



**SU BAZLI FOSFOR PİGMENTLİ BOYALARIN
HOMOJENİZASYONU, STABİLİZASYONU VE
UZUN ZAMANLI IŞIMA MEKANİZMALARININ
İNCELENMESİ**

Ömer Faruk TÖREMEN

**Yüksek Lisans Tezi
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalı
Dr. Öğr. Üyesi Zafer EKİNCİ
2019
Her hakkı saklıdır.**

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**SU BAZLI FOSFOR PİGMENTLİ BOYALARIN
HOMOJENİZASYONU, STABİLİZASYONU VE
UZUN ZAMANLI IŞIMA MEKANİZMALARININ
İNCELENMESİ**

Ömer Faruk TÖREMEN

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalı**

**ERZURUM
2019**

Her Hakkı Saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

**SU BAZLI FOSFOR PİGMENTLİ BOYALARIN HOMOJENİZASYONU,
STABİLİZASYONU VE UZUN ZAMANLI IŞIMA MEKANİZMALARININ
İNCELENMESİ**

Dr. Öğr. Üyesi Zafer EKİNCİ danışmanlığında, Ömer Faruk TÖREMEN tarafından hazırlanan bu çalışma, 09/07/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı - Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Ayşe Vildan BEŞE

İmza :

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Zafer EKİNCİ

İmza :

Üye : Doç. Dr. Jülide ERKMEN

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu 11/07/2019 tarih ve 28/88 nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Mehmet KARAKAN
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SU BAZLI FOSFOR PİGMENTLİ BOYALARIN HOMOJENİZASYONU, STABİLİZASYONU VE UZUN ZAMANLI IŞIMA MEKANİZMALARININ İNCELENMESİ

Ömer Faruk TÖREMEN

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Zafer EKİNCİ

Bu çalışmada, fotolüminesan pigmentlerin organik yapıli kimyasallar ve additiveler ile homojenizasyon rekasyonu sonucu stabilizasyon değeri ve yüksek zamanli ışima mekanizmaları kalitatif yöntem kullanılarak incelenmiştir. Denemelerde reaksiyon sıcaklığı, katı/sıvı oranı, fotolüminesan pigment konsantrasyonu, pH, viskozite, ışima süresi, özgül ağırlık ve reaksiyon süresi parametre olarak seçilmiştir. Deneyler sonucunda fotolüminesan pigmentlerin adapte olduğu organik yapıli kimyasallar ve additiveler belirlenmiş ve formülize edilmiştir.

Optimum deney şartları ile elde edilen formülasyon; reaksiyon sıcaklığı (°C) : 25, katı/sıvı oranı (g.mL⁻¹): 63/37, fotolüminesan pigment konsantrasyonu (%): 40 ve reaksiyon süresi (saat): 1,45 olarak belirlenmiştir. Bu şartlar altında fotolüminesans pigment ile diğeri organik yapıdaki bileşenler homojenize olarak formüleştirilmiştir.

2019, 68 sayfa

Anahtar Kelimeler: Fotolüminesan, fiziksel özellikler, fosfor, pigment

ABSTRACT

Master Thesis

INVESTIGATION OF HOMOGENIZATION, STABILIZATION AND LONG-TERM RADIATION MECHANISMS OF WATER BASED PHOSPHOR PIGMENTED PAINTS

Ömer Faruk TÖREMEN

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering
Division of Chemical Technology

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Zafer EKİNCİ

In this study, stabilization valuations and high-time radiation mechanisms of photoluminescent pigments have been investigated by using qualitative method. In experiments, the reaction heat, solid / liquid ratio, photoluminescent pigment concentration, pH, viscosity, radiation time, specific gravity and reaction time have been chosen as parameters. As a result of the experiments, organic structure chemicals and additions which are adapted by photoluminescent pigments have been determined and formulated.

The formulation obtained by optimum experiment circumstances; The reaction heat ($^{\circ}\text{C}$): 25, solid / liquid ratio (g.mL^{-1}): 63/37, photoluminescent pigment concentration (%): 40 and reaction time (hour): 1.45. Under these conditions, photoluminescence pigment and other organic components have been formulated as homogenized.

2019, 68 pages

Keywords: Photoluminescent, physical properties, phosphorus, pigment

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın her aşamasında bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Zafer EKİNCİ'ye; aynı şekilde her türlü desteğini sakınmayan Sayın Prof. Dr. A. Vildan BEŞE'ye, tez yazım sürecimde benimle birlikte sabahlayan değerli arkadaşım Sayın Arş. Gör. Dr. Hakan KIZILTAŞ'a teşekkürlerimi sunarım.

Oluşturdukları bilimsel çalışma ortamı ve bana vermiş oldukları destekler dolayısı ile bu tezin önemli kısımlarından birini oluşturan deney ve incelemelerde sabırla yardımcı olan ve kıymetli vakitlerini esirgemeyen Şahika Boya ve Kimya A.Ş. ailesine teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında yardımlarını gördüğüm Kimya Mühendisliği bölümünün öğretim üyeleri ve personeline teşekkür ederim.

Ayrıca öğrenim hayatım boyunca maddi manevi yanımda olan annem Leman TÖREMEN'e, babam Gazi İlham TÖREMEN'e, eşim Hatice SÖNMEZ TÖREMEN'e ve çalışmalarım sırasında ilgi alakamdan noksan bırakmak zorunda kaldığım oğlum İlham TÖREMEN'e sonsuz saygı, sevgi ve şükranlarımı sunarım.

Ömer Faruk TÖREMEN

Haziran, 2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR.....	v
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	4
2.1. Boya.....	4
2.1.1. Boyaların genel özellikleri	4
2.1.2. Boyaların tarihsel gelişimi.....	5
2.2. Boya Bileşenleri	6
2.2.1. Bağlayıcılar	7
2.2.2. Pigment ve dolgu sistemleri	8
2.2.3. Çözücüler.....	11
2.2.4. Katkı maddeleri	13
2.3. Kuruma Mekanizmaları.....	13
2.4. Dispersiyon Tekniği	15
2.4.1. Dispersiyonun viskozitesi.....	16
2.4.2. Pigment dispersiyonu	17
2.4.2.a. Karıştırıcılar (mikserler)	17
2.4.2.b. Dilsolverler	17
2.4.3. Dispersiyon süresi	18
2.4.4. Dispers formülasyonu (mill-base) ve konsantrasyon üçgeni	18
2.4.5. Optimum dispers formülasyonu - PVK / KPVK.....	19
2.5. Dünya ve Türkiye’de Boya Pazarı	23
2.6. Fosfor.....	27
2.6.1. Fosfor allotropları.....	27
2.6.2. Fosfor üretim yöntemleri.....	28

2.7. Cam ve Seramik Sanayiinde Kullanılan Fosfor Esaslı Malzemeler.....	29
2.7.1. Toprak alkali florofosfatlar	32
2.7.2. Beyaz ışık yayılımı yapan fosforesans pigmentler	35
2.8. Sanatsal Cam Uygulamaları	46
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	51
3.1. Materyal.....	51
3.2. Yöntem	52
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	63
5. SONUÇ.....	65
KAYNAKLAR	66
ÖZGEÇMİŞ	70

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

°	Derece
C	Santigrat
nm	Nanometre
α	Alfa
β	Beta
θ	Kırınım açısı
λ	Dalga boyu
μ	Mikro

Kısaltmalar

UV	Ultraviyole
İOP	İleri oksidasyon prosesleri
KOI	Kimyasal oksijen ihtiyacı
h^+	Pozitif elektron boşlukları
e^-	Elektron
TOC	Toplam organik karbon
TEM	Geçirimli elektron mikroskobu
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
EDS	Enerji dağılım spektroskopisi
XRD	X-ışını kırınımı
BET	Brunauer–Emmett–Teller
CFU	Koloni oluşturan birim



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Disolver ve oluşan girdap	18
Şekil 2.2. Konsantrasyon üçgeni.....	19
Şekil 2.3. Film karakterine PVK'nın etkisi (Asbeck).....	22
Şekil 2.4. Global boya pazarı.....	24
Şekil 2.5. Türkiye'de boya sanayi imalat segmenleri	25
Şekil 2.6. Renklerin dalgaboyu spektrumu	36
Şekil 2.7. $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ kimyasalına ait iskelet yapısı.....	40
Şekil 2.8. Mor ötesi ışık kaynaklı uyarım mekanizması.....	42
Şekil 2.9. Gün ışığında (solda) ve karanlıkta (sağda) sıcak cam üfleme yöntemiyle yapılan sanatsal cam formlarının görünüşü.....	48
Şekil 2.10. Füzyon tekniği ile üretilen sanatsal cam formları.....	49
Şekil 3.1. Boya bileşenlerinin şematik gösterimi	52
Şekil 3.2. Laboratuvar tipi protatip mikser	53
Şekil 3.3. Krebs Viskozimetre	55
Şekil 3.4. Piknometre (Yoğunluk Ölçer)	56
Şekil 3.5. Etüv.....	57
Şekil 3.6. Grindometre.....	57
Şekil 3.7. Aplikatör ve Zebra kartı.....	58
Şekil 3.8. Kalınlık Ölçer	59
Şekil 3.9. Spektrofotometre	60
Şekil 3.10. Glossmetre	61
Şekil 3.11. Cross Cut	62

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Bağlayıcıların tarihsel Gelişimi	6
Çizelge 2.2. Boya üretim tarihine göre reçinelerin kullanımı.....	6
Çizelge 2.3. Reçete 29'un bileşimi	20
Çizelge 2.4. Reçete 27'nin bileşimi	20
Çizelge 2.5. Hesaplana Q değerleri.....	23
Çizelge 2.6. Fosforun genel özellikleri.....	27
Çizelge 3.1. Cross Cut tablosu.....	62
Çizelge 3.2. Ürüne ait formülasyon	63
Çizelge 3.3. Ürüne ait analiz sonuçları	64

1. GİRİŞ

Boya; yüzeyleri dış faktörlerden korumak, korozyonu engellemek ve dekoratif efekt vermek gayesi ile muhtelif yöntemlerle yüzeye uygulanan malzemedir. Farklı türler ve özelliklere sahip boyalar mevcuttur. Niteliklerine ve amacına göre birçok uygulama sahaları vardır. Renklendirici özelliklerinin yanında, kapatıcı ve buna bağlı olarak antikorozyif özelliklere sahiptirler. Antikorozyif özelliği boyanın dış ortamdan gelen su, nem, atmosferik kirlilik, korozyif kimyasallar ve öteki aşınım elemanlarına mukavemeti anlamına gelmektedir. Boyaların koruyuculuğu özelliği uygulama yüzeyindeki boya filminin et kalınlığı ile de ilişkilidir. Yüzeye olumsuz yönde tesir edecek unsurların şiddeti, tekrar aralığı vb. konular da koruyuculuk özelliğini etkileyen faktörlerdir. Özel olarak üretilen boyalarda, ortam özellikleri belirlenerek boya karışımı bileşenlerinde değişiklikler yapılmaktadır (Abrams *et al.* 2011).

Bulunduğumuz ortamları renklendirme niteliği çağlar boyalardan beklenen temel özelliktir. Ancak insanoğlunun dekooratif özelliği katma kavramı kişiden kişiye değişmektedir. Arzu edilen renklerin ve tonlarının farklılığı, uygun özelliklere sahip homojen bileşimlerin imal edilebilmesi beklentiye göre parlak, yarı parlak, mat ve desenli yüzey bu konuda önde gelen konulardır(Chen *et al.* 2012; Debiye and Verbunt 2012). Renklendirici olarak kullanılan boyaların kullanım süresince ortamda yaşayacak olan canlı veya kullanıcı sağlığı üzerinde olumsuz yönde etkileyici özelliklere sahip olmaması bir diğer önemli noktadır. Boyalar kullanıldıkları yüzeyde temizleyici veya kirlenici maddelere maruz kaldığında çözünmemesi, zararlı kimyasal salgılamaması, küf ve mantar oluşumuna engel olması, tozmaması ve pul pul dökülmemesi gerekmektedir(Cao *et al.* 2009).

Türkiye standartları enstitünün belirlemiş olduğu standartlara uygun olarak üretilmesi üründen beklenen ve kullanıcıyı koruyan diğer bir önemli konudur. Özel olarak üretilmiş ve farklı koşullarda kullanılacak olan boyalardan genellikle spesifik mukavemet özellikleri de beklenebilir. Bu farklı ortamlara misalen, aşırı nemli veya

sıcak ortam, direkt kimyasallara karşı korozyon mukavemet, alev yayılımını veya küf ve mantar oluşumunu engelleme gibi konular aktarılabılır (Fabregat-Santiago *et al.* 2005).

6331 sayılı İş Sağlığı ve İşçi Güvenliği yasasının uygulamaya geçmesi ile birlikte, görsel uyaranlarla ilgili hususlar ciddi anlamda önem arz etmeye başlamıştır. Bu durumla ilgili kullanılan araçlar ışık kaynağı olarak elektrik hatları ile entegre edildiğinde hem kurulum maliyetleri artmakta, hem de elektriksel yükten dolayı farklı riskler meydana gelebilmektedir (Ding *et al.* 2011).

Fosfor elementi ile adapte edilerek üretilen materyaller birçok endüstride kullanıma sunulmuş, özellikle dekorasyon ve elektrik düğmeleri gibi uygulamalar ise göz önündedir. Bu uygulamalar birçok sentetik materyalle oluşturulmuştur ve yayılım sonucu biyolojik zararlara yol açabilmektedir. Ayrıca sentetik ara ürünlerle üretilen bu materyallerde fosforun ışıma verimi düşük olduğu için sadece dekoratif amaçla kullanılabilmektedir (Kim *et al.* 2015).

Fosfor elementinin moleküler ağırlığı ve özgül kütlesi yüksek olduğu için su bazlı reçineler ve hammaddelerle uyum sağlaması güçtür.

Bu çalışmada su bazlı reçineler ve su bazlı boya hammaddeleri ile modifiye ıslatıcı ajanlar kullanılarak adaptasyon sağlanmış, su bazlı fosfor boya üretilerek fosforun aktive olması sağlanmıştır. Bu inovatif üretim ile hem organik materyaller kullanılarak radyoaktif yayılım yapmayan bir ürün üretilecek, hem de ışıma verimi en üst düzeyde gerçekleşecektir.

Üretilen ürün T.C. Sağlık Bakanlığı hastanelerinde açık cephesi olmayan koridorlarda, belli saatlerde aydınlatılması istenilen özel endüstri alanlarında, mimari tasarımlarda, çocuk odalarında, kreş ve anaokulu tasarımlarında rahatlıkla kullanılabilecektir (Raga *et al.* 2012).

Ürünün yüksek ısıma özelliğinin yanı sıra, nefes alabilme, küf önleme ve anti bakteriyel özellikleri de mevcut olup bu kullanım özellikleri ile rahatça ticarileştirilebilecek, ihraç edilebilecek ve patent altına alınabilecek bir malzemedir.



2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Boya

Türkiye ilk sanayileşme çalışmalarına 1930 yıllarında madencilik ve temel ihtiyaç maddeleri yatırımları ile başlamış, 1950-60 yılları arasında sanayi yatırımları yanı sıra altyapı çalışmaları ve teknolojik ekipman kullanımına başlanması ile ilerlemiştir. 1960 ile 1980 aralığında ikameci politikalara maruz kalan Türkiye sanayii bugün uluslararası teknolojik ve ekonomik devrimlerin yaşandığı bir süreçten geçmektedir (Yeşilay *et al.* 2010).

Boya sektörünün ülkemizde sanayii dalı olarak özellik kazanması 1950'li yılların da başlamıştır. Nüfus artışı ve yüksek kentleşme oranı boyaya olan ihtiyacı artırdığından, ülkemiz ithalat oranını azaltmak adına yaptığı teşviklerle boya sektörünün gelişmesine olanak sağlamıştır. Ancak günümüzde bile boya yapımında kullanılan ham maddeler ve özellikle pigmentlerde dışa bağımlılık yüksek seviyededir (Wegh *et al.* 1999; Yeşilay and Karasu 2012).

Dünya çapında çevre kirliliğini önlemek adına getirilen kısıtlamalar boyalar içerisinde bulunan maddelerin içerikleri açısından da büyük değişikliklere neden olmaktadır. Getirilen bu kısıtlamalar özellikle boya üreticilerini kullanılan cihazları yenilemeye, Ar-ge çalışmaları yapmaya, ürün verimini artırmaya neden olmuştur.

2.1.1. Boyaların genel özellikleri

Günlük hayatta boya renklendirici olarak bildiğimiz en temel madde olmasına karşın hayatımızda ki işlevselliği açısından çok fazla bilgi sahibimiz olmadığımız maddedir. Boya genel tanım olarak “bir yüzey üzerine uygulandığında dekoratif ve koruyucu bir tabaka (film) oluşturan malzeme” şeklinde bilinmektedir. Yapılmış olan tanımdan

çıkarılabileceği gibi boya kullanımının temel amacı kullanılan ve maruz kalınan yüzeylerin renklendirilmesi ve korunmasıdır (Shan and Demopoulos 2010).

Boyanın koruyucu veya antikorozyon olarak kullanılması uygulandığı yüzey üzerine temas veya etki eden toz, kir, kimyasal, nem veya ısı gibi değişiklik gösteren fiziksel ve kimyasal etmenlere karşı yüksek direnç gösterebilmesidir. Boyalara ait olan bu özellik birleşimini oluşturan maddelerin özelliklerine ve uygulandığı yüzey üzerindeki uygulama kalınlığına bağlıdır. Buna bağlı olarak boya üzerine etki eden zararlı etkilerin şiddeti ve tekrarlanma miktarında büyük önem arz etmektedir.

2.1.2. Boyaların tarihsel gelişimi

Boya yüzyıllardır kullanılmaktadır. Metal oksitleri ilk çağlarda renklendirici görevi ile bal, yağ, vaks, süt, kan ve birtakım bitkilerden elde edilen sular da tutkal yerine kullanılmıştır.

Sanatsal anlamda boya ilk olarak Çin'de bulunmuş ve zamanla Doğu Asya'da zirveye ulaşmıştır. Dolayısıyla önceden de ahşap, mobilya, metal, kil, deriden imal edilmiş her nevi eşya, boyanıyordu. Günümüze ulaşan en eskileri, M.Ö. 200'lü yıllara dayanmaktadır. Portekizden 1515'te Çin'e ulaştıklarında, sanatsal anlamda boyar maddeler, Japonya ve Çin'de yaklaşık 2000 seneyi geride bırakmış üst düzey inovasyon derecesindeydi (Wegh *et al.* 1999; Wang *et al.* 2016). Araştırmacılar 16. Yy'da, Çin sanat felsefesini Batıya taşıdılar. İngilizler çok sayıda boyalı sanat eseri parçalarını Avrupa'ya aktardılar. Talep o kadar arttı ki, bu defa Avrupa'da boya teknolojisinin ilerlemesi üzerine çok ciddi çalışmalar başladı. Üretim için gereken ham madde kıtlığı, incelemeleri yoğunlaştırdı ve nihayet kuruyan yağlarla çok iyi sonuçlar alındı (Yu *et al.* 2010; Zeng *et al.* 2010).

Çizelge 2.1. Bağlayıcıların tarihsel Gelişimi

M.Ö.	1000-700	Yumurta beyazı ve yumurta sarısı
M.Ö.	700-600	Çıra yağı
M.Ö.	600-0	Fresko / Vaks / Kireç
M.S.	0-1000	Yumurta beyazı, yumurta sarısı, kan, bal
M.S.	1000'den sonra	Kıraç, keten yağı, kenevir yağı, katran, arap zamkı, balsam

Çizelge 2.2. Boya üretim tarihine göre reçinelerin kullanımı

Ester reçine	1884
Fenol reçine	1909
Modifiye fenol reçine	1917
Sellülozik boya	1920
Klor kauçuk boya	1930
Alkid Boya (Sentetik)	1931
Üre formaldehid boya	1933
Akrilik boya	1935
Poliüretan boya	1937
Melamin reçine	1938
Poli vinil reçine	1939
İzomer reçine	1947
Stren reçine	1947
Maleinat yağ reçine	1947
Uretan yağ reçine	1947
Epoksi reçine	1950

Boyar madde hammaddelerinin en mühimlerinden biri bağlayıcı reçinelerdir, boya sistemlerinin karakteristik yapısını başta bağlayıcıların tayin ettiğini görürüz.

2.2. Boya Bileşenleri

Temel boya bileşenleri yukarıda da belirtilen benzer bağlayıcılar, film yapıcılar, dolgular, pigmentler, incelticiler (tinerler), çözücüler(solventler), kurutucular ve yumuşatıcılar (plastifiyanlar) olarak anılabilir.

2.2.1. Bağlayıcılar

Reçineler (bağlayıcılar) temel boya hammaddelerinden olup pigment ve dolgu materyallerini birbirine bağlayarak boya katmanını oluşturan materyalleri ve boya karakterinin özelliğini belirler. Boya türlerinin neredeyse bütün karakteristikleri, misalen, kuruma zamanı ve mekanizması, diğer ürünlerle uyuşup uyuşmayacağı, mukavemeti, uygulama şekli, parlaklığı yüzey özellikleri gibi hususlar bunların en başındadır. Film oluşturmalar hemen hemen her zaman sentetik veya doğal reçinelerin çözeltileri, dispersiyonları ve/veya bu ürünlerin polimer yapılı bileşikleridir. Bunlardan başkaca da bağlayıcılar kullanılabilmektedir fakat nitelikleri yönüyle oldukça farklıdır (Trupke *et al.* 2002). Bu kimyasalları, kuruyan yağlar, emülsiyonlar, kimyasal kürlü bileşenler, solüsyonlar, inorganik merkezli maddeler ve bitümlü materyaller olarak sınıflandırabiliriz. Bu materyaller niteliklerine göre solventlerin yüzeyden ayrılması veya süblimleşmesi, oksitlenme reaksiyonları veya polimerleşme reaksiyonlarına benzer yollarla likit fazdan katı faza dönüşerek, tatbik edildikleri yüz üzerinde, renklendirici pigmentler ve dolgu maddelerini de barındıran çok ince bir tabaka bırakırlar. Bağlayıcılar günümüze kadar boya üretiminde kullanılan ana hammaddelerdendir. Kuruyabilen yağ tabakasının oksitlenme reaksiyon ve polimerizasyonu özüne dayanırlar. Bunlar genellikle bitkisel merkezli yağlardır, misalen hayvansal balık yağı, tung yağı veya bezir yağı gösterilebilir. Zira en geniş çaplı tercih edileni bezir yağıdır. Sentetik emülsiyon bazlı sulu dispersiyonlarıdır. Kuruyan yağlar içermeyen bu tür materyale örnek olarak akrilik kopolimer dispersiyonları veya PVA verilebilir (Liang *et al.* 2013). Bu malzemelerle imal edilen boyar malzemeler ticari jargonda plastik boya adı ile de sınıflandırılmaktadır.

Sentetik emülsiyon bazlı maddelerle imal edilen boyar maddeler, umumi anlamda tavan veya duvar gibi yapı elemanlarında tercih edilir. Kimyasal kürlenme ile kuruyan bağlayıcılar çift komponentli materyallerdir. Temel malzeme reçine, kullanma öncesinden reaktif madde, sertleştirici veya katalizör ile muamele edilir ve sıvı olarak uygulanan film reaksiyon sonucu katı faza geçer (Liu *et al.* 2008). Bu tür malzemelere

misal olarak kullanılan epoksi reçineler veya poliüretan reçineler gösterilebilir. Bunlar pigment katılmadan veya pigment eklenerek kullanılabilir.

Böyle reçineler ile imal edilen boyar maddeler yüzeysel fiziksel etkilere çok iyi mukavemet göstermelerine karşın tatbik edilmeleri öncesinde yüzeyin hazırlanmasında ciddi anlamda dikkat edilmesi gerekir. Malzemelerin kurlenme aşamasında sıcaklıkta etkin olmakta, sıcaklık azaldıkça kimyasal kurlenme de azalmakta, zamanla durağanlık noktasına gelmektedir (He *et al.* 2011).

Epoksi reçineler ve poliüretan reçineler diğer bağlayıcılarla, özellikle de alkid reçineler ile birlikte, diğer boyar maddeler gibi tek komponentli olarak da imal edilmektedir. Zira yukarıda sözkonusu kimyasal kurlenme ile kuruyan çift komponentliler gibi kurlenmelerinin yanında, kimyasal ve fiziksel mukavemet olarak daha güçsüzdür (Huang *et al.* 2013).

2.2.2. Pigment ve dolgu sistemleri

Pigment, renklendirici ve kapaticılık niteliği oluşturan malzemelerdir, tekstil boyaları gibi çözelti bünyesinde homojenize halde değildirler, zira reçine veya reçine bileşiminin içerisinde homojen olarak çözünmüş biçimde bulunurlar. Bu niteliklerinden başka, pigmentin cinsine ve proses amacına göre, kuru film kalınlığının artması, boyayı fiziksel olarak bezeme, diğer mor ötesi ışınları yansıtma veya absorbe etme, metal veya metal alaşımlı satırlarda aşınmayı engelleyerek boyanın mukavemetini yükseltme şeklinde sonuçlar da doğurabilir (Zeng *et al.* 2010).

Pigmentler için boyayı renklendirmeleri, örtücülük değerinin yüksek olması, ışık ve kimyasal koşullara mukavemetli olmaları renk ve tonlarını kararlı halde stabil edebilmeleri, kararlı, zararsız ve zehirsiz olmaları gibi özellikler beklenir. Böylesine bağlayıcı malzemelerle, iyi ve kolaylıkla adapte olma imkânına sahip olması da mühimdir. Pigmentin etkinliği tanecik boyutu ile doğru orantılı olarak yükselir. (Im *et al.* 2011).

Boyaların %30'luk miktarını ihtiva eden pigmentler, inorganik ve organik olarak ikiye ayrılabilir. İnorganik pigmentler de renklerine göre ayrılabilir;

- Beyaz pigmentler sınıfında en çok tercih edilen titanyumdioksittir. Kullanılan gerçek pigmentlerin % 80'lik kısmını oluşturur. Titanyumdioksit, üstün opaklığı, basit dispersiyon özelliği, beyaz ve pastel renklere gösterilen büyük talep sebebiyle ilk sırada yer almaktadır.
- Siyah inorganik pigment sınıfında magnetit yapıdaki demiroksitle karşılaşabiliriz.
- Mavi-lacivert renk skalasında çivit yani sodyum, alüminyum silikat bünyesinde alkaliye kükürdün polisülfür olarak bağ yapmasıyla oluşan bu pigment içerisindeki kükürt oranına göre yeşile yakın maviden, mor yönünde ilerleyen renkleri gösterir. Prusya mavisi diye adlandırılan ferro ferrisiyanür içeriğindeki pigment bileşimindeki sodyum, potasyum, amonyum gibi katyonlara göre farklı lacivert – mavi pigmentleri ortaya çıkarır. Mangan mavisi: baryum sülfat, baryum manganat, kobalt mavisi: kalsinekobal taluminat, olarak inorganik mavileri teşekkül ettirir.
- Sarı pigmentlere gelince; demiroksit hidroksit içerisinde pas rengi sarıyı, kurşunsülfat kromat limon sarısından turuncuya giden, bazik kurşun oksid kurşun kromat turuncu renkteki pigmentleri verir. Bu arada çinkokromat–potasyumkromat bileşiminde çinko sarısı, kadmiyumsülfür bileşimli kadmiyum sarısı, kurşunantimonat yani nepal sarısı ve nikeltitan sarısında görülebilir(Zhang *et al.* 2014).
- Kırmızı olarak demiroksid, oranja dönük kırmızı olarak kurşun kromati kurşun hidroksit karışımı kromanj pigmentler, kurşun molibdat, kurşun kromat karışımı molibden kırmızıları ve oranjdan bordoya giden renkleri veren kadmiyum selenür bileşimindeki kadmiyum pigmentleri görülebilir.

- Yeşil anorganik pigment olarak açıktan koyuya doğru mavi oranı artan krom sarısı prusya mavisi bileşimleri yanında krom oksid ve krom hidroksid verebilir. İnorganik pigmentler içinde çinko, alüminyum ve bronz tozları da vardır.

Beyaz pigmentler, boya üretiminde yer alan kayda değer bir malzeme grubunu oluşturmaktadırlar. Üstübeç adı ile adlandırılan malzeme, renk vermenin yanında boya imalatında da kullanılmaktadır.

Renk verici pigmentler, merkez yapılarına göre çivit, kına, safran gibi doğal inorganik pigmentler, metal oksitlerden oluşan madeni pigmentler ve füzen gibi suni organik pigmentler olarak üç gruba ayrılmaktadır. Renkli pigmentler renklendirme ve kapaticılık nitelikleri açısından farklılıklar gösterir (Zhang *et al.* 2010).

Korozyon önleyici pigmentler, şartlara göre demir ve demir dışı metallerdeki aşınmayı yavaşlatma veya engelleme özelliği olan pigmentlerdir. Metal yüzeylerde astar, birincil kat olarak tercih edilir. Çinko ve kurşun türevleri olup, en kapsamlı olanı sülüğen adı ile bilinen kurşun kırmızısı kimyasalın bileşiminde, kurşun oksitleri karışımından meydana gelen ve içinde renklendirici başka madde katılmamış maddelerinde etkisi vardır. Misalen sülüğen kuruyan yağlar ile en iyi sonucu verirken, metalik çinko pigmentler, solüsyonlar halindeki yahut kimyasal kürlenme ile reaksiyonuna binaen kuruyan yağsız reçineler ile kullanılmaktadır. Bunlardan önemli bir grubu, mineral merkezli olup, kapaticılık özelliği iyi olmayan, fakat film tabakasının fiziksel özelliklerini iyileştiren katkı maddesi karakterindeki pigmentler içermektedir. Bunlar uygulamayı kolaylaştırıp, sıvı boyanın yapısını oluşturarak, katı boya bileşiklerinin depolama süresince çökmesini önler. Ayrıca, istenirse yüzeye bir pürüzlülük ve doku kazandırır. (Kaya and Karasu 2012).

Dolgu pigmentleri, inorganik yapıda olup gerçek pigmentler gibi opaklık ve renk sağlayamamakla birlikte korozyon, ışık, nem ve hava şartlarına mukavemeti ve ekonomikliği sağlayan maddelerdir. En çok kullanılanları kalsit, dolomit, jips, barit, kuvars, talk, mika, kaolen dir. Miktar olarak önemli yüzde oluştururlar.

Organik Pigmentler ise;

- Beyaz değillerdir.
- Siyah (is karası), yani karbon siyah.
- Mavi, fitalo siyanin, antrakinon, fanal mavileri en bilinenleridir.
- Sarı pigmentlerin ise;
 - Aril – amid
 - Benzidin
 - Naftol
 - Filavantiron
 - Antrakinon
 - Antrapirimidin sarıları olarak sıralanabilir.
- Organik kırmızıların yüzün üzerinde çeşidi vardır ve en büyük gurubunu azo pigmentlerinden toluidin kırmızıları oluşturur. Para, klorlandırılmış para, naftol AS, arilamid, tioindigo, kinakridon esaslı olanları farklı renk ve özellikteki pigmentleri oluşturur.
- Yeşil organik pigment olarak halojenlendirilmiş bakır fitalosiyanın esasındaki fitalo yeşiller mükemmel nitelikleri ile ilk sırayı alırlar. Bundan başka alfa-nitroso beta naftol demir kompleksi (green gold) diğer mühim yeşiller olarak bilinir.
- Mor olarak dioksaniz ve kinakridon esaslı mor pigmentler yüksek niteliklere haizdir.

2.2.3. Çözücüler

Boyaların uygulamalarında çok büyük öneme sahip olan kıvamının tam olarak sağlanabilmesi için kullanılan çözücüler boyaların %40'lık bir kısmını oluşturmaktadır. Normal şartlar altında katı halde bulunan boya bağlayıcıları çözücüler yardımıyla

bağlayıcı çözeltisi oluşturulur ve diğer boya bileşenleri (pigment ve dolgular) çözeltiye eklenerek koloidal bir çözelti elde edilir (Yu *et al.* 2009). Çözeltiye eklenen bu bileşenler akışkanlığı sağlamak ve uygulamanın performansını artırmak için kullanılmaktadır. Boyalar genellikle emülsiyon esaslılar hariç kullanıma hazır kıvamda hazırlanarak satışa sunulurlar. Gerekli durumlarda boyalar uygun çözücüler yardımıyla daha iyi verim elde etmek için inceltilerler.

Farklı türlerdeki boyalarda inceltici olarak tiner gibi çözücüler kullanılsa da emülsiyon esaslı boyalarda su kullanılmaktadır. İnceltme işlemi kıvamının tam ayarlanamaması durumunda boyanın kaplama, opaklığı gibi kalitesini ortaya koyan özelliklerini olumsuz etkileyerek kalitesinde düşmelere neden olmaktadır (Zhao and Lunt 2013). Bu tür durumların üstesinden gelebilmek adına üretimi tarafından ar-ge çalışmalarıyla belirlenen oranlarda inceltme işlemlerinin yapılması en uygun seçimdir. Gerekli durumlarda boyalar içerisine katılan farklı türlerde kimyasallarda mevcuttur ve bunların başlıcaları sikatifler ve plastifiyanlardır. Bu kimyasalların katılma sebepleri ise sırasıyla boyanın katılmasını hızlandırma ve çatlamaları önlemektir. (Karasu *et al.* 2011).

Çözücüler kimyasal olarak oksijenli, hidrokarbonlu ve klorlanmış hidrokarbonlu olarak gruplandırılabilirler. Hidrokarbon temelli çözücüler % 75 oranında boyalarda kullanılmaktadır. Bu tür çözücülerin çevre kirliliğini artırıcı özelliklerinden dolayı, çevre dostu su bazlı boyaların geliştirilmesi kaçınılmaz olarak artmaktadır.

Hangi tür çözücüler ne tür boyalarda kullanılmasını belirleyene temel özellikleri şu şekilde sıralayabiliriz;

- Korozivitesi
- Buharlaşma miktarı
- Çözücü tesiri
- Kaynama nokyası
- Maliyet
- Koku

2.2.4. Katkı maddeleri

Katkı maddeleri boyalara kolay disperse olabilmek, kabuklanmayı önleme, akışkanlığını kontrol edebilme, biyolojik etkilere karşı direnç kazanabilme özellikleri katmaktadır. Ayrıca, çok az miktarlarının boyalara eklenmesi bile etkili değişikliklere neden olabilmektedir. Bunun temel nedeni ise sıklıkla kullanılan katkı maddelerinin aktif yüzey alanlarına sahip olmalarından dolayı pigmentlerin bağlayıcı fazında yer almalarıdır.

2.3. Kuruma Mekanizmaları

Boyaların kuruma mekanizmaları iki farklı şekilde açıklanabilmektedir.

- Çözücü evaporasyonu
- Kimyasal reaksiyon
 - Polimerasyon
 - Oksidasyon polimerizasyonu

Bu mekanizmaları açıklayacak olursak;

Çözücü evaporasyonu ile kurumada boya içerisindeki sıvıların buharlaşması ve polimerleşmesi ile kuruma meydana gelir. Boya içerisinde mevcut olan lineer polimer çözücü ortamdan uzaklaşınca bir film tabaka oluşturur. Örnek olarak emülsiyon bazlı boyalar verilebilir. Meydana gelen bu film tabaka çözücü karışımı ile teması halinde yeniden çözünme meydana gelebilir.

Kimyasal Reaksiyon ile Kurumada ise boya hammaddesi olarak kullanılan çapraz bağ yapma özelliğine sahip bağlayıcılar kurumada meydana gelen filme sağlamlık ve dayanım kazandırır ve sertleşen film tabaka çözücü ile yeniden çözündürülemez.

Boya üretiminde kullanılan bazı bağlayıcıların polimerizasyonu yüksek sıcaklıklar (90-200°C aralığında) gerektirmektedir. Kullanılmadan önce karıştırılan iki veya üç bileşenli bazı boyalarda ise oda sıcaklıklarında katılma polimerizasyonu ile kuruma meydana gelebilmektedir. Epoksi-poliamid sistemlerin bu tür boyalara verilebilecek en iyi örneklerdir. (Lin *et al.* 2017).

Oksidasyon Polimerizasyonun ise doymamış yağ esaslı bağlayıcılar ile havada bulunan oksijen arasında meydana gelir. Yağ asiti (RH) bir ester olarak kabul edildiğinde;



Reaksiyon sonucunda oluşan hidroperoksit kimyasal olarak stabil olmadığından iki serbest radikal oluşturur, oluşan bu radikallerden biri hidroksildir.



Bir başka ester molekülü oluşan diğer hidroksil radikali ile reaksiyona girebilir ve alkali radikalini oluşturabilir.



Diğer taraftan başka bir ester molekülü diğer serbest radikalle etkileşime girebilir.



Yukarıda bahsi geçen bu reaksiyonlar boyanın kuruması sırasında meydana gelir ve RO., R. ve OH⁻ radikallerini meydana getirir. Meydana gelen bu radikallerin oluşumu yağdaki izole bağların bulunduğu konjige karbonda gerçekleşir.

Meydana gelen ve birleşerek büyüyen moleküller polimer oluştururlar. Oluşum reaksiyonlarının başlamasının ardından peroksit ve hidroperoksit konsantrasyonları maksimuma erişir ve sonra azalır. Boya filmi üzerindeki oksijen miktarı fazladır. Bu oksijen fazlalığı polimerizasyonu başlatır ve kuru bir film tabaka oluşumuna kadar devam eder ve bu oksijen fazlalığı aynı zamanda kurumanın ilk olarak yüzeyde meydana gelmesine neden olur. Boya içerisindeki bağlayıcı madde miktarının kütsel olarak %10 ila 12'si miktarınca oksijen absorblanır (Zhu *et al.* 2012).

Bu mekanizma ile kuruyan boyaların kurutucuları kataliktir ve iki şekilde etki eder. Bunlar;

- Oksijenin boya filmine absorpsiyonunu ve
- Peroksitlerin serbest radikallere dönüşümünü hızlandırır.

2.4. Dispersiyon Tekniği

Boya sistemleri genel anlamda;

- Astarlar
- Ara katlar
- Son katlardan oluşur.

Uygulama yüzeyinin hazırlığı ve astarlama, boyanın iskeletini meydana getirir. Uygulama yüzeyinin çok iyi bir şekilde hazırlanarak; yağlar, her türlü toz ve kirlere uzaklaştırılması lazımdır. Bunun için en çok tercih edilen uygulama kumlamadır. Bu uygulama hem yüzeydeki kirlere çözer, hem de sathı aşındırarak pürüz verir ve astarın oluşturacağı özel yüzeyi artırarak tutunacağı cepheyi artırır.

Temizlenen ve aşındırılan yüzey, ortalama 4 saat içinde astarlanmalıdır. Zira havanın nem ve oksijen etkisiyle satıhta pas oluşmaya başlar. Sırasıyla astarlama sonrasında ara kat ve son kat uygulamalar gerçekleştirilir.

Boya üretimi ana başlıklar altında reçine, pigment ve solvent karışımlarından oluşur. Temel bileşenler reçine, renklendirici ve çözücüler olmakla birlikte, öteki yan bileşenlerle birlikte boya esasen aşağıdaki bileşenlerden oluşur;

- Uçucu olmayan bölüm
 - Reçine Film teşkil ediciler Yumuşatıcılar
 - Pigmentler Dolgular
 - Aditifler (katkı kimyasalları)
- Uçucu olan bölüm
 - Çözücü,
 - Solvent,
 - Su

2.4.1. Dispersiyonun viskozitesi

Prosesin viskozitesi dispersiyon olayına etki eden önemli olgulardandır, zira dispersiyon için uygulanacak reaktör kuvvetine karşılık, alınacak tepki kuvvetinin viskoz sıvılarda bilinmesi dispersiyona olumlu yönde etki edecektir (Wang *et al.* 2011).

Dinamik viskozite dispersiyon olayının temel unsurlarındandır, öyle ki dispersiyon belirli bir akışkanlık ve rotasyon şartı altında çok daha yüksek verimle gerçekleşebilecektir. Yani bu noktada boya üretimi esnasında sıvıların hareket halindeki viskoziteleri dikkate alınmalıdır.

Dispersiyon ana elemanı olan sıvının artan akışkanlık karşısındaki artan kesme direnci ile yüzey gerilimi, sonuç olarak viskozite artışıyla tepki verir.

2.4.2. Pigment dispersiyonu

Boya üretiminin yüksek verimle gerçekleştirilebilmesi için doğru hammadde seçimi ilk sırada yer alır, hammadde seçiminin ardından iyi bir dispersiyon ve iyi bir formülasyon sonucu mükemmel yaklaşacaktır. Fonksiyonel anlamda bu üç tekniğin oluşturulması, pigmentin çok iyi şekilde disperse edileceği anlamına gelir. Dispersiyonun yüksek verimle gerçekleşebilmesi de iyi bir makine ve iyi bir reçete vasıtasıyla olur.

2.4.2.a. Karıştırıcılar (mikserler)

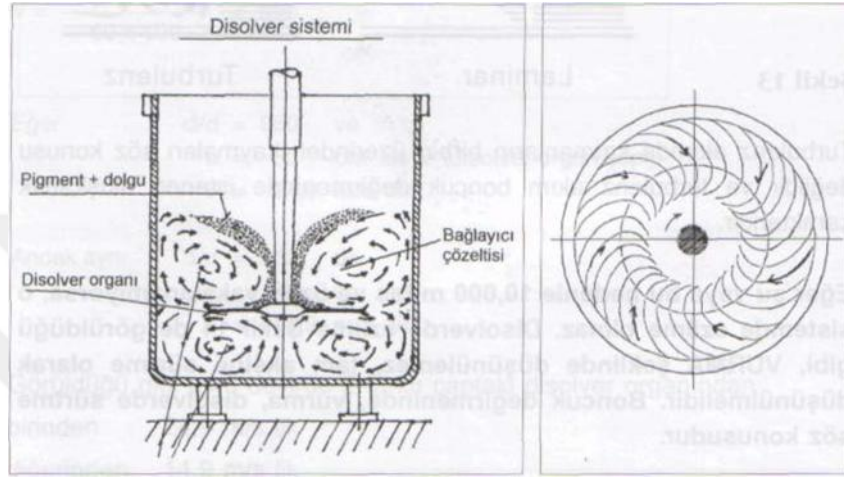
Reaktör tipi mikserler çeşitli boyutlardaki karıştırma kazanlarında (1lt-10000 lt ve üzeri) sıvı ve katı bileşenlerin homojen bir şekilde karışmasını sağlayan aletlerdir. Çevresel hızları 8-12 m/s olup, görevleri yalnızca homojen bir karışımı oluşturmaktır, fakat yaptıkları iş dispersiyon değildir, zira buna ne çevresel hızları, nede reçeteleri uygundur. Onlardan istenen de yalnız karıştırma prosesidir.

İlk olarak kazana sıvı bileşenler eklenir ve devir altında toz bileşenler ilave edilir. Yaklaşık 10-15 dakika karıştırılarak homojen bir düzen bulunur. Toz bileşenlerin ilavesi sırasında, toz kitlesini aniden karışıma boşaltmak gibi bir işlemten kaçınılmalıdır. Böyle bir durumda polarize olan toz bileşenler çok sert yapılar oluşturur ve dispersiyonu çok güçleştirir. (Lee *et al.* 2009).

2.4.2.b. Dilsolverler

Yüksek devirli ön dispersiyon makineleridir, değirmen boncukları yoktur. Çevresel hız 20-25 m/s ve dispersiyon süresi 20 m/s lik hızı bulduktan sonra 15 dakikadır. Viskozite

alanı 10.00 mPa ve üzeridir. Parçalayıcı bıçaklı mikserler devir ayarlı olduklarından düşük devirlerde karıştırıcı, yüksek devirlerde ise (20-25 m/sn'lik çevresel hızlarda) dispersiyon makinası olarak görev yaparlar. Şekil 2.1 dissolverin şematik şeklini göstermektedir.



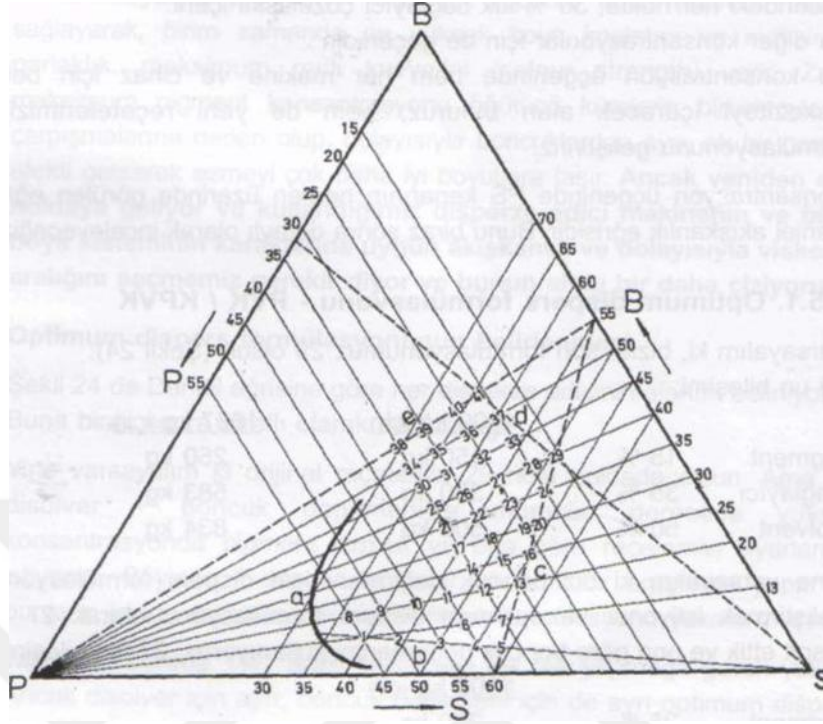
Şekil 2.1. Disolver ve oluşan girdap

2.4.3. Dispersiyon süresi

Dispersiyon olayının gelişimi dispersiyon süresi ile doğru orantılıdır. Sürenin uzun veya kısa olması seçilen sistemin tipine göre farklılık arz eder. Misalen ftalo siyanin mavisinin bir alkid reçine ile dispersiyonu tahmini 70 saat sürmesine rağmen, titanyum dioksidin alkid bağlayıcı çözeltisindeki dispersiyonu için 24 saat yeterlidir.

2.4.4. Dispers formülasyonu (mill-base) ve konsantrasyon üçgeni

Şekil 2.2'de orta yağlı alkid reçine içeren bir oto tamir boyasının uygun dispersiyon reçetesini incelemektedir.



Şekil 2.2. Konsantrasyon üçgeni

İki noktayı da birleştiren kenar sadece iki maddeyi içerir, üçüncü maddeyi içermez. Üçgen alanı içerisinde her nokta, her üç bileşeni birden içerir, üçünün toplamı daima 100'dür. PS kenarına paralel her doğru aynı derişimde reçine içerir, BS kenarına paralel her doğru aynı derişimde pigment içerir. BP kenarına paralel her doğru aynı derişimde solvent içerir.

Bu derişim üçgeninde hem her makine ve cihaz için belli viskoziteyi içerecek alan buluruz, hem de yeni reçetelerimizi geliştirir. Konsantrasyon üçgeninde PS kenarının hemen üzerinde görülen eğri, Daniel akışkanlık eğrisidir.

2.4.5. Optimum dispers formülasyonu - PVK / KPVK

Varsayalım ki, bizim son reçetemiz Tablo 2.3'te verildiği gibi 29 numaralı reçete olsun.

Çizelge 2.3. Reçete 29'un bileşimi

İçerik	Yüzde (%)	1000 kg için	1667 kg için
Pigmentler	15	150 kg	250 kg
Bağlayıcılar	35	350 kg	583 kg
Solventler	50	500 kg	834 kg

Yine varsayalım ki biz küre değirmeni için dispersiyon reçetesi geliştirmek istiyoruz ve uygun dispersiyon reçetesi olarak Tablo 2.4'te verilen 27 numaralı reçeteyi tespit ettik ve ona göre küre değirmenini kullanıyoruz.

Çizelge 2.4. Reçete 27'nin bileşimi

İçerik	Yüzde (%)	1000 kg için
Pigmentler	25	250 kg
Bağlayıcılar	30	300 kg
Solventler	45	450 kg

Eğer var olan küre değirmeni, bu pigmenti barındıran boya dispersiyonunu (27 yi) 1000 kg/saat kapasiteyle öğütüyorsa; saatte 250 kg pigmenti disperse ediyordur. Nihai reçete 15% pigment içeriyor, diğer bir deyişle 250 kg/saatlik pigment öğütme kapasitesiyle biz 27'ye göre 1000 kg boya üretirken, 29'a göre 1667 kg son reçeteye denk gelecek pigment olarak daha bağlayıcı çözeltisi ve 384 kg solvent eklenerek 29'a orjinal noktaya getirilir ve bu sayede, 1000 kg/saatlik bir kapasite ile 1687 kg boya (29.nokta) üreterek, azımsanamıyacak bir verim artışı, fakat bununla birlikte çok iyi bir dispersiyon kalitesi elde edilir. Burada 27'inci nokta 29'un uygun dispersiyon reçetesidir.

Şekil 2.2'de Daniel eğrisine göre her dispersiyon elemanının sınırlarını buluyoruz. Yine farz edelim ki asıl formülasyonumuz 29 nolu noktadadır. Fakat biz parçalayıcı reaktör ve küre değirmeniyle mümkün derecede yüksek derişimde pigment öğütmek ve ona göre formülümüzü oluşturmak istiyoruz. Bu şekilde 1'den 41'e kadar, sistematik olarak bir analiz yapar ve içinde uygun neticeyi verecek reçeteyi çıkarırız.

Dikkat edersek BP kenarına paralel doğrularda P noktasına ve yine Daniel alışkanlık eğrisine ne denli yaklaşırsak, o kadar çok pigmenti disperse ederiz ve birim zamanda o kadar fazla boya üretir, diğer deyişle kullandığımız makineyi en verimli şekilde kullanmış oluruz. Burada kuru boya filmindeki Pigment Volüm Konsantrasyonu kısaca PVK yi inceleyelim.

$$PVK \% = (VP+ VD)*100 / (VP + VD + VB) \quad (2.5)$$

VP = Toplam kuru filmdeki pigmentin hacimsel payı

VD = Toplam kuru filmdeki dolgunun hacimsel payı

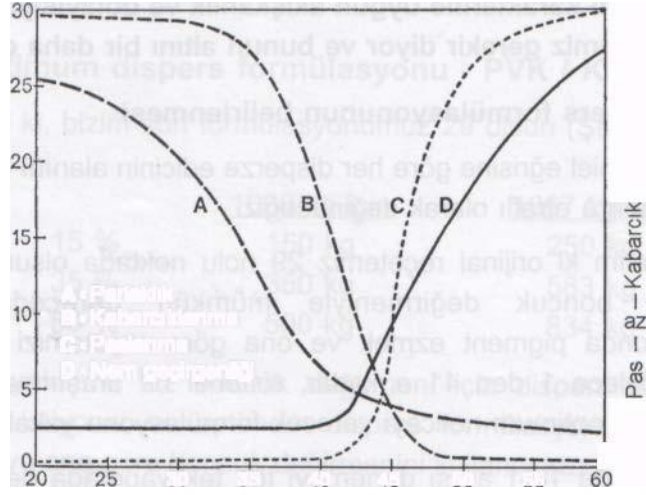
VB = Toplam kuru filmdeki bağlayıcının hacimsel payı

Pigment ve dolgu hacminin boya filmindeki miktarının, bir başka deyişle PVK nın artması, boya tabakasının;

- nem geçirgenliği(D) ,
- korozyona dayanıklılık(C),
- kabarcıklanma (B),
- parlaklık(A),

gibi karakteristik özelliklerini değiştirir.

Eğer bunları Şekil 2.3'te grafik halinde incelersek şu sonuçları çıkarıyoruz.



Şekil 2.3. Film karakterine PVK'nın etkisi (Asbeck)

Artan PVK ile bütün özellikler değişiyor fakat eğrilerin tamamı noktada keskin kıvrım yapıyor. Bu noktaya Kritik Pigment Konsantrasyonu KPVK diyoruz. KPVK'ya gelindiğinde boya filminin özellikleri bozulur, koruma vasfı geriler ve kaybolur, porozite süratle artar.

Kritik Pigment Volüm Konsantrasyonunu kesinlikle aşmamak lazımdır. Aşıldığı an pigmenti sarmaya yetecek reçine olmayacak, dolayısıyla bütün sistemin stabilitesi bozulacaktır. Bir başka deyişle biz reçetelerimizde PVK ve özellikle KPVK ile sınırlıyoruz.

Artan PVK ile daha doğrusu KPVK ya yaklaştıkça;

- parlaklık düşüyor,
- kabarcıklanma azalıyor,
- paslanma eğilimi artıyor,
- nem geçirgenliği artıyor.

Herhangi bir pigmentin bir reçine içindeki konsantrasyonunu sürekli olarak yükseltip, ölçülen geçirgenlik değerleriyle elde edilen eğri ve maksimum geçirgenlik noktasıyla KPVK tespiti yapılır (Hosseini *et al.* 2013).

En sıkışık pigment yerleşimi yüzde miktarını, şu formülle ifade ediyoruz;

$$V = 100 - KPVK \quad (2.6)$$

Bağlayıcı yüzde miktarı da şu formülle ifade edilebilir;

$$V_{bm} = 100 - PVK \quad (2.7)$$

Boya filmi karakteri, PVK/KPVK ya bağlı olmaktadır.

PVK/KPVK = Q dersek, Q değeri bize bazı boya film karakterleri için belli değerler verir. Her bir boya türü için önemli karakter ve karakterler tespit edilir. Örneğin emaye boyaları için bunlar parlaklık ve sertlikken, astarlar için yapışma ve iyi kat kabulü (üst kat sürülebilirliği) gibi vasıflardır. Sonuç olarak, tespit edilmiş şu Q değerlerini ifade edebiliriz, elde edilen değerler Tablo 2.5'te verilmiştir.

Çizelge 2.5. Hesaplana Q değerleri

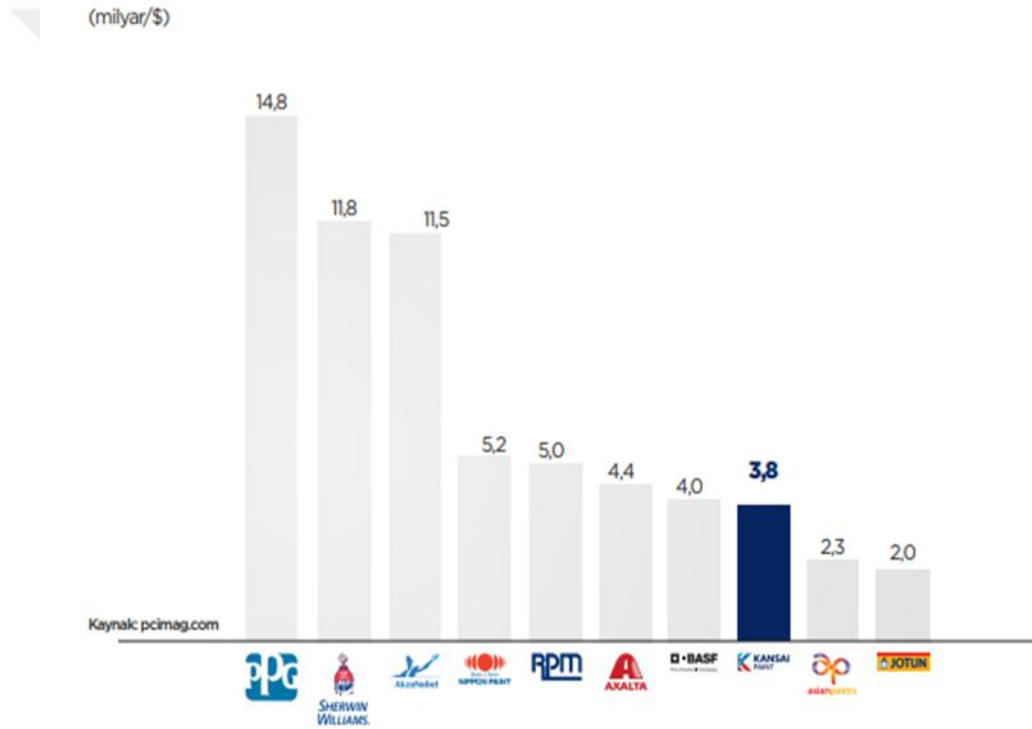
Katmanlar	Hacimsel Yüzde (%)
Astarlar	85-95
Ara katlar	70-85
Son Katlar	25-65

2.5. Dünya ve Türkiye’de Boya Pazarı

Dünya boya pazarı, 130 milyar euro büyüklüğündedir. European Coatings tarafından yayınlanan Boya Endüstrisi raporuna göre 2017 yılında 42 milyar litre hacim ile 130 milyar Euro büyüklüğüne erişen küresel Boya ve Kaplama Endüstrisi’nde Dekoratif

Boyalar 23 milyar litre hacim ve 52 milyar Euro değer kaydetmiştir. Avrupa, bu büyüklükten hacim olarak %22 (5 milyar litre), değer olarak da %27 (14 milyar Euro) oranında pay almıştır. 2018 yılında Boya ve Kaplama Endüstrisinin 44 milyar litre ve 135 milyar Euro'ya ulaşması beklenmektedir.

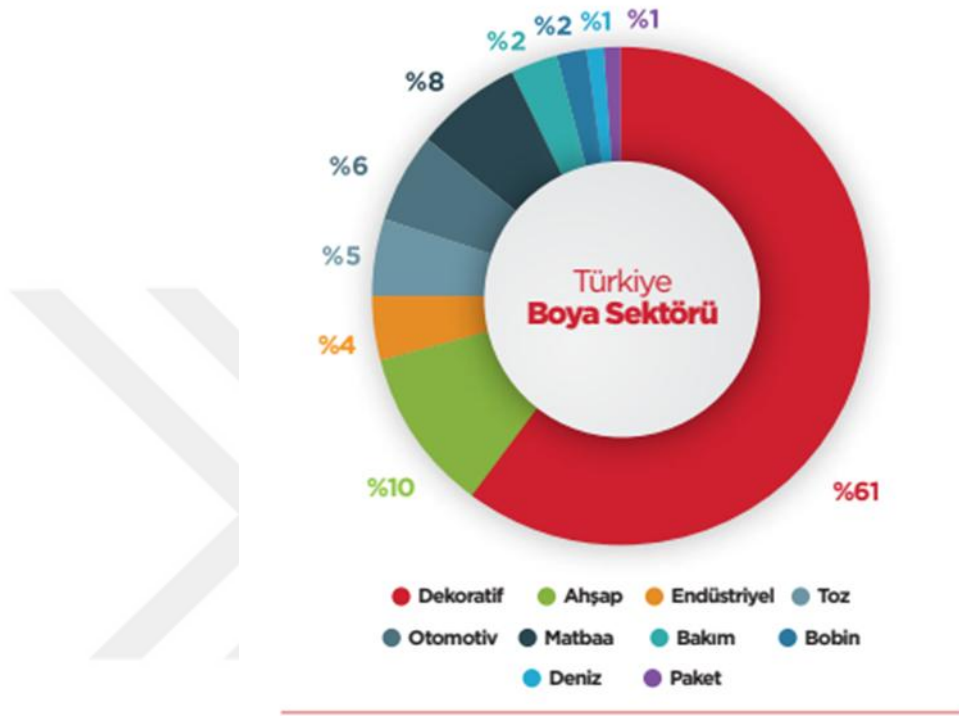
Global boya pazarındaki değer in hemen hemen yarısı, en büyük on boya üreticisi tarafından yaratılmaktadır.



Şekil 2.4. Global boya pazarı

Türkiye boya sektörü yaklaşık 2,2 milyar \$ ile Avrupa'nın 5. Büyük pazarıdır. Türkiye Boya Sanayicileri Derneği ("BOSAD") tarafından yapılan açıklamaya göre, Almanya, İtalya, İngiltere, Fransa ardından Avrupa'nın 5. en büyük üreticisi olan Türkiye'de yaklaşık 600 kadar üretici firma faaliyet göstermektedir. Üretim kalite ve standartları kriterlerine uymayan firmaların sayısı her geçen gün azalmaktadır. Ürün kalite beklentisi, tüketicinin marka ve alışveriş bilincinin yükselmesiyle birlikte doğru

orantıda artmıştır. Boya firmalarının 20 adet kadarı büyük ölçekli firma statüsüne dâhil edilebilir.Şekil 2.5’te Türkiye’de boya sanayi imalat segmenleri verilmiştir.



Şekil 2.5. Türkiye’de boya sanayi imalat segmenleri

Pazardan en büyük payı %60 ile dekoratif segment almaktadır. Türkiye’de ise 2017 yılı sonu itibarıyla 970.000 tona ulaşan yıllık boya üretiminin yaklaşık %61’ine denk gelen 590.000 ton ile en büyük payı dekoratif boya grubu oluşturmaktadır. 2018 yılının ilk yarısında büyüyen Türkiye boya pazarında, yılın ikinci yarısında, kurdaki dalgalanmalar ve ekonomik konjunktürdeki değişiklikler, hammadde tarafında büyük oranda yurtdışına bağlı olan pazarda talebi olumsuz etkilemiştir. BOSAD verilerine göre Ocak- Eylül 2018 döneminde %3 oranında büyüyen pazar, yılın üçüncü çeyreğinde %18 oranında küçülmüştür.

Türkiye dekoratif boya segmentinde talep, %85-90 oranında renovasyon kaynaklı olduğu için, süreklilik gösterebilmektedir. Sektörden yaklaşık %60 oranında pay alan dekoratif boya talebinin %85-90’ı renovasyon kaynaklı olduğu için inşaat sektöründe

daralma görüldüğü yıllarda bile dekoratif boyaya olan talep devam edebilmektedir. Türkiye Boya Sektörü'nde büyüme unsurları şunlardır:

- Genç ve artan nüfus
- Kentsel dönüşüm
- Yeni bina inşaatları
- Hane başına düşen kişi sayısı azalması
- Gelir artışı
- Mevcut binalarda renovasyon ihtiyacı
- Depremden etkilenen bölgelerde bina ihtiyacı
- Tüketicinin artan boya bilinci
- Binalarda ısı yalıtım zorunluluğu

Tüm bu sayılan faktörlerin yanı sıra, Türkiye, ihracat desteği ile de, Avrupa'nın en büyük üçüncü boya üreticisi olmayı hedeflemektedir. Başta Avrupa Birliği ülkeleri olmak üzere, daha çok yakın pazarlara ihracat yapan Türkiye Boya Sanayi üreticileri, son dönemde yapılan çalışmalar ve devlet desteği ile Afrika ve Uzak Doğu gibi pazarlara da odaklanmıştır. 2017 yılsonu itibarıyla yaklaşık 50 ülkeye ihracat yapan Türkiye Boya Sanayi ihracatı, değer olarak 1,02 milyar dolara ulaşmış ve bu değerın %45'ini boya, %55'ini boya hammaddeleri ve yardımcı mamüller oluşturmuştur. Hacim bazında ise 1,16 milyon tona ulaşan ihracatın %24'ünü boya, %76'sını boya hammaddeleri oluşturmuştur. 2018 yılının ilk yarısında ise, Türkiye'nin boya ve hammaddeleri ihracatı yaklaşık 572 milyon dolar ve 544 bin ton seviyesinde gerçekleşmiştir. (Kaynak: BOSAD YK Başkanı Ahmet Yiğitbaşı Raporı) Yılın ikinci yarısında iç piyasada düşen talep karşısında boya üreticileri dış pazarlara yönelmiştir. Bu sayede önümüzdeki dönemlerde boya ihracat oranının, toplam üretimin %8-10 oranından daha yüksek seviyelere çıkması beklenmektedir.

Dekoratif Boya üretiminin yaklaşık %85'ini su bazlı boyalar oluşturmaktadır. 2018'de döviz kurunda yaşanan dalgalanmalar ve ekonomik konjüktürdeki değişiklikler tüm

ürün gruplarında ekonomik ürünlere olan talebin artmasına yol açmıştır. 2019 yılında trendin aynı şekilde devam edeceği tahmin edilmektedir.

Açıkça görülmektedir ki, değişen alışkanlıklar, gelişen ihtiyaçlar ve bu ihtiyaçlara cevap verebilir nitelikteki üretim olanakları sayesinde Türkiye boya pazarı büyümeye açık bir pazar olup, dünya pazarından daha büyük pay alma potansiyeline sahiptir.

2.6. Fosfor

1669 yılında Henning Brand tarafından keşfedilen, Yunanca'da Phos (ışık) ve phoras (getiren) anlamlarını taşıyan kelimelerinin bir araya gelmesiyle üretilen fosfor hava ile temas ettiğinde ışıma yapabilen bir elementtir. En önemli allotropları siyah kırmızı ve beyaz fosfordur. Periyodik cetvelin p bloğu elementi olan fosforun atomik kütlesi 15 olup, oda sıcaklığında katı ve kırmızı veya beyaz olarak bulunabilen bir elementtir. Valığı açısından yeryüzünden bulunan en çok bulunan onuncu element olup yer kürenin % 0,12'lik kısmını oluşturmaktadır.

Çizelge 2.6. Fosforun genel özellikleri

Atom numarası	Element Türü	Görünüş	Kütle numarası	Erime noktası	Öz kütle 25 °C'de (g/ml)	Yükseltgenme basamağı
15	Ametal	beyaz, kırmızı, siyah, renksiz	30,97	44,1 °C	2,2 (kırmızı), 1,82 (beyaz), 2,69 (siyah)	-3 +1 +3 +5

2.6.1. Fosfor allotropları

Beyaz fosfor: yeryüzünde en yaygın bulunan fosfor türüdür. Kristal bir yapısı vardır ve 44,25°C'da erimektedir. Karanlıkta ışıması ve çok zehirli olması en önemli özelliklerindendir. Havada bulunan oksijen ile teması halinde tutuşur ve beyaz renkli

duman oluşumuna neden olur. Havayla temas etmemesi için su ile doldurulmuş şişe içinde muhafaza edilir. Beyaz fosfor sıklıkla fare ve böcek zehirlerinde, yangın ve sis bombalarında kullanılır.

Kırmızı fosfor oluşumu güneş ışınları ve ısı etkisiyle beyaz fosfordan meydana gelmektedir. Kırmızı fosfor beyaz fosfora kıyasla hava ile temasında hemen tutuşmaz. Karanlıkta ışıma gerçekleştirmez ve zehir özelliğine sahip değildir. Kibritlerin yapımında sıklıkla kullanılan kırmızı fosforun erime sıcaklığı oldukça yüksektir (Kim *et al.* 2016).

Yeryüzünde siyah fosfor, fosfat mineralleri olarak bulunabilmektedir. Doğada rengi puslu beyaz, kırmızı, siyah renklerde bulunabilmektedir. Fosfor mineralleri $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3$ (F, Cl, OH) gibi apatit şeklinde bulunmaktadır. Fosfat minerallerinin kum ve kömür ile karıştırılıp ısıtılmasından fosfor elde edilmektedir.

2.6.2. Fosfor üretim yöntemleri

- Fosfor endüstriyel olarak fosfat mineralleri kullanılarak elde edilir. Genel üretim yöntemi fosfat mineralinin kum ve kömürle karıştırılarak, elektrikli fırınlarda 1400°C ısıtılmasıdır.
- Bir diğer üretim yöntemi ise omurgalı canlıların kemiklerinden Coignet yöntemi kullanılarak elde edilmesidir.
- Fosforun hava fazlasıyla yakılması sonucunda oluşan fosfor oksitinin suda çözülmesiyle fosforik asit (H_3PO_4) elde edilebilmektedir.

Elde edilen fosforik asit kondenzasyon tepkimeleriyle bir araya gelerek di, tri, ... poli fosforik asitlerin oluşumuna neden olabilir. Polifoslar ise yapıları zincir şeklinde olan fosforik asit tuzlarına verilen isimdir bu kimyasalların genel kullanım alanları gübreler, karbonatlı içecekler, diş macunları ve deterjanlardır. Gübre olarak kullanımı çok büyük avantajlar sağlamanın yanı sıra, en çok kullanılan gübre şekli süper fosfat

gübresidir. Bir başka gübre şekli ise diamonyum fosfat (DAP) olan zenginleştirilmiş gübredir.

Fosfor elementine ait genel özellikler şu şekilde sıralanabilir;

- Beyaz fosforlar oksijenle şiddetli yanma reaksiyonu gösterirler,
- Su ortamında reaksiyon vermezler,
- Metallerle reaksiyon vererek fosfürleri meydana getirirler
- Halojenlerle reaksiyon verirler.
- Amonyak gibi kuvvetli bazlarla tepkime vererek fosforin gazını açığa çıkarırlar.
- Beyaz fosfor karbon sülfürde çözünme özelliğine sahiptir.

2.7. Cam ve Seramik Sanayiinde Kullanılan Fosfor Esaslı Malzemeler

Fosforlar mor ötesi ışınlara absorblandıklarında mavi, yeşil, kırmızı renklerde ışıltama özelliğine sahip materyallerdir. Oluşturdukları fosfor etkisi araştırmacıları ilginç materyalleri geliştirmeye zorlamaktadır.

Endüstrilerde yüksek parlaklık veren güvenilir tasarrufa sahip, ısı, atmosfer ve kimyasallara karşı sağlam fosfora benzer ışık yayan yeni gereçler geliştirmektedir.

ZnS: Cu fosfor uzun zamanlı yeşil ışık yayan materyal olarak 20. yüzyılın başından itibaren bilinmektedir. Zira kullanıldığı uygulamalarda sağladığı parlaklık ve bu parlaklığın sürekliliği belirlidir. Görünür fosfor efekti birkaç saatten fazla korunmamakta ve fosforesans parlaklık kolaylıkla bozulmaktadır. Bu nedenle, parlaklığın sürekli hale gelebilmesi için ZnS:Cu fosfor bazlı boyalara bazen radyoaktif elementler (^{147}Pm 1H gibi) eklenmekte ve bu şekilde bu fosfor radyoaktif ışıktan yayılan enerjiyi yayabilmektedir. Fakat radyoaktif elementlerin muamele edilme ve yok edilme prosedürü zorludur ve bir çok problem içerir. Neticede böylesi bir boyanın kullanımı da kısıtlıdır.

Marjinal ürünler geliştirmek maksadıyla yapılan deneylerden en etkin olanı mavi-yeşil ışık yayımlayabilen $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu},\text{Dy}$ fosfor deneyidir. Merkez kristali (stronsiyum alüminat) ortorombik düzene sahiptir. Fosforesans parlaklığı gittikçe azalmaz ve pratiköl boyutunun küçölmesi kullanım alanlarını daha da genişletmektedir.

Işık depolayan fosfor materyali aydınlıkta ışınları absorblayıp, karanlıkta yayılım yapar. Materyal yüksek sıcaklıkta bozunur ve ışıldaması, ışın depolaması düşer, bundan dolayı satışı zordur. Düşük ergime sıcaklığı içeren cam takviyesi ile pigment geliştirilmesi ürünün satışını mümkün hale getirir. Kaplama materyali flüoresan ışığa 30 dakika maruz kaldığında, fosfor parlaklığını 8 saat muhafaza eder. Işık depolayan materyal olarak farklı pigmentler tercih edilebilir.

Bilim adamları fosfor bazlı materyallerin cephe öğeleri, yol işaretlemeleri ve aksesuar maksatlı uygulamalarını sağlamak için çabalamaktadır.

Y2O3:Eu+3: Eu+3 ile güçlendirilmiş itriyum oksit yüksek baskınlıkta katot ışık tüpünde (CRT) ve bölgesel ışımalı görüntülemde (FED) kullanılan esas kırmızı ışık yayan fosforlardan bir tanesidir. Fakat ananevi seramik yöntemleriyle Eu+3 katkılı itriyumun oluşturulması kullanışsızdır. Ki bunlar oksitlerin yüksek sıcaklıklarda katı hal reaksiyonu ile sinterlenmesi sonrasında partiküllere ayrılması ve pişirilmesi aşamalarına ihtiyaç oluşturur. Fosfor tozlarının iyi kalitede ve küçük pratiköl ölçeğinde olması için, reaksiyon sıcaklığını azaltmak amacıyla çeşitli hazırlama yöntemleri kabul edilmiştir. Hidroliz yöntemi ile düşük sıcaklıklarda ($<100^\circ\text{C}$) sulu çözeltide amorf partiküller oluşturulabilmektedir. Böyle proseslerde kontrol edilebilen tane boyutu, daha iyi kimyasal bağdaşlık ve kimyasal arılığa sahip tozları üretme potansiyeli oluştururlar. Sözkonusu özellikler yüksek çözünürlük ve yüksek baskınlık veren iyi aranje edilmiş fosfor partikülleri ve optimum pişirim şartları oluştururlar. (Lee *et al.* 2003; Debiye and Verbunt 2012).

Üre ile hidroliz yöntemiyle düşük sıcaklıkta $Y_2O_3:Eu^{+3}$ ince fosfor partikülleri imal edilmiştir. Bu yöntem ile küresel partiküller üretilir ve partükel boyutunun aktif biçimde kontrolü ele alınabilir.

Y2O2S:Eu+3: Fosforlar yüksek yayılım baskınlığı ile foton yayan materyallerdir. Radyasyon bulucuları ve televizyonlar, bilgisayar monitörleri gibi görsel görevlerde kullanılmaktadırlar. Bir görüntü ekranı, cam altlıklar üzerine değişik yöntemler ile kaplanmış ince bir fosfor tabakası bulundurur. Işıma aktivitesine sahip materyaller aktivatör elementler ile güçlendirilmiş yüksek aralıktaki inorganik bileşenlerden meydana gelir.

İyi kolorimetrik isimlendirmeyi sağlayan keskin yayılım çizgisine sahip ve yüksek ışıldama etkinlikli $Y_2O_2S: Eu$ kırmızı fosfor, görüntü sağlayan aygıt ekranında kapsamlı bir şekilde çalıştırılmaktadır. Fakat iyi bir $Y_2O_2S: Eu$ fosforun imalatı zordur. Analiz yöntemleri arasında viskoz olmayan sıvı içindeki itriyum ve evropiyum oksit karışımının sülfürizasyonu, kitlesel imalata uygun olması nedeniyle öne çıkmıştır. Viskozite Düşürücü materyaller ekseriyetle $Na_2CO_3, K_2CO_3, K_3PO_4$ v.b. barındırırlar.

$Y_2O_2S: Eu$ fosforu akışkan ergitme yöntemi ile imal edilmektedir. Fosfor tozları elektroforetik kaplama yöntemi ile indiyum-kalay oksit (ITO) cam altlığı üzerine uygulanmaktadır. Elektroforetik kaplama, sıvı içinde süspanse olarak, partiküllerin uygulanan elektrik alanının tesiri altında altlık üzerinde yoğunlaşmasının sağlandığı bir materyal imalat yöntemidir. Bu yöntem, katot ışık tüpü ekranının imalatında ışıldama aktivasyonuna sahip materyalin ince bir tabaka olarak tatbik edilmesinde değerlendirilmektedir (Hardin *et al.* 2012).

SnO2: Eu: Evropiyum ile takviye kalay oksidin ışıldaması ile olarak Grabtree tarafından, sonra da Matsuoka et al., Blasse ve Van Keulen tarafından çalışılmıştır. $SnO_2:Eu$, yayılımının düşük enerjili elektronlarla gerçekleştiği ışıldama düzeni olarak dikkat çekmektedir.

Yine Kynev ve arkadaşları Sn(II)'nin hidroksit yâda oksidini kullanarak nispeten düşük luminozor sağladığı sıcaklıklarında (800-1000°C) 254 nm civa çizgisi altında mühim bir ışıltama aktivasyonu oluşturmuştur. Prototip hazırlanması ısıt işlem sırasında inert gaz akışından (Ar) oksitleyici gaz akışına (hava ve oksijen) geçiş yapabilen bir araçta yapılmıştır. Bu şekilde gaz atmosferi kompozisyonun kontrolü ve oksidasyon sürecinin ısısal bağdaşlığı sağlanmıştır. Oksidasyon ölçüğü ışıltama yakası üzerinde hayati bir etkiye sahiptir. Oksijenin kıtlığında SnO'in ısıt işleminin eşdeğer mol tutarlı Sn ve SnO₂ oluşumuna yol açtığı unutulmamalıdır (Gao *et al.* 2013).

2.7.1. Toprak alkali florofosfatlar

Kalsiyum halofosfatlar ekseriyetle mangan ve antiman ile takviye edilmiş lamba luminozorları olarak tanınmaktadır. Yapılarına ender toprak alkali elementlerinin sokulması yayılım bandlarını farklılaştırır. Bu şekilde materyallere ait cezbedici flüoresan özellikler kaybolur. Evropiyum ile takviye edilmiş lantanoid fosfatlar ve kalsiyum stronsiyum ortofosfatlar flüoresan lambaların bileşiminde tercih edilmektedir.

Halofosfat luminozorlar Ca₂X (PO₄)₃.A,B genel formülasyonu ile sınıflandırılmaktadır. X,F-,Cl- yada Br- iyonlarını, A ve B'de ilgili aktivatörleri ve hassaslaştırıcıları sembolize eder. Bilinen yöntemlere istinaden, halofosfatlar başlangıç çok bileşimli karışımın yüksek sıcaklıkta işlem görmesi sonucu üretilmektedir.

ZnS:Cu: ZnS ile geliştirilen mavi fosfor elektro ışıltama aygıtlarında ağır renkler göstermektedir. Öteki ana renkler için de yüksek kalitede fosforlar vardır. Misalen yeşil için ZnS:Tb ve kırmızı ZnS:Sm (Fabregat-Santiago *et al.* 2005).

ZnS:Cu tozundan üretilen fikin konumu 450 nm'dir ve rengi yeşilimsi mavidir. Söz konusu materyal, mavi filtreli mavi fosfor olarak tatbik edilebilir. Araştırmada indiyum oksit kaplı cam altlıklar üzerine püskürtme yöntemiyle kaplamalar üretilmiştir. Bu malzemelerin yapısı cam/SixNy/ZnS fosfor/SixNy/Al'du. Fosfor taşıyıcı materyal

olarak ZnS (%99,99 saflıkta) ve aktivatör olarak ta Cu (%99,99 saflıkta) tercih edilmiştir. ZnS tabakasının kalınlığı yaklaşık 400 nm şeklinde sabitlenmiştir.

SrAl₂O₄:Eu,Dy ve Sr₄Al₁₄O₂₅Eu,Dy: Bir bilimsel teknik araştırmasında katı hal reaksiyon yöntemi ile SrAl₂O₄:Eu,Dy ve Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu,Dy fosfor tozları üretilmiştir. Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu,Dy fosforunun yayılım spektrumu ve görece olarak karanlıkta ve aydınlıkta insan gözüne fosfor etkisi araştırılmıştır. Bu spektrum 490 nm pik değerine gelen kaba bir band göstermektedir. Yayılım Eu⁺²'nin 4f,5d geçişine atıf yapar. Renk canlı mavi-yeşildir ve karanlıkta görece olarak insan gözü fosfor spektrumu ile hemen hemen benzer. 365,0 nm'lik mor ötesi ışınıyla uyarım sonrası Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu,Dy fosforu, ZnS:Cu fosforu ve SrAl₂O₄:Eu Dy fosforunun fosforesans nişanları da görülebilir. SrAl₂O₄:Eu,Dy fosforunun fosforesans parlaklığı uyarılma sonrası 10 dakika içerisinde SrAl₂O₄:Eu, Dy fosforununkinin takribi iki katı ve ZnS:Cu fosforununkinin on katıdır (Fukumoto *et al.* 2013).

Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu, Dy, fosforu 700°C'de 30 dakika ısıtıldıktan sonra fosforesans parlaklığını takribi % 90 sabit tutar. Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu, fosforuna ikinci aktivatör olarak Dy'nin takviyesi çok uzun fosforesans devri ve yüksek fosforesans parlaklığı sağlar. Bu yayılım Eu⁺²'nin 4f-5d geçişine tabir etmektedir. Zira fosforesans açısından Dy'nin Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu'da boşluk tutucu şeklinde hareket ettiği ve oda sıcaklığında ısıtılma boşalma ölçeğiyle alakalı olarak uygun derinlikte ve yüksek ağırlıkta tutuculuk sağladığı tahmin edilmektedir.

Öte yandan Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu, Dy fosforunun kristalin yapısı da irdelenmektedir. Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu, Dy, fosforunun kristal yapı formunu izah etmektedir. Eu (Sr, Dy) elementlerinin Al₄O₃'nin pek çok oksijeni tarafından kapladığı tahmin edilmektedir. Bu yapının Eu⁺²'nin Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu, Dy, içinde rahatça oksitlenmemesinin bir sonucu olduğu yorumlanmıştır.

Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu, Dy fosforu ısıya karşı fevkalade dayanımından ötürü, kap ve karolarda sır olarak, cam mamüllerde, floresan lambalarda vb. ısıtma işlemi gerektiren birçok

uygulamalarda tercih edilebilir. Cazip küçük partikül boyutları elde edilebildiğinden $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}, \text{Dy}$ fosforlu boya mürekkepleri ve sentetik fiberler üretilmektedir.

$\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}, \text{Dy}$ Fosfor İle Kaplanan Flüoresan Lamba: $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}, \text{Dy}$ fosfor lamba cam ampulün içine ilk tabaka olarak, üç renkli fosfor ise (başlıca $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$, $\text{LaPO}_4:\text{Tb,Ce}$, $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}$) ikinci tabaka olarak tatbik edilmektedir. Sonradan ananevi flüoresan lamba imalat yöntemiyle lamba imal edilebilmektedir. Bu flüoresan lamba takribi 1 saatte sürekli olarak görünür ışığı yayar, sonra batarya gibi farklı bir güçkaynağı gerektirmeden devre dışı bırakılmaktadır. Bu lambanın nitelikleri yüksek ışıldama akışı, yüksek renk elde etme indeksi ve kapatıldıktan sonra sürekli görünür ışık vermesidir (Debije and Verbunt 2012).

$\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}, \text{Dy}$ Fosfor Sırının Karolara Uygulanması: Cazip sır hammaddeleri (SiO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 , Na_2O , K_2O vb.) ve $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}, \text{Dy}$ fosforu karıştırılarak toparlanan sır çamuru karo yüzeyine uygulanıp, pirişilir. Önemli olan sır ile bünyenin ısı genleşmelerinin adapte olmasıdır. Sır yüksek fosforesans parlaklığını muhafaza. Karo asit ve alkaliye karşı iyi dayanıma sahip olduğu için, dış uygulamalar için de münasiptir.

Bu tip materyaller gündüz mor ötesi ışınları absorblayıp karanlıkta parlama özelliğini barındırırlar. Yetkinleştirilmiş ürün yüksek sıcaklıklarda bozulup parlaklık özelliklerini ve ışın depolama karakterini kabettiği için ticari olarak üretiminin önceleri zor olabileceği tahmin edilmiştir. Düşük ergime sıcaklığına sahip cam (850°C) takviye edilerek geliştirilen bir pigment ticari forma sokulma anlamında caziptir. Ananevi tabaka camına oranla daha yüksek meblağda borik asit takviyesi ısısal genleşme katsayısını düşürmüştür. Alüminat fosfor materyali porselen yüzeyine tatbik edilmiş ve pirişirilmiştir. Sırlı ürün fosfor lambası altında 30 dakika bekletilmiş ve 8 saatlik bir fosfor ışığı yayma kapasitesi oluşturulmuştur. Parlaklık mavi-yeşil renkte algılanabilir.

Bağdaşan çalışmalar ışık depolayan materyal yerine renklendiriciler ile hem porselen sektörü hem de inşaat malzemeleri, yol işaretleri ve farklı aksesuar ürünleri açısından nasıl değerlendirmeler yapılabileceği üzerine sürekli olarak güncel tutulmaktadır.

Başlıca fosfor malzemelerini sonuçlandırırsak;

- $Y_2O_3:Eu^{+3}$ fosforu elektroforetik kaplama yöntemi ile ITO cam altlık üzerine ince bir tabaka şeklinde uygulanabilmektedir. Farklı şekilde bir araya getirildiğinde daha farklı renklerin eldesi olasıdır.
- ZnS içeren mavi-yeşil fosforlarla elektro ışıltama etkinliği elde edilebilmektedir. Sır bileşiminde uygulandığı görülen ZnS:Cu fosforunun ışıltama etkinliği düşük ve süresi azdır.
- $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu, Dy$ ve $SrAl_2O_4:Eu, Dy$ fosfor tozları talep edilen özellikleri sağlamalarından dolayı ve ticari olarak kullanılabilecekleri için sır bileşiminde kullanılıp, hem karo üzerine uygulanabilir hem de lamba kaplama malzemesi olarak kullanılabilir.
- Yapılan araştırmalar sonucu, yüksek etkinlikli fosfor bazlı malzemeler; dış cephe uygulamaları, flüoresan lambalar, porselen ve cam ürünlerde kullanılmaları yolunda ilerlemektedir.

2.7.2. Beyaz ışık yayınımlı yapan fosforesans pigmentler

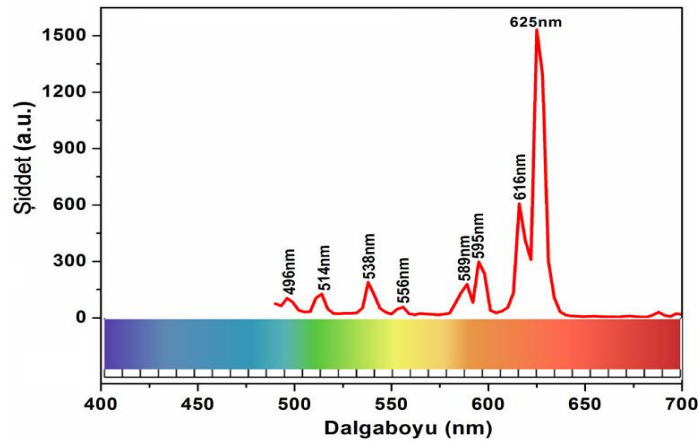
Farklı dalga boylarındaki (görünür aralık ya da mor ötesi–UV) ışığı emerek karanlıkta uyarıcı kaynak eşliğinde (floresans) ya da belirli süre boyunca (fosforesans) ışık yayan, beyaz fotoluminesans özelliğe sahip fosforesans pigment sistemleri üzerine yapılan araştırmalar son zamanlarda hızla artmaktadır.

Sürekli lüminesans diye de anılabilen fosfor ışıltık, mor ötesi (ultra viyole– UV) kaynağınca uyarım ve sonrasında mevcut kaynağın uzaklaştırılmasıyla oda sıcaklığında, karanlık ortamda ışık yayınımlı olarak tanımlanabilmektedir. Genel olarak, fosfor, ısı yayınımlı (radyasyon) üzerinde, belli bir türdeki enerjiyi elektro manyetik yayınıma

çeviren katıdır. Bu tür malzemeler trafik işaretleri, acil çıkış yolları, dekorasyon, sanatsal ve tekstil baskıları gibi pek çok alanda uygulama potansiyeline sahip olduğundan bilim insanları tarafından sıkı bir biçimde incelenmektedirler.

Fosforik malzemeler arasında evropiyum ile aktive edilmiş $\text{SrAl}_2\text{O}_4/\text{Eu}^{+2}$, Dy^{+3} , $\text{SrAl}_4\text{O}_7/\text{Eu}^{+2}$, Dy^{+3} , $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}/\text{Eu}^{+2}$, Dy^{+3} ve $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}/\text{Eu}^{+2}$, Dy^{+3} gibi stronsiyum alüminatlar görünür ışık bölgesindeki etkin yayınımlarıyla daha çok ilgi çekmektedirler. Eu^{+2} iyonlarının fosfor ışııl yayınımlı taşıyıcı latise bağlı olarak mor ötesinden kırmızı ötesine doğru değişir. Bunun nedeni ise fosfor ışııl yayınımlı birlikte $5d \rightarrow 4f$ geçişinin meydana gelmesinden ve $5d$ uyarım halinin kristal alandan etkilemesinden kaynaklanır. Başka bir ifade ile Eu^{+2} ve Dy^{+3} iyonlarının lüminesans ve boşluk tuzak merkezleri şeklinde davranmaları nedeniyledir.

Genellikle $+3$ iyon formlarının kullanıldığı lantanitler lüminesans özelliktedir ve f-f yayınımlı bandları spektrumun tümünü içerir. Bu aralık mor ötesinden (UV; Gd^{III}); görünür (VIS; Pr^{III} , Sm^{III} , Eu^{III} , Tb^{III} , Dy^{III} , Tm^{III} gibi) ve yakın kızılötesi (NIR; Pr^{III} , Nd^{III} , Ho^{III} , Er^{III} , Yb^{III} gibi) bölgeye kadar olabilmektedir.



Şekil 2.6. Renklerin dalgaboyu spektrumu

Elektromanyetik spektrumda, görünür bölgede beyaz ışığa yapan sistemlerin fotolüminesans (PL) analizlerinde (PTI Quanta Master 30TM ya da Perkin Elmer LS55)

çoğunlukla mavi-yeşil-kırmızı renklerde yayınımlar beklenmektedir. Beyaz ışıma nedeniyle yapılan analizlerde genellikle elde edilen karakteristik fotolüminesans sonucu Şekil 2.6’da verilmiştir (Bai *et al.* 2015).

Yapılan analiz sonucunda, mor ötesi bölgede uyarılan beklendiği gibi ışıldar toz hem mavi, hem yeşil hem de kırmızı bölgelerde yayınımlar yapmaktadır. Bu konuda farklı araştırmacılar beyaz-ışık yayan sistemler üzerine çeşitli çalışmalar gerçekleştirmişlerdir: Denis ve ark. tarafından Eu+2 katkılanmış $Ba_{13-x}Al_{22-2x}Si_{10+2x}O_{66}$ ($x \sim 6$) (BASO: Eu) fosfor ısıtıl malzemelerin termolüminesans (TL) özellikleri ısıtıl olarak bağlanan tuzaklar (TCT) esas alınarak analiz edilmiştir. Temel olarak, bu malzemelerde, Eu+2 katyonları mor ötesi uyarım altında foto-iyonizedirler ve elektronlar hata yerlerinde tuzaklanırlar. Temel hale dönüş ısıtıl şeklinde simüle edilir ve serbest elektronlar foto-okside aktivatör alanlarında ışık yayınımlarıyla bütün haldedir. BASO: % 1 % Eu ve BASO: % 0,5 Eu örnekleri için oda sıcaklığındaki izotermal yayınımlar düşüşü (IED) ile birlikte 80 and 650 oK arasındaki TL özellikleri, bu seri malzemelerin fosforesans mekanizmalarını karakterize etmek ve tuzak derinliklerini tespit etmek için toplanmıştır. 254 ya da 365 nm’de veya 254 nm’de 10 ve 240 saniye uyarılmış BASO: Eu’un termolüminesans ışıma eğrileri ve IED değerleri TCT modeli ile uyumludur. Analizler baz alındığında, BASO: Eu bileşiklerinin fosforesansının 0.56, 0.61, 0.65, 0.69 ve 0.73 eV derinliklerindeki beş tuzak azalımıyla birlikte gerçekleştiği görülmüştür.

Blasse ve ark. $CaCO_3$, SnO_2 ve SiO_2 kullanarak katı-hal tepkime yöntemi kullanarak $Ca_3SnSi_2O_9$ ’ı elde etmişlerdir. Kristal yapı nötron toz kırınım verilerinden yola çıkarak Rietveld yöntemi ile belirlenmiştir. Yapı $Sn(IV)O_6$ altı yüzlülerin köşelerini paylaşan izole çiftlere sahiptir. Bu Sn_2O_{10} grupları geniş bir Stokes kaymasıyla etkin lüminesans ortaya koymaktadır. Liu ve ark. geleneksel katı-hal tepkimesiyle sentezlenen $Cd_{1-x}Dy_xSiO_3$ kimyasal formüllü, beyaz-ışık yayan fosfora ait ilk nitel sonuçları rapor etmişlerdir.

Son zamanlarda, Yen ve ark. enerji-transfer-ET-süreçlerini baz alarak uygulamanın gerektireceği fosfor renginin özellikle tasarlanabileceğini göstermişlerdir. Lakshminarasimhan ve ark. uzun süre ışıldayan sarı renkli bir fosfor üretmek için diğer nadir toprak iyonlarıyla katkılanmış Sr_2SiO_4 : Eu^{+2} sisteminde Ce^{+3} ekli numunede mor ötesi ışık altında, 315–400 nm aralığında uyarım (pozlanma) sonucu beyaz-ışık yayılımı elde etmişlerdir. Bu durum kendilerini Sr_2SiO_4 'de Eu^{+2} ve Ce^{+3} katkılanması sonucu yakın mor ötesinde ve 384 nm'de lüminesans özelliklerin tespit edilmesi üzerine araştırmalara devam etmeleri konusunda teşvik etmiştir. Tek Sr_2SiO_4 taşıyıcı latisinde Ce^{+3} 'ün mavi, Eu^{+2} 'in mavi-yeşilden sarıya yayılımını bütünleştirerek beyaz yayılımı gözlemlediklerini rapor etmişlerdir. Eu^{+2} iyon konsantrasyonunun Ce^{+3} 'ten Eu^{+2} 'ye enerji transferi ve yayılım şiddeti üzerindeki rolü ilgili makalede ana konu olmuştur.

Liu ve ark. uzun-süreli beyaz-ışık yayılımına sahip CaAl_2O_4 : Dy^{+3} fosforunu hazırlamış ve incelemişlerdir. 254 veya 365 nm'deki beyaz-ışık spektrasını Dy^{+3} 'ün 4f⁹ konfigürasyonunda $4F_9/2 \rightarrow 6H_{15/2}$, $4F_9/2 \rightarrow 6H_{13/2}$ geçişlerinden kaynaklanan mavi ve sarı ışık yayılımını içermektedir. En iyi ışıma % 2 Dy-katkı oranındaki numuneyle 32 dakika sürebilmiştir. Şu ana kadar, uzun-süreli fosforesans malzemeler içinde en iyi performansın Eu^{+2} -katkılı toprak alkali alüminat fosforlarına [SrAl_2O_4 : Eu, Dy (yeşil), CaAl_2O_4 : Eu, Nd (mavi), ve Eu^{+3} -katkılanmış oksisülfid itrium] ve Y_2O_3 : Eu, Ti, Mg (kırmızı)'a ait olduğu bildirilmiştir. Mavi, yeşil ve kırmızı rengin dışında uzun ışıldama ömrü de potansiyel uygulamalar için gerekmektedir. Uzun-süreli beyaz-ışık yayımlı Y_2O_3 : Tb^{+3} , Sr^{+2} ve/veya Zr^{+4} fosforları da Liu ve ark. tarafından hazırlanmış ve araştırılmıştır. 254 nm'de uyarım sonrası ortaya çıkan beyaz-ışık yayılımı Tb^{+3} konsantrasyonu % 0,3'ü geçmediği zaman $5D_3-7F_5$, $5D_4-7F_5$ geçişleriyle oluşan mavi ve sarımsı-yeşilden kaynaklanmaktadır. Sr^{+2} ve Zr^{+4} iyonları tuzak oluşturuşu şeklinde hareket ederler. % 0,3 Tb^{+3} , % 4 Sr^{+2} ve % 4 Zr^{+4} içeren Y_2O_3 'ün 254 nm'de mor ötesi ışık altında pozlanma sonucu karanlıkta ışıma süresi 21 dakikadan fazla olabilmektedir. Tb^{+3} 'ün yüksek lüminesans verimliliği ve 220–300 nm'de yer alan baskın 4f–5d uyarım bandı sayesinde Y_2O_3 : Tb^{+3} bileşiği uzun süreli

ışıldama gösteren beyaz fosfor gelişimi açısından gelecek vaat etmektedir (Bisquert *et al.* 2009).

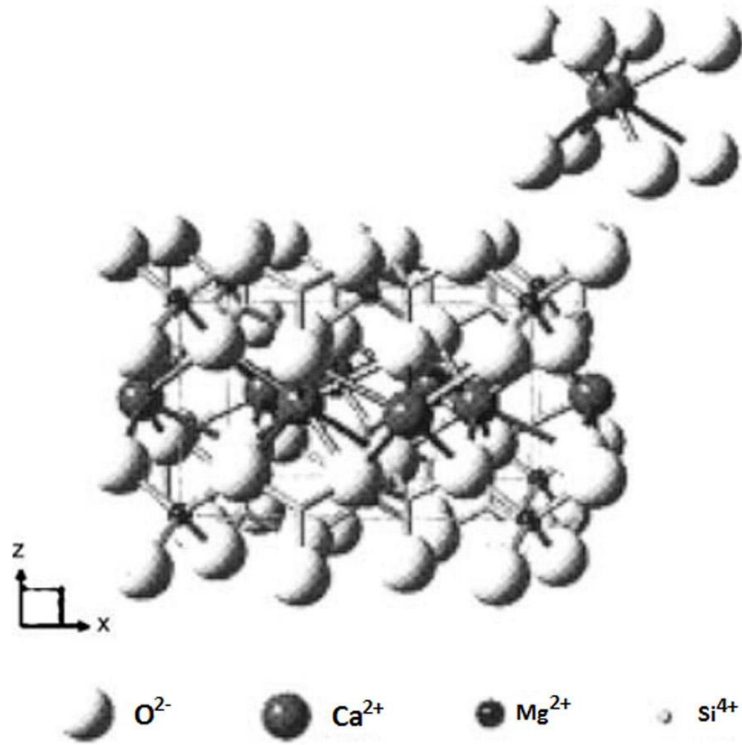
Uzun-sürelili beyaz-ışık yayan $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$: Dy^{+3} fosforu Liu ve ark. tarafından hazırlanmış ve çalışılmıştır. Mor ötesi uyarım altında $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$: Dy^{+3} 'ün yayılım spektrası taşıyıcıdan gelen 441 nm'deki kaba band piki ve Dy^{+3} 'ün $4f_9$ konfigürasyonunda $4F_9/2 \rightarrow 6H_{15}/2$, $4F_9/2 \rightarrow 6H_{13}/2$ ve $4F_9/2 \rightarrow 6H_{11}/2$ geçişlerinin ortaya çıkardığı 480, 575 ve 668 nm'deki pikleri içermektedir.

Lin ve ark. katı-hal tepkime yöntemiyle uzun-sürelili beyaz-ışık yayan $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$: Tb^{+3} , Sm^{+3} fosforunu hazırlamışlardır. Foto-lüminesans spektra sonuçları UV uyarımı altında Tb^{+3} ve Sm^{+3} 'ün pozisyon ve şekillerinin farklı uyarımlarda kararlı bir beyaz renk yayılımı sağlayan taşıyıcıdakine benzerdiklerini göstermiştir. Sm^{+3} iyonları yeni tuzak merkezlerini ortaya çıkarmalarıyla beyaz yayılımı arttırmıştır. Gebert modeli esas alınarak varsayımsal $\text{Ba}_{13}\text{Al}_{22}\text{Si}_{10}\text{O}_{66}$ malzemesinin yapısal olarak tekrar incelenmesi sonrası Eu-aktifli $(\text{Ba}, \text{Sr})_{13-x}\text{Al}_{22-2x}\text{Si}_{10+2x}\text{O}_{66}$ malzemelerin optik özellikleri saptanmıştır. $(\text{Ba}, \text{Sr})_{13-x}\text{Al}_{22-2x}\text{Si}_{10+2x}\text{O}_{66}$: Eu serilerinin beyaz floresans ve fosforesansı 534 ve 438 nm'de $8H-4f_6 5d_1 \rightarrow 8S-4f_7$ geçişleri ile ortaya çıkan iki kaba yayılım bandının varlığından kaynaklanmaktadır. Bu bandların şiddetleri Sr'un Ba ile yer değişimi ve evropiyum konsantrasyonuyla oda sıcaklığında ayarlanabilir. Bu, beyaz LED uygulamalarında kullanılacak malzemenin yayılımının ayarlanabileceğinin de göstergesidir.

Wen ve ark. beyaz yayımlı $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$: Ce^{+3} , Tb^{+3} fosforlarını sol-jel yöntemiyle üretmişlerdir. X-ışını kırınım analizi (XRD) $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$: Ce^{+3} , Tb^{+3} oluşumunu doğrulamıştır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) gözlemleri fosfor mikro yapısının ortalama boyutları 0,5–1 μm olan, düzenli ince taneleri ihtiva ettiğini göstermiştir. Foto ısıllık spektrasıyla lüminesans özellikler analiz edilmiştir. Ce^{+3} , Tb^{+3} katkılı $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ fosforları dört temel yayılım piki sergilemektedirler: biri Ce^{+3} için 414 nm'de diğer üçü de Tb^{+3} için 482, 543, and 588 nm'dir. Farklı katkı miktarlarına sahip örneklerin yayılım spektrası Ce^{+3} nedeniyle oluşan sürekli enerji aktarımı sebebiyle

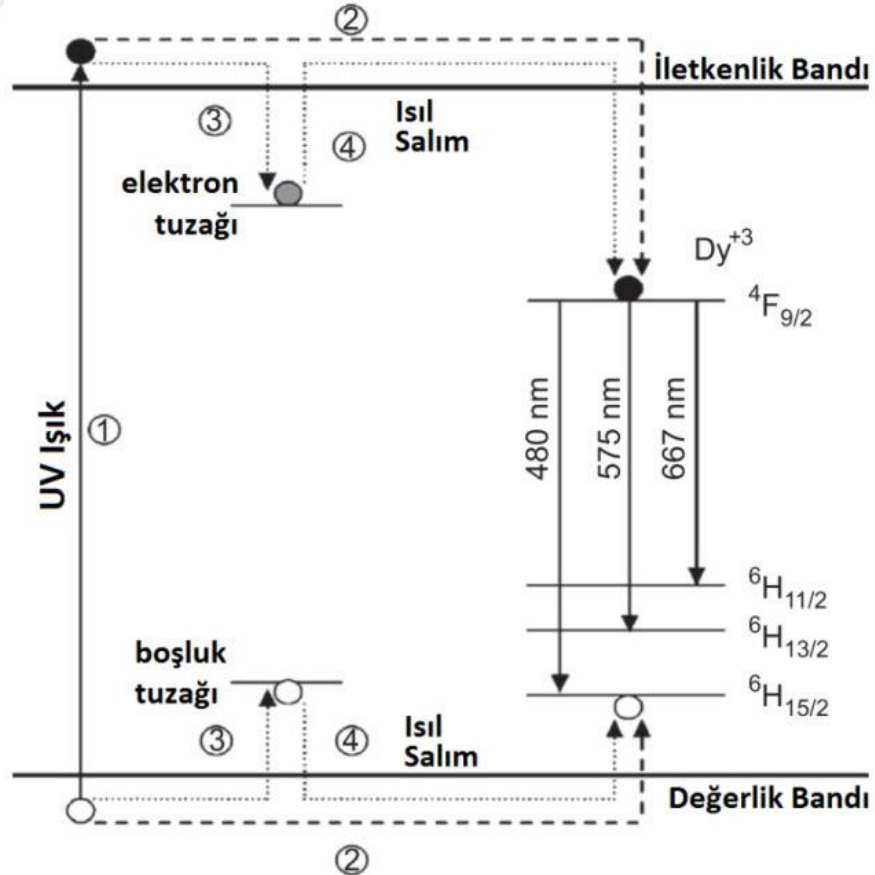
Tb³⁺ yayınıminin baskın olduğunun üzerinde durmaktadır. Sönümlenme karakteristikleri katı–hal süreciyle oluşturulanlardan daha iyi olup daha uzun süreli ışıldama yapan beyaz fosforlar elde edilmiştir (Chen *et al.* 2012).

Dy³⁺ iyon katkılı, uzun–süreli ışıldama yapan pek çok beyaz fosfor Dy³⁺’ün 4F_{9/2}→6H_{15/2} (mavi) ve 4F_{9/2}→6H_{13/2} (sarı–yeşil) temel yayınıma sahip olması sayesinde, orijinal enerji seviyesi sebebiyle benzer sönümlenme süreciyle bahsedilen renkleri yayarlar. Son zamanlarda, çok renkli fosforesans yayınımları, asit, alkali ve oksijene karşı dayanımları sebebiyle çalışmalarda uzun–ışıldama süreli silikat fosforları üzerine ağırlık verilmiştir. Sonuç olarak, Dy³⁺’ün çoğunlukla tuzak merkezi şeklinde hareket ettiği uzun–süreli sarı ışımaya yapan Ca₂MgSiO₇: Eu²⁺, Dy³⁺ fosforu araştırılmıştır.



Şekil 2.7. Ca₂MgSi₂O₇ kimyasalına ait iskelet yapısı

Şekil 2.7’de $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ yapısının birbirine bağlı tetrahedral (dört yüzlü) birimlerinin oluklu levha biçiminde gösterimi verilmiştir. Bu dört yüzlü birimler iç bölümdeki, sekiz-kat oksijen kooordinasyonuna sahip Ca^{+2} katyon katmanları tarafından elektrostatik şekilde birbirlerine bağlanmıştır. $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ tabaka yapısına ait iki farklı dört yüzlü vardır. Bitişik $[\text{SiO}_4]$ dört yüzlüleri tarafından paylaşılan, $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ gruplarını oluşturmak için kendilerini çiftler halinde bağlayan dört adet Mg atomu oksijen dört yüzlüsündedir. Dolayısıyla, her bir silika dört yüzlüsünde bir oksijen paylaşılmaktadır. $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ yapısında Dy^{+3} iyonlarının katılabileceği iç site vardır: Ca^{+2} , Mg^{+2} veya Si^{+4} . Mg^{+2} (0.58 Å) ve Si^{+4} (0.26 Å) daha küçük, ancak Ca^{+2} (1.12 Å) daha büyüktür ki bu boyutla Dy^{+3} (1.03 Å) arasında neredeyse fark yoktur. Sonuç olarak, $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ yapısında Dy^{+3} , $[\text{MgO}_4]$ ve $[\text{SiO}_4]$ dört yüzlülerine yerleşemezken yalnızca $[\text{CaO}_8]$ iyon komplekslerine girebilmektedir. Böylece, Dy^{+3} iyonlarının kristal latiste herhangi bir bozunmaya neden olması beklenmemektedir (Ding *et al.* 2011; Ding *et al.* 2011; Debiye and Verbunt 2012).



Şekil 2.8. Mor ötesi ışık kaynaklı uyarım mekanizması

Şekil 2.8'deki mekanizmaya göre ise, mor ötesi ışık kaynağı ile uyarım sonrası (Süreç 1) uyarılmış taşıyıcılarla (elektron ya da boşluklar) ilişkili uyarma enerjisinin büyük bir kısmı boşluklarla birlikte direkt lüminesans merkezlerine doğru taşınırlar ve devamında Dy^{+3} , 4f yayınımları ile anlık lüminesans oluşur (Süreç 2). Fakat uyarılmış taşıyıcıların bir kısmı temel düzeylerine dönmek yerine tuzaklara yakalandıkları zaman uyarım enerjisinin bir kısmı depo edilecektir (Süreç 3). Sonraları uygun sıcaklıkta ısı uyarımıyla birlikte bu taşıyıcılar tuzaklardan salınıp taşıyıcıyla birlikte Dy^{+3} iyonlarına aktarılırlar. Süreç, karakteristik Dy^{+3} yayınımlarıyla uzun ışıltı olarak devam eder (Süreç 4). Pratikte uzun süreli yayınıma katkıları açısından elektron ve boşluk tuzakları eşit çoklukta veya eşit önemde olmayabilir. Yapılmakta olan araştırmalarda tuzakların rolü ve hassas doğası halen ana araştırma konularıdır. Aynı zamanda, kullanımda önemli olan parlaklık ve süre açısından örneklerin beyaz ışık performanslarında iyileşmelerin sağlandığı rapor edilmiştir. Genel olarak fosfor endüstrisinde beyaz renk sağlayan fosforlar üç temel renk (kırmızı, yeşil ve mavi) veren fosforların kombinasyonu ile elde edilebilmektedir. Ancak, bu yöntemle uygulamada zamanla renk farklılıkları yaşanması sebebiyle tam bir süreklilik sağlanamamaktadır (Liu *et al.* 2006).

Disprosyum katkılı di-stronsiyum magnezyum di-silikat ($Sr_2MgSi_2O_7$: Dy^{+3}) fosforu Wei ve ark. tarafından katı-hal tepkime yöntemiyle hazırlanmıştır. EDX ve FTIR spektraları bu fosforda ilgili elementlerin varlığını doğrulamıştır. Mor ötesi ışın uyarımı altında, $Sr_2MgSi_2O_7$: Dy^{+3} fosforunun yayınım spektraları, $4F_{9/2} \rightarrow 6H_{15/2}$, $4F_{9/2} \rightarrow 6H_{13/2}$ ve $4F_{9/2} \rightarrow 6H_{11/2}$ 'den kaynaklanan Dy^{3+} 'un 470 nm'de (mavi), 575 nm'de (sarı) ve 678 nm'de (kırmızı) karakteristik yayınım piklerini göstermiştir. $Sr_2MgSi_2O_7$: Dy^{+3} fosforunun CIE renk koordinatları beyaz ışık yayan bir fosfor olarak uygunluk göstermektedir. Wang ve ark. sol-jel yöntemiyle $CaAl_2Si_2O_8$: Eu^{+2} , Mn^{+2} fosforlarını hazırlamışlardır. Ulaştıkları sonuçlar sol-jel sürecinde 1000 °C'de anortitin ($CaAl_2Si_2O_8$) doğrudan kristallendiğini göstermiştir. $CaAl_2Si_2O_8$: Eu^{+2} , Mn^{+2} fosforları mor ötesi ışınla uyarıldığında iki yayınım bandı ortaya koymuştur. Mavi (yaklaşık 415 nm) ve sarı (yaklaşık 575 nm) yayınımları sırasıyla Eu^{2+} ve Mn^{2+}

kökenlidir. Uygun olan Mn^{+2} içeriği ile, $CaAl_2Si_2O_8$: Eu^{+2} , Mn^{+2} fosforları değişik renkler oluşturmuşlardır.

Çok kristalli mikron–altı, Eu^{+3} , Tb^{+3} , Dy^{+3} ve Tm^{+3} katkılı $GdAl_3(BO_3)_4$ fosforları Fuchs ve ark. tarafından üre yardımıyla yanma senteziyle hazırlanmıştır. Uyarım dalga boyuna bağlı olarak birbirinden farklı ışımaya renkleri gözlemlenmiştir. İlgili fosfor çoklu spektral yapısıyla yüksek renk verme indisine sahiptir. Sonuç olarak, $ETEu \rightarrow Mn$ ve $ETCe \rightarrow Tb$ gibi ET mekanizması esaslı tek–fazlı, beyaz– ışık yayan fosforları geliştirmek için bayağı çaba sarfedilmiştir. Dy^{+3} ’ün $4F_9/2$ ’den $6H_{15/2}$ (mavi yayılım) ve $6H_{13/2}$ (sarı yayılım) seviyelerine iki adet şiddetli floresans geçişi vardır. İki renk ışık yayılımını uygun kombinasyonla beyaz ışık verebilir. Dolayısıyla, saf beyaz ışık elde edilmesi için başka uygun iyonlarla yapılacak katkılanmalar bayağı mantıklı görünmektedir.

Yeni, tek–bileşenli, mor ötesi ışıkla pozlanma sonrası uzun–sürelili beyaz renk yayan $Cd_{1-x}Dy_xSiO_3$ fosforları geleneksel yüksek– sıcaklık katı–hal yöntemiyle hazırlanmış, lüminesans özellikleri sistemli olarak incelenmiştir. XRD, foto ışıllık, uzun–sürelili fosforesans ve termolüminesans spektrası sentezlenen fosforların karakterizasyonunda kullanılmıştır. Bu fosforlar $1050\text{ }^{\circ}C$ ’de 5 saatlik kalsinasyon ile iyi bir şekilde kristallenmişlerdir. 254 nm ’de mor ötesi ışın ile uyarım sonrası beyaz–ışık yaymış ve karanlık ortamda fosforesansları ışık kaynağı uzaklaştırıldıktan sonra 5 saatten daha fazla bir süre çıplak gözle görülebilmektedir. Bu beyaz–ışık yayan, uzun–sürelili fosforun olası mekanizması da araştırılmıştır (Nguyen *et al.* 2012).

Zhang ve ark. uzun–sürelili, beyaz yayılım elde etmek için, sürekli enerji aktarım prensibini baz alarak $CaAl_2Si_2O_8$: Eu^{+2}/Dy^{+3} fosforuna Mn^{+2} ilavesi yapmıştır. Eu^{+2} , Mn^{+2} ve Dy^{+3} –katkılı $CaAl_2Si_2O_8$ fosforları değişen oranlarda Mn^{+2} miktarlarıyla katı–hal tepkime yöntemi kullanılarak hazırlanmış ve kristal yapıları XRD tekniğiyle belirlenmiştir. Eu^{+2} , Mn^{+2} ve Dy^{+3} –katkılı $CaAl_2Si_2O_8$ fosforlarının lüminesans özellikleri de araştırılmıştır. Değişen oranlarda K^{+} iyon katkılı kalsiyum

sülfat (CaSO_4 : Dy^{+3} , Eu^{+3}) fosforları yeniden kristallendirme yöntemiyle sentezlenmiştir. Bu ortorombik fazlı fosforlar güçlü çok renk ortaya koymuşlardır. Çoklu renk en boy oranı ve yayılım süreleri büyük oranda K^{+} -konsantrasyonuna bağlıdır. Sonuçlar nadir-toprak (Re^{+3}) iyonlarının Ca^{+2} bölgesinde konuştuklarını alan işgalinin K^{+} iyonlarınca dengelendiğini göstermiştir (Pathak *et al.* 2014)..

Değişen Dy^{+3} konsantrasyonuna sahip yeni bir beyaz $\text{Ca}_{3-x}\text{Si}_2\text{O}_7$: $x\text{Dy}^{+3}$ ($x=0.03$, 0.05 , 0.07 , 0.10) fosforu foto lüminesans özellikleri incelenmek üzere Zhang ve ark. tarafından araştırılmıştır. XRD sonuçları Ca^{+2} 'nin yerini Dy^{+3} aldığı $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ ($x \leq 0.10$) taşıyıcının yapısının değişmediğini göstermiştir. SEM görüntüleri fosfor topraklarının ve tane şekillerinin açıkça düzensiz olduğunu belirlemiştir. EDX analizleri fosforların Ca, Si, O ve Dy elementlerini içerdiğini tespit etmiştir. Lüminesans spektra 350 nm 'de pozlanma sonrası Dy^{+3} 'ün sırasıyla $4\text{F}_{9/2} \rightarrow 6\text{H}_{15/2}$ ve $4\text{F}_{9/2} \rightarrow 6\text{H}_{13/2}$ geçişlerinden kaynaklanan iki karakteristik mavi ve sarı bandı ihtiva ettiğini göstermiştir. 350 nm 'de uyarımla sarıdan maviye yayılım şiddet oranı artan Dy^{+3} konsantrasyonuyla artmıştır. İncelenen örneklerin renk koordinatları beyaz-ışık bölgesine denk gelmektedir. Yüksek Dy^{+3} katkılı $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ fosforunda Dy^{+3} iyonları arasındaki enerji aktarım şeklinin çift kutup-çift kutup (dipole-dipole) etkileşimi biçiminde olduğu bildirilmiştir. 365 nm 'de uyarılmış $x=0.05$ örneğinin kuantum verimliliğinin % 15,16 olduğu gösterilmiştir (O'Regan and Grätzel 1991).

Lüminesans özelliklerini iyileştirmek üzere $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$: Tb^{+3} , Sr^{+2} , Zr^{+4} , Eu^{+3} katkılı $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$: Tb^{+3} , Sr^{+2} , Zr^{+4} uzun-sürelili beyaz-ışık yayan fosforları katı-hal tepkime yöntemiyle sentezlenmişlerdir. Farklı Eu^{+3} iyon katkılı örnekler $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 30 dakika sonrasında saf $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ fazından oluşmaktadır. 263 nm 'de mor ötesi uyarım altında, 417 nm ve 544 nm 'deki yayılım pikleri Tb^{+3} 'ün sırasıyla $5\text{D}_3 \rightarrow 7\text{F}_5$ ve $5\text{D}_4 \rightarrow 7\text{F}_5$ geçişlerine ve 626 nm 'deki ise Eu^{+3} 'ün $5\text{D}_0 \rightarrow 7\text{F}_2$ geçişine yorumlanmıştır.

% 1–5 mol Dy^{+3} katkılı Sr_2SiO_4 nano-fosfor serisi yakıt olarak oksalil dihidrasit (ODH) kullanılarak düşük sıcaklık çözelti yanma yöntemi ile sentezlenmiştir. Enerji band aralığının artan Dy^{+3} iyon katkısıyla genişlediği bulunmuştur. Foto ısıllık

spektrası sırasıyla 460–500 nm (mavi), 555–610 nm (sarı) ve 677 nm’de (kırmızı) üç ana pik grubunu ihtiva etmiştir. Sözü edilen pikler $4F9/2 \rightarrow 6H15/2$, $13/02$, $11/2$ geçişleriyle ilişkilendirilmiştir. Bu hazırlanmış fosforların kromatik koordinatları beyaz ışık bölgesindedir; sonuç olarak Dy⁺³ katkılı Sr₂SiO₄ fosforu gelecek vaat eden tek fazlı fosfordur (Pham *et al.* 2013).

Sahu ve ark. disprosyum katkılı di–stronsiyum magnezyum di–silikat (Sr₂MgSi₂O₇: Dy³⁺) fosforunu katı–hal tepkime yöntemi kullanarak üretmişlerdir. Mor ötesi uyarımda, Sr₂MgSi₂O₇: Dy³⁺ fosforunun yayınım spektrası $4F9/2 \rightarrow 6H15/2$, $4F9/2 \rightarrow 6H13/2$ ve $4F9/2 \rightarrow 6H11/2$ geçişlerine bağlanan Dy³⁺ ‘un 470 nm (mavi), 575 nm (sarı) ve 678 nm’deki (kırmızı) karakteristik yayınım piklerini göstermiştir. Sr₂MgSi₂O₇: Dy³⁺ fosforunun CIE renk koordinatlarının beyaz ışık yayan fosforlar açısından uygun olduğu rapor edilmiştir.

Beyaz ışık yayan Sr₂SiO₄ : Dy⁺³ fosfor tozu 1000 °C kullanılarak katı hal tepkime süreci ile sentezlenmiştir. XRD desenleri tepkimeye girmemiş tepkime hızlandırıcı fazdan hareketle doğal olarak ortaya çıkan az miktardaki ikincil fazla birlikte Sr₂SiO₄ ana monoklinik yapısının varlığını kanıtlamıştır. 350 nm’de uyarılan Sr₂SiO₄: Dy⁺³ fosforun PL yayınım spektrası sırasıyla Dy⁺³’ün $4F9/2 - 6H15/2$, $4F9/2 - 6H13/2$ ve $4F9/2 - 6H11/2$ geçişlerinden kaynaklanan 486 nm(mavi), 575 nm (sarı) ve 668 nm’de (kırmızı) yayınımlarını ihtiva etmiştir.

Dy⁺³ katkılı Ca₁₉Mg₂(PO₄)₁₄ fosfor serisi önce katı-hal tepkime yöntemiyle sentezlenmiş ve sonrasında incelenmiştir. 365 nm’deki uyarılma altında, Ca₁₉Mg₂(PO₄)₁₄: Dy⁺³ fosforu (0,400, 0,452) CIE koordinatları ve düşük renk sıcaklık (3994 °K) değeriyle birlikte yoğun sıcak bir beyaz yayınım sergileyebilmektedir. Ca₁₉Mg₂(PO₄)₁₄ fosforundaki optimum Dy⁺³ katı miktarı %2 şeklinde belirlenmiştir.

Dy³⁺ iyonu ile katılanmış ve yüksek sıcaklık katı-hal tepkime tekniğiyle üretilmiş Sr₂MgSi₂O₇ fosforunun hazırlanmasına dair rapor yayınlamıştır. Yayınım spektransı sırasıyla 480, 490 575, 590 ve 660 nm’de 5 adet pik vermiştir. Dy³⁺ iyonlarının

aktivatör olarak hareket ettiği durumda 480 ve 490 nm'deki pikler farklı yerleri dolduran Dy+3 iyonlarının $4F\ 9/2 \rightarrow 6H1\ 5/2$ (mavi renk) geçiş bağlantılı olduğunu göstermektedir.

Benzer şekilde, 575 ve 590 nm'deki pikler yine farklı yerleri dolduran Dy⁺³ iyonlarının $4F\ 9/2 \rightarrow 6H1\ 3/2$ (sarı – turuncu) geçişinden kaynaklanmaktadır. 660 nm'deki yayınım ise $4F\ 9/2 \rightarrow 6H1\ 1/2$ (kırmızı) geçiş kaynağıdır. Her bir örnek için hesaplanan CIE koordinatları bütün yayınımların beyaz ışığa yakın olduğunu göstermiştir.

Han ve ark. beyaz-ışık yayan KBaBP2O8: Dy+3 fosforlarını yüksek sıcaklık katı hal tekniğiyle sentezlemiş, Dy+3 katkısının Dy+3'ün göreceli yayınım şiddeti üzerindeki etkisini incelemiştir (Sharma *et al.* 2008).

2.8. Sanatsal Cam Uygulamaları

Cam sanat eserleri Pr6O11 katkılı SrAl2O4: Eu²⁺, Dy³⁺, Y³⁺ + sarımsı-yeşil fosfor (örnek C) ile bu çalışmada sıcak cam üfleme ve füzyon teknikleri kullanılarak yapılmıştır. Sıcak cam üfleme yöntemini kullanırken, fosforlu pigmentler üfleme borusunun kenarında bir cam tümsek üzerine serpilir ve daha sonra ısıtıldıktan sonra sabitlenir. Bu aşamada, pigmentlerin yüksek yüzey gerilimi değerleri nedeniyle bir araya gelme eğilimi gösterdiği için, teknikte yüzey formundaki işlemin sabitlenmesinin kademeli olarak yapılması gerektiği görülmektedir. Bu nedenle, belirli miktarda pigmentle sıçraması birkaç kez tekrarlanmalıdır. Pigmentlerin cam yüzey üzerine homojen bir şekilde serpiştirildiğinden emin olduktan sonra, başlangıçtaki bir başka sıcak cam tabakası uygulanmış ve nesne üfleme yoluyla büyütülmüştür. Bu tedavinin bir sonucu olarak, çatlama ve tabakalanma etkileri sayesinde rahatlama sağlanmıştır. Böyle bir anlamda, özellikle sıcak cam işleriyle uğraşan cam sanatçılara Graal Tekniği önerilebilir.

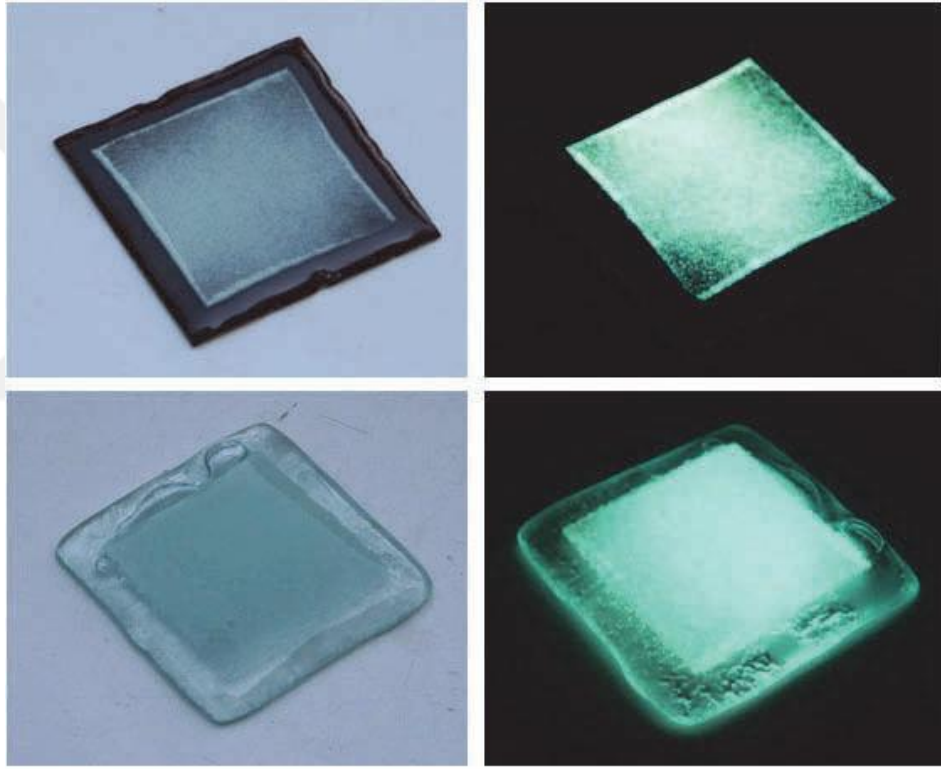
Fosforesans kabiliyetine sahip sanat eserlerinin fotoğrafları, Şekil 2.9'da verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi, cam yüzeyindeki pigmentlerin aglomerasyon probleminin

üstesinden gelmek için ne yapıldığına bakılmaksızın, homojen olmayan dağılımı tamamen önlenememiştir. Yine de, son çalışmalar hem çekici görünüşler hem de yüzey dokuları açısından sanatsal önem taşıyor. Füzyon yöntemlerine göre, fosforlu pigmentler uygun bir düşük sıcaklıkta saydam frit ile karıştırılmış ve daha sonra boğa gözü çekimi ve pencere camı yüzeylerine serpilmiştir. Bu aşamada yüzeye farklı pigment tabakaları uygulanmış ve kalınlık etkisi araştırılmıştır. Kalınlık arttığında pigment-frit karışımının yüzeye yapıştırma özelliği zayıflar. Tek bir cam tabakanın işlendiği birincil çalışmalarda, 5 dakika süre ile 960 °C'de bir füzyon fırını içinde ateşlemeler gerçekleştirilmiştir. İkincil çalışmalarda, tek cam tabakanın ilk ateşlemesinden sonra, birincil tabakanın üstüne başka bir tabaka yerleştirilmiş ve 920 °C'de füzyon yapılmıştır (Şekil 2.20). İnterfazda kabarcık oluşumu gözlenmiştir, bu da yüksek yüzey geriliminin fosforlu pigmentlerin neden olduğu yorumlanabilir (Zhu *et al.* 2012; Lin *et al.* 2017).



Şekil 2.9. Gün ışığında (solda) ve karanlıkta (sağda) sıcak cam üfleme yöntemiyle yapılan sanatsal cam formlarının görünüşü.

Cam sanatlarına uygulanan Uzun ömürlü fosforlu pigment yayan yeni sarımsı-yeşil bir renk olan $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$, başarılı bir şekilde sentezlendi ve üretildi. Üç değerlikli az sayıdaki iyon, Pr^{3+} birlikte katkısı, Pr^{3+} iyonları içermeyen fosforu dikkate alarak kalıcı lüminesans yoğunluğunu etkili bir şekilde artıracaktır. Her iki cam üfleme ve farklı yüzey etkilerini sağlayan füzyon teknikleri kullanılarak, fosforesans kabiliyetine sahip sanat cam işlerinin yapılabileceği görülmüştür (Yu *et al.* 2009).



Şekil 2.10. Füzyon tekniği ile üretilen sanatsal cam formları

Güneş ışığında (solda) ve karanlıkta (sağda) füzyon tekniği ile üretilen sanatsal cam formlarının görünüşleri. Üst olanlar, tek bir cam tabakası ile üretildi ve kabarcık oluşumunun belirgin olduğu doğrudan ateşleme ile çiftler ile düşürüldü.

Fosforesans özelliğe sahip pigmentler soğurdukları belirli dalga boyundaki ışığı, ışık kaynağı kendilerinden uzaklaştırıldığında etrafa yaymaktadırlar. $\text{ZnS}:\text{Cu}$ yeşil ışık

yayabildiği ancak değerlendirildiği uygulamalarda sunduğu parlaklık ve bu parlaklığın sürekliliğinin sınırlı kaldığı uzunca bir süredir bilinmektedir.Böylesi bir dezavantajı ortadan kaldırmak üzere stronsiyum alüminat sisteminde mavi, mavimsi yeşil pigmentler geliştirilmiştir. [2,3,4] Bu proje kapsamında, mavimsi-yeşil pigmentler frit ile seramik sağlık gereçleri ürünlerinde püskürtme yöntemi uygulanarak yüzeylere kaplanmıştır. Ardından dekor pişirimi ile (750°C -850°C) sinterlenmiştir. 1 saat floresans ışık altında şarj olan yüzeyler 30 dakika ışıma özelliği göstermektedirler. Ayrıca fosforesans özelliğinin yanında ultra clean yüzey özelliğini taşıyan bu lavabolar zor kirlenme özelliğine de sahiptirler. Hem temizlik avantajı hem de karanlıkta ışıma özelliği ile bu lavaboların enerjiden ve temizlik malzemelerinden avantaj sağlayacağı düşünülmektedir (Yeşilay and Karasu 2012).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

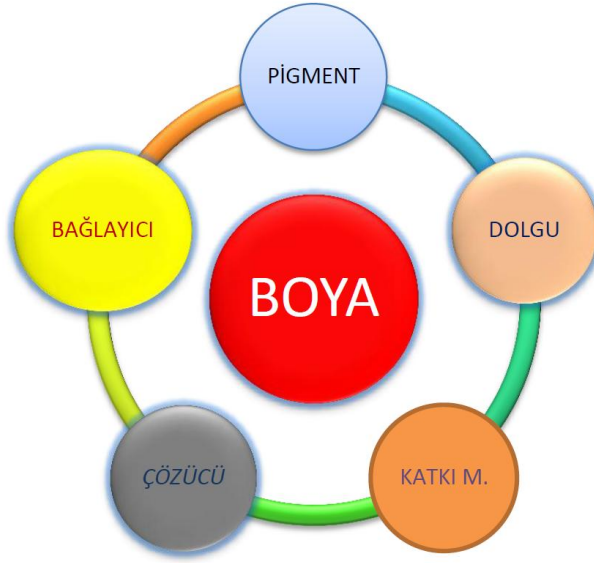
3.1. Materyal

Bağlayıcılar: Bağlayıcı boyanın asıl film oluşturan kısmıdır. Yüzeye yapışmayı, pigmentleri ve dolguları bir arada tutmayı sağlar. Parlaklık, atmosferik dayanım, esneklik ve sertliğe büyük etkileri vardır.

Pigmentler: Boyaya renk ve kapaticılık özelliği verirler. Anti korozif özellikte olabilirler. Organik, inorganik, organometalik ve metalik olarak ayrılırlar. Kapaticılık ve renk şiddeti parçacık büyüklüğüne bağlıdır (Vandewal *et al.* 2009).

Dolgular: Renk verme özellikleri yoktur. Temelde maliyet avantajı için kullanılır. Kapaticılığı yüksek olan pigmentler kullanıldığında daha yüksek oranda kullanılabilirler. Boya performansına etki edebilirler (Snaith 2013).

Çözücüler: Boyanın uygulama sonrasında buharlaşan kısmıdır. Boya bileşenlerinin uyuşmasını arttırır, pigmentlerin ıslatılması ve dispersiyonu için ortam sağlanması, depolama stabilitesi viskozitesinin ayarlanmasında kullanılır. Uygulama sonrasında buharlaşır. Boya bileşenlerine ait şematik gösterim Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1. Boya bileşenlerinin şematik gösterimi

3.2. Yöntem

İlk karıştırma: Bağlayıcı ve çözücülerin bir kısmı içinde pigmentin karıştırılmasıdır. Bu aşamada bazı katkı malzemeleri de (ıslatıcı, çökme önleyici) ilave edilir.

Dispersiyon: İlk karıştırması yapılmış pastanın dispersiyon makinelerinden geçme işlemidir. Boya üretiminde en önemli aşamadır. Burada amaç pigmentlerin tanecik büyüklüğünü düşürmek, depolama sırasında topaklar haline gelen tanecikleri birbirinden ayırmak ve her taneciğin etrafını bağlayıcı ile sarmaktır. Bunu sağlamak için kazanlarda karıştırıcı (mikser) bulunmaktadır. Laboratuvar tipi protatip mikser Şekil 3.2’de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Laboratuvar tipi protatip mikser

Renklendirme ve Alt İlave: İlk Karıştırma sırasında bir kısmı giren bağlayıcının kalan kısmı, katkı malzemelerinin tamamı, renk pastaları boyaya ilave edilerek çözücüler ile ambalaj viskozitesi ayarlanır. Renk eşleme tanım olarak bir boyanın renginin bir referans renge yaklaştırılmasıdır.

Üretimi tamamlanmış olan boya, boşaltım esnasında süzme işlemine tabii tutulur. Boyanın içerisinde çözünmeyen tanecikler, çevreden gelebilecek pislikler uygun mikronlardaki filtrelerden süzme yapılarak tutulur.

Ambalajlanma ve depolama: Sevkiyata hazır olan boyanın ambalaj seçiminde iki önemli ölçüt, yangın ve korozyon riskidir. Yanıcı buharlara sahip organik çözücü içeren boyalar için, mutlaka elektriksel iletkenliği yüksek olan metalik ambalajlar kullanılmalıdır. Sulu boyaların ambalajlanmasında, ambalaj içinde pas oluşması riski dikkate alınarak çıplak metal ambalaj kullanımından kaçınılmalıdır.

3.2. Deneysel

Üretici açısından her seferinde aynı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip boyayı üretebilmek; tüketici açısından ise kullanacağı boyanın fiziksel ve kimyasal özelliklerini bilmesi ve seçmesi için gereklidir. Boyaya yaş ve kuru halde iken farklı testler uygulanır. Testlerin isimleri ve uygulamaları aşağıda anlatılmıştır.

Yaş Boyaya Uygulanan Testler;

- Gözle inceleme
- Viskozite
- Yoğunluk
- Katı madde miktarı
- Ezilme inceliği
- (Ortalama tanecik boyutu)
- Kuruma hızı
- Örtücülük

Gözle İnceleme: Ambalaj içindeki boyanın yüzeyinde kaymak tabakası, jel oluşumu, çökme meydana gelmesi, yabancı maddenin olup olmadığı spatula ile kontrol edilir.

Viskozite: Sıvıların akmaya karşı gösterdikleri dirençtir. Boyanın akışkanlık özelliği ve sıcaklığı üretim ve uygulama sırasında önemli bir rol oynamaktadır. Viskozite testinde Krebs cihazı yâda Din kapları kullanılır. Din kapları farklı delik çaplarına sahiptirler. Boyanın gözle yapılan incelemeinden sonra uygun din kabı seçilir. Seçilen kap boya ile doldurulur kronometre ile boyanın akma süresi belirlenir. Krebs vizkozmetresinin görüntüsü Şekil 3.3’te verilmiştir.



Şekil 3.3. Krebs Viskozimetre

Yoğunluk: Belirtilen sıcaklıkta belli bir hacimdeki kütle miktarıdır. Boyanın yoğunluğu 100 ve 50 ml hacimdeki standart kapların ağırlığı ölçülerek yapılır. Piknometreye ait görüntü Şekil 3.4’te verilmiştir.



Şekil 3.4. Piknometre (Yoğunluk Ölçer)

Katı Madde Miktarı: Boya içerisindeki uçucu bileşenler dışındaki katı bileşenlerin yüzdesidir. 3-4 gr boya darası alınmış bir kapak üzerine dökülür ve etüvde TSE ve İSO'nun standardı var ise ona göre bakılır. Eğer yok ise laboratuarda uygunluğu kanıtlanmış yöntem ile bakılır. Kapağın ağırlığı tekrar ölçülerek katı madde oranı hesaplanır. Örneğin: Sertleştiriciler 130°C ve 2 saatte bakılır. Etüve ait görüntü Şekil 3.5'te verilmiştir.



Şekil 3.5. Etüv

Ezilme inceliği (Ortalama tanecik boyutu): Boya içerisindeki katı maddelerin uygun bir sıvı taşıyıcı içerisinde daha küçük parçalara ayrılarak ezilmesi gerekmektedir. Boyanın grindometre üzerine çekilmesi ile ölçülür. Şekil 3.6’da gösterilen grindometre üzerine çekilen boyanın mikron cinsinden partikül yoğunluğuna bakılarak tanecik boyutu belirlenir. Ezilme inceliği boyanın tanecik büyüklüğü veya dağılımını belirtmez. İstenmeyen tane büyüklüğündeki partiküllerin göstergesidir. G

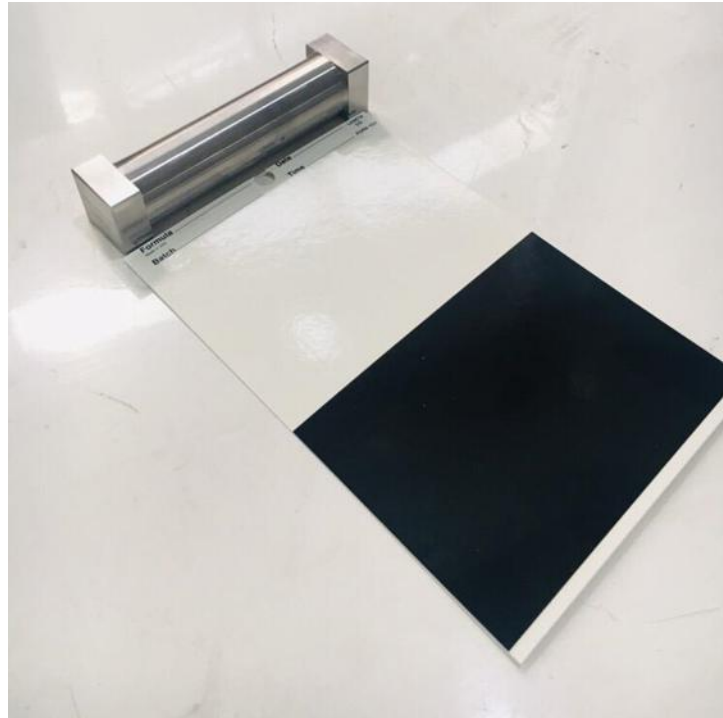


Şekil 3.6. Grindometre

Kuruma Hızı: Hava kurumalı boyalar belli aşamalardan geçerek kurumalarını tamamlar. Film kalınlığı ve ortam şartlarına bağılı olarak ölçülen süreler değışir. Örneğın: film kalınlığı 25°C: 35-40 mikron Toz Kuruma: 5 dakika Dokunma Kuruma: 15 dakika

Örtücölük: Boyaların örtücölüğü sürölüğü yüzeyi tamamen kapatma gücü olarak tanımlanır. Boyanın örtücölük özelliğı içindeki dolgu malzemeleri ve pigmentlerden meydana gelmektedir. Uygulama sırasında örtücölük büyük önem arz etmektedir. Örtücölüğüne bakılmak istenen boya Şekil 3.7’de gösterilen aplikatör yardımıyla damalı kâğıda uygulanır.

- Kuru Film Kalınlığı
- Renk Kontrolü
- Parlaklık
- Yapışma



Şekil 3.7. Aplikatör ve Zebra kartı

Kuru Film Kalınlığı: Kuru film kalınlığı Şekil 3.8’de gösterilen kalınlık ölçer ile ölçülür. Tam kurumamış boyanın kalınlığının ölçülmesi hatalı sonuç verir. Genel olarak mikron birimi ile ifade edilir. Yaş boya tarağı ile yaş boya kalınlığı ölçülebilir. Bulunan değer hacimce katı madde oranı ile çarpılarak kuru film kalınlığı hesaplanabilir.



Şekil 3.8. Kalınlık Ölçer

Renk Kontrolü: Renk, çeşitli pigmentlerin ve renk pastaların karışımından oluşan boya için çok önemli bir özelliktir. İstenilen renk ilk olarak standarda göre veya müşterinin istediği renge göre gözle kontrol edilerek yakınlştırılır. Daha sonra Şekil 3.9’da gösterilen spektrofotometre yardımı ile standartla karşılaştırılarak aradaki fark giderilir ve işlem tamamlanır.



Şekil 3.9. Spektrofotometre

Parlaklık: Parlaklık belli bir ışık kaynağından belirtilen açıda yüzeye gönderilen ışığın yansıma yüzdesidir. Şekil 3.10’da gösterilen glossmetre ile ölçülür. 20°, 60° ve 85° ‘de ölçüm yapılır.

Mat : 20°→ <10 gloss Y.Mat : 60°→10-70 gloss Parlak : 85°→ >70 gloss



Şekil 3.10. Glossmetre

Yapışma (Cross Cut): Boyanın uygulandığı yüzeyle bir arada tutulduğu durumdur. Yüzeylerin bir arada tutulmasını kimyasal veya fiziksel kuvvetler sağlar. Panele uygulanmış olan boya yapışma testi cihazı ile farklı yönlerde çizilir. Oluşan çiziklere bant yapıştırılır. Bant sertçe çekilir ve dağılıma bakılır dünya standartlarındaki tabloya bakılarak numara verilir. Cross Cut cihazının görseli Şekil 3.11’de gösterilmiştir.



Şekil 3.11. Cross Cut

Çizelge 3.1. Cross Cut tablosu

DIN / ISO NORMLARINA GÖRE DERECELENDİRME	DEFORME OLMUŞ ALAN %'İ	CROSS CUT UYGULAMA ALANI
GT : 0	% 0	
GT : 1	% 5	
GT : 2	% 5-15	
GT : 3	% 15-35	
GT : 4	% 35-65	
GT : 5	% 100	

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Daniel akışkanlık eğrisi kullanılarak oluşturulan deneme reçetesine istinaden oluşturulan formülasyonlar neticesinde aşağıdaki optimum reçete üretilmiştir. Viskozite, pH, yoğunluk, ezilim, mukavemet, katı madde miktarı, parlaklık ve kuruma süresi gibi faktörlerin dikkate alınarak üretilen formül üzerinde sabitlenen kimyasal değerlerin yanı sıra, ısıma mekanizması da gözlemlenerek üretim süreci gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.2. Ürüne ait formülasyon

NO	ÜRÜN	MARKA	BİLEŞİM (%)
1	SU	-	10-20
2	SODYUM HEGZA META FOSFAT	CALGON	Yeterki miktarda
3	HİDROKSİ ETİL SELÜLOZ	NATRASOL 30.000	0.1 - 1.0
4	ANTİBAKTERİYEL	MERGAL K 14	Yeterki miktarda
5	KÖPÜK KESİCİ	FOAMASTER NDW	Yeterki miktarda
6	ISLATICI	HYDROPOLAT 216	Yeterki miktarda
7	MONO ETİLEN GLİKOL	-	0.1 – 1.0
8	BAĞLAYICI	ADC 250	20 - 60
9	YÜZEY FİLM OLUŞTURUCU	NEXCOAT 795	1 - 5
10	pH DÜZENLEYİCİ	AMONYAK	Yeterki miktarda
11	PİGMENT	FOSFOR	30 - 60

Elde edilmiş ürüne ait analiz sonuçları Tablo 3.3’de verilmiştir.

Çizelge 3.3. Ürüne ait analiz sonuçları

N O	ANALİZLER	HASSASİYET	OPTİMU M DEĞER	OKUNAN DEĞER	SAPMA	SONUÇ
1	GÖZLE İNCELEME	-	-	OLUMLU	0	OLUMLU
2	VİSKOZİTE	54-140 KU	130 KU	130 KU	0	OLUMLU
3	YOĞUNLUK	-	1.4 ± 0.05	1.45 gr/cm ³	+ 0.05	OLUMLU
4	KATI MADDE MİKTARI	0-100 (%)	65 ± 5	62.9	- 2.1	OLUMLU
5	EZİLME İNCELİĞİ	0-50 μm	2 μm	2	0	OLUMLU
6	ORTALAMA TANECİK BOYUTU	0-50 μm	5 μm	5	0	OLUMLU
7	KURUMA HIZI	-	2 h (max)	1.5 h	- 0.5	OLUMLU
8	PARLAKLIK - ÖRTÜCÜLÜ K	20 ⁰ -60 ⁰ -85 ⁰	4 ± 1	4.6	+ 0.6	OLUMLU

5. SONUÇ

Bu çalışmada Ar-Ge ürünü olarak üretilen ve kimyasal katkılarla fiziksel ve kimyasal özellikleri istenilen düzeye getirilen “Su Bazlı Anti Bakteriyel Fosfor Boya” ‘nın formülasyon, analiz ve üretim basamakları anlatılmıştır.

Su bazlı reçineler, kimyasal katkıları ve dolgular kullanılarak üretilen ürün yüksek ışıma performansı, zararlı yayılım gerçekleştirilmeyen yapısı ve nefes alabilme özelliği ile ticarileştirilebilecek hale getirilmiştir.

Ürünün ışıma mekanizması stiren akrilik transparan bağlayıcıları sayesinde en verimli şekilde aktive edilmiş, kimyasal katkıları ile nefes alabilme özelliği, su iticiliği ve yüzey özellikleri stabil hale getirilmiştir. Yukarıdaki tabloda belirtilen fiziksel özellikler ise istenilen referans aralığında ayarlanmış ve ürün bu şekilde piyasaya sürülebilecek formata dönüştürülmüştür.

KAYNAKLAR

- Abrams, Z.e.R., Niv, A. and Zhang, X., 2011. Solar energy enhancement using down-converting particles: A rigorous approach. *Journal of Applied Physics*, 109(11), 114905.
- Bai, S., Liang, L., Wang, C., Mehnane, H.F., Bu, C., You, S., Yu, Z., Cheng, N., Hu, H. and Liu, W., 2015. A novel glowing electrolyte based on perylene accompany with spectrum compensation function for efficient dye sensitized solar cells. *Journal of Power Sources*, 280, 430-434.
- Bisquert, J., Fabregat-Santiago, F., Mora-Seró, I., Garcia-Belmonte, G. and Giménez, S., 2009. Electron lifetime in dye-sensitized solar cells: Theory and interpretation of measurements. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(40), 17278-17290.
- Cao, Y., Bai, Y., Yu, Q., Cheng, Y., Liu, S., Shi, D., Gao, F. and Wang, P., 2009. Dye-sensitized solar cells with a high absorptivity ruthenium sensitizer featuring a 2-(hexylthio)thiophene conjugated bipyridine. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(15), 6290-6297.
- Chen, C.-Y., Pootrakulchote, N., Chen, M.-Y., Moehl, T., Tsai, H.-H., Zakeeruddin, S.M., Wu, C.-G. and Grätzel, M., 2012. A new heteroleptic ruthenium sensitizer for transparent dye-sensitized solar cells. *Advanced Energy Materials*, 2(12), 1503-1509.
- Debije, M.G. and Verbunt, P.P.C., 2012. Thirty years of luminescent solar concentrator research: Solar energy for the built environment. *Advanced Energy Materials*, 2(1), 12-35.
- Ding, B., Lee, B.J., Yang, M., Jung, H.S. and Lee, J.-K., 2011. Surface-plasmon assisted energy conversion in dye-sensitized solar cells. *Advanced Energy Materials*, 1(3), 415-421.
- Ding, I.-K., Zhu, J., Cai, W., Moon, S.-J., Cai, N., Wang, P., Zakeeruddin, S.M., Grätzel, M., Brongersma, M.L., Cui, Y. and McGehee, M.D., 2011. Plasmonic dye-sensitized solar cells. *Advanced Energy Materials*, 1(1), 52-57.
- Fabregat-Santiago, F., Bisquert, J., Garcia-Belmonte, G., Boschloo, G. and Hagfeldt, A., 2005. Influence of electrolyte in transport and recombination in dye-sensitized solar cells studied by impedance spectroscopy. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 87(1), 117-131.
- Fukumoto, T., Moehl, T., Niwa, Y., Nazeeruddin, M.K., Grätzel, M. and Etgar, L., 2013. Effect of interfacial engineering in solid-state nanostructured sb2s3 heterojunction solar cells. *Advanced Energy Materials*, 3(1), 29-33.
- Gao, X.-D., Li, X.-M. and Gan, X.-Y., 2013. Enhancing the light harvesting capacity of the photoanode films in dye-sensitized solar cells. *Solar cells-research and application perspectives*. IntechOpen.
- Hardin, B.E., Snaith, H.J. and McGehee, M.D., 2012. The renaissance of dye-sensitized solar cells. *Nature Photonics*, 6, 162.
- He, F., Yang, P., Wang, D., Niu, N., Gai, S., Li, X. and Zhang, M., 2011. Hydrothermal synthesis, dimension evolution and luminescence properties of tetragonal

- lavo4:Ln (Ln = eu3+, dy3+, sm3+) nanocrystals. Dalton Transactions, 40(41), 11023-11030.
- Hosseini, Z., Huang, W.-K., Tsai, C.-M., Chen, T.-M., Taghavinia, N. and Diau, E.W.-G., 2013. Enhanced light harvesting with a reflective luminescent down-shifting layer for dye-sensitized solar cells. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 5(12), 5397-5402.
- Huang, X., Han, S., Huang, W. and Liu, X., 2013. Enhancing solar cell efficiency: The search for luminescent materials as spectral converters. *Chemical Society Reviews*, 42(1), 173-201.
- Im, J.-H., Lee, C.-R., Lee, J.-W., Park, S.-W. and Park, N.-G., 2011. 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell. *Nanoscale*, 3(10), 4088-4093.
- Karasu, B., El Kazazz, H., Karacaoglu, E. and Agatekin, M., 2011. Production of violet-blue emitting phosphors via solid state reaction and their uses in outdoor glass fountain.pp.
- Kaya, S.Y. and Karasu, B., 2012. Process parameters determination of phosphorescent pigment added, frit-based wall tiles vetrosa decorations. *Ceramics International*, 38(4), 2757-2766.
- Kim, C.W., Kim, D.K., Shin, W.J., Choi, M.J., Kang, Y.S. and Kang, Y.S., 2015. Phosphor positioning for effective wavelength conversion in dye-sensitized solar cells. *Nano Energy*, 13, 573-581.
- Kim, C.W., Shin, W.J., Choi, M.J., Lee, J.H., Nam, S.H., Suh, Y.D., Kang, Y.S. and Kang, Y.S., 2016. Wavelength conversion effect-assisted dye-sensitized solar cells for enhanced solar light harvesting. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(30), 11908-11915.
- Lee, J.S., Lee, Y.-J., Tae, E.L., Park, Y.S. and Yoon, K.B., 2003. Synthesis of zeolite as ordered multicrystal arrays. *Science*, 301(5634), 818-821.
- Lee, K., Park, S.W., Ko, M.J., Kim, K. and Park, N.-G., 2009. Selective positioning of organic dyes in a mesoporous inorganic oxide film. *Nature Materials*, 8, 665.
- Liang, L., Liu, Y. and Zhao, X.-Z., 2013. Double-shell β -nayf4:Yb3+, er3+/sio2/tio2 submicroplates as a scattering and upconverting layer for efficient dye-sensitized solar cells. *Chemical Communications*, 49(38), 3958-3960.
- Lin, Y.-J., Chen, J.-W., Hsiao, P.-T., Tung, Y.-L., Chang, C.-C. and Chen, C.-M., 2017. Efficiency improvement of dye-sensitized solar cells by in situ fluorescence resonance energy transfer. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(19), 9081-9089.
- Liu, G., Duan, X., Li, H., Dong, H. and Zhu, L., 2008. Novel polyhedron-like t-lavo4:Dy3+ nanocrystals: Hydrothermal synthesis and photoluminescence properties. *Journal of Crystal Growth*, 310(22), 4689-4696.
- Liu, J., Yao, Q. and Li, Y., 2006. Effects of downconversion luminescent film in dye-sensitized solar cells. *Applied Physics Letters*, 88(17), 173119.
- Nguyen, L.H., Mulmudi, H.K., Sabba, D., Kulkarni, S.A., Batabyal, S.K., Nonomura, K., Grätzel, M. and Mhaisalkar, S.G., 2012. A selective co-sensitization approach to increase photon conversion efficiency and electron lifetime in dye-sensitized solar cells. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(47), 16182-16186.
- O'Regan, B. and Grätzel, M., 1991. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal tio2 films. *Nature*, 353(6346), 737-740.

- Pathak, S.K., Abate, A., Leijtens, T., Hollman, D.J., Teuscher, J., Pazos, L., Docampo, P., Steiner, U. and Snaith, H.J., 2014. Towards long-term photostability of solid-state dye sensitized solar cells. *Advanced Energy Materials*, 4(8), 1301667.
- Pham, T.C.T., Kim, H.S. and Yoon, K.B., 2013. Large increase in the second-order nonlinear optical activity of a hemicyanine-incorporating zeolite film. *Angewandte Chemie International Edition*, 52(21), 5539-5543.
- Raga, S.R., Barea, E.M. and Fabregat-Santiago, F., 2012. Analysis of the origin of open circuit voltage in dye solar cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3(12), 1629-1634.
- Shan, G.-B. and Demopoulos, G.P., 2010. Near-infrared sunlight harvesting in dye-sensitized solar cells via the insertion of an upconverter-tio₂ nanocomposite layer. *Advanced Materials*, 22(39), 4373-4377.
- Sharma, S., Pitale, S., Manzar Malik, M., Dubey, R.P. and S. Qureshi, M., 2008. Synthesis and detailed kinetic analysis using computerized glow- curve deconvolution technique of nanocrystalline sr₃al₂o₆:Pr³⁺ – a new phosphor for uv applications.pp.
- Snaith, H.J., 2013. Perovskites: The emergence of a new era for low-cost, high-efficiency solar cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4(21), 3623-3630.
- Trupke, T., Green, M.A. and Würfel, P., 2002. Improving solar cell efficiencies by down-conversion of high-energy photons. *Journal of Applied Physics*, 92(3), 1668-1674.
- Vandewal, K., Tvingstedt, K., Gadisa, A., Inganäs, O. and Manca, J.V., 2009. On the origin of the open-circuit voltage of polymer–fullerene solar cells. *Nature Materials*, 8, 904.
- Wang, H.-Q., Batentschuk, M., Osvet, A., Pinna, L. and Brabec, C.J., 2011. Rare-earth ion doped up-conversion materials for photovoltaic applications. *Advanced Materials*, 23(22- 23), 2675-2680.
- Wang, Y., Qu, Y., Pan, K., Wang, G. and Li, Y., 2016. Enhanced photoelectric conversion efficiency of dye sensitized solar cells via the incorporation of one dimensional luminescent bawo 4: Eu ³⁺ nanowires. *Chemical Communications*, 52(74), 11124-11126.
- Wegh, R.T., Donker, H., Oskam, K.D. and Meijerink, A., 1999. Visible quantum cutting in ligdf₄:Eu³⁺ through downconversion. *Science*, 283(5402), 663-666.
- Yeşilay, S. and Karasu, B., 2012. Glass and ceramics with phosphorescent ability.pp.
- Yeşilay, S., Karasu, B. and Karacaoglu, E., 2010. The effects of boron oxide content on the phosphorescence mechanism of strontium aluminate phosphors.pp.
- Yu, C., Yu, M., Li, C., Zhang, C., Yang, P. and Lin, J., 2009. Spindle-like lanthanide orthovanadate nanoparticles: Facile synthesis by ultrasonic irradiation, characterization, and luminescent properties. *Crystal Growth & Design*, 9(2), 783-791.
- Yu, Q., Wang, Y., Yi, Z., Zu, N., Zhang, J., Zhang, M. and Wang, P., 2010. High-efficiency dye-sensitized solar cells: The influence of lithium ions on exciton dissociation, charge recombination, and surface states. *ACS Nano*, 4(10), 6032-6038.

- Zeng, W., Cao, Y., Bai, Y., Wang, Y., Shi, Y., Zhang, M., Wang, F., Pan, C. and Wang, P., 2010. Efficient dye-sensitized solar cells with an organic photosensitizer featuring orderly conjugated ethylenedioxythiophene and dithienosilole blocks. *Chemistry of Materials*, 22(5), 1915-1925.
- Zhang, J., Shi, J., Tan, J., Wang, X. and Gong, M., 2010. Morphology-controllable synthesis of tetragonal TiO_2 nanostructures. *Crystengcomm*, 12(4), 1079-1085.
- Zhang, K., Qin, C., Yang, X., Islam, A., Zhang, S., Chen, H. and Han, L., 2014. High-performance, transparent, dye-sensitized solar cells for see-through photovoltaic windows. *Advanced Energy Materials*, 4(11), 1301966.
- Zhao, Y. and Lunt, R.R., 2013. Transparent luminescent solar concentrators for large-area solar windows enabled by massive stokes-shift nanocluster phosphors. *Advanced Energy Materials*, 3(9), 1143-1148.
- Zhu, G., Wang, X., Li, H., Pan, L., Sun, H., Liu, X., Lv, T. and Sun, Z., 2012. $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ phosphors as a scattering layer for high-efficiency dye sensitized solar cells. *Chemical Communications*, 48(7), 958-960.

ÖZGEÇMİŞ

1986 yılında Erzurum’da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini aynı ilde tamamladı. 2005 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünden 2009 yılında mezun oldu. 2010 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nın Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalı’nda Yüksek Lisansa başladı. 2009 yılından bu yana özel bir boya üretim firmasında üst düzey yöneticilik, 2019 yılından bu yana ise Erzurum Aziziye Belediyesinde Belediye Başkan Yardımcılığı görevinin yanı sıra, Kimya Mühendisleri Odası Doğu Anadolu Bölge Temsilciliği görevlerini yürütmektedir.