

**T.C.
SAKARYA UYGULAMALI BİLİMLER ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**ASİT MUKAVİM EMAYELERE KOYU RENKLİ PİROLİTİK
ÖZELLİK KAZANDIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Burak ASAR

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Adem DEMİR

Ocak 2024

T.C.
SAKARYA UYGULAMALI BİLİMLER ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

ASİT MUKAVİM EMAYELERE KOYU RENKLİ PİROLİTİK
ÖZELLİK KAZANDIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Burak ASAR

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 25/01/2024 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği ile kabul edilmiştir.

JÜRİ	BAŞARI DURUMU
Jüri Başkanı: Prof. Dr. Adem DEMİR	BAŞARILI
Üye: Doç. Dr. Yıldız YARALI ÖZBEK	BAŞARILI
Üye: Dr. Öğr. Üyesi Mustafa AKÇİL	BAŞARILI

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu beyan ederim.

Burak ASAR

25/01/2024

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitiminin boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, teşvik eden, aynı titizlikte beni yönlendiren değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Adem DEMİR'e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sürecinde değerli bilgi birikimi ile bana destek olan ve yol gösteren Sayın Yücel DAYMAZ'a, çalışmalarım ilerlemede emeği geçen Sılay ŐEN'e teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarımı gerçekleştirmek için maddi ve manevi desteği sağlayan, alt yapısını kullandığım AKCOAT firmasına teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak her daim yanımda olan saygıdeğer aileme, aldığım kararları her zaman destekleyen, sadece bu çalışma sürecinde değil, tüm yaşantım boyunca beni cesaretlendiren ve moral veren müstakbel eşim Tuğçe MOTUĞAN'a sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
KISALTMALAR.....	vi
SİMGELER.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	ix
TABLolar LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xii
ABSTRACT.....	xiii

BÖLÜM 1.

GİRİŞ.....	1
------------	---

BÖLÜM 2.

PORSELEN EMAYELER.....	3
2.1.Emaye Kaplamaların Avantaj ve Dezavantajları.....	5
2.2. Porselen Emaye Kaplama Türleri.....	6
2.2.1. Klasik Emayeleme Uygulaması.....	6
2.2.2. Tek Kat Tek Pişirim (Doğrudan Emayeleme) Uygulaması.....	7
2.2.3. İki Kat Tek Pişirim Uygulaması.....	7
2.3. Porselen Emayelerin Genel Özellikleri.....	7
2.4. Porselen Emayelerin Uygulama Alanları.....	8
2.5. Porselen Emayelerin Fiziksel Özellikleri.....	8
2.5.1. Termal genleşme.....	9
2.5.2. Yoğunluk.....	9
2.5.3. Elastikiyet.....	10
2.5.4. Gerilme direnci.....	10
2.5.5. Basınç dayanımı.....	11
2.5.6. Sertlik.....	12
2.5.7. Özgül Isı.....	12
2.5.8. Termal iletkenlik.....	12
2.5.9. Aşınma dayanımı.....	13

2.6. Porselen Emayelerin Kimyasal Özellikleri.....	14
2.6.1. Asit dayanımı.....	14
2.6.2. Su dayanımı.....	14
2.7. Porselen Emayelerin Kimyasal Kompozisyonu.....	15
2.7.1. Refrakterler.....	15
2.7.2. Ergiticiler.....	15
2.7.3. Opaklaştırıcılar.....	16
2.7.4. Yüzdürücü ajanlar.....	16
2.7.5. Renk vericiler.....	16
2.7.6. Elektrolitler.....	16
2.8. Porselen Emaye Üretim Prosesi.....	19
2.8.1. Frit hazırlama.....	19
2.8.2. Öğütme.....	20
2.8.3. Uygulama yüzeyinin hazırlanması.....	20
2.9. Porselen Emayelerin Kaplama Yöntemleri.....	20
2.9.1. Sprey tekniği.....	21
2.9.2. Daldırma tekniği.....	21
2.9.3. Akış kaplama.....	22
2.9.4. Elektrostatik toz kaplama.....	22
2.10. Porselen Emayelerin Pişirme Prosesi.....	22

BÖLÜM 3.

DENEYSEL YÖNTEM.....	24
3.1. Kullanılan Hammadde ve Teçhizatlar.....	24
3.1.1. Hammaddeler.....	24
3.1.2. Teçhizatlar.....	24
3.2. Deneyleerin Yapılışı.....	25
3.2.1. Taban malzemenin hazırlanması.....	25
3.2.2. Emayelerin laboratuvar ortamında hazırlanması.....	26
3.2.3. Uygulama.....	27
3.2.4. Pişirme.....	27
3.3. Deneysel Çalışmaların Planlanması.....	27
3.4. Karakterizasyon.....	28
3.4.1. Kaplama kalınlığı ölçümü.....	28
3.4.2. Yapışma kontrolü (Darbe testi).....	28
3.5. Kolay Temizlenebilirlik (Easy-To-Clean) Özellik Analizleri.....	30
3.5.1. Sitrik asit testi.....	30
3.5.1.1. Metod 1:.....	31
3.5.2. Lityum nitrat ve ketçap analizleri.....	32
3.6. Pirolitik Özellik Analizi.....	32
3.7. X-Işınları Spektrofotometresi (XRF) Analizi.....	33
3.7.1. Laboratuvar ortamında x-ışınları spektrofotometresi (XRF) test hazırlığı aşamaları.....	35
3.8. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (Isı Mikroskobu) Analizi.....	35

BÖLÜM 4.	
SONUÇLAR VE İRDELEME.....	38
4.1. Uygulama.....	38
4.2. Pişirme.....	38
4.3. Karakterizasyon.....	39
4.3.1. Kaplama kalınlığı ölçümü.....	39
4.3.2. Yapışma kontrolü (Darbe testi).....	40
4.4. Kolay Temizlenebilirlik (Easy-To-Clean) Testi.....	40
4.4.1. Sitrik asit testi.....	40
4.4.2. Lityum nitrat testi.....	42
4.4.3. Ketçap testi.....	44
4.5. Pirolitik Özellik Testi.....	46
4.6. X-Işınları Spektrofotometresi (XRF) Analizi.....	49
4.6.1. Asit mukavim ve kolay temizlenebilir emaye kıyası.....	49
4.6.2. Kolay temizlenebilir ve pirolitik özellikli emaye kıyası.....	50
4.7. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (Isı Mikroskobu) Analizi.....	52
BÖLÜM 5.	
GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	54
5.1. Genel Sonuçlar.....	54
5.2. Öneriler.....	55
KAYNAKLAR.....	56

KISALTMALAR

1C1F	: Tek Kat Tek Pişirim
2C1F	: İki Kat Tek Pişirim
EEA	: Avrupa Emaye Birliği
ETC	: Kolay Temizlenebilir Emaye
ISO	: Uluslararası Standardizasyon Örgütü
XRF	: X Işınları Spektrofotometresi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
PETC	: Pirolitik Kolay Temizlenebilir Emaye

SİMGELER

%	: Yüzde
Ag	: Gümüş elementi
Al	: Alüminyum elementi
Al ⁺³	: Alüminyum katyonu
Al ₂ O ₃	: Alüminyum oksit
As	: Arsenik elementi
B ⁺³	: Bor katyonu
B ₂ O ₃	: Bor oksit
Ba	: Baryum elementi
BaO	: Baryum oksit
C	: Karbon elementi
CaO	: Kalsiyum oksit
Cd	: Kadmiyum elementi
CeO	: Seryum oksit
Co	: Kobalt elementi
CoO	: Kobalt (II) oksit
Cr	: Krom elementi
Cu	: Bakır elementi
CuO	: Bakır oksit
F	: Flor elementi
F ₂	: Florit
Fe ₂ O ₃	: Demir (III) oksit

K_2O	: Potasyum oksit
Li	: Lityum elementi
Li_2O	: Lityum oksit
MgO	: Magnezyum oksit
Mn	: Mangan elementi
MnO_2	: Mangan dioksit
Mo	: Molibden elementi
MoO_3	: Molibden trioksit
Na_2O_3	: Sodyum trioksit
Ni	: Nikel elementi
NiO	: Nikel oksit
O^{-2}	: Oksijen anyonu
$^{\circ}C$: Santigrat
P^{+5}	: Fosfat katyonu
P_2O_5	: Fosfat pentaoksit
Pb	: Kurşun elementi
Sb	: Antimon elementi
Si^{+4}	: Silisyum katyonu
SiO_2	: Silisyum dioksit
SnO_2	: Kalay (IV) oksit
SrO	: Stronsiyum oksit
TiO_2	: Titanyum dioksit
V	: Vanadyum elementi
Zn	: Çinko elementi
ZnO	: Çinko oksit
ZrO_2	: Zirkon dioksit

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1: Frit üretimi akış şeması.....	19
Şekil 2.2: Çeliklere uygulanan emaye işleminin genel akış şeması.....	20
Şekil 2.3: Elektrostatik emayeleme uygulaması.....	22
Şekil 2.4: Porselen emayelerin pişirme parametreleri.....	23
Şekil 3.1: Kaplama kalınlığı ölçüm cihazı.....	28
Şekil 3.2: İç haznesindeki ağırlık değiştirilerek farklı darbe tiplerine uyum sağlayabilen test cihazı.....	29
Şekil 3.3: EN 10209:1995 numaralı darbe test normu.....	30
Şekil 3.4: Sitrik asit test aşaması.....	31
Şekil 3.5: A seviye asit test sonucu.....	32
Şekil 3.6: B seviye asit test sonucu.....	32
Şekil 3.7: Pirolitik testinden geçmiş plaka yüzeyi.....	33
Şekil 3.8: Pirolitik testinden geçememiş plaka yüzeyi.....	33
Şekil 3.9: XRF elementel analiz cihazı.....	35
Şekil 3.10: Diferansiyel taramalı kalorimetre cihazı.....	36
Şekil 3.11: Diferansiyel taramalı kalorimetre analizi için hazırlanan numune görseli.....	36
Şekil 3.12: Diferansiyel taramalı kalorimetre analizi sonuçları.....	36
Şekil 3.13: Analiz sonuçlarının grafik halinde incelenmesi.....	37
Şekil 4.1: Altlık malzeme üzerine elektrostatik toz emayenin uygulanması.....	38
Şekil 4.2: Uygulaması tamamlanan ürünlerin pişirilmesinde kullanılan kül fırını.....	39
Şekil 4.3: Sırasıyla asit mukavim, kolay temizlenebilir ve pirolitik özellik gösteren uygulamalara ait görseller.....	39
Şekil 4.4: Sırasıyla asit mukavim, kolay temizlenebilir ve pirolitik özelliğe sahip emayelerin darbe test sonuçları.....	40
Şekil 4.5: Sırasıyla asit mukavim, kolay temizlenebilir ve pirolitik özelliklere sahip emayelerin asit testi uygulamaları.....	41
Şekil 4.6: Asit mukavim özelliğe sahip olan emayenin asit test sonucu.....	41
Şekil 4.7: Kolay temizlenebilirlik özelliğe sahip emayenin asit test sonucu.....	42
Şekil 4.8: Pirolitik özelliğe sahip emayenin asit test sonucu.....	42
Şekil 4.9: Sırasıyla asit mukavim, kolay temizlenebilir ve pirolitik özelliklere sahip emayelere lityum nitrat testi uygulamaları.....	43
Şekil 4.10: Asit mukavim özelliğe sahip emayenin lityum nitrat test sonucu.....	43
Şekil 4.11: Kolay temizlenebilir özelliğe sahip emayenin lityum nitrat test sonucu.....	44
Şekil 4.12: Pirolitik özelliğe sahip emayenin lityum nitrat test sonucu.....	44
Şekil 4.13: Sırasıyla kolay temizlenebilir ve pirolitik özelliklere sahip ürünlere ketçap testi uygulamaları.....	45
Şekil 4.14: Kolay temizlenebilir ve pirolitik özelliğe sahip emayelerin ketçap testinin ardından yüzey görüntüsü.....	45

Şekil 4.15: Kolay temizlenebilir özelliğe sahip emayenin ketçap testinin arından tahta parça ile kazınan yüzey görüntüsü.....	46
Şekil 4.16: Pirolitik özelliğe sahip emayenin ketçap testinin arından tahta parça ile kazınan yüzey görüntüsü.....	46
Şekil 4.17: Asit mukavim özellikli emayeye ait pirolitik özellik test sonucu.....	47
Şekil 4.18: Kolay temizlenebilir özellikli emayeye ait pirolitik özellik test sonucu...	48
Şekil 4.19: Pirolitik özellikli emayeye ait pirolitik özellik test sonucu.....	48
Şekil 4.20: Sırasıyla asit mukavim, kolay temizlenebilir ve pirolitik özelliklere sahip ürünlerin hazırlanmış olan XRF numuneleri.....	49
Şekil 4.21: Isı mikroskobu cihazına yerleştirilmiş olan numuneler.....	52
Şekil 4.22: Asit mukavim özellikteki emayeye ait ısı mikroskobu görselleri.....	52
Şekil 4.23: Kolay temizlenebilir özellikteki emayeye ait ısı mikroskobu görselleri...	53
Şekil 4.24: Pirolitik özellikteki emayeye ait ısı mikroskobu görselleri.....	53
Şekil 4.25: Her üç tip emayenin de bir arada grafik haline getirilmiş ısı mikroskobu analiz sonuç.....	53



TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1: Emayenin yapısında bulunabilecek oksit bileşiklerinin listesi.....	5
Tablo 2.2: Emayelerin ısı iletkenliği ve yığın yoğunluğu arasındaki ilişki.....	13
Tablo 2.3: Porselen emayelerde kullanılan hammaddelerin sınıflandırılması.....	17
Tablo 2.4: Porselen emayelerin bileşenleri ve işlevleri.....	18
Tablo 3.1: Frit Tip-1, Frit Tip-2 ve Frit Tip-3'e ait oksidik tablo.....	26
Tablo 3.2: Laboratuvar ortamında hazırlanan ürünlerin içerik tablosu.....	27
Tablo 3.3: Emaye tipleri üzerinde uygulanacak deneysel çalışma planı.....	28
Tablo 3.4: Asit testi sınıf belirleme tablosu.....	31
Tablo 4.1: Malzemelerin sahip olduğu bileşik gruplarına ait oksidik değerler.....	51

ASİT MUKAVİM EMAYELERE KOYU RENKLİ PİROLİTİK ÖZELLİK KAZANDIRILMASI

ÖZET

Günlük hayatta sık sık karşılaştığımız emaye kaplamalar mutfak gereçleri, su ısıtıcıları ve kaynatıcıları, otomotiv sektöründe, mimari panellerde ve yazı tahtaları gibi alanlarda kullanılmaktadır. Dekoratif olarak birçok alanda kullanıldığı gibi sağlık açısından da tercih edilmektedir ve özellikle emaye kaplamalar mutfak gereçlerinde insan sağlığı için en önemli kaplama türlerinden biridir.

Emaye, farklı özellikler elde etmek amacıyla metal malzemeleri kaplamak için kullanılan, termal genleşme katsayısı açısından metallerle eşleşen bir frit olarak tanımlanır. Bir diğer tanımlamaya göre ise porselen emaye, metal alt tabaka üzerine sürekli ve koruyucu bir kaplama oluşturmak için yüksek sıcaklıkta ergitilen inorganik bileşiklerin uygulanması ile elde edilen kaplama malzemesidir. Çeşitli inorganik oksitlerin karışımından oluşan bu çözelti, bileşiklerin erime sıcaklığına kadar pişirilmesiyle elde edilen, camsı görünümlü bir katıdır.

Sahip oldukları cam yapıları gereği kırılğan ancak kimyasal etkilere dayanım kıyaslamalarında ilk sıralarda yer alan kaplama türüdür. Mutfak gereçlerinde kullanılan emaye kaplanmış ürünler; şarap, zayıf organik asitler, süt, sitrik asit, sirkenin yanı sıra, hidroklorik asit, nitrik asit, sülfürik asit gibi kuvvetli asitlere maruziyet yaşayabilirler.

Mutfak gereçleri ve diğer günlük kullanımlar için önemli olan aside ve kaynar su – su buharı dayanımına sahip olan emayeler ticari olarak satışı gerçekleştirilen ve kullanılan emaye türlerindedir. Kolay temizlenebilirlik özelliğine sahip olan emayeler ise ilerleyen süreçlerde giderek artan popülerliği ile mutfaklarımızda yer edinecek ve hayatı kolaylaştıracak ürünlerdendir.

Bu çalışmada emaye kaplamasının kullanım kolaylığını arttırmaya yönelik geliştirmeler yapılmıştır. Asit mukavim özellikteki emaye friti ile yola çıkarak belirli oranlardaki diğer fritlerin karışımlarıyla sırasıyla kolay temizlenebilir özellikli emaye ve koyu renkli pirolitik özellikli emaye elde edilmesi amaçlanmıştır.

Pirolitik özellikli emayeler kolay temizlenebilir emayelerin yüksek sıcaklıkta çalışabilir halleridir. Elde edilen emaye türlerine sitrik asit testi, kolay temizlenebilirlik testleri, kalınlık ölçümü, darbe testleri ve 48 saat boyunca 482 derecede gerçekleşen pirolitik özellik testi gerçekleştirilmiştir. Yapılan testler sonucunda elde edilen bilgiler karşılaştırmalı olarak yorumlanmıştır. Çalışma sonucunda yüksek sıcaklık dayanımına sahip, kolay temizlenebilir özellikte pirolitik emaye elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Emaye Kaplama, Asit Mukavemeti, Kolay Temizlenebilirlik, Pirolitik Emayeler

ADDING DARK COLORED PYROLYTIC FEATURES TO ACID-RESISTANT ENAMELS

ABSTRACT

Enamel coatings, which we frequently encounter daily, are used in areas such as kitchen utensils, kettles and boilers, the automotive industry, architectural panels, and whiteboards. While it is used decoratively in many areas, it is also preferred for health reasons, and especially enamel coatings are one of the most important coating types for human health in kitchen utensils.

Enamel is defined as a frit that matches metals in terms of coefficient of thermal expansion and is used to coat metal materials to achieve different properties. According to another definition, porcelain enamel is a coating material obtained by applying inorganic compounds melted at high temperatures to create a continuous and protective coating on the metal substrate. This solution, consisting of a mixture of various inorganic oxides, is a glassy-looking solid obtained by baking the compounds to their melting temperature.

It is a type of coating that is fragile due to its glass structure but ranks first in comparisons of resistance to chemical effects. Enamel-coated products used in kitchen utensils may be exposed to strong acids such as hydrochloric acid, nitric acid, and sulfuric acid, as well as wine, weak organic acids, milk, citric acid, and vinegar.

Enamels, which have acid and boiling water-water vapor resistance, which is essential for kitchen utensils and other daily uses, are among the enamel types sold and used commercially. Enamels, which are easy to clean, are among the products that will gain a place in our kitchens and make life easier with their increasing popularity in the future.

In this study, improvements were made to increase the ease of use of the enamel coating. Starting with acid-resistant enamel frit, it is aimed to obtain easy-to-clean enamel and dark-colored pyrolytic enamel, respectively, by mixing other frits in specific proportions.

Pyrolytic enamels are easy-to-clean enamels that can work at high temperatures. Citric acid tests, easy cleanability tests, thickness measurements, impact tests, and pyrolytic property tests were performed at 482 degrees for 48 hours on the obtained enamel types. The information obtained as a result of the tests was interpreted comparatively. As a result of the study, pyrolytic enamel with high-temperature resistance and easy-to-clean properties was obtained.

Key Words: Enamel Coating, Acid Resistance, Easy Cleanability, Pyrolytic Enamels

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Emaye, farklı özellikler elde etmek amacıyla metal malzemeleri kaplamak için kullanılan, termal genişleme katsayısı açısından metallerle eşleşen bir frit olarak tanımlanır. Çeşitli inorganik oksitlerin karışımından oluşan bu çözelti, bileşiklerin erime sıcaklığına kadar pişirilmesiyle elde edilen, camsı görünümlü bir katıdır. Genel olarak porselen emaye kaplama, metal seramik kaplama olarak kabul edilir.

Porselen emaye kaplamanın özellikleri; yanmaz, sıcaklık farklılıklarına karşı dayanıklı, termal şoka dayanıklı, korozyona dayanıklı, asitlere-alkalilere, organik solventlere ve atmosferik koşullara dayanıklı, çizilme ve aşınmaya karşı dayanıklı, yüzeyi yosun ve kirden arındırılmış, bakım gerektirmez, parlak kaplama ve mat renk seçenekleri, UV koruması, doğal ve geri dönüştürülmüş hammadde kullanımı (Evcimen, 2007).

Porselen emayenin başlıca uygulama alanları şunlardır: bazı çelik ve dökme demir ürünler, gümüş, platin ve altın üzerine dekoratif uygulamalar vb. alanlardır.

Emayeler kullanım alanlarına göre ikiye ayrılırlar:

1- Astar emayeler (Gound Coat)

2- Üst kat emayeler (Cover Coat)

Astar kat emayeler; sert, yumuşak astarlar, aside dirençli astarlar, transparan ve aside dayanıklı (kimyasal maddeler için), yaş astar kat beyaz emaye, döküm demir için zirkonlu beyaz emaye, kurşunsuz alüminyum emayesi ve kurşunlu alüminyum emayesi olarak gruplanırlar (Evcimen, 2007).

Astar kat emayeler altlık malzeme ile üst kat emayelerin arasında bağlayıcı görev almaktadır. Bağlayıcılığının yanı sıra üst kat emayeleri altlık malzemedan gelebilecek olan etkilerden korur. Üst kat emayeler kimyasal yapıları nedeniyle saca veya döküme yapışamazlar. Kimyasal bağlanmayı sağlayan kobalt (Co) ve nikel (Ni) oksitler ise renk verici özellikleri nedeniyle üst kat emayelerinde yer alamazlar. Bu nedenle üst kat

emayeler ile altlık malzemelerin arasına yapışmayı sağlayan bir ara kat kaplanması zorunludur (Evcimen, 2007).

Üst kat emayeler ise opak emayeler, yarı opak emayeler, transparan emayeler, yarı transparan emayeler, kendinden renkli emayeler, majolik emayeler ve özel emayeler olarak sınıflandırılmaktadır. Üst kat emayeler, estetik görüntüyü sağlayan, aynı zamanda kimyasal ve mekanik dirençleri veren kaplamalardır.

Üst kat emayeler kullanım alanlarına göre çeşitli gruplara ayrılırlar. En çok kullanılan üst kat emayeler opak titan beyazlardır. Bu emayeler kendinden renkli, hiçbir pigment katılmaksızın beyaz olarak uygulanan emayelerdir (Evcimen, 2007).

Bu çalışmada kolay temizlenebilir özellikte olmayan emayelerin iki farklı frit kombinasyonu ilavesi ile hem kolay temizlenebilirlik hem de yüksek sıcaklığa maruz bırakılarak kimyasal kullanılmadan temizlenebilir özellik elde edilmesi amaçlanmıştır.

BÖLÜM 2. PORSELEN EMAYELER

Porselen emaye, metal alt tabaka üzerine sürekli ve koruyucu bir kaplama oluşturmak için yüksek sıcaklıkta ergitilen inorganik bileşiklerin uygulanması ile elde edilen kaplama malzemesidir. Porselen emayeleri tanımlamak için kullanılan diğer terimler ise cam kaplama ya da astar, camsı (vitreous) emayeler ya da kaplamalar, yüksek sıcaklık kaplamaları, seramik kaplamalar ya da sadece emayelerdir (JB & HABER, 1993).

Porselen emayeler genellikle bir amorf fazdan daha fazlasını içerir, bundan dolayı çözeltiler olarak sınıflandırılır. Porselen emayeler “süper soğutulmuş çözeltiler ya da belirli malzemeleri süspansiyonla tutan camlardır” (Andrews, 2011). Bu belirli malzemeler genellikle doğada koloidaldir ve renk oksitleri ve gazları içerir. Bu malzemeler kaplamaya uygulamadan önce eklenebilir veya kaplamanın ergitilip metalle birleştirildiği bir ısıtma işlemi sırasında oluşturulabilir (JB & HABER, 1993).

Cam-seramik, kontrol halli kristalizasyonla oluşan kristalin fazlar ile başlangıç bileşimine ve sıcaklığa bağlı olarak değişim gösteren kalıntı cam içerirler. Kristallenme sırasında kristalin faza dönüşen malzemede moleküler düzenlemeler oluşur. Bu fazlar genellikle ısı altında yarı kararlı fazdan daha kararlı olan kristal içerikli faza dönüşebilir şekildedirler. Camın cam-seramik yapıya dönüşümünü sağlayan kristalizasyon, cam yapıdaki kristal fazların büyüme ve çekirdeklenmelerini sağlayan optimize olmuş bir ısıl işlem mekanizması ile elde edilir (Sivasundaram, 2000; Yılmaz, 1997).

Dolayısı ile içyapıları cam malzemenin kristalleşmesi ile olduğundan cam-seramik olarak adlandırılırlar. Cam yapı içinde çöken kristal boyutlarının ufak olması ($\approx 1\mu\text{m}$) bu yapıdaki malzemelerin darbe dayanımı, tokluk, aşınma gibi mekanik özelliklerini arttıran parametrelerdir (Günay, 2010; Holand & Beall, 2020).

Emayenin yapısında anyonlar ve katyonlar bulunur. En önemli anyonlar oksijen ve flordur. Ek olarak klor, brom ve iyot da anyonlar olarak belirtilebilirler. Katyonlar iki grupta incelenmektedir;

- a) Şebekeyi oluşturan iyonlar: Si^{+4} , Al^{+3} , B^{+3} , P^{+5}

b) Şebekeyi güçlendiren iyonlar: Tek ve çift değerlikli katyonlar

Li, Na, K gibi büyük iyonların oranının artırılmasıyla genleşme katsayı ve camın daha kolay ergiyip yapışma özelliği artırılabilirken, Si gibi küçük iyonların oranının artırılması durumunda ise genleşme katsayısı ve yapışma özelliği düşer.

Emayenin ergime özelliğinin artırılması ile uygulandığı yüzeye tutunması kolaylaştırılır ve uygulandığı yüzeye tam nüfuzet sağlanır. Bundan dolayı uygulamalardan önce ergime özelliğini artırıcı işlemler yapılması gerekmektedir (Durmuşoğlu, 2009).

Emayenin ergime özelliğini arttırmak için;

SiO₂ yerine B₂O₃ ilave edilir,

SiO₂ yerine P₂O₅ veya Na₂SiO₃ ilave edilerek karışımdaki oksijen miktarı artırılır.

O⁻²' nin tek değerlikli halojenlerle yer değiştirmesi sağlanır (Durmuşoğlu, 2009).

Emayenin yapısında bulunabilecek oksit bileşiklerinin listesi Tablo 2.1'de gösterilmektedir.

Tablo 2.1: Emayenin yapısında bulunabilecek oksit bileşiklerinin listesi.

Bileşikler	Minimum %	Maksimum %
SiO ₂	25	55
B ₂ O ₃	5	18
Na ₂ O ₃	0	15
K ₂ O	0	12
Li ₂ O	0	10
CaO	0	10
BaO	0	15
SrO	0	4
MgO	0	8
CeO ₂	0	10
ZnO	0	12
Al ₂ O ₃	0	15
CoO	0	7
NiO	0	7
CuO	0	6
MnO ₂	0	5
Fe ₂ O ₃	0	5
MoO ₃	0	4
P ₂ O ₅	0	5
SnO ₂	0	5
TiO ₂	0	10
ZrO ₂	0	30
F	0	10

2.1. Emaye Kaplamaların Avantaj ve Dezavantajları

Avantajları;

- Metallerle iyi yapışma sağlarlar. Bu sayede birçok kaplama malzemesine göre daha tercih edilebilir bir kullanım alanı sağlamaktadır.
- Kararlı renk skalaları ile stabil üretimler yakalanabilmektedir.
- Kolay temizlenebilme özellikleri ile üzerlerinde oluşan yemek kalıntıları kolayca temizlenebilmektedir.
- Cam – seramik yapılı olmaları nedeni ile kirlenme problemi yaşatmamaktadır.

- Yüksek sıcaklıklara dayanabilir (450 °C). Bu sayede özellikle fırın şaseleri ve fırın tepsilerinde kolaylıkla kullanılabilir.
- Düşük sıcaklıklara (-60 °C) dayanıklıdır.
- Kimyasal aşınmaya karşı yüksek dirence sahiptir. Reaktör kazanlarının içerisinde kullanılabilir.
- İyi elektriksel izolasyon

Dezavantajları;

- Özellikle organik kaplamalarla karşılaştırıldığında sınırlı darbe dayanımına sahiptir.
- Uygun olmayan çelik alaşımlarının kullanıldığında yüzeyde "balık pulu" hatası görülebilir. Bu hata gaz kabarcıklarından kaynaklanan tipik kusurlardan biridir.
- Bir emaye kaplama genellikle yerinde tamir edilememektedir.
- Sınırlı esnekliğe sahiptir.
- Oluşum reaksiyonları için yüksek sıcaklıklar gerektiği için enerji tüketimi fazladır (Gülen, 2022; N-COAT 70, 2022; Rossi et al., 2021).

2.2. Porselen Emaye Kaplama Türleri

Porselen emaye kaplamaları klasik emayeleme, tek kat tek pişirim (doğrudan emayeleme), iki kat tek pişirim olmak üzere sınıflandırılabilir.

2.2.1. Klasik emayeleme uygulaması

Bu uygulama metodunda gerekli olan bazı aşamalar mevcuttur. Altlık malzemenin yüzeyinin iyi ve düzgün olarak hazırlanması gerekmektedir. Altlık malzemesinin yüzey hazırlama işlemleri sırasıyla; yağı uzaklaştırma (degreasing) - yıkama, asitle temizleme (pickling) - yıkama, nötralizasyon (neutralizing) ve kurutmadır. Bu aşamadan sonra altlık malzeme üzerine emaye uygulaması gerçekleştirilir.

2.2.2. Tek kat tek pişirim (Doğrudan emayeleme) uygulaması

Bu yöntemde amaç astar kat emaye uygulaması yapılmadan üst kat emayenin direkt olarak altlık malzeme yüzeyine uygulanması aşamaları yer almaktadır. Kullanılan altlık malzemesinin serbest karbon (C) miktarının $<0,004$ olması gerekmektedir.

2.2.3. İki kat tek pişirim uygulaması

Bu yöntemde, amaç hızlı ve sorunsuz ürün elde etmek amacıyla tercih edilen iki kat uygulamanın ardından tek pişirimin yapıldığı aşamalar yer almaktadır. Astar kat uygulaması daha önce asitle temizleme, yıkama-durulama ve kurutma aşamalarından geçmiş olan altlık malzemenin yüzeyine ince bir tabaka halinde yapılmaktadır. Herhangi bir ara pişirme kademesi olmadan üst kat emayesi uygulanarak kaplanmış olan emayeler tek seferde pişirilir (Alexandru, 2004).

2.3. Porselen Emayelerin Genel Özellikleri

Emayelerin kimyasal bileşimi, uygulandığı yüzeye ve son üründe istenilen özelliklere bağlı olarak değişir (European Enamel Assosiation, 2023). Bu durum bir örnekle açıklanırsa eğer emaye kaplama, alt tabakayı geçirimsiz hale getirir, mekanik olarak aşınma ve çizilmelere karşı daha dayanıklı hale getirir, kimyasallara karşı direncini artırır, daha hızlı temizlenebilmektedir ve daha estetik bir görünüm kazandırmaktadır (Uhlmann et al., 1983).

Porselen emayenin estetik özellikleri arasında pürüzsüzlük, parlaklık, renk stabilitesi, birbirine benzerlik ve dayanıklılık yer alır (JB & HABER, 1993). Emaye kaplama, altlık ve kaplanacak olan parçanın tasarımı emayenin fiziksel ve mekanik özelliklerine katkıda bulunur. Ancak porselen emaye camı yapıda olduğu için camın özelliklerini taşımaktadır. Daha ince kaplamaların geliştirilmesi, altlık malzemenin mekanik özelliklerinin rolünü arttırmış, daha fazla esneklik, daha az kırılabilirlik ve daha fazla çentik direnci sağlamıştır. Kalınlıkları ne olursa olsun, emayeler aşınmaya ve çizilmelere karşı oldukça dirençlidir ve aynı zamanda altlık malzemesinin dayanıklılığına da katkıda bulunur.

Güçlü ve ani sıcaklık değişimleri porselen emayeyi etkilemez. Porselen emaye donma sıcaklığından yüksek sıcaklık değerlerine geçişte çok iyi ısı direnci özelliklerine sahiptir.

Porselen emaye, yüksek termal stabilitesi ve termal şoklara karşı direnci nedeniyle ısıyla ilgili uygulamalar için uygun bir kaplamadır.

Porselen emayelerin termal özellikleri, altlık malzemelerin değişen sıcaklık koşulları altında genişmesine ve büzülmesine olanak sağlayan bir kaplama sunmaktadır.

Genel olarak emayeler dayanıklılıkları, hijyenikliği ve toksik olmaması, temizlenme kolaylığı, görünümü, renklerinin stabil olması gibi özellikleriyle çevreye uyum sağlar. Yangına, soğuğa ve sıcağa, termal şoka, belirli şartlar altında asit ve alkali aşınmasına ve atmosferik etkenlere karşı dayanıklıdır (European Enamel Assosiation, 2023).

2.4. Porselen Emayelerin Uygulama Alanları

Günümüzde emayeleme proseslerinde kullanılan altlık malzemesi çelik, çoğunlukla belirli bileşik kompozisyonuna sahip olması gerektiği için gelişmekte olan teknikler kullanılarak yüksek teknoloji prosesi haline gelmiştir. Emayelenmiş parçalar günlük yaşamda ve farklı alanlarda; özellikle mutfak gereçlerinde, mimari panellerde, endüstriyel ve dekoratif uygulamalarda kullanılmaktadır (Durmuşoğlu, 2009).

Anti-bakteriyel özellikleri, neme karşı dayanıklılıkları ve temizleme kolaylıkları sayesinde hastanelerde kullanılmaktadır. Emayelenmiş parçalar aynı zamanda hava koşullarına ve ultraviyole ışınlar (UV) karşı dayanıklı oldukları için, hafif olmaları ve gerçek anlamda sınırsız dekoratif olanaklar sunabildiği için de binaların dış cephelerinde bazı alanlarda kullanılmaktadır.

2.5. Porselen Emayelerin Fiziksel Özellikleri

Tüm malzemeler sıcaklık değişimleri ile fiziksel özelliklerini değiştirir. Özgül ağırlık, sertlik, elastikiyet, kırılma ve kırılma, yansıma ve soğurma gibi ışık etkileri değişen özelliklerden bazılarıdır. Bu değişikliklerin tümü, emayenin önemli özelliklerini ilgilendirdiği için emaye için önemlidir. Büzülme ve genişleme, hacim değişikliklerinin dışı dönük ifadeleridir. Camlarda ve emayelerde, bu özelliklerin birçoğunu kimyasal bileşimden makul bir doğruluk derecesi ile hesaplamak mümkündür. Bu özelliklerden bazılarının değerlerinin yaklaşık olarak toplamsal olduğu gösterilmiştir.

2.5.1. Termal genleşme

Termal genleşme, ısıtma sırasında bir cismin uzunluğundaki veya hacmindeki artıştır. Lineer termal genleşme katsayısı " α ", sıcaklık bir derece arttığında bir malzeme numunesinin uzunluğundaki nispi artıştır. Malzemenin doğrusal termal genleşme katsayısı formül 2.1'de olduğu gibi belirlenir:

$$\alpha = \frac{1}{l} \times \frac{\Delta l}{\Delta t} \quad (2.1)$$

burada l numunenin uzunluğudur ve Δl , Δt °C boyunca ısıtma yoluyla elde edilen uzamadır. 1°C'ye kadar ısıtma sırasında cismin hacmindeki değişime hacimsel termal genleşme katsayısı " β " denir. İzotropik cisimler (amorf maddeler, camlar) için hacim genleşme katsayısının yeterli doğrulukla formül 2.2'de olduğu gibi varsayılabilir:

$$\beta = 3 \cdot \alpha \quad (2.2)$$

Termal genleşme, emayelerin en önemli özelliklerinden biridir. Emaye ve metal arasında güçlü bir bağ, ancak metal ve emayenin genleşme katsayıları birbirine çok yakınsa, emaye sırasında elde edilebilir. Bu katsayılardaki büyük farklılıklarla, emaye kaplama her zaman kusurlar geliştirecektir. Emayenin katsayısı metalinkinden daha büyükse, soğutma sırasında emaye metalden daha hızlı büzülür. Emaye tabakası ve metal güçlü bir şekilde bağlandığından metal, emayenin büzülmesine karşı direnecektir. Bu koşullar altında, emaye tabakası, emayenin çekme mukavemeti aşıldığında çatlaklar geliştirerek gerilimde kalacaktır.

Metalin genleşme katsayısı çok düşükse, emaye basınç dayanımı aşıldığında emaye tabakası potansiyel olarak parçalanacaktır. Basınç dayanımı, çekme dayanımından neredeyse 15-20 kat daha fazladır. Bu nedenle, basma gerilmeleri, çekme gerilmelerinden daha az tehlikelidir. Normal emaye uygulamasında, emayenin genleşme katsayısı her zaman metalinkinden daha düşüktür.

2.5.2. Yoğunluk

Bir maddenin yoğunluğu, maddenin kütesinin hacmine oranını belirtmek için kullanılan bir terimdir. Yoğunluk hesabı formül 2.3'teki gibi hesaplanır:

$$d = (m/v) \quad (2.3)$$

Burada $d = \text{kg/m}^3$ cinsinden yoğunluk,

$v = m^3$ cinsinden hacimdir.

Yoğunluğun veya özgül hacmin tersi, yoğunluğun hesaplanmasında kullanılabilen katkı özelliğidir ve sonuçlar oldukça güvenilirdir. Hesaplama formül 2.4'teki gibidir.

$$\frac{100}{d} = \frac{P1}{d1} + \frac{P2}{d2} + \frac{P3}{d3} \quad (2.4)$$

Burada d = camın yoğunluğu,

P = oksidin yüzdesi,

d_i = kullanılan oksidin yoğunluğu (camdan hesaplanır).

2.5.3. Elastikiyet

Elastikiyet, bir cismin gerilme veya basınç altında uzunluğunu değiştirme ve yükün kaldırılmasından sonra önceki boyut ve şekli alma kapasitesidir. P yüküne maruz kalan, uzunluğu L ve kesiti S olan bir çubuğun uzama Δl 'si formül 2.5'teki gibidir:

$$\Delta l = P \cdot l / E \cdot S \quad (2.5)$$

Burada E elastisite modülüdür.

$l = 1$, $S = 1$, $\Delta l = 1$, $E=P$ olduğunda, yani elastisite modülü, çubuğun ilk kesit alanı bire eşit ve bir orijinal çubukla birlikte, çubukta orijinal uzunluğa eşit bir uzamaya neden olan yüke sayısal olarak eşittir, uzunluk da bire eşittir. Elastisite modülü Newton/metrekare (N/m^2) olarak ifade edilir. Elastisite modülü, malzemenin elastik özelliklerini karakterize eder.

Modül ne kadar düşükse, esneklik o kadar yüksek olur. Emaye tabakası, emaye ve metalin termal genişmelerindeki farklılıklar nedeniyle gerilmeler geliştirdiğinde elastikiyetin rolü önemlidir. Yüksek elastikiyete sahip olduğunda, emaye kaplama oldukça büyük gerilmelere dayanabilir. Ayrıca, elastikiyet nedeniyle, emaye üzerindeki mekanik etkinin gücü biraz zayıflar.

2.5.4. Gerilme direnci

Çekme mukavemeti, 1 mm^2 'ye eşit S kesitli çubuğun kırılmasına yol açan P yükü olarak tanımlanır. Yuvarlak emaye numunelerinin kırma makinelerinde gerdirilmesiyle belirlenir. S alanını ve uygulanan yükü bilerek, formül 2.6 ile çekme mukavemetini hesaplamak mümkündür:

$$T_s = (P/S) N/m^2 \quad (2.6)$$

Formül 2.7 kullanılarak camların gerilme mukavemeti hesaplanmaktadır:

$$T_s = p_1.t_1+p_2.t_2+p_3.t_3 \quad (2.7)$$

Burada T_s = camın gerilme mukavemeti,

p = oksit yüzdesi,

t = kullanılan oksit faktörü.

2.5.5. Basınç dayanımı

Basınç dayanımı, kenarları 1 mm uzunluğunda bir emaye küpün ezilmesini sağlayan P yüküdür. Basınç dayanımı aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanabilir:

$$C_s = (P/S) N/m^2 \quad (2.8)$$

Burada P = Newton cinsinden numunenin kırılma anındaki sıkıştırma kuvvetidir,

S = numunenin m^2 cinsinden kesit alanıdır.

Basınç dayanımı, çekme dayanımı ile aynı faktörlere bağlıdır ve %25'e varan düşük bir doğrulukla ölçülür. Emayelerin basınç dayanımı 800-1500 MN/m² aralığında değişmektedir.

Sonuç olarak emayeler basınç altında, gerilimden 15-20 kat daha iyi çalışmaktadır. Uygulamada, emayenin en iyi çalışma koşulları her zaman basınç altında olmak ve asla gerilim altında olmamaktır. Kaplamaların basınç dayanımı büyük ölçüde emaye tabakasında bulunan gerilmelere de bağlıdır.

Camların basınç mukavemetini hesaplamak için formül 2.9 kullanılmaktadır:

$$C_s = p_1.cs_1+p_2.cs_2+p_3.cs_3 \quad (2.9)$$

Burada C_s = camın basınç mukavemeti,

p = oksit yüzdesi,

cs_i = oksit faktörü.

Hesaplanan değerler genellikle yalnızca yaklaşık değerler verse de araştırma ve uygulamada oldukça faydalıdır.

2.5.6. Sertlik

Sertlik ile normalde bir malzemenin daha güçlü başka bir malzeme tarafından çizilme direncini kastediyoruz. Sertlik, diğer bazı özellikler kadar kolay belirlenemese de Auerbach tarafından kullanılan yöntem formül 2.10'daki gibidir:

$$H = p_1.h_1+p_2.h_2+p_3.h_3 \quad (2.10)$$

Burada H = camın sertliği,

p = oksit yüzdesi,

h = oksit faktörü.

2.5.7. Özgül ısı

Özgül ısı, 1 kg maddeyi sabit basınçta veya sabit hacimde 1°C ısıtmak için gereken ısı miktarıdır (Joule cinsinden). t_1 'den t_2 'ye ortalama özgül ısı, oran ile ifade edilir. Hesaplama 2.11'deki gibidir.

$$S = \frac{Q}{m(t_2-t_1)} \text{ J/kg.derece} \quad (2.11)$$

Burada Q = J cinsinden ısı miktarıdır,

m = kg cinsinden kütleler,

$t_2 - t_1$ = derece cinsinden sıcaklıktaki artıştır.

Özgül ısı, formül 2.12 ile hesaplanabilir:

$$S = p_1.s_1+p_2.s_2+p_3.s_3 \quad (2.12)$$

Burada S = camın özgül ısısı,

p = oksit yüzdesi,

s = oksit faktörü.

2.5.8. Termal İletkenlik

Bir maddenin termal iletkenliği, formül 2.13 ile belirlenen termal iletkenlik katsayısının büyüklüğüdür:

$$\lambda = \frac{Q.a}{S.\Delta t.z} \quad (2.13)$$

Burada Q, Δt tabakasının duvarlarında bir sıcaklık farkı ile z zamanında a kalınlığındaki S'den geçen ısı miktarıdır. λ 'nın boyutu watt/(m.derece) cinsindedir.

Termal iletkenliğin hesaplanması için belirlenen formül, formül 2.14'teki gibidir:

$$\lambda = p_1.\lambda_1 + p_2.\lambda_2 + p_3.\lambda_3 \quad (2.14)$$

Burada λ = termal iletkenlik,

p = oksit yüzdesi,

λ_i = oksit faktörü.

Emayenin bileşimine bağlı olarak, termal iletkenlik katsayısı 0,84 ile 1,26 watt/m.derece arasında değişir. Sıcaklık artışı ile değeri artar. Camın kabarcık yapısı, emayelerin termal iletkenliğini etkiler (Tablo 2.2).

Tablo 2.2: Emayelerin ısı iletkenliği ve yığın yoğunluğu arasındaki ilişki.

Emaye Tipi	Emayenin Kütle Yoğunluğu (kg/dm ³)	Termal İletkenlik Katsayısı (40°C'de) (watt/m.derece)
Sıradan	2,48	1,17
Bazı Kabarcıklar ile	2,45	1,09
Birden Fazla Küçük Kabarcık İçeren	2,36	1,05
Hafif Köpüklü	2,28	0,8
Köpüklü	2,16	0,46

Kabarcık yapısı ne kadar yüksek olursa, termal iletkenlik katsayısı o kadar düşük olur. Bu, oksijenin iletkenliğinin 50°C'de sırasıyla 28.5 ve nitrojen 27.7 miliwatt/m.derece olduğunu düşünürsek mantıklıdır. Bir emaye kaplamanın düşük iletkenliği, termal şok direncini olumsuz etkiler.

Ürünlerin yüzeyi hızla soğutulursa ve iç katmanlardan gelen ısı çok yavaş uzaklaşırsa, emaye tehlikeli bir çekme gerilimi geliştirecektir. Termal iletkenlik, örneğin metal tozları gibi yüksek termal iletkenliğe sahip olan maddelerin bileşime katılmasıyla artırılabilir.

2.5.9. Aşınma dayanımı

Emayelerin aşınma direnci özelliği çok önemli bir mekanik özelliktir ve malzemenin ömrünü belirleyebilir. Özellikle emaye kaplı mutfak eşyaları metalik kaşık, kepçe, bıçak, tel vb. maddeler içeren farklı aşınma türlerine sürekli maruz kalmaktadır. Bu emayelerin

önemli yüzey özelliklerinin bozulmasına neden olmaktadır. Yüzeyde artan çizikler sayesinde öncelikle renk ve parlaklık kaybı meydana gelir ve emayeler estetik özelliklerini kaybeder. Aşınma daha fazla ilerlediğinde, emaye ile metal ara yüze ilerleyebilir. Emaye, aşınma sonucu tamamen deforme olduğunda (çok küçük bir yerde olsa dahi), metal ile dış ortam etkileşime açık hale gelir. Böylece, metal korozyonu başlar. Korozyon zamanla ilerledikçe, kaplamayı tamamen sökebilir (Gönül, 2015).

2.6. Porselen Emayelerin Kimyasal Özellikleri

2.6.1. Asit dayanımı

Asit mukavim emayelerin temel yapı taşı oluşturulan bu özellik sayesinde hem mutfak gereçlerinde hem de sanayi vb. alanlarda kullanılan emayelenmiş parçaların asitlere karşı gösterdiği dayanımdır.

Mutfak gereçlerinde kullanılan emaye kaplanmış ürünler; şarap, zayıf organik asitler, süt, sitrik asit, sirkenin yanı sıra, hidroklorik asit, nitrik asit, sülfürik asit gibi kuvvetli asitlere maruziyet yaşayabilirler. Bu asitlerin emaye yapı ve yüzeyine etkisi yüzeyde aşınım ve parlaklık kaybına neden olmalıdır (Shu et al., 2017).

2.6.2. Su dayanımı

Tüm emayeler oda sıcaklığında suya tamamen dayanıklıdır; yüksek sıcaklıklarda direnç azalır. Her ne kadar emayeler kaynar suya kısa bir süre zarar vermeden dayanacak olsa da yıllar boyunca sürekli değişen sıcak suya maruz kaldıklarında yavaşça etkilenir. Farklı bölgelerdeki doğal su veya musluk suyu emayelere farklı şekilde etkileyecektir. Örneğin, çözülmüş katı içeriği düşük olan gazlı su sert sudan daha aşındırıcıdır. Nem varlığında donma ve çözülme, bazı emayelerin dağılmasına veya parçalanmasına neden olur. Bununla birlikte, uygun şekilde formüle edilmiş ve işlenmiş emayeler, nem varlığında bozulmadan binlerce donma döngüsüne dayanır (Lorentz, 1986).

2.7. Porselen Emayelerin Kimyasal Kompozisyonu

Emayelerde kullanılan hammaddelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri, safsızlıkları ve kaynakları ile bilinmesi emaye yapımcılarının en büyük kıymet verdiği şeylerdir. Dünyanın her bir yanından gelen bu hammaddeler mineralleri, kayaları, killeri ve

zenginleştirilmiş malzemelerin yanı sıra büyük kimya endüstrilerinin ürünleri veya yan ürünleri olarak üretilen çeşitli kimyasalları kapsamaktadır.

Emaye yapımında genellikle yüksek kaliteli malzemelerin kullanılması gerekmektedir, fiziksel durum genellikle kimyasal bileşim kadar önemlidir. Emayeler için hammaddelerin etkin olarak kontrol edilmesi, genel olarak bilinenin aksine yalnızca saflığın kontrolü değil aynı zamanda inceliği, mineral bileşimi, üretim yöntemi, tane boyutu ve boyut dağılımı kontrol edilmesini içermektedir.

Kontrolleri yapılmış olan malzemeler, emaye bileşiminde önemli rol oynamak için hammadde ya da değirmen ilaveleri olarak kullanılırlar. Hammaddeler emayenin ortaya çıkmasında kullanılan malzemelerdir. Ayrıca emayenin yapı taşı olan frit üretiminde de kullanılırlar. Frit elde edilirken hammaddeler bir potada ergitilerek su yardımıyla soğutulur. Frit elde edildikten sonra gerekli katkıları ile emayede istenen özelliklerin elde edilmesini kapsayan üretim aşamasına geçilir. Fritler ve katkıları değirmenler vasıtasıyla öğütülürler, istenen tane boyutuna kadar inceltilecek karışım değirmenlerden alınır.

2.7.1. Refrakterler

Emayeler, ergime sıcaklıkları yüksek malzemelerdir. Yapılarında bulunan refrakter malzemeler, mekanik mukavemeti ve sıcaklık dayanımını arttırarak genleşme katsayısını düşürücü etki gösterirler (Gülen, 2022).

Bu gruptaki bileşikler kuvars, kil, feldspat, kalsine alümina, alüminyum hidrat, kaolin, bentonit ve titanyum dioksit bileşikleridir (Andrews et al., 2011; Durmuşoğlu, 2009).

2.7.2. Ergiticiler

Ergiticiler bazik olan ve camı oluşturmak için asidik refrakterlerle reaksiyona giren baryum karbonat, boraks, borik asit, sodyum karbonat, magnezyum sülfat ve magnezyum oksit gibi bileşikleri içerir (Andrews et al., 2011; Durmuşoğlu, 2009).

Ergiticilerin temel görevi, emayenin ergimesine katkı sağlamaktır. Emaye kıvamının uygunluğu, kaplamanın uygulama aşamasında yüksek önem içermektedir. En spesifik özellikleri ise emaye kıvamını arttırmalarıdır. Astar ile emaye arasındaki tutunma mekanizmasına yardımcı olurlar. Kolay ve akıcı ergiyebilen bir görüntü oluştururlar. (Gülen, 2022).

2.7.3. Opaklaştırıcılar

Opaklaştırıcılar genel olarak oldukça dirençlidir, ancak gerçek opaklaştırıcılara (kalay oksit, antimon oksit, sodyum antimonat, titanyum oksit, zirkon silikat ve zirkonyum oksit) genellikle kriyolit ve florit gibi yardımcı opaklaştırıcılar yardımcı olur ve bu da emayeyi çok daha kolay ergitebilir hale getirir.

2.7.4. Yüzdürücü ajanlar

Yüzdürücü ajanlar emayeyi su veya diğer bazı sıvılarda süspansiyon haline getirmek için kullanılan kil ve gumlar gibi değirmen ilaveleridir. Birçok farklı kil çeşidi kullanılır ancak en yaygın olanı safsızlıklarından arındırılmış olan kildir. Bu tür gumlar (tragacanth gum, alginat gum ve gum arabic) emayeler için sıklıkla kullanılır.

2.7.5. Renk vericiler

Renk malzemeleri oksitler, elementler, tuzlar veya fritler olabilir. Refrakter veya flaks olarak işlev görebilir. Bir emayeye katkıda bulunan renk, emaye bileşiminden ve pişirme işlemlerinden etkilenebilir.

Örnek olarak; yeşil renk ve tonlarının sağlanması amacı ile krom oksit, mavi renk ve tonlarının sağlanması amacı ile kobalt oksit ve kırmızı renk ve tonlarının sağlanması amacı ile ise kadmiyum oksit kullanılır (Andrews et al., 2011).

2.7.6. Elektrolitler

Kilin topaklaşmasını önlemek ve emayeyi uygun şekilde askıya almak için elektrolitler eklenir. Bunlar boraks, soda külü, magnezyum sülfat ve magnezyum karbonat gibi çok küçük miktarlarda eklendiklerinde kilin emayeyi süspansiyon halinde tutmasına yardımcı olan bileşiklerdir. Genellikle oluşturulan çözeltiler hidrojen iyonu konsantrasyonunu kontrol eder. Bununla birlikte, bazı elektrolitler eylemlerinde spesifiktir. Tablo 2.3'te daha yaygın emaye malzemelerinin bir sınıflandırılması yer almaktadır.

Tablo 2.3: Porselen emayelerde kullanılan hammaddelerin sınıflandırılması.

Elektrolitler	Flukslar	Yüzdürücü Ajanlar
Boraks	Boraks	Kil
Soda Külü	Soda Külü	Gum Tragacanth
Magnezyum Karbonat	Florit	Gum Arabic
Magnezyum Sülfat	Kriyolit	Amonyum Alginat
Sodyum Nitrit	Kalsiyum Karbonat	Bentonit
Sodyum Alüminat	Baryum Karbonat	Koloidal Silika
	Magnezyum Karbonat	
	Kurşun Oksit	
	Kurşun Tetra Oksit	
	Çinko Oksit	
Renk Vericiler	Opaklaştırıcılar	Refrakterler
Kobalt Oksit	Titanyum Oksit	Kuvars
Bakır Oksit	Kalay Oksit	Feldspat
Demir Oksit	Antimon Oksit	Kil
Nikel Oksit	Zirkonyum Oksit	
	Sodyum Alüminat	

Hammaddelerle ilgili bilgiler birçok yerde mevcuttur, ancak emaye uygulayıcılarının bu malzemelerin temel özelliklerini hazır bir referans olarak alabilmesi için gerekli bilgiler bir tabloda toplanmıştır. Hem fritte hem de değirmen ilavelerindeki hammaddelerin işlevleri, Tablo 2.4'te raporlanmıştır.

Tablo 2.4: Porselen emayelerin bileşenleri ve işlevleri.

Bileşenler	Mineraller	İşlevleri
SiO ₂	Kuvars Feldspat	Refrakter bileşen, cam oluşturan oksit, camsı sistemi sertleştirir, kimyasal direnç kazandırır ve viskoziteyi artırır.
B ₂ O ₃	Boratlar	Cam matrisini oluşturan flukslar, viskoziteyi azaltır ve yüzey sertliğini artırır.
Na ₂ O K ₂ O Li ₂ O	Sodyum Oksit Potasyum Oksit Spodümen Petalit Lepidolit	Cam yumuşama sıcaklığını düşüren, elastikiyetini azaltan ve parlaklığını artıran alkali bileşenler.
Al ₂ O ₃	Alüminyum Oksit	Viskoziteyi, kimyasal-mekanik direnci ve termal direnci artırır. Genleşme katsayısını azaltır ve opak bir son kat sağlar.
ZrO ₂	Zirkonyum Dioksit	Asitlere, darbelere ve şoklara karşı direnci artırır. Opaklaştırıcı görevi görür.
ZnO	Çinko Oksit	Mükemmel fluks, genleşme katsayısını düşürür. Parlaklığı ve yüzey kalitesini iyileştirir.
CoO	Kobalt Oksit	Çok güçlü bir yapışma ajanıdır. Çok sayıda küçük, iyi dağılmış baloncuk içeren bir emaye yapısı oluşturur.
NiO	Nikel Oksit	İkinci bir yapışma ajanıdır, az sayıda büyük baloncuklu bir emaye yapısı üretir.
CuO	Bakır Oksit	Birincil bağlarla birleştiğinde daha düşük sıcaklıklarda yapışma reaksiyonunu tetikler.
MnO ₂	Mangan Dioksit	Kahverengi renkli fritler üretir, koyu renkleri yoğunlaştırır ve oksitleyici ve zayıf bir bağlayıcı madde görevi görür.
Sb ₂ O ₃	Antimon Trioksit	Yüksek derecede opaklık üretir ve asitlere karşı direnci artırır.
TiO ₂	Titanyum Dioksit	Opaklaştırıcıların özü, beyazlığı, parlaklığı, asitlere ve ısıya karşı direnci artırır.

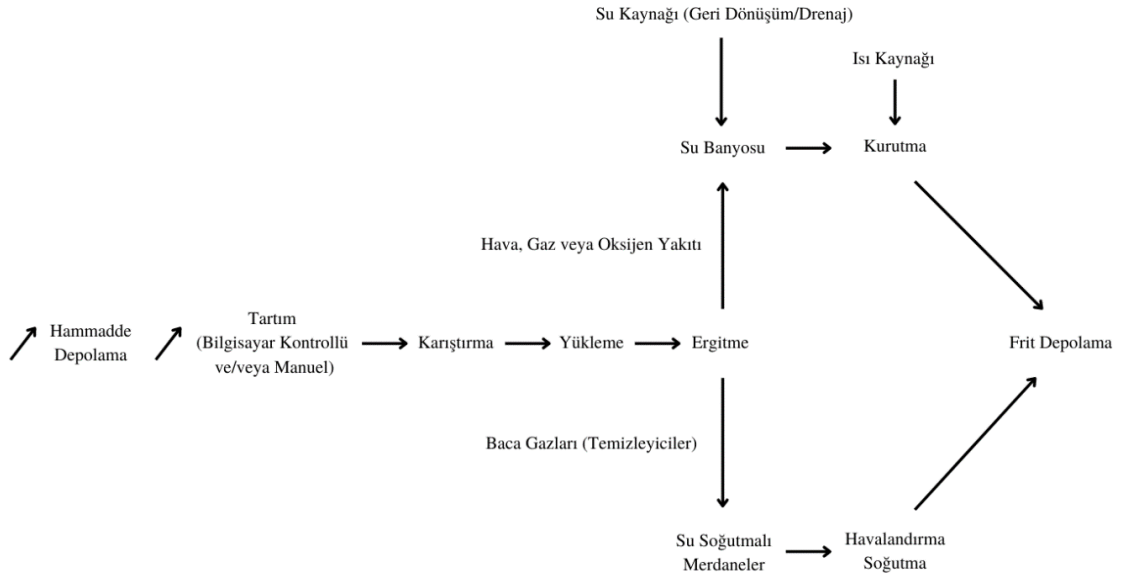
Tablo 2.4 (devam): Porselen emayelerin bileşenleri ve işlevleri.

BaO	Barit (Baryum Sülfat)	Asit dirençli emayeleri bütünleştiren, dirençlerini, eritme olanaklarını ve viskozitelerini artıran alkali toprak bileşenleridir.
CaO	Baryum Oksit	
MgO	Kalsit Dolomit Magnezyum Oksit	
P ₂ O ₅	Apatit	Son katın opaklığını değiştirir, renk stabilitesini artırır ve kimyasal direnci azaltır.
F ₂	Florit	Camı yumuşatır ve opaklığı etkiler.

2.8. Porselen Emaye Üretim Prosesi

2.8.1. Frit hazırlama

Hammaddelerin ergitici fırın içerisinde doğru kompozisyonlarla eklenmesinin ardından, yüksek sıcaklık fırınlarında ergimiş olan malzeme su soğutmalı merdaneler yardımıyla pul kırma aşamasına geçmiş olur. Daha sonrasında fritlerin kuruması ile emayenin yapı taşı olan fritler depolama adımına alınmaktadır (Şekil 2.1).



Şekil 2.1: Frit üretimi akış şeması (Andrews et al., 2011).

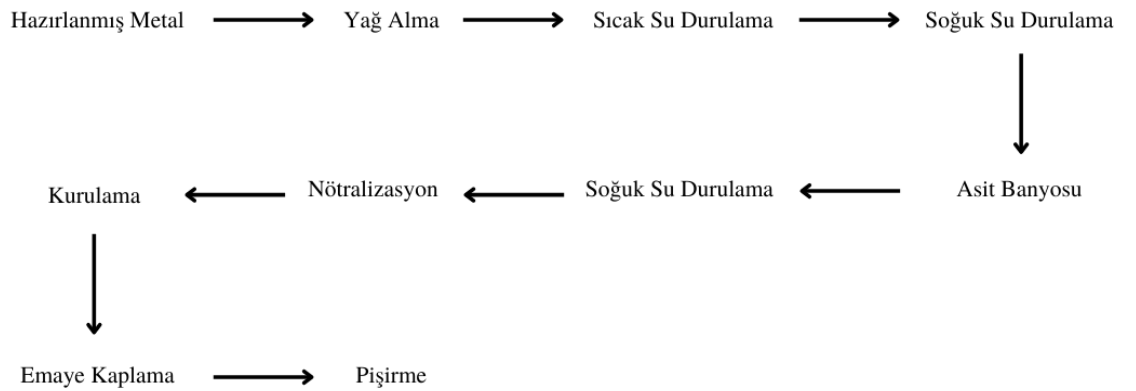
2.8.2. Öğütme

Emaye, bilyeli değirmenlerde öğütülerek hazırlanır. Bilyeli değirmenlerin gövdelerinde çelik silindirler bulunur. Bu silindirler farklı büyüklükteki çaplarda ve boyutlarda bilyelerle doldurulmuştur. Çelik silindir ekseninde döndürüldüğü zaman, bilyeler birbirini üzerine düşerek aradaki emaye granüllerini öğütürken ufaltırlar. Değirmenin iç yüzeyi ile kullanılan bilyeler aynı malzemeden yapılmış olması gerekmektedir aksi halde aşınma meydana gelir. Emaye fritler, yüzdürücü içerikler olmadan suda süspansiyon olamazlar. Partikül halde bulunan fritleri suda askıda tutmayı sağlamak için uygun miktarda kil ve diğer kimyasal katkıları ile değirmende öğütürken, belirli bir inceliğe ve kıvamına getirmek gereklidir (Efe, 2013).

2.8.3. Uygulama yüzeyinin hazırlanması

Yüksek kalitede ve hata içermeyen emaye kaplaması sağlanabilmesi için kaplaması yapılacak yüzeyin kir ve yağdan arındırılması önemli bir unsurdur (Şekil 2.2), (Gülen, 2022).

Metallerin yüzeylerinde bulunan kirler genellikle; el izi, korozyon koruma yağları, soğutma sıvısı kaynaklı yağlar ve sertleştirme yağlarıdır (Europe, 2015).



Şekil 2.2: Çeliklere uygulanan emaye işleminin genel akış şeması (Gülen, 2022).

2.9. Porselen Emayelerin Kaplama Yöntemleri

Kaplama yöntemi çok önemlidir, çünkü emayenin başarılı olması kaplamanın iyi olmasına bağlıdır. Genelde emaye kaplamaların olabildiği kadar ince, homojen ve iyi

yapışmış olması istenir. Kalın kaplamalar, emayeyi mekanik olarak daha zayıf hale getirir. Yöntem emayenin yaş veya kuru olmasına bağlıdır. (Ş. M. Gülen, 2022)

Yöntemler şu şekilde sıralanır:

- Sprey Tekniği
- Daldırma
- Akış Kaplama
- Elektrostatik Kaplama
- Diğer Kaplama Yöntemleri (Elektroforetik Kaplama ve Termal Sprey Kaplama)

2.9.1. Sprey tekniği

Atomlaştırılmış hale getirilen emaye çözeltisi ince damlacıklar şeklinde, basınçlı hava ile emayelenmesi sağlanacak parçanın üzerine püskürtülür. Püskürtme sistemi, sprej tabancası, püskürtme kabini, kompresör ve sıvı deposundan oluşur. Kompresörün asli görevi basınçlı hava sağlamaktır. Sprej tabancasının ise iki görevi vardır. İlki, basınç içeren havanın uygun şekilde tabancaya enjekte olmasını sağlamak, ikincisi de havanın yardımı ile emayeli çözeltisinin atomize hale gelmesini sağlamaktır (Paytuncu, 2011).

2.9.2. Daldırma tekniği

Bu yöntemde emayelenecek parça süspanse haldeki sıvı emaye içine daldırılır, çıkartılır ve kurutmaya gönderilir. Yapıdaki katkıların yardımı ile metal yüzeye yapışma sağlanır. Kurutmadan çıkan parça fırınlanır. İdeal daldırma sıcaklığı 17-22 °C arasında olmalıdır. Bunun yüksek olması durumunda balık pulu hataları meydana gelmesi muhtemeldir. Bu sıcaklık değerinin altında ise emaye hızlıca çöker ve işlem esnasında puslanmaya yol açabilir. Ayrıca pişirim esnasında yapıdaki sertliğin artması ve parlaklığının azalması görülebilir. Avantaj sağlayan kısmı ise emayede kaybın çok az olmasıdır(Andrews et al., 2011).

2.9.3. Akış kaplama

Bu uygulama şekli küçük ve az kıvrıma sahip parçaların emayelenmesinde kullanılır. Genellikle 2C1F astar kat emayelerin uygulanmasında kullanılır çünkü, üst kat emayelerde su izi kusuruna neden olur (Andrews et al., 2011).

2.9.4. Elektrostatik toz kaplama

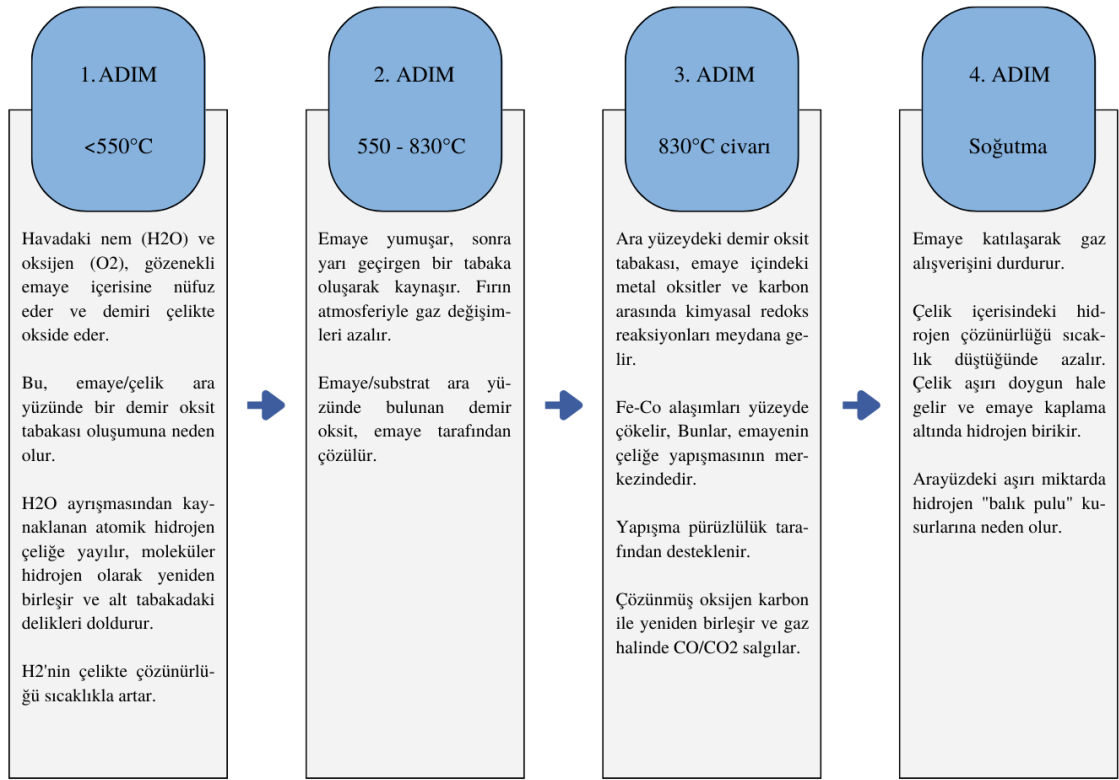
Bu yöntem ile ilk önce astar emaye 90 – 100 µm kalınlıkta, daha sonra üst kat emaye 100 – 120 µm kalınlıkta kaplanır. Emaye toz kabininden, hava akımı yardımı ile elektrostatik toz püskürtme tabancasına gönderilen emaye parçacıkları yükü kazanırlar ve malzemeye yapışırlar. Tabancanın en uç kısmında bulunan elektrotların arasından toz partikülleri geçerken elektrik yüklenirler. 100 kV voltaj ve düşük amperlerde çalışırlar. (Yüksek yoğunluklu ve homojen yapışma sağlanması amaçlanır.) Partiküllerin küçük olması elektrik yükü ile yüklenmelerini kolaylaştırır ve yapışma özelliğini artırır (Şekil 2.3) (Paytuncu, 2011).



Şekil 2.3: Elektrostatik emayeleme uygulaması (Prospector Knowledge Center)

2.10. Porselen Emayelerin Pişirme Prosesi

760 °C ile 850 °C arasında gerçekleştirilir (Şekil 2.4.) (emayenin yumuşama sıcaklığının (500-600 °C) oldukça üzerinde). Kutu fırın veya tünel fırınında (sürekli) gerçekleştirilir. Oksitleyici bir ortam kullanılır. Pişirme süresi ve sıcaklık, kalınlığa bağlıdır (Huang et al., 2011).



Şekil 2.4: Porselen emayelerin pişirme parametreleri.

BÖLÜM 3. DENEYSEL YÖNTEM

Bu çalışmada kullanılan tüm hammadde, frit, emaye reçeteleri ve kullanılan analiz ekipmanları Akcoat (İleri Kimyasal Kaplama Malzemeleri San. Ve Tic. A.Ş.) tarafından sağlanmıştır.

3.1. Kullanılan Hammadde ve Teçhizatlar

Emayelerin laboratuvar ortamında hazırlanabilmesi için ihtiyacımızın bulunduğu belirli hammadde ve teçhizatlar mevcuttur. Bu hammadde ve teçhizatlara ait bilgiler aşağıdaki gibidir.

3.1.1. Hammaddeler

- Frit Tip-1
- Frit Tip-2
- Frit Tip-3

3.1.2. Teçhizatlar

- Tartım ekipmanları
- Değirmen haznesi
- Değirmen
- Elek
- Altlık malzemesi
- Uygulama tabancası
- Kül fırınları

3.2. Deneylerin Yapılışı

Frit ve katkı hammaddeleri tartım ekipmanları ile reçeteye uygun şekilde tartılarak değirmen haznesine dökülür. Değirmen haznesi değirmene bağlanarak hazırlanacak olan emaye istenilen tane boyutuna gelecek şekilde süre ayarlaması yapılır.

Belirlenen süre sonunda değirmen haznesi ürünün elenmesi için kabine alınır. Elektrostatik toz ürünlerin elenmesi için 80 mesh elek kullanılır. 80 mesh elekten elenen ürün saklama kabına alınarak uygulama öncesinde hazır hale getirilmiş olur.

Emaye uygulaması yapılacak olan altlık malzeme seçilir. Seçilen altlık malzemesi temizlenerek uygulama kabinine alınır. Kabine alınmış olan altlık malzemesinin üzerine emaye uygulaması gerçekleştirilerek pişirim aşamasına geçilir. Uygulama öncesinde belirlenen sıcaklıklarda hazırlanan kül fırınlarında ürün pişirmeye bırakılır. Bütün süreçleri tamamlanan ürün fiziksel ve kimyasal analizleri yapılmak üzere kenarı ayrılır.

3.2.1. Taban malzemenin hazırlanması

Farklı uygulama tiplerine göre altlık malzemesinin çeşitli hazırlık yöntemleri mevcuttur. Bu çalışmada elektrostatik ürünlerde altlık malzemenin hazırlanması aşamaları uygulanacaktır.

- **Yaş ürünlerde altlık malzemenin hazırlanması:** Yaş ürünlerde altlık malzemesi kimyasal yağ alıcılar ile temizlenmektedir. Endüstriyel ortamlarda saca şekil verilmesi esnasında yağlayıcı malzemeler kullanılmaktadır. Bu yağlayıcı malzemeler sacın deforme olmadan ya da fiziksel çarpılmalar meydana gelmeden şekil almasına yardımcı olur. Yağlar hidrofobik yapıdaki malzemeler olduğu için üzerine yağ emaye uygulamaları gerçekleştirilememektedir. Bunun sonucunda da endüstriyel ölçekli kimyasal yağ alıcılar ile altlık malzemesi temizlenir.
- **Elektrostatik ürünlerde altlık malzemenin hazırlanması:** Elektrostatik ürünlerde altlık malzemesinin yüzeyindeki yağ giderme işlemleri kuru bir bez vasıtasıyla yüzeyin temizlenmesiyle tamamlanmaktadır.
- **Döküm Altlık Malzemesinin Hazırlanması:** Döküm emayelerinin uygulamalarının gerçekleştirildiği döküm altlık malzemelerin kumlama vasıtasıyla yüzey temizleme işlemleri tamamlanır.

3.2.2. Emayelerin laboratuvar ortamında hazırlanması

Tartım ekipmanları vasıtasıyla frit ve var ise hammaddeler reçeteye uygun olarak tartım yapılır. Tartım yapılan frit ve hammaddeler değirmen haznesine alınırlar. Hazırlanacak olan emaye yaş ürün ise değirmen haznesine %40 ağırlık su ilave edilir.

Elektrostatik toz ürünlerde ise tartımı yapılmış olan frit ve hammaddeler değirmen haznesine alındıktan sonra reçeteye uygun olarak, elektrostatiklenmeyi sağlayan, silikon yağı ilave edilir. Değirmen haznesindeki frit (Tablo 3.1) ve hammadde karışımları 60 rpm'de 18 dakika öğütülmektedir. Asit mukavim özellik gösteren emaye tip-1, kolay temizlenebilir özellik gösteren emaye tip-2 ve pirolitik özellik gösteren emaye ise tip-3 olarak adlandırılmıştır.

Değirmene yüklemesi yapılan ürünlerin öğütme işlemleri tamamlandıktan sonra elekler vasıtasıyla, uygulama sırasında herhangi bir kirlilik veya yabancı maddeye rastlamamak amacıyla, elenir. Elemesi tamamlanan ürün saklama kapları ile uygulamanın yapılacağı olan kabinlere alınır.

Tablo 3.1: Frit Tip-1, Frit Tip-2 ve Frit Tip-3'e ait oksidik tablo.

Kimyasal Yapı	Frit Tip-1	Frit Tip-2	Frit Tip-3
RO (CaO, BaO, SrO, NiO, CoO, CuO, MnO)	7,41	8,06	3,55
R ₂ O (Na ₂ O, K ₂ O, Li ₂ O)	16,85	15,74	14,44
RO ₂ (SiO ₂ , ZrO ₂ , TiO ₂)	57,01	56,8	59,67
R ₂ O ₃ (Al ₂ O ₃ , Sb ₂ O ₃ , B ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃)	17,63	18,25	20,55
Diğer Bileşikler (P ₂ O ₅ , MoO ₃ , F)	1,1	1,15	1,79
Toplam	100	100	100

Oksidik tabloda yer alan bileşik oranları dikkate alındığında, asit mukavim emaye denemesi için Frit Tip-1 seçilmiştir. Kolay temizlenebilir emayeler için ise Frit Tip-1 (%60) ve Frit Tip-2 (%40)'nin kullanılması amaçlanmaktadır. Pirolitik özellikteki emaye eldesi için ise üçlü frit kombinasyonu [Frit Tip-1 (%35), Frit Tip-2 (%35) ve Frit Tip-3 (%30)] yapılması amaçlanmıştır (Tablo 3.2).

Tablo 3.2: Laboratuvar ortamında hazırlanan ürünlerin içerik tablosu.

Numune Adı	Frit Tip-1	Frit Tip-2	Frit Tip-3
Asit Mukavim Emaye (Tip-1)	%100	%0	%0
Kolay Temizlenebilir Emaye (Tip-2)	%60	%40	%0
Pirolitik Özellikli Emaye (Tip-3)	%35	%35	%30
Kullanılan Frit Sayısı	1	2	3

3.2.3. Uygulama

İstenilen tane boyutuna indirilmiş ve elenerek uygulamaya hazır hale getirilmiş olan ürünler kabinlerde uygulama tabancaları vasıtasıyla altlık malzemelerin üzerine uygulanır.

3.2.4. Pişirme

Altlık malzemelerin üzerine uygulama işlemleri tamamlanan ürünler pişirimlerinin tamamlanması amacıyla kül fırınlarına alınır. Bu çalışmada sıcaklık sabit tutularak pişirimler gerçekleştirilecektir.

3.3. Deneysel Çalışmaların Planlanması

Pişirimi tamamlanmış ve karakteristik özellikleri belirlenecek olan ürünlerin deneysel analiz çalışmalarının planları yapılmaktadır. Bu aşamada yapılan planlar ürünlerin olması gereken özelliklerinin ortaya çıkarılacağı test aşamalarının belirlenmesi olarak açıklanabilir (Tablo 3.3).

Tablo 3.3: Emaye tipleri üzerinde uygulanacak deneysel çalışma planı.

Deneysel Çalışmalar	Tip-1	Tip-2	Tip-3
Karakterizasyon			
Kalınlık Ölçümü	✓	✓	✓
Darbe Testi	✓	✓	✓
Kolay Temizlenebilirlik Testi			
Asit Testi	✓	✓	✓
Lityum Nitrat Testi		✓	✓
Ketçap Testi		✓	✓
Pirolitik Özellik Testi	✓	✓	✓

3.4. Karakterizasyon

Test aşamaları belirlenmiş olan ürünlerin sırasıyla analizleri yapılmaktadır. Bu testlerin ilk iki aşaması genellikle bütün emaye ürünlerinde yapılmaktadır.

3.4.1. Kaplama kalınlığı ölçümü

Altlık malzeme üzerine uygulaması yapılmış olan emayelerin pişirim aşamasının ardından yüzey özellikleri kontrolünün ilk aşaması olan kaplama kalınlığı ölçümü gerçekleştirilir. Şekil 3.1’de yer alan kaplama kalınlığı ölçüm cihazı ile ölçüm gerçekleştirilir.



Şekil 3.1: Kaplama kalınlığı ölçüm cihazı.

3.4.2. Yapışma kontrolü (Darbe testi)

Emaye uygulaması yapılmış ve pişirme aşaması tamamlanmış ürünler ikinci olarak darbe testine alınır. Burada amaç uygulaması yapılarak pişirilmiş emayenin sac ile kimyasal

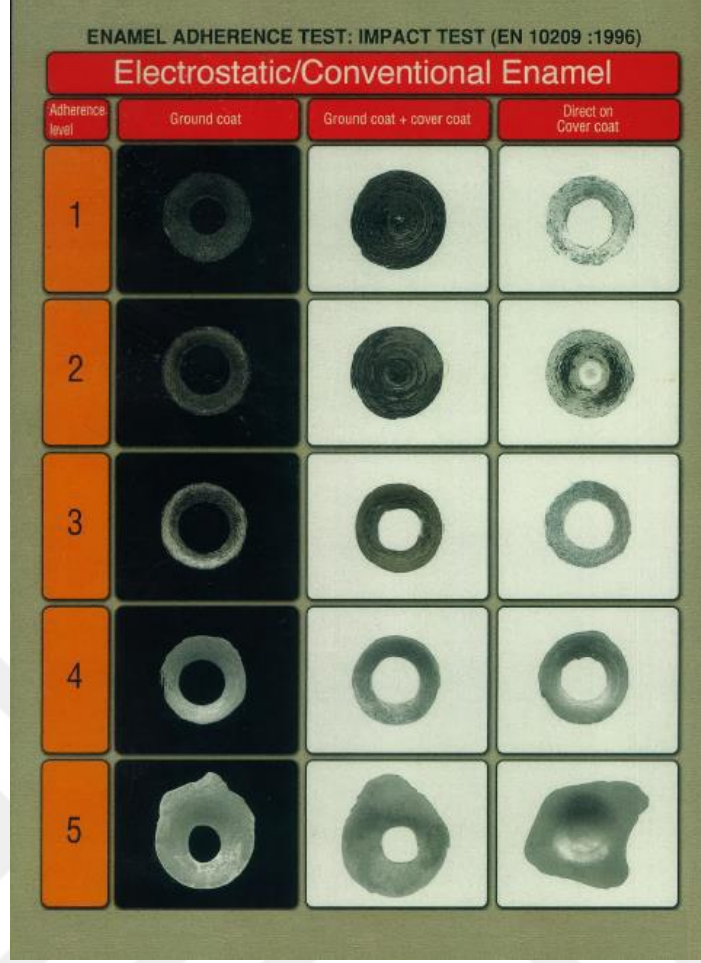
yapışmasını kontrol etmektir. EN 10209:1995 normu çerçevesinde aşağıdaki aşamalar izlenerek test gerçekleştirilir.

- 1- Plaka hazırlama talimatına göre hazırlanmış plaka darbe testine alınır.
- 2- Türk ve Romanya darbesi diye tabir edilen 2 çeşit darbe cihazı ve şekli mevcuttur.
- 3- Türk darbesinde darbeyi sağlayacak 1250 gr ağırlığındaki bilye 86 cm getirilerek aşağıya bırakılır. Romanya darbesinde ise, darbeyi sağlayacak 2100 gr ağırlığındaki bilye 42 cm getirilerek aşağıya bırakılır (Şekil 3.2).
- 4- Darbeye maruz kalan plaka darbe testi tablosu (Şekil 3.3) ile kıyaslanarak değerlendirme yapılır. (Darbe sonrası plaka üzerinden emaye parçaları bir süre daha atmaya devam edebilir.)

Her emayenin darbe testi sonucu EN 10209:1995 normuna göre 1 olmak zorunda değildir. Kimyasal kompozisyon olarak Şekil 3.3'te görüleceği üzere 1'den 5 skalasına kadar farklı darbe dayanımında olan emayeler mevcuttur.



Şekil 3.2: İç haznesindeki ağırlık değiştirilerek farklı darbe tiplerine uyum sağlayabilen test cihazı



Şekil 3.3: EN 10209:1995 numaralı darbe test normu

3.5. Kolay Temizlenebilirlik (Easy-To-Clean) Özellik Analizleri

3.5.1. Sitrik asit analizi

Emaye uygulaması yapılmış ve pişirme aşaması tamamlanmış ürünler darbe testinin ardından sitrik asit testine alınır. Burada amaç uygulaması yapılarak pişirilmiş emayenin asit dayanımını ölçmektir. Genellikle gıda teması ile kullanılan emayelenmiş ürünler, özellikle mutfak gereçleri, asidik özelliğe sahip gıdaların teması ile yüzey deformasyonu yaşayıp yaşamayacağı incelenmektedir. TS EN ISO 28706-1 normu çerçevesinde aşağıdaki aşamalar izlenerek test gerçekleştirilir.

- 1- Uygulama yapılacak olan test plakasının oda sıcaklığına gelmesi beklenir.
- 2- Plaka üzerine damlalık ile 3-5 damla %10'luk sitrik asit çözeltisi (10 gr sitrik asit 90 ml su ile karıştırılır ve karışım sonrasında çözelti 100 mL'ye su ile tamamlanır) damlatılır.

- 3- Plaka sitrik aside maruz bırakılır. (Şekil 3.4)
- 4- 15 dakika bu şekilde bekletilir.
- 5- Bu sürenin sonunda test plakası musluk suyu ile yıkanır.



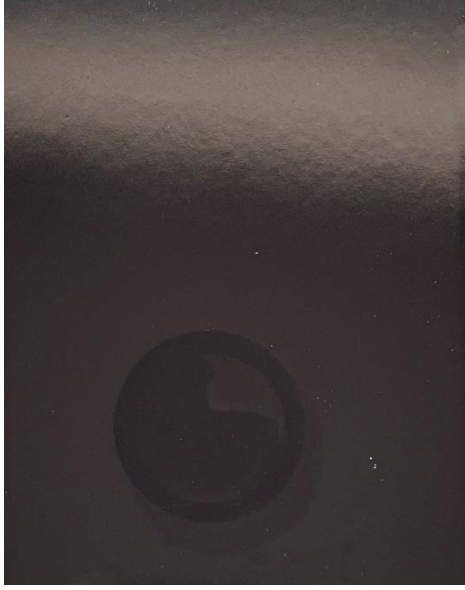
Şekil 3.4: Sitrik asit test aşaması.

3.5.1.1. Metod 1:

Sitrik aside maruz kalan plaka kuruduktan sonra, gözle uygulama yapılan bölge kontrol edilir (Şekil 3.5 ve Şekil 3.6). Aşağıdaki tabloya göre değerlendirmeye tabii tutulur ve asit sınıfı belirlenir (Tablo 3.4).

Tablo 3.4: Asit testi sınıf belirleme tablosu.

AA	Plaka yüzeyinde asit yapıldığına dair belirti yok, buğulanma yapıldığında belli oluyor ise.
A	Plaka yüzeyinde asit gözüküyor, meneviş görüntüsü var ise. (Şekil 3.5)
B	Plaka yüzeyinde asit yapılan bölgede dökülme veya beyazlama var ise. (Şekil 3.6)



Şekil 3.5: A seviye asit test sonucu.



Şekil 3.6: B seviye asit test sonucu.

3.5.2. Lityum nitrat ve ketçap analizleri

Sitrik asit testinin ardından iyice durulanarak kurulan plaka lityum nitrat testine alınmak üzere yüzey temizliği yapılmış olur. Bu testin amacı özellikle fırın ve gıda pişirme ekipmanları üzerinde herhangi bir yemek artığının emayeyi hasara uğratıp uğratmayacağı test etmektir.

- 1- Sitrik asit testi A – AA ile sonuçlanan plakanın asit izi olan bölgesine 0.3 gr lityum nitrat koyup 320°C'lik fırında 15 dk bekletilir. Cihaz içerisine numuneyi, uç kısmı tahta olan demir çubuk yardımı ile yerleştirilir.
- 2- 15 dk 320°C de bekletilen plaka çıkarılır, normal musluk suyu ile durulanır ve kurutulur.
- 3- Lityum nitrat izi olmayan iz üzerine 3-5 damla ketçap koyulur ve 320°C'lik fırında 30 dk bekletilir.
- 4- Fırından çıkarılan plaka yıkanır ve plastik veya tahta parçası ile kazınır.
- 5- Kazınan bölge üzerinde ketçap veya lityum izi yoksa emaye ETC testini geçer.

3.6. Pirolitik Özellik Analizi

Bu testin amacı kolay temizlenebilirlik özelliğe sahip ya da sahip olmayan emayelerin yüksek sıcaklık dayanımını ölçmektir. Bu özellik sayesinde düşük sıcaklıkta çalışan fırın ekipmanları artık yüksek sıcaklıklar ile kullanılabilir. Bununla birlikte ekipmanın

herhangi bir darbe alması ve bu darbenin ardından yüksek sıcaklıklarda kullanılması aşamasında yüzeyden herhangi bir parçanın kalkarak gıdaya karışması önlenmek istenmektedir. Test uygulanış biçimi aşağıdaki gibidir.

- 1- Plakaya darbe uygulanır.
- 2- Darbe testi yapılmış plaka 482°C (9000F)'lik fırın içerisine koyulur ve 48 saat boyunca fırın içerisinde bırakılır.
- 3- 48 saatlik test sonrasında plaka çıkarılır ve soğuması için beklenir.
- 4- Yüzey incelenir, yüzeyde matlaşma, renkte bozulma, plaka etrafında veya darbe etrafında renk değişimi olup olmadığına bakılır. Problem yoksa emaye, pirolitik özellik testini geçer.

Pirolitik özellik testinden geçmiş ve geçememiş emaye uygulamalarının görselleri aşağıdaki gibidir (Şekil 3.7 ve Şekil 3.8).



Şekil 3.7: Pirolitik testinden geçmiş plaka yüzeyi



Şekil 3.8: Pirolitik testinden geçememiş plaka yüzeyi

3.7. X-Işımları Spektrofotometresi (XRF) Analizi

XRF, elektronların atomik yörünge konumlarından ayrılarak belirli bir elementin karakteristiği olan bir enerji patlaması saldığı bir süreç olan x-ışını floresansının kısaltmasıdır. Bu enerji salınımı daha sonra dedektör tarafından XRF cihazında kaydedilir ve bu da enerjileri elemente göre sınıflandırır. Bir numunedeki atomların iç kabuklarındaki elektronları etkilemek için yeterli enerjiye sahip bir x-ışını, el tipi analizör

içindeki bir x-ışını tüpü tarafından oluşturulur. X-ışını daha sonra elde taşınan XRF analizörünün ön ucundan yayılır.

X-ışını daha sonra atomun iç yörünge kabuklarından elektronları yer değiştirerek numunedeki atomlarla etkileşime girer. Bu yer değiştirme, analizörden yayılan birincil x-ışını ile elektronları uygun yörüngelerinde tutan bağlanma enerjisi arasındaki enerji farkının bir sonucu olarak meydana gelir; yer değiştirme, x-ışını demetinin enerjisi, etkileşime girdiği elektronların bağlanma enerjisinden daha yüksek olduğunda gerçekleşir. Elektronlar, bir atomdaki konumlarında belirli enerjilerde sabitlenir ve bu onların yörüngelerini belirler. Ek olarak, bir atomun yörünge kabukları arasındaki boşluk, her bir elementin atomlarına özgüdür, bu nedenle bir potasyum (K) atomu, elektron kabukları arasında bir altın (Au) veya gümüş (Ag) atomundan farklı bir boşluğa sahiptir. Elektronlar yörüngelerinden çıkarıldığında, atomu kararsız hale getiren boşluklar bırakılır. Atom, yer değiştiren elektronların geride bıraktığı boşlukları doldurarak kararsızlığı derhal düzeltmelidir. Bu boşluklar, bir boşluğun çıktığı daha düşük bir yörüngeye inen daha yüksek yörüngelerden doldurulabilir. Örneğin, bir elektron atomun en iç kabuğundan (çekirdeğe en yakın olandan) yer değiştirirse, bir sonraki kabuktan bir elektron boşluğu doldurmak için aşağı doğru hareket edebilir.

Elektronlar, atomun çekirdeğinden uzaklaştıkça daha yüksek bağlanma enerjilerine sahiptir. Bu nedenle, bir elektron daha yüksek bir elektron kabuğundan çekirdeğe daha yakın bir elektron kabuğuna düştüğünde bir miktar enerji kaybeder. Kaybedilen enerji miktarı, aralarındaki mesafe ile belirlenen iki elektron kabuğu arasındaki enerji farkına eşittir. İki yörünge kabuğu arasındaki mesafe, yukarıda bahsedildiği gibi, her bir element için benzersizdir.

Kaybedilen enerji, yayıldığı elementi tanımlamak için kullanılabilir, çünkü flüoresans sürecinde kaybedilen enerji miktarı her elemente özgüdür. Tespit edilen bireysel floresan enerjileri, numunede bulunan elementlere özgüdür. Mevcut her bir elementin miktarını belirlemek için, bireysel enerjilerin ortaya çıkma oranı, alet veya başka bir yazılım tarafından hesaplanabilir.

Tüm floresan süreci, bir saniyenin küçük fraksiyonlarında meydana gelir. Bu işlemi ve modern bir el tipi XRF tabancasını kullanarak bir ölçüm birkaç saniye içinde yapılabilir. Bir ölçüm için gereken gerçek süre, numunenin doğasına ve ilgi seviyelerine bağlı

olacaktır. Yüksek yüzde seviyeleri birkaç saniye, milyonda bir kısım seviyeleri ise birkaç dakika sürecektir.

3.7.1 Laboratuvar ortamında x-ışınları spektrofotometresi (XRF) test hazırlığı aşamaları

Elementel analiz yapılacak olan numune öncelikle yapısında bulunan bağlayıcıların kırılması amacıyla Wax ile 9/1 oranında karıştırılır. Bu karışım soğuk izostatik presleme cihazı yardımıyla pelet haline getirilir. Pelet haline gelmiş numune aşağıdaki adımlarla XRF cihazına yüklenir (Şekil 3.9).

- 1- Numune 1 gram Wax, 9 gr emaye olacak şekilde karıştırılır.
- 2- Karışımı tamamlanmış numune soğuk izostatik presleme cihazına alınır.
- 3- Soğuk izostatik presleme sonucunda elde edilen pelet üzerine numune adı yazılır.
- 4- Pelet XRF cihazının istenilen bölgesine yerleştirilir.
- 5- XRF cihazının ekranından numunenin kaplama malzemesi olduğu seçilerek numune adı bu kısımda da işlenir ve analizin yapılması için kaydet tuşuna basılır.



Şekil 3.9: XRF elementel analiz cihazı (Direct Industry, 2023).

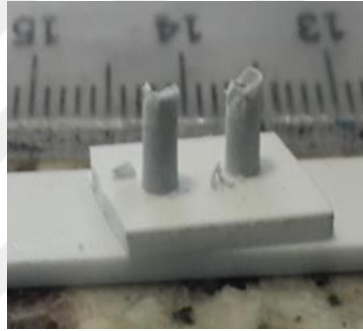
3.8. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (Isı Mikroskobu) Analizi

Endüstriyel fırın rejiminde malzemenin sıcaklığa bağlı nasıl davranacağı simüle edilir. Isıtma sürecinde çekme, genişleme gibi numunenin boyutsal değişimi herhangi bir kuvvet uygulanmadan ölçülür. Malzemenin bünyesinde pişme periyodu esnasında, sinterleşme

davranışlarının incelenmesi ve dönüşüm sıcaklıklarının belirlenmesi böylece mümkün olur.

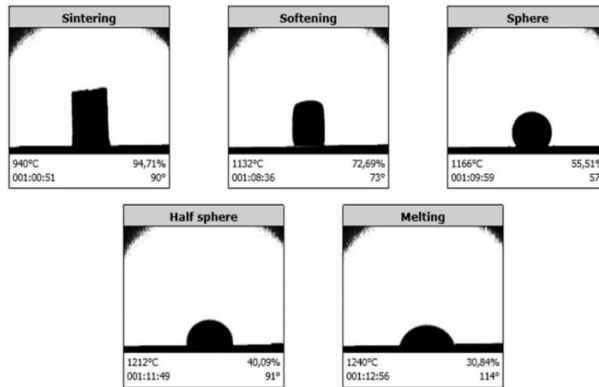


Şekil 3.10: Diferansiyel taramalı kalorimetre cihazı.

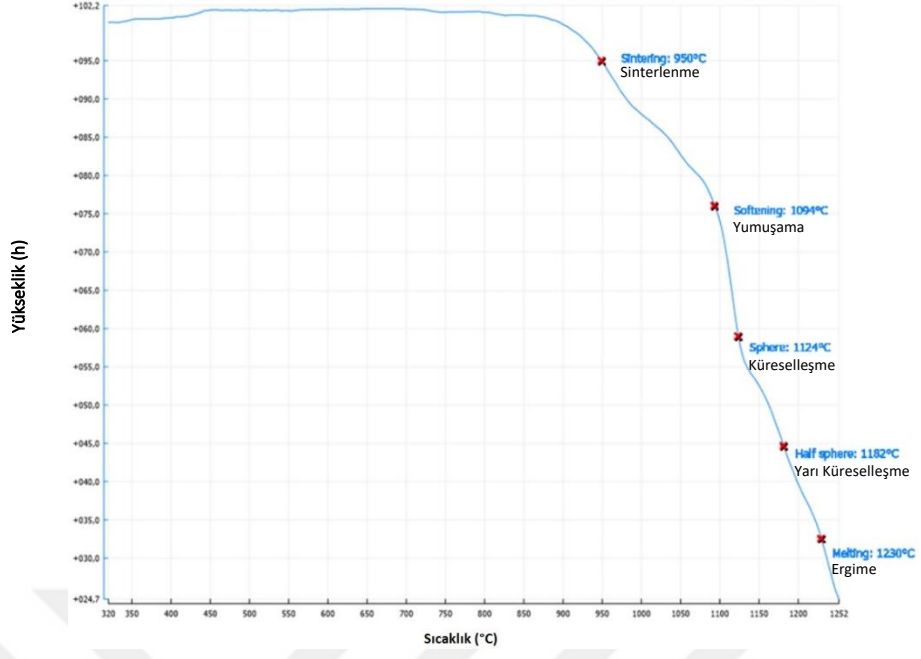


Şekil 3.11. Diferansiyel taramalı kalorimetre analizi için hazırlanan numune görseli.

Belirlenen ergime sıcaklıkları çerçevesinde numuneler cihaz içerisinde ısıya maruz bırakılır. Analiz tamamlandıktan sonra inceleme adımına geçilir (Şekil 3.10 ve Şekil 3.11). Şekil 3.12’de görüleceği üzere malzemenin sinter aşamasından itibaren yumuşama, küreselleşme, yarı küreselleşme ve ergime aşamaları analiz sonucu olarak elde edilebilmektedir.



Şekil 3.12: Diferansiyel taramalı kalorimetre analizi sonuçları.



Şekil 3.13: Analiz sonuçlarının grafik halinde incelenmesi.

Bu aşamada malzemelerin sahip olduğu sinter aşamasından başlayarak ergimenin gerçekleştiği noktaya kadar elde edilen veriler grafik haline getirilmektedir (Şekil 3.13).

BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE İRDELEME

4.1. Uygulama

Tartımları yapılarak değirmende öğütülen emaye tip-1, emaye tip-2 ve emaye tip-3 adlı numuneler çelik yüzeyin her iki tarafına da elektrostatik toz püskürtme yöntemiyle uygulanmıştır (Şekil 4.1).



Şekil 4.1: Altık malzeme üzerine elektrostatik toz emayenin uygulanması.

4.2. Pişirme

Laboratuvarda hazırlanmış olan emaye tip-1, emaye tip-2 ve emaye tip-3, altlık malzeme üzerine yeterli kalınlığa ulaşana kadar uygulamaları gerçekleştirilmiştir. Uygulamaların ardından pişirmek üzere fırın önüne alınmışlardır (Şekil 4.2).



Şekil 4.2: Uygulaması tamamlanan ürünlerin pişirilmesinde kullanılan kül fırını.

Yeterli kalınlığa ulaşan emaye tip-1, emaye tip-2 ve emaye tip-3 ürünleri kül fırınında (Protherm PLF 130) 830°C’de 4 dakika 30 saniye pişirilmiştir.

4.3. Karakterizasyon

4.3.1. Kaplama kalınlığı ölçümü

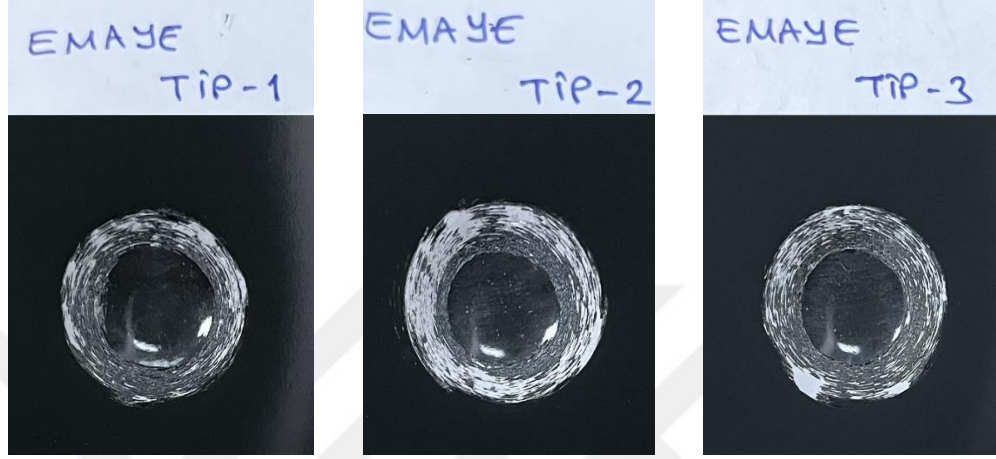
Şekil 4.3’te altlık malzeme üzerine uygulaması yapılmış ve pişirimi tamamlanmış olan her ürünün uygulama kalınlığı ölçülmektedir. Bunun nedeni, kalite kontrol aşamaları sırasında alınacak olan test verilerinin benzer koşullarda alınmasını sağlamaktır.



Şekil 4.3: Sırasıyla asit mukavim, kolay temizlenebilir ve pirolitik özellik gösteren uygulamalara ait görseller.

4.3.2. Yapışma kontrolü (Darbe testi)

Darbe testleri, ürünlerin dayanım özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yapılmaktadır. Fiziksel testler içerisinde yer alan bu test camı yapıdaki emayeler için önemli bir yere sahiptir. Bunun sonucunda elde edilen darbe test yüzeyi EN 10209:1996 test normuna göre değerlendirilir.



Şekil 4.4: Sırasıyla asit mukavim, kolay temizlenebilir ve pirolitik özelliğe sahip emayelerin darbe test sonuçları.

Yapılan yüzey incelemelerinde denemeler sırasında uygulamaları yapılmış olan üç emaye deneyi de istenilen darbe test sonucuna ulaşabilmiştir. Kimyasal yapışmalar Şekil 4.4'te yer alan görsellere bakıldığında darbe test noktalarında gözlemlenebilmektedir.

4.4. Kolay Temizlenebilirlik (Easy-To-Clean) Testi

Genellikle mutfak gereçleri için istenen bu özellik üzerindeki çalışmalarda hazırlanmış olan ve uygulama ile pişirme aşamaları tamamlanan ürünler test alanına alınmaktadır. Sırasıyla asit, lityum nitrat ve ketçap testi yapılmıştır.

4.4.1. Sitrik asit testi

Teste hazır olan ürün üzerine 3-5 damla olacak şekilde %10 ağ. sitrik asit çözeltisi damlatılmıştır. Asit testine tabi tutulan bölge saat camı vasıtasıyla üzeri örtülerek suyun ortamdaki uzaklaşmaması ve bu yüzden de asidin derişiminin artmaması sağlanmış olur. Test süresi 15 dakikadır. 3 farklı emaye tipine uygulanmış olan test görselleri Şekil 4.5'te yer almaktadır.



Şekil 4.5: Sırasıyla asit mukavim, kolay temizlenebilir ve pirolitik özelliklere sahip emayelerin asit testi uygulamaları.

Hazırlığı yapılarak uygulamalarının ve pişirimlerinin ardından eşit koşullar altında yapılan asit testlerine ait sonuç görselleri kıyaslandığında Şekil 4.6'da asit mukavim özelliği göstermesi beklenen emayenin istenilen sonuca ulaştığı, Şekil 4.7'de kolay temizlenebilir özelliğe sahip emayenin ise Şekil 4.8'deki pirolitik özelliğe sahip emayeye yakın seviyede olduğu ve testi geçtikleri görülmüştür. Yüzey incelemelerinde herhangi bir renk değişimi (emaye renginin beyaza dönmesi) gözlemlenmemiştir.



Şekil 4.6: Asit mukavim özelliğe sahip olan emayenin asit test sonucu.



Şekil 4.7: Kolay temizlenebilirlik özelliğe sahip emayenin asit test sonucu.



Şekil 4.8: Pirolitik özelliğe sahip emayenin asit test sonucu.

4.4.2. Lityum nitrat testi

Asit testi tamamlanmış olan ürünün teste tabi olan bölgesi su ile temizlendikten sonra kurularak lityum nitrat testine alınmıştır. Bu aşamada Şekil 4.5'teki gibi asit testine tabi tutulan bölge üzerine yaklaşık olarak 0,3 gram katı haldeki lityum nitrat bırakılmıştır (Şekil 4.9). Ürün 320 derecede 15 dakika boyunca teste tabi tutulmak üzere test fırınına alınmıştır.

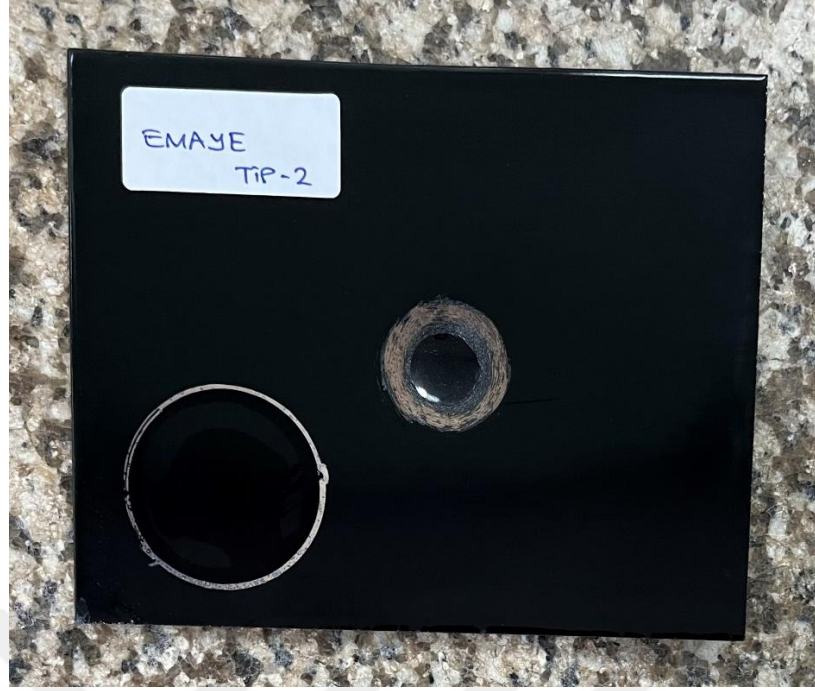


Şekil 4.9: Sırasıyla asit mukavim, kolay temizlenebilir ve pirolitik özelliklere sahip emayelere lityum nitrat testi uygulamaları.

Hazırlığı yapılarak uygulamalarının ve pişirimlerinin ardından eşit koşullar altında yapılan lityum nitrat testlerine ait sonuç görselleri kıyaslandığında Şekil 4.10'da yer alan asit mukavim özellikteki emayenin beklendiği gibi testten geçemediği, Şekil 4.11'de yer alan kolay temizlenebilir özelliğe sahip emayenin ise Şekil 4.12'deki pirolitik özelliğe sahip emayeye yakın seviyede olduğu ve testi geçtikleri gözlemlenmiştir.



Şekil 4.10: Asit mukavim özelliğe sahip emayenin lityum nitrat test sonucu.



Şekil 4.11: Kolay temizlenebilir özelliğe sahip emayenin lityum nitrat test sonucu.



Şekil 4.12: Pirolitik özelliğe sahip emayenin lityum nitrat test sonucu.

4.4.3. Ketçap testi

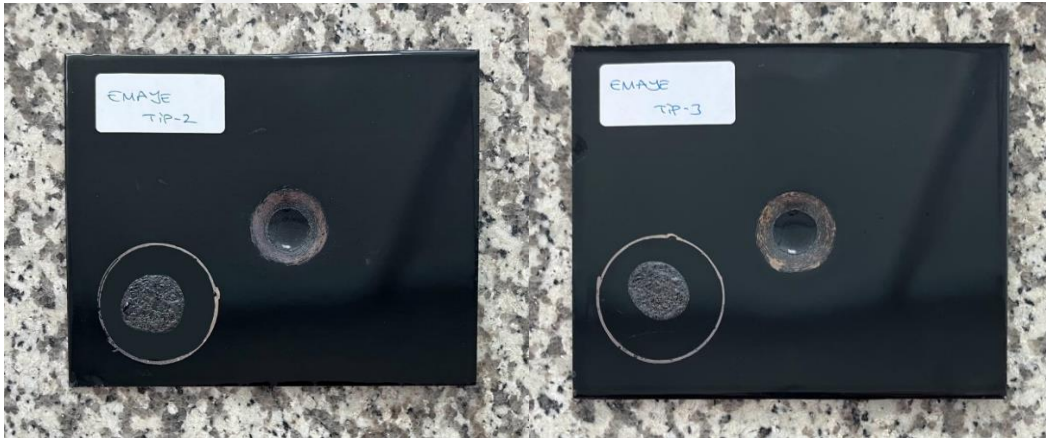
Asit ve lityum nitrat testi tamamlanan ürün ketçap testine alınmadan önce test yapılan bölge su ile yıkanıp ve kurulanmıştır. %50-%50 ketçap-su karışımı alınarak lityum nitrat testi yapılmış olan bölge üzerine 3-5 damla olacak şekilde damlatılmıştır. Ürün 320 derecede 30 dakika boyunca teste tabi tutulmak üzere test fırınına alınmıştır (Şekil 4.13).

Asit mukavim özelliğe sahip emaye lityum nitrat testinden geçemediği için ketçap testine tabi tutulmamıştır.



Şekil 4.13: Sırasıyla kolay temizlenebilir ve pirolitik özelliklere sahip ürünlere ketçap testi uygulamaları.

Lityum nitrat testinin ardından belirlenen bölge üzerine damlatılan ketçap-su karışımı 320 derecede 30 dakika bekletildikten sonra fırından çıkarıldığı an Şekil 4.14'te yer almaktadır. Test bölgelerinin tahta parça yardımıyla kazınması ile ulaşılan sonuç Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'daki gibidir. Her iki ürün de ketçap testinden geçmesiyle kolay temizlenebilirlik özelliğine sahip olduğu kanıtlanabilmektedir.



Şekil 4.14: Kolay temizlenebilir ve pirolitik özelliğe sahip emayelerin ketçap testinin ardından yüzey görüntüsü.



Şekil 4.15: Kolay temizlenebilir özelliğe sahip emayenin ketçap testinin ardından tahta parça ile kazınan yüzey görüntüsü.



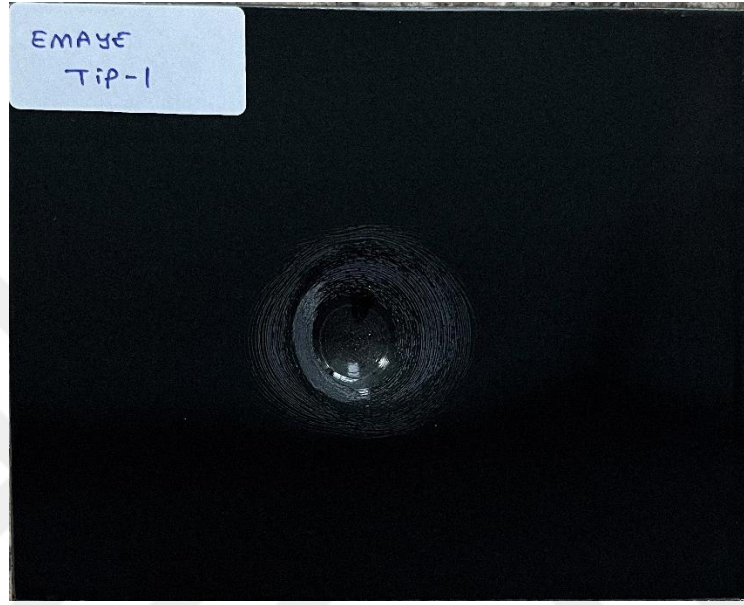
Şekil 4.16: Pirolitik özelliğe sahip emayenin ketçap testinin ardından tahta parça ile kazınan yüzey görüntüsü.

4.5. Pirolitik Özellik Testi

Kolay temizlenebilirlik özelliklerine sahip emayelerin yüksek sıcaklıklarda çalışabildiğini ya da çalışabilmesi için gereken geliştirmelerin kontrol edildiği bu aşamada test parçaları 482 derecede 48 saat boyunca teste tabi tutulmuştur. Test öncesinde plaka yüzeylerine darbe testi uygulanmıştır. Amaç darbe testi uygulanan bölge ve çevresindeki değişimlerin gözlemlenmesidir. Darbe testleri ve test sonrasında yüzey değişimleri Şekil 4.17, Şekil 4.18 ve Şekil 4.19’da görülmektedir.

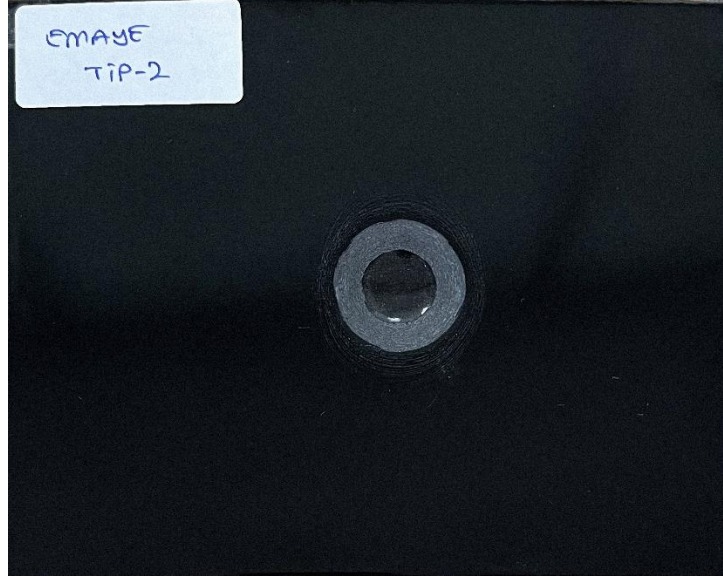
Laboratuvar ortamında hazırlanmış olan emaye tip-1, emaye tip-2 ve emaye tip-3'e ait pirolitik özellik test sonuçlarına bakıldığında;

- Asit mukavim özellikli emayenin darbe testi uygulanmış olan bölgesinde ve çevresinde renk değişimleri ve kılcal çatlakların ilerlediği gözlemlenmiştir. Şekil 4.17'deki sonuç ile emaye tip-1 kolay temizlenebilir özellikten geçemediği gibi pirolitik özellik testinden de geçememiştir.



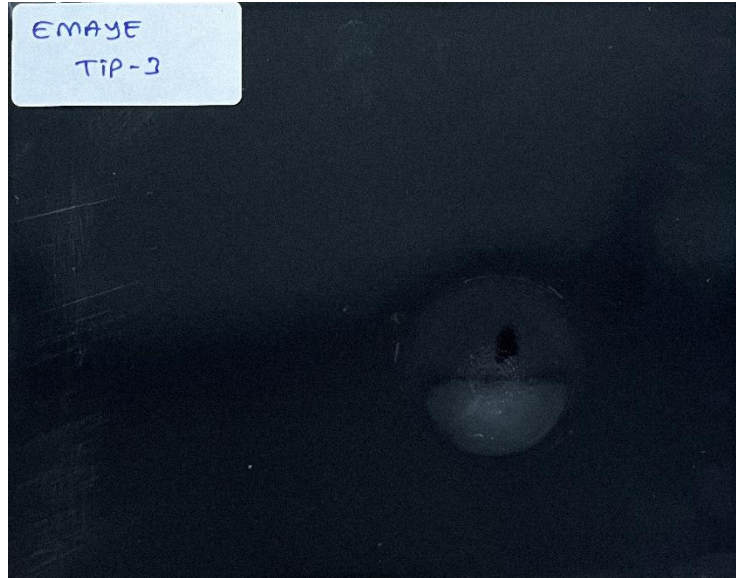
Şekil 4.17: Asit mukavim özellikli emayeye ait pirolitik özellik test sonucu.

- Kolay temizlenebilir özellikli emayenin darbe testi uygulanmış olan bölgesinde ve çevresinde renk değişimleri ve çatlak ilerlemeleri gözlemlenmiştir. Şekil 4.18'deki sonuç ile emaye tip-2 pirolitik özellik testinden geçememiştir. Darbe testi uygulaması yapılan bölgenin etrafındaki çatlak ilerleyişi, mutfak gereçlerinin hasar alması durumunda ortaya çıkabilecek olan emaye atıklarının gıda ile temas edebileceği ya da gıdaya karışabileceği görülmektedir.



Şekil 4.18: Kolay temizlenebilir özellikli emayeye ait pirolitik özellik test sonucu.

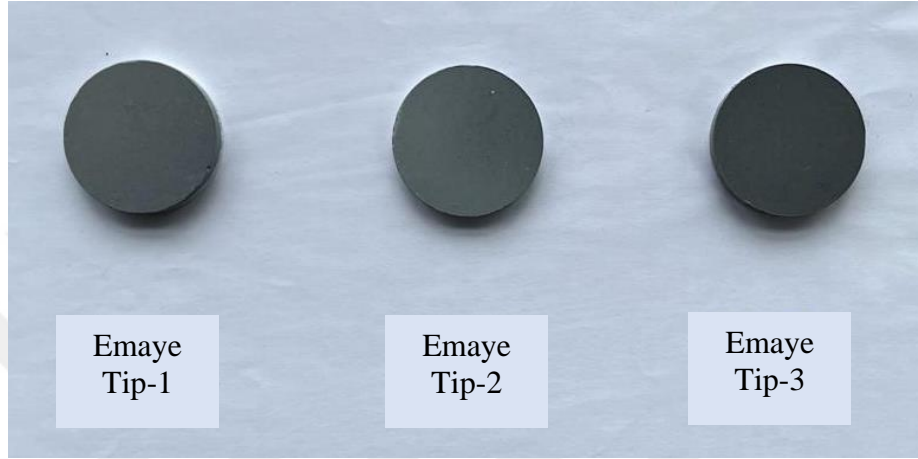
- Pirolitik özellikli emayenin darbe testi uygulanmış olan bölgesinde ve çevresinde herhangi bir renk değişimi ve çatlak ilerlemesi gözlemlenmemiştir. Şekil 4.19'daki sonuç ile emaye tip-3 pirolitik özellik testinden geçmektedir. Tablo 4.4'teki veriler incelendiğinde yapıdaki refrakter bileşiminin artışı ve R_2O_3 grubunun genişmeyi olumlu yönde etkilemesi sonucunda yapı pirolitik özellik testinden geçebilecek kompozisyona ulaşabilmiştir.



Şekil 4.19: Pirolitik özellikli emayeye ait pirolitik özellik test sonucu.

4.6. X-Işını Spektrofotometresi (XRF) Analizi

Kolay temizlenebilirlik ve pirolitik özelliklerin kanıtlandığı önceki test aşamalarında doğru sonuca ulaşıldığında, ürünlerin sahip olduğu kimyasal bileşim yapısına ait analiz verileri kontrol edilir. Kontrol edilen veriler ile bundan sonraki aşamalarda ulaşılması gereken bileşik yapılarının yüzdeleri belirlenmiş olur. Hazırlanan analiz numuneleri Şekil 4.20’de yer almaktadır.



Şekil 4.20: Sırasıyla asit mukavim, kolay temizlenebilir ve pirolitik özelliklere sahip ürünlerin hazırlanmış olan XRF numuneleri.

Frit ve katkı malzemeleri ile değirmende öğütülmüş olan emayelerin oksidik yapılarını araştırmak amacıyla yapılan XRF (X-Işınları Spektrofotometresi) analizinin sonuç değerlendirmeleri Tablo 4.4’te yer almaktadır.

4.6.1. Asit mukavim ve kolay temizlenebilir emaye kıyası

Her iki numune de analiz edilerek Tablo 4.1’deki veriler incelendiğinde, stabilizatörler olarak adlandırılan RO grubuna bakıldığında ~%0,8 değişim mevcuttur. Stabilizatörler grubunda malzemenin sac ile bağ yapısını kuvvetlendirmek amacıyla nikel ve kobalt gibi elementler mevcuttur. Eğer malzemede refrakter hammaddelerin artışından kaynaklanan kimyasal yapışma kaybı mevcutsa, bu grupta yer alan bazı elementler kimyasal yapışma iyileştirmesi amacıyla arttırılmaktadır. Yine bu grup ürünün renk ayarlamasında önemli rol oynadığı için ürüncü değişkenlik gösterebilir.

Ergitici malzemeler olarak adlandırılan R₂O grubunda ~%1’lik azalış mevcuttur. Kolay temizlenebilirlik özelliği arttırılırken sodyum-potasyum miktarının dengede tutulması gerekmektedir. Burada kaybedilen ergitici malzeme eksikliğinin nedeni yüzey yayılımını

ve ergitici özelliği yükselten flor arttırımıdır. Kolay temizlenebilir emaye hala ergitici hammaddelerine sahip olmaya devam ederek, yüzey yayılımını korumaktadır.

Refrakterler olarak adlandırılan RO_2 grubuna bakıldığında yaklaşık $\sim\%0,8$ artış görülmektedir. Cam yapıdaki refrakter miktarı arttırılarak emayeye yüksek sıcaklığa dayanım özelliği kazandırılmaktadır.

Amfoterler olarak adlandırılan R_2O_3 grubuna bakıldığında burada dikkate değer değişiklik gözlemlenmemiştir.

4.6.2. Kolay temizlenebilir ve pirolitik özellikli emaye kıyası

Her iki numune de analiz edilerek Tablo 4.1'deki veriler incelendiğinde, stabilizatörler olarak adlandırılan RO grubuna bakıldığında $\sim\%5$ azalış mevcuttur. Ürüne pirolitik özellik kazandırmak için içerisinde bulunan Cu ve Mn gibi elementlerin çıkarılması gerekmektedir. Stabilizatörler grubunda malzemenin sac ile bağ yapısını kuvvetlendirmek amacıyla nikel ve kobalt gibi elementler mevcut olduğu bilinmektedir. Buradaki yapışma iyileştirmesi rolünü üstlenecek hammadde R_2O grubunda yer alan lityum'dur. Lityum'un sahip olduğu ergitici özellik ve genleşme katsayısını arttırıcı özellikleri nedeniyle oksidik yapıdaki lityum miktarı diğer ürünlere göre en az iki kat arttırılmaktadır.

Ergitici malzemeler olarak adlandırılan R_2O grubunda $\sim\%0,7$ azalma gözlemlenmiştir. Kolay temizlenebilir emayeden pirolitik özellikli emaye yapısına geçildiğinde R_2O grubunda yer alan sodyum ve potasyum bileşikleri ergitici özellikleri nedeniyle yapıda oransal olarak dengeli şekilde korunmuştur. Doğru sodyum-potasyum kombinasyonu ve lityum miktarındaki artış ile emayenin asit mukavim özelliğini kaybetmeden gerekli kolay temizlenebilirlik özelliği korunmaktadır.

Refrakterler olarak adlandırılan RO_2 grubuna bakıldığında $\sim\%3$ 'lük bir artış mevcuttur. Pirolitik özellikteki emayelerin kolay temizlenebilir özellikteki emayelerden daha yüksek sıcaklık dayanımına sahip olması gerektiği önceki bölümlerde açıklanmıştır. Yapıdaki artış emayenin yüksek sıcaklık dayanımını ve pirolitik özelliği kazanmasındaki önemli adımlardandır.

Amfoterler olarak adlandırılan R_2O_3 grubuna bakıldığında burada $\sim\%0,8$ 'lik bir artış mevcuttur. RO_2 gurubu olarak adlandırılan refrakter özellikteki hammaddelerin arttırılmış olması nedeniyle yapıdaki genleşmenin arttırılması amaçlanmıştır. Refrakter

özelliğindeki hammaddelerin artışının ardından R_2O_3 grubundaki amfoter özellikli hammaddeler kolay temizlenebilir emayedeki seviyelerini koruyor olsaydı, gerekli olan yüzey yayılımını ve darbe testi özelliğini karşılayamayabilirdi.

Sonuç olarak yapıdaki refrakter özellikli hammaddelerin artışı ve Cu-Mn'nin yapıdan çıkartılması, R_2O_3 gurubu olarak adlandırılan amfoterlerin ve RO_2 gurubunda yer alan Lityum miktarını arttırma gereksinimi doğmuştur. Bu sayede emayenin pirolitik özelliği kazanmasının yanı sıra gıda temasına uygunluğunu da sağlanabilmektedir.

Tablo 4.1: Malzemelerin sahip olduğu bileşik gruplarına ait oksidik değerler.

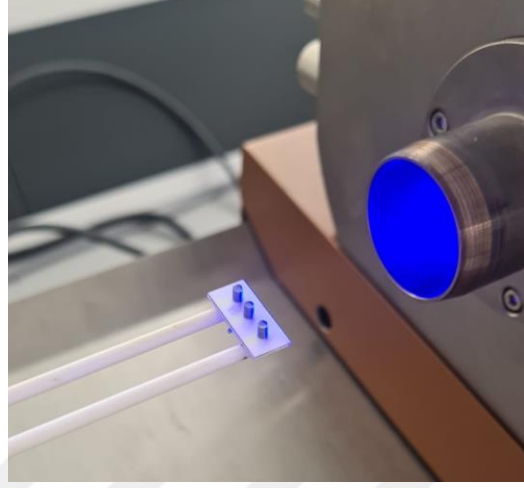
Kimyasal Yapı	Asit Mukavim Emaye	Kolay Temizlenebilir Emaye	Pirolitik Özellikli Emaye
RO (CaO, BaO, SrO, NiO, CoO, CuO, MnO)	7,41	8,47	4,7
R_2O (Na ₂ O, K ₂ O, Li ₂ O)	16,85	15,43	14,74
RO_2 (SiO ₂ , ZrO ₂ , TiO ₂)	57,01	57,8	59,67
R_2O_3 (Al ₂ O ₃ , Sb ₂ O ₃ , B ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃)	17,63	17,0	19,12
Diğer Bileşikler (P ₂ O ₅ , MoO ₃ , F)	1,1	1,3	1,77
Toplam	100	100	100

Sonuç olarak asit mukavim özellikteki emayenin refrakter miktarının arttırılması, Sodyum-Potasyum dengesindeki dolaylı artış ve cam yapıdaki diğer bileşikler arasında yer alan genişmeyi arttırıcı görev üstlenen flor'daki artış nedeniyle ürüne kolay temizlenebilirlik özelliği kazandırılmaktadır. Bu üründeki Cu ve Mn'nin çıkartılarak refrakterce zenginleştirilmiş türevini elde etmek için Frit Tip-3 ilavesi vasıtasıyla da ürüne pirolitik özellik kazandırılmaktadır.

Frit Tip-3 kolay temizlenebilir özelliğe sahip emayenin bileşik yapısına dahil olarak refrakter özelliği arttırmış, ergitici özelliğe sahip olan R_2O grubunda azalmaya gitmesine neden olmuştur. Bu hamle emayeye flor'un dahil olmasını zorunlu hale getirerek yüksek sıcaklıkta genişleyen bir emaye ortaya çıkarılmasına yardımcı olmuştur. Asit mukavim emayeden yola çıkılarak önce kolay temizlenebilirlik özelliği elde edilmiştir ve daha sonrasında da pirolitik özelliğe sahip yüksek sıcaklıkta çalışan kolay temizlenebilir özellikteki emaye elde edilmiştir. Pirolitik emayeler için "PETC" kısaltmasını kullanarak "Pirolitik Kolay Temizlenebilir Emayeler" diyebiliriz.

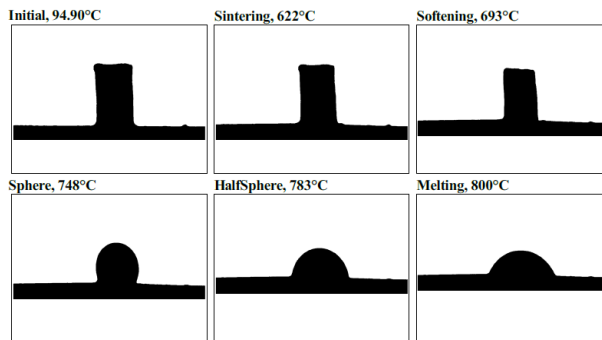
4.7. Isı Mikroskobu Analizi

Emayelere ait genişleme özelliklerinin incelenebilmesi için hazırlanan numuneler ısı mikroskobu deney alanına alınmıştır. Şekil 4.21’de görüleceği üzere emaye tip-1, emaye tip-2 ve emaye tip-3 numuneleri sırasıyla analiz cihazına yerleştirilmiştir.

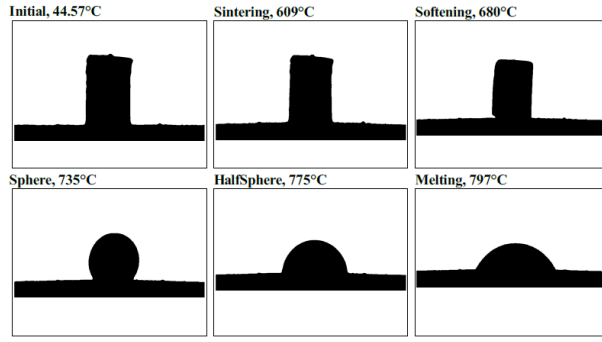


Şekil 4.21: Isı mikroskobu cihazına yerleştirilmiş olan numuneler.

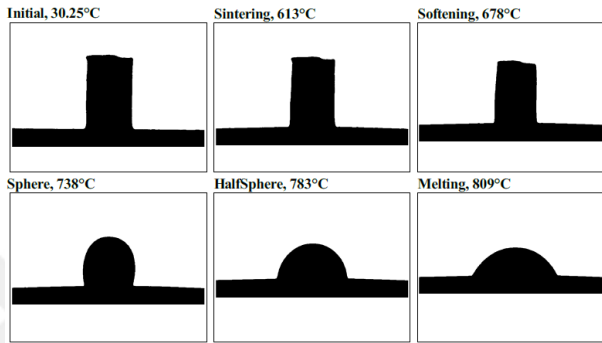
Isı mikroskobu analizi için hazırlanmış olan numunelerin test sonuçlarına ait görseller incelendiğinde asit mukavim emayelerin daha yüksek sıcaklıkta sinterleme, yumuşama ve küreselleşme noktalarına sahip olduğu görülmektedir. Frit-2 ve Frit-3 müdahalesinin ardından emayelere kazandırılan kolay temizlenebilirlik ve pirolitik özellik ile emayelerin refrakterlik özelliğinin artırılmasının yanı sıra genişleme özelliklerini de kaybetmemesi gerekmektedir. Emaye tip-1, emaye tip-2 ve emaye tip-3’e ait ısı mikroskobu analiz görüntüleri Şekil 4.22, Şekil 4.23 ve Şekil 4.24’te yer almaktadır.



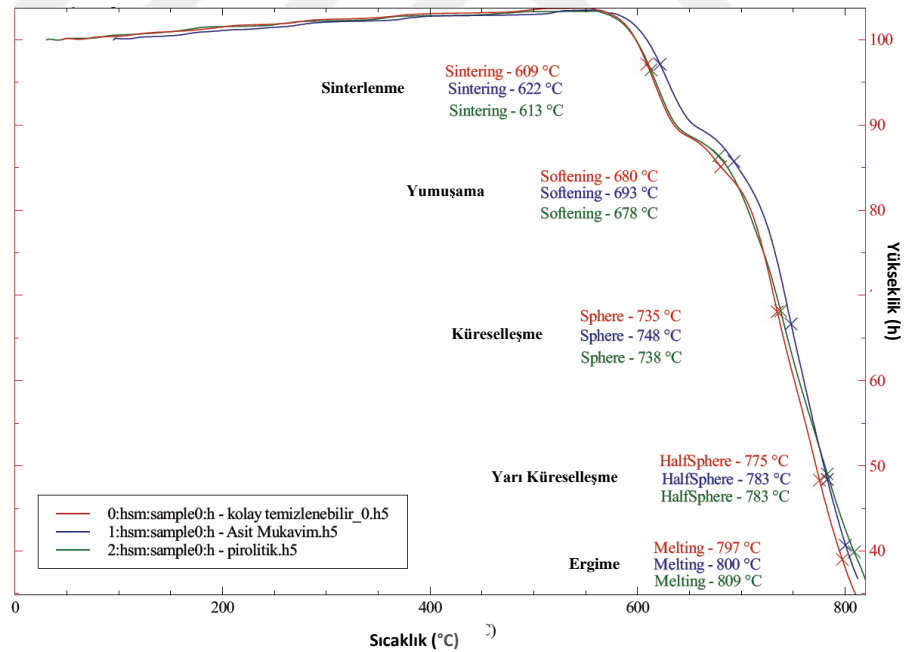
Şekil 4.22: Asit mukavim özellikteki emayeye ait ısı mikroskobu görselleri.



Şekil 4.23: Kolay temizlenebilir özellikteki emayeye ait ısı mikroskobu görselleri.



Şekil 4.24: Pirolitik özellikteki emayeye ait ısı mikroskobu görselleri.



Şekil 4.25: Her üç tip emayenin de bir arada grafik haline getirilmiş ısı mikroskobu analiz sonucu.

Şekil 4.25'te görüleceği gibi kolay temizlenebilir emayelerin ergime derecesi neredeyse asit mukavim emaye ile yakinken, pirolitik özellikli emayeye göre daha düşüktür. Pirolitik özellikteki emaye, yapısındaki refrakter özelliğinin yüksek olması nedeniyle daha yüksek sıcaklıkta ergimektedir.

BÖLÜM 5. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Genel Sonuçlar

Bu çalışmada günlük hayatı kolaylaştıran, ticarileşme potansiyeli yüksek olan emaye üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretimde üç farklı türde frit yapısı kullanılmış ve bu fritlerden oluşan emaye plakalar hazırlanarak, özellikleri birbirleri ile karşılaştırılmıştır. İlgili numunelerde XRF analizleri, görsel muayene, kaplama kalınlığı ölçümü, ısı mikroskobu analizi, darbe dayanımı, asit dayanımı, lityum nitrat, ketçap testi ve pirolitik özelliği test edilmiştir. Gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda aşağıdaki sonuçlara varılmıştır.

- Asit mukavim özellikteki emayeden yola çıkılarak öncelikle yapıya Frit-2'nin dahil olması ile, belirlenen değirmen öğütme oranları sonrasında elde edilen emaye kolay temizlenebilir özelliğe sahip olmuştur. Sırasıyla sitrik asit testi, lityum nitrat testi ve ketçap testlerinden geçebilmiştir. Kolay temizlenebilir özellikteki emayeler günlük hayatta kullanılan mutfak gereçlerinin çıkabildiği en yüksek sıcaklık olan 280-320 °C sıcaklıkları aralığında rahatlıkla çalışabilmektedir.
- Deneysel çalışmalarının amacı olan yüksek sıcaklığa dayanımlı kolay temizlenebilir emayeyi elde edebilmek amacıyla, deneysel çalışmalar kısmında bileşik yapısının belirtilmiş olduğu Frit Tip-3 'ün yapıya belirlenen oranda dahil olması sonrasında yüksek sıcaklıkta çalışabilen kolay temizlenebilir özellikteki emaye elde edilmiştir.
- Yüksek sıcaklıkta çalışabilen kolay temizlenebilir özellikteki emayelerin günlük yaşamda mutfak gereçlerindeki bir diğer özelliği ise, doğal kullanım şartları sırasında herhangi bir darbe alması sonucunda insan sağlığını tehlikeye atabilecek olan boyut olarak küçük atıkların engellenmesidir. Deneysel sonuçların değerlendirildiği bölümde görüldüğü gibi mikro çatlaklar darbeye maruz kalan bölgenin çevresinde belirli hatlar boyunca ilerlemektedir. Bu çatlaklardan ortaya

çıkabilecek olan atıklar gıdaya bulaşması halinde direkt insan vücuduna ulaşmış olacaklar.

- Deneysel sonuçlar kısmında incelenmiş olan her üç tip emayenin de pirolitik test özellikleri dikkate alındığında, renk değişimi ve çatlak ilerlemesinin sebebiyet verdiği atıkların önüne geçilebilen tek emaye pirolitik özellikteki emayedir. Diğer iki emaye tipleri asit mukavemete ve kolay temizlenebilir özelliğe sahip olabilir ancak pirolitik özellik günümüz şartlarında kullanımı hassas olan emaye mutfak gereçlerinde bulunması önemlidir.

5.2. Öneriler

- Gerçekleştirilen deneysel çalışmalar ve ortaya atılan tezin doğruluğunun kanıtlanmasının ardından, çalışmanın ilerlemesi gereken nokta buhar dayanımıdır. Kolay temizlenebilirliğin yanı sıra buhar dayanımı da kazandırılabilir. Belirlenecek olan çalışmada var olan buhar dayanımının arttırılması hedeflenebilir.
- Buhar dayanımına sahip olacak olan emayenin asit mukavim özelliğe sahip olan emayelerden yola çıkılarak değil, kolay temizlenebilir emayelerden yola çıkılarak ve pirolitik özellikteki emayelerin çalışmalara dahil edilerek devam etmesi daha doğru olacaktır.

KAYNAKLAR

- Alexandru, P., (2004), The plastic deformation of steel sheets for enameling and defects of enameled layer. *Analele Universitatii" Dunarea de Jos" Galati: Fascicula IX, Metalurgie Si Stiinta Materialelor, 1*, 49–53.
- Andrews, A. I., (2011), The Preparation, Application and Properties of Enamels. Mantova: Tipografia Commerciale. In *Enamels and Industrial Enamelling Processes*, 53–64.
- Andrews, A. I., Pagliuca, S., & Faust, W. D. (2011). Porcelain (vitreous) enamels and industrial enamelling processes: the preparation, application, and properties of enamels. Tipografia commerciale Mantova, Italy.
- Direct Industry., (2023), Fluorescence spectrometer S8 TIGER Series 2. <https://www.directindustry.com/prod/bruker-axs/product-30028-1869710.html>, 22.09.2023
- Durmuşoğlu, E., (2009). *Emayeleme ve oluşabilecek hatalar*, (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Efe, C., (2013), *Seramik Teknolojisi-II Ders Notu*, Bülent Ecevit Üniversitesi, Zonguldak.
- Europe, A., (2015), Flat Products, *Steel for Enamelling and Enamelled Steel*, 15-18.
- European Enamel Assosiation, (2023, May 13), Quality Requirements, 5th Edition. *European Enamel Assosiation*, <https://www.european-enamel-association.eu/quality-manual.html>.
- Evcimen, N., (2007), *Emaye üretiminde kaplama ve özelliklerin araştırılması*, (Yüksek Lisans Tezi), Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İstanbul.
- Gönül, A., (2015), *ZrO₂-CaO-MgO-SiO₂ (ZrCMS) Frit Esaslı Yüksek Aşınma Dayanımlı Yer Karosu Sırlarının Geliştirilmesi*, (Yüksek Lisans Tezi), Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Seramik Mühendisliği Bölümü, Eskişehir.
- Gülen, Ş. M., (2022), *P2O₅ – TiO₂ Esaslı Emaye Panellerin Mimari Panellerle Karşılaştırılması*, (Yüksek Lisans Tezi), Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Sakarya.
- Günay, V., (2010), *Cam-Seramikler: bilim ve teknolojisi*, TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü, Kocaeli.
- Holand, W., & Beall, G., (2020), *Glass-ceramic technology*. American Ceramic Society, New Jersey, USA.
- Huang, P. M., Li, Y., & Sumner, M. E. (Eds.), (2011), *Soil Chemistry - Handbook of Soil Sciences*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/b11267>

- JB, W., & HABER, R. A., (1993), *Ceramic Thin Films and Coatings*, Noyes Publications, The Center for Ceramics Research Rutgers, The State University of New Jersey, Piscataway, New Jersey, USA.
- Lorentz, R. (1986). Corrosion of Enamel for Chemical Industry by Neutral Water Medium. *Mitteilungen Des Vereins Deutscher Emailfachleute EV*, 34(5), 65.
- N-COAT 70. (2022, April 4). *Surface Technology*. <http://www.Uk-Finishing.Org.Uk/N-COAT70/Enamelling.Htm>.
- Paytuncu, S. (2011). Emaye Okulu Ders Notları. II. *International Ceramic, Glass, Porcelain Enamel, Glaze and Pigment Congress*, 11, 145–149.
- Rossi, S., Russo, F., & Calovi, M. (2021). Durability of vitreous enamel coatings and their resistance to abrasion, chemicals, and corrosion: a review. *Journal of Coatings Technology and Research*, 18, 39–52.
- Shu, M., Yin, H., Zhong, Q., Shi, X., & Han, H. (2017). Effect of glass powder on acid resistance of enamel coating. *Surface Review and Letters*, 24(03), 1750036.
- Sivasundaram, M., (2000)., *Glass ceramics from pulp and paper waste ash*, (Yüksek Lisans Tezi), Department of Mining and Materials Engineering, McGill University, Quebec, Montreal.
- Uhlmann, D. R., Kreidl, N. J., & Kreidl, N. J., (1983), *Glass: Science and Technology: Volume 1. Glass: Science and Technology*, 1.
- Yılmaz, S., (1997), *Volkanik Bazalt Kayaçlarından Cam-Seramik Malzeme Üretim Koşullarının Araştırılması ve Özelliklerinin İncelenmesi*, (Doktora Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.