

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TERMİK SANTRALLERİN DÖNER TİP HAVA ISITICILARINDA
KULLANILAN ISI DEĞİŞTİRİCİ PLAKALAR İÇİN EMAYE KAPLAMA
OPTİMİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Erdem GÜNGÖR

Anabilim Dalı : Malzeme Bilimi ve Mühendisliği

Programı : Malzeme Bilimi ve Mühendisliği

OCAK 2015

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TERMİK SANTRALLERİN DÖNER TİP HAVA ISITICILARINDA
KULLANILAN ISI DEĞİŞTİRİCİ PLAKALAR İÇİN EMAYE KAPLAMA
OPTİMİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Erdem GÜNGÖR

(521121009)

Anabilim Dalı : Malzeme Bilimi ve Mühendisliği

Programı : Malzeme Bilimi ve Mühendisliği

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENÖĞLU

Tez Eş Danışmanı: Doç. Dr. Erdem ATAR

OCAK 2015

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 521121009 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Erdem GÜNGÖR**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**TERMİK SANTRALLERİN DÖNER TİP HAVA ISITICILARINDA KULLANILAN ISI DEĞİŞTİRİCİ PLAKALAR İÇİN EMAYE KAPLAMA OPTİMİZASYONU**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENÖĞLU**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Eş Danışman : **Doç. Dr. Erdem ATAR**
Gebze Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Lütfi ÖVEÇOĞLU**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ziya Engin ERKMEN
Marmara Üniversitesi

Doç. Dr. Murat BAYDOĞAN
İstanbul Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **12 Aralık 2014**

Savunma Tarihi : **22 Ocak 2015**

Aileme,

ÖNSÖZ

Çalışmalarım sürecinde değerli bilgi birikimi ile bana destek olan ve yol gösteren saygı değer hocam Sayın Prof. Dr. Hüseyin Çimenoglu'na teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmam süresince hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan ve yardımlarını esirgemeyen, değerli fikirleriyle yapıcı yönlendirmelerde bulunan değerli hocam Sayın Doç Dr. Erdem Atar'a teşekkür ederim.

Bu çalışma boyunca verdiği destekten ve gösterdiği anlayıştan dolayı Sayın Doç. Dr. Havva Kazdal'a teşekkür ederim.

Benden bilgi ve yardımlarını esirgemeyen Sayın Sayın Sabri Tuncel ve Nurettin Özbey'e teşekkürü bir borç bilirim.

Değerli bilgilerini benimle paylaşan ve hep yanımda olan sevgili arkadaşım, Dr. Mehmet Kayhan'a teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasına verdiği katkılardan dolayı Gizem Frit A.Ş firmasına ve Sayın Kürşat Bilal Derlioğlu'na teşekkürlerimi sunarım.

Mühendislik bilgilerini benimle paylaşan ve arkadaşlıklarıyla hep yanımda olan Sayın Doğukan Çetiner ve Gökhan Güven'e teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarında göstermiş oldukları yakın ilgi, içtenlik ve yardımlarından dolayı Sayın Faiz Muhaffel, Salim Levent Aktuğ, Cem Alim, Adem Deniz, Bilal Teymur, Cemalettin Çamyurdu ve Cem Berk'e teşekkür ederim.

Tüm yaşamım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, daima yanımda olduklarını bildiğim sevgili aileme teşekkürlerimi sunarım.

Aralık 2014

Erdem Güngör
(Malzeme Bilimi Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xxi
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ	1
2. ISI DEĞİŞTİRİCİ PLAKALAR VE KARŞILAŞILAN PROBLEMLER	3
2.1 Döner Tip Hava Isıtıcılarda Kullanılan Isı Değiştirici Plakalar	3
2.2 Termik Santrallerin Döner Tip Hava Isıtıcılarında Karşılaşılan Problemler	5
3. EMAYE.....	9
3.1 Emayeciliğin Tarihçesi.....	9
3.2 Emaye Yapısı	10
3.3 Emaye Hammaddeleri ve Özellikleri	10
3.4 Emaye Çeşitleri	13
3.4.1 Astar kat emaye.....	13
3.4.2 Üst kat emaye.....	13
3.5 Emayeleme Türleri.....	13
3.5.1 Konvansiyonel emayeleme	13
3.5.2 Doğrudan üst kat emayeleme	14
3.5.3 Tek seferlik pişirmede iki kat emayeleme	15
3.5.4 Tek seferlik pişirmede tek astar kat emayeleme	16
3.6 Emayede Gaz Boşluğu ve Balık Pulu Hatası Oluşumu.....	17
3.7 Emayenin Yapışma Mekanizmaları ve Yapışma Mukavemeti Tespiti.....	19
3.8 Emayenin Termal Şok Dayanımı	24
3.8.1 Emayenin termal genleşme katsayısı	24
3.8.2 Emayenin elastik modülü.....	26
3.8.3 Emayenin kalınlığı ve basma kalıntı gerilmesi	27
3.9 Emayenin Sülfürik Asit Korozyon Dayanımı	27

4. EMAYE KAPLAMA PROSESİ	29
4.1 Emaye Kaplama İçin Çelik Seçimi.....	29
4.2 Çelik Altlığın Hazırlanması.....	32
4.3 Emayenin Hazırlanması.....	32
4.4 Emayenin Çelik Altlık Üzerine Uygulanma Yöntemleri	33
4.4.1 Yaş yöntemler	33
4.4.1.1 Daldırma yöntemi (Dip coating)	33
4.4.1.2 Hava destekli spreyleme yöntemi (Air-assisted spraying)	34
4.4.1.3 Elektrostatik spreyleme yöntemi (Electrostatic spraying)	34
4.4.1.4 Akıtmalı kaplama (Flow coating)	35
4.4.1.5 Elektroforez yöntemi (Electrophoresis)	35
4.4.2 Kuru yöntemler	35
4.4.2.1 Elektrostatik toz spreyleme yöntemi	35
4.5 Emaye Kaplamanın Kurutulması	37
4.6 Emaye Kaplamanın Pişirilmesi	37
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	39
5.1 Deneysel Yöntem ve Malzemeler	39
5.2 Altlık Malzemenin Hazırlanması ve Karakterizasyonu	40
5.2.1 Altlık malzemenin hazırlanması.....	40
5.2.2 Altlık malzemenin karakterizasyonu.....	40
5.2.2.1 Optik emisyon analizi.....	40
5.2.2.2 Yüzey pürüzlülüğünün belirlenmesi	41
5.2.2.3 Islatma temas açısının belirlenmesi.....	41
5.2.2.4 Sertlik ölçümleri.....	41
5.3 Emaye Kaplama Prosesi	41
5.3.1 Emayenin reçetesi	42
5.3.2 Yaş emaye hazırlanması ve altlık malzeme üzerine uygulanması	43
5.3.2.1 Yaş emaye hazırlanması.....	43
5.3.2.2 Yaş emayenin altlık malzeme üzerine uygulanması	44
5.3.3 Toz emaye hazırlanması ve altlık malzeme üzerine uygulanması	45
5.3.3.1 Toz emaye hazırlanması.....	45
5.3.3.2 Toz emayenin altlık malzeme üzerine uygulanması	45
5.3.4 Emaye kaplamanın pişirilmesi	45
5.4 Emaye Kaplamaların Karakterizasyonu	46
5.4.1 X-ışınları difraksiyon (XRD) çalışmaları.....	46

5.4.2 Yüzey pürüzlülüğünün belirlenmesi	46
5.4.3 Optik mikroskop çalışmaları	47
5.4.4 Taramalı elektron mikroskop çalışmaları.....	48
5.4.5 Sertlik ölçümleri.....	49
5.4.6 Yapışma testleri.....	49
5.4.6.1 Darbe testi	49
5.4.6.2 Çizik testi	51
5.4.7 Termal şok dayanım testi	52
5.5 Sülfürik Asit Korozyon Dayanım Testi	52
6. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	59
6.1 Altlık Malzeme Karakterizasyon Sonuçları	59
6.1.1 Optik emisyon analiz sonuçları.....	59
6.1.2 Yüzey pürüzlülük testi sonuçları.....	60
6.1.3 Islatma temas açısı analizi sonuçları	60
6.1.4 Sertlik testi sonuçları.....	60
6.2 Emaye Kaplama Karakterizasyon Sonuçları.....	61
6.2.1 X-ışınları difraksiyon (XRD) analizi sonuçları.....	61
6.2.2 Yüzey pürüzlülük testi sonuçları.....	62
6.2.3 Optik mikroskop inceleme sonuçları	63
6.2.4 Taramalı elektron mikroskop (SEM) inceleme sonuçları	65
6.2.5 Sertlik testi sonuçları.....	68
6.2.6 Yapışma testleri sonuçları	70
6.2.6.1 Darbe testi	70
6.2.6.2 Çizik testi	71
6.2.7 Termal şok dayanım testi sonuçları	74
6.2.8 Sülfürik asit korozyon dayanım test sonuçları	75
7. GENEL SONUÇLAR	79
8. ÖNERİLER	81
KAYNAKLAR	83
EKLER.....	87
ÖZGEÇMİŞ.....	95

KISALTMALAR

EDS	: Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektrometrisi
EN	: European Standarts
ISO	: International Organization for Standardization
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TS	: Türk Standardları
XRD	: X-Işınları Difraksiyonu

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3.1 : Emaye kaplama yapışma mukavemeti seviyeleri.....	24
Çizelge 3.2 : Emaye bileşenlerinin genleşme faktörü ..	26
Çizelge 3.3 : Altlık malzemelerin termal genleşme katsayıları	26
Çizelge 3.4 : Emaye kaplamada meydana gelen basma kalıntı gerilmeleri .	27
Çizelge 4.1 : Emayelenebilir çelikler ve kimyasal kompozisyonları	30
Çizelge 4.2 : Emayelenebilir çeliklerin adlandırılması	30
Çizelge 4.3 : Emayelenebilir çeliklerin mekanik özellikleri	31
Çizelge 4.4 : Emayelenebilir çeliklerin yüzey pürüzlülüğü	31
Çizelge 5.1: Yaş ve toz emaye kaplamada kullanılan fritlerin içeriği.....	44
Çizelge 5.2 : Yaş emaye içeriği.	45
Çizelge 6.1 : Optik emisyon spektrometre analiz sonuçları..	61
Çizelge 6.2 : Emaye kaplama darbe testi ölçüm sonuçları.	73
Çizelge 6.3 : Emaye kaplamalarda meydana gelen kütle kaybı..	78
Çizelge A.1: Altlık malzeme yüzey pürüzlülüğü ölçüm sonuçları.....	90
Çizelge B.1: Altlık malzeme sertlik ölçüm sonuçları.....	90
Çizelge C.1: Emaye kaplama gaz boşluğu oranı ölçüm sonuçları	95
Çizelge D.1: Emaye kaplama sertlik ölçüm sonuçları.....	95

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2. 1 : Bir termik santralin tipik blok diyagramı	3
Şekil 2. 2 : Döner tip hava ısıtıcının monte edilmeden önce üstten görünümü	4
Şekil 2. 3 : Soğuk kademede kullanılan emaye kaplı ısı değiştirici plakalar	5
Şekil 2. 4 : Sülfürik korozyonuna uğramış ısı değiştirici plakalar.	5
Şekil 3. 1 : Konvansiyonel emayeleme şematik gösterimi	14
Şekil 3. 2 : Doğrudan üst kat emayeleme şematik gösterimi	15
Şekil 3. 3 : Tek seferlik pişirmede iki kat emayeleme şematik gösterimi	16
Şekil 3. 4 : Tek seferlik pişirmede tek astar kat emayeleme şematik gösterimi	16
Şekil 3. 5 : Emaye kaplama yapısında bulunan gaz boşlukları	17
Şekil 3. 6 : Hidrojen atomlarının çeliğe difüzyonu şematik gösterimi	18
Şekil 3. 7 : Emaye kaplamada meydana gelen balık pulu hatası örneği	19
Şekil 3. 8 : Pişirme sıcaklığı ve zamana bağlı olarak çelik/emaye ara yüzeyinde meydana gelen kimyasal olaylar	20
Şekil 3. 9 : Demir-kobalt (Fe-Co) metalik yapılarının pişirme süresine paralel olarak oluşumu a) emayenin ilk eridiği an b) galvanik korozyonun ilerleyişi c) ada şeklindeki demir-kobalt (Fe-Co) metalik yapının oluşumu şematik gösterimi	21
Şekil 3. 10 : Ada şeklindeki metalik yapıların SEM görüntüsü	22
Şekil 3. 11 : Standartta belirtilen referans fotoğraflar	23
Şekil 3. 12 : a) Sıcaklığa bağlı olarak emaye ve çelikte meydana gelen genleşmeler b) Sıcaklığa bağlı olarak meydana gelen gerilmeler	25
Şekil 4. 1 : Emaye hazırlanması şematik gösterimi a) Yaş Yöntem b) Kuru Yöntem	33
Şekil 4. 2 : Hava destekli spreyleme tabanca mekanizması	34
Şekil 4. 3 : Elektrostatik toz spreyleme yöntemi şematik gösterimi	36
Şekil 5. 1 : Emaye kaplama prosesi akış şeması.	42
Şekil 5. 2 : Hazırlanan emaye çamuru ve bayer eleği.....	43
Şekil 5. 3 : Hava destekli spreyleme yöntemi ile kaplama uygulanması.	44
Şekil 5. 4 : Elektrostatik toz spreyleme yöntemi ile kaplama uygulanması.	45

Şekil 5. 5 : Emaye kaplanmış numunelerin, fırına girmeden önce, fırından çıktıktan sonra ve oda şartlarında 10 dakika durduktan sonraki görüntüleri.	46
Şekil 5. 6 : Veeco Dekdak 6M profilometre cihazı.	47
Şekil 5. 7 : Emaye kaplama mikroyapı görüntüsü ve Clemex Captiva bilgisayar programı ile işlenmiş görüntüsü.	48
Şekil 5. 8 : Emaye kaplama gaz boşluğu çapı ölçümü.	48
Şekil 5. 9 : Darbe testi düzeneği şematik gösterimi.	49
Şekil 5. 10 : Darbe testi düzeneği modellenmiş görüntüsü.	50
Şekil 5. 11 : Kılavuz boru, tabla, destek aparatı ve 4,5 kg ağırlığındaki kütle.	50
Şekil 5. 12 : Darbe test düzeneği.	51
Şekil 5. 13 : Emaye kaplama üzerinde oluşturulan kare şeklindeki çizik izleri.	51
Şekil 5. 14 : Termal şok dayanım testi.	52
Şekil 5. 15 : Montaj edilmiş haliyle test sistemi şematik gösterimi.	53
Şekil 5. 16 : Test sistemi aparatları şematik gösterimi.	53
Şekil 5. 17 : Yüksek sıcaklığa dayanıklı cam silindir.	54
Şekil 5. 18 : Üçgen plaka, saplama ve somunlar.	54
Şekil 5. 19 : Kelepçe rezistans ve cam yünü.	55
Şekil 5. 20 : Geri soğutucu cam borular, çelik kasnaklar.	55
Şekil 5. 21 : Sülfürik asit korozyon dayanım test sistemi.	56
Şekil 6. 1 : Yaş yöntem ile oluşturulan emaye kaplama için XRD analizi sonucu. .	61
Şekil 6. 2 : Kuru yöntem ile oluşturulan emaye kaplama için XRD analizi sonucu. .	62
Şekil 6. 3 : Emaye kaplama ve çeliğin yüzey pürüzlülük değerleri.	62
Şekil 6. 4 : Emaye kaplama mikroyapı görüntüleri a) 150 µm yaş b) 150 µm kuru c) 250 µm yaş d) 250 µm kuru.	63
Şekil 6. 5 : Emaya kaplama ortalama gaz boşluğu oranı.	64
Şekil 6. 6 : Emaye kaplama ortalama gaz boşluğu çapı.	64
Şekil 6. 7 : Emaye kaplama SEM görüntüsü.	65
Şekil 6. 8 : Çelik/emaye ara yüzeyi analiz sonucu a) yaş yöntem b) kuru yöntem. ..	67
Şekil 6. 9 : Çelik/emaye ara yüzeyi SEM görüntüleri a) 150 µm yaş b) 150 µm kuru c) 250 µm yaş d) 250 µm kuru.	68
Şekil 6. 10 : Vickers sertlik izleri a) 150 µm yaş b) 150 kuru.	69
Şekil 6. 11 : Vickers sertlik izleri a) 250 µm yaş b) 250 kuru.	69
Şekil 6. 12 : Emaye kaplamaların ortalama sertlik değerleri.	69
Şekil 6. 13 : Darbe testi sonrasında kaplama yüzeyinde oluşan dairesel izler	

a) 150 µm yaş b) 150 µm kuru c) 250 µm yaş d) 250 µm kuru.....	70
Şekil 6. 14 : 150±10 µm-yaş çizik testi sonrası görüntüleri.	71
Şekil 6. 15 : 150±10 µm-kuru çizik testi sonrası görüntüleri.	72
Şekil 6. 16 : 250±10 µm-yaş çizik testi sonrası görüntüleri.	73
Şekil 6. 17 : 250±10 µm-kuru çizik testi sonrası görüntüleri.	73
Şekil 6. 18 : Termal şok dayanım test sonuçları.....	74
Şekil 6. 19 : Emaye kaplamada test sonucunda birim alana düşen kütle kaybı.....	75
Şekil 6. 20 : Test sonrası numunelerin görünüşleri.....	76
Şekil 6. 21 : Gaz boşluğu oranına bağlı olarak birim alana düşen kütle kaybı.....	77
Şekil C. 1 : 150 µm yaş numune gaz boşluğu oranı ölçümleri.....	89
Şekil C. 2 : 150 µm kuru numune gaz boşluğu oranı ölçümleri.....	90
Şekil C. 3 : 250 µm yaş numune gaz boşluğu oranı ölçümleri.....	91
Şekil C. 4 : 250 µm kuru numune gaz boşluğu oranı ölçümleri.....	92

TERMİK SANTRALLERİN DÖNER TİP HAVA ISITICILARINDA KULLANILAN ISI DEĞİŞTİRİCİ PLAKALARIN EMAYE KAPLAMA OPTİMİZASYONU

ÖZET

Günümüzde fosil yakıtların giderek azalması ve elektrik üretim maliyetlerinin artması sonucunda, termik santrallerde verim oldukça büyük önem kazanmıştır. Termik santrallerde kullanılan döner tip hava ısıtıcılar santral verimini arttıran önemli elemanlardır. Bu ısıtıcılar, ısı iletimini, ısı değiştirici plakalar aracılığıyla sağlarlar.

Isı değiştirici plakalarda meydana gelen sülfürik asit korozyonu ve küllerin birikmesiyle oluşan kirlenme problemi, ısı değiştirici plakalara zarar vererek, ısı iletiminin sağlıklı bir şekilde devam etmesini engellemektedir. Isı iletiminin istenilen seviyede devam ettirilebilmesi için bu plakalar sülfürik asit korozyonuna ve kirlenmeye karşı dayanıklı emaye kaplama ile kaplanırlar.

Tezin literatür kısmında, termik santrallerde kullanılan ısı değiştirici plakalar, bu plakalarda karşılaşılan problemler, emaye kaplama yapısı, emayeleme türleri ve emaye kaplama prosesi hakkında genel hatlarıyla bilgiler verilmiştir.

Deneysel çalışmalar kısmında, ilk olarak deneylerde altlık malzeme olarak kullanılan düşük karbonlu çelik levhaların yüzeyleri temizlenerek emaye kaplamaya hazır hale getirilmiştir. Ayrıca düşük karbonlu çelik levhalar karakterize edilerek kimyasal bileşimi, yüzey pürüzlülüğü, ıslatma açısı ve sertlik değeri belirlenmiştir. Altlık malzemeler karakterize edildikten sonra emaye kaplama işlemine geçilmiştir. Emaye kaplama, yaş (hava destekli spreyleme) ve kuru (elektrostatik toz spreyleme) kaplama yöntemleri kullanılarak iki farklı kaplama kalınlığında (150 ± 10 μm ve 250 ± 10 μm), düşük karbonlu çelik levhalar üzerinde oluşturulmuştur. Kaplama işlemlerinden sonra emaye kaplı numuneler pişirilerek son haline geline getirilmiştir.

Deney numuneleri hazır hale geldikten sonra, X-ışınları difraksiyon (XRD), optik mikroskop, taramalı elektron mikroskobu (SEM) incelemeleri yapılarak emaye kaplamalar karakterize edilmiştir. Ayrıca yapışma mukavemeti ve sülfürik asit korozyon dayanım testleri için test düzenekleri kurulmuştur. Emaye kaplamaların yapışma mukavemetleri, termal şok dirençleri ve sülfürik asit korozyonuna karşı dayanımları, kaplama kalınlığına ve kaplama yöntemine bağlı olarak incelenmiş ve aynı kaplama kalınlığı için kaplama yöntemine göre karşılaştırılmıştır.

Sonuç olarak yapışma mukavemeti ve sülfürik asit korozyon dayanım testleri birlikte değerlendirildiğinde, 150 ± 10 μm kalınlığında ve yaş kaplama yöntemi (hava destekli spreyleme) ile kaplanan emaye kaplamaların daha yüksek yapışma mukavemetine ve sülfürik asit korozyon dayanımına sahip olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca kaplamasız düşük karbonlu çelik levhalar ile emaye kaplı çelik levhalar

kıyaslandığında, emaye kaplamanın elik yüzey sertliğini ve çeliğin sülfürik asit korozyon dayanımını önemli ölçüde arttırdığı tespit edilmiştir.

.

OPTIMIZATION OF ENAMEL COATINGS ON HEAT EXCHANGER PLATES USED IN ROTARY AIR PREHEATERS OF THERMAL POWER PLANTS

SUMMARY

Today, due to decrease of fossil fuels and high costs of electricity generation, productivity in thermal power plants has become highly important. Rotary air preheaters are critical elements that reduce electricity generation costs by increasing the efficiency of thermal power plants. These heaters transmit heat of combustion gases to the cold combustion air in order to preheat it before the injection into the boiler. Thus, an additional energy is not consumed in order to heat combustion air required for the burning of fuel.

Rotary air preheaters provide heat conduction via the heat exchangers plates. Heat conduction is the most important parameter affecting the efficiency of rotary air preheaters. Higher heat conduction increases the efficiency of rotary air preheater, and thus thermal power plant efficiency is also increased. In the light of this information, improvement of the design of the heat exchanger plates, selection of suitable materials and coatings can be summarized as the studies that can be done for improving the efficiency of heat exchanger plates.

Sulfuric acid corrosion is the most significant problem, which is encountered on the cold stage of rotary air preheaters. Formation of sulphuric acid on the metal surfaces can cause a severe sulphuric acid corrosion of heat exchanger plates and thereby significantly shorten the lifetime of the components of the heat exchanger plates. In addition, the integrity of corroded parts can be broken, which can cause the disruption of heat conduction. This leads to a drop in efficiency in thermal power plants, and therefore causes an increase in the cost of electricity generation. From this point of view, heat exchanger plates must be coated with a sulfuric acid-resistant protective coating.

A possible way to limit this phenomenon is to discharge the flue gases at a temperature above the temperature of the Sulfuric Acid condensation (known as said above as “dew point” temperatures and proportional to the content of sulfur trioxide present in the flue gases themselves), jeopardizing however the energy saving and the efficiency of the boiler operation.

Unfortunately, the sulfuric acid corrosion is not only problem affecting the rotary air preheaters. Ash and unburned carbon particles deposited on the heat exchanger plates causes clogging of the channel between these plates. This phenomenon reduces the heat transmission quality. It is necessary to coat with a protective coating to prevent fouling of heat exchanger plates.

Corroded heat exchanger plates should be changed as new ones. Avoid the frequent replacement of the heat exchanger plates operating at low temperatures, it means not

only to save the direct cost due to the supply of new plates but also to avoid the others direct costs involved with the shutdown of the unit for the plates replacement.

Increase of the operating life and the delay of plates replacement, has forced the technology to target a very well selected materials to be used in the manufacture of heat exchanger plates. For example, for the “hot” air preheaters layers (those still operating above the dew point), carbon steel is used for the exchange plates; this material is significantly corroded by sulfuric acid but the working temperature to which it is submitted, generally does not permit the acid condensation and the corrosion is quite limited. For the "intermediate" air preheaters layers (where they exist), either the carbon steel or the corten steel are used. Corten is a steel similar to the carbon steel where small amount of copper has been added. This element gives some resistance to the corrosion of the sulfuric acid. For the “cold” air preheaters layers (those that theoretically should work to the limit of the acid temperature condensation or below it), enameled steel is use for the heat exchange due sulfuric acid corrosion.

Enamel coatings can be used as a successful protective coating for heat exchanger plates thanks to their high wear resistance, hardness, heat transmission coefficient and sulphuric acid resistance.

Enamel is a material, which can be produced by mixture of frits and other constituents. Enamels main constituent is silica (SiO_2). However, silica cannot be used as its original state due to its high melting point and thermal expansion coefficient. Also silica (SiO_2) adhere to steel very poorly. Therefore, silica (SiO_2) must be modified by adding various constituents in order to obtain an enamel. These various constituents can be categorized as refractories, fluxes, adhesion agents, opacifiers and coloring agents. Refractories are added to mixture of enamel to give amorphous structure and improve the mechanical strength. Alumina can be given as an example of refractories. Alumina (Al_2O_3) increases the hardness of the enamel. In addition, alumina (Al_2O_3) increases chemical and abrasion resistance of the enamel. Fluxes are added to mixture of enamel to reduce the melting and firing point of the enamel. Borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) and alkaline oxides such as oxides of sodium (Na_2O), potassium (K_2O), lithium (Li_2O), calcium (CaO), magnesium (MgO) can be given as the examples of fluxes. Adhesion agents are added to mixture of enamel to ensure good adhesion steel/enamel interface. Adhesion agents are always added to ground-coat enamel. Nickel oxide (NiO), molybdenum oxide (MoO), cobalt oxide (CoO), copper oxide (CuO) can be given as the examples of adhesion agents. For an aesthetic appearance, opacifiers and colouring agents are added to mixture of enamel. Titanium dioxides (TiO_2), antimony oxide (Sb_2O_5), zirconium oxide (ZrO_2), tin oxide (SnO) are some of the examples of opacifiers and colouring agents.

The heat exchanger plates used in thermal power plants, the problems encountered in these plates, enamel coating structure, enamelling types and enamel coating process were given in the literature section of the thesis.

In the experimental studies section, surfaces of low carbon steel plates cleaned and thus they became ready for enameling. In addition, low carbon steel plates were characterized by determining chemical composition, and investigation of surface roughness, contact angle and the hardness values. After the characterization of substrate materials finished, the enamel coating process started. As a first step in the enamel coating process, the enamel mixtures were prepared for wet and dry enamel coating methods. For wet enamel coating method, frits and other additives are mixed

with water to obtain enamel slurry. For dry enamel coating method, frits mixed only with silicon oil to prevent powder agglomeration. The prepared wet enamel was applied on steel substrate by using air-assisted spraying method. The prepared powder enamel was applied on steel substrate by using electrostatic powder spraying method. For each method, enamel coating thickness value was $150 \pm 10 \mu\text{m}$ and $250 \pm 10 \mu\text{m}$. After the coating process, enamel coated samples were fired.

Enamel coatings were characterized by using X-ray diffraction (XRD), optical microscope, scanning electron microscope (SEM). Bubble structure of enamel coating was examined by using optical microscope. Steel/enamel interface was examined by using scanning electron microscope (SEM). Hardness and surface roughness values of the enamel coatings were determined. In addition, testing apparatus were prepared for impact and sulfuric acid corrosion resistance tests. Adhesion strength of the enamel coatings examined by using impact test equipment and micro scratch tester. Adhesion strength, thermal shock resistance and sulfuric acid corrosion resistance of the enamel coatings were investigated depending on the coating method and thickness. In addition, the coating methods were compared for the same thickness.

As a result of this study, it was observed that enamel obtained by wet enamel coating method (air-assisted spraying) contains higher number of bubble in their structure compared to the enamel obtained by dry enamel coating method (electrostatic powder spraying). It was also found that bubble formation increases with increase in coating thickness. In addition, it was found that the most successful enamel coated samples were the ones which obtained by wet enamel coating method (air-assisted spraying) and $150 \pm 10 \mu\text{m}$ thickness. This enamel coating has great sulfuric acid corrosion resistance and high adhesion strength. Moreover, it was understood that the hardness and sulfuric acid corrosion resistance of the steel surface could be improved with enamel coating.

1. GİRİŞ

Termik santrallerde, elektrik üretim maliyetlerinin düşürülmesi her geçen gün daha önemli bir hedef haline gelmektedir. Elektrik üretim maliyetlerinin düşürülmesinde santralin verimliliğini arttırmak hayati bir önem taşımaktadır. Döner tip hava ısıtıcılar, termik santrallerin verimliliğini artırarak elektrik üretim maliyetlerini düşüren kritik elemanlardır. Bu ısıtıcılar, yanmış kirli gazın ısınıp, temiz olan yanma havasına ileterek havanın kazana ön bir ısıtmadan geçirilerek ulaşmasını sağlar. Böylelikle yakıtın yanması için ihtiyaç duyulan yanma havasını ısıtmak için ilave bir enerji harcanmaz.

Döner tip hava ısıtıcılarında, ısı iletimi ısı değiştirici plakalar aracılığıyla sağlanmaktadır. Isı iletimi döner tip hava ısıtıcıların verimini etkileyen en önemli parametredir. Isı iletimi yüksek olduğunda döner tip hava ısıtıcının verimi artmakta ve buna paralel olarak santralin verimi de artmaktadır. Bu bilgiler ışığında yapılabilecek çalışmalar, ısı değiştirici plakaların tasarımını geliştirmek, uygun malzeme seçimini yapmak ve bu malzemeler için uygun olan kaplamanın belirlenmesi olarak özetlenebilir.

Sülfürik asit korozyonu, döner tip hava ısıtıcıların soğuk kademelerinde karşılaşılan en önemli problemdir. Sülfürik asit korozyonu, ısı değiştirici elemanlara önemli hasarlar vermekte ve parça ömürlerini önemli ölçüde kısaltmaktadır. Ayrıca korozyona uğrayan parçaların bütünlüğü bozulmakta ve bu parçalar ısı iletimini başarıyla gerçekleştirememektedirler. Bu da santraller veriminin düşmesine ve bu nedenle elektrik üretim maliyetlerinin artmasına sebep olmaktadır. Bu açıdan değerlendirildiğinde, ısı değiştirici plakaların, sülfürik aside dayanıklı koruyucu kaplama ile kaplanarak korunması kritik öneme sahiptir.

Ne yazık ki sülfürik asit korozyonu, döner tip hava ısıtıcılarında karşılaşılan tek problem değildir. Kül ve yanmamış karbon partikülleri, ısı değiştirici plakalar üzerinde birikerek bu plakalar arasında bulunan kanalların tıkanmasına neden olur. Bu olay, ısı iletimini düşürmektedir. Isı değiştirici plakaların koruyucu kaplama ile kaplanması ile daha zor kirlenmesi sağlanabilir.

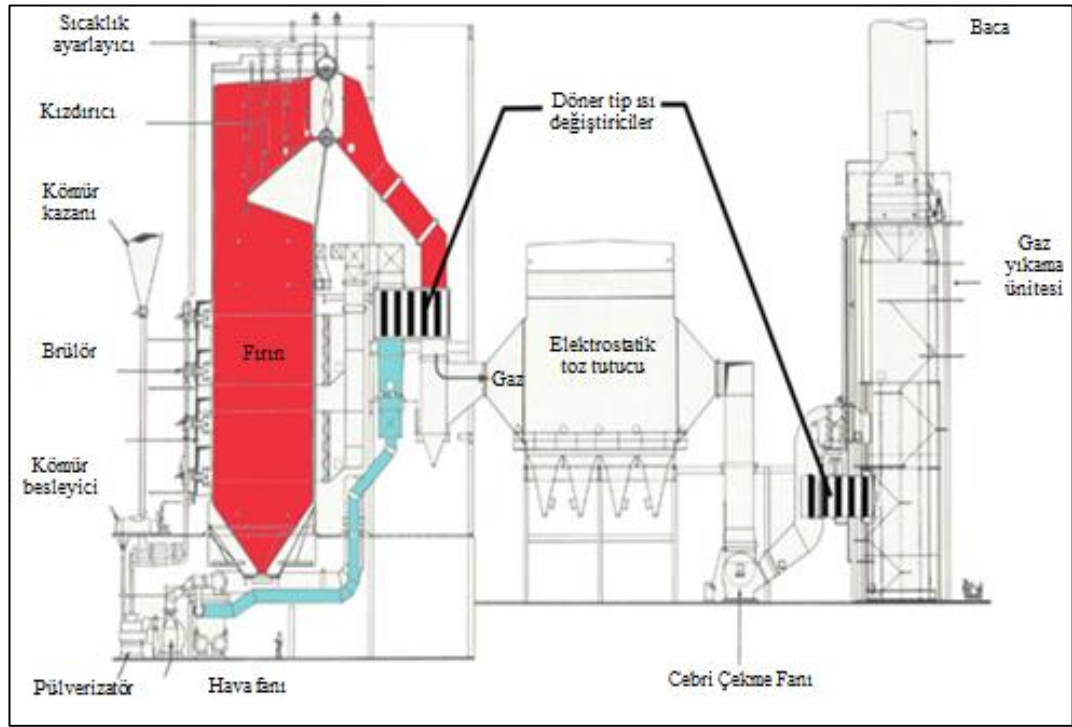
Emaye kaplamalar, yüksek aşınma dayanımına, sertliğe, ısı iletim katsayısına ve sülfürik asit dayanımına sahip olduğu için ısı değıştirici plakalarda, başarılı bir şekilde koruyucu kaplama olarak kullanılmaktadır.

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, ısı değıştirici plakalarda kullanılan emaye kaplamalar, iki farklı kaplama yöntemiyle (hava destekli spreyleme ve elektrostatik toz spreyleme) ve iki farklı kaplama kalınlığında ($150\pm10\text{ }\mu\text{m}$ ile $250\pm10\text{ }\mu\text{m}$), çelik altlık üzerinde oluşturularak sülfürik asit korozyon dayanımları incelenmiştir.

2. ISI DEĞİŞTİRİCİ PLAKALAR VE KARŞILAŞILAN PROBLEMLER

2.1 Döner Tip Hava Isıtıcılarda Kullanılan Isı Değiştirici Plakalar

Döner tip hava ısıtıcılar, konvansiyonel kazan ile çalışan (fosil yakıtlardan termal enerji elde edilen) tüm enerji santrallerinde kullanılmaktadır. Döner tip hava ısıtıcı kullanılan santrallerin yakıtı genellikle fueloil veya kömürdür [1]. Bir termik santralin tipik blok diyagramı Şekil 2.1’de gösterilmiştir.

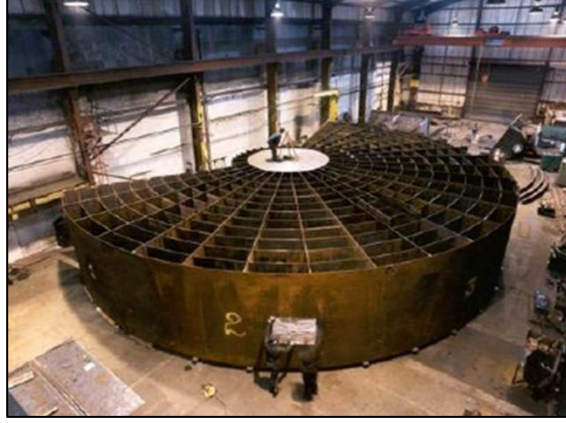


Şekil 2.1 : Bir termik santralin tipik blok diyagramı [2].

Santrallerde, yanmış gazlar kazanı 300-350° C sıcaklıkta terk etmektedir. Döner tip hava ısıtıcı kullanılmadığı takdirde yanmış gazların enerjisinden faydalanılamaz ve gazlar yüksek sıcaklıkta bacadan atmosfere verilir. Döner tip hava ısıtıcı kullanıldığında, yanmış gazların sıcaklığından faydalanılabilir. Hava ısıtıcıların bazı bölümlerinden yanmış gazlar geçirilirken, diğer bölümlerinden yanma havası geçirilir. Bu durumda yanmış kirli gazların ısısı, ısı değiştirici plakalar yardımıyla temiz yanma havasına iletilmiş olur. Böylelikle soğuk olan yanma havası, ön bir

ısıtmadan geçirilerek kazana iletilir. Sonuç olarak yakıtın yanması için ihtiyaç duyulan yanma havasını ısıtmak için ilave bir enerji harcanmaz [1,3].

Döner tip hava ısıtıcının monte edilmeden önce üstten görünümü Şekil 2.2’de verilmiştir.



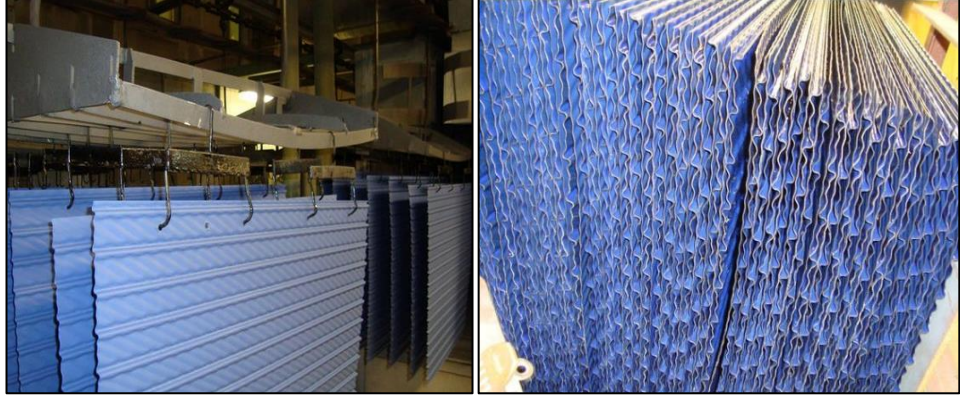
Şekil 2. 2 : Döner tip hava ısıtıcının monte edilmeden önce üstten görünümü [4].

Döner tip hava ısıtıcılar, kazanlarda harcanan yakıt göz önüne alındığında %10 ila %15 arasında enerji tasarrufu sağlamaktadırlar [1].

Döner tip hava ısıtıcıların içine, kasalar halinde ısı değiştirici plakalar yerleştirilir. Yanmış gazların ısısı, temiz yanma havasına bu ısı değiştirici plakalar aracılığıyla iletilir. Isı değiştirici plakaların şekli düz veya dalgalı olabilir.

Isı değiştirici plakalar, döner ısıtıcı kademesine göre farklı malzemelerden yapılabilir. Sıcak kademede düşük karbonlu çelik kullanılırken, ara kademede korten çelik kullanılmaktadır. Soğuk kademede ise emaye kaplamalı çeliklerin kullanılması tavsiye edilmektedir. Çünkü soğuk kademede sıcaklık 120° C’nin altına düşmekte ve bu da sülfürik asidin ısı değiştirici plakalar üzerinde yoğunlaşmasına neden olmaktadır. Sülfürik asit, ağır asit korozyonuna sebep olmaktadır [2].

Soğuk kademede kullanılan emaye kaplı ısı değiştirici plakalar Şekil 2.3’de gösterilmiştir.



Şekil 2. 3 : Soğuk kademede kullanılan emaye kaplı ısı değıştirici plakalar [5].

2.2 Termik Santrallerin Döner Tip Hava Isıtıcılarında Karşılaşılan Problemler

Termik santrallerin döner tip hava ısıtıcılarının soğuk kademelerinde karşılaşılan en önemli problem sülfürik asit korozyonudur. Yakıtın yapısında bulunan sülfür yanma esnasında oksitlenerek sülfür trioksite (SO_3) dönüşür. Sıcaklık yaklaşık $130\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin altına düştüğünde, gaz fazındaki sülfür trioksit (SO_3), su buharı (H_2O) ile birleşerek sülfürik asit yoğunlaşmasına neden olur [2,6].

Sülfürik asidin oluşumunda meydana gelen reaksiyon denklemi aşağıda verilmiştir [6].



Sıvı hale geçen sülfürik asidin metal yüzeyler ile birkaç saatlik teması bile önemli korozyon hasarlarına neden olmaktadır [2,6].

Santral çalışma koşullarında sülfürik asit korozyonuna maruz kalmış ısı değıştirici plakalar Şekil 2.4'de gösterilmiştir.



Şekil 2. 4 : Sülfürik korozyonuna uğramış ısı değıştirici plakalar.

Sülfürik asit yoğuşmasını, yanmış atık gaz sıcaklığını asit yoğuşma sıcaklığının üzerinde tutarak engellemek mümkündür. Ancak bu durum ekonomik açıdan uygun değildir. Çünkü döner tip hava ısıtıcılarında atık gaz sıcaklığından maksimum seviyede faydalanılabilmesi için atık gaz sıcaklığı 110-130° C sıcaklığa kadar düşürülmelidir [1].

Atık gaz sıcaklığını daha yüksek sıcaklığa (yoğuşma sıcaklığının üzerine) çıkarmak ekonomik açıdan uygun olmadığı için sülfürik asit korozyonuna karşı alınabilecek en doğru önlem, hava ısıtıcı elemanların, sülfürik aside karşı dayanıklı koruyucu bir kaplama ile kaplanmasıdır. Aksi halde, sülfürik aside karşı korunmasız durumda olan çelik malzemeden yapılmış ısı değıştirici plakalar, yoğuşma sıcaklığının altında çalıştırıldığında ağır korozyon hasarları alacaktır. Bu da ısı değıştirici plakaların sık sık değıştirilmesine neden olacaktır. Isı değıştirici plakaların sık sık değıştirilmesinde en büyük zarar, malzeme ve işçilik maliyetleri gibi gözüke de değıştirilme işlemi nedeni ile santralin 20-40 gün arasında durması daha büyük ekonomik kayıplara yol açmaktadır [1].

Sonuç olarak, özellikle yoğuşmanın çok yüksek olduğu döner tip hava ısıtıcıların soğuk kademelerinde bulunan çelik malzemeden imal edilen ısı değıştirici plakaların, sülfürik asit korozyonuna karşı korunabilmesi için emaye kaplama ile kaplanması önerilmektedir [1].

Termik santrallerin döner tip hava ısıtıcılarında karşılaşılan tek problem sülfürik asit korozyonu değildir. Yanmış gazlar önemli miktarda kül ve yanmamış karbon partikülleri içermektedir. Kül ve yanmamış karbon partiküllerinin bir kısmı zamanla kazanın içindeki birikirken diğer kısmı da döner tip hava ısıtıcının üzerine gelerek yapışır. Döner tip hava ısıtıcının üzerine yapışan kül ve yanmamış karbon partikülleri, hava ile temizleme işlemi ile giderilemediğinde, ısı değıştirici plakalar üzerinde birikerek bu elemanlar arasında bulunan kanalların tıkanmasına neden olur. Bu da ısı iletimini düşürmekte ve kazan kazanç kayıplarını (delta P) arttırmaktadır [1].

Isı iletim kalitesinin düşmesiyle, yanmış gazların ısısı, sağlıklı bir şekilde temiz yanma havasına geçirilemez. Ayrıca kazan kazanç kayıpları (delta P) artarak maksimum değeri aştığında, kazan yükünün azaltılması, hatta kazanın tamamen

devreden çıkarılması gerekebilir. Bu nedenlerden dolayı ısı değiştirici plakalarda karşılaşılan bu problem oldukça kritiktir [1].

Sonuç olarak elik malzemeden imal edilen ısı değiştirici plakaların, yüzeyinde meydana gelen kirlenmeyi azaltmak için bu plakaların emaye kaplama ile kaplanması önerilmektedir [1].

3. EMAYE

Emaye, inorganik bileşimlerden ergitme yoluyla elde edilen camsı donmuş kütlenin, değişik katkıların da ilavesiyle, çeşitli yöntemlerle metal üzerine uygulanarak 500-870 °C aralığındaki pişirme sıcaklıklarında eritilmesiyle oluşturulan bir kaplama malzemesidir [7].

3.1 Emayeciliğin Tarihçesi

Milattan önceki dönemlerde de emayeciliğin olduğu düşünülmektedir. Ancak emayeciliğin, Mısırlılar' da milattan sonraki ilk yüzyıllarda başladığı kabul edilmektedir. Mısırlılar, emayeyi mücevherlerde kullanmışlardır. Emayenin mücevherde kullanımının örneklerini bugün bile Mısır hazinelerini bünyesinde barındıran birçok müzede görmek mümkündür [8].

Emayeciliğin altın çağı, 6. ila 11. yüzyıllar arasında Bizans Devleti'nde yaşanmıştır. 12. yüzyılın başlarına kadar batı Avrupa'nın emaye ihtiyacının büyük çoğunluğunu Bizans Devleti karşılamıştır. Emayecilik Avrupa'ya yine Bizans Devleti ile yayılmıştır. 15. Yüzyılda, Venedik'te emaye ilk defa mücevherden farklı olarak sanat alanında kullanılmaya başlanmıştır. Emaye tozları eritilerek camın üzerine kaplanmıştır [9].

Demir ve çeliğin emayelenmesine, Sanayi Devrimi ile 18. yüzyılın başlarında Almanya'da, demir ve çelik üretimindeki artışa paralel olarak başlanmıştır. O dönemde, emayeciliğin önündeki en büyük problem kaliteli, saf ve ucuz hammadde eksikliğidir. 1860'lı yıllarda boraks ve soda kimyasallarının üretiminde, yeni metotların bulunmasıyla, bu kimyasalların maliyetleri düşmüştür ve piyasada kolay bulunabilir hale gelmişlerdir. Bu da emaye üretimini önemli ölçüde kolaylaştırmıştır [8].

Emayecilik için diğer önemli bir buluş kilin emayede kullanılmasıdır. Kil, emaye tozlarının suyun içinde çözünmeden süspansiyon halinde kalabilmesini sağlamaktadır. Bu süspansiyona çamur adı verilir ve günümüzde de yaş emaye

uygulamalarında bu çamur kullanılmaktadır. Ayrıca kil, emayeyi pişirmeden önce, emaye çamurunun altlık metale bağlanmasını sağlamaktadır [8].

20. yüzyılın başlarında, emayecilik Amerika kıtasında da gelişmeye başlamıştır. 1. Dünya savaşının başlamasıyla, demir çelik üretiminde büyük artış meydana gelmiş ve bu da emaye üretiminde çok büyük artışa neden olmuştur. Eski tip granit emaye daha fazla talep görmemiştir. Birçok yeni formülasyon ve üretim metodu ortaya çıkmıştır. Altlık malzeme hazırlama yöntemleri olan kumlama, asitle aşındırma yöntemleri ve emaye pişirme yöntemlerinde önemli gelişmeler meydana gelmiştir. Artan talebi karşılayabilmek için sürekli emayeleme fırını, otomatik kontrollü konveyör hatları kullanılmaya başlanmıştır. Bunun sonucu olarak kusurlu mal üretimi, kabul şartları daha da sertleşmesine rağmen düşmüştür. Emaye friti üreterek, birçok emayeciye satan frit şirketleri ortaya çıkmıştır. Gizli emaye formülasyonları, firmaların ayakta kalmalarını sağlayan çok önemli bir sır olmuştur [8].

3.2 Emaye Yapısı

Emayenin yapısı, temel olarak alkali borosilikat camdır. Bor oksit (B_2O_3) ve silisyum dioksit (SiO_2) ağ yapıcılar (cam yapıcılar) olarak adlandırılırlar ve cam ana yapısını oluştururlar. BO_3^{3-} , BO_4^{5-} ve SiO_4^{4-} birim yapıları, camın yapısında bulunmaktadır ve BO_3^{3-} trigonal yapıda, BO_4^{5-} ve SiO_4^{4-} tetrahedral yapıda kısa mesafeli düzende sıralanmışlardır. Uzun mesafeli düzen görülmemektedir. Bu üçgen ve tetrahedral yapılar köşelerinden, iki silisyum veya iki bor atomu birleşecek şekilde, oksijen atomları tarafından bağlanmaktadır. Kısa mesafeli düzen bu şekilde devam etmekte ve üç boyutlu ağ yapısı oluşmaktadır [10].

Ağ modifiye edicilere çeşitli alkali oksitler (sodyum oksit (Na_2O), potasyum oksit (K_2O), lityum oksit (Li_2O), kalsiyum oksit (CaO), magnezyum oksit (MgO), stronsiyum oksit (SrO)) örnek verilebilir. Ağ modifiye ediciler, zincir uzunluğunu kısaltarak emayenin viskozitesini düşürürler. Viskozitenin düşmesiyle emayenin ergime noktası düşmektedir. [10].

3.3 Emaye Hammaddeleri ve Özellikleri

Emayenin istenilen fiziksel ve kimyasal özellikleri göstermesi için, emaye yapımında kullanılan hammaddelerin saflığının kontrolü kadar, mineral kompozisyonuna, tane

boyutuna ve şekline, üretim metoduna ve birçok farklı koşullara dikkat edilmelidir [8].

Emaye yapımında kullanılan hammaddelerin çoğu, mineral, kaya ve kilin içinde bulunmaktadır. Bu hammaddelerin bir kısmı da kimya endüstrisi tarafından üretilmektedir [8].

Emayenin ana bileşeni, yer kabuğunda en çok bulunan mineral olan silikattır (SiO_2). Silikatlar, doğada %99 saflık oranının üzerinde kristalize halde kuvars olarak bulunurlar. Ayrıca silikat (SiO_2), feldspat, kil ve mika gibi mineral gruplarının içinde de bulunabilir. Emaye kaplamada, silikat (SiO_2) saf halde kullanılmaz, modifiye edilmelidir. Silikatın ergime noktası çok yüksektir. Çelik ile kıyaslandığında termal genleşme katsayısı çok düşüktür. Ayrıca silikatın çeliğe yapışması sıfırdır. Bu nedenle, emayeye farklı bileşenlerde katılmalıdır [9,11].

Emayeye amorf yapı kazandırmak ve mekanik dayanımını artırmak için refrakter (refractories) adı verilen bileşenler katılır. Bu bileşenlere alümina (Al_2O_3) ve demir(III) oksit (Fe_2O_3) örnek verilebilir. Alümina (Al_2O_3), emayenin sertliğini artırır. Ayrıca alümina (Al_2O_3) emayenin ısıya karşı dayanıklılığını, kimyasallara karşı direncini ve aşınma mukavemetini artırmaktadır [9,12,13].

Alümina gibi bazı malzemelerin emaye içinde çözünmesi oldukça zordur. Alümina, eriyik içinde çözündüğünde, erişin viskoz davranış sergilemesine neden olur. Ayrıca alümina parçacıklar topaklanmaya meyillidir ve bu da çözeltideki serbest yüzeyin, azalmasına neden olur. Yukarıda bahsedilen nedenlerden dolayı, alüminayı saf halde emayeye eklemek problemlere yol açmaktadır. Alüminayı, çözeltiye feldspat (alümina içeren mineral grubu) ekleyerek emayenin yapısına katmak daha kolaydır. Çünkü feldspat, emaye için yeterli olan ergitme sıcaklığında çözünür ve böylelikle alümina çözeltiye geçerek, emaye yapısına eklenir. Ayrıca çözeltiye kil ekleyerek de emayenin yapısına alümina katmak mümkündür. Düşük sıcaklıkta, kil ayrışır ve alümina-silika oluşur. Alümina-silika kararsız haldedir ve çözeltiye geçerek daha kararlı hale gelir. Yukarıda bahsedilen nedenlerden dolayı, emaye üretiminde doğru hammadde seçmek önemlidir ve doğru tercihler çok büyük avantaj sağlamaktadır [8].

Emayenin, ergime ve pişirme noktasını düşürmek, termal genleşme katsayısını arttırmak için akıcılık sağlayan bileşenler (fluxes) eklenir. Akıcılık sağlayan bileşenlere, boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) ve çeşitli alkali oksitler (sodyum oksit (Na_2O),

potasyum oksit (K_2O), lityum oksit (Li_2O), kalsiyum oksit (CaO), magnezyum oksit (MgO), stronsiyum oksit (SrO)) örnek verilebilir. Bu bileşenlerin eklenmesiyle, sodyum, potasyum, lityum, kalsiyum, magnezyum veya stronsiyum borosilikat yapılar oluşmaktadır [9].

Emaye ile metal arayüzeyinde iyi bir yapışma sağlamak için emayeye çeşitli metal oksit bileşenler katılır. Bu bileşenler literatürde, yapışma sağlayıcı maddeler (adhesion agents) olarak adlandırılmaktadır. Bu bileşenler, kimyasal redoks reaksiyonlarının oluşmasına sebep olarak emayenin metal yüzeyine kuvvetli bir şekilde yapışmasını sağlar. Bu metal oksitlere nikel oksit (NiO), molibden oksit (MoO), kobalt oksit (CoO), bakır oksit (CuO), mangan dioksit (MnO_2) örnek verilebilir [9].

Opaklaştırıcı ve renk verici maddeler (opacifiers and colouring agents), emayelerin görsel özelliklerine, önemli katkı sağlar. Bu maddelere örnek olarak titanyum dioksit (TiO_2), antimon oksit (Sb_2O_5), zirkonyum oksit (ZrO_2), kalay oksit (SnO) ve baryum oksit (BaO) krom(III) oksit (Cr_2O_3) verilebilir. Emayenin rengini eklenen renk verici maddelerin türü ve konsantrasyonu, emayenin kimyasal kompozisyonu ve pişirme koşullarını belirler. Opaklaştırıcı ve renk verici maddeler, ince partiküller halinde öğütme aşamasında, emaye altlık malzemeye uygulanmadan önce diğer emaye bileşenlerine eklenebilmektedir [9,14].

Kimyasal maddelerin birçoğunda, düşük ve yüksek sıcaklıklarda benzer kimyasal reaksiyonlar gerçekleşmektedir. Asit, baz ve tuzların birçoğu, ergime sıcaklığına kadar ısıtıldığında, dehidrasyon meydana gelse bile karakteristik kimyasal özelliklerini koruyabilmektedirler. Yüksek sıcaklıkta gerçekleşen kimyasal reaksiyonlarda da, düşük sıcaklıkta gerçekleşen kimyasal reaksiyonlarda olduğu gibi, elementlerin periyodik tablodaki dizilimlerinden faydalanılabilir. Örneğin emayenin bileşeni olan kobalt ve nikel, emayenin demire kuvvetli bir şekilde yapışmasını sağlamaktadır. Kobalt ve nikelin, demir ile periyodik tabloda aynı satırda bulunması, oldukça dikkat çekicidir. Aynı sütunda bulunan potasyum ve sodyum, birçok emaye türünde birbirinin yerine kullanılabilir. Magnezyum, kalsiyum, stronsiyum ve baryum periyodik tabloda aynı sütunda bulunurlar ve emaye yapısında benzer reaksiyonlar gösterirler. Bu yöntem ile periyodik tabloda birçok elementi, karakteristik özellikleri ve periyodik tablodaki yeri ile ilişkilendirmek mümkündür.

3.4 Emaye Çeşitleri

3.4.1 Astar kat emaye

Emayenin metale kuvvetli bir şekilde yapışmasını sağlayan metal oksitler (Ni, Co, Cu oksitler), koyu renkte olması nedeniyle üst kat emayede kullanılamamaktadır. Bu nedenle, üst kat emaye ile metal arasında yapışmayı sağlamak için astar kat emaye kullanılmaktadır. Astar kat emaye, içerdiği metal oksitler (Ni, Co, Cu oksitler) sayesinde, üst kat emayenin metale kuvvetli bir şekilde yapışmasını sağlamaktadır.

3.4.2 Üst kat emaye

Üst kat emaye, daha önce astar emaye kaplanmış parçaya estetik bir görünüm vermektedir. Ayrıca üst kat emaye, altlık malzemenin kimyasal direncini ve mekanik özelliklerini geliştirmektedir [3].

Üst kat emaye, metale yapışmayı sağlayan metal oksitleri (Ni, Co, Cu oksitler) içermemektedir. Bu nedenle, tek başlarına metal yüzeyine uygulamazlar [9].

3.5 Emayeleme Türleri

Konvansiyonel emayeleme, doğrudan üst kat emayeleme, tek seferlik pişirmede iki kat emayeleme ve tek seferlik pişirmede tek astar kat emayeleme olmak üzere dört farklı emayeleme türü vardır. Emaye kaplanacak parçaların, çalışma koşullarına ve kullanım alanlarına göre uygun kaplama türü seçilir.

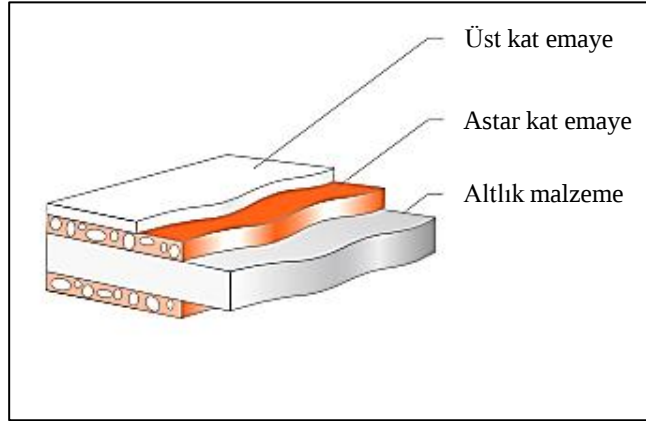
3.5.1 Konvansiyonel emayeleme

Konvansiyonel emayelemede, altlık malzeme, sırasıyla yağ alma (degreasing), asitle temizleme (pickling) ve yıkama, nötrleştirme (neutralizing) ve kurutma olmak üzere yüzey hazırlık işlemlerine tabi tutularak emaye kaplamaya hazır hale getirilir [15].

Yüzey hazırlık işlemleri sonrasında, altlık malzeme üzerine astar kat emaye kaplanır ve pişirilir. Pişirme işleminden sonra, astar katın üzerine üst kat emaye kaplanır ve tekrardan pişirilir. Konvansiyonel emayelemede, astar ve üst kat olmak üzere iki kat emaye kaplama uygulanır ve iki kere pişirme işlemi yapılır.

Konvansiyonel emayeleme, dış görünümü önemli olan parçalar için uygundur. Çünkü üst kat emaye kaplamadan sonra yüzey oldukça iyi bir görünüm alır [9].

Konvansiyonel emayeleme şematik gösterimi Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3. 1 : Konvansiyonel emayeleme şematik gösterimi [9].

3.5.2 Doğrudan üst kat emayeleme

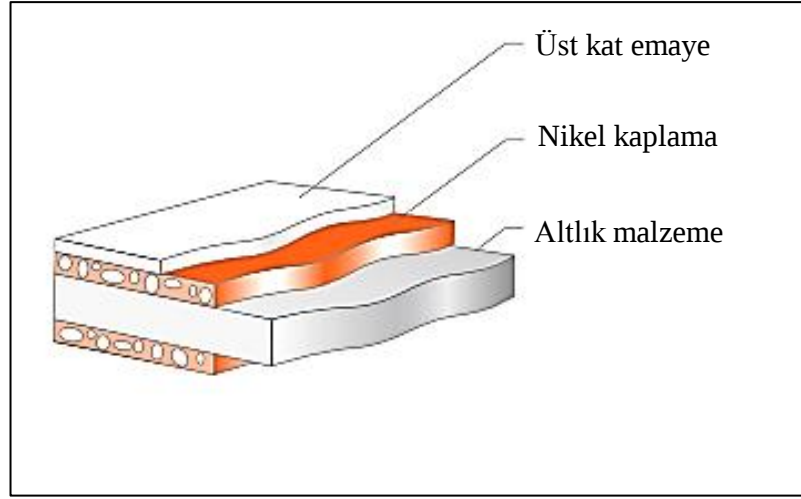
Genellikle dış görünümü önemli olan parçalar için kullanılan konvansiyonel emayelemede, iki kat emaye ve iki pişirme işlemi yapıldığı için yüksek maliyetler ortaya çıkabilmektedir. Doğrudan üst kat emayelemede, astar kat kullanılmayarak sadece üst kat emaye, doğrudan altlık malzeme üzerine kaplanmakta ve tek pişirme işlemi yapılmaktadır [9].

Bu emayeleme türünde, dış görünüm önemli olduğu için üst kat emayeye, yapışmayı arttıran metal oksitler eklenmemektedir. Ayrıca doğrudan üst kat emayelemede, pişirme esnasında aşırı gaz çıkışı olmaması için düşük karbonlu çelik kullanılmalıdır [9].

Emaye ile çelik arasında iyi bir yapışma sağlamak için çelik, yağ temizleme işleminden sonra asitle temizleme işlemine tabi tutulur ve sonrasında yüzeyi nikel (Ni) kaplanır [9].

Doğrudan üst kat emayeleme, nikel kaplamanın insana ve çevreye verdiği zarardan dolayı günümüzde sık kullanılmamaktadır.

Doğrudan üst kat emayeleme şematik gösterimi Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3. 2 : Doğrudan üst kat emayeleme şematik gösterimi [9].

3.5.3 Tek seferlik pişirmede iki kat emayeleme

Tek seferlik pişirmede iki kat emayeleme türünde, herhangi bir ara pişirme kademesi yoktur. Bu işlemde, iki kat emaye uygulanarak tek seferde pişirilmektedir. Tek pişirme işlemi yapıldığı için enerjiden tasarruf edilmektedir.

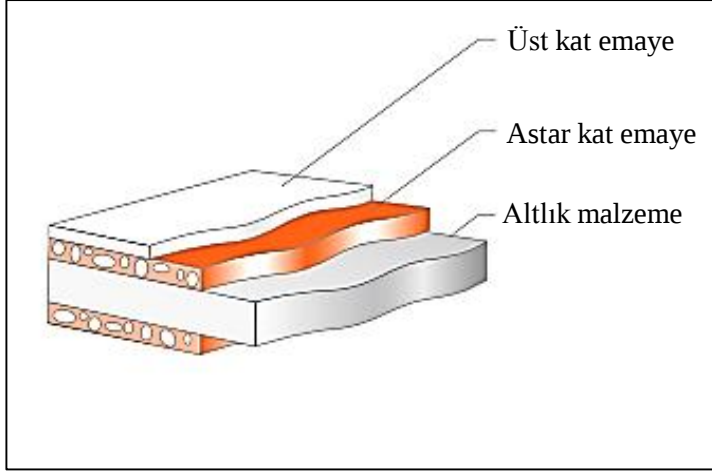
Bu emayeleme türünde, yüzey hazırlık işlemi olarak sadece yağ temizleme işlemi yapılmaktadır [9].

Asitle temizleme, nikel kaplama gibi yüzey hazırlık işlemleri yapılmadığı için tek seferlik pişirmede, iki kat emayeleme diğer emayeleme türlerine göre oldukça avantajlıdır.

Çelik/emaye arayüzeyinde iyi bir yapışma sağlamak için astar kat emayeye, çeşitli metal oksitler (nikel veya kobalt oksit) eklenmektedir [9].

Bu emayeleme türünde, altlık malzeme olarak dekarbürize çelik kullanımı zorunlu değildir. Fakat pişirme işlemi esnasında, aşırı gaz çıkışını engellemek için % 0.02-0.03 karbon içeren düşük karbonlu çelik kullanımı tavsiye edilmektedir [9].

Tek seferlik pişirmede iki kat emayeleme şematik gösterimi Şekil 3.3’de verilmiştir.



Şekil 3. 3 : Tek seferlik pişirmede iki kat emayeleme şematik gösterimi [9].

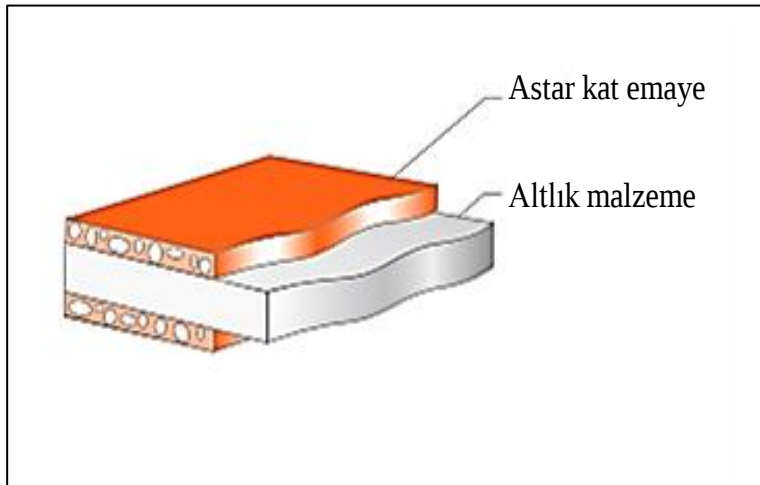
3.5.4 Tek seferlik pişirmede tek astar kat emayeleme

Genellikle dış görünümü önemli olmayan parçalar için kullanılan, tek seferlik pişirmede tek astar kat emayelemede, altlık malzeme üzerine sadece astar kat emaye uygulanarak pişirme işlemi yapılmaktadır.

Tek seferlik pişirmede tek astar kat emayelemede, altlık malzemenin, her iki yüzünün emaye kaplanması önemlidir [9].

Emaye ile çelik arasında iyi bir yapışma sağlamak için astar kat emayeye çeşitli metal oksitler (nikel veya kobalt oksit) eklenmektedir. Eklenen metal oksitler, emaye kaplamanın koyu renge sahip olmasına neden olmaktadır [9].

Tek seferlik pişirmede tek astar kat emayeleme şematik gösterimi Şekil 3.4’de verilmiştir.

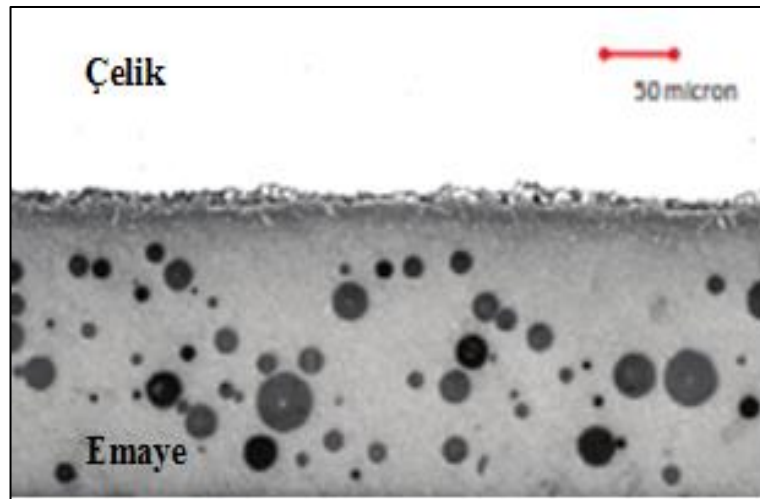


Şekil 3. 4 : Tek seferlik pişirmede tek astar kat emayeleme şematik gösterimi [9].

3.6 Emayede Gaz Boşluğu ve Balık Pulu Hatası Oluşumu

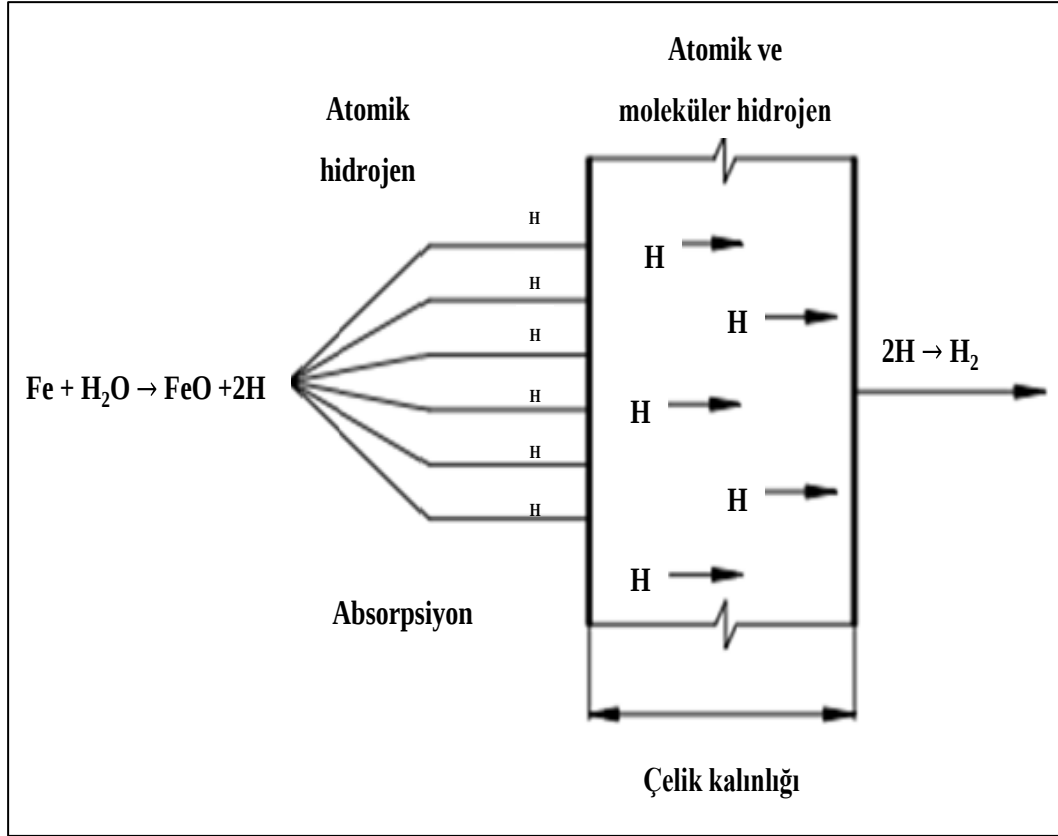
Piştirme işlemi esnasında, atmosferden gelen nem (H_2O) ile emayenin yapısında bulunan su molekülleri (H_2O), hidrojen ve oksijene parçalanırlar. Açığa çıkan hidrojen atomlarının bir kısmı birleşerek hidrojen molekülünü (gazı) oluştururlar. İlk aşamada oluşan bu hidrojen gazının bir kısmı, çelik yüzeyinden emayeye ulaşarak, emaye akışkan haldeyken yapıdan uzaklaşır. Bir kısmı ise emaye katılaştıktan sonra çelik yüzeyinden salındığı için emaye kaplama içinde gaz boşluğu (bubble) yapısını oluşturur. Gaz boşluğu yapısı, büyük veya küçük, sık veya az olabilir. Çelikte bulunan karbon, emaye bileşeni olan kilin içinde bulunan organik maddeler ve iyi temizlenmemiş çelik yüzeyi aşırı miktarda gaz oluşumuna sebep olarak emayede gaz boşlukları oluşmasına neden olmaktadır [8,10,13,15,17].

Emaye kaplama yapısında bulunan gaz boşlukları (bubbles) Şekil 3.5’de gösterilmiştir.



Şekil 3. 5 : Emaye kaplama yapısında bulunan gaz boşlukları [2].

Piştirme işlemi esnasında açığa çıkan ve çelik/emaye arayüzeyinde hapsolan hidrojen atomlarının bir kısmı, sıcaklık artışı ile birlikte hidrojen çözünürlüğü artan çeliğin içine hapsolurlar. Hidrojen atomlarının çeliğe difüzyonu Şekil 3.6’da şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3. 6 : Hidrojen atomlarının çeliğe difüzyonu şematik gösterimi [18].

Piştirme işleminden sonra, soğuma aşamasında sıcaklığın düşmesiyle çeliğin hidrojen çözünürlüğü düşer. Bu durumda, çelik içine nüfuz etmiş küçük atom çapına sahip hidrojen atomları, çelik içinden yüzeyine doğru difüze olurlar ve çelik/emaye yüzeyinde bulunan küçük boşluklara yerleşirler. Çelik/emaye arayüzeyinde biriken hidrojen atomları birleşerek hidrojen gazını oluştururlar. Oluşan hidrojen gazı ile birlikte, çelik/emaye arayüzeyinde lokal basınç alanları meydana gelmekte, bu da emayenin çatlayarak kalkmasına ve emaye üzerinde balık puluna (fish scalling) benzeyen hatalar oluşmasına neden olmaktadır. [15,17].

Emaye kaplamada meydana gelen balık pulu hatası örneği Şekil 3.7’de gösterilmiştir. Hata genellikle yarım ay şeklinde olmaktadır. Hata boyutu, çelik/emaye ara yüzeyinde basınç oluşturan hidrojen miktarına bağlı olarak, küçük (1 mm) veya büyük (4 mm) boyutlarda olabilmektedir [17].



Şekil 3. 7 : Emaye kaplamada meydana gelen balık pulu hatası örneği [18].

Balık pulu hatası sadece her iki yüzeyi emaye kaplı çeliklerde görülebilen bir durumdur. Çünkü tek yüzeyi emaye kaplı çeliklerde, hidrojen gazı rahatlıkla kaplama olmayan yüzeyden kaçabilmektedir. Her iki yüzeyi emaye kaplı çeliklerde, balık pulu hatasından korunmak için kendi içinde yeteri miktarda hidrojen tutan yapılara (mikro boşluklar, inklüzyonlar, dislokasyonlar gibi) sahip olan çelikler kullanılmalıdır [17].

3.7 Emayenin Yapışma Mekanizmaları ve Yapışma Mukavemeti Tespiti

Günümüze kadar birçok bilimsel çalışma yapılmasına rağmen metal ile emaye ara yüzeyi oluşumunun temel mekanizması henüz tam olarak çözülebilmemiş değildir ve tam olarak anlaşılabilmesi için daha derin bilimsel çalışmalara ihtiyaç vardır [19].

Emaye çeliğe, pişirme işlemi esnasında meydana gelen kimyasal reaksiyonlar sonucunda yapışmaktadır [9].

Emaye kaplamada, pişirilme ve soğuma işlemleri esnasında farklı kimyasal reaksiyonlar meydana gelmektedir. Bu nedenle, emaye ile çelik arasındaki yapışma olayının anlaşılması için pişirme ve soğuma işlemleri esnasında farklı sıcaklıklarda gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar anlaşılmalıdır.

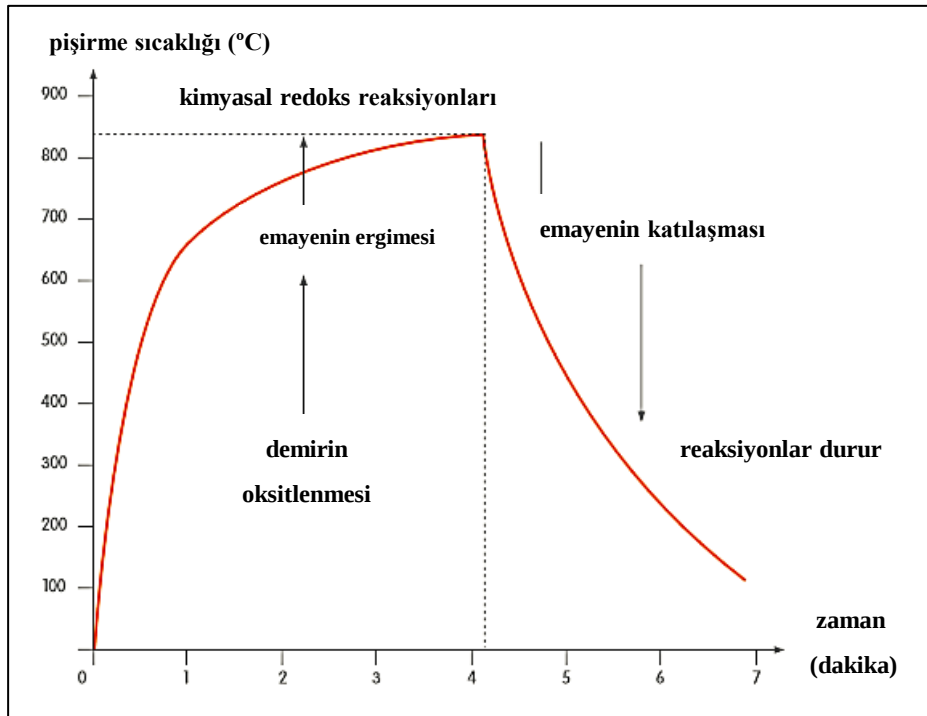
Pişirme işlemi esnasında, 550° C sıcaklığa kadar havadaki nem (H_2O) ve oksijen (O_2), porozlu yapıdaki emaye kaplamaya nüfuz ederek çelikte bulunan demiri oksitlemektedir. Böylelikle, çelik/emaye ara yüzeyinde bir demir oksit yapısı meydana gelmektedir. Ayrıca sıcaklığın artmasıyla, çeliğin hidrojen gazı (H_2) çözünürlüğü artmaktadır. H_2O çözünmesiyle oluşan hidrojen gazı çelik içine difüze olarak çelikteki mikro boşlukları doldurmaktadır [9].

550-830° C sıcaklıkları arasında emaye öncelikle yumuşamakta ve sonrasında ergiyerek yarı geçirgen bir tabaka oluşturmaktadır. Bu nedenle emaye ile fırın atmosferi arasındaki gaz değişimi hızlanmaktadır. Çelik/emaye ara yüzeyinde bulunan demir oksit emaye içinde çözünmeye başlamaktadır [9].

830° C civarında, çelik/emaye ara yüzeyinde bulunan demir oksitler, emayede bulunan metal oksitler (Co, Ni oksitler) ve çelikte bulunan karbon arasında, kimyasal redoks tepkimeleri meydana gelmektedir. Bu tepkimeler sonucunda, çelik/emaye ara yüzeyinde, emayenin yapışma mukavemetine çok önemli katkıda bulunan, demir-nikel-kobalt (Fe-Ni-Co) metalik yapıları çökelmektedir [9].

Piştirme işlemi sonrasında, soğuma işlemine geçildiğinde, emaye soğuyarak katılaşmakta ve fırın atmosferi ile olan gaz değişimi durmaktadır. Sıcaklığın hızla düşmesiyle, çeliğin hidrojen çözünürlüğü hızla düşmekte, çelik aşırı doymuş hale gelmekte ve hidrojen gazı emaye kaplama altında birikmektedir. Çelik/emaye ara yüzeyinde aşırı miktarda hidrojen gazı birikimi, balık pulu hatasına neden olmaktadır [9].

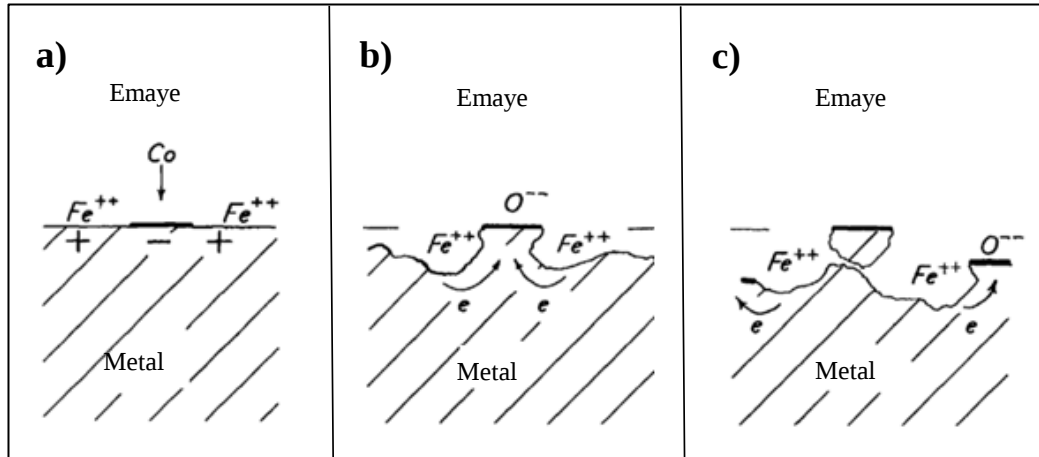
Piştirme sıcaklığı ve zamana bağlı olarak çelik/emaye ara yüzeyinde meydana gelen kimyasal olaylar Şekil 3.8’de gösterilmiştir.



Şekil 3. 8 : Piştirme sıcaklığı ve zamana bağlı olarak çelik/emaye ara yüzeyinde meydana gelen kimyasal olaylar [9].

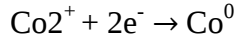
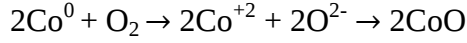
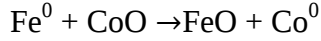
Demir-nikel-kobalt (Fe-Ni-Co) yapıları, mekanik, kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonların üçünün bir araya gelmesiyle oluşmaktadır. Pişirme işleminde, çelik/emaye yüzeyinde bulunan demir oksit tabakası çözünmektedir. Bu olay sonunda, emayede bulunan kobalt oksit elementel haldeki demir tarafından kobalta redüklenir. Emayede bulunan kobalt veya nikel elementleri ile çelikte bulunan demir arasında, emaye ergidiğinde demirin anot, kobalt veya nikelin katot olduğu bölgesel korozyon hücreleri oluşmaktadır. Böylelikle demirden ergiyik emayede bulunan kobalt veya nikel ve tekrar demire geri dönecek şekilde, 0,33 voltluk bir akım meydana gelmektedir. Bu bölgesel hücreler, pişirme esnasında varlıklarını devam ettirmektedir. Çünkü çelik içinde bol miktarda, korozyon hücresinde anot olarak görev yapan demir elementi bulunmaktadır. Atmosferik oksijen de difüze olarak katod tarafında nötrleşmeyi sağlamaktadır. Sonuç olarak demir elementi devamlı olarak çözeltiye geçmekte, arayüzey pürüzlü hale gelmekte ve devamında oyuklar oluşmaktadır. Devamında emaye bu oyuklara dolmakta ve bunun sonucu olarak demir-nikel-kobalt (Fe-Ni-Co) metalik yapıları oluşmaktadır. Fakat herhangi bir nedenle katoda doğru oksijen difüzyonu kesilirse, elektron akışı devam edememekte ve galvanik korozyon durmaktadır [20,21,22,23].

Pişirme işlemi esnasında korozyon hücrelerinde galvanik korozyon sonucunda meydana gelen çapa veya ada şeklindeki demir-kobalt (Fe-Co) metalik yapılarının pişirme süresine paralel olarak oluşumu şematik olarak Şekil 3.9'da verilmiştir.

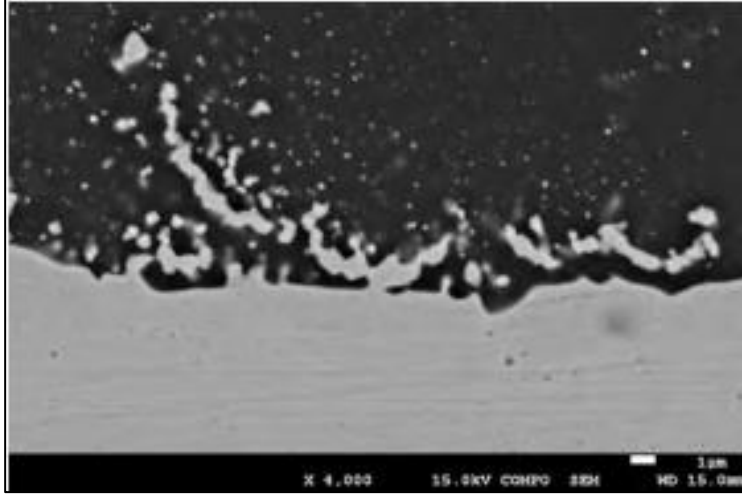


Şekil 3. 9 : Demir-kobalt (Fe-Co) metalik yapılarının pişirme süresine paralel olarak oluşumu a) emayenin ilk eridiği an b) galvanik korozyonun ilerleyişi c) ada şeklindeki demir-kobalt (Fe-Co) metalik yapının oluşumu şematik gösterimi [22].

Bölgesel korozyon hücrelerinde meydana gelen galvanik korozyon reaksiyon denklemleri aşağıda verilmiştir [20].



Piştirme işlemi esnasında korozyon hücrelerinde galvanik korozyon sonucunda oluşan çapa veya ada şeklindeki demir-kobalt (Fe-Co); demir-nikel (Fe-Ni) veya demir-nikel-kobalt (Fe-Ni-Co) metalik yapılarının taramalı elektron mikroskobu görüntüsü 3.10’da gösterilmiştir.



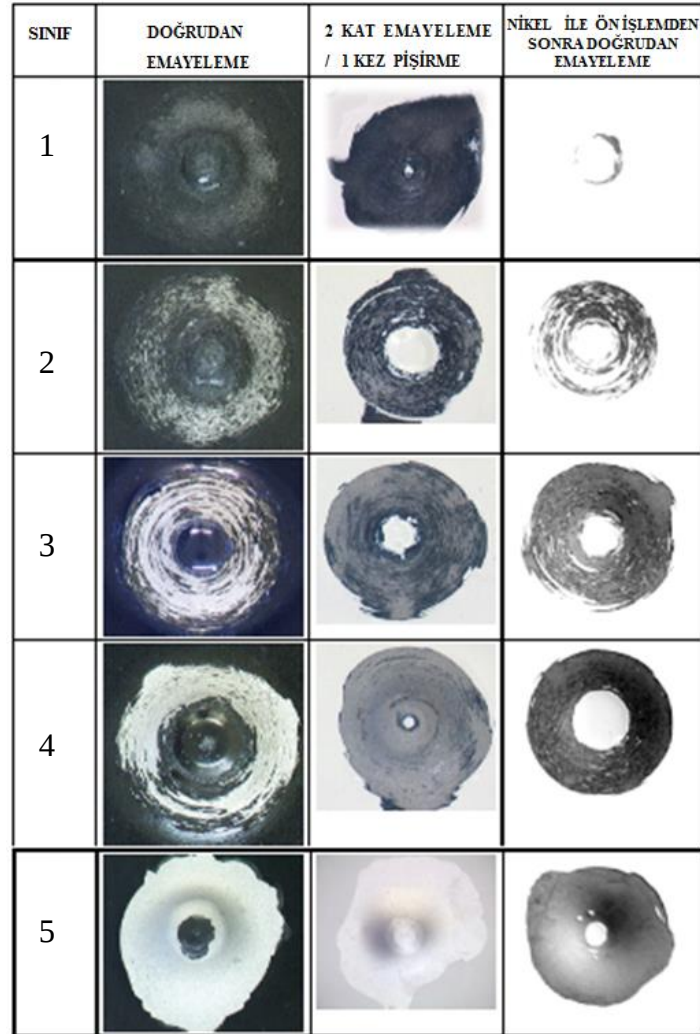
Şekil 3. 10 : Ada şeklindeki metalik yapıların SEM görüntüsü [24].

Emaye kaplamaların yapışma mukavemeti, endüstride TS EN 10209 standardında tarif edilen darbe test düzeneği kullanılarak tespit edilir. Darbe testinde, emaye kaplama üzerine 4,5 kg ağırlığında kütle düşürülerek kaplama üzerinde dairesel iz oluşturulur. Darbe testi sonucunda emaye kaplamada meydana gelen dairesel iz, standartta bulunana referans fotoğraflarla karşılaştırılarak yapışma mukavemeti seviyesi bulunur. Standartta belirtilen beş adet seviyenin detayları Çizelge 3.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 3. 1 : Emaye kaplama yapışma mukavemeti seviyeleri [25].

Seviye	Açıklama	Numune Yüzey Görünümü
1	Mükemmel Yapışma	Dairesel iz tamamen emaye kaplı
2	Çok İyi Yapışma	Dairesel izin tamamına yakını emaye ile kaplı
3	Orta Seviye Yapışma	Dairesel izin büyük bölümü emaye kaplı Ancak bazı bölgelerde kaplama kalkmış
4	Zayıf Yapışma	Dairesel izin büyük bölümünde emaye kalkmış. Ancak bazı bölgeler emaye ile kaplı
5	Kötü Yapışma	Dairesel izin tamamında emaye kalkmış

Standartta belirtilen referans fotoğraflar Şekil 3.11’de gösterilmiştir.



Şekil 3. 11 : Standartta belirtilen referans fotoğraflar [25].

3.8 Emayenin Termal Şok Dayanımı

Emayenin termal genleşme katsayısı, elastik modülü, kalınlığı, çeliğe yapışma mukavemeti, emayenin termal şok dayanımı etkileyen faktörlerdir [23].

3.8.1 Emayenin termal genleşme katsayısı

Yumuşama sıcaklığından camsı geçiş sıcaklığına (T_g) kadar olan bölgede, emaye kaplamanın termal genleşme katsayısı çelikten daha yüksektir. Sıcaklık artışı ile emaye kaplamanın viskozitesi düşmektedir. Daha yüksek sıcaklıklara çıkıldığında emaye kaplama sıvı hale gelmekte ve meydana gelen gerilmeler kolaylıkla giderebilmektedir. Fakat emaye soğutulduğunda, viskozitesi artmakta ve meydana gelen gerilmeler kolaylıkla giderilememektedir. Yumuşama sıcaklığı ile camsı geçiş sıcaklığı (T_g) arasında, emaye kaplamanın termal genleşme katsayısı, çelikten daha yüksek olduğu için bu bölgede soğurken emaye kaplamada çekme gerilmeleri meydana gelmektedir. Soğutulmaya devam edilerek sıcaklık camsı geçiş sıcaklığının (T_g) altına düşürüldüğünde, emaye kaplamanın termal genleşme katsayısı çelikten daha düşük bir değerde olmakta ve bu nedenle emaye kaplamada basma gerilmeleri oluşmaktadır [10,26].

Emayenin 0-300 °C sıcaklıkları arasında termal genleşme katsayısı aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanabilir [10].

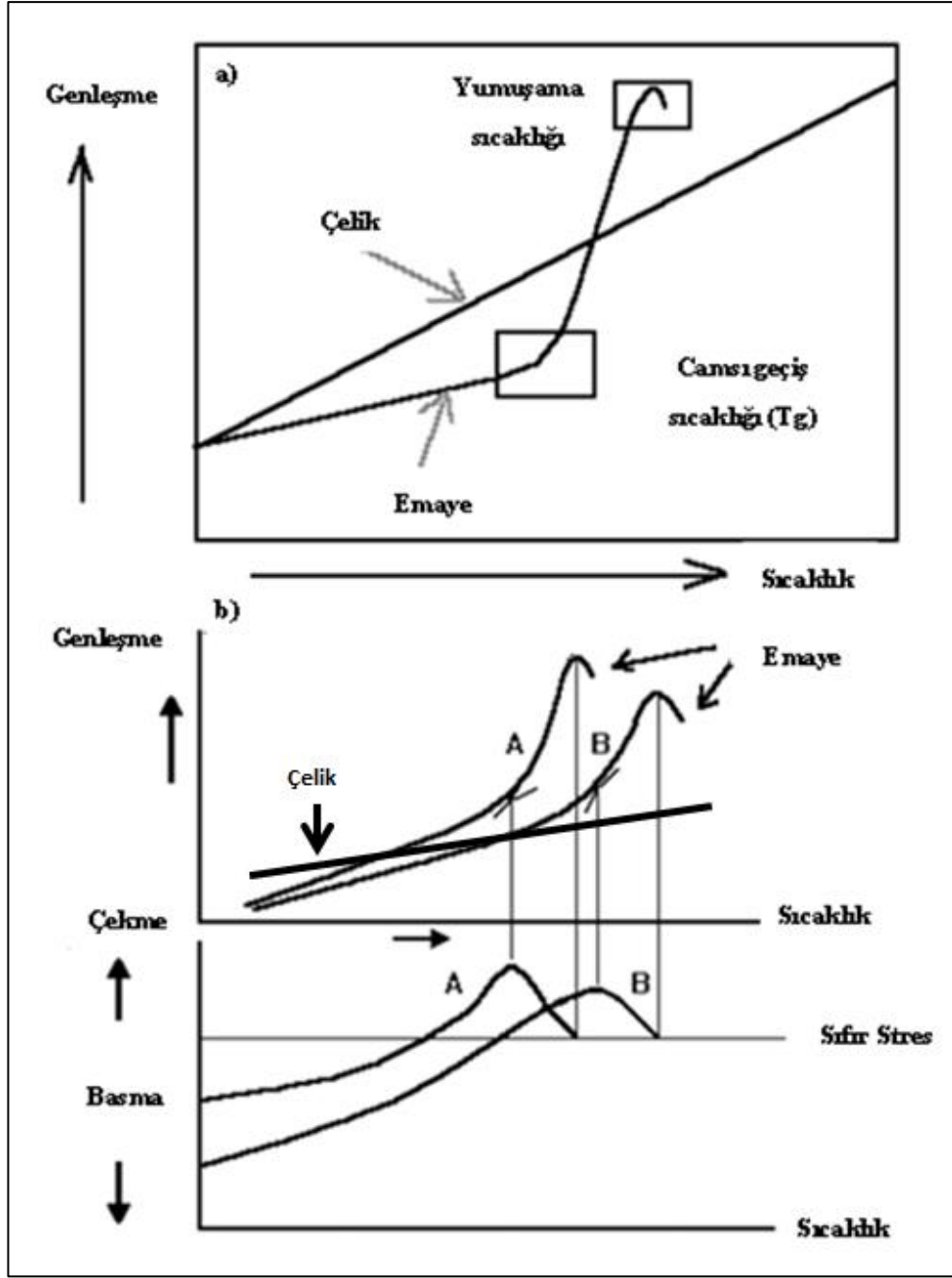
$$P = AX_A + BX_B + CX_C + \dots$$

P = Emayenin termal genleşme katsayısı

(A, B ve C) = Emayeyi oluşturan bileşenlerin genleşme katsayısı

(X_A, X_B ve X_C) = Emayeyi oluşturan bileşenlerin kütlece yüzdesi (3.2)

Şekil 3.12’de sıcaklığa bağlı olarak emaye kaplama ve çelikte meydana gelen genleşme ve gerilmeler gösterilmiştir [26].



Şekil 3. 12 : a) Sıcaklığa bağlı olarak emaye ve çelikte meydana gelen genleşmeler
b) Sıcaklığa bağlı olarak meydana gelen gerilmeler [26].

Emaye kaplamada basma kalıntı gerilimi, çekme kalıntı gerilimine göre daha çok istenen bir durumdur. Çünkü emaye kaplamanın basma gerilimi (2070 MPa), çekme gerilimine (69 MPa) göre çok daha yüksektir. Soğutma esnasında emaye kaplamada çok yüksek çekme gerilimi meydana gelirse kaplama çatlayabilmektedir [10].

Emayenin ana yapısını oluşturan silisyum dioksit (SiO_2) düşük termal genleşme katsayısına sahiptir. Fakat yapısına katılan alkali ve toprak alkali metal oksit

bileşenler ile termal genleşme katsayısı yükseltilebilir. Emayeyi oluşturan bazı bileşenlerin genleşme faktörü Çizelge 3.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 3. 2 : Emaye bileşenlerinin genleşme faktörü [10].

Bileşen	Genleşme Faktörü*	Bileşen	Genleşme Faktörü*
SiO ₂	0,8	SnO ₂	2,0
Al ₂ O ₃	5,0	TiO ₂	4,1
B ₂ O ₃	0,1	ZrO ₂	2,1
Na ₂ O	10,0	Na ₃ AlF ₆	7,4
K ₂ O	8,5	AlF ₃	4,4
PbO	4,2	CaF ₂	2,5
ZnO	2,1	NaF	7,4
CaO	5,0	Cr ₂ O ₃	5,1
MgO	0,1	CoO	4,4
BaO	3,0	CuO	2,2
As ₂ O ₅	2,0	Fe ₂ O ₃	4,0
P ₂ O ₅	2,0	NiO	4,0
Sb ₂ O ₃	3,6	MnO	2,2

* genleşme faktörü x bileşenlerin kütlece yüzdesi x10⁻⁷= hacimce genleşme katsayısı (cm³/(cm³.°C))

Altlık olarak kullanılan bazı malzemelerin termal genleşme katsayıları Çizelge 3.3’de gösterilmiştir.

Çizelge 3. 3 : Altlık malzemelerin termal genleşme katsayıları [10].

Malzeme	Termal Genleşme Katsayısı (cm/cm.°C)
Çelik	11,7 x 10 ⁻⁶
Astar emaye	10 - 12,5 x 10 ⁻⁶
Üst kat emaye	8 - 11 x 10 ⁻⁶
Alüminyum	23,5 x 10 ⁻⁶
Dökme demir	10,5 x 10 ⁻⁶

3.8.2 Emayenin elastik modülü

Emaye metal kompozit sisteminin elastik modülü aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanabilir [11].

$$E_c = (E_m - E_e) Q^3 + E_e$$

E_c = Emaye metal kompozit sisteminin elastik modülü

E_m = Metalin elastik modülü

E_e = Emayenin elastik modülü

Q = Metal kalınlığının tüm kompozit sistem kalınlığına oranı (3.3)

3.8.3 Emayenin kalınlığı ve basma kalıntı gerilmesi

Astar kat emayede, emaye kaplama kalınlığının metal kalınlığına oranına bağlı olarak kaplamada meydana gelen basma kalıntı gerilmeleri arasındaki ilişki Çizelge 3.4’de gösterilmiştir.

Çizelge 3. 4 : Emaye kaplamada meydana gelen basma kalıntı gerilmeleri [10].

Emaye kaplama kalınlığının metal kalınlığına oranı	Basma kalıntı gerilmeleri (Mpa)
0,8	69
0,6	110
0,4	138
0,2	221

Emayenin termal genleşme katsayısının düşürülmesi veya metalin termal genleşme katsayısının ve elastik modülünün yükseltilmesiyle, daha yüksek basma kalıntı gerilmesine sahip emaye kaplamalar elde etmek mümkündür. Yüksek basma kalıntı gerilmesine sahip ince emaye kaplamalar daha esnek bir yapıya sahiptir, daha fazla şekil değiştirebilmektedir ve termal şok dayanımı daha yüksektir [10].

3.9 Emayenin Sülfürik Asit Korozyon Dayanımı

Emaye kaplamanın sülfürik asit korozyon dayanımı ile ilgili çok fazla çalışma bulunmadığı için bu bölüm kısaca anlatılmıştır. Emaye kaplamanın, mikroyapı ve mikroyapı bileşenleri (gaz boşluğu, çelik/emaye arayüzeyi) sülfürik asit korozyon dayanımını etkilemektedir.

Yüksek sülfürik asit korozyon dayanımı için kaplama yapısında olabildiğince az sayıda ve küçük çaplarda gaz boşlukları olması arzu edilmektedir [27].

Emaye kaplamanın sülfürik asit korozyon dayanımı, ISO 28706 standardında belirtilen sülfürik asit korozyon dayanım test sistemi kullanılarak belirlenebilir [28.]

4. EMAYE KAPLAMA PROSESİ

4.1 Emaye Kaplama İçin Çelik Seçimi

Emayelenebilir çelikler, düşük karbonlu çeliklerdir ve en fazla % 0,08 oranında karbon (C) içerirler. Bu çeliklerin tümü soğuk haddeleme işleminden geçmektedir. Bu çelikler % karbon miktarına göre 3' e ayrılmaktadır.

- Dekarbürize çelikler en fazla % 0,004 oranında karbon (C) içerirler. Doğrudan üst kat emayeleme işlemi için uygundur. Astar kat emayeye ihtiyaç duyulmadan tek üst kat (beyaz veya renkli emaye) emayelenebilir [10,16].
- Arayer atomsuz çelikler en fazla % 0,03 oranında karbon (C) içerirler. Arayer atomsuz çeliklerde, çelik üretim prosesi esnasında karbon (C) ve azot (N) atomları, titanyum (Ti) veya niobyum (Nb) atomları ile reaksiyona sokulmaktadır. Bunun sonucunda kararlı karbür ve nitrürler oluşturularak karbon (C) ve azot (N) atomları bileşimden kontrollü bir biçimde uzaklaştırılmaktadır. Şekillendirilebilmeyi olumsuz yönde etkileyen karbon (C) ve azot (N) arayer atomlarının yapıdan çıkarılmasıyla, çelik daha sünek, yumuşak hale gelmekte ve daha kolay şekillendirilebilmektedir. [29,30].
- Konvansiyonel emayelenebilir çelikler en fazla % 0,08 oranında karbon (C) içerirler. Yüksek oranda karbon içerdiği için zor şekillendirilebilmektedir. Bu çeliklerin tamamı alüminyum ile sakınleştirilmiş çeliklerdir [9,17]

TS EN 10209 standardında emayelenebilir çelikler ve özellikleri belirtilmiştir. TS EN 10209 standardında belirtilen emayelenebilir çelikler ve kimyasal kompozisyonları Çizelge 4.1'de gösterilmiştir. DC03ED, DC04ED dekarbürize çelik sınıfına girmektedir.

Çizelge 4. 1 : Emayelenebilir çelikler ve kimyasal kompozisyonları [25].

TS EN 10027 Standardına Göre Adlandırılması	Kimyasal Kompozisyon (maksimum % ağırlık)				
	C	Ti	Mn	P	S
DC01EK	0,08		0,60	0,045	0,050
DC04EK	0,08		0,50	0,030	0,050
DC05EK	0,08		0,50	0,025	0,050
DC06EK	0,02	0,30	0,50	0,020	0,050
DC03ED	0,004		0,40	0,035	0,050
DC04ED	0,004		0,40	0,030	0,050
DC06ED	0,02	0,30	0,35	0,020	0,050

TS EN 10209 standardında belirtilen emayelenebilir çelikler, TS EN 10027 standardına göre adlandırılmıştır. Bu çeliklerin adlandırılmasında kullanılan harf ve sembollerin anlamları Çizelge 4.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 4. 2 : Emayelenebilir çeliklerin adlandırılması [31].

Harf veya Sembol	Anlamı
D	Soğuk şekillendirme için yassı mamül
C	Soğuk haddelenmiş
01, 03, 04, 05, 06	Yassı mamül şekillendirme miktarı
EK	Konvansiyonel emayeleme
ED	Doğrudan emayeleme

Yassı mamulün şekillendirme miktarı sayılarla (01, 03, 04, 05, 06) belirtilir ve bu değer arttıkça yassı mamulün şekillendirilme kapasitesi artmaktadır [17].

DC01EK, DC04EK, DC05EK, DC06EK çelikleri, konvansiyonel emayeleme için uygundur. DC03ED, DC04ED, DC06ED çelikleri doğrudan emayeleme ve tek seferlik pişirmede iki kat emayeleme için uygundur [25].

DC03ED, DC04ED, DC06ED çelikleri, emaye kaplanarak termik santrallerin ısı değiştirici plakalarında başarı ile kullanılmaktadır. DC03ED, DC04ED çelikleri daha düz yapıdaki ısı değiştirici plakalarda kullanılırken, DC06ED yüksek şekillendirilme

kapasitesine sahip olması nedeni ile dalgalı yapıdaki ısı değıştirici plakalarda kullanılmaktadır [32].

TS EN 10209 standardında belirtilen emayelenebilir çeliklerin mekanik özellikleri izelge 4.3’de gösterilmiştir. Yüksek şekillendirilebilirlik için çeliğin akma dayanımının düşük, çekme dayanımının ve toplam kopma uzamasının yüksek olması istenmektedir. DC06EK ve DC06ED elikleri bu mekanik özelliklere sahip olduğu için yüksek şekillendirilebilirliğe sahiptir.

Çizelge 4. 3 : Emayelenebilir eliklerin mekanik zellikleri [25].

EN 10027 Standardına Göre Adlandırılması	Akma Mukavemeti (MPa)	ekme Mukavemeti (MPa)	% Uzama
DC01EK	270	270/390	30
DC04EK	220	270/350	36
DC05EK	220	270/350	36
DC06EK	190	270/350	38
DC03ED	240	270/370	34
DC04ED	210	270/350	38
DC06ED	190	270/350	38

Çizelge 4.4’de emaye kaplamaya uygun eliklerin TS EN 10209 standardına göre yüzey pürüzlülüğü gösterilmiştir. Çelikler normal yüzey durumunu sağlayacak şekilde üretilmelidir. Fakat zel durumlarda yüzey durumu pürüzlü olan elik üretmek mümkündür [25].

Çizelge 4. 4 : Emayelenebilir eliklerin yüzey pürüzlülüğü [25].

Yüzey Durumu	Sembol	Pürüzlülük Değeri (μm)
Normal	m	$0,6 \leq R_a \leq 1,9$
Pürüzlü	r	$R_a \geq 1,9$

Emayelenebilir çelikler için diğer önemli bir özellik hidrojen geçirgenlik katsayısıdır (TH). Hidrojen geçirgenlik katsayısı (TH) değeri ne kadar yüksek olursa, çeliğin balık pulu hatası direnci o derecede yüksek olur. Hidrojen geçirgenlik katsayısı (TH) değeri arttıkça çelik malzemenin hidrojen tutma kabiliyeti yükselerek balık pulu hatası oluşma riski engellenmektedir [17].

4.2 Çelik Altlığın Hazırlanması

Emaye kaplama yapılmadan önce çelik altlık malzeme, yağ alma (degreasing), asitle temizleme (pickling), nötrleştirme (neutralizing) ve kurutma gibi yüzey hazırlık işlemlerine tabi tutularak emaye kaplamaya hazır hale getirilir [9].

Yağ alma (degreasing) işlemi, çelik yüzeyindeki yağ tabakasını ortadan kaldırmak için uygulanan bir ön hazırlık işlemidir. Yağ alma işlemi daldırma veya spreyleme olmak üzere iki farklı metotla yapılabilir [9].

Asitle temizleme (pickling) işleminde, çelik yüzeyi aşındırılarak mikro pürüzlülük artırılır. Böylelikle çelik ile emaye arasında daha kuvvetli bir yapışma olmaktadır. Bu işlemde, sülfürik asit (H_2SO_4) veya hidroklorik asit (HCL) kullanılmaktadır [9,33].

Asitle temizleme (pickling) işleminden sonra durulama işlemi ve çelik yüzeyinde hiç asit kalmayacak şekilde nötrleştirme (neutralizing) işlemi yapılır. Nötrleştirme (neutralizing) işleminde genellikle sodyum karbonat ve boraks çözeltileri kullanılır [10].

Nötrleştirme (neutralizing) işleminden sonra çelik yüzeyinde paslanma meydana gelmemesi için kurutma işlemi yapılır. Bu işlem, iyi hava sirkülasyonu olan kurutucularda, 110-120 °C sıcaklık aralığında yapılır. Bu işlemden sonra çelik emaye kaplanmaya hazır hale gelmektedir [9,10].

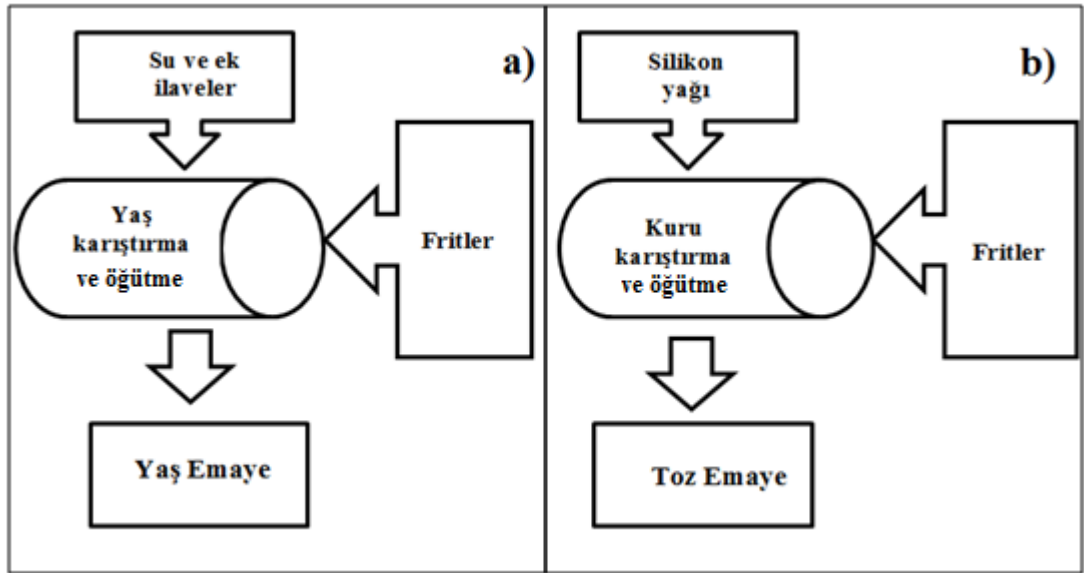
4.3 Emayenin Hazırlanması

Emaye elde etmek için fritlere ek ilaveler eklendikten sonra karıştırma işlemi yapılır. Frit ve ek ilaveler karıştırma işleminden sonra birlikte öğütülür. Ek ilaveler, emayenin çeliğe yapışma mukavemetini arttırmak ve emayeye istenilen farklı özellikleri vermek için emaye yapısına eklenmektedir [34].

Yaş emaye kaplama yöntemleri için yaş emaye, kuru emaye kaplama yöntemi için toz emaye hazırlanmaktadır. Yaş ve toz emaye hazırlamasında karıştırma ve öğütme işlemlerinde farklılık vardır.

Yaş emaye hazırlamada, frit ve ek ilavelere su eklenerek emaye çamuru hazırlanır. Frit taneleri ve ek ilaveler emaye çamurunun yapısında homojen bir şekilde dağılmıştır. Emaye çamurunun yoğunluğu piknometre kullanılarak tespit edilir. Piknometre, gövdesine 100 ml emaye alabilen cam veya plastik kaptır.

Toz emaye hazırlamada, fritlere su eklenmez. Ancak fritlere öğütme işlemi esnasında silikon yağı eklenir. Yaş ve kuru yöntem için emaye hazırlanması şematik olarak Şekil 4.1’de gösterilmiştir [34].



Şekil 4. 1 : Emaye hazırlanması şematik gösterimi a) Yaş Yöntem b) Kuru Yöntem [34].

4.4 Emayenin Çelik Altlık Üzerine Uygulanma Yöntemleri

4.4.1 Yaş yöntemler

Yaş emaye kaplama yöntemlerinin tümünde frit ve ek ilaveler su ile karıştırılarak emaye çamuru hazırlanmalıdır.

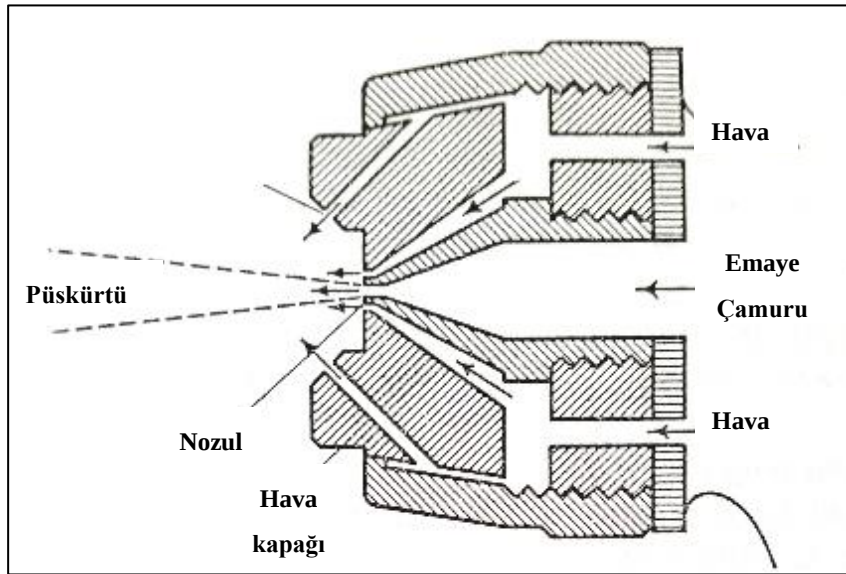
4.4.1.1 Daldırma yöntemi (Dip coating)

Daldırma yönteminde, emaye kaplanacak parçalar daha önceden hazırlanmış emaye çamuruna daldırılır. Daha sonra parçalar emaye çamurundan çıkarılarak fazla emayenin süzülerek gitmesi için asılır. Fazla emayenin çelik yüzeyinden

uzaklaştırılması, homojen kaplama elde etmek için önemlidir. Ayrıca emaye çamurunun viskozitesi ve yoğunluğu kontrol edilmelidir. Daldırma yöntemi genellikle kompleks şekle sahip parçaların emaye kaplanması için kullanılan bir yöntemdir. Daldırma yönteminin daldır ve sallama (dip and shake) gibi farklı metotları vardır. Bu metotta parçalar emaye çamurundan çıkarıldıktan sonra farklı yönlerde hareket ettirilir. Böylelikle istenmeyen kalınlıkta emaye kaplama olması engellenir [9].

4.4.1.2 Hava destekli spreyleme yöntemi (Air-assisted spraying)

Hava destekli spreyleme yönteminde, emaye çelik üzerine spreyleme tabancası kullanılarak 3-4 bar değerleri arasında basınçlı hava kullanılarak püskürtülür. Bu yöntemde, emaye kaplanacak parça genellikle yarı açık kabin içinde tutturulmuş şekilde durmaktadır. Elle yapılan spreylemede, operatörün yeteneği ve tecrübesi homojen bir emaye kaplama elde etmek için önemlidir. Bu yöntem üretim hatları için otomatik hale getirebilir [2]. Hava destekli spreyleme tabanca mekanizması şematik gösterimi Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4. 2 : Hava destekli spreyleme tabanca mekanizması [8].

4.4.1.3 Elektrostatik spreyleme yöntemi (Electrostatic spraying)

Elektrostatik spreyleme yönteminde yüksek voltaj uygulanarak emaye negatif, emaye kaplanacak parça pozitif yüküyle yüklenir. Bu yöntemde, kullanılan spreyleme tabancasının merkezinde bulunan tüpten emaye geçerken, tüpü çevreleyen nozuldaki emaye akışından daha hızlı bir şekilde hava geçmektedir. Bu hız farkından dolayı

çamur haldeki emaye, damlacık haline getirilerek püskürtülebilmektedir. Damlacık haline gelen emaye spreyleme tabancasından atmosfere doğru çıkarken elektrik alandan dolayı negatif yükle yüklenir. İlk damlacıklar kaplanacak parça üzerinde birikmeye başladığında diğer gelen damlacıklar o bölgedeki çekim kuvvetinin düşmesi nedeniyle o bölgeye zamanla daha az miktarda gelmektedir. Bu zıt çekim kuvvetleri ile emaye kaplama kalınlığı kontrol altında tutularak homojen kalınlıkta kaplamalar elde etmek mümkündür [9].

4.4.1.4 Akıtmalı kaplama (Flow coating)

Akıtmalı kaplama, daldırma yönteminin modern endüstride kullanılan modifiye edilmiş halidir. Bu yöntemde, emaye kaplanacak parça, emaye çamurunun içine daldırılmaz. Onun yerine emaye çamuru, kaplanacak parçanın üzerine bir veya iki nozulle akıtılır. Bu yöntem, daldırma yöntemine göre hem daha ekonomik hem de daha hızlıdır [9,35].

4.4.1.5 Elektroforez yöntemi (Electrophoresis)

Elektroforez yönteminde fritler, sıvı süspansiyon içinde kolloidal halde bulunmaktadır. Bu yöntemde, fritler negatif yükle yüklenirler ve elektrolitik hücrede taşınarak anot olan altlık malzeme üzerine birikirler. Su molekülleri ise pozitif yükle yüklenerek fritlere ters yönde katoda doğru hareket ederler. Bu yöntemde, voltaj ve zaman değiştirilerek emaye kaplama kalınlığını ayarlamak mümkündür. Ayrıca bu yöntemle homojen kalınlıkta emaye kaplamalar elde etmek mümkündür [25,29]

Pahalı bir yöntem olması, emaye kaplanacak parçaya benzer şekilde katoda ihtiyaç duyulması ve sadece düz parçalar için etkili bir yöntem olması, bu yöntemin en önemli dezavantajlarıdır. Elektroforez yöntemi genellikle doğrudan üst kat emayeleme için kullanılmaktadır [9].

4.4.2 Kuru yöntemler

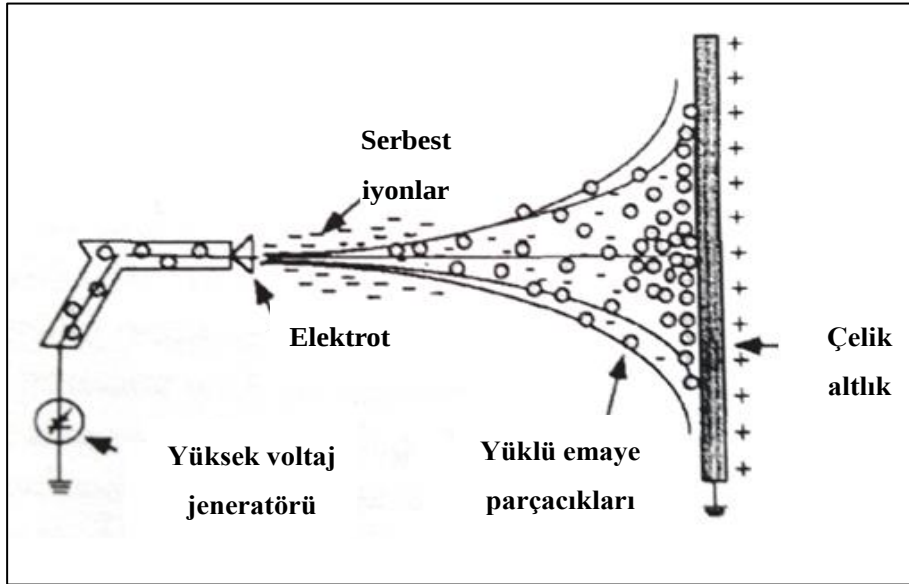
Kuru emaye kaplama yönteminde, fritler emaye tozlarının topaklanmaması için sadece silikon yağıyla karıştırılır.

4.4.2.1 Elektrostatik toz spreyleme yöntemi

Elektrostatik toz spreyleme yöntemi (electrostatic powder spraying), yaş yöntem olan elektrostatik spreyleme yöntemi ile benzerlik göstermektedir [9].

Elektrostatik toz spreyleme sistemi, toz emaye geri kazanım ünitesi, püskürtme tabancası, toz emaye deposu, kumanda panosundan oluşmaktadır.

Elektrostatik toz spreyleme yönteminde, spreyleme tabancasının nozulünde bulunan elektrotla, emaye kaplanacak parça arasında elektrik alan oluşturulur. Emaye tozları spreyleme tabancasının nozulundan çıkarken hava akışı ile hızlandırılır ve negatif yükü yüklenir. Negatif yükü yüklenen emaye tozları, pozitif yüklü olan kaplanacak parçaya (katoda) doğru giderek parça üzerinde birikir. Parça (katot) üzerinde emaye kaplama birikmeye başladıktan sonra yeni gelen emaye tozların çekim kuvveti azalarak zamanla yok olur. Çekim kuvveti ile itme kuvveti eşit olduktan sonra daha fazla emaye tozu altlık malzeme üzerinde birikmez [9]. Elektrostatik toz spreyleme yöntemi şematik gösterimi Şekil 4.3’de verilmiştir.



Şekil 4. 3 : Elektrostatik toz spreyleme yöntemi şematik gösterimi [38].

Elektrostatik toz spreyleme yönteminde, çelik altlık üzerinde biriken emaye tozlarının pişirme işlemine kadar emaye yüzeyinde kalabilmesi için, emaye tozları ile çelik arasında yerçekimi kuvvetini yenebilecek büyüklükte elektrostatik çekim kuvveti olması gerekir. Ayrıca, kaplama esnasında uygulanan elektrik alan içinde emaye tozlarının katoda doğru taşınabilmesi için yük kaybı çok yavaş olmalıdır. Bu sebeplerden dolayı, emaye tozlarının bu yöntem ile çelik altlık üzerine kaplanabilmesi için elektrik direnci $10^{12} - 10^{14}$ ohm metre ($\Omega.m$) değerleri arasında olmalıdır. Ancak emaye tozlarının elektrik direnci $10^8 - 10^{10}$ ohm metre ($\Omega.m$) değerleri arasındadır. Bu nedenlerden dolayı, emaye tozları kaplama işlemine geçilmeden önce elektrik direncini arttırmak için genellikle silikon yağı ile

kariştırılır. Silikon yağı emaye tozları için organik kapsül görevi görerek onların elektrik direncini arttırır ve topaklanmasını önler [38].

Elektrostatik toz spreyleme yönteminin en önemli avantajları, fazla emayenin geri kazanılabilmesi, minimum emaye israfı, minimum enerji ve iç gücü maliyeti, düşük yatırım masrafı ve homojen kalınlıkta kaplama yapılabilmesidir [9].

Elektrostatik toz spreyleme yöntemi, düz parçaların emaye kaplanması için daha uygundur. Kompleks yapıdaki (dalgalı, delikli) parçaların emaye kaplanması Faraday Kafesi etkisi nedeniyle çok daha zor olmaktadır [9].

4.5 Emaye Kaplamanın Kurutulması

Kurutma işlemi, yaş yöntemle emaye kaplanan parçalar için önemli bir işlemdir. Kurutma işleminde, emayede bulunan su buhar haline getirilerek emaye yüzeyinden uzaklaştırılır. Emaye kaplamanın yapısında %40 ile %50 değerleri arasında bulunan su (H₂O) giderilemezse pişirme işlemi esnasında bölgesel hataların (balık pulu gibi) oluşumuna neden olabilir [9,23].

Hava ile kurutma, kaplama yapısında bulunan suyun giderilemediği ve havada bulunan tozların parçanın kirlenmesine neden olduğu için önerilmemektedir. Kurutma işlemi için 70-120 C sıcaklıkları arasında kurutma yapabilen kurutucu veya fırınlar kullanılır [9].

4.6 Emaye Kaplamanın Pişirilmesi

Emaye kaplanmış alüminyum levhaları pişirilmesi haricinde, pişirme işlemi emaye yumuşama sıcaklığının (500-600 C) zerinde 780-850 C sıcaklıkları arasında yapılmaktadır. Pişirme zamanı ve sıcaklığı elik altlığın kalınlığına ve emaye çeşidine bağlı olarak farklılıklar göstermektedir. Pişirme işlemi oksitleyici bir atmosferde yapılır. Termal enerji, pişirilen parçalara konveksiyon veya radyasyon yolu ile iletilebilir [9].

Pişirme işlemi kutu veya tünel tip fırınlarda yapılabilir. Kutu tip fırınlarda düşük adetli üretimler yapılırken, tünel tip fırınlarda sürekli üretim yapılmaktadır. Tnel tip fırınlar, üç farklı bölüme ayrılarak ön ısıtma, pişirme ve soğutma işlemleri tek bir fırında yapılabilir [9,10].

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, 150 ± 10 μm ile 250 ± 10 μm olmak üzere iki farklı kaplama kalınlığına sahip emaye kaplamalar, yaş (hava destekli spreyleme) ve kuru (elektrostatik toz spreyleme) emaye kaplama yöntemleri ile düşük karbonlu çelik levhaların yüzeylerinde oluşturulmuştur. Tüm emaye kaplamalar, tek seferlik pişirmede tek astar kat olarak hazırlanmıştır.

Emaye kaplamaların yapışma mukavemetleri, termal şok dirençleri ve sülfürik asit korozyonuna karşı dayanımları kaplama kalınlığına ve kaplama yöntemine bağlı olarak incelenmiş ve aynı kaplama kalınlığı için kaplama yöntemine göre karşılaştırılmıştır. Tez çalışması kapsamında, emaye kaplama işlemleri Gizem Frit A.Ş' de yapılmıştır. Üretilen emaye kaplamaların karakterizasyon çalışmaları ve sülfürik asit korozyon dayanım testleri ise TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü, GYTE Malzeme Bilimi ve Mühendisliği ve İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

5.1 Deneysel Yöntem ve Malzemeler

Tez kapsamında iki farklı kaplama kalınlığına sahip emaye kaplamalar, düşük karbonlu çelik levhaların yüzeylerinde yaş ve kuru emaye kaplama yöntemleri kullanılarak oluşturulmuş ve daha sonra yapışma mukavemeti ve sülfürik asit korozyon dayanım testlerinin standartlara uygun bir şekilde yapılabilmesi için test sistemleri kurulmuştur. Bu amaçla, tez kapsamında yürütülen çalışmaların işleyiş şekli, maddeler halinde aşağıda özetlenmiştir.

- I. Altlık malzemesi olarak kullanılan düşük karbonlu çelik levhaların karakterizasyonu ve yüzeylerinin emaye kaplama işlemleri için hazırlanması,
 - Optik emisyon analizi
 - Yüzey pürüzlülüğünün belirlenmesi
 - Islatma temas açısının belirlenmesi
 - Sertlik ölçümleri

II. Emaye kaplama prosesi

- Yaş ve kuru emaye kaplama yöntemlerine uygun emaye hazırlanması
- Farklı yöntemlerle uygulanması
- Pişirilmesi

III. Emaye kaplamaların karakterizasyonu

- X-ışınları difraksiyon (XRD) çalışmaları
- Yüzey pürüzlülüğünün belirlenmesi
- Optik mikroskop çalışmaları
- Taramalı elektron mikroskop (SEM) çalışmaları
- Sertlik ölçümleri
- Yapışma testleri (darbe ve çizik testleri)
- Termal şok dayanım testi

IV. Sülfürik asit korozyon dayanım testi

5.2 Altlık Malzemenin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

5.2.1 Altlık malzemenin hazırlanması

Altlık malzeme olarak kullanılan EN DC06ED düşük karbonlu çelik levhalar Gizem Frit A.Ş' den temin edilmiştir. Tüm çelik levhaların boyutları 150X120 mm'dir.

Çelik levhaların korozyona uğramasını engellemek amacıyla çelik üreticisi tarafından üzeri yağlanmaktadır. Bu nedenle, emaye kaplama yapılmadan önce çelik levhaların yüzeyi deterjanlı su ile yıkanarak üzerindeki yağdan kurtarılmıştır. Sonrasında çelik levhalar üzerinde su tabakası kalmayacak şekilde kurutulmuştur.

5.2.2 Altlık malzemenin karakterizasyonu

5.2.2.1 Optik emisyon analizi

Altlık malzeme olan düşük karbonlu çeliğin kimyasal bileşimi Spectrolab M8 optik emisyon spektrometre cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Yapılan çalışmada, çeliğin emaye kaplama için uygun olan kimyasal kompozisyonu sağlayıp sağlamadığı kontrol edilmiştir. Yüzeyi temizlenmiş çelik plakadan 40x20 mm boyutlarında dikdörtgen şeklinde numune alınarak aynı numunede 4 farklı bölge yakılarak optik emisyon testleri yapılmıştır.

5.2.2.2 Yüzey pürüzlülüğünün belirlenmesi

Altlık malzeme yüzey pürüzlülüğü, Veeco Dekdak 6M profilometre cihazı kullanılarak yapılmıştır. Bu çalışmada, altlık malzeme olan düşük karbonlu çeliğin yüzey pürüzlülüğü (Ra) değeri tespit edilmiştir.

5.2.2.3 Islatma temas açısının belirlenmesi

Altlık malzeme temas açısı, Krüss DSA 100 temas açısı ölçüm cihazı ile belirlenmiştir. Yapılan çalışmada, numune yüzeyinin temas açısı belirlenerek numune yüzeyinin sıvıyı sevip sevmeme özelliği tespit edilmiştir. Temas açısı ölçüm cihazının çalışma prensibi, numune yüzeyine bırakılan damlanın görüntülerinin kaydedilerek damla şeklinin otomatik olarak analiz edilmesine dayanmaktadır. Yüzeyi temizlenmiş çelik plakadan 40x20 mm boyutlarında dikdörtgen şeklinde numune alınarak deneyler bu numune üzerinde yapılmıştır.

5.2.2.4 Sertlik ölçümleri

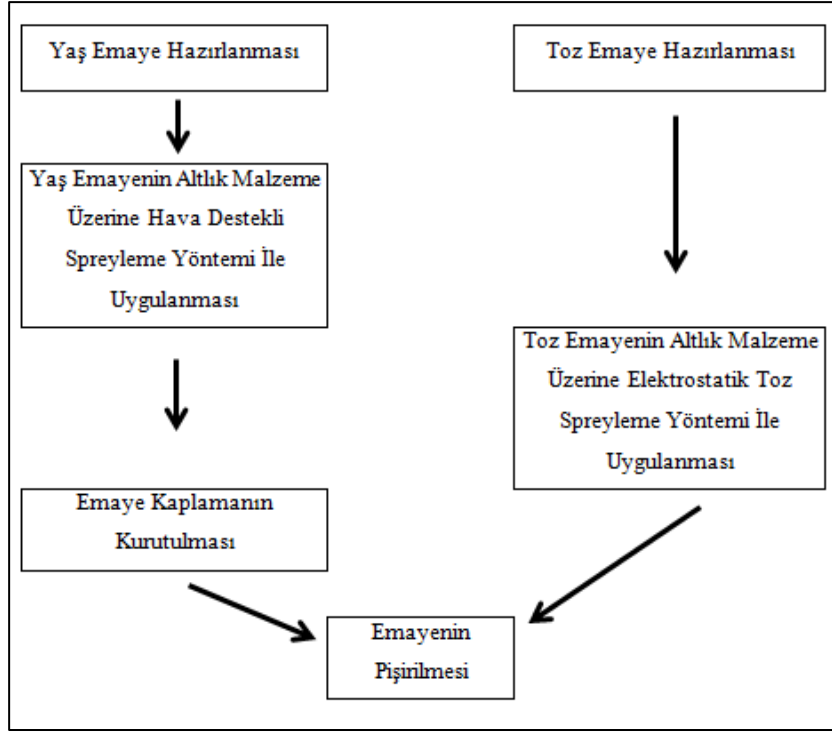
Altlık malzeme sertlik değeri, Shimadzu mikro sertlik ölçme cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Bu çalışmada, numuneden 5 farklı ölçüm alınarak çeliğin ortalama Vickers sertlik değeri bulunmuştur. Tüm ölçümlerde, 3N yük 15 saniye süreyle uygulanmıştır.

5.3 Emaye Kaplama Prosesi

Emaye kaplama prosesinin aşamaları aşağıdaki gibidir;

- Emayenin reçetesi
- Emayenin hazırlanması
- Emayenin altlık malzeme üzerine uygulanması
- Emayenin pişirilmesi

Emaye kaplama prosesi akış şeması Şekil 5.1’de yer almaktadır.



Şekil 5. 1 : Emaye kaplama prosesi akış şeması.

5.3.1 Emayenin reçetesi

Isı değıştirici plakaların emaye kaplamaları için kullanılan reçete Gizem Frit A.Ş. firmasından alınmıştır. Yaş ve toz emaye kaplamada kullanılan fritlerin içeriğı kimyasal bileşim oranları verilmeden Çizelge 5.1’de gösterilmiştir. Yaş ve toz emaye kaplamada kullanılan fritler hemen hemen aynı içeriğe sahiptir.

Çizelge 5. 1 : Yaş ve toz emaye kaplamada kullanılan fritlerin içeriğı.

İçerik			
Adlandırılışı	Kimyasal Formülü	Adlandırılışı	Kimyasal Formülü
Silisyum dioksit	SiO ₂	Kobalt oksit	CoO
Bor oksit	B ₂ O ₃	Bakır oksit	CuO
Sodyum oksit	Na ₂ O	Mangan oksit	MnO
Potasyum oksit	K ₂ O	Nikel oksit	NiO
Lityum oksit	Li ₂ O	Kalsiyum oksit	CaO
Zirkonyum oksit	ZrO ₂	Titanyum dioksit	TiO ₂
Alüminyum oksit	Al ₂ O ₃	Flor	F
Magnezyum oksit	MgO	Krom(III)oksit*	Cr ₂ O ₃
Baryum oksit	BaO	Molibden(III)oksit**	MoO ₃

* Sadece yaş emaye karışımına eklenmiştir. ** Sadece toz emaye karışımına eklenmiştir.

5.3.2 Yaş emaye hazırlanması ve altlık malzeme üzerine uygulanması

5.3.2.1 Yaş emaye hazırlanması

Uygulama için gerekli olan emaye çamurunu elde edebilmek için fritler ve ek ilaveler karıştırma işleminden sonra, öğütülerek istenilen tane boyutuna getirilmelidir. Emaye çamuru, Çizelge 5.2’de belirtilen ağırlıklarda, fritler ve ek ilavelere su eklenerek oluşturulmuştur.

Çizelge 5. 2 : Yaş emaye içeriği.

İçerik	Ağırlık (kg)
Fritler	7
Ek ilaveler	1
Su	2,3

Öğütme işlemi bilyalı değirmen kullanılarak yapılmıştır. Bilyalı değirmene fritler, el ilaveler ve su hassas terazide tartılarak konulmuştur. Bilyalı değirmenin içinde 30, 40, 50 mm çaplarında alümina bilyalar bulunmaktadır. Bu bilyaların farklı boyutlarda olmasının sebebi öğütme işlemi sonrasında homojen tane boyutuna ulaşabilmeyi sağlamak içindir.

Karıştırma işleminden sonra öğütme işlemine geçilmiştir. Hazırlanan karışım 20 dakika boyunca bilyalı değirmende öğütülmüştür. Öğütme işleminin sonunda emaye çamuru elekten geçirilerek öğütme inceliği ayarlanmıştır. Sonrasında bayer eleği kullanılarak tane boyutu kontrol edilmiştir. Emaye çamuru ve bayer eleği Şekil 5.2’de gösterilmiştir.



Şekil 5. 2 : Hazırlanan emaye çamuru ve bayer eleği.

Bu işlemlerden sonra emayenin yoğunluğu tespit edilmiştir. Yoğunluğun tespiti için Bölüm 4.3’de detaylı bir şekilde tarif edilen piknometre ve hassas terazi kullanılmıştır. 100 ml emaye çamuru piknometreye doldurularak hassas terazide tartılmış ve emayenin yoğunluğu tespit edilmiştir. Emayenin yoğunluğu 1.70-1.74 g/cm³ aralığında olmalıdır. Bu aralık, çelik altlık üzerine yaş emayenin püskürtme yöntemi ile başarıyla uygulanabilmesi için kritiktir.

5.3.2.2 Yaş emayenin altlık malzeme üzerine uygulanması

Yaş emayenin altlık malzeme üzerine uygulanmasında, hava destekli spreyleme yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde emaye çamuru, tabancının haznesine yerleştirilerek 3 bar basınçla altlık malzemenin üzerine püskürtülmüştür. Püskürtülen damlacıklar metal yüzeyine çarparak ince bir film tabakası oluşturur.

Basınç olması gereken değerden düşük olduğunda, altlık malzeme üzerinde film tabakası oluşmayarak emaye damlalar halinde taban malzemedan akmaktadır. Bu nedenle püskürtme basıncı önemlidir. Şekil 5.3’de hava destekli spreyleme yöntemiyle çelik levhaların emaye kaplanması gösterilmiştir.



Şekil 5. 3 : Hava destekli spreyleme yöntemi ile kaplama uygulanması.

Hava destekli spreyleme yönteminde aşırı püskürtülmüş emaye geri kazanılamamıştır.

Püskürtme işlemi tamamlandıktan sonra kurutma işlemine geçilmiştir. Emayenin içinde bulunan su, pişirme işlemi öncesinde kurutma işlemi ile emaye çözeltisinden uzaklaştırılmalıdır. Emaye kaplı levhalar, önceden 110° C sıcaklığa ısıtılmış kurutma fırınında 20 dakika bekletilerek kurutma işlemi tamamlanmıştır.

5.3.3 Toz emaye hazırlanması ve altlık malzeme üzerine uygulanması

5.3.3.1 Toz emaye hazırlanması

Kuru uygulama için gerekli olan toz karışımı elde edebilmek için fritler ve silikon yağı karıştırılmıştır. Kuru yöntemde, frit ve silikon yağı karışımına, ek ilaveler veya su eklenmemektedir. Silikon yağı, emaye tozlarının elektrik direncini arttırmakta ve emaye tozlarının topaklanmasını engellemektedir

5.3.3.2 Toz emayenin altlık malzeme üzerine uygulanması

Toz emayenin altlık malzeme üzerine uygulanmasında elektrostatik toz spreyleme yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde, fritler silikon yağı karıştırılarak öğütülmüştür. Öğütülme işleminden sonra emaye tozları Bölüm 4.4.2.1’de tarif edildiği gibi, elektrostatik olarak altlık malzeme üzerine biriktirilmiştir. Şekil 5.4’de çelik levhaların elektrostatik toz spreyleme yöntemiyle emaye kaplanması gösterilmiştir.



Şekil 5. 4 : Elektrostatik toz spreyleme yöntemi ile kaplama uygulanması.

Emaye kaplanacak altlık üzerine yapışmayan emaye tozları, fan yardımıyla çekilerek filtreden geçirilmiş ve kabinin altında bulunan depoda biriktirilmiştir. Böylelikle elektrostatik toz spreyleme yönteminde aşırı püskürtülmüş emaye geri kazanılabilmektedir.

5.3.4 Emaye kaplamanın pişirilmesi

Emaye kaplama prosesinde son işlem, emaye kaplamanın pişirilmesidir. Hem elektrostatik toz spreyleme hem de hava destekli spreyleme yönteminde, pişirme işlemi önceden 860⁰ C’ye ısıtılmış elektrik fırınında gerçekleştirilmiştir. Pişirme prosesi 4 dakika sürmüştür. Pişirme işlemi sonrasında numuneler soğumaya bırakılmıştır.

Numuneler fırına girmeden önce yüzeyi pürüzlü iken fırından ilk çıktığında yüzeyi akkor rengindedir. Numune soğudukça yüzeyi sert ve parlak bir görünüm almıştır. Emaye kaplamaların, fırına girmeden önce, fırından hemen çıktıktan sonra ve oda şartlarında 10 dakika durduktan sonraki görüntüleri Şekil 5.5’de verilmiştir.



Şekil 5. 5 : Emaye kaplanmış numunelerin, fırına girmeden önce, fırından çıktıktan sonra ve oda şartlarında 10 dakika durduktan sonraki görüntüleri.

Pişirme işlemi sonrasında, numunelerin kaplama kalınlığı, kaplama kalınlığı ölçme cihazı (dualscope) ile ölçülmüştür. Kaplama kalınlığı $150 \pm 10 \mu\text{m}$ ve $250 \pm 10 \mu\text{m}$ olan numuneler seçilerek karakterizasyon işlemlerine hazır hale geldiği kabul edilmiştir.

5.4 Emaye Kaplamaların Karakterizasyonu

Emaye kaplamaların yüzey pürüzlülüğü, mikro yapısı, sertliği, yapışma mukavemeti ve termal şok dayanımı gibi özellikleri karakterize edilmiştir.

5.4.1 X-ışınları difraksiyon (XRD) çalışmaları

Emaye kaplamaların faz analizi, bakır hedefli X-ışını tüpü olan Shimadzu XRD-600 X-Işını Difraktometre cihazı kullanılarak yapılmıştır. Bu çalışmada, kaplama tarama hızı 2 derece/dakika, tarama açısı $2 - 70^\circ$ açıları değerleri olmak üzere incelenerek, kaplamayı oluşturan fazlar tespit edilmiştir.

5.4.2 Yüzey pürüzlülüğünün belirlenmesi

Emaye kaplamaların yüzey pürüzlülüğü, Veeco Dekdak 6M profilometre cihazı kullanılarak yapılmıştır. Bu çalışmada, farklı türlerdeki emaye kaplamalarının yüzey pürüzlülük değerleri (Ra) tespit edilmiştir. Her bir numune yüzeyinden 1000 μm

uzunluğunda 4 adet tarama yapılmıştır. Deneylerde kullanılan Veeco Dekdak 6M profilometre cihazı Şekil 5.6'da gösterilmiştir.



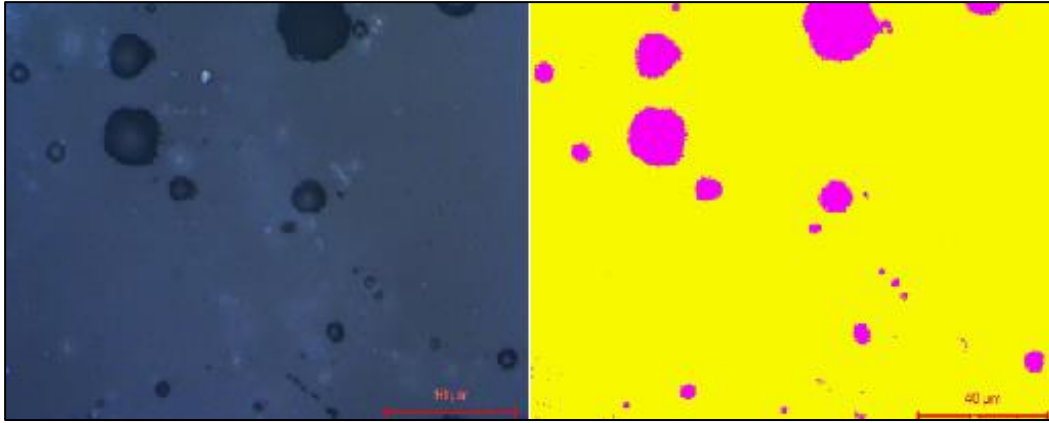
Şekil 5. 6 : Veeco Dekdak 6M profilometre cihazı.

5.4.3 Optik mikroskop çalışmaları

Emaye kaplamaların mikroyapı incelemeleri, Nikon Eclipse L150 optik mikroskop cihazı kullanılarak yapılmıştır. Bu çalışmada, kaplamanın kesit yüzeyinden farklı büyütmelerde görüntüler alınarak mikroyapısı incelenmiştir. Ayrıca kaplamaların gaz boşluğu oranı ve ortalama gaz boşluğu çapı tespit edilmiştir.

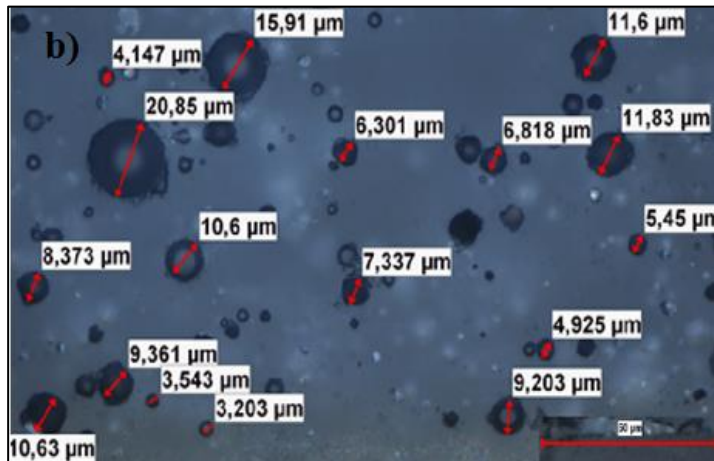
Emaye kaplamalı plakalardan, TM Brillant 265 kesme cihazı kullanılarak 20x10 mm boyutlarında numune alınmıştır. Sonrasında kesilen numuneler, Struers Prontopress-20 sıcak kalıplama cihazı kullanılarak bakalite alınmıştır. Sonrasında numuneler, Struers Rotopol-25 otomatik parlatma cihazı ile zımparalanmış ve parlatılmıştır. Parlatılan numunelerden, Nikon Eclipse L150 optik mikroskop cihazı ile 10x, 20x, 50x büyütmelerde görüntüler alınarak mikro yapısı incelenmiştir.

Emaye kaplamaların gaz boşluğu oranı, emaye kaplama mikro yapı görüntülerinin Nikon Eclipse L150 optik mikroskop cihazının yazılımı olan Clemex Captiva bilgisayar programı ile işlenmesiyle tespit edilmiştir. Emaye kaplamaların mikro yapı görüntüsü ve Clemex Captiva bilgisayar programı ile işlenmiş görüntüsü Şekil 5.7'de gösterilmiştir.



Şekil 5. 7 : Emaye kaplama mikroyapı görüntüsü ve Clemex Captiva bilgisayar programı ile işlenmiş görüntüsü.

Emaye kaplamaların ortalama gaz boşluğu çapını tespit etmek için, numunelerden mikro yapı görüntüleri alınarak kaplamada bulunan gaz boşluğu çapları ölçülmüştür. Gaz boşluğu çapı ölçümü Şekil 5.8’de gösterildiği gibi yapılmıştır.

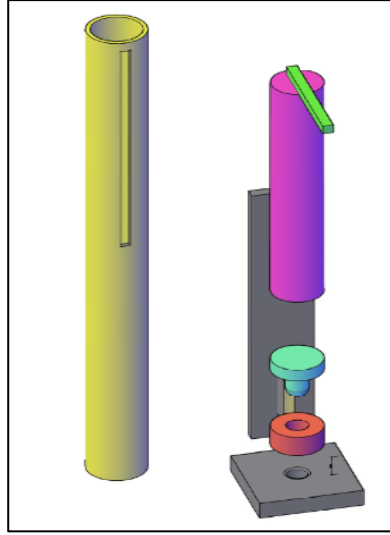


Şekil 5. 8 : Emaye kaplama gaz boşluğu çapı ölçümü.

5.4.4 Taramalı elektron mikroskop çalışmaları

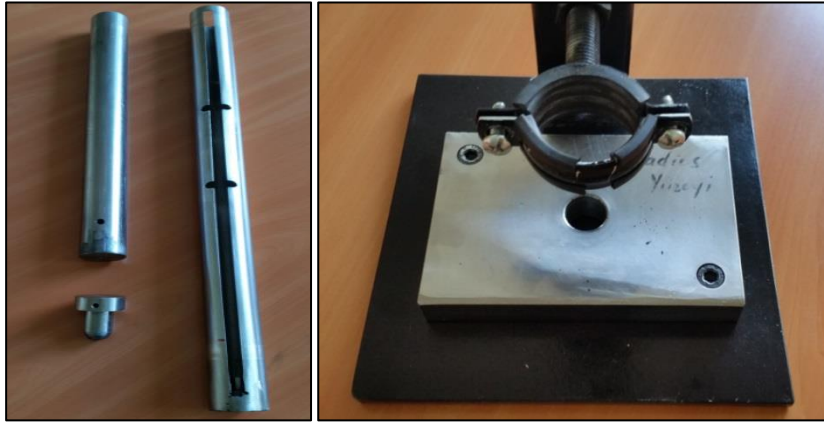
JEOL JSM-6510LV taramalı elektron mikroskobu kullanılarak, çelik/emaye arayüzeyi incelenmiştir. Bu çalışmada, kaplamanın kesit yüzeyinden numune alınmış ve Edwards Vacuum Coater cihazı kullanılarak altın kaplanmıştır. Sonrasında, farklı büyütme ölçeklerinde görüntüler alınarak emaye kaplama ile altlık malzeme arayüzeyi incelenmiştir.

Çalışmanın devamında, taramalı elektron mikroskobu ile birlikte çalışan enerji dağılımlı x-ışınları spektrometre (EDS) cihazı kullanılarak çelik/emaye arayüzeyinin elementel haritalandırması yapılmıştır.



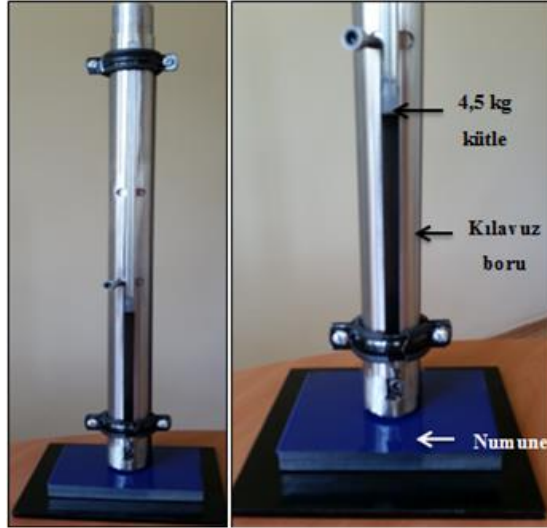
Şekil 5. 10 : Darbe testi düzeneği modellenmiş görüntüsü.

Kılavuz boru, tabla, destek aparatı ve 4,5 kg ağırlığındaki silindirik kütle, atıl durumda olan çelik parçaların CNC tezgâhında istenilen ölçülerde işlenerek şekil verilmesi ile üretilmiştir. Aynı şekilde yarı küresel uç ve içi dolu silindir şeklindeki parçaların CNC tezgâhında işlenmesiyle oluşturulmuştur. Test sistemini oluşturan kılavuz boru, tabla, destek aparatı, 4,5 kg ağırlığındaki silindirik kütle ve yarı küresel uç Şekil 5.11’de gösterilmiştir.



Şekil 5. 11 : Kılavuz boru, tabla, destek aparatı ve 4,5 kg ağırlığındaki kütle.

Kaynak ve boyama işlemlerinden sonra darbe testi düzeneği Şekil 5.12’de gösterildiği gibi son halini almıştır.

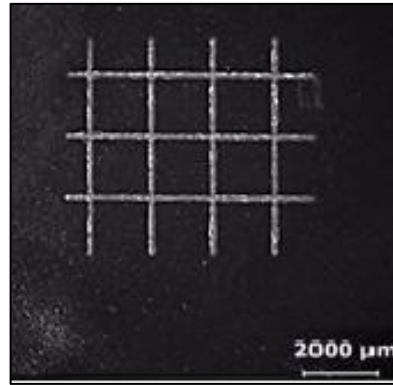


Şekil 5. 12 : Darbe test düzeneği.

4,5 kg ağırlığındaki kütle, 20 cm yükseklikten yarı küresel ucun üzerine düşürülmesiyle, yarı küresel uç tabla üzerinde bulunan emaye kaplı numunenin yüzeyine çarpar ve dairesel bir iz oluşturur. Emaye kaplama üzerinde oluşan dairesel iz TS EN 10209 standardında bulunan referans fotoğraflarla karşılaştırılarak emayenin yapışma mukavemeti tespit edilir.

5.4.6.2 Çizik testi

Emaye kaplamanın yapışma mukavemetini incelemek için kaplamaya ayrıca çizik (scratch) testi yapılmıştır. Çizik testi, Nanovea Scratch Tester cihazı kullanılarak yapılmıştır. Bu çalışmada, emaye kaplı numune yüzeyi 8 mm uzunluğunda enine ve 6 mm uzunluğunda boyuna olacak şekilde sabit 50 N yük uygulanarak çizilmiştir. Emaye kaplama üzerinde oluşturulan kare şeklindeki çizik izleri Şekil 5.13’de gösterilmiştir.

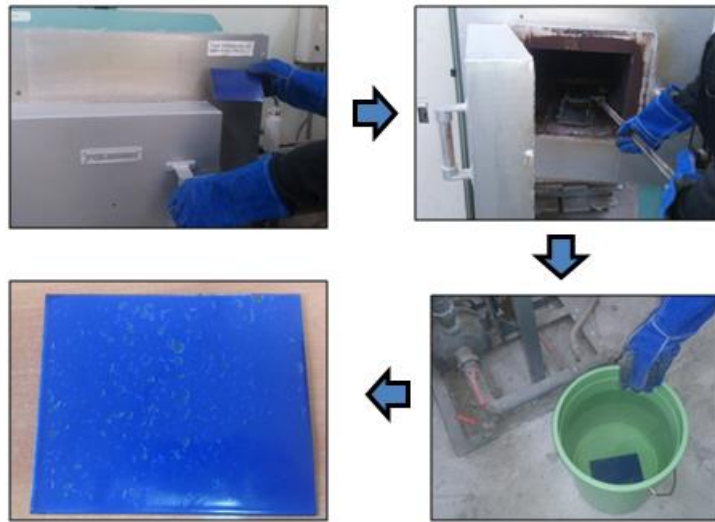


Şekil 5. 13 : Emaye kaplama üzerinde oluşturulan kare şeklindeki çizik izleri.

5.4.7 Termal şok dayanım testi

Emaye kaplama termal şok dayanım testleri, ISO 28763 standardına uygun bir şekilde yapılmıştır. Bu çalışmada, emaye kaplamalar çevrimsel şekilde ani ısıtma ve soğutmaya maruz bırakılarak termal şok dayanımı gözlemlenmiştir.

150X120 mm boyutlarındaki emaye kaplı numuneler daha önceden 350° C'e ısıtılmış Protherm PLF yüksek sıcaklık fırınına konularak 10 dakika bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda fırından alınarak 17° C sıcaklıktaki su dolu kovaya daldırılmıştır. Kovada 30 saniye boyunca daldırılmış şekilde bekletilmiştir. Sonrasında kuru bez yardımıyla kurulanmış ve oda koşullarında kısa bir süre soğumaya bırakılmıştır. Bu işlemler, 4 defa daha tekrarlanarak toplamda 5 termal döngü tamamlanmıştır. Termal şok dayanım testi şematik olarak Şekil 5.14'de gösterilmiştir.

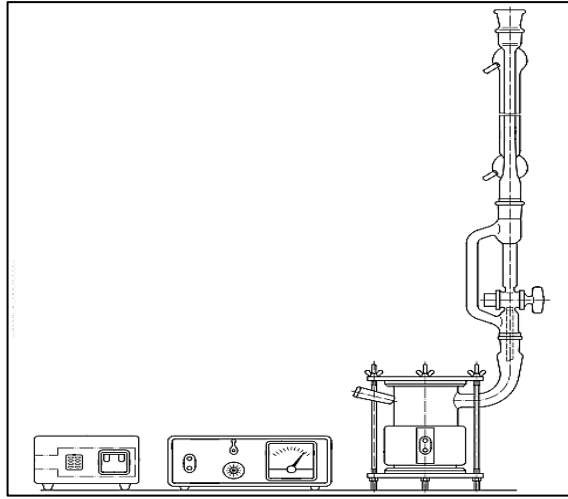


Şekil 5. 14 : Termal şok dayanım testi.

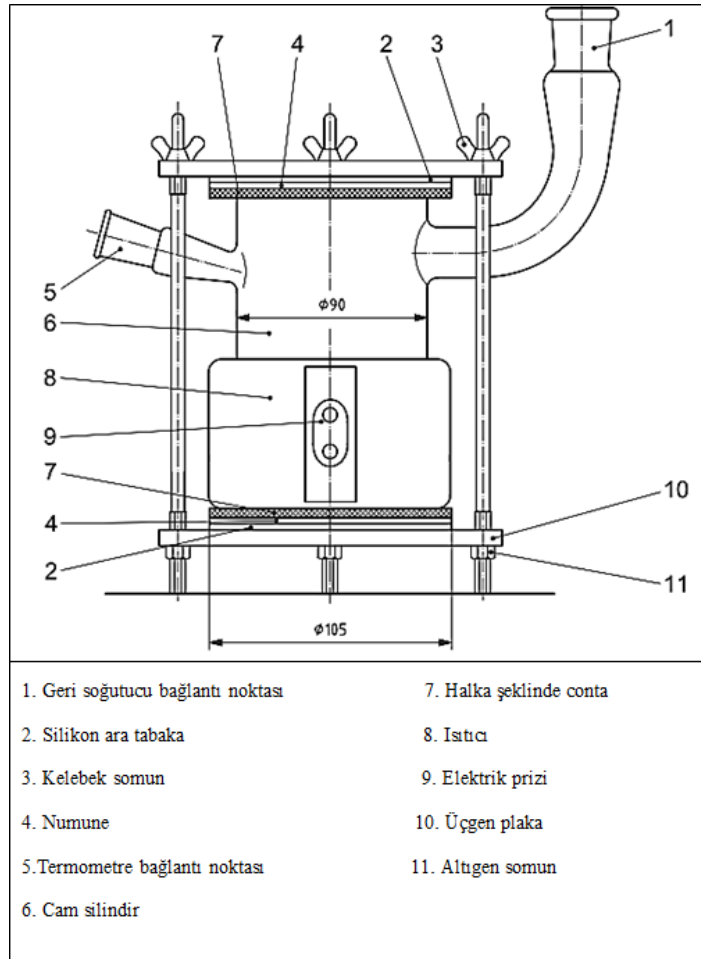
5 termal döngü tamamlandıktan sonra, numune yüzeyi aydınlık bir ortamda gözle incelenir. ISO 28763 standardına göre başarılı bir emaye kaplamada, kaplama yüzeyinde herhangi bir çatlama, kabarma, küçük parçalar halinde kırılarak kopma, balık pulu hatası meydana gelmemelidir.

5.5 Sülfürik Asit Korozyon Dayanım Testi

Sülfürik asit korozyon dayanım test sistemi, ISO 28706 standardına uygun bir şekilde kurulmuştur. Test sisteminin şematik gösterimi Şekil 5.15 ve Şekil 5.16'da gösterilmiştir.



Şekil 5. 15 : Montaj edilmiş haliyle test sistemi şematik gösterimi.



Şekil 5. 16 : Test sistemi aparatları şematik gösterimi.

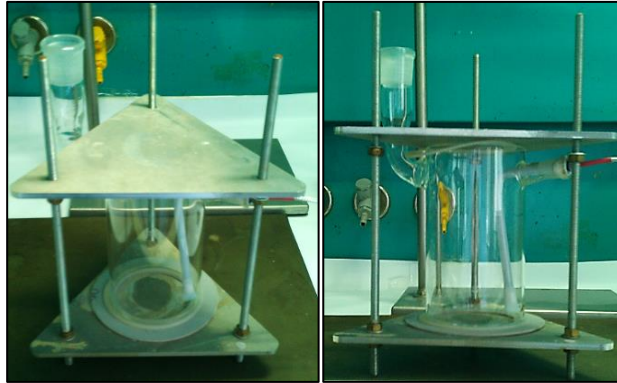
Sülfürik asit korozyon dayanım test sistemi, eksik parçaların dışarıdan tamamlanmasından sonra, TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü'ndeki cihaz ve malzemeler kullanılarak oluşturulmuştur.

Cam silindir, ISO 28706 standardına uygun ölçülerde üretilmiştir. Cam silindirin malzemesi, yüksek sıcaklığa dayanıklı borosilikat camdır. Deneylerde kullanılan cam silindir Şekil 5.17’de gösterilmiştir.



Şekil 5. 17 : Yüksek sıcaklığa dayanıklı cam silindir.

Sistemin iskeletini oluşturan üçgen plakalar, atıl durumda olan alüminyum plakaların Malzeme Enstitüsü Mekanik Atölye’ de istenilen ölçülerde CNC tezgahında işlenmesiyle üretilmiştir. Üretilen üçgen plakalar, saplama ve somunlarla birleştirilerek sistemin iskeleti oluşturulmuştur. Üçgen plaka, saplama ve somunlar Şekil 5.18’de gösterilmiştir.



Şekil 5. 18 : Üçgen plaka, saplama ve somunlar.

Cam silindir ile numune arasında sistemin sızdırmazlığını sağlamak için silikon ara tabaka kullanılmıştır. Isıtıcı olarak kelepçe rezistans kullanılmıştır. Cam silindirin hızlı sıcaklık değişiminden dolayı termal şoka uğrayarak çatlamasını engellemek için cam silindir ile kelepçe rezistansın arasına cam yünü sarılmıştır. Kelepçe rezistans ve cam yünü Şekil 5.19’da gösterilmiştir.



Şekil 5. 19 : Kelepçe rezistans ve cam yünü.

Çözeltinin sıcaklığını ölçmek için, 107°C sıcaklık ve %30'luk sülfürik asit çözeltisine dayanıklı, özel teflon kılıflı termokupl kullanılmıştır. Termokupl ile test süresince devamlı olarak sülfürik asit çözeltisinin sıcaklığı ölçülerek, çözelti sıcaklığının 107°C sıcaklıkta sabit değerde tutulması sağlanmıştır. Sistemin kontrolü dijital termostat, kontaktör, sigorta ve bağlantı klemenslerinden oluşan kumanda panosu ile yönetilmektedir. Kelepçe rezistans ve termokupl bu panoya bağlanmıştır. Böylelikle ısıtıcı gerektiğinde açılıp, gerektiğinde kapanarak çözeltinin sıcaklığını sabit tutabilmektedir.

Buharlaştan sülfürik asit çözeltisi, geri soğutucu cam borulardan geçirilerek yoğunlaştırılmış ve sisteme geri kazandırılmıştır. Boruların etrafında soğutmayı sağlayan ceket vardır. Bu ceketten, soğuk su geçirilir ve ısınan su ceketin alt kısmından alınarak plastik borularla gidere verilir.

Cam boruların kırılmasını engellemek ve testi daha güvenli hale getirmek için borular çelik kasnaklarla 3 farklı yerden sabitlenmiştir. Ayrıca iç içe geçen cam boruların, bağlantı yerlerinden çatlamasını engellemek için bağlantı yerlerine silikon yağı sürülmüştür. Geri soğutucu borular, çelik kasnaklar Şekil 5.20'de gösterilmiştir.



Şekil 5. 20 : Geri soğutucu cam borular, çelik kasnaklar.

Standarda uygun bir şekilde hazırlanan aparatların tamamı, bağlantıları yapılarak sülfürik asit korozyon dayanım test sistemi kurulmuştur. Sistemden devamlı olarak sülfürik asit gaz çıkışı olması nedeniyle, test sistemi çeker ocak içine yerleştirilmiştir. Şekil 5.21’de sülfürik asit korozyon dayanım test sistemi gösterilmiştir.



Şekil 5. 21 : Sülfürik asit korozyon dayanım test sistemi.

Teste başlanmadan önce deney numuneleri, bir takım ön hazırlık işlemlerine tabi tutulmuştur. İlk olarak numuneler sıvı deterjan ve sünger kullanılarak musluk suyuyla yıkanmıştır. Sonrasında deiyonize su ile yüzeyleri temizlenmiştir. Temizlendikten sonra, yüzeyine asetik asit uygulanarak deterjanın yarattığı bazik etki giderilmiştir. Sonrasında kuru bezle silinerek kurutulmuştur. Kurutulduktan sonra, numune yüzeyine aseton dökülerek tekrar silinmiştir. Devamında numuneler, daha önceden 110° C sıcaklığa ısıtılmış etüve konularak 15 dakika bekletilmiştir. Sonrasında numuneler, etüvden alınarak desikatöre konmuş ve burada 20 dakika boyunca bekletilmiştir. Nemden kurtarılan numuneler, desikatörden alınarak hassas terazide 5 kere tartılmış ve ortalama ağırlıkları tespit edilmiştir.

Deneyde kullanılacak olan %30’luk sülfürik asit çözeltisi, cam beherde hazırlanarak manyetik karıştırıcıda 10 dakika süre ile karıştırılmıştır. Numuneler, cam silindirin alt ve üst tarafına konularak kelebek somun ve saplamalar yardımıyla üçgen levhalar arasına sıkıştırılmıştır. Cam silindirin geri soğutucu bağlantı noktasından, geri soğutucu cam borular ve hortumlar bağlanmıştır. Kelepçe rezistans ve termometre, cam silindire bağlandıktan sonra hazır olan sülfürik asit çözeltisi, cam silindirin içine dökülerek deney başlamaya hazır hale getirilmiştir. Kumanda panosu üzerindeki düğmeler yardımıyla ısıtıcı çalıştırılarak, çözelti %30’luk sülfürik asit çözeltisinin kaynama noktası olan 107° C sıcaklığa getirilmiştir. Sülfürik asit çözeltisi, bu

sıcaklıkta 6 saat boyunca kaynatılarak numuneler ağır korozyon şartlarına maruz bırakılmıştır.

Deney süresi tamamlandığında, numuneler sistemden alınarak teste başlamadan önce yapılan ön hazırlık işlemlerinin tamamı, aynı sıra ve biçimde tekrarlanmıştır. Devamında tartım işlemine hazır olan numuneler, hassas terazide 5 kere tartılarak ortalama ağırlıkları tespit edilmiştir. Sonrasında aşağıdaki formül kullanılarak numunede birim alana düşen kütle kaybı $\Delta\rho_A$, g/m² tespit edilmiştir.

$$\Delta\rho_A = (m_b - m_s) / A$$

m_b = Numunenin başlangıç kütlesi (g)

m_s = Numunenin test sonrasındaki kütlesi (g)

A = Numune yüzeyinin deney çözeltisine maruz kalan alanı (m²) (5.2)

6. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Bu bölümde, emaye kaplamaların karakterizasyon işlemleri ve sülfürik asit dayanım testi sonuçları verilerek, kaplamalar kıyaslanmıştır. Ayrıca altlık malzeme olan düşük karbonlu çeliğin, karakterizasyon işlemleri sonucunda tespit edilen kimyasal bileşimi, yüzey pürüzlülüğü, ıslatma açısı, sertlik değerleri verilmiştir.

6.1 Altlık Malzeme Karakterizasyon Sonuçları

6.1.1 Optik emisyon analiz sonuçları

Optik emisyon spektrometre analiz sonuçları Çizelge 6.1’de gösterilmiştir. Analiz sonuçları incelendiğinde, altlık malzemenin DC06ED düşük karbonlu çelik olduğu tespit edilmiştir. DC06ED, TS EN 10209 standardına göre arayer atomu içermeyen (IFS) ve doğrudan emayelemeye uygun (tek seferlik pişirmede tek kat emayeleme) çelik sınıfına girmektedir.

Çizelge 6. 1 : Optik emisyon spektrometre analiz sonuçları.

(Taban Malzemesi) -DC06ED	
Element	Bileşim (ağ.%)
C	0,0122
Si	0,014
Mn	0,139
P	0,0077
S	0,0201
Cr	0,0303
Mo	0,0045
Ni	0,0134
Al	0,0515
Ti	0,104
V	0,002
B	0,00027
N	0,0123
Fe	99,51

DC06ED düşük karbonlu çelik, TS EN 10209 standardında belirtilen emayelemeye uygun çelik türlerinden biridir. Bu çalışma sonucunda, deneysel çalışmalarda altlık

malzeme olarak kullanılan çeliklerin türü belirlenerek, emayelemeye uygun elik olduğu doğrulanmıştır.

6.1.2 Yüzey pürüzlülük testi sonuçları

Bu çalışmada, deneylerde altlık malzeme olarak kullanılan DC06ED düşük karbonlu çeliklerin, standartta istenilen pürüzlülük değerlerini sağlayıp sağlamadığı kontrol edilmiştir.

TS EN 10209 standardına göre emayelenebilir çeliklerin yüzey pürüzlülük değerleri (Ra), 0,6 ila 1,9 m aralığında olmalıdır. Emayelenebilir eliğin yüzey pürüzlülük değeri (Ra), 0,6 m değerinden düşük olması durumunda elik sac, şekil verme işlemi esnasında yüzeyinde yeterli yağ tutamaz ve sürtünme nedeniyle elik sacda yırtılma meydana gelebilir. Bu nedenle yüzey pürüzlülük değeri emayelenebilir elik saclar için kritik bir parametredir.

Yapılan testler sonucunda, çeliklerin ortalama yüzey pürüzlülük değeri (Ra) 0,96 m olarak bulunmuştur. Bu alışma ile çeliklerin emaye kaplamaya uygun olduğu tespit edilmiştir.

6.1.3 Islatma temas açısı analizi sonuçları

Temas açısı, elik yüzeyinin temizliğine göre değişim göstermektedir. Temizlik işleminden sonra kir miktarı fazla olan yüzeyde temas açısı büyük, kir miktarı daha az olan yüzeyde, temas açısı daha kk olmaktadır. Temas açısı $\Theta > 90^\circ$ olduğunda yüzey hidrofobik (suyu sevmeyen) olmakta ve emaye kaplamaya uygun olmamaktadır. Temas açısı $0^\circ < \Theta < 90^\circ$ olduğunda yüzey hidrofilik (suyu seven) olmaktadır.

Deneylerde kullanılan DC06ED düşük karbonlu çeliğin ortalama temas açısı 70° bulunmuştur. Bu değerden yola çıkarak, elik yüzeyinin hidrofilik ve emaye kaplamaya uygun olduğu anlaşılmıştır.

6.1.4 Sertlik testi sonuçları

Deneylerde altlık malzeme olarak kullanılan DC06ED düşük karbonlu çeliğin ortalama sertlik değeri 105 Hv bulunmuştur. Çeliğin karbon oranı, oldukça düşük olması sebebiyle sertlik değeri oldukça dşktir.

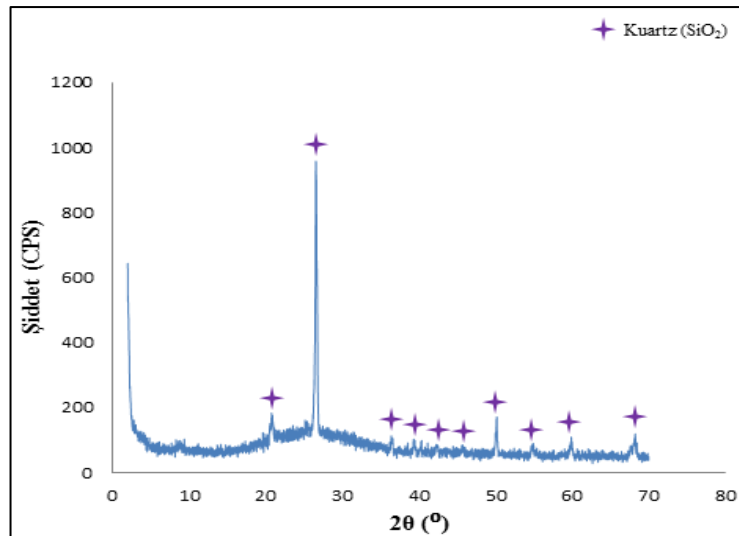
6.2 Emaye Kaplama Karakterizasyon Sonuçları

Karakterizasyon işlemleri sonucunda tespit edilen bilgiler doğrultusunda hazırlanan grafik ve çizelgelerde, farklı kalınlıkta ve farklı yöntemle hazırlanan emaye kaplamaları kısaca tanımlayabilmek için;

- 150 ± 10 μm kalınlığında, yaş yöntemle (hava destekli spreyleme) hazırlanan emaye kaplamalar, 150 μm -Yaş
- 150 ± 10 μm kalınlığında, kuru yöntemle (elektrostatik toz spreyleme) hazırlanan emaye kaplamalar, 150 μm -Kuru
- 250 ± 10 μm kalınlığında, yaş yöntemle (hava destekli spreyleme) hazırlanan emaye kaplamalar, 250 μm -Yaş
- 250 ± 10 μm kalınlığında, kuru yöntemle (elektrostatik toz spreyleme) hazırlanan emaye kaplamalar, 250 μm -Kuru olarak adlandırılmıştır.

6.2.1 X-ışınları difraksiyon (XRD) analizi sonuçları

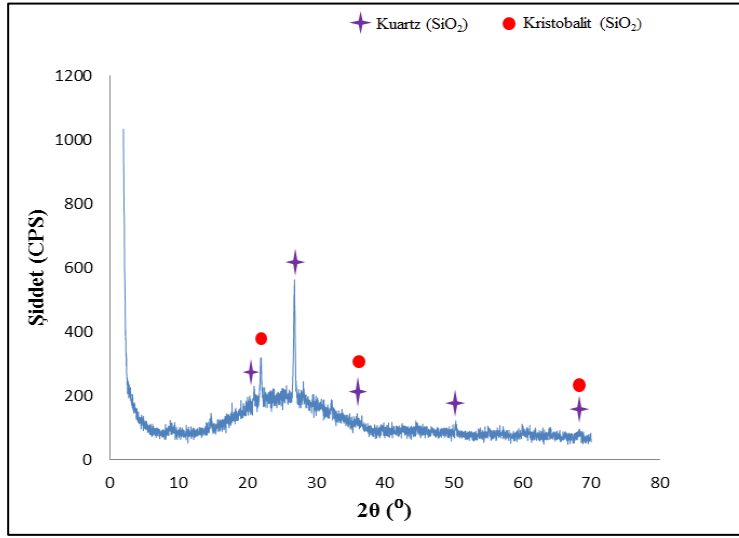
Yaş yöntem (hava destekli spreyleme) ile oluşturulan emaye kaplama için XRD analizi sonucu Şekil 6.1’de gösterilmiştir. Analiz sonuçları incelendiğinde, emayenin amorf fazlar barındırdığı görülmektedir. Ayrıca analiz sonuçlarında görülen güçlü pikler, emayenin ana yapısını oluşturan kuartz (SiO_2) fazına aittir.



Şekil 6. 1 : Yaş yöntem ile oluşturulan emaye kaplama için XRD analizi sonucu.

Kuru yöntem (elektrostatik toz spreyleme) ile oluşturulan emaye kaplama için XRD analizi sonucu Şekil 6.2’de gösterilmiştir. Analiz sonuçları incelendiğinde emayenin yüksek oranda amorf fazlar barındırdığı görülmektedir. Analiz sonuçlarında görülen

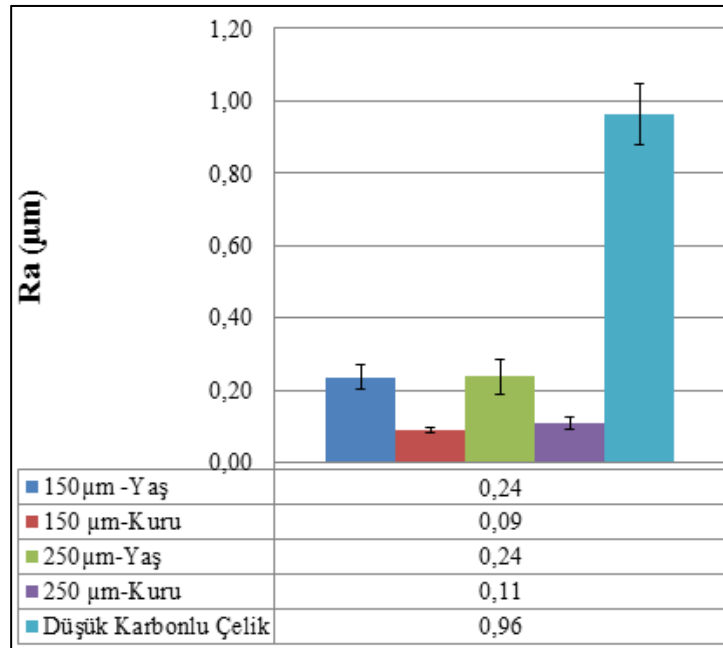
güçlü pikler, emayenin ana yapısına oluşturan kuartz (SiO_2) fazına aittir. Ayrıca düşük şiddette kristobalit (SiO_2) fazına ait pikler görülmektedir.



Şekil 6. 2 : Kuru yöntem ile oluşturulan emaye kaplama için XRD analizi sonucu.

6.2.2 Yüzey pürüzlülük testi sonuçları

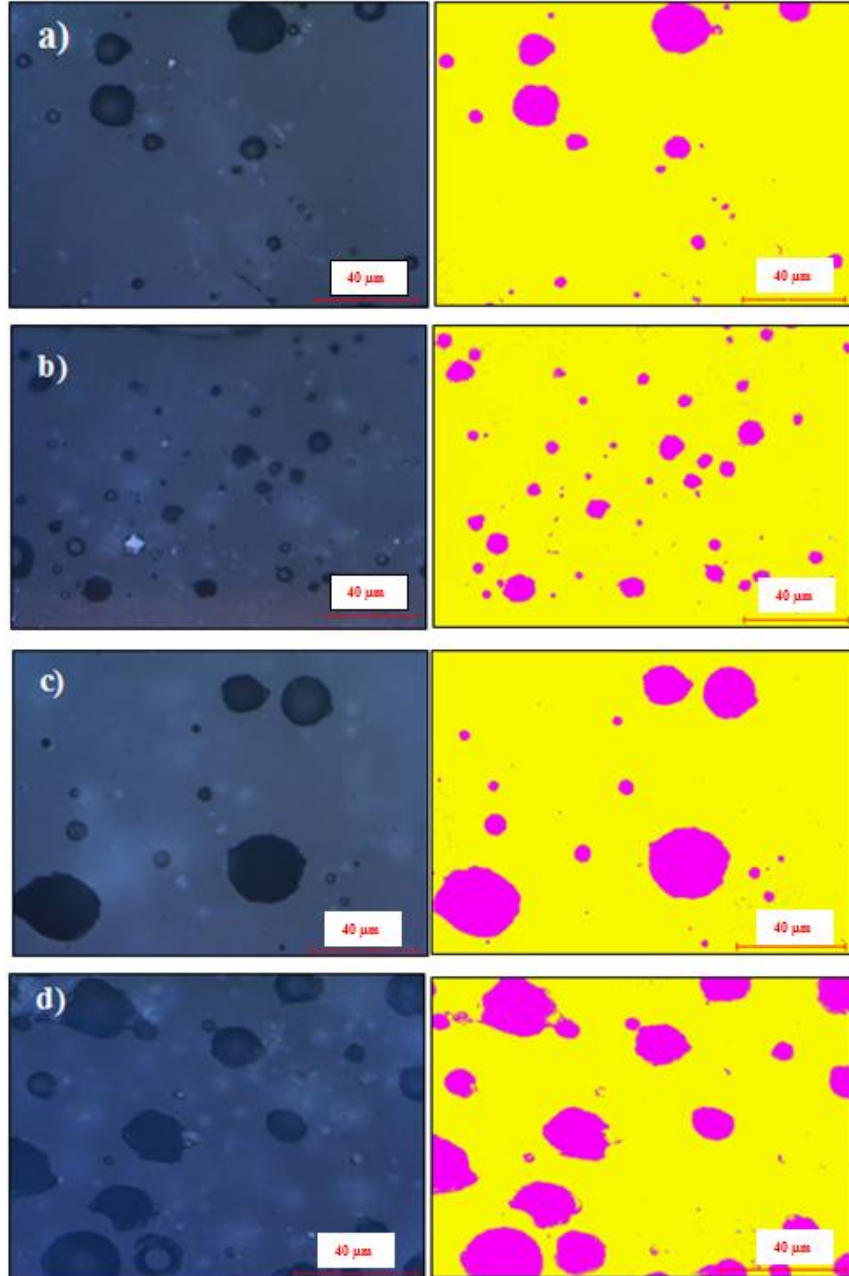
Yüzey pürüzlülük testi sonuçları incelendiğinde, kaplama kalınlığı ve yönteminin, emaye kaplama yüzey pürüzlülüğüne önemli bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir. Ayrıca emaye kaplama yüzey pürüzlülüğünün, DC06ED düşük karbonlu çelik yüzey pürüzlülüğüne göre çok daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Emaye kaplamaların ve düşük karbonlu çeliğin yüzey pürüzlülük değerleri (R_a) Şekil 6.3’de gösterilmiştir.



Şekil 6. 3 : Emaye kaplama ve çeliğin yüzey pürüzlülük değerleri.

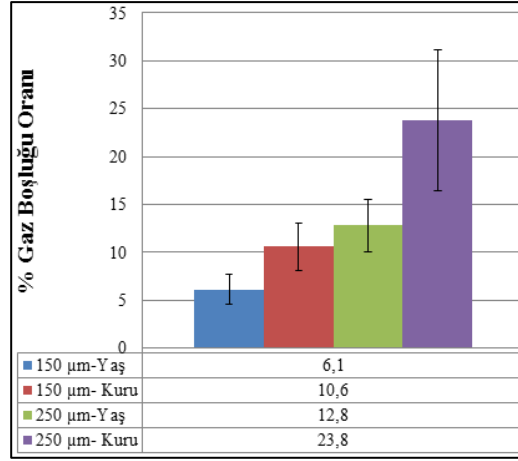
6.2.3 Optik mikroskop inceleme sonuçları

Yaş ve kuru yöntem kullanılarak farklı kalınlıklarda kaplanan emaye kaplamaların mikro yapı görüntüleri Clemex Captiva programı kullanılarak işlenmiş ve böylece kaplamalardaki gaz boşluğu oranları tespit edilmiştir Emaye kaplamaların mikroyapı görüntüleri ve Clemex Captiva bilgisayar programı ile işlenmiş görüntüleri Şekil 6.4’de gösterilmiştir.



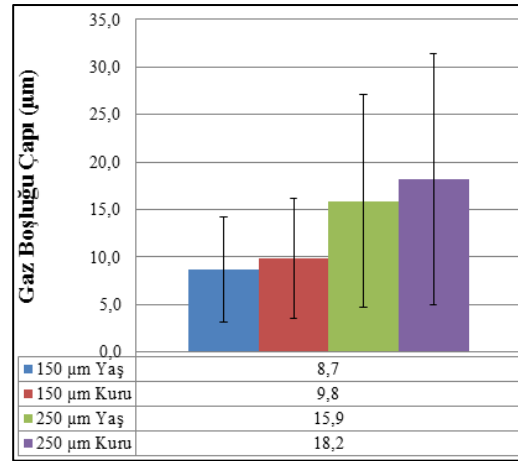
Şekil 6. 4 : Emaye kaplama mikroyapı görüntüleri a) 150 µm yaş b) 150 µm kuru c) 250 µm yaş d) 250 µm kuru.

Emaye kaplamaların ortalama gaz boşluğu oranları Şekil 6.5’de gösterilmiştir.



Şekil 6. 5 : Emaye kaplama ortalama gaz boşluğu oranı.

Emaye kaplamaların ortalama gaz boşluğu çaplarını tespit etmek için her bir numuneden az 5 adet emaye kaplama mikro yapı görüntüleri alınmış ve her bir mikro yapı görüntüsünde 20 adet gaz boşluğu çapı ölçülmüştür. Emaye kaplamaların ortalama gaz boşluğu çapları Şekil 6.6’da gösterilmiştir.



Şekil 6. 6 : Emaye kaplama ortalama gaz boşluğu çapı.

Sonuçlar incelendiğinde, 250 ± 10 µm kalınlığında, kuru yöntemle kaplanan emaye kaplamaların yapısında en yüksek oranda ve en büyük çaplarda gaz boşluğu içeren kaplamalar olduğu tespit edilmiştir.

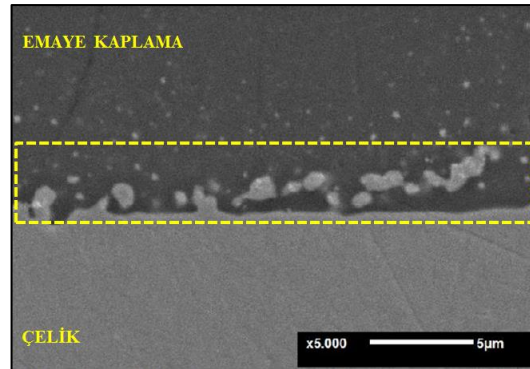
Kaplama kalınlığı eşit olan emaye kaplamalar kendi arasında değerlendirildiğinde, yaş yöntemin kuru yonteme göre daha başarılı olduğu tespit edilmiştir. Çünkü yaş yöntemde (hava destekli spreyleme yöntemi) fritler su ile karıştırılarak emaye çamuru elde edilmiş ve altlık malzeme üzerine kaplanmıştır. Kuru yöntemde (elektrostatik toz spreyleme yöntemi) fritler su ile karıştırılmadan toz halinde altlık malzeme üzerine kaplanmıştır. Kuru yöntemde, fritlerin su ile karıştırılmadan

doğrudan altlık malzemeye uygulanması nedeni ile öz kütlesi daha yüksek emaye kaplamalar elde edilmiştir. Kuru yöntemde, emaye kaplamada hidrojen gazı çıkışı daha düşük olması nedeniyle emaye kaplama yapısında daha yüksek oranda ve daha büyük çaplarda gaz boşluğu hapsolmuştur..

Kaplama kalınlığı 250 ± 10 μm olan numunelerde, 150 ± 10 μm kalınlığındaki numunelere kıyasla daha yoğun oranda gaz boşluğu tespit edilmiştir. Çünkü pişirme işleminden sonra soğuma evresinde çeliğin hidrojen çözünürlüğünün düşmesiyle ortaya çıkan ve emaye kaplama yapısında gaz boşluğuna neden olan hidrojen gazı, emaye kaplama kalınlığı arttıkça, daha kalın bir emaye tabakasını aşmak zorunda kalmaktadır. Bu nedenle, emaye kaplama kalınlığı arttıkça daha yüksek oranda hidrojen gazı emaye kaplamayı terk edemeyerek kaplama yapısında gaz boşluğuna neden olmaktadır.

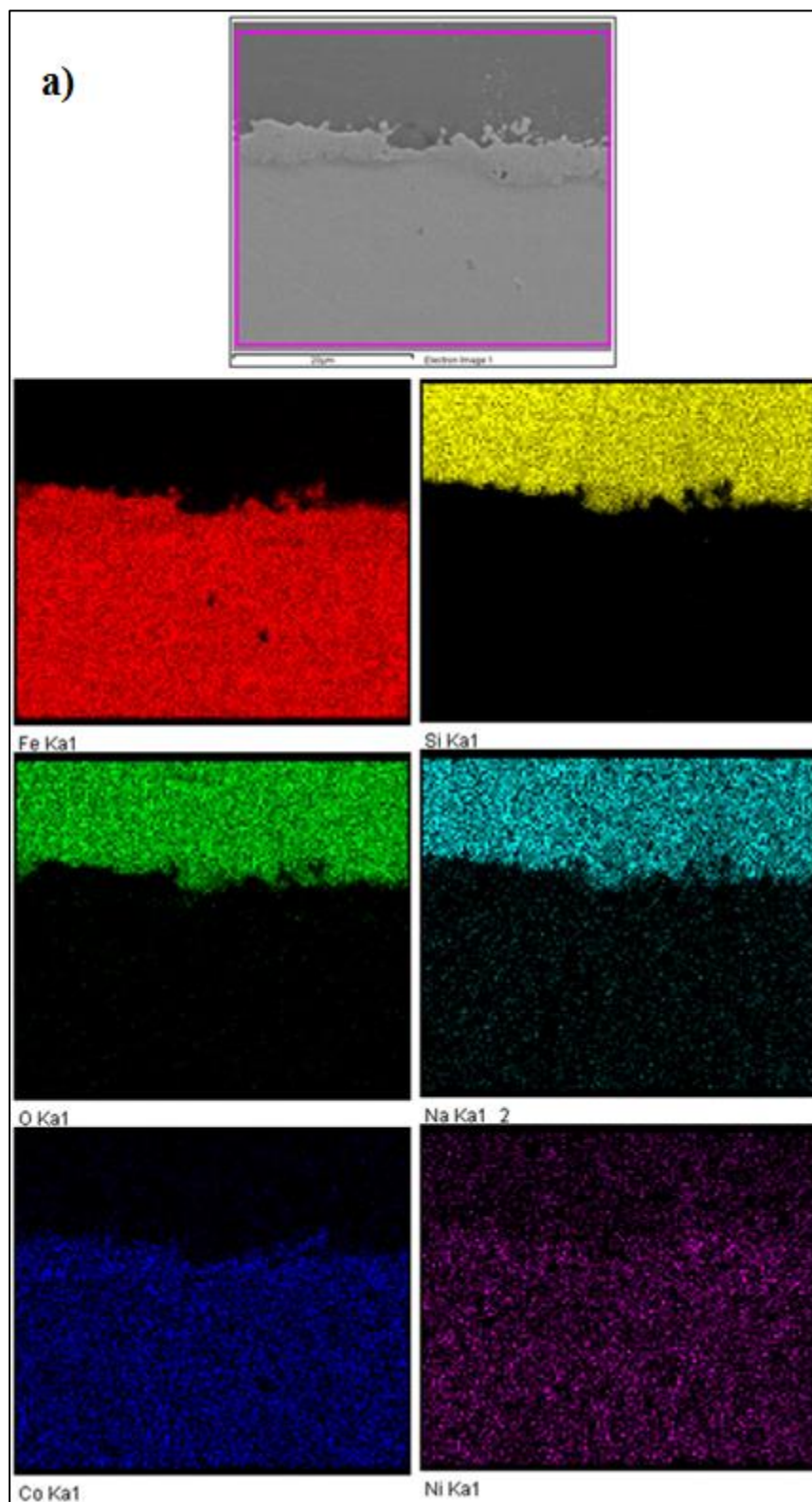
6.2.4 Taramalı elektron mikroskop (SEM) inceleme sonuçları

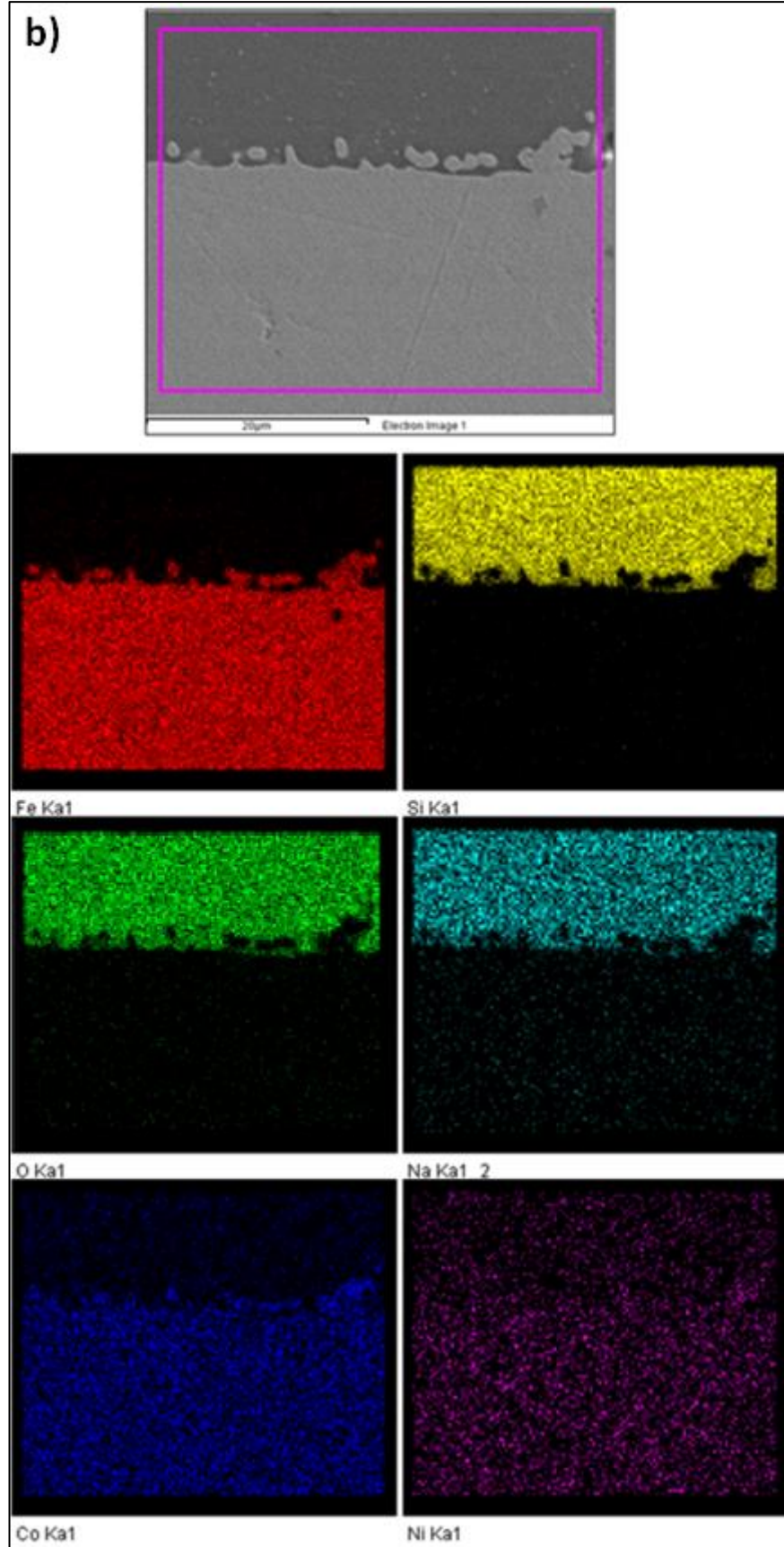
Şekil 6.7’de verildiği üzere çelik/emaye arayüzeyinin SEM ile incelemelerinde çizgilerle belirtilen bölge üzerinde çalışılmıştır. Bu bölgede çapa veya ada şeklinde gözüken yapılar bulunmaktadır. Bu yapılar Bölüm 3.7’de anlatıldığı gibi genellikle demir-nikel (Fe-Ni), demir-kobalt (Fe-Co) veya demir-nikel-kobalt (Fe-Ni-Co) metalik yapılarından oluşmaktadır.



Şekil 6. 7 : Emaye kaplama SEM görüntüsü.

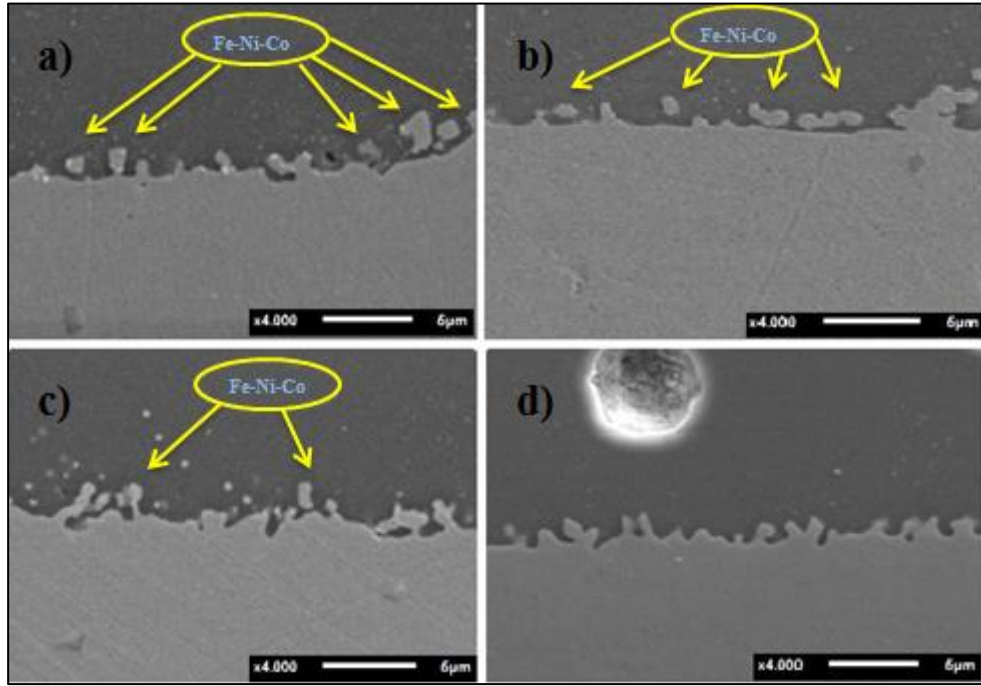
Arayüzeyde oluşan bu bölgelerin net şekilde ayırt edilerek anlaşılması için EDS cihazı kullanılarak çelik/emaye ara yüzeyinin elementel haritalandırması yapılmıştır. Yaş ve kuru yöntem ile kaplanan numunelerin analiz sonuçları Şekil 6.8’de gösterilmiştir. Analiz sonuçları incelendiğinde, hem yaş hem de kuru yöntem ile kaplanan emaye kaplamaların arayüzeyinde demir-nikel-kobalt (Fe-Ni-Co) elementleri yoğun bir şekilde görülmüştür.





Şekil 6. 8 : Çelik/emaye ara yüzeyi analiz sonucu a) yaş yöntem b) kuru yöntem.

Emaye kaplamaların çelik/emaye arayüzeyi SEM görüntüleri Şekil 6.9'da gösterilmiştir.

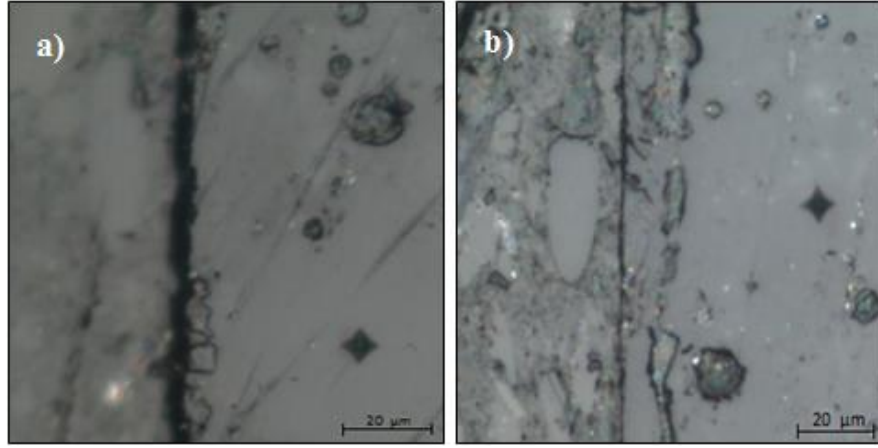


Şekil 6. 9 : Çelik/emaye ara yüzeyi SEM görüntüleri a) 150 μm yaş b) 150 μm kuru c) 250 μm yaş d) 250 μm kuru.

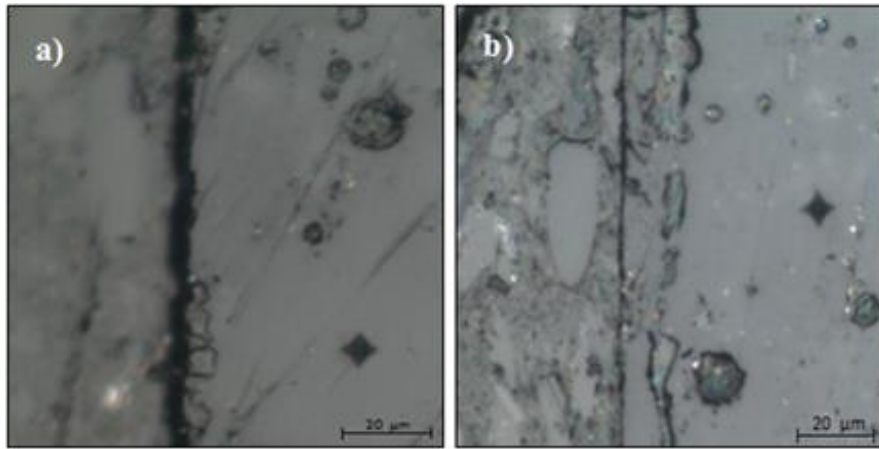
SEM görüntüleri incelendiğinde, arayüzeyde en yoğun demir-nikel-kobalt (Fe-Ni-Co) metalik yapıları oluşumu, 150 ± 10 μm kalınlığında yaş yöntem ile kaplanan emaye kaplamalarda görülmüştür. 250 ± 10 μm kalınlığında kuru yöntem ile kaplanan emaye kaplamalarda, oldukça düşük oranda bu metalik yapılara rastlanmıştır. Ayrıca kaplama kalınlığı arttıkça arayüzeyde daha düşük oranda metalik yapıların oluştuğu gözlemlenmiştir. Bu yapıların yüksek miktarda oluşması, Bölüm 3.7'de anlatıldığı gibi emayenin yapışma mukavemetini arttırmaktadır.

6.2.5 Sertlik testi sonuçları

Emaye kaplamalar, yapısında gaz boşlukları içermesi nedeniyle kaplama yüzeyinden doğru bir şekilde sertlik değerleri alınamamaktadır. Bu nedenle, kaplamaların kesit yüzeyinden gaz boşluklarına denk gelmeyecek şekilde sertlik ölçümleri yapılmıştır. Vickers sertlik izlerinin köşelerinde, çatlak başlangıcı olmamasına dikkat edilmiştir. Kaplamada oluşan sertlik izleri Şekil 6.10 ve 6.11'de gösterilmiştir.

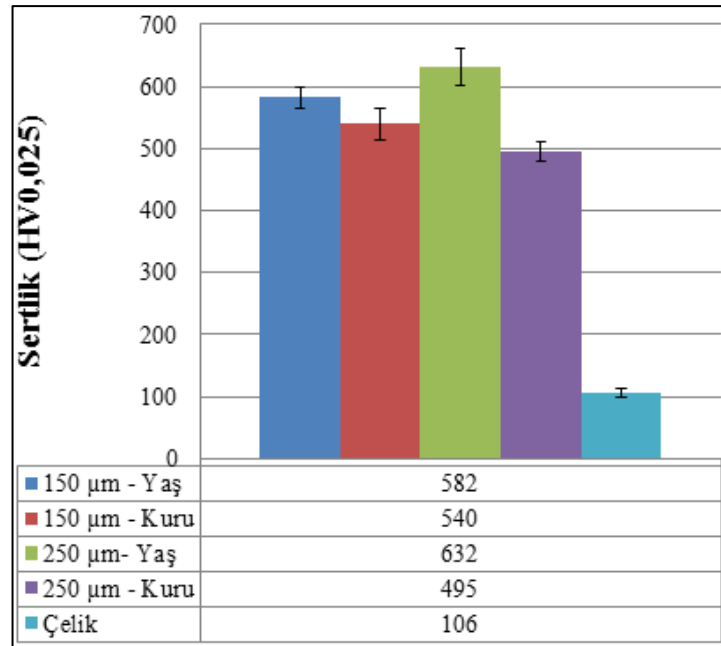


Şekil 6. 10 : Vickers sertlik izleri a) 150 µm yaş b) 150 kuru.



Şekil 6. 11 : Vickers sertlik izleri a) 250 µm yaş b) 250 kuru.

Emaye kaplamaların ortalama sertlik değeri Şekil 6.12’de gösterilmiştir.



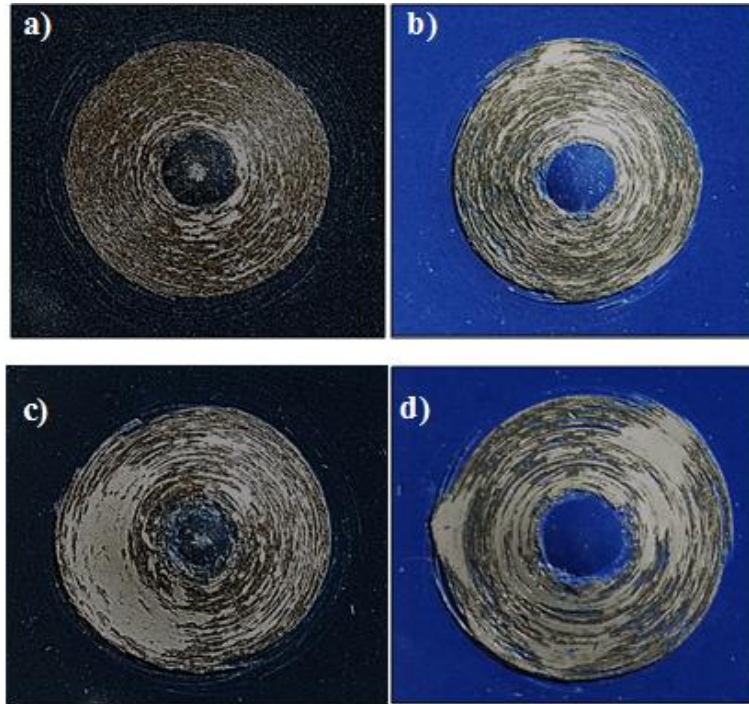
Şekil 6. 12 : Emaye kaplamaların ortalama sertlik değeri.

Bu çalışma sonucunda, emaye kaplama kalınlığı ve yönteminin, emaye kaplama sertliğine önemli bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir. Ayrıca emaye kaplamanın, çelik yüzey sertliğini, yaklaşık 5 kat arttırdığı tespit edilmiştir.

6.2.6 Yapışma testleri sonuçları

6.2.6.1 Darbe testi

Darbe testi sonrasında, kaplama yüzeyinde oluşan dairesel izler Şekil 6.13’de gösterilmiştir.



Şekil 6. 13 : Darbe testi sonrasında kaplama yüzeyinde oluşan dairesel izler a) 150 µm yaş b) 150 µm kuru c) 250 µm yaş d) 250 µm kuru.

Emaye kaplamanın yüzeyinde oluşan dairesel izler, Bölüm 3.7’de belirtilen referans fotoğraflarla kıyaslanarak, yine aynı bölümde detayları bulunan yapışma mukavemeti seviyeleri tespit edilmiştir. Emaye kaplama yapışma mukavemeti seviyeleri Çizelge 6.2’de verilmiştir.

Çizelge 6. 2 : Emaye kaplama darbe testi ölçüm sonuçları.

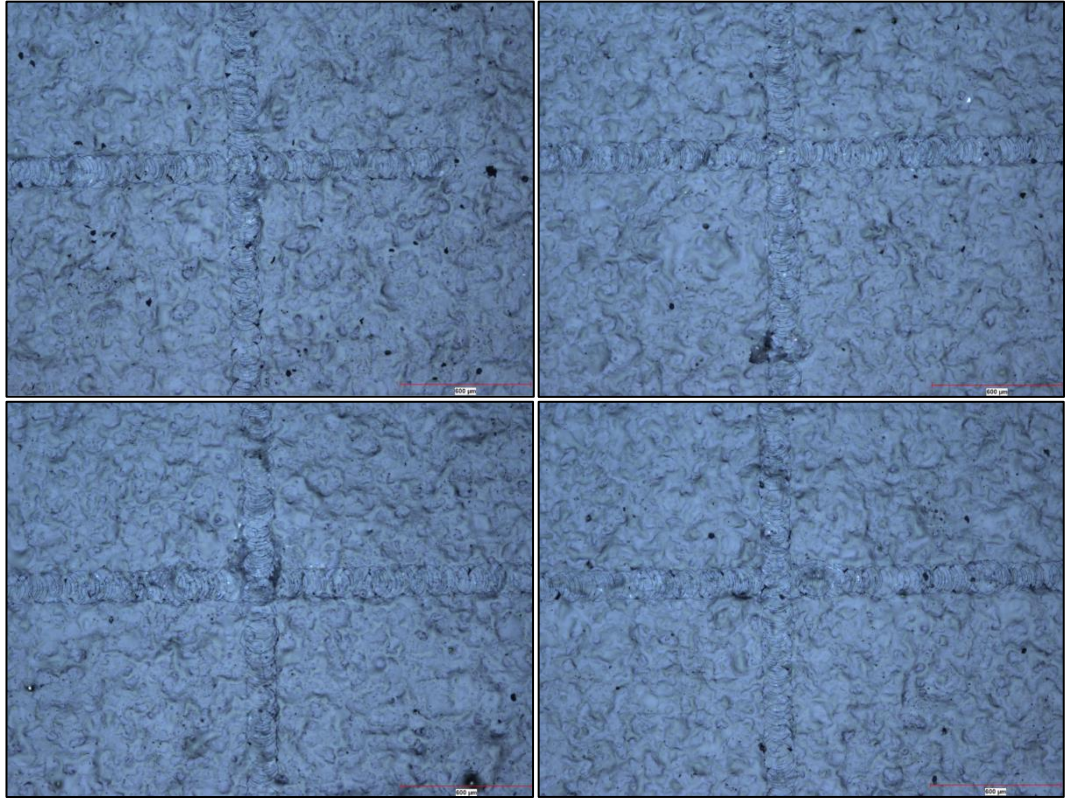
Numune Adı	150 µm-Yaş	150 µm- Kuru	250 µm- Yaş	250 µm -Kuru
1. Test	Seviye-1	Seviye-2	Seviye-3	Seviye-3
2. Test	Seviye-1	Seviye-2	Seviye-3	Seviye-3

Test sonuçları incelendiğinde, en büyük hasarı 250 ± 10 μm kalınlığında kuru yöntemle ve 250 ± 10 μm kalınlığında yaş yöntemle kaplanan numunelerin aldığı tespit edilmiştir. Bu numunelerde, kaplamanın yarıya yakını kalkarak koptuğu görülmektedir. İkinci en büyük hasarı, 150 ± 10 μm kalınlığında kuru yöntemle kaplanan numuneler almıştır. Bu numunelerde, kaplamanın ufak bir bölümünün kalkarak koptuğu görülmektedir. En başarılı kaplama, 150 ± 10 μm kalınlığında yaş yöntemle kaplanan numunelerdir. Bu numunelerde, kaplamanın hemen hemen hiçbir yerinde kalkma ve kopma görülmemiştir.

6.2.6.2 Çizik testi

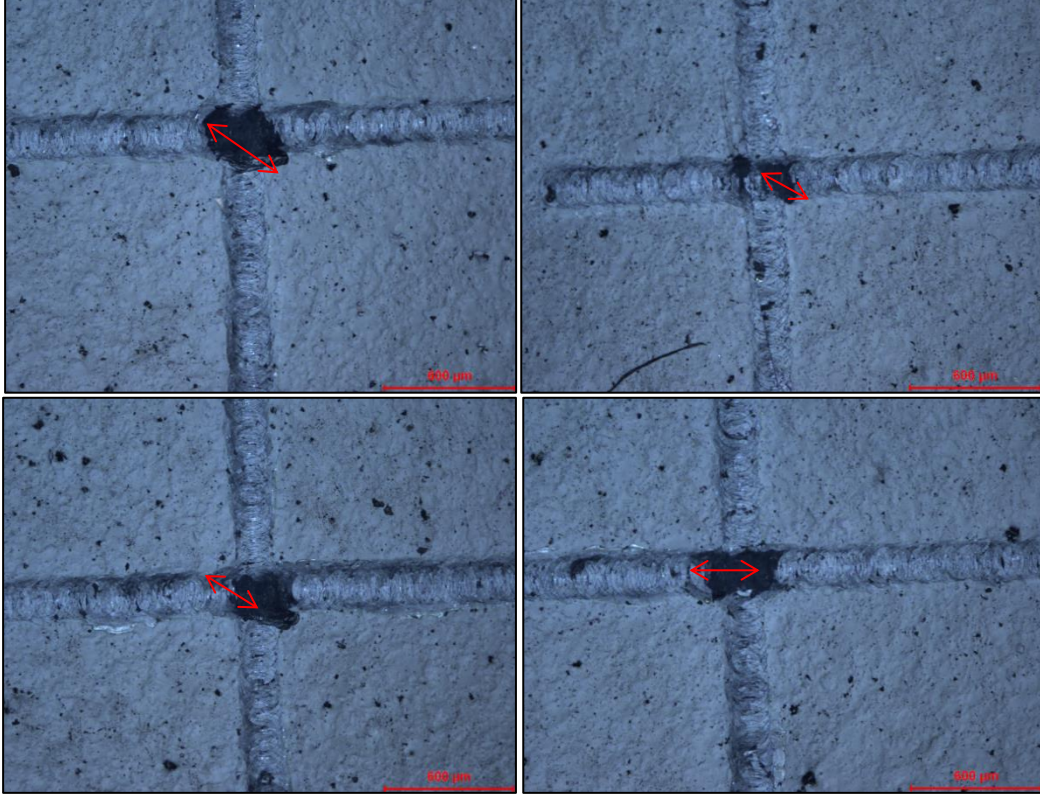
Darbe testi, emaye kaplama yapışma mukavemetinin karşılaştırılmalı bir şekilde tespit edilebildiği endüstriyel bir testtir. Darbe testine, yaklaşımsal bir değer bulmak için bilimsel bir test olan çizik (scratch) testi yapılmıştır.

Numune yüzeylerinde mesh yöntemiyle oluşturulan kare şeklindeki izlerin köşe noktaları optik mikroskop ile incelenerek görüntülenmiştir. 150 ± 10 μm kalınlığında yaş yöntemle kaplanan emaye kaplamaların inceleme sonuçları Şekil 6.14'de gösterilmiştir.



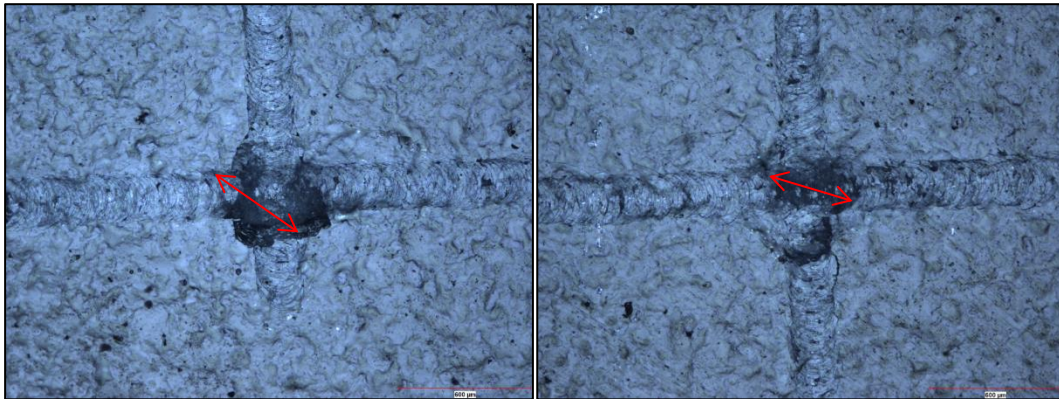
Şekil 6. 14 : 150 ± 10 μm -yaş çizik testi sonrası görüntüleri.

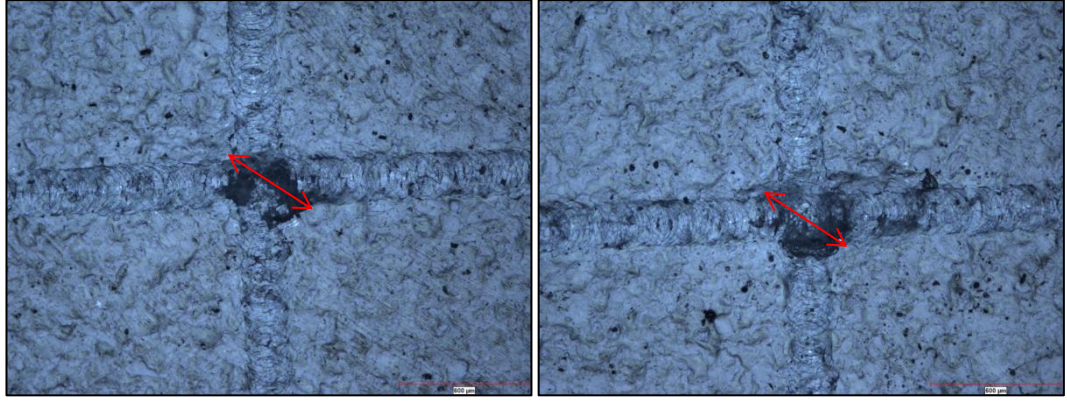
150±10 µm kalınlığında, kuru yöntemle kaplanan emaye kaplamaların inceleme sonuçları Şekil 6.15’de gösterilmiştir.



Şekil 6. 15 : 150±10 µm-kuru çizik testi sonrası görüntüleri.

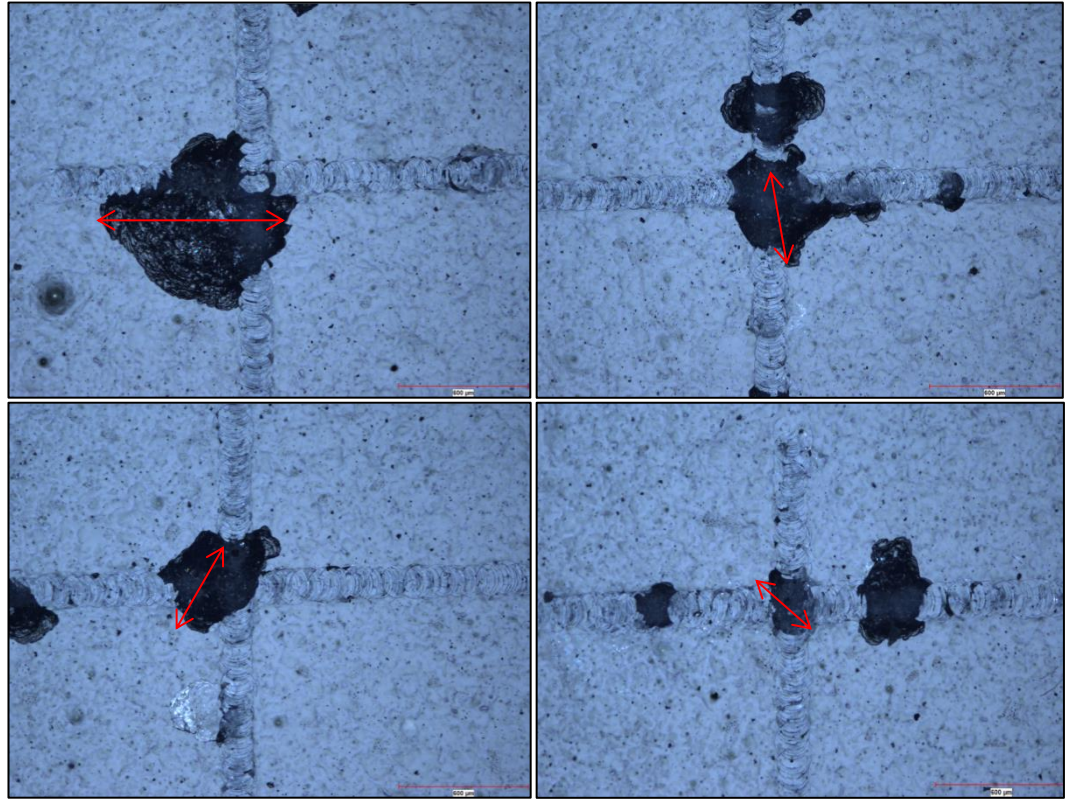
250±10 µm kalınlığında, yaş yöntemle kaplanan emaye kaplamaların inceleme sonuçları Şekil 6.16’da gösterilmiştir.





Şekil 6. 16 : 250±10 µm-yaş çizik testi sonrası görüntüleri.

250±10 µm kalınlığında, kuru yöntemle kaplanan emaye kaplamaların inceleme sonuçları Şekil 6.17’de gösterilmiştir.



Şekil 6. 17 : 250±10 µm-kuru çizik testi sonrası görüntüleri.

Test sonuçları incelendiğinde, 250±10 µm kalınlığında, kuru yöntemle kaplanan emaye kaplamanın en büyük hasarı aldığı tespit edilmiştir. Kaplamadan yaklaşık 500 µm boyutunda parçaların kalkarak koptuğu görülmektedir. 250±10 µm kalınlığında, yaş yöntemle kaplanan emaye kaplamanın ikinci en büyük hasarı aldığı tespit edilmiştir. Bu kaplamadan yaklaşık 300 µm boyutunda parçaların kalkarak koptuğu görülmektedir. Üçüncü en büyük hasarı, 150±10 µm kalınlığında, kuru yöntemle

kaplanan emaye kaplama almıştır. Bu kaplamadan yaklaşık 250 µm boyutunda parçaların kalkarak koptuğu görülmektedir. 150±10 µm kalınlığında yaş yöntemle kaplanan emaye kaplamada herhangi bir hasar tespit edilmemiştir.

Çizik testi sonuçları, mikroyapı ve çelik/emaye ara yüzeyi inceleme sonuçları ile birlikte değerlendirilmiştir. Sonuç olarak yapısında en yüksek oranda gaz boşluğu içeren (% 23,8) ve ara yüzeyde en az demir-nikel-kobalt (Fe-Ni-Co) metalik yapılarına sahip olan 250±10 µm kalınlığında kuru yöntemle kaplanan emaye kaplamanın, çizik testinde en büyük hasarı aldığı tespit edilmiştir. Kaplamadaki gaz boşluğu oranı düşmesi ve çelik/emaye ara yüzeyinde demir-nikel-kobalt (Fe-Ni-Co) metalik yapılarının, artmasıyla birlikte kaplamanın yapışma mukavemetinin arttığı ve böylelikle çizik testinde daha başarılı performans gösterdiği tespit edilmiştir. Açık literatüre göre bu tez kapsamında ilk defa denenmiş çizik testi ile darbe testi sonuçları paralellik göstermektedir.

6.2.7 Termal şok dayanım testi sonuçları

Termal şok dayanım test sonuçları Şekil 6.18’de gösterilmiştir. Test sonunda emaye kaplamalar incelendiğinde, 5 termal döngü sonunda, hiçbir kaplamada, herhangi bir çatlama, kabarma, küçük parçalar halinde kırılarak kopma, balık pulu hatası görülmemiştir. Emaye kaplamaların tamamı, termal şok dayanımı açısından değerlendirildiğinde, başarılı olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 6. 18 : Termal şok dayanım test sonuçları.

6.2.8 Sülfürik asit korozyon dayanım test sonuçları

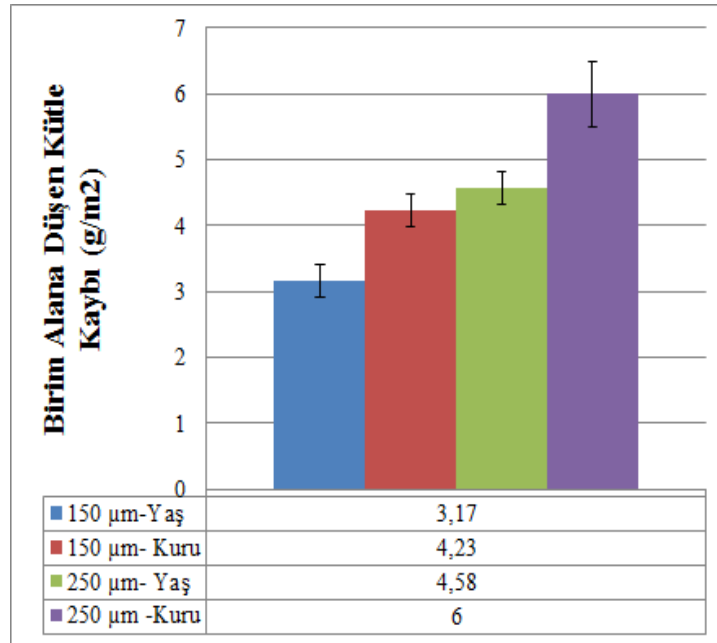
Emaye kaplama sülfürik asit korozyon dayanım test sonuçları Çizelge 6.3’de gösterilmiştir.

Çizelge 6. 3 : Emaye kaplamalarda meydana gelen kütle kaybı.

Numune Adı	Kütle Kaybı (mg)				
	150 µm- Yaş	150 µm- Kuru	250 µm- Yaş	250 µm - Kuru	Çelik (DC06ED)
1. Test	19	23	25	32	22000*
2. Test	17	25	27	36	18000*
Ortalama	18	24	26	34	20000*

* Testler bir saat sonra sistemdeki sızıntıdan dolayı durdurulmuştur.

Bölüm 5.5’de bahsedilen formül kullanılarak sülfürik asit korozyon dayanım testi sonucunda, birim alana düşen kütle kaybı $\Delta\rho A$, g/m² hesaplanmıştır. Sonuçlar Şekil 6.19’de gösterilmiştir.



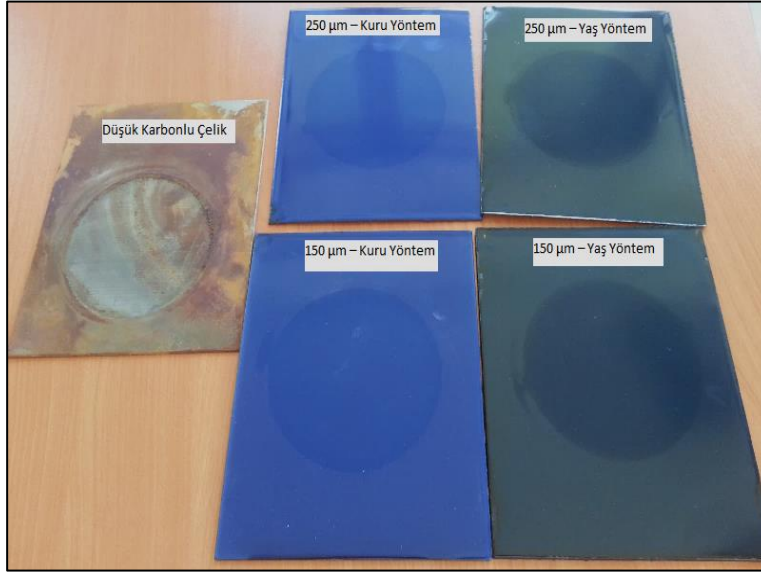
Şekil 6. 19 : Emaye kaplamada test sonucunda birim alana düşen kütle kaybı.

Test sonuçları incelendiğinde, en fazla kütle kaybı, 250±10 µm kalınlığında kuru yöntemle kaplanan emaye kaplamada tespit edilmiştir. En az kütle kaybı, 150±10 µm kalınlığında, yaş yöntemle kaplanan emaye kaplamada ölçülmüştür. Kaplama kalınlığı 250 µm olan numunelerde, 150±10 µm kalınlığındaki numunelere kıyasla daha fazla kütle kaybı görülmüştür. Kaplama kalınlığı eşit olan numuneler, kendi

arasında korozyon dayanımı açısından değerlendirildiğinde, yaş yöntemin kuru yönteme göre daha başarılı olduğu anlaşılmıştır.

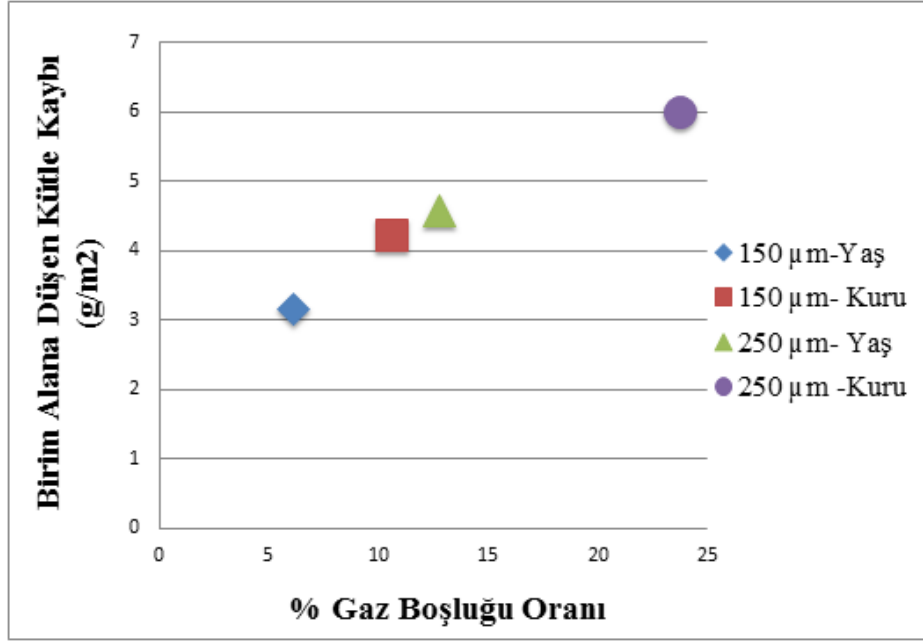
Altlık malzeme olarak kullanılan DC06ED düşük karbonlu çelik numuneler için yapılan sülfürik asit korozyon dayanım testi 1 saat sürmüştür. Çelik numunelerde, sülfürik asit korozyonu çok hızlı bir şekilde kütle kaybına neden olduğu için 1 saat sonunda, test sisteminde sülfürik asit kaçaqları meydana gelmiştir. Bu nedenle, sistem 1 saat sonunda durdurularak numuneler sistemden alınmış ve tartılmıştır. DC06ED düşük karbonlu çeliklerde, sülfürik asit korozyon dayanım testi sonunda meydana gelen kütle kaybının, emaye kaplamalara kıyasla yaklaşık bin kat daha fazla olduğu tespit edilmiştir.

Test sonrası numunelerin görünüşleri Şekil 6.20’de gösterilmiştir.



Şekil 6. 20 : Test sonrası numunelerin görünüşleri.

Test sonuçları, mikro yapı inceleme sonuçları ile birlikte değerlendirildiğinde, yapısında yüksek oranda gaz boşluğu içeren emaye kaplamaların sülfürik asit korozyon dayanımlarının daha düşük olduğu anlaşılmıştır. Şekil 6.21’de emaye kaplamaların yapısındaki gaz boşluğu oranına bağlı olarak, kaplamalarda test sonrasında birim alana düşen kütle kaybı gösterilmiştir.



Şekil 6. 21 : Gaz boşluğu oranına bağlı olarak birim alana düşen kütle kaybı.

7. GENEL SONUÇLAR

İki farklı kaplama kalınlığında ($150\pm10\ \mu\text{m}$ ve $250\pm10\ \mu\text{m}$) ve yaş (hava destekli spreyleme) ve kuru (elektrostatik toz spreyleme) olmak üzere iki farklı kaplama yöntemiyle üretilen emaye kaplamalar üzerine yapılan bu çalışmada elde edilen sonuçlar:

1. Kuru yöntemde, fritler su ile karıştırılmadan toz halinde altlık malzeme üzerine kaplandığı için yaş yöntemine göre öz kütlesi daha yüksek kaplamalar elde edilmiştir. Bu nedenle, kuru yöntemde emaye kaplama yapısında, daha yüksek oranda ve daha büyük çaplarda gaz boşlukları hapsolmaktadır.
2. Emaye kaplamaların yüzey pürüzlülüğünün, çelik yüzeylere göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Emaye kaplamalar, daha pürüzsüz bir yüzeye sahip olması nedeniyle, kaplama üzerine gelen kirler çoğunlukla yapışmamaktadır. Bu nedenle, bu kaplamalar daha zor kirlenmektedir.
3. Çelik/emaye ara yüzeyi incelemeleri sonucunda, yaş yöntemle kaplanan emaye kaplamaların, kuru yöntemle kaplanan kaplamalara kıyasla, ara yüzeyinde daha yüksek oranda demir-nikel-kobalt (Fe-Ni-Co) metalik yapılarına sahip olduğu tespit edilmiştir. Yapısında düşük oranda gaz boşluğu içeren ve ara yüzeyinde daha yüksek oranda bu metalik yapıya sahip olan emaye kaplamaların yapışma mukavemeti testlerinde, daha iyi performans sergilediği tespit edilmiştir.
4. Termal şok dayanım testi sonucunda, emaye kaplamaların hiçbirinde herhangi bir çatlama, kabarma, küçük parçalar halinde kırılarak kopma, balık pulu hatası görülmemiştir. Bu da çelik ile emaye kaplamaların termal genleşme katsayısının uyumlu olduğunu, emayenin değişen gerilmelere uyum sağlayacak kadar elastik olduğunu ve emaye kaplama kalınlıklarının uygun olduğunu göstermektedir.
5. Kaplamadaki gaz boşluğu çapı ve oranı düşmesi ile birlikte emaye kaplamanın sülfürik asit korozyon dayanımının arttığı anlaşılmıştır. Çünkü kaplamadaki gaz boşluğu oranı ve çapı artması ile gaz boşlukları birbiriyle bağlantılı hale gelmektedir. Bunun sonucunda sülfürik asit bu boşluklara

difüze olarak emaye kaplama korozyonunu hızlandırmaktadır. $150\pm10\text{ }\mu\text{m}$ kalınlığında, yaş yöntem ile oluşturulan kaplamanın, en yüksek sülfürik asit korozyon dayanımı gösteren kaplama olduğu tespit edilmiştir.

8. ÖNERİLER

Termik santrallerde döner tip ısıtıcıların soğuk kademesinde karşılaşılan en önemli iki problem, sülfürik asidin bu kademedeki 120° C sıcaklığın altına düşerek ısıtıcı elemanların üzerine yoğunlaşması ile oluşan sülfürik asit korozyonu ve kirlenmeden kaynaklı temizlemede karşılaşılan sorunlardır. Bu problemler, ısı değiştirici plakalara devamlı olarak hasar vermekte ve parça ömrünü aşırı derecede kısaltmaktadır.

Isı değiştirici plakaların emaye kaplanmasıyla, bu plakaların sülfürik asit korozyon dayanımını binlerce kat arttırmak mümkündür. Ayrıca emaye kaplama ile ısı değiştirici plakaların yüzeyi daha pürüzsüz ve kaygan hale gelerek zor kirlenme özelliği kazanmaktadır. Bu nedenlerden dolayı, bu plakaların emaye kaplanması, parça ömrünün artırılması ve böylece termik santraldeki maliyetlerin düşürülmesi açısından çok büyük önem taşımaktadır.

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, termik santrallerin döner tip hava ısıtıcılarında kullanılan ısı değiştirici plakaların, emaye kaplama optimizasyonu üzerine çalışmalar yapılmıştır. Sülfürik asit korozyon dayanımı ve yapışma mukavemeti test sonuçları incelendiğinde, yaş yöntemin, kuru yöntemle göre daha başarılı olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca hem yaş hem de kuru yöntem için optimum emaye kaplama kalınlığının, 150±10 µm olduğu tespit edilmiştir.

Bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlar ile birlikte maliyetlerde göz önüne alındığında, ısı değiştirici plakaların, 150 µm kalınlığında ve yaş yöntemle (hava destekli spreyleme yöntemi) emaye kaplanması önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Smaltiflex** ., The use of the enamelled steel on rotary air preheaters and gas-gas heaters: advantages and profitability, Italy.
- [2] **Chelli, A., Poletti, R., Pignatti, L., Bruscoli, F., Pasqualetti, G., Bruni, F., Zucchelli, A., Rosetti, L., Lotti, F., Minak., Dal Re, V., Curioni, S.,** (2008). Composite enameled steel elements for air preheaters and gas-gas heaters: an integrated approach from sheet forming and enameling to basket assembly, 21. *International Enamellers Congress*, Shanghai, China, May 18-22.
- [3] **Storm, S., Guffre, J., Zucchelli, A.,** (2011). Advancements with regenerative airheater design, performance and reliability, *POWER-GEN Europe*, Milan, Italy, June 7-9.
- [4] **Url-1** <<http://www.bdheat.com/bd/rotaryap/rotaryap.html>>, alındığı tarih: 05.10.2014.
- [5] **Url-2** <<http://www.airpreheatergmbh.com/services-aftermarket/heating-elements>>, alındığı tarih: 26.10.2014
- [6] **Url-3** <http://en.citizendium.org/wiki/Air_preheater>, alındığı tarih: 18.10.2014
- [7] **TS EN 1900** (2002). Gıda maddeleriyle temas eden malzemeler-Metalik olmayan sofra takımı-Terimler ve tarifleri, *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara.
- [8] **Andrews, A. I.,** (1961). Porcelain Enamels: The preparation, application, and properties of enamels, University of Illinois, Illinois.
- [9] **Arcelor Mittal.,** Steel for enameling and enameled steel user manual, Luxembourg .
- [10] **Faust, W. D.,** (1994). Enamels, Porcelain or Vitreous, *Encyclopedia of chemical technology 4th ed. Vol. 9. Edited by Kirk-Othemer, John Wiley&Sons*, New York.
- [11] **Hossain, A., Ahmed, A. N., Khan, A. A.,** (2014). Vitreous enamel coating on mild steel substrate: characterization and evaluation, *International Journal of Scientific&Engineering Research*, Volume 5, Issue 2, February.
- [12] **Wang, D.,** (2008). Effect of crystallization on the property of hard enamel coating on steel substrate, China.
- [13] **Roether, J. A., Boccaccini, A. R.,** (1998). Dispersion-reinforced glass and glass-ceramic matrix composites, *Handbook of Ceramic Composites* London.
- [14] **Carter, C.B., Norton, M. G.,** (2013). Ceramic Materials: Science Engineering , 2nd edition, pp. 616-636.

- [15] **Evcimen, N.**, (2007). Emaye üretiminde kaplama ve özelliklerin araştırılması, *Yüksek lisans tezi*, Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye.
- [16] **Technical Bulletin TB-25.**, (2003). Vitreous enamelling.
- [17] **Sezer, A. S.**, (2009). Emaye kaplama uygulamaları için gerekli sac özellikleri ve sacdan kaynaklanan emaye hataları tespiti, *Yüksek lisans tezi*, Fen Bilimleri Enstitüsü Makina Mühendisliği, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye.
- [18] **Puchova, D.**, The vitreous enamel coatings and his use in the mechanical engineering, Technical University Ostrava, Czech Republic.
- [19] **Zucchelli, A., Dignatici, M., Montorsi, M., Carlotti, R., Siligardi, C.**, (2012). Characterization of vitreous enamel- steel interface by using hot stage ESEM and nano-indentation techniques, Bologna, Italy.
- [20] **Baldwin, C., Feldman, S.**, (2007). Surface tension and fusion properties of porcelain enamels, *Proceedings of the Porcelain Enamel Institute Technical Forum*, Vol.69, pp. 1-10.
- [21] **Dietzel, A. H.**, (1981). Emailierung wissenschaftliche Grundlagen und Grundzüge der Technologie, Springer- Verlag, Berlin, Newyork.
- [22] **Moore, D. G., Pitts, J. W., Richmond, J. C., Harrison, W. N.**, (1954). The galvanic corrosion theory for adherence of porcelain enamel ground coats to steel, *Volume 37, Issue-1*, pp. 1-6.
- [23] **Ay, A.**, Soğuk emaye tekniği.
- [24] **Aronica, A., Capliez, C., Laplace, V., Sarrazy, K.**, Enamelling of functionalized steel surfaces, Saint-Dizier, France.
- [25] **TS EN 10209** (2013). Soğuk haddelenmiş düşük karbonlu yassı çelik mamuller-Camsı emaye için-Teknik teslim şartları, *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara.
- [26] **Faust, W. D.**, (1997). Stress and strain in enamel-steel composites: A practical viewpoint, *Proceedings of the Porcelain Enamel Institute Technical Forum*, Vol.59, pp. 101-111, Cleveland, USA.
- [27] **Poletti, R., Zucchelli, A., Chelli, A.**, (2006). Experimental investigation on corrosion resistance of porcelain enamel composite coating for regenerative air heaters parts, Bologna, Italy.
- [28] **ISO 28706** (2008). Vitreous and porcelain enamels -Determination of resistance to chemical corrosion- Part 1: Determination of resistance to chemical corrosion by acids at room temperature.
- [29] **Dursun, A. Y., Kayali, E. S.**, (2007). Soğuk haddelenmiş IF çeliklerinde anizotropi katsayısının (r) geliştirilmesi, *İTÜ Dergisi Cilt.6 Sayı.1*, pp. 47-52, Türkiye.
- [30] **Url-4** < http://www.steel.org/Autosteel_org/Web%20Root/Research/AHSS%20Data%20Utilization/IF.aspx >, alındığı tarih: 04.09.2014.
- [31] **TS EN 10027-1** (2007). Çeliklerin kısa gösteriliş sistemleri - Bölüm 1: Çelik adları, *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara.

- [32] **Url-5** <<http://www.tatasteelurope.com/en/products-and-services/flat/cold-rolled/enamelling/steel-for-enamelling>>, alındığı tarih: 03.09.2014.
- [33] **Ünlükal, F. F.**, (2006). Çelik ve dökme demirlerin emayelenmesi, *Yüksek lisans tezi*, Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji Mühendisliği, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye.
- [34] **Ambu, R., Zucchelli, A., Minak, G.**, (2010). Residual stress evaluation in vitreous enameled steel sheets by digital images analysis of microstructures, Italy.
- [35] **Url-6** <http://en.wikipedia.org/wiki/Industrial_porcelain_enamel>, alındığı tarih: 01.09.2014.
- [36] **Faust, W. D.**, Porcelain (Vitreous) enamels and industrial enamelling processes, Ohia, USA.
- [37] **Joseph, W.**, (2008). Two coat one fire alternatives, *Proceedings of the 42nd Porcelain Enamel Institute Technical Forum, Vol.2, pp. 249-256.*
- [38] **Fu, D.**, (1995). Processing of porcelain enamel glass powders for electrostatic spraying, USA.

EKLER

EK A: Çelik Yüzey Pürüzlülük Testi Sonuçları

EK B: Çelik Sertlik Testi Sonuçları

EK C: Emaye Kaplama Optik Mikroskop Çalışmaları

EK D: Emaye Kaplama Sertlik Testi Sonuçları

EK A

Çizelge A. 1 : Altlık malzeme yüzey pürüzlülüğü ölçüm sonuçları.

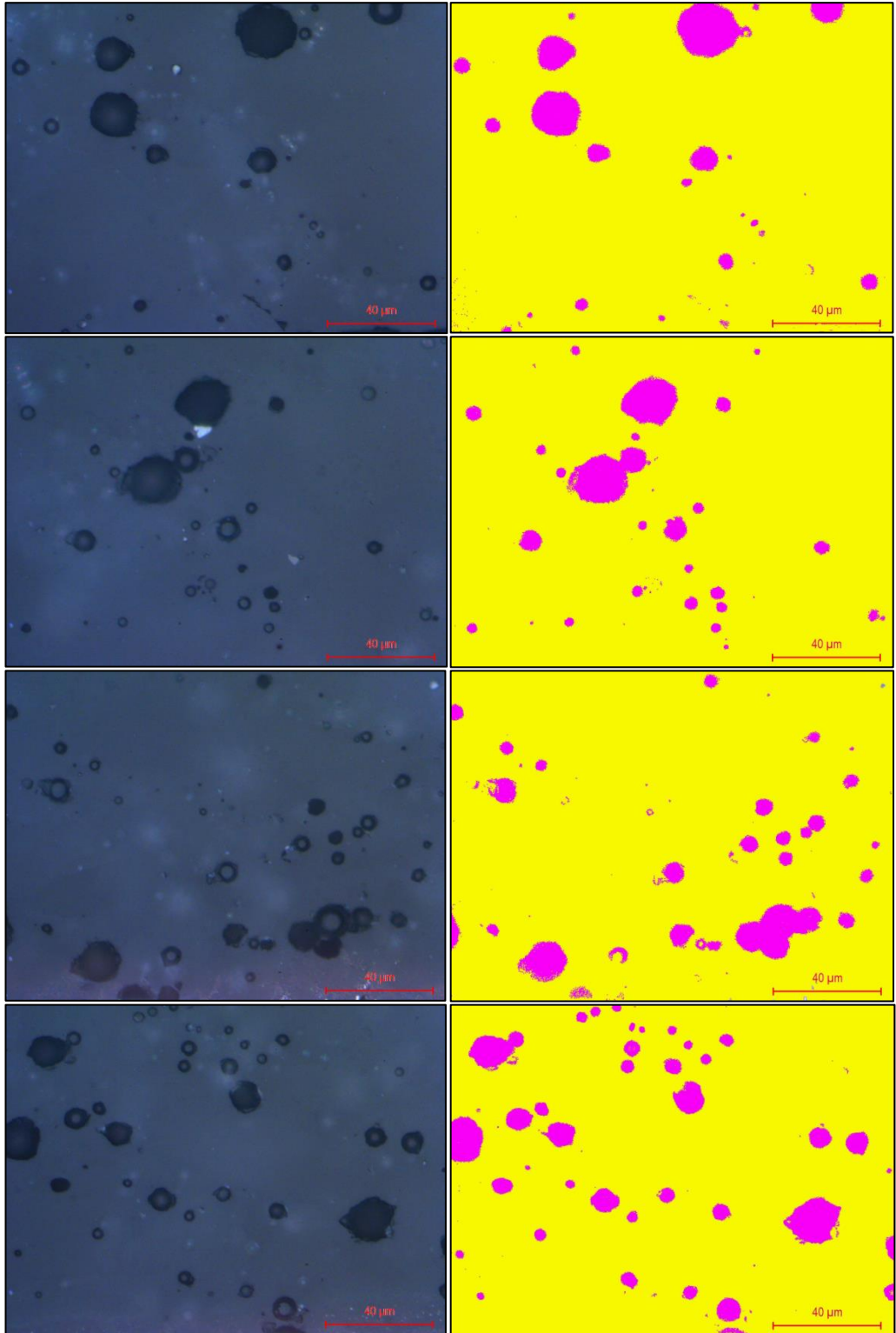
Ölçüm No	Ra (μm)
1. Ölçüm	0,97
2. Ölçüm	1,03
3. Ölçüm	1,01
4. Ölçüm	0,84
Ortalama	0,96

EK B

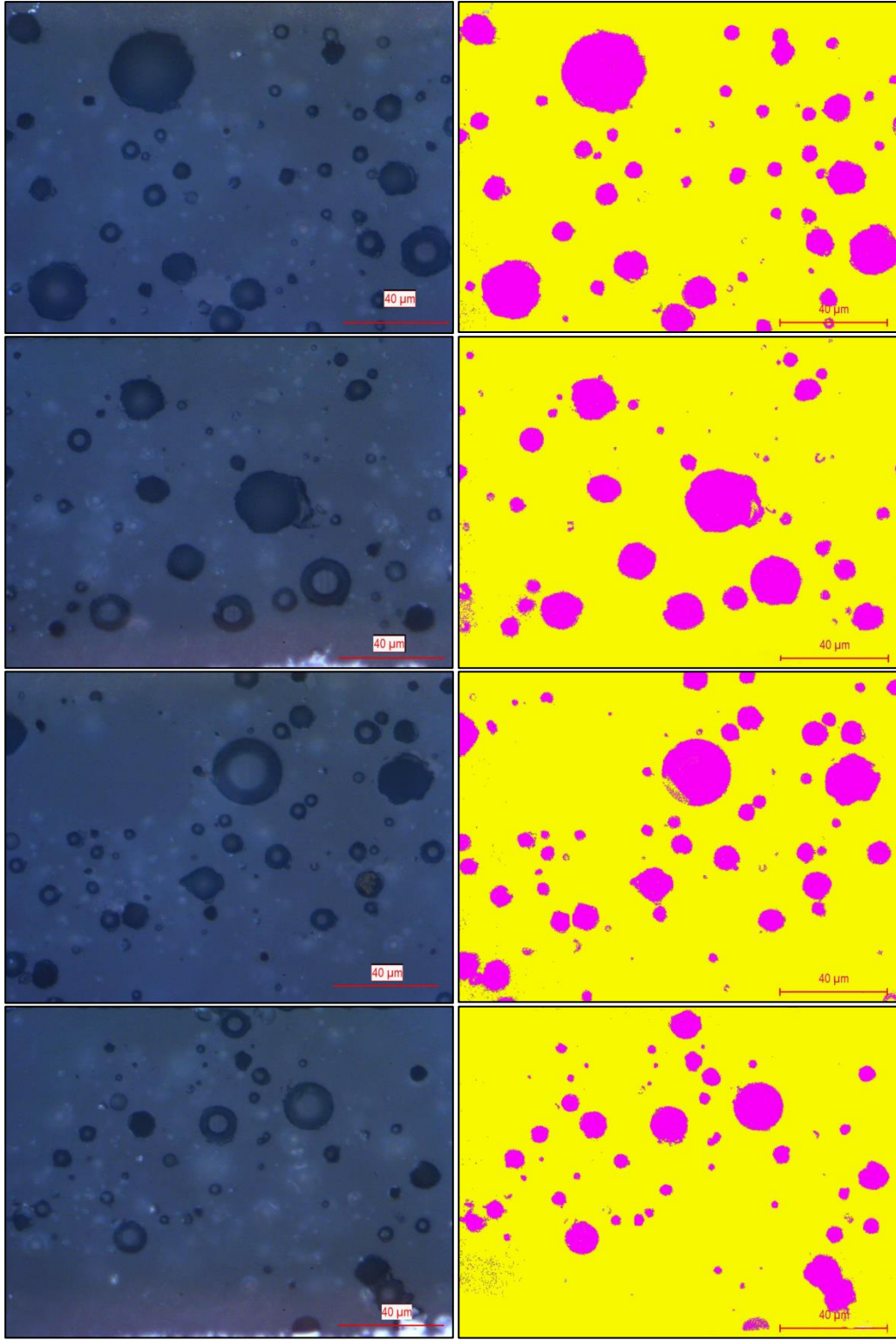
Çizelge B. 1 : Altlık malzeme sertlik ölçüm sonuçları.

Ölçüm No	Sertlik Değeri (Vickers)
1. Ölçüm	101
2. Ölçüm	105
3. Ölçüm	104
4. Ölçüm	102
5. Ölçüm	116
Ortalama	105

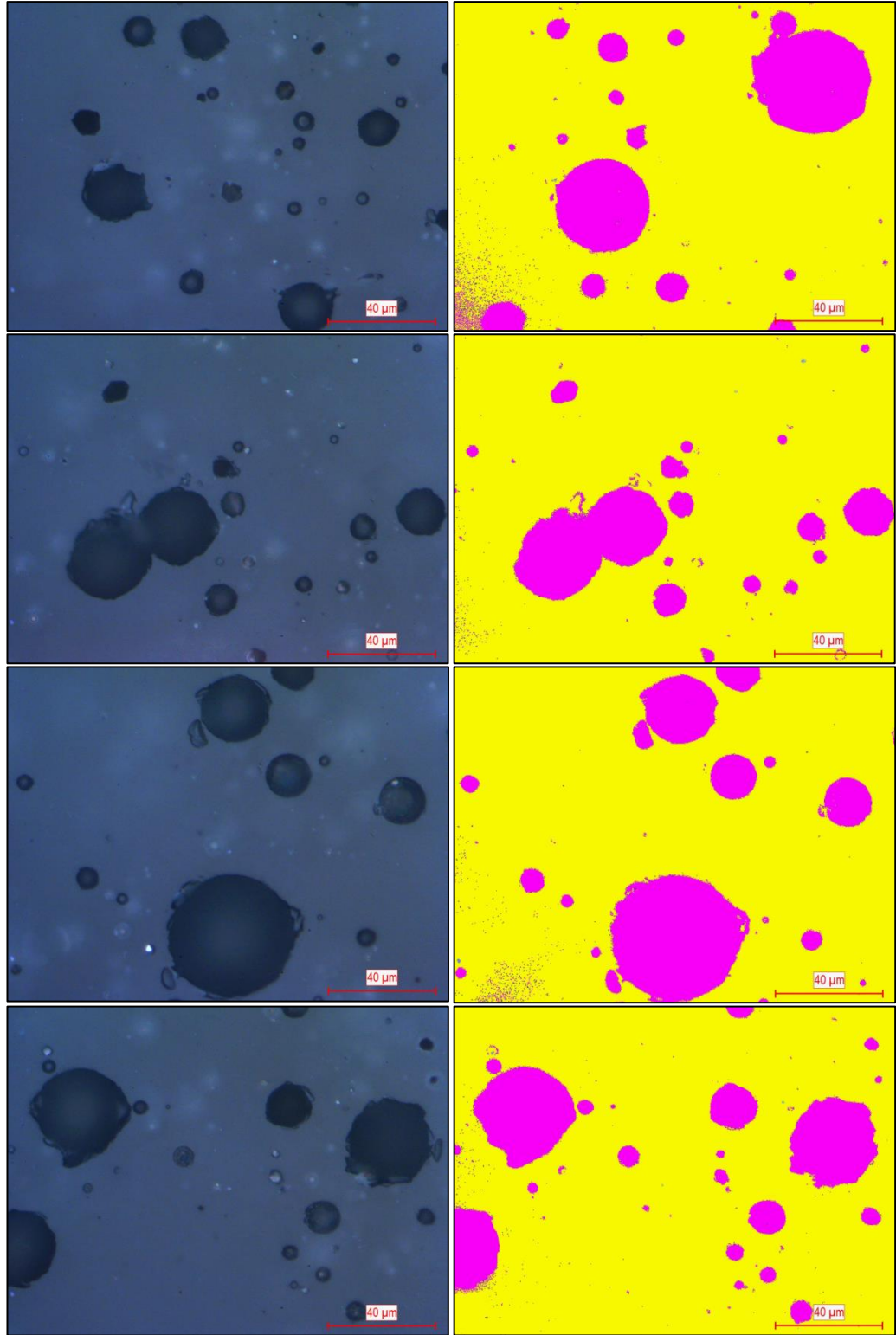
EK C



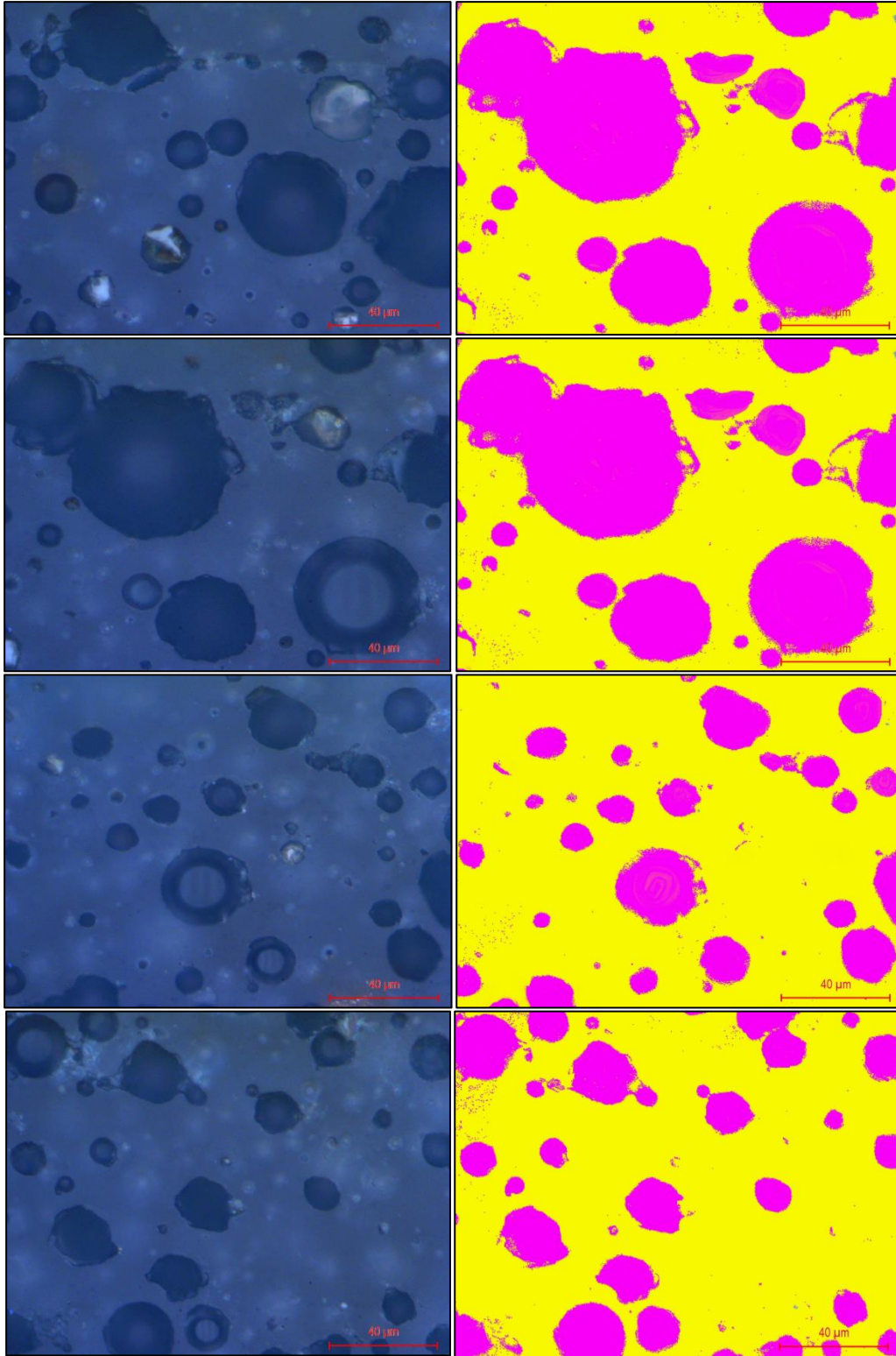
Şekil C. 1 : 150 µm yaş numune gaz boşluğu oranı ölçümleri.



Şekil C. 2 : 150 µm kuru numune gaz boşluğu oranı ölçümleri.



Şekil C. 3 : 250 µm yaş numune gaz boşluğu oranı ölçümleri.



Şekil C. 4 : 250 µm kuru numune gaz boşluğu oranı ölçümleri.

Çizelge C. 1: Emaye kaplama gaz boşluğu oranı ölçüm sonuçları.

Görüntü Numarası	Gaz Boşluğu Oranı (%)			
	150µm-Yaş	150µm- Kuru	250 µm- Yaş	250 µm -Kuru (%)
1. Görüntü	5,8	10,7	15,2	27,5
2. Görüntü	4,3	7,1	11,1	34,2
3. Görüntü	5,2	11,2	15,9	15,5
4. Görüntü	6,8	13,6	15,3	19,7
5. Görüntü	8,4	8,7	10,1	20,9

EK D

Çizelge D. 1 : Emaye kaplama sertlik ölçüm sonuçları.

	Sertlik Değeri (Vickers)			
Ölçüm No	150 µm- Kuru	150 µm- Yaş	250 µm- Kuru	250 µm- Yaş
1. Ölçüm	554,3	557,4	473,5	685,3
2. Ölçüm	518	574,3	490,2	616,7
3. Ölçüm	508,3	596,6	496,3	613,9
4. Ölçüm	567,9	580,1	503,6	613,2
5. Ölçüm	552,4	601,4	513,7	630,5

ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : Erdem Güngör

Doğum Yeri ve Tarihi : Kadıköy, 01.01.1989

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2012, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü
- **Yükseklisans** : 2015 (Halen devam ediyor), İstanbul Teknik Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

MESLEKİ DENEYİM

Nisan 2013 tarihinden beri TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü'nde araştırmacı olarak çalışmaktadır.