

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TİTAN BEYAZI EMAYELERİN KİMYASAL
DAYANIMININ ARTTIRILMASI**

Metalürji ve Malzeme Müh. Aylin ALTINBAY

**FBE Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Malzeme Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mustafa ÇİĞDEM

İSTANBUL, 2007

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
ÖNSÖZ	ix
1. GİRİŞ	1
2. PORSELEN EMAYELER.....	3
2.1. Porselen Emaye Kaplama Türleri:	3
2.1.1. Klasik emayeleme	3
2.1.2. Doğrudan emayeleme	3
2.1.3. Tek seferlik pişirmede iki tabaka halinde emayeleme.....	4
2.2. Porselen Emayelerin Genel Özellikleri	4
2.3. Porselen Emayelerin Uygulama Alanları	5
2.3.1. Mimari uygulamaları	5
2.3.2. Genel sanayi uygulamaları.....	5
2.3.3. İletişim uygulamaları	6
2.4. Emayeleme Esasları.....	6
2.4.1. Yapışma	7
2.4.2. Isıl genleşme.....	11
2.5. Emayeleme Prosesi.....	13
2.5.1. Ergitme ve fritleme.....	14
2.5.2. Porselen emayenin öğütülmesi.....	14
2.5.3. Porselen emayeleme için çelik seçimi	15
2.5.4. Metal altlığın hazırlanması	17
2.5.5. Porselen emayenin metal altlık üzerine uygulanma metotları	17
2.5.6. Kurutma	18
2.5.7. Pişirme	18
2.6. Emaye Bileşenleri.....	20
2.6.1. Astar Emayeler.....	20
2.6.2. Üst Kat Emayeler	21
3. PORSELEN EMAYELERİN KİMYASAL YÜZEY İYİLEŞTİRME İŞLEMLERİ	23
4. YÜZEY PÜRÜZLÜLÜĞÜ	30
4.1. Gerçek Yüzey.....	30
4.2. Efektif Yüzey	30
4.3. Geometrik Yüzey	30
4.4. Şekil Farklılıkları.....	31

4.4.1.	Pürüzlülük	31
4.4.1.1.	Pürüzlülük genişliği	32
4.4.1.2.	Kesme pürüzlülük genişliği	32
4.4.2.	Dalgalılık.....	32
4.4.2.1.	Dalgalılık yüksekliği	33
4.4.2.2.	Dalgalılık genişliği.....	33
4.4.3.	Döşeme	33
4.4.4.	Çatlaklar.....	33
4.4.5.	Pürüzlülük örnekleme uzunluğu.....	33
4.5.	Yüzey Pürüzlülüğüne Etki Eden Parametreler.....	33
4.5.1.	Profil tepe yüksekliği.....	33
4.5.2.	Profil çukur derinliği (y_v).....	34
4.5.3.	Profil düzensizlik yüksekliği.....	34
4.5.4.	Maksimum profil tepe yüksekliği (R_p)	34
4.5.5.	Maksimum çukur derinliği (R_m).....	34
4.5.6.	Maksimum profil yüksekliği (R_y).....	34
4.5.7.	On nokta yüksekliği (R_z).....	34
4.5.8.	Pürüz büyüklüğünün ortalama değeri (R).....	35
4.5.9.	Pürüzlülük ortalaması (R_a).....	35
4.5.10.	Kare ortalama pürüz değerleri (R_q)	35
5.	YÜZEY GERİLİMİ.....	37
5.1.	Yüzey Gerilimi.....	38
5.2.	Yüzey Enerjisi (Yüzey İslatma Yeteneği)	39
6.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR	42
6.1.	Emaye Üretimi	43
6.1.1.	Çelik levhanın hazırlanması.....	44
6.1.2.	Astar emayenin hazırlanması	45
6.1.3.	Üst kat emayenin hazırlanması	46
6.1.4.	Astar emayenin metal altlık üzerine uygulanması	48
6.1.5.	Astar emayenin pişirilmesi	49
6.1.6.	Üst kat emayenin uygulaması	49
6.1.7.	Üst kat emayenin pişirilmesi.....	50
6.2.	Emaye Yüzey İyileştirme İşlemleri.....	50
6.2.1.	$AlCl_3$ miktarı, sıcaklık ve uygulama metodunun belirlenmesi	50

6.2.1.1.	Metal kutu içerisinde kaplama.....	51
6.2.1.2.	Alümina kröze içerisinde kaplama.....	52
6.3.	Emaye Yüzey İyileştirme İşlemi İçin Kullanılan Kompozisyonların Miktarının Belirlenmesi İçin Yapılan Testler.....	53
6.3.1.	Eluat iletkenlik analizi	53
6.3.2.	Eluatın kimyasal analizi.....	54
6.3.3.	Kimyasal korozyona dayanıklılık testleri	54
6.3.4.	Yüzey pürüzlülük testi	55
6.3.5.	Yüzeje gerilimi ve yüzey enerjisi testleri.....	56
7.	SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME.....	57
7.1.	AlCl ₃ Miktarının ve Uygulama Sıcaklığının Metal Kutu İçerisinde Kaplama Metodu ile Belirlenmesi.....	57
7.2.	AlCl ₃ Miktarının Alümina Kröze İçerisinde Kaplama Yöntemi ile Belirlenmesi .	58
7.3.	TS EN 14483–2 (H ₂ O Buharı)	64
7.4.	TS EN 14483–2 (Sitrik Asit, 100 °C, 2,5 saat)	68
7.5.	TS EN 14483–4 (NaOH, 80 °C, 24 saat).....	71
7.6.	Yüzey Etkisinin İncelenmesi.....	72
7.6.1.	Yüzey pürüzlülüğü	72
7.6.2.	Yüzey enerjisi.....	76
8.	GENEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER	80
	KAYNAKLAR.....	82
	ÖZGEÇMİŞ.....	84

SİMGE LİSTESİ

T_g	Cam geçiş sıcaklığı
y_v	Profil ukur derinliği
R_p	Maksimum profil tepe yüksekliliği
R_m	Maksimum ukur derinliği
R_y	Maksimum profil yüksekliliği
R_z	On nokta yüksekliliği
R	Pürüz büyüklüğünün ortalama değereri
R_a	Pürüzlülük ortalaması
R_q	Kare ortalama pürüz değerleri
θ	Temas açısı
Eluat	Saf suyun belirli bir sıcaklık ve sürede malzeme ile temas halinde bulundurulması sonucunda suya malzeme iyonlarının geçmiş halidir, birimi $\mu\text{m}/\text{cm}^2$ dir.

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.2 Fe – Fe ₂ O ₃ sisteminin faz şeması. (Wendel, 2005, Darken, Gurry, vd., 1945, 1946). 8	
Şekil 2.3 (a) Emaye kaplama ve çelik arasındaki ara yüzeyin şematik görüntüsü (Dietzel, 1963) (b) SEM görüntüsü (Hönig, 2003). 10	10
Şekil 2.4 Dendrit oluşumun şematik gösterimi (Eppler ve Epler, 2000) 11	11
Şekil 2.5 (A)Yüzde uzama (B) Porselen emaye sistemleri için sıcaklığa bağlı olarak basma ve çekme gerilim değişimi. (Wachtman ve Haber , 1993)..... 12	12
Şekil 2.6 Porselen emaye üretim prosesindeki temel aşamalar. (Wachtman ve Haber, 1993) 13	13
Şekil 3.1 Sıcaklık –hacim değişimi camı, katı ve sıvı haller arasındaki ilişki.(Paul, 1982)... 23	23
Şekil 3.2 (a) Sıralı halde kristal yapının, (b) Aynı bileşime sahip bir camın rast gele ağının şematik gösterimi. (Zachariassen, 1932) 24	24
Şekil 3.3 Sodyum silikat camının yapısının şematik gösterimi. (Zachariassen, 1932)..... 25	25
Şekil 3.4 Alkali silikat cam yapısında katyonik hareket olasılıklarının şematik gösterimi. (Waren, 1941) 26	26
Şekil 4.1 Gerçek yüzey görüntüsü. 30	30
Şekil 4.2 Geometrik yüzey görüntüsü..... 30	30
Şekil 4.3 Pürüzsüzlük ve dalgalılık profilleri görüntüsü..... 32	32
Şekil 5.1 Yüzey üzerinde sıvının oluşturduğu temas açısı. (Cartz, 1995, Tugrul, 1997) 37	37
Şekil 5.2 Bir molekül sıvıdaki kuvvetlerin diyagramı. 38	38
Şekil 5.3 (a) Cam üzerindeki bir damla su, (b) Temas açılı ölçümlerinin yapıldığı bir ramé-hart temas açılıölçeri (Goniometer). 40	40
Şekil 5.4 Temas açıları. 40	40
Şekil 6.1 Emaye üretim akış şeması 43	43
Şekil 6.2 Çelik levhanın hazırlanma kademeleri 44	44
Şekil 6.3 Metal kutu metodunda kaplama ile fırına koyulan emayenin şematik görünümü.... 52	52
Şekil 6.4 Numunenin askı sistemine monte edilmiş görüntüsü..... 53	53
Şekil 6.5 Warensortiment PCE-RT 1100 marka yüzey pürüzlülüğü ölçme cihazı görüntüsü. 55	55
Şekil 7.1 Eluat iletkenlik ($\mu\text{S}/\text{cm}^2$)- Çeşitli sıcaklıklarda metal kutu içerisinde kaplama metoduyla işlenmiş numuneler. 58	58
Şekil 7.2 Eluat iletkenlik ($\mu\text{S}/\text{cm}^2$)- Çeşitli sıcaklıklarda alümina kröze ile kaplama metoduyla işlenmiş numuneler. 59	59
Şekil 7.3 Emaye eluatlarının kimyasal analiz sonuçları: (a) Al içeriği (ppm) - İşlem grafiği, (b) B içeriği (ppm) - İşlem grafiği, (c) K içeriği (ppm) - İşlem grafiği, (d) Na içeriği (ppm) - İşlem grafiği, (e) Si içeriği (ppm) - İşlem grafiği. 63	63
Şekil 7.4 Ağırlık kaybı (g/m^2) – İşlem grafiği (H ₂ O Buhar). 64	64
Şekil 7.5 Eluate iletkenliği ($\mu\text{S}/\text{cm}^2$) – İşlem grafiği (H ₂ O Buhar). 65	65
Şekil 7.6 Titan beyazı örtü kaplaması emayelerinin TS EN 14483–2 testi eluat kimyasal kompozisyonları (H ₂ O Buhar)..... 67	67
(a) Al içeriği (ppm), (b) B içeriği (ppm), (c) Na içeriği (ppm), (d) K içeriği (ppm), (e) Si içeriği (ppm). 67	67
Şekil 7.7 Ağırlık kaybı (g/m^2) – İşlem grafiği (Sitrik asit, 100 °C, 2,5 saat). 68	68
Şekil 7.8 Titan beyazı örtü kaplaması emayelerinin TS EN 14483–2 testi eluat kimyasal kompozisyonları (Sitrik asit, 100 °C, 2,5 saat) (a) Al içeriği (ppm), (b) B içeriği (ppm), (c) Na içeriği (ppm), (d) K içeriği (ppm), (e) Si içeriği (ppm) 70	70
Şekil 7.9 Ağırlık kaybı (g/m^2) – İşlem grafiği (NaOH, 80 °C, 24 saat) 71	71
Şekil 7.10 Eluat İletkenliği ($\mu\text{S}/\text{cm}^2$)- İşlem (sadece ısıtılmış). 72	72
Şekil 7.11 R _a 'nin ortalama değeri- Isıtılmış numune numarası..... 73	73
Şekil 7.12 R _a 'nin ortalama değeri- Isıtılmış numune numarası. (0,01g AlCl ₃ kaplanmış). 74	74

Şekil 7.13 Sadece ısıtılmış ve 600 °C 0,01g AlCl ₃ kaplanmış numunelerin ortalama yüzey pürüzlülüğü değerleri	75
Şekil 7.15 Eluatın emaye yüzeyine etkisi (a) Pürüzsüz yüzey (b) Pürüzlü yüzey.....	76
Şekil 7.16 Yüzey enerjisi - İşlem (sadece ısıtılmış numuneler).	77
Şekil 7.17 Yüzey enerjisi – İşlem (ısıtılmış ve kaplanmış numuneler).	78

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 4.1 Şekil bozukluklarının düzenlenmesi (DIN 4760)	31
Çizelge 6.1 Astar emaye kimyasal bileşimi ve bileşim oranları	45
Çizelge 6.2 Üst kat emayenin kimyasal bileşimi ve bileşim oranları	46
Çizelge 6.3 T5/1 Frit kompozisyonu	47
Çizelge 6.4 Cihaz ölçüm aralığı- R_a ve R_z aralıkları.....	56

ÖNSÖZ

Tez çalışmalarım sırasında benden yardımlarını ve anlayışını hiçbir zaman esirgemeyen sayın hocam Prof. Dr. Mustafa ÇİĞDEM' e teşekkürlerimi borç bilirim.

Yüksek lisans tezimi farklı bir ortamda çalışmamı sağlayan Yıldız Teknik Üniversitesi AB Ofisi'nin destekleri ve değişim programına seçen değerli hocalarıma, bizlere bu imkanları sağlayan Sayın Dekanıma ve Bölüm Başkanına teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin deneysel kısmında fikirleriyle bana yardımcı olan TU Bergakademie' den Prof. Dr.-Ing. Heiko Hessenkemper, Heide Landfermann-Hessenkemper, Dr.-Ing. Sabine Höning, Dipl.-Ing. Kathrin Häußler' e, analizler esnasında her zaman yardımcı olan Sayın Kim. Tek. Angelika Seifert' a teşekkür ederim.

Okul hayatım boyunca maddi ve manevi desteğiyle her zaman yanımda olan sevgili aileme ve biricik arkadaşım Nilüfer EVCİMEN' e da sonsuz teşekkürler sunarım.

Aralık 2007

Met. Malz. Müh. Aylin ALTINBAY

ÖZET

Emayeler metal bir altlık üzerine camsı kaplama uygulanması sonucu elde edilen ürünlerdir. Dayanımı metal altığı sayesinde; korozyon ve aşınma dirençleri ise camsı kaplaması sayesinde oldukça yüksek olan bir malzemelerdir. Kullanım alanlarında çeşitli sıcaklıklardaki sıvılar, gazlar ve kimyasallarla temas halindedirler. Bu yüzden yüzeylerinin kimyasal dayanımlarının çok yüksek olması gerekmektedir.

Emaye üretimi sırasında yüksek kimyasal dayanıma sahip yüzeyler elde etmek için emayeye kimyasal dayanım artırıcı maddeler katılması gerekmektedir. Fakat bu maddeler emayenin ergime sıcaklığını arttırmakta ve üretimini ekonomik olmaktan çıkartmaktadır. Bunun yerine yüzeye kaplama yapmak daha ekonomik olmaktadır.

Çalışmanın amacı titan beyazı emayelerin kimyasal dayanımlarının yüzey kaplaması yapılarak arttırılmasını sağlamaktır. Bu amaçla daha önce TU BERGAKADEMIE FREIBERG-ALMANYA 'da camlar üzerinde denenip başarıya ulaşılmış olan $AlCl_3$ kaplamaları emaye üzerinde yine TU BERGAKADEMIE FREIBERG Cam Bölümü Laboratuvarlarında denenmiştir.

Çalışmada en iyi sonuçları veren olan $AlCl_3$ uygulama sıcaklığı ve miktarı belirlenmiş ve bu koşullarda kaplanan numunelere ilgili TS testleri uygulanmıştır. Ayrıca kimyasal dayanıma etki eden parametrelerden yüzey pürüzlülüğü ve yüzey enerjisi konuları etkileri araştırılmıştır.

600 °C 'de 0,022 g $AlCl_3$ kaplanma yapılarak en iyi sonuca ulaşılmıştır. Uygulanan TS testlerine göre kimyasal dayanımlarda yaklaşık %80 artma olduğu görülmüştür. Yüzey pürüzlülüğü ölçümleri sonucunda pürüzlülüğünün titan beyazı emayelerin kimyasal dayanımına etki etmediği sonucuna varılmıştır. Yüzey enerjisi ölçüm ve hesaplamaları sonucunda ise en düşük değerlere belirlenen sıcaklıkta ulaşılarak yüzey enerjisinin kimyasal dayanım üzerinde etkisi olduğu kanıtlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Emaye, $AlCl_3$ kaplama, yüzey pürüzlülüğü, yüzey enerjisi.

ABSTRACT

Enamels are the products which are obtained from the application of vitreous coatings to metal substrates. Their strength, and corrosion and abrasion resistance is high owing to metal substrate and enamel. In application areas they are in touch with liquids, gases and chemicals at various temperatures. Therefore, chemical durability of their surfaces has to be so high.

During enamel production substances, which increase the chemical durability, has to be added to enamel composition to have high durable surfaces. But these substances rise the melting temperature of the enamel. Hence production doesn't be economical. Instead of this, it is more economical to coat the surface of enamels.

The aim of this study is to increase the chemical durability of the titan white cover coat enamel with coating. With this aim AlCl_3 coatings, which was experienced before on glasses by TU BERGAKADEMIE FREIBERG-GERMANY, was experienced on enamels in TU BERGAKADEMIE FREIBERG Laboratories of Department of Glass.

In this study, coating temperature and the amount of AlCl_3 , which have gave the best result, was determined and TS tests were applied to these samples. Also parameters, which affect the chemical durability, surface roughness and surface energy effects, were investigated.

The best results were gotten at 600 °C with 0,022 g AlCl_3 coating. According to TS tests, there was 80% increase in chemical durability. At the end of surface roughness measurements, it was determined that roughness doesn't affect the chemical durability of the titan white cover coat enamels. At the end of surface energy measurements and calculations the lowest values were obtained in determined conditions and it was proved that surface energy is effective in chemical durability.

Keywords: Enamel, AlCl_3 coating, surface roughness, surface energy.

1. GİRİŞ

Porselen emayeler metal bir altlığa uygulanıp; sürekli, yapışkan ve koruyucu bir kaplama oluşturmak için yüksek sıcaklıkta ergitilen inorganik bir kaplama malzemesidir. Porselen emayeleri tarif etmek için kullanılan diğer terimler; cam kaplamaları veya astarları, camsı emayeler veya kaplamalar, yüksek sıcaklık kaplamaları, seramik kaplamalar veya sadece emayeler şeklindedir. Bu terimlerden bazıları organik boyalar gibi başka malzemelerle kolaylıkla karıştırılabilir veya sadece amorf kaplamalar oldukları gibi çok sınırlı tanımlar yapılabilir. Hâlbuki porselen emayeler genellikle sadece amorf bir fazdan çok daha fazlasını içerirler, bu nedenle solüsyon olarak sınıflandırılırlar. Porselen emayeler “belirli malzemeleri süspansiyon içinde tutan aşırı soğumuş solüsyonlar veya camlardır”. Bu belirli malzemeler genellikle doğada koloidal şekilde bulunur ve renk oksitlerini, opaklaştırıcıları ve gazları içerirler. Bu malzemeler kaplamaya uygulamadan önce katılır ya da kaplamanın metal üzerinde ergitildiği ısıtma prosesi sırasında oluşturulabilir. (Wachtman ve Haber, 1993)

Emayeler kullanımına göre ikiye ayrılırlar:

- 1- Astar emayeler (Ground coat)
- 2- Üst kat emayeler (Cover coat)

Astar emaye metale doğrudan uygulanır ve asıl görevi metale yapışmayı sağlamaktır. Çelik altlıklar için bu astar emayeler genellikle siyaha yakın derecede koyu bir renktir ve yapışmayı sağlama amacıyla ergimiş kobalt, nikel veya bakırın oksitlerini içerirler. Örneğin; mutfaklarda kullanılan fırın boşluğunun içindeki koyu kaplama bir astar emayedir. Üst kat emayeler ise açık renklidir ve astar emayenin üzerine, istenilen yüzey özelliklerini sağlamak amacıyla uygulanır. İstenilen bu özellikler renk, parlaklık, korozyon ve aşınma dayanımını içerir.

Porselen emaye kaplama kalınlığı kullanım amacına göre 25 veya 50 µm ‘den birkaç milimetreye kadar değişebilir. Porselen emayelerin metal üzerinde ergitildiği sıcaklıklar çelik için 760–930 °C arasındadır. (Wachtman ve Haber, 1993)

Porselen emayeler pek çok uygulama için çok yönlü, ucuz kaplamalardır. Bu uygulamalardan bazıları, büyük ve küçük ev aletleri, endüstriyel depolar, proses kazanları, ısı değiştircileri ve mimari panellerdir. Porselen emayelerin yüksek korozyon ve aşınma dayanımı çoğu geleneksel kaplanmamış çelik ve diğer metallere göre büyük avantaj sağlar. Yüksek sıcaklıklara dayanabilme yeteneğinden dolayı bu uygulamaların çoğu için porselen emayeler organik kaplamalara göre çok üstündürler.

Bu çalışmada çelik levhalar üzerinde önce astar emaye daha sonra titan beyazı üst kat emaye uygulanmıştır. Elde edilen titan beyazı emayelerin kimyasal dayanımlarını artırmak amacıyla çeşitli oranlar ve sıcaklıklarda alüminyum tri klorür ($AlCl_3$) değişik kaplama metotları ile kaplanmıştır. Kaplanan numunelerin kimyasal dayanıklılıkları karşılaştırılarak en iyi sonucu veren numuneler belirlenmiş ve bunların başarı yüzdesi yapılan TS standartlarındaki testlerle gösterilmiştir. Ayrıca kimyasal dayanıma etki eden parametrelerden yüzey pürüzlülüğü ve yüzey enerjisi konuları etkilerini araştırmak amaçlı deneyler de yapılmıştır.

2. PORSELEN EMAYELER

Porselen emaye, metal altlık üzerinde sürekli, yapışkan ve koruyucu bir kaplama oluşturmak için yüksek sıcaklıkta ergitilerek uygulanan inorganik kaplama malzemesidir. Porselen emayeleri tanımlamak için kullanılan diğer terimler ise cam kaplama ya da astar, camsı (vitreous) emayeler ya da kaplamalar, yüksek sıcaklık kaplamaları, seramik kaplamalar ya da sadece emayelerdir. (Wachtman ve Haber, 1993)

Porselen emayeler genellikle bir amorf fazdan daha fazlasını içerir, bundan dolayı çözeltiler olarak sınıflandırılır. Porselen emayeler “süper soğutulmuş çözeltiler ya da belirli malzemeleri süspansiyonla tutan camlardır”. (Andrews, 1961) Bu belirli malzemeler genellikle doğada koloidaldir ve renk oksitleri, opasifiyerleri ve gazları içerir. (Burns ve Bradley, 1955) Bu malzemeler uygulanmadan önce kaplamaya eklenebilir ya da kaplamanın ergitilerek metalle birleştiği ısıtma prosesinde oluşturulabilir. (Wachtman ve Haber, 1993)

2.1. Porselen Emaye Kaplama Türleri:

Porselen emaye kaplamaların türleri, klasik emayeleme, doğrudan emayeleme, tek seferlik pişirmede iki tabaka halinde emayeleme olarak sınıflandırılabilir.

2.1.1. Klasik emayeleme

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

2.1.2. Doğrudan emayeleme

Astar kat emaye tabakası ortadan kaldırılır ve metal altlığa sadece üst kat kaplama emaye uygulanır. Bu işlemin daha ekonomik olması için karbonsuzlaştırılmış (C serbest < %0,004) çelik levha yerine kimyasal özellikleri geliştirilmiş nikel kaplamalı çelik kullanılmalıdır.

2.1.3. Tek seferlik pişirmede iki tabaka halinde emayeleme

İşlem önceden ayarlanmıştır. Asitle yıkama–yıkama ve kurutma işlemleri sonrasında ince bir astar tabakanın metal altlık üzerinde biriktiği varsayılır. Herhangi bir ara yakma kademesi olmadan üst kat kaplamayla kaplanan emaye tek seferde birlikte pişirilir. (Alexandru, 2004)

2.2. Porselen Emayelerin Genel Özellikleri

Emayenin kimyasal bileşimi uygulanan yüzeye ve son üründe geliştirilecek özelliklere göre değişir. [5]

Bir örnekle açıklanırsa porselen kaplama alt tabakayı geçirimsiz hale getirir, mekanik olarak daha güçlü, aşınmaya ve çizilmeye karşı daha dayanıklı yapar, kimyasal dayanımı artırır, daha hızlı temizlenebilir ve bunlara ilave olarak estetik bir görünüm kazandırır. (Uhlmann ve Kredeil, 1983)

Porselen emayelerin estetik özellikleri arasında pürüzsüzlük, parlaklık, renk ve renk stabilitesi, birbirine benzerlik ve sağlamlık vardır. (Wachtman ve Haber, 1993)

Porselen emaye kaplama, metal altlık ve kaplanacak kısmın tasarımı porselen emayenin mekanik ve fiziksel özelliklerine katkıda bulunur. Fakat porselen emaye camsı olduğu için camın özelliklerini göstermektedir. Daha ince kaplamaların geliştirilmesi taban metalin mekanik özelliklerinin rolünü, daha fazla esneklik, daha az kırılabilirlik ve daha fazla çentik dayanıklılığı sağlayarak arttırmıştır. Kalınlıklarına bakılmaksızın porselen emayeler hem önemli aşınma ve çizilme dayanıklılığı sunarken metal altlığın sağlamlığına da katkıda bulunur.

Ani ve sert sıcaklık değişiklikleri porselen emayeleri etkilemez. Donma sıcaklığından yüksek sıcaklık değerlerine geçişte porselen emayeler mükemmel ısı özelliklerine sahiptir. Isıl kararlılığı ve ısı şok direnci yüksek olduğundan porselen emayeler ısı ile ilgili uygulamalar için uygun bir kaplamadır. Porselen emayenin ısı özellikleri, değişen sıcaklık koşulları altında alt metalin genleşmesine ve çekmesine dayanan bir kaplama sunmaktadır.

Camın soy, geçirmez olma özellikleri porselen emaye kaplamayı iyi bir elektrik yalıtkanı haline getirir. Alt metal olarak çelik kullanıldığında, elektrik iletkenliği için metalin seçilen bazı alanları kaplanmamış olarak bırakılabilir. Birim alan başına elektrik rezistansı porselen emayenin bileşiminin ve kalınlığının bir işlevidir. Hem elektrik rezistansı hem de elektrik iletkenliği porselen emaye kaplama sistemlerinde sağlanabilir. [6]

Genel olarak tüm emayeler dayanıklılık özellikleri, hijyen ve toksik olmama, kolay temizleme, görünüm, renk dayanıklılığı gibi özellikleriyle çevreye uyum sağlar. Yangına, soğuğa ve sığağa, ısı şoka, ortam sıcaklığında asit ve alkali aşınmasına, organik çözücülere ve atmosferik etken maddelerine karşı dayanıklıdır. [5]

2.3. Porselen Emayelerin Uygulama Alanları

Günümüzde emayelenmiş çelik, çoğunlukla karmaşık malzemeler ve geliştirmekte olan teknikler kullanılarak yüksek teknoloji prosesi haline gelmiştir. Emayelenmiş ürünler farklı alanlarda; özellikle mimari, endüstriyel ve dekoratif uygulamalarda kullanılmaktadır. [1]

2.3.1. Mimari uygulamaları

Emayelenmiş çelikler mimari açıdan; istasyonlar, hava alanları, metro istasyonları ve diğer binalar gibi kamu alanların içlerinde duvar kaplaması ya da asma tavanlar, bölmeler ve asansörler gibi, yanmazlık özelliği ve temizlemesi kolay bir malzeme olduğundan tercih edilmektedir.[5] Anti-bakteriyel özelliklerin, nem dayanıklılığın ve temizleme kolaylığının çok önemli olduğu hastanelerde kullanılmaktadır.

Emayelenmiş çelik ayrıca, hava koşullarına ve ultraviyole ışınlar (UV) karşı dayanıklı, hafif olduğu ve dekorasyon için gerçekten sınırsız kapsam sunabildiği binaların kaplanmasında kullanılmaktadır. [1]

2.3.2. Genel sanayi uygulamaları

Emayelerin mükemmel özellikleri arasından özellikle hijyen özellikleri ve aşınmaya karşı dayanıklı olmaları, onların yemek pişirme aletleri, çömlekler ve tavalara, banyo küvetleri ve sıcak su ısıtıcıları gibi ev uygulamaları için ideal bir seçim haline getirir. [5]

Ayrıca emayelenmiş çelik en korozif ortamların bulunduğu endüstriyel proseslerde bile yer alır. Kimyasal ürünlere, fermentasyona ve aşırı sıcaklıklara karşı dayanıklılığına göre, silolarda, kimyasal reaktörlerde, su depolarında, su arıtma istasyonlarında ya da ısı değiştiricilerinde kullanılabilirler. [1]

2.3.3. İletişim uygulamaları

Emayeler bina içi ve bina dışı sinyalizasyon ve iletişim için ideal bir çözümdür. Emaye malzemelerin yüzeyi şehir kirliliğinden, havadan ya da UV' den zarar görmez. Yangına karşı dayanıklıdır ve dekoratif amaçlar için geniş uygulama alanları bunları en karmaşık grafik kreasyonları için mümkün olan en iyi malzemeler haline getirir. [1]

2.4. Emayeleme Esasları

Porselen emayeler metal altlık üzerine uygulanan seramik kaplamalardır. Metaller yapışmada seramiklerden büyük ölçüde farklı oldukları için bu kaplamaları göz önünde bulundururken yeni bir faktör sunulur; seramik kaplama ve metal arasında ara yüzey ve iki malzeme arasındaki yapışmanın geliştirilmesi. Yani seramik kaplama sadece koruyucu ve estetik olarak hoş bir yüzey oluşturma görevini görmez aynı zamanda alt tabakaya etkili şekilde yapışır. Bundan dolayı porselen emaye kaplamaları ele almadan önce emayeler ve metal alt tabakalar arasındaki yapışma olayını ve kaplama için gerekli olan şartları göz önünde bulundurulmalıdır. (Uhlmann ve Kredeil, 1983)

Bileşim uygun bir sıcaklıkta homojen, viskoz bir cam olacak şekilde ergitilmelidir. Sıcaklık gövde oluşması için gerekli olan sıcaklığa uygun olacak ya da alt tabakanın bozulmasının meydana gelmediği düşük bir sıcaklık değerinde olmalıdır.

Ergitme sırasında ve ergitmeden sonra kaplama, ara yapışma tabakası oluşturmak için alt tabaka ile tepkimeye girmelidir. Bu tepkimeyi gerçekleştirmek için yapıştırıcı oksitler denilen kaplama parçaları porselen emayelere eklenebilir. Bu eklemede doğru etkileşim miktarının belirlenmesi gereklidir. Eğer çok az ise kaplama düşecek, çok fazla ise gövdenin ya da kaplamanın bileşimi aşınacaktır. (Eppler ve Eppler, 2000)

Yapışma emayelemede temel bir prosestir. Ayrıca ısıl genişleme kuralları ile kaplamaları alt tabakaya sabitleme de göz önünde bulundurulmalıdır.

Piştirilen malzemeyi soğutmada tüm kaplama alt tabakayla temas halindedir. Eğer kaplamanın ve alt tabakanın genişleme katsayıları birbirine yeteri kadar yakın değil ise, gerilme ve gerilmeler meydana gelecektir. Bu durum pul pul dökülme (spalling) ya da çatlama gibi hatalar ile sonuçlanacaktır. Kaplama ve alt tabakanın genişleme katsayılarının birbirine yakın olması istenmesine rağmen bunlar aynı olmamalıdır.

Seramik kaplamalar çekme gerilmelerinden ziyade basma gerilmelerinde daha güçlüdür. Bundan dolayı kaplama basma kuvveti etkisinde olmalıdır. Bunu yapmak için alt tabakanın ısıl genişleme katsayısından daha düşük katsayıya sahip bir kaplama seçilmelidir. Soğuma esnasında kaplama alt tabakadan daha az küçülür ve bundan dolayı alt tabaka sıkışır. Son olarak kaplamanın düşük bir yüzey gerilimi olması gerekir ki böylece alt tabaka üstünde aynı şekilde dağılabilir ve kenarlardan ya da deliklerden sızmaz. (Rado, 1969)

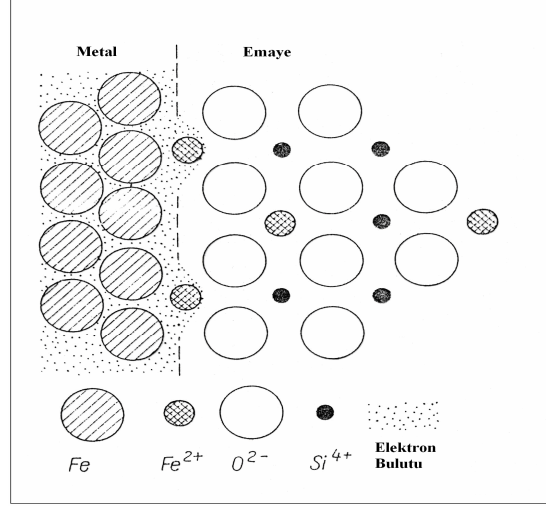
Emayeleme ilkelerini anlamak için ilerleyen bölümlerde yapışma ve ısıl genişleme etkileri araştırılmıştır.

2.4.1. Yapışma

Emayelemenin 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. Bu süreklilik hem emaye kaplamanın hem de metal altlığın ara yüzeyinde bir metalin oksidi tarafından ıslatılmasıyla gerçekleştirilir. Sonuçta oksit benzeri bir geçiş tabakası meydana gelir. Bu oksit, camda çözelti halinde bulunduğu metal tarafından indirgenmeyen bir oksit olmalıdır. Demir alt tabakalar için bu oksit demir oksittir (FeO). (Pask, 1971)

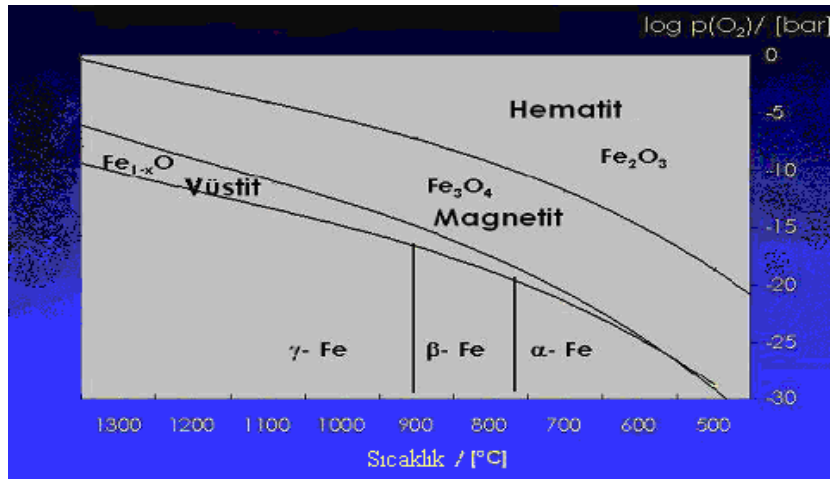
Kimyasal ya da oksit tabaka teorisine göre, kimyasal reaksiyonlar ara yüzeyi değiştiren; metal ve seramik arasında bir geçiş bölgesi oluşumu ile sonuçlanabilen çözünmeyi, redoksu, ara yüzey difüzyonu ve çökelmeyi içerir. Teori, metal fazının en düşük değerli valans oksidi

bulduğunda kimyasal bir bağlamanın olduğunu belirtir. Kimyasal bir bağ, ara yüzeyde kimyasal potansiyeller veya aktiviteler bakımından dengeye ulaştığı zaman meydana gelir. Metal oksit tabaka ara yüzeyde oluştuğunda ara yüzeye yakın olan cam metal oksitlerle ıslatıldığı zaman cam-metal bağı meydana gelecektir. (Lupescu vd. 1997, Ritchie vd. 1983) Bu durum Şekil 2.1' de şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.1 Metal ve emaye kaplama arasındaki ara yüzeyde demir etkileşiminin şematik görünümü. (King, 1959)

İyi bir yapışmanın sağlanması için demir oksit tabakası gereklidir. (Dietzel, 1963) Ana fazlar, yapışmayı arttıran magnetit ve yapışmayı azaltan hematit olmalıdır. Ara oksit tabakasının kalınlığı önemlidir. (Wendel, 2005) Şekil 2.2' de Fe – Fe₂O₃ sisteminin faz şeması görülmektedir. Ayrıca üç önemli demir oksidin kararlı olduğu alanlar da Şekil 2.2' de yer almaktadır.



Şekil 2.2 Fe – Fe₂O₃ sisteminin faz şeması. (Wendel, 2005, Darken, Gurry, vd., 1945, 1946)

Ayrıca, emaye ve metalik matrisin yapışmasını analiz etmek için kullanılan elektrolitik teori ve dendritik teori gibi başka teoriler de vardır.

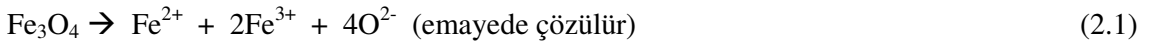
Demir alt tabakalara yapışma metalik malzemelerin mekanik bağlanması ile açıklanabilir. Önemli faktörler demir yüzeyin pürüzlülüğü ve çoğunlukla kobalt oksit (CoO) ya da nikel oksit (NiO) gibi yapışma oksitlerinin indirgenmesinin neden olduğu elektrolitik korozyondur.

Dietzel demir oksit Fe_3O_4 ' nin çok ince bir tabakasının yapışmayı sağladığını bulmuştur. Bu tabaka demire ve emayeye çok iyi yapışmıştır. (Dietzel, 1963) Ayrıca yapışma işleminin kimyasal, mekanik ve elektrokimyasal tepkimenin bir ürünü olduğunu bulmuştur.

Yıllardır, kobalt oksit, nikel oksit ve bakır oksit gibi belirli kolaylıkla indirgenebilen iyonları seramik kaplamaya eklenmenin emaye kaplama ve metal arasında yapışmayı kolaylaştırdığı bilinir. Bu oksitler, özellikle CoO, hem altlığın hem de kaplamanın, metalin oksidi ile ıslatılmasının kararlı hale getirilmesine ve başarılmasına büyük ölçüde katkıda bulunur.

İlk olarak, başlangıçtaki oksit bir kez kaldırıldığında, CoO gibi kolaylıkla indirgenen bir oksidin varlığı, ıslanma gerçekleşene kadar seramik kaplamada altlığın çözünmesini kolaylaştırır. (Eppler ve Eppler, 2000)

Pişirme prosesi sırasında astar emaye ergir. Bu ergime demir yüzey üzerindeki demir oksit tabakasını çözer. Tepkimeler Eşitlik 2.1 ve 2.2'de gösterilmiştir.



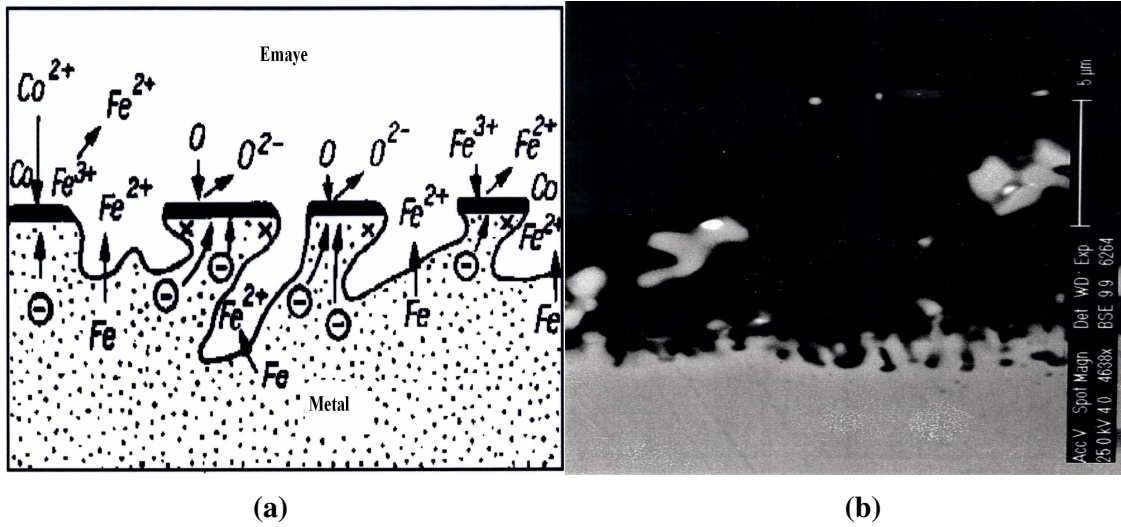
Demirin kobaltla tepkimesi Eşitlik 2.3' deki gibidir.



Daha sonra metalik demir emayedeki kobalt oksiti metalik kobalta indirger. Camda bulunan NiO ve CoO' da cam, demir ile temas ettiği zaman indirgenebilir. (Eppler ve Eppler, 2000) Eşitlik 2.4 ve 2.5' de indirgenme reaksiyonları yer almaktadır. (Dietzel, 1963)

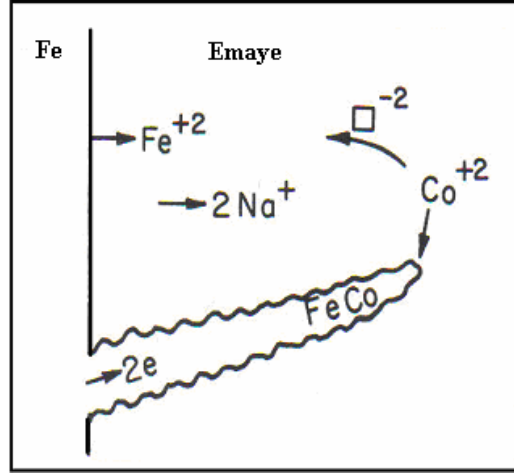


Demir ve kobalt arasında emaye ergidiğinde galvanik bir element meydana gelir. Bu durumda demir negatif hale gelirken kobalt pozitif kutup olur. Böylece ergime ile demirden kobalta bir akım meydana gelir. Bu galvanik akım ile açılı oyuklar oluşur. Bunların içerisine emaye dolar ve mekanik olarak tutulur. Sonuç olarak yapışma mekanik, kimyasal ve elektrokimyasal tepkimelerin birleşim mekanizmaları ile sağlanır. (Dietzel, 1963) Şekil 2.3' de bu durum gösterilmektedir.



Şekil 2.3 (a) Emaye kaplama ve çelik arasındaki ara yüzeyin şematik görüntüsü (Dietzel, 1963) (b) SEM görüntüsü (Hönig, 2003).

Islatma ilk olarak başarılıdıktan sonra, ileri tepkime kobalt metalin önce ara yüzeyde bir tabaka olarak daha sonra Şekil 2.4' de görüldüğü gibi kaplanın içerisinde genişleyen metalin yüzeyinde dendritler olarak çökmesi ile sonuçlanabilir.



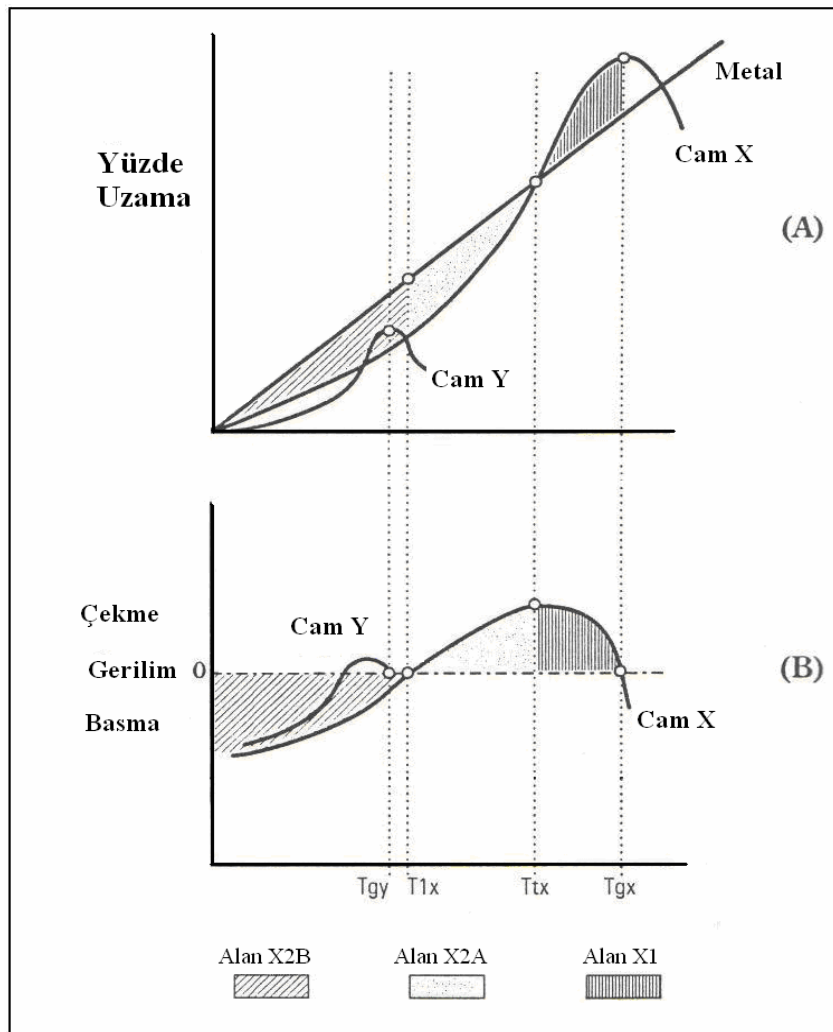
Şekil 2.4 Dendrit oluşumun şematik gösterimi (Epler ve Epler, 2000)

2.4.2. Isıl genleşme

Isıl genleşme katsayısı büyük ölçüde kimyasal bileşim ile belirlenir. Genleşme katsayısı $8 - 14 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ dir. Böylece cam her zaman basma gerilmesi altındadır. Cama benzeyen porselen emaye basma gerilimi çekme geriliminden çok daha güçlüdür. Bu nedenle soğutma esnasında kaplamanın basma geriliminde olmasını sağlamak için porselen emaye kaplamanın genleşme katsayısının metal altlığın genleşme katsayısından daha düşük olması gerekir. Gelişmesine izin verilen basma gerilmesi artma miktarı dikkatli bir şekilde kontrol edilmelidir. Eğer çok fazla olursa keskin yarıçaplarda kırılma meydana gelebilir. Aşırı basma gerilimi özellikle sadece tek yüzeyi kaplı metal alt tabaka ya da iki yüzeyde eşit olmayan kaplama kalınlığında eğilme eğiliminin artmasına neden olabilir. Bundan dolayı artık basma gerilmesi cihaz parçaları ve mimari paneller gibi uygulamalarda düşük olmalıdır. Diğer taraftan artık kaplama gerilmeleri ısıl şok ya da eğilme ile oluşan hatalara maruz kalan parçalarda yüksek tutulmalıdır.[6]

Isıl şok dayanımı ile ilgili olan önemli faktörler porselen emaye kalınlığı, cam-metal bağı, oda sıcaklığında meydana gelen gerilmeler ve camın çekme dayanımı ve camın elastiklik modülüdür. İnce kaplamalar yüksek ısıl şok dayanımı için en iyisidir. Güçlü cam-metal bağı ve yüksek cam çekme mukavemetine sahip porselen emaye kaplamalar aynı zamanda ısıl şok hatalarına karşı daha az hassastır.

Oda sıcaklığında ortaya çıkan gerilmelerin ısı şok direncini nasıl etkilediğini anlamak için bu gerilmeleri etkileyen üç ana faktör açıklanmalıdır. Bu üç faktör çeliğin eğriliği ya da düzlüğü, çelik ve emaye arasındaki ısı genleşme katsayıları farkı ve cam geçiş sıcaklığıdır (T_g). Yüksek eğime sahip olan alanlar maksimum gerinim sergiler ve genellikle konveks yüzeylerde hata gösterirler. Konveks yüzeyler ya da köşeler çoğunlukla ince emaye tabakalarından oluştuğundan bu bölgeler daha hassastır. Ara yüzeye dik asıl gerilme, T_g ' nin altındaki sıcaklık aralıklarında iki malzeme arasındaki diferansiyel çekmeden kaynaklanır. T_g ' nin üstünde cam bu ısı gerilmelerden kurtulmak için gevşeyebilir.



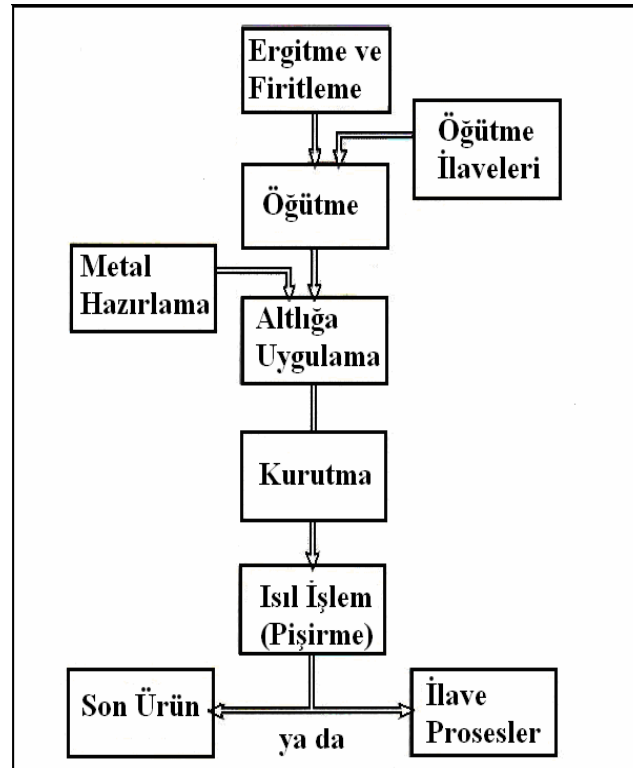
Şekil 2.5 (A) Yüzde uzama (B) Porselen emaye sistemleri için sıcaklığa bağlı olarak basma ve çekme gerilim değişimi. (Wachtman ve Haber , 1993)

Oda sıcaklığında porselen emaye kaplamada meydana gelen gerilme değişimi Şekil 2.5 (A)' da gölgeli alan ile gösterilmiştir. Cam X için üst bölge (Alan X1) camı çekme gerilmesinde ve alt bölüm (Alan X2) basma gerilmesindedir. Maksimum çekme gerilmesine T_{tx} sıcaklığında

ulaşılır ve sıfır gerilme T_{1x} sıcaklığında meydana gelir. Sıcaklık ile gerilmedeki değişiklik Alan X_2 eksi Alan X_1 ile temsil edilen çekme gerilmesi ile bulunan toplam basma gerilimidir. Bu örnekte, Alan X_2 , X_1 'den daha büyüktür, bundan dolayı ortaya çıkan gerilim basma gerilimidir. Altlık ve kaplama arasındaki ısı genleşme katsayıları farkı fazla olduğunda her zaman daha fazla bir gerilme meydana getirmez. Y camı, X camından daha düşük ısı genleşme katsayısı ile gösterilir ama daha düşük T_g ' den dolayı Y camı daha düşük bir sıcaklığa kadar, oda sıcaklığında birikmiş gerilmenin her iki cam için neredeyse aynı olmasına rağmen herhangi bir gerilme meydana getirmeye başlamaz.

2.5. Emayeleme Prosesi

Proses çeşitli metotlar ile uygulanan bir ya da daha fazla emaye tabakalarının yüksek sıcaklıkta ($830\text{ }^{\circ}\text{C}$) pişirilmesinden oluşur. Yüksek sıcaklıkta pişirme sonucu emaye ile metal altlık arasında ergime meydana gelir ve birlikte yeni kararlı bir malzeme oluşur. (Andrews, 1961) Porselen emaye ürünlerin üretimindeki ana aşamalar Şekil 2.6' da gösterilmektedir.



Şekil 2.6 Porselen emaye üretim prosesindeki temel aşamalar. (Wachtman ve Haber, 1993)

Tüm porselen emayeleme prosesi ergitme (smelting) ve fritleme (friting), malzemelerin yaş veya kuru öğütülmesi, metal altlığa uygulanması ve sonraki pişirme işlemidir. Bu aşamaların

her birisinin bitmiş ürünün son özelliklerinde doğrudan etkisi vardır. Bağlanma derecesi, rengi, aşınma ve korozyon dayanımı, yansıtabilirlik, parlaklık ve porselen emaye kalınlığı bu özelliklerden bazılarıdır. Ayrıca son özellikler metal türünden, üretim metodundan ve ön işlem proseslerinden etkilenir.

Ergitme ve fritleme işlemleri frit tedarikçisi tarafından yapılır ve bu cam ince tabaka ya da toz halinde emayeleme yapan firmalardan sağlanır. Öğütme prosesi friti uygulamadan önce diğer parçalarla birleştirmek için emayeleme tesisinde yapılır. Öğütme uygulama metoduna bağlı olarak yaş ya da kuru yöntem kullanılarak yapılabilir. Metalin üretimi ve temizlenmesi emaye tesisinde yapılır bunları uygulama ve sonraki pişirme işlemleri takip eder. (Wachtman ve Haber, 1993)

2.5.1. Ergitme ve fritleme

Ergitme cam yapısına benzer bir yapı elde edinceye kadar emaye bileşimine giren ham maddelerin ergitilmesi olarak tanımlanır. Üniform bir cam yapının elde edilmesi için önceden belirlenmiş mineral ve kimyasal hammaddelerin doğru tartılması ve karıştırılması, ergitme ünitesinde uygun ısıtma hızlarının ve ısı dağılımının belirlenmesi gerekmektedir. Ergitme işlemi yığınlar halinde ya da sürekli olarak 1150 ve 1350 °C sıcaklık aralığında ergiticilerde yürütülür ve bunu su verme (quenching) işlemi izler. Ergimiş cam öğütmeyi kolaylaştırmak için ya su ya da silindir ile soğutulur. Porselen emaye frit üretiminde hem sürekli hem de yığın ergiticiler kullanılır. (Wachtman ve Haber, 1993)

Porselen emaye fritler genel olarak alkaliborosilikat camlarıdır. Ayrıca istenilen özelliklere göre kimyasal oksitler ilaveleri yapılabilir.

2.5.2. Porselen emayenin öğütülmesi

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

Emaye bilyeli değirmende öğütülerek hazırlanır. Bilyeli değirmenler, çelik gövdeli silindirlerdir. Bu silindirlerin içi çeşitli çaplarda bilyelerle doldurulmuştur. Değirmen döndüğü sürece içerisindeki bilyelerin hareketiyle öğütme işlemi sürer. Ancak, çelik değirmenin içi, bilye ve hammadde hareketiyle aşınacaktır. Aşınarak hammaddelerin içerisine karışan çeliğin emayeyi bozmasını önlemek amacıyla değirmen iç yüzeyi özel tuğlalar ve örgü taşları ile örülmüştür. Değirmenlerin içi; sileks taşı, porselen, steatit, sinterlenmiş alüminalı seramik ile örülmüştür. Değirmen içi ve bilyeler aynı malzemeden seçilmelidir. (Eppler ve Eppler, 2000)

2.5.3. Porselen emayeleme için çelik seçimi

Çelik seçim ölçütleri, bileşenin kullanım ömrüne ve çeliğin üretebilirliğine dayanır. Emayelenebilme, şekillenebilme, eğilme dayanımı ve pişirmeden sonraki dayanımı göz önünde bulundurulması gereken önemli özelliklerdir.

Emayelenebilme; çeliğin kaplanabilme ve kaplamada kalite hatası olarak düşünülebilecek durumlar yaratmadan 870 °C' e yakın sıcaklıkta pişirilebilme kapasitesidir.

Şekillenebilme; çelik levhanın kırılma olmadan istenilen şekillere girebilmesidir. Şekillenebilme seçimi proses için önemlidir. Çünkü emayeleme işlemi için belirlenen çelik türleri derin çekilemeyebilir.

Çelikte yüksek sıcaklıklarda ısıtma işlemi sonrasında kalıcı deformasyon ya da eğilme gibi hatalar meydana gelebilir. Bazı çelik levhalar porselen emaye fritlerin kürlenme (curing) sıcaklıklarına ısıtıldıkları zaman daha iyi eğilme dayanımı gösterir. Eğilme dayanımı çeliğin ısıtıldığı ferrit fazından östenit faza geçiş sıcaklığına bağlıdır. Eğilme, üretilen emayelerin boyutsal eşitliğinin sağlanmasını yönlendirir ve eğer üründe uygulama esnasında boyut değişimi gerçekleştirilirse porselen emaye kaplama esnek olmadığı için zarar görebilir.

Eğer porselen emaye ürünün yapısal bileşeninin bir parçası olacaksa ya da ürün yüke maruz kalacaksa emayenin pişirmeden sonraki dayanımı göz önünde bulundurulmalıdır. Pişirmeden

sonraki dayanım emaye pişirmesi sırasında meydana gelen kritik gerinme tane büyümesi ile azalacaktır. Çeliğin kimyasal bileşimi ve bölgesel basma sırasında üretilen kısımda sınırlandırılmış gerinme miktarı kritik gerinme tane büyümesini meydana gelmesi için gerekli olan sıcaklığı etkileyecektir. [3]

Çelik külçe ya da sürekli döküm, dinlendirilmiş çelik ve sıcak ya da soğuk haddelenmiş çelik olabilir. Çelik kalınlığı değişebilir. Porselen emaye endüstrisinde düz haddelenmiş karbon çeliklerinin beş farklı türü kullanılmaktadır. Bunlar emaye sacı, ekstra düşük karbon çelikler ve soğuk haddelenmiş çelikler, ihtiyarlamaya dayanıklı çelikler ve astarlı sac emayeleridir. [8]

Geleneksel emaye levhaları şartları aşağıda belirtilmiştir:

- Karbon yüzdesi düşük olmalıdır. Karbon yüzdesi yüksek olan levhalarda siyah lekeler, gaz çıkışı ve balık pulu atmaları meydana gelir.
- Kompozisyon C < %0,09, Si, S, P < %0,05, Cu < 0,35 %, Cr < %0,3 içerikli olmalıdır. (Hönig, 2003)
- Alümina ile söndürülmemiş olmalıdır. Alümina içeren levhalar kolaylıkla hidrojen tutarlar ve bu nedenle balık pulu hatasına yol açarlar.
- Homojen ferritik – perlitik yapı olmalıdır. (Hönig, 2003)
- Levhanın bünyesinde cüruf parçacıkları, yabancı cisim kalıntıları, çekme izleri ve yüzey hataları bulunmamalıdır.
- Preste işlemeye ve kaynak yapmaya elverişli olmalıdır.
- Yüzeyi ekonomik olacak bir süre içinde banyolarda temizlenecek nitelikte olmalıdır.

Çeliğin bileşimi son özelliklerin kontrol edilebilmesi için çok önemlidir. Karbon miktarının en aza indirilmesi kaliteli porselen emayeleme için uygun çelik seçiminde en önemli durumdur. Metal ile emaye arasında pişirme esnasında bir bağ oluşabilmesi ve hatasız bir emaye tabakası elde edilebilmesi için bazı şartlar gerekmektedir. Bileşimlerindeki karbon miktarı ağırlıkça %0,1'in üzerinde olan çelik tiplerinin üzerinde hatasız bir emaye tabakası elde etmek güçtür. Hatasız bir yüzey elde edebilmek için çelik bileşimindeki azot oranının fazla olmaması gerekir.

Karbon oranı, hafif çelikte %0,2' den %0,1' e ve emayelemiş çelikte %0,005' den sıfıra düştüğünde yüzey kalitesinde önemli bir iyileşme görülür. %0,002 – 0,003 karbon aralığındaki düşük karbon çelikleri emaye kaplamalar için uygundur.

2.5.4. Metal altlığın hazırlanması

Emayeleme prosesinde önce çeliğin yüzeyinin üniform şekilde ve iyice hazırlanması gerekir. Yüzey hazırlama alkali temizleme, kum ya da yumru aşındırıcı püskürtme (shot blasting) veya asitle aşındırmadan oluşabilir. Temizleme ve aşındırma aşamaları sırasıyla sıcak alkali deterjanları ve sıcak sülfürik asit kullanarak yapılabilir.

Emayeleme işlemi yapılmadan önce mamul yüzeyinin şekillendirme işlemi esnasında kullanılan yağdan ve diğer kirlere arındırılması gerekir. Bu işlem peş peşe sıralanmış kaynar haldeki alkali ortamlarda gerçekleştirilir. Daha sonra %5-12 arası H_2SO_4 içeren ve 60-75 °C sıcaklığındaki asidik çözelti ortamında yüzeyin aşınması sağlanır. Asitle muamele neticesinde yüzeyde bir malzeme tahribatı gerçekleştirilir. [2]

2.5.5. Porselen emayenin metal altlık üzerine uygulanma metotları

Porselen emayenin metal altlık üzerine uygulanma birkaç metot kullanılarak gerçekleştirilebilir. Bu metotlar iki temel kategoride kuru ve yaş metot olarak toplanabilir. Yaş uygulama metodu daldırma, akımla kaplama, yaş püskürtme ve elektrostatik yaş püskürtme gibi yöntemleri içerir. Kuru uygulama metotları ise dökme demir üstüne eleme, serpme ve çelik levha üstünde kuru elektrostatik püskürtme gibi yöntemleri içerir.

Daldırma, püskürtme, elektrostatik ve vakum teknikleri uygulanan başlıca tekniklerdir. Daldırma yönteminde; mamul süspansiyon haldeki emayenin içine daldırılıp çıkarılır. Karışımdaki katkıları sayesinde ayarlanan kıvamı bağlı olarak metalin yüzeyine bir miktar süspansiyon yapışır.

Püskürtme yönteminde; ise mamuller asılı bir vaziyette otomatik olarak püskürtme kabine ve oradan da kurutmaya taşınır.

Püskürtmenin elektrik alanın etkisi altında gerçekleştirilmesi ile tanelerin elektrostatik olarak yüklenmesi ve büyük oranda zıt yüklenmiş olan mamule doğru hareket edip yüzeye her tarafta aynı şekilde yapışması sağlanır. Dökme demirden yapılmış büyük mamuller pudralama yöntemi ile emayelenir.

Bu çalışmada ıslak püskürtme metodu uygulanmıştır.

2.5.6. Kurutma

Kurutma prosesi eğer emayenin kendiliğinden kuruması için beklenirse metal altlık oldukça fazla oksitleyeceği 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 diferansiyelleri meydana getirerek porselen emaye yüzeyini bozabilir Bunlara ek olarak pişirme fırını su buharının yüksek konsantrasyonunu tolere edemez ve emayeleme hataları meydana gelebilir. (Wachtman ve Haber, 1993) Bu tür durumların meydana gelmesini engellemek için emaye kaplanmış yüzeyler pişirme işlemi öncesinde kurutma prosesine tabii tutulmalıdır.

2.5.7. Pişirme

Pişirme işlemi sırasında sıcaklık ve zamana bağlı olarak farklı kimyasal ve fiziksel prosesler meydana gelir. İlk olarak çelik yüzey kurumada oksitlenir ve daha sonra kurumanın artık nemiyile oksitlenme devam eder. Su ve hidrojen çıkar.

Oksit tabaka sıcaklık arttıkça aşama aşama serbest kalır. Kimyasal yapışma, mekanik demir tutunmayı sağlamak için bağlanma bölgesinin gelişiminden sorumlu olarak bu aşamada meydana gelir. [4]

Pişirme evresi astar kaplama için yeterli yapışma sağlandığında ve uygun kabarcık yapısı elde edildiği zaman tamamlanmış olduğu düşünülür. İyi bir kabarcık yapısı kaplamanın kalınlığının yarısından daha az bir ortalama boyut ile küresel gözenegin eşdeğer boyut dağılımını içerir. Aşırı pişirme iğne deliği (pinhol) hatası olarak da bilinen yüzey hatalarına

neden olan büyük kabarcıklar ile sonuçlanabilir. Üst kat kaplaması sistemleri yüzeyi bir kez ergitildiğinde emaye tam anlamıyla pişirilmiş olur ve titana istenilen renk ve opaklığı elde etmek için camsı yapıyı bozar. Aşırı pişirme ek kristal gelişimine ve anatazdan rutile ek bir dönüşüme neden olur. Bu değişiklikler rengi ve yansıtmayı değiştirir. (Wachtman ve Haber, 1993)

Çeşitli bileşenlerin, oksit kaplamanın çözülme davranışında ve eriyiğin viskozitesinde farklı etkileri vardır. Demir oksit, aşırı doymuş emaye eriyiğinden kaçır ve bu da emayenin emiciliğiyle çok uzun ya da çok sıcak pişirmenin sonucu olarak aşırı sıkıştırılmasından dolayı onarılamayacak hatalara neden olur. [4]

Çoğu hatanın porselen emayelerin pişirilmesi sırasında meydana gelen gazlardan kaynaklandığına inanılır. Porselen emayelerin pişirilmesi sırasında oluşan gazlar karbon monoksit, karbon dioksit ve hidrojenidir. Çelikte karbonun oksidasyonu sonucu karbon gazları meydana gelir ve öğütme ile kile eklenir. Karbon gazları, çelikte karbonun oksidasyonu ile oluşur ve harmana eklenen kil ile ilgili olan organik maddeden gelir. Hidrojen çok sayıda gaz hatalarına neden olur. Hidrojen Eşitlik 2.6' da gösterildiği gibi demir ve su arasındaki tepkimeden meydana gelir.



Hidrojen kaynaklı hatalar arasında kabarma (blisters), balık pulu (fish scale) ve yeniden kaynama (reboil) vardır. Kabarcıklar, yükselen hidrojen kabarcıklarının camsı yüzeyde tutulmasıyla gerçekleşir. Bu durum hidrojenin halen viskoz cam yüzeyine geçmesiyle meydana gelir. Çelikteki hidrojenin çözünürlüğü sıcaklık ile artar ve bu hidrojen sürekli soğutma prosesiyle çelikten atılır. Cam aşırı derecede viskoz hale geldiği zaman hidrojen çelik/emaye ara yüzeyinde toplanır ve boşluklar oluşturur. Bu hidrojen yeterli basınç altında oluştuğunda porselen emaye küçük parçalara ayrılır. Bu hataya “balık pulu” denir ve pişirme işleminden birkaç hafta sonra bile meydana gelebilir. “Yeniden kaynama” porselen emayenin ikinci defa pişirilmesi sonrasında hidrojen gazının astar emaye kaplamadan sızarak kaplama yüzeyinde siyah benek hatası (black speck defect) olarak görülmesiyle belirlenir. (Wachtman ve Haber, 1993)

2.6. Emaye Bileşenleri

Emaye üretim özelliklerinin belirlenmesi için astar emayelerin ve üst kat emayelerin özelliklerine odaklanılmalıdır.

2.6.1. Astar Emayeler

Astar emayeler üst kat emayelerin alt metale sürekli ve iyice yapışmasını sağlar. Bu yapışmanın yanı sıra üst kat emayeleri alttaki metalin veya dökümün etkisinden korur. Üst kat emayeler kimyasal yapıları nedeniyle metale yapışamazlar. [2]

Çelik levhaya ve benzer metallere uygulamak için porselen emaye astar emayeler temel olarak kobalt, nikel ve bakır oksit gibi yapışmayı arttıran oksitleri az miktarda içeren alkali borasilikat formüllerinden oluşur.

Bu emayeler üç önemli amaca hizmet eder. İlk olarak astar emayeler ana metale yeterli bağlamayı ve yapışmayı 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 uygulanır böylece astar emayenin neden olabileceği hatalar giderilmiş olur. (Uhlmann ve Kredeil, 1983)

Ayrıca en iyi koşulları elde etmek için farklı frit bileşenlerinin kullanılması gereklidir. Örneğin sert frit çökmeye ve ince çizgi kusurlarına karşı yüksek direnç ve üstün aşınma dayanımı sağlar. Yumuşak frit ise pişirme prosesinde ilk olarak erir, metali kapatır, yapışmayı iyileştirir ve kenar kapsamını düzeltir. Sonuçta daha geniş pişirme aralığı ve iyileştirilmiş kaplama pürüzsüzlüğü elde edilir. (Eppler ve Eppler, 2000)

İyi bir astar emaye elde etmek için gerekli olan şartlar:

- Borik asit (B_2O_3) içeriğinden dolayı çelik levhanın iyi ıslatılması
- Karbon monoksit (CO), karbon dioksit (CO_2), hidrojen (H_2) ve suyun (H_2O) gazını gidermek için uzun pişirme aralığı
- Kaplamanın çok katmanlı pişirilmesi için yüksek pişirme stabilizesi
- Genleşmenin ısı katsayısına uyan çelik (emayenin termal genleşme katsayısı (TCE)'si çeliğin TCE'sinden daha azdır)
- Yapışmanın en iyi şekilde sağlanması için oksit içeriği (CoO %0,8 oranında ya da NiO %2 oranında) optimal olmalıdır. (Hönig, 2003)

2.6.2. Üst Kat Emayeler

Üst kat emaye atmosferik ve sıvı korozyona, aşınma dayanımına ve ısıya ve ısıl şoka karşı dayanıklılık ile birlikte özel renk ve görünüm özellikleri sağlamak için tasarlanmıştır.

Üst kat emayeler kullanım amaçlarına göre kendi aralarında çeşitli gruplara ayrılırlar. En çok kullanılan üst kat emayeler opak titan beyazlardır. Bu emayeler kendiliğinden, hiçbir boya katılmaksızın beyaz olarak kaplanan emayelerdir. Bu çalışmada bu tür titan beyazı üst kat emayesine sahip emayeler üstünde yapılmıştır.

Porselen emaye üst kat emayeler opak, yarı opak ve şeffaf olarak sınıflandırılır. Opak üst kat emayeler beyaz ve pastel emayeler için, yarı opak üst kat emayeler orta güçlükte renkler için ve saydam üst kat emayeler emayelerin parlak, güçlü renkler meydana getirmesi için gereklidir. (Eppler ve Eppler, 2000)

Şeffaf emayeler, değirmende %2–5 arasında oksidik boya katılarak renklendirilen emayelerdir. Bunlarla koyu canlı renkler elde edilir. Yarı opak ya da yarı şeffaf emayeler de yine değirmende %1–5 arasında oksidik boya katılarak renklendirilen emayelerdir. Bunlarla pastel renkler elde edilir. Bazı emayeler kendinden renkli olarak üretilirler. Kendinden renkli emayeler de kobalt mavisi dışında pastel renklerdedir. Kendinden renkli emayelerin rengi ilave boyalar katılarak biraz daha koyulaştırılabilir.

Zirkonyumun ve antimon oksitler geçmişte opaklaşma için kullanılmasına rağmen şu anda opak emayeler için titanyum dioksit kullanılmaktadır. Çoğu durumda, tüm titanyum oksit, gerekli opaklaşmayı sağlamak için pişirme işlemi sırasında anataz ve rutile kristalleştirilen şeffaf frite ergitilir. (Eppler ve Eppler, 2000)

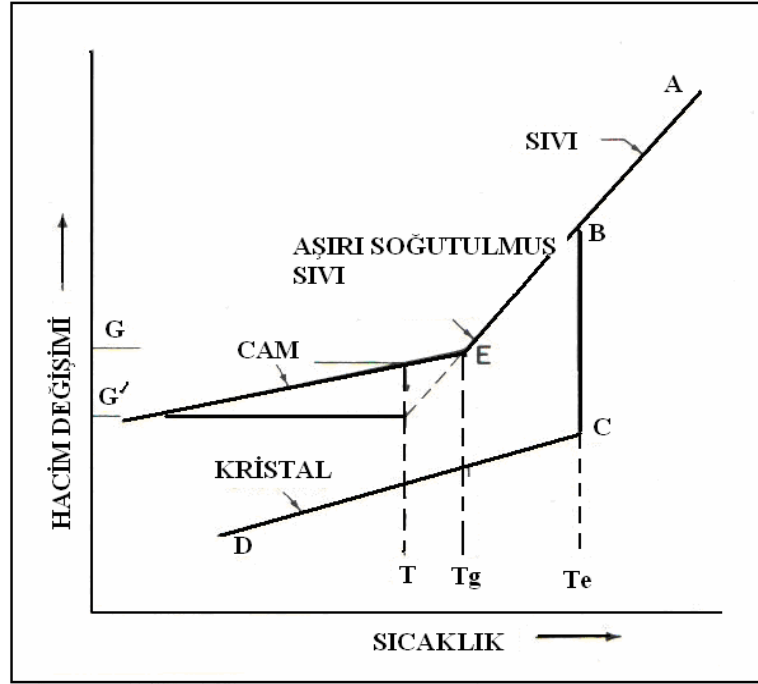
Üst kat emayeler pişmiş astar emaye katına veya astar emaye ile beraber pişirilen kata uygulanır. Üst kat emaye renklendirme oksitleri ile renkli ya da beyaz olarak opaklaştırılır. Genellikle parlak yüzeyli ve dış baskılara dayanıklıdır. Diğer farklı özelliklere göre üst kat emayeler aşağıdakiler gibi sıralanabilir:

- Mutfak gereçleri, depolar, kaplar için asit dayanımı,
- Kimyasal aletler için yüksek asit dayanımlı emayeler,
- Yıkama bidonları için sodalı su çözeltilisine dayanıklı emayeler,
- Kazanlar için sıcak suya dayanıklı emayeler,
- İşaretler ve ilanlar için havaya dayanıklı emayeler,
- Yüksek sıcaklıklarda metallerin korozyona karşı korunması için yüksek sıcaklık emayeleri,
- Pişirme ocakları için kendiliğinden temizlenebilen emayeler.

3. PORSELEN EMAYELERİN KİMYASAL YÜZEY İYİLEŞTİRME İŞLEMLERİ

Porselen emaye kaplamalar esas olarak metal yüzeye yapışan camlardır. Kaplamaların genel özelliklerini göstermelerine rağmen cam için geçerli olan avantajlara ve dezavantajlara sahiptirler. Bundan dolayı camın doğası hakkında birkaç temel fikri anlamak önemlidir.

Cam genellikle kristalleşmeden soğuyan eriyik inorganik malzeme olarak tanımlanır. Bir başka tanım olarak cam, yüksek sıcaklıkta eriyik halden hızlı bir biçimde oda sıcaklığına soğutulan ve bu esnada kristalleşme göstermeyen amorf (yarı düzenli yapıda) bir malzemedir. (Karasu ve Ay, 2000) Camın, katı ve sıvılar arasındaki ilişkisi sıcaklık - entalpi ya da hacim değişimi ile açıklanır. Şekil 3.1’ de sıcaklığa göre hacim değişim grafiği yer almaktadır. Eğer donma noktası sıcaklığında T_e , A’ dan B’ ye düşük vizkositeyle yavaşça soğursa, C noktasında kristalleşme meydana gelecektir. Cam malzemelerin sabit bir ergime sıcaklıkları yoktur. Onların sıvı, aşırı soğutulmuş sıvı ve camsı durumları gözlenir.

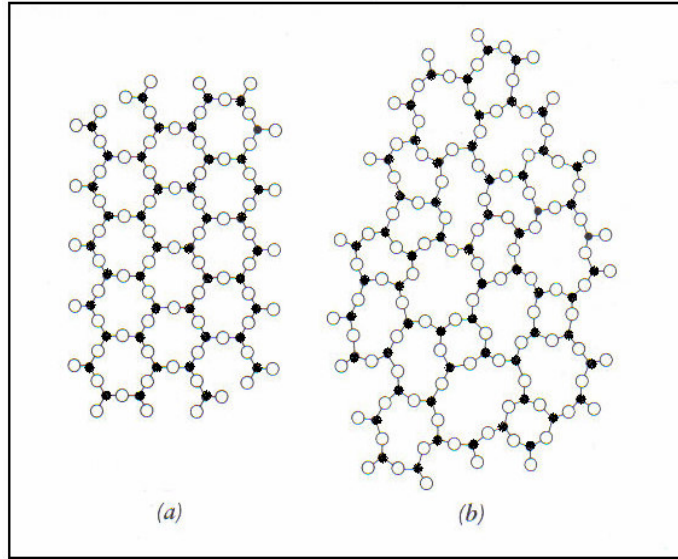


Şekil 3.1 Sıcaklık – hacim değişimi camsı, katı ve sıvı haller arasındaki ilişki. (Paul, 1982)

Hacim değişimi, atomların belirli bir düzen yapılanmamaları nedeniyle geçiş sıcaklığı adı verilen T_g noktasına kadar hızlıdır. Bu noktadan sonra hacim değişimi gayet yavaş gerçekleşir. Sonuçta çok yoğun ve amorf yapılı, cam adı verilen malzeme elde edilir. Kristalin

malzeme sıvı halde B noktasına kadar soğur, C noktasından itibaren D' ye kadar katı olarak soğur ve T_e noktası katının ergime sıcaklığıdır. Camsı malzeme de B noktasına kadar sıvı olarak soğur. BC arasında aşırı soğumuş sıvı haldedir. T_g noktası dönüşüm sıcaklığıdır. Bundan sonra, katı görünümlü cam şeklindedir.

Cam oluşumunu açıklamak için birçok hipotez geliştirilmiştir. Bu hipotezler içinde en yaygın olanı Zachariasen'in uzun rasgele (random) ağ yapısıdır. Bu ağ sisteminde, camdaki atomlar kuvvetle kristallere bağlanır ve kristalin enerji içeriğine yakın enerjiyle genişletilmiş üç boyutlu ağları oluşturur. Şekil 3.2' de kristalin simetrik ve periyodik yapısını cam için Zachariasen'in önerdiği rasgele uzun aralık (random long-range) yapısı ile karşılaştırılmaktadır.

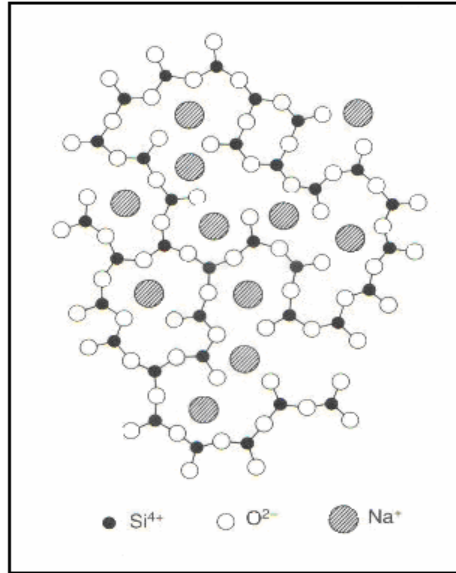


Şekil 3.2 (a) Sıralı halde kristal yapının, (b) Aynı bileşime sahip bir camın rast gele ağının şematik gösterimi. (Zachariasen, 1932)

Bu yaklaşım bir oksidin cam iskeletini oluşturması için bir takım deneysel ve gözlemsel kurallar önermektedir:

1. Oksijen atomları iki ya da daha fazla kation atomla bağlanmalıdır.
2. Kationların koordinasyon numarası oksijenden düşük, genellikle dört ya da daha az olmalıdır.
3. Oksijen çokgen köşeleri paylaşmalı kenarlarda ya da yüzde yer almamalıdır.
4. Her çokgenin üç köşesi paylaşılmalıdır.

Cam oluşumu için bu ölçütleri karşılayan oksitlere cam iskeletini (ağ, şebeke) (network formers) oluşturan oksitler denir. Ağa katkısı olanlar ama tek başına oluşamayanlara ara oksitler (intermediates) denir. Camda kalan iyonların ise kafeste ara yüzeyle ilgili olarak rasgele konumlarda bulunması beklenir. Ana işlevleri ağın yapısını geliştiren ek oksijen iyonlarına katkıda bulunmaktır. Bundan dolayı bunlara cam oluşumunu kolaylaştıran (şebeke değiştiren, modifiye ediciler) oksitler (network modifiers) denir. Bu konseptte bağlı olarak sodyum silikat camı incelenmiştir. Şekil 3.3’ da sodyum silikat camının yapısının şematik gösterimi yer almaktadır. [2]



Şekil 3.3 Sodyum silikat camının yapısının şematik gösterimi. (Zachariasen, 1932)

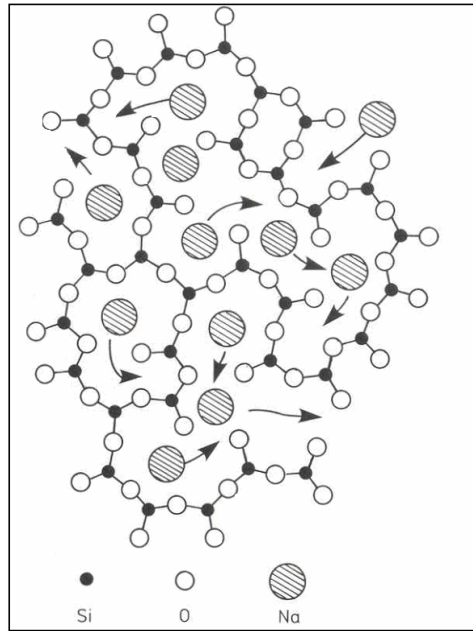
Doğal camın özelliklerinin iyileştirilmesi ve geliştirilmesi için en önemli uygulamalardan biri de yüzey iyileştirme işlemleridir. Bu bağlamda emayelerin yüzey iyileştirme işlemleri de yüzey özellikleri iyileştirilmiş camlar için yapılan araştırmaların incelenmesiyle geliştirilmiştir.

Temelde camlar termodinamik olarak kararlı bir yapıya ulaşabilmek için yüzey iyileştirme işlemlerine tabii tutulmuştur. Bu iyileştirme işlemleri doğrultusunda camın mekanik özellikleri kimyasal dayanımı ve bunlara ilave olarak yüksek sıcaklıkta kararlı yapının elde edilmesine yardımcı olmuştur. Cam yüzeyinin iyileştirilmesi konusunda yapılan incelemelerde cam yüzeyine alüminyum tri klorür ($AlCl_3$) uygulanmasının, camın genel özelliklerinde büyük bir düzelme meydana getirdiği görülmüştür. (Hessenkemper, 2005)

Bu çalışma cam için yapılmış iyileştirme çalışmalarının emaye yüzeyler içinde uygulandığında ne tür sonuçlar vereceğini incelemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Emayelerin yüzey iyileştirme işlemleri temel olarak kimyasal dayanımın artırılmasını hedef almaktadır. Bu doğrultuda emaye yüzeylere $AlCl_3$ uygulanmıştır.

Yüzey işlemi uygulaması için bu bileşimin seçilmesindeki ana fikir, cam ağının yapısal şekli ile açıklanabilir. Cam yapının genel rasgele dizilimi Şekil 3.3' de gösterildiği gibidir. Sodyumun tek bağlanma kuvvetinin silikondan daha az olduğu düşünülür. (Zachariasen, 1932)

Şekil 3.4' de olduğu gibi, Na yüzey işlem uygulamalarından sonra yüzeyden taşınabilir. Yüzeyden taşınan sodyum, klor ile tepkimeye girebilir. Bunlar cam yüzeyi üstünde sodyum klorür ($NaCl$) meydana getirebilir ve cam yüzeyinden yıkama işlemiyle kolaylıkla uzaklaştırılabilir. Bundan dolayı cam yapıda boşalan yerlerin iyileştirme elementi olan Al ile doldurulması beklenebilir.



Şekil 3.4 Alkali silikat cam yapısında katyonik hareket olasılıklarının şematik gösterimi. (Waren, 1941)

İyileştirme kompozisyonunun özellikleri düşünüldüğü zaman $AlCl_3$ bileşiminin neden seçildiği anlaşılabilir. Camın geçmişini incelemek bunun anlaşılmasına yardımcı olacaktır.

Mükemmel cam sadece silikadan oluşur. Bu cam vitrifiye silis olarak da bilinir. Özellikleri çok gelişmiştir. Örneğin kimyasal dayanımı yüksek, ısı genleşme katsayısı düşüktür. Böylece yüksek ısı şok dayanımına sahiptir. Silikanın ergime sıcaklığı 1760 °C' dir. Ergime sıcaklığının yüksek olması nedeniyle üretim maliyeti yüksektir. Silikadan elde edilen ergitilmiş camın ergime sıcaklığını düşürmek ve akışkanlığını arttırmak için cama, akışkanlaştırıcı (flaks) ya da ağ düzenleyici görevini yapan ilaveler gereklidir. Alkali metal oksitler mükemmel akışkanlaştırıcılardır. Alkalilerin oksijenle yaptıkları bağlar silisyum – oksijen (Si-O) bağlarından çok daha zayıf karakterli iyonik bağlardır. Dolayısıyla koparılmaları da kovalent karakterli Si – O bağlarına göre daha kolaydır. Alkali- silikat camlarında alkalilerin sisteme girmesi, ağıdaki oksijen sayısını artırır. Böylece köprü vazifesi gören (silisyum tetrahedraları arasında bağlantı sağlayan) oksijenlerden birisinin bir bağı açıkta kalarak serbest oksijen sayısı artırılır. Bu oksijenlerden bazıları alkalilere bağlanarak temel yapıyı oluşturur. Örneğin, silikat sistemine 1 molekül Na₂O ilavesi, 1 mol oksijen (O) ile 2 mol Na atomunun sisteme girişini sağlar. Boşluklara yerleşen Na atomu bağlanmamış oksijenlerle iyonik bağ yapar. Dolayısıyla koparılmaları da kovalent karakterli Si – O bağlarına göre daha kolaydır.

Camın bileşimlerine yapılan alkali ilaveleri, cam oluşum sıcaklıklarını düşürüp şekillendirme işlemlerini kolaylaştırmanın yanı sıra camın ağ yapısını gevşettiklerinden dolayı bazı istenmeyen özellikleri de beraberlerinde getirirler. Camın kimyasal dayanımı oldukça düşer. Yüksek alkali konsantrasyonlarında cam, suda kolayca çözünmeye meyillidir.

Alkali silikat camının sıvı ortamda çözünürlüğünün azaltmak ve kolay ergitilebilirliğinin muhafaza etmek için bazı alkali akışkanlaştırıcılarının yanı sıra kararlı hale getirme karakterine sahip akışkanlaştırıcılar, harman hazırlama safhasında bileşime ilave edilirler. Bu amaçla kalsiyum oksit (CaO), magnezyum oksit (MgO) kullanılır. Sözü edilen camlar, genelde soda – kireç camları ya da kireç camları olarak bilinirler.

Na₂O' nun yanı sıra CaO' nun da yapıda yer alması kimyasal dayanımı ve ısı şok dayanımını önemli ölçüde artırırken cam eriyiğinin akışkanlığını azaltır. Cam yapısında, toprak alkaliler tıpkı alkaliler gibi davranırlar.

Camlar genelde ağırlıkça % 8 – 12 CaO (MgO ile birlikte), % 12-17 alkali (çoğunlukla Na₂O) içerirler. CaO' nun çok yüksek oranda kullanımı camın kristalleşmeye karşı hassaslaşmasına sebebiyet verir. Çok az kalsiyum oksit ve yüksek alkali kullanımı, kimyasal dayanımı düşürecektir. Bu grup camlarda camlara çalışma karakteristiklerinin ve kimyasal dayanımlarının iyileştirilmesi açısından genelde az miktarda alüminyum oksit ilave edilir.

Camın özelliklerini ekonomik şekilde geliştirmek için kaplama prosesi yapılabilir. Camın özelliklerini iyileştiren ama ergime noktasını yükselten ilave elementler cam yüzeyine uygulanarak yapıya alınabilir. Bu düşünce ile AlCl₃ kaplama elemanı olarak cam yüzeylere uygulanmıştır.

Klorür bileşikler kaplama malzemeleri olarak düşük süblimleşme noktasına sahip oldukları için seçilebilirler. AlCl₃ bileşimlerinde yer alan klorürler cam yüzeyine uygulandığında cam yapısında yer alan Na ile tepkimeye girdiği varsayılır. Bu tepkimenin gerçekleşmesi sonucu cam kapısında boşta bulunan sodyumlar klorürlerle tutularak cam yüzeyinde boşluklar oluşturur.

AlCl₃, yüksek sıcaklıklarda sıvı hale geçerek ve suyun hidrasyonundan dolayı su ile ani temas durumunda patlayabilir. 178 °C' de süblimleşir ve gaz yaymaya başlar. Toz halinde kaplama yüzeyine uygulandığında Eşitlik 3.1' de gösterildiği gibi AlCl₃ ve Na arasında tepkime meydana geldiği varsayılmaktadır. Bu tepkimenin hangi sıcaklıkta meydana geldiği tam olarak bilinmese de tepkimenin T_g' sıcaklığından sonra gerçekleştiği düşünülmektedir.



Eşitlik 3.1' in gerçekleştiği varsayıldığında cam yüzeyinde reaksiyon sonrasında Al yer alacaktır. Cam yüzeyindeki boşlukların alüminyumla dolması sonucu camın kimyasal ve mekanik özellikleri iyileşecektir.

Camın yüzeyinin iyileştirilmesi amacıyla uygulanan bütün işlemlerde ki ana fikir yapıda serbest halde bulunan Na miktarını azaltmaktır. Çünkü sodyum yüzey enerjisini artırırken ve yüzey gerilimini azaltır. Bundan dolayı camın kimyasal dayanıklılığı düşmektedir.

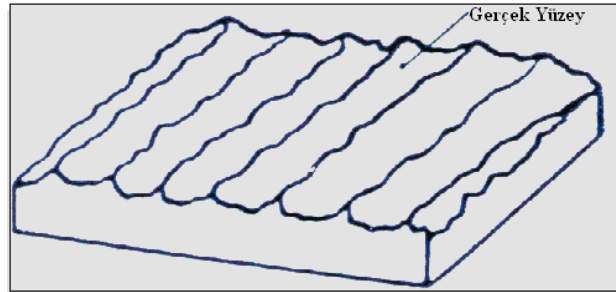
Cam yüzey özelliklerini iyileştirmek için uygulanan bu işlemlerin emaye yüzeyindeki etkilerini incelemek için emaye yüzeylere kaplama işlemleri uygulanmıştır.

4. YÜZEY PÜRÜZLÜLÜĞÜ

Yüzey dokusu; nominal yüzeyden sapan yüzey şeklidir. Sapmalar tekrar edebilir ya rastlantısal olabilir ve pürüzlülüğten (roughness), dalgalılık (waviness), döşemededen (lay) ve çatlaktan (flaws) kaynaklanabilir.

4.1. Gerçek Yüzey

Cismi kendini çevreleyen her şeyden ayıran yüzeydir. Bu yüzey sürekli olarak şekil hataları, dalgalılık ve yüzey pürüzlülüğü olarak sınıflandırılan yapısal sapmaları asimile eder. Şekil 4.1' de gerçek yüzey görüntüsü yer almaktadır.



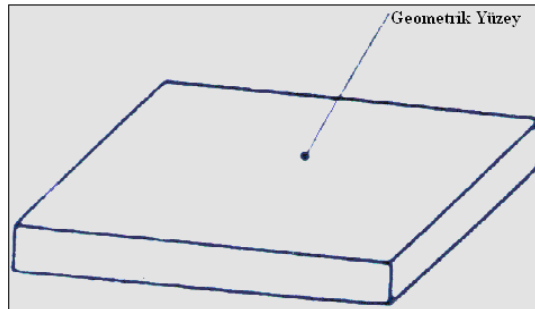
Şekil 4.1 Gerçek yüzey görüntüsü.

4.2. Efektif Yüzey

Teknik ölçümler sonucu elde edilmiş gerçek yüzeyin yaklaşık olarak aynı olan bir kopyasıdır.

4.3. Geometrik Yüzey

Formu, grafikler veya diğer teknik temellerle tanımlanmış ideal bir yüzeydir. Şekil 4.2' de geometrik yüzey görülmektedir.







Şekil 4.2 Geometrik yüzey görüntüsü.

4.4. Şekil Farklılıkları

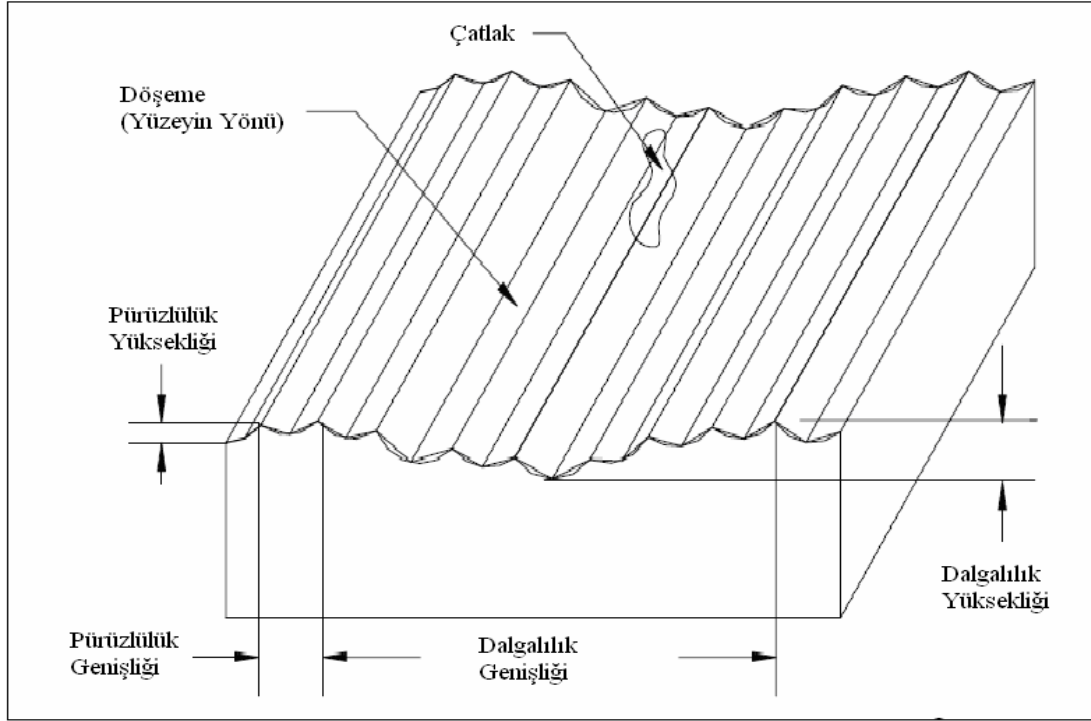
Efektif yüzeyi geometrik yüzeyden ayıran bozuklukların tamamıdır. Bu bozukluklar ancak yüzeyin tamamı incelendiğinde görülen bozukluklar olabildiği gibi, sadece yüzeyin belirli bir bölümünde fark edilen bozukluklar da olabilir. Çizelge 4.1’ de şekil farklılıkları, oluşan örnekleri ve oluşum nedenleri yer almaktadır.

Çizelge 4.1 Şekil bozukluklarının düzenlenmesi (DIN 4760)

Şekil Bozukluğu	Oluşan Örnekleri	Oluşum Nedenleri
1.Form Bozukluğu 	Doğruluk, düzgünlük ve yuvarlaklıktan sapma	Parçanın işlenmesi sırasında iş makinelerinin yanlış kullanımı, parçanın hatalı işlenmesi.
2.Dalgalılık 	Dalgalar	Parça ve ya makinenin işlem sırasında titreşimi, frezede çalışma bozukluğu.
3.Pürüzlülük 	Oyuklar	
4.Pürüzlülük 	Yarıklar, tepecikler	Malzemenin ışınlar ile şekil değişimi, galvanizleme işleminde tomurcuk oluşumu.
5.Pürüzlülük(görsel olarak izlenemeyecek boyutta)	Bünye yapısı	Kristalizasyon işlemleri, kimyasal etkilerle yüzeyde değişim korozyon basamakları.
6.Görsel olarak izlenemez boyutta	Malzemenin kafes yapısı	

4.4.1. Pürüzlülük

Genellikle doğal üretim sürecinden kaynaklı düzensizlikleri içeren yüzey dokusunun daha ince düzensizliklerinden oluşur. Pürüzsüzlük ve dalgalılık profilleri Şekil 4.3’ de gösterilmiştir.



Şekil 4.3 Pürüzsüzlük ve dalgalılık profilleri görüntüsü.

4.4.1.1. Pürüzlülük genişliği

Pürüzlülüğün ağır basan şeklini oluşturan artarda yüksek noktalar ya da çıkıntılar arasındaki nominal yüzeye paralel mesafedir.

4.4.1.2. Kesme pürüzlülük genişliği

Tekrar eden yüzey düzensizliklerinin en büyük aralıklarını gösteren ortalama pürüzlülük yüksekliğinin ölçümüne dahil edilmiştir.

4.4.2. Dalgalılık

Yüzey pürüzlülüğü düzensiz dalga boyu uzunlukları olarak dağılmışsa, yüzey aşırı yüklenmiş demektir. Bu tür bir oluşum dalgalanma olarak adlandırılır. Aralıkları pürüzlülük örnekleme uzunluğundan daha büyük olan ve dalgalılık örnekleme uzunluğundan daha az olan tüm düzensizlikleri içerir.

4.4.2.1. Dalgalılık yüksekliği

Tepeden yüzeye olan dalga boyu yüksekliğidir.

4.4.2.2. Dalgalılık genişliği

Artarda gelen dalga yükseklikleri arasında kalan aralıklardır.

4.4.3. Döşeme

Genellikle üretim metodunun belirlediği baskın yüzey modelinin yönüdür.

4.4.4. Çatlaklar

Yüzey profilinde oluşan beklenmedik ya da istenmeyen kesiklerdir.

4.4.5. Pürüzlülük örnekleme uzunluğu

Pürüzlülük ortalamasının belirlendiği örnekleme uzunluğudur. Bu uzunluk, dalgalılık olarak belirlenen düzensizliklerden pürüzlülük olarak belirlenen profil düzensizliklerini ayırmak için seçilir ya da belirtilir.

4.5. Yüzey Pürüzlülüğüne Etki Eden Parametreler

Yüzey pürüzlülüğünün etkileyen parametreler; profil tepe yüksekliği, profil çukur derinliği, profil düzensizlik yüksekliği, maksimum profil tepe yüksekliği (R_p), maksimum çukur derinliği (R_m), maksimum profil yüksekliği (R_y), on nokta yüksekliği (R_z), pürüz büyüklüğünün ortalama değer (R), pürüzlülük ortalaması (R_a), kare ortalama pürüz değerleri (R_q) şeklinde sıralanmaktadır.

4.5.1. Profil tepe yüksekliği

Profil tepe noktasının orta doğruya olan mesafesi.

4.5.2. Profil çukur derinliği (y_v)

Profil çukurunun en derin yerinin orta doğruya olan mesafesidir.

4.5.3. Profil düzensizlik yüksekliği

Birbirini takip eden bir çukur derinliği ile bir tepe yüksekliği arasında ki mesafedir.

4.5.4. Maksimum profil tepe yüksekliği (R_p)

Referans uzaklığı üzerindeki orta doğruya olan yüksekliği en fazla olan profil tepesidir.

4.5.5. Maksimum çukur derinliği (R_m)

Referans uzaklığı üzerinde bulunan orta doğrudan uzaklığı en fazla olan çukurdur.

4.5.6. Maksimum profil yüksekliği (R_y)

Maksimum tepe yüksekliği ile maksimum tepe derinliği arasındaki mesafedir. DIN 4762 T1/08.60'da bu büyüklük pürüz derinliği olarak adlandırılmıştır(R_t). Farklı ölçüm tekniği yorumlarından ötürü R_t ortalama pürüz derinliği R_z ve maksimum pürüz derinliği R_{max} olarak ayrılmıştır.

4.5.7. On nokta yüksekliği (R_z)

Yüzey parçasındaki beş yüksek profil tepesinin yüksekliklerinin mutlak değerlerinin ortalaması ve beş en olacak profil dip noktasının derinliklerinin mutlak değerlerinin ortalamasıdır. Eşitlik 4. 1'de hesaplama yöntemi görülmektedir.

$$R_z = \frac{\sum_{i=1}^5 |y_{pi}| + \sum_{i=1}^5 |y_{vi}|}{5} \quad (4.1)$$

y_{pi} : i'nci profil tepesinin yüksekliği.

y_{vi} : i'nci profil çukurunun derinliği.

4.5.8. Pürüz büyüklüğünün ortalama değeri (R)

Pürüz büyüklüğünün ortalama değeri Eşitlik 4.2 ve 4.3' de yer alan işlem sırasıyla ölçülmektedir.

$$R = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k R_{ni} \quad (4.2)$$

k= Sonuç uzunluklarının sayısı.

$$R_{ni} = \left[\frac{1}{n} \sum_{j=1}^n R_j \right]_i \quad (4.3)$$

R_j =Yüzey parçasındaki pürüz tanıma büyüklüğünün değeri

n = Referans uzunluğundaki yüzey parçaları sayısı

4.5.9. Pürüzlülük ortalaması (R_a)

Yüzey parçasındaki profil esnemelerinin mutlak değerlerinin aritmetik ortalama değeridir. Bu parametre AA (Aritmetik ortalama) ya da CLA (merkez çizgi ortalaması) olarak da bilinir. R_a genel olarak kabul edilir ve uluslararası olarak en çok kullanılan pürüzlülük parametresidir.

Bundan dolayı,

R_a ; merkez çizgiden ayrılmanın aritmetik ortama değeri; (Eşitlik 4.4,4.5)

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |y(x)| dx \quad (4.4)$$

$$\text{veya } R_a \approx \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i| \quad (4.5)$$

şeklinde hesaplanır. Profilde R_a değerleri birçok yüzey parçasından oluşan diğer uzunluklarından bulunur

4.5.10. Kare ortalama pürüz değerleri (R_q)

Yüzey parçasındaki profil esnemelerinin ortalama değerinin karesidir. (Eşitlik 4.6)

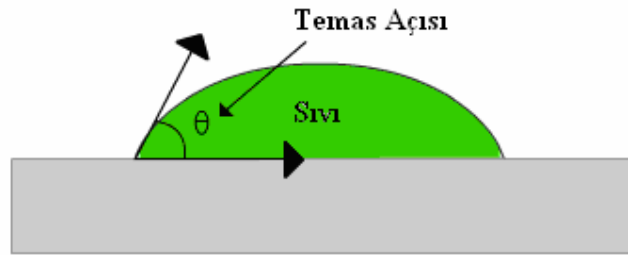
$$R_q = \sqrt{\frac{1}{l} \int_0^l y^2(x) dx} \quad (4.6)$$

Ra ve Rq sanayide kullanılan en yaygın yüzey parametreleri olduğu için bu çalışmada yüzey pürüzlülüğünü ifade etmek için Ra seçilmiştir.

5. YÜZEY GERİLİMİ

Yüzey gerilimi ve yüzey enerjisi bir sıvının bir yüzey üzerindeki davranışını belirleyen kuvvetlerdir. Bu kuvvetler sayesinde malzemeye yüzeyi sıvı tarafından ıslatılır ya da ıslatılmaz. Yüzeyde ıslanmanın olup olmayacağını belirleyen, kohezyon ve adhezyon kuvvetleri arasındaki etkileşimdir. Kısa ve genel bir tanım ile adhezyon, iki farklı maddenin molekülleri arasındaki çekim kuvvetine verilen isimdir. Kohezyon ise, maddenin kendi molekülleri arasındaki çekim kuvvetidir. (Tuğrul, 1997) Sıvı-katı yüzey ara yüzeyinde, sıvının moleküllerinin birbirlerini çekimi sıvı moleküllerinin katı yüzeyin moleküllerini çekiminden büyükse (adhesif kuvvetler kohesif kuvvetlerden güçlüdür), yüzeyin ıslanması gerçekleşir. Eğer sıvı moleküller birbirlerini katı yüzeyin moleküllerinden daha kuvvetli çekerse (kohesif kuvvetler adhesif kuvvetlerden daha kuvvetlidir), sıvı yuvarlaklaşır ve yüzeyi ıslatmaz.

Bir sıvının yüzey ıslatma karakteristiklerini tanımlamanın bir yolu bir nesnenin yüzeyine yerleştirilen sıvı damlasının temas açısını ölçmektir. Temas açısı katı/sıvı ve sıvı/gaz arayüzeyi tarafından oluşturulup sıvı bölgesinden ölçülen açıdır (Şekil 5.1). Sıvı yüzeyi temas açısı 90° 'den küçük olduğunda ıslatır.



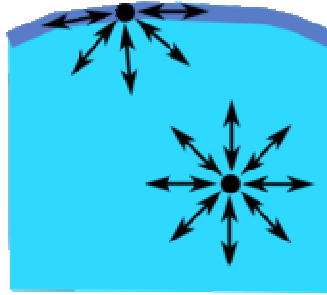
Şekil 5.1 Yüzey üzerinde sıvının oluşturduğu temas açısı. (Cartz, 1995, Tuğrul, 1997)

Bir sıvının ıslatma kabiliyeti katı-gaz, sıvı-gaz ve katı-sıvı ara yüzeylerinin yüzey enerjilerinin bir fonksiyonudur. Bir ara yüzey boyunca yüzey enerjisi veya ara yüzeydeki yüzey gerilimi ara yüzeyde bir birim alan yeni yüzey oluşturmak için gerekli enerji ölçüsüdür. Bir sıvının molekülleri arasında moleküller arası bağ veya kohesif kuvvetler yüzey gerilimine sebep olur. Sıvı başka bir madde ile karşılaştığında, genellikle iki malzeme arasında bir çekim olur. Sıvı ve ikinci madde arasındaki adhesif kuvvetler sıvının kohesif kuvvetlerine karşı yarışır. Zayıf kohesif bağlı ve diğer malzemeye kuvvetli çekimiyle sıvılar (veya adhesif bağlar yaratma

isteğinde), malzeme üzerinde yayılma eğilimindedir. Kuvvetli kohesif bağlı ve zayıf adhesif kuvvetli sıvılar başka bir malzeme ile temas halinde olunca yuvarlaklaşma veya bir damla oluşturma eğilimine girer. (Cartz, 1995, Tugrul, 1997)

5.1. Yüzey Gerilimi

Yüzey gerilimi sıvıların açıkta kalan yüzeyini azaltıp olabildiğince küçük alan elde etme eğilimidir. Örneğin; bir damla su, bir küre seklini almak ister. Bu olgu, sıvının molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri olan kohezyon ile gerçekleşir. Sıvı içindeki moleküller tüm yönlerden eşit olarak çekilir, fakat yüzeye yakın olanlar eşit olmayan etkileşimdedirler ve böylece bu net kuvvet tarafından sıvının kütesinin merkezine doğru çekilirler. (Şekil 5.2)



Şekil 5.2 Bir molekül sıvıdaki kuvvetlerin diyagramı.

Bir sıvıdaki yüzey gerilmesinin kökeni sıvıyı oluşturan moleküller arası çekim kuvvetleridir. Diğer kuvvetlerin yokluğunda, moleküllerin bu karşılıklı çekimi sıvının küresel damlalar oluşturacak şekilde birleşmesine sebep olur. Bu, örneğin yeni cilalanmış bir yüzeye üzerine yağmur düştüğünde gözlemlenebilir.

Genel bir kural olarak, bir molekülde polar gruplarının (örn. O-H grupları) oranı ne kadar büyükse aralarındaki çekim kuvveti o kadar güçlü olur. Güçlü çekim kuvvetleri yüksek bir yüzey gerilimi ve yüzeyi pürüzsüzce ıslatmak yerine yüzeyde damlalar oluşturma eğilimi verir. Suyun yüksek yüzey gerilimi sudaki O-H gruplarının büyük oranından dolayıdır. Alkoller, daha küçük oranda O-H grupları ile daha düşük yüzey gerilimlerine sahiptirler.

Yüzey gerilimi bir sıvıyı bir arada tutan kuvvet olarak düşünülebilir. Sıvı hacminin derinliklerinde her molekül her tarafından diğer moleküllerle sarılmıştır; kuvvetler aralarında

eşitlenmiştir ve bütün kütle dengededir. Durum sıvının yüzeyinde farklıdır. Örneğin sıvı-hava ara yüzeyinde, yüzeydeki moleküller çevrelendiği sıvı tarafından çekilir ama hava tarafından değil. Kuvvetler dengede değildir ve bu nedenle sıvı gerilmiş bir deri gibi davranır.

Bu nedenle yüzey gerilimi sıvı-hava ara yüzeyinde bir birim uzunlukta kuvvetlerin hareketleri olarak tanımlanabilir. Birimi dyn/santimetre ya da Newton/metre'dir. [7]

5.2. Yüzey Enerjisi (Yüzey Islatma Yeteneği)

Yüzey enerjisi terimi katı-hava ya da katı-sıvı ara yüzeyinde birim uzunluktaki kuvvetlerin hareketleri olarak tanımlanır, ölçüm birimleri yüzey gerilimi ile aynıdır. [7]

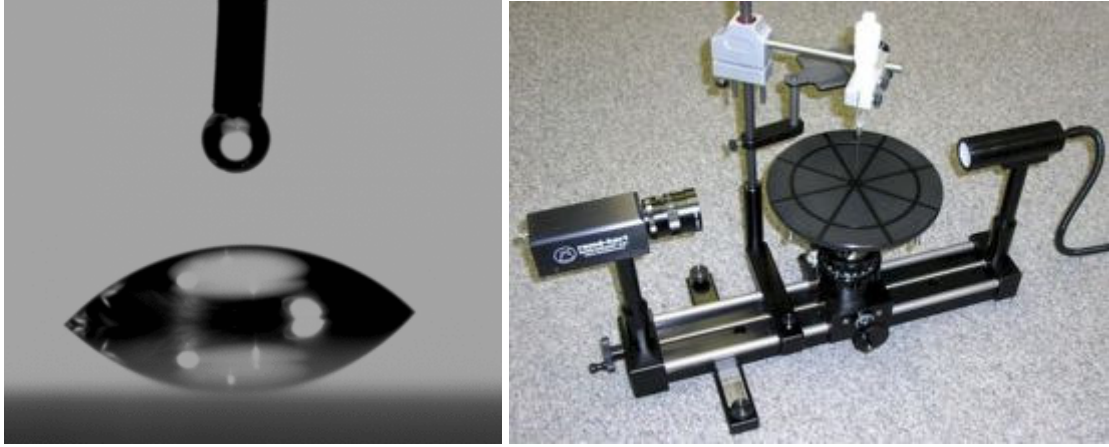
Yüzey enerjisi bir yüzey oluşurken meydana gelen kimyasal bağların dağılımının miktarını verir. Katıların fiziğinde, yüzeyler malzemenin hacminden daha az enerjiye sahip olmalıdırlar; aksi takdirde yüzeyler için bir itici kuvvet oluşturulurdu ve yüzey süblimleşirdi. Bir katı gövdeyi kesmek onun bağlarını ayırır ve enerjisini tüketir.

Eğer kesme tersinir yapılırsa; enerjinin korunumu, kesme prosesi tarafından korunan enerjinin, oluşan iki yeni yüzeyin iç enerjisine eşit olması anlamına gelir. Dolayısıyla bir malzemenin yüzey birim enerjisi kohezyon enerjisinin yarısı olurken, diğer her şey eşit olmalıydı; fakat uygulamada bu sadece vakum altında yeni hazırlanmış yüzeyler için doğrudur. Yüzeyler çoğunlukla şekillerini ayrılmış bağlardan değiştirirler. Tekrar düzenlenmeye veya tepkimeye hazır yüksek dinamik bölgeler bulundurlar, böylece enerji çoğunlukla pasivasyon veya adsorpsiyon gibi prosesler tarafından azaltılır.

İlk olarak 1805' de Thomas Young, ıslanmanın, bir sıvının bir yüzey üzerine yayılmasının olup olmayacağını belirleyen kohezyon ve adhezyon kuvvetleri arasındaki etkileşimi tanımlamıştır. Eğer tam ıslanma gerçekleşmiyorsa sistemin yüzey enerjisinin bir fonksiyonu olan temas açısı ile bir sıvı damlası oluşur.

Yüzey enerjisi sıklıkla bir temas açölçeri (goniometer) kullanılarak veya değişik pek çok metotla ölçülür. Şekil 5.3 a' da cam yüzey üzerinde oluşmuş olan bir su damlası ve b' de ise herhangi bir malzeme yüzeyinde oluşturulacak damlaların temas açısını ölçmekte kullanılan

bir açölçer görölmektedir. Açölçer mekanizması tablaya yerleştirilen malzemenin üzerine su ve/veya değişik sıvılar damlatılarak, oluşan damlanın video görüntüsünü almak ve bağlı olduğu programa bunu aktararak görüntüdeki damlanın açısını belirlemek şeklindedir.



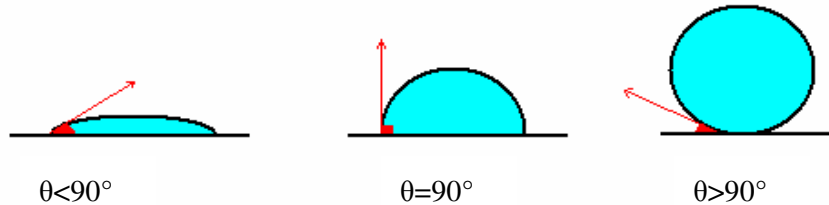
(a)

(b)

Şekil 5.3 (a) Cam üzerindeki bir damla su, (b) Temas açi ölçümlerinin yapıldığı bir ramé-hart temas açiölçeri (Goniometer).

Thomas Young eğer ıslanma meydana geliyor ise yüzey enerjisini kohezyon ve adhezyon kuvvetleri arasındaki etkileşimi olarak tanımlamıştır. Eğer ıslanma gerçekleşiyorsa damla düz bir şekilde yayılır. Fakat çoğu durumda damla küresel şekilde kalır. Bu durumda oluşan damlanın katı ile yaptığı temas açısı ölçülerek sistemin yüzey enerjisi hesaplanabilir.

Eğer yüzey su geçirmez (hydrophobic) ise bir damla suyun temas açısı büyük olacaktır. Su geçirirlik (hydrophilicity) küçük temas açılarını ve yüksek yüzey enerjisini belirtir. Su doğal olarak yüksek yüzey enerjisine sahiptir; polardır ve hidrojen bağları oluşturur.(Şekil 5.4)



Şekil 5.4 Temas açıları.

Şekil 5.4' de aynı sıvının farklı malzemelerle yaptığı temas açıları görülmektedir. Temas açısı küçük olan ($\theta < 90^\circ$) malzeme yüksek yüzey enerjisine sahiptir. Malzeme yüzeyi, sıvının yüzey gerilim kuvvetlerini yenerek sıvının yayılmasını sağlamıştır. Böylelikle sıvı, yüzey üzerinde maksimum alanı kaplamıştır. Sıvının yüzeyle yaptığı açı dikse ($\theta = 90^\circ$) malzeme yüzey enerjisi ile sıvı yüzey gerilimi kuvvetleri eşittir. Temas açısı büyük olan ($\theta > 90^\circ$) malzemenin yüzey enerjisi küçüktür. Malzeme yüzeyinin enerjisi, sıvının yüzey gerilim kuvvetlerini yenmeye yetmemiştir. Dolayısıyla malzeme yüzeyi üzerinde yayılmayarak küresel şeklini muhafaza etmiş ve malzeme yüzeyi üzerinde minimum yer işgal etmiştir.

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel kısımda çalışmalar titan beyazı emaye üretimiyle başlamıştır. Titan beyazı emaye üretiminde; astar emaye ve üst kat emaye uygun bileşimlerde harmanlanmıştır. Yaş öğütme ile belirli incelikte ve belirli bir akıcılıkta sulu çamur olması sağlanmıştır. Diğer taraftan emayelenecek çelik levhalar çeşitli yüzey hazırlama işlemlerinden geçirilerek emayelemeye hazır hale getirilmiştir. Emaye katlarını çelik üzerine uygulamak için püskürtme yöntemi kullanılmıştır. Önce astar emaye çelik üzerine doğrudan uygulanmıştır. Astar kat püskürtüldükten sonra kurutma fırınında kurulmuştur. Uygun kalınlıkta kaplanmış iseler pişirme fırınında pişirilmişlerdir. Pişirilen astar emayenin üzerine titan beyazı üst kat emaye yine püskürtme yöntemiyle uygulanmıştır. Astar emaye ile aynı şekilde önce kurutulmuş, kalınlıkları tespit edilmiş ve pişirilmişlerdir. Üretilen emayelerin kalınlıkları en son tekrar ölçülerek kullanılmaya müsaade edilen ölçülerde olup olmadığı kontrol edilerek, çok kalın ya da çok ince olanlar ayrılmıştır.

Elde edilen titan beyazı emayeler $AlCl_3$ ile kaplanmıştır. Kaplamalar farklı oran ve sıcaklık değerlerinde ve farklı kaplama metotları kullanılarak yapılmıştır. Kaplama işlemi sona erdikten sonra emayeler aynı koşullarda belirli sıcaklık ve sürede saf su ile temas halinde tutularak bünyesindeki iyonların suya geçmesi sağlanmıştır. Daha sonra eluat olarak isimlendirilen emaye iyonlarını çözmüş bu suların elektrik iletkenlikleri ölçülmüştür. Sonuçta en az elektrik iletkenliğine sahip emayenin kaplama koşulları belirlenmiştir. Ayrıca eluatlar kimyasal analize gönderilerek içerdikleri elementler incelenmiştir.

En iyi kaplama sonuçlarını veren koşullarda tekrar kaplamalar yapılmış ve bunlara TS standartlarında testler yapılmıştır.

Ayrıca malzemelerin kimyasal dayanımlarına etki eden parametrelerden yüzey pürüzlülüğü ve yüzey enerjisi incelenmiştir. Numunelerin yüzey pürüzlülüğü ısıtma/kaplamadan önce ve sonra ölçülmüştür. Aynı şekilde numunelerin sahip oldukları yüzey enerjileri ısıtma/kaplamadan önce ve sonra hesaplanmıştır.

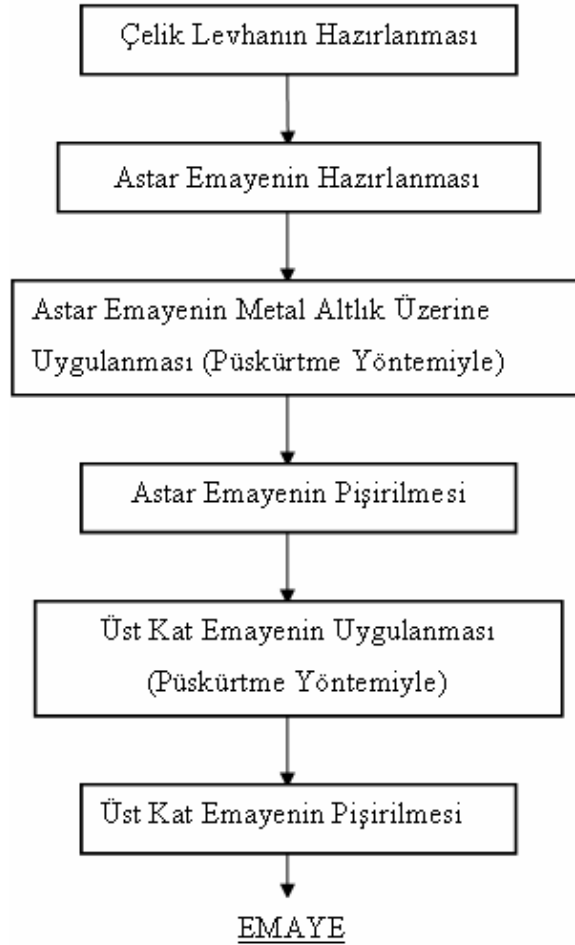
Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen değerler 7. bölümde verilmiş ve yorumlanmıştır.

6.1. Emaye Üretimi

Deneysel çalışmalara emaye üretimi ile başlamıştır. Üretim aşamaları aşağıdaki gibidir;

- Çelik levhanın hazırlanması
- Astar emayenin hazırlanması
- Üst kat emayenin hazırlanması
- Astar emayenin metal altlık üzerine (püskürtme yöntemiyle) uygulanması
- Astar emayenin pişirilmesi
- Üst kat emayenin (püskürtme yöntemiyle) uygulaması
- Üst kat emayenin pişirilmesi

Üretim akış şeması Şekil 6.1 de yer almaktadır.



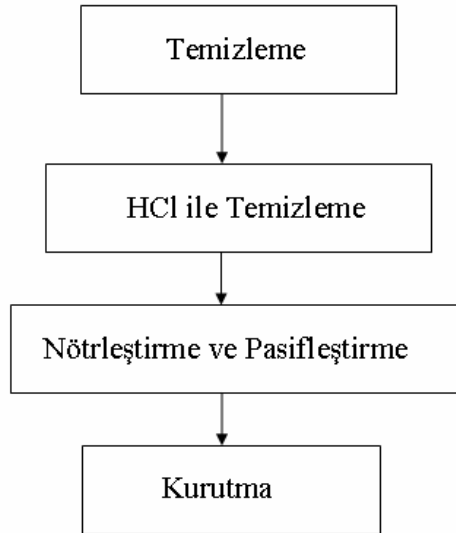
Şekil 6.1 Emaye üretim akış şeması

6.1.1. Çelik levhanın hazırlanması

Farklı boyutlardaki (70x70 mm, 100x100 mm) çelik levhalar TU Bergakademie Freiberg tarafından temin edilmiştir.

Çelik levhanın hazırlanması işlemine ilk olarak temizleme ile başlanmıştır. Çelik levhalar deterjanla temizlenmiş ve yıkanmıştır. İkinci olarak levhalar %15 ağırlık/hacim oranındaki hidroklorik asitte (HCl) 5-8 dakika bekletilmiştir. Asitle temizleme işlemi sonrasında üçüncü olarak levhalar, iyi bir nötrleştirme ve pasifleştirme sağlamak için %0,5 soda ve %0,3 sodyum nitrat içeren sıcak çözelti içerisine konulmuştur. Bu çözelti içerisinde 5-10 dakika süresince bekletilmiştir. Bekleme süresi çelik levha yüzeyinin temiz bir görüntü kazanmasına bağlı olarak değişmektedir.

Son olarak çelik levhalar çözülden alınarak kurutulmuştur. Çelik levhanın hazırlanması için oluşturulmuş akış şeması Şekil 6.2' de yer almaktadır.



Şekil 6.2 Çelik levhanın hazırlanma kademeleri

6.1.2. Astar emayenin hazırlanması

Önceden belirlenen miktarlarda tartılan astar kaplama ham maddeleri ve bileşimin oranları Çizelge 6.1’ de gösterilmektedir.

Frit ve diğer ham maddeler, uygulama prosesi için uygun olan sulu çamuru elde etmek için karıştırılmalı ve boyutları küçültülmelidir. Yaş öğütme prosesinde süspansiyon aracı olarak su kullanılır ve friti çeşitli öğütme ilaveleri ile birleştirir.

Çizelge 6.1 Astar emaye kimyasal bileşimi ve bileşim oranları

İÇERİK	AĞIRLIK
Fritler	100 kg
Diğer ilaveler ve renklendiriciler	21,4 kg
Su	50 ml

Astar emaye hammaddelerinden fritin yaş öğütme işlemi öncesinde hazırlanması gerekmektedir. Bu ön hazırlık fritin kuru öğütülmesidir. Çünkü fritlerin tane boyutları yaş öğütme ile öğütülmeyecek kadar büyüktür.

Birbirinden farklı sertliklere sahip üç tip frit kuru değirmen makinesinde yaklaşık iki dakika süresince öğütülmüştür. Kuru öğütme işleminin ardından astar kaplama hammaddeleri ve su porselen öğütme kabına konulmuştur. Öğütme ortamı içi alümina kaplı silindirdir. Frit ve öğütme ilavelerini en etkili öğütmeyi elde etmek için öğütme kabının hacminin %55’ i bilye ile %25’ i frit ve diğer ilavelerle kalan hacim ise su ile doldurulmuştur.

Daha sonra bu bileşim yaklaşık 4 saat süresince yaş olarak öğütülmüştür. Yaş öğütmenin sonunda sulu çamur 3600 meshlik eleğe dökülmüştür ve elekten geçemeyen taneciklerin

hacmi gözlemlenmiştir. Eğer elekten kolaylıkla geçer ve elekten geçemeyenlerin hacim oranı geçenlerin 1/3600' den daha az olursa o zaman bileşim tanecik boyutu uygulama için uygundur. Eğer değil ise tanecik boyutu uygun olana kadar öğütme işlemi tekrarlanmıştır. Öğütme işlemi sonrasında elde edilen sulu astar çamuru hacmi 12,5 ml olan darası alınmış silindir kaba dökülmüştür. Daha sonra silindir kap tartılmış ve böylece astar emayenin yoğunluğu belirlenmiştir.

Astar emayenin sulu çamur yoğunluğu 1,70- 1,72 g/ml aralığında olmalıdır. Bu aralık çamurun metal altlık üzerine püskürtme yöntemiyle uygulanması için belirlenmiştir. Astar emaye çamurunun yoğunluğu referans yoğunluğa ulaşana kadar bir miktar su eklenmiştir. Her ölçümde doğru değerleri elde etmek için silindirin temiz ve kuru olmasına dikkat edilmiştir.

6.1.3. Üst kat emayenin hazırlanması

Üst kat emayenin sulu çamuru da astar emaye ile aynı şekilde hazırlanmıştır. Üst kat emayenin kimyasal bileşimi ve bileşim oranları Çizelge 6.2' de görülmektedir.

Çizelge 6.2 Üst kat emayenin kimyasal bileşimi ve bileşim oranları

İÇERİK	AĞIRLIK (kg)
T5/1 (Frit)	100 kg
TG-TON (Kil)	5 kg
NaNO ₂	0,1 kg
KCl	0,2 kg
Su	48 ml

Burada sadece bir tür frit kullanılmıştır (T5/1) ve bileşimi Çizelge 6.3' de verilmektedir. Fritlerin boyutu astar emaye fritleri kadar büyük olmadığı için bu frite kuru öğütme işlemi uygulanmamıştır.

Tüm bileşenler ve su öğütme konteynırına koyulmuştur. Konteynırın yarısı tekrar farklı boyutlarda öğütme bilyeleri ile doldurulmuştur. Yaklaşık 18 saat yaş olarak öğütülmüştür. Öğütme zamanı frit kuru olarak öğütülmediği için astar boyalardan daha fazladır. Yaş öğütme 3600 meshlik elekten geçemeyen taneciklerin hacimleri 1/3600 olana kadar devam ettirilmiştir.

Astar emaye çamur yoğunluğu gibi üst kat emaye çamur yoğunluğu da 1,70- 1,72 g/ml aralığında olmalıdır. Aynı ölçüm silindirini kullanarak sulu çamur yoğunluğu hesaplanmıştır.

Çizelge 6.2' de gösterilen bileşimde fritin cam dönüşüm sıcaklığı yaklaşık 460 °C (± 15) dir. Sonuç olarak üst kat emayenin T_g sinin yaklaşık 460 °C olduğu söylenebilir.

Çizelge 6.3 T5/1 Frit kompozisyonu

İÇERİK	AĞIRLIK (%)
SiO ₂	39,1
Al ₂ O ₃	2,5
B ₂ O ₃	17,7
TiO ₂	18,3
P ₂ O ₅	1,8
MgO	1,9
Na ₂ O	12,2
K ₂ O	3,1
F ⁻	3,1

6.1.4. Astar emayenin metal altlık üzerine uygulanması

Astar emayenin metal altlık üzerine uygulanmasında püskürtme yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem püskürtme tabancasının haznesine astar emaye çamurunun doldurulmasının ardından püskürtme tabancasının uç ayarları yapılarak püskürtmenin gerçekleşeceği bölüme yerleştirilen metal altlıkların üzerine belirli bir basınçla püskürtmenin yapılması işlemidir.

Astar emaye çamuru 1,5 – 2 bar basınçta metal altlık yüzeyine püskürtülmüştür. Püskürtme işleminde püskürtme bölümüne metal altlık malzemeleri yerleştirildikten sonra vantilatör açılmış püskürtme işlemi öncesinde ve sonrasında çalıştırılmıştır. Vantilatörün çalıştırılmasında amaç püskürtülen çamurun homojen bir biçimde metal altlık üzerine yayılmasını sağlamaktır.

Püskürtme işlemi belirli yönde metal altlık üzerine üç defa uygulanmıştır. Uygulama sayısı istenilen kaplama kalınlığı elde edilinceye dek tekrar edilebilirken, yapılan denemeler sonrasında üç kere tekrarlamada istenilen kalınlık değeri tecrübe edilmiştir. Püskürtme işlemi tamamlandığında yüzeyi astar kaplanmış metaller vantilatör altında kurumaya bırakılmıştır. Vantilatör altında kurutmada amaç yüzeyi astar kaplanmış metal altlığın ıslaklığını gidermek ve kuruyup havada uçan tozların ortadan kalkmasını sağlamaktır.

Islaklığı giderilen altlıklar 100 °C' ye ısıtılmış kurutma fırınına yerleştirilmiştir. Kurutma fırınında yaklaşık 15 dakika süresince bekletilen altlıklar fırından çıkarılmış, her bir altlığın kat kalınlığı ölçülmüştür. Kat kalınlığı değeri yaklaşık 250 µm olmalıdır. Bu değeri sağlayan altlıklar pişirme işlemi için hazır kabul edilmiş, sağlamayanlar ise tekrar püskürtme işlemine tabii tutulmuştur.

Aynı metal yüzeye astar emayeleme işlemleri metal altlığın arka yüzeyinde de uygulanarak tekrarlanmıştır. Her iki tarafı da astar emayelenene metal altlık pişirme işlemi için uygun hale getirilmiştir.

6.1.5. Astar emayenin pişirilmesi

Pişirme işlemi önceden 840 °C' e ye ısıtılmış elektrik fırınında gerçekleştirilmiştir. Astar emayelenmiş metal altlıklar fırına şarj edilmeden metal levhalar üzerine yerleştirilmiştir. Metal askılarla tutulan levhalar tek tek fırına şarj edilmiştir. 840 °C' de, 4 dakika süresince pişirilmiştir. Pişirme işleminde ısı kaybını önlemek amacıyla fırının açılıp kapatılması seri olarak gerçekleştirilmiştir.

Pişirme işlemi tamamlandıktan sonra fırından alınan altlıklar soğumaya bırakılmıştır. Ortalama 5 ila 10 dakika arasında soğumuş astar emayelenmiş metal altlıkların kaplama kalınlığı ölçülmüştür. Kaplama kalınlığının ortalama değeri daha önceden belirlenmiş standartlara uygunluk amacıyla $\leq 150 \mu\text{m}$ olmalıdır. Metal altlığın farklı bölgelerinden alınan ölçümlerin standart sapma değerleri de göz önünde bulundurulması gereken bir diğer önemli faktördür. Bölgesel farkların minimum olduğu ve belirlenmiş kalınlık değerine ulaşılan metal altlıklar üst kat emaye için uygun kabul edilmiştir. Uygun kabul edilmeyenler ıskarta ürün olarak belirlenmiştir.

6.1.6. Üst kat emayenin uygulaması

Yüzeyi astar emayelenmiş metal altlık malzemeye üst kat emaye uygulanmıştır. Üst kat emayenin uygulanması metal altlık üzerine astar emayeleme işleminin aynısıdır. Ancak üst kat emayeleme sadece bir yüzeye uygulanmıştır.

Üst kat emayenin uygulanması işlemi daha önceden hazırlanmış üst kat emaye çamurunun püskürtme tabancasının haznesine doldurulmasıyla başlamıştır. Astar emayelenmiş metal altlıklar püskürtmenin gerçekleşeceği bölüme yerleştirilmiş vantilatörün da açılmasıyla püskürtmeye başlanmıştır. Püskürtme basıncı 1,5 – 2 bar olarak belirlenmiştir. Püskürtme ile gerçekleştirilen kaplama sonrasında ıslaklık giderilinceye kadar vantilatör altında bekletilen numuneler daha sonra 100 °C' ye önceden ısıtılmış kurutma fırınına spatula kullanılarak yerleştirilmiştir. Kuruma işlemi sonrasında kaplama kalınlığı ölçülmüş ve yaklaşık 400 μm değerine ulaşıldığında kaplamanın pişirme işlemine hazır olduğu varsayılmıştır.

6.1.7. Üst kat emayenin pişirilmesi

Üst kat emayenin pişirilmesi işlemi astar emayenin pişirilmesi işleminin aynısıdır. Pişirme sıcaklığı 840 °C ve süre 4 dakikadır. Pişirme işlemi sonrasında da soğutmaya bırakılan numunelerin kalınlık değerleri ölçülmüştür. Kat kalınlığı 150 – 300 µm arasında olan numuneler için emaye üretimini tamamlamış ve diğer işlemlere hazır hale geldiği kabul edilmiştir.

6.2. Emaye Yüzey İyileştirme İşlemleri

Emaye yüzey iyileştirme işlemleri, cam yüzey iyileştirme işlemleri ve bu işlemler sonrasında elde edilen sonuçlar referans alınarak emaye üzerinde uygulamada nasıl bir etki yaratacağını incelemek amacıyla gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmada temel olarak emaye yüzeyinin kimyasal dayanımını arttırmak hedef alınmıştır. Bu doğrultuda emaye yüzeylere çeşitli kaplama işlemleri farklı metotlar kullanılarak uygulanmış ve uygulama sonuçları incelenmiştir.

Emaye yüzey iyileştirme işlemlerinde uygun uygulama metodunun belirlenmesi, uygulama sıcaklığının, kaplama elemanı miktarının belirlenmesi ve sonrasında kaplama metotlarının belirlenerek ölçümlerin gerçekleştirilmesi, sonuçlarının analizi ve buna bağlı olarak deney düzeneğinin devam ettirilmesi önemli parametrelerden bir kaçısı olarak sınıflandırılabilir.

Emaye yüzey iyileştirme işlemlerinde cam yüzey iyileştirme işlemlerinde de uygulanmış ve başarılı sonuçlar veren $AlCl_3$ kullanılmıştır.

6.2.1. $AlCl_3$ miktarı, sıcaklık ve uygulama metodunun belirlenmesi

Emaye yüzeyine $AlCl_3$ kaplanmasında amaç emaye yüzeyinde bulunan Na'nın Cl ile reaksiyona girmesi ve bu reaksiyon sonrasında boşluklara alüminyum doldurulmasıdır. Bu doğrultuda kaplama için gerekli $AlCl_3$ miktarının, uygulama sıcaklığının ve uygun uygulama metodunun belirlenmesi gerekmektedir.

Kaplama için gerekli $AlCl_3$ miktarı belirlenirken daha önce TU Bergakademie Freiberg'de cam yüzeyini iyileştirmek için kullanılan $AlCl_3$ miktarları referans alınmıştır. Referans alınan miktarlar kaplama ortamının hacmine göre tekrar hesaplanarak belirlenmiştir. $AlCl_3$ miktarının optimize etmek için hesaplanan değerlere yaklaşık olarak üç farklı değer alınmıştır.

$AlCl_3$ uygulama sıcaklığını belirlemek deney süreci içerisinde önemli bir diğer parametredir. Sıcaklık belirlenirken üst kat emayenin ergime sıcaklığı referans alınmış, bu sıcaklık değerlerine yaklaşmak için kaplama işlemi dört farklı sıcaklık değerinde gerçekleştirilmiştir.

Uygulama sıcaklık aralıkları ve miktarları belirlendikten sonra işlemler iki farklı uygulama metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu uygulama metotları;

- Metal kutu içerisinde kaplama,
- Alümina kröze içerisinde kaplamadır.

6.2.1.1. Metal kutu içerisinde kaplama

Bu metotta kaplama işlemi gerçekleştirilmek amacıyla yüzeyleri önceden saf su ve alkole temizlenmiş emayeler metal bir askı sistemi kullanılarak metal kutu içerisine yerleştirilmiştir. $AlCl_3$ kaplama miktarını belirlemek için metal kutunun hacmi ölçülmüş, referans alınan oranlara uyarlanarak miktarlar belirlenmiştir.

Metal kutu içerisine yerleştirilen emayeler belirlenen sıcaklık değerlerine ulaşıncaya dek ısıtılmıştır. Sıcaklık değerine ulaşıldığında fırın kapağı açılarak alüminyum folyo içerisinde toz halinde bulunan, miktarı önceden belirlenmiş $AlCl_3$ metal kutu içerisine konulmuştur. Bu sıcaklık değerinde 10 dakika süresince beklenilmiş ve fırın kapatılmıştır.

Bu metot farklı $AlCl_3$ miktarları ile farklı sıcaklık aralıklarında uygulanmıştır. Uygulanan $AlCl_3$ miktarları 0,0345 g, 0,115 g ve 0,345 g' dır. Daha önce belirlenmiş sıcaklık değerleri ise 500 °C, 550 °C, 600 °C ve 650 °C' dir.

Bu metotta toz halindeki $AlCl_3$ ' ün fırına yerleştirilmesi işlemi seri olarak yapılmalıdır. Aksi takdirde $AlCl_3$ ' ün süblimleşme sıcaklığı çok düşük olduğundan yüksek sıcaklıktaki fırına şarj edilirken bir miktarı gaz fazına geçerek kaybolabilir. Ayrıca fırın kapağının uzun süreyle açık kalması ısı kaybına neden olacaktır.

6.2.1.2. Alümina kröze içerisinde kaplama

Bu metotta kaplama işlemi alümina kröze içerisinde gerçekleştirilmiştir. Kaplama işlemine başlamadan önce alümina krözenin hacmi hesaplanmış ve kaplama miktarını belirlemek için referans değerlere uyarlanmıştır. Hesaplanan $AlCl_3$ miktarları 0,003 g, 0,01 g ve 0,03 g' dır. Bu yöntemde, metal kaplama yönteminde olduğu gibi dört farklı sıcaklık değerinde (500 °C, 550 °C, 600 °C ve 650 °C) gerçekleştirilmiştir.

Bu metot alümina kröze içerisine daha önceden miktarı belirlenmiş $AlCl_3$ tozlarının konulmasıyla başlatılmıştır. Krözenin üzeri önceden saf su ve alkolle temizlenmiş emaye ile kapatılmıştır. Hem alümina kröze hem de emaye gaz sızıntısını engellemek için alüminyum folyo ile sarılmış ve fırın içerisine Şekil 6.3' de görüldüğü gibi yerleştirilmiştir. Alümina kröze ve emayenin alüminyum folyoyla kaplanmasının nedeni toz haldeki $AlCl_3$ 'ün süblimleşerek fırın içinde dağılıp kaybolmasını önlemektir.



Şekil 6.3 Metal kutu metodunda kaplama ile fırına koyulan emayenin şematik görünümü.

Şekil 6.3' de görüldüğü gibi fırına şarj edilen emaye ve alümina kröze fırının kapağı kapatılarak birlikte ısıtılmıştır. Belirlenen sıcaklık değerine ulaşıldıktan sonra fırın kapatılmış

ve soğumaya bırakılmıştır. Bu metot da farklı konsantrasyonları ve farklı sıcaklık aralıkları için tekrarlanmıştır.

6.3. Emaye Yüzey İyileştirme İşlemi İçin Kullanılan Kompozisyonların Miktarının Belirlenmesi İçin Yapılan Testler

Emaye yüzey özelliklerini iyileştirmek için yapılan kaplama işlemlerinden sonra deneysel prosedüre göre bu kaplanmış numunelerin test edilmesi çok önemlidir. Numuneler farklı miktar ve sıcaklık değerlerinde, farklı yöntemler kullanılarak kaplanarak hazırlanmıştır. Hazırlanan numuneler farklı testlere tabii tutulmuş ve sonuçlar değerlendirilmiştir.

6.3.1. Eluat iletkenlik analizi

Yüzeyi kaplanmış emayelere ilk olarak uygulanan test eluat iletkenlik testidir. Bu teste yüzeyi kaplanmış emaye numunelerin saf su ve alkolle temizlenmesiyle başlanılmıştır. Yüzeyi temizlenen numuneler Şekil 6.4' de gösterildiği gibi askı sistemine yerleştirilmiştir. Daha önceden iletkenlik değeri ölçülmüş saf sudan 100 ml alınarak sistem içerisine boşaltılmıştır. Boşaltılan saf suyun iletkenlik değeri $1 \mu\text{s}/\text{cm}^2$ den daha düşük olmasına dikkat edilmiştir.



Şekil 6.4 Numunenin askı sistemine monte edilmiş görüntüsü.

Daha sonra sistem fırına yerleştirilmiş ve 48 saat süresince $90 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de bekletilmiştir. Sistem içerisindeki saf su sıcaklık ve zamana bağlı olarak yüzeyi kaplanmış emaye numuneyle temas geçmiştir. Isıtma işlemi süresince temas halindeki emaye numune ve saf su arasında

iyon değişimi meydana gelmiştir. Bu değişim; belirli bir sıcaklıkta artan süreyle emaye yüzeyinin su saldırısına maruz kalarak, emayenin iyonlarının saf suya geçmesi sonucu gerçekleşmiştir. İşlem sonrasında sistemdeki saf su, içerisinde iyonlar bulunduran eluat olarak adlandırılmıştır.

48 saat sonrasında fırından çıkarılan sistem soğumaya bırakılmıştır. Soğuma işlemi yaklaşık 1 saat sürmektedir. Soğuma işlemi tamamlandığında eluat ayrı bir kaba alınmış, önce eluatın bir kısmının elektrik iletkenlik değeri ölçülmüş, kalan diğer kısım ise kimyasal analize gönderilmiştir.

Ölçülen eluat iletkenlik değerlerinin yüksek çıkması kaplanmış emaye yüzeyinden saf suya fazla iyon transferi olduğunu ve kaplamanın istenilen verimde gerçekleşmediğini göstermektedir. Bu düşünce doğrultusunda eluat iletkenlik değeri en düşük olan kaplama miktarı ve bu değerin elde edildiği sıcaklık belirlenmiştir.

6.3.2. Eluatın kimyasal analizi

Kaplama işleminde miktarın ve uygulama sıcaklığının belirlendiği bir diğer test de eluatın kimyasal analizidir. Kimyasal analiz TU Bergakademie Freiberg Üniversitesi'nde kimyasal analiz laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Kimyasal analizde incelenen elementler alüminyum, bor, potasyum, sodyum ve silisyumdur. Kimyasal analiz sonucuna göre en düşük miktarların elde edildiği değerler uygun kabul edilmiştir.

Eluat iletkenlik ve kimyasal analiz sonrasında belirlenen kaplama miktarları ve kaplama sıcaklıkları diğer uygulamalar için referans değer olarak alınmıştır.

6.3.3. Kimyasal korozyona dayanıklılık testleri

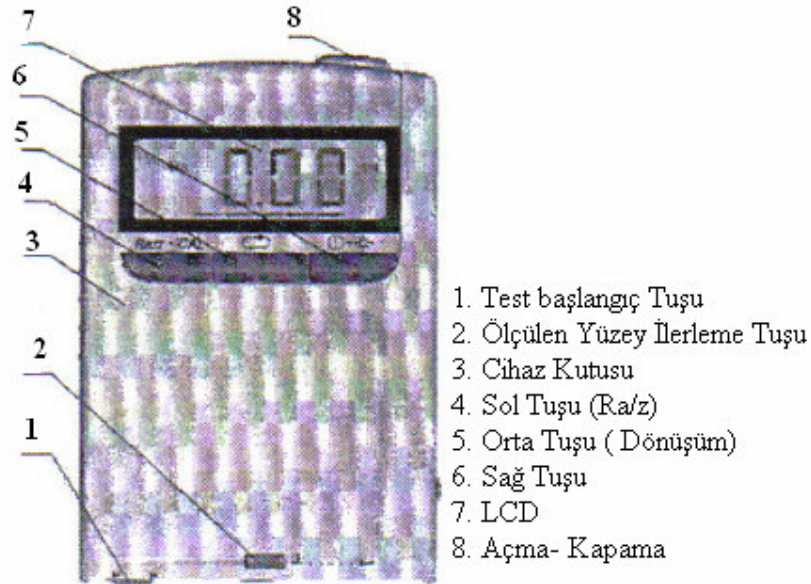
Emaye yüzeyinin kaplanması sonrasında çeşitli yöntemlerle gerçekleştirilen kaplamanın kimyasal korozyona karşı dayanımını test etmek için TS standartlarında ilgili testler emaye numunelerine uygulanmıştır. Bunlar; kaynayan asitlerin, nötral sıvıların ve/veya buharlarının sebep olduğu kimyasal korozyona dayanıklılığın tayini için TS EN 14483 –2 ve – 4 testleridir.

Bu testler işlem görmemiş, ısıtılmış, $AlCl_3$ kaplanmış numunelere tabi tutulmuş ve sonuçları karşılaştırılmıştır. Bu deneylerde test düzeneği büyük numune kullanmayı gerekli kıldığından $AlCl_3$ kaplama oranları sabit kalacak şekilde miktarlar ayarlanmıştır.

Porselen emayelerde sulu çözeltilerin sebep olduğu korozyon, bir çeşit çözünme işlemidir. Porselen emayelerde ana bileşen olan silisyum dioksit (SiO_2) hidrolizden sonra bozunur ve sırasıyla silisik asit ve silikatları oluşturur. Bu bileşenler korozyon yapan çözeltilere geçer. Diğer bileşenlerden metal oksitler de hidrolize uğrayarak bozunur ve sırasıyla metal iyonları ve hidroksitler oluştururlar. Bütün korozyon ürünleri, korozyon yapan ortamda az veya çok çözünmekte ve korozyon nedeniyle porselen emayelerde kütle kaybı meydana gelmektedir. Yapılan testlerde numuneler test öncesi ve sonrasında tartılarak ağırlık kayıpları hesaplanmıştır. Böylelikle ne kadar korozyona uğradıkları görülmüştür.

6.3.4. Yüzey pürüzlülük testi

Yüzey pürüzlülük testi ısıtma ve kaplama işlemlerinin emaye yüzey özellikleri üzerindeki etkisini incelemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar TU Bergakademie Freiberg' ten temin edilen Warensortiment PCE-RT 1100 marka yüzey pürüzlülük ölçme cihazıyla gerçekleştirilmiştir. Cihazın görünümü Şekil 6.5' de görülmektedir.



Şekil 6.5 Warensortiment PCE-RT 1100 marka yüzey pürüzlülüğü ölçme cihazı görüntüsü.

Cihazın ölçüm, pürüzlülük ortalama ve on nokta yüksekliği aralıkları Çizelge 6.4' de yer almaktadır.

Çizelge 6.4 Cihaz ölçüm aralığı- R_a ve R_z aralıkları

Ölçüm Aralığı		R_a	R_z
I_1	0,25 mm	0,05...0,2 μ m	0,10...0,60 μ m
I_2	0,8mm	0,10...2,5 μ m	0,50...15,0 μ m
I_3	2,5mm	0,60...15,0 μ m	4,0...50,0 μ m

Deneysel çalışmalar I_2 ölçüm aralığında her işlem öncesi cihazın kalibrasyonu yapılarak her bir numune için 30 defa tekrarlanmıştır. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda Eşitlik 4.4 veya 4.5 kullanılarak R_a değerleri hesaplanmıştır.

Ayrıca Eşitlik 4.1 kullanılarak R_z değerleri belirlenmiş ancak sonuçların değerlendirilmesi için R_a değerleri yeterli bulunmuştur.

6.3.5. Yüzeje gerilimi ve yüzeje enerjisi testleri

Deneysel çalışmalar numunelerin yüzeje enerjilerini hesaplamak için Şekil 5.3- b' de yer alan sistem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İlk olarak yüzejleri saf su ve alkol ile temizlenmiş numuneler test düzeneği tablasına yerleştirilmiştir. Daha sonra numune üzerine su ve etilenglikol damlatılmıştır. Şekil 5.3-a' daki gibi numune yüzejinde damla oluşumu sağlandıktan sonra damlanın temas açısı test düzeneğine bağlı bilgisayar programı ile hesaplanmıştır.

Bir numune için her ölçüm iki sıvı için ayrı ayrı 10 kez yapılmıştır. İki sıvı için bulunan değerlerin ortalaması alınmış ve temas açılarından yüzeje enerjisini hesaplayan bir bilgisayar programına bu değerler girilerek yüzeje enerjisi bulunmuştur.

7. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Bu bölümde öncelikle iki farklı metot kullanılarak farklı sıcaklık ve $AlCl_3$ oranlarında yapılan kaplamaların kendi aralarında, sadece ısıtılmış ve hiç işlem görmemiş numunelerle olan karşılaştırmaları test sonuçlarından elde edilen sayısal verilerin yardımıyla yorumlanmıştır. Bu yorumlar sonucunda en iyi sonucu veren kaplama koşulları belirlenmiştir. Bu koşullarda kaplanmış numuneler sadece ısıtılmış ve hiç işlem görmemiş numunelerle birlikte ilgili TS testlerine tabi tutularak kıyaslanmış ve titan beyazı emayelerde kimyasal dayanımın ne ölçüde gerçekleştiğine bakılmıştır. Ayrıca ısıtma/ kaplama öncesi ve sonrası ölçülen yüzey pürüzlülüğü ve yüzey enerjisi değerlerini de incelenmiştir.

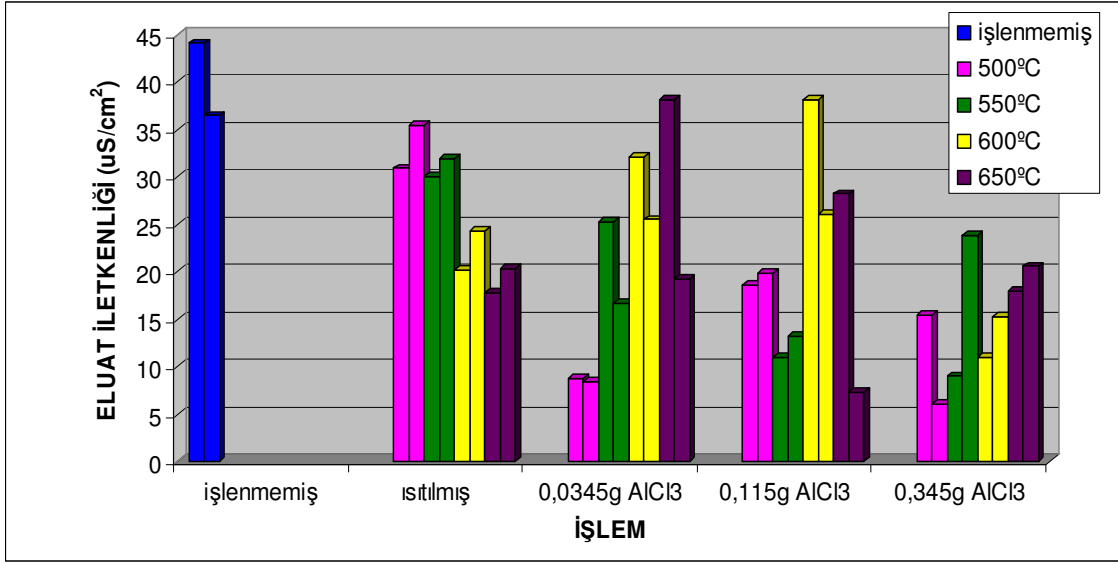
7.1. $AlCl_3$ Miktarının ve Uygulama Sıcaklığının Metal Kutu İçerisinde Kaplama Metodu ile Belirlenmesi

Deneysel çalışmalarda kullanılacak $AlCl_3$ miktarını ve uygulama sıcaklığını belirlemek için elverişli uygulama metodu belirlenmelidir. Bu amaçla ilk olarak metal kutu içerisinde kaplama metodu kullanılmış, çeşitli oranlarda ve farklı sıcaklık değerlerinde ölçümler gerçekleştirilmiştir.

Uygun kaplama miktarını ve sıcaklık değerleri eluat analiz sonuçlarına göre değerlendirilmiştir. Eluat analiz değerlerine göre en düşük eluat iletkenlik değerinin elde edildiği $AlCl_3$ miktarı ve sıcaklık değeri en uygun değer olarak kabul edilmiştir. Eluat iletkenlik değerinin en düşük olduğu nokta emaye yüzeyindeki iyon değişiminin en az olduğunu göstermekte ve emaye yüzeyinin eluat çözeltisiyle reaksiyona girmediğini kanıtlamaktadır.

Uygulanan $AlCl_3$ miktarları 0,0345 g, 0,115 g ve 0,345 g' dır. Bu miktarlar kaplama ortamı olarak belirlenen 1610 m^3 'lük metal kutunun hacmine göre belirlenmiştir. Uygulama sıcaklıkları ise $500 \text{ }^\circ\text{C}$, $550 \text{ }^\circ\text{C}$, $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ve $650 \text{ }^\circ\text{C}$ ' dir.

Değişik sıcaklıklarda metal kutu yöntemi kullanılarak farklı miktarlardaki alüminyum klorürle kaplanmış emaye numunelerinden elde edilen eluat iletkenlik değişimi Şekil 7.1' de yer almaktadır.

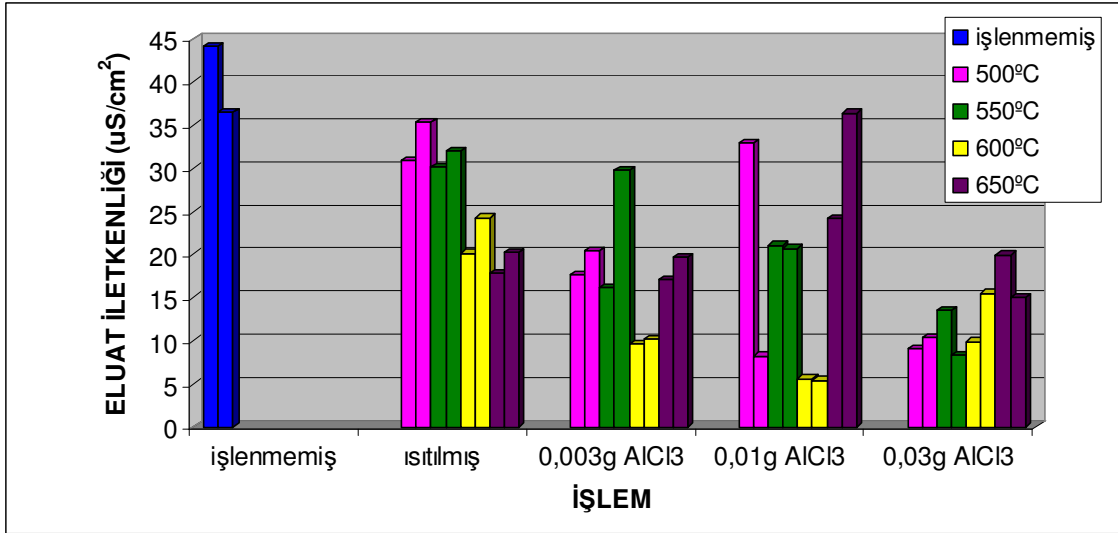


Şekil 7.1 Eluat iletkenlik ($\mu\text{S}/\text{cm}^2$)- Çeşitli sıcaklıklarda metal kutu içerisinde kaplama metoduyla işlenmiş numuneler.

Farklı sıcaklıklardaki değişimler kıyaslandığında en düşük eluat iletkenlik değeri 500 °C’ de 0,0345 g AlCl_3 kaplanmış numunelerde elde edilmiştir. Ancak bu yöntemde yüksek sıcaklıkta emaye numunelerinin yüzeyinde renk değişimi meydana gelmiştir. Bunun nedeni metal kutunun yüksek sıcaklık değerlerinde korozif etki yapmasıdır. Bu durum tespit edildikten sonra metal kutuda kaplama yönteminin deneysel çalışmaların devamlılığı ve elde edilen değerlerin stabilizesini sağlamamasından dolayı kullanılmamıştır.

7.2. AlCl_3 Miktarının Alümina Kröze İçerisinde Kaplama Yöntemi ile Belirlenmesi

İkinci kaplama metodu alümina kröze ile kaplamadır. İşlemden sonra eluat analizleri emayelere uygulanmıştır. Eluat iletkenliğinin ölçümü daha iyi AlCl_3 oranı ve doğru sıcaklığı seçmede kullanılmıştır. Farklı sıcaklık ve oranlardaki AlCl_3 için eluat iletkenlik sonuçları Şekil 7.2 ‘de görülmektedir. Yöntem 500 °C, 550 °C, 600 °C ve 650 °C ‘de uygulanmıştır. Ayrıca AlCl_3 miktarları 0,003 g, 0,01 g ve 0,03 g olmak üzere üç farklı miktarda 140 mm³ hacimli krözede denenmiştir. Denenen miktarlar metal kutu yöntemiyle aynı oranlardadır.



Şekil 7.2 Eluat iletkenlik ($\mu\text{S}/\text{cm}^2$)- Çeşitli sıcaklıklarda alümina kröze ile kaplama metoduyla işlenmiş numuneler.

Şekil 7.2' e genel bir şekilde bakıldığında gerek ısıtılarak gerekse kaplanarak işlenmiş tüm numunelerde bir iyileşme olmuştur.

Isıtılmış numunelerde sıcaklık arttıkça kimyasal dayanım lineer bir şekilde artmıştır. Bunun nedeni artan sıcaklıkla beraber yüzeyin yeniden düzenlenerek daha az kusurlu bir yapı oluşturmasıdır. Bu konu detaylarıyla bölüm 7.6' da incelenmiştir.

0,003 g AlCl_3 kaplamasında genel olarak çok fazla bir iyileşme görülmemiştir. Buna AlCl_3 ' ün yetersiz miktarda kullanıldığı düşünülmüştür. Bu miktar yüzeyde sınırlı miktarda Al' un girip sınırlı bir kimyasal dayanımı iyi yapı oluşturmasına müsaade etmiştir. 600 °C' a kadar olan sıcaklık artışında, iletkenlik değerlerinde düzgün bir azalma olmuştur. Sıcaklık arttıkça kimyasal dayanımı arttırıcı element olan Al' un yapı içerisinde difüzyonu artmış ve bu difüzyon oranında dayanımda bir artma olmuştur. Fakat 650 °C' deki kaplamalarda kimyasal dayanım değerlerinde bir azalma olduğu görülmüştür. Bunun sebebi ise T_g ' si yaklaşık 500 °C olan bir emaye için 650 °C yüksek bir sıcaklıktır ve yüzden emayenin sadece yüzey kesitinde daha fazla bir kesitte emaye bileşimi değişmiştir. Çok fazla artan difüzyon sayesinde gerçekleşen bu olayda Al çok geniş bir alana yayılarak istenilen bölgede yeterli dayanımı sağlayamamıştır.

0,01 g $AlCl_3$ kaplanmış numunelerde sıcaklıkla orantılı bir eğim elde edilememiştir. Özellikle 500 °C' de aynı koşullarda işlenmiş iki numune arasında büyük bir fark görülmüştür. Bunun sebebinin deney koşullarında, fırın atmosferinde bir aksilik ya da eluat test düzeneğine yabancı maddelerin karışmış olma ihtimalleri düşünülmüştür. Tüm bunlara rağmen 0,01 g $AlCl_3$ 'de 600 °C' de birbirine uyan grafiğin en düşük değerlerine sahip numuneleri elde edilmiştir. Bu nedenle bu oran ileriki deney kademeleri için seçilebilir.

0.03 g $AlCl_3$ kaplanmış numuneler genel olarak düşük iletkenlik değerleri vermiştir. Fakat sıcaklık artışıyla beraber değerlerde düzgün bir artma görülmüştür. Burada anlaşılmaktadır ki 0.03 g $AlCl_3$ kaplama optimum kaplama miktarının üzerine çıkmış ve kimyasal özellikleri kötüleştirmeye başlamıştır.

Şekil 7.2 'ye göre en iyi sonuçlar 600 °C 'de ve 0,01 g $AlCl_3$ oranıyla sağlandı. Bundan başka bu fikri desteklemek için emaye yapısında önemli olan bazı elementlerin kimyasal analizlerine bakılmıştır. Analiz edilebilen önemli elementler alüminyum, bor, potasyum, sodyum ve silisyumdur. Bunların eluat içerisindeki değişimleri Şekil 7.3' de gösterilmektedir.

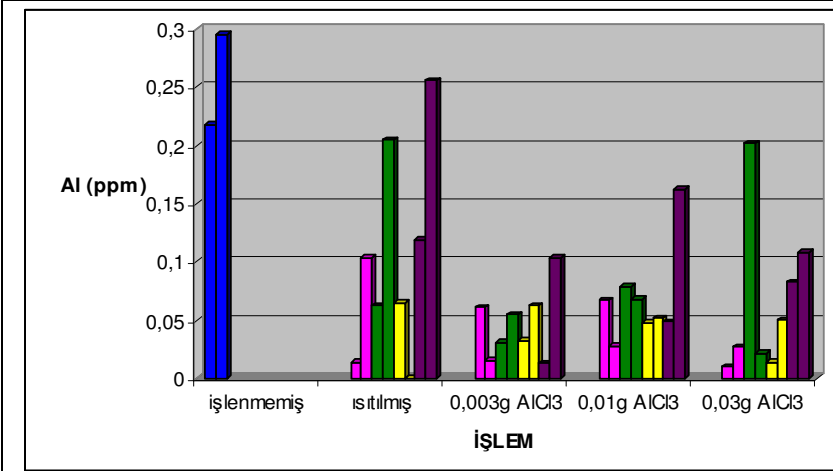
Eluat içindeki elementlerin içeriğinin minimum olması istenmektedir. Çünkü saf su 90 °C 'de 48 saat emaye ile temas halinde kaldığında emaye yüzeyine saldırır ve yüzeydeki zayıf bağlı elementlerin emaye yapısından suya (eluata) geçmesini sağlar.

Şekil 7.3 'de eluat analizinde elementlerin içeriklerinin düştükleri görülmektedir. Bu yapıdaki sodyumun yüzeyden içyapıya doğru kayarak veya yapı yüzeyinden uzaklaşarak, analizi yapılan elementlerin yüzey yapısına kuvvetlice bağlandığını ve suda çözülmediği şeklinde açıklanabilir.

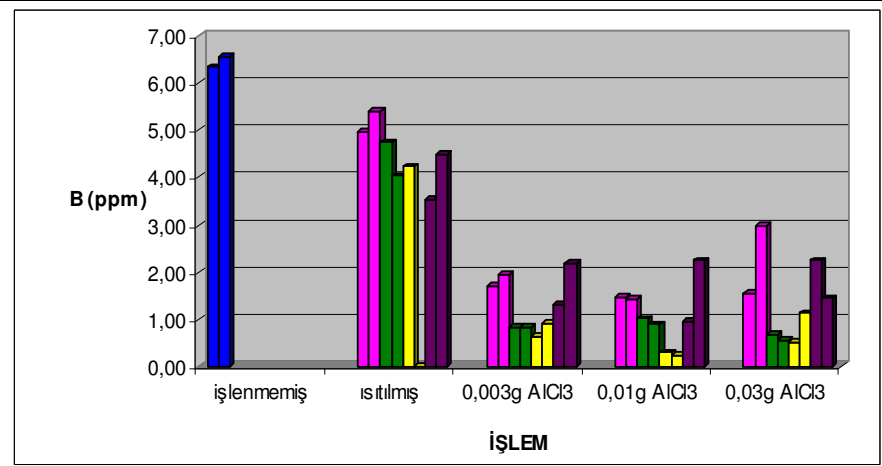
Şekil 7.3 'de dikkat çeken bir diğer nokta ise emayenin yüzeyine $AlCl_3$ nüfus ettirilmesine rağmen eluattaki alüminyum içeriğinin düşmesidir. Bunun sebebi de alüminyumun emayenin yapısının içine girdiği ve kuvvetlice bağlanması olabilir.

Kimyasal analiz sonuçlarından da 600 °C 'de 0,01 g AlCl₃ oranının en iyi kaplama değerleri verdiği kanıtlanmıştır.

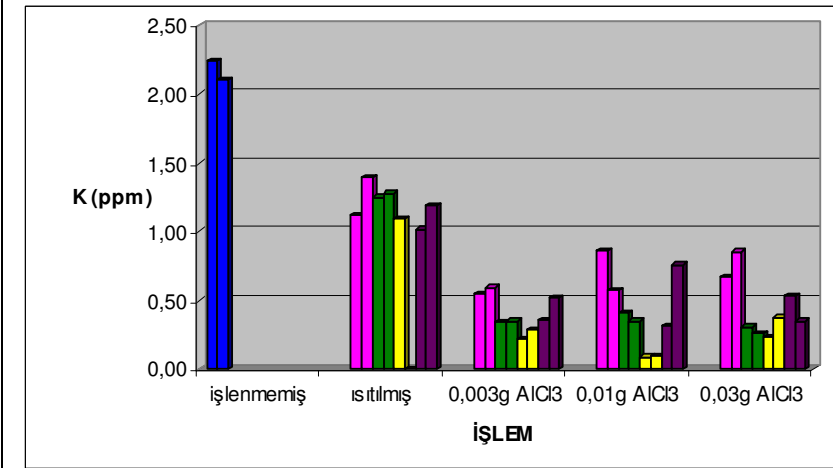
Alümina kröze kullanılarak yapılan bu deneylerde metal kutu içerisinde kaplamada olduğu gibi olumsuz bir etkiyle karşılaşılmamıştır. Bu sayede deneysel çalışmalara alümina kröze kullanılarak devam edilmiştir.



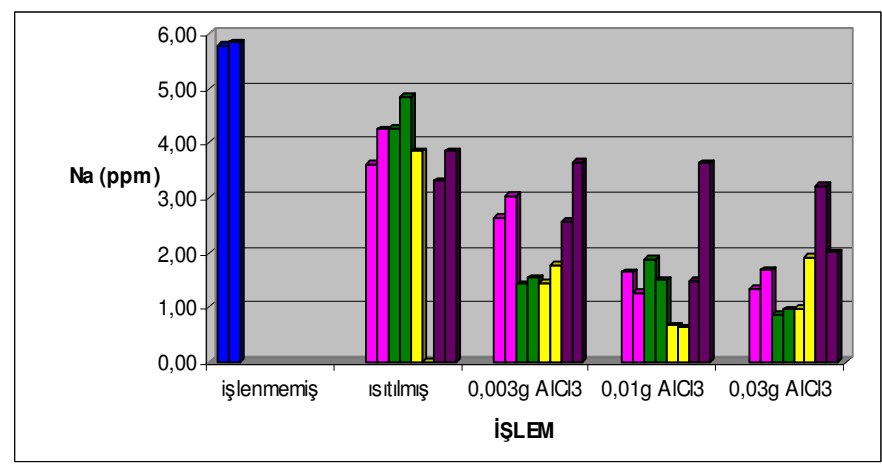
(a)



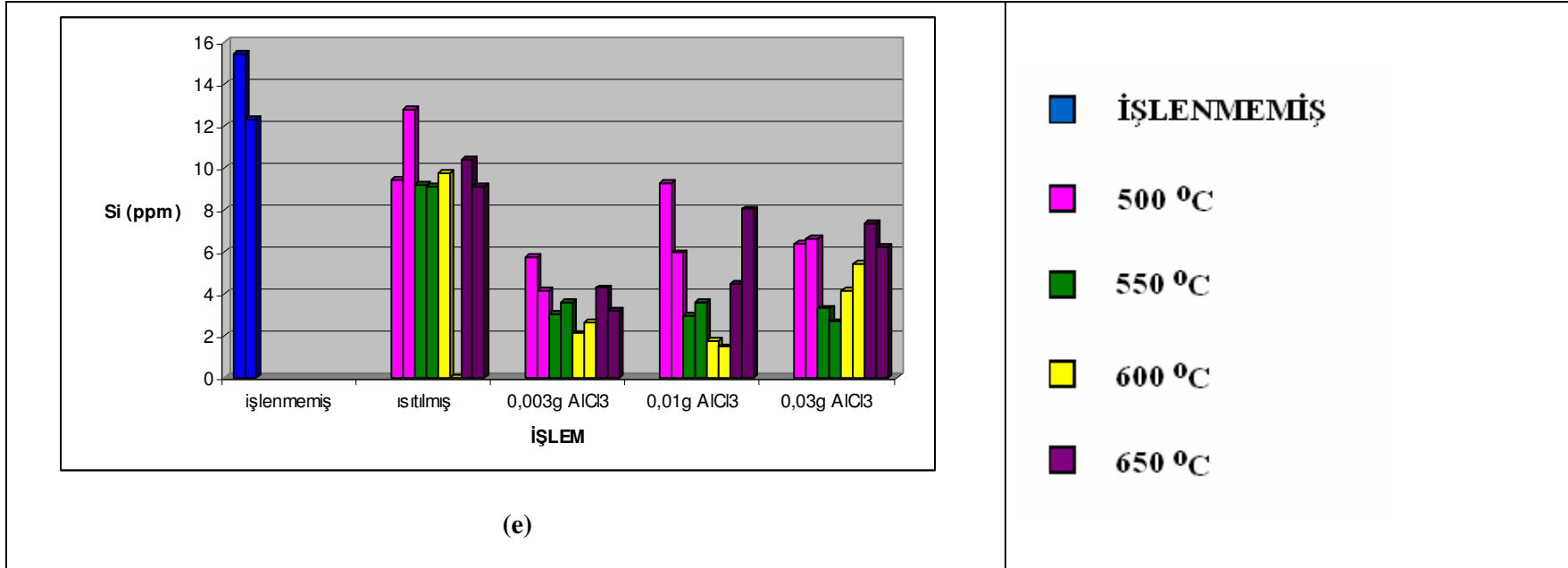
(b)



(c)



(d)



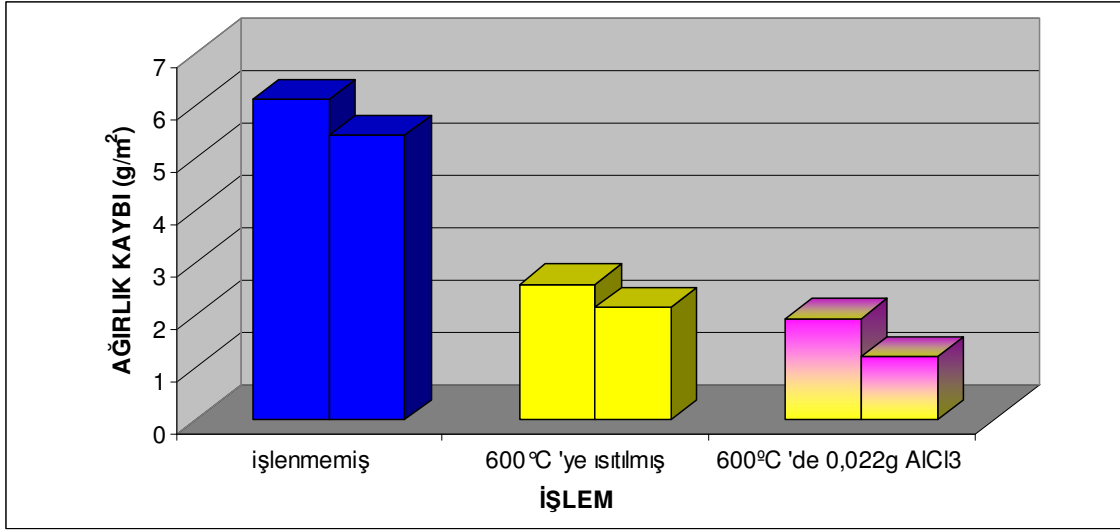
Şekil 7.3 Emaye eluatlarının kimyasal analiz sonuçları: (a) Al içeriği (ppm) - İşlem grafiği, (b) B içeriği (ppm) - İşlem grafiği, (c) K içeriği (ppm) - İşlem grafiği, (d) Na içeriği (ppm) - İşlem grafiği, (e) Si içeriği (ppm) - İşlem grafiği.

7.3. TS EN 14483–2 (H₂O Buharı)

DIN 14483–2 testleri işlem görmemiş, 600 °C 'ye sadece ısıtılmış ve işlem görmüş emayelere uygulandı. Su buharı testleri titan beyazı emayelerin su buharına karşı dayanımını belirlemek için uygulanmıştır.

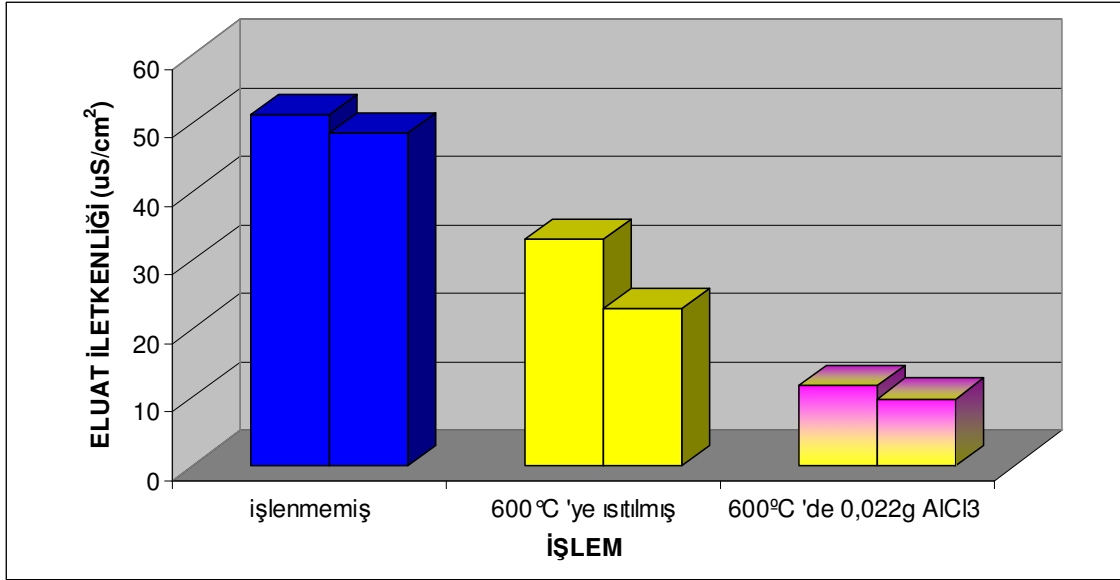
Numuneler 48 saat H₂O buharı saldırısından önce ve sonra tartıldı. Deney sonunda m² başına düşen ağırlık kaybı değerleri hesaplanmış ve Şekil 7.4 oluşturulmuştur. Numunelerden minimum ağırlık kaybı, başka bir deyişle minimum korozyon beklenmektedir.

Emayeleri sadece ısıtarak ağırlık kaybı değerlerinde %65 oranında bir azalma olmuştur. 0,022 g AlCl₃ kaplanması ile de %80'lik bir başarıya ulaşılmıştır.



Şekil 7.4 Ağırlık kaybı (g/m²) – İşlem grafiği (H₂O Buhar).

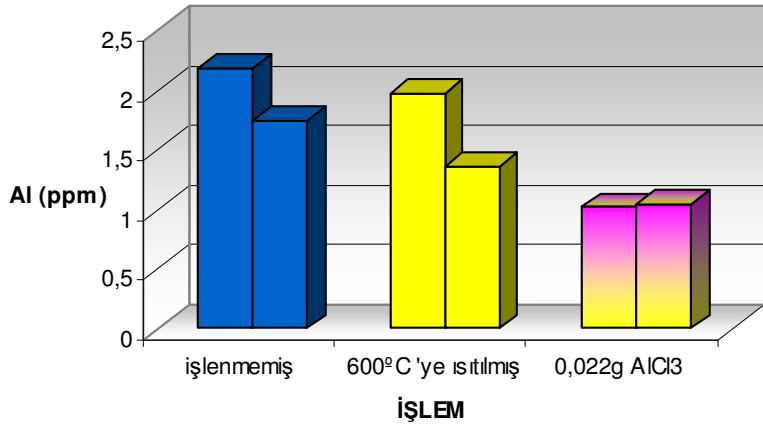
48 saatin sonunda emayeye saldıran buharın yoğunlaşmasıyla oluşan eluat alınmış, iletkenliği ölçülmüş ve çıkan değerlerden Şekil 7.5 oluşturulmuştur. Değerler H₂O buhar ağırlık testi sonuçlarına benzemektedir. Kaplama ile eluatın elektrik iletkenliği değerlerinde oldukça büyük bir azalma oluşmuştur. %80 oranında kimyasal dayanımda bir artma gerçekleştirilmiştir.



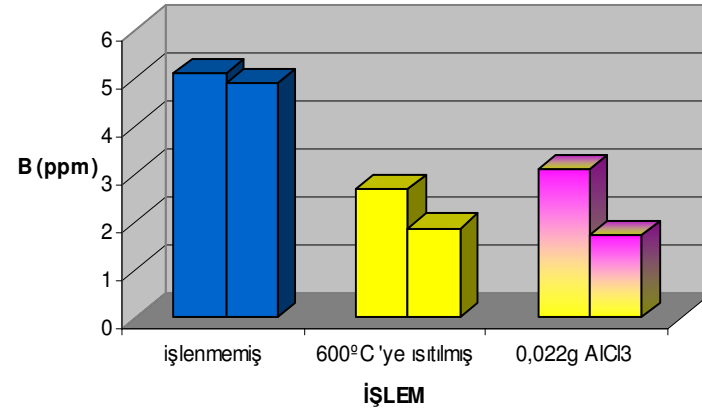
Şekil 7.5 Eluate iletkenliği ($\mu\text{S}/\text{cm}^2$) – İşlem grafiği (H_2O Buhar).

Numunelerin eluatlarındaki Al, B, Na, K, Si miktarları kimyasal analiz sonucu saptanmıştır. Şekil 7.6 'da bu değerler görölmektedir.

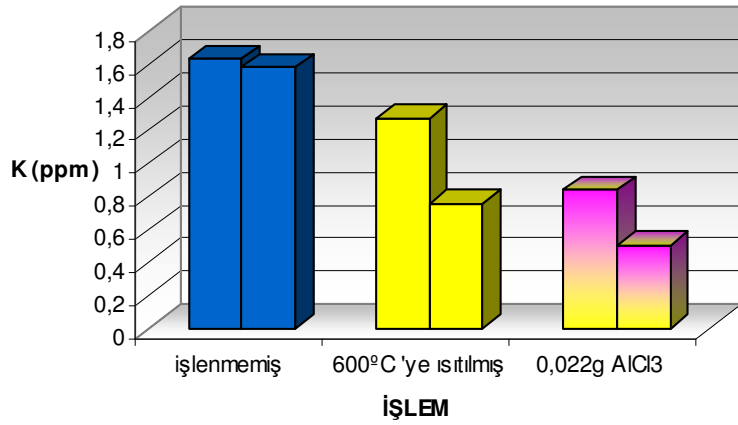
Burada da önemli olan değerlerin düşük çıkmasıdır. Çünkü emayenin iyonlarının suya (eluata) geçmesi istenmez. Bu yüzden en düşük değerler en iyisidir. Grafiklerde de istenildiği gibi işlem görmüş numunelerin eluatlarındaki emayeye ait elementler azalan değerlerde çıkmıştır.



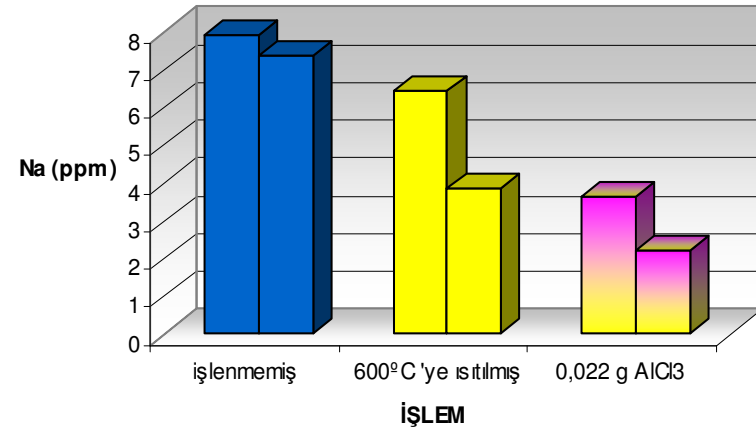
(a)



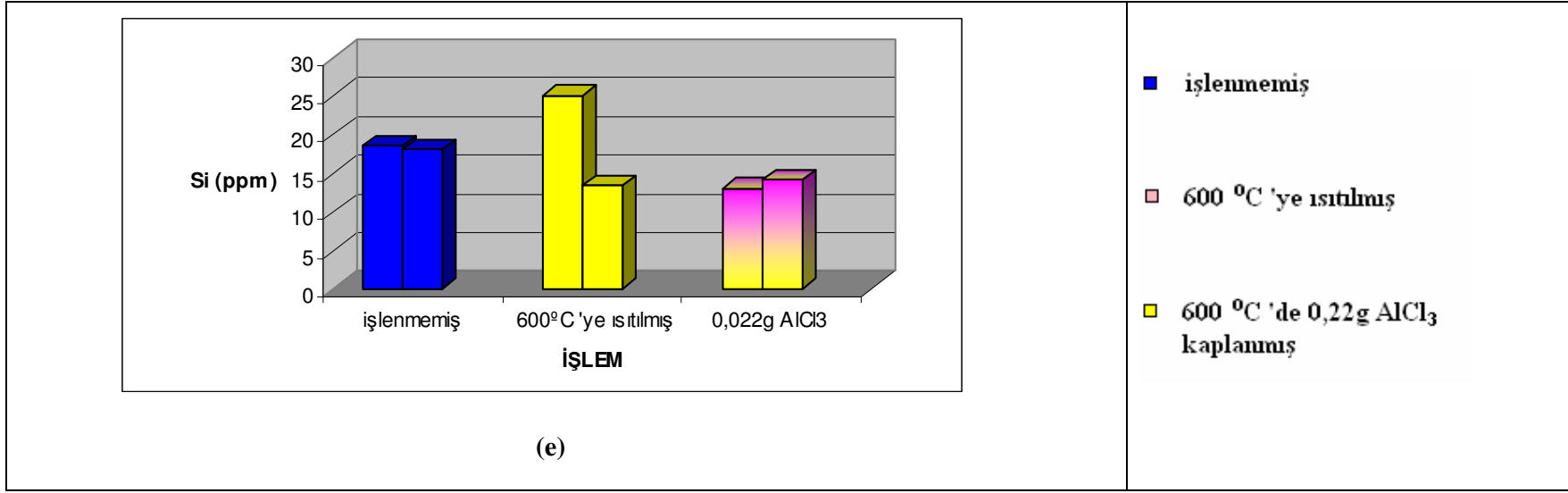
(b)



(c)



(d)

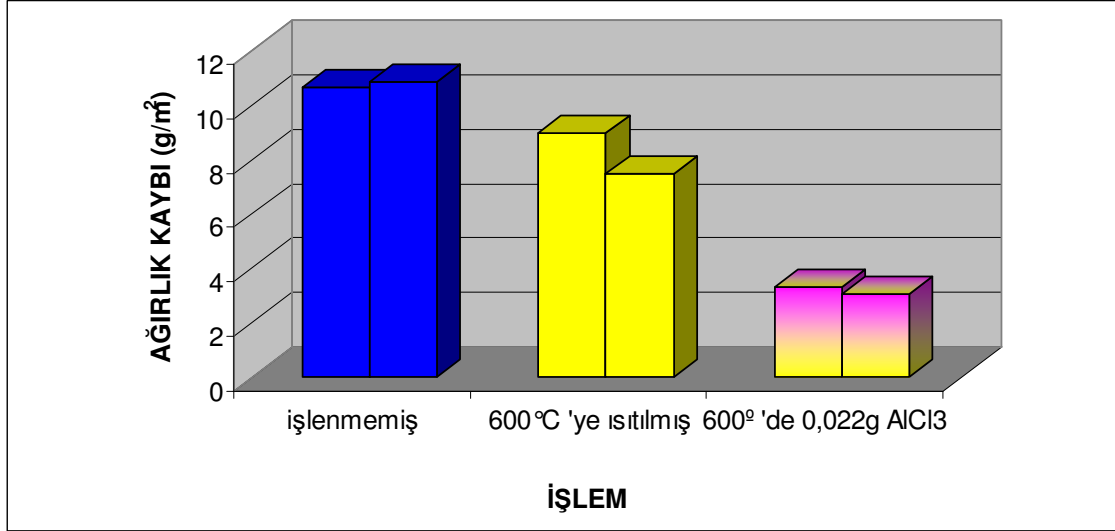


Şekil 7.6 Titan beyazı örtü kaplaması emayelerinin TS EN 14483–2 testi eluat kimyasal kompozisyonları (H₂O Buhar)

(a) Al içeriği (ppm), (b) B içeriği (ppm), (c) Na içeriği (ppm), (d) K içeriği (ppm), (e) Si içeriği (ppm).

7.4. TS EN 14483–2 (Sitrik Asit, 100 °C, 2,5 saat)

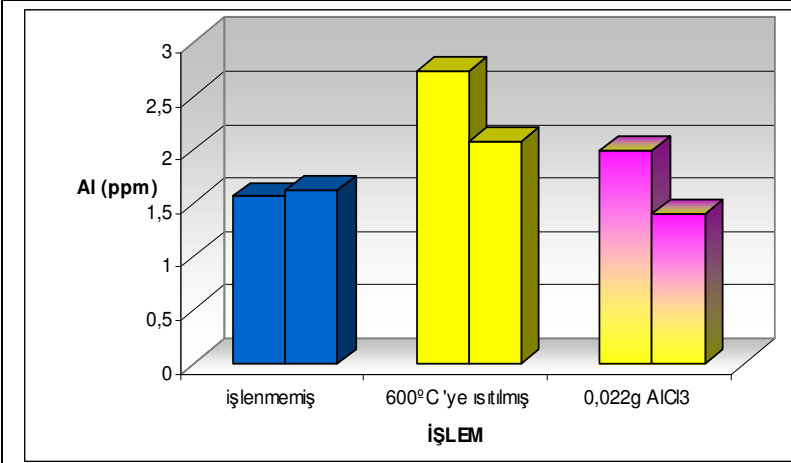
Sitrik asit testleri titan beyazı emayelerin asitlere ve buharlarına karşı dayanımı belirlemek için uygulanmıştır. TS EN 14483–2 mekanizmasını kullanarak sitrik asidin 100 °C 'de 2,5 saat emaye yüzeyine saldırması sağlanmıştır. Bu süreden sonra emayelerin m² 'deki ağırlık kayıpları hesapları yapılarak Şekil 7.7 oluşturulmuştur.



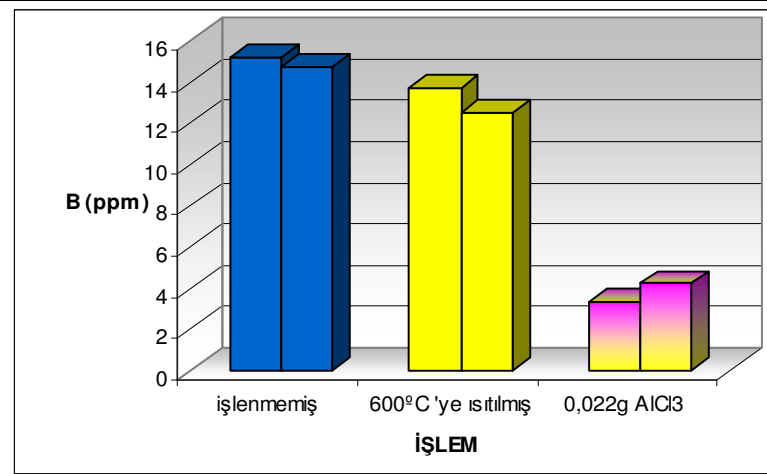
Şekil 7.7 Ağırlık kaybı (g/m²) – İşlem grafiği (Sitrik asit, 100 °C, 2,5 saat).

Bu grafiğe göre kaplanmış ve sadece ısıtılmış emayeler işlem görmemiş emayelere kıyasla ağırlık kaybında düşüş göstermişlerdir. Özellikle AlCl₃ kaplanmış emayelerde büyük bir düşüş görülmektedir. Bu onların sitrik aside çok daha fazla dayanç gösterdiği anlamına gelmektedir. Buradaki kimyasal dayanım artışı sadece ısıtılmış numunelerde yaklaşık %25, kaplanmışlarda ise %80 gibi büyük bir orandır.

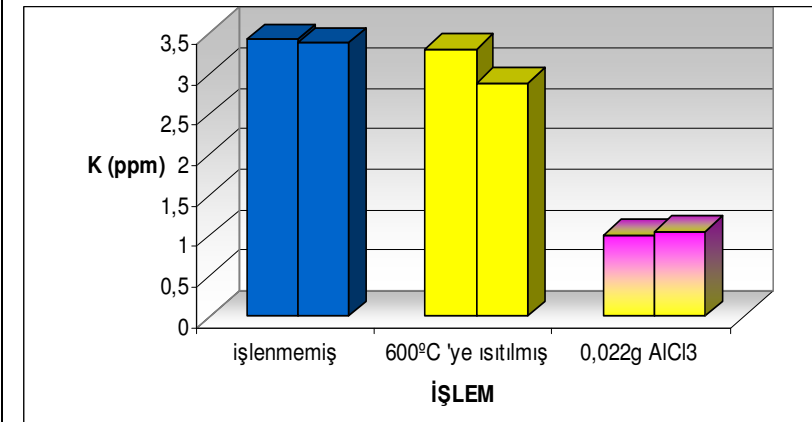
Bu sonuçları doğrulamak için Şekil 7.8 'de sonuçları gösterilen sitrik aside geçen Al, K, B, Na ve Si miktarları kimyasal analiz ile belirlenmiştir. Sonuçlarda genel olarak ağırlık kaybındaki gibi bir eğilimde düşme elde edilmiştir.



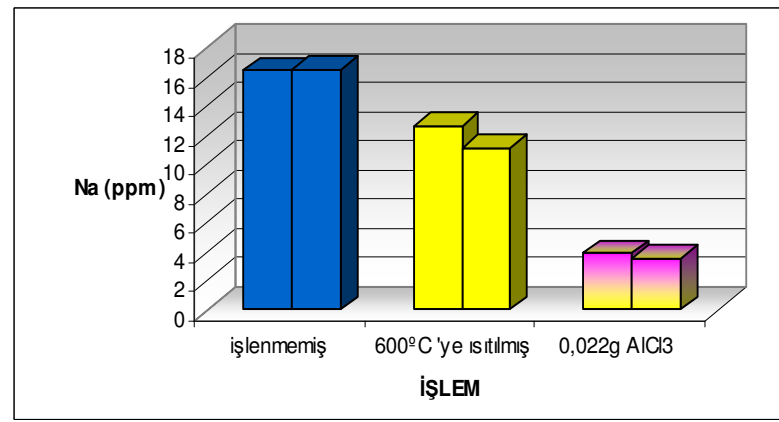
(a)



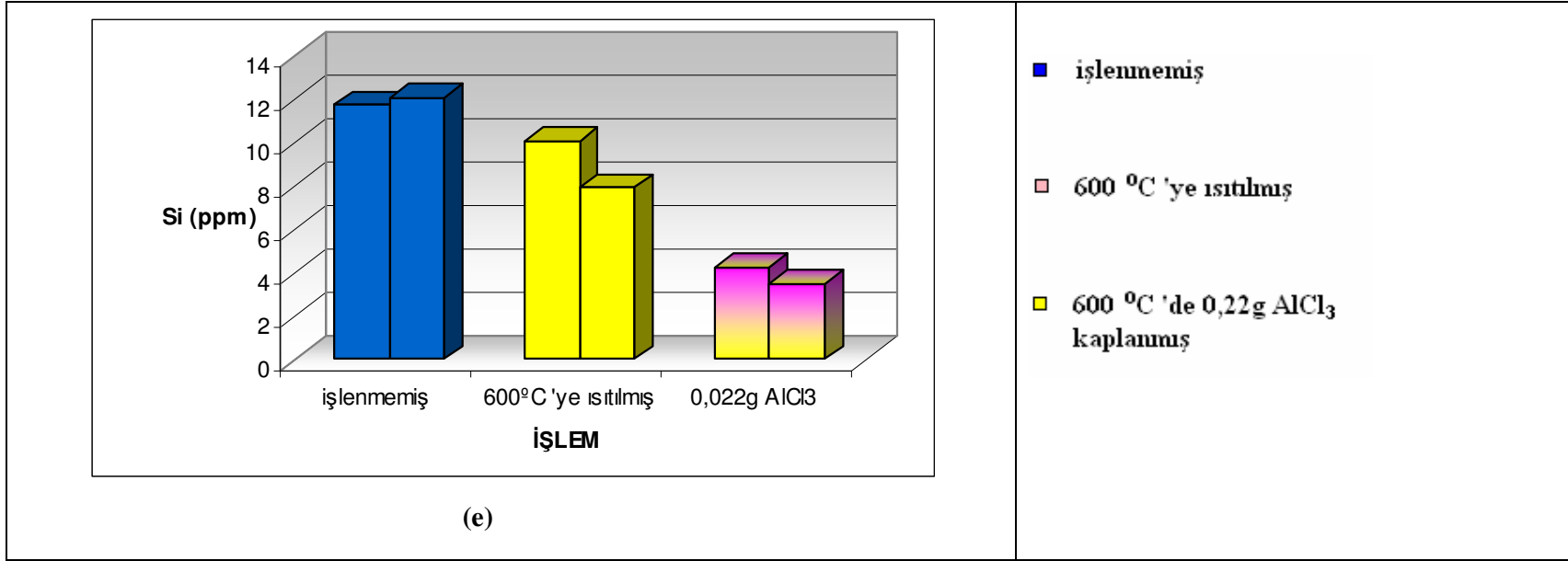
(b)



(c)



(d)



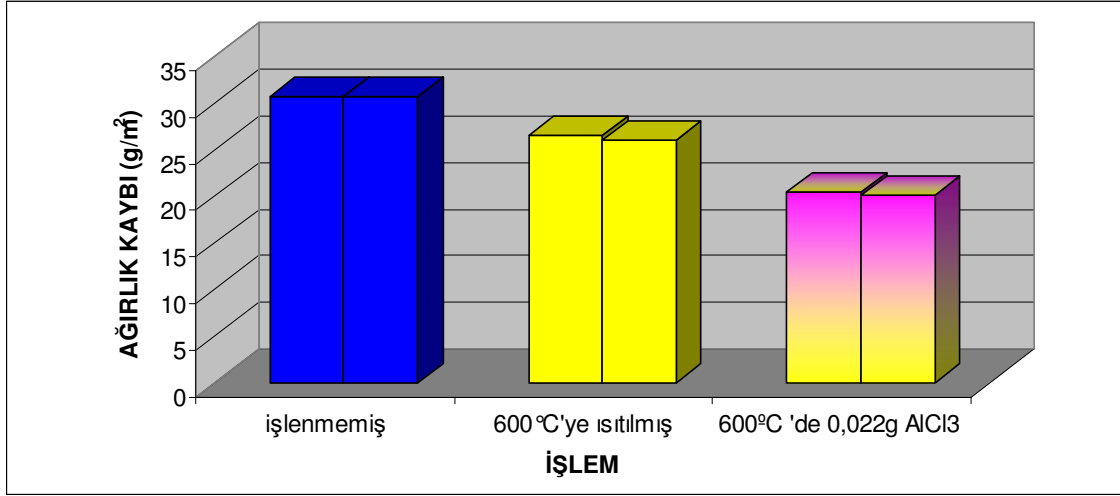
Şekil 7.8 Titan beyazı örtü kaplaması emayelerinin TS EN 14483–2 testi eluat kimyasal kompozisyonları (Sitrik asit, 100 °C, 2,5 saat)

(a) Al içeriği (ppm), (b) B içeriği (ppm), (c) Na içeriği (ppm), (d) K içeriği (ppm), (e) Si içeriği (ppm).

7.5. TS EN 14483-4 (NaOH, 80 °C, 24 saat)

Sodyum hidroksit testleri titan beyazı emayelerin nötral çözeltilere karşı dayanımını belirlemek için uygulanmıştır. Numuneler 24 saat 80 °C 'de NaOH saldırısı altında bekletilmiştir. Numuneler testten önce ve sonra tartılarak m^2 'deki ağırlık kayıpları hesaplanmıştır. Şekil 7.9 'de bu sonuçlar görülmektedir. Şekilden tüm ısıtılmış ve işlem görmüş numunelerde bir düşüş olduğu bulunmuştur. Bunlarda kimyasal dayanım artırımında ısıtılmışlarda %20, kaplanmışlarda %30 başarı elde edilmiştir.

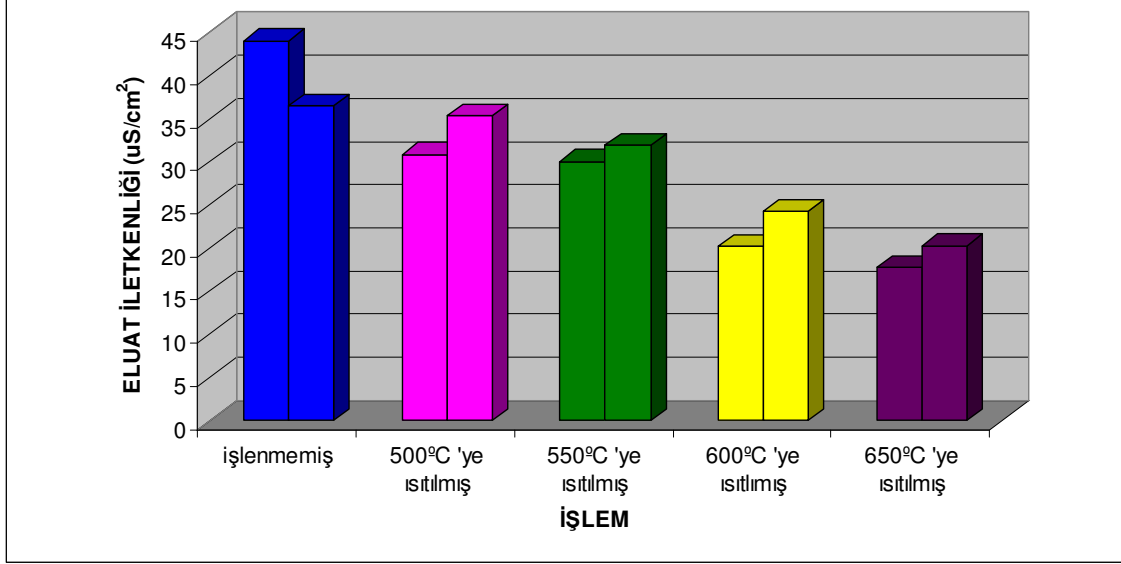
Genel olarak $AlCl_3$ 'lü numuneler NaOH ile diğerlerinden daha fazla tepkimiştir. Bunun sebebi $AlCl_3$ 'ün NaOH 'a olan yüksek afinitisidir. Dolayısıyla Şekil 7.9 'da $AlCl_3$ kaplanması ile ağırlık kaybında fazla bir değişim olmadığı ve NaOH çözeltisinin titan beyazı emayeleri korozyona maruz bıraktığı görülmüştür.



Şekil 7.9 Ağırlık kaybı (g/m²) – İşlem grafiği (NaOH, 80 °C, 24 saat)

7.6. Yüzey Etkisinin İncelenmesi

Eluat iletkenliği ve analiz sonuçlarından sonra işlem görmemiş ve sadece ısıtılmış numuneler arasında önemli farklar olduğu gözlenmiştir. Artan sıcaklık ile eluat iletkenliğinin düştüğü Şekil 7.10 'da görülmektedir.

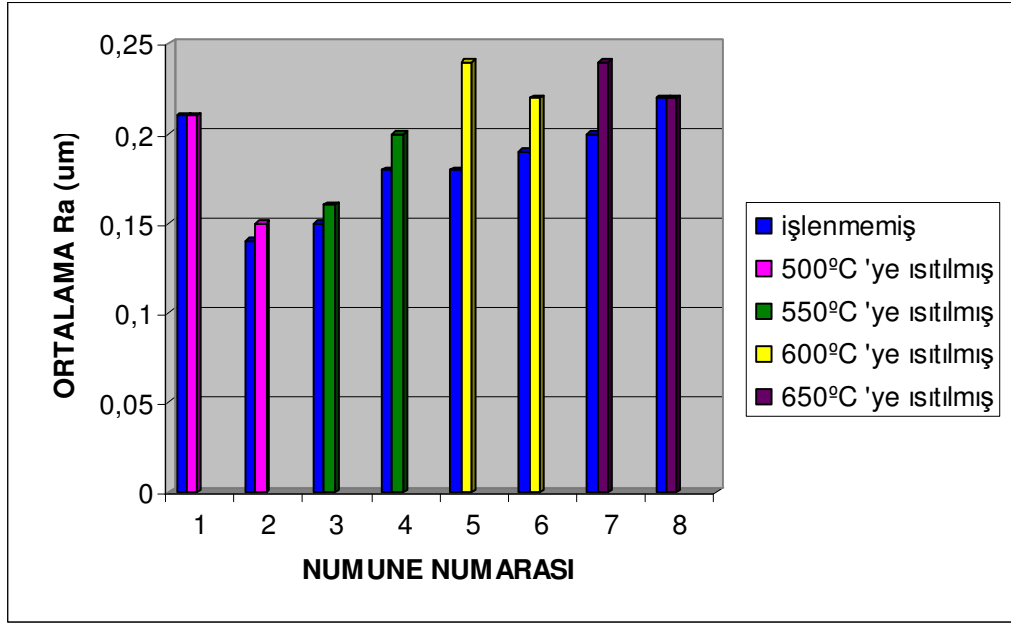


Şekil 7.10 Eluat İletkenliği ($\mu\text{S}/\text{cm}^2$)- İşlem (sadece ısıtılmış).

Sadece ısıtılmış numunelerdeki eluat iletkenliğindeki bu azalmanın yüzey pürüzlülüğü ve/veya yüzey enerjisinin etki ettiği düşünülmüş ve numuneler üzerinde ölçümleri yapılmıştır.

7.6.1. Yüzey pürüzlülüğü

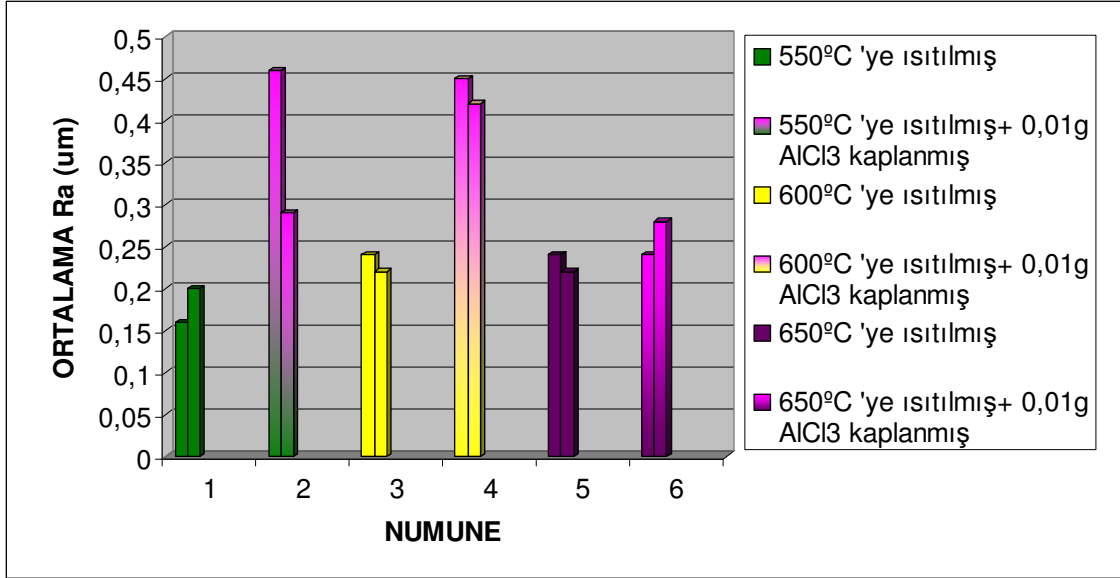
Numunenin ısıtılmasıyla yüzeydeki kaba yapı ve boşlukların düzleşmesi ile daha pürüzsüz bir yüzey oluşumu beklenmiştir. Bu düşüncüyü kanıtlamak için numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri 500 °C, 550 °C, 600 °C ve 650 °C 'ye ısıtılmadan önce ve sonra ölçülmüştür. Bu ölçümlerin sonuçları Şekil 7.11 'de gösterilmiştir.



Şekil 7.11 Ra 'nin ortalama değeri- Isıtılmış numune numarası.

Şekil 7.11' de beklenenin aksine artan sıcaklık etkisiyle pürüzlülük değerleri azalmamış hatta artmıştır.

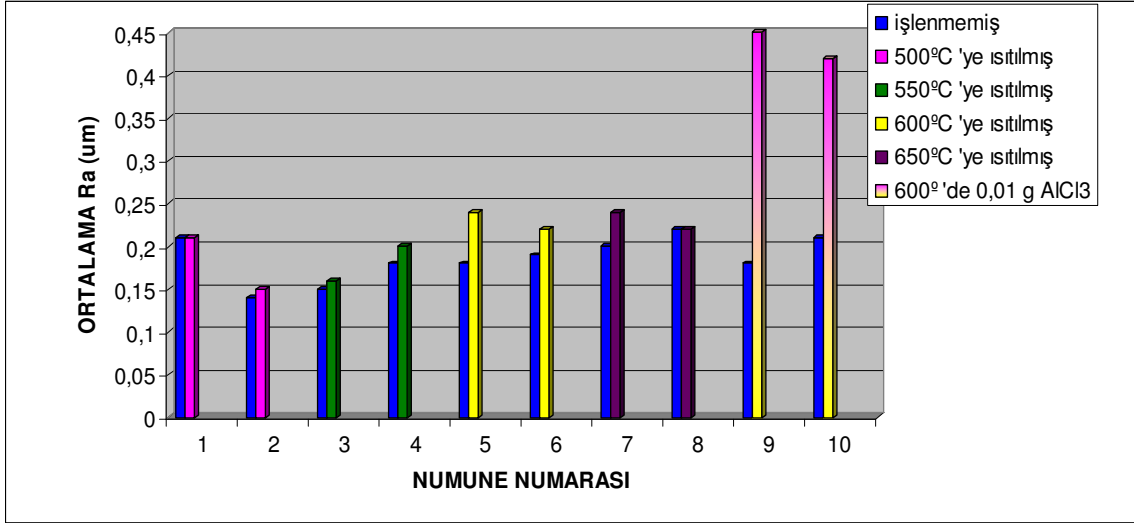
Başka bir yaklaşım da yüzey pürüzlülüğünün kaplama uygulamalarıyla nasıl değiştiğini incelemek amacıyla geliştirilmiştir. Bu düşünceye dayanarak yüzey pürüzlülük ölçümü farklı sıcaklıklarda 0,01g $AlCl_3$ kaplanmış emayeler için ölçülmüştür. Bu ölçümlerin uygulama sıcaklıkları 550 °C, 600 °C ve 650 °C' dir. Sonuçlar Şekil 7.12'de gösterilmiştir.



Şekil 7.12 R_a 'nın ortalama değeri- Isıtılmış numune numarası. (0,01g $AlCl_3$ kaplanmış).

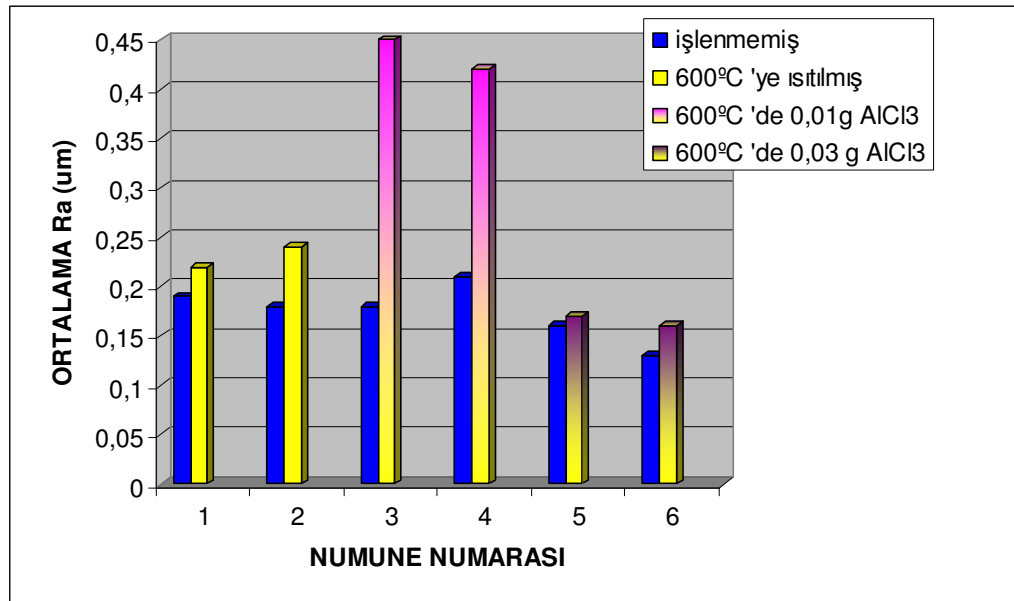
Şekil 7.12' de kıyaslamamanın kolay olması için sadece ısıtılmış ve ısıtıp 0,01 g $AlCl_3$ kaplanmış numunelerden ölçülen değerler birlikte verilmiştir. Sadece ısıtılmış numuneler kaplanmışlardan daha düşük pürüzlülük değerleri sergilemiştir. Yüzey kaplama işlemiyle eluat iletkenlik değerleri azalırken pürüzlülük değerleri artmıştır. Özellikle 600 °C' de 0,01 g $AlCl_3$ kaplama eluat iletkenlik sonucuna göre en düşük ve en kararlı değerleri vermesine karşın pürüzlülük değeri çok yüksek çıkmıştır. 600 °C' de 0,01 g $AlCl_3$ 'ün özellikle incelenmesinde amaç bu değerlerin deneysel prosedür için referans kabul edilmesidir.

Şekil 7.13 sadece ısıtılmış ve 0,01 g $AlCl_3$ kaplanmış numunelerin ortalama yüzey pürüzlülüğü değerlerinin sadece ısıtılmış numunelerin değerleri ile karşılaştırması yer almaktadır. Burada kaplama işlemi yapıldıktan sonra ortalama yüzey pürüzlülük değerlerinin ısıtılmış numunelere kıyasla daha fazla arttığı gözlenmiştir. Yüzey kaplama işlemiyle emaye yüzeyinin özellikleri artarken daha pürüzlü bir yapı ortaya çıkmıştır. Bu durumun nedeni tam olarak bilinmemekle birlikte en genel yorum emayenin içine taşınmayan bir miktar alüminyum varlığı şeklinde açıklanabilir. 600 °C' de yapılan $AlCl_3$ kaplama işleminde Al' un emaye yapısının içine girmeyerek sadece emaye yüzeyinde tutulduğu tahmin edilmektedir.



Şekil 7.13 Sadece ısıtılmış ve 600 °C 0,01g AlCl₃ kaplanmış numunelerin ortalama yüzey pürüzlülüğü değerleri.

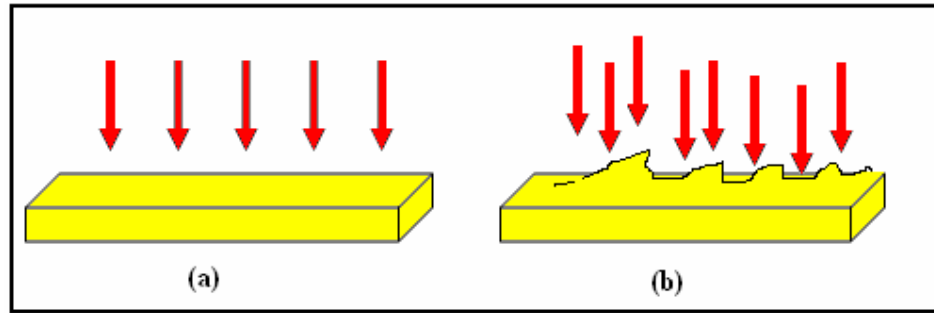
Yüzey pürüzlülüğündeki değişimi belirlemek için yapılan bir diğer yaklaşım da kaplama bileşim miktarının artırılması sonucu değişimin nasıl olacağını araştırmaktır. Bu doğrultuda 600 °C' de farklı bileşim miktarlarında kaplama işlemleri yapılmıştır. Bileşim miktarları 0,01 g ve 0,03 g AlCl₃ şeklinde belirlenmiştir. Bu kaplamaların ortalama pürüzlülük değerleri, sadece 600 °C ısıtılmış ve işlenmemiş numunelerin ortalama pürüzlülük değerleriyle kıyaslanmıştır. (Şekil 7.19)



Şekil 7.14 Ra' nın ortalama değerleri – 600 °C' ye ısıtılmış ve farklı miktarlarda kaplanmış numunelerin ortalama Ra değerleri.

Şekil 7.14' de yer alan grafiğe göre sadece 600 °C ısıtılmış, 0,01 g ve 0,03 g $AlCl_3$ kaplanmış numunelerin ortalama R_a değerleri işlem görmemiş numunelerden fazladır. En fazla fark 600 °C' de 0,01 g $AlCl_3$ kaplanmış numunelerde gözlenmiştir. Kaplama bileşim oranı arttığında işlenmemiş numunelere kıyasla bir artış gözlene de aradaki fark diğerlerine kıyasla minimum düzeydedir. Bu durum yüzey kaplama bileşim miktarı arttıkça Al' un emaye yapısı içine bir miktar girmesi şeklinde açıklanabilir.

Yüzey etkisinin ortalama pürüzlülük değerlerine göre yapılan testler beklenenin aksine sonuçlar vermiştir. Eluat iletkenlik değerlerinin azalmasıyla pürüzlülük değerlerinin ters orantılı olarak değiştiği gözlemlenmiştir. Bu durumda eluat iletkenlik değerlerindeki azalışın ortalama yüzey pürüzlülük değişimiyle açıklanması güçtür. Ancak eluat iletkenlik değerlerindeki azalma yüzey pürüzlülüğü arttıkça, yüzey alanının artması sonucu eluatın daha geniş bir alana nüfus etmesi şeklinde açıklanabilmektedir. (Şekil 7.15)



Şekil 7.15 Eluatın emaye yüzeyine etkisi (a) Pürüzsüz yüzey (b) Pürüzlü yüzey.

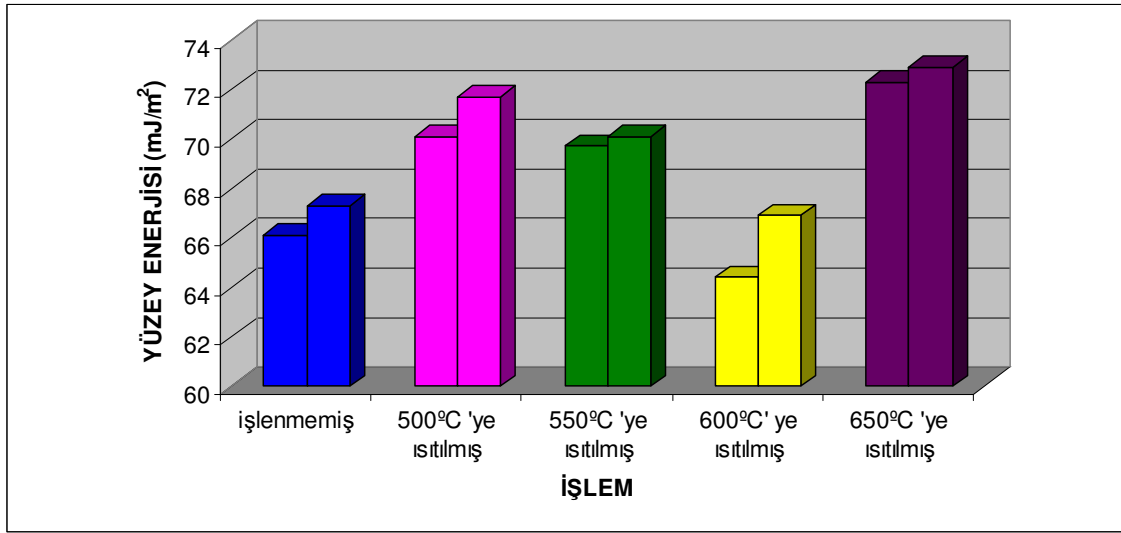
Bu sonuçlardan titan beyazı emayelerde yüzey pürüzlülüğünün kimyasal dayanıma etki etmediği sonucuna varılmıştır. Bu yüzden kimyasal dayanıma etki edebilecek başka bir etken olan yüzey enerjisi etkisi incelenmiştir.

7.6.2. Yüzey enerjisi

Genel olarak bilinen yüzeyin enerjisi arttığında yüzeyde sıvı tutma eğilimi de artmaktadır. Emaye yüzeylerinde sıvının tutulması istenmeyen bir durumdur. Çünkü emayelerde kimyasal korozyon emaye yüzeyinde sıvı varlığıyla meydana gelmektedir. Bunu önlemek için sıvı temasının en az olması, sıvı damlalarının yüzeyde yayılmaması istenmektedir. Bu yüzden emaye yüzey enerjisinin minimum olması arzu edilmektedir.

Bu düşünce doğrultusunda emayelerin eluat iletkenliklerindeki değişimini açıklamak amacıyla emayelerin yüzey enerjileri hesaplanmıştır.

Deneysel çalışmalar ilk olarak emayelerin ısıtılmasıyla yüzey enerjilerindeki değişimi belirlemek doğrultusunda gerçekleştirilmiştir. Farklı sıcaklık değerlerinde ısıtılmış emaye numunelerin yüzey temas açıları ölçülerek bu açı değerlerine bağlı olarak yüzey enerjileri hesaplanmıştır. İşlenmemiş ve 500 °C, 550 °C, 600 °C, 650 °C' e ısıtılmış numuneler için hesaplanan yüzey enerji değerleri Şekil 7.16' da görüldüğü gibidir.

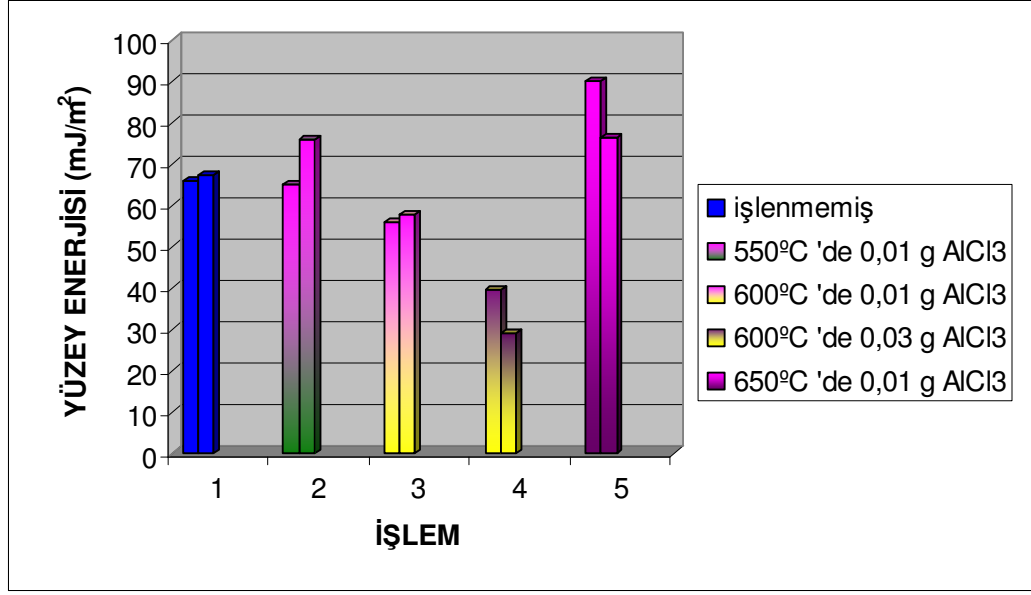


Şekil 7.16 Yüzey enerjisi - İşlem (sadece ısıtılmış numuneler).

Şekil 7.16 incelendiğinde yüzey enerji değişiminde farklılıklar gözlenmiştir. 600 °C sıcaklık değeri haricinde diğer sıcaklık değerlerinde yüzey enerjisinin işlem görmemiş numuneye kıyasla arttığı, 600 °C' de ise azaldığı görülmüştür.

Sonuçlar diğer testlerle kıyaslandığında ise pürüzlülük azaldıkça yüzey enerjisinin azalacağı yönünde olmuştur. Ancak bu durum yapılan testlerde sağlanamamıştır. 600 °C' de ki durumda ortalama pürüzlülük değerlerinin yüksek olmasına rağmen yüzey enerjisindeki bu azalmanın nedeni pürüzlü yüzey ile test sıvısının temas açıları arasındaki farklılıklardan kaynaklanmaktadır şeklinde yorumlanabilmektedir. Eluat iletkenlik değerlerindeki azalma içinde bu düşünce geçerli olabilmekte, eluatın yüzeye temas açısının artmasıyla yüzey enerjisi azalmıştır. Bu durum sadece 600 °C' de gözlenmiş ve bu değerın uygulama için referans sıcaklık değeri olarak kullanılması fikri desteklenmiştir.

Yüzey kaplama işleminin yüzey enerjisi üzerindeki değişimini belirlemek için farklı sıcaklıklarda farklı miktarlarda kaplanmış numuneler için ölçümler gerçekleştirilmiştir. Yüzey enerji işlenmemiş 550 °C' de 0,01 g AlCl₃, 600 °C' de 0,01 ve 0,03 g AlCl₃ ve 650 °C' de 0,01 g AlCl₃ kaplanmış numuneler için hesaplanmıştır. Elde edilen bu değerler kullanılarak Şekil 7.17 oluşturulmuştur.



Şekil 7.17 Yüzey enerjisi – İşlem (ısıtılmış ve kaplanmış numuneler).

Şekil 7.17' de yer alan sonuçlar kıyaslandığında 600 °C' de gerçekleştirilen kaplamalar hariç diğer sıcaklıklarda gerçekleştirilen kaplamalarda yüzey enerji değerinin işlem görmemiş numuneye kıyasla arttığını göstermektedir.

600 °C' de farklı kaplama miktarlarından elde edilen sonuçlara bakıldığında ise kaplama miktarı arttıkça yüzey enerjisinde azalma meydana gelmiştir. Bu azalmanın nedeni fazla emaye yüzeyine uygulanan Al miktarının artmasıyla yüzeyin enerjisinin azalacağı şeklinde yorumlanabilmektedir. Ancak bu durum için genelleme yapmak mümkün değildir. Herhangi bir genelleme deneylerin tekrarlanması ve uygulama miktarının değiştirilmesiyle mümkün olacaktır.

Emayelerin yüzey enerji değişimleri hakkında elde edilen sonuçlar doğrultusunda kesin bir yargıya varmak zordur. Genel olarak beklenen emaye yüzeyine damlatılan sıvı damlasının emaye yüzeyi ile yaptığı temas açısı arttıkça yüzeyde kapladığı alan azalmakta, böylece

sıvının reaksiyona gireceği alan minimuma inmiş, buna bağlı olarak yzey enerjisi azalmış olacaktır. Düşük yzey enerjisi sıvının yüksek yzey gerilim kuvvetlerini yenmeye yetemeyeceğinden damlalardan yzey üzerinde küresel şekillerini korumaları beklenmiştir.

Elde edilen veriler göz önünde bulundurulduğunda beklenen sonuçlar genel için elde edilemezken referans sıcaklık değerindeki durum değişikliğinin açıklanmasını kolaylaştırmıştır.

8. GENEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER

- Titan beyazı emaye yüzeyinde kimyasal dayanım kaplama ile arttırılmıştır. Kaplama ile emayenin dayanımını arttıran elementler emaye yapısına taşınmıştır. Böylece taşınımın olduğu bölgelerde kimyasal dayanımda bir artma gözlenmiştir.
- İki uygulama yöntemi kullanılmıştır; metal bir kutu içinde kaplama ve alümina kroze ile kaplama. Metal kutu içinde kaplama yöntemi başarısız olmuştur. Çünkü yüksek sıcaklıklarda emaye yüzeyinde renk değişimleri gözlenmiştir. Böylelikle deneyler alümina kroze ile kaplama ile sürdürülmüştür.
- Bu yaklaşımla 600 °C 'de 0,022 g $AlCl_3$ ile en düşük eluat iletkenlik değerleri alınmıştır.
- TS EN 14483–2 ve –4 testleri işlem görmemiş, ısıtılmış ve işlem görmüş emayelere uygulanmıştır. Bu test sonuçlarına göre;
- Isıtılmış emaye numuneleri işlem görmemiş numunelere kıyasla kimyasal dayanımda artma göstermiştir.
- Bütün kaplanmış numuneler işlem görmemiş ve ısıtılmış numunelere kıyasla kimyasal dayanımda çok büyük bir artma sergilemiştir.
- 600 °C 'ye ısıtılmış numunelerin hiç işlem görmemişlere oranla su buharına karşı dayanımı %65 artmıştır.
- 600 °C 'ye ısıtılmış ve 0,022 g $AlCl_3$ kaplanmış numunelerin hiç işlem görmemişlere oranla su buharına karşı dayanımı yaklaşık %80 artmıştır.
- 600 °C 'ye ısıtılmış numunelerin hiç işlem görmemişlere oranla sitrik asit buharına karşı dayanımı %35 artmıştır.
- 600 °C 'ye ısıtılmış ve 0,022 g $AlCl_3$ kaplanmış numunelerin hiç işlem görmemişlere oranla sitrik asit buharına karşı dayanımı %80 artmıştır.
- 600 °C 'ye ısıtılmış numunelerin hiç işlem görmemişlere oranla NaOH 'a karşı dayanımı %20 artmıştır.
- 600 °C 'ye ısıtılmış ve 0,022 g $AlCl_3$ kaplanmış numunelerin hiç işlem görmemişlere oranla NaOH 'a karşı dayanımı %30 artmıştır.

- Emaye yüzey özelliklerinin etkisini incelemek amacıyla emayelerin hesaplanan ortalama pürüzlülük değerlerine göre sıcaklık ve kaplama işlemleriyle eluat iletkenlik değerleri azalırken pürüzlülük değerlerinde artış gözlenmiştir.
- Pürüzlülük değerindeki bu artış eluatın temas ettiği yüzey alanının artmasına ve eluat iletkenlik değerinde azalmaya neden olmuştur.
- Emayelerin yüzey enerji değişimleri incelenmesinde beklenenin aksine artan sıcaklık ve değişen kaplama miktarlarında yüzey enerji değerlerinde doğrusal olmamakla beraber artış gözlenmiştir. Bu durumda emayelerin yüzey enerji değişimini yorumlamayı zorlaştırsa da 600 °C' nin referans sıcaklık olarak kabul edilmesi kanıtlanmıştır.

KAYNAKLAR

- Andrews, A.I., (1961), Porcelain Enamels, The Garrard Press, Champaign, ILL.
- Alexandru, P., (2004), "The Plastic Deformation of Steel Sheets for Enameling and Defects of Enameled Layer", The Annals Of "Dunarea De Jos" University Of Galati
- Fascicle Ix Metallurgy and Materials Science, ISSN 1453 – 083X NR 1
- Burns, R. M. ve Bradley, W.W., (1955), Protective Coatings for Metals, Reinhold Publishing Corp., New York, Londra.
- Cartz, L.,1995, Nondestructive Testing, ASM International, Materials Park, OH, pp. 135- 136
- Darken, L.S. ve Gurry, R.W., (1945), American Ceramic Society , 67 1398.
- Darken, L.S. ve Gurry, R.W., (1946), American Ceramic Society , 67 1398.
- Dietzel, A. H., 1981, Emaillierung Wissenschaftliche Grundlagen und Grundzüge der Technologie, Springer- Verlag, Berlin Heidelberg, Newyork.
- Doremus, R. H., (1994), Glass Science, John Wiley & Sons Inc., Kanada.
- Eppler, R. A. ve Eppler, D., (2000), Glazes and Glass Coatings, The American Ceramic Society Westerville, Ohio.
- Hessenkemper, H., (2005), "Improvement of Surface Properties: Experience with a New Technique", TU Bergakademie Freiberg, Almanya.
- Hönig, S., (2005),Laboratory Notes, TU Bergakademie Freiberg, Almanya.
- Karasu, B. ve Ay,N., (2000), Cam Teknolojisi, Milli Eğitim Basımevi, Ankara.
- King, 1959,Grenzflächennahe Bereiche einer emailierung nach der Haftheorie, U.A.
- Lupescu, M..B., Zaharescu, M. ve Andrei, A.,(1997), Material Science Engineering,. A 232 73–79.
- Pask, J .A., (1971),"Chemical Reactions and Adherence of Glass- metal Interfaces",Proc, PEI Tech, Forum 33:1- 16 .
- Paul, A., (1982), Chemistry of Glasses London Chapman and Hall, Ltd pp 108- 47
- Rado, P,(1969), An Introduction to the Technology of Pottery, Pergamon, Oxford.
- Ritchie, D., H.A. Schaeffer, D. ve White, J., (1983), Material Science, 18 599–604.
- Samiee, L., Sarpoolaky H ve Mirhabibi, A, (2006), "Microstructure and Adherence of Cobalt Containing and Cobalt Free Enamels to Low Carbon Steel", Department of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology (IUST), Tehran 16844, Iran.
- TS EN 14483-1, (2006), Camsı Ve Porselen Emayeler – Kimyasal Korozyona Dayanıklılığın Tayini - Bölüm 1: Oda Sıcaklığında Asitlerin Sebep Olduğu Kimyasal Korozyona Dayanıklılığın Tayini, ICS 25.220.50.
- TS EN 14483-2, (2006), Camsı Ve Porselen Emayeler – Kimyasal Korozyona Dayanıklılığın Tayini - Bölüm 2:Kaynayan Asitlerin, Nötral Sıvıların ve/veya Buharlarının Sebep Olduğu Kimyasal Korozyona Dayanıklılığın Tayini, ICS 25.220.50.
- TS EN 14483-3, (2006), Camsı Ve Porselen Emayeler – Kimyasal Korozyona Dayanıklılığın Tayini - Bölüm 3: Bazik Sıvıların Sebep Olduğu Korozyon, ICS 25.220.50.

TS EN 14483-4, (2006), Kimyasal Korozyona Dayanıklılığın Tayini - Bölüm 4: Bazik Sıvıların Sebep Olduğu Kimyasal Korozyona Dayanıklılığın Tayini – Silindirik Deney Cihazı, ICS 25.220.50.

TS ISO 4528, (2003), Camsı Ve Porselen Emaye Mamuller Eşyaların Camsı ve Porselen Emaye Kaplı Kısımlarına Göre Deney Metotlarının Seçilmesi, ICS 25.220.50.

TS ISO 4530, (2002), Camsı Ve Porselen Emayeli Eşyalar - Isıya Mukavemet Tayini, ICS 25.220.50.

Tugrul, A. B., (1997), Capillarity Eect Analysis for Alternative Liuid Penetrant Chemicals, NDT & E International, Volume 30 Number 1, Published by Elsevier Science Ltd., Oxford England, pp. 19-23.

Uhlmann, D.R. ve Kredeil, N.J., (1983), Glass Science and Technology Volume 1, Academic Pres, New York, Londra.

Wachtman, J.B. ve Haber, R.A., (1993), Ceramic Films and Coatings, Noyes Publications, New Jersey, ABD.

Warren, B.E., (1941), Journal American Ceramic Society, 24 256.

Wendel, J.C. and Hellmold, P., (1956), “Vitreous Enamel A Highly Effective Material Compound”, Wendel Email, Dillenburg and Univ. Clausthal-Zellerfeld, Almanya.

Zachariasen W.H.,(1932), “The Atomic Arrangement in Glass”, J. Am. Ceramic society, 54[10] : 3841-51

İNTERNET KAYNAKLARI

[1] http://www.arcelor.com/fcse/repository/transfer/EN-PR-LE-EMA_13042006.pdf

[2] <http://www.aku.edu.tr/~seramik/files/emaye.ppt>

[3] <http://www.appliance-design.com/CDA/Archives/4cb9fc9e95a38010VgnVCM100000f>

[4] http://care-hhh.web.cern.ch/care-hhh/ECL2/Proceedings/CERN-paper_070501.pdf

[5] <http://www.ieiworld.org/pagine/enamel02.asp>

[6] <http://www.porcelainenamel.com/pei502.htm>

[7] <http://www.pra-world.com/technical/testingphysicalsurfacetension.htm>

[8] <http://www.ussteel.com/corp/sheet/cr/enam.htm>

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	01.01.1984	
Doğum yeri	İstanbul	
Lise	1998-2001	Özel Tercüman Lisesi
Lisans	2001-2005	Yıldız Üniversitesi Kimya Metalürji Fak. Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans	2005-Devam ediyor	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalürji ve Malzeme Müh. Anabilim Dalı Malzeme Programı
Yüksek Lisans	2006-2007	TU Bergakademie Freiberg-ALMANYA

Çalıştığı kurumlar

2007-Devam ediyor YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Araştırma Görevlisi