



Derleme/Review Paper

Emayenin Dünü ve Bugünü

Bekir KARASU, İbrahim SAÇKAN, Mehmet Can TAPLI

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Türkiye
bkarasu@eskisehir.edu.tr

Received/Geliş: 17.12.2019

Accepted/Kabul: 21.02.2020

Öz: Emaye, kaplandığı altlıklara pürüzsüz, çizilmeye ve aşınmaya karşı dayanıklı, hijyenik, sağlıklı, kolay temizlenebilir, zehirsiz, bakteri oluşumuna mücadele etmeyen, dekoratif ve estetik, ısıya dayanıklı, yüksek kimyasal dayanımlı, zamanla renk değişimine uğramayan ve organik boyalar gibi zamanla özelliğini kaybetmeyen bir yüzey sunar. Emaye, ev eşya ve gereçlerinde, gıda, madencilik ve makine sanayinde, el sanatlarında, güneş kolektörlerinde, termik santrallerin türbin kanatlarında, kimyasal kazanlarda, sağlık gereci ürünlerde, bina cephe kaplamalarında, yazı tahtalarında, yol ve duvar (reklam) panolarında yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. Bu derleme makalesinde geçmişten günümüze emaye ve emayeli ürünlerin zaman yolculuğuna yer verilmekte olup, tarihçesinden başlayarak yaşanan gelişimleri, üretim yöntemleri, kullanım alanları ve farklı uygulamalara ait örnekleri sunulmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Emaye; tarihçe; özellik; uygulama; gelişim

Enamel from Past to Present Time

Abstrakt: Enamel gives to suitable substrates the advantages of being smooth, scratch resistant, strengthful, hygienic, easily cleanable, anti-bacterial, non-toxic, decorative, aesthetical, heat resistant, chemically durable, colourful surfaces. Thanks to these desired properties enamelled products are widely used in home utensils, food, mining and machinery industries, craftworks, solar collectors, thermal power plants' turbine wings, chemical containers, sanitary wares, exterior surface coats, writing boards etc. In this review paper the journey of enamels and enamelled products from past to present time will be given. Their historical backgrounds and technological developments, production, processes and applications will also be mentioned.

Keywords: Enamel; history; property; application; development

1. Giriş

Emaye, Fransızca kökenli bir kelime olup ergiyen veya akan cam anlamına gelmektedir. Uygun inorganik hammaddelerden oluşturulan bir karışımın metalik yüzeylere uygulanıp ergime sıcaklığında fırınlanmasıyla elde edilen, camsı görünüme sahip bir katmandır. Genellikle silikaya; kurşun oksit, razorit, susuz boraks, soda, potasyum hidroksit ve renklendirici metal oksitlerin eklenmesiyle oluşturulur. Emayelerin viskozitesini (ağdalığını) ve olgunlaşma sıcaklığını düşüren bor oksit, başlangıç reçetelerinde % 20'ye kadar bulunabilmektedir. Emayenin asıl hammaddesi kimyasal bileşimi her üretici firmaya göre değişebilen firittir. Birerim (homojen) hazırlanan karışım bir döner fırında yaklaşık 1300 °C'de ergitilir. Daha sonra eriyik su dolu bir havuza akıtılarak (dökülerek) veya birbirine ters yönde dönen, su soğutmalı iki silindir arasından geçirilip çok küçük parçalara ayrılarak firit elde edilir. Dökme demir, alüminyum, paslanmaz çelik ve bakır gibi metal yüzeylerinin dış etkilere karşı korunması ve yüzeye dekoratif bir görünümün kazandırılması amacıyla emaye, metal yüzeyleri kimyasal olarak kaplar. Saf nikel ve pirinç üzerine emaye

kaplanmaz. Emaye uygulaması kuru ya da ıslak gerçekleştirilebilir. Uygulamanın kaliteli olabilmesi için tabaka kalınlığı önemli faktörler arasındadır. İnce katmanlar yanmalara yol açıp ürün kalitesini düşürebilir. Çok kalın tabakalarda ise emaye atmaları gözlenir. Günümüzde ıslak uygulama daha çok kullanılmakta olup emayeleme; püskürtme, daldırma, sallama ve sürme yöntemleri ile gerçekleştirilmektedir.

Emaye kaplandığı altlığa:

- Pürüzsüz,
- Çizilmeye ve aşınmaya karşı dayanıklı,
- Koku ve tat vermeyen, sağlıklı, kolay temizlenebilir,
- Zehirli (toksik) etki göstermeyen,
- Bakteri oluşumuna ve çoğalmasına imkân tanımayan,
- Albenisi yüksek bir estetik görünüm sunan,
- Isı değişimine ve aşınmaya karşı dayanıklı, uzun ömürlü,
- Asit (HF hariç) ve alkali çözeltilerin etkilerine dayanımlı,
- Zamanla renk değişimine uğramayan,
- Organik boyalar gibi zamanla özelliğini kaybetmeyen,
- Yenime (korozyona) karşı dirençli bir yüzey sunar [1–6].

Şekil 1’de farklı emaye uygulamalarına ait çeşitli ürünler görülmektedir.



Şekil 1. Farklı emaye uygulamaları [7–8]

2. Tarihçe

Emayenin geçmişi, tarihi araştırmalardan öğrenildiği üzere, M.Ö. 5. yüzyıla kadar uzanmaktadır. Eski Yunan’da kuyumcular emayeyi renk tonunu ayarlamak için kullanmışlardır. Phidias tarafından Olympos’ta ki tapınak için hazırlanan Zeus heykeli emaye çiçeklerle süslenmiştir. Yunanlıların ve Romalıların daha çok bölmeli emayeleme (emaylama) yöntemini kullandıkları bilinmektedir. M.S. 240’larda İngiltere’de metal yüzeyin çukurlaştırılması suretiyle renklendirme metodu ilk defa tatbik edilmiştir. Bu yolla bronz ve altın heykellere, emaye ve çeşitli renk tonları katılmıştır. 6–9. yüzyıllar

arasında Kuzey Avrupa’da Kelter ve Saksonlar genellikle bölmeli ve kalkık yüzey yöntemlerini uygulamışlardır. Bazı tarihi örnekler Şekil 2 ve 3’te sunulmuştur.



Şekil 2. Eski Bizans’a ait altın ve emaye yüzük, 8–10. yüzyıl [9]



Şekil 3. Fransa, Gotik Dönemi, yaldızlı bakır emaye takı, 13. yüzyıl [10]

9. yüzyılda Bizans, emayenin yeni merkezi olmuşsa da bu dönemde pek az yeniliğin ortaya çıktığı tespit edilmiştir. 11. yüzyılda batı dünyasının emayelemede öne çıktığı görülmektedir. 14. yüzyılda geç Gotik tarzının bir sonucu olarak Avrupa’da kısa kesim ve açık örgüleme teknikleri ortaya çıkmıştır. 15. yüzyıl sonlarında ise emayelerde resimleme görülmeye başlanmış, 16. yüzyılda şahsi küçük eşyalar emayelenmiş, 18. yüzyılda metali tümüyle kaplayan emayeli küçük kişisel eşyaların yapımı yaygınlaşmıştır. Endüstri Devrimi’nin çıktısı olan yüksek miktarda ve sürekli üretimler, kullanılan makinelerin kısıtlamaları yüzünden uygun tasarımları zorunlu kılmıştır. 20. yüzyılda emayelenecek altlık olarak bakır yerine çelik plakalar yeğlenmiştir. Ayrıca, günümüzde emayeleme somut dış vurumcu resim çalışmaları için de bir uygulama durumuna gelmiştir. Artık, emaye çeşitli endüstri dallarında kullanılan önemli bir malzemedir. Kitlesel çelik üretimiyle birlikte 1900’lerden itibaren emaye sanayii de gelişmeye başlamış, böylece paslanmaz çeliklerden önce normal karbonlu çeliklerin mutfak ve sağlık gercisi malzemesi olarak kullanımı sağlanmıştır. İlaveten, paslanma ve kararma riski taşıyan demir esaslı malzemeler de emayeye kaplanmıştır. Türkiye’de emayenin bir sanayi kolu haline gelişi eski değildir. 1950’lerden sonra yurdumuzda emaye sanayii hızlı bir gelişim göstermiştir. Özellikle soba, sağlık gercisi ve mutfak malzemelerinin, dayanıklı ev aletlerinin üretiminde Avrupa seviyesine ulaşılmıştır [11–12]. Son yıllarda yapılan çalışmalara bir göz atılacak olursa;

- 2000:** Yapılan araştırmalar arasında altlık kaplama [13–14], emaye kaplı çelik şeritler [15], elektronik uygulamalarda kullanılan emaye bileşimi [16], emaye bileşimindeki alüminanın γ -TiAl’nin oksitlenme ve sıcaklık yenim davranışına etkisi [17] ve emayeye bağlanmış temel metal alaşımlarının çekme mukavemeti [18] gibi konuların yer aldığı görülebilir.
- 2001:** Yenime dayanıklı çok katlı kaplamalar [19], normal ve anti-mikrobiyal emaye kaplamaları [20–21] ve yumuşak çeliğin emaye kaplamasında lazer tekniğinin uygulanması [22–23] başlıklarının dikkat çektiği belirtilebilir.
- 2002:** Dekoratif metal uygulamaları [24], emaye tabakasının bozunumunun incelenmesi [25] ve çok tabakalı emaye eldesinde çizilme dayanımlı kaplamaların üretilmesi [26] bazı kayda değer araştırmalardandır.
- 2003:** Emayenin endüstriyel uygulamaları [27], emayeli çelikler [28], alüminyum alaşım yüzeylerinin emayelenmesi [29], plazma emayeleme süreci modeli [30], çelik–emaye ara yüzeyinin analizi [31] ve metal tanklarının kaplanması [32] çalışmalarından bahsedilebilir.
- 2004:** Demir–esaslı, manyetik açıdan yumuşak olarak nitelendirilen malzemelerin emaye ile tepkimesi [33], metalik görünümlü emaye [34], emayede nikel oksitli ön kaplamanın etkisi [35], nano–alüminanın emaye–çelik arasındaki bağlanmaya etkisi [36], kolay şekillendirilebilen, yaşlanma dayanımlı çelik tabakaların emayelenmesi [37] ve emayeleme sanatı [38] araştırmaları öne çıkmaktadır.
- 2005:** Metallerde koruyucu sol–jel kaplamalar [39], emayelerin yönlendirme levhalarında değerlendirilmesi [40] ve emaye kaplı Ti60 alaşımının oksitlenme davranışı ile mekanik performansı [41] konuları ele alınmıştır.
- 2006:** Çelik–emaye ara yüzeylerindeki faz bileşimi [42], sıcak izostatik preslemenin düşük karbon çeliği emayesinin mikro yapı ve mekanik özelliklerine etkisi [43], K38G süper alaşımı

- üzerindeki emaye–alümina kompozit tabakasının oksitlenme ve sıcak yenim davranışı [44] ile emaye kaplı tel [45] araştırmaları önemli başlıklardan bazılarıdır.
- 2007:** Kobaltlı ve kobaltsız emayelerin düşük karbon çeliğine yapışması ve mikro yapısı [46], TiO₂ filminin emayelerin foto–katalitikliğine etkisi [47], emaye kaplamanın Ti₃Al–esaslı intermetalik malzemelerin oksidasyonu üzerindeki etkisi [48], metal altlık yüzeylerinde TiB₂ ve TiC kalın filmlerin üretimi ve özellikleri [49] ile emayeli karbon çeliğinden üretilmiş ısıtıcı elemanlarının analizi [50] çalışılmıştır.
- 2008:** Yüksek performans sergileyen emayelerdeki gelişmeler [51], eski Roma cam yüzeylerindeki emayelerin teknolojik olarak incelenmesi [52] ve yenim kontrolü [53] araştırmaları kayda değer görülmektedir.
- 2009:** Emaye endüstrisinde atıkların işlenmesi [54], su tankı uygulamaları [55], 321 paslanmaz çelik emaye kaplamaları [56], kristallenmenin çelik altlık yüzeylerindeki sert emaye kaplamanın özelliklerine etkisi [57] ve kaldırım uygulamalarındaki kuvvetlendirme çeliği yüzeyinde camı–seramik kaplamaların kullanımının [58] yine önemli başlıklardan sadece bazıları olduğu belirtilebilir.
- 2010:** Çalışmalardan bir kısmı ise şunlardır: Fırınlarda kullanılan emayeli paslanmaz çelik ve karbon çelikleri [59], emaye kaplı çelik plakaların darbe davranışı [60], emayelerin bozunumu [61], çelik yüzeyindeki emaye kaplamaların estetik ve işlevsel özellikleri [62] ile altlıkla temas halindeki kaplamalar [63].
- 2011:** Endüstriyel emaye süreçleri [64–65], tel kaplama teknolojisi [66], alüminyum için R₂O–TiO₂–Al₂O₃–B₂O₃–P₂O₅ sistemindeki kompozit esaslı emaye kaplamalar [67] ve alüminyuma uygulanan ön işlem esnasında temas tabakalarının oluşumu [68] konuları incelenmiştir.
- 2012:** Kimyasal aktif emayenin çelik–çimento ara yüzeyindeki bağlanma dayanımına etkisi [69], emayeli çelik altlıklar üzerindeki ince–film solar hücre ve modülleri [70], beton, cam–seramik emaye ve çelik ara yüzeylerinin nano–mekanik ve kimyasal karakterizasyonu [71], 3 farklı emayele kaplanmış çeliğin yenimi [72] ile emayeli çeliklerin deformasyon tahmini [73] başlıkları çalışılarak raporlanmıştır.
- 2013:** Alüminyum alaşım yüzeylerinin ısıp–püskürtme birikim yöntemiyle emayelenmesi [74], betondaki emaye kaplı çubukların bağlanma davranışı [75], emaye kaplamaların aşınma dayanımının değerlendirilmesi [76], çelik çubukların yenim dayanımlarının iyileştirilmesinde kullanılan çimento–emaye kaplama [77], ultra–düşük karbonlu Ti–içerikli emaye çeliği yüzeyinde Ti (C, N) çökmesinin doku üzerine etkisi [78] ve aktif emaye kaplama kullanımıyla jeo–polimer çelik bağlanmasının iyileştirilmesi [79] araştırılmıştır.
- 2014:** Emaye için geliştirilen sert TiO₂–SiO₂ sol–jel kaplamaların kimyasal yenimi [80], güneş enerjisi alıcıları için siyah emaye [81], düşük alkali içerikli biyo–aktif camlarla üretilen emaye kaplamalar [82], değirmen katkılarının emaye özelliklerine etkisi [83] ve pürüzsüz çelik çubuk yüzeylerine uygulanmış, kumla modifiye edilmiş emaye kaplamanın yenim dayanımı [84] incelenmiştir.
- 2015:** Belli başlı çalışmalardan bazıları şunlardır: Alümina altlıklar üzerine vollastonit içeren biyo–kaplamalar [85], reaktif bir emaye kaplaması açısından jeopolimer–çelik ara yüzeyinin SEM/EDX karakterizasyonu [86], firit bileşimi esas alınarak emaye kaplamaların aşınma dayanımı [87], yeni lüminesans emaye kaplamalar [88] ve Oxford İsa katedralindeki 17. yy. mavi emayenin bozunum mekanizmasının araştırılması [89].
- 2016:** Gerçekleştirilen araştırmalardan tel teknolojisi [90], emayede mineral çalışmaları [91], kromca zengin nikel–esaslı süper alaşımın yüzeyine yapılan emaye–alümina kompozit tabakasının yüksek sıcaklık oksitlenmesine karşı korunma mekanizması [92], hipomineralize emayeye bağlanma [93], çift kat epoksi/emaye kaplı plakaların darbe ve yenim dayanımları [94], solar amaçlı emayeli cam paneller [95] ve emaye kaplamaların bozunumu [96] başlıkları sadece belli başlı olanlardır.
- 2017:** Çelik uygulamalarında sol–jel kaplı emayeler [97] ve Ti₆Al₄V altlıklar için kullanılan, değişen farklı oranlarda stronsiyum içeren borat–esaslı cam kaplamaların karakterizasyonu [98] çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

2018: Emaye kaplamadaki hataların incelenmesi [99], düşük sinterleme sıcaklıklarında yüksek performanslı emaye kaplanmış gri dökme demirin geliştirilmesi [100], emaye kaplanmış çelik boruların korozyon dayanımları [101], seramik emayelerin mikro yapı ve renklerine göre pişirim türünün incelenmesi [102], nikel ve kobaltsız emayeleme [103], emayeleme sürecinin hidrojen geçirgenliğine etkisi [104], balık pulu hatasına dayanımlı emayeler [105], emaye yüzeylerinden element difüzyonu [106], beton takviyeleri için emaye kaplı tellerin kullanımı [107] ve paslanmaz çelik emayeleme sürecinde kullanılan firit [108] konuları üzerinde durulmuştur.

2019: Emaye kaplamanın tribolojik davranışının incelenmesi [109], sert tanecik ilavesinin emayenin mekanik ve kimyasal davranışlarına etkisi [110], emaye kaplamalarda ink-jet uygulamaları [111], emaye kaplamanın sıcaklığa bağlı mekanik davranışlarını gözlemlemek için yüksek sıcaklıkta nano-indentasyonu [112], bor karbür (B₄C) parçacıklarının ilave edilmesiyle emaye kaplamaların aşınma direnci [113], korten çeliği üzerine kaplanan emayeye CeO₂'nin etkileri [114] ve silikanın emaye özelliklerine etkileri [115] konuları araştırılmıştır.

3. Emaye Üretimi

Emaye ile kaplı bir ürün eldesi için sürece tasarımla başlanmaktadır. Ne tür bir eserin ortaya çıkarılacağı hangi metalin kullanılacağına, hangi emayeleme tekniğinin uygulanacağına ve pişirimin nasıl yapılacağına bağlıdır. Tasarım kademesini sırasıyla metallerin seçimi ve hazırlanışı, isteniyorsa dekor amaçlı aşındırma, metal eşyanın ön işlemleri (yağ alma, aşındırma, parlatma ve nötralizasyon), emayelerin hazırlanması, emayeleme, pişirim ve bitiş işlemleri takip eder [116]. Emayeye kaplanacak yüzeyler temiz olmak zorundadır. Emayeleme için, endüstride genellikle çelik ve dökme demir kullanılmaktadır. Metalik parçalar, deterjan, asit, baz ve su içerikli bir dizi banyoda iyice temizlenip su ile durulanır. Bazen emayeleme öncesi, kaplanacak yüzey emaye-altlık yapışmasını arttırmak amacıyla ince bir nikel tabakasıyla kaplanır. Emayelenecek sacta aranan belli başlı özellikler şöyle sıralanabilir:

- Düşük karbon yüzdesi. Aksi durumda saclarda siyah lekeler, gaz çıkışı ve balık pulu atmaları ortaya çıkabilir.
- Alüminize edilmiş saclar kolayca hidrojen tutarlar ve dolayısıyla, balık pulu kusuruna sebebiyet verirler.
- Sacta cüruf tanecikleri, yabancı kalıntılar, çekme izleri ve yüzey kusurları olmamalıdır.
- Preste işleme ve kaynak kolaylığı.
- Yüzey uygun bir zaman diliminde banyoda temizlenebilir karakter taşınmalıdır.

Belli başlı emayeleme yöntemleri: Daldırma, püskürtme, elektrostatik yüklenme ve vakumlamadır. Daldırmada ürün asıltı (süspansiyon) haldeki emaye çamuruna daldırılıp çıkarılır. Çamurun kimyasal bileşimine ve ağırlığına bağlı olarak metal yüzeyine bir miktar asıltı yapışır. Püskürtmede ise ürünler asılı halde otomatik bir biçimde püskürtme kabinine, sonrasında da kurutmaya taşınır. Püskürtmenin bir elektrik alanı altında gerçekleştirilmesiyle taneler elektrostatik olarak yüklenerek zıt yüklü ürüne doğru hareket edip yüzeye homojen bir biçimde tutunurlar. Dökme demirden üretilmiş büyük ebatlı parçalara pudralama uygulanır. Emaye kaplama genellikle yaş (sulu) metotla gerçekleştirilir. Bir firit esaslı çamur önce püskürtme ya da daldırma yöntemiyle metal altlığa apliance edilip sonrasında suyu süzülür. Dökme demirler için yaş (sulu) ya da kuru (toz) yöntem uygulanır. Bir diğer metot; ikisinin karışımı denebilecek, sadece küçük parçalara tatbik edilen, belli bir sıcaklığa kadar ısıtılan sıcak parçaların soğuk toz emayeye daldırılarak emayeleme sağlandığı yöntemdir [117].

Kuru emaye uygulamalarında son yıllarda elektrostatik pudra gündeme gelmiştir [118–121]. Bu sistemin en önemli avantajı herhangi bir kurutma işlemine gereksinim duyulmaması dolayısıyla da enerji tasarrufudur [118]. Uygulama otomatik biçimde gerçekleştirilir. Dezavantajlar; renk

sınırlaması, sadece tek bir yüzeye uygulama (her iki yüzeye uygulama halinde bazı yüzey problemlerinin ortaya çıkması) birincil emaye katmanının 30–40 µm arasında olması şeklinde sıralanabilir. Elektrik yükü alabilecek vasıfta hazırlanan firitin silanol grubundan bir malzeme ile kaplanması neticesinde elektrostatik pudra elde edilir. Böylece, pudranın elektrik yükünü tutma kapasitesi artırılır ve su-sevmez (hidrofob) özelliği sayesinde pudranın nem kapması önlenerek akma kabiliyeti kazandırılır. Söz konusu teknikte elektronlar 60–90 kV'a bağlı bir korona elektrottan çevredeki gaz alana akıp havadaki elementleri iyonize ederler. Bu esnada meydana gelen pozitif yüklü azot iyonları negatif yüklü elektrotça çekilerek deşarj edilirler. Negatif oksijen iyonları hava akımı içinde dağılmış firit taneciklerinin üzerinde depolanıp onları negatif yüklerle yükler. Kaplanacak parça pozitif kutba bağlandığından firit tanecikleri parçanın üzerinde birikirler. Negatif yükler çalışma parçasına taşındıkça kaplama gerçekleşir. Belli bir kalınlığa ulaşıldığında parça daha fazla firit çekemez. Böylece kaplama kalınlığı kendi kendini sınırlar. Kalınlık, kütle akışı ve elektrik yükünün yanı sıra voltajla da ayarlanır. Elektrostatik pudranın birçok avantajı vardır. Ayrıca, emaye tüketimi de yaş sistemlere nazaran daha azdır. Yaş uygulamada m²'ye 600 gram emaye kaplanırken elektrostatik pudrada bu değer 420–440 gramdır. Kil, kuvars gibi değirmen katkıları söz konusu olmadığından bunların emaye yüzeyindeki kötü etkileri ortadan kalkmaktadır. Ayrıca, portakal kabuğu problemiyle de karşılaşılmamaktadır [2].

Elektroforesis günümüzün en son tekniğidir. Bu teknikte tıpkı geleneksel daldırma yönteminde olduğu gibi ürün sıvı emayeye daldırılarak kaplama yapılır. Ancak, kaplama adezyon kuvvetleri ile sağlanır. Yani, kaplanan tabakanın yüzeyine emaye taneciklerinin birikimi elektrik akımı ile gerçekleşir. Bunun için emaye elektrikle şarj edilir, kaplanacak ürünler anot, emaye tankı da katot olarak davranır. Kaplama esnasında belli zamanlarda banyoya doğru akım verilir. Dikkat edilmesi gereken husus; emayeye kaplanacak ürünlerin kaplama öncesi özel bir çözelti ile aktive edilmesi gerekliliğidir. Emaye kaplama işlemi sonrası ürün daha iyi bir yüzey elde etmek ereğiyle su ile durulanır. Yüksek kaplama kalitesinin yanı sıra kaplama kalınlığı her tarafta eşittir. Diğer tekniklerle karşılaştırıldığında hem ince hem de kalın kaplamaların yapılabilmesi sayesinde daha ekonomiktir. Ancak, yatırım ve bakım masrafları açısından pahalı olması dezavantajdır [122]. Yukarıda bahsedilen emaye kaplama yöntemlerinin yanı sıra alüminize edilmiş çeliğin kaplanması gibi bazı başka metotlar da mevcuttur. Endüstriyel olarak uygulanan bu tekniğin en önemli avantajı düşük pişirim sıcaklığı (560–580 °C) sayesinde tek kat uygulama kolaylığı sağlamasıdır. Ayrıca, nihai ürünler diğer emaye kaplı metal tabakalarından daha elastik olup bükme ve burmaya karşı daha dayanıklıdır. Dezavantajı ise aşınma ve çizilme dayanımlarının yeterince yüksek olmamasıdır [123].

Değnilmesi gereken bir diğer yöntem de plazma emayelemedir. Toz emaye, kaplanacak yüzeye bir plazma tabancası kullanılarak çok yüksek sıcaklıkta püskürtülür. En dikkat çekici özellik işlem sonrasında bir pişirime gereksinim duyulmamasıdır. Çok pahalı olan bu yöntemin yoğun halde kullanımına yönelik araştırmalar devam etmektedir [124].

Emayelenmiş parçalar pişirim fırınına (kutu veya tünel tipi) gönderilir. Günümüzde doğalgaz ya da fuel-oil ile çalışan fırınların yerini elektrikli fırınlar almıştır. 1976'dan beri fırınlarda ateş tuğla yerine seramik liflerden oluşan yalıtım malzemesi kullanılmaktadır. Böylece fırın ağırlıkları tuğlalı fırınlarınkinin ¼'ü kadar olup hafif fırınlar şeklinde sınıflandırılmaktadırlar. Isı depolama kapasiteleri çok düşüktür. Normal ateş tuğlalarında 8, izoterm ateş tuğlalarında 4 olan ısı iletkenlik katsayısı seramik lif malzemedede 1,5 civarındadır. Diğer avantajları: Tesis kurma kolaylığı, ısı şok dayanımı ve ısı verimidir. Rengi beyaz olduğundan fırın içinde radyasyonla ısı yansıması mevcuttur. Dolayısıyla, fırının her tarafında sıcaklık aynıdır ve böylece, renkli emaye pişiriminde renk kontrol avantajı mevcuttur.

Yaş yöntemle hazırlanan ürünler fırınlanırken ilk önce koloidal kilin suyu uçarken emaye katmanında çatlaklar ortaya çıkar. Oksijenli fırın gazları çatlaklardan emayeye nüfuz edip astar

emayede yapışma için gerekli demir oksit oluşumunu sağlarlar. Pişirme esnasında sıvılaştıran emaye, demir yüzeyinde meydana gelen demir oksit tabakasını çözer. Sonuçta, metalik demir emaye bileşimindeki kobalt oksidi kobalt metaline indirger. O zaman sıvı emayede Fe ve Co metalleri arasında 0,33 voltluk elektrik akımı veren bir galvanik çift ortaya çıkar. Fe negatif, Ni ve Co da pozitif kutupları oluşturur. Burada akım Fe'den Ni ve Co eriyiklerine doğru akmaktadır. Yapışma mekanik, kimyasal ve elektro-kimyasal tepkimelerin üçünün bir araya gelmesi ile sağlanır. Sac üstüne direkt beyaz emayelerde renkli yapıştırıcı oksitleri ergitmek mümkün olmadığı için bir yapıştırıcı metal (özellikle Ni) sac ön işlemleri sırasında mutlaka Fe ile temasa geçirilir. Metalik altlık fırında yaklaşık 250–300 °C'ye ulaştığında kavlaşma başlar. Havanın oksijeni boşluklu emaye tabakasından geçerek metal altlığa ulaşır. Emaye yumuşayınca bu girişi engeller. Yumuşama sıcaklığı emayenin bileşimine, tane büyüklüğüne ve mevcut ayarlayıcı tuzlara bağlıdır. Bu, normal bir astar emaye de örneğin; tane çapı 0,049 mm (kaba öğütme) için 640 °C, 0,01 mm (ince öğütme) için 610 °C'dir. Yani, ısınma esnasında kaba öğütülmüş bir emaye tabakasının altında inceye nazaran daha çok kav teşekkül eder. Kav oluşumunda killerin de rolü büyüktür. Plastik astar killeri sacı daha kolay oksitler ve plastik olmayanlara göre porları daha çok tıklarlar [2].

4. Emaye Boyalar ve Diğer Renkli Süslemeler

Cam yüzeyinin aşındırılmasının yanı sıra, cam yüzeylerine yapılan bazı katkılarla da çeşitli dekoratif etkilerin sağlanması mümkündür. Ancak, böylesi durumlarda camın şekillendirildiği yüksek sıcaklıkların negatif etkisi göz önünde bulundurulmalıdır. Söz konusu katkılar yüksek sıcaklıklara dayanmış olsalar bile şekillendirme süreci sırasında cam yüzeyindeki kaplamanın arzu edilmeyen bir şekil değişimine uğraması kuvvetle olasıdır. Yüzey süs boya; camsı emaye boya, organik emaye boya, parlak sıvı metaller (yaldız), renklendirme, sedef lüster ve diğer lüster boya şeklinde sıralanabilirler.

4.1. Camsı Emaye Boyalar

Günümüzde bu grup metallere uygulanmaktadır. Cam ambalajlara (meşrubat ve süt şişeleri gibi) tatbik edilen renkli baskılar da aynı sınıftadır. Diğer örnekler; fırın kapaklarında kullanılan camların, züccaciye ürünlerin ve mutfak ölçü kaplarının üzerinde ki baskılar olarak verilebilir. Camsı emaye boya, özellikle düşük yumuşama sıcaklığına sahip olmanın yanında, normal camdan yapılmış ürünün genleşme katsayısına uyum sağlayabilmeleri için kurşunlu borosilikat camlardan üretilir. Herhangi bir emaye boyanın, ürünün ticari ömrü sırasında karşılaşacağı yıpratıcı etkilere dayanması gerekir. Dolayısıyla, süt şişelerinin, sterilizasyon ve yıkanma işlemleri sırasında kullanılan deterjanlara; üzerinde baskı bulunan fırın kaplarının da pişirme sırasındaki yiyecek asitlerinin etkilerine dayanım göstermesi önemlidir. Emaye boyaların yiyecek içinde çözünmesi ile ortaya çıkacak kurşun bileşikler zehirli olup insan sağlığı açısından tehlikelidir. Emaye boyalardaki renkler de çeşitlidir. Bazı renkler, emaye oluşturmak üzere hazırlanan harmana farklı metal oksitlerin ilavesiyle, diğer bazı renkler ise, renksiz emayenin içine ısıya dayanıklı pigmentlerin katılmasıyla elde edilir. Cam ürünün ve istenen kaplamanın türüne bağlı olarak tercih edilebilecek çok çeşitli emaye boya uygulama metodu vardır. Bunların belli başlıları: Elle baskı, püskürtme, bantlama ve çizgi çekme, şablon baskı, transfer (çıkartma), tampon baskı ve fırça ile uygulamadır.

4.2. Organik Emaye Boyalar

Burada emaye sözcüğü, genellikle bir boya veya lak aracılığı ile elde edilen parlak yüzey kaplaması anlamında kullanılmıştır. Böylesi yüzeyler, cam ürünlerin üzerinde elde edilebilir. Renkler, kararlı organik pigmentlerin (boyar maddelerin) sentetik reçinelerle bir araya getirilmesi yoluyla hazırlanır. Organik emaye boyalarının sağladığı renkler camsı emaye boyalarınınkinden daha dayanıklı değildir. Bu nedenle, kullanım şartlarının daha hafif olduğu; evsel kavanoz, ucuz züccaciye ürünler ve abajur başlıklarında uygulanırlar [125].



Şekil 4. Emaye boyalı çeşitli ürünler [126]

4.3. Parlak Sıvı Metaller (yaldız)

Bu tür süslemenin en lüks şekillerinden biri, bardak ağızlarına çekilen altın yaldız banttır. Uygulama, sıvı haldeki taşıyıcı madde içinde asılı zerrecikler halinde bulunan, organik altın bileşiğinden oluşan parlak altın yaldız ile yapılır. Çeşitli cam ürünlerin üzerine boyama, bantlama veya diğer baskı teknikleri ile uygulanır. Kurutulması ve ısıtma işleminden geçirilmesi, diğer organik boyalarda olduğu gibidir. Pt, Ag gibi başka kıymetli metallerle de bu tür bir süsleme yapmak mümkündür.

4.4. Renklendirme

Camın renklendirilmesi, 17. yüzyılda kiliselerde uygulanmaya başlanan çok eski bir metottur. Bu amaçla kullanılan yaygın bir yöntemde bir metal tuzu, pasta yapılacak şekilde kille karıştırılır ve cam yüzeyine tatbik edilir. Kaplanan cam plaka, çoğu kez birkaç defa indirgen atmosfer koşullarında pişirilir. Metal iyonları, büyük olasılıkla metale indirgenmiş olarak cam yüzeyine nüfuz eder. Kilin, cam yüzeyinden fırça ile alınması ile renkli cam ortaya çıkar. Ag tuzları; bal-sarı, Cu tuzları; siyah veya kırmızı renk verir. Ag, genellikle laboratuvar malzemelerinin işaretlenmesinde kullanılır.

4.5. Sedef Lüster ve Diğer Lüster Boyalar

Bu tür süsleme efektleri, her tip cam üzerinde; sprej, fırça, şablon veya transfer metotlarının, sıcak buhar işlemiyle birlikte kullanılması sonucu elde edilir. Lüster renkleri, genellikle metal resinatları olarak uygulanıp takibinde pişirilir. Son zamanlardaki lüster boya makineleri, ürün, şekillendirme makinesini terk edip soğutma fırınına girmeden önce sprej ile uygulanmakta, böylece ikinci bir pişirime gerek kalmamaktadır. Lüster boya yapımında kullanılan tipik boyalar; Sb, Bi, Cu, Sn ve diğer değerli metallerin yanı sıra uranyumdur. Sedef görünümlü kaplamalar; sıcak cam ürünün, metalik tuz buharına tutulması ile veya tuz çözeltilerinin çok ince sprejlenmesi yoluyla elde edilir. Demir, kalay ve titanyum klorürler ise, özellikle gök kuşağı gibi yedi renk veren, menevişli görünümlerin eldesinde kullanılır [125].

Emaye boya türlerinin farklı özellikte iki çeşidi vardır:

- **Opak örtücü özellikteki emaye boya:** Cam yüzeyini tamamen kapatarak iç kısmı göstermezler. Pişirme 500–580 °C aralığındadır. Boyanın yoğun bir kıvamı vardır. Makine

ve şablon ile baskı yapmaya, fırça ve baskı tekniğine uygundurlar. Boyanın kolay sürülmesi için medyum ve selülozik tinerden faydalanılır.

- **Şeffaf emaye boya:** İçinde Pb miktarı az olduğu için pişirim sıcaklığı daha yüksektir. 580–600 °C’de elde edilir. Bu boyanın üç ana rengi bulunmaktadır; kırmızı, sarı ve yeşil. Ayrıca, iki tane de nötr renk vardır. Ana renkler kullanılarak ara renkler elde edilebilir. Emaye boyanın kıvamını ayarlamak için içine medyum ve selülozik tiner katılır. Medyum ve tinerin ilave oranları kullanılacak tekniğe göre değişmektedir.
- **Eskitme:** Yıldız pişirimi yapılmış ürün üzerine ikinci bir işlem ve tekrar fırınlama ile gerçekleştirilen bir tekniktir. Bu teknikte kahverengi ve siyah ağırlıklı olarak kullanılmaktadır. Farklı renklerde emaye boya ile eskitme deseninin ortaya daha iyi çıkarılması hedeflenir. Eskitme boyası, sünger yardımı ile alınarak yaldızlı fırınlanmış ürün üzerine sürülür. Kamaralı fırında 570 °C’de eskitme fırınlanması yapılır [127].



Şekil 5. Eskitme örnekleri [128]

5. Emayenin Kullanım Alanları

Emaye daha öncede belirtildiği gibi kapladığı yüzeye pek çok özellik kazandırdığı için günümüzde çok değişik alanlarda kullanılmaktadır:



Şekil 6. Yaygın kullanılan emayeli ürünlerden bazıları [129–134]

- Çeşitli ev eşyalarında: Isıtma, yemek pişirme cihazlarında, bulaşık ve çamaşır makinelerinde, şofbenlerde, mobilya ve parçalarında, buzdolabında, banyo küveti, lavabo imalatında, sofa ürünlerinde,
- Endüstride: Gıda, madencilik ve makine sanayinde,
- Hediyelik eşya ve el sanatlarında: Au ve Ag işlemediliğinde,
- Enerji sistemlerinde: Güneş kolektörleri,
- Termik santrallerde: Türbin kanatlarında,
- Kimya sanayinde: Kimyasal kazanlarda,
- İnşaat sanayi–çelikten yapılan sağlık gereci (sıhhi tesisat) ürünlerde: Bina cephe kaplamaları, trafik ve metro levhalarında,
- Eğitim: Emaye yazı tahtalarında,
- Reklam sektöründe: Reklam panolarında,
- Kuyumculuk: Gümüş, platin ve altın üzerine süs amaçlı uygulamalarda.

Emayenin insan yoğun alanlarda tercih edilmesinin belli başlı sebepleri vardır; Temizlenmeleri kolaydır, havanın etkilerine ve kirlenmeye karşı dayanıklıdır, toz ve kir tutmazlar, suya ve çeşitli kimyasalların aşındırıcı etkilerine dayanım gösterirler, aşınma ve darbeye karşı mukavimdirler. Renk kararlılıkları yüksek olup fiziksel zararlardan (özellikle grafit ve spreylere boyalardan kaynaklanan) kolay kolay etkilenmezler. Dolayısıyla, mimaride de oldukça tercih edilen bir malzemedir [135].

5.1. Mimarlık ve İnşaat Sektörü

Mimarların ve tasarımcıların projelerinde kullanılmak üzere bir malzeme seçerken en çok dikkate aldıkları husus bunun kullanım ömrünün uzunluğudur. Dolayısıyla, emaye özellikle Avrupa’da önemli bir yer edinmiştir. Emayeli panellerin ilk dış cephe kullanımının 1890 yılında Almanya’nın Gaggenau kasabasında gerçekleştirildiği bilinmektedir [136]. 1910 ABD’de daha estetik işleve sahip olanların ilk kullanım tarihi olarak bilinmektedir. II. Dünya Savaşını takip eden yıllarda şehirlerin yeniden inşasında 2–3 katlı binaların yerini mümkün olduğunca çok katlı yüksek binaların aldığı yeni bir mimari dönem başlamıştır. Böylece, gökdelenlerin dış yüzeylerinin bakım gereksinimi çeşitli zorlukları da beraberinde getirmiştir. Bu yüzden mimarlar daha dayanıklı ve bakımı kolay dış cephe malzemeleri aramaya başlamışlardır. Renkleri solmayan, toz ve kir tutmayan, suyla kolay temizlenebilen, asit yağmurlarından ve çevresel faktörlerden etkilenmeyen ve onarım gerektirmeyen emayeli çelik paneller bu ihtiyaca cevap vererek inşaat sektöründeki yerlerini almışlardır [137]. Şekil 7 1970’lerde J. C. Penney alışveriş merkezinde emaye panellerin kullanımını göstermektedir.



Şekil 7. J. C. Penny alışveriş merkezi, Milano, İtalya [138]

Emayeli çelikler duvar panel boşluklarının kapatılmasında en uygun malzeme olarak inşaat sektöründe en yaygın kullanılan malzemedir. Parlak renk çeşitliliği, farklı yüzey dokuları, isteğe göre ayarlanabilen şekil ve boyutları sayesinde tek taraflı çelik paneller yapı bileşeni olarak günümüzde hem iç hem de dış cephe uygulamalarının popüler bileşeni haline gelmişlerdir.

Mimarlar artık bina yüzeylerinde çok fazla bölünme yaşamadan tek parça panellerle bina görsel bütünlüğünü sağlayabilmektedirler [139].

Emayeli çelik panellerin bir diğer avantajı hava sıcaklığına bakılmadan yılın herhangi bir zamanında herhangi bir yere kolayca monte edilebilmeleridir. Kullanım ömürleri çok uzun olup renklerini korumaktadırlar. Pratikte, emayeli panellere renklerini korumaları açısından en az 40 yıllık garanti verilmektedir [140].

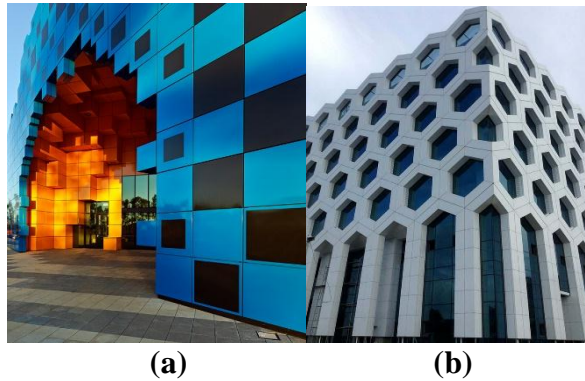


Şekil 8. Le Corbusier Merkezi (Heidi Weber Müzesi), Zürih, İsviçre [141]

Yaygın kullanımlarını sınırlayan temel unsur yüksek üretim maliyetleridir. Emayeli çelikten daha basit bir üretim sürecine sahip olan alüminize çelik plakaların yakın zamanda düşük maliyetleri ve yaygın kullanımlarıyla inşaat sektöründe yerlerini almaları beklenmektedir. Dezavantajları ise emayeli çelik kadar parlak yüzey görüntüsü sağlayamamalarıdır [142].

5.2. Dış cephe giydirme panelleri

Dış cephe panelleri binalardaki mimari görünüm ve işlevselliklerinin yanı sıra çeşitli çevresel etkenlere karşı dayanımın artırılması için de tercih edilmektedirler. Bu bağlamda uzun hizmet ömrü, yangında alev almama özelliği, çizilmeye ve darbelere karşı kusursuz dayanımı, darbeye maruz kaldığında parçalanarak insanlara zarar vermemesi, gizli karkas sistemi sayesinde hasar gören panellerin sökülüp değiştirilme kolaylığı, tuz, asit ve alkaliye ve aşırı hava koşullarında dayanımı, kusursuz yüzey yoğunluğu ve gözeneksiz yapısı sayesinde toz ve alerjenleri barındırmaması, güzel, şık görünümüyle, yüksek parlaklık seviyelerinde geniş renk seçeneğine sahip olması, bakım ve temizliğinin son derece kolay ve masrafsız oluşu, yüksek rüzgâr direnci ve düşük statik elektriklenme karakteri taşımasından bahsetmek gerekir. Ayrıca, doğal havalandırma ve yalıtım sağlayan giydirme sistemleri yeni binalarda inovatif sistemler olarak karşımıza çıkmaktadır. Böylesi bir sistemle yazın binalara ısı giriş oranları düşürülürken, kışın da malzemenin soğurduğu nemin içeriye geçişi engellenmektedir [143–144].



Şekil 9. Dış cephe giydirme panelleri [144–145]

5.3. Otoyol tünelleri ve ses yalıtım bariyerleri

Isıya dayanımı (örneğin; yangına karşı), kolay takılma ve temizlenme gibi teknik özellikleri sayesinde emaye paneller otoyol tünellerinde kendilerine uygulama alanı bulmaktadır. Ayarlanabilen parlaklıklarıyla sürüş emniyeti sağlanacak şekilde ışığı kırabilirler, tüneller ve metro istasyonlarında aydınlatma için harcanan enerjiden % 20'ye kadar tasarruf sağlarlar. Yüksek ses emilimi sayesinde metro ve tüneller için idealdirler. Serigrafi ile işaret ve yönlendirme görselleriyle ayrıca sanatsal çalışmalar da uygulanabilir. Böylesi kullanımlar için 2,5 cm kalınlığında, 4 metre genişlik ve yükseklikte paneller üretilebilmektedir. Özellikle Avrupa otoyollarında ses soğuran bariyerlerin kullanımı günden güne artmaktadır.



Şekil 10. Otoyol tünelleri ve ısı yalıtım bariyer örnekleri, (a) Terneuzen, Batı Amsterdam, Hollanda, (b) Münih metro ve tren istasyonu, Almanya, (c) Roppenet Tüneli, Avusturya, (d) Dubai metrosu, BAE [146]

6. Sonuç

İnsan hayatında sağladıkları görsel zenginlik, konfor ve işlevsellik sayesinde emayeli ürünler günümüzün vazgeçilmez malzemeleri arasındaki yerini almıştır. İlerleyen teknolojiyle birlikte hem çeşitliliklerinin hem de daha kolay ve ekonomik üretilebilme imkânlarının artacağı da beklenmektedir.

Kaynakça

- [1]. Karasu B., Ay N., Cam teknolojisi, Kız Meslek Liseleri İçin Temel Ders Kitabı, Milli Eğitim Bakanlığı Yayınları 3525, Ders Kitapları Dizisi 725, Milli Eğitim Basımevi, Ankara, 2000.
- [2]. <http://ugraksobamangal.com/izmir-emaye-kaplama-sanayi/#.WHjnj1OLTTg> (Erişim Tarihi: 25.11.2019).
- [3]. Evcin A., Kocatepe Üniversitesi, Kaplama teknikleri ders notları, <http://www.kimmuh.com/evcin/coating/coating6.pdf> (Erişim Tarihi: 25.11.2019).
- [4]. Ay A., Soğuk emaye tekniği-TMMOB Makine Mühendisleri Odası, <http://arsiv.mmo.org.tr/pdf/11300.pdf> (Erişim Tarihi: 25.11.2019).
- [5]. http://www.morcelik.com.tr/tr/neden_emaye.php (Erişim Tarihi: 25.11.2019).
- [6]. <http://kimyasalci.wordpress.com/tag/emaye-kaplamada-bor/> (Erişim Tarihi: 25.11.2019).
- [7]. http://www.google.com.tr/search?q=emaye+nedir&biw=1707&bih=820&site=webhp&tbn=isch&tbo=u&source=univ&sa=X&ved=0ahUKEwjM4TYj7_RAhU1CpoKHUWBAvUQ7AkISw&dpr=1.5#imgre=4jBsRaQuoKyL9M%3A (Erişim Tarihi: 25.11.2019).
- [8]. http://www.google.com.tr/search?q=EMAYE+%C3%9CRET%C4%B0M+TEKN%C4%B0KLER%C4%B0&espv=2&biw=1707&bih=820&tbn=isch&tbo=u&source=univ&sa=X&ved=0ahUKEwjG0Onj1L_RAhWkE5oKHY0GDyEQsAQIKw (Erişim Tarihi: 25.11.2019).
- [9]. <http://tr.pinterest.com/pin/301107925071537103> (Erişim Tarihi: 25.11.2019).
- [10]. <http://tr.pinterest.com/pin/435441857695132971> (Erişim Tarihi: 25.11.2019).
- [11]. <http://www.mavirize.com/genel/emaye-nedir.html> (Erişim Tarihi: 25.11.2019).

- [12]. <http://www.nkfu.com/emaye-nedir/> (Erişim Tarihi: 25.11.2019).
- [13]. Goetz M. et al., Coating substrate, Patent: US6124039 A, 2000.
- [14]. Metal coated substrates, *Metal Finishing*, 2000, 98 (11): 110.
- [15]. Porcelain-enameled steel sheets, *Metal Finishing*, 2000, 98 (12): 76.
- [16]. Porcelain enamel composition for electronic applications, *Metal Finishing*, 2000, 98 (12): 79–80.
- [17]. Tang Z. et al., *Mater. Sci. and Eng.*, 2000, A276: 70–75.
- [18]. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022391300088090> (Erişim Tarihi: 25.11.2019).
- [19]. Hunt A. T. et al., Corrosion-resistant multilayer coatings, Patent: US 6214473 B1, 2001.
- [20]. Porcelain enamel coating, *Metal Finishing*, 2001, 99 (1): 100.
- [21]. Wilezynski M. et al., Anti-microbial porcelain enamel coating, Patent: US 6303183 B1, 2001.
- [22]. Lawrence J., Li L., *Surface and Coatings Technology*, 2001, 140: 238–243.
- [23]. Faust W. D., Enamels, porcelain or vitreous, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Inc., 2001.
- [24]. Takahashi K., Takemoto M., Decorative material, Patent: US 6428875 B1, 2002.
- [25]. Conde A., de Damborenea, J. J., *Corrosion Sci.*, 2002, 44: 1555–1567.
- [26]. Betz P. et al., Process for producing scratch resistant coatings and its use, in particular for producing multilayered coats of enamel, Patent: US 6261645 B1, 2002.
- [27]. Group 13 Chemistry III: Industrial Applications, Eds.: Roesky H. W., Atwood D. A., Springer-Verlag Berlin Heidelberg Newyork, 2003.
- [28]. Payling R., Coated steel, *Surface Analysis Methods in Materials Science*, Vol. 23 of the Springer Series in Surface Sciences, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 443–4487, 2003.
- [29]. Leveaux M. et al., Enameling of aluminum alloys surfaces, Patent: US 6517904 B1, 2003.
- [30]. Zhanga T. et al., *J. of Euro. Ceram. Soc.*, , 2003, 23: 1019–1026.
- [31]. Yang X. et al., *Thin Solid Films*, 2003, 443: 33–45.
- [32]. Brown D. et al., Coatings for metal containers, metalworking lubricant compositions, compositions for electroplating and electrowinning, latex compositions and processes therfor, Patent: US 20040138075 A1, 2003.
- [33]. Kayuk V. G. et al., *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2004, 43 (11): 618–622.
- [34]. Gazo L. J., Porcelain enamel having metallic appearance, Patent: US 6831027 B2, 2004.
- [35]. Yang X. et al., *Mater. Sci. and Eng.*, 2004, A366: 254–261.
- [36]. Ling G. et al., *Mater. Sci. and Eng.*, 2004, A379: 432–436.
- [37]. Murakam H. et al., Steel plate for enameling, having improved formability, anti-aging property, and enameling properties, and process for producing the same, Patent: US 6808678 B2, 2004.
- [38]. Darty L., *The art of enameling: Techniques, projects, inspiration*, Lark Books, 2004.
- [39]. Duran A., Castro Y., Conde A., de Damborenea J. J., Chapter 19: Sol-gel protective coatings for metals, *handbook of sol-gel science and technology 3, applications of sol-gel technoogy*, Ed.: Sakka S., Kluwer Academic Publishers, 2005.
- [40]. Mourad A.-H. I. et al., *Eng. Failure Analysis*, 2005, 12 (2): 299–306.
- [41]. Yuming X. et al., *Surface & Coatings Techn.*, 2005, 190: 195–199.
- [42]. Barcova K. et al., *Surface & Coatings Techn.*, 2006, 201: 1836–1844.
- [43]. Kim M. T. et al., *Surface and Coatings Techn.*, 2006, 201 (6): 3281–3288.
- [44]. Zheng D. et al., *Surface & Coatings Techn.*, 2006, 200: 5931–5936.
- [45]. Yoon J., Enameled wire having magnetic reluctance properties and preparation method thereof, and coil using the same and preparation method thereof, Patent: US 20060165983 A1, 2006.
- [46]. Samiee L. et al., *Mater. Sci. and Eng. A*, 2007, 458 (1–2): 88–95.
- [47]. Jiang W. et al., *J. of Non-Crys. Solids*, 2007, 353 (44–46): 4191–4194.
- [48]. Xiong Y. et al., *Mater. Sci. and Eng. A*, 2007, 460–461: 214–219.

- [49]. Akhtar F., *Surface & Coatings Techn.*, 2007, 201: 9603–9609.
- [50]. Kim M. T. et al., *Engineering Failure Analysis*, 2007, 14: 686–693.
- [51]. Baldwin C., *Advances in high performance enamels*, Proceeding of the XXI International Enamellers Congress, Shanghai, China, 4–9, 2008.
- [52]. Greiff S., Schuster J., *Technological study of enamelling on Roman glass: The nature of opacifying, decolourizing and fining agents used with the glass beakers from Lübsow (Lubieszewo, Poland)*, *Journal of Cultural Heritage*, 2008, 9, Supplement, e27–e32.
- [53]. Rewie R. W., Uhlig H. H., *Corrosion and corrosion control: An Introduction to corrosion science and engineering*, Wiley & Sons Inc., 2008.
- [54]. Chapter 8: Waste treatment in the porcelain enameling industry—handbook of advanced industrial and hazardous wastes treatment, Eds.: Wang L. K., Shammam N. K., CRC Press, 2009.
- [55]. Hazlehurst J., Chapter 9—Water heating—storage appliances, *Tolley's Domestic Gas Installation Practice (5th edition)*, 413–452, 2009.
- [56]. Harlan J. S. B., Carty W., Edwards D. D., *Spectral selectivity of composite enamel coatings on 321 stainless steel*, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2009, 93 (8): 1404–1410.
- [57]. Wang D., *App. Surface Sci.*, 2009, 255 (8): 4640–4645.
- [58]. Charles A. W. Jr., Morefield S. W., Malone P. G. and Koenigstein M. L., *Use of vitreous–ceramic coatings on reinforcing steel for pavements*, *National Conference on Preservation, Repair, and Rehabilitation of Concrete Pavements*, St. Louis, Missouri, 349–358, 2009.
- [59]. Groll W. A., *Stainless steel–carbon steel enamelled cookware*, Patent: US 20100108690 A1, 2010.
- [60]. Zucchelli A. et al., *Int. J. of Impact Eng.*, 2010, 37 (6): 673–684.
- [61]. Curtis T., 3.28—Degradation of vitreous enamel coatings, *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, from Shreir's Corrosion, Vol. 3, 2010.
- [62]. Scrinzi E., Rossi S., *Materials & Design*, 2010, 31 (9): 4138–4146.
- [63]. Fairhurst D., 4.15—Coatings for structures in contact with the ground, *Shreir's Corrosion*, 2010, 4: 2702–2719.
- [64]. Schwartz M., Chapter 14: Coatings (thermal spray processes), *Innovations in materials manufacturing, fabrication, and environmental safety*, CRC Press, 424, 2010.
- [65]. Andrews A. I., Pagliuca S., *Porcelain (vitreous) enamels and industrial enamelling processes the preparation, application and properties of enamels*, 3rd Edition, Tipografia Commerciale Srl, 2011.
- [66]. Wright R. N., Chapter 16—Wire coatings, *Wire Technology*, 245–256, 2011.
- [67]. Yatsenko E. A., *Glass Phys. and Chem.*, 2011, 37 (1): 34–40.
- [68]. Yatsenko E. A., *Glass and Ceramics*, 2011, 67 (9): 286–290.
- [69]. Yan D. et al., *Construction and Building Materials*, 2012, 28: 512–518.
- [70]. Wuerz R. et al., *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2012, 100: 132–137.
- [71]. Allison P. G. et al., *Construction and Building Mater.*, 2012, 37: 638–644.
- [72]. Tang F. et al., *Corrosion Sci.*, 2012, 59: 157–168.
- [73]. Son Young–Ki et al., *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22 (3): 838–844.
- [74]. Bao Y. et al., *Surface and Coatings Techn.*, 2013, 232:150–158.
- [75]. Wu C. et al., *Construction and Building Materials*, 2013, 40: 793–801.
- [76]. Rossi S., Scrinzi E., *Evaluation of the abrasion resistance of enamel coatings*, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2013, 68: 74–80.
- [77]. Tang F. et al., *Cement and Concrete Composites*, 2013, 35 (1): 171–180.
- [78]. Dong F.–T. et al., *J. of Iron and Steel Research Int*, 2013, 20 (4): 39–45.
- [79]. Moser R. D. et al., *Construction and Building Mater.*, 2013, 49: 62–69.
- [80]. Pavlovska I. et al., *Surface and Coatings Techn.*, 2014, 258: 206–210.

- [81]. Malnieks K. et al., *Ceram. Int.*, Part B, 2014, 40 (8): 13321–13327.
- [82]. Sola A. et al., *Surface and Coatings Techn.*, 2014, 248: 1–8.
- [83]. Rossi S. et al., *Materials & Design*, 2014, 55: 880–887.
- [84]. Tang F. et al., *Materials*, 2014, 6632–6645, DOI:10.3390/ma70966327.
- [85]. Bainon F., Vitale–Brovarone C., *Ceram.Int.*, 2015, 41: 11464–11470.
- [86]. Allison P. G. et al., *Composites Part B: Engineering*, 2015, 78: 131–137.
- [87]. Rossi S. et al., *Wear*, 2015, 332–333: 702–709.
- [88]. Rossi S. et al., *Intelligent Coatings for Corrosion Control*, 2015, 251–282.
- [89]. Attard–Montalto N., Shortland A., *J. of Cultural Heritage*, 2015, 16 (3): 365–371.
- [90]. Wright R. N., *Wire technology* (2nd Edition), 251–262, 2016.
- [91]. Dessombz A. et al., *Chemistry and Medical Sci., Comptes Rendus Chimie*, 2016, 19 (11–12), 1656–1664.
- [92]. Wu M. et al., *Surface & Coatings Techn.*, 2016, 285: 57–67.
- [93]. Ekambaram M., Yiu C. K. Y., *Int. J. of Adhesion and Adhesives*, 2016, 69: 27–32.
- [94]. Tang F. et al., *Construction and Building Mater.*, 2016, 112: 7–18.
- [95]. Giovannetti F. et al., *Energy Procedia*, 2016, 91: 49–55.
- [96]. Conde A., de Damborenea J. J., *Degradation of vitreous enamel coatings, Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, 2016.
- [97]. Gundars M. et al., *Ceram. Int.*, 2017, 43 (3): 2974–2980.
- [98]. Li Y. et al., *J. of Non–Cryst. Solids*, 2017, 458: 69–75.
- [99]. Işıksaçan, Ö., Yücel O., Yeşilçubuk A., *Vitreous enamel coating surface defects and evaluation of the causes*, 2018, DOI: 10.17148/Iarjset.2018.552.
- [100]. Song D. et al., *Development of high–performance enamel coating on grey iron by low–temperature sintering*, 2018, DOI: 10.3390/ma11112183.
- [101]. Fan L. et al., *Corrosion resistances of steel pipe coated with two types of enamel by two coating processes*, 2018, DOI: 10.1007/s11665–018–3656–4.
- [102]. Bachar A. et al., *Study of the firing type on the microstructure and color aspect of ceramic enamels*, *J. of Alloys and Compounds*, 2018, 735: 2479–2485.
- [103]. Lips K., De Soete J., 24th International Enamellers Congress 80th Porcelain Enamel Institute Technical Forum, Page: 39, 2018.
- [104]. Leveaux M. et al., 24th International Enamellers Congress 80th Porcelain Enamel Institute Technical Forum, Page: 129, 2018.
- [105]. Keskin İ., 24th International Enamellers Congress 80th Porcelain Enamel Institute Technical Forum, Page:163, 2018.
- [106]. Voss E., 24th International Enamellers Congress 80th Porcelain Enamel Institute Technical Forum, Page: 183, 2018.
- [107]. Kuchinski F. A. et al., 24th International Enamellers Congress 80th Porcelain Enamel Institute Technical Forum, Page: 189, 2018.
- [108]. Hashimoto C., 24th International Enamellers Congress 80th Porcelain Enamel Institute Technical Forum, Page: 91, 2018.
- [109]. Huynh H. et al., *Tribological Behaviour of Enamel Coatings, Part A*, 2019, 426–427: 319–329.
- [110]. Rossi S. et al., *Surface Coating*, 2019, 357: 69–77.
- [111]. Çöpoğlu N. et al., 2019 (https://www.researchgate.net/publication/336902695_Ink-Jet_Applications_on_Vitreous_Enamel_Coatings).
- [112]. Yan G. et al., *Surface Coating*, 2019, 374 (25): 541–548.
- [113]. Çöpoğlu N. et al., 2019 (https://www.researchgate.net/publication/336497323_Abrasion_Resistance_of_Vitrieous_Enamel_Coatings_with_Addition_of_Boron_Carbide_B4C_Particles).
- [114]. Fan C. et al., 2019, DOI: 10.1088/1757–899X/562/1/012008.
- [115]. Reis S. T. et al., 2019 (<https://doi.org/10.3390/ma12020248>).
- [116]. Çavuşoğlu, A., *Emaye sanatı, FSR Matbaacılık*, İstanbul 2014.

- [117]. Maskall K. A., White D., Vitreous enamelling: A guide to modern enamelling practice, The Pergamon Materials Engineering Practice Series (1st ed.), Pergamon Press, on the behalf of the Institute of Ceramics, 18, 79, 83, 1986.
- [118]. Maskall K. A., White, D., Vitreous Enamelling: A guide to modern enamelling practice, The Pergamon Materials Engineering Practice Series (1st ed.), Pergamon Press, on the behalf of the Institute of Ceramics, 86, 1986.
- [119]. Clarke G., Feher F. I., The Technique of enamelling, New York: Reinhold Publishing Corporation, 1967.
- [120]. <http://keskinkimya.com.tr/rtu-emayeler.asp> (Erişim Tarihi: 02.01.2017).
- [121]. Advances in porcelain enamel technology, Ceramic Transactions, Edited by Baldwin C., Evele H., Pershinsky R., Wiley & Sons Inc., Vol. 211, 2010.
- [122]. Sparreo C. L. and Vandenberg R., 60th Porcelain Enamel Institute Technical Forum. Ceramic Engineering & Science Proceedings, 1998, 19 (5): 151–155, 1998.
- [123]. Steele L. L., 43rd Porcelain Enamel Institute Technical Forum, Ceramic Engineering & Science Proceedings, 1981, 3: 266.
- [124]. Bao Y. et al., Meeting the Challenges of the 21st Century, Edit. Coddet C., ASM, Ohio, USA, Vol. 1, 575–580, 1998.
- [125]. Seramik ve cam teknolojisi: Cam üretimi ve şekillendirme yöntemleri, T.C. Milli Eğitim Bakanlığı Yayınları, Ankara, 2013.
- [126]. https://www.google.com.tr/search?espv=2&biw=1326&bih=658&tbm=isch&sxsrf=ACYBGNRWke2f66TkTO3D0gXcMnkC6e1sWA%3A1575839392930&sa=1&ei=oGbtXfG00JiT1fAPwIC16Aw&q=enamel+painted+&oq=enamel+painted+&gs_l=img.3..0i1917j0i30i19j0i8i30i19i2.1618.7222..8180...1.0..0.122.692.0j6.....0....1..gws wizimg.....35i39j0i7i30j0i30.Q1INgeYuNOQ&ved=0ahUKEwjxhPSZ6bmAhWYSRUIHUBADc0Q4dUDCAY&uact=5 (Erişim Tarihi: 10.12.2019).
- [127]. Seramik ve cam teknolojisi: Emaye fırınlama, T.C. Milli Eğitim Bakanlığı MEGEP (Mesleki Eğitim ve Öğretim Sisteminin Güçlendirilmesi Projesi), 14–19, Ankara 2008.
- [128]. https://www.google.com.tr/search?q=emaye+eskime&client=opera&tbs=ic:specific,isc:white,isz:l&tbm=isch&sxsrf=ACYBGnQt-79KijeULDPRIKnIyHm8ZpHw:1575843884911&source=Int&sa=X&ved=0ahUKEwiE7Oz3i6fmAhWM0eAKHb7tA4IQpwUIw&biw=1326&bih=658&dpr=1#imgrc=_ (Erişim Tarihi: 10.12.2019).
- [129]. <https://tr.pinterest.com/pin/301107925071537481/> (Erişim Tarihi: 10.12.2019).
- [130]. <https://tr.pinterest.com/pin/301107925071537483/> (Erişim Tarihi: 10.12.2019).
- [131]. <https://tr.pinterest.com/pin/301107925071537106/> (Erişim Tarihi: 10.12.2019).
- [132]. <https://tr.pinterest.com/pin/301107925071537491/> (Erişim Tarihi: 10.12.2019).
- [133]. <https://tr.pinterest.com/pin/301107925071537947/> (Erişim Tarihi: 10.12.2019).
- [134]. <https://tr.pinterest.com/pin/301107925071537498/> (Erişim Tarihi: 10.12.2019).
- [135]. Sid F. and Charles B., Proc. of the 69th Porcelain Enamel Institute Technical Forum, 1–10, 2008.
- [136]. Irving A., Porcelain enamels: The preparation, application, and properties of enamels, Garrard Press, 5, 1961.
- [137]. Alemani P., Lob F. Vitreous enamel steel in architecture & transport infrastructure: The vitreous enameller: Official Journal of the Institute of Vitreous Enamellers 56, Summer 2005.
- [138]. <https://www.hfndigital.com/discount-department-stores/jcpenney-talks-tariffs-strategy/> (Erişim Tarihi: 10.12.2019).
- [139]. Vitreous and porcelain enamels characteristics of enamel coatings applied to steel panels intended for architecture, Standards Policy and Strategy Committee, 2008.
- [140]. <http://industry.arcelormittal.com/news/newsarchive/2476/may2015/enamelledsteelarchitecture> (Erişim Tarihi: 10.12.2019).
- [141]. <https://tr.pinterest.com/pin/115756652907279407/?lp=true> (Erişim Tarihi: 10.12.2019).

- [142]. http://www.iei-world.org/pagine/congress/19/congress_19_03.asp (Erişim Tarihi: 10.12.2019).
- [143]. http://www.nemiroff.com/exterior_wall_panels.htm (Erişim Tarihi: 10.12.2019).
- [144]. <https://neoplaces.com/2013/03/27/un-stade-lego-a-lego-stadium/> (Erişim Tarihi: 10.12.2019).
- [145]. <http://www.arkitera.com/urun/5782/dualenamel-vitray-emaye-panel> (Erişim Tarihi: 10.12.2019).
- [146]. <http://www.omeras.de/en/news/> (Erişim Tarihi: 10.12.2019).