T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FARKLI REÇİNE İÇERİKLİ METAL BOYALARININ KOROZYON ÖNLEME PERFORMANSININ İNCELENMESİ VE KARAKTERİZASYONU

İrem TOPRAKÇI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Danışman

Doç. Dr. Nil ACARALI

Kasım, 2019

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FARKLI REÇİNE İÇERİKLİ METAL BOYALARININ KOROZYON ÖNLEME PERFORMANSININ İNCELENMESİ VE KARAKTERİZASYONU

İrem TOPRAKÇI tarafından hazırlanan tez çalışması çalışması 11.11.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Nil ACARALI

Yıldız Teknik Üniversitesi

Danışman

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Nil ACARALI, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Jale GÜLEN, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Selva ÇAVUŞ, Üye
İstanbul Üniversitesi- Cerrahpaşa _____

Danışmanım Doç. Dr. Nil ACARALI sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Farklı Reçine İçerikli Metal Boyalarının Korozyon Önleme Performansının İncelenmesi ve Karakterizasyonu başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

İrem TOPRAKÇI

İmza

Aileme, Batuhan Yüksel'e

ve

biricik danışman hocama

TEŞEKKÜR

Boya sektöründe, pazarda üstünlük sağlayabilmek için daha etkili çalışmak ve daha özgün, daha kaliteli yeni nesil ürünler ile müşteri taleplerini en iyi şekilde karşılayabilmek önemlidir. Hızla gelişen teknolojiye ayak uydurmak için AR-GE çalışmaları önem kazanmaktadır.

Kaplamalar için önemli bir kavram olan korozyon, dünyanın sınırlı metal kaynaklarını, insan yaşamını ve insan sağlığını tehdit eden bir olaydır. Uygun ve etkili bir kaplama yönteminin kullanılmasıyla korozyonun etkileri önemli ölçüde önlenebilir.

Bir diğer önemli husus ise; hızlı nüfus artışı, dengesiz kentleşme ve hızlı sanayileşmeden kaynaklanan yangınların neden olduğu hasar miktarındaki artıştır. Alınacak önlemlerden biri, yanıcı olmayan veya alev geciktirici malzemelerin kullanılmasıdır. Malzemelerin alev geciktirici özelliğinin geliştirilmesi yangın anında oluşabilecek hasarların en aza indirilmesini sağlayacaktır.

Son yıllarda geliştirilen kaplama teknolojileri sayesinde boyalı yüzeylerin kendi kendini temizlemesi (hidrofobisite) de artık mümkündür. Yüzeyin ıslanabilirliği, temel ve endüstriyel uygulamalarda büyük önem taşımaktadır.

Çalışmalarım boyunca aktarmış olduğu bilgi birikimleri, gerek tez gerek tez dışı konularda göstermiş olduğu yakın ilgi ve destekten dolayı ve deneysel çalışmalarımı fabrika ortamında yapmamı sağladığı için değerli danışman hocam Doç. Dr. Nil ACARALI'ya içten teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvarlarında deneysel çalışmalarımı yürütebilmem için her türlü imkânı sağlayan Kayalar Kimya San. ve Tic. A.Ş çalışanlarından Ahmet Özer'e ve tüm Kayalar Kimya San. ve Tic. A.Ş ekibine, SEM ve TG/DTA analizlerinin yapılabilmesi için olanak sağlayan Yıldız Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'na, temas açısı ve yüzey serbest enerjisi ölçümü için B/S/H Ev Aletleri Buzdolabı Fabrikası Kalite Kontrol Laboratuvarı ekibine teşekkürü bir borç bilirim.

Tezimin yazım aşamasında desteği ile güç veren çok değerli arkadaşım ve meslektaşım Batuhan YÜKSEL'e ve Rıdvan ANAR'a çok teşekkkür ederim.

Tüm eğitim, mesleki ve özel yaşantım boyunca sevgilerini esirgemeyen ve daima yanımda olan canım anneme ve maddi ve manevi desteklerinden dolayı babama, yoğun iş temposuna rağmen desteklerini benden esirgemeyip her türlü özveride bulunan ve B/S/H Ev Aletleri Buzdolabı Fabrikası Kalite Kontrol Laboratuvarı'nda temas açısı ve yüzey serbest enerjisi ölçümü yapma imkânı sağlayan ablama içtenlikle teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

İrem TOPRAKÇI

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ x

KISALTMA LİSTESİ xi

ŞEKİL LİSTESİ xii

TABLO LİSTESİ xiv

ÖZET xv

ABSTRACT xvii

1 Giriş 1

1.1 Literatür Özeti ... 1

1.2 Tezin Amacı ... 3

1.3 Hipotez ... 3

2 Boya 5

2.1 Boyanın Tanımı ve Tarihçesi ... 5

2.2 Boya Çeşitlerinin Sınıflandırılması ... 6

2.2.1 Kimyasal Yapılarına Göre Boyalar ... 6

2.2.2 Çözünürlüklerine Göre Boyalar ... 6

2.2.3 Boyama Özelliklerine Göre Boyalar ... 7

2.2.4 Reçine Tipine Göre Boyalar ... 7

2.3 Boyanın Ana Bileşenleri ... 9

2.3.1 Bağlayıcılar ... 9

2.3.2 Dolgu Maddeleri ... 10

2.3.3 Pigmentler ... 10

2.3.4 Solventler ... 11

2.3.5 Katkı Maddeleri ... 11

2.4 Boya Testleri 12
2.4.1 Yaş Boya Üzerine Yapılan Testler 13
2.4.2 Kuru Boya Üzerine Yapılan Testler 17
2.4.3 Performans Testleri 21
3 Bor **22**
3.1 Bor ve Bor Minerallerinin Tarihçesi 22
3.2 Bor Elementinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri 23
3.3 Bor Mineralleri 25
3.3.1 Boraks (Tinkal) ($Na_2B_4O_7.10H_2O$) 25
3.3.2 Kernit (Razorit) ($Na_2B_4O_7.4H_2O$) 25
3.3.3 Üleksit ($NaCaB_5O_9.8H_2O$) 25
3.3.4 Probertit ($NaCaB_5O_9.5H_2O$) 26
3.3.5 Kolemanit ($Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$) 26
3.3.6 Pandermit (Priseit) ($Ca_4B_{10}O_{19}.7H_2O$) 26
3.3.7 Hidroborasit ($CaMgB_6O_{11}.6H_2O$) 26
3.4 Bor Ürünleri 26
3.4.1 Ham Bor Ürünleri 26
3.4.2 Rafine Bor Ürünleri 27
3.4.3 Özel Bor Ürünleri 27
3.5 Bor Rezervleri 28
3.6 Borun kullanım alanları 29
3.6.1 Cam Sanayi 29
3.6.2 Seramik Sanayi 29
3.6.3 Detarjan Sanayi 29
3.6.4 İnşaat ve Çimento Sanayi 30

3.6.5 Nükleer Sanayi 30
3.6.6 Tarım Sanayi 30
3.6.7 Metalürji Sanayi 30
3.6.8 Sağlık 30
3.6.9 Enerji 30
3.6.10 Alev Geciktiriciler 31
4 Korozyon **32**
4.1 Korozyon 32
4.2 Korozyon Kaynaklı Kayıplar 32
4.3 Korozyonun Oluşumu 33
4.4 Korozyon Hızı 34
4.5 Korozyona Karşı Korunma Yöntemleri 35
4.5.1 Yüzey Hazırlama İşlemleri 35
4.5.2 Anodik Koruma 37
4.5.3 Katodik Koruma 38
4.5.4 Ortam Şartlarının Değiştirilmesi 38
4.5.5 Malzeme Seçimi 38
4.5.6 İnhibitörler 39
4.5.7 Kaplamalar 39
5 Konu ile İlgili Literatürde Yapılan Çalışmalar **42**
6 Deneysel Tasarım **45**
6.1 Yanıt Yüzey Yöntemi 46
6.1.1 Merkezi Kompozit Tasarımı 48
6.1.2 Box- Behnken Yöntemi 49
6.2 Regresyon Analizi 51

6.3 Varyans Analizi (ANOVA) 53
6.4 Optimizasyon 54
7 Deneysel Çalışmalar **56**
7.1 Kullanılan Malzemeler ve Kimyasallar 56
7.2 Deneylerde Kullanılan Cihazlar 56
7.3 Deneyin Yapılışı 57
7.4 Uygulanan Testler 61
8 Sonuçlar ve Tartışma **69**
8.1 Design Expert Metodu Sonuçları 69
8.2 Boya Test Sonuçları 76
8.2.1 Parlaklık ve Örtücülük Analizi 77
8.2.2 Yapışma Testi 81
8.2.3 Darbe Direnci Testi 83
8.2.4 Hidrofobisite Testi 84
8.2.5 Tuzlu Su Sisi Testi 88
8.2.6 TG/DTA Analizi 93
8.2.7 SEM Analizi 96
9 Sonuç ve Öneriler **98**
Kaynakça **102**
Tezden Üretilmiş Yayınlar **107**

SİMGE LİSTESİ

Å	Angström
cP	Centipoise
rpm	Dakikadaki Devir Sayısı
b	Doğrusal Tahminleyici
g/mol	Gram/mol
g/cm^3	Gram/santimetreküp
e	Hata değeri
B	İkinci Dereceden Model Katsayıları Tahminleyicisi
J/gK	Joule/gram Kelvin
J/molK	Joule/mol Kelvin
kg/cm	Kilogram/santimetre
kj/mol	Kilojoule/mol
m^2/lt	Metrekare/litre
µm	Mikrometre
µS/cm	Mikro Siemens/santimetre
mg	Miligram
mg/dm^2	Miligram/desimetrekare
ml	Mililitre
mm	Milimetre
mN/m	MiliNewton/metre
b_0	Model Sabiti
nm	Nanometre
Pa	Pascal
pm	Pikometre
cm	Santimetre
cm^2	Santimetrekare
cm^3	Santimetreküp
^oC	Santigrat Derece
µ	Viskozite

KISALTMA LİSTESİ

ABD	Amerika Bileşik Devletleri
AWWA	American Water Works Association
ASTM	American Society for Testing and Materials
DIN	Alman Standartları Enstitüsü
DTA	Diferansiyel Termogravimetrik Analiz
CMA	Kritik Madde Özellikleri
CPP	Kritik Proses Parametreleri
LOİ	Limit Oksijen İndeksi
MTA	Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü
CCD	Merkezi Bileşik Tasarımı
UV	Mor Ötesi Işınım
PVC	Polivinil Klorür
PRESS	Predicted Error Sum of Squares
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TG	Termogravimetrik Analiz
TSE	Türk Standartları Enstitüsü
ISO	Uluslararası Standartlar Teşkilatı
RSM	Yanıt Yüzey Yöntemi

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Zebra Kâğıdı 14
Şekil 2.2 Zebra Kâğıdı ile Boyanın Örtme Gücü Testi 15
Şekil 2.3 Hegman Grindometresi 16
Şekil 2.4 Ezilme İnceliği Test Sonucu 17
Şekil 2.5 Çapraz Çizgi Yöntemi ile Yapışma Testi 20
Şekil 2.6 Cross-Cut Yapışma Dereceleri 20
Şekil 3.1 Elementel Bor 24
Şekil 4.1 Korozyon Reaksiyonun Oluşumu 33
Şekil 4.2 Kimyasal Yüzey Hazırlama Banyoları 36
Şekil 4.3 Kumlama Uygulamaları 37
Şekil 6.1 Yanıt Yüzey Yöntemi Akış Şeması 47
Şekil 6.2 Merkezi Kompozit Tasarımının Modeli 48
Şekil 6.3 Box-Behnken Tasarımının Grafiksel Gösterimi 50
Şekil 7.1 Öğütücü 58
Şekil 7.2 (a) Ezme işlemi (b) Grindometre 58
Şekil 7.3 Mekanik Karıştırıcı 59
Şekil 7.4 Viskozite Kabı Ford Cup IV 60
Şekil 7.5 Boya Karışımları 60
Şekil 7.6 Boyaların Uygulandığı Plakalar 60
Şekil 7.7 Viskozimetre 61
Şekil 7.8 Püskürtme İşlemi ile Metal Plakaların Boyanması 62
Şekil 7.9 Parlaklık Ölçüm Cihazları 62
Şekil 7.10 Aplikatör 62
Şekil 7.11 Spektrofotometre 63
Şekil 7.12 Zebra Kâğıdı 63
Şekil 7.13 Yapışma Testinin Uygulandığı Plakalar 64
Şekil 7.14 Darbe Aleti 64
Şekil 7.15 TG/DTA Cihazı 65
Şekil 7.16 Tuzlu Su Sisi Sprey Kabini 65
Şekil 7.17 Taramalı Elektron Mikroskobu Cihazı 66
Şekil 7.18 Kaplama Cihazı 67
Şekil 7.19 Numune Tablası 67
Şekil 7.20 Temas Açısı Ölçüm Cihazı 68
Şekil 8.1 Viskozite için 3D Yanıt Yüzey Grafikleri (Set-1) 72
Şekil 8.2 Viskozite için 3D Yanıt Yüzey Grafikleri (Set-2) 75
Şekil 8.3 Parlaklık Ölçümünün Üç Farklı Açı için Şematik Gösterimi 78
Şekil 8.4 Referans Boya ile Set-1 ve Set-2 için Optimum Özelliklere Sahip Boyaların Zebra Kâğıdı Üzerine Uygulanışının Gösterimi 81
Şekil 8.5 Yapışma testi Uygulanırken ve Uygulandıktan Sonra Plakaların Görüntüsü 82
Şekil 8.6 Set-1 ve Set-2'nin Referans ve Optimum Özellikteki Boya Karışımlarının Yapışma Testinden Sonraki Görüntüleri 82
Şekil 8.7 Demir Sac Plakalar Üzerine Uygulanan Set-1'in Referans ve Optimum Boya Karışımlarının Darbe Testi Görüntüleri 84
Şekil 8.8 Demir Sac Plakalar Üzerine Uygulanan Set-2'nin Referans ve Optimum Boya Karışımlarının Darbe Testi Görüntüleri 84

Şekil 8.9 Farklı Temas Açıları için Damla Görüntüleri 85
Şekil 8.10 Set-1'in Referans ve Optimum Boya Karışımının Uygulandığı Kaplama Yüzeyi ile Su Damlasının Oluşturduğu Temas Açısının Sağdan ve Soldan Görüntüleri 86
Şekil 8.11 Set-2'nin a)Referans ve b)Optimum Boya Karışımının Uygulandığı Kaplama Yüzeyi ile Su Damlasının Oluşturduğu Temas Açısının Sağdan ve Soldan Görüntüleri 87
Şekil 8.12 Set-1- Optimum Boya için TG/DTA Analizi Sonuçları 93
Şekil 8.13 Set-1- Referans Boya için TG/DTA Analizi Sonuçları 94
Şekil 8.14 Set-2- Optimum Boya için TG/DTA Analizi Sonuçları 95
Şekil 8.15 Set-2- Referans Boya için TG/DTA Analizi Sonuçları 95
Şekil 8.16 SEM Görüntüleri (Set-1): (a)- Referans Boya (b)- Optimum Boya 97
Şekil 8.17 SEM Görüntüleri (Set-2): (a)- Referans Boya (b)- Optimum Boya 97

TABLO LİSTESİ

Tablo 3.1 Borun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri 24
Tablo 3.2 Dünya Bor Rezervlerinin Dağılımı (2015) 28
Tablo 3.3 Türkiye Bor Rezervlerinin Dağılımı (Mineral Bazında-2015) 29
Tablo 4.1 ISO 12944-2 Standardına Göre Korozyon Kategorisi 34
Tablo 4.2 Genel Yüzey Hazırlama İşleminin Adımları ve Amaçları 36
Tablo 6.1 Merkezi Kompozit Tasarım Noktalarının Küp Üzerinde Gösterilmesi 49
Tablo 6.2 3 faktörlü 3 Seviyeli Box-Behknen Tasarımı 51
Tablo 8.1 Deneysel Parametreler ve Optimizasyon Parametrelerinin Seviyesi 69
Tablo 8.2 Viskozite Değerine İlişkin Varyans Analiz Bulguları (Set-1) 70
Tablo 8.3 Viskozite Model Uyumluluğu için İstatiksel Parametreler (Set-1) 71
Tablo 8.4 Viskozite için Regresyon Modelinde Değişkenler ve Katsayıları (Set-1) 71
Tablo 8.5 Viskozite Değerine İlişkin Varyans Analiz Bulguları (Set-2) 73
Tablo 8.6 Viskozite Model Uyumluluğu için İstatiksel Parametreler (Set-2) 74
Tablo 8.7 Viskozite için Regresyon Modelinde Değişkenler ve Katsayıları (Set-2) 74
Tablo 8.8 Alkid Reçineli Boya (Set-1) için Test Sonuçları 76
Tablo 8.9 Epoksi Reçineli Boya (Set-2) için Test Sonuçları 77
Tablo 8.10 Set-1 Parlaklık Sonuçları 78
Tablo 8.11 Set-2 Parlaklık Sonuçları 79
Tablo 8.12 Set-1 ve Set-2 Boya Karışımlarının % Örtme Gücü Değerleri 80
Tablo 8.13 Set-1 ve Set-2 Boya Karışımlarının Yapışma Dereceleri 83
Tablo 8.14 Alkid Reçineli Boya ile Kaplı Plakaların Temas Açısı ve Yüzey Enerjisi Sonuçları 86
Tablo 8.15 Epoksi Reçineli Boya ile Kaplı Plakaların Temas Açısı ve Yüzey Enerjisi Sonuçları 87
Tablo 8.16 Tuzlu Su Sisi Testinin Prosedürü 89
Tablo 8.17 Referans ve Optimum Özellikteki Plakaların Korozyon Görüntüleri 91

ÖZET

Farklı Reçine İçerikli Metal Boyalarının Korozyon Önleme Performansının İncelenmesi ve Karakterizasyonu

İrem TOPRAKÇI

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Nil ACARALI

Bu çalışmada, farklı tip reçine içerikli endüstriyel boyalara çeşitli özelliklerde katkı maddeleri katılarak boyanın özelliklerinin geliştirilmesi ve daha üstün özelliklere sahip boya elde edilmesi amaçlanmıştır. Farklı reçine içerikli boyalara, bor uç ürünü (çinko borat), metakrilat bazlı sıvı ve diatomit katkı maddeleri, belirlenen oranlarda (% 0-6, ağ./ağ.) ilave edilmiştir. Alkid ve epoksi reçineli boya için iki farklı deney seti oluşturulmuştur. Viskozitenin çıktı olarak belirlendiği Box-Behnken Optimizasyon metodu ile her iki deney seti için optimum özellikteki boya karışımları belirlenmiştir ve hazırlanan boya karışımları metal yüzey (demir sac plaka) üzerine uygulanmıştır. Boyaların uygulandığı yüzeyler standartlara uygun olarak çeşitli testlere (parlaklık, örtücülük, darbe direnci, yapışma, korozyon) tabi tutulmuştur. Test sonuçlarına göre, darbeye ve korozyona dayanıklı, yapışma direnci yüksek, parlaklık ve örtücülük değerleri standartlara uygun boyaların elde edildiği görülmüştür. Ayrıca, yapılan Termogravimetri/Diferansiyel Termal Analiz (TG/DTA) sonucunda alev geciktiricilik özelliğinin geliştirildiği, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizine göre katkı maddelerinin ilavesiyle daha homojen yapıların elde edildiği, temas açısı ve yüzey

serbest enerjisi ölçüm sonuçlarına göre ise hidrofobik özelliğin geliştirildiği gözlenmiştir. Sonuç olarak, boya içerisine çeşitli oranlarda katılan katkı maddelerinin boyayı alev geciktiricilik, yüzey özelliği ve hidrofobiklik yönünden geliştirdiği gözlemlenmiştir. Elde edilen yeni özellikte boyaların farklı endüstrilerde tercih edilebileceği öngörülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Box-Behnken, alkid, epoksi, diatomit, çinko borat

ABSTRACT

Characterization and Investigation of Corrosion Prevention Performance of Metal Industrial Coatings Containing Different Types of Resin

İrem TOPRAKÇI

Department of Chemical Engineering

MSc. Thesis

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Nil ACARALI

In this study, it is aimed to improve the properties of the organic coatings by adding additives of various properties to industrial organic coatings with different types of resin and to obtain organic coatings with superior properties. Boron end-product (zinc borate), methacrylate-based liquid and diatomite additives were added to the different resin-containing organic coatings in the specified proportions (0-6% (w/w)). Two different sets of experiments were developed for alkyd and epoxy resin organic coatings. The Box-Behnken optimization method, in which the viscosity was determined as the output, determined the optimum properties for organic coating mixtures for both sets of experiments and then prepared organic coating mixtures were applied on the metal surface (iron sheet plate). The surfaces where the organic coatings were applied were subjected to various tests (gloss, covering, impact resistance, adhesion, corrosion) in accordance with the standards. According to the test results, it is seen that the paints which are resistant to impact and corrosion, have high adhesion resistance, gloss and covering values are obtained according to the standards. In addition, as a result of Thermogravimetry/Differential Thermal Analysis (TG/DTA),

flame retardancy was improved, more homogeneous structures were obtained by adding additives according to Scanning Electron Microscopy (SEM) analysis, hydrophobic property was improved according to the contact angle and surface free energy measurement results. Consequently, it has been observed that additives added to the organic coatings in various proportions improve the organic coating in terms of flame retardancy, surface properties and hydrophobicity. It is envisaged that the organic coatings with new properties can be preferred in different industries.

Keywords: Box-Behnken, alkyd, epoxy, diatomite, zinc borate

1
Giriş

1.1 Literatür Özeti

Boyalar, kaplama yüzeyini korozyona veya kimyasallara karşı koruma, dekoratif bir görüntü kazandırma ve uygulandığı yüzeye nitelikler kazandırma amacıyla üretilirler [1]. Kullanım amacına ve niteliklerine göre, farklı uygulama alanları mevcuttur [2]. İçerisinde bulunan bağlayıcı türüne göre de su bazlı boyalar, solvent bazlı boyalar, epoksi boyalar, alkid boyalar, silikon boyalar vb. olarak sınıflandırılmaktadırlar [3].

Metal yapı ve ekipmanlar açık havaya maruz kaldığı zaman, atmosferik korozyonun, toplam ekonomik kaybın yaklaşık %50'sinden sorumlu olduğu bilinmektedir. Organik kaplamalar, metalik nesneler ve yapılar için, en yaygın kullanılan, düşük maliyetli, korozyondan koruma metodudur. Organik kaplamalar nem, güneş radyasyonu, sıcaklık, kirlilik ve diğer birçok parametreden etkilenir. Hızlı sanayileşme, teknolojideki gelişmeler ve modern alt yapı korozyon önleyici kaplamaların geliştirilmesine ve korozyona dayanıklı reçinelere olan ilginin artmasına sebep olmuştur [4].

Alkid reçineli kaplamalar en yaygın kullanılan korozyon önleyici sistemler arasındadır, çünkü bu kaplamalar nispeten düşük maliyetli olan ve hem solvent bazlı hem de su bazlı kaplamalar olarak formüle edilebilecek tek bileşenli sertleştirme boyalarıdır [5].

Epoksi reçineli kaplamaların ise korozyona karşı dayanıklı reçinenin en büyük ve en hızlı büyüyen pazarı olması beklenmektedir. Yapışma özelliği güçlü olan bu boyalar ince tabakalı ve uzun süre dayanıklı kaplamalar oluştururlar [6].

İncelenen literatür çalışmalarında farklı özelliklere sahip boyalara sentetik veya doğal çeşitli katkı maddelerinin (kil mineralleri, bor mineralleri, surfaktan maddeler vb.) farklı oranlarda eklenmesiyle malzeme özellikleri iyileştirilmeye çalışılmıştır.

Kil mineralleri bol miktarda ve ucuz olup çevre uygulamaları için güvenilir ve doğal malzemelerdir. Diatomit, suda yaşayan tek hücreli alglerin silika mikrofosillerinden oluşan hafif, soluk renkli tortul bir kayadır. %80-90 arasında boşluk içeren yapıya sahip

olan çeşitli büyüklük ve şekildeki diyatomlardan oluşmaktadır. Yüksek gözenekli yapıya, yüksek yüzey alanına ve düşük yoğunluğa sahip olan diatomit, çeşitli endüstriyel süreçler için geniş bir geleceğe sahiptir [7].

Yapılan bir çalışmada, korozyon önleyici koruyucu kaplamalarda kullanılan diatomit ve kalsine kaolinin özelliklerinin karşılaştırılması, hacim konsantrasyonlarına bağlı olarak incelenmiştir. Epoksit ve epoksi ester bağlayıcıları içeren kaplamalara diatomit ve kalsine kaolinin katılmasının kaplamaların mekanik ve antikorozif özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Diatomitin korozyon önleyici koruyucu kaplamalarda dolgu maddesi olarak kullanılabileceği tespit edilmiştir [8].

Katkı maddelerinin alev geciktirici olarak veya plastik, ahşap, tekstil ürünleri, boyalar ve inşaat malzemelerinde duman önleyici olarak kullanımının arttırılmasının yangın felaketlerinde can ve malzeme kaybını azaltması beklenmektedir [9].

Alev geciktirici olarak kullanılan bor bileşikleri çevre dostudur ve toksik gaz salınımına sebep olmazlar. Polimer zincir oksidasyonu için koruyucu görev üstlenen camsı koruma tabakasının oluşmasını sağlarlar. Bu bileşikler oksijen ile teması engelleyecek şekilde yanan malzemenin üzerini kaplarlar ve yanmayı bastırıcı etki yaparlar. Borlu bileşiklerin alev geciktirici olarak kullanılması konusunda yapılan çalışmalarda gün geçtikçe artış görülmektedir [10].

Yapılan bir diğer çalışmada ise antimon trioksit yerine kullanılan çinko boratın klor içeren alkid kaplamalar üzerindeki alev geciktiricilik performansı incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, film oluşturucu malzeme olarak kullanılan klor içerikli reçineye sahip olan kaplamalar, çinko boratların alev geciktirici olarak hareket edebileceğini göstermiştir [11].

Deneysel araştırmalar, uzun zaman, dikkat ve özveri gerektirmektedir. Bu nedenle günümüzde hammadde, işçilik ve zaman tüketimi deneysel tasarım teknikleri kullanılarak en aza indirgenmiştir. Design Expert programı, bilimsel çalışmalarda en bilinen ve yaygın olarak kullanılan programdır. Bu program sayesinde deneyler hızlı biçimde yapılabilir ve verilerin analiziyle sonuçlar grafik üzerinde görülebilir [12].

Design Expert programı, güçlü optimizasyon özelliği sayesinde eş zamanlı çıktıları en üst düzeye çıkarabilir veya en aza indirebilir. Design Expert programı ile süreci veya ürünü optimize etmek için faktöriyel tasarım, yanıt yüzey yöntemleri (RSM), karışık

tasarım teknikleri, kombine tasarımlar gibi birçok deneysel tasarım yöntemi uygulanabilir [13].

Bu çalışmada, literatürdeki çalışmalardan farklı olarak, çinko borat, diatomit ve metakrilat esaslı surfaktan madde olan Clariant Nuva HPC farklı reçine içerikli boyalara eklenerek homojen karışımlar hazırlanmıştır. Yanıt yüzey yöntemlerinden biri olan Box-Behnken Optimizasyon Metodu kullanılarak 3 parametre ve 3 seviye için optimum parametreler belirlenmiştir. Sonuç olarak, katkı maddelerinin kullanılmasının boyanın fiziksel özelliklerini etkilediği gözlemlenmiştir.

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmadaki amaç; metal endüstrisinde kullanılan solvent bazlı farklı reçine içerikli boyalara çeşitli katkı maddelerinin ilavesi ile elde edilen boyaların korozyon önleme performansının incelenmesi ve özelliklerinin geliştirilmesidir. Yapılan çalışmada, hazırlanan boyalara viskozite, parlaklık, örtücülük, hidrofobiklik, yapışma direnci gibi farklı fiziksel testler uygulanmıştır. Optimum parametrelerin belirlenmesinde Box-Behnknen Optimizasyon Metodu kullanılmış ve karakterizasyon analizleri (SEM ve TG/DTA) yapılmıştır. Yapılan testler sonucunda boyaya ilave edilen katkı maddelerinin korozyonu iyileştirdiği, parlaklık, örtücülük ve kuruma süresi üzerinde olumsuz bir etkisinin olmadığı gözlemlenmiştir. Referans boyaya kıyasla, hazırlanan boyaların yapışma direncini ve hidrofobisiteyi arttırıcı etkisinin olduğu gözlemlenmiştir.

Çinko boratın boyaların alev geciktirici özelliğini geliştirici, diatomitin korozyon önleyici ve metakrilat bazlı yüzey aktif madde olan Clariant Nuva HPC'nin ise hidrofobisite özelliklerini geliştirici olarak ilave edildiği çalışmanın, sağladığı özelliklerle metal endüstrisinde uygun kullanım alanı bulacağı öngörülmektedir. Katkı maddelerinin uygun miktarlarda kullanılması, solvent bazlı boyanın çeşitli uygulamalarda kullanımını artıracaktır. Bu çalışmada, özellikle ülkemizde çokça bulunan minerallerin (kil, bor vb.) doğal katkı maddesi olarak kullanılması ve boyanın özelliklerinin geliştirilmesine katkı sağlamaları amaçlanmıştır.

1.3 Hipotez

Bu çalışmada, literatürdeki diğer çalışmalardan farklı olarak, farklı reçine içerikli endüstriyel boyaların korozyon direncinin arttırılması, alev geciktiricilik ve

hidrofobisite özelliklerinin güçlendirilmesi amaçlanmıştır. Solvent bazlı alkid ve epoksi reçineli boyalar içerisine doğal mineral katkıları ve metakrilat bazlı yüzey aktif maddeler katılarak özgün bir boya elde edilmesi amaçlanmıştır. Design Expert programı kullanılarak Box-Behnken Optimizasyon metoduyla yapılan analiz sayesinde, deney sayısı minimize edilmiş ve doğru modelleme yapılarak giriş parametreleri ve çıktı arasındaki ilişki belirlenmiştir. Viskozitenin çıktı olarak belirlendiği optimizasyon metodunda optimum özellikteki boya karışımları belirlenmiştir. Alkid ve epoksi reçineli boya ile kaplanmış demir sac plakalara; viskozite, parlaklık, örtücülük, hidrofobisite (temas açısı ve yüzey serbest enerjisi ölçümü), darbe dayanımı ve korozyon testleri yapılmıştır. Alkid ve epoksi reçineli boyanın karakterizasyonu için SEM ve TG/DTA analizleri yapılmıştır.

Bu çalışmada, yapılan analizler sonucunda epoksi reçineli boyanın alkid reçineli boyaya göre korozyona karşı daha dayanıklı olduğu ve katkı maddesi olarak kullanılan diatomitin organik kaplamalarda korozyon önleyici dolgu maddesi olarak kullanılabileceği öngörülmektedir. Aynı zamanda diğer katkı maddelerinin de ilavesiyle korozyon, alev geciktiricilik, hidrofobisite, yapışma direnci özelliklerinin iyileştirildiği ve daha üstün özelliklere sahip boya elde edildiği gözlenmiştir. Bu nedenle, bu çalışmanın metal endüstrisinde kullanılacak olan boyalardaki yeni gelişmeler için yol gösterici olacağı öngörülmektedir.

2
Boya

2.1 Boyanın Tanımı ve Tarihçesi

Boya uygulandığı yüzeylerde dekoratif amaçlarla estetik değerlere hizmet etmesinin yanında yüzeyi korozyon ve mikroorganizmalara karşı koruyan, yüzeyin pas ve küf tutmasını engelleyen çok önemli bir kaplama malzemesidir [14]. Boyanın bir diğer tanımı ise sürüldüğü malzeme yüzeyine tutunarak sert ve ince bir tabaka oluşturabilen akışkan bir malzeme olmasıdır. Boyalar renk verici özelliğinin yanı sıra koruyucu ve örtücü özelliklere sahiptirler. İçeriği ise genelde organik, metalik veya plastik esaslı pigment, bağlayıcı, inceltici ve katkı maddelerinden oluşmaktadır [15].

Boyalar, bağlayıcıya pigment karışımının eklenmesiyle gerekli dispersiyon ve ezilme işlemleri sağlandıktan sonra; istenen renk ve viskozite ayarı için katkı maddeleri ve çözücülerin ilavesi işleminden sonra son karışımın süzülmesi ve ambalaj haline getirilmesiyle oluşmaktadır [16].

Antik Mısır'da bağlayıcı olarak kullanılan kazein, karbon siyahı, tebeşir, kurşun beyazı, mangan oksit, demir oksit gibi maddelerden farklı renklerin eldesinin yapıldığı arkeolojik çalışmalarla kanıtlanmıştır, bu da boya ile ilgili ilk ilerlemelerin temelini oluşturmaktadır.

Boya için en önemli dönemlerden biri olan pigment sanayi diyebileceğimiz etkinlik döneminde, Prusya mavisi, kobalt mavisi, Scheele yeşili ve krom sarısı pigmentleri keşfedilmiştir. Sanayi Devrimi birçok kimyasal maddenin uygulamaya sokulmasını sağlamış ve boya sektörünün gelişimini hızlandırmıştır. Birinci ve İkinci Dünya Savaşı döneminde bir taraftan silah ve patlayıcı alanında çalışmalar yapılırken, diğer taraftan da barış döneminde kullanılacak kimyasal buluşlar yapılmıştır.

Önemli reçinelerden biri olan selüloz nitratı organik kaplamalarda İngiliz kimyacılar Wilson ve Green kullanmışlardır. Boya sanayinde kullanımı ise 1923'ten sonra artmış ve günümüzde de devam etmektedir. Diğer bir önemli reçine çeşidi olan alkid reçineleri ise, ABD'li kimyacılar olan Kienle ve Fergusson (1928) tarafından geliştirilmiştir.

1930-1970 yıllarında ise organik kaplama sektöründeki en önemli bağlayıcılardan amino reçineleri, polivinil klorür (PVC), akrilik reçineleri, silikon reçineleri, epoksi reçineleri, polyester reçineleri, poliüretan reçinelerinin kullanıma başlanması gerçekleşmiştir.

Sanayileşme ve teknolojik gelişmeler arttıkça boyanın kuruması sonucu çevreye salınan organik çözücülerin insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkileri fark edilmiştir ve bu etkileri minimuma indirgemek amacıyla organik çözücü salınımı azaltacak, geniş uygulanabilirliğe sahip ve çevre dostu olan alternatif boyalara olan talep hızla artmıştır [17].

2.2 Boya Çeşitlerinin Sınıflandırılması

Boyalar çeşitli karakteristiklere göre sınıflandırılabilir.

2.2.1 Kimyasal Yapılarına Göre Boyalar

Genelde kromofor ve fonksiyon grubundan oluşan boyalar farklı kimyasal yapılar içerirler. Boyaya renk veren kromofordur. Kromofor bir ya da daha fazla bağ içerir. Bu bağlar ışığı absorplar ve boyaya parlak renkli bir görünüm kazandırır. En çok kullanılan kromofor grubu azo grubudur. İndigo ve sülfür içeren diğer önemli gruplar da vardır.

Boyalar kimyasal olarak içerdikleri grupların yapısal özelliklerine göre monoazo, diazo, triazo, poliazo, difenil metan, kükürt, indigo, antrakinon ve fitalosiyanin olarak sınıflandırılabilir.

Kimyasal yapılarına göre ise azoboyalar, nitro ve nitrozoboyar maddeler, polimetin boyalar, arilmetin boyalar, aza annulen, molekül boyalar ve kükürt boyalar olarak sınıflandırılabilir [17].

2.2.2 Çözünürlüklerine Göre Boyalar

Boyalar çözünürlüklerine göre suda çözünen ve suda çözünmeyen boyalar olarak iki sınıfa ayrılmaktadır. Suda çözünen boyalar ise kendi aralarında üç sınıfa ayrılmaktadır. Bunlar; anyonik, katyonik ve zwitter iyon karakterli boyalardır. Suda çözünmeyen boyalar ise kendi aralarında organik çözücülerde çözünen, substratta çözünen, geçici çözünürlüğe sahip olan, polikondenzasyon, elyaf içinde oluşturulan boyalar olarak gruplandırılmaktadır [18].

2.2.3 Boyama Özelliklerine Göre Boyalar

Bu sınıflandırma boyanın elyafı hangi yöntemle boyadığına göre yapılır [19]. Boyama özelliklerine göre boyalar asidik, bazik, direkt, küp, kükürt, mordan, metal-kompleks, oksidasyon, krom, ingrain, dispers, pigment, reaktif, azoik boyalar şeklinde sınıflandırılmaktadır [18].

2.2.4 Reçine Tipine Göre Boyalar

Endüstride bağlayıcı olarak birçok reçine çeşidi kullanılmaktadır. Bunların başlıcaları; alkid reçineli boyalar, akrilik reçineli boyalar, epoksi reçineli boyalar ve poliüretan reçineli boyalardır.

2.2.4.1 Alkid Reçineli Boyalar

Yaygın şekilde kullanılan alkid reçineler yağ veya yağ asidiyle modifiye edilmiş poliesterlerdir. Eldesi dibazik asit ve polihidrik alkollerin yağ ve yağ asitlerinin bulunduğu ortamda polikondenzasyonuyla gerçekleşir. Alkid, reçinenin sertliğini, esnekliğini, yapışma ve çözücülerde çözünme özelliklerini iyileştirir.

Alkid reçineler boya ve vernik üretiminde en çok kullanılan reçine türüdür. Maliyeti uygundur. Depolama sırasında kararlılığı yüksektir ve istenilen ürünün özelliklerine gerekli modifikasyonları sağlayarak ulaşabilir [20].

Aynı yağ uzunluğundaki epoksi esterlere kıyasla, ester yapıları ultraviyole ışınlarına ve ısıya karşı daha dayanıklıdır ve parlaklıklarını, renklerini uzun süre boyunca koruyabilirler [21]. Alkid reçineli boyalar genellikle dekoratif amaçlı kullanılmaktadır. Kısmen ılık ortamlara maruz kalan çeliğin korunması amacıyla da kullanılmaktadır [22].

2.2.4.2 Akrilik Reçineli Boyalar

Akrilik reçineli boyalar yanmaya karşı dayanıklı iç cephe duvarlarında ve ahşap astar boyası üretiminde bağlayıcı olarak kullanılırlar. Su ile inceltilebilirler. Akrilik, boya maddelerine kolay karışabilme ve çabuk kuruyabilme özelliğine sahip bir maddedir.

Akrilik reçinelerden en çok kullanılanı stiren esaslı akrilik reçinelerdir. Stiren akrilik reçineleri, ester gruplarının iyi yapışma özelliğine sahip olması nedeniyle vinil reçinelere göre boya yapımında daha elverişlidir. Beton ve ahşap yüzeylere yapışmaları

mükemmeldir. Çatlama, dökülme, kabarma gibi fiziksel hasarlar oluşturmazlar. Yüksek sıcaklıkta dahi kolay kolay sararma yapmazlar. Su, alkali ve kimyasallara karşı dayanımı çok yüksektir [2].

2.2.4.3 Epoksi Reçineli Boyalar

Termosetler grubunda yer alan epoksi reçineler, iki veya daha fazla yüksek reaktif oksiran halkaları içeren oligomerlerdir. Günümüzde epoksi reçinelerin yarısı boyar madde hazırlanmasında kullanılmaktadır.

Epoksi reçineler yüksek kimyasal ve elektriksel dirence sahiptirler. Yüksek sıcaklıkta fiziksel ve mekanik performansları yüksektir, uçuculukları düşüktür [6]. Epoksi reçineler özel amaca yönelik olarak genelde kimyasal madde bulunduran yerlerde kaplanma amacıyla kullanılır. Bu reçineler kullanılarak yapılan boyalar iyi yapışma özelliği sergilerler ve iyi mekanik özellikte ince tabakalı, uzun süre dayanıklı kaplamalar oluştururlar. Korozyona, kimyasallara ve çözeltilere karşı yüksek direnç gösterirler. Bu kaplamalar kimyasalların kullanıldığı yerler dışında uzay ve havacılık sanayi, yapıştırıcı, kompozit materyaller, otomotiv endüstrisi gibi çeşitli alanlarda da kullanılmaktadır.

Yüzey kaplamada kullanılan epoksi reçineler üç ana grup altında incelenmektedir [23]. Bunlar;

- Isıtma ile sertleştirilen reçineler,
- Hava ile kurutulan ve kurutulmayan tiplerin ester reçineleri,
- Oda sıcaklığında kür edilen reçinelerdir.

2.2.4.4 Poliüretan Reçineli Boyalar

Poliüretan reçineler alkol ve izosiyanat gruplarının polimerizasyonu sonucu elde edilirler [24]. Poliüretan reçineli boyalar çift komponentlidir. Poliüretan reçineleri içerdikleri için çizilmeye, darbeye ve sararmaya karşı dayanıklıdır. Fiziksel ve kimyasal dayanımları yüksektir [25]. Her türlü yüzeye uygulanabildikleri için uygulama alanları çok geniştir [24]. Sahip olduğu özellikler nedeniyle boya ve vernik sistemlerinin yanında, elyaf, köpük, levha ve yapıştırıcı yapımında da büyük ölçüde kullanılırlar [20].

Mobilya ve ahşapta dayanıklı ve parlak yüzeylerin oluşumunu sağlarlar. Sanayide ise özellikle parlaklık ve UV dayanımı gerektiren ortamlarda kullanılmaktadırlar [24].

2.3 Boyanın Ana Bileşenleri

Organik kaplamalar bağlayıcı, dolgu maddeleri, pigmentler, solventler ve katkı maddeleri gibi kimyasal maddelerin kompleks karışımlarıdır [26].

2.3.1 Bağlayıcılar

Bağlayıcılar, kaplamanın içindeki diğer maddeleri bir film oluşturmak için birbirine bağlayan, yeterince sert bir dış yüzey sunan ve boyanın ana karakterini belirleyen malzemelerdir. Bağlayıcılar pigment ve dolgu maddesi içerisinde homojen olarak dağılırlar. Bağlayıcı cinsi, boyanın yapışma, esneklik, sertlik, sağlamlık, kimyasallara karşı gösterdiği direnç, kuruma süresi gibi pek çok fonksiyonel özelliklerinin belirlenmesinde rol oynar. Boyanın içerisindeki bağlayıcı oranı %10'dan %95'e kadar çıkabilir.

Bağlayıcılar pek çok çeşitli doğal ve yapay polimerlerden oluşurlar. Bunlar; kuruyan yağlar, alkidler, alkid-amino grup, epoksi esterleri, epoksi reçineleri, poliüretanlar, hidrokarbon reçineleri, fenolik reçineler, klorlu kauçuk, polivinil reçineler, selülozik reçineler ve akrilik reçineler şeklinde gruplanabilir.

Bağlayıcılar kendi içlerinde kuruyabilen yağlar, emülsiyonlar, kimyasal kürle katılaşabilenler, solüsyonlar, inorganik kökenli maddeler ve bitümlü maddeler olarak ayrılabilirler. Bu maddeler sıvı halden katı hale geçerek oksidasyon yöntemi, solventlerin buharlaşması yöntemi ve polimerizasyon yöntemini kullanarak yüzey üzerinde ince bir tabaka oluştururlar [1].

Bağlayıcının camsı geçiş sıcaklığı, boyanın sertliğini ve buna bağlı olarak dış etkenlere karşı olan direncini etkiler. Polimerin camsı geçiş sıcaklığının yüksek olması boyanın dayanımını da arttırır. Bağlayıcı polimerinin zincir kimyası ve esnekliği boyanın yüzeye tutunmasını etkiler. Polimer zincirinin düzlüğü arttıkça yüzeye daha kuvvetli tutunur.

Bağlayıcılara istenilen özellikler kazandırabilmek için farklı özellikteki monomerlerden faydalanabilir. Yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahip monomerler ile düşük camsı geçiş sıcaklığına sahip olan monomerlerin kopolimerizasyonu sonucunda istenilen esneklikte boya eldesi mümkündür [14].

2.3.2 Dolgu Maddeleri

Dolgu maddeleri, bulundukları ortamda çözünmeyen taneciklerden meydana gelen katı maddelerdir. Dolgu maddelerinin kullanılmasındaki asıl amaç, boyanın maliyetini azaltmaktır. Aynı zamanda spesifik boyalarda boya filminin özelliklerini iyileştirmek amacıyla da kullanılırlar. Dolgu maddelerinin seçiminin doğru yapılması, boyanın kıvamını ve yayılmasını arttırmasının yanında pigmentlerin çökmesini engeller. Bazı dolgu maddeleri rutubet geçişini azaltabilir [1].

Dolgu maddelerinin önemli bir bölümü doğaldır. Dolguların renk içermemesi istenir. Çünkü boya içerisinde saydam davranmaları gerekir. Yüksek pigment konsatrasyonuna sahip boyalarda opak pigmentlerin bir kısmının yerine dolgu maddesi eklenmesiyle etkili örtme sağlanabilir. Böylece dolgu maddeleri sayesinde gereksiz pigment kullanımı önlenir. Dolgu maddeleri aynı zamanda yüzeyde matlaşmayı sağlarlar.

En yaygın kullanılan dolgu maddelerine örnek olarak; barit, talk, doğal baryum sülfat, sentetik baryum sülfat, doğal ve sentetik kalsit, tebeşir tozu, dolomit, kaolin, mika, silika dolgular vb. verilebilmektedir [2].

2.3.3 Pigmentler

Pigmentler bağlayıcı ve çözücüler içerisinde çözünmezler. Hem doğal hem de sentetik yollarla elde edilebilirler. Boyaya parlaklık, örtücülük, kimyasal dayanıklılık ve fiziksel dayanıklılık özelliği katarlar [26]. Pigmentin esas amacı da boyaya renk ve saydamsızlık katmaktır. Bu özelliklerinin yanında boya ortamında çözünmemesi ve kimyasal dayanıklıkları tercih edilmelerinde en büyük sebeptir. Pigmentler güneşten kaynaklanan radyasyonu absorbe edebilir veya kısmen yansıtabilir. Bu da boya tabakasının kısa sürede çürüme yapmasını önler [1].

Pigmentlerin molekül kimyasında yer alan kromofor gruplar ve oksokrom gruplar pigmentlerin renk özelliklerini belirlerler [16]. Bazı pigmentler bünyesinde lif şeklinde veya parlak şekilde tanecikler bulundurmaktadır. Bu pigmentler boyanın çatlama ve kırılmaya karşı dayanıklılığını arttırırlar [1].

Pigmentler yapısal olarak üç grupta incelenebilir:

- **İnorganik pigmentler**: Çözünmeyen metal bileşiklerden oluşurlar. Renkleri metal elektronların enerji düzeyi ile alakalıdır [1]. İnorganik pigmentlerin renk

skalası dardır. Ancak örtücü özellik gösterirler ve yüksek ısı dayanıklılığına sahiptirler. Örnek olarak; titanyum dioksit ve çinko oksit verilebilir [16].

- **Organik pigmentler:** Moleküllerinde kromofor (renk verici) grupları bulundururlar [1]. Diğer pigmentlere göre daha pahalıdırlar. Yüksek parlaklığa sahiptirler ve bunun yanında ışığa dayanımları da yüksektir [16]. Fiziksel ve kimyasal dayanımları yüksektir. Özgül ağırlıkları ve ışığı geçirgenlikleri, inorganik pigmentlere göre daha azdır [27]. İnorganik pigmentlere kıyasla ıslanmalarının daha zor olması, dispersiyonu güçleştirmesinin yanında pigmentin çökmesine, viskozitenin ve parlaklığın düşmesine neden olur [28].
- **Metalik pigmentler:** Metalik pigmentler maliyet açısından avantajlıdır. Boyaya dolgunluk ve matlık kazandırırlar. Toz şeklindeki iri malzemelerden oluşurlar. Metal pigmentlere örnek olarak; talk, barit, kalsit, çinko tozu ve alüminyum tozu verilebilir [16]. Çinko tozları antikorozif özelliği sayesinde astar boyalarında kullanılmaktadır [28].

2.3.4 Solventler

Solventler boyanın uçucu kısmını oluşturur. Solventten boyaya akışkanlık kazandırması ve boyanın kuruma hızını arttırması beklenir. Aynı zamanda solventlerin toksik etkiye ve pis kokuya sebep olmamaları beklenir [2].

Solventlerin en önemli görevi, boyanın kıvamını sürülebilir ve püskürtülebilir bir hale getirmesi ve boyanın yüzeye sürülmesinden sonra yüzeyden uçup boyanın yüzeye ince bir tabaka halinde yapışmasını sağlamasıdır. Bunlara ek olarak, solventler farklı organik bileşenlerin birbiri içerisinde çözünmelerini, boyanın düzgün tabaka yüzey oluşturmasını, boyanın kuruması için geçen süreyi ve boyanın yüzeye tutunma kabiliyetini etkiler [2]. Toluen, ksilen, white spirit, aseton, su yaygın olarak kullanılan çözücülerdir. Organik kaplamalarda ise solvent olarak genellikle su kullanılır. Bunun avantajı ise suyun çevreye karşı zararsız olması ve kokusuz olmasıdır [26].

2.3.5 Katkı Maddeleri

Katkı maddeleri çok farklı özelliklere sahip olabilir. Boyaya çok az miktarda katılan (maksimum %3 oranında) kimyasallardır. Katkı maddeleri, boyanın kusurlarını iyileştirmek için kullanılır [26]. Maliyetleri çok yüksektir. Boya firmalarının ürünlerinin

teknolojik olarak farklı olmasındaki temel sebep katkı maddeleridir. Katkı maddeleri boya performansını geliştirirler. Boyaya yayılma, kurutma, parlaklık, matlık, ultraviyole ışınlarının etkisinden koruma gibi özellikler kazandırabilirler [2].

Depolama ve üretim sırasında kullanılan katkı maddeleri, yüzey aktif madde karakterindedirler. Bunlar; çökmeyi, akmayı, köpük oluşumunu ve boyanın kaymak yapmasını önlerler. Yüzey ıslatıcılar ve dispersanlar kullanılarak boyanın dağılım kalitesi iyileştirilir ve stabilite sağlanır [14]. Kıvamlaştırıcılar sayesinde ise boyanın raf ömrü arttırılır ve boyanın tek seferde daha fazla sürülebilmesi imkânı sağlanır. Emülgatörler ise boya bileşenlerinin homojen dağılımını sağlarlar [1].

Uygulama sırasında ise film oluşturucular, yayılmayı arttırıcılar ve kurutucular kullanılır. Bunların sayesinde daha düzgün bir film tabakasının oluşumu sağlanır. Yapışma arttırıcılar ise boyanın uygulandığı yüzeye daha kuvvetli bir şekilde tutunmasını sağlarlar [14].

2.4 Boya Testleri

Her seferinde üreticinin fiziksel ve kimyasal özellikleri aynı boyayı üretebilmesi için ve tüketicinin de aynı fiziksel ve kimyasal özellikteki boyayı seçebilmesi için boya testleri gereklidir. Boya testlerinden bazıları için özel cihazlar gerekebilir. Bazı boya testleri çok uzun zaman alabilir.

Boya testlerini etkileyen en önemli faktörler şunlardır: Testlerde kullanılan panel tipi, yüzey hazırlanma biçimi, boyanın kalınlığı, ortam koşulları ve kuruma şartları.

Güvenilir sonuçlar elde edebilmek için bu faktörlerin sabit tutulması gerekir. ASTM, DIN, ISO, TSE'de test şartlarıyla ilgili geniş tanımlamalarda bulunulmuştur.

Boya testleri üç grupta incelenir. Bunlar;

- Yaş Boya Üzerine Yapılan Testler
- Kuru Boya Üzerine Yapılan Testler
- Performans Testleridir.

2.4.1 Yaş Boya Üzerine Yapılan Testler

2.4.1.1 Gözle İnceleme

Boyada gözle inceleme yapmayı gerektiren bazı durumlar vardır. Bu durumlardan biri olan kaymaklaşma, ambalaj içindeki boyanın yüzeyinde kaymak tabakası gözlemlenip gözlenmediği ile ilgilidir. Eğer kaymaklaşma varsa kaymak tabakasının kalınlığı, sertliği ve yumuşaklığı önemlidir.

Jel oluşumunda ise boyada kıvamın jel olup olmadığına bakılır. Jelleşmeye başlayan boyayı karıştırarak akıcı hale getirmek imkansızdır. Ancak jel görünümlü bir boya çeşidi olan tiksotropik boyalar karıştırınca akıcı özellik kazanabilir.

Faz ayrışmasında ise boya içerisindeki fazların birbirinden ayrılıp ayrılmadığı kontrol edilir.

Çökme yöntemi ise boyada çökme gerçekleşip gerçekleşmediğinin bir spatula yardımı ile kontrolüdür. Eğer çökme oluşuyorsa çökmenin yumuşak ya da sert olduğu belirtilmelidir. Çökme yapan boya, karıştırılıp homojenize edilmelidir.

Yabancı maddeler yönteminde ise aplikatör ya da tabanca yardımıyla yüzeyde istenmeyen yabancı madde bulunup bulunmadığına bakılır ve süzme gerekip gerekmediği belirlenir [29].

2.4.1.2 Viskozite

Viskozite boyanın en belirleyici özelliklerinden biridir. Her zaman boyanın spesifikasyonunda viskozite değeri belirtilir. Boyanın ne amaçla kullanılacağına göre farklı viskozite değerleri istenir. Viskozite boyanın uygulanması sırasında yayılma, akma, fırça ve tabanca ile uygulanabilirlik özelliklerini etkiler.

Boya teknolojisinin gelişmesiyle beraber viskozite ve viskoziteye bağlı özelliklerin ölçülmesi için birçok araç kullanılmaktadır. Akışkanlık gösteren ürünler için DIN CUP viskozimetresi ve FORD CUP viskozimetresi; akışkanlık göstermeyen ürünler içinse BROOKFIELD viskozimetresi kullanılır. Her iki yöntem için de sıcaklık kontrolü çok önemlidir [29].

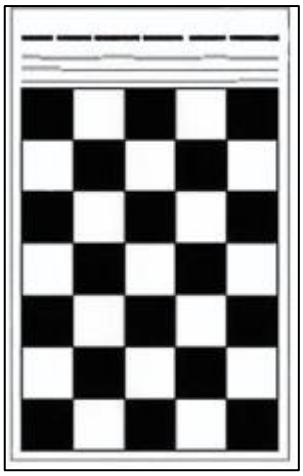
DIN CUP viskozimetresi veya FORD CUP viskozimetresi ile ölçüm yapıldığında, öncelikle viskozimetrenin temizliğine dikkat edilmelidir, özellikle deliğin temizliği çok önemlidir. Boya su banyosuna konularak sıcaklığı 20 ± 0.5 $^{\circ}$C ‘ye getirilir. Boya iyice

karıştırılır içinde hava kabarcığı bulunmayan hava DIN CUP viskozimetresi içerisine deliği kapatılarak doluncaya kadar doldurulur. Kap içerisine hava girmediğinden emin olunmalıdır, eğer girmişse çıkarılması sağlanmalıdır. Delik açıldığı an kronometre başlatılır. Kesintisiz boya akışının sonlanıp boyanın damlamaya başladığı an kronometre kapatılır. Akış anında veya ölçümden sonra imkan varsa boya sıcaklığına tekrar bakılır. Böylece kabın tamamen boşalması için gereken saniye belirlenir ve ölçüm sayısı en az iki olmalıdır. Ölçümde bulunan sonuçlar, ölçüm sıcaklığı ve kullanılan viskozimetre tipi de belirtilerek verilir [29].

Örnek: 63''// /DIN CUP 4/ 20°C

2.4.1.3 Örtme Gücü

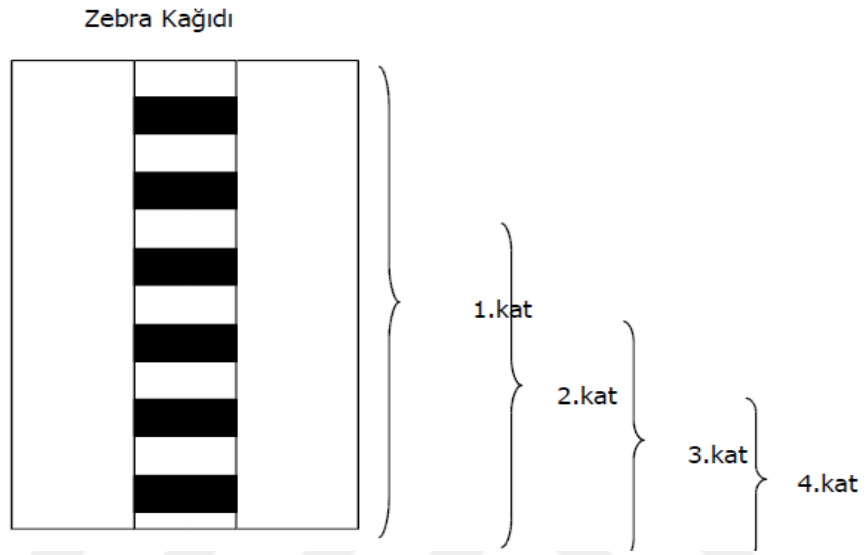
Boyalarda örtme gücü, boyaların uygulandığı yüzeyi tamamıyla kapatabilme kabiliyeti olarak tanımlanır. Birim olarak genelde m^2/lt kullanılır. Boyaların örtme özelliği içindeki pigmentlerden kaynaklanır [29]. Pigmentlerin parça boyutu, kırılma indisi ve dispersiyon kalitesi örtücülüğü etkiler. Kırılma indisinin artması sonucu örtücülükte de artış gözlenir. Mürekkep, emülsiyon, boya gibi değişik oranlarda pigmentlere sahip olan boyaların örtücülüğünü kıyaslamak ve belirlemek amacıyla zebra kâğıdı kullanılır. Zebra kâğıdı pek çok su bazlı, solvent bazlı ve organik kaplamalarda kullanılabilmektedir (Şekil 2.1) [30].



Şekil 2.1 Zebra Kâğıdı [30]

Zebra kâğıdı ile ölçüm yönteminde, test plakasının (225x365 mm) ortasına gelecek biçimde 6 cm genişliğinde zebra kâğıdı kenarlarından bir bantla yapıştırılıp plaka yüzeyinin her yerine birer kat boya uygulandıktan sonra her defasında şekilde

gösterildiği şekilde 3-4 cm aşağıdan başlamak üzere 2., 3., 4., ... kat boyalar uygulanmaktadır (Şekil 2.2). Böylelikle panel boyunca kalınlıkları artan boya filmleri elde edilmektedir. Boya filminde tam kuruma işlemi gerçekleştirildikten sonra, zebra kâğıdı üzerinde siyah ve beyaz şeritlerin fark edilemediği noktalar işaretlenir ve bu noktaların her iki tarafındaki filmin kalınlığı belirlenir. Belirlenen değerlerin ortalaması alınır ve elde edilen mikron cinsindeki bu değer kuru film örtücülüğünü verir [29].



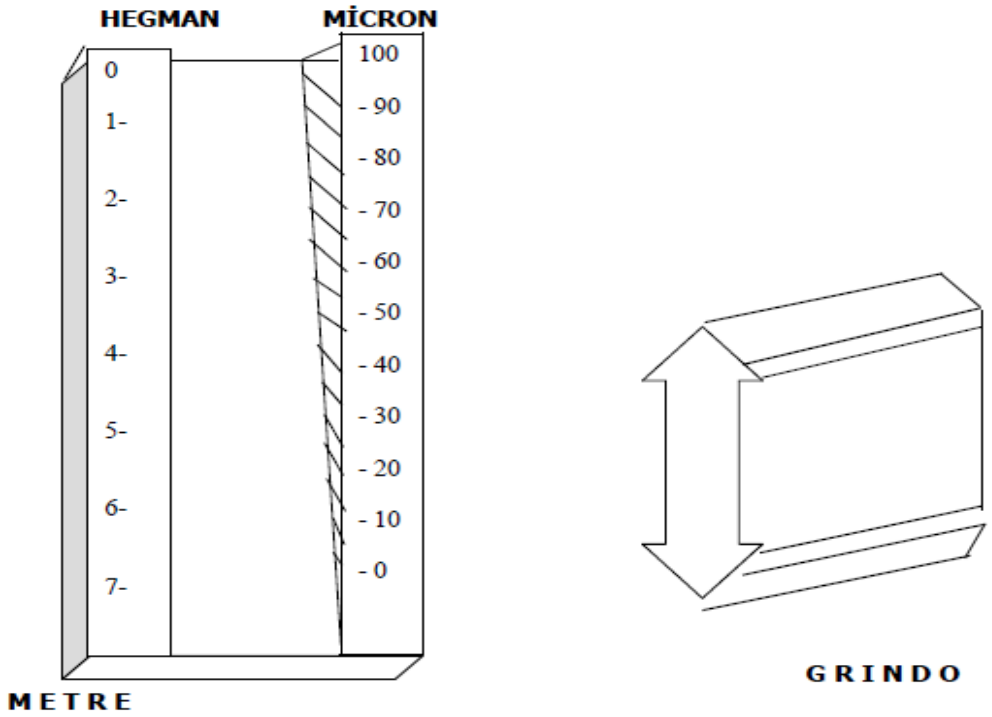
Şekil 2.2 Zebra Kâğıdı ile Boyanın Örtme Gücü Testi [29]

2.4.1.4 Ezilme İnceliği

Boya üretiminde en önemli aşama ezilme aşamasıdır. Boya üretilirken kullanılan pigmentlerin ezilme işlemi gerçekleştirilir ve böylece mikron büyüklüğüne gelen pigmentler reçineye bağlanabilir.

Ezilme işlemi yeterli derecede yapılmazsa pigmentin renk verme şiddeti düşer ve boya istenilen performansı gösteremez.

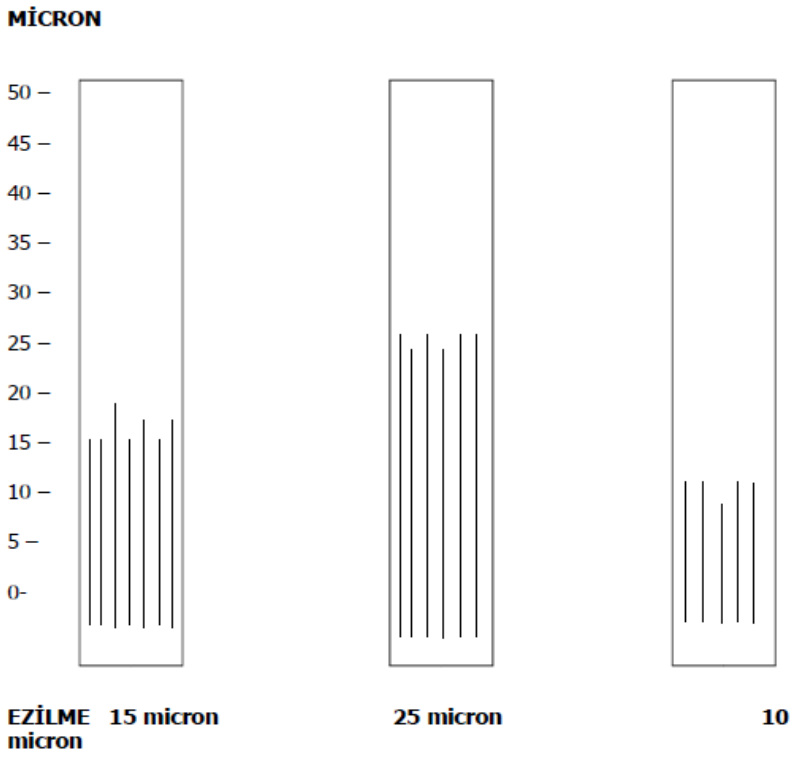
Ezilme inceliğinin belirlenmesinde kullanılan en yaygın gereç 'HEGMAN GRİNDOMETRE'dir. Ancak diğer cihazların çalışma prensibi de hegman grindometresi ile aynıdır. Bu cihaz, 20x5 cm ebatlarında çelik bloktur. Üst yüzeyinde dikdörtgen oyuk açılmıştır ve bu delik "0''ila "100'' mikron veya "50'' mikron arası değişir. (Şekil 2.3)



Şekil 2.3 Hegman Grindometresi [29]

Çelik blok yatay bir masaya kaymayacak şekilde yerleştirilir. Bu bloğun üstündeki oyuğun derin olan kenarına 1-2 ml boya koyulur ve çekme bıçağı dikey konumda sabit hızla çekilir ve boyanın oyuk üstüne yayılması sağlanır. Bekleme yapılmadan çelik blok ele alınır, göz hizasına getilirir, ardından farklı açılardan incelenir. Ezilme inceliğinin nicel ifade edilmesinin gerekmediği durumlarda rutin kontrolü daha kolay yapılabilir. Örnek boya, kabul edilen bir standarda göre cam panel üzerine bir aplikatör yardımıyla çekilir. Boya filminin ıslak veya kuruduktan sonra gözlenmesi sonucunda örnek boyanın ezilme inceliğinin standarda göre uygun olup olmadığı belirlenir [29].

Blokta pigment taneciklerinin gözlendiği nokta ve bu noktadaki tanenin iriliği ezilme derecesi olarak belirlenmektedir. Ezilme derecesi, 15-25 mikron şeklinde belirtilir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4 Ezilme İnceliği Test Sonucu [29]

2.4.2 Kuru Boya Üzerine Yapılan Testler

Boyalar panellere uygulandıktan sonra kuruma evresinde belli fiziksel ve kimyasal değişikliklere uğramaktadırlar. Boyanın bu fiziksel ve kimyasal özelliklerini geri kazanabilmesi için kuruma süresi, boyanın bulunduğu ortam ve dış koşul etkisi büyüktür. Genelde hava kurumalı boyalar uygulandıktan 3-7 gün sonra, fırın kurumalı boyalar da 24 saat sonra test edilmelidir. Boya uygulanmış paneller ise test öncesi son 24 saati sabit sıcaklık ve nemdeki odada (20°C/nem 55±5) geçirmelidir. Testte kullanılan panellerde kuru boya filminin kalınlığı 35±3 mikron olmalı ve aşağıdaki yöntemlerle hazırlanmış paneller kullanılmalıdır.

Test Panellerinin Hazırlanması (TS 4320, ASTM-D609)

Boya performansını ölçmek için fazla sayıda ve objektif değerlendirilmesi kolay olmayan parametrelerin kontrol edilebilmesi adına testlerde kullanılacak panellerin dikkatle seçilmesi ve hazırlanması gerekmektedir. Testler için çelik, teneke, alüminyum, cam, galvaniz, hafif metaller ve kâğıt paneller kullanılmaktadır.

Çelik Paneller

Yüzeyi düzgün, soğuk çekilmiş çelikten hazırlanmalıdır. Farklı ölçüler belirlenebilse de 75x150x0.8 mm, 100x365x0.8 mm ve 225x365x0.8 mm ölçüsündeki paneller testler için idealdir. Çelik paneller bekletilirken veya depolanırken pasa karşı koruyucu bir madde ile korunmalıdırlar. Bu amaç için mineral yağları veya katı içermeyen hidrokarbon çözücüler kullanılabilir. Bu panellere boya uygulanmasından önce paneller trikloretilen buharında veya % 50 nafta ve % 50 ksilen karışımı olan solventle bir bez yardımıyla temizlenmelidir. Temizlenmediği takdirde zımpara kağıdı kullanılabilir. Daha sonra hava veya fırın içinde kurutulan bu paneller lif bırakmaz bir bezle kurulanmalıdır. Böylece paneller kullanıma hazır hale gelir.

Teneke Paneller

Çelik paneller için söylenilenler teneke paneller için de doğrudur. Ancak aşındırma işlemi gerektiğinde kullanılacak zımpara daha ince olmalıdır.

Alüminyum Paneller

Boyanın uygulanacağı alüminyum yüzey belli derişimdeki sülfürik, fosforik ya da kromik asit banyosunda tutulmalı daha sonra soğuk veya sıcak suyla durulanmalıdır.

Cam Paneller

Temiz bir çözücü ile yıkama yapılıp silinmesi yeterlidir.

Galvaniz, Hafif Metal veya Kâğıt Paneller

Temizlenmesi ve boyanın uygulanmasına hazırlanması farklı yöntemler kullanılarak yapılabilir. Panellerin amaca uygun olmasına dikkat edilmelidir [29].

2.4.2.1 Parlaklık Testi (TSEN 1871)

Parlaklık yüzeyin gelen ışınları yansıtması demektir. Parlaklık derecesi ise kaynaktan gelen ışınların yüzey üzerinde oluşturduğu görüntü netlik derecesidir.

Parlaklığın ölçülmesi için fotoelektrik cihazlar kullanılır. Bu fotoelektrik cihazlar ışık kaynağı ve yansıyan ışın şiddetini ölçen detektörlerden oluşurlar. Fotoelektrik cihaz, kaynaktan gelen ışını parlaklığı ölçülecek yüzeye farklı açılarda düşürebilme özelliğine sahiptir.

Boya ve astardan bahsedildiğinde ışık plaka üzerine 20°, 60°, 85°'lik acılarla düşürülebilir. Genellikle son kat boyaların parlaklığı 20° veya 60°'de ölçülür. Boyanın parlaklığı pigment/bağlayıcı oranına, dolgu maddesi miktarına ve ezilme aşamasının yeterli biçimde uygulanıp uygulanmamasına göre değişmektedir. Solvent bazlı boyalar için TSEN 1871 2003 yılı standardı kullanılır. Parlaklık, özellikle dekoratif amaçlı kullanılan boyalarda mutlaka kontrol edilmesi gereken, son derece önemli bir özelliktir [29].

2.4.2.2 Darbe Direnci Testi (ASTM- D 2794, AWWA C210/78, DIN 53154)

Kuru boya filmi üzerine gelen ani kuvvetlere karşı direnç gösterir. Bu direnç darbe direncidir. Bu test için özel darbe cihazları kullanılır. Bu işlemde boyada bir bozulma olana kadar küresel ağırlık yüksekliği kademe kademe arttırılır [29]. Ucu yarı küresel şekildeki bir ağırlık, yatay durumda bulunan panel üstüne dik bir biçimde belli bir uzaklıktan bırakılır. Yükseklik arttırılırsa boya ve metalin yüzeyinde kinetik enerji artar. Bu testte, boyanın yapışkanlığı ve formunun değişimi incelenir [31].

Kuru boya filminin dirence sahip olduğu en büyük yükseklik inch-pound veya kg/cm biriminde verilir ve panel cinsi film kalınlığı ile birlikte ifade edilir.

Örnek olarak 36 inch-lb, 35 mikron kuru film, çıplak saç verilebilir [29].

2.4.2.3 Yapışma Testi (TS 4313, ASTM 3359, DIN 53151)

Boyanın yüzeye fiziksel ve/ veya kimyasal kuvvetlerle bağlanması durumuna yapışma denir. Kaplamanın yüzeye yapışma özelliği, yüzeyde oluşan filmin yüzeyden koparılması için gerekli olan kuvvet olarak tanımlanmaktadır.

Yapışma testi iki şekilde yapılabilir:

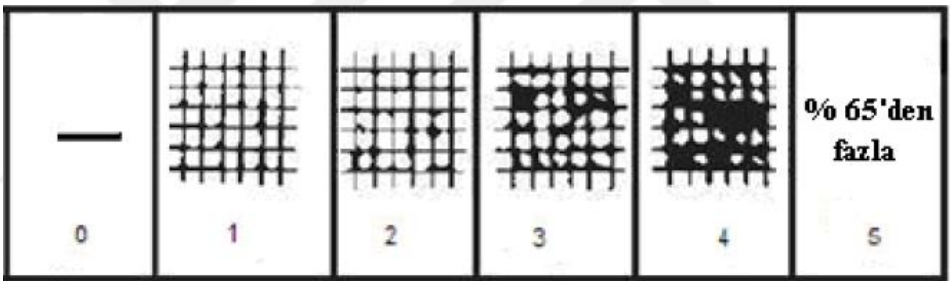
a) Çapraz Çizgi Yöntemi: Bu yöntemde boya filmi üzerine 1.5-2 cm uzunluğunda 45° açılı iki çapraz çizgi çizilir. (Şekil 2.5) Yan kenarları 135° 'likaçıların karşısına gelecek biçimde çizgi üzerine yapıştırıcı ile sabitlenir. Yüzey ve bant arasında hava kabarcığı kalmamasına dikkat edilmelidir. Yapışkan bandın serbest bırakılan ucundan, bant yüzeye dik olarak çekilir. Bu yöntem genellikle yapışma özelliği güçlü olmayan boyalarda kullanılır.



Şekil 2.5 Çapraz Çizgi Yöntemi ile Yapışma Testi [29]

b) Tarama Yöntemi (Kareleme): Yapışma testinde genellikle bu yöntem kullanılmaktadır. Bant yapışma testi, kaplamanın bulunduğu yüzey üzerine cross-cut (çapraz kesme) aparatı aracılığıyla birbirini dik açıyla kesen eşit aralıklı paralel çizgilerin çizilip, ardından bu çizgilere yapışkan bir bant yapıştırılarak bandın çekilmesi ile yapılır [26].

Bu yöntemde boya filmi üzerindeki kuru film kalınlığı 0-60 mikrondan küçük ise 1 mm, 60-120 mikron ise 2 mm ve 120 mikrondan büyük ise 3 mm aralıklarla birbirini dik kesen çizgiler çizilir. Test sonucunda yüzeyden kopan film miktarı belirlenir (Şekil 2.6) [29].



Şekil 2.6 Cross-Cut Yapışma Dereceleri [26]

Elde edilen sonuç, banda yapışıp boşalan karelerin toplam oranı ile % cinsinden ifade edilebilir; ancak bu şekilde değerlendirme yapılması pratik olmadığından değerlendirmeler şu ifadelerle yapılır:

Gt-0 = Köşelerde dökülme hiç gözlenmedi.

Gt-1 = Köşelerde % 5 oranda dökülme gözlendi.

Gt-2 = Köşelerde % 5-% 15 oranda dökülme gözlendi.

Gt-3 = Köşelerde % 15-% 35 oranda dökülme gözlendi.

Gt-4 = Dökülme % 35-% 65 oranda.

Gt-5 = Dökülme % 65'den çok [26].

Sonuçlar verilirken; boya filminin kalınlığı, astar olup olmadığı, kuruma koşulları ve boyanın uygulandığı yüzeyin cinsi de belirtilmelidir [29].

2.4.2.4 Temas Açısı Testi

Temas açısının ölçülmesinde genellikle kamera ile donatılmış temas açısı ölçüm cihazları kullanılır. Analizler oda sıcaklığında yapılmalıdır. Her kaplama örneği için 3 ölçüm yapılmalı ve bu sonuçların ortalaması alınmalıdır. Sonuçlardan yola çıkılarak kaplamanın hidrofobik ve hidrofilik özellikleri belirlenir [26].

2.4.3 Performans Testleri

Boyaların gerçek kullanım koşullarındaki performansın belirlenmesi amacıyla yapılan bu testler oldukça maliyetli ve uygulanması çok uzun süren testlerdir. Bundan dolayı bu testlerin daha küçük boyutta ve ağırlaştırılmış ortam şartlarında daha kısa sürede sonuçlandırılması için birçok yöntem bulunmuştur. Bunlar; nem odası testi, tuzlu su sisi testi, yaşlandırma ve kimyasal maddelere karşı direnç testleridir. Bu hızlandırılmış testlerle elde edilen sonuçlar gerçek koşullarda elde edilen sonuçlarla her seferinde paralellik göstermese de bu testler alternatif iki boya sisteminin hangisinin daha dayanıklı olduğunu gösterir [29].

2.4.3.1 Tuzlu Su Sisi Testi (ASTM B 117, DIN EN ISO 9227)

Bu test paslanmayı önlemek üzere yapılmış boya sistemlerinin performansını belirlemede kullanılan bir testtir. ASTM B 117'ye göre yapılan test; ASTM D 714, ASTM D 610 ve ASTM D 1654 'e göre raporlanır.

Plakalar, özel olarak yapılmış sprey kabini içerisine yerleştirilir ve % 5 derişimde sodyum klorür çözeltisi sis halinde plakaların üzerine püskürtülür. Kabinin sıcaklığı 35±2°C ve çözelti pH'ı 7'dir. Boyalı plakalar, 24 saatte bir kontrol edilir.

Bu testte, çizik itibariyle pasın ilerlemesi (ASTM D 1654), panelde yüzey paslanması (ASTM D 610), boya filmi kabarcıklanması (ASTM D 714), çatlama, pullanma, matlaşma, parlaklık azalması vb. gözlemler değerlendirilir [29].

3
Bor

3.1 Bor ve Bor Minerallerinin Tarihçesi

Bor ve türevlerinin kullanımı uzun yıllardır devam etmektedir. Bor tuzları 4000 yıl önce ilk kez Babiller tarafından kullanılmıştır. Babiller bor tuzlarını değerli eşyaları ergitmek için; Mısırlılar, mumyalamada, tıpta ve metalürji uygulamalarında; Antik Yunan ve Romalılar ise arena zemin temizliği için temizlik maddesi olarak kullanmıştır. Ayrıca Araplar bor tuzlarını 875 yılında ilaç yapımında kullanmışlardır [32].

Modern Bor Endüstrisini başlatan olay Marco Polo'nun bor madenini Tibet'ten Avrupa'ya getirmesidir. 1771 yılında İtalya'nın Toscani bölgesinde sıcak su kaynaklarının Sassolit taşıdığı gözlemlenmiştir. 1830 yılında İtalya'da borik asit üretimine başlanmıştır. Aynı dönemlerde 1852'de Şili'de ilk kez endüstriyel olarak boraks madenciliğine başlanmıştır. Nevada, California, Caliko Mountain ve Kramer bölgesinde bor yataklarının işlenmeye başlamasıyla ABD dünyanın bor gereksiniminin karşılanmasında lider konuma gelmiştir [32].

Türkiye'de bulunan bor yatakları eski çağlardan bu yana bilinmekte olup tarihi Romalılara kadar dayanmaktadır. Balıkesir'in Susurluk ilçesinde ilk bor minerali yatakları gözlemlenmiştir. Ülkemizde 1861 yılında çıkarılan ''Maaddin Nizamnamesi'' gereğince boraks madeninin işletme hakkı ilk kez Fransız şirketi Desmazures'e 1865 yılında verilmiştir. 1944 yılından sonra bor madenlerininin kullanılması millileştirilmiş ve yabancı sermayeye kullanım hakları verilmemiştir. MTA ve Etibank gibi kamu kuruluşları 1935 yılında arama ruhsatlarını almışlar ve bor madeni arama faaliyetlerini yaygınlaştırmışlardır [33].

1950 yılında Bigadiç'te, 1952 yılında Mustafa Kemal Paşa Bölgesi'nde ve 1956 yılında Hamamköy ve Hisarcık bölgesinde kolemanit yatakları bulunmuştur. 1958'te bu yatakların işletilmesi Etibank'a verilmiştir [33].

Türkiye'de Türk Boraks adını kullanan ve Balıkesir Bölgesinde boraks yataklarına sahip olan İngiliz Borax Consolidated Ltd. Şirketi'nin haklarının 1968 yılında Etibank'a

devriyle de maden işletmeciliği tamamen Türk firmalarına geçmiştir. 1978 yılında bor madenlerini devletçe işletme kararı alınmıştır ve madenciliğin tüm işlemleri Etibank tarafından gerçekleştirilmektedir [34].

Bor madeninin devletçe işletilmesi kararından günümüze kadar olan süreçte madencilikte, daha sonra ise rafine bor ürünlerinin üretiminde önemli gelişmeler gerçekleşmiştir. 1978 yılında 600 milyon ton olduğu düşünülen Türkiye'nin bor rezervinin, gerçekleştirilen arama çalışmaları ile günümüzde 3 milyar ton olduğu bilinmektedir. Ülkemizde bor rezerv çalışmalarını günümüzde hala Eti Maden ve MTA sürdürmektedir. Ülkemizin dünya bor üretiminde giderek artan üretim kapasitesi, günümüzde de A.B.D.'nin dahi önüne geçmiştir [33].

3.2 Bor Elementinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Bor, ametal sınıfında B harfi ile simgelenen, periyodik cetvelde 3A grubunda bulunan bir elementtir. Atom numarası 5, kütle numarası 10 olup, elektron düzeni ($1s^2\ 2s^2\ 2p^1$) dir. Borun birinci, ikinci ve üçüncü iyonlaşma enerjileri sırasıyla 800,6, 2427,1 ve 3659,7 kJ/mol-^{1}'dur ve 3A grubunun en yüksek iyonlaşma enerjisine sahip elementidir. Elektronegatifliği 2,04 'tür [35].

Elementel borun eldesi, ilk kez 1808'de Gay Lussac Thennard tarafından bor trioksitin potasyum ile birlikte bir demir tüp içerisinde indirgenmesi ve Sir Humpry Davy tarafından da borik asidin elektrolizi sonucu gerçekleşmiştir. Bu yöntemle elde edilen saf ve amorf haldeki kahverengimsi siyah bir toz halindeki bor, yüzyılı aşkın bir süre borun bilinen tek bir biçimi olarak kaldı [36].

Doğada serbest halde bulunmayan elementel borun saf olarak elde edilmesi zordur. Borik asidin magnezyum ile indirgenmesiyle % 95-98 saflıkta bor elde edilir [35].

Elementel bor doğada B_{10} ve B_{11} olarak bilinen kararlı izotoplardan oluşur. B_{10} izotopu doğada % 19.1-20.3 oranında bulunurken, B_{11} izotupu ise % 79.7-80.9 oranında bulunmaktadır. Bor çok çeşitli sayıda bileşikler oluşturabilir ve nötronları absorbe edebilir. Bu özelliklerinden dolayı sanayide vazgeçilmez hammaddelerden biridir. Bor elementi, metal-ametal arası yarı iletken özelliktedir [32]. Bor elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 3.1'de gösterilmiştir [35].

Tablo 3.1 Borun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri [35]

Atom Ağırlığı	10,811 ±0,005 g/mol
Fiziksel Durumu (20°C, 1 atm)	Katı
Görünüş	Sarı-Kahverengi Ametal Kristal
Kaynama Noktası (°C)	3927
Erime Noktası (°C)	2076
Özkütle (g/cm^3)	2,34
Molar Hacim (cm^3)	4,39
Sıvı Haldeki Yoğunluğu (g/cm^3)	2,08
Buhar Basıncı	0,348 Pa
Yükseltgenme Basamağı	3
Atom Yarıçapı	85 pm
Buharlaşma Isısı	480 kj/mol
Isı Kapasitesi	11,087 J/mol.K
Görünüş	Siyah, kahverengi
Kristal Yapısı	Hekzagonal
İyon yarıçapı	0,25 nm
Spesifik Isısı	1,02 J/g.K

Bor elementinin tane büyüklüğü ve morfolojisi kimyasal özelliklerini belirler. Mikron büyüklüğündeki amorf boy kolayca reaksiyona girebilirken, kristalin bor kolayca reaksiyona giremez. Kristalin bor sert, hafif ve ısıya karşı dayanıklıdır. Borun su ile yüksek sıcaklıktaki reaksiyonundan borik asit elde edilir. Hidroklorik ve hidroflorik asitlerle kaynatıldığında ise bozulma göstermez [35].

Bor elementi, yeryüzünde kayalarda, suda ve toprakta yaygın halde bulunur. Katı haldeki bor çok sert ve kırılgan bir yapıdadır. Şekil 3.1'de gösterildiği gibi metalik parlaklığa sahiptir [35].



Şekil 3.1 Elementel Bor [35]

3.3 Bor Mineralleri

Doğada serbest olarak görülmeyen bor mineralleri farklı biçimlerde bulunmaktadır. Bunlara örnek olarak yapısında kristal suyu bulunduran boratlar, bileşik boratlar (hidroksil ve/veya diğer tuzlar ile), borik asit, susuz boratlar, borofluoritler ve borosilikat mineraller verilebilir.

Endüstriyel açıdan öneme sahip olan bor bileşikleri ise yapılarındaki kalsiyum, sodyum gibi elementlere göre sınıflandırılmaktadır. Bunlara örnek olarak; boraks (tinkal, sodyum kökenli), kolemanit (kalsiyum kökenli), üleksit (sodyum-kalsiyum kökenli), kernit, probertit, szyabelit, datolit, sasolit, boraks dekahidrat, boraks pentahidrat, susuz boraks, borik asit, sodyum per borat, susuz borik asit, hidroborasit sayılabilir. Bor madeninin değerli olup olmadığına içerisindeki B_2O_3 (bor oksit) miktarına bakılarak karar verilir ve içerisinde fazla miktarda bor oksit bileşiği bulunduran bor madeninin ticari açıdan daha değerli olduğu kabul edilir [37].

3.3.1 Boraks (Tinkal) ($Na_2B_4O_7.10H_2O$)

Doğada çoğunlukla saydam ve renksiz halde görülmektedir. İçerisindeki birtakım maddelerden dolayı pembe, gri, sarımsı renklerde de görülmesi mümkündür. Boraksın suyunu kaybedip tinkalkonite dönüşmesi kolaydır. Özgül ağırlığı 1.7 g/cm^3, sertliği 2-2,5, içerisindeki B_2O_3 miktarı ise % 36,6'dır. Türkiye'de üretimi Eskişehir-Kırka yataklarında gerçekleşmektedir [37].

3.3.2 Kernit (Razorit) ($Na_2B_4O_7.4H_2O$)

Doğada renksiz, saydam ve uzunlamasına iğneye benzer bir şekilde küme kristaller halinde bulunan kernit soğuk suda az miktarda çözünür. Sertliği 3, özgül ağırlığı 1.95 g/cm^3 ve içerisindeki B_2O_3 miktarı ise % 51'dir. Eskişehir- Kırka yöresinin sodyum-borat kütlesinin alt katmanlarında bulunur. Türkiye dışında ise Arjantin ve ABD'de de görülmektedir [37].

3.3.3. Üleksit ($NaCaB_5O_9.8H_2O$)

Sodyum-kalsiyum kökenli olan üleksit mineraline doğada karnabahar, lifsi, sütun ve yumrular şeklinde rastlanmaktadır. Saf halde beyaz renktedir, ancak ipek parlaklığına sahip olanlara da rastlamak mümkündür [37]. Triklinik sistemde kristallenmektedir. Genellikle hidroboraksit, probertit ve kolemanit ile beraber oluşmaktadır. Sertliği 2,5

olup agregaratlar halinde iken 1'e kadar düşürülebilir. Bor oksit içeriği % 43'tür. Türkiye'de Bigadiç, Kırka ve Emet bölgelerinde bulunurken, dünyada ise Arjantin'de bulunmaktadır [38].

3.3.4 Probertit ($NaCaB_5O_9.5H_2O$)

Probertit genellikle kirli beyaz ve açık sarımsı renklere sahiptir. Işınsal ve lifsi şekilli kristallerden oluşur. Bu kristallerin boyutları 5 mm-5 cm arasındadır. İçerisindeki bor oksit miktarı % 49.6'dır. Ülkemizde Emet ve Kestelek yataklarında rastlanmaktadır [37].

3.3.5 Kolemanit ($Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$)

Sertliği 4-4,5, özgül ağırlığı 2,42 olan kolemanitin kristal sistemi monokliniktir. İçerisindeki Bor oksit miktarı ise % 50.8'dir. Hidroklorik asitte kolayca çözünmesine rağmen suda yavaş çözünmektedir [38]. Ükemizde görülen kolemanit yatakları Emet, Bigadiç ve Kestelek'tedir. Dünyada ise A.B.D' de pek çok kolemanit yataklarına rastlanmaktadır [37].

3.3.6 Pandermit (Priseit) ($Ca_4B_{10}O_{19}.7H_2O$)

Beyaz renkli olup kireç taşına benzemektedir. İçerisindeki bor oksit miktarı % 49,8 'dir. Türkiye'de Bigadiç ve Sultançayırı yataklarında bulunmaktadır [37].

3.3.7 Hidroborasit ($CaMgB_6O_{11}.6H_2O$)

Lifsi bir dokusu vardır. Beyaz renklidir, fakat arsenik içeriğine göre sarı ve kırmızımsı renklerde de görülebilir. Işınsal ve iğne şekline benzeyen kristallerden oluşurlar. İçerisindeki bor oksit miktarı % 50,5 'tir. Türkiye'de en fazla Emet, Doğanlar, İğdeköy, Kestelek'te bulunur [37].

3.4 Bor Ürünleri

Endüstride kullanılan bor bileşikleri ürünlerine göre, ham bor ürünleri, rafine bor ürünleri ve bor uç ürünleri olarak üç grupta incelenebilir.

3.4.1 Ham Bor Ürünleri

Bor cevherlerinin tamamına yakını kullanımına ve pazarlanmasına geçilmeden önce zenginleştirme işlemlerinden geçirilir. Parça parça ya da öğütülmüş konsantre biçimde satılan veya kullanılan bu ürünler ham bor ismini alırlar [39]. Ham bor ürünlerine örnek

olarak; üleksit, kolemanit ve tinkal verilebilir [33]. Rafine bor üretimi genelde ham bor ürünlerinin kullanımıyla yapılır. Aynı zamanda ham bor ürünleri metalürjide, nükleer uygulamalarda, borosilikat cam üretiminde ve fiberglas üretiminde kullanılır. Borlu çelik yapımında ise genelde kolemanit kullanır. Fluorit yerine son zamanlarda çelik üretiminde üleksit ve kolemanit kullanılmaya başlanmıştır. Türkiye'de tinkal, üleksit ve kolemanit konsantreleri üretilip ihracatı yapılmaktadır. Dünyada ise üleksit ve kolemanit konsantresi ihtiyacının tamamına yakını Türkiye tarafından ihraç edilmektedir [39].

3.4.2 Rafine Bor Ürünleri

Rafine bor ürünlerini boraks pentahidrat, boraks dekahidrat, susuz boraks, borik asit, susuz borik asit, sodyum metaborat, sodyum oksiborat, sodyum perborat oluşturur. Bor ürünleri doğada serbest olarak bulunmazlar ve bor cevherlerinden üretilir [41]. Ham bor ürünlerinin kristalizasyon, filtrasyon, çözme gibi işlemlerden geçirilmesiyle oluşurlar [41]. Ülkemizde bor ürünlerinin üretimi Bandırma ve Kırka tesislerinde yapılmaktadır. Emet'te de borik asit tesisinin devreye girmesiyle birlikte rafine bor üretimi de yapılmaya başlanmıştır [40]. Borun çok fazla sayıda bileşiği vardır. Ancak uluslararası pazarda en değerli olanlar bu bileşiklerden beşidir. Bunlar:

- Borik Asit
- Boraks Dekahidrat
- Boraks Pentahidrat
- Susuz Boraks
- Bor oksit

3.4.3 Özel Bor Ürünleri

Üretimleri esnasında ileri teknoloji gerektiren özel bor ürünleri, ham bor ve rafine bor ürünlerinden üretilirler. Ham ve rafine bor ürünlerine kıyasla özel bor ürünlerinin sayısı daha çoktur. Özel bor ürünlerine örnek olarak çinko borat, potasyum borat, elementel bor, bor nitrür ve bor karbür verilebilir. Elementel bor, askeri uygulamalar esnasında, aydınlatma amacıyla kullanılır. Bor karbür özel bor ürünlerinin en fazla kullanılan kısmını oluşturur. Nötron absorplayabilme kabiliyeti ve yüksek sıcaklığa karşı direnci nedeniyle nükleer reaktörlerde ve askeri araçlarda zırhlamada kullanılmaktadır [39]. Özel bor ürünlerinden biri olan ve bu çalışmada kullanılan çinko borat

($xZnO \cdot yB_2O_3 \cdot zH_2O$), bor temelli alev geciktiriciler arasında en yaygın kullanılan ve ticari açıdan da son derece önemli olan bir bileşiktir. Reaksiyon koşuluna göre farklı bileşimlerde amorf ya da kristal yapılı çinko boratlar üretilebilir. Çinko boratlar, alev geciktirme özelliğinin yanında duman bastırıcı, yanma sonrası alev durdurucu ve kıvılcım önleyici özelliklerine de sahiptir. Diğer alev geciktiricilere göre maliyeti düşüktür ve çevre dostudur [35].

3.5 Bor Rezervleri

Dünyada en önemli bor yatakları Türkiye'de, Rusya'da ve ABD'de bulunmaktadır. Dünyanın en önemli ticari bor rezervleri ise şunlardır: ABD'de Kaliforniya Eyaletinin güney tarafında bulunan "Mojave Çölü", Güney Amerika'da bulunan "And Kemeri", ülkemizin de bulunduğu Güney-Orta Asya Orojenik Kemeri" ve Doğu Rusya'dır [33]. 2015 yılının verilerine göre Dünya Bor Rezervlerinin Dağılımı Tablo 3.2 'de verilmiştir.

Tablo 3.2 Dünya Bor Rezervlerinin Dağılımı (2015) [32]

ÜLKELER	Toplam Rezerv (Bin Ton)	Dağılım (%)
Türkiye	952.000	73.2
A.B.D	80.000	6.1
Rusya	100.000	7.7
Çin	47.000	3.6
Peru	22.000	1.7
Arjantin	9.000	0.7
Kazakistan	15.000	1.2
Sırbistan	24.000	1.8
Bolivya	15.000	1.2
Şili	37.000	2.8
TOPLAM	1.301.000	100

Türkiye'nin bilinen bor yatakları Kırka/Eskişehir, Bigadiç-Susurluk/Balıkesir, Kestelek/Bursa ve Emet/Kütahya'dadır. Türkiye'nin bor rezervinin en büyük kısmını kolemanit ($2CaO.3B_2O_3.5H_2O$) ve tinkal ($Na_2B_4O_7.10H_2O$) oluşturur.

Türkiye'nin en önemli tinkal kaynakları Kırka'da kolemanit kaynakları ise Emet ve Bigadiç bölgelerinde bulunmaktadır. Ek olarak, Bigadiç'te az oranda üleksit rezervi bulunmakta ve Kestelek'te bazen üleksit yan ürün olarak elde edilmektedir. Türkiye'nin bor rezervleri dünya bor rezervlerinin % 72'sini oluşturur. Mineral bazındaki rezerv miktarları Tablo 3.3'de verilmiştir [32].

Tablo 3.3 Türkiye Bor Rezervlerinin Dağılımı (Mineral Bazında-2015) [32]

Cevher Cinsi	Toplam (Milyon ton)	Pay (%)
Kolemanit (Bigadiç)	591.6	18.0
Üleksit (Bigadiç)	45.5	1.39
Tinkal (Kırka)	832.7	25.3
Kolemanit+Propertit +Üleksit (Emet)	1.815,3	55.3
Toplam	3.285,1	100

3.6 Borun kullanım alanları

3.6.1 Cam Sanayi

Cam endüstrisi, borun ana kullanım alanlarından biridir. Bor ürünleri cama ilave edildiğinde camın viskozitesini arttırır, yüzey sertliğini ve dayanıklılığını yükseltir. Özellikle camdan ısı yalıtımı istenildiğinde bor ürünleri kullanılır. Cam sanayinde en çok kullanılan bor ürünleri; borik asit, bor oksit, susuz boraks ve kolemanittir [42].

3.6.2 Seramik Sanayi

Bor ürünleri, seramik sırlarda ve emaye kaplamalarda kendilerine yaygın kullanım alanı bulmaktadırlar. Bor ürünleri, bu kaplamalarda daha düzgün ve parlak bir yüzey elde edilmesini sağlarlar [42].

3.6.3 Detarjan Sanayi

Rafine bor ürünlerinden biri olan sodyum perborat, yaygın biçimde detarjanlarda ağartıcı olarak kullanılmaktadır. Boraks dekahidrat ise su yumuşatma ve mikrop

öldürme gibi özellikler sağladığından sabun ve deterjanlara % 10 oranında katılabilir [43].

3.6.4 İnşaat ve Çimento Sanayi

İnşaat ve çimento sanayinde bor ürünlerinin kullanımı son yıllarda artmaktadır. Bor ürünlerinin çimento üretiminde kullanılmasıyla çimentoların beton dayanıklılığı artmaktadır. Borlu çimento, beton yol ve baraj inşaatında dayanıklılığı nedeniyle kullanılmaktadır. Nükleer santral ve hastahanelerde de zararlı ışınların çevreye yansımasını engelleme amacıyla kullanılmaktadır [42].

3.6.5 Nükleer Sanayi

Özellikle bor karbür ve titan-bor alaşımları nükleer uygulamalarda kullanılmaktadır. Bor atomu, nötronlara karşı duyarlılığı ve nötronları yutabilme özelliğinin fazla olması sebebiyle nükleer santrallerde kullanılmaktadır [42].

3.6.6 Tarım Sanayi

Tarım sektöründe bor minerali, bitkilerin gelişimini güçlendirmek ve istenmeyen bitkilerin gelişmesini ve çoğalmasını durdurmak amacıyla kullanılmaktadır. Bunun için en çok susuz boraks, boraks pentahidrat, disodyum oktaborat tetrahidrat ve sodyum pentaborat kullanılmaktadır [42].

3.6.7 Metalürji Sanayi

Metalurji sektöründe bor mineralleri yüksek sıcaklıkta düzgün, yapışkan, koruyucu özelliğe sahip sıvı oluştururlar. Bu sıvı da metal sanayisinde koruyucu cüruf oluşturucu ve ergitme hızlandırıcı olarak kullanılır [42].

3.6.8 Sağlık

Bu sektörde bor, nötron yakalama terapisi yönteminde kanser tedavisi için kullanılır [42].

3.6.9 Enerji

Sodyum bor hidrürün suyla tepkimesi ile elde edilen hidrojen gazı otomobillerde yakıt enerjisi olarak kullanılır (3.1).

$$NaBH_4 + 2H_2O \xrightarrow{\text{Katalizör}} 4H_2 + NaBO_2 + \text{ısı} \qquad (3.1)$$

Oluşan metaboratın çevreye zararı yoktur ve depolanması kolaydır. Ancak bazı ekonomik ve teknik problemlerin giderilmesi gereklidir. Bu nedenle bu yöntemin araçlarda ancak daha ileriki zamanlarda kullanılması beklenmektedir [42].

3.6.10 Alev Geciktiriciler

Alev geciktiriciler yanma direncini arttıran maddelerdir, bunu da maddenin yanabilirlik özelliğini düşürerek sağlarlar. Borun ergime sıcaklığı yüksektir ve oksit bileşenleri şeklinde bulunur. Bu nedenle yanmaya karşı dayanıklılığı yüksektir. Yanma sırasında eriyerek malzemenin etrafını kaplar. Böylece alevin oksijen ile temasını engelleyerek yanmayı durdurur. En çok kullanılanları; boraks, çinko borat ve borik asittir [42].

4
Korozyon

4.1 Korozyon

Genelde metal ve alaşımlarının çevre kaynaklı çeşitli etkilerle kimyasal veya elektrokimyasal değişime uğramasına ya da çözünme sonucu aşınma yapmasına korozyon denir. Metallerin çoğunluğu oksijen, su, sülfür içeren bileşiklere karşı yüksek ilgi gösterirler. Bu maddelerle tepkimeye girerek metalik yapıları değişir. Bu değişim metallerin termodinamik olarak en kararlı bileşik haline dönüşme eğilimindendir. Metaller doğada oksitleri, sülfürleri vb. gibi bileşikleri halindedirler.

Metali termodinamik bir sistem şeklinde düşünürsek, üretimleri esnasında verilen enerjiyle beraber kararsız bir sistem halindedir. Metalin doğal yapıya dönüşme isteği üretiminde kullanılan enerji yoğunluğu ile orantılıdır. Çok enerji harcanarak zor şekilde elde edilen metal aynı zamanda doğal yapısına da en rahatça dönebilen metaldir.

Metal korozyonu özünde elektrokimyasal bir olaydır. Çok saf metaller üzerilerinde aşırı hidrojen bulunması sebebiyle korozyona çok yavaş uğrarlar.

Metallerin korozyon olayıyla doğal hallerine dönme isteğine örnek olarak yağmur suları ile demirin paslanması örnek verilebilir. Burada pasın, demirin farklı değerlikli oksitleri olduğu gözlenir. Yani demir paslanma ile yeniden doğal haline dönmüştür.

Korozyon olayı endüstrinin tüm dallarında önemlidir. Üstü açık tanklar, depolar, araçlar, korkuluklar, metal direkler, deniz araçları, kimyasal madde taşıyan kaplar, boru ve boru hatları, makine parçaları korozyona uğrama tehditi altındadırlar. Bu yapılar kullanılma ömürlerinin çok altında bir sürede korozyon sebebiyle kullanım dışı haline gelebilmekte ve bu da büyük maliyete sebep olmaktadır [44].

4.2 Korozyon Kaynaklı Kayıplar

Korozyon sebebiyle meydana gelen arızaların tamiri süresince üretim durabilir. Örneğin, bir doğalgaz borusu veya su borusunun korozyon nedeniyle devre dışı olmasıyla gerçekleşen kayıp hesap edilemeyecek kadar büyük olabilmektedir. Aynı

şekilde bir depo veya tankın korozyon sebebiyle delinmesi durumunda olay fark edilene kadar geçen sürede çok fazla ürün kaybı olabilir. Aynı zamanda çözünen korozyon ürünleri üretilen kimyasal madde içerisine karışırsa kirlenmeye sebep olur. Bu da gıda, ilaç ve temizlik ürünlerinde kalitenin bozulmasına sebep olur. Üretilen boyaların çoğunluğu korozyon önlemek amacıyla kulanılmaktadır.

Korozyon hızı ve büyüklüğünü tahmin etmek çok kolay değildir. Bu nedenle tesislerde bazı durumlarda gereğinden fazla önlem alınmaktadır. Bu önlemlere örnek olarak, gereğinden daha kalın ve daha pahalı malzemeler kullanılması verilebilir [44].

4.3 Korozyonun Oluşumu

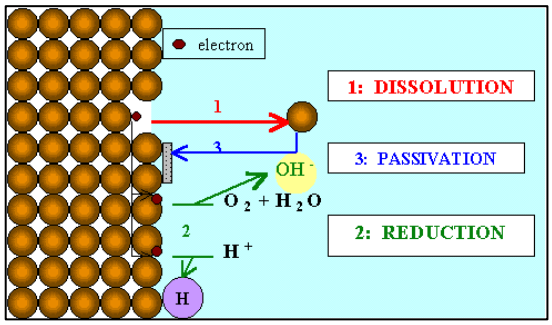
Korozyon kimyasal ve elektrokimyasal olaylarla gerçekleşir. Korozyon anodik ve katodik bölgelerde kendiliğinden gerçekleşir. Anotta metalin yükseltgenerek metal iyonu haline geçmesi gerçekleşir. Açığa çıkan elektron metal üzerinde bulunmaya devam eder. Korozyonun sürebilmesi için açıkta kalan elektronların katoda geçmesi gereklidir. Anottaki elektronlar taşınmazsa yükseltgenme reaksiyonu dengeye gelip durur. Eğer elektron taşınmaya devam ederse korozyon da devam eder [45].

Korozyonda indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları bir arada gerçekleşir.

Anodik Reaksiyon: Metalik iletkenden iyonik iletkene pozitif yük transferinin gerçekleştiği elektron reaksiyonlarıdır. Anodik reaksiyon yükseltgenme reaksiyonudur.

Katodik Reaksiyon: Metalden elektrolite negatif yük transferinin gerçekleştiği elektrot reaksiyonlarıdır. Katodik reaksiyon indirgenme reaksiyonudur.

Elektrot Reaksiyonu: Elektrot yüzeyi ve metal ara yüzeyi arasında yük transferine neden olan kimyasal reaksiyondur. (Şekil 4.1)



Şekil 4.1 Korozyon Reaksiyonun Oluşumu [46]

4.4 Korozyon Hızı

Korozyon hızının ölçülmesi için çeşitli yöntemler mevcuttur. Eskiden korozyon hızının tayini sadece ağırlık kaybı yöntemi ile yapılmaktaydı. Bu yöntem, korozyon hızı belirlenecek metalin korozif ortamda belli süre tutulduğu ve bu sürede ağırlık kaybının belirlendiği yöntemdir. Sonuçlar birim yüzeyde ve birim zamanda oluşan kütle kaybını verir. Örneğin, mdd=mg/dm^2.gün şeklinde verilir. Günümüzde hala kullanılmaya devam eden bu yöntemin iki sakıncası bulunmaktadır. Duyarlı bir korozyon hızı tayini için bu yöntemde çok uzun süre gerekir. Aynı zamanda korozyon hızı değerleri anlık korozyon hızını değil başlangıçtan itibaren geçen uzun süredeki ortalamayı verir.

Son yıllarda elektrokimyasal tekniklerin ilerlemesiyle korozyon hızının ölçülmesinde polarizasyon eğrileri kullanılmaya başlanmıştır. Galvanostatik veya potansiyostatik ölçümler yapılarak elde edilen polarizasyon eğrileri değerlendirilir ve sonrasında tafel ekstrapolasyonu ya da lineer polarizasyonu kullanılarak korozyon hızı elde edilir. Bu yöntemlerle korozyon hızı çok kısa sürede elde edilebilir [15]. Korozyon hızı, metale birim sürede etki eden korozyon etkisini ifade etmektedir. Kullanılan korozyon hızı yöntemi, korozyon etkisinin tipine ve teknik sisteme bağlıdır. Korozyon hızı, korozyon derinliğindeki birim zamandaki artış olarak verilebilir. (Örnek olarak penetrasyon hızı mil/yıl olarak verilebilir.) Korozyonun ISO 12944-2 standardına göre kategorilere ayrılmış hali Tablo 4.1'de verilmiştir. Korozyon hızı etkisi şunlara bağlıdır:

- Çevresel faktörlerin saldırganlığı
- Metal yüzeyin üzerindeki oksidasyon ürünlerinin davranışları ve yapıları

Tablo 4.1 ISO 12944-2 Standardına Göre Korozyon Kategorisi [47]

Korozyon Kategorisi	**Ilıman İklimde Standart Çevre Örnekleri**
C1-Çok Düşük	Ofisler, dükkanlar, okullar, ısıtılma yapılan binalar
C2- Düşük	Spor tesisleri, ısıtılma yapılmayan binalar, düşük seviyeli atmosferik kirlilik
C3- Orta	Yemek endüstrisi, çamaşırhaneler, yüksek nemli süt ürünleri tesisleri, şehir atmosferi, endüstriyel kirlilik
C4- Yüksek	Tuzluluk oranı yüksek denize yakın yerler, kimyasal tesisler, yüzme havuzları
C5-1 Çok Yüksek	Saldırgan atmosfer ve yüksek nemli koşullarda bulunan endüstriyel yerler, yüksek kirlilik ve dar alanda sık yerleşim bulunması
C5-M Çok Yüksek (Deniz Koşulları)	Yüksek tuz oranı içeren kıyı ya da kıyıdan uzak bölgeler, yüksek kirlilik ve dar alanda sık yerleşme bulunması

4.5 Korozyona Karşı Korunma Yöntemleri

4.5.1 Yüzey Hazırlama İşlemleri

Herhangi bir koruyucu kaplamanın etkili olabilmesi için öncesinde kaplama yapılacak yüzeyin uygulamaya hazır hale getirilmesi gereklidir. Yağın, gresin, eski kaplamaların ve yüzey kirleticilerin kaplama yapılmadan önce giderilmesi (çelik üzerindeki değirmen ve pas, galvanizli yüzeylerde beton ve çinko tuzları gibi) son derece önemlidir. Herhangi bir boya kaplamasının performansı, kaplamadan önce yüzeyin doğru ve eksiksiz hazırlanmasına doğrudan bağlıdır. Yüzey hazırlığı yanlış veya eksikse en pahalı ve teknolojik olarak gelişmiş kaplama sistemi bile etkisiz olacaktır.

4.5.1.1 Kimyasal Yüzey Hazırlama İşlemleri

Yüzey hazırlama işleminin temel nedeni, kuru veya toz boya kaplamaların verimliliğini arttırmaktır. Uygun bir yüzey işlemi, korozyon direnci ve yüzey ile boya arasında etkili bir yapışma sağlamaktadır. Kaplamadan önce metallere yapılan bu ön işlemler daha sonra yapılacak olan uygulamaların performansı üzerinde etkili olduğundan onlara kıyasla daha fazla önem taşımaktadır. Çünkü boyama sistemi düzgün ve etkili çalışıyor olsa bile, yüzeydeki yağ, pas veya oksidasyondan arınmadıkça, uzun ömürlü ve yüksek kaliteli ürünlere sahip olması beklenmez. Kimyasal yüzey hazırlama uygulamaları Şekil 4.2 ‘de gösterilmiş ve genel yüzey işleminin aşamaları ve amaçları Tablo 4.2 ‘de gösterilmektedir. Yüzey ile boya arasında olan yabancı maddeler, yapışmayı azaltıcı özellikleri ile proses üzerinde olumsuz yönde etkiler oluşturacaktır.

Kimyasal dönüşüm kaplamaları, korozyona karşı yüzeyin direncini arttırmakta ve boyanın yüzeye bağlanmasını geliştirmektedir.



Şekil 4.2 Kimyasal Yüzey Hazırlama Banyoları [47]

Tablo 4.2 Genel Yüzey Hazırlama İşleminin Adımları ve Amaçları [47]

Genel Yüzey Hazırlama Adımları	Amaç
Yağ Giderme Alkali Temizleyiciler Asit Temizleyiciler Solvent Daldırma	Yağ ve tozlar uzaklaştırılır.
Erozyon Asit Aşındırması	Demir ve kalamin (demir oksit içeren az miktarda çinko oksit ile) ve homojen yüzey korozyona neden olur.
Transformasyon Demir Fosfat Çinko Fosfat İnce bir Çözünür Tuz Tabakası	Kimyasal reaksiyonlar ile korozyon direnci arttırılır.
Pasivasyon Kromik Asit Solüsyonu Organik Reçineler	Aktif tuz birikimi giderilir. Başlangıçta kromik asit çözeltileri kullanılırken artık organik reçineler kullanılmaktadır.
Durulama	Önceki su banyosundan kalan fazla kimyasalları gidermek ve bu kimyasalların sonraki su banyosuna taşınmasını önlemek amacıyla her banyodan sonra durulama yapılmalıdır.

4.5.1.2 Mekanik Yüzey Hazırlama İşlemleri

Kumlama, Şekil 4.3 ’de gösterildiği gibi bir yüzeyi temizlemek veya aşındırmak için yüksek hızda çok ince malzeme parçalarını itme eylemini tanımlamak amacıyla kullanılan genel bir terimdir. Bu işlemde kum, en yaygın olarak kullanılan malzemedir, ancak kumun yarattığı tozun uzun süre solunması akciğer silikozuna neden olduğundan artık kumun yerine başka malzemeler kullanılmaktadır. Çelik tanecikler, bakır cürufu, ceviz kabukları, toz aşındırıcılar, hatta hindistan cevizi kabuğu parçaları gibi küçük, nispeten düzgün olan herhangi bir parçacık kullanılabilir. İşlem sırasında toz soluma tehlikeleri nedeniyle, kumlama, alternatif bir hava beslemesi, koruyucu aşınma ve uygun havalandırma kullanılarak dikkatlice kontrol edilmelidir.



Şekil 4.3 Kumlama Uygulamaları [47]

4.5.2 Anodik Koruma

Bir metalin anodik olarak korunması için toplam potantiyostat kullanmak gerekir. Potantiyostat elektroliz devresine kontrollü akım verir. Potantiyostatlar, elektroliz hücresinde metalin elektriksel potansiyelinin belirli değer aralığında tutulabilmesi için akım şiddetini düzenler. Potantiyostatlar üç uca sahiptir. (+) ucu korunacak metale, (-) ucu katoda ve referans ucu karşılaştırma elektroduna takılır.

Potantiyostat, çalışması sırasında korunacak metal ile karşılaştırma elektrodu arasındaki elektriksel potansiyeli sabit tutar. Bu sabit potansiyel, elektrokimyasal ölçümlerle belirlenir.

Asitli çözeltilerde anodik koruma tercih edilir. Çok korozif ortamlarda uygulanabilir olması ve az akıma ihtiyaç duyması bu yöntemin en önemli üstünlüğüdür.

4.5.3 Katodik Koruma

Katodik korumanın esas amacı korunacak metal ya da alaşımın bir pilde katot haline getirilmesidir. Bu da elektrokimyasal korozyon teorisine dayanır. Bu yöntem kendisinden daha aktif korunacak bir metal ile eşleşmesiyle sağlanabildiği gibi dışarıdan bir akımın uygulanmasıyla da sağlanabilir. Temel ilke ve kurallara uyulması çok önemlidir. Olası bir hata bazı bölgelerin anot haline dönmesine yüksek derecede korozyona uğramasına sebep olabilir. Katodik korumanın kullanım alanları çok çeşitlidir. Buna örnek olarak; boru hatları, bina çelikleri, deniz içindeki yapılar, gemi ve depolama tankları vb. verilebilir [48].

4.5.4 Ortam Şartlarının Değiştirilmesi

Ortam şartlarında yapılan değişikler korozyon hızını etkilemektedir. Sıcaklık değişikliği, hızın düşürülmesi, oksijenin ortamdan uzaklaştırılması ve derişim değişimi korozyonu yüksek oranda düşürmektedir.

Bazı durumlarda sıcaklık değişiminin korozyon hızına etkisi az olabilir. Sıcaklık artmasıyla oksijenin çözünürlüğü düşmektedir. Bu sebepten ötürü sıcak su veya tuzlu suyun sıcaklığı kaynama noktası seviyesine yükseltilirse korozyon biraz düşer. Bu sebeple kaynayan deniz suyu sıcak deniz suyuna oranla daha az koroziftir.

Elektrolit hareketinin hızı azaltılırsa ortamdaki metallerin korozyon hızı da yavaşlatılabilir. Ortamın hareket hızı, çözelti karıştırılması ve metalin çözeltideki hareketi korozyonu arttırır. Ancak istisnalar da mevcuttur. Örneğin; pasifleşen bir metal olan paslanmaz çelik korozyona karşı hareketli ortamlarda durağan ortamlara kıyasla daha dayanıklıdır.

Korozif bir ortam meydana getiren madde derişiminin düşürülmesi de korozyon üzerinde etkilidir. Çoğu uygulamada bu maddeler korozif ortamda rastgele bulunmaktadır. Bu maddeler uzaklaştırılırsa korozyon azalır [48].

4.5.5 Malzeme Seçimi

Korozyona karşı alınan önlemlerin en yaygın yolu metal ve alaşımın kullanıldığı yere göre seçilmesidir. Paslanmaz çeliklerin maliyeti düşüktür ve korozyona karşı dayanıklıkları yüksektir. Ancak kullanılırken büyük bir titizlik göstermek gereklidir.

Alaşım seçiminde alaşımın maliyetinin düşük olması ve korozyona karşı dayanıklılığının en yüksek olması istenir.

Korozyona karşı metal olmayan malzemeler de seçilebilmektedir. Bunlara örnek olarak; kauçuk, plastik, seramik, karbon vb. verilebilir. Kauçuk ve plastikler metal ve alaşımlarla karşılaştırıldıklarında daha zayıf ve yumuşaktırlar. Asidik ortamlarda klorür içeren çözeltilerde korozyona karşı metallere göre daha dayanıklıdırlar. Ancak nitrik asit ve derişik sülfürik asit içeren ortamlarda ise daha dayanıksızdırlar. Seramikler, korozyon ve sıcaklığa karşı dayanıklıdırlar. Ancak çabuk kırılırlar ve gerilim dirençleri düşüktür. Karbonun da aynı şekilde korozyon direnci yüksektir. Isıyı ve elektriği iyi iletir, fakat çabuk kırılır [48].

4.5.6 İnhibitörler

İnhibitörler metal içeren ortamda bulunduklarında metalin içinde olduğu ortamla tepkimesini etkin olarak kontrol eden, azaltan veya tamamen durduran kimyasal bir maddedir. İnhibitörler geciktirici katalizör olarak da tanımlanabilir. Çeşitli tipte inhibitörler bulunmaktadır. İnhibitörler anot tepkime hızını, katot tepkime hızını veya her ikisini de düşürerek korozyon hızını yavaşlatabilirler. İnhibitörler etkiledikleri tepkime türüne göre; anodik inhibitörler, katodik inhibitörler veya karma inhibitörler adını alırlar [48].

4.5.7 Kaplamalar

Kaplamalar metal yüzeyi ve ortam arasında bir engel oluşturur ve böylece metal korozyona karşı korunur.

Çalışma ortamının oluşturduğu etki ile malzemelerin yapıları ve fiziksel özellikleri değişebilir. Bu sebeple;

- Malzeme ömrünü ve kalitesini arttırmak
- Çalışma ortamından kaynaklanan olumsuzlukların etkisini azaltmak
- Metalin özelliklerini geliştirmek

gayesiyle metalik kaplamalar ve metalik olmayan kaplamalar kullanılmaya başlanmıştır.

Korozyona karşı direnç, dayanıklılık, estetik özellik, elektrik iletkenliği ve fonksiyonellik kaplamaların malzemeye kattığı çok değerli özelliklerdir.

Kaplamalar; metalik, organik ve inorganik kaplamalar olmak üzere üç grupta incelenmektedir [48].

4.5.7.1 Metalik Kaplamalar

Metalik kaplamaların kullanılmasının temel nedeni, metal yüzeyini metalin kendisine göre korozyona karşı daha dayanıklı olan bir metal ile kaplayıp korumaktır. Bu işlemleri kaplanacak metalin uygulanma şekline göre sınıflandırmak mümkündür [49].

Püskürtme Yöntemiyle Metalik Kaplama

Metalin toz veya tel şeklinde oksi-asetilen tabancaları ile ergitilerek yüzeye püskürtülmesi işlemidir. Kaplama metalinin düşük ergime sıcaklığına sahip olması istenir. Bu yöntemde kaplamada gözenek oluşma ihtimali mevcuttur. Bu gözenekler boya tabakası ile kapatılır. Püskürtme yöntemi, daha çok büyük metal yapıların kaplanması için kullanılmaktadır [49].

Elektrolitik Kaplama (Elektrolizle kaplama)

Kaplanacak olan metal katot, kaplama metali olan anot, kaplama metalinin bir tuz çözeltisi olan elektrolit banyosuna koyulur ve elektrot aracılığıyla doğru akıma bağlanır. Anottaki metal iyonlarının indirgenmesiyle bu metal iyonları katodun üzerindeki malzemeyi kaplar [49].

Daldırma Yöntemiyle Metalik Kaplama

Malzeme, kaplama metalinin ergimiş çözeltisine konulur. Bu işlemde kullanılan metaller şunlardır: Çinko, kalay, kurşun, alüminyum. Kaplama metalinin ergime sıcaklığı düşük olmalıdır. Metal yüzeyinde bir alaşım tabakası oluşur. Bu yöntem homojen bir kalınlığın şart olmadığı durumlarda kalın kaplama elde etmek için yapılır [49].

4.5.7.2 İnorganik Kaplamalar

İnorganik kaplamalar üç grupta incelenebilir. Bunlar; fosfat kaplamalar, kromat kaplamalar ve anodik işlemlerdir.

Uygun bileşimdeki banyo içerisine konulan metal, reaksiyona girerek yüzeyde tuzdan tabaka oluşumuna sebep olur. Buna en iyi örnek fosfatlamadır. Fosfatlama işleminin akabinde pasifleştirme amacıyla kromatlama yapılır. Fosfatlama çelik parçalara

uygulanabilir, ancak kromatlama tek başına sadece hafif metallere uygulanabilir (Zn, Cd, Al vb.).

Fosfatlama işlemi yüzeyin boyanmaya hazırlanması amacıyla da kullanılır. Hatta boya aşınırsa fosfat tabakası boyanın koruyuculuk görevini sürdürebilir.

Anodik işlemler alüminyumu korozyondan korur, bunun yanında aşınmalara karşı dayanıklı kalın oksit tabakalarının da oluşmasını sağlar [49].

4.5.7.3 Organik Kaplamalar

Organik kaplamaların en önemlisi boyalardır. Organik kaplamalar uygulanmalarının kolay olması ve maliyetlerinin düşük olması sebebiyle başta demir-çelik esaslı metallerde ve diğer tüm metal yüzeylerin korozyondan korunmasında uygulanmaktadır. Boyalar, metal yüzeyini kaplayarak yüzeyi su ve oksijen temasından korurlar. Boyalar pigment içerirler ve sıvı halde yüzeye uygulandıklarında sertleşirler.

Atmosfere direkt olarak maruz kalan boya kaplamaları çoğunlukla iki kat uygulanmaktadır. İlk tabaka, metal yüzeyini korozyona karşı koruyan astar tabakadır. İkinci tabaka ise su ve oksijen temasını engellemektedir. Organik kaplamalar, korozyonu önleme amacının yanında dekoratif amaçlı da kullanılırlar.

Boyaların korozyon direnci oluşturma özelliğini yerine getirebilmeleri için geçirgen olmaması, frenleyici etki göstermesi ve katodik koruma sağlaması özelliklerinden en az bir tanesine sahip olması gereklidir. Boya sisteminin etkili olması, uygulanacağı yüzeyin boyaya hazırlanması ile oldukça ilgilidir.

Boyanın uygulanmasının farklı yöntemleri vardır. Bunlar; fırça ile boyama, püskürtme, daldırma ve elektrostatik yöntemdir [49].

5
Konu ile İlgili Literatürde Yapılan Çalışmalar

Martin (2006) vd. tarafından yapılan bir çalışmada, bor katkılı novalak türü fenol formaldehit reçinenin alev geciktirme özellikleri incelenmiştir. Bor katkılı novalak reçinenin, boş novalak reçineye göre limit oksijen indis değeri % 24,6'dan 38,2'ye yükselmiştir. Bu da alev geciktirme özelliğinin arttığını ve reçinenin daha dayanıklı olduğunu göstermektedir [2].

Gemci (2008) vd. tarafından yapılan bir çalışmada, tekstil ürünlerinin yüzeylerinin yanmaya karşı direnç gösterebilmesi için Alfa-X alev geciktirici sıvısına katkı olarak borik asit, boraks ve çinko borat katılmıştır. Denemeler sonucunda borlu bileşiklerin, kumaşlara alev geciktirici özellik kattığı bulunmuştur [2].

Alıcılar (2015) vd. tarafından "Bor Katkılı Stiren Akrilik Boyaların Alev Geciktirme, Duman Bastırma ve Antibakteriyel Etkinlikleri" üzerine yapılan çalışmada su bazlı stiren akrilik boyaya kütlece değişen oranlarda sodyum tetraborat, potasyum ve kalsiyum metaborat vb. bor bileşiklerinin ilavesiyle elde edilen yeni özellikteki boyaların boyama özellikleri, alev geciktirici özellikleri ve antibakteriyel özellikleri incelenmiştir. Yapılan çalışmaların sonucunda, sodyum tetraboratlı boyaların duman bastırma ve alev geciktirmede etkin olarak tercih edilebileceği belirlenmiştir. Çinko boratın kullanıldığı boyalarda ise alev geciktiriciliğin yüksek olduğu ve bunun yanında çinko boratın bakterilere karşı reaktif özellik gösterdiği belirlenmiştir. Bu iki katkılı boyanın sayılan avantajlarının yanında boyanın viskozite, parlaklık gibi fiziksel özelliklerinde olumsuz yönde bir etkiye sebep olmadığı da gözlenmiştir. Potasyum metaborat ve kalsiyum metaborat içeren boyalar da duman bastırıcı ve alev geciktirici özelliklere kısmi olarak sahip olmalarının yanında antibakteriyel özelliklerinin yeterli olmadığı gözlenmiştir [50].

David (2010) vd. tarafından korozyon önleyici koruyucu kaplamalarda kullanılan diatomit ve kalsine kaolin özelliklerinin incelenmesi üzerine yapılan bir çalışmada, diatomit ve kalsine kaolinin özelliklerinin karşılaştırılması, hacim konsantrasyonlarına bağlı olarak incelenmiştir. Epoksit ve epoksi ester bağlayıcıları içeren kaplamalara

diatomit ve kalsine kaolinin katılmasının, kaplamaların mekanik ve antikorozif özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Diatomitin korozyon önleyici koruyucu kaplamalarda dolgu maddesi olarak kullanılabileceği tespit edilmiştir [8].

Hüsnü (2016) vd. tarafından yapılan "Diatomit ve Zeolit İkameli Beton İçerisindeki Donatı Korozyonunun Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) Yöntemi ile İncelenmesi" çalışmasında, referans, 20 zeolit ve %20 diatomit katkılı beton numunelerin, 0.5 M H_2SO_4 ve 1 M HCl asidi içerisindeki uğradıkları korozyonun farklılıkları belirlenmiştir. Korozyon mekanizmasının referans numunelerde, diatomit ve zeolit katkılı numunelere oranlara daha çok gözlendiği belirlenmiştir. Zeolit ve diatomit katkısının, beton gözenek sayısını zamanla azaltması sebebiyle bu katkıları içeren beton numunelerde, referans numuneye kıyasla korozyonun daha düşük olduğu gözlemlenmiştir [51].

Gürü (2010) vd. tarafından yapılan bir çalışmada, çinko borat katkısı ile alev geciktirici ve sıcağa dayanıklı boya üretim yöntemi geliştirilmiştir [52].

Garba (1999) vd. tarafından yapılan bir çalışmada, çinko boratın tropikal odunlara ilavesi ile alev geciktiricilik özelliğindeki değişim incelenmiştir. Bu çalışmada, alev sıcaklığının ve alev yayılma hızlarının oldukça azaldığı gözlemlenmiştir. Yüksek ısıda çinko borat, camsı faz halini alarak yanmayı engellemektedir. Ayrıca yapılan limit oksijen indeksi testlerinde çinko borat katkılı boya ile boyanan tahta parçalarının LOİ (limit oksijen indeksi) değerinin %55'in üzerinde bulunduğu gözlenmiştir ve bu da çinko boratın alev geciktirici olarak önemli bir tercih olduğunu göstermektedir [53].

Sharma (2018) vd. tarafından yapılan bir çalışmada anyonik (SDS), iyonik olmayan (PEG) ve floro bazlı yüzey aktif maddelerin polivinilalkol-su bazlı kaplamaların kuruması üzerindeki etkisi incelenmiştir. Sonuçlar, anyonik yüzey aktif maddelerin, bu kaplamaların kurumasında çok etkili olmadığını, iyonik olmayan yüzey aktif maddelerin kuruma davranışını az oranda etkilediğini, floro bazlı yüzey aktif maddelerin ise, kaplamaların kuruma davranışı üzerinde önemli ölçüde etki gösterdiğini göstermiştir [31].

Nemr (2014) vd. tarafından yapılan bir çalışmada, halojenür katkısı içeren boyanın alüminyum korozyonuna etkisi incelenmiştir. Oda sıcaklığında dört direkt (Direkt Siyah 22, Direkt Red 23, Direkt Sarı 12 ve Direkt Siyah 101), iki asit (Metil Kırmızısı ve

Metil Turuncu) ve bir reaktif boyanın (Reaktif Siyah 5), 0,1 M Sodyum Hidroksit çözeltisi içerisindeki etkisine bakılmıştır. Korozyon inhibitör özelliğinin, boya konsantrasyonu ile arttığı ve Direkt Sarı 12 boyanın en yüksek verimde inhibisyon sergilediği gözlemlenmiştir. Boyanın alüminyum yüzeyine adsorpsiyonu, korozyon inhibitör özelliğini doğrudan etkilemektedir. Çalışılan boyaların molekül yapıları ve korozyon inhibitör özellikleri arasında kimyasal hesaplamalar yapılarak bir ilişki kurulmuştur [31].

Giúdice (2001) vd. tarafından yapılan bir çalışmada, antimon trioksit yerine kullanılan çinko boratın klor içerikli alkid reçineli kaplamalar üzerindeki alev geciktiricilik performansı incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, film oluşturucu malzeme olarak kullanılan klor içeren bir reçineye sahip kaplamalar, çinko boratların alev geciktirici olarak hareket edebileceğini göstermiştir [11].

6
Deneysel Tasarım

Bir araya getirilen deneme verilerinden en yüksek düzeyde bilginin etkin şekilde elde edilebilmesi için yapılması gereken denemelerin planlanması stratejisine deneysel tasarım denir [54]. Deneysel tasarımda, deney sonucunda etkili olan ve birbirinden bağımsız değiştirilebilen değişkenlere faktör, her bir faktörü meydana getiren bölümlere seviye, deneyler sonucunda elde edilen verilere ise cevap denir. Seviyede yapılan değişiklik sonucu cevap üzerinde oluşan değişiklik ise faktörün etkisi olarak adlandırılır [55].

Deneysel tasarım yöntemi farklı faktörler (bağımsız değişken, girdi vb.) ile bu faktörlerden etkilenen cevap değişkenleri (bağımlı değişken, çıktı vb.) arasındaki ilişkiyi belirlemek için kullanılır.

Deneysel tasarımda, deneme setindeki tüm faktörlerin eş zamanlı değiştirilmesi ve değiştirilen faktörlere karşı elde edilen sonuçların arasında bağıntı kurulmasıyla matematiksel bir model elde edilmesi gerçekleşir.

Elde edilen matematiksel modeller ile sonuçların yorumlanması, tahminde bulunabilinmesi ve tasarım aralığı belirlenebilmesi mümkündür. Deneysel tasarımın etkili bir formülasyon garantisi sağlamak üzere daha az deneysel çalışma yapmak, problemleri daha kolay tanımlamak ve önlemek, etkin madde ile yardımcı maddenin etkileşimini gösterme gibi avantajları bulunur [54].

Deney tasarımı oluşturulurken öncelikle temel bilgilerin elde edilmesi gerekir. Deney sayısının minimum seviyede tutulabilmesi, doğru bir modelleme yapılarak çok bilgi elde edilebilmesi için aşağıdaki adımlar büyük önem arz ederler. Bunlar:

- Ürün kalitesinin sağlanması amacıyla ölçülecek kritik kalite özellikleri risk değerlendirme yöntemiyle belirlenir ve bu değişkenlerin kesin ölçüm sağlayabileceğinden emin olunur.
- Kritik kalite özelliklerini etkileyebilecek parametreler listelenip değerlendirilir.

- Bu parametreler arasında deney tasarıma dahil edilecek olanlar, bu parametrelerin seviye aralıkları ve sabit değişkenler risk değerlendirme veya istatiksel eleme yöntemiyle belirlenir.
- Mevcut bulunan deneysel tasarımlardan ölçümlerin kesinliğiyle, tasarım değişken sayısıyla, tipi ve çalışmanın amacıyla uyumlu olan seçilir [56].

6.1 Yanıt Yüzey Yöntemi

Yanıt yüzey yöntemi, mühendislik problemlerinin modellenmesinde ve analizinde faydalı olan istatistiksel ve matematiksel tekniklerin bir arada kullanıldığı yöntemdir. Bağımlı ve bağımsız değişkenler arasında bulunan ilişkinin en doğru biçimde belirtilebilmesi için ampirik modelleme teknikleri kullanılır. Bu teknikte ana amaç, çeşitli işlem parametrelerinden etkilenen tepki yüzeyini optimize etmektir [57].

Bu modelleme sayesinde kritik kalite özelliklerinin istenen değerde olmasını sağlayan kritik proses parametreleri (CPP) ve kritik madde özellikleri (CMA) gibi faktörlerin seviye aralıkları belirlenebilir. Yanıt yüzey yöntemi, ayrıca kontrol edilebilir giriş parametreleri ile elde edilen cevap yüzeyleri arasındaki ilişkiyi de ölçmektedir [54].

Yanıt yüzey yönteminin tasarım prosedürü aşağıdaki gibidir:

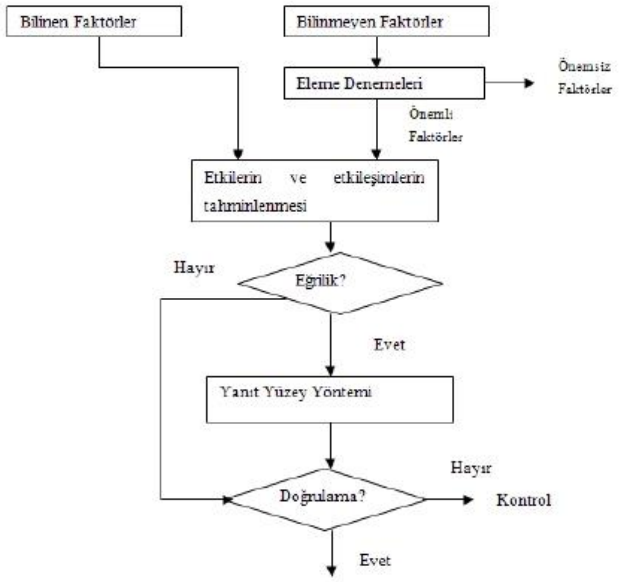
- İlgilenilen çıktının yeterli ve güvenilir bir şekilde ölçülebilmesi için bir dizi deneyin tasarlanması
- En iyi şekilde donanıma sahip olan, ikinci dereceden tepki yüzeyinin matematiksel modelinin geliştirilmesi
- Maksimum veya minimum çıktı değeri üreten en uygun deneysel parametre setinin bulunması
- İki veya üç boyutlu grafikler kullanılarak proses parametrelerinin doğrudan etkilerini veya birbiriyle etkileşimlerini etkilerinin tespit edilmesidir [57].

Bir proseste tasarım alanı, bağımlı ve bağımsız değişkenlerden her birinin kabul edilebilir bir aralıkta tanımlanmış olduğu n adet bağımsız değişkence belirlenen ve n boyutunda olan alandır. Örnek olarak, bir uygulamada iki adet bağımsız değişken ve ürüne ait olan bir bağımlı değişken varsa bağımsız değişkene karşılık gelen bağımlı değişken değerinin meydana getirdiği üç boyutlu grafikte istenilen kalite cevabının

değer aralığını sağlayan girdilerin değer aralıkları, iki boyutlu bir yanıt yüzeyi oluşturur [54].

Yanıt yüzey yöntemi, girdilere karşılık gelen çıktı değerlerinin daha kesin elde edilebilmesi için araştırmada ilerleyen safhalarda etkileşim karesel ya da kübik modellerin kurulmasıyla gerçekleştirilir [54].

Yanıt yüzey yöntemi; denemelerin dizayn edilmesi, model seçimi ve geliştirilmesi, modelin istatiksel olarak doğrulanmasının yapılması ve optimizasyon gibi kısımlardan oluşmaktadır. Şekil 6.1'de yanıt yüzey yönteminin akış şeması verilmiştir [58].

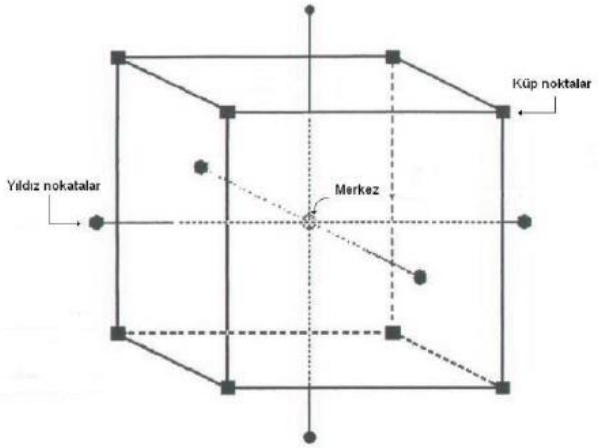


Şekil 6.1 Yanıt Yüzey Yöntemi Akış Şeması [58]

Yanıt yüzey yöntemi ikinci dereceden bir modeldir. Bu model bütün parametrelerin arasındaki etkileşimleri, eğrileri ve lineer olmayan değerleri kapsayabilir [1]. Bu yöntemin birinci aşaması, çıktı değişkenin üzerine etkisinin olduğu tahmin edilen etkenlerin yani bağımsız değişkenlerin belirlenmesidir. Bu aşamadan sonra, yanıt yüzeyi yönteminde deneysel tasarımın yapılması, regresyon modellemesinin yapılması ve optimizasyon gibi tekniklerin kullanılması gerçekleşir [59]. Yanıt yüzey yöntemlerinin oluşturulmasında model regresyon analizinden yararlanılmaktadır. Bir parametrenin ana etkisini veya başka parametrelerle etkileşiminin çıktı değişkeni üzerinde nasıl bir etki bıraktığını regresyon katsayıları belirler. En yaygın yanıt yüzey yöntemleri; 'Merkezi Bileşik Tasarımı (CCD)' ve 'Box-Behnken tasarımıdır [60].

6.1.1 Merkezi Kompozit Tasarımı

Merkez kompozit tasarımı (CCD), grafik oluşturmak için kullanılan, genişletilmiş merkez noktaları barındıran deneysel bir tasarım yöntemidir. Her faktör için, faktöriyel noktaların merkez noktadan uzaklığı ± 1 birim, yıldız noktalar içinse faktöriyel noktaların ötesinde ±α birimdir. α değeri, incelenen faktör sayısına ve tasarım için istenen bazı özelliklere göre değişkenlik gösterir. Şekil 6.2'de bir merkezi kompozit modeli deneysel tasarım noktalarıyla beraber verilmiştir [61].



Şekil 6.2 Merkezi Kompozit Tasarımının Modeli [61]

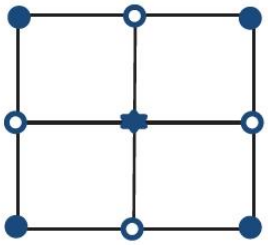
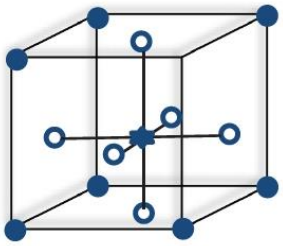
Şekilden de anlaşılacağı gibi bu tasarımın ana tasarım noktaları olan küp noktalar dışında da deneysel tasarıma imkan sunması gibi önemli bir avantajı vardır. Bu noktaların varlığı aynı zamanda tasarıma döndürülebilirlik özelliği katmaktadır. Merkezi kompozit tasarımı, doğrusal modellerin matematisel açıdan yeterli olmadığı durumlarda ikinci dereceden model denklemlerinin açıklanması ve tasarımı için tercih edilmektedir. CCD'nin kullanıldığı durumlarda matematiksel model ikinci dereceden polinom formunu alır. alır. Yanıt değerleri doğrusal ve ikinci dereceden modellerin seçtiği faktörlere göre hesap edilmektedir. Yanıt değerleri, 6.1 denklemine göre hesaplanmaktadır.

$$\eta = \beta_0 + \sum_{j=1}^{k} \beta_j x_j + \sum_{j=1}^{k} \beta_j x_j^2 + \sum_{i} \sum_{<j=2} \beta_j x_i x_j + e \tag{6.1}$$

Bu denklemde η tahmini yanıtı, x_i ve x_j yanıt değerlerini, β_0 sabit katsayıyı, β_j lineer etkileşim katsayılarını, β_{jj} ikinci dereceden etkileşim katsayılarını, β_{ij} iki terimli etkileşim katsayılarını ve e de hata değerlerini göstermektedir [61].

Merkezi Kompozit Tasarımı, deneysel tasarımda regresyon analizine dayanan yöntemlerden biridir. Tablo 6.1 ‘de faktör sayısına göre merkezi kompozit tasarım noktaları küp üzerinde gösterilmektedir. Merkezi kompozit tasarımlar kendi aralarında birçok gruba ayrılırlar. Bunlardan bazıları; iç tarafından sınırlandırılmış, dış tarafından çemberlenmiş, yüzey merkezli vb.’dir. Bu tasarımlar ele aldıkları faktörlerin seviye farklılıklarıyla ayırt edilebilirler [62].

Tablo 6.1 Merkezi Kompozit Tasarım Noktalarının Küp Üzerinde Gösterilmesi [54]

Tasarım tipi	**2 faktör**	**3 faktör**	**3’ten fazla faktör**
Merkezi kompozit tasarımı			Hiperküp + eksen noktaları

6.1.2 Box- Behnken Yöntemi

Box-Behnken tasarımı, merkezi kompozit tasarımındaki gibi tam veya kısmi faktöriyel tasarım içermeyen üç seviyeli bir tasarımdır. Bu tasarımda, tasarım noktaları bir küp veya bir hiperkübün kenarlarının tam ortasında konumlanır ve bu noktaların her biri kürenin yüzeyine konumlandırılmıştır. Box-Behnken tasarımında çalışma alanı köşelerinde deneme yapılması gerekmemektedir. Her kenarın orta noktası ve merkezi için deneme yapılması yeterli olacaktır. Box Behnken tasarımında 1. ve 2. dereceden model katsayılarının etkin bir tahmini yapılabilir. Bu yöntemin uygulanabilmesi için en az üç faktör nicel olmalıdır. Box-Behnken tasarımı cevap yüzeyinin maksimum ve minimum olduğu belirlenmesi için kullanılan bir yöntemdir.

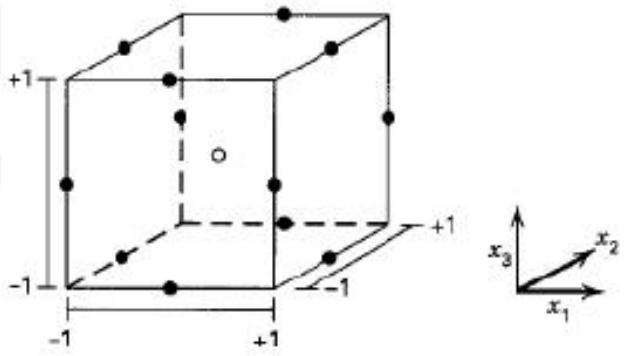
Aynı sayıda faktör içeren bir merkezi kompozit tasarımına göre daha az nokta içermesinden dolayı daha az maliyetli bir yöntemdir. Ancak faktöriyel tasarım içermediğinden dolayı ardışık yapılacak denemeler için uygun değildir. Yani daha önceden yapılmış faktöriyel bir tasarımdaki uygulanmış denemelerle birleştirilemez. Box-Behnken tasarımı merkezi kompozit tasarımı gibi eksen noktaları içermediğinden

faktör seviyelerinin alt ve üst limitlerinin dışarısına çıkılması mümkün değildir. Bu yöntemde tüm faktörler aynı anda düşük ya da aynı anda yüksek olamaz [54].

Box-Behnken tasarımlarında deneme nokta sayısı, 6.2 denklemiyle belirlenmektedir. Bu denklemde, deneme nokta sayısı N, düzey sayısı k, merkezi deneme sayısı ise nc ile belirtilmektedir [59].

$$N = 2k(k-1) + nc \tag{6.2}$$

Bu çalışmada 3 adet bağımsız değişken kullanılmıştır. Design Expert programına göre merkezde (0, 0, 0) yapılması önerilen 3 adet test vardır. 3 faktör 3 seviyeli bir Box-Behnken deney tasarımında 2 x [3 x (3 -1)] + 3=15 deney yapılması gerekir. (Tablo 6.2) Bu deney sayısına ek olarak bu çalışmada alkid ve epoksi reçineli boyalarda katkı maddesi içermeyen 2 adet referans deney (-1, -1, -1) yapılmaktadır. Şekil 6.3'de Box-Behnken tasarımı grafiksel olarak gösterilmiştir.



Şekil 6.3 Box-Behnken Tasarımının Grafiksel Gösterimi [57]

Tablo 6.2'de 3 parametre ve 3 faktör (% 0-6, ağ./ağ.) için deneysel bir tasarım programı olan Box Behnken optimizasyon metodu verilmiştir.

Tablo 6.2 3 faktörlü 3 Seviyeli Box-Behknen Tasarımı [57]

No	X_1	X_2	X_3
1	-1	-1	0
2	-1	+1	0
3	+1	-1	0
4	+1	+1	0
5	-1	0	-1
6	-1	0	+1
7	+1	0	-1
8	+1	0	+1
9	0	-1	-1
10	0	-1	+1
11	0	+1	-1
12	0	+1	+1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0

6.2 Regresyon Analizi

Regresyon analizi bağımlı değişken ("Y") ve n adet bağımsız değişken ("X_1, X_2…Xn") içerir. Regresyon analizinin temel amacı bağımlı ve bağımsız değişkenlerin arasında bulunan neden sonuç ilişkisini matematiksel olarak belirtmektir. Bu analiz sonucunda bağımlı ve bağımsız değişkenleri içeren bir eşitliğin elde edilmesiyle çeşitli olaylar için tahmin yapılabilir.

Bağımlı Değişken

Bağımlı değişkenin diğer bir adı da tepki değişkenidir. Bu çalışmada boyanın viskozitesi, parlaklığı, örtücülüğü, korozyon direnci, alev geciktiricilik, hidrofobiklik, yapışma direnci vb. gibi özellikler bağımlı değişken olarak değerlendirilmektedir.

Bağımsız değişken

Bağımlı değişkenin diğer bir adı da regresördür. Bağımlı değişken üzerinde etkiye sahiptirler. Bu çalışmada katkı maddelerinin (Çinko borat, Clariant Nuva HPC, Diatomit) % miktarları bağımsız değişken olarak değerlendirilmektedir.

Regresyon analizinde genel olarak 6.3'de yer alan eşitlik elde edilir.

$$Y=\beta_0+ \beta_1X_1+ \beta_2X_2+ \beta_3X_3\ldots\ldots \beta_nX_n \quad (6.3)$$

Y: Bağımlı değişken

X_1, X_2, X_3…… X_n : Bağımsız değişken

β_0: Sabit değer

β_1, β_2, β_3…… β_n : Regresyon katsayıları

Regresyon analizindeki sonuç istatiksel bir fonksiyondur. Her X değerinin karşılığı olan Y değerleri aynı değildir. Bu değerler, analizde elde edilen değer etrafında yer alan, normale yakın dağılımda değerleri içerir.

F-Testi

Normal dağılımda iki kitlenin standart sapmalarını eşit kabul eden hipoteze F-testi denir. Standart sapmalar eşitse iki kitle karşılaştırılabilir.

p-değeri

H_0: Model uygundur

H_1: Model uygun değildir

Hipotezleri tanımlanır. H_0 hipotezinin reddedilmesi için gerekli minimum anlamlılık seviyesi p-değeri ismini alır. P-değeri istatiksel değerlendirmelerde modelde ortaya çıkan parametrelerin modele katkısının anlamlı olup olmadığının belirlenmesinde kullanılmaktadır**.**

Artık Analizi

Artık analizinde, regresyon analizinde elde edilmiş modelin oluşturduğu hata terimlerinin analizi yapılır ve modelin tahminlemede kullanılabilir olup olmadığı belirlenir. Modeldeki hataların dağılımının normal dağılıma uygun olması gerekir. Eğer uygunsa model tahminleme için kullanılabilir.

Uyum Eksikliği (Lack of Fit)

Bu test modelin uygun olup olmadığını belirlemek amacıyla yapılmaktadır.

H_0: Model uygundur

H_1: Model uygun değildir

Hipotezleri tanımlanır. Elde edilmiş F-değerinin F-tablosundaki değerden büyük olması halinde H_0 hipotezi reddedilir. Böyle bir durum olduğunda yeni bir model seçilir. Uyum

eksikliğinin anlamlı olması istenmez, bu sebeple en yüksek p-değerli modelin seçilmesi gerekir [63].

6.3 Varyans Analizi (ANOVA)

Test edilen parametrelerde ortalama performans değişikliklikliklerinin farkedilmesi için kullanılan istatiksel karar verme aracına ANOVA denir. ANOVA'nın kullanılmasındaki amaç regresyon analizinin istatiksel bağlamda anlamlı olup olmadığına karar verilmesidir. İşlem parametrelerinin, ölçüm hatalarının ve kontrolsüz parametrelerin önemlerini belirlemek amacıyla kareler ve F istatistikleri kullanılmaktadır. F-değeri modelin kareler toplamının hatalar kareler toplamına oranını ifade eder. ANOVA tablosunda 0.05'ten düşük bir p değeri modelin anlamlı olduğunun bir göstergesidir.

Bağımlı değişken ile bağımsız değişken arasındaki ilişkiyi gösteren değer korelasyon katsayısıdır. Korelasyon katsayısı "R" ile gösterilmektedir. R değeri -1 ile +1 değerleri arasındadır. Korelasyonun +1'e yakın olması istenir.

Bağımsız değişkenlerin bağımlı değişkenleri ne denli açıklayabildiğini yüzde olarak ifade eden değer R^2 ile gösterilir. R^2 modelin açıklanabilme yüzdesini ifade etmesine rağmen modele katkısı olmayan terimler modelden çıkartılırsa sonuç daha doğru olur. Bu şekilde elde edilen yeni R^2 değerine düzeltilmiş R^2 denir. Modelin yeni olayları tahmin yeteneğini gösteren değere ise tahmin edilen R^2 denmektedir.

Modelin tahmin hatalarının bir ölçüsü olarak tanımlanan değer ise tahmin hatası karelerinin toplam (PRESS (Predicted Error Sum of Squares)) değeridir. Modelden bir deneme noktası için tahmini değer (y_t) seçilmektedir. Seçilen bu nokta için tahmin hatası 6.4 eşitliği ile hesaplanmaktadır.

$$e_t = y_i - y_t \tag{6.4}$$

6.4 eşitliğinde yer alan y_i değeri, modelin başlangıç noktasını, e_t değeri ise, tahmin hatası değerini ifade etmektedir. 6.5'de yer alan eşitlik ise n tane ölçüm noktası için oluşan tahmin hatası kareleri toplamı (PRESS) değerini ifade etmektedir. Model seçilirken, bu değerin küçük olmasına dikkat edilir [63].

$$\text{PRESS} = \sum_{t=1}^{n} e_t^2 = \sum_{t=1}^{n} [y_t - y_t^{ort}]^2 \quad (6.5)$$

6.4 Optimizasyon

Optimizasyon yönteminde, belirli bir dizi aralıkta bulunan sayısal değerler arasından en uygunu, uygunluk fonksiyonu ile değerlendirilip seçilerek kompleks problemlerin çözülmesi sağlanır.

Optimizasyonda ilk adım, uygunluk fonksiyonunu seçmektir. Uygunluk fonksiyonu elde edilebilecek çözümlerin kalitelerinin ve performanslarının belirlenmesi için gereklidir. Uygunluk fonksiyonunun sonucu kâr, zaman gibi bir özelliği temsil eden bir sayısal değer olabileceği gibi bir özellikler grubunu da temsil edebilir. Değişkenler problemle ilgili karekteristik özellikleri taşırlar ve uygunluk fonksiyonları bu değişkenlere göre hesaplanır. En uygun değişkenlerin bulunması nihai amaçtır. Probleme göre uygunluk fonksiyonları maksimizasyon ya da minimizasyon fonksiyonlarından biri olabilir. Uygulama fonksiyonları hesaplanırken belli kısıtlara dikkat edilmelidir ve değişkenlerin kullanımları sırasında bu kısıtlara uymaları beklenmektedir.

Optimizasyon problemlerinde kısıt ve uygunluk fonksiyonlarının tanımlanmasına modelleme denir. Modelde değişken ve kısıtların sayısının artması modelin kompleksleşmesine sebep olur, bu da bilgisayar uygulamalarına ihtiyaç duyulmasına yol açar. Tüm optimizasyon problemlerine uygulanabilen bir optimizasyon algoritması yoktur ve bu algoritmalar probleme dayalı olarak seçilmektedirler. Problemin çözümünde çok kritik önemde olan bu işlem kullanıcının sorumluluğundadır.

Optimizasyonun temel amacı proses tasarımlarının verimini arttırmaktır [64].

Tek yanıtlı optimizasyon problemlerinde çözüm durağan noktalar hesaplanarak yapılır. Durağan noktalar iki farklı yolla hesaplanmaktadır:

a) Modelde bağımsız değişkenler için tek tek kısmi türev alınılıp sıfıra eşitlenir ve denklem sistemi çözümlenir. Bağımsız değişkenler için bulunan değerler yerine konularak durağan noktalar için yanıt hesap edilir.

b) Durağan noktaların hesaplanması için matrisler kullanılır. Modelin matris gösterimi 6.6'da verilmektedir.

$$Y=b_0+x'b+x'B_x \qquad (6.6)$$

b_0= model sabiti

b= doğrusal tahminleyici

B= ikinci dereceden model katsayıları tahminleyicisi

$x'=(x_1.....x_m)$

Durağan noktalar 6.7 eşitliğinden elde edilir.

$$X=\frac{1}{2} B^{-1} b \qquad (6.7)$$

Çok yanıtlı optimizasyon problemlerinin çözüm yöntemlerinden biri olan nonlineer programlamada, çok yanıtlı sistemlerin optimizasyonunda ana gaye olan, bütün yanıtların içinden istenen dengenin elde edilmesi sağlanamamaktadır.

Yanıtların izohips eğri üzerinde çizilip üst üste yerleştirilmesi ise çok yanıtlı optimizasyon problemlerinin çözümlenmesinde kullanılan bir diğer yaklaşım yöntemidir.

Başka bir yaklaşım ise hedefe ulaşma (desirability) yöntemidir. Bu yöntemde bütün yanıtlar tek bir fonksiyonun altında bir araya getirilir ve bu fonksiyon istenen sonuçları verecek biçimde maksimize edilir. Bu yöntem, kalitatif ve kantitatif yanıtların kullanılabilmesi ve yanıtların tek fonksiyona kolay bir biçimde çevrilebilmesi gibi avantajlara sahiptir. Bu metod Harrington tarafından 1965 yılında ortaya atılmış 1980 yılında Derringer ve Suich tarafından geliştirilerek daha kolay bir hal almıştır.

Hedefe ulaşma (desirability) fonksiyonunda tüm yanıtlar bir araya getirilir, bu fonksiyon yanıtları 0 ile 1 arasında değişmektedir ve bu yanıtın 1'e yakın olması belirlenen kriterlere ulaşıldığını göstermektedir [65].

7
Deneysel Çalışmalar

7.1 Kullanılan Malzemeler ve Kimyasallar

- Solvent Bazlı Boya (0690 Anypoxy HB Epoksi Astar- 3150 Rapid Alkid Şeffaf Baz Sanayi Boyaları)
- Tiner cinsi (Sentetik Tiner) – (Kayalar Kimya Genç Noroo Endüstriyel Boyalar)
- Clariant HPC Liquid Hidrofobiklik Sağlayıcı Malzeme (DuPont)
- Çinko Borat (Eti Maden İşletmeleri, Balıkesir)
- Diatomit (Karaman Madencilik Bahçe ve Evcil Hayvan Ürünleri Sanayi ve Ticaret Ltd. Şti.)
- Metal demir sac plaka (Aynı miktarda korozyona sahip yüzeyli, zımparalanmış, Kayalar Kimya Genç Noroo Endüstriyel Boyalar)
- Zebra Kâğıdı (LENETA)
- Epoksi Sertleştirici (Kayalar Kimya Genç Noroo Endüstriyel Boyalar)
- Siyah Pasta (Anycolor 181 Black)- (Kayalar Kimya Genç Noroo Endüstriyel Boyalar)

7.2 Deneylerde Kullanılan Cihazlar

- Mekanik Karıştırıcı (DISPERMAT DM013AG & MTOPS Dijital MS-3020D)
- Viskozimetre (Lamy Rheology RM100)
- Viskozite kabı (Ford Cup IV)
- Aplikatör (TQC–Bird Film Applicators 4- Sided)
- Spektrofotometre (X-Rite)
- Grindometre (BYK- Chemia 36634)
- Darbe Aleti (Sheen)

- Parlaklık Ölçüm Cihazı (Sheen Glossmaster& Haze Gloss)
- Tuzlu Su Sisi Sprey Kabini (Q-FOG Cyclic Corrosion Tester)
- Öğütücü
- TG/DTA Cihazı (Perkin Elmer Instruments Diamond TG/DTA Thermogravimetric/Differential Thermal Analyzer, Technology by SII)
- Temas Açısı Ölçüm Cihazı (Krüss Mobile Surface Analyzer)
- SEM Kaplama Cihazı ('Mini' Sputter Coater/Glow Discharge System) (Quorum SC7620)
- SEM Cihazı (Zeiss EVO® LS 10)

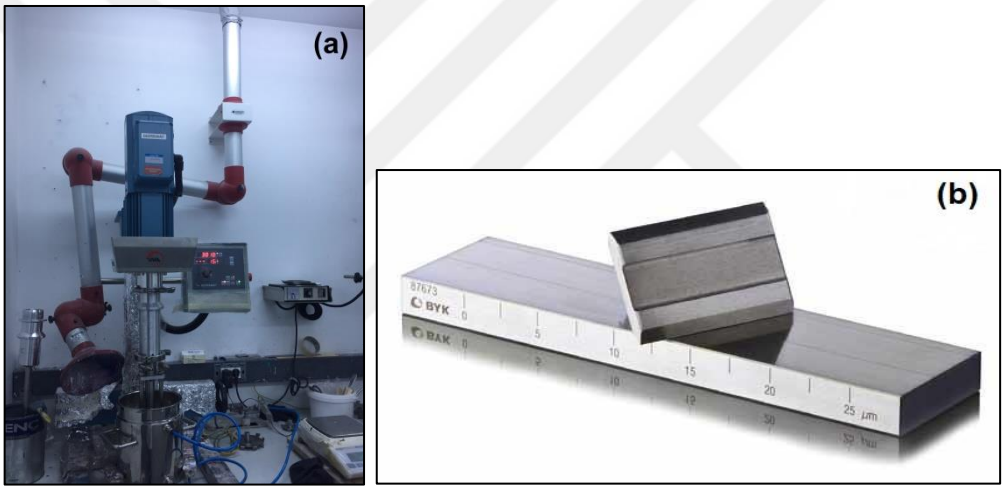
7.3 Deneyin Yapılışı

Bir miktar sentetik tinerle inceltilmiş 200 gram epoksi reçineli solvent bazlı boya içerisine kütlece % 0-6 (ağ./ağ.) arasında farklı özelliklerde malzemeler eklenmiştir. Diğer taraftan tiner ile inceltilmiş 200 gram alkid reçineli solvent bazlı boya içerisine kütlece % 0-6 (ağ./ağ.) arasında farklı özelliklerde malzemeler eklenmiştir. Deney iki farklı setten oluşmaktadır ve her bir set 15 çeşit boya içermektedir. Setlerde, ilave edilecek katkı maddelerinin miktarları Design Expert programında Box-Behnken Optimizasyon Metodu kullanılarak 3 parametre 3 seviye olarak belirlenmiştir. Birinci set için; diatomit, flor esaslı surfaktan bir malzeme olan Clariant Nuva HPC ve Çinko Borat katkıları alkid reçineli solvent bazlı boya üzerine kütlece farklı yüzdelerde ilave edilirken, ikinci set için; aynı katkı maddeleri epoksi reçineli solvent bazlı boya içerisine kütlece farklı yüzdelerde ilave edilmiştir. Katkı maddelerinden biri olan diatomit sert bir yapıya sahip olduğu için hem alkid reçineli solvent bazlı boyaya hem de epoksi reçineli solvent bazlı boyaya öğütme ve ezme işleminden geçirilerek ilave edilmiştir. Diatomitin öğütülmesi için kullanılan öğütücü Şekil 7.1'de verilmiştir.



Şekil 7.1 Öğütücü

Ezme işlemi ile ezilme işleminin yeterli olup olmadığının kontrol edilmesini sağlayan grindometre ise Şekil 7.2'de verilmiştir.



Şekil 7.2 (a) Ezme işlemi (b) Grindometre

Ezme işlemi sayesinde boyanın temel ham maddesi olan reçineye bağlanması sağlanmıştır. Ezilme işlemi yeterli yapılmadığı takdirde boyanın parlaklıklığı ve örtücülüğünde azalma meydana gelir ve dolayısıyla boyanın performansı düşer. Elde edilen karışımlar 1000 rpm'de 5 dakika karıştırılmıştır. Karıştırma işleminin yapıldığı mekanik karıştırıcı Şekil 7.3'te verilmiştir.



Şekil 7.3 Mekanik Karıştırıcı

Bu işlem sonucunda her bir set için; Box-Behnken metodu baz alınarak farklı oranlardaki katkı maddelerine göre hazırlanmış 15 farklı içerikte boya karışımı elde edilmiştir. İçerisinde çeşitli katkı maddeleri bulunan alkid reçineli boya ve epoksi reçineli boya bir miktar tiner ile inceltilmiştir. Epoksi reçineli boya metal yüzeye uygulanmadan önce ağırlıkça 1/7 (7 gram boyaya karşılık 1 g sertleştirici) oranında sertleştirici ilave edilmiştir. Boyalar plakalara uygulanmadan önce boyanın kıvamı ayarlanmıştır. Boyanın çok kalın olması, boya yüzeyinin pürüzlü olmasına sebep olmaktadır. Çok ince olması durumunda ise boya yüzeyinde akmalar görülebilmektedir. Boyanın kıvamı, viskozite kabı (FORD CUP IV) kullanılarak ölçülmüştür (Şekil 7.4) .

Kap haznesi doldurulmuştur ve haznenin boşalma süresi kronometre ile hesaplanmıştır. Alkid reçineli sonkat boya için ve epoksi reçineli astar boya için atış viskozitesi belirlenmiştir.



Şekil 7.4 Viskozite Kabı Ford Cup IV

Örnek olması açısından, hazırlanan boya karışımları Şekil 7.5'te, boyaların uygulandığı plakalar ise Şekil 7.6'da gösterilmiştir.



Şekil 7.5 Boya Karışımları



Şekil 7.6 Boyaların Uygulandığı Plakalar

Alkid reçineli boya karışımları (Set-1) ile epoksi reçineli boya karışımları (Set-2) ve bu boya karışımlarının uygulandığı plakalar çeşitli testlere tabi tutulmuştur.

7.4 Uygulanan Testler

Plakalara uygulanan farklı reçine tipine sahip olan boyaların yüzey özelliklerinin saptanması için analizler yapılmadan önce, optimum özellikteki boyaları belirlemek amacıyla her iki sette yapılan boya karışımları için viskozite Box-Behnken Optimizasyon Metodu'nun çıktısı olarak alınmıştır. Viskozite ölçümü Lamy Rheology marka RM100 model viskozimetre ile yapılmıştır. (Şekil 7.7)



Şekil 7.7 Viskozimetre

Yapılan kaplamanın ömrünün uzun olması için yüzey temizliğinin iyi yapılmış olması gerekmektedir. Bu nedenle metal plakaların yüzeyindeki yağ, toz, kir, oksit ve pas tabakaları aseton ile temizlenmiştir. Metal plakalar zımparalama işlemine tabi tutulmuştur ve daha sonra tabanca yardımı ile boyalar metal yüzeyine püskürtülmüştür (Şekil 7.8). Boyanın uygulandığı metal plakalar kurumaya bırakılmıştır. Önce film üzerine parmakla hafifçe bastırılarak dokunma kuruması ve başparmak ile boya filmine bastırılıp en fazla kuvvet uygulanarak parmak 90° çevrildiğinde yüzeyde bozulma gerçekleşip gerçekleşmemesine göre tam kuruma kontrolü yapılmıştır. Alkid reçineli boyaların dokunma kurumasının 5-10 dakika arasında olduğu, tam kuruma süresinin ise 4-8 saat arasında olduğu gözlemlenmiştir. Epoksi reçineli boyaların ise tam kuruma süresinin 10-11 saat arasında olduğu gözlemlenmiştir.



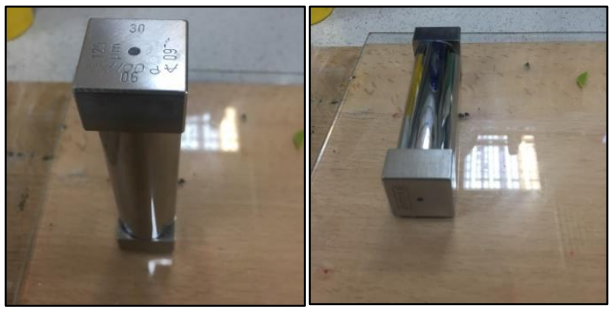
Şekil 7.8 Püskürtme İşlemi ile Metal Plakaların Boyanması

Metal sac plakalara uygulanan boyaların parlaklık değerleri, Sheen Glossmaster ve Haze Gloss marka parlaklık ölçüm cihazları kullanılarak sırasıyla 20°, 60° ve 85° için okunmuştur.



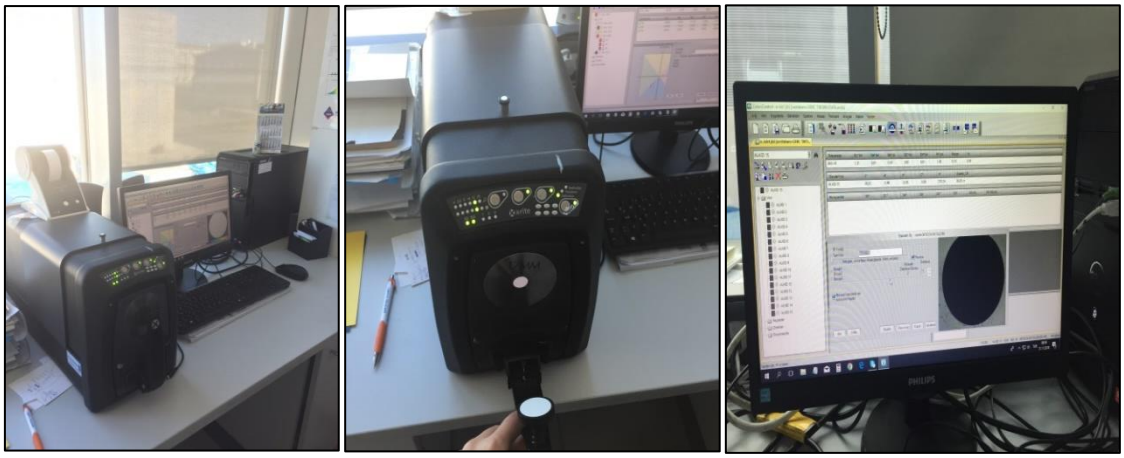
Şekil 7.9 Parlaklık Ölçüm Cihazları

Aplikatör (Şekil 7.10) yardımıyla Zebra kağıdına uygulanan farklı içerikteki boya karışımlarının örtücülük değerleri spektrofotometre aracılığı ile okunmuştur.



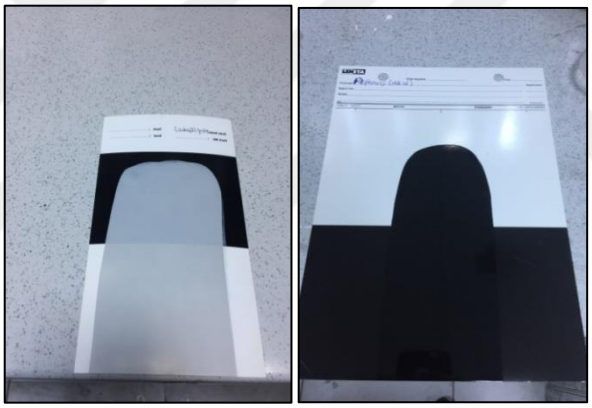
Şekil 7.10 Aplikatör

Örtücülük ölçümünün yapıldığı spektrofotometre Şekil 7.11'de gösterilmiştir.



Şekil 7.11 Spektrofotometre

Boyanın uygulandığı yüzeyin örtme gücü ölçümünün yapıldığı Zebra kâğıdı ise Şekil 7.12' de gösterilmiştir.



Şekil 7.12 Zebra Kâğıdı

Yapışma testinin uygulanmasında tarama (kareleme) metodu uygulanmıştır. Kaplamanın bulunduğu metal sac plakanın üzerine kesme aparatı (cross cut) ile eşit aralıklarla birbirini dik açıyla kesen yatay ve düşey çizgiler çizilmiştir. Bu çizgilerin çizildiği yüzeyler üzerine yapışkan bant, plaka ile bant arasında hava kalmayacak şekilde yapıştırılmıştır. Bantın bir ucu serbest bırakılarak ani bir hareketle yüzeye dik olarak çekilmiştir. Test sonucunda plaka yüzeyinden kopan boya parçalarının olup olmadığına, eğer varsa yüzeyden kopan karelerin toplam alana oranına bakılarak sonuçlar yüzde olarak belirlenmiştir. Yapışma testi, Set-1 (alkid reçineli boya) ve Set-2 (epoksi reçineli boya) 'nin tüm boya karışımlarına ve referans boyalarına uygulanmıştır. Şekil 7.13'de yapışma testinin uygulandığı plakalar gösterilmiştir.



Şekil 7.13 Yapışma Testinin Uygulandığı Plakalar

Darbe direnci testi, Sheen marka darbe aleti ile belirli bir yükseklikten 1 kg ağırlığın plakanın ön yüzeyi ve arka yüzeyi üzerine sırasıyla bırakılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Belirgin bir aşınmanın görüldüğü değerde durularak bu değer boyalı plakaların darbeye olan dayanımı olarak mm ve inch cinsinden kaydedilmiştir. Darbe Aleti Şekil 7.14' de gösterilmiştir.



Şekil 7.14 Darbe Aleti

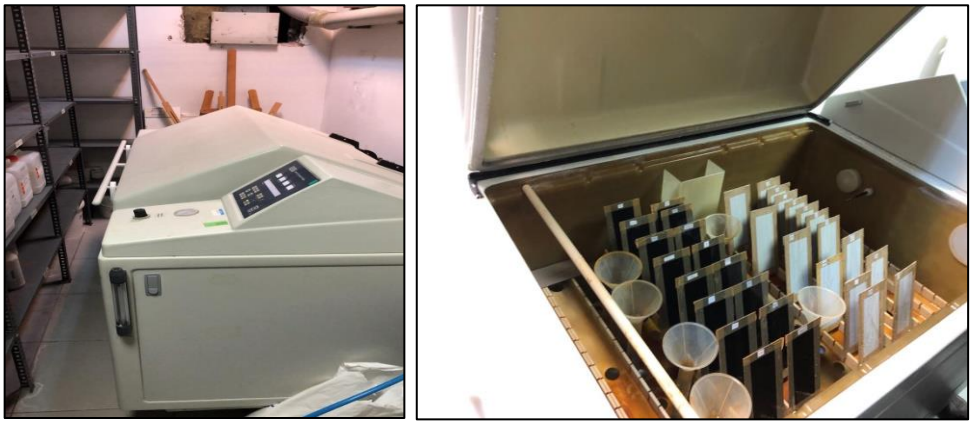
Alkid reçineli boya ve epoksi reçineli boya ile kaplı plakalardan referans ve optimum özelliklere sahip olanların termo-oksidatif kararlıklarını tespit etmek amacıyla boya numuneleri spatula ile plakalardan kazınmıştır ve toz haline getirilmiştir. Toz haline getirilen boya numuneleri, Perkin Elmer model cihazda termogravimetrik analize tabi tutulmuştur. Termogramlar azot atmosferi altında 10°C/dak. ısıtma hızıyla, 30°C'den 810°C 'ye kadar ısıtılarak elde edilmiştir. TG/DTA analizi ile artan sıcaklığa ve zamana bağlı olarak her bir boya numunesinin kütlesinin nasıl değiştiği (TGA) ve referans numune ile örnek numune arasındaki sıcaklık farkı (DTA) aynı anda belirlenmiştir.

Böylece boya numunelerinin ısıya ve aleve dayanıklılığı kıyaslanmıştır. Analizin yapıldığı cihaz Şekil 7.15'de gösterilmiştir.



Şekil 7.15 TG/DTA Cihazı

Metal sac plaka yüzeyine uygulanan farklı formülasyonlarda hazırlanmış boya filmlerinin üzerine devamlı olarak spreylenen tuzlu su (% 5'lik Sodyum klorür) çözeltisine karşı, boya filmlerinin korozyon direncini ölçmek için tüm plakalara Tuzlu Su Sisi Testi uygulanmıştır. Tuzlu su pH'ı 6,5-7,2 arasında olmalıdır. Püskürtmede kullanılan hava basıncı ise 0,7-1,4 bar arasında olmalıdır. Plakalar sprey kabini içerisine yerleştirilmiştir ve 96 saat boyunca korozyon testine tabi tutulmuştur ve 24 saat aralıklarla boya film yüzeylerinin görsel kontrolü yapılmıştır. Şekil 7.16'da tuzlu su sisi sprey kabini gösterilmiştir.



Şekil 7.16 Tuzlu Su Sisi Sprey Kabini

Kaplama malzemelerinin yüzey morfolojisini incelemek amacıyla Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizi Zeiss marka EVO® LS 10 modelinde cihaz ile yapılmıştır. SEM Cihazı; optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sisteminden oluşmaktadır. Optik kolon bölmesinde; elektron demet kaynağı olarak elektron tabancası, yüksek

gerilim ile elektronların numuneye doğru hızlandırıldığı anot plakası, ince elektron demetlerinin elde edilebilmesi için kullanılan yoğunlaştırıcı mercekler, elektron demetinin numune üzerine odaklanması için kullanılan objektif mercek, objektif merceğe bağlı bulunan değişik çaplardaki apatürler ve numune yüzeyinin elektron demeti tarafından taranmasında kullanılan tarama bobinleri bulunmaktadır.

Numune Hücresi optik kolon ile birlikte 10^{-4} Pa civarında bir basınçta vakumda tutulmaktadır. Görüntüleme sisteminde elektron ve ışımaları toplayan detektörler ve bunları sinyal çoğaltıcılarını kullanarak görüntü ekranına tarayarak ileten manyetik bobinler bulunmaktadır [66]. Şekil 7.17'de Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizinde kullanılan cihaz gösterilmektedir.



Şekil 7.17 Taramalı Elektron Mikroskobu Cihazı

Analiz için katı numunede max 0.5 cm kalınlık, 1.0 cm genişlik, 1 cm^2 yüzey alanı yeterlidir. Toz ise 100 mg olmalıdır. SEM analizi ile malzemelerin yüzey özellikleri, korozyon dayanımları, kaplama kalınlığı, partikül boyutu, morfolojisi gibi özellikleri belirlenebilir. Malzemelerin sahip olduğu kusurlar ve aşınma özellikleri saptanabilir.

Yalıtkan numuneler kaplama cihazında çok ince (yaklaşık 3 Å/saniye) iletken malzemeyle kaplanarak SEM analizi için uygun hale getirilmiştir (Şekil 7.18).



Şekil 7.18 Kaplama Cihazı

Numuneler yüksek vakum altında plazma oluşturularak altın-paladyum ile kaplanmıştır. Numuneler numune tablası (Şekil 7.19) üzerine yapıştırılıp cihaz içerisine yerleştirilmiştir. Vakumlu ortamda yüksek voltaj argon gazının iyonize olmasına sebep olur, bu iyonlar altın-paladyum atomlarını koparır ve bu kopan atomlar numunelerin homojen bir şekilde kaplanmasını sağlar. Kaplama kalınlığı kaplama süresine ve akıma bağlı olarak 50-300 angström aralığında yapılmıştır.



Şekil 7.19 Numune Tablası

Boyanın su emme davranışının incelenebilmesi için kuru boya filmi üzerine bir şırınga yardımıyla 0,1 ml hacmindeki su damlatılarak bir süre bekletilmiştir. Plakalar yavaşça dik konuma getirilip suyun boya filmi üzerindeki akış hareketi incelenmiş ve yüzeyde bıraktığı ıslanabilirlik göz önüne alınarak her iki set için de plakalar üzerine uygulanmış boyaların yüzey ile oluşturduğu temas açıları ve yüzey enerjileri ölçülmüştür. Temas açısı ıslanabilirlik derecesi olarak tanımlanır. Bu açının büyüklüğünü kohezyon ve adezyon kuvvetleri belirler.

Analizler kamera ile donatılmış Krüss Mobile Surface Analyzer marka temas açısı ölçüm cihazı kullanılarak oda sıcaklığında yapılmıştır. Her kaplama örneği için 3 ölçüm

yapılmış ve bu sonuçların ortalaması alınmıştır. Sonuçlardan yola çıkılarak kaplamanın hidrofobik ve hidrofilik özellikleri belirlenmiştir. Şekil 7.20'de analizde kullanılan temas açısı ölçüm cihazı gösterilmiştir.



Şekil 7.20 Temas Açısı Ölçüm Cihazı

8
Sonuçlar ve Tartışma

8.1 Design Expert Metodu Sonuçları

Deneme tasarımının oluşturulması, regresyon analizi, istatistiksel analizler, yanıt yüzey grafiklerinin oluşturulması ve optimizasyon işlemleri için Design Expert Version 7.0.0 (State-Ease Inc., Minneapolis, MN, ABD) paket programı kullanılmıştır.

Oluşturulan modellerin deneysel sonuçları ne derecede karşıladığını belirlemek için varyans analizi yapılmıştır (ANOVA). Varyans analiziyle her bir bağımsız değişkenin lineer, etkileşim ve kuadratik etkilerinin yanıtlar üzerindeki önemleri % 95 güven aralığında Fischer (F-testi) testi uygulanarak belirlenmiştir. Tablo 8.1'de parametreler Set-1 (alkid reçineli boya) ve Set-2 (epoksi reçineli boya) için sırasıyla Çinko Borat (A), Clariant Nuva HPC (B) ve Diatomittir (C). Bu çalışmada deneysel parametrelerin seviyeleri kütlece % 0-6 (ağ./ağ.) arasında değişmektedir.

Tablo 8.1 Deneysel Parametreler ve Optimizasyon Parametrelerinin Seviyesi

Parametreler	Seviye 1	Seviye 2	Seviye 3
A	0	1,5	3
B	0	1,5	3
C	0	1,5	3

Design Expert programında Box-Behnken optimizasyon metodu kullanılarak yapılmış olan analizde, deney setlerindeki optimum özelliklere sahip boya karışımları belirlenirken viskozite ölçüm değerlerinden faydalanılmıştır. Boyaların yüzeye uygulanabilirliği ve akışkanlığı göz önüne alınarak “en küçük en iyi” karakteristiği kullanılmıştır. "En küçük en iyi’’ karakteristiğine göre yapılan analizde her bir parametrenin hangi seviyede en küçük değere ulaştığına bakılmıştır. Buradan yola çıkarak alkid reçineli boya setinde 7 numaralı boyanın; epoksi reçineli boya setinde ise 9 numaralı boyanın optimum özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir. Alkid reçineli boya için viskozite değerine ait varyans analizi tablosunda görüldüğü üzere modele ait p değeri 0.0478 olarak hesaplanmış olup bağımsız değişkenlerden en az birinin viskozite

üzerinde istatiksel olarak önemli etkiye sahip olduğu belirlenmiştir ($p<0.05$). Parametrelerin sadece kuadratik etkileri yanıt üzerinde önemli bulunmuştur ($p<0.05$). Bu parametrelerden Clariant Nuva HPC (B), Çinko Borat-Diatomit (AC), Çinko Borat-Çinko Borat (A^2) ve Clariant Nuva HPC-Clariant Nuva HPC (B^2) katkı maddelerinin kütlece % miktarlarının viskozite değeri üzerinde önemli etkisi bulunduğu gözlenmiştir. Uyum eksikliği (Lack of fit) testinde 0.0009 olarak hesaplanan p değeri uyum eksikliğinin önemsiz olduğunu göstermektedir. Modele ait R^2 değeri 0.8978 olarak bulunmuş olup deneysel verilerdeki değişkenliğin % 89.78 'inin bu model ile açıklanabildiğini göstermektedir. 4 'ten büyük olması istenen yeterli tahminleme (Adequate Precision) değeri ise 5.994 olarak hesaplanmıştır. Dolayısıyla uygun bulunan bu model yeni gözlemlerin tahminlenmesinde yeterli bulunmuştur. Tablo 8.2'de alkid reçineli boya (Set-1) için viskozite değerine ilişkin varyans analiz bulguları verilmiştir.

Tablo 8.2 Viskozite Değerine İlişkin Varyans Analiz Bulguları (Set-1)

Varyasyon Kaynağı	Kareler Toplamı	Ortalama Kareler	F-değeri	p-değeri
Model	4.993E+005	55475.90	4.88	0.0478*
A-A	23220.12	23220.12	2.04	0.2123
B-B	76440.50	76440.50	6.72	0.0487*
C-C	666.12	666.12	0.059	0.8183
AB	4692.25	4692.25	0.41	0.5489
AC	1.056E+005	1.056E+005	9.29	0.0285*
BC	43472.25	43472.25	3.82	0.1079
A^2	1.087E+005	1.056E+005	9.56	0.0271*
B^2	99712.41	99172.41	8.77	0.0315*
C^2	74015.41	74015.41	6.51	0.0512
Kalıntı	56840.92	11368.18		
Uyum Eksikliği	56808.25	18936.08	1159.35	0.0009
Saf Hata	32.67	16.33		
Toplam	5.561E+005			

A: Çinko Borat; B: Clariant Nuva HPC; C: Diatomit

* Önemli ($p <0,05$)

Tablo 8.3'de viskozite model uyumluluğu için istatiksel parametreler verilmiştir. Tablo 8.4'de ise viskozite için regresyon modelinde değişkenler ve katsayıları verilmiştir.

Tablo 8.3 Viskozite Model Uyumluluğu için İstatiksel Parametreler (Set-1)

Model	**Std.Sapma**	**Varyasyon Katsayısı (%)**	**R^2**
Kuadratik	106.62	6.55	0.8978

Tablo 8.4 Viskozite için Regresyon Modelinde Değişkenler ve Katsayıları (Set-1)

Değişkenler	**Katsayılar**
Sabit	1374.33
A-A	53.87
B-B	-97.75*
C-C	9.12
AB	-34.25
AC	-162.50*
BC	104.25
A^2	171.58*
B^2	164.33*
C^2	141.58

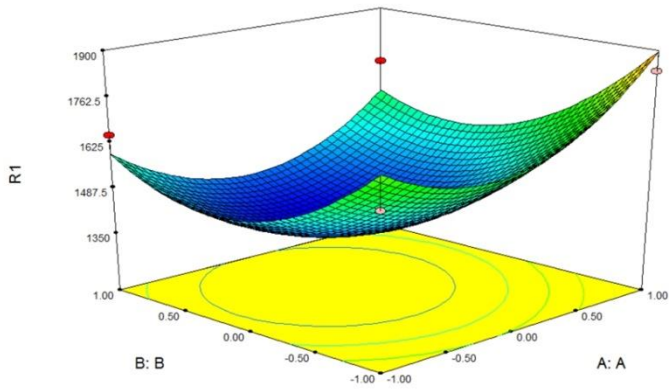
A: Çinko Borat; B: Clariant Nuva HPC; C: Diatomit

* % 5 seviyesinde önemlidir.

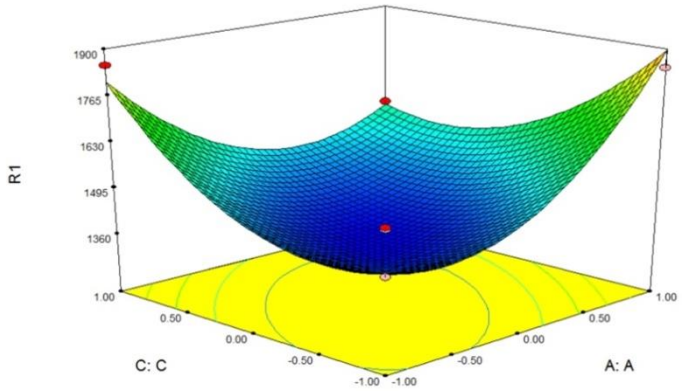
Viskozite için belirlenmiş lineer regresyon modeli (8.1) aşağıdaki gibidir:

Viskozite = +1374.33 + (53.87 x ÇinkoBorat) - (97.7xClariant Nuva HPC) + (9.12 x Diatomit) - (34.25 x Çinko Borat-Clariant Nuva HPC) - (162.50 x Çinko Borat-Diatomit) + (104.25 x Clariant Nuva HPC -Diatomit) + (171.58 x Çinko Borat-Çinko Borat) + (164.33 x Clariant Nuva HPC-Clariant Nuva HPC) + (141.58 x Diatomit-Diatomit) (8.1)

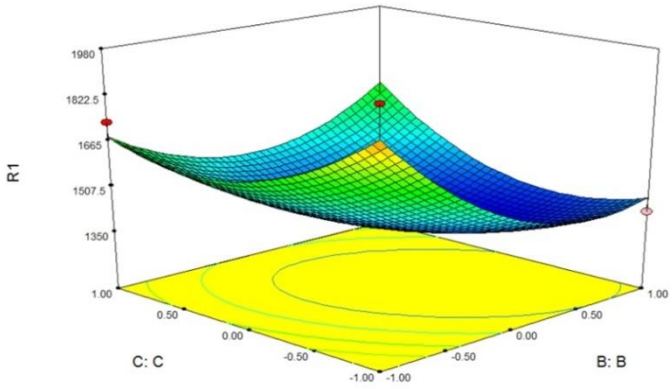
Tablo 8.1'de Set-1'in yanıt yüzey grafikleri verilmiştir.



A:A:Çinko Borat; **B:B**:Clariant Nuva HPC; **R1:**Viskozite



A:A:Çinko Borat; **C:C**: Diatomit; **R1:**Viskozite



B:B: Clariant Nuva HPC; **C:C**: Diatomit; **R1:**Viskozite

Şekil 8.1 Viskozite için 3D Yanıt Yüzey Grafikleri (Set-1)

Epoksi reçineli boya için viskozite değerine ait varyans analizi tablosunda görüldüğü üzere modele ait p değeri 0.0429 olarak hesaplanmış olup bağımsız değişkenlerden en az birinin viskozite üzerinde istatiksel olarak önemli etkiye sahip olduğu belirlenmiştir ($p<0.05$). Parametrelerin sadece kuadratik etkileri yanıt üzerinde önemli bulunmuştur ($p<0.05$). Bu parametrelerden Çinko Borat (A-A), Diatomit (C-C), Clariant Nuva HPC - Diatomit (BC) ve Clariant Nuva HPC-Clariant Nuva HPC (B^2) katkı maddelerinin kütlece % miktarlarının viskozite değeri üzerinde önemli etkisi bulunduğu gözlenmiştir. Uyum eksikliği (Lack of fit) testinde 0.0002 olarak hesaplanan p değeri uyum eksikliğinin önemsiz olduğunu göstermektedir. Modele ait R^2 değeri 0.9026 olarak bulunmuş olup deneysel verilerdeki değişkenliğin % 90.26'sının bu model ile açıklanabildiğini göstermektedir. 4'ten büyük olması istenen yeterli tahminleme (Adequate Precision) değeri ise 8.308 olarak hesaplanmıştır. Dolayısıyla uygun bulunan bu model yeni gözlemlerin tahminlenmesinde yeterli bulunmuştur. Tablo 8.5'de epoksi reçineli boya (Set-1) için viskozite değerine ilişkin varyans analiz bulguları verilmiştir.

Tablo 8.5 Viskozite Değerine İlişkin Varyans Analiz Bulguları (Set-2)

Varyasyon Kaynağı	Kareler Toplamı	Ortalama Kareler	F-değeri	p-değeri
Model	6.839E+005	75991.70	5.15	0.0429*
A-A	1.205E+005	1.205E+005	8.17	0.0355*
B-B	12.50	12.50	8.471E-004	0.9779
C-C	1.260E+005	1.260E+005	8.54	0.0329*
AB	5329.00	5329.00	0.36	0.5741
AC	10404.00	10404.00	0.71	0.4394
BC	1.665E+005	1.665E+005	11.28	0.0201*
A^2	6181.56	6181.56	0.42	0.5460
B^2	2.081E+005	2.081E+005	14.10	0.0132*
C^2	29963.10	29963.10	2.03	0.2135
Kalıntı	73779.67	14755.93		
Uyum Eksikliği	73771.00	24590.33	5674.69	0.0002
Saf Hata	8.67	4.33		
Toplam	7.577E+005			

A: Çinko Borat; B: Clariant Nuva HPC; C: Diatomit

* Önemli ($p <0,05$)

Tablo 8.6'da ise viskozite model uyumluluğu için istatiksel parametreler verilmiştir. Tablo 8.7'de ise viskozite için regresyon modelinde değişkenler ve katsayıları verilmiştir.

Tablo 8.6 Viskozite Model Uyumluluğu için İstatiksel Parametreler (Set-2)

Model	**Std.Sapma**	**Varyasyon Katsayısı (%)**	**R^2**
Kuadratik	121.47	8.41	0.9026

Tablo 8.7 Viskozite için Regresyon Modelinde Değişkenler ve Katsayıları (Set-2)

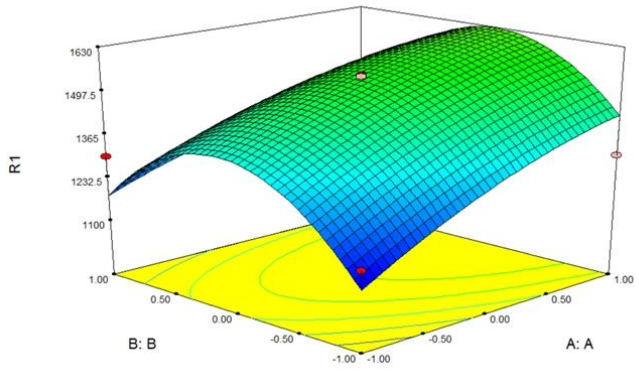
Değişkenler	**Katsayılar**
Sabit	1544.33
A-A	122.75*
B-B	-1.25
C-C	-125.50*
AB	-36.50
AC	-51.00
BC	204.00*
A^2	-40.92
B^2	-237.42*
C^2	90.08

A: Çinko Borat; B: Clariant Nuva HPC; C: Diatomit

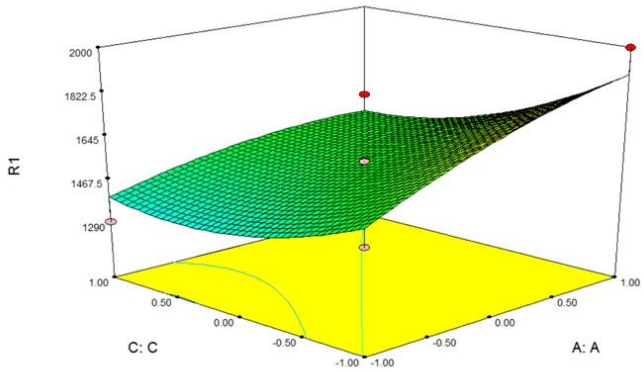
* %5 seviyesinde önemlidir.

Viskozite için belirlenmiş lineer regresyon modeli (8.2) aşağıdaki gibidir:

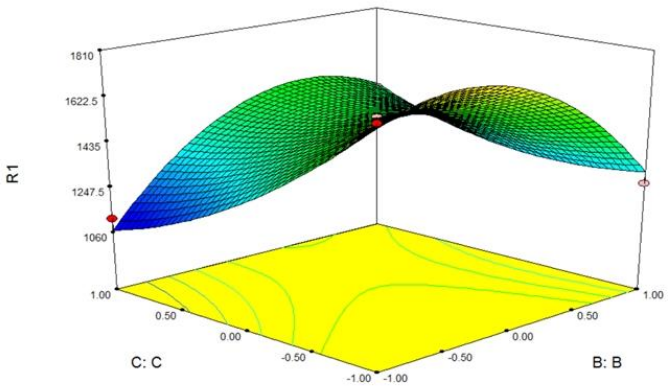
Viskozite= +1544.33 + (122.75 x Çinko Borat) – (1.25 x Clariant Nuva HPC)-(125.50 x Diatomit) - (36.50 x Çinko Borat-Clariant Nuva HPC) - (51.00 x Çinko Borat-Diatomit) + (204.00 x Clariant Nuva HPC-Diatomit) - (40.92 x Çinko Borat-Çinko Borat) - (237.42 x Clariant Nuva HPC-Clariant Nuva HPC) + (90.08 x Diatomit-Diatomit) (8.2)



A:A:Çinko Borat; **B:B**:Clariant Nuva HPC; **R1:**Viskozite



A:A:Çinko Borat; **C:C**: Diatomit; **R1:**Viskozite



B:B: Clariant Nuva HPC; **C:C**: Diatomit; **R1:**Viskozite

Şekil 8.2 Viskozite için 3D Yanıt Yüzey Grafikleri (Set-2)

8.2 Boya Test Sonuçları

Set-1 ve Set-2'nin referans boyaları ve farklı formülasyonlarda hazırlanmış boya karışımları demir sac plakalara uygulanmıştır. Optimum özellikteki boya karışımları Box- Behnken optimizasyon yöntemi ile belirlenmiştir.

Tüm boya karışımları kuruma testi, parlaklık ve örtücülük analizi, yapışma testi, darbe direnci testi, hidrofobisite testi (temas açısı ve yüzey serbest enerjisi ölçümü) ve Tuzlu Su Sisi testi gibi fiziksel ve kimyasal testlere tabi tutulmuştur. Bunun yanı sıra optimum özelliklere sahip olan boya karışımları karakterizasyon (TG/DTA ve SEM Analizi) analizine tabi tutulmuştur. Tablo 8.8'de, Set-1'in farklı formülasyonlarda hazırlanmış boya karışımlarının test sonuçları ve bu sonuçların referans boyaya göre kıyaslanması gösterilmiştir.

Tablo 8.9'da ise Set-2'nin farklı formülasyonlarda hazırlanmış boya karışımlarının test sonuçları ve bu sonuçların referans boyaya göre kıyaslanması gösterilmiştir.

Tablo 8.8 Alkid Reçineli Boya (Set-1) için Test Sonuçları

No	A (%)	B (%)	C (%)	μ (cP)	Parlaklık Testi	Örtücülük Testi	Yapışma Testi	Korozyon Testi	Temas Açısı	Yüzey Serbest Enerjisi (mN/m)
1	1,50	1,50	1,50	1378	-	+	+	+	-	-
2	3,00	1,50	3,00	1596	-	+	+	+	-	-
3	0,00	3,00	1,50	1650	+	+	+	+	+	+
4	0,00	1,50	3,00	1853	+	+	+	+	+	+
5	1,50	0,00	0,00	1978	+	+	+	+	+	+
6	3,00	1,50	0,00	1847	+	-	+	+	+	+
7	1,50	1,50	1,50	1370	+	+	+	+	+	+
8	3,00	3,00	1,50	1729	+	+	+	+	+	+
9	1,50	0,00	3,00	1732	+	+	+	+	+	+
10	3,00	0,00	1,50	1839	+	+	+	+	+	+
11	1,50	3,00	3,00	1591	-	+	+	+	+	+
12	0,00	1,50	0,00	1454	+	-	+	+	-	-
13	0,00	0,00	1,50	1623	+	+	+	+	-	-
14	1,50	3,00	0,00	1420	+	+	+	+	+	+
15	1,50	1,50	1,50	1375	-	+	+	+	-	-

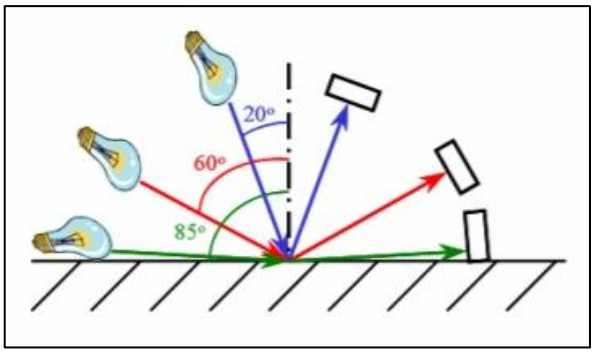
Tablo 8.9 Epoksi Reçineli Boya (Set-2) için Test Sonuçları

No	A (%)	B (%)	C (%)	μ (cP)	Parlaklık Testi	Örtücülük Testi	Yapışma Testi	Korozyon Testi	Temas Açısı	Yüzey Serbest Enerjisi (mN/m)
1	1,50	1,50	1,50	1542	-	-	+	-	+	+
2	3,00	1,50	3,00	1612	-	+	+	+	+	+
3	0,00	3,00	1,50	1300	-	-	+	-	+	+
4	0,00	1,50	3,00	1291	+	+	+	+	+	+
5	1,50	0,00	0,00	1744	-	-	+	-	+	+
6	3,00	1,50	0,00	1998	-	-	+	-	+	+
7	1,50	1,50	1,50	1545	+	-	+	-	+	+
8	3,00	3,00	1,50	1295	-	-	+	+	+	+
9	1,50	0,00	3,00	1118	+	-	+	+	+	+
10	3,00	0,00	1,50	1305	+	-	+	+	+	+
11	1,50	3,00	3,00	1458	-	-	+	+	+	+
12	0,00	1,50	0,00	1473	+	-	+	-	+	+
13	0,00	0,00	1,50	1164	+	-	+	-	+	+
14	1,50	3,00	0,00	1268	-	+	+	+	+	+
15	1,50	1,50	1,50	1546	+	-	+	-	+	+

8.2.1 Parlaklık ve Örtücülük Analizi

Solvent bazlı alkid reçineli boya (Set-1) ve epoksi reçineli boya (Set-2) ile kaplanmış demir sac plakaların parlaklık ölçümü Sheen Glossmaster ve Haze Gloss marka parlaklık ölçüm cihazları kullanılarak TSEN 1871 2003 yılı standardına göre sırasıyla 20°, 60° ve 85° için yapılmıştır (Şekil 8.3). Plaka örneklerinin ışığı yansıtma kabiliyetlerinden yararlanılarak yapılan parlaklık ölçümleri için 60°'de yapılan ölçümler esas alınmıştır.

Parlaklık ölçüm cihazı her plakanın 3 farklı bölgesine yerleştirilmiştir ve bu bölgeler için parlaklık değerleri okunmuştur, bu değerlerin ortalaması alınarak parlaklık değeri kaydedilmiştir. Yapılan her ölçümden önce parlaklık ölçme cihazı kalibre edilmiştir.



Şekil 8.3 Parlaklık Ölçümünün Üç Farklı Açı için Şematik Gösterimi [67]

Set-1 parlaklık sonuçları Tablo 8.10 ‘da ve Set-2 parlaklık sonuçları ise Tablo 8.11‘de verilmiştir.

Tablo 8.10 Set-1 Parlaklık Sonuçları

No	20°	60°	85°
1	71.5	92.3	96.0
2	47.8	82.7	91.2
3	88.1	96.9	97.9
4	85.4	96.1	97.2
5	94.0	98.2	97.8
6	90.9	97.5	98.3
7	86.3	96.8	98.3
8	82.6	96.0	96.5
9	84.5	95.9	97.7
10	87.9	96.5	96.9
11	76.8	94.3	96.3
12	91.0	97.6	98.2
13	91.5	97.3	97.2
14	90.3	97.6	96.8
15	70.4	91.6	95.8
Ref.	90.2	95.9	101

Tablo 8.11 Set-2 Parlaklık Sonuçları

No	20°	60°	85°
1	1.3	8.5	19.5
2	1.4	9.7	21.3
3	1.1	6.1	14.6
4	1.6	16.1	29.0
5	1.4	9.0	17.9
6	1.4	9.7	19.2
7	1.7	16.0	25.8
8	1.0	5.6	13.8
9	2.3	16.9	32.0
10	2.0	16.4	27.6
11	1.4	9.8	29.8
12	1.8	16.8	26.2
13	2.2	16.2	31.5
14	1.4	9.2	18.3
15	1.8	16.3	26.4
Ref.	2.4	16.6	24.6

Parlaklık değerlerine bakıldığında, referans boyaya ilave edilen katkı maddelerinin parlaklık değerleri üzerinde olumlu bir etki yarattığı görülmüştür. Aplikatör aracılığıyla Zebra kâğıdı üzerine 60 μm kalınlığında uygulanan boyaların tam kuruma işlemi tamamlandıktan sonra, X-Rite marka spektrofotometre aracılığıyla örtme gücü değerleri ölçülmüştür. Örtücülük değerleri, boyanın uygulandığı zebra kağıdının beyaz kısmı üzerinden okunan Y koordinatı değerlerinin siyah kısmı üzerinden okunan Y koordinatı değerlerine oranlanması ile elde edilir. Örtme gücü değerleri Tablo 8.12'de yüzde (%) cinsinden ifade edilmiştir.

Tablo 8.12 Set-1 ve Set-2 Boya Karışımlarının % Örtme Gücü Değerleri

No	Set-1	Set-2
1	99.47	86.22
2	99.75	95.76
3	99.86	86.49
4	100	97.05
5	99.84	87.03
6	97.20	88.62
7	100	86.51
8	99.54	86.01
9	100	88.08
10	100	87.07
11	100	83.99
12	94.90	87.12
13	100	88.80
14	100	91.04
15	99.85	88.62
Ref.	99.18	92.94

Elde edilen değerler, hazırlanmış olan tüm boya karışımları için solvent bazlı boyalar için belirlenen standarda uygun olarak boya özelliklerinin geliştirildiğini göstermektedir. Örtücülük değerlerine bakıldığında, Set-1 için örtücülük özelliğinin Set-2'ye göre daha yüksek olduğu görülmüştür.

Referans boya ile Set-1 ve Set-2 için optimum özelliklere sahip boyaların Zebra kâğıdı üzerine uygulanışı Şekil 8.4'de gösterilmiştir.



Şekil 8.4 Referans Boya ile Set-1 ve Set-2 için Optimum Özelliklere Sahip Boyaların Zebra Kâğıdı Üzerine Uygulanışının Gösterimi

8.2.2 Yapışma Testi

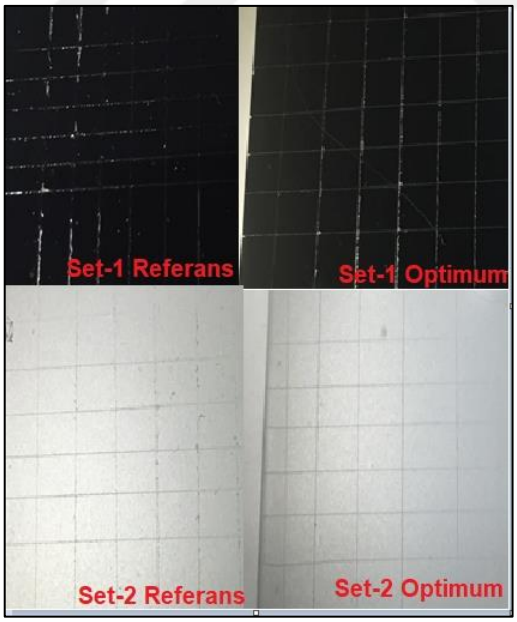
TS 4313 standardına göre uygulanan yapışma testinde boyanın metal yüzey üzerindeki yapışma değeri derecelendirilmektedir. Bu testte, demir sac plakalar üzerine püskürtülen boya filmi tam kuruma işlemini tamamladıktan sonra, üzerine kesme aparatı (cross cut) ile eşit aralıklarla birbirini dik açıyla kesen yatay ve düşey çizgiler çizilmiştir. Bant, bu çizgilerin çizildiği yüzeyler üzerine, bant ile plaka arasında hava kalmayacak biçimde yapıştırılmıştır. Bantın bir ucu serbest bırakılmıştır ve ani bir hareketle yüzeye dik olacak biçimde çekilmiştir. Set-1 (alkid reçineli boya) ve Set-2 (epoksi reçineli boya)'nin optimum ve referans özelliklerine sahip olan boya karışımlarına yapışma testi uygulandığında, tarama ile oluşturulan karelerde ve bu karelerin köşelerinde dökülme gözlenmemiştir. Set-1 ve Set-2 'de referans boyaya ilave edilen katkı maddeleri, boya filminin yüzeyinde herhangi bir bozulmaya neden olmamakla birlikte yapışma direncini

düşürecek bir etki oluşturmamıştır. Şekil 8.5'de yapışma testi uygulanırken ve uygulandıktan sonra plakaların görüntüsü verilmektedir. Şekil 8.6'da ise Set-1 ve Set-2'nin referans ve optimum özellikteki boya karışımlarının yapışma testinden sonraki görüntüleri verilmektedir.

Tablo 8.13'de ise Set-1 ve Set-2 boya karışımlarının yapışma dereceleri verilmektedir. Set-2 için yapışma özeliğinin Set-1'e göre daha iyi olduğu görülmüştür.



Şekil 8.5 Yapışma testi Uygulanırken ve Uygulandıktan Sonra Plakaların Görüntüsü



Şekil 8.6 Set-1 ve Set-2'nin Referans ve Optimum Özellikteki Boya Karışımlarının Yapışma Testinden Sonraki Görüntüleri

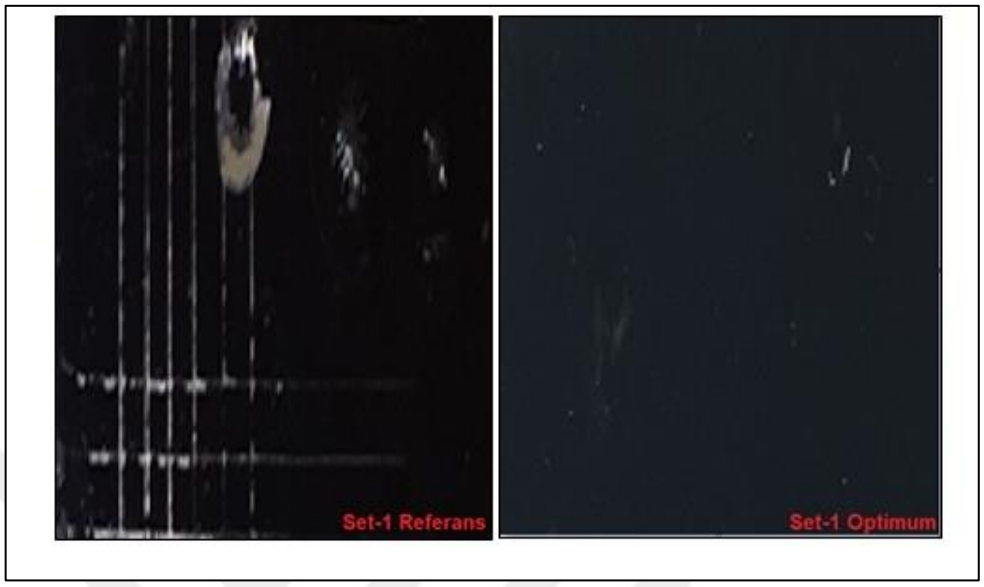
Tablo 8.13 Set-1 ve Set-2 Boya Karışımlarının Yapışma Dereceleri

Yapışma Dereceleri		
No	**Set-1**	**Set-2**
1	Gt-1	Gt-0
2	Gt-1	Gt-0
3	Gt-1	Gt-0
4	Gt-2	Gt-0
5	Gt-1	Gt-0
6	Gt-1	Gt-0
7	Gt-1	Gt-0
8	Gt-1	Gt-0
9	Gt-2	Gt-0
10	Gt-1	Gt-0
11	Gt-1	Gt-0
12	Gt-1	Gt-0
13	Gt-2	Gt-0
14	Gt-2	Gt-0
15	Gt-1	Gt-0
Ref.	Gt-3	Gt-0

8.2.3 Darbe Direnci Testi

Darbe direnci testi, boyalı plakalar üzerine Sheen marka darbe aleti ile belirli bir yükseklikten 1 kg ağırlığın bırakılmasıyla gerçekleştirilmiştir ve darbe sonucunda boyalı yüzeyde çatlama oluşup oluşmadığına bakılmıştır. Metal plakanın hem boyalı ön yüzeyine hem de boyasız arka yüzeyine plakada belirgin bir aşınma görülünceye kadar darbe uygulanmıştır. Belirgin bir aşınmanın görüldüğü değer, boyalı plakanın darbeye dayanımı olarak inch veya mm cinsinden kaydedilmiştir. Bu test, tüm boyalar için uygulanan DIN 53154 standardına uygun olarak Kayalar Kimya Genç Noroo Endüstriyel Boyalar Laboratuvarı'nda yapılmıştır. Plakanın boyalı ön yüzeyinden uygulanan darbe, plakanın içe göçmesi şeklinde etki oluştururken boyada herhangi bir soyulma ve bozulma gözlenmemiştir. Plakanın boyasız arka yüzeyinden uygulanan darbenin etkisiyle plaka üzerinde çıkıntı oluşmuştur. Oluşan bu çıkıntı üzerindeki boyada hafif bir soyulma ve dökülme gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar demir sac plaka üzerine uygulanan farklı reçine içerikli boyaların ön yüzeyden gelebilecek çarpmalara karşı dirençli olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla farklı reçine içerikli bu boyaların metal sektöründe kullanımının uygun olabileceği yorumu yapılabilir. Set-2'nin Set-1'e kıyasla darbe direncinin daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Şekil 8.7'de referans ve

optimum özellikteki alkid reçineli boyanın (Set-1) darbe Testi görsel sonuçları verilmiştir. Şekil 8.8'de ise referans ve optimum özellikteki epoksi reçineli boyanın (Set-2) darbe testi görsel sonuçları verilmiştir.



Şekil 8.7 Demir Sac Plakalar Üzerine Uygulanan Set-1'in Referans ve Optimum Boya Karışımlarının Darbe Testi Görüntüleri

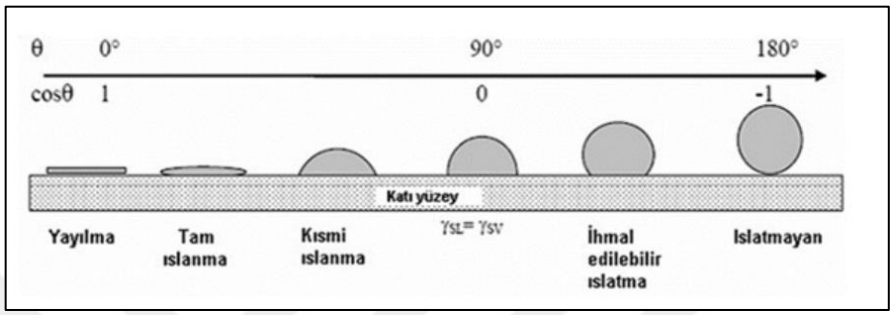


Şekil 8.8 Demir Sac Plakalar Üzerine Uygulanan Set-2'nin Referans ve Optimum Boya Karışımlarının Darbe Testi Görüntüleri

8.2.4 Hidrofobisite Testi

Bu çalışmada, katkısız ve % 0, % 1,5 ve % 3 oranında katkılı boya numunelerinin su emme davranışları incelenmiştir. Kaplama yüzeyinin hidrofobik veya hidrofilik yapısını belirlemek için, bir şırıngadan çıkan deiyonize su damlası ile kaplama yüzeyi ıslatılmıştır. Plakalar yavaşça dik konuma getirilmiştir ve suyun plaka yüzeyindeki akışı ve plaka yüzeyi üzerinde bıraktığı ıslanabilirlik incelenmiştir. Bir sıvının bir kaplama yüzeyindeki yüzey ıslatma özelliklerini ölçmenin bir yolu, kaplama yüzeyine

yerleştirilen bir sıvı damlasının temas açısını ölçmektir. Temas açısı, kaplama-sıvı ara yüzü ve sıvı-buhar ara yüzü tarafından oluşturulan ve sıvının yanından ölçülen açıdır. Katı yüzeylerin hidrofobikliğinin derecesini veya ıslatma kabiliyetinin derecesini gösterdiği bilinmektedir. Şekil 8.9'da farklı temas açıları için damla görüntüleri ve hidrofobiklik dereceleri verilmiştir. Sıvı ne kadar dağılmadan ne kadar uzun süre kalırsa açı da o kadar büyük olmaktadır. Açının büyük olması, aynı zamanda katı yüzey ile sıvı arasındaki etkileşimin daha az olduğunu göstermektedir.



Şekil 8.9 Farklı Temas Açıları için Damla Görüntüleri [68]

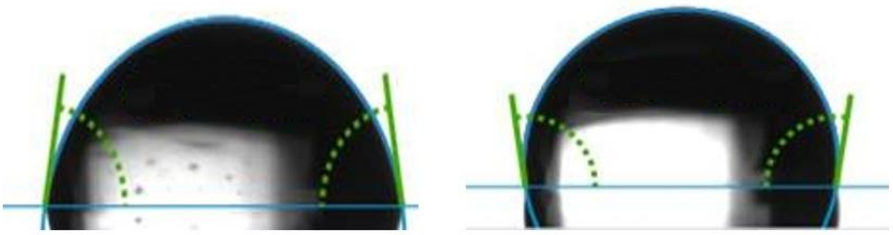
Hidrofobisite özelliğini daha hassas bir şekilde incelemek amacıyla su damlasının boya yüzeyi ile oluşturduğu açı, Krüss Mobile Surface Analyzer marka Temas Açısı Ölçüm Cihazı ile ölçülmüştür. Temas açısı cihazının üzerinde bulunan mekanik kısım ve fotoğraf makinesi aracılığıyla damlanın netliği ayarlanmıştır. Damlanın fotoğrafı çekilmiştir ve çekilen fotoğraf Krüss Advance programında açılarak temas açısı ölçülmüştür. Tüm kaplama örnekleri için 3 ölçüm yapılmıştır ve bu ölçümlerin ortalaması alınarak değerler tablolara yerleştirilmiştir. Örneklerin ölçülen temas açısı değerlerinin yüzey gerilim yöntemini kullanan Krüss Advance programına girilmesiyle yüzey serbest enerjileri hesaplanmıştır. Elde edilen temas açısı karşılaştırmalı analizde kullanılmış ve böylece kaplama yüzeyi karakterize edilmiştir. Daha yüksek temas açısı, kaplamanın hidrofobikliğinin daha yüksek olduğunu gösterir. Yüzey serbest enerjisi; organik kaplamalarda, boyalarda ve yüzey işlemleri içeren proseslerde kullanılan ve hesaplanması gereken niceliklerdendir. Kaplama yüzeyinin temasta bulunduğu sıvı ile etkileşiminin nasıl olacağı bu değer aracılığıyla tahmin edilebilir. Alkid reçineli boya ile kaplı plakaların temas açısı değerleri ve yüzey serbest enerjisi (Mn/m) değerleri Tablo 8.14'de verilmiştir. Epoksi reçineli boya ile kaplı plakaların temas açısı değerleri ve yüzey serbest enerjisi (Mn/m) değerleri Tablo 8.15'de verilmiştir. Değerlere

bakıldığında, temas açısı değeri yükseldikçe, yüzey serbest enerjisinin azaldığı gözlenmiştir.

Tablo 8.14 Alkid Reçineli Boya ile Kaplı Plakaların Temas Açısı ve Yüzey Enerjisi Sonuçları

No	Temas Açısı (^{o})	Yüzey Serbest Enerjisi (mN/m)
1	96.90	24.17
2	78.04	36.71
3	85.58	31.99
4	88.49	30.16
5	94.12	26.66
6	92.80	27.48
7	96.38	25.26
8	96.45	25.22
9	91.05	28.57
10	91.43	28.34
11	92.37	27.75
12	85.45	32.07
13	83.23	33.46
14	92.24	27.83
15	96.57	24.50
Ref.	85.54	32.01

Set-1 için alınan görüntüler üzerinden Şekil 8.10'da görüldüğü üzere sağından ve solundan damlanın yüzeyle yaptığı temas açısı ölçülmüş, ortalaması alınmıştır.



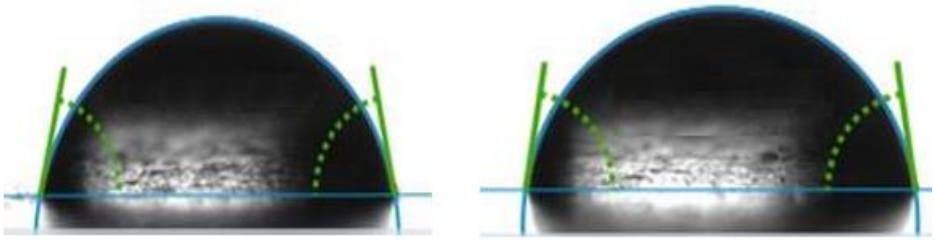
(a)-Referans (b)-Optimum

Şekil 8.10 Set-1'in Referans ve Optimum Boya Karışımının Uygulandığı Kaplama Yüzeyi ile Su Damlasının Oluşturduğu Temas Açısının Sağdan ve Soldan Görüntüleri

Tablo 8.15 Epoksi Reçineli Boya ile Kaplı Plakaların Temas Açısı ve Yüzey Enerjisi Sonuçları

No	Temas Açısı (^{o})	Yüzey Serbest Enerji (mN/m)
1	96.44	25.23
2	95.58	25.76
3	101.95	21.86
4	93.26	27.20
5	97.39	24.64
6	93.01	27.35
7	95.40	25.87
8	98.41	24.02
9	87.54	30.76
10	86.27	31.55
11	97.25	24.73
12	90.21	29.10
13	83.76	33.12
14	91.60	28.23
15	96.92	25.15
Ref.	81.74	34.39

Set-2 için alınan görüntüler üzerinden Şekil 8.11'de görüldüğü üzere sağından ve solundan damlanın yüzeyle yaptığı temas açısı ölçülmüş, ortalaması alınmıştır.



Şekil 8.11 Set-2'nin a)Referans ve b)Optimum Boya Karışımının Uygulandığı Kaplama Yüzeyi ile Su Damlasının Oluşturduğu Temas Açısının Sağdan ve Soldan Görüntüleri

Set-1 için referans boyanın ölçülen temas açısı ortalama 85,54° iken; belirlenmiş optimum özelliklere sahip boya karışımı için ortalama 96,38°'dir. Set-2 için referans boyanın ölçülen temas açısı 81.74° iken; belirlenmiş optimum özelliklere sahip boya için ise ortalama 87,54°'dir. Temas açısı değerlerine bakıldığında hem Set-1 hem de Set-2 için optimum özellikteki boyanın referans boyaya kıyasla daha yüksek hidrofobik özelliklerin göstergesi olan daha yüksek bir temas açısı değerine sahip olduğu görülmüştür. Böylece, referans boyaya ilave edilen katkı maddelerinin hidrofobisite değerleri üzerinde olumlu bir etki yarattığı görülmüştür. Bununla birlikte Set-1 için hidrofobisite özelliğinin Set-2'ye göre daha iyi olduğu görülmüştür.

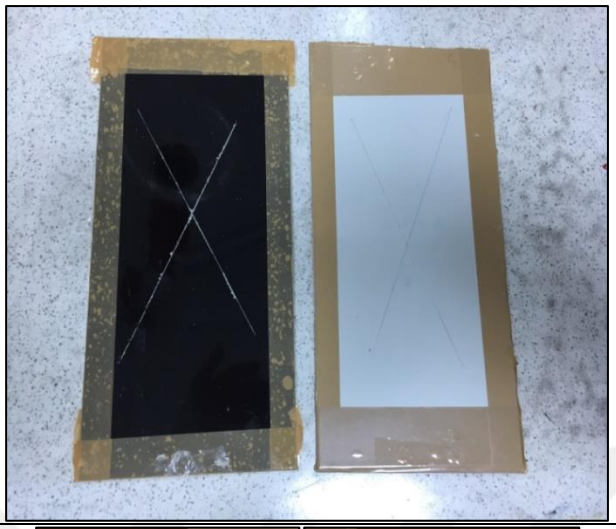
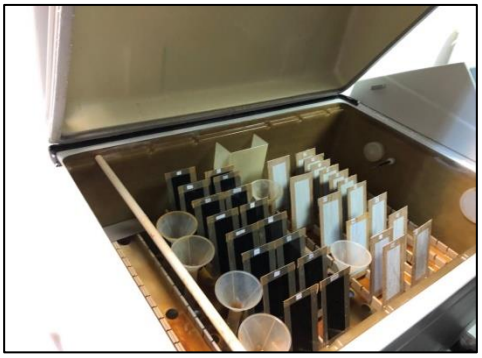
8.2.5 Tuzlu Su Sisi Testi

ASTM B117 tuz püskürtme testi, organik kaplamaların korozif performansını hızlandırılmış bir korozif ortamda değerlendirmek için en yaygın kullanılan kabin testidir. ASTM B117, testin belirli bir test odasındaki numuneler için göreceli korozyon direnci bilgisi sağlamak için yararlı olduğunu, ancak doğal ortamlardaki performansın tahmininin nadiren tuz spreyi sonuçları ile ilişkili olduğunu belirtmektedir. ASTM B117 standartına göre, görülen korozyon miktarı, test edilen malzemelerin türüne ve çalışma değişkenlerinin kontrolüne (örneğin, atomizasyon, tuzluluk, sıcaklık) son derece bağımlıdır [69]. Bu çalışmada, katkı maddelerinin ürün üzerindeki etkisini araştırmak ve reçine çeşitlerinin korozyon direncini karşılaştırmak için korozyon performans testleri yapılmıştır. Bu test, Kayalar Kimya Genç Noroo Endüstriyel Boyalar firmasında tuz püskürtme odasında gerçekleştirilmiştir.

Test edilecek plakalar hazırlandıktan sonra ASTM B117'ye göre 35 ± 2°C'lik bir sıcaklıkta %5'lik nötr bir tuz çözeltisinin püskürtüleceği kapalı bir kabine yerleştirilir.

Plakalar birbirinin tuzlu su spreyine maruz kalmasını engellemeyecek şekilde kabin içerisine yerleştirilmelidir. Plakalar üzerine 0,7- 1,4 bar hava basıncı ile % 5'lik Sodyum Klorür püskürtülmüştür. Kabinde sisi oluşturan %5'lik nötral tuzlu su, her defasında analitik saflıktaki NaCl ve ultra saf suyun (iletkenlik <0,1 µS/cm) kullanılmasıyla hazırlanmıştır. Korozif sis, odanın içinde % 100 bağıl nem koşulları yaratır. Test örneğinin korozif sise maruz kalma süresi, kaplamanın türüne ve kalınlığına bağlı olarak değişmektedir [69]. Kabin içerisine, hunili volümetrik mezür yerleştirilerek, saatte ortalama 1-2 ml arasında tuzlu su birikimi sağlayan tuzlu su basıncı tespit edilmiş ve bütün denemelerde tespit edilen basınç değeri kullanılmıştır. Böylece tüm numunelere uygulanan sis yoğunluğu homojenize edilerek, standart bir korozif ortam sağlanmıştır. Sprey sürekli olduğundan, numuneler sürekli olarak ıslanmakta ve bu nedenle sürekli korozyona maruz kalmaktadır. Tuzlu Su Sisi Testi'nin prosedürü Tablo 8.16'da verilmiştir.

Tablo 8.16 Tuzlu Su Sisi Testinin Prosedürü

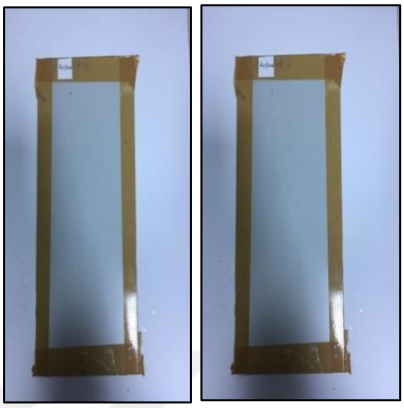
Test Adımları		Açıklama
Test Edilecek Numunelerin Hazırlanması		Test edilecek numuneler üzerine, korozyon testi yapılmadan önce, altta yatan metali ortaya çıkarmak için keskin bir aletle çarpı işareti biçiminde çizik atılmıştır.
Test Numunelerinin Korozif Sise Maruz Kalmaları Esnasındaki Pozisyonları		Numuneler kabine 15-30° dik açıyla ve tercihen bölmedeki sis akışına paralel biçimde yerleştirilmiştir.
Tuz Çözeltisi		Tuzlu su (%5'lik Sodyum klorür) çözeltisinin sıcaklığı 23±2^{o}C' dir.

Tablo 8.16 Tuzlu Su Sisi Testinin Prosedürü (devamı)

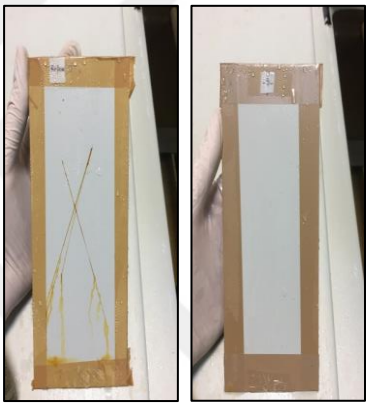
Kabin Sıcaklığı ve Test Süresi	 	Kabin sıcaklığı 35±2°C, test süresi 96 saattir.

Tuzlu Su Sisi Testi, hem Set-1 hem de Set-2'nin tüm numunelerine 96 saat boyunca uygulanmıştır. 24 saat aralıklarla boya filminin görsel kontrolü yapılmıştır. Referans ve optimum özelliklere sahip plakaların sırasıyla korozyona uğramadan önceki başlangıç görüntüleri, 24 saat, 48 saat, 72 saat ve 96 saat sonraki görüntüleri Tablo 8.17' de gösterilmiştir.

Tablo 8.17 Referans ve Optimum Özellikteki Plakaların Korozyon Görüntüleri

No	**Set-1**		**Set-2**	
Plakaların Görüntüleri	**Referans**	**Optimum**	**Referans**	**Optimum**
Başlangıç durumları				
24 saat sonra				

Tablo 8.17 Referans ve Optimum Özellikteki Plakaların Korozyon Görüntüleri (devamı)

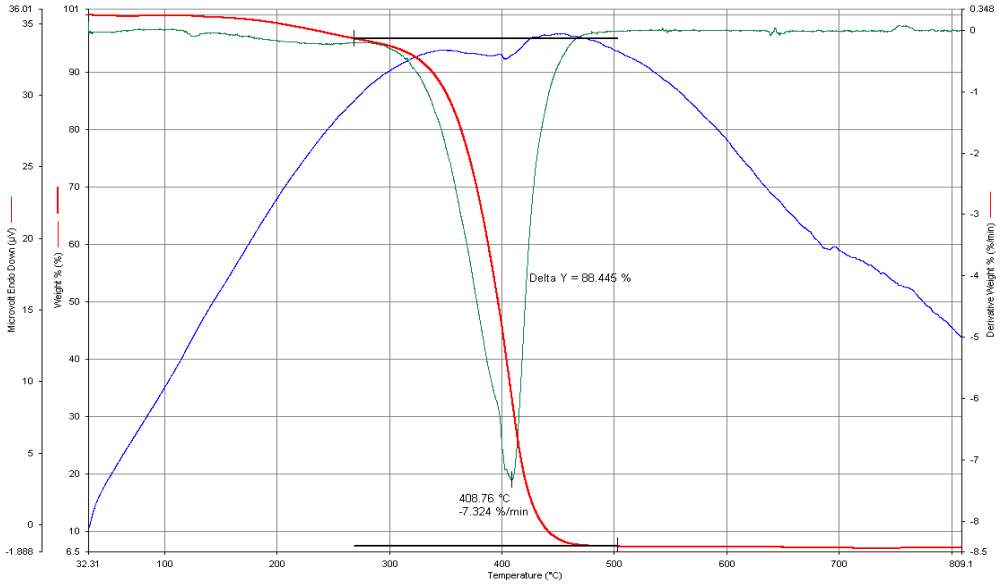
48 saat sonra		
72 saat sonra		
96 saat sonra		

Yüzeyin daha yüksek hidrofobikliği ve su itici özellikleri nedeniyle katkı maddelerinin ilavesinden sonra kaplamanın yüzeyinde ve çevresinde referans maddeye kıyasla daha az sayıda kabarcık oluşumu görülmektedir.

Epoksi reçineli boya yüzeyinde 96 saat sonunda herhangi bir etki gözlemlenmezken, alkid reçineli boya yüzeyinde 96 saat sonunda az sayıda kabarcık oluşumu gözlenmiştir. Ancak kaplama yüzeyinde oluşan korozyon referans maddeye kıyasla çok azdır. Böylece hem Set-1'de hem de Set-2'de katkı maddelerinin ilavesi sonucunda boya karışımlarının korozyona karşı dayanıklılıklarının arttığı yorumu yapılabilir. Bunun yanında Set-2'nin Set-1'e göre korozyona karşı daha dayanıklı olduğu gözlemlenmiştir.

8.2.6 TG/DTA Analizi

Set-1 ve Set-2'nin referans ve optimum boya karışımlarının termo oksidatif kararlılıklarını belirlemek ve sıcaklığa bağlı olarak meydana gelen reaksiyonların kütle kaybı üzerindeki etkilerini inceleyebilmek amacıyla; azot gazı geçirilen sistemde, 30 °C'den başlanarak 10 °C/dakika artış hızı ile 810°C ' ye kadar boyaların kütlesel değişimine bakılmıştır. Set-1 için optimum özelliklere sahip boya karışımlarının TG/DTA Analizi sonuçları Şekil 8.12' de, referans boyanın TG/DTA Analizi sonuçları ise 8.13'de verilmiştir.

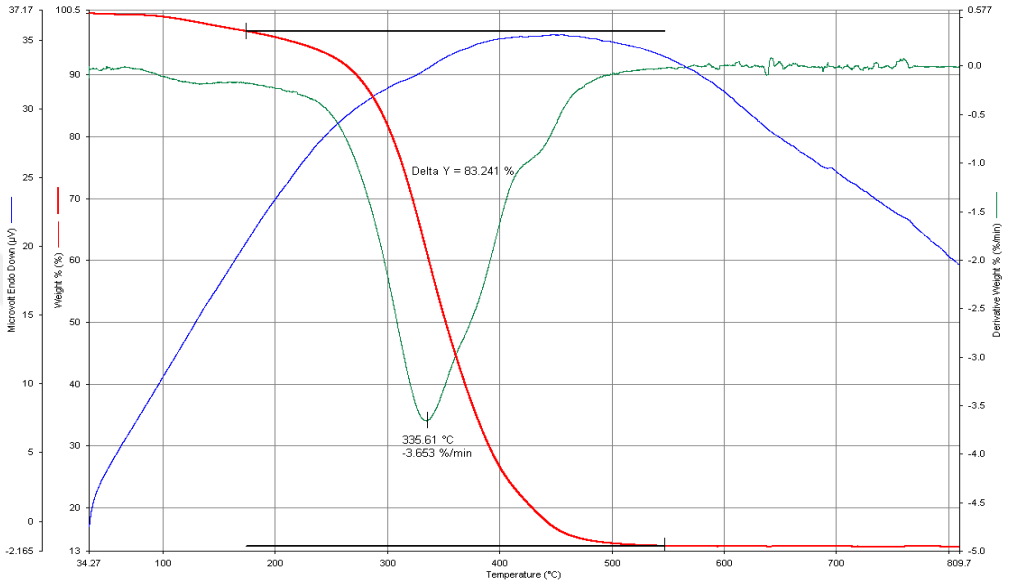


Şekil 8.12 Set-1- Optimum Boya için TG/DTA Analizi Sonuçları

30-260°C 'ye kadar olan kütle kaybının boya ile karıştırılan solventin uçmasından kaynaklı olduğu görülmektedir. Esas yapısal bozunma % 88,445'lık madde kaybının

gözlemlendiği 260-505°C sıcaklık aralığında gerçekleşmiştir. 260-470°C sıcaklık aralığında endotermik eğri oluşmuştur. Set-1 için optimum özellikteki boyanın bozunma sıcaklığı 408,76 °C'dir.

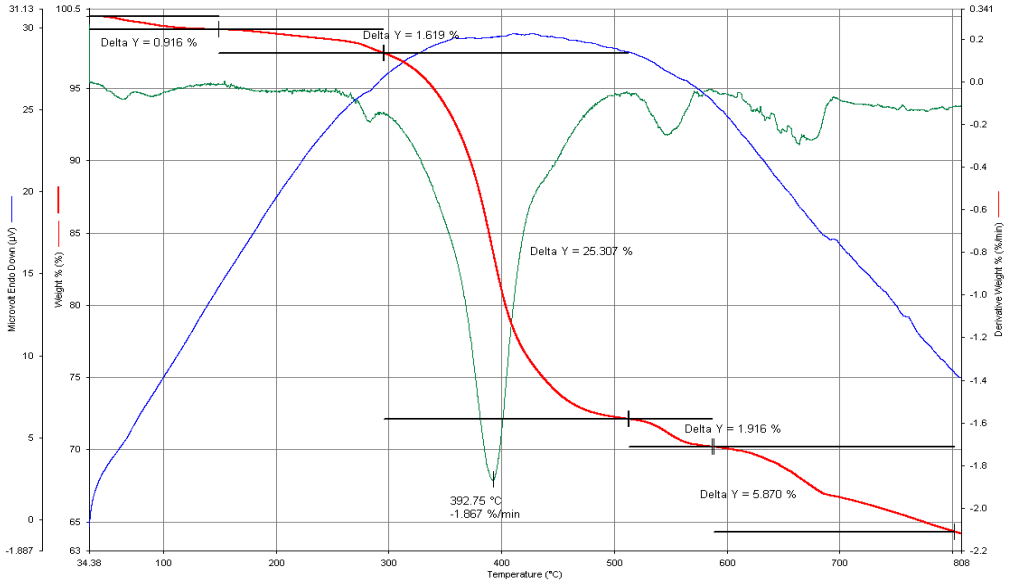
Set-1 için Çinko borat, Clariant Nuva HPC ve Diatomit katkılarıyla hazırlanmış olan boya karışımı referans boya ile kıyaslandığında büyük ölçüde kütle kaybı (% 88,445) görülen kısmın daha yüksek sıcaklık değerinde (260°C) başladığı söylenebilir.



Şekil 8.13 Set-1- Referans Boya için TG/DTA Analizi Sonuçları

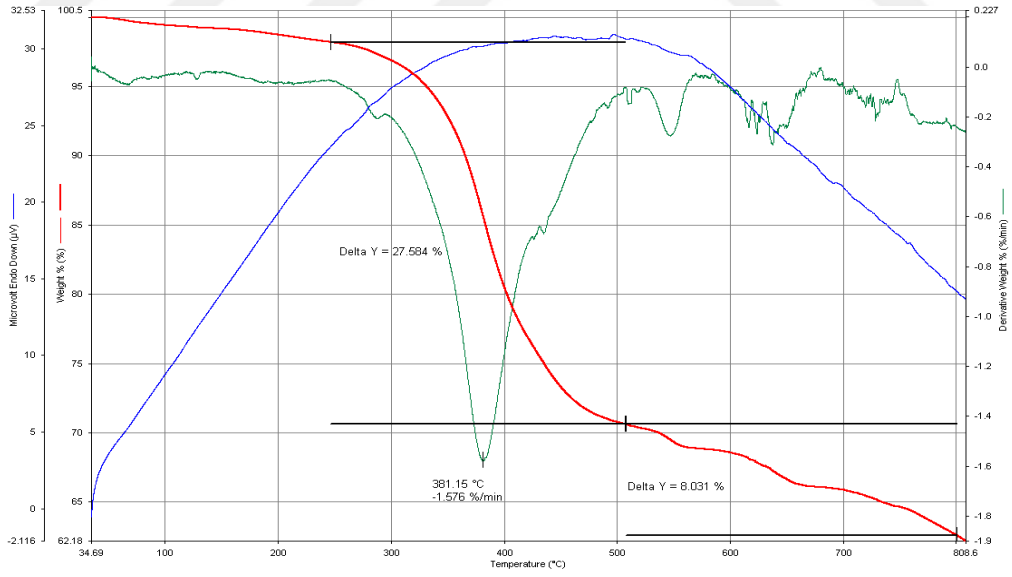
30-180°C 'ye kadar olan % 3,5'luk kütle kaybının boya ile karıştırılan solventin uçmasından kaynaklı olduğu görülmektedir. 255-500°C sıcaklık aralığında endotermik eğri oluşmuştur. Set-1 için referans boyanın bozunma sıcaklığı 335,61°C'dir. Esas yapısal bozunma % 83,241'lık madde kaybının gözlemlendiği 180-545°C sıcaklık aralığında gerçekleşmiştir.

Set-2 için optimum özelliklere sahip boya karışımlarının TG/DTA Analizi sonuçları Şekil 8.14' de, referans boyanın TG/DTA Analizi sonuçları ise 8.15'de verilmiştir.



Şekil 8.14 Set-2- Optimum Boya için TG/DTA Analizi Sonuçları

Set-2 için optimum özelliklere sahip boyada; 150°C'ye kadar % 0,916; 150-295°C arasında % 1,619; 295-510°C arasında % 25,307; 510-585°C arasında % 1,916; 585-808°C arasında % 5,870 kütle kaybı görülmektedir. 300-500°C sıcaklık aralığında endotermik eğri oluşmuştur. Set-2 için optimum özellikteki boyanın bozunma sıcaklığı 392,75°C'dir.



Şekil 8.15 Set-2- Referans Boya için TG/DTA Analizi Sonuçları

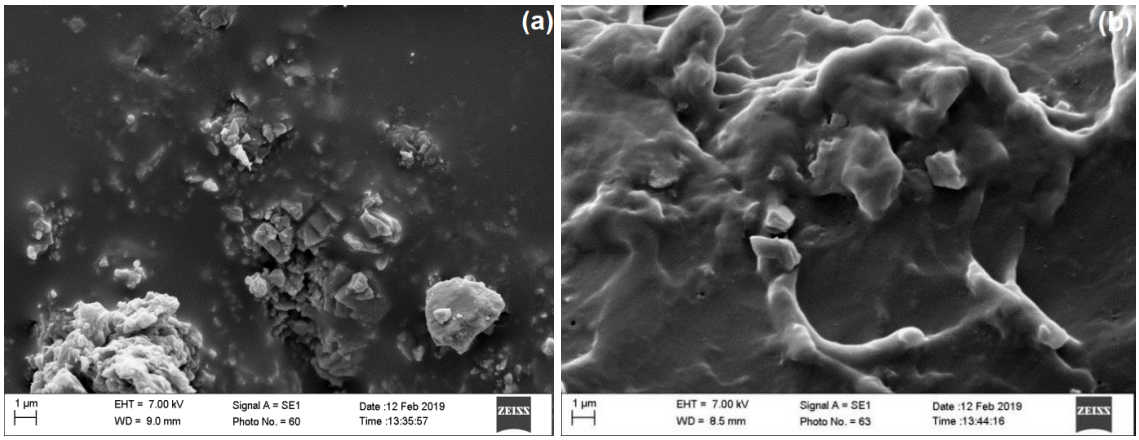
245°C'ye kadar % 2,2'lik kütle kaybının boya ile karıştırılan solventin uçmasından kaynaklandığı görülmektedir. Esas yapısal bozunma % 27,584'lık madde kaybının gözlemlendiği 245-510°C sıcaklık aralığında gerçekleşmiştir. 510-808,6°C sıcaklık

aralığında % 8,031'lik kütle kaybı görülmüştür. 298-500°C sıcaklık aralığında endotermik eğri oluşmuştur. Set-2 için referans özellikteki boyanın bozunma sıcaklığı 381,15°C'dir.

Set-2 için Çinko Borat, Clariant Nuva HPC ve Diatomit katkılarıyla hazırlanmış olan boya karışımı; referans boya ile kıyaslandığında yapısal olarak bozunma sıcaklığının daha yüksek sıcaklık değerlerinde (392,75°C) başladığı söylenebilir. Sonuç olarak, ilave edilen katkı maddelerinin boyaya alev geciktirici özellik kazandırdığı şeklinde yorum yapılabilir.

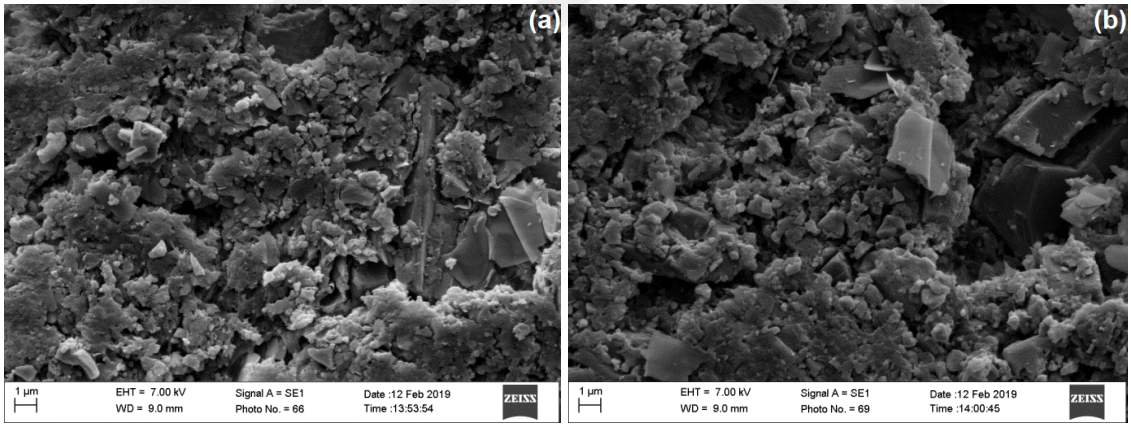
8.2.7 SEM Analizi

Boya kaplama malzemelerinin fiziksel morfolojisini incelemek amacıyla Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) (Zeiss marka EVO® LS 10) kullanılmıştır. Set-1'in referans ve optimum boya karışımlarının SEM görüntülerine bakıldığında, referans boya karışımında tabakaların yer yer irili ufaklı parçalar şeklinde kümelendiği, optimum boya karışımında ise kitleler halinde bir dağılım sergilediği gözlemlenmiştir. Optimum boya karışımının plakalar üzerine uygulanması sonucu yapılan kaplama referans boya karışımına göre daha sıkı ve homojen bir yapıdadır. Optimum özellikteki boyanın SEM görüntüsünde tabakaların iç içe geçmiş görüntüsü de bunu kanıtlamaktadır. 10000 kat büyütmede çekilen SEM görüntüsünde kaplamanın yapısı daha iyi görülmektedir. Elde edilen görüntüler, korozyon etkinlikleri açısından değerlendirildiğinde, hazırlanan katkılı boyaların yüzeyi koruma etkinliğini arttırdığını göstermektedir (Şekil 8.16). Set-1'in referans boya karışımları için partikül büyüklükleri yaklaşık 324.3-865.2 nm; optimum boya karışımı için 482.9-2681 nm aralığında değişmektedir.



Şekil 8.16 SEM Görüntüleri (Set-1): (a)- Referans Boya (b)- Optimum Boya

Set-2'nin (epoksi reçineli boya) referans ve optimum boya karışımlarının demir sac plakalar üzerine püskürtme metoduyla kaplanması sonucu elde edilen SEM görüntüsü Şekil 8.17'de verilmiştir. Referans ile optimum boya karışımlarının SEM fotoğraflarını karşılaştırıldığında, optimum boya karışımında daha homojen, pürüzsüz yapılar oluştuğu görülmektedir. Set-2'nin referans boya karışımları için partikül büyüklükleri yaklaşık 278.1-1388 nm; optimum boya karışımı için 222.5-593.3 nm aralığında değişmektedir.



Şekil 8.17 SEM Görüntüleri (Set-2): (a)- Referans Boya (b)- Optimum Boya

9
Sonuç ve Öneriler

Gelişen teknoloji ve sanayileşme ile birlikte, son yıllarda metal endüstrisinde darbeye dayanımı yüksek, kendi kendini temizleyebilen, alev geciktirici, çevre dostu, toza ve suya dayanıklı, yüksek korozyon direnci gibi üstün özelliklere sahip yeni nesil boyaların kullanımına olan talep artmaktadır. Yapılan çalışmada, solvent bazlı alkid ve epoksi reçineli boyalar içerisine doğal mineral katkıları ve metakrilat bazlı yüzey aktif madde ilave edilerek boyanın özelliklerinin geliştirilmesi ve özgün bir boya elde edilmesi hedeflenmiştir.

Yapılan çeşitli ön denemelerden sonra korozyon önlemek amacıyla diatomit, alev geciktirici özelliği geliştirmek için Çinko Borat, boyayı hidrofobiklik yönünde geliştirmek için ise yüksek su ve yağ iticiliğine sahip metakrilat bazlı yüzey aktif madde olarak bilinen Clariant Nuva HPC katkı maddeleri kullanılmıştır.

Plakalara uygulanmış farklı reçine içerikli boyaların yüzey özelliklerinin belirlenmesi için yapılan analizlerden önce, optimum özellikteki boyaları belirleyebilmek için Box-Behnken Optimizasyon Metodunda viskozite çıktı olarak belirlenmiştir. 3 parametre ve 3 seviyeli Box-Behnken Optimizasyonunda Set-1 (alkid reçineli boya) için en düşük viskoziteye sahip 7 numaralı boyanın; Set-2 (epoksi reçineli boya) için ise en düşük viskoziteye sahip 9 numaralı boyanın optimum özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir.

Kıyaslama yapabilmek amacıyla öncelikle katkısız (referans) boya numunesi üzerinde çalışılmıştır. Set-1 ve Set-2'nin referans ve farklı içeriklere sahip olan boya karışımları demir sac plakalara uygulanmıştır. Her iki setin de optimum özellikteki boya karışımları çeşitli fiziksel ve kimyasal testlere tabi tutularak, katkısız (referans) boya numunesi ile karşılaştırması yapılmıştır.

Yapılan testler sonucunda; demir sac plakalara uygulanan alkid reçineli boyaların yaklaşık dokunma kuruma süresinin 5-10 dakika arasında, tam kuruma süresinin ise 4-8 saat arasında olduğu gözlemlenmiştir. Epoksi reçineli boyaların tam kuruma işlemini 10-11 saat arasında tamamladığı gözlemlenmiştir.

TSEN 1871 2003 yılı standardına göre, Sheen Glossmaster ve Haze Gloss marka parlaklık ölçüm cihazları ile demir sac plakalar üzerinden 20°, 60° ve 85° için ölçülen parlaklık değerlerine bakıldığında; referans boyaya ilave edilen katkı maddelerinin parlaklık değerlerinde olumlu bir değişikliğe neden olduğu yorumuna ulaşılabilir.

Aplikatör yardımı ile Zebra kâğıdı üzerine 60 μm kalınlığında uygulanan solvent bazlı boyaların tam kuruma işlemi tamamlandıktan sonra, X-Rite marka spektrofotometre aracılığıyla örtücülüğü ölçülmüştür. Elde edilen örtme gücü değerlerinin hazırlanan her bir boya karışımı için solvent bazlı boyalarda standart alınan değere uygun olduğu belirlenmiştir.

Tarama (kareleme) metodu uygulanarak yapılan yapışma testinde, kaplamanın bulunduğu plakanın üzerine eşit aralıklarla birbirini dik açıyla kesen yatay ve düşey çizgiler çizilmiştir. Set-1 ve Set-2 için referans ve optimum özellikteki boya karışımlarına uygulanan test sonuçlarına göre, tarama ile oluşturulan karelerde ve çiziklerin kenarlarında dökülme gözlenmemiştir. Elde edilen bu sonuçlar, referans boyaya katılan katkıların plaka yüzeyinde bir bozulma oluşturmadığı ve yapışma direncini düşürmediğini göstermiştir. Set-2 için yapışma özeliğinin Set-1'e göre daha iyi olduğu gözlemlenmiştir.

Demir sac plakaların üzerine belirli bir yükseklikten 1 kg ağırlığın bırakılmasıyla yapılan darbe direnci testi sonuçlarına göre alkid ve epoksi reçineli boyanın ön yüzeyden gelecek darbelere karşı dayanıklı olduğu gözlemlenmiştir. Plakanın boyalı olan ön yüzünden darbe uygulandığında, plakada içe göçme gözlemlenmiştir, boyada ise herhangi bir bozulma ve soyulma gözlemlenmemiştir. Plakanın boyasız olan arka yüzüne darbe uygulandığında ise, plaka üzerinde bir çıkıntı oluşumu, bu çıkıntı üzerinde ise boyada hafif soyulmalar ve dökülmeler gözlemlenmiştir. Bu sebeple ön yüzeyden gelecek çarpma ve darbelere karşı dayanıklı olan farklı reçine içerikli boyaların metal endüstrisinde kullanımının uygun olabileceği düşünülmektedir. Yapılan darbe testi sonucunda Set-2'nin Set-1'e göre darbe direncinin daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

TG/DTA Analizi sonucunda Set-1 (alkid reçineli boya) için referans boyanın bozunma sıcaklığının 335,61°C, optimum özellikteki boyanın bozunma sıcaklığının ise 408,76°C olduğu gözlemlenmiştir. Set-2 için ise referans özellikteki boyanın bozunma

sıcaklığının 381,15°C, optimum özellikteki boyanın bozunma sıcaklığının ise 392,75°C olduğu gözlemlenmiştir. Buna göre farklı reçine içerikli metal boyalarına farklı oranlarda ilave edilen katkı maddelerinin boyaya alev geciktirici özellik kazandırdığı şeklinde yorum yapılabilir.

Kaplama yüzeyindeki farklı reçine içerikli boyaların hidrofobisite özelliğini belirlemek için, su damlasının kuru boya filmi ile oluşturduğu açı, Krüss Mobile Surface Analyzer marka Temas Açısı Ölçüm Cihazı ile ölçülmüştür. Set-1'de referans boya için temas açısı ortalama 85,54° iken; belirlenmiş optimum özelliklere sahip boya karışımı için ortalama 96,38 °'dir. Set-2'de referans boya için temas açısı 81,74° iken; belirlenmiş optimum özelliklere sahip boya karışımı için ise ortalama 87,54°'dir. Elde edilen sonuçlara göre hem alkid reçineli boyada hem de epoksi reçineli boyada, optimum özellikteki boyanın referans boyaya kıyasla daha yüksek bir temas açısı değerine sahip olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum farklı reçine içerikli boyalara ilave edilen katkı maddelerinin, miktara da bağlı olarak boyanın hidrofobisite özelliğini olumlu yönde etkilediği şeklinde yorum yapılabilir. Elde edilen sonuçlara göre alkid reçineli boyanın hidrofobisite özelliğinin epoksi reçineli boyanın hidrofobisite özelliğinden daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Kaplama yüzeyinin temasta bulunduğu sıvı ile etkileşiminin nasıl olacağını belirleyen yüzey serbest enerjisinin ise, temas enerjisi değeri azaldıkça arttığı gözlemlenmiştir.

Farklı reçine içerikli boyalar ile kaplanmış yüzeylerin korozyondan koruma performansını belirlemek amacıyla tuzlu su (%5'lik Sodyum Klorür) çözeltisi ile 96 saat boyunca Tuzlu Su Sisi Testi uygulanmıştır. Test süresi bitiminde epoksi reçineli boya ile kaplı demir sac plakaların boyalı olan yüzeyinden alt yüzeye korozyon çıkışı gözlemlenmemiştir. Buna göre epoksi reçineli boyanın yüzeyinde herhangi bir korozif etki gözlenmediği yorumu yapılabilir. Alkid reçineli boyanın yüzeyinde ise az miktarda kabarcık oluşumu gözlemlenmiştir. Ancak kaplama yüzeyinde görülen kabarcık oluşumu ve korozif etki referans maddeye göre daha azdır. Elde edilen sonuçlara göre, epoksi reçineli boyanın alkid reçineli boyaya göre korozyona karşı daha dayanıklıdır. Katkı maddelerinin ilavesiyle kaplama yüzeyinde referans maddeye göre daha az miktarda kabarcık oluşmuştur. Buna göre Set-1 ve Set-2 boya karışımları içerisine katkı maddelerinin eklenmesi sonucunda boya karışımlarının korozyona karşı daha dirençli olduğu yorumu yapılabilir.

Farklı reçine içerikli boyaların yüzey morfolojisini incelemek amacıyla yapılan SEM (Zeiss marka EVO® LS 10) analizi sonucunda, Set-1'in optimum boya karışımının plaka yüzeyine uygulanması sonucu yapılan kaplamanın, referans boyanın plaka yüzeyine uygulandığı kaplamaya göre daha sıkı ve homojen bir yapıya sahip olduğu gözlemlenmiştir. Set-2 için referans ve optimum boya karışımlarının SEM görüntülerine bakıldığında, optimum boya karışımında daha pürüzsüz ve daha homojen yapılar gözlemlenmiştir. Set-1'in referans boya karışımının partikül boyutu yaklaşık 324.3-865.2 nm aralığında iken; optimum boya karışımı için partikül boyutu 482.9-2681 nm aralığında değişmektedir. Set-2'nin referans boya karışımının partikül boyutu yaklaşık 278.1-1388 nm aralığında iken; optimum boya karışımı için partikül boyutu 222.5-593.3 nm aralığında değişmektedir.

Yapılan çalışmada farklı reçineli boyalar içerisine farklı oranlarda eklenen katkı maddeleri ile boyaların hem korozyon önleme performansının gelişmesi sağlanmış hem kendi kendini temizleme (hidrofobisite) özelliği iyileştirilmeye çalışılmış hem de alev geciktirici özelliği geliştirilmeye çalışılmıştır. Optimizasyon yöntemlerinin değiştirilmesiyle, farklı katkı maddelerinin (korozyona karşı direnç sağlamak için farklı mineraller, hidrofobiklik özelliği için farklı metakrilat esaslı surfaktan maddeler, alev geciktirici özelliği geliştirmek için ise farklı bor katkıları) ve farklı tip reçine içeren boyaların (polyester reçineleri, poliüretan reçineleri, amino reçineleri, polivinil klorür (PVC), akrilik reçineleri, silikon reçineleri) kullanılmasıyla boyanın özellikleri daha da geliştirilebilir ve elde edilen yeni özellikteki boya karışımları metal endüstrisinde çeşitli kullanım alanları bulabilir. Bu çalışmanın farklı reçine içerikli metal boyaları alanında yapılacak olan yeni çalışmalara hem boya özelliklerinde yapılacak olan iyileştirmeler hem de kullanım alanına göre özelleştirme yapılması anlamında yol gösterici olacağı düşünülmektedir.

Kaynakça

[1] B. Kayran, "Su Bazlı-Stiren Akrilik Esaslı Çinko Borat Katkılı Boyaların Alev Geciktirme, Duman Bastırma ve Antibakteriyel Etkinlikleri", Yüksek Lisans Tezi,Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2013.

[2] F. Ökenek, "Su Bazlı ve Stiren Akrilik Esaslı Boyalarda Alkali-toprak Alkali Borat Katkılarının Alev Geciktirici Özelliklerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2013.

[3] N. Acarali ve T. Çifte, "Çinko Borat ve Mısır Püskülü İçerikli Su Bazlı Boya Özelliklerinin Geliştirilmesi", Sakarya University Journal of Science, vol. 22, no.3, pp.922-927, 2018.

[4] F. Cadena, L. Irusta and M. J. Fernandez-Berridi, "Performance Evaluation of Alkyd Coatings for Corrosion Protection in Urban and Industrial Environments", Progress in Organic Coatings, vol. 76, no. 9, pp.1273-1278, 2013.

[5] M. J. Gimeno, M. Puig, S. Chamorro, J. Molina, R. March, E. Oró, P. Pérez, J.J. Gracene and J. J.Suay ,"Improvement of the Anticorrosive Properties of an Alkyd Coating With Zinc Phosphate Pigments Assessed by Nss and Acet", Progress in Organic Coatings, vol. 95, pp.46-53, 2016.

[6] K. Bal, "Atık Pet'in Glikoliz Ara Ürünlerinden Epoksi Esaslı Boya Üretimi", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2015.

[7] E. Talaş, "Bazı Aromatik Bitkilerden Elde Edilen Doğal Boyaların Diatomit Yüzeyine Sorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, 2018.

[8] D. Veselý, A. Kalendova and P. Kalenda, "A Study of Diatomite and Calcined Kaoline Properties in Anticorrosion Protective Coatings", Progress in Organic Coatings, vol. 68, no. 3, pp. 173-179, 2010.

[9] Z.G. Durgun, "Çeşitli Kalsiyum Boratların Sentezi Karakterizasyonu ve Alev Geciktirici Etkinliklerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2010.

[10] J. P. Sadowska, B. Czupryn´ski and J. Liszkowska, "Boron-Containing Fire Retardant Rigid Polyurethane– Polyisocyanurate Foams Part II-Preparation and Evaluation", Journal of Fire Sciences, vol. 33, no. 1, pp. 48–68, 2015.

[11] C.A. Giúdice and J.C. Benítez, "Zinc Borates as Flame-Retardant Pigments in Chlorine-Containing Coatings", Progress İn Organic Coatings, vol. 42, no. 1-2, pp.82-88, 2001.

[12] M. Mete, "Design Expert", Türkiye Kimya Derneği Kimya & Sanayi Dergisi, vol.1, no. 3, pp. 1-60, 2015.

[13] N. Eğri, "Deney Tasarım Tekniği Uygulanmamış Optimizasyon Çalışmalarının İrdelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2008.

[14] E. A. Bekircan, “Su Bazlı Boyalarda Süreç Koşullarının Dağılım Kalitesine ve Boya Özelliklerine Olan Etkileri”, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2007.

[15] M. Gümüş, “Alüminyum Yüzeyler İçin Antikorozif Boya ve Kaplama Şekillerinin Geliştirilmesi ve Kaplama Altı Korozyon Davranışlarının Elektrokimyasal Yoldan İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2007.

[16] H. Dinç, “Boya Atık Suyunun Kimyasal ve İleri Arıtma Yöntemleri ile Arıtılması”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2011.

[17] Ç. Paşa, “Otomotivde Boyama Teknolojisi ve Boya Kurutma Fırınının Ekserji Analizi”, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2006.

[18] C. Yıldız, “Maxilon Yellow 4GL Boyar Maddesinin Bazı Oksit Mineralleri Yüzeyine Adsorpsiyonuna Ait Deneysel Dizaynı ve Optimizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, 2013.

[19] H. Bozkan, “Azo Boyalarının Zeytin Atığı (Pirina) Kullanılarak Adsorpsiyon Metodu ile Giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 2012.

[20] F. Civan, D. H. Özaltun, I. Acar ve G. Güçlü, "Üretan Modifiye Alkid Reçineleri", BoyaTürk, no. 65, pp.18-26, 2016.

[21] D. Çakır, “Alkid Reçinesi Üretimi Atık Su Profili ve Arıtılabilirliği”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2009.

[22] I. Acar ve G. Güçlü, “Yağ Modifiye Alkid Reçineleri”, BoyaTürk, vol. 63, pp.12-16, 2016.

[23] E. Şahmetlioğlu, “Epoksi Reçinelerin Üretimi, Bağlayıcı ve Yapıştırıcı Olarak Kullanımının Araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, Niğde Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Niğde, 2000.

[24] http://nordkapp.com.tr/sitebuilder, Erişim Tarihi: 18 Mart 2019.

[25] T.C. Milli Eğitim Bakanlığı, Mesleki Eğitim ve Öğretim Sisteminin Güçlendirilmesi Projesi (MEGEP), Gemi Yapımı, Yüzey Boyama, Ankara, 2016.

[26] D. Çağlar, “Keten Tohumu Esaslı Alkid Reçinelerin Sentezi: Boya Formülasyonlarının Geliştirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2011.

[27] E. Kocabaş, “Su Bazlı Boya Üretimi Atık Sularının Fiziko-Kimyasal Yöntemlerle Arıtımı”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2009.

[28] T.C. Milli Eğitim Bakanlığı, Mesleki Eğitim ve Öğretim Sisteminin Güçlendirilmesi Projesi (MEGEP), Pigmentler, Kimya Teknolojisi, Ankara, 2013.

[29] http://www.atalars.com/pdf/yapi/boya_testleri.pdf , Erişim Tarihi: 20 Mart 2019.

[30] T.C. Milli Eğitim Bakanlığı, Mesleki Eğitim ve Öğretim Sisteminin Güçlendirilmesi Projesi (MEGEP), Yaş Boya Testleri, Kimya Teknolojisi, Ankara, 2012.

[31] Chemice Labor Betrieb Gmbh, Materyal ve Yüzey Analizi, Analiz Metodları, http://www.clb-gmbh.com/turkce/laboratuvarlar/materyal-ve-yuzey-analizi/index.php, Erişim Tarihi: 20 Mart 2019.

[32] Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, http://www.etimaden.gov.tr , Erişim Tarihi: 21 Mart 2019.

[33] Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü, http://www.boren.gov.tr/tr/bor, Erişim Tarihi: 25 Mart 2019.

[34] Ö. Akgül, "Farklı Bor Minerallerinden Çinko Borat Üretimi", Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitisü, İstanbul, 2010.

[35] A. Erşan, "Farklı Bor ve Çinko Kaynaklarından Ultrasonik Yöntem ile Çinko Borat Üretimi ve Karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2015.

[36] Ana Britannica Genel Kültür Ansiklopedisi, vol.4, pp.479, 494.

[37] Ö. Telli, "Bor Uç Ürünleri ve Üretim Yöntemleri", Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 2008.

[38] H. Yiğitbaşıoğlu, "Türkiye İçin Önemli Bir Maden: Bor'', Coğrafi Bilimler Dergisi, vol.2, pp. 13-25, 2004.

[39] N. Acarkan, "Bor Ürün Çeşitleri ve Kullanım Alanları", 1. Uluslararası Bor Sempozyumu, 4-5 Ekim, Kütahya-Türkiye, pp.1-5, 2002.

[40] İ. Kayacan, "Magnezyum Varlığında Susuz Boraksın Yüksek Sıcaklık ve Basınçta Hidrojenlenmesiyle Sodyum Borhidrür Üretimi", Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2009.

[41] M. Bardakçı, "Çeşitli Bor Minerallerinden Hidrofobik Çinko Borat Üretim Yöntemlerinin Geliştirilmesi", Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2011.

[42] O. Yeler, "Bor Bileşiklerinin Alev Geciktirici Olarak Poliüretan Köpük Malzemelerin Üretiminde Kullanımının İncelenmesi'', Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli, 2015.

[43] E. Öztürk, "Çeşitli Bor Minerallerinden Hidrofobik ve Nanoyapılı Çinko Borat Üretim Yöntemlerinin Geliştirilmesi", Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2011.

[44] İ. Alkaya, "Çinko Kaplanmış Sanayi Çeliğinin Korozyon Performansını Arttırmak İçin Uygulamalar", Yüksek Lisans Tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Hatay, 2016.

[45] H. Gerengi ve M. Kurtay, "Malzeme ve Malzeme İşleme Teknolojileri Programında "Korozyon ve Korozyona Dayanıklı Malzemeler" Dersinin Zorunlu

Olarak Okutulması", Electronic Journal of Vocational Colleges, (UMYOS Özel Sayı), pp. 67-71, 2013.

[46] T.C. Milli Eğitim Bakanlığı, Mesleki Eğitim ve Öğretim Sisteminin Güçlendirilmesi Projesi (MEGEP), Kimya Teknolojisi, Katodik Koruma, Ankara, 2013.

[47] M. Yılmaz, "Corrosion Resistance Analysis of Electrostatic Powder Coated Low Carbon Steel Sheets", Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2010.

[48] Ö. Er., "Bor Katkılı 316l Paslanmaz Çeliklerin Korozyon Davranışlarının Elektrokimyasal Yöntemle İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2012.

[49] T.C. Milli Eğitim Bakanlığı, Meslekî Eğitim ve Öğretim Sisteminin Güçlendirilmesi Projesi (MEGEP), Denizcilik, Gemilerde Korozyonu Önleme, Ankara,2013.

[50] A. Alıcılar, F. Ökenek, B. Kayran ve M. Tutak, "Bor Katkılı Stiren Akrilik Boyaların Alev Geciktirme, Duman Bastırma Ve Antibakteriyel Etkinlikleri" Journal of The Faculty of Engineering & Architecture of Gazi University, vol. 30, no. 4, pp. 701-709, 2015.

[51] H. Gerengi, Y. Koçak, M. Kurtay ve H. Durgun, "Diatomit ve Zeolit İkameli Beton İçerisindeki Donatı Korozyonunun Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) Yöntemi ile İncelenmesi", Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi, vol.4 no.2, pp. 661-671, 2016.

[52] D. Y. Aydın, M. Gürü, B. Ayar ve Ç. Çakanyıldırım, "Bor Bileşiklerinin Alev Geciktirici ve Yüksek Sıcaklığa Dayanıklı Pigment Olarak Uygulanabilirliği", Bor Dergisi, vol. 1, no. 1, pp. 33-39,2016.

[53] B. Garba, "Effect of Zinc Borate as Flame Retardant Formulation on Some Tropical Wood", Polymer Degradation and Stability, vol. 64, no. 3, pp. 517-522, 1999.

[54] Ö. Demir, B. Aksu ve Y. Özsoy, "İlaç Formülasyonu Geliştirilmesinde Deney Tasarımı (DoE) Seçimi ve Kullanımı", Marmara Pharmaceutical Journal, vol. 21, no. 2, pp.216-227, 2017.

[55] K. Açıkalın, "Çeşitli Biyokütle Atık Maddelerin Pirolizi ve Elde Edilen Ürünlerin Analizi" Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2010.

[56] Y. Qiu and G. Zhang, Development of Modified-Release Solid Oral Dosage Forms, in Developing Solid Oral Dosage Forms: Pharmaceutical Theory and Practice Academic Press, Burlington, pp.501-517, 2009.

[57] M. Manohar, J. Joseph, T. Selvaraj and D. Sivakumar, "Application of Box Behnken Design to Optimize the Parameters for Turning Inconel 718 Using Coated Carbide Tools", International Journal of Scientific & Engineering Research, vol. 4, no. 4, pp. 620-644, 2013.

[58] Ö. Güngör, "Zeytinyağının Püskürtmeli Kurutma Yöntemi ile Mikroenkapsülasyonunun D-Optimal Dizayn ile Optimizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 2013.

[59] Ö. Öney ve S. Samanlı, "Kütahya/Altıntaş Grafitlerinin Kaba Flotasyon Parametrelerinin Box-Behnken Deney Tasarımı Kullanılarak Optimizasyonu ve Modellenmesi", Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi, vol. 19, no. 56, pp. 532-542, 2017.

[60] F. Erdoğan, "Yükseltilmiş D-Optimal Dizayn Yöntemi Kullanılarak Mühendislik Dizaynlarında Etkinliğin Geliştirilmesi: 'Sentetik Jet' Dizayn Optimizasyon Çalışması", Havacılık ve Uzay Teknolojileri Dergisi, vol. 3, no.1, pp.51-61, 2007.

[61] M. D. Turan ve H. S. Altundoğan," Hidrometalurjik Araştırmalarda Yanıt Yüzey Yöntemlerinin (YYY) Kullanımı", Bilimsel Madencilik Dergisi, vol. 50, no. 3, pp.11-23, 2011.

[62] M. Savaşkan, "Deney Tasarım Yöntemlerinin Karşılaştırmalı Kullanımı ile İnce Sert Seramik Kaplı Matkap Uçlarının Performans Değerlendirmesi ve Optimizasyonu", Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitisü, İstanbul, 2003.

[63] O. Demiryürek, "Polyester/Viskon Karışımlı Open-End Rotor İplik Özelliklerinin Yapay Sinir Ağları ve İstatistiksel Modeller Kurularak Tahmin Edilmesi", Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2009.

[64] Y. Ortakçı, "Parçacık Sürü Optimizasyonu Yöntemlerinin Uygulamalarla Karşılaştırılması", Yüksek Lisans Tezi, Karabük Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Karabük, 2011.

[65] B. Koç ve F. Kaymak-Ertekin, "Yanıt Yüzey Yöntemi ve Gıda İşleme Uygulamaları", Gıda/The Journal of Food, vol. 35, no. 1, pp.1-8, 2010.

[66] F. Şat, "Yarı iletkenlerde İletkenlik Ölçümleri", Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, 2010.

[67] A. Aytin, S. Korkut ve N. Çakıcıer," Yabani Kiraz Odununda Bazı Yüzey Karakteristikleri Üzerine ThermoWood® Yöntemi ile Isıl İşlemin Etkisi", pp.539-554, 2015.

[68] https://inovatifkimyadergisi.com/sivilarin-islatma-yetenekleri-ve-temas-acisi, Erişim Tarihi: 26 Temmuz 2019.

[69] Ş. Oturaklı, "Characterization and Corrosion Performance of γ-Glycidoxyropyltrimethoxsilane Modified Epoxy Polymer ", Master's Thesis, İzmir Institute of Technology, İzmir, 2010.

Tezden Üretilmiş Yayınlar

İletişim Bilgisi: iremtoprakci@gmail.com

Konferans Bildirileri

1. İ. Toprakçı ve N. Acaralı, Characterization and Investigation of Corrosion Prevention Performance of Metal Industrial Coatings Containing Different Types of Resin, SERES-2018, Eskişehir, Türkiye, pp. 413-418, 10-12 Ekim 2018.

2. İ. Toprakçı, A. Özer ve N. Acaralı, Katkılı Endüstriyel Boyalarında Kullanılan Diatomitin Korozyonun İyileştirilmesi Üzerine Etkisi, 31. Ulusal Kimya Kongresi, İstanbul, Türkiye, 10-13 Eylül 2019.