerini gidermek için vibrasyon uygulanmıştır. Vibrasyon işleminde, derin bir hazne içinde bulunan parlatma taşları arasına atılan kalpaklar haznenin sürekli dönmesi sırasında taşlar ile temas eder ve sürtünmenin etkisiyle yüzeyleri temizlenerek pürüzlülüklerin azaltılması sağlanır. Şekil 3.2’ de dövme yöntemiyle üretilen kalpakların çapakları temizlenmeden önceki görünüşü; Şekil 3.3’ de ise dövme yöntemiyle üretimde kullanılan cihazlar gösterilmektedir.



Şekil 3.2: Dövme yöntemiyle üretilen Al kalpak.

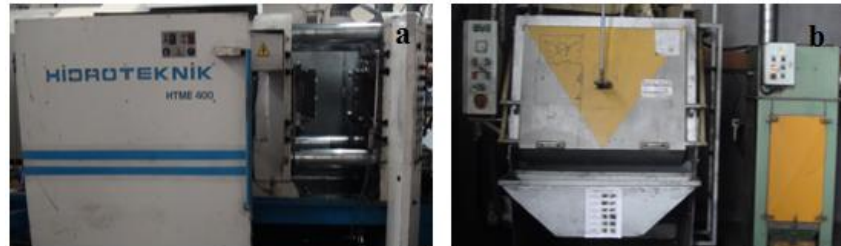


Şekil 3.3: Dövme yöntemi ile üretimde kullanılan cihazlar.

a:Dövme işleminin gerçekleştiği cihaz, b: CNC yüzey işleme cihazı
c:Vibrasyon makinası

Alüminyum kalpakların üretilmesinde kullanılan ikinci yöntem ise metal enjeksiyon yöntemi olup, bu çalışmalarda Hidroteknik markalı alüminyum enjeksiyon makinası kullanılmıştır. Metal enjeksiyon yöntemi, yüksek sıcaklıkta ergitilen metal hammaddenin belirli ölçülerde cihaz içindeki hazneye hızlıca aktarılması ve hazneden de şekil alacağı kalıba enjeksiyon edildikten sonra kalıbın soğutulması esasına dayanmaktadır.

Enjeksiyon yöntemi ile üretilen kalpakların bir kısmının yüzey pürüzlülükleri vibrasyon cihazında giderilirken, bir kısmı için vibrasyon yöntemine göre daha fazla aşındırma işlemi yapan kumlama yöntemi kullanılmıştır. Böylelikle farklı uygulamaların etkisi incelenmesi amaçlanmıştır. Şekil 3.4 enjeksiyon yöntemi ile üretimde kullanılan cihazları göstermektedir.



Şekil 3.4: Enjeksiyon yöntemi ile üretimde kullanılan cihazlar.

a:Enjeksiyon işleminin gerçekleştiği cihaz, b: Kumlama işleminde kullanılan cihaz

3.2 Emayede Kullanılan Kimyasal Malzemeler ve Karışımının Hazırlanması

3.2.1 Kullanılan kimyasal malzemeler

Frit

Emaye karışımının hazırlanmasında kullanılan frit tozları ticari ürünler olup, bu çalışmada GİZEM FRİT A.Ş. tarafından üretilen 1922, 1934, 1974 ve 1971 kodlu ürünler kullanılmıştır. Bu fritlerin temel bileşenleri lityum oksit, sodyum oksit, potasyum oksit, vanadyum oksit, silisyum dioksit, titanyum dioksit, alüminyum oksit ve bor oksitler olup, farklı kodlardaki ürünlerde bileşenlerin oranları değişmektedir.

Emaye yapımında kullanılan hammaddeler özelliklerine göre üç gruba ayrılırlar [25]:

- Bazik bileşenler: RO ve R₂O olarak gösterilen PbO, CaO, ZnO, BaO, MgO, K₂O, Na₂O, Li₂O gibi bileşenler.
- Amfoterik bileşenler: Hem asidik, hem bazik özellik gösteren ve R₂O₃ olarak gösterilen bileşenler. Al₂O₃ bu bileşenlerin en genel temsilcisidir.
- Asidik Bileşenler: Camsı yapı oluşumunu sağlayan ve RO₂ olarak gösterilen SiO₂, B₂O₃ gibi bileşenler.

Emaye moleküler yapısı Seger Formülü ile $1.0 \text{ RO} \cdot \text{R}_2\text{O} \cdot x \text{R}_2\text{O}_3 \cdot y \text{RO}_2$ şeklinde gösterilmektedir [25].

Potasyum ve Sodyum Oksit (K₂O ve Na₂O): Emayede eritici olarak kullanılırlar. Yüksek genleşme katsayılarına sahip olduklarından sırlarda çatlama hatasına yol açarlar. Alkali sırların yumuşamaya başladığı sıcaklık ile tam erimenin olduğu sıcaklık aralığı dardır.

Sırlarda kullanılan potasyum ve sodyum oksit hammaddeleri potasyum karbonat (K₂CO₃), potasyum nitrat (KNO₃), ortoklasfeldspat (K₂O·Al₂O₃·6SiO₂), kristal soda (Na₂CO₃·10H₂O), kristal boraks (Na₂O·2B₂O₃·10H₂O), albitfeldspat (Na₂O·Al₂O₃·6SiO₂) olarak sayılabilir.

Lityum Oksit (Li₂O): Eritici olarak kullanılır. Genleşme katsayısı diğer alkalilere göre daha düşüktür. Emayeyeparlaklık sağlar. Sırlarda kullanılan lityum oksit hammaddeleri: lityum karbonat (Li₂CO₃), lityum silikat (Li₂OSiO₂), lityum alüminat (Li₂OAl₂O₃).

Alüminyum Oksit (Al_2O_3): Emaye bileşiminde yer alan temel oksittir. Hem asitlerle hem de bazlarla reaksiyon oluşturabilir. Bileşimdeki miktarı arttıkça emayenin erime sıcaklığı artar. Emayenin sıcaklığa dayanımını ve mekanik direncini artırır. Isıl genleşmeyi azaltır ve sertlik verir. Sırlarda kullanılan alüminyum oksit hammaddeleri: alüminyum oksit (Al_2O_3), saf kaolin ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$).

Silisyum Dioksit (SiO_2): Tüm emaye bileşimlerinde yer alan oksittir. Camsı yapı oluşturucu olarak görev yapar. Ancak bu görevini bazik oksitlerle uygun oranlarda birleştiği zaman gerçekleştirir. Sır çatlağını önler. Sırlarda kullanılan silisyum oksit hammaddeleri: kuvars (SiO_2), saf kaolin ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$).

Bor Oksit (B_2O_3): Camsı yapı oluşturucu olarak görev yapar. Erime sıcaklıklarını düşürür. Çok miktarda kullanıldığında bor tülü adı ile bilinen beyaz örtücülük ortaya çıkar. Bor oksitli emaye kaplamalar çizilmeye karşı dirençli, parlak yüzeyli ve geniş bir erime aralığına sahiptir. Sırlarda kullanılan bor oksit hammaddeleri: kalsiyum borat ($CaOB_2O_3 \cdot 6H_2O$), kristal boraks ($Na_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 10H_2O$), borik asit ($B_2O_3 \cdot 3H_2O$), çinko borat ($ZnO \cdot 2B_2O_3$), pandemit ($2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3H_2O$), kolemanit ($2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$), üleksit ($Na_2O \cdot 2CaO \cdot 5B_2O_3 \cdot 12H_2O$) [25].

Literatürde farklı frit tozlarının bileşimlerine ait örnekler mevcuttur. Weizhong ve arkadaşlarının yaptığı emaye kaplama çalışmalarında [4] kullanılan fritin bileşimi Çizelge 3.1’ de verilmiştir.

Çizelge 3.1: TiO_2 ’ li opak emayenin kimyasal bileşimi [4].

Bileşen	SiO_2	Al_2O_3	B_2O_3	TiO_2	K_2O	Na_2O	Na_2SiO_4	P_2O_5
Bileşim % ağı.	43.8	1.0	18.0	18.5	1.0	8.5	7.0	2.2

Bu çalışmada kullanılan fritler ise ticari ürün olduğundan içeriklerindeki bileşim oranları gizli tutulmaktadır. Ancak, bileşim oranları değiştikçe fritlerin termal dayanımları ve pişme sıcaklıklarının değiştiği bilinmektedir.

Çizelge 3.2’ de gösterildiği gibi karışımdaki bor oksit miktarının artması çinilerde gerekli fırınlama sıcaklığını düşürmektedir. Ancak, belirli miktardan fazla boroksit kullanılması durumunda kaplama yüzeyinde iğne deliği şeklinde kabarcıklar oluşmaktadır [26].

Çizelge 3.2 : Bor oksit (B_2O_3) miktarı ile fırınlama sıcaklığı arasındaki ilişki [26].

Proses	Fritteki B_2O_3 içeriği(% ağı.)	Pişirme artları (sıcaklık/zaman)
Duvar çinileri-geleneksel çift pişirme	8-20	(980-1000)°C/(360-720) dk
Duvar çinileri- hızlı çift pişirme	4-10	(1060-1080) °C/(30-55) dk
Duvar çinileri-hızlı tek pişirme	3-6	(1100-1120) °C/(35-55) dk
Kumtaşı döşeme çinileri-hızlı tek pişirme	0-3	(1140-1180) °C/(35-55) dk

Demir Oksit

Emaye kaplamaların farklı renklerde elde edilmesi amacıyla farklı renklerde renk pigmentleri kullanılmakla birlikte, bu çalışmada yine GİZEM FRİT A.Ş.' den temin edilen K-19 kodlu kırmızı renkli demir oksit bileşiği kullanılmıştır. Karışımda 8gr/100gr frit olacak şekilde demir oksit kullanılmıştır. Bu oran, kaplamadan istenen renk tonuna göre artırılabilir ya da azaltılabilir.

Sodyum Metasilikat

Emayenin yüzeyde sabitlenmesini sağlamak amacıyla karışımda 1gr/100gr frit oranında kullanılmıştır.

Potasyum Hidroksit

Emaye karışımının pH' ını ayarlanmak amacıyla 1gr/100gr frit oranında kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan emaye karışımının pH değeri 10,5-11 arasında sabit tutulmuştur.

Titanyum Dioksit

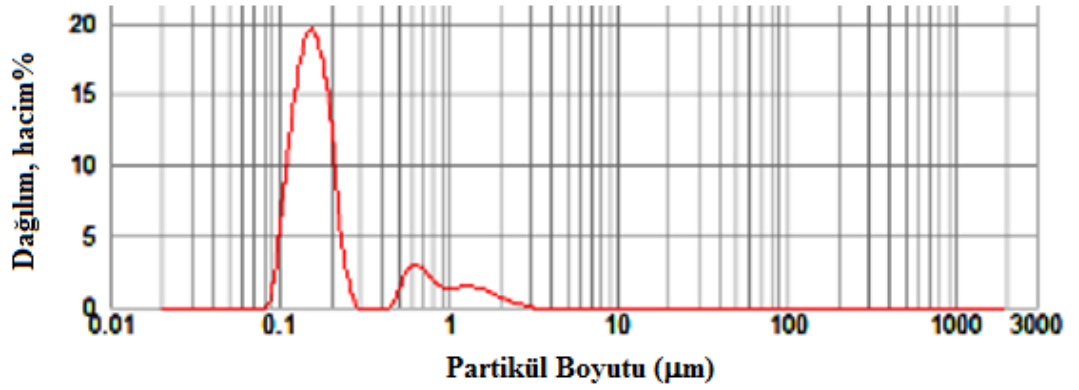
Kaplama çalışmalarında emayeye kendi kendini temizleme özelliği kazandırılması amacıyla emayede farklı oranlarda ve farklı fiziksel yapıda (toz ve dispersiyon) TiO_2 kullanılmıştır.

Kaplamalarda kullanılmak üzere GİZEM FRİT A.Ş. den temin edilen toz TiO_2 yüzey alanı ve partikül boyutları Mastersizer 2000 cihazında ölçülmüş olup, değerleri Çizelge 3.3' de ve tane boyut dağılımı Şekil 3.4' te verilmiştir.

İnce film kaplamalarında kullanılan dispersiyon ise TIPE firmasından temin edilmiş olup, dispersiyondaki anataz yapısındaki TiO_2 ' nin özellikleri Çizelge 3.4' te verilmiştir.

Çizelge 3.3 : Deneyisel çalışmalarda kullanılan toz TiO_2 özellikleri.

Spesifik yüzey alanı, (m^2/g)	Yüzey ağırlıklı ortalama partikül boyutu, (μm)	Hacim ağırlıklı ortalama partikül boyutu, (μm)
34,4	0,174	0,305



Şekil 3.5 : Toz TiO_2 partikül boyut dağılımı.

Çizelge 3.4 : İnce film kaplamasında kullanılan dispersiyondaki TiO_2 ' nin özellikleri [27].

Spesifik yüzey alanı, (m^2/g)	Ortalama partikül boyutu, (nm)
160 ± 30	< 8

3.2.2 Emaye karışımının hazırlanması

Kaplama çalışmaları için kullanılan emaye karışımının hazırlanmasındaki bileşenler ve bileşim oranları Çizelge 3.5' te verilmektedir.

Alüminyum kalpak ve plakaların emaye karışımı ile kaplanmasında püskürtme yöntemi kullanılmıştır. Bu amaçla, emaye karışımı hazırlandıktan sonra püskürtme işleminin gerçekleştirileceği pistoleye alınarak uygulamaya hazır hale getirilmiştir.

Çizelge 3.5 : Emaye karışımı bileşenleri ve bileşim oranları.

Temel Bileşenler	İlave TiO ₂ siz Bileşim (% ağı.)	1.TiO ₂ ' li Bileşim (% ağı.)	2.TiO ₂ ' li Bileşim (% ağı.)
Frit*	60,24	58,14	56,18
Demir Oksit	4,82	4,65	4,49
Potasyum Hidroksit	0,6	0,58	0,56
Sodyum Metasilikat	0,6	0,58	0,56
Saf su	33,74	32,56	31,46
İlave TiO ₂	0	3,49**	6,75***

*Deneylerde kullanılan 1971 kodlu fritin TiO₂ içeriği % 15-20, 1922 kodlu fritin TiO₂ içeriği ise % 20-25 arasındadır.

**100 gr frit için 6 gr TiO₂ kullanılması durumunda elde edilen bileşim oranıdır.

***100 gr frit için 12 gr TiO₂ kullanılması durumunda elde edilen bileşim oranıdır.

3.3 Kaplama, Kurutma ve Pişirme İşlemleri

Deneyisel uygulamalar için ilk olarak karıştırma kabına Çizelge 3.5' deki oranlara uygun olarak frit, su, demir oksit, sodyum metasilikat, potasyum hidroksit ve titanyum dioksit koyulmuş ve karışım sabit hızdaki karıştırıcı ile 20 dakika boyunca karıştırılarak istenilen özellikteki emaye karışımı elde edilmiştir.

İkinci adım olarak kaplamanın yapılacağı Al kalpak yüzeyi, emayenin yüzeye yapışmasını etkileyebilecek her türlü oksit ve yağ tabakasını uzaklaştırmak amacıyla alkol ve saf su ile yıkanmıştır.

Yüzeyleri temizlenerek kaplamaya uygun hale getirilen kalpaklar püskürtme kabinine alınarak üzerlerine belirli bir açıdan pistole denilen tabanca ile emaye karışımı püskürtülmüştür. Şekil 3.6' da kaplamanın yapıldığı kabin gösterilmiştir.



Şekil 3.6 : Kaplamaların yapıldığı kabin.

Kaplama işlemi sonrasında, alüminyum malzeme 80°C' ye ısıtılmış olan etüvde yüzeyi kuruyana kadar (10 dakika) tutulmuş, daha sonra karışımında kullanılan frit tipine uygun olarak belirlenmiş olan emaye pişirme sıcaklığındaki (560-575°C)

tavlama fırınında 10 dakika pişirilmiştir. Pişirme sıcaklığı emaye karışımında kullanılan frite göre farklılık göstermiştir. Çizelge 3.6 farklı koddaki fritlerin pişme sıcaklıklarını göstermektedir.

Çizelge 3.6 : Farklı koddaki fritlerin pişme sıcaklıkları.

Frit Kodu	1922	1934	1971	1974
Pişme Sıcaklığı (°C)	560 °C	570	565-570	575

Pişme sıcaklığı kaplama kalitesini etkileyen önemli bir parametredir. Pişme sıcaklığına uygun pişirilmeyen kaplamalarda camsı yüzey elde edilememektedir. Şekil 3.7 fırınlama sıcaklığından daha düşük sıcaklıklarda(565°C) pişirilen 1934 kodlu frit ile yapılan kaplamanın görünüşü göstermektedir. Görüldüğü gibi kaplama yüzeyi mattır ve istenilen camsı yüzey elde edilememiştir. Bu nedenle kaplamalar, Gizem Frit A.Ş. tarafından tavsiye edilen sıcaklıklarda pişirilmiş ve istenilen yüzey kalitesinde kaplamalar elde edilmiştir.



Şekil 3.7 : 1934 kodlu frit içeren emaye karışımı ile kaplanıp 565°C de pişirilen kalpak.

Bahsedilen pişirme süresi ise denemeler yapılarak elde edilen optimum süredir. Bu sürenin daha az olması, emayenin pişmesi için yeterli olmamakta ve emayede istenen camsı yüzey oluşmamaktadır. Pişme süresinin daha fazla olması ise emayedeki renk pigmentlerinin yanmasına neden olarak emaye renginin kararmasına neden olmaktadır. Ayrıca kaplamaların uygun sıcaklıklarda pişirilmemesi durumunda da kaplamada istenilen camsı yüzey elde edilememektedir. Şekil 3.8 uygun sıcaklık ve sürede pişirilen 1922 kodlu frit içeren emaye kaplı kalpakları; Şekil 3.9 ise bu kalpakların oda koşullarında soğuduktan sonraki görünüşlerini göstermektedir.



Şekil 3.8 : 1922 kodlu frit içeren emaye kaplı kalpak (sıcak).



Şekil 3.9 : 1922 kodlu frit içeren emaye kaplı kalpak (oda koşullarında soğumuş).



Şekil 3.10 : 1974 kodlu frit içeren emaye kaplı kalpak.

Uygun pişme sıcaklıklarında pişirilen 1974, 1971 ve 1922 kodlu fritleri içeren emaye karışımları ile yapılan kaplamalarda da pişirildikten sonra istenen camsı emaye yüzeyin olduğu görülmüştür. Ancak, 570°C ve üzeri fırınlanma sıcaklıkları kalpaklarda pişirme işlemleri sırasında kabarma potansiyeli oluşturmaktadır. Yapılan çalışmaların çoğunda bu kabarma sorunuyla karşılaşmıştır.

Şekil 3.10, 1974friti içeren kaplamayı; Şekil 3.11 1971 kodlu frit içeren kaplamayı ve Şekil 3.12 ise 1934 kodlu frit içeren kaplamayı göstermektedir.

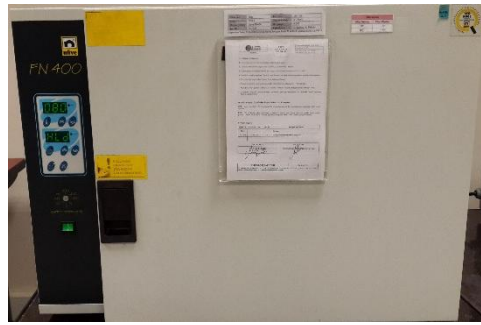


Şekil 3.11 : 1971 kodlu frit içeren emaye kaplı kalpak.



Şekil 3.12 : 1934 kodlu frit içeren emaye kaplı kalpak.

Şekil 3.13 kaplamaların kurutulduğu etüvü, Şekil 3.14 ise kaplamaların pişirildiği tavlama fırını göstermektedir.



Şekil 3.13 : Kaplamaların kurutulduğu etüv.



Şekil 3.14 : Kaplamaların pişirildiği tavlama fırını.

3.4 Kaplama Kalınlığının Ölçülmesi

Kaplamalar oda koşullarında soğuduktan sonra Coating Thickness Tester cihazıyla (Şekil 3.15) kalınlıkları ölçülerek yapılan kaplamanın homojen olup olmadığı belirlenmiştir. Kaplama kalınlığının ölçülmesi için öncelikle cihaz, kalpakların alt yüzüne bastırılarak sıfırlanır. Bu sayede cihazın kaplama yapılan malzemenin kalınlığını ölçmesi engellenmiş olunur. Daha sonra kaplama yapılan yüzeye(kalpak üst yüzeyi) bastırılan cihazın kalpak yüzeyinden itibaren kalınlık ölçümü yapması

sağlanır ve cihaz ekranından kaplama kalınlığı okunur. Coating Thickness Tester cihazı ile kaplama kalınlıkları ölçülerek kaplamalar arasından homojen olanlar belirlenmiş ve çalışmalarda sadece seçilen bu homojen kaplamalar kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan kalpakların kalınlıkları 50-60 µm arasındadır. Kalın yapılan kaplamalarda gerekli emaye pişirme süresi artmakta ve kalpak yüzeyinde yıgılmalar oluşarak estetik görünüm bozulmaktadır.



Şekil 3.15 : Kaplama kalınlığı ölçümünde kullanılan cihaz.

3.5 Kaplamalara Termal Dayanım Testleri Uygulanması

Faklı kodlardaki fritlerle kaplamalar yapıldıktan sonra emaye kaplı bu kalpakların termal dayanımları test edilmiştir.

Termal dayanım testlerinde, emaye içeriğindeki frit bileşimine uygun sıcaklıklarda pişirilen kalpaklar soğutulduktan sonra evsel pişirici ocak gözüne yerleştirilmiş ve üzerine tencere koyulmadan ve tencere koyularak toplamda 1 saat yakılmıştır. 1 saat sonrasında kaplamada herhangi bir deformasyon olup olmadığı incelenmiş ve termal dayanıma karşı dirençleri karşılaştırılmıştır. Bu test sonucuna göre hangi koddaki frit ile yapılan kaplamanın daha kaliteli olduğu belirlenmiş ve kaplama işlemlerinde seçilen bu fritlerle çalışılmasına karar verilmiştir. Şekil 3.16 kalpaklara uygulanan termal dayanım testlerini göstermektedir.



Şekil 3.16 : Kalpaklara uygulanan termal dayanım testleri.

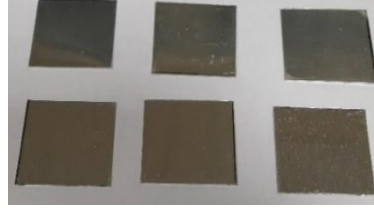
3.6 Kaplamalara Fotokatalitik Özellik Kazandırılması

Anataz yapısındaki TiO_2 ' in diğer kristal yapılarına göre daha fazla fotokatalitik özellik göstererek kendi kendini temizleme özelliği kazandırdığı bilinmektedir [20]. Bu deneysel çalışmada da emaye kaplı alüminyum kalpaklara kendi kendini temizleme özelliği kazandırmak amacıyla nano boyutlu anataz formunda toz ve dispersiyon halindeki TiO_2 ' ler kullanılmıştır.

3.6.1 Fotokatalitik özellikli kaplamaların hazırlanması

Kaplanmış numunelerin kendi kendini temizleme özelliği Weizhong ve arkadaşları [4] tarafından tanımlanan bir yöntemle test edilmiştir. Buna göre;

- Öncelikle, alüminyum kalpaklardan 250 ml' lik beherlerin içerisine rahatlıkla sığmaları amacıyla 50mm*50mm*1mm ebatlarında levhalar kesilerek test numuneleri hazırlanmıştır. Kaplamada kullanılan bu levhalar Şekil 3.17 ve Şekil 3.18' de gösterilmiştir.



Şekil 3.17 : Kaplamada kullanılan levhalar.

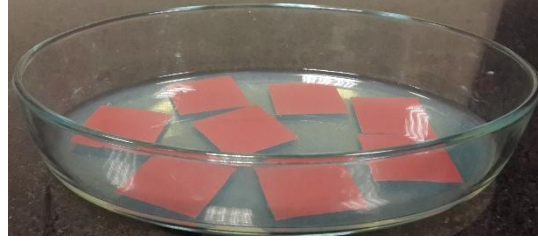
- Yapısında farklı oranlarda TiO_2 içeren 1971 (% 15-20) ve 1922 (% 20-25) kodlu fritler ile ayrı ayrı emaye karışımları hazırlanarak, her bir karışımla alüminyum levhalar kaplanmış; kaplama sonrası daha önce açıklanan kurutma ve pişirme işlemleri (10 dakika 80 °C' ye ısıtılmış etüvde kurutma, 10 dakika 560 °C' deki tavlama fırınında pişirme) uygulanmıştır. Bu kaplamalardan homojen olanlar arasından sekizer adet seçilmiştir. Daha önce de belirtildiği gibi emaye karışımı belirli oranlarda frit, sodyum metasilikat, potasyum hidroksit, demir oksit ve su karışımından oluşmaktadır. Ancak emaye için kullanılan frit çeşidi emaye kaplamadan beklenen özelliklere göre farklılık göstermektedir. Örneğin emaye kaplamanın daha dayanıklı ya da daha parlak olmasına göre ya da korozyon dayanımının daha fazla olmasına göre fritlerin içeriğindeki farklı oksitlerin oranları değişmektedir. Ticari

olarak satılan fritlerin bir kısmının bileşiminde farklı oranlarda TiO_2 bulunmaktadır. Bu çalışmalarda kullanılmak üzere GİZEM FRİT A.Ş.' den temin edilen 1971 ve 1922 kodlu frit çeşitleri farklı oranlarda TiO_2 içermeleri nedeniyle tercih edilmişlerdir.

- Yapısında farklı oranlarda TiO_2 içeren 1971 ve 1922 kodlu fritler ile ayrı ayrı hazırlanan emaye karışımları içerisine 6gr/100gr frit olacak şekilde nano boyutta toz TiO_2 ilave edilmiş ve ek TiO_2 katkılı emaye karışımları elde edilmiştir. Her iki çeşit emaye ile yine kaplamalar yapılmış ve homojen olanlar arasından sekizer adet seçilerek aynı kurutma ve pişirme işlemleri (10 dakika 80 °C' ye ısıtılmış etüvde kurutma, 10 dakika 560 °C' deki tavlama fırınında pişirme) uygulanmıştır.
- Yapısında farklı oranlarda TiO_2 içeren 1971 ve 1922 kodlu fritler ile ayrı ayrı hazırlanan emaye karışımları içerisine 12gr/100gr frit olacak şekilde nano boyutta toz TiO_2 ilave edilmiş ve daha yüksek miktarda TiO_2 katkılı emaye karışımları elde edilmiştir. Her iki çeşit emaye ile yine kaplamalar yapılmış ve homojen olanlar arasından sekizer adet seçilerek aynı kurutma ve pişirme işlemleri uygulanmıştır. Böylece; sekiz adet 1971 friti ile kaplı levha, sekiz adet 1922 friti ile kaplı levha, sekiz adet 1971 friti+6 gr TiO_2 içeren karışım ile kaplanmış levha, sekiz adet 1922 friti+6 gr TiO_2 içeren karışım ile kaplanmış levha, sekiz adet 1971 friti+12 gr TiO_2 içeren karışım ile kaplanmış levha, sekiz adet 1922 friti+12 gr TiO_2 içeren karışım ile kaplanmış levha olmak üzere 48 numune hazırlanmıştır.
- Pişirilen her bir çeşit kaplamadan dört adet alınarak TiO_2 dispersiyonuna daldırılmış ve 5 dakika boyunca dispersiyonda bekletilerek yüzeyde ince film halinde kaplanması sağlanmıştır. 5 dakika sonunda dispersiyondan çıkarılan kaplamalar ilk olarak etüvde 40 dakika kurutulmuş ve daha sonra ise tavlama fırınında 1 saat pişirilmiştir. Levhalara daldırma yoluyla ince film halinde TiO_2 kaplanması görüntüleri Şekil 3.19' da gösterilmiştir.



Şekil 3.18 : Farklı özellikteki kaplamalarda kullanılan levhalar.



Şekil 3.19 : Daldırma yoluyla yüzeye ince film halinde TiO_2 kaplanması.

3.6.2 Kaplamaların fotokatalitik özelliklerinin belirlenmesi

Fotokatalitik özelliklerin test edilmesi için,yapılan kaplamaların her biri içerisinde 10,4 mg/L konsantrasyonuna sahip 150 ml metil oranj çözeltisi bulunan beherlere yerleştirilmiş ve farklı sürelerde (2, 4, 8 ve 14 saat) Şekil 3.20’ de görülen Vilber Lourmat marka Bio-Link BLX E365 cihazında 365 nm dalga boylu UV ışık altında bekletilmiştir.



Şekil 3.20 : Vilber Lourmat Bio-Link BLX E365.

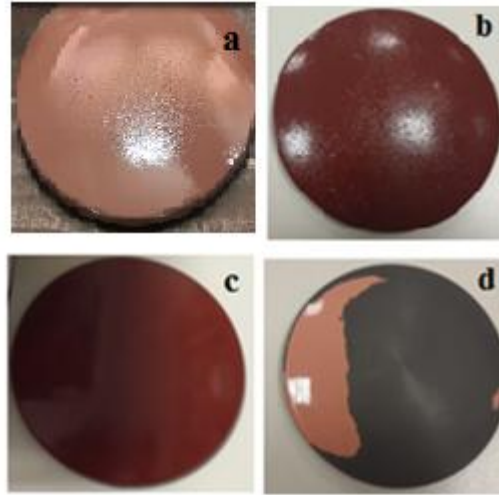
Burada metil oranj çözeltisi, kirlilik oluşturan örnek madde olarak kullanılmaktadır. Kaplamaların UV ışık altında belirli süreler sonunda metil oranj çözeltisinde neden oldukları bozunma, metil oranj çözeltisinin konsantrasyonundaki azalma ile belirlenmektedir. Çözelti konsantrasyonu ThermoElectron Corporation marka UV

spektrofotometresi ile 455 nm dalga boyunda çözeltilerin absorbensları ölçülerek belirlenmiştir.

4.DENEYSEL SONUÇLAR

4.1 Kalpak Üretiminde Kullanılan Yönteme Karar Verilmesi

Belirlenen dört farklı yöntemle üretilen kalpaklardan hangisinde kaplamadan istenilen camsı yüzey elde edildiğinin belirlenmesi için kalpaklar TiO_2 içermeyen emaye karışımı ile kaplandıktan sonra pişirilerek soğumaya bırakılmıştır. Yapılan kaplamaların pişmesi sırasında dövme yöntemiyle üretilen kalpaklara uygulanan kaplama yüzeylerinde pinhole denilen iğne deliği şeklinde kabarcıkların olduğu görülmüştür. Yüzey pürüzlülüğü kumlama yöntemiyle giderilmiş olan kalpaklarda ise emaye kaplamalarının tutmadığı görülmüş; enjeksiyon yöntemiyle üretilip vibrasyon uygulanan kalpaklarda ise herhangi bir sorunla karşılaşılmamıştır. Bu nedenle kalpak üretim yöntemi olarak metal enjeksiyon ile üretim yöntemine karar verilmiştir ve yapılan tüm kaplama çalışmalarında enjeksiyon yöntemiyle üretilerek vibrasyon uygulanan kalpaklar kullanılmıştır. Şekil 4.1 dört farklı uygulama ile üretilen emaye kaplı kalpaklara ait görünüşleri göstermektedir.



Şekil 4.1 : Dört farklı uygulama ile üretilen emaye kaplı kalpaklara ait görünüşler.

a:Dövme yöntemi + CNC yüzey işleme, b: Dövme yöntemi+CNC yüzey işleme + vibrasyon
c:Enjeksiyon yöntemi + vibrasyon, d: Enjeksiyon yöntemi + kumlama

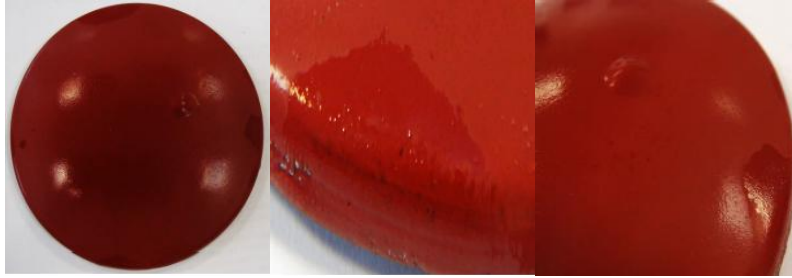
4.2 Kalpakların Termal Dayanım Testi Sonuçları

Kalpakistan alüminyum enjeksiyon yöntemiyle üretilmelerine karar verilmesi sonrasında kaplamalarda hangi fritin kullanılacağını belirlemek için kaplamalara termal dayanım testi uygulanmıştır. Buna göre; 1974 kodlu frit içeren emaye ile kaplanan kalpağa uygulanan termal dayanım testi sonrasında, kalpak üzerinde silindiğinde kolaylıkla çıkan beyaz partiküllülekeler görülmüştür. Şekil 4.2 1974 kodlu frit içeren kalpağın termal dayanım testi sonrası görünüşünü göstermektedir.



Şekil 4.2 : 1974 kodlu frit içeren emaye ile kaplanan kalpak termal dayanım sonuçları.

1934 kodlu frit içeren emaye ile kaplanan kalpağa uygulanan termal dayanım testi sırasında da kaplama yüzeyinde beyaz partiküller ve kaplamada deformasyon görülmüştür (Şekil 4.3). Ayrıca 1974 ve 1934 kodlu fritler ile yapılan kaplamaların pişme sıcaklıklarında kalpakların çoğunda kabarmalar olduğu görülmüştür.



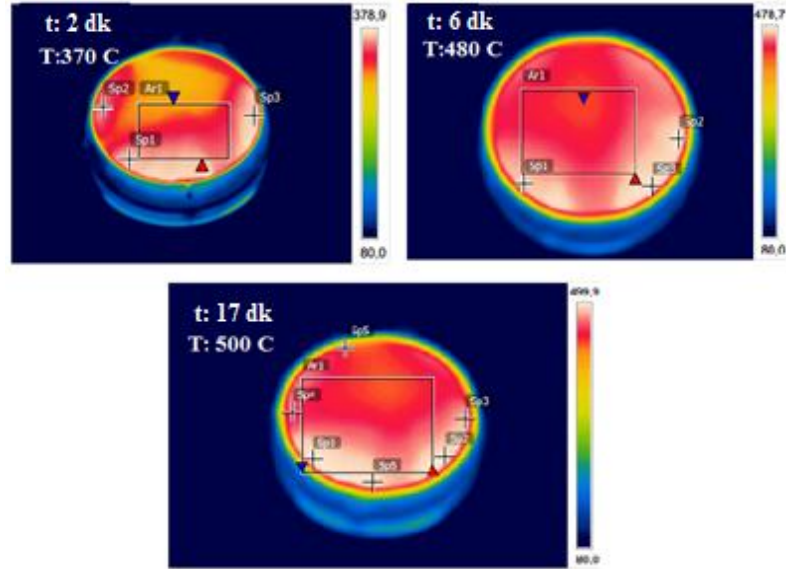
Şekil 4.3 : 1934 kodlu frit içeren emaye ile kaplanan kalpak termal dayanım sonuçları.



Şekil 4.4 : 1922 kodlu frit içeren emaye ile kaplanan kalpak termal dayanım sonuçları.



Şekil 4.5 : 1971 kodlu frit içeren emaye ile kaplanan kalpakta termal dayanım testi.



Şekil 4.6 : 1971 kodlu friti çeren emaye ile kaplanan kalpak termal kamera görüntüleri.

a: 2dk sonra kaplama sıcaklığı ve kaplama görünüşü, b: 6dk sonra kaplama sıcaklığı ve kaplama görünüşü, c: 17dk sonra kaplama sıcaklığı ve kaplama görünüşü

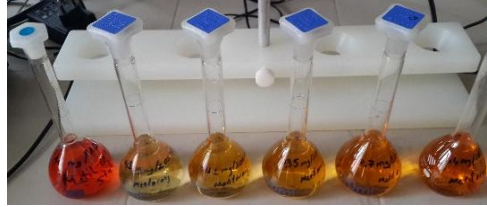
Termal dayanım testi sonuçları, 1922 ve 1971 kodlu fritler ile yapılan kaplamaların uygun olduğunu göstermiştir (Şekil 4.4 ve Şekil 4.5).

Şekil 4.6' da, termal dayanım testi sırasında belirli sürelerde kalpakların evsel pişirici ocak üzerinde maruz kaldıkları maksimum sıcaklıkları belirlemek amacıyla termal kamera ile ölçülen sıcaklıklarını gösterilmektedir. Kalpakların 17. dakikadan sonra sıcaklıklarında çok fazla değişim olmadığı gözlemlenmiştir.

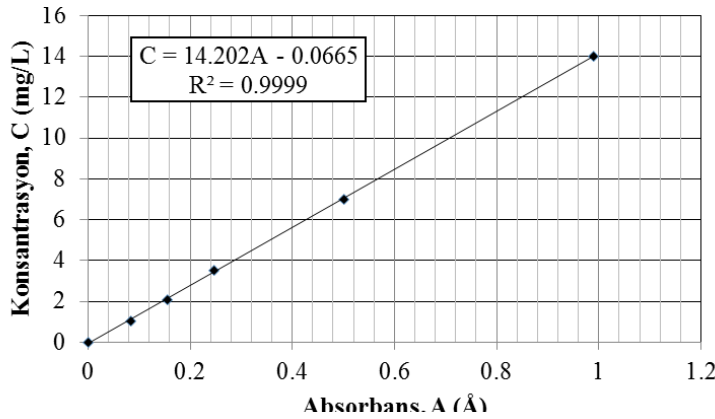
Bu aşamadan sonra bu kaplamaların kendi kendini temizleme özellikleritest edilmiştir.

4.3 Kaplamaların Fotokatalitik Özelliklerinin Test Edilmesi

1922 ve 1971 kodlu fritler kullanılarak Çizelge 3.4' e göre hazırlanan emaye karışımları ile kaplanan levhaların UV ışık altında belirli süreler bekletilerek fotokatalitik özellik kazanıp kazanmadıkları test edilmiştir. Öncelikle 14 mg/L metil oranj içeren bir stok çözeltisi hazırlanmış, bu çözeltinin belirli oranlarda seyreltilmesiyle belirli konsantrasyonlarda metil oranj standart çözeltileri hazırlanmıştır (Şekil 4.7). Standart çözeltilerin absorbans değerleri ThermoElectron Corporation marka UV spektrofotometresi ile 455 nm dalga boyunda ölçülmüş ve buna bağlı olarak elde edilen Şekil 4.8' de verilen absorbans-konsantrasyon grafiğinden absorbansa bağlı konsantrasyon denklemi(denklem 4.1) elde edilmiştir.



Şekil 4.7 : Standart metil oranj çözeltileri.



Şekil 4.8 : Standart metil oranj çözeltilerinin konsantrasyon-absorbans grafiği.

$$C = 14,202 \times A - 0,067 \quad (4.1)$$

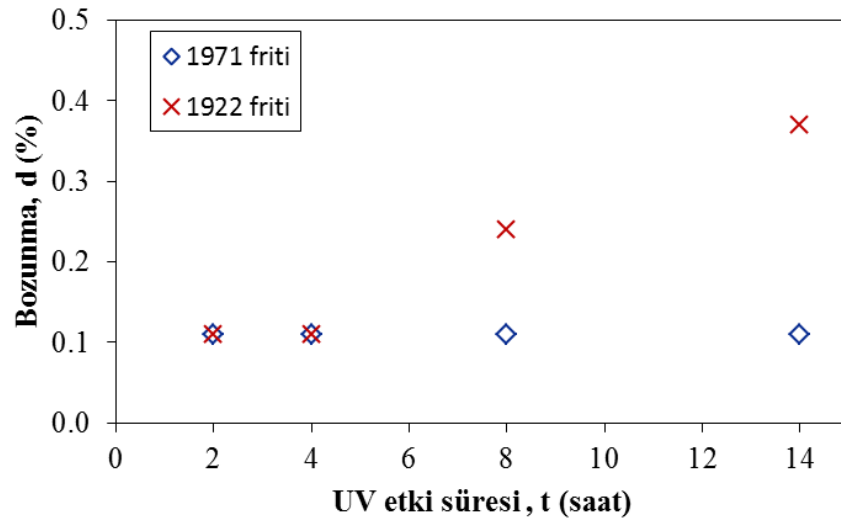
Emaye kaplı alüminyum levhaların metil oranj çözeltilerinde 365 nm dalga boyundaki UV ışık etkisiyle neden oldukları % bozunma değeri(d), kullanılan metil oranj çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu(C_0) ve UV etkisinde bekletmeden sonraki konsantrasyon(C) kullanılarak denklem 4.2' ye göre hesaplanmıştır.

$$d = ((C_0 - C)/C_0) \times 100 \quad (4.2)$$

Çizelge 4.1 ve Şekil 4.9, ilave TiO_2 katkısı olmadan 1971 ve 1922 kodlu frit içeren emaye kaplamaların metil oranj çözeltilerinde neden olduğu bozunma değerlerini UV etkisi altında bekletme süresine bağlı olarak göstermektedir.

Çizelge 4.1 : İlave TiO_2 katkısız kaplamalarla sağlanan bozunma değerleri.

Numune	UV etki süresi (saat)	Absorbans ($\text{\AA}$)	Konsantrasyon (mg/L)	Bozunma (%)
İlave TiO_2	2	0,736	10,389	0,27
katkısız 1971	4	0,736	10,389	0,27
kodlu frit	8	0,736	10,389	0,27
içeren emaye	14	0,736	10,389	0,27
kaplama				
İlave TiO_2	2	0,736	10,389	0,27
katkısız 1922	4	0,736	10,389	0,27
kodlu frit	8	0,735	10,375	0,41
içeren emaye	14	0,734	10,361	0,55
kaplama				



Şekil 4.9 : İlave TiO_2 katkısız kaplamalarla sağlanan bozunma değerlerinin UV etki süresi ile değişimi.

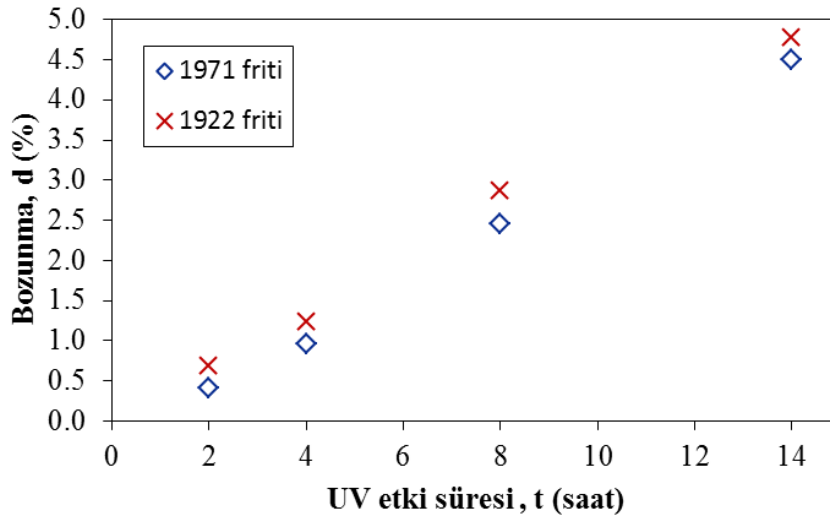
Sonuçlar 5-6 kez tekrarlanmış olup, yapısında farklı oranlarda TiO_2 içeren 1971 (% 15-20) ve 1922 (% 20-25) kodlu fritler ile hazırlanan ve ilave TiO_2 katkısı yapılmayan emaye kaplamaların UV ışık etkisi altında fotokatalitik etkisinin ihmal edilecek düzeyde olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.2 ve Şekil 4.10, 6gr/100gr frit olacak şekilde nano boyutta toz TiO_2 ilave edilmiş 1971 ve 1922 kodlu frit içeren emaye kaplamaların metil oranj çözeltilerinde

neden olduğu bozunma değerlerini UV etkisi altında bekletme süresine bağlı olarak göstermektedir.

Çizelge 4.2 : 6 gr TiO₂/100 gr frit içeren TiO₂ katkılı emaye kaplamalarla sağlanan bozunma değerleri.

Numune	UV etki süresi (saat)	Absorbans (Å)	Konsantrasyon (mg/L)	Bozunma (%)
6 gr ilave TiO ₂	2	0.735	10.372	0.41
katkılı 1971	4	0.731	10.315	0.95
kodlu frit içeren	8	0.72	10.158	2.45
emaye kaplama	14	0.705	9.945	4.50
6 gr ilave TiO ₂	2	0.733	10.343	0.68
katkılı 1922	4	0.729	10.286	1.23
kodlu frit içeren	8	0.717	10.116	2.86
emaye kaplama	14	0.703	9.917	4.77



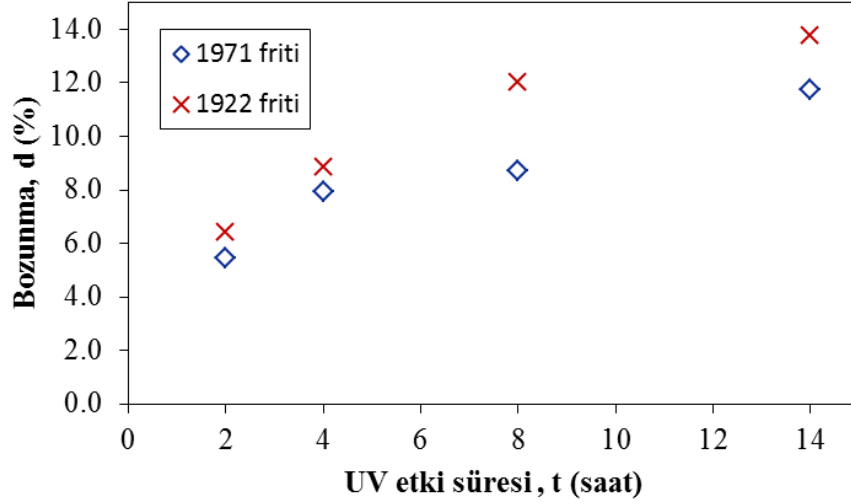
Şekil 4.10 : 6 gr TiO₂/100 gr frit içeren TiO₂ katkılı kaplamalarla sağlanan bozunma değerlerinin UV etki süresi ile değişimi.

TiO₂ katkısı her iki fritle hazırlanan emaye kaplamaların fotokatalitik etkisini artırmaktadır. Hem 1971 hem de 1922 kodlu fritlerle ve 6gr TiO₂/100 grfrit katkılı olarak yapılan emaye kaplamalarda 14 saatlik UV etki süresinde metil oranj çözeltisindeki bozunma derecesi % 4.4 kadar artmaktadır.

Çizelge 4.3 ve Şekil 4.11, 12gr/100gr frit olacak şekilde nano boyutta toz TiO₂ ilave edilmiş 1971 ve 1922 kodlu frit içeren emaye kaplamaların metil oranj çözeltisinde neden olduğu bozunma değerlerini UV etkisi altında bekletme süresine bağlı olarak göstermektedir.

Çizelge 4.3 : 12 gr TiO₂/100 gr frit içeren TiO₂katkılı emaye kaplamalarla sağlanan bozunma değerleri.

Numune	UV etki süresi (saat)	Absorbans (Å)	Konsantrasyon (mg/L)	Bozunma (%)
12 gr ilave TiO ₂ katkılı 1971 kodlu frit içeren kaplama	2	0.698	9.846	5.45
	4	0.680	9.590	7.91
	8	0.674	9.505	8.73
	14	0.652	9.193	11.73
12 gr ilave TiO ₂ katkılı 1922 kodlu frit içeren kaplama	2	0.691	9.747	6.41
	4	0.673	9.491	8.86
	8	0.650	9.164	12.00
	14	0.637	8.980	13.77



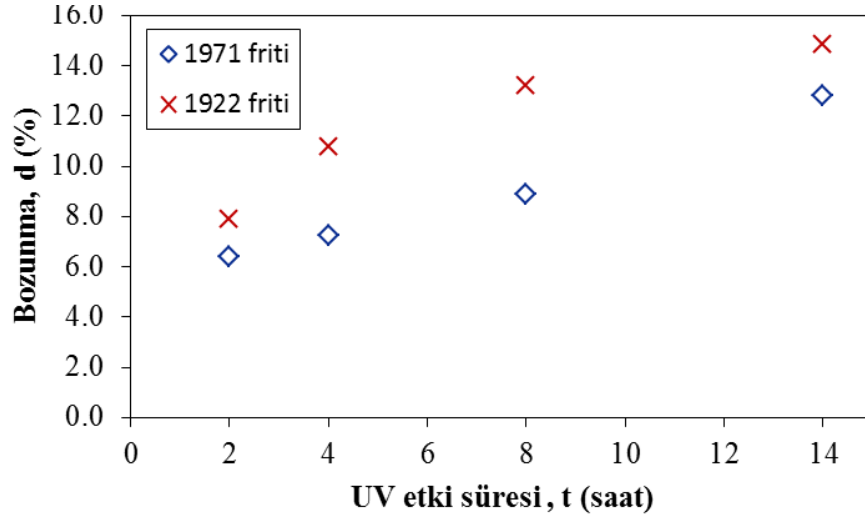
Şekil 4.11 : 12gr TiO₂/100 gr frit içeren TiO₂ katkılı kaplamalarla sağlanan bozunma değerlerinin UV etki süresi ile değişimi.

TiO₂ katkısının 6gr/100gr' dan 12gr/100gr' a çıkarılması 14 saatlik UV etki süresinde metil oranj çözeltisindeki bozunma derecesini % 9.0 kadar artırmaktadır.

Çizelge 4.4 ve Şekil 4.12, 1971 ve 1922 kodlu frit içeren emaye kaplamaların yüzeylerinin TiO₂ dispersiyonuna daldırma yöntemiyle ince film halinde kaplanmasından sonra metil oranj çözeltisinde neden oldukları bozunma değerlerini UV etkisi altında bekletme süresine bağlı olarak göstermektedir.

Çizelge 4.4 : TiO₂ ince film tabakası ile kaplanan emayelerle sağlanan bozunma değerleri.

Numune	UV etki süresi (saat)	Absorbans (Å)	Konsantrasyon (mg/L)	Bozunma (%)
TiO ₂ ince film	2	0.691	9.747	6.41
tabakası ile	4	0.685	9.661	7.23
kaplı 1971	8	0.673	9.491	8.86
kodlu frit içeren	14	0.644	9.079	12.82
emaye kaplama				
TiO ₂ ince film	2	0.680	9.590	7.91
tabakası ile	4	0.659	9.292	10.77
kaplı 1922	8	0.641	9.036	13.23
kodlu frit içeren	14	0.629	8.866	14.86
emaye kaplama				



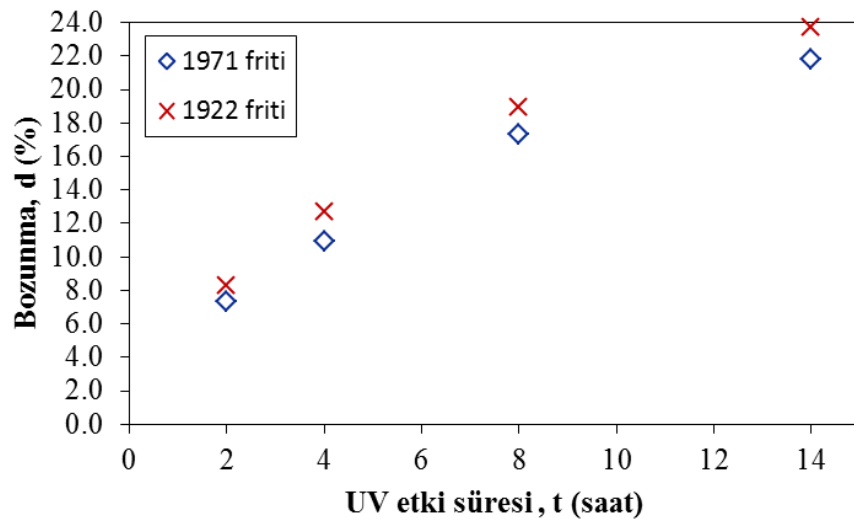
Şekil 4.12 : TiO₂ ince film tabakası ile kaplanan emaye kaplamalarla sağlanan bozunma değerlerinin UV etki süresi ile değişimi.

Sonuçlar, emaye kaplamaların yüzeyinin TiO₂ ince film tabakası ile kaplanması sonucunda elde edilen fotokatalitik etkinin, emaye karışımına 12gr/100gr frit miktarında toz TiO₂ katılması ile elde edilen fotokatalitik etki ile hemen hemen aynı olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.5 ve Şekil 4.13' de 6gr TiO₂/100 gr frit içeren 1971 ve 1922 kodlu fritlerle hazırlanan ve ek olarak yüzeyleri TiO₂ ince film tabakası ile kaplanan emayelerin fotokatalitik test sonuçları gösterilmiştir.

Çizelge 4.5 : 6gr TiO₂/100gr frit içeren emaye kaplamaların TiO₂ ince film tabakası ile kaplanmasından sonra sağladıkları bozunma değerleri.

Numune	UV etki süresi (saat)	Absorbans (Å)	Konsantrasyon (mg/L)	Bozunma (%)
6 gr ilave TiO ₂	2	0.684	9.647	7.36
katkılı 1971 kodlu	4	0.658	9.278	10.91
fritli emaye +	8	0.611	8.610	17.32
ince film TiO ₂	14	0.578	8.142	21.82
kaplama				
6 gr ilave TiO ₂	2	0.677	9.548	8.32
katkılı 1922 kodlu	4	0.645	9.093	12.68
fritli emaye +	8	0.599	8.440	18.96
ince film TiO ₂	14	0.564	7.943	23.73
kaplama				



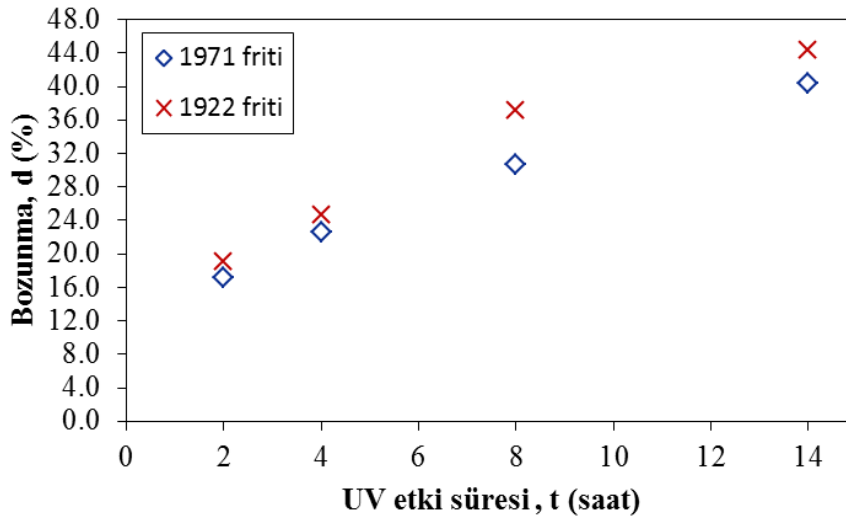
Şekil 4.13 : 6gr TiO₂/100gr fritli emaye + TiO₂ ince film tabakalı kaplamalarla sağlanan bozunma değerlerinin UV etki süresi ile değişimi.

Sonuçlar her iki frit cinsinde, emaye yüzeyinin TiO₂ ince film tabakası ile kaplanmasının fotokatalitik etki ile bozunma derecesini önemli miktarda artırdığını göstermektedir. 14 saatlik UV etkisi sonucunda 1971 kodlu frit için bozunma değeri ince film etkisiyle % 17, 1971 kodlu frit için ise % 19 kadar artmaktadır.

Çizelge 4.6 ve Şekil 4.14’ de 12gr TiO₂/100 gr frit içeren 1971 ve 1922 kodlu fritlerle hazırlanan ve ek olarak yüzeyleri TiO₂ ince film tabakası ile kaplanan emayelerin fotokatalitik test sonuçları gösterilmiştir.

Çizelge 4.6 : 12gr TiO₂/100gr frit içeren emaye kaplamaların TiO₂ ince film tabakası ile kaplanmasından sonra sağladıkları bozunma değerleri.

Numune	UV etki süresi (saat)	Absorbans (Å)	Konsantrasyon (mg/L)	Bozunma (%)
12 gr ilave TiO ₂	2	0.612	8.625	17.18
katkılı 1971	4	0.572	8.057	22.64
kodlu fritli	8	0.513	7.219	30.68
emaye + ince	14	0.442	6.210	40.37
film TiO ₂				
kaplama				
12 gr ilave TiO ₂	2	0.598	8.426	19.09
katkılı 1922	4	0.557	7.844	24.68
kodlu fritli	8	0.466	6.551	37.09
emaye + ince	14	0.413	5.798	44.32
film TiO ₂				
kaplama				

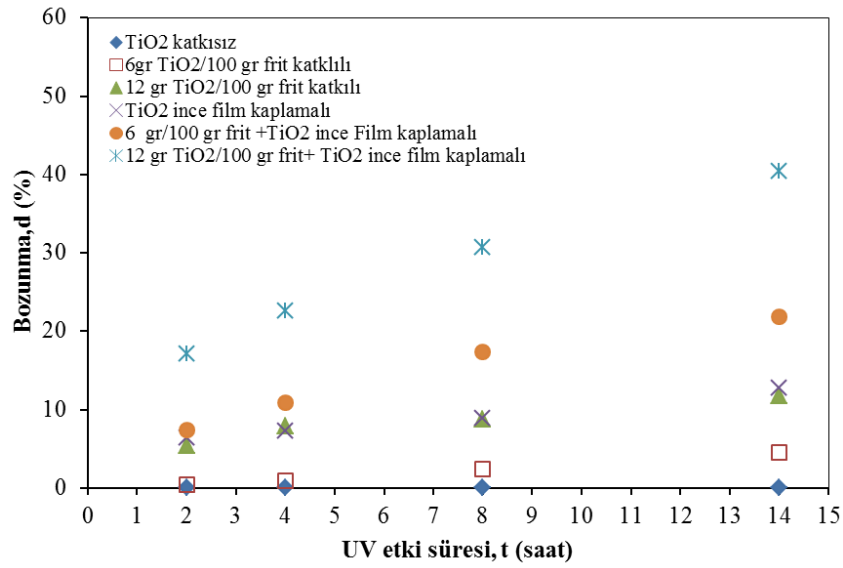


Şekil 4.14 : 12gr TiO₂/100gr fritli emaye + TiO₂ ince film tabakalı kaplamalarla sağlanan bozunma değerlerinin UV etki süresi ile değişimi.

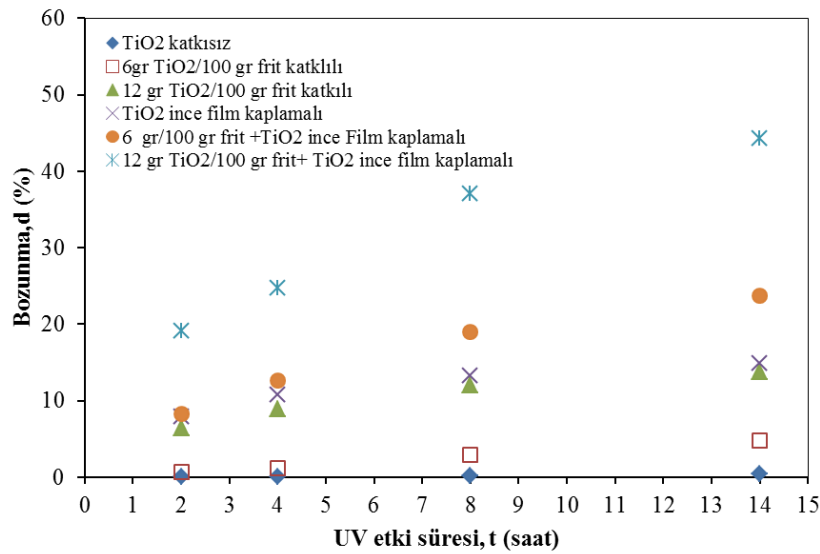
Elde edilen sonuçlar, en yüksek fotokatalitik etkinin 12gr TiO₂/100grfrit katkılı emaye yüzeylerinin ince film TiO₂ tabakasıyla kaplanması durumunda elde edildiğini göstermektedir. İnce film kaplamasının fotokatlitik etkiyi 14 saatlik UV etkisinde ek olarak % 30 kadar artırdığı görülmektedir.

Tüm sonuçlar, emaye kaplamaların fotokatalitik özelliklerinin incelenen iki farklı frit bileşimi için hemen hemen aynı olduğunu göstermektedir.

Şekil 4.15’ de 1971 kodlu frit ve Şekil 4.16’ da 1922 kodlu fritle hazırlanan emaye kaplamaların fotokatalitik etkisinin TiO_2 katkı miktarı ve yöntemiyle değişimi toplu olarak gösterilmektedir. Her iki fritle hazırlanan emayelerde TiO_2 katkı miktarının artması fotokatalitik etkiyi artırmaktadır. TiO_2 ’ nin ince film halinde emaye yüzeyine uygulanması daha etkin bir fotokatalitik özellik kazandırmaktadır.



Şekil 4.15 : 1971 kodlu frit kullanılan emayelerde TiO_2 katkısına bağlı olarak fotokatalitik aktivitenin değişimi.



Şekil 4.16 : 1922 kodlu frit kullanılan emayelerde TiO_2 katkısına bağlı olarak fotokatalitik aktivitenin değişimi.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Emaye kaplı alüminyum malzemeye fotokatalitik özellikli nano boyutta titanyum dioksit katkısı ile kendi kendini temizleme özelliğinin kazandırılmasının incelendiği bu çalışmada;

1. Alüminyum malzemeden kalpak üretilmesi için yapılan denemelerin sonuçlarına göre:
 - Dövme yöntemiyle üretilen kalpaklarda emaye kaplamasının tutmadığı görülmüştür.
 - Enjeksiyon yöntemiyle üretilen kalpaklara uygulanan kaplamaların ise tuttuğu görülmüştür.
2. Kaplamalarda hangi fritin kullanılacağını belirlemek için yapılan termal dayanım testi sonuçlarına göre;
 - 1974 kodlu frit içeren emaye ile kaplanan kalpak üzerinde silindiğinde kolaylıkla çıkan beyaz partiküllü lekeler görülmüştür.
 - 1934 kodlu frit içeren emaye ile kaplanan kalpağa uygulanan termal dayanım testi sırasında kaplama yüzeyinde beyaz partiküller ve kaplamada deformasyon görülmüştür.
 - Ayrıca 1974 ve 1934 kodlu fritler ile yapılan kaplamaların pişme sıcaklıklarında kalpakların çoğunda kabarmalar olduğu görülmüştür.
 - Termal dayanım testi sonuçları, 1922 ve 1971 kodlu fritler ile yapılan kaplamaların uygun olduğunu göstermiştir.
3. Emae karışımları ile kaplanan levhaların UV ışık altında belirli süreler bekletilerek fotokatalitik özellik kazanıp kazanmadıklarının test edildiği çalışmaların sonuçlarına göre;

- Yapısında farklı oranlarda TiO_2 içeren 1971 (% 15-20) ve 1922 (% 20-25) kodlu fritler ile hazırlanan ve ek TiO_2 katkısı yapılmayan emaye kaplamaların UV ışık etkisi altında fotokatalitik etkisinin ihmal edilecek düzeyde olduğu görülmüştür.
- Ek TiO_2 katkısının emaye kaplamalarında fotokatalitik etkiyi artırdığı görülmüştür.
- Hem 1971 hem de 1922 kodlu fritlerle 6gr TiO_2 /100 gr frit katkılı olarak yapılan emaye kaplamalarda 14 saatlik UV etki süresinde metil oranj çözeltisindeki bozunma derecesinin % 4.4 kadar arttığı görülmüştür.
- TiO_2 katkısının 6 gr/100 gr frit' ten 12 gr/100 gr frit' e çıkarılması durumunda 14 saatlik UV etki süresinde metil oranj çözeltisindeki bozunma derecesinin % 9.0 kadar arttığı görülmüştür.
- Emaye kaplamaların yüzeyinin TiO_2 ince film tabakası ile kaplanması sonucunda elde edilen fotokatalitik etkinin, emaye karışımına 12 gr/100 gr frit miktarında toz TiO_2 katılması ile elde edilen fotokatalitik etki ile hemen hemen aynı olduğu görülmüştür.
- Her iki frit cinsinde, emaye yüzeyinin TiO_2 ince film tabakası ile kaplanmasının fotokatalitik etki ile bozunma derecesini önemli miktarda artırdığı görülmüştür.
- 14 saatlik UV etkisi sonucunda 1971 kodlu frit için bozunma değeri ince film etkisiyle % 17, 1971 kodlu frit için ise % 19 kadar artırdığı görülmüştür.
- En yüksek fotokatalitik etkinin 12gr TiO_2 /100gr frit katkılı emaye yüzeylerinin ince film TiO_2 tabakasıyla kaplanması durumunda elde edildiği görülmüştür.
- İnce film kaplamasının fotokatalitik etkiyi 14 saatlik UV etkisinde % 30 kadar artırdığı görülmüştür.
- Tüm sonuçlar, emaye kaplamaların fotokatalitik özelliklerinin incelenen iki farklı frit bileşimi için hemen hemen aynı olduğunu göstermiştir.

- TiO_2 ' nin ince film halinde emaye yüzeyine uygulanmasının daha etkin bir fotokatalitik özellik kazandırdığı görülmüştür.

KAYNAKÇA

- [1] **Evcimen, N.** (2007). Emaye üretiminde kaplama ve özelliklerinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği.
- [2] **Ay, A.** (1989). Soba sanayii kongresi bildirileri, Soğuk emayeleme tekniği, Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği Makina Mühendisleri Odası Yayını, 136.
- [3] **Bates, K., F.** (1949). How enamels are compounded and enameling tools and materials, Enameling Principles and Practice, p.39, The World Publishing Company, Cleveland and New York.
- [4] **Jiang W., Wang, Y., Gu, L.** (2007). Influence of TiO₂ film On Photo-Catalytic Property Of Enamels, Journal of Non-Crystalline Solids, 353, 4191–4194.
- [5] **Demirezen, M. Turhan, G., Gün, İ.** (araştırmada). Evsel Pişirme Cihazları İçin Geliştirilmiş Yakıcı, Türk Patent Enstitüsü, No: 201302139.
- [6] **Demirezen, M. Turhan, G., Gün, İ.** (2010). Gaz Ocakları İçin Yakma Kafası, Türk Patent Enstitüsü, No: 201007347.
- [7] **Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği.** (2006). Alüminyum Komisyonu, 24. Dönem Çalışma Raporu, Metalurji Mühendisleri Odası.
- [8] **Yüksel, S., Göloğlu, C.** (2009). Metal enjeksiyon kalıplamada yolluk tasarım sistematığı, 5. Uluslararası İleri Teknolojiler Sempozyumu, Karabük.
- [9] **Kıran, E.** (1989). Soba sanayii kongresi bildirileri, Emayelenebilir dökme demirler ve uygulama yöntemleri, Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği, Makina Mühendisleri Odası Yayını, 136.
- [10] **Url-1** <<http://www.seramikanka.com.tr/blog/index.php/tag/frit-nedir>>, alındığı tarih: 17.04.2014
- [11] **Çetin S.** (2005). Bazalt tüfü kullanılarak yapılan fritlerin endüstriyel ve sanatsal sırlarda kullanımı fiziksel ve kimyasal özelliklerinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü.
- [12] **A. Kartal ve H. Gürtekin.** (2002). Çeşitli bor hammaddelerinin sırım

erime davranışlarına etkileri, 1. Uluslararası Bor Sempozyumu, Afyon.

- [13] **Tanişan,B., Turan, S.** (2010). Fe-Cr Siyah Seramik Pigment Üretiminde Ferrokrom Kullanımı, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 23, 2.
- [14] **Gerdan, G.** (2006). Bazı Dikloro-s-Triazin Reaktif Boyarmaddelerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [15] **Büchel, K.,H., Meretto, H., H., Woditsch, P.** (2000). Metal andtheir composition, Industrial Inorganic Chemistry, 2nd edition, p.228, Germany.
- [16] **Uri, Z.** (2009). Production of anhydrous sodium metasilicate by solid-state reaction, Handbook of Detergents Part F:Production, V.142, p.400, Taylor and Francis Group, CRC Press, USA.
- [17] **Bardakçı, S.** (2007). Sol-jel yöntemi ile hazırlanan tio2 ince filmlerin optik özelliklerinin belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [18] **Gürbüz, M., Solaş, A., Küçük, A., Gökteş, A., Doğan, A.** Nanoteknoloji ile çevre dostu fotokatalitik ve anti mikrobiyal seramik malzemelerin üretilmesi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 217-221.
- [19] **Abalı S.** (2007). TiO₂ ergiyiginden rutil ve anataz fazlarının çekirdeklenme kinetiği, Seramik Türkiye Dergisi, 23.
- [20] **Ismail, A., A., Bouzid, H.** (2013). Synthesis of mesoporous ceria/titaniathin filmsfor self-cleaning applications, Journal of Colloid and Interface Science, 404, 127–134.
- [21] **Afshar, A.,Dolati, A.** (2012). Photoactive and self-cleaning TiO₂-SiO₂ thin films on 316l stainless steel, Journal of Thin Solid Films, 520, 6355-6360.
- [22] **Girgin., İ.** (1983). İlmenitin rutile dönüştürülmesi yöntemleri, Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği, Madencilik Dergisi, 22, 1.
- [23] **Emen, F., M.** (2009). Silikat ve alüminat bazlı yeni ışıldarların hazırlanması ve karakterizasyonu, Doktora Tezi, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [24] **Celep, Ş.** (2007). Nanoteknoloji ve tekstilde uygulama alanları, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [25] **Seramik Ve Cam Teknolojisi, Sır Hazırlama, Mesleki Eğitim Ve Öğretim Sisteminin Güçlendirilmesi Projesi.** (2007). Ankara.

[26]**Url-2**<[http://www.borax.com/docs/euf_pdfs/euf-borates
boratesinglazesandenamels.pdf?sfvrsn=2](http://www.borax.com/docs/euf_pdfs/euf-boratesboratesinglazesandenamels.pdf?sfvrsn=2) >, alındığı tarih: 29.04.2014

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Elif DEMİRHAN

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul – 22.03.1988

Adres: Barış Mahallesi İzmir Caddesi Konak Apt. Beylikdüzü/İSTANBUL

E-posta: demirhan_elif@hotmail.com

Lisans: Yıldız Teknik Üniversitesi – Kimya Mühendisliği