



**FARKLI ISIL İŞLEM KOŞULLARINDA TALK
KATKILI KAPLAMA İLE EMAYE
ETKİLEŞİMLERİNİN İNCELENMESİ**

Yüksek Lisans Tezi

Damla AYKANAT

Eskişehir 2025

**FARKLI ISIL İŞLEM KOŞULLARINDA TALK KATKILI KAPLAMA İLE
EMAYE ETKİLEŞİMLERİNİN İNCELENMESİ**

Damla AYKANAT

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Emrah DÖLEKÇEKİÇ

Eskişehir

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Haziran 2025

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Damla AYKANAT'ın FARKLI ISIL İŞLEM KOŞULLARINDA TALK KATKILI KAPLAMA İLE EMAYE ETKİLEŞİMLERİNİN İNCELENMESİ başlıklı çalışması 23/06/2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek “Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği”nin ilgili maddeleri uyarınca, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Unvan Adı Soyadı

İmza

Üye

: Dr. Öğr. Üyesi Emrah DÖLEKÇEKİÇ

Üye

: Prof. Dr. Semra KURAMA

Üye

: Doç. Dr. Gökтуğ GÜNKAYA

Prof. Dr. Harun BÖCÜK

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

DANIşMAN ONAYI

Danişmanlığını yürüttüğüm Yüksek Lisans ęrencisi Damla AYKANAT, FARKLI ISIL İşLEM KOşULLARINDA TALK KATKILI KAPLAMA İLE EMAYE ETKİLEşİMLERİNİN İNCELENMESİ başlıklı tez çalışmasını tamamlamıştır. Hazırlamış olduğu tez tarafımca incelenmiş ve öğrencinin tez savunma sınavına alınması bilimsel ve etik açıdan uygun görülmüştür.

Tez Daniřmanı

Dr. Öğr. Üyesi Emrah DÖLEKÇEKİÇ

ÖZET

FARKLI ISIL İŞLEM KOŞULLARINDA TALK KATKILI KAPLAMA İLE EMAYE ETKİLEŞİMLERİNİN İNCELENMESİ

Damla AYKANAT

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Haziran 2025

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Emrah DÖLEKÇEKİÇ

Emaye, metal yüzeyleri korumak ve estetik kazandırmak amacıyla uygulanan camı bir kaplamadır. Bu çalışmada, emaye kaplı metal yüzeylere silika bazlı yeni bir kaplamanın uygulanabilirliği araştırılmıştır. Çalışmanın temel amacı, fırın iç yüzeyi veya tepsi gibi emaye kaplamaların kullanıldığı alanlarda pişirme sırasında yüzeye yapışan yemek artıklarının kolay temizlenmesini sağlayacak bir yüzey modifikasyonu geliştirmektir. Bu kapsamda uygulanan silika bazlı kaplama ile hem yüzeyin temizlenebilirliğinin artırılması hem de teflon gibi ilave kaplamaların uygulanabilirliğine uygun bir alt yüzey elde edilmesi hedeflenmiştir.

Emaye için yapılan sıcaklık analizleri sonucunda, emayenin yumuşama sıcaklığı 660 °C, çalışma sıcaklık aralığı ise 545–650 °C olarak belirlenmiştir. Bu sıcaklık aralığı, kaplamanın başarılı bir şekilde oluşabilmesi için kritik bir parametreyi ortaya koymaktadır.

Bununla birlikte, 600 °C’de 180 dakika süren işlem koşulunda, yüzeydeki bileşenlerin reaksiyona girerek homojen bir kaplama yapısı oluşturduğu görülmüştür. Bu sıcaklıkta elde edilen kaplama hem yüzeye iyi tutunan hem de dayanıklı bir yapı sergilemiştir. Elde edilen bulgular, silika bazlı kaplamaların emaye kaplı yüzeylerde homojen ve kararlı bir yapı sağlayabileceğini ve bu tür yüzeylerin temizlenebilirlik açısından daha avantajlı hale getirilebileceğini ortaya koymaktadır.

Anahtar Sözcükler: Emaye, Kaplama, Yüzey, Kalınlık, Talk.

ABSTRACT

EXAMINATION OF ENAMEL–COATING INTERACTIONS USING TALC ADDITIVES UNDER VARYING THERMAL TREATMENT CONDITIONS

Damla AYKANAT

Department of Materials Science and Engineering

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, June 2025

Supervisor: Asst. Prof. Dr Emrah DÖLEKÇEKİÇ

Enamel is a glassy coating applied to metal surfaces to provide protection and enhance aesthetic appearance. In this study, the applicability of a novel silica-based coating on enamel-coated metal surfaces was investigated. The primary aim of the study is to develop a surface modification that facilitates the easy removal of food residues that adhere to enamel surfaces during cooking, particularly in areas such as oven interiors or trays. The silica-based coating applied in this context aims to improve surface cleanability while also creating a suitable substrate for the application of additional coatings such as Teflon.

Based on thermal analysis conducted for enamel, its softening point was determined to be 660 °C, and its working temperature range was identified as 545–650 °C. This temperature range is critical for the successful formation of the coating. Additionally, DTA/TG analyses revealed that talc decomposes within the range of 558–694 °C, and this decomposition temperature range directly influences the formation of the coating and the associated compositional changes.

Furthermore, under processing conditions of 600 °C for 180 minutes, it was observed that the surface components reacted to form a homogeneous coating structure. The coating obtained at this temperature exhibited both strong adhesion to the surface and good durability. The findings indicate that silica-based coatings can form a homogeneous and stable structure on enamel-coated surfaces and enhance the cleanability of such surfaces

Keywords: Enamel, Coating, Surface, Thickness, Talc.

TEŞEKKÜR

Öğrenim hayatım boyunca yaptığı yardımlardan ve yönlendirmelerden ötürü değerli hocam Dr. Öğretim Üyesi Emrah DÖLEKÇEKİÇ'e, bu süreçte bana hep destek olan değerli aileme, deneysel çalışmalarında bana yardımcı olan değerli SAM çalışanlarına, deneysel süreçler sırasında desteklerinden ötürü değerli çalışma arkadaşım Onur COCİ'e çok teşekkür ederim

Damla AYKANAT



ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Damla AYKANAT

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BAŞLIK SAYFASI	I
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	II
DANIŞMAN ONAYI	III
ÖZET	IV
ABSTRACT.....	V
TEŞEKKÜR	VI
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	VII
İÇİNDEKİLER.....	VIII
TABLolar DİZİNİ.....	XII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XIII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	XVI
1. GİRİŞ	1
2. EMAYE HAKKINDA GENEL BİLGİLER	2
2.1. Emayenin Tanımı.....	2
2.2. Emayenin Tarihçesi	2
2.3. Emayenin Kullanım Alanları.....	3
2.4. Emaye Çeşitleri.....	4
2.4.1. Cam seramik emaye.....	5
2.5. Emayenin Uygulanması.....	5
2.5.1. Elektrostatik toz sprey yöntemi.....	6
3. EMAYENİN DOĞASI	7
3.1. Emayenin Kristal Yapısı.....	7
3.1.1. Rastgele ağ modeli.....	7
3.1.1.1. Emaye mikroyapısı ile modelin ilişkisi	8
3.2. Katyonların Cam Yapısındaki Rollerini	9
3.2.1. Katyon alan mukavemeti (CFS)	9

3.3. Emayenin Bağlanma Prensibi.....	10
3.3.1. Adhezyon mekanizması	11
3.4. Emaye-Korozyon İlişkisi	12
3.4.1. Demir ve demirdışı alaşımlarda emayeleme işlemi.....	14
3.4.1.1. <i>Demir alaşımları</i>	14
3.4.1.2. <i>Demir dışı alaşımlar</i>	16
3.4.2. Gelişmiş alaşımlar nikel süper alaşımları ve titanyum alaşımları	18
4. EMAYE KAPLAMALARININ KOROZYONU ETKİLEYEN ÖZELLİKLERİ	19
4.1. Mekanik Özellikler	19
4.2. Termal Özellikler ve Oksidasyona Karşı Direnç	20
4.3. Kimyasala Karşı Direnç	24
4.3.1. Asite karşı direnç	25
4.3.2. Alkali ve deterjana karşı direnç	27
4.3.3. Su ve atmosfere karşı direnç	28
5. YÜZEY MODİFİKASYONLARI.....	30
5.1. Modifiye Edici Elementler.....	30
5.2. Orijinal Yüzeyden Malzeme Çıkararak Yapılan Modifikasyonlar	30
5.2.1. Mekanik aşındırma	31
5.2.2. Kimyasal aşındırma	31
5.3.1. Orijinal yüzeye madde ilavesiyle yeni bir yüzey oluşturan yöntemler	32
5.3.1.1. <i>Islak kaplama teknikleri</i>	33
6. ÇALIŞMANIN AMACI	34
7. DENEYSEL SÜREÇ	35
7.1. Sac Malzeme	35
7.2. Toz Emaye Malzemesi	35
7.2.1. Toz emaye kimyasal içeriği	35
7.3. Sac Malzemenin Emayelenmesi.....	36
7.3.1. Emayelenmiş numunenin mikroskop incelenmesi	36

7.4. Kaplama Malzemesi.....	37
7.4.1. Kaplama malzemesinin içeriği.....	37
7.4.2. Kaplama malzemesinin hazırlanması	38
7.5. Emayelenmiş Numunenin Kaplama Malzemesi ile Kaplanması.....	38
7.5.1. Kaplanmış malzemenin ısıtma işlem süreci	39
7.5.2. Kaplanmış malzemenin ultrasonik temizleme süreci	40
8. KARAKTERİZASYON	41
8.1. Optik Mikroskop.....	41
8.2. Elcometre	41
8.3. XRD	42
8.4. TG/DSC Analizi.....	42
8.5. Hot Stage Mikroskop	43
9. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	44
9.1 Kaplama için Gerçekleşen Mekanizmalar.....	44
9.1.1. Washout olayı.....	45
9.1.2. Toz emayenin ısıtma işlem davranışının incelenmesi.....	47
9.1.3. Talk hammaddesinin ısıtma işlem davranışının incelenmesi	48
9.2. Görsel Karşılaştırma.....	49
9.3. Sıcaklık-Süre Grafikleri	51
9.3.1. 600 °C sabit sıcaklık – süre değişken.....	51
9.3.2. 180 dakika süre sabit – sıcaklık değişken	52
9.4. XRD Sonuçları.....	53
9.4.1. Boş numune	53
9.4.2. 550 °C- 60 dakika- %100 talk	53
9.4.3. 550 °C- 120 dakika- %100 talk	54
9.4.4. 550 °C- 180 dakika- %100 talk	56
9.4.5. 575 °C- 120 dakika- %100 talk	57
9.4.5. 575 °C- 180 dakika- %100 talk	59
9.4.7. 600 °C- 60 dakika- %100 talk	60
9.4.8. 600 °C- 120 dakika- %100 talk	61
9.4.9. 600 °C- 180 dakika- %100 talk	62
9.5. Başarılı Numune Mikroskop Görüntüsü	63

9.6. Başarılı Numune Çizgi Analizi.....	64
10. SONUÇLARIN YORUMLANMASI	65
KAYNAKÇA.....	2
ÖZGEÇMİŞ	



TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 3.1. Emaye yapısındaki ham maddelerin işlevleri	17
Tablo 3.2. Alüminyum alaşımlarındaki elementlerin emaye bağlanmasındaki rolleri	17
Tablo 7.1. Avrupa Paslanmaz Çelik Birliği yönergesine [EN 10088-1:2005] göre AISI 430 malzemesinin kimyasal analiz içeriği.....	34
Tablo 7.2. Emaye bileşiminde bulunabilecek bazı oksitlerin minimum ve maksimum oranları.....	35
Tablo 7.3. Kaplama malzemesinin reçetesi ve içerik oranları	36
Tablo 7.4. Talk hammaddesi XRF analizi sonucu	36
Tablo 9.1. Deney sonuçları görsel mukayese.....	48
Tablo 9.2. 600 derece sabit – süre değişken ortalama kalınlık ölçümleri sonuçları	50
Tablo 9.3. 180 dakika sabit – sıcaklık değişken kalınlık ölçümleri sonuçları	51

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. (a) Emaye kaplı çaydanlık (b) Emayeli ankastre ocak (c) Emaye içeren bakır tel.....	3
Şekil 4.1. Farklı emayelerin aşınma dirençlerinin karşılaştırılması	20
Şekil 4.2. 100 saat boyunca 100°C’de oksidasyon testinden sonra kaplanmış ve kaplanmamış numunelerin ağırlık artışı	22
Şekil 4.3. (a) 100°C’de izotermal oksidasyon kinetiği ve (b) 900°C’de her iki korozyon kinetiği.....	23
Şekil 4.4. SiO ₄ tetrahedronları ile BO ₃ üçgen yapıların network konfigürasyonları	25
Şekil 4.5. NaCl %3,56 içinde takviyeli kaplamasız ve üç tür emaye kaplı çelik donatılı harç çimentolarının korozyon direnci	28
Şekil 7.1. Sac üzerine emaye kaplanmış tepsi	35
Şekil 7.2. Emaye kaplı sac malzemenin mikroskop görüntüsü	36
Şekil 7.3. Öğütme işlemi için kullanılan değirmen	37
Şekil 7.4. Öğütme işlemi için kullanılan jet mil	37
Şekil 7.5. (a) ve (b) Fırça kullanılarak yüzeylerine talk karışımı uygulanan emaye plakalar (c) Hiçbir işlem uygulanmamış emaye plaka	38
Şekil 7.6. Yüzeyleri fırça ile kaplanmış emaye plakaların bain-marie içine yerleştirilmesi	38
Şekil 7.7. Ultrasonik temizleme cihazı	39
Şekil 8.1. Optik mikroskop.....	40
Şekil 8.2. Elcometre kalınlık ölçme cihazı	40
Şekil 8.3. XRD cihazı.....	41
Şekil 8.4. TG/DSC analizi cihazı.....	42
Şekil 8.5. Hot stage mikroskop.....	42
Şekil 9.1. Gerçekleşen mekanizmalar sonrası açık ve koyu alan	44
Şekil 9.2. Washout etkisi görülen numune	45
Şekil 9.3. Sabit sürede (1 saat) kalınlık değişim grafiği	45

Şekil 9.4. (a) Sinterleme sıcaklığı 542°C (b) Yumuşama sıcaklığı 660°C (c) Sphere sıcaklığı 706 °C (d) Yarı sphere sıcaklığı 756 °C (e) Fusion sıcaklığı 788 °C	46
Şekil 9.5. Toz emayenin ısıtılma davranışlarının grafik ile tanımlanması.....	46
Şekil 9.6. Talk hammaddesi TG/DSC analizi.....	47
Şekil 9.7. 600 derece sabit – süre değişken kalınlık ortalamaları grafiği.....	50
Şekil 9.8. 180 dakika sabit – sıcaklık değişken kalınlık ortalamaları grafiği.....	51
Şekil 9.9. Boş numuneye ait XRD pikleri ve elementleri	51
Şekil 9.10. 550 °C 60 dakika %100 talk uygulanmış parça görseli.....	52
Şekil 9.11. Boş numune ile 550 °C 60 dakika %100 talk malzemesinin XRD karşılaştırması	52
Şekil 9.12. 550 °C 120 dakika %100 talk uygulanmış parça görseli.....	53
Şekil 9.13. Boş numune ile 550 °C 120 dakika %100 talk malzemesinin koyu alanlarının XRD karşılaştırması.....	53
Şekil 9.14. Boş numune ile 550 °C 120 dakika %100 talk malzemesinin açık alanlarının XRD karşılaştırması.....	54
Şekil 9.15. 550 °C 180 dakika %100 talk uygulanmış parça görseli.....	54
Şekil 9.16. Boş numune ile 550 °C 180 dakika %100 talk malzemesinin açık alanlarının XRD karşılaştırması.....	55
Şekil 9.17. Boş numune ile 550 °C 180 dakika %100 talk malzemesinin koyu alanlarının XRD karşılaştırması.....	55
Şekil 9.18. 575 °C 120 dakika %100 talk uygulanmış parça görseli.....	56
Şekil 9.19. Boş numune ile 575 °C 120 dakika %100 talk malzemesinin açık alanlarının XRD karşılaştırması.....	56
Şekil 9.20. Boş numune ile 575 °C 120 dakika %100 talk malzemesinin koyu alanlarının XRD karşılaştırması.....	56
Şekil 9.21. 575 °C 180 dakika %100 talk uygulanmış parça görseli.....	57
Şekil 9.22. Boş numune ile 575 °C 180 dakika %100 talk malzemesinin açık alanlarının XRD karşılaştırması.....	57
Şekil 9.23. Boş numune ile 575 °C 180 dakika %100 talk malzemesinin koyu alanlarının XRD karşılaştırması.....	58
Şekil 9.24. 600 °C 60 dakika %100 talk uygulanmış parça görseli.....	58

Şekil 9.25. Boş numune ile 600 °C 60 dakika %100 talk malzemesinin XRD karşılaştırması	59
Şekil 9.26. 600 °C 120 dakika %100 talk uygulanmış parça görseli.....	59
Şekil 9.27. Boş numune ile 600 °C 120 dakika %100 talk malzemesinin XRD karşılaştırması	60
Şekil 9.28. 600 °C 180 dakika %100 talk uygulanmış başarılı homojen parça görseli.....	60
Şekil 9.29. Boş numune ile 600 °C 180 dakika %100 talk malzemesinin XRD karşılaştırması	61
Şekil 9.30. 600 °C 180 dakika %100 talk başarılı homojen malzemenin XRD analizi	61
Şekil 9.31. Başarılı numunenin mikroskop görüntüsü (a) Başarılı elde edilen kaplama (b)Emaye kaplama (c) Çelik malzemesi	62
Şekil 9.32. (a) Karbon XRD pikleri (b) Oksijen XRD pikleri (c) Sodyum XRD pikleri (d) Alüminyum XRD pikleri (e) Silisyum XRD pikleri (f) potasyum XRD pikleri (g) Demir XRD pikleri.....	62

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

MÖ	: Milattan Önce
XRD	: X-Işını Kırınımı
UV	: Ultraviyole
Ta	: Aktivasyon Sıcaklığı
Tc	: Kristalleşme Sıcaklığı
XRF	: X-Işını Floresans Spektroskopisi
EDX	: Enerji Dağılımı X-Işını Spektroskopisi
Tg/DSC	: Cam Geçiş Sıcaklığı / Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi
CFS	: Katyon Alan Mukavemeti
Kg	: Kilogram
Mm	: Milimetre
CVD	: Kimyasal Buhar Biriktirme
PVD	: Fiziksel Buhar Biriktirme
AE 435	: Nimonic Süperalaşım
NBO	: Bağlanmamış Oksijen
Ph	: Hidrojen İyon Konsantrasyonu Ölçüsü
°C	: Santigrat Derecesi
Ra	: Ortalamalı Yüzey Pürüzlülüğü
Rz	: Maksimum Profil Yüksekliği

1. GİRİŞ

Emaye ile kaplanmış nesneler, tarih boyunca bir dekorasyon sanatı olarak karşımıza çıkmıştır. İlk örnekler, MÖ 12. yüzyılda Kıbrıs'taki Afrodite'nin kutsal kenti Paphos'ta bulunmuştur. Dikkat çekici bir şekilde, altın, yüzeyine ince bir camsı renkli katmanla kaplanarak "korunan" ilk metal olarak kayıtlara geçmiştir. Ancak, emaye, 18. yüzyıla kadar genellikle kuyumculukta kullanılan dekoratif bir öğe olmaktan çıkıp, bir kaplama tekniği olarak kullanılmaya başlanmamıştır. Sanayi devrimi, metallerin- özellikle demir ve çeliğin- giderek artan aşınma ve korozyon risklerine karşı korunma gerekliliğini ortaya çıkarmıştır. Başlangıçta bir sanat formu olarak ortaya çıkan emaye, yeni alaşımlar ve kaplama malzemeleriyle birlikte yüksek teknolojiyle işlenen bir hale gelmiş ve en güncel tekniklerle üretilmektedir. Bu gelişmeler, mutfak eşyaları, fırınlar, mikrodalgalar, çamaşır makineleri gibi ev eşyalarının hayatımıza başarıyla entegre edilmesini sağlamıştır.

Avrupa Emaye Otoritesine göre, porselen ve camsı emaye genellikle camsı bir yapıya sahiptir ve bu yapı, inorganik maddelerin karıştırılıp eritilmesi veya fritlenmesiyle elde edilir. Fritlenmiş bu malzeme, metal alt tabakaya su içinde askı şeklinde ya da kuru toz halinde bir veya birden fazla katman olarak uygulanabilir.

Bir camsı emaye kaplama, topraklanmış veya toz haline getirilmiş alkali-borosilikat camının (frit) metal alt tabakaya, genellikle 750°C ile 850°C arasındaki erime sıcaklıklarında eritilmesiyle elde edilir. Camsı emaye, metal yüzeyine yapışan ve aşındırıcı koroziv birçok maddeye karşı direnç gösteren bir yapıdır. Bu malzemeler, genellikle ham ve işlenmiş mineral cevherlerinden, geri kazanılmış metal oksitlerden ve bazı kimyasal bileşiklerden üretilir. Metal alt tabakaya uygulanmadan önce, frit belirli bir partikül büyüklüğüne kadar ıslak veya kuru olarak öğütülür ve ardından sıvı karışım veya toz formunda metal alt tabakaya uygulanır. Sonrasında, belirtilen sıcaklık aralığında (750°C ile 850°C) eriyerek metal yüzeye kimyasal ve fiziksel bir bağ oluşturur. Camsı emaye kaplama hem mekanik hem de kimyasal bağlar kurarak, altındaki cam kadar kimyasal maddelere ve yüksek sıcaklıklara karşı dayanıklılık sağlar.

Kaplamanın korozyon direncinin ve aslında diğer özelliklerinin çoğu, esasen camsı emaye malzemesinin ham madde fritinin bileşimi tarafından belirlenir, daha az ölçüde ise değirmen katkıları etkili olur.

2. EMAYE HAKKINDA GENEL BİLGİLER

2.1. Emayenin Tanımı

Emaye, metaller üzerine yüksek sıcaklıkta kaynaştırılarak uygulanan inorganik bir malzemedir. Bu kaplama malzemesi, uygulandığı metal yüzeyine hem estetik bir görünüm kazandırır hem de dayanıklılığını artırır. Emaye kaplamalar, endüstriyel ortamlarda özellikle metallerin korozyon, kimyasal etkiler ve diğer çevresel faktörlere karşı korunmasında kritik bir rol oynar. Emaye, tarihsel olarak uzun bir geçmişe sahip olmakla birlikte, sanayi devrimiyle birlikte maliyet etkinliği nedeniyle yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır.[1]

Emaye uygulaması, sanayi devrimi öncesinde de var olsa da modern üretim tekniklerinin geliştirilmesiyle daha geniş bir kullanım alanı bulmuştur. Emaye kaplamaların endüstriyel alandaki önemini arttıran faktörlerden biri, bu kaplamaların metal yüzeylere uygulandığında yüksek sıcaklıklarda sağladığı kimyasal bağdır. Bu bağ, metal ve emaye arasındaki güçlü yapışma kuvvetlerini artırarak kaplamanın uzun ömürlü olmasını sağlar.[2]

Birçok araştırma, emaye kaplamalarının metal yüzeylerle etkileşim süreçlerine dair farklı görüşler sunmuştur. Örneğin, bazı çalışmalar, emaye ile metal yüzey arasındaki etkileşimin yüksek sıcaklıkta bir kimyasal reaksiyonla başladığını ve bu reaksiyonun, emaye ve metal arasındaki kuvvetli yapışmayı sağladığını belirtmiştir. Bunun yanında, emaye bileşenlerinin kimyasal yapısının, kaplama kalitesine olan etkileri de birçok çalışmada incelenmiştir.[3]

Almanya Kalite Standartları Enstitüsü, emaye kalitesini 1 Ağustos 1960 tarihinde yayımlanan RAL 529 A2 standardında şu şekilde tanımlamıştır: Emaye, metal veya cam yüzeylere çeşitli yöntemlerle, esasen inorganik ve oksit bir bileşimden elde edilen cam benzeri bir katı maddeyi eriterek ya da fritleyerek, farklı katkı maddeleri ekleyerek bir veya daha fazla katman şeklinde uygulanan bir kaplamadır.[4]

2.2. Emayenin Tarihçesi

Emaye kaplamalar, metal parçaların dış etkenlerden korunmasında önemli bir rol oynamaktadır. Bu kaplamalar, antik çağlarda değerli taşların ısıltısından ilham alarak, değerli nesneleri süslemek amacıyla geliştirilmiştir. 1700'lü yıllarda Sanayi Devrimi'nin başlamasıyla birlikte, emaye, fonksiyonel kaplamalar için ekonomik bir çözüm olarak tercih edilmeye başlanmıştır ve bu dönemde emaye kaplama yöntemleri de önemli ölçüde

ilerlemiştir. Emayeleme, eski zamanlardan beri kullanılan ve yüksek korozyon, kimyasal maddelere ve dış etkenlere karşı gösterdiği dirençle bilinen bir tekniktir. Ayrıca, estetik özelliklerini uzun süre koruyarak, alttaki malzemenin zarar görmesini engeller ve uzun süreli koruma sağlar. [5,12]

Emaye kaplamalar, metal ürünler için hâlâ temel bir koruyucu malzeme olmaya devam etmektedir. Son yıllarda, emaye kaplama malzemelerinin formülasyonları güncellenmiş ve ekonomik talepler ile yeni ihtiyaçlara yanıt verebilecek farklı uygulama yöntemleri geliştirilmiştir. Elektrostatik tozlar ve elektro kaplama gibi teknikler, malzeme, iş gücü ve üretim maliyetlerini düşürmekle kalmamış, aynı zamanda sektörü yenileyerek canlandırmıştır. Yeni talepler doğrultusunda, sektör sürekli olarak kendini geliştirmeye devam etmektedir.[6]

2.3. Emayenin Kullanım Alanları

Emaye, dayanıklı, sert ve koruyucu özelliklerinin yanı sıra estetik açıdan da şık bir görünüm sunduğu için birçok farklı sektörde yaygın bir şekilde kullanılır. En yaygın kullanım alanlarından biri mutfak eşyalarıdır; özellikle yüksek sıcaklıklara karşı dayanıklı oluşu ve temizliği kolay olması, emayeyi tencere, tava ve fırın kapları gibi mutfak ürünlerinde tercih edilen bir malzeme yapar. Elektrik ve elektronik sektöründe ise emaye, elektrik motorlarının bobinlerinde, trafolar ve kablo yalıtımlarında kullanılmaktadır. Ayrıca, paslanmaya karşı üstün direnci sayesinde dış mekân yüzeylerinde de sıklıkla tercih edilir. Bunun dışında, sanat ve dekorasyon alanında estetik amaçlarla, tıbbi ekipmanlarda ise dayanıklı yüzeyler sağlamak amacıyla emaye kullanılır. Otomotiv ve havacılık endüstrilerinde de emaye, dayanıklılığı ve koruyucu özellikleri ile önemli bir yer tutar. Emayenin kimyasal direnç, yüksek sıcaklık dayanıklılığı ve şık görünümü, onu pek çok alanda vazgeçilmez kılmaktadır. Görsel 2.1'de, emayenin kullanıldığı bazı ürünler örnek olarak gösterilmiştir. [7]



Şekil 2.1. (a) Emaye kaplı çaydanlık (b) Emayeli ankastre ocak (c) Emaye içeren bakır tel

2.4. Emaye Çeşitleri

Emayeler kullanım alanlarına ve metal yüzeylerin özelliklerine göre birkaç ana başlıkta toplanır. Emayenin çeşitlerine ayrılması ile ilgili tam ve net bir bilgi bulunmamakla birlikte temel olarak birbirine benzer özellikler göstermektedir. Yine de genel olarak seramik emaye, cam emaye, borosilikat emaye, dekoratif emaye, endüstriyel emaye ve çift katlı emayedir.

Seramik emaye, camsı ve seramik bileşenlerin birleşiminden oluşan bir kaplama malzemesidir. Özellikle yüksek sıcaklıklar ve kimyasal etkilerle karşılaşan ortamlarda üstün performans sergiler. Genellikle borosilikat camlar ile harmanlanmış mineral maddeler kullanılarak üretilir. Bu emaye türü, özellikle mutfak gereçleri, fırınlar ve bazı endüstriyel makinelerde tercih edilir. Sağladığı yüksek aşınma direnci ve dayanıklı yapısı, aynı zamanda estetik açıdan da hoş bir görünüm sunar. [8,12]

Cam emaye, cam benzeri bir kaplama malzemesi olup, metal yüzeylere uygulandığında mükemmel bir korozyon direnci ve yüksek ısı dayanıklılığı sağlar. Camın camsı yapısının getirdiği sağlamlık ve dayanıklılıktan faydalanarak, bu emaye türü metal yüzeylere güçlü bir koruma katmanı oluşturur. Cam emaye, genellikle ev eşyaları, otomotiv parçaları ve endüstriyel makineler gibi alanlarda tercih edilir. Bunun yanı sıra, estetik anlamda da parlak ve çeşitli renk seçenekleri sunarak görsel çekicilik kazandırır.

Borosilikat emaye, dayanıklı bir cam türü olan borosilikat camın kullanıldığı özel bir kaplama malzemesidir. Bu emaye türü, özellikle yüksek sıcaklıklar ve agresif kimyasal maddelere karşı üstün direnç gösterdiği için zorlu endüstriyel uygulamalarda tercih edilir. Borosilikat emaye, genellikle kimya tesisleri, endüstriyel fırınlar ve laboratuvar ekipmanları gibi alanlarda kullanılarak, bu tür ortamlarda güvenli ve uzun ömürlü koruma sağlar.

Dekoratif emaye, görsel estetik ve sanatsal değer yaratmak amacıyla kullanılan özel bir kaplama türüdür. Altın, gümüş gibi değerli metaller üzerinde uygulanabilen bu emaye, özellikle takı tasarımı ve sanat objelerinde tercih edilir. Parlak renkler ve özgün desenlerle zenginleştirilen yüzeyler, zarif ve göz alıcı bir görünüm sunar, böylece hem estetik hem de değerli bir dokunuş sağlar. [9]

Endüstriyel emayeler, metal yüzeyleri aşındırıcı ve korozif etkilere karşı korumak için özel olarak geliştirilmiş kaplama malzemeleridir. Çelik ve dökme demir gibi malzemeler üzerine uygulandığında, yüksek sıcaklıklar, kimyasal etkileşimler ve mekanik aşınmalara karşı üstün dayanıklılık sağlar. Bu tür emayeler, genellikle mutfak

eşyaları, beyaz eşyalar ve otomotiv sektörlerinde kullanılmakta olup, ürünlerin ömrünü uzatmak ve performansını artırmak için ideal bir çözüm sunar.

Çift katmanlı emayeler, iki ayrı emaye katmanının birleşiminden oluşan özel kaplamalardır. İlk katman, metal yüzeyin korunmasına odaklanarak dayanıklılık sağlar, ikinci katman ise estetik değer ve mekanik direnç özelliklerini güçlendirir. Bu kombinasyon, özellikle ağır sanayi ve otomotiv endüstrisinde, zorlu koşullara dayanabilen, uzun ömürlü ve yüksek performanslı ürünler elde etmek için tercih edilir. [10,12]

2.4.1. Cam seramik emaye

Cam-seramik kaplamalar, camın yüksek kimyasal direnci ile seramiğin mekanik dayanıklılığını birleştirerek önemli özellikler sunmaktadır. Cam-seramik kaplamalar, özellikle yüksek sıcaklıklara ve aşınmaya karşı dayanıklılığı artırmak amacıyla geliştirilmiştir ve birçok endüstriyel uygulamada tercih edilmektedir.

Bu kaplamalar, metal yüzeylerin korunmasında önemli bir rol oynar. Üretim sürecinde, kontrollü kristalizasyon yoluyla camsı matris içinde kristal fazlar oluşturularak mekanik özellikler iyileştirilir. Kristal yapılar, camın kırılganlığını azaltarak kaplamanın darbe direncini artırır ve termal şoklara karşı daha dayanıklı hale getirir. Bu özellikleri sayesinde cam-seramik kaplamalar, özellikle otomotiv, havacılık, kimya sanayi ve mutfak eşyaları gibi alanlarda yaygın olarak kullanılır. Cam-seramik kaplamaların bir diğer önemli avantajı, yüksek sıcaklık stabilitesi ve kimyasal dayanıklılığıdır. Yüksek sıcaklıklarda dahi yapısal bütünlüğünü koruyabilmesi, bu kaplamaları endüstriyel fırınlar, ısı eşanjörleri ve yüksek sıcaklıkta çalışan makinelerde ideal bir çözüm haline getirmektedir. Ayrıca, bu kaplamalar korozyona karşı dirençli olup, asidik ve bazik ortamlarda kimyasal aşınmaya karşı yüksek koruma sağlar. [11]

Bu kaplamalar geleneksel emaye kaplamalara kıyasla daha yüksek mekanik dayanıklılık, termal stabilite ve kimyasal direnç sunarak birçok sektörde uzun ömürlü bir yüzey koruma çözümü olarak öne çıkmaktadır.

2.5. Emayenin Uygulanması

Emaye kaplama işlemi, metal yüzeylerin kimyasal ve fiziksel dayanımını artırmak amacıyla gerçekleştirilen bir yüzey kaplama yöntemidir. Emaye uygulanırken yüzeyin temizliği, kaplama yönteminin seçimi ve pişirme sıcaklığı gibi faktörler önemli rol oynar.

Emaye kaplama işlemleri, genellikle yaş ve toz kaplama teknikleri kullanılarak gerçekleştirilir.

Yaş yöntem, emaye süspansiyonunun yüzeye püskürtülmesi veya daldırma yoluyla uygulanmasını içerirken, toz yöntemi elektrostatik yükleme prensibine dayalı olarak emaye tozlarının metal yüzeye yapışmasını sağlar. Her iki yöntemin de avantajları ve sınırlamaları bulunmakta olup, uygulama şekli, kaplanacak yüzeyin özelliklerine ve hedeflenen kaplama performansına bağlı olarak değişmektedir. [12]

2.5.1. Elektrostatik toz sprej yöntemi

Elektrostatik toz sprej yöntemi, emaye tozlarının elektrostatik yükleme prensibiyle metal yüzeye yapışmasını sağlayan bir kaplama tekniğidir. Bu yöntemde, toz halindeki emaye parçacıkları, özel bir püskürtme tabancası aracılığıyla negatif veya pozitif yüklenerek elektriksel çekim yoluyla topraklanmış metal yüzeye yapışır.

Elektrostatik toz sprej yönteminin temel avantajları arasında kaplamanın homojen dağılması, yüksek verimlilik ve kaplamanın kontrollü bir şekilde uygulanabilmesi bulunmaktadır. Ayrıca, solvent içermemesi nedeniyle çevre dostu bir yöntem olarak öne çıkmaktadır. Ancak, kaplama kalitesinin optimum seviyeye ulaşması için yüzey hazırlığı, püskürtme parametreleri ve pişirme koşulları gibi faktörlerin dikkatlice kontrol edilmesi gerekmektedir. [12]

3. EMAYENİN DOĞASI

3.1. Emayenin Kristal Yapısı

Emayenin camsı yapısı, Zachariasen'in rastgele ağ modeli ile uyumlu olup, düzensiz bağlanmış oksit bileşenlerinin oluşturduğu amorf bir matris içinde metal yüzeye güçlü bir şekilde tutunarak dayanıklılık ve kimyasal direnç sağlar. Rastgele ağ modeli, 1932 yılında W.H. Zachariasen tarafından önerilmiştir. Zachariasen, camların atomik düzenini açıklamak için kristal yapılardan farklı olarak, düzensiz ve rastgele bir ağ yapısı önererek, camların fiziksel ve kimyasal özelliklerini anlamada önemli bir katkı sağlamıştır. [13]

3.1.1. Rastgele ağ modeli

Zachariasen'in geliştirdiği bu model, camların üç boyutlu bir ağ yapısına sahip olduğunu, ancak bu ağın kristallerdeki gibi düzenli ve periyodik bir yapıya sahip olmadığını öne sürmektedir. Cam yapısındaki atomlar, kristallerde olduğu gibi belirli denge konumları etrafında titreşmekte ve birbirine güçlü kimyasal bağlarla bağlanmaktadır. Ancak, kristallerin sahip olduğu simetri ve periyodiklik özellikleri camlarda bulunmamaktadır. [14]

Kristale benzer enerji içeriğine sahip bir cam yapısının oluşabilmesi için belirli koşulların sağlanması gerekmektedir. Yapılan çalışmalar, cam formunda bulunabilen oksitlerin belirli gruplar altında sınıflandırılabilceğini göstermektedir. Bu kapsamda B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , As_2O_5 , P_2O_3 , As_2O_3 , Sb_2O_3 , V_2O_5 , Sb_2O_5 , Cb_2O_6 , Ta_2O_6 gibi oksitlerin camsı yapı oluşturabileceği belirlenmiştir. Ayrıca, BeF_2 'nin cam formunda üretilebilen tek florür olduğu sonucuna varılmıştır.

Cam yapılarının kimyasal bileşimi $AmBnO$ formülü ile ifade edilebilir. Burada:

- B, cam oluşumunda rol oynayan temel katyonları (B^{3+} , Si^{4+} , Ge^{4+} , As^{5+} , As^{3+} , P^{3+} , Sb^{3+} , V^{5+} , Sb^{5+} , Cb^{5+} , Ta^{6+} , Al^{3+}) temsil etmektedir.
- A, cam matrisinde yer alan diğer katyonları göstermektedir.
- m ve n, oksijen başına düşen A ve B katyonlarının oranlarını ifade etmektedir.

Araştırmalar, camların optimum fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olması için n değerinin yaklaşık 0.5 olması gerektiğini ortaya koymaktadır. Ayrıca, A grubundaki katyonların düşük yüklü ve büyük iyon yarıçapına sahip olması, camın dayanıklılığı ve yapısal bütünlüğü açısından kritik öneme sahiptir. [14, 15]

Bu kimyasal kompozisyon ile ilgili belirlenen kriterler, deneysel bulgularla tamamen uyumlu olup, camların yapısal ve fiziksel özelliklerinin anlaşılmasına önemli katkılar sunmaktadır.

Alkali silikatlar ve alkali oksitler, camın yapısına dahil edildiğinde cam oluşumuna katkıda bulunur. Örneğin, sodyum iyonları rastgele yerleşerek yapının yük dengesini sağlar. Alkali oksitler (Na_2O , K_2O , Li_2O , CaO , MgO ve PbO), cam yapısını değiştiren ekstra oksijen iyonları ekler. Bu yüzden yapı modifiye edicileri olarak adlandırılırlar. Modifiye edici oranı arttıkça oksijen/silisyum oranı yükselir ve tek bağlı oksijen atomları (NBO) oluşarak üç boyutlu yapının kırılmasına yol açar. Bunun sonucunda, camın ergime ve çalışma sıcaklığı azalır, viskozite düşer ve kristalizasyon süreci kolaylaşır. Silika ağının nasıl modifiye edildiğini, oksijen/silisyum oranının arttığını ve non-bridging oksijen (NBO) oluşumunu betimlemektedir. Ekstra eklenen oksijen, non-bridging oksijen (NBO) oluşumuna yol açar. [14,16]

3.1.1.1. Emaye mikroyapısı ile modelin ilişkisi

Emaye kaplamaların düzensiz (amorf) atomik yapısı sebebiyle geleneksel kristal modeli ile açıklanamayacağı için Zachariasen'in rastgele ağ modeli ile açıklanmaktadır. Bu modelin temel prensibi atomların belirli yönelimler yerine belirli bir olasılık dağılımına göre dizildiğini varsayması olmasından dolayı kaplamanın esneklik ve dayanıklılık gibi özelliklerini etkilemektedir. [14]

Emaye kaplamaların ısıtılma sırasında farklı genleşme katsayıları nedeniyle mikro çatlaklar geliştirebilmektedir. Bu çatlakların oluşumu ve ilerleyişi, model yardımıyla simüle edilerek kaplamanın zayıf noktaları belirlenebilir. Böylece daha dayanıklı formülasyonlar geliştirilebilir. Ayrıca rastgele ağ modeli, stres dağılımının nasıl gerçekleştiğini analiz etmeye de yardımcı olur çünkü emaye kaplamaların termal şok dayanımı, sıcaklık değişimlerine karşı nasıl tepki verdiğiyle ilişkilidir. Bu model ile ısıtılma gerilmelerin nerede yoğunlaştığını tahmin ederek, kaplamanın çatlama riskini önceden belirlemek mümkündür. Bir de bu model ile örneğin, belirli bir silikat oranının yapıyı nasıl değiştirdiği veya pişirme sıcaklığının malzemenin gözenekliliğini nasıl etkilediği gibi sorulara yanıt aranabilir. [17,18]

3.2. Katyonların Cam Yapısındaki Roller

Cam yapısında katyonların görevleri ve katyon alan mukavemeti (Cation Field Strength- CFS) kavramı, camın yapısal özelliklerini anlamak konusunda yol gösterici olmuştur. Cam yapısındaki katyonlar genellikle 3 ana gruba ayrılır. Ağ oluşturunucular, ağ modifiye ediciler ve ara katyonlardır. Ağ oluşturunucu katyonlar; camın üç boyutlu iskelet yapısını oluşturarak ağın temel bileşenlerini meydana getirir. Örneğin, silisyum (Si^{4+}) katyonları, dört oksijen (O^{2-}) anyonu ile tetrahedral bir düzen içinde bağlanarak silika (SiO_2) ağını oluşturur. Bu yapı, camın mekanik dayanımını ve kimyasal direncini doğrudan etkileyen kritik bir unsurdur. Ağ modifiye edicilerden olan sodyum (Na^+), potasyum (K^+) ve kalsiyum (Ca^{2+}) gibi katyonlar, camın ergime sıcaklığını düşürerek işlenebilirliğini artırmak amacıyla yapıya dahil edilir. Bu iyonlar, silika ağındaki oksijen bağlarını zayıflatarak ağın bütünlüğünü kısmen bozabilir ve böylece camın viskozitesini azaltırlar. Örneğin, Na_2O ilavesi, Si-O bağlarını kırarak köprülenmemiş oksijen (NBO) oluşumuna yol açar ve Na^+ iyonları bu bölgelerde konumlanarak yapının elektriksel dengesini sağlar. Ara katyonlarda, alüminyum (Al^{3+}), titanyum (Ti^{4+}) ve zirkonyum (Zr^{4+}) gibi katyonlar, tek başlarına cam yapısı oluşturmazlar da mevcut cam ağını stabilize edebilir veya bozabilirler. Bu iyonlar, camın kimyasal direncini ve termal dayanıklılığını doğrudan etkileyerek yapının genel özelliklerinde belirleyici bir rol oynar. [19,20]

3.2.1. Katyon alan mukavemeti (CFS)

Katyonların cam yapısındaki rolleri ve katyon alan mukavemeti, camın fiziksel ve kimyasal özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Ağ oluşturunucular, camın temel yapısını inşa ederken, ağ modifiye ediciler bu yapıyı modifiye ederek camın istenilen özelliklere sahip olmasını sağlarlar. Bu süreçte, cam yapısındaki katyonların etkisi yalnızca türlerine değil, aynı zamanda oksijen anyonlarıyla olan etkileşimlerinin gücüne de bağlıdır. Katyonların elektriksel yükü (valans) ve iyonik yarıçapı, camın yapısal kararlılığı, ergime sıcaklığı ve kimyasal dayanımı gibi özellikleri belirlemede önemli rol oynar. Bu etkileşimi niceliksel olarak değerlendirmek için katyon alan mukavemeti (Cation Field Strength- CFS) kavramı kullanılır. CFS, bir katyonun oksijen anyonlarına uyguladığı bağlanma kuvvetini ifade eden temel bir parametredir ve aşağıdaki formülle hesaplanır.

$$\text{CFS} = \text{Valans (q)} / \text{İyonik Yarıçapın Karesi (r}^2\text{)} \quad (3.1)$$

Burada, valans (q) katyonun elektriksel yükünü, iyonik yarıçap (r) ise katyonun boyutunu temsil etmektedir. CFS değeri, katyonun oksijen anyonlarıyla olan bağının kuvvetini göstermektedir. [21]

Yüksek CFS değerine sahip katyonlar (örneğin, Si^{4+}) küçük iyonik yarıçapa ve yüksek valansa sahiptirler, bu da güçlü kovalent bağlar oluşturmalarına olanak tanır. Bu nedenle, ağ oluşturuıcı olarak davranarak camın üç boyutlu yapısını inşa ederler.

Düşük CFS değerine sahip katyonlar (örneğin, Na^+) daha büyük iyonik yarıçapa ve daha düşük valansa sahiptirler, bu da daha zayıf bağlar oluşturmalarına neden olur. Bu nedenle, ağ modifiye edici olarak davranarak cam yapısını bozabilir ve camın ergime sıcaklığını düşürerek işlenebilirliğini artırır. [22]

3.3. Emayenin Bağlanma Prensibi

Cam seramik emayeler, metal yüzeylere uygulanan emaye kaplamalar olup, metal ve seramik arasındaki yapışma özelliklerinin farklılıkları göz önünde bulundurulduğunda, bu etkileşimin dikkate alınması gereken önemli bir faktör olduğu ortaya çıkar. Seramik kaplama, sadece estetik ve koruyucu bir işlev görmekle kalmamalı, aynı zamanda metal yüzeyle güçlü bir bağ kurmalıdır. Bu bağın sağlanabilmesi için, cam emaye kaplamaları üzerinde yapılan çalışmalarda, emaye ile metal arasındaki etkileşimin anlaşılması ve sağlam bir yapışma için gereken koşulların doğru bir şekilde belirlenmesi kritik öneme sahiptir. [23]

Beklenen performans emayenin altındaki metal ile sağlam bir şekilde bağlı olması ve bu bağın kullanım sırasında devam etmesini sağlamaktır. Kaplamadaki termal gerilmeler, emayenin termal genleşme katsayısının alt tabakayla uyumlu hale getirilerek kontrol edilmelidir. Genel olarak, emaye cam gibi sıkıştırma altında en dayanıklı olduğundan, metal alt tabakaya kıyasla termal genleşmesinin biraz daha düşük olması gerektiği için, bu durum çatlama veya kopmayı önler. Çelik alt tabakalarda güçlü bir yapışma sağlayan çeşitli mekanizmalar bulunmaktadır. Sıvı emayenin metal yüzeyindeki topografik özelliklere nüfuz etmesi, mekanik bağlanmayı sağlar, ancak kimyasal bağlanma, kalıcı bir yapışma için temel rol oynar.

Tomsia ve Pask'ın yaptığı çalışmada, kimyasal bağlanmanın metalin metalik yapısından camın kovalent yapısına geçişi gerektirdiği gözlemlenmiştir; bu süreç, kimyasal dengeyi ve elektronik sürekliliği koruyarak gerçekleşir. Bu geçiş, düşük değerlikli oksidin sıvı cam tarafından tamamen çözülmesiyle sağlanır; ya da yüzeyde

yalnızca tek bir oksit katmanı kalır ve çelik-emaye bağı tek bir faz aracılığıyla oluşur. [24]

Kaplamanın bileşimi, homojen ve viskoz bir cam yapısı oluşturacak şekilde uygun bir sıcaklıkta eritilmelidir. Bu sıcaklık, kaplamanın düzgün bir şekilde oluşmasını sağlamalı ve alt yüzeye zarar vermemelidir. Erime süreci sırasında ve sonrasında, kaplama alt yüzeye kimyasal reaksiyona girerek bir ara yapışma tabakası oluşturmaktadır. Bu reaksiyonu desteklemek için yapışkan oksitler eklenebilir, ancak doğru miktarın belirlenmesi kritik öneme sahiptir; çok az eklemek kaplamanın alt yüzeyden düşmesine neden olabilir, fazla eklemek ise kaplama veya alt yüzeyde hasara yol açabilir. [25]

Emaye işlemi, yapışma sürecinin temelleri üzerinde şekillenir ve termal genleşme özelliklerinin de göz önünde bulundurulması gerekir. Kaplama ve alt yüzeyin soğuma sırasında tamamen temas halinde kalması sağlanmalıdır. Eğer kaplama ve alt yüzeyin genleşme katsayıları yeterince uyumlu değilse, bu durum gerilme ve çatlamaya yol açabilir. İdeal olarak, kaplama ve alt yüzeyin genleşme katsayıları birbirine yakın olmalı, ancak tam olarak aynı olmamalıdır. [25]

3.3.1. Adhezyon mekanizması

Emaye kaplamanın temel amacı, emaye ile metal arasında güçlü bir yapışma sağlamaktır. Bunu gerçekleştirebilmek için, iki malzeme arasında sürekli bir elektronik yapı kurmak ya da kimyasal bir bağ oluşturmak gereklidir. Bu sürekli yapı, emaye kaplaması ile metal alt yüzeyi arasındaki bağlantının, metal oksit ile ıslatılmasıyla elde edilir ve böylece oksit benzeri bir geçiş tabakası ortaya çıkar. Demir yüzeylerde bu oksit genellikle demir oksit (FeO) olarak oluşur. [26] Oluşan bu bağlar Şekil 3.1’de şematik olarak gösterilmiştir.

Kimyasal veya oksit tabakası teorisine göre, bu kimyasal reaksiyonlar arayüzü değiştirerek metal ile seramik arasında bir geçiş bölgesi meydana getirir. Bu reaksiyonlar, çözünme, redoks reaksiyonları, arayüzey difüzyonu ve çökelme gibi çeşitli süreçleri kapsar. Bu teori, kimyasal bağın, metal fazının en düşük oksit değerlik seviyesine ulaşmasıyla oluştuğunu savunur. Metal oksit tabakası arayüzde oluşup, çevresindeki camı ıslatmaya başladığında, cam ile metal arasında güçlü bir bağ oluşur. [26]

elde etmek için en az %7,5 wt% silika eklemesi gerektiği anlamına gelmektedir. %7,5 wt% silika içeren örnekler bir azalma gösterirken, %10,0 wt% silika eklemesi, emaye yüzeyinde uniform olarak oluşan kristalit ağı nedeniyle elektriksel iletkenlik ve dielektrik permitivitede yavaş bir artış göstermiştir. Bu sonuçlar, korozyon testiyle mükemmel bir uyum göstermiştir ve %7,5 wt% silika eklemesinin, yeterli emaye yapışması ve iyi korozyon direnci elde etmek için yeterli olduğu sonucuna varılmasına yol açmıştır. [28]

Andrews ve arkadaşlarının yaptığı ‘Porcelain (vitreous) Enamels and Industrial Enamelling Processes’ adlı çalışma da çoğu korozyon direnci ve aslında yüzeyin diğer özelliklerinin, çoğunlukla ham madde friti bileşimi tarafından belirlendiğini ortaya koymaktadır. Bu çalışmalarında emaye yapısındaki her bir ham maddenin işleviyle ilgili tam bir açıklama getirmişlerdir. Bu yazarlara göre buradaki ham karışım, kaplamanın büyük kısmını oluşturur ve aşağıdaki tabloda (Tablo 3.1) gösterildiği gibi altı farklı gruba ayrılabilir. Çalışma adımı olarak seçilen farklı fritler toz halinde öğütüldükten sonra 1100-1450 °C arasında eritilmektedir. Daha sonra eritilen karışım frit veya toz halinde metal yüzeye uygulanır. [29]

Tablo 3.1. Emaye yapısındaki ham maddelerin işlevleri

Elektrolitler	Boraks, Soda Külü, Magnezyum Karbonat, Magnezyum Sülfat, Sodyum Nitrit ve Sodyum Alüminat	Porselenin bileşenlerini askıya alır ve uygun reolojiyi üretir. Boraks, sodyum nitrat, potasyum karbonat ve magnezyum karbonat kaplama karışımını koyulaştırır.
Alevlendiriciler	Boraks, Soda Külü, Soda Nitrit, Fluorspar, Kriolit, Beyaz Kireç, Baryum Karbonat, Magnezyum Karbonat, Litarj, Kırmızı Kurşun ve Çinko Oksit	Erime noktasını ve pişirme sıcaklığını düşürür. Termal genleşme katsayısını artırır.
Yüzer (Suspansiyon) Ajanları	Kil, Gum Tragacanth, Gum Arap, Amonyum Aljinat, Bentonit ve Koloidal Silika	Partiküllerin çökelme hızını artırarak viskoziteyi artırır.
Renkler	Kobalt Oksit, Bakır Oksit, Demir Oksit ve Nikel Oksit	Kaplanmış yüzeylere görsel ve dokusal bitişler yaratmaya katkıda bulunur.

Tablo 3.1. (Devam) Emaye yapısındaki ham maddelerin işlevleri

Opaklaştırıcılar	Titanyum Oksit, Kalay Oksit, Antimon Oksit, Zirkonyum Oksit ve Sodyum Antimonat	Yüksek sıcaklık dayanımı, kimyasal direncin artırılmasına ve aşındırmaya karşı direnç sağlar.
Refrakterler	Kuars, Feldspat ve Kil	Amorf yapıyı sağlar ve bu nedenle mekanik dayanıklılığı artırır. Genleşme katsayısını düşürür, sıcaklık, kimyasallar ve aşındırmaya karşı direnci artırır.

3.4.1. Demir ve demirdışı alaşımlarda emayeleme işlemi

3.4.1.1. Demir alaşımları

Dökme demirler de sac çelik malzemelerin ve dökme demirin üzerine uygulama için emaye işlemi, bir alkali-metal alüminoborosilikattır ve silika, titanya, feldspat, Çin kili vb. refrakter malzemelerin 1100°C ile 1450°C arasındaki sıcaklıklarda eritilerek hazırlanmasıyla oluşur. Bu ergime olayı, boraks, sodyum silikoflorür ve lityum, sodyum ve potasyumun nitratları ve karbonatları gibi alevlendiricilerle desteklenir.

A Conde ve JJ de Damborenea kişilerin yaptığı ‘Vitreous Enamel Kaplamalarının Bozulması’ isimli çalışmada dökme demir üzerine emaye kaplama konusu işlenmiştir. Fritler her uygulama için özel olarak hazırlanmış ve bu sayede istenilen özellikler maksimum düzeyde elde edilmiştir. Dökme demir emayeleme işlemi için gri dökme demir kullanılmıştır. Bileşenleri ortalama olarak aşağıdaki gibidir; [30]

- Toplam C; 3.25–3.60%
- Grafitik C; 2.80–3.20%
- Si; 2.25–3.00%
- Mn; 0.45–0.65%
- P; 0.60–0.95%
- S; 0.05–0.10%

Frit, refrakter ve/veya inorganik pigmentler ile %0,3–0.4 silikon eklenerek öğütülmüştür. Silikonun buradaki işlevi, öğütülen fritin elektriksel özelliklerini sağlamak ve böylece tozun metal yüzeye verimli bir şekilde uygulanmasını desteklemektir. Daha

sonrasında frit, su, koloidal kil, opaklaştırıcılar, renkli oksitler, refrakterler ve çeşitli elektrolitlerle birlikte top dövme makinesinde öğütülmüştür.

Çelik üzerine emaye kaplamaları için soğuk haddelenmiş yumuşak çelik ve dekarbürize çelik kullanılmaktadır. Soğuk haddelenmiş çelik üzerine genellikle kobalt ve nikel içeren emaye kaplanmaktadır fakar yeni Reach yönetmeliği sebebiyle, Avrupa'da NiO, final ürünlerin %0,1'den fazla NiO içeriyorsa kanserojen olarak etiketlenmesi gerektiğinden, emaye temel kaplamalarında daha az kullanılmaktadır. [31]

Dekarbürize çelik, karbon içeriği yaklaşık %0.005'e düşürülmüş, kontrollü bir atmosferde ısıtıl işlem görmüş yumuşak çeliktir. Beyaz veya renkli emaye, doğrudan sac çeliğe temel kaplama katmanı olmadan uygulanabilir. Genellikle, emaye uygulaması için, kapsamlı bir şekilde yağ giderme, asidik cila ve nötralizasyon gibi bir dizi işlem ile hazırlanır.

Çelik üzerine uygulanmış emaye kaplamada gördüğümüz baloncuk ve/veya balık pulcuğu gibi kusurlar çeliğin karbon içeriği ile kontrol altına alınabilmektedir. Bu tarz kusurlar karbon ve demirin su ve oksit ile emaye fritindeki reaksiyonlarından kaynaklanır. Pişirme süreci sırasında CO₂, CO, H₂O ve H₂ gazları salınarak baloncuk ve balık pulculuğu gibi kusurlara yol açar.[32]

Örneğin aşağıdaki reaksiyonlarda, demir ve karbonun su buharı ile fritte oksidasyon reaksiyonları sonucunda 540°C'den daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir.



Her iki reaksiyonun sonucu olarak üretilen hidrojen, östenit matrisinde çözünür ve ardından çelik, östenitten ferrite faz dönüşümü geçirdiğinde, feritteki çözünürlüğünün azalması nedeniyle çelikten dışarı atılır. Bu biriken hidrojen; emaye-çelik ara yüzeyindeki uyguladığı basınç emayenin ayrılmasına (yani balık pulculuğuna) neden olur.

Çelikten karbonun uzaklaştırılması ferrit oluşumunu destekler ve reaksiyon (3)'de hidrojen oluşumunu azaltır, bu da yüksek sıcaklıklarda hidrojenin çözünürlüğünü düşürür. Öte yandan, reaksiyon (2) pişirme süreci sırasında daha önemli hale gelir ve bu reaksiyon, ara yüzeyde FeO oluşumuna katkıda bulunur.

Düşük karbonlu çeliklerde, balık pulculuğuna duyarlılığın azalması, ara yüzeyde FeO bulunması ve ara yüzeyde veya yakınında daha büyük baloncukların varlığıyla ilişkilidir.

3.4.1.2. Demir dışı alaşımlar

Alüminyum alaşımları için geleneksel emayeleme işlemi, fritin 800°C – 900 °C’de eritilmesini gerektirir, ancak bu yüksek sıcaklıklar alüminyum alaşımları için uygun değildir. Yeni nesil emayeleme yönteminde, daha düşük erime sıcaklığına sahip fritlerin geliştirilmesi sayesinde, alüminyum alaşımlarında 550 °C gibi daha düşük sıcaklıklarda emayeleme işlemi gerçekleştirilebilmektedir. Bu doğrultuda birçok farklı kompozisyon geliştirilmiştir.

İlk dönemlerde alüminyum için kullanılan emayeler, düşük dayanıklılığa sahip ve kullanımı zor olan kurşun ya da kurşun-kadmiyum fritlerden oluşuyordu. Ancak zamanla, özellikle fırınların iç yapısında insan sağlığına zarar verebileceği tespit edilen kadmiyumun ortadan kaldırılması ve kurşun içeriğinin azaltılması yönünde adımlar atıldı. Bunun sonucunda, alüminyum emayeleme endüstrisi için tamamen yeni frit, katkı maddesi ve pigment seçenekleri geliştirilmiş ve nihayetinde kurşun, vanadyum pentoksit ile değiştirilerek "Alumailss" adı verilen yeni bir frit jenerasyonu ortaya çıkmıştır. [33]

Saad ve arkadaşları ‘Fluoride enamels for aluminium. Journal of Non-Crystalline Solids’ adlı çalışmasın da alüminyum alaşımlarının kimyasal bileşimlerine ve termomekanik işleme bağlı olarak farklı mekanik özelliklere sahip olabileceği ve emaye/alüminyum arayüzeyinde bir yapışma reaksiyon olabileceği konusunu ele almıştır. Bu yazarlar, bazı alüminyum alaşımlarının ve saf alüminyumun florlu bazlı emayelerle kaplanma sürecini incelemişlerdir. Onlara göre, alüminyum alaşımlarının yüzey oksitlerinin erimesi, metal ve florozirkonat camı arasında bir ara katman oluşmasına yol açarak çok güçlü bir bağlanma sağlar. Bir de kimyasal bileşimin ve hatta kirleticilerin varlığının bu reaksiyondaki rolünü gözlemlemiş ve kimyasal bağlanmanın alaşımın bileşimi tarafından güçlü bir şekilde etkilendiğini belirtmişlerdir. [34]

Emayelerin alüminyum alaşımlarına yapışma mekanizması birkaç adımda ilerlemektedir. Sırasıyla alt tabakanın yüzeysel alkali çözünmesi, yüzey ön işlemesi ve emaye karışımının uygulanması sırasında; hidroksitlerin parçalanması ve hidroksitlerin ve alaşım elemanlarının oksidasyonu ile camın erimiş haline metal alaşımının korozyon yoluyla çözünmesi olaylarını kapsar. Alaşım elementlerinin rolü bu mekanizmalar için önem arz etmektedir. Compagnoni ve arkadaşlarının Tablo 3.2’de, farklı elemanların rolü toplanmıştır. Bazı elementler emayenin yapışmasını artırırken, diğer bazı önemli elementler ise yapışmayı olumsuz yönde etkiler. [35]

Tablo 3.2 Alüminyum alaşımlarındaki elementlerin emaye bağlanmasındaki rolleri

1a	2a	3a	4a	5a	6a	7a	8			1b	2b	3b	4b	5b	7b	0
H																He
Li	Be											B	C	N	O	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	Rn
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U											

* Emaye direncine pozitif etki eden elementler
* Emaye direncine etki etmeyen elementler
* Emaye direncine negatif etki eden elementler

Magnezyum, mekanik özellikleri iyileştirdiği için birçok alaşımda bulunur, hatta küçük miktarlarda eklenmesi bile bu etkiyi sağlar. Ancak magnezyum, yüzey reaksiyonlarını engelleyerek emaye ile alaşım arasındaki bağlanmayı zayıflatır ve farklı emaye türleri ile uygulama yöntemlerinde yapışmayı olumsuz etkiler. Bununla birlikte, magnezyum belirli miktarlarda silisyum ile bir arada bulunduğu, örneğin 6082 alüminyum alaşımında (%0,6–1.2 Mg ve %0,7–1.3 Si), yapışma üzerinde olumsuz bir etki yaratmaz. Bunun nedeni, magnezyumun Mg_2Si bileşiğini oluşturması ve bu bileşiğin göç etmesinin engellenmesidir.

Deyrup ve arkadaşları, kromatasyon, kaplama, anodizasyon, çift katmanlı emaye sistemi uygulamak veya Mg'nin göçünü engellemek için uyumlu elementler eklemenin, alüminyum alaşımlarında emaye bağlanmasını iyileştirmek için bildirdikleri bazı yüzey işlemlerindendir. Elementlerin emaye yapışma mekanizmasını nasıl etkilediği hakkında pek bilgi bulunmadığı için alüminyum alaşımlarında emaye kullanımı yıllarca düşük Mg içeriğine sahip alüminyum alaşımları (100 ppm'den az) ve 4006 alaşımları ile sınırlı kalmış veya önceden işlenmiş alüminyum alaşımlarında kullanılmıştır. [36]

Compagnoni ve arkadaşları, emayenin alaşıma karşı oksidasyon gücünü artırarak, emaye/alüminyum alaşımı arayüzeyinde oksidasyon-reduksiyon reaksiyonunun kontrol edilmesine ve nihayetinde fazların oluşumuna odaklanmışlardır. Bu yaklaşımın amacı, difüze olmuş magnezyumu tamamen oksitleyebilen ve ardından çözerek emayenin yapışmasını artırabilen yeni bir sistem geliştirmektir. Bu çalışma da metal/emaye arayüzeyindeki redoks reaksiyonlarını, eritme sırasında belirli fritlere çeşitli oksitler ekleyerek kontrol etmişlerdir ve böylece kromatasyon olmadan, magnezyum içeren alüminyum alaşımlarının (6061, 6082, 3004, 5005, 5555 gibi) emayelenmesini mümkün kılmışlardır. [35]

3.4.2. Gelişmiş alaşımlar nikel süper alaşımları ve titanyum alaşımları

Gelişmiş teknolojik malzemelerin kullanılmasıyla birlikte, değişken koşullara dayanabilen yenilikçi kaplamalara ihtiyaç duyulmaktadır. Son on yılda süperalaşımlar ve titanyum alaşımları için yeni uygulamalar geliştirilmiştir. Bu bağlamda yüksek sıcaklık alaşımlarının baz metal ile yapışma, aşınma ve oksidasyon direnci konusu öne çıkmaktadır.

Ni-süper alaşımları, oksidasyon direnci özelliği ile öne çıkan, yüksek sıcaklık uygulamaları için geliştirilmiş olup, yüksek sıcaklıklarda yük koşullarına dayanabilme yeteneğine sahiptir. Seramik frit emayelerin, özellikle uçak sanayi uygulamaları için özel alaşımlar üzerine ilk uygulamaları, Miller ve arkadaşları tarafından derinlemesine işlenmiştir. [37] 1947'de, Ulusal Havacılık Danışma Komitesinin araştırmacıları, yüksek sıcaklıklar için türbinlerde kullanılan alaşımların, özellikle de kanatçıklarının ömrünü uzatmak amacıyla farklı emaye seramik kaplamalar geliştirmiştir.

Titanyum ve alaşımları, mukavemet-ağırlık oranı faydası, yüksek korozyon direnci ve iyi biyouyumluluğu nedeniyle teknolojik uygulamalar için uygun bir malzeme olarak gözükmektedir. Nikel alaşımlarına nazaran olumsuz yönü, kötü oksidasyon ve aşınma davranışdır. Titanyumun emayelenmesi hakkında 2000'lerin başına kadar neredeyse hiç literatür bulunmamaktadır. Ancak, eski Sovyetler Birliği ülkelerindeki araştırmacıların, yeni kompozisyonlar arayışında ve hatta refrakter alaşımları korumak için oldukça aktif oldukları dikkatle belirtilmelidir. [38]

4. EMAYE KAPLAMALARININ KOROZYONU ETKİLEYEN ÖZELLİKLERİ

4.1. Mekanik Özellikler

Mekanik özellikler, yüzey sertliği, çizilme ve aşınma direnci, yapışma, kopma, çatlama ve darbe direnci gibi unsurları kapsamaktadır. Bu özelliklerin tümü, cam emaye katmanı ile metal arasındaki yapışmanın güçlü ve sürekli olmasına bağlıdır. Bunun yanında soğuma sırasında veya bekleme sonrasında camda ve arayüzde oluşan gerilmeler de göz önünde bulundurulmalıdır.

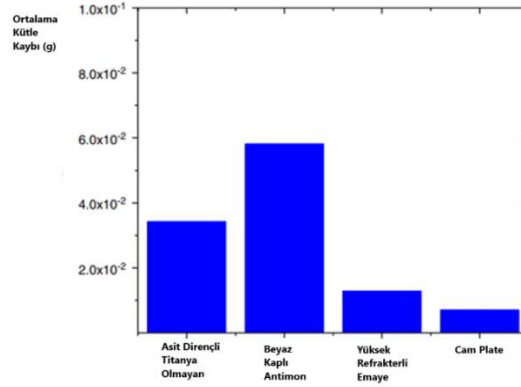
Mekanik testler açısından değerlendirildiğinde, emayenin yapışma direncini nicel olarak ölçebilecek tek bir test bulunmamaktadır ve bu testlerin çoğu yıkıcı testlerdir. Sac demir üzerinde yapışma testi yaparken, en yaygın kullanılan yöntemlerde, kaplanmış metal bükme, burkulma, çekme veya düşen bir ağırlıkla darbe uygulayarak deforme edilir. En kötü senaryoda, emaye metalden çıkarak parlak ve cilalı bir yüzey bırakır, ancak diğer tüm durumlarda koyu renkli bir kaplama kalır ve kırılmış emaye parçaları, farklı derecelerde yapışmış olur. Dökme demir emayelemede metalin deforme edilmesi mümkün olmadığından, yapışmanın değerlendirilmesi emaye yüzeyine ağırlık bırakılarak ve çatlaklar incelenerek yapılır. Yanıltıcı sonuçlar elde edilebilir çünkü genellikle daha kalın emaye kaplamalarının daha iyi yapıştığı ve darbeye karşı dirençli olduğu gözlemlense de aslında durum tam tersidir. Bağlantı yeterli olduğu sürece, bu test emayenin dayanıklılığının bir göstergesini sağlar.

Andrews'a göre, tipik bir sac demir astarının çekme dayanımı yaklaşık 10 kg/mm²'dir. Ancak, küçük kesitlerde camın çekme dayanımı artar ve örneğin cam elyafında olduğu gibi ince iplikler oldukça güçlüdür. Sıkıştırma altındaki emayeler, aynı kalınlıktaki gerilim altındaki emayelerden 15-20 kat daha güçlüdür. [39]

Emaye yüzeyindeki sertlik kullanım yerlerinden dolayı yüzeysel ve yüzey altı sertliği oldukça önemlidir. Mohs skalasına göre, çoğu emaye modeli 6'ya kadar bir sertliğe sahip olmalıdır. Emayelerin morfolojisi sebebiyle, yüksek sertliğine rağmen, darbe, aşınma ve aşındırma direnci nominalde değildir. Yüzey aşındırması, cam benzeri yüzey tabakasının kaybına neden olur ve bu hasar, malzemenin deformasyonu veya malzeme kaybı yoluyla gerçekleşebilir.

Pedder ve arkadaşları yaptığı çalışmada, farklı emaye türleri için göreceli ağırlık kaybı rakamlarını belirtmiştir. Bu yapılan 'Wear and tear enamelled surfaces' adlı çalışmada aşağıdaki şekilde görüleceği gibi aşındırıcı ya da aşınma hasarı nedeniyle meydana gelen kütle kaybının doğrudan bir sonucu, emayenin içsel gözenekliliğinin

açılması olduğunu ortaya koymuşlardır bu da kimyasal dirençlerini ve dayanıklılıklarını düşürdüğü kanıtlanmıştır. Genel bir kural olarak, emayede beliren yuvarlakların adeti, ya da boyutları arttıkça, aşındırma direncinin düştüğü söylenebilir. Bu nedenle, aşınma direncini artırmak için gözenekliliğin ortadan kaldırılması istenebilir.[40]



Şekil 4.1. Farklı emayelerin aşınma dirençlerinin karşılaştırılması

Rossi ve arkadaşları, aşınma direncinin frit bileşimini değiştirerek veya değirmen katkı maddeleri ekleyerek iyileştirilebileceğini savunmuşlardır. Çalışmaların da yaklaşık %6-10 ağırlık oranında katkı maddelerinin, %50 ağırlık SiO₂, %15 B₂O₃, %10 Na₂O, %8 K₂O, %3 Li₂O içeren tipik bir alkali-borosilikat emayenin aşınma direncini artırdığını gözlemlemişlerdir. Katkı maddesinin artırılması, aşınma direncinde yalnızca küçük iyileştirmelere yol açmış ya da bazı durumlarda, örneğin zirkonyum silikat katkıları gibi, aşınma direncinde olumsuz etkilere neden olmuştur, çünkü daha yüksek erime sıcaklıkları, parçacıkların cam maddede tamamen çözünmemesine yol açmıştır. [41]

4.2. Termal Özellikler ve Oksidasyona Karşı Direnç

Isı direnci, termal özellikler arasında yer alır ve emayenin altındaki metali uzun süreli ısı etkilerden koruma kapasitesinin yanı sıra, ani sıcaklık değişimlerine karşı kaplamada herhangi bir arıza meydana gelmeden direnç gösterme yeteneğini de içerir. Bu termal özellikler, emaye ile metalin termal genleşme katsayısının uyumu, yapışma kalitesi, emaye tabakasının kalınlığı ve uygulama şeklinin geometrisi ile doğrudan ilişkilidir. Ayrıca termal şok direnci sayesinde 600 °C'ye kadar ve hatta daha yüksek sıcaklıklarda çalışılabilmektedir.

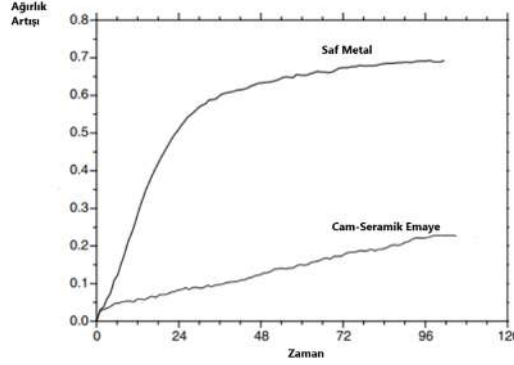
Oksidasyon, bileşenlerin yapısal malzemelerinin performansını ve dayanıklılığını olumsuz etkiler. Zorlu koşullarda çalışabilen çeşitli metaller ve alaşımlar geliştirilmiş olsa da hızlı teknolojik ilerlemeler, yüksek özgül mukavemet, korozyon, yorulma ve oksidasyona karşı dayanıklılık sergileyen yapısal malzemelere duyulan ihtiyaç artmaktadır.

Garrett ve Gytogak tarafından yapılan emayelenmiş süperalaşımlar üzerine yapılan bir çalışmada türbin kanatları için kullanılan iki Ni-süperalaşımını, SiO, BaO₂, B₂O₃, CaO, ZnO ve BeO karışımı frit ile Cr₂O₃ eklemeleriyle kaplamışlardır. Kaplanan numuneler, 815°C'de ardışık 20 dakikalık döngülerden oluşan servis işlemleri simüle edilerek test edildi. Emaye kaplamalar, her iki alaşım için de iyi bir yapışma gösterdiği görülmüştür. Ayrıca, kaplama, kanat alaşımlarının yüksek sıcaklık korozyonunu engellediği ispatlanmıştır. Ancak yazarlar, emaye kaplamaların türbin kanatlarının korozyonunu engellemede etkili olduğunu belirtmekle birlikte, gereken yüksek pişirme sıcaklıklarının (1000°C'ye kadar) alaşımların mekanik özelliklerini olumsuz etkileyebileceğini ve bunun emaye kaplama sonrasında ısıtılma işlem yapılmasını zorunlu kılacağını ifade etmişlerdir. [42]

Van Roode ve Hsu, yaptığı bir çalışma da zirkonya rekristalize frit ve zirkonya milinden oluşan bir emaye ile kaplanmış yakıt enjektörü uçlarını incelemişlerdir. İlk test olarak kaplanmış örnekler, 1149°C'den oda sıcaklığına kadar çevrimsel korozyon testine maruz bırakılmıştır. İkinci test olarak 982 °C'de örnekler 1 mg/cm² tuz karışımı (%95 Na₂SO₄ – %5 NaCl) ile kaplanmış ve 24 saatlik birkaç döngü tamamlanmıştır. Test sonucunda çevrimsel korozyon testinde kromun substrattan cam matrise (Cr₂O₃ olarak) göç etmesi nedeniyle kaplama kalınlığının arttığını, bu test sırasında belirli stabilize edici fazını kaybettiğini bildirmişlerdir. %95 Na₂SO₄ – %5 NaCl içeren çevrimsel korozyon testinde, kaplama, oksidasyon-korozyon testi sırasında bozulmadan kalan, substrat arayüzünde sürekli koruyucu bir tabaka geliştirdiği gözlemlenmiştir. [44]

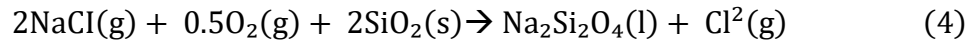
Datta ve Das, 'A new high temperature resistant glass-ceramic coating for gas turbine engine components' adlı bültende yüksek sıcaklık ve aşındırma direncine sahip bir cam-seramik emaye kaplama geliştirdiklerini açıklamışlardır. Bu çalışma da MgO–Al₂O₃–TiO₂ ve ZnO–Al₂O₃–SiO₂ cam sistemlerine dayalı geleneksel frit üretim süreçleri ile üretilen iki seramik kaplama önerilmektedir. Kaplamaların termal şok direnci, örneklerin belirli bir miktar sıcaklığa kadar (1000°C) ısıtılmasının ardından oda sıcaklığında soğuk suya hızla daldırılarak değerlendirilmiştir. Bu işlem, herhangi bir

hasar meydana gelene kadar veya 10 döngüyü geçene kadar tekrarlanmıştır. Testten sonra, örneklerde kopma gözlemlenmemiş ve sadece hafif bir ağırlık artışı gözlemlenmiştir, ağırlık artışını gösteren tablo aşağıdaki gibidir. [44]



Şekil 4.2. 100 saat boyunca 100°C’de oksidasyon testinden sonra kaplanmış ve kaplanmamış numunelerin ağırlık artışı

Bu çalışmanın devamına BaO–MgO–SiO₂ içeren bir cam kaplama ile Nimonic süperalaşımının (AE 435) oksidasyon davranışını incelemişlerdir. Sıcak korozyon davranışı, 1000°C’de 80 wt. % Na₂SO₄ ve 20 wt. % NaCl eritme tuzu karışımına daldırılarak değerlendirilmiştir. Sonuçlar, örneklerin sıvı tuz karışımına ve tuz buharına aynı anda 35 saat maruz bırakıldığında kaplamaların yüzeyinin önemli ölçüde etkilendiğini ortaya koymuştur. Cam emaye kaplamanın bozulma mekanizmasının, Na₂SO₄ ve NaCl’nin reaksiyona girerek 620°C’de bir ötektik oluşturmasıyla korozyon hızını artırması olduğu düşünülmektedir. Yazarlara göre, NaCl buharı, eritmedeki çözülmüş oksijen ile reaksiyona girerek SiO₂ ile aşağıdaki reaksiyonu verir;

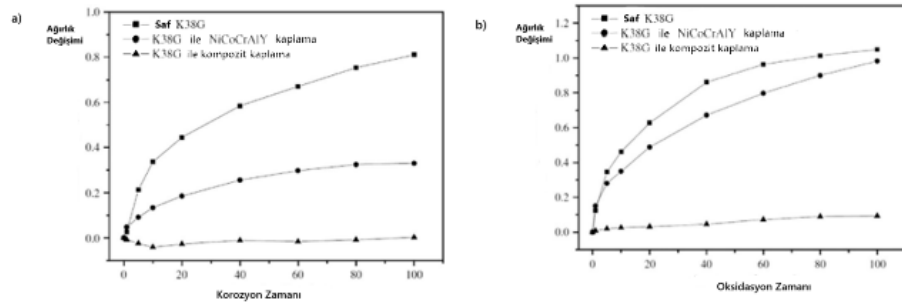


Silika, tuz karışımında çözünerek eriyik tuz tarafından uzaklaştırılır ve böylece yeni bir yüzeyin korozyon ortamına maruz kalmasına neden olur. Bunun yanı sıra, tuz buharı yüzeyde birikerek bozulma sürecini hızlandırır. Das ve arkadaşları bu çalışmalardan esinlenerek, bu tarz cam-seramik emayelerin ısı bariyer kaplamaları olarak kullanılmasını önermişlerdir.

Zheng ve arkadaşlarının, ‘Oxidation and hot corrosion behavior of a novel enamel-Al₂O₃ composite coating on K38G superalloy’ adlı çalışmalarında, K38G süperalaşımının cam- %30 ağırlık Al₂O₃ emaye-kompozit kaplama ile kaplanmasının oksidasyon davranışını incelemişlerdir. Emaye friti, SiO₂, ZrO₂, ZnO, CaO, Na₂O, B₂O₃ ve TiO₂

karışımı olup, %30 ağırlık Al_2O_3 tozu ilavesi içermektedir. Kompozit karışım, 15 dakika boyunca 1000°C 'de pişirilerek emaye- Al_2O_3 kompozit kaplama oluşturulmuştur. Kaplamadan önce, örnekler 4 mm kalınlığında bir Ni-19Co-27Cr-11Al-0.5Y (ağırlık %) bağ tabakası ark buharlaştırma tekniğiyle uygulanmıştır. Bu çalışmada 2 farklı termal test uygulanmıştır. 900°C ve 1000°C 'de izotermal oksidasyon ve 900°C 'de %75 ağırlık Na_2SO_4 + %25 ağırlık K_2SO_4 karışımına batırılarak yapılan sıcak korozyon testleri. [45]

Aşağıdaki şekilde (a) gösterildiği gibi, 1000°C 'deki çevrimsel oksidasyon sonrası, emaye kaplanmış örneklerin oksidasyon kinetikleri parabolik bir yasayı takip etmemiştir ve kütle kazancı, kaplanmamış süper alaşım veya NiCoCrAlY kaplamalı K38G ile karşılaştırıldığında hafif değişiklikler göstermiştir. Diğer taraftan, 900°C 'de erimiş sülfat tuzlarında yapılan sıcak korozyon testinin ardından (Şekil b), emaye- Al_2O_3 kompozit kaplamanın korozyon hızı büyük ölçüde azalmıştır. Yazarlarına göre, bu, yeni emaye kaplamasının çok yoğun yapısı ve yüksek termal kararlılığı ile mükemmel çatlama/soyulma direncinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.3. (a) 1000°C 'de izotermal oksidasyon kinetiği ve (b) 900°C 'de her iki korozyon kinetiği

Sonrasında Chen ve arkadaşları bu çalışmaya ek olarak, SiO_2 - Al_2O_3 - ZnO - CaO bileşenlerinden oluşan emaye friti, TiO_2 ve ZrO_2 eklenerek uzun süreli hizmet sıcaklıklarında (örneğin, 4300 saat) davranışını incelemişlerdir. Bu çalışmada, 850°C 'de post-annealing sıcaklıklarında zirkonolit (nominal olarak $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$) formuna dönüşen ZrO_2 tanelerinin evriminin önemi vurgulanmıştır. [46]

Bu özellik, kaplamanın koruyucu özellikleriyle doğrudan ilişkilidir, çünkü kaplama 1000°C 'de 100 saat izotermal oksidasyona tabi tutulduğunda iyi bir koruma sağlanmıştır. Ayrıca, emaye yüzeyinde birçok dikdörtgen spinel parçacığı (ZnCr_2O_4) oluşmuş ve bu da

kaplamaya 1000°C'deki termal şoklara karşı iyi bir direnç kazandırmış, aynı zamanda izotermal oksidasyona karşı iyileştirilmiş bir koruyucu etki sağlamıştır.

Xiong ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, TiAl kaplamanın SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, ZnO, B₂O₃, CaO ve Na₂O'dan oluşan bir frit ile emaye kaplama durumu değerlendirilmiştir. Kaplama önce TiAl yüzeyine hava püskürtme yöntemiyle uygulanmış, kurutulmuş ve ardından 1 saat boyunca 1000°C'de hava ile pişirilmiştir. 900°C'de çevrimsel oksidasyon ve aynı sıcaklıklarda 75 wt% Na₂SO₄ ve 25 wt% K₂SO₄ karışımında yapılan sıcak korozyon testlerinden sonra, emaye kaplamasında çatlakların oluşmadığı veya kaplamada soyulma bulunmadığı gözlemlenmiştir. Ayrıca, TiAl bazlı intermetaliklerin oksidasyon direncini Nb gibi farklı elementlerle daha da arttırıldığı görülmüştür. Fazla kullanıldığında olumsuz durumları aşmak için ve TiAl-5Nb intermetalik bileşiklerinin korunması için emaye kaplamalar önerilmiştir. Emaye kaplama, 800°C'deki kesikli ve döngüsel oksidasyon sırasında sağlam kalmış, ancak emaye/TiAlNb arayüzeyinde kaplamanın alt tabakaya yapışmasını olumsuz etkileyebilecek bir reaksiyon tabakası oluşmuştur. [47]

Chen ve arkadaşları, cam kaplama/Ti-6Al-4V alaşımı sisteminin 800°C'deki oksidasyon davranışını inceleyemişlerdir. Ti-6Al-4V alaşımı örnekleri, SiO₂, Al₂O₃, ZnO, CaO, ZrO₂, TiO₂, B₂O₃, Na₂O ve KNO₃ içeren bir cam emaye püskürtülerek kaplanmıştır ve 250°C'de kurutularak 900°C'de 10 dakika ısıtılma tabi tutulmuştur. Araştırmalarına göre, ilk pişirmeden sonra cam kaplama ile titanyum alaşımı alt tabakası arasındaki Ti₅Si₃ ara katmanının oluşumu, kaplamanın davranışında önemli bir rol oynamaktadır. Ti'nin Ti-zengin silisit ara katmanından taşınması nispeten daha kolay ve hızlıdır ve cam kaplama üzerinden oksijenin difüzyonu, oksidasyonun ilk aşamasında kontrol eden adım haline gelir. [48]

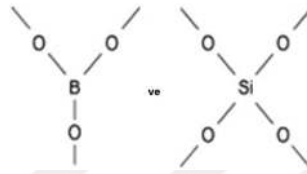
4.3. Kimyasala Karşı Direnç

Eggert yaptığı araştırma da cam kaynaklı metal korozyonu adı verilen bir bozulma olayından bahsetmiştir. Bozulmanın mekanizması, camın kimyasal kararsızlığından kaynaklanan, cam yüzeyinde sıvı alkalin filmlerin gelişmesi ve diğer yapı malzemelerinin yaydığı karbonil kirleticilerine (formaldehit ve formik ve asetik asitler) maruz kalmaktan kaynaklanmaktadır. Normalde emaye, bir korozyon maddeye karşı dayanıklı olacak şekilde formüle edilmiştir, ancak cam emaye genel bir kaplama olarak, az sayıda istisna dışında

(örneğin, hidroflorik asit ve erimiş veya sıcak yoğun kostik soda veya potash çözümleri) iyi bir 'her yönlü' direnç gösterir. [49]

4.3.1. Asite karşı direnç

Çoğu emaye fritinin yapısı karmaşık alkali metal borosilikatlardan oluşur ve SiO_4 tetrahedronları ile BO_3 üçgen yapıların bir ağı olarak aşağıdaki şekilde tanımlanabilir. Bu ağda lityum, sodyum ve potasyum gibi alkali metaller veya özellikle kalsiyum ve baryum gibi alkali toprak metallerini içeren ağ aralıklarında bulunur.



Şekil 4.4. SiO_4 tetrahedronları ile BO_3 üçgen yapıların network konfigürasyonları

Erimiş silika asidik direnç konusunda önde gelse de yüksek yumuşama noktası ve düşük termal genleşme nedeniyle metal üzerine direkt olarak uygulanamaz. Düzenli olarak bulunan SiO_4 kafesinin kırılması veya distorsiyonu, yapıyı daha akışkan hale getirir. Böylece, yumuşama noktasını düşürmek için B_2O_3 eklenir, böylece bazı Si-O bağları kırılır ve düzensiz bir ağ oluşur. Kafese ağın daha fazla distorsiyonu, alkali ve alkali toprak metallerinin eklenmesiyle sağlanır. Eğer flor içerik eklenirse, daha fazla bağ kırılır; bu durumda, iki silikon veya boron atomunu bağlayan bir oksijen atomu ($-\text{O}-$) yerine bir flor atomu ($\text{F}-$) gelir ve bu atom monovalent olduğundan iki Si veya B atomunu bağlayamaz ve dolayısıyla bağ kırılmasına yol açar.

Böylece, tüm frit bileşenleri ya ağ yapıcılar ya da modifiye ediciler olarak işlev görür; silika, titanya ve zirkonya hariç diğer tüm bileşenler asidik direncin azalmasına neden olur. Asit, camın ağ modifiye edicisiyle etkileşime girerek, ağdaki metal iyonları ile asitten gelen hidrojen iyonları arasında bir değişim süreci başlatır. Bu işlem, genellikle emaye yüzeyinde gerçekleşir. Ancak, asitleme veya yıkama reaksiyonu ilerledikçe, oluşan ince silika zengini tabaka, daha fazla reaksiyonu engellemeye başlar. Bu nedenle, asit saldırısının şiddeti, emayenin bileşimine ve pH seviyesine bağlıdır; buna ek olarak, zaman ve sıcaklık da önemli bir rol oynar. Sodyum oksit ve borik asit, asit saldırısı altında

çözünür ve yapılan araştırmalar, $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ oranının herhangi bir emaye için sabit olduğunu, ancak bu oranın emaye bileşimine bağlı olarak değiştiğini göstermektedir.[50]

Fritin titanya içeriğinde bir artış, asidik direnci artırmada silika artışı ile benzer şekilde hareket eder, ancak ek bir avantaj olarak genleşme katsayısı da biraz yükselir ve camın viskozitesi, karşılık gelen SiO_2 artışına göre çok fazla artmaz. Bu yalnızca camda çözülen titanya için geçerlidir ve fritin TiO_2 ile doymuş hale geldiği, bazı pigmentlerin yeniden kristalleşip pişirme işlemi sırasında opaklaşma oluşturduğu modern opak demir kaplama kaplamaları için geçerli olmayabilir.

Emayelerde gereken asidik direnç, özel bileşene göre değişir. ISO 28706–1:2011, cam ve porselen emaye ürünlerinin oda sıcaklığında asit saldırısına karşı dirençlerinin belirlenmesi için bir test yöntemi tanımlar ve ayrıca sonuçları sınıflandırma yöntemini belirtir; ISO 28706–2:2011, kaynar asitler, nötral sıvılar ve/veya buharlarının kimyasal korozyona karşı dirençlerini değerlendirir.

Cam emayelerde cam şişe endüstrisinde olduğu gibi, kimyasal direnci artırmak için seyreltilmiş bir SO_2/SO_3 atmosferinde soğutulabilir. Pişmiş emaye yüzeyinde, $-\text{OH}$ gruplarının veya $-\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ (hidronyum) iyonlarının ince bir tabaka şeklinde absorbe olduğu ve bu iyonların, daha fazla asit saldırısına karşı daha dirençli olan $-\text{OSO}_2$ veya $-\text{OSO}_3$ 'ye dönüştüğü öne sürülmüştür. Yeni pişirilmiş emayenin asidik direncinin yaşlandıkça iyileştiği, muhtemelen emayenin atmosferdeki SO_2/SO_3 ile reaksiyona girmesinden kaynaklandığı bilinmektedir.

Vargin yaptığı bir çalışma da organik asitlerin emaye üzerindeki etkisinin, asidin ayrışma eğiliminin artmasıyla daha da güçlendiğini vurgulamıştır. Asidik direncin belirlenmesinde sıcaklık önemli bir faktördür; kaynama noktasına yaklaşıldıkça, asidin saldırı hızı artar. Bu etki, asit konsantrasyonundan daha belirgin bir rol oynar. Genel olarak, güçlü mineral asitler emaye üzerinde daha yoğun bir etki yapar, zayıf organik asitlerden çok daha fazla zarar verir. [51]

Cam emaye kaplama, genellikle iyi bir asidik dirence sahip olarak kabul edilir, ancak hidroflorik asit bu konuda bir istisnadır. Bunun nedeni, hidroflorik asidin, fritin ana bileşeni olan silika ile kolayca reaksiyona girerek silikon tetraflorür oluşturmasıdır. Bu reaksiyon, bazı emaye temizleme tesislerinde kullanılmaktadır.

4.3.2. Alkali ve deterjana karşı direnç

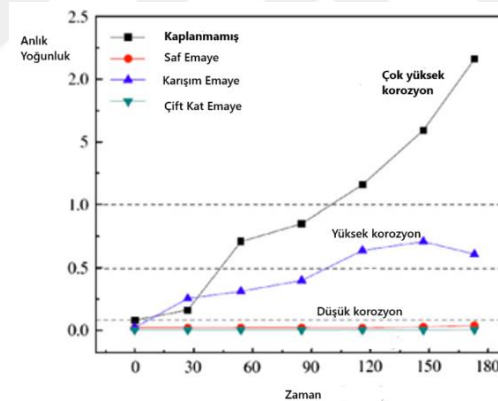
Emayeli sac demirden, emayenin çıkarılması yöntemi olarak aşındırıcı soda içeren erimiş veya sıcak güçlü sulu çözeltilere batırılma işlemi yapılabilmektedir. Bu işlem silika ağının sodium silikata dönüşecek şekilde kırılması ile gerçekleşir. Yine de emayeler deterjanlara ve hafif alkali çözeltilere karşı dayanıklıdır ve bu nedenle alkali koşulların yaygın olduğu çamaşır makineleri, banyo ve lavabo üniteleri gibi alanlarda başarıyla kullanılır. ISO 28706-3 ve 4:2011 standartları, alkali sıvıların neden olduğu kimyasal korozyona karşı direnci değerlendirir. Ayrıca bu standard, bu standart, cam emayenin kapalı sistemlerde asidik, nötral ve alkali sıvılar tarafından ve gerçek işlem karışımlarıyla yapılan saldırılara karşı direnç ölçümü için bir test yöntemi belirler.

Alkaliye dayanıklı emayeler, genellikle asitlere dayanıklı olanlardan daha fazla alümina içerir ve çoğu zaman fritte zirkonya bulunur. Alkali direncini artıran diğer elementler arasında baryum, kalsiyum, kurşun ve çinko yer alır. Bu elementler, silika ağındaki bağları güçlendirerek çözünmeyen silikatlar oluşturur ve böylece çözünür sodyum silikatın oluşumunu engelleyerek direnci artırır.

Ev aletleri (fırın, tencere vb.) için emaye kullanımı gerekliliği olduğu için deterjan direnci oldukça önemlidir. 1959 yılında Cam Emayeciler Enstitüsü, deterjan direnciyle ilgili topladığı bilgilere göre, yarı opak asit direncine sahip titanya emayeler ve alkaliye dayanıklı fritler iyi deterjan direncine sahipken, asit direnci olmayan tabela emayeleri ve $Al_2O_3/B_2O_3/P_2O_5$ tabanlı kaplamalar daha zayıf bir direnç gösterir.

Conde ve arkadaşları, elektro-kimyasal tekniklerin, temizlik işlemiyle iki tip emaye üzerinde tetiklenen bozulmayı değerlendirmişlerdir. Emayeler, bir pirolitik elektrostatik toz emaye (siyah emaye) ve zemin kaplama ıslak emaye (beyaz emaye) olarak sırasıyla alkali fırın temizleyici etkisi ve yaklaşık 250 °C sıcaklıkta döngüsel olarak uygulanmıştır. Birkaç döngü sonrası yüzeyler düzgün ve parlak görünümünü kaybetmiş, test sırasında bazı zararların olduğu ortaya çıkmıştır. Daha fazla döngü, pürüzlülüğün artmasına ve her tür kaplamayı farklı şekilde etkileyen daha ciddi hasarlara yol açmıştır. Metalin çürümeye uğraması için elektrolite (klorür) serbest erişim sağlayan küçük gözeneklerin varlığını ortaya koymuştur. Özetle söylemek gerekirse, deterjan saldırısı, büyük ölçüde sıcaklığa bağlıdır ancak artan deterjan konsantrasyonu dirençte küçük bir bozulmaya yol açar. Uzun süreli deterjan saldırısı sonrasında yüzeyler, pürüzlülüğün artması nedeniyle parlak ve düzgün görünümünü kaybeder. [52]

İnşaatlarda kullanılan çelik takviyelerin alkali korozyonu, beton yapılarda meydana gelen ana bozunma mekanizmasıdır. Çelik takviyeyi korumak için emaye kaplamalarının geliştirilmesi konusunda Tang ve arkadaşları bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmaya göre, %50 emaye ve %50 kalsiyum silikat karışımı- çelik takviye ile beton arasındaki bağ kuvvetinin maksimum düzeyde artırıldığı araştırılmıştır. Bu çalışma da 50/50 Emaye (mixed), saf emaye ve çift kat emaye alkali korozyonuna maruz bırakılmıştır. Ayrıca bu yazarlar, kaplamanın kalınlığı ve mikro yapısının, kalsiyum silikat içeriğiyle değiştiğini gözlemlemişlerdir ve her iki faktör de emaye kaplamalı çelik takviyenin performansı ile güçlü bir şekilde ilişkilidir. Pürüzsüz yüzeylerde saf emaye ve çift emaye kaplamaların, 50/50 emayeye göre daha yüksek korozyon dirençlerine sahip olduğu aşağıdaki grafikteki şekilde gözlemlenmiştir. Ayrıca uygulama esnasındaki gözlemlerine dayalı olarak tutarlı bir şekilde uniform kaplama kalınlıkları sağlayan bir üretim tekniği, örneğin elektrostatik uygulamalar, emaye kaplamalarının korozyon performansını önemli ölçüde iyileştireceğini belirtmişlerdir. [52]



Şekil 4.5. NaCl %3,56 içinde takviyeli kaplamasız ve üç tür emaye kaplı çelik donatılı harç çimentolarının korozyon direnci

4.3.3. Su ve atmosfere karşı direnç

Emaye kaplamaların su ve atmosfer direnci mimari paneller, mutfak gereçleri ve sürekli sterilizasyona tabi tutulan hastane malzemeleri için oldukça önemlidir.

Suyun emaye üzerindeki etkisi, asitlerin etkisine benzer şekilde, hidroliz aracılığıyla cam yapısından maddelerin ayrılmasına neden olabilir. Bu durum, emayenin parlaklığının kaybolmasına ve yüzeyinin gözenekli hale gelmesine yol açar. Suyun camı etkilemesi, çözünür tuzların emayeden suyla birlikte sızmasıyla başlar ve bu tuzlar,

ilerleyen süreçte korozif bir etki göstererek daha fazla hasara yol açabilir. Ayrıca, bu tuzların pH değeri veya örneğin $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ oranı gibi faktörler, emayeye yönelik saldırının şiddetini artırabilir.

Emaye kaplamaların atmosferik direnci, suya ve CO_2 , SO_2 , SO_3 gibi asidik bileşiklere karşı gösterdiği dirençle doğrudan ilişkilidir. Ultraviyole ışığının etkisi, organik kaplamaların aksine, cam emaye üzerinde gözle görülür bir değişikliğe yol açmaz. Emayeler için özel bir standart bulunmamakla birlikte, ISO 7253 standardı, boyalar ve vernikler için geçerli olsa da emaye kaplamalar için de yaygın olarak kabul edilmektedir. Bu standart, emaye kaplamaların, tuz spreyi testi gibi koşullarda en az 500 saat boyunca yüzeyde paslanma veya kaplama soyulması olmadan dayanıklılık göstermesi gerektiğini öngörmektedir.[53]

5. YÜZEY MODİFİKASYONLARI

Bir emaye yüzeyindeki değişiklikler, orijinal yüzeyden malzeme kaldırarak yeni bir yüzey oluşturma, mevcut yüzeyi malzeme değişimiyle modifiye etme ve yüzeye ek malzeme ekleyerek yeni bir yüzey yaratma şeklinde üç farklı yöntemle yapılabilir.

5.1. Modifiye Edici Elementler

Modifiye ediciler, bir malzemenin fiziksel, kimyasal veya mekanik niteliklerini geliştirmek için ilave edilen bileşikler veya elementlerdir. Bu katkılar, malzemenin mevcut özelliklerini değiştirerek daha yüksek performans sağlamayı amaçlar. Emaye üretiminde kullanılan modifiye ediciler arasında alüminyum, magnezyum, baryum, kalsiyum gibi elementler yer alır. Emayede kullanılan Alüminyum Oksit (Al_2O_3), dayanıklılığı artırarak aşınma direncini güçlendirirken, Silika (SiO_2) cam benzeri özellikler kazandırarak erime sıcaklığını düşürür ve akışkanlığı artırır. Bor Oksit (B_2O_3), camın sıcaklık direncini yükseltirken, düşük sıcaklıklarda eriyerek akışkanlık sağlar. Kalsiyum Oksit (CaO), emayenin mekanik dayanımını ve ısıya karşı dayanıklılığını artırarak yapısal bütünlüğünü güçlendirir. Sodyum Oksit (Na_2O) ve Potasyum Oksit (K_2O) ise erime noktasını düşürerek emayenin işlenmesini kolaylaştırırken, aynı zamanda sertlik ve kimyasal direnç sağlayarak yüzeyin dayanıklılığını artırır. [54]

Modifiye edici maddelerin cam bileşimine eklenmesi, camın fiziksel ve kimyasal özelliklerinde önemli değişikliklere yol açabilir. Özellikle sodyum oksit (Na_2O) veya potasyum oksit (K_2O) gibi alkalik metal oksitlerin oranı arttıkça, camın çözünme hızı yükselir; bu da camın su veya çözücülerle etkileşimini artırır. Ancak, modifiye edici bileşenlerin yüksek oranları, camın kimyasal direnç özelliklerini zayıflatabilir ve asidik ya da alkali ortamlara karşı daha duyarlı hale getirebilir. Bunun yanı sıra, çözünme sürecinin hızlanması, camın fiziksel dayanıklılığını da olumsuz etkileyebilir, çünkü sertlik ve dayanıklılık azalabilir. Çözünme olayı ayrıca camın optik özelliklerini bozarak saydamlık kaybına ve renk değişimlerine yol açabilir.

5.2. Orijinal Yüzeyden Malzeme Çıkararak Yapılan Modifikasyonlar

Emayeli yüzeylerin modifikasyonu, genellikle malzeme kaldırma veya yüzey değişimi işlemleriyle yapılır. Bu tür işlemler, mekanik aşındırma ve asit aşındırma yöntemleri olarak iki ana gruba ayrılabilir.

5.2.1. Mekanik aşındırma

Mekanik aşındırma, taşlama maddelerinin etkisiyle emayenin yüzeyinden malzeme kaldırarak yüzeyde pürüzlülük oluşturur. Zımparalama, parlatma ve kumlama, bu yöntemin en yaygın tekniklerindendir. Mekanik aşındırma sayesinde yüzey pürüzlülüğü kontrol edilebilir, ancak bu işlem yüzeyin mekanik dayanımını zayıflatabilir. Kum, elmas, silisyum karbür ve alüminyum gibi malzemeler ise bu aşındırma yöntemlerinde en çok kullanılan malzemelerdir. [55]

Ancak kumlama işlemi, yüzeyde mikro çatlaklar oluşturarak mekanik dayanımı ve ışık geçirgenliğini olumsuz yönde etkileyebilir. Buna karşın, asit aşındırma yöntemlerine kıyasla daha düşük maliyetli olması nedeniyle tercih edilmektedir. Kumlamayla elde edilen pürüzlü yüzeylerin ışık geçirgenliği kaybı, doğrudan pürüzlülükle ilişkilidir. Bu kaybı telafi etmek amacıyla, yüzey üzerine polimer kaplamalar uygulanabilir. Polimer kaplama, yüzeydeki hataları doldurarak pürüzlülüğü azaltır ve ışık geçirgenliğini artırır.

Kumlama işleminin etkinliği, kullanılan kum parçacıklarının özelliklerine (boyut, şekil, sertlik, tokluk), hedef malzemenin özelliklerine (sertlik, tokluk, yüzey kalitesi) ve işlem koşullarına (etki hızı, etki açısı, uygulama süresi) bağlıdır. Kumlama süresi ve kum taneciklerinin boyutu arttıkça, erozyon daha etkili hale gelir ve yüzeydeki hataların boyutu büyür. Ayrıca, kumlama işleminin etkinliği, parçacıkların uygulama açısı ve hızına da bağlıdır; hız arttıkça kinetik enerji de artar, bu da yüzeyde daha büyük hasarlara yol açar. Darbe açısının artması, kum taneciklerinin yüzeye uyguladığı kuvveti artırarak, yüzeydeki hataların büyümesine sebep olur. [56]

5.2.2. Kimyasal aşındırma

Kimyasal aşındırma yöntemleri, emayeli yüzeyin kimyasal reaksiyonlarla aşındırılmasını sağlayan bir tekniktir ve genellikle HF (hidroflorik) asit kullanılarak gerçekleştirilir. HF asit, emayedeki silisle reaksiyona girerek emayenin yapısını bozar, bu da yüzeyde yumuşama etkisi yaratır. Bu işlem, genellikle orijinal yüzeydeki kir ve mikroçatlaklardan etkilenmiş alanların temizlenmesi amacıyla kullanılır, ayrıca pürüzlü bir yüzey elde etmek için de tercih edilir. Mekanik aşındırma yöntemlerinin aksine, kimyasal aşındırma emayenin mukavemetindeki düşüşü engellemeye yardımcı olabilir, ancak bu işlemde HF asit konsantrasyonu ve etki süresinin dikkatlice ayarlanması gerekir. Kimyasal aşındırma süreci, genellikle asit aşındırma ve asit parlatma gibi ıslak aşındırma

teknikleri ile yapılırken, daha karmaşık ve maliyetli kuru aşındırma yöntemleri de bulunmaktadır. [57,58]

Asit aşındırma, emayedeki silika yapısının HF asit ile çözünmesini içerir. Bu süreç, iki aşamadan oluşur; ilk aşama çözünme aşamasıdır, burada HF asit emaye ile reaksiyona girer ve silika yapısının çözünmesiyle birlikte H^+ ve Na^+ iyonları oluşur. İkinci aşama ise doğrudan atak sürecidir, bu aşamada silika yapısı tamamen kırılır ve emaye tamamen çözünür. HF asit ile silikanın aşındırılması, hekzaflorosilik asit veya tetraflorosilikat gazı gibi ürünler ortaya çıkarabilir. [59]

Asit parlatma, genellikle mekanik aşındırma sonrası emayenin yüzeyinde parlaklık artırmak amacıyla kullanılan bir tekniktir. Bu işlemde, emayeli yüzey, hidroflorik asit, sülfirik asit ve su karışımından oluşan sıcak bir çözeltiye batırılır. Asit parlatma, yüzeydeki pürüzlülüğü azaltarak daha parlak ve düzgün bir yüzey elde edilmesini sağlar. [60]

5.3.1. Orijinal yüzeye madde ilavesiyle yeni bir yüzey oluşturan yöntemler

Yüzey modifikasyonu için kullanılan madde ilavesi yöntemleri, genellikle dört ana başlık altında toplanır: fiziksel buhar biriktirme (PVD), kimyasal buhar biriktirme (CVD), iyon bombardımanı ve ıslak kaplama teknikleri. Bu yöntemler, cam yüzeylerine estetik ve işlevsel özellikler kazandırmak amacıyla sıklıkla tercih edilir. Yapılan araştırmalar, bu tür işlemlerin yüzey pürüzlülüğü ile kristalleşme arasında bir ilişki olduğunu ortaya koymuştur.

Fiziksel buhar biriktirme (PVD) yöntemi, kaplama malzemesinin yüksek vakum altında buharlaştırılarak cam yüzeyine yoğunlaşmasını sağlar. Genellikle birden fazla katman kaplama uygulandığı için, bu yöntem yansıma önleyici kaplamalar ve metal oksit aynalar gibi uygulamalarda yaygın olarak kullanılır.

Püskürtme yöntemi, fiziksel buhar biriktirme ile benzer bir vakum ortamında gerçekleşir, ancak burada kaplama malzemesi buharlaştırılmadan iyon bombardımanı ile yüzeye uygulanır. [60]

Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi, buhar fazındaki bileşenlerin kimyasal reaksiyonlar yoluyla cam yüzeyine yerleşerek ince katmanlar oluşturmalarını sağlar. Bu işlem, atmosferik basınç altında da yapılabilir ve genellikle kendi kendini temizleyen TiO_2 gibi kaplamaların üretiminde kullanılır. [59,61]

Islak kaplama teknikleri ise, cam yüzeyine sıvı veya macun formunda uygulanan ve sonradan kimyasal ya da fiziksel işlemlerle sertleşen kaplamalardır. Bu kaplamalar, genellikle kürleme işlemi gerektirir ve çeşitli alt sınıflara ayrılabilir: sol-jel, organik, inorganik, seramik ve hibrit kaplamalar gibi. Islak kaplama yöntemleri, güneş hücreleri gibi alanlarda yansıma önleyici kaplamalar ve ışık yönlendiren metalik kaplamalar gibi uygulamalar için ideal çözümler sunar. [60,61]

5.3.1.1. Islak kaplama teknikleri

Islak kaplama teknikleri, sıvı veya macun formundaki kaplama malzemelerinin yüzeye uygulanması ve sonrasında çeşitli fiziksel veya kimyasal işlemlerle sertleştirilmesi esasına dayanır. Bu yöntemler, düşük maliyetleri ve kolay uygulanabilirlikleri sayesinde cam, metal ve seramik yüzeylerde yaygın olarak tercih edilmektedir. Islak kaplama süreçleri, genellikle daldırma, püskürtme veya fırçalama gibi uygulama yöntemleriyle gerçekleştirilir. Kaplama malzemesi, yüzeyde homojen bir film oluşturduktan sonra ısıtma, kurutma veya UV kürleme gibi işlemlerle stabil hale getirilir.

Bu teknikler, cam yüzeylere optik, mekanik ve kimyasal dayanıklılık kazandırmak için kullanılmaktadır. Özellikle sol-jel yöntemi, cam yüzeyine nanometrik ölçekte kaplama yapılmasına olanak tanıyan en yaygın ıslak kaplama yöntemlerinden biridir. Bunun yanı sıra, polimer bazlı kaplamalar, hidrofobik veya antifouling (kir tutmayan) özellikler kazandırmak amacıyla tercih edilir. Islak kaplama teknikleri, dekoratif ve fonksiyonel uygulamalar açısından geniş bir kullanım alanına sahiptir ve enerji verimliliği sağlamak, korozyon direncini artırmak ve yüzey pürüzsüzlüğünü optimize etmek gibi avantajlar sunar. [62]

6. ÇALIŞMANIN AMACI

Bu çalışmanın temel amacı, fırın iç yüzeyleri veya tepsi yüzeyleri gibi emayeli yüzeylerin kullanıldığı alanlarda, pişirme sırasında yüzeye yapışan yemek kalıntılarının temizlik işlemlerini kolaylaştıracak yüzey özellikleri geliştirmektir. Bu doğrultuda, emaye yüzey üzerine silika açısından zengin bir kaplama uygulanarak yüzey modifikasyonu oluşturulması ve böylece teflon benzeri fonksiyonel kaplamaların uygulanabilirliğini artıracak bir alt yüzey hazırlığı sağlanması hedeflenmiştir.

Emaye, amorf ve düzensiz bir yapıya sahip olup, silikon tetrahedra birimlerinin rastgele dağılımı nedeniyle belirli bir kristal yapı içermez. Bu yapı, içeriğindeki oksit bileşenlerine bağlı olarak fiziksel ve kimyasal özelliklerinde farklılıklar gösterebilir. Bu çalışmada, emaye yapısına farklı oksit katkılarının etkileri araştırılmış, ağ yapısında meydana gelen modifikasyon mekanizmaları değerlendirilmiştir.

Silika bazlı kaplamanın emaye yüzeye uygulanmasıyla, bu amorf yapıda meydana gelen kimyasal ve fiziksel değişimler; yüzey gerilimi, kaplama yapışması, termal genişleme uyumu ve kimyasal direnç gibi önemli malzeme parametreleri açısından incelenmiştir. Ayrıca, bu kaplamanın emaye yüzeye termal işlemle uygulanması sırasında gerçekleşen etkileşimler detaylandırılarak, kaplama dayanımı üzerindeki katkıları ortaya konmuştur.

Çalışma kapsamında, sıcaklık, süre ve bileşim gibi işlem parametrelerinin kaplama kalitesi üzerindeki etkileri araştırılmış; emaye ile kaplama arasındaki kimyasal bağlanma süreçleri ile bu bağların kaplama performansına etkileri değerlendirilmiştir. Uygulanan yöntemler arasında yüzey pürüzlülüğü analizi, kaplama kalınlığı ölçümü, X-ışını kırınımı (XRD), ve optik mikroskop incelemeleri yer almaktadır. Ayrıca, katkı maddesi olarak kullanılan talk ve KNO_3 gibi bileşenlerin, kaplamaların mikroyapı ve performansı üzerindeki etkileri de çalışma kapsamında ele alınmıştır.

7. DENEYSEL SÜREÇ

7.1. Sac Malzeme

Haier Europe Pişirici Cihazlar İşletmesi'nden temin edilen AISI 304 sac 50*50 mm ebatında 1 mm kalınlığında kesilmiştir. Sac malzemenin kimyasal bileşimi, EDX spektrometri analizi sonucunda Avrupa Paslanmaz Çelik Birliği yönergelerine [EN 10088-1:2005] uygun olduğu doğrulanmıştır. Standartlara göre olması gereken değerler Tablo 7.1'de gösterilmektedir.

Tablo 7.1. Avrupa Paslanmaz Çelik Birliği yönergesine [EN 10088-1:2005] göre AISI 430 malzemesinin kimyasal analiz içeriği

Element	%
C	≤0,08
Si	≤1
Mn	≤1
P	max 0,04
S	≤0,015
N	≤0,015
Cr	16–18
Ni	≤0,75
Ti	-

7.2. Toz Emaye Malzemesi

Toz emaye üreticisi firmadan yüksek lisans çalışması için özel olarak üretilen seride ticari amaçlı kullanılmayan siyah renkli toz emaye temin edilmiştir.

7.2.1. Toz emaye kimyasal içeriği

Bu deneyde kullanılan toz emaye içeriği tedarikçi firma tarafından gizli tutulması tercih edildiği için açıklanmasa da Tablo 7.2'de minimum ve maksimum oranlar belirtilmektedir.

Tablo 7.2. Emaye bileşiminde bulunabilecek bazı oksitlerin minimum ve maksimum oranları

Bileşikler	Min %	Maks %	Bileşikler	Min %	Maks %
SiO ₂	25	80	NiO	0	3
B ₂ O ₃	0,1	20	CuO	0	3
Na ₂ O	0	30	MnO ₂	0	5
K ₂ O	0	10	Fe ₂ O ₃	0	5
Li ₂ O	0	10	MoO ₃	0	5
CaO	0	10	P ₂ O ₅	0	5
BaO	0	15	SnO ₂	0	5
ZnO	0	10	TiO ₂	0	10
Al ₂ O ₃	0	5	ZrO ₂	0	30
CoO	0	5	F	0	10

7.3. Sac Malzemenin Emayelenmesi

Haier Europe Pişirici Cihazlar İşletmesi'nden temin edilen AISI 304 sac ve Gizemfrit firmasından temin edilen siyah emaye ile Pişirici fabrikasında tepsi üzerine kaplanmıştır. Bu çalışmada, emaye kaplama işlemi elektrostatik toz sprej cihazı ve yağ sprej tabancası kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan numuneler, belirlenen kaplama yöntemleriyle kaplandıktan sonra, 830°C sıcaklıkta 4 dakika süreyle pişirilerek son haline getirilmiştir. Pişirme sürecinde, emaye tabakasının yüzeye optimal şekilde bağlanması ve kaplamanın homojen bir yapı kazanması hedeflenmiştir. Bu işlem için işletme içi operasyondan dolayı emaye fırını ve prosesi görseli eklenememektedir. Fakat emayelenmiş tepsi 50*50 kare boyutlarda kesilip işlem yapılmadan önce Şekil 7.1'deki gibidir.

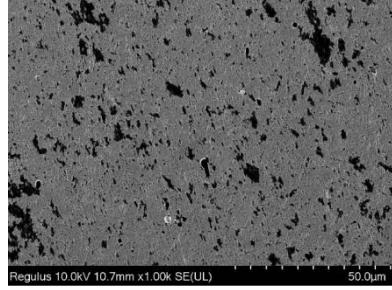


Şekil 7.1. Sac üzerine emaye kaplanmış tepsi

7.3.1. Emayelenmiş numunenin mikroskop incelenmesi

Metalin mikro yapısında homojenliği garanti etmek için optik mikroskop ile metalografik analiz yapılmıştır. Analiz edilen mikroyapıda ve tane sınırlarında geniş miktarda karbür oluşumu (beyaz noktalar) olmadığı için sac malzeme üzerine kaplanan

emaye homojen elde edildiği doğrulanmıştır. Ayrıca mikroyapıda görülen siyah boşluklarında porozite olduğu belirtilmiştir.



Şekil 7.2. Emaye kaplı sac malzemenin mikroskop görüntüsü

7.4. Kaplama Malzemesi

7.4.1. Kaplama malzemesinin içeriği

Emaye kaplı sac malzeme üzerine kaplama uygulamasında, Acar Bertan Anğan'ın 2024 yılında gerçekleştirdiği “Soda Kireç Silika Camlarında Alternatif Ergiticilerle Yüzey Modifikasyonu” başlıklı yüksek lisans tez çalışmasından [63] kalan karışım kullanılmıştır. Bu karışım daha sonra çalışmamız için yeniden hazırlanmıştır. Karışım reçetesi Tablo 7.3'te belirtilmiştir.

Tablo 7.3. Kaplama malzemesinin reçetesi ve içerik oranları

KNO ₃ (g)	Silika Kaynağı (g)	Medyum (g)	Su (g)
109	100 (TALK)	40	60

Bu çalışmada talk silika kaynağı olarak kullanılmıştır. Bu silika kaynağının XRF analizi sonuçları Tablo 7.4'te verilmektedir.

Tablo 7.4. Talk hammaddesi XRF analizi sonucu

Bileşen	% Ağırlık Oranı
Na ₂ O	0,1451
MgO	31,9865
Al ₂ O ₃	1,6318
SiO ₂	53,9186
P ₂ O ₅	0,1222
SO ₃	0,0883
CaO	2,0748
MnO	0,0709

7.4.2. Kaplama malzemesinin hazırlanması

Karışımlar reçeteye göre hazırlanmıştır. Bu malzemeler değirmende (Şekil 7.3) jet mil cihazıyla (Şekil 7.4) 5 dakika öğütülmüş ve ıslak bir karışım elde edilmiştir. Karışım reçetesi dışında herhangi bir ilave malzeme kullanılmamıştır.



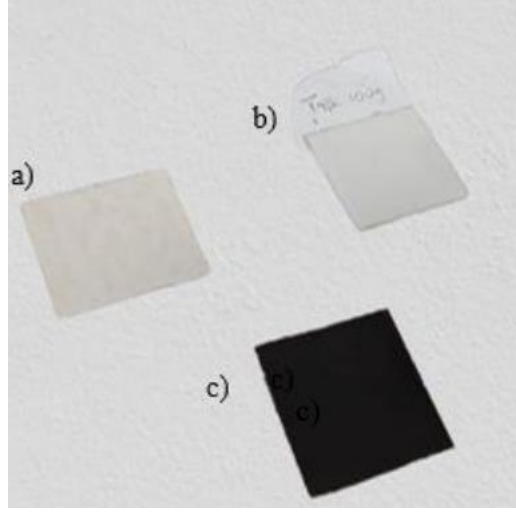
Şekil 7.3. Öğütme işlemi için kullanılan değirmen



Şekil 7.4. Öğütme işlemi için kullanılan jet mil

7.5. Emayelenmiş Numunenin Kaplama Malzemesi ile Kaplanması

Hazırlanan karışımlar, bir fırça ve spatula kullanılarak 50*50 mm boyutlarda emaye kaplı sac plakaların yüzeylerine uygulandı. Hazırlanan karışım, emaye plaka yüzeyine uygulandıktan sonra 24 saat boyunca kuruması için bırakıldı. Karışımın yüzeye uygulandığı emaye plakalar Şekil 7.5'te gösterilmektedir.

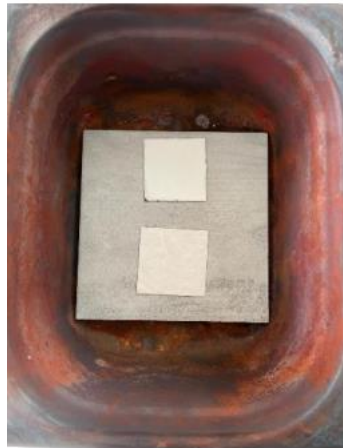


Şekil 7.5. (a) ve (b) Fırça kullanılarak yüzeylerine talk karışımı uygulanan emaye plakalar (c) Hiçbir işlem uygulanmamış emaye plaka

7.5.1. Kaplanmış malzemenin ısıtım süreci

Farklı süre ve sıcaklık koşullarında gözlemlenmek üzere 10 adet numune hazırlanmıştır. Fırın içerisine homojen ısınmayı sağlamak için kapağı kapalı metal bir kap kullanılmış ve numuneler bu kabın içerisine karo üzerinde yerleştirilmiştir. Yerleştirilmiş şekli Şekil 7.6’da verilmektedir.

Hazırlanan karışım ile yapılan 10 denemede 550°C, 575°C ve 600 °C’lerde 60,120 ve 180 dakikada ısıtım işlemi tabi tutulmuştur. Ek olarak 650°C’ de 60 dakikada ısıtım işlemi tabi tutulmuş fakat bu deneme olumsuz olduğu için 120 ve 180 dakikada deneme yapılmamıştır.



Şekil 7.6. Yüzeyleri fırça ile kaplanmış emaye plakaların bain-marie içine yerleştirilmesi

7.5.2. Kaplanmış malzemenin ultrasonik temizleme süreci

Ultrasonik temizlemeyle numune yüzeyinde kalan parçacıklar titreşim etkisiyle su ortamında temizlenmiştir. Isolab marka ultrasonik banyo kullanılmıştır. Titreşim frekansı 40 Hz'dir. Tüm numunelere fırınlama işleminden sonra standart 20 dakika ultrasonik temizleme işlemi uygulanmıştır.



Şekil 7.7. Ultrasonik temizleme cihazı

8. KARAKTERİZASYON

8.1. Optik Mikroskop

Optik mikroskoplar, malzeme biliminde yaygın olarak başvurulmuş önemli araçlardır ve malzemelerin mikro yapısını incelemeye temel bir rol üstlenirler. Bu mikroskoplar, malzemelerin yüzey özelliklerini ve iç yapısını görsel olarak değerlendirmek için kullanılır. Genellikle tarama elektron mikroskopları (SEM) gibi diğer görüntüleme teknikleriyle birlikte kullanılan optik mikroskoplar, malzeme karakterizasyonunda kritik bir öneme sahiptir. Bu çalışma da hem emayelenmiş numuneye bakmak için hemde kaplama gerçekleştikten sonra incelemek için Olympus CX23LED RF (S1/S2) modeli optik mikroskop kullanılmıştır.



Şekil 8.1. Optik mikroskop

8.2. Elcometre

Elcometre, özellikle endüstriyel uygulamalarda yüzey kaplamalarının kalınlık ölçümü için yaygın olarak kullanılan bir cihazdır. Manyetik ve elektromanyetik prensiplere dayanarak çalışan bu cihazlar, malzeme kalitesinin belirlenmesinde, üretim süreçlerinin denetlenmesinde ve bakım gereksinimlerinin tespit edilmesinde oldukça kullanışlıdır. Bu çalışmada kalınlık ölçümleri Şekil 8.2’de gösterilen Elcometer cihazıyla yapılmıştır.



Şekil 8.2. Elcometre kalınlık ölçme cihazı

8.3. XRD

X-ışını Difraksiyonu (XRD), kristallografik analizlerde yaygın olarak kullanılan ve son derece etkili bir tekniktir. Mineralojik analizler için kesin ve nicel sonuçlar sunan bu yöntem, doğrudan ve açık veriler sağlar. Bu teknik, örneklerin kristalin veya amorf yapısını belirlemek için vazgeçilmez bir araç olup, malzeme özelliklerini anlamada önemli bir rol oynamaktadır. [15]

Ham XRD verileri, XRD arama eşleşme yazılımı kullanılarak Eskişehir Teknik Üniversitesi'nde bulunan Rigaku Mini Flex 600 marka cihaz ile analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, rapor olarak grafikler şeklinde raporlanmıştır.



Şekil 8.3. XRD cihazı

8.4. TG/DSC Analizi

Termogravimetrik Analiz (TG) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) analizleri, malzemelerin ısı davranışlarını incelemek için kullanılmaktadır. Bu teknikler, malzemelerin termal kararlılığı, bozunma mekanizmaları, faz geçişleri ve diğer ısı özellikleri hakkında detaylı bilgiler sunmaktadırlar.

Termogravimetrik Analiz (TG), malzemelerin sıcaklık değişimiyle kütle kaybını inceleyerek termal kararlılık ve bozunma süreçlerini belirlerken, Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) ise ısı olayları ölçerek faz geçişleri ve reaksiyon entalpilerini analiz eder. TG, özellikle malzeme bileşenlerinin ayrışmasını ve uçucu bileşen miktarını değerlendirirken, DSC cam geçiş sıcaklığı, erime ve kristallenme gibi özellikleri belirlemekte kullanılır. Birlikte uygulandıklarında, malzemelerin termal davranışlarını kapsamlı bir şekilde karakterize etmeye olanak tanırırlar.

Bu çalışmada TG/DSC cihazıyla kullanılan silika kaynakları talk hammaddesi analiz edilmiştir. Netzsch Sta 449 cihazı kullanılmıştır.



Şekil 8.4. TG/DSC analizi cihazı

8.5. Hot Stage Mikroskop

Hot stage mikroskobu, bir numunenin sıcaklığını belirli bir seviyede kontrol edebilmenizi sağlayan özel bir mikroskop türüdür. Bu cihaz, örneği ısıtarak gözlem yapmanıza imkân tanır ve sıcaklık değişimlerinin örneğin fiziksel ya da kimyasal özelliklerini nasıl etkilediğini incelemenizi sağlar. Örneğin, bir madde erirken ya da bir biyolojik örnek canlılık gösterirken, sıcaklık değişimlerinin etkilerini doğrudan gözlemleyebilirsiniz. Hot stage mikroskopları, özellikle kristal yapıları, erime noktalarını, faz değişimlerini ve benzer süreçleri incelemek için oldukça kullanışlıdır. Sıcaklık ayarları, mikroskopun altındaki ısıtma platformu aracılığıyla hassas bir şekilde yapılır.



Şekil 8.5. Hot stage mikroskop

9. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada amaç, emaye kaplı sac malzeme üzerine sır malzemesi kaplayarak homojen bir görüntü elde etmektir. Toz emayeye yapılan ısıtma işlem sıcaklık analizinden sonra uygulama yapacağımız emaye yüzeyinin yumuşama sıcaklığının 660 °C olduğunu tespit edilmiştir. Bu sebeple çalışma aralığı sinterleme sıcaklığı olan 542 °C ~ 550 °C ile 650 °C arasında belirlenmiştir. Ek olarak da potasyum 320°C’ de etkin hale gelmektedir. Bu sayede potasyum doğru çalışma sıcaklığında amorf bölgeleri parçalayarak emayenin yapısını bozduğu için buna ek olarak Talk 500°C ve üzerinde bozunma gösterdiği için bu sıcaklık değerlerinin üzerinde çalışılmıştır. (550°C- 575 °C- 600°C- 650 °C)

Çalışmalara ilk olarak hazırlanan karışım ile 650 °C’de başlanmıştır. En düşük sürede (60 dakika) yüzeyden parça kaldırdığı gözlemlendiği için bu sıcaklıklarda çalışma olumsuz sonuç vermiştir, bu sebeple diğer süreler denenmemiştir.

Sıcaklık sonrasında 550°C’ye düşürülüp denemeler yapılmıştır. 550°C, 575 °C ve 600°C’lerde 60,120 ve 180 dakika %100 Talk ile denemeler yapılmıştır ve tüm çalışmaların kalınlık ve XRD ölçümleri yapılmıştır. Yapılan denemelerde 600°C, 120 dakikada ve 575 °C 180 dakikada kısmen homojen bir görüntü elde edilirken, 600°C 180 dakikada tam bir homojen kaplama gerçekleşmiş ve başarılı sonuç alınmıştır.

9.1 Kaplama için Gerçekleşen Mekanizmalar

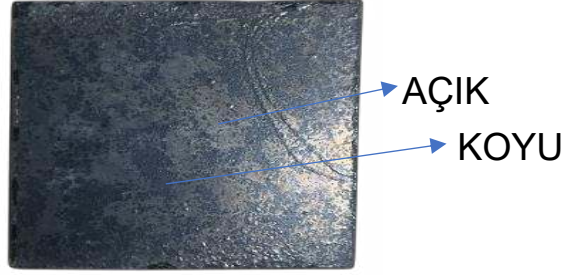
Emaye kaplı sac malzeme üzerine kaplama kapladığımızda belirlenen süre ve sıcaklık koşullarına bağlı olarak 2 farklı reaksiyon gerçekleşecektir ve buna bağlı olarak oluşan reaksiyonların sonucunda açık ve koyu bölgeler oluşmaktadır. ‘Açık’ ve ‘Koyu’ olarak tanımlanan alanlar Şekil 9.1’de gösterilmektedir.

- Reaksiyon 1; Karışımın ana maddelerinden biri olan KNO₃ (Potasyum Nitrat)’ ın belirlenen sıcaklıklarda eriyip akma yetkisi olduğu için K⁺ iyonları amorf bölgeleri çözmektedir. Bu reaksiyon sonucu ‘‘AÇIK’’ olarak tanımlanan bölgeler oluşmaktadır ve kaplama tam gerçekleşmemiş demektir.

- Reaksiyon 2; Talk içerisinde bulunan SiO₂ (Silisyum dioksit) asidik karakterde olduğu için kaplama malzemesini çözmeye başlıyor ama kısmi çözünme gerçekleştiği için yüzeye yapışıyor. Reaksiyon 1 ve 2 birlikte malzeme üzerinde gerçekleştiyse ‘‘KOYU’’ bölge olarak adlandırdığımız bölgeler oluşmaktadır.

Isıl işlem sonucu açık renk olarak gözükken bölgelerin ince kaplama olduğu kalınlık ölçümleri ile doğrulanmaktadır ve bu bölgelerde sadece Reaksiyon 1 gerçekleşmektedir.

Koyu renk bölgelerde kalınlık daha fazla olduğu görülmektedir, bunun da anlamı Reaksiyon 1 ve 2 gerçekleştirmiş ve yüzeye bir kaplama olmuş demektir.



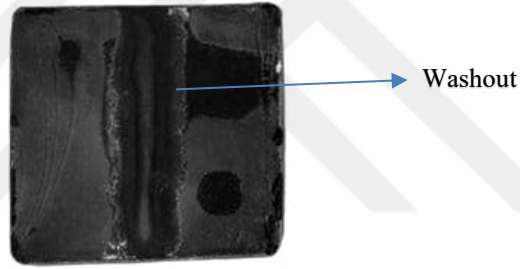
Şekil 9.1. Gerçekleşen mekanizmalar sonrası açık ve koyu alan

9.1.1. Washout olayı

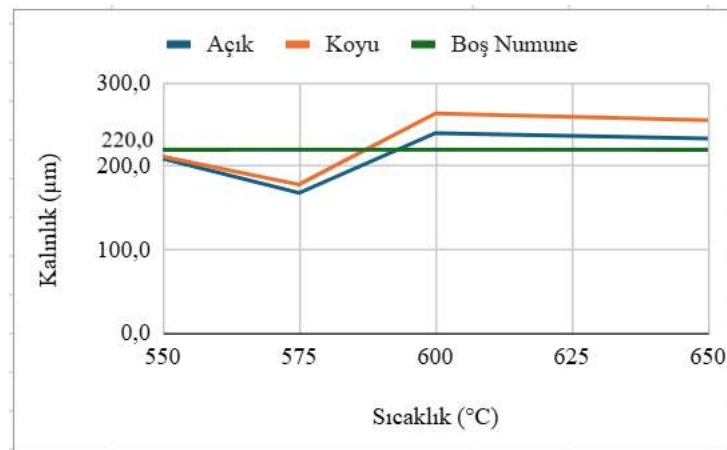
Washout, emaye kaplamasının ısıtılma işlemi veya yüzey etkileşimleri sırasında, özellikle kimyasal ya da fiziksel etkenlerle bazı bileşenlerinin veya özelliklerinin kaybını ifade eder. Washout olayının başlıca sebepleri kimyasal etkileşimler, yüksek sıcaklıklar ve fiziksel aşınmalardır. Bu çalışmada gerçekleştirilen deneylerde, özellikle kimyasal etkileşimler ve yüksek sıcaklıkların washout etkisine neden olduğu gözlemlenmiştir. Emaye kaplaması, üzerine uygulanan kaplama malzemesi ile kimyasal olarak etkileşime girdiğinde, kaplamanın bazı bileşenleri (örneğin K^+ iyonları) çözünerek yüzeyden uzaklaşabilir ve bu durum kaplamanın bütünlüğünü bozabilir. Ayrıca, ısıtılma işlemi fırınında $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, $575\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ gibi yüksek sıcaklıklara maruz kalındığında, kaplama malzemesi içerisindeki bazı bileşenlerin buharlaşması veya yüzeyden taşınması sonucu kaplama yapısında zayıflamalar meydana gelebilir. Bu süreç sonucunda yüzeyde düzensizlikler, o bölgelerde dayanıklılık kaybı ve estetik bozulmalar oluşabilmektedir.

Washout etkisini daha açık şekilde gözlemlemek adına, bazı deneylerde emaye plakaların yalnızca sol ve sağ kenarlarına hazırladığımız karışımı kaplama malzemesi uygulanmış; orta bölge ise bilerek kaplanmamıştır. Bu sayede, ısıtılma işlemi sırasında kaplama malzemesinin yüzeyde hareket ederek boş bırakılan alana yayılıp yayılmadığı incelenmiştir. Isıtılma işlemi sonrası elde edilen görüntülerde (Şekil 9.2), özellikle yüksek sıcaklıklarda kaplama sınırlarının akarak orta kısma doğru ilerlediği ve bu bölgede birikim oluşturduğu net bir şekilde gözlemlenmiştir. Bu durum, kaplamanın ısı etkisiyle viskozitesinin düşmesi sonucu yüzeyde akış gösterdiğini ve "washout" etkisi oluşturduğunu ortaya koymaktadır.

Bu etkiyi kantitatif olarak değerlendirebilmek adına kalınlık değişimi ölçümleri gerçekleştirilmiş ve sıcaklık değişkenine bağlı olarak kalınlık değişimi süre 1 saat olarak sabit tutularak grafiksel olarak Şekil 9.3'te incelenmiştir. Grafiklerde, sıcaklık arttıkça kaplama malzemesinin orta bölgelerindeki kalınlığının azaldığı görülmektedir. Bu durum, washout etkisi sonucu malzemenin yüzeyde taşındığını ve kaplama kalınlığının bölgesel olarak değiştiğini doğrulamaktadır. Özellikle 550–575 °C sıcaklık aralığında K⁺ iyonlarının kaynama noktası olan 420 °C'yi aşmasıyla birlikte buharlaşma etkisi artmakta ve washout etkisi geçici olarak azalmaktadır. Ancak sıcaklık 600 °C'ye yaklaştıkça, potasyum nitratin viskozitesi düşmekte, malzeme daha akışkan hâle gelmekte ve boş bırakılan orta bölgeye doğru yeniden taşarak washout etkisi belirginleşmektedir. Bu bulgular hem görsel hem de kalınlık verileriyle birlikte değerlendirildiğinde, washout etkisinin sıcaklıkla birlikte nasıl değiştiğini ortaya koymaktadır.



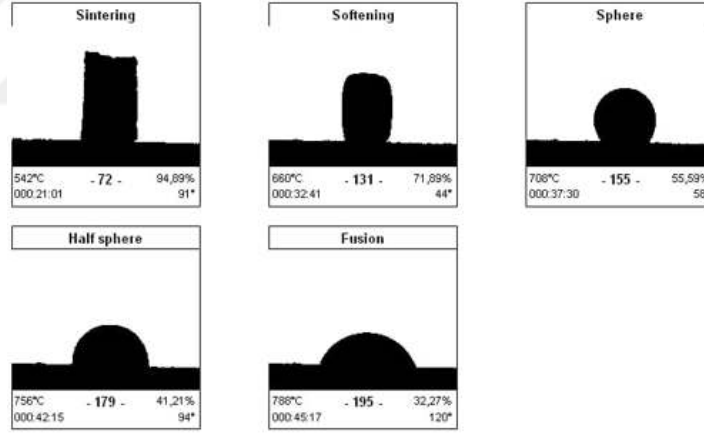
Şekil 9.2. Washout etkisi görülen numune



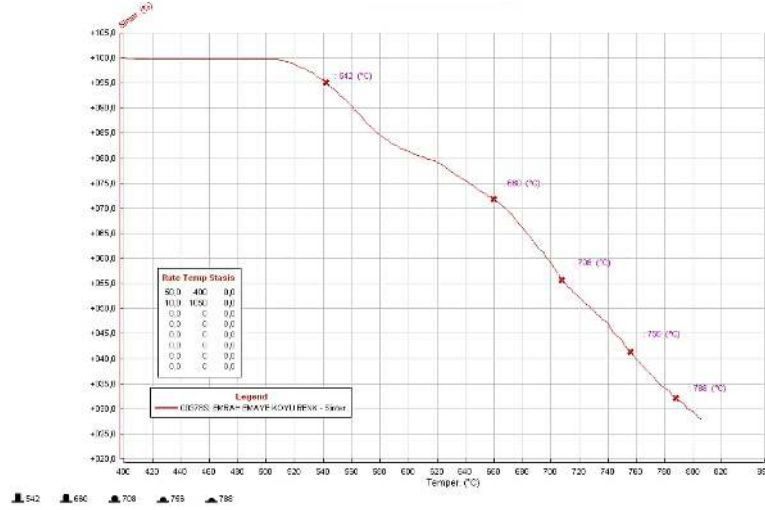
Şekil 9.3. Sabit sürede (1 saat) kalınlık değişim grafiği

9.1.2. Toz emayenin ısıl işlem davranışının incelenmesi

Isı mikroskobu, malzemelerin yüksek sıcaklıklara maruz kaldığında nasıl davrandığını gözlemlemeye olanak tanıyan pratik bir tekniktir. Bu yöntem, malzemenin şekil değişimlerini inceleyerek, endüstriyel süreçlerde (seramik, metal ve alaşım üretimi gibi) önemli olan kritik sıcaklıkları tespit etmeye yardımcı olur. Isıtma sırasında malzemenin sinterleme başlangıcı, yumuşama, küreleşme, yarım küre oluşumu veya tamamen erime gibi evreleri, sistem tarafından otomatik olarak izlenebilir. Bu çalışmada toz emaye ısıl işlem performansının değerlendirilmesi açısından Eskişehir Teknik Üniversitesi Seramik Araştırma Enstitüsü'nde ısıl işlem sıcaklık analizi ısı mikroskobu ile yapılmıştır. Isıl işlem sonucu çıkan morfolojiler ve değişim sıcaklıkları Şekil 9.4'te ve grafik olarak aktarımı da Şekil 9.5'de gösterilmiştir. Yapılan ısıl işlem sıcaklık analizinden sonra uygulama yapacağımız emaye yüzeyinin yumuşama sıcaklığının 660 °C olduğu tespit edilmiştir. Bu sebeple çalışma sıcaklıkları 500°C 550°C 600°C ve 650°C olarak belirlenmiştir.



Şekil 9.4. (a) Sinterleme sıcaklığı 542°C (b) Yumuşama sıcaklığı 660°C (c) Sphere sıcaklığı 706 °C (d) Yarı sphere sıcaklığı 756 °C (e) Fusion sıcaklığı 788 °C

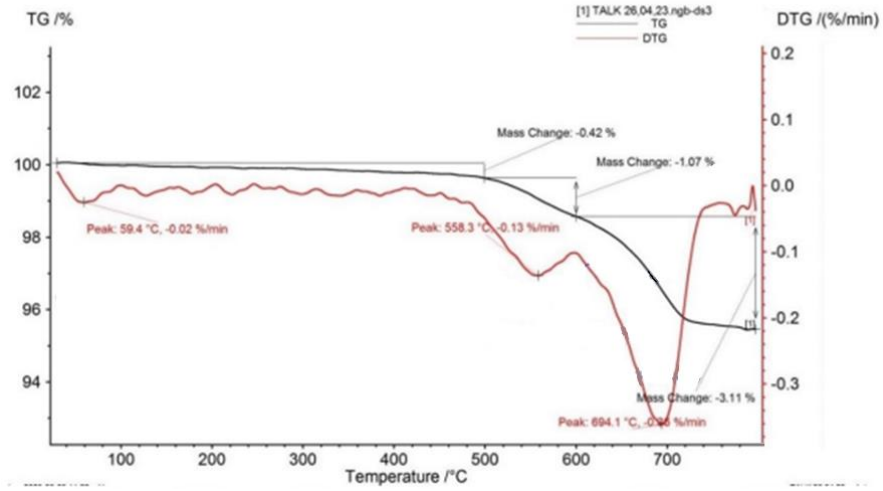


Şekil 9.5. Toz emayenin ısı işlem davranışlarının grafik ile tanımlanması

9.1.3. Talk hammaddesinin ısı işlem davranışının incelenmesi

Talk hammaddesi, 800 °C'ye kadar TG/DSC analizi ile termal davranışı açısından incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 9.6'da sunulmuştur. Analiz verilerine göre, talkın ilk belirgin bozunma aşaması 558,3 °C'de, ikinci büyük ayrışma ise 694,1 °C'de gerçekleşmektedir. Bu süreçte mineral yapısından su, magnezyum ve silisyumun ayrıldığı tespit edilse de çözünme tamamen tamamlanmamıştır. XRD analizleri, ayrışma sonrası ortaya çıkan fazlardan birinin kimyasal formülü $Mg_2Si_2O_6$ olan enstatit olduğunu göstermektedir. Bu bulgu, talkın magnezyum silikat yapısının kısmen korunduğunu ve çözünme süreciyle birlikte magnezyum ve silisyum içeren yeni fazların oluştuğunu ortaya koymaktadır. Ayrıca, ilave edilen KNO_3 'ün, talkın bozunma sıcaklıklarında değişikliğe neden olarak çözünme sıcaklıklarını düşürebildiği belirlenmiştir.

Bu bölümde sunulan bulgular, Acar Bertan Anğan'ın 2024 yılında gerçekleştirdiği "Soda Kireç Silika Camlarında Alternatif Ergiticilerle Yüzey Modifikasyonu" başlıklı yüksek lisans tez çalışmasından [63] uyarlanmıştır. Söz konusu çalışmada kullanılan kaplama malzemesi ile bu tezde kullanılan malzeme aynıdır. Dolayısıyla, önceki çalışmada cam yüzeyler üzerinde elde edilen veriler, bu tezde emaye kaplı yüzeyler üzerinde gerçekleştirilen deneylerde benzer etkileri açıklamak üzere referans alınmıştır.



Şekil 9.6 Talk hammaddesi TG/DSC analizi

9.2. Görsel Karşılaştırma

Yapılan toplam 10 denemenin sonuçları, görsel gözlemler esas alınarak aşağıdaki Tablo 9.1’de listelenmiştir. Tabloda, numune yüzeylerinde oluşan koyu ve açık alanlar, görsel mukayese yöntemiyle belirlenmiş ve her bir deney için tablo üzerinde belirtilmiştir. Bu değerlendirmede, tüm yüzeyde hem Reaksiyon 1 hem de Reaksiyon 2’nin gerçekleşmesiyle koyu renkli, homojen bir alan oluşmuşsa deney sonucu "olumlu" olarak kabul edilmiştir.

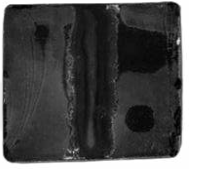
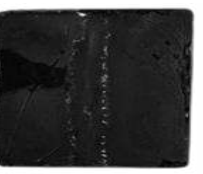
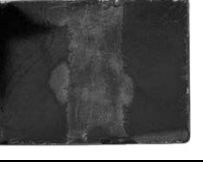
Deneylerin 9 tanesi, farklı sıcaklık ve süre kombinasyonlarında aynı şekilde değerlendirilmiş ve koyu/açık alan dağılımı üzerinden yorumlanmıştır. Ancak 650 °C’de gerçekleştirilen deney, yüzeyde gözlemlenen farklı etkileşim türleri ve yüksek sıcaklığa bağlı olarak ortaya çıkan özgün yapısal değişiklikler nedeniyle diğerlerinden ayrılmaktadır.

Görsel bütünlük ve homojenlik açısından en başarılı sonuç, 600 °C’de 180 dakika süreyle ve %100 Talk içeren kaplama çözeltisi kullanılarak yapılan ısıtıl işlemle elde edilmiştir. Bu denemede, yüzeyde yaygın ve sürekli koyu renkli bir alan oluşmuş; bu da hem kimyasal reaksiyonun hem de yüzey modifikasyonunun etkili biçimde gerçekleştiğini göstermektedir.

Tablo 9.1. Deney sonuçları görsel mukayese

Deneme	Süre(dk)	Sıcaklık (°C)	Görsel
--------	----------	---------------	--------

Tablo 9.1. (Devam) *Deney sonuçları görsel mukayese*

1	60	600	
2	120	600	
3	180	600	
4	60	575	
5	120	575	
6	180	575	
7	60	550	
8	120	550	
9	180	550	

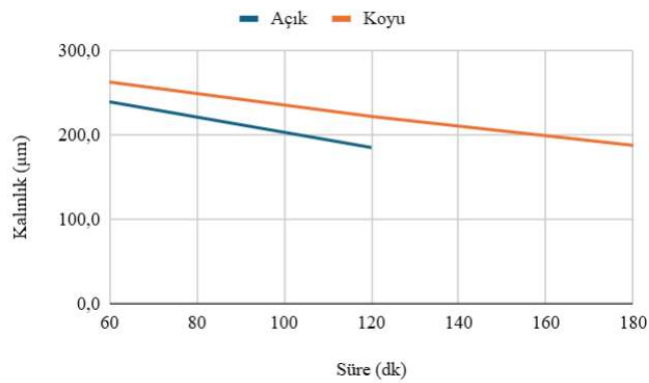
9.3. Sıcaklık-Süre Grafikleri

9.3.1. 600 °C sabit sıcaklık – süre değişken

Boş referans numunesinin kalınlığı yaklaşık 210 mikron civarındadır. Genel sonuçlar incelendiğinde, kaplamanın tamamen homojen hale geldiği 180. dakika sonunda yaklaşık 20–25 mikronluk bir kayıp gözlemlenmiştir. Şekil 9.7'de görüldüğü üzere, işlem süresi uzadıkça talk içerisindeki SiO₂ yavaş yavaş çözülmeye başladığından kalınlıkta azalma meydana gelmektedir ve bu değişim doğrusal bir seyir izlemektedir. Yapılan ölçümler kapsamında kalınlık değerleri için genel olarak endüstride yaygın şekilde kabul gören ± 10 mikron ölçüm toleransı dikkate alınmıştır. Ayrıca, birkaç farklı noktadan alınan ölçümler sonucunda standart sapmanın ± 5 mikron seviyesinde olduğu belirlenmiştir. Bu da elde edilen verilerin güvenilirliğini ve istatistiksel tutarlılığını desteklemektedir.

Tablo 9.2. 600 derece sabit – süre değişken ortalama kalınlık ölçümleri sonuçları

SICAKLIK (°C)	SÜRE (dk)	ORTALAMA KALINLIK (μm)	DURUM
600	60	240	AÇIK
600	60	263.5	KOYU
600	120	185.8	AÇIK
600	120	222.6	KOYU
600	180	188.5	KOYU



Şekil 9.7. 600 derece sabit – süre değişken kalınlık ortalamaları grafiği

9.3.2. 180 dakika süre sabit – sıcaklık değişken

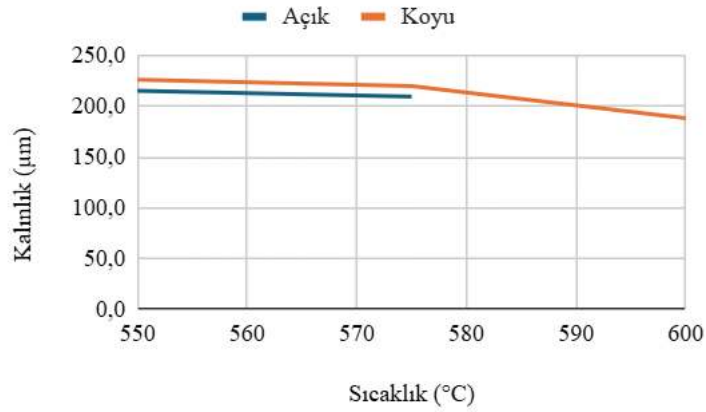
180 dakikalık sabit süre ile yalnızca sıcaklığın değiştirildiği deney koşullarına ait Şekil 9.8 incelendiğinde, 650 °C’de deney yapılmamış, ancak 600 °C’de homojen bir kaplama görüntüsü elde edildiği için yüzeyde açık bölge gözlemlenmemiştir. Kalınlıkta gözlenen doğrusal azalma, yüzeyde yeni bir kaplama tabakasının oluştuğunu ve malzeme birikiminin gerçekleştiğini doğrulamaktadır.

Bu süreçte, Reaksiyon 1’in washout etkisinin sıcaklıkla birlikte arttığı, buna karşılık Reaksiyon 2’nin ise sıcaklıktan bağımsız olarak belirli bir düzeyde sabitlendiği anlaşılmaktadır. Sıcaklık arttıkça malzemenin yüzeyden uzaklaştırılması daha hızlı gerçekleşmekte, ancak ikinci reaksiyonun katkısı bu artıştan doğrudan etkilenmemektedir.

Bu deneylerde elde edilen kalınlık ölçümleri, önceki bölümlerde belirtildiği gibi belirli bir tolerans ve sapma aralığında değerlendirilmiştir. Ölçüm cihazlarının hassasiyeti ve yüzey özellikleri dikkate alındığında, tüm değerlendirmelerde ± 10 mikronluk genel bir ölçüm toleransı esas alınmıştır. Ayrıca farklı noktalardan elde edilen veriler, sonuçların ortalama olarak ± 5 mikronluk bir standart sapma ile sınırlı olduğunu göstermektedir.

Tablo 9.3. 180 dakika sabit – sıcaklık değişken kalınlık ölçümleri sonuçları

SICAKLIK (°C)	DURUM	KALINLIK (μm)	SÜRE (dk)
550	KOYU	226.3	180
550	AÇIK	225.3	180
575	KOYU	220	180
575	AÇIK	209.6	180
600	KOYU	188.5	180

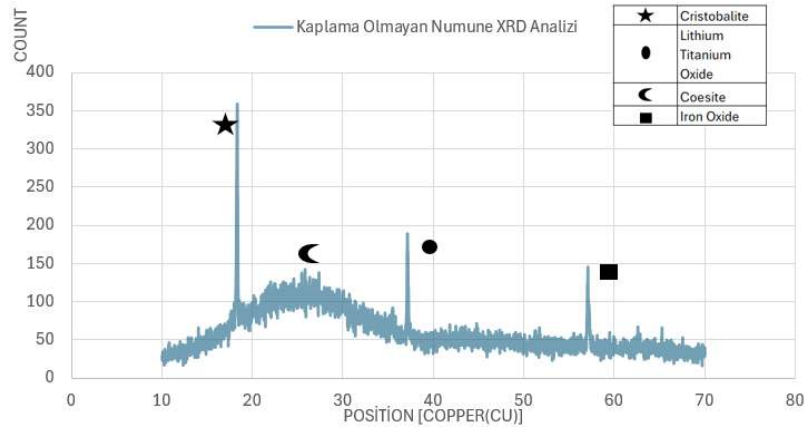


Şekil 9.8. 180 dakika sabit – sıcaklık değişken kalınlık ortalamaları grafiği

9.4. XRD Sonuçları

9.4.1. Boş numune

Kaplama malzeme kaplanmadan önce emaye kaplı sac malzemenin XRD'si ölçülmüştür. Çıkan grafiğe göre yüzeyde silika ve silika (SiO_2) mineralinin bir çeşidi olan Cristobalite ve Coesite görülmektedir. Emaye malzemesinden gelen Lityum titanium oksit (LiTiO_3) ve demir (II,III) oksit veya magnetit (Fe_3O_4) olarak bilinen bileşikler gözükmemektedir. (Şekil 9.9) Ayrıca, boş örneğin kaplama kalınlığı 224 mikrondur.



Şekil 9.9. Boş numuneye ait XRD pikleri ve elementleri

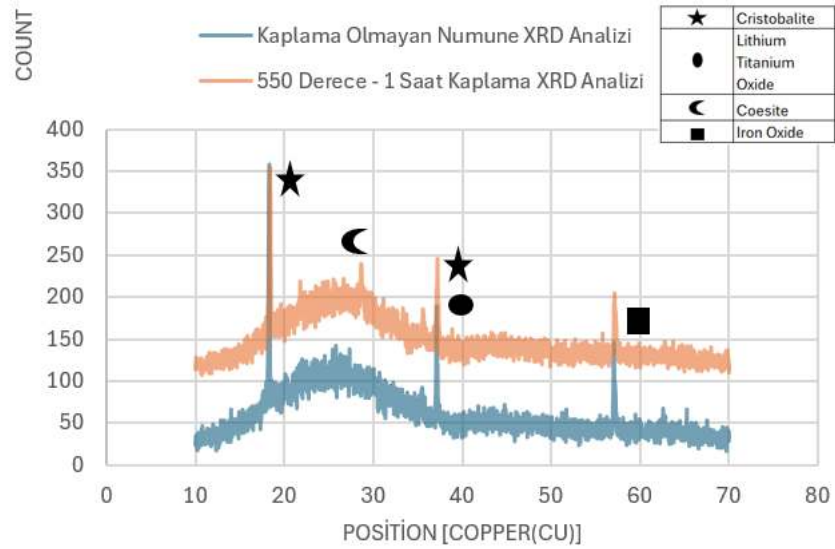
9.4.2. 550 °C- 60 dakika- %100 talk

Emayeli sac malzeme üzerine %100 Talk kaplama malzemesi uygulanmış, 550 °C ısıtılma işlemi fırınında 60 dakika sonucunda oluşan parçanın görüntüsü Şekil 9. 10' da verilmektedir. XRD sonuçları incelendiğinde, boş örneğin piklerinin büyük ölçüde

örtüştüğü ve yüzeyde kaplama olmadığı gözlemlenmiştir. Bununla ilgili karşılaştırma XRD pikleride Şekil 9.11’de yer almaktadır.



Şekil 9.10. 550 °C 60 dakika %100 talk uygulanmış parça görseli



Şekil 9.11. Boş numune ile 550 °C 60 dakika %100 talk malzemesinin XRD karşılaştırması

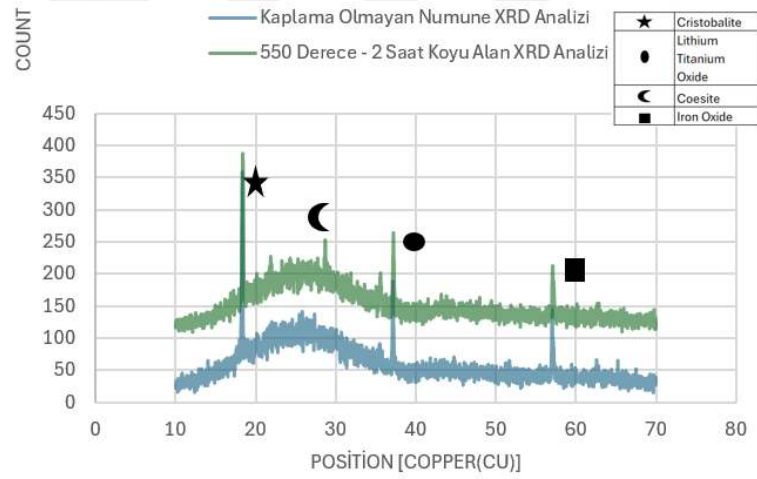
9.4.3. 550 °C- 120 dakika- %100 talk

Emayeli sac malzeme üzerine %100 Talk kaplama malzemesi uygulanmış, 550 °C ısıtıl işlem fırınında 120 dakika sonucunda oluşan parçanın görüntüsü Şekil 9.12’ de verilmektedir. Görsel üzerinde açık ve koyu alanlar açıkça görülmektedir. XRD sonuçları hem koyu alandan hem açık alandan uygulanıp, boş numune ile karşılaştırılmıştır. Bu bağlamda koyu alanlar boş numune ile neredeyse aynı özellikleri gösterirken (Şekil 9.13)

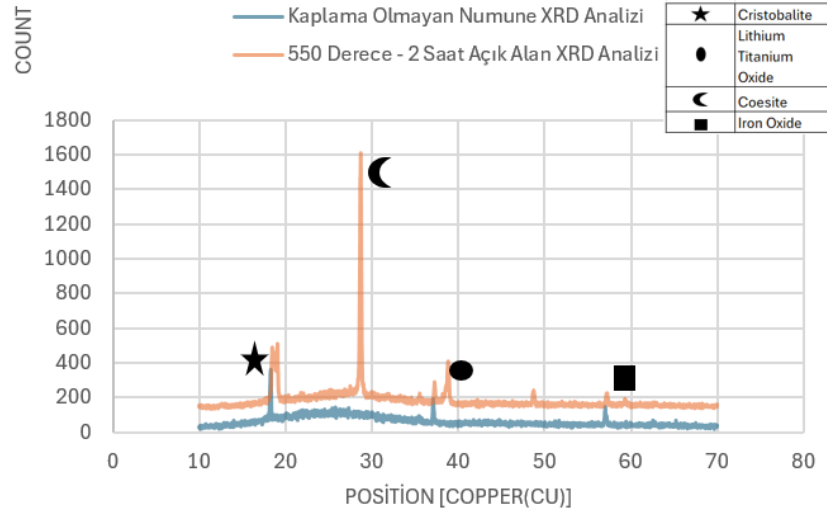
, açık alanlarda yeni pikler oluştuğu (Şekil 9.14) görülmektedir. Bu da kaplamanın başladığı fakat daha %100 homojen bir kaplama olmadığını göstermektedir.



Şekil 9.12. 550 °C 120 dakika %100 talk uygulanmış parça görseli



Şekil 9.13. Boş numune ile 550 °C 120 dakika %100 talk malzemesinin koyu alanlarının XRD karşılaştırması



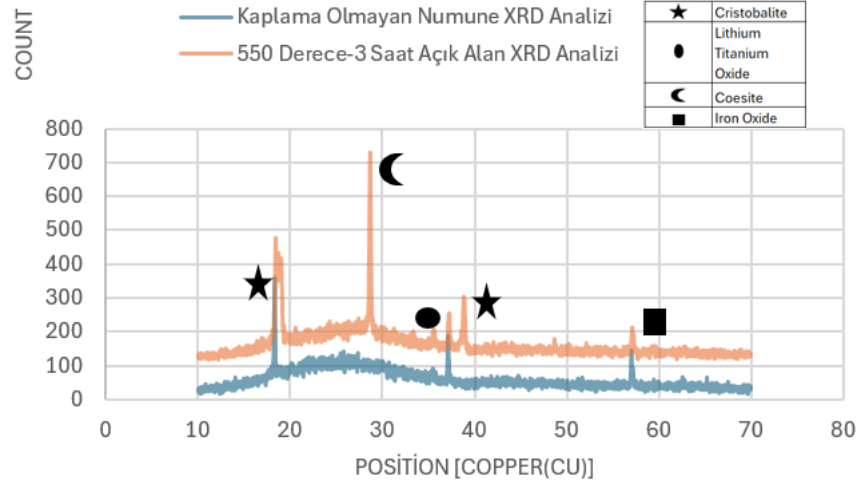
Şekil 9.14. Boş numune ile 550 °C 120 dakika %100 talk malzemesinin açık alanlarının XRD karşılaştırması

9.4.4. 550 °C- 180 dakika- %100 talk

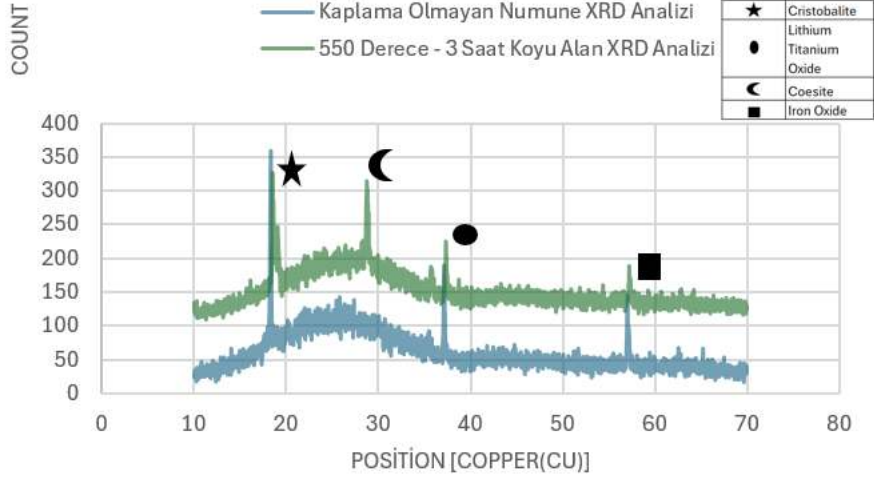
Emayeli sac malzeme üzerine %100 talk kaplama malzemesi uygulanmış, 550 °C ısıtıl işlem fırınında 180 dakika sonucunda oluşan parçanın görüntüsü Şekil 9.15’ de verilmektedir. Görsel üzerinde açık ve koyu alanlar açıkça görülmektedir. XRD sonuçları hem koyu alandan hem açık alandan uygulanıp, boş numune ile karşılaştırılmıştır. Bu bağlamda koyu alanlarda (Şekil 9.16) aynı kompozisyon 120 dakikadan farklı olarak yeni pikler oluştuğu görülmektedir. Açık alanlarda da (Şekil 9.17) önceki kompozisyondaki gibi yeni pikler oluştuğu görülmektedir. Bu da kaplamanın dahada ilerlediği fakat daha %100 homojen bir kaplama olmadığını göstermektedir.



Şekil 9.15. 550 °C 180 dakika %100 talk uygulanmış parça görseli



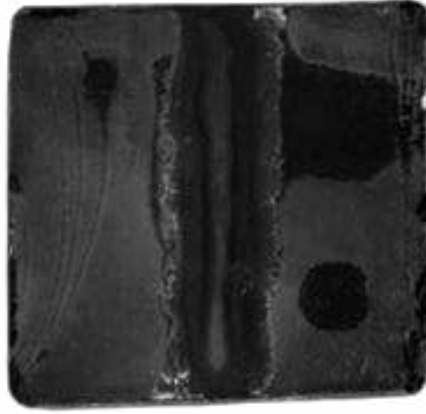
Şekil 9.16. Boş numune ile 550 °C 180 dakika %100 talk malzemesinin açık alanlarının XRD karşılaştırması



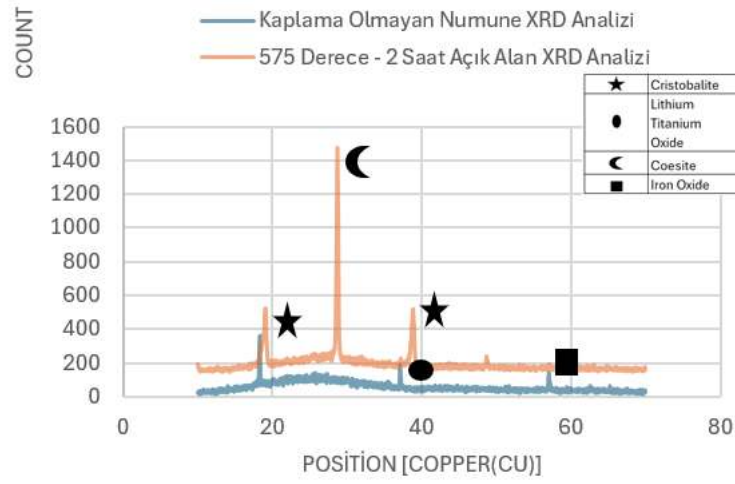
Şekil 9.17. Boş numune ile 550 °C 180 dakika %100 talk malzemesinin koyu alanlarının XRD karşılaştırması

9.4.5. 575 °C- 120 dakika- %100 talk

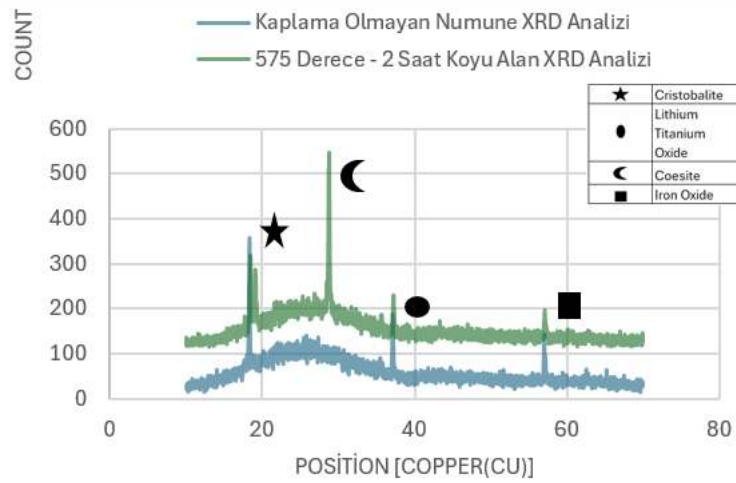
Emayeli sac malzeme üzerine %100 Talk kaplama malzemesi uygulanmış, 575 °C ısıtıl işlem fırınında 120 dakika sonucunda oluşan parçanın görüntüsü Şekil 9.18’ de verilmektedir. Görsel üzerinde açık ve koyu alanlar açıkça görülmektedir. XRD sonuçları hem koyu alandan hem açık alandan uygulanıp, boş numune ile karşılaştırılmıştır. Bu bağlamda koyu alanlarda ve açık alanlarda yeni pikler oluşmuştur fakat %100 homojen bir kaplama olmadığı için başarılı olarak değerlendirilememiştir.



Şekil 9.18. 575 °C 120 dakika %100 talk uygulanmış parça görseli



Şekil 9.19. Boş numune ile 575 °C 120 dakika %100 talk malzemesinin açık alanlarının XRD karşılaştırması



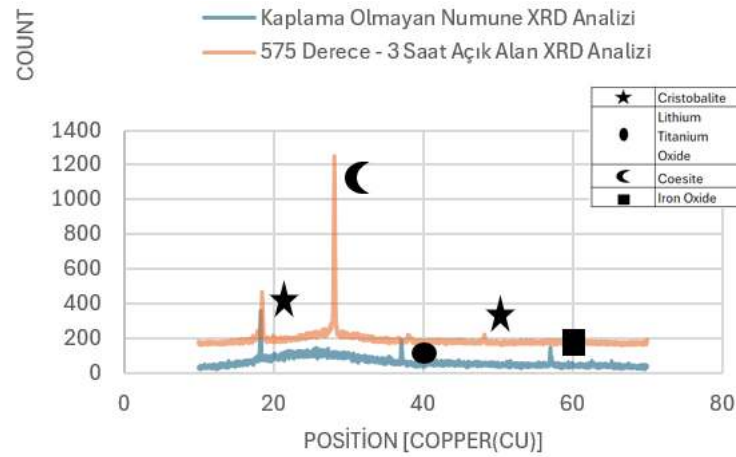
Şekil 9.20. Boş numune ile 575 °C 120 dakika %100 talk malzemesinin koyu alanlarının XRD karşılaştırması

9.4.5. 575 °C- 180 dakika- %100 talk

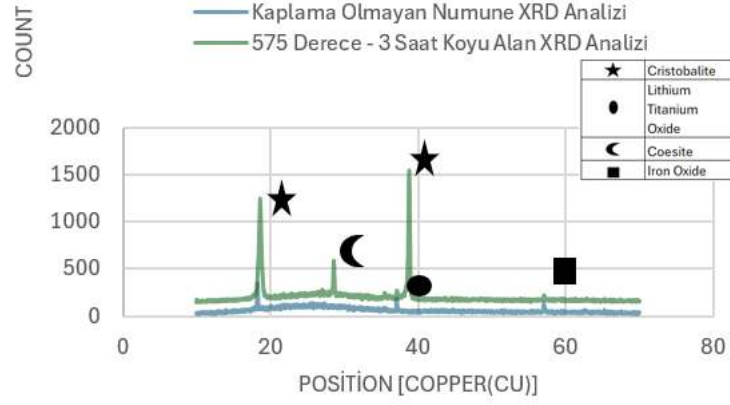
Emayeli sac malzeme üzerine %100 Talk kaplama malzemesi uygulanmış, 575 °C ısıtıl işlem fırınında 180 dakika sonucunda oluşan parçanın görüntüsü Şekil 9.21’de verilmektedir. Görsel üzerinde açık ve koyu alanlar açıkça görülmektedir. XRD sonuçları hem koyu alandan hem açık alandan uygulanıp, boş numune ile karşılaştırılmıştır. Bu bağlamda aynı kompozisyonun 120 dakikasında olduğu gibi koyu alanlarda ve açık alanlarda yeni pikler oluşmuştur fakat %100 homojen bir kaplama olmadığı için başarılı olarak değerlendirilememiştir.



Şekil 9.21 575 °C 180 dakika %100 talk uygulanmış parça görseli



Şekil 9.22 Boş numune ile 575 °C 180 dakika %100 talk malzemesinin açık alanlarının XRD karşılaştırması



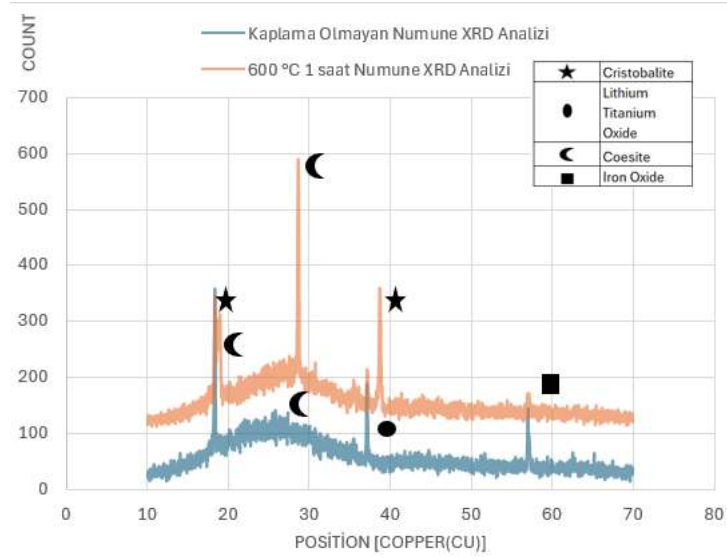
Şekil 9.23 Boş numune ile 575 °C 180 dakika %100 talk malzemesinin koyu alanlarının XRD karşılaştırması

9.4.7. 600 °C- 60 dakika- %100 talk

Emayeli sac malzeme üzerine %100 Talk kaplama malzemesi uygulanmış, 600 °C ısıtıl işlem fırınında 60 dakika sonucunda oluşan parçanın görüntüsü Şekil 9.24’ de verilmektedir. Görsel üzerinde açık ve koyu alanlar yer yer olacak şekilde gözükmemektedir. Açık ve koyu alanlar birbiri içerisine girdiği için ortalama bir yüzeyden analiz yapılmıştır ve boş numune ile karşılaştırılmıştır. Numunenin bu yüzey görüntüsü istenen homojen görüntüye yaklaşıldığını göstermektedir. Yeni kaplama pikleri Şekil 9.25’te açıkça gözükmemektedir fakat %100 homojen bir kaplama olmadığı için başarılı olarak değerlendirilememiştir.



Şekil 9.24. 600 °C 60 dakika %100 talk uygulanmış parça görseli



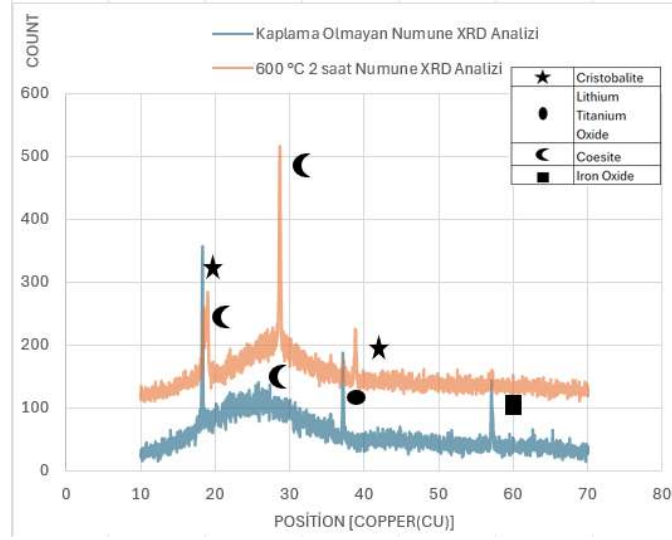
Şekil 9.25. Boş numune ile 600 °C 60 dakika %100 talk malzemesinin XRD karşılaştırması

9.4.8. 600 °C- 120 dakika- %100 talk

Emayeli sac malzeme üzerine %100 Talk kaplama malzemesi uygulanmış, 600 °C ısıtıl işlem fırınında 120 dakika sonucunda oluşan parçanın görüntüsü Şekil 9.26’ da verilmektedir. Görsel üzerinde açık ve koyu alanlar yer yer olacak şekilde gözükmemektedir. Açık ve koyu alanlar birbiri içerisine girdiği için ortalama ikisini de kapsayacak bir yüzeyden analiz yapılmıştır ve boş numune ile karşılaştırılmıştır. Yeni kaplama pikleri Şekil 9.27’de 60 dakikada gözükmediği gibi açıkça gözükmemektedir fakat aynı şekilde %100 homojen bir kaplama olmadığı için başarılı olarak değerlendirilememiştir.



Şekil 9.26. 600 °C 120 dakika %100 talk uygulanmış parça görseli



Şekil 9.27. Boş numune ile 600 °C 120 dakika %100 talk malzemesinin XRD karşılaştırması

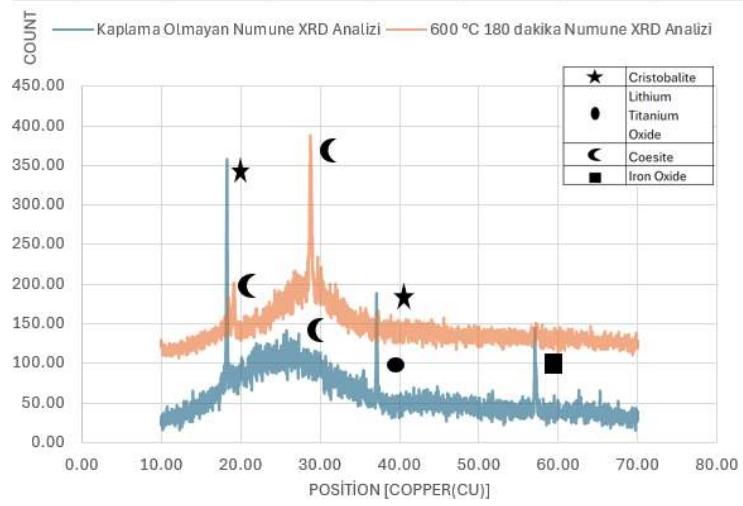
9.4.9. 600 °C- 180 dakika- %100 talk

Emayeli sac malzeme üzerine %100 Talk kaplama malzemesi uygulanmış, 600 °C ısıtıl işlem fırınında 180 dakika sonucunda oluşan parçanın görüntüsü Şekil 9.28’ de verilmektedir. Bu deneme yüzeyde %100 bir kaplamaya ulaşıldığı için başarılı olarak değerlendirilmektedir. Başarılı olan bu denemenin (600 °C – 180 dakika- %100 Talk) XRD sonucu incelendiğinde yeni bir Coesite (Si_4O_8) adında pik oluşmaktadır. Coesite; silika (SiO_2) mineralinin yüksek sıcaklık ve basınç altında kristalleşen bir formudur. Silika bazlı yeni bir pik oluşumu kaplamayı doğrular niteliktedir.

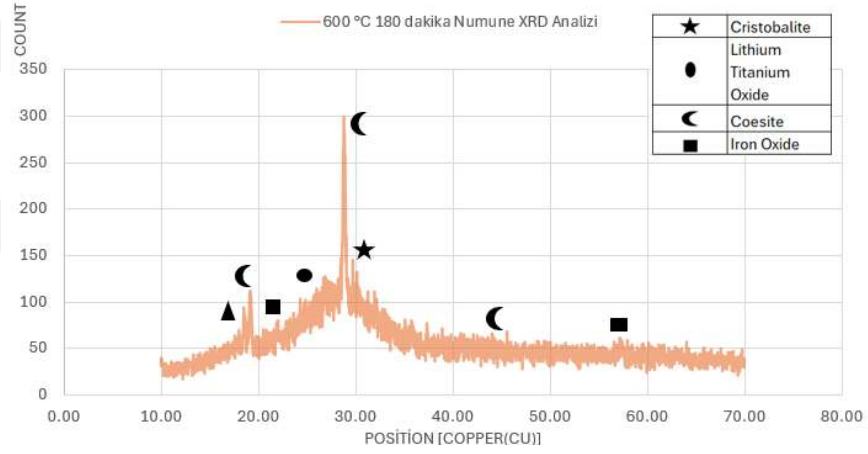
Boş numune ile homojen kaplanan başarılı numune karşılaştırıldığında (Şekil 9.29) boş numunedeki Cristobalite şiddetinin arttığı ve yüzeyde yeni bir Coesite adında pik oluştuğu gözükmemektedir. Buda reaksiyon 1 ve reaksiyon 2 nin gerçekleştiği anlamına gelmektedir. Piklerin bir miktar yanlara kaydığı görülmektedir bu ısıtıl işlem esnasında bel veren numuneden kaynaklandığı için doğal bir durumdur.



Şekil 9.28. 600 °C 180 dakika %100 talk uygulanmış başarılı homojen parça görseli



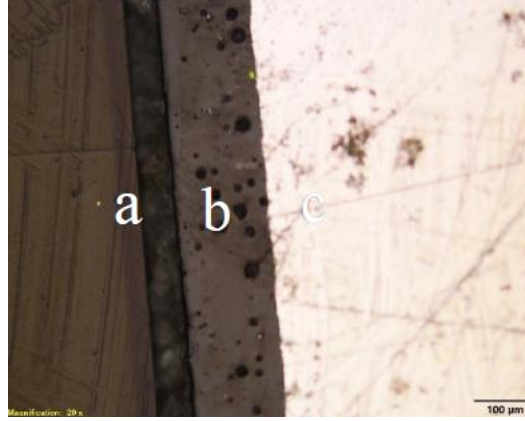
Şekil 9.29. Boş numune ile 600 °C 180 dakika %100 talk malzemesinin XRD karşılaştırması



Şekil 9.30. 600 °C 180 dakika %100 talk başarılı homojen malzemenin XRD analizi

9.5. Başarılı Numune Mikroskop Görüntüsü

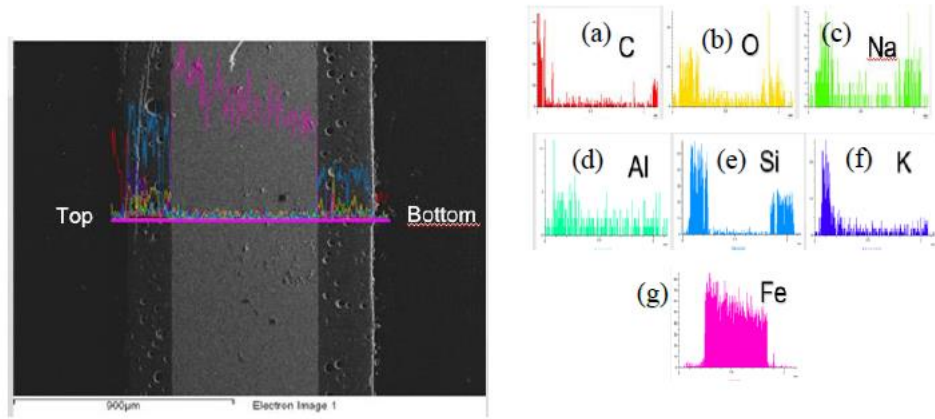
Başarılı numune bakalite alındıktan sonra Olympus optical mikroskopta 20X büyütmeyle görüntülenmiştir. Görüntü Şekil 9.31’de verilmiştir. Görselde paslanmaz çelik sac malzemenin üzerinde, emaye kaplama onun da üzerinde başarılı kaplamamız gözükmemektedir.



Şekil 9.31. Başarılı numunenin mikroskop görüntüsü (a) Başarılı elde edilen kaplama (b) Emaye kaplama (c) Çelik malzemesi

9.6. Başarılı Numune Çizgi analizi

Elementel analizle tespit edilen silikon miktarındaki artış, XRD'deki zirve ile doğrudan bağlantılıdır ve bu zirve, coasit (Si_4O_8) fazına karşılık gelmektedir. Bu durum hem kaplama hem de XRD sonuçlarının uyumlu olduğunu göstermektedir.



Şekil 9.32. (a) Karbon XRD pikleri (b) Oksijen XRD pikleri (c) Sodyum XRD pikleri (d) Alüminyum XRD pikleri (e) Silisyum XRD pikleri (f) potasyum XRD pikleri (g) Demir XRD pikleri

10. SONUÇLARIN YORUMLANMASI

Bu çalışmada, emaye kaplı paslanmaz çelik yüzeylere silika bazlı, potasyumca zengin yeni bir kaplama malzemesi geliştirilmiş ve uygulanabilirliği araştırılmıştır. Özellikle, emaye kaplı fırın iç yüzeyleri veya tepsi gibi pişirme yüzeylerinde oluşan yemek kalıntılarının temizlenmesini kolaylaştırmak ve teflon gibi fonksiyonel kaplamaların uygulanabilirliğini artırmak amacıyla yüzey modifikasyonu sağlanması hedeflenmiştir. Uygulanan kaplama, emaye yüzey üzerinde ilave kaplamaların tutunmasını kolaylaştıran uygun bir alt tabaka fonksiyonu görmektedir.

Termal işlem parametreleri optimize edilerek, 600 °C’de 180 dakika süren işlemde potasyum katkısının etkisiyle yüzeyde homojen, mekanik olarak dayanıklı ve emaye ile güçlü kimyasal bağlar oluşturan kaplama elde edilmiştir. Bu modifiye yüzey, teflon gibi düşük yüzey enerjili ve temizlenebilir kaplamaların başarılı şekilde uygulanabilmesine olanak sağlamaktadır.

Kaplama oluşum mekanizması iki temel reaksiyon ile açıklanmaktadır. Birinci reaksiyonda, kaplama karışımının ana bileşenlerinden potasyum nitrat (KNO_3) belirlenen sıcaklıklarda eriyerek akışkan hale gelir ve açığa çıkan K^+ iyonları, amorf yapıya sahip silika ağlarını çözerek yüzeyde ince ve açık renkli bölgelerin oluşmasına yol açar. Bu bölgeler, kaplamanın tam anlamıyla gerçekleşmediği ve yüzeyde ince bir tabaka bulunduğunu göstermektedir. İkinci reaksiyonda ise, talk içerisinde bulunan silisyum dioksit (SiO_2) asidik karakteri nedeniyle kısmi çözünme gerçekleştirir ve kaplama malzemesini yüzeye yapışacak şekilde modifiye eder. Bu iki reaksiyon birlikte gerçekleştiğinde, yüzeyde koyu renkli ve daha kalın bir kaplama tabakası meydana gelir. Kalınlık ölçümleri ve yüzey analizleri, açık renkli bölgelerde yalnızca birinci reaksiyonun etkili olduğunu; koyu renkli bölgelerde ise her iki reaksiyonun birlikte etkili olarak sağlam ve bütünlüklü kaplama oluşturduğunu doğrulamaktadır.

Yapılan sıcak aşama mikroskobu (Hot Stage Microscope) analizlerinde emayenin yumuşama sıcaklığı 660 °C, sıvılaşma aralığı ise 542–550 °C olarak belirlenmiş; deneysel uygulamalar 550–650 °C aralığında gerçekleştirilmiştir. Potasyumun 320 °C’de aktif hale geldiği, talkın ise 500 °C üzerinde çözündüğü saptanmış; termal işlemler 550, 575, 600 ve 650 °C’de, 60, 120 ve 180 dakikalık sürelerle uygulanmıştır. İlk denemelerde 650 °C’de 60 dakika sonunda emaye kaplamanın ayrılması gözlemlenmiş; bu nedenle daha düşük sıcaklıklarda homojen kaplamalar elde edilmiştir.

Başarıyla elde edilen kaplama numunesi, yüksek yüzey homojenliği nedeniyle X-ışını kırınımı (XRD) analizleri ile detaylı incelenmiştir. XRD analizinde, yüzeyde yeni bir faz olan Coesite fazı tespit edilerek kaplamanın yapısal doğrulanması sağlanmıştır. Çizgi analizlerinde kaplama yüzeyinde silikon (Si) ve potasyum (K) oranlarında artış gözlenmiştir. Optik mikroskop incelemeleri kaplamanın yüzeyde net ve homojen şekilde görüldüğünü ortaya koymuş; bu da kaplamanın başarılı yüzey modifikasyonunu desteklemiştir.

Elde edilen bulgular, emaye ile kaplama malzemesi arasında sıcaklık ve süreye bağlı olarak kimyasal bağ kuvvetinin etkili olduğunu göstermiştir. Yüksek sıcaklıklar ve uzun süreli ısıtma işlemleri, camsı emaye matrisin viskozitesini düşürerek kaplama malzemesinin alt yüzeyle güçlü bir ara yüzey bağı oluşturmaya imkân tanımıştır. Ayrıca, potasyumun büyük iyonik yarıçapı nedeniyle silika ağı yapısındaki köprülenmemiş oksijen (NBO) etkisi camın viskozitesini azaltmış; kaplama malzemesi daha akışkan hale gelerek yüzeye iyi yayılmıştır. Potasyumun yüzeyde homojen dağılması, cam matrisinin kimyasal dayanımını artırmış ve termal genleşme katsayısı uyumu sayesinde çatlak oluşumlarını minimuma indirmiştir. Bu kaplama yapısı, termal genleşme katsayısı uyumu ve kimyasal stabilitesi ile çatlak oluşumlarını minimize ederken, üst katman kaplamaların güçlü şekilde tutunmasını sağlayan ideal bir yüzey profili sunmaktadır.

Sonuç olarak, geliştirilen silika bazlı kaplama malzemesi, emaye kaplı yüzeylerde fonksiyonel kaplamaların uygulanabilirliğini artırmakta ve yüzeylerin fonksiyonel performansını geliştirmektedir. Bu çalışma, ileri kaplama teknolojileri için önemli bir bilimsel temel oluşturmaktadır. Gelecek çalışmalarda, bu kaplamaların uzun vadeli mekanik, termal ve kimyasal dayanımları ile farklı katkı sistemlerinin etkileri detaylı olarak incelenebilir. Ayrıca, bu işlem sonrasında yüzeyde oluşan pürüzlülüğün, teflon gibi kaplamaların uygulanabilmesi için gerekli olan yüzey modifikasyonunu sağladığı, dolayısıyla teflonun yüzeye mekanik olarak bağlanmasına uygun bir yapı oluşturduğu düşünülmektedir.

KAYNAKÇA

- [1] Nguyen, H. H., Wan, S., Tieu, K. A., Pham, S. T. and Zhu, H. (2019). Tribological behaviour of enamel coatings. *Surface and Coatings Technology*, 357, 216–226.
- [2] King, B. W., Tripp, H. P. and Duckworth, W. H. (1959). Nature of adherence of porcelain enamels to metals. *Journal of the American Ceramic Society*, 42(2), 537–545.
- [3] Yang, X., Jha, A., Brydson, R. and Cochrane, R. C. (2003). An analysis of the microstructure and interfacial chemistry of steel–enamel interface. *Surface and Coatings Technology*, 163–164, 383–389.
- [4] Döleker, A. (2016). *Emaye kaplama üretimi ders notları*. Samsun: Ondokuz Mayıs Üniversitesi.
- [5] Russo, F., Rossi, S. and Compagnoni, A. M. (2021). Porcelain enamel coatings. *Encyclopedia*, 1(2), 388–400.
- [6] Faust, W. D. (1990). *Porcelain (vitreous) enamels and industrial enameling processes*. Aurora, Ohio, USA.
- [7] Smith, J. and Brown, K. (2020). The properties and applications of enamel coatings in various industries. *Materials Science Journal*, 45(3), 215–230.
- [8] Jones, R. and Smith, L. (2018). Advances in enamel coatings: Properties and applications. *Materials Science Journal*, 54(2), 112–130.
- [9] Miller, J. K. (2017). Decorative enamel coatings for artistic and functional applications. *International Journal of Surface Engineering*, 32(1), 56–72.
- [10] Carter, M. and Lewis, H. (2019). High-performance industrial enamels for extreme environments. *Coatings Technology Review*, 29(3), 198–215.
- [11] Chatterjee, A. K. and Lee, W. E. (2019). Crystallization behavior of glass-ceramic coatings for high-temperature applications. *Ceramics International*, 45(5), 6789–6802.
- [12] Karasu, B. (2014). Emayenin dünü ve bugünü. *Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Dergisi*, 167, 45–53.
- [13] Zachariasen, W. H. (1932). The atomic arrangement in glass. *Journal of the American Chemical Society*, 54(10), 3841–3851.
- [14] Dietzel, A. (1947). Glass structure and glass formation. *Journal of the American Ceramic Society*, 30(3), 80–86.
- [15] Brow, R. K. (1999). Review: The structure of simple phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 263–264, 1–28.
- [16] Schmid, J. and Stenzel, F. (2000). Thermal shock resistance of enamel coatings: Experimental and numerical investigations. *Materials and Corrosion*, 51(3), 159–166.
- [17] Hench, L. L. and Clark, D. E. (1978). Physical chemistry of glass surfaces. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 28(1), 83–105.
- [18] Atila, A. (2020). Atomic structure and modifiers clustering in silicate glasses:

Effect of modifier cations. *arXiv preprint*. <https://arxiv.org/abs/2007.09247> (Erişim tarihi: 13.03.2025)

- [19] Quintas, A., Caurant, D., Majérus, O., Charpentier, T., and Dussossoy, J.-L. (2009, 8 Aralık). *Effect of the nature of alkali and alkaline-earth oxides on the structure and crystallization of an aluminoborosilicate glass developed to immobilize highly concentrated nuclear waste solutions*. *arXiv Preprint*. <https://arxiv.org/abs/0912.1234> (Erişim tarihi: 21.03.2025)
- [20] Caurant, D. (2022). Impact of the cation field strength on physical properties and structure of borosilicate glasses. *Journal of the European Ceramic Society*, 42(2), 759–774.
- [21] Jiang, Y. and Mauro, J.C. (2020). Field strength of network-modifying cation dictates the structure of aluminosilicate glasses. *Frontiers in Materials*, Article 267.
- [22] Uhlmann, D.V.K.N. (1983). *Glass science and technology* (Vol. 1). Academic Press.
- [23] Eppler, R. A. V. E. (2000). *Glazes and glass coatings*. The American Ceramic Society.
- [24] Tomsia, A. P., and Pask, J. A. (1986). Chemical reactions and adherence at glass/metal interfaces: An analysis. *Dental Materials*, 2(1), 10–16.
- [25] Russo, F., Rossi, S., and Compagnoni, A. M. (2021). Porcelain enamel coatings. *Encyclopedia*, 1(2), 388–400.
- [26] Young, T. (1805). An essay on the cohesion of fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 95, 65–87.
- [27] Reis, S. T., Ozcan, M., Montenegro, C., et al. (2019). Effect of surface treatments on the bond strength between resin cement and zirconia ceramics: A comparative study. *Materials*, 12(2), 248.
- [28] Andrews, A. I., Pagliuca, S., and Faust, W. D. (2010). *Porcelain (vitreous) enamels and industrial enamelling processes: The preparation, application and properties of enamels*. Tipografia Commerciale.
- [29] Conde, A., and de Damborenea, J. J. (2002). Electrochemical impedance spectroscopy for studying the degradation of enamel coatings. *Corrosion*, 44(10), 1555–1563.
- [30] Aronica, A., Capliez, C., Laplace, V., and Sarrazy, K. (2012). Enameling of functionalised steel surfaces. *Proceedings of the 22nd International Enamellers Congress* (sayfa numarası belirtilmedi). Cologne, Germany: I.E.I. Institute.
- [31] Yang, X., Jha, A., Brydson, R., and Cochrane, R. C. (2004). The effects of a nickel oxide precoat on the gas bubble structures and fish-scaling resistance in vitreous enamels. *Materials Science and Engineering: A*, 366(2), 254–261.
- [32] Leveaux, M., Crevits, N., Lips, K., et al. (2001). Bonding of vitreous enamels onto aluminium alloys: The horizon extends. In *Proceedings of the 19th International Enamellers Congress*. Venice, Italy: I.E.I. Institute.
- [33] Saad, M., Poulain, M., and El Farissi, M. (1993). Fluoride enamels for

aluminium. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 161, 141–147.

- [34] Compagnoni, A. M., and Ferraro, A. (2005). The enamelling of aluminium with a high content of magnesium. In *Proceedings of the 20th International Enamellers Congress*. Istanbul, Turkey: I.E.I. Institute.
- [35] Deyrup, A. J., Westfield, N. J., and Peterson, J. H. (1951). Process for enameling aluminum rich alloys. *U.S. Patent No. 2550561*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [36] Miller, R. A. (1997). Thermal barrier coatings for aircraft engines: History and directions. *Journal of Thermal Spray Technology*, 6(1), 35–42.
- [37] Nurbekov, T. Z. (1995). Technological coatings for protecting heated titanium alloys. *Glass and Ceramics*, 52(7–8), 319–321.
- [38] Andrews, A. I., Pagliuca, S., and Faust, W. D. (2010). *Porcelain (vitreous) enamels and industrial enamelling processes: The preparation, application and properties of enamels*. Tipografia Commerciale.
- [39] Pedder, J. W. G. (1959). *Wear and tear enamelled surfaces*. Institute of Vitreous Enamellers.
- [40] Rossi, S., Zanella, C., and Sommerhuber, R. (2014). Influence of mill additives on vitreous enamel properties. *Materials and Design*, 55, 880–887.
- [41] Garrett, F. B., and Gyorgak, C. A. (1953). Adhesive and protective characteristics of ceramic coating A-417 and its effect on engine life of forged Refractaloy-26 and cast Stellite-21 turbine blades. *NACA Research Memorandum*. Washington, DC: NACA.
- [42] Van Roode, M., and Hsu, L. (1987). Comparative evaluation of high temperature coatings for corrosion protection of fuel injector tips. *Surface and Coatings Technology*, 32(2), 153–167.
- [43] Datta, S., and Das, S. (2005). A new high temperature resistant glass-ceramic coating for gas turbine engine components. *Bulletin of Materials Science*, 28(7), 689–696.
- [44] Zheng, D., Zhu, S., and Wang, F. (2006). Oxidation and hot corrosion behavior of a novel enamel- Al_2O_3 composite coating on K38G superalloy. *Surface and Coatings Technology*, 200(18–19), 5931–5936.
- [45] Chen, M., Zhu, S., and Wang, F. (2010). Crystallization behavior of $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--ZnO--CaO}$ glass system at 1123–1273 K. *Journal of the American Ceramic Society*, 93(10), 3230–3235.
- [46] Xiong, Y., Zhu, S., and Wang, F. (2005). The oxidation behavior of TiAlNb intermetallics with coatings at 800 °C. *Surface and Coatings Technology*, 197(2–3), 322–326.
- [47] Chen, M., Li, W., Shen, M., et al. (2013). Glass–ceramic coatings on titanium alloys for high temperature oxidation protection: Oxidation kinetics and microstructure. *Corrosion Science*, 74, 178–186.
- [48] Li, W., Chen, M., Wang, C., Zhu, S., and Wang, F. (2013). *Preparation and oxidation behavior of $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ –glass composite coating on Ti–47Al–2Cr–2Nb alloy*. *Surface and Coatings Technology*, 218, 30–38.

- [49] Eggert, G. (2010). Corroding glass, corroding metals: Survey of joint metal/glass corrosion products on historic objects. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 45(5), 414–419.
- [50] Öder, A. B. M. (2007). *B₂O₃ ilavesinin lityumalüminasilikat cam seramiğinin kristalleşme davranışları ve ısı genleşme özelliklerine etkisi* (Yüksek lisans tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [51] Vargin, V. V. (1967). *Technology of enamels*. London: MacLaren and Sons Ltd.
- [52] Conde, A., Macaya, D., and de Damborenea, J. J. (2000). Corrosion of enamelled steel by domestic cleaning fluids. *British Corrosion Journal*, 35(4), 279–283.
- [53] Tang, F., Chen, G., Volz, J. S., et al. (2012). Microstructure and corrosion resistance of enamel coatings applied to smooth reinforcing steel. *Construction and Building Materials*, 35, 376–384.
- [54] Douglas, R. W., and Isard, J. O. (1949). Water attack on glass. *Journal of the Society of Glass Technology*, 33, 205–219.
- [55] Shelby, J. E. (2020). *Introduction to glass science and technology* (3rd ed.). Cambridge: Royal Society of Chemistry.
- [56] Trier, X. (2010). The glass surface and ways of its modification. *Glassman Publications*, 1–23.
- [57] Benterki, S., Faci, A., and Bousbaa, C. (2022). Erosion regimes characterization of soda-lime glass. *Silicon*, 14, 1–6.
- [58] Ouchene, A., Mollon, G., Ollivier, M., Sedao, X., Pascale-Hamri, A., Dumazer, G., and Serris, E. (2023). Roughness and wettability control of soda-lime silica glass surfaces by femtosecond laser texturing and curing environments. *Applied Surface Science*, 630, 157490.
- [59] Jucius, D., Grigaliūnas, V., Juodėnas, M., Guobienė, A., and Lazauskas, A. (2023). CF₄/O₂ inductively coupled plasma etching of silicate glass for antifogging applications. *Optical Materials*, 136, 113437.
- [60] Spierings, G. A. C. M. (1993). Wet chemical etching of silicate glasses in hydrofluoric acid-based solutions. *Journal of Materials Science*, 28(24), 6261–6273.
- [61] Millî Eğitim Bakanlığı (MEB). (2024). *Cam üretimi ve şekillendirme yöntemleri*. Ankara: MEB Yayınları.
- [62] Larena, A., Millán, F., Pérez, G., and Pinto, G. (2002). Effect of surface roughness on the optical properties of multilayer polymer films. *Applied Surface Science*, 187(3–4), 339–346.
- [63] Anğan, A. B. (2024). *Soda kireç silika camlarında alternatif ergiticilerle yüzey modifikasyonu* (Yüksek lisans tezi). Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü.

ÖZGEÇMİŞ

ORCID NO: 0009-0006-5603-0390

Ad Soyad : Damla AYKANAT

Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim ve Mesleki Geçmişi:

- 2016, Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
- 2021, Haier Europe, ARGE, Yeni Ürün Devreye Alma Mühendisi
- 2024, Ford Otosan, ARGE, Üstyapı Devreye Alma Mühendisi