

**AKRİLONİTRİL BÜTADİEN (NBR) KAUCUĞUNUN VE  
YAPIŞTIRICISININ SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU  
VE DEMİR METALİNE YAPIŞTIRILMASI**

**Ümit SEVİNÇ**



T.C.  
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AKRİLONİTRİL BÜTADIEN (NBR) KAUCUĞUNUN VE YAPIŞTIRICISININ  
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE DEMİR METALİNE  
YAPIŞTIRILMASI**

**Ümit SEVİNÇ**  
0000-0002-8488-9032

Prof. Dr. Ali KARA  
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
FİZİKOKİMYA ANABİLİM DALI

BURSA – 2019

## TEZ ONAYI

Ümit SEVİNÇ tarafından hazırlanan “AKRİLONİTRİL BÜTADİEN (NBR) KAUCUĞUNUN VE YAPIŞTIRICISININ SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE DEMİR METALİNE YAPIŞTIRILMASI” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizikokimya Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Danışman** : Prof. Dr. Ali KARA

**Başkan** : Prof. Dr. Ali KARA  
0000-0003-2457-6314  
Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen-Edebiyat  
Fakültesi,  
Fizikokimya Anabilim Dalı



**Üye** : Prof. Dr. Asım OLGUN  
0000-0002-0657-334X  
Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen-Edebiyat  
Fakültesi,  
Fizikokimya Anabilim Dalı



**Üye** : Doç. Dr. Ece ÜNÜR YILMAZ  
0000-0001-5807-633X  
Bursa Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa  
Bilimleri Fakültesi,  
Analitik Kimya Anabilim Dalı



Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Hüseyin Aksel EREN  
Enstitü Müdürü

11/09/2019

**B.U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;**

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

**beyan ederim.**

../../....

**Ümit Sevinç**

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

AKRİLONİTRİL BÜTADİEN (NBR) KAUCUĞUNUN VE YAPIŞTIRICISININ  
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE DEMİR METALİNE YAPIŞTIRILMASI

**Ümit SEVİNÇ**

Bursa Uludağ Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Fizikokimya Anabilim Dalı

**Danışman:** Prof. Dr. Ali KARA

Bu çalışmada bir elastomer türü NBR (Akrilonitril Bütadien) kauçunun ve yapıştırıcısının sentezi, karakterizasyonu ve demir metaline yapışması araştırılmıştır. NBR kauçunun formülasyonunun oluşturulması, üretim aşamaları incelenmiştir ve daha sonra bu kauçunun reolojik özellikleri, mekanik özellikleri, şişme testleri ve termal analizleri incelenmiştir. Sentezlenen kauçuga uygun kauçuk-metal yapıştırıcısının formülasyonunun oluşturulması, sentezlenmesi incelenmiştir ve daha sonra bu sentezlenen kauçuk-metal yapıştırıcısının reolojik özellikleri ve termal analizleri incelenmiştir. Kauçunun yapıştırıldığı metalin yüzey hazırlığı proseslerinin incelenmesi ve yüzey geriliminin ölçülmesi incelenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Kauçuk, NBR, yapıştırıcı, vulkanizasyon, reoloji, yüzey gerilimi.

**2019, ix+98 sayfa**

## **ABSTRACT**

MSc Thesis

**THE SYNTHESIS, CHARACTERIZATION OF ACRYLONITRILE BUTADIENE  
(NBR) RUBBER AND ADHESIVE AND BONDING OF IRON METAL**

**Ümit SEVİNÇ**

Bursa Uludağ University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Physical Chemistry

**Supervisor:** Prof. Dr. Ali KARA

In this study, synthesis, characterization and adhesion of an elastomer type NBR (Acrylonitrile Butadiene) rubber and adhesion to iron metal were investigated. Formulation of NBR rubber, production steps were examined and then rheological properties, mechanical properties, swelling tests and thermal analyzes of this Rubber were investigated. The synthesis of the rubber-metal glue formulation to the synthesized Rubber was investigated and then the rheological properties and thermal analyzes of the synthesized rubber-metal glue were investigated. The surface preparation of metal bonded rubber and surface tension measurement were investigated.

**Keywords:** Rubber, NBR, adhesive, vulcanization, rheology, surface tension.

**2019,ix+98pages**

## ÖNSÖZ VE/VEYA TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans eğitimimde ve yaptığım çalışmalarda bana destek olan, beni yönlendiren, bana her zaman ileri görüşlü fikirleriyle destek olan danışman hocam Prof. Dr. Ali Kara'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarımdaki testlerde bana yardımcı olan SKT Yedek Parça firmasının malzeme laboratuvarında çalışan Ahmet Albay'a teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca tez çalışmalarım boyunca bana destek veren ve yardımcı olan Bursa Uludağ Üniversitesi Kimya Bölümü'nde Doktora eğitimine devam eden Burcu Büyükkoru'ya teşekkürlerimi sunarım.

Ümit Sevinç

.././20..

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	İ
ABSTRACT.....	İİ
ÖNSÖZ VE/VEYA TEŞEKKÜR.....	İİİ
İÇİNDEKİLER.....	İV
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VII
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	İX
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRILMASI.....	3
2.1. Polimerler.....	3
2.1.1. Polimer nedir?.....	3
2.1.1.1. Polimer yapıları.....	8
2.1.1.2. Polimerlerin sentezi.....	12
2.1.2. Polimerlerin tarihi.....	13
2.1.3. Polimerlerin genel özellikleri.....	14
2.1.3.1. Mekanik özellikleri.....	14
2.1.3.2. Polimerlerin elektriksel özellikleri.....	17
2.1.3.3. Polimerlerin termal (ısı) özellikleri.....	18
2.1.3.4. Polimerlerin optik özellikleri.....	19
2.1.3.5. Polimerlerin kimyasal özellikleri.....	20
2.2. Elastomerler (Kauçuklar).....	20
2.2.1. Bazı elastomerik yapılar.....	22
2.2.2. NBR (Akrilonitril Bütadien Kauçuk).....	24
2.3. Metaller.....	25
2.3.1. Metal nedir?.....	25
2.3.2. Demirler ve alaşımları.....	30
2.3.3. Demirdışı metaller ve alaşımları.....	39
2.4. Metal Yüzey Hazırlama İşlemleri.....	42
2.4.1. Demir fosfatlama prosesi.....	46
2.4.2. Mangan fosfatlama prosesi.....	47
2.4.3. Çinko fosfat.....	47
2.5. Yapıştırıcılar.....	50
2.5.1. Yapıştırıcı nedir?.....	50
2.5.2. Yapıştırıcıların tarihçesi.....	51
2.5.3. Yapıştırıcıların özellikleri.....	52
2.5.4. Yapıştırıcı türleri.....	54
2.5.4.1. Doğal yapıştırıcılar.....	55
2.5.4.2. Sentetik yapıştırıcılar.....	55
2.5.5. Kauçuk-metal yapıştırıcıları.....	58
2.6. Vulkanizasyon.....	62
2.6.1. Vulkanizasyon nedir?.....	62
2.6.2. Vulkanizasyon Metotları;.....	65
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	70
3.1. NBR Kauçuğunun Sentezi ve Karakterizasyonu.....	70
3.2. Demir Metal Yüzeyinin Hazırlanması.....	76



	Sayfa
3.3. Yapıştırıcı Sentezi ve Karakterizasyonu .....	80
3.4. NBR Kauçuğunun Çinko-Fosfat Kaplı Demir Metaline Yapıştırılması .....	85
3.4.1. Çinko-fosfat kaplı demir metaline yapıştırıcı uygulanması .....	85
3.4.2. Yapıştırıcı uygulanmış çinko-fosfat kaplı demir metaline nitril kauçuğunun yapıştırılması .....	86
3.5. Deneysel Testler .....	88
4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	90
5. SONUÇ .....	95
KAYNAKLAR .....	96
ÖZGEÇMİŞ .....	98

## KISALTMALAR DİZİNİ

<b>Kısaltmalar</b>	<b>Açıklama</b>
ABS	Akrilonitril Bütadien Stiren
ASTM	Amerika Malzeme Tecrübeleri Kurumu
AYPE	Alçak yoğunluklu polietilen
MBTS	2,2-dibenzothiazole disulfide
NBR	Akrilo Nitril Bütadien Kauçuk
PA	Poliamid
PC	Polikarbonat
PE	Polietilen
PES	PolieterSülfon
PET	Poli Etilen Tereftalat
PP	Polipropilen
PS	Polistiren
PTFE	Politetrafloro etilen
PVC	Polivinil Klorür
TMTD	Tetra methyl thiuram disulfide
YMK kafes	Yüzeyden merkezli kübik kafes yapısı
YYPE	Yüksek yoğunluklu polietilen

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
Şekil 2. 1. Polietilen (Megep 2006) .....	5
Şekil 2. 2. Polikaprolaktam (Megep 2006) .....	5
Şekil 2. 3. Polietilen (Megep 2006) .....	5
Şekil 2. 4. Stiren-maleikanhidrit (Megep 2006).....	6
Şekil 2. 5. Stiren-izopren (Megep 2006).....	6
Şekil 2. 6. Stiren-metilmetakrilat (Megep 2006) .....	6
Şekil 2. 7. Stiren zincirlerinin üzerine metil metakrilatın çekilmesi ile oluşan zincir (Megep 2006).....	7
Şekil 2. 8. Etilenin düzlemsel konfigürasyonu (Megep 2006).....	10
Şekil 2. 9. Polipropilende metil gruplarının ana zincire bağlanması (Megep 2006).....	11
Şekil 2. 10. Polimerlerde konformasyonlar (Megep 2006).....	11
Şekil 2. 11. Polimerlerde konformasyonlar (Megep 2006).....	12
Şekil 2. 12. Tipik bir gerilme-uzama grafiği (Megep 2006).....	15
Şekil 2. 13. Polimerlerin tipik gerilme-uzama grafikleri (Megep 2006) .....	16
Şekil 2. 14. NBR Kauçuğunun kimyasal yapısı (Erkek 2007).....	24
Şekil 2. 15. Atomların yerleşmesi (Aran 2008) .....	27
Şekil 2. 16. Metallerde faz geçişleri (Aran 2008) .....	29
Şekil 2. 17. Beyaz Dökme Demir (Aran 2008).....	36
Şekil 2. 18. Karbon ağırlık yüzdesi (Aran 2008) .....	37
Şekil 2. 19. Lamel grafitli dökme demirler (Aran 2008) .....	37
Şekil 2. 20. Temper dökme demirler (Aran 2008).....	38
Şekil 2. 21. Küresel dökme demirler (Aran 2008).....	39
Şekil 2. 22. Yüzey aktifler (Ovalı 2015).....	44
Şekil 2. 23. Düzenli aktivasyon sonrası kristal oluşumu (Ovalı 2015).....	45
Şekil 2. 24. Aktivasyonsuz kristal oluşumu (Ovalı 2015) .....	45
Şekil 2. 25. Aktivasyonsuz (soldaki) ve aktivasyonlu (sağdaki) SEM görüntüleri (Ovalı 2015) .....	46
Şekil 2. 26. Kötü aktivasyon (soldaki) ve iyi aktivasyon (sağdaki) (Ovalı 2015) .....	46
Şekil 2. 27. Yüzeylerin (boşlukların) pasivasyonu (Ovalı 2015).....	49
Şekil 2. 28. Yapıştırıcıların sınıflandırılması (Ebnesajjad 2008).....	55
Şekil 2. 29. Vulkanizasyon bağlanma sürecinin şeması (Ebnesajjad 2008) .....	59
Şekil 2. 30. Yapışma hatası türleri (Ebnesajjad 2008).....	61
Şekil 2. 31. Metal üzerine yapıştırıcı uygulama (Lord 2014) .....	61
Şekil 2. 32. Yapıştırıcı uygulanmış malzemelerin test edilmesi (Lord 2014).....	62
Şekil 2. 33. Çapraz bağlanma yapıları (Erkek 2007) .....	63
Şekil 2. 34. Rheometre cihazı (Erkek 2007) .....	66
Şekil 2. 35. Vulkanizasyon eğrisi-1 (Erkek 2007) .....	66
Şekil 2. 36. Vulkanizasyon eğrisi-2 (Erkek 2007) .....	67
Şekil 2. 37. Diffarensiyel taramalı kalorimetre (D.S.C.) Cihazı .....	68
Şekil 2. 38. D.S.C. cihazı (SKT 2018).....	68
Şekil 2. 39. Camsı geçiş sıcaklığı .....	69
Şekil 3. 1. NBR-60 kauçuğunun polimeri (SKT 2018).....	71
Şekil 3. 2. NBR-60 Kauçuğunun Üretimi (SKT 2018).....	71
Şekil 3. 3. NBR-60 Kauçuğunun Rheometre Grafiği (Alpha MDR2000).....	72
Şekil 3. 4. NBR-60 Kauçuğunun DSC Testi Sonucu.....	74

	<b>Sayfa</b>
Şekil 3. 5. NBR-60 Kauçuğunun TGA Testi Grafiği.....	75
Şekil 3. 6. Fosfat Kaplanmamış Yüzeyin SEM Görüntüsü (Henkel 2018) .....	77
Şekil 3. 7. Çinko Fosfat Kaplama Prosesi.....	77
Şekil 3. 8. Fosfat Kaplanmış Yüzeyin SEM Görüntüsü (Henkel 2018) .....	78
Şekil 3. 9. 38 mN/m mürekkep ile yüzey gerilimi ölçümü .....	79
Şekil 3. 10. Kimyasallar .....	80
Şekil 3. 11. Tartım.....	81
Şekil 3. 12. Karıştırma .....	81
Şekil 3. 13. Kauçuk-Metal Yapıştırıcısının Rheometre Grafiği.....	82
Şekil 3. 14. Kauçuk-Metal Yapıştırıcısının DSC Testi Sonucu .....	84
Şekil 3. 15. Kauçuk-Metal Yapıştırıcısının TGA Testi Sonucu.....	85
Şekil 3. 16. Katı Madde İçeriği Ölçümü .....	86
Şekil 3. 17. Sprey Yöntemi ile Yapıştırıcı Uygulama.....	86
Şekil 3. 18. Metallerin kalıba yerleştirilmesi .....	87
Şekil 3. 19. Kauçukların metallerin üzerine yerleştirilmesi .....	87
Şekil 3. 20. Vulkanizasyon.....	88
Şekil 3. 21. Vulkanizasyon sonrası .....	88
Şekil 3. 22. Tensometre cihazı .....	89
Şekil 3. 23. Tensometre cihazında yapışma testinin yapılışı .....	89
Şekil 4. 1. Reçinenin metil etil ketonda çözünmesi .....	90
Şekil 4. 2. Reçinenin metanolde çözünmesi.....	90
Şekil 4. 3. Polimerin metanolde çözünmesi .....	91
Şekil 4. 4. Fenolik reçine ile sentezlenen formülasyon.....	91
Şekil 4. 5. Formaldehit reçine ile sentezlenen formülasyon .....	92
Şekil 4. 6. Epoksi Reçine ile Sentezlenen Formülasyon.....	92
Şekil 4. 7. Reçine ilavesiz formülasyon .....	93
Şekil 4. 8. Epoksi reçine eklenmeyen yapıştırıcı .....	94
Şekil 4. 9. Epoksi Reçine eklenen yapıştırıcı .....	94

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
Çizelge 2. 1. Kauçuk isimleri ve kısaltmaları (Vahapoğlu 2013).....	23
Çizelge 2. 2. AISI(ABD) normlarına göre sınıflandırma ve kodlama (Aran 2008) .....	32
Çizelge 2. 3. Termoset yapıştırıcı örnekleri (Ebnesajjad 2008).....	56
Çizelge 2. 4. Termoplastik yapıştırıcı örnekleri (Ebnesajjad 2008).....	57
Çizelge 2. 5. Elastomerik yapıştırıcı örnekleri (Ebnesajjad 2008).....	58
Çizelge 3. 1. NBR-60 kauçuk reçetesi .....	70
Çizelge 3. 2. NBR-60 Kauçuğunun test sonuçları .....	74
Çizelge 3. 3. NBR-60 kauçuğunun hacim değişimi sonuçları .....	76
Çizelge 3. 4. Kauçuk-metal yapıştırıcısı formülü .....	80

## 1. GİRİŞ

Bu çalışmada, NBR (nitril) kauçuk sentezi ve karakterizasyonu, kauçuk-metal yapıştırıcısının sentezi ve karakterizasyonu incelendi. Kauçuk-metal yapıştırıcısı, polimer, reçine, organik ve mineral dolgular ve çapraz bağlayıcıların solvent içerisinde karıştırılmasıyla sentezlendi. Demir metal plaka yüzey enerjisinin artırılması, yüzey alanının artırılması ve yüzey temizliği için çinko-fosfat kaplama yapıldı. Sentezlenen kauçuk-metal yapıştırıcısı spreyci uygulama ile metale uygulandı. Daha sonrasında sentezlenen NBR (nitril) kauçuk ile vulkanize edildi. Vulkanizasyon sonrası kauçuk ile metalin yapışması incelendi.

Kauçuk kullanılarak üretilen ürünler evlerde, iş yerlerinde, oyun alanlarında, spor alanlarında ve seyahat esnasında; uçaklarda, otomobillerde ve trenlerde konfor ve güvenlik için kullanılır. Endüstri alanında kauçuktan üretilen bantlar, kauçuktan üretilen hortumlar, kauçuktan üretilen kayışlar, araç lastikleri (kauçuk), conta (sızdırmazlık) ve bunlar gibi çeşitli parçaların üretiminde kullanılır. Yaşadığımız gelişmiş dünyada kauçuk hatırı sayılır yere sahiptir.

Kauçuk iki farklı yolla elde edilebilir: doğadan ve yapay olarak. Doğal kauçuk, genellikle Asya başta olmak üzere Afrikada ve Amerikada yetiştirilen ağaç sınıfı kabul edilen bitkilerden alınır. Sentetik (yapay) kauçuk ise yakıt türevlerinden ve diğer minerallerden üretilir.

Otomotiv ve sanayi üreticileri artan bileşen sayısını azaltmak, titreşimi ortadan kaldırmak ve zorlu ortam uygulamalarında kullanılan malzemelerin performansını iyileştirmek için gittikçe daha fazla metalli kauçuk teknolojisine yönelmektedir.

Kauçuk-metal yapıştırma teknolojisi, gürültü ve titreşimi izole etmek için kullanılan çok çeşitli otomotiv ve endüstriyel ürünlerin üretiminde kullanılan birbirine bağlı birkaç işlemi kapsar. Yıllar önce, konu “black art” olarak görülüyordu, ancak günümüzde bu teknoloji, gelişmiş teknolojiye sahip üreticilerin metal parçalarla yüksek kaliteli, hatasız ve homojen kauçuk üretilmelerini sağlıyor.

2004 yılının sonunda ortalama 21.000.000 ton kauçuk üretilmiştir ve bu üretimin %42’lik kısmı tabii kauçuktur. Şuanda tabii kauçuğun ana vatanı Asya kıtasıdır, 2005 yılının

ortalama doğal kauçuk üretiminin %94'ü Asya kıtasındadır. Üretim yapan ülkeler başlıca; Tayland, Endonezya ve Malezya. 2004 yılının sonunda bu ülkeler dünya üretiminin toplamda %72'si kadardır.

Kauçuk, günümüzde geniş kullanım alanına sahiptir. Evlerden, sanayinin birçok alanına kadar çeşitlilikler göstermektedir, yarı mamulden son ürüne kadar. Kauçuğu en çok tüketen alan araç lastiği üretimi sektörüdür. 2004 yılının sonunda araç lastiği sektörü, kauçuk sektörünün %56'lık kısmını kapsamaktadır.

Kauçuğun kullanıldığı sektörlerden üretilen ürünler olarak, sızdırmazlık contaları, yakıt hortumları, titreşim sönümleyici parçalar, ayakkabı sektörü, körük sistemleri, eldiven üretimi sayılabilir. Ayrıca tez konum olan yapıştırıcılar da kauçuktan üretilen ürünler arasında yerini almaktadır.

## 2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRILMASI

### 2.1. Polimerler

#### 2.1.1. Polimer nedir?

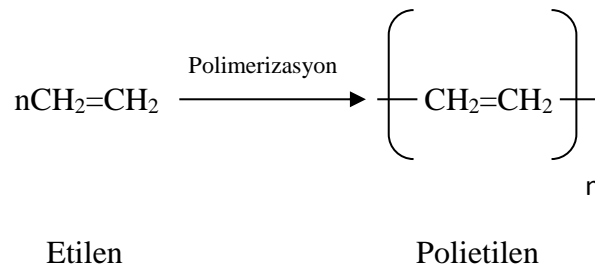
Uzun ve tekrar eden monomer zincirlerinden yapılmış malzemelerdir. Polimerler, bağ yapan moleküllerin çeşitlerine ve nasıl bağ yaptıklarına bağlı olarak benzersiz özelliklere sahiptirler. Bazı polimerler (kauçuklar, polyester vb.) bükülebilir ve esnetilebilir. Diğerleri ise (epoksi, cam, vb.) dayanıklıdır, aynı zamanda da serttir.

Polimer sınıfı ürünler, modern hayatın her yönüne dokunmaktadır. İnsanlar, su kaplarından aletlere, plastiklerden lastiklere kadar hayatında bir kez bile olsa polimer içerikli ürünlerle temas ederler.

Polimer kelimesi genellikle suni polimer çeşitlerinden olan plastik ve türevlerini tanımlamak için kullanılırlar. Ayrıca bunların yanı sıra, tabii polimer çeşitleri de vardır; örneğin odun ve kauçuk, Doğal polimerler izopren içeren basit hidrokarbonlardır. Proteinler, amino asitlerden oluşan tabii (doğal) polimerlerdir ve nükleik asitler (RNA ve DNA), azot içeren şekerlerden, bazlardan ve fosforik asitten oluşan kompleks moleküller olan nükleotidlerin polimerleridir.

Polimerizasyon; Kovalent bağlarla bir arada tutulmuş zincire, monomer adı verilen küçük moleküllerin birleştirilmesi yöntemi ile sentetik polimer oluşturulmasıdır (Bradford 2017).

Örneğin Polietilenin polimerizasyonu aşağıdaki gibidir;



(Megep 2006)



Yukarıdaki polimerizasyon denkleğinde görülen “n” polimerizasyon derecesidir ve polimer zincirlerindeki monomerlerin adetlerini belirtmektedir. Polimerizasyonun derecesi kabul edilen n sabiti; 15 bin ve daha yüksek değerlere çıkabilmektedir. Moleküllerinin ağırlık toplamı 500 ila 600 arasındaki polimerler “oligomer” olarak adlandırılır. Polimerin uygun seviyede mekanik özellikleri olması için molekül ağırlıklarının  $10^4$  'den daha fazla olması gerekmektedir. Molekül ağırlığı  $10^6$  ve daha da büyük molekül ağırlığına sahip polimerlere ise “yüksek polimer” denilmektedir.

Polimerlerin sınıflandırılması farklı şekillerde olabilir:

➤ **Tarihsel gelişimlerine göre polimerler**

❖ Doğal Polimer Çeşitleri

- Tabii Kauçuklar
- Reçine
- Protein
- Selüloz
- Nükleik Asit çeşitleri (RNA ve DNA)
- Enzim
- Nişastalar vb.

❖ Modifikasyona Uğramış Tabii Polimerler

- Tabii selülozlardan üretilen “rejenere selüloz” ve de diğer selüloz türevleri

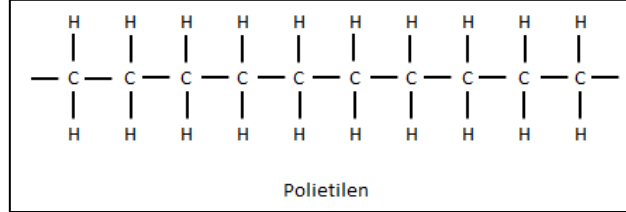
❖ Sentetik (Doğal Olmayan) Polimerler

- Elastomerler
- Plastikler
- Reçineler
- Yapıştırıcılar
- Fiberler

➤ **Kimyasal Bileşimine göre Polimer Türleri**

❖ Homozincir yapısı

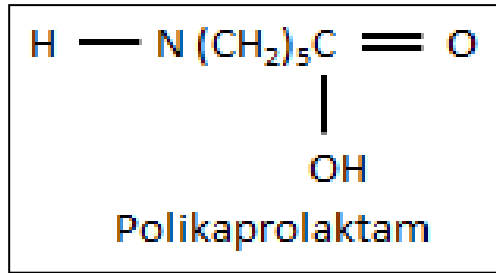
- Polimer zinciri üzerinde aynı tür atomlar bulunur.



Şekil 2. 1. Polietilen (Megep 2006)

❖ Heterozincir yapısı

- Polimer zinciri üzerinde farklı tür atomlar bulunur.

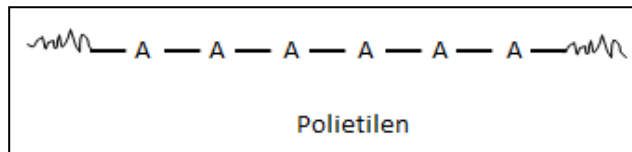


Şekil 2. 2. Polikaprolaktam (Megep 2006)

➤ **Yapısına göre Polimer Türleri**

❖ Homopolimer yapısı

- Tek tür monomer biriminin tekrarlanmasıyla oluşurlar.

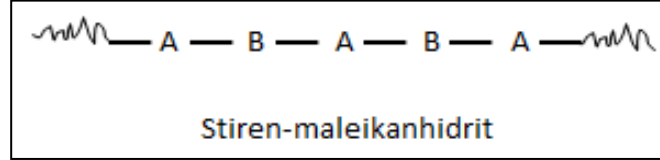


Şekil 2. 3. Polietilen(Megep 2006)

❖ Kopolimer yapısı

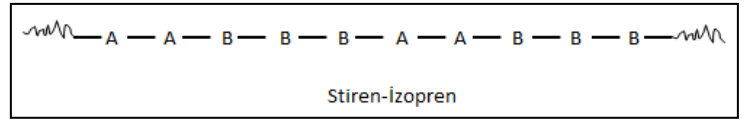
- İki monomerden oluşurlar. B ve A'yı birer monomer varsayarsak aşağıdaki gibi gruplara ayırabiliriz.

- Aralıksız süregelen Kopolimerler



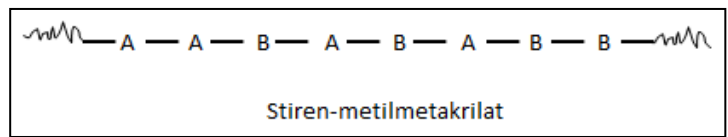
Şekil 2. 4. Stiren-maleikanhidrit (Megep 2006)

- Blok Kopolimerler



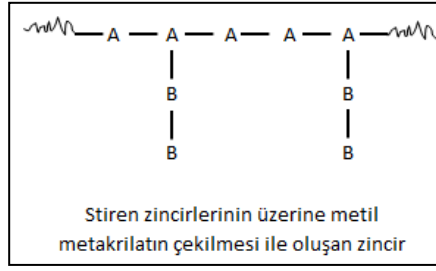
Şekil 2. 5. Stiren-izopren (Megep 2006)

- Gelişigüzel Kopolimerler



Şekil 2. 6. Stiren-metilmetakrilat (Megep 2006)

- Graft Polimerler



**Şekil2. 7.** Stiren zincirlerinin üzerine metil metakrilatın çekilmesi ile oluşan zincir (Megep 2006)

- **Sentez Yöntemlerine Göre Polimer Türleri**

- ❖ Kondenzasyon polimerleri
- ❖ Katılma Polimerleri

- **Çözücülere ve Isıya Karşı Gösterdikleri Tepkiye Göre Polimerler**

- ❖ Termoplastikler

- Basınç ve sıcaklık altında yumuşayarak akarlar ve şekillendirilirler ya da bir çözücü içerisinde çözülerek de şekillendirilebilirler. Örneğin: polyethylene, nylon, polypropylene vb.

- ❖ Thermosetler

- Çapraz bağlıdır, erimezler ve çözünmezler. Çözerek veya eritilerek şekillendirilemezler. Örneğin: Bakalit, silicon vs

- **Mekaniksel Yapılarına Göre Polimer Türleri**

- ❖ Düzensiz Yapı

- Polimerlerdeki zincirler belli bir düzende değildir ve geliş güzel birbirinin içine girmiş halde yün yumakları şeklindedir.

- ❖ Kristal Yapı

- Polimer zincirleri belli bir düzene girmiştir veya kristalleşmiştir.

- ❖ Yarı Kristal Yapı

- Polimer yapısının bazı kısımları kristal, bazı kısımları amorf yapıdadır.

- **Son Kullanılma Yerlerine Göre Polimer Türleri**

- ❖ Plastik çeşitleri
- ❖ Kauçuk çeşitleri
- ❖ Kaplamalar
- ❖ Fiber ürünler
- ❖ Yapıştırıcı çeşitleri

- **Fiziksel Durum ve Geçişlerine Göre Polimer Türleri**

- ❖ Camsı geçiş sıcaklığının üzerindeki polimerler

- Polimer zincir bölümü ısıyla sürekli hareket eder. Genel olarak “kauçuk yapıda polimer” olarak adlandırılırlar.

- ❖ Camsı geçiş sıcaklığının altındaki polimerler

- Zincir bölümleri hareket etmemektedir ve yapı cama benzer kırılğan hal almıştır. Bunlara da camsı denir.

### **2.1.1.1. Polimer yapıları**

#### **Moleküler Yapılar**

Polimerizasyon reaksiyonundaki şartlar sıcaklık, basınç, vizkozite hızı ve katalist ekleme oranıdır ve bu şartlar değiştirilerek, istediğimiz özellikte polimer elde edilebiliriz. Polimerlerde ayarlanması istenen özellikler daha çok polimer zincirinin boyu, polimer zincirindeki dallanma oranı, bağ yoğunluğu ve parlaklık gibi özelliklerdir (Megep 2006).

## Polimerlerdeki Kimyasal Bağlanma ve Moleküler Kuvvetler

### a) Birincil Bağlar

Kovalent ve iyonik bağlardır.

### b) İkincil Bağlar

Kovalent bağlı moleküllerde birincil bağlar olmasına rağmen, moleküler arasında birtakım kuvvetler de bulunur. Bu kuvvetlere Vander Waals kuvvetleri ya da ikincil bağlar veya moleküller arası bağ kuvvetleri denilmektedir. Bu bağ kuvvetleri 3'e ayrılır. Ayrıca bu kuvvetler polimerlerin fiziksel özelliklerinde önemli yere sahiptir.

Bu kuvvetler;

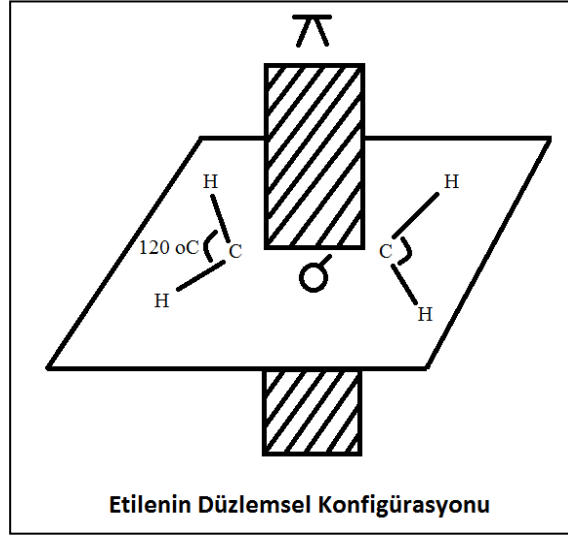
- London dağılma kuvvetleri
- Keesom Kuvveti (iki kalıcı dipoller arası kuvvetler)
- Debye Kuvveti (kalıcı bir dipol ve karşılık gelen bir uyarılmış Dipol kuvveti) (Cooper ve ark.2015).

Moleküller arası kuvvetlerin oluşturduğu bir diğer bağ türü de hidrojen bağlarıdır. Bu bağlar hidrojen atomunun F, N veya O atomlarına kovalent bağ ile bağlanmasıyla oluşur. Hidrojenin F, N ve O atomlarına kovalent bağ ile bağlanmasının sebebi bu atomların elektronegatifliğinin yüksek olmasıdır. Hidrojen bağları genellikle "NHCO", "COOH" ve "OH" gibi gruplar içeren moleküllerin arasında gözlenmektedir. Bu bağlar kritik durumlarda oldukça büyük önem kazanmaktadır. Örnek olarak selülozun yapısındaki düz zincirli yapı kovalent bağlardan oluşur, hidrojen bağı sayesinde 3 boyutlu ve aynı zamanda iyi çözünemeyen bir yapıyı meydana getirir.

Polimerik bağlar; polimerik malzemelerin özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Genel olarak, kovalent bağlar (birincil bağ kuvvetleri), zincir yapısının fotokimyasal kararlılığını, aynı zamanda da ısı kararlılığını belirlemede yardımcı olurlar. İkincil bağ kuvvetleri ise polimerlerin, çözünme, eriyik hale geçme, deformasyon ve buharlaşma gibi birçok kimyasal ve fiziksel özelliğini belirler (Megep 2006).

## Konfigürasyon ve Konformasyon

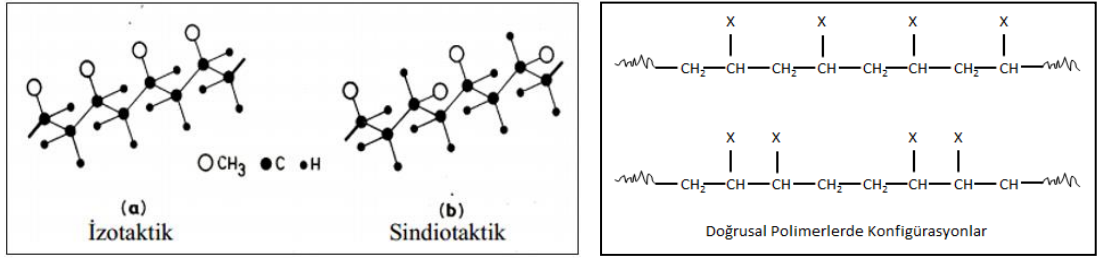
Bir molekülü oluşturan atomların biz düze içerisinde yerleşmesine konfigürasyon adı verilir. Bu yapının bozulması için bağlarının kırılması gerekir. Örnek olarak etilenin molekül yapısında düzleme dik olarak gelen  $\Pi$  bağı sayesinde çift bağların etrafındaki dönmeler engellenir. Etilenin düzlemsel konfigürasyonu aşağıdaki şekilde görülmektedir.



**Şekil 2. 8.** Etilenin düzlemsel konfigürasyonu (Megep 2006)

Çift bağ ile bağlanmış bileşiklerde engellenen bu hareketlere karşılık, tek bağa sahip bileşiklerde (Etan ve Metan gibi) karbon atomu ile bağ yapan atomlar ve gruplar, bağlarda herhangi bir kırılma olmadan bağın etrafında dönebilir. Isı ile oluşan hareketlerle veya dışarıdan gelen bir etkiyle moleküllerde şekil değişimleri “konformasyonel değişimler” diye isimlendirilir. Uzun zincir yapısından oluşan polimer yapıları çeşitli konfigürasyonlarda veya konformasyonlarda bulunabilirler.

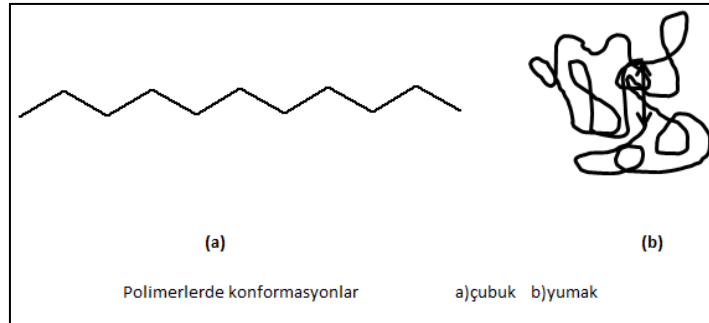
Suni polimerlerde kararlı yapıda konfigürasyonlar görülebilmektedir. Aşağıdaki şekilde gözlemlendiği gibi, polipropilendeki metil grupları merkez zincirde iki değişik düzende yerleşmiş halde olabilirler. Ana yapı üzerinde bütün metil grupları tek taraftaysa “izotaktik”, değişik taraftaysa buna konfigürasyona “sindiotaktik” izomeridenir. Metil grupları rastgele ise “ataktik” yapıdır.



**Şekil 2. 9.** Polipropilende metil gruplarının ana zincire bağlanması (Megep 2006)

Polimer yapısındaki düzensizliğin sebebi olarak polimer zincir yapısındaki uzunluk, sayı diyebiliriz. Örnek olarak rastgele dizilmiş kopolimerlerde böyle düzensizlikler mevcuttur. Polimerlerdeki düzensizlikler böyle polimerler ile üretilen ürünlerin özelliklerini etkilemektedir. Amorf (Düzensiz) yapılardan düzenliye doğru gidildikçe kristallenme olmaya başlayabilir ve bu düzenliliği nedeniyle ürünlerin özellikleri etkilenir.

Bir polimer yapısını ele alırsak, ısı ile zincirin hareketleri değişeceği için konformasyon (şekillerde değişimler) görülecektir. Bir polimer yapısı genel olarak 2 adet uç konformasyon içermektedir.

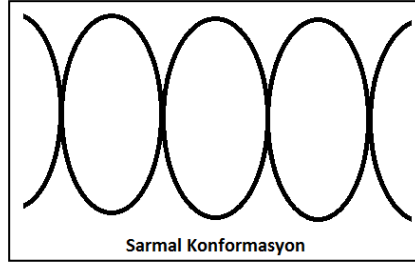


**Şekil 2. 10.** Polimerlerde konformasyonlar (Megep 2006)

Şekil 2.10.'da görüldüğü gibi polimer zincirleri doğrusal ve sert çubuk halinde olabilir, esnek ve rastgele sarılı bir yumak halinde de olabilirler. Polimer yapısı esnek ise yüzeyin alanını ve yüzeyin enerjisini azaltmak için yumak şekline gelmeye kendini zorlar. Isı ile gerçekleşen hareketler çubuk halinde bir dizilişe veya yumaklaşmaya neden olmaktadır.

Birtakım moleküllerde spesifik konformasyonlar görülmektedir. Örnek olarak, izotaktik polipropilenin sarmal konformasyonları belirlenmiştir.





**Şekil 2. 11.** Polimerlerde konformasyonlar (Megep 2006)

Sıcaklık arttığında polimer molekülünde bulunan zincirlerin hareketlerinde de artış görülür. Düşük sıcaklıkta dizilmiş zincirler, sıcaklığın artmasıyla titreşimlerinde de artmalar görülür. Bu titreşimlerle zincir yapıları birbirinden uzaklaşmaya başlar ve böylece zincir yapısında serbest hacimler meydana gelir.

Camsı geçiş anında serbest hacim %2,5 olur ve 5-6 atomluk zincirler hareketlenir. Sıcaklık artışı serbest hacmin de artmasına sebep olur. Bu defa da 10-30 atomluk zincirler hareketlenirler. Bu hareketler Brownian hareketleri olarak adlandırılır. Molekülde kalıcı bir deforme meydana getirmez. Yüksek sıcaklıklarda ise moleküller birbirlerinin üzerinden kayarlar ve akışkan hale geçer (Megep 2006).

#### **2.1.1.2. Polimerlerin sentezi**

Carothers sınıflandırmasına göre;

- Basamak (kondenzasyon) polimerizasyonu
- Katılma (zincir) polimerizasyonu olarak ikiye ayrılır.

#### **Basamak Polimerizasyonu**

Basamak polimerleri eş değer ya da eş değer olmayan yapıdaki monomerlerden ufak bir molekül eksilterek reaksiyona girmesiyle sentezlenirler. Buradaki en dikkat edilmesi gereken şart; “NH<sub>2</sub>”, “OH”, “COOH” gibi molekül gruplarından minimum iki tanesini bulunduran monomerlerin amidleşme ve esterleşme gibi reaksiyonlar ile NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O ve CO<sub>3</sub>benzeri küçük molekülleri eksilterek, basamak polimerlerini meydana getirmeleridir.

Polyurethanların entezlendiği üretanın sentezi ve PA6'nın sentezlendiği kaprolaktam halkasının açılmasının oluşumu sırasında küçük molekül eksilmesi yoktur ve buna rağmen bu grupta yer alırlar.

### **Katılma (zincir) Polimerizasyonu**

Bu polimerizasyonda monomerler doğrudan birbirlerine katılırlar ve makromer zincir yapılarını oluştururlar. Bu polimerizasyon türüne örnek stiren, etilen, vinil klorür benzeri monomerler verilebilir. Katılma polimerizasyonu; iyonlar, serbest radikaller ya da koordinasyon kompleks sistemleri üzerinden de gerçekleşebilirler (Megep 2006).

#### **2.1.2. Polimerlerin tarihi**

1284 yılında Londra'daki Horners şirketi, boynuz ve kaplumbağa kabuğundan ilk doğal plastiği keşfetti.

1500'lü yıllarda İngiliz kaşifler, lastik ağaçlarından yapılan polimer toplarla oynamaya ilk başlayanlar arasında yer alan Maya Uygarlığını keşfetti.

1823 yılında Macintosh, su geçirmez pamuk için lastik sakız kullanır.

1838 yılında A. Payen, selüloz adını verdiği ahşaptan elde edilen bir bileşiği tanımladı.

1839 yılında Charles Goodyear, doğal kauçuğu kükürtle birleştirip 270 derece fahrenheitta ısıtmak suretiyle vulkanizasyonu keşfetti.

1870 yılında Hyatt Manufacturing Company tarafından selüloit keşfedildi.

1912 yılında selofan (ambalajların üretiminde, kitap ciltlerinde kullanılan ve selülozdan yapılan güçlü, ince ve transparan bir tabaka) keşfedildi.

1920 yılında Hermann Staudinger tarafından selülozun polimer yapısı belirlendi.

1845 yılında Bewley, gutta percha için ekstruder tasarladı.

1846 yılında C. Schonbein, nitroselülozu, selülozun esterleştirilmesi yoluyla hazırladı.

1850 yılında gutta perchadan ilk denizaltı tegrat kablosu üretildi.

1866 yılında M. Berthelot tarafından polistiren keşfedildi.

1883 yılında konsatre nitroselüloz çözeltisi ile yapay ipek elde edildi.

1890 yılında selüloz nitrattan ısıyla şekillendirme ile bebek çingirakları yapıldı.

1898 yılında gomalaktan rpm gramofon kayıtlarının seri üretimine başlandı.

1907 yılında Leo Hendrick Baekeland ilk sentetik polimer phenol formaldehit reçineyi üretti. Bakalit olarak adlandırılan böyle polimerden plastik eşyalar ve telefon yedek parçaları üretildi.

1925 yılında Makro moleküler teorinin Th. Svedberg tarafından doğrulanması; Bir polimerin molar kütesini ultra santrifüjleme ile ölçmeyi başardı.

1930-1935 yılları arasında stiren bütadien kopolimeri ve Neopren polimeri üretildi.

1935 yılında Dupont firması tarafından Nylon 6,6 üretildi. 1939 yılında da Nylon 6 üretildi.

1936 yılında stiren akrilonitril, poliakrilonitril ve polivinil asetat üretildi. 1937 yılında poliüretan, 1938 yılında PTFE, 1939 yılında melamin formaldehit reçine, 1940 yılında silan, 1941 yılında polietilen ve PET üretilmiştir. 1947 yılında epoksi reçine, 1948 yılında ABS sentezlenmiştir.

2000’li yılların başlarında NASA, insanı Mars'a gönderecek olan uzay gemisi malzemesi olarak, polietilen bazlı bir malzeme olan FRX1'in avantajlarını araştırdı (Joseph 2018).

### **2.1.3. Polimerlerin genel özellikleri**

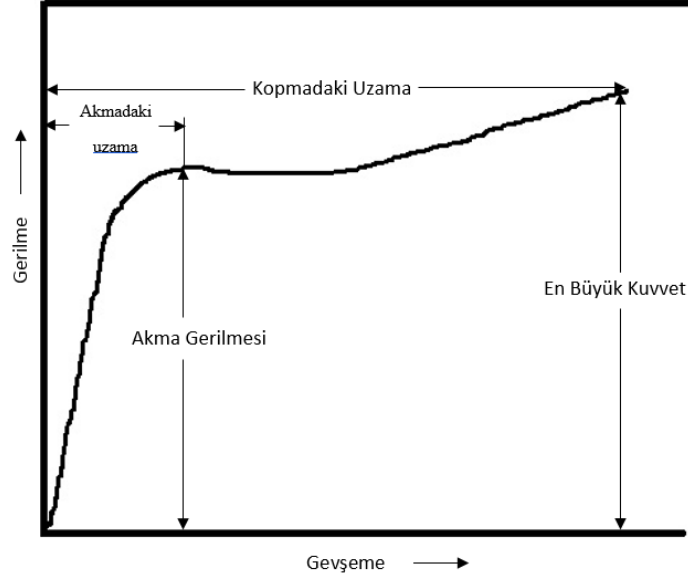
#### **2.1.3.1. Mekanik özellikleri**

Polimerlerin mekanik özellikleri, yumuşak hale gelmiş sarmal polimer zincirlerinin deforme edici kuvvetlere karşı davranışları ile incelenir. Polimer yapıda bir malzemeden istenilen en önemli özellikler kullanıldığı yere göre sağlamlığını ve mekanik niteliklerini koruyabilmektir. Mekanik nitelikler; uzama, akma ve kopma gibi kalıcı biçim değişikliklerini içermektedir. Bu nitelikler zamana hem de sıcaklığa bağlıdır. Mekanik nitelikler, aşağıda yapılan testlerle elde edilmiş grafiklerde görebilirsiniz (Megep 2006).

#### **Gerilme– Kopma Uzaması Nitelikleri**

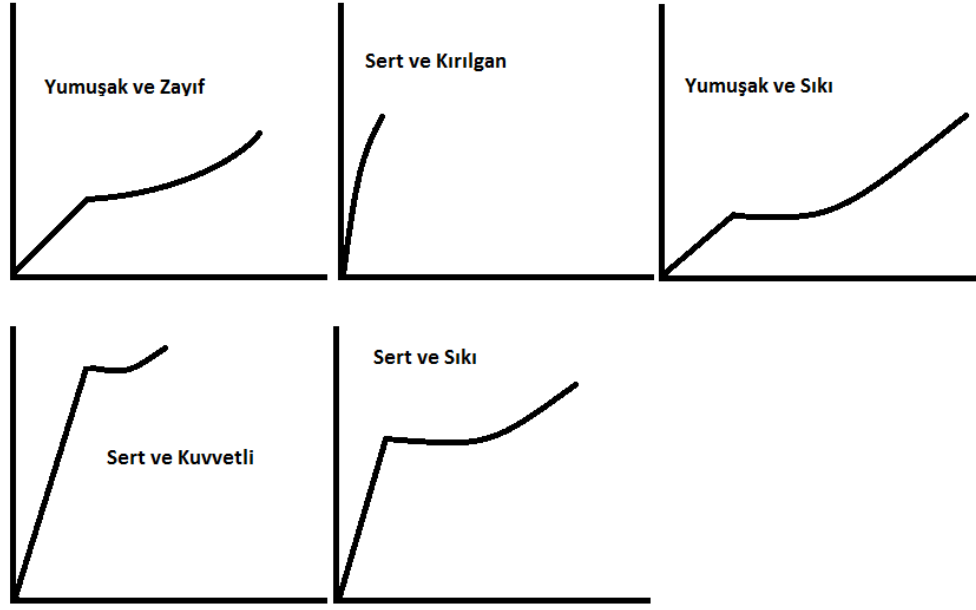
Polimer bazlı malzemelerin en dikkat çekici mekanik özellikleri polimerin “çekme dayanımı (gerilmesi)-kopma uzaması” eğrisiyle görülür. Mekanik test, polimer bazlı malzemenin değişmeyen hız ile uzatılması esnasında kuvvet meydana çıkar. Bu kuvvet sürekli ölçülür ve bu eğri meydana gelir.

Plastik malzemeler için kabul edilen çekme gerilmesi- kopma uzaması eğrisi aşağıdaki şekilde gösterilmektedir. Bu eğri yorumlanarak; kopma uzama, kopma gerilmesi, akma gerilmesi, rijitlik vb konularda bilgi edinilir. Aşağıdaki grafik polietilen gibi plastik malzeme için karakteristiktir (Megep 2006).



**Şekil 2. 12.** Tipik bir gerilme-uzama grafiği (Megep 2006)

Aşağıdaki grafikler ise diğer polimerik maddelerin gerilme-uzama eğrilerini göstermektedir. Polimerik malzemelerde çekme testlerinden başka; eğilme, kayma, basmaya da burularak döndürme testleri de yapılabilmektedir. Düz bir plaka şeklindeki malzemelerde ise bükülme testleri önem kazanmaktadır (Megep 2006).



**Şekil 2. 13.** Polimerlerin tipik gerilme-uzama grafikleri (Megep 2006)

### **Polimerlerde Yorgunluk**

Polimer bazlı malzemeler farklı makinelerde basınç (ağırlık) altında (sabit) ve şaft, dişli gibi çeşitli dinamik parçanın titreşimlerinin tesirinde kalmaktadırlar. Bu etkilerin birikmesi sonucunda malzeme deformasyona ve kopmaya neden olur. Bu duruma polimerde yorgunluk denilmektedir (Megep 2006).

### **Polimerlerde Çarpma Dayanımı**

Polimer bazlı malzemelerin birdenbire gelen darbelere karşı gösterdikleri çarpma dayanımı polimerik malzemelerin dikkat edilmesi gereken mekanik özelliklerinden biridir. Çarpma işlemi, polimer bazlı malzemelerde 2 farklı türde gerçekleşir.

- Sünek kırılma
- Gevrek kırılma

Çarpma enerjisini dağıtamayan (enerjiyi absorblayamayan polimerik malzemeler kolay kırılma gösterir ve parçalanmış yüzeyin alanı da düzgündür. Camsı geçiş sıcaklığı 25 °C'nin altında olan PP ve YYPE gibi polimerik malzemelerde çarpma ile oluşan enerji

kolay dağılır, bundan dolayı fazla miktarda enerjiyi absorblayabilmektedirler. Kırılan yerlerin yüzeylerinde ise ciddi miktarda kalıcı biçim değişikliği görülmektedir.

Çarpma direnci testleri polimerik malzemelerin birdenbire aldığı darbeler karşısında yüklerin etkisi ile gevrek kırılmalar ölçülmektedir. Çarpma testlerinde genellikle plaka halinde polimer yapılı malzemeler tercih edilmektedir.

Sıcaklık çarpma dayanımını etkileyen önemli bir faktördür ve deneyler genellikle oda sıcaklığında gerçekleştirilmektedir. Fakat polimerik malzemeler farklı ortam şartlarına göre farklı sıcaklıklarda çarpmanın tesirine uğrayacakları bilinmelidir. Bu yüzden farklı sıcaklıklardaki çarpma dirençlerini bilmek gerekir (Megep 2006).

### **2.1.3.2. Polimerlerin elektriksel özellikleri**

Polimerler, yalıtkan özellik gösteren yüksek molekül ağırlıklı malzemelerdir. Bu özelliklerinden dolayı elektrik-elektronik endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadırlar.

Nem ve sıcaklık elektrik direncinde önemli bir etmendir. Bu direnci düşürmek için polimerik malzemelere elektrik iletkenliğine yardımcı ilave kimyasallar ilave edilir.

Bazı durumlarda polimerlerin statik elektriğinin yangın gibi durumlara yol açtığı görülmüştür. Bu yüzden polimerin elektrik iletkenliğini düşürecek kimyasallar (dolgular) ilave edilerek bu durum engellenebilir (Megep 2006).

#### **➤ Dielektrik Bozunma Direnci**

Polimerin dielektrik direnci, bozunduğu voltaj değeri ile ifade edilir. Polimer malzemelerin dielektrik bozunma dirençleri çoğunlukla  $10^5$ - $10^8$  volt/cm arasındadır. PTFE, PVC, polistiren gibi polimerik malzemelerin dielektrik direnci yüksektir. Bu yüzden izolasyon malzemelerinin imalatında yer alırlar (Megep 2006).

### ➤ **Dielektrik Kayıp ve Sabiti**

Alternatif elektrik alanlarında ölçülen sabite dielektrik sabiti denir. Polimerik malzemelerin dielektrik sabiti 2-4 arasında değişir.

Polimerlere verilen alternatif elektrik neticesinde alanın frekansı nedeniyle enerjinin belli kısmı ısı enerjisine dönüşür, buna “dielektrik kayıp” denir (Megep 2006).

### **2.1.3.3. Polimerlerin termal (ısı)özellikleri**

#### **Termal İletkenlik**

Termal kondüktivite, polimerik malzemeler için çok önemli termal özelliklerindedir. Polimerik malzemelerin termal kondüktiviteyi 200-800 Cal / s m °C aralığındadır. Polimerik bir malzemenin termal kondüktivitesi düşük olduğunda “termal yorulmaya” neden olur. Termal yorulmayı azaltmak için bu malzemelere katkı eklenir. Eklenen katkı maddeleri; Al, Cu gibi metal tozları olabilir. Yönlendirme ve kristanilite ve termal kondüktiviteyi arttıran faktörler arasında yer almaktadır (Megep 2006).

#### **Termal Genleşme**

Polimerlerin işlenmesi sırasında, termal olarak genişmesi ya da büzülmesi istenmeyen bir olaydır. Bu olayın önüne geçmek için polimerik malzemelere anorganik dolgu kimyasalları eklenir. Örnek olarak PS'e %50 oranında cam elyaf eklenirse, termal genişlemenin katsayısı yarıya düşebilir. Kristanilite oranı ve çapraz bağ yoğunluğunun artması termal genişlemenin katsayısını azaltabilir (Megep 2006).

#### **Termal Direnç**

Polimerik malzemeler aşırı sıcaklıklarda fiziksel dayanıklılıklarını ve fiziksel görünümünü kaybederler. Termal direnç; polimerik malzemelerin uzunca süre mekanik ve fiziksel niteliklerini kaybetmeden kullanılabilir durumdaki sıcaklık olarak adlandırılır. Örnek olarak eterler, düz yapıdaki vinil polimerler, selüloz esterler 100°C ve üzerindeki sıcaklıklarda kullanılması tercih edilmez. Fakat silikonlar ve nylonlar gibi malzemelerin

termal dirençleri yüksektir. Termal dirençlerin arttırılması için, katkı maddeleri eklenebilir (Megep 2006).

### **Alev Alabilirlik**

Plastiklerin alev alabilirliği, genellikle yanma hızı ile tespit edilir. Dışarıdan alev uygulanır ve daha bu alev uzaklaştırılarak malzemenin kendi kendini söndürme niteliği testi yapılan numuneye ait bir özellik olarak düşünülür (Megep 2006).

### **2.1.3.4. Polimerlerin optik özellikleri**

#### **Yansıtma ve Geçirgenlik**

Geçirgenlik, şeffaf malzemelerin en önemli özelliğidir. Geçirgenlik, şeffaf polimerik malzemenin içinden geçen ışık şiddetinin, gelen ışık şiddetine bölünmesiyle bulunan özelliktir. Opak yapıdaki malzemeler ışığı geçirmezler ve yansıtırlar, bu tür malzemelerin en dikkat çekici niteliği ise yansıtma karakteridir. Gelen ışın şiddetinin yansıtma yapan ışın şiddetine oranına yansıtma özelliği denir. Gelen ışığı kısmi olarak yansıtana ve kısmen geçiren malzemelere yarı şeffaf maddeler adı verilmektedir. Yansıtma ve geçirgenlik “Spektrofotometre Cihazı” ile ölçülür (Megep 2006).

#### **Polimerlerde Renk**

Polimerik malzemelerin rengi cihazlarda ölçülür. Bu cihazlarda bazı kıyaslama terimleri ve sayılar kullanılır. Polimer teknolojisinde renk tayini sınırlı sayıda ölçülebilmektedir (Megep 2006).

#### **Polimerlerde Parlaklık**

Polimerlerde parlaklık, parlak bir yüzeyin seçici yansıtmasıdır. Işık farklı açılarda gelir ve yansır. Yansıyan ışıklar fotoelektrik cihazlarla ölçülür (Megep 2006).

#### **Şeffaflık**

Polimerlerin şeffaflığı, arka tarafının veya içinin görülmesini sağlayan halidir. Düşük şeffaflıktaki polimerler pusluluk göstermezler fakat içerisinde düzensiz ve bulanık



parçacıklar bulundurabilir. Şeffaflık, malzemedeki gelen ışıktan %0,1'den yüksek sapması olmadan geçebilen ışığın, polimerden gelen ışına göre %'sidir (Megep 2006).

### **2.1.3.5. Polimerlerin kimyasal özellikleri**

Polimerlerin diğer malzemelerden avantajlı olmasının sebebi çevresel (dış) etkilere (nem, atmosferik korozyon vs.) dayanıklı olmasıdır. Ayrıca polimerik malzemeler birçok kimyasal maddelere karşı da dayanıklıdır.

Polimer zincirindeki aktif gruplar kimyasal ortam ile etkileşir ve bunun sonucunda kimyasal reaksiyonlar meydana gelerek zincirde kesilmeler meydana gelerek molekül ağırlığı düşer. Örneğin zincirdeki amidler ve ester kolay hidroliz olarak, kimyasal bozunmaya uğrarlar. Kimyasal bozunmalar sonucu, polimerlerin mekanik özellikleri değişir.

Gerilim etki mekanizması çevresel etki olarak, tam anlamıyla meydana çıkmamış etkidir. Polimerin bozunmasının sonucu olarak da polimerik yapının kırılması çevresel ortamda kullanılan maddelerin; miktarına, türüne, sıcaklığına, uygulanan gerilmeye, polimerin yapısına vb. faktörlere bağlıdır.

Polimerlerin yüzeyine uygulanan kimyasal etki veya gerilme ile polimerin yüzeylerinde kılcallıklar oluşturabilir. Kimyasallar bu kılcalların içerisine sızarak bozunmasını başlatırlar. Polimerlerin ve zincir yapısının homojen olmayan nitelikte olması bozunmayı tetikleyebilir. Bu durum bozunmayı başlatan bir etkidir. Örneğin polimerlerin gerilme altında amorf bölümlerindeki plastikleştirici etkisi veya zincirdeki polar grupların etkisi ile polimerin bozunmasına sebep olan zayıf noktalar oluşturabilir (Megep 2006).

## **2.2. Elastomerler (Kauçuklar)**

Elastikiyet, yük etkisinde şeklini (boyutlarını) değiştirmiş olan herhangi bir malzemenin, yük kaldırıldığında ilk şekline dönme yeteneğinin ölçüsüdür. Tam elastik malzemeler kuvvet kaldırıldığında ilk boyutlarına dönerler ve elastikiyetleri %100'dür. Boyu 100 cm olan bir kauçuk parçası 110 cm'ye uzatılıp bırakıldığında, boyu 105 cm'de kalır ise elastikiyeti %50, 102 cm'de kalırsa elastikiyeti %80 olacaktır.

Bazı polimerler yapısal özellikleri gereği yüksek elastikiyet gösterebilmektedir. Doğal kauçuk bunlardan birisidir ve insanların yararlandığı ilk elastikiyeti yüksek polimerdir. Endüstriyel amaçlı üretimi yapılan ilk sentetik kauçuk ise 1931 de üretilen neopren (polikloropren). Polimer kimyasındaki gelişmelere bağlı olarak özellikler 1950'lerden sonra farklı sentetik kauçuklar geliştirilmiş ve kullanıma sunulmuştur. Doğal kauçuklar üstün özellikleri sebebiyle günümüzdeki önemini hala korumaktadır ve dünya elastomer tüketimindeki payı %30 düzeyindedir.

Kauçuk adlandırması doğal kauçuk için yapılsa da sentetik kauçukların geliştirilmesinden sonra yüksek oranda tersinir uzayabilen tüm polimerler için kullanılan bir kavram haline gelmiştir. Kauçuksal özellik taşıyan polimerlere ayrıca elastomerler denir.

Kauçukların kullanıldığı en geniş alan, araç lastiklerinin imalatıdır. Toplam elastomerlerin yaklaşık %85'i bu alanda tüketilmektedir. Kauçuklardan ayrıca; keçe, conta, profil, terlik, ayakkabı, teknik parçalar, hortum, konveyör, band vb. çok çeşitli ürünler imal edilir.

Kauçuksal davranış gösterebilen polimerler aşağıda sıralanan temel özellikleri taşırlar.

- Camsı geçiş sıcaklığı üzerinde bulunma
- Ana zincir üzerindeki bağlar etrafında dönme kolaylığı (esnek zincirler)
- Kolay kristallenmeme
- Yüksek gerilimlerde plastik deformasyona dayanım

Bu özelliklerden sonuncusu, doğal kauçuk ile birlikte poliizopren, polibütadien, poliizobütilen, polikloropren vb. sentetik polimerlere, çapraz bağlanma işlemi uygulanarak kazandırılır. Elastomerlerdeki çapraz bağ düzeyi termosetlerdeki kadar (ağ yapı) yoğun değildir. Az orandaki çapraz bağ, polimer zincirlerinin üzerlerine yapılan yüklemelerde birbirlerinden ayrılmalarını engelleyerek kalıcı deformasyonu önler.

Bazı polimerler, zincirleri arasında kovalent karakterli çapraz bağlar bulunmadığı halde kauçuksal özellikler gösterirler. Termoplastik elastomerler (plastomerler, elastoplastikler) adı verilen bu polimerlerin zincirlerini güçlü ikincil etkileşimler bir arada tutar ve ikincil etkileşimler zayıf çapraz bağ görevi yaparak zincirlerin birbirleri

üzerinden kaymasını engeller. Plastomerler çapraz bağlı yapıda olmadıkları için termoplastiktirler ve termoplastiklerin şekillendirilmesinde kullanılan tekniklerle işlenebilirler (Vahapoğlu 2013).

### **2.2.1. Bazı elastomerik yapılar**

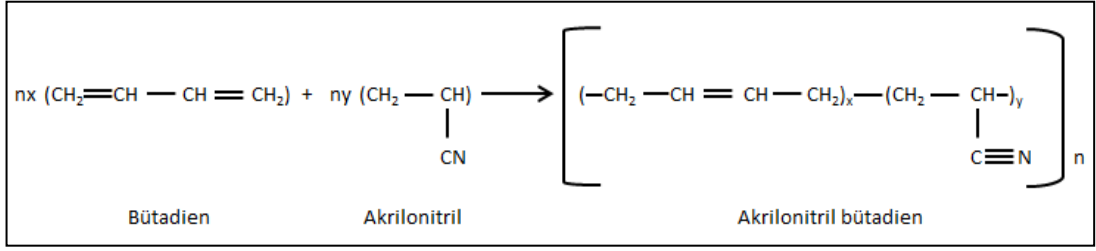
Elastomerik yapılar, zincir yapılarında büyük bir farklılık göstermeden büyük oranda esnek deformasyona uğrayabilirler. Bu nitelikleri nedeniyle her daim göz önünde olan ve çok miktarda kullanılan malzemeler olmuşlardır. Zaman geçtikçe ve teknolojik gelişmeler oldukça farklı kimyasal yapıya sahip suni elastomerler geliştirilmiştir ve ticari olarak imalatı yapılmıştır (Vahapoğlu 2013).

Aşağıda bazı önemli elastomerlerin adları ve kısaltmaları verilmiştir.

**Çizelge 2. 1.Kauçuk isimleri ve kısaltmaları (Vahapoğlu 2013)**

<b>Kısaltma</b>	<b>Kauçuk Adı</b>
ABR	Acrylate-Butadienekauçuğu
ACM	Acrylate kauçuğu
BIIR	Bromobutil kauçuğu
BR	Bütadien kauçuk
CIIR	Klorobütül kauçuğu
CR	Kloropren kauçuk
EPM	Ethilenpropylenekauçuğu
EVM	Ethylene-vinylacetatekauçuğu
FPM	Floroelastomerler
HNBR	Hidrojenlenmişnitril kauçuğu
IIR	Bütül kauçuk
IR	İsopren kauçuk
NBR	Nitrilkauçuğu
NCR	Akrilonitril-klopren kauçuğu
NIR	Akrilonitril-isopren kauçuğu
NR	Doğal kauçuk
EPDM	Etilenpropilendien kauçuğu
SBR	Stiren-bütadien kauçuğu
SBS	Stirenik blok kopolimeri
SCR	Stiren-klopren kauçuğu
SI	Silikon kauçuğu
SIR	Stiren-izopren kauçuğu

## 2.2.2. NBR (Akrilonitril Bütadien Kauçuk)



Şekil 2.14. NBR Kauçuğunun kimyasal yapısı (Erkek 2007)

Polimer akrilonitril birimlerindeki polar nitril gruplarından dolayı yağlara ve çözücülere karşı dirençlidir. Kauçuk formülasyonunda kullanılan polimerin ACN (akrilonitril) oranı düzenlenerek çok çeşitli amaçlarla kullanılabilen kauçuklar hazırlanabilir. Otomotiv sektöründe benzin, mazot ve yağ hortumları, sızdırmazlık elemanları yapımında kullanılır.

NBR’de nitril grupları sayısının artması yağa karşı direnci, aşınmaya karşı direnci, çözücülere karşı direnci, farklı polimerler ile birbirine karışma özelliği, kopma dayanımı, gaz geçirgenliği ve Tg (camsı geçiş sıcaklığı) değeri yükselir (Erkek 2007).

### NBR Elastomerlerin Özellikleri (Erkek 2007);

Özgül ağırlık ( $\text{gr}/\text{cm}^3$ )	1.00
Çekme Dayanımı (MPa)	>25
Hardness (ShoreA)	30-90
Elastikiyet	orta
Yırtılma direnci	orta
Aşınma direnci	iyi
Ozondirenci dayanımı	orta
Oksidasyondirenci	orta
Isı direnci	iyi
Düşük sıcaklıktaki esneklik	orta
Kalıcı biçim değişikliği	iyi
Geçirgenlik direnci	iyi
Alev direnci	kötü

Asit direnci	iyi
Seyreltimemiş asitlere karşı direnci	orta
Su direnci	iyi
Hidrokarbonlar direnci	orta
O <sub>2</sub> vesıvı direnci	kötü
Yağlara ve yakıtlara dayanım	iyi
Dielektrik Nitelikleri	kötü

## **2.3. Metaller**

### **2.3.1. Metal nedir?**

#### **Metaller ve Alaşımları**

- Mühendislik alanında ciddi anlamda bir yere sahip metaller ve alaşımlar pol kristal yapıda, anorganik maddelerdir.
- Homojen yapıda, katı ve sıvı formda özelliklerini değiştirmeyen; Fe, Cu, Al gibi yapısal malzemelerdir.
- Metaller genellikle doğada oksitli, kükürtlü ve karbonatlı cevherler şeklinde bulunur.
- Metalik yapılar ana metale farklı bir element ya da elementlerin ilave edilmesi ile üretilen metalik alaşımlar diyebiliriz.
- Metalik niteliklerin iyileştirilmesi ya da istenilen niteliklerde malzeme imal edilmesi amacıyla alaşımlar türetilmiştir.
- Alaşımların katkısız metallere göre daha güçlü mekanik özellikleri vardır.
- Uygulamalarda genellikle mekanik niteliklerinin düşük olması sebebiyle saf metaller tercih edilmez.
- Katkısız metallerin korozyon direnci oldukça büyüktür (Aran 2008).

#### **Alaşımlar;**

- Metallere istenilen nitelikler sağlamak için başka bir elementin (metal ya da ametal) bilerek eklenmesiyle üretilen metal niteliğinde bir malzeme türüdür.

- Örnek vermek gerekirse, çelik (karbon ve demir) metalik olmayan bir malzemeyi ihtiva eden bir alaşımdır.
- İlave olarak eklenen element, kristal içerisinde katı çözeltiler ya da ara bileşikler şeklinde bulunur.
- Alaşım içeriğinde çok miktardaki metale esas metal denilir (Aran 2008).

### **Katı Eriyikler (Karışımlar);**

Belirli sıcaklıklarda, sıvı ve gaz halindeki çözeltilerinde görüldüğü gibi, katı maddelerde de homojen bir eriyik olarak çözeltiler haline gelebilirler. Katı karışımlar sıcaklığa ve içerdiği yapıya göre farklı fazlarda olabilirler. Faz, benzer kimyasal ve fiziksel nitelikler gösteren yapının bir homojen parçası diyebiliriz. Aynı ortam içerisinde farklı fazlar bulunabilir. Eklenen element, kristalin içerisinde ya katı karışım ya da ara bileşikler şeklinde olabilirler. Genel olarak çözücü maddenin içerisinde sadece sınırlı miktarda çözünebilir madde çözünebilir. Örnek olarak, bir şişe suyun içerisinde ancak belirli miktarda şekeri çözebilirsiniz. Aynı şekilde metallerin eriyiklerinde de çözünebilirlik sınırları vardır.

Örneğin şeker ve su karışımı ele alınırsa; stabil bir sıcaklıkta su içerisine şeker attığımızda çözünebilecek en fazla miktarı vardır. Bu miktara “çözünürlük sınırı” denilmektedir. Sıcaklığı arttırdıkça bu sınırı da arttırabiliriz. Eğer bu sınırdan çok şeker ilave edilirse, şekerin fazlası suda çözünmez ve çözeltilerin dibine katı parçacıklar çöker.

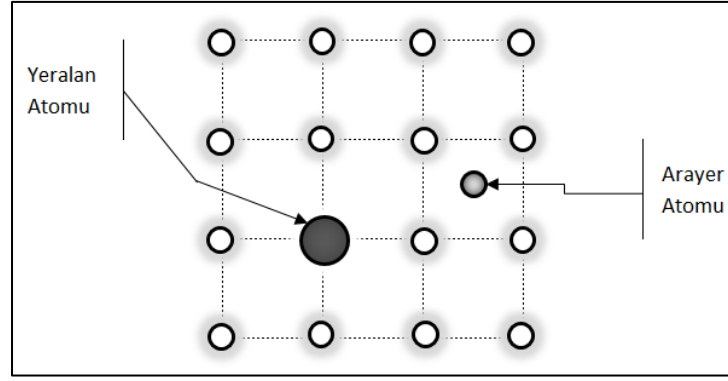
Bu çözeltilerde ortamda iki faz görülür:

- 1- Çökelen şeker fazı
- 2- Şeker ile karışan su fazı (şerbet)

Genellikle metaller kafes yapısının içerisinde belli sayıda farklı atom da barındırabilirler.

Farklı atomların esas metaldeki kafes yapısında dizilişlerine göre, metalik katı eriyikler iki çeşittir:

- 1- Yeralan Atomu
- 2- Ara yer Atomu



**Şekil 2. 15.** Atomların yerleşmesi (Aran 2008)

Farklı atom asıl metaldeki atomun yerine geçiyorsa “Yer Alan”, Katı karışımın kafes aralarında bulunan boşluklara geçiyorsa “Arayer Katı Çözeltilisi” oluşur.

**Arayer Katı Çözeltilisi;** Atom yarıçapı 100-80mm' den küçük olan N, C ve H gibi çözünen metal atomları, çözücü haldeki metal karışımının atomlarındaki boşluklara dağılmış haldedirler.

**Yeralan Katı Çözeltilisi;** Çözünen metaldeki atomlar çözücüdeki metalin kristal atomlarından bazılarının yerine geçmiştir.

Eriyen elementin atomları kafes yapıda düzenli veya düzensiz olarak dağılabilirler. Belirli bir optimum sıcaklığının altında ise eriyen atomlar bütün birim kafeslerde aynı konumlara yerleşerek muntazam katı eriyik oluşturabilirler. Böyle kafeslere “*süper kafes*” denilmektedir. Fakat muntazam katı eriyiklerin kırılğan ve sert bir yapısı olduğu için mühendislik malzemeleri olarak uygun nitelikte malzemeler değildir. Düzensiz katı eriyikler, düktil ve tok olduğu için uygulamalarda daha fazla kullanılırlar (Aran 2008).

### **Hume Rothery Kuralları;**

Yer alan katı eriyiğin oluşması için birtakım koşulların sağlanması gerekir.

- Relatif değerlik etmeni
- Atom boyut etmeni
- Kimyasal etmen(Aran 2008).



### **Rölatif Değerlik Etmeni;**

Bir atoma ait valans elektronunun sayısına denilmektedir. Bu sayı arttığında katı eriyik bölgelerinde genişlemelere sebep olur, kısacası düşük değerlikli bir metal, içinde yüksek değerlikli metali daha çok eritir (Aran 2008).

### **Atom Boyut Etmeni;**

Alaşımında bulunan atomların çapı birbirine ne kadar yakınsa o elementlerin birbirlerini çözme olabirliği o seviyede de yüksektir. Böyle eriyiklerde atom çaplarının farkı birbirine göre %14-15' den fazlaysa iki elementin birbiriyle çözülmesi sınırlı olur. Örnek olarak Pb ve Al atomlarının çapı arasındaki bağıl fark %16 olduğu için eritilmiş bu metallere karıştırılarak soğumaya bırakılınca, birbiriyle birleşmemiş ve karışmamış Pb ve Al katı metalleri elde edilmiş olur. Fakat atomların çapı arasındaki fark %7'yi geçmiyorsa bu malzemelerin birbirlerinin içerisinde çözünmesi olabilir. Örnek olarak, Ni atomunun çapı 1,245 Å, Cu atomunun çapı 1,278 Å olduğu için, Ni ve Cu her oranda karıştırılarak değişik özelliklerde alaşımlar oluşturabilirler (Aran 2008).

### **Kimyasal Etmen;**

Eriten ve eriyen atomların birbirleriyle olan kimyasal alaka azsa katı eriyik oluşturabilme eğilimleri o derecede yüksektir. Aksi durumda kimyasal yapı oluşturabilirler.

Karıştırılacak iki metal üç koşulu da sağlıyorsa her bileşimin oranında katı eriyik oluşturabilirler. Fakat bu koşullar elementlerdeki kristal yapının aynı olması halinde geçerlidir. Bu duruma göre Cu grubu atom boyutu ve kimyasal yönden metallerin ortasında olduğu için en iyi eriticidir.

Örnek olarak Cu çok fazla metali minimum %5 oranında eritir ve katı eriyik oluşturabilir (Zn, Sn, Pt, Mg, Cd, Au, Al vb.). Ag de aynı niteliklere sahiptir.

Geçiş elementlerinin arasında olan Fe, çoğu metali büyük oranda eritebilmektedir (W, V, Sn, Pt, Ni, Mo, Mn, Cu, Cr, Co, Al vb.).

Periyodik tabloda aynı sırada bulunan ve atom çapının birbirine uyum gösteren geçiş elementleri de birbirlerini büyük oranda eritirler.

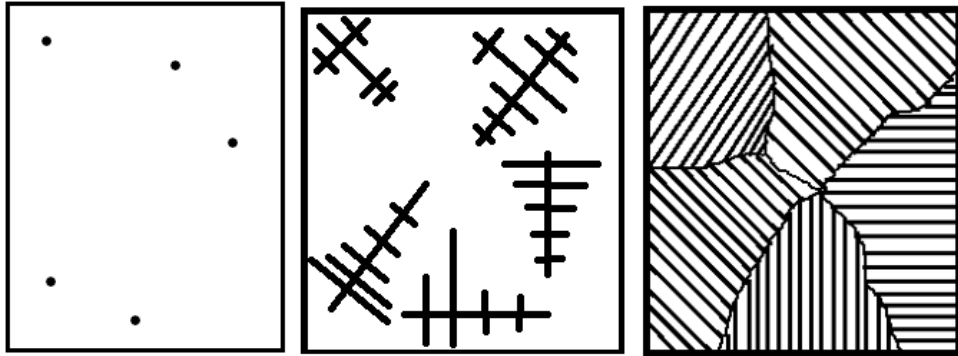
Geçiş metallereinden olmayan metallerde ise, atomların boyutunun ve kimyasal duyarlılığın artması sebebiyle eritebilirlik sınırları daralmaktadır. Örneğin; Sn, Al, Mg metalleri gösterilebilir (Aran 2008).

### **Katılaşma**

Alaşımlama, bir metale istediğimiz element ya da elementlerin ilave edilmesi likit halde yapılır. Alaşımlar kalıplama yapılarak ya ürün halde veya sonra şekillendirilmesi için kütük formuna getirilirler. Bu aşamalar katkısız metallere için de aynıdır. Kalıplamadan sonra malzeme ergime sıcaklığına geldiğinde sıvı fazdan katı faza geçiş yapacaktır (Aran 2008).

### **Katılaşma Olayı;**

Likit formda saf bir metali veya alaşımı soğutmaya bıraktığımızı farz edelim. Malzemenin ilk sıcaklığı yüksek olduğundan dolayı sistem likit formdadır. Katılaşmanın başlaması erime sıcaklığına geldiğinde oluşmaya başlayacaktır. Katı tanecikler ilk olarak bu esnada oluşacaktır.



**Şekil 2. 16.** Metallerde faz geçişleri (Aran 2008)

Malzemelerin buldukları ortam sıcaklığı düşük olduğu için malzemenin sıcaklığı daha da düşer. Fakat katılaşma olayında sıvı fazdan dışarıya çıkan enerji ısı şeklinde olduğu için etrafındaki katılar ve sıvılar da ısınmaya başlayacaktır. Bu yüzden Ter-denge sıcaklığına ulaşana kadar yükselecektir. Eğer civarındaki sıvı formun sıcaklık alanı

homojen ise, soğuması sırasında katı her tarafında eşit büyüme gösterir ve böylece küresel bir yapıya dönüşür. Kısacası, katılaşma olayı bittiğinde metal taneleri küresel yapıda olurlar. Böyle bir yapılar izotropik özellikleri sebebiyle ideal yapı olarak adlandırılırlar.

Fakat genel olarak katılaşma farklı şekilde gerçekleşir. Dışarıya çıkan ısı, likit formda eşit bir sıcaklık yaratmaz. Bu yüzden katılaşma likitin soğuk olan bölgelerine ilerler ve katı iğnecik şeklinde yapılar oluştururlar. Sonunda da çam dallarını andıran katılar meydana gelir bu yapılara dendrit adı verilmektedir. Dendrit sayısı arttıkça aradaki likit, dışarıya çıkan ısının artmasıyla hızlı bir şekilde soğuyamayacağı için katılaşma hızında azalmalar görülür.

Bu esnada dendrit yapıları büyür ve birbirleriyle temas haline gelirler. Her dendrit yapısı değişik yönlerde büyüyeceği için temas eden yerlerde katılaşma olayı tamamlandığı zaman tane sınırları oluşmaktadır. İrileşen dendrit yapılarının aralarındaki dendrit boşlukları doldurur ve sonuç olarak tanecikler oluşur (Aran 2008).

### **2.3.2. Demirler ve alaşımları**

Endüstri ve inşaatlarda bol miktarda kullanılan metalik malzemeler, demirler ve karbon ihtiva eden alaşımlarından olan dökme demir ve çelik çeşitleridir. Demir metali gri renkte esmer bir metaldir, yoğunluğu 7.84-7.88'dir. 1537°C'de erirler, serttirler ve fazla esnek değildirler. Demir metali doğada en çok bulunan 4. metaldir (% 4,1). Demirin doğadaki rastlanan en önemli cevherleri; kükürtlü cevherler (Pirit, FeS<sub>2</sub>), Magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) ve karbona ihtiva eden cevher (Spathik demir, FeCO<sub>3</sub>) olarak görülür. Ülkemizdeki en bol demir cevheri limonit'tir (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.nH<sub>2</sub>O) (%60-69 Fe).

Demir içerikli alaşımların farklı özellikleri olan türleri bulunmaktadır. Bunun yanı sıra demir ve karbon ihtiva eden çeliklere, tungsten, nikel, krom gibi metalik malzemeler farklı oranda ilave edilerek farklı özellikler kazandırılabilirler. Demir metaline alaşım olarak ilave edilen karbon ya da diğer metaliklerin oranı, alaşımın sadece kimyasal yapısını değiştirmez, metallerin mekanik davranışını da etkilerler. Alaşımların mekanik davranışları, uygulanan dayanım arttırma metotlarına (ısıtım işlem gibi) bağlıdır (Aran 2008).

## **Demir İhtiva Eden Mühendislik Metalleri;**

Kullanılan metallerin %90'ı demir içeriklidir. Demir içerikli metaller içerdiği karbon miktarına göre dökme demirler ve çelikler olarak ikiye ayrılır;

Dökme Demir, %2-4 arasında karbon içerir

Çelik, %0,005-2 arasında karbon içerir

## **Çelik Malzemeler**

Çelik malzemeler Fe-C alaşımlarıdır. Fakat içeriğinde yalnızca karbonu bulunması halinde (karbon çelikleri) bu çeliklerin birtakım özellikleri yetersiz olur.

- Gevrekliğe sebep olmadan 800 MPa üzerinde dayanımlara sahip değildirlir,
- Sertleşmeye karşı eğilimleri düşüktür,
- Oksidasyon dirençleri kötüdür,
- Sünek-gevrek geçiş sıcaklıkları fazladır.

Bu sebeple çelik malzemelerde karbon dışında Al,W,V, Mo, Ni, Cr, Si, Mn gibi farklı elementler kullanılarak alaşımlama gerçekleştirilir:

Alaşımlama yapılarak çelik malzemelerin kullanım özelliklerinin (Manyetik, Elektriksel Özellikler Dayanım, Sıcaklık Dayanımı, Korozyon Dayanımı, Tane Küçültme Etkisi, Sertleşebilme Kabiliyeti, Aşınma Dayanımı, Tokluk, Süneklik, Tokluk, vs) ve üretim niteliklerinin (Nitrürlenebilirlik, Kaynak Kabiliyeti, Dökülebilirlik, Talaşlı imalata Elverişlilik, Sıcak ve Soğuk Şekillendirilebilirlik, vs) çeşitlendirilmesi olasıdır. Çelik malzemeler farklı standartlara göre sınıflara ayrılırlar ve kodlanırlar. Örnek olarak AISI standartlarına göre sınıflandırmalar ve kodlamalar aşağıdaki çizelgede gösterilmiştir (Aran 2008).

**Çizelge 2. 2.** AISI(ABD) normlarına göre sınıflandırma ve kodlama (Aran 2008)

Sınıflar	Alaşım Elementleri	Yaygın Örnekleri
10XX	C	1020, 1040, 1060
11XX	S, C	1120
2XXX	Ni	2130
3XXX	Cr + Ni	3140
4XXX	Ni + Cr + Mo	4140, 4340
5XXX	Cr	5160
6XXX	V	7230
7XXX	W	7230
86XX	Mo + Cr + Ni	8620, 8660
92XX	Si	9260

### **Çeliklerin Çeşitleri**

- **İnşaat Çelikleri:**

Boru, çubuk, lama, profil, vs. malzemeler aşağıdaki gibidir;

Fe50, Fe42, Fe 37 (kopma mukavemetine göre kodlama- Europe)

USA 1020, 1010 vs.

Yassı malzemeler aşağıdaki gibidir;

Fe10 Kara saclar

Fe12 DKP saclar

Fe13 ve Fe14 derin çekme kalitesindeki saclar

Gemi sacı, galvaniz saclar ve teneke vs (Aran 2008).

- **Islah Çeliği:**

Temperleme / Su verme işlemleriyle nitelikleri düzenlenebilen çelik çeşididir. Basit karbonlu ya da alaşımli çeşitleri mevcuttur (Aran 2008).

- **Sementasyon Çeliği:**

Yüzeyine karbon yaydırılarak, iç kısımlar tok, yüzeyler ise sertleştirilmiş malzemelerin üretimi için kullanılan çelik çeşitleridir. Düşük karbon içeren ya da düşük alaşımli çelik türleridir (Aran 2008).

- **Nitrürasyon Çeliği:**

Yüzey kısımlarına azot yaydırılarak sertliği sağlanan çelik çeşididir. Orta seviye karbon içeren ve nitrür yapıcı element ihtiva eden çelik türleridir (Aran 2008).

- **Otomat Çeliği:**

Talaşlı üretim özellikleri çok iyidir. Genellikle kükürt ile alaşımli çelik türleridir (Aran 2008).

- **Paslanmaz Çelikler:**

Yüksek oranda Ni ve Cr ihtiva eden pahalı çelik türleridir. Paslanmaz çeliklerin bileşimlerinde minimum %12 Cr bulunması durumunda yüzeylerinde koruyucu bir oksit filmi oluşur. Farklı türleri de mevcuttur;

- Cr ihtiva eden paslanmaz çelikler diğerlerine göre daha ucuzdur.
- Ni ve Cr içeren çeliklerin korozyona karşı direnci daha yüksektir ve ayrıca daha basit bir şekilde şekillendirilebilirler.
- Su ilave edilerek ıslah edilebilen paslanmaz çeşitleri de vardır (Aran 2008).

- **Yay Çeliği:**

Bu çeşit çeliklerin iyi sertleşebilme özellikleri vardır. Genelde orta seviye karbon ihtiva ederler ve esneklik sınırları yüksektir (Aran 2008).

- **Cıvata Çeliği:**

Soğuk şekillendirmeye uygundur, basit karbon içerikli veya alaşımli çelik türleridir (Aran 2008).

- **Yüksek Sıcaklık (Kazan-Boru) Çelik Çeşitleri:**

Yüksek sıcaklıklarda kullanımları için geliştirilmişlerdir. Kaynak yetenekleri yüksektir ve yüksek ortam sıcaklıklarında grafitleşme eğilimleri düşük çelik türleridir (Aran 2008).

- **Düşük Sıcaklık Çeliği:**

Düşük sıcaklıklarda dahi yüksek tokluklarını korurlar ve genelde Ni ya da Mn ile alaşımlandırılmış çelik türleridir (Aran 2008).

- **Subap Çeliği:**

Sıcaklık dayanımı yüksek çelik türleridir, motorlarda kullanılırlar (Aran 2008).

- **Takım Çeliği:**

Farklı üretim metotlarında takım malzemesi olarak üretilmiş çelik türleridir.

- Kesme takım çeliği: Talaşlı üretim takımlarında kullanılır.
- Soğuk iş çeliği: soğuk şekillendirmelerde kullanılır.
- Sıcak iş Çeliği: Döküm kalıplarında ve sıcak şekillendirmelerde kullanılır (Aran 2008).

- **Rulman Çeliği:**

Sertliği yönünden yüksek karbonlu, yorulma direnci yönünden de temiz kalite çelik türleridir (Aran 2008).

- **Elektrik Çeliği:**

Silisyum oranı yüksek çelik türleridir. Böyle çelik türlerinde manyetik kayıplar azdır. Elektrik motorlarında ve transformatörlerde kullanılırlar (Aran 2008).

- **Ostenitik Yapıdaki Çelik Türleri (manyetik olmayan):**

Deformasyon sertleşmesine duyarlı çeliklerdir, oda sıcaklıklarında ostenit faz elde edilebilmesi için Mangan ile alaşımlama yapırlar (Aran 2008).

- **Dayanımı Yüksek Alaşımı Düşük Çelik Türleri:**

Bu tür çelik malzemelerin dayanımı şekillendirilebilme yeteneği yüksektir, Ekonomik olması sebebiyle V, Nb, Ti gibi maddelerle alaşımlanır. Etkili bir alaşımlamayla ve kontrol altında ısı / mekanik işlemlerle bu çeliklerde nitelikler geliştirilebilirler. Bu çelikler genellikle otomotiv sanayisinde sac kaporta çeliği olarak kullanılırlar. Dayanımlarının yüksek olması sayesinde hafif tasarımlar elde edilebilir, ayrıca işleme kolay olduğu için de tercih sebebidirler (Aran 2008).

- **Maraging Çeliği:**

Kopma mukavemeti çok yüksek çelik türleridir (1500-2500Mpa). Yüksek sıcaklık direçleri de çok iyi olduğu için stratejik öneme sahip çeliklerdir. Günümüzde çeşitli stratejik uygulamalarda (askeri araçlar) gerekli çelik türleridir (Aran 2008).

- **Süper Alaşımlar:**

1273Kelvin sıcaklığının üzerinde bile yüksek dayanımı olan ve kararlı çelik türleridir (Aran 2008).

- **Dökme Çeliği:**

Çeliklerin dökülebilme yetenekleri azdır. Bu sebeple plastik şekil verme metotlarıyla üretimin zor olduğu ve dökme demir dayanımlarının yetersiz olduğu vaziyetlerde kullanılan çelik türleridir (Aran 2008).

### **Dökme Demirler:**

Fe-C-Si içeren ve dökülebilmesi çok iyi olan alaşım türleridir. Dayanımları çeliklere göre kötü ve gevrek demirlerdir; fakat ekonomik olması ve bazı üretim nitelikleri sebebiyle



yaygın bir kullanım alanına sahiptirler. Dökme demirlerde likit formdan soğumalar yeteri kadar yavaş olursa ve de bileşimde silisyum gibi elementler bulunursa, içyapılarında grafit fazları oluşur (Aran 2008).

Yavaş soğuma -----> Grafit + (Ferrit ya da Perlit) (Kararlı yapı)

Hızlı soğuma -----> Perlit + Sementit (Yarı Kararlı yapı)

### **Dökme Demir Çeşitleri:**

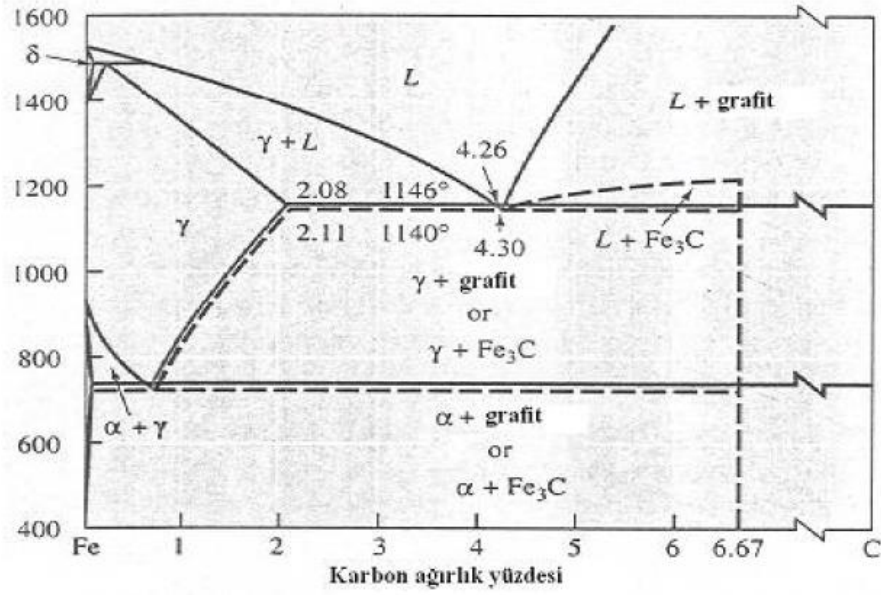
Bileşimde bulunan karbonların hangi fazda bulunduğu ve de bu fazın içyapısındaki dağılımlarının geometrisi temel alınarak sınıflandırılan farklı dökme demir çeşitleri mevcuttur. Bunların kimyasal yapıları arasında ciddi farklılıklar yoktur (Aran 2008).

#### **▪ Beyaz Dökme Demirler**

Yüksek hızda soğuması sonucu tüm karbonlar içyapıda sementit halinde bulunurlar, grafit fazları yoktur. Beyaz dökme demirlerin böyle adlandırılmasının sebebi kırılma yüzeylerinin beyaz ya da parlak kristal yapıda olmasından kaynaklanmaktadır. Beyaz dökme demir çeşitleri yüksek kırılma ve sertliğe sahiptirler ve genellikle iyi aşınma direnci ve yorulma direnci için kullanılırlar. Fakat beyaz dökme demir çeşitlerinin talaşlı üretimle işlenmesi imkansızdır (Aran 2008).



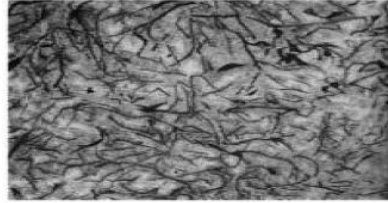
**Şekil 2. 17.** Beyaz Dökme Demir (Aran 2008)



Şekil 2. 18. Karbon ağırlık yüzdesi (Aran 2008)

#### ▪ Lamel Grafitli Dökme Demirler

Karbon içyapısında ince film halinde grafit fazı içinde bulunurlar. Şartlara bağlı olarak karbonların bir kısmı perlit halinde de (sementit olarak) bulunabilirler:



Şekil 2. 19. Lamel grafitli dökme demirler (Aran 2008)

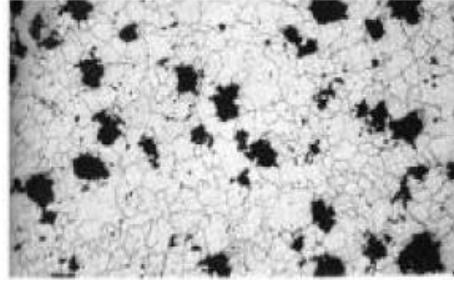
- Soğuma hızı yavaş olduğunda (Lamel + Ferrit grafitler), dayanımları düşüktür,
- Soğuma hızı hızlı olduğunda (Lamel + Perlit grafitler), Karbonların bir kısmı sementit halinde olduğu için dayanımları daha yüksektir. Gevrek ve kopma mukavemetleri düşüktür. Ancak döküm için uygun ekonomik çeliklerdir.

Grafitin aynı zamanda yağlayıcı bir etkiye sahiptir, bu yüzden sınırlı bir yağlama gerçekleşerek ve aşınmaya dirençleri yükselir. Talaşlı üretim nitelikleri de iyidir. Grafit

lamellerinin en iyi özelliği ise malzemelere titreşimleri sönmleme özelliği kazandırmalarıdır (Aran 2008).

#### ▪ **Temper Dökme Demirler**

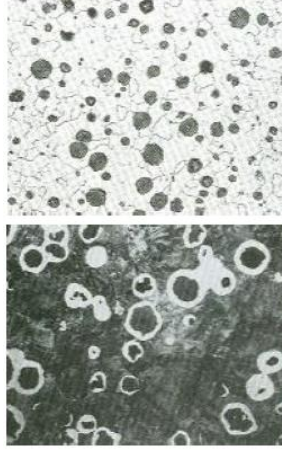
Beyaz dökme demirler, bu demirlerin başlangıç malzemesidir. Beyaz dökme demir türünde karbonlar tamamen sementit içerisindedir. Temper dökme demirleri üretmek için beyaz dökme demirleri yüksek sıcaklıkta uzun süre ısıtılarak işlem uygulanarak sementit içerisindeki karbonların küçük parçacıklar şeklinde grafitte ayrışmaları sağlanır. Perlitik ve ferritik çeşitleri vardır. İçeriğindeki perlit oranıyla dayanım arttırabilirsiniz. Grafitin ince film şeklinde bulunmamasıyla toklukta ve dayanımda ciddi iyileşmeler sağlanmaktadır (Aran 2008).



Şekil 2. 20. Temper dökme demirler(Aran 2008)

#### ▪ **Küresel Dökme Demirler**

Küresel dökme demirler, lamel grafitli dökme demirinin imalat üstünlükleri ve çeliğin mühendislik özelliklerini birleştirirler. Grafit fazının küresel yapıda olması bunu sağlar. Metallerde sıvı fazda yapılan alaşımlamayla katılma esnasında grafitler küresel olarak oluştukları için temper dökme demir türlerine göre üretim süreci daha basittir. Küresel dökme demirlerin aşınma dirençleri, talaşlı işlenebilirliği ve akışkanlığı mükemmeldir. Ayrıca böyle dökme demirlerin sertleşebilirlik, sıcak işlenebilirlik, süneklik, tokluk ve yüksek dayanım özellikleri de vardır. Bu özelliklerinden dolayı çeliğe benzerler. Kullanım alanları yönünden en gelişmiş dökme demir çeşididir (Aran 2008).



Şekil 2. 21. Küresel dökme demirler (Aran 2008)

### 2.3.3. Demirdışı metaller ve alaşımları

#### Alüminyum ve Alüminyum Alaşımları

- Özgül ağırlığı  $2,7 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Çeliklerde sonra en çok kullanılan metalik mühendislik malzemesidir ve hafif olması sebebiyle özellikle havacılık endüstrisinde tercih edilirler.
- Elastisite modülü  $60 \text{ GPa}$ 'dır (Çeliklerin yaklaşık  $200 \text{ GPa}$ ). Çeliklere göre daha rijittir. Aynı baskı altında çeliğe göre 3 kat daha fazla esneyebilir.
- Özgül dayanımları iyidir. Çeliğe göre aynı yükü daha hafif malzeme ile taşıyabilirler.
- Isı kondüktivitesi ve elektrik kondüktivitesi çok iyidir.
- Sünek-gevrek geçiş sıcaklığına sahip olmadığı için birden soğuk ortama girse bile gevrekleşmezler.
- Paslanmaya karşı ve korozyona karşı dirençlidir. Yüzeylerinde koruyucu oksit tabakası vardır, çizilirse dahi hemen tekrar oluşurlar. Oksit tabakasındaki bileşim ayarlanarak değişik renkler alabilirler.
- Aşınma direnci ve sertliği düşüktür.
- Yüksek sıcaklıklara çıkıldığında özellikleri kötüleşir.
- Alüminyumların alaşımlarında farklı artırma yöntemleri seçilebilir fakat en etkili dayanım artırma metodu, yaşlandırmadır (Aran 2008).

## **Magnezyum ve Magnezyum Alaşımları**

- Özgöl ağırlıkları  $1,74 \text{ g/cm}^3$ 'dir. Hafiflik istenilen yerlerde kullanılırlar.
- Elastite Modülü düşüktür(45 GPa).Çok kullanılan mühendislik malzemeleri arasında rijitliği en az olan malzemelerdir.
- SDH kafes yapısı nedeniyle, gevrek ve şekillendirilmesi zor malzemelerdir.
- Yüksek sıcaklıkta oksijenle hızlıca tepkimeye girerek tutuşurlar. Bu durum üretimde ve kullanımda problem yaşatmaktadır.
- Tuzlu su gibi ortamlar dışında korozyon dirençleri yükseltir (Aran 2008).

## **Bakır ve Bakır Alaşımları**

- Özgöl ağırlıkları  $8,9 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Yani yüksektir.
- Isı iletkenliği ve elektrik iletkenliği süper malzemelerdir
- Diğerlerine göre yorulma, aşınma dayanımları ve sertlikleri daha iyidir.
- Yüzey Merkezli Kübik kafes yapısına sahip olduğu için kolayca şekillendirilebilirler. Birçok üretim metotları için de uygundur.
- Korozyon dayanımları yüksektir.
- Bileşimlerine göre farklı farklı renkler alabilirler. Bu sayede süs eşyalarının ya da madeni paraların üretiminde kullanılırlar.
- Farklı metotlarla dayanımları artırılabilir. Yaşlandırılmış Cu- Be alaşımlarında en yüksek dayanımları elde edilebilir (Aran 2008).

## **En Önemli Bakır Alaşımları:**

- Bronzlar Sn-Cu bronz, Si-Al-Mn bronz
- Pirinçler Zn-Cu (Aran 2008)

## **Berilyum ve Berilyum Alaşımları**

- Özgöl ağırlıkları  $1,85 \text{ g/cm}^3$ 'tür.
- Elastisite Modülü 280 GPa (çelikten daha yüksektir!)
- Hafiflik ve rijitlik önemli ise berilyum ve alaşımları kullanılır. (Uzay endüstrisi konstrüksiyonlarında)

- Elektromanyetik malzemelerdir.
- Çok pahalıdırlar, reaktif ve toksiktirler (Aran 2008).

### **Nikel ve Nikel Alaşımları**

- Yüksek sıcaklıklarda özelliklerini korurlar ve korozyon direnci yüksektir.
- Nikel, paslanmaz çeliklerin olmazsa olmaz elementleri arasındadır.
- Yüzey Merkezli Kübik kafese sahip olduğu için kolayca şekillendirilebilirler.
- Süperalaşımların da temel alaşım elementlerinden biridirler (Aran 2008).

### **Kobalt ve Kobalt Alaşımları**

- Aşınmaya karşı dirençlidir. Aynı zamanda vücut sıvılarına karşı da dirençli olduğu için, vücut protezlerinde kullanılırlar (Aran 2008).

### **Titanyum ve Titanyum Alaşımları**

- Korozyon direnci ve mekanik direnci yüksektir.
- Özgül ağırlığı  $4,5 \text{ g/cm}^3$ 'tür.
- Akmaya karşı direnci ve yorulmaya karşı direnci yönünden çelikler ile kıyaslanabilir ve daha hafif olduğu için havacılık sanayinde kullanılırlar (Aran 2008).

### **Çinko ve Çinko Alaşımları**

- Korozyon direnci yüksektir
- Erime sıcaklıkları düşüktür
- Basınç verilerek üretilen döküm metoduna uygundur.
- Sacların galvanizlenmesinde kullanılır ve böylece sacların korozyon direnci arttırılmış olur (Aran 2008).

## **Kurşun ve Kurşun Alaşimleri**

- Erime sıcaklıklarının düşük olması sebebiyle oda sıcaklığında tekrar kristalleşebilirler.
- Özgül ağırlığı yüksektir ve ışınları geçirgenliği düşük olduğundan dolayı radyasyondan korunmak için kullanılırlar.
- Lehimlerde temel alaşım elementleri arasındadır.
- Antimon ile alaşımlandırılarak dayanımları arttırılabilir.
- Toksik olması sebebiyle kullanımları sınırlıdır.
- Akümülatör plakalarının üretiminde kullanılırlar (Aran 2008).

## **Refrakter Metaller**

- V, Ta, Re, Nb, Mo gibi metallerdir.
- Yüksek sıcaklıklarda niteliklerini kaybetmezler.
- Süperalaşımlara göre yüksek sıcaklıklarda daha dirençlidirler.
- Metalik malzemelerin kullanılmadığı alanlarda tercih edilirler (Aran 2008).

## **Kıymetli Metaller**

- Pt, Ag, Au gibi metallerdir.
- Korozyon dirençleri yüksektir.
- Altın metali elektrik endüstrisinde, platin ise otomotiv endüstrisinde egsoz filtrelerinde kullanılırlar (Aran 2008).

## **2.4. Metal Yüzey Hazırlama İşlemleri**

Metal yüzey işlemleri sırasıyla;

- Yağ Alma
- Durulama
- Aktivasyon
- Dönüşümlü Kaplama(Fosfatlama, Kromatlama, Pasivasyon)
- Durulama
- Pasivasyon

- Durulama
- Kauçuk-Metal yapıştırıcısı uygulama

Proseslerinden oluşur (Ovalı 2015).

- **Temizleme Yağ Alma:**

Temizlik Parametreleri;

Kimyasal (temizleyicinin kompozisyonu, konsantrasyonu, banyodaki kirlilik miktarı)

Mekanik (metal yüzeyinde çözeltinin akış hızı, kirlilik tabakası ile metal yüzeyi arasındaki gerilim ilişkileri)

Sıcaklık (reaksiyon hızının artışı, yağların vizkositesinin düşürülmesi)

Zaman

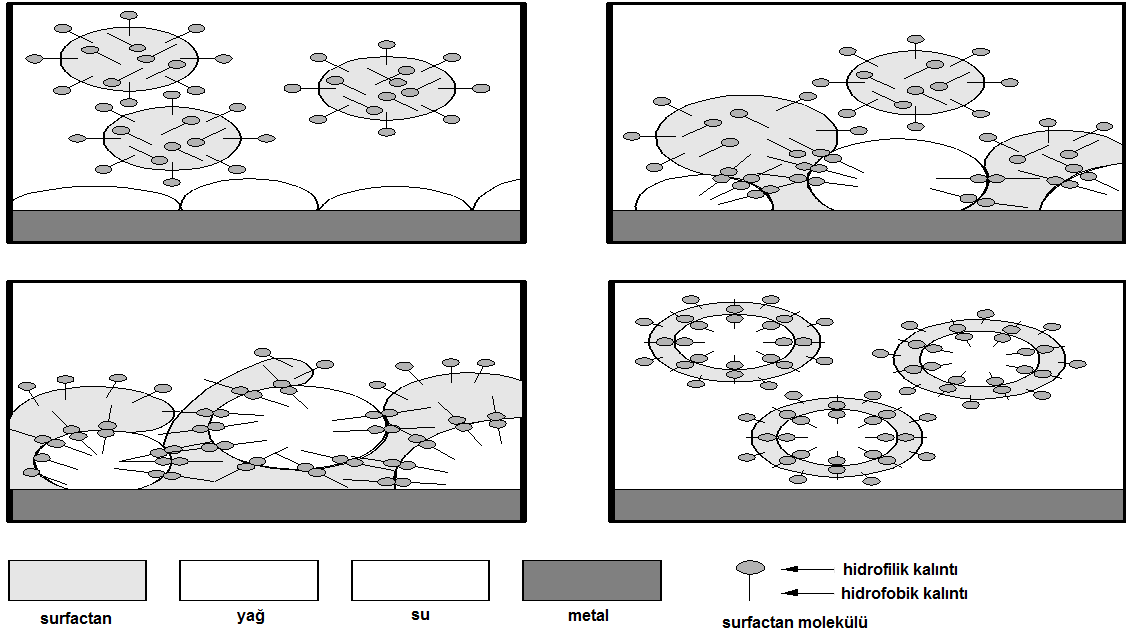
Durulama (banyodaki kirlilik miktarı, işlem zamanı ve akış hızı)

Yağ Alma kimyasallarının özellikleri;

- Yüksek pH (e.g. 1 % NaOH: pH 13)
- Yağları sabunlaştırma
- Yüksek İletkenlik
- Karbonizasyon (CO<sub>2</sub> from air)
- $2\text{NaOH} + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (1 % Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: pH 11.5)
- $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{NaHCO}_3$  (5 % NaHCO<sub>3</sub>: pH 8.0-8.5)
- Katılar
  - Borat
  - Karbonat
  - Fosfat(ortho- poly-)
  - Silikat
- Yüzey Aktifler
  - Surfactanlar



- Kirli ve yağlı yüzeylerde, ıslatma ıslatma arttırılmasında ve temizleme kabiliyeti olan kimyasalların yüzeye temasının sağlanmasında etkilidir
  - Yüzey aktif malzemeler, yüzey gerilimini düşürürler ve ıslatma etkisinin arttırılmasını sağlarlar.
- Kir ve yağların dağılmasını ve emilimini sağlayan özellik sağlanmasında etkilidir
  - Kirler ve yağlar, homojen dağılım prosesiyle yüzeylerden uzaklaştırılır
  - Kirler ve yağlar, küçük sıvı parçacıklar halinde, temizleme kabiliyeti yüksek çözelti içerisinde dağılır.
  - Su ile çözünemeyen yağlar ise bu işlem sırasında, yüzey aktif malzemeler sayesinde çözünebilir şekle getirilirler.



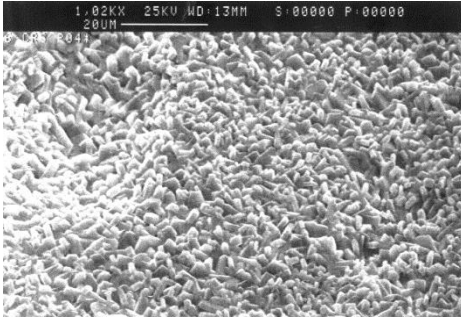
Şekil 2. 22Yüzey aktifler(Ovalı 2015)

### Kir çeşitleri:

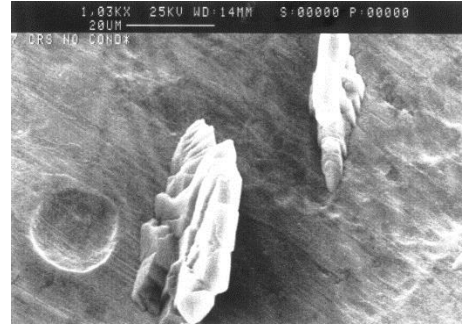
- Soğutma sıvıları (yağlar, emulsiyonlar)
- Korozyon koruma yağları
- Sertleştirme yağları
- Çekme malzemeleri (mineral yağlar, doğal yağlar)
- Yağlar ve vakslar
- Sabunlar
- Pigmentler ve oksitler
- Toz
- Elizi
- Diğer korozyon koruma ürünleri

### Aktivasyon

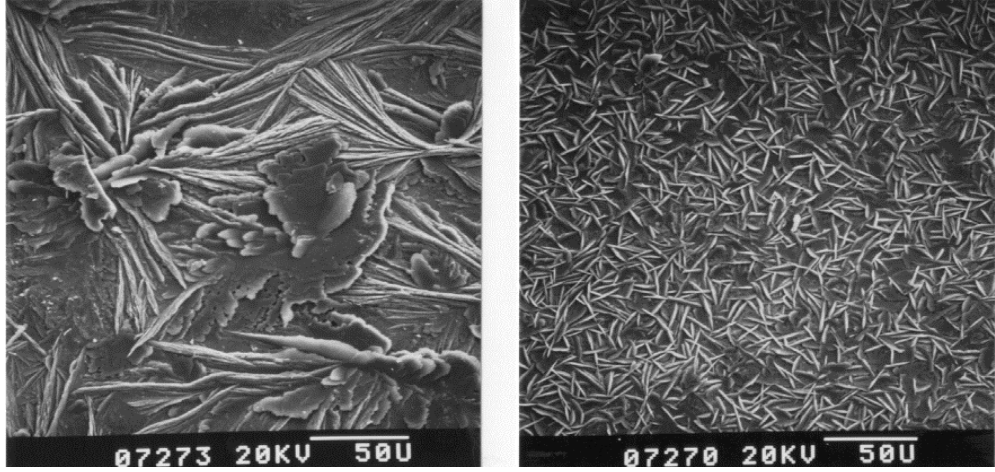
- Kristal oluşum reaksiyonu için başlangıç noktası oluşturulması
- Homojen, küçük ve örtücü kristal tabaka oluşmasına zemin sağlanması
- Kaplama ağırlığının düşürülmesi
- Formülasyonunda; Titanyum oksit(katı)ve Çinko Oksit (Sıvı) vardır



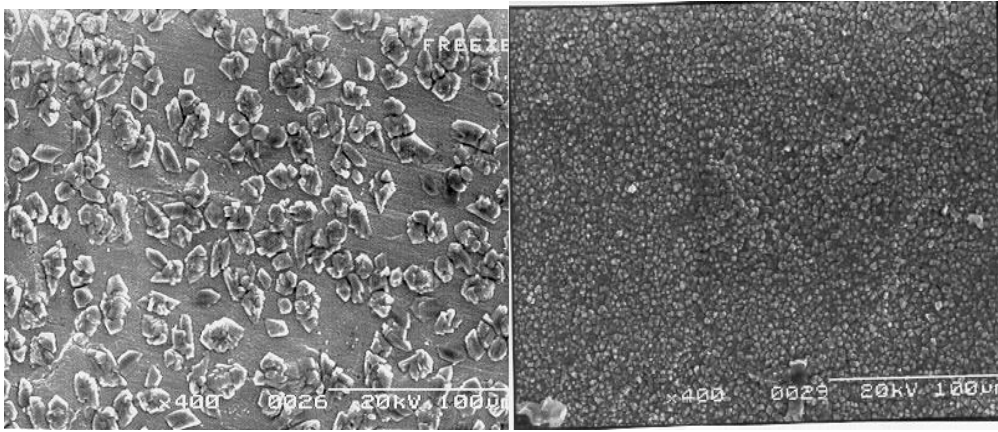
**Şekil 2. 23.** Düzenli aktivasyon sonrası kristal oluşumu (Ovalı 2015)



**Şekil 2. 24** Aktivasyonsuz kristal oluşumu (Ovalı 2015)



**Şekil 2. 25.** Aktivasyonsuz (soldaki) ve aktivasyonlu (sağdaki) SEM görüntüleri (Ovalı 2015)

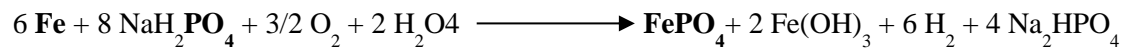


**Şekil 2. 26.** Kötü aktivasyon (soldaki) ve iyi aktivasyon (sağdaki) (Ovalı 2015)

#### 2.4.1. Demir fosfatlama prosesi

Alkali yapıdaki fosfatlar ve oksidantlar ile metallerin yüzeyinde bulunan demirin korozyon direnci yüksek demir fazlarına dönüştürülmesi olayıdır.

Gerekli yüzey temizliği sonrası, yüzeyde bulunan demir tabakasının, daha yüksek korozyon dirençli faza dönüşmesidir.



Parçaların korozyon direncinin artması için son pasivasyon tercih edilebilir. İşlem

esnasında herhangi bir kristal oluşumu sözkonusu değildir. Kullanılan prosese göre 0,2-0,8 g/m<sup>2</sup> arası değişen kaplama ağırlığı, Daha düşük yatırım ve işletme maliyeti, çinko fosfata göre daha düşük korozyon direnci, daha düşük atık ve enerji maliyeti, daha düşük korozyon direnci gerektiren parçalarda kullanım (Ovalı 2015).

#### **2.4.2.Mangan fosfatlama prosesi**

Temizlik ve aktivasyon sonrası Mn Fosfat banyosunda yüzeydeki demir aşındırılır ve bu noktalarda Mn Fosfat kristallerinin oluşumu gerçekleşir. Parçaların korozyon direncinin artması için son pasivasyon tercih edilebilir. Mn Fosfat kristalleri, altıgen, sürtünme dayanımları ve emicilikleri yüksek yapıdadırlar. Kristal tabakası kalındır. Sürtünme katsayısının düzenlenmesini sağlar. Prosesi izleyen yağlama işleminde emiciliğin artmasını sağlar. Görsel olarak, siyah bir görünüm verir. Uygun yağ uygulamaları ile yüksek korozyon direnci sağlar (Ovalı 2015).

#### **2.4.3.Çinko fosfat**

Temizlik ve aktivasyon sonrası *Fosfat banyosunda* yüzeydeki demir aşındırılır ve bu noktalarda Çinko Fosfat kristallerinin oluşumu gerçekleşir. Boya öncesi yüzeylerde, korozyon direnci yönünden en yüksek sonuç elde edilen kaplama türüdür. Kristal, uygulamanın türüne göre, iğnesel veya kübik olabilir. Banyoda bulunan diğer katyonların (Ni, Mn, Ca, vb) kristallerdeki içeriğe katılımı göz önünde bulundurularak korozyon direnci ve yapışmalarda değişimler olabilir. Boya altı prosesler için en ideal yöntem, Ni, Mn ve Zn katyonlarını içeren “Trikasyon Çinko Fosfat” kaplama türüdür.

Çinko Fosfat Kaplama İçeriği:

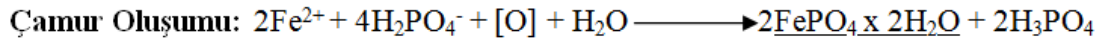
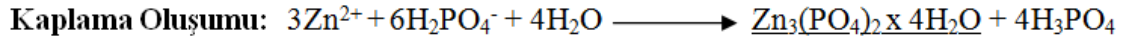
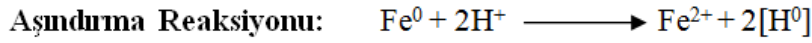
- Toplam Asit
  - H<sup>+</sup>
  - Çinko (Zn<sup>++</sup>)
  - Nikel (Ni<sup>++</sup>)
  - Manganez (Mn<sup>++</sup>)
  - Fosfat (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>)

- Hızlandırıcı

- $\text{NO}_2^-$
- HAS
- HA

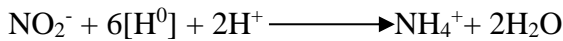
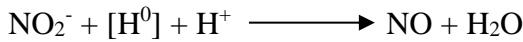
- Diğer

- $\text{F}^-$
- $\text{SiF}_6^-$
- $\text{Fe}^{++}$
- $\text{NO}_3$
- $\text{SO}_4^{3-}$
- $\text{Cl}^-$

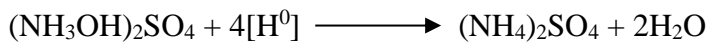


Hızlandırıcıların görevi hidrojenin depolarizasyonudur.

Nitrit:

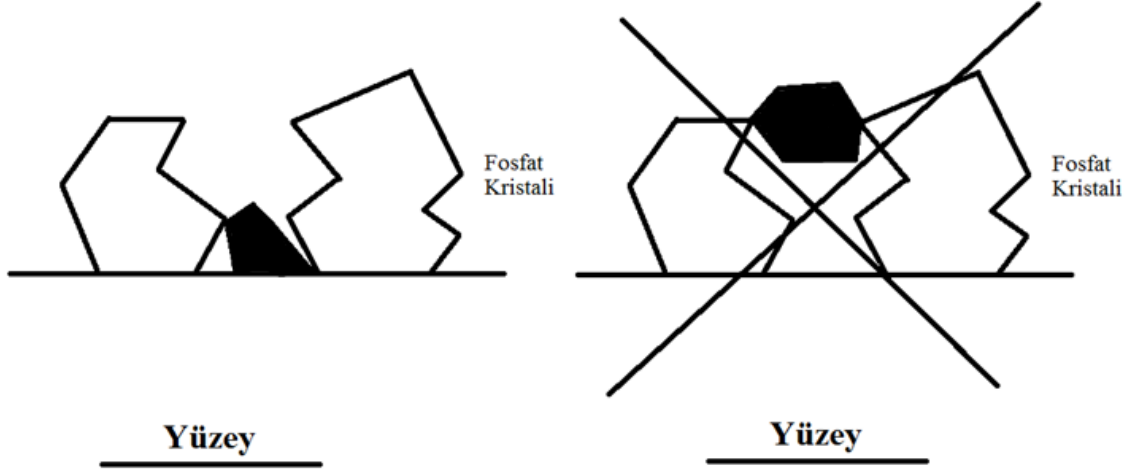


HAS - HA:



## Pasivasyon

Pasivasyonun görevi korozyon dayanımının artırılması yüzeyde kalıntı olarak bulunan iyonların uzaklaştırılmasıdır (Ovalı 2015).



Şekil 2. 27. Yüzeylerin (boşlukların) pasivasyonu (Ovalı 2015)

## Yüzey Hazırlamanın Etkililiğini Değerlendirme Yöntemleri;

### Dyne Sıvılarla Kontrol Yöntemi;

Bu yöntem, üretim / üretim ortamlarındaki temizlenmiş metal yüzeylerin temizlik düzeyini tahmin etmek için yaygındır. 30-70 din / cm aralığındaki yüzey gerilimli sıvı (dyne) ile üretilen iki kimyasaldan oluşan bir karışımdan yapılan çözeltilerin kullanılmasını içerir. Test, çeşitli boya sıvılarının damlacıklarını muamele edilmiş yüzey üzerine yerleştirmek ve damlaların 2 saniye içinde yayılmasını gözlemlemekten ibarettir. Farklı yüzey gerilimleri olan ardışık sıvılar, ağın yüzey gerilme aralığının daralmasına izin verir. Bu yöntem öznel, ancak temizlik seviyesinin hızlı bir şekilde değerlendirilmesini sağlar.

Bu tez çalışmasında çinko fosfat kaplanmış yüzeyin temizliğini ölçmek için bu yöntem kullanılmıştır (Ebnesajjad 2008).

### **Su Kopma Testi;**

Bu test temiz bir yüzeyin (kimyasal olarak aktif veya kutupsal olan) bir dizi izole damlacık yerine sürekli bir su filmi tutacağına bağlıdır. Bu su kırılmayan bir durum olarak bilinir. Su filminde bir kırılma kirliliği veya kirlenmiş bir alan olduğunu belirtir. Testte damıtılmış su kullanılmalı ve yaklaşık 30 saniyelik bir drenaj süresi beklenmelidir. Artık temizleme solüsyonunun izi kaldırılmalı veya yanlış bir sonuç alınmalıdır. İşlenmiş yüzey üzerinde sudan arındırma koşulları gözlenmiyorsa, bu yüzeyin yapışması için kullanılmaması gerekir. Test geçene kadar yüzey tekrar temizlenmelidir. Arızalar devam ederse, sorunun nedenini belirlemek için tedavi süreci analiz edilmelidir (Ebnesajjad 2008).

### **Kontak Açısı Testi;**

Islanabilirlik, ayrıca, polimer yüzeyi ile damıtılmış su gibi bir referans sıvının damlası arasındaki temas açısını ölçerek de tespit edilebilir. Küçük bir temas açısı sıvının polimerin etkili bir şekilde ıslandığına işaret eder, büyük temas açısı ıslanmanın zayıf olduğunu gösterir. Her yüzey kritik bir yüzey gerilimi,  $\gamma_c$ , ıslaklığa sahiptir.  $\gamma_c$ 'nin altındaki yüzey serbest enerjili sıvılar sıfır temas açısına sahip olacak ve yüzeyi tamamen ıslatacak ve  $\gamma_c$ 'nin üstünde yüzey serbest enerjili sıvıların son temas açısı olacaktır (Ebnesajjad 2008).

## **2.5.Yapıştırıcılar**

### **2.5.1. Yapıştırıcı nedir?**

Malzemelerin bir arada durmasını sağlayan maddeler olarak bilinirler. Yapışma, birbirine yakın ara yüzey teması ile birbirine tutturulma ile meydana gelir. İki fazı bir arada tutan ara yüzey kuvvetleri, Van der Waals kuvvetleri veya elektrostatik çekimdir. Yapıştırıcı malzemeler katı, sıvı, bant ve macun gibi farklı fiziksel formda bulunabilirler. İki ana yapıştırma prosesi vardır, bunlar yapısal olan ve yapısal olmayan olarak ikiye ayrılırlar. Yapısal yapıştırıcılarla yük taşıyabilirsiniz. Yapısal yapıştırıcılar havacılık endüstrisinde, otomotiv sanayisinde, denizcilik sektöründe kullanılmaktadır (Ebnesajjad 2008).

### 2.5.2. Yapıştırıcıların tarihçesi

Yapıştırıcıların kullanımları çok eskilere dayanmaktadır. Yapıştırıcı adıyla MÖ 4000 yıllarında kullanılmaktadır. Arkeolojik çalışmaların sonucunda ilkel kabileler yemek kaplarını ağaçlardan elde ettikleri özsu ile yapıştırdıkları görülmüştür. 17. yy'da yapıştırıcılar bol miktarda kullanılmıştır.

Yapıştırıcılar ilk zamanlarda doğadan elde edilmiş düşük dayanıma sahip malzemeler idi. Düşük dayanımları sebebiyle yük taşıyıcı makinelerde ve yapı elemanlarının birleştirilmesinde kullanılmamışlardır. Bundan dolayı zamanla geliştirilmişlerdir ve dayanımları iyileştirilmiştir. Böylece bu sentetik yapıştırıcılar sanayide kullanılmaya başlanmıştır. İlk endüstri amaçlı metal-metal birleştirilmesi II. Dünya savaşında havacılık sanayisinde uygulanmıştır. O günlerden şimdiye kadar mekanik özellikleri iyileştirilmiştir (kayma direnci, çekme direnci, soyulma direnci, kopma direnci, şok direnci ve darbe direnci, vb.) ayrıca sahip oldukları niteliklerin mühendisler tarafınca daha iyi anlaşılmasıyla yapıştırma ve mekanik bağlama malzemelerinin yerine kullanılmaktadır.

Yapıştırıcı geliştirmenin yaklaşık bir kronolojik listesi aşağıda verilmektedir:

1920'ler: Selüloz ester, alkid reçinesi, yapışkanlarda siklize kauçuk, polikloropren (neopren), soya yapıştırıcıları

1930'lar: Üre formaldehit, basınca duyarlı bantlar, fenolik reçine yapışkan kılıflar, polivinil asetat ahşap yapıştırıcıları

1940'lar: Nitril-fenolik, klorlanmış kauçuk, melamin-formaldehit, vinil-fenolik, akrilik poliüretanlar

1950'ler: Epoksiler, siyanoakrilatlar, anaerobik maddeler, epoksi alaşımlar

1960'lı yıllar: Polyimide, polybenzimidazole, polyquinoxaline

1970'ler: İkinci nesil akrilik, akrilik basınca duyarlı yapısal poliüretanlar

1980'ler: Termoset reçineler, su bazlı epoksiler, su teması yapışkan yapışkanlar, şekillendirilebilir ve köpüklü sıcak eriticiler için sertleştiriciler

1990'lar: Poliüretan modifiyeepoksi, iyileştirilebilir sıcak eriyikler, UV ve ışık kür sistemleri



2000'li yıllar: Su kaynaklı yapışkanlar, indirgenmiş uçucu organik bileşikler, solvent içermeyen bir ve iki parçalı yapıştırıcılar (Ebnesajjad 2008).

### **Endüstriyel Yapıştırıcılar**

Yapışma yüzeyde gerçekleşen bir olaydır ve şu anki teknoloji ile yapışma mekanizmalarını açıklayan birtakım teoriler bulunmaktadır. Teoriler ile elde edilen sonuçlarla uygulamalarda görülen yapıştırma gücü arasında farklılıklar mevcuttur. Bu yüzden uygulamalardan elde edilen değerler tercih edilir ve yapıştırılacak benzer ya da benzer olmayan malzemelerin özellikleri aynı kalarak kullanım ömürleri içinde onları birleştirecek mekanik ve fiziksel niteliklere sahip olmalıdır.

Endüstriyel yapıştırıcılar özellikleri şu şekildedir:

- Yapışan malzeme, yapıştırıcı ve yapıştırılan yüzeyler arasındaki temasın tam olarak istenilen seviyede olmasına özen gösterilmelidir.
- Uygun bir yapışma sağlamak için dizaynda, uygun yapıştırıcı ve uygun yüzey temizleme metodu belirlemelidir.
- Yapıştırılacak malzemelerin yüzeylerindeki boşlukların arasını dolduracak kadar akıcı olmalıdır, akarken yapıştırılan malzemeler birbirlerinin yüzeyini tamamen ıslatmalıdır (Ebnesajjad 2008).

#### **2.5.3. Yapıştırıcıların özellikleri**

Bir yapıştırıcı, nesnelerin yüzeylerine yapıştırma işlemi ile kalıcı olarak katılmak üzere uygulanan bir malzemedir. Yapıştırıcı, son nesne birbirine yapıştırılmış iki bölümden oluştuğunda, iki parçanın her birine bağ oluşturabilen bir alt duruştur. Yapıştırıcıların bir özelliği, nihai nesnelerin ağırlığına kıyasla nispeten az miktarda olmasıdır.

Yapışma birbirinden bağımsız değildir ve tamamen tatmin edici bir tanım bulunmamaktadır. Yapışma, birbirine yakın ara yüzey teması ile birbirine tutturulan ve mekanik kuvveti ara yüzü üzerinden aktarılabilen bir durumdur. İki fazı bir arada tutan ara yüzey kuvvetleri, van der Waals kuvvetleri, kimyasal bağlanma veya elektrostatik

çekimden kaynaklanabilir. Sistemin mekanik mukavemeti yalnızca ara yüzey kuvvetleriyle değil aynı zamanda ara yüzey bölgesinin ve iki yığın fazın mekanik özellikleriyle de belirlenir.

Yapıştırıcıların birincil işlevi parçaları birbirine katmaktır. Yapıştırıcılar, bir elemandan diğerine, stresleri, mekanik tutturucularla elde edilenden daha eşit bir şekilde dağıtacak şekilde gerdirerek yaparlar. Yapıştırıcı ile bağlama, genellikle daha düşük maliyet ve ağırlıkta konvansiyonel düzeneklere göre mekanik olarak eşdeğer veya daha güçlü yapılar sağlar. Mekanik sabitlemede, yapının mukavemeti, bağlantı elemanları ile temas eden elemanların alanının mukavemeti ile sınırlıdır. Yapışanların dayanımından daha güçlü yapıştırıcı bağları elde etmek alışılmadık bir durum değildir.

Farklı malzemeler içeren bir maddenin servisinde sıcaklık değişimlerine rastlanıyorsa, yapıştırıcılar başka bir yararlı işlev daha gerçekleştirirler. Esnek yapıştırıcılar, yapışkanların termal genişleme katsayılarındaki farklılıkları barındırabilir ve bu nedenle sert sabitleme sistemleri kullanıldığında ortaya çıkabilecek hasarları önleyebilir (Ebnesajjad 2008).

## **Yapıştırıcı Kullanımının Avantajları –Dezavantajları**

### **Avantajları;**

- Stresin homojen dağılımı ve daha fazla stres taşıyan alan
- Herhangi bir şeklin ince ya da kalın malzemesine uygulanabilir
- Benzer veya benzeri olmayan materyallere uygulanabilir
- Farklı malzemeler arasındaki elektrokimyasal (galvanik) korozyonu en aza indirir veya önler
- Yorulma ve çevrimsel yüklerle karşı direnç gösterir
- Isı transferine ve elektrik iletkenliğine karşı izolasyon
- Eklemi ayarlamak için gereken ısı genellikle metal parçaların dayanımını azaltmak için çok düşüktür
- Titreşimi azaltır ve şoku absorbe eder
- Çekici bir güç / ağırlık oranı sağlar

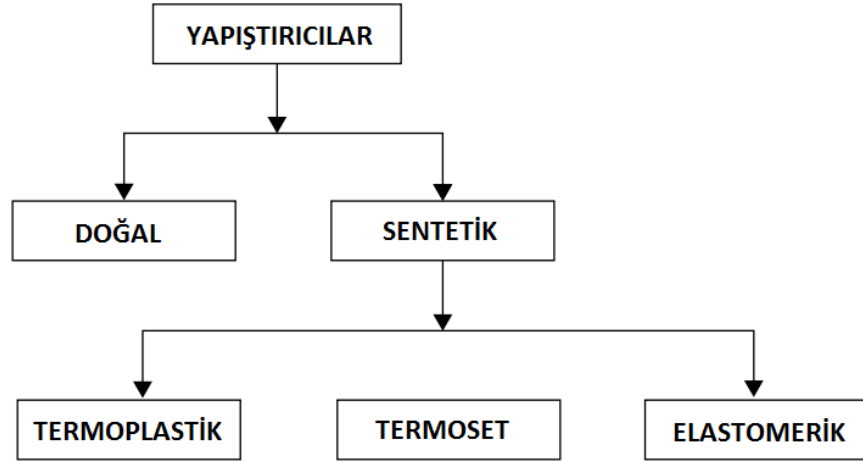
- Mekanik uygulamaya göre daha hızlı ve daha ucuzdur.

#### **Dezavantajları;**

- Bağ, bağ bölgesinin görsel olarak incelenmesine izin vermez (yapışkan şeffaf olmadıkça)
- Aşındırıcı kimyasallarla dayanıklı bağlar elde etmek için dikkatli yüzey hazırlığı gerekir.
- Özellikle yüksek kür sıcaklıklarının kullanılmadığı durumlarda uzun süre ısı işleme süreleri gerekebilir
- Çoğu durumda, maksimum uygulama sıcaklıkları yaklaşık 177 °C ile sınırlıdır, ancak genellikle daha pahalı olan özel yapıştırıcılar 370 °C'ye kadar sınırlıdır.
- Çoğu yapıştırıcı için özellikle temizlik gibi sürekli proses kontrolü gereklidir
- Kullanım ömrü maruz kaldığı ortama bağlıdır
- Doğal ya da bitkisel kökenli yapışkanlar bakteri, küf, kemirgenler ya da haşere saldırılarına maruz kalır.
- Temizlik ve uygulama esnasında solventlere maruz kalma sağlık sorunları gösterebilir.

#### **2.5.4.Yapıştırıcı türleri**

Sentetik yapıştırıcılar ve doğal yapıştırıcılar olarak iki ana sınıfa ayrılır. Doğal sınıf, hayvan tutkalı, kazein ve protein bazlı yapıştırıcılar ve doğal kauçuk yapıştırıcıları içerir. Sentetik grup ayrıca iki ana gruba ayrılmıştır: endüstriyel ve özel bileşikler. Endüstriyel bileşikler arasında akrilik, epoksiler, silikonlar vb bulunmaktadır.



Şekil 2. 28. Yapıştırıcıların sınıflandırılması (Ebnesajjad 2008)

#### 2.5.4.1. Doğal yapıştırıcılar

Bu terim, bitkisel ve hayvansal bazlı yapıştırıcılar ve doğal zamklar için kullanılır. Bunlar arasında kazein, kan, albümin, giz, kemik, balık, nişasta, reçine, gomalak, asfalt, kitosan ve sodyum silikat gibi inorganik yapıştırıcılar gibi organik maddeler bulunur. İnorganik yapıştırıcılar haricinde bunların kullanımı çoğunlukla kâğıt, mukavva, folyo ve hafif ahşap ile sınırlıdır. Bunlar ucuzdur, uygulanması kolaydır ve raf ömrü uzundur. Bu yapıştırıcılar hızlı yapışmayı geliştirir, ancak düşük dayanım özelliklerine sahiptir. Çoğu, suda çözünebilir ve suyu bir solvent olarak kullanır. Su ile karıştırılacak sıvı veya kuru toz olarak tedarik edilirler. Bazıları organik çözücülerde dispersiyonlardır (Ebnesajjad 2008).

#### 2.5.4.2. Sentetik yapıştırıcılar

Doğal yapıştırıcılar dışındaki tüm yapıştırıcılardır (yani elastomerik, Termoplastik, ısıyla sertleşen). Kimyasal bileşime göre sınıflandırma; sentetik yapıştırıcıları, termoset, termoplastik, elastomerik veya bu türlerin kombinasyonları (alaşım) olarak tanımlar (Ebnesajjad 2008).

### - Termoset (Isıya Dayanıklı) Yapıştırıcılar

Bunlar ilk işlemde sonra ısıtıp eritemeyen malzemelerdir. Sertleşme, yapıştırıcı türüne bağlı olarak oda sıcaklığında veya yüksek sıcaklıkta kimyasal reaksiyonlarla gerçekleşir. Bazı termoset yapıştırıcıları önemli basınç gerektirirken bazıları sadece temas basıncına ihtiyaç duyarlar. Uygulamayı kolaylaştıracak solventler bazen eklenir. Bu yapıştırıcılar genellikle solvent içermeyen sıvılar, macunlar ve katı maddeler olarak bulunur.

Isıyla sertleşen yapıştırıcılar bir ve iki parçalı sistemler halinde sağlanmaktadır. Tek bileşenli sistemler genellikle yüksek sıcaklıkta kür gerektirir ve raf ömrü uzar. İki parçalı sistemler daha uzun bir raf ömrüne sahiptir ve genellikle oda sıcaklığında yavaş yavaş veya biraz daha yüksek sıcaklıklarda daha hızlı iyileşebilir. Bir dezavantaj, öngörülen oranların karıştırıldığından ve oluşan karışımın homojen olduğundan emin olmak için dikkatli ölçüm ve karıştırmaya ihtiyaç duymasındır. Yapıştırıcı karıştırıldıktan sonra, ömrü sınırlı kalır.

Isıya dayanıklı reçine yapıştırıcılar, sertleştikten sonra yoğun çapraz bağlı olduklarından, ısıya ve çözücülere karşı direnci iyidir ve yüksek sıcaklıklarda yük altında çok az elastik deformasyon gösterirler. 93-260 °C sıcaklığa dayanabilirler ve soyulma mukavemeti iyidir. Çoğu malzeme, ısıyla sertleşen yapıştırıcılarla yapıştırılabilir, Termoset yapıştırıcılara örnekler aşağıdaki tabloda gösterilmektedir (Ebnesajjad 2008).

**Çizelge 2. 3.** Termoset yapıştırıcı örnekleri (Ebnesajjad 2008)

Siyanoakrilatlar	Epoksi
Polyester	Poliimid
Üre-formaldehit	Polibenzimidazol
Melamin-formaldehit	Akrilik
Rezorsinol	Akrilik asit diester
Resorsinol-fenol-formaldehid	

### - Termoplastik Yapıştırıcılar

Bu malzemeler kür esnasında çapraz bağlanmaz ve özelliklerinde belirgin bir değişim olmaksızın eritilebilirler. Bunlar, eriyik halden soğutulduktan sonra sertleşen tek bileşenli

sistemlerdir ya da bir çözücünün ya da su aracının buharlaştırılması ile sertleşirler. Ahşap tutkalları, yaygın ev eşyaları olan termoplastik emülsiyonlardır. Emülsiyon suyunun buharlaşmasıyla sertleşirler.

Termoplastik yapıştırıcılar, bazı uygulamalarda 90 °C' ye kadar kullanılabilmelerine rağmen, normalde 66 °C'nin üstünde kullanılması önerilmez. Bu malzemelerin zayıf sürünme direnci ve adil soyulma mukavemeti vardır. Çoğunlukla gerilmeli derzlerde ve kapaklardaki, üst üste binen ve sertleştiricilerdeki tasarımlarda kullanılırlar. En çok bağlanan malzemeler metal olmayan, özellikle ahşap, deri, plastikler ve kâğıtlardır. Bazı sıcakta eriyen yapıştırıcılar haricinde, termoplastik yapıştırıcılar genelde yapısal uygulamalar için kullanılmaz. Termoplastik yapıştırıcılara örnekler aşağıdaki tabloda gösterilmektedir(Ebnesajjad 2008).

**Çizelge 2. 4.** Termoplastik yapıştırıcı örnekleri (Ebnesajjad 2008)

Selüloz asetat	Polivinilasetaller
Selüloz asetat butirat	Polivinil alkol
Selüloz nitrat	Poliamid
Polivinil asetat	Akrilik
Polivinil klorür	Fenoksi
Poliviniliden klorür	

#### - **Elastomerik Yapıştırıcılar**

Bu malzemeler sentetik veya doğal olarak oluşan polimerlere dayanır. Mükemmel tokluğa ve uzamaya sahiptirler. Elastomerik yapıştırıcılar, organik çözücüler, lateks çimentoları, dispersiyonları, basınca duyarlı bantları ve tek veya çok parçalı solventsiz sıvılar veya macunlardaki çözeltiler olarak sağlanabilir. Sertleşme, yapıştırıcının türüne ve biçimine bağlı olarak değişir. Bu yapıştırıcılar çok çeşitli uygulamalar için formüle edilebilirler, ancak genellikle yüksek derecede esneklik ve üstün soyulma mukavemetleri için kullanılırlar.

Bazı elastomerik yapıştırıcılar film halindedir. Bu yapıştırıcıların çoğu su emülsiyonlarının çözücü dispersiyonlarıdır. 66-204 °C'ye kadar sıcaklık ortamları pratiktir. Elastomerik yapıştırıcılar asla tamamen eriyemezler. Bağlanma mukavemetleri

nispeten düşüktür, ancak esneklik mükemmeldir. Bu yapıştırıcılar, hafif malzemeler üzerinde baskısız derzlerde kullanılırlar, bu nedenle yapısal yapışkanlar olarak kabul edilemezler. Özellikle esnek derzlerde avantajlıdırlar. Bu yapıştırıcıların çoğu sentetik reçineyle kauçuk, kumaş, folyo, kağıt, deri yapıştırma için Modifiye edilmiştir. Plastik filmler. Ayrıca bant olarak da kullanılırlar. Elastomerik yapıştırıcılara örnekler aşağıdaki tabloda gösterilmektedir (Ebnesajjad 2008).

**Çizelge 2. 5.** Elastomerik yapıştırıcı örnekleri (Ebnesajjad 2008)

Doğal Kauçuk	Stiren-bütadien kauçuğu
Geri kazanımlı kauçuk	Poliüretan
Butil kauçuk	Polisülfid
Poliisobütülen	Silikon
Nitril kauçuk	Neopren

### **2.5.5. Kauçuk-metal yapıştırıcıları**

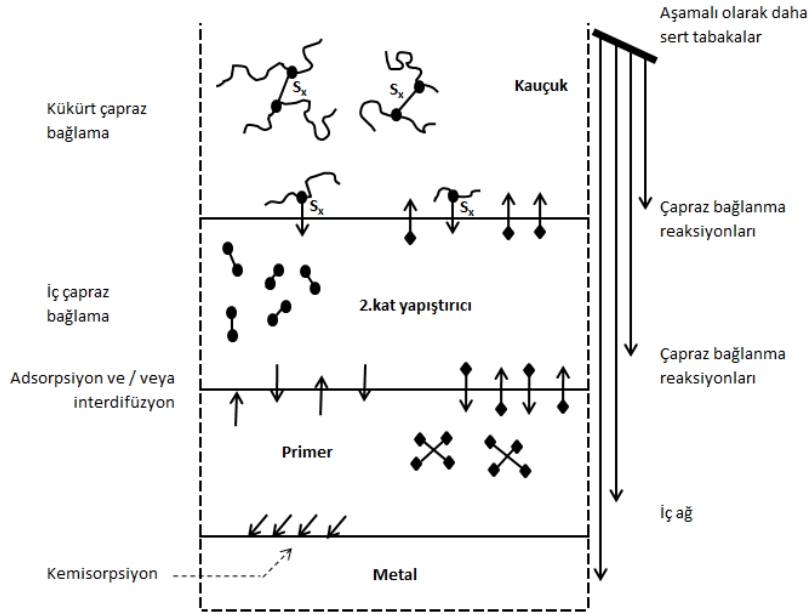
Kauçuğun metale yapıştırılmasında kullanılan genel amaçlı astarlar ve yapıştırıcılar, özel olarak formüle edilmiş ürünlerdir. Bunlar genellikle, polimerlerin, reçinelerin, kütatörlerin, pigmentlerin, genişleticilerin ve diğer bileşenlerin, örneğin korozyon inhibitörlerinin veya viskozite stabilizatörlerinin bir karışımını içerir.

Metalden primerlere kadar olan metaller, metale kimyasal bir bağ oluşturmak için vulkanizasyon işlemi sırasında çoğu metal (çelik, alüminyum, paslanmaz çelik, bakır, pirinç) yüzeylerle reaksiyona giren organik reçineler içerir. Aynı zamanda, daha iyi film oluşumu sağlayan ve daha sonra yapışkanın uygulanması için bir tutturma görevi gören polimerler içerirler.

Kauçuk-Metale yapıştırıcıları, primerdeki bileşenlerle ve ayrıca yapıştırılacak olan kauçuk bileşiği ile uyumlu olan polimerik malzemeler içerir. Birçoğu halojenli polimerlere dayanır. Halojenlenmiş polimerler veya reçinelerin, metalleri verimli bir şekilde ıslattığı bilinmektedir ve hem primer hem de yapıştırıcı formülasyonda kullanılabilir.

Yapıştırıcılar hem kauçuktaki polimerler hem de metaller ile reaksiyona giren çok güçlü küratörler içerir.

Kauçuk-Metal bağlanma mekanizması, aynı anda meydana gelen çeşitli reaksiyonlar olduğu için çok karmaşıktır. Tüm bu reaksiyonlar, güçlü bir bağın oluşması için çok kısa bir sürede (yani kauçuğun presle sertleşme süresi esnasında) gerçekleştirilmelidir. Oluşan farklı reaksiyonlar aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.



Şekil 2. 29. Vulkanizasyon bağlanma sürecinin şeması (Ebnesajjad 2008)

Bir kauçuktan metal bağına (primer, 2'nci kat yapıştırıcı, kauçuk) üç organik katmanın her biri kalıplama aşaması sırasında çapraz bağlanır veya sertleşir. Bu çapraz bağlamanın kaynağı ya bir ısı reaktif reçinesi ya da harici olarak eklenen çapraz bağlama ajanlarının varlığıdır. Bu dâhili kütleme, her tabakanın molekül ağırlığını ve yapışma gücünü artırır. Ek olarak, her tabaka hemen üstündeki ve altındaki katmanlar ile reaksiyona girer. Bu ara katman reaksiyonları, dâhili çapraz bağlanmanın gerçekleşmesine izin veren aynı kimyasal maddelerden kaynaklanır.

Kauçuktan metale bağlanan ilk bağlantı, metal ara yüzün astarıdır. Primerde yer alan iç çapraz bağlamaya ek olarak, primerdeki organik reçineler, metal parçanın yüzeyindeki metal oksitlerle reaksiyona girerek çok güçlü kovalent kimyasal bağlar oluştururlar. Bu



tip reaksiyona hemisorpsiyon denir. Kimyasal adsorpsiyon ya da fiziksel bağlanmadan ayrıştırılarak, kemisorpsiyon tarafından oluşturulan bağlarda su, ısı ve kimyasal maddelere karşı çok dirençlidir. Tersine, adsorpsiyon ile oluşturulan bağlar, ısı veya kimyasal maruziyet gibi çevresel kuvvetlerin uygulanmasıyla kolayca yok edilir.

Kauçuğun metal bağındaki bir sonraki bağlantı, astar ve yapışkan ara yüz arasındadır. Yapışkan tabakada bulunan iyileştirici madde, vulkanizasyon sırasında primer tabakasına göç eder veya yayılır ve astar ve yapıştırıcı arasında kimyasal bir bağ oluşturur. Astar da mevcut olan polimerik film, yapışkan tabaka ile yayılır ve örülür ve yapışkan tabakada mevcut olan polimerlerle uyumluluğu nedeniyle astar ve yapıştırıcı arasındaki bağı güçlendirir. Kauçuğun metal bağlantısındaki son bağlantı, kauçuk ara yüzüne yapıştırıcıdır. Yapışkan tabakada bulunan iyileştirici madde aynı zamanda vulkanizasyon sırasında kauçuğa da yayılır ve yapıştırıcı ile kauçuk arasında kimyasal bir bağ oluşturur. Ek olarak, kauçuktaki kükürt yapıştırıcı tabakaya yayılır ve kauçuk ile yapıştırıcı arasında ek çapraz köprüler oluşturmaya yardımcı olur.

Metal ile kauçuk yapışmasında iki sınıf mevcuttur. Birincisi primer (astar) ve 2'nci kat yapıştırıcı uygulaması, diğeri ise tek kat uygulamadır. Astar ve 2'nci kat yapıştırıcı sistemlerinde, astar esas olarak metal yüzeyle güçlü ve dayanıklı bağlar oluşturacak malzemeler içerir. Sertleştirilen astarın modülü, kauçuğunki ile metalin arasındaki ara maddedir, fakat metalinki ile daha yakındır. Tek kat yapıştırıcı esas olarak kauçuk ile bağlar oluşturan materyaller içerir ve sertleştirilmiş yapıştırıcının ortaya çıkan modülü sertleştirilmiş kauçuğunkine daha yakındır. Komple sistem kauçuk ve metal arasındaki modülde bir geçiş sağlar ve daha iyi bir stres dağılımı yaratır.

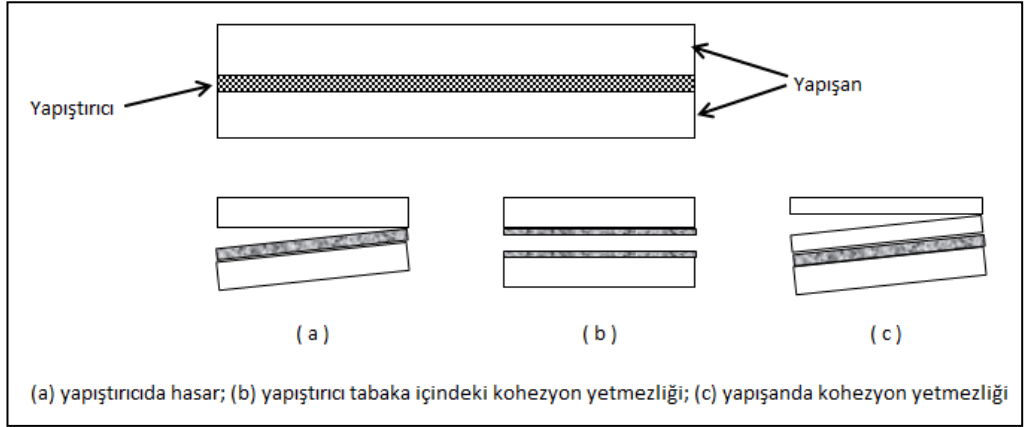
Tek yapıştırıcılar, metal yüzey ile reaksiyona giren malzemeler ve kauçukla reaksiyona giren maddeler içerir. Bu malzemeler, çoğu durumda, birlikte sabit değildir. Bu nedenle, tek kat yapıştırıcıların uzun süreli raf stabilitesinin elde edilmesi daha zordur.

Her sistemin avantajları ve dezavantajları vardır. Tipik olarak, astar ve 2'nci kat yapıştırıcı sistemleri, sıcak yağ veya genişletilmiş tuz spreyine maruz kalma gibi aşırı çevresel koşullara daha dayanıklıdır. Bununla birlikte, astar / 2'nci kat yapıştırıcı sistemleri, iki takım uygulama ekipmanına (yani astar için ve diğeri 2'nci kat yapıştırıcı için) sahip olma gereği nedeniyle, uygulanması daha pahalıdır. Tek kat sistemler sadece

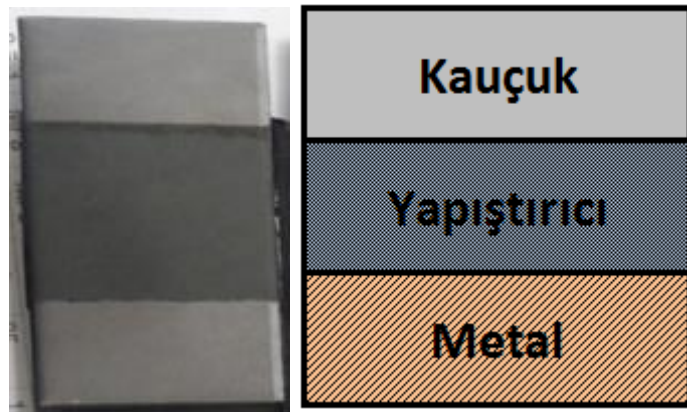
bir takım uygulama ekipmanı gerektirir ve iki yerine sadece bir uygulama adımı gerektirir ve dolayısıyla işlem yapmak daha az maliyetlidir. Envanter sorunları, tek kat yapıştırıcı kullanımı ile önemli ölçüde basitleştirilmiştir. Bu tez çalışmasında tek kat yapıştırıcı sentezlenmiştir (Ebnesajjad 2008).

### Yapışma Hatası Türlerinin Tanımı

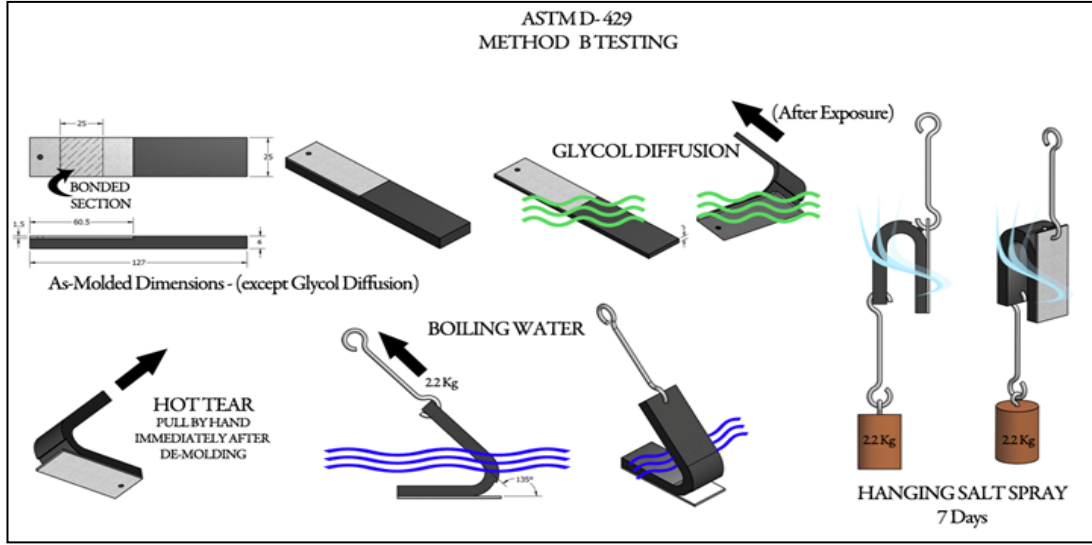
Bir varsayımsal yapışma bağı aşağıdaki şekilde gösterilmiştir. Bağın, iki yapışanın bağlantıya dik bir yönde çekildiği gerilme modunda test edildiğini varsayınız. Başarısızlık oluşumu için farklı olasılıklar vardır. Bağ kopmasıyla ilgili yüzeylere arıza yeri adı verilir.



Şekil 2. 30. Yapışma hatası türleri (Ebnesajjad 2008)



Şekil 2. 31. Metal üzerine yapıştırıcı uygulama (Lord 2014)



Şekil 2. 32. Yapıştırıcı uygulanmış malzemelerin test edilmesi (Lord 2014)

## 2.6.Vulkanizasyon

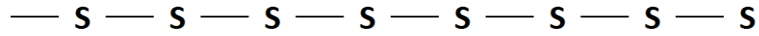
### 2.6.1.Vulkanizasyon nedir?

Vulkanizasyon, yer değiştirmek için enerjisi olan moleküllerin, çapraz bağlar ile bağlanarak oluşan ağ yapısı ile yer değiştirmeyen bir yapının oluşması işlemidir.

Vulkanizasyon özet olarak çapraz bağlanma prosesidir. Polimer ile karbon atomlarının arasında oluşan çapraz bağlar, kükürt ile yapılmaktadır. Çapraz bağların oluşabilmesi için, çapraz bağ köprülerinin uçlarının bağlanabileceği uygun yerlerin de olması gerekmektedir.

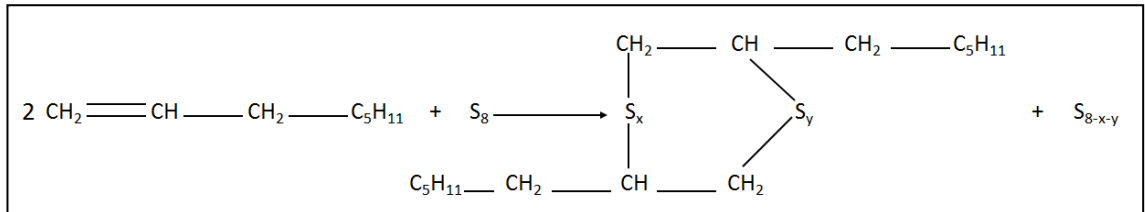
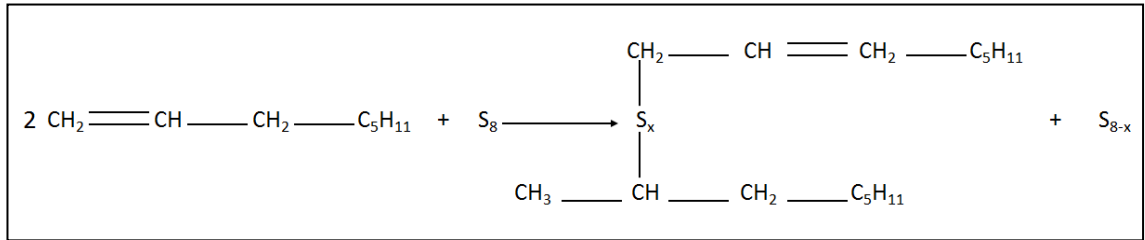
Vulkanizasyon işlemi, doymamış (çift bağa sahip) C atomları üzerinde gerçekleşir. Çift bağlardan ikinci bağ, birincisine göre daha zayıftır ve daha kolay kırılabilir. Kırılmaya hazır bu bağların miktarı (çokluğu ve azlığı), vulkanizasyonun kabiliyetini gösterir. Polimer zincirindeki çift bağları kırabilecek, çift bağlara kendisini bağlayabilecek ve çapraz bağlar kurabilecek kimyasallara ihtiyaç duymaktadır. Bu kimyasallara vulkanizasyon kimyasalları denilmektedir. Kükürt ise bunların en önemlilerinden biridir.

Kristal yapıda sekiz tane kükürt atomu mevcuttur. Sekiz adet kükürt atomları halka şeklinde birbirlerine bağlanır ve kükürt moleküllerini oluştururlar. Birbirlerine bağlanması belli bir enerjiyle gerçekleşmektedir.



Uçları Açılan Kükürt Molekülü

Vulkanizasyon reaksiyonu esnasında, bu bağ enerjisinin üstünde bir baskı oluşarak bağlarda kırılmalar meydana gelmektedir. Halkanın şekli bozulur ve düz zincir yapısı oluşur. Kükürt bu esnada aktifleşir. Aktif ve uçları açılmış kükürt atomları polimerde bulunan doymamış karbon (=C=) bağlarını kırar. Kükürt molekülü enerjiye kırılmış olan doymamış çift bağların boş kalan C atomlarına bağlanır; kükürt molekülünün diğer ucundaki aktif kükürt, karşısında bulunan veya komşusunda bulunan polimerdeki diğer bir karbon atomu ile bağlanarak ve köprü oluşturur. Zincirdeki kükürt atomları bir veya daha fazla sayıda olabilir. (S<sub>x</sub>).



Şekil 2. 33. Çapraz bağlanma yapıları (Erkek 2007)

Çapraz bağlanmalardaki özellik, vulkanizasyon reaksiyonunu gerçekleştiren kimyasalların miktarına, aktivitesine ve reaksiyon için gerekli olan süreye bağlıdır. Buna vulkanizasyon derecesi ve çapraz bağ yoğunluğu denir.

En yaygın olarak proseslenen kükürt vulkanizasyonunda, kauçuk ilave kimyasallarının, hızlandırıcılar cinsi ve miktarı önemlidir. Buna göre farklı çapraz bağlanma türleri oluşabilir. Çapraz bağlanmış (vulkanizasyon işlemi görmüş) kauçuğun nitelikleri önemli ölçüde çapraz bağların şekline ve yoğunluğuna bağlıdır.

Kısaca vulkanizasyon, polimer zincirleriyle kükürt arasındaki çapraz bağlanmadır ve R-S<sub>x</sub>-R şeklinde bir yapı oluşmaktadır.

R= Elastomerin hidrokarbonudur,

x= Bir ya da birden fazla sayıyı temsil eder. Çapraz bağ yapısındaki kükürt atomlarının adetini belirtmektedir.

Optimum x değeri hem reaksiyonda kullanılan hızlandırıcıların miktarına hem de çeşidine göre farklılık göstermektedir.

C~S<sub>x</sub>~C      X>2. Polysulphur vulkanizasyon yöntemidir.

C~S~S~C      Disülfür vulkanizasyon (çapraz bağlanma) şeklindedir. Yarı etkili vulkanizasyon sistemidir.

C~S~C      Etkin vulkanizasyon (çapraz bağlanma) sistemidir, az miktarda kükürtle ya da kükürt olmadan kükürt donörlerle gerçekleşen, monosülfür ya da disülfür vulkanizasyon metodudur.

C~C      Peroksit ile gerçekleşen vulkanizasyon metodudur. Karbon ile karbon arası vulkanizasyon metodudur.

### **Bağ Tipi Bağ Enerjileri (kcal/mol)**

C~S<sub>x</sub>~C      <64

C~S~S~C      64

C~S~C	68
C~C	84

(Erkek 2007)

### **2.6.2. Vulkanizasyon Metotları;**

En önemli vulkanizasyon teknikleri;

- Açık vulkanizasyon
- Pres vulkanizasyon
- Soğuk Vulkanizasyon
- Sürekli vulkanizasyon (Erkek 2007).

#### **Pres Vulkanizasyonu:**

Basınç ve ısı yardımı kalıplar kullanılarak gerçekleştirir. Vulkanizasyon presi hidrolik basınç yardımıyla birbirinden ayrılan iki ya da daha fazla plaka içermektedir. Bu kalıp plakaları elektrikle veya buhar yardımıyla ısıtılır. Kauçuk hamurlar ısıtılmış plakaların arasında, belirli bir basınç altında ve farklı kalıplarda (enjeksiyon veya kompresyon kalıplama) vulkanize edilir. Bu tez çalışmasında Pres vulkanizasyon metodu ile vulkanizasyon işlemi yapılmıştır (Erkek 2007).

#### **Kauçukların Reolojik Özellikleri;**

##### **Reoloji (Rheology);**

‘Rheo’ ve ‘logos’ kelimelerinden meydana gelir. Rheo=Akmak, Logos=Bilim

Sıvı veya katı malzemelerin gerilim altında zamana bağlı olarak şeklinin değişimini (deformasyon) inceleyen bilim dalı olarak bilinir.

Şekil değişimindeki miktar malzemenin uğradığı gerilmenin şiddetine, uygulanan hız ve doğrultusuna, Malzemede kullanılan hammaddenin viskozitesine bağlı olarak değişir.

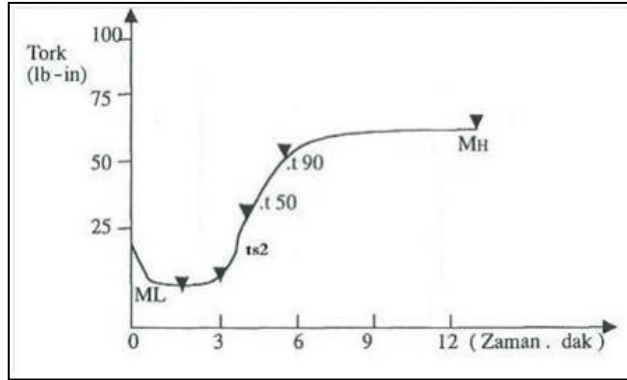
(Viskozite, akmaya karşı malzemenin gösterdiği dirençtir.)

Kauçuklarda reolojik özelliklerin belirlenmesi için Rheometer Cihazı kullanılmaktadır.



Şekil 2. 34. Rheometre cihazı (Erkek 2007)

Reometreler kauçuğun vulkanizasyon özelliklerini tespit eden vulkanizasyon eğrisi çizen cihazlardır. Kauçuğa yüksek basınçta ve sıcaklıkta salınım gerilimi uygularlar. Çapraz bağ yoğunluğunda bir artış meydana gelir ve bundan dolayı tork değeri de artar ve bu artışı zamanın bir fonksiyonu olarak grafiğe çizer.

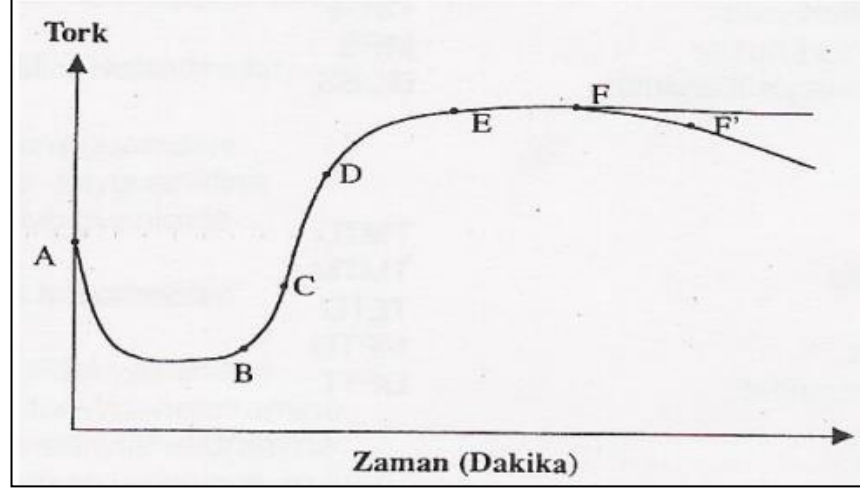


Şekil 2. 35. Vulkanizasyon eğrisi-1 (Erkek 2007)

Test edilmesi istenen numune, sürekli bir sıcaklık ve pozitif yönde bir basınca maruz kalan çift konik diske sahip alana yerleştirilir. Cihaz boşluğu kapatır ve salınmaya başlar ( $\pm 0,5^\circ$  açı ile). Kauçuğun sertliğine göre salınması için bir güç gerekir. Bu güç zamanın

fonksiyonudur ve bu şekilde grafiğe kaydedilir. Kaydedilen tork dengeye veya maksimum değere ulaştığı zaman bitmiş bir eğri çizer. Vulkanizasyon eğrisi çiziminde vulkanizasyonun tamamlanmış süresi, test sıcaklığı ve malzeme nitelikleri ile değişkenlik gösterir (Erkek 2007).

### Kauçukların Reolojik Özellikleri;



Şekil 2. 36. Vulkanizasyon eğrisi-2 (Erkek 2007)

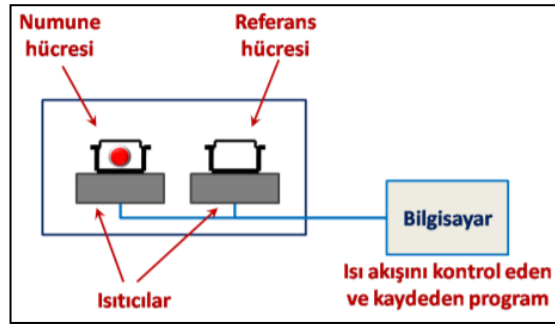
- AB : Akma zamanıdır (kauçuk plastik formdadır, yumuşayarak ve kalıbın içine akar)
- BC : Yanma süresidir (kükürt yapısı açılır ve polimerle etkileşmeye başlar)
- CD : Eksik vulkanizasyondur (vulkanizasyonun tam başladığını gösterir. Kükürt yapısı açılır ve yeni bağ yapıları kurar)
- DE : İstenilen vulkanizasyondur (çapraz bağlanma için optimum zamandır)
- EF : Sertleşir, hem kükürt bağları kısalır hem de esnekliği azalır.
- EF' : Karbonlar arası bağlar bozunarak açılır ve mekanik nitelikler düşer (Erkek, 2007).

### Elastomerlerin Termal Özellikleri;

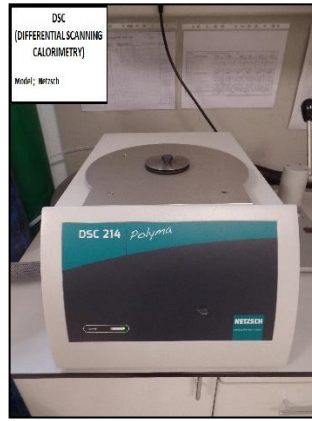
Genel bütün moleküllerde ısı alışverişiyle bazı kimyasal ve fiziksel değişimler meydana gelmektedir. D.S.C. cihazı termal özellikleri ile değişimlerin açığa çıkan veya absorblanan ısının, sıcaklık fonksiyonu olarak ölçülmesiyle tanımlanması temeline dayanır. Polimeri düşük sıcaklıklardan başlayarak ısıttığımızda, sahip olduğu morfolojiye bağlı olarak farklı geçişlere sahip olabilirler. Bir D.S.C.cihazı iki adet kalorimetreden



oluşmaktadır. Kalorimetrelerden birine numune koyduğumuz kroze, diğerine referans içeren kroze konur. Genellikle testlerde alüminyum krozeler kullanılmaktadır. Sıcaklık değişimiyle her iki krozeye ısı aktarılır. Bu aktarılan ısı farkı mili volt olarak ölçülerek numune krozesinde bulunan numunenin verdiği veya aldığı ısı kaydedilir. Bu ısı farkı inorganik veya organik malzeme içeren herhangi malzemedeki enerji alışverişiyle paralel doğrultuda giden herhangi kimyasal veya fiziksel değişimi zamanın veya sıcaklığın fonksiyonu olarak numuneyi açıklayabilme imkânı verir (Meb Plastik Teknolojisi 2014).



Şekil 2. 37. Diffarensiyel taramalı kalorimetre (D.S.C.) Cihazı (Meb 2014)



Şekil 2. 38. D.S.C. cihazı (SKT 2018)

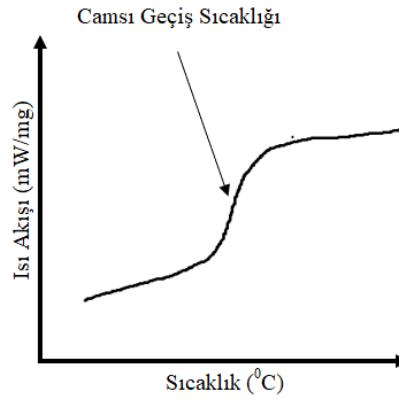
D.S.C. cihazı, numune soğutulurken, ısıtılırken ya da sabit sıcaklıktayken soğurulan veya salıverilen enerjiyi ölçer. Bu ölçüm tekniğinde, referans ile numuneden gelen veya uzaklaşan ısı farkını zamana veya sıcaklığa bağlı olarak gösterir. D.T.A., D.S.C. ile benzer ölçüm metotlarını kullanır. Her iki metotda da numune ve referans örneği vardır. D.S.C.'de farklı olarak, numune sıcaklığı ile referans sıcaklığı aynı tutulur. Numuneye kaynak arasında herhangi bir ısı farkı görülürse ısıyı eşit tutabilmek için numuneye

aktarılan enerjinin miktarı değiştirilebilir. Bu yöntemle örnekteki faz değişimi esnasında ısı transferi de hesaplanabilir. D.S.C. cihazı uygulamaları şu şekildedir:

- Erime, süblimleşme
- Tg (Camsı geçiş sıcaklığı)
- Faz değişimleri
- Isıl genleşme
- Isı kapasitesi
- Korozyon
- Isıl kararlılık
- Oksitlenme / indirgenme (Meb Plastik Teknolojisi 2014).

### Camsı Geçiş Sıcaklığı (Tg)

Tg (Cam geçiş sıcaklığı), polimerlerin davranışlarını belirleyen bir karakteristiktir. Polimerler; camsı geçiş sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda kırılğan ve cam gibi serttir. Camsı geçiş sıcaklığının üzerinde ise bükülebilir, esnek ve kırılması zor bir yapıya geçer. Kısaca polimerlerde parçasal hareketlerin başladığı sıcaklıktır diyebiliriz. Polimerdeki zincirler verilen ısıyı absorblar ve hareketlerini arttırır. Bu hareketlere başladıkları geçiştir (Meb Plastik Teknolojisi 2014).



Şekil 2. 39. Camsı geçiş sıcaklığı (Meb 2014)

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. NBR Kauçuğunun Sentezi ve Karakterizasyonu

##### NBR Kauçuğunun Sentezi (Karışım Hazırlama);

Elastomerler genelde tek başlarına işlem görmeye eğilimli değildirler. Fakat içerisine değişik görevlere sahip katkıları karıştırılırlar ve işlenebilecek şekle dönüştürülürler.

NBR (Akrilonitril bütadien) kauçuğu için, aşağıdaki kimyasallar kullanılarak kauçuk karışımı reçetesi oluşturuldu.

Çizelge 3. 1. NBR-60 kauçuk reçetesi

NBR-60		
Malzemeler	phr (kısm)	yüzde (%)
NBR Polimeri	100,0	64,39
Karbon Siyahı (dolgu)	40,0	25,76
Plastikleştirici	4,4	2,83
Çinko Oksit	4,8	3,09
Stearik Asit	1,0	0,64
Antioksidant	1,0	0,64
Ozon Koruyucu	1,0	0,64
Hızlandırıcı	0,4	0,26
TMTD	1,2	0,77
MBTS	0,9	0,58
Kükürt	0,6	0,39

Dolgu maddeleri kauçuğa maliyeti düşürmek amacıyla katılan ilavelerdir. Bazı dolgu maddeleri dolgu görevi yanında takviye edici gibi etki ederek kauçuğun mekanik özelliklerini geliştirir. Plastikleştiriciler kauçuk karışımının kolay işlenmesini sağlarlar.

Polimerin karıştırılması esnasında polimerin sıcaklığı viskoelastik yapısından dolayısıyla hızlıca yükselir. Sıcaklığın yükselmesi vulkanizasyonu sağlayan kimyasalları aktive ederek kauçuğun henüz kalıplama yapılmadan önce çapraz bağlanmasına neden olur. Bu

hadiseye kauçuk sektöründe kavrulma denilmektedir. Kavrulmayı engellemek için karıştırma iki etapta olur. Önce polimer, dolgu ve plastikleştirici gibi çapraz bağlayıcı özelliği olmayan kimyasallar karıştırılır. Karışım soğutulduktan sonra çapraz bağlanmayı etkileyen kimyasallar ilave edilir.

Kauçuk karışımı laboratuvar tipi açık karıştırıcıda karıştırıldı. Karıştırma prosesinde öncelikle polimer 2-3 dk açık karıştırıcının milinden geçirildi, polimer zincir yapısının açılması sağlandı. Ardından karbon siyahı ve plastikleştirici yağ eklendi. Aynı şekilde bir süre daha açık karıştırıcının millerinden geçirildi. Daha sonra önceden birbiriyle iyice karıştırılmış olan aktivatör grubu kimyasallar (Çinko oksit, stearik asit, antioksidant, ozon koruyucu) ilave edildi. Karışım soğutulduktan sonra da önceden birbirleriyle iyice karıştırılmış olan akseleratör grubu kimyasallar (Hızlandırıcı, TMTD, MBTS, Kükürt) ilave edildi.



**Şekil 3. 1.** NBR-60 kauçuğunun polimeri (SKT 2018)

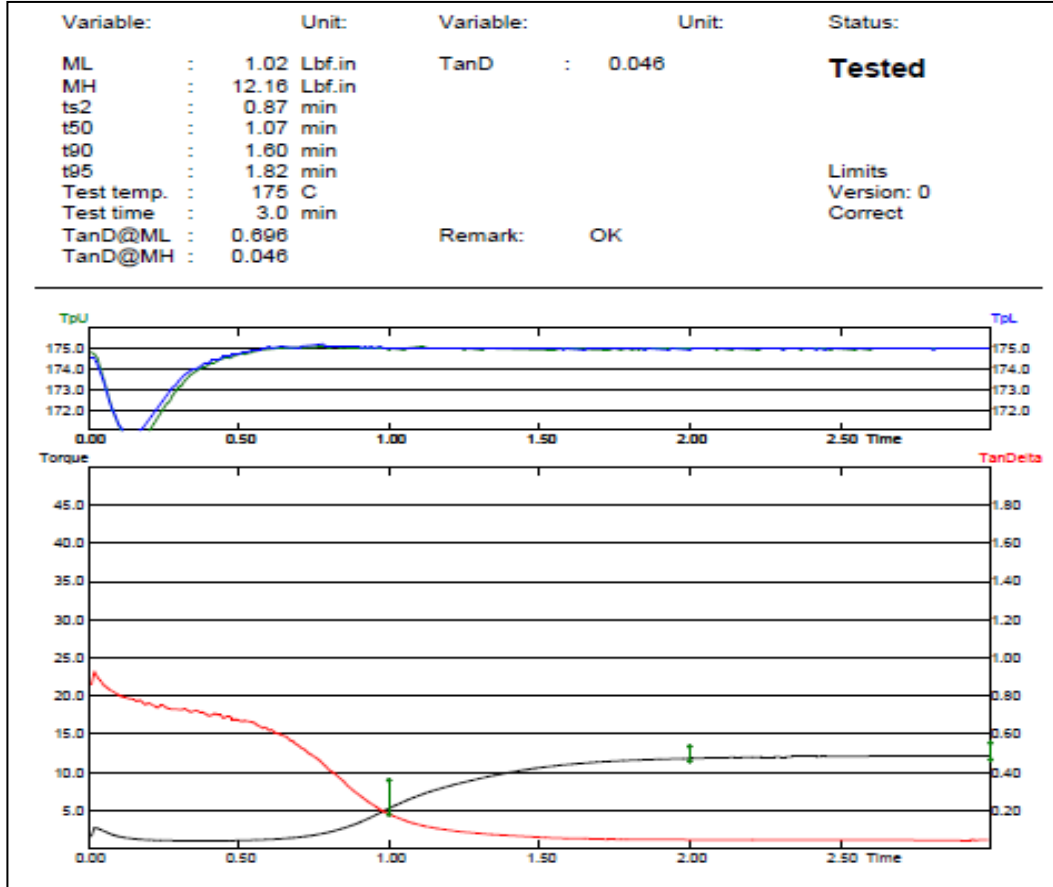


**Şekil 3. 2.** NBR-60 Kauçuğunun Üretimi (SKT 2018)

## NBR (Nitril) Kauçuğunun Karakterizasyonu;

### Reoloji Analizi;

Hazırlanan kauçuk karışımının reolojik davranışını incelemek amacıyla Alpha MDR2000 rheometre cihazı kullanıldı. 160 °C sıcaklıkta 3 dakika boyunca vulkanize edildi. Vulkanizasyondan sonra aşağıdaki grafik elde edildi.



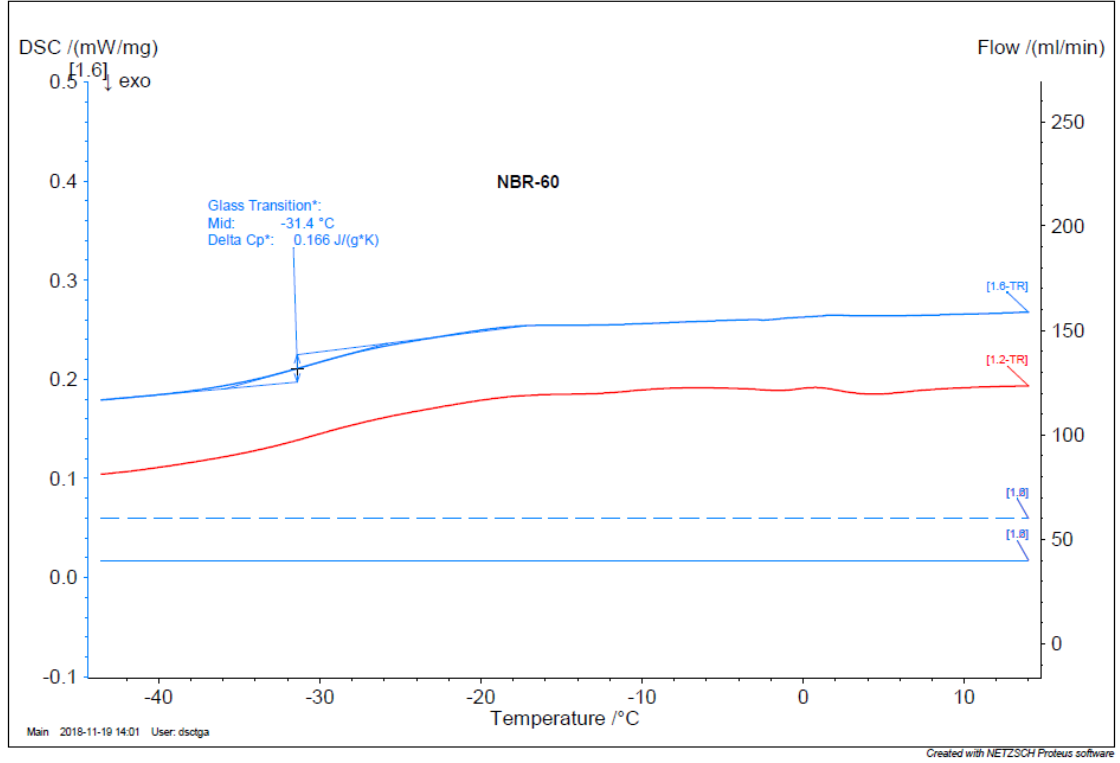
Şekil 3. 3. NBR-60 Kauçuğunun Rheometre Grafiği (Alpha MDR2000)

### Grafiğin Yorumlanması;

Grafikten elde edilen sonuçlar kauçuğun vulkanizasyon parametrelerinin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Grafiğe göre;

ML değerinin 1,02 Lbf.in (pound-forceinch) olması; Kauçuğun en akışkan olduğu durumdaki tork kuvvetinin 1,02 Lbf.in olduğu anlamına gelmektedir. (1 Lbf.in=





**Şekil 3. 4.** NBR-60 Kauçuğunun DSC Testi Sonucu

**Sertlik, Özgül Ağırlık, Çekme Dayanımı, Kopma Uzaması Analizi;**

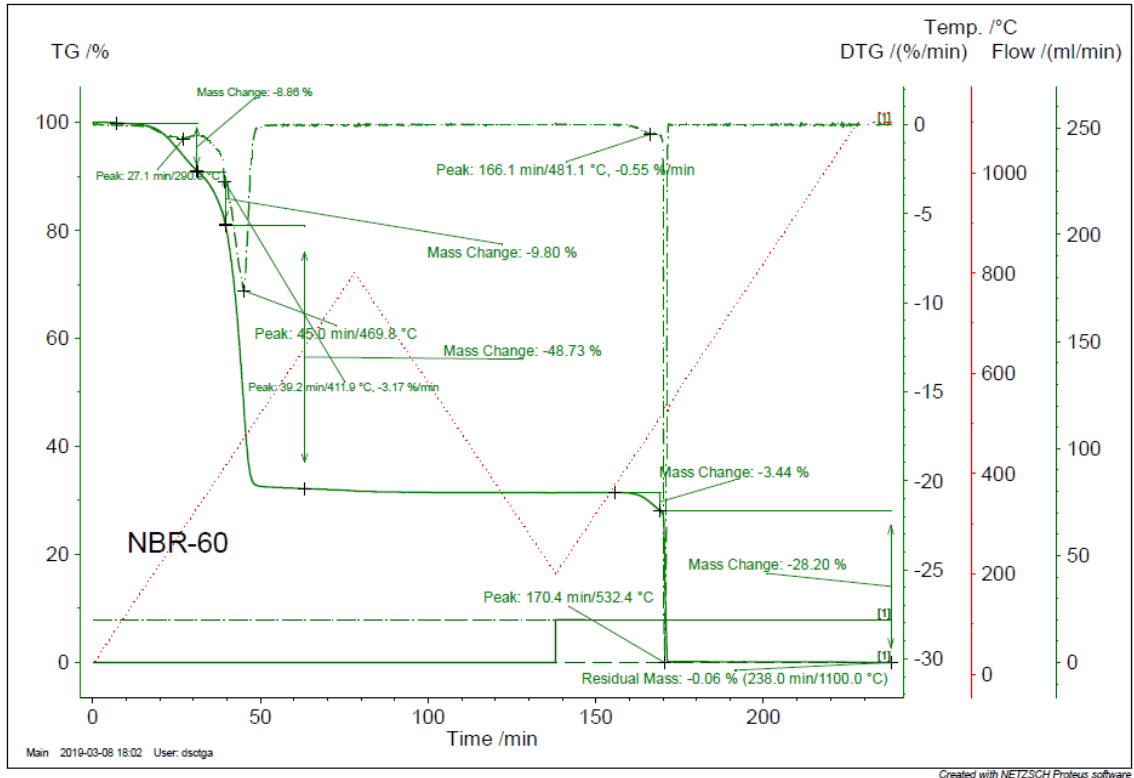
150 tonluk sıcak kompresyon presinde NBR-60 kauçuğu 160 °C / 10 dakika vulkanize edildikten sonra aşağıdaki testler yapıldı.

**Çizelge 3. 2.** NBR-60 Kauçuğunun test sonuçları

Özellikler	Birim	Test Metodu	Sonuç
Sertlik	Shore A	ASTM D2240	61,0
Özgül Ağırlık	g/cm <sup>3</sup>	ASTM D792	1,210
Çekme Dayanımı	MPa	ASTM D412DieC	17,0
Kopma Uzaması	%	ASTM D412DieC	342

## TGA Analizi;

Vulkanize olmuş kauçuk karışımından numune alınarak Netzsch Marka TGA (Thermo gravimetric Analysis) cihazında polimer karakterizasyonu incelendi. 10 mg kauçuk numunesi tartılarak seramik kroze içerisine konuldu ve numune bölmesine yerleştirildi. 10°C/dk hızla 1100 °C'ye kadar ısıtıldı. Bu esnada formülasyonu oluşturan kimyasalların bozunma pikleri görüldü.



Şekil 3. 5. NBR-60 Kauçuğunun TGA Testi Grafiği

## Hacim Değişimi (şişme) Testi

NBR-60 kauçuğu iki farklı ASTM No.1 ve ASTM No.3 standart referans yağlarında şişme testi yapıldı. (Kauçuk endüstrisinde yağ gibi sıvılara dayanım isteniyor ise ASTM standart yağları ile şişme / büzülme testleri yapılır)

Test şartları 100 °C / 70 saat'dir.

Kauçuk endüstrisinde ASTM No.1 yağında genel limit olarak (-10) - (0) belirlenebilir. Yapılan hacim değişimi testi sonucunda;



- NBR-60 kauçuğu ASTM No.1 yağında %6,48 oranında hacmi küçülmüştür. Değer limit içerisinde olduğu için uygundur.

Kauçuk endüstrisinde ASTM No.3 yağında genel limit olarak (0) - (+25) belirlenebilir. Yapılan hacim değişimi testi sonucunda;

- NBR-60 kauçuğu ASTM No.3 yağında %10,88 oranında şişerek hacmi artmıştır. Değer limit içerisinde olduğu için uygundur.

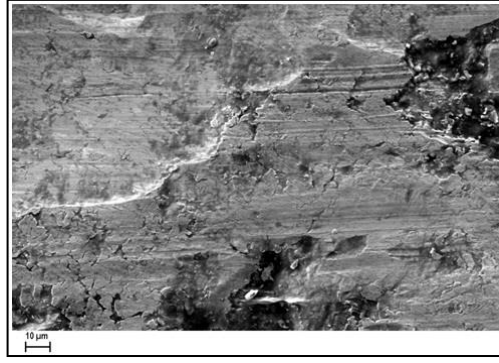
**Çizelge 3. 3. NBR-60 kauçuğunun hacim değişimi sonuçları**

<b>Özellikler</b>	<b>Birim</b>	<b>Test Metodu</b>	<b>Sonuç</b>
Hacim Değişimi (ASTM No.1)	%	ASTM D471	-6,48
Hacim Değişimi (ASTM No.3)	%	ASTM D471	+10,88

### **3.2.Demir Metal Yüzeyinin Hazırlanması**

Yapıştırma işleminin performansını belirleyen en önemli faktördür. Yapıştırıcı uygulama öncesi malzeme yüzeyini hazırlama işlemidir. Yapıştırıcı uygulama işlemi istediğiniz kadar hatasız olsa bile, yapıştırıcı uygulama prosesinden önce metal yüzeyinde bulunan kirlilikler (oksit tabakası, pas, gres, yağ, vs.) tamamen temizlenip yapıştırıcıyla metalin yüzeyi arasında yeterli temas sağlanmadığı sürece, yapıştırıcıdan iyi bir performans beklenemez. Uygulanacak yapıştırıcı ile metal yüzey arasında kalacak olan (yağ, gres, pas, oksit tabakası, v.b.) yabancı maddeler, yapıştırıcının metal yüzeyine yapışmasını olumsuz yönde etkiler. Bu nedenle metal yüzeyleri yapıştırıcı uygulama işlemine hazırlamak için; ince ve küçük taneli ve düşük ağırlıklı (1-3 gr/m<sup>2</sup>) inko fosfat kaplama işlemi uygulanır.

ASTM D429 Method B standardında yapışma testi yapmak için demir sac levha hazırlandı. (Ölçüleri: 60x25x2 mm)

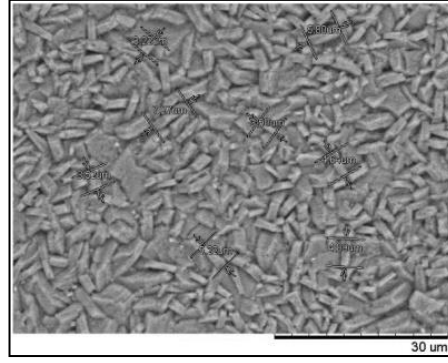


**Şekil 3. 6.** Fosfat Kaplanmamış Yüzeyin SEM Görüntüsü (Henkel 2018)

Hazırlanan plakalar aşağıdaki proses sırasına göre çinko fosfat kaplama prosesinden geçirilerek kaplandı.

ÇİNKO-FOSFAT KAPLAMA PROSESİ			
1	2	3	4
<b>Yağ Alma</b>	<b>Durulama</b>	<b>Aktivasyon</b>	<b>Fosfatlama</b>
Kimyasal Adı: Gardoclean 358/1	Şebeke suyu	Kimyasal Adı: Gardolene V6513	Kimyasal Adı: Gardobond Z-3754
Seyreltme: %3	Sürekli Akar Su	Seyreltme: %0,1	Seyreltme: %4,5
Sıcaklık: 65 -80 °C	Sıcaklık: Ortam Sıcaklığı	Sıcaklık: Ortam Sıcaklığı	Sıcaklık: 50 -60 °C
Süre: 10 dk	Süre: 1 dk	Süre: 1 dk	Süre: 5 dk
5	6	7	8
<b>Durulama</b>	<b>Durulama</b>	<b>Pasivasyon</b>	<b>Kurutma</b>
Şebeke suyu	Saf su	Kimyasal Adı: Gardolene D6890	Sıcaklık: 60-110 °C
Sürekli Akar Su	Sürekli Akar Su	Seyreltme: %1	Süre: 15 dk
Sıcaklık: Ortam Sıcaklığı	Sıcaklık: Ortam Sıcaklığı	Sıcaklık: 40 -60 °C	
Süre: 1 dk	Süre: 1 dk	Süre: 1 dk	

**Şekil 3. 7.** Çinko Fosfat Kaplama Prosesi



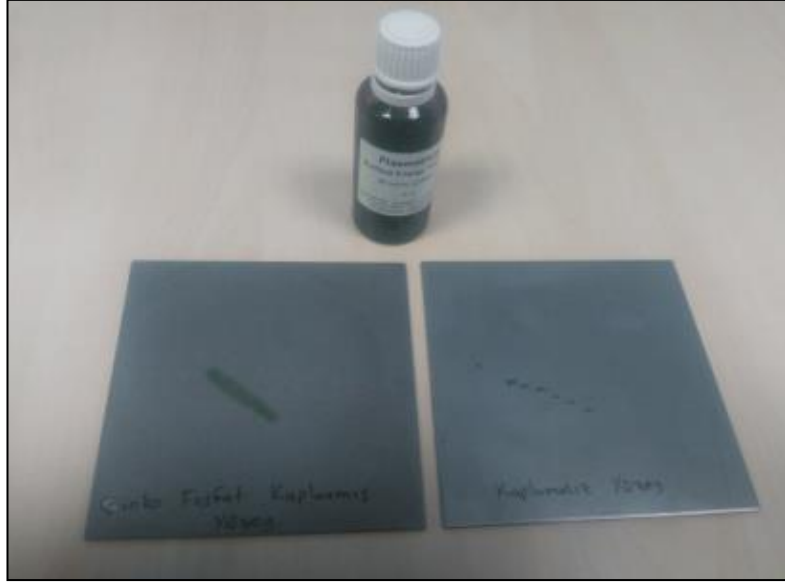
**Şekil 3. 8.** Fosfat Kaplanmış Yüzeyin SEM Görüntüsü (Henkel 2018)

Gardometre cihazı ile kaplama ağırlığı ölçümü yapıldı.

Kaplama Ağırlığı: 2,8 g/m<sup>2</sup>

Çinko fosfat kaplanan metalin yüzey gerilimi dyne sıvısı ile kontrol edildi. Çinko fosfat kaplanmadan önceki kesikli mürekkep görüntüsü, çinko fosfat kaplandıktan sonra sürekli ve düz bir halde kalarak metalin yüzeyinin uygunluğu kontrol edildi.

Genel kural, birkaç istisna dışında, daha yüksek bir yüzey gerilimi daha iyi bir yapışma sağlar. Düşük yüzey gerilimi kısmen malzemenin özelliklerinden kaynaklanmaktadır, örneğin, birçok plastik çok düşük yüzey gerilimi gösterir, bu nedenle iyi bir yapışma elde etmek için fiziksel veya kimyasal yüzey işlemi gerektirir. Öte yandan, yüzey kirliliği (yağ, yağ, parmak izi) de düşük yüzey enerjisine neden olabilir.



**Şekil 3. 9.** 38 mN/m mürekkep ile yüzey gerilimi ölçümü

### 3.3. Yapıştırıcı Sentezi ve Karakterizasyonu

Kauçuk-Metal yapıştırıcısı sentezlenmesi için formülasyon oluşturuldu. Oluşturulan formülasyon aşağıda belirtilmiştir.

**Çizelge 3. 4.** Kauçuk-metal yapıştırıcısı formülü

Kimyasallar	Miktar (gr)
NBR (Nitril Kauçuk) Polimeri	17,0
Çinko Oksit	1,0
Stearik Asit	0,2
Karbon Siyahı (N-330)	3,8
Epoksi Reçine	25,0
TMTD	1,0
TMQ	1,0
Kükürt	1,0
Solvent (ml)	100

Kimyasal formül oluşturulduktan sonra kimyasallar hassas terazi ile tartıldı. Tartılan kimyasallar mekanik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı.



**Şekil 3. 10.** Kimyasallar



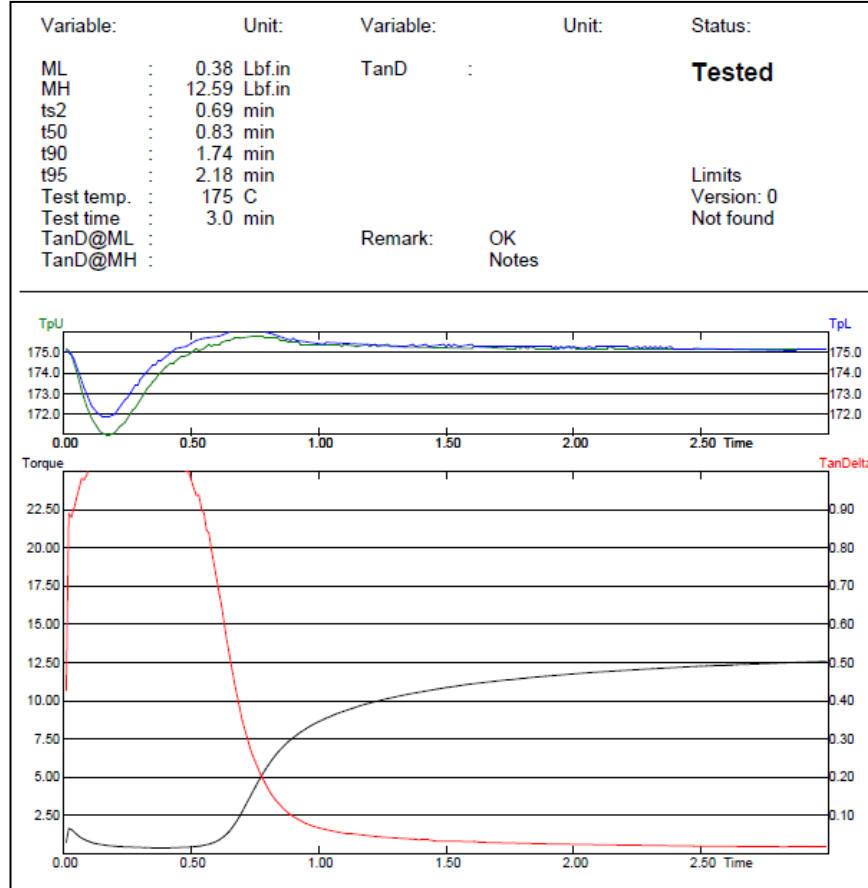
**Şekil 3. 11. Tartım**



**Şekil 3. 12. Karıştırma**

### **Reoloji Analizi;**

Hazırlanan kauçuk-metal yapıştırıcısının reolojik davranışını incelemek amacıyla Alpha MDR2000 rheometre cihazı kullanıldı. 175 °C sıcaklıkta 3 dakika boyunca vulkanize edildi. Vulkanizasyondan sonra aşağıdaki grafik elde edildi.



**Şekil 3. 13.** Kauçuk-Metal Yapıştırıcısının Rheometre Grafiği

### Grafiğin Yorumlanması;

Grafikten elde edilen sonuçlar kauçuğun vulkanizasyon parametrelerinin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Grafiğe göre;

ML değerinin 0,38 Lbf.in (pound-forceinch) olması; Kauçuğun en akışkan olduğu durumdaki tork kuvvetinin 0,38 Lbf.in olduğu anlamına gelmektedir. (1 Lbf.in= 0.1129848333333333 Newton meter) ML değeri ne kadar düşük olursa kauçuğun akması o kadar erken olur.

MH değerinin 12,59 Lbf.in (pound-forceinch) olması; Kauçuğun maksimum çıkabileceği Tork kuvvetinin 12,59 Lbf.in olduğu anlamına gelmektedir. Kauçuğun MH değerinin artması, sertlik değerlerinin (Shore A, IRHD) arttığı anlamına gelmektedir.

ts2 değerinin 0,82 min olması; Kauçuğun vulkanizasyon esnasında 0,69 dakika (41,4 saniye) sonra kükürt bağlarının açılarak polimerle etkileşime girmeye başladığı zamanı göstermektedir. ts2 değeri ne kadar düşük olursa kauçuk o kadar erken vulkanizasyona başlar.

t50 değerinin 0,83min olması; Kauçuğun vulkanizasyon süresinin yarı zamanının (%50'sinin) 0,83 dakika (49,8 saniye) olduğu anlamına gelmektedir. Yani toplam vulkanizasyon süresinin yarısını ifade etmektedir.

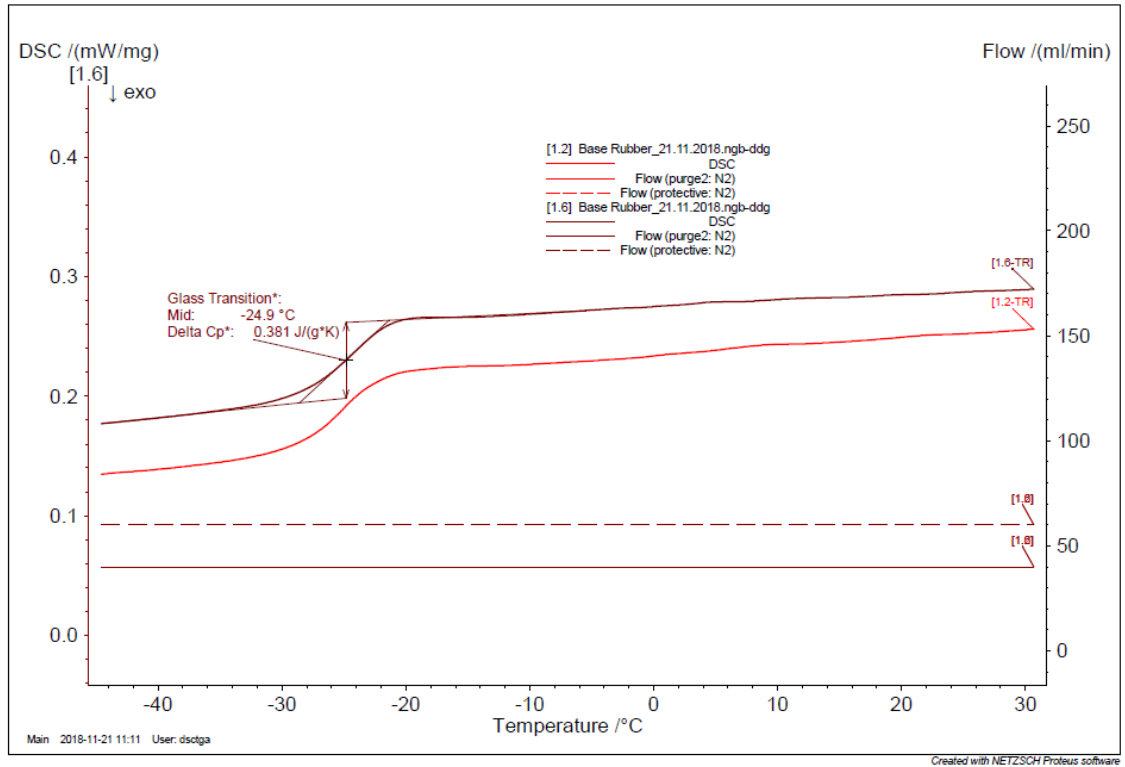
t90 değerinin 1,74min olması; Kauçuğun vulkanizasyon süresinin %90'ının 1,74 dakika olduğu anlamına gelmektedir. Yani toplam vulkanizasyon süresinin %90'ını ifade etmektedir.

t95 değerinin 2,18min olması; Kauçuğun vulkanizasyon süresinin %95'inin 2,18 dakika olduğu anlamına gelmektedir. Yani toplam vulkanizasyon süresinin %95'ini ifade etmektedir.

### **DSC Analizi;**

Hazırlanan kauçuk-metal yapıştırıcısından numune alınarak Netzsch Marka DSC (Differential Scanning Calorimetry) cihazında polimer karakterizasyonu incelendi. 10 mg yapıştırıcı numunesi tartılarak alüminyum kroze içerisine konuldu ve alüminyum kapakla kapatılarak numune bölmesine yerleştirildi. Referans bölmesine de boş bir alüminyum kroze yerleştirildi. 10°C/dk hızla 200 °C'ye kadar ısıtıldı. Daha sonra yine aynı hızla -70 °C'ye kadar soğutuldu. Soğuma esnasında grafikte aşağıdaki camsı geçiş sıcaklığı görüldü.

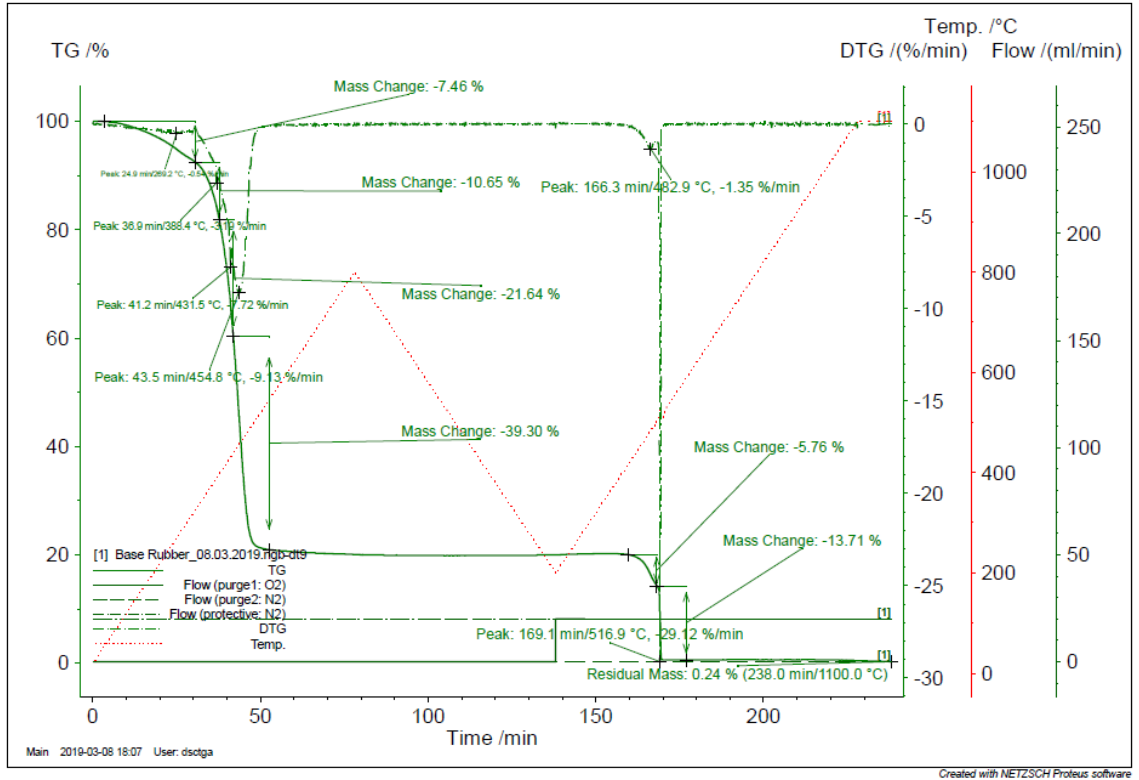




**Şekil 3. 14.** Kauçuk-Metal Yapıştırıcısının DSC Testi Sonucu

### **TGA Analizi;**

Hazırlanan kauçuk-metal yapıştırıcısından numune alınarak Netzsch Marka TGA (Thermo gravimetric Analysis) cihazında polimer karakterizasyonu incelendi. 10 mg kauçuk numunesi tartılarak seramik kroze içerisine konuldu ve numune bölmesine yerleştirildi. 10°C/dk hızla 1100 °C'ye kadar ısıtıldı. Bu esnada formülasyonu oluşturan kimyasalların bozunma pikleri görüldü.



Şekil 3. 15. Kauçuk-Metal Yapıştırıcısının TGA Testi Sonucu

### 3.4. NBR Kauçuğunun Çinko-Fosfat Kaplı Demir Metaline Yapıştırılması

#### 3.4.1.Çinko-fosfat kaplı demir metaline yapıştırıcı uygulanması

Hazırlanan Kauçuk-Metal yapıştırıcısı 1:4 oranında toluen ile seyreltildi. Seyreltikten sonra Mettler Toledo Marka Katı Madde ölçüm cihazı ile katı madde içeriği kontrol edildi.

Katı madde içeriği kontrol edildikten sonra spreysel yöntemi ile metal plakalara yapıştırıcı uygulandı.



**Şekil 3. 16.** Katı Madde İçeriği Ölçümü



**Şekil 3. 17.** Sprey Yöntemi ile Yapıştırıcı Uygulama

### **3.4.2.Yapıştırıcı uygulanmış çinko-fosfat kaplı demir metale nitril kauçuğunun yapıştırılması**

#### **Vulkanizasyon Yöntemi ile Yapıştırılması**

Çinko Fosfat kaplanmış metal plakalar üzerine hazırlanan kauçuk-metal yapıştırıcısı ile hazırlanan NBR-60 kauçuğu vulkanizasyon presinde vulkanize edildi. Vulkanizasyon işlemi için 150 tonluk kompresyon tipi sıcak kauçuk presi kullanıldı.

Yapışma testi için özel hazırlanmış kauçuk kalıbına yapıştırıcı uygulanmış metal yerleştirildi. Üzerine hazırlanan NBR-60 kauçuğu konuldu. Daha sonra 160 °C sıcaklıkta 10 dakika boyunca vulkanizasyon işlemi yapıldı.



**Şekil 3. 18.** Metallerin kalıba yerleştirilmesi



**Şekil 3. 19.** Kauçukların metallerin üzerine yerleştirilmesi



**Şekil 3. 20.** Vulkanizasyon



**Şekil 3. 21.** Vulkanizasyon sonrası

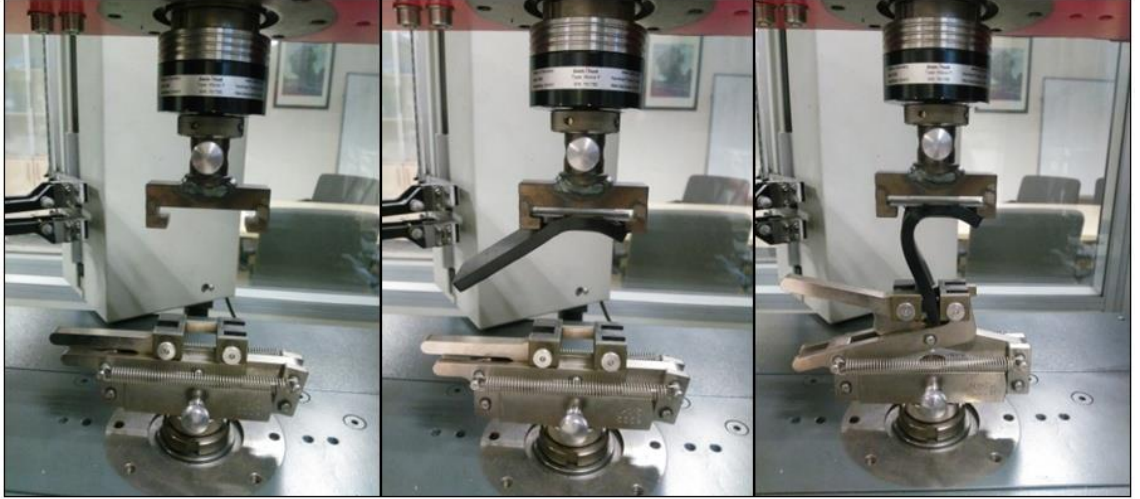
### **3.5. Deneysel Testler**

Kauçuk-Metal yapıştırıcıları için yapışma testleri, ASTM D429 Method B standardına göre yapıldı. Standarda göre; Metalin uzunluğu  $60\pm 1$ mm, genişliği  $25\pm 0,5$ mm olmalıdır. Metalin üzerine yapışan kauçuk, 125 mm uzunluğunda,  $6,3 \pm 0,1$  mm kalınlığında ve  $25 \pm 0,5$  mm genişliğinde olmalıdır. Metal üzerine uygulanan yapıştırıcının alanı ise  $25 \times 25$  mm olmalıdır.

Kauçuk-Metal yapıştırıcılarının yapışma testleri için ZwickRoellZ010 marka tensometre cihazı kullanıldı.



Şekil 3. 22. Tensometre cihazı



Şekil 3. 23. Tensometre cihazında yapışma testinin yapılışı

#### 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Kauçuk-Metal yapıştırıcısı sentezinde reçine türünün, solvent türünün ve silan ilavesinin yapışmaya etkileri görüldü. Solvent türü araştırılırken öncelikle reçineleri çözen bir çözücü araştırıldı. Metil etil keton (MEK) ile deneme yapıldı fakat uygun sonuç alınamadı.



**Şekil 4. 1.** Reçinenin metil etil ketonda çözünmesi

Reçineyi çözmek için metanol kullanıldığında uygun sonuç alındı.



**Şekil 4. 2.** Reçinenin metanolde çözünmesi

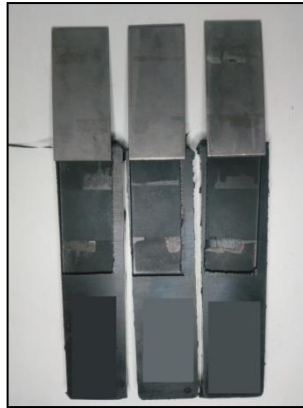
Reçineyi çözen solvent türü belirlendikten sonra da hem polimeri hem de reçineyi çözebilen solvent araştırıldı. Reçinede uygun sonuç alınan metanol ile polimerin çözünmesi denendi fakat metanol içerisinde polimerin çözünmediği görüldü.



**Şekil 4. 3.** Polimerin metanolde çözünmesi

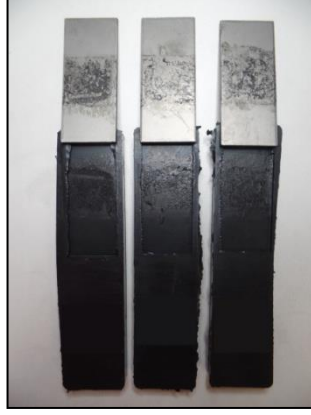
Metanol çözücüsünün hem polimer hem de reçine için ortak bir çözücü olmadığı görüldü. Bu yüzden hem polimeri çözebilen hem de reçineyi çözebilen bir çözücü araştırıldı. Polimer ve Reçine toluen içerisinde çözünmesi denendi ve uygun sonuç alındı. Kauçuk-Metal yapıştırıcısı sentezlenirken ortak çözücü olarak toluen kullanıldı.

Solvent türü belirlendikten en iyi yapışmayı sağlaması açısından reçine türleri araştırıldı. Reçine türü olarak fenolik reçine, formaldehit reçine ve epoksi reçine ile denemeler yapıldı. Reçine kullanılmadan formülasyon oluşturuldu ve daha sonra da karşılaştırma yapılması açısından üç farklı reçine ayrı ayrı kullanılarak üç farklı formülasyon oluşturuldu. Oluşturulan formülasyonlar karşılaştırıldı.



**Şekil 4. 4.** Fenolik reçine ile sentezlenen formülasyon

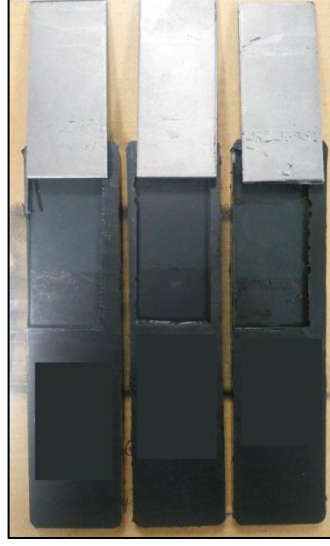




**Şekil 4. 5.** Formaldehit reçine ile sentezlenen formülasyon

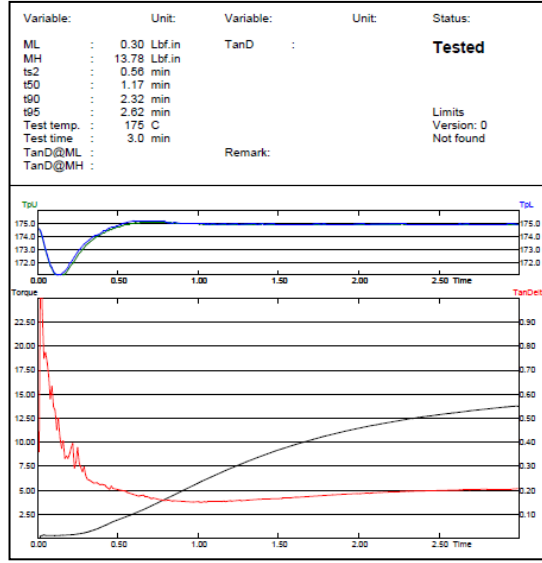


**Şekil 4. 6.** Epoksi Reçine ile Sentezlenen Formülasyon

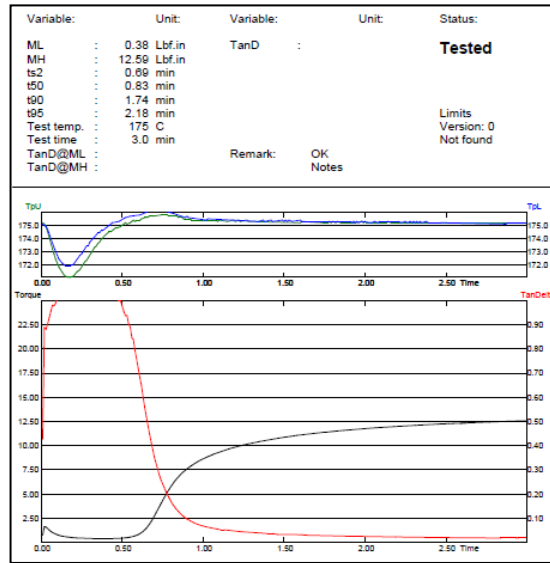


**Şekil 4. 7.** Reçine ilavesiz formülasyon

Kauçuk-Metal Yapıştırıcısının yapışma performansında epoksi reçinenin önemli etkisi olduğu görüldü. Epoksi reçine ilave edilmeden yapılan yapıştırıcının rheolojik özellikleri incelendi ve aynı zamanda da yapışma testi yapıldı. Epoksi reçine ilave edilmeden hazırlanan yapıştırıcının rheometre grafiğinde vulkanizasyon eğrisinin açısı daha küçüktür. Vulkanizasyon eğrisi açısının dar olması yeterli yapışmanın olmadığını göstermiş oldu. Epoksi reçine ilaveli yapıştırıcının rheometre grafiğinde, vulkanizasyon eğrisinin açısı daha dik olarak gözlemlendi. Vulkanizasyon eğrisi açısının dik olması yapışmanın daha iyi olduğunu göstermiş oldu.



Şekil 4. 8. Epoksi reçine eklenmeyen yapıştırıcı



Şekil 4. 9. Epoksi Reçine eklenen yapıştırıcı

## 5. SONUÇ

Metal yüzey hazırlığında metalin yüzeyinde pas, kir, yağ ve daha farklı kimyasalların bulunması yapışmayı negatif yönde etkilemektedir. Aynı zamanda metal yüzeyine çinko-fosfat kaplama yapılarak metalin yüzeyinin yüzey alanı ve yüzey gerilimi arttırılmıştır. Yüzey alanının arttırılması çinko fosfat kaplamanın kristal yapısı sayesinde gerçekleşmektedir.

Deneylede kullanılan metal plakalara çinko fosfat kaplama yapıldıktan sonra yüzey gerilimi ölçülmüştür. Yüzey gerilimi ölçümü için 38 mN/m'lik test mürekkebi kullanılmıştır. Çinko fosfat kaplanmış yüzeyin yüzey gerilimi, çinko fosfat kaplanmayan plakanın yüzeyine göre daha olumlu sonuç vermiştir.

Aynı zamanda kauçuk hazırlama esnasında da karışımın homojen olmasına dikkat edilmesi gerekmektedir. Karışım parametreleri de belirlenirken karışımın yeterli dispersiyona sahip olması gerektiği göz önünde bulundurulmalıdır.

En önemli dikkat edilmesi gereken parametrelerden birisi vulkanizasyon (kür) işlemidir. Vulkanizasyon işleminde istenilen sıcaklık, süre ve basınç ayarlarının iyi yapılması gerekmektedir.

Epoxy reçine ilavesinin çapraz bağlanmayı arttırdığı gözlemlenmiştir. Yapıştırıcı içerisine epoxy reçine ilave edilmediğinde hazırlanan yapıştırıcı, kauçuk gibi hareket ederek sadece kauçuk ile çapraz bağ oluşturmaktadır. Yapıştırıcıyı metalle bağ yapmasını sağlayan epoxy reçinedir.

Sonuç olarak kauçuk-metal yapıştırıcısı hazırlanırken epoxy reçine ilave edilmelidir. Epoxy reçinenin çözelti içerisinde homojen dağılmasına dikkate edilmelidir.

## KAYNAKLAR

- Anonim, 2013.** Güncel Kauçuk Bilgileri.  
<http://www.kaucukdernegi.org.tr/kaucuk.asp?id=7>- (Erişim tarihi: 09.08.2019)
- Aran, A. 2007.** Malzeme Bilgisi, İTÜ, Makine Fakültesi, Ders notları, İstanbul, 105 s.
- ASTM D429-14, 2014.** Standard Test Methods for Rubber Property -Adhesion to Rigid Substrates, US, 22 pp.
- Berland, K. R.Cooper, V. Lee, K. Schröder, E. T Thonhauser. Per, H. and Bengt I.L. 2015.** Van der waals forces in density functional theory: a review of the vdW-DF method. *IOP Publishing Ltd*,78(6): 1-41
- Bradford A. 2017.** Live Science Contributor. <https://www.livescience.com/60682-polymers.html>-(Erişim tarihi: 09.08.2019).
- Chandrasekaran, C. 2009.** Rubber Seals for Fluid and Hydraulic Systems, William Andrew, UK,160 pp.
- Chandrasekaran, C. 2017.** Anticorrosive Rubber Lining, William Andrew, UK, 294 pp.
- Crowther, B. 2003.** The Handbook of Rubber Bonding, Typeset by Rapra Technology Limited, United Kingdom, 384 pp.
- Ebnesajjad, S. 2008.** Adhesives Tecnology Handbook. William Andrew, Norwich, NY, USA, 363 pp.
- Erkek, S. 2007.** Karbon siyahı/yağ ve karbon siyahı/dolgu maddesi oranının farklı vulkanizasyon sistemlerinde EPDM, NBR ve SBR elastomerlerinin fiziko-mekaniksel özellikleri üzerine etkisi.*Yüksek Lisans Tezi*, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim dalı, Adana.
- Gerdan, M. 2015.** Fosfat Eğitimi, Türk Henkel A.Ş, Bursa, 72 s.
- Joseph, V. 2018.** History and Development of Polymers Presented, School of Chemical Sciences MG University, India, 34 s.
- Lord Corporation, 2014.** Preparation of chemosil primers and Adhesives, USA, 18 pp.
- Marancı, Ş. 2009.** Metal plastik birleştirmelerde ara yüzey incelemesi.*Yüksek Lisans Tezi*, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makina Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Edirne.
- Megep. 2006.** Polimerlerin fiziksel özellikleri 2, Plastik teknolojisi, Ankara, 71 s.
- Mili Eğitim Bakanlığı, 2014.** Plastik teknolojisi, Termal analiz uygulamaları, Ankara, 38 s.
- Ovalı, M. 2015.** Boya Öncesi Yüzey İşlem Eğitimi, Türk Henkel A.Ş, Bursa, 68 s.
- Petrie, E.M. 2006.** Handbook of Adhesives and Sealants, McGraw-Hill Professional, US, 37 pp.

**Vahapoğlu, V. 2013.** Kauçuk Türü Malzemeler: Sınıflandırma,*Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*,4(1): 31-32

**Violette, K.2016.** Rubber-to-Metal Bonding, The Delta Rubber Company, UK, 6 s.

**Yazıcı, H. 2003.** Dokuz Eylül Üniversitesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Yapı Malzemesi I Dersi, İzmir, 40 s.

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ümit Sevinç  
Doğum Yeri ve Tarihi : Bursa, 13.10.1985  
Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Durumu  
Lise : Bursa Yıldırım Beyazıt Lisesi  
Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi  
Yüksek Lisans : Bursa Uludağ Üniversitesi

Çalıştığı Kurum/Kurumlar : 2008-2009 Bursa Keles Sorgun Köyü İlköğretim Okulu  
2010-2011 Sevdehan Plastik ve Metal San. Ltd. Şti.  
2011- SKT Yedek Parça ve Makine San ve Tic A.Ş.

İletişim (e-posta) : umitsevinc@hotmail.com

Yayınları :

**Sevinç, Ü. 2018.**Effect of Silane in the Rubber-Metal Bonding Agent. *Journal of Physical Chemistry and Functional Materials*,1(1): 73-81

**Sevinç, Ü. 2018.**Effect of Solvents in the Rubber-Metal Bonding Agent, *Journal of Physical Chemistry and Functional Materials*,1(1): 82-86

**Sevinç, Ü. 2019.**Effect of EpoxyResin in Synthesis of Rubber-Metal Adhesive, *Journal of Physical Chemistry and Functional Materials*,2(1): 1-4

BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ  
TEZ ÇOĞALTMA VE ELEKTRONİK YAYIMLAMA İZİN FORMU

Yazar Adı Soyadı	Ümit Sevinç
Tez Adı	Akrilonitril Bütadien (NBR) Kauçuğunun ve Yapıştırıcısının Sentezi, Karakterizasyonu ve Demir Metaline Yapıştırılması
Enstitü	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Fizikokimya
Tez Türü	Yüksek Lisans
Tez Danışman(lar)ı	Prof. Dr. Ali KARA
Çoğaltma (Fotokopi Çekim) izni	<input type="checkbox"/> Tezimden fotokopi çekilmesine izin veriyorum <input type="checkbox"/> Tezimin sadece içindekiler, özet, kaynakça ve içeriğinin % 10 bölümünün fotokopi çekilmesine izin veriyorum <input checked="" type="checkbox"/> Tezimden fotokopi çekilmesine izin vermiyorum
Yayımlama izni	<input checked="" type="checkbox"/> Tezimin elektronik ortamda yayımlanmasına izin veriyorum

Hazırlamış olduğum tezimin belirttiğim hususlar dikkate alınarak, fikri mülkiyet haklarım saklı kalmak üzere Bursa Uludağ Üniversitesi Kütüphane ve Dokümantasyon Daire Başkanlığı tarafından hizmete sunulmasına izin verdiğimi beyan ederim.

Tarih : 11.09.2019

İmza : 