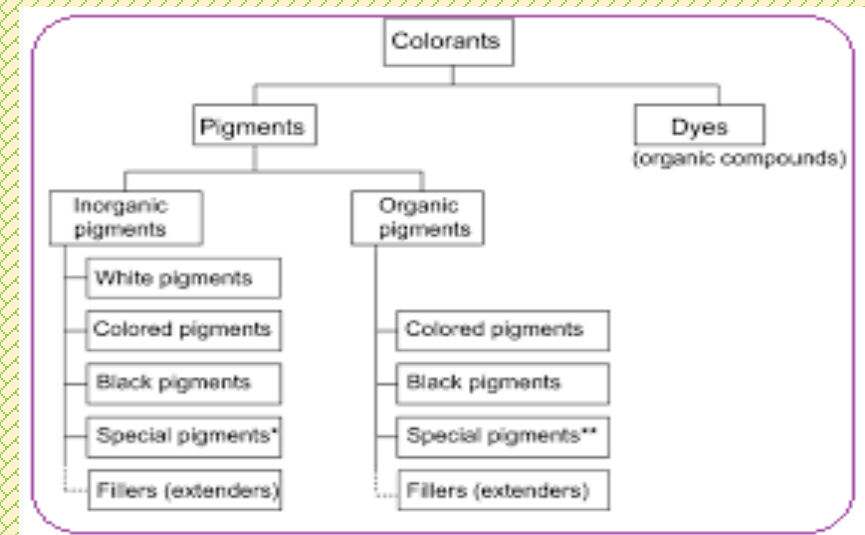
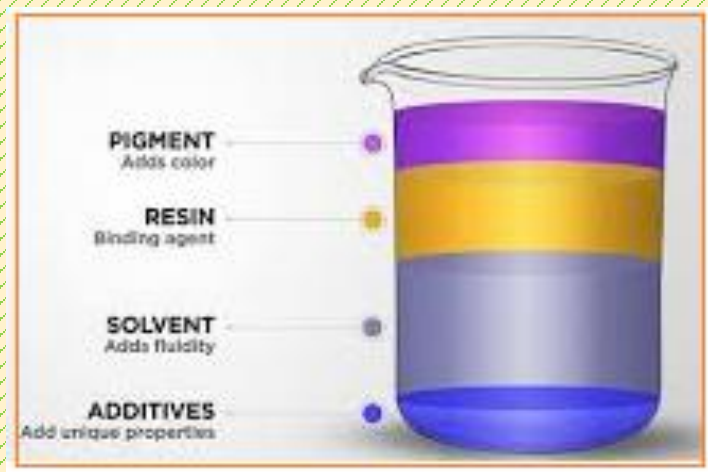
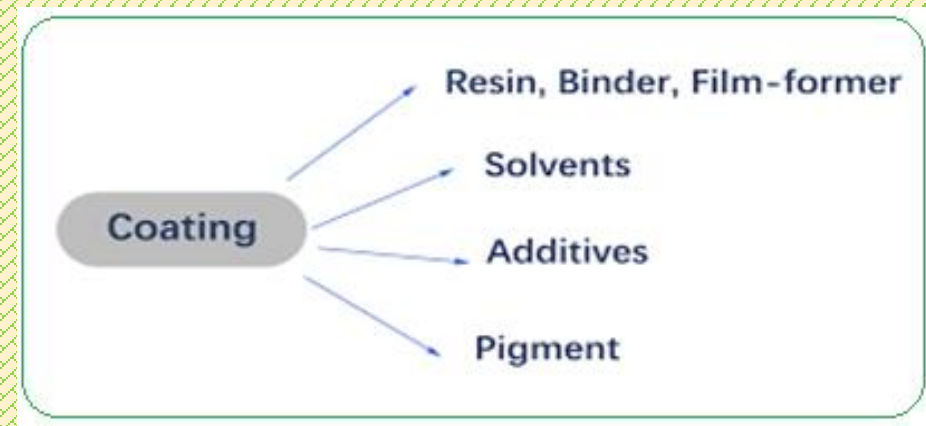




BÖLÜM 3

YÜZEY KAPLAMA ENDÜSTRİLERİ



3.1. GİRİŞ

Yüzey kaplama endüstrileri ürünleri, fabrikaları da içeren bütün mimari yapıları havanın korozyon etkisinden korumaya sağlar. Kaplanmamış dışa ve metal bozulmaya karşı çok hassastır. Özellikle, kurum ve kükürt dioksit'in bozulmayı hızlandırdığı büyük şehirlerde korozyon olayı çok daha önemlidir.

Boya, vernik ve laklar (cila) koruma etkilerinden başka, üretilen malzemenin daha estetik ve göze hoş görünmesini sağlar.

Binalar, mobilyalar ve ticari olarak satılan pek çok ürün ile metal, tekstil, kauçuk, lastik, kâğıt, ağaç ve plastik gibi endüstriyel san ürünlerde de yüzey kaplama ürünleri kullanılmaktadır.

3.2. TARİHÇE

Yüzey kaplama endüstrisi, en eski endüstrilerden birisidir. Örneğin boyanın kökeni, tarih öncesi çağlara dayanmaktadır; mağarada yaşayan ilk insanların mağaraların duvarlarını boyadığı bilinmektedir. Bu ham boyalar, muhtemelen renkli toprak ve kilden sudaki süspansiyonu şeklinde hazırlanmıştır.

Mısırlılar, m.ö 1500 yıllarında boyama sanatını geliştirmiş ve çok fazla sayıda renk kullanmıştır. M.ö 1000 yıllarında, bu günkü verniklerin bilinmesini sağlayacak gelişmeler yine Mısırlılar tarafından gerçekleştirilmiştir. Doğal reçineler ve balıyumu bu amaçla kullanılmıştır.

3.3. KULLANIM VE EKONOMİ

Yüzey kaplama endüstrisi yıllık yaklaşık 10 milyar dolarlık satış rakamı ile en büyük endüstri dallarından birisidir.

3.4. BOYALAR

Sen yıllarda, plastik reçinelerin endüstriye girmesiyle birlikte eskiden; yağlı boyalar, vernikler, emayeler (pigment katılmış vernik), laklar (buharlaştırma ile oluşan film), matbaa mürekkepleri ve parlaticılar şeklinde sınıflandırılan yüzey - kaplamalar önemli yitirmişti. Aşağıda, yüzey kaplamasında kullanılan katkı (bileşen) maddelerin en önemlileri gösterilmiştir (Boyacı).

- Taşıyıcı (Çözücü)

A. uçucu olmayan

1. Çözücü bazlı : Yağlar ve/veya reçineler, kurutucu ve katkıları

2. Laklar : selülozikler, reçineler, plastikleştiriciler ve katkıları.

3. Su bazlı : Stiren - butadien, pva (polivinil asetat akrilik, diğer polimerler ve emülsiyonlar kopolimerler ve katkıları.

B. uçucu

Keton, ester, asetat, aromatik ve alifatikler.

- pigmentler :

opak, saydam, özel amaçlar için kullanılanlar (TiO_2 , $BaSO_4$, $CaCO_3$, silikatlar, karbon siyahı vb.)

3.4.1. Boya bileşenleri

Sıvı boyalar; reçine veya bağlayıcı içeren bir çözünücüde pigmentin dağılmasıyla elde edilir. Bu karışımın sıvı kısmına "taşıyıcı" denir. Boyaları oluşturan yapı taşları sayfa 2'de özetlenmiştir. Grizelge 3.1'de ise yüzey kaplamalarında kullanılan pigmentler ve geliştiriciler (katkı = dolgu maddeleri) görülmektedir. Pigment genellikle anorganik madde elmasına rağmen, toner (renklendirici) olarak bilinen çözünmeyen bir organik boya veya $Al(OH)_3$, $BasO_4$ ve kil gibi anorganik taşıyıcıların üzerine göktürülmüş bir organik boya (bu oluşuma lake denir) bu amaçla kullanılmaktadır.

Pigment geliştiricileri veya dolguları, boyanın fiyatını düşürürken dayanıklılığını artırır. Boya içindeki katı parçacıklar, bozucu ışınımın çoğunu yansıtarak boyanın ömrünü uzatır. Genellikle, pigmentler iyi bir kaplama gücüne sahip olması için opak (mat) ve kararlılığını (direncini) uzun süre sürdürebilmesi için kimyasal olarak inert olmalıdır.

Gizelge 3.5. Yüzey Örtücüler İçin Pigmentler ve Katkı Maddeleri

Yapıcılar		Görevleri
1. Pigmentler		
Beyaz pigmentler :	Sarı pigmentler :	Bozundurucu etkileri olan mor ötesi (ültraviyole) ışınlamaları yansıtarak filim tabakasını korumak, filim tabakasını güçlendirmek ve estetik bir görünüm kazandırmak. Pigmentler şu özelliklere sahip olmalıdır : opaklık (donukluk) ve iyi örtme gücü, yağ tarafından ıslatılabilme, kimyasal bakımdan etkin olmama, zehirli olmama veya çok az zehirli olma, uygun fiyat.
Titanyum dioksit	Litarj	
Çinko oksit	Aşı boyası (toprak boya)	
Litopon	Kurşun veya çinko kromat	
Çinko sülfür	Hansa sarısı	
Antimuan oksit	Ferrit sarısı	
Siyah pigmentler :	Kadmiyum litopon	
Karbon siyahı	Turuncu pigmentler :	
İs	Bazik kurşun kromat	
Grafit	Kadmiyum turuncusu	
Demir siyahı	Molibden turuncusu	
Mavi pigmentler :	Yeşil pigmentler :	Pigment fiyatını düşürmek, örtme gücünü ve hava etkilerine karşı direnme gücünü artırmak. Pigment tanecik büyüklüğünü tamamlayarak, bu gücü oluşturur, kevami artırır ve çökelmeyi düzenler.
Ultramarin	Krom oksit	
Bakır ftalosiyanın	Krom yeşili	
Demir mavisi	Hidrate krom oksit	
Kırmızı pigmentler :	Flalosiyanın yeşili	
Sülyen	Permansa yeşili	
Demir oksit	(ftalosiyonin mavisi + çinko kromat)	
Kadmiyum kırmızısı	Kahverengi pigmentler :	
Tonerler ve lakeler	Burnt sienna (sienna toprağı)	
Metalik pigmentler :	Burnt umber (kara toprak)	
Aluminyum	Vandyke kahverengisi	
Çinko tozu	Metal koruyucu pigmentler :	
Bronz tozu	Sülyen (Kırmızı kurşun)	
	Mavi sülyen (Mavi kurşun)	
	Çinko, bazik kurşun ve baryum potasyum kromatlar	
	2. Dolgu maddeleri ve inertler	
Çin kili	Jips	
Talk	Mika	
Asbest (kısa lifli)	Barit	
Silika	Blank fiks	
Tebeşir		
Metal stearatlar		

Pigmentler toksik (zehirli) olmamalı veya çok az toksik olmalıdır. Son olarak, pigmentler film oluşturan bileşenler tarafından ıslatılabilirmeli ve fiyatı ucuz olmalıdır.

Yağlar, pigmentlerin taşınması için bir parça taşıyıcı olarak davranmasına rağmen baslıca fonksiyonu, pigmentlerin plastikleşmesine ve koruyucu film oluşturmaya yardımcı olmasıdır. Film oluşturmaya maddeler olmadan pigmentler yüzeyde tutunamazlar. Yağlı boya filmleri, kızitli doymamış yağların kurumasıyla oluşur. Kuruma, yükseltgenme ve polimerleşmeyi içeren kimyasal bir değişimdir; bu boyanın en önemli sorunları, kurutucu veya katalizörler katılması (genellikle yağda çözünen ve oksijen taşıyıcı özelliği olan ağır metal sabunları) şeklinde yapılır. Bu kurutucuların çok az miktarı (kütlece %1-2) yeterlidir. Reaktif yağ olarak; keten tohumu yağı, soya fasulyesi yağı, hint yağı ve yalancı safran yağı gibi yağlar kullanılır.

Taşıyıcının film oluşturan ucuz olmayan kısmında boyanın kurutulması yerine sentetik reçineler kullanılabilir. Bunlar; alkid reçineleri olarak bilinen, yağlardan veya yağ asitlerinden elde edilebilen polibazik asitler ve polihidrik reçinelerdir.

Boyaların çoğu, hem doğal hem de sentetik kurumuş yağ içerir. Bu boyaların kuruması veya sertleşmesi, ilk başmağı yükseltgenme olan oldukça kompleks kimyasal reaksiyonları içerir. Çoğu çapraz bağlı olan polimerleşme reaksiyonları da olur. Keten tohumu yağı gibi (%9 doymuş asitler, palmitik ve stearik, %19 oleik ve %48 linoleik asitler) doymamış bağ içeren kurutucu yağlarda kuruma şöyle olur; bu yağlar havadaki oksijeni absorbe ederler, çift bağlar üzerinde peroksit veya hidroperoksit oluşur, hala sıvı olan ürün uçucu yükseltgenme ürünü vermek üzere bozunur ancak ana reaksiyon bir sonraki basamakta, çapraz bağlanma ile katı oluşumunun gerçekleştirildiği reaksiyonlardır. Keten tohumu yağı kullanıldığında oluşan bu katı, elastik ve gözünmeyan film "Linoksik" olarak adlandırılır. Bu tür filmler çok yavaş bir kimyasal reaksiyon ile oluştuğundan kalıcı ve sürekli değildir, film tamamen bozuluncaya kadar bu kimyasal reaksiyonlar yıllarca sürer. Isık, özellikle u.v (ultraviyole) ışığı pigmentler tarafından yansıtılır ve böylece film korunur.

• Kurutucu boyalar, nadiren hiç bir işlem yapmadan kullanılır. Kullanılmadan önce çeşitli işlemler uygulanır; (1) Kurutucu katalizörler veya destekleyici ilavesi (2) Fraksiyonlama veya ayırma (3) izomerleştirme veya konjügasyon (4) Dehidratasyon (5) Diğer karbon çift bağ reaksiyonları.

Emülsiyon esaslı boyalarda, film oluşturan maddeler diğer katkılarla veya katkıları olmaksızın çeşitli örgü (kafes) yapılar oluşturur. Bu tür boyalarda taşıyıcı, su içindeki bağlayıcı emülsiyonudur. Bağlayıcı; yağ, akrilik veya polivinil asetat reçinesi veya diğer emülsifiyan türü maddeler olabilir.

Reçine esaslı boyalar 1. dünya savaşından beri kullanılmaktadır, ancak 1948 yılında lateks (kauçuk emülsiyonu) esaslı boyaların geliştirilmesiyle bu boyalara olan talep artmıştır. Bu tür boyaya olan ağırlı ilgi; çabuk kuruma, kolay uygulanabilirlik, daha az boya kokusu, kirlere karşı geçirmezlik ve uzun süre dayanma gibi özelliklerinden dolayıdır.

Lateks boyalarda film oluşturuçu olarak kullanılan çok kaliteli stiren-bütadien kauçuk (SBR) yerine günümüzde; polivinil asetat, akrilikler ve PVA-akrilik kopolimerleri kullanılmaktadır.

Değişik uygulamalara bağlı olarak düzgün ve doğru bir boya formülasyonunda bazı gereklilikler dikkate alınır: Renk, suya karşı direnç, hava direnci, yıkanabilirlik, örtme gücü, parlaklık ve aşınmaya karşı direnç gibi.

Boya formülasyon tekniği bugün de denemeye büyük ölçüde bağlı olduğundan, belirli bir formülasyonun özelliklerini tahmin etmek güçtür. Arzu edilen özellikleri elde etmeden önce bir hayli deneme yapılmaktadır. Ancak, basit istatistiksel yöntemlerin geliştirilmesiyle daha etkin test ve gelişmiş sonuçlar elde edilmiştir. Batın boyacıların kullandığı otomatik renk kontrol sistemleri ile; hem uygun boyanın seçimi süresi kısaltılmış hem de pigmentlerin kontrol edilmesi bir ölçüde sağlanmıştır, bu da fiyatları aşağı çekmiştir.

Son yıllarda boya formülasyonu üzerinde çalışan araştırmacılar, "pigment Hacim Derişimi" ($PVC = \text{pigment} + \text{volume concentration}$) kavramını geliştirmiştir.

$$PVC = \frac{\text{Boya içindeki pigmentin hacmi}}{\text{Boya içindeki pigmentin hacmi} + \text{boya içindeki uçucu olmayan taşıyıcı maddelerin hacmi}}$$

PVC ile; parlaklık, yansırma, yıkanabilirlik, dayanıklılık ve akışkanlık gibi değişkenler kontrol edilebilmektedir.

Boyalar için verilen PVC analizi:

Düz (mat) boyalar : % 50-75

Yarı parlak boyalar : % 35-45

Dış cephe boyalar : % 25-36

parlak boyalar : % 25-35

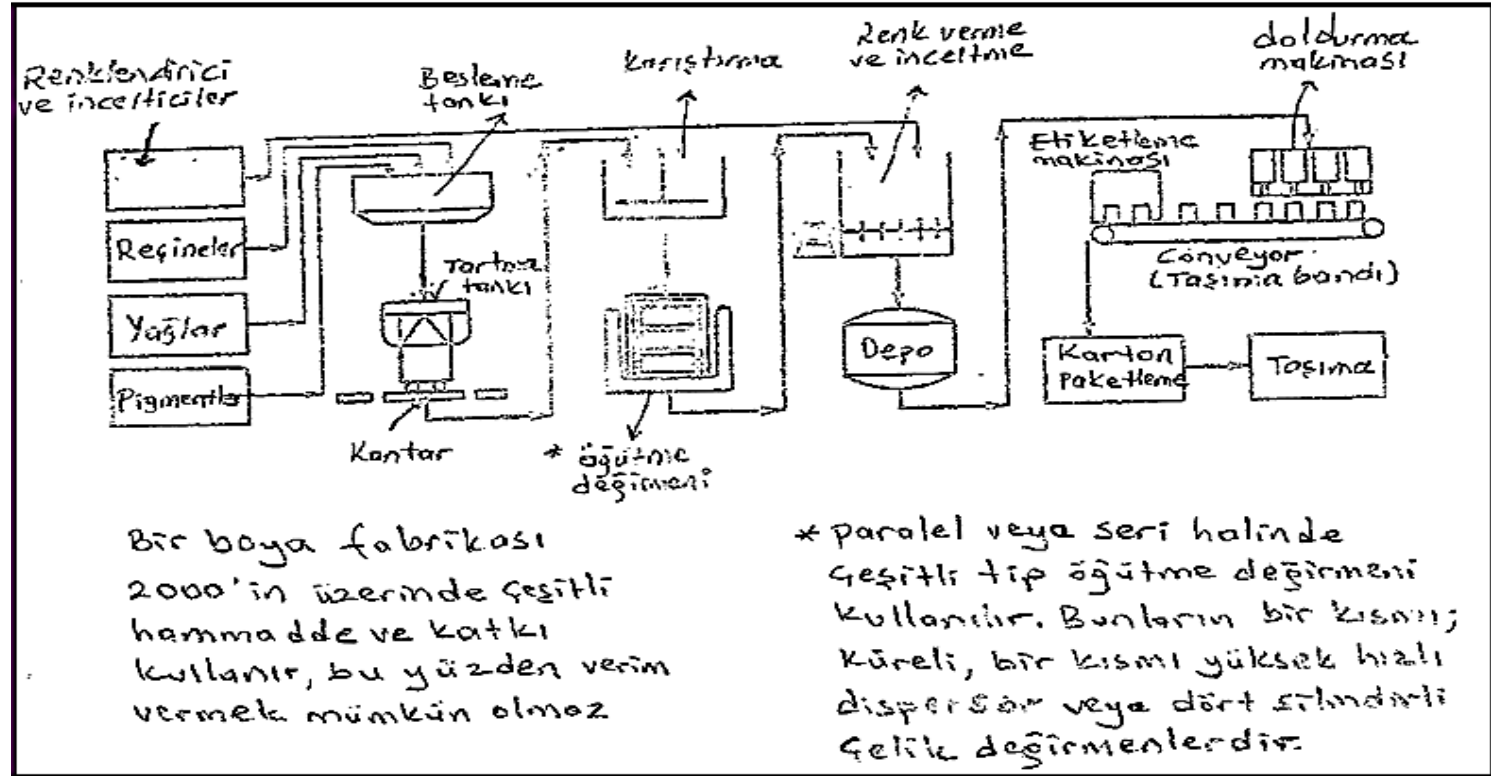
Astar boyaları:
metal : % 25-40
Ağac : % 35-40

Bir formülasyon için verilen PVC, yeni bir formülasyon için (farklı pigment veya taşıyıcı kullanıldığı durumlar) yol gösterici olur.

Boyanın örtme özelliğinin geliştirilmesi ve güçlendirilmesinde en önemli değişken pigmentdir. Film oluşturma işlemi için pigment katılması, kritik pigment derişimine ulaşıldık sardırılır bu noktadan sonra boyanın direnci azalır; korozyona karşı daha korumasız ve esnekliğini kaybetmiş bir film oluşur.

3.4.2. Üretim süreçleri

Boyaları karıştırmak için gereken çeşitli işlemlerin tamamı fizikseldir. Bu unit operasyonların sırası Şekil 3.1'de görülmektedir.



Şekil 3.1. Boya karışımlarının hazırlanması için basitleştirilmiş bir okun-diagramı.

Kimyasal dönüşümler, filmin kurumasında ve boya yapıcı tozlarının üretilmesinde meydana gelir.

Şekil 3.1'deki proses ile lateks boya üretiminde, karıştırıcı ikiye dispersant (dağıtıcı madde) ve amonyak ilave edilir. Önceden karıştırılmış pigmentler katılarak kürel dağıtmada eğitülür. Çoğunlukla kullanılan pigmentler ve geliştiriciler; soda dağılabilen TiO_2 , ZnS , BaSO_4 , mica, diatome kili (krezelgur), kil ve magnezyum silikatdır. Renk tonlaması için; prusya mavisi, krom sarısı, krom yeşili ve karbon siyahı gibi renkli pigmentler kullanılabilir. Bunlardan ilk üçü bazlara karşı hassastır. En sonuncusu ise emülsiyona bozar. Bu sebepten dolayı, sodyum bulundurmayan bazlar tercih edilir çünkü bu tür bazlar, Na_2SO_4 'ün buharlaşmasıyla boya yüzeyinde oluşan tortulasmaı (tozlanma) önler.

Boya içine katılan pigmentlerin yasalara göre zehirsiz olması gerekir.

Yukarıda anlatıldığı şekilde lateks boya pigment dispersiyonu hazırlandıktan sonra, film oluşturucular, klorlanmış fenol gibi koruyucu çözelti, sülfonlanmış don yağı ve çamı yağı gibi köpük gidericiler katılır.

Bu şekilde hazırlanan lateks boya emülsiyonu yavaşça karıştırılarak su ilave edilir. paketlenmeden önce, karıştırılır, süzülür ve tekrar karıştırılır.

Tipik bir boya, %35 pigment ve dolgular ile yaklaşık %21 film oluşturucu madde içerir. Özel uygulamalar için, antibakteriyel ve kf önleyici, surfaktan, köpük giderici, pH düzenleyici ve donma-erime stabilizörler gibi katkılar gerekebilir.

- Boya başarısızlıkları :

Uygulanan boyanın yerinden kalkması çeşitli sebeplere bağlıdır ve her bir sebep için özel kavramlar kullanılır. Tebeşirleşme; yüzeyden başlayarak iç kısıma doğru gelişen boya filminin tozlaşmasıdır. Bunun sebebi, boyanın kurumasından sonra yağın sürekli ve berraklı yüzeylenmesidir. Hızlı gelişen tebeşirleşme "erozyon" olarak adlandırılır. Bazen "soyulma" olarak tanımlanan "pullanma"; yüzeyin yağlı ve kumlu olması durumunda yüzeye iyi tutunamaması veya boyayla yüzey arasında suyun girmesi sonucunda olur. "Timsah derisi görünümü alma" (Alligatoring); bir çetir soyulmalıdır. Soyulma orta kısımdan başlar geride kalan kısım yüzeye yapışmış olarak kalır. "Çatlama"; çok küçük ve ince yüzey çatlaması anlamına gelir.

- Boya uygulamaları :

Bazen; boyanacak, verniklenecek veya laklanacak yüzeylere ön izlem yapılması gerekebilir. Örneğin, astar ve macun çekilmesi. Bu şekilde yüzeyin düzgün ve pürüzsüz olması

Sağlanırken boya da daha iyi yapışır.

Boya uygulamaları genellikle, el fırçaları ve silindirlerle yapılır. Fakat daldırma ve püskürtme yöntemleri; hem kolay uygulanabilmesi hem de zamandan ve boyadan tasarruf edilmesi sebebiyle gittikçe yaygınlaşmaktadır. Aerasol şeklindeki örtme maddeleri sprey şeklinde uygulanmaktadır.

3.5. PİGMENTLER

Pigmentler (Gizelge 3.1) yüzey kaplama (örtme) amacıyla kullanılan, suda çözünmeyen renkli organik ve anorganik bileşiklerdir. Ayrıca; mürekkeplerde, seramik, plastik, lastik, kağıt ve muşamba gibi endüstrilerde de renk vermek amacıyla kullanılmaktadır.

Beyaz kurşun, çinko oksit ve lityum gibi maddeler günümüze kadar beyaz pigmentler; prusya mavisi, kurşun kromatlar, demir oksitleri ve birkaç lake boyaları renkli pigmentler olarak kullanılmaktaydı. Günümüzde ise, TiO_2 hemen hemen tek bazına beyaz pigment olarak kullanılmaktadır.

3.5.1. Beyaz Pigmentler

Eskiden kullanılan önemli bir beyaz pigment olan beyaz kurşun boya içine katılması sınırlandırılmıştır. Yine önemli bir beyaz pigment olan çinko oksit de önemini kaybetmiştir. Çizelge 3.2'de beyaz pigmentlerin belirlen özellikleri gösterilmiştir.

Çizelge 3.2. Beyaz pigmentlerin karşılaştırılması

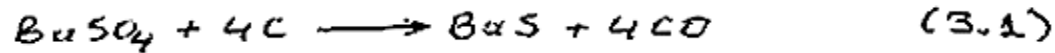
Özellikler	Titanyum dioksit		Çinko oksit	Beyaz kurşun kurşun karbonat
	Anataz	Rutil		
Kırma indisi	2,55	2,70	2,08	2,0
Ortalama parçacık boyutu, μm	0,2	0,2-0,3	0,2-0,35	1,0
Yoğunluk, $g.cm^{-3}$	3,8-4,1	3,5-4,2	5,6	7,3-6,9
Yağ absorpsiyonu, yağ (gr)/100g pigment	18-30	16-48	10-25	11-25
Bağılı örtme kuvveti	100	125-135	20	15

(a) Litepon : %28-30 ZnS ve %70-72 $BaSO_4$ 'dan oluşan anorganik bir karışımdır. Işığa karşı hassasiyeti (grileşme), ham maddelerin saflaştırılması ve politiyonatlar ile kobalt sülfat gibi maddeler ilave edilerek önlenmiştir.

Litepon, parlak beyaz renkte, iyi öğütülmüş düzgün tanecik yapısında ve ucuz bir beyaz pigmenttir.

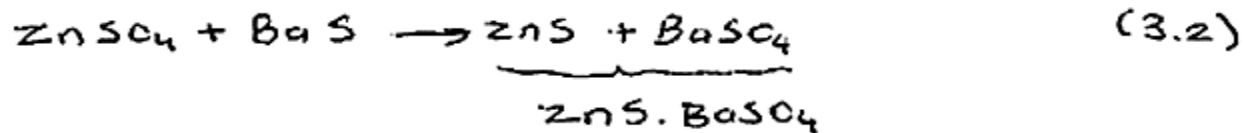
Üretim Prosesi :

BaS gözetisi, barit mineralinin ($BaSO_4$) karbon ile indirgenmesi ve gözetisinden süzülerek ayrılması (leaching) ile elde edilir.



Atık çinko veya çinko mineralleri H_2SO_4 ile çözülür ve gözetisi saflaştırılır (Fe ve diğer ağır metaller, MnO_4^- veya ClO_3^- tuzları şeklinde göktürülerek ayrılır).

Bu şekilde hazırlanmış BaS ve $ZnSO_4$ iyon değişimi reak. sıyonunun gerçekleşeceği göktürme tankına alınır:



Karışık gökelek; %28-30 çinko sülfür ve % 70-72 bar-
yum sülfattan oluşur. Gökelek süzülür, kurutulur, parçalanarak
yüksek sıcaklıkta bir fırında pişirilir ve soğuk suya dökü-
lür. İkinci pişirme işlemi 725°C de yapılır ve optik büyüklükte
kristaller elde edilir.

Litoponlar bazlara karşı çok dirençli olduğundan, su-esaslı
boyalarda kullanılır. Ayrıca, lastik endüstrisinde beyazlatıcı
ve güçlendirici ile kağıt endüstrisinde ise, beyazlatıcı
ve dolgu maddesi olarak tüketilmektedir.

(b) Titanyum dioksit

TiO_2 , en önemli beyaz pigmenttir. İki kristal yapısı vardır:
Anatase ve daha kararlı olan rutile. Hemen hemen bütün
boyalarda rutil yapısındaki TiO_2 kullanılır.

Rutil TiO_2 : Tetragonal kristal yapıda, prizmatik

Anatas TiO_2 (oktahedrit) : Tetragonal mineral
dipramidal yapıda.

Anatas, 700-950°C'ye kadar ısıtılarak rutile dönüştürülebilir. TiO_2 dış cephe boyalarında, emaye ve laklarda yaygın olarak kullanılır. Tipik bir dış cephe boyası yaklaşık %60 oranında pigment içerir; bunun %20'si TiO_2 , %60 talk (hidratize magnezyum silikat; $\text{H}_2\text{Mg}_3(\text{SiO}_3)_4$ veya $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) ve %20'si mikadır (silikat mineralleri karışımı).

Kullanılan TiO_2 'in, yaklaşık %50'si yağlı boyalar, vernikler ve laklar için tüketilirken diğer ikinci büyük tüketim alanı, kâğıt endüstrisidir (yaklaşık %23). Ayrıca, plastikleri renklendirmek için en çok kullanılan pigment TiO_2 'dir.

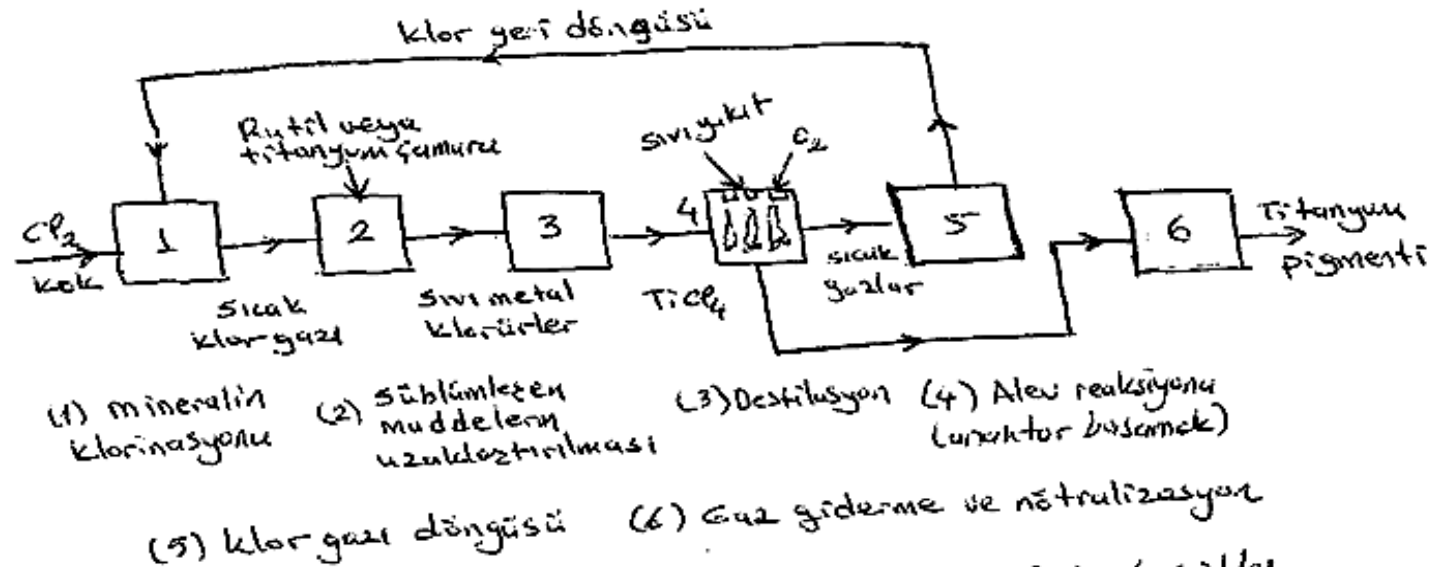
• Üretim

TiO_2 üretimini için iki önemli proses vardır : Sülfat ve klorür prosesleri. Sülfat işlemi eski bir işlemdir ve yerini klorür işlemine bırakmıştır.

Sülfat işleminde, ilmenit ($FeTiO_3$) gibi bilinen daha ucuz hammaddeler kullanılırken, klorür işleminde; rutil gibi çok pahalı mineraller kullanılır. Ancak, DuPont firması ilmeniti sentetik rutile dönüştüren bir işlem geliştirmiş ve patentini almıştır. Bu şekilde elde edilen rutil klorür işleminde kullanılarak maliyet düşürülmüştür.

Sülfat işlemi, sürekli (batch) bir işlemdir. Derişik H_2SO_4 ilmenit ile reaksiyona sokulur. Reaksiyon çok ısıtıcıdır ve SO_x ile H_2SO_4 içeren büyük miktarda su buharının oluşmasına sebep olur.

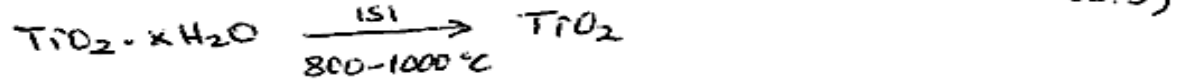
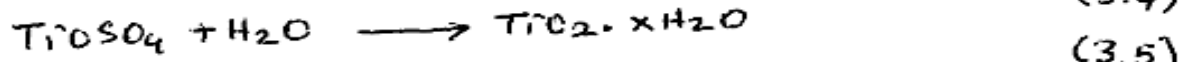
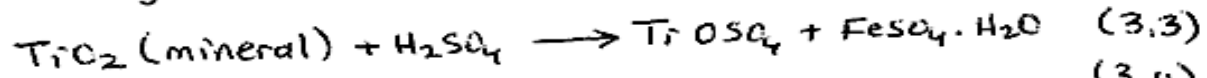
• klorür prosesi: Bu proseste, doğal veya sentetik rutil klor gazı ile etkileştirilir, oluşan $TiCl_4$ pastası safsızlıkları uzaklaştırmak için destillenir. Daha sonra destilat, $1500^\circ C$ deki oksijen alevi ile reaksiyona sokularak klor gazı ve kristal TiO_2 elde edilir. İlgili akım-diagramı Şekil 3.2'de görülmektedir. Proseste atık ürünlerin uzaklaştırılması eski sülfat prosesine göre daha kolaydır.



Şekil 3.2. Klorür prosesi ile TiO_2 üretimi için basitleştirilmiş akım-diagramı.

• Yeni Sülfat prosesi : "NL industries" adlı bir şirket, eski sülfat prosesindeki kirlilik problemlerini gidermiş ve sürekli gelişen bir hale getirmiştir. Proseste, oldukça seyreltik H_2SO_4 (%25-60) kullanılarak orijinal reaksiyonun şiddeti azaltılmıştır. Seyreltik H_2SO_4 kullanılması sonucunda, su buharı ile sürüklenen partiküllerin miktarı azalmıştır.

- Proseste gerçekleşen reaksiyonlar



Hidroliiz reaksiyonu, bir çok değişkene bağlıdır; TiO_2 kolloidal süspansiyonunu oluşturmak üzere hazırlanan taneciklerin miktarı ve kalitesi, derişim, pH ve ısıtma hızı.

(c) Baryum Sülfat : Barit minerallerinin öğütülmesiyle hazırlanır. Genellikle tek başına beyaz pigment olarak kullanılmaz, çünkü örtme gücü zayıftır. Yaygın olarak pigment katkı- sı olarak kullanılır. Parlak görünüş oluşturmaya da katkı- da bulunur.

3.5.2. Siyah pigmentler

En önemli siyah pigment, karbon siyahıdır. petrol ürünlerinin tamamlanmamış (incomplete) yanması sonucunda elde edilen yan üründür. Hidrokarbon daha az miktarda oksijen ve sıvı yakıt ile yakılır. Hidrokarbonların az miktarda oksijenle olan reaksiyonu sonucunda, CO_2 ve su oluşurken bunun yanında çok fazla sayı da ürünlerde oluşur.

Hidrokarbon havada yakıldığında, CO_2 , CO ve su yanında saf karbon (kurum veya kül şeklinde) elde edilir. Yani, karbon siyahı, tam yanmamış hidrokarbondan elde edilen amorf yapıdaki karbondur.

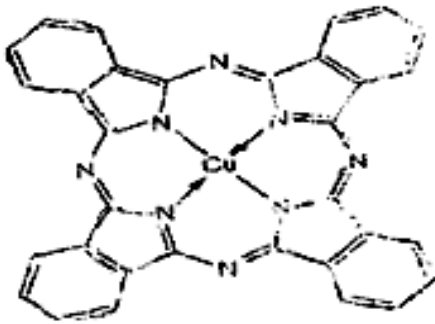
Karbon siyahı, çok dayanıklı ve ışık geçirirmeyen (opak) bir yapıdadır. Her tür kimyasala ve ışığa karşı direnç gösterir. Ancak, demir ve çelik esaslı yüzeylerin astarlanmasında, korozyonu başlatacağından kullanılmamalıdır.

3.5.3. Mavi pigmentler

(a) ultramarin mavisi: Sodyum alüminyum silikat ve sülfürden sentetik olarak elde edilen bir kompleksdir. içindeki kükürtten dolayı demir üzerinde kullanılmamalı veya kurşun pigmentlerle karıştırılmamalıdır.

Çiört olarak, çamaşır hanelerde keten ve pamuklu kumaşlardaki sararmayı gidermek için kullanılır. içindeki kükürt miktarı azaltılarak hazırlanan şekli mürekkep boyalarında kullanılmaktadır.

(b) Ftalosiyanın mavisi :



1936'dan beri A.B.D.'de kullanılmaktadır. Özellikle, düşük derişimlerde; b2, asit ve renk değişimlerine karşı direnci sağlamak amacıyla, nitroselüloz esaslı laklar içine katılır.

Günümüzde üretilen en dayanıklı ve kararlı pigmentlerden biridir. Organik çözücülerde kristallenmez ve örtme sırasında topraklanmaz. Hem yeşil hem de mavi şekilleri; yüksek boyama (renk verme) gücü ve dayanıklılığı nedeniyle matba mürekkeplerinde, örtmede, birçok plastrite ve iç/dış cephe boyalarında yaygın olarak kullanılmaktadır.

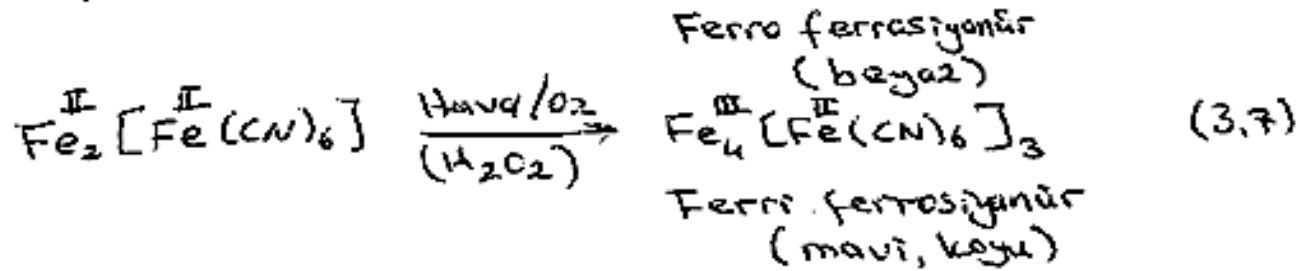
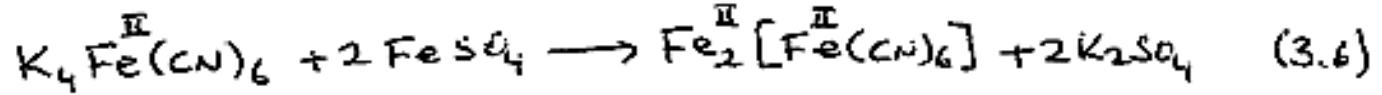
Adları : ftalosiyanın blue B N, ftalo blue, helio blue, winser blue, C.I. pigment blue 15:2, C.I. 74169, Bakır tetrobenzopirpiazin, PB-15, PB-36.

Özelliği : parlak renkte (yezılımsi-mavi), ftalosiyanın boya grubundan sentetik ve kristalin bir mavi pigment.

(c) Ferrosiyanür mavileri : Prusya mavisi, Çin mavisi,

milori mavisi, broz mavisi, antwerp mavisi ve Turnbull's mavisi gibi ferrosiyanür mavileri vardır. Bu isimler bunlar arasındaki orijinal farklılandırmaya ortadan kaldırdığı için, daha genel bir terim olan "demir mavileri" tercih edilmektedir.

Bu pigmentler hemen hemen aynı yöntemle; demir (II) sülfat çözeltilerinin (bazan amonyum sülfat ortamında) potasyum ferrosiyanür ile çöktürülmesiyle elde edilir.



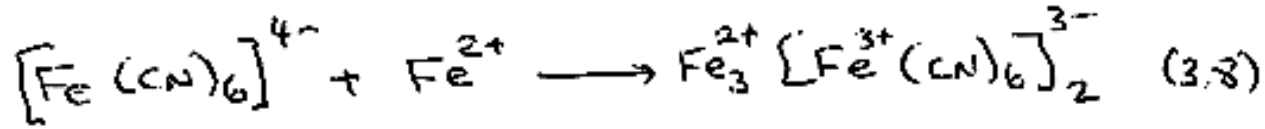
Prusyan mavisi (PB) : $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot xH_2O$ (çözünmez)

Çözünbilir PB : $FeK[Fe(CN)_6] \cdot xH_2O$ (suda çözünür)

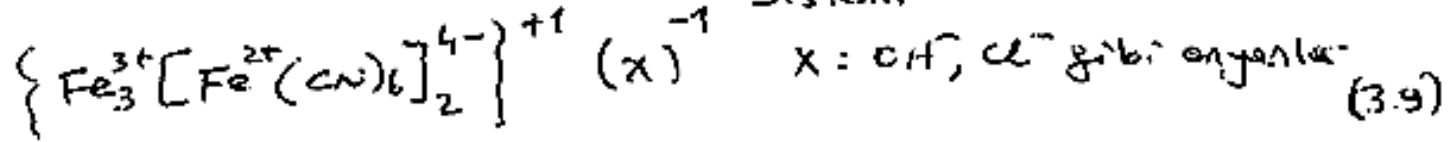
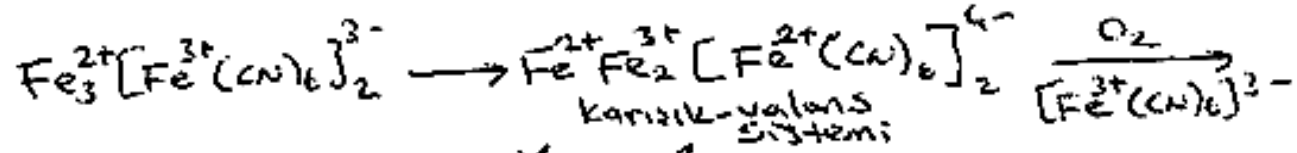
Prusyan (PBr) kahverengi : $Fe(H_3C)[Fe(CN)_6] \cdot xH_2O$ (çözünmez)

Turnbull's mavisi : $Fe_3(OH)[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ (çözünmez)
(TB)

Bu bileşiklerin oluşturmaları iyon reaksiyon yürüyüşü tam olarak aydınlatılmamıştır. Fe^{II}/Fe^{III} sistemi (karışık valans) üzerinden ve farklı redoks reaksiyonları ile yürür.



Ferro-ferri ferrosiyânür
Sistemi



Ferri-ferrosiyânür
Sistemi

Pigment elde edildikten sonra yıkanır, süzmeden önce dincendirilir. (Kolloidal yapıdan dolayı süzme işlemi oldukça zordur).

Demir mavileri, boyama ve renklendirme özellikleri çok iyi olan; saydam oldukları için parlak metallerin daldırma yöntemiyle boyanmasına olanak sağlayan, ancak zayıf baz dirençlerinden dolayı su esaslı boyalarda kullanılamayan pigmentlerdir.

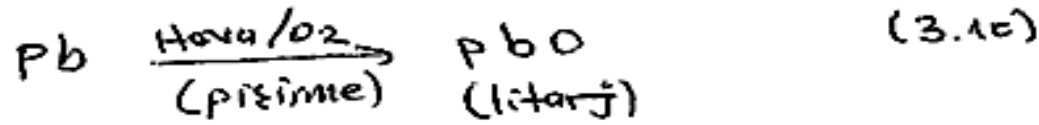
3.5.3. Kırmızı Pigmentler

(a) Kırmızı kurşun (sülyen) : parlak kırmızı-portakal renkte ve ışığa karşı bir hayli dirençli bir pigmenttir.

Korozyon inhibitörü özelliğinden dolayı, inşaat demirlerini astar boyalarında etkin bir şekilde kullanılmaktadır.

Kırmızı kurşun, iki prosesle elde edilir :

Bunlardan birincisi alışlagelmiş ve düzenli olarak kullanılan "klasik/regüler proses tir"



İkinci proses, daha küçük parçacıklı ürün veren "dumanlı proses tir". Bu proses te, erimiş Pb basınçlı hava ile atomize edilerek bir gaz alevinin merkezine gönderilir. Dumanlı gaz içinde yükseltgenmiş ürün (litarj) torba filitreler içinde toplanır. Daha sonra reaksiyon 3.11'e göre kırmızı kurşuna yükseltgenir.

(b) Ferrik (Demir(III)) oksit (Fe_2O_3): Boya ve astarlar ile lastik formülasyonlarında kullanılan diğer bir kırmızı pigment ferrik oksittir. Doğal kırmızı oksit pigmentler, dayanıklılığı sebebiyle yaygın olarak ambar ve yük vagonlarının boyalarında kullanılmaktadır. Sentetik oksit pigmentler, demir sülfatın ısıtılmasıyla elde edilmektedir.

• Diğer bir kırmızı demir(III) oksit pigment türü, "Venedik kırmızısıdır". Bu, Fe(III) oksit ile eşdeğer miktarda pigment dolgusu olarak kullanılan CuSO_4 'ın karıştırılmasıyla elde edilir. Bu pigment, FeSO_4 'ın sönmemiş kireç (CaO) ile bir fırında ısıtılmasıyla üretilir. Kalıcı ve inert bir pigmenttir. İndeki CuSO_4 korozyon uyurucu bir madde olduğu için, demir malzeme üzerinde uygulanması doğru değildir.

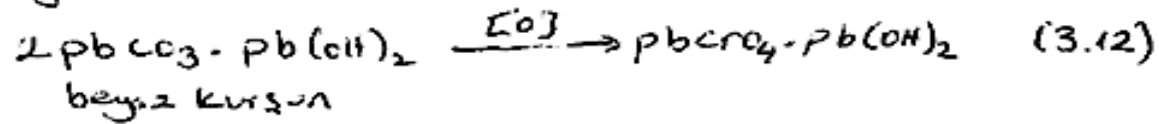
• Hint kırmızısı : Doğal bir mineraldir ve %30-35'i demir(III) oksitten, geri kalanı kil ve silikadan oluşmuştur.

Hematit'in (Fe_2O_3) parçalanması ile elde edilir.

• Magnetik demir oksitler : Monoklinik yapıda $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 'dür pigment olarak kullanılması yanında, bilgisayar ve teyyp gibi cihazlarda, ses ve görüntü kaydetme amacıyla da kullanılmaktadır.

(c) Diğer kırmızı pigmentler :

• Bazik kurşun kromat [$\text{PbCrO}_4 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$], turuncu-kırmızı pigment olarak kullanılır, iyi bir korozyon inhibitörüdür. Beyaz kurşunun sodyum dikromatla yüksek sıcaklıkta yükseltgenmesiyle elde edilir.



(4) Kadmiyum kırmızıları : üç kısım kadmiyum sülfür ve iki kısım kadmiyum selenür (CdSe) den oluşur. CdSO_4 , Na_2SO_3 ve sodyum selenür (Na_2Se) karışımının pirinleek çöktürülmesi ile elde edilir.

Kodmıyının renk serisi, çok hafif sarı renkten, turuncuya, kırmızı ve daha koyu kestaneimsi kırmızıya kadar uzanır. örtme ve boyama gücü iyi olan ve sıcaklığa dayanıklı pigmentlerdir.

Kırmızı pigmentler; ya tonerlerdeki gibi sıfır yapıda ya da lak şeklinde anorganik bazlar üzerine göktürülerek gözünmeyen organik boyalar içinde çok kullanılır. Örneğin "Zuscan kırmızısı"; kırmızı demir oksit pigmentleri ve dış cephe boyalarında parlak renkler istendiğinde bu amaçla kullanılan işiğe dayanıklı organik kırmızı pigmentlerin karıştırılmasıyla elde edilir.

• Diğer kırmızı pigmentler;

kinakridon kırmızısı; (gül, magenta); tam kırmızıdan, ruj pembesine; koyu gülden kırmızı-viyoleye kadar geniş bir renk spektrumu vardır. parlak, canlı ve saydam renkler oluşturmaz. Kalıcı ve dayanıklıdır.

• Naftal kırmızısı, vermillion, perilen kırmızısı, ontraklinon kırmızısı, perilen skarlet ve benzinidazolon kırmızısı.

3.5.4. Sarı pigmentler

(a) Ocher : % 10-30 oranında $\text{Fe}(\text{OH})_3$ içeren, renkli bir kildir. Doğal olarak oluşan bir pigmenttir. Öğütülüp toz edilmesi gerekir. Renklendirme özellikleri zayıftır, daha parlak ve homojen bir renk için hidratize sarı demir oksitleri ilave edilir.

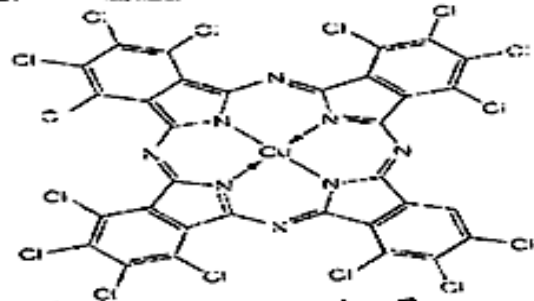
(b) Krom sarısı : Sarı pigmentler oldukça geniş bir renk tonuna sahiptir. Bu pigmentler, krom sarısı olarak bilinen sınıf içinde yer alır $\text{Pb}(\text{CrO}_4)_2$ veya $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ çözeltisinin sodyum dikromat çözeltisiyle karıştırılmasıyla üretilir. Katkı (dolgu) maddesi olarak esit miktarlarda; çips, kil veya barit katılır. Özgül kütlesi oldukça yüksek olduğundan çökelek elusturur. Krom pigmentleri, toksik oldukları için kullanımı kısıtlanmıştır.

(c) Çinko sarısı : Çinko sarısı veya kromat; zayıf renk verme özelliğine rağmen, çok iyi bir korozyon inhibitörüdür. Bundan dolayı, çelik ve alüminyum yüzeylerde astar boyalarda ve boya karışımlarında kullanılmaktadır. Çinko sarısı kompleks bir yapıda olup, yukarıda belirtildiği gibi $4\text{ZnO} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{CrO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ biçimindedir.

Diğer sarı kromat pigmentleri olan SrCrO_4 ve BaCrO_4 'in her ikisi de korozyon - inhibitörü olarak boyalara katılmaktadır.

3.5.5. Yeşil Pigmentler

(a) Ftalosiyanın yeşili : Yeşil pigmentlerin en çok tanınanıdır.



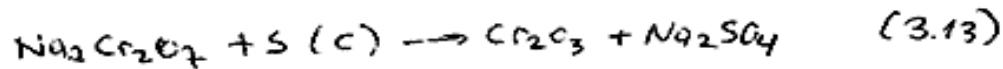
ftalosiyanın yeşili 6

pigment 7, C.I. yeşil pigment 42, poliklor bakır ftalosiyanın veya C.I. 74260.

Diğer adları : ftalo yeşili, yeşil

Ayrıca, mürekkep boyalarında, kaplamalarda (astur) ve plastiklerde de dayanıklılığından dolayı kullanılmaktadır.

(b) Krom oksit yeşili : Krom oksit (Cr_2O_3) en eski yeşil pigmentlerden biridir. Fiyatının pahalı olması, parlaklığının kaybolması ve matlaşması gibi dezavantajları vardır. Afrika, Asya, Küba ve Türkiye'de bulunan $Fe(CrO_2)_2$ 'den (kromit minerali) hava oksijeni ile $K_2Cr_2O_7$ veya $Na_2Cr_2O_7$ 'ye yükseltgenme reaksiyonunu takriben C veya S ile indirgenerek elde edilir.



Diğer isimleri : viridian, kromya, kromyum seskioksit.

(c) Guignet yeşili: Bu pigment zümrüt yeşili renginde olup hidratize kromik oksittir. ($\text{Cr}_2\text{O}(\text{OH})_4$). oksidin kendinden çok daha fazla parlak yeşil rengine sahiptir. Sodyum dikromat ve borik asit karışımının, kızıl kor halinde bir fırında saatlerce pişirilmesiyle elde edilir. Ayrıca, dış cephe boyası olarak kullanılmak üzere diğer bir yeşil pigment; ftalosiyanin yeşili ile çimke kromatını uygun oranlarda karıştırılmasıyla elde edilebilmektedir.

(4) Krom yeşili : Bu pigment, Yeşilli adlar altında satılmaktadır. Krom sarısı ve prusya mavimsi karıştırılmasıyla elde edilir. Boya yapılırken bu pigment ile birlikte inert dolgu maddeleri kullanılır. Dikkatli bir eğütme veya çalkıtma yapılmazsa, boya içinde iki renk ayrılabilir. Bazılarına karşı direnci az olduğundan lateks türü boyalarda kullanılmaz.