



**FRİT KOMPOZİSYON TASARIMI İLE CAM EMAYESİ
UYGULAMA SICAKLIĞININ DÜŞÜRÜLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gökhan Ümit TELLİ

Danışman

Doç. Dr. Süleyman AKPINAR

MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Temmuz 2024

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FRİT KOMPOZİSYON TASARIMI İLE CAM EMAYESİ
UYGULAMA SICAKLIĞININ DÜŞÜRÜLMESİ

Gökhan Ümit TELLİ

Danışman

Doç. Dr. Süleyman AKPINAR

MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Temmuz 2024

TEZ ONAY SAYFASI

Gökhan Ümit TELLİ tarafından hazırlanan “Frit Kompozisyon Tasarımı ile Cam Emayesi Uygulama Sıcaklığının Düşürülmesi” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 31/07/2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından **oy birliği** ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Süleyman AKPINAR

Başkan : Prof. Dr. Atilla EVCİN
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

Üye : Doç. Dr. Süleyman AKPINAR
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

Üye : Doç. Dr. Tuna Aydın
Kırıkkale Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri
Fakültesi

Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun
..... /..... /..... tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

.....
Prof. Dr. Bekir YALÇIN
Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI
Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

31 / 07 / 2024

Gökhan Ümit TELLİ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

FRİT KOMPOZİSYON TASARIMI İLE CAM EMAYESİ UYGULAMA SICAKLIĞININ DÜŞÜRÜLMESİ

Gökhan Ümit TELLİ

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Süleyman AKPINAR

Bu çalışma, frit kompozisyon tasarımı ile cam emayesi uygulama sıcaklığının düşürülmesini hedeflemiştir. Cam emaye kaplamalar, dayanıklılık, estetik görünüm ve korozyon direnci gibi özellikleri nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak, geleneksel yöntemlerde kullanılan kurşun oksit, çevresel ve sağlık açısından riskler taşımaktadır. Bu nedenle, çalışmada, çevreye ve sağlığa zarar vermeyen alternatif malzemeler kullanılarak kurşun oksitin yerini alacak bileşimler araştırılmıştır.

Çalışmanın odak noktası, frit kompozisyonundaki bor oksit (B_2O_3) oranının artırılması ve çinko oksit (ZnO) oranının azaltılması yoluyla ergime sıcaklığının düşürülmesidir. Soda kireç camı üzerine uygulanan farklı frit kompozisyonları termal analiz teknikleri kullanılarak değerlendirilmiştir. Termal özellikler, cam geçiş sıcaklığı (T_g) ve yumuşama sıcaklığı (T_s) ile belirlenmiş, kimyasal dayanım ve yüzey parlaklığı testleri gerçekleştirilmiştir.

Sonuçlar, B_2O_3 içeriğinin artmasıyla T_g ve T_s değerlerinin düştüğünü, kimyasal dayanıklılığın azaldığını ancak çizilme dayanımının arttığını göstermiştir. Kimyasal direnç testleri, özellikle asidik ortamlarda düşük direnç sergileyen örnekler ile ZnO 'nun azalmasının direnç üzerindeki olumsuz etkisini ortaya koymuştur.

Bu çalışma, cam emaye kaplama proseslerinde enerji tüketiminin azaltılması ve üretim verimliliğinin artırılması açısından önemli veriler sunmaktadır. Elde edilen bulgular, çevre dostu ve enerji verimli cam emaye kaplamalarının geliştirilmesi yolunda önemli adımlar atılmasını sağlayacaktır. Endüstriyel üretim süreçlerinin optimizasyonu, enerji maliyetlerinin düşürülmesi ve sürdürülebilir üretim politikalarının uygulanması açısından büyük bir potansiyele sahiptir.

2024, xi + 42 sayfa

Anahtar Kelimeler: Cam emaye, Frit, Flux, Sıcaklık.



ABSTRACT

M.Sc. Thesis

REDUCING GLASS ENAMEL APPLICATION TEMPERATURE BY FRIT COMPOSITION DESIGN

Gökhan Ümit TELLİ

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Materials Science and Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Süleyman AKPINAR

This study aimed to reduce the application temperature of glass enamel by frit composition design. Glass enamel coatings are widely used for their durability, aesthetic appearance and corrosion resistance. However, the lead oxide used in traditional methods carries environmental and health risks. Therefore, the study investigated compositions to replace lead oxide using alternative materials that do not harm the environment and health.

The focus of the study is to reduce the melting temperature by increasing the proportion of boron oxide (B_2O_3) and decreasing the proportion of zinc oxide (ZnO) in the frit composition. Different frit compositions applied on soda lime glass were evaluated using thermal analysis techniques. Thermal properties were determined by glass transition temperature (T_g) and softening temperature (T_s), chemical resistance and surface gloss tests were performed.

The results showed that T_g and T_s values decreased with increasing B_2O_3 content, chemical resistance decreased but scratch resistance increased. Chemical resistance tests revealed the negative effect of decreasing ZnO on resistance, with samples exhibiting low resistance, especially in acidic environments.

This study provides important data in terms of reducing energy consumption and increasing production efficiency in glass enamel coating processes. The findings will

provide important steps towards the development of environmentally friendly and energy efficient glass enamel coatings. Optimization of industrial production processes has great potential for reducing energy costs and implementing sustainable production policies.

2024, xi + 42 pages

Keywords: Glass enamel, Frit, Flux, Temperature.



TEŞEKKÜR

Bu araştırmanın konusu, deneysel çalışmaların yönlendirilmesi, sonuçların değerlendirilmesi ve yazımı aşamasında yapmış olduğu büyük katkılarından dolayı tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Süleyman Akpınar, araştırma ve yazım süresince yardımlarını esirgemeyen her konuda öneri ve eleştirileriyle yardımlarını gördüğüm hocalarıma ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Bu araştırma boyunca maddi ve manevi desteklerinden dolayı aileme teşekkür ederim.

Gökhan Ümit TELLİ
Afyonkarahisar 2024

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET	II
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
RESİMLER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ	3
2.1 Cam Emayesi	3
2.1.1 Cam Emayesinin Tarihçesi ve Gelişimi.....	3
2.1.2 Cam Emayesi Üretim Süreçleri.....	5
2.1.3 Cam Emayesinin Özellikleri ve Performansı	7
2.1.4 Cam Emayenin Kullanım Alanları.....	7
2.2 Uygulama Sıcaklığı ve Enerji Tüketimi	9
2.2.1 Cam Emayesi Uygulama Sıcaklığının Önemi.....	9
2.2.2 Yüksek Uygulama Sıcaklıklarının Dezavantajları	11
2.3 Frit Kompozisyon Tasarımı	13
2.3.1 Frit.....	13
2.3.2 Frit Kompozisyonlarının Temel Bileşenleri.....	14
2.3.3 Frit Üretim Teknikleri	16
2.3.4 Frit Tasarımında Kullanılan Malzemeler ve Kimyasal Bileşenler.....	18
3. MATERYAL ve METOT	20
3.1 Deneysel Çalışmalar	20
3.1.1 Reçete Oluşturma	21
3.1.2 Hammadde Hazırlama.....	21
3.1.3 Fritleştirme	21
3.1.4 Cam Emaye Oluşturma	22
3.1.5 Cam Altlığı Kaplama İşlemini Uygulama.....	22
3.1.6 Isıl İşlem.....	23
3.2 Karakterizasyon	24

3.2.1 Dilatometre Analizi	24
3.2.4.2 DSC Analizi	25
3.2.4.3 Kimyasal Dayanım Testi	25
3.2.4.4 Çizilme Testi	26
3.2.4.5 Parlaklık Testi.....	26
4. BULGULAR	27
4.1 Dilatometre Analiz Sonuçları	27
4.2 DSC Analiz Sonuçları.....	27
4.3 Kimyasal Dayanım Test Sonuçları	29
4.4 Çizilme Testi Sonuçları	31
4.5 Parlaklık Testi Sonuçları.....	32
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	34
6. KAYNAKLAR.....	36

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

°C	Santigrat derece
Al ₂ O ₃	Alümina
B ₂ O ₃	Bor oksit
BaO	Baryum oksit
Bi ₂ O ₃	Bizmut oksit
C ₆ H ₈ O ₇	Sitrik asit
CaO	Kalsiyum oksit
F ₂	Florin
K ₂ O	Potasyum oksit
Li ₂ O ₃	Lityum oksit
MnO ₂	Manganez oksit
MgO	Magnezyum oksit
NaOH	Sodyum hidroksit
Na ₂ O	Sodyum oksit
NiO	Nikel oksit
P ₂ O ₅	Fosfor pentoksit
Sb ₂ O ₃	Antimon trioksit
TiO ₂	Titanyum dioksit
ZnO	Çinko oksit
ZrO ₂	Zirkonyum dioksit
cm	Santimetre
dk	Dakika
gr	Gram
L	Litre
mm	Milimetre
N	Newton
Tg	Camsı geçiş sıcaklığı
Ts	Yumuşama sıcaklığı
wt	Ağırlıkça
%	Yüzde

Kısaltmalar

CEC	Kapiler elektrokromagrofi
CTE	Termal genleşme katsayısı
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
XRF	X-ışını floresansı

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Mavi renkli ve mavi dekorlu çeşitli camsı eserler	3
Şekil 2.2 Altı farklı “champleve emaye” örneği	6
Şekil 2.3 Mimaride emaye kullanım örnekleri	8
Şekil 2.4 Cam frit örneği	17
Şekil 3.1 Deney akış planı	20
Şekil 3.2 Serigrafik baskı gösterimi	23
Şekil 4.1 DSC Analiz grafiği	28



ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Frit kompozisyonlarında tipik olarak kullanılan mineraller.....	15
Çizelge 3.1 Frit kompozisyon reçeteleri.....	21
Çizelge 3.2 Kimyasal dayanım testi değerlendirme tablosu	26
Çizelge 4.1 Frit numunelerinin CTE değerleri.....	27
Çizelge 4.2 Frit numunelerinin Tg ve Ts değerleri	28
Çizelge 4.3 Kimyasal dayanım test sonuçları	29
Çizelge 4.4 Çizilme testi sonuçları.....	31
Çizelge 4.5 Parlaklık testi sonuç değerleri	32

RESİMLER DİZİNİ

	Sayfa
Resim 3.1 Fritleştirme.....	21
Resim 3.2 Emaye karışımının üçlü ezmeden geçirilmesi	22
Resim 3.3 Cam altlıklara emayenin kaplanması	23
Resim 3.4 Kaplamalı cam altlıklara ısıtıl işlem uygulanması	24
Resim 3.5 Isıl işlem görmüş emayeli cam yüzeyler.....	24
Resim 4.1 Kimyasal dayanım testi sonrası kaplama görüntüsü.....	30
Resim 4.2 Çizilme testi numunesi görseli.....	32



1. GİRİŞ

Cam emaye kaplamalar, dayanıklılık, estetik görünüm ve korozyon direnci gibi özellikleri nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu kaplamaların en önemli bileşenlerinden biri olan frit, cam emaye üretiminde kritik bir rol oynamaktadır. Fritin ergime sıcaklığı, kaplama prosesinin verimliliği ve enerji tüketimi üzerinde doğrudan etkili olduğundan, bu sıcaklığın düşürülmesi büyük önem taşımaktadır. Bu çalışma, ağır metal içermeyen düz cam emaye kaplamalarında kullanılan fritin ergime sıcaklığının düşürülmesini amaçlamaktadır.

Literatürde, cam emaye kaplamalarında uygulama sıcaklığını düşürmek için sıklıkla kurşun oksit kullanılmaktadır. Ancak kurşun, zararlı (toksik özellikte) bir metal olması nedeniyle çevresel ve sağlık açısından riskler taşımaktadır. Bu çalışmada, kurşun oksit yerine çevreye ve sağlığa zarar vermeyen alternatif malzemeler kullanılmıştır. Özellikle, frit kompozisyonundaki bor oksit ve çinko oksit oranı değiştirilerek uygulama sıcaklığının düşürülmesi hedeflenmiştir.

Soda kireç camı bileşimine sahip cam altlık üzerine yapılan emaye kaplamalar, genellikle yüksek sıcaklıklarda işlem gerektirir. Ancak, emayenin kaplanması dışında başka bir nedene dayanmayan bu yüksek sıcaklık gerekliliği, kompozisyon değişiklikleri ile azaltılabilir. Bu çalışmada, düz cam üzerine uygulanan emaye kaplamaların temperleme sürecinde, prosesin amacını bozmadan düşürülebilecek en düşük seviyeye çekilmesi için farklı kompozisyon denemeleri yapılmıştır.

Frit üretimi sonrası bünyede tane boyutu ayarlanarak flux şeklinde kullanılır ve 550-570 °C yumuşama noktasında uygulanan yüzeye bağlanır. Yumuşama sıcaklığı dışında, ısıl genleşme katsayısı, kimyasal dayanım ve yüzey parlaklığı gibi parametreler de önemlidir. Bu çalışmada, beyaz eşya üretiminde kullanılan cam emayelerinde uygulama sıcaklığının düşürülmesi hedeflenmiştir. Soda kireç camına uygunluğu korunarak kimyasal dayanım ve yüzey parlaklığının mevcut standartlara uygun olması sağlanmıştır.

Enerji tüketiminin azaltılması ve enerji verimliliğinin artırılması, ülkemizin sürdürülebilir enerji politikaları açısından büyük önem taşımaktadır. Endüstriyel üretim proses sıcaklıklarının azaltılması, enerji talebindeki artış hızını düşürecek ve üretim maliyetlerini azaltacaktır. Bu nedenle, cam emaye kaplama proseslerinde enerji maliyetlerinin düşürülmesi, özellikle beyaz eşya sektöründe büyük bir geliştirme potansiyeline sahiptir.

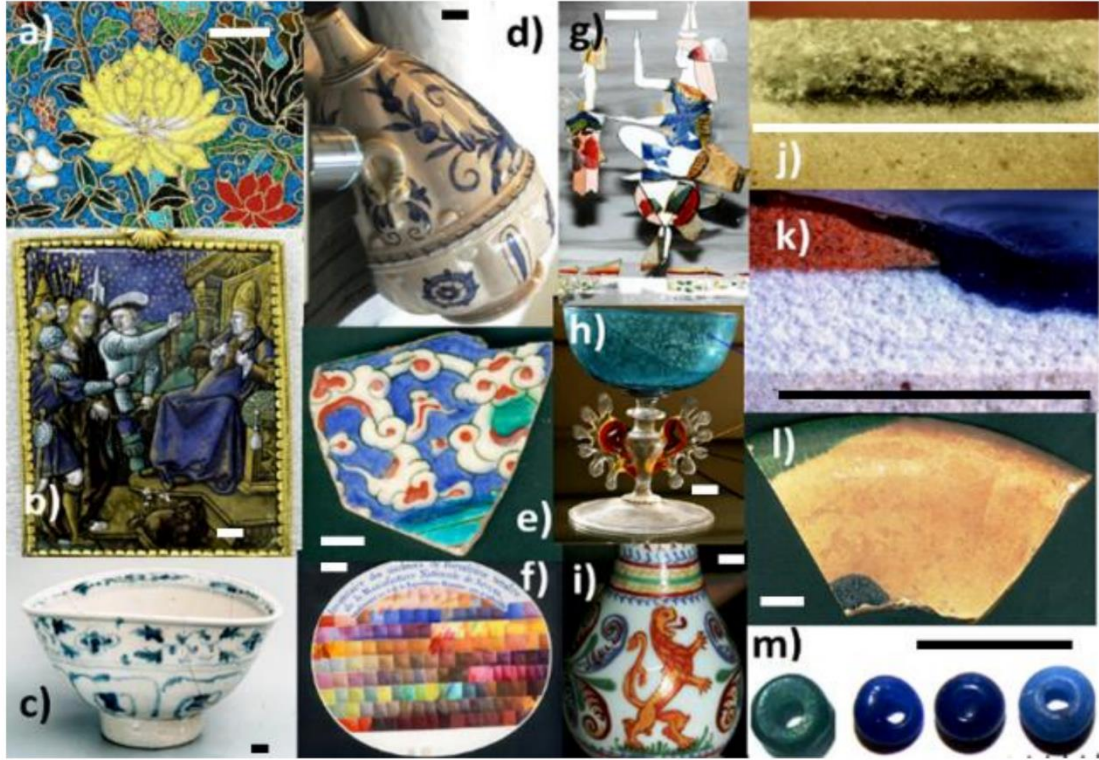
Bu çalışmada, Vibrantz tarafından sağlanan hammaddeler kullanılarak farklı frit kompozisyonları tasarlanmıştır ve laboratuvar ortamında test edilmiştir. Tasarlanan frit kompozisyonları, termal analiz teknikleri kullanılarak ergime davranışı, sıcaklığı ve ısıl genleşme katsayıları açısından değerlendirilmiştir. Bu sayede, cam emaye kaplamalarının uygulama sıcaklıklarını düşürmek için uygun kompozisyonlar belirlenerek enerji verimliliği artırılabilecektir.

2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

2.1 Cam Emayesi

2.1.1 Cam Emayesinin Tarihçesi ve Gelişimi

Cam emaye zanaatı, 13. ve 14. yüzyıllara kadar uzanan zengin bir geçmişe sahiptir ve gelişiminde Suriye ve Mısır'daki İslami cam ustaları rol oynamıştır (Colomban ve Kırmızı 2019). Zaman içinde, farklı bölgelerdeki çeşitli medeniyetler cam, sır ve emayeyi renklendirmek için kobalt gibi malzemeler içeren emayeleme tekniklerini kullanmıştır (Şekil 2.1) (Colomban vd. 2021). Kelt emayecilerinden etkilenen Romalı cam üreticileri, emayeleme için bakır nanoparçacıkların cam içinde dağıtılması gibi yöntemler kullanmışlardır. Cam emayeleme için: önceden eritilmiş camın toz haline getirilip sıvı bir ortamla karıştırılması ve renksiz camın sıvı bir ortam ile metalik oksitler veya renkli mineraller gibi bir renklendirici madde ile karıştırıldığı soğuk karıştırma yöntemi olmak üzere iki temel teknik tanımlanmıştır (Campbell 2023).



Şekil 2.1 Mavi renkli ve mavi dekorlu çeşitli camsı eserler: (a) Bakır alaşım üzerine Çin Ming Hanedanlığı emayesi (bir kutu kapağının detayı); (b) Bakır levha üzerine Limoges emayesi; (c)

15. Yüzyıl Vietnam mavi-beyaz porselen kâse; (d) Medicii porselen şişe (16. Yüzyıl); (e) İznik çinisi (16. Yüzyıl); (f) porselen tabak üzerine test paleti (19. Yüzyıl başı); (g) Ptolemaik/Roma emayeli cam (Begram Hoard, MÖ 1. Yüzyıldan MS 1. Yüzyıla kadar); (h) 'Façon de Venise' cam fincan (16.-17. Yüzyıllar); (i) 'Bernard Perrot' porselen taklidi cam şişe (17.-18. Yüzyıllar, Orléans, Fransa); (j) sır altına çizilmiş mavi dekoru gösteren bir Qinghua Çin porseleni kesiti; (k) kuvarsça zengin astar (beyaz) üzerine kaplanmış kırmızı ve mavi üst sırları gösteren bir İznik çinisinin kesiti, ikincisi (gri) taş macunu üzerine kaplanmıştır; (l) Bassorah'ta kazılan Tang sancağını taklit eden Abbasi (9. Yüzyıl) çömlekleri; (m) Khami-Hint-Pasifik ticaret boncukları (15.-17. Yüzyıllar). Koleksiyonlar: Musée des arts décoratifs, Paris (a,b); Cité de la Céramique-Sèvres & Limoges (d,f,h,i); Musée des arts asiatiques-Guimet (g); Topkapı Sarayı Müzesi (k); (m) Pretoria Üniversitesi; diğerleri (c,e,j,l) özel koleksiyonlar (Colomban vd. 2021).

Emaye kaplama, özelliklerini geliştirmek için metalik implantlar veya titanyum alaşımları gibi farklı alt tabakalara cam kaplamaların uygulanmasını içerir. Araştırmacılar, fırınlama atmosferi, zaman ve sıcaklık gibi faktörleri kontrol ederek, alt tabakalara mükemmel yapışma özelliğine sahip kaplamalar üretebilmişlerdir (Gomez-Vega vd. 1999). Emaye işlemi uygun maliyetli olmakla birlikte, kaplamalarda kullanılan biyoaktif camın kristalleşmesine yol açabilecek ısı işlem gerektirir (Cannillo ve Sola 2009). Ek olarak, emaye kaplamaların özellikleri cam alt tabaka ile emaye arasındaki interdifüzyon ve sinterleme sırasında kristalleşme ile değiştirilebilir (Walch vd. 2020).

Cam emaye teknolojisi, pigmentlerin, cam matrislerin tanımlanmasına ve emayeleme için yeni cam bileşimlerinin geliştirilmesine odaklanan çalışmalarla zaman içinde gelişmiştir (Colomban vd. 2012). Mobil Raman spektroskopisi gibi teknikler, eski emayeli cam eserleri analiz etmek için kullanılmış ve emayeleme teknolojisinin evrimini anlamaya yardımcı olmuştur (Caggiani vd. 2013). Cam emayenin tarihi ve gelişimi, malzeme bilimi ve teknolojisindeki ilerlemelerin emayeleme tekniklerinin yeteneklerini ve uygulamalarını sürekli olarak geliştirmesiyle birlikte, sanatsal zanaatkarlık ve bilimsel yeniliğin bir karışımını sergilemektedir.

2.1.2 Cam Emayesi Üretim Süreçleri

Cam emaye üretim süreçleri, çeşitli bilimsel yaklaşımlarla incelenen karmaşık yöntemler içerir. Önemli bir husus emayelerin bileşimidir; çoğu kurşun bazlı camdır, ancak emayelerin cam gövdeye benzer bir bileşime sahip olduğu istisnalar da mevcuttur (Ricciardi vd. 2008). Cam emayelemede kullanılan yöntemleri anlamak çok önemlidir ve önceden eriyik oluşturulmuş ve soğuk karıştırılmış olmak üzere iki temel teknik vardır. Önceden eritilmiş yöntem, temel kapla uyumlu toz haline getirilmiş renkli cam karışımını içerirken, soğuk karıştırılmış yöntemde sıvı bir ortamla karıştırılmış temel kaba benzer renksiz bir cam ve metalik oksitler veya renkli mineraller gibi renklendirici maddeler kullanılır (Campbell 2023).

Emayelerin üretimi tipik olarak iki aşamalı bir süreçtir; camın kendisinin üretimini ve ardından emayenin üretimini içerir (Röhrs vd. 2020). Emayelerde kullanılan malzemeler, özelliklerinde önemli bir rol oynar; örneğin, kurşun-çinko borosilikat camdan yapılan emayeler, düşük sinterleme sıcaklıkları ve kimyasal korozyona, özellikle de su korozyonuna karşı yüksek stabiliteleri ile bilinir (Beltrán vd. 2019). Malzemelerin seçimi ve özellikleri, dayanıklı ve estetik açıdan hoş emayelerin üretiminde temel hususlardır.

Tarihi emayelerin incelenmesi, farklı zaman dilimlerinde kullanılan teknikler ve malzemeler hakkında fikir vermektedir. Örneğin, on altıncı yüzyıldan on dokuzuncu yüzyıla kadar Limoges emayeleri üzerine yapılan çalışmalar, bunların çoğunlukla soda-kireç bazlı cama ait olduğunu göstermiştir (Kırmızı vd. 2010). Buna ek olarak, on dördüncü ve on beşinci yüzyıllara ait emayeler üzerine yapılan araştırmalar, emayelerin fırınılandıktan sonra destek metal levhaya yapışan ince, sürekli bir polikrom cam tabakası oluşturduğunu ve daha sonra parlak bir yüzey elde etmek için taşlanıp parlatıldığını ortaya koymuştur (Verità vd. 2012). Bu çalışmalar, tarihi emaye üretim süreçlerinde yer alan titiz işçiliği ve detaylara gösterilen özeni vurgulamaktadır.

Ayrıca, “Champlevé Emaye” (Şekil 2.2) gibi işlemler için emaye tozunun hazırlanması, renk ölçümleri ve μ -X-ışını eşlemeleri kullanılarak incelenmiş ve emayeleme için cam malzeme hazırlama konusunda yeni bilgiler sağlamıştır (Röhrs vd. 2020). Emaye tozu

hazırlamanın inceliklerini anlamak, nihai emaye ürününde istenen özellikleri ve estetiği elde etmek için çok önemlidir. Ayrıca, modernist emayelerin bileşimi ve mikro yapısına yönelik araştırmalar, ısıtma, termal stres ve belirli renk merkezlerinin varlığı gibi faktörlerin emayenin stabilitesini ve bozulmasını etkileyebileceğini göstermiştir (Beltrán vd. 2020).



Şekil 2.2 Altı farklı “champlevé emaye” örneği.

Kültürel miras çalışmaları alanında, yerinde Raman analizi gibi invazif olmayan teknikler, cam eserleri ve emayeleri incelemek için kullanılmış ve farklı tarihsel dönemlerde kullanılan malzeme özelliklerine ve üretim teknolojilerine ışık tutmuştur (Colomban ve Kırmızı 2019). Bu çalışmalar yalnızca kültürel eserlerin korunmasına katkıda bulunmakla kalmıyor, aynı zamanda antik üretim teknikleri ve malzemeler hakkındaki anlayışımızı da geliştiriyor. Ayrıca, taşınabilir X-ışını floresanı (XRF) ve elektron prob mikroanalizi gibi gelişmiş analitik tekniklerin kullanımı, tarihi emayelerin

ayrıntılı kompozisyon analizini mümkün kılarak, üretimlerinde kullanılan pigmentler ve teknolojiler hakkında değerli bilgiler sağlamıştır (Verità vd. 2012).

Emayelerin uygulama alanı tarihi eserlerin ötesinde mimari yapı panelleri ve çelik yüzeyler için işlevsel koruyucu kaplamalara kadar uzanmaktadır. Çalışmalar, korozyon direncini ve yapışma gücünü artırmak amacıyla cam emaye kaplamalar için yeni biriktirme teknolojileri ve bileşimler geliştirmeye odaklanmıştır (Ryabova vd. 2021). Emaye kaplamaların özelliklerini ve farklı yüzeylerle etkileşimlerini anlamak, çeşitli uygulamalarda koruyucu kaplamaların uzun ömürlülüğünü ve etkinliğini sağlamak için gereklidir.

Sonuç olarak, cam emayelerin üretimi dikkatli malzeme seçimi, hassas teknikler ve detaylara gösterilen özeni içeren karmaşık ve girift bir süreçtir. Bilimsel çalışmalar ve analitik teknikler sayesinde araştırmacılar tarihi emayelerin gizemlerini çözebilmiş, emayelerin bileşimini ve özelliklerini anlayabilmiş ve modern uygulamalar için gelişmiş emaye kaplamalar geliştirebilmiştir. Tarihsel bilgiyi modern bilimsel ilerlemelerle birleştirerek, cam emaye üretim sanatı ve bilimi gelişmeye devam etmekte, kültürel mirasın korunmasını ve çeşitli endüstrilerde işlevsel kaplamaların ilerlemesini sağlamaktadır.

2.1.3 Cam Emayesinin Özellikleri ve Performansı

2.1.4 Cam Emayenin Kullanım Alanları

Cam emaye uygulaması, benzersiz özellikleri nedeniyle çeşitli endüstrilerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Mimari ve otomotiv sektörlerinde, emaye camlar sadece optik ve estetik çekicilikleri için değil, aynı zamanda kimyasal ve mekanik özellikleri için de giderek daha fazla tercih edilmektedir (Velez ve Gong 2018). Bu camlar, mimari (Şekil 2.3) ve otomobil camlarının üstten camlanması gibi uygulamaların yanı sıra, alt tabakanın bozulmasını önlemek için fırınlama işlemi üzerinde hassas kontrolün çok önemli olduğu alüminyumun emayelenmesinde de kullanılmaktadır (Maeder 2013).



Şekil 2.3 Mimaride emaye kullanım örnekleri (İnt.Kyn.1).

Soda-kireç camı üzerindeki emaye kaplamalar sanat, arkeoloji ve malzeme bilimi dahil olmak üzere çeşitli uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Soda-kireç camı üzerine uygulanan emayelerin bileşimi genellikle kurşun bazlı 'yumuşak' emayeler veya demir III oksit, minyum, lazurit, kobalt, kurşun-kalay-antimon piroklor katı çözelti oksit, mangan oksitler ve kalsiyum fosfat gibi farklı renkler elde etmek için çeşitli pigment paletine sahip soda-kireç camı içerir (Caggiani vd. 2015). Bu emayeler, farklı tarihsel dönemlere ait emayeli cam eserleri analiz eden çalışmaların da gösterdiği gibi, cam eşyaların süslenmesi ve estetik çekiciliğinin artırılması için çok önemlidir (Kırmızı vd. 2010).

Emayecilikte soda-kireç camının kullanımı, mineral soda, kurşun oksit ve antimon opaklaştırıcı içeren soda-kireç camından yapılan emayelerin bilinen cam bileşimleriyle karşılaştırılabilir spesifik Raman tepkileri sergilediğini gösteren Raman spektroskopisi gibi çeşitli analitik tekniklerle doğrulanmıştır (Röhrs vd. 2020). Bu durum, kaplamaların kalitesini ve dayanıklılığını sağlamak için emayelerin kimyasal bileşimini ve bunların soda-kireç camı alt tabakalarla uyumluluğunu anlamının önemini vurgulamaktadır.

Ayrıca, nano yapılı polimer bazlı güvenlik filmleriyle kaplanmış soda-kireç camının aşınma davranışı incelenmiş ve çıplak soda-kireç camının yumuşak polimerik kaplamalara kıyasla daha yüksek yüzey sertliği nedeniyle daha düşük uygulanan yüklerde daha iyi aşınma direnci sergilediği ortaya konmuştur (Panagopoulos vd. 2016). Bu araştırma, soda-kireç camı üzerindeki emaye kaplamaların mekanik özelliklerine ve bunların aşınma direnci üzerindeki etkilerine ışık tutmaktadır; bu da gerçek dünya

senaryolarında bu tür kaplamaların uzun ömürlülüğünü ve performansını değerlendirmek için çok önemlidir.

Koruyucu kaplamalar bağlamında, korozyon direncini artırmak ve sızıntıyı azaltmak için düşük B_2O_3 içeriğine sahip alkali titanyum-silikat camlar kullanılarak beyaz cam emaye kaplamalar geliştirilmiştir ve bu da onları mutfak eşyaları gibi çelik ürünleri korozyondan korumak için ideal hale getirmektedir (Rodtsevich ve Minkevich 2005). Bu durum, emaye kaplamaların dekoratif amaçların ötesinde, korozyona karşı korumada işlevsel kullanımlara kadar uzanan pratik uygulamalarının altını çizmektedir.

Endüstriyel uygulamalar bağlamında, emayeleme tarihsel olarak metal işleme, cam yapımı ve seramik üretim süreçlerinin bir kombinasyonunu içermekte ve emaye sanatının karmaşık doğasını sergilemektedir (Colomban vd. 2021). Endüstriyel atıkların seramik pigment üretiminde kullanılması, çevresel kaygıları ele alırken pigment üretimi için hammadde tabanını genişleten sürdürülebilir bir çözüm olarak araştırılmıştır (Shinkareva vd. 2006). Ayrıca, emayeleme yoluyla alt tabakalara uygulanan biyoaktif cam kaplamaların geliştirilmesi, cam malzemelerin çeşitli endüstriyel uygulamalardaki çok yönlülüğünü göstermektedir (Sola vd. 2011).

Sonuç olarak, cam emaye uygulamaları mimari ve otomotivden diş hekimliği ve ortodontiye kadar geniş bir endüstri yelpazesini kapsamaktadır. Cam malzemelerin optik netlik, yapışma, florür salınımı ve biyoaktivite gibi benzersiz özellikleri, onları çeşitli uygulamalar için çok değerli kılmaktadır.

2.2 Uygulama Sıcaklığı ve Enerji Tüketimi

2.2.1 Cam Emayesi Uygulama Sıcaklığının Önemi

Cam emaye uygulama sıcaklığı, geleneksel emaye tekniklerinden modern dişçilik ve endüstriyel uygulamalara kadar çeşitli uygulamalarda kritik bir faktördür. İşlem, toz haline getirilmiş bir cam karışımının eriyip bir alt tabakaya yapışarak dayanıklı ve dekoratif bir kaplama oluşturma kadar belirli bir sıcaklığa kadar ısıtılmasını içerir. Bazı camın camsı geçiş sıcaklığına ulaşılması, minenin alt tabakaya düzgün bir şekilde

yapışması için çok önemlidir; baz camın yumuşama sıcaklığından kaçınılması ise alt tabaka malzemesinin zarar görmesini önler (Beltrán vd. 2019).

Emayenin bileşimi, gerekli uygulama sıcaklığını etkileyebilir. Değiştirici oksitler ve cam oluşturuocu oksitler eklenerek, emayenin erime sıcaklığı ve pişirme sıcaklığı düşürülebilir ve daha kontrollü emaye işlemlerine izin verilir (Lazutkina vd. 2008). Bileşimdeki bu ayarlama, uygulama sıcaklığının belirli alt tabakalara ve nihai emaye kaplamanın istenen özelliklerine göre uyarlanmasını sağlar.

Çelik ve alüminyum emayeleme gibi endüstriyel uygulamalarda, emaye kaplamanın fırınlama sıcaklığı, nihai ürünün kalitesini ve dayanıklılığını belirlemek için kritik bir parametredir. Çelik ve alüminyum ürünler için düşük sıcaklıkta kaplama emayeleri geliştirilmiştir ve bu da enerji tüketimini ve üretim maliyetlerini azaltan verimli emayeleme süreçlerine olanak sağlamaktadır (Lazutkina vd. 2008). Bu emayelerin fırınlama sıcaklığının optimize edilmesi, üreticilerin metal yüzeyler üzerinde yüksek kaliteli kaplamalar elde etmesini sağlarken, termal stresi ve enerji gereksinimlerini en aza indirir.

Emaye formülasyonlarına eklenen belirli bileşenler uygulama sıcaklığını ve elde edilen kaplamaların özelliklerini etkileyebilir. Örneğin, emaye formülasyonlarına sodyum oksit eklenmesi, camsı geçiş ve kristalleşme sıcaklığını azaltarak daha düşük emaye sıcaklıklarına ve alt tabaka malzemesinin korozyon direncinin artmasına neden olabilir (Rodríguez 2021). Bu durum, emaye bileşenlerinin seçiminin uygulama sıcaklığını nasıl etkileyebileceğini ve emaye kaplamanın genel performansını nasıl artırabileceğini göstermektedir.

Sonuç olarak, cam emayenin uygulama sıcaklığı, çeşitli alanlarda emaye kaplamaların yapışmasını, özelliklerini ve performansını belirlemek için çok önemlidir. Bileşim, sıcaklık ve proses parametreleri arasındaki ilişkinin anlaşılması, istenen sonuçların verimli bir şekilde elde edilmesi için emaye uygulama tekniklerinin optimizasyonuna olanak tanır. Hassas sıcaklık kontrolü, farklı yüzeyler üzerinde emaye kaplamaların kalitesini, dayanıklılığını ve işlevselliğini sağlamak için gereklidir ve emaye uygulama

süreçlerinde sıcaklık yönetiminin önemini vurgular.

2.2.2 Yüksek Uygulama Sıcaklıklarının Dezavantajları

Cam emaye kaplamalar bağlamında yüksek uygulama sıcaklıkları, çeşitli uygulamalarda dikkatle değerlendirilmesi gereken çeşitli dezavantajlar ortaya çıkarabilir. Yüksek uygulama sıcaklıklarının önemli bir dezavantajı, metal alt tabakanın cam emaye ile reaksiyona girerek kimyasal yan ürünlerin oluşmasına yol açma potansiyelidir. Bu reaksiyon, cam emaye ile metal alt tabaka arasındaki yapışmayı tehlikeye atarak kaplamanın genel kalitesini ve dayanıklılığını etkileyebilir (Sola vd. 2011).

Emaye kaplama işlemlerinde yüksek sıcaklıkların kullanılması, özellikle alt tabaka malzemesinin yüksek sıcaklıklara karşı hassas olduğu durumlarda, alt tabaka malzemesinin bozulmasına ve deforme olmasına neden olabilir. Tüm alt katmanlar cam emaye kaplamaların uygulanması için gereken yüksek sıcaklıklara dayanamayacağından, bu sınırlama emaye kaplama için malzeme seçimini kısıtlamaktadır (Gao vd. 2016). Yüksek sıcaklıklar nedeniyle alt tabaka malzemesinde meydana gelebilecek potansiyel hasar, emaye kaplama işlemleri için uygun malzemelerin seçilmesinin önemini vurgulamaktadır.

Yüksek uygulama sıcaklıklarının bir diğer önemli dezavantajı da titanyum gibi bazı malzemelerde faz dönüşümlerine neden olma riskidir. Örneğin, titanyum alt tabakalar söz konusu olduğunda, emayeleme işlemlerinde yer alan yüksek sıcaklıklar, belirli bir sıcaklık eşiğinin üzerinde meydana gelen α -titanyumun β -titanyuma dönüşümünü teşvik edebilir (Cannillo ve Sola 2010). Bu faz dönüşümü, alt tabaka malzemesinin yapısal bütünlüğünü ve özelliklerini etkileyebilir ve hassas malzemeleri içeren emaye uygulamalarında hassas sıcaklık kontrolü ihtiyacını vurgular.

Emayeleme için gereken yüksek sıcaklıklar cam emaye kaplamada çatlak ve gözenek oluşumuna yol açarak metal-cam arayüzündeki genel yapışmayı azaltabilir. Bu zayıf yapışma, kaplamanın koruma sağlama ve alt tabaka malzemesinin dayanıklılığını artırma konusundaki etkinliğini tehlikeye atabilir (Kongsuwan vd. 2015). Yüksek

sıcaklık işlemleri nedeniyle emaye kaplamada kusurların bulunması, kaplanan malzemenin performansını ve uzun ömürlülüğünü azaltabilir.

Emaye kaplama işlemlerinde yüksek uygulama sıcaklıklarının kullanılması, bileşenlerin emaye kaplama fırınının sınırları içine sığması gerektiğinden, kaplanabilecek bileşenlerin boyutunu da sınırlandırabilir. Boyut üzerindeki bu kısıtlama, daha büyük veya düzensiz şekilli nesnelerin kaplanmasında zorluklara yol açabilir ve cam emaye kaplamaların çeşitli endüstrilerdeki çok yönlülüğünü ve uygulanabilirliğini etkileyebilir (Gao vd. 2016). Yüksek uygulama sıcaklıklarının getirdiği boyut sınırlamaları, farklı türdeki nesnelerin kaplanması için alternatif emaye kaplama tekniklerine duyulan ihtiyacı vurgulamaktadır.

Yüksek uygulama sıcaklıkları, emaye kaplama işleminin soğuma aşaması sırasında emaye kaplama ile alt tabaka malzemesi arasındaki ara yüzeyde termal stres ve artık stres riskini de artırabilir. Emaye film ve alt tabaka malzemesi arasındaki termal genleşme katsayılarındaki uyumsuzluk, stres konsantrasyonlarını şiddetlendirerek potansiyel olarak delaminasyona ve kaplama bütünlüğünün azalmasına yol açabilir (Cannillo ve Sola 2010). Yüksek sıcaklıkların neden olduğu termal stresleri yönetmek, yapısal hasarı önlemek ve emaye kaplamaların uzun ömürlü olmasını sağlamak için çok önemlidir.

Emayeleme işlemlerinde yüksek sıcaklıkların kullanılması emaye bileşimlerinin seçimini de sınırlandırabilir, çünkü bazı formülasyonlar aşırı yüksek pişirme sıcaklıklarıyla uyumlu olmayabilir. İstenen özelliklere göre uyarlanmış özel bileşimlere sahip emayeler, yüksek sıcaklıklarda optimum performans elde etmede zorluklarla karşılaşabilir ve bu da farklı uygulamalar için emaye kaplamaların çok yönlülüğünü ve özelleştirilmesini etkileyebilir (Beltrán vd. 2019). Yüksek uygulama sıcaklıklarının getirdiği kısıtlamalar, emaye formülasyonunda bileşim gereksinimlerini sıcaklık hususlarıyla dengelemenin önemini altını çizmektedir.

Sonuç olarak, yüksek uygulama sıcaklıkları cam emaye kaplamaların düzgün bir şekilde kaynaşması ve yapışması için gerekli olsa da, emaye kaplama işlemlerinde dikkatle

yönetilmesi gereken çeşitli dezavantajları da beraberinde getirmektedir. Substrat reaksiyonları, malzeme bozulması, faz dönüşümleri, kaplama kusurları, boyut sınırlamaları, stres konsantrasyonları ve yüksek sıcaklıklarla ilişkili kompozisyon kısıtlamaları potansiyeli, emaye kaplamaların kalitesini ve performansını sağlamak için emaye uygulamalarında sıcaklık parametrelerinin titiz bir şekilde kontrol edilmesini ve optimize edilmesini gerektirir.

2.3 Frit Kompozisyon Tasarımı

2.3.1 Frit

Frit, seramik sırlar, cam-seramik malzemeler ve kompozit malzemeler gibi çeşitli uygulamalarda yaygın olarak kullanılan camsı bir malzemedir. Farklı mineral hammaddelerin bir karışımının yüksek sıcaklıklarda eritilmesi ve ardından camsı bir madde oluşturmak için erimiş malzemenin hızla soğutulmasıyla üretilir (Reinosa vd. 2019). Fritler, seramik karolardaki feldspatlar gibi diğer bileşenlerin erimesini teşvik eden akıcı maddeler olarak hizmet edebilir (Gualtieri 2009). Ayrıca, seramiklerin daha düşük sıcaklıklarda yoğunlaşmasını kolaylaştırarak sinterleme yardımcıları olarak da işlev görebilirler (Ha vd. 2005).

Seramik üretimi bağlamında, fritler sır formülasyonlarında temel bileşenlerdir ve nihai ürünün mekanik mukavemetine, estetik özelliklerine ve geçirimsizliğine katkıda bulunurlar. (Yüzey gözenekliliğini ortadan kaldırmak ve seramik karoların genel kalitesini artırmak için kullanılabilirler. Ayrıca fritler, polimerlerin yüksek sıcaklıklarda seramik malzemelere dönüştürülmesine yardımcı oldukları polimer kompozitlerin seramizasyon sürecinde önemli bir rol oynamaktadır (Santos vd. 2021).

Fritlerin bileşimi nihai ürünün istenen özelliklerine bağlı olarak değişebilir. Örneğin, $BaO-B_2O_3-SiO_2$ bazlı fritler gibi belirli frit türlerinin eklenmesi, kurşunsuz piezoelektrik seramiklerin düşük sıcaklıkta sinterlenmesine yardımcı olabilir. Benzer şekilde, $Bi_2O_3-B_2O_3$ fritlerin kullanımının çok katmanlı çip uygulamalarında varistörlerin mikro yapısını ve elektriksel özelliklerini etkilediği gösterilmiştir (Wan vd. 2010).

Genel olarak, fritler düşük yumuşama sıcaklıkları, gelişmiş mekanik mukavemet ve gelişmiş sinterleme yetenekleri gibi benzersiz özellikler sağlayarak seramikten elektroniğe kadar çeşitli endüstrilerde çok yönlü bir rol oynamaktadır.

2.3.2 Frit Kompozisyonlarının Temel Bileşenleri

Frit bileşimleri vitrifikasyon, cam üretimi ve kompozit malzeme geliştirme gibi çeşitli uygulamalarda önemlidir. Bu bileşimler tipik olarak farklı oranlarda SiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 , Na_2O , CaO , MgO ve K_2O gibi oksitlerden oluşur (Barbi vd. 2018). Erime noktası, viskozitesi ve kimyasal stabilitesi de dahil olmak üzere fritin özellikleri, kullanılan hammaddelerden ve ağırlık yüzdelerinden önemli ölçüde etkilenir. Fritin bileşimi, ister camı seramik kaplama, ister kompozit malzeme veya alüminyum alaşımlarının emayelenmesi gibi özel uygulamalar için cam olsun, nihai ürünün özelliklerini belirlemek için çok önemlidir (Bukovec vd. 2020). Emayeler için frit kompozisyonunda tipik olarak kullanılan mineraller bünyeye kattığı fonksiyon belirtilerek Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Vitrifikasyon süreçlerinde, dayanıklı ve işlenebilir cam ürünlerin üretilmesini sağlamak için frit bileşimleri titizlikle tasarlanmaktadır (Fox ve Peeler 2009). Frit seçimi, operasyonel pencereleri, atık yüklemelerini, erime oranlarını ve frit bileşiminin genel sağlamlığını en üst düzeye çıkarmak gibi hususları içerir. Frit bileşimlerinin geliştirilmesi ve optimize edilmesi, güneş enerjisi kullanarak eko-verimli eritme, beyaz ışık yayan diyetlerde renksel geriverimi artırma veya emayelerin rengini kontrol etme gibi belirli hedeflere ulaşmak için hayati önem taşımaktadır (Peeler 2003).

Ayrıca, frit bileşimleri ile inorganik dolgu maddeleri gibi diğer malzemeler arasındaki etkileşim, nihai kompozit malzemenin özelliklerini önemli ölçüde etkiler (Shen vd. 2022). Bu sistemlerde parçacık büyümesinin çözünme kapasitesi ve teşvik edici etkisi, frit bileşimlerinden doğrudan etkilenmektedir (Inada vd. 2018). Ek olarak, frit varyasyonunun kompozit malzemelerdeki çarpılma, mikro yapı, tabaka direnci ve yapışma gibi özellikler üzerindeki etkisi, frit bileşimlerini anlamanın ve kontrol etmenin önemini vurgulamaktadır (Bangali vd. 2008).

Çizelge 2.1 Frit kompozisyonlarında tipik olarak kullanılan mineraller (Erayvaz 2019).

Bileşen	Mineral Adı	Fonksiyon
SiO ₂	Kuvars	Refrakter bileşen, cam oluşturan oksit, sertleştirmeyi sağlar,
	Feldspat	kimyasal direnç ve viskoziteyi artırır.
B ₂ O ₃	Boratlar	Vitröz matrisi üreten, viskoziteyi azaltan ve yüzey sertliğini artıran flaks
Na ₂ O	Albit, Feldspat, Mikroklin,	Camın yumuşadığı sıcaklığı düşüren, elastikiyetini azaltan ve
K ₂ O	Spotumen, Petalit, Lepidolit	parlaklığını artıran alkali bileşenler.
Li ₂ O		
Al ₂ O ₃	Feldspat, Korundum	Viskoziteyi ve kimyasal, mekanik ve termal direnci artırır, genleşme katsayısını azaltır ve opak bir finisajı destekler.
ZrO ₂	Zirkonyum	Asitlere, darbelere ve şoklara karşı direnci artırır, opaklaştırıcı olarak işlev görür.
ZnO	Çinko, Würzit, Blende	Mükemmel flaks, genleşme katsayısını düşürür, parlaklığı ve yüzey kalitesini artırır
CoO	Kobaltit	Çok güçlü bir yapıştırma maddesi olan bu madde, çok sayıda küçük, iyi dağılmış kabarcıklar içeren bir yapı oluşturur.
NiO	Nikolit	İkinci bir yapışma maddesi olarak, az sayıda büyük kabarcık içeren bir yapı oluşturur
CuO	Bakır	Birincil bağlarla birleştiğinde, daha düşük sıcaklıklarda yapışma reaksiyonunu tetikler
MnO ₂	Manganezdioksit	Kahverengi renkli fritler üretir, koyu renkleri yoğunlaştırır ve bir oksidan ve zayıf bir bağlayıcı madde olarak işlev görür
Sb ₂ O ₃	Antimonit	Yüksek derecede opaklık üretir ve asitlere karşı direnci artırır.
TiO ₂	Rütil, Anataz, Brookite	Opaklaştırıcıların özü, beyazlığı, parlaklığı ve asitlere ve ısıya karşı direnci artırır.
BaO	Baryum Oksit	Anti asit emayeleri bütünleştiren, dirençlerini, eritme kolaylıklarını ve viskozitelerini artıran alkali topraklı bileşenler.
CaO	Kalsiyum Oksit	
MgO	Periklaz	
P ₂ O ₅	Apatit	Finisajın opaklığını değiştirir, renk stabilitesini artırır ve kimyasal direnci azaltır
F ₂	Florit	Camı yumuşatır ve opaklığı etkiler.

Sonuç olarak, frit bileşimlerinin temel bileşenleri, nihai ürünün özelliklerini ve performansını belirleyen oksitlerin bir kombinasyonunu içerir. Frit bileşimlerinin titizlikle seçilmesi ve optimizasyonu, vitrifikasyon işlemlerinden kompozit malzeme geliştirmeye kadar çeşitli uygulamalarda istenen sonuçların elde edilmesi için vazgeçilmezdir.

2.3.3 Frit Üretim Teknikleri

Frit üretim teknikleri, farklı uygulamalar için belirli özelliklere sahip camsı malzemeler oluşturmayı amaçlayan çeşitli süreçleri içerir. Temel yöntemlerden biri, çözünmeyen camsı malzemenin eritilmesini ve frit oluşturmak için suda hızla soğutulmasını içerir (Peláez vd. 2021). Bu süreç, fritin bileşimi, yapısı ve termal özellikleri gibi nihai özelliklerini belirlediği için çok önemlidir. Buna ek olarak, üretim tekniği genellikle emaye üretmek için renkli maddenin camsı bir matris tozuyla karıştırılmasını gerektirir ve fritlerin farklı uygulamalardaki çok yönlülüğünü gösterir (Colomban vd. 2021). Fritlerin bileşimi, belirli üretim ve teknolojik gereksinimleri karşılayacak şekilde özelleştirilerek fritlerin optimum performans için uyarlanmasının önemini vurgulamaktadır (Rossi vd. 2020).

Konik kanallarda optimize edilmiş geçirgenlik ve uzunluğa sahip monolitik fritlerin başarılı bir şekilde üretilmesini sağlayan ışık kaynaklı polimerizasyon, foto-maskeleme ve seçici pozlama gibi tekniklerdeki ilerlemelerle birlikte frit üretmek için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır (Abdulahussain vd. 2022). Ayrıca, toz fritlerin özelliklerini geliştirmek için bir su atomizasyon tekniğinin araştırılması, kalite ve verimliliği artırmak için frit üretim süreçlerinde devam eden yeniliğe işaret etmektedir (Leşer vd. 2015). Bu gelişmeler, gelişen endüstri taleplerini karşılamak için frit üretim tekniklerinin iyileştirilmesinde araştırma ve geliştirmenin önemini altını çizmektedir.

Cam yapımı alanında, geleneksel eriyik söndürme teknikleri, bileşenlerin karıştırılmasını, karışımın 1300 °C'yi aşan sıcaklıklara ısıtılmasını ve bir cam frit (Şekil 2.4) elde etmek için cam eriyiğinin hızla soğutulmasını içerir (Diba ve Boccaccini 2014). Bu süreç cam üretiminde temel bir öneme sahiptir ve fritlerin özelliklerinin şekillendirilmesinde sıcaklık kontrolü ve hızlı soğutmanın kritik rolünü vurgulamaktadır. Ek olarak, cam-seramiklerde kristal fazların üretimi için, frit üretiminde kullanılan yöntemlerin çeşitliliğini gösteren teknikler arasında eriyik söndürme, sinterleme ve karışık tozun kristalizasyonu gibi yöntemler bulunmaktadır. Bu teknikler, malzemenin nihai özelliklerini belirleyerek, istenilen performans ve dayanıklılık kriterlerini karşılamasında önemli bir rol oynar (Lutpi vd. 2020).



Şekil 2.4 Cam frit örneği.

Frit uygulaması, cam yapımının ötesinde, frit bazlı kristal sırların belirli özellikler elde etmek için farklı çekirdekleştirici maddelerle kullanıldığı emaye gibi alanlara kadar uzanmaktadır (Pekkan ve Gün 2018). Emayelerin çanak çömlek üzerinde geliştirilmesi ve uygulanması, ticari şeffaf frit ve şişe camı kullanılarak belirli adımları içerir ve dayanıklı ve estetik açıdan hoş yüzeyler yaratmada yer alan titiz süreci vurgular (Reis vd. 2012). Ayrıca, sırlı porselen karoların kimyasal olarak sertleştirilmesi, seramik uygulamaları için fritlerin özelliklerini geliştirmede iyon değiştirme işlemlerinin önemini göstermektedir (Barbi vd. 2018).

Malzeme bilimi alanında fritler, kuvars, boraks, feldispat ve metal oksitler gibi çeşitli inorganik hammaddelerin eritilmesiyle elde edilen yarı mamul emaye ürünleri olarak kabul edilir ve belirli kullanımlar için uyarlanmış fritlerin çeşitli bileşimini vurgular. Alüminyum alaşımlarının emayelenmesi için fritlerin değerlendirilmesi, farklı yüzeylerin ve uygulamaların gereksinimlerini karşılamak için frit formülasyonlarının sürekli olarak geliştirilmesini ve analiz edilmesini vurgulamaktadır (Bukovec vd. 2020). Ayrıca, camsı emaye kaplamaların dayanıklılığı, frit bileşiminin ve aşınmaya, kimyasallara ve korozyona karşı direncinin kapsamlı bir şekilde anlaşılmasını gerektiren kritik yönün altını çizerek, frit üretiminde malzeme seçimi ve formülasyonunun önemini vurgulamaktadır (Rossi vd. 2020).

Kapiler elektrokromatografi (CEC) gibi teknikler frit üretimi ile birlikte araştırılmış olup, frit üretiminde tespit edilen zorluklar CEC'in analitik bir teknik olarak yaygın bir şekilde benimsenmesini potansiyel olarak engellemektedir (Tarigh 2023). Frit üretimiyle ilgili sorunların ele alınması, analitik yöntemlerin ilerletilmesi ve ayırma tekniklerinin güvenilirliğinin ve verimliliğinin sağlanması için çok önemlidir. Ayrıca, üç aşamalı bir tavlama işlemi yoluyla cam frit yapıştırma boşluk bastırma, belirli uygulamalar için frit tabanlı yapıştırma tekniklerinin optimize edilmesindeki karmaşıklıkları vurgulamakta ve üretim parametreleri üzerinde hassas kontrolün öneminin altını çizmektedir (Liu vd. 2022).

Sonuç olarak, frit üretim teknikleri, çeşitli uygulamalar için belirli özelliklere sahip camsı malzemeler oluşturmak üzere uyarlanmış çok çeşitli süreçleri kapsamaktadır. Geleneksel eriyik söndürme yöntemlerinden ışık kaynaklı polimerizasyon gibi yenilikçi yaklaşımlara kadar, frit üretimi modern endüstrilerin taleplerini karşılamak için gelişmeye devam etmektedir. Frit bileşimlerinin özelleştirilmesi, üretim süreçlerinin ve üretim tekniklerinin sürekli olarak iyileştirilmesi, çok çeşitli uygulamalarda fritlerin kalitesini, dayanıklılığını ve performansını artırmak için gereklidir. Malzeme bilimi, kimya ve mühendislik alanındaki ilerlemelerden yararlanan araştırmacılar ve endüstri profesyonelleri, çeşitli alanlarda yeni olasılıkların ve uygulamaların kilidini açmak için frit üretiminde daha fazla yenilik yapabilirler.

2.3.4 Frit Tasarımında Kullanılan Malzemeler ve Kimyasal Bileşenler

Frit tasarımında kullanılan malzemeler ve kimyasal bileşenler seramik, sır, kromatografi ve cam-seramik gibi çeşitli uygulamalarda önemli bir rol oynamaktadır. Fritler tipik olarak eritilen ve vitröz bir malzeme oluşturmak için hızla soğutulan minerallerin karışımından oluşur (Martín vd. 2013). Frit formülasyonlarındaki bileşenler, cam ağ oluşturmalar, değiştiriciler, stabilizatörler, opaklaştırıcılar ve kromofor oksitler olarak hareket ederek farklı amaçlara hizmet eder (Santos vd. 2021). Örneğin, potasyum silikat kromatografi uygulamaları için frit tasarımında kullanılırken (Maiolica vd. 2005), zirkonyum silikat ile opaklaştırılmış bir frit olan Beyaz Zirkon Boraks Frit, pigmentlerle birlikte seramik sır reçetelerinde kullanılmaktadır (Almamari vd. 2022).

Frit oluşturma süreci, cam fritin ince parçacıklar halinde öğütülmesini, geleneksel teknikler kullanılarak şekillendirilmesini ve ardından sinterleme ve kristalleşmeyi tetiklemek için ısıı işleme tabi tutulmasını içerir (Martín vd. 2013). Fritlerin bileşimi, amaçlanan uygulamaya bağlı olarak önemli ölçüde değişebilir. Örneğin, proteomik bağlamında, nano ölçekli kolonlar için potasyum silikat ve formamid çözeltileri kullanarak fritler geliştirilmiştir (Maeder 2013).

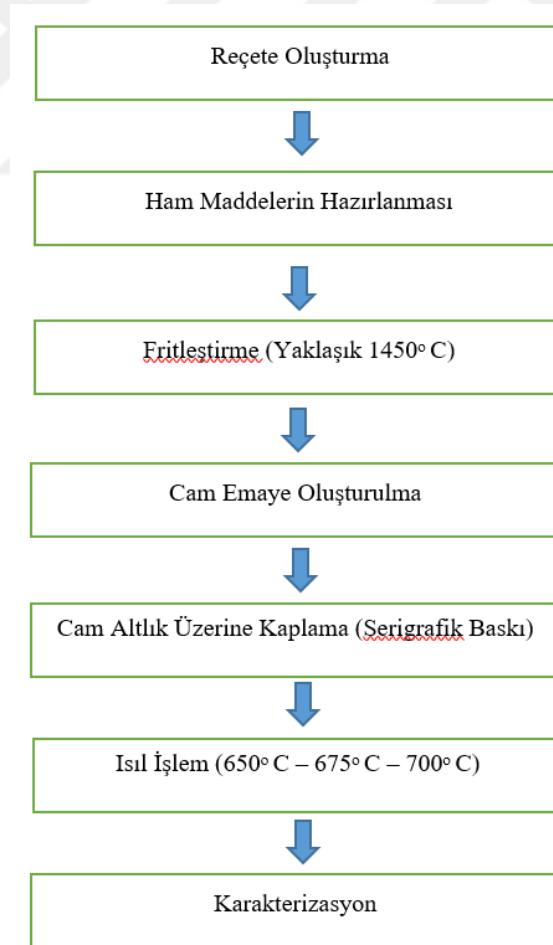
Ayrıca, belirli amaçlar için frit bileşimlerinin geliştirilmesi, atık yüklemeleri, erime hızları ve bileşim varyasyonları gibi hususları içeren karmaşık bir süreçtir (Marra 2006). Lantanit borosilikat cam fritler de dahil olmak üzere farklı frit türleri, plütonyum bertarafı ve nükleer atık cam stabilizasyonu gibi uygulamalar için incelenmiştir (Bangali vd. 2008). Cam frit varyasyonlarının etkisi, düşük sıcaklıkta birlikte pişirilen seramikler için gümüş kalın film hamurlarında da araştırılmıştır.

Sonuç olarak, frit tasarımında kullanılan malzemeler ve kimyasal bileşenler çeşitlidir ve seramikten kromatografi ve elektroniğe kadar belirli uygulamalara göre uyarlanmıştır. Fritlerin bileşimini ve özelliklerini anlamak, çeşitli teknolojik ve endüstriyel ortamlardaki performanslarını optimize etmek için gereklidir.

3. MATERYAL ve METOT

3.1 Deneysel Çalışmalar

Vibrantz Corp laboratuvarlarında, referans frit bileşimindeki %ZnO ve %B₂O₃ miktarlarında değişim yapılmış diğer bileşenlerin % miktarı sabit tutularak, referans reçete ile birlikte 5 farklı reçete oluşturulmuştur. Tasarlanan frit kompozisyonları toz karışım olarak hazırlanmış ve laboratuvar ortamında fritleştirilmiştir. Fritleştirme işlemi su kullanılarak yapılmıştır. Daha sonra, sulu öğütme ile tane büyüklüğü 10 mikronun altına inecek şekilde öğütülmüştür. Flux haline gelen frite su uyumlu medyum ilave edildikten sonra mekanik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Son olarak, hazırlanan emaye cam altlığa kaplanmış ve ısıtıl işleme tabi tutulmuştur. Deney akış planı Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1 Deney akış planı.

3.1.1 Reçete Oluşturma

Öncelikle referans frit kompozisyonu belirlenmiştir. Bu kompozisyonda ZnO ve B₂O₃ oranlarında değişiklik yapılarak Çizelge 3.1'deki frit kompozisyon reçeteleri oluşturulmuştur. Bu reçetelerde, ZnO oranı her aşamada ağırlıkça %1,25 azaltılırken, B₂O₃ oranı ise her aşamada ağırlıkça %1,25 artırılmıştır.

Çizelge 3.1 Frit kompozisyon reçeteleri.

	Ref. Reçete	R1	R2	R3	R4
SiO ₂ (wt%)	45	45	45	45	45
Na ₂ O (wt%)	20	20	20	20	20
ZnO (wt%)	20	18,75	17,5	16,25	15
B ₂ O ₃ (wt%)	12,5	13,75	15	16,25	17,5
TiO ₂ (wt%)	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25
Al ₂ O ₃ (wt%)	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25

3.1.2 Hammadde Hazırlama

Toz halindeki hammaddeler, karışım toplamı 10 gram olacak şekilde, WEIGHTLAB marka WL-2002L model hassas terazi kullanılarak reçetelerde belirtilen yüzdelere göre tartılmıştır.

3.1.3 Fritleştirme

Tartımları alınan ham maddeler reçetede belirlenen yüzdelere göre karıştırıldıktan sonra yaklaşık 1450° C'de eritilmiştir (Resim 3.1).



Resim 3.1 Fritleştirme.

Sonrasında hızlı bir şekilde soğutularak amorf yapı elde edilmiştir tane boyutu 10 mikron altına gelecek şekilde bilyalı değirmende 30 dakika öğütülerek ince bir toz haline getirilmiştir.

3.1.4 Cam Emaye Oluşturma

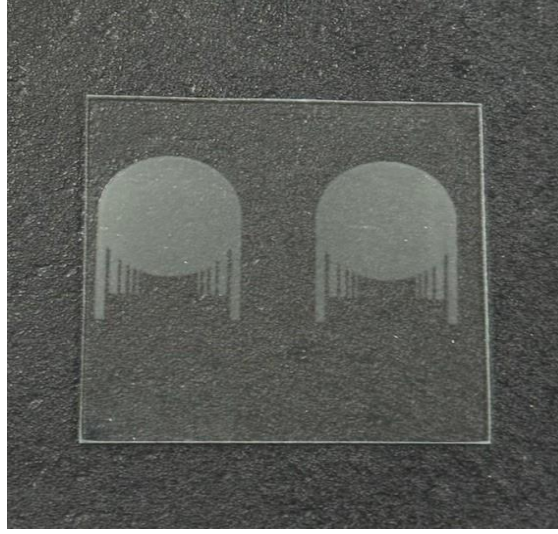
Elde edilen cam frit bilyalı değirmende sulu öğütülmüştür ve frit, flux haline getirilmiştir. Sonrasında içerisine su uyumlu medyum katılarak Wiggins marka D500 model mekanik karıştırıcıda karıştırma işlemi ve Exakt marka üçlü ezmeden (Resim 3.2) geçirilerek cam emaye, kaplama işlemine hazır hale getirilmiştir.



Resim 3.2 Emaye karışımının üçlü ezmeden geçirilmesi.

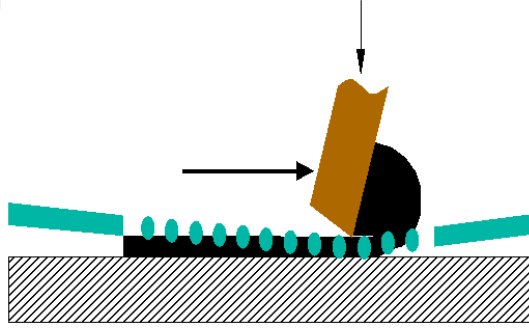
3.1.5 Cam Altlığa Kaplama İşlemini Uygulama

Elde edilen cam emayenin uygulanması için altlık olarak 10 cm x 10 cm boyutlarında 4 mm kalınlığında soda kireç camı (düzcam) kullanılmıştır. Her bir reçete için farklı derecelerdeki ısı işlem uygulanacağı için 4 adet cam altlığa kaplama işlemi yapılmıştır (Resim 3.3).



Resim 3.3 Cam altlıklara emayenin kaplanması.

Kaplama işlemi cam altlıklara serigrafik baskı tekniği (Şekil 3.2) ile yapılmıştır. Serigrafik baskı, bir şablon ve ince bir elek (genellikle ipek veya sentetik malzeme) kullanılarak yapılan bir baskı yöntemidir. İşlem, boya veya emayenin elek üzerinden baskı yapılacak yüzeye geçirilmesiyle gerçekleştirilir.



Şekil 3.2 Serigrafik baskı gösterimi.

3.1.6 Isıl İşlem

Kaplama işlemi uygulanan cam yüzeylere 650° C – 675° C – 700° C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta ısıl işlem uygulanmıştır. Isıl işlem Nabertherm marka fırında (Resim 3.4) yapılmıştır.



Resim 3.4 Kaplamalı cam altlıklara ısıtıl işlem uygulanması.

Kaplanan cam yüzeylerin ısıtıl işlem sonrası görüntüsü reçetelerine ve ısıtıl işlem sırasında uygulanan sıcaklık derecesine göre Resim 3.5’te verilmiştir.



Resim 3.5 Isıtıl işlem görmüş emayeli cam yüzeyler.

3.2 Karakterizasyon

3.2.1 Dilatometre Analizi

Cam frit üzerindeki doğrusal termal genişleme katsayısındaki farklılık, katmanlar arası mekanik gerilime neden olan faktörlerden biridir. Termal genişleme özellikleri zamanla

değişir ve cam yüzeydeki kaplama performansını etkiler. Fritin ısı genleşme katsayısı (CTE), fritin eritilmesi hızlı soğutularak toz haline getirilmiş sonrasında preslenerek şekillendirilmiş ve metalden yapılmış bir kalıba dökülmesiyle hazırlanan 5 mm uzunluğundaki numune üzerinde 10° C/dk hızında çalışan Netzsch DIL 402PC yatay dilatometre kullanılarak ölçülmüştür.

3.2.4.2 DSC Analizi

Cam emaye için yapılan Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) analizi, camın termal davranışlarını ve faz geçişlerini belirlemek amacıyla yapılır. Camın cam geçiş sıcaklığı (T_g) ve yumuşama sıcaklığı (T_s) gibi termal özelliklerinin belirlenmesi, camın mekanik ve termal stabilitesini anlamak için önemlidir. Cam emaye numuneleri, hassas bir şekilde tartılıp uygun boyut ve şekilde kesilerek DSC cihazına yerleştirilmiştir. Numuneler, belirli bir ısıtma hızında (10°C/dk) ısıtılarak, ısı akışı ve sıcaklık farkları kaydedilmiştir. Bu çalışma için kullanılan cihaz Netzsch DSC 214 Polyma olup, 30°C'den 800°C'ye kadar ısıtma yapılmıştır.

3.2.4.3 Kimyasal Dayanım Testi

Bu test ile frit kompozisyonunda yapılan değişikliklerin cam altlığı kaplanan cam emayenin kimyasal direnci değerlendirilmiştir. Kimyasal dayanım testi (Resim 3.4) DIN 51 035 standardına göre kaplamalı yüzeylerin üzerine asidik ve alkali çözeltiler damlatılarak bekletilmesiyle yapılmıştır. Asit olarak %10'luk C₆H₈O₇ (sitrik asit) çözeltisi, alkali olarak ise 0,1 N NaOH (sodyum hidroksit) çözeltisi kullanılmıştır. Asit çözeltisinin pH değeri 2, baz çözeltisinin pH değeri ise 10'dur. Bu testin değerlendirmesi ise Çizelge 3.2'de verilen bilgilere göre olacaktır.

Çizelge 3.2 Kimyasal dayanım testi değerlendirme tablosu.

Derece	Açıklama
1	Cam emaya zarar görmemiş, herhangi bir etki yok.
2	Sadece gözle görülür parlaklık kaybı.
3	Renk ve yüzey değişiklikleri üzerinde güçlü bir etkisi olmayan matlaşma
4	Renk ve yüzey değişiklikleri gerçekleşmiş, çizilmeye karşı dayanıksız halde.
5	Cam emaye tamamen zarar görmüş, cam altlık tamamen görünür halde.

3.2.4.4 Çizilme Testi

Çizilme testi cam emaye ile kaplanan yüzeylere Erichsen Kalemı ile 20 N yük uygulanarak yapılmıştır. Bu test, özellikle cam ve seramik kaplamaların mekanik dayanımını ölçmek için yaygın olarak kullanılır. Erichsen kalemi ile kaplamalı yüzeylere yük altında çizme işlemi uygulandıktan sonra kaplamasız yüzeyden emayenin çizilmeye karşı direnci değendirilmiştir. Bu testin sonuçları başarılı (✓)/ başarısız (X) şeklinde değlendirilecektir.

3.2.4.5 Parlaklık Testi

Parlaklık testi, bir yüzeyin speküler yansımasını (parlaklık) ölçmek için yapılan bir testtir. Parlaklık, bir yüzeye sabit bir yoğunlukta ve açıda bir ışık demeti yansıtılarak ve eşit ancak zıt bir açıda yansıyan ışık miktarı ölçülerek belirlenir. Bu testte numunelerin parlaklığı 60° açıyla BYK marka glossmetre ile ölçülecektir.

4. BULGULAR

4.1 Dilatometre Analiz Sonuçları

Dilatometre analiz sonuçlarına göre elde edilen CTE (termal genleşme katsayısı) değerleri Çizelge 4.1’de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde referans reçeteye göre hazırlanan frit bileşiminin termal genleşme katsayısı 9,02, R4 kodlu en yüksek bor yüzdesine sahip bileşimde ise termal genleşme katsayısının 8,07 olduğu görülmektedir. CTE değerleri, B_2O_3 miktarı arttıkça ve ZnO miktarı azaldıkça azalmaktadır. Bu, B_2O_3 'nin ısı genleşmeyi azaltıcı bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.1 Frit numunelerinin CTE değerleri.

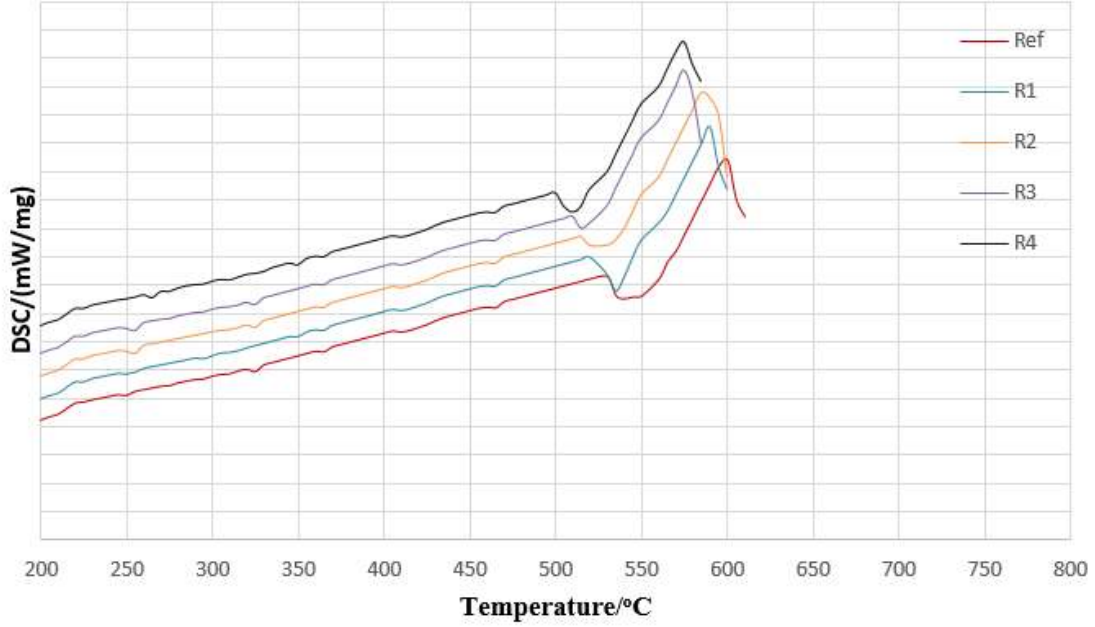
Numune Adı	CTE (ppm/°C)
Ref	9,02
R1	8,91
R2	8,67
R3	8,41
R4	8,07

Reis vd. (2019) yaptıkları çalışmada yapıdaki kuvars (SiO_2) miktarını arttırdıkça camsı geçiş sıcaklıklarında artış gerçekleşmiştir ve buna bağlı olarak CTE değerlerinde 11,4’ten 7,4’e düşüş gerçekleşmiştir. Kendi çalışmamızla kıyasladığımız DSC analizinde de doğrulandığı gibi B_2O_3 miktarının artışının camsı geçiş sıcaklığını düşürmesi nedeniyle bileşimdeki B_2O_3 miktarı arttıkça CTE değerlerinde azalış gerçekleşmektedir.

4.2 DSC Analiz Sonuçları

Şekil 4.1’de DSC Analiz grafiği verilmiştir. DSC analiz sonuçları, cam bileşimlerinin cam geçiş sıcaklıkları (T_g) ve yumuşama sıcaklıkları (T_s) ile ilgili önemli bilgiler sunmaktadır. Bu sıcaklıklar, camın termal davranışını ve işlenebilirliğini anlamak açısından kritiktir. Cam geçiş sıcaklığı (T_g), camın yumuşak ve katı hali arasındaki

geçiş gösterirken, yumuşama sıcaklığı (Ts) ise camın daha işlenebilir hale geldiği sıcaklığı belirtir.



Şekil 4.1 DSC analiz grafiği.

Çizelge 4.2’de DSC analiz grafiğine göre elde edilen cam frit bileşimlerinin Tg ve Ts nokta değerleri verilmiştir. Cam frit bileşimlerinde B_2O_3 miktarının artması ve ZnO oranının azalması, cam geçiş sıcaklığı (Tg) ve yumuşama sıcaklığı (Ts) değerlerini düşürmektedir. B_2O_3 'ün düşük ergime noktası, cam bileşimlerinde cam geçiş sıcaklığı (Tg) ve yumuşama sıcaklığı (Ts) değerlerini düşürdüğü görülmektedir.

Çizelge 4.2 Frit numunelerinin Tg ve Ts değerleri.

Numune Adı	Tg (°C)	Ts (°C)
Referans Reçete	533	601
R1	528	596
R2	521	589
R3	512	582
R4	503	574

4.3 Kimyasal Dayanım Test Sonuçları

Kimyasal dayanım test sonuçları Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3 Kimyasal dayanım test sonuçları.

Reçete	Kimyasal Türü	Isıl İşlem Sıcaklığı		
		650° C	675° C	700° C
Ref	Asit	2	1	1
	Baz	1	1	1
R1	Asit	3	2	1
	Baz	2	2	1
R2	Asit	5	4	3
	Baz	4	3	3
R3	Asit	5	5	5
	Baz	5	4	4
R4	Asit	5	5	5
	Baz	5	5	5

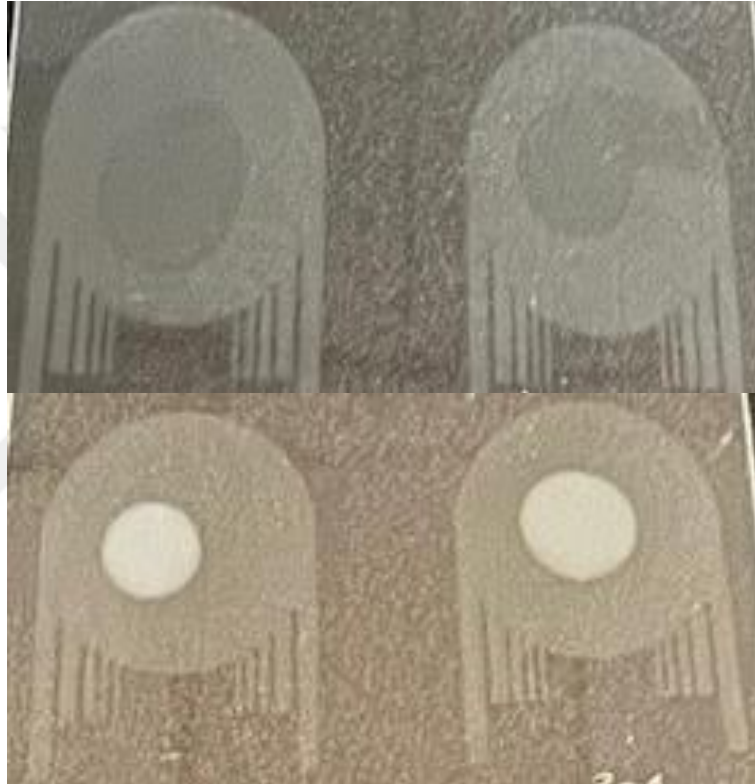
Referans reçete (Ref.) bileşimi, asit ve baz çözeltilerine karşı yüksek kimyasal dayanım göstermiştir. Tüm sıcaklıklarda, özellikle baz çözeltisinde, iyi bir kimyasal direnç sağlanmıştır (1, en düşük değer en iyi dayanımı temsil eder). Asit çözeltisinde ise 650°C'de 2 değeri gözlemlenmiştir, bu da baz dayanımına göre biraz daha düşük bir performans göstermektedir.

R1 bileşimi, referans bileşime benzer şekilde, yüksek sıcaklıklarda (700°C) kimyasal dayanımını korumuştur. Ancak, düşük sıcaklıklarda (650°C) asit çözeltisine karşı dayanım düşüklüğü gözlemlenmiştir (3). Bu bileşim, baz çözeltisinde referans bileşime göre biraz daha düşük performans göstermiştir.

R2 bileşimi, asit çözeltisine karşı kimyasal dayanımda belirgin bir düşüş göstermektedir. 650°C'de asit dayanımı 5 olarak en düşük seviyededir ve ısıl işlem sıcaklığı arttıkça dayanımda kısmi bir iyileşme gözlemlenmiştir (700°C'de 3). Baz çözeltisinde de benzer bir trend görülmüştür.

Kimyasal dayanım sonuçlarına göre, bor oksit içeriğinin artması ve ZnO içeriğinin

azalması, kaplamanın kimyasal dayanıklılığını önemli ölçüde azaltmaktadır. Referans reçete ve R1 bileşimi, kimyasal dayanım açısından en iyi performansı sergilerken, R2, R3 ve R4 bileşimleri, özellikle düşük sıcaklıklarda kimyasal dayanımda önemli düşüşler göstermiştir. Sonuçlar göz önüne alındığında bileşimlerdeki B_2O_3 miktarındaki artış yapının daha fazla camlaşmasını sağlamaktadır ve bunun da yapının kimyasal direnci konusunda olumsuz etkiye sahip olduğu söylenebilir. Resim 4.1’de Kimyasal dayanım testi sonrası örnek numune görüntüsü verilmiştir.



Resim 4.1 Kimyasal dayanım testi sonrası kaplama görüntüsü.

Rossi vd. (2014) yaptıkları çalışmada zirkon katkısının diğer katkılara göre en düşük kimyasal direnci gösterdiğini belirlemişlerdir. Zirkon, yüksek konsantrasyonlarda kimyasal direnç düşüşüne neden olurken, benim çalışmamda B_2O_3 'nin artması ve ZnO'nun azalması, özellikle asidik çözeltilere karşı dayanımı olumsuz etkilemektedir. Bu durum, cam bileşimlerindeki katkı maddelerinin kimyasal direnç üzerindeki etkilerinin benzer olduğunu ve bu katkı maddelerinin dikkatli bir şekilde optimize edilmesi gerektiğini göstermektedir. Bu bağlamda, zirkonun camsılaşma etkisiyle kimyasal direnç düşüşü, benim çalışmamda B_2O_3 ve ZnO oranlarının kimyasal direnç

üzerindeki etkileriyle paralellik göstermektedir.

4.4 Çizilme Testi Sonuçları

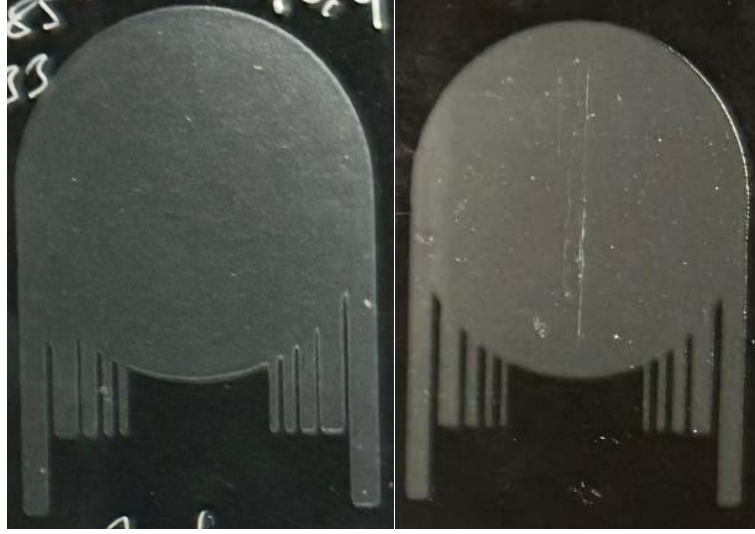
Çizilme testi sonuçları Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.4 Çizilme testi sonuçları.

Reçete	Isıl İşlem Sıcaklığı		
	650° C	675° C	700° C
Ref.	X	X	✓
R1	X	X	✓
R2	X	✓	✓
R3	X	✓	✓
R4	✓	✓	✓

Çizilme testi sonuçları, farklı frit kompozisyonlarının ve ısıl işlem sıcaklıklarının cam emaye kaplamalarının mekanik dayanıklılığı üzerindeki etkisini açıkça ortaya koymaktadır. Referans reçete (Ref.) ve R1 bileşimleri, 650°C ve 675°C'de başarısız olurken, 700°C'de başarılı olmuştur. Bu, bu iki bileşimin düşük sıcaklıklarda yeterli mekanik dayanıklılığı sağlayamadığını, ancak yüksek sıcaklıkta yeterli dayanıklılığı elde edebildiğini göstermektedir. R2 ve R3 bileşimleri, 650°C'de başarısız olmasına rağmen, 675°C ve 700°C'de başarılı sonuçlar vermiştir. Bu bileşimler, orta ve yüksek sıcaklıklarda çizilme direncini sağlayabilmiş, ancak düşük sıcaklıklarda yetersiz kalmıştır. Çizilme testi sonuçlarına göre, B₂O₃ içeriğinin artması ve ZnO içeriğinin azalması, mekanik dayanıklılığı artırmaktadır.

Bu sonuçlar, aynı zamanda cam bileşimlerinin mekanik dayanıklılığının ısıtma sıcaklığına bağlı olarak değiştiğini ve yüksek sıcaklıklarda sertlik ve dayanıklılık sağlanabilse de, düşük sıcaklıklarda bu özelliklerin yetersiz olabileceğini göstermektedir. Resim 4.2'de Çizilme testi yapılan başarılı ve başarısız olmak üzere iki örnek gösterilmiştir.



Resim 4.2 Çizilme testi örnek görseli a) başarılı (✓) b) başarısız (x).

4.5 Parlaklık Testi Sonuçları

Parlaklık değerleri, cam bileşimlerinin pişme durumunu ve yüzey kalitesini belirlemek için önemli bir göstergedir. Parlaklık testi sonuç değerleri Çizelge 4.5'te verilmiştir. Parlaklık test sonuçları, farklı frit kompozisyonlarının ve ısıtım işlem sıcaklıklarının cam emaye kaplamaların yüzey parlaklığı üzerindeki etkisini açıkça ortaya koymaktadır.

Çizelge 4.5 Parlaklık testi sonuç değerleri.

Reçete	Isıl İşlem Sıcaklığı		
	650°C	675°C	700°C
Ref.	36	79	102
R1	41	73	94
R2	44	66	92
R3	45	62	85
R4	48	59	82

Parlaklık testi sonuç değerleri incelendiğinde, Referans reçete (Ref.) bileşimi, 700°C'de en yüksek parlaklık değerini (102) sağlamıştır. 675°C'de orta düzeyde bir parlaklık (79) elde edilirken, 650°C'de düşük parlaklık değeri (36) gözlemlenmiştir. Bu sonuç, referans bileşimin yüksek sıcaklıklarda daha iyi performans gösterdiğini ortaya koymaktadır. R1 bileşimi, 700°C'de iyi bir parlaklık değeri (94) sağlamış, ancak referans bileşime göre biraz daha düşük kalmıştır. 675°C'de orta düzeyde bir parlaklık

(73) elde edilmiş ve 650°C'de parlaklık değeri (41) biraz daha yüksek olmasına rağmen düşük performans göstermiştir. R2 bileşimi, 700°C'de (92) ve 675°C'de (66) orta düzeyde parlaklık sağlamış, 650°C'de (44) ise düşük parlaklık değeri göstermiştir. Bu bileşim, düşük ve orta sıcaklıklarda parlaklık açısından zayıf performans sergilemiştir. R3 bileşimi, 700°C'de (85) ve 675°C'de (62) daha düşük parlaklık değerleri sağlamış, 650°C'de (45) ise en düşük parlaklık değerini göstermiştir. Bu bileşim, genel olarak düşük parlaklık performansı sergilemiştir. R4 bileşimi, tüm sıcaklıklarda en düşük parlaklık değerlerini göstermiştir (650°C'de 48, 675°C'de 59, 700°C'de 82).

Parlaklık test sonuçlarına göre, B₂O₃ içeriğinin artması ve ZnO içeriğinin azalması, kaplamanın yüzey parlaklığını olumsuz etkilemektedir. Referans reçete, yüksek sıcaklıklarda en iyi parlaklık değerini sağlamış, ancak düşük sıcaklıklarda parlaklıkta önemli düşüşler gözlemlenmiştir. R1 bileşimi, genel olarak referans bileşime benzer parlaklık performansı göstermiş, ancak R2, R3 ve R4 bileşimleri, düşük ve orta sıcaklıklarda parlaklık açısından daha düşük performans sergilemiştir.

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışmada, düz cam emaye kaplamalarında kullanılan fritin ergime sıcaklığının düşürülmesi hedeflenmiştir. Fritin termal özellikleri, cam geçiş sıcaklığı (T_g) ve yumuşama sıcaklığı (T_s) ile belirlenmiştir. Referans reçete en yüksek T_g (533°C) ve T_s (601°C) değerlerine sahipken, B_2O_3 içeriğinin arttığı ve ZnO içeriğinin azaldığı R1, R2, R3 ve R4 bileşimlerinde bu değerler kademeli olarak düşmüştür. R4 bileşimi en düşük T_g (503°C) ve T_s (574°C) değerlerine sahiptir. Bu durum, B_2O_3 'ün düşük ergime noktası ve ZnO 'nun ağ yapıcı rolü ile açıklanabilir. Artan B_2O_3 oranı, camın daha düşük sıcaklıklarda işlenebilir hale gelmesini sağlarken, kimyasallar karşı direncini olumsuz etkileyebilir.

Çizilme test sonuçları, farklı frit kompozisyonlarının çizilme direncini etkilediğini göstermektedir. 700°C 'de tüm kompozisyonlar başarılı sonuçlar vermiştir. Ancak, 650°C ve 675°C 'de R4 kompozisyonu en iyi çizilme direncini gösterirken, referans reçete ve R1 kompozisyonları düşük sıcaklıklarda başarısız olmuştur. Bu, bor oksit içeriğinin artmasının çizilme direncini artırdığını göstermektedir.

Kimyasal dayanım test sonuçları, frit kompozisyonlarının asit ve baz çözeltilere karşı dayanıklılığını ortaya koymaktadır. Referans reçete ve R1 bileşimleri, tüm sıcaklıklarda en iyi kimyasal dayanımı göstermiştir. R2, R3 ve R4 kompozisyonları ise özellikle asit dayanımında daha zayıf performans sergilemiştir. Bu, bor oksit içeriğinin artmasının kimyasal direnci olumsuz etkilediğini göstermektedir. Bu nedenle ayrı bir çalışma ile Na_2O miktarı dengelenerek reçete geliştirmeye devam edilmesi fikri ortaya çıkmıştır.

Parlaklık test sonuçlarına göre, referans reçete en yüksek parlaklık değerlerini sağlamıştır. R4 kompozisyonu ise düşük parlaklık değerleri ile en zayıf performansı göstermiştir. Bu, bor oksit içeriğinin artmasının parlaklık üzerinde olumsuz bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Yüksek sıcaklıklarda tüm bileşimlerin parlaklık değerleri artmış, ancak bor oksit içeriği arttıkça bu artış daha sınırlı kalmıştır.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar, bor oksit içeriğinin artmasının cam emaye kaplamaların farklı özellikleri üzerinde çeşitli etkileri olduğunu göstermektedir. Bor oksit, çizilme direncini artırırken, kimyasal dayanım ve parlaklık üzerinde olumsuz etkilere neden olmuştur. Referans reçete ve R1 bileşimleri, genel olarak en iyi performansı gösterirken, R4 bileşimi düşük sıcaklıklarda en iyi çizilme direncini sağlamış ancak kimyasal dayanım ve parlaklık açısından zayıf kalmıştır. Frit kompozisyonlarındaki değişikliklerin cam emaye kaplamaların ısıtılma sıcaklıklarına ve performansına etkisi dikkate alındığında, bor oksit ve ZnO oranlarının dikkatli bir şekilde optimize edilmesi gerektiği sonucuna varılmıştır. Özellikle, enerji verimliliğini artırmak ve çevresel etkileri azaltmak amacıyla, bor oksit oranının artırılmasıyla elde edilen düşük ergime sıcaklıklarının, diğer mekanik ve estetik özellikleri olumsuz etkilemeden dengelenmesi önemlidir.

Bu çalışma, cam emaye kaplamalarının performansını iyileştirmek ve üretim süreçlerinde enerji verimliliğini artırmak için önemli bulgular sunmaktadır. Çevreye ve sağlığa zararlı kurşun oksit yerine alternatif bir ham maddenin kullanımı, hem çevresel hem de ekonomik açıdan sürdürülebilir bir yaklaşım sağlamaktadır. Gelecek çalışmalar, farklı bor oksit oranlarının yanı sıra diğer çevre dostu bileşenlerin de etkilerini inceleyerek, cam emaye kaplamalarının performansını daha da iyileştirebilir. Sonuç olarak, cam emaye kaplamalarının performansını optimize etmek için frit kompozisyonlarının dikkatli bir şekilde seçilmesi ve dengelenmesi gerekmektedir. Bu çalışma, beyaz eşya ve diğer endüstriyel uygulamalarda cam emaye kaplamalarının dayanıklılığını, estetik görünümünü ve enerji verimliliğini artırmak için değerli bilgiler sağlamaktadır.

6. KAYNAKLAR

- Abdulhussain N, Nawada S, Currivan S, Schoenmakers P, 2022, Fabrication of monolithic frits and columns for chip-based multidimensional separation devices, *Journal of Separation Science*, 45(8), 1400-1410.
- Almamari B, Alsaadi N, Alsalhi Q, 2022, Creating matte and opaque stable colored glazes on local omani earthenware pottery: testing white zircon borax frit glaze recipes, *Open Journal of Applied Sciences*, 12(11), 1740-1748.
- Bangali J, Rane S, Phatak G, Gangal S, 2008, Silver thick film pastes for low temperature co-fired ceramics: impact of glass frit variation, *Soldering and Surface Mount Technology*, 20(3), 41-46.
- Barbi S, Mugoni C, Montorsi M, Siligardi C, 2018, Chemical hardening of glazed porcelain tiles, *Journal of the American Ceramic Society*, 102(5), 2853-2862.
- Beltrán M, Brock F, Pradell T, 2019, Thermal properties and stability of catalan modernist blue and green enamels, *International Journal of Applied Glass Science*, 10(3), 414-425.
- Beltrán M, Schibille N, Brock F, Gratuze B, Vallcorba O, Pradell T, 2020, Modernist enamels: composition, microstructure and stability, *Journal of the European Ceramic Society*, 40(4), 1753-1766.
- Bukovec M, Xhanari K, Finšgar M, 2020, Development and analysis of frits for enamelling aa2024, aa6082 and aa7075 aluminium alloys, *Materials and Corrosion*, 72(4), 660-671.
- Caggiani M, Colombari P, Valotteau, C, Mangone A, Cambon P, 2013, Mobile raman spectroscopy analysis of ancient enamelled glass masterpieces, *Analytical Methods*, 5(17), 4345.
- Caggiani M, Ditaranto N, Guascito M, Acquafredda P, Laviano R, Giannossa L, Mangone A, 2015, Combined analysis of enamelled and gilded glassware from frederick ii castle at melfi (italy) to identify technology and raw materials, *X-Ray Spectrometry*, 44(4), 191-200.

- Campbell L, 2023, The vindolanda vessel: pxf and microphotography of an enamel-painted roman gladiator glass *Heritage*, 6(4), 3638-3672.
- Cannillo V, Sola A, 2009, Potassium-based composition for a bioactive glass. *Ceramics International*, 35(8), 3389-3393.
- Cannillo V, Sola A, 2010, Different approaches to produce coatings with bioactive glasses: enamelling vs plasma spraying. *Journal of the European Ceramic Society*, 30(10), 2031-2039.
- Colomban P, Kırmızı B, 2019, Non-invasive on-site raman study of polychrome and white enamelled glass artefacts in imitation of porcelain assigned to bernard perrot and his followers, *Journal of Raman Spectroscopy*, 51(1), 133-146.
- Colomban P, Kırmızı B, Franci G, 2021, Cobalt and associated impurities in blue (and green) glass, glaze and enamel: relationships between raw materials, processing, composition, phases and international trade, *Minerals*, 11(6), 633.
- Colomban P, Tournié A, Caggiani M, Paris C, 2012, Pigments and enamelling/gilding technology of mamluk mosque lamps and bottle. *Journal of Raman Spectroscopy*, 43(12), 1975-1984.
- Diba M, Boccaccini A, 2014, Silver-containing bioactive glasses for tissue engineering applications., 177-211.
- Erayvaz A M, 2019, The Research Of The Enamel Frits With Lithium Effect On Surface Characteristics Of Vitreous Enamel Coatings, *Kimya Mühendisliği, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 91s, İstanbul.
- Fox K, Peeler D, 2009, Vitrification of high-level waste at the savannah river site, *Mrs Proceedings*, 1193.
- Gao J, Bao Y, Gawne D, 2016, Microporosity and delamination mechanisms in thermally sprayed borosilicate glass coatings, *Surface and Coatings Technology*, 304, 195-202.
- Gomez-Vega J, Saiz E, Tomsia A, 1999, Glass-based coatings for titanium implant alloys, *Journal of Biomedical Materials Research*, 46(4), 549-559.

- Gualtieri A, 2009, Development of low-firing b-fluxed stoneware tiles. *Journal of the American Ceramic Society*, 92(11), 2571-2577.
- Ha J, Choi J, Kang C, Yoon S, Choi D, Kim H, 2005, Low temperature sintering of cao based microwave dielectric ceramics with glass frit, *Japanese Journal of Applied Physics*, 44(3R), 1322.
- Inada H, Okazaki Y, Yokoyama T, Takaishi T, Fujii T, Takada J, Hashimoto H, 2018, Interaction between lead-free multicomponent alkali borosilicate glass frits and hematite in red overglaze enamels, *Journal of the American Ceramic Society*, 101(10), 4538-4548.
- Kırmızı B, Colomban P, Blanc M, 2010, On-site analysis of limoges enamels from sixteenth to nineteenth centuries: an attempt to differentiate between genuine artefacts and copies, *Journal of Raman Spectroscopy*, 41(10), 1240-1247.
- Kongsuwan P, Brandal G, Yao Y, 2015, Laser induced porosity and crystallinity modification of a bioactive glass coating on titanium substrate, *Journal of Manufacturing Science and Engineering*, 137(3).
- Lazutkina O, Kazak A, Pushkareva E, Khairislamova I, 2008, Low-temperature covering enamels for steel and aluminum, *Glass and Ceramics*, 65(1-2), 63-64.
- Lešer T, Goršek A, Anžel I, 2015, The use of a water atomisation technique for frits: production of powder frits with improved characteristics, *Glass Technology European Journal of Glass Science and Technology Part A*, 56(1), 14-20.
- Liu Y, Chen J, Jiang J, Zheng G, 2022, Void suppression in glass frit bonding via three-step annealing process, *Micromachines*, 13(12), 2104.
- Lutpi H, Mohamad H, Abdullah T, 2020, Investigation of isothermal treatment on the structural, microstructure and physical properties of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass-ceramic.
- Maeder T, 2013, Review of Bi_2O_3 based glasses for electronics and related applications, *International Materials Reviews*, 58(1), 3-40.
- Maiolica A, Borsotti D, Rappsilber J, 2005, Self-made frits for nanoscale columns in proteomics, *Proteomics*, 5(15), 3847-3850.

- Marra J, 2006, Glass fabrication and product consistency testing of lanthanide borosilicate frit b composition for plutonium disposition.
- Martín M, Andreola F, Barbieri L, Bondioli F, Lancellotti I, Rincón J, Romero M, 2013, Crystallisation and microstructure of nepheline–forsterite glass-ceramics, *Ceramics International*, 39(3), 2955-2966.
- Panagopoulos C, Georgiou E, Tradas G, Giannakopoulos K, 2016, Wear behaviour of nanostructured polymer-based safety films on soda-lime glass. *Coatings*, 6(3), 26.
- Peeler D, 2003, Frit development for sludge batch 3.
- Pekkan K, Gün Y, 2018, Effect of different metal oxides on vickers hardness of the frit based crystalline glazes. *Nevşehir Bilim Ve Teknoloji Dergisi*.
- Peláez J, Sepúlveda L, Múnera B, 2021, Effect of burner angle on the heat transfer of a frit furnace, *Revista Facultad De Ingeniería Universidad De Antioquia*.
- Reinosa J, García-Baños B, Catala-Civera J, López-Buendía A, Guaita L, Fernández J, 2019, Feasible glass-melting process assisted by microwaves, *International Journal of Applied Glass Science*, 10(2), 208-219.
- Reis A, Martelli M, Neves R, 2012, Enamel development and application on the pottery of icoaraci, *Materials Science Forum*, 727-728, 681-685.
- Ricciardi P, Colomban P, Tournié A, Milande V, 2008, Nondestructive on-site identification of ancient glasses: genuine artefacts, embellished pieces or forgeries,. *Journal of Raman Spectroscopy*, 40(6), 604-617.
- Rodríguez O, 2021, Bioactive coatings for direct skeletal attachment applications for lower limb prostheses.
- Rodtsevich S, Minkevich T, 2005, Alkaline titanium-silicate glasses for white glass enamels with enhanced corrosion resistance, *Glass and Ceramics*, 62(7-8), 223-225.
- Rossi S, Russo F, Calovi M, 2020, Durability of vitreous enamel coatings and their resistance to abrasion, chemicals, and corrosion: a review. *Journal of Coatings Technology and Research*, 18(1), 39-52.

- Rossi S, Zanella C, Sommerhuber R, 2014, Influence of mill additives on vitreous enamel properties, *Materials and Design*, 55, 880-887.
- Röhrs S, Fenoglio G, Reiche I, Lambacher L, 2020, Studying glass on metal: raman analysis of medieval champlevé enamelled objects, *Journal of Raman Spectroscopy*, 52(1), 23-34.
- Ryabova A, Fanda A, Trofimov S, 2021, Functional protective coatings for steel architectural construction panels, *Matec Web of Conferences*, 346, 02041.
- Santos V, Cabrelon M, Trichês E, Quinteiro E, 2021, Application of slaker grits industrial waste as a primary calcium oxide source in a ceramic frit formulation, *Cerâmica*, 67(384), 476-485.
- Shen J, Sun Q, Li L, Zhang J, Sheng J, 2022, Investigation of sintering properties and ceramifying process of amorphous silica/mica-based ceramifiable polyethylene composites, *Fire and Materials*, 46(8), 1157-1167.
- Shinkareva E, Koshevar V, Zonov Y, 2006, Use of industrial wastes in production of ceramic pigments, *Glass and Ceramics*, 63(11-12), 422-424.
- Sola A, Bellucci D, Cannillo V, Cattini A, 2011, Bioactive glass coatings: a review, *Surface Engineering*, 27(8), 560-572.
- Tarigh G, 2023, Enantioseparation/recognition based on nano techniques/materials, *Journal of Separation Science*, 46(12).
- Velez M, Gong Y, 2018, Measuring the coefficient of thermal expansion of free-standing enamel films, *International Journal of Applied Glass Science*, 10(1), 3-6.
- Verità M, Cagnini A, Galeotti M, Cavalca N, Porcinai S, 2012, Compositional analysis of 14th–15th century enamels from the altar of san giovanni in florence: an integrated study by portable x-ray fluorescence and electron probe microanalysis, *Archaeometry*, 55(6), 1048-1066.
- Walch E, Benedetto A, Bacharouche J, Roos C, 2020, Simultaneous measurement of coefficient of thermal expansion and biaxial modulus of enamel thick films

deposited on glass substrates by curvature technique, International Journal of Applied Glass Science, 11(4), 707-719.

Wan S, Lu W, Wang X, 2010, Low-temperature sintering and electrical properties of zno–bi₂o₃–tio₂–co₂o₃–mnco₃-based varistor with bi₂o₃–b₂o₃ frit for multilayer chip varistor applications, Journal of the American Ceramic Society, 93(10), 3319-3323.

İnternet Kaynakları

1- <https://www.ceratec.com.hk/applications/architectural-features/>, 01.07.2024

