

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NANO TiO₂ DOLGULU POLİMER ESASLI
KAPLAMANIN YÜZEY
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Cem MEHMETALİOĞLU

Enstitü Anabilim Dalı : **METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**
Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Akın AKINCI**

Haziran 2016

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NANO TiO₂ DOLGULU POLİMER ESASLI
KAPLAMANIN YÜZEY
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Cem MEHMETALİOĞLU

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**

**Bu tez 21/06/2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile
kabul edilmiştir.**

**Prof. Dr.
Akın AKINCI
Jüri Başkanı**

**Prof. Dr.
Uğur ŞEN
Üye**

**Prof. Dr.
Tamer SINMAZÇELİK
Üye**

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Cem MEHMETALİOĞLU

21.06.2016

TEŞEKKÜR

Öncelikle bütün hayatım boyunca yanımda olan, hiçbir maddi ve manevi yardımı esirgemeyen, üzerimde büyük emekleri olan sevgili annem, babam ve tüm aileme teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımın yürütülmesi ve sonuçlandırılmasında fikir ve tecrübelerini paylaşmaktan çekinmeyen değerli hocam Prof. Dr. Akın AKINCI ve çalışmalarına desteklerini sunmaktan çekinmeyen tüm hocalarıma, araştırma görevlilerine, Sakarya Üniversitesi çalışanlarına ve ayrıca bana yardımcı dokunan herkese teşekkürü bir borç bilirim.

Deneysel çalışmalarım esnasında yardımlarıyla destek olan değerli arkadaşlarım Arzu ÖZÜYAĞLI ve Ebru AKCAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bu çalışmanın maddi açıdan desteklenmesine olanak sağlayan Sanayi Tezleri Programı (SAN-TEZ) kapsamında Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı ve Toyota Boshoku Türkiye A.Ő. 'ne (Proje no: 0312.STZ.2013-2) ve ayrıca Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyon Başkanlığına (Proje No: 2014-50-01-007) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
TABLolar LİSTESİ	xi
ÖZET	xii
SUMMARY	xiii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
SOL JEL KAPLAMALAR	4
2.1. Sol-jel Karışımlarının Hazırlanması.....	5
2.2. Sol-jel Kaplama Yöntemleri.....	5
2.2.1. Daldırma ile kaplama	5
2.2.2. Döner disk üzerinde kaplama	7
2.2.3. Püskürtme ile kaplama	7
2.2.4. Akış kaplama tekniği.....	8
2.2.5. Laminer kaplama yöntemi.....	8
2.2.6. Merdaneli kaplama yöntemi.....	9
2.2.7. Baskı Kaplama	9
BÖLÜM 3.	
POLİÜRETANLAR.....	10

3.1. Poliüretanların Üretimi.....	11
3.2. Poliüretanın Sınıflandırılması	12
3.2.1. Poliüretan köpükler	13
3.2.2. Poliüretan elastomerler.....	14
3.2.3. Poliüretan termoplastikler	14
3.2.4. Poliüretan kaplamalar.....	14
3.3. Reaksiyon Enjeksiyon Kalıplama (RIM) Prosesi.....	15
BÖLÜM 4.	
ALÜMİNYUM KALIPLAR.....	
4.1. Alüminyum Plastik Kalıpları	17
4.2. Poliüretan Koltuk Süngeri Üretiminde Kullanılan Kalıplar	19
4.3. Kalıp Ayırıcılar	19
4.4. Alüminyum Kalıplara Uygulanan Anodizasyon İşlemi	20
BÖLÜM 5.	
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	
5.1. Altlık Malzemelerinin Üretimi	23
5.2. Altlıkların Kaplama İşlemine Hazırlanması	23
5.3. Kaplama İşlemleri	27
5.3.1. 1 nolu kaplamanın hazırlanması.....	28
5.3.2. 2 nolu kaplamanın hazırlanması.....	30
5.3.3. 3 nolu kaplamanın hazırlanması.....	32
5.3.4. 4 nolu kaplamanın hazırlanması.....	32
5.4. Kaplamaların Karakterizasyonu	33
5.4.1. Kalınlık ölçümü.....	34
5.4.2. Optik mikroskop incelemeleri.....	35
5.4.3. XRD analizi.....	35
5.4.4. SEM ve EDS incelemeleri.....	37
5.4.5. AFM Ölçümleri	38
5.4.6. Kontak açısı tespiti	38
5.4.7. Cross- cut Adezyon Deneyi.....	40

5.4.8. ASTM C633 Çekme Deneyi	42
5.4.9. Kaplama ile PU köpük arasındaki yapışmanın belirlenmesi....	43
BÖLÜM 6.	
DENEYSEL SONUÇLAR.....	45
6.1. Kalınlık Ölçümü	45
6.2. Optik Mikroskop İncelemesi	46
6.3. XRD Analizi	49
6.4. SEM ve EDS İncelemesi	51
6.5. AFM Ölçüm	53
6.6. Temas Açısı Tespiti	54
6.7. Cross-Cut Deneyi	60
6.8. ASTM C633 Çekme Deneyi	64
6.9. Kaplama ile PU Köpük Arasındaki Yapışma	66
6.10. Seri Üretime Uygun Kalıba Optimum Kaplamanın Denenmesi.....	69
BÖLÜM 7.	
GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	73
7.1. Genel Sonuçlar	73
7.2. Genel Öneriler	75
KAYNAKLAR.....	76
ÖZGEÇMİŞ	79

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu
Al	: Alüminyum
C ₂ H ₅ OH	: Etanol
C ₃ H ₇ OH	: Propanol
C ₄ H ₉ OH	: Bütanol
CH ₃ OH	: Metanol
cm	: Santimetre
Cu	: Bakır
dev	: Devir
dk	: Dakika
DMEA	: Dimetiletonalamin
EDS	: Enerji dağılımlı x-ışınları analizi
Fe	: Demir
g	: Gram
HF	: Hidroflorik asit
m	: Metre
Mg	: Magnezyum
Mn	: Mangan
MPa	: Megapaskal
MTMS	: Trimetoksimetilsilan
NH ₃	: Amonyak
NH ₄ F	: Amonyum Florür
NH ₄ OH	: Amonyum Hidroksit
Ni	: Nikel
PU	: Poliüretan
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu

Si	: Silisyum
TEA	: Trietilamin
TEOS	: Tetrametil orthosilikat
Ti	: Titanyum
TiO ₂	: Titanyum di oksit
TMBDA	: Tetrametilbütandiamin
Uv	: Ultraviöle
XRD	: X-Işını kırınım yöntemi
Zn	: Çinko
µm	: Mikrometre



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1. Poliüretan malzemelerin kimyasal yapısı	10
Şekil 3.2. Difenilmetan-4,4-diizosiyanatın (MDI) şematik gösterimi	11
Şekil 3.3. Reaksiyon enjeksiyon kalıplama (RIM) prosesinin şematik gösterimi	16
Şekil 4.1. Eloksal işlem banyosu	21
Şekil 5.1. Eloksallama ünitesi	25
Şekil 5.2. Levhasal Şekilli alüminyum altlık malzemelerine ait yüzey görüntüleri	26
Şekil 5.3. Ultrasonik temizleme cihazı	27
Şekil 5.4. 1 nolu kaplamanın hazırlanması	29
Şekil 5.5. 1 nolu kaplama	29
Şekil 5.6. 2 nolu kaplama	30
Şekil 5.7. Nano TiO ₂ katkılı 2. bileşime sahip polimer esaslı kaplamanın ultrasonik karıştırıcıda karıştırılması ait görüntü	31
Şekil 5.8. Nano TiO ₂ katkılı 2. bileşime sahip polimer esaslı kaplamanın sprey kaplama yöntemiyle püskürtülmesine ait görüntü	31
Şekil 5.9. 3 nolu kaplama	32
Şekil 5.10. 4 nolu kaplama	33
Şekil 5.11. Ultrasonik kalınlık ölçüm cihazı	34
Şekil 5.12. Üç boyutlu optik mikroskop	35
Şekil 5.13. X-ışınları difraktometresi	36
Şekil 5.14. SEM cihazı	37
Şekil 5.15. Kullanılan AFM cihazı	38
Şekil 5.16. Ölçümlerde kullanılan ıslatma açısı ölçüm cihazı çalışma prensibi ...	39
Şekil 5.17. Kullanım temas açısı ölçüm cihazı	40
Şekil 5.18. Cross-Cut deney kiti	41

Şekil 5.19. ASTM C633 yapışma deneyinde kullanılan numunenin şematik çizimi.....	43
Şekil 5.20. Deney için kullanılan kalıbın teknik çizimi	44
Şekil 5.21. Deney kalıbı.....	44
Şekil 6.1. 1 numaralı kaplamanın optik mikroskop görüntüleri.....	46
Şekil 6.2. Kumlanmış alüminyum altlığı uygulanmış %7 TiO ₂ ve %14 oranında PTFE katkılı 1 numaralı kaplama görüntüsü.....	47
Şekil 6.3. 2 numaralı kaplamanın optik mikroskop görüntüleri	47
Şekil 6.4. 3 numaralı kaplamanın optik mikroskop görüntüleri	48
Şekil 6.5. 4 numaralı kaplamanın optik mikroskop görüntüleri	49
Şekil 6.6. 1 numaralı kaplamanın XRD grafiği	49
Şekil 6.7. 2 numaralı kaplamanın XRD grafiği	50
Şekil 6.8. 3 numaralı kaplamanın XRD grafiği	50
Şekil 6.9. 4 numaralı kaplamanın XRD grafiği	50
Şekil 6.10. 1 numaralı kumlanmış altlık kaplamasının SEM görüntüsü ve EDS analizi	51
Şekil 6.11. 2 numaralı kaplama SEM görüntüsü	52
Şekil 6.12. 3 numaralı kaplama SEM görüntüsü	52
Şekil 6.13. 2 numaralı kaplama AFM görüntüsü	53
Şekil 6.14. 4 numaralı kaplama AFM görüntüsü	54
Şekil 6.15. Kumlanmış altlığı uygulanmış %3,5 TiO ₂ katkılı 1 numaralı kaplamanın temas açısı ölçümü	54
Şekil 6.16. Kumlanmış altlığı uygulanmış %7 TiO ₂ ve %14 PTFE katkılı 1 numaralı kaplamanın temas açısı ölçümü	55
Şekil 6.17. Kumlanmış altlığı uygulanmış %3,5 TiO ₂ ve %10 PTFE katkılı 2 numaralı kaplamanın temas açısı ölçümü	55
Şekil 6.18. Kumlanmış eloksallanmış altlığı uygulanmış %3,5 TiO ₂ ve %10 PTFE katkılı 2 numaralı kaplamanın temas açısı ölçümü	56
Şekil 6.19. Kumlanmış altlığı uygulanmış %3,5 TiO ₂ ve %10 PTFE katkılı 3 numaralı kaplamanın temas açısı ölçümü	56
Şekil 6.20. Kumlanmış eloksallanmış altlığı uygulanmış %3,5 TiO ₂ ve %10 PTFE katkılı 3 numaralı kaplamanın temas açısı ölçümü	57

Şekil 6.21. Kumlanmış altlığa uygulanmış %3,5 TiO ₂ ve %10 PTFE katkıli 4 numaralı kaplamanın temas açısı ölçümü	58
Şekil 6.22. Kumlanmış eloksallanmış altlığa uygulanmış %3,5 TiO ₂ ve %10 PTFE katkıli 4 numaralı kaplamanın temas açısı ölçümü.....	58
Şekil 6.23. Parlatılmış eloksallanmış altlığa uygulanmış %3,5 TiO ₂ ve %10 PTFE katkıli 4 numaralı kaplamanın temas açısı ölçümü.....	59
Şekil 6.24. Parlatılmış altlığa uygulanmış %3,5 TiO ₂ ve %10 PTFE katkıli 4 numaralı kaplamanın temas açısı ölçümü	59
Şekil 6.25. Kumlanmış altlığa uygulanan %3,5 TiO ₂ katkıli 1 numaralı kaplama için yapılan cross-cut deney sonucu	60
Şekil 6.26. Kumlanmış eloksallanmış altlığa uygulanan %3,5 TiO ₂ katkıli 1 numaralı kaplama için yapılan cross-cut deney sonucu.....	61
Şekil 6.27. Kumlanmış altlığa uygulanan %3,5 TiO ₂ ve %10 PTFE katkıli 2 numaralı kaplama için yapılan cross-cut deney sonucu	61
Şekil 6.28. Kumlanmış eloksallanmış altlığa uygulanan %3,5 TiO ₂ ve %10 PTFE katkıli 2 numaralı kaplama için yapılan cross-cut deney sonucu	62
Şekil 6.29. Kumlanmış altlığa uygulanan %3,5 TiO ₂ ve %10 PTFE katkıli 3 numaralı kaplama için yapılan cross-cut deney sonucu	62
Şekil 6.30. Kumlanmış eloksallanmış altlığa uygulanan %3,5 TiO ₂ ve %10 PTFE katkıli 3 numaralı kaplama için yapılan cross-cut deney sonucu	63
Şekil 6.31. Kumlanmış altlığa uygulanan %3,5 TiO ₂ ve %10 PTFE katkıli 4 numaralı kaplama için yapılan cross-cut deney sonucu	63
Şekil 6.32. Kumlanmış eloksallanmış altlığa uygulanan %3,5 TiO ₂ ve %10 PTFE katkıli 4 numaralı kaplama için yapılan cross-cut deney sonucu	64
Şekil 6.33. ASTM C633 çekme deneyi	65
Şekil 6.34. Nano TiO ₂ katkıli 2. bileşime sahip kaplamanın LOCTITE 406 ile yapılan deney sonrası elde edilen mukavemet-yüzde uzama eğrisi	65
Şekil 6.35. Yapışma deneyi sonrası yüzey görüntüsü.....	66
Şekil 6.36. Deney için kullanılan üçgen kalıbın görünümü	67

Şekil 6.37. PU dökümü yapılmış kalıp.....	67
Şekil 6.38. PU dökümü yapılmış kalıbın deney düzeneği	68
Şekil 6.39. Nano TiO ₂ katkılı 2. bileşime sahip kaplama numunesinin çekme deneyi sonrası elde edilen mukavemet-yüzde uzama grafiği	68
Şekil 6.40. Çekme deneyi sonrası görüntüler	69
Şekil 6.41. Kalıbın üst kapak kısmındaki kaplamanın görüntüsü	70
Şekil 6.42. Kalıbın alt kapak kısmındaki kaplamanın görüntüsü	70
Şekil 6.43. Kalıbın kürleme işlemi görüntüleri	71
Şekil 6.44. Prototip kalıbın iç kısmından çıkan süngerin görünümü	72
Şekil 6.45. Üst kapağın süngerle temas ettiği kısmın görüntüsü	72



TABLULAR LİSTESİ

Tablo 3.1. Esnek poliüretan malzemenin özellikleri	13
Tablo 5.1. Etilal 171 alaşımı özellikleri	23
Tablo 5.2. Kumlama parametreleri	24
Tablo 5.3. Anodizasyon parametreleri	24
Tablo 5.4. Parlaticı sıvı cilanın bileşimine ait bilgiler	26
Tablo 5.5. Çalışmada kullanılan kaplamaların kimyasal bileşimleri	28
Tablo 5.6. ASTM D 3359 yüzeye yapışma (adezyon) değerlendirme tablosu	41
Tablo 6.1. Kaplama kalınlıkları	45

ÖZET

Anahtar kelimeler: Kaplama, yapışmazlık, yüzey

Günümüzde metal yüzeyler; yüzeye farklı özellikler kazandırmak, ana metali korumak gibi nedenlerle yaygın olarak kaplama işlemine tabi tutulmaktadır. Yapışmaz kaplamalarda bu yöntemlerden biridir. Bu çalışmada ETİAL 171 numaralı alüminyum alaşımlı yüzeylere geliştirilen yapışmaz kaplamalar sol-jel yöntemi ile hazırlanarak kaplanmıştır. Sol-jel kimyası MTMS ve TEOS ile oluşturulmuş olup hidrofobik özelliği arttırmak amacıyla nano TiO_2 ve PTFE hammaddeleri ilave edilmiştir. Tasarlanan kimyasal yapı ve kaplama sonrası yapılacak deneyler kaplamanın poliüretan sünger üretim kalıplarında kullanılması üzerine kurgulanmıştır.

Mevcut durumda poliüretan sünger üretiminde kalıp ayırıcı kullanılmaktadır. Çalışmanın amacı kalıpta yapışmaz kaplama kullanımı ile kalıp ayırıcı kullanımı ortadan kaldırmaktır. Oluşturulan kaplamalara özellikleri belirlemek adına kalınlık ölçümü, mikroskop yüzey incelemeleri, x-ışınları difraksiyon analizi, SEM ve EDS incelemeleri, AFM ölçümleri, kontak açısı tespiti, kaplama adezyonu ölçümü, cross-cut adezyon deneyi ve kaplama ile PU köpük arasındaki yapışmanın belirlenmesi deneyleri yapılmıştır. Çalışmada temas açısı ölçümü 145° olarak ölçülen ve altlık malzemeye yüzeyine tutunan hidrofobik kaplama başarı ile üretilmiştir.

INVESTIGATION THE SURFACE PROPERTIES OF NANO TiO₂ FILLED POLYMER BASED COATING

SUMMARY

Keywords: Coating, non-stick, surface

Today metal surfaces to impart various properties to the surface, are commonly subjected to a coating process for reasons such as to protect the base metal. Nonstick coating is one such method. In this study coatings are prepared by the sol gel method and coated to aluminum surfaces (ETIAL-171). Sol gel chemistry has MTMS and TEOS and nano TiO₂ and PTFE are added to improve the hydrophobic properties. Chemical structure and experiments are designed to polyurethane foam production molds.

Mold separators are used in polyurethane foam production in the current situation. The study aims to eliminate the use of mold release. Optical microscope, contact angle, thickness measurement, XRD, AFM, SEM, cross cut test kit devices were used for tests. Coatings produced with 145° contact angle hydrophobic properties.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Farklı amaçlar için kullanılan malzemelerin çeşitli dış etkenlerden korunması veya dekoratif amaçlı yüzeylerinin kaplanması uzun zamandan bu yana çalışılmakta olan ve sürekli geliştirilmekte olan teknolojik bir konudur. 1960'lı yıllarda sol-jel kaplamaların kullanılması, kaplama endüstrisinde yeni teknolojik gelişmelere yol açmıştır [1]. Sol- jel tekniği hem inorganik hem de organik-inorganik hibrit polimerlerin elde edilmesinde çok kullanışlı bir yöntemdir. Bu tekniğin temel avantajı tüm prosesin oldukça ılımlı koşullarda yürütülmesidir. Katı hal proseslerinin aksine sol- jel prosesi, son ürüne ön başlatıcı türlerinin dönüşümü sırasında reaksiyon yolunda moleküler seviyede kontrol imkânı sunmaktadır. Böylece sol- jel prosesi, çok yüksek saflık ve homojenlikte, uniform kristal morfolojisinde ve iyi tanımlanmış nano partiküllerin sentezine olanak sağlamaktadır [2].

Sol jel prosesi sayesinde, istenilen özelliklere (sertlik, optik transparanlık, kimyasal dayanıklılık, gözeneklilik ve kimyasal direnç vb.) sahip homojen inorganik oksit malzemeler, inorganik camlara dönüşüm için gerekli olan yüksek erime sıcaklığına ihtiyaç duyulmadan, oda sıcaklığında elde edilebilmektedirler [3]. Sol- jel prosesinin olağanüstü ılımlı koşullarda (sıklıkla oda sıcaklığında) gerçekleşebilmesi ve çeşitli şekil, boyut ve formatlarda ürünlerin elde edilebilmesi, bu teknolojinin çeşitli bilimsel ve mühendislik alanlarında giderek artan uygulamalarda yer almasını sağlamaktadır. Sol jel metodu medikal alandan, otomotiv sektörüne kadar farklı kullanım alanlarına sahiptir [2-4].

Sol- jel terimi sollar ya da koloidal süspansiyonlardan üretilen jellerin proseslerinin geniş bir sınıfını tanımlar. "Sol- jel" isminin içeriğinden de anlaşılacağı gibi bu proses koloidal süspansiyonun oluşumu yoluyla inorganik matrislerin üretimi ve bir

grup jeli oluşturmak için solün jelleşmesi ve kurutma sonrası bu jelin xerogel (kuru jel) şekline dönüşmesini içerir [4].

Genel anlamda, sol- jel işlemi etanol gibi uygun bir çözücü içerisinde hidroliz ve kondenzasyonunu içermektedir. Alkol, su çözeltisindeki alkoksit grupları, asidik ya da bazik katalizör varlığında hidroliz ile aşamalı olarak uzaklaştırılır ve hidroksil grupları ile yer değiştirmektedir. Jelleşme, tüm çözelti hacmini kapsayan bir ağ oluşturmak için büyüyen polimer ağlarının bir araya gelmesiyle meydana gelir. Bu jelleşme noktasında, hem viskozite hem de elastik modülü giderek artmaktadır. Sonrasında jel, xerogeli oluşturmak için buharlaştırmayla, ya da aerogel elde etmek için süper kritik akışkan ekstraksiyonuyla kurutulabilmektedir [2-4].

Çalışmada kullanılan MTMS sol jel yöntemi ile kapama ve ince film üretim yöntemlerinde kullanılmaktadır. MTMS'nin bu yöntemlerde şeffaf yapısı ve düşük yüzey enerjisine sahip olduğu bilinmektedir [5].

Çalışmada üretilen kaplamalar poliüretan hammaddelerinin dökülüp sünger şekline getirildiği kalıplardır. Poliüretanlar köpük şeklinde, poliöl ve izosiyanatın karışımı sonucu elde edilmektedirler [6]. İzosiyanat (OCN-R-NCO) 'ın, poliöl (HO-R-OH) ile reaksiyonu sonucu, poliölün hidrojen atomu, izosiyanat ile birleşerek üretan meydana gelmektedir. Diizosiyanatın ve reaksiyonu kolaylaştıran OH gruplu poliöl'ün kullanılmasıyla da yüksek moleküllü PU (poliüretan) oluşmaktadır [7].

Başta otomobil endüstrisi olmak üzere poliüretan köpükler birçok endüstriyel alanda kendilerine yer bulmaktadırlar. En önemli kullanım alanlarından birisini de otomobil koltukları oluşturmaktadır. Koltuğun konforu, dayanıklılığı, sürekliliği, güvenliği ve ekonomik boyutu her modern taşıma biçiminin ihtiyacı olarak ortaya çıkmaktadır ve poliüretan sünger kullanarak bu ön koşul karşılanmaktadır. RIM (reaksiyon enjeksiyon kalıplama) prosesi kullanılarak elde edilen bu poliüretan süngerlerin üretim aşamasında karşılaşılan bir takım problemler mevcuttur. Bu problemlerden biri de üretilen malzemenin kalıba yapışması ve ayrılma sırasında hasara uğramasıdır. Sıkça

karşılaşılan bu sorun sebebiyle, malzeme hasarı, zaman ve iş gücü kaybı üreticilerin karşılaştığı sorunların başında gelmektedir.

Bu çalışmada ETİAL 171 numaralı alüminyum alaşımlı yüzeylere ana yapıyı oluşturacak olan bağlayıcı olarak Trimethoxymethylsilane (MTMS), Tetraethylorthosilicate (TEOS) kimyasallarına değişik nano partikül ilaveleri ile yapışmaz özelliklere sahip kaplamalar üretilmiştir. Kaplamalar püskürtme ile kaplama yöntemi ile uygulanmış olup, değişik sıcaklıklarda kürlenmiştir. Yüzey özellikleri optik mikroskop ile incelenmiş, kalınlık ölçümü ultrasonik cihaz ile yapılmıştır. Ayrıca X ışını kristalografisi (XRD) taramalı elektron mikroskobu. (SEM), Enerji dağılımı spektrometresi (EDS) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) analizleri yapılmıştır. Hidrofobik özelliğini tespit etmek için temas açısı ölçüm cihazı, adezyonu belirlemek için ise cross-cut deney kiti kullanılmıştır. Kaplama ile köpük arasındaki yapışmanın belirlenmesi için üçgen mini kalıplar ile çekme deneyi yapılmıştır.

BÖLÜM 2. SOL JEL KAPLAMALAR

Sol-jel prosesi, düşük sıcaklıklarda ve çözelti ortamında kimyasal tepkime yoluyla anorganik yapıların sentezlenmesidir. Bu tepkimenin en önemli özelliği sıvı halden (çözelti veya kolloid çözelti) katı hale (iki veya çok fazlı jel) geçiş imkanı vermesidir. Sol-jel prosesinde, reaktif anorganik monomer veya oligomer oluşturacak herhangi bir başlangıç maddesi kullanılabilir. Sol-jel alanındaki çoğu çalışmalarda başlangıç maddeleri olarak $M(OR)_n$ formundaki alkoksitler (M: metal, n: değerlik, R: alkil, C_xH_{2x-1}) kullanılmaktadır [2].

Alkoksitler uygun anorganik monomer kaynaklarıdır ve birçok organik çözücüde çözünürler. İnorganik sol ve jeller, genellikle sıvı bir ortamda çözünmüş kimyasal reaktanlardan sentez ile doğrudan üretilmektedir [2].

Sol-jel prosesinin en geniş uygulama alanı kaplamalardır. Sol-jel prosesi ile tek veya çok bileşenli oksit kaplamalar elde edilebilir [2-4]. Sol-jel prosesiyle elde edilen çeşitli kaplamalar arasında antireflektif (düşük yansıtımlı), reflektif (yansıtımlı), fotokromik (ışıkla etkisi ile renk değiştiren), elektrokromik (elektrik etkisiyle renk değiştiren), antistatik, fotokatalitik, hidrofobik ve oleofobik kaplamalardır [8].

Geleneksel kaplama tekniklerine göre sol-jel prosesinin başlıca avantajları, yüksek homojeniteye veya istenilen inhomojeniteye sahip kaplamaların elde edilebilmesi, büyük veya eğimli malzemelerin basit kaplama cihazları ile kaplanabilmesi, düşük ısı işlem sıcaklıklarının yeterli olması ve diğer metotlarla üretilmeyecek bazı malzemelerin (Örn. organik-anorganik hibrid malzemeler) elde edilebilmesidir [2].

2.1. Sol-jel Karışımlarının Hazırlanması

Metal tuzları ve metal alkoksitlerin çözelti kimyası oldukça farklı olduğundan ön başlatıcının türüne göre çözücü seçimi yapılmalıdır. Çözücü, su veya bir organik çözücü olabilir. Alkoksit ve su birbiri ile karışmadığından sol- jel prosesinde reaksiyonların gerçekleşmesi için uygun bir çözücüye ihtiyaç vardır. Çözücü olarak metal tuzları için su, metal alkoksitler için alkoller kullanılmaktadır [2].

CH_3OH (metanol), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (etanol), $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (propanol), $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ (butanol) gibi alkoller sol- jel yönteminde başlangıç malzemesi olarak kullanılırlar ve metal oksitlerle reaksiyona girmektedirler. Su, sol- jel prosesinde önemli bir etkiye sahip olduğundan alkollerden ayrı bir şekilde değerlendirilmektedir. Su, diğer parametrelere (sıcaklık, katalist vb.) kıyasla moleküler yapıyı oluşturan ve kimyasal tepkimelere doğrudan dâhil olan bir bileşendir. Stokiyometrik olarak gerekli orandan daha az su verilerek reaksiyonun yavaşlatılabilmesi suyun sol- jel prosesindeki önemini göstermektedir. Sol- jel prosesinde su miktarı, su/alkoksi oranı ile ifade edilip bu şekilde değerlendirilmektedir [2-4].

Sol-jel sentezlenmesi zamana bağlı bir dizi işlem adımı ile oluşur. İlk adım çözelti oluşturma adımıdır. Bu adımda çeşitli başlangıç maddeleri uygun çözücülerle reaksiyonu neticesinde homojen çözelti hazırlanır. Tipik olarak çözelti hazırlamadan sonra nihai yoğun ürüne kadar ki sol-jel adımları; hidroliz, polimerizasyon, yoğunlaşma, jelleşme, yıkama ve yaşlandırma şeklindedir. Normal olarak alkoksitler alkolde çözünür ve asidik/bazik yada nötr şartlarda su ilavesiyle hidroliz olmaktadır [2-4].

2.2. Sol-jel Kaplama Yöntemleri

2.2.1. Daldırma ile kaplama

Daldırma yöntemi daldırma, yukarı çekme, kaplama, süzülme ve buharlaşma (alkol gibi uçucu çözücüler kullanıldığında buharlaşma normal olarak yukarı çekme,

kaplama ve süzülme aşamalarında da gerçekleşir) olmak üzere 5 aşamadan oluşmaktadır. Daldırma aşamasında taşıyıcı sabit bir hızla solün içine daldırılır ve yukarı çekme aşamasında, daldırıldığı hızla (2-60 mm/dk) beklenmeden yukarı çekilmektedir. Kaplama aşamasında, taşıyıcının sol ile temasa giren kısımları kaplanmış olur. Bu aşamada etkili olan kuvvetler şunlardır;

- yerçekimi kuvveti,
- sol ile taşıyıcı arasında ki sürtünme kuvveti ve
- solün taşıyıcıya tutunmasından oluşan yüzey gerilimi kuvvetidir [3].

Süzülme aşamasında kuvvetlerin etkisi altında bazı sol damlacıkları taşıyıcının kenarlarından süzülerek yüzeyi terk eder. Buharlaştırma aşamasında; süzülme aşamasında süzilemeyen sol damlacıkları buharlaşarak uçar. En son olarak taşıyıcı üzerinde kalan sol, fırınlama işlemi sonucu film haline dönüşür. Bazı uygulamalar için açısız daldırma ile kaplama ve açısız döndürme ile kaplama prosesleri geliştirilmiştir. Bu proseste kaplama kalınlığı altlık ve sıvı yüzey arasındaki açıya bağlıdır. Katman kalınlığı daldırma açısı da dahil edilerek hesaplanabilir.

Bu yöntemin avantajları şunlardır;

- Her şekilde ve boyutta numune kaplaması yapılabilir (tüp, boru çubuk gibi farklı geometriye sahip numuneler kolaylıkla kaplanabilir).
- Düzgün kalınlık elde edilebilir.
- Kalınlık kontrol edilebilir.
- Katkı miktarını minimum düzeyde tutmak bu yöntem ile daha kolaydır.
- Çözücü veya çözeltilinin özelliklerine çok duyarlı değildir.
- Fazla miktarda numune aynı anda ekonomik bir şekilde kaplanabilir.
- Kolay bir yöntem olduğundan maliyeti daha ucuz olabilir.

Bu yöntemin olumsuz yönleri ise şunlardır;

- Özellikle büyük taşıyıcılar için büyük miktarda çözelti gereklidir. Çözelti pahalı ise veya çözelti sabit değilse bu yöntem elverişli değildir.
- Çapraz katkısından dolayı çok katmanlı sistemler için çok iyi bir yöntem değildir.
- İşlem sırasında taşıyıcının her iki tarafı kaplandığından sadece bir tarafına kaplama yapmak istendiğinde diğer yüze maskeleme yapmak gereklidir [8].

2.2.2. Döner disk üzerinde kaplama

Döndürme Kaplama ince filmlerin üretiminde uzun yıllardır kullanılmaktadır. Tipik olarak proses bir çözelti damlasının bir altlığın merkezine damlatılması ve sonra altlığın yüksek dönme hızlarında (tipik olarak 3000 dev/dk) döndürülmesi esasına dayanmaktadır. Merkezi hızlandırma fazla çözeltinin uzaklaştırılmasına ve kalan çözeltinin ise altlık yüzeyine ince film şeklinde yayılmasına neden olmaktadır. Nihai film kalınlığı ve diğer özellikler çözelti özellikleri (viskozitesine, kuruma hızına, katı oranına ve yüzey gerilimleri) ile işlem şartlarına (devir, hızlandırma) bağlıdır. Tipik olarak kaplama işlemi üç adımdan oluşmaktadır. Hazırlanan altlık üzerine çözelti damlatılması ile başlayan işlem yüksek hızlı döndürme ile fazla çözücünün uzaklaşması ve çözeltinin yayılması ve sonra kurutma ile çözeltinin buharlaştırma ile jelleştirme ile kaplama işlemi tamamlanmaktadır [3-8].

2.2.3. Püskürtme ile kaplama

Bu yöntemde çözeltinin basınçlı şekilde nozülden püskürtülmesiyle atomizasyona benzer şekilde ince damlacıklar üretilmektedir. Üretilen damlacıklar bir altlık yüzeyine püskürtülmek suretiyle kaplama yapılmaktadır. Altlık yüzeyi sıcak yada soğuk olabilir. Altlık yüzeyine ulaşan sıvı damlacıkların yüksek reaktiviteleri nedeniyle sürekli bir film oluşmaktadır. Oluşan film çözücü buharlaşması ile kurumaya başlar ve son olarak ısıl parçalanma ile kaplama elde edilmektedir. Bu tür kaplama işleminde altlık yüzeyine sıvı damlacıklar olarak değil de nanometre boyutlarındaki kuru küçük tanecikler şeklinde kaplama gerçekleşmektedir. Kaplama proses hızı 1 m/dk'dır. Püskürtme kaplama tekniği yüksek üretim hızı, karmaşık şekil

kaplama kolaylığı, düşük maliyet, ucuz ekipman maliyeti ve sürekli proses olması gibi avantajlarının yanında kalınlığın her zaman homojen olamaması ve tekrarlanabilir kalınlık problemleri nedeniyle kısıtlamalara da sahiptir. Bu teknik endüstride genellikle organik vernikler için kullanılmaktadır. Preslenmiş cam, lamba veya cam kaplar gibi gelişigüzel şekillendirilmiş cam formların kaplanması da geçerli bir tekniktir [3-8].

2.2.4. Akış kaplama tekniği

Akış kaplama tekniğinde kaplanacak parça askıda tutulur ve kaplama çözeltisi üzerinde dökülmektedir. Fazla çözelti malzeme üzerinden akarak bir tankta toplanarak tekrar kullanılmaktadır. Kaplama kalınlığı altlığın eğimine, kaplama sıvısının viskozitesine ve solvent buharlaşma oranına bağlıdır. Bu tür kaplamalar daldırma kaplamaya uygun olmayan çok geniş yüzey alanlı parçalar için kullanılmaktadır. Kaplama döndürülemediği için kaplama yüzeyinde homojen kalınlık elde zordur. Kaplama kalınlığı tepeden tabana doğru artar ve görünüm kalitesi de düşüktür. Akış kaplama hızlı ve kolay bir tekniktir. Çok düşük yatırım, teçhizat, işçilik ve bakım maliyeti gerektirmektedir. Bu tür kaplama tekniği boru hatlarında yaygın kullanılmaktadır [3-8].

2.2.5. Laminer kaplama yöntemi

Spin ve spray kaplama tekniklerinde kaplanan miktardan daha fazla kaplama malzemesi kullanılmaktadır. Daldırma ve akış (flow) kaplama teknikleri genellikle kaplama malzemesinin raf ömrüne bağlı olup, optik uygulamalarda daldırma kaplama tekniğinde kaplama sıvısının sadece % 10-20 kısmı kaplama üretimi için kullanılabilir. Tüm bu problemlerin çözülebilmesi için kılcal (kapilar veya laminer) akış prosesi Floch ve CONVAC Co. tarafından geliştirilmiştir [3-8].

2.2.6. Merdaneli kaplama yöntemi

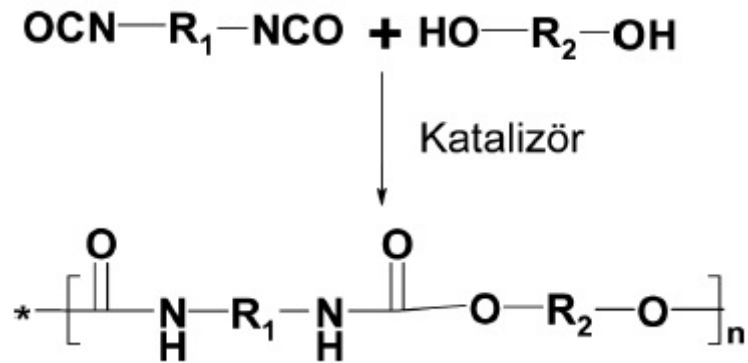
Merdaneli kaplama prosesi sürekli dönen bir yada birden fazla sayıdaki merdane kullanarak sürekli hareketli bir altlık yada ağ üzerine ince sıvı film kaplama işlemidir. En yaygın uygulama türü gravür kaplamadır. Gravür kaplama bir merdaneli kaplama tekniğidir ve baskı sanayiinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu teknik, düşük viskoziteli sıvılar kullanılarak yüksek hızlarda ince kaplamalar uygulanmasını kapsamaktadır. Bu yöntemler 15 m/s kaplama hızlarında 1-50 mm kalınlıklarında kaplamalar elde edilebilmektedir. Gravür kaplamada desenler krom merdane yüzeyine kimyasal dağlama, mekanik yada elektromekanik olarak kazınarak hazırlanmaktadır. Fazla kaplama çözültisi esnek bıçaklar ile sıyırılmaktadır. Bu tür kaplamaların en önemli avantajları yüksek hızlarda üretim yapılabilmesidir. Kaplama kalınlıkları ve homojenliği merdane yüzeylerindeki doku hacmi ve homojenliği ile kontrol edilmektedir. Ancak bu yöntemde proses parametrelerinin değiştirmenin uzun zaman alması ve merdanelerin aşınması problem oluşturmaktadır. Bu yöntem plastik şeritler üzerine anti-reflektif kaplamalar uygulanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır [3-8].

2.2.7. Baskı Kaplama

Yaygın olarak dekor camlar için kullanılan baskı tekniğidir. Bu teknikte, belirli bir dokuya sahip ipekten yapılmış taslak tabakasına çözelti emdirildikten sonra malzeme yüzeyine baskı uygulanması ile kaplama gerçekleşmektedir. Tipik film kalınlığı 10-100 µm aralıklarındadır. Kaplama malzemeleri organik polimer kökenlidir. Bu kaplama işleminde seramik boyalı emaye kaplamalar ve uygun ergime sıcaklıklı flitler kullanılabilir. Bu tür kaplamalarda düşük sıcaklık pirolizi veya UV (ultra viole) pirolizi kullanılmalıdır. Inkjet baskı gibi çeşitli türde baskı teknikleri de yaygın olarak kullanılmaktadır [3-8].

BÖLÜM 3. POLİÜRETANLAR

Poliüretanlar, yapılarında üretan grubu içeren polimerlerdir. Poliüretan zincirleri karbon dışında hidrojen, oksijen ve azot elementlerini içermektedir. Bu polimerler, üretan grubunun yanında eter, ester, amid ve üre gibi farklı fonksiyonel gruplardan birini veya birkaçını yapılarında bulundurmaktadır. Poliüretanın kimyasal formülü sentezinde kullanılan monomere bağlı olarak değişmektedir. Ayrıca katkı malzemesi olarak köpürtücü eleman, katalizör ve silikonlar da kullanılmaktadır. İzosiyanat (OCN-R-NCO) 'ın, poliol (HO-R-OH) ile reaksiyonu sonucu, poliolün hidrojen atomu, izosiyonat ile birleşerek üretan meydana gelmektedir. Şekil 3.1.'de PU kimyasal yapısı görülmektedir. Diizosiyanatın ve reaksiyonu kolaylaştıran OH gruplu poliolün kullanılmasıyla da yüksek moleküllü poliüretan oluşmaktadır. Ana hammadde olarak poliizosiyanat ile OH gruplu polialkol kullanılmaktadır [9]. Poliüretan karbonik asitlerin amid-ester karışımı olarak görülebilir ve poliesterle poliamidler arası özelliklere sahip oldukları görülmektedir. Aynı karbon iskeletine sahip poliamidlerden daha düşük erime sıcaklığı gösterirler. Poliüretanlar ve üretanlar 220°C ve üzeri sıcaklıklarda serbest izosiyanat, alkol veya serbest amin, karbondioksit ve olefin vermek üzere dekompoze olurlar. Fenolik üretanlar 150°C civarındaki sıcaklıklarda bozunmaya başlamaktadırlar.

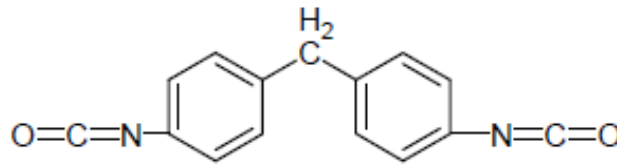


Şekil 3.1. Poliüretan malzemelerin kimyasal yapısı [9].

3.1. Poliüretanların Üretimi

Poliüretanların köpük haline gelmesi için köpürtücü eleman gerekmektedir. Köpürtücü eleman polioliol içine karıştırılmaktadır. Polioliolün izosiyanatla reaksiyonu sırasında köpürtücü eleman buharlaşarak, hücrelerin oluşmasına sebep olmaktadır. Bu yapı poliüretana yalıtkanlık özeliği vermektedir. Poliüretanlarda kullanılan katalizörler reaksiyon oranını ve reaksiyon zamanını belirlemektedirler. Katalizörler, poliüretan köpüğün sert veya yumuşak olmasında, yapışma kabiliyetinde ve akış özeliği üzerinde de etkili maddelerdir [10].

Poliüretan hammaddesi olan izosiyanat, petrolün bir türevi olan benzenin rafinasyonu ile üretilmektedir. İzosiyanatlar birçok farklı şekilde ve büyüklükte olmaktadır, hepsi -NCO grubuna sahiptirler. Şekil 3.2.'de difenilmetan-4,4-diizosiyanatın (MDI) şematik olarak gösterimi verilmektedir [11].



Şekil 3.2. Difenilmetan-4,4-diizosiyanatın (MDI) şematik gösterimi [11].

Poliüretan üretimi için gerekli olan polioliol de izosiyanat gibi, poliüretan yapımında kullanılan ve genellikle sıvı halde olan temel bir elemandır. Poliollerin imali de, izosiyanatlar gibi petrolle başlamaktadır. Petro kimyasal komponentlerine ayrıldığı zaman oluşan ürünlerden ikisi propilen ve etilen olmaktadır. Bunlar poliollerin üretimi için kullanılan yapı elemanlarıdır. Molekül sel ağırlık ve fonksiyonalitedeki değişimlerin sağlanması ile poliüretan teknolojisinde kullanılacak polioller elde edilebilmektedir. Polioliol, hidroksil grubuna sahip bir molekül zinciridir. Poliüretan üretiminde yaygın olarak kullanılan poliollerden ikisi ise polieter ve polyesterdir. Polieter polioller iki veya daha fazla aktif hidrojen ve bir alkalın-oksit içeren bileşiğin reaksiyon ürünüdür [10-11].

Poliüretanın özellikleri, kullanılan poliöl ve izosiyanat çeşidine göre değişebildiği gibi reaksiyona eklenen diğer kimyasal maddelere göre de farklılıklar arz etmektedir. Eklenen en önemli kimyasal madde köpürtücü eleman olmaktadır. Köpürtücü eleman poliöl içine karıştırılan ve malzemenin köpük haline gelmesini sağlayan bir maddedir. Poliüretana yalıtım özeliği vermekte ve hafif olmasını sağlamaktadır. Köpürtücü eleman poliöl içine karıştırılmadığı takdirde, ortaya hücreli olmayan bir ürün çıkar ve bu ürün elastomer adı verilmektedir. Bu yüzden istenilen gözenekli poliüretan sünger yapısını elde etmek için köpürtücü eleman kullanımı zorunlu olmaktadır.

Katalizörler, poliüretan imalinde gerektiğinde kullanılan ve proseste önemli rol oynayan kimyasallardır. Katalizörün cinsi ve miktarı, reaksiyon hızını ve reaksiyon zamanını belirlemektedir [12]. Katalizörler, poliüretanın sert veya yumuşak olmasında da önemli bir paya sahip olmaktadır. Yaygın olarak katalizörler trietilendiamin, dimetiletonalamin (DMEA), tetrametilbütandiamin (TMBDA) ve trietilamin (TEA)'dir. Bu katalizörler daha çok, köpüğün reaksiyon zamanları üzerinde belirleyici rol oynarlar. Rijit poliüretan köpüklerde en çok kullanılan katalizör polyeter-polisiloksanlardır. Bunlar daha iyi, uniform ve kapalı hücre yapısını oluşturmaktadır. Özellikle kenar boşluklardaki hataların elimine edilmesine yardımcı olmaktadır [11-13].

Diğer bileşenlere ayrıca silikon ilave edilebilmektedir. Silikonların eklenmesi üç temel sorunun çözülmesini kolaylaştırmaktadır;

- Düzensiz gaz kabarcıkları oluşmasını veya artmasını önlemektedir,
- Poliöl ve izosiyanatın birbirine karşı uyumunu kolaylaştırmaktadır,
- Köpüren reaksiyon karışımının stabil olmasına yardımcı olmaktadır [10].

3.2. Poliüretanın Sınıflandırılması

Poliüretan türleri; köpükler, elastomerler, katı plastikler, poliüretan kaplamalar olmak üzere 4 ana grupta toplanmıştır [11].

3.2.1. Poliüretan köpükler

Esnek poliüretan köpükler farklı kalıplar yardımıyla otomobil koltukları gibi çok farklı şekillerde üretilebilmektedir. Esnek poliüretan köpükler, yataklar ve oturma grupları gibi birçok alanda kullanılabilirler. Türkiye poliüretan endüstrisinde rijit diye adlandırılan sert poliüretan köpükler ise mükemmel ısı izolasyon kapasiteleriyle, binalarda ısı izolasyon malzemeleri olarak büyük önem arz etmektedir [11]. İnşaat, beyaz eşya ve otomotiv sektörlerinde önemli miktarlarda kullanılmaktadır. Esnek ve sert olmak üzere iki çeşit üretilirler [10-14].

Esnek poliüretan köpükler tek aşamalı diizosiyanat ile poliollerin köpük yapıcı maddeler varlığında polimerleştirilmesi ile elde edilmektedir. Poliollerin bileşeni olarak polieterler ve esnek zincirli poliesterler kullanılmaktadır. En yaygın kullanılan polioller yaklaşık 3000 molekül ağırlıklı gliserin ve propilenoksit esaslı polieterdir. Çapraz bağlanma için hidroksil gruplarının ve primer hidroksil gruplarının sayısı önemli olmaktadır. Primer hidroksil grupları sekonder hidroksillerden daha hızlı reaksiyon vermektedirler. Ayrıca primer hidroksillerle oluşan üretanların termal kararlılığı diğerlerinin daha fazla olmaktadır [14]. Tablo 3.1.'de esnek poliüretan malzemenin özellikleri verilmektedir.

Tablo 3.1. Esnek poliüretan malzemenin özellikleri [11].

Yoğunluk (g/cm ³)	0,032
Modül (MPa)	0,068
Çekme Mukavemeti (MPa)	0,19
Uzama (%)	300

Sert poliüretan köpükler esnek köpüklere göre yapım tekniği açısından oldukça benzerdir. En önemli farklılık kullanılan poliollerin bileşenindedir. Sert yapının oluşması için molekül başına üçten fazla hidroksil grubu içeren polieterler kullanılmaktadır. Bu polieterler pentaeritritol, sorbitol gibi maddeler kullanılarak hazırlanmaktadır. Üç hidroksilli polieterler kullanılacaksa molekül ağırlıklarının çok küçük olması gerekmektedir. Böylece sert köpüklerde esnek köpüklere oranla çok daha yüksek

çapraz bağlanma yoğunluklarına ulaşılmaktadır. İzosiyanat monomeri olarak tolilen diizosiyanattan daha az uçucu olan difenilmetan diizosiyanat kullanılmaktadır [10].

3.2.2. Poliüretan elastomerler

Dökme poliüretan elastomerler, reaktif bir sıvı karışımın karıştırılıp bir kalıba dökülmesiyle elde edilmektedirler. Bu malzemeler yüksek aşınma dirençlerinin yanı sıra yağ, petrol ve polar olmayan solventlere karşı da dayanıklıdırlar. Çeşitli kauçuk uygulamalarında ve merdanelerde yaygın olarak kullanılmaktadır [11].

3.2.3. Poliüretan termoplastikler

Dünya poliüretan pazarının büyük bir kısmını oluşturmakla beraber poliüretan plastikler denebilecek katı poliüretanlar, çok yaygın şekilde kullanılmaktadırlar. Bunlar granüller halinde enjeksiyon kalıplamada yada ekstrüderler kullanılarak eriyik prosesle şekillendirilmektedir. Bu polimerler yüksek mukavemet ve yüksek aşınma direncinin yanı sıra çevre direnci denilen solvent ve benzeri etkilerden de etkilenmeyerek çok önemli bir polimer grubunu oluşturmaktadır. Kablo ve hortum gibi uygulamalarda, ayakkabılar ve yüksek aşınmalı mühendislik uygulamaları kullanım alanlarından bazılarıdır [11].

3.2.4. Poliüretan kaplamalar

Poliüretan kaplamalar, boru hatlarının korozyona karşı korunmasında, suni deride, esnek tekstil kaplamalarında ve film yapıştırıcılarında da kullanılmaktadır. Boya ve kaplamalarda poliüretan çok yüksek aşınma direnci ile havacılık ve otomotiv sektörünün en önemli hammaddelerinden biri olmaktadır. Ahşap yapılarda ve kompozitlerinde ise bağlayıcı olarak da kullanılmaktadır [11].

3.3. Reaksiyon Enjeksiyon Kalıplama (RIM) Prosesi

Poliüretanlar için reaksiyon enjeksiyon kalıplama teknolojisi, 1960' da Bayer malzeme bilimi laboratuvarlarında geliştirilmiştir. RIM, özel hazırlanmış iki bileşenli poliüretan sitemlerin, makineler yardımıyla kalıba enjeksiyonu sonucu oluşmaktadır. Otomotiv sektöründe yaygın olarak kullanılan RIM daha sonra değişik endüstri alanlarında birçok farklı malzeme ihtiyaçlarını karşılayabilmek için geniş bir alanda gelişerek büyümüştür.

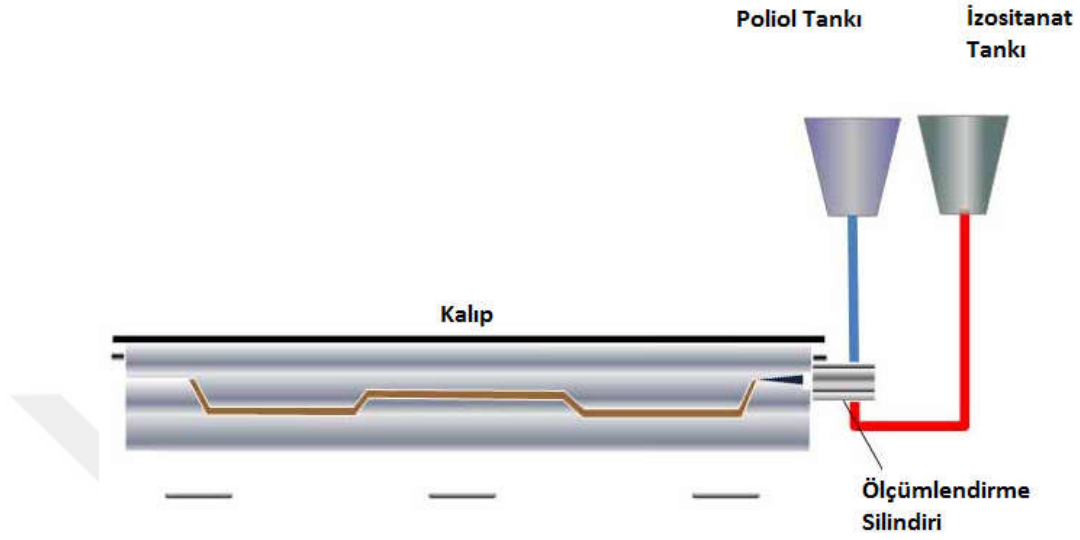
Poliüretan RIM teknolojisi, dizaynda serbestlik sağlayarak küçük ve büyük karmaşık şekilli parçaların üretimini sağlamaktadır. Değişik bileşenlerin daha hızlı birleşmesiyle birinci sınıf yüzeyler elde edilmesinin yanısıra hafif ve mukavemetli malzeme üretimini sağlamaktadır [10-12].

Poliüretan RIM parçaları; düşük ağırlık ve yüksek mukavemetle beraber ısıl direngenlik, termal izolasyon, boyutsal kararlılık ve yüksek dinamik özellikleri göstermektedir. Ayrıca inorganik, organik asitler, diğer potansiyel zarar verici malzemeler ve kimyasallar içeren çözeltilere karşı iyi direnç göstermektedirler. Atmosferin etkisine ve yaşlanmaya karşı dirençleri diğer bir artılarıdır ve güneşin UV ışınlarına maruz kalsalar bile renklerinde bozulma olmamaktadır [12].

Termoplastiklerin tersine RIM polimerleri, kalıpta bir bölme içine kimyasal olarak reaksiyon gösteren iki sıvının gönderilmesiyle oluşmaktadır. PU'ı oluşturan sıvılardan biri olan poliöl kalıp parçasının fiziksel özelliklerini belirlemektedir. Yoğunluk, sıkışma gücü, elastik modül, renk ve diğer özellikler poliöl tarafından belirlenmektedir [10-14].

RIM prosesi, 150 litre veya daha fazla izosiyonat ve poliölü muhafaza edebilmektedir. Yeniden dolaşım pompaları ve karıştırıcılar ilk baştaki bileşenlerin homojen bir şekilde karışımını sağlamaktadır. Isı değiştiriciler sıcaklığı sabit tutar, yüksek basınç silindirleri veya pompaları izosiyonat ve poliöl karıştırıcı tarafından uygun oranlarda ölçülmektedir. Akış hızı, basınç ve sıcaklık kaliteli kalıp parçaları elde etmek için

sürekli kontrol edilmektedir [12]. Şekil 3.3.'de RIM prosesinin çalışma prensibi şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 3.3. Reaksiyon enjeksiyon kalıplama (RIM) prosesinin şematik gösterimi [12].

BÖLÜM 4. ALÜMİNYUM KALIPLAR

Alüminyum ve alüminyum alaşımları yoğunluğunun düşük olması, korozyon direncinin yüksek olması, mukavemetinin artırılabilir olması, elektrik ve ısı iletkenliğinin yüksek olması, kolay biçimlendirilebilmesi gibi özelliklerinden dolayı günümüz endüstrisinde geniş bir uygulama alanı bulmuş metalik malzemelerdir [15-16].

Alüminyumu diğer metallere ayıran en önemli özelliğini özgül ağırlığının düşük olması, elektrik ve ısı iletkenliğinin yüksek olmasıdır. Bu özelliklerinden dolayı yaygın kullanım alanlarından birisi alüminyum plastik üretimi kalıplarıdır [17-18].

4.1. Alüminyum Plastik Kalıpları

Son yıllarda alüminyumun plastik üretim endüstrisindeki kullanımı büyük artış göstermektedir. Bunun başlıca sebeplerinden birini alüminyumun ısı iletim özelliklerinin iyi olması gelmektedir. Alüminyumun özellikleri onun kum, seramik gibi kalıplara dökümünü mümkün kılmakta ve mekanik şekil verilebilirliğini kolaylaştırmaktadır. Bu özellikler ayrıca köpük kalıplar içinde uygunluğunu da artırmaktadır. Sıkıştırma kalıplar için Al tavsiye edilmez. Sıkıştırma ve erime gücü prosesleri Al kalıp içinde ekstra stres ve yırtılmalara neden olur bu da kalıbın ömrünü azaltmaktadır [18].

Maliyet açısından berilyum, bakır, bronz, pirinç ve soğuk şekillendirilmiş çelikler mukayese edildiğinde daha ucuz olduğu görülmektedir. Enjeksiyon kalıpları Al' u alternatifsiz malzeme olarak düşünüp enjeksiyon kalıbı olarak kullanmaktadırlar. Al' un devamlılığı sert çelikler kadar iyi değildir, fakat uygun dizayn ve bakımla iyi bir kalıp malzemesi özellikleri gösterebilmektedir [17-18].

Plastik endüstrisinde kullanılan kalıplar için birçok malzeme çeşidi mevcuttur. Genellikle kullanılan malzemeler Al alaşımları, tahta ve epoksidir. Bu malzemelerin kendilerine has özellikleri vardır ve bu özellikler onları dizayn koşullarına ve üretim prosesine göre uygun malzemeler yapmaktadır [17].

Plastik üretiminde malzeme seçimi sırasında arzu edilen en önemli etken üretimin tamamlanabilmesidir. Bununla beraber dikkat edilmesi gereken özellikler şöyledir [18];

- Aşınma dayanımı,
- Basınç dayanımı,
- Yeterli seviyede tokluk,
- Korozyon direnci,
- Isı iletim katsayısı,
- Boyutsal kararlılık,
- Ekonomiklik ve kalıp malzemesinin kolay elde edilebilirliği,
- Kolay işlenebilirlik,
- Kalıp özellikleri değiştirebilmek için ekstra gereksinimler,
- Yüzey özelliklerinin iyi olması,
- Yüzey dokusunun uygun olması,
- Plastik Şekil verilebilirliğinin iyi olması,
- Plastik parçaların üretiminde kullanılabilir olması,
- Beklenen kalıp ömrünü karşılayabilmesidir.

Kullanım dayanımı, basınç dayanımı, korozyon direnci, ısı iletimi katsayısı, boyutsal kararlılık önemli özelliklerinden bazılarıdır. Al kalıplar döküm sırasında boyutlarını koruyabilmektedirler. Alüminyumun termal özellikleri ve dayanımı ile plastik dökümü için ideal bir malzeme olarak görülmektedir. Fakat üretim miktarı ve dizaynda göz önüne bulundurulmadır. Epoksinin ve tahtanın ekonomikliği ve üretimindeki hız alüminyumdan daha iyi olmaktadır [18-19].

Alüminyum çok dayanıklıdır, fakat şekillendirmeden sonra uygun dayanımı elde edebilmek için ısıtılma ihtiyacı duyulmaktadır. Birçok metal alüminyumun kimyasal dayanımına sahip değildir. Epoksi ya da tahta gibi kalıp malzemeleri korozif ortamlara maruz kaldıklarında özelliklerini kaybetmektedirler. Özellikleri tahta kalıplar kısa sürede çürüme sorunu göstermektedirler. Alüminyum kalıpların sıcaklığı içinde absorblaması ve burada tutmasında dolayı tasarım sırasında soğuma kanalları unutulmamalıdır [17-19].

4.2. Poliüretan Koltuk Süngeri Üretiminde Kullanılan Alüminyum Kalıplar

Poliüretan döküm sistemlerinde alüminyum kalıplar sıkça kullanılmaktadır ve bu kullanım sürekli bir artış göstermektedir. Al ve Al alaşımları diğer kalıp malzemeleriyle karşılaştırıldıklarında düşük ağırlıkları nedeniyle üretim aşamasında büyük kolaylıklar sağlamaktadır. Bunun yanı sıra kolay üretilebilirliği, düşük maliyeti ve yüksek ısı iletkenliği sebepleri de tercih sebeplerinden bazılarını oluşturmaktadır. Polimer üretim endüstrilerinde kullanılan kalıpların yüzeylerinin iyi yapışmazlık, yüksek sertlik ve aşınma direnci gibi bazı özellikler beklenmektedir [19].

Poliüretanın kalıptan çıkarılması sırasında süngerin zarar görmemesi çok önemlidir. Kalıp yüzeyleri genellikle kaplamasızdır. Geleneksel yöntemlerde yapışma sorunu giderebilmek için PU' nın kalıba dökümünden önce kalıp yüzeyine çok ince uniform bir yapıya sahip ve yapışmazlık özellikleri iyi olan bir ayırıcı madde (genellikle parafin) spreyle tatbik edilmektedir. Geleneksel yöntemlerle, yapışma sorunu tam olarak giderilememekle birlikte, malzeme ve iş gücü kaybı ortaya çıkmakta bu da ek bir maliyeti beraberinde getirmektedir [17-19].

4.3. Kalıp Ayırıcılar

Kalıp ayırıcı, kalıp ile poliüretan arasında ince bir film tabakası oluşturup, parçanın kalıba yapışmasını önler ve parçanın kalıptan kolayca çıkmasını sağlamaktadır. Poliüretan malzemeden üretilen ürünün kalıbın içerisinden kolay ve deformasyona uğramadan çıkmasına yarayan kimyasal bir karışımdır. Genel olarak kalıp ayırıcılar

wax (parafin), sabun, silikon veya yağ içerikli olabilirler. Kalıbın içerisine çok farklı uygulama Şekilleri ile uygulanabilirler, bunlardan en uygunu sprey uygulamasıdır.

Kalıp ayırıcı uygulamasında, miktardan daha çok homojen bir uygulama yapılmasının büyük önemi vardır. Kalıp üzerine uygulanan kalıp ayırıcının uygun miktarda olması, kalıbın daha geç kirlenmesine, çıkan parça yüzeyinin daha kaliteli olmasına yardımcı olur. Optimum miktardaki kalıp ayırıcı uygulaması, tüketim miktarının az tutularak ekonomik açıdan kazanç sağladığı gibi, kalıpların daha uzun süre temiz kalmasından dolayı, kalıp temizleme sürelerinin uzamasına, takibinde temizleme işlemi için daha az zaman harcanmasına ve böylece işçilik maliyetlerinin de düşmesine yardımcı olmaktadır.

Yeni bir kalıp üretime alınırken kalıp ayırıcı uygulamadan önce kalıp yağı denilen ya ile yağlanıp alıştırılmalıdır. En uygun kalıp ayırıcının seçilebilmesi için, poliüretanın tipi, kalıp malzemesinin alaşımı veya yapısı, kalıbın yüzey kalitesi ve kalıbın şekli, geometrisi bilinmelidir. Kalıp ayırıcılar, ayırıcı malzemenin herhangi bir çözücü içerisinde çözülmesi ile elde edilir. Çözeltinin homojen olması için özel ekipmanlar kullanılmalıdır [20].

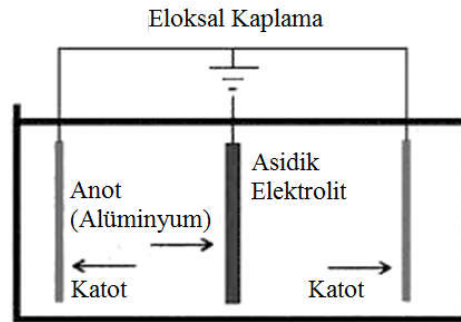
4.4. Alüminyum Kalıplara Uygulanan Anodizasyon İşlemi

Alüminyum ve alüminyum alaşımlarını anodize etmenin nedenleri arasında korozyon direncini arttırmak ve yapışma özelliğini arttırmak dışında, yüzey sertliğini arttırmak, dielektriksel ve optik özelliklerini modifiye etmek, renklendirmeyi kolaylaştırmak, kayganlığı arttırmak gibi pek çok madde sayılabilmektedir. Tüm bu nedenler sıralandığında, anodize edilmiş alüminyum malzemesinin sanayideki kullanım alanlarının çokluğu ve ticari önemini anlamak da kolaylaşmaktadır [21-23].

Alüminyumun elektrokimyasal oksidasyonu son yüzyılın ilk zamanlarına kadar dayanmaktadır. Alüminyumun anodik işlemleri çoğunlukla yüzeyinde koruyucu veya dekoratif film oluşturma amacıyla gerçekleştirilmektedir. Yakın zamanlarda, anodizasyon sonucu oluşan, geniş yüzey alanı üzerine, kısa mesafelerde dağılmış

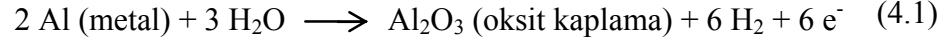
küçük çaplı por yapıları fazlasıyla dikkat çekmektedir. Alüminyumun anodizasyonun 50-60 yıldan beri gelişmekte olan bir yöntem olduğunu söylemek mümkündür. Gelişen teknolojiyle birlikte, malzeme yüzeyinde oluşturulan anodik oksit yapısının incelenmesi çok daha kolay hale gelmiştir ve bu sayede oluşturulmak istenen poröz yapının kontrolü de günümüzde çok daha kolay sağlanabilmektedir [24].

Alüminyum oksijen afinitesi yüksek bir metal olmasından dolayı yüzeyinde dışarıdan hiçbir işlem uygulanmaksızın bir alüminyum oksit filmi oluşmaktadır. Bu film yüzeyi bir miktar sertleştirmekle birlikte çok ince olmasından dolayı hiçbir endüstriyel katkı sağlamamaktadır. Bu nedenle alüminyum ve alaşımlarının endüstriyel uygulamalar için çeşitli yüzey işlemlerine tabi tutulmaktadır. Bu yüzey işlemlerinden biri de eloksal yüzey işlemidir. Eloksal, alüminyum yüzey işlem diline Almancadan girmiş bir terimdir. Uluslararası terminolojide “Anodik Oksidasyon” veya “Anodizasyon” olarak tanımlanır. Eloksal, alüminyum için çok özel bir yüzey kaplamadır. Eloksal işlemi yüzeyde yapay bir oksit tabakası oluşturma işlemidir ve bu işlem elektrokimyasal bir prostedir. Eloksal işleminde oluşan iki temel reaksiyon olan anot ve katot reaksiyonlarının olduğu şematik eloksal işlem banyosu Şekil 4.1.’de verilmektedir [25].

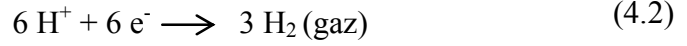


Şekil 4.1. Eloksal işlem banyosu [25].

Anot Reaksiyonu anot (Alüminyum) yüzeyinde meydana gelen oksidasyon reaksiyonu olup denklem 4.1.’de verilmiştir.



Bu proseste alüminyum su ile reaksiyona girerek anodik oksit kaplama oluşturur. Katot Reaksiyonu ise katot yüzeyinde meydana gelen indirgenme reaksiyonu olup denklem 4.2'de verilmiştir.



Hidrojen gazı katotta toplanmakta ve anodizasyon prosesi boyunca baloncuk şeklinde çıkmaktadır. Sonuç olarak alüminyum okside olmakta ve buna anodize denilmektedir.

Eloksal işlemi anodizasyon tankında gerçekleşmektedir. Eloksal tankında, anot ve katot reaksiyonlarının gerçekleşmesini sağlayan elektrolit adı verilen kimyasal bir çözelti bulunmaktadır. Bu çözeltinin görevi akımın (DA) daha kolay akmasını sağlamaktır. Akım uygulandığı zaman elektrolit içindeki su parçalanmakta ve oksijen anotta toplanmaktadır. Daha sonra bu oksijen alüminyumla birleşerek yüzeyde alüminyum oksit filmi oluşmaktadır. Elektrolit genelde sülfürik asit ve az miktarda oksalik asit içermektedir. Elektrolit içindeki asit yüzeyde oluşan oksit filmi parçalamaya çalışmakta ve bunun sonucunda alüminyum yüzeyinde porlu bir oksit filmi oluşmaktadır [26].

BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Altlık Malzemelerinin Üretimi

Alüminyum altlıklar 100mmx100mmx4mm boyutlarında ETİAL 171 alaşım hammaddesi kullanılarak döküm yöntemi ile üretilmiştir.

TSE standartlarında Etial 171 ve uluslararası standartlarda (Aluminum Association) A360 alaşımına karşılık gelen alüminyum silisyum bileşimi Tablo 5.1.'de verilmiştir. Etial 171 alaşımının esas alaşım elementi silisyumdur ve alaşım içerisinde % 9 ile % 10 arasında bulunmaktadır. İkincil olarak % 0,4 ile 0,6 arasında magnezyum içermektedir. Etial 171 alaşımı ötektik alaşıma çok yakın olduğu için ergime sıcaklığı düşüktür ve dökümle şekillendirilmesi kolaydır. Korozyon dayanımı çok iyi olup, basınçlı kaplarda sızdırmazlık özelliğide mevcuttur [27].

Tablo 5.1. Etial 171 alaşımı özellikleri [27].

Elementler	Si	Mn	Mg	Cu	Fe	Zn	Ni	Ti
Oranlar(%)	9-10	0,4- 0,6	0,3- 0,45	0,1	0,5	0,1	0,1	0,15

5.2. Altlıkların Kaplama İşlemine Hazırlanması

100 mm'lik kare levha halindeki numunelere kumlama, kumlama sonrası eloksallama, parlatma ve parlatma sonrası eloksallama adı altında dört farklı işlem yapılmıştır. Kumlamada aşındırıcı malzeme olarak silis kumu kullanılmıştır. Bu kum genellikle ince profillerde hafif şiddette kumlama yapılacağı zaman kullanılmaktadır. Kumlama işleminde 0,5-1 mm çapında kırık yüzeyle kum kullanılmıştır. Kumun, 8 bar hava basıncı ile metal yüzeylere çarptırılması sırasında kum metal yüzeydeki istenmeyen

maddeler erazyon yöntemi ile temizlenmektedir. Tablo 5.2.'de kumlama parametreleri verilmiştir.

Tablo 5.2. Kumlama parametreleri

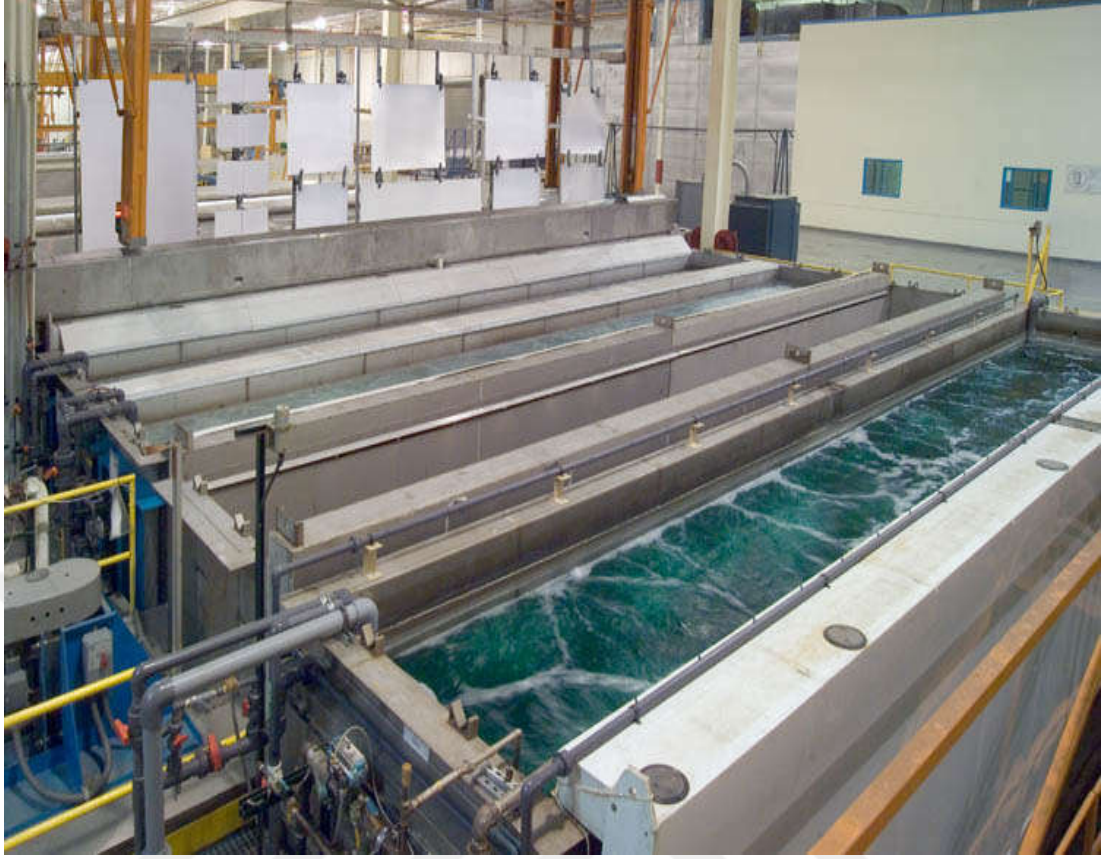
Aşındırıcı	Aşındırıcı Şekli	Püskürtme Basıncı (bar)	Fırlatma Hızı (m/s)	Mohs Sertliği	Özgül ağırlık (g/cm ³)
% 100 Silis kumu	Kırık yüzey	8	80	7	2,65

Eloksallama işlemi ASAŞ Alüminyum San. ve Tic. A.Ş. firmasında yapılmıştır. Tablo 5.3.'te anodizasyon parametreleri verilmiştir.

Tablo 5.3. Anodizasyon parametreleri

Elektrolit	% 20 H ₂ SO ₄ çözeltisi
Sıcaklık	18-22 °C
Voltaj	12-25 V
Amper	1-2 (1,6 A/dm ²)
Süre	20-30 dk

Eloksal çalışmalarında Etial-171 alüminyum alaşımı kullanılmıştır. Alüminyum profil, eloksal işlemine tabi tutulmadan önce parlak eloksal elde edilmek istendiğinde polisaj denilen parlatma işleminden geçirilmektedir. Daha sonra alkali bazlı yağ alma olarak adlandırılan temizleme banyosunda üzerinde bulunabilecek organik kirleticilerin uzaklaştırılması için temizlenmektedir. 55°C NaOH içeren kostik matlaştırma banyosunda 10 dk. tutularak yüzey pürüzsüzleştirme işlemi yapılmaktadır. Durulama banyosundan geçen alüminyum profil eloksal banyosuna alınmadan önce üzerinde kalabilecek alkali etkilerine karşın düşük derişimli sülfürik asit banyosunda 3-4 dk. bekletilmektedir. Eloksal işlemi sırasında profile 180 g/l sülfürik asit içeren banyoda 19°C'de 30 dakika boyunca 18 V potansiyel uygulanmaktadır. Ön tespit ünitesinde eloksal kalınlığı mikron cinsinden ölçülmektedir. Bu ölçüm sonucunda eloksal kalınlığı istenilen seviyeye geldiğinde sıcak su banyosuna ve kurutma fırınına alınarak eloksal işlemi tamamlanmaktadır. Şekil 5.1.'de sanayi tipi eloksal banyo ünitesi görülmektedir.



Şekil 5.1. Eloksallama ünitesi

Sanayi tipi eloksallama hattında öncelikle profillere polisaj işlemi uygulanmaktadır. Polisaj işleminden sonra profiller yağ alma ünitesine gitmektedir ve burada 60-65°C'de deterjanlı su ile yıkanıp temizlenmektedir. Daha sonra profiller durulamaya gitmektedir. Durulama ünitesinde ise deterjandan arındırılmaktadır. Ardından dağlama ünitesinde kostik banyosuna daldırılmaktadır. Yüzey dağlandıktan sonra profiller eloksallama havuzuna daldırılmaktadır ve Tablo 5.3.'te belirtilmiş olan anodizasyon parametrelerine göre eloksallama işlemi gerçekleştirilmektedir. Burada bekleme süresine göre de eloksallama kalınlığı artmaktadır. Şekil 5.1.'de ön tespit ünitesi görülmektedir ve burada eloksallama kalınlığı ölçen cihazla mikron cinsinden eloksallama kalınlığı ölçülmektedir.

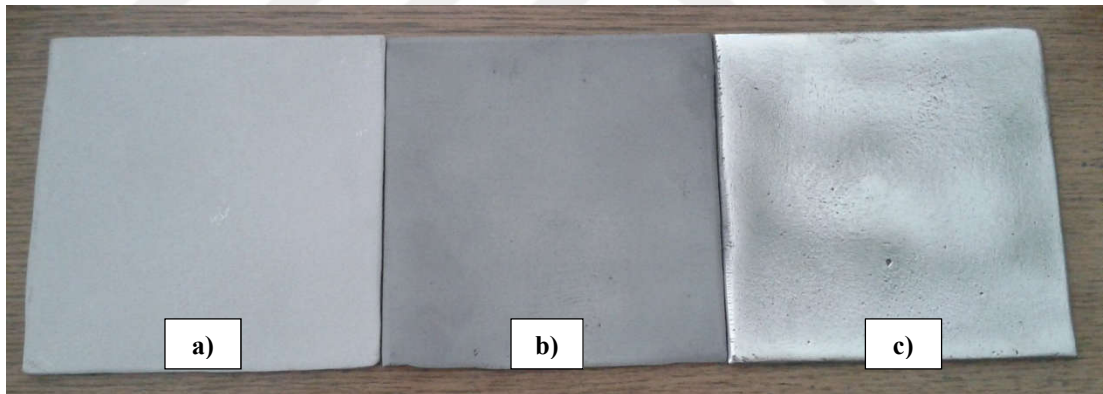
Parlatma işlemi yüzeyi pürüzsüzleştirmek amacıyla yapılmaktadır [29]. Şekil 5.1.'de görüldüğü üzere polisaj işleminde motora bağlı olarak çalışan tekerlek şeklinde bir fırça bulunmaktadır. Parlatma işlemine başlanılmadan önce fırçanın yağlanması

gerekmektedir. Yağlama işlemi ile parlaticı cilasında kullanılan aşındırıcı malzemenin sıcaklığı düşürülerek daha yavaş bir şekilde parlatma yapılmaktadır. Polisaj fırçasına parlaticı malzeme sürülerek yüzey hızı 3000 RPM'ye ayarlanılarak profillerin parlatılması sağlanmaktadır [30]. Parlatma işleminde kullanılan sıvı cilanın bileşimine ait bilgiler Tablo 5.4.'de verilmektedir.

Tablo 5.4. Parlaticı sıvı cilanın bileşimine ait bilgiler

Su	% 40
Alüminyum oksit	% 43
Parafin	% 11
Stearik asit	% 4
Emülgatör	% 2

Şekil 5.2.'de sırasıyla kumlama, eloksallama, parlatma yüzey işlemi görmüş levhasal ve silindirik şeklindeki alüminyum altlıklara ait yüzey görüntüleri görülmektedir.



Şekil 5.2. Levhasal şekilli alüminyum altlık malzemelerine ait yüzey görüntüleri a) kumlanmış, b) eloksallanmış ve c) parlatılmış

Kaplama işleminden önce alüminyum altlıkların yüzeyinde herhangi bir boya, yağ, pas gibi kirliliklerin olmaması için ultrasonik temizleme işlemi yapılmaktadır [31]. Temizleme işlemi %10 etil alkol katkılı su içerisinde 50°C'de 2 dk. boyunca alüminyum altlık numunelerin bekletilmesi ile gerçekleştirilmektedir. Şekil 5.3.'de ultrasonik temizleme için kullanılan cihaz görülmektedir.



Şekil 5.3. Ultrasonik temizleme cihazı

5.3. Kaplama İşlemleri

Amonyum Florür (NH_4F) tuzu Merck firmasından temin edilmiştir. % 28 NH_3 içeren Amonyum Hidroksit (NH_4OH) Alfa Aesar firmasından temin edilmiştir. % 98 saflıkta TEOS Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) Merck firmasından temin edilmiştir. % 98 saflıkta MTMS Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. 90,12 gr/mol molekül ağırlığına sahip % 99,5 saflıkta 1-metoksi-2-propanol Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Ağırlıkça % 60'lık PTFE sulu çözeltisi Alfa Aesar firmasından temin edilmiştir. % 100 saflıkta asetik asit Merck firmasından temin edilmiştir. % 65 saflıkta nitrik asit Merck firmasından temin edilmiştir. Merck firmasından temin edilmiş % 38-40 saflıkta Hidroflorik asit (HF) kullanılmıştır. 1 μm partikül boyutuna sahip PTFE tozu Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.

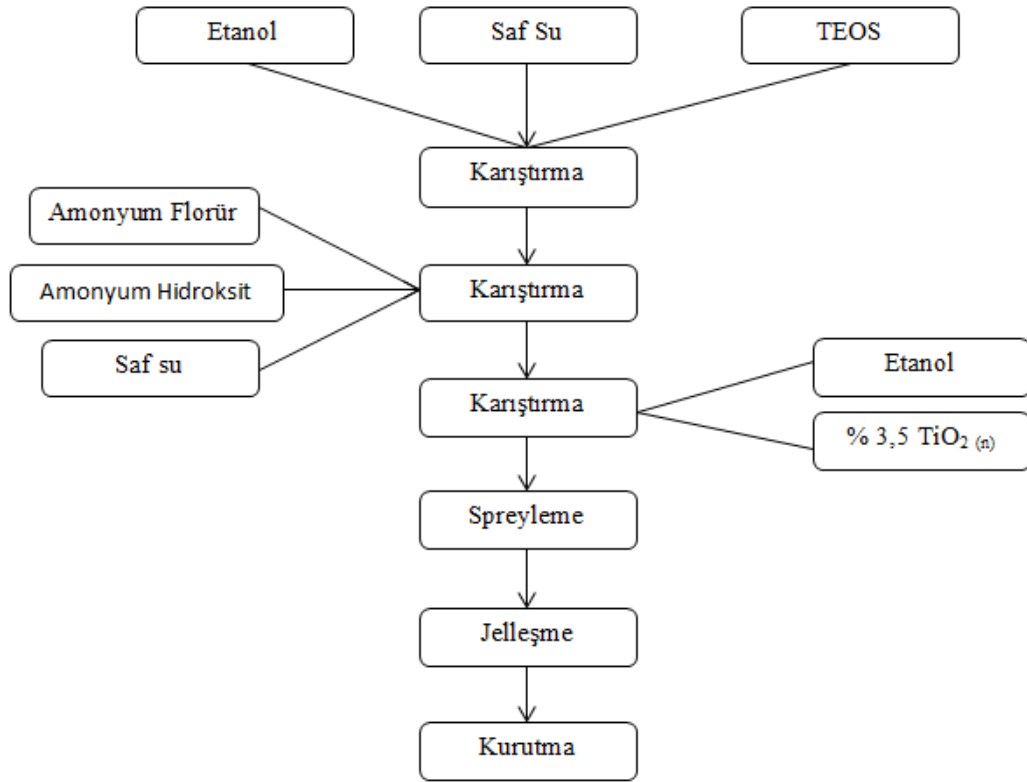
Çalışmada 4 farklı kimyasal karışım formülasyonu denenmiştir. Kullanılan formülasyon Tablo 5.5.'de verilmekte olup mol oranları karşılaştırma yapılabilmesi adına TEOS'a göre verilmektedir.

Tablo 5.5. Çalışmada kullanılan kaplamaların kimyasal bileşimleri

Kaplama	Mol Oranı						Ağırlıkça İlave				
	TEOS	MTMS	ETANOL	ASEDİK ASİT	SU	HF	NİTRİK ASİT	PTFE	TiO ₂	Diğer İlaveler	
1	1	-	12,75	-	12,41	-	-	-	3,5%	%0,01 NH ₄ OH ve NH ₄ F	
2	1	25	-	8,5	39,75	-	-	17%	3,5%	%14,5 1-metoxy 2-propanol	
3	1	-	15,5	-	4	-	0,06	-	3,5%	-	
4	1	-	1,7	-	8	0,056	-	10%	3,5%	-	

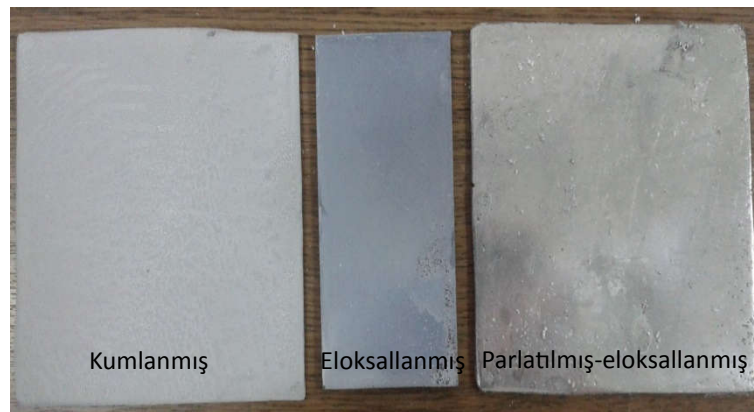
5.3.1. 1 nolu kaplamanın hazırlanması

TEOS, etanol ve saf suyun Tablo 5.5.'de verilen mol oranlarında homojen bir karışımı sağlamak için manyetik karıştırıcıda 30 dk. boyunca karıştırılmıştır. Bu karışım çözelti 1 olarak adlandırılmaktadır. Daha sonra stok çözeltisi olarak kullanılan çözelti 2 hazırlanmıştır. Amonyum hidroksit amonyum florür saf su içinde çözeltiye alınıp karışıma %0,01'e denk gelecek oranda ilave edilerek manyetik karıştırıcıda 15 dk. boyunca karıştırılmıştır. Çözelti 1 içerisine ilave edilecek olan TiO₂ etanol içerisinde karıştırılması sağlanmıştır. Homojen dağılımın gerçekleşebilmesi ve nano tozların çözelti içerisinde askıda kalabilmesi için 1 saat boyunca ultrasonik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Etanol ve nano partikül karışımı daha sonra Çözelti 1 içerisine ilave edilmektedir. Yeni oluşan bu çözelti içerisine 0,5 ml hazırlanmış olan stok çözeltisi (Çözelti 2) damlatılmıştır. Hazırlanmış son kaplama çözeltisi sprey kaplama yöntemiyle yüzeyi temizlenmiş olan altlık malzemeye uygulanmış ve jelleşme görülmüştür. Kaplanmış olan altlık malzemeler 15 dk. boyunca 350°C'de kurlenmiştir. Yapılan işlemler Şekil 5.4.'de akış şeması ile gösterilmektedir.



Şekil 5.4. 1 nolu kaplamanın hazırlanması

Şekil 5.5.'de uygulanmış olan kaplama verilmiş olup soldan sağa altlık özellikleri kumlanmış, eloksallanmış ve parlatma sonrası eloksallanmış şeklindedir. Parlatılmış olan altlıkta kaplama tutunamamıştır.



Şekil 5.5. 1 nolu kaplama

5.3.2. 2 nolu kaplamanın hazırlanması

Kaplama çözeltisinin hazırlanması sırasında ilk olarak MTMS, TEOS, asetik asit ve saf suyun mol oranları sırasıyla 1:0,04:0,34:1,59 şeklinde ayarlanmıştır. Mol oranları ve çözelti hesaplamaları kullanılan malzemelerin saflığı da dikkate alınmıştır. Bir beherde MTMS ve TEOS çözeltisinin miktarsal olarak hesaplaması yapıldıktan sonra manyetik karıştırıcıda 6 saat boyunca karıştırılmıştır. Hazırlanmış çözeltinin görünüşü berraktır. Diğer başka bir beherde ise, kullanılan TiO₂ nano toz, 1-metoksi-2-propanol, asetik asit ve saf su homojen olarak karışımının sağlanması ve nano tozların askıda kalabilmesi için ultrasonik karıştırıcıda 6 saat boyunca karıştırılmıştır. Son olarak çözeltiye % 60'lık PTFE sulu çözeltisi ile birlikte diğer beherde hazırlanmış olan MTMS-TEOS karışımı eklenmiş ve homojen görünüm elde edilene kadar ultrasonik karıştırıcıda karıştırılmıştır.

Hazırlanmış olan kaplama çözeltisi yüzeyi temizlenmiş alüminyum altlıklara spreycaplama yöntemiyle püskürtülmüştür. Daha sonra kaplanmış olan bu altlıklar; ilk olarak 100°C sıcaklıktaki etüv fırına konularak 30 dk. bekletilmiş daha sonra sıcaklık 350°C'ye çıkartılmış ve bu sıcaklıkta 15 dk. bekletilmiştir. Kaplama görüntüsü Şekil 5.6.'da verilmiştir.



Şekil 5.6. 2 numaralı kaplama

Şekil 5.7.'de ve Şekil 5.8.'de 2. bileşime sahip TiO₂ nano toz katkılı polimer esaslı kaplamanın ultrasonik karıştırıcıda karıştırılması ve püskürtülmesine ait görüntüler verilmektedir. Tüm kaplama bileşimleri içinde aynı karıştırma ve püskürtme olayları geçerlidir.



Şekil 5.7. Nano TiO₂ katkılı 2. bileşime sahip polimer esaslı kaplamanın ultrasonik karıştırıcıda karıştırılması ait görüntü

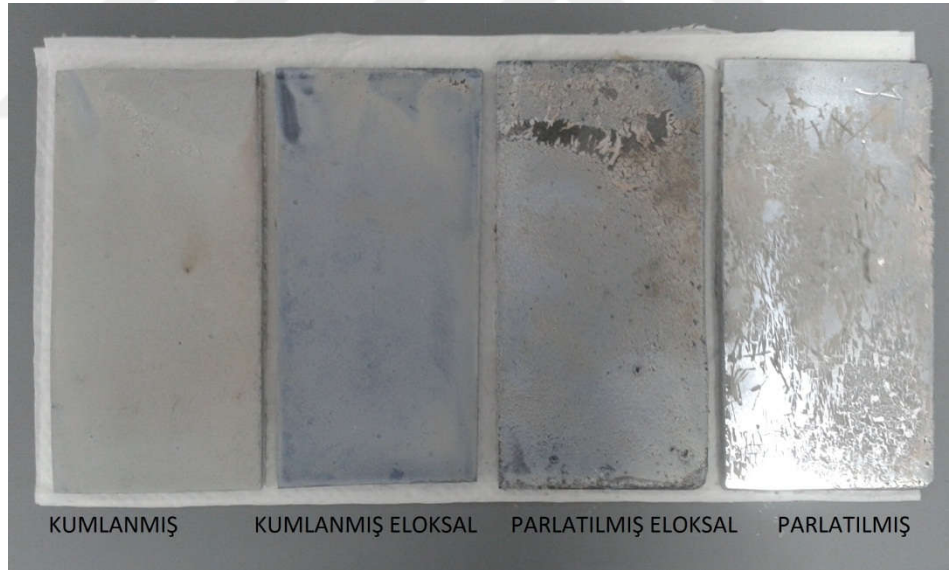


Şekil 5.8. Nano TiO₂ katkılı 2. bileşime sahip polimer esaslı kaplamanın spreylendirilmesine ait görüntü

5.3.3. 3 numaralı kaplamanın hazırlanması

Polimer esaslı kaplama çözeltisinin hazırlanması sırasında ilk olarak TEOS, etanol, nitrik asit ve saf suyun çözeltide Tablo 5.5.'de verilen değerlerde hesaplanmıştır. Daha sonra % 3,5 oranında TiO₂ nano toz ile birlikte TEOS, etanol ve saf su bir beher içerisinde ultrasonik karıştırıcıda 6 saat boyunca karıştırılmıştır. Karışımın homojen bir şekilde karışması sağlandıktan sonra karışıma nitrik asit ilave edilerek kaplama çözeltisi hazırlanmıştır. Kaplama çözeltisi yüzeyi temizlenmiş alüminyum altlıklara sprey kaplama yöntemiyle uygulanmıştır. Daha sonra kaplamanın kürleşmesini sağlayabilmek için 300°C'de 15 dakika etüv fırında bekletilmiştir.

Şekil 5.9.'de soldan sağa kumlanmış, kumlanmış eloksalanmış, parlatılmış eloksalanmış ve partılmış alüminyum altlıklardaki % 3,5 nano TiO₂ toz katkıli 3. bileşime sahip kaplamanın yüzey görüntüleri görülmektedir.



Şekil 5.9. 3 numaralı kaplama

5.3.4. 4 numaralı kaplamanın hazırlanması

Kaplama çözeltisinin hazırlanması sırasında ilk olarak TEOS, saf su, PTFE tozunun kaplama çözeltisinde Tablo 5.5.'de verildiği oranda hesaplanmıştır. Daha sonra % 3,5 oranında TiO₂ nano tozu ile birlikte TEOS, PTFE ve Saf su bir beher içerisinde

ultrasonik karıştırıcıda 2 saat boyunca karıştırılmıştır. Karışımın homojen bir şekilde karışması sağlandıktan sonra karışıma etanol ilave edilmiştir ve yeni karışım ultrasonik karıştırıcıda 30 dk. boyunca karıştırılmıştır. Son olarak kaplama çözeltisine HF ilave edilerek çözelti 2 dk. süresince ultrasonik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Kaplama çözeltisi püskürtülmeden önce altlıklar, ultrasonik banyoda kostik çözeltisi içerisinde 5 dakika boyunca yüzey temizleme işlemine tabi tutulmuştur. Kaplama çözeltisi alüminyum altlıklara sprey kaplama yöntemiyle püskürtülmüştür. Daha sonra kaplamanın kürleşmesini sağlayabilmek için 300°C’de 15 dakika kurlenmiştir.

Şekil 5.10.’da farklı yüzey işlemi görmüş alüminyum altlıklardaki % 3,5 nano TiO₂ nano toz katkılı 4. bileşime sahip kaplamanın yüzey görüntüleri görülmektedir.



Şekil 5.10. 4 numaralı kaplama

5.4. Kaplamaların Karakterizasyonu

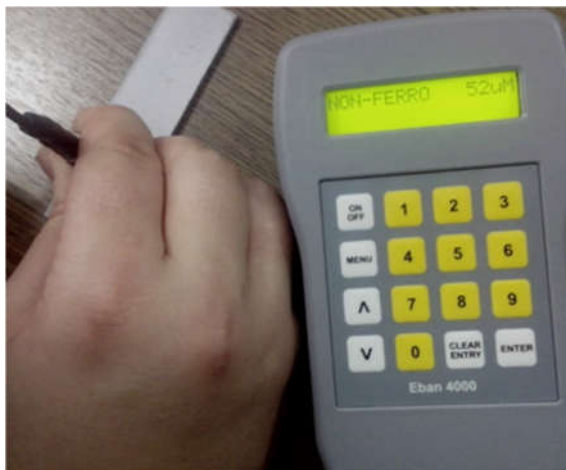
Kaplamaların özelliklerini belirlemek amacıyla kalınlık ölçümü, mikroskop yüzey incelemeleri, x-ışınları difraksiyon analizi (XRD), SEM ve EDS incelemeleri, AFM ölçümleri, kontak açısı tespiti, kaplama adezyonu ölçümü, cross- cut adezyon deneyi ve kaplama ile PU köpük arasındaki yapışmanın belirlenmesi deneyleri yapılmıştır.

5.4.1. Kalınlık ölçümü

Kalınlık ölçümü; ultrasonik kalınlık ölçümü cihazı kullanılarak yapılmıştır, numuneleın kaplama kalınlıkları üç boyutlu optik mikroskopta deney yapılarak doğrulama sağlanmıştır.

Ultrasonik kalınlık ölçüm cihazı sonar cihazına benzer çalışma prensibi ile çalışmaktadır. Bir prob ile deney malzemesine doğru yüksek frekanslı ses dalgası iletilerek bu ses dalgası deney malzemesinden farklı fiziksel karakterde bir ortama ulaşınca kadar ilerlemektedir. Sonra bu ses dalgası tekrar proba geri yansımaktadır. Ses dalgasının iç yüzeye gelip proba yansıması zamanının gerçek ölçümü dijital kalınlık ölçüm cihazının fonksiyonlarının bir tanesidir. Diğer fonksiyon ise malzemenin ses hızı ile kalınlık arasındaki ilişki, hızının geçiş zamanının kalınlık olarak sayısal değere dönüştürülmesidir. Bu şekilde ultrasonik ölçüm cihazı ile demir ve demir dışı malzemelerde kaplama kalınlığı ölçülmektedir [32].

Kalınlık ölçümü EBAN 4000 marka ultrasonik kalınlık ölçüm cihazı ile yapılmıştır. Cihaz demir ve demir dışı malzemeler için 0-1000 μm kalınlık aralığında 1 μm hassasiyet ile ölçüm yapabilmektedir. Kullanılan ultrasonik kalınlık ölçüm cihazı şekil 5.11.'de gösterilmektedir.

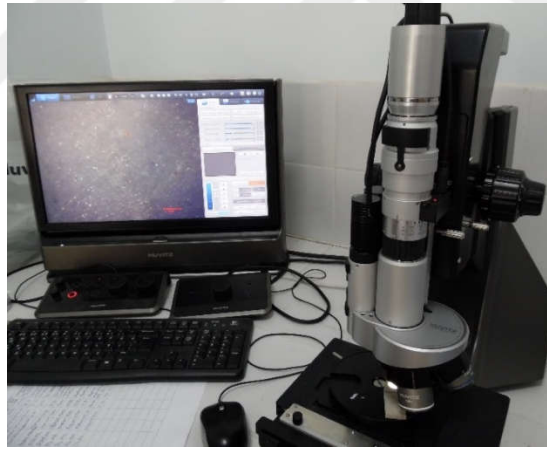


Şekil 5.11. Ultrasonik kalınlık ölçüm cihazı

5.4.2. Optik mikroskop incelemeleri

Optik mikroskop, incelenen numunenin mikroyapısının ince detaylarını tanımak ve açığa çıkarmak için çeşitli merceklerin kombinasyonu şeklinde dizayn edilmiştir. Geçirgen olmayan yüzeylerde ışık numuneden yansıdıktan sonra görüntü oluşturulmaktadır [24].

Kaplama uygulanmış yüzeyler numunelerin yüzeylerinden optik mikroskop görüntüleri Huvitz marka dijital optik mikroskop ile alınmıştır. Kaplamalarda seçilen uygun olmayan şartlar sebebiyle yüzeyde çatlak, akma, homojen olmayan kaplama görünümleri elde edilebilir. İstenmeyen bu durumları saptamak amacıyla optik mikroskop ile 90X büyütmede yüzey görüntüleri alınmıştır. Kaplama işlemlerinde çatlaksız homojen görünümler istenmektedir. Şekil 5.12.'de üç boyutlu elektronik mikroskop görülmektedir.



Şekil 5.12. Üç boyutlu optik mikroskop

5.4.3. XRD analizi

XRD her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak, X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanmaktadır. X-ışınları kısa dalga boyuna sahip elektromanyetik ışın olarak bilinmektedir. Her bir kristalin faz için bu kırınım profilleri bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlamaktadır. X-ışını difraksiyon analiz metodu, analiz sırasında numuneyi tahrip etmemekte ve çok az

miktardaki numunelerin dahi analizlerinin yapılmasını sağlamaktadır. İlk kez Max Van Laue tarafından kristal yapı ve yapı içerisindeki atomların dizilişleri X-ışını kırınım desenleri kullanılarak incelenmiştir.

X-Işınları kristalin üzerine geldiğinde elektronlar tarafından soğurulmakta ve elektron salınımı yapmaya başlamaktadır. Salınan bu elektronlar bir x-ışını kaynağı gibi davranarak her yöne x-ışınları fotonları yaymaktadır. Kristalin farklı bölümlerinden saçılan bu fotonlar, toplanarak ölçülebilmekte bir x ışını şiddeti oluşturmaktadır. Kristal üzerine gönderilen sürekli bir X-ışını demeti kristal içinde difrakte olmaktadır. Difrakte olan ışına belirli doğrultularda yoğunlaşmaktadır. Bu doğrultular kristalin tabakalarından yansıyan dalgalar arasındaki yapıcı girişime karşılık gelmektedir. Difraksiyon paterni (kırınım deseni) bir fotoğraf filmi üzerine kaydedilmektedir [25].

XRD analizi numunelere Rigaku marka D/MAX/2200/PC model XRD cihazında 1.54059\AA dalga boyuna sahip Cu/K-alpha1 radyasyonu kullanılarak yapılmış olup deneylerde kullanılan cihaz fotoğrafı Şekil 5.13.'de verilmiştir.



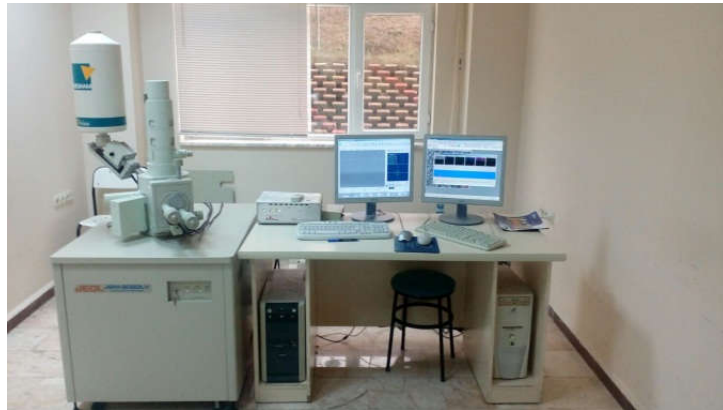
Şekil 5.13. Analiz yönteminde kullanılan Rigaku Dimaks 2200 marka X-ışınları difraktometresi

5.4.4. SEM ve EDS incelemeleri

Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) yüksek çözünürlüklü resim oluşturmak için vakum ortamında oluşturulan ve aynı ortamda elektromanyetik lenslerle inceltiren elektron demeti ile incelenecek malzemeyi analiz etme imkanı sunmaktadır. Mikroskopta oluşturulan resimler, elektron demetinin malzeme ile olan etkileşiminden ortaya çıkan ışınlar veya geri yansıyan elektronlar sayılarak oluşturulmaktadır.

Enerji dağılımı spektrometresi (EDS) analizi herhangi bir örnek veya örnek üzerindeki ilgili küçük bir alanda elementel kompozisyonu tanımlamak için kullanılan bir tekniktir. SEM cihazında bulunan EDS analizi, örnek üzerine taramalı bir elektron demeti düşürülerek gerçekleştirilmektedir. Bu elektronların bazıları numune içindeki elektronlar ile çarpışarak elektronların yörüngelerinden çıkması sağlanmaktadır. Boşalan pozisyonlar x-ışınları yayan yüksek enerjili elektron tarafından doldurulmaktadır. Yayılan x-ışınları analiz edilerek, numunenin elementel kompozisyonu tespit edilebilmektedir [26].

Kaplama numunelerin üst yüzeylerinden SEM görüntüleri alınmış ve EDS analizi düşük vakum altında yapılmıştır. Deney için Jeol markalı JSM 6060 model cihaz kullanılmıştır. Analiz yapılmadan önce numunelere iletkenlik kazandırmak için altın (Au) kaplama yapılmıştır. Kullanılan SEM cihazı Şekil 5.14.'de verilmiştir.



Şekil 5.14. SEM cihazı

5.4.5. AFM ölçümleri

Atomik kuvvet mikroskobu, hassas nano boyutlu bir C-C iğnenin yüzeyi taramasıyla, yüzeyin yüksek çözünürlüklü üç boyutlu görüntü vermektedir [33]. Analiz ile üç boyutlu yüzey görüntüsü elde edilmiş ve kaplamanın yüzey topografyası görüntülenmiştir. Ölçümlerde non-contact cantilever kullanılmıştır. Şekil 5.15.'de ölçümlerde kullanılan Quesant marka AFM cihazı verilmektedir.



Şekil 5.15. Kullanılan AFM cihazı

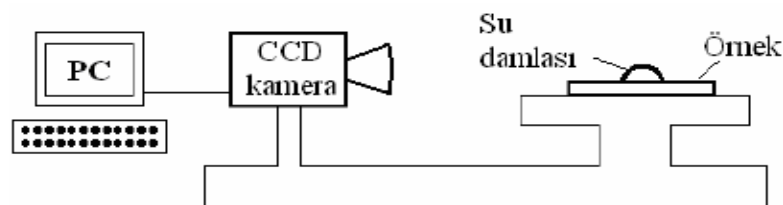
5.4.6. Kontak açısı tespiti

Katı ve sıvı fazdaki iki malzemenin atom veya molekülleri ile kurmuş oldukları bağın oluşturduğu bir ara yüzey mevcuttur. Bu iki fazın yapıları birbirleri içinde dağılır ve farklı bir katmanın oluşmasına neden olurlar. Atomlar ara yüz sayesinde bir fazdan diğerine geçebilirler. Yüzeyde sıvı moleküllerinin oluşturduğu bir çekim kuvveti mevcuttur. Yüzeye etki eden tüm çekim kuvvetleri toplandığında sıfıra eşit olur. Oluşan bu kuvvet sıvının yüzeye yayılmasına karşı direnç gösterir. Bu enerji de yüzey enerjisi olarak adlandırılır. Malzemenin sahip olduğu yüzey enerjisi, üzerine herhangi bir malzemenin yapışmasına karşı gösterdiği direnç ile orantılıdır. Malzeme üzerine uygulanan ıslanabilirlik deneyi ve ölçülen temas açısı malzemenin yüzey enerji değerinin bulunmasını sağlamaktadır.

Yüzey enerjileri bakımından malzemeleri düşük yüzey enerjili ve yüksek yüzey enerjili olarak ayırabiliriz. Organik bileşikler olarak bilinen polimerler düşük yüzey enerjili malzemelerdir.

Yapışmaz yüzeylerin yüzey enerjilerinin kıyaslanması basitçe ıslatma açısı ile mümkün olmaktadır. Islatma açısı 90 dereceden küçükse sıvı yüzeyi ıslatıyor; açı 90 dereceden büyükse ıslatmıyor denilmektedir. Su damlası yüzeyde yayılma eğilimi gösteriyorsa buna hidrofilik yüzey; damla yayılmak yerine küresel bir şekilde durma eğilimi gösteriyorsa hidrofobik yüzey adı verilmektedir. Eğer yüzeyler bu eğilimleri çok fazla gösteriyorsa, yani su damlası tamamen yayılıyorsa ve yüzeyle yaptığı açı 5 dereceden küçükse (0 dereceye yaklaşıyorsa) buna süperhidrofilik; damla nerdeyse küresel bir şekilde duruyorsa ve yüzeyle yaptığı açı 150 dereceden büyükse (180 dereceye yaklaşıyorsa) süperhidrofobik yüzeyler denilmektedir. Temas açısını etkileyen en önemli faktörler katının yüzey enerjisi ve pürüzlülüğüdür. Yüzey enerjisi, yüzey gerilimi sonucu ortaya çıkmaktadır. Yüzey gerilimi düştükçe temas açısı da düşmektedir. Yüzey pürüzlülüğünün artması ise hem hidrofilik hem hidrofobik özelliklerin artmasına neden olmaktadır. Hatta pürüzlülük olmadan ulaşılabilecek maksimum değme açısı hidrofobik bir yüzey için 120 dereceyi geçmemektedir. Pürüzlülük yüzeyle su damlası arasında hava sıkışmasını sağladığı için aradaki etkileşme miktarını da düşürmekte, dolayısıyla ıslatma açısı hidrofobik yüzeylerde artmaktadır [28].

Sistem bir şırınga ile numune üzerine su damlatarak kamera yardımıyla su damlasının görüntüleri çekmekte, bir bilgisayar programı yardımıyla ise yüzey üzerindeki su damlacığının temas ettiği noktadan açı ölçümü yapmaktadır. Kullanılan yöntem Şekil 5.16'de açıklanmış olup, Şekil 5.17'da ise kullanılan cihaz fotoğrafı verilmiştir.



Şekil 5.16. Ölçümlerde kullanılan ıslatma açısı ölçüm cihazı çalışma prensibi



Şekil 5.17. Kullanım temas açısı ölçüm cihazı

5.4.7. Cross- cut adezyon deneyi

Deney ASTM D 3359 göre yapılmıştır [34]. Deney için özel metalden yapılmış ucunda 1 mm aralıklı 6 bıçak yuvası olan Adezyon Ölçme Cihazı (Cross-Cut Tester), özel nitelikli 1.5 cm eninde saydam yapışkan bant ve yumuşak fırça kullanılmıştır. Tablo 5.6' da ASTM D 3359 değerlendirme tablosu verilmektedir. Cross-Cut cihazı film yüzeyine elle bastırılarak, 1 mm genişliğinde yaklaşık 6-8 cm boyunda 6 adet düz çizgi verecek şekilde, çapraz işlemle küçük karelere kesilmiştir. Kesme sonucu oluşan fazlalıklar yumuşak fırçayla temizlenmiştir. Oluşan kare kafesi tam kaplayacak şekilde, yapışkan bant iyice yapıştırılmış ve bant hızlıca çekilerek hasarlı bölgelerin yüzeyden uzaklaşması sağlanmıştır. Değerlendirme sonrasında Tablo 5.6.'ya uygun olarak çizik yüzeyin görünümüne göre sınıflama yapılmıştır. Örnek olarak kaplama yüzeyinde %65-100 arasında bir kalkma ya da kopma gözlenmiş ise bu standart gereği kaplama 0B değerini alırken, eğer kaplama yüzeyinde % 0 hata gözlenmekte ise en iyi değer olan 5B değerinin almaktadır [34]. Şekil 5.18.'de kullanılan set ve kullanılan ucun fotoğrafları verilmiştir.

Tablo 5.6. ASTM D 3359 yüzeye yapışma (adezyon) sınıfları [34].

Adezyon deneyi sonuçlarının sınıflandırılması		
Sınıflama	Yüzde çıkan alan	Deney sonrası çizik yüzeyin görünümü
5B	%0	
4B	%5	
3B	%5-15	
2B	%15-35	
1B	%35-65	
0B	%65-100	



a



b

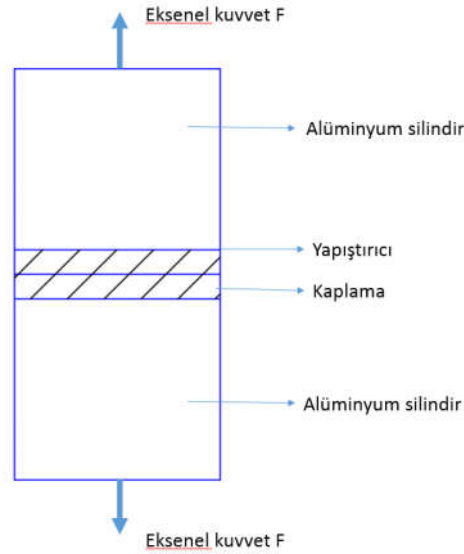
Şekil 5.18. Cross-Cut deney kiti a) cross-cut seti, b) cross-cut deneyinde kullanılan kesici.

5.4.8. ASTM C633 çekme deneyi

Teknoloji alanında birçok yeni ve farklı uygulamalarda yüzey kaplama teknolojilerinin kullanılması ile komponentlerdeki yüzey özelliklerinin değişmesi kabiliyetini sağlamıştır. Birçok uygulamada kabul edilebilir performans, kaplanmış olan bir parçanın çevresel çalışma şartlarında kaplama adezyonunun ölçülmesi çok önemlidir ve birçok uygulamayla bu ölçümler yapılmaktadır [35].

Kaplama yapışma mukavemeti ölçümü deneylerinden biri çekme deneyidir. Bu deney standart çekme deney makinesinde yapılmaktadır. Kaplanmış numune üzerine yapıştırıcı sürülmüş sıkıştırılmıştır. Yüzeyler önce Loctite 7063 kodlu yüzey temizleyici ile temizlenmiş ardından Loctite 407 kodlu yapıştırıcı ile yapıştırılmıştır. Maksimum yapışma mukavemetinin sağlanması için numuneler 24 saat bekletilmiştir. Daha sonra numuneler çekme cihazına konularak çekme yükü uygulanmıştır. Deney sonucunda yapıştırıcı koparsa adezyon kuvveti yüksek demektir ve koptuğu yük değeri kritik değer alınarak servis şartlarına sokulur. Kopan taraf kaplamada ise kaplama yapışma mukavemetinin düşük olduğunu ve kopmanın meydana geldiği yük altında kullanılması gerektiğini gösterir.

Kaplama/altlık yapışma mukavemeti ölçümü ASTM C633 çekme deneylerine göre yapılmıştır. Bunun için kaplama standartta belirtilen 25,4 mm çapa sahip silindirik parçaya uygulanmıştır. Bu nicel deney, kaplamanın ayrılması için gerekli gücü ölçmektedir [35]. Deney 10 mm/dk hız ile yapılmış olup Şekil 5.19.'da ASTM C 633 yapışma deneyinde kullanılan numunenin şematik çizimi verilmektedir.

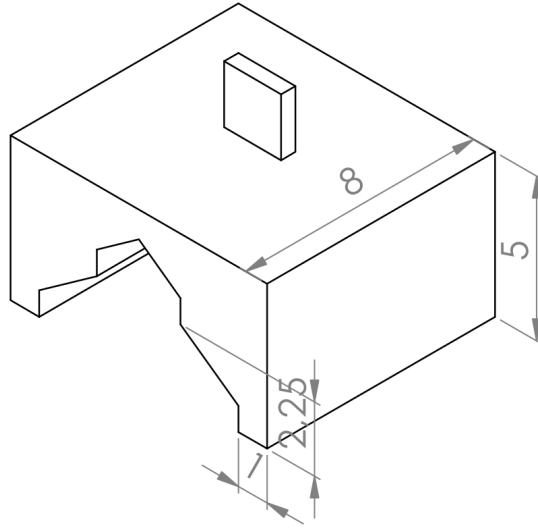


Şekil 5.19. ASTM C 633 yapışma deneyinde kullanılan numunenin şematik çizimi [35].

5.4.9. Kaplama ile PU köpük arasındaki yapışmanın belirlenmesi

Bu deney metodu, belirlenen sıcaklık, nem ve deney makinesi hızı altında deney numunesi hücreli malzemelerin adezyon özelliklerini belirlemeyi kapsamaktadır. Kaplama ile PU köpük arasındaki yapışmanın belirlenmesi için üretilen kalıp numuneler bu deney için kullanılmıştır.

İç yüzeylerine kaplama uygulanan kompleks şekilli parça bir araya getirilerek bir kalıp oluşturulmuş ve içerisine PU köpük dökümü yapılmıştır. Daha sonra çekme işlemi uygulanarak PU köpüğün kaplamaya yapışma kuvveti ölçülmeye çalışılmıştır. Şekil 5.20. ve Şekil 5.21.' de bu deney için kullanılan kalıp şekli verilmektedir.



Şekil 5.20. Deney için kullanılan kalıbın teknik çizimi



Şekil 5.21. Deney kalıbı

BÖLÜM 6. DENEYSEL SONUÇLAR

Kaplamaların özellikleri belirlemek adına kalınlık ölçümü, yüzey pürüzlülüğü, mikroskop yüzey İncelemeleri, x-ışınları difraksiyon analizi (XRD), SEM ve EDS incelemeleri, AFM Ölçümleri, kontak açısı tespiti, kaplama Adezyonu Ölçümü, cross-cut adezyon deneyi ve kaplama ile PU köpük arasındaki yapışmanın belirlenmesi deneyleri yapılmıştır.

6.1. Kalınlık Ölçümü

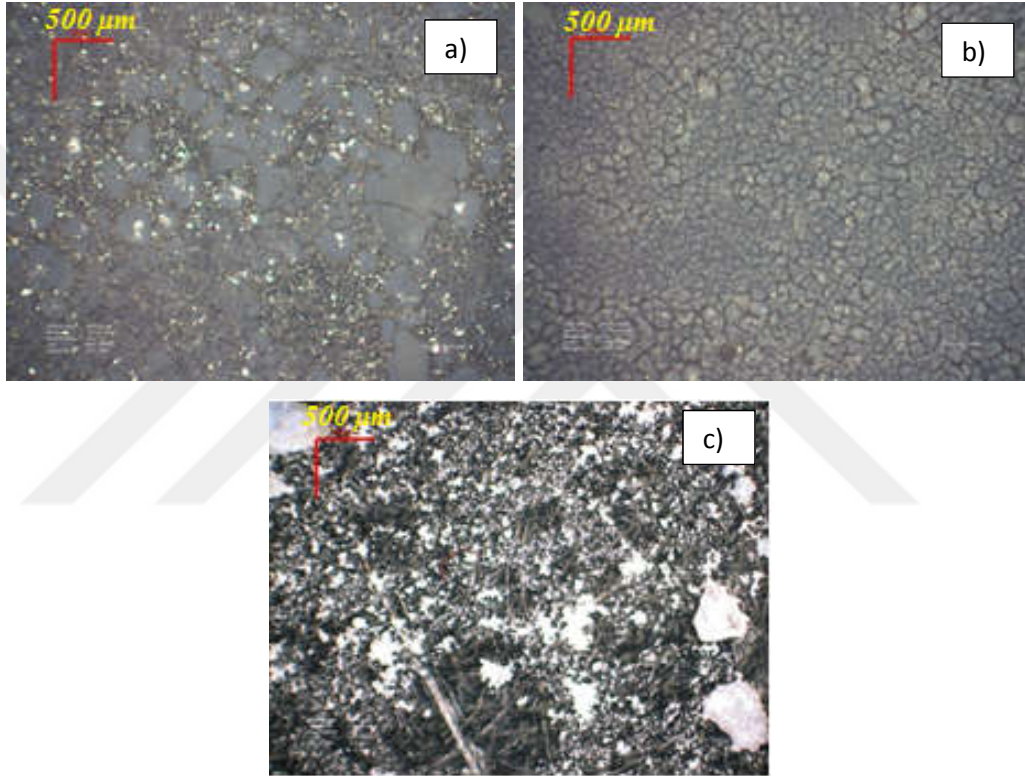
EBAN 4000 cihazı ile alınan sonuçlar Tablo 6.1.'de verilmiştir. Kalınlık değerleri kumlanmış yüzey üzerindeki kaplamalar 31-75 μm , kumlanmış eloksallanmış altlık üzerinde 25-82 μm , parlatılmış eloksallanmış altlık üzerinde 15-90 μm , parlatılmış altlıkta ise 0-55 μm arasında değişmektedir. Wang ve Baloğlu yaptıkları sol jel kaplama çalışmalarında benzer kaplama kalınlıkları bulunmuştur [36-37]. Parlatılmış yüzeyde 1 ve 2 numaralı kaplamalar tutunamamıştır.

Tablo 6.1. Kaplama kalınlıkları

Kaplama	Kumlanmış	Kumlanmış eloksallanmış	Parlatılmış eloksallanmış	Parlatılmış
1	65-72 μm	43-55 μm	32 μm	Ölçülememiştir
2	63-70 μm	69-73 μm	80-82 μm	Ölçülememiştir
3	31-35 μm	19-25 μm	10-15 μm	8-10 μm
4	65-75 μm	79-82 μm	78-90 μm	43-55 μm

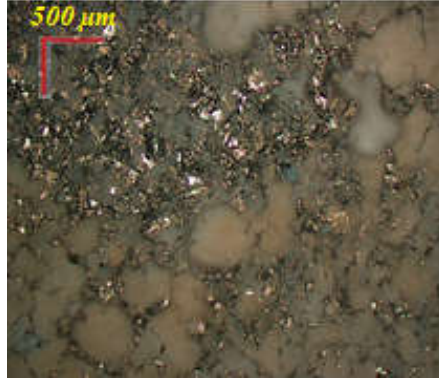
6.2. Optik Mikroskop İncelemeleri

Kumlanmış, kumlanmış eloksallanmış, parlatılmış eloksallanmış altlıklara uygulanmış %3,5 TiO₂ katkılı kaplamaların optik mikroskop görüntüleri Şekil 6.1.'de verilmiştir. Kumlanmış ve parlatılmış eloksallanmış altlık üzerinde kaplama homojen olmadığı görülmektedir. Eloksallanmış altlık üzerine yapılmış kaplama ise yüzeye tutunmamış olup kaplamada çatlak görüntüsü mevcuttur.



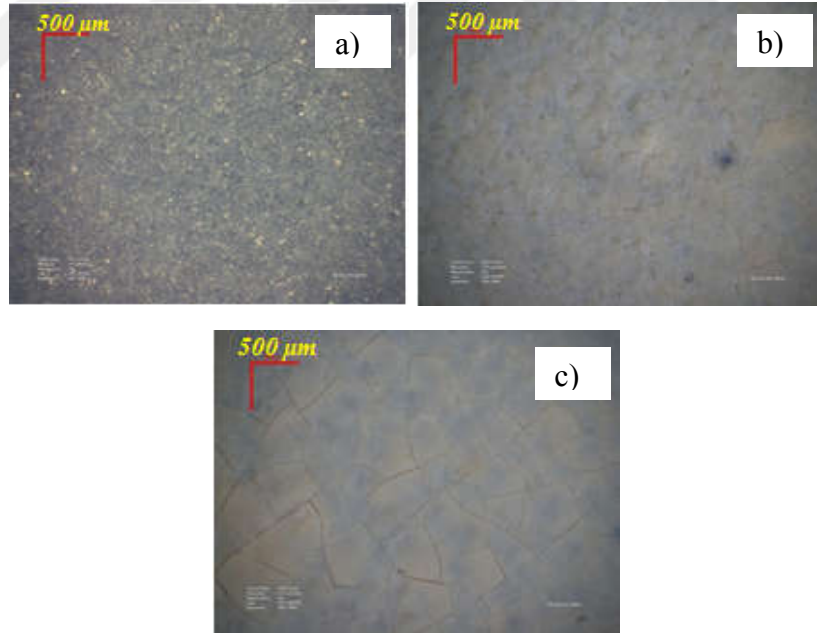
Şekil 6.1. 1 numaralı kaplamanın optik mikroskop görüntüleri (90X) a) kumlanmış alüminyum b) kumlanmış-eloksallanmış c) parlatılmış-eloksallanmış alüminyum altlık

Hidrofobik özelliği arttırmak adına titanyum dioksit miktarı %7 oranına çıkarılıp karışıma %14 miktarında PTFE eklenmiştir. Yüzeye uygulanan kaplamanın optik mikroskop görüntüsü Şekil 6.2.'de verilmiş olup bu kaplamanında Şekil 6.1.'de görülen kaplamalara benzer yüzeyde homojen tutunmadığı görülmektedir.



Şekil 6.2. Kumlanmış alüminyum altlığa uygulanmış %7 TiO₂ ve %14 PTFE katkıli 1 numaralı kaplama görüntüsü.

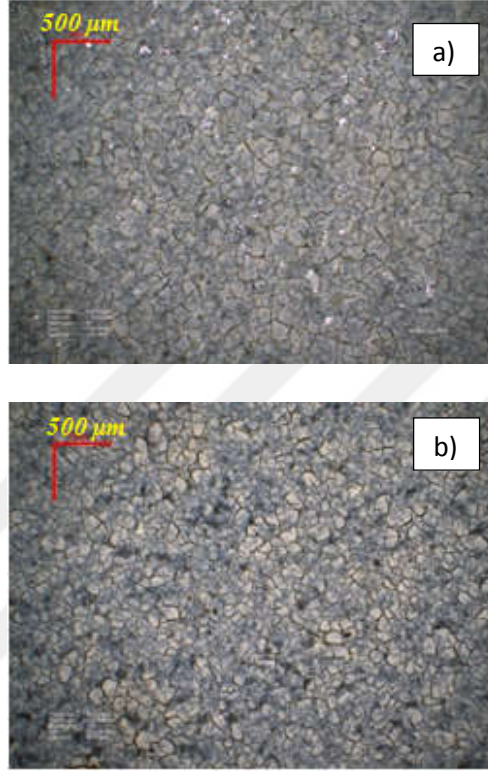
Şekil 6.3.'de 2 numaralı kaplamanın optik mikroskop görüntüleri verilmiştir. kumlanmış altlıkta sitenen homojen kaplama görüntüsüne ulaşılmış olup, eloksallanmış altlığa uygulanmış kaplamada kabul edilebilir çatlaklar mevcuttur. parlatılmış eloksallanmış altlığa uygulanmış kaplamaya bakıldığında ise çatlaklar belirgin şekilde görülmektedir. Kaplama %35 TiO₂ ve %10 PTFE katkısı içermektedir.



Şekil 6.3. 2 numaralı kaplama optik mikroskop görüntüleri (90X) a-b) kumlanmış alüminyum altlıklara uygulanmış, c) eloksallama işlemi görmüş alüminyum altlıklara uygulanmış 2.bileşime sahip kaplamanın üç boyutlu optik mikroskop görüntüsü

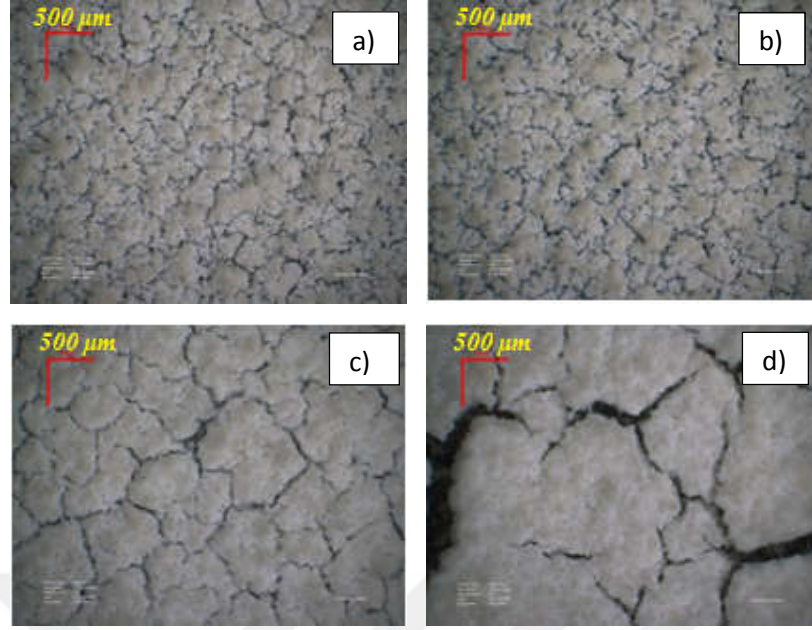
3 numaralı kaplamanın uygulandığı kumlanmış ve kumlanmış eloksallanmış altların optik mikroskop görüntüleri Şekil 6.4.'de verilmiştir. 3 numaralı kaplamada

parlatılmış ve parlatılmış eloksallanmış yüzeylerde kaplama tutunmadığından optik mikroskop görüntüsü alınamamıştır. Şekil 6.4.'de görülen iki görüntüde de istenmeyen çatlaklı kaplama görünümü mevcuttur.



Şekil 6.4. 3 numaralı kaplamanın optik mikroskop görüntüleri (90x), a) kumlanmış alüminyum altlık, b) kumlanmış-eloksallanmış alüminyum altlık

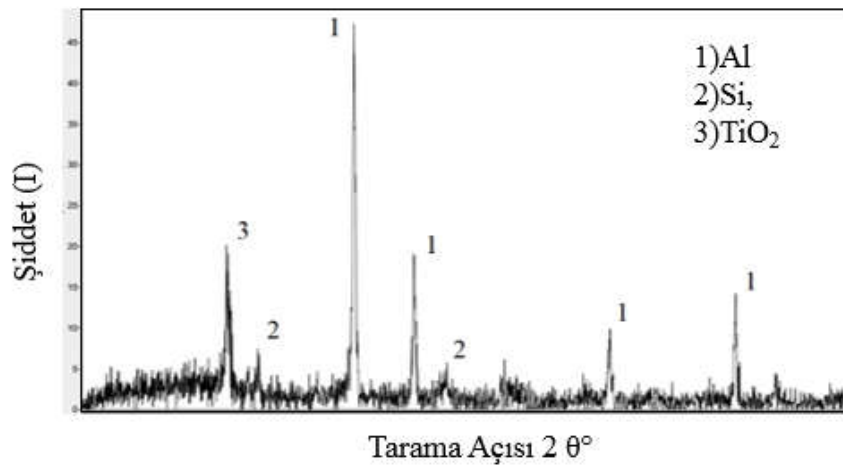
Şekil 6.5'de %3.5 TiO₂ ve %10 PTFE ilave edilmiş 4 numaralı kaplamanın optik mikroskop görüntüleri bulunmaktadır. 4 numaralı görüntülerinde istenmeyen çatlak görüntüsü mevcuttur.



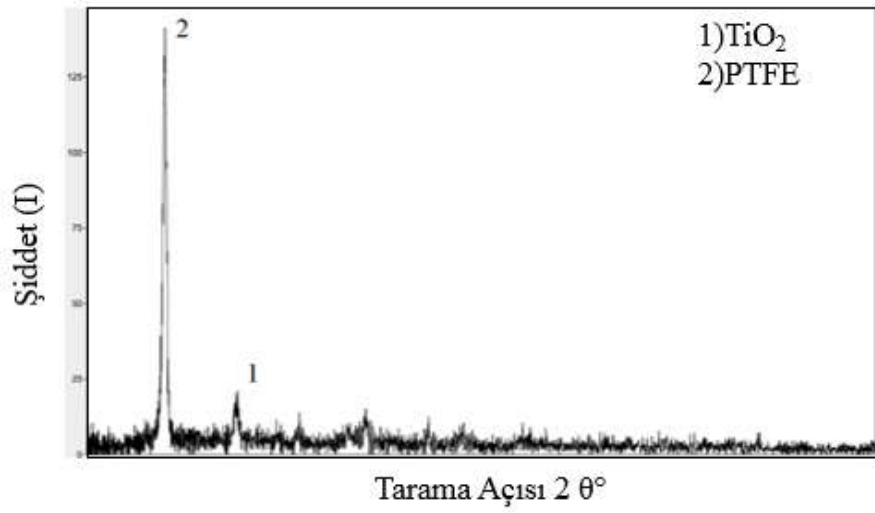
Şekil 6.5. 4 numaralı kaplamanın optik mikroskop görüntüleri, a) kumlanmış alüminyum, b) kumlanmış-eloksallanmış, c) parlatılmış-eloksallanmış, d) parlatılmış alüminyum altlıklara uygulanmış.

6.3. XRD İncelemeleri

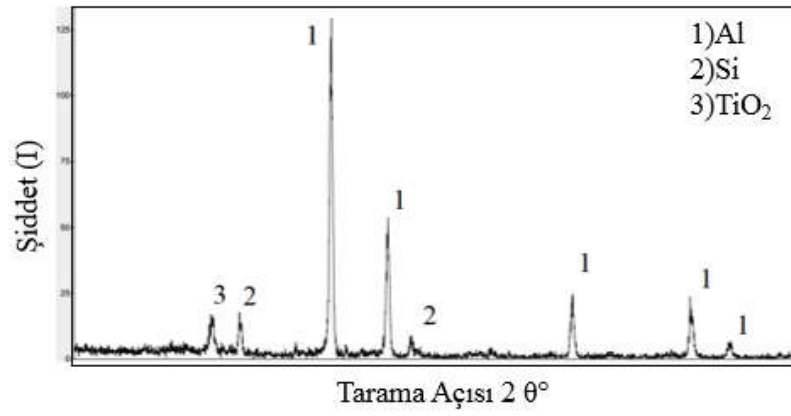
Yapılan kaplamaların içeriklerini tespit etme amaçlı XRD deneyleri yapılmıştır. 1 nolu kaplamanın XRD grafiği Şekil 6.6.'da, 2 nolu kaplamanın XRD grafiği Şekil 6.7'de, 3 nolu kaplamanın XRD grafiği Şekil 6.8.'de, 4 numaralı kaplamanın XRD sonucu Şekil 6.9'da verilmiştir.



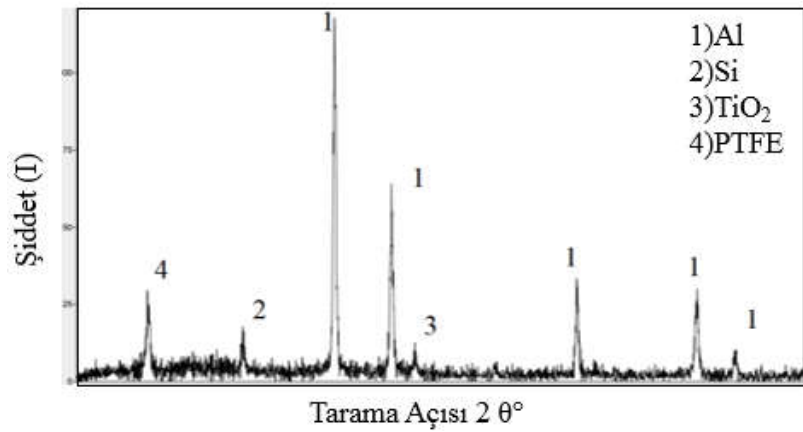
Şekil 6.6. 1 numaralı kaplamanın XRD grafiği.



Şekil 6.7. 2 numaralı kaplamayı XRD grafiği.



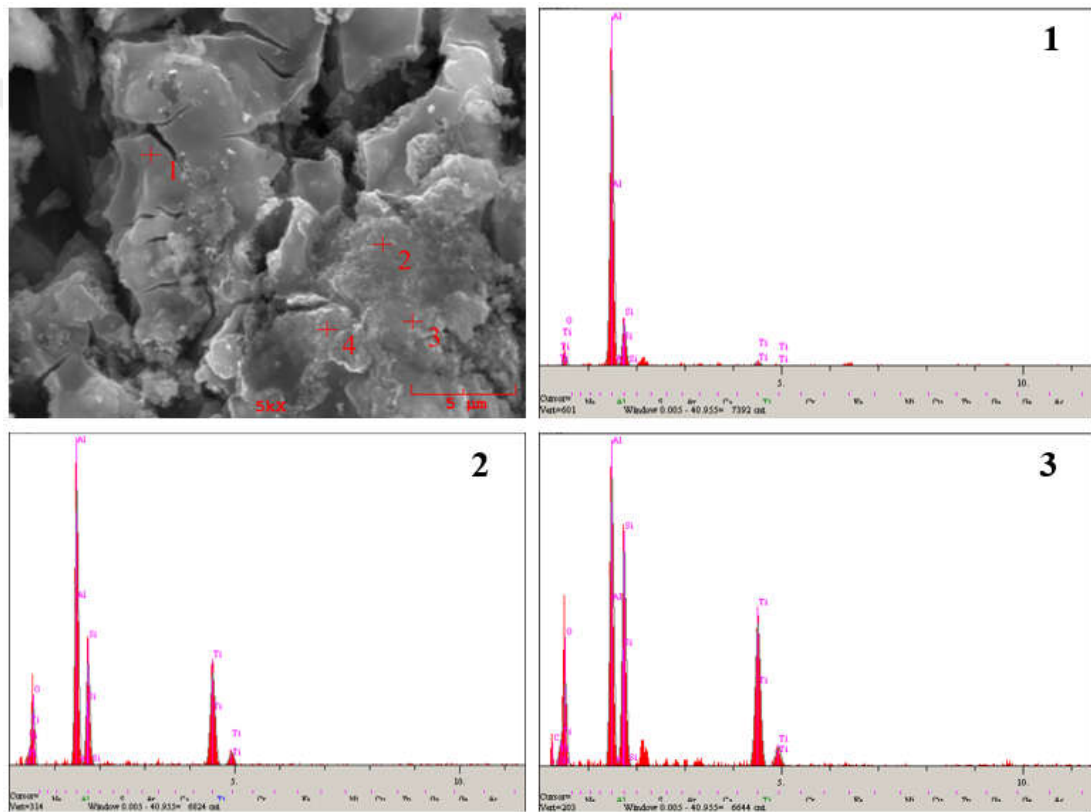
Şekil 6.8. 3 numaralı kaplamanın XRD grafiği



Şekil 6.9. 4 numaralı kaplamanın XRD grafiği.

6.4. SEM ve EDS İncelemeleri

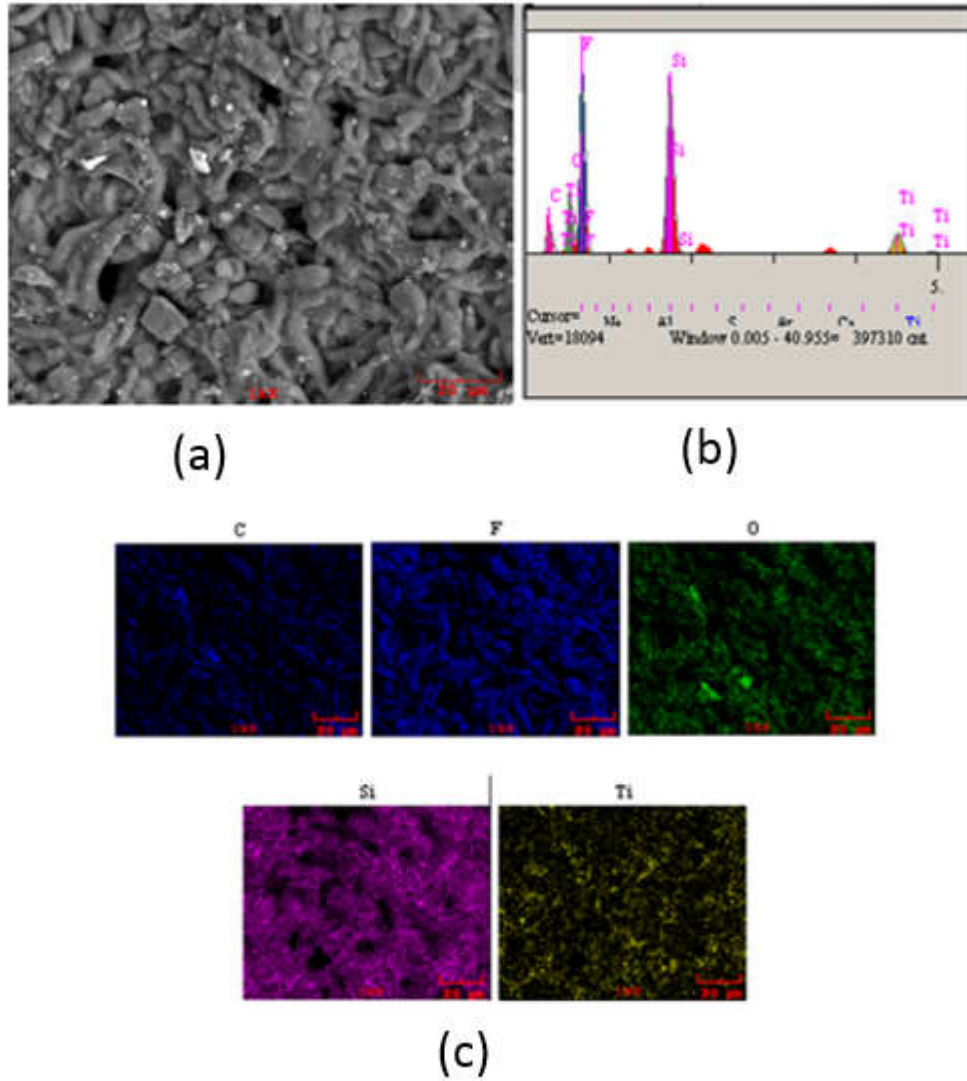
Kaplamaların karakteristiğini görüntülemek adına 1000X büyütmede SEM görüntüsü alınmış olup görüntü üzerinde farklı bölgelerde EDS analizi ile elementel analiz yapılmıştır. Şekil 6.10.'da kumlanmış yüzeye uygulanmış olan 1 numaralı kaplamanın Sem görüntüsü ve noktasal EDS elementel analizi yapılmıştır. Büyütme yeterli olmadığından görüntü üzerinde elementler ya da fazlar ayrı olarak tespit edilememiş olup daha yüksek büyütmede de görüntü alınamamıştır.



Şekil 6.10. 1 numaralı kumlanmış altığa uygulanmış kaplamanın SEM görüntüsü ve EDS analizi

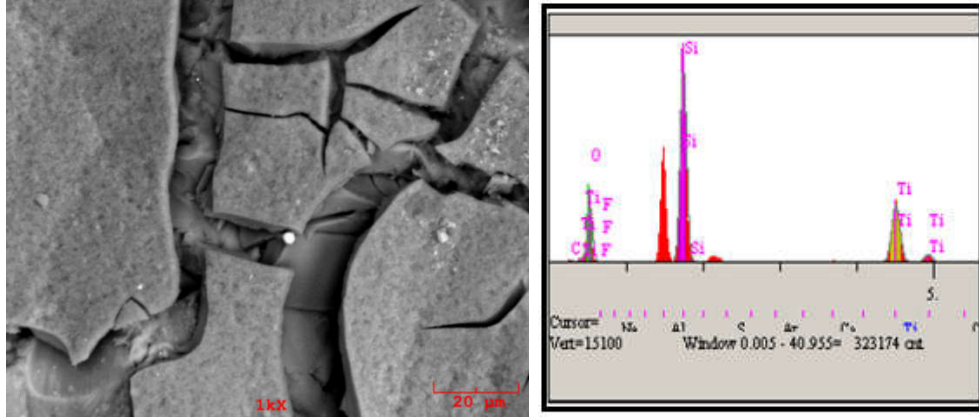
Şekil 6.11.'de kumlanmış yüzeye uygulanmış 2 numaralı kaplamanın 1000x büyütmede alınmış olan SEM görüntüsü verilmiştir olup Şekilde bulunan EDS analizi tüm bölgeye uygulanmıştır. Ayrıca karışıma ilave edilen hammaddelerin homojen dağıldığını kontrol etme amaçlı elementel haritalamada yapılmıştır. Elementel haritalama Şekil 6.11.'de verilmiş olup Şekilde ki elementel haritalama görüntüleri soldan sağa karbon, flor, oksijen, silisyum ve titanyum elementlerine aittir. İlave edilen

malzemelerin yapıda homojen olarak dağıldığı haritalama görüntüsünde görülmektedir.



Şekil 6.11. 2 numaralı kaplama SEM görüntüsü a) SEM görüntüsü, b) tüm alanın EDS görüntüsü, c) karbon, flor oksijen, silisyum ve titanyum elementlerine ait element haritalama görüntüsü

Şekil 6.12.'de 3 numaralı kaplamanın SEM görüntüsü ve yapının EDS analizi verilmiştir. Yüzeyin çatlaklı yapıda olduğu görüntüden açıkça görülmektedir.

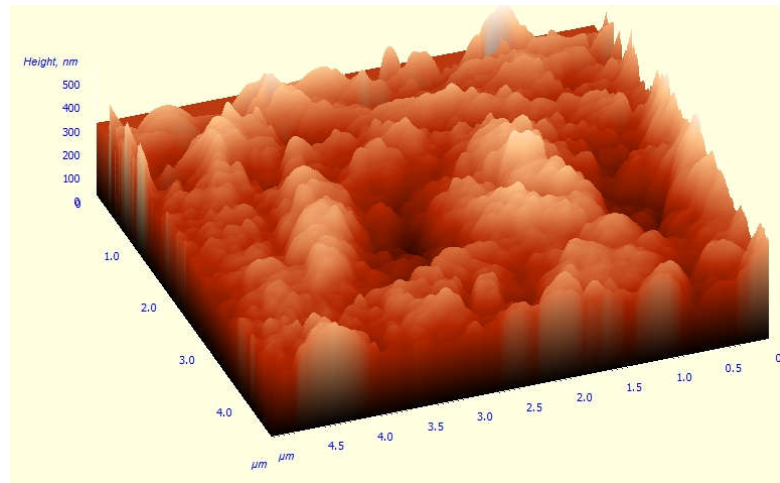


Şekil 6.12. 3 numaralı kaplamanın SEM görüntüsü ve EDS analizi

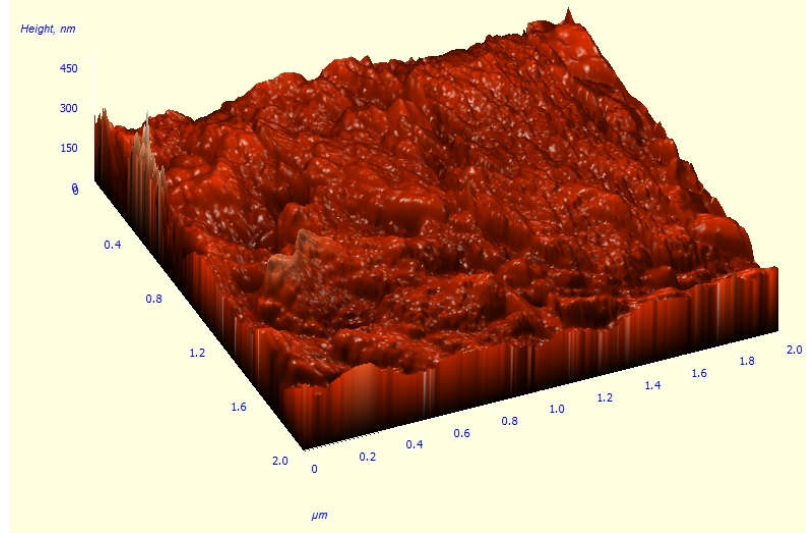
4 numaralı kaplamada kütleme sonrası ve numune hazırlama sonrasında yüzeyden kaplama döküldüğü için SEM görüntüsü elde edilememiştir. Chong ve arkadaşlarını yaptıkları sol jel kaplamalarda çatlaklı yapının kapmayı olumsuz etkilediğini belirtmişlerdir [38].

6.5. AFM Görüntüleri

Yüzey profilini görüntülemek amacıyla $5 \times 5 \mu\text{m}$ 'lik alanlar taranarak AFM görüntüsü alınmıştır. Şekil 6.13.'de 2 numaralı kaplamaya ait AFM görüntüsü bulunmakta olup bu alanının yüzey pürüzlülük değeri $2,2 \mu\text{m}$, Şekil 6.14.'de 4 numaralı kaplamanın AFM görüntüsü bulunmakta olup alanine yüzey pürüzlülük değeri $1,7 \mu\text{m}$ olarak belirlenmiştir.



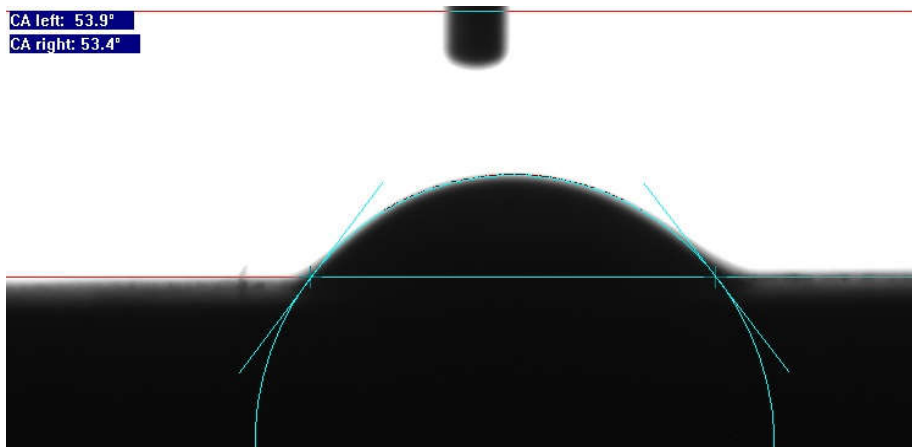
Şekil 6.13. 2 numaralı kaplaya ait AFM görüntüsü



Şekil 6.14. 4 numaralı kapmaya ait AFM görüntüsü

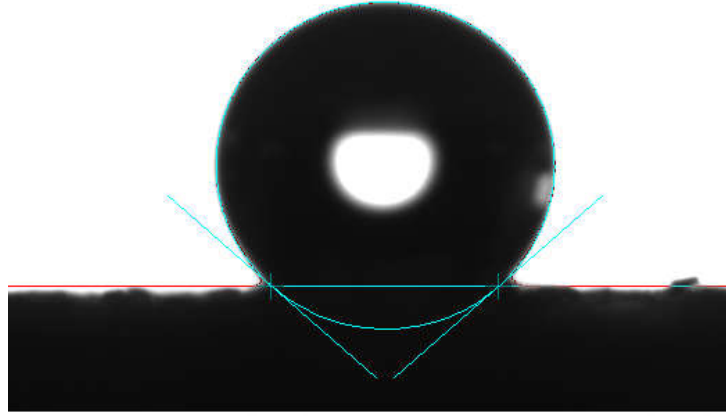
6.6. Temas Açısı Tespiti

Kaplamanın yapışmaz özellikte olup olmadığının tespiti temas açısı ölçümü ile mümkündür. Temas açısı kaplama üzerinde saf su kullanılarak yapılmış olup açının büyümesi hidrofobik özelliğin arttığını göstermektedir. 100° - 150° arası kaplamanın hidrobobik özellikte olduğunu göstermektedir. Şekil 6.15.'de %3,5 TiO_2 katkılı numunenin temas açısı ölçümü, Şekil 6.16.'da %7 katkılı TiO_2 ve %14 PTFE katkılı kaplamanın temas açısı ölçümü verilmiştir. 3,5 TiO_2 katkılı numunenin temas açısı ölçümü 53° olarak ölçülmüş olup, %7 katkılı TiO_2 ve %14 PTFE katkılı kaplamanın temas açısı ölçümü 138° olarak ölçülmüştür.



Şekil 6.15. Kumlanmış altlığa uygulanmış %3,5 TiO_2 katkılı 1 numaralı kaplamanın temas açısı ölçümü

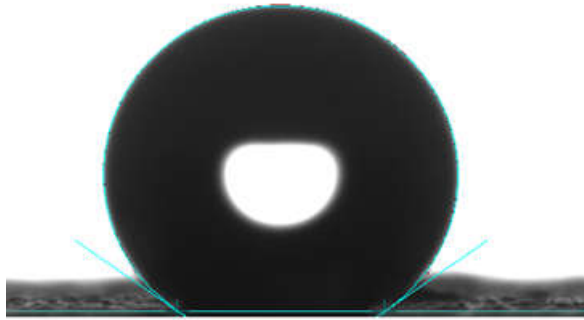
CA left: 138.8°
CA right: 136.7°



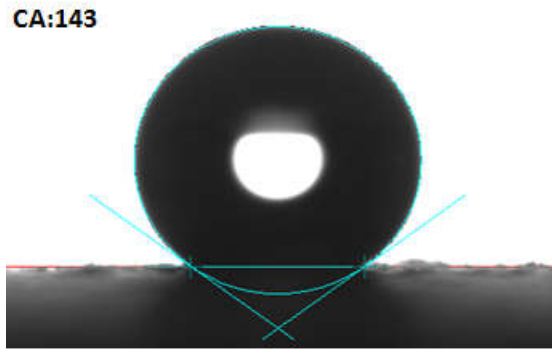
Şekil 6.16. Kumlanmış altlığa uygulanmış %7 TiO₂ ve %14 PTFE katkıli 1 numaralı kaplamanın temas açısı ölçümü

Şekil 6.17.'de kumlanmış altlığa uygulanmış %3,5 TiO₂ ve %10 PTFE katkıli 2 numaralı kaplamanın temas açısı ölçümü 145° hidrofobik yapıda olduğu olarak belirlenmiş olup Şekil 6.18.'de kumlanmış eloksallanmış altlığın temas açısında 143° olarak belirlenmiştir [39]. Parlatılmış ve parlatılmış eloksallanmış altlıklardan temas açısı ölçümü alınamamıştır.

CA:145

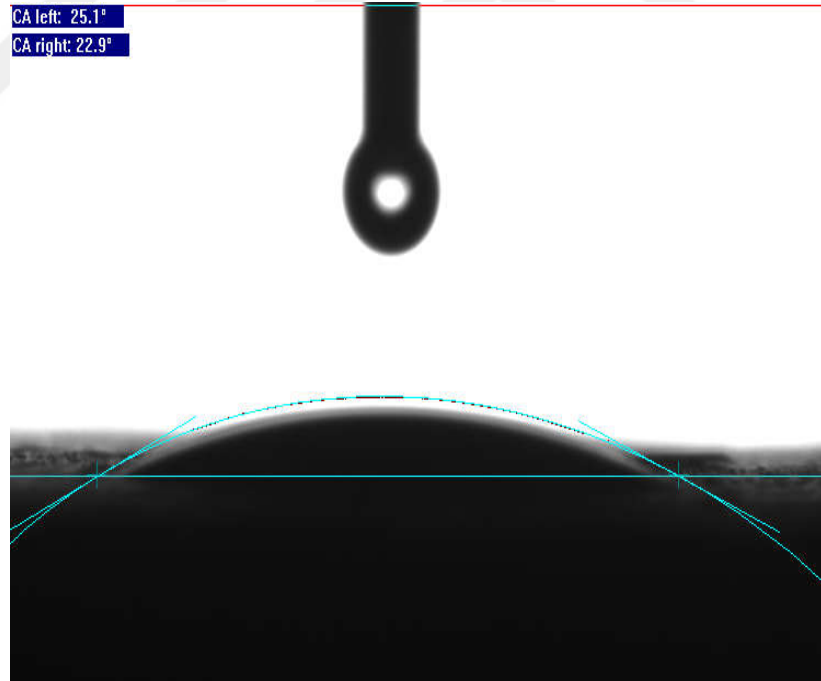


Şekil 6.17. Kumlanmış altlığa uygulanmış %3,5 TiO₂ ve %10 PTFE katkıli 2 numaralı kaplamanın temas açısı ölçümü

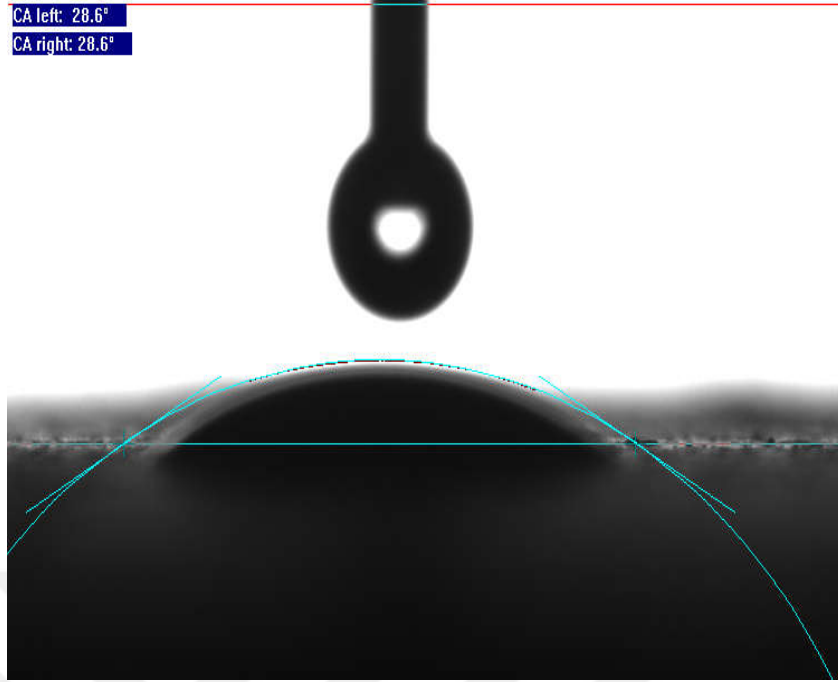


Şekil 6.18. Kumlanmış eloksallanmış altlığa uygulanmış %3,5 TiO₂ ve %10 PTFE katkıli 2 numaralı kaplamanın temas açısı ölçümü

Şekil 6.19.'de kumlanmış altlığa uygulanmış %3,5 TiO₂ ve %10 PTFE katkıli 3 numaralı kaplamanın temas açısı ölçümü 25° olarak belirlenmiş olup Şekil 6.20.'de kumlanmış eloksallanmış altlığın temas açısında 28° olarak belirlenmiştir. Parlatılmış ve parlatılmış eloksallanmış altlıklardan temas açısı ölçümü alınamamıştır.

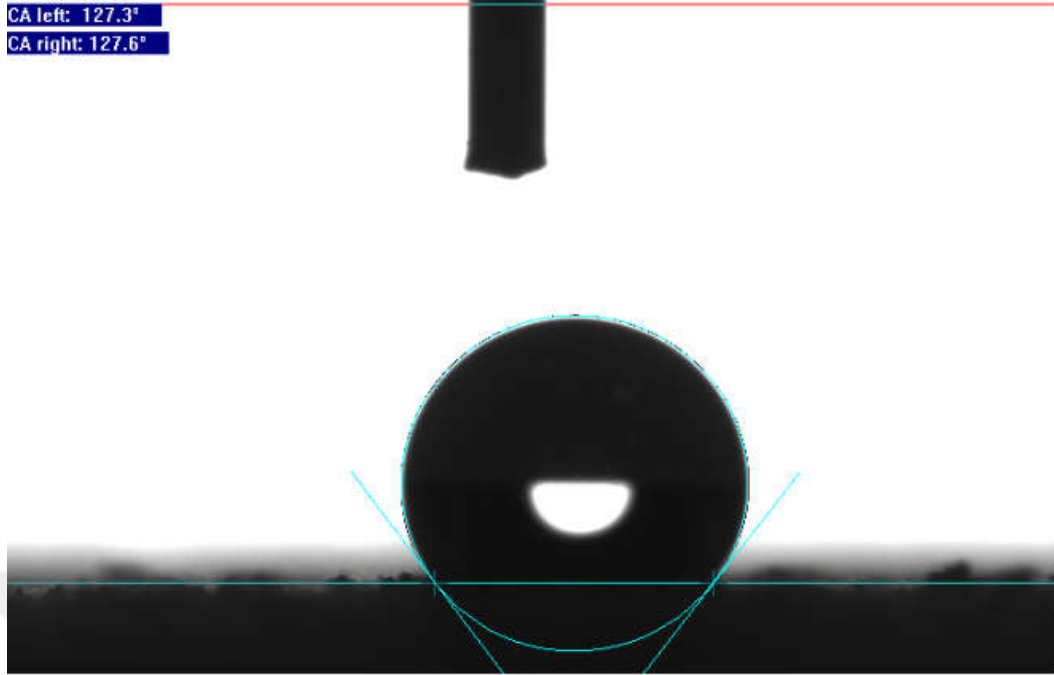


Şekil 6.19. Kumlanmış altlığa uygulanmış %3,5 TiO₂ ve %10 PTFE katkıli 3 numaralı kaplamanın temas açısı ölçümü

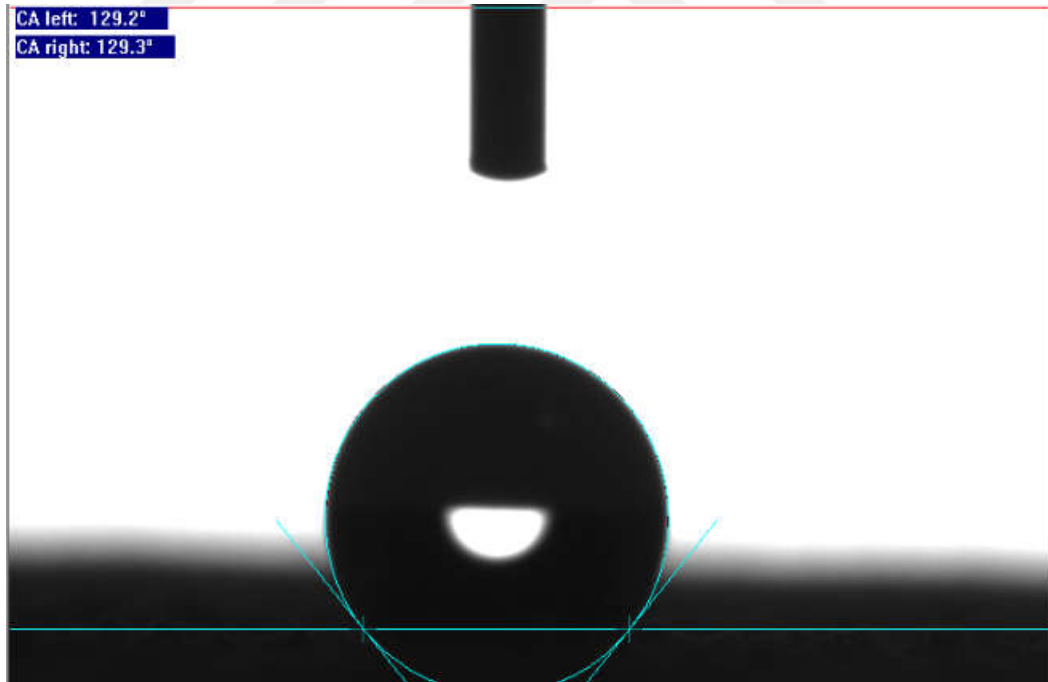


Şekil 6.20. Kumlanmış eloksallanmış altlığa uygulanmış %3,5 TiO₂ ve %10 PTFE katkıli 3 numaralı kaplamanın temas açısı ölçümü

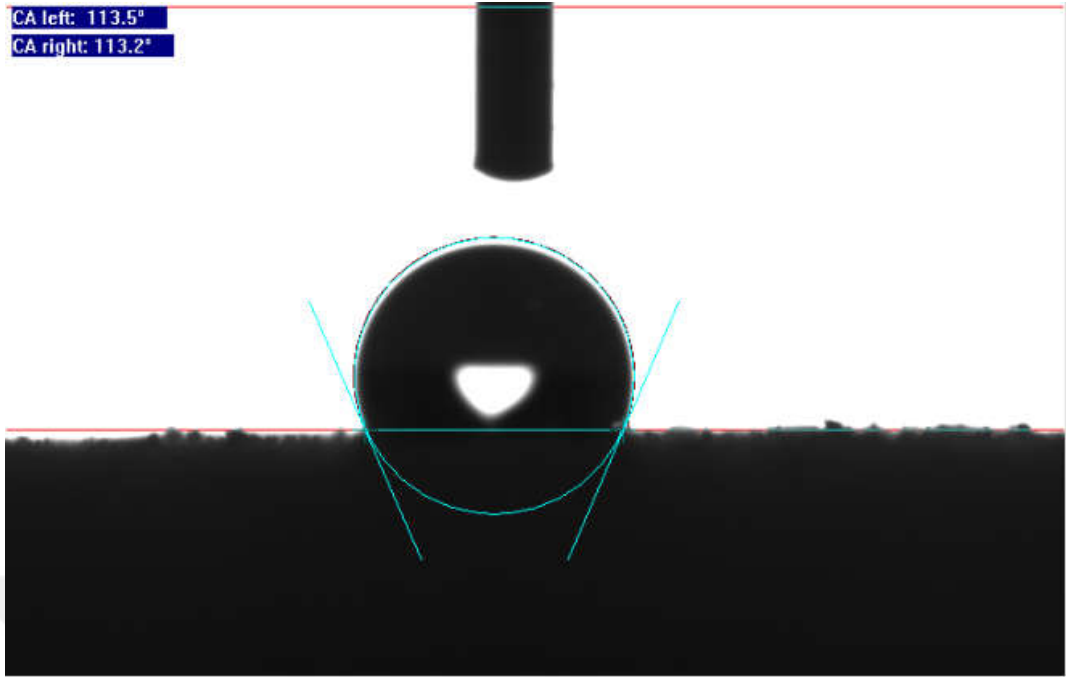
Şekil 6.21.'de kumlanmış altlığa uygulanmış %3,5 TiO₂ ve %10 PTFE katkıli 4 numaralı kaplamanın temas açısı ölçümü 127° olarak belirlenmiş olup Şekil 6.22.'de kumlanmış eloksallanmış altlığın temas açısında 129° olarak belirlenmiştir. Şekil 6.23.'de parlatılmış eloksallanmış altlığın temas açısında 113° olarak belirlenmiştir. Şekil 6.24.'de kumlanmış eloksallanmış altlığın temas açısında 110° olarak belirlenmiştir. Morra ve arkadaşları PTFE katkısı ile yaptıkları çalışmada temas açısı değerlerini benzer olarak 90°'den büyük bulmuşlardır [40].



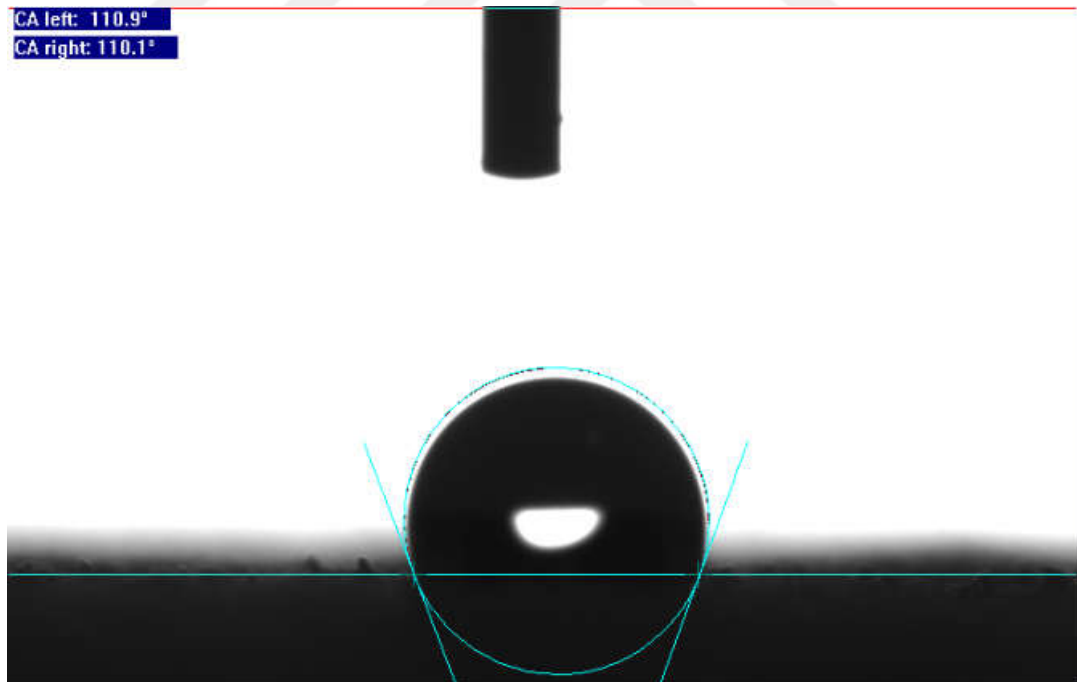
Şekil 6.21. Kumlanmış altlığa uygulanmış %3,5 TiO₂ ve %10 PTFE katkıli 4 numaralı kaplamanın temas açısı ölçümü



Şekil 6.22. Kumlanmış eloksallanmış altlığa uygulanmış %3,5 TiO₂ ve %10 PTFE katkıli 4 numaralı kaplamanın temas açısı ölçümü



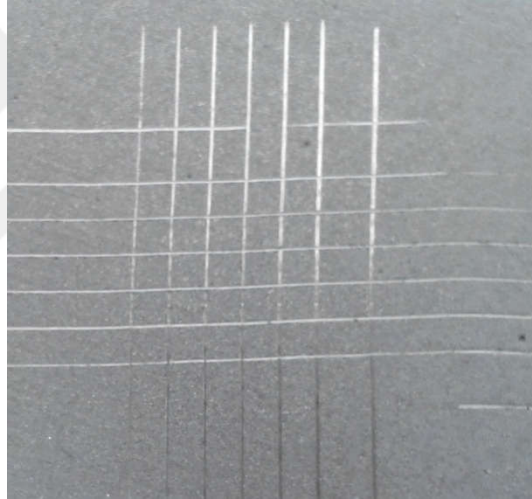
Şekil 6.23. Parlatılmışmış eloksallanmış altlığa uygulanmış %3,5 TiO₂ ve %10 PTFE katkıli 4 numaralı kaplamanın temas açısı ölçümü



Şekil 6.24. Parlatılmış altlığa uygulanmış %3,5 TiO₂ ve %10 PTFE katkıli 4 numaralı kaplamanın temas açısı ölçümü

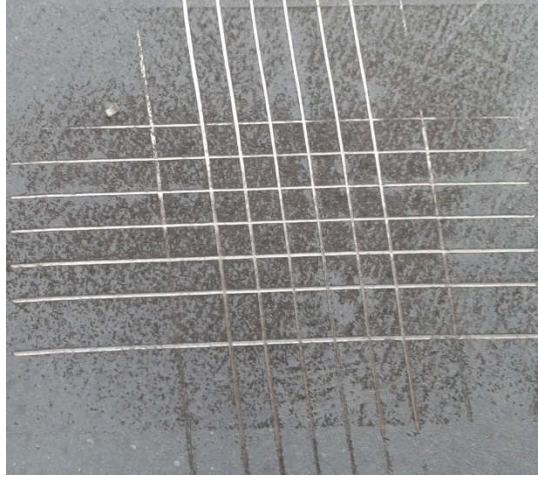
6.7. Cross-Cut Deneyi

Kaplama ile alüminyum altlık arasındaki adezyonun yeterli olup olmadığına karar verilmesi için cross-cut deneyi yapılmıştır. Deney için özel metalden yapılmış ucunda 1 mm aralıklı 6 bıçak yuvası olan Adezyon Ölçme Cihazı (Cross-Cut Tester), özel nitelikli 1.5 cm eninde saydam yapışkan bant ve yumuşak fırça kullanılmıştır. Literatürde yapılan taramada yüksek performanslı kaplamaların 4 ve numaralı tipte özellikte olduğu anlaşılmıştır [41-42]. Şekil 6.25.'de kumlanmış altlığa uygulanan %3,5 TiO₂ katkılı 1 numaralı kaplama için yapılan cross-cut deney sonucu yer almaktadır. Kaplama ASTM D-3359 numaralı standard göre 4B özelliğini göstermektedir.



Şekil 6.25. Kumlanmış altlığa uygulanan %3,5 TiO₂ katkılı 1 numaralı kaplama için yapılan cross-cut deney sonucu

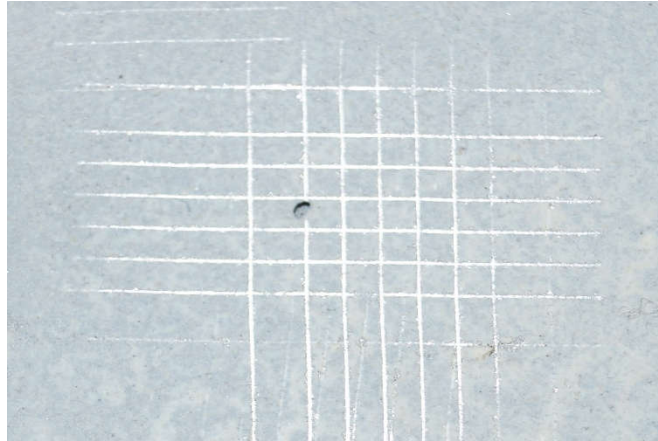
Şekil 6.26.'de kumlanmış eloksallanmış altlığa uygulanan %3,5 TiO₂ katkılı 1 numaralı kaplama için yapılan cross-cut deney ASTM D-3359 numaralı standard göre 0B özelliğini göstermektedir.



Şekil 6.26. Kumlanmış eloksallanmış altlığa uygulanan %3,5 TiO₂ katkıli 1 numaralı kaplama için yapılan cross-Cut deney sonucu

1 numaralı karışıma uygulanan %3,5 TiO₂ ve %10 PTFE katkısi deney esnasında tamamen dökülmüştür.

Şekil 6.27.'de kumlanmış altlığa uygulanan %3,5 TiO₂ ve %10 PTFE katkıli 2 numaralı kaplama için yapılan cross-cut deney sonucu yer almaktadır. Kaplama ASTM D-3359 numaralı standard göre en yüksek özellik olan 5B özelliğini göstermektedir.



Şekil 6.27. Kumlanmış altlığa uygulanan %3,5 TiO₂ ve %10 PTFE katkıli 2 numaralı kaplama için yapılan cross-cut deney sonucu

Şekil 6.28.'de kumlanmış eloksallanmış altlığa uygulanan %3,5 TiO₂ ve %10 PTFE katkıli 2 numaralı kaplama için yapılan cross-cut deney sonucu yer almaktadır. Kaplama ASTM D-3359 numaralı standard göre 3B özelliğini göstermektedir.



Şekil 6.28. Kumlanmış eloksallanmış altlığa uygulanan %3,5 TiO₂ ve %10 PTFE katkıli 2 numaralı kaplama için yapılan cross-cut deney sonucu

2 numaralı kaplamanın parlatılmış ve parlatılmış eloksallanmış yüzeylerinden kaplama deney esnasında tamamen dökülmüştür.

Şekil 6.29.'da kumlanmış altlığa uygulanan %3,5 TiO₂ ve %10 PTFE katkıli 3 numaralı kaplama için yapılan cross-cut deney sonucu yer almaktadır. Kaplama ASTM D-3359 numaralı standard göre 0B özelliğini göstermektedir.



Şekil 6.29. Kumlanmış altlığa uygulanan %3,5 TiO₂ ve %10 PTFE katkıli 3 numaralı kaplama için yapılan cross-cut deney sonucu

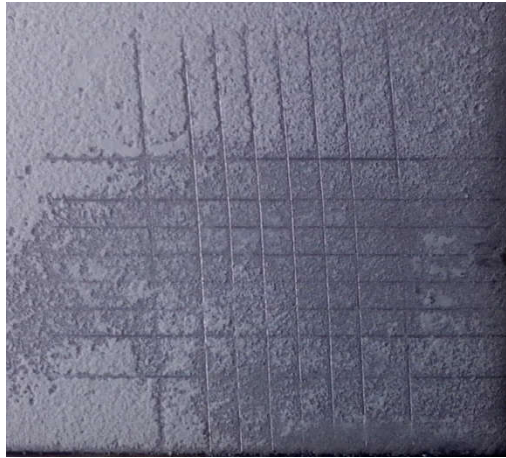
Şekil 6.30.'da kumlanmış eloksallanmış altlığa uygulanan %3,5 TiO₂ ve %10 PTFE katkıli 3 numaralı kaplama için yapılan cross-cut deney sonucu yer almaktadır. Kaplama ASTM D-3359 numaralı standard göre 0B özelliğini göstermektedir.



Şekil 6.30. Kumlanmış eloksallanmış altlığa uygulanan %3,5 TiO₂ ve %10 PTFE katkıli 3 numaralı kaplama için yapılan cross-cut deney sonucu

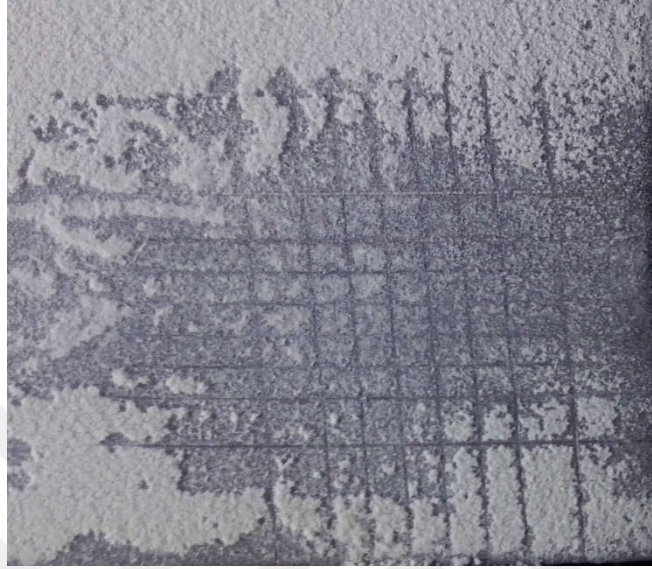
3 numaralı kaplamanın parlatılmış ve parlatılmış eloksallanmış yüzeylerinden kaplama deney esnasında tamamen dökülmüştür.

Şekil 6.31.'de kumlanmış altlığa uygulanan %3,5 TiO₂ ve %10 PTFE katkıli 4 numaralı kaplama için yapılan cross-cut deney sonucu yer almaktadır. Kaplama ASTM D-3359 numaralı standard göre 0B özelliğini göstermektedir.



Şekil 6.31. Kumlanmış altlığa uygulanan %3,5 TiO₂ ve %10 PTFE katkıli 4 numaralı kaplama için yapılan cross-cut deney sonucu

Şekil 6.32.'de kumlanmış eloksallanmış altlığa uygulanan %3,5 TiO₂ ve %10 PTFE katkıli 4 numaralı kaplama için yapılan cross-cut deney sonucu yer almaktadır. Kaplama ASTM D-3359 numaralı standard göre 0B özelliğini göstermektedir.



Şekil 6.32. Kumlanmış eloksallanmış altlığa uygulanan %3,5 TiO₂ ve %10 PTFE katkıli 4 numaralı kaplama için yapılan cross-cut deney sonucu

4 numaralı kaplamanın parlatılmış ve parlatılmış eloksallanmış yüzeylerinden kaplama deney esnasında tamamen dökülmüştür.

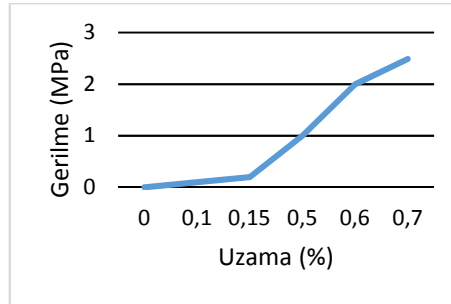
6.8. ASTM C633 Çekme Deneyi

Kaplama standartta belirtilen 25,4 mm çapa sahip silindir parçaya uygulanmıştır. Bu nicel deney, kaplamanın ayrılması için gerekli gücü ölçmektedir. Şekil 6.33.'de deneyin yapılışı görülmektedir. Deney için optimum özellikleri gösteren 2 nolu kaplama ve kumlanmış yüzey seçilmiştir.



Şekil 6.33. ASTM C633 çekme deneyi

Optimum kaplama olan kumlanmış yüzeye uygulanmış olan 2 numaralı kaplamaya yapılan ASTM C633 deneyi sonrası kaplamada herhangi bir kopma veya ayrılma görülmemiştir. Bu kaplamadan elde edilen kopma gerilmesi değeri kullanılan yapıştırıcının kopması için gerekli olan değerdir. Şekil 6.34.'de nano TiO₂ katkılı 2. bileşime sahip kaplamanın LOCTITE 406 ile yapılan deney sonrası elde edilen mukavemet-yüzde uzama eğrisi görülmektedir.



Şekil 6.34. Nano TiO₂ katkılı 2. bileşime sahip kaplamanın LOCTITE 406 ile yapılan deney sonrası elde edilen mukavemet-yüzde uzama eğrisi

Şekil 6.34.'deki grafikten de görüldüğü üzere yapıştırıcının kopması için gerekli olan mukavemet değeri 2,49 MPa olarak belirlenmiştir. Literatürde yapılan önceki çalışmalarda kaplamanın ayrılma mukavemeti 55-89 Mpa değerleri arasında bulunmuştur [43-45].



Şekil 6.35.Yapışma deneyi sonrası yüzey görüntüsü

Şekil 6.35.'de ASTM C-633 deneyi sonrasında kaplamada herhangi bir kopma olmadığı görülmektedir.

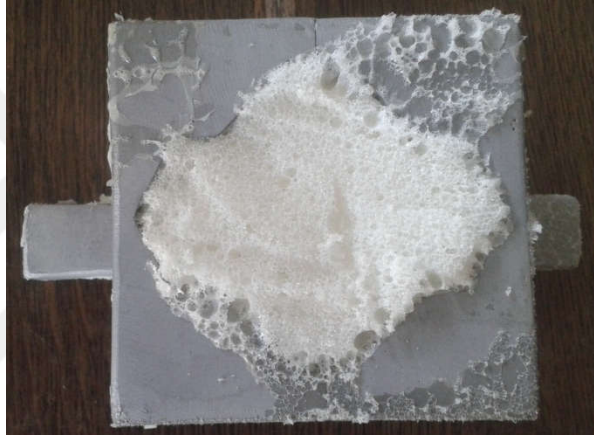
6.9. Kaplama İle PU Köpük Arasındaki Yapışmanın Belirlenmesi

Bu deney metodu, belirlenen sıcaklık, nem ve deney makinesi hızı altında deney numunesi hücreli malzemelerin adezyon özelliklerini belirlemeyi kapsamaktadır. Kaplama ile PU köpük arasındaki yapışmanın belirlenmesi için üretilen kalıp numuneler bu deney için kullanılmıştır.

İç yüzeylerine kaplama uygulanan iki üçgen parça bir araya getirilerek bir kalıp oluşturulmuş ve içerisine PU köpük dökümü yapılmıştır ve döküm esnasında açılmadan kalmasını sağlamak amacıyla numune Al bant ile sarılmıştır. Daha sonra çekme işlemi uygulanarak PU köpüğün kaplamaya yapışma kuvveti ölçülmeye çalışılmıştır. Şekil 6.36.'da bu deney için kullanılan boş kalıp Şekil 6.37.'de ise PU sünger dökümü ile doldurulan kalıp görüntüsü verilmiştir.



Şekil 6.36. Deney için kullanılan üçgen kalıbın görünümü



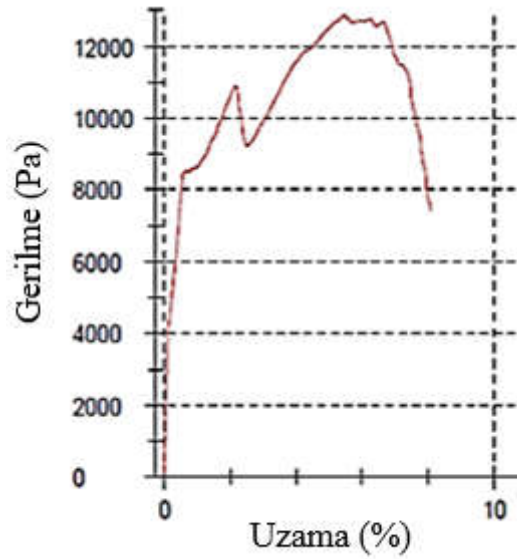
Şekil 6.37. PU dökümü yapılmış kalıp

Şekil 6.38.'de deney öncesi deney düzeneğinin kurulumu görülmektedir. İki kalıp arası döküm öncesinde bant ile sabitlenmiştir. Deney esnasında ise kalıp birleşim noktalarından kullanılan bant kesilmiştir.



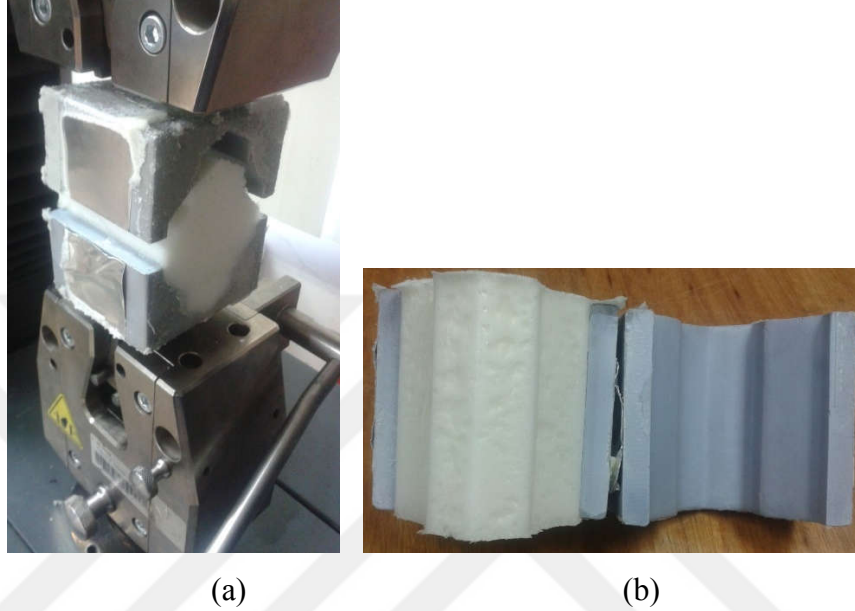
Şekil 6.38. PU dökümü yapılmış kalıbın çekme deney düzeneğindeki görünümü

Şekil 6.39.'da mukavemet-yüzde uzama eğrisinden maksimum gerilme 0,0129 MPa olarak belirlenmiştir. Bu değer alüminyum kalıptan süngerin çıkarılabilmesi için uygulanması gereken değere karşılık gelmektedir.



Şekil 6.39. Nano TiO₂ katkılı 2. bileşime sahip kaplama numunesinin çekme deneyi sonrası elde edilen mukavemet-yüzde uzama grafiği

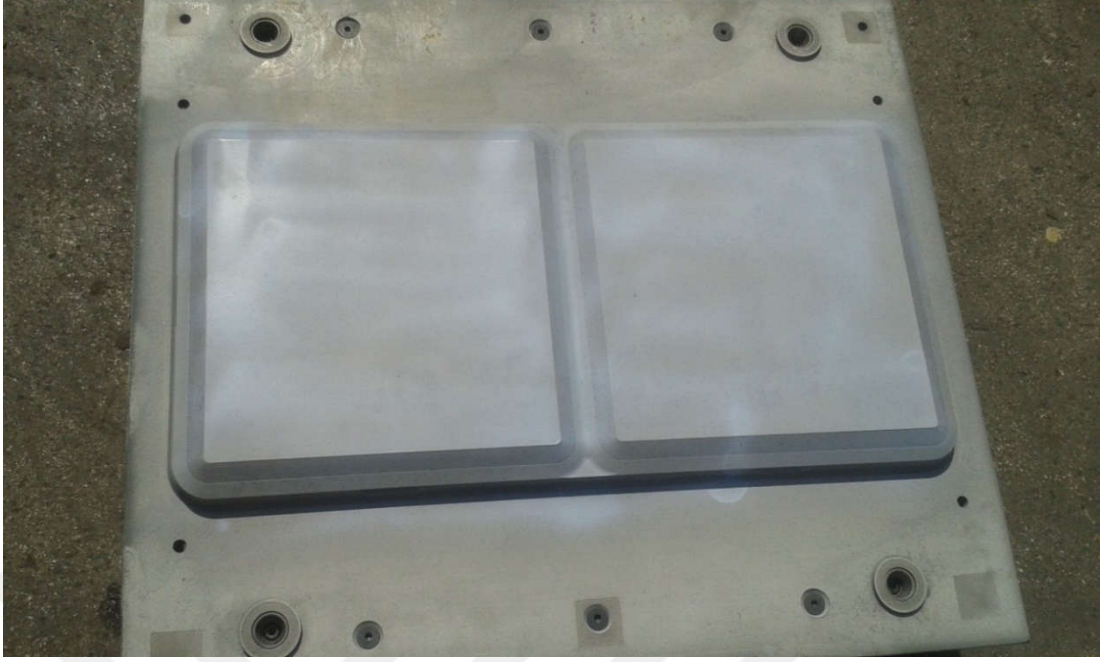
Şekil 6.20.'den görüldüğü üzere çekme deneyi sonrasında üçgen parçada süngerden kopma gerçekleşmemiştir. Yüzeyde deney sonrası yapışmış sünger kalıntısı bulunmamaktadır. Kaplamaya bölgesine temas eden sünger yüzeyinde de bozulma bulunmamaktadır.



Şekil 6.40. Çekme deneyi sonrası görüntüler, (a) çekme cihazı üzerinde (b) sünger doldurulmuş üçgen parçaların çekme deneyi sonrasına ait görüntü

6.10. Seri Üretime Uygun Kalıba Optimum Kaplamanın Denenmesi

Optimum özelliklere sahip olan 2 numaralı kaplama Toyota Boshoku Türkiye tarafından prototip olarak hazırlanan 1 adet kalıba uygulanmıştır. Kaplama işlemi sonrasında kalıp seri üretim hattına bağlanmış ve sünger döküm işlemi gerçekleştirilmiştir. Kaplama karışımı deney verileri ile aynı ölçüde hazırlanmış olup çalışmalarda kullanılan spreyleme sistemi ile kalıp kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Kürleme sıcaklığı 330°C olarak seçilip bu sıcaklıkta 20 dakika bekletilerek kaplamanın kürlenmiştir. Şekil 6.41.'de kaplama yapılan üst kalıp, Şekil 6.42.'de ise kaplama yapılan alt kalıp görülmektedir.



Şekil 6.41. Kalıbın üst kapak kısmındaki kaplamanın görüntü



Şekil 6.42. Kalıbın alt kısmındaki kaplamanın görüntü

Şekil 6.43.'de kalıbın kürleme işlemi anında ki görüntüleri verilmiştir.



Şekil 6.43. Kalıbın küreleme işlemi görüntüleri, a) fırın, b) kalıp

Fırından çıkarılan kaplanmış kalıp soğuduktan sonra kaplamanın kalınlık değerleri ölçülmüştür. Kalıptan üst kapak, iç kısım ve duvar şeklinde kısımlara ayırarak kaplama kalınlıkları ölçülmüştür. Her bir kısımdan 5'er adet ölçüm alınmıştır. Üst kapaktaki kaplama kalınlıkları sırasıyla ortalama olarak $45,6 \mu\text{m}$ ve $50,2 \mu\text{m}$ 'dir. İç kısımdaki kaplama kalınlıkları sırasıyla ortalama olarak $35,2 \mu\text{m}$ ve $48,8 \mu\text{m}$ 'dir. Duvardaki kaplama kalınlıkları sırasıyla ortalama olarak $36,4 \mu\text{m}$ ve $42,4 \mu\text{m}$ 'dir.

Şekil 6.44. ve Şekil 6.54.'de kaplama yapılmış kalıpta üretilmiş süngerlerin görüntüsü verilmiştir.



Şekil 6.44. Prototip kalıbın iç kısmından çıkan süngerin görünümü



Şekil 6.45. Prototip kalıptaki üst kapağın süngerle temas ettiği kısmın görüntüsü

BÖLÜM 7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

7.1. Genel Sonuçlar

Kaplama kalınlıkları değerleri incelendiğinden kumlanmış altlıklarda optimum değer olan 50-100 µm kalınlığı sağlanmış olup kumlanmış eloksallanmış altlıkta 3 numaralı kaplama dışında optimim değer gözlenmiştir. Parlatılmış eloksallanmış altlık üzerinde kaplama kalınlığı istenilen değer dışındadır. Parlatılmış altlık üzerine uygulanan tüm kaplamalarda yoğun dökülme gözlenmiş sadece 4 numaralı kaplamada 55 µm değeri ölçülmüştür.

Optik mikroskop görüntülerinde tüm altlıklarda 1 numaralı kaplama görüntüsü uygunsuzdur. 1 numaralı kaplama parlatılmış altlık üzerinde tutunamamıştır. 2 numaralı kaplama görüntüsü kumlanmış ve kumlanmış eloksallanmış altlıkta istenen görünümde olup parlatılmış eloksallanmış altlıkta istenmeyen çatlaklar mevcuttur. 2 numaralı kaplama parlatılmış altlık üzerinde tutunamamıştır. 3 numaralı kaplamanın kumlanmış ve kumlanmış eloksallanmış altlıklar üzerinde incelendiğinde istenmeyen çatlak yapısı görülmektedir. Parlatılmış eloksallanmış ve parlatılmış altlık üzerine 3 numaralı kaplama tutunamamıştır. 4 numaralı kaplama tüm altlık yüzeyler üzerinde istenmeyen çatlak yapıları mevcuttur.

XRD incelemelerinde 1 numaralı kaplamada Al, Si ve TiO₂, 2 numaralı kaplamada TiO₂, PTFE, 3 ve 4 numaralı kaplamada Al, Si, TiO₂, PTFE pikleri tespit edilmiştir.

SEM görüntülerinde 1 numaralı kaplamanın uygun olmayan yüzey görüntüsünde olduğu görülmüştür. 2 numaralı kaplama uygun yüzey özelliklerine sahip olup içeriği tüm yapıya homojen dağılmıştır. 3 numaralı kaplama uygun olmaya yüzeye sahiptir.

4 numaralı kaplamada kütleme sonrası ve numune hazırlama sonrasında yüzeyden kaplama döküldüğü için SEM görüntüsü elde edilememiştir.

2 ve 4 numaralı kaplamaya AFM görüntüsü üzerinden yüzey pürüzlülük değeri ölçülmüş sırasıyla 2,2 μm ve 1,7 μm olarak belirlenmiştir.

1 numaralı kaplamanın kumlanmış altlığa uygulanan 3,5 TiO_2 katkılı numunenin temas açısı ölçümü 53° olarak ölçülmüş olup, %7 katkılı TiO_2 ve %14 PTFE katkılı kaplamanın temas açısı ölçümü 138° olarak ölçülmüştür. %3,5 TiO_2 ve %10 PTFE katkılı 2 numaralı kumlanmış altlık üzerine uygulanan kaplamanın temas açısı ölçümü 145° , kumlanmış eloksallanmış altlığın temas açısında 143° olarak belirlenmiştir. %3,5 TiO_2 ve %10 PTFE katkılı 3 numaralı kumlanmış altlığa uygulanan kaplamanın temas açısı ölçümü 25° kumlanmış eloksallanmış altlığın temas açısında 28° olarak ölçülmüştür. Aynı oranlarda katkıya sahip 4 numaralı kaplamanın temas açısı ölçümü kumlanmış altlıkta 127° , kumlanmış eloksallanmış altlıkta 129° parlatılmış eloksallanmış altlıkta 113° , kumlanmış eloksallanmış altlıkta ise 110° olarak belirlenmiştir.

%3,5 TiO_2 katkılı 1 numaralı kaplama için yapılan cross-cut deney sonucu ASTM D-3359 numaralı standard göre 4B özelliğini göstermektedir. Kumlanmış eloksallanmış altlığa uygulanan %3,5 TiO_2 katkılı 1 numaralı kaplama için yapılan cross-cut deney sonucu ASTM D-3359 numaralı standarda göre 0B özelliğini göstermektedir. 1 numaralı karışıma uygulanan %3,5 TiO_2 ve %10 PTFE katkısı deney esnasında tamamen dökülmüştür. %3,5 TiO_2 ve %10 PTFE katkılı 2 numaralı kaplama için yapılan cross-cut deneyi ASTM D-3359 numaralı standarda göre en yüksek özellik olan 5B özelliğini göstermektedir. Kumlanmış eloksallanmış altlığa uygulanan %3,5 TiO_2 ve %10 PTFE katkılı 2 numaralı kaplama için yapılan cross-cut deneyi ASTM D-3359 numaralı standarda göre 3B özelliğini göstermektedir. 2 numaralı kaplamanın parlatılmış ve parlatılmış eloksallanmış yüzeylerinden kaplama deney esnasında tamamen dökülmüştür. %3,5 TiO_2 ve %10 PTFE katkılı 3 numaralı kaplama için yapılan cross-cut deneyi ASTM D-3359 numaralı standard göre 0B özelliğini göstermektedir. Kumlanmış eloksallanmış altlığa uygulanan %3,5 TiO_2 ve %10 PTFE

katkılı 3 numaralı kaplama için yapılan cross-cut deneyi ASTM D-3359 numaralı standard göre 0B özelliğini göstermektedir. 3 numaralı kaplamanın parlatılmış ve parlatılmış eloksallanmış yüzeylerinden kaplama deney esnasında tamamen dökülmüştür. kumlanmış altlığa uygulanan %3,5 TiO₂ ve %10 PTFE katkıli 4 numaralı kaplama için yapılan cross-cut deney sonucu ASTM D-3359 numaralı standarda göre 0B özelliğini göstermektedir. Kumlanmış eloksallanmış altlığa uygulanan %3,5 TiO₂ ve %10 PTFE katkıli 4 numaralı kaplama için yapılan cross-cut deney sonucu ASTM D-3359 numaralı standard göre 0B özelliğini göstermektedir.

2 numaralı kaplamaya yapılan ASTM C633 deneyi sonrası kaplamada herhangi bir kopma veya ayrılma görülmemiştir.

Kaplama ile PU köpük arasındaki yapışmanın belirlenmesi çekme deneyinde sünger 0,0129 MPa kuvvet ile yüzeyden ayrılmıştır.

7.2. Genel Öneriler

%3,5 TiO₂ ve %10 PTFE katkıli 2 numaralı kaplama tüm deney sonuçlarına göre belirlenen optimum kaplamadır. Kaplama seri üretim kalıbı üzerine denenmiş fakat laboratuvar şartlarında ulaşılan performansdan uzak olarak üretimi yapılan sünger üzerinde kopmalar meydana gelmiştir. Kaplama uygun kalıp temizleme ve uygun kütleme değerlenlerinde tekrar denendiğinde laboratuvar sonuçlarına ulaşılabilir. 2 numaralı kaplama laboratvar deney sonuçları ile ticari kullanıma uygundur.

ASTM C633 deneyinde kullanılan yapıştırıcı ile kaplama yüzey üzerinden sökilememiştir. Değişik marka ve formülasyona sahip yapıştırıcılar ile deney tekrar edilebilir.

4 nolu kaplamanın temas açısı uygun olmasına rağmen alüminyum altlık ile yapışma sağlanamamıştır. Farklı formülasyonlar ile denenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Köksal N. S., Türkmen, İ., Abs Plastik Malzemelerin Kaplanabilirliğinin Ve Korozyon Dayanımının İncelenmesi, 5. Uluslararası İleri Teknolojiler Sempozyumu, Mayıs 2009.
- [2] Brinker C.J., Scherer G.W., Sol-Gel Science, Academic Press, 21- 135, San Diego, 1990.
- [3] Toygun, Ş., Köneçoğlu, G., & Kalpaklı, Y, General Principles Of Sol-Gel. Sigma, 31, 456-476, 2013.
- [4] Znaidi L., Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review, Materials Science and Engineering B, 174, 18–30, 2010.
- [5] Gürmen, S., Ultrasonik Sprey Piroiliz Tekniğiyle Küresel Gümüş Nanopartiküllerinin Üretimi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [6] Andrady, A. L., Plastics and the Environment., John Wiley & Sons, 126-132, 2003.
- [7] Çobanoğlu, E., Otomotiv Endüstrisinde Yer Alan Poliüretan Parçaların Üretiminde Kullanılan Kalıpların Yüzey Özelliklerinin Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [8] Livage J., “Sol-gel processes”, Current Opinion in Solid State & Materials Science, 132-138, 1997.
- [9] <http://www.antpanel.com/tr/poliuretan.pdf>, Erişim Tarihi: 01.07.2015.
- [10] Akdoğan, E., Farklı katkı maddelerinin poliüretan malzemelerin mekanik özellikleri üzerine etkileri”, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli, 2011.
- [11] Ünyayar, S., Ünal, E., Production of Auxin and Abscisic Acid by Phanerochaete Chrysosporium Immobilized on Polyurethane Foam. Turkish Journal of Biology, 24(4), 769-774, 2000.

- [12] Gültekin, G. (2015). Yara Örtü Malzemesi Uygulamaları İçin Yağ Asidi Temelli Poliüretan Filmlerin Üretimi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [13] Hu, Y. H., Gao, Y., Wang, D. N., Hu, C. P., Zu, S., Vanoverloop, L., Rigid polyurethane foam prepared from a rape seed oil based polyol. *Journal of Applied Polymer Science*, 84, 591-597, 2002.
- [14] Javni, I., Zhang, W., Karajkov, V., Petrovic, Z. S., Effect of nano-and micro-silica fillers on polyurethane foam properties. *Journal of cellular plastics*, 38, 229-239, 2002.
- [15] TABAN, E., KALUÇ, E., Alüminyum ve Alüminyum Alaşımlarının Endüstriyel Kullanım Alanları, *Metal Dünyası*, Şubat 2005.
- [16] OLIVER, D., DRINAN, J., "Why Aluminium", *Society of Plastics Engineers*, pp.69-76, 2000.
- [17] Savaş, Ö., Alüminyum Silisyum Döküm Alaşımlarında Mikro Porozite Oluşumuna Etki Eden Faktörlerin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, s .3-10, Sakarya, 2005.
- [18] Thomas, R. E., Stress-induced deformation of aluminum metallization in plastic molded semiconductor devices. *Components, Hybrids, and Manufacturing Technology*, IEEE Transactions on, 8(4), 427-434, 1985.
- [19] Neil, H., Candice, M., Investigation and modelling of release behaviour of polymer moulds for polyurethane foam moulding, *The Wolfson School of Mechanical and Manufacturing Engineering*, Loughborough University, 1-4, 2004.
- [20] Gedik, D., Alüminyum yüzeyindeki oksit tabakasının sodyum dikromat ve sülfürik asit anodizing yöntemiyle geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2008.
- [21] Jorcin, J.B., Grave, I., Terryn, H., Comparison between the influence of applied electrode and electrolyte temperatures on porous anodizing of aluminium, *Electrochimica Acta*, 55: 3957-3965, 2010.
- [22] Diggle, J.W., Downie, T.C., Goulding C.W., Anodic oxide films on aluminum, *Chemical Reviews.*, 69: 365-405, 1969.
- [23] Zhou, X., Sheasby, P.G., Scott, B.A, Coatings Produced by Anodic Oxidation, *Shreir's Corrosion*, p. 2503-2518, 2010.
- [24] Kaplanoglu, T.I, Theohari, S., Dimogerontakis, T., Wang, Y.M, Kia, S., Effect of alloy types on the anodizing process of aluminum, *Surface and Coatings Technology*, 200: 2634-2641, 2006.

- [25] Aluminum Alloys: Properties and Applications, Encyclopedia of Materials Science and Technology, p. 114-116, 2001.
- [26] Gedik, D., Alüminyum yüzeyindeki oksit tabakasının sodyum dikromat ve sülfürik asit anodizing yöntemiyle geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2008.
- [27] <http://www.etialuminyum.com/tr-tr/Urunler/Ham-Aluminyum-Urunleri/Sayfalar/Dokumhane-Urunleri.aspx>, Erişim Tarihi: 01.07.2015.
- [28] Cansoy, C.E., Mikro desenli süperhidrofobik yüzeylerde yüzey pürüzlülüğü ile su temas açısı ilişkisi, Doktora Tezi, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Gebze, 2011.
- [29] Metin, Gülnur, and H. Tuncay Kınacıgil., The Sectioning Technique in Age Determination by Otolith, Ege Journal of Fisheries and Aquatic Sciences 18.1, 2001.
- [30] Wang, Jianbo, Pan Zhao, and Suqin Han., Direct determination of azathioprine in human fluids and pharmaceutical formulation using flow injection chemiluminescence analysis, Journal of the Chinese Chemical Society 59.2 , 239-244, 2012.
- [31] McCafferty, E., and J. P. Wightman, Determination of the concentration of surface hydroxyl groups on metal oxide films by a quantitative XPS method , Surface and Interface Analysis 26.8 , 549-564, 1998.
- [32] Houze, M., Nongaillard, B., Gazalet, M., Rouvaen, J. M., & Bruneel, C., Measurement of the thickness of thin layers by ultrasonic interferometry. Journal of applied physics, 55(1), 194-198, 1984.
- [33] Tomblor, Thomas W. ve ark., Reversible electromechanical characteristics of carbon nanotubes under local-probe manipulation, Nature 405.6788, 769-772, 2000.
- [34] ASTM D3359-09e2, Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2009.
- [35] ASTM C633-13, Standard Test Method for Adhesion or Cohesion Strength of Thermal Spray Coatings, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.
- [36] Wang, Duhua, and Gordon P. Bierwagen, Sol–gel coatings on metals for corrosion protection, Progress in organic coatings 64.4, 327-338, 2009.

- [37] Baloğlu, A., Alüminyum Alaşımlarına Anodik Oksit Filmi İçerisine Gümüş Katılması Yolu İle Antibakteriyel Özellik Kazandırılması, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, 2015.
- [38] Chong, S. L., Wang, D., Hayes, J. D., Wilhite, B. W., & Malik, A., Sol-gel coating technology for the preparation of solid-phase microextraction fibers of enhanced thermal stability, *Analytical chemistry*, 69(19), 3889-3898, 1997.
- [39] Nakajima, A., Hashimoto, K., & Watanabe, T., Recent studies on super-hydrophobic films. *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*, 132(1), 31-41, 2001.
- [40] Morra, M., Occhiello, E., & Garbassi, F., Contact angle hysteresis in oxygen plasma treated poly (tetrafluoroethylene). *Langmuir*, 5(3), 872-876, 1989.
- [41] McDonnell, Andrew MP, et al. "Hydrophilic and Antimicrobial Zeolite Coatings for Gravity-Independent Water Separation." *Advanced Functional Materials* 15.2, 336-340, 2005.
- [42] Beving, D. E., McDonnell, A. M., Yang, W., & Yan, Y., Corrosion resistant high-silica-zeolite MFI coating one general solution formulation for aluminum alloy AA-2024-T3, AA-5052-H32, AA-6061-T4, and AA-7075-T6. *Journal of the Electrochemical Society*, 153(8), 2006.
- [43] Greving, D. J., Shadley, J. R., & Rybicki, E. F. , Effects of coating thickness and residual stresses on the bond strength of ASTM C633-79 thermal spray coating test specimens. *Journal of Thermal Spray Technology*, 3(4), 371-378, 1994.
- [44] Goller, G., The effect of bond coat on mechanical properties of plasma sprayed bioglass-titanium coatings. *Ceramics International*, 30(3), 351-355, 2004.
- [45] Han, W., Rybicki, E. F., & Shadley, J. R., An improved specimen geometry for ASTM C633-79 to estimate bond strengths of thermal spray coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2(2), 145-150, 1993.

ÖZGEÇMİŞ

Cem Mehmetliođlu, 23.05.1990 tarihinde Bursa'da doğdu. 2007 yılında Bursa Erkek Lisesi'nden mezun oldu. 2007 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Metalurji Ve Malzeme Mühendisliği Bölümü lisans eğitimini 2012 yılında tamamladı. 2012 yılında Sakarya Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans eğitimine başladı. Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünde, Subor Boru San. ve Tic. A.Ş ve Toyota Boshoku Türkiye ile yürütölen iki ayrı sanayi üniversite işbirliği projesinde 2012-2015 yılları arasında görev aldı. 2016 yılında Asaş Alüminyum Ar-Ge merkezinde çalışmaya başladı, halen ASAS Alüminyum San. ve Tic. A.Ş. bünyesi altında araştırma geliştirme mühendisi görevini sürdürmektedir.