

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

**DÖKME DEMİRLERE UYGULANABİLEN RENKLİ MAJOLİK  
EMAYE FRİTLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Orhan ŞAHİN**

**Enstitü Anabilim Dalı : İMALAT MÜHENDİSLİĞİ**

**Tez Danışmanı : Dr. Öğr. Üyesi Günhan BAYRAK**

**Eylül 2019**

T.C.  
SAKARYA UYGULAMALI BİLİMLER ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

DÖKME DEMİRLERE UYGULANABİLEN RENKLİ MAJOLİK  
EMAYE FRİTLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

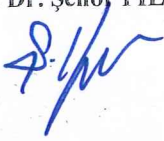
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Orhan ŞAHİN

Enstitü Anabilim Dalı : İMALAT MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 09 /09 / 2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği /  
oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı  
Prof. Dr. Şenol YILMAZ



Üye  
Doç. Dr. Fatih ÇALIŞKAN



Üye  
Dr. Öğr. Üye Günhan BAYRAK



## **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, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Orhan ŞAHİN

03.09.2019

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimin boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, teşvik eden, aynı titizlikte beni yönlendiren değerli danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Günhan BAYRAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar olanakları konusunda anlayış ve yardımlarını esirgemeyen sayın hocam Dr. Öğr. Üyesi Ekrem ALTUNCU' ya, Algotrio Kimya Sanayi ve Ticaret A.Ş. ye, laboratuvar çalışmalarındaki yardımlarından dolayı Algotrio Kimya laboratuvar mühendisleri sayın Ayyüce TECİR ve sayın Tuğçe Nazlı KAYA' ya teşekkür ederim.

Ayrıca deneysel çalışmaların çıktılarını endüstriyel olarak deneme şansını veren Senatör Döküm firmasına teşekkürlerimi sunarım.

# İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR .....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ .....	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	ix
TABLOLAR LİSTESİ .....	xi
ÖZET .....	xiii
SUMMARY .....	xiv
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ .....	1
BÖLÜM 2.	
FRİT .....	2
2.1. Frit, Sır ve Cam Kavramları .....	2
2.2. Frit Uygulama Alanları .....	8
2.3. Frit Formülasyonunda Kullanılan Hammaddeler ve Frit Üretimi .....	9
2.3.1. Bazlar .....	12
2.3.1.1. Sodyum oksit .....	12
2.3.1.2. Potasyum oksit .....	12
2.3.1.3. Lityum oksit .....	12
2.3.1.4. Kalsiyum oksit .....	12
2.3.1.5. Baryum oksit .....	13
2.3.1.6. Magnezyum oksit .....	13
2.3.1.7. Stronsiyum oksit .....	13
2.3.1.8. Çinko oksit .....	13

2.3.2. Amfoterler .....	14
2.3.2.1. Bor oksit .....	14
2.3.2.2. Alüminyum oksit .....	14
2.3.2.3. Bizmut oksit .....	15
2.3.2.4. İtiryum oksit .....	15
2.3.3. Asitler .....	15
2.3.3.1. Silisyum dioksit .....	15
2.3.3.2. Titanyum dioksit .....	15
2.3.3.3. Zirkon dioksit .....	16
2.3.3.4. Seryum oksit .....	16
2.3.3.5. Kalay oksit .....	16
2.3.4. Diğer hammaddeler .....	16
2.3.4.1. Flor .....	17
2.3.4.2. Fosfor pentaoksit .....	17
2.3.4.3. Vanadyum pentaoksit .....	17
2.3.4.4. Mangan oksit .....	17
2.3.4.5. Kobalt oksit .....	18
2.3.4.6. Nikel oksit .....	18
2.3.4.7. Bakır oksit .....	18
2.3.4.8. Demir oksit .....	18
2.3.4.9. Krom oksit .....	18
2.3.4.10. Antimon trioksit .....	19
2.3.4.11. Molibden trioksit .....	19
2.4. Frit Hammaddelerinin Özellikleri .....	19
2.4.1. Tane boyutu dağılımı .....	19
2.4.2. Kitlesel yoğunluk .....	20
2.4.3. Gerçek yoğunluk veya spesifik ağırlık .....	20
2.4.4. Partikül şekli .....	20
2.4.5. Yüzey karakteristikleri .....	20

### BÖLÜM 3.

EMAYE .....	21
-------------	----

3.1. Emaye ve Özelliklerine Göre Emaye Fritleri .....	21
3.1.1. Astar kat emayeler .....	26
3.1.2. Asit dayanıklı direkt emayeler .....	27
3.1.3. ETC direkt emayeler .....	27
3.1.4. Pirolitik ETC direkt emayeler .....	27
3.1.5. Katalitik emayeler .....	28
3.1.6. Izgara emayeleri .....	28
3.1.7. Döküm emayeleri .....	28
3.1.8. Majolik emayeler .....	28
3.1.9. Boyler emayesi .....	29
3.1.10. Reaktör / luvo emayesi .....	29
3.1.11. Kendinden renkli üst kat emayeler .....	29
3.1.12. Transparant ve yarı transparant emayeler .....	29
3.2. Uygulama Şekillerine Göre Emaye Fritleri .....	30
3.2.1. Elektrostatik toz emayeler .....	30
3.2.2. Yaş emayeler .....	32
3.2.2.1. Daldırma .....	33
3.2.2.2. Manuel sprey .....	34
3.2.2.3. Elektrostatik sprey .....	35
3.2.2.4. Sıvama .....	35
3.2.2.5. Elektroforetik kaplama .....	36
3.3. Yaş Emayelerde Kullanılan Değirmen Katkıları .....	37
3.3.1. Yüzdürücüler .....	38
3.3.1.1. Kil .....	38
3.3.1.2. Bentone .....	38
3.3.1.3. Bentonit .....	39
3.3.1.4. CMC (Karboksi metil selüloz) .....	39
3.3.1.5. Dumanlı silika .....	39
3.3.2. Elektrolitler .....	39
3.3.2.1. Sodyum nitrit .....	40
3.3.2.2. Potasyum nitrit .....	40
3.3.2.3. Boraks pentahidrat .....	40

3.3.2.4. Borik asit .....	40
3.3.2.5. Potasyum karbonat .....	40
3.3.2.6. Sodyum alüminat .....	41
3.3.2.7. Hafif magnezyum karbonat .....	41
3.3.2.8. Magnezyum sülfat .....	41
3.3.3. Pigmentler .....	41
3.3.4. Sertleştiriciler .....	43
3.3.4.1. Kuvars .....	44
3.3.4.2. Potasyum feldspat .....	44
3.3.4.3. Zirkon silikat .....	44
3.3.5. Diğer hammaddeler .....	44
3.3.5.1. Antimon trioksit .....	45
3.3.5.2. Molibden trioksit ve sodyum molibdat .....	45
3.3.5.3. Üre .....	45
3.3.5.4. Sodyum glukonat .....	45
3.3.5.5. Sitrik asit .....	46
3.3.6. Örnek öğütme reçeteleri .....	46
3.4. Emaye Yüzeyleri Üzerine Uygulanan Testler .....	48
3.5. Emaye Uygulanan Dökme Demirler .....	49
3.5.1. Emaye uygulanan dökme demirin içeriği .....	50
3.5.1.1. Mangan .....	52
3.5.1.2. Kükürt .....	52
3.5.1.3. Fosfor .....	52
3.5.1.4. Silis .....	52
3.5.1.5. Karbon .....	52
3.5.2. Döküm parçaların emayeleme işlemine hazırlanması .....	53
3.5.2.1. Temizleme, taşlama ve kumlama .....	53
3.5.2.2. Yıkama ve kurutma .....	53
3.5.3. Dökme demir üzerine uygulanan emayeler ve çeşitleri .....	54
3.5.3.1. Direkt parlak siyah emaye .....	54
3.5.3.2. Direkt mat siyah emaye .....	54
3.5.3.3. Sinter astar emaye .....	55



3.5.3.4. Kendinden renkli ikinci kat emayeler .....	55
3.5.3.5. Transparant ve yarı transparant emayeler .....	55
3.5.3.6. Majolik emayeler .....	56

## BÖLÜM 4.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....	58
4.1. Malzeme ve Yöntem .....	58
4.1.1. XRF analizi .....	58
4.1.2. Ergitme ve uygulama .....	59
4.1.3. Bulaşık makinesi yıkama testi .....	61
4.1.4. Yüzey görünümü .....	62
4.1.5. Parlaklık ölçümü .....	62
4.1.6. Renk ölçümü .....	63
4.1.7. Sitrik asit testi .....	65
4.1.8. Darbe testi .....	65
4.1.9. Kaplama kalınlığı ölçümü .....	66
4.1.10. ETC testi .....	67
4.1.11. Pirolitik testi .....	67
4.1.12. Termal şok testi .....	67
4.1.13. Yüzeylerin taramalı elektron mikroskopunda (SEM) görüntülenmesi	68
4.1.14. Yüzey ıslatma açılarının ölçümü .....	69
4.1.15. Dilatometre ile termal genleşme katsayısı ölçümü .....	71
4.2. Mevcut Ürün İncelemesi ve Yeni Majolik Frit Bileşimlerinin Oluşturulması .....	71

## BÖLÜM 5.

DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELENMESİ .....	75
5.1. Kahverengi Majolik Emaye Bileşimleri .....	75
5.1.1. Kahverengi majolik emaye bileşimlerinin yıkama testleri .....	76
5.1.1.1. Kahve-1 .....	76
5.1.1.2. Kahve-2 .....	77

5.1.1.3. Kahve-3 .....	78
5.1.1.4. Kahve-4 .....	78
5.2. Kırmızı Majolik Emaye Bileşimi .....	79
5.3. Gri Majolik Emaye Bileşimi .....	81
5.4. Yeşil Majolik Emaye Bileşimi .....	82
5.5. Yüzeylerin Taramalı Elektron Mikroskopunda (SEM) Görüntülenmesi .....	84
5.6. Yüzey Islatma Açılarının Ölçümü .....	86
5.7. Fritlerin Dilatometre ile Termal Genleşme Katsayılarının Ölçümü .....	88
BÖLÜM 6.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	89
6.1. Sonuçlar .....	89
6.2. Öneriler .....	90
KAYNAKLAR .....	91
EKLER .....	95
ÖZGEÇMİŞ .....	96

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

A <sup>0</sup>	: Angstrom ölçü birimi
ark.	: Arkadaşları
COE	: Termal genleşme katsayısı
CTE	: Termal genleşme katsayısı
ESTA	: Elektrostatik sprej
ETC	: Kolay temizlenebilir yüzey
Flux	: Yüksek alkali oksit içeriğine sahip yumuşak frit
gloss	: Yüzey parlaklık değeri
ISO	: Uluslararası standart organizasyonu
Locron S	: Alüminyum hidroksiklorür ticari adı
mesh	: 1 inç <sup>2</sup> deki delik sayısını ifade eden tane boyutu birimi
set	: Emayenin birim parça üzerinde kalma miktarı
Tg	: Camı geçiş sıcaklığı
XRF	: X ışını floresansı

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Sıcaklık – hacim değişimi camsı, katı ve sıvı haller arasındaki ilişki .....	2
Şekil 2.2. Fritleştirme işlemi .....	4
Şekil 2.3. Frit örnekleri .....	7
Şekil 2.4. Frit üretimi akış şeması .....	11
Şekil 3.1. Emaye kaplama kullanım alanlarına ait örnekler .....	25
Şekil 3.2. Uygulama şekline göre emaye fritleri .....	30
Şekil 3.3. Elektrostatik toz emaye uygulaması .....	31
Şekil 3.4. Elektrostatik toz emaye uygulama şekli .....	32
Şekil 3.5. Çamaşır makinesi gövdesinin daldırma yöntemi ile emaye kaplaması ...	34
Şekil 3.6. Manuel sprej emayeleme yöntemi uygulaması .....	34
Şekil 3.7. ESTA uygulama kabini .....	35
Şekil 3.8. Sıvama yöntemi ile kaplanmış bir termosifon kazanı uygulaması .....	36
Şekil 3.9. Elektroforetik emaye kaplama hattı .....	37
Şekil 3.10. Emayenin dökme demir üzerine yapışmasını etkileyen parametreler ...	50
Şekil 3.11. Direkt parlak siyah emaye uygulaması .....	54
Şekil 3.12. Direkt mat siyah emaye uygulaması .....	55
Şekil 3.13. Transparant ve yarı transparant emaye uygulaması .....	56
Şekil 3.14. Majolik emaye uygulaması .....	56
Şekil 4.1. XRF sisteminin şematik görünümü .....	59
Şekil 4.2. Suyu dökülmüş fritin genel görünümü .....	59
Şekil 4.3. Fritin potada ergitme sonrası suya dökülmesi .....	60
Şekil 4.4. Su ile öğütülmüş majolik emaye çamurları .....	60
Şekil 4.5. Parça üzerine uygulanmış majolik emayeler .....	61
Şekil 4.6. a) Yeşil majolik emaye kaplı döküm b) 10 kez yıkama testi sonrası .....	61
Şekil 4.7. Parlaklık ölçüm cihazı, glossmetre .....	62
Şekil 4.8. $L^*a^*b^*$ değerlerinin renk olarak karşılığı .....	64

Şekil 4.9. Asit testi sonucu belirleme .....	65
Şekil 4.10. Darbe testine göre sonuç belirleme .....	66
Şekil 4.11. Kaplama kalınlığı ölçüm cihazı .....	66
Şekil 4.12. Taramalı elektron mikroskobu genel görünüm .....	69
Şekil 4.13. Damlanın yüzey ile yaptığı temas açısı .....	70
Şekil 4.14. İslatma açısı ölçüm cihazı genel görünüm .....	70
Şekil 4.15. Dilatometre genel görünüm .....	71
Şekil 5.1. Mevcut fritin granül ve yüzey SEM görüntüsü .....	84
Şekil 5.2. Kahve-3 fritinin granül ve yüzey SEM görüntüsü .....	84
Şekil 5.3. Gri-1 fritinin granül ve yüzey SEM görüntüsü .....	85
Şekil 5.4. Yeşil-1 fritinin granül ve yüzey SEM görüntüsü .....	85
Şekil 5.5. Kırmızı-1 fritinin granül ve yüzey SEM görüntüsü .....	85
Şekil 5.6. Mevcut fritin yüzey ıslatma açısı görüntüsü .....	86
Şekil 5.7. Kahve-3 fritinin yüzey ıslatma açısı görüntüsü .....	86
Şekil 5.8. Gri-1 fritinin yüzey ıslatma açısı görüntüsü .....	87
Şekil 5.9. Yeşil-1 fritinin yüzey ıslatma açısı görüntüsü .....	87
Şekil 5.10. Kırmızı-1 fritinin yüzey ıslatma açısı görüntüsü .....	87

## TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Stabilizatörler ve cam yapıcılara ait oranlar .....	5
Tablo 2.2. Frit formülasyonunda kullanılan hammaddeler .....	11
Tablo 3.1. Emayeleme nin faydaları .....	22
Tablo 3.2. Çeşitli altlıklara uygulanan emaye türleri ve uygulama alanları .....	26
Tablo 3.3. Kompleks inorganik renk pigmentlerindeki elementler .....	42
Tablo 3.4. Alüminat, kromit ve ferrit bazlı kompleks inorganik renk pigmentleri ...	43
Tablo 3.5. Kendinden renkli üst kat krem emaye değirmen reçetesi örneği .....	46
Tablo 3.6. Astar kat değirmen reçetesi örneği .....	47
Tablo 3.7. Transparant emaye değirmen reçetesi örneği .....	47
Tablo 3.8. Boyler emayesi değirmen reçetesi örneği .....	48
Tablo 3.9. Emayelenebilir dökme demirin kimyasal içeriği .....	51
Tablo 4.1. Majolik emaye değirmen reçetesi .....	72
Tablo 4.2. Kahverengi majolik frite ait XRF sonuçları .....	72
Tablo 4.3. Kahverengi majolik frite ait seger formülü .....	73
Tablo 4.4. Mevcut emaye için yıkama öncesi ve sonrası ölçümler .....	73
Tablo 5.1. Kahve-1 majolik emaye bileşimine ait seger formülü .....	75
Tablo 5.2. Kahve-2 majolik emaye bileşimine ait seger formülü .....	75
Tablo 5.3. Kahve-3 majolik emaye bileşimine ait seger formülü .....	75
Tablo 5.4. Kahve-4 majolik emaye bileşimine ait seger formülü .....	76
Tablo 5.5. Kahverengi majolik emaye bileşiminin hesaplanan yüzdeleri .....	76
Tablo 5.6. Kahve-1 bileşimine ait test sonuçları .....	77
Tablo 5.7. Kahve-2 bileşimine ait test sonuçları .....	77
Tablo 5.8. Kahve-3 bileşimine ait test sonuçları .....	78
Tablo 5.9. Kahve-4 bileşimine ait test sonuçları .....	79
Tablo 5.10. Kırmızı-1 majolik emaye bileşimine ait seger formülü .....	79
Tablo 5.11. Kırmızı-1 majolik emaye bileşiminin hesaplanan yüzdeleri .....	80

Tablo 5.12. Kırmızı-1 majolik emaye friti test sonuçları .....	80
Tablo 5.13. Gri-1 majolik emaye bileşimine ait seger formülü .....	81
Tablo 5.14. Gri-1 majolik emaye bileşiminin hesaplanan yüzdeleri .....	81
Tablo 5.15. Gri-1 majolik emaye friti test sonuçları .....	82
Tablo 5.16. Yeşil-1 majolik emaye bileşimine ait seger formülü .....	82
Tablo 5.17. Yeşil-1 majolik emaye bileşiminin hesaplanan yüzdeleri .....	83
Tablo 5.18. Yeşil-1 majolik emaye friti test sonuçları .....	83
Tablo 5.19. Majolik emaye fritlerinin teorik ve gerçek termal genişleme katsayıları	88



# **DÖKME DEMİRLERE UYGULANABİLEN RENKLİ MAJOLİK EMAYE FRİTLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

## **ÖZET**

Majolik emaye fritleri yıllardır kullanılan fritler olmasına rağmen kullanım alanı soba ön kapakları olmuştur. Yıllar sonra döküm tencerelerin dış kısımlarının kaplanmasında kullanılmaya başlamasıyla mevcut majolik fritlerin bulaşık makinesinde yıkama testini karşılamadığı görülmüştür. Renk ve parlaklık yönünden kaplandığı gereçlere canlılık kazandıran majolik emaye fritlerinde bu tür bir geliştirme ihtiyacı doğmuştur.

Bu çalışmada, döküm üzerine kaplanabilen majolik emayelerin bulaşık makinesinde yıkama dayanımının geliştirilmesi amaçlanmıştır.

Mevcut kullanımda olan majolik emaye fritleri incelenmiş, uygulaması, testleri ve analizi yapılarak reçete üzerinde deneysel çalışmalarla test performansları incelenmiştir. Optimum fayda sağlayan kahverengi majolik frit reçetesinin ana iskeleti korunarak gri ve kırmızı majolik frit reçeteleri de formülize edilmiştir. Belirlenen reçetelere göre hazırlanan frit hammaddeleri kullanılarak ergitmesi yapılan majolik fritlerin uygulaması yapılarak üzerinde testleri yapılmış ve sonuçları raporlanmıştır. Mevcut majolik emayelerin 10 yıkama sonrasında renk farklılığı ( $\Delta E$ ) 7,61 iken geliştirilen yeni majolik fritlerde bu değer 120 yıkama sonunda 1' in altına indirilmiştir. Aynı şekilde mevcut fritlerdeki parlaklık değeri 10 yıkama sonrası % 26 düşerken yeni geliştirilen fritlerde 120 yıkama sonrası en fazla % 5 düşmüştür. Bu sonuçlara göre majolik emaye fritlerinde bulaşık makinası test performansının arttırıldığı gözlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Porselen emaye, emaye friti, dökme demir, majolik emaye, majolik döküm friti



## **DEVELOPMENT OF COLORED MAJOLICA ENAMEL FRITS APPLICABLE ON CAST IRON**

### **SUMMARY**

Although majolica enamel frits have been used for many years, it has been used as stove front covers. Years later, when the cast iron pots began to be used for coating the outer parts, it was found that the present majolica frit did not meet the dishwasher washing test. This kind of development has arisen in the majolica enamel frit, which gives vitality to the materials covered by color and brightness.

In this study, it is aimed to develop the washing resistance in the dishwasher.

Majolica enamel frits which are in use, were examined, their application, tests and analysis were done and experimental performances were done on the prescription and the test performances were examined. The main skeleton of the brown majolica frit prescription, which provides optimal benefit, was preserved, and gray and red majolica frit recipes were formulated. Using the frit raw materials, which were prepared according to the prescribed recipes, the application of the majolica frits was performed and the results were reported. While the color difference ( $\Delta E$ ) of the existing majolica enamel after 10 washes was 7,61, this value was reduced to less than 1 at the end of 120 washes in the new majolica frit developed. Likewise, the brightness value of the existing frit decreased to 26% after 10 washes, to the maximum of 5% after 120 washes in the new developed frit. According to these results, it was observed that the performance of the dishwasher test was increased in majolica enamel frits.

Keywords: Porcelain enamel, enamel frit, cast iron, majolica enamel, cast iron majolica frit

## **BÖLÜM 1. GİRİŞ**

Frit, toz halindeki seramik hammaddelerin bir reçeteye göre tartılıp karıştırıldıktan sonra eritilmesi ve eriyiğın hızlı bir şekilde soğutulması neticesinde ortaya çıkan cam yapılı ara mamuldür. Fritler, kullanım alanları, uygulanacağı altlık, istenen fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre içerik olarak çeşitlilik arz etmektedir. Uygulama sonrası yüksek pişirme sıcaklığı gerektiren fritler içerik olarak alkali oksit miktarı düşük, düşük pişirme sıcaklığı gerektiren fritlerde ise içerik olarak alkali oksit miktarı daha yüksek olmaktadır. Emaye, Sodyum, potasyum, lityum, baryum, kalsiyum, çinko, magnezyum, stronsiyum vb. elementlerin oksitlerinin kullanım yeri ve özelliğine göre alüminyum oksit, titanyum dioksit, zirkon dioksit, fosfor penta oksit, flor vb. ihtiva eden borosilikat camın sırcalaştırılıp, toz veya sulu olarak hazırlanan kaplama malzemesidir. Emayeler, mutfak eşyaları, ocak, fırın, luvo, soba, boyler, berbekü, silo, küvet gibi birçok üründe sıklıkla kullanılmaktadır. Emayelerin kullanımını cazip kılan etkenler; üzerinde bakteri barındırmaması, nemden etkilenmemesi, kimyasal maddelere ve ısıya dayanımı, kolay temizlenebilirliği gibi özelliklerinden kaynaklanmaktadır.

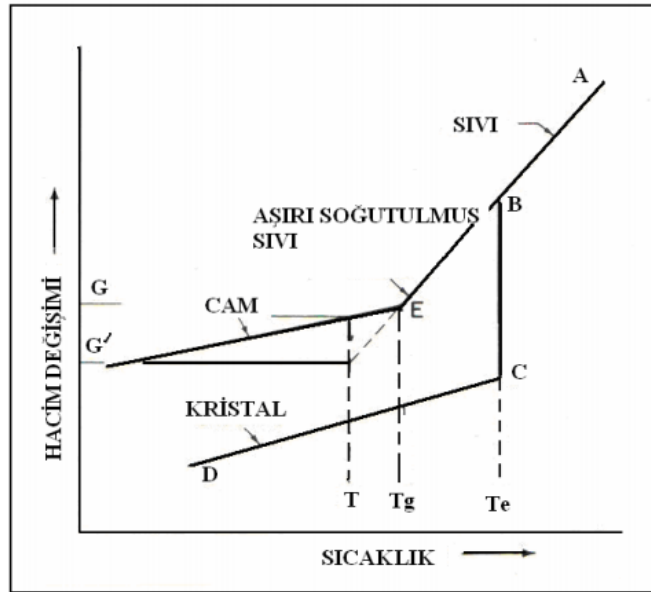
Bu çalışmada majolik fritler ile ilgili araştırmalarda bulunulmuştur. Majolik fritler; tamamen görsel amaçlı kullanılan farklı renklere sahip üçüncü kat emaye fritleridir. Kendinden renkli yeşil, kahverengi, gri ve kırmızı en çok kullanılan emaye fritleridir. Bu çalışmada da üretilen majolik emaye kaplama ile üretilmiş döküm tencerelerin, majolik emaye yüzeylerinde bulaşık makinesinde yıkama sonrası oluşan matlaşmalar ve canlı renklerin solması gibi durumlar araştırılmıştır. Kahverengi, majolik fritten numuneler alınarak yüzey testleri gerçekleştirilmiştir. Ardından kırmızı, gri, yeşil renklerinin alınabilmesi için renkli metal oksitlerinde değişiklik yapılarak yeni renkte fritler elde edilerek tekrar yüzey testleri uygulanmış ve karşılaştırılmıştır.

## BÖLÜM 2. FRİT

### 2.1. Frit, Sır ve Cam Kavramları

Seramik sırları için normal ısılarda çok yüksek akışkansızlığa sahip, kristalleşme noktası altındaki derecelerde akıcı (liquide) olup, “cam” olarak adlandırılan camsı maddelerin çok önemli bir grubunda bütünüyle özel bir bölümü oluştururlar.

Her sıcaklık için, camı karakterize eden uygun bir cam yapısı vardır. Katılaşma sırasında sıcaklık aşamalı olarak düşer, cam bağlarını tekrar kurar ve daha düşük enerji seviyelerine bağlı olarak yapısal hal alma eğilimindedir. Bununla beraber, geçiş noktalarındaki viskosite artışının hızlı olması, katılaştıran camın iç hali daha yüksek sıcaklıklarına bağlı hal durumundadır. Sonuçta, yapısal kararsızlık artar: bu kararsızlık uzun bir zaman aralığında gelişme eğilimlidir (Özkan, 2008). Şekil 2.1’ de sıcaklığa bağlı hacim değişimi grafiği verilmiştir.



Şekil 2.1. Sıcaklık – hacim değişimi camsı, katı ve sıvı haller arasındaki ilişki (Evcimen, 2007)

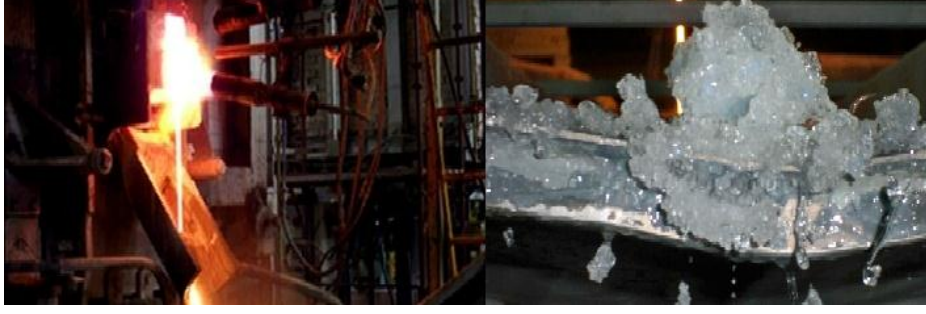
Sır, terim anlamı olarak bazı maddelere parlaklık vermek, bunları dış etkenlerden korumak veya dayanıklı bir boya ile kaplamak amacıyla yüzeye sürülen saydam veya donuk camsı tabaka olarak tanımlanmaktadır. Fakat sır, seramik sektöründe daha büyük boyutlar kazanmaktadır (Efe, 2013).

Seramik sırası, teknik olarak bünyeye parlaklık ve düzgün yüzey sağlar. Üzerine çekildiği mamulü geçirgenlik oluşturarak gazlardan ve sıvılardan yalıtır. Asitlere ve bazlara karşı dayanıklılık sağlar çarpma ve darbelere karşı mukavemet kazandırır. Hijyenik olarak mikro organizmaların oluşumunu önler ve bu organizmaların hareketlerini sınırlandırır. Kirlenmelerini önler, temizleme kolaylığı sağlar. Pişme rengi gösteren bünyenin üzerinde örtücü bir tabaka oluşturur. Seramik ürünlere renk ve doku özellikleri getirerek ürünün estetik değerini artırır. Sır altına uygulanan dekorasyonu koruyup, dış etkilerden yalıtır ve korur. Sır ile çamur birbirinden ayrılmaz iki unsurdur. Sır, seramik ürünlerin yüzeylerine uygulandığında renkli, örtücü ve şeffaf görünümde olabilir. Sır, seramik bünye ile beraber pişirildiği gibi, sır bünyesine fritleştirilip katılarak da seramik bünyeye tatbik edilebilir (Efe, 2013).

Camlarda olduğu gibi seramik sırları da genellikle alkali ve asitlere karşı iyi kimyasal dayanıma sahiptir. Başka bir deyişle sırlara bu özelliği, içerdikleri fritler vermektedir. Fritler ise şoklama yoluyla üretilen camın parçacık formudur ve frit esaslı sırların ana bileşenidirler (Gönül, 2005).

Frit üretimi, silolardan beslenen hammaddelerin bir dozaj haline getirilmesi veya bir konveyör sistemi tarafından tartı konulması ile başlar (Balıkoğlu, 2008).

Frit, hammaddeleri eriticide yüksek sıcaklıkta eriterek hazırlanır. Erimiş malzeme daha sonra su ile söndürülür ve eriyik hızla katılaştır ve frit olarak adlandırılan parçalanabilir parçacıklara parçalanır (Güvenç, 2017). Şekil 2.2.'de frit hammaddelerinin eritilme ardından fritleştirme işlemi gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Fritleştirme işlemi (Efe, 2013)

Frit bazlı sır ise fırımlandıktan sonra seramik ürüne teknik ve estetik değer veren ince, camsı bir yüzey kaplamadır. Kristal camlar, özel bir ısı işlem sırasında kontrollü bir cam kristalizasyonu ile oluşan en önemli sanatsal camlardan biridir. Kristaller çıplak gözle görülebilir ve ürün yüzeyinde sadece birkaç tek kristale sahip olabilir veya tüm yüzey kristallerle kaplanabilir. Kristal sırlar için tercih edilen kil substratı porselendir ve bazı durumlarda makro kristaller için kullanılabilir (Pekkan, 2018). Bazı mineral oksitlerinde de camlaşma özelliği görülür. Bunlar arasında silis ve boraks belki de en önemlileridir (Singer, 1971). Öğütülüp toz haline getirilmiş seramik hammaddelerin bir reçeteye göre tartılıp karıştırıldıktan sonra eritilmesi ve eriyiğin hızlı bir şekilde soğutulması neticesinde ortaya çıkan cam yapılı ara mamule frit denir. Eriyiğin soğutulması işlemi direkt olarak soğuk suya dökülmesi şeklinde olacağı gibi içerisinden soğuk su geçirilen iki silindir arasına dökülerek gerçekleştirilebilir. Direkt olarak soğuk suya dökülmüş fritlere granül veya boncuk, soğuk silindire dökülerek elde edilmiş fritlere ise pul frit denir. Fritlerin yapısının anlaşılabilmesi için camsı yapıların bilinmesinde fayda vardır. Cam yapıcı maddeler, Si, B, P, As, Ge benzerleri ile daha birkaçıdır. Cam yapıcı bu maddeler; oksijenle (dört oksijene bağlı bir pozitif iyon şeklinde) dört yüzlü, ya da borda olduğu gibi (üç oksijene bağlı bir pozitif iyon şeklinde) üç yüzlü bir yapı oluşturması; iyonun değerlik / rayon ilişkisinin, çok güçlü bir oksijen-pozitif iyon bağlantısı göstererek Değerlik / Boyut oranının yedinin üstünde ya da ona eşit olması; oksijen atomlarının cam yapıcı maddelerin ikiden çok pozitif iyonuna bağlanmamış olması ve kendileri cam yapıcı bir maddeyi bütün öteki pozitif iyonlara bağlayabilmesi gibi kriterleri yerine getirebilmesi gerekmektedir (Singer, 1971). Bunun yanısıra stabilizatörler ya da modifikatörler iyonik gücü yedinin altında bulunan elemanlardır. Bunlardan

endüstriyel camlarda en çok kullanılanlar Na, K, Ba, Pb, Al, Zn ve Li' dir. Camı yapıların ayırt edici nitelikleri, üç boyutlu düzensiz bir sistem şebekesi tarafından belirlenmiştir. Ama bu arada hiç bir eleman da düzenli aralıklarda bulunmaz. Buradaki temel eleman, camlaştırıcının oksijenle birleşerek oluşturduğu üç ya da dört yüzlü bir bileşimdir. Kristal sisteminin boşlukları, camın fiziksel niteliklerini değiştiren, stabilize edici elemanlar tarafından doldurulmuştur. Bu düzensiz yapısal kuruluş nedeniyle, hiç bir kimyasal formül oluşturulamamıştır (Singer, 1971).

Tablo 2.1. Stabilizatörler ve cam yapıcılara ait oranlar (Singer ve German, 1971).

Pozitif İyon (Katyon)	Değerlik	Rayon İyonik ( $A^0$ )	Potansiyel İyonik ( $A^0$ )
Li <sup>+</sup>	1	0.68	1.5
Na <sup>+</sup>	1	0.98	1.0
K <sup>+</sup>	1	1.33	0.75
Be <sup>2+</sup>	2	0.31	6.5
Mg <sup>2+</sup>	2	0.71	2.8
Ca <sup>2+</sup>	2	0.99	2.0
Sr <sup>2+</sup>	2	1.13	1.8
Ba <sup>2+</sup>	2	1.35	1.4
Zn <sup>2+</sup>	2	0.74	2.7
Pb <sup>2+</sup>	2	1.21	1.17
B <sup>3</sup>	3	0.20	15.0
Al <sup>3+</sup>	3	0.50	6.0
Si <sup>4+</sup>	4	0.41	9.8
Ti <sup>4+</sup>	4	0.68	5.9
Zr <sup>4+</sup>	4	0.80	5.0
Sn <sup>4+</sup>	4	0.71	5.6
Pb <sup>4+</sup>	4	0.84	4.8
P <sup>5+</sup>	5	0.34	14.7
As <sup>5+</sup>	5	0.47	10.6

Tablo 2.1’de stabilizatörler ve cam yapıcılara ait pozitif iyonlar, değerlik, rayon iyonik ve potansiyel iyonik değerleri verilmiştir. Tablo 2.1’ de görüldüğü şekilde, bu stabilizatörler cam yapıcılarına oranla daha büyüktürler. Bu tablodan da görülmektedir ki, B, Si, P ve As, yedinin üstünde olma koşuluna karşılık verdiği gibi; stabilizatörlerin ya da modifikatörlerin iyon boyutları da verilmiş olan bu cam yapıcı maddelerinkine oranla daha büyüktür.

Ayrıca bir stabilizatörün, şebekenin bir boşluğuna yerleşme yeteneği, bir dereceye kadar kendi boyutlarına bağlıdır. Şebekeye girer ise camın fiziksel nitelikleri değişecek, bu değişim de erirgenlik, sertlik v.s. üzerinde bir etki gösterecektir (Yılmaz, 2014).

Genellikle sert karakterli ve öğütme süresi uzun olan fritler granül olarak, daha yumuşak ve kolay öğütülebilen fritler ise pul olarak üretilmesi tercih edilir. 1200 °C gibi düşük sıcaklıkların altında pişirilen ürünlerin sırlarında önemli oranlarda FRİT bulunur. Sıcaklık düşükçe bileşimdeki frit oranı yükselir. Fayans sırlarında % 90 ’ın üzerinde frit kullanılır. Porselen gibi yüksek sıcaklıklarda pişirilen mamullerin sır bileşimlerinde fritin yer almasına gerek yoktur. Çoğu zaman kaolen, kuvars, feldspat, kalsit, magnezit ve dolomit gibi hammaddelerin bu sır bileşimlerinde bulunmaları ve istenilen özelliklere sahip ürün elde edilebilmesinde sorunla karşılaşılmamaktadır.

Düşük sıcaklıklarda aranan özelliklerde sır tabakası elde edebilmek için hem erime sıcaklıkları düşük hem de eriticilik (flux) özellikleri yüksek bor veya kurşun bileşiklerinin kullanılması kaçınılmazdır. Bu hammaddeler ham olarak kullanılmaları halinde birtakım sorunlar oluşturdukları için ancak fritleştirilerek kullanılabilirler. Kurşun bileşikleri toksik özellik gösterirler. Aynı bileşimde ham bir sıra göre frit daha çabuk ve biraz daha düşük sıcaklıklarda erir. Çünkü gerek gaz çıkışı yapan reaksiyonlar gerekse bileşenlerin kendi aralarındaki reaksiyonları fritleştirme prosesi esnasında gerçekleşir. Bilhassa hızlı pişirim açısından frit kullanımı kısa sürelerde düzgün yüzey oluşumu bakımından avantaj sağlamaktadır (Efe, 2013).

Fritler, kullanım alanları, uygulanacağı altlık, istenen fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre içerik olarak çeşitlilik arz etmektedir. Uygulama sonrası yüksek pişirme sıcaklığı gerektiren fritler içerik olarak alkali oksit miktarı düşük, düşük

pişirme sıcaklığı gerektiren fritlerde ise içerik olarak alkali oksit miktarı daha yüksek olmaktadır. Şekil 2.3.'de kullanım alanlarına bağlı olarak çeşitli frit örnekleri görülmektedir.



Şekil 2.3. Frit örnekleri (Efe, 2013)

Frit terimi yaygın olarak, endüstriyel üretim proseslerinde camsı karışımın su ile aniden soğutulmasını ifade etmektedir. Frit esaslı sırlar, suda çözünebilir hammaddelerin fritleştirilerek kullanım avantajı ve geniş bir sıcaklık aralığında olgunlaşma özellikleriyle farklı bir bölümü oluştururlar. Fritleştirmenin amaçları; Alkali karbonatlar, nitratlar, boratlar vb. suda çözünebilir maddeler, friti oluşturan diğer hammaddelerle bir araya getirilip ergitilerek çözünmeyen bir cam oluştururlar. Genelde sulu sistemler olan sır çamurlarındaki çözünen tuzlar sakıncalıdır çünkü bu çözünümle önce sistemde kalması gereken bazı bileşenlerin kaybı söz konusudur. Ayrıca, gözenekli bisküvi bu tuzları absorplama eğilimindedir ve sonuçta da daldırma havuzundaki sır bileşimini değiştirirler. Gözenekli bisküvi tarafından alınan çözünebilir tuzlar, kurutma esnasında köşelerde kristallenmeye yol açarlar. Bu kısımlar daha yoğun bir şekilde yanar ve sırda sorunlara yol açarlar. Ayrıca, çözünebilir tuzlar renklerin bozunumlarına neden olurlar (Pekkan, 2009).



Baryum bileşikleri gibi düşük sıcaklıkta reaksiyona girmesi yavaş maddeler frit bileşeni olduklarında akıcılığı kuvvetlendirirler. Daha güçlü akışkanlaştırıcılar fritleştirme performansını artırır ve albeniyi de iyileştirirler. Sır hazırlama aşamasında birebir temaslarının sakıncalı olduğu hammaddelerin fritleştirilmesi söz konusu zararları da ortadan kaldırır. Frit, sır yığınının özünü oluşturur. Karşılık geldiği hammadde miktarından daha az yer kaplar. Ayrıca, kimyasal açıdan daha az aktiftir çünkü ayrışmanın ve reaksiyonların olduğu ısıl süreçler tamamlanmıştır. Dolayısıyla, frit kullanıldığında yapıdaki ve sır altı renklerdeki sorunlar en aza indirilir. Fritleştirilmiş sır daha ince bir tabaka şeklinde uygulanır ve bu sayede de ürün hatlarına daha iyi uyum sağlar. Ayrıca hammaddeler yoğunluk, boyut, şekil veya sertlik gibi özellikleri açısından farklılık gösterebileceğinden yığılda ayrılmaya (segregasyona) neden olur (Pekkan, 2009). Fritleştirme bu eğilime engel olduğundan hem yığılda hem de son mamülde homojenlik sağlar. Ayrıca, sırda renkler daha parlak ve güzel görünmektedir. Tüm bu özellikleriyle fritleşme eğilimi sır için büyük avantaj sağlamaktadır. Hem görünüm hem de özellikler bakımından bu farkı görebilmek mümkündür. Frit oluşumunda sır yapısında bulunan bileşikler sır çamuru işlemlerini etkileyebilmektedir. Sır harmanında eğer kurşun bileşikleri bulunuyorsa sır çamurunun uygulamadan önce ve uygulama sırasında çok iyi bir şekilde karıştırılması gerekir, aksi takdirde kurşun yapı gereği ağır bir bileşik olduğundan, ağır bileşikler çökelirler. Ön ergime sayesinde sır içindeki gazlardan kaynaklanan büyük gözeneklerin giderilme sıkıntısı ortadan kalkar. Diğer yandan, firit esaslı sır yığığında bir miktar ham kilin bulunması ince kabarcıklar gibi problemleri engelleyebilir (Pekkan, 2009).

## **2.2. Frit Uygulama Alanları**

Frit sır hammaddesi, aşındırıcılarda özel bir bağlayıcı, dekorasyon gibi seramik süreçlerinde ergitici, elektronik bileşenlerde kaplayıcı, seramik-metal ve cam-metal altlıklarda yapıştırıcı olarak kullanılmaktadır. Seramik fritleri; Seramik karo, vitrifiye, sofa ve süs eşyalarının kaplanması için kullanılan fritlerdir. Uygulama sonrası 950 – 1200 °C de pişirilerek yüzeye yapışması sağlanır. Duvar ve yer karosu sektöründe daha çok yer alan frit, homojen sır eldesi, yüksek sır olgunlaşma

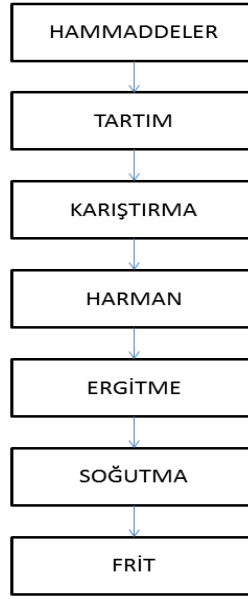
sıcaklıklarının düşürülmesi ve kimyasal reaksiyonların çabuklaştırılması avantajlarını beraberinde getirir. Duvar karosu imalatında kullanılan sıranın % 90-95'i frit esastır. Bunda en büyük etmen pişirim sıcaklığının düşük olmasıdır. Yeterli kaolen ve boya ilavesiyle sır değirmenlerinde çevrilerek öğütülür. Daha sonra, değirmenlerde hazırlanan bu sır bisküvi üzerine tatbik edilir. Fritli sır 35 - 40 dakika gibi kısa bir süre içinde pişirilerek homojen ürün elde edilir (Pekkan, 2009).

### **2.3. Frit Formülasyonunda Kullanılan Hammaddeler ve Frit Üretimi**

Suda önemli miktarda çözünürlüğe sahip bütün hammaddeler fritleştirilmelidir. Bunlar, soda ve potasyumun nitrat ve klorür gibi alkali tuzları ve lityum oksit, borik asit ve alkali borat gibi alışılmış bileşiklerdir. Alkalilerin ve silikanın oluşturduğu bileşikler çözünür olduğundan, frit harmanına alkalilere ek olarak kalsiyum, magnezyum, stronsiyum ve baryum gibi toprak alkali katkıları yapılır. Kurşun oksit ve çinko tek başına veya toprak alkalilerle aynı sebepten dolayı bir arada bulunurlar. Alüminyum oksit refrakterliği ve viskoziteyi yüksek oranda artırma özelliğine sahip olduğu için alkalilerle birlikte 0,1 veya 0,2 molü geçmeyecek miktarda kullanılır. Alkalilerin diğer RO elementlerine oranı son ürünün suda çözünürlüğünü düşük seviyede tutmak için firitteki toplam moleküler alkali miktarı toplam RO miktarının % 50'sini geçmemelidir. Aksi takdirde feldispat gibi diğer bazı çözünmez alkalilerin (RO elementlerine) katılması gerekebilir. Günümüzde pratik olarak silika, firitteki vazgeçilmez bir asidik üyedir. Genelde borik oksit de bulunur. Ayrıca, olası bir şekilde kullanılacak diğer bazı oksitler de vardır. Silika çözünmezlik sağlar fakat düşük ergime sıcaklığında uygun akışkanlığa sahip bir eriyik hazırlamak için silikanın moleküler eşdeğerleri 1:1,5 oranının altına düşmemeli ve 1:3 oranını geçmemelidir. Borik asidin bulunması ergimeyi ve akışkanlığı önemli miktarda artırır. Çözünürlüğü düşük tutmak için, borik asidin silikaya oranı 1:2 'den fazla olmamalıdır (Pekkan, 2009).

Seramik fritlerin üretiminde kullanılan hammaddelerin seçiminde, kimyasal kompozisyonun tutarlılığı ve tane boyut dağılımının tutarlılığı gibi kriterler kesinlikle göz önüne alınmalıdır. Seramik karolara, pişirildiğinde camsı tabaka oluşturan, hijyenik, kolay temizlenebilir ve estetik kalite kazandıran yüzey kaplamaları yaygın

olarak uygulanır. Frit, devamlı veya aralıklı çalışan (rotary) fırınlarda, malzeme karışımlarının ergitilmesiyle elde edilir. Sırlar, çeşitli efektleri elde etmek için, bir veya daha fazla frit ile diğer katkıların kombinasyonunu içerir. Malzemelerin ergitme öncesi veya fritleştirilmesi, amorf, homojen bir bileşim elde edilmesine, çözünmeyen hammadde artıklarını veya baloncukların serbest kalmasına hizmet eder. Sonuç olarak öğütme daha homojen olacaktır. Frit üretiminde kullanılan hammaddeler işlenmiş olarak direkt reçetede kullanılacak şekilde piyasadan temin edilir. Frit üretimi ilk bakışta harmanın fırına verilerek eritilmesi ve fırından alınması gibi basit bir işlem görüntüsü verse de, bu üretimi etkileyen pek çok parametre vardır. Fırın tasarımı, refrakter, ısı transferi ve erime kimyası gibi konuların iyi anlaşılabilmesi halinde fırın verimliliğinde düşüş gözlemlenebilir. Ayrıca tartım, frit üretim sürecindeki en temel ve önemli işlemlerden biridir. Depolanan hammaddeler bir konveyör sistemle tartım silosuna beslenir ve bu işlem her bir hammaddeden istenilen miktarda alınana kadar devam eder. Bazı durumlarda ise ilave edilen hammaddeler direkt olarak torbalarından tartılarak alınırlar. Fritleştirme işleminden önceki süreçleri ve tartımı, bütünüyle bilgisayarlaşmış sistemlerle yapmak daha uygundur çünkü hata yapma riski daha azdır. Ancak, bunun için bütün hammaddelerin bu sisteme uygun silolarda depolanması gerekir. Yığın tartıldıktan sonra iyice karıştırılarak frit fırınına şarj edilmeye hazır hale getirilir. Frit üretimindeki karıştırma işlemi iki kademeli bir süreçtir. İlki ve temel olanı yığını kuru karıştırmak ve ikinci de fırında karıştırmaktır. Fritleştirme öncesi kuru karıştırma görünürde basittir fakat yığının farklı karakterdeki bileşenlerini katı-katı karıştırma işlemi pek de kolay değildir. Fritleştirme bölümlerinde kullanılan hammaddeler tane boyut dağılımı, yoğunluk, tane şekli ve yüzey özellikleri açısından farklılıklar gösterirler ve dolayısıyla homojenliğin eldesi zordur. Yetersiz karıştırma zamanı ve karıştırıcıya kapasitesinden fazla yükleme yapmak karışım yığınının kalitesini bozar. Yetersiz karıştırılmış veya ayrışmaya uğramış yığın da yine aynı şekilde ergimiş fritin kalitesini kötü yönde etkiler (Pekkan, 2009). Şekil 2.4' te frit üretimi akış şeması verilmiştir.



Şekil 2.4. Frit üretimi akış şeması (Algotrio frit üretim prosesi)

Frit yapımında kullanılan hammaddeleri bazlar, asitler, amfoterler ve diğer hammaddeler olarak dört ana gruba ayırmak mümkündür. Bu dört ana grup Tablo 2.2 'de frit formülasyonunda kullanılan hammaddeler olarak gösterilmiştir.

Tablo 2.2. Frit formülasyonunda kullanılan hammaddeler

1. GRUP	2. GRUP	3. GRUP	4. GRUP
Na <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	F
K <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Li <sub>2</sub> O	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
CaO	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>	MnO
BaO			CoO
MgO			CuO
SrO			NiO
ZnO			Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
			Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
			Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
			MoO <sub>3</sub>

### **2.3.1. Bazılar**

Ergitici olarak kullanılırlar,  $R_2O$  ve  $RO$  kimyasal formülünü içerirler.  $CaO$ ,  $BaO$ ,  $SrO$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $Li_2O$  başlıca bazik oksitlerdir.

#### **2.3.1.1. Sodyum oksit**

Temel bazik oksitlerden olan Sodyum Oksit, genellikle hammadde kaynağı olarak Sodyum Karbonat ( $Na_2CO_3$ ), Sodyum Nitrat ( $NaNO_3$ ) tercih edilir. Borlu ürünlerde Borax ( $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$ ), Alüminyum ve Silisyum içeren ürünlerde Albit ( $NaAlSi_3O_8$ ), Florlu ürünlerde Sodyum silika florür ( $Na_2SiF_6$ ) gibi farklı sodyum türevleri de maliyet açısından hammadde olarak tercih edilebilir (Sarp, 2019).

#### **2.3.1.2. Potasyum oksit**

Temel bazik oksitlerdendir. Fritin genleşme katsayısına  $Na_2O$  kadar olmasa da pozitif yönde etki eder. Genel  $K_2O$  kaynakları Potasyum Karbonat ( $K_2CO_3$ ), Potasyum Nitrat ( $KNO_3$ ), Potasyum Feldspat ( $KAlSi_3O_8$ ), Potasyum Silika Florür ( $K_2SiF_6$ ) olarak verilebilir (Sarp, 2019).

#### **2.3.1.3. Lityum oksit**

Genleşmeye etkisi ve eriticilik katsayısı en yüksek alkali oksittir. Yüksek maliteyinden dolayı seramik fritlerinde tercih edilmez. Genelde yalnızca emaye fritlerinde kullanılır. Lityum Karbonat ( $Li_2CO_3$ ) ve Spodumen ( $LiAlSi_3O_8$ ), temel hammadde kaynaklarıdır (Song, 2018).

#### **2.3.1.4. Kalsiyum oksit**

Frit içerisinde bulunan  $SiO_2$  ile bir ara tabaka oluşturarak yüzey çatlamlarına engel olurlar. Yüksek miktarda kullanıldığında matlaşma davranışı gösterirler. Beyaz emaye fritlerinde opaklığı düşürdükleri için kullanılmazlar. Düşük maliyetinden

dolayı fritin maliyetini düşürmek için dolgu olarak ta kullanılırlar. Kalsit ( $\text{CaCO}_3$ ) ve Kalsiyum Florür ( $\text{CaF}_2$ ), temel hammadde kaynaklarıdır (Karaca, 2014).

#### **2.3.1.5. Baryum oksit**

Kalsiyum oksit gibi yüzey çatlamlarına engel olurlar. Yüzeydeki baloncuk yapısının boyutlarının daha küçük olmasını sağlarlar. Yüksek miktarda kullanıldığında yüzeyde matlaşmaya sebep olurlar. MgO ve/veya CaO ile birlikte kullanıldığında mat fritler elde edilir. Baryum Karbonat ( $\text{BaCO}_3$ ) ve Baryum Nitrat ( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ), Baryum oksit için hammadde kaynaklarıdır. Baryum Nitrat, yüksek maliyetinden dolayı pek tercih edilmez (Sarp, 2019).

#### **2.3.1.6. Magnezyum Oksit**

Fritlerdeki kullanım amacı genellikle satine ve mat görüntü elde etmek içindir. Çok yüksek oranlarda kullanıldığında emaye fritlerinde sertleşmeye ve buna bağlı olarak yapışma zayıflığına yol açmaktadır. BaO veya CaO ile birlikte kullanılarak mat fritler elde edilir. Beyaz emaye fritlerinde opaklığa negatif etkisi olmadığından  $\text{SiO}_2$  ile ara tabaka oluşturmak için MgO kullanılır. Magnezyum Karbonat ( $\text{MgCO}_3$ ) ve Magnezyum Oksit ( $\text{MgO}$ ), temel hammadde kaynaklarıdır (Karaca, 2014).

#### **2.3.1.7. Stronsiyum oksit**

Frit içerisinde bulunan  $\text{SiO}_2$  ile bir ara tabaka oluşturarak yüzey çatlaklarına engel olurlar. Diğer RO gruplarına göre daha transparant olması sebebiyle özellikle koyu renkli emaye fritlerinde renk verici metal oksitlerin daha şiddetli boyamasını sağlar. Temel hammadde kaynağı Stronsiyum Karbonat ( $\text{SrCO}_3$ ) tır (Garcia, 2000).

#### **2.3.1.8. Çinko oksit**

Özellikle transparant fritlerde parlaklığın yükseltilmesi için kullanılır. Emaye fritlerinde ise alkali direncinin yükseltilmesinde fayda sağlar. Kahverengi emaye fritlerinde, değirmen katkısı olarak kullanılan kahverengi pigmentin şiddetini artırır. Cam emaye fritlerinde Kurşun Oksit in sağlığa zararlı etkisi nedeniyle frit

formüllerinden çıkarılmasından sonra parlaklık vermek için kullanılırlar. Çinko Oksit in en yüksek oranda kullanıldığı fritler, cam emaye fritleridir. Hammadde kaynağı yine Çinko Oksit' tir (Sacmi, 2002).

### **2.3.2. Amfoterler**

Hem asidik hem de bazik özellik gösteren ve  $R_2O_3$  kimyasal formülünü içeren kimyasallardır.  $Al_2O_3$ ,  $B_2O_3$ ,  $Bi_2O_3$  başlıca amfoter oksitlerdir.

#### **2.3.2.1. Bor oksit**

Fritin mekanik ve kimyasal mukavemetini artırarak, kaplanmış yüzeyin fiziksel darbelerde kırılma ve çizilme dayanımını artırır. Düşük genleşme etkisi sayesinde fritin genleşme katsayısının düşürülmesini de sağlar. Türkiye deki yüksek bor rezervleri nedeniyle maliyete etkisi de olumlu yöndedir. Borax pentahidrat ( $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$ ), Borik asit ( $H_3BO_3$ ), Kolemanit ( $CaB_3O_4(OH)_3 \cdot H_2O$ ) ve Üleksit ( $NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$ ), başlıca hammadde kaynaklarıdır (Sarp, 2019).

#### **2.3.2.2. Alüminyum oksit**

Kendi başına ağ yapamayan, ancak tetrahedral bağ yapısında Si atomları yerine geçerek cam yapıyı modifiye etmek için kullanılırlar. Sıcaklık dayanımı sağlamanın yanında sulu olarak uygulanan fritlerde set değerinin stabilize olmasını sağlar. Emaye fritlerinde yüzeydeki baloncuk yapısının daha büyük olmasını sağlar. Bu yüzden astar kat yağ emayelerde kullanımı yaygındır. Elektrostatik toz emayelerde ise kullanım miktarı oldukça düşüktür. Kullanım miktarının düşük olmasından dolayı elektrostatik toz emaye frit reçetelerinde feldspat türevleri, maliyetlerinin ucuz olmasına rağmen kullanılamaz. Başlıca  $Al_2O_3$  kaynakları, Alüminyum Oksit ( $Al_2O_3$ ), Albit ( $NaAlSi_3O_8$ ), Potasyum Feldspat ( $KAlSi_3O_8$ ) ve Spodumen ( $LiAlSi_3O_8$ ) dir (Romero, 2002).

### **2.3.2.3. Bizmut oksit**

Yalnızca otomotiv camlarına kaplanan cam emaye fritlerinin reçetelerinde kullanılır. Kurşun Oksit in sağlığa zararlı etkisinden dolayı cam emayelerinde kullanılmamasından dolayı bu frit reçeteleri Çinkolu ve Bizmutlu olarak iki sınıfa ayrıldı. Aside mukavemet ve canlı renklerin elde edilmesi için reçetelerde yüksek miktarda (% 60) Bizmut oksit kullanılmaya başlandı. Bizmut oksit için kullanılan hammadde kaynağı da yine Bizmut oksit in kendisidir (Sarp, 2019).

### **2.3.2.4. İtiryum oksit**

Bazı özel frit reçetelerinde bor ve alümina yerine kullanılarak fritin antibakteriyel özelliğinin artması için kullanılır. Fiyatının yüksek olması nedeniyle kullanım miktarı oldukça düşüktür (Sarp, 2019).

### **2.3.3. Asitler**

Cam yapının oluşmasındaki ana bileşenlerden biri olan asidik oksitler RO<sub>2</sub> kimyasal formülünü içerirler. Yüksek eriyen malzemelerdir ve SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> başlıca asidik oksitlerdir (Garcia, 2000).

#### **2.3.3.1. Silisyum dioksit**

Fritlerde cam oluşturucu olarak kullanılan SiO<sub>2</sub>, fritin ana bileşenlerinin başındadır. Fritin kimyasal maddelere karşı dayanımı için SiO<sub>2</sub>'nin belirli bir değerin üzerinde olması gereklidir. Başlıca SiO<sub>2</sub> kaynakları Kuvars ve Silis kumudur. Alümina içeren frit reçetelerinde maliyet açısından feldspatlar da tercih edilebilir (Garcia, 2000).

#### **2.3.3.2. Titanyum dioksit**

Fritlerin asitlere karşı mukavemetini arttırmak için SiO<sub>2</sub> ile birlikte kullanılır. Kullanım miktarlarına bağlı olarak transparant, yarı transparant ve beyaz emaye fritlerinde beyazlık vermek, renk açmak için kullanılır. Anatas ve rutil kristal yapılı



Titanyum dioksitler hammadde kaynağı olarak kullanılır. Renkli emaye fritlerinde doğal rutil kumu ve ilmenit te maliyet düşürmek için kullanılabilir (Sacmi, 2002).

#### **2.3.3.3. Zirkon dioksit**

Seramik opak fritlerde opaklık sağlamak için kullanılan  $ZrO_2$ , emaye fritlerinde genel olarak alkali ve su buharı dayanımının artırılması için kullanılır. Kullanım miktarına bağlı olarak fritin sıcaklık dayanımı da artar (Puchova, 2013). Zirkon silikat ( $ZrSiO_4$ ) ve Zirkon dioksit ( $ZrO_2$ ) başlıca hammadde kaynaklarıdır (Garcia, 2000).

#### **2.3.3.4. Seryum oksit**

Titanyum ve Zirkonyum dioksit ten daha yumuşak ve daha düşük sıcaklıkta eriyebilen bir malzeme olduğu için direkt saca uygulanan emaye fritlerinde rengi açmak için  $SiO_2$  ile birlikte kullanılırlar. Kendinden renkli gri emaye fritleri haricinde pek kullanım alanı yoktur. Zira maliyeti yüksek olması sebebiyle pek tercih edilmezler. Seryum Oksit için kullanılan başlıca hammadde kaynağı, yine seryum oksit in kendisidir (Sarp, 2019).

#### **2.3.3.5. Kalay Oksit**

Beyaz fritlerde yüksek beyazlık elde etmek için kullanılsa da yüksek maliyetinden dolayı tercih edilmezler, yerine genelde  $TiO_2$  kullanılmaktadır (Garcia, 2000).

#### **2.3.4. Diğer hammaddeler**

Cam yapıyı renklendirmek, yapışmayı sağlamak ve ana cam yapıyı etkilemeden bazı özellikler kazandırmak için kullanılan hammaddeler bu gruba dahil edilebilir. F,  $P_2O_5$ , CoO, MnO, NiO,  $MoO_3$ ,  $Fe_2O_3$  bunlara örnek olarak verilebilir (Romero, 2002).

#### **2.3.4.1. Flor**

Yalnızca emaye fritlerinde kullanılan flor, kuvarsın fırın atmosferinde kolay ergimesini sağlar. Beyaz fritlerde ise Titanyum dioksit in ergitme sırasında opaklığının stabilizasyonu için optimum oranı belirlenerek kullanılır. Flor değeri arttıkça aside mukavemet düşeceği için aside mukavemet gerektiren fritlerde yüksek oranlarda kullanımından kaçınılmalıdır. Sodyum Silika florür ( $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ), Potasyum Silika florür ( $\text{K}_2\text{SiF}_6$ ), Kalsiyum Florür ( $\text{CaF}_2$ ), kullanılan başlıca hammadde kaynaklarıdır (Sarp, 2019).

#### **2.3.4.2. Fosfor pentaoksit**

Kullanım miktarına bağlı olarak fritin yüzey pürüzlülüğünün arttırılmasını sağlar. Beyaz emaye fritlerinde az miktarda kullanılarak opaklığın stabilizasyonunu sağlar. Astar kat yaş emaye fritlerinde ise yapıştırıcı olarak kullanılan NiO, CoO ve CuO gibi metal oksitlerin etkisini arttırır. Çok yüksek oranlarda kullanımı fritin akışkanlığını düşürürken yüzeyin ıslatma açısını yükselterek yüzeye yapışmazlık sağlanmasında yardımcı olur. Mono amonyum fosfat ( $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ ) ve Sodyum tripolifosfat ( $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ), kullanılan başlıca hammadde kaynaklarıdır (Sacmi, 2002).

#### **2.3.4.3. Vanadyum pentaoksit**

Alüminyum emaye fritlerinde fritin alüminyum metali yüzeyine yapışmasını sağlar. Sağlık açısından uygun olmayan bu hammaddenin kullanıldığı fritler, gıda temas eden yüzeylerin kaplanması için uygun olmadığından kullanılmazlar (Sarp, 2019).

#### **2.3.4.4. Mangan oksit**

Emaye fritlerini renklendirmek amacıyla kullanılır. Kırmızımsı siyah renk verir. Mangan oksit ( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) ve Mangan Karbonat ( $\text{MnCO}_3$ ), kullanılan başlıca hammadde kaynaklarıdır (Sacmi, 2002).

#### **2.3.4.5. Kobalt oksit**

Emaye fritlerini renklendirmek amacıyla ve emayenin saca yapışma kabiliyetini sağlamak amacıyla kullanılırlar. Koyu renkli fritler için mavi siyah renk verir. Açık renkli fritlerde mavi renk verir, beyaz fritlerde az miktarda kullanılarak rengin mavimsi beyaz olmasını sağlar. Kobalt Oksit ( $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) ve Kobalt Karbonat ( $\text{CoCO}_3$ ), başlıca hammadde kaynaklarıdır (Wendel, 2014).

#### **2.3.4.6. Nikel oksit**

Emaye fritlerini renklendirmek ve emayenin saca yapışma kabiliyetini sağlamak amacıyla kullanılır. Koyu haki renk verir. Nikel Oksit ( $\text{NiO}$ ,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ), başlıca hammadde kaynağıdır (Sarp, 2019).

#### **2.3.4.7. Bakır oksit**

Emaye fritlerini renklendirmek ve emayenin saca yapışma kabiliyetini arttırmak amacıyla kullanılır. Yapışmaya yardımcı olabilmesi için ortamda Kobalt ve/veya Nikel Oksit olmalıdır. Aksi halde tek başına kullanımda yapışma sağlayamaz. Bakır Oksit için kullanılan başlıca hammadde kaynağı yine Bakır Oksit' tir (Romero, 2002).

#### **2.3.4.8. Demir oksit**

Emaye fritlerini renklendirmek amacıyla kullanılır. Yeşil siyah renk verir. Seramik fritleri ve beyaz, yarı transparant ve transparant emaye fritlerinde istenmeyen malzemedir. Demir kirlenmesi olarak adlandırılır ve rengin yeşile doğru gitmesine yol açar. Başlıca  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  kaynağı, yine kırmızı demir oksitin kendisidir (Wendel, 2014).

#### **2.3.4.9. Krom oksit**

Emaye fritlerini renklendirmek amacıyla kullanılır. İçeriğinde  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{CuO}$  olan fritlerin renklerini daha koyu yapmak için kullanılır. Kullanım miktarı arttıkça

direkt fritlerde yapışmayı ters yönde etkiler. Bu yüzden direkt fritlerde kullanım miktarına dikkat etmek gerekir. Beyaz fritlerde rengi krem veya fildişi yapabilmek için az miktarda kullanılabilir. Krom oksit için kullanılan başlıca hammadde kaynağı, yine Krom Oksit in kendisidir (Romero, 2002).

#### **2.3.4.10. Antimon trioksit**

Direkt saca uygulanan emaye fritlerinde yapışma kabiliyetine takviye olarak kullanılır. Ortamda CoO ve/veya NiO olmayan reçetelerde yapışmayı tek başına sağlamaz. Antimon trioksit için kullanılan başlıca hammadde kaynağı, Antimon trioksit ( $Sb_2O_3$ ) ve Sodyum Antimonat ( $NaSbO_3$ ) tır (Garcia, 2000).

#### **2.3.4.11. Molibden trioksit**

Direkt saca uygulanan emaye fritlerinde yapışma kabiliyetine takviye olarak kullanılır. Ortamda CoO ve/veya NiO olmayan reçetelerde yapışmayı tek başına sağlamaz. Molibden trioksit için kullanılan başlıca hammadde kaynağı, Molibden trioksit ( $MoO_3$ ) ve Sodyum Molibdat ( $Na_2MoO_4$ ) tır (Sarp, 2019).

### **2.4. Frit Hammaddelerinin Özellikleri**

Frit üretiminde homojen karışım elde edebilmek için kullanılan hammaddelerin bazı özellikleri önem taşımaktadır. Kullanılan hammaddelerin tane boyut dağılımı, yoğunluk, tane şekli ve yüzey özelliklerinde meydana gelebilecek değişiklikler frit üretiminde zorluklara yol açabilir. Yani bu özelliklerin uygun olmaması durumunda homojen karışım elde edilemeyebilir. Bu nedenle bu söz konusu özelliklerin kontrolü uygun şekilde sağlanmalıdır.

#### **2.4.1. Tane boyutu dağılımı**

Karıştırmada en önemli faktördür. Partiküller boyutsal açıdan yaklaşık olarak belirli bir geometrik şekilde tanımlansalar da öğütme ve taşlama nedeniyle, geniş bir şekil ve boyut aralığına sahiptirler. Eğer, iki madde tane boyutu açısından birbirinden

epeyce farklıysa, karıştırma esnasında ayrılmaya uğramaları kaçınılmazdır (Pekkan, 2009).

#### **2.4.2. Kitlesel yoğunluk**

Toz malzemenin birim hacime düşen ağırlığıdır. Sabit değildir fakat havalandırmanın ve titreşimle mekanik paketlemenin bir derecesi olarak modülize edilebilir.

#### **2.4.3. Gerçek yoğunluk veya spesifik ağırlık**

Burada önemli olan, tanelerin ağırlığındaki ve dolayısıyla da bir tanenin ulaşabileceği kinetik enerji seviyesindeki farklılıktır. Karıştırma esnasında, yüksek spesifik ağırlığa sahip küçük boyutlu bir partikül, düşük spesifik ağırlıktaki büyük bir partikülden daha kolay hareket eder ve bu da karışımın homojenliğini etkiler.

#### **2.4.4. Partikül şekli**

Düzensiz bir biçimde kırılmış taneler, topaklanmış ya da kristalin halde bulunan frit malzemeleri ve her bir ayrı şekil, karıştırıcıda kendi karakteristik özelliklerini sergiler.

#### **2.4.5. Yüzey karakteristikleri**

Yüzey alanıyla ilgilidir. İnce taneler topaklanmaya (aglomerasyona) müsaittir. Diğer bileşenler ise elektrostatik yük tutabilir ve bazı partiküller pürüzlü bir yüzeye sahip olabilir. Bu karakteristik özellikler, düzgün ve homojen bir karışım eldesini engeller (Pekkan, 2009).

## **BÖLÜM 3. EMAYE**

### **3.1. Emaye ve Özelliklerine Göre Emaye Fritleri**

Emaye fritleri, inorganik malzemelerin yüksek sıcaklıklarda ergitilmesiyle elde edilen cam malzemelerdir. Bu malzemeler, metal yüzeylere, suyla suspansiyon hale getirilerek veya kuru pudra şeklinde uygulanabilir (Sulu veya kuru yöntem) (Kara, 2014).

Sodyum, potasyum, lityum, baryum, kalsiyum, çinko, magnezyum, stronsiyum vb. elementlerin oksitlerinin kullanım yeri ve özelliğine göre alüminyum oksit, titanyum dioksit, zirkon dioksit, fosfor penta oksit, flor vb. ihtiva eden borosilikat camın sırcalaştırılıp, toz veya sulu olarak hazırlanan kaplama malzemesine emaye denir. Emayeciliğin başlangıç tarihi üzerine pek bilgi yoktur. Ancak emayeciliğin ilk uygulamasının M.Ö. 5. ya da 10. Yüz yılda Bizanslılar tarafından yapıldığına dair bilgiler mevcuttur. 14. yüzyılda Fransa'da Ren havalesinde, Çin ve Japonya gibi ülkelerde emayecilik uygulanmaya başlanmıştır. Pek çok ülkede hem stil hem de teknik olarak karakteristik bir bilim dalı haline gelmiştir. (Ünlükal, 2006).

Emaye kaplama, ayarlanabilir termal genleşme katsayısı (CTE), alaşımlı altlıklarla kimyasal bağlar ve düşük maliyeti ile seramik kaplamanın alternatifidir (Yua, 2019).

Yirminci yüzyılın getirdiği endüstriyel teknoloji devrimi makine ve kimya sanayiinde de emayenin özelliklerinden yararlanmayı zorunlu kılmıştır. Ancak emayenin aranılan özelliklerinin yanında bazı handikapları bu malzemenin endüstriyel kullanımının yaygınlaşmasını engellemiştir. Emaye bir çok sektörde kullanılmaktadır ve birçok avantaja sahiptir.

Emayeler, pişirici mutfak gereçlerinde, duvar panellerinde, reaktörlerde ve ısı eşanjörlerinde yoğun olarak kullanılmaktadır (EEA, 2013). Kimyasal ve fiziksel aşınmaya karşı dirençleri ve hijyenik olmaları emaye ürünlerin bu alanlarda sıklıkla

kullanılmalarını sağlamıştır (Günay, 2019). Tablo 3.1’de emayeleme nin faydaları gösterilmiştir.

Tablo 3.1. Emayeleme nin faydaları (Horber, 2008)

Emayeleme nin faydaları
Pürüzsüz yüzey kazandırmak
Çizilme ve aşınmaya karşı sert bir yüzey oluşturmak
Koku ve tad vermeyen sıhhi bir yüzey oluşturmak
Toksit etki göstermeyen bir yüzey oluşturmak
Dekoratif ve estetik bir görünüm sağlamak
Korozyona karşı dirençli bir yüzey oluşturmak
Zamanla renk değişimlerine uğramayan bir yüzey oluşturmak

Emaye birçok inorganik kimyasal maddelerin belirli oranlarda karışımından ibaret, cam özelliğine sahip bir maddedir (Song, 2018).

Emaye kaplanmış ürünler; yapı, beyaz eşya, kimya endüstrisi, tıp ve görsel süslemeleri de içeren çok geniş bir alanda kendine uygulama alanı bulmuştur. Emayenin bu kadar yaygın kullanıma sahip olması, üzerinde bakteri barındırmaması, nemden etkilenmemesi, kimyasal maddelere ve ısıya dayanımı, kolay temizlenebilirliği gibi özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Bu üstün özelliklerinden dolayı kullanım alanı her geçen gün artan emaye kaplı çeliklerin endüstriyel beklentileri de karşılaması zorunludur (Elkoca, 2017). Emaye işle mi çok sayıda proses girdisine sahiptir. Bu nedenle işlemin sürekliliğini sağlamak oldukça güçtür. İşlemin en zor taraflarından birisi emayenin yüzeye yapışma ya da bunu izleyen soğuma sürecinde ortaya çıkabilen emaye kusurlarının engellenmesidir (Elkoca, 2017).

Diğer bir tanımla metali dış etkilere bilhassa korozyona karşı korumak amacıyla yapılan seramik kaplamaya emaye denir. Gerek sır gerek emaye yapı itibarıyla cam özelliklerini taşır. Sıvıların kristalleşmeye fırsat verilmeyecek şekilde soğutulmuş olarak sahip oldukları yapının dondurulması neticesinde oluşan yapıya ise cam denir. Emayenin sırdan en önemli farkı genelde düşük sıcaklıklarda (emayelenecek metale

bağlı olarak 600 – 1100 °C) eriyebilen ve metal bünye ile uyum sağlayabilen bileşimlerden oluşturulmasıdır (Efe, 2013). Eriyik, bir "frit" oluşturmak üzere suya veya su soğutmalı çelik merdaneler arasına dökülerek hızlı bir şekilde söndürülür. Frit, ıslak veya kuru öğütme yoluyla bir toz halinde tekrar öğütülür ve daha sonra metal yüzeye bir veya daha fazla katman halinde uygulanır, füzyon için yeterli bir sıcaklığa ısıtılır. Emayeler, bir korozif ortama diğerlerinden daha spesifik olarak ve ayrıca yüksek sıcaklıkta oksidasyon ve termal şok direncine dayanacak şekilde formüle edilmiştir (Conde, 2016). Porselen emaye camsı inorganik bir kaplamadır. Bu kaplama hem dekoratif amaçlı olarak hem de çelik, dökme demir, alüminyum ve bakır alaşımları gibi bazı metallerin korozyondan korunmasında kullanılır. Camsı yapısından dolayı, bu tür tabaka yüksek sıcaklıklara karşı mükemmel direnç ve mükemmel korozyon koruma özellikleri gösterir. Porselen ve vitre emaye, inorganik malzemelerin bir karışımının eritilmesi veya hamurlanmasıyla elde edilen bir malzemedir (Rossi, 2015).

Porselen emaye kaplamalar, çelik ürünlerinin korunması için yaygın olarak uygulanmıştır, çünkü yüksek korozyon koruması, ısı ve aşınma direnci, yüksek sertlik, hijyen ve temizlik kolaylığı sunmuşlardır. Emaye çeliklerin üretilmesi için tipik işlem kabaca iki aşamaya ayrılır: birinci aşama, çelik bir alt tabakaya istenen şekli vermek için bir şekillendirme işleminden oluşur ve ikinci aşama, emaye alt tabakaya emaye macunlarının bağlanması için bir ateşleme işleminden oluşur. Bu yakma işlemi, ostenitik dönüşüme ve çelik substratın ciddi termal deformasyonuna yol açabilen 800 °C 'nin üzerinde yüksek bir sıcaklık gerektirir (Young, 2012).

Emaye kaplamalar, çelik sac yüzeye, yüksek korozyon direnci sağlar. Ağır olarak % 2,5 CaF<sub>2</sub> varlığında, korozyon direnci daha da geliştirilmiştir. Emaye kaplamaların korozyonu üzerine yapılan ayrıntılı bir çalışma, CaF<sub>2</sub>'nin emayenin korozyon davranışı üzerindeki bu rolünün aşağıdaki iki konuya dayandığını göstermektedir: Birincisi florürlerin yüzeydeki konsantrasyonu ıslanabilirliği azaltır; ikincisi ise CaF<sub>2</sub> eklenmesi, emaye kristalleşmesini değiştirir ve farklı kristalitler, çeşitli korozyon direncine neden olur (Pekkan, 2018).



Emaye temelde metalik bir altlık üzerine camı kaplayan bir kaplamadır ve camı metal bir altlıkla 720 °C ila 870 °C arasında veya daha da yüksek bir sıcaklıkta eriterek elde edilir; Bu aralıkta, termal kürtleme, 1000 °C 'ye kadar ısıya dayanıklı parlak bir yüzeye sahip vitröz bir emaye yaratır. Üretim sırasındaki bu ısıl işlem, kaplamaların içindeki bazı bileşimleri kristalleştirebilir, böylece emaye camsı (cam gibi) veya benzeri cam seramik olabilir; ikincisi, cam ve seramik fazların bir kombinasyonu nedeniyle üstün özelliklere sahiptir. Bir emaye kaplama, aşırı sertlik, yüksek sıcaklık ve ısıl şok direnci, kimyasal inertlik, korozyon önleyici, oksidasyon önleyici ve aşınma ve çizilmeye karşı direnç gibi üstün özelliklere sahiptir (Huynh, 2019).

Vitröz emaye kaplamalar, maddenin camsı yapısından dolayı birçok endüstriyel uygulama için çok ilginç özellikler sunar. Kimyasal direnci ve korozyon önleyici özellikleri, tortuların camsı olması nedeniyle çok yüksektir. Bazı uygulamalarda iyi bir aşınma davranışı da istenmektedir. Emayeye sert parçacıkların eklenmesiyle elde edilen bileşik katmanın kullanılması, tortu sertliğini arttırmak için olası bir çözüm olabilir (Rossi, 2019). Vitröz emayeler bu umut verici termal, fiziko-kimyasal ve mekanik özellikler sayesinde, emaye günlük yaşamda kullanımın yanı sıra gıda ve kimyasal işleme, otomobiller, petrokimyasallar, termik santraller ve havacılık gibi endüstriyel ve mühendislik uygulamalarında olduğu kadar çeşitli uygulamalarda da kullanılmaktadır (Huynh, 2019).

Emaye prosesi çeşitli metotlar ile uygulanan bir ya da daha fazla emaye tabakalarının yüksek sıcaklıkta (830 °C) pişirilmesinden oluşur. Yüksek sıcaklıkta pişirme sonucu emaye ile metal altlık arasında ergime meydana gelir ve birlikte yeni kararlı bir malzeme oluşur (Evcimen, 2007). Seramik fritleri; Seramik karo, vitrifiye, sofa ve süs eşyalarının kaplanması için kullanılan fritlerdir. Uygulama sonrası 950 – 1200 °C de pişirilerek yüzeye yapışması sağlanır. Emaye, oksit yapıdaki inorganik bileşenlerden oluşan metal taban üzerine bir veya birkaç kat uygulanarak 800 – 870 °C pişirme sıcaklıklarında eritilerek metal taban üzerine yapışması sağlanan camsı görünüme sahip bir kaplama malzemesidir.

Emaye kaplamaların kullanım alanlarına bakıldığında özellikle mutfak fırınlarının pişirme grupları, kendi kendini temizleyen tabakalarla kaplanmaktadır. Bunların görevi kızartma, ızgara yapma veya pişirme esnasında ortaya çıkan yağ ve yiyecek sıçramalarını emmek ve ısısal olarak parçalamaktır. Bu tip sürekli kendini temizleyen ve katalitik olarak da adlandırılan sistemler büyük iç porozite hacimli kaplamalardır. Böyle zor eriyen maddelerden ve alüminyum pudrasından oluşan kaplamalarda bir seramik-metal (sermet) kompozit sistemidir. Emaye kaplamaların birçok sektörde uygulama alanı vardır (Karagöz, 2019). Şekil 3.1’de emaye kaplamaların bir çok sektördeki uygulama alanlarına örnekler verilmiştir.



Şekil 3.1. Emaye kaplama kullanım alanlarına ait örnekler (Şahin, 2014)

Emaye kaplamalar çoğu zaman çeşitli altlıklar üzerine uygulanarak çeşitli kullanım alanları bulmaktadır. Demir sac, dökme demir, düz cam, şişe camı, alüminyum gibi çeşitli altlıklar üzerine emaye uygulaması yapılabilmektedir. Bu doğrultuda Tablo 3.2 'de demir sac üzerine, dökme demir üzerine uygulanan ve düz cam emaye fritleri (flux), şişe camı emaye fritleri ve alüminyum emaye fritlerine ait bilgiler verilmiştir. Bu bilgiler doğrultusunda her bir altlığa bağlı olarak, uygulama alanları ve her bir altlığa ait uygulama sonrası pişirme sıcaklıkları verilmiştir.

Tablo 3.2 Çeşitli altlıklara uygulanan emaye türleri ve uygulama alanları (EEA, 2013)

Emaye Frit Türü	Uygulama Alanı
Demir sac üzerine uygulanan emaye fritleri	Beyaz eşya, soba, küvet, termosifon gibi sac yüzeylere hem ısısal ve kimyasal direnç vermek, hem de görsellik kazandırmak için uygulanır. Uygulama sonrası 800-880 °C de pişirilerek yüzeye yapışması sağlanır.
Dökme demir üzerine uygulanan emaye fritleri	Soba, küvet, ızgara gibi dökme demirden oluşan malzemeler üzerine kimyasal ve fiziksel direnç vermek ve görsellik kazandırmak için uygulanır. Uygulama sonrası 740-790 °C de pişirilerek yüzeye yapışması sağlanır.
Düz cam emaye fritleri (Flux)	Otomobil camı, fırın ön camı, mobilya camları, duşakabin camı gibi malzemelerin temperlenmesi esnasında serigrafi ile farklı desenler verilerek görsellik kazandırmak için kullanılan fritlerdir. Uygulama sonrası camın temper sıcaklığında, yani 650-720 °C pişirilip hızlı soğutulularak yüzeye yapışması sağlanır.
Şişe camı emaye fritleri	Şişe ve bardak gibi yuvarlak şekle sahip cam malzemelerin üzerine desen, marka gibi görsellerin belirlenmesi amacıyla termoplastik veya spreyleme yöntemiyle uygulanan fritlerdir. Uygulama sonrası 580-620 °C de pişirilip hızlı soğutulularak yüzeye yapışması sağlanır.
Alüminyum emaye fritleri	Alüminyum sac veya döküm malzeme üzerine hem sıcaklık ve kimyasal direnci arttırmak, hem de görsellik kazandırmak amacıyla uygulanan fritlerdir. Genellikle alüminyum tencere ve tavaların dış kısımlarında kullanılır. Uygulama sonrasında 550-560 °C de pişirilerek yüzeye yapışması sağlanır.

Özelliklerine göre emaye fritlerini; astar kat emayeler, asit dayanıklı direkt emayeler, ETC direkt emayeler, pirolitik ETC direkt emayeler, katalitik emayeler, ızgara emayeleri, döküm emayeleri, majolik emayeler, boyler emayesi, reaktör/luvo emayesi, kendinden renkli üst kat emayeler, transparant ve yarı transparant emayeler şeklinde sınıflandırmak mümkündür (EEA, 2013).

### 3.1.1. Astar kat emayeler

Astar kat emayeler; Direkt sac yüzeyine uygulanabilen emayelerdir. Toz veya yağ uygulanabilir. Üzerine ikinci ve üçüncü kat emayeler uygulanabilir. Genellikle üç

ayrı sertliğe sahip frit karışımından hazırlanır (yumuşak, orta sert ve sert). Bu emayeler üç önemli amaca hizmet eder. İlk olarak astar emayeler ana metale yeterli bağlamayı ve yapışma sağlar. İkinci olarak, metal yüzeyin ya da metal hazırlama metodunun neden olabileceği yüzey hatalarını en aza indiren koruyucu kaplama tabakası sağlar. Üçüncü olarak birkaç uygulamada dekoratif olabilecek dayanıklı bir kaplama sağlar. Astar emayede en önemli etken yapışkanlıktır. Bazı durumlarda yeterli yapışma astar emaye olmadan da elde edilebilir. Bunun için özel çelikler kullanılmalı ya da metallere ön yüzey işlemi uygulanmalıdır. Böylece astar emayenin neden olabileceği hatalar giderilmiş olur (Evcimen, 2007). Sıcaklık dayanımı ve saca yapışma kabiliyeti önemlidir, aside mukavemeti yoktur. Renk genelde koyu gridir, pigment ile farklı tonlarda renklendirilebilir. Soba, tencere, fırın, küvet, mangal başlıca kullanım alanlarıdır (EEA, 2013).

### **3.1.2. Asit dayanıklı direkt emayeler**

Astar kat emayenin özelliklerini göstermelerinin yanı sıra sitrik asit dayanımı mevcuttur. Toz veya yağ uygulanırlar, genelde koyu renklere sahip olsa da seryum oksitli fritler yapılarak gri tonları da elde edilebilir. Fırın ve tencere başlıca kullanım alanlarıdır (Sarp, 2019).

### **3.1.3. ETC direkt emayeler**

Asit dayanıklı direkt emayelerin özelliklerini göstermelerinin yanı sıra Lityum Nitrat ve Ketçap dayanımı da mevcuttur. ETC olarak isimlendirilmesinin nedeni 'Easy To Clean', Türkçe manası kolay temizlenir anlamındadır. Bu yüzden gıda teması olan yüzeyler için en uygun emayelerden biridir. Fırın ve tencere başlıca kullanım alanlarıdır (Electrolux, 2006).

### **3.1.4. Pirolitik ETC direkt emayeler**

ETC direkt emayelerin özelliklerini göstermelerinin yanı sıra yüksek sıcaklık dayanımı vardır. Piroliz ünitesi olan mutfak fırınlarının iç kısımlarının kaplanmasında kullanılır. Astar, asit dayanıklı ve ETC direkt emayelerden daha

yüksek sıcaklıklarda pişirilirler. Mangan ve Bakır oksit miktarları sınırlı olduğundan çok koyu siyah renkler elde edilemez. Bu yüzden de koyu füme, gri, lacivert gibi farklı renklerde yapılırlar (Whirlpool T482, 2003).

### **3.1.5. Katalitik emayeler**

Yüzey olarak camsı bir yapıya sahip değildirler. Yağ absorblama kabiliyeti vardır. Fırının iç gövdesi ve arka fan koruyucu kapakların kaplanması için kullanılırlar. İkinci kat olarak yağ veya toz uygulama yapılabilir. Ürünün kalitesi, yağ absorblama sayısı ile doğru orantılıdır. Füme ve kahverengi renklerde yapılabilir (EEA, 2013).

### **3.1.6. Izgara emayeleri**

Alev ile direkt teması olan yüzeylerde kullanılırlar. Ocak üstü ızgara ve bek kapaklarının kaplanması için kullanılırlar. Termal şok ve alev dayanımı mevcuttur. Parlak veya mat siyah olarak üretilebilirler. İçeriğinde Mangan ve Bakır Oksit miktarı sınırlı olduğundan şiddetli siyah renkler daha zor yapılır. Yağ ve elektrostatik toz olarak uygulama yapılabilir (ISO 2747, 1998).

### **3.1.7. Döküm emayeleri**

Döküm üzerine uygulanabilen yüksek genleşme katsayısına sahip emayelerdir. Astar kat emayesi haricindeki emayeler 740 – 780 °C de pişirilirler. Astar kat emayeler ise 830 – 850 °C de pişirilirler. Parçalar kalın ve ağır olduğundan fırında uzun süre pişirilerek camsı hale gelirler. Izgara, bek kapağı ve tencereler üzerine uygulanan döküm emayelerinde termal şok direnci olması gerekir. Yalnızca yağ olarak uygulanırlar. Elektrostatik toz için şuan geliştirilmiş bir sistem mevcut değildir (Wendel, 2004).

### **3.1.8. Majolik emayeler**

Üçüncü kat emayelerdir. Ara kat krem veya beyaz renk emaye üzerine yalnızca yağ olarak uygulanır, toz uygulaması yoktur. Kendinden renkli olabileceği gibi transparant olarakta yapılabilir. Bu emayede görsellik önemlidir. Şekilli parçalar

üzerine uygulanarak kaplama kalınlığına göre aynı rengin farklı tonlarının tek yüzey üzerinde görülebilmesi sağlanır. Kahverengi, kırmızı, yeşil, gri en çok kullanılan renklerdir. Düşük sıcaklık fritleridir ve alkali oksit miktarları yüksektir. Üretimi zordur, üretim parametreleri doğru ayarlanmadığı zaman ürünün her partisi farklı renklerde çıkabilir. Majolik soba ve döküm tencereler en çok kullanılan parçalardır (Wendel, 2004).

### **3.1.9. Boyler emayesi**

Sıcak su ve su buharına karşı dayanım istenen boyler ve termosifonların su ile temas eden iç yüzeylerine uygulanırlar. Hem yağ hem de toz olarak uygulanabilirler. Kullanılan saclar, diğer emayelerin uygulandığı saclara göre daha kalındır. Boyler, termosifon, banyo kazanı, su ısıtıcısı başlıca kullanım alanlarıdır (DIN 4753-3, 2011).

### **3.1.10. Reaktör/luvo emayesi**

Ülkemizde çok yaygın olmasa da dünya genelinde kullanımı azımsanmayacak kadar fazladır. Özellikle termik santrallerin ısı değiştirici plakalarının kaplanmasında kullanılırlar. Bunun haricinde bazı kimyasal reaktör tanklarının kaplanmasında kullanılırlar. Sülfürik asit ve su buharı dayanımı mevcuttur. Toz veya yağ olarak uygulanabilirler (Güngör, 2015).

### **3.1.11. Kendinden renkli üst kat emayeler**

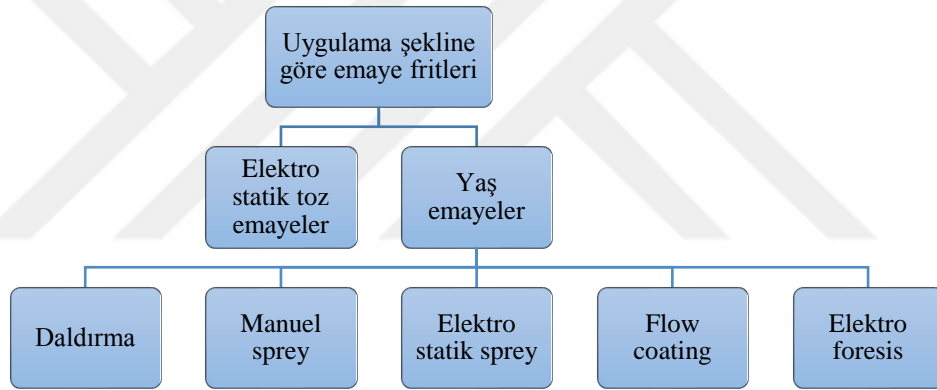
Herhangi bir pigment kullanımı gerektirmeksizin istenilen rengi frit olarak verebilen emayelerdir. Beyaz, krem, fıstık yeşili, mavi, lacivert, siyah ve ayna efektli emaye fritleri, kendinden renkli üst kat emayelere örnek emayelerdir. Fırın, tencere, küvet ve yazı tahtaları başlıca kullanım alanlarıdır. Kendinden renkli tüm emayeler yağ olarak uygulansa da krem ve beyaz emayeler toz olarakta uygulanmaktadırlar (Sarp, 2019).

### 3.1.12. Transparant ve yarı transparant emayeler

İçerisinde renkli metal oksit içermeyen şeffaf ve yarı şeffaf emaye fritleri kullanılır. İstenilen renk tamamen pigment kullanılarak yapılır. Canlı renklerin yapılmasında transparant fritler kullanılırken pastel renkler için yarı transparant emayeler kullanılmaktadır. Fırın ve tencere başlıca kullanım alanlarıdır (Sarp, 2019).

### 3.2. Uygulama Şekline Göre Emaye Fritleri

Uygulama şekillerine göre emaye fritlerini elektrostatik toz emayeler ve yağ emayeler olmak üzere iki ana başlıkta toplamak mümkündür. Şekil 3.2' de uygulama şekillerine göre emayeler gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Uygulama şekline göre emaye fritleri (Sarp, 2019)

#### 3.2.1. Elektrostatik toz emayeler

Dünyadaki emaye kaplamalarının yaklaşık % 50 si bu yöntemle kaplanmaktadır. Emaye fritleri belirli bir reçete dahilinde tartılıp silan grubu silikon yağlarla birlikte öğütülerek  $d(90) = 45-50$  mikron tane boyutuna getirilir. Piyasada polimetil hidrojen siloksan kimyasal ismi ile kullanılan silikon yağları, kullanım alanına göre farklı viskozitelere sahiptir. Öğütme esnasında öğütülmüş tüm frit taneciklerinin etrafı silikon yağ ile kaplanmış olur. Fritin kimyasal içeriğine bağlı olarak bu frit tanecikleri elektrikle şarj edilebilir hale getirilmiş olur. Uygulanacak yüzeyin bulunduğu metal, elektrikle topraklanarak bir elektrostatik tabanca ile yüklenmiş

tozlar parça üzerine uygulanarak yapıştırılır. Uygulama miktarına bağlı olarak kaplama kalınlığı belirlenir. Kaplama yapılmış yüzey, fırından geçirilerek pişirilerek camsı emaye yüzeyi elde edilmiş olur. Elektrostatik toz emayelerde fire yok denecek kadar azdır. Parça üzerine kaplanamayan ve kabin içerisine dökülen tozlar tekrar kullanılabilir. Toz emaye ile kaplanan yüzeylerde kaplama kalınlıkları daha homojen ve yüzey kalitesi, yaş emayelere göre daha yüksektir. Fakat sistemin ilk kurulum maliyeti yüksektir. Bunun yanı sıra çok derin ve dar parçalar toz emaye sistemi ile kaplanamazlar, elektrostatik kaplama sırasında faraday kafesi oluşur ve bu derin bölgelere toz tanecikleri zor ulaşır (Bragina, 2011).

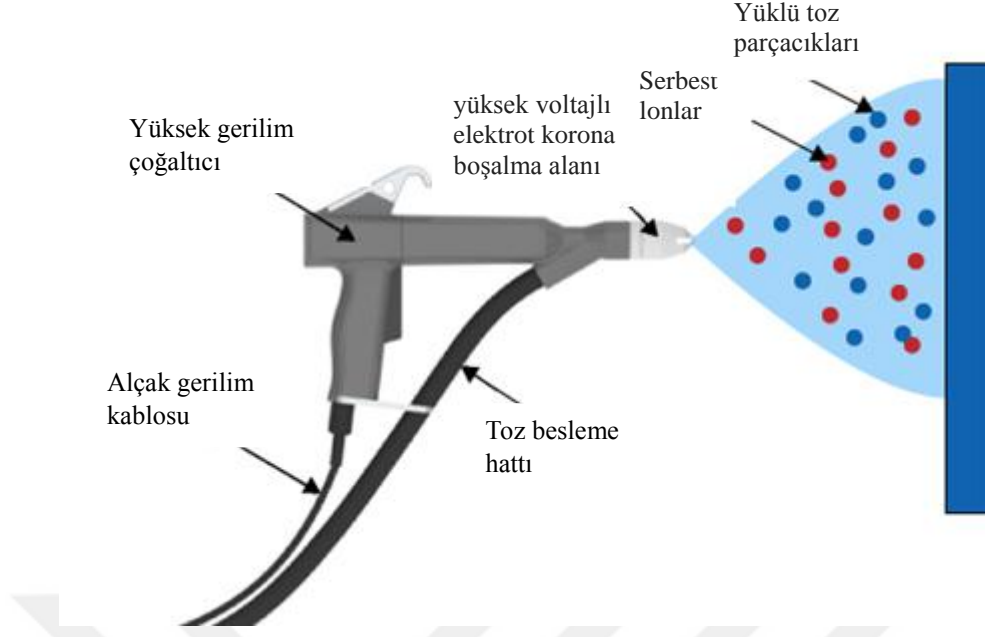
Özellikle derin tencereler, serpantinli boylerler elektrostatik toz ile kaplanamazlar. Elektrostatik toz emaye ile kaplanan parçalar arasında ilk sırayı fırın parçaları (set üstü ocak, fırın gövdesi, tepsi, ızgara...) alır. Şekil 3.3’de elektrostatik toz emaye uygulamasına ait bir örnek görülmektedir.



Şekil 3.3. Elektrostatik toz emaye uygulaması (Artel Özbekistan emaye tesisi, 2015)

Şekil 3.4’de ise elektrostatik toz emayelerin uygulama şekli şematik olarak gösterilmiştir.





Şekil 3.4. Elektrostatik toz emaye uygulama şekli (Referans: <http://www.boyasboya.com/toz-boyama>, 2019)

### 3.2.2. Yaş emayeler

Emaye fritlerinin tamamı yaş yöntemlerle kaplanabilir. İstenilen özelliklere göre belirli bir reçete dahilinde hazırlanmış fritler su ile birlikte alümina değirmenlerde öğütülür. Frit, suda yüzebilen bir malzeme olmadığı için yüzdürücü ve askıda tutucu elektrolitlerle birlikte öğütülerek bir çamur elde edilir. Kullanılacak kaplama yöntemine göre öğütme tane boyutu, yoğunluk ve emayenin kıvamı, su ve diğer değirmen katkıları ile ayarlanır. Öğütme değirmeni için hem değirmenin iç astarı hem de öğütme bilyalarının malzemesi aynı malzemedendir yapılmış olmalıdır ki öğütme sırasında biri diğerini aşındırmasın. Değirmenin içerisinde bulunan bilyalar en az iki farklı boyutta ve hacimsel olarak değirmenin % 55 ini dolduracak şekilde konulur. Örneğin 1450x1450 mm iç çapa sahip bir değirmen için 1/3 oranında 30 mm lik, 1/3 oranında 40 mm lik ve 1/3 oranında 50 mm lik bilyalardan toplamda yaklaşık 4,5 ton bilya konulur. Bu değirmende de bir defada iki ton frit şarj edilebilir. Yaş emayelerin toz emayelere göre avantajı, ilk kurulum maliyetlerinin yüksek olmamasıdır. Dezavantajları ise öğütme operasyonu ve kurutma operasyonu vardır. Ayrıca kaplama yapılacak metalin yağının alınması gereklidir. Elektrostatik toz emayelere kıyasla yüzey kalitesi ve kaplama kalınlığı homojenizasyonu daha

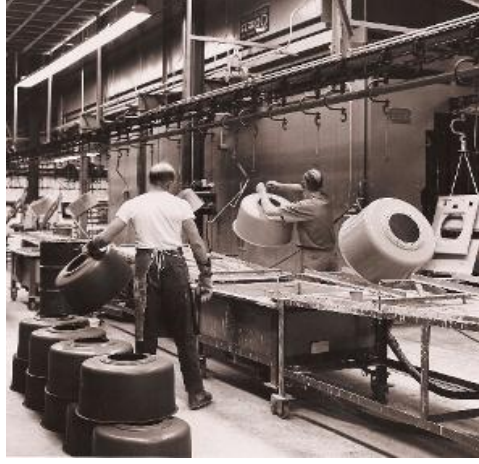
düşüktür. Yaş emayeler uygulama şekline göre; daldırma, manuel sprey, elektrostatik sprey, sıvama ve elektroforetik şeklinde uygulanmaktadır (Sarp, 2019).

### **3.2.2.1. Daldırma**

En basit yaş emaye kaplama yöntemidir. Öğütülerek kıvamı ayarlanan emaye bir tank içerisine doldurulur. Kaplanacak parça, emaye içerisine daldırılıp çıkarıldıktan sonra fazla emayenin akması için süzdürülür ve kurutulup pişirilir. Daldırma yöntemi adından da anlaşılacağı gibi ürünün emaye banyosuna batırılıp çıkarılması ile gerçekleşir. Bu yöntemle emaye kaybı ortadan kalkmış olur ancak akış yönünde izler meydana gelebilir (Evcin, 2006).

Dikkat edilmesi gereken parametre, emayenin kıvamı ve yoğunluğudur. Pişirildikten sonraki kaplama kalınlığını emayenin kıvamı belirler. Kaplama yapılacak parçanın her bölgesi kaplanacağından yalnızca bu şekilde kaplama istenen yüzeyler için bu yöntem kullanılır. Daldırma yönteminin kullanıldığı en büyük pazar, emaye tencere üretimidir.

Daldırma yönteminin daldır ve salla (dip and shake) gibi farklı metotları vardır. Bu metotta parçalar emaye çamurundan çıkarıldıktan sonra farklı yönlerde hareket ettirilir. Böylelikle istenmeyen kalınlıkta emaye kaplama olması engellenir (Güngör, 2015). Şekil 3.5’de bir yaş emaye kaplama yöntemi olan daldırma prosesinin çamaşır makinesi gövdesinde kaplama yöntemi görülmektedir. En basit emaye kaplama yöntemi olduğu şekilden de kolayca anlaşılabilir.



Şekil 3.5. Çamaşır makinası gövdesinin daldırma yöntemi ile emaye kaplaması (Referans: <https://dcbv.com/blog/wet-enamel-application>, 2019)

### 3.2.2.2. Manuel sprey

Kaplama yapılacak parça, daldırma için uygun değilse, yalnızca bir bölgesi kaplanacaksa, daldırma esnasında süzülme izi çıkan parçaların kaplanmasında manuel sprey yöntemi kullanılmaktadır. Emaye çamurunun kıvamı daldırma emayelere göre daha yüksek ve öğütme inceliği daha düşüktür. Kaplama kalınlığı, öğütme inceliği ve uygulama operatörünün el ayarına göre 1,0 mm den 1,8 mm uca sahip boya tabancaları kullanılabilir. Şekil 3.6' da manuel sprey uygulama gösterilmiştir.



Şekil 3.6. Manuel sprey emayeleme yöntemi uygulaması (Referans: <https://dcbv.com/blog/wet-enamel-application>, 2019)

### 3.2.2.3. Elektrostatik sprey

Elektrostatik spreyleme yönteminde yüksek voltaj uygulanarak emaye negatif, emaye kaplanacak parça pozitif yükü yüklenir. Bu yöntemde, kullanılan spreyleme tabancasının merkezinde bulunan tüpten emaye geçerken, tüpü çevreleyen nozuldan emaye akışından daha hızlı bir şekilde hava geçmektedir (Güngör, 2015). Kaplama kalınlığı ve yüzey homojenizasyonu önemli olan yüzeylerin kaplanmasında kullanılır. Öğütme inceliği, diğer yaş emayelerin tamamından daha incedir. Özellikle iki kat tek pişirim astar kat emayelerin kaplanmasında bu yöntem kullanılır. Yüzeyde istenen 40-50 mikron homojen kaplamanın elektrostatik sprey (ESTA) sayesinde yaş olarak kaplanması mümkündür. Şekil 3.7’de elektrostatik sprey (ESTA) uygulamasına ait kabin görülmektedir.



Şekil 3.7. ESTA uygulama kabini (Referans: <https://www.eic-vitreous-enamel.com/equipment-process/coating/spraying/electrostatic-wet-enameling.html>, 2019)

### 3.2.2.4. Sıvama

Daldırma yöntemine benzemesine rağmen kaplanacak parçanın yalnızca bir bölümünün kaplanmasında kullanılır. Emaye çamurunun parametreleri, daldırma ile aynıdır. Parça emayeye daldırılmaz, emaye parçanın içerisine doldurulup her yere temas ettikten sonra kalan emayenin dökülerek yüzeyin kaplanması sağlanır. Bu yöntem kullanılarak kaplama yapılan sektörlerin başında boyler ve termosifonlar gelmektedir. Şekil 3.8’de sıvama uygulamasının termosifon kazanı üzerindeki örneği görülmektedir. Termosifon kazanının yalnızca su teması bulunan iç kısmının

kaplanması istendiğinden kaplama esnasında emaye çamuru kazan içerisine minimum % 60 ını dolduracak şekilde konulur, kapakları kapatıldıktan sonra bir çalkalama makinasında çalkalanarak emaye çamurunun bütün is kısma teması sağlanır. Fazla emaye tekrar dökülerek süzdürülür. Kurutulduktan sonra fırında pişirilerek camsı kaplama elde edilmiş olur.



Şekil 3.8. Sıvama yöntemi ile kaplanmış bir termosifon kazanı uygulaması (Referans: <https://www.newfurnace.it/the-enamel>, 2019)

### 3.2.2.5. Elektroforetik kaplama

Elektroforetik kaplama yönteminde fritler, sıvı süspansiyon içinde koloidal halde bulunmaktadır. Bu yöntemde, fritler negatif yüklenirler ve elektrolitik hücrede taşınarak anot olan altlık malzeme üzerine birikirler. Su molekülleri ise pozitif yüklenerek fritlere ters yönde katoda doğru hareket ederler (Güngör, 2015). Dünyada çok kullanılan bir yöntem değildir. Emaye çamurunda kullanılan katkıları diğer yaş emaye çamurlarına göre farklılık göstermektedir. Daldırma yöntemine benzese de kaplanacak parça üzerine ince bir film şeklinde bakır kaplanarak ve akım verilerek emaye çamuru içerisine daldırılır ve bekleme süresine göre kaplama kalınlığı ayarlanır. Tekrar yıkama havuzunda yıkanarak kurutulur ve pişirilerek emaye yüzey elde edilir. Bu yöntemde ilk kurulum maliyeti yüksek ve yüksek elektrik tüketimi mevcuttur. Kaplama sırasında akma izi oluşmaması, her bölgede kaplama kalınlığının yakın olması ve yüzey kalitesinin yüksek olmasından dolayı özellikle döküm ızgaraların kaplanmasında tercih edilebilen bir yöntemdir. Şekil 3.9' da elektroforetik emaye kaplama hattı gösterilmektedir.



Şekil 3.9. Elektroforetik emaye kaplama hattı (Referans: <http://www.ferrotechnikcolombia.com.co/enamelling-technology/epd-electrophoretic-deposition>, 2019)

### 3.3. Yaş Emayelerde Kullanılan Değirmen Katkıları

Yaş emaye kaplama yöntemlerinin tümünde frit ve ek ilaveler su ile karıştırılarak emaye çamuru hazırlanmalıdır (Güngör, 2015). Emaye kaplamaların uygulama alanlarının çokluğu, çeşitli teknik ve dekoratif özelliklerin, örneğin kimyasal ve termal dayanıklılık, su, aşınma ve sıcaklık dayanımı, mekanik dayanım, hijyen ve ayrıca renklendirme kabiliyetinin olağanüstü bir kombinasyonu hatta renk özelliklerinin neredeyse sürekli korunması sebebiyle ilgi çekicidir (Bragina, 2012). Daha önce de bahsedildiği üzere emaye uygulaması kuru yada ıslak olarak yapılabilir. Uygulamanın kaliteli olabilmesi için tabaka kalınlığı önemli faktörler arasındadır. İnce yapılan uygulamalar yanmalara sebep olarak, ürünlerin kalitesinin düşürebilir. Çok kalın olarak gerçekleşen uygulamalarda ise emaye atmaları gözlenir. Ayrıca değirmen dairesinde kullanılacak suların sertliği önemlidir. Suyun sertliği hiçbir zaman 12 Alman D0 sertliğini geçmemelidir. Değirmen dairesinde mutlaka analizi bilinen ve devamlı olarak aynı özellikte olan suyun kullanılması gerekir. Birçok emaye arızalarının kaynağı sudan oluşmaktadır. Örneğin klorür içeren sular, astar emayede bakır başı, direk emayede yapışmanın zayıflamasına neden olur; sülfatlı sular da titanlı üst kat emayelerde kabarcıklar ve köpürmelere sebep olmaktadır (Ünlükal, 2006). Günümüzde ıslak uygulama daha çok kullanılmaktadır. Ayrıca emaye diğer kaplama türleri ile kıyaslandığında, sert ve pürüzsüz olması, istenilen her renkte üretilebilir olması ve bu renklerin hiçbir şekilde değişime

uğramaması, toksik olmaması ve asla mikrop barındırmaması sebebiyle öne çıkar. Bunların yanında kolaylıkla temizlenebilir ve yüksek sıcaklıklara karşı direnci çok yüksektir. Bu sebeplerden dolayı sektörde de mutfaklarımızda da bizler için güzel ve sağlıklı bir alternatiftir (Evcin, 2006). Yaş emayelerde kullanılan değirmen katkılarını yüzdürücüler, elektrolitler, pigmentler, serleştirciler, diğer hammaddeler olarak beş ana başlık altında incelememiz mümkündür.

### **3.3.1. Yüzdürücüler**

Öğütülen frit taneciklerinin suda askıda kalabilmesi için gerekli kil ve sakız türevi malzemelerdir. Kil, Bentone, Bentonit başlıca yüzdürücülerdir. Değirmen formüllerinde % 0,2 ile % 8 oranında kullanılabilir. Emaye frit ve katkılarının öğütülmesi için porselen astarlı değirmenler ve porselen bilyalar kullanılır. Emaye friti, yüzdürücüler olmadan suda süspansiyon yapmaz. Frit partiküllerini suda askıda tutmak için friti uygun kil ve diğer kimyevi katkıları ile birlikte değirmende öğütüp belirli incelik ve kıvama getirmek gerekir (Efe, 2013).

#### **3.3.1.1. Kil**

Öğütülen frit taneciklerinin su içerisinde çökmemesi ve askıda kalabilmesi için kullanılır. Doğal bir malzemedir. Çıkarılan bölgeye göre yüzdürücülüğü değişebilir. Ukrayna killerinin yüzdürücülüğü oldukça yüksektir ve değirmen formüllerinde % 4 – 6 oranında kullanılabilir. Fakat dünyada en çok tercih edilen kil, stabilizasyonu sebebiyle Alman killeri'dir. MT 500 ve MT 510, en çok kullanılan Alman killeri'dir. Daldırma emayeler için yüzdürücülüğü düşük olan MT 500 tercih edilse de spreyci emayeler için yüksek yüzdürücülüğe sahip MT 510 kullanılmaktadır. Kimi değirmen formüllerinde kıvamı dengelemek için her iki kil birlikte de kullanılabilir (Sarp, 2019).

#### **3.3.1.2. Bentone**

Yapay bentonit olarak da isimlendirilebilir. Bentonitten daha temiz ve yüzdürücülüğü daha yüksektir. Maliyetinden dolayı tek başına kullanılmaz. Kil ile

birlikte dengeleme unsuru olarak bazı değirmen reçetelerinde tercih edilebilir. Kil miktarının düşük olması gerektiği durumlarda faydalanılır. % 0,5 e kadar kullanılabilir.

### **3.3.1.3. Bentonit**

Kile göre daha yüksek bir yüzdürme kabiliyeti olsa da maliyetinden dolayı tek başına kullanılmazlar. Kil ile birlikte bazı değirmen reçetelerinde dengeleme unsuru olarak kullanılırlar. Özellikle kilin yüksek oranda kullanılmadığı Elektroforesis ve elektrostatik sprej emaye değirmen formüllerinde tercih edilmektedir. Doğal bir malzeme olan bentonit, renginin beyazlığına göre fiyatlandırılır. % 0,4 e kadar kullanılabilir.

### **3.3.1.4. CMC (Karboksi metil selüloz)**

Su içerisinde şişerek emaye çamurunun kıvamını artırırlar. Tek başına kullanılmazlar, kuvvetli bir kıvam arttırıcıdır ve kile yardımcı olarak % 0,05 e kadar kullanılabilir.

### **3.3.1.5. Dumanlı silika**

Üretici firmasına göre Ultrasil, Aerosil, Reolosil, Egesil gibi farklı markalar altında üretilen dumanlı silikalar, çok ince ve hafif olmalarından dolayı su içerisinde şişme ve kıvam verme özelliğine sahiptirler. Kil ile birlikte bazı reçetelerde % 2 ye kadar kullanılabilir.

### **3.3.2. Elektrolitler**

Yüzdürücüler sayesinde askıda kalan frit taneciklerinin belirli bir dizilim halinde emaye çamuru içerisinde yer almasını sağlayan, emayenin kıvamını, akışkanlığını, akış hızını ve parça üzerindeki süzülme dengesini sağlayan hammaddelerdir. Sodyum Nitrit, Potasyum Karbonat, Boraks ve borik asit, bunlara örnek olarak verilebilir. Değirmen formüllerinde % 0,05 ile % 0,35 oranında kullanılabilirler (Sarp, 2019).



### **3.3.2.1. Sodyum nitrit**

Yaş emayelerdeki temel elektrolitlerden biridir. Su içerisinde iyonlarına ayrışarak frit taneciklerinin bir denge içerisinde kalmasını sağlar, miktarının arttırılması ile emayenin seti\* de artar. (\* Set: yaş emayenin birim parça üzerinde kalma miktarı). Direkt emayelerde % 0,35 e kadar kullanılır. Üst kat emayelerde pek tercih edilmese de bazı reçetelerde % 0,3 e kadar kullanımı mümkündür.

### **3.3.2.2. Potasyum nitrit**

Sodyum Nitrit ile aynı özelliklere sahip olsa da kuvveti sodyum nitrit in 3 ile 5 katı kadardır. Fiyatının yüksek olmasından dolayı pek tercih edilmese de direkt saca uygulanan emayelerde % 0,15 e kadar kullanılabilir.

### **3.3.2.3. Boraks penta hidrat**

Kil ile kıvam almış emayenin akış hızını ve süresini dengelemek, daldırma emayelerde akma izini azaltmak için kullanılan bir katkıdır. Direkt saca uygulanan emayelerde % 0,25 e kadar kullanılmasına rağmen üst kat emayelerde pek tercih edilmez.

### **3.3.2.4. Borik asit**

Boraks gibi emayenin akış hızı ve süresini ayarlayabilmek için kullanılır. Uzun süre kullanılmayan emayeler için yaşlanma problemini gidermek için boraks yerine borik asit tercih edilir. % 0,3 e kadar değirmen reçetelerine girebilir (Rossi, 2014).

### **3.3.2.5. Potasyum karbonat**

Daha çok üst kat değirmen reçetelerinde akışı yavaşlatmak olarak kullanılan bir elektrolittir. Direkt emayelerde de sprey olarak kullanılan emayelerin uygulama esnasında parça üzerinden akmaması için kullanılır. % 0,25 e kadar değirmen reçetelerinde kullanılabilir.

### **3.3.2.6. Sodyum alüminat**

Üst kat emayelerde elektrolit olarak kullanılır. Frit taneciklerinin emaye çamuru içerisinde dengeli olarak dağılmasını sağlar. % 0,35 e kadar kullanılabilir.

### **3.3.2.7. Hafif magnezyum karbonat**

Direkt saca uygulanan emayelerde diğer elektrolitlere yardımcı olarak kullanılır. % 0,05 e kadar kullanılabilir.

### **3.3.2.8. Magnezyum sülfat**

Emaye çamurunun setini yükseltmek için kullanılır. Değirmen reçetesine girilebileceği gibi kullanılan emaye çamurunun setine müdahale etmek amacıyla dışarıdan da ilave edilebilir. Dışarıdan ilave edilecekse önceden suda çözülerek ilave edilmelidir.

### **3.3.3. Pigmentler**

Emayenin rengini değiştirmek veya boyamak amacıyla kullanılan, suda çözünmeyen inorganik metal oksitlerden oluşan, yüksek sıcaklık dayanımlı malzemelerdir. Bakır kromit siyahı, kobalt alüminat mavisi, demir krom çinko kahverengisi, bunlara örnek olarak verilebilir. Alkali bileşenlerin sıvılaştırılmasıyla, kobalt diğer komşu iyonlardan etkilenerek emaye renginin değişmesine neden olur (Machado, 2018). Renk, yüzeyin görünümünü etkileyen bir parametredir. Endüstriyel uygulamalarda rengin referans noktaya göre yerinin belirlenmesi, sürekliliği ve farklı renklerle karıştırılması sonucu oluşturulacak yeni renklerin tahmini için renk ölçümüne ihtiyaç duyulmuştur. Renkler üç boyutlu koordinat sistemi ile ifade edilmekte ve bu sistem renk uzayı olarak adlandırılmaktadır (Pekkan, 2009). Değirmen formülünde % 4 e kadar kullanılabilir. Emayelerin pişirme sıcaklıkları 880 °C ye kadar çıkabileceği için kullanılan pigmentin bu sıcaklıklara dayanması gerekmektedir. Organik pigmentler maksimum 400 °C nin üzerinde bozunacağı için emayelerde kullanımı mümkün değildir. Demir oksit ve türevleri ise diğer soğuk boya uygulamalarında kullanılsa da emaye pişirme sıcaklığına dayanmadığı için kullanılamamaktadır. Bu yüzden

genellikle spinel yapılı inorganik pigmentler kullanılmaktadır. Pigmentin rengini, içerisinde kullanılan hammaddelerin ortak etkisi belirlemektedir. Bu pigmentler de hammadde karışımlarının yüksek sıcaklıkta kalsinasyonu sonucu elde edilirler ve kalsinasyon sıcaklığına kadar dayanabilirler.

Tablo 3.3'te kompleks inorganik renk pigmentlerinde bulunan renk oluşturuvcu elementler, kendisi olan olmasına karşın renk tonu değıştirme etkisi bulunan elementler verilmiştir.

Tablo 3.3. Kompleks inorganik renk pigmentlerindeki elementler (Referans: <http://www.turkchem.net/kompleks-inorganik-renkli-pigmentler.html>, 2019)

Renk oluşturan elementler	Renksiz olan ancak renk tonu değıştirici elementler
V	Ti Zn
Cr	Ca Sb
Mn	Li Al
Fe	Mg Si
Co	Ba O
Ni	Mo Nb
Cu	

Örneğin siyah renkli pigmentler için Fe-Cr-Co, Fe-Cr-Cu-Mn veya Fe-Cr-Co-Ni kompleksleri oluşturulabileceği gibi mavi renkli pigmentler için Co-Si, Co-Al veya Co-Al-Zn içerkli kompleksler de oluşturulabilir. Yine sarı renkli pigmentler için Ti-Sb-Cr veya Ti-Sb-Ni kompleksleri oluşturulabilir.

Tablo 3.4. Alüminat, kromit ve ferrit bazlı kompleks inorganik renk pigmentleri (Referans: <http://www.turkchem.net/kompleks-inorganik-renkli-pigmentler.html>, 2019)

Kimyasal tipi	C.I. Pigment	Renk	Kristal tipi
CoAl	Mavi 28	Mavi	Spinel
CoCrAl	Mavi 36	Mavi-yeşil	Spinel
CoCr	Yeşil 26	Dark-yeşil	Spinel
ZnFe	Sarı 199	Sarı-kahve	Spinel
	Kahve 31	Sarı-kahve	Spinel
MgFe	Kahve 11	Red-kahve	Spinel
ZnCrFe	Kahve 33	Kahve	Spinel
FeCr	Yeşil 17	Kahve-siyah	Hematit/korundum
	Kahve 29		
FeCr	Kahve 35	Kahve-siyah	Spinel
CuCrFe	Siyah 23	Siyah	Spinel
FeMn	Siyah 26	Siyah	Spinel
CoCrFe	Siyah 27	Siyah	Spinel
CuCr	Siyah 28	Siyah	Spinel
CoFe	Siyah 29	Siyah	Spinel
NiCrMn	Siyah 30	Siyah	Spinel

Enstrümental renk parametreleri kalite kontrol ve renk eşleştirme amaçları için çok yararlıdır. Bununla birlikte, rengin görsel parametreleri ile zayıf korelasyonları vardır (Choudhury, 2015). Tablo 3.4’de alüminat, kromit ve ferrit bazlı olan kompleks yapılara ait renk pigmentleri verilmiştir. Renk pigmentlerinin yanısıra tabloda kristal yapı bilgisi de verilmektedir.

### 3.3.4. Sertleştiriciler

Emaye değirmen formülünde kullanılan fritlerin daha yüksek sıcaklıklara dayanımını sağlamak ve pişme sıcaklığını yükseltmek için kullanılan, frit karışımını sertleştiren hammaddelerdir. Kuvars, Feldspat ve Zirkon Silikat, bunlara örnek olarak verilebilir. % 1 ile % 50 arasında kullanılabilir (Sarp, 2019).

#### **3.3.4.1. Kuvars**

Direkt saca uygulanan emaye fritlerinde başlıca kullanılan sertleştirici hammaddedir. Yüzeyde cam yapı içerisine girerek yumuşak fritlerin yüzeyde daha sert görünmesini sağlayarak emayenin pişirme sıcaklığının yükseltilmesine yardımcı olur. Maliyet düşürücü etkisinden dolayı maksimum oranda kullanılması tercih edilir. Kullanım miktarı arttırıldıkça emaye sertleştiği için saca yapışma kabiliyeti düşer. Ayrıca yüksek kullanım oranlarında yüzey parlaklığını azaltır. Değirmen reçetelerinde % 50 ye kadar kullanılabilir.

#### **3.3.4.2. Potasyum feldspat**

Kuvars gibi değirmen formülüne sertleştirme amacıyla katılır. Maliyet olarak kuvarstan pahalı olması sebebiyle daha düşük oranlarda kullanılır. Bazı firmalarda serbest kuvarsın kullanımının sağlık açısından yasak olmasından dolayı tercih edilir. Değirmen formüllerinde % 10 a kadar kullanılabilir (Rossi, 2014).

#### **3.3.4.3. Zirkon silikat**

Fiyatının yüksek olmasından dolayı sertleştirici olarak pek kullanılmasa da iyi bir sertleştirici hammaddedir. Değirmen formülüne % 10 a kadar girilebilir. Miktarı arttırıldıkça emayenin rengi açılacağı için genelde renk odaklı olmayan, performans odaklı olan reçetelerde kullanılmaktadır. Termosifon emayelerinde buhar dayanımını arttırmak için yaygın olarak kullanılmaktadır (Romero, 2002).

#### **3.3.5. Diğer hammaddeler**

Yapışmayı kuvvetlendirmek, kıl çatlağını gidermek, bisküviyi sertleştirmek gibi farklı özellikler vermek için kullanılan hammaddelerdir. Değirmende kullanılacağı gibi, dışarıdan emaye çamuruna da katılabilir. Bu grupta; antimon trioksit, molibden trioksit&sodium molibdat, üre, sodyum glukonat, sitrik asit gibi hammaddeler bulunmaktadır (Sarp, 2019).

### **3.3.5.1. Antimon trioksit**

Yapışması sınırdaki olan emayenin yapışmasını arttırmak amacıyla değirmen reçetesinde kullanılırlar. % 0,5 e kadar kullanımı mümkündür. Daha fazla kullanım durumunda yüzeyde beyaz benekler oluşabilir. Özellikle kobalt oksit içermeyen kahverengi emaye fritlerinde değirmen katkısı olarak yaygın olarak kullanılmaktadır.

### **3.3.5.2. Molibden trioksit ve sodyum molibdat**

Molibden içerikli bu iki hammadde de emayenin yapışmasını arttırmak amacıyla kullanılmaktadır. Molibden trioksit, görselliği önemli olan emayelerde fazla kullanılması durumunda yüzeyde siville yapabileceği için molibden kaynağı olarak genelde sodyum molibdat tercih edilmektedir.

### **3.3.5.3. Üre**

Sac yüzeyine uygulanan yaş emayenin kurutulma esnasında veya kurutulduktan sonra fırına transferi esnasında çatlamasını veya kırılmasını engellemek amacıyla emaye çamuru içerisine girilir. Emayenin yüzeyine herhangi bir etkisi yoktur. Yalnızca bisküvinin sertleştirilmesi amacıyla kullanılmaktadır. Üre, emaye içerisinden ortam koşullarında kolay uçabilen bir hammadde olduğundan değirmende öğütme esnasında konulmaz! Yalnızca günlük kullanılacak emaye miktarına göre emaye çamuru içerisine sonradan ilave edilir. Ertesi güne kalmış emayelerde de yine üre kullanılmış olsa da aynı miktarda tekrar kullanılması gerekir.

### **3.3.5.4. Sodyum glukonat**

Emaye çamurunun yoğunluğunu değiştirmeden set değerinin düşürülmesi için kullanılmaktadır. % 0,03 e kadar değirmen reçetelerine veya emaye çamuru üzerine dışarıdan da ilave edilebilir (Sarp, 2019).

### 3.3.5.5. Sitrik asit

Emaye çamurunun yoğunluğunu değiştirmeden set değerinin dūřürölmesi amacıyla yalnızca emaye çamurunun içerisine dışarıdan ilave edilebilir. % 0,02 ye kadar kullanılabilir. Kullanım miktarı konusunda dikkatli davranmak gerekir. Miktar fazla kullanıldığında emaye kullanılmayacak kadar dūřük bir sete iner. Tekrar yükseltilmesi mümkün değildir.

### 3.3.6. Örnek öğütme reçeteleri

Daha önceki kısımlarda belirtildiği gibi emaye fritleri özelliklerine göre astar kat emayeler, asit dayanıklı direkt emayeler, ETC direct emayeler, pirolitik ETC direct emayeler, katalitik emayeler, ızgara emayeleri, döküm emayeleri, majolik emayeler, boyler emayesi, reaktör/luvo emayesi, kendinden renkli üst kat emayeler, transparent ve yarı transparent emayeler olarak gruplarda ayrılmıştı. Tablo 3.5, Tablo 3.6, Tablo 3.7 ve Tablo 3.8’de astar kat, kendinden renkli üst kat krem emaye, boyler emayesi, transparant emaye değirmen reçetelerine ait örnekler ve proses bilgileri verilmiştir. Bu reçetelere göre üretim prosesleri gerçekleştirilmektedir.

Tablo 3.5. Kendinden renkli üst kat krem emaye değirmen reçetesi örneği (Algotrio Lab, 2019)

Kendinden renkli üst kat krem emaye reçetesi	
Frit	100
Sodyum alüminat	0,3
Potasyum karbonat	0,2
Kil (MT 510)	5
Su	45
Öğütme inceliği	0,2-1 Bayer/150 mesh
Yoğunluk	1,72-1,76 g/cm <sup>3</sup>
Uygulama yöntemi	Astar üstü sprej
Kaplama kalınlığı	200-240 mikron (iki kat toplamı)

Tablo 3.6. Astar kat değirmen reçetesi örneği (Referans: Algotrio Lab, 2019)

Astar kat değirmen reçetesi	
Frit	100
Sodyum nitrit	0,2
Boraks	0,1
Hafif magnezyum karbonat	0,05
Kil (MT 500)	4
Kil (MT 510)	2
Kuvars	20
Potasyum Feldspat	2
Su	50
Öğütme inceliği	3-4 Bayer/150 mesh
Yoğunluk	1,68-1,72 g/cm <sup>3</sup>
Uygulama yöntemi	Daldırma
Kaplama kalınlığı	90-110 mikron

Tablo 3.7. Transparant emaye değirmen reçetesi örneği (Algotrio Lab, 2019)

Transparant emaye değirmen reçetesi	
Frit	100
Sodyum alüminat	0,25
Potasyum karbonat	0,25
Kil (MT 510)	5
Pigment	4
Su	45
Öğütme inceliği	0,5-1 Bayer/150 mesh
Yoğunluk	1,72-1,76 g/cm <sup>3</sup>
Uygulama yöntemi	Astar üstü sprej
Kaplama kalınlığı	200-240 mikron (iki kat toplamı)



Tablo 3.8. Boyler emayesi değirmen reçetesi örneği (Algotrio Lab, 2019)

Boylar emaye reçetesi	
Frit	100
Sodyum nitrit	0,25
Borik asit	0,25
Bentonit	0,2
Kil (MT 500)	3
Kil (MT 510)	3
Kuvars	40
Zirkon silikat	10
Su	60
Öğütme inceliği	14-16 Bayer/150 mesh
Yoğunluk	1,82-1,85 g/cm <sup>3</sup>
Uygulama yöntemi	Flow coating
Kaplama kalınlığı	200-250 mikron

### 3.4. Emaye Yüzeyleri Üzerine Uygulanan Testler

Emayeleme nin temel amacı emaye ve metal arasında iyi bir yapışma sağlamaktır. Uygun yapışmayı sağlamak için iki yüzey arasında sürekli bir elektronik yapı elde etmek veya kimyasal bir bağ geliştirmek gerekmektedir (Evcimen, 2007).

Bir emayeleme işleminde yapılan bütün çalışmaların devamlı kontrol edilmesi gerekir. Burada emayenin kontrolü emaye; değirmenden boşaltılmadan evvel, emaye, değirmenden çıktıktan sonra fakat uygulamadan önce, emaye piştikten sonra yapılmalıdır (Algotrio Lab, 2019).

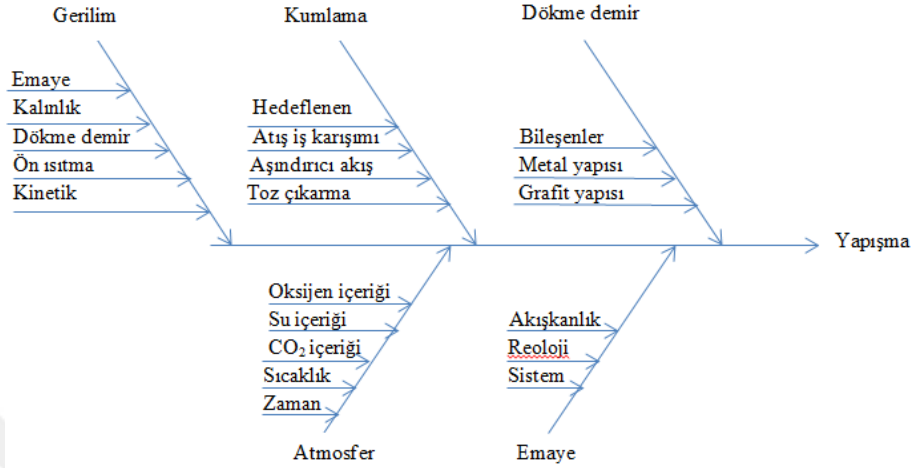
Emayelemede iyi bir yüzey kalitesinin elde edilmesi her şeyden önce, kullanılan emayenin kalitesine, uygulama ve pişirim şartlarına bağlıdır. Ulaşılan kalitenin devamı hem frit üreticileri hem de emaye uygulayıcılarının yapması gereken kontrollerle sağlanmaktadır (Durmuşoğlu, 2009).

Emayenin kullanıldığı sektöre göre yapılan testlerde farklılıklar gözlenirse de genel olarak ortak yapılan testler mevcuttur. Bunların haricinde de sektöre göre bölgeye göre yapılan testlerde değişkenlik gözlenmektedir. Örneğin emaye küvetlerde deterjan mukavemet testi istenirken termik santral ısı değiştirici emaye plakalarında % 30 luk sülfürik asit testi yapılmaktadır (EN ISO 28706-2, 2011). Fırın içi fan koruyucu kapaklarda kullanılan katalitik yüzeylerde soya yağı testi yapılırken termosifon emayelerinde sıcak su ve su buharı dayanıklılık testi yapılmaktadır (DIN 4753-3, 2011). Ayrıca üreticilere veya emayeli parçanın kullanıldığı ülke geleneklerine göre yapılan testler de mevcuttur. Örneğin fırın içi emaye tepsilerin temizlenebilirlik testi için Avrupa ülkelerindeki üreticilerde erik marmelatı kullanılırken Amerika da fıstık ezmesi veya Uzak Doğu da soya sosu kullanılmaktadır. Genel olarak yapılan testleri; yüzey görünümü, parlaklık ölçümü, renk ölçümü, sitrik asit testi, darbe testi, kaplama kalınlığı ölçümü, ETC testi, pirolitik testi, termal şok testi olarak sınıflandırmak mümkündür. Her bir test aşamasında emaye yüzeylerinin kalitesi ölçülmektedir (EEA, 2013).

### **3.5. Emaye Uygulanan Dökme Demirler**

Dökme demir, demir ve karbonun alaşımı olan bir malzemedir. Karbon içeriği % 2,1 ile 4,5 arasında değişir. Dökme demir başlıca demir ve karbon içermekle beraber, bileşimi basit değildir. Döküm işleminin tamamlanmasında küçük oranda dahi dökümü etkileme özelliği olan çeşitli maddeler içerir. Bu maddeler manganez, silisyum, sülfür, fosfor gibi maddelerdir. Dökme Demir üzerindeki camsı emayenin yapışması iyi yapışkan orta oksit tabakası ile malzemelerin mekanik karışması şeklinde olur (Song, 2018). Emayenin dökme demir üzerine yapışması oksitlerin etkileriyle oluşan elektrolitik korozyon kullanımı ya da yumru aşındırıcıların püskürtme yolu ile parçanın iyi bir şekilde hazırlanması ile zenginleştirilebilir. Ayrıca dökme demirde cüruf oluşumu önemlidir ve kontrol edilmelidir (Wendel, 2004). Demir oksit tabakasının kalınlığının önemli olduğunu da bilinmektedir. Tabii ki tabaka çok kalınsa, çoğunlukla Manyetit karışımı elde edilir; Hematit ve biraz Wüstit. Bu oksitlerin ısıl genleşme hızı farklı olduğundan, tabaka soğutma işlemi sırasında çatlaklardan oluşacak ve bu da dökme demir üzerine yapışmayı

azaltacaktır. Tüm bu durumlarda mutlaka önlemler alınmalıdır (Wendel, 2004). Şekil 3.10' da emaye kaplamanın dökme demir yüzeyine yapışmasında etkili olan etmenler balık kılıçığı diyagramı üzerinde gösterilmiştir.



Şekil 3.10. Emayenin dökme demir üzerine yapışmasını etkileyen parametreler (Wendel, 2004)

Döküm üzerine uygulanacak camlı emayelerdeki en önemli parametrelerden birisi de termal genişleme katsayısıdır. Dökme demirin lineer termal genişleme katsayısı  $105 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$  dir. Uygulama yüzeyinin düzgün olması, termal şok dayanımı, kırılma ya da çatlama gibi problemlerin olmaması için emaye fritinin termal genişleme katsayısı  $105-115 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$  arasında olması gerekmektedir. Termal genişleme katsayısı bu aralıkta olan tüm fritler döküm için uygun olmayabilir. Yüzey, renk, termal şok, kimyasal dayanımı gibi özelliklere de sahip olması gerekebilir.

### 3.5.1. Emaye uygulanan dökme demirin içeriği

Emaye için en uygun dökme demir gri dökme demirdir. Gri dökme demirin bünyesi, emayelendikten sonra tamamen ferrit olarak teşekkül ettiğinden emayenin yapışması iyi olur (Song, 2018). Ferrit' in termal genişleme katsayısı, perlit ve sementit yapısından yüksek olduğu için tercih edilir. Emaye ve dökme demirin fiziksel ve kimyasal özellikleri farklı olduğundan ısıtıldıkları zaman farklı genişleme göstereceklerdir (Şahin, 2014).

Kullanılan emayelerin termal genleşme katsayıları, döküm malzemenin termal genleşme katsayısına yakın ve hatta bir miktar daha büyük olmalıdır. Termal genleşme katsayıları arasındaki farklılık, emaye çatlama veya atmalara neden olacaktır. Eğer emayenin termal genleşme katsayısı, dökme demirinkinden düşükse, kaplanmış emayelerin yüzeylerinde atma meydana gelir. Tam tersi durumda ise soğuma esnasında yüzey çatlaklarına sebep olurlar. Tablo 3.9'da emayelenebilir dökme demirin kimyasal içerikleri verilmiştir.

Tablo 3.9. Emayelenebilir dökme demirin kimyasal içeriği (Şahin, 2014)

İçerik	Limitler	İdeal değerler
Toplam karbon	3,2 - 3,6	3,3
Grafitik karbon	2,8 - 3,2	2,9
Bileşik karbon	0,2 - 0,5	0,3
Silis	2,2 - 3,0	2,5
Manganez	0,4 - 0,6	0,5
Fosfor	0,6 - 0,9	0,7
Kükürt	0,05 - 0,09	max. 0,08

Vitröz emaye tarafında, fritin viskozitesi vardır: Frit çok yumuşaksa, fazla yanma tehlikesi vardır, frit çok sert ise, fazla reaksiyona girmez. Fırın atmosferi için, sırasıyla su içeriği ve oksijen içeriği veya karbon monoksit içeriği olacaktır. Kullanılan sıcaklık ve yakma süresi gibi yakma koşulları çok önemlidir. Kumlama ile ilgili olarak, kumlama akışının amacını, atışların doğru işlemsel çalışma karışımını, aşındırıcı akışı ve son olarak etkili toz çıkarımını izlenmelidir. Gerilim alanında, vitröz emayenin ısıl genleşme hızını dökme demir ile dengelenmelidir. Vitröz emayenin son kaplama kalınlığı gerilimi çok etkiler.

Son olarak, perlitin ferrit (kinetik) 'e geçişindeki veya dökme demirin ön ısıtılması gerekliliği arasındaki farkın, orada dökme demirin ısıl genleşme oranını da etkilediğini ve dolayısıyla gerilimlerin çok fazla olduğunu unutulmamalıdır (Wendel, 2004).

### **3.5.1.1. Mangan**

Dökümün mekanik dayanımını artırır. MnS oluşturarak kükürt' ün yapabileceği zarara engel olur. Fazla olması halinde emayenin yapışması zayıflar.

### **3.5.1.2. Kükürt**

Dökümde çok fazla istenmeyen bir malzemedir. Fazla olması halinde gaz çıkışına sebep olur ki bu da emaye yüzeyinde istenmeyen bir durumdur.

### **3.5.1.3. Fosfor**

Ergimiş dökümün akışkanlığını artırır. Özellikle ince dökülecek malzemeler için kalıbın içerisinde tamamen dolmasını sağlar. Fazla olması halinde dökümün kırılabilirliğini artırır, dökümü zayıflatır.

### **3.5.1.4. Silis**

Dökümdeki bileşik karbonu grafitik karbona dönüştürür ve dökümün yumuşamasına sebep olur. Fazla kullanılması halinde dökümün gevrek ve zayıf olmasına sebep olur. Bunun sonucu olarak emayede yapışma zayıf olur.

### **3.5.1.5. Karbon**

Dökümdeki karbon, dökümün karakteristik özelliğini oluşturur. Bileşik karbonun artışı, dökümün sertliğinin artmasına neden olur. Karbon ve silis miktarının toplamı % 6 civarında olmalıdır. İnce malzeme dökülecekse bu miktar biraz daha yüksek olabilir (Şahin, 2014).

### **3.5.2. Döküm parçanın emayeleme işlemine hazırlanması**

#### **3.5.2.1. Temizleme, taşlama ve kumlama**

Döküm sıcaklığı, dökümü kalıptan çıkarma sıcaklığına kadar, emaye edilebilme özelliğini etkiler. Kaba döküm yapısındaki ve yüzeyindeki bozukluklar (büzülme çukurlar, çatlaklar, yabancı maddeler vb.) bulunan parçalar sağlamlarından ayrılmalıdırlar. Küçük yüzey delikleri emayelemeden önce dolgu malzemeleri ile doldurulur. Döküm kalıptan çıkarılıp kumu temizlendikten sonra yüzeyi taşlanır. Bu işlemle yüzeydeki çıkıntılar, çapaklar giderilir. Temizleme, döküm parçanın üzerindeki yüzeyi almaktır ve en iyi yol mekanik yapılandır. En önemli temizleme kumlama. Bu temizlemede (kumlamada) iri kum taneleri santrifuj kuvvetiyle döküm yüzeyine çarptırılır ve zımparalama yoluyla yüzeyden talaş kaldırılır (Ünlükal, 2006).

#### **3.5.2.2. Yıkama ve kurutma**

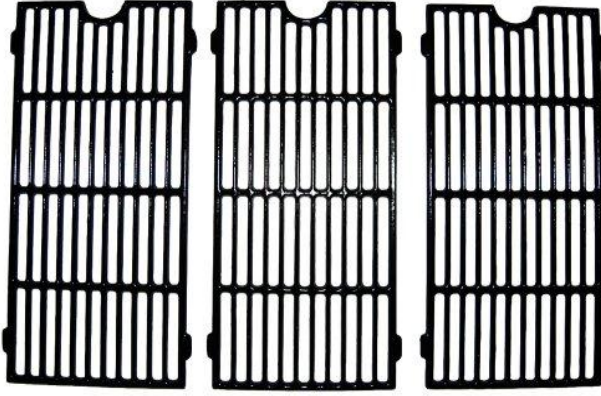
Taşlama ve kumlamadan sonra parçalar normal soğuk su ile yıkanır. Bu işlemin amacı parçanın yüzeyinde kumlama sonucu kalan talaş tozlarının giderilmesini sağlamaktır. Yıkama işlemi temiz bir su ile yapılmalıdır. Sonra parça kurutulur ya da kurumaya bırakılır (Wendel, 2004).

Kurutma prosesi eğer emayenin kendiliğinden kuruması için beklenirse metal altlık oldukça fazla oksitleneceği için uygulanır. Öte yandan bu doğal kuruma süresinin beklenmesi ekonomik olmayacaktır. Bunun yanı sıra pişirme fırının sıcaklığı kurumanın gerçekleşebilmesi için çok yüksek değerde olacaktır. Bu, büyük bölgesel buhar basıncı farklılıkları meydana getirerek porselen emaye yüzeyini bozabilir. Bunlara ek olarak pişirme fırını su buharının yüksek konsantrasyonunu tolere edemez ve emayeleme hataları meydana gelebilir. Bu tür durumların meydana gelmesini engellemek için emaye kaplanmış yüzeylere pişirme işlemi öncesinde kurutma işlemi uygulanmalıdır (Demirhan, 2014).

### 3.5.3. Dökme demir üzerine uygulanan emayeler ve çeşitleri

#### 3.5.3.1. Direkt parlak siyah emaye

Genellikle ızgara, bek kapağı, tencere ve soba parçalarında kullanılır. Sprey, daldırma ya da elektroforezis olarak uygulama yapılır. Emaye pişirme sıcaklığı 760 – 790 °C dir. Şekil 3.11’ de direkt parlak siyah emaye uygulaması gösterilmiştir.



Şekil 3.11. Direkt parlak siyah emaye uygulaması (Şahin, 2014)

#### 3.5.3.2. Direkt mat siyah emaye

Döküm üzerinde en fazla kullanılan emayelerin başında gelmektedir. Genellikle ızgara, bek kapağı, tencere ve soba parçalarında kullanılır. Sprey, daldırma ya da elektroforezis olarak uygulama yapılır. Emaye pişirme sıcaklığı 750 – 780 °C dir. Şekil 3.12’ de direct mat siyah emaye ile kaplanmış döküm soba gösterilmektedir.



Şekil 3.12. Direkt mat siyah emaye uygulaması (Şahin, 2014)

### **3.5.3.3. Sinter astar emaye**

Gri ya da beyaz renkli olabilir. Dökümün gözeneklerini kaplayarak üzerine uygulanacak ikinci kat emayenin döküm yüzeyine yapışmasını ve pürüzsüz bir yüzey elde edilmesini sağlar (Bachar, 2017). Pişirme sıcaklığı 810 – 850 °C dir. Kendi başına kullanılmazlar. Yalnızca İkinci bir kat kaplanacaksa bu astara ihtiyaç duyulur.

### **3.5.3.4. Kendinden renkli ikinci kat emayeler**

Sinter astar üzerine spreyle uygulanarak 760 – 790 °C de pişirilir (Bachar, 2017). Kullanılan dökümün kalitesi iyi değilse gaz çıkışlarından dolayı yüzeyde iğne başı hataları gözlenir. Bu gibi durumlarda üçüncü bir kat olarak tekrar aynı renk emaye uygulanarak pişirilir. Beyaz ve krem, en fazla kullanılan kendinden renkli emayelerdir. Küvet, tencere ve döküm lavaboların kaplanmasında kullanılır.

### **3.5.3.5. Transparant ve yarı transparant emayeler**

Sinter astar üzerine spreyle uygulanarak 760 – 790 °C de pişirilir. Kullanılan dökümün kalitesi iyi değilse gaz çıkışlarından dolayı yüzeyde iğne başı hataları gözlenir. Bu gibi durumlarda üçüncü bir kat olarak tekrar aynı renk emaye uygulanarak pişirilir. Aynı frit kullanılarak farklı renklerdeki pigmentler konularak farklı renklerde emaye yapılmasına olanak sağlar. Genellikle küvet ve tencerelerde kullanılır (Sarp, 2019).



Şekil 3.13' te transparant ve yarı transparant emaye fritleri kullanılarak yapılan renkli döküm tencereler gösterilmektedir.



Şekil 3.13. Transparant ve yarı transparant emaye uygulaması (Şahin, 2014)

### 3.5.3.6. Majolik emayeler

İkinci kat beyaz veya krem emaye üzerine üçüncü kat olarak uygulanır. Sobalarda ve özellikle tencerelerin dış kısımlarında görsel amaçla kullanılırlar. 760 – 790 °C de pişirilerek camsı hali alırlar. Kendinden renkli olacağı gibi transparant frit olarak ta kullanılırlar. Kendinden renkli yeşil, kahverengi, gri ve kırmızı en çok kullanılan emaye fritleridir. Bunların haricinde de transparant majolik emaye friti yardımıyla inorganik pigmentler kullanılarak farklı renklerde yapılabilir. Geçmiş zamanlarda yalnızca soba üzerinde kullanılan majolik emayeler günümüzde döküm tencerelerin dış kısımlarında da görsel amaçlı olarak kullanılmaya başlamıştır (Şahin, 2014). Şekil 3.14' te yeşil majolik emaye kaplı döküm soba gösterilmektedir.



Şekil 3.14. Majolik emaye uygulaması (Referans: <https://www.woodheat.com/products/stoves>)

Seramik uygulamalar için majolik, opak vitröz bir emaye veya sır ile kaplanmış yumuşak toprak hamurundan ayırt edilen, sırtı taştan yapılmış seramikten oluşan belirgin bir İspanyol kategorisidir. Majolik macunu sıklıkla kırmızı demir açısından zengin kilin kalsit bakımından zengin beyaz kil ile karıştırılmasından yapılmıştır (Padillaa, 2005). Majolik emayelerde kaplama işlemi püskürtülerek yapılır. Bunlar renkli emayelerdir. Yalnız döküm emayesi için kullanılmaz. Bu emaye çok yüksek bir parlaklık ve çok güçlü renk sağlar. Kurşunoksit, silis asiti ve borax içerir. Sodanın ve nitrat asidinin az miktarları ile mükkemel hale getirilir. Bu emayeleme usulü esnasında çıkıntılı yerlerin emayesi akar ve bu nedenle ilginç ebrulu bir eşyalarda bu şekilde elde edilebilir.



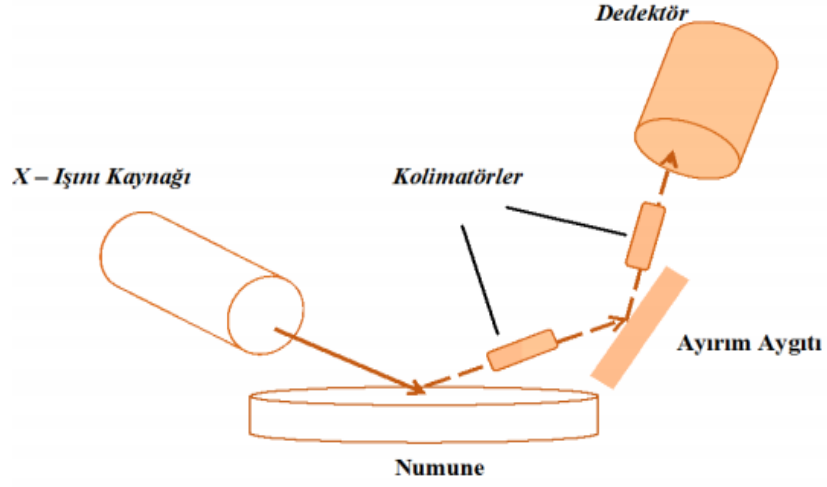
## **BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR**

### **4.1. Malzeme ve Yöntem**

Majolik emaye fritleri üçüncü kat olarak uygulanan fritler olduğu için çalışma sırasında kullanılan dökme demir, astar kat emaye ve ara kat krem emayeler, tüm deneysel çalışmalarda sabit tutularak bunlardan dolayı oluşabilecek değişkenlikler elimine edilmiştir.

#### **4.1.1. XRF analizi**

X-ışını kaynağı olan bir tüpte uyarılan foton, hedef anoda çarparak iç kabuktaki elektronlardan birini uzaklaştırıp atomu uyarır. Yüksek enerjili bir orbitaldeki diğer bir atom düşük enerjili orbitaldeki boşluğa geçiş yapar. İki orbital arasında oluşan enerji, karakteristik X-ışını olarak yayılır. X- ışınları fiziksel olarak kristaller (ayırım aygıtı) kullanılarak ayrılır ve dağıtılır. Her gelen açıda farklı bir dalga boyunda yansıma yaptırır. Kolimatörler ise gelen ışınların toplanmasına yardımcı olmaktadır. Her açıda yansıyan ışın, yüksek bir hızda detektörde toplanır ve sayılan fotonlar yüksek hassasiyette bir analiz yapılmasını sağlar (Küçük, 2017). Şekil 4.1' de XRF ölçüm sisteminin sistematik görüntüsü gösterilmektedir.



Şekil 4.1. XRF Sisteminin şematik görünümü (Küçük, 2017)

Hem numunelerin hem de referans noktası olarak alınan fritlerin kimyasal analizleri için Bruker marka XRF analiz cihazı kullanılmış ve standartlı analiz yöntemi ile analiz edilmiştir.

#### 4.1.2. Ergitme ve uygulama

Tartım reçetelerine göre tartılan frit hammaddeleri kuru olarak karıştırılarak pota fırınında 1200 C de 60 dk ergitilmiş ve suya dökülerek granül hali verilmiştir. Şekil 4.2' de ergimiş ve suya dökülmüş fritin genel görünümü gösterilmektedir. Şekil 4.3' te pota fırınında ergitilmiş fritin suya dökülme işlemi gösterilmektedir.

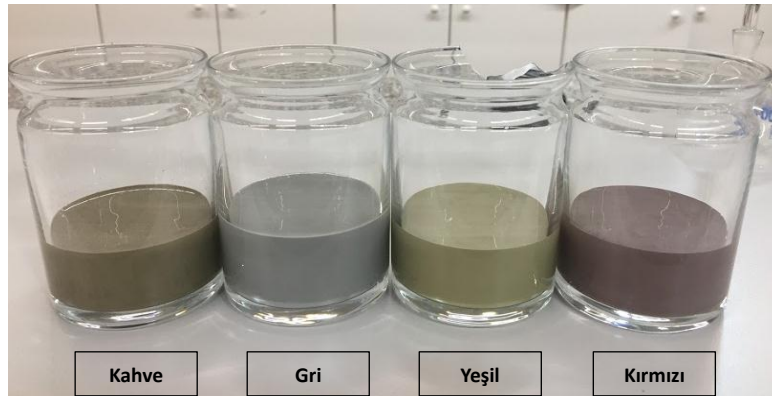


Şekil 4.2. Suya dökülmüş fritin genel görünümü (Algotrio Lab, 2019)



Şekil 4.3. Fritin potada ergitme sonrası suya dökülmesi (Algotrio Lab, 2019)

Uygulama yapmak için alınan fritler, yağ öğütme yöntemi ile alümina değirmende su ile birlikte öğütülmüştür. Öğütme sonrası oluşan çamur, manuel sprey yöntemi ile parça üzerine uygulama yapılmıştır. Şekil 4.4' te yağ öğütülmüş majolik emaye çamurları gösterilmektedir.



Şekil 4.4. Su ile öğütülmüş majolik emaye çamurları (Algotrio Lab, 2019)

Kaplama yapılmış döküm malzemelerinin pişirilmesi için laboratuvar tipi kutu fırın kullanılmıştır. Fırın, pişirme yapılacak olan sıcaklığa getirilerek sabitlenmiş, parçalar bu sıcaklıkta istenilen süre boyunca bekletilerek süre sonunda tekrar ortam

sıcaklığına çıkarılmıştır. Şekil 4.5’ te parça üzerine uygulanmış renkli majolik emayeler gösterilmektedir.



Şekil 4.5. Parça üzerine uygulanmış majolik emayeler (Algortrio Lab, 2019)

#### 4.1.3. Bulaşık makinesi yıkama testi

Bu test ile ilgili uluslararası herhangi bir test normu olmasa da tencere üreten firmaların kendilerine has geliştirdikleri testler mevcuttur. Tek programlı bulaşık makinesinde genellikle 50 ile 120 defa yıkama yapılarak renk ve parlaklık ölçümü farklılıkları incelenmektedir. Biz de bu testte tüm parçalar için 10, 50 ve 120 yıkama yapıldıktan sonra renk ve parlaklık ölçümü yaptık ve yıkama öncesi değerleri ile kıyaslamasını yaptık. Bulaşık makinesi testi için Arçelik marka tek programlı bir makine kullanılmış ve deterjan olarak ta Fairy platinum marka tablet deterjan kullanılmıştır. Bir sonraki bölümde herbir parçaya uygulanan testlerin sonuçları tablolar halinde gösterilmektedir.

Şekil 4.6’ da 10 kez bulaşık makinesinde yıkama sonrası yeşil majolik emayedeki matlaşma görüntüsü gösterilmiştir. Bu gibi durumların ortaya çıkması üzerine majolik fritler üzerine bu konuyu araştırmak ve üzerine çalışma yaparak geliştirmek amacıyla döküm tencere üretimi yapan bir firmadan mevcutta kullanmış olduğu majolik fritten numune alınarak analizleri ve yüzey testleri yapılmıştır.



Şekil 4.6. a) Yeşil majolik emaye kaplı döküm, b) 10 kez yıkama testi sonrası

#### 4.1.4. Yüzey görünümü

Pişirilmiş yüzey üzerinde gözle kontrol edilir. Yüzeyin camsılığı, pürüzlülüğü ve düzgünlüğü kontrol edilir. Yüzeyde sivilce, çukur, iğne başı, isilik gibi hataların olup olmadığına bakılarak OK veya RED olarak sonuçlandırılır. Korunacak kabın iç yüzeyi tamamen emaye ile eşit ve pürüzsüz bir şekilde kaplanması zorunludur. Emaye sızdırmazlık yüzeyinde sızdırmaz etkisini engellemeyecek şekilde yapılmalı (DIN 4753-3, 2011).

#### 4.1.5. Parlaklık ölçümü

Parlaklık ölçümü glossmetre ile yapılır. Üç açılı (20, 60, 90) ve tek açılı (60) modelleri mevcuttur. Genelde tek açılı kullanılsa da hassas ölçümler için üç açılı cihaz kullanılır. Yüzeyin matlığına göre farklı açılar kullanılır. Matlık arttıkça 20 derecelik açı, parlaklık arttıkça 90 derecelik açı kullanılır. Orta düzey parlaklıklarda ve genel kullanım için 60 derecelik açı kullanılarak ölçüm yapılır. 0 – 100 arasında değer alır ve değer düştükçe yüzey mat, yükseldikçe yüzey parlak olarak yorumlanır (ASTM - D523, 2014). Şekil 4.7' de parlaklık ölçüm cihazı gösterilmektedir.



Şekil 4.7. Parlaklık ölçüm cihazı, glossmetre (Referans: <https://www.karkimya.com.tr/tr/urunler/gorunum/glossmetre-parlaklik-olcum-cihazı>, 2019)

#### 4.1.6. Renk ölçümü

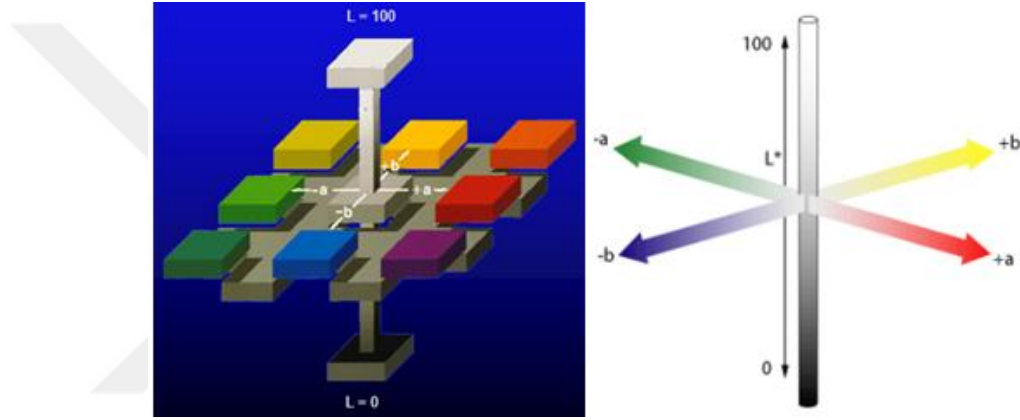
Colormetre veya spektrofotometre ile yapılır. Dikkat edilmesi gereken hangi marka ve model kullanılıyorsa kıyaslamamın aynı marka makine ile yapılması gerekir. Yazılımları arasında fark olduğundan ölçülen renk değerleri o rengin tonu hakkında fikir verse de ölçümü farklı makinelerle yapılan aynı yüzeylerde rakamsal olarak farklılıklar olabilir. Renk ölçüm cihazları, renkleri basit bir şekilde sayısallaştırmamızı sağlar. Renk ölçüm cihazlarının görsel değerlendirmeye göre birçok avantajı mevcuttur. Bu cihazlar ile denetleme koşulları sabit tutulur. Örneğin, gözlemciye, ortam parlaklığına, gözlem açısına göre oluşan farklılıklar ve belirsizlikler elimine edilmiş olur. Renk ölçüm cihazları kapalı sistemler oldukları için ortamdaki ışıktan ya da bir başkasının bakış açısından etkilenmediklerinden doğru ölçüm sistemleridir. Bunların dışında renkleri kelimelerle ifade etmek yerine numerik olarak ifade etmek her açıdan karmaşayı ve yanılsamaları ortadan kaldırmaktadır. Bu da rengi daha doğru tanımlamayı, doğru iletişimi ve arşivlemeyi kolaylaştırmaktadır.

Renk ölçüm cihazlarında kullanılan metotlar iki türdür: tristimulus metot ve spektrofotometrik metot. Kırmızı, yeşil ve mavi olarak (RGB: red, green, blue) tanımlanmıştır. Gözde de bu üç rengi algılayacak göz hücreleri vardır. Tristimulus metot ile ölçüm yapan cihazlarda gözdeki hücreler yerine  $x(\lambda)$ ,  $y(\lambda)$ ,  $z(\lambda)$  sensörleri vardır. Cihazın işlemcisi bu sensördeki değerleri X, Y, Z tristimulus değerlere çevirir. Bu değerler sonra seçilen metoda dönüştürülür. Spektrofotometrik metot ise görünür bölge 360-740 nm arasında 10 nm atımlar ile ölçüm alıp cihazın işlemcisi ile X, Y, Z tristimulus değerlerden istenilen metoda dönüştürülür. Spektrofotometreler ayrıca çoklu sensörler kullanılarak her dalga boyunda veya her dalga boyu aralığında spektral yansımayı ölçer ve daha sonra spektral grafik üzerinde verileri gösterebilir.

CIE sisteminde ilk olarak 1946 yılında renk parametrelerinin yanı sıra gözleyici ve ışık da standart hale getirilmiştir. İlk geliştirilen sistemde renkler X ve Y koordinatlarında at nalı şeklindeki düzlemedir. Bu sistemde siyah ve beyazın kesin bir yeri yoktur ve daha sonraki yıllarda geliştirilmesi gerekmiştir. En son 1976 yılında CIE tarafından geliştirilen CIELAB (CIE  $L^*a^*b^*$ ) ve CIEL\*C\*H\* sistemi,



uluslararası renk ölçüm sistemi olarak kabul edilmiştir (Evcimen, 2007). Renk ölçüm methodlarından en yaygın kullanılanı ve en popülerleri  $L^*a^*b^*$  metodudur. Orijinal Yxy renk metodunun büyük problemlerinden birini azaltmak amacıyla 1976 yılında CIE tarafından tanımlanan genel renk metodlarından biridir. Bu renk aralığında,  $L^*$  açıklığı/koyuluğu gösterir ve  $a^*$  ve  $b^*$  kromatiklik koordinatlarıdır.  $+a^*$  yönde kırmızı,  $-a^*$  yönde yeşil,  $+b^*$  yönde sarı ve  $-b^*$  yönde ise mavidir. Merkez akromatiktir;  $a^*$  ve  $b^*$  değerleri artarken ve merkezden uzaklaşarak hareket ederken, rengin canlılığı da artar. Şekil 4.8’ de  $L^*a^*b^*$  değerlerinin renk olarak karşılıkları görülmektedir.



Şekil 4.8.  $L^*a^*b^*$  değerlerinin renk olarak karşılığı (Evcimen, 2007)

Renk farklılıkları sektörlerin büyük çoğunluğunda büyük problemlere yol açmaktadır. Bir renk ölçüm cihazı ile çok küçük renk farklılıkları bile sayısal olarak ifade edilebilir ve kolaylıkla anlaşılabilir.  $L^*a^*b^*$  renk metodunda renk farkı, renklerin ne şekilde farklı olduğunu değil renk metodunun boyutunu gösteren tek bir sayısal değer  $\Delta E$  olarak ifade edilebilir (ISO 7724-2, 1984).  $\Delta E$  formülasyonu denklem 4.1’de gösterildiği şekilde olup, renk ölçüm cihazları bu değeri otomatik olarak hesaplamaktadır.

$$\Delta E = ((\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2)^{1/2} \quad (4.1)$$

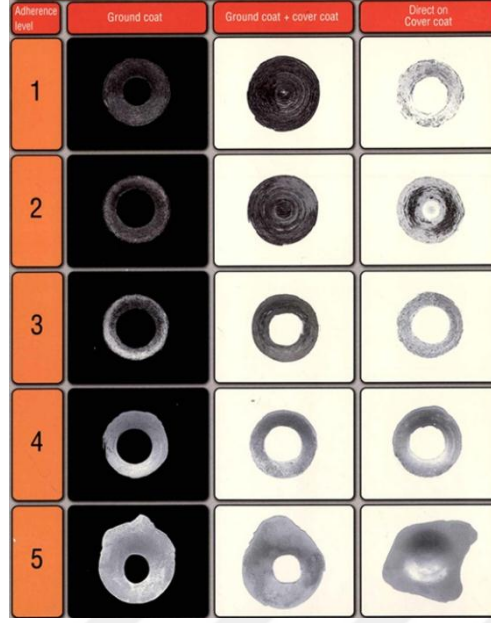
#### 4.1.7. Sitrik asit testi

Emayenin sitrik asit dayanımı, özellikle gıda teması olan yüzeylere kaplanan emayeler için önemlidir. % 10 luk sitrik asit çözeltisi, düz bir emaye yüzeyine bir saat camı ters çevrilerek yapılır. Yüzey 15 dk boyunca sitrik asit çözeltisine maruz bırakıldıktan sonra yıkanır ve kurulanır (ASTM - C 282). Asit testinin sonucu Şekil 4.9' a göre belirlenir.



#### 4.1.8. Darbe testi

Emayenin kaplanmış olduğu metale yapışmasının kontrolü için yapılır. Darbe test cihazına yerleştirilen emayeli parça üzerine 1250 g ağırlığındaki metal çubuk yerleştirilerek 90 cm yükseklikten serbest düşmeye bırakılarak parça üzerine bir darbe vurulur. Parçanın üzerindeki darbe etkisi, aşağıdaki tabloya göre yorumlanır. Darbe testi sonucu en iyi de en kötüye doğru 1 – 5 arasında değerlendirilir (ISO 4532, 1991). Şekil 4.10' da gösterilen tabloya göre sonuçlar değerlendirilmektedir.



Şekil 4.10. Darbe testine göre sonuç belirleme (Referans: Algortrio lab, 2019)

#### 4.1.9. Kaplama kalınlığı ölçümü

Kaplama kalınlığı ölçümü mikrometre ile yapılır. Kaplanmış demir esaslı metallerin kaplama kalınlığının ölçümü 'Ferrous', demir dışı metallerin kaplama kalınlığının ölçümü için 'non-ferrous' özellikli cihazlar kullanılır. Cihaz kalibre edildikten sonra kaplamanın olduğu düz bir bölgeye bastırılarak kaplamanın kalınlığı mikron cinsinden ölçülmüş olur. Tek kat emayelerde kaplama kalınlığı ortalama 100 mikrondur. Her yeni bir kat için kaplama kalınlıkları yine 100 er mikrondur. Termosifon emayelerinde kaplama kalınlıkları 200 mikron ve reaktör emayelerindeki kaplama kalınlıkları da ortalama 160 mikron olarak uygulanmaktadır (Sarp, 2019). Şekil 4.11' de kaplama kalınlığı ölçüm cihazı gösterilmektedir.



Şekil 4.11. Kaplama kalınlığı ölçüm cihazı (Referans: <https://www.olcucihazlarideposu.com/urun/kaplama-kainlik-olcer>, 2019)

#### **4.1.10. ETC testi**

İngilizce 'Easy to clean', kolay temizlenir istenen yüzeyler için kaplanan emayeler için uygulanan testtir. Yüzey üzerinde sitrik asit testi yapıldıktan sonra aynı bölge üzerine 0,5 g Lityum nitrat konulur ve 320 °C deki fırında 15 dk bekletilir. Çıkarılıp soğutulan plakanın üzerindeki erimiş lityum nitrat, normal musluk suyu ile yıkanır. Yüzeyde aşındırma yapıp yapmadığı gözle kontrol edilir. Yüzeyde aşınma yok ise aynı bölgeye bir miktar acısız ketçap konularak yine 320 °C deki fırında 30 dk bekletilir. Çıkarılıp soğutulduktan sonra normal musluk suyu ile yıkanır. Yapışan partiküller varsa süngerin yumuşak tarafıyla temizlenir. Yüzeyde aşınma olup olmadığı kontrol edilir. Yüzeyde aşınma yoksa emaye ETC' dir (Electrolux, 2006).

#### **4.1.11. Pirolitik testi**

Bu test laboratuvar koşullarında hızlı olarak ve işletme ortamında ise yavaş olarak yapılır. Hızlı test aşamasında, pirolitik emaye ile kaplanmış plakanın renk ve parlaklık değerleri ölçülerek üzerine darbe testi yapılır ve 482°C (900 F) lik fırına konulur ve 48 saat boyunca bu sıcaklıkta bekletilir. Yavaş test aşamasında ise, pirolitik emaye ile kaplanmış fırın parçaları montaj yapılarak fırın haline getirilir. Renk ve parlaklık değerleri ölçüldükten sonra piroliz sıcaklığına getirilerek (482 °C (900 °F) 1 saat bekletilir. Kapatılıp 1 saat soğutulur. Sonra tekrar açılıp 1 saat beklenir ve yine kapatılıp 1 saat soğutulur. Bu işlem 120 defa tekrarlanır. Bu testlerden biri ile yapıldıktan sonra yüzey üzerinde hem renk değerleri hem de parlaklık ölçümü yapılır. Test öncesi ve sonrası renk değerleri kıyaslanarak  $\Delta E$  değeri hesaplanır.  $\Delta E$  değeri 1 den küçük olmalıdır. Ayrıca test öncesi ve sonrası ölçülen parlaklık değerleri kıyaslanır. Parlaklık değerindeki değişim maksimum % 3 olmalıdır (Whirlpool T482, 2003).

#### **4.1.12. Termal şok testi**

Yumuşama sıcaklığından camsı geçiş sıcaklığına (Tg) kadar olan bölgede, emaye kaplamasının termal genleşme katsayısı çelikten daha yüksektir. Emayenin termal

genleşme katsayısı, elastik modülü, kalınlığı, çeliğe yapışma mukavemeti, emayenin termal şok dayanımı etkileyen faktörlerdir (Güngör, 2015).

Genellikle aleve maruz kalan ve su dökülme ihtimalleri olan, set üstü ocakların üzerinde bulunan ızgara ve bek kapaklarına yapılan bir test olsa da emaye ile kaplanmış farklı parçalarda da yapılması tercih edilen bir testtir. Termal şok testinde, Soğuk suyun dökülmesine başlanmasıyla başlayan işlemler dizisi ısıtılmış test örneği ve sonraki termal şok testi için termal şok sıcaklığına ulaşıldığında sona erer (ISO 2747, 1998). Emayeli parça başlangıçta 200 °C lik fırına konularak 20 dk bekletilir ve oda sıcaklığındaki suya atılır. Parça üzerinde herhangi bir emaye atması yoksa sıcaklık 20°C arttırılarak tekrar fırına konulur ve 20 dk bekletildikten sonra yeniden oda sıcaklığındaki suya atılır. Yüzey kontrol edilerek emaye atması oluncaya kadar her defasında 20 °C arttırılarak fırında 20 dk bekletilir ve oda sıcaklığındaki suya atılır. Genellikle lama ızgaralarda 280 °C de termal şok direnci istenirken döküm ızgaralarda 380 °C de termal şok dayanım istenmektedir.

#### **4.1.13. Yüzeylerin taramalı elektron mikroskopunda (SEM) görüntülenmesi**

Bu cihaz SEM de incelemek olan yalıtkan numunelerin iletken bir malzeme ile kaplanması için kullanılır. Emaye yalıtkan bir malzemedir. İletkenlik kazanması için altın kaplama işlemine tabi tutulmaktadır. Numuneler yüksek vakum altında plazma oluşturularak altın-palladyum ile kaplanır. Cihazın haznesi 100mm iç çapa ve 100mm yüksekliğe sahiptir. Numuneler numune tablası üzerine yapıştırılıp cihaz içine konulur. Bir defada cihazda en fazla 6 numune tablası (stub) kaplanabilir. Kaplama işleminde, vakumlu ortamda yüksek voltaj argon gazının iyonize olmasını sağlar, bu iyonlar altın-palladyum atomlarını koparır ve bu kopan atomlar numuneleri homojen bir şekilde kaplar. Kaplama kalınlığı kaplama süresine ve akıma bağlı olarak 50 – 300 A<sup>0</sup> aralığında yapılmaktadır (Yıldız, 2007).

Taramalı Elektron Mikroskobu Optik Kolon, Numune Hücresi ve Görüntüleme Sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır. Optik kolon kısmında; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince

elektron demeti elde etmek için yoğunlaştırıcı mercekler, demeti numune üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta apatürler ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve numune 10-4 Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır. Görüntü sisteminde, elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışınları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır (Taşkaya, 2014). Şekil 4.12' de taramalı elektron mikroskobunun genel görünümü gösterilmektedir.

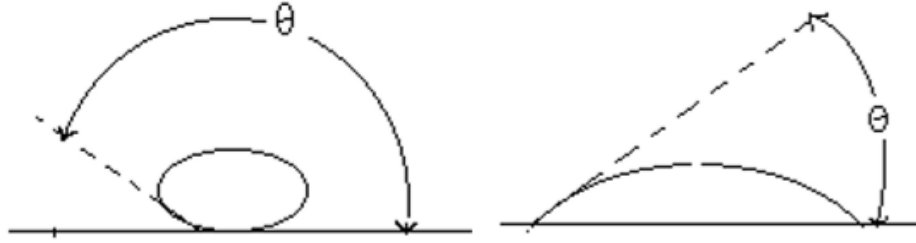


Şekil 4.12. Taramalı elektron mikroskobu genel görünüm (Sakarya Üniversitesi Teslab, 2019)

#### **4.1.14. Yüzey ıslatma açılarının ölçümü**

Bir katı yüzeyi ile temastaki bir sıvı yüzeyi bir açı oluşturur. Temas açısı adı verilen bu açının büyüklüğü, sıvının kendi molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri (kohezyon kuvvetleri) ile sıvı katı arası çekim kuvvetlerinin (adezyon kuvvetleri) göreceli büyüklüğüne bağlıdır. Kohezyon kuvvetlerinin büyüklüğü, adezyon kuvvetlerinin büyüklüğünden ne kadar fazla ise, sıvı katı arasındaki temas açısı da o denli büyük olur. Diğer bir ifade ile büyük bir temas açısı sıvı katı çekim kuvvetlerinin azlığının, küçük bir temas açısı ise, bu kuvvetlerin büyük olmasının bir göstergesidir. Ayrıca, temas açısının büyüklüğü, katı yüzeyin düzlüğü ve

temizliğinden başka sıvının saflık derecesine de bağlıdır (Erayman, 2017). Saf ve ıslatma maddesi içeren (yüzey aktif madde) su damlalarının bir parafin yüzeyindeki durumları aşağıdaki şekilde gösterilmiştir. Temas açısı  $90^\circ$  'den küçük ise sıvı kabı ıslatır, büyük ise ıslatmaz. Bir kapiler içerisindeki sıvının kapiler duvarları ile yaptığı açı  $90^\circ$  den küçük ise sıvı kapiler yüzeyini ıslatır ve sıvının yüzeyinde iç bükey bir menisküs oluşur. Temas açısı  $90^\circ$  den büyük olması halinde sıvı kapileri ıslatmaz ve dış bükey bir menisküs oluşur (Cengiz, 2010). Aşağıdaki şekilde damlanın yüzey ile yaptığı temas açısını gösterilmektedir. Şekil 4.13' te yüzey ıslatma açısı gösterilmektedir. Şekil 4.14' te ise yüzey ıslatma açısı ölçüm cihazının genel görünümü gösterilmektedir.



Şekil 4.13. Damlanın yüzey ile yaptığı temas açısı



Şekil 4.14. Islatma açısı ölçüm cihazı genel görünüm (Sakarya Üniversitesi Teslab, 2019)

#### 4.1.15. Dilatometre ile termal genleşme katsayısı ölçümü

Dilatometre, numunenin sıcaklığın ya da zamanın bir fonksiyonu olarak boyut ölçülerindeki değişimi ölçer. Bu teknik malzemelerin doğrusal genleşme katsayılarının saptanmasında kullanılır (Coşkun, 2015). Cihaz termal genleşme katsayısını lineer olarak ölçse de emaye fritlerinde genel olarak kübik genleşme katsayısı yorumlanır. Kübik genleşme katsayısı, lineer genleşme katsayısının 3 ile çarpımıdır. Şekil 4.15' te dilatometre cihazının genel görünümü gösterilmektedir.



Şekil 4.15. Dilatometre genel görünüm (Referans: <http://htal.mechanicalengineering.dal.ca/equipment>, 2019)

#### 4.2. Mevcut Ürün İncelemesi ve Yeni Majolik Frit Bileşimlerinin Oluşturulması

Müşteriden alınan kahverengi majolik fritinin XRF analizi yapılmış ve yorumlanması yapılmıştır. Ayrıca frit, majolik değirmen formülü ile öğütülerek sprey yöntemi ile döküm üzerine kaplanarak 770 °C de pişirilmiştir. Yüzey üzerinde parlaklık, renk ölçümü ve bulaşık makinası testi yapılmıştır. Sonuçlar gösterildiği gibidir. Tablo 4.1'de majolik emayeye ait değirmen reçetesi verilmiştir. Tablo 4.2' de kahverengi majolik fritin XRF analizi gösterilirken Tablo 4.3' te ise bu analize göre hazırlanmış seger formülü verilmiştir.



Tablo 4.1. Majolik emaye değirmen reçetesi

Frit	100
Reolosil	1,2
Locron S*	0,6
Su	45
Öğütme inceliği	0,5 Bayer/150 mesh
Yoğunluk	1,67 g/cm <sup>3</sup>
Uygulama	Krem emaye üzerine sprej
Uygulama kalınlığı	80-90 mikron

(\* Locron S: Alüminyum hidroksiklorür ün ticari adı)

Tablo 4.2. Kahverengi majolik frite ait XRF sonuçları

İçerik	% Kompozisyon
Na <sub>2</sub> O	8,468
K <sub>2</sub> O	7,239
CaO	2,645
BaO	6,648
MgO	0,013
SrO	0,031
ZnO	2,840
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33,026
SiO <sub>2</sub>	26,168
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,422
F	0,957
TiO <sub>2</sub>	0,018
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,007
MnO	3,149
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,370

Tablo 4.3. Kahverengi majolik frite ait seger formülü

SEGER FORMÜLÜ							
Na <sub>2</sub> O	0,402	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,397	SiO <sub>2</sub>	1,283	F	0,148
K <sub>2</sub> O	0,226	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,012	TiO <sub>2</sub>	0,001	MnO	0,131
CaO	0,139					Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,154
BaO	0,128						
MgO	0,001						
SrO	0,001						
ZnO	0,103						

Emaye kaplandıktan sonra glossmetre ile parlaklık ölçümü yapılmış ve firmada yapılan emayelerdeki parlaklık elde edilmiştir (gloss60 = 96). Renk ölçümü, yüzeyin düz ve toplam kalınlığın 300 mikron olduğu bölgesinden spektrofotometre ile D65-SCI ışık açısında ölçülmüş ve L: 39,42 , a: +10,81 , b: +17,27 renkleri elde edilmiştir. Ardından, bulaşık makinasında normal yıkama programında ve deterjanlı olarak 10 kez yıkama yapılmıştır. Yıkama sonrası yüzey gözlenmiş ve renk ve parlaklık ölçümleri tekrarlanmıştır. Tablo 4.4'te yıkama öncesi, sonrası renk ve parlaklık ölçümleri gösterilmiştir.

Tablo 4.4. Mevcut emaye için yıkama öncesi ve sonrası ölçümler

	Önce	Sonra
Parlaklık	96	71
L	39,42	45,85
a	10,81	9,12
b	17,27	13,57
$\Delta E$		7,61

Sonuçlardan da anlaşılacağı üzere parlaklıkta ciddi bir azalma ve ayrıca renk değişimi gözlenmektedir. XRF analizi de yorumlandığında alkali ve toprak alkali miktarının yüksek, SiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub> miktarlarının oldukça düşük olması, yıkama sonrası matlaşmaya sebep olan parametreler olarak anlaşılmaktadır.

Farklı bir kurgu yapılarak özellikle  $B_2O_3$  miktarlarının daha düşük ve  $SiO_2$  miktarlarının daha yüksek olduğu durumlar araştırılarak, ayrıca belirgin miktarda  $TiO_2$  ilave edilerek alkali direncinin arttırılması hedeflenmiştir. Buna göre yapılan değerlendirmede aşağıdaki Seger formülleri kurgulanmış, reçete haline getirilerek pota fırınında ergitilip mevcut emaye ile aynı şartlarda testleri yapılmıştır.



## BÖLÜM 5. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELENMESİ

### 5.1. Kahverengi Majolik Emaye Bileşimleri

Geliştirilen kahverengi majolik emaye bileşimleri kahve-1, kahve-2, kahve-3 ve kahve-4 olmak üzere dört farklı bileşimde hazırlanmıştır. Tablo 5.1, Tablo 5.2, Tablo 5.3 ve Tablo 5.4'te bu dört kahverengi majolik bileşimlere ait seger formülleri gösterilmiştir.

Tablo 5.1. Kahve-1 majolik emaye bileşimine ait seger formülü

KAHVE-1 SEGER FORMÜLÜ							
Na <sub>2</sub> O	0,800	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,750	SiO <sub>2</sub>	2,000	F	0,190
Li <sub>2</sub> O	0,040	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,075	TiO <sub>2</sub>		MnO	0,120
CaO	0,160					Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,150

Tablo 5.2. Kahve-2 majolik emaye bileşimine ait seger formülü

KAHVE-2 SEGER FORMÜLÜ							
Na <sub>2</sub> O	0,800	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,700	SiO <sub>2</sub>	2,000	F	0,190
Li <sub>2</sub> O	0,040	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,075	TiO <sub>2</sub>		MnO	0,120
CaO	0,160					Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,150

Tablo 5.3. Kahve-3 majolik emaye bileşimine ait seger formülü

KAHVE-3 SEGER FORMÜLÜ							
Na <sub>2</sub> O	0,800	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,650	SiO <sub>2</sub>	1,800	F	0,190
Li <sub>2</sub> O	0,040	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,075	TiO <sub>2</sub>	0,200	MnO	0,120
CaO	0,160					Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,150

Tablo 5.4. Kahve-4 majolik emaye bileşimine ait seger formülü

KAHVE-4 SEGER FORMÜLÜ							
Na <sub>2</sub> O	0,800	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,600	SiO <sub>2</sub>	1,800	F	0,190
Li <sub>2</sub> O	0,040	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,075	TiO <sub>2</sub>	0,200	MnO	0,120
CaO	0,160					Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,150

Kahve-1, kahve-2, kahve-3 ve kahve-4 bileşimlerine ait hesaplanan yüzdeler, Tablo 5.5’ te verilmiştir.

Tablo 5.5. Kahverengi majolik emaye bileşimlerinin hesaplanan yüzdeleri

OKSİDİK KOMPOZİSYONLAR				
OKSİT	KAHVE-1	KAHVE-2	KAHVE-3	KAHVE-4
Na <sub>2</sub> O	17,974	18,204	18,172	18,407
Li <sub>2</sub> O	0,433	0,439	0,438	0,444
CaO	3,253	3,294	3,288	3,331
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,928	17,892	16,585	15,507
SiO <sub>2</sub>	43,562	44,119	39,637	40,149
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,772	2,808	2,803	2,839
F	1,309	1,325	1,323	1,340
TiO <sub>2</sub>	0,000	0,000	5,855	5,931
MnO	3,086	3,125	3,120	3,160
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,683	8,794	8,779	8,892
TEORİK COE (x10-7)	304,0	307,8	327,6	331,7

### 5.1.1. Kahverengi majolik emaye bileşimlerinin yıkama testleri

#### 5.1.1.1. Kahve-1

Kahve-1 friti için uygulama yapılmış ve önce, 10 yıkama, 50 yıkama, 120 yıkamaya ait test sonuçları Tablo 5.6’da gösterilmiştir. Ayrıca uygulama yapılan plakada test sırasında emaye atmaları gözlenmiştir. Bu da fritin termal genleşme katsayısının düşük olmasından kaynaklandığı hakkında fikir oluşturmuştur.

Tablo 5.6. Kahve-1 bileşimine ait test sonuçları

KAHVE-1				
	ÖNCE	10 YIKAMA	50 YIKAMA	120 YIKAMA
Parlaklık	93	92	84	70
L	39,42	39,58	41,15	46,22
a	10,81	10,62	10,24	9,78
b	17,27	16,90	16,22	15,44
$\Delta E$		0,45	2,10	7,12

Bulaşık makinası yıkama testi sonuçlarına bakıldığında firmanın mevcut kullanmış olduğu emayenin parametrelerine göre ciddi ilerleme olduğu görülse de yıkama sayısı arttırıldığında yüzeydeki matlaşmanın arttığı gözlenmektedir. Hem yüzeydeki emaye atmaları, hem de yıkama testlerindeki matlaşma, bu reçetenin olumsuz olduğunu göstermektedir.

#### 5.1.1.2. Kahve-2

Kahve-2 friti için uygulama yapılmış ve test sonuçları Tablo 5.7’de gösterilmiştir. Ayrıca uygulama yapılan plakada test sırasında yüzeyde az da olsa emaye atmaları gözlenmiştir. Bunun fritin termal genleşme katsayısının düşüklüğünden kaynaklandığı saptanmıştır.

Tablo 5.7. Kahve-2 bileşimine ait test sonuçları

KAHVE-2				
	ÖNCE	10 YIKAMA	50 YIKAMA	120 YIKAMA
Parlaklık	93	91	86	77
L	39,28	39,67	40,93	43,13
a	10,51	10,86	10,40	9,98
b	16,95	16,26	16,08	15,78
$\Delta E$		0,87	1,87	4,06

Bulaşık makinası yıkama testi sonuçlarına bakıldığında firmanın mevcut kullanmış olduğu emayenin parametrelerine göre ve hatta Kahve-1 fritine göre ciddi ilerleme olduğu görülse de yıkama sayısı arttırıldığında yüzeydeki matlaşmanın hala arttığı gözlenmektedir. Hem yüzeydeki emaye atmaları, hem de yıkama testlerindeki matlaşma, bu reçetenin olumsuz olduğunu göstermektedir.

### 5.1.1.3. Kahve-3

Kahve-3 friti için uygulama yapılmış ve test sonuçları Tablo 5.8’de gösterdiği gibi bulunmuştur. Yapılan uygulama esnasında da yüzey görüntüsünde herhangi bir emaye atması veya çatlamaya rastlanmamıştır.

Tablo 5.8. Kahve-3 bileşimine ait test sonuçları

KAHVE-3				
	ÖNCE	10 YIKAMA	50 YIKAMA	120 YIKAMA
Parlaklık	95	95	94	92
L	39,62	39,82	40,11	40,22
a	10,67	10,64	10,42	10,14
b	17,47	17,25	17,04	16,94
$\Delta E$		0,30	0,70	0,96

Bulaşık makinası yıkama testi sonuçlarına bakıldığında 120 yıkama sonunda dahi parlaklıkta ciddi bir düşme olmamış, renklerde  $\Delta E$  değerinden de anlaşılacağı üzere büyük bir değişim gözlenmemiştir. Sonuç olumludur.

### 5.1.1.4. Kahve-4

Kahve-4 friti için uygulama yapılmış ve test sonuçları Tablo 5.9’da gösterildiği gibi bulunmuştur. Yapılan uygulama esnasında da yüzey görüntüsünde herhangi bir emaye atması veya çatlamaya rastlanmamıştır.

Tablo 5.9. Kahve-4 bileşimine ait sonuçlar

KAHVE-4				
	ÖNCE	10 YIKAMA	50 YIKAMA	120 YIKAMA
Parlaklık	97	97	96	94
L	39,28	39,39	39,71	40,03
a	10,81	10,69	10,48	10,22
b	17,81	17,55	17,39	17,18
$\Delta E$		0,31	0,69	1,14

Bulaşık makinası yıkama testi sonuçlarına bakıldığında 120 yıkama sonunda dahi parlaklıkta ciddi bir düşme olmamış, renklerde  $\Delta E$  değerinden de anlaşılacağı üzere büyük bir değişim gözlenmemiştir. Sonuç olumludur.

Kahve-3 ve Kahve-4 kodlu fritlerde temel değişimin  $TiO_2$  ilavesi olduğu görülmekte ve buna bağlı olarak bulaşık makinası yıkama testinde ciddi iyileşme olduğu gözlenmektedir. Ayrıca genleşmeye etkisi düşük olan  $B_2O_3$  oranının düşmesi sayesinde toplam genleşme katsayısının yükseltilerek yüzey uygulamasındaki emaye atma hataları ortadan kaldırılmıştır. Kahve-3 seger formülü baz alınarak kırmızı, gri ve yeşil majolik frit reçeteleri seger formülleri kurgulanmıştır.

## 5.2. Kırmızı Majolik Emaye Bileşimi

Kırmızı rengi elde edebilmek için renkli metal oksit olarak yalnızca  $MnO$  kullanılmıştır. Kırmızı-1 denemesine ait seger formülü Tablo 5.10'da, yüzde bileşimi ise Tablo 5.11'de gösterilmiştir.

Tablo 5.10. Kırmızı-1 majolik emaye bileşimine ait seger formülü

KIRMIZI-1 SEGER FORMÜLÜ							
$Na_2O$	0,800	$B_2O_3$	0,650	$SiO_2$	1,800	F	0,190
$Li_2O$	0,040	$Al_2O_3$	0,075	$TiO_2$	0,200	$MnO$	0,100
CaO	0,160						



Tablo 5.11. Kırmızı-1 majolik emaye bileşiminin hesaplanan yüzdeleri

OKSİDİK KOMPOZİSYON	
OKSİT	KIRMIZI-1
Na <sub>2</sub> O	20,035
Li <sub>2</sub> O	0,483
CaO	3,625
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,285
SiO <sub>2</sub>	43,701
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,090
F	1,459
TiO <sub>2</sub>	6,455
MnO	2,866
TEORİK COE (x10-7)	321,2

Seğer formülü ve hesaplanan yüzdeleri verilen kırmızı-1 emaye bileşimine de parlaklık, renk ve yıkama sonrası testler uygulanmıştır. Bu testlere ait sonuçlar Tablo 5.12’de gösterilmiştir. Test sonuçları incelendiğinde 120 yıkamada dahi ciddi bir parlaklık kaybı ve renk değişimi gözlenmemiştir. Firmadan alınan mevcut frit ile kıyaslandığında sonuç başarılıdır. Zira mevcut fritin 10 yıkama sonrası renk farkı ( $\Delta E$ ) 7,61 iken bu fritin 120 yıkama sonrası renk farkı yalnızca 0,82 dir.

Tablo 5.12. Kırmızı-1 majolik emaye friti test sonuçları

KIRMIZI-1				
	ÖNCE	10 YIKAMA	50 YIKAMA	120 YIKAMA
Parlaklık	96	96	95	92
L	41,43	41,59	41,81	42,02
A	17,25	17,09	16,89	16,81
B	5,88	5,91	5,67	5,51
$\Delta E$		0,23	0,56	0,82

### 5.3. Gri Majolik Emaye Bileşimi

Gri rengi sağlayabilmek için renkli metal oksitlerde CoO, NiO ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kullanılmıştır. Gri-1 denemesine ait seger formülü Tablo 5.13’de, yüzde bileşimi ise Tablo 5.14’te gösterilmiştir.

Tablo 5.13. Gri-1 majolik emaye bileşimine ait seger formülü

GRİ-1 SEGER FORMÜLÜ							
Na <sub>2</sub> O	0,800	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,650	SiO <sub>2</sub>	1,800	F	0,190
Li <sub>2</sub> O	0,040	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,075	TiO <sub>2</sub>	0,200	CoO	0,005
CaO	0,160					NiO	0,019
						Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,002

Tablo 5.14. Gri-1 majolik emaye bileşiminin hesaplanan yüzdeleri

OKSİDİK KOMPOZİSYON	
OKSİT	GRİ-1
Na <sub>2</sub> O	20,447
Li <sub>2</sub> O	0,493
CaO	3,700
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,661
SiO <sub>2</sub>	44,598
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,153
F	1,489
TiO <sub>2</sub>	6,588
NiO	0,585
CoO	0,154
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,132
TEORİK COE (x10-7)	324,9

Seğer formülü ve hesaplanan yüzdeleri verilen gri-1 emaye denemesine de parlaklık, renk ve yıkama sonrası testler uygulanmıştır. Bu testlere ait sonuçlar Tablo 5.15’ te

gösterilmiştir. Test sonuçları incelendiğinde 120 yıkamada dahi ciddi bir parlaklık kaybı ve renk değişimi gözlenmemiştir. Firmadan alınan mevcut frit ile kıyaslandığında sonuç başarılıdır. Zira mevcut fritin 10 yıkama sonrası renk farkı ( $\Delta E$ ) 7,61 iken bu fritin 120 yıkama sonrası renk farkı yalnızca 0,86 dır.

Tablo 5.15. Gri-1 majolik emaye friti test sonuçları

GRİ-1				
	ÖNCE	10 YIKAMA	50 YIKAMA	120 YIKAMA
Parlaklık	95	94	92	92
L	46,56	46,69	46,91	47,08
a	0,38	0,61	0,19	-0,01
b	-0,61	-0,44	-0,22	-0,04
$\Delta E$		0,31	0,56	0,86

#### 5.4. Yeşil Majolik Emaye Bileşimi

Yeşil rengi sağlayabilmek için renkli metal oksitlerde CuO, NiO ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kullanılmıştır. Yeşil-1 denemesine ait seger formülü Tablo 5.16’da, yüzde bileşimi ise Tablo 5.17’de gösterilmiştir.

Tablo 5.16. Yeşil-1 majolik emaye bileşimine ait seger formülü

YEŞİL-1 SEGER FORMÜLÜ							
Na <sub>2</sub> O	0,800	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,650	SiO <sub>2</sub>	1,800	F	0,190
Li <sub>2</sub> O	0,040	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,075	TiO <sub>2</sub>	0,200	CuO	0,070
CaO	0,160					NiO	0,008
						Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,110

Tablo 5.17. Yeşil-1 majolik emaye bileşiminin hesaplanan yüzdeleri

OKSİDİK KOMPOZİSYON	
OKSİT	YEŞİL-1
Na <sub>2</sub> O	18,773
Li <sub>2</sub> O	0,453
CaO	3,397
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,133
SiO <sub>2</sub>	40,948
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,895
F	1,367
TiO <sub>2</sub>	6,049
NiO	0,226
CuO	2,108
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,651
TEORİK COE (x10-7)	327,2

Seğer formula ve hesaplanan yüzdeleri verilen yeşil-1 emaye denemesine de parlaklık, renk ve yıkama sonrası testler uygulanmıştır. Bu testlere ait sonuçlar Tablo 5.18'de gösterilmiştir. Test sonuçları incelendiğinde 120 yıkamada dahi ciddi bir parlaklık kaybı ve renk değişimi gözlenmemiştir. Firmadan alınan mevcut frit ile kıyaslandığında sonuç başarılıdır. Zira mevcut fritin 10 yıkama sonrası renk farkı ( $\Delta E$ ) 7,61 iken bu fritin 120 yıkama sonrası renk farkı yalnızca 0,89 dur.

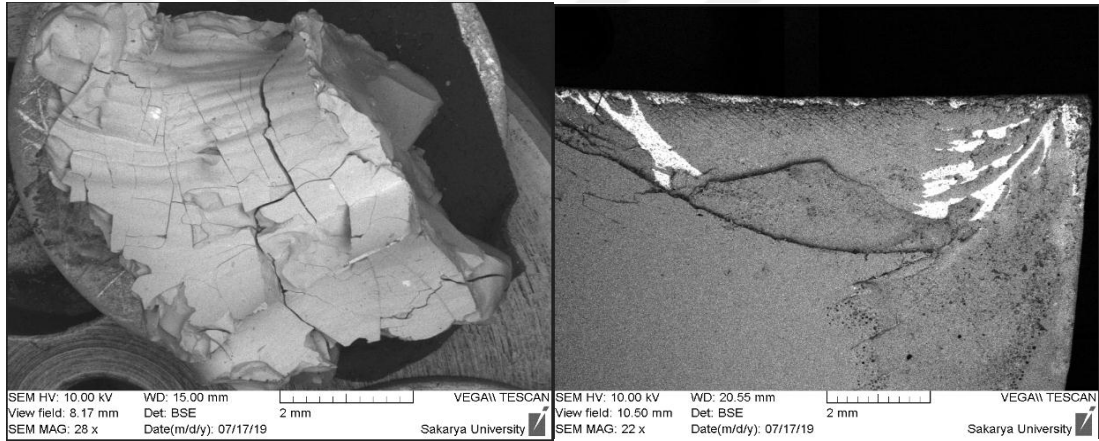
Tablo 5.18. Yeşil-1 majolik emaye friti test sonuçları

	YEŞİL-1			
	ÖNCE	10 YIKAMA	50 YIKAMA	120 YIKAMA
Parlaklık	97	96	94	93
L	38,67	38,85	39,06	39,21
a	-16,21	-16,02	-15,89	-15,75
b	0,81	0,99	1,22	1,34
$\Delta E$		0,32	0,65	0,89

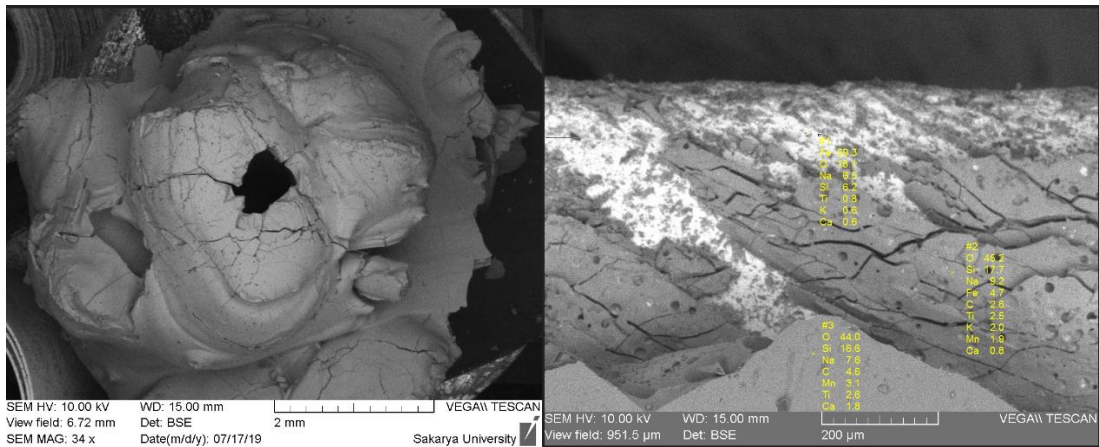
## 5.5. Yüzeylerin Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) Görüntülenmesi

Hem mevcut ürün hem de yıkama testi başarılı olan kahve-3, gri, yeşil ve kırmızı fritlerin hem frit görünümleri, hem de yüzey görüntüleri mikroskop altında görüntülenmiştir. Döküm üzerindeki üç kat kaplamanın birbiri ile etkileşimi, yapışması ve yüzey görüntülerine bakılmıştır. Yüzey çatlakları yönünden düz yüzeyler incelenmiş ve herhangi bir yüzey çatlaklarına rastlanmamıştır.

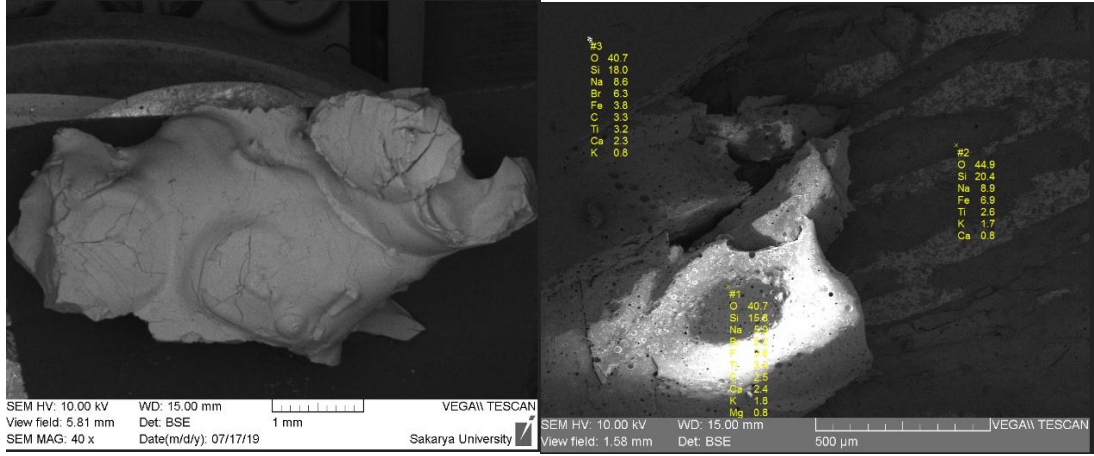
EDX analizi ile elementel analiz yapılmış ve her üç katmanda da SiO<sub>2</sub> ölçülmüştür. Bu da her üç katta da camsı fazın oluştuğunu göstermektedir. Fritin rengine göre farklı metal oksitler de elementel analizde gözükmemektedir. Şekil 5.1’ de mevcut fritin granül ve yüzeyinin SEM’ deki görüntüsü gösterilirken Şekil 5.2, Şekil 5.3, Şekil 5.4 ve Şekil 5.5’ te denemelere ait SEM görüntüleri gösterilmektedir.



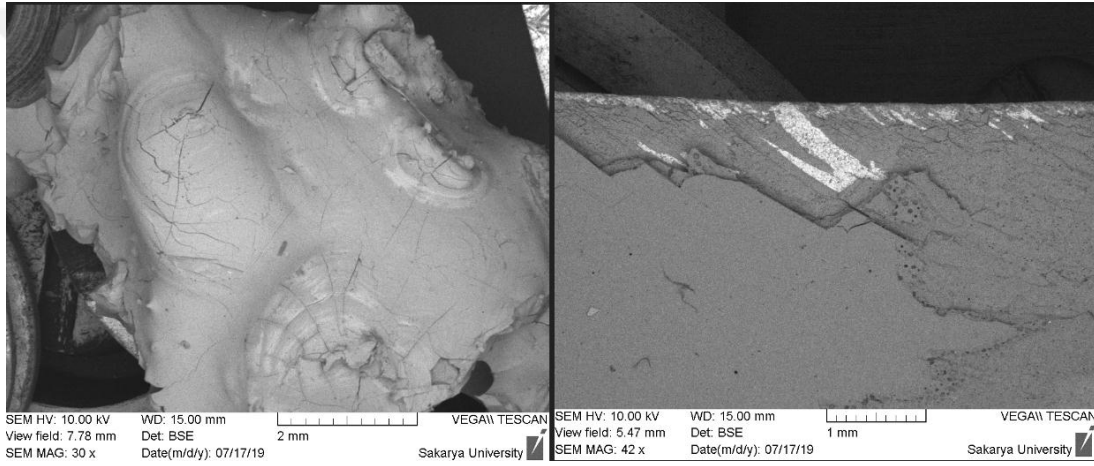
Şekil 5.1. Mevcut fritin granül ve yüzey SEM görüntüsü (Sakarya Üniversitesi – Teslab, 2019)



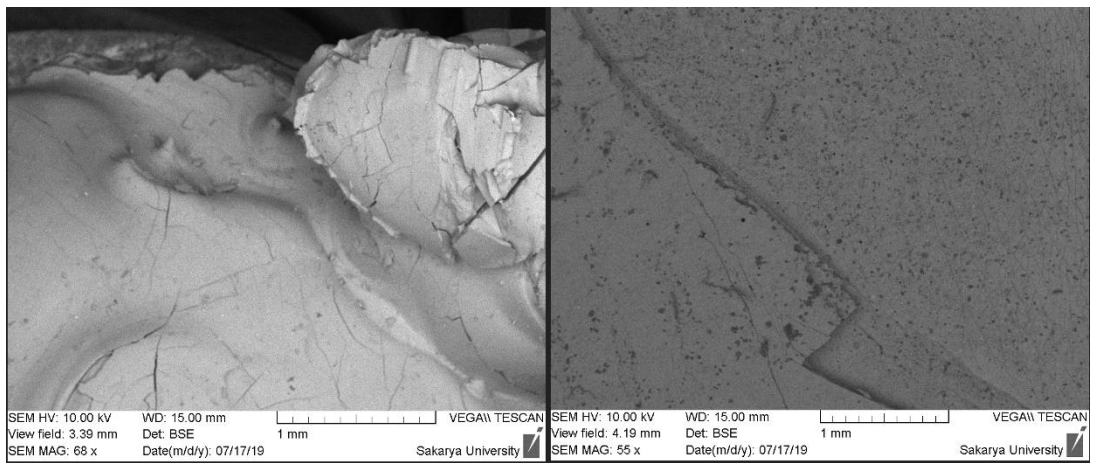
Şekil 5.2. Kahve-3 fritinin granül ve yüzey kesiti SEM görüntüsü (Sakarya Üniversitesi – Teslab, 2019)



Şekil 5.3. Gri-1 fritinin granül ve yüzey kesiti SEM görüntüsü (Sakarya Üniversitesi – Teslab, 2019)



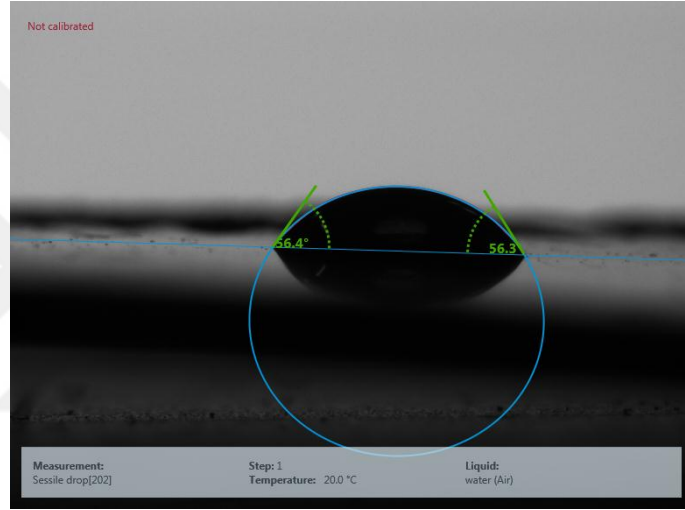
Şekil 5.4. Yeşil-1 fritinin granül ve yüzey kesiti SEM görüntüsü (Sakarya Üniversitesi – Teslab, 2019)



Şekil 5.5. Kırmızı-1 fritinin granül ve yüzey SEM görüntüsü (Sakarya Üniversitesi – Teslab, 2019)

## 5.6. Yüzey İslatma Açılarının Ölçümü

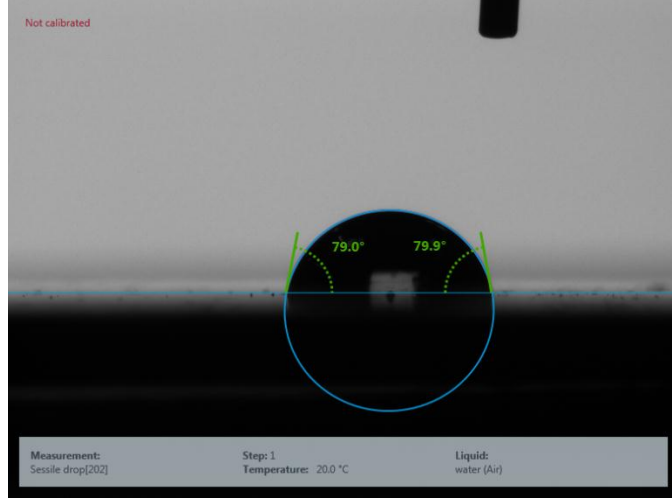
Mevcut emaye ile yıkama test sonuçları başarılı olan emayelerin yüzeyleride ıslatma açısı ölçülerek yıkama testi sonuçlarına etkisi olup olmadığı araştırılmıştır. Yıkama testi sonucu başarısız olan mevcut emayenin ıslatma açısı, diğer çalışmalara göre daha düşük çıkmıştır. Bu da ıslatma açısı büyük olan emaye yüzeyinin yıkama testi sonuçlarının daha iyi olduğunu göstermektedir. Şekil 5.6' da mevcut fritin yüzey ıslatma açısı gösterilirken Şekil 5.7, Şekil 5.8, Şekil 5.9 ve Şekil 5.10' da denemelere ait yüzey ıslatma açıları gösterilmektedir.



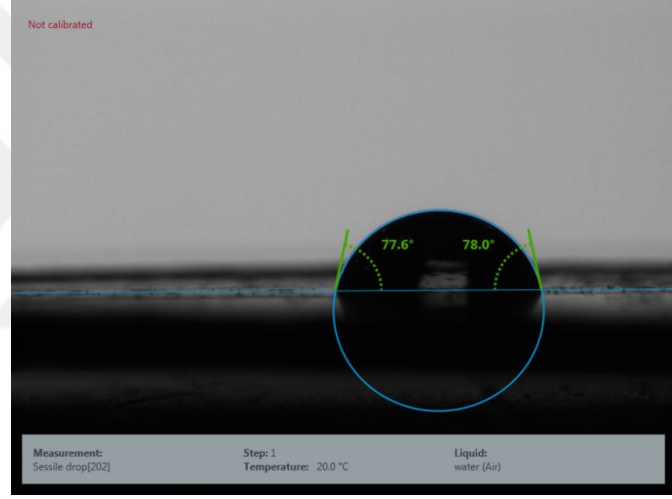
Şekil 5.6. Mevcut fritin yüzey ıslatma açısı görüntüsü (Sakarya Üniversitesi – Teslab, 2019)



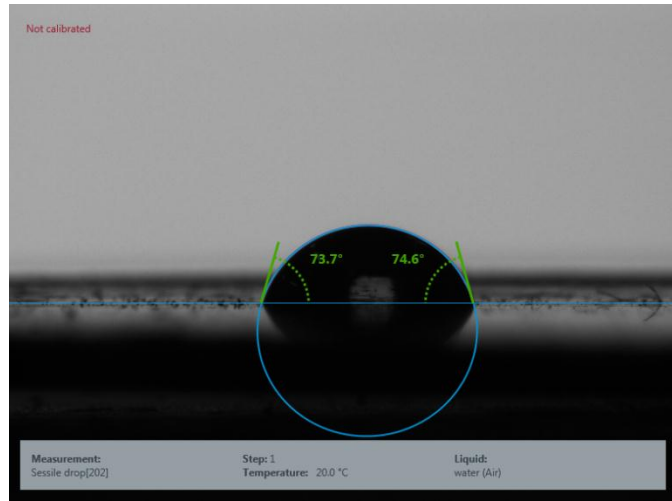
Şekil 5.7. Kahve-3 fritinin yüzey ıslatma açısı görüntüsü (Sakarya Üniversitesi – Teslab, 2019)



Şekil 5.8. Gri-1 fritinin yüzey ıslatma açısı görüntüsü (Sakarya Üniversitesi – Teslab, 2019)



Şekil 5.9. Yeşil-1 fritinin yüzey ıslatma açısı görüntüsü (Sakarya Üniversitesi – Teslab, 2019)



Şekil 5.10. Kırmızı-1 fritinin yüzey ıslatma açısı görüntüsü (Sakarya Üniversitesi – Teslab, 2019)



## 5.7. Fritlerin Dilatometre ile Termal Genleşme Katsayılarının Ölçümü

Mevcut emaye friti ile yıkama test sonuçları başarılı olan emaye fritlerinin termal genleşme katsayıları ölçülerek hesaplanan teorik genleşme katsayıları ile kıyaslaması yapılmıştır. Ölçüm sonuçları ile hesaplanan teorik genleşme katsayılarının tutarlı olduğu görülmektedir. Ayrıca mevcut majolik emaye fritinin soba kapağında kullanılıyor olmasından dolayı genleşme katsayıları daha düşüktür. Yeni geliştirilen majolik fritler ise döküm üzerine uygulama yapıldığından termal genleşme katsayıları daha yüksektir. Tablo 5.19 da mevcut ve geliştirilen majolik emaye fritlerinin teorik ve gerçek termal genleşme katsayılarının hem lineer hem de kübik değerleri verilmiştir.

Tablo 5.19. Majolik emaye fritlerinin teorik ve gerçek termal genleşme katsayıları

Mevcut		Kahve-3				Gri-1				Yeşil-1				Kırmızı-1					
Teorik		Gerçek		Teorik		Gerçek		Teorik		Gerçek		Teorik		Gerçek		Teorik		Gerçek	
L	K	L	K	L	K	L	K	L	K	L	K	L	K	L	K	L	K	L	K
86	257	87	261	109	328	108	324	108	325	107	321	109	327	110	330	107	321	106	318

(L: Lineer termal genleşme katsayısı, K: Kübik termal genleşme katsayısı)

## BÖLÜM 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

### 6.1. Sonuçlar

Bu çalışmada, müşterinin kullandığı ve bulaşık makinesi testini geçemeyen mevcut majolik emaye fritinin kimyasal içeriği incelendiğinde alkali metal oksitlerin ve ayrıca bor oksit oranının fazlalığından dolayı kimyasal direncinin düşük olduğu tahmin edilmiştir. Kimyasal direnci düşük olan emaye fritlerinin bulaşık makinesinde yıkama mukavemeti de zayıftır. Bu sonuç, yapılan deneysel çalışmaların neticelerinden de anlaşılmaktadır.

Kahverengi frit bileşimleri sırasında seger formüllerinde alkali ve toprak alkali metal oksitlerinin mevcut kullanılan frite göre düşürülmüştür. Genleşme katsayısına etkisi yüksek olan alkali oksitlerin düşürülmesi, oluşturulan fritin genleşme katsayısını da düşürdüğü için bor oksit miktarı da düşürülerek toplam genleşme katsayısı dengelenmeye çalışılmıştır.

S.Rossi ve arkadaşlarının 2015 yılındaki emaye kaplamaları ve korozyon ile alakalı makalesinde yüzeyin korozyon mukavemetinin arttırılması ile ilgili olarak  $TiO_2$  nin etkisinden bahsedilmiştir. S.Rossi ve arkadaşları, makalede taber testi gibi fiziksel mukavemetin arttırılması ile ilgili bu çalışmayı yapmıştır. Ancak kimyasal mukavemet için de  $TiO_2$  nin varlığının etkisi olacağı düşünülmektedir. Kahve-3 ve kahve-4 kodlu fritlerde kimyasal mukavemet ile ilgili  $TiO_2 - SiO_2$  dönüşümü denenmiştir. Bulaşık makinesi testinden sonra da bu dönüşümün olumlu etkisi gözlenmektedir.

Müşterinin kullanmış olduğu mevcut majolik emayenin bulaşık makinesi testi yapıldığında 10 yıkama sonrasında bile sonucun olumsuz olması ve buna karşılık geliştirilen titanyumlu yeni reçetelerin 120 yıkama sonrasındaki sonuçları

değerlendirildiğinde deneysel çalışmalar sonucu ortaya çıkarılan ana seger iskeletinin digger renkler için de kullanılabilceği yorumlanmıştır.

Kahve-3 fritinin ana seger iskeleti kullanılarak yapılan yeşil, gri ve kırmızı majolik fritlerde de bulaşık makinesi testinin olumlu sonuçları, deneysel çalışmalarda gözlenmiştir. Seger formülündeki bu ana yapı kullanılarak, yalnızca renkli metal oksitler değiştirildiğinde farklı renklerde majolik emaye fritleri üretilebilmektedir. Farklı renklerde yapılan majolik emaye fritlerinin oluşumu için kullanılan renkli metal oksitlerin bulaşık makinesi test sonucunu etkilemediği gözlenmiştir.

## 6.2. Öneriler

Sonuçlar göz önüne alındığında aynı şartlar için kullanılan farklı renklerde majolik fritler yapılmak istenirse bu ana iskeletin kullanılabilceği önerilebilir.

Frit üretici firmaların pek tercih etmediği frit çeşitliliğinin artması ve buna bağlı üretim verimliliğinin düşmesini engellemek için renkli metal oksitler kullanılmadan, aynı frit ana iskeletinde transparant majolik fritin yapılabileceği düşünülmektedir. Bu sayede istenen renk, öğütme reçetesinde kullanılabilcek inorganik pigment ile elde edilebilir. Aynı frit kullanılarak onlarca farklı renkte majolik frit yapılabileceğinden hem frit üreticisi hem de kullanıcı firmalar için üretimi ve kullanımı sırasında gereksiz stok maliyetinden de kaçınılmış olacaktır.

Islatma açısı testlerinde görülen sonuçlara bakıldığında ıslatma açısı yüksek olan emaye yüzeyinin yıkama testi sonuçlarında daha başarılı olduğu görülmüştür. Yıkama testi sonuçları başarılı olan emaye yüzeylerinin ortalama 75 – 79<sup>0</sup> arasında ıslatma açısına sahip olduğu görülmüştür. Emaye ve camsı yüzeylerin yapışmazlığının sağlanabilmesi için ıslatma açısının 90<sup>0</sup> den büyük olması gerekliliği olduğundan frit içeriklerinde değişiklik yapılarak veya öğütme sırasında farklı katkıları kullanılarak ıslatma açısının 90<sup>0</sup> yi geçmesi sağlanabilir.

## KAYNAKLAR

- ASTM – C 282, *Standard Test Method for Acid Resistance of Porcelain Enamels (Citric Acid Spot Test)*. American Society for Testing and Materials, July 1999.
- ASTM – D 523, *Standard Test Method for Specular Gloss*. American Society for Testing and Materials, January 2014.
- Bachar, A., Mabrouk, A., Meneses, D.D.S., Veron, E., Sadallah, Y., Echehut, P., Bentiss, F., 2017. Effect of Thermal Treatment on the Property of Enamel Coating on Steel Substrate., *Journal of Materials and Environmental Sciences*, 2017, Volume 8, Issue 11, Page 3884-3891.
- Balıkoğlu, F. 2008. *Isothermal Corrosion Testing of Frit Furnace Refractories*. İzmir Institute of Technology, Graduate School of Engineering and Sciences, Materials Science and Engineering Department, (Master Thesis).
- Bragina, L., Shalygina, O., Kuryakin, N., Annenkov, V., Guzenko, N., Kupriyanenko, K., Hudyakov, V., Landik, A., 2011. Powder Electrostatic Enamelling of Household Appliances. *5th Baltic Conference of Silicate Materials, Materials Science and Engineering*, Ukraine.
- Cengiz, O., 2010. *Temas Açısı Ölçüm Cihazı Tasarımı*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Bölümü, (Yüksek Lisans Tezi).
- Coşkun, N.D., Işık, E., Şahin, A.S., Börekçiođlu, Ç., Uz, V., 2015. Yüksek Poroziteli Beyaz Pişen Seramik Çamurunun Karakterizasyonu. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi Sayfa: 14 – 20*.
- Demirhan, E. 2014. *Alüminyum Yüzey Üzerindeki Emaye Kaplamalara Titanyum Dioksit Katkısı ile Fotokatalitik Özellik Kazandırılması*. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümü. (Yüksek Lisans Tezi).
- DIN 4753-3, *İçme Su Isıtıcı, Isıtıcılı İçme Su Tesisleri Ve Isıtıcılı İçme Su Depoları Kısım 3: Emaye ve Katodik Korozyon Koruyucu İle Su Yönünden Korozyon Koruması - Gereksinimler ve Deney*, 2011.
- Durmuşoğlu, E., 2009. *Emayeleme ve Oluşabilecek Hatalar*. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, (Yüksek Lisans Tezi).
- Efe, C., 2013. *Seramik Teknolojisi-II Ders Notu*. Bülent Ecevit Üniversitesi.
- Electrolux, *Easy to Clean Test Procedure*, Electrolux Home Appliances, Jan. 2006.

- Elkoca, O., Çimen, D. 2017. Set Üstü Ocak Uygulamaları İçin Emaye İşlemine Uygun Sıcak Haddelenmiş Bir Çelik Kalitesinin Geliştirilmesi. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 5 (2017) 1-9.
- EN ISO 28706-2, *Vitreous and porcelain enamels - Determination of resistance to chemical corrosion - Part 2: Determination of resistance to chemical corrosion by boiling acids, boiling neutral liquids and/or their vapours*, May 2011.
- Erayman, Y., Korkmaz, Y., (2017). Süperhidrofob Tekstil Yüzeylerin Florsuz Bileşikler Kullanılarak Sol-Jel Yöntemi ile Modifikasyonu, *Tekstil ve Mühendis*, 24: 105, 41-52.
- Evcimen, N., 2007. *Emaye Üretiminde Kaplama ve Özelliklerinin Araştırılması*. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, (Yüksek Lisans Tezi).
- Evcin, A. 2006. *Afyonkarahisar Kocatepe Üniversitesi Kaplama Teknikleri Ders Notları*.
- European Enamel Authority (EEA), 2013. *Quality Requirements*, 4th Edition.
- Garcia, T. J., Qereda, F., Sanz, V., Manrique, J., Garcia-Sainz, J. ve Bort, J., 2000. Improvement of porcelain tile properties by using frits in the body composition. *VI. World Congress on Ceramic Tile Quality. La Givana, Castellon, Spain. P. GI-351 367*.
- Gençer, A., 2006. *Antibakteriyel Oksit Tozlarının Emaye Uygulamaları*. Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Seramik Mühendisliği Bölümü, (Yüksek Lisans Tezi).
- Gökçen G.Ş., 2017. *Frit Üretim Fabrikasında Enerji Verimliliği Analizi*. Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, (Yüksek Lisans Tezi).
- Gönül, A., 2005. *ZrO<sub>2</sub>-CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> (ZrCMS) Frit Esaslı Yüksek Aşınma Dayanımlı Yer Karosu Sırlarının Geliştirilmesi*. Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Seramik Mühendisliği Bölümü, (Yüksek Lisans Tezi).
- Günay, M.C., 2019. *Finite Element Analysis Of Enamelled Steel Structures*. Yeditepe University, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Mechanical Engineering Department, (Master Thesis).
- Güngör, E., 2015. *Termik Santrallerin Döner Tip Hava Isıtıcılarında Kullanılan Isı Değiştirici Plakalar İçin Emaye Kaplama Optimizasyonu*. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, (Yüksek Lisans Tezi).
- Horber, M., Cheng, A. 2008. Enamel Coating, *21. International Enamellers Congress*, Shanghai, China.
- Huynh H.N., Shanhong Wan, Kiet A. Tieu, Sang T. Pham, Hongtao Zhu. 2019. Tribological behaviour of enamel coatings. *Wear Volumes 426-427, Part A*, 319-329.

- ISO 2747, *Vitreous and porcelain enamels — Enamelled cooking utensils — Determination of resistance to thermal shock*, International Standard, 1998.
- ISO 4532, *Vitreous and porcelain enamels -- Determination of the resistance of enamelled articles to impact -- Pistol test*, International Standard, 1991.
- ISO 7724-2, *Paints and Varnishes - Colorimetry - Part 2: Colour Measurement*, International Standard, 1984.
- Kara Köksel, M., 2014. *Sürekli Tavlama Yöntemi Yeni Kalite Bir Emaye Çeliği Üretimi*. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, (Yüksek Lisans Tezi).
- Karaca, H., 2014. *Kalsiyum ve Magnezyum Oksit Bileşimli Bir Frit Kompozisyonu Geliştirmek ve Kristalizasyon Davranışını İncelemek*. Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (Doktora Tezi).
- Karagöz, R., 2009. *Emaye Malzemelere Fotokatalitik Özelliğin Kazandırılması*. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, (Yüksek Lisans Tezi).
- Küçük, İ., 2017. *X – Işını Floresans Spektroskopisi (XRF) Deney Föyü*, Bursa Teknik Üniversitesi, Doğa Bilimleri, Mimarlık ve Mühendislik Fakültesi, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü.
- Machado, A., Vilarigues, M. 2018. Blue enamel pigment—Chemical and morphological characterization of its corrosion process. *Corrosion Science, Volume 139, 15, 235-242*.
- Özkan, İ., Oyman, R.E. 2008. *Uygulamalı Seramik Teknolojisi, 1. Cilt*. SACMI İstanbul.
- Padillaa, R., Schalmb, O., Janssensb, K., Arrazcaetac, R., Van Espen, P. 2005. Microanalytical characterization of surface decoration in Majolica pottery. *Analytica Chimica Acta 535, 201–211*.
- Pekkan, K., 2009. *Zirkonsuz Opak Frit Üretimi ve Hızlı Pişirim Duvar Karosu Sırlarının Geliştirilmesi*. Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Seramik Mühendisliği Bölümü, (Doktora Tezi).
- Pekkan, K., Gün, Y. 2018. Effect of Different Metal Oxides on Vickers Hardness of the Frit Based Crystalline Glazes. *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi, 7(1) 32-40*.
- Puchova, D., 2013. *The Vitreous Enamel Coatings and His Use in the Mechanical Engineering*, VSB - Technical University Ostrava, Czech republic.
- Romero, M., Rincon, M. J., ve Acosta, A. (2002). Effect of iron oxide content on the crystallization of a diopside glass-ceramic glaze. *Journal of the European Ceramic Society, 22, 883-890*.
- Rossi, S., Quaranta, A., Tavella, L., Deflorian, F., Compagnoni, A.M. 2015. Innovative Luminescent Vitreous Enamelled Coatings. *Intelligent Coatings for Corrosion Control, 251-282*.

- Rossi, S., Calovia, M., Velez, D., Munoz, J. 2019. Influence of addition of hard particles on the mechanical and chemical behavior of vitreous enamel. *Surface and Coatings Technology*, Volume 357, 69-77.
- Roy Choudhury, A.K. 2015. Principles of Colour and Appearance Measurement, *Woodhead Publishing*, 1-25.
- Sacmi Company, 2002. *Applied Ceramic Technology-I*. Imola (Bo), Italy.
- Sarp F., 2019. *Emaye Fritleri Üretim Teknikleri El Kitabı.*, Sakarya
- Shalygina O., Bragina L., Kuryakin M., 2012. Powder Electrostatic Technology of Household Appliances Enamelling. *National Technical University, Kharkov Polytechnic Institute, Chemistry and Chemical Technology*, Vol. 6, No. 4.
- Singer, F ve German, W.L. Ceramic Glazes, Çev.: Ayta, T. *Borax Consolidated Limited*, London SWI, 1971.
- Song, D., Tang, R., Yang, F., Qiao, Y., Sun, J., Jiang, J., Ma, A. 2018. *Development of High Performance Enamel Coating on Grey Iron by Low Temperature Sintering*, *Materials* 2018,11,2183, doi:10.3390/ma11112183.
- Şahin, O., The cast iron enamel Frits and the coatings, 3. *Uluslararası seramik, cam, emaye, sır ve boya kongresi SERES'14*, 15-17 Ekim 2014.
- Taşkaya, S. 2014. *Seramik Malzemelerin Karakterizasyonu*. Metalurji ve Malzeme Mühendisliği. Fırat Üniversitesi. Deney Föyü
- Ünlükal, F.F. 2006. *Çelik ve Dökme Demirlerin Emayelenmesi*. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji Mühendisliği, (Yüksek Lisans Tezi).
- Wendel J.C., 2004. *Adherence of Vitreous Enamel on Cast Iron - a Never Ending Story*, Wendel Email, Dillenburg, Germany.
- Whirlpool T 482, *Heat Resistance Test - Pyrolytic Ovens*, St. Joseph Technology Center, Michigan, USA., November, 2003.
- Yıldız, K. 2007. *Avitellina centripunctata ve Thysaniezia ovilla'nın Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile İncelenmesi*. Kırıkkale Üniversitesi Veteriner Fakültesi Parazitoloji Anabilim Dalı, Kırıkkale, Türkiye
- Yılmaz, E. 2014. *Taban Malzeme Emaye Arayüz İlişkilerinin Emaye Kalitesine Etkisi*. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, (Yüksek Lisans Tezi).
- Young-Ki SON, Chan-Joo LEE, Jung-Min LEE, Byung-Min KIM. 2012. Deformation prediction of porcelain-enameled steels with strain history by press forming and high-temperature behavior of coating layer. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Volume 22, Supplement 3, 838-844.
- Yua, Z., Chena, M., Chend, K., Xie, D., Zhud, S., Wanga, F. 2019. Corrosion of enamel with and without CaF<sub>2</sub> in molten aluminum at 750 °C. *Corrosion Science*, Volume 148, Pages 228-236.

## EKLER

### Mesh-micron tablosu

microns	mm	Mesh No. UK	Mesh No. USA (ASTM)	Mesh No. USA (TYLER)
8000	8.000	n/a	5/16 in	2.5
6700	6.700	1	0.265 in	3
5600	5.600	3	3.5	3.5
4750	4.750	3.5	n/a	4
4000	4.000	4	5	5
3350	3.350	5	6	6
2800	2.800	6	7	7
2360	2.360	7	8	8
2000	2.000	8	10	9
1700	1.700	10	12	10
1400	1.400	12	14	12
1180	1.180	14	16	14
1000	1.000	16	18	16
850	0.850	18	20	20
710	0.710	22	25	24
600	0.600	25	30	28
500	0.500	30	35	32
425	0.425	36	40	35
355	0.355	44	45	42
300	0.300	52	50	48
250	0.250	60	60	60
212	0.212	72	70	65
180	0.180	85	80	80
150	0.150	100	100	100
125	0.125	120	120	115
106	0.106	150	140	150
90	0.090	170	170	170
75	0.075	200	200	200
63	0.063	240	230	250
53	0.053	300	270	270
45	0.045	350	325	325
38	0.038	400	400	400
32	0.032	440	450	n/a
25	0.025	n/a	500	500
20	0.020	n/a	635	n/a



## ÖZGEÇMİŞ

Orhan ŞAHİN, 04.06.1979'da Yozgat'ta doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Yozgat'ta tamamladı. 1996 yılında Yozgat Lisesi'nden mezun oldu. 1996 yılında başladığı Atatürk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü 2000 yılında bitirdi. 2002 yılında özel sektörde Kimyager olarak çalışmaya başladı. 2016 yılında Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi İmalat Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans eğitimine başladı. Halen Algotrio Kimya Sanayi ve Ticaret A.Ş. de Arge Müdürü olarak görev yapmaktadır.