ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ALÜMİNYUM YÜZEYLERE UYGULANAN SU BAZLI VE SOLVENT BAZLI BOYALARIN ÇEVRESEL ETKİ VE DAYANIMLARININ İNCELENMESİ

Ceyda KÜÇÜKOĞLU

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ANKARA
2021

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ALÜMİNYUM YÜZEYLERE UYGULANAN SU BAZLI VE SOLVENT BAZLI BOYALARIN ÇEVRESEL ETKİ VE DAYANIMLARININ İNCELENMESİ

Ceyda KÜÇÜKOĞLU

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Hakan KAYI

Bu çalışmada solvent ve su bazlı olarak iki farklı türden poliüretan esaslı ticari boyalar incelenmiştir. Her iki tür boyanın bileşenleri arasında bulunan, insan sağlığına ve çevreye olumsuz etkileri araştırmalar tarafından kanıtlanmış, uçucu organik bileşen (VOC) miktarları tespit edilmiştir. Son kat uygulamasında kullanılan boyalar için yapılan analizlerde, su bazlı boyada toplam VOC miktarı 116 g/L iken, solvent bazlı boyada bu miktar 464.4 g/L olarak bulunmuştur. Dolgu astarı uygulamasında ise su ve solvent bazlı boyaların VOC içerikleri arasında 11 katı aşan bir fark ortaya çıkmış, su bazlı boyada 31 g/L, solvent bazlı boyada ise 346 g/L değerleri elde edilmiştir. Diğer yandan VOC miktarı düşük çıkmasına rağmen, yapılan korozyon ve yapışma-çekme testlerinde su bazlı boyaların solvent bazlı boyalara kıyasla korozyon dayanımının ve yapışma mukavemetinin daha düşük olduğu belirlenmiştir. Su bazlı boyaların yapışma mukavemetini artırmak için bir kil türü olan kaolin kullanılmıştır. Kaolin, su bazlı boyalara kütlece %5 olarak eklenildiğinde parlaklık değerinde olumsuz bir etki göstermezken, %10 olarak eklenildiğinde ise parlaklık değerini düşürdüğü tespit edilmiştir. Boyaların yapışma mukavemetleri incelendiğinde, kütlece %5 kaolin içeren solvent bazlı boyalarda net bir etki gözlemlenmezken, aynı miktardaki kaolin içeriğinin su bazlı boyaların yapışma mukavemetini %67 oranında arttırdığı tespit edilmiştir. Yine de elde edilen bu iyileşmeye rağmen, solvent bazlı boyaların yapışma mukavemetlerinin, su bazlı olanlara göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

Temmuz 2021, 71 sayfa

Anahtar kelimeler: Poliüretan, solvent bazlı boyalar, su bazlı boyalar, VOC, korozyon, yapışma mukavemeti, kaolin, parlaklık

ABSTRACT

Master Thesis

INVESTIGATION OF ENVIRONMENTAL IMPACT AND RESISTANCE OF WATER-BASED AND SOLVENT-BASED PAINTS APPLIED ON ALUMINUM SURFACES

Ceyda KÜÇÜKOĞLU

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Hakan KAYI

In this study, two different types of polyurethane-based commercial paints, solvent and water-based, were investigated. Among the components of both types of paint, the negative effects on human health and the environment have been proven by research, and the amounts of volatile organic compounds (VOCs) have been determined. In the analyzes made for the paints used in the topcoat application, while the total amount of VOC was 116 g/L in water-based paint, this amount was found as 464.4 g/L in solvent-based paint. In the filler primer application, there was a difference of more than 11 times between the VOC contents of water and solvent-based paints, and the values of 31 g/L for water-based paint and 346 g/L for solvent-based paint were obtained. On the other hand, although the amount of VOC was low, in the corrosion and adhesion-pulling tests, it was determined that the corrosion resistance and adhesion strength of water-based paints were lower than solvent-based paints. Kaolin, a type of clay, was used to increase the adhesion strength of water-based paints. It has been determined that while kaolin is added to water-based paints as 5% by mass, it does not have a negative effect on the gloss value, but when it is added as 10%, it reduces the gloss value. When the adhesion strength of the paints was examined, unclear effect was observed in solvent-based paints containing 5% kaolin by mass, while it was determined that the same amount of kaolin content increased the adhesion strength of water-based paints by 67%. Despite this improvement, it was found that the adhesion strength of solvent-based paints was higher than that of water-based paints.

July 2021, 71 pages

Key words: Polyurethane, solvent based paints, water based paints, VOC, corrosion, adhesion strength, kaoline, gloss

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimime devam etmeme imkan sağlayan ve çalışmalarımı destekleyerek her koşulda emeklerini benden esirgemeyen değerli danışman hocam sayın Doç. Dr. Hakan KAYI'ya, çalışmalarımda bilgi ve tecrübesiyle beni yönlendiren, değerli vaktini bana ayıran hocam sayın Prof. Dr. Mahmut ÖZACAR'a analizlerimde kullandığım katkı maddesi temininde desteklerinden dolayı Kaolin Endüstriyel Mineraller San. ve Tic. A.Ş. ARGE Müdürü sayın Erdem KURT'a, deneysel çalışmalarım için bana laboratuvarlarını açan ve manevi olarak her zaman yanımda olduklarını hissettiğim en büyük destekçim TÜVASAŞ Kalite Kontrol Dairesi kıymetli mesai arkadaşlarım; Şube Müdürü Sayın Yusuf KÜPRAY, Teknik Şef Sayın Emine YAMAN, Sayın Buket YILMAZ, Sayın Kadir KORKMAZ, Sayın Zeynep Betül EROVA, Sayın Recai GÜLER, Sayın H. Cemal TATAROĞLU'na, araştırmalarımda deneyimlerini paylaşarak yardımlarını esirgemeyen mesai arkadaşım Ayşenur ÇETİN'e, koşulsuz sevgilerini her zaman üzerinde hissettiğim, sabırla çalışmalarımda beni yüreklendiren, hayattaki güçlerim olan canım annem ve canım babama teşekkürü borç bilirim.

Ceyda KÜÇÜKOĞLU
Ankara, Temmuz 2021

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI
ETİK……..i
ÖZET……ii
ABSTRACT……iii
TEŞEKKÜR……iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ……..vi
ŞEKİLLER DİZİNİ……..vii
ÇİZELGELER DİZİNİ…….....ix
1.GİRİŞ……1
2.KURAMSAL TEMELLER ……2
2.1 Bağlayıcılar (Reçine)……2
2.1.1 Alkid reçineleri……...2
2.1.2 Polyester reçineleri……3
2.1.3 Akrilik reçineleri……3
2.1.4 Amino reçineleri……3
2.1.5 Epoksi reçineler……..4
2.1.6 Selülozik reçineler……..4
2.1.7 Poliüretan reçineler……4
2.2 Yağlar……6
2.3 Çözücüler……6
2.4 Pigmentler……..7
2.5 Dolgu Maddeleri……8
2.6 Katkı Maddeleri……9
2.7 Alüminyum Yüzeylerde Organik Kaplama Prosesi……11
2.7.1 Yüzey ön hazırlık işlemleri……..13
2.7.2 Yüzeyin astar boya ile kaplanması……..13
2.7.3 Ara kat boya ile kaplama……13
2.7.4 Son kat boya ile kaplama…….....14
2.8 Korozyon……..14
2.8.1 Metallerde korozyon mekanizması……15
2.8.2 Korozyondan koruma yöntemi olarak organik kaplamalar……16
2.8.3 Anotsal koruma ve aktif korozyon koruması……18
2.8.4 Katotsal koruma……...18
2.9 Organik Kaplamalarda Yapışmanın Etkisi……..19
2.10 Metal Alaşımları ve Korozyon Dayanımları……...20
2.10.1 Karbon çelikler……...20
2.10.2 Alüminyum……..20
2.10.3 Magnezyum alaşımları……...21
2.10.4 Galvanizli çelik……21
2.11 Kaplama Altındaki Korozyon Türleri……21
2.11.1 Kabarcıklanma……...21
2.11.2 Filiform korozyonu……22
2.12 Kaplama Bozunmasını Etkileyen Faktörler……23
2.12.1 Işık……23

2.12.2 Sıcaklık……24
2.12.3 Mekanik hareket……24
2.12.4 Kimyasallar……24
2.12.5 Hava etkisiyle aşınma……24
2.13 Çevresel Tehlikeler……25
2.13.1 VOC……25
2.13.2 Kromatlar……26
2.13.3 Kurşun……26
2.14 Kaolin Mineralleri……27
2.14.1 Kaolinin kalsinasyon işlemi……29
3. MATERYAL ve YÖNTEM……30
3.1 Su Bazlı ve Solvent Bazlı Boyaların VOC Tayini……30
3.2 Boyaların FTIR (Fourer Transformer Infrared Spektrofotometre) Cihazında İncelenmesi……32
3.3 Tuzlu Su Testi (Nötr Tuz Püskürtme Testi)……34
3.4 Su Bazlı Boyaların 60°'de Parlaklık Tayini……35
3.5 Pull-off (Yapışma için Çekme Deneyi) Testi……36
3.6 Alüminyum Levhaların Kaplama Öncesi Yüzey İşlemleri……37
3.6.1 Metalin optik emisyon spektrometre ile element analizi……37
3.6.2 Alüminyum levhaların yüzey aşındırma işlemi……38
4. ARAŞTIRMA BULGULARI……39
4.1 Su Bazlı ve Solvent Bazlı Boyaların VOC (g/L) Değerleri……39
4.2 Alüminyum Levhaların Element Analizi……40
4.3 Kalsine Kaolin……41
4.3.1 Kalsine kaolin + boya karışımının 60°'de parlaklık analizi……42
4.4 Poliüretan Esaslı Su ve Solvent Bazlı Boyaların FTIR'da İncelenmesi……43
4.5 Solvent ve Su Bazlı Boya ile Kaplanan Plakaların Korozyon Dayanımı……45
4.5.1 Boyaların hazırlanışı……45
4.5.2 Solvent ve su bazlı boya ile kaplanan plakaların makroskobik incelemeleri……46
4.5.3 Tuzlu su testi öncesi ve sonrası pull-off (yapışma için çekme deneyi) analizi……49
5. TARTIŞMA ve SONUÇ……52
5.1 Öneriler……53
KAYNAKLAR……55
ÖZGEÇMİŞ……60

SİMGELER DİZİNİ

m_0	Boş kabın kütlesi
m_1	Deney numunesi ile boş kap kütlesi
m_2	Kalıntı ile boş kap kütlesi
Sp	Ağırlıkça katı madde
Me	Sıvı boyanın yoğunluğu
A	su dahil toplam uçucu kütle
W	100 gram boyadaki suyun kütlesi
F	Kuvvet
A	Alan
σ	Kopma mukavemeti

Kısaltmalar

VOC	Uçucu Organik Bileşikler
UV	Ultraviyole
AZO	Aril Aminler
O_3	Ozon
SOA	İkincil Organik Aeroseller
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
FTIR	Fourer Transformer Infrared Spektrofotometre
UOM	Uçucu Organik Madde
BPD	Avrupa Biyosidal Ürünler Yönergesi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Poliüretan bazlı boyaların şematik gösterimi…….5
Şekil 2.2 Kataforez İşlemi……...13
Şekil 2.3 Metalin kaplama aşamaları ve kaplamaların kullanılma nedenleri……..14
Şekil 2.4 Metal yüzeylerde korozyon oluşumu, anot ve katot reaksiyonları ……..16
Şekil 2.5 Metalin korozyonunu engellemek veya durdurmak için 3 genel yöntem……17
Şekil 2.6 Boya filminde ozmos olayı……...21
Şekil 2.7 Kaplama altında gelişen kabarcık korozyonu……..22
Şekil 2.8 400˚C' de 1000 saat neme maruz kalan 15-45 µm kalınlığında akrilik reçine ile kaplı Al 5005 alaşımı üzerindeki ipliksi izler……23
Şekil 2.9 Kaolin yapısının şematik taslağı……...27
Şekil 2.10 Kaolinin taramalı elektron mikroskopta (SEM) görüntüsü……28
Şekil 2.11 Kaolin yapısı……...28
Şekil 2.12 Kalsinasyon reaksiyonları……..29
Şekil 3.1 Sheen 1503/100 pignometre…….31
Şekil 3.2 Nüve FN500 etüv ……....32
Şekil 3.3 Agilent Carry 630 FTIR cihazı…….33
Şekil 3.4 Liebisch korozyon test cihazı……...34
Şekil 3.5 Boya kaplı test plakalarının korozyon cihazında yerleşimi……..34
Şekil 3.6 X-Rite Ci64 renk spektrometresi……..35
Şekil 3.7 Alüminyum dolly parçaları……..36
Şekil 3.8 DeFelsko PosiTest AT-A pull-off cihazı …….36
Şekil 3.9 SpectroLab M9 optik emisyon spektrometre cihazı……37
Şekil 3.10 Çetingil ÇKM-150 kumlama cihazı……..38
Şekil 3.11 Alüminyum oksit parçacıkları……38
Şekil 4.1 Boyaların sistem olarak uygulanma şekli…….39
Şekil 4.2 Su bazlı boyaların reçine + pigment, su, VOC ağırlıkça % miktarları.....40
Şekil 4.3 Solvent bazlı boyaların reçine +pigment, su, VOC ağırlıkça % miktarları….41
Şekil 4.4 Kaolinin FTIR analiz test sonucu…….41

Şekil 4.5 %10, %5 Kaolin eklenen ve kaolin eklenmeyen su bazlı boya ile kaplanan levhaların 60˚ açıda GU biriminde parlaklık ölçümleri……..42

Şekil 4.6 %10 kaolin eklenen (a), % kaolin eklenen (b) ve kaolin eklenmeyen (c) su bazlı boya kaplı levhalar…….43

Şekil 4.7 Su bazlı boyanın FTIR analiz test sonucu……43

Şekil 4.8 Solvent bazlı boyanın FTIR analiz test sonucu……44

Şekil 4.9 Sistem halinde solvent bazlı boya kaplı plakalarda oluşan kabarcıkların makroskop incelemeleri……46

Şekil 4.10 Sistem halinde su bazlı boya kaplı plakalarda oluşan kabarcıkların makroskop incelemeleri……..47

Şekil 4.11 Son kat su bazlı boyalarda oluşan kabarcıkların makroskop incelemeleri….48

Şekil 4.12 Son kat solvent bazlı boyalarda oluşan kabarcıkların makroskop görüntüleri……..48

Şekil 4.13 Tuzlu su testinden çıkan plakaların pull-off analizi……...49

Şekil 4.14 Pull-off testi sonrası boyada oluşan kopmalar……...49

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1 Boya reçinelerine göre içerisinde bulunan çözücü sıcaklık ve ısıtma süreleri……..32

Çizelge 3.2 Işığın geliş açısına göre yansıyan ışığın (GU) boyaların parlaklıklarına göre sınıflandırılması……35

Çizelge 4.1 Solvent ve su bazlı boya çeşitlerinin katı madde (%), yoğunluk (g/cm³) ve VOC (g/L) miktarları ……...40

Çizelge 4.2 Levhaların element analizleri……...41

Çizelge 4.3 Kalsine kaoline ait özellikler ……...41

Çizelge 4.4 Kaolinin kimyasal analizi…….....41

Çizelge 4.5 %5 Kalsine kaolin eklenen su bazlı son kat boya kaplı alüminyum plakalar ve kaolin eklenmeyen su bazlı son kat boya kaplı plakalar ile tuzlu su testinden önce ve sonra MPa biriminde kopma mukavemetlerinin karşılaştırılması ……50

Çizelge 4.6 %5 Kalsine kaolin eklenen solvent bazlı son kat boya kaplı alüminyum plakaların kaolin eklenmeyen solvent bazlı son kat boya kaplı plakalar ile tuzlu su testinden önce ve sonra MPa biriminde kopma mukavemetlerinin karşılaştırılması……50

1.GİRİŞ

Boyalar, metal yüzeyleri korozyona karşı koruyan ve yüzeye dekoratif görüntü veren çok bileşenli kimyasal karışımlardır. Aromatik hidrokarbonlar, alifatik hidrokarbonlar, alkoller, esterler, ketonlar, glikol eterler gibi çeşitli organik çözücü grupları içermektedirler. İçerdikleri çözücü cinsine göre ticari ismiyle su bazlı ve solvent bazlı olarak sınıflandırılırlar. Bu çalışmada, solvent ve su bazlı boyalar incelenmiştir. Solvent bazlı boyaların içerdikleri fazla organik çözücü nedeniyle son yıllarda boya üreticileri, çözücülerin insan sağlığına ve çevreye zararlı etkilerinden dolayı, kaplanan yüzeyden atmosfere salınan VOC azaltmaya yönelik çalışmalar yürütmektedir. Yapılan çalışmalar sonucunda, insan sağlığına ve çevreye etkileri açısından organik çözücü içeren boyalara göre daha zararsız kabul edilen su ile çözünebilen boyalar ticari ismiyle su bazlı boyalar kullanılmaya başlanmıştır. Su bazlı boyalar, solvent bazlı boya karışımına göre daha az miktarda organik çözücü içermektedir. Bu tür boyalarda solvent bazlı boyalarda kullanılan organik çözücü yerine su kullanılır. Bu çalışmada su bazlı ve solvent bazlı epoksi astar, dolgu astarı ve son kat boyaların içerdikleri VOC miktarları hesaplanacaktır. Poliüretan esaslı su bazlı ve solvent bazlı boya karışımlarının FTIR (Fourer Transform Infrared) cihazında fonksiyonel grupları incelenerek kıyaslanacaktır.

Boyalar kullanım yerine ve amacına göre sınıflandırılmaktadır. Bu sınıflandırmada son kat boyalar, uygulanan boya sisteminin en üst tabakasını oluşturur. Dolayısıyla boyaya estetik özellik vermelerinin yanı sıra atmosferik korozyona, neme ve sistemde uygulanan diğer boyalara yapışma özelliğinin yüksek olması beklenir. Poliüretan esaslı su ve solvent bazlı boyalara kaolin olarak adlandırılan bir kil çeşidi eklenerek yapışma dirençlerindeki değişim gözlenecektir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Bağlayıcılar (Reçine)

Bağlayıcılar boyaya yapışma, nem, oksijen ve mekanik etkilere karşı direnç, sertlik, esneklik gibi özellikler kazandırmaktadır. Kaplama türleri adını bağlayıcılardan almaktadır. Bağlayıcılar sıvı halden katı hale geçerek yüzeylere yapışır ve alt tabaka üzerinde koruyucu, sabit bir film tabakası oluşturur (Prane 1986).

Dönüştürülebilen ve dönüştürülemeyen olarak sınıflandırılabilir. Dönüştürülebilen reçineler, polimerizasyon reaksiyonuna katılmamış ya da kısmen reaksiyona girmiş reçinelerdir. Yağlar, vernikler, alkidler, amino reçineler, epoksi reçineler, fenolik reçineler, poliüretan reçineler, akrilik reçineler dönüştürülebilen reçineler olarak adlandırılır. Polimerizasyon, monomerlerin polimer zincirleri oluşturmak için lineer, dallanmış ve çapraz bağ oluşturacak şekilde birbirlerine bağlanmasıdır. Dönüştürülemeyen reçineler ise polimerizasyon reaksiyonuna katılmış reçinelerdir. Selüloz, nitroselüloz, klorlu kauçuk ve vinil reçineler dönüştürülemeyen reçineler grubundadır (Talbert 2008).

2.1.1 Alkid reçineleri

Alkid reçineleri; soya, keten tohumu, hint yağı, hindistancevizi gibi birçok yağ çeşidiyle modifiye edilir. Akrilikler, vinil toluen, silikonlar ve amino reçinelerle birleştirilebilirler. Alkidler, yağlar (trigliserit) ve poliollerin veya bir asitten oluşabilmektedir. Alkid reçine içerisindeki yağ yüzdesi; kuruma hızı, esneklik, dayanıklılık gibi özellikleri etkilemektedir (Talberg 2008). Yağlarla modifiye edilmesi, kolay temin edilebilir olmaları nedeniyle kaplama endüstrilerinde oldukça fazla kullanılırlar. Kimyasallara ve suya karşı dirençlerinin çok yüksek olmaması olumsuz özelliklerindendir (Patton 1962).

2.1.2 Polyester reçineler

Polyester reçineler, yüksek katı madde ve düşük çözücü içeren ısıyla serleşen reçinelerdir. Bu tür reçineler UV (ultraviyole) ışınlarına ve yüksek ısıdaki fırınlama işlemine karşı oldukça dirençlidir. Kimyasal yapıları alkid reçineler ile benzerdir. Doymuş ve doymamış polyester reçineleri olarak sınıflandırılır. Polihidrik alkoller (Poliol) ile doymuş ya da doymamış poli bazik asitlerin (poliasit) tepkimesiyle oluşmaktadır (Wicks ve Wicks Jr. 1999).

2.1.3 Akrilik reçineler

Fonksiyonel grup içeren (amid, karboksil, hidroksil, epoksi grupları gibi) ve fonksiyonel grup içermeyen akrilik ve metakrilik asit esterlerinin etilen çift bağı üzerinden katılma reaksiyonu ile polimerleşmesi sonucu elde edilmektedir. Termoset ve termoplastik akrilik reçineleri olarak sınıflandırılmaktadır (Solomon 1977).

Termoset reçineler, içerdikleri fonksiyonel gruplar sayesinde amino reçineleri, hidroksil içeren alkidler, izosiyanatlar ve epoksi reçineler ile tepkimeye girebilirler. Termoplastik reçineler ise çözücü buharlaşması ile film oluşturan, yüksek molekül ağırlıklı, ısıtıldığı zaman yumuşama özelliği gösteren uzun zincirli polimerlerdir (Oldring ve Hayward 1987).

2.1.4 Amino reçineleri

Amino reçineleri, formaldehit ve amino grubu içeren bileşiklerin reaksiyonu sonucu oluşmaktadır (Wicks ve Wicks Jr. 1999). Bu tür reçineler genellikle ısı ile kürlenen reçineler ile çapraz bağlanarak tepkimeye girerler. Alkid, polyester, epoksi, termoset akrilik reçineler ile birlikte kullanılabilirler. Amino bileşiği olarak üre ve melamin kullanılır (Oldring ve Hayward 1987).

2.1.5 Epoksi reçineler

Korozyona ve kimyasallara karşı dirençleri oldukça iyidir. Her türlü yüzeye çok iyi yapışma özelliğine sahiptir (Yürekli 1995). Epoksi reçine üretimi, polihidroksi bileşikler ile epiklorhidritin reaksiyona girmesiyle oluşmaktadır. Kürlenme sırasında genellikle melamin ve üre ile çapraz bağlanırlar. En yaygın kullanılan epoksi boya çeşidi, amin kürlenmeli, iki bileşenli olarak sertleştirici ve reçinenin karıştırılmasıyla yüzeyde film oluşturduğu sistemlerdir (Long ve Myers 1967).

2.1.6 Selülozik reçineler

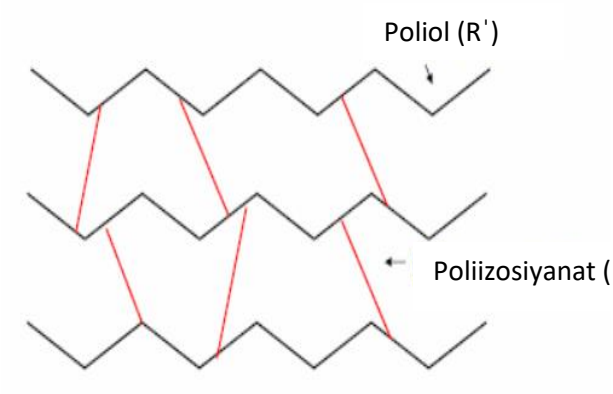
Pamuktan ve odundan elde edilen selüloz ile asitlerin veya alkollerin tepkimesinden elde edilen reçinelerdir. Selülozun nitrik asitle tepkimesinden elde edilen nitroselüloz reçineleri en yaygın kullanılan selülozik reçine türüdür. Asetik asit ve bütirik asitle tepkimesinden de selüloz asetobütirat reçineleri elde edilmektedir. Selülozun hidroksil grupları içeren çeşitli bileşiklerle tepkimeleri sonucunda da su çözünürlüğü olan selüloz eterler elde edilir. Çok hızlı kuruma, farklı boya reçineleriyle uyumu, tekrar boyanabilme kolaylıkları nedeniyle tercih edilirler (Tunçgenç 2004).

2.1.7 Poliüretan reçineler

Poliüretan bazlı boyalar genellikle çift bileşenlidir. Poliüretanlar akrilik veya doymamış polyester reçine gibi hidroksil grubu içeren poliol (çok fonksiyonlu alkol) ile poliizosiyanat bileşeninin reaksiyonu ile oluşmaktadır (Husbands vd. 1987).



(Stamenković vd. 2004)



Şekil 2.1 Poliüretan bazlı boyaların şematik gösterimi **(Verkholantsev 1998)**

Sertleştirici olarak alifatik izosiyanat bileşiklerinin kullanılması reçineye mükemmel parlaklık ve renk dayanımı özelliklerini vermektedir. Aromatik izosiyanatların kullanılması ise daha kısa kürlenme sürelerine ve daha iyi kimyasal dirence sahipken UV ışığına maruz kaldığında sararır ve beyazlaşır.

Film oluşumu için 0˚C'nin üzerinde bir sıcaklık gerekmektedir. Genellikle 75-100 mikron arasında uygulanmaktadır. Korozyon ortamının yoğun olduğu yerlerde kullanılan deniz altı gibi malzemelerde ise 500 mikron uygulanmaktadır. Poliüretan kaplamaların kürlenme süreleri bir dakika ile birkaç saat olan çeşitleri vardır. Havasız sprey ekipmanlarla, fırça ya da rulo ile uygulanırlar.

Poliüretan reçinelerin, hidrokarbon reçinesi veya kömür katranı kullanılarak kimyasal özellikleri değiştirilebilir. Bu tür kaplamalar, otomotiv ve uçak sektöründe, plastik kaplamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Poliüretan kimyasallarının kullanımıyla ilişkili olarak izosiyanat bileşikleri insan vücudunda zehirleyici etkiye sahiptir. İzosiyanatlara uzun süre maruz kalmak, geri dönüşü olmayan sorunlara neden olabilmektedir (Anonymous 2017).

2.2 Yağlar

Uzun yıllar boya üretim proseslerinde yağlar reçine olarak kullanılmıştır. Polimerlerin geliştirilmesiyle birlikte sanayide kullanımı oldukça azalsa da çelik ve kereste endüstrilerinde yağlar sınırlı olarak bağlayıcı olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte yağlarla modifiye edilmiş alkidler ve oleoresinoz verniklerin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır (Talbert 2008).

2.3 Çözücüler

Bağlayıcı olarak kullanılan reçineler oda sıcaklığında katı haldedir. Yaş boyanın bağlayıcısını çözerek boyayı akışkan hale getirmek amacıyla boya formülünde bulundurulan ve çoğunlukla uçucu olan organik sıvılardır (Akafuah vd. 2016). Çözücüler, askıda kalabilen ve çözdüğü maddelerin kimyasal yapılarını değiştirmeyen kimyasal maddelerdir. Benzer benzeri çözer prensibine göre çözücü ile çözünen maddenin benzer kimyasal özelliklere sahip olması gerekmektedir. Çözücüler ile diğer boya bileşenleri arasında denge vardır. Bu denge, yüzeyde uygun film görünümünü elde etmek amacıyla gerekli katı madde miktarını sağlayabilmek amacıyla önemlidir (Talbert 2008). Çözücüler buharlaşma hızı, çözme gücü, kaynama noktası, kimyasal yapıları, koku, maliyet, toksisite özelliklerine göre tercih edilmektedir. Organik çözücülerin dünyanın ozon tabakasına zararlı olduğu bilinmektedir. 1990'lı yılların başından beri çözücü içermeyen kaplamalar yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Organik kaplamalarda; çözücü olarak aromatik hidrokarbonlar, alifatik hidrokarbonlar, alkoller, esterler, ketonlar, glikol eterler, glikol eter esterleri, su kullanılmaktadır. Diğer organik çözücü ve seyrelticilerden farklı olarak inorganik madde olan su da çözücüdür. Çevresel kısıtlamalar nedeniyle son yıllarda çözücü olarak su kullanımı artmaya devam etmektedir (Hare 1994).

Aromatik hidrokarbonlar, petrol ve kömür gibi fosil yakıtların damıtılmasından elde edilmektedir. Molekül ağırlıkları büyüdükçe kaynama noktaları artarken buharlaşma hızları azalmaktadır. Toluen, ksilen solvent nafta, orta ağır solvent nafta, ağır solvent nafta aromatik hidrokarbonlara örnektir (McBane 1987).

Alifatik hidrokarbonlar, hidrokarbonlarca zengin olan petrollerin damıtılmasından elde edilmektedir. Heptan, benzin, stoddad çözücüsü alifatik hidrokarbonlara örnektir. Alkoller; üzüm şeker pancarı, arpa gibi besinlerden damıtma yoluyla ya da sentetik yollarla elde edilirler. Metanol, etanol, izopropil alkol, n-bütanol, izobütanol vb. Esterler, çeşitli alkollerin asetik asitle tepkimesi sonucunda üretilmektedir. Metil asetat, etil asetat, propilasetat, n-bütil asetat, izobütil asetat, dibazik ester vb. Ketonlar, alkollerden asitlerden ya da klorlu organik bileşiklerden elde edilirler. Aseton, metil etil keton, asetil aseton, metil izobütil keton, hekzanon, diaseton alkol vb. Glikol eterler, etilen glikol ve propilen glikolün alkollerle girdikleri eterleşme tepkimesi sonucunda elde edilirler. Metil glikol, etil glikol, metoksipropanol, bütil glikol, etil diglikol vb. Glikol eter esterleri, glikol eterlerle asetik asitin tepkimesinden elde edilmektedir. Metil glikol asetat, etilglikol asetat, metoksipropil asetat vb. (Seymour ve Mark 1990).

2.4 Pigmentler

Çok küçük tanecikler halinde öğütülmüş, organik çözücülerde ve suda çözünmeyen, boyaya renk, değişik görsellik ve kimi durumda da korozyon direnci kazandıran kimyasal maddelerdir (Patton 1979).

Renk oluşması için iki temel unsurun oluşması gerekmektedir. Işığın emilmesi ve ışığın dağılması gerekmektedir. Pigment tanecikleri, farklı dalga boylarına sahip beyaz ışığın bir bölümünü emebilir. Işığın diğer bölümü ise pigment taneciklerinden oluşan tabakadan geçebilir ve ışık pigmentli tabakanın altındaki yüzeyden yansır. İnsan gözünün rengi algılayabilmesi için ışığın yansıması gerekmektedir (Fettis 2008).

Pigment parçacıklarının şekli ve büyüklükleri önemli hususlardır. Çoğu pigment şekli kristaldir. Kristal yapı pigmentin özelliklerini belirlemektedir. Pigmentler, boya reçinesi içerisinde topaklaşma ve yoğunluk miktarlarını etkilemektedir. Partikül büyüklüğü, parlaklığı, depolama sırasındaki çökelme miktarını ve bağlayıcı tarafından ıslanabilirliğini etkilemektedir. Pigment yoğunluğu sadece çökelme miktarı için değil aynı zamanda da pigment hacmi içinde önemlidir. Pigmentler bağlayıcı içerisinde

homojen dağılmalıdır. Bağlayıcı içerisinde askıda kalmalı ve çökelti oluştuktan sonra karıştırıldığında kolayca dağılmaları gerekmektedir (Lewis 1988).

Pigment yoğunluğundaki çeşitlilik ile renk doyumluluğu, canlılık, parlaklık, açıklık-koyuluk gibi özellikler değiştirilebilir. Bu yüzden çeşitli pigmentler ve efekt malzemeler sayesinde sayısız renkte otomotiv boyası tasarlanabilmektedir. Yaklaşık 40,000 son kat rengi vardır. Her yıl yaklaşık 1000 yeni renk listeye eklenmektedir. Organik ve inorganik olmak üzere iki farklı çeşidi vardır. Organik pigmentlere azo (aril aminler) sarılar, benzimidazolon sarılar, metalize azo kırmızılar, organik maviler örnek verilebilir. İnorganik pigmentlerin beyaz pigmentler, siyah pigmentler, sentetik demir oksit pigmentleri gibi çeşitleri vardır. Beyaz pigmentler türünde en çok kullanılan titanyum dioksittir. Siyah pigmentler türünde ise karbon siyahı boya sektöründe en çok kullanılanlar arasındadır. Efektli boya pigmentleri ise alüminyum pulları, mika parçaları gibi karışımlar içermektedir (Akafuah vd. 2016).

2.5 Dolgu Maddeleri

Öğütülmüş doğal minerallerden oluşan barit, kalsit, talk, mika kaolin gibi ve sentetik yolla elde edilen blanc, fixe, lipon gibi türlerinin de olduğu mikron boyutlu katı malzemelerdir. Boya ortamında çözünmeyen dolguların temel kullanılma nedeni boya maliyetini düşürmek ve boyanın bazı teknik özelliklerinin de iyileştirmektir (Zorll 2000).

Tanecik büyüklükleri 1 mikrometre ile 100 mikrometre arasında değişmektedir. Dolgu maddeleri ile pigmentleri ayıran temel özellik renk ve örtücülük özellikleridir. Dolguların renksiz olmaları ve boya içerisinde saydam özellik göstermeleri gerekmektedir. Renk, kırma indisi, tanecik büyüklüğü, yoğunluk, yüzey alanı veya yağ absorpsiyonu, dağılabilirlik, diğer boya bileşenleri ve boyanın sonradan maruz kalacağı kimyasallarla tepkime yatkınlığı ve sertlik özellikleri dolgu maddesi seçiminde önemlidir. Boya endüstrisinde; barit, blanc fixe, kalsit, tebeşir tozu, dolomit, talk, kaolin, mika, silika dolgular vb. dolgu maddeleri olarak kullanılmaktadır (Hare 1994).

2.6 Katkı Maddeleri

Organik kaplama formüllerinde, genellikle %2'den fazla olmayan ancak boyanın teknik özelliklerinde önemli değişikliklere yol açan malzemelerdir. Katkı maddeleri, boyaların depolanmaları, kullanım ömürlerinde iyileştirme, viskozite, köpük kesme, kabuk soyma, pigment dağılımı, kararlılık, esneklik, sertlik, parlaklık, UV direnci, alev dayanımı, bakteri direnci gibi özellikleri değiştirmek için kullanılmaktadır (Calbo 1987).

Islatıcı ve dağıtıcı katkı maddeleri, yüzey katkı maddeleri, reoloji düzenleyici katkı maddeleri, köpük kesiciler, biyositler, katalizörler ve inhibitörler, UV stabilizörleri, matlaştırıcı katkı maddeleri yaygın olarak kullanılan katkılar arasındadır.

Islatıcı ve dağıtıcı katkı maddeleri, pigment ve dolguların çözelti içerisinde dağılımını daha kısa zamanda ve daha kararlı hale getirmek için boya formüllerine eklenmektedir (Lambourne 1999).

Boya yüzey geriliminin uygulanan malzemenin yüzey geriliminden yüksek olduğu durumlarda boyanın yüzeyi ıslatmama sorunu oluşmaktadır. Ayrıca boya film tabakasında yüzey gerilim farklılıkları oluşmaktadır. Bu farklılıklar yüzey kusurlarına yol açmaktadır. Yüzey kusur oluşumunu engellemek için silikon, poliakrilat, florokarbon türlerinin olduğu yüzey katkıları kullanılmaktadır. Reoloji düzenleyici katkı maddeleri; organik kaplamaların akış davranışlarını, üretim, depolama ve uygulama aşamalarında istenen özellikleri sağlaması amacıyla kullanılmaktadır. Bu katkılar genellikle yaş boyayı daha viskoz hale getirmek için kullanılmaktadır (Wicks 1999).

Çok küçük tanecikler halinde boya içerisine dağılan hava zerrecikleri bileşerek büyümektedir. Yaş boyanın kuruması sırasında yüzeye çıkamayıp film içerisinde hapsolan köpükler yüzey kusurlarına neden olmaktadır. Bu kusurlar da boyanın yüzeyi korozyon direnci, nem direncine karşı korumada etkisinin azalmasına neden olmaktadır. Bu nedenle film tabakasından köpük çıkışları yetersizse köpük giderici katkı maddeleri kullanılmaktadır (Zorll 2000).

Çözücünün su olarak kullanıldığı boyalar ambalaj ortamında biyolojik etkinliğin gelişmesi için uygun ortamlardır. Biyositler, genellikle ambalaj içerisinde bu tür boyaların bakteri faaliyetini engellemek için kullanılmaktadır. Çözücüsü organik olan boyalar ve toz boyalar önemli bir biyolojik risk oluşturmazlar. Uygulanan yaş boya nemli ortamlarda kullanıldığında da mikrobiyolojik üremeye neden olabilmektedir. Ahşap yüzeyler; böcek, kurt, mantar gibi canlılar için üremeye oldukça elverişli ortamlardır. Dolayısıyla, ambalaj içerisinde ve kaplama filminde görev yapan biyositler, ahşap koruyucular olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır.

Organik kaplamaların sert ve dayanıklı kuru film tabakası vermesinde etkili olan crosslinking yani çapraz bağlanma olarak bilinen polimerleşme reaksiyonlarını hızlandırmak amacıyla katalizörler kullanılmaktadır. Polimerleşme reaksiyonlarını yavaşlatmak veya durdurmak için ise inhibitörler kullanılmaktadır. En yaygın olarak kullanılan katalizör kurutuculardır. Kurutucular, organik çözücülerde çözülebilen bir metal ve organik asitten oluşmaktadır. En yaygın olarak kullanılan inhibitör türü ise kabul önleyicilerdir. Kabuk önleyiciler boyanın ambalaj içerisinde kabuk oluşumunu engellemek, boya çözeltisinin viskozitesini düşürmek, bazen de boya filminin hızla kurumasını engellemek amacı ile kullanılmaktadır (Hare 1994).

Güneş ışınlarından yayılan UV ışınlarına maruz kalan organik kaplamalarında zamanla film tabakasında sararma, solma gibi boya kusurları meydana gelmektedir. Oluşan bu kusurlara karşı boya formüllerine UV stabilizörleri eklenmektedir. Bu amaçla iki ayrı işleve sahip katkı grupları kullanılmaktadır. Bunlar mor ötesi soğurucular ve serbest radikal toplayıcılardır.

Matlaştırıcı katkılar, boya filmini istenilen düzeyde matlaştırmak amacıyla SiO_2 tanecikleri ve mum gibi katkılar kullanılmaktadır. Korozyon önleyici katkılar, zımparalamayı kolaylaştırıcı katkılar, yapışma güçlendirici katkılar, iletkenlik artırıcı katkılar endüstride kullanılan katkı maddeleri arasındadır (Calbo 1987).

2.7 Alüminyum Yüzeylerde Organik Kaplama Prosesi

Alüminyum, doğada bulunan boksit cevherinden üretilmektedir. Alüminyum metali farklı özelliklerde alaşımlar meydana getirmektedir. Alüminyum alaşımları sınıflandırılırken 4 basamaklı bir numaralandırma sistemi kullanılmaktadır. İlk rakam malzemenin ana alaşım elementini temsil eder. İkinci rakam, alaşımın geçirdiği değişiklikleri temsil eder. Son iki rakamı ise alaşımın saflık derecesini göstermektedir. (Talbert 2008).

Alüminyum alaşımları; kimyasallara karşı ve korozyona karşı yüksek özgül mukavemeti, düşük özgül ağırlık ve hafiflikleri nedeniyle otomobil imalatı, gemicilik endüstrisi, havacılık, gıda endüstrisi gibi farklı dallarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Akafuah vd. 2016).

2.7.1 Yüzey ön hazırlık işlemleri

Yüzeyi yağ, kir, kaynak kalıntılarından arındırarak boya filmin altında korozyon yayılmasını engellemek ve kimyasal madde içeren inert bir yüzey oluşturarak boyanın yapışmasını iyileştirmek amacıyla yapılan işlemdir. Bu işlemler sırasıyla pas giderme, alkali yağ giderme, su ile durulama, kimyasalla ile yüzey aktifleştirme, saf su ile durulama adımlarından oluşmaktadır. Alkali yağ giderme işleminden sonra alüminyum yüzeyler genellikle krom ve çinko fosfat ile kaplanmaktadır. Bu tür kaplamalara dönüşüm kaplamaları (conversion coatings) denilmektedir. Krom ile kaplamalarda aşağıdaki reaksiyonlar meydana gelmektedir (Fettis 2008).

1. Kromik asidin ayrışması

$$2CrO_3 + H_2O \longrightarrow H^+ + HCr_2O_7; + 2H^+ + Cr_2O_7^{2-} \quad (2.2)$$

2. Alüminyum aşındırma reaksiyonu (Anotta)

$$Al + 3F^- \longrightarrow AlF_3 + 3e^- \quad (2.3)$$

3. H^+ iyonlarının indirgenme reaksiyonu

$$3H^+ + 3e^- \longrightarrow 3H \quad (2.4)$$

4. İndirgenme reaksiyonu

$$HCr_2O_7 + 3H \longrightarrow CrOH_2.HCrO_4 \downarrow + OH^- \quad (2.5)$$

5. Alüminyum hidroksitin oluşum reaksiyonu

$$Al^{3+} + 3OH^- \longrightarrow Al(OH)_3 \downarrow \quad (2.6)$$

Çinko fosfat ile kaplamada aşağıdaki reaksiyonlar meydana gelir.

1. Metalin aşınma reaksiyonu (Anotta)

$$Me \longrightarrow Me^{n+} + ne \quad (2.7)$$

2. H^+ iyonlarının indirgenme reaksiyonu (Katotta)

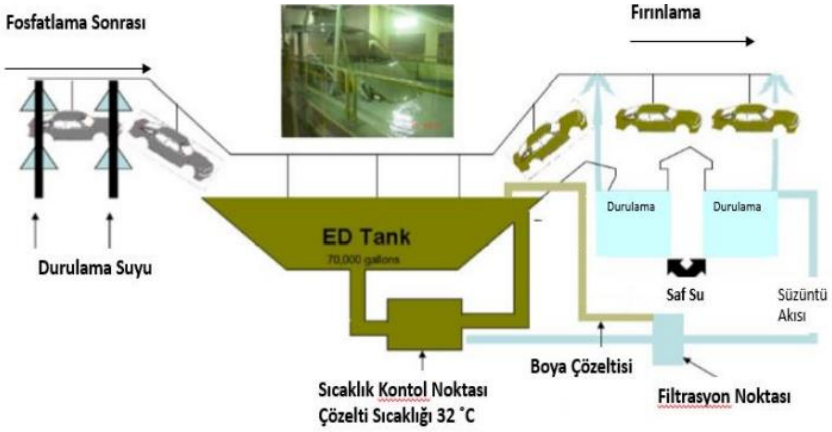
$$nH^+ + ne \longrightarrow \frac{n}{2} H_2 \quad (2.8)$$

3. Çinko dihidrojen fosfatın hidroliz reaksiyonu

$$3Zn(H_2PO_4)_2 \longrightarrow Zn_3(PO_4)_2 + 4\,H_3PO_4 \quad (2.9)$$

Metal yüzeylere korozyon direncini artırmak amacıyla yukarıda bahsedilen kaplamalara ek olarak elektro kaplama işlemi (ED) uygulanabilmektedir. Bu işlem boya endüstrisinde kataforez olarak adlandırılmaktadır. Kataforez işlemi iki elektrotun birbirine en yakın olduğu bölgeden başlamaktadır. Metal kısım negatif, boya parçacıkları pozitif olarak yüklenmektedir. Boya film kalınlığı arttıkça yüzeydeki elektriksel iletkenlik azalır ve kaplanmamış olan yüzey daha iletken duruma geçer. Böylelikle çözelti içerisindeki akım kaplanmamış bölgeye doğru yönelmektedir. Akım doğrultusunda ilerleyen yüklü boya parçacıkları da bu bölgeye yönelip kaplamayı gerçekleştirmektedir (Anonymous 2016). **Şekil 2.2**'de görüldüğü gibi reçine, bağlayıcı, pigment içeren macun ve çözücü içeren çözeltiye daldırılarak durulama işleminden geçirilir. Son olarak kataforez uygulanan metal, fırında belirli sıcaklıkta bekletilerek kaplanan boya filminin kuruması sağlanır.

Elektro kaplama işlemi, geleneksel kaplama yöntemlerinin ulaşamadığı bölgeleri homojen olarak kaplayabilmesi nedeniyle endüstride yaygın olarak tercih edilmektedir. Ayrıca korozyon direnci yüksek bir film oluşturması, düşük çözücü buharı yayımı, boya sarfiyatının düşük olması gibi nedenlerden dolayı da tercih edilmektedir (Fettis 2008).



Şekil 2.2 Kataforez İşlemi **(Akafuah 2016)**

2.7.2 Yüzeyin astar boya ile kaplanması

Gerekli ön işlemler yapıldıktan sonra yüzey astarla kaplanmaktadır. Astarlar, genellikle demir yüzeylerde oluşan korozyon hücrelerindeki anot veya katot reaksiyonuna engel olmaktadır. İçerdikleri korozyon önleyici pigmentler ve reaktif olmayan kaplamalara karşı uyguladıkları elektro kimyasal etki nedeniyle inhibitör olarak da adlandırılırlar.

Astarlar, yüksek ışık geçirmezlik sağlamalıdır. Üzerine uygulanacak katların iyi yapışabileceği özellikte ve son kat boyaların pürüzsüz görüntü verebilmesi için yüzey üzerinde iyi yayılan ve kolay zımparalanabilen özellikte olmalıdır. Astar film tabakası metalin kaynak işlemlerini engelleyecek kalınlıkta uygulanmamalıdır. 20-40 µm astar kalınlığı yüzeyin korunması ve kaynak işlemlerine engel olmaması için uygun kalınlıktır. Yaygın olarak boya endüstrisinde içerdikleri reçine cinsine göre sınıflandırılan epoksi, poliüretan, akrilik, epoksi çinko, polivinil bütiral astarları kullanılmaktadır. İçerdikleri çözücü cinsine göre su bazlı ve solvent bazlı olmak üzere çeşitleri vardır (Taylor ve Marks 1960).

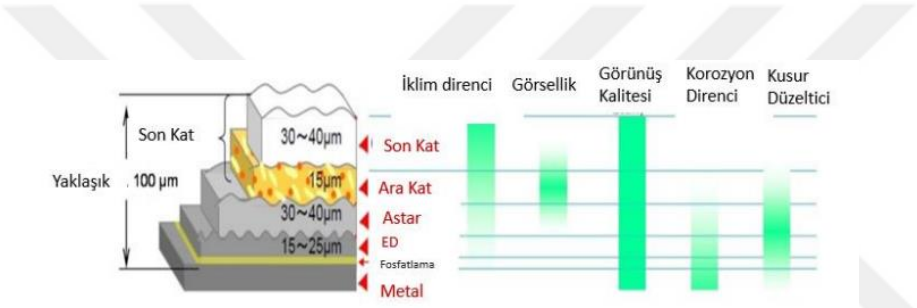
2.7.3 Ara kat boya ile kaplama

Korozyon direncinin yüksek olması istenen uygulamalarda astar boya ile son kat boya arasına bir de ara kat boya işlemine gerek duyulabilmektedir. Özellikle otomotiv

sektöründe yaygın olarak bu işlem uygulanmaktadır. Ara kat boyalar UV ışınlara karşı dayanımı yüksek değildir. Son kat ve astar boya ile yapı olarak benzer ve son kat boyalara göre daha ekonomik pigmentler içerirler (Tunçgenç 2004).

2.7.4 Son kat boya ile kaplama

Son kat boyalar, boya filminin en üst tabakasını oluşturmaktadır. Yüzeye; parlaklık, pürüzsüzlük, renk, hava koşullarına karşı direnç, çizilme direnci, esneklik gibi özellikler vermektedir. Son kat boyalar aynı zamanda boya filmine vernik (şeffaf kaplama) etkisi de vermektedir.



Şekil 2.3 Metalin kaplama aşamaları ve kaplamaların kullanılma nedenleri **(Akafuah 2016)**

2.8 Korozyon

Metalleri korozyona karşı korumak için boyaların kullanımı çok eskilere dayanmaktadır. MS 77'de Pliny demiri paslanmadan korumak için ceruse (beyaz kurşun karbonat) alçı taşı ve katran karışımını önermiştir (Bostock ve Riley 2015). Thénard and R. Mallet 1819'da korozyonun elektrokimyasal modelini ilk defa oluşturmuşlardır. Buna göre, korozyona uğramış metal anotta elektronlarını kaybettiğinde korozyon meydana gelmektedir. Elektronlar katotta indirgenme bölgesine doğru hareket etmektedir. Bu yük transferini dengelemek için ortamdaki iyonlar katot ve anot arasında hareket etmektedir. H.Davy ise 1824 yıllarının başlarında korozyonun elektrokimyasal yönünün bakırın galvanik olarak kaplanması olduğunu ileri sürmüştür. Davy'nin öğrencisi M. Faraday da korozyonun elektrokimyasal yönünü açığa çıkarmıştır (Mellor 1961).

Yıllar boyunca boyaların korozyonu engellemesi üzerine araştırmalar yapılmıştır. Newman'ın boya ile ilgili ilk önerileri arasında boyanın tamamen homojen olması ve demir ya da çelik üzerine sıkıca yapışması gerektiği vardı. Ayrıca boyanın galvanik etki ile elektrik iletimini engellediğini açıklamıştır (Newman ve Newman 1896).

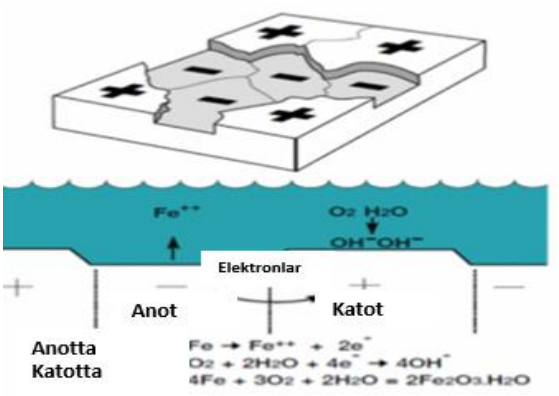
Araştırmacılar boyanın korozyon engelleyici özelliğini anlamak için 4 önemli konuyu işaret etmektedir. Bunlar; elektriksel özellikler, kaplama heterojenliği, yapışma kaybında korozyonun rolü, inhibitör etkisindeki boyalardır **(**Kendig ve Mills 2017).

Endüstriyel amaçlarla kullanılan çeşitli malzemeler çevresel etkilere karşı korunmalıdır. Bu malzemeler, beton kompozitler ve farklı metal gruplarını içerir. Beton yüzeyler, metallerin yanı sıra karbonatlaşma ve aşınma nedeniyle yüzey parçalanmasına karşı kaplamaya ihtiyaç duyar. Metallerin ise korozyona karşı korunması gerekir.

Korozyon, metalin çevresel etkilere maruz kalmasıyla meydana gelen, metalin özelliklerini değiştiren ve çoğu durumda metalin teknik özelliklerini değiştirerek bozulmasına neden olan fizikokimyasal bir reaksiyondur. Pas, demir ve demir alaşımı çeliğin korozyona uğramasıyla ortaya çıkan reaksiyon ürünüdür (Anonymous 2013).

2.8.1 Metallerde korozyon mekanizması

Tüm metaller, cevher halinde bulunduğu doğal durumu, daha düşük enerjiyi arama eğilimindedir. Bu eğilim entropi ile açıklanır. Düşük enerjili olan taraf paslı, korozyonlu kısımdır. Korozyon, genellikle metalin su, tuz gibi uygun bir elektrolite daldırıldığı, anot ve katot ortamı sağlanan elektrokimyasal reaksiyonlarından oluşmaktadır. **Şekil 2.4**'de belirtildiği gibi anottan katoda elektron akışı sırasında anotta yükseltgenme ve katotta indirgenme meydana gelmektedir. Sonuç olarak anotta meydana gelen çözünme metalde miktar kaybına neden olmaktadır. Ayrıca uygun bir elektrolit varlığında iki farklı metalin teması durumunda da korozyon meydana gelmektedir.



Şekil 2.4 Metal yüzeylerde korozyon oluşumu, anot ve katot reaksiyonları **(Akafuah 2016)**

Anot ve katotta yükseltgenme ve indirgenme sonucunda aşağıdaki reaksiyonlar meydana gelmektedir.

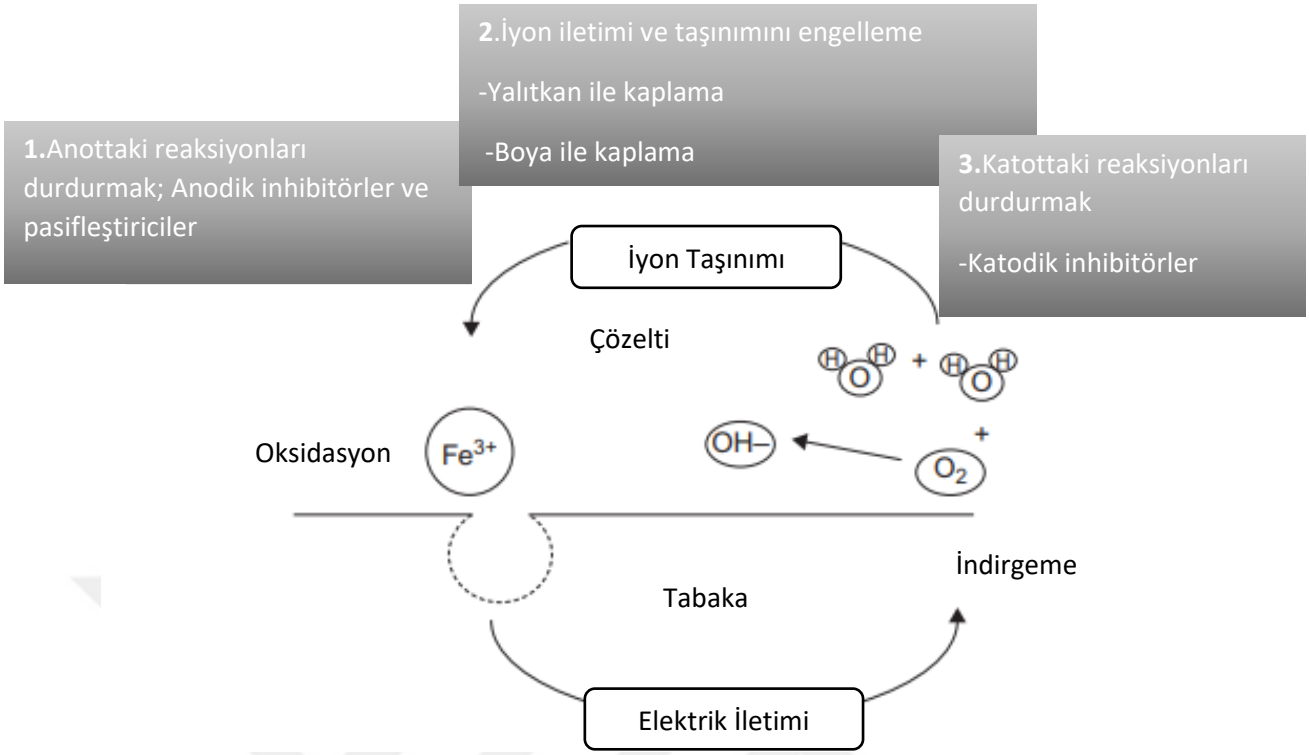
$$Fe^{+2} + 2OH^{-} \longrightarrow Fe(OH)_2 \quad (2.10)$$

$$4Fe(OH)_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O + 2Fe_2O_3{*}\ H_2O \text{ (Sulu demir oksit- Pas)} \quad (2.11)$$

Korozyonun oluşması için anot ve katot reaksiyonlarının devam etmesi gerekir ve oksitlenme sonucu ortaya çıkan tüm elektronların indirgenme yoluyla tüketilmesi gerekmektedir. Bu kısmi reaksiyonlar, metal yüzeyi üzerinde farklı fiziksel konumlarda gerçekleşebilir. Elektron akımının metalin içinden akması gerekir ve korozyonun ilerlemesi için iyonik akımın bu bölgeler arasındaki ortamdan geçmesi gerekir (Buchheit 2005). Metal üzerinde korozyon oluşumunu engellemek için elektrokimyasal tepkimelerin engellenmesi veya yavaşlatılması gerekmektedir.

2.8.2 Korozyondan koruma yöntemi olarak organik kaplamalar

Metal yüzeyleri korozyondan engellemek için en kolay ve az maliyetli yöntem yüzeyi boya ile kaplamaktır. Boyalar yüzey üzerinde sağlam, kalın bir geçirimsiz tabaka oluştururlar. Bu tabaka sayesinde iyonlar (su ve oksijen) metal yüzeye giremez. Böylelikle anot ve katot oluşumu da engellenmiş olur. Elektrokimyasal ölçümler, boyaların akım akışını keserek yüksek dirençli dielektrik katmanlar (yalıtkan) gibi davrandığını göstermektedir (Titz vd. 1990).



Şekil 2.5 Metalin korozyonunu engellemek veya durdurmak için 3 genel yöntem **(Buchheit 2005)**

Birçok polimer ve boya uzun süre elektrolitlere maruz kalsa bile dielektrik (yalıtkan) özelliğini korumaktadır. Dielektrik malzemeler, iyonik akım akışına karşı anodik ve katodik tarafları birbirinden izole ederek korozyonu yavaşlatır veya durdurur. Elektrik iletiminin olmaması katodik reaksiyonların durmasına yol açar (Mayne 1976).

Organik kaplamalarda korozyon koruması her zaman mümkün olmamaktadır. Kaplamasız çelik için taşıyabileceği oksijen ve su oranı ile reçine ve boyanın taşıyabileceği oranlar karşılaştırılmıştır. Yapılan incelemelere göre organik kaplamalar tarafından oksijen ve su taşınması kaplamasız yüzeylerde oluşan korozyonlu bölgelerin taşıdığı miktara göre çok daha fazladır. Geçirgenlik, difüzyon, organik reçinelerde bulunan bazı polimerler ve çözünürlük katsayıları bu duruma neden olmaktadır. Örneğin birçok polimerlerde çözünen oksijen için difüzyon katsayısı ile suda çözünen oksijenin difüzyon katsayısının büyüklükleri değişmektedir. Oksijeninin polimerlerde çözünürlüğü 0.1'den 1ppmw ve üzerine kadar değişmektedir. Bu oranlar yaklaşık 8 ppm deniz suyunda çözünmüş oksijenin nominal doygunluk konsantrasyonu ile karşılaştırılır. Boya film tabakasında kusur olarak meydana gelen iğne delikleri, yoğunluk değişimleri,

pigment parçacıkları da alt tabaka ve yüzey arasında etkileşime neden olarak çevresel etkilere maruz kalır (Heidersbach 1987).

2.8.3 Anotsal koruma ve aktif korozyon koruması

Boyalar ve astarlar, alttaki metal malzemenin pasifliğini dengede tutan veya kaplamadaki makroskopik kusurlarda korozyon koruması sağlamak için çözünebilen pigmentler içerir. Kırmızı kurşun, Pb_3O_4, kurşun sülfat, $PbSO_4$, PbO ve kurşun suboksit, Pb_2O, çelik yüzeyler için pasifliği dengede tutan pigmentlerdir. Yani demirden daha aktif metal tozları (çinko, kurşun, alüminyum) pigment olarak kullanılabilir. Bu pigmentler boyada az çözünür ve alkali ortamının oluşmasını sağlarlar. Çelik üzerinde oluşan pasif film tabakası alkali ortamın oluşması ile dengede kalır. Çözünen kurşun serbest organik asitlerle reaksiyona girerek korozyon önleyici özelliğe sahip kurşun sabunlarını oluşturur. Çözünmüş kurşun çeliğe göre daha aktiftir yani yükseltgendir. Bu da demirin pasifliğini dengede tutmayı sağlar (Buchheit 2005).

Aktif korozyon koruması veya kendi kendini iyileştirme, boya film tabakasında bulunan kusur veya çizikleri düzeltmek için çözülebilir inhibitörlerin salınımıyla gerçekleşir. kromat kaplamalar bu duruma en iyi örnektir. Kalsiyum kromat, stronsiyum kromat, çinko kromat, baryum kromat ve kurşun kromat gibi kromat pigmentleri aktif korozyon koruması sağlar. Boya çözeltisinde çözünmüş olarak bulunan altı değerlikli kromat, metal yüzeyinde çözünmeyen üç değerlikli kromata indirgenenerek anot ve katot reaksiyonlarını engellemektedir (Sinko 2001).

2.8.4 Katotsal koruma

Katodik koruma bir metalin aktif yönde kutuplaşarak metalin oksidasyonunu azaltır veya durdurur. Çelik üzerine galvaniz kaplama katotsal korumaya örnektir. Galvaniz kaplama Zn ya da Zn-Al alaşımından oluşmaktadır. Sıcak daldırma yöntemiyle metale uygulanmaktadır. Uygulanan galvanizli kaplama alttaki metali korumak için paslanır.

Boyalarda katodik koruma aktif metal pigmentleri ilave edilerek sağlanır. Çinko tozu hem inorganik hem de organik kaplamalarda aktif metal pigmenti olarak çoğunlukla kullanılmaktadır (Buchheit 2005).

2.9 Organik Kaplamalarda Yapışmanın Etkisi

Çevresel etkilere maruz kalan kaplamaların bozulmasıyla metal ile kaplama arasında ayrılmalar meydana gelir. Bu durum metalde yüzey korozyonunu takip eder. Katlarda ayrılma, kabarma, filiform korozyonuna karşı dirençli olmak için yapışmanın iyi olması gereklidir. Organik kaplamalarda; yüzey temizliği, yüzey pürüzlülüğü, asitlerle temizleme, astarlama, fosfatlama ile yapay olarak kalınlaştırılmış veya kimyasal oksit filmlerinin varlığı, alüminyum ve magnezyum alaşımlarının dönüştürme kaplamaları yapışmayı etkileyen faktörlerdir (Van Westing vd.1994).

Kimyasal ve mekanik yapışma bir kaplamanın genel yapışmasında etkili olan iki bileşendir.

- Kimyasal yapışma yüzeyin boya ile ıslatılabilirliğinde, kaplama ve malzeme arasında oluşan kimyasal bağlar yardımıyla meydana gelmektedir. Kovalent kimyasal bağlar kaplamanın yapışmasında en çok etkili olan bağ türüdür. Metalik ve iyonik bağlanma, metallere uygulanan organik kaplamalar için önemli bağlanma türlerinden değildir.
- Mekanik bağlanma, metalin kaplamaya yapışması için yüzey pürüzlülüğü ile ilgilidir. Alt tabakayı çevresel etkilere maruz bırakabilecek delinmeye veya incelmelere direnmek için aşınma ve darbe direnci önemlidir. Yüzey pürüzlülüğü oluştururken kaplamanın genişlemesi ve büzüşmesi için yeterli esneklik bırakılmalıdır (Buchheit 2005).

2.10 Metal Alaşımları ve Korozyon Dayanımları

2.10.1 Karbon çelikler

Karbon çeliklerin doğal ortamda korozyona karşı dirençleri oldukça zayıftır (Phelps 1971). Kaplamasız karbon çeliklerin paslanması için gereken sadece su ve oksijendir. Bazı çelikler nemli havalarda yoğuşma olmamasına rağmen oldukça hızlı paslanmaktadır. Bunun sonucu olarak çeliklere korozyona dayanıklı boya ve kaplama yapılması gereklidir. Kaplama prosesinde çelik yüzeyler kumlama ile aşındırılır ya da kimyasal metotlarla temizlenir. Boyamadan önce yüzey böylelikle pasifleştirilir. Yüzey 0.1µm'dan daha az kalınlıkla fosfat kaplanarak pasifleştirme gerçekleştirilir. Korozyon direncini artırmak için östenitik, ferritik ve martensitik gibi alaşımlar kullanılmaya başlanmıştır (Ogle ve Buchheit 2003).

2.10.2 Alüminyum

Alüminyumun doğal ortamlarda korozyon direnci mükemmeldir. Oksijen varlığında kendiliğinden oluşan ince, koruyucu pasif film tabakası paslanmaya karşı direnç sağlamaktadır. Bununla birlikte alüminyumun mekanik özelliklerini geliştirmek amacıyla en fazla ağırlıkça %15 oranında Cu, Zn, Mg, Si, Mn ve diğer geçiş metallerinin alaşıma ilave edilmesiyle korozyona karşı direnci daha da artırılmaktadır (Giudice vd. 2013).

Alüminyum alaşımlı malzemeler boyama işlemine kimyasal olarak yağdan arındırma, deoksidasyon ve dönüşüm kaplamaları ile hazırlanır. Yağ giderme işlemi, safsızlıkları gidermek için yüzeyin alkali çözeltisine daldırılması işlemidir. Deoksidasyon işlemi, asit çözeltine yüzeyin daldırılmasıyla uygulanmaktadır. Dönüşüm kaplaması, yüzeye uygulanacak boyanın yapışmasını kolaylaştıran, kalın bir oksit tabakasının oluşması için metal farklı çözeltilere daldırılır (Kendig ve Buchheit 2013).

2.10.3 Magnezyum alaşımları

Magnezyum alaşımları doğal ortamlarda oldukça reaktiflerdir. Bu malzemelerin dayanıklı olması için kaplamalara ihtiyaç vardır. Magnezyum alaşımları boyamadan önce alüminyum alaşımlarına benzer ön işlemlerden geçirilir.

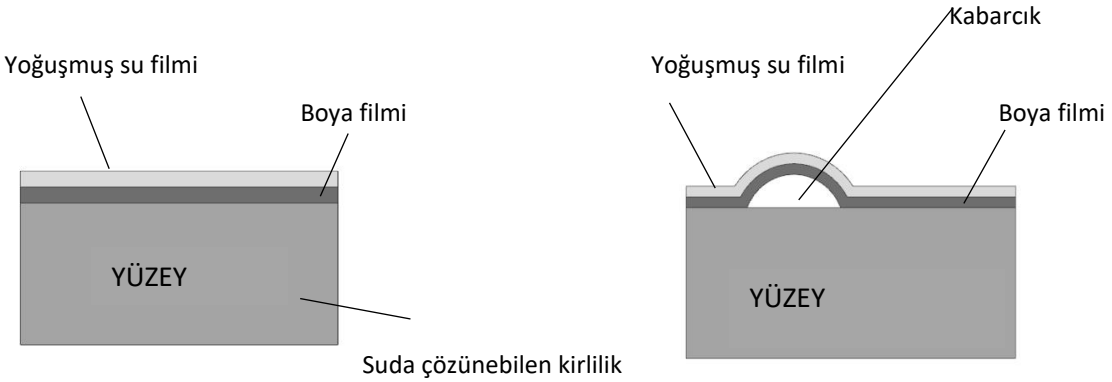
2.10.4 Galvanizli çelik

Galvanizli çelikler çevresel etkilere maruz kaldığında korozyona karşı oldukça dayanıklıdır. Ancak beyaz pas oluşumunu bastırmak ve galvanizli tabakanın paslanmasını yavaşlatmak amacıyla boya ile kaplanırlar. (Buchheit 2005).

2.11 Kaplama Altındaki Korozyon Türleri

2.11.1 Kabarcıklanma

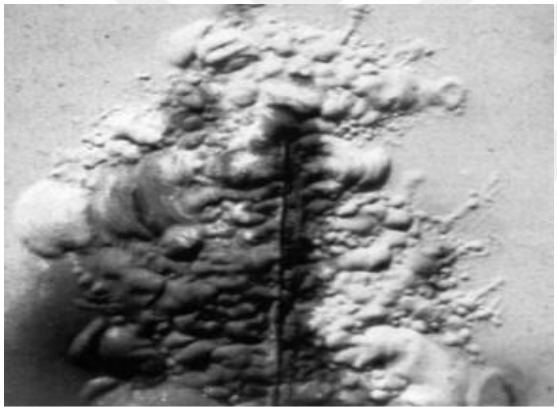
Kabarcıklanma korozyonu **Şekil 2.7'**de görüldüğü gibi kaplamanın metal yüzeyden ayrılmasıdır. Kaplamanın metalden ayrıldığı bölge sıvı ya da gaz ile dolduğunda şişer. Sıvı kabarcıkların oluşumu ozmotik basınç farklılıklarına dayanmaktadır (Nguyen vd. 1996). Boya filmi üzerindeki gözenekler suyun taşınmasına izin veren fakat büyük iyonların geçişine izin vermeyen yarı geçirgen bir zar olarak işlev görür. Boya filmi ile uygulama yüzeyi arasında ya da boya filminin içinde suda çözünebilir kimyasal maddeler ile filmin dış yüzeyinde yoğuşma, yağmur gibi nedenlerle oluşan su tabakasının arasında ozmotik basınç farklılığı oluşmaktadır **(Şekil 2.6).**



Şekil 2.6 Boya filminde ozmos olayı **(Tunçgenç 2004)**

Nem, su vb. sıvılara maruz kalan boya filmlerinde gözlenen içi sıvı dolu kabarcıkların oluşumundaki ana nedenler boya bileşenleri içinde bulunan suda çözünür safsızlıklar ya da uygulama yüzeyinde bulunan suda çözünür kirliliklerdir. Özellikle metal yüzeylerin yetersiz yüzey hazırlık işlemleri nedeniyle alkali yağ alma işlemleri ya da pasifleştirme işlemleri sonucunda uzaklaştırılamayan tepkime ürünleri kabarcıkların oluşumuna neden olmaktadır (Tunçgenç 2004).

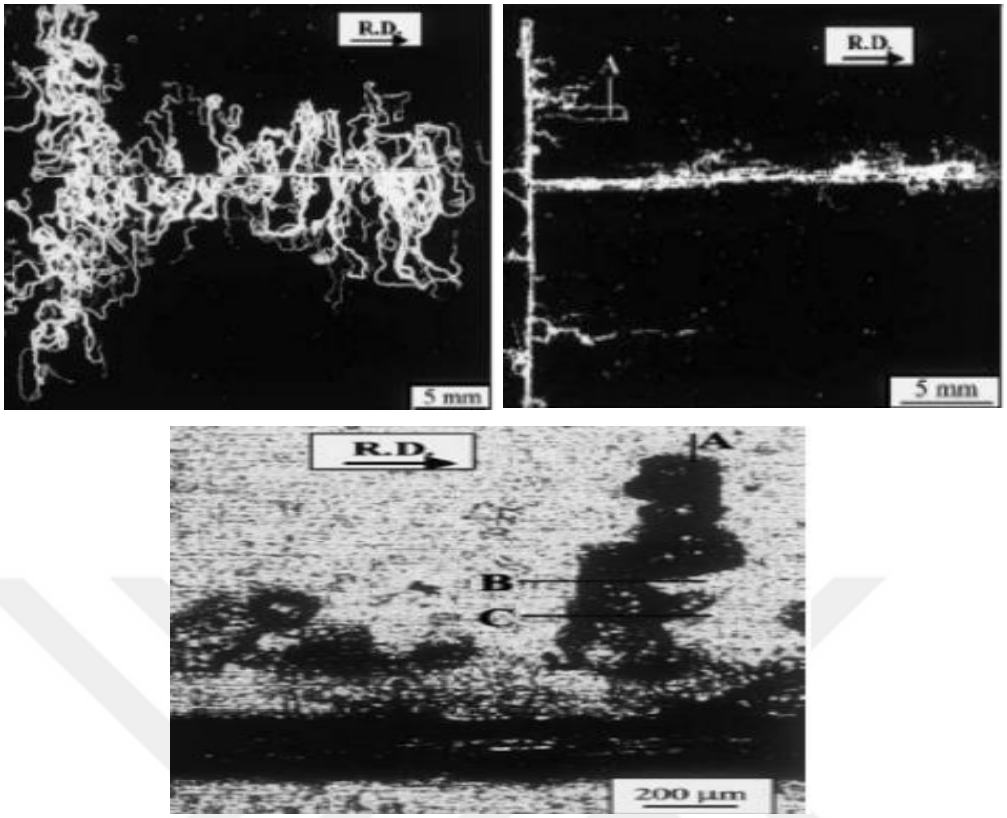
Gazla dolu kabarcıklar, kaplama altında oluşan indirgenme reaksiyonlarından dolayı meydana gelmektedir. (H_2 indirgenmesi gibi) Kabarcıklar anot ve katot oluşumlarına neden olabilir. Anodik kabarcıklarda korozyon oluşumu nedeniyle aşınır. Katodik kabarcık tarafında ise hidrojen ve oksijen indirgenme reaksiyonları meydana gelmektedir (Mierisch ve Taylor 2003).



Şekil 2.7 Kaplama altında gelişen kabarcık korozyonu **(Mierisch ve Taylor 2003)**

2.11.2 Filiform korozyonu

Kaplama altında görülen korozyon türlerinin ikincisi filiform korozyonudur. İpliksi şeklinde organik filmlerle kaplanmış metal yüzeylerde görülür. Alüminyum yüzeyler filiform korozyonu oluşturmaya daha yatkındır. Daha yakından incelendiğinde **Şekil 2.8'**de görüldüğü gibi örümcek ağına benzer ince çizgilerdir. Bir ya da daha fazla bölgeden rastgele yönlerde, ince lifler halinde ortaya çıkar. Genellikle mekanik bir çizik veya bir kusurdan liflerin oluşumu başlamaktadır.



Şekil 2.8 400 ˚ C'de 1000 saat neme maruz kalan 15-45 µm kalınlığında akrilik reçine ile kaplı Al 5005 alaşımı üzerindeki ipliksi izler **(Zhou vd. 2003)**

Anot ve katot elektrotlarının ayrılması ipliksi korozyonun oluşması için oldukça önemlidir. İpliksi korozyonun yüzeyde ilerlemesi için ortamda oksijen bulunması şarttır. Kaplamalardaki çatlak boyunca katot tarafına oksijenin geçişi difüzyonla sağlanır. Filiform korozyon mekanik olarak bütünlüğü doğrudan etkilemez fakat kaplamanın görüntüsünü bozar ve aşamalı olarak metalde bozulmalara yol açar (Buchheit 2015).

2.12 Kaplama Bozunmasını Etkileyen Faktörler

2.12.1 Işık

Güneş ışığından yayılan UV dalga boyunda (30-300nm) fotonlar polimer reçinelerin yapısını ve özelliklerini değiştirebilir (Mair vd. 2007). Geçirgenlik, mekanik özellikler, çatlamaya neden olan büzüşme gibi özellikleri etkilemektedir. UV maruziyeti tek başına

birçok organik reçineyi bozarak kaplamanın koruyucu özelliğini kaybetmesi için yeterlidir.

2.12.2 Sıcaklık

Yüksek sıcaklıklara maruz kalan kaplamalar özellikle termoplastik polimerlerde yumuşama ve geçirgenlikte artışa neden olmaktadır. Düşük sıcaklıklar ise kaplamayı kırılgan ve darbelere karşı hassas hale getirebilir.
Sıcaklık değişimleri malzemede termal genleşme farklılıklarına neden olur. Bu farklılıklar kaplamalarda bozulmaya yol açar. Yetersiz elastikliğe sahip olan kaplamalarda ise çatlamalar meydana gelir.

2.12.3 Mekanik hareket

Hava, yağmur, deniz suyu ve diğer akışkanlarla ile taşınan kir tozu, partiküller nedeniyle kaplamalarda aşınmalar meydana gelir. Zamanla bu aşınmalar kaplamaların incelmesine neden olmaktadır.

2.12.4 Kimyasallar

Çözücüler ve katkı maddeleri, reçinelerin mekanik özelliklerini değiştirebilir, şişirebilir. Organik kaplamalarda su kullanımı ve polimer reçinelerde sıvıların kullanımı örnek olarak verilebilir.

2.12.5 Hava etkisiyle aşınma

Organik kaplamalar hava ile temas ettiğinde, birçok bileşen içerdiğinden bozulmalar meydana gelir. Fiziksel aşınma, kaplamanın kimyasal yapısında değişiklik olmadan incelme gibi boyutsal değişikliklerdir. Kimyasal aşınma, kaplama kimyasında ve yapısında değişikliklere neden olmaktadır (Buchheit 2015).

2.13 Çevresel Tehlikeler

2.13.1 VOC

Ozon (O_3), ikincil organik aeroseller (SOA), uçucu organik bileşikler havayı önemli ölçüde kirletmektedir (Atkinson ve Arey 2003). Son zamanlarda O_3 ve SOA oluşumuna katkılarından dolayı Oksijenli organik bileşikler (OVOC) salınımına karşı tepkiler artmıştır (Chen vd. 2014). OVOC, elektronik malzeme üretimi, evsel çözücü kullanımı, metal yüzey işlemlerinden salınan kimyasal bileşenlerdir.

VOC'ler ayrıca atmosferik oksidasyonunu da artırabilir (Nguyen ve Dabdub 2002). Birçok VOC bileşeni insan sağlığı için zararlı ve toksiktir (Choi vd. 2011). Yapılan çalışmalara göre uçucu organik bileşen bulunan ortamlarda çalışanlarda kanser ve kanser dışı risklerin olduğu tespit edilmiştir (An vd. 2014).

Uçucu organik bileşikler; fosil yakıtlar, endüstriyel ham maddeler, boya gibi çözücüler içeren organik maddelerden atmosfere yayılan düşük molekül ağırlıklı hidrokarbonlardır. Bu bileşikler arasında alkanlar, alkenler, aromatikler, halohidrokarbonlar, OVOC yayınımı daha fazladır.

Birçok VOC bileşeni insan sağlığı için zararlı ve toksiktir. Yapılan çalışmalara göre uçucu organik bileşen bulunan ortamlarda çalışanlarda kanser ve kanser dışı risklerin olduğu tespit edilmiştir (Niu vd. 2021).

Ortamda bulunan VOC'ler doğal ve insan kaynaklıdır. Doğal kaynaklar, bitkilerin emisyonları ile ilgilidir. Orman yangınları, volkanik patlamalar sonucu VOC'ler ortaya çıkmaktadır. İnsan kaynaklı VOC'ler ise araç egzozları, fosil yakıtlardan salınan uçuculardır. VOC'lerin buharlaşması sıcaklıktan etkilenmektedir. Sıcaklık artışı ile VOC'lerin reaktifliği de artmaktadır.

Alkil fenol etoksilatlar, 1940'lardan beri boya emülsiyonlarının hazırlanmasında emülgatör olarak kullanılmaktadır. Bu yüzey aktif maddelerin biyotoksik madde olan

alkil fenol ürettikleri tespit edilmiştir. Benzer şekilde amonyak da sudaki yaşam için toksiktir. Bu nedenle alkil grubu içermeyen yüzey aktif maddeleri üretmek teşvik edilmektedir.

Tüm yasal sınırlandırmalar ve çevresel mevzuatlar gereği düşük kaynama noktasına sahip hidrokarbonlar, eter alkoller ve yukarıda bahsedilen toksik kimyasalların kullanımı aşamalı olarak kullanımı kaldırılmaktadır. Bunların yerine yüksek kaynama noktasına sahip suda büyük ölçüde çözünmeyen ve polimerlerde çözünebilen, kokusuz diol esterlerinin kullanımı teşvik edilmektedir (Fetzer 2006). Organik kaplama endüstrisinde ise tüm bu kısıtlamalar nedeniyle çözücü içermeyen reçinelerin kullanımı desteklenmektedir. Yüksek katı madde miktarına sahip su bazlı boyaların üretilmesi ve çözücü içermeyen elektrostatik toz boya kullanımının yaygınlaşması desteklenmektedir. Avrupa Biyosidal Ürünler Yönergesine (BPD) göre VOC oranının su bazlı boyalarda 350g/L'den daha düşük olması gerektiğini açıklamıştır. (Steinerová vd. 2019).

2.13.2 Kromatlar

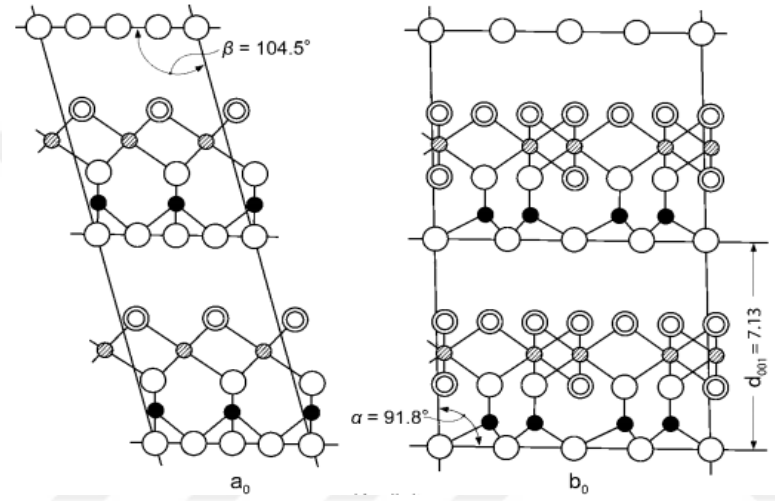
Kromatlar, metaller için korozyon inhibitörleridir. Bu yönüyle metal kaplamalarında yaygın olarak kullanılırlar. Kromatlar, yüksek derecede maruziyette toksiktir ve kronik hastalıklara neden olmaktadır. Altı değerlikli kromun insan vücudunda kansere neden olduğu kanıtlanmıştır. Kromatların kullanımı ve bertarafı ile ilgili düzenlemelerle çevre dostu yeni pigmentlerin ve inhibitörlerin kullanımının yaygınlaşması sağlanacaktır (Kendig ve Mills 2017).

2.13.3 Kurşun

Kurşun pigmenti içeren boyaların üretimi artık yapılmamaktadır. Bunun yerine daha az tehlikeli pigmentler kullanılmaktadır. Ancak eski üretim kurşun içeren boyaların kullanımı günümüzde devam etmektedir. Aşınmaya uğramış boyalı yüzeyden çıkan toz teneffüs edildiğinde ölüme bile yol açmaktadır (Kaufmann vd. 2003).

2.14 Kaolin Mineralleri

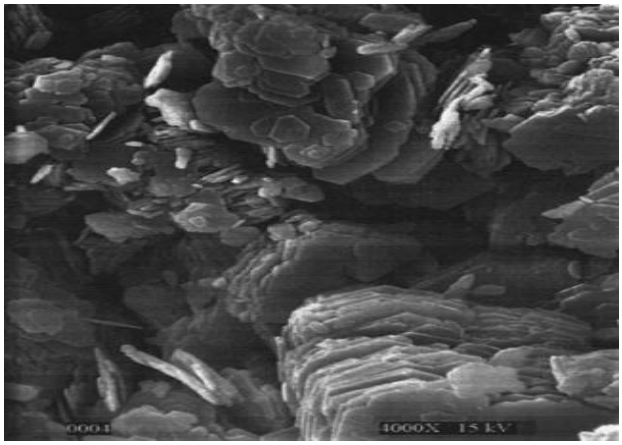
Kaolin minerallerinin yapısı tek dört yüzlü ve tek sekiz yüzlü tabakadan oluşmaktadır. Bu tabakalar silikatetrahedron uçlarının oktohedral ile birleştiği tabakayı oluşturmak için birleşirler. Silikatetrahedronların tüm uçta bulunan oksijen atomları aynı yönü gösterir. Böylece oksijen ve hidroksiller, **Şekil 2.9'**da görüldüğü gibi oktohedral tabakadaki alüminyum ve tetrahedral plakada silikonlar tarafından paylaşılır.



Şekil 2.9 Kaolin yapısının şematik taslağı **(Murray 2007)**

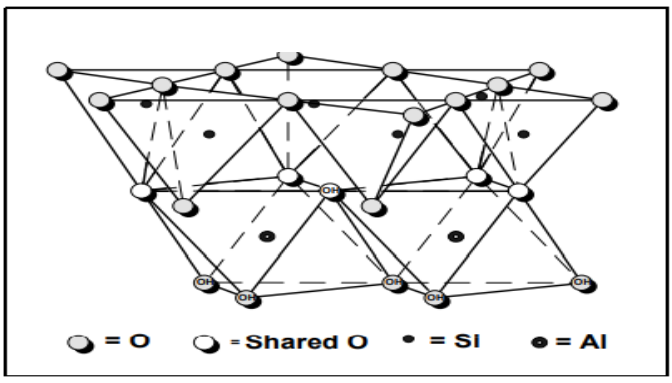
Kaolinin yapısal olarak formülü $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$'dır. Teorik olarak kimyasal bileşimi ise SiO_2; %46,54 Al_2O_3; %39,50 H_2O; %13,96'dır. Oktohedral tabakanın sadece 2/3'ü Al atomları ile doldurulmuştur. Alüminyum atomları 4 oksijen ve 8 hidroksille çevrilidir.

Kaolin yapısındaki yükler dengelenmiştir. Oktohedral ve tetrahedral tabakalardan oluşan mineral grupları **Şekil 2.9'**da görüldüğü gibi a ve b eksenleri yönünde süreklidir ve üst üste yığılırlar. Kaolinin yapısal farklılıkları katmanların her birinin üstüne istiflenme şeklidir (Murray 2007).



Şekil 2.10 Kaolinin taramalı elektron mikroskopta (SEM) görüntüsü **(Murray 2007)**

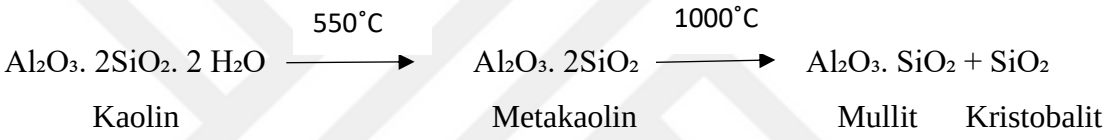
Kaolin çok yönlü bir endüstriyel mineraldir. Geniş bir pH aralığında kimyasal olarak inerttir ve beyaz renktedir. Pigment ve katkı maddesi olarak kullanıldığında örtücülük özelliği yüksektir. Kaolin yumuşaktır ve aşındırıcı değildir. Düşük ısı ve elektrik iletkenliğine sahiptir. Kaolin, kâğıt endüstrisinde baskı kalitesini artırmak için hem dolgu maddesi olarak hem de kaplama maddesi olarak kullanılmaktadır. Boya ve plastik endüstrisinde ise dolgu maddeleri, partikül boyutu, renk, parlaklık ve viskozite özelliklerini ayarlamak için kullanılırlar (Ciullo 1996).



Şekil 2.11 Kaolin yapısı **(Ciullo 1996)**

2.14.1 Kaolinin kalsinasyon işlemi

İnce parçacıklar haline getirilen kaolin içerisindeki safsızlıkları gidermek için kalsinasyon işlemi yapılmaktadır. Kaolin öncelikle kurutma işleminden geçirilir. Daha sonra toz haline getirilir. Toz haline gelen kaolin döner ya da büyük ocaklı kalsinatörlere beslenir. Isıya dayanıklı kaolinler elde etmek için 1300˚C'ye kadar ısıtılır. Kalsine kaolinin pigment olarak kullanılabilmesi için gerekli sıcaklık genellikle 1000-1050˚C'dir. Metakaolin oluşturmak için kaolin dehidroksil edilir. **Şekil 2.12**'de görüldüğü gibi mullit minerali oluşur. Mullit, 980˚C'de oluşmaktadır. Metakaolin, alümina ve silika karışımından oluşan amorf bir yapıdır (Murray 2007).



Şekil 2.12 Kalsinasyon reaksiyonları **(Murray 2007)**

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Su Bazlı ve Solvent Bazlı Boyaların VOC Tayini

VOC analizinde; havalandırmalı etüv, analitik terazi, desikatör, metal pignometre, termometre ve nem ölçer cihazları kullanılmıştır. Havalandırmalı etüv, 300˚C'ye kadar ısınabilen içerisinde havalandırma fanı bulunan laboratuvar fırınları ve 0,1 mg hassasiyetle tartım yapabilen analitik terazi kullanılmıştır. Terazide boş numune kapları tartılarak m_0 değerleri hesaplanmıştır. Su bazlı boya sınıfındaki son kat, dolgu astarı, epoksi astar ile solvent bazlı son kat, dolgu astarı, epoksi astar numuneleri analitik terazide yaklaşık 1-2 gram tartılarak m_1 değerleri hesaplanmıştır. **Çizelge 3.1**'e göre solvent ve su bazlı numuneler, 105˚C'de 60 dakika etüvde bekletilmiştir. Boya numuneleri etüvden çıkarıldıktan sonra **(Şekil 3.2)** içerisinde bulunan silika jeller sayesinde havadaki su moleküllerini absorblayarak numunenin kuru kalmasını sağlayan desikatörlere konulmuştur. Sabit tartıma getirildikten sonra numuneler analitik terazide tekrar tartılarak m_2 değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan m_0, m_1, m_2 değerleri eşitlik 3.1'de yerine koyularak yüzdece uçucu organik madde miktarları hesaplanmıştır. Buradan yüzde olarak ağırlıkça katı madde miktarı (Sp) hesaplanmıştır. Korozyona dayanıklı metallerden (alüminyum ya da paslanmaz çelik) yapılan 100 mL hacimli, dairesel kesitli, ortası delik, sıkıca yerleştirilen iç kapak kısmı iç bükey olan pignometre denilen metal kaplarda numunelerin yoğunluk ölçümü yapılmıştır **(Şekil 3.1).** 100 mL hacmindeki boya numuneleri tartılarak yoğunlukları (Me) hesaplanmıştır. Su bazlı boyalar için 100 gram boyanın içerdiği su miktarları (W) yüzdece kaydedilmiştir. Sıvıların yoğunlukları sıcaklıkla ve nem parametreleri ile değişken özellik gösterdiğinden 0.2˚C hassasiyetle çalışan termometre ile ortam sıcaklık ve nemi sürekli olarak termometre ve nem ölçer cihazı ile kontrol edilmiştir.





Şekil 3.1 Sheen 1503/100 Pignometre Şekil 3.2 Nüve FN500 Etüv

Tüm bu elde edilen verilere göre (3.2, 3.3) hesaplanan VOC (g/L), boya ve verniklerde uçucu organik bileşiklerin tayini olan ASTM D 3960 standardına göre yapılmıştır.

$$UOM = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \times 100 \qquad (3.1)$$

m_0 = Boş kabın kütlesi (g)

m_1 = Deney numunesi ile boş kap kütlesi (g)

m_2 = Kalıntı ile boş kap kütlesi (g)

Solvent bazlı boyalar için $VOC = (100-Sp) \times Me \times 10$ (3.2)

Su bazlı boyalar için $VOC = (A-W) \times Me \times 10$ (3.3)

Sp = Ağırlıkça katı madde (%)

Me= Sıvı boyanın yoğunluğu (g/cm^3)

A= Su dahil toplam uçucu kütle (%)

W= 100 gram boyadaki suyun kütlesi (%)

Çizelge 3.1 Boya reçinelerine göre içerisinde bulunan çözücü sıcaklık ve ısıtma süreleri (**TS EN ISO 3251** standardından alınmıştır.)

Isıtma süresi min	Sıcaklık °C	Deney numunesi kısmının kütlesi g	Mamul sınıflarına ait örnekler
20	200	1 ± 0,1[a]	Toz reçineler
60	80	1 ± 0,1[a]	Selüloz nitrat, selüloz nitratlı vernikler, poliizosiyanat reçineleri[b]
60	105	1 ± 0,1[a]	Selüloz türevleri, selüloz boyalar ve vernikleri, havada kuruyan boyalar, poliizosiyanat reçineleri[b]
60	125	1 ± 0,1[a]	Sentetik reçineler (poliizosiyanat reçineleri[b] dâhil), fırın boyalar, akrilat reçineleri (tercih edilen şartlar)
60	150	1 ± 0,1[a]	Fırın astar boyalar, akrilat reçineler
30	180	1 ± 0,1[a]	Elektrokaplama için boyalar
120	80	1 ± 0,1[a]	Reaktif boya sistemleri (örneğin son kat otomobil boyaları)
60	135[c]	3 ± 0,5	Sıvı fenolik reçineler

3.2 Boyaların FTIR (Fourer Transformer Infrared Spektrofotometre) Cihazında İncelenmesi

Kaplama bileşenleri inorganik ve organik kimyasal bileşiklerin karışımından oluşmaktadır. Kaplama karışımının çoğu pigmentler, bağlayıcılar, reçineler ve karışımdan tamamen buharlaşması amaçlanan çözücülerden oluşmaktadır. Kimyasal açıdan bakıldığında bu bileşenlerin her biri bağlı atomların belirli kombinasyonlarla dizilimlerine göre daha da alt bölümlere ayrılır. Fonksiyonel grup olarak adlandırılan bu atomik dizilimler, belirli bir molekülün kimyasal yapısını tanımlamak için yapı taşlarıdır. Örneğin çoğunlukla dış yüzeyleri kaplamak için kullanılan akrilik terimi (kimyasal olarak COO-R) fonksiyonel grup olarak polimerik bağlayıcılar olarak adlandırılmaktadır.

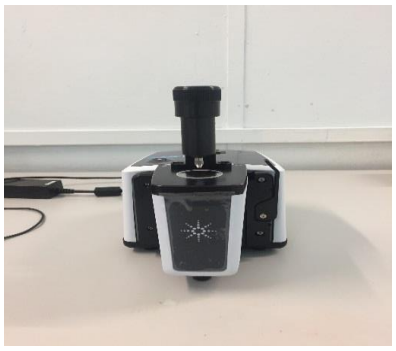
IR spektroskopisi **(Şekil 3.3)**, kaplamaların kimyasal bileşenlerinin fonksiyonel gruplarını analizini yapmak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Kızılötesi ışınlar ile fonksiyonel grup tayini elektromanyetik spektrumun moleküler hareketlerini uyarmak için kullanılan bir analitik yöntemdir. Kızıl ötesi ışınları 3 sınıfa ayrılır;

- 1000-2500 nm arasındaki ışınlar yakın kızılötesi (yakın IR)
- 2500-50000 nm arasındaki ışınlar orta kızılötesi (orta IR)
- 50000-300000 nm arasındaki ışınlar uzak kızılötesi (uzak IR)

Birçok organik ve inorganik moleküllerde bulunan kimyasal bağlarda iki atom arasındaki titreşim enerjileri orta kızılötesi (orta IR) bölgesinde kalmaktadır. Absorpsiyonun dalga boyu ile molekül içi salınımları başlatmak için gerekli ışın enerjisi doğru orantılıdır. Moleküller gerilme, bükülme, sallanma gibi salınım hareketleri yaparlar. Bu hareket çeşitleri IR spektrometresinde pikler veya absorbanslar olarak adlandırılmaktadır. Bu hareketler, fonksiyonel grup salınımları olarak adlandırılır.

Spektrometre, dalga sayısı (cm^{-1} birimi ile) ve enerjinin fonksiyonu olarak geçirgenlik yüzdesinin grafiğini vermektedir. Tüm spektrometreler aynı kaplama türü için aynı spektrumları vermektedir. Ancak absorbans sayısı spektrometrenin dedektörü ile sınırlıdır. 1,600-4,000 cm^{-1} dalga boyu arası fonksiyonel grup bölgesi olarak tanımlanır. Bu alanda tanımlanan fonksiyonel gruplar; aminler, amidler, alifatikler, alkenler, aromatikler, asitler, esterler ve akriloni üçlüleridir. Bu fonksiyonel gruplar kaplamada kullanılan reçinenin tanımlanmasını sağlar.

500-1600 cm^{-1} dalga boyundaki bölge aralığı ise parmak izi bölgesi olarak tanımlanmaktadır. Bu bölge aralığında pikler genellikle çakışmaktadır ve tanımlama için matematiksel ters evrişimi gerekmektedir. Spektrumun bu bölgesi kimyasal bileşikleri tanımak için belirleyicidir (Poliskie ve Clevenger 2008).



Şekil 3.3 Agilent Cary 630 FTIR cihazı

3.3 Tuzlu Su Testi (Nötr Tuz Püskürtme Testi)

Tuzlu su testi, kaplamalı malzemelerin korozyona karşı dirençlerini değerlendirmek amacıyla TS EN ISO 9227 yapay atmosferlerde korozyon deneyleri-tuz püskürtme deneyleri standardına göre yapılmıştır.

%99,5 saflıktaki sodyum klorür, deiyonize ya da damıtık suda çözülerek toplam çözelti derişimi %5 olacak şekilde hazırlanır. Çözelti 25˚C ± 2˚C'de iletkenlik değeri <20 µS/cm'dir. Hazırlanan çözelti cihaz **(Şekil 3.4)** kabinine beslenerek test başlatılır. Cihazın tuzlu su testi için çalışma sıcaklığı 35˚C'dir.

Test plakaları 200 mm x 100 mm x 1mm boyutunda alüminyum levhadan kesilerek hazırlanmıştır. TS EN ISO 17872 standardına göre kaplamalı alüminyum levhalar üzerinde X ve I şeklinde çizikler oluşturulmuştur. Çizikler 1 mm kalınlığında X cut bıçağı kullanılarak yapılmıştır. Korozyonu sadece kaplanan yüzeyde tutmak için levhaların köşeleri kâğıt bant ile kaplanmıştır. Levhalar dikeyle açısı 20˚C ve tuz çözeltisini püskürten aparat ile aynı seviyede ve aynı yönde olacak şekilde kabine yerleştirilir **(Şekil 3.5)**. Levhalar cihazda 336 saat bekletilmiştir.



Şekil 3.4 Liebisch korozyon test cihazı



Şekil 3.5 Boya kaplı test plakalarının korozyon cihazında yerleşimi

3.4 Su Bazlı Boyaların 60˚'de Parlaklık Tayini

Kalsine kaolin eklenen su bazlı son kat boyaların parlaklık değerlerindeki değişimi analiz etmek amacıyla TS EN ISO 2813 standardına göre parlaklık tayini yapılmıştır. Bölüm 5.1'de hazırlanan poliüretan esaslı su bazlı son kat boya karışımına %5 ve %10 kalsine kaolin eklenerek oda şartlarında 48 saat bekletilmiştir. Plakalarda kuru film tabakası oluşumu tamamlandıktan sonra, analizini yaptığımız parlak boyalar için **Çizelge 3.2'**ye göre ölçüm geliş açısı 60˚ olarak belirlenmiştir. TS EN ISO 2813 standardına göre renk spektrometre cihazından **(Şekil 3.6)** 60˚ açı ile yüzeye gelen ve yansıyan ışık, aynı açıda bir mercek tarafından alınır ve fotoğraf dedektörüne gönderilir. Bu yöntemle %5, %10 ve kaolin eklenmeyen plakaların parlaklık değerleri gloss unit (GU) cinsinden ölçülür.



Şekil 3.6 X-Rite Ci64 renk spektrometresi

Çizelge 3.2 Işığın geliş açısına göre yansıyan ışığın (GU) boyaların parlaklıklarına göre sınıflandırılması **(TS EN ISO 3300)**

Sınıflandırma	Geliş Açısı	Yansıma (GU)
Parlak	60˚	≥ 60
Yarı Parlak	60˚ 85˚	< 60 ≥ 10
Mat	85˚	< 10
Tam Mat	85˚	< 5

3.5 Pull-off (Yapışma için Çekme Deneyi) Testi

Test, kaplamalı alüminyum levhalara tuzlu su testine girmeden önce ve girdikten sonra uygulanır. Boya kaplı levhalar 48 saat oda şartlarında kurutulduktan sonra TS EN ISO 4624 standardına uygun olarak pull-off testi yapılır. Testte 20 mm çapında silindirik gövdeli dolly adı verilen alüminyum parçalar **(Şekil 3.7)** kullanılır. Dollyler iki komponentli epoksi yapıştırıcı ile levha yüzeylerine yapıştırılır. 48 saat oda şartlarında bekletilir. Maksimum 20 MPa yüke sahip bir digital yapışma test cihazı kullanılır **(Şekil 3.8)**.



Şekil 3.7 Alüminyum dolly parçaları



Şekil 3.8 DeFelsko PosiTest AT-A pull-off cihazı

Pull-off cihazı, dolly parçalarının boyalı yüzeyden kopma mukavemetini 3.4 numaralı eşitliğe göre megapascal biriminde vermektedir.

$$\sigma = \frac{F}{A} \qquad (3.4)$$

3.6 Alüminyum Levhaların Kaplama Öncesi Yüzey İşlemleri

3.6.1 Metalin optik emisyon spektrometre ile element analizi

Optik emisyon spektrometresi, atomların enerji alarak uyarılmasından sonra aldığı enerjiye eşdeğer olarak yayılan ışınların ölçülmesi esasına göre çalışır. Buhar haline getirilen metal enerji alarak uyarılır. Bu işlemler ışık kaynağı adı verilen düzeneklerde gerçekleştirilir. Buhar oluşumu alev, ark, spark gibi kaynaklarda ısısal buharlaşma yoluyla olur. Buhar halindeki atomlar enerji kaynağının özelliklerine göre termal çarpışmalarla ya da elektronlarla çarpışarak uyarılırlar. Kaynağın enerjisi yeterli ise atomlar iyonlaşır ve bu iyonlarda uyarılabilir. Uyarılmış enerji düzeyindeki ömürleri çok kısa olan bu atom ve iyonlar kendileri için belirgin ışınlar yayarak doğrudan veya basamaklı olarak temel enerji düzeyine geri dönerler.

Deneyde kullanılan spektrometrede %99.998 saflıkta argon gazı kullanılmaktadır. Cihazın argon giriş basıncı 7 bardır. Analiz 18-22˚C oda sıcaklığında yapılır.



Şekil 3.9 SpectroLab M9 optik emisyon spektrometre cihazı

3.6.2 Alüminyum levhaların yüzey aşındırma işlemi

Levhaların üzerindeki yağ, pas gibi kirlilikleri temizlemek için aseton kullanılır. Levhalar, boyanın yüzeye daha iyi yapışmasını sağlamak için alüminyum oksit parçacıkları ile kumlama makinesinde aşındırılır **(Şekil 3.10)**. 6 kPa basınçlı hava ile alüminyum oksit parçacıkları **(Şekil 3.11)** levhalara püskürtülür. Yüzey üzerinde 6-8 µm boyutunda çukurlar oluşturulur. Basınçlı hava ile levha yüzeyinde oluşan döküntü ve çöken tozlar temizlenir.



Şekil 3.10 Çetingil ÇKM-150 kumlama makinesi



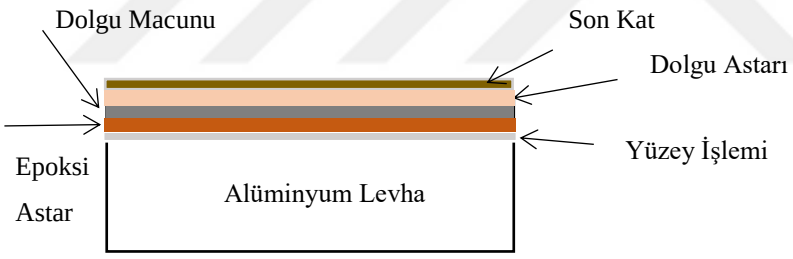
Şekil 3.11 Alüminyum oksit parçacıkları

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1 Su Bazlı ve Solvent Bazlı Boyaların VOC (g/L) Değerleri

Ticari ve farklı markalara ait uygulama şekline göre sınıflandırılan ve Bölüm 4.5'te korozyon dayanımı analizi için hazırlanan plakalar **Şekil 4.1'**e göre uygulanmıştır. Sistem halinde hazırlanan plakalarda kullanılan epoksi astar, dolgu astar ve son kat boyaların katı madde (%), yoğunluk (g/cm³) ve VOC (g/L) değerleri çözücü cinsine göre solvent ve su bazlı olarak **Çizelge 4.1**'de belirtilmiştir. Elde edilen verilere göre poliüretan esaslı solvent bazlı son kat boyaların VOC (g/L) salınımı yaklaşık 4 kat su bazlı boyalara göre fazladır. Solvent bazlı dolgu astar boyalarda ise VOC (g/L) salınımı yaklaşık 11 kat, epoksi boyalarda yaklaşık 6 kat su bazlılara göre fazladır.

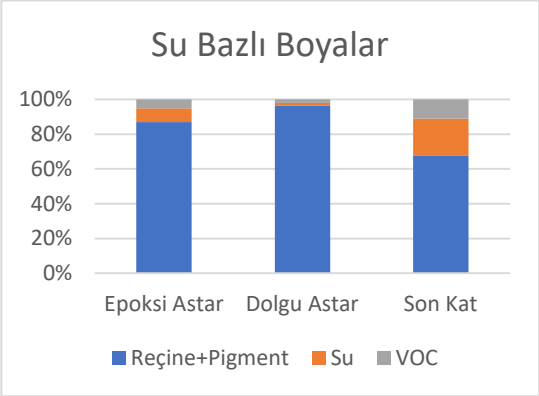
Boyalarda katı madde miktarı pigment ve reçine miktarlarından oluşmaktadır. Su ve solvent çözücü olarak boyalarda bulunmaktadır.



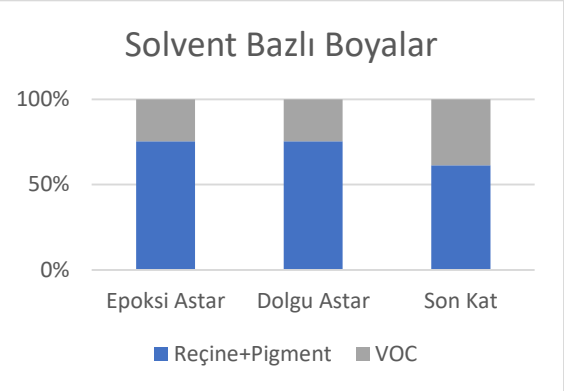
Şekil 4.1 Boyaların sistem olarak uygulanma şekli

Çizelge 4.1 Solvent ve su bazlı boya çeşitlerinin katı madde (%), yoğunluk (g/cm³) ve VOC (g/L) miktarları

	Solvent Bazlı Boyalar			Su Bazlı Boyalar		
	Epoksi Astar	Dolgu Astar	Son Kat	Epoksi Astar	Dolgu Astar	Son Kat
Katı Madde Miktarı, %	75.41	75.45	61.30	87	96.44	67.77
Yoğunluk, g/cm³	1.60	1.4106	1.20	1.30	1.48	1.05
VOC, g/L	393	346	464.4	66	31	116



Şekil 4.2 Su bazlı boyaların reçine + pigment, su, VOC ağırlıkça % miktarları



Şekil 4.3 Solvent bazlı boyaların reçine +pigment, su, VOC ağırlıkça % miktarları

4.2 Alüminyum Levhaların Element Analizi

Alüminyum levhalar, optik emisyon spektrometre cihazı ile **(Şekil 3.9)** analiz edilmiştir. Yapılan analizde bulunan levhaların içerdikleri element miktarları, yüzde olarak **çizelge 4.2**'de verilmiştir. Levhalarda bulunan en yüksek element % 0.232 ile Fe'dir **(Çizelge 4.2)**. Tüm bulunan element yüzdelerine göre levhalar, % 99.6 oranı ile Al metali ve Al-1050 sınıfına ait olduğu bulunmuştur.

Çizelge 4.2 Levhaların element analizleri

	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn
%	0.0973	0.232	0.00011	0.0061	0.00052	<0.00010	0.0055	0.0085

	Ti	Be	Bi	Co	P	Pb	Sb
%	0.0252	0.00005	0.0234	<0.00040	<0.00050	<0.0080	0.0035

	Sn	V	Zr	Al
%	0.00058	0.0148	0.00048	99.6

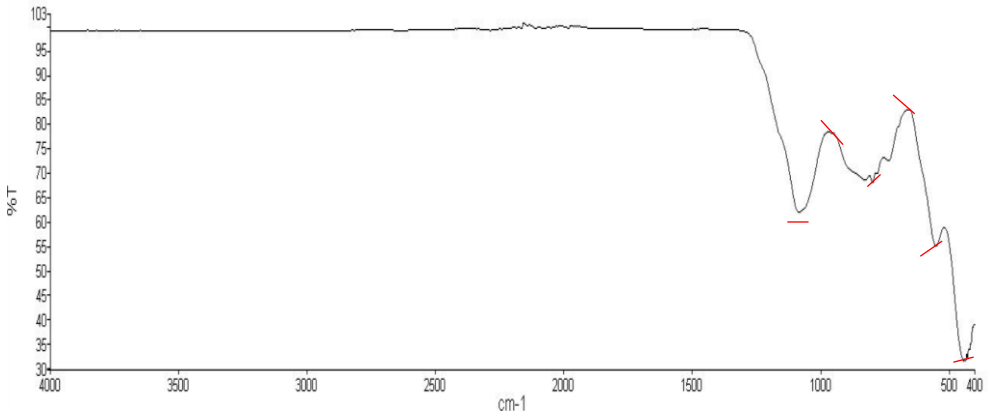
4.3 Kalsine Kaolin

Çizelge 4.3 Kalsine kaoline ait özellikler

Beyazlık	%	min. 87.0
Parçacık Boyutu		
D50, µm		min. 4.5
< 100 µm	%	min. 9.5
< 63 µm	%	min.90
Nem	%	max 0.5

Çizelge 4.4 Kaolinin kimyasal analizi

Kimyasal Bileşimi	Ağırlıkça (%)
SiO_2	58.00
Al_2O_3	38.00
Fe_2O_3	max. 0.90
TiO_2	max. 0.8

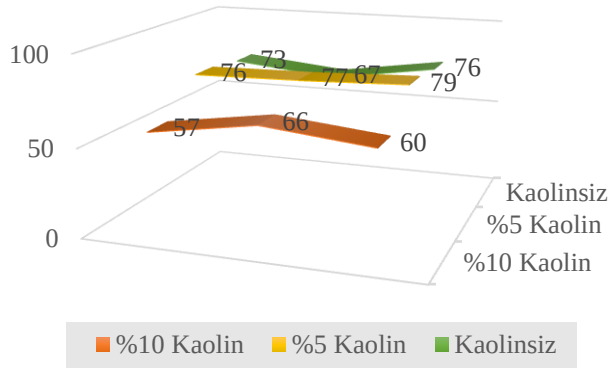


Şekil 4.4 Kaolinin FTIR analiz test sonucu

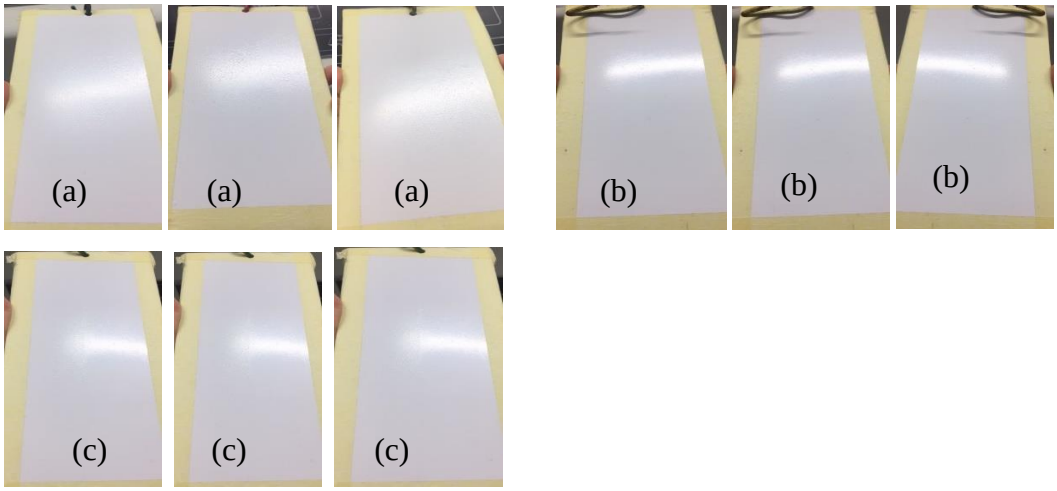
200 mg kalsine kaolin 400-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında ölçüm yapan FTIR cihazında analiz edilmiştir. 1117 ile 475 cm^{-1} aralığında güçlü pikler elde edilmiştir. 1117 cm^{-1} ve 1038 cm^{-1}, Si – O; 925 cm^{-1}, OH; 540 cm^{-1}, Si-O-Al ; 475 cm^{-1}, Si-O-Si; 675 cm^{-1}, Si- O kuvars fonksiyonel gruplarını belirtir (Lv vd. 2012) (Saikia ve Parthasarathy 2010).

4.3.1 Kalsine kaolin + boya karışımının 60°'de parlaklık analizi

Kalsine kaolin %5 ve %10 oranında poliüretan esaslı Ral 9003 renk kodlu su bazlı boya karışımına eklenmiştir. Kalsine kaolin ve su bazlı boya 15 dakika mekanik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Kaolin + su bazlı boya karışımı alüminyum plakalara airmix tabancalarla uygulandıktan sonra oda koşullarında 48 saat bekletilerek, plakalarda parlaklık analizi yapılmıştır. Parlaklık ölçer cihazı ile gönderdiği ışın demet ekseni ile yüzeye dik plaka yüzeyine 60˚ açı yaparak ölçüm yapılmıştır. 3 adet kaolin eklenmeyen plaka, 3 adet %5 kaolin ekli plaka ve 3 adet %10 kaolin ekli plaka **Şekil 4.6'**da görüldüğü gibi test edilmiştir. Yapılan analize göre kaolin eklenmeyen boya kaplı plakalara göre %10 kaolin içeren plakaların parlaklık değerlerinde azalma görülmüştür **(Şekil 4.5)**. %5 kaolin ekli plakalar ile kaolin içermeyen plakaların parlaklık değerleri arasında azalma görülmemiştir.



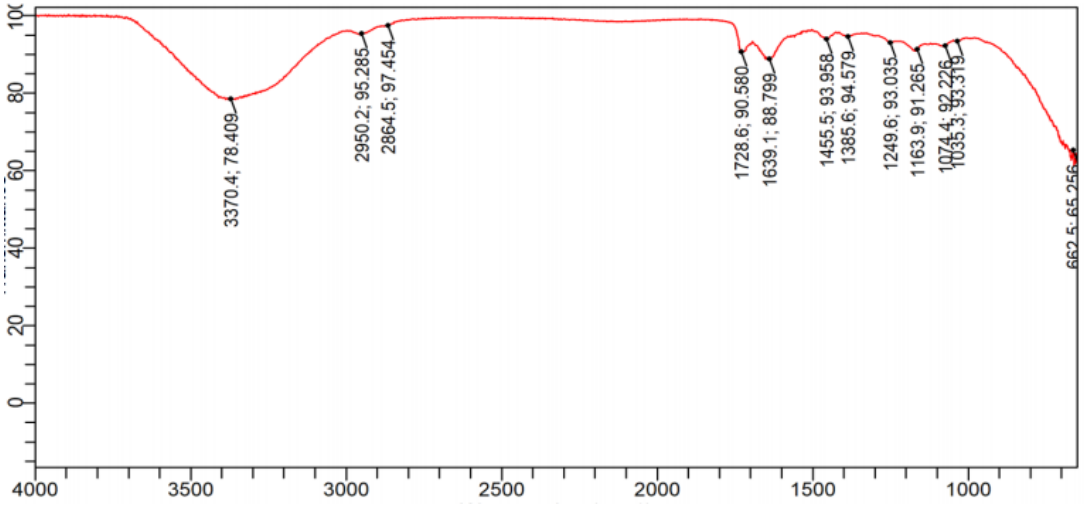
Şekil 4.5 %10, %5 Kaolin eklenen ve kaolin eklenmeyen su bazlı boya ile kaplanan levhaların 60˚açıda GU biriminde parlaklık ölçümleri



Şekil 4.6 %10 kaolin eklenen (a), % 5kaolin eklenen (b) ve kaolin eklenmeyen (c) su bazlı boya kaplı levhalar

4.4 Poliüretan Esaslı Su ve Solvent Bazlı Boyaların FTIR'da İncelenmesi

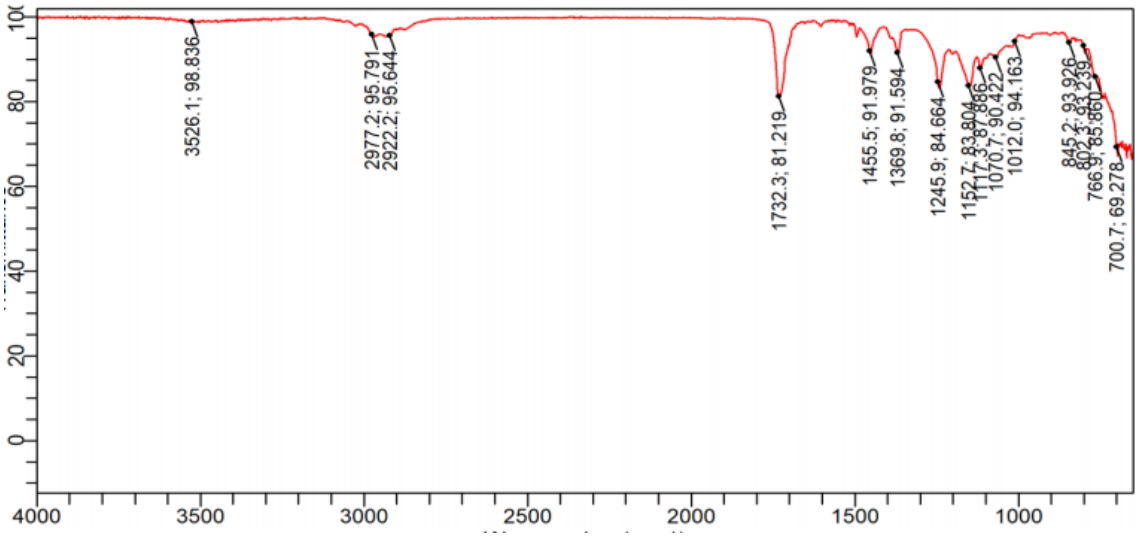
Ral 9003 kod renginde ticari poliüretan esaslı su bazlı boya numunesi incelenmiştir. 4000-650 cm^{-1} dalga boyu aralığında ölçüm yapan, ZnSe ile kaplı, ATR modüllü FTIR cihazı kullanılmıştır. Boya numuneleri, 4 cm^{-1} çözünürlük ile 32 kere ölçüm yapılarak analiz edilmiştir.



Şekil 4.7 Su bazlı boyanın FTIR analiz test sonucu

FTIR'da ölçüm yapmak için az miktarda numune gerekir. Numune kızılötesi ışınlar tarafından iletildiğinden yığın analizi olarak da düşünülebilir. 100 mg poliüretan esaslı su ve solvent bazlı boya miktarı analiz için yeterlidir.

3370 cm^{-1} dalga boyunda güçlü bir pik görünmektedir. 3360 cm^{-1} ile 3380 cm^{-1} dalga boyu -OH/-NH salınımı, (Yang vd. 2001) 2950.2 ve 2856.5 cm^{-1} dalga boyları $-CH_2$ (metilen) fonksiyonel grubu, 1728.6 ve 1639.1 cm^{-1} dalga boylarındaki gerilme üretan C=O fonksiyonel grubu, 1455.5 ve 1385 cm^{-1} dalga boyu $-CH_2$ fonksiyonel grubu, 1249 cm^{-1} -NH fonksiyonel grubu, 1200-1000 cm^{-1} dalga boyu arasında C-O-C fonksiyonel grubu olarak yorumlanmıştır (Verma 2019).



Şekil 4.8 Solvent bazlı boyanın FTIR analiz test sonucu

3526.1 cm^{-1} dalga boyunda –OH salınımını gösteren zayıf bir pik görünmektedir. 2977 cm^{-1} ile 2922.2 cm^{-1} C-H gerinimini gösteren alifatik bileşiklerde $-CH_2$ ve $-CH_3$ metilen ve metil grubu olarak yorumlanmıştır. 1732.8 cm^{-1} dalga boyundaki keskin pik, C=O titreşimi poliüretan reçinenin güçlü belirtileri arasındadır. 1455.5 ve 1369.8 cm^{-1} dalga boyundaki pikler $-CH_2$ fonksiyonel grubu, 1245.9 cm^{-1} dalga boyu -NH fonksiyonel grubu, 1152.7 cm^{-1} ve 1117 cm^{-1} dalga boyu C-N-C fonksiyonel grubu olarak yorumlanmıştır (Defeyt vd. 2017).

4.5 Solvent ve Su Bazlı Boya ile Kaplanan Plakaların Korozyon Dayanımı

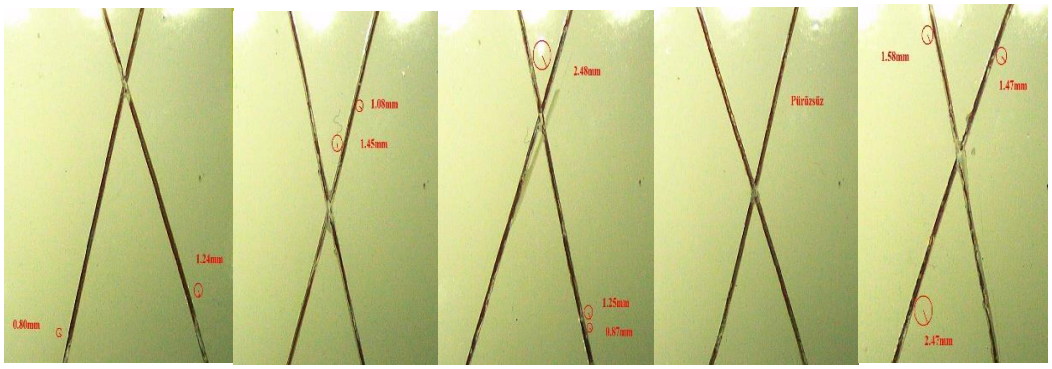
4.5.1 Boyaların hazırlanışı

Boyalar, otomotiv sektöründeki kullanım yöntemine göre **Şekil 4.1**'de gösterildiği gibi sistem oluşturacak şekilde ve son kat olarak kumlanan alüminyum plakalara uygulanmıştır. Su bazlı boyalar, su bazlı sertleştirici ve çözücü olarak su ile homojen bir karışım elde edilerek hazırlanmıştır. Solvent bazlı boyalar ise solvent bazlı sertleştirici ve çözücü ile hazırlanmıştır. Solvent ve su bazlı son kat boya karışımlarına %5 kalsine kaolin eklenerek airmix tabancalarla kumlanan alüminyum levhalara uygulanmıştır. Boya kalınlıkları TS EN ISO 12944-5 standardına uygun olarak ve 4.1 numaralı eşitliğe göre hazırlanmıştır.

$$K_k \text{ (Kuru film kalınlığı, µm)} = K \text{ (Islak film kalınlığı, µm)} \times \frac{V\ (Katı\ madde,\ \%)}{100} \qquad (4.1)$$

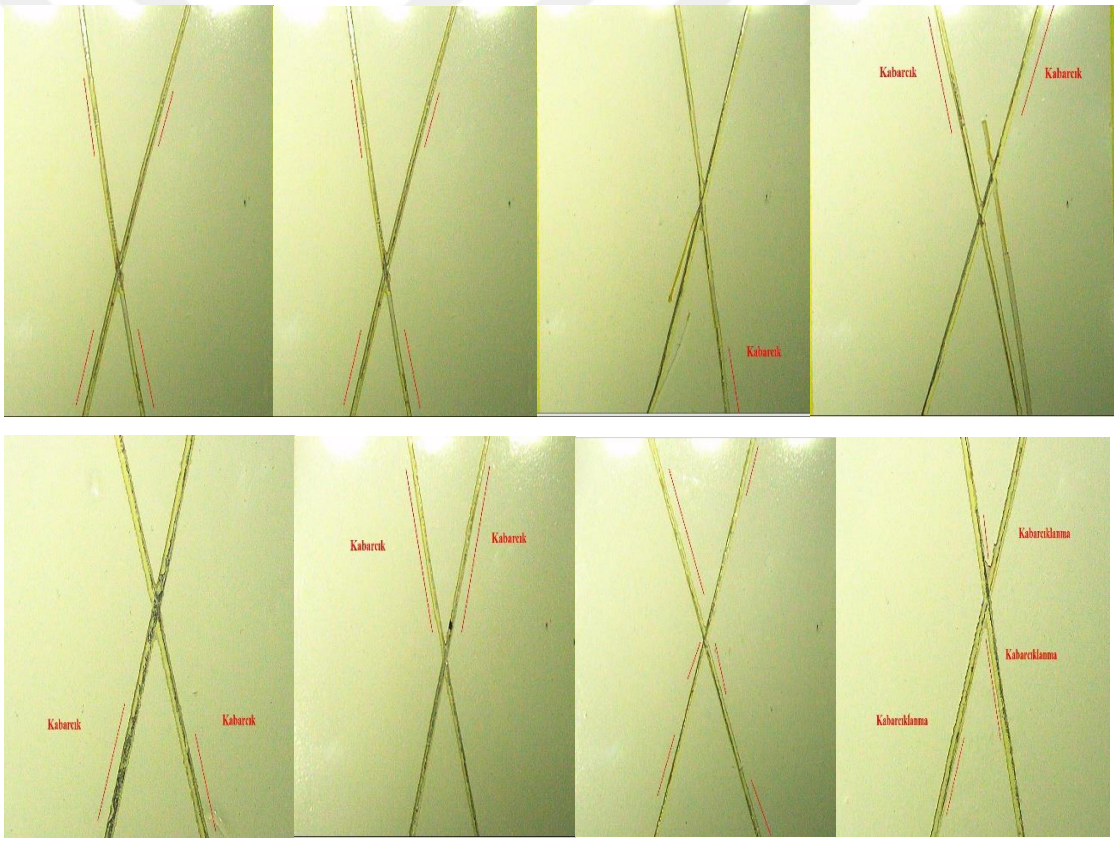
4.5.2 Solvent ve su bazlı boya ile kaplanan plakaların makroskobik incelemeleri

Sistem olarak hazırlanan su ve solvent bazlı boya karışımı ile kaplanan alüminyum plakalar tuzlu su cihazında 336 saat bekletilmiştir. Plakalar tuzlu su cihazından çıkarıldıktan sonra oda koşullarında 1 gün bekletilmiştir. Plakaların 50X büyüklüğünde makroskop cihaz görüntüleri **Şekil 4.9** ve **Şekil 4.10'**da gösterilmiştir.





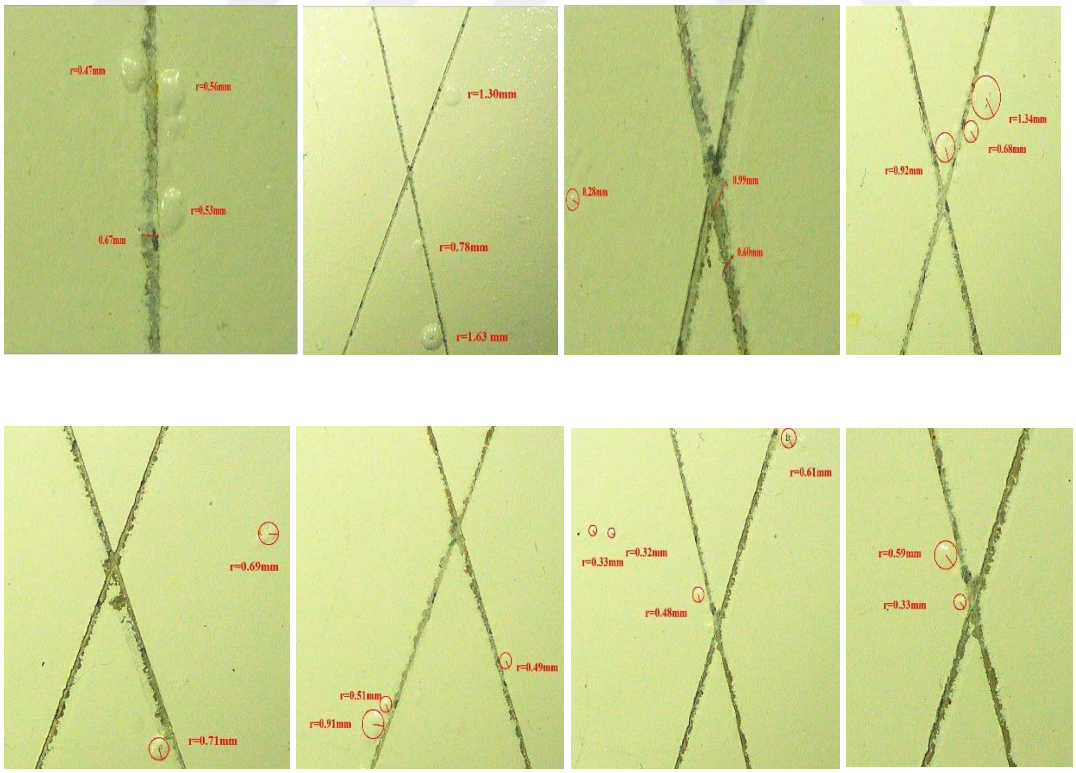
Şekil 4.9 Sistem halinde solvent bazlı boya kaplı plakalarda oluşan kabarcıkların makroskop incelemeleri



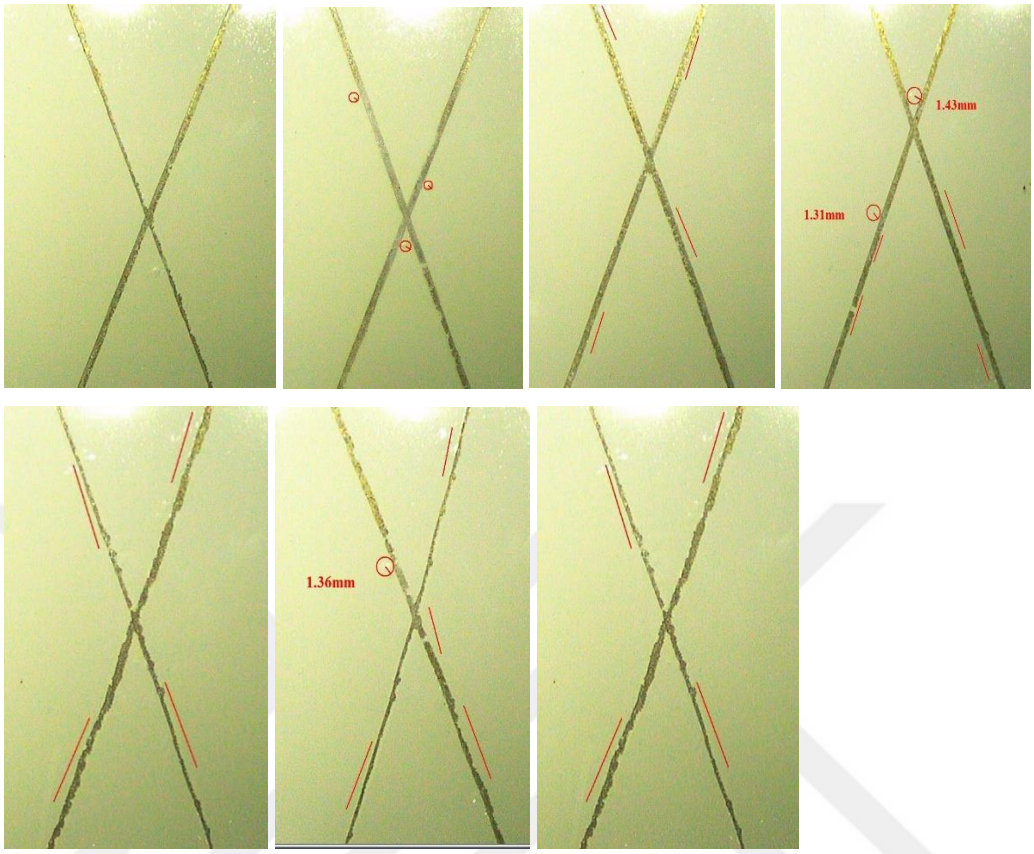


Şekil 4.10 Sistem halinde su bazlı boya kaplı plakalarda oluşan kabarcıkların makroskop incelemeleri

Alüminyum plakalara poliüretan bazlı solvent ve su bazlı son kat boya karışımları airmix tabanca ile uygulanarak tuzlu su cihazında 336 saat bekletilmiştir. Plakalar tuzlu su cihazından çıkarıldıktan sonra oda koşullarında 1 gün bekletilmiştir. Plakaların 50X büyüklüğünde makroskop cihaz görüntüleri **Şekil 4.11** ve **Şekil 4.12'**de gösterilmiştir.



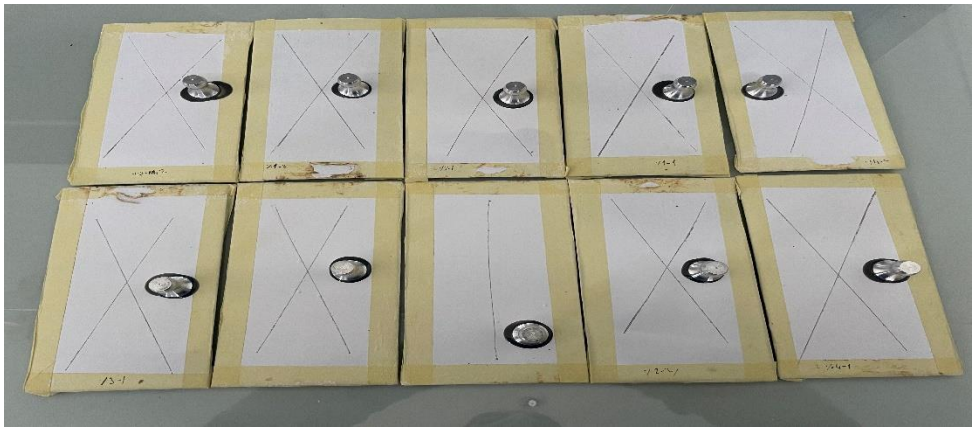
Şekil 4.11 Son kat su bazlı boyalarda oluşan kabarcıkların makroskop incelemeleri



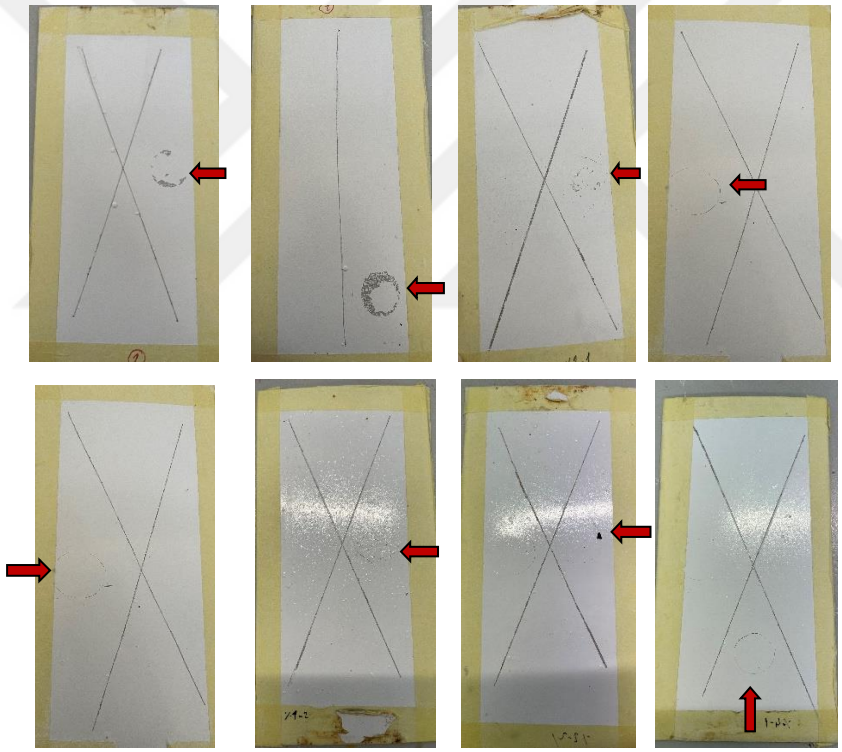
Şekil 4.12 Son kat solvent bazlı boyalarda oluşan kabarcıkların makroskop görüntüleri

4.5.3 Tuzlu su testi öncesi ve sonrası pull-off (yapışma için çekme deneyi) analizi

Tuzlu su testinde 336 saat bekletilen poliüretan esaslı %5 kalsine kaolin içeren su ve solvent bazlı son kat boya kaplı alüminyum plakalar ile tuzlu su testine girmeyen plakalara **Şekil 4.13'**te gösterildiği gibi pull-off testi uygulanmıştır. Yapılan analizde, plakalara yapıştırılan alüminyum parçalar, boya yüzeyden ayrılana kadar **(Şekil 4.14)** pull-off cihazı ile çekilmiştir. Parçaların su ve solvent bazlı boya yüzeyinden kopma mukavemetleri 3.4 numaralı eşitliğe göre hesaplanmıştır. Boyaların tuzlu su testi öncesi ve sonrası kopma mukavemetleri **Çizelge 4.5** ve **Çizelge 4.6**'da MPa olarak belirtilmiştir.



Şekil 4.13 Tuzlu su testinden çıkan plakaların pull-off analizi



Şekil 4.14 Pull-off testi sonrası boyada oluşan kopmalar

Çizelge 4.5 %5 Kalsine kaolin eklenen su bazlı son kat boya kaplı alüminyum plakalar ve kaolin eklenmeyen su bazlı son kat boya kaplı plakalar ile tuzlu su testinden önce ve sonra MPa biriminde kopma mukavemetlerinin karşılaştırılması

	Su Bazlı Son Kat + %5 Kaolin	Su Bazlı Son Kat + %5 Kaolin	Su Bazlı Son Kat + %5 Kaolin	Su Bazlı Son Kat	Su Bazlı Son Kat	Su Bazlı Son Kat
Korozyon testi öncesi (MPa)	2.90	3.30	2.00	1.60	1.50	1.80
Korozyon testi sonrası (MPa)	2.20	2.40	1.60	1.40	1.30	1.00

Çizelge 4.6 %5 Kalsine kaolin eklenen solvent bazlı son kat boya kaplı alüminyum plakaların kaolin eklenmeyen solvent bazlı son kat boya kaplı plakalar ile tuzlu su testinden önce ve sonra MPa biriminde kopma mukavemetlerinin karşılaştırılması

	Solvent Bazlı Son Kat +%5 Kaolin	Solvent Bazlı Son Kat +%5 Kaolin	Solvent Bazlı Son Kat +%5 Kaolin	Solvent Bazlı Son Kat	Solvent Bazlı Son Kat	Solvent Bazlı Son Kat
Korozyon testi öncesi (MPa)	3.10	1.90	1.30	2.40	2.70	2.60
Korozyon testi sonrası (MPa)	2.90	2.70	2.70	2.90	2.70	2.00

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışmada çözücüleri solvent ve su olan iki farklı tür poliüretan esaslı ticari boyalar incelenmiştir. Boya üreticileri tarafından su bazlı boyaların çevre ve hava kirliliğine etkileri bakımından solvent bazlı boyalara göre daha zararsız olduğu öne sürülmüştür. Bu çalışmada her iki tür boyanın bileşenleri arasında bulunan, insan sağlığına ve çevreye olumsuz etkileri bulunan VOC miktarları tespit edilmiştir. Yapılan analizlerde su bazlı epoksi astarda 66 g/L, dolgu astarında 31 g/L, son kat boyada ise 116 g/L VOC tespit edilmiştir. Solvent bazlı epoksi astarda 393 g/L, dolgu astarın 346 g/L, son katta 464 g/L VOC tespit edilmiştir. Bu sonuçlar sertleştirici ve uygulama için çözücü kullanılmadan elde edilmiştir. Uygulama için çözücü kullanıldığında solvent bazlılar için VOC değeri daha da artacaktır. Su bazlı boyaların VOC değerlerinin düşük olmasının nedeni çözücü olarak suyun solvent gibi davranmasıdır. İçerisinde yaklaşık %2-%20 oranında su bulunması ve uygulama için yine su kullanılması nedeniyle de VOC oranları düşük çıkmaktadır.

Su bazlı ve solvent bazlı ticari boyaların korozyona dayanımları kıyaslandığında bölüm 5.5.2'deki makroskopik görüntülere bakıldığında, sistem olarak uygulanan su bazlı boyalarda oluşan kabarcıklar X şeklindeki çizik boyunca yoğun olarak gözlemlenmiştir. Sistem olarak uygulanan solvent bazlı boyalarda ise kabarcıklar dağınık ve su bazlı boyalara göre daha seyrek gözlemlenmiştir. Son kat boya uygulamalarında su bazlı boyalarda X şekli boyunca solvent bazlılara göre daha yoğun kopmalar gözlemlenmiştir. Plaka olarak çeliğe göre korozyona daha dayanıklı alüminyum tercih edilmesi nedeniyle hem görüntü olarak hem de zaman olarak korozyon oluşumu yavaş seyretmiştir.

Su bazlı boyalar, FTIR analizlerinde bileşenleri içerisinde su bulunmasından dolayı -OH fonksiyonel grubunun neden olduğu 3370 cm^{-1} dalga boyunda güçlü bir pik vermiştir. -CH_2 metilen grubu, su bazlılarda 2950 ve 2856 cm^{-1} dalga boyunda pik verirken solvent bazlılarda 2977 ve 2922 cm^{-1} dalga boyunda pik vermiştir. Su bazlılarda 1728.6 ve 1639.1 cm^{-1} dalga boylarındaki pik, solvent bazlılarda 1732.8 cm^{-1} dalga boyundaki keskin pik üretan C=O fonksiyonel grubu olarak yorumlanmıştır. Solvent bazlılarda

1245.9 cm^{-1} dalga boyu ile su bazlılarda 1249 cm^{-1} dalga boyu -NH fonksiyonel grubu olarak yorumlanmıştır.

Polüretan bazlı son kat solvent ve su bazlı boyalara korozyon testi öncesi ve sonrası pull-off testi uygulanmıştır. Pull-off testinde boyaların yapışma mukavemetleri kıyaslanmıştır. Solvent bazlı boyalar, 2.40-2.70 MPa basınçta metal yüzeyden koparken su bazlılar 1.50-1.60 MPa basınçta yüzeyden ayrıldığı görüşmüştür. Tüm bu veriler sonucunda solvent bazlı boyaların su bazlılara göre yapışma mukavemetlerinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Bununla birlikte yapışma mukavemetini film kalınlıkları, metal yüzeyi temizleme işlemleri, kumlama işlemleri de etkilemektedir. Korozyon testinden sonra plakaların kopma mukavemetlerinde düşme gözlemlenmiştir. Bu düşüşün su bazlı boyalarda daha fazla olduğu görülmüştür.

Her iki boya türünde yapışma mukavemetlerini iyileştirme amaçlı bir kil türü olan kaolin kullanılmıştır. Kaolin, kalsinasyon işlemlerinden geçirilerek içerisindeki safsızlıklar giderilmiştir. Su bazlı boyalara %5 ve %10 kaolin eklenerek parlaklık değerleri elde edilmiştir. %10 kaolin eklenen su bazlı boyaların parlaklık değerlerinde düşme gözlenmiştir. %5 kaolin eklenen plakaların parlaklıklarında olumsuz bir etki gözlenmemiştir. Bu nedenle her iki boya türüne de %5 kaolin eklenerek yapışma mukavemetine etkilerine bakılmıştır. Kaolinin su bazlı boyaların yapışma mukavemetini yaklaşık %67 oranında artırdığı görülmüştür. Solvent bazlılarda ise bu kadar net bir etki gözlemlenememiştir. Plakaların boya kalınlıklarının farklı olması, kaolinin boyada karışımının yeterli yapılamaması, kumlama işlemleri gibi nedenlerden dolayı da olumlu etkiler saptanamamış olabilmektedir.

5.1 Öneriler

1. Organik kaplamaların korozyona dayanımına etkisini daha net incelemek için alüminyum levhalar yerine çelik malzemelerden yapılan DKP sac plakalar kullanılabilir. Alüminyum malzemeler tuzlu su testine maruz bırakıldığında yüzeyde beyaz bir tabaka oluşmaktadır. Bu tabakanın, çelik malzemelerde oluşan kırmızı paslanmaya göre gözle görülmesi çok daha zordur. Ayrıca alüminyum malzemeler çelik malzemelere göre daha

yumuşak olduğundan kumlama işlemi sırasında levhanın bükülmesine neden olmaktadır. DKP sac plaka seçimiyle malzeme deformasyonu aza indirilebilir.

2. Kaolin gibi toz numuneler için potasyum bromür ile pellet haline getirilen FTIR cihazı kullanılması daha net pikler elde edilmesini sağlayacaktır.

3. Kaolinin boya ile karışımı mekanik karıştırıcı ile yapılmalıdır. Karışım yeterince homojen olmadığında levha üzerindeki boya film tabakasında topaklaşmalar meydana gelerek yüzeyde pürüzlülük oluşturmaktadır.

4. Korozyon ve yapışma testleri için boya yaş film kalınlıklarının homojen olması gerekmektedir. Kuru film kalınlıklarının düşük olması kaplamanın korozyona karşı koruma ve yapışma direncini ölçmede yetersiz kalmaktadır.

KAYNAKLAR

An, T., Huang, Y., Li, G., He, Z., Chen, J., Zhang, C. 2014. Pollution profiles and health risk assessment of VOCs emitted during e-waste dismantling processes associated with different dismantling methods. Environment International, 73,186-194.

Anonymous. 2013. Web Sitesi: www.teknos.com, Erişim Tarihi: 25.05.2021.

Anonymous. 2016. Web Sitesi: www.electrocoat.org, Erişim Tarihi: 15.03.2021.

Anonymous. 2017. Web Sitesi: www.nace.org, Erişim Tarihi: 29.12.2020.

Bostock, J., Riley, H. T. 2015. The Natural History. Pliny the Elder.

Calbo, L.J., 1987. Handbook of Coatings Additives. Marcel Dekker Inc., New York.

Chen, W. T., Shao, M., Lu, S. H., Wang, M., Zeng, L. M., Yuan, B., Liu, Y. 2014. Understanding primary and secondary sources of ambient carbonyl compounds in Beijing using the PMF model. Atmospheric Chemistry and Physics, 14(6), 3047-3062.

Choi, E., Choi, K., Yi, S. M. 2011. Non-methane hydrocarbons in the atmosphere of Metropolitan City and a background site in South Korea: Sources and health risk potentials. Atmospheric Environment, 45(40), 7563-7573.

Ciullo, P.A. 1996. Industrial Minerals and Their Uses: A Handbook and Formulary. Noyes Publications, 607 p., United States.

Defeyt, C., Langenbacher, J., Rivenc, R. 2017. Polyurethane coatings used in twentieth century outdoor painted sculptures. Heritage Science, 5(1), 1-11.

Fettis, G. 2008. Automotive Paints and Coatings. John Wiley Sons, 257 p., Weinheim.

Fetzer, J. C. 2006. Encyclopedia of Analytical Science. Elsevier, 5000 p., Amsterdam.

Gehrenkemper, G. 1999. Market of opportunities new raw materials at ECS'99. European Coatings Journal, (7), 48-55.

Giudice, C. A., Canosa, G., Alfieri, P. V. 2013. Hybrid finishing coatings applied on laminar zinc primers. Industrial & Engineering Chemistry Research, 52(24), 8223-8229.

Hare, C. H. 1994. Protective Coatings, Technology Publ. Co., Pittsburgh.

Heidersbach, R. H. 1987. Marine Corrosion. In: Metals handbook, ASM International, 893 p.

Husbands, M. J., Standen, C. J. S., Hayward, G. 1987. A Manual of Resins for Surface Coatings. SITA Technology, London.

Kaufmann, R. B., Staes, C. J., Matte, T. D. 2003. Deaths related to lead poisoning in the United States, 1979–1998. Environmental Research, 91(2), 78-84.

Kendig, M., Mills, D. J. 2017. An historical perspective on the corrosion protection by paints. Progress in Organic Coatings, Elsevier, 53-59. The Netherlands.

Kendig, M.W., Buchheit, R. G. 2003. Corrosion inhibition of aluminum and aluminum alloys by soluble chromates, chromate coatings, and chromate-free coatings. Corrosion, 59(5), 379-400.

Lambourne, R., Strivens, T. A. 1999. Paint and Surface Coatings: Theory and Practice. Elsevier, 784 p. Cambridge.

Lewis, P. A. 1988. Pigment Handbook Vol.1. Wiley, New York.

Long, J. S., Myers, R. R. 1967. Film-forming Compositions. Marcel Dekker.

Lungulescu, E. M., Lingvay, I., Bors, A. M., Fortuna, L., Nıcula, N. O. 2019. Assessment of Paint Layers Quality by FTIR and DSC Techniques. MATERIALE PLASTICE, 56(1), 87.

Lv, J., Feng, J., Liu, Y., Wang, Z., Zhao, M., Cai, Y., Shi, R. 2012. Discriminat paints with different clay additives in forensic analysis of automotive coatings by FT-IR and Raman spectroscopy. Spectroscopy, 27(4), 36-+.

Mair, D. A., Rolandi, M., Snauko, M., Noroski, R., Svec, F., Fréchet, J. M. 2007. Room-temperature bonding for plastic high-pressure microfluidic chips. Analytical Chemistry, 79(13), 5097-5102.

Mayne, JEO. 1976. The mechanism of protective action of paints. In: Corrosion. London.

McBane, B. N. 1987. Automotive Coatings. Federation of Societies for Coatings Technology, Philadelphia.

Mellor, J. W. 1961. Inorganic and Theoretical Chemistry, Wiley, 412p.

Mierisch, A. M., Taylor, S. R., 2003. Understanding the degradation of organic coatings using local electrochemical impedance methods. Journal of The Electrochemical Society, 150(7), B303.

Mo, Z., Lu, S., Li, Y., Shao, M., Qu, H. 2015. Emission characteristics of volatile organic compounds (VOCs) from typical solvent use factories in Beijing. China Environmental Science, 35(2), 374-380.

Murray, H. H. 2007. Developments in clay science: applied clay mineralogy Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays, Elsevier, 189 p., United States.

Newman, J., Newman, J. 1896. Corrosion and Fouling and Their Prevention. E. and FN Spon, London.

Nguyen, K., Dabdub, D. 2002. Semi-Lagrangian flux scheme for the solution of the Aerosol condensation/evaporation equation. Aerosol science and technology, 36(4), 407-418.

Nguyen, T., Hubbard, J. B., Pommersheim, J. M., 1996. Unified model for the degradation of organic coatings on steel in a neutral electrolyte. Journal of Coatings Technology, 68(855), 45-56.

Niu, Z., Kong, S., Zheng, H., Yan, Q., Liu, J., Feng, Y., Qi, S. 2021. Temperature dependence of source profiles for volatile organic compounds from typical volatile emission sources. Science of The Total Environment, 751.

Ogle, K., Buchheit, R.G. 2003. Conversion Coatings. In: Encyclopedia of electrochemistry, corrosion and oxide films. Wiley-VCH, Germany. 460 p.

Oldring, P., Hayward, G. 1987. Resins for Surface Coatings, SITA Technol.

Patton, T. C. 1964. Paint flow and pigment dispersion. Interscience, 479 p. New York.

Patton, T. C. 1962. Alkyd Resin Technology.

Phelps, E. H. 1971. The making, shaping and treating of steel. Herbickand Held, 980p. Pittsburgh.

Poliskie, M., Clevenger, J. O. 2008. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy for coating characterization and failure analysis. Metal Finishing, 106(5), 44-47.

Prane, J. A. 1986. Introduction to polymers and resins. Federation of series on coatings technology, United States.

Saikia, B. J., Parthasarathy, G. 2010. Fourier transform infrared spectroscopic characterization of kaolinite from Assam and Meghalaya, Northeastern India. J. Mod. Phys, 1(4), 206-210.

Seymour, R. B., Mark, H.F., 1990. Organic Coatings: Their Origin and Development. Elsevier Science Publ. Co., New York.

Sinko, J. 2001. Challenges of chromate inhibitor pigments replacement in organic coatings. Progress in Organic Coatings, 42(3-4), 267-282.

Solomon, D. H. 1967. The chemistry of organic film formers. Wiley, New York.

Stamenković, J. V., Cakić, S. M., Konstantinović, S. S., Stoiljković, S. 2004. Catalysis of the isocyanate-hidroxyl reaction by non-tin catalysts in water borne. Two component polyurethane coatings. Facta universitatis-series: Working and Living Environmental Protection, 2(4), 243-250.

Steinerová, D., Kalendová, A., Machotová, J., Kohl, M. 2019. Anticorrosion coatings based on novel acrylate binders containing MeO nanoparticles. Koroze a Ochrana Materiálu, 63(4), 153-158.

Talbert, R. 2008. Paint Technology Handbook. Taylor & Francis Group, 224 p., Boca Raton.

Taylor, C. J. A., Marks, S. 1960. Paint Technology Manuals. Reinhold Publishing Corporation.

Titz, J., Wagner, G. H., Spahn, H., Ebert, M., Juttner, K., Lorenz, W. J., 1990. Characterization of organic coatings on metal substrates by electrochemical impedance spectroscopy. Corrosion, 46(3), 221-229.

Tunçgenç, M. 2004. Genel Boya Bilgileri. Akzo Nobel Kemipol A.Ş, 272 s., İzmir. Weinheim.

Van Westing, E. P. M., Ferrari, G. M., De Wit, J. H. W. 1994. The determination of coating performance with impedance measurements—II. Water uptake of coatings. Corrosion Science, 36(6), 957-977.

Verkholantsev, V. V. 1998. Coatings additives, part I: Introduction and general properties. European coatings journal, (12), 942-946.

Verma, G. 2019. Weathering, salt spray corrosion and mar resistance mechanism of clay (nano-platelet) reinforced polyurethane nanocomposite coatings. Progress in Organic Coatings, 129, 260-270.

Wicks, D. A., Wicks Jr, Z. W. 1999. Blocked isocyanates III: Part A. Mechanisms and chemistry. Progress in Organic Coatings, 36(3), 148-172.

Worsfold, P., Townshend, A., Poole, C. F., Miró, M., 2019. Encyclopedia of Analytical Science. Elsevier, 5019 p., UK.

Yang, X. F., Vang, C., Tallman, D. E., Bierwagen, G. P., Croll, S. G., Rohlik, S. 2001. Weathering degradation of a polyurethane coating. Polymer Degradation and Stability, 74(2), 341-351.

Yürekli, Ş. 1995. Reçine ve Boya Teknolojisi. Kimya Mühendisleri Odası, İstanbul.

Zhou, X. R., Thompson, G. E., Scamans, G. M., 2003. The influence of surface treatment on filiform corrosion resistance of painted aluminium alloy sheet. Corrosion Science, 45(8), 1767-1777.

Zorll, U., 2000. European Coatings Handbook. Vincentz Verlag, Hannover.