

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**EMAYE ÜRETİMİNDE KAPLAMA ve
ÖZELLİKLERİN ARAŞTIRILMASI**

Malzeme Bilimi ve Müh. Nilüfer EVCİMEN

**FBE Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Üretim Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ahmet EKERİM

İSTANBUL, 2007

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÇİZELGE LİSTESİ	viii
ÖNSÖZ	ix
ÖZET	x
ABSTRACT	xi
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	31

4.1.	Gerçek Yüzey	31
4.2.	Efektif Yüzey.....	31
4.3.	Geometrik Yüzey.....	31
4.4.	Şekil Farklılıkları.....	32
4.	Pürüzlülük.....	32
5.	Pürüzlülük(görsel)olarak izlenemeyecek boyutta)	32
4.5.6.	Pürüzlülük.....	33
4.5.6.1.	Pürüzlülük genişliği	33
4.5.6.2.	Kesme pürüzlülük genişliği	33
4.5.7.	Dalgalılık	33
4.5.7.1.	Dalgalılık yüksekliği	34
4.5.7.2.	Dalgalılık genişliği	34
4.5.8.	Döşeme	34
4.5.9.	Çatlaklar	34
4.5.10.	Pürüzlülük örnekleme uzunluğu	34
4.6.	Yüzey Pürüzlülüğüne Etki Eden Parametreler	34
4.6.6.	Profil tepe yüksekliği	34
4.6.7.	Profil çukur derinliği (y_v)	35
4.6.8.	Profil düzensizlik yüksekliği	35
4.6.9.	Maksimum profil tepe yüksekliği (R_p)	35
4.6.10.	Maksimum çukur derinliği (R_m)	35
4.6.11.	Maksimum profil yüksekliği (R_y).....	35
4.6.12.	On nokta yüksekliği (R_z)	35
4.6.13.	Pürüz büyüklüğünün ortalama değeri (R)	36
4.6.14.	Pürüzlülük ortalaması (R_a)	36
4.6.15.	Kare ortalama pürüz değerleri (R_q)	36
5.	YÜZEY GERİLİMİ.....	38
5.5.	Yüzey Gerilimi	39
5.6.	Yüzey Enerjisi (Yüzey Islatma Yeteneği)	40
6.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	43
6.5.	Emaye Üretimi.....	44
6.5.6.	Çelik levhanın hazırlanması	45
6.5.7.	Astar emayenin hazırlanması.....	46
6.5.8.	Üst kat emayenin hazırlanması.....	47
6.5.9.	Astar emayenin metal altlık üzerine uygulanması.....	48

6.5.10.	Astar emayenin pişirilmesi	49
6.5.11.	Üst kat emayenin uygulaması	50
6.5.12.	Üst kat emayenin pişirilmesi	50
6.6.	Emaye Yüzey İyileştirme İşlemleri	51
6.6.6.	$AlCl_3$ Miktarı, sıcaklık ve uygulama metodunun belirlenmesi	51
6.6.6.1.	Metal kutu içerisinde kaplama	52
6.6.6.2.	Alümina kröze içerisinde kaplama	52
6.6.7.	$ZrCl_4$ miktarının belirlenmesi	53
6.6.8.	$(NH_4)_2SO_4$ miktarının belirlenmesi	54
6.6.9.	İki farklı bileşimin emaye yüzeyine uygulanması	54
6.7.	Emaye Yüzey İyileştirme İşlemi İçin Kullanılan Kompozisyonların Miktarının Belirlenmesi İçin Yapılan Testler	56
6.7.6.	Eluat iletkenlik analizi	56
6.7.7.	Eluatın kimyasal analizi	57
6.7.8.	Kimyasal korozyona dayanıklılık testleri	57
6.7.8.1.	TS EN 14483 – 2 Su buharında dayanım	58
6.7.8.2.	TS EN 14483 – 2 Sitrik asitte dayanım	62
6.7.8.3.	TS EN 14483 – 4 Sulu bazik çözeltilerde dayanım	62
6.7.9.	Yüzey pürüzlülük testi	62
6.7.10.	Yüzeye gerilimi ve yüzey enerjisi testleri	64
7.	SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	65
7.5.	$AlCl_3$ Miktarının ve Uygulama Sıcaklığının Metal Kutu İçerisinde Kaplama Metodu Kullanılarak Belirlenmesi	65
7.6.	$AlCl_3$ Miktarının Alümina Kröze İçerisinde Kaplama Metodu Kullanılarak Belirlenmesi	69
7.7.	$ZrCl_4$ Miktarının Eluat İletkenlik Analizi ile Belirlenmesi	72
7.8.	$(NH_4)_2SO_4$ Miktarının Eluat İletkenlik Analizi ile Belirlenmesi	73
7.9.	Kimyasal Korozyona Dayanıklılık Test Sonuçları	74
7.9.6.	TS EN 14483 – 2 Su buharında dayanım sonuçları	74
7.9.7.	TS EN 14483 – 2 Sitrik asitte dayanım sonuçları	81
7.9.8.	TS EN 14483 – 4 Sulu bazik çözeltilerde dayanım sonuçları	85
7.10.	Yüzey Etkisinin İncelenmesi	85
7.11.	Emayelerde Yüzey Enerjisi	90
8.	GENEL SONUÇ ve ÖNERİLER	94
	KAYNAKLAR	97
	ÖZGEÇMİŞ	99

SİMGE LİSTESİ

T _g	Cam geçiş sıcaklığı
y _v	Profil ukur derinliği
R _p	Maksimum profil tepe yükseklilięi
R _m	Maksimum ukur derinliği
R _y	Maksimum profil yükseklilięi
R _z	On nokta yükseklilięi
R	Pürüz büyüklüğünün ortalama değeri
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 2.1 Metal ve emaye kaplama arasındaki ara yüzeyde demir etkileşiminin şematik görünümü. (King,1959)	8
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. (Hönnig, 2003).....	10
Şekil 2.4 Dendrit oluşumun şematik gösterimi. (Eppler ve Eppler 2000).....	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
Şekil 2.6 Porselen emaye üretim prosesindeki temel aşamalar. (Wachtman, ve Haber, 1993)13	
Şekil 3.1 Sıcaklık –hacim değişimi camı, katı ve sıvı haller arasındaki ilişki. (Paul, 1982) ..	23
Şekil 3.2 Sıralı halde kristal yapının (a) aynı bileşime sahip bir camın rast gele ağının (b) şematik gösterimi. (Zachariasen, 1932)	24
Şekil 3.3 Sodyum silikat camının yapısının şematik gösterimi. (Zachariasen, 1932).....	25
Şekil 3.4 Alkali silikat cam yapısında katyonik hareket olasılıklarının şematik gösterimi (Warren,1941).....	27
Şekil 4.1 Gerçek yüzey görüntüsü.....	31
Şekil 4.2 Geometrik yüzey görüntüsü.	31
Şekil 4.3 Pürüzsüzlük ve dalgalılık profilleri görüntüsü.	33
Şekil 5.1 Yüzey üzerinde sıvının oluşturduğu temas açısı. (Cartz, 1995, Tugrul, 1997).....	38
Şekil 5.2 Bir molekül sıvıdaki kuvvetlerin diyagramı.....	39
Şekil 5.3 Cam üzerindeki bir damla su. Temas açısı ölçümlerinin yapıldığı bir ramé-hart temas açölçeri. (Goniometer)	41
Şekil 5.4 Temas açıları.	42
Şekil 6.1 Emaye üretim akış şeması.	44
Şekil 6.2 Çelik levhanın hazırlanma kademeleri.	45
Şekil 6.3 Fırına şarj edilen alümina kröze ve emayenin görüntüsü.....	53
Şekil 6.4 Emaye ve krozenin fırına şarj görüntüsü.....	55
Şekil 6.5 Numunenin askı sistemine monte edilmiş görüntüsü.....	56
Şekil 6.6 Monte edilmiş haliyle deney düzeneği.	59
Şekil 6.7 Deney cihazı ve açıklamaları.	60
Şekil 6.8 Warensortiment PCE-RT 1100 marka yüzey pürüzlülüğü ölçme cihazı görüntüsü. 63	
Şekil 7.1 Eluat iletkenlik ($\mu\text{S}/\text{cm}^2$)- işlem (500 °C’ de metal kutu içersinde kaplama metoduyla farklı miktarlarda AlCl ₃ kaplanması) grafiği.....	66
Şekil 7.2 Eluat iletkenlik ($\mu\text{S}/\text{cm}^2$)- işlem (550 °C’ de metal kutu içersinde kaplama metoduyla farklı miktarlarda AlCl ₃ kaplanması) grafiği.....	67
Şekil 7.4 Eluat İletkenlik ($\mu\text{S}/\text{cm}^2$)- işlem (650 °C’ de metal kutu içersinde kaplama metoduyla farklı miktarlarda AlCl ₃ kaplanması) grafiği.....	68
Şekil 7.5 Metal kutu içersinde kaplama metodu ile elde edilen numunelerin eluatın kimyasal analiz sonuçları (a)- Al içeriği (ppm) –işlem grafiği (b)-B içeriği (ppm)- işlem grafiği (c)-Na içeriği (ppm)-işlem grafiği (d)-K içeriği (ppm)-işlem grafiği (e)- Si içeriği (ppm)-işlem grafiği.....	71
Şekil 7.6 Eluate iletkenliği ($\mu\text{S}/\text{cm}^2$)- ZrCl ₄ ‘ün 600 °C’ de işlem grafiği.....	72
Şekil 7.7 Ortalama eluate iletkenliği ($\mu\text{S}/\text{cm}^2$)- ZrCl ₄ ‘ün 600 °C’ de işlem grafiği.....	73
Şekil 7.8 Eluate iletkenliği ($\mu\text{S}/\text{cm}^2$)- (NH ₄) ₂ SO ₄ ’ün 600 °C’de işlem grafiği.	74
Şekil 7.9 Kütle kaybı (gr/m ²) – İşlem grafiği (H ₂ O Buhar).....	75
Şekil 7.10 Eluat iletkenlik($\mu\text{S}/\text{cm}^2$) – İşlem grafiği (H ₂ O Buhar).....	78
Şekil 7.11 TS EN 14483–2 testi eluatın kimyasal analiz sonuçları.(H ₂ O Buhar) (a)- Al içeriği (ppm) –işlem grafiği (b)-B içeriği (ppm)- işlem grafiği (c)-Na içeriği (ppm)-işlem grafiği (d)-K içeriği (ppm)-işlem grafiği (e)-Si içeriği (ppm)-işlem	

grafiği.....	80
Şekil 7.12 Kütle kaybı (g/m^2) – İşlem grafiği (Sitrik asit, 100°C , 2,5 saat).....	82
Şekil 7.13 TS EN 14483–2 testi eluatın kimyasal analiz sonuçları. (Sitrik asit, 100°C , 2,5 saat)(a)- Al içeriği (ppm) –işlem grafiği (b)-B içeriği (ppm)- işlem grafiği (c)-Na içeriği (ppm)-işlem grafiği (d)-K içeriği (ppm)-işlem grafiği (e)-Si içeriği (ppm)-işlem grafiği.....	84
Şekil 7.15 Eluat İletkenliği ($\mu\text{S/cm}^2$)- İşlem (sadece ısıtılmış).....	85
Şekil 7.14 Kütle kaybı (g/m^2) – İşlem grafiği (NaOH, 80°C , 24 saat).....	86
Şekil 7.16 Ra' nın ortalama değeri- Isıtılmış numune numarası.	87
Şekil 7.17 Ra' nın ortalama değeri- Isıtılmış numune numarası. (0,01 g AlCl_3 kaplanmış)....	88
Şekil 7.18 Sadece ısıtılmış ve 600°C 'de 0,01gr AlCl_3 kaplanmış numunelerin ortalama yüzey pürüzlülüğü değerleri.....	89
Şekil 7.19 Ra' nın ortalama değerleri – 600°C ' ye ısıtılmış ve farklı miktarlarda kaplanmış numunelerin ortalama Ra değerleri.....	89
Şekil 7.20 Eluatın emaye yüzeyine etkisi (a) Pürüzsüz yüzey (b) Pürüzlü yüzey.....	90
Şekil 7.21 Yüzey enerjisi - işlem (sadece ısıtılmış numuneler).	91
Şekil 7.22 Yüzey enerjisi – işlem (ısıtılmış ve kaplanmış numuneler).	92

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 4.1 Şekil bozukluklarının düzenlenmesi (DIN 4760).....	32
Çizelge 6.1 Astar emaye kimyasal bileşimi ve bileşim oranları.....	46
Çizelge 6.2 Üst kat emayenin kimyasal bileşimi ve bileşim oranları.....	47
Çizelge 6.3 T5/1 Frit kompozisyonu.	48
Çizelge 6.4Cihaz ölçüm aralığı- R_a ve R_z aralıkları	63

ÖNSÖZ

Tez çalışmalarım sırasında benden yardımlarını ve anlayışını hiçbir zaman esirgemeyen sayın hocam Prof. Dr. Ahmet EKERİM'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 Dekanım'a teşekkürlerimi sunarım.

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

Okul hayatım boyunca benden maddi ve manevi desteğiyle her zaman yanımda olan sevgili aileme ve biricik arkadaşım Aylin ALTINBAY'a da sonsuz teşekkürler sunarım.

Aralık, 2007

Malzeme Bil. ve Müh. Nilüfer EVCİMEN

ÖZET

Bu çalışmada, emaye üretimi ve üretilen emayelerin kimyasal dayanımını arttırmak, yüksek sıcaklıklarda daha kararlı olmasını sağlamak için yüzeyleri farklı bileşimler kullanılarak kaplanılmıştır.

Çalışmanın literatür kısmında emaye, çeşitleri, uygulama alanları, üretim kademeleri, emaye yüzey iyileştirme işlemleri, yüzey pürüzlülüğü ve yüzey gerilimi konuları açıklanmıştır.

Deneysel çalışmalar 70 x 70 mm ve 100 x 100 mm ebatlarında emaye üretimiyle başlamış ve üretilen emayeler alümina kröze yöntemi kullanılarak kaplanmıştır. Numunelere eluat iletkenlik ve eluatın kimyasal analizi testleri uygulanmıştır. Analiz sonuçlarına göre kaplama sıcaklığı 600 °C, kaplama miktarları; 70x70 mm ebatlı emayeler için $AlCl_3$ miktarı 0,01 gr, $ZrCl_4$ miktarı 0,05 gr $(NH_4)_2SO_4$ miktarı 0,005 gr olarak belirlenmiştir. Bu oranlar 100 x 100 mm ebatlı emayeler için alümina kröze hacmine göre oranlanarak hesaplanmıştır.

Emayelerin kimyasal korozyona dayanımlarını belirlemek için TS EN 14483 – 2 su buharında, TS EN 14483 – 2 sitrik asitte, TS EN 14483 – 4 sulu bazik çözeltilerde dayanım testleri uygulanmıştır. Bu testler sonucunda yaklaşık olarak işlenmemiş numunelere kıyasla 0,022 gr $AlCl_3$ + 0,005 gr $(NH_4)_2SO_4$ kaplanmış numunelerde %71, 0,022 gr $AlCl_3$ + 0,011 gr $(NH_4)_2SO_4$ kaplanmış numunelerde %73, 0,115 gr $ZrCl_4$ kaplanmış numunelerde %66, 0,115 gr $ZrCl_4$ + 0,005 gr $(NH_4)_2SO_4$ kaplanmış numunelerde %72 ve 0,115 gr $ZrCl_4$ + 0,011 gr $(NH_4)_2SO_4$ kaplanmış numunelerde yaklaşık %60 artma gözlenmiştir.

Ayrıca emayelerin yüzey pürüzlülüğü ve yüzey enerji değişimleri hesaplanmıştır. Beklenenin aksine artan sıcaklık ve değişen kaplama miktarlarında yüzey pürüzlülük miktarlarında ve 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.

Anahtar Kelimeler: Emaye, emaye üretimi, $AlCl_3$ kaplama, $ZrCl_4$ kaplama, $(NH_4)_2SO_4$ kaplama, yüzey pürüzlülüğü, yüzey enerjisi.

ABSTRACT

In this study enamel were produced and coated with different compositions to improve the chemical resistance, stability at high temperature ranges.

In literature part of this study enamel, enamel types, application areas, production steps, improvement of enamel surface application, surface roughness and surface tension subjects were described.

Experimental studies were started with production of enamels in size of 70 x 70 mm and 100 x 100 mm and product enamels were coated by using alumina crucible method. Eluate conductivity and chemical analysis of eluate tests were applied on samples. According to analyze results coating temperature was 600 °C, amount of AlCl_3 was 0, 01 g, ZrCl_4 was 0, 05 g and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ was 0,005 g for enamels size in 70x70 mm. These ratios were calculated for enamels size in 100x100 mm by making proportion between the volumes of alumina curable.

Determination the chemical resistance of enamels TS EN 14483 – 2 steam, TS EN 14483 – 2 citric acid and TS EN 14483 – 4 NaOH resistance tests were made. According to tests results approximately, which compared with untreated samples, increases were seen like samples coated with 0,022 g AlCl_3 + 0,005 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ was %71, samples coated with 0,022 g AlCl_3 + 0,011 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ was %73, samples coated with 0,115 g ZrCl_4 was %66, samples coated with 0,115 g ZrCl_4 + 0,005 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ was %72 and the sample coated with 0,115 g ZrCl_4 + 0,011 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ was % 60.

Moreover enamel surface roughness and surface energy changes were measured. However, contrary expectations, it was seen that at increasing temperature ranges and variable coating amounts both surface roughness and surface energy values were nearly linearly increased. At that satiation it was difficult to analyzed the results of both surface roughness and surface tension changes, it was proved that 600 °C was used as a correct reference temperature.

Key words: Enamel, enamel production, AlCl_3 coating, ZrCl_4 coating, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ coating, surface roughness, surface energy.

1. GİRİŞ

Emaye metal malzemelerin farklı özellikler elde etmek için kaplanmasında kullanılan ısı genleşme katsayısı bakımından metale uyum sağlayan frit olarak tanımlanmaktadır. Genel olarak porselen emaye kaplama, seramiğin metalle kaplanması olarak değerlendirilmektedir.

Porselen emaye kaplamaların özellikleri; yanmazlık, ısı farklarına karşı dayanım, termal şok dayanımı, paslanmazlık, asit - alkali, organik çözücülere ve atmosfer koşullarına dayanım, çizilmeye ve aşınmaya karşı dayanım, yosun oluşturmeyen ve kir tutmayan yüzey, bakım gerektirmeyen yüzey, parlak ve mat renk seçenekleri, UV ışınlarına dayanım, doğal ham madde kullanımı ve geri dönüşebilirlik olarak sıralanmaktadır.

Porselen emayelerin başlıca uygulama alanları; çelik ve döküm demirden yapılan bazı mamuller, gümüş, platin ve altın üzerine süs amaçlı uygulamalar, vb. alanlardır.

Emayeler kullanımlarına göre ikiye ayrılırlar:

1- Astar emayeler (Gound Coat)

2- Üst kat emayeler (Cover Coat)

Astar kat emayeler; sert, yumuşak astarlar, bazik karakterli temizlik malzemelerine dayanıklı, aside dirençli astarlar, transparan aside dayanıklı (kimyasal maddeler için), bor titan beyaz emaye, çelik için zirkonlu beyaz emaye, döküm demir için zirkonlu beyaz emaye, kurşunsuz alüminyum emayesi ve kurşunlu alüminyum emayesi olarak gruplanırlar.

Astar emayeler üst kat emayelerin alt metale sürekli ve iyice yapışmasını sağlar. Bu yapışmanın yanı sıra üst kat emayeleri alttaki sacın veya dökümün etkisinden korur. Üst kat emayeler kimyasal yapıları nedeniyle saca veya döküme yapışamazlar. Yapışmayı sağlayan ve yapıştırıcı oksitler adını alan kobalt (Co) ve nikel (Ni) oksitler ise renkleri itibarıyla üst kat emayelerine katılamazlar. Bu nedenle üst kat emayeler ile sac veya döküm arasına yapışmayı sağlayan bir ara tabaka kaplanması zorunludur.

Üst kat emayeler ise titan opak emayeler, yarı opak emayeler, transparan emayeler, kendinden renkli emayeler, majolikalar, zirkon opak emayeler ve özel emayeler olarak sınıflandırılmaktadır.

Üst kat emayeler, estetik görüntüyü sağlayan, aynı zamanda kimyasal ve mekanik dirençleri veren kaplamalardır. Üst kat emayeler kullanım amaçlarına göre kendi aralarında çeşitli gruplara ayrılırlar. En çok kullanılan üst kat emayeler opak titan beyazlardır. Bu emayeler kendiliğinden, hiçbir boya katılmaksızın beyaz olarak kaplanan emayelerdir.

Bu çalışmada üst kat emaye grubundan porselen emayeler olarak da bilinen titan opak emayeler üretilmiş ve bu üretilen emayelerin yüzeyleri farklı kompozisyonlarla kaplanmıştır. Çalışma kaplanacak kompozisyonların oranlarının, uygulama sıcaklığının ve uygun metodun belirlenmesi aşamalarıyla başlamıştır.

Yüzey kaplama işlemi, emaye üretim aşaması tamamlandıktan sonra emaye yüzey özelliklerini belirlemek için çeşitli testler gerçekleştirilmiş ve kaplama işleminin etkisi farklı açılardan incelenmiştir.

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 temizleme – yıkama ve kurutma işlemleri sonrasında ince bir astar tabakanın metal altlık üzerinde biriktiği varsayılmaktadır. Herhangi bir ara pişirme 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 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 camı 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 bulunurlar.

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 temizlenme, 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 gelişmekte 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 temizlenmesi 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 kaplanması kullanılmaktadır. [1]

2.3.2. Genel sanayi uygulamaları

Emayelerin mükemmel özellikleri arasında özellikle hijyen özellikleri ve aşınmaya karşı dayanıklı olmaları, onların yemek pişirme aletleri, çömlekler ve tavalar, 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 görmeyecektir. 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 şartlar 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 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 ısı genleşme kuralları ile kaplamaları alt tabakaya sabitleme de göz önünde bulundurulmalıdır.

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

Seramik kaplamalar çekme gerilmelerinden ziyade basma gerilmelerinde daha güçlüdür. Bundan dolayı kaplama basma kuvveti etkisinde olmalıdır. Bunu yapmak için alt tabakanın ısı genleşme 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)

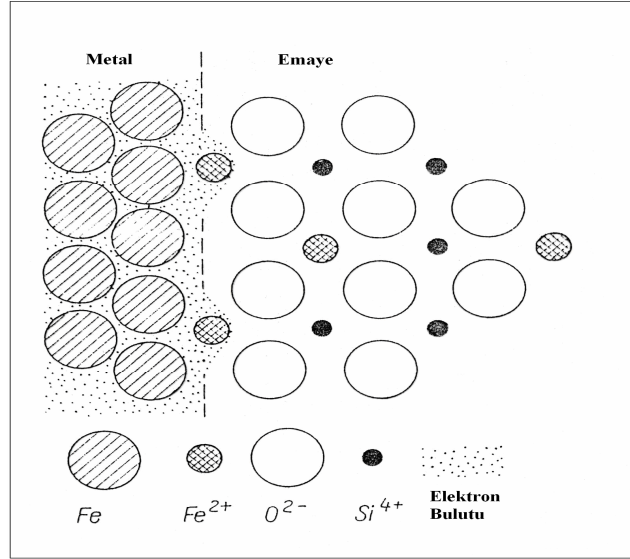
Emayeleme ilkelerini anlamak için ilerleyen bölümlerde yapışma ve ısı genleşme etkileri araştırılmıştır.

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 ıslatmasıyla 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)

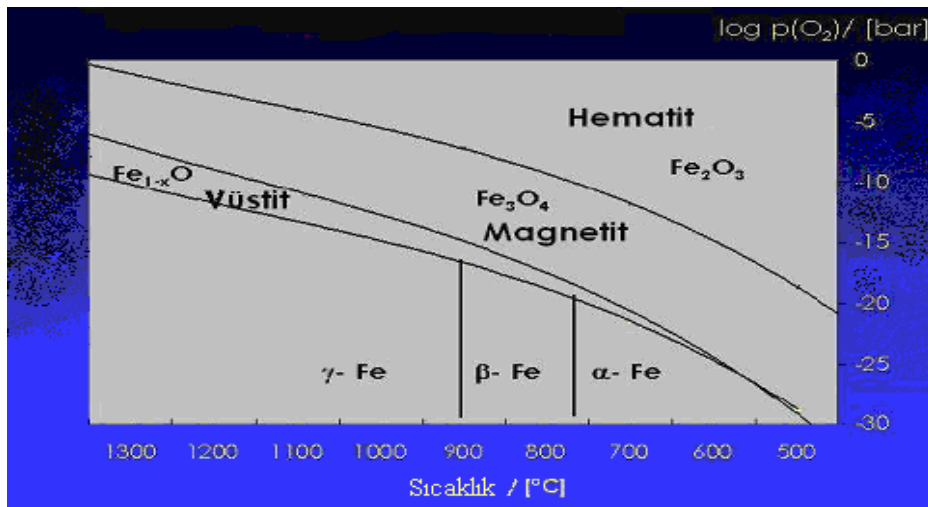
Kimyasal ya da oksit tabaka teorisine göre, kimyasal reaksiyonlar ara yüzeyi değiştiren; metal ve seramik arasında bir geçiş bölgesi oluşumu ile sonuçlanabilen çözünmeyi, redoksu, ara yüzey difüzyonu ve çökelmeyi içerir. Teori, metal fazının en düşük değerli valans oksidi bulunduğu kimyasal bir bağlamanın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

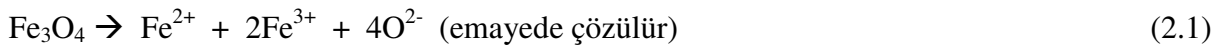
Demir alt tabakalara yapışma metalik malzemelerin mekanik bağlanması ile açıklanabilir. Önemli faktörler demir yüzeyin pürüzlülüğü ve çoğunlukla kobalt oksit (CoO) ya da nikel oksit (NiO) gibi yapışma oksitlerinin indirgenmesinin neden olduğu elektrolitik korozyondur.

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 iyonların seramik kaplamaya eklenmesiyle 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.

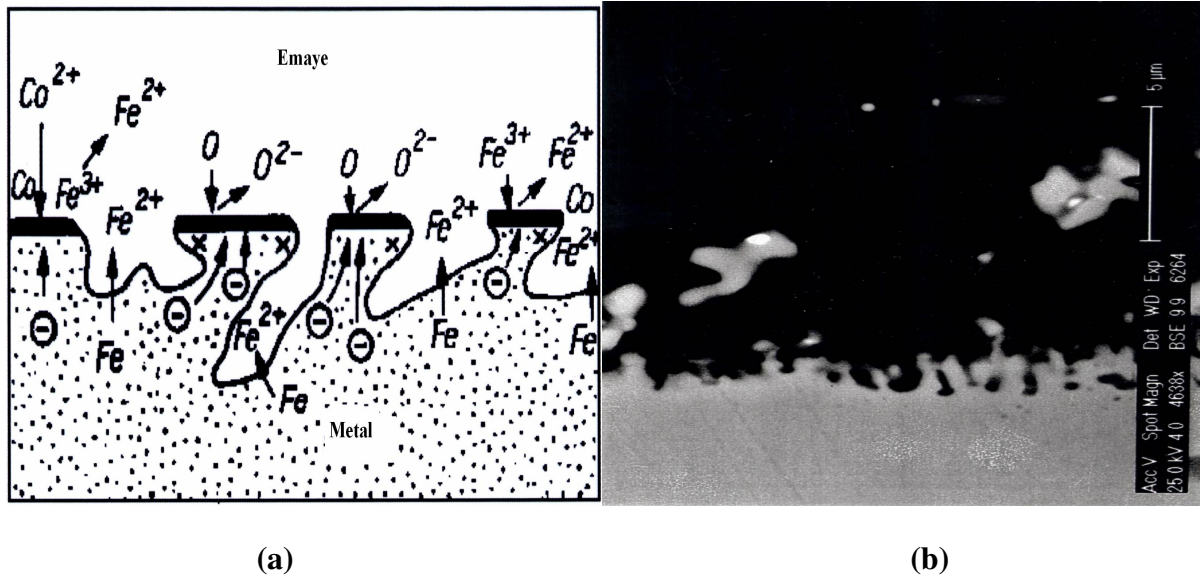


Daha sonra metalik demir emayedeki kobalt oksiti metalik kobalta indirger. Camda bulunan NiO ve CoO' da cam, demir ile temas ettiği zaman indirgenebilir.

Eşitlik 2.4 ve 2.5 de indirgenme reaksiyonları yer almaktadır. (Dietzel,1963)

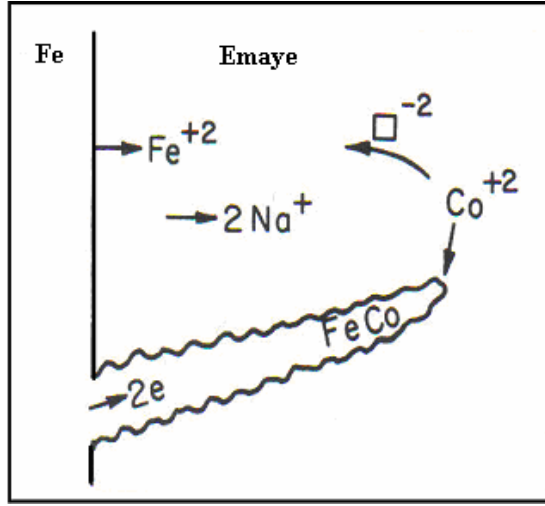


Demir ve kobalt arasında emaye ergidiğinde galvanik bir element meydana gelir. Bu durumda demir negatif hale gelirken kobalt pozitif kutup olur. Böylece ergime ile demirden kobalta bir akım meydana gelir. Bu galvanik akım ile açılı oyuklar oluşur. Bunların içerisinde emaye dolar ve mekanik olarak tutulur. 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. (Hönnig, 2003)

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



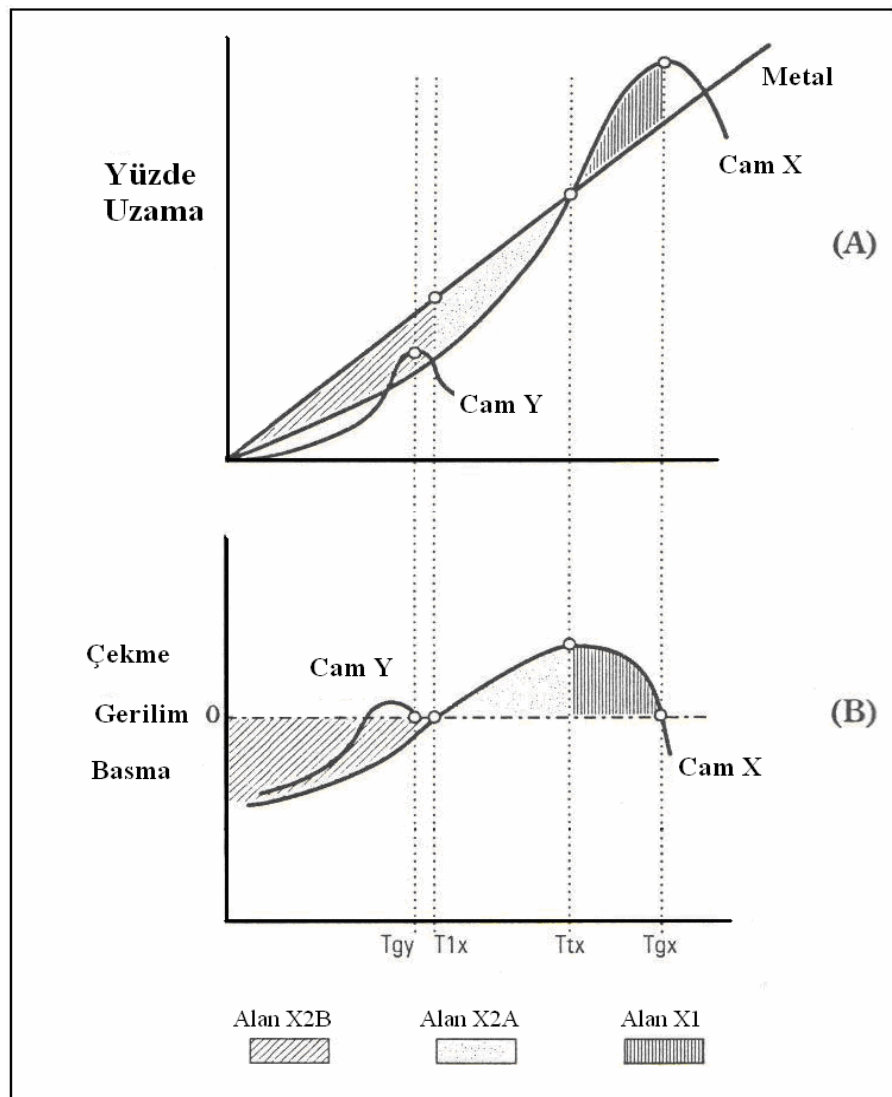
Şekil 2.4 Dendrit oluşumun şematik gösterimi. (Eppler ve Eppler 2000)

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 ısı 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 ısı şok dayanımı için en iyisidir. Güçlü cam-metal bağı ve yüksek cam çekme mukavemetine sahip porselen emaye kaplamalar aynı zamanda ısı şok hatalarına karşı daha az hassastır.

Oda sıcaklığında ortaya çıkan gerilmelerin ısıl 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 ısıl genleşme katsayıları farkı ve cam geçiş sıcaklığıdır (T_g). Yüksek eğime sahip olan alanlar maksimum gerilim 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 ısıl gerilmelerden kurtulmak için gevşeyebilir.



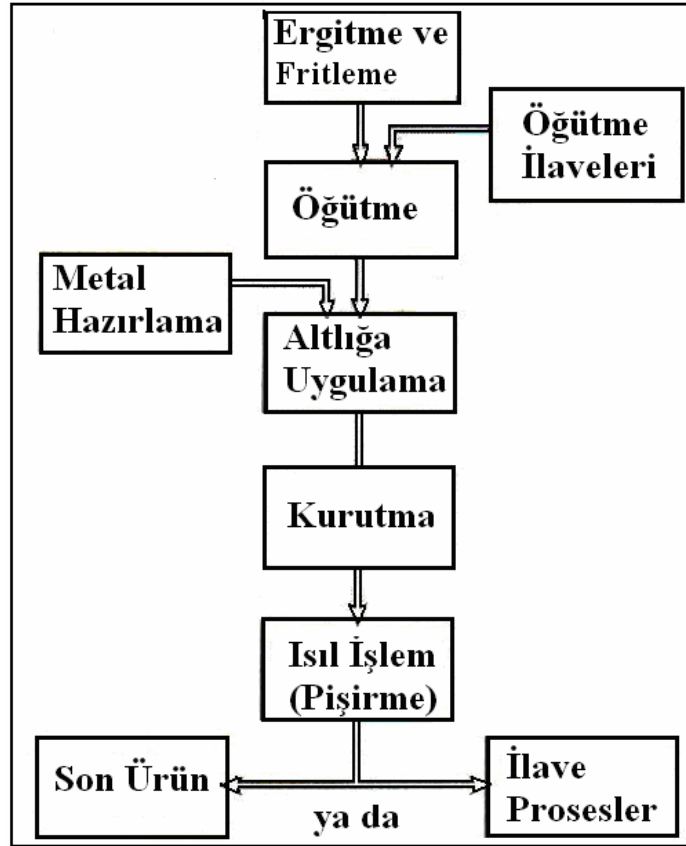
Şekil 2.5 (a)Yüzde uzama (b) Porselen emaye sistemleri için sıcaklığa bağlı olarak basma ve çekme gerilim değişimi.(Wachtman, ve Haber, 1993)

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 (AlanX2) basma gerilmesindedir. Maksimum çekmeye gerilmesine Ttx 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 getirmeyebilir. 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 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 1150 ve 1350 °C sıcaklık aralığında ergiticilerde yürütülür ve bunu su verme 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.

Çelik 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 kısım ürünün 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 olabilir. Çelik kalınlığı değişebilir. Porselen emaye endüstrisinde düz haddelenmiş karbon çeliklerin beş farklı türü kullanılmaktadır. Bunlar arasında emaye sacı, ekstra düşük karbon çelikler ve soğuk haddelenmiş çelikler, ihtiyarlamaya dayanıklı çelikler ve astarlı sac emayeleri vardır. [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. (Hönnig, 2003)
- Alümina ile söndürülmemiş olmalıdır. Alümina içeren levhalar kolaylıkla hidrojen tutarlar ve bu nedenle balık puluna yol açarlar.
- Homojen ferritik – perlitik yapı olmalıdır. (Hönnig, 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. Bileşimlerdeki 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 dengeli ve iyice hazırlanması gerekir. Yüzey hazırlama alkali temizleme, kum 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 kirliliklerden arındırılması gerekir. Bu işlem peş peşe sıralanmış kaynar haldeki alkali ortamlarda gerçekleştirilir. Daha sonra %5-12 arası H_2SO_4 içeren ve 60-75 °C sıcaklığındaki asidik çözelti ortamında yüzeyin aşınması sağlanır. Asitle muamele neticesinde yüzeyde bir malzeme tahribatı gerçekleştirilir. [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 metottu daldırma, akım kaplama, yaş püskürtme ve elektrostatik ıslak püskürtme gibi yöntemleri içerir. Kuru uygulama metotları ise dökme demir üstüne eleme, serpme ve çelik levha üstünde kuru elektrostatik püskürtme gibi yöntemleri içerir. (Burns ve Bradley, 1955)

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

süspansiyon yapıştır.

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. Döküm demirden yapılmış büyük mamuller pudralama yöntemi ile emayelenir.

Bu çalışmada yaş 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]

Piştirme evresi astar kaplama için yeterli yapışma sağlandığında ve uygun kabarcık yapısı elde edildiği zaman tamamlanmış olarak düşünülür. İyi bir kabarcık yapısı kaplamanın kalınlığından yarısından daha az bir ortalama boyut ile küresel gözeneğin eşdeğer boyut dağılımını içerir. Aşırı piştirme 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 piştirme 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 hidrojendir. 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 vizkoz 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

oluştığında 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 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 yapışma sağlar. İkinci olarak, metal yüzeyin ya da metal hazırlama metodunun neden olabileceği yüzey hatalarını en aza indiren koruyucu kaplama tabakası sağlar. Üçüncü olarak birkaç uygulamada dekoratif olabilecek dayanıklı bir kaplama sağlar.

Astar emayede en önemli etken yapışkanlıktır. Bazı durumlarda yeterli yapışma astar emaye olmadan da elde edilebilir. Bunun için özel çelikler kullanılmalı ya da metallere ön yüzey işlemi uygulanmalıdır. Böylece astar emayenin neden olabileceği hatalar giderilmiş olur. (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,
- Genleşme ısı katsayısına uygun çelik (emayenin termal genleşme katsayısı çeliğinkinden daha azdır),
- Yapışmanın en iyi şekilde sağlanması için oksit içeriği (CoO %0,8 oranında ya da NiO %2 oranında) optimal olmalıdır. (Hönnig, 2003)

2.6.2. Üst kat emayeler

Üst kat emaye atmosferik ve sıvı korozyona, yüzey sertliğine, aşınma dayanımına ve ısı ve termal 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.

Transparan emayeler, değirmende %2–5 arasında oksidik boya katılarak renklendirilen emayelerdir. Bunlarla koyu canlı renkler elde edilir. Yarı opak ya da yarı transparan 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.

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.

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)

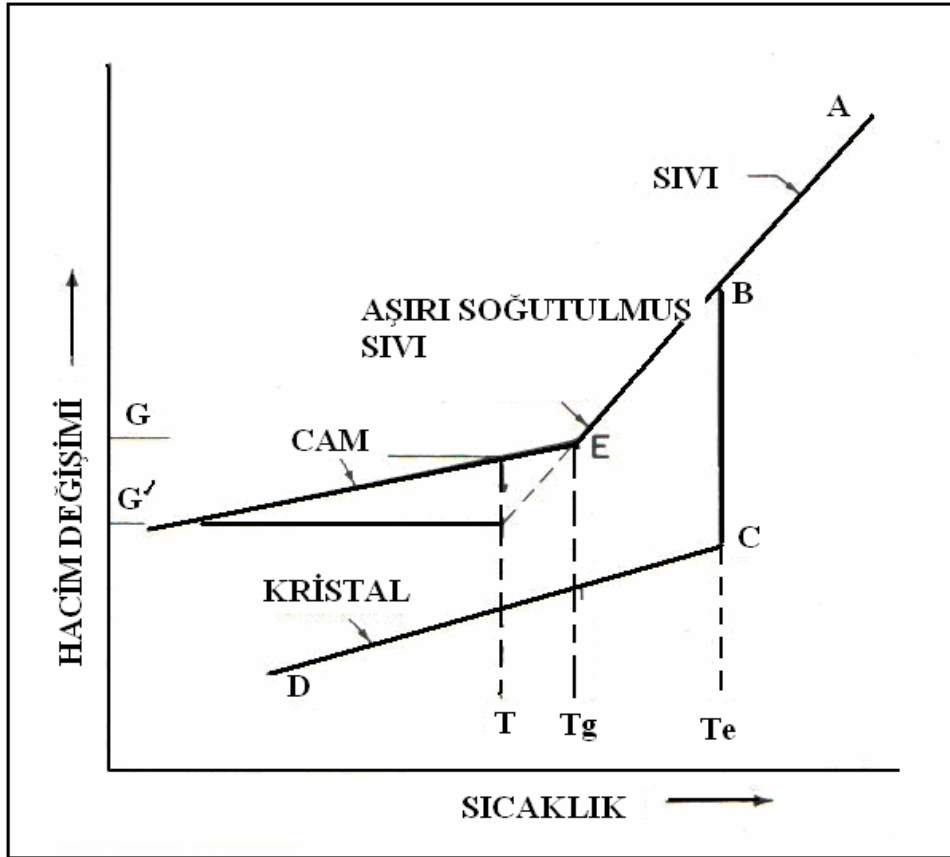
Üst kat emayeler pişmiş astar emaye katına veya astar emaye ile beraber pişirilen kata uygulanır. Üst kat emaye renklendirme oksitleri ile renkli ya da beyaz olarak opaklaştırılır. Genellikle parlak yüzeyli ve dış baskılara dayanıklıdır. Diğer farklı özelliklere göre üst kat emayeler aşağıdakiler gibi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

- Mutfak gereçleri, depolar, kaplar için asit dayanımı,
- Kimyasal aletler için yüksek asit dayanımlı emayeler,
- Yıkama bidonları için sodalı su çözeltisine 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. (Hönnig, 2003)

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.

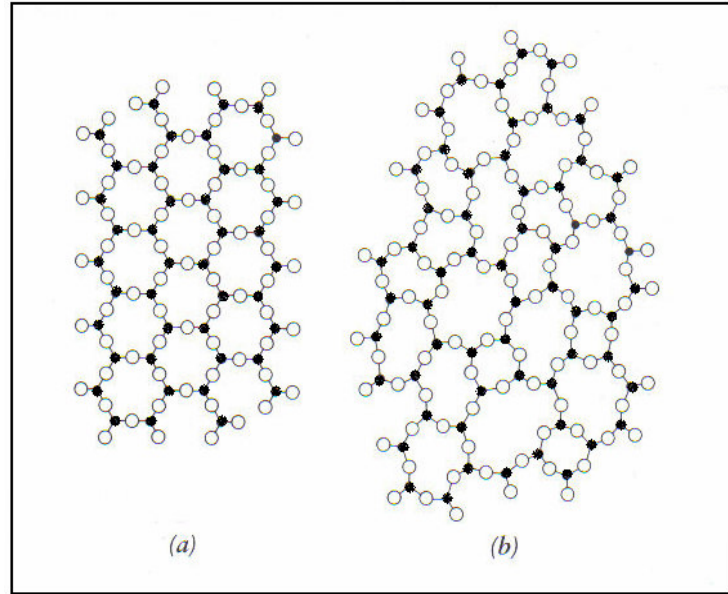
Cam genellikle kristallenmeden soğuyan eriyik inorganik malzeme olarak tanımlanır. Bir başka tanım olarak cam, yüksek sıcaklıkta eriyik halden hızlı bir biçimde oda sıcaklığına soğutulan ve bu esnada kristalleşme göstermeyen amorf (yarı düzenli yapıda) bir malzemedir. (Karasu ve Ay, 2000) Camın, katı 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 viskoziteyle yavaşça soğursa, C noktasında kristallenme meydana gelecektir. Cam malzemelerin sabit bir ergime sıcaklıkları yoktur. Onların sıvı, aşırı soğutulmuş sıvı ve camsı durumları gözlenir.



Şekil 3.1 Sıcaklık – hacim değişimi camı, 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. (Eppler ve Eppler, 2000)

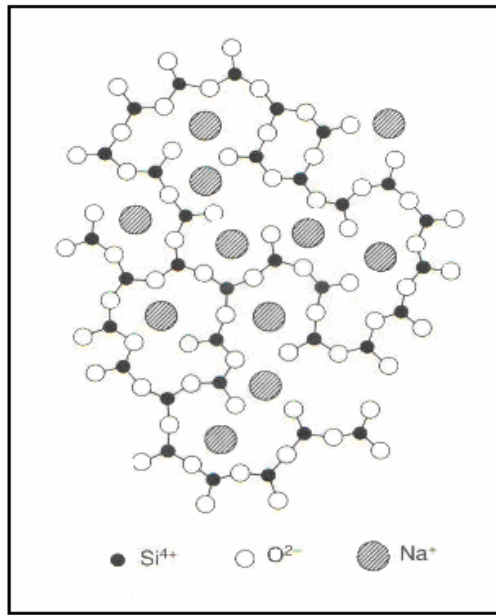


Şekil 3.2 Sıralı halde kristal yapının (a) aynı bileşime sahip bir camın rast gele ağının (b) şematik gösterimi. (Zachariasen, 1932)

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

1. Oksijen atomları iki ya da daha fazla katyon atomla bağlanmalıdır.
2. Katyonların 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 konsepte bağlı olarak sodyum silikat camı incelenmiştir. Şekil 3.3’ da soydun silikat camının yapısının şematik gösterimi yer almaktadır. (Eppler ve Eppler, 2000)



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

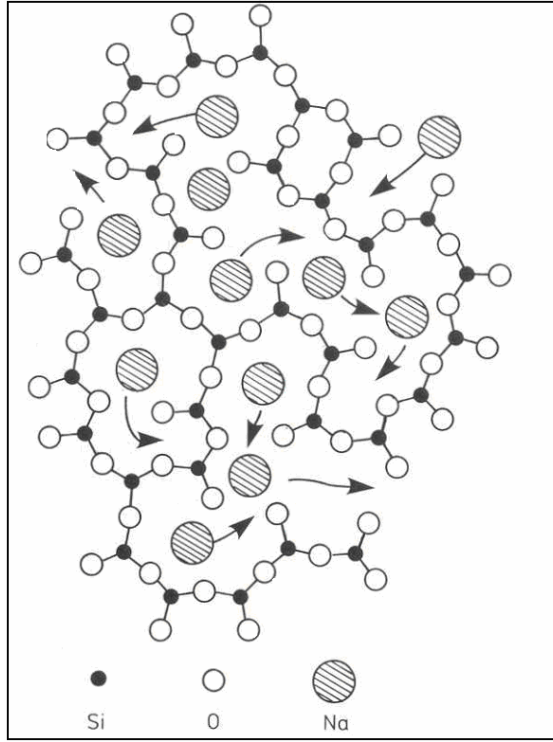
Doğal camın özelliklerinin iyileştirilmesi ve geliştirilmesi için en önemli uygulamalardan biri de yüzey iyileştirme işlemleridir. Bu bağlamda emayelerin yüzey iyileştirme işlemleri de yüzey özellikleri iyileştirilmiş camlar için yapılan araştırmaların incelenmesiyle geliştirilmiştir.

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 edilmesini 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 da ne tür sonuçlar vereceğini incelemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Emayelerin yüzey iyileştirme işlemleri temel olarak kimyasal dayanımın artırılmasını hedef almaktadır. Bu doğrultuda emaye yüzeylere AlCl_3 , zirkon tetra klorür (ZrCl_4) ve hem AlCl_3 hem de ZrCl_4 'ün amonyum sülfat ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) ile birlikte uygulanmıştır.

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

Şekil 3.4' de olduğu gibi, Na yüzey işlem uygulamalarından sonra yüzeyden taşınabilir. Yüzeyden taşınan Na, Cl ile tepkimeye girebilir. Bunlar cam yüzey üstünde sodyum klorür (NaCl) tabakası meydana getirebilir ve cam yüzeyinden yıkama işlemiyle yüzeyden kolaylıkla uzaklaştırılabilir. Bundan dolayı cam yapıda boşalan yerlerin iyileştirme elementleri ile doldurulması beklenir.



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

İyileştirme kompozisyonunun özellikleri düşünüldüğü zaman $AlCl_3$, $ZrCl_4$ gibi bileşimlerin 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 $1760\text{ }^{\circ}C$ '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, ağdaki 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 Na_2O ilavesi, 1 mol oksijen 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. (Karasu ve Ay, 2000)

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. (Karasu ve Ay, 2000)

NaO’ 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 veya zirkon 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 ya da ZrCl₄ kaplama elemanı olarak cam yüzeylere uygulanmıştır.

Klorürlü bileşikler kaplama malzemeleri olarak düşük süblimleşme noktasına sahip oldukları için seçilebilirler. Alüminyum tri klorür ya da zirkon tetra klorür 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.

AlCl_3 , yüksek sıcaklıklarda sıvı hale geçerek ve suyun hidrasyonundan dolayı su ile ani temas durumunda patlayabilir. $178\text{ }^\circ\text{C}$ ' de süblimleşir ve gaz yaymaya başlar. Toz halinde kaplama yüzeyine uygulandığında Eşitlik 3.1' de gösterildiği gibi AlCl_3 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.

ZrCl_4 , nemli havada hızlı şekilde hidrolize olabilen beyaz renkte katı malzemedir. ZrCl_4 kaynama noktası $331\text{ }^\circ\text{C}$ ' dir. Zirkonyumun cam yüzeyine uygulanmasının alüminyumla aynı etkiye sahip olabilir. Böylece kaplama mekanizması da aynı olabilir. Cam yüzeyine uygulandığında ZrCl_4 bileşimindeki klor iyonları sodyumla reaksiyona girerek zirkonun açığa çıkmasını sağlar. Bu reaksiyon Eşitlik 3.2' de görülmektedir.



Tepkimenin bu şekilde gerçekleştiği varsayılırsa klorür ile sodyumun tepkimesiyle cam yüzeyinde meydana gelen boşluklar zirkon tarafından doldurularak camın yüzey özellikleri iyileştirilmiş olacaktır.

Cam yüzeyine yapılan bir diğer ilave ise $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ dır. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ yüzeye dealkalizasyonu için eklenir. Eşitlik 3.3' de gösterildiği gibi amonyum sülfat ve sodyum tepkimeye girer ve sodyum sülfat (Na_2SO_4) ve amonyak (NH_3) oluşur. Bu tepkime meydana geldiği zaman cam yüzeyinden hem sodyum sülfat hem de amonyak yüksek sıcaklığın etkisiyle uzaklaşır.



Cam yüzeyine amonyum sülfat uygulamasında temel amaç AlCl_3 'ün ya da ZrCl_4 'ün tepkimeleri sonrasında ortamda tutulmadan, serbest halde bulunana sodyumun tutulması ve alüminyum ya da zirkonyumun yapıda yer alması için daha fazla alan oluşturmaktır.

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

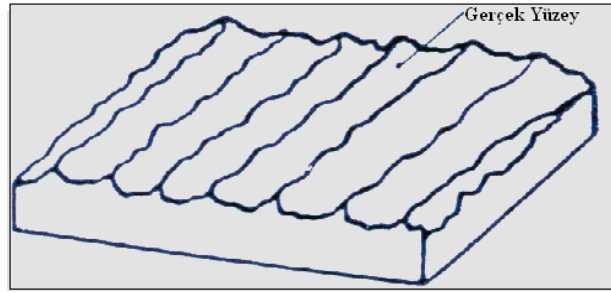
Cam yüzey özelliklerini iyileştirmek için uygulanan bu işlemlerin emaye yüzeyindeki etkilerini incelemek için emaye yüzeylere kaplama işlemleri uygulanmıştır.

4. YÜZEY PÜRÜZLÜLÜĞÜ

Yüzey dokusu; nominal yüzeyden sapan yüzey şeklidir. Sapmalar tekrar edebilir ya rastlantısal olabilir ve pürüzlülüğten (roughness), dalgalılık (waviness), döşemeden (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.



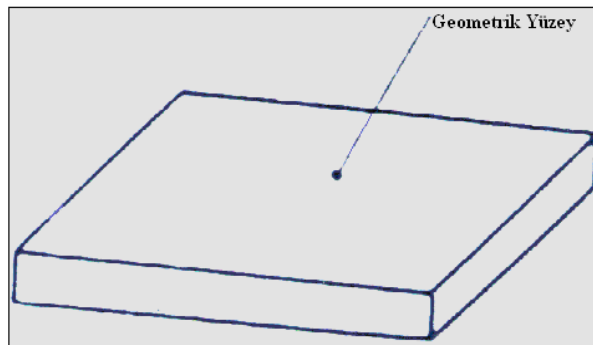
Şekil 4.1 Gerçek yüzey görüntüsü.

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

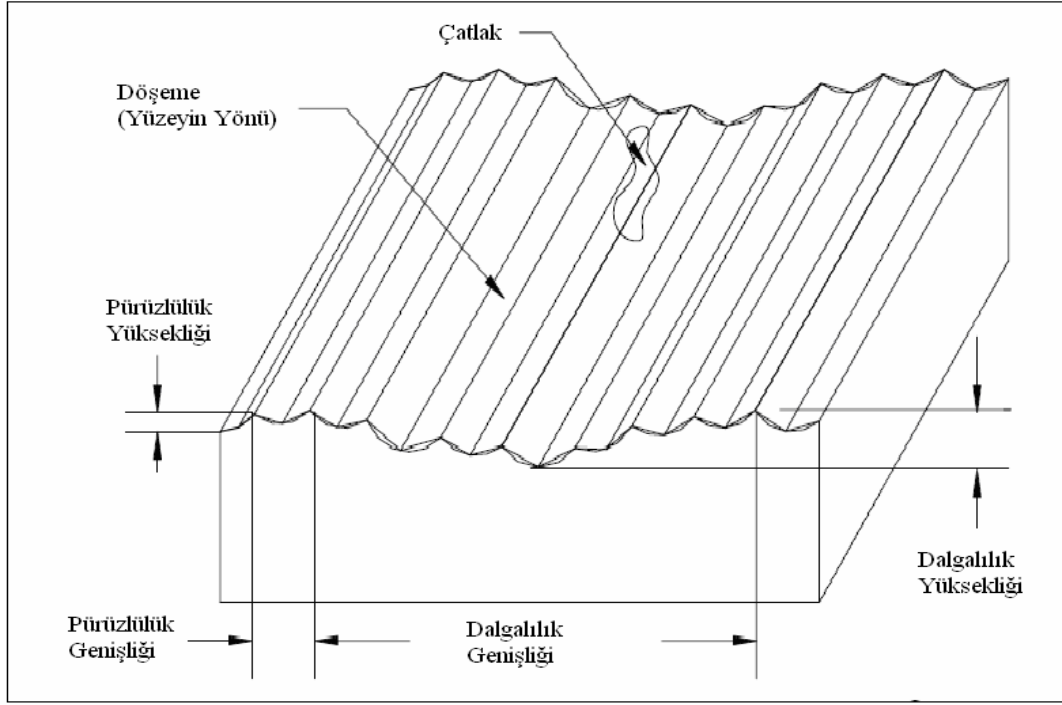
Efektif yüzeyi geometrik yüzeyden ayıran bozuklukların tamamıdır. Bu bozukluklar ancak yüzeyin tamamı incelendiğinde görülen bozukluklar olabildiği gibi, sadece yüzeyin belirli bir bölümünde fark edilen bozukluklar da olabilir. Çizelge 4.1’ de şekil farklılıkları, oluşan örnekleri ve oluşum nedenleri yer almaktadır. (DIN 4760)

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.Dalgallılık 	Dalgalar	Parça ve ya makinenin işlem sırasında titreşimi, frezede çalışma bozukluğu.
3.Pürüzlülük 	Oyuklar	
4.Pürüzlülük 	Yarıklar, tepecikler	Malzemenin ısınlr 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	

4.5.6. 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.

4.5.6.1.Pürüzlülük genişliği

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

4.5.6.2.Kesme pürüzlülük genişliği

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

4.5.7. 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.

4.5.7.1.Dalgalılık yüksekliği

Tepeden yüzeye olan dalga boyu yüksekliğidir.

4.5.7.2.Dalgalılık genişliği

Artarda gelen dalga yükseklikleri arasında kalan aralıklardır.

4.5.8. Döşeme

Genellikle üretim metodunun belirlediği baskın yüzey modelinin yönüdür.

4.5.9. Çatlaklar

Yüzey profilinde oluşan beklenmedik ya da istenmeyen kesiklerdir.

4.5.10. 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.

4.6. 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 değeri (R), pürüzlülük ortalaması (R_a), kare ortalama pürüz değerleri (R_q) şeklinde sıralanmaktadır.

4.6.6. Profil tepe yüksekliği

Profil tepe noktasının orta doğruya olan mesafesi.

4.6.7. Profil çukur derinliği (y_v)

Profil çukurunun en derin yerinin orta doğruya olan mesafesidir.

4.6.8. Profil düzensizlik yüksekliği

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

4.6.9. Maksimum profil tepe yüksekliği (R_p)

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

4.6.10. Maksimum çukur derinliği (R_m)

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

4.6.11. 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.

4.6.12. 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.

4.6.13. 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

4.6.14. 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 ve 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

4.6.15. Kare ortalama pürüz değerleri (R_q)

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

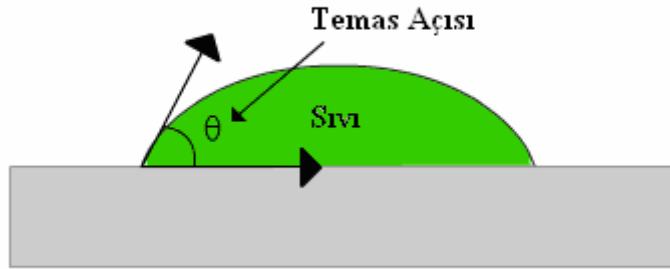
$$R_q = \sqrt{\frac{1}{l} \int_0^l y^2(x) dx} \quad (4.6)$$

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 ıslatılamaz. 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. (Tugrul, 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 ara yüzeyi tarafından oluşturulup sıvı bölgesinden ölçülen açıdır (Şekil 5.1). Sıvı yüzeyi temas açısı 90° 'den küçük olduğunda ıslatır.



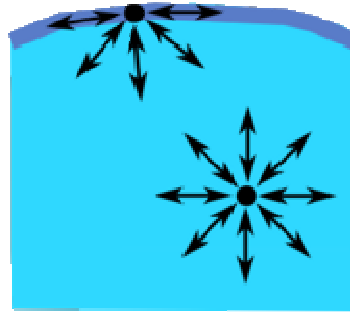
Şekil 5.1 Yüzey üzerinde sıvının oluşturduğu temas açısı. (Cartz, 1995, Tugrul, 1997)

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

5.5. Yüzey Gerilimi

Yüzey gerilimi sıvıların açıkta kalan yüzeyini azaltıp olabildiğince küçük alan elde etme eğilimidir. Örneğin; bir damla su, bir küre şeklini 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]

5.6. Yüzey Enerjisi (Yüzey Islatma Yeteneği)

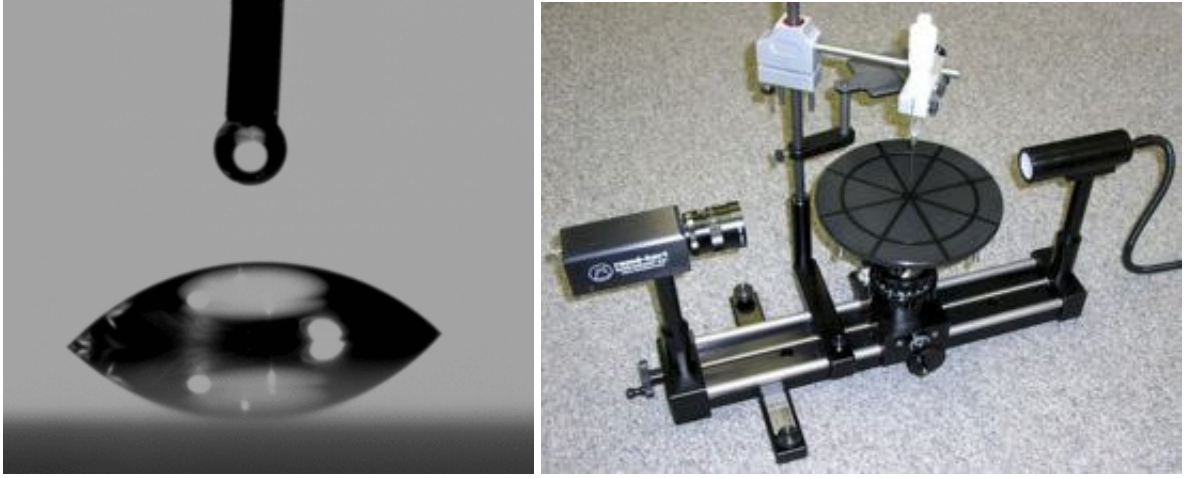
Yüzey enerjisi terimi katı-hava ya da katı-sıvı ara yüzeyinde birim uzunluktaki kuvvetlerin hareketleri olarak tanımlanır, ölçüm birimleri yüzey gerilimi ile aynıdır.[7]

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 oluşturulur 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.

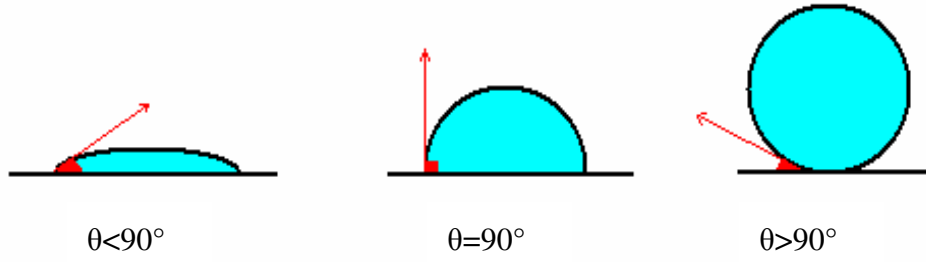
Yüzey enerjisi sıklıkla bir temas açölçeri (goniometer) kullanılarak veya değişik pek çok metotla ölçölür. Şekil 5.3 a' da cam yüzey üzerinde oluşmuş olan bir su damlası ve b' de ise herhangi bir malzeme yüzeyinde oluşturulacak damlaların temas açısını ölçmekte kullanılan bir açölçer görölmemektedir. Açölçer mekanizması tablaya yerleştirilen malzemenin üzerine su ve/veya değişik sıvılar damlatılarak, oluşan damlanın video görüntüsünü almak ve bağılı olduğu programa bunu aktararak görüntüdeki damlanın açısını belirlemek şeklindedir.



Şekil 5.3 Cam üzerindeki bir damla su. Temas açi ölçümünün yapıldığı bir ramé-hart temas açölçeri. (Goniometer)

Thomas Young eğer ıslanma meydana geliyorsa 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 ölçölerek 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 bağıları 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, farklı ebatlarda porselen emaye üretimiyle başlamıştır. Porselen 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 emaye püskürtüldükten sonra kurutma fırınında kurulmuştur. Uygun kalınlıkta kaplanmış iseler pişirme fırınında pişirilmişlerdir. Pişirilen astar emayenin üzerine 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 porselen emayeler farklı bileşimlerle 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 TSE 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.

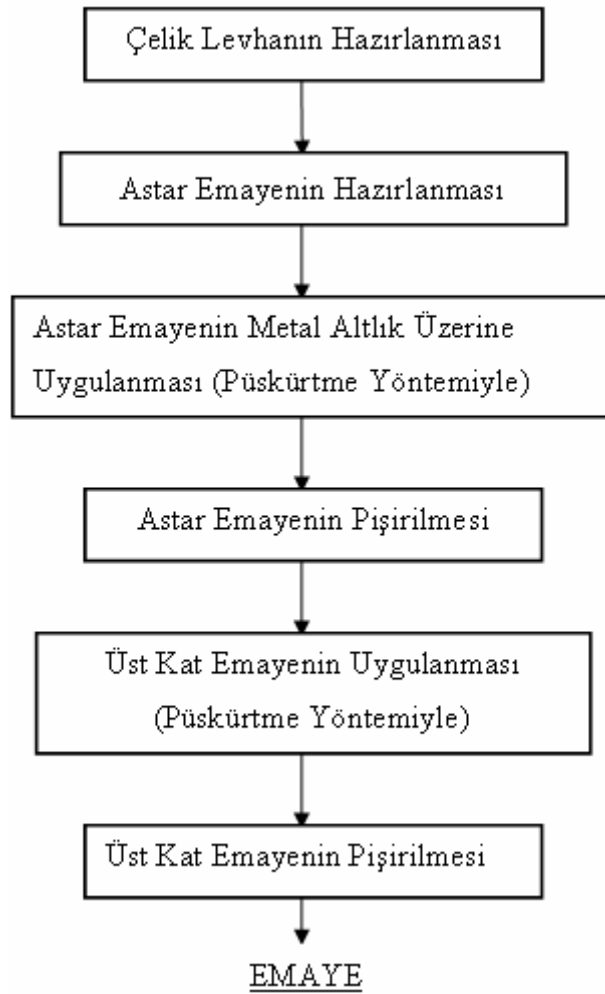
Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen değerler 7. bölümde verilmiş ve detaylarıyla yorumlanmıştır.

6.5. 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.



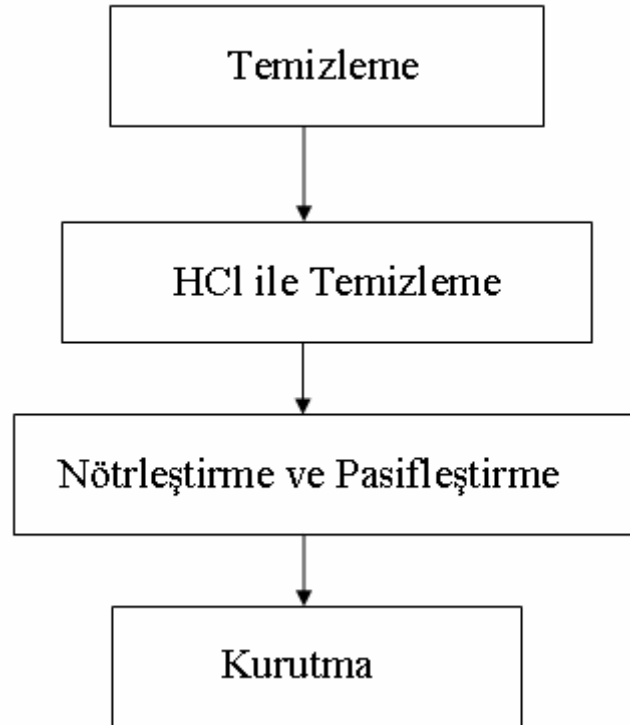
Şekil 6.1 Emaye üretim akış şeması.

6.5.6. Çelik levhanın hazırlanması

Farklı boyutlardaki (70x70 mm, 100x100 mm) çelik levhalar Bergakademie Freiberg – Almanya Teknik Üniversitesi’nden 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.

6.5.7. Astar emayenin hazırlanması

Önceden belirlenen 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 kullanılmış ve friti çeşitli öğütme ilaveleri ile birleştirilmiştir.

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 tane boyutlarına 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 meşlik eleğine dökülmüştür ve elekten geçemeyen taneciklerin hacmi gözlemlenmiştir. Eğer elekten kolaylıkla geçer ve elekten geçemeyenlerin oranı

geçenlerin hacminin 1/3600'den daha az olursa o zaman bileşim tanecik boyutu uygulama için uygundur. 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.

6.5.8. 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 fritte kuru öğütme işlemi uygulanmamıştır.

Tüm parçalar 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 meşlik 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 6.5' 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

6.5.9. Astar emayenin metal altlık üzerine uygulanması

Astar emayenin metal altlık üzerine uygulanmasında püskürtme yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem püskürtme tabancasının (spray gun) 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 yaşlığını gidermektir.

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.

6.5.10. 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 gerçekleştirilmelidir.

Piştirme 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.

6.5.11. 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 piştirme işlemine hazır olduğu varsayılmıştır.

6.5.12. Üst kat emayenin pişirilmesi

Üst kat emayenin pişirilmesi işlemi astar emayenin pişirme işleminin aynısıdır. Piştirme sıcaklığı 840 °C ve süre 4 dakikadır. Piştirme 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.

6.6. 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 miktarının belirlenmesi ve sonrasında ölçüm metotlarının belirlenerek ölçümlerin gerçekleştirilmesi, sonuçlarının analizi ve buna bağlı olarak deney düzeneğinin devam ettirilmesi önemli parametrelerden bir kaçı olarak sınıflandırılabilir.

Emaye yüzey iyileştirme işlemlerinde cam yüzey iyileştirme işlemlerinde de uygulanmış bileşimler kullanılmıştır. Bunlar AlCl_3 , ZrCl_4 , bunlara ilave olarak eklenen $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 'dır.

6.6.6. 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 kaplama

6.6.6.1.Metal kutu içerisinde kaplama

Bu metotta kaplama işlemini gerçekleştirmek amacıyla yüzeyleri önceden saf su ve alkolle temizlenmiş emayeler metal bir askı sistemik 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 içerisindeki 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 gr, 0,115 gr ve 0,345 gr 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 kaybolabilmektedir. Ayrıca fırın kapağının uzun süreyle açık kalması ısı kaybına neden olacaktır.

6.6.6.2.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, 0,01 ve 0,03 gr' 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 kaplanması nedeni toz haldeki $AlCl_3$ ’ün süblimleşmesini ve miktar kaybını önlemektir.



Şekil 6.3 Fırına şarj edilen alümina kröze ve emayenin görüntüsü.

Şekil 6.3’ de 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.

6.6.7. $ZrCl_4$ miktarının belirlenmesi

Emaye yüzeyinin iyileştirilmesi için kaplama için uygulanan bileşimlerden biri de $ZrCl_4$ ’ dür. Emaye yüzeyine uygulandığında üst kat emaye kompozisyonunda yer alan sodyumların klorürlerle reaksiyona girerek bağlanacağı boş kalan alanların ise zirkonla doldurulacağı

varsayılmıştır. Eşitlik 6.1’de zirkon klorür ($ZrCl_4$) ve Na arasında meydana gelebilecek kimyasal tepkime yer almaktadır.



Eşitlik 6.1’de de görüldüğü gibi $ZrCl_4$ bileşimindeki klorürlerin 4 mol sodyumla reaksiyona girdiği düşünülmektedir.

Emaye yüzeyinin iyileştirilmesi işlemlerinde kaplama için gerekli olan $ZrCl_4$ oranı da bu eşitliğe bağlı olarak molar oran hesabıyla belirlenmiştir. $ZrCl_4$ miktarını gram olarak hesapladıktan sonra değerler 0,005, 0,013 ve 0, 05 gr şekilde alınmıştır.

Yüzey kaplama işlemi bu üç oranda daha önce $AlCl_3$ için belirlenen uygulama sıcaklığında ($600^\circ C$), alümina kröze içerisinde kaplama yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

6.6.8. $(NH_4)_2SO_4$ miktarının belirlenmesi

$(NH_4)_2SO_4$ miktarının belirlenmesi Eşitlik 6.2’ de gösterilen kimyasal tepkimeye bağlıdır.



Bu tepkime emaye yüzey iyileştirme prosesinde kullanılan $(NH_4)_2SO_4$ içeriğini belirlemek için kullanılmıştır. $ZrCl_4$ de yapıldığı gibi molar oran hesabına bağlı kalınarak hesaplamalar yapılmıştır. Hesaplanan değerlere göre uygulanan $(NH_4)_2SO_4$ miktarları 0,005, 0,015 ve 0, 05 gr’ dır.

Amonyum sülfatın emaye yüzeyine uygulanmasında da alümina kröze içerisinde kaplama yöntemi kullanılmıştır. Kaplamanın sıcaklığı ise $AlCl_3$ için belirlenen $600^\circ C$ referans alınarak belirlenmiştir.

6.6.9. İki farklı bileşimin emaye yüzeyine uygulanması

Emaye yüzey iyileştirme işleminde farklı bir diğer metot ise iki farklı bileşimin emaye yüzeyine uygulanmasıdır. Daha önce oranları ve uygulama sıcaklığı belirlenen bileşimler

farklı bir yöntem kullanılarak emaye yüzeyine uygulanmıştır.

Bu yöntemde ilk olarak saf su ve alkolle temizlenmiş emaye ve alümina kröze 600 °C’ de ayrı ayrı elektrikli fırında ısıtılmıştır. Emayenin ve alümina krözenin fırına yerleştirilmesi Şekil 6.4’ de görülmektedir. Elektrikli fırının ısıtma hızı 15 °C / dakikadır. Ayrıca sistemin sıcaklığı termo kupolla kontrol edilmiştir.



Şekil 6.4 Emaye ve krozenin fırına şarj görüntüsü.

Sıcaklık 600 °C’ e yaklaştığında kaplama bileşimlerinden önceden belirlenmiş miktarlarda toz halindeki $AlCl_3$ alüminyum folyo içerisine konulmuştur. Kaplama işleminde kullanılacak olan bir diğer bileşim $(NH_4)_2SO_4$ ise hacmine göre belirlenmiş miktarda küçük alümina krözeye konulmuş, krözenin ağzı alüminyum folyo ile kapatılmıştır.

Termo kupol 600 °C’ yi gösterdiğinde fırın kapağı açılarak folyo içerisindeki $AlCl_3$ alümina kröze içerisine konuşmuş, metal tutacakla emaye alümina kröze üzerine kapatılmıştır. Fırın sıcaklığının tekrar 600 °C’ ye ulaşması beklendikten sonra fırın kapağı tekrar açılmıştır. Metal tutacakla alümina kröze üzerindeki emaye kaldırılarak kröze içerisine $(NH_4)_2SO_4$ yerleştirilmiş, alümina kröze üzerine emaye kapatılarak fırın kapağı örtülmüştür. Bu şekilde sistem yaklaşık beş dakika daha ısıtılarak fırın kapatılmış, sistem soğumaya bırakılmıştır.

AlCl_3 için uygulanan bu yöntem ZrCl_4 ile $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ bileşiminin emaye yüzeyine uygulanması için tekrarlanmıştır.

6.7. 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.

6.7.6. 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 6.5’ 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 olmalıdır.



Şekil 6.5 Numunenin askı sistemine monte edilmiş görüntüsü.

Daha sonra sistem fırına yerleştirilmiş ve 48 saat süresince 90 °C’ de ısıtılmıştır. Sistem içerisindeki saf su sıcaklık ve zamana bağlı olarak yüzeyi kaplanmış emaye numuneyle temasa geçmiştir. Isıtma işlemi süresince temas halindeki emaye numune ve saf su arasında iyon değişimi meydana geldiği varsayılmıştır. Bu değişim; belirli bir sıcaklıkta artan süreyle emaye yüzeyinin saf su saldırısına maruz kalarak, kaplanmamış iyonların saf suya geçmesi sonucu gerçekleştiği düşünülmektedir. Isıtma işlemi 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 eluat 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 değer elde edildiği sıcaklık belirlenmiştir.

6.7.7. 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 silisdir. 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.

6.7.8. Kimyasal korozyona dayanıklılık testleri

Emaye yüzeyinin kaplanması sonrasında çeşitli yöntemlerle gerçekleştirilen kaplamanın kimyasal korozyona karşı dayanımını test etmek için TS EN 14483 –2 ve TS EN 14483 – 4 testleri emaye numunelerine uygulanmıştır.

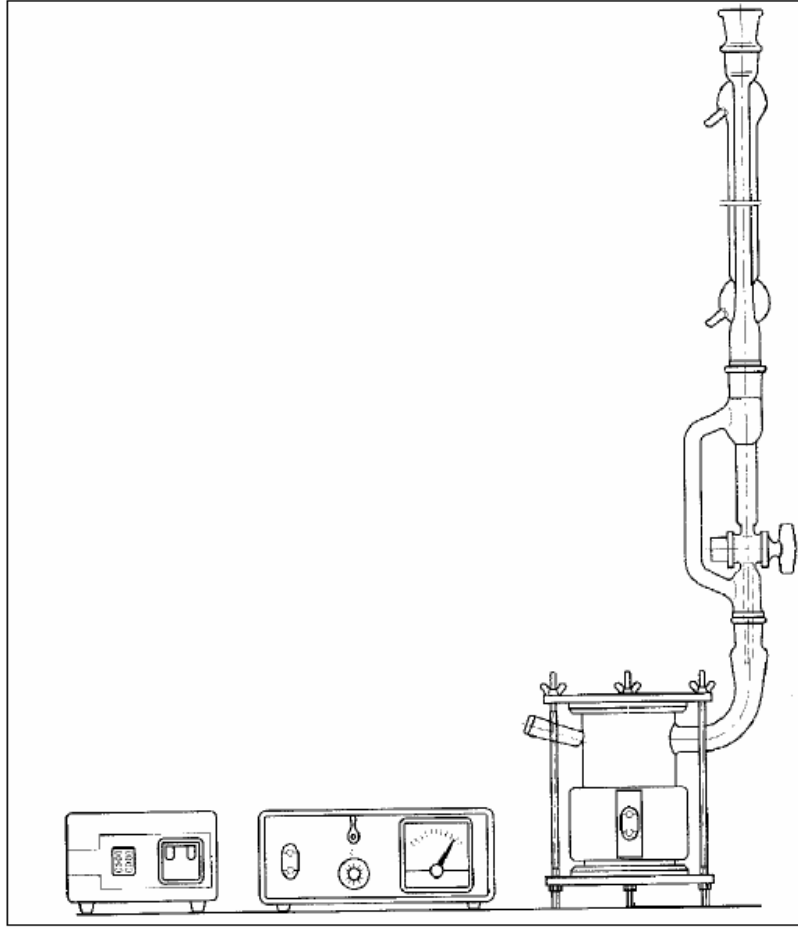
Porselen emayelerde sulu çözeltilerin sebep olduğu korozyon, bir çeşit çözünme işlemidir. Porselen emayelerde ana bileşen olan silisyum dioksit (SiO_2) hidrolizden sonra bozunur ve sırasıyla silisik asit ve silikatları oluşturur. Bu bileşenler korozyon yapan çözeltiliye geçer. Diğer bileşenlerden metal 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.

Bu deneylerde test düzeneği büyük numune kullanmayı gerekli kıldığından bileşim kaplama oranları sabit kalacak şekilde miktarlar hacme göre ayarlanmıştır.

6.7.8.1.TS EN 14483 – 2 Su buharında dayanım

TS EN 14483 –2’ye göre porselen emayelerdeki silika ağı, kaynar sulu asidik çözeltilerde, oda sıcaklığında korozyona uğrar ve silika ile diğer bileşenler çözeltiliye geçer. Bununla birlikte, silikanın asitlerde çözünürlüğü düşüktür. Sulu asidik çözeltiler, çözünen silika ile kısa bir süre içerisinde doygunluğa ulaşacağı için daha sonra sadece emaye yüzeylerine etki eder. Zamanla asitlerin porselen emayelere etkisi azalacağı için korozyon önemli derecede yavaşlar. Porselen emayeler kaynar sudan etkilenir ve fakat çok az miktarda silika çözünür. Bu sebeple sıcak suyun sebep olduğu korozyon, daha çok buhar fazında meydana gelmektedir.

Deney cihazı (Şekil 6.6 ve Şekil 6.7), bir tarafına ölçülü bir ürün toplama kabı irtibatlanmış geri soğutucunun yerleştirileceği standart bir yuvası bulunan, destekli bir silindirden oluşur.

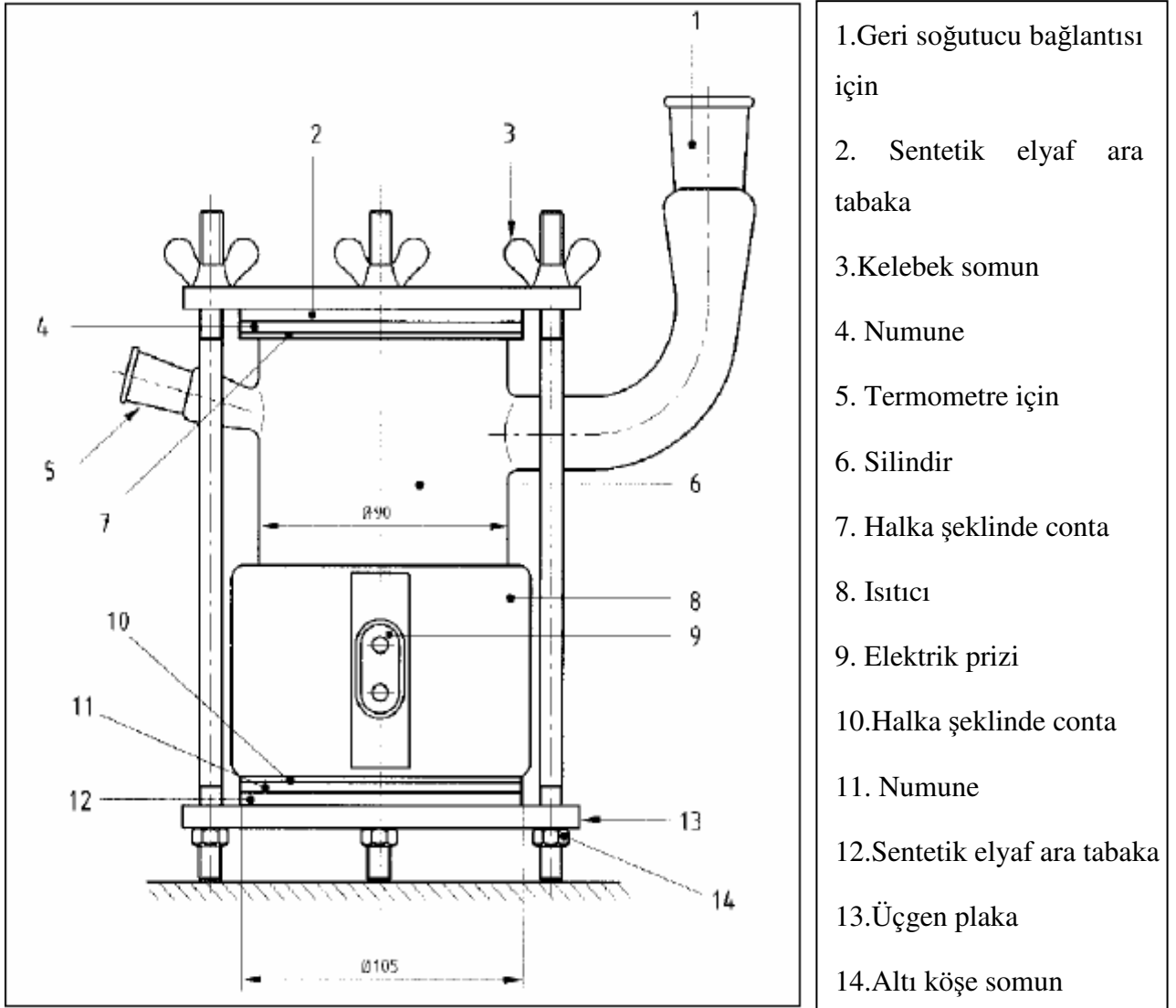


Şekil 6.6 Monte edilmiş haliyle deney düzeneği.

Her bir deneyde, yeni deney numuneleri ile sıvı ve/veya buhar fazında iki ayrı tayin gerçekleştirilir.

Deney numuneleri, emaye kaplanmış yüzeyleri silindirin iç yüzeyine bakacak şekilde deney cihazına yerleştirilmiştir. Deney numunelerinin emaye kaplanmamış yüzeylerinin deney çözeltisine maruz kalması önlenmelidir. Numuneler sadece sıvı fazda deneye tabii tutulduysa silindirin üst tarafı, sadece buhar fazında deneye tabii tutulacaksa silindirin alt tarafı, borosilikat cam levha ile kapatılmıştır.

Deney cihazı, kelebek somunlarla sıvı sızdırmayacak şekilde sıkıştırılır.



Şekil 6.7 Deney cihazı ve açıklamaları.

Ölçülü ürün toplama kabına, 450 mL deney çözeltisi konulmuş ve üzerine geri soğutucu takılmıştır. Isıtıcı çalıştırılmış ve ısıtıcının güç kaynağı ayarlanarak, deney çözeltisinin 15 dakika içerisinde kaynama noktasına ulaşması sağlanmıştır. Deney süresinin başlangıcı çözeltinin kaynamaya başladığı an olarak alınmıştır. Çözelti şiddetle kaynamaya başlar başlamaz, deney süresince geri soğutucudan ürün toplama kabına dönen sıvı miktarı, ısıtıcının ısıtma gücü, ısı kontrol cihazı ile kontrol edilerek, her 3 dakika için (8 ± 2) mL olacak şekilde ayarlanmıştır.

Deney süresi, kullanılan deney çözeltisine bağlı olarak değişmektedir. Kullanılan deney çözeltisine bağlı olarak, deney süresinin tamamlanmasından sonra, silindir boşaltılmış, sistem soğutulmuş yıkılmıştır.

Deney numuneleri, deney cihazından çıkartılıp oda sıcaklığında, asetik asit emdirilmiş sünger ile üç defa silinmiş ve daha sonra saf su ile durulanmıştır.

Numuneler, etüvde 2 saat süreyle 110 °C' ta kurutulmuştur. Numuneler, 2 saat süreyle de desikatörde bekletildikten sonra 0,2 mg yaklaşımla tartılmıştır. Deney numunelerinin son kütleleri m_s olarak kaydedilmiştir. Numunelerin desikatörden çıkartılmasından sonra, tartma işlemleri 2 dakika içerisinde tamamlanmıştır.

Birim alan başına toplam kütle kaybının hesaplanması; her bir deney için, toplam deney süresince birim alan başına kütle kaybı ($\Delta\rho_A$), g/m^2 olarak, aşağıda verilen bağıntı ile hesaplanmıştır. (Eşitlik 6.3)

$$\Delta\rho_A = \frac{(m_b - m_s)}{A} \quad (6.3)$$

Burada;

m_b : Numunenin başlangıçtaki kütlesi, g,

m_s : Numunenin en son kütlesi, g,

A: Numunenin deney çözeltisine maruz kalan alanı, m^2 dir.

Farklı deney sürelerinde elde edilen kütle kayıplarını birbirinden ayırt etmek için, birim alan başına kütle kaybı simgesi ile birlikte alt indis olarak deney süresi de belirtilmiştir:

2,5 saatlik deney süresi için: $\Delta\rho_{A2,5}$

48 saatlik deney süresi için: $\Delta\rho_{A48}$

TS EN 14483 –2 kimyasal dayanım testi için deney çözeltisi olarak eluat iletkenliği önceden hesaplanan ve $1 \mu s/cm^2$ den düşük saf su kullanılmıştır. Kütle kaybı hesaplanmasına ilaveten deney sonrasında su buharının eluat iletkenliği ve kimyasal analizi de yapılmıştır. TS EN 14483 –2 su buharı için bekleme süresi 48 saattir.

Yüzeyleri iyileştirilmiş emayeler TS EN 14483 –2 kaynayan sitrik asit deneyine tabii tutulmuştur. Bu test de su buharı deney düzeneğinin aynısı kullanılmıştır. Diğer deneyden

farklı olarak deney çözeltisi sitrik asittir.

6.7.8.2.TS EN 14483 – 2 Sitrik asitte dayanım

Sitrik asit deney çözeltisi 32 gr, kristal haldeki saf sitrik asit monohidrat ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$), 500 mL suda çözülerek elde edilmiştir. Deney düzeneği TS EN 14483–2 Su buharı için hazırlanan düzeneğin aynısıdır. İki deney arasındaki temel farklardan birisi emayenin düzeneğe yerleştirilmesidir. Emaye numuneleri su buharı düzeneğinden farklı olarak silindirin üst yüzeyine yerleştirilirken silindirin altı borasilikat camı ile kapatılmıştır.

Deney süresi, deneyin, kontrollü ısıtma yapılarak, 3 dakikada (8 ± 2) mL yoğunlaşma sağlanacak şekilde yapılması şartıyla, 2,5 saat sürmüştür. Bu süre sonunda bir deney numunesinin kütle kaybı hesaplanmıştır.

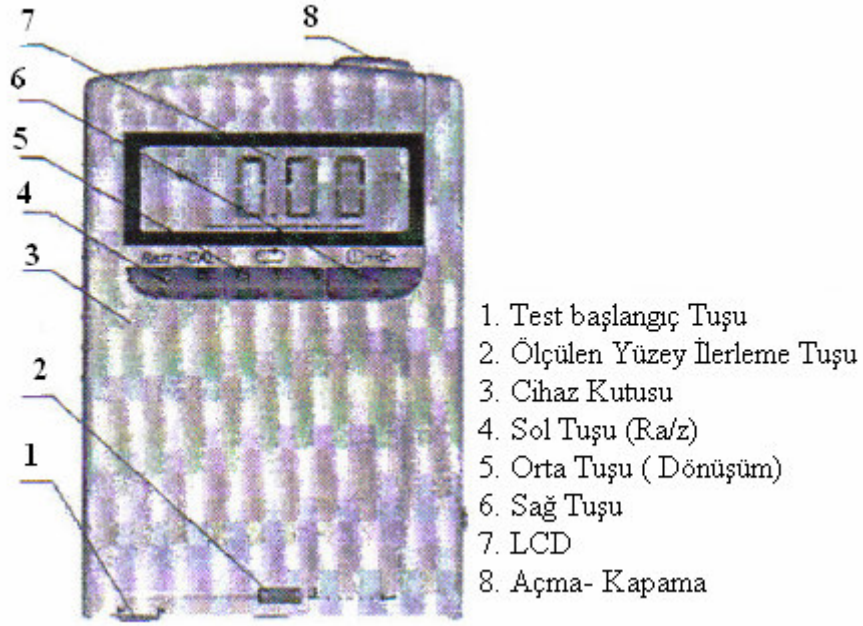
Deney süresi sona erdiğinde kimyasal kompozisyonun analizi için sitrik asit içerikli çözelti kimyasal analize yollanmış, elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir.

6.7.8.3.TS EN 14483 – 4 Sulu bazik çözeltilerde dayanım

Porselen emayelere uygulanan bir diğer test de TS EN 14483 – 4'dir. Yüzeyi iyileştirilmiş porselen emayelerdeki silika (SiO_2) ağı, 0,1 mol/L'lik NaOH gibi, sulu bazik çözeltilerde $80^\circ C$ ' ta korozyona uğratılmıştır. Silikatlarla hidroliz olan diğer bileşenlerin çoğu ise bazik ortamda çözünmüştür. Deney sonuçları, birim alan başına kütle kaybı birim alan başına birim olarak hesaplanmıştır.

6.7.9. Yüzey pürüzlülük testi

Yüzey pürüzlülük testi ısıtma ve kaplama işlemlerinin emaye yüzey özellikleri üzerindeki etkisini incelemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar TU Bergakademie Freiberg Üniversitesi'nden temin edilen Warensortiment PCE-RT 1100 marka yüzey pürüzlülük ölçme cihazıyla gerçekleştirilmiştir. Cihazın görünümü Şekil 6.8' de görülmektedir.



Şekil 6.8 Warensortiment PCE-RT 1100 marka yüzey pürüzlülüğü ölçme cihazı görüntüsü.

Cihazın ölçüm, pürüzlülük ortamla ve on nokta yüksekliği aralıkları Çizelge 6.4’ de yer almaktadır.

Çizelge 6.4Cihaz ölçüm aralığı- R_a ve R_z aralıkları

Ölçüm Aralığı		R_a	R_z
l_1	0,25 mm	0,05...0,2 μ m	0,10...0,60 μ m
l_2	0,8mm	0,10...2,5 μ m	0,50...15,0 μ m
l_3	2,5mm	0,60...15,0 μ m	4,0...50,0 μ m

Deneysel çalışmalar 12 ölçüm aralığında her işlem öncesi cihazın kalibrasyonu yapılarak, her bir numune içi 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.

6.7.10. Yüzeye gerilimi ve yüzey enerjisi testleri

Deneysel çalışmalar numunelerin yüzey enerjilerini hesaplamak için Şekil 5.3- b' de yer alan sistem kurularak gerçekleştirilmiştir. İlk olarak yüzeyleri saf su ile temizlenmiş numuneler test düzeneği tablasına yerleştirilmiştir. Daha sonra numune üzerine su ve etilen glikol damlatılmıştır. Şekil 5.3-a' da ki gibi numune yüzeyinde 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 yüzey enerjisini hesaplayan bir bilgisayar programa bu değerler girilerek yüzey enerjisi bulunmuştur.

7. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Deneysel çalışmalara yüzey özelliklerini iyileştirme amacıyla belirlenen ebatlarda emaye üretimiyle başlamıştır. Üretilen emayeler farklı kompozisyonlarla, farklı sıcaklık değerlerinde ve farklı kaplama metotları kullanılarak kaplanmıştır. Yapılan işlemlerin doğrulanması amacıyla çeşitli testler gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın bu kısmında elde edilen test sonuçları yorumlanmış ve uygulanan metotların emaye üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bu doğrultuda eluat iletkenlik değer değişimleri, elutın kimyasal analiz değerleri göz önünde bulundurularak uygulama metodu, uygulama sıcaklığı ve uygun kaplama miktarları belirlenmiştir.

Daha sonra emayelerin kimyasal korozyona dayanımını belirlemek amacıyla TSE standartlarına bağlı olarak gerçekleştirilen testler yorumlanmıştır. Ayrıca deney sonuçlarındaki farklılıkların nedenlerini araştırmak amacıyla yüzey pürüzlülük ve yüzey enerji değişimleri ölçülerek yorumlanmıştır.

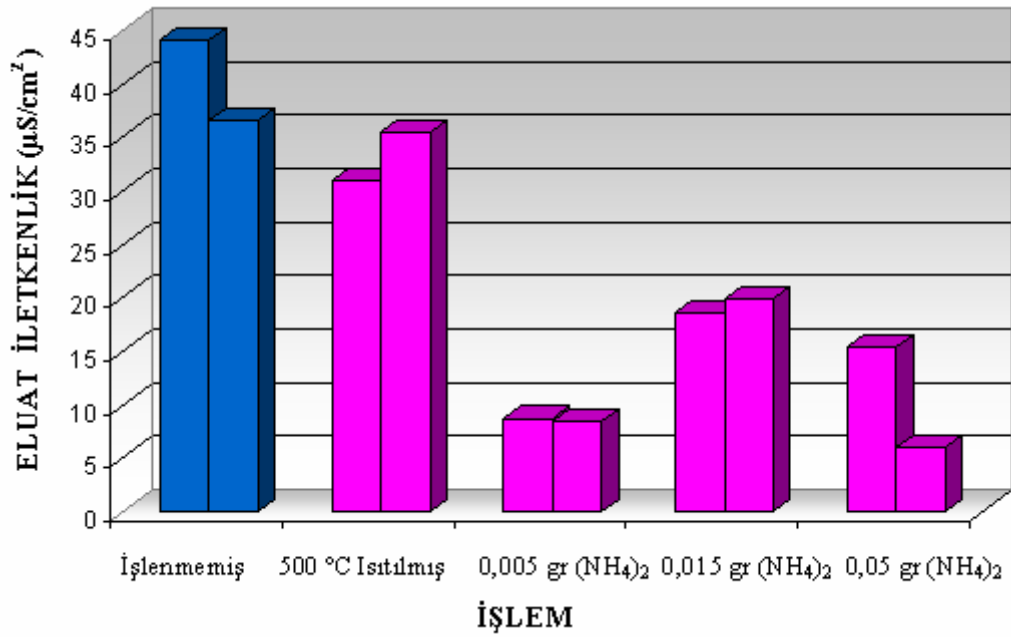
7.5. $AlCl_3$ Miktarının ve Uygulama Sıcaklığının Metal Kutu İçerisinde Kaplama Metodu Kullanılarak Belirlenmesi

Deneysel çalışmalarında 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 $AlCl_3$ 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 eluate çözeltiyle reaksiyona girmediğini kanıtlamaktadır.

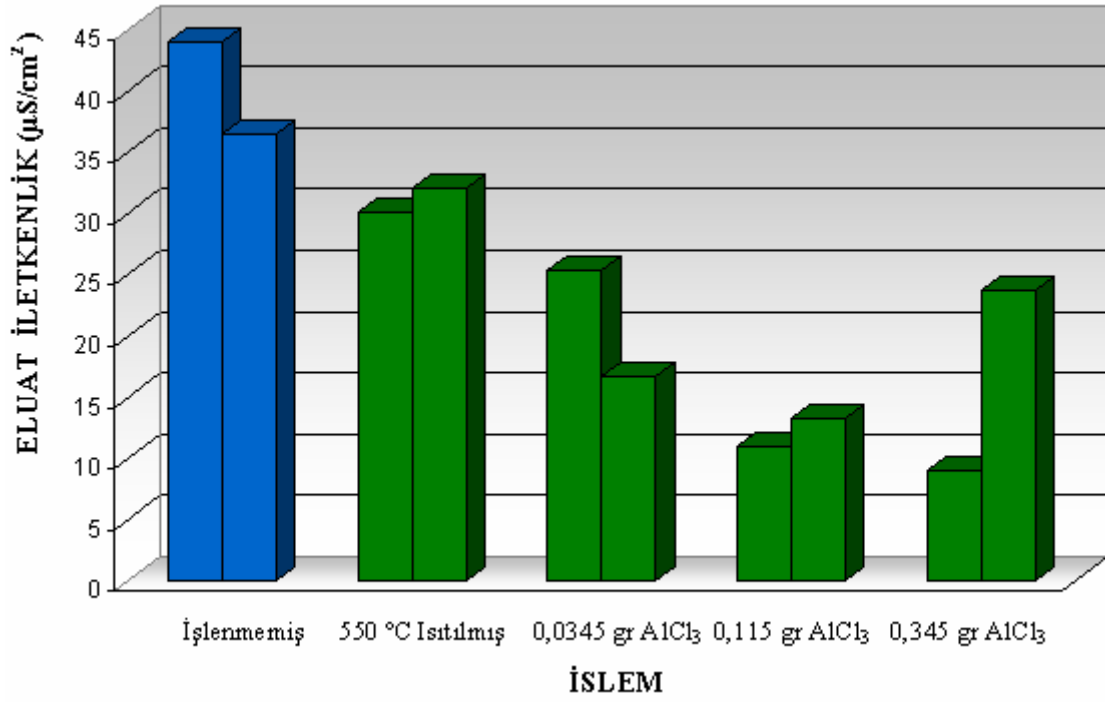
Farklı AlCl_3 miktarları ve farklı sıcaklık değerlerinde metal kutu yöntemiyle kaplanan numunelere eluat analiz deneyi uygulanmıştır. 70 x 70 mm ebatlı emayeler için uygulanan AlCl_3 miktarları 0,0345, 0,115 ve 0,345 gr dır. Bu oranlar kaplama ortamı olarak belirlenen metal kutunun hacmine göre belirlenmiştir. Uygulama sıcaklıkları ise 500 °C, 550 °C, 600 °C ve 650 °C' dir. Eluat analiz sonuçlarına göre Şekil 7.1,7.2,7.3 ve 7.4 oluşturulmuştur.

500 °C' de metal kutu yöntemi kullanılarak farklı miktarlardaki alüminyum klorürle kaplanmış emaye numunelerinden elde edilen eluat iletkenlik değişimi Şekil 7.1' de yer almaktadır.



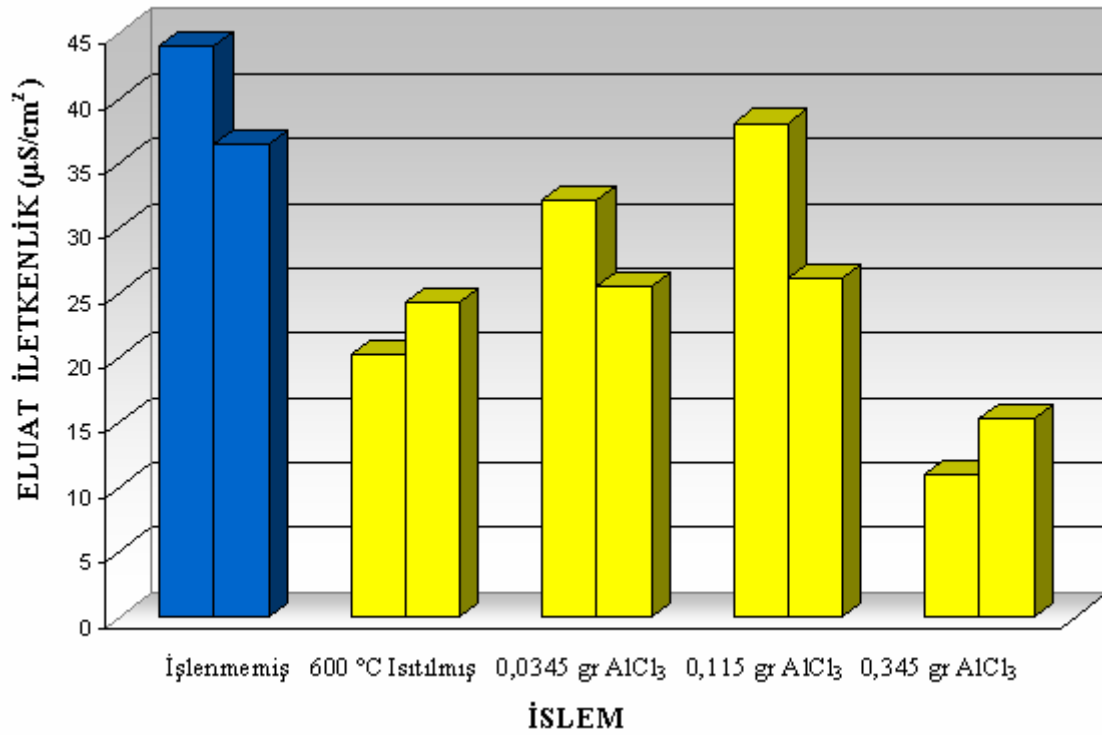
Şekil 7.1 Eluat iletkenlik ($\mu\text{S}/\text{cm}^2$)- işlem (500 °C' de metal kutu içersinde kaplama metoduyla farklı miktarlarda AlCl_3 kaplanması) grafiği.

Şekil 7.2' de 550 °C' de metal kutu içersinde kaplama metoduyla farklı miktarlarda AlCl_3 kaplanmış numunelerin eluat iletkenlik değerleri görülmektedir.



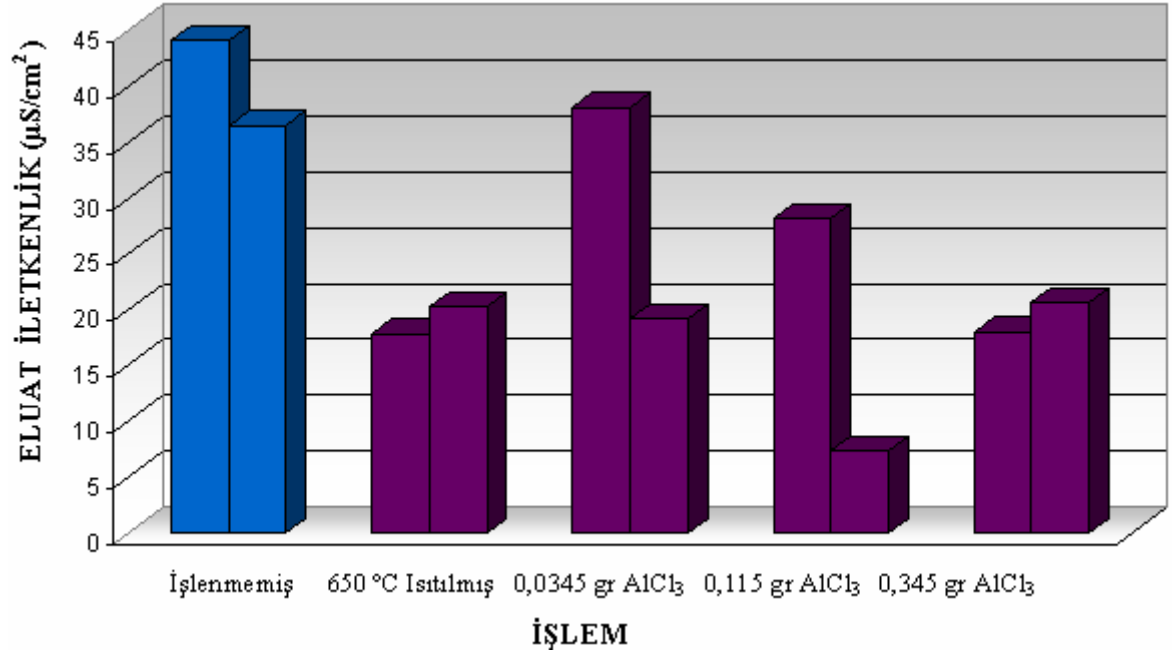
Şekil 7.2 Eluat iletkenlik ($\mu\text{S}/\text{cm}^2$)- işlem (550 °C’ de metal kutu içersinde kaplama metoduyla farklı miktarlarda AlCl_3 kaplanması) grafiği.

600 °C’ de farklı miktarlarda kaplamalar için eluat iletkenlik değerleri Şekil 7. 3’deki gibidir.



Şekil 7.3 Eluat iletkenlik ($\mu\text{S}/\text{cm}^2$)- işlem (600 °C’ de metal kutu içersinde kaplama metoduyla farklı miktarlarda AlCl_3 kaplanması) grafiği.

Şekil 7.4 650 °C’ deki eluat iletkenlik değişimini farklı miktarlar için nasıl olduğunu göstermektedir.



Şekil 7.4 Eluat İletkenlik (µS/cm²)- işlem (650 °C’ de metal kutu içersinde kaplama metoduyla farklı miktarlarda AlCl₃ kaplanması) grafiği.

Metal kutu içerisinde kaplama yöntemi için eluat iletkenlik ölçümlerine ilave olarak eluatların bileşimlere göre eluatın kimyasal analizleri gerçekleştirilmiştir. (Şekil 7.5) Eluatın kimyasal analizlerde Al, B, Na, K, Si miktarlarının değişimi incelenmiştir.

Kimyasal analiz sonuçlarına göre yüzeye daha fazla Al uygulanmasına rağmen Al miktarında azalma meydana gelmiştir. Bunun nedeni Al kaplamanın emaye içerisine yerleşerek yüzeyine uygulanan eluatla tepkimeye girmemesi şeklinde yorumlanmaktadır.

Ayrıca emaye kompozisyonunda yer alan diğer bileşimlerde de genel olarak bir azalma meydana gelmiştir. Ancak yüksek sıcaklık değerlerinde bu yöntem kullanılarak kaplanmış emayelerde farklılıklar gözlenmiştir.

Metal kutu yöntemi kullanılarak farklı sıcaklıklarda önceden belirlenmiş oranlarda AlCl₃ kaplama işlemleri gerçekleştirilmiştir ve bu veriler grafiklere yansıtılmıştır.

Farklı sıcaklıklardaki değişimler kıyaslandığında en düşük eluat iletkenlik değeri 500 °C’ de

0,0345 gr AlCl_3 kaplamış numunelerde elde edilmiştir. Elutın kimyasal analiz sonuçlarına göre de bu sıcaklık değerinde ve bu kaplama miktarında Al miktarı ppm seviyesinde azalmıştır.

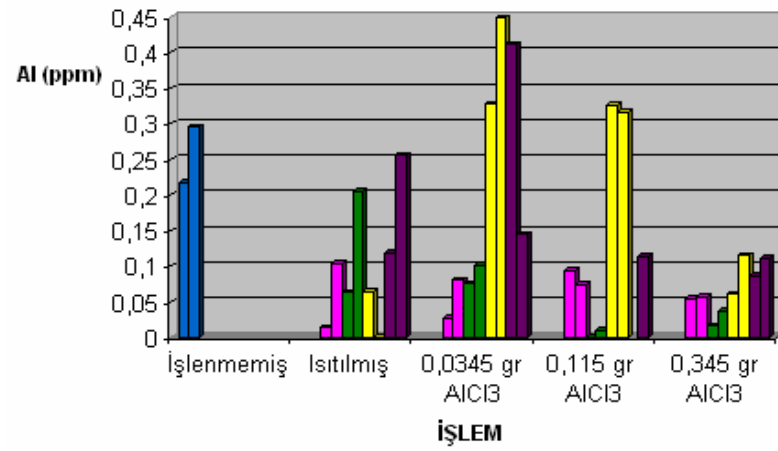
Ancak bu yöntemde yüksek sıcaklıkta emaye numunelerinin yüzeyinde renk değişimi meydana gelmiştir. Bunun nedeni metal kutunun yüksek sıcaklık değerlerinde korozif etki yapmasıdır. Bu durum tespit edildikten sonra metal kutuda kaplama yönteminin deneysel çalışmaların devamlılığı ve elde edilen değerlerin stabilizesini sağlamamasından dolayı kullanılmamıştır.

7.6. AlCl_3 Miktarının Alümina Kröze İçerisinde Kaplama Metodu Kullanılarak Belirlenmesi

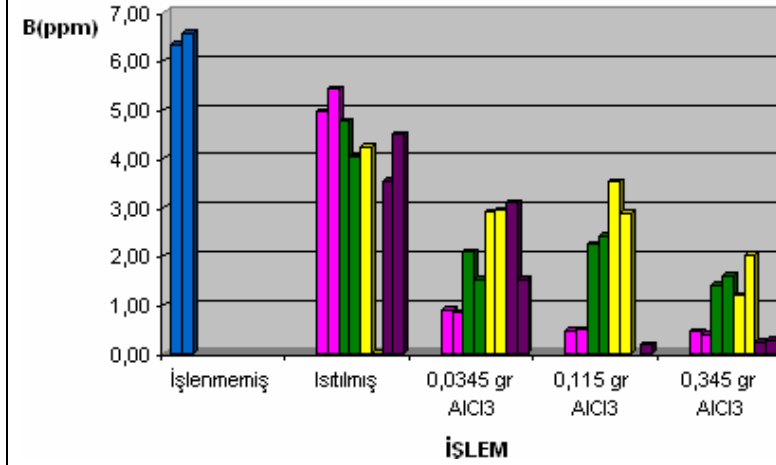
Bir diğer kaplama metodu alümina kröze içerisinde kaplamadır. Bu metot kullanılarak 70x 70 mm ebatlı emayeler AlCl_3 ile kaplanmıştır. Kaplama işleminden sonra eluat iletkenlik değerleri ölçülmüş ve eluatın kimyasal analizi yapılmıştır.

600 °C' de 0,01 gr AlCl_3 kaplanmış numune için en düşük eluat iletkenlik değeri elde edilmiştir. Eluatın kimyasal analiz değerleri incelendiğinde bu değerde bileşim elementlerinin en düşük miktarlara bu değerde ulaştığı gözlenmiştir.

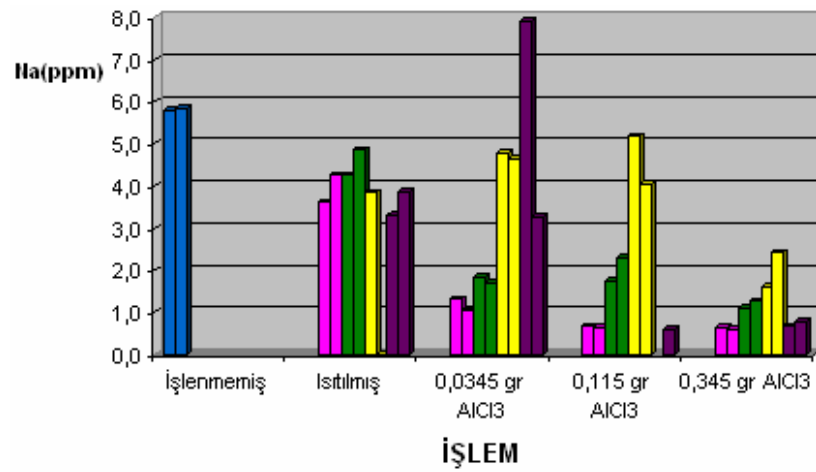
Bu yöntem sonrasında metal kutu içerisinde kaplama yöntemine kıyasla emaye numunelerinde yüzeyinde gözle görülür herhangi bir değişim meydana gelmemiştir. Deney sonuçlarının kararlılığı sonucu bu yöntem deneysel prosedürün devamı için uygun bir yöntem olarak belirlenmiştir. Bu yöntemde elde edilen kaplama miktarı ve uygulama sıcaklığı diğer çalışmalar için referans olarak kabul edilmiştir. Bu doğrultuda AlCl_3 kaplama miktarı 0,01 gr ve uygulama sıcaklığı 600 °C' dir.



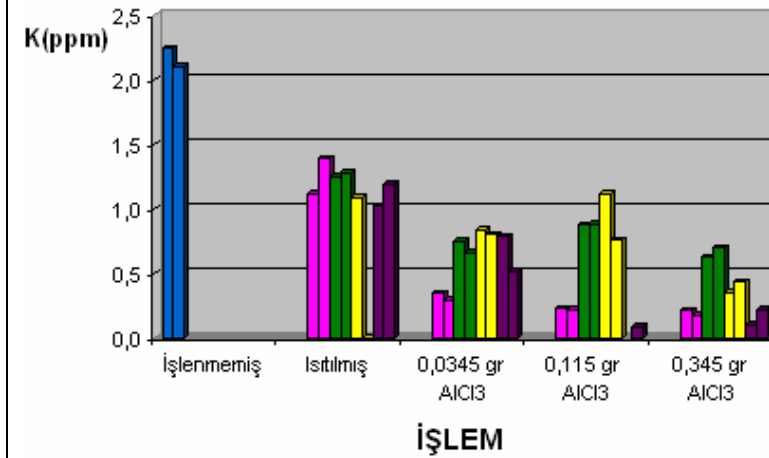
(a)



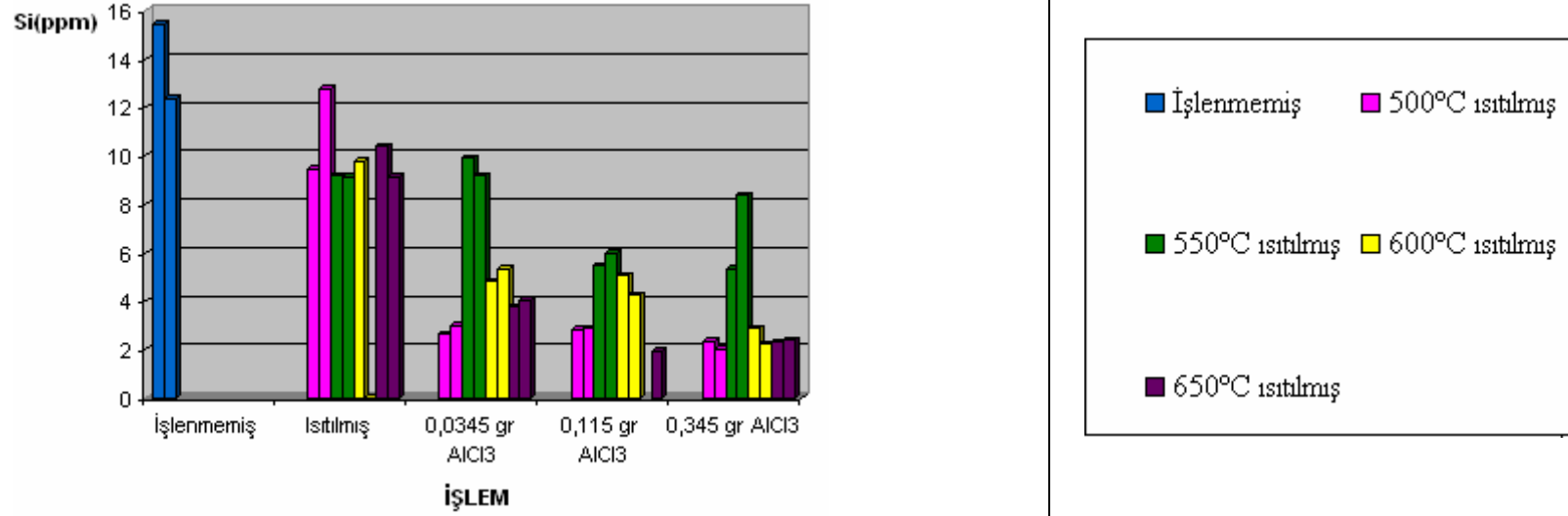
(b)



(c)



(d)



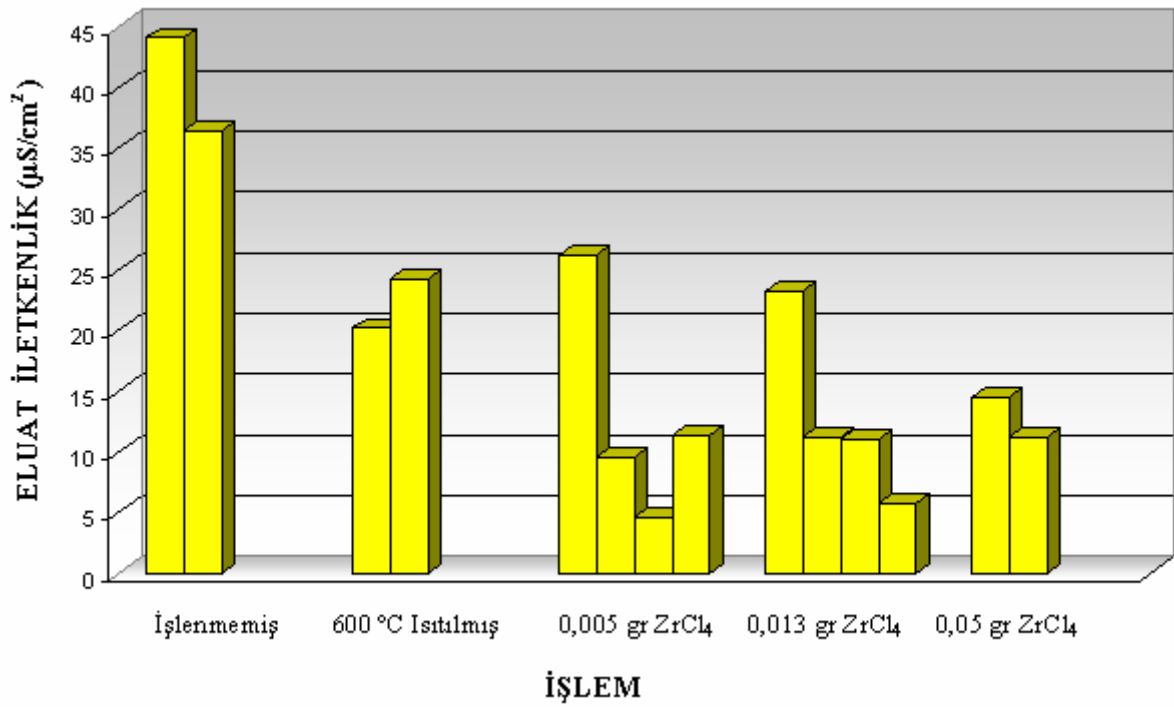
(e)

Şekil 7.5 Metal kutu içerisinde kaplama metodu ile elde edilen numunelerin eluatın kimyasal analiz sonuçları (a)- Al içeriği (ppm) –işlem grafiği (b)-B içeriği (ppm)- işlem grafiği (c)-Na içeriği (ppm)-işlem grafiği (d)-K içeriği (ppm)-işlem grafiği (e)-Si içeriği (ppm)-işlem grafiği.

7.7. $ZrCl_4$ Miktarının Eluat İletkenlik Analizi ile Belirlenmesi

$AlCl_3$ için belirlenen sıcaklık değeri (600 °C) ve alümina kröze içerisinde kaplama yöntemi emaye yüzeyinin $ZrCl_4$ 'le kaplanmasında da kullanılmıştır.

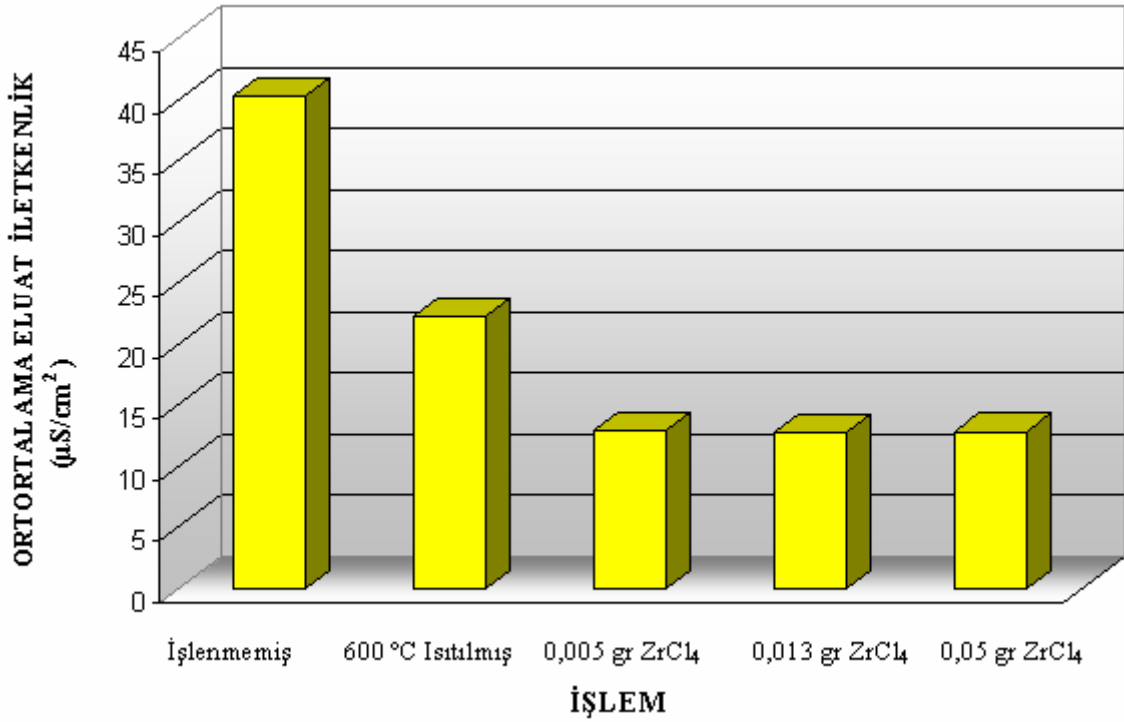
Kaplama miktarı olarak 0,005, 0,013 ve 0,005 gr $ZrCl_4$ kullanılmıştır. $ZrCl_4$ için eluat iletkenlik analizi yapılmış ve elde edilen değerler kullanılarak Şekil 7.6 oluşturulmuştur.



Şekil 7.6 Eluate iletkenliği ($\mu S/cm^2$)- $ZrCl_4$ 'ün 600 °C' de işlem grafiği.

Şekil 7.6' da görüldüğü gibi emaye yüzeyini $ZrCl_4$ kaplamak eluat iletkenlik değerlerini azaltırken uygun miktarı belirlemek güçtür. Numunelerin eluat iletkenlik değerleri arasında farklılıklar fazladır. Bu durum grafiğin yorumlanmasını da zorlaştırmıştır.

Değerleri daha iyi yorumlayabilmek için değerlerin ortalaması alınarak yorumlanmaya çalışılmıştır. (Şekil 7.7)



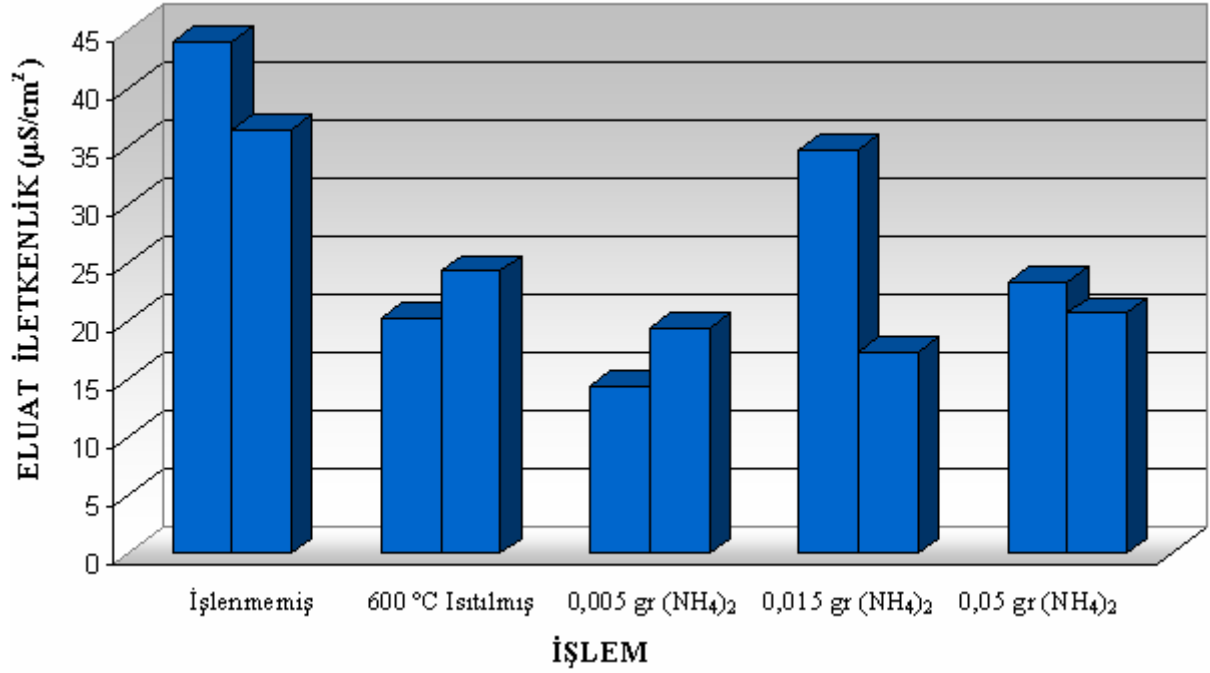
Şekil 7.7 Ortalama eluate iletkenliği (μS/cm²)- ZrCl₄ ‘ün 600 °C’ de işlem grafiği.

Değerlerin birbirine yakın olması sonucu karar vermek güçleşmiş ancak tekrar sayısı artıkcı farklılıkların arttığı gözlenmiştir. Birbirine en yakın değerlerin elde edildiği kompozisyon oranı uygulama için referans kabul edilmiştir. Bu oran 0,05 gr ZrCl₄’dür.

7.8. (NH₄)₂SO₄ Miktarının Eluat İletkenlik Analizi ile Belirlenmesi

600 °C’ de alumina kröze yöntemi kullanılarak emaye yüzeyi (NH₄)₂SO₄ kaplanmıştır. (NH₄)₂SO₄’ün 70 x 70 mm ebatlı emayeler için kaplama miktarları 0,005 , 0,015 ve 0,05 gr dır.Kaplama sonrasında numunelerin eluat iletkenlik değerleri ölçülmüştür. Bu ölçüm değerleri kullanılarak Şekil 7.8 de yer alan eluat iletkenlik – işlem grafiği oluşturulmuştur.

Şekil 7.8’ de yer alan değerler yorumlandığında kompozisyon oranı 0,005 gr için en küçük eluat değerinin elde edildiği görülmüştür. Ayrıca bu oranda birbirine yakın değerlere ulaşılmış olduğundan bu değer referans olarak belirlenmiştir.



Şekil 7.8 Eluate iletkenliği ($\mu\text{S}/\text{cm}^2$)- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 'ün 600 °C'de işlem grafiği.

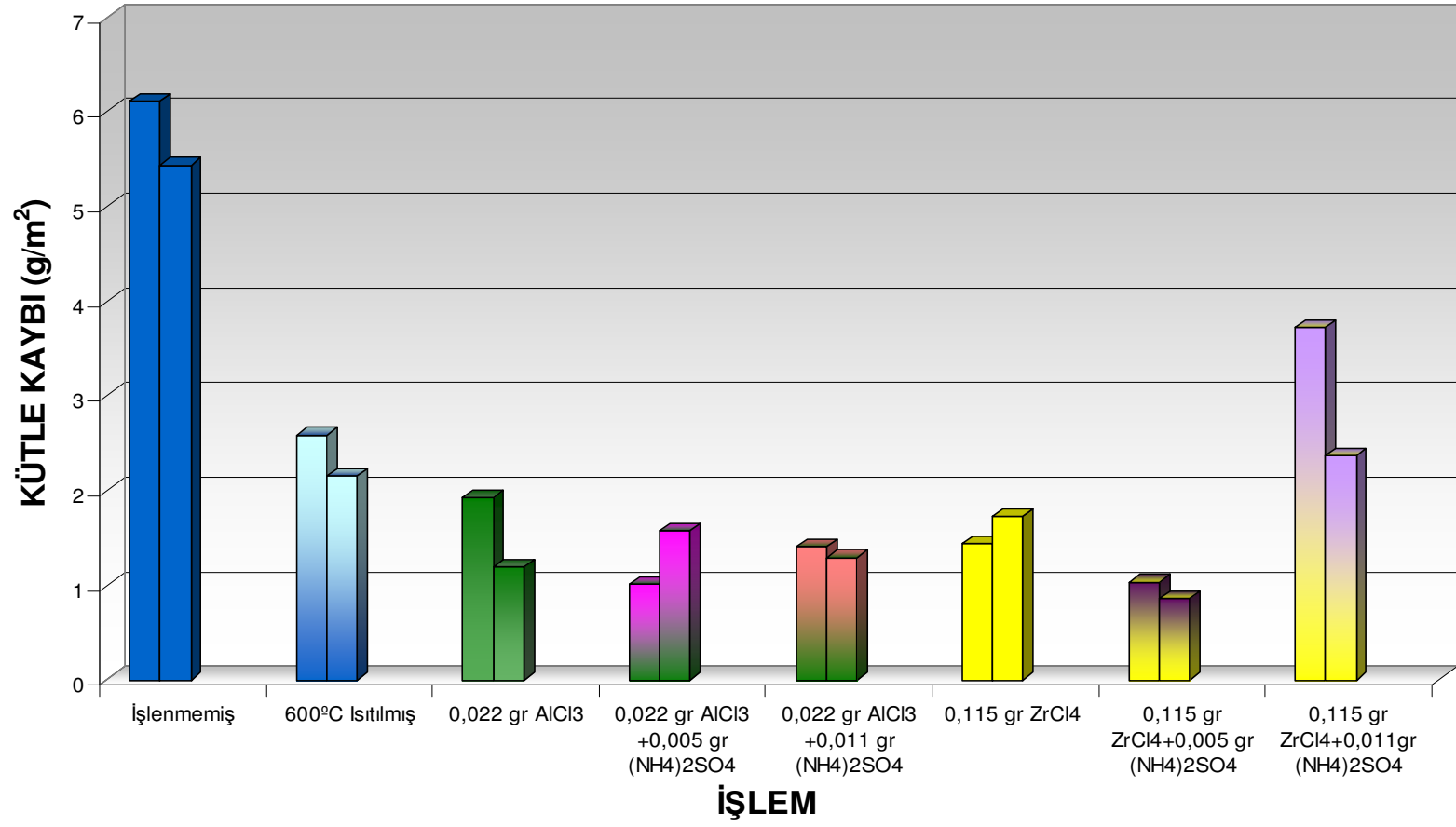
7.9. Kimyasal Korozyona Dayanıklılık Test Sonuçları

Emaye numunelerin kimyasal korozyona dayanımlarını belirlemek için standartlara bağlı kalınarak TS EN 14483 – 2 su buharında dayanım, TS EN 14483 – 2 sitrik asitte dayanım, TS EN 14483 – 4 sulu bazik çözeltilerde dayanım testleri uygulanmıştır. Ayrıca bunlara ilave olarak su buharının eluat iletkenlik analizi, su buharının ve sitrik asit testlerinden çıkan sıvıların kimyasal analizleri yapılmıştır.

7.9.6. TS EN 14483 – 2 Su buharında dayanım sonuçları

TS EN 14483–2 kimyasal dayanım testi işlem görmemiş, 600 °C' ye sadece ısıtılmış ve yüzeyi farklı kompozisyonlarla kaplanmış emayelere uygulanmıştır.

Numuneler 48 saat H_2O buhar saldırısından önce ve sonra tartılmıştır. Şekil 7.9' da m^2 başına düşen kütle kaybı değerleri gösterilmektedir.



Şekil 7.9 Kütle kaybı (gr/m²) – İşlem grafiği (H₂O Buhar).

Numuneden minimum kütle kaybı, başka bir deyişle minimum korozyon beklenmektedir. Şekil 7.9 incelendiğinde emaye numuneleri sadece ısıtıldığında kütle kaybı değerlerinde büyük bir azalma olduğu gözlenmiştir. Sadece ısıtma işlemi uygulanan numuneler ele alındığında, ısıtma işlemi kimyasal korozyona dayanımı arttırmaktadır.

Numunelerin yüzey kaplama işlemi sonrasında elde edilen değerlerde farklılıklar gözlenmiştir. 0,022 gr AlCl_3 kaplanmış numunelerde işlenmemişlere oranla kütle kaybında azalma meydana gelmiştir. Sadece 600 °C ısıtılmış numunelere kıyasla kütle kaybında yine bir azalma vardır ancak teste tabii tutulan kaplanmış numuneler arasında farklılıklar belirlenmiştir.

AlCl_3 'le $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 'ün birlikte uygulanması sonucunun kimyasal dayanımda etkisi incelendiğinde ise kaplama miktarı 0,005 gr olduğunda numuneler arasında farklı kütle kayıp değerleri bulunmakla beraber azalama gözlenmiştir. 0,011 gr $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ kullanılarak yapılan kaplamada kütle kaybında azalma ve ayrıca en kararlı sonuçlara ulaşılmıştır.

ZrCl_4 kaplama sonuçları AlCl_3 'den farklılık göstermiştir. İşlenmemiş ve 600 °C ısıtılmış numunelere oranla kütle kaybında azalma meydana gelmiştir. Az bir miktar da olsa AlCl_3 'den daha düşük değerler elde edilmiştir.

ZrCl_4 ' ün $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 'le birlikte kullanılmasıyla kaplanan numunelerden elde edilen sonuçlarda 0,005 gr $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ kaplandığında kütle kaybında azalma görülürken 0,011 gr $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ miktarı için beklenenin aksine kütle kaybı değerlerinde artma görülmüştür.

0,115 gr ZrCl_4 + 0,011 gr $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ bileşimiyle kaplanan numunelerdeki bu artışın nedeni tam olarak bilinmese de bu durumun diğer uygulamalar için olumsuz sonuçlar yaratabileceği düşünülmüş ve en iyi değerlere 0,022 gr AlCl_3 + 0,011 gr $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ kaplanmış numunelerde ulaşıldığına karar verilmiştir.

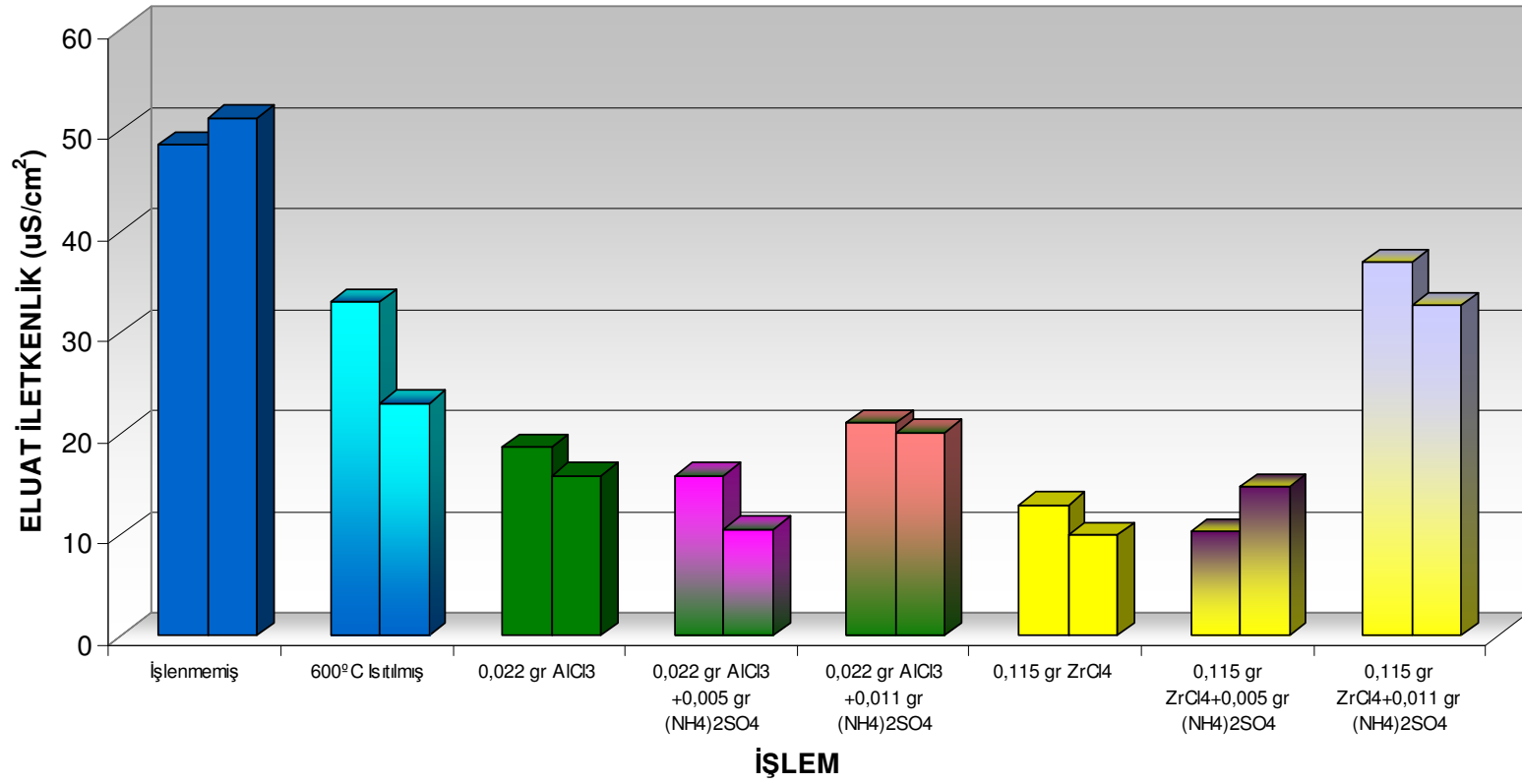
Bu fikri desteklemek amacıyla deney süresi sona erdiğinde emayeye saldıran buharın yoğunlaşmasıyla oluşan eluat ayrı bir kaba alınıp, iletkenlik değerleri ölçülmüştür. Çıkan eluat iletkenlik değerlerden Şekil 7.10 oluşturulmuştur.

Değerler H_2O buhar kütle kaybı test sonuçlarına benzemektedir. Kütle kaybı değerlendirmesinde olduğu 0,022 gr $AlCl_3$ + 0,011 gr $(NH_4)_2SO_4$ kabul edilebilir değerler vermiştir.

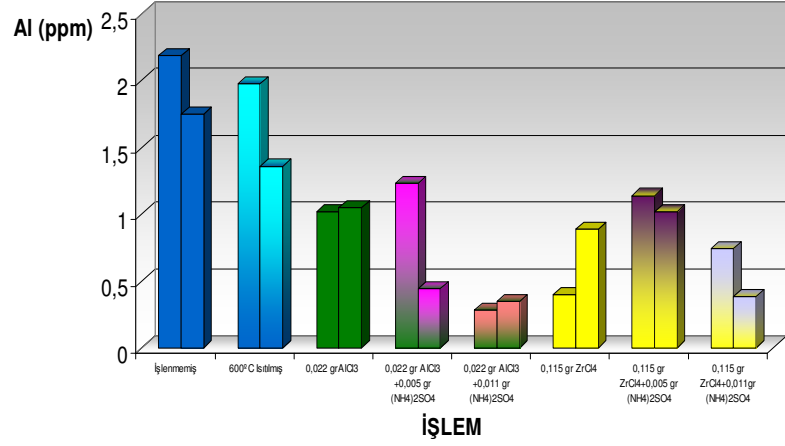
Numunelerin eluatlarındaki Al, B, Na, K, Si miktarları kimyasal analiz sonucu saptanmıştır. Şekil 7.11’de bu değerler görülmektedir.

Burada önemli olan değerlerin düşük çıkmasıdır. Çünkü emayenin iyonlarının suya geçmesi istenmez. Bu yüzden en düşük değerler en iyisidir.

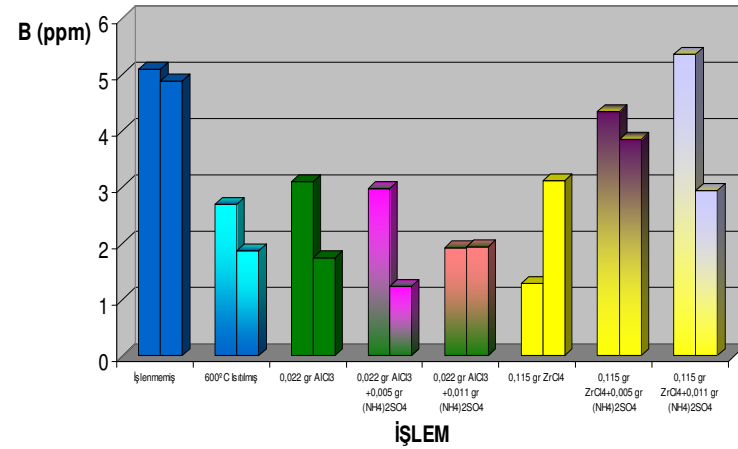
Analiz sonuçlarında görüldüğü üzere 0,022 gr $AlCl_3$ + 0,011 gr $(NH_4)_2SO_4$ kaplanmış emayeler daha iyi değerler vermiştir.



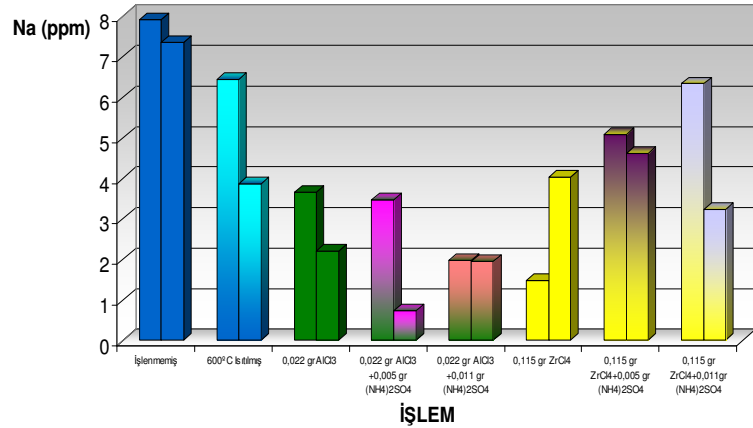
Şekil 7.10 Eluat iletkenlik($\mu\text{S}/\text{cm}^2$) – İşlem grafiği (H₂O Buhar).



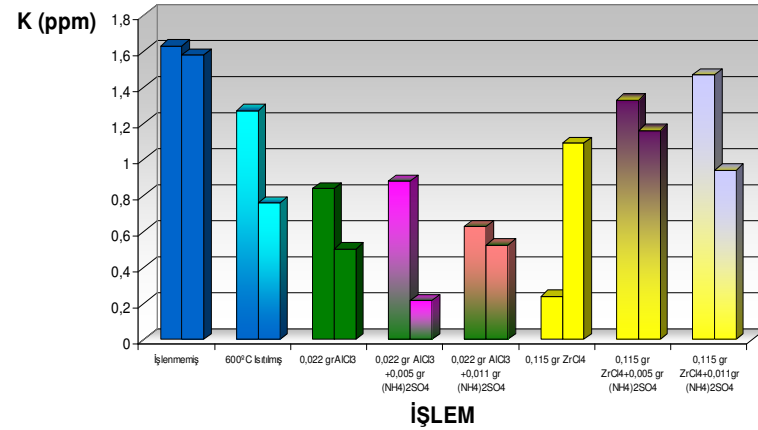
(a)



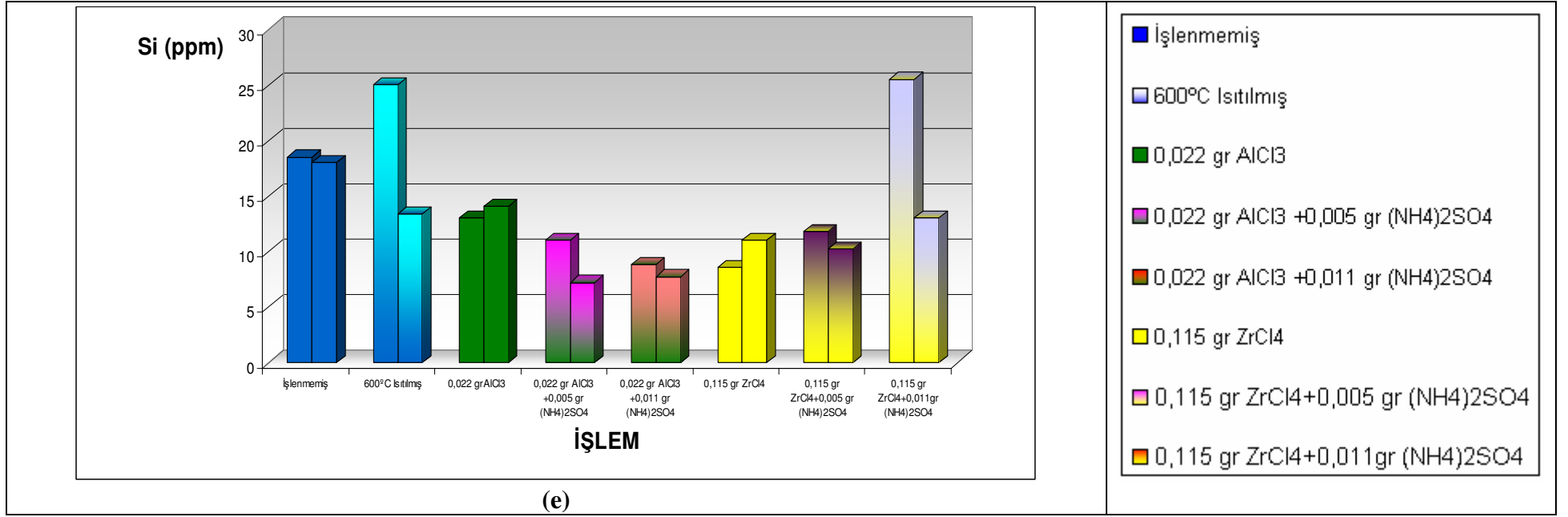
(b)



(c)



(d)



Şekil 7.11 TS EN 14483–2 testi eluatın kimyasal analiz sonuçları.(H₂O Buhar) (a)- Al içeriği (ppm) –işlem grafiği (b)-B içeriği (ppm)- işlem grafiği (c)-Na içeriği (ppm)-işlem grafiği (d)-K içeriği (ppm)-işlem grafiği (e)-Si içeriği (ppm)-işlem grafiği.

7.9.7. TS EN 14483 – 2 Sitrik asitte dayanım sonuçları

Sitrik asit testleri porselen emayelerin asitlere karşı dayanımı belirlemek için uygulanmıştır. TS EN 14483–2 mekanizması kullanılarak sitrik asidin 100 °C’ de 2,5 saat süreyle emaye yüzeyine saldırması sağlanmıştır. Bu süreden sonra emayelerin m²’ deki ağırlık kaybı hesapları yapılarak Şekil 7.12 oluşturulmuştur. Bu grafiğe göre tüm işlem görmüş ve sadece ısıtılmış emayeler işlem görmemiş emayelere kıyasla ağırlık kaybında düşüş meydana gelmiştir.

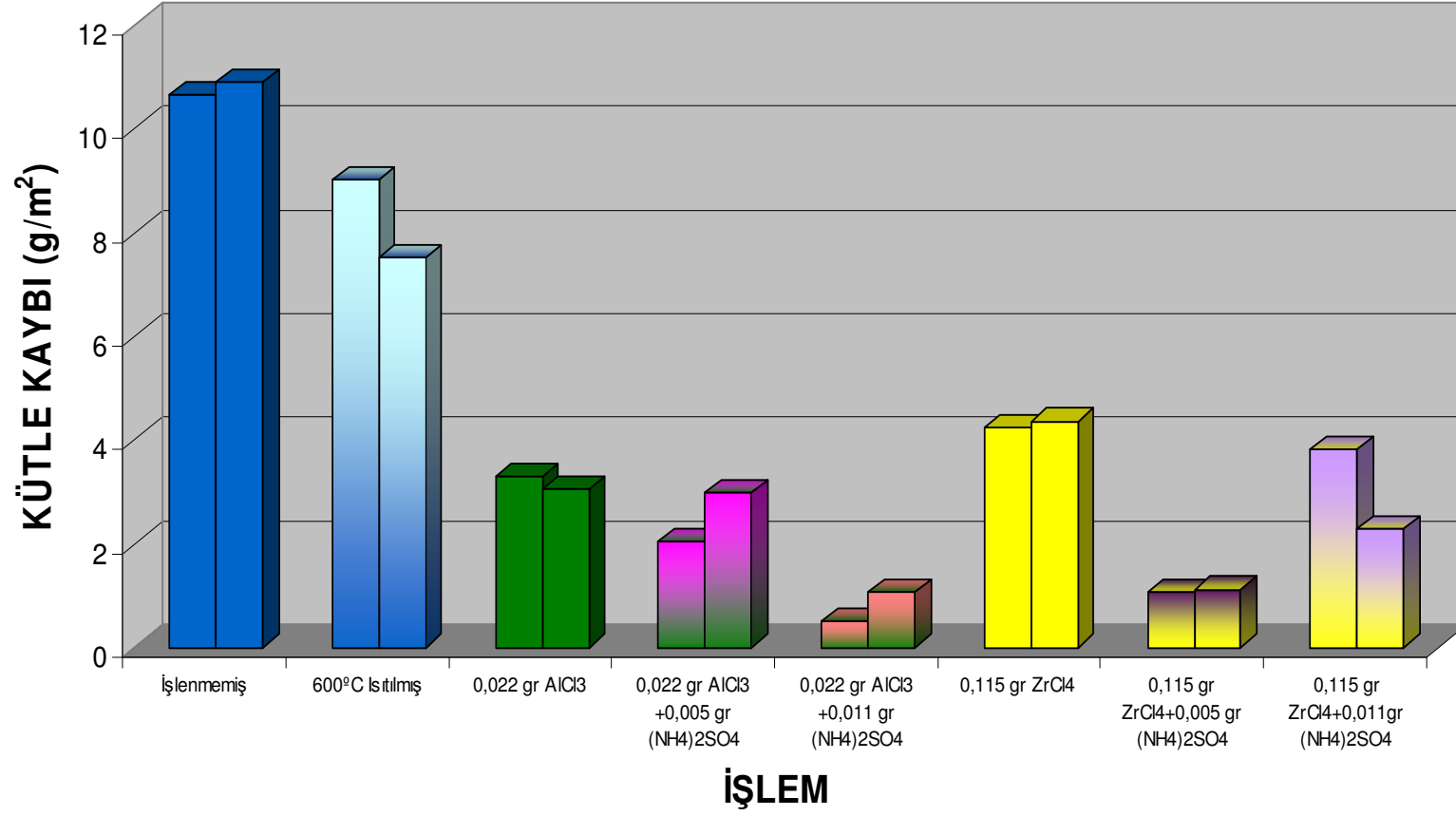
0,022 gr AlCl₃ kaplanmış numunelerde işlenmemiş ve 600 °C ısıtılmışlara kıyasla bir azalma gözlenmiştir. 0,022 gr AlCl₃ ile farklı oranlarda (NH₄)₂SO₄ kaplanmış numunelerin analiz sonuçlarında farklılıklar görülmüştür. 0,011 gr (NH₄)₂SO₄ ile birlikte kaplandığında en düşük değerler elde edilmesine rağmen 0,005 gr (NH₄)₂SO₄ kullanıldığında kararlı bir sonuç elde edilememiştir.

0,115 gr ZrCl₄ ile kaplanmış numuneler işlenmemiş ve 600 °C ısıtılmış numunelerden daha düşük değerler verirken, 0,022 gr AlCl₃, 0,022 gr AlCl₃ + 0,005 gr (NH₄)₂SO₄ ve 0,022 gr AlCl₃ + 0,011 gr (NH₄)₂SO₄ kaplanmışlardan yüksek değerdedir.

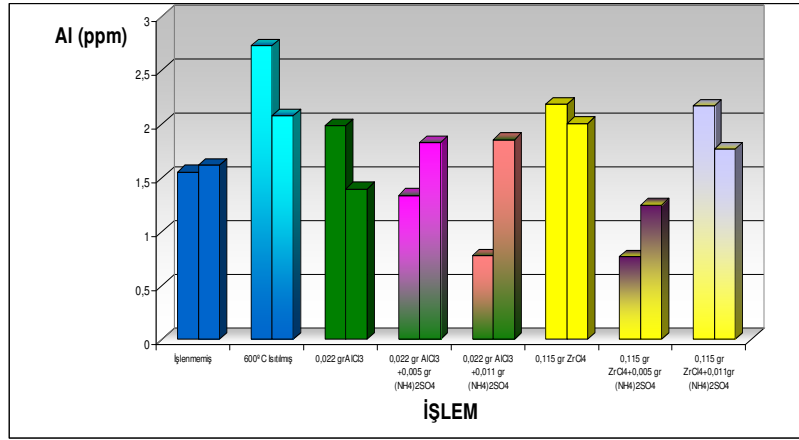
0,115 gr ZrCl₄ + 0,005 gr (NH₄)₂SO₄ kaplanmış numuneler düşük ve kararlı sonuçlar verirken 0,115 gr ZrCl₄ + 0,011gr (NH₄)₂SO₄ kaplanmışlar hem yüksek hem de birbirinden farklı sonuçlar vermiştir.

Bu testlere ilave olarak 100 °C’ de 2,5 saat süreyle emaye yüzeyiyle temas halindeki sitrik asit içeren sıvılara kimyasal analiz uygulanmıştır. Kimyasal analiz sonuçları Şekil 7.13’de yer almaktadır.

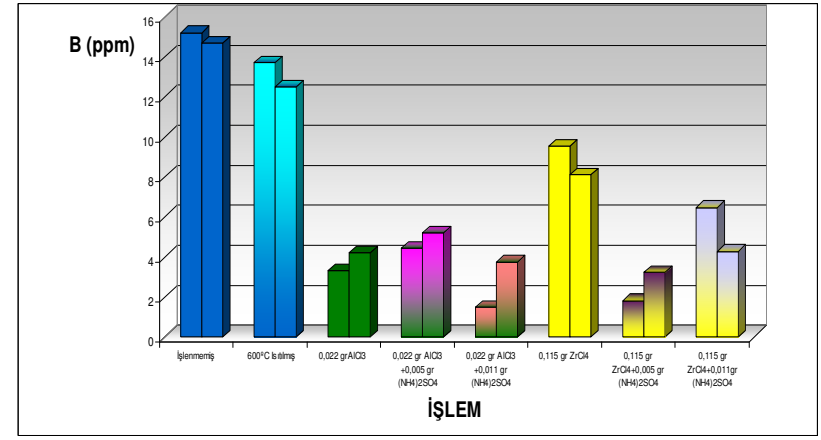
Elde edilen sonuçlar genellenirse 0,022 gr AlCl₃ + 0,011 gr (NH₄)₂SO₄ kaplanmış emayelerde büyük bir düşüş meydana gelmiştir. Bu onların sitrik aside çok daha fazla dayanç gösterdiği anlamına gelmektedir.



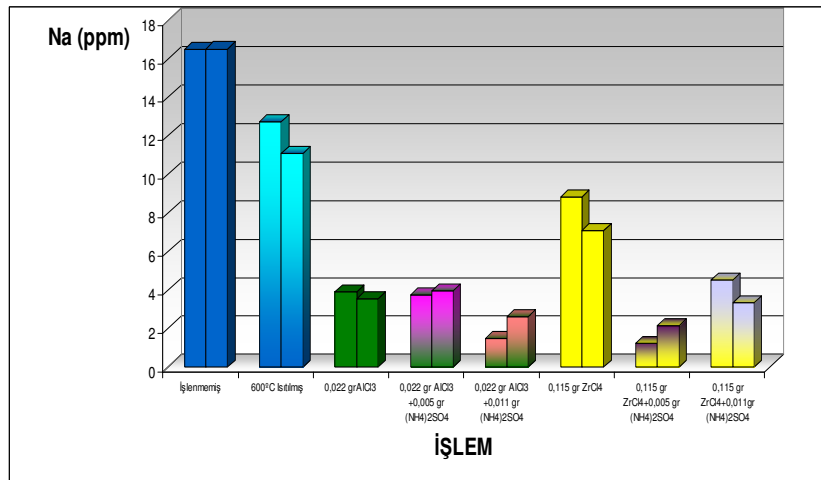
Şekil 7.12 Kütle kaybı (g/m²) – İşlem grafiği (Sitrik asit, 100°C, 2,5 saat).



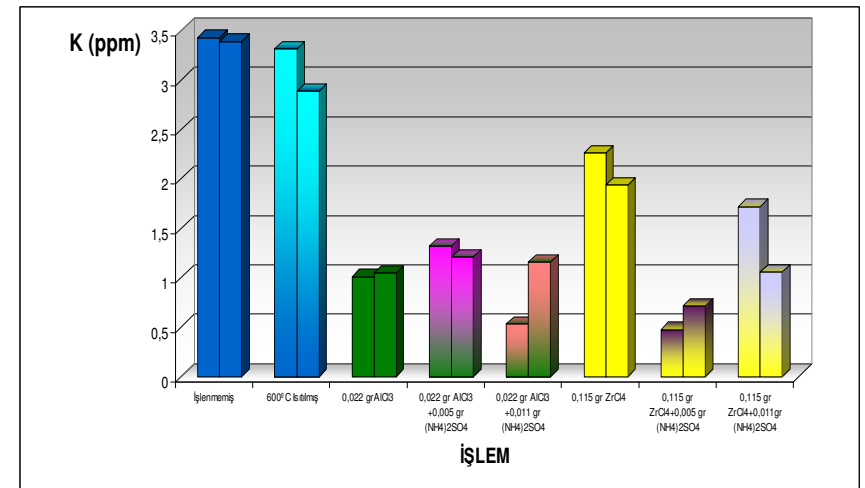
(a)



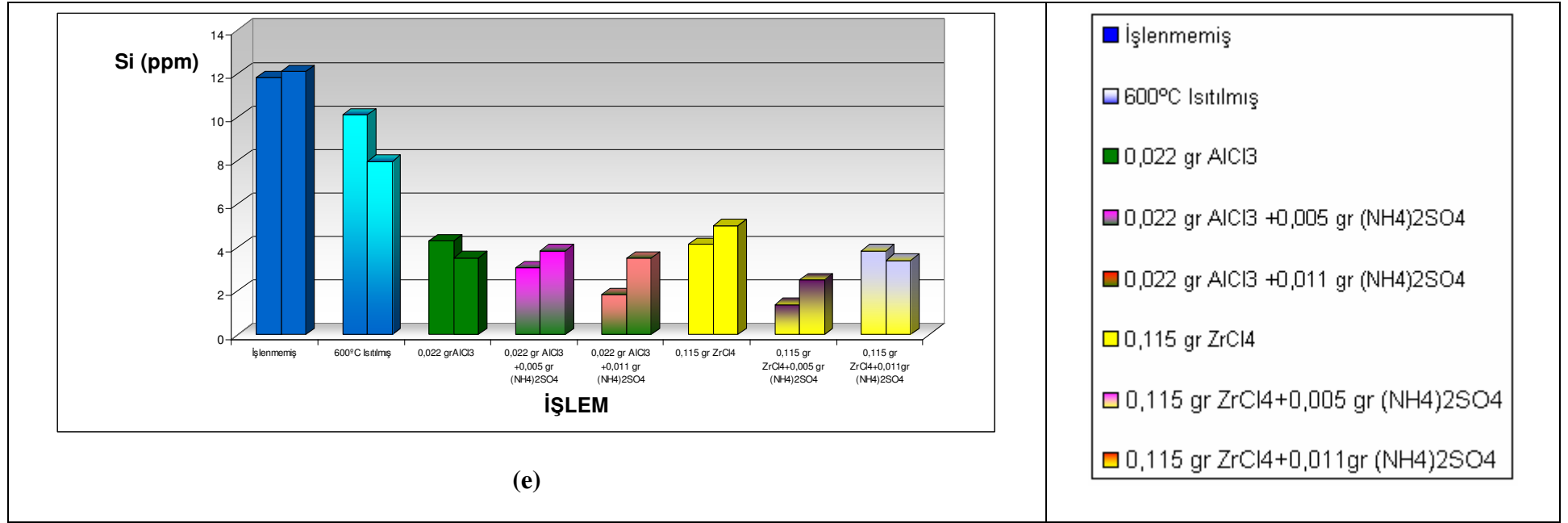
(b)



(c)



(d)



Şekil 7.13 TS EN 14483–2 testi eluatın kimyasal analiz sonuçları. (Sitrik asit, 100 °C, 2,5 saat)(a)- Al içeriği (ppm) –işlem grafiği (b)-B içeriği (ppm)- işlem grafiği (c)-Na içeriği (ppm)-işlem grafiği (d)-K içeriği (ppm)-işlem grafiği (e)-Si içeriği (ppm)-işlem grafiği.

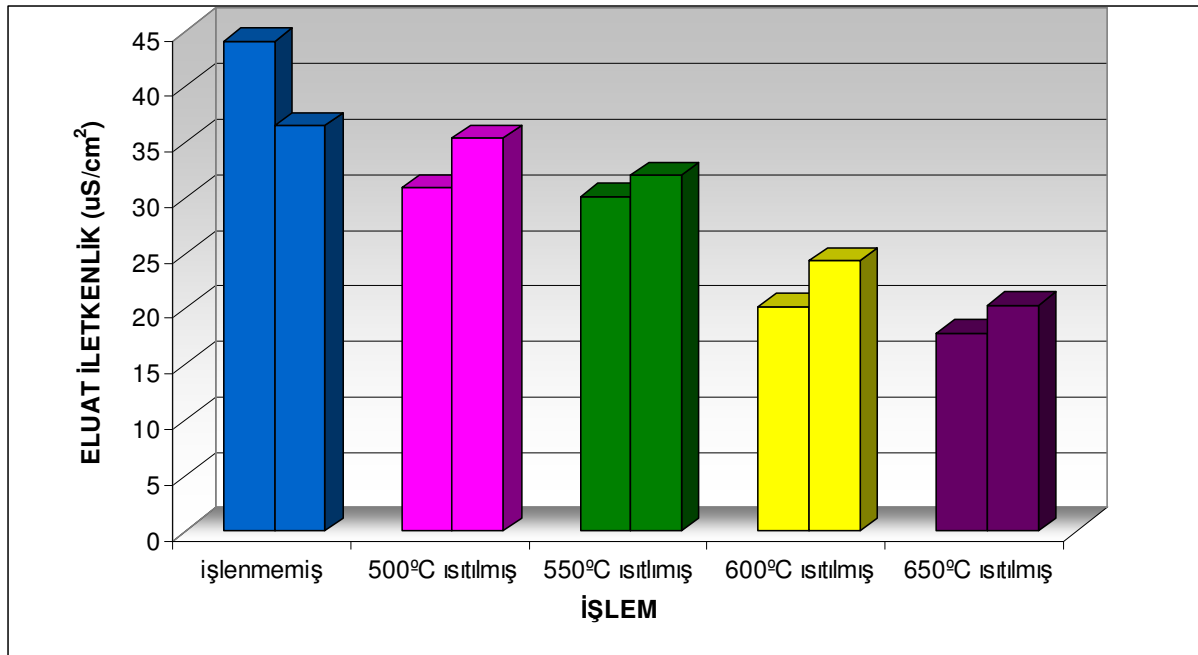
7.9.8. TS EN 14483 – 4 Sulu bazik çözeltilerde dayanım sonuçları

Sodyum hidroksit testleri porselen emayelerin nötral çözeltilere karşı dayanımını belirlemek için uygulanmıştır. Numuneler 24 saat 80 °C’ de NaOH saldırısı altında bekletilmiştir. Numuneler testten önce ve sonra tartılarak m²’deki ağırlık kayıpları hesaplanmıştır. Şekil 7.14’ de bu sonuçlar görülmektedir. Şekilden tüm ısıtılmış ve işlem görmüş numunelerde bir düşüş olduğu bulunmuştur.

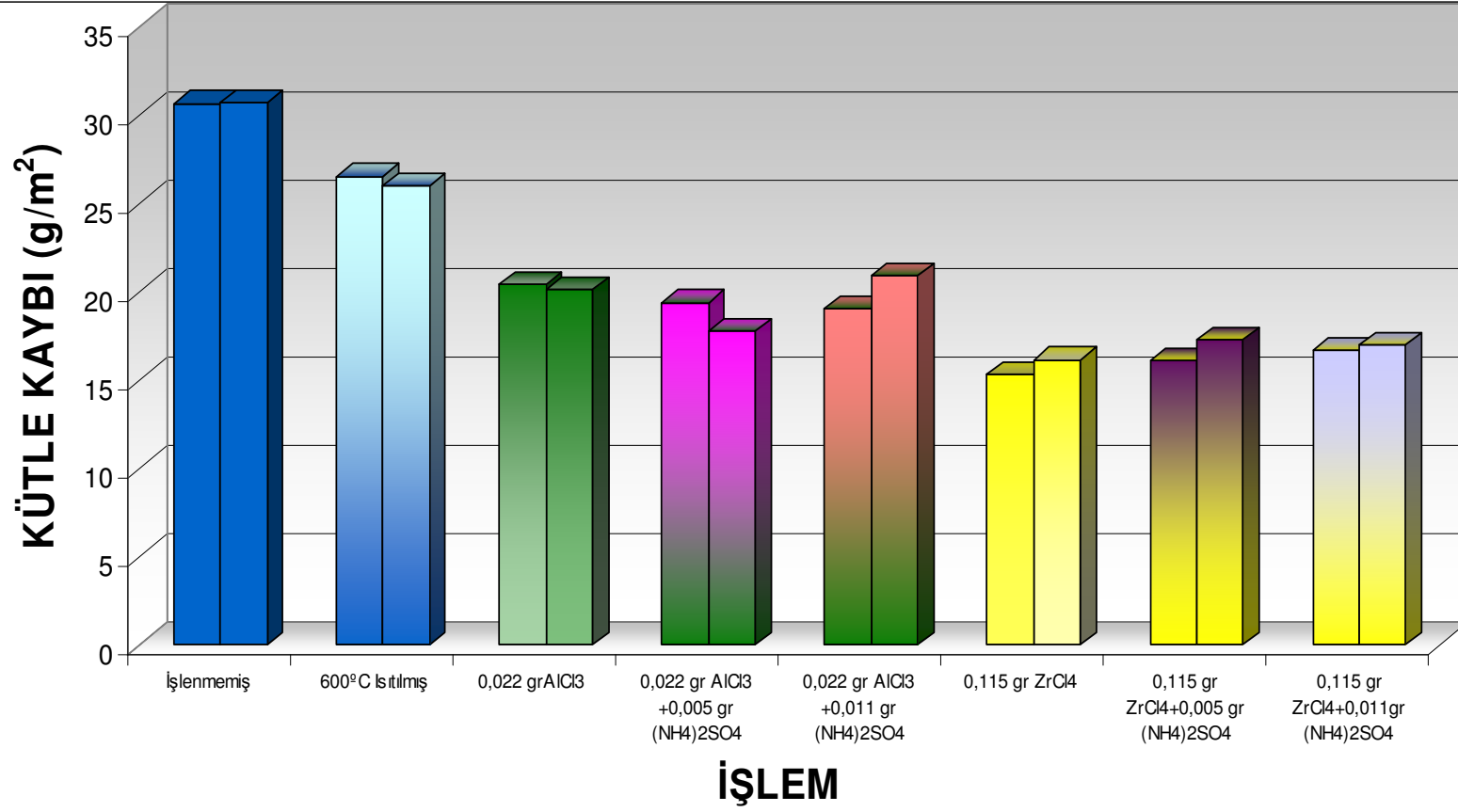
Genel olarak AlCl₃’lü numuneler NaOH ile diğerlerinden daha fazla tepkimeye girmiştir. Bunun sebebi AlCl₃’ ün yüksek afinitisidir. Şekil 7.14’e göre 0,022 gr AlCl₃ + 0,011 gr (NH₄)₂SO₄ en yüksek değerleri vermektedir.

7.10. Yüzey Etkisinin İncelenmesi

Eluat iletkenliği ve analiz sonuçlarından sonra işlem görmemiş ve sadece ısıtılmış numuneler arasında önemli farklar olduğu gözlemlenmiştir. Sıcaklığa bağlı olarak eluat iletkenlik değerlerindeki değişim Şekil 7.15’de görülmektedir.

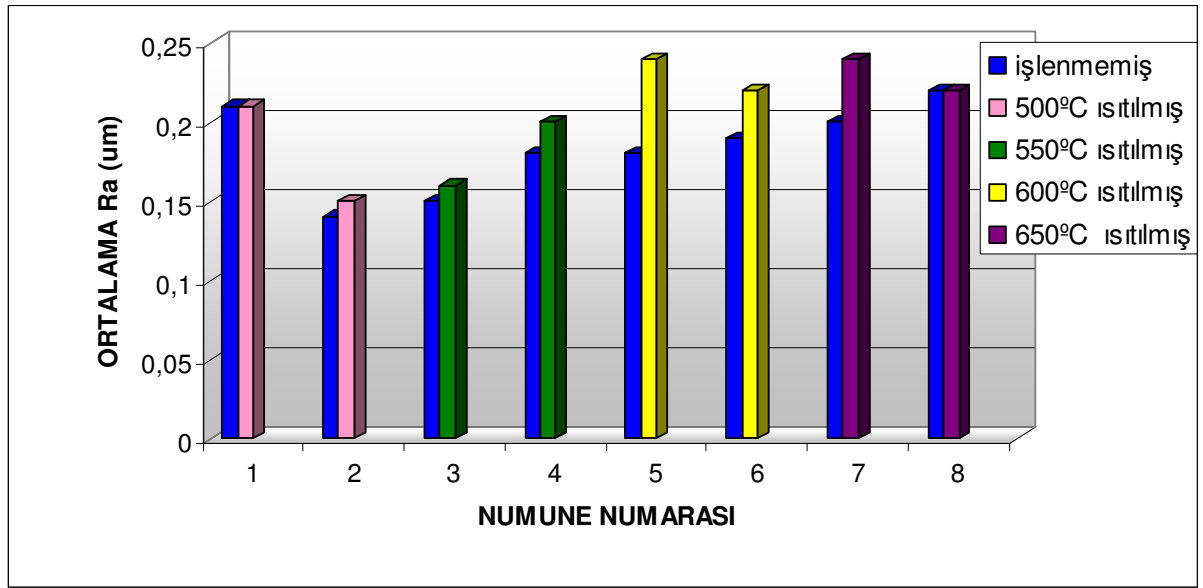


Şekil 7.15 Eluat İletkenliği (µS/cm²)- İşlem (sadece ısıtılmış).



Şekil 7.14 Kütle kaybı (g/m²) – İşlem grafiği (NaOH, 80 °C, 24 saat)

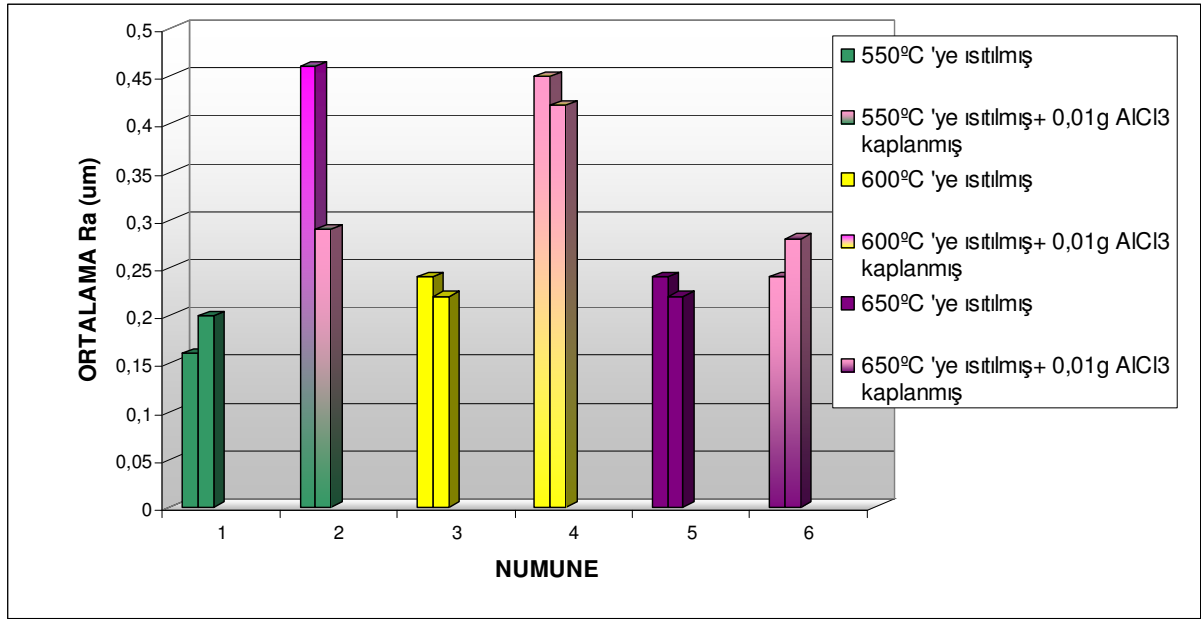
Şekil 7.15 incelendiğinde emaye numuneleri sadece ısıtma işlemine tabi tutulduklarında eluat iletkenlik değerlerinde azalma gözlenmiştir. Sadece ısıtılmış numunelerdeki eluat iletkenlik değerlerindeki bu azalmanın yüzey pürüzlülüğü ile açıklanabileceği düşünülmüş ve deneysel çalışmalar bu doğrultuda gerçekleştirilmiştir. Numunenin ısıtılmasıyla emaye yüzeyinin düzgünleşmesi ve yapıdaki boşlukların neden olduğu bozuklukların giderilerek daha pürüzsüz bir yüzey oluşumu beklenmektedir. Bu düşüncüyü desteklemek için numunelerin yüzey pürüzlülükleri 500 °C, 550 °C, 600 °C ve 650 °C ısıtılmış emayeler için ölçülmüştür. Bu ölçümlerin sonuçları Şekil 7.16’da gösterilmiştir.



Şekil 7.16 Ra’ nın ortalama değeri- Isıtılmış numune numarası.

Şekil 7.16’a beklenenin aksine artan sıcaklık etkisiyle pürüzlülük değerleri azalmamış hatta arttığı gözlenmiştir.

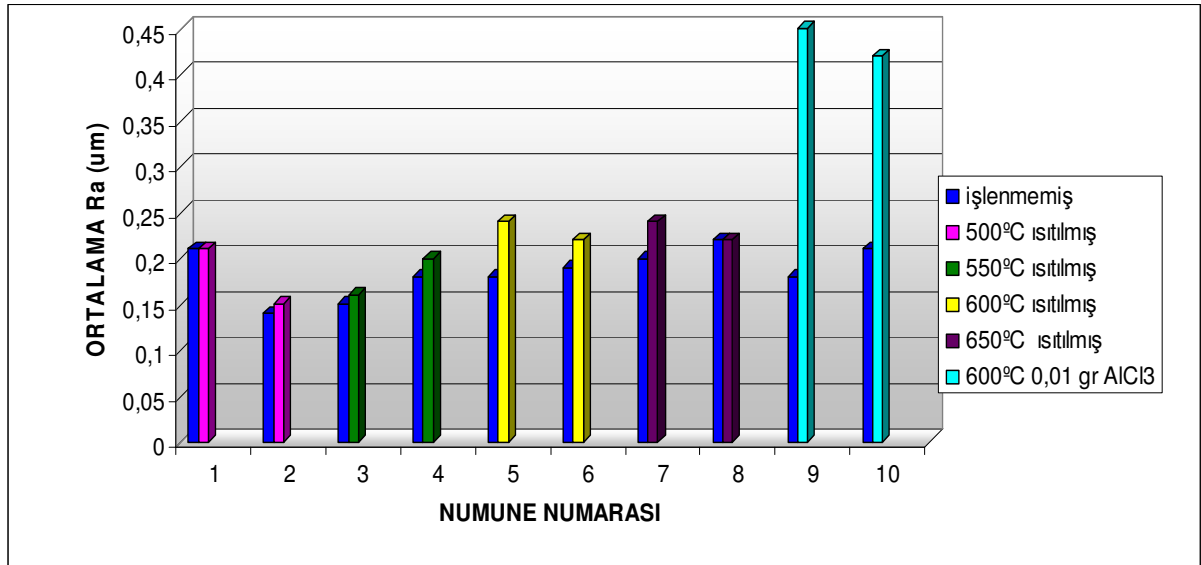
Başka bir yaklaşım da yüzey pürüzlülüğünün kaplama uygulamalarıyla nasıl değiştiğini incelemek amacıyla geliştirilmiştir. Bu düşünceye dayanarak yüzey pürüzlülük ölçümü farklı sıcaklıklarda 0,01gr $AlCl_3$ kaplanmış emayeler için ölçülmüştür. Bu ölçümlerin uygulama sıcaklıkları 550 °C, 600 °C ve 650 °C’ dir. Sonuçlar Şekil 7.17’de gösterilmiştir.



Şekil 7.17 Ra' nın ortalama değeri- Isıtılmış numune numarası. (0,01g AlCl₃ kaplanmış).

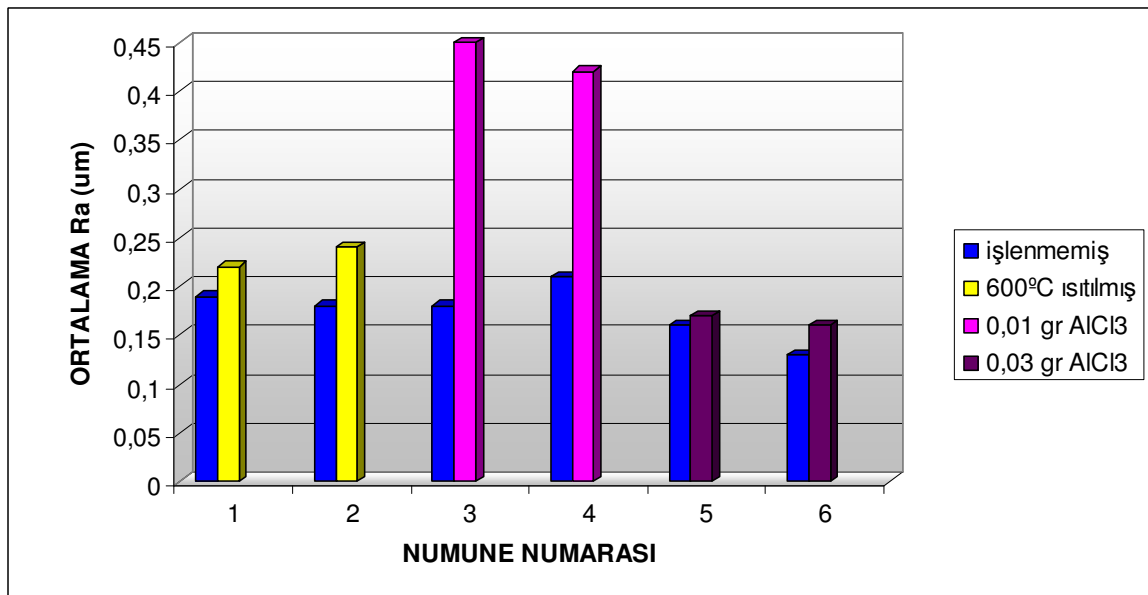
Şekil 7.17' de kıyaslamanın kolay olması için sadece ısıtılmış ve ısıtılıp 0,01 gr AlCl₃ kaplanmış numunelerden ölçülen değerler birlikte verilmiştir. Sadece ısıtılmış numuneler kaplanmışlardan daha düşük pürüzlülük değerleri sergilemiştir. Yüzey kaplama işlemiyle eluat iletkenlik değerleri azalırken pürüzlülük değerleri artmıştır. Özellikle 600 °C' de 0,01gr AlCl₃ kaplama eluat iletkenlik sonucuna göre en düşük ve en kararlı değerleri vermesine karşın pürüzlülük değeri çok yüksek çıkmıştır. 600 °C' de 0,01gr AlCl₃ 'ün özellikle incelenmesinde amaç bu değerlerin deneysel prosedür için referans kabul edilmesidir.

Şekil 7.18 sadece ısıtılmış ve 0,01g AlCl₃ 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 AlCl₃ kaplama işleminde Al' un emaye yapısının içine girmeyerek sadece emaye yüzeyinde tutulduğu görülmüştür.



Şekil 7.18 Sadece ısıtılmış ve 600 °C’de 0,01grAlCl₃ kaplanmış numunelerin ortalama yüzey pürüzlülüğü değerleri.

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



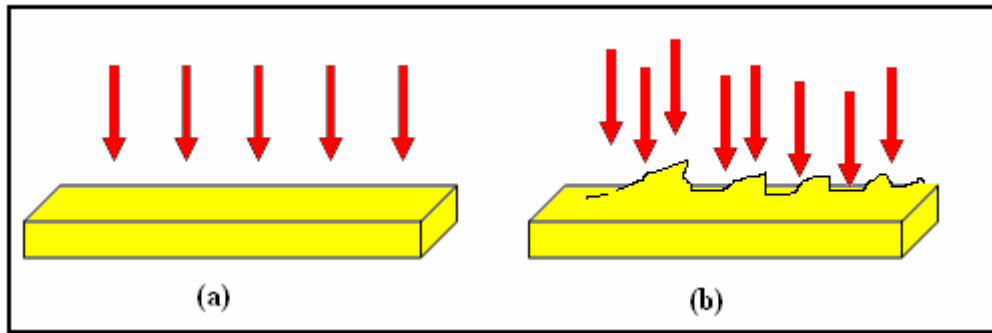
Şekil 7.19 Ra’ nın ortalama değerleri – 600 °C’ ye ısıtılmış ve farklı miktarlarda kaplanmış numunelerin ortalama Ra değerleri.

Şekil 7.19 da yer alan grafiğe göre sadece 600 °C ısıtılmış, 0,01 gr ve 0,03 gr AlCl_3 kaplanmış numunelerin ortalama Ra değerleri işlem görmemiş numunelerden fazladır. En fazla fark 600 °C’ de 0,01 gr AlCl_3 kaplanmış numunelerde gözlenmiştir.

Kaplama bileşim oranı arttığında işlenmemiş numunelere kıyasla bir artış gözlense de aradaki fark diğerlerine kıyasla minimum düzeydedir. Bu durum yüzey kaplama bileşim miktarı arttıkça Al’ un emaye yapısı içine bir miktar girmesi şeklinde açıklanabilmektedir.

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 7.20)



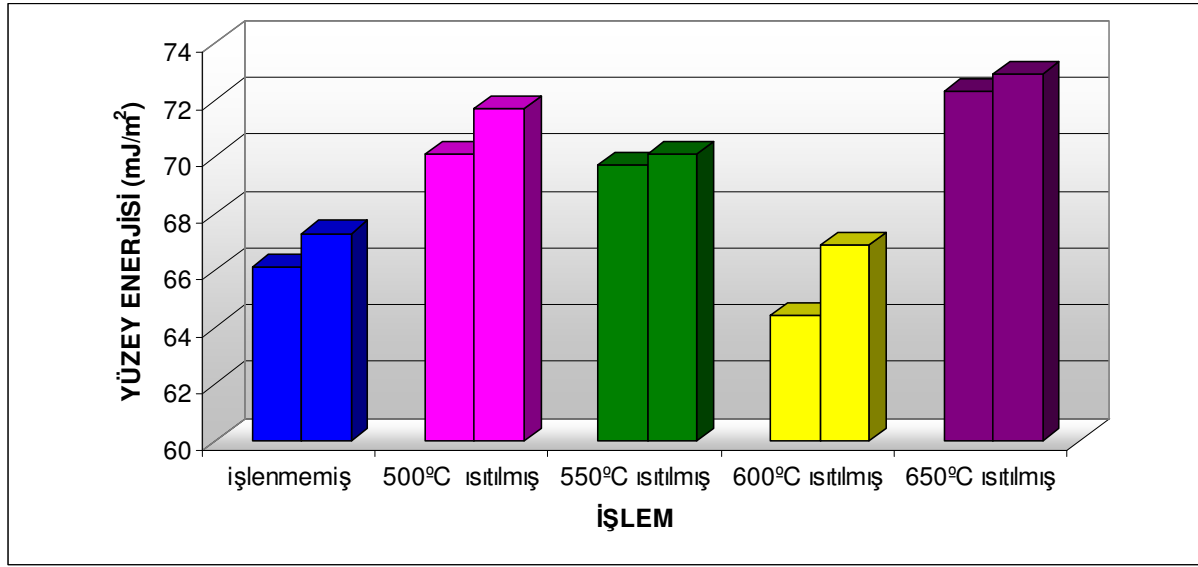
Şekil 7.20 Eluatın emaye yüzeyine etkisi (a) Pürüzsüz yüzey (b) Pürüzlü yüzey.

7.11. Emayelerde 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 500 °C 600 °C 650 °C ısıtılmış numuneler için hesaplanan yüzey enerji değerleri Şekil 7.21’ de görüldüğü gibidir.



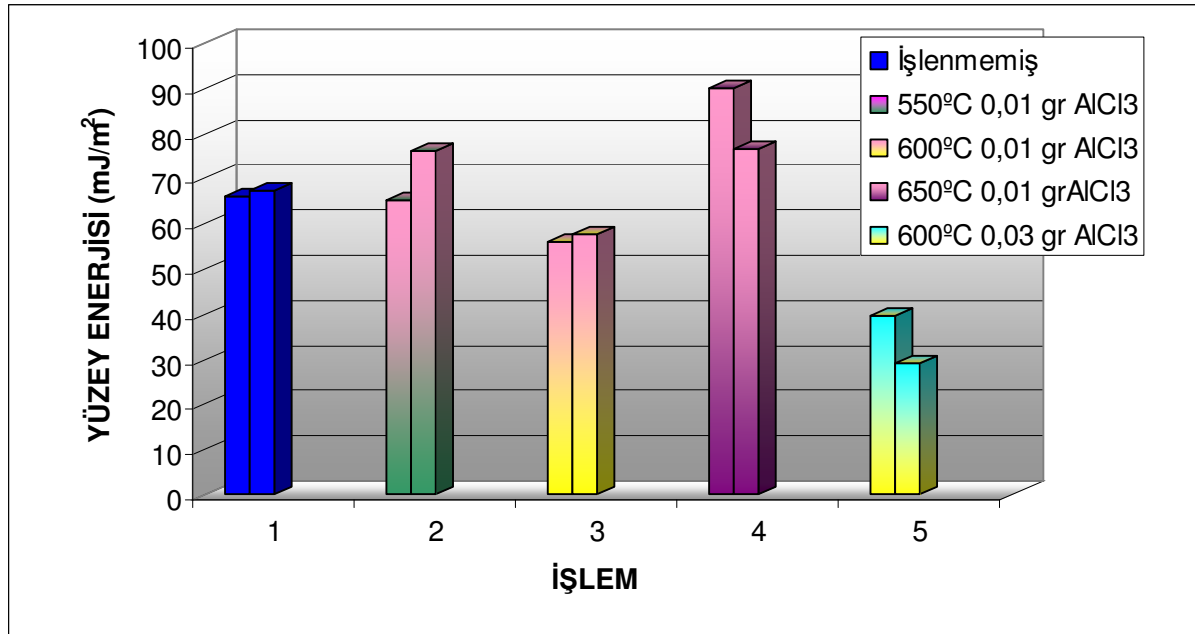
Şekil 7.21 Yüzey enerjisi - işlem (sadece ısıtılmış numuneler).

Şekil 7.21 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 beklenmektedir. 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 değerin uygulama için referans sıcaklık değeri olarak kullanılması 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 gr $AlCl_3$, 600 °C’ de 0,01 ve 0,03 gr $AlCl_3$ ve 650 °C’ de 0,01 gr $AlCl_3$ kaplanmış numuneler için hesaplanmıştır. Elde edilen bu değerler kullanılarak Şekil 7.22 oluşturulmuştur.



Şekil 7.22 Yüzey enerjisi – işlem (ısıtılmış ve kaplanmış numuneler).

Şekil 7.22’ 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 duru 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 yüzey enerjisi azalmış olacaktır. Düşük yüzey enerjisi sıvının yüksek yüzey gerilim kuvvetlerini yenmeye yetemeyeceğinden damlalardan yüzey 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 SONUÇ ve ÖNERİLER

Porselen emaye üretimiyle başlanan çalışmalar, emaye yüzeyleri özellikleri iyileştirmek amacıyla farklı sıcaklık değerlerinde ısıtılmış, farklı kompozisyonlarla kaplanmıştır. Bu işlemlerin sonuçları çeşitli testlerle analiz edilmiş ve aşağıda yer alan sonuçlara varılmıştır:

- Emaye yüzey özelliklerini iyileştirme amacıyla yüzey AlCl_3 , ZrCl_4 ve $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ile kaplanmıştır. Yapılan testler doğrultusunda kaplama sıcaklığı $600\text{ }^\circ\text{C}$ ve kaplama yöntemi alümina kröze içerisinde kaplama olarak belirlenmiştir.
- $600\text{ }^\circ\text{C}$ 'de $70 \times 70\text{ mm}$ ebatlı emayeler için uygulama miktarları $0,01\text{ gr AlCl}_3$, $0,05\text{ gr ZrCl}_4$ ve $0,005\text{ gr (NH}_4)_2\text{SO}_4$ olarak bulunmuştur.

TS EN 14483–2 ve TS EN 14483–4 testleri işlem görmemiş, ısıtılmış ve işlem görmüş emayelere uygulanmıştır. TS test sonuçlarına göre;

- Isıtılmış emaye numuneleri işlem görmemiş numunelere kıyasla kimyasal dayanımda bir artma göstermiştir.
- Bütün kaplanmış numuneler işlem görmemiş ve ısıtılmış numunelere kıyasla kimyasal dayanımda çok büyük bir artma sergilemiştir.
- TS EN 14483–2 su buharı testine göre; kütle kaybı değerlerinde $600\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ısıtılmış numunelerde işlem görmemiş numunelere oranla su buharına karşı dayanımı %65 artmıştır.
- TS EN 14483–2 su buharı testine göre; işlenmemiş numunelere kıyasla kütle kaybı değerlerinde $600\text{ }^\circ\text{C}$ 'de $0,022\text{ gr AlCl}_3$ kaplanmış numunelerde yaklaşık %80, $0,022\text{ gr AlCl}_3 + 0,005\text{ gr (NH}_4)_2\text{SO}_4$ kaplanmış numunelerde yaklaşık % 82, $0,022\text{ gr AlCl}_3 + 0,011\text{ gr (NH}_4)_2\text{SO}_4$ kaplanmış numunelerde yaklaşık %85, $0,115\text{ gr ZrCl}_4$ kaplanmış numunelerde yaklaşık %73, $0,115\text{ gr ZrCl}_4 + 0,005\text{ gr (NH}_4)_2\text{SO}_4$ kaplanmış numunelerde yaklaşık %80 ve $0,115\text{ gr ZrCl}_4 + 0,011\text{ gr (NH}_4)_2\text{SO}_4$ kaplanmış numunelerde yaklaşık %55 artma gözlenmiştir.
- TS EN 14483–2 su buharı testine göre; eluat iletkenlik değerlerinde $600\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ısıtılmış numunelerde işlem görmemiş numunelere oranla su buharına karşı dayanımı %45 artmıştır.
- TS EN 14483–2 su buharı testine göre; işlenmemiş numunelere kıyasla eluat iletkenlik değerlerinde $600\text{ }^\circ\text{C}$ 'de $0,022\text{ gr AlCl}_3$ kaplanmış numunelerde yaklaşık %80,

0,022 gr AlCl_3 + 0,005 gr $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ kaplanmış numunelerde yaklaşık % 76, 0,022 gr AlCl_3 + 0,011 gr $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ kaplanmış numunelerde yaklaşık %70, 0,115 gr ZrCl_4 kaplanmış numunelerde yaklaşık %80, 0,115 gr ZrCl_4 + 0,005 gr $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ kaplanmış numunelerde yaklaşık %78 ve 0,115 gr ZrCl_4 + 0,011 gr $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ kaplanmış numunelerde yaklaşık %62 artma gözlenmiştir.

- TS EN 14483–2 sitrik asit buharı testine göre; 600 °C’ ye ısıtılmış numunelerin işlenmemiş numunelere oranla sitrik asit buharına karşı dayanımı %35 artmıştır.
- TS EN 14483–2 sitrik asit buharı testine göre; işlenmemiş numunelere kıyasla sitrik asit buharına karşı dayanım 600 °C’ de 0,022 gr AlCl_3 kaplanmış numunelerde yaklaşık %80, 0,022 gr AlCl_3 + 0,005 gr $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ kaplanmış numunelerde yaklaşık %82, 0,022 gr AlCl_3 + 0,011 gr $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ kaplanmış numunelerde yaklaşık %90, 0,115 gr ZrCl_4 kaplanmış numunelerde yaklaşık %60, 0,115 gr ZrCl_4 + 0,005 gr $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ kaplanmış numunelerde yaklaşık %85 ve 0,115 gr ZrCl_4 + 0,011 gr $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ kaplanmış numunelerde yaklaşık %75 artma gözlenmiştir.
- TS EN 14483–4 NaOH testine göre; 600 °C’ ye ısıtılmış numunelerin işlenmemiş numunelere oranla NaOH’ a karşı dayanımı %20 artmıştır.
- TS EN 14483–4 NaOH testine göre; işlenmemiş numunelere kıyasla dayanım 600 °C’ de 0,022 gr AlCl_3 kaplanmış numunelerde yaklaşık %30, 0,022 gr AlCl_3 + 0,005 gr $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ kaplanmış numunelerde yaklaşık %44, 0,022 gr AlCl_3 + 0,011 gr $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ kaplanmış numunelerde yaklaşık %37, 0,115 gr ZrCl_4 kaplanmış numunelerde yaklaşık %50, 0,115 gr ZrCl_4 + 0,005 gr $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ kaplanmış numunelerde yaklaşık %47 ve 0,115 gr ZrCl_4 + 0,011 gr $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ kaplanmış numunelerde yaklaşık %48 artma gözlenmiştir.
- 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 eden yüzey alanının artması ve bu durumun 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, Emailierung Wissencahftliche 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,Grenzflachennahe 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.appliancedesign.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	16.08.1981	
Doğum yeri	Eskişehir	
Lise	1993-2000	Eskişehir Anadolu Lisesi
Lisans	2000-2005	Anadolu Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fak. Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans	2005-2006	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Müh. Anabilim Dalı Üretim Programı
Yüksek Lisans	2006-2007	TU Bergakademie Freiberg Instut für Keramik, Glas und Baustofftechnik Department of Glass and Enamel Technology
Yüksek Lisans	2007-Devam ediyor	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Müh. Anabilim Dalı Üretim Programı

Çalıştığı kurumlar

2006-Devam ediyor YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Araştırma Görevlisi