

**T.C.
SAKARYA UYGULAMALI BİLİMLER ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**PTFE KAPLAMA VE SOL-JEL YÖNTEMİ İLE SERAMİK
KAPLAMANIN FARKLI SUBSTRATLARDA BAĞLANMA
MEKANİZMALARININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

PINAR YOLCU

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Hüseyin ÜNAL

Temmuz 2021

T.C.
SAKARYA UYGULAMALI BİLİMLER ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**PTFE KAPLAMA VE SOL JEL YÖNTEMİ İLE SERAMİK
KAPLAMANIN FARKLI SUBSTRATLARDA BAĞLANMA
MEKANİZMALARININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Pınar YOLCU

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

Bu tez 28/07/2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

| JÜRİ | BAŞARI DURUMU |
|--------------------------------------|----------------------|
| Jüri Başkanı: Prof. Dr. FEHİM FINDIK | BAŞARILI |
| Üye: Prof. Dr. Ahmet ÖZEL | BAŞARILI |
| Üye: Prof. Dr. Hüseyin ÜNAL | BAŞARILI |

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.

Pınar YOLCU

28/07/2021

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, teşvik eden, aynı titizlikte beni yönlendiren değerli danışman hocam Prof. Dr. Hüseyin ÜNAL'a teşekkürlerimi sunarım.

Hoşgörüsü, bilgi ve tecrübesiyle yol gösteren Akcoat İleri Kimyasal Kaplamalar Fonksiyonel Kaplamalar Ar-Ge Müdürü Oğuzhan ÇİMEN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım süresince bana her türlü desteği veren Ezgi İPEK DİRİN ve Hakan ALBOĞA'ya her türlü destekleri için teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım için destek sağlayan Akcoat İleri Kimyasal Kaplamalar'a teşekkürlerimi sunarım.

Herzaman varlığını hissettiğim, değerli arkadaşım Elif Deniz BAYANER'e teşekkür ederim.

Hayatım boyunca her türlü maddi ve manevi desteğini sunan, beni yetiştirip bugünlere getiren Songül YOLCU'ya fedakârlığı için içtenlikle teşekkür ederim.

Son olarak desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen kardeşlerim Cansu YOLCU ve Merve YOLCU 'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

| | |
|-------------------------------|------------------------------|
| BEYAN | Error! Bookmark not defined. |
| TEŞEKKÜR | Error! Bookmark not defined. |
| İÇİNDEKİLER | ii |
| KISALTMALAR | Error! Bookmark not defined. |
| SİMGELER | Error! Bookmark not defined. |
| TABLolar LİSTESİ | Error! Bookmark not defined. |
| ŞEKİLLER LİSTESİ | Error! Bookmark not defined. |
| ÖZET | Error! Bookmark not defined. |
| SUMMARY | Error! Bookmark not defined. |

| | |
|-----------------------------|----------|
| BÖLÜM 1. GİRİŞ | 1 |
|-----------------------------|----------|

| | |
|---|------------------------------|
| BÖLÜM 2. KORUYUCU KAPLAMALAR | Error! Bookmark not defined. |
| 2.1. İnorganik Kaplamalar..... | 3 |
| 2.2. Organik Kaplamalar | 3 |
| 2.1.1. Organik kaplamaların özellikleri..... | 4 |
| 2.1.1.1. Optik özellikler..... | 4 |
| 2.1.1.2. Termomekanik özellikler | 4 |
| 2.1.1.3. Kimyasal ve korozyon direnci özellikleri | 4 |
| 2.1.1.4. Dış dayanıklılık | 4 |
| 2.1.2. Organik kaplamalarda kullanılan malzemeler | 5 |
| 2.1.2.1. Bağlayıcılar | 5 |
| 2.1.2.2. Pigmentler | 5 |
| 2.1.2.3. Dolgu malzemeleri | 5 |
| 2.1.2.4. Çözücüler ve taşıyıcı sıvılar | 5 |
| 2.1.2.5. Reolojik kontrol katkı maddeleri | 6 |
| 2.1.2.6. Katalizörler..... | 6 |
| 2.1.2.7. Islatici ajanlar | 6 |
| 2.1.2.8. Dispersiyon ajanları | 7 |
| 2.1.2.9. Köpük kesiciler | 7 |
| 2.1.3. Organik kaplama uygulama yöntemleri..... | 7 |
| 2.1.3.1. Sprey yöntemi | 7 |
| 2.1.3.2. Rulo kaplama | 8 |
| 2.1.3.3. Perde kaplama | 9 |
| 2.1.3.4. Daldırma kaplama | 9 |

| | |
|--|----|
| 2.1.4. PTFE kaplamalar..... | 10 |
| 2.1.4.1. PTFE kaplamaların temel özellikleri ve uygulama alanları..... | 11 |
| 2.1.5. Sol-jel yöntemi ile üretilen seramik benzeri kaplamalar..... | 12 |
| 2.1.5.1 Hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları..... | 14 |
| 2.2. Bağlanma Mekanizmaları | 14 |
| 2.2.1. Mekanik kilitlenme teorisi | 14 |
| 2.2.1.1. Pürüzlendirme işlemi | 15 |
| 2.2.2. Yüzey serbest enerji teorisi ve ıslanabilirlik | 17 |
| 2.2.3. Zayıf sınır tabakası teorisi..... | 18 |
| 2.2.4. Elektrostatik teori | 19 |
| 2.2.5. Difüzyon teorisi..... | 19 |
| 2.2.6. Asit baz teorisi..... | 19 |
| 2.2.7. Kimyasal veya moleküler bağlanma teorisi | 20 |
| 2.3. Bağlantı Yüzeylerini Etkileyen Faktörler | 21 |
| 2.3.1. Arayüz | 21 |
| 2.3.2. Yüzey gerilimi (γ) | 22 |
| 2.3.3. Yüzey enerjisi..... | 22 |
| 2.3.3.1. Yüzey serbest enerjisi | 22 |
| 2.4. Yapıştırıcı Birleştirmelerdeki Hatalar | 23 |
| 2.5. Karakterizasyon Yöntemleri | 24 |
| 2.5.1. XRD analizi..... | 24 |
| 2.5.2. EDS analizi..... | 25 |
| 2.5.3. Temas açısı ölçümü (CA)..... | 26 |
| 2.5.3.1. Islanabilirlik derecesi | 27 |
| 2.5.4. FT-IR analizi | 27 |
| 2.5.4.1. Niteliksel malzeme tanımlama | 28 |
| 2.5.4.2. Kantitasyon | 28 |
| 2.5.5. TGA analizi..... | 29 |
| 2.5.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) | 29 |
| 2.5.7. Kareleme testi..... | 30 |
| 2.5.8. Çekme testi..... | 30 |
| 2.5.9. Korozyon testi | 31 |
| 2.6. Literatür Özeti | 32 |

BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR..... 40

| | |
|--|----|
| 3.1. Malzemeler..... | 40 |
| 3.2. Formülasyonun Hazırlanması | 41 |
| 3.2.1. PTFE formülasyonunun hazırlanması..... | 41 |
| 3.2.2. Sol -jel kaplama formülasyonlarının hazırlanması | 42 |
| 3.3. Basınçlı Sprey Metoduyla Uygulama Yöntemi | 43 |
| 3.3.1. PTFE kaplamaların uygulama yöntemi..... | 43 |
| 3.3.2. Sol-jel yöntemi ile üretilen seramik kaplamaların uygulama yöntemi .. | 44 |
| 3.4. Altlık Malzemelerinin Hazırlanması..... | 44 |
| 3.5. Karakterizasyon..... | 44 |
| 3.5.1. XRD analizi..... | 44 |
| 3.5.2. EDS analizi..... | 45 |
| 3.5.3. Temas açısı ölçümleri (CA) | 46 |
| 3.5.4. Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR) | 46 |
| 3.5.5. Termo gravimetrik analiz (TGA)..... | 47 |

| | |
|--|-----------|
| 3.5.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) | 47 |
| 3.6. Mekanik Testler | 48 |
| 3.6.1. Kareleme testi..... | 48 |
| 3.6.2. Çekme testi..... | 48 |
| 3.6.3. Korozyon testi | 49 |
| BÖLÜM 4. BULGULAR VE TARTIŞMA..... | 50 |
| 4.1. Kaplama Yapılacak Olan Alüminyum, Çelik Ve Cam Altık Malzemelerin Hazırlanması | 50 |
| 4.2. Kaplama Yapılacak Olan Alüminyum, Çelik, Cam Altık Malzemelerin Hazırlanması Ve Karakterizasyonu..... | 51 |
| 4.2.1. Altık malzemelerin XRD görüntüleri | 51 |
| 4.2.1.1. Cam altık malzemelerinin XRD görüntüsü..... | 51 |
| 4.2.1.2. Çelik malzemeye ait XRD görüntüsü | 52 |
| 4.2.1.3. Alüminyum malzemeye ait XRD görüntüsü..... | 53 |
| 4.2.2. Kullanılacak altık malzemelerine ait temas açısı analiz sonuçları..... | 53 |
| 4.2.3. Sem görüntüleri..... | 56 |
| 4.3. PTFE ve Sol-Jel Yöntemi İle Üretilen Solüsyonların Karakterizasyonu... .. | 58 |
| 4.3.1. TGA analizi | 58 |
| 4.3.2. FT-IR analizi | 59 |
| 4.3.2.1. PTFE kaplama FTIR analiz sonucu | 59 |
| 4.3.2.2. Sol-jel kaplama FT-IR analiz sonucu..... | 60 |
| 4.4. PTFE Ve Sol-Jel Yöntemi İle Üretilen Seramik Kaplamalı Yüzeylerin Karakterizasyonu..... | 60 |
| 4.4.1. Kareleme testi..... | 60 |
| 4.4.2. Çekme testi analiz sonuçları..... | 64 |
| 4.4.3. Korozyon testi analiz sonuçları | 67 |
| 4.4.4. SEM analiz sonuçları | 72 |
| 4.4.5. EDS analiz sonuçları | 74 |
| 4.4.5.1. PTFE kaplama EDS sonuçları..... | 74 |
| 4.4.5.2. Sol-jel kaplama EDS sonuçları | 75 |
| BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER | 77 |
| KAYNAKLAR | 84 |

KISALTMALAR

| | |
|------|--|
| ASTM | : Uluslararası Amerikan Test ve Materyalleri Topluluğu |
| CA | : Temas Açısı |
| EDS | : Elektron Dağılım Spektrometresi |
| FTIR | : Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi |
| MPa | : Megapascal |
| MTMS | : Metiltrimetoksi silan |
| PAI | : Poliamid İmid |
| PEEK | : Polietereterketon |
| PES | : Polieter Sülfon |
| PDMS | : Polidimetilsiloksan |
| pH | : Hidrojenin Gücü |
| PTFE | : Politetrafloroetilen |
| SEM | : Taramalı Elektron Mikroskobu |
| SFE | : Yüzey Serbest enerjisi |
| SFT | : Yüzey gerilimi |
| SiC | : Silisyum Karbür |
| PE | : Polietilen |
| PP | : Polipropilen |
| TGA | : Termal Gravimetrik Analiz |
| TSE | : Türk Standardları Enstitüsü |
| XRD | : X-Işını Difraktometresi |
| XRF | : X-ışını floresans spektrometresi |

SİMGELER

| | |
|---------------|--|
| cP | : Centipoise |
| mm | : Milimetre |
| Psi | : Pounds per square inch |
| Ra | : Yüzey Pürüzlülüğü |
| γ_{KH} | : Katı-Hava Ara Yüzey Kuvveti (F) |
| γ_{KS} | : Katı-Sıvı Ara Yüzey Kuvveti (F) |
| γ_{lv} | : Damla ve buharın arayüzey kuvveti |
| γ_s | : Sıvı Ara Yüzey Kuvveti (F) |
| γ_{sl} | : Düşme ve test yüzeyinin arayüzey kuvveti |
| γ_{sv} | : Test yüzeyinin ve buharın arayüzey kuvveti |
| μm | : Mikrometre |
| μl | : Mikrolitre |
| θ | : Temas Açısı |
| Θ | : Teta |
| Å | : Angström |
| °C | : Santigrad derece |

TABLolar LİSTESİ

| | |
|--|----|
| Tablo 2. 1. Kum Püskürtme Ortam Özellikleri (McKeen, 2015). | 16 |
| Tablo 2. 2. Altlık malzemelere ait yüzey enerjileri (Şekercioğlu & Kaner, 2014). .. | 18 |
| Tablo 2. 3. Temas açılarının sınıflandırılması (Aydar & Bağdatlıoğlu, 2014). | 27 |
| Tablo 3. 1. DeneYlerde kullanılan hammaddeler ve özellikleri. | 41 |
| Tablo 3. 2. PTFE kaplama astar ve üst kat kompozisyonları. | 42 |
| Tablo 3. 3. Sol-jel yöntemi ile üretilen seramik kaplama kompozisyonları. | 43 |
| Tablo 4. 1. Kumlama yapılan ve yapılmayan alüminyum, çelik ve cam substratların temas açısı değerleri. | 55 |
| Tablo 4. 2. Kumlanmamış cam, alüminyum ve çelik altlık malzemeleri üzerine farklı oranlarda PAI ve MTMS ilaveli kaplamaların kareleme tes sonuçları. .. | 61 |
| Tablo 4. 3. Kumlanmış cam, alüminyum ve çelik altlık malzemeleri üzerine farklı oranlarda PAI ve Silan ilaveli kaplamaların kareleme tes sonuçları. | 63 |
| Tablo 4. 4. Kumlanmamış alüminyum ve çelik altlıklara ait korozyon test sonuçları. | 67 |
| Tablo 4. 5. Kumlanmış alüminyum ve çelik altlıklara ait korozyon test sonuçları. .. | 67 |
| Tablo 4. 6. PTFE kaplamanın elementel analiz sonuçları. | 75 |
| Tablo 4. 7. Sol jel yöntemi ile üretilen seramik kaplamanın elementel analiz sonuçları. | 76 |

ŞEKİLLER LİSTESİ

| | |
|---|-----|
| Şekil 2. 1. Koruyucu kaplamaların sınıflandırılması (Syed Shabudeen , 2008). | 2 |
| Şekil 2. 2. Sprey hava tabancası şematik gösterimi. | 8 |
| Şekil 2. 3. Rulo kaplama şematik gösterimi (URL2, 2021). | 8 |
| Şekil 2. 4. Perde kaplama şematik gösterimi (URL2, 2021). | 9 |
| Şekil 2. 5. Daldırma kaplama yöntemi şematik gösterimi (URL2, 2021). | 9 |
| Şekil 2. 6. PTFE kimyasal yapısı (URL3, 2021). | 110 |
| Şekil 2. 7. Toz PTFE polimeri. | 11 |
| Şekil 2. 8. Sulu ptfе dispersiyonu. | 11 |
| Şekil 2. 9. Sol-jel seramik benzeri kaplama üretim prosesi. | 13 |
| Şekil 2. 10. Mekanik kilitleme teorisi şematik gösterimi. | 15 |
| Şekil 2. 11. İki tabaka arasındaki mekanik bağlantı. | 15 |
| Şekil 2. 12. Ra değerinin gösterimi. | 16 |
| Şekil 2. 13. Zayıf sınır tabakalarının Bikerman modeline göre sınıflandırılması :1) hava gözenekleri, 2 ve 3) arayüzdeki safsızlıklar, 4 ve 7) oksit tabaları (Fourche, 1995). | 19 |
| Şekil 2. 14. Çelik altlık ile kimyasal bağlanması. | 20 |
| Şekil 2. 15. Silan gruplarının çelik altlık ile bağlanması. | 21 |
| Şekil 2. 16. Silan gruplarının altlık malzeme ile bağlanma mekanizması (Güney Hollanda Patent No. US 2007/0218297 A1, 2014). | 21 |
| Şekil 2. 17. Yapıştırıcı bağlantılarda muhtemel hata kodları (Gürsel & Salih , . Yapıştırıcı Birleştirmelerde Bağlantı Mukavemetini Etkileyen Faktörler: Yüzey Morfolojisi ve Yüzey Enerjisi, 2021). | 23 |
| Şekil 2. 18. Örnek XRD kırınım grafiği (URL5, 2021). | 25 |
| Şekil 2. 19. EDS çalışma prensibi (URL8, 2021). | 26 |
| Şekil 2. 20. Temas açısı analizi ve Young denklemi (Products, 2006). | 26 |
| Şekil 2. 21. FT-IR çalışma prensibi (URL10, 2021). | 28 |
| Şekil 2. 22. TG eğrisi gösterimi. | 29 |
| Şekil 2. 23. SEM çalışma prensibi (URL11, 2021). | 30 |
| Şekil 2. 24. Kareleme test bandı ve kesme kalıbı. | 30 |
| Şekil 2. 24. Aktüatörün kesit görünümü (URL 14, 2021). | 31 |
| Şekil 3. 1. Kullanılan PAI alt katman malzemeleri ile üst katmanda kullanılan PTFE polimerinin toz formundaki görüntüleri. | 42 |
| Şekil 3. 2. Kuşlama işlemi şematik gösterimi. | 44 |
| Şekil 3. 3. Bruker marka XRD cihazı. | 45 |
| Şekil 3. 4. EDS analiz cihazı. | 45 |
| Şekil 3. 5. Temas açısı ölçüm cihazı. | 46 |
| Şekil 3. 6. FT-IR ölçüm cihazı. | 46 |
| Şekil 3. 7. Perkin Elmer TGA cihazı ve gaz göstergesi. | 47 |
| Şekil 3. 8. JEOL JSM 6060 LV markalı SEM cihazı. | 47 |
| Şekil 3. 9. Kareleme test kiti. | 48 |
| Şekil 3. 10. Çekme test cihazı. | 48 |
| Şekil 3. 11. Korozyon test kiti (saf su ve tuz). | 49 |

| | |
|---|----|
| Şekil 4. 1. Kumlanmamış ve kumlanmış çelik, cam, alüminyum plakaları..... | 50 |
| Şekil 4. 2. Cam altlık malzemeye ait X-ışını kırınım modeli. | 51 |
| Şekil 4. 3. DIN normu 20MnCr5 malzemeye ait X-ışını kırınım modeli. | 52 |
| Şekil 4. 4. 1050 alüminyum malzemeye ait X-ışını kırınım modeli. | 53 |
| Şekil 4. 5. Altlık malzemelerinin temas açısı değerleri. | 56 |
| Şekil 4. 6. 2,5 Ra yüzey pürüzlülüğüne sahip ve pürüzlendirilmemiş altlık malzemelere ait SEM görüntüleri a) Alüminyum alaşımı, b) çelik c) Cam d) kumlanmamış 1050 alüminyum alaşımına e) kumlanmamış çelik yüzeye f) kumlanmamış temperli cam yüzeyi..... | 57 |
| Şekil 4. 7. PTFE ve sol-jel seramik kaplama TGA sonuçları. | 58 |
| Şekil 4. 8. PTFE kaplama FT-IR analizi. | 59 |
| Şekil 4. 9. Sol-jel yöntemi ile üretilen seramik kaplama FT-IR analizi..... | 60 |
| Şekil 4. 10. % 2, 5, 10 oranlarda PAI ilavesi yapılan PTFE astar kaplamaların . kumlanmış ve kumlanmamış çelik,alüminyum ve çelik altlıklarda çekme testi sonuçları. | 66 |
| Şekil 4. 11. PAI içeren astar kaplamaların korozyon testi sonrası optik yüzey görüntüleri..... | 68 |
| Şekil 4. 12. MTMS içeren seramik kaplamaların korozyon testi sonrası optik yüzey görüntüleri..... | 70 |
| Şekil 4. 13. PTFE ve sol jel yöntemi ile üretilen seramik kaplamalara ait SEM görüntüleri..... | 73 |
| Şekil 4. 14. PTFE kaplamanın elementel analiz diyagramı. | 74 |
| Şekil 4. 15. Sol jel yöntemi ile üretilen seramik kaplamanın elementel analiz diyagramı. | 76 |

PTFE KAPLAMA VE SOL-JEL YÖNTEMİ İLE SERAMİK KAPLAMANIN FARKLI SUBSTRATLARDA BAĞLANMA MEKANİZMASININ İNCELENMESİ

ÖZET

Bu çalışma, endüstride kullanılan ve farklı yüzey serbest enerjilerine sahip temperli cam, 1050 alüminyum alaşımı ve 20MnCr5 çelik malzemelere uygulanan PTFE ve sol-jel yöntemi ile üretilen seramik kaplamaların bağlanma mekanizmalarını araştırmayı amaçlamaktadır. Bunun için PTFE kaplamalarda astar kat bileşiminde yüksek ısı dayanımlı mühendislik polimeri olan poli-amid-imid kullanılmıştır. Sol-jel yöntemi ile üretilen organik-inorganik kaplamalarda ise silan grupları kullanılmıştır. Elde edilen kompozisyonlar 2,5 ila 3 Ra yüzey pürüzlüğüne sahip kumlanmış ve kumlanmamış cam, çelik ve alüminyum altlık malzemelere uygulanmıştır. Üretilen kaplamalara bant testi, çekme testi ve korozyon testleri uygulanmıştır. Elde edilen kaplamalı yüzeyler üzerinden Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Enerji Dağılım Spektrometresi (EDS), Temas Açısı Ölçümü, Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) ve Termal Gravimetrik Analiz (TGA) analizleri yapılarak test sonuçları ile desteklenmiştir. Deneysel sonuçlarda, pürüzlendirilmiş çelik yüzeylerde sol-jel yöntemi ile üretilen seramik kaplamaların kimyasal olarak bağlandığı ve mekanik kenetlenme ile en iyi şekilde bağlandığı tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: PTFE kaplama, Sol-jel method, Seramik kaplama, Yapışma mekanizması

INVESTIGATION OF ADHESION MECHANISM ON DIFFERENT SUBSTRATES OF THE CERAMIC COATING PRODUCED WITH THE SOL-GEL METHOD AND PTFE COATING

SUMMARY

This study aims to search the adhesion mechanisms of ceramic coatings produced by PTFE and sol-gel method used in industry and applied to tempered glass, 1050 aluminum alloy, and 20MnCr5 steel materials with different surface free energies. Therefore, high-temperature resistant engineering polymer, polyamide-imide was used in the primer coating composition of PTFE coatings. Silane groups were used in organic-inorganic coatings produced by the sol-gel method. The resulting compositions were applied to sandblasted and unsanded substrates with a surface roughness of 2.5 to 3 Ra. Tape(crosscut) test, tensile test, and corrosion test were performed on the produced coatings. After the coated surfaces were evaluated, Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS), Contact Angle Measurement, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), and Thermal Gravimetric Analysis (TGA) analyses were performed to support the results. As a result, it was seen that ceramic coatings produced by the sol-gel method on roughened steel surfaces were chemically bonded and PTFE coatings provided the best bonding with mechanical interlocking.

Keywords: PTFE coating, Sol-gel method, Ceramic coating, Adhesion mechanism.

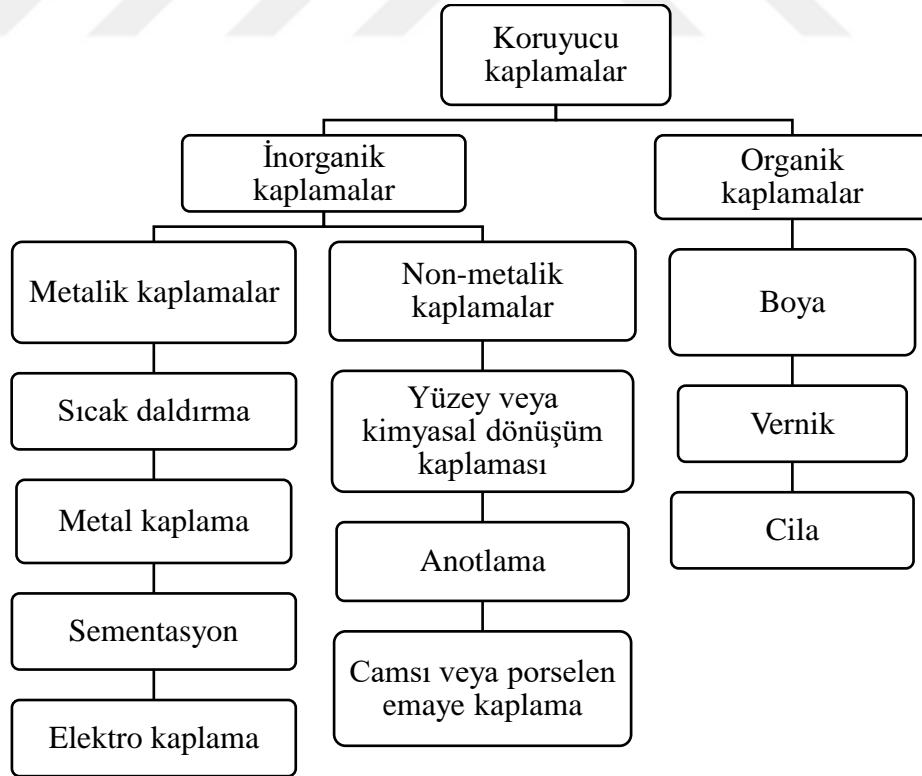
BÖLÜM 1. GİRİŞ

Polimerik kaplamalar malzemeyi dış etkenlerden korumak ve dekoratif görünüm vermek için kullanılan kaplama çeşitleridir. Dispersiyon ve çözelti gibi farklı teknikler ile hazırlanıp çeşitli substratlar üzerine püskürtme, daldırma, fırçalama, rulo kaplama gibi birçok teknik kullanılarak uygulanabilir (Atay, 2020). Polimerik kaplamalar ağır metaller ve çevresel faktörlerle ilgili artan endişeler nedeni ile metalik kaplamaların yerini almaktadır. Bu kaplamalarda PTFE ve organik-inorganik hibrit polimerlerin kullanılması ise hidrofobik ve oleofobik yüzeyler oluşmasına ve bu altlık malzemelere sentetik maddelerin yapışmasını engelleyerek kolay temizlenebilme gibi fonksiyonel özellikler sunmaktadır (Pilotek & Schmidt, 2004).

Polimerik kaplamaların en büyük dezavantajı, bağlanma için yeterli polar gruplarının olmamasıdır. Bu dezavantaj da ön işlemsiz yüzeylerde ve yapıştırıcı katkı malzemelerinin bulunmadığı formülasyonlarda zayıf yapışma ile sonuçlanmaktadır. Yapışma terimi literatürde altlık ile kaplama bileşeninin birbirine bağlanması olarak tanımlanmaktadır. Bağlanma mukavemeti ise polimerik malzemelerin kimyasına, türüne ve kohezif mukavemetine göre değişiklik göstermektedir (Şekercioğlu & Kaner, 2014). Bu nedenle polimerik malzemelerin yapıştırılacak altlıklar ile kuracakları bağı tek bir yöntem ile açıklamak pek mümkün değildir. Bu yüzden, polimerik malzemeleri altlıklara yapıştırabilmek için çeşitli yöntemler ve teoriler geliştirilmiştir. Bu yöntemler arasında; mekanik kilitlenme, kimyasal bağlanma, difüzyonla bağlanma, elektrostatik bağlanma ve yüzey pürüzlülüğü, zayıf sınır tabakası, ıslatılabilirlik kabiliyeti, yüzey enerjisi, silan grupları ile bağlanma gibi ön işlemler de sıralanabilir. Polimerlerin yapıştırılmasında yüzey enerjileri en etkili olanıdır. Yüzey enerjisi moleküller arasındaki kuvvetler ile belirlenmektedir. Bu kuvvetlerin oluşumunda polimerin erime ve kaynama noktaları da etkili olmaktadır (Ghanem & Lang, 2017).

BÖLÜM 2. KORUYUCU KAPLAMALAR

Yüzey mühendisliği açısından kaplama, korozyon ve aşınmaya karşı koruma için yüzey özelliklerini geliştirmek amacıyla bir substrat üzerine bırakılan malzeme tabakasıdır. Bir kaplama seçimini etkileyen faktörler arasında servis ortamı, kullanım ömrü, substrat malzeme uyumluluğu, bileşen şekli, bileşen boyutu ve maliyet yer alır. Kaplamalar, bağlayıcılara göre organik veya inorganik olarak ikiye ayrılmaktadır. Organik kaplamalar, organik bir ana bağlayıcıya sahip olanlardır. İnorganik kaplamalar ise, silikat gibi inorganik ana bağlayıcıya sahip olan kaplamalardır. Kaplamalarda yapışma , ıslanabilirlik , korozyon direnci veya aşınma direnci gibi substratın yüzey özelliklerini değiştirmek için fonksiyonel kaplamalar uygulanabilir. Koruyucu kaplamaların sınıflandırılması Şekil 2.1’de verilmiştir (Syed Shabudeen , 2008) .



Şekil 2. 1 : Koruyucu kaplamaların sınıflandırılması (Syed Shabudeen , 2008).

2.1. İnorganik Kaplamalar

İnorganik kaplamalar yüzey dönüştürme, anotlama, emaye kaplama, metalik kaplamalar olarak sınıflandırılmaktadır. Bu kaplamalar, korozyonu azaltmak için metalin yüzey katmanını metalik oksit filme veya bileşiğe dönüştüren kimyasal bir eylemle oluşturulur. İnorganik kaplamalar geçirimsizdir ve bazı metallerle güçlü bir kimyasal bağ oluşturur. Bu kaplamalar doğaları gereği, hidroklorik ve sülfürik gibi mineral asitlere karşı direnç göstermektedir. İnorganik kaplamaların sahip olduğu diğer istenen özellikler, iyi elektrik yalıtımı, yüksek sıcaklıkta oksidasyona direnç, tuz spreyi ve hava koşullarına karşı koruma, yüksek emisyon, yorgunluk direnci, yapışmaz ve düşük sürtünme katsayısıdır (Nelson F. , 1967).

2.2. Organik Kaplamalar

Organik kaplamalar, altlık malzeme ile korozyon ortam arasındaki korozyon bariyeridir. Altlık malzemeleri, hava koşullarına, neme, aşınmaya, kimyasal dirence, tokluğa ve estetik görünüme karşı direnç sağlayarak korurlar. Organik kaplamaların verimliliğini etkileyen bir çok faktör bulunmaktadır. Bu faktörler, kaplama sisteminin mekanik özelliklerine, konsantrasyonuna, altlık malzemelerin ön işlemine, kaplamanın altlık malzeme ile yapışma kabiliyetine ve altlık malzemenin korozyonunu önleyen diğer katkı maddelerine bağlıdır. Kaplama formülasyonları çözücü, reçine (bağlayıcı), pigment, dolgu maddesi ve katkı maddelerinden oluşmaktadır. Altlık malzemeye uygulandığında, stres, su geçirgenliği ve fiziksel yaşlanma sırasında çatlamayı ve yapı bozulmasını önleyen sürekli, homojen bir kaplama sağlarlar. Organik kaplamalar reçinenin kimyasal bileşimlerine göre sınıflandırılır. Reçineler genellikle çözücüler içinde çözülür veya disperse edilir. Reçine grupları altlık malzeme ile bağ kurabilecek ve bir film oluşturabilecek termoplastik, termoset polimer gruplarından seçilebilir. Reçinelerin içeriği ve yoğunluğu korozyon bariyer özellikleri, oksijen ve su geçirgenliği ve yapışma mukavemeti için önemli bir parametredir. Organik kaplamalara uygulanan deneysel tekniklerdeki (elektrokimyasal yöntemler, optik ve elektron mikroskobu, kimyasal yüzey analizi ve termal analiz vb.) son gelişmeler, bu alanda araştırma ve bilimsel geliştirme için güçlü bir araç sağlamaktadır. İnovasyonu organik kaplamalar alanına çeken diğer itici güçler çevre sorunlarıdır. Gelişmiş performansı yüksek çevresel sürdürülebilirlikle

birleştiren yeni sistemler geliştirmek için, gelecekteki yasal gereklilikleri öngören yeni malzemeler geliştirilmektedir (Popov, 2015).

2.1.1. Organik kaplamaların özellikleri

2.1.1.1. Optik özellikler

Kaplamaların başlıca optik özellikleri,

- 1- Opaklık,
- 2- Belirli dalga boylarındaki görünür ışığı yansıtma ve absorbe etme yeteneği,
- 3- Parlaklık, ışığın doğrudan yansımada ayna gibi davranma yeteneğidir.

Bu üç optik özellik, üst kaplamaların temel özellikleridir (Todorov , Ilieva , & Katrova, 2014).

2.1.1.2. Termomekanik özellikler

Bir kaplamanın mekanik ve termik etkilere tepki verme biçimi stres, kaplama filmi davranışının önemli bir parçasıdır. Bahsedilen bu karakteristik özellikler sertlik, elastik modül, cam geçiş sıcaklığı, tokluk ve aşınma direncidir (Hagan, 2017).

2.1.1.3. Kimyasal ve korozyon direnci özellikleri

Metaller ve kompozitler gibi pek çok substrat benzersiz mekanik özelliklere sahiptir, ancak doğal kimyasal veya korozyon direncine sahip değildir. Bu nedenle , organik kaplamalar, kaplama sistemine bağlı olarak çeşitli mekanizmalar yoluyla hidrofobiklik, kimyasal direnç ve tribolojik özellikler sağlanarak altlık malzemelerin substrata karşı korozyon koruması sağlanabilir (Popov, 2015).

2.1.1.4. Dış dayanıklılık

Dış dayanıklılık, alt tabakalara sağlanan güneş, uv ışını gibi dış etkenlere karşı korumanın dayanıklılığıdır (Roberts , 1968).

2.1.2. Organik kaplamalarda kullanılan malzemeler

2.1.2.1. Bağlayıcılar

Bağlayıcılar; yapıda çözücüler uzaklaştığı andan itibaren katı bir film oluşumu sağlayan ve yüzeyler arası etkileşimi arttıran reçinelerdir (Stoye & Freitag, 1998). Kaplamalarında kullanılan bağlayıcı türleri genellikle poliamid imit, polieter sülfon, polieter eter keton, poliester ve akriliklerdir (URL-1, 2021).

2.1.2.2. Pigmentler

Pigmentler kaplamalarda alt tabakaları gizlemek, istenen rengi vermek ve maliyeti düşürmek için kullanılır. Pigmentler beyaz pigmentler, renk pigmentleri, özel efekt pigmentleri, inert pigmentler ve fonksiyonel pigmentler olarak sınıflandırılır (Popov, 2015).

2.1.2.3. Dolgu malzemeleri

Dolgu malzemeleri reçetelerde, çözünmeden kalarak yapının hacmini artırmaktadır. Genellikle yapının mekanik ve fiziksel ve termal özelliklerini değiştirmek amacıyla kullanılır. Dolgu malzemeleri kullanıldıkları formülasyonlarda kaliteyi ve performansı belirleyen önemli parametrelerden biridir. Dolgu pigmentleri olarak kullanılan malzemelere silikalar, karbürler ve oksitler örnek olarak verilebilir (Siva, Murugan, & Sivaraj, 2014).

2.1.2.4. Çözücüler ve taşıyıcı sıvılar

Çözücüler, uygulama için viskoziteyi kontrol eder. Boya yüzeye uygulandıktan sonra solvent buharlaşarak reçine ve pigmentin bir boya filmi oluşturmasını ve hızla kurumasını sağlar. Bir boya formülasyonuna solvent eklemek, sistemin tüm performansını optimize etmeye yardımcı olur. Yaygın olarak kullanılan organik çözücülere alifatik hidrokarbonlar ve aromatik hidrokarbonlardan metil etil keton; n - butil asetat; t -butil alkol; ve etilen glikol örnek olarak verilebilir (Roberts , 1968).

2.1.2.5. Reolojik kontrol katkı maddeleri

Reolojik katkıları, sıvı sistemlerin depolama ve uygulama özelliklerinde önemli bir rol oynamaktadır. Su bazlı kaplamalarda akış, parlaklık, film kalınlığı, kaplama gücü, sıçrama eğilimi, fırça ve rulo direnci, çökelme eğilimi ve pigment stabilizasyonu gibi temel özellikler üzerinde büyük etkileri olan katkı malzemesidir. Reolojik katkı maddelerinin koyulaştırıcı etkisi, esas olarak polimer zincir dolanmasının bir sonucu olarak sulu fazın kalınlaşmasına dayanır. Kaplama sisteminin diğer bileşenleri ile neredeyse hiç etkileşim yoktur. Sıvı sistemlerin reolojik profili söz konusu olduğunda, temelde üç grup arasında ayırım yapılır (Sauer, 2004).

- 1- **Newtonian:** Sistemin viskozitesi, uygulanan kesme gradyanına bağlı değildir.
- 2- **Dilatant:** Viskozite artan kesme ile artar (normalde yüzey kaplamalarında çok istenmeyen bir durumdur).
- 3- **Psödoplastik (newton olmayan, tiksotropik):** Viskozite, artan kayma gradyanı ile azalır ve ardından dış kuvvetler azaldığında hemen (Newton olmayan) veya belirli bir gecikmeyle (tikotropik) yaklaşık olarak orijinal değerine döner.

2.1.2.6. Katalizörler

Katalizör veya kurutucular, istenen son ürünü oluşturmak için birbirleriyle veya başka bir reaktan ile daha kolay reaksiyona girebilen kimyasal ara ürünler oluşturarak film oluşturma reaksiyonlarını hızlandırmaya yardımcı bileşendir. Katalizör veya kurutucular asidik, bazik ve sıvı ya da katı olabilir (Roberts , 1968).

2.1.2.7. Islatıcı ajanlar

Kaplamaların hem üretiminde hem de uygulamasında katı yüzeylerin akışkan faz ile ıslatılması gereklidir. Islatma ajanları hem hidrofilik hem de hidrofobik kısma sahip bir yüzey aktif maddedir. Bu özel yapı, katkı maddesini yüzeyde kendi kendine yönlendirir, sıvı boyanın yüzey gerilimini azaltır ve polar olmayan kısımlar arayüzde yönlendiğinde polar kısımlar sulu fazda kalır. Hidrofobik parçalar genellikle hidrokarbon bazlıdır. Islatıcı ajanlar, hidrokarbon bazlı, silikon bazlı, asetilenik ve alkoksilat türevli,

akrilatlar veya maleat türevli ve flor bazlı olabilir (Urrestarazu , Guillen, & Mazuela, 2008).

2.1.2.8. Dispersiyon ajanları

Dispersiyon ajanları dağıtıcı veya dağıtıcı ajan olarak da bilinir. Dağıtılacak malzeme üzerinde çözücü bir etkiye sahip olan ve böylece dağıtarak ve askıya alarak dispersiyon oluşumunu destekleyen yüzey aktif bir kimyasal olarak tanımlanır. Dağıtıcılar, çökelmeyi veya kümelenmeyi önleyerek bir dağılma durumunun korunmasına yardımcı olur (Japan Patent No. US7993446B2, 2007).

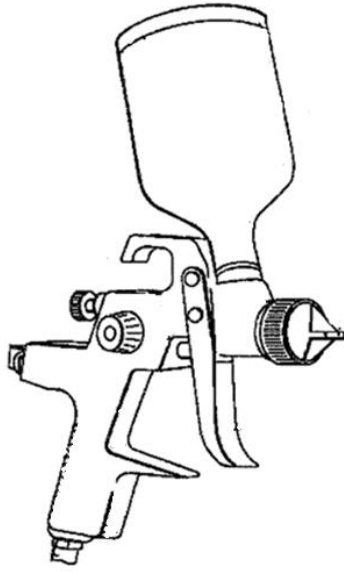
2.1.2.9.Köpük kesiciler

Köpük kesiciler, çözeltilerin yüzey gerilimini değiştirerek endüstriyel bir işlemde köpük oluşumunu azaltan ve engelleyen kimyasal katkı maddesidir. Hidrofobik partiküller içeren köpük kesici yüzeye ulaşır ve lamelin yüzeyine tutunarak yüzey gerilimini arttırarak kırılmasına neden olur.Köpük kesiciler, yağ,su ve silikon bazlı olarak sınıflandırılır. Yaygın olarak kullanılan maddeler, çözünmeyen yağlar, silikon bileşikleri, dimetil polisiloksanlar, alkoller, stearatlar ve glikollerdir (Australia Patent No. WO2017062700A1, 2018).

2.1.3. Organik kaplama uygulama yöntemleri

2.1.3.1.Sprey yöntemi

Basınçlı hava, boya ile büyük oranlarda karıştırılır ve bu daha sonra dar bir nozuldan püskürtülür. Ortaya çıkan basınç düşüşü, atomizasyonun gerçekleşmesine neden olur ve yansıtılan hava / boya karışımı, istenen hedefe yönlendirilir. Sprey hava tabancası şematik gösterimi Şekil 2.2’de gösterilmiştir.

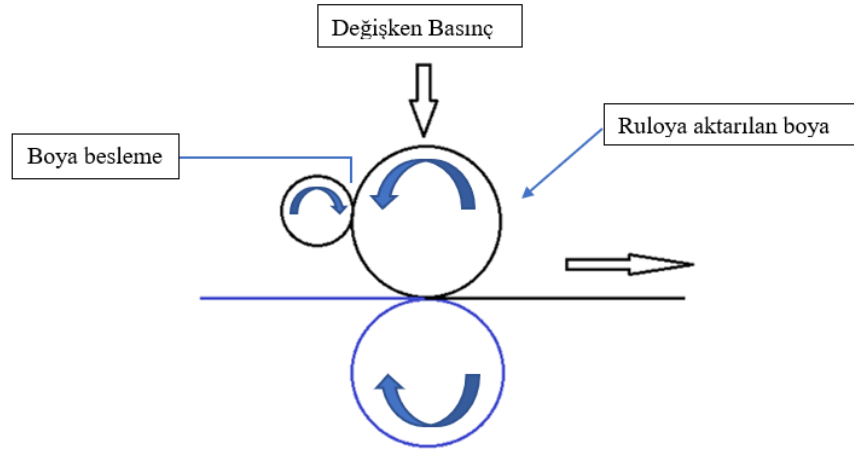


- 1-Boya debisi ayarı
- 2-Huzme Ayarı
- 3-Tabanca tutma yeri
- 4-Hava başlığı ve meme(nozul)
- 5-Tetik
- 6-Boya tankı
- 7-Hava debisi ayarı

Şekil 2. 2 : Sprey hava tabancası şematik gösterimi.

2.1.3.2. Rulo kaplama

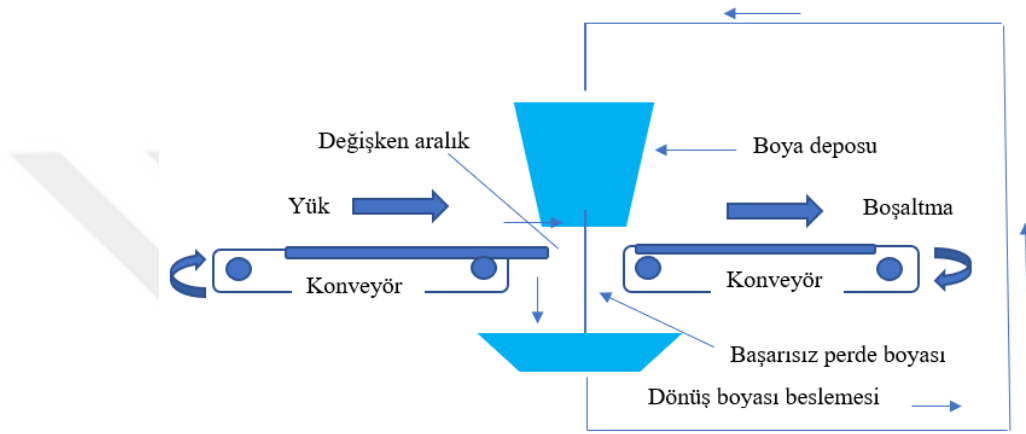
Düz sürekli levha, biri yüzeyine boya beslemeli üçüncü bir merdane ile temas halinde olan bir çift döner çelik merdane arasına beslenir. Merdane ile çelik merdane arasındaki basınç, uygulanan boyanın film kalınlığını çok hassas bir şekilde kontrol edecek olan çelik merdane üzerine az çok boya bırakacak şekilde değiştirilebilir. Rulo kaplama şematik gösterimi Şekil 2.3’de verilmiştir (Pilotek & Schmidt, 2004).



Şekil 2. 3. Rulo kaplama şematik gösterimi (URL2, 2021).

2.1.3.3. Perde kaplama

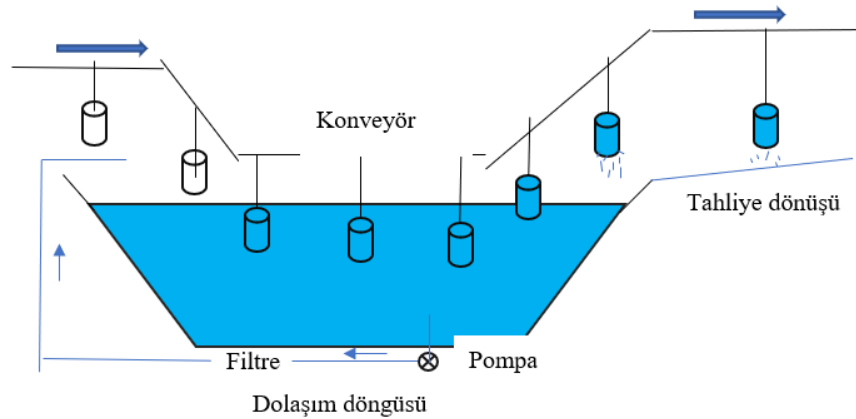
Perde kaplama, kaplanacak nesnenin veya alt tabakanın, iki konveyör arasındaki bir boşlukta bulunan sıvı perdesinden yönlendirildiği bir işlemdir. Mekanizma, iki konveyör arasına ince bir ekranın düştüğü bir sıvı deposundan oluşur. Nesne üzerine düşen kaplama tabakasının kalınlığı, esas olarak konveyörün hızı ve tanktan çıkan malzeme miktarı ile belirlenir. Perde kaplama şematik gösterimi Şekil 2.4’de verilmiştir (URL2, 2021).



Şekil 2. 4 : Perde kaplama şematik gösterimi (URL2, 2021).

2.1.3.4. Daldırma kaplama

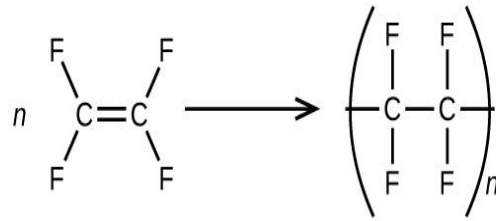
Boyanacak nesnenin bir boya banyosuna indirerek, geri çekilmesi işlemidir. Daldırma boyaları genellikle düşük viskozitelidir, bu nedenle büyük daldırma tankları, pigmentlerin çökmemesini sağlamak için bir tür mekanik çalkalama gerektirir. Daldırma kaplama yöntemi şematik gösterimi Şekil 2.5’de verilmiştir (Pilotek & Schmidt, 2004).



Şekil 2. 5 : Daldırma kaplama yöntemi şematik gösterimi (URL2, 2021).

2.1.4. PTFE kaplamalar

Politetrafloroetilen polimeri, tetrafloroetilenin serbest radikal polimerizasyonu ile üretilir. Bir karbon omurga zincirinden yapılıdır ve her karbon, kendisine bağlı iki flor atomuna sahiptir. Karbon-karbon bağlarının etrafında oluşan flor atomu, moleküle iyi kimyasal direnç stabilite ve elektriksel inertlik kazandırır. Bu özellikler flor atomunun özel yapısından, kararlı karbon-flor kovalent bağından ve flor atomunun moleküller arası etkileşiminden meydana gelmektedir (Wang, , Xu, , & He, 2016). PTFE polimerinin kimyasal yapısı Şekil 2.6'da verilmiştir.



Şekil 2. 6 : PTFE kimyasal yapısı (URL3, 2021).

Yaygın olarak Teflon olarak bilinen PTFE iyi termal stabiliteye sahip sentetik bir polimerdir. Yaklaşık 327 ° C'lik yüksek bir erime noktasına sahiptir. Kendine özgü moleküler ve morfolojik yapısı nedeniyle düşük bir sürtünme katsayısı sergiler. Ayrıca ultraviyole (UV) ışınlarına ve hava etkilerine karşı iyi bir dirence sahiptir.

PTFE polimerinden meydana gelen ve adını kaplamanın ismine veren PTFE kaplamalar ise özel formülasyonlarla hazırlanarak ince film kaplamalı üstün yapışmaz özellikler sağlar. Kaplanan ürünler herhangi bir floropolimerden daha yüksek çalışma sıcaklığına, düşük sürtünme katsayısına, aşınma ve korozyon direncine sahip olur. PTFE kaplamaları altlık malzemelere yapıştırabilmek için bilinen birçok kaplama kompozisyonuna rağmen, özellikle metal altlık malzemelerine yapışmasının iyileştirilmesi için başka kompozisyonlar bulma ihtiyacı devam etmektedir. Genel olarak bu tür kaplama bileşimlerinin uygun maliyetli, kolay üretilmesi ve uygulanabilmesi arzu edilmektedir. Ayrıca, kaplamadan iyi bir ısı, korozyon, hidrofobik, çizilme ve aşınma direnci ve altlık malzeme ile mükemmel yapışma gibi bir dizi özellikler beklenmektedir. Bu yüzden kaplamalar endüstrinin ihtiyaç duyduğu özelliklerde farklı sistemlerde formüle edilmektedir. Bu sistemlere tek katlı, iki katlı, üç katlı ve dört katlı kaplamalar örnek verilebilir. Sistemin içeriği ise astar kat, ara kat ve üst katlardan oluşabilir. Astarlar tipik

olarak ısıya dayanıklı termoplastik organik bağlayıcı reçine ve floropolimerin yanı sıra çeşitli opak pigmentler ve dolgu maddeleri içermektedir. Ara kaplamalar, bir miktar pigment, dolgu maddeleri ve floropolimer içerirken, üst katmanlar neredeyse tamamen floropolimerden oluşur (Ohkubo, ve diğerleri, 2018), (Awaja, Gilbert, Kelly, Fox, & Pigram, 2009). Toz PTFE polimeri Şekil 2.7 ve sulu pte dispersiyonu Şekil 2.8’de verilmiştir.



Şekil 2. 7 : Toz PTFE polimeri.



Şekil 2. 8 : Sulu pte dispersiyonu.

2.1.4.1. PTFE kaplamaların temel özellikleri ve uygulama alanları

- Mukavemet (yüksek mukavemet-ağırlık oranı)
- Kimyasal inertlik
- Yüksek ısıl direnç
- Zor ortamlarda yüksek kimyasal direnç
- Düşük yanıcılık
- Düşük sürtünme katsayısı
- Düşük dielektrik sabiti
- Düşük dielektrik sabiti
- Düşük su adsorpsiyonu
- İyi aşınma özellikleri

Floropolimerler yemek pişirme ve fırın gereçlerinde kaplama olarak , kayakçılar, sporcular ve açık havadaki diğer meraklılar tarafından tercih edilen dayanıklı, her türlü hava koşuluna uygun giysilerde, havacılık, elektronik, telekomünikasyon, otomobiller kamyonlar, kirlilik kontrolü ve ulusal güvenlik gibi kritik kullanımlar da dahil olmak üzere modern yaşam için gerekli olan düzinelerce uygulama alanına sahiptir (URL4, 2021).

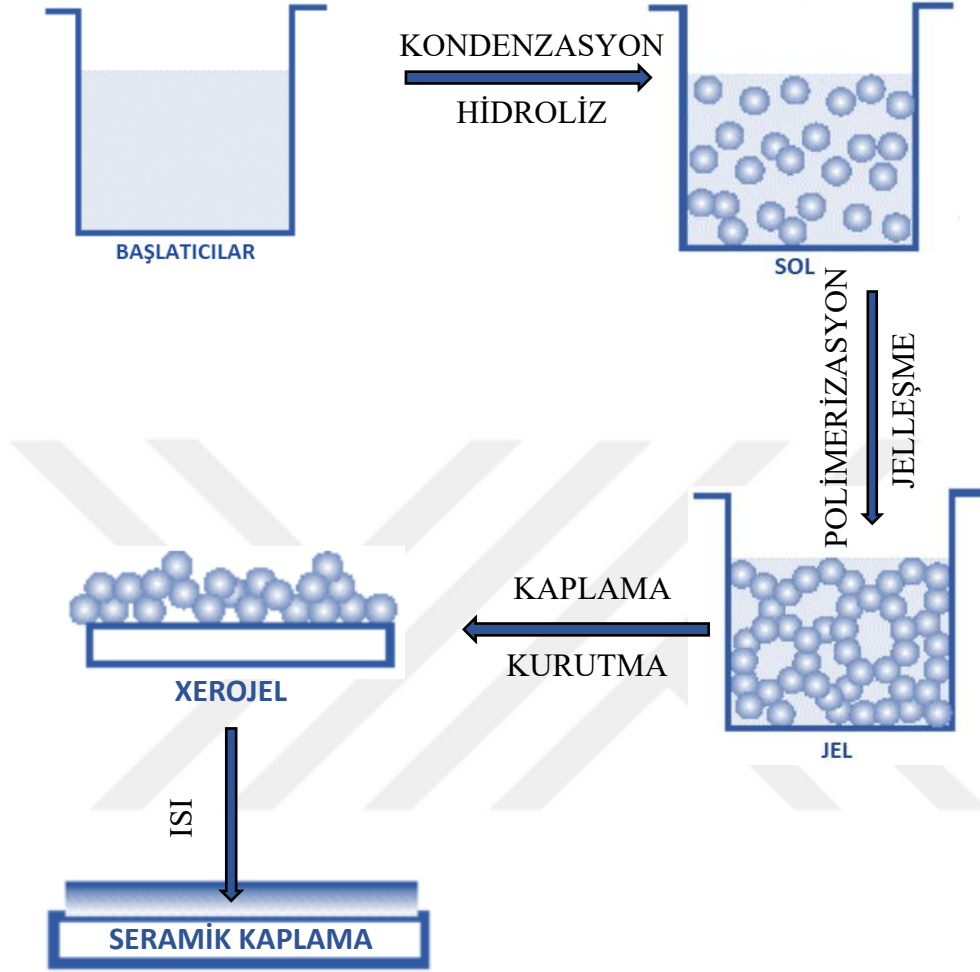
2.1.5. Sol-jel yöntemi ile üretilen seramik benzeri kaplamalar

Organik-inorganik hibritler, bir polimerik ve bir seramik fazın kombinasyonu ile oluşturulan ve benzersiz özelliklere sahip bir nanokompozit malzeme ile sonuçlanan bir malzeme sınıfını temsil eder. Organik-inorganik hibrit malzemeler üretmek için en çok kullanılan metodolojilerden biri, çok yönlülüğü nedeniyle yapıyı ve fonksiyonel özellikleri kontrol etmeye izin veren sol-jel işlemidir. Sol-jel yöntemi, moleküler ön başlatıcıların hidroliz ve kondenzasyonuna dayanan organik inorganik hibrit ve inorganik malzemeler hazırlamak için geniş kullanım alanına sahiptir (Harb, ve diğerleri, 2017). Sol-jel terimi sol ya da koloidal süspansiyonlardan üretilen jellerin proseslerinin tanımlamaktadır. “Sol- jel” 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 (Uğur, Çakmakçı, Güngör, & Apohan, 2018).

Sol- jel prosesi uygun bir çözücü içerisinde, katalizörlü ya da katalizörsüz ortamda, metal-organik ön başlatıcının hidroliz ve kondenzasyonunu içerir. Bu proses, ön başlatıcıların dönüşümü sırasında moleküler seviyede reaksiyon kontrolü ve elde edilen kaplamada termal, mekanik, kimyasal direnç, parlaklık, yapışmazlık, hidrofobisite ve yapışmazlık sürdürülebilirlik gibi avantajlar sunmaktadır (Toygun, Köneçoğlu, & Kalpaklı, 2013). Ayrıca PTFE ve PFOA içermemesi nedeniyle çevre dostu olarak sektörde kabul edilmektedir.

Sol-jel metodu ile üretilen seramik benzeri organik inorganik kaplamalar, polimer, metal ve cam gibi çok çeşitli altlıklar ile kaplanabilir. En yaygın kimyasal bağlanma silan gruplarının altlık malzemelere bağlanmasıdır. Çünkü reaktif silanlar çeliklerle Si-O- Fe, alüminyum ile Si-O-Al ve cam altlık malzemeleri ile Si-O-Si bağları kurma eğilimindedir

(Güney Hollanda Patent No. US 2007/0218297 A1, 2014). Sol-jel seramik benzeri kaplama üretim prosesi Şekil 2.9’da verilmiştir.



Şekil 2. 9 : Sol-jel seramik benzeri kaplama üretim prosesi.

Sol- jel yöntemi genel olarak şu temel basamaklardan oluşur (Toygun, Köneçoğlu, & Kalpaklı, 2013) :

- 1- Ön başlatıcının hidrolizi
- 2- Sol- jel aktif türlerinin alkol ya da su kondenzasyonu
- 3- Jelleşme
- 4- Yaşlanma
- 5- Kurutma
- 6- Yüksek sıcaklık işlemi

2.1.5.1 Hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları

Reaksiyon öncesinde sol-jel prosesinde başlangıç maddelerinin homojen çözeltileri hazırlanır. Daha sonra alkoksit su eklenir ve karıştırma işlemi ile hidroliz işlemi gerçekleşir. Eğer çözelti pH'ı 7' den farklı ise hidroliz reaksiyon hızlanır. Eğer 7 den farklı değilse ortama uygun olarak organik asit seçilerek ortama asit ya da baz eklenir ve prosesi hızlandırılır. Reaksiyon, asidik ya da bazik koşullar altında alkoksit önbaşlatıcıların hidrolizi ve gözenekli bir jel oluşturmak için hidroksillenmiş monomerlerin polikondenzasyonu ile ilerler. Bu aşamada mekanik olarak kararlı olmayan ıslak jel oluşur. Islak jelin kurutulmasıyla da xerogels “kuru jel” meydana gelir. Xerogel stabil, şeffaf ve birçok organik çözücüde ve suda çözünmez özelliktedir (Uğur, Çakmakçı, Güngör, & Apohan, 2018).

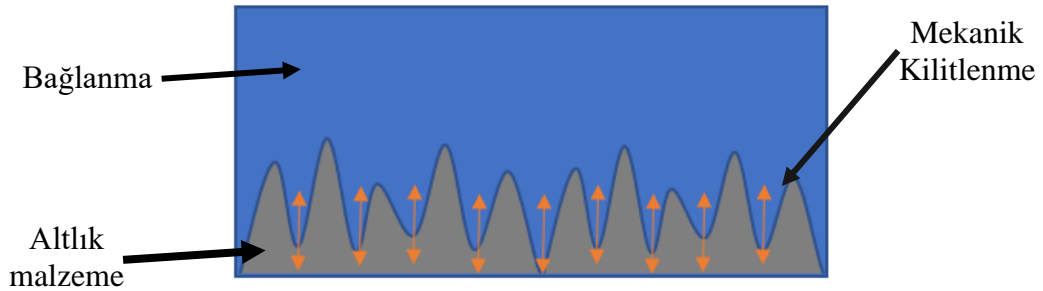
2.2. Bağlanma Mekanizmaları

Bağlanma mukavemeti, kaplamanın kalitesi ve dayanıklılığı ile doğrudan ilişkilidir. Kimyagerler bağlanmayı, iki yüzey buluştuğunda ortaya çıkan enerji ile ilişkilendirerek bu durumu arayüz olarak tanımlamışlardır. Fizikçiler ve mühendisler ise genellikle bağlanmayı kuvvet cinsinden tanımlayıp iki yapıştırılmış malzeme ayrıldığında uygulanan maksimum kuvvet olarak tanımlamışlardır (Ghanem & Lang, 2017). Van der Waals kuvvetleri, elektrostatik, difüzyon, kimyasal bağlanma ve mekanik kilitlenme gibi bağlanma mekanizmasına ilişkin birçok teori ve öneri literatürde bulunmaktadır. Kaplamayı alt tabakadan ayırmak için gereken enerji, yapışma seviyesinin ve kaplama malzemesinin mekanik ve viskoelastik özelliklerine bağlıdır. Bir kaplamada bağlanma mukavemetinin artırılabilmesi için bu teori modellerin anlaşılması gerekmektedir. (Awaja, Gilbert, Kelly, Fox, & Pigram, 2009). Farklı altlık malzeme ve polimer kaplamalara uygun olarak yedi farklı polimer yapışma mekanizması önerilmiştir. Bunlar mekanik kenetlenme modeli, elektrostatik teori, difüzyon teorisi, ıslatılabilirlik modeli, asit temelli teori, zayıf sınır tabakası teorisi ve kimyasal bağlanma teorisidir.

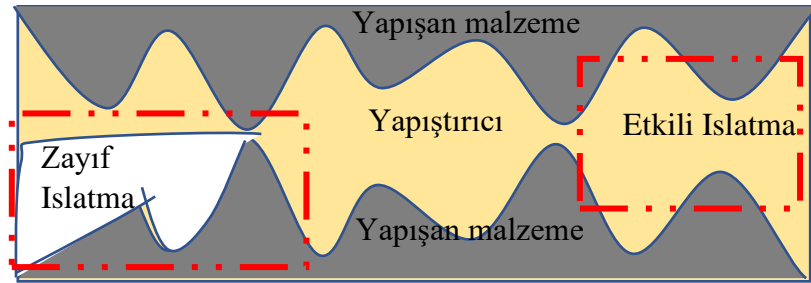
2.2.1. Mekanik kilitlenme teorisi

Mekanik kilitlenme modeline göre, yapışmanın yeterli seviyede olabilmesi için boya filminin yüzeydeki düzensizliklere nüfus ederek ara yüzeylerde hapsolan havanın yerini

alması ve alt tabakaya kenetlenmesi gerektiği açıklanmıştır. Bu model de bahsedilen ana konu yüzeyde pürüzlülük yaratarak boya ile yapışkan arasındaki toplam temas alanını arttırmaktır. (Ghanem & Lang, 2017). Mekanik ara yüz oluşturma teorisi genel olarak yüzeylerin pürüzlendirilmesinin yapışma mukavemeti için yararlı olduğunu göstermektedir. Bunun nedenini ise alt tabakaya dişler vererek toplam etki alanının artırılmasıdır. Bu model van der Waals kuvvetleri ile çalışmaktadır (Fourche, 1995). Mekanik kilitlenme teorisi şematik gösterimi Şekil 2.10'da ve iki tabaka arasındaki mekanik bağlantı 2.11'de verilmiştir.



Şekil 2. 10 : Mekanik kilitlenme teorisi şematik gösterimi.



Şekil 2. 11 : İki tabaka arasındaki mekanik bağlantı.

2.2.1.1.Pürüzlendirme işlemi

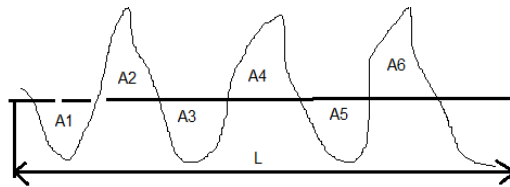
Yüzey pürüzlendirme veya aşındırma işlemi yüksek yapışma mukavemeti elde etmek için önemli bir yöntemdir. Bir yüzeyin aşındırılmasındaki amaç, yüzey filmlerini, tortuyu ve oksitlerin giderilmesi ile yapıştırıcının altlık malzemeye tutunması için uygun bir alan sağlanmasıdır. Bu modelde özetle kum püskürtme işleminin, yapıştırma arayüzündeki gevşek maddeleri ortadan kaldırdığı ve yüzey temasını arttırdığı için iyi bir yapışma mukavemetine yol açma eğiliminde olduğu belirlenmiştir (Ghanem & Lang, 2017). Kumlama işlemi, yüzeyde istenmeyen durumların ve aşındırılmanın ne derecede

olduğuna göre değerlendirilmektedir. Bu derecelendirme yöntemi için dünyada bazı standartlar mevcuttur. Türkiye’de İve standartı olan Swedish Standards for Ground Vibrations and Airblast ” SA 1, SA 2, SA 2,5 VE SA 3 dereceleri kullanılmaktadır ve TSE kurumunca TS EN ISO 8501-1 olarak kabul edilmiştir. Kum püskürtme, floropolimer kaplamalarda iyi bir yapışma elde etmek için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Çok sayıda kum türü vardır. (Hilbert, Bagge-Ravn, Kold, & Gram, 2003). Hangi kumun kullanılacağının seçimi tasarlanan amaca, alt tabakaya ve giderlere bağlıdır. Yaygın kum türlerinin zellikleri Tablo 2.1’de özetlenmiştir.

Tablo 2. 1 : Kum Püskürtme Ortam zellikleri (McKeen, 2015).

| Ortam | Sertlik [Moh] | Yoğunluk [g/cm ³] | Hacimsel Yoğunluk [g/cm ³] | Nispi Maliyet [Hacim Bazında] |
|-----------------|------------------|----------------------------------|---|----------------------------------|
| Alüminyum oksit | 9 | 3,8 | 125[2,00] | 25 |
| Cam boncuk | 6 | 2,2 | 100[1,60] | 18 |
| elik Kum | 6 | 7,87 | 230[3,68] | - |

Bu bölüm, ISO 4287: 1997'nin ana parametrelerini açıklamaktadır. Profilin farklı yönlerini değerlendirmek için her parametre birincil profile (P), pürüzlülük profiline (R) ve dalgalılık profiline (W) göre sınıflandırılır. (Dalgaboyu ve birincil profil bileşenlerinin dalga boyları karşılaştırıldığında, yüzey pürüzlülüğü bileşeni, nispeten daha kısa dalga boyuna sahip olanın pürüzlülük bileşenidir) Ra, evrensel olarak tanınan pürüzlülük parametresidir. Pürüzlülük Ortalaması Ra, pürüzlülük profili koordinatlarının mutlak değerinin aritmetik ortalamasıdır ve aşağıdaki formülle hesaplanır. $Ra = \frac{A1+A2+\dots+An}{L}$ ile ölçülür (Ellison & Zisman, 1954). Ra değerinin gösterimi Şekil 2.12’de verilmiştir.



Şekil 2. 12 : Ra değerinin gösterimi.

Pürüzlü bir yüzey üzerine tatbik edildiği zaman, kaplamaların bir alt tabakaya yapışma bağ kuvveti her zaman artar. Pürüzlü yüzeyin yüzey alanı, düz bir yüzeye göre daha büyüktür. Yüzey alanını artırmak için çeşitli yaygın yollar vardır. Kum püskürtme,

floropolimer kaplamalarda iyi bir yapışma elde etmek için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Kum püskürtmenin oluşturduğu koruyucu oksiti korumak için demirli metalin ön ısıtılması önce gelmelidir. Diğer temiz yüzeylerde ise, bu iki işlem sırası önemli değildir. Kum püskürtme, nispeten basit bir işlemdir. Sert kumlama, alt tabakanın temizleme veya pürüzlendirme ihtiyacı varsa yüksek basınçlı su ile bazen, sıkıştırılmış hava ile yürütülür. 100 mikroiçini [2.5 mikron] aşan yüzey profilleri tavsiye edilir ve 200-250 mikroiç [5,1-6,5 mikron] olanlar sıklıkla kullanılmaktadır. Sert yüzeylerde, 40'dan 80'e alüminyum oksit kumu ile tabancada yaygın olarak 80 ile 100 psi [5.8-7.3 kg/cm²] arasında değişen hava basınçları kullanılmaktadır (McKeen, 2015).

2.2.2. Yüzey serbest enerji teorisi ve ıslanabilirlik

Yüzey serbest enerjisi (SFE), bir katı fazın yüzey alanını arttırmak için gerekli olan işittir. Yüzey serbest enerjisi, katıların sıvılar tarafından ıslatılabilirliği üzerinde belirleyici bir etkiye sahiptir. Bu nedenle, kaplama işlemlerinin optimizasyonu için önemli bir parametredir. SFE ve yüzey gerilimi (SFT) terimleri fiziksel olarak eşdeğerdir. "Serbest" kelimesi, ısıyla ilişkili entropiyi de içeren iç enerjinin aksine, enerjinin mekanik işe dönüştürülebilir parçası olduğunu belirtir. Her sistem, mümkün olduğu kadar düşük bir serbest enerji durumu için çabalar. Bu nedenle sıvılar, yüzey gerilimi nedeniyle belirli bir hacimde mümkün olan en küçük yüzey alanını alır; ağırlıksız olarak küresel damlacıklar oluştururlar. Bununla birlikte, katılar deformasyon yoluyla yüzeylerini küçültemezler, ancak serbest enerjiyi azaltmak için bir sıvı ile bir arayüz oluşturabilirler, yani ıslatılabilirler. Bu nedenle, bir katının yüzey serbest enerjisi ve ıslatılabilirliği bağlanma mukavemeti ile yakından ilgilidir. Örneğin yapıştırma, kaplama veya baskı sırasında iyi ıslanabilirlik ve buna uygun olarak yüksek yüzey serbest enerjisi gereklidir. (Jańczuk & Białopiotrowicz, 1989). Korozyon ve nem koruması gibi diğer alanlarda ıslanabilirlik azaltılmalıdır. Çok sayıda teknik işlem, katı yüzeyleri sıvılarla temas için hazırlar. Bunların çoğu doğrudan veya dolaylı olarak yüzey serbest enerjisini değiştirir (Hilbert, Bagge-Ravn, Kold, & Gram, 2003). Nispeten güçlü polar etkileşimler, moleküllerdeki elektron yoğunluğunun kalıcı ve lokalize edilebilir asimetrisinden kaynaklanır. Sıvılarda en iyi bilinen örnek, polaritesi yüksek SFT'den sorumlu olan sudur. Cam, güçlü bir polar katı yüzeye tipik bir örnektir. Dağınık etkileşimler genellikle daha zayıftır; bir moleküldeki elektron yoğunluğu dağılımının farklı yerlerde geçici yük farklılıklarına

neden olan istatistiksel dalgalanmalarından kaynaklanırlar. Bu, moleküller arasında elektrostatik çekime yol açar. Alkanlar , polietilen veya polipropilen gibi bazı plastikler, yalnızca dağıtıcı etkileşimler oluşturur. Bu aynı zamanda birçok plastiğin su ile zayıf ıslatılabilirliğinin de sebebidir (Kaelble, 2008). Yukarıda bahsedilen ön işlem yöntemleri, esasen yüzey serbest enerjisinin polar kısmını artırır ve böylece plastiği suya daha benzer hale getirir. İki bileşenli modele göre, yalnızca katının yüzey serbest enerjisi ile sıvının yüzey gerilimi değil, aynı zamanda ilgili polar ve dispers fraksiyonları da uyuyorsa ıslatma ve yapışma maksimum seviyede demektir (Ellison & Zisman, 1954). Aşağıdaki Tablo 2.2.'de bazı malzemelerin serbest yüzey enerjilerini gösterilmektedir.

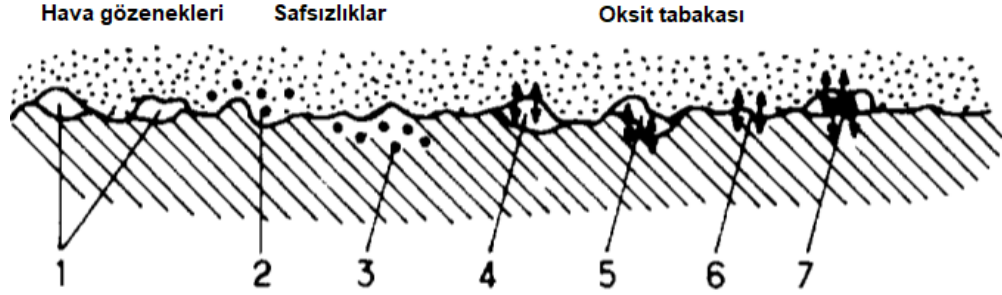
Tablo 2. 2 : Altlık malzemelere ait yüzey enerjileri (Şekercioğlu & Kaner, 2014).

| Malzeme | Yüzey Enerjisi mN/m |
|----------------------|------------------------|
| Alüminyum | 850 |
| Cam | 250-50 |
| Çelik | 700-1100 |
| Politetrafloretillen | 18,4 |
| Polivinilidenflorür | 23,3 |
| Polivinilflorür | 31,2 |
| Polietereterketon | 36,2 |
| Polidimetilsiloksan | 19 |

2.2.3. Zayıf sınır tabakası teorisi

Bu teori ilk olarak, Bikerman tarafından “The Science of Adhesive Joints” adlı kitabında çok sayıda düşük yapışma mukavemeti örneğini listelemesi ile açıklanmıştır ve altlık malzeme ile kaplama arasında yer alabilecek zayıf sınır katmanlarının olabileceğini belirtmiştir. Teoriye göre arayüzde veya yakınındaki gerilmelerde başarısızlık meydana gelirse zayıf bir sınır tabakasının mevcut olduğunu varsaymıştır. Bu zayıf sınır tabakalarının arayüzdeki oksit tabakası, alt tabaka üzerindeki kirlilik, hava gözenekleri, safsızlıkların olabileceği ve yapışma mukavemetinde olumsuz bir etkiye sahip olduğunu belirtmiştir. Çoğu durumda kaplama kusurları zayıf bir sınır tabakasından kaynaklanır. Zayıf sınır katmanları boyadan, yapışan kısımdan, çevreden veya üçünün herhangi bir kombinasyonundan kaynaklanabilir. Boya filmi üzerinde zayıf sınır tabakaları oluşabilir

veya bir kirlilik altlık malzemenin yakınında yoğunlaşabilir ve bu durumun alt tabakaya zayıf bir yapışma ile sonuçlanacağı açıklanmıştır (Fourche, 1995). Şekil 2.13’de zayıf sınır tabakalarının Bikerman modeline göre sınıflandırılması gösterilmektedir.



Şekil 2. 13 : Zayıf sınır tabakalarının Bikerman modeline göre sınıflandırılması : 1) hava gözenekleri, 2 ve 3) arayüzdeki safsızlıklar, 4 ve 7) oksit tabakaları (Fourche, 1995).

2.2.4. Elektrostatik teori

Elektrostatik teori, elektrostatik yük oluşumunun açıklanması için elektriksel çift katman kavramı ile açıklanır. Yapışkan ve yapışan arasında elektron transferi meydana gelir ve bu da yapışkan ile alt tabaka arasında yapışmaya neden olur. Spesifik olarak, bir yüzey net bir pozitif yük taşıdığı ve diğer yüzey net bir negatif yük taşıdığı iki yüzey arasında çekim kuvvetleri oluşur. Elektrostatik teori, yapışma mekanizmasının tanımı için geniş çapta kabul gören modeldir ve polimer ile metal arasındaki bağlanma için yararlı bilgiler sağlar. Bu modelin yalnızca uyumsuz malzemeler için geçerlidir (Awaja, Gilbert, Kelly, Fox, & Pigram, 2009).

2.2.5. Difüzyon teorisi

Voyuskiin tarafından 1963'te önerilmiştir. Yapışmanın kaplamadaki moleküllerin iç difüzyonu ve yapışması yoluyla gerçekleştiğini önermektedir. Difüzyon teorisi, öncelikle hem kaplama hem de yapışan, hareket edebilen uyumlu uzun zincirli moleküllere sahip polimerik olduğunda uygulanabilir (Awaja, Gilbert, Kelly, Fox, & Pigram, 2009).

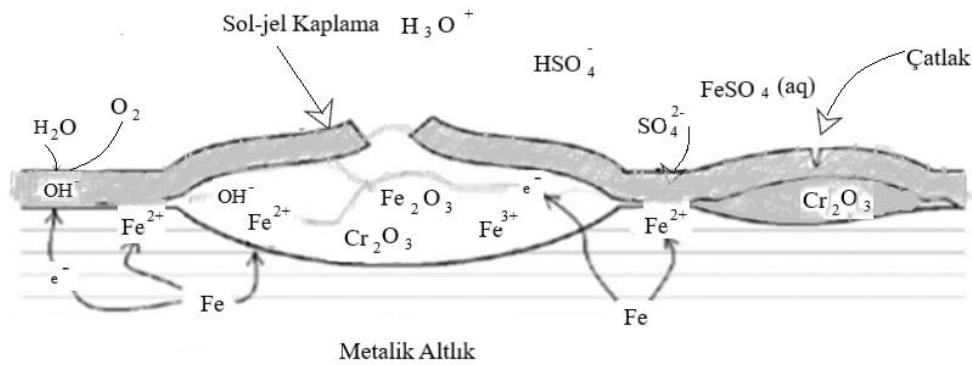
2.2.6. Asit baz teorisi

Diğer geleneksel yapışma mekanizması modelleriyle karşılaştırıldığında, asit-baz teorisi, polimerin substratlar üzerindeki yapışmasını açıklamak için yeni bir yaklaşımdır. Asit-

baz teorisi, 20. yüzyılın başlarında J.N. Bronsted ve G.N. Lewis tarafından ayrı ayrı ortaya atılan Lewis asit ve bazının kimyasal kavramına dayanmaktadır. Bu teori, yapışmanın Lewis asitlerinin ve bazlarının (kasyonlar ve anyonlar) elektron verebilen ve kabul edebilen bileşikler arasındaki etkileşimlerden gelen arayüzdeki çekilmesinden kaynaklanabileceğini ileri sürmektedir (Fourche, 1995).

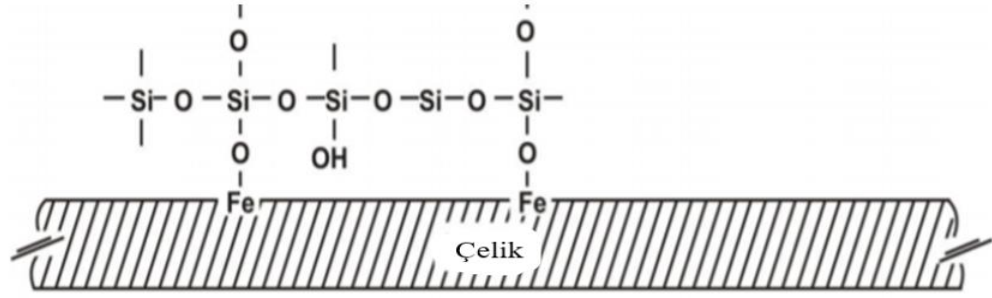
2.2.7. Kimyasal veya moleküler bağlanma teorisi

Kimyasal bağlanmada teorisine göre altlık malzemesi ile yapıştırıcı arasında oluşan kimyasal etkileşim, atomlar arasında kimyasal bağa neden olarak güçlü bir yapışma meydana getirmektedir. Bu bağlanma türü kovalent ve hidrojen bağı içerdiği için ‘birincil bağlanma kuvveti olarak da tanımlanmaktadır (Fourche, 1995). Şekil 2.14’de çelik altlık ile kaplamaların kimyasal olarak bağlanması gösterilmektedir.

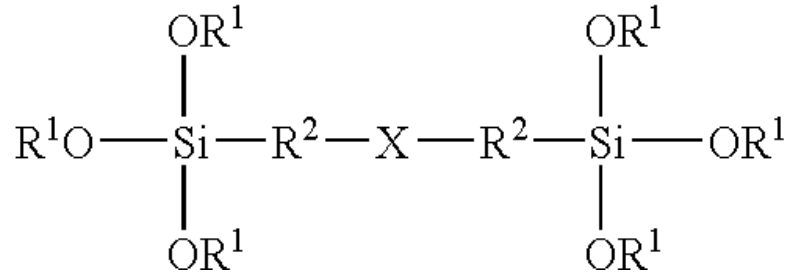


Şekil 2. 14 : Çelik altlık ile kimyasal bağlanması.

Kimyasal bağlanma en yüksek yapışma mukavemetini sağlayan yöntemdir. Kaplama ve altlık malzeme arasında kovalent ve hidrojen bağının oluşması yani kaplama ve altlık malzemenin arasında reaksiyon olduğunda ortaya çıkmaktadır. Bu koşullar sağlandığında kaplamanın altlık malzemeye yapışması genellikle mükkemeldir. En yaygın kimyasal bağlanma silan gruplarının altlık malzemelere bağlanmasıdır. Çünkü reaktif silanlar çeliklerle Si-O- Fe, alüminyum ile Si-O-Al ve cam altlık malzemeleri ile Si-O-Si bağları kurma eğilimindedir (Güney Hollanda Patent No. US 2007/0218297 A1, 2014). Şekil 2.15’de ve Şekil 2.16’da silan gruplarının altlık malzemeler ile bağlanma mekanizması gösterilmektedir.



Şekil 2. 15 : Silan gruplarının çelik altlık ile bağlanması.



Şekil 2. 16 : Silan gruplarının altlık malzeme ile bağlanma mekanizması (Güney Hollanda Patent No. US 2007/0218297 A1, 2014).

2.3. Bağlantı Yüzeylerini Etkileyen Faktörler

Bağlantı yüzeylerini etkileyen faktörlerden en önemlileri arayüz, yapıştırıcının yüzey enerjisi , yüzey gerilimi, yüzey serbest enerjisi, yapıştırılan malzemelerin yüzey enerjisi olarak sıralanabilir.

2.3.1. Arayüz

Temas halindeki katı veya sıvılar, arayüzde izafi bir düzlemin her iki tarafında bulunan atomlara ve moleküllere sahiptir. Arayüzey tanelerinde farklı faz sınırları ve etkileşimleri her fazın kütleinde birbiri ile aynı olmayan enerji meydana getirir (Gürsel & Salih , Yapıştırıcı Birleştirmelerde Bağlantı Mukavemetini Etkileyen Faktörler: Yüzey Morfolojisi ve Yüzey Enerjisi, 2021). Arayüz yapışması , iki farklı malzeme birleştirildiğinde, harmanlandığında veya karıştırıldığında meydana gelir. Bu kombinasyon, malzemelerin matrislere daha iyi dağılmasını sağlayabilir (Jawaid, Thariq, & Saba, 2019).

2.3.2. Yüzey gerilimi (γ)

Yüzeylerin termodinamiği, çalışma için büyüleyici bir alan oluşturur. Metaller yüksek yüzey gerilimine, polimerler düşük yüzey gerilimine sahiptirler. Yüzey gerilimi düşük olan maddeler, yüzey gerilimi yüksek maddeler tarafından hapsedilir. Bu nedenle yapışma kuvvetinin artması için birleştirilecek malzemelerin yüzey enerjilerini arttırmak ve yapıştırılacak olan bağlayıcıların enerjilerini düşürmek gerekmektedir (Gürsel & Salih , Yapıştırıcı Birleştirmelerde Bağlantı Mukavemetini Etkileyen Faktörler: Yüzey Morfolojisi ve Yüzey Enerjisi, 2021).

2.3.3. Yüzey enerjisi

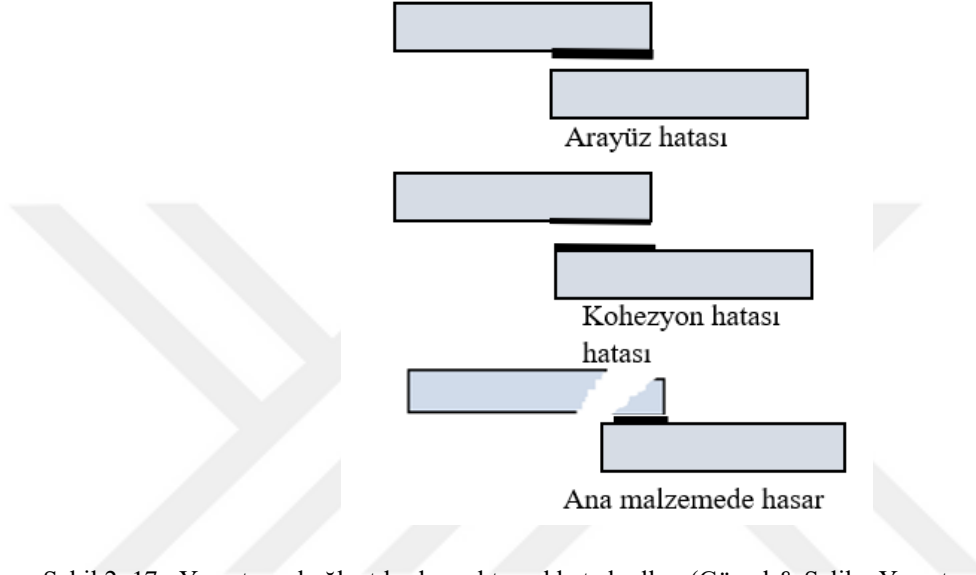
Yüzey enerjisi γ , sıvılardaki yüzey geriliminin katılar için eşdeğeridir. Sabit sıcaklık ve basınçta birim alan yüzeyi oluşturmak için gerekli olan tersinir işe eşittir (Marcus & Maurice, 2019). Bir yüzey molekülüne ait olan net kuvvetine 'kohezyon kuvveti' yani yüzey alanını artırmak için karşı konulması gereken kuvvettir; bunun için sarfedilen enerji ise yüzey enerjisidir (Gürsel & Salih , Yapıştırıcı Birleştirmelerde Bağlantı Mukavemetini Etkileyen Faktörler: Yüzey Morfolojisi ve Yüzey Enerjisi, 2021).

2.3.3.1. Yüzey serbest enerjisi

Saf bir maddenin serbest yüzey enerjisi, yüzey gerilimine eşittir. Katı bir yüzey, yüzey serbest enerjisi ve yüzey enerjisi ile ifade edilebilir. Bir katının yüzey enerjisi , sıvılarınki gibi ölçülmez. Katıların yüzeyleri, yüksek veya düşük yüzey enerjili malzemeler olarak sınıflandırılır: Yüksek yüzey enerjili olanlar; metaller ve oksitler, silikatlar, silika, elmas ve nitrürler gibi inorganik bileşikler yer almaktadır. Bu yüksek enerjili malzemelerin yüzey gerilimi yaklaşık olarak 200-500 din/cm'dir. Düşük enerjili malzemelerdir. Polimerlerde kendi aralarında düşük, orta veya yüksek yüzey enerjili olarak sınıflandırılmıştır. Düşük yüzey enerjili katı polimerler 10-30 din/cm kritik yüzey gerilimi aralığında, orta enerjili 30 ila 40 din/cm aralığında ve 40 din/cm'den daha büyük olduğunda da yüksek enerjili olarak adlandırılmaktadır (Gürsel & Salih , Yapıştırıcı Birleştirmelerde Bağlantı Mukavemetini Etkileyen Faktörler: Yüzey Morfolojisi ve Yüzey Enerjisi, 2021).

2.4. Yapıştırıcı Birleştirmelerdeki Hatalar

En az iki malzemenin yapıştırıldığı bağlantılarda görülen hatalar; arayüz hatası, kohezyon hatası ve ana malzemede oluşan hata olarak üç ana başlık altında sınıflandırılmaktadır. Şekil 1.17’de bu üç hata modeli verilmiştir. Şekil 2.17’de yapıştırıcı bağlantılarda muhtemel hata kodları gösterilmektedir.



Şekil 2. 17 : Yapıştırıcı bağlantılarda muhtemel hata kodları (Gürsel & Salih , Yapıştırıcı Birleştirmelerde Bağlantı Mukavemetini Etkileyen Faktörler: Yüzey Morfolojisi ve Yüzey Enerjisi, 2021).

Arayüz hatası modunda, yapıştırıcı ile yapışan malzeme arasındaki arayüzde kötü yüzey kalitesinden veya kimyasal bağlarda bozunmalardan ,yüzey ön hazırlık işlemlerinde kirlenici maddelerin yüzeyden giderilmemesi, uygun kütleme, uygulama metodunun seçilememesi ile hata meydana gelir ve bu durumda yapışma tam gerçekleşmez. Kohezyon hatası modunda yapıştırıcı, ana malzemeye yapışan kısımların iki tarafında da olabilir. Bu tür bir hataya yapıştırılacak olan maddenin zayıflığı neden olarak kesme ve soyulmalara ve çeşitli gerilmelere neden olur. Ana malzemede oluşan hasar ise ana malzemenin yeterli kalınlıkta olmaması ve zayıf alaşımlı olmasından dolayı yapıştırılan malzemenin yük kapasitesi ana malzemenin mukavemetinin üstüne çıkar ve hata meydana gelebilir (Gürsel & Salih , Yapıştırıcı Birleştirmelerde Bağlantı Mukavemetini Etkileyen Faktörler: Yüzey Morfolojisi ve Yüzey Enerjisi, 2021).

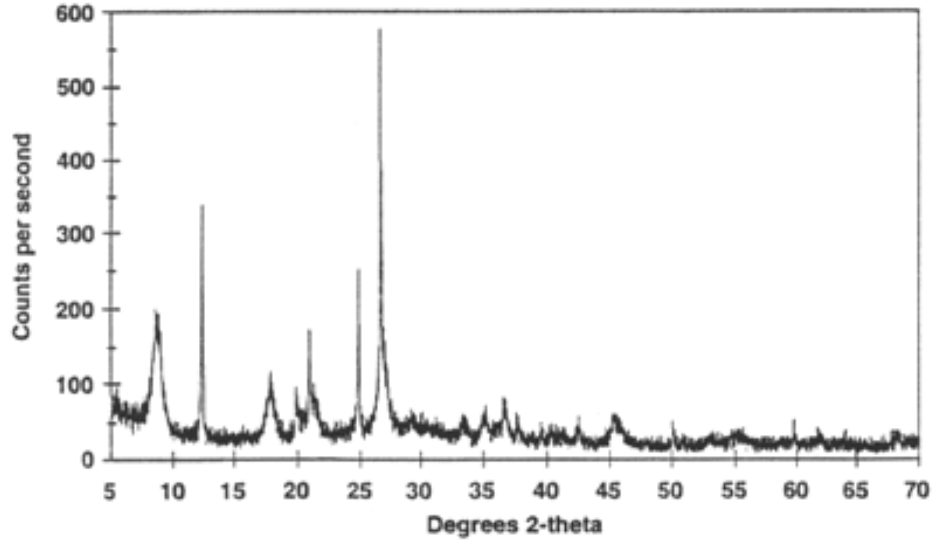
2.5. Karakterizasyon Yöntemleri

2.5.1. XRD analizi

X-ışınları difraksiyonu (XRD) analizi ile malzemenin yapısında bulunan kristal fazlar belirlenerek, bu fazların deformasyon, iç gerilme, kristalin tane boyutu ve yapısının ölçülmesi sağlanır. XRD günümüz teknolojisinde bu alanda kullanılan güçlü yöntemlerden biridir. Ayrıca bu analiz yöntemi ile ince filmlerin ve birçok kattan oluşan yapıların kalınlıklarının ve amorf malzemelerin atomsal düzlemlerinin belirlenmesi için tercih edilir (URL6, 2021).

XRD'nin çalışma prensibi şu şekildedir: X-ışını difraktometreleri üç temel unsurdan oluşur; bir X-ışını tüpü, bir numune tutucu ve bir X-ışını detektörü. X-ışınları, elektron üretmek için bir filamanı ısıtarak, bir voltaj uygulayarak elektronları bir hedefe doğru hızlandırarak ve hedef malzemeyi elektronlarla bombardıman ederek bir katod ışın tüpünde üretilir. Elektronlar, hedef malzemenin iç kabuk elektronlarını yerinden çıkarmak için yeterli enerjiye sahip olduğunda, karakteristik X-ışını spektrumları üretilir. Bu spektrumlar, en yaygın olanları K_{α} ve K_{β} olmak üzere birkaç bileşenden oluşur. K_{α} , kısmen $K_{\alpha 1}$ ve $K_{\alpha 2}$ 'den oluşur. $K_{\alpha 1}$ biraz daha kısa dalga boyuna ve $K_{\alpha 2}$ 'nin iki katı yoğunluğa sahiptir. Spesifik dalga boyları, hedef malzemenin (Cu, Fe, Mo, Cr) karakteristiğidir. Kırınım için gerekli monokromatik X-ışınlarını üretmek için folyolar veya kristal monokrom cihazlarıyla filtreleme gereklidir. $K_{\alpha 1}$ ve $K_{\alpha 2}$ bu ikisinin bir ağırlıklı ortalama kullanıldığı şekilde yeterince yakın dalga boyu vardır. Bakır, CuK_{α} radyasyonu = 1.5418 Å ile tek kristal kırınım için en yaygın hedef malzemedir. Bu X-ışınları kolimlenir ve numuneye yönlendirilir. Numune ve dedektör döndürüldükçe yansıyan X-ışınlarının yoğunluğu kaydedilir. Numuneye çarpan X-ışınlarının geometrisi Bragg Denklemine sağladığında, yapıcı girişim meydana gelir ve yoğunlukta bir tepe noktası meydana gelir. Bir dedektör, bu X-ışını sinyalini kaydeder ve işler ve sinyali, daha sonra yazıcı veya bilgisayar monitörü gibi bir cihaza gönderilen bir sayım hızına dönüştürür. Bir X-ışını difraktometresinin geometrisi, numunenin paralelleştirilmiş X-ışını ışını yolunda bir θ açısıyla dönmesini sağlarken, X-ışını detektörü, kırılan X-ışınlarını toplamak için bir kol üzerine monte edilir ve belirli bir hızda döner. 2θ açısını korumak ve numuneyi döndürmek için kullanılan alete gonyometre denir. Tipik toz desenleri için veriler, X-ışını taramasında önceden ayarlanmış açılar olan $\sim 5^{\circ}$ ile

70° arasında 2θ'de toplanır (URL5, 2021). Şekil 2.18'de XRD kırınım grafiği örneği verilmektedir.



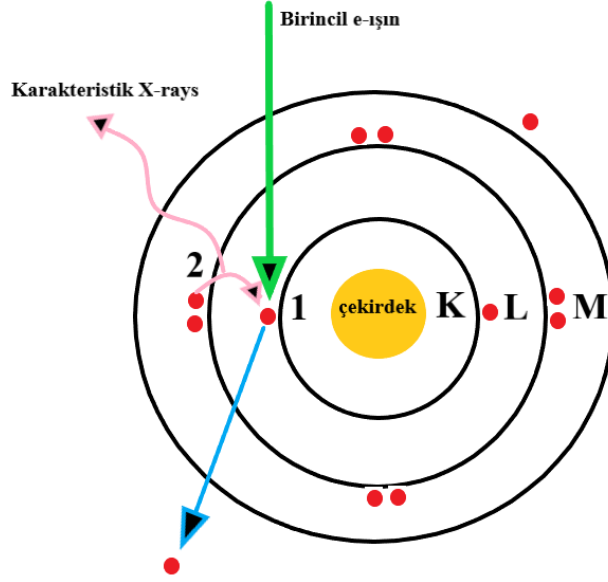
Şekil 2. 18 : Örnek XRD kırınım grafiği (URL5, 2021).

2.5.2. EDS analizi

Enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi (EDS, ayrıca EDX veya XEDS olarak kısaltılır), malzemelerin kimyasal karakterizasyonunu/element analizini sağlayan analitik bir tekniktir. Bir enerji kaynağı (bir elektron mikroskobunun elektron ışını gibi) tarafından uyarılan bir numune, bir çekirdek-kabuk elektronunu çıkararak soğurulan enerjinin bir kısmını dağıtır. Daha yüksek enerjili bir dış kabuk elektronu daha sonra yerini doldurmaya devam eder ve enerjideki farkı, orijin atomuna dayalı karakteristik bir spektruma sahip bir X-ışını olarak serbest bırakır. Bu, enerji kaynağı tarafından uyarılan belirli bir numune hacminin bileşim analizine izin verir. Spektrumdaki tepe noktalarının konumu elementi tanımlarken, sinyalin yoğunluğu elementin konsantrasyonuna karşılık gelir (URL8, 2021).

Daha önce belirtildiği gibi, bir elektron ışını, çekirdek-kabuk elektronlarını çıkarmak ve X-ışını emisyonuna neden olmak için yeterli enerji sağlar. Bir elektron mikroskobuna bir EDS detektörünün eklenmesiyle, atom seviyesine kadar bileşim bilgisi elde edilebilir. Elektron probu numune boyunca taranırken, karakteristik X-ışınları yayılır ve ölçülür; kaydedilen her bir EDS spektrumu, numune üzerinde belirli bir konuma eşlenir. Sonuçların kalitesi, sinyal gücüne ve spektrumun temizliğine bağlıdır. Sinyal

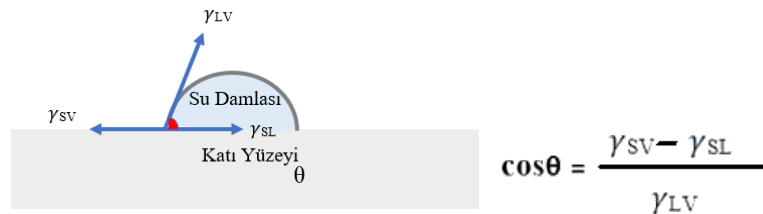
gücü, özellikle eser element tespiti ve doz minimizasyonu için iyi bir sinyal-gürültü oranına büyük ölçüde bağlıdır (URL8, 2021). Şekil 2.19’da EDS çalışma prensibi verilmektedir.



Şekil 2. 19 : EDS çalışma prensibi (URL8, 2021).

2.5.3. Temas açısı ölçümü (CA)

Bir damlanın kenarında üç arayüzey kuvveti dengelenir. İkiisi zıt yönlere ve üçüncüsü yüzeye belirli bir açı oluşturur. Bu açığa temas açısı denir. Temas açısı (θ), bir katının bir sıvı tarafından ıslatılmasının nicel bir ölçüsü olarak kabul edilir. Temas açısı geometrik olarak sıvı, gaz ve katının kesiştiği üç faz sınırında sıvının oluşturduğu açı olarak tanımlanır. Temas açısı, sıvı ve katı maddeler arasındaki faz temasının yoğunluğunun kontrol edilmesi veya değerlendirilmesi gereken her yerde önemlidir. Bunlara; kaplama, boyama, temizleme, baskı, hidrofobik veya hidrofilik kaplama, yapıştırma, dispersiyon örnek olarak verilebilir (URL9, 2021). Şekil 2.20’de temas açısı analizi ve Young denklemi gösterilmektedir (Products, 2006).



Şekil 2. 20 : Temas açısı analizi ve Young denklemi (Products, 2006).

γ_{sv} : Test yüzeyinin ve buharın arayüzey kuvveti

γ_{SL} : Düşme ve test yüzeyinin arayüzey kuvveti

γ_{LV} : Damla ve buharın arayüzey kuvveti

2.5.3.1. Islanabilirlik derecesi

Yüksek derecede ıslatan bir yüzey, sıvı damlacıklarını aşağı çekerek yayılmasına neden olan güçlü bir çekici kuvvet oluşturan bir yüzey enerjisine sahiptir. Bu ıslanabilirlik olarak bilinir. Bu yüzey enerjisi, sıvı moleküllerinin normalde onu damlacık biçiminde tutan yüzey geriliminden daha güçlüdür. Sıvının yüzey gerilimi değişmez, bunun yerine katının yüzey enerjisi sıvının yüzey geriliminden daha güçlüdür ve onu yenerek sıvının katı yüzey üzerine yayılmasına neden olur. Tam ıslanma durumunda, sıvı moleküller katı moleküllere güçlü bir şekilde çekilir, ardından sıvı damlası, 0°'lik bir temas açısına karşılık gelen katı yüzey üzerinde tamamen yayılır. Su temas açısı 90°'den küçükse, katı yüzey hidrofilik ve ıslanabilir olarak kabul edilir. Su temas açısı 90°'den büyükse katı yüzey hidrofobik olarak kabul edilir. Temas açısı ıslanabilirlik derecesini ifade eder. Bu açının büyüklüğü adezyon ve kohezyon kuvvetlerinin büyüklüğüne göre değişmektedir (Berg, 2007). Tablo 2.3'de temas açılarının sınıflandırılması verilmektedir (Aydar & Bağdatlıoğlu, 2014).

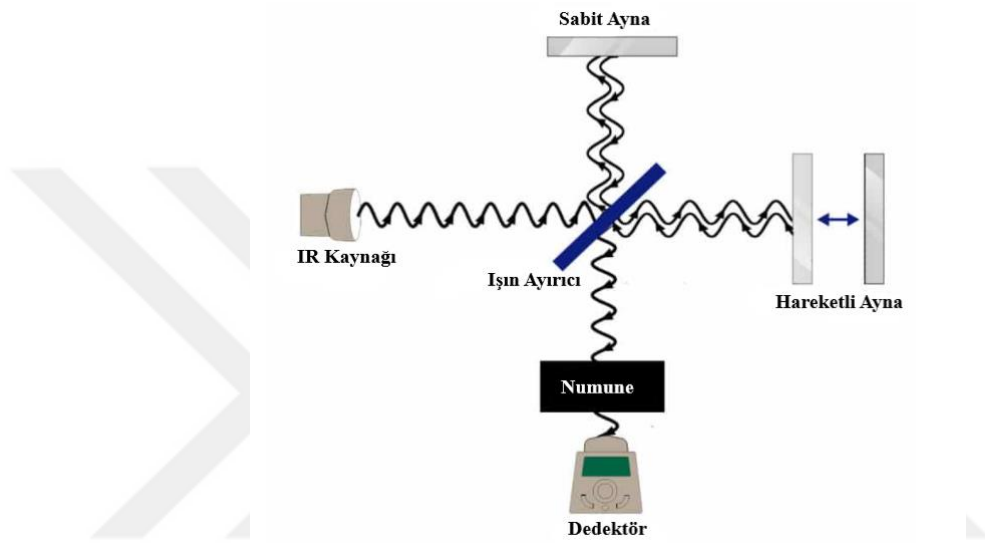
Tablo 2. 3 : Temas açılarının sınıflandırılması (Aydar & Bağdatlıoğlu, 2014).

| Sınıflandırma | Temas Açısı Değeri |
|------------------|----------------------|
| Hidrofobik | $\theta > 90^\circ$ |
| Hidrofilik | $\theta < 90^\circ$ |
| Süper Hidrofobik | $\theta > 140^\circ$ |
| Süper Hidrofilik | $\sim 0^\circ$ |

2.5.4. FT-IR analizi

FTIR analizi, görünür ışıktan daha uzun bir dalga boyuna ve daha düşük bir frekansa sahip olan ve kızılötesi radyasyona (IR) gönderildiğinde bir numunede ölçülebilen elektromanyetik radyasyon spektrumunun kızılötesi bölgesini ölçer. İş başındaki temel teori, farklı elementler arasındaki bağların ışığı farklı frekanslarda absorbe etmesidir. Işık,

bir kızılötesi spektrumun çıktısını üreten bir kızılötesi spektrometre kullanılarak ölçülür. IR spektrumu, dikey eksende maddenin ve yatay eksende frekansın (dalga boyu) kızılötesi ışık absorbansının bir grafiğidir. FTIR spektrumları dalga sayısına karşı yoğunluk grafikleri olarak cm^{-1} olarak sunulur. Dalga sayısı, dalga boyunun tersidir. Yoğunluk, her dalga sayısında ışık geçirgenliği veya absorbans yüzdesi olarak çizilebilir (Wen, Liu, & Deng, 2019). Şekil 2.21’de FT-IR çalışma prensibi gösterilmektedir (URL10, 2021).



Şekil 2. 21 : FT-IR çalışma prensibi (URL10, 2021).

2.5.4.1. Niteliksel malzeme tanımlama

Analiz sonucunda malzemenin tanımlanabilmesi için, pikler bilgisayar veri tabanlarındaki spektrumlarla ya da daha önce ölçülmüş bir malzemenin elde edilen spektrumuyla kıyaslanır. 4000 aralığında absorpsiyon bantları 1500 - dalga sayıları nedeniyle fonksiyonel gruplar (örneğin, -OH, C = O, NH, CH, tipik olarak 3 , vs.). 1500 - 400 dalga sayısı arasındaki bölgeye parmak izi bölgesi denir (Wen, Liu, & Deng, 2019).

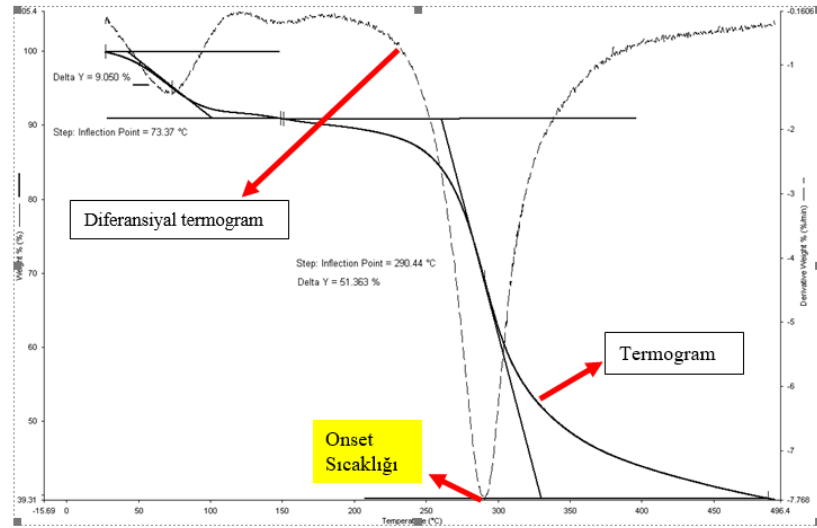
2.5.4.2. Kantitasyon

Bileşiğin kantitatif konsantrasyonu, IR spektrumunun karakteristik bölgelerinde eğrinin altındaki alandan belirlenir. Konsantrasyon kalibrasyonu, bilinen konsantrasyonlar için spektrumlarından standart bir eğri oluşturularak elde edilir (Wen, Liu, & Deng, 2019).

2.5.5. TGA analizi

Termogravimetri analizi, azot,hava vey oksijen atmosferinde sıcaklığın ve zamanın bir fonksiyonunda meydana gelen kütle kaybının veya kazanımının belirlenmesinde kullanılan kütlenin zamana veya sıcaklığı karşı çizilen eğrisini vermektedir. Belirlenen deney şartları altında numunenin kütlesinin değişmesine neden olan reaksiyonlar bozunma, yükseltgenme ve buharlaşma reaksiyonlarıdır (Gabbott, 2008).

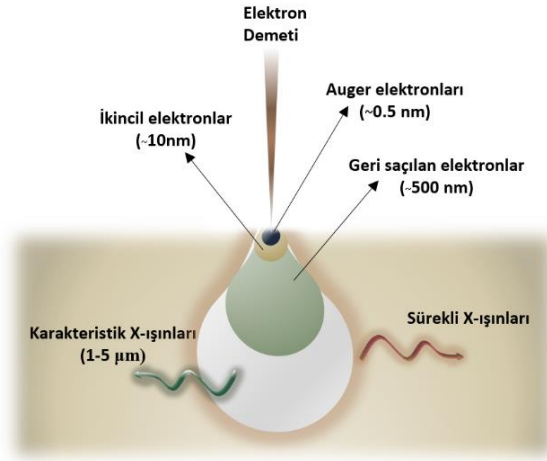
Numune ölçümü için TGA ana ünite, TGA cihazına bağlı bilgisayar, üniteye bağlı bir program, soğutma cihazı, yüksek sıcaklık dayanımlı kroze ve cihaza ait diğer apanlar gereklidir. Gerekli olan parametreler (sıcaklık,gaz akışı,soğutma) programa tanımlandığında ölçüm başlatılır ve ölçüm bittikten sonra elde edilen TG eğrisinden gerekli hesaplamalar yapılarak değerlendirme yapılır (Gabbott, 2008). Şekil 2.22’de termogravimetri analizi sonucunda elde edilen TG eğrisi örneği gösterilmektedir.



Şekil 2. 22 : TG eğrisi gösterimi.

2.5.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

SEM’de, yüksek enerjili elektronlar numune ile etkileşerek elektron ve foton sinyalleri oluşturur. Farklı açılarda saçılan elektronlar, dedektör tarafından toplanır ve toplanan sinyallerin mikroskop yazılımı ile işlenmesi sonucunda görüntüler elde edilir. İkincil elektronlar, malzeme topografisi ve geri saçılan elektronlar, atom numarasına ve kontrasta bağlı atomik kompozisyon hakkında bilgi vermektedir (Zhou, Apkarian, Wang, & Joy, 2007). Şekil 2.23’de SEM çalışma prensibi verilmektedir.



Şekil 2. 23 : SEM çalışma prensibi (URL11, 2021).

2.5.7. Kareleme testi

Bu test genellikle malzemenin altlık malzeme ile yapışma kuvvetini derecelendirmek amacı ile tercih edilir. Kaplanan malzeme üzerine standartın önerdiği desen ve aralıkta sert bir bıçakla çizilmesi sağlanır. Daha sonra, kesilerin üzerine basınca duyarlı bir bant uygulanır ve baskı yapılır. Yaklaşık 60 saniyelik kısa bir "toparlanma" süresinin ardından, bant, bandın serbest ucunun kavranır ve 180°'lik bir açıyla kendi üzerine hızla geri çekilmesiyle çıkarılır. Bandın çıkarılmasından sonra, substrattan veya alttaki kaplamadan çıkarılan kaplama miktarı derecelendirilir. Kesiklerdeki kaplama kalıntıları genellikle bant tarafından temizlendiğinden, bandın arkasını değil kaplanmış yüzeyi değerlendirmek önemlidir. Farklı yönlerde beş kez bu işlem tekrarlanarak yapışma derecesi belirlenir. Yapışma derecesi ASTM D-3359 veya DIN 53151'e göre değerlendirilir (URL12, 2021). Şekil 2.24'de kareleme testinde kullanılan bant ve kesme kalıbı gösterilmektedir.

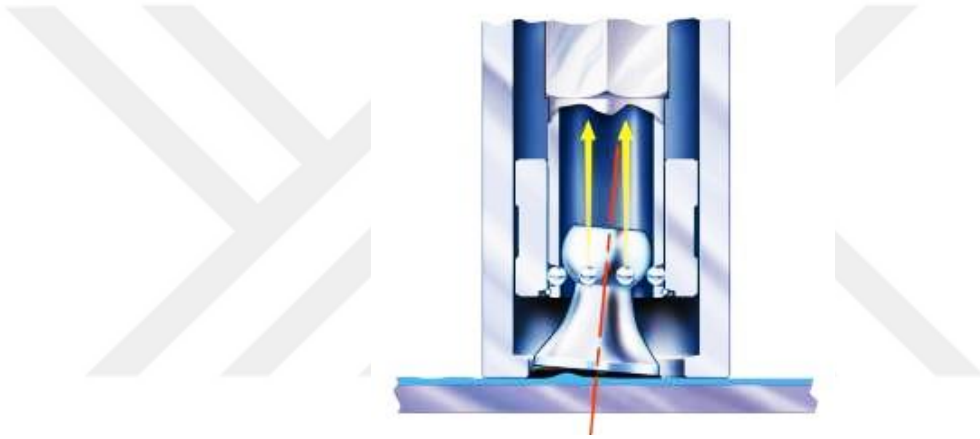


Şekil 2. 24 : Kareleme test bandı ve kesme kalıbı.

2.5.8. Çekme testi

Çekme yapışma test cihazları, belirli bir çaptaki kaplamayı alt tabakadan uzaklaştırmak için gereken kuvveti ölçer. Çekip çıkarılabilen bir yapışma test cihazının ana bileşenleri

bir basınç kaynağı, bir basınç göstergesi ve bir aktüatördür. Çalışma sırasında, bir çekme çubuğunun (dolly) düz yüzü, değerlendirilecek kaplamaya yapıştırılır (URL14, 2021). Yapıştırma yapıştırıcısının sertleşmesine izin verildikten sonra, aktüatörden gelen bir bağlantı konektörü dolly'ye takılır. Basınç kaynağı etkinleştirilerek, sistem içindeki aktüatöre giden basınç yavaş yavaş artırılır. Aktüatördeki basınç, kaplama ve substrat arasındaki bağ kuvvetinden daha büyük olduğunda, ayrılma meydana gelir ve aktüatör-dolly tertibatı, kaplamayı substrattan kaldırır. Sistemin basınç göstergesinin maksimum basınç göstergesi, çekmenin meydana geldiği basıncın doğrudan okunmasını sağlar. ISO 4624 ve ASTM D 4541'e göre ölçülür (URL13, 2021). Şekil 2.25'de çekme testinde kullanılan aktüatörün kesit görünümü verilmektedir (URL14, 2021).



Şekil 2. 25 : Aktüatörün kesit görünümü (URL14, 2021).

2.5.9. Korozyon testi

Kaplamanın korozyon dayanımının değerlendirilmesi için yapılmaktadır. Hazırlanmış %10'luk saf su/tuz çözeltisi tavaya %80'i kaplanacak kadar doldurulur ve tavanın ağzı kapatılarak yüksek derecede kaynatılmaya başlanılır ve 8 saat süresince orta derece ateşte kaynatılır. Kaynama sırasında azalan tuzlu su çözeltisine saf su eklenilir. 8 saat dolduktan sonra ısı kapatılır ve 16 saat bekletilir ve 24 saat sürenin dolması ile 1.gün bitirilmiş olur. 1. gün sonunda tavadaki tuzlu su çözeltisi boşaltılır, tava yıkanır. Test iki kez daha aynı şekilde tekrarlanır ve toplamda 3 gün süren korozyon testi tamamlanmış olur. Her 24 saat tamamlandığında tava yüzeyindeki beyaz tuz lekesi ve yüzeyde yırtılma (blister) olup olmadığı kontrol edilir. Yüzeyde yırtılma görülüyorsa yoğunluğuna (sayı) göre derecelendirme yapılabilir.

2.6. Literatür Özeti

Tez çalışmalarında yapışmaz kaplamalarda kullanılan ptfе kaplamalar ve sol-jel yöntemi ile üretilen seramik kaplamaların 1050 alüminyum alaşımı, 20MnCr5 çelik ve temperli cam gibi farklı yüzey enerjilerine sahip altlıklarda yapışma performansları mekanik kenetlenme, zayıf sınır tabakası, silan ile yapışma ve kimyasal bağlanma teorileri ele alınarak incelenmiştir. Bu bölümde bu konuda literatürde yapılmış çalışmalar özetlenmiştir.

Amyl Ghanem ve arkadaşları yapışma mukavemeti artışını araştırmak için polimer yapışma mekanizmasının anlaşılması gerektiğini ve birçok tartışmalı yapışma teorisini son araştırma makalelerinin gözden geçirilmesinin gerektiğini vurgulamışlardır. Son güncellemede, polimerlerin altlık malzemeler ile yedi farklı polimer yapışma mekanizması teorisi/modeli ile bağ kurduğunu belirtmiş ve bunların mekanik kilitleme modeli, elektrostatik teori, difüzyon teorisi, ıslanabilirlik modeli, asit bazlı teori, zayıf sınır tabakası teorisi ve kimyasal bağlanma teorisi olarak açıklamışlardır (Ghanem & Lang, 2017).

Ali Gürsel ve arkadaşları yüksek mukavemeli yapışma ve bağlanma uygulamalarında en önemli işlemi yüzey hazırlama süreci olarak belirtmişlerdir. Yapışma mekanizmalarında da en yaygın kabul gören ve ispatlanmış teorinin mekanik kilitleme olduğunu ve yüzey hazırlama süreçlerinde, malzemelerin optimum yüzey pürüzlülüğüne sahip olmaları durumunda, bağlantılardan istenen mukavemet değerleri elde edilebileceğini açıklamışlardır. Yapıştırıcı bağlantılarda birleştirilecek malzemelerin yüzey enerjisi, hem yapıştırıcı reçineyi absorbe etme, hem de yapıştırıcıyla bağ oluşturma bakımından büyük önem taşıdığını ve yüzey hazırlamada uygun yüzey morfolojisi ile birlikte yüzey enerjisini arttırıcı işlemler göz önünde bulundurulması ve uygulanması gerektiğini açıklamışlardır (Gürsel & Yıldız, Yapıştırıcı Birleştirmelerde Bağlantı Mukavemetini Etkileyen Faktörler: Yüzey Morfolojisi ve Yüzey Enerjisi, 2021).

Georges Fourche, iki substrat arasındaki yapışmanın elektriksel, difüzyon , termodinamik adsorpsiyon, kimyasal vb. mekanizmaları ile açıklamıştır. Termodinamik adsorpsiyonun, yapışmanın elde edildiği en önemli mekanizmalardan biri, difüzyon ve ıslatmaninsa, arayüzde bir polimerin iyi adsorpsiyonunun elde edilmesinde kinetik araç olarak belirtmiştir. Bu model termodinamik adsorpsiyon durumunda, yüzey enerjisi kavramını

anlamlandırmış ve yapışma olaylarının anlaşılmasındaki önemi vurgulayacağını açıklamıştır. Ayrıca, bu çalışmada düşük ve yüksek enerjili katıların yüzey özelliklerini belirleme yöntemlerini sunarak asit-baz etkileşimlerinin, yapışmada oynadığı önemli role de değinilmiştir (Fourche, 1995).

Sina Ebnesajjad ve arkadaşı, yapıştırıcı ve yapışkan arasında yüksek mukavemet sağlanmasının yapıştırma öncesinde altlık malzemeye yüzey ön hazırlıklarının yapılmasını ve işlemlerini açıklamıştır. Sina Ebnesajjad ve arkadaşına göre yeterli yapışma yüzey hazırlığı olmadan imkansızdır. Bu uygulamaya vurgu yaparak mühendislere ve malzeme bilimcilerine yönelik plastikler, termosetler, elastomerler, seramikler ve metallerin yapıştırılması için yüzey hazırlama ilkeleri ve teknikleri konusunda benzersiz bir kaynak sunarak atmosferik plazma, yağ alma, kum püskürtme, lazerle ablasyon ve daha fazlası gibi mevcut yüzey işleme teknolojilerinin güncel bir değerlendirmesinin yanı sıra yüzey karakterizasyon tekniklerini açıklamışlardır (Ebnesajjad S. &, 2013).

Arno Hefer ve arkadaşları, genel yapışma bilimi alanında kurulan teoriler ve mekanizmalar çerçevesinde bir zayıf sınır tabakası teorisi, mekanik teori, elektrostatik teori, kimyasal teori ve termodinamik teorileriyle ilgili araştırma sentezinde bulunmuşlardır. Kimyasal bağlanma teorisi, yapışmayı mikroskobik düzeyde açıklarken, termodinamik teori uygun bir şekilde makroskopik ölçümlere dayalı nicel bir yaklaşım sağladığını vurgulamıştır. Yüzey serbest enerjileri bilinmesiyle, mekanik kenetlenme teorisi ile performans tahmininde önemli bir bileşen olarak hizmet edeceğini belirtmiştir. Ayrıca, yazarlar termodinamik teoriyi, yüzeylerinin pH ve elektron verici-alıcı özellikleri arasındaki ilişkide aranması gerektiğini öne sürmektedir (Hefer, Little, & Lytton, 2005).

Feng Ziwei ve arkadaşları lazer tekniğinin 30CrMnSiA çelik bağlantıların yapıştırma özelliği üzerindeki etkisi araştırmışlardır. Çukur ve olukları fiber lazer ile 30CrMnSiA çelik substrat üzerinde işlemişlerdir. İşlenen yüzeyi, yüzey morfolojisi, yüzey pürüzlülüğü (Ra ve Rz) ve ıslanabilirlik ile karakterize etmişlerdir. Sonuçlar, lazer doldurmadan sonra yüzey pürüzlülüğü ve ıslanabilirliğin arttığını gösterdiğini bildirmişlerdir. Oluk ve çukurların bulunduğu numunelerde çekme mukavemeti sırasıyla 14,6 MPa ve 23,3 MPa iken, çukur desenlerin pürüzlendirme ile kaldırıldığı yapışkan

bağlantıların çekme mukavemetinin, sırasıyla %219, %348 arttığını açıklamışlardır (Ziwei, ve diğerleri, 2019).

D. E. Packham, polimerlerin metallere yapışmasında, yüzey topografyasının rolünü açıklamıştır. Bir polimer sıvı, genellikle metalin safsızlıkların bulunmadığı, kirlenmemiş bir yüzeyi ile iyi bir temas sağladığından bahsetmiştir. Polimerin pürüzlü bir yüzey üzerindeki gözeneklere nüfuz etmesini ise temas açısına ve gözeneklerin şekline bağlı olduğunu belirtmiştir. Bu değerler uygunsa, dengede önemli bir penetrasyon meydana gelebilir. Penetrasyon hızı, temas açısının ve viskozitenin zamanla değişimini hesaba katan Washburn denklemi ve modifikasyonları açısından ele alınabileceğini açıklamıştır (D.E., 1983).

N.K. Myshkin ve arkadaşları polimerlerin tribolojisini yapışma, sürtünme, aşınma ve kütle transferi ile incelemişler ve sürtünmenin adezyon ve deformasyon bileşenlerini tartışmışlardır. Polimerlerin farklı aşınma modları ve sürtünme transferi göz önünde bulundurularak sürtünmeyle ilgili üç temel unsurdan bahsetmişlerdir. 1 arayüzey bağları, türleri ve güçleri; 2 temas bölgesinin içinde ve çevresinde sürtünme malzemelerinin kesilmesi ve yırtılması; 3 gerçek temas alanıdır. Ayrıca polimerlerin bir çoğunun Van der Waals ve hidrojen bağları ile tipik bir bağlandığını da açıklamışlardır (Myshkin, Petrokovets, & Kovalev, 2005).

Dr. Brewis, polimerlerde yapışma konusunda zayıf sınır tabakasının ne kadar önemli olduğunu tartışmıştır. Sonuç olarak floropolimerler için zayıf sınır tabakasının önemli olduğunu fakat poliolenler için önemli olmadığı sonucuna varmıştır. Ayrıca, bir yüzey üzerinde düşük kohezyon kuvvetine sahip bir bölgenin mutlaka zayıf bir sınır tabakası ile sonuçlanması gerektiğini de belirtmiştir (D.M.Brewis, 1993).

D.E Packham, mekanik yapışma teorisini 1920'lerde McBain ve Hopkin'in çalışmalarından 1970'lerde ve 1980'lerde Venables'ın çalışmalarına kadar incelemiştir. Araştırma sonuçlarında mekanik yapışma teorilerinin tarihsel bağlamında pürüzlülük ve yapışmanın nesnellliğini gösterdiğini belirtmiştir (Packham, 1992).

Yuji Ohkubo ve arkadaşları politetrafloroetileni yüksek termal direnç, düşük sürtünme katsayısı, kayma özelliği, yüksek su ve yağ iticilik, özellikleri, yüksek hava koşullarına dayanıklılık ve iyi elektriksel yalıtım davranışı gibi sayısız avantajına rağmen, altlık

malzeme türleri ile kolayca bağlanamamasından ve özel bir yüzey işlemi yapılmadığı sürece yapışmanın problemlere neden olabileceğinden bahsetmiştir (Yuji Ohkubo, 2020).

Claudio Bignami, metal yüzey ön işleminin, yemek pişirmek için kullanılan tencere, tava ve diğer mutfak eşyaları gibi alüminyum eşyalar için ptfе kaplamanın altlık malzeme ile yapışmada önemli bir teknik olduğunu açıklamıştır. Astar olarak uygulandığında, yüzeyin düşük pürüzlülüğüne rağmen metalle sıkı bir yapışma sergileyen, su dispersiyonlu PTFE bazlı bir boya formülasyonundan bahsetmiştir. Claudio formülasyonlarda %3.9 PAI ve %26.5 PTFE dispersiyonu (%60 politetrafloroetilen) kullanmıştır. Alüminyum altlık malzemenin yağ giderme işlemini alkalın ya da asit ortamında ya da çözücüler ile gerçekleştirmiştir (GermanFrench Patent No. EP0719593B1, 1994).

Alain RE Carre ve arkadaşları, -OH gruplarına sahip cam yüzeyler üzerine silan grupları ile ön işlem yaparak yüzeyi organo-silan, poliamid-imidin bir poliamik-asit öncüsü ve substrat yüzeyinin -OH grupları ile reaksiyona girerek yapışmaz kaplamaların yapışmasını ve dayanıklılığını önemli ölçüde geliştirmek için araçlar sağladığını ve endüstriyel ölçekte uygulama için uygun olduğunu açıklamışlardır (Corning, New York, ABD Patent No. US4961996A, 1988).

Selvakumar Nagarajan ve arkadaşları yüzey pürüzlülüğün süperhidrofobik PTFE kaplamaların temas açısına etkisini incelemiştir. PTFE kaplama, 50 - 7000 nm aralığında farklı substrat pürüzlülüğüne (Ra) sahip kumlanmış cam substratlar üzerine kaplanmış ve PTFE kaplamalar, X-ışını kırınımı, X-ışını fotoelektron spektroskopisi, alan emisyon taramalı elektron mikroskobu, Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi, temas açısı analizörü ve atomik kuvvet mikroskobu teknikleri kullanılarak karakterize etmiştir. Kum püskürtmeli cam substratlar (Ra = 4500-4800 nm) üzerinde biriktirilen PTFE kaplamaların, 152° statik temas açısı ve düşük temas açısı histerezisi (2°) ile süperhidrofobik olduğu bulundu. Yüzey pürüzlülüğünün ıslatma özellikleri üzerindeki etkisinin olumlu olduğunu belirtmiştir (Nagarajan, Barshilia, Rajam, & Ramesh, 2009).

Saranya Azhaarudeen ve arkadaşları farklı yüzeylerde ölçülen temas açısı değerlerinin kimyasal yapıları, yüzey pürüzlülükleri ve yüzey kusurları bakımından değişen yüzey özelliklerinden etkilendiğini tespit etmişlerdir. iyi ıslanabilirlik gösteren yüzeyler de genellikle zayıf bir temizlenebilirlik ile sonuçlandığını ve herhangi bir malzemenin

temizleme kolaylığının sadece ıslatma özelliklerine değil, aynı zamanda yüzey bileşimi ve topografya gibi birçok başka faktöre de bağlı olduğunu belirtmiştir (Saranya Ashokkumar, 2012).

Harvey P. Tannenbaum, ince poliamid imid astarlı yapışmaz kaplama sisteminin oluşturulmasını ve alt tabakaya mekanik keneetlenme ile bağlanmasını açıklamıştır. Geliştirilen yapışmaz kaplama sisteminde koloidal silika ve yüzey aktif madde içeren 0.1-0.5 mikron kalınlığında altlık malzemeye uygulanabileceğinden bahsetmiştir. Uygulanacak alt tabakanın alüminyum ve pişirme gereçlerinde ve endüstriyel uygulamalarda kullanılan paslanmaz çelik veya bir cam substrat olabileceğini belirtmiştir. Teknikte ise belirtilen bu altlık malzemelerin, birincil bir kaplama tabakası uygulanmadan önce asitle aşındırma, kum püskürtme, gibi aşındırıcı yollarla pürüzlendirilmesinin mekanik bağlanmaya katkıda bulunduğundan bahsetmiştir (United Kingdom. Patent No. 5,079,073, 1989).

Duanjie Li ve arkadaşları, teflon olarak bilinen en düşük sürtünme katsayısına ve uygulanan yüklere bağlı olarak iyi aşınma direncine sahip PTFE polimerinin karbon-flor bağlarının etkisiyle üstün kimyasal eylemsizlik ve 327 °C’li yüksek erime noktasına, düşük sıcaklıklarda yüksek mukavemet ve tokluk direnci gibi farklı ortamlardaki üstün performansından dolayı pişirme gereçleri, otomotiv, havacılık ilaç gibi çok çeşitli endüstriyelerde kullanıldığından ve bu uygulamalardaki altlık malzemeler ile yapışma performansının son nihai ürünün servis ömrü için kritik bir öneme sahip olduğundan bahsetmiştir (Duanjie Li, 2014).

Wasim Ekrem ve arkadaşları, politetrafloroetilen (PTFE) yapışmaz kaplamanın, hidroklorik asit (HCl) ve nitrik asit (HNO₃) ortamında korozyon direnci özelliklerini geliştirmek için 316L paslanmaz çelik substrat üzerine bir spin kaplama tekniği ile uygulamıştır. Daha sonra farklı oranlarda agrasif ortamlara bırakılarak SEM,EDS,AFM ve korozyon testlerine tabii tutmuşlardır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM), kaplanmış ve kaplanmamış alt tabakaların morfolojisini incelemeye fayda sağlamış ve 316L SS alt tabaka üzerinde düzgün ve çatlaksız bir PTFE kaplama göstermiştir. Kaplanmamış numune üzerinde elektrokimyasal testten sonra kalın aşındırıcı tabakalara sahip hasarlı bir yüzeyin oluşturduğunu bildirmiştir. Bununla birlikte, artan HCl ve HNO₃ konsantrasyonu, aşındırıcı çukurları kaplayarak yüzey morfolojisini hafifçe etkilediğini

açıklamıştır. Atomik kuvvet mikroskobu, 316L SS ve PTFE kaplama üzerindeki ortalama yüzey pürüzlülüğünün sırasıyla 26.3 nm ve 24.1 nm olduğunu göstermiş ve bileşim analizi için enerji dağıtıcı x-ışını spektroskopisi (EDS) kullanılarak karbon, flor analizleri yapılmış ve PTFE kaplamanın varlığını doğrulamışlardır (Ekrem, Rafique, Khan, & Maksud, 2020).

Albert Philipp ve arkadaşları metalleri korozyona karşı korumak için kaplama formülasyonunda organosilanlar ve SiO gibi yapışma arttırıcılar ve korozyona dayanıklı bileşimlerin kullanılması gerektiğinden bahsetmişlerdir. Formülasyonlara 0.01 ila 0.43% aminoalkil silan ve %10 ila 15 SiO ilaveli sol-jel seramik benzeri kaplama likitleri hazırlamışlardır. Metaller, organik bir solvent ile seyreltilmiş (%10) alkali temizleme solüsyonu ile yağdan arındırmışlar ve 70 °C'de 10-20 saniye salamura edildikten deiyonize su ile durulanmışlardır. Tabaka, seyreltik (0.0016 mol / l) nitrik asit içinde 5 dakika daha dekapaj işlemine tabi tutulduktan sonra deiyonize su ile durulayarak kurutma işlemini gerçekleştirmişlerdir. Test tabakaları 6016 alüminyum alaşımına uygulanarak 10 dakika boyunca 200°C'de kürlenmiş ve NaCl çözeltisi ve H oksitleyici korozyon çözeltisi içinde depolanmışlar ve 50 °C sıcaklıkta kapalı bir korozyon odasında teste tabii tutulmuştur. Kaplanmış metalik yüzeyler korozyonu göstermezken, işlenmemiş metalik altlıklar korozif çözeltide sadece birkaç gün içinde ciddi oksidasyon geliştiğini gözlemlemişlerdir (Korean Patent No. KR101055596B1, 2011).

A. Venkateswara Rao ve arkadaşları sol-jel yöntemi ile MTMS bazlı şeffaf süperhidrofobik silika filmlerin hazırlamışlar ve 150°den yüksek su temas açısına sahip süperhidrofobik yüzeyler elde etmişler ve filmlerin hidrofobik davranışını yüzey değiştirici ajanların etkisi olduğuna vurgu yapmışlardır. Cam altlık malzemeleri üzerine kaplanan filmler FT-IR ile araştırılmış ve metil gruplarının varlığını gösteren 450 ila 4000 cm-1 aralığında birkaç karakteristik absorpsiyon tepe noktası ve 2950 cm-1 ve 1400 cm-1 civarında gözlenen absorpsiyon bantları, C-H bağlarının gerilmesi ve bükülmesine bağlı ve 847 cm-1'de gözlenen tepe noktaları Si-C bağlarından ve son olarak 1600 cm-1 civarındaki tepe ve 3400 cm-1 civarındaki geniş absorpsiyon bandı -OH gruplarından kaynaklandığını bildirmişlerdir (Venkateswara Rao, 2009).

Yuan Wei ve arkadaşları, metal yüzeyler için, özellikle korozyonu önlemek için bir yüzey işleme yöntemi açıklamışlardır. Çalışmada vinil silan ve aminosilan içeren bir çözelti

oluşturularak kısmen hidrolize edilir ve metalik parçaya daldırma uygulama yöntemi ile 2-5 saniyelik temas süresi ile metalin tamamen kaplanmasını sağlayacağından basedilmektedir (French Patent No. US6827981B2, 2004).

Druar ve arkadaşlarının yaptığı sol gel yöntemiyle üretilen seramik benzeri yapışmaz kaplamalarda, çalışmalar sonucunda edx analizleri yapılmış ve silisyum elementinin varlığı bildirmiş ve bu elementlerin silan ve siloksanlardan geldiği belirlemiştir (M.-E. Druart, 2016).

Şafak Toygun ve arkadaşları moleküler öncülerin hidrolizi ve yoğunlaştırılmasına dayanan sol-jel sentezi ile organik-inorganik hibrit kaplama yöntemini açıklamışlardır. Ön başlatıcı olarak metal tuzları ve alkoksitler, çözücü olarak su, metanol, etanol, bütanol gibi alkoller, katalizör olarak organik asit, inorganik asit gibi asidik ve amonyumhidroksit gibi bazik katalizörlerin kullanılabilirdiğinden bahsetmişlerdir (Toygun, Köneçoğlu, & Kalpaklı, 2013).

Bong Yeol Jeon ve arkadaşları, sol jel yöntemi ile üretilen seramik benzeri yapışmaz malzeme ana yapısını oluşturan silikon dioksitin iki ana bileşenden birinin saf SiO olan silika sol, diğerinin ise organik-inorganik hibrit bir malzeme olan organoalkoksisilan olduğundan bahsetmiştir ve her iki malzemenin kimyasal reaksiyon ve yoğunlaşmadan güçlü kimyasal bağ yapabileceğini ayrıca PDMS, kolloidal silika ve organoalkoksisilanın substrat ile kimyasal yani moleküler olarak bağ kurabildiğide belirtilmiştir (Güney Hollanda Patent No. US 2007/0218297 A1, 2014).

Bong Yeol Jeon ve arkadaşları, sol-jel yöntemini kullanılarak silika sol, MTMS, FAS (Floroalkilsilan) ve PDMS (Polidimetilsiloksan) dahil olmak üzere organik-inorganik hibrit malzemelerden hazırlanan bir dizi yeni yapışmaz seramik kaplama malzemesini açıklamışlardır. Hibrit malzemeler iyi mekanik özelliklere sahip olduklarından ve ana seramik ağ şeklinde biçimlendirilip ve organik yapışmaz bileşiklerden iyi yapışmazlık özellikleri sağladığını belirtmişlerdir

Politetrafloroetilen (PTFE) ve organik inorganik hibritler, gıda ısıtma ve işleme gibi çok çeşitli uygulamalar için kullanılan bir mühendislik polimeridir. Floro ve silan bazlı polimer kaplamalar, güçlü yapışma önleyici özellikler sergiler ancak genellikle oldukça agresif ortamlara ve ağır çalışma koşullarına maruz kalırlar. Termal yaşlanma, PTFE'nin

ve sol jel yöntemi ile üretilen seramik kaplamanın yapısını ve kristalliğini olumsuz etkilerken, temizlik maddeleri ve mekanik aşınma bu tür kaplamaların bozunma oranlarını daha da artırır. Bu araştırma, hem hizmet süresi boyunca hem de simüle edilmiş ortamda kompozit PTFE ve sol jel yöntemi ile üretilen seramik benzeri yapışmaz kaplamaların altlık malzemelerle yapışma kabiliyetini yapışma teorilerini ve literatür çalışmalarını baz alınarak yapılmıştır. Literatürde çok sayıda sol jel metodu ile üretilmiş seramik benzeri kaplamalar ve ptfе kaplamalara rastlanılmıştır. Fakat yapılan araştırmalarda, elde edilen kaplamaların, bağlanma mekanizmalarının yeterince anlaşılmadığı ve halen daha açıklanamayan yöntemlerin var olduğunu ve teorilerin araştırılmaya açık bir alan olduğu sonuçlarına ulaşılmıştır.



BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu bölümde ptfе kaplama ve sol jel metodu ile üretilen seramik kaplamanın farklı yüzey serbest enerjilerine sahip temperli cam, 1050 alüminyum alaşımı ve 20MnCr5 çelik malzemelerinin özellikleri, üretilen reçete bileşimleri numunelerin morfolojisi ve yüzey kimyası sırasıyla SEM ve EDXS ile incelenmiştir. Kristallik ve faz geçişleri gibi diğer önemli bilgiler XRD, TGA ve mekanik etkilere karşı karşı direnci yapışma mukavemeti, bant kesti aracılığıyla değerlendirilmiştir.

3.1. Malzemeler

Deneysel çalışmada, formülasyonunda kullanılan; poli-tetra-flor-etilen (3M™ Dyneon™) polimeri, alt katmanda kullanılan polimerler Poliamidimit (Solvay) polimerleri kullanılmıştır. Bunlara ilave olarak Islatma ajanı (ECOSURF™ EH-9, Sigma Aldrich), dolgu malzemesi karbon siyahı (Black 10P925, Shepherdcolor), Aromatik hidrokarbon çözenler (Sigma Aldrich) ve deiyonize su, silisyum karbür (–400 mesh particle size, ≥97.5%, Sigma Aldrich), titanyumdioksit (titanyumdioksit A1 Anatas Ataman Kimya), Amonyak (Merck 105432) , %30'luk kolloidal silika, dispersiyon ajanı, polidimetilsiloksan (Sigma Aldrich) , mika, silisyum oksit(Sigma Aldrich), zirkonyum oksit (Ataman Kimya), metiltrimetoksisilan(Lanyachem) ve organik asit (Merck) kullanılmıştır. Tablo 3.1'de deneylerde kullanılan hammaddeler ve özellikleri verilmiştir.

Tablo 3. 1 : Deneylerde kullanılan hammaddeler ve özellikleri.

| Deneyde kullanılan hammadde | Özelliği |
|-------------------------------|--|
| Politetrafloroetilen (PTFE) | Ürüne adını ve tüm fonksiyonel özellikleri veren ana polimerdir. |
| Poliamidimid (PAI) | Altlık malzeme ile kaplama tabakasının birbirine yapışmasını sağlayan termoplastik bağlayıcı polimerdir. |
| Islatma Ajanı | Sıvının yüzey gerilimini azaltarak yayılma ve nüfuz etme özelliğini arttırmasını sağlar. |
| Karbon Siyahı | Renk verici pigmenttir. |
| Aromatik hidrokarbon çözümler | Viskozite ayarı yapmak için kullanılmıştır. |
| Silisyum karbür | Mekanik özelliklerin iyileştirilmesi sağlar. |
| Titanyumdioksit | Örtücülük sağlamak ve çizilme dayanımını sağlayan malzemedir. |
| Amonyak | pH ayarı için kullanılır. |
| Kolloidal silika | Reaksiyonun gerçekleşmesi sağlayan ve altlık malzemeyle bağ kurabilen malzemedir. |
| Dimetilpolisiloksan | Silikon yağdır. Yüzey gerilimini azaltarak yayılma ve nüfuz etme özelliğini arttırmasını sağlamaktadır. |
| Zirkonyum oksit,Mika | Dolgu malzemesidir. |
| Organik Asit | Reaksiyon başlatıcı katalizördür. |
| Metiltrimetoksisilan | Ön başlatıcı, yapışma ajanıdır. |

3.2. Formülasyonun Hazırlanması

3.2.1. PTFE formülasyonunun hazırlanması

PTFE kaplamalarda, formülasyona astar katın hazırlanması ile başlanmıştır. Astar katı hazırlamak için, %2-10 oranında ortalama tanecik boyutu 10-20 µm arasında olan sıvı bağlayıcı reçine, sıvı yüzey aktif ajanı, silisyum karbür ve alümina gibi dolgu malzemesi, amonyak gibi pH düzenleyici bir karıştırıcı altında reaktöre eklenip 2 saat boyunca karıştırılmıştır. 160 cps viskoziteli homojen karışım elde edildiğinde bilyalı değirmende öğütme işlemi uygun ortalama tanecik boyutuna (5-10 µm) ulaşılan dek astar kat boya üretimi devam etmiştir. Ürün tekrar reaktöre alınıp PTFE ilavesi ile nihai hali almıştır. PTFE üst kat formülasyonunu hazırlamak için ise taşıyıcı çözümler, pigment, yüzey aktif ajanı ve PTFE ilave edilerek reaktörde 1 saat boyunca karıştırılmıştır. Bu

kariştırma sonucunda <5 µm boya formatında elde edilmiştir. Böylece, astar kat ve üst kat malzemeleri uygulamaya hazır hale getirilmiştir.

Aşağıdaki Tablo 3.2’de deneysel çalışmada kullanılan astar kat ve üst katman kompozisyonları verilmiştir. Kullanılan PAI alt katman malzemeleri ile üst katmanda kullanılan PTFE polimerinin toz formundaki görüntüleri ile hazırlanmış çözelti formundaki görüntüleri ise Şekil 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3. 2 : PTFE kaplama astar ve üst kat kompozisyonları.

| İçerik | Ağırlık olarak kullanılabilir miktar (%) |
|------------------------|--|
| st kat formülasyon | |
| Su | 20-40 |
| PTFE | 10-60 |
| Yüzey Aktif Ajan | 0,5-10 |
| Taşıyıcı zgen | 13,6-20 |
| Pigment | 5,9-10 |
| Astar kat formülasyon | |
| Su | 50-70 |
| Bağlayıcı Reçine (PAI) | 2-10,0 |
| Yüzey Aktif Ajan | 0,04-2 |
| Taşıyıcı zgen | 2,4-12 |
| Dolgu Malzemesi | 7,06-25 |
| pH düzenleyici | 0,5-1,5 |
| Pigment | 3,0-10 |
| PTFE | 15-40 |

PAI dispersiyonu, toz formu ve astar



Şekil 3. 1 : Kullanılan PAI alt katman malzemeleri ile üst katmanda kullanılan PTFE polimerinin toz formundaki görüntüleri ile hazırlanmış çözelti formundaki görüntüleri.

3.2.2. Sol -jel kaplama formülasyonlarının hazırlanması

Sol jel- kaplamalar üç bileşenli ürünlerdir. Birinci bileşen eldesi için kolloidal silika, dispersiyon ajanı, polidimetoksisilan, silisyum karbür, titanyumdioksit ve pigment bilyeli değirmene alınarak homojen şekilde dağılması sağlanmıştır. İkinci bileşen eldesi için metiltrimetoksisilan ve polidimetoksisilan karıştırılmıştır. Üçüncü bileşen ise organik asittir. Reaksiyonun başlanması için ikinci karışım içerisine organik asit (üçüncü karışım) ilave edilir ve değirmende karıştırılır. Elde edilen karışım birinci karışıma ilave edilerek 4 saat hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarının tamamlanması sağlanır. Reaksiyonun sonlandırılması ve nihai ürünün değirmenden alınarak süzülme işleminden sonra ürün uygulamaya hazır hale gelir. Tablo 3.3’de Sol-jel yöntemi ile üretilen seramik kaplama kompozisyonları verilmiştir.

Tablo 3. 3 : Sol-jel yöntemi ile üretilen seramik kaplama kompozisyonları.

| İçerik | Ağırlıkça kullanılabilir miktar (%) |
|-------------------|-------------------------------------|
| Kolloidal Silika | 20-60 |
| Dispersiyon Ajanı | 0,5-5 |
| PDMS | 0,5-10 |
| Mika | 2,0-5,0 |
| Silisyum oksit | 5,9-10 |
| Zirkonyum oksit | 1,0-5,0 |
| Floroalkilsilan | 0,5-1 |
| Titanyum dioksit | 18-25 |
| Pigment | 1,5-2,0 |
| MTMS | 10,0-40,0 |
| Organik asit | 0,1-5 |

3.3.Basınçlı Sprey Metoduyla Uygulama Yöntemi

3.3.1. PTFE kaplamaların uygulama yöntemi

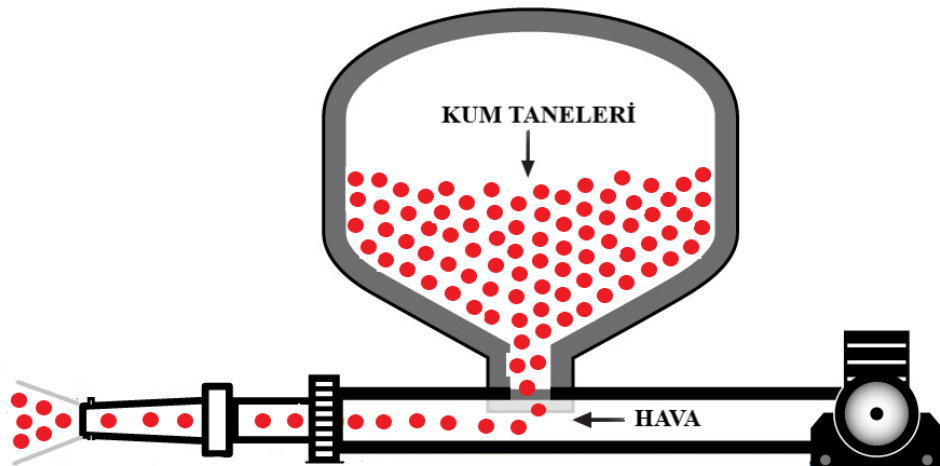
Elde edilen nihai su bazlı astar boya, 1,0 ile 1,4 mm meme çapına sahip sprej tabancası ile 4,5-5 bar basınçta ve 10-12 µm film kalınlığında olacak şekilde 100-130 °C sıcaklık aralığında 5 dakika kurutulmuştur. Üzerine PTFE üst kat uygulaması 1,0-1,4 mm sprej tabancası ile 3,5-5 bar basınç altında 15-20 mikron film kalınlığında uygulanarak 100-130 °C sıcaklık aralığında 5 dakika kurutulmuş ve 415 °C sıcaklıkta 6 dakika kürlenme işlemi gerçekleştirilmiştir.

3.3.2. Sol-jel yöntemi ile üretilen seramik kaplamaların uygulama yöntemi

Elde edilen nihai ürün, 1,0 ile 1,4 mm meme çapına sahip sprej tabancası ile 4,5-5 bar basınçta, 30-40 derece ön ısıtma yapılan plakalar üzerine uygulanır. Kaplama kalınlığı 25-30 mikron uygulanarak 280 °C fırında 10 dakika kürlenmiştir.

3.4.Altlık Malzemelerinin Hazırlanması

Otomatik kumlama makinası kullanılarak yüzey pürüzlendirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Alüminyum yüzeye, alüminyum oksit 125 , cam yüzeye, cam boncuk 100 ve çelik yüzeye ise çelik kum 230 hacimsel yoğunluğa [g/cm³] sahip bilyeler, 5.8-7.3 kg/cm² arasında değişen hava basınçlarında yüzeye püskürtülerek pürüzlendirme işlemi yapılmıştır. Şekil 3.2’de kumlama işleminin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 3. 2 : Kumlama işlemi şematik gösterimi.

3.5.Karakterizasyon

3.5.1. XRD analizi

X-Işını Kırınım yöntemi (XRD) ile temperli cam, 1050 alüminyum alaşımı ve 20MnCr5 çelik malzemelerindeki fazlar belirlenmiştir. Bruker marka cihaz ile $\sim 5^\circ$ ile 85° arasında 2θ 'da analiz yapılmıştır. Testlerin gerçekleştirildiği XRD cihazı Şekil 3.3'de gösterilmiştir.



Şekil 3. 3 : Bruker marka XRD cihazı.

3.5.2. EDS analizi

Temperli cam, 1050 alüminyum alaşımı ve 20MnCr5 çelik malzemelerin üzerine kaplanmış PTFE ve sol jel seramik kaplamalardaki flor ve silan gruplarının varlığını tespit etmek amacı ile elementel analiz yapılmıştır. Testlerin yapıldığı EDS analiz cihazı Şekil 3.4'de gösterilmiştir.



Şekil 3. 4 : EDS analiz cihazı.

3.5.3. Temas açısı ölçümleri (CA)

Çalışmalar kapsamında hazırlanmış olan kaplanmış yüzeyler üzerine saf su damlatılarak yüzeylerin ıslatma açıları belirlenmiştir. Ölçümler numune yüzeyinin üzerine 0,05 µl saf su damlatılarak 5 tekrarın ortalaması olarak alınmıştır. Testlerin yapıldığı temas açısı analiz cihazı Şekil 3.5’de gösterilmiştir.



Şekil 3. 5 : Temas açısı ölçüm cihazı.

3.5.4. Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR)

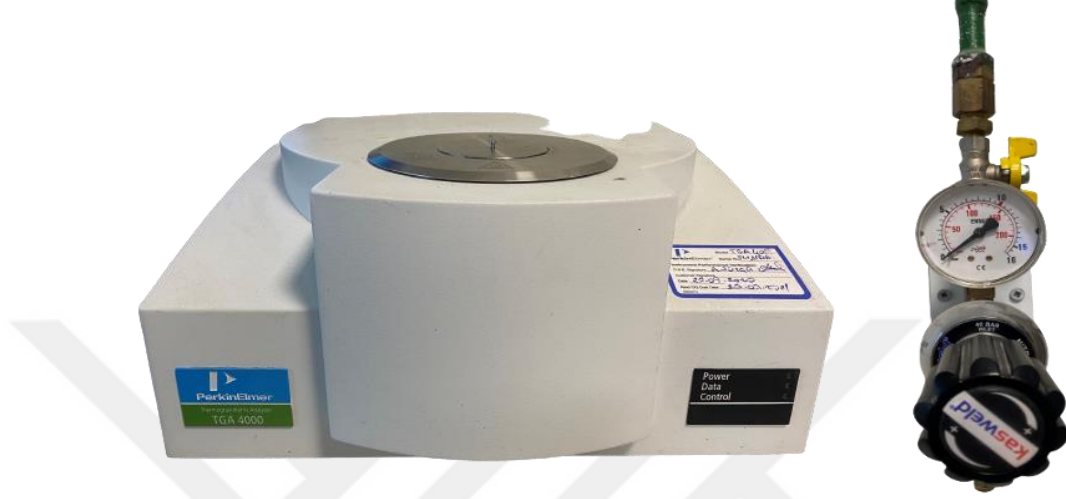
Sol-jel yöntemi ile hazırlanan seramik kaplama ve ptfе kaplamalar sıvı fazda Perkin Elmer Spectrum Two cihazında analiz edilmiştir. Örneklerin 450-4000 cm⁻¹ aralığında FTIR spektrumları elde edilmiştir. Testlerin yapıldığı FTIR ölçüm cihazı Şekil 3.6’da gösterilmiştir.



Şekil 3. 6 : FT-IR ölçüm cihazı.

3.5.5. Termo gravimetrik analiz (TGA)

Formülasyonlar, Perkin Elmer TGA 4000 cihazında analiz edilmiştir. TGA analizi 30°C ile 800°C aralığında, dakikada 10°C ısıtma hızıyla ve ~2,00 mPa azot gazı atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Testlerin yapıldığı TGA cihazı Şekil 3.7’de gösterilmiştir.



Şekil 3. 7 : Perkin Elmer TGA cihazı ve gaz göstergesi.

3.5.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Çalışma kapsamında pürüzlendirilen yüzeylerin yapışma mukavemetine ve yüzey morfolojisine etkisi taramalı elektron mikroskobu(SEM) ile incelenmiştir.Yüzeyler JEOL JSM 6060 LV cihazında analiz edilmiştir. Testlerin yapıldığı SEM analiz cihazı Şekil 3.8’de gösterilmiştir.

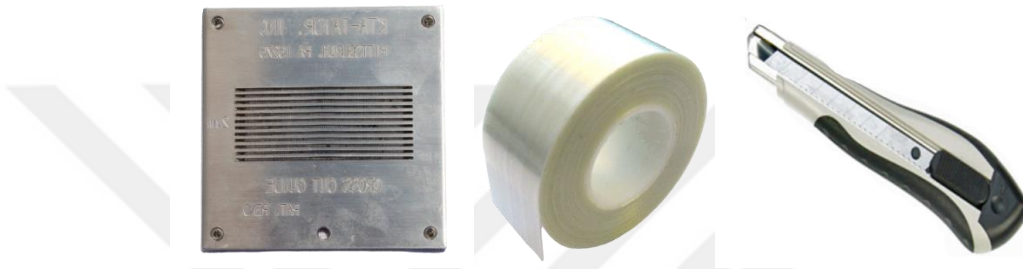


Şekil 3. 8 : JEOL JSM 6060 LV markalı SEM cihazı.

3.6. Mekanik Testler

3.6.1. Kareleme testi

Organik kaplamalı malzemelerin yüzeye tutunmasının değerlendirildiği test yöntemi kareleme testidir. Her bir plaka keskin uçlu bir bıçak ile iki mm aralıklarla çizilmiştir. Bu çizgileri dik kesecek şekilde çizme işlemi tekrarlanmış ve özel bir bant ile yüzeye tutunmaları hem plaka yüzeyi yorumlanarak değerlendirilmiştir. Kareleme testi için gerekli malzemeler Şekil 3.9'da gösterilmiştir.



Şekil 3. 9 : Kareleme test kiti.

3.6.2. Çekme testi

Deneylerde kullanılan çekme testleri ASTM D4541 standardına uygun olarak PosiTest marka bir çekme cihazında manual modda [ATM50: 0,4-3,5 MPa / 50-500 psi] gerçekleştirilmiştir. Deneyde kaplama yapılan ptef astar yüzeye bir yüklemeye fikstürü yapıştırıcı kullanılarak yapıştırılmıştır. Daha sonrası yük uygulanarak kaplamanın yapışma mukavemeti mega Paskal (MPa) cinsinden tespit edilmiştir. Testlerin yapıldığı çekme test cihazı Şekil 3.10'da gösterilmiştir.



Şekil 3. 10 : Çekme test cihazı.

3.6.3. Korozyon testi

Korozyon testinde agrasif madde olarak tuz seçilmiştir. %10 luk NaCl çözeltisi saf su ile hazırlanmıştır. Plakalar tencere içine alınır. Tencerenin %80'i % 10 luk tuzlu su çözeltisi ile doldurulur. Test plakaları tencerenin içerisine koyulur ve konsantrasyon kaybı olmaması adına kapatılarak kaynamaya bırakılır. Kaynama başladığında sıcaklığı düşürülerek sabit sıcaklıkta 8 saat boyunca kaynatılır. Her saatte bir suyun seviyesi kontrol edilir eğer seviye azalmış ise su takviyesi yapılır. 8 saat sonrasında elektrikli ocak kapatılır ve tavanın ortamda 16 saat beklemesi sağlanır.24 saat sürenin dolması ile 1.gün bitirilmiş olur. Döngü tekrarlanarak hangi aşamada yüzeyde kabarma ve deformasyon olup olmadığı not edilmiştir. Korozyon testi için gerekli malzemeler Şekil 3.11'de gösterilmiştir.

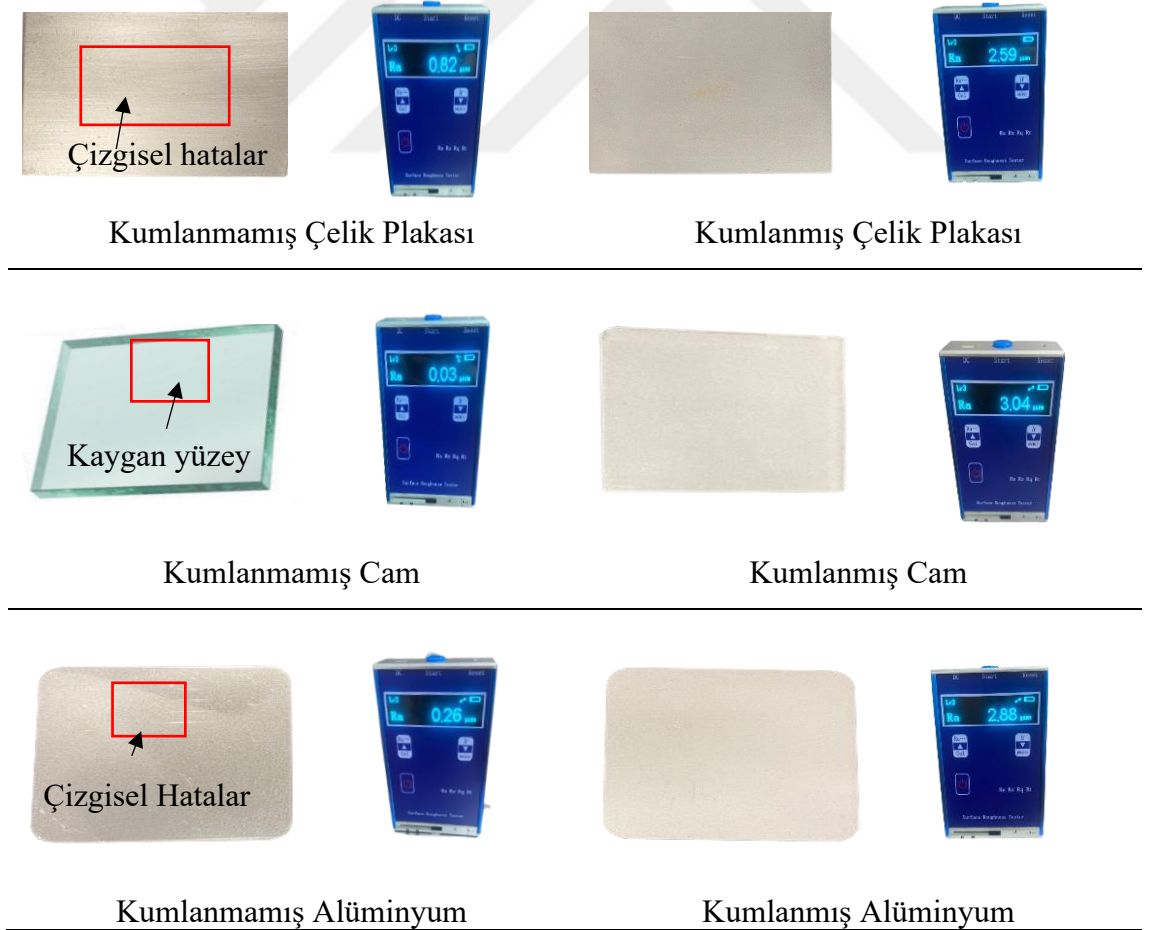


Şekil 3. 11 : Korozyon test kiti (saf su ve tuz).

BÖLÜM 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Kaplama Yapılacak Olan Alüminyum, Çelik Ve Cam Altlık Malzemelerin Hazırlanması

Mekanik kilitlenme teorisi ve zayıf sınır tabakası yapışma teorilerinin incelenmesi amacıyla altlık malzemelere pürüzlendirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.1’de kumlanmış ve kumlanmamış kumlanmış çelik, cam, alüminyum plakaları gösterilmiştir.



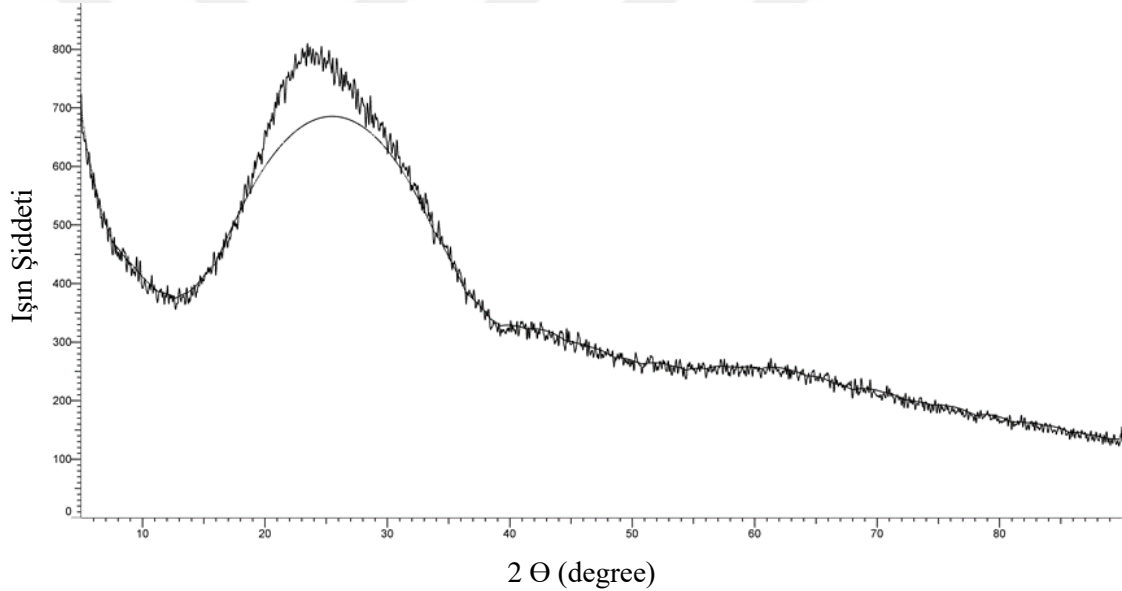
Şekil 4. 1 : Kumlanmamış ve kumlanmış çelik, cam, alüminyum plakaları.

4.2.Kaplama Yapılacak Olan Alüminyum, Çelik, Cam Altık Malzemelerin Hazırlanması Ve Karakterizasyonu

4.2.1. Altık malzemelerin XRD görüntüleri

X-Işını Kırınım yöntemi (XRD) ile temperli cam, 1050 alüminyum alaşımı ve 20MnCr5 çelik malzemelerindeki fazlar belirlenmiştir. Şekil 4.2. Cam altık malzemeye ait X-ışını kırınım modeli, Şekil 4.3. DIN normu 20MnCr5 malzemeye ait X-ışını kırınım modeli ve Şekil 3.4 ISO Al99.5 veya 1050 alüminyum malzemeye ait X-ışını kırınım modeli verilmiştir.

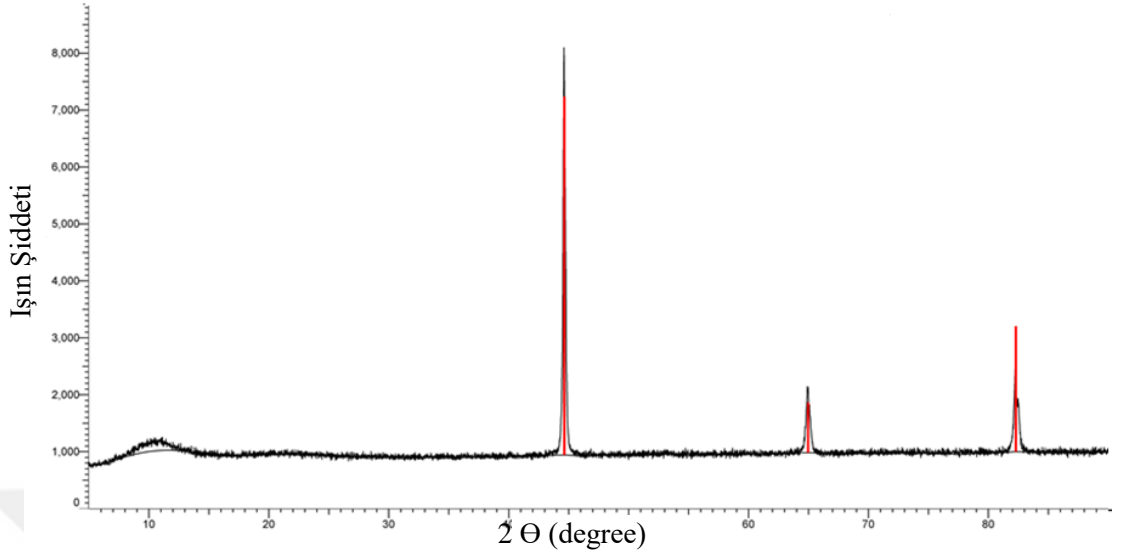
4.2.1.1.Cam altık malzemelerinin XRD görüntüsü



Şekil 4. 2 : Cam altık malzemeye ait X-ışını kırınım modeli.

Şekil 3.2’de sunulan cam malzemenin kırınım grafiği, kristal fazların yokluğunu gösterir. Bu spektrum, numunede silika varlığından türetilen 27 ° civarında tipik bir amorf bandı temsil eder. Bu cam malzemeyi simetrisi olmayan veya atomik düzenlemede uzun menzilli periyodik olmayan amorf bir katı olarak gösterir (Farias, Mendes, & Galvão, 2015).

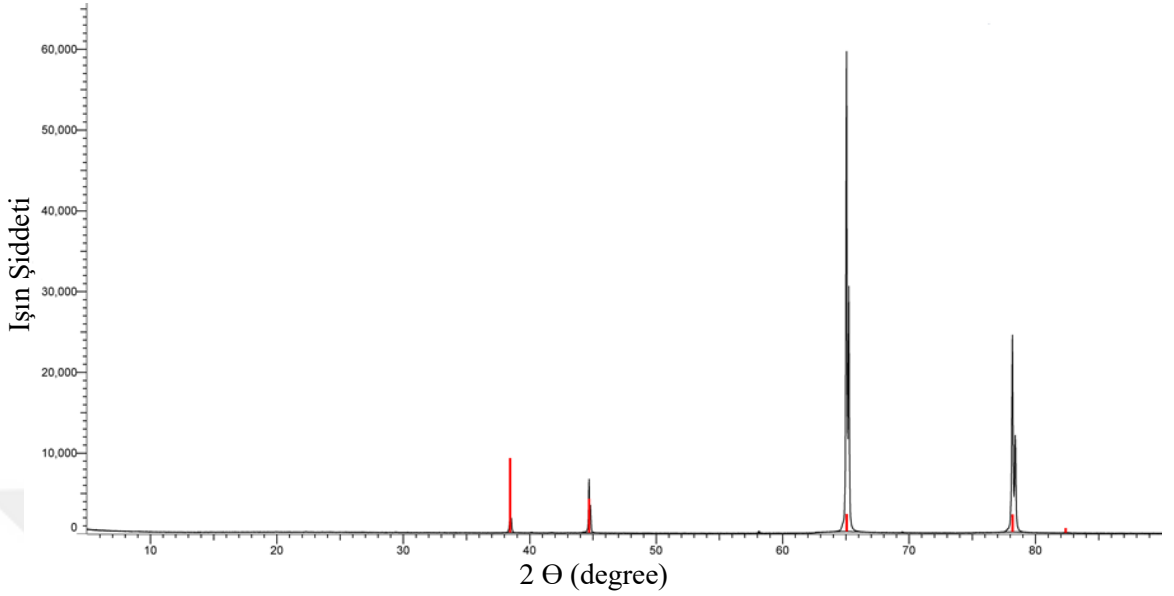
4.2.1.2.Çelik malzemeye ait XRD görüntüsü



Şekil 4. 3 : DIN normu 20MnCr5 malzemeye ait X-ışını kırınım modeli.

Altlık malzemesi olarak kullanılan ikinci malzeme çeliktir. Şekil 4.3 çelik malzemeye ait XRD modelini göstermektedir. 45 civarında tipik bir östenit bandı, 65 civarında ferrit(200)(Cr₃C₇) (Cr₃Si) bandı ve ferrit (211)(Mn₃Ni₂Si) bandına rastlanılmıştır. Mario Alberto Alvarado Veloza, Melvyn Álvarez Veraa'nın Lazer kaynak işlemi ile birleştirilmiş çelik 20MnCr5 ve sfero döküm 65-45-12'nin farklı birleşiminin karakterizasyonu adlı çalışmalarında 20MnCr5 çeliğinin ana bölgeleri 45° 65° 82° olarak belirlenmiştir (Veloza & Vera, 2019). 20MnCr5 çeliğinin geliştirilerek yapısal özelliklerinin güçlenmesine ait yapılan başka bir çalışmada da ürünlerin XRD modellemesi yapılarak östenit değerinin 40 ila 65 arasında kabul edildiği belirlenmiştir (Franklin, Perumal, & Vasan, 2020).

4.2.1.3. Alüminyum malzemeye ait XRD görüntüsü



Şekil 4. 4 : ISO Al99.5 veya 1050 alüminyum malzemeye ait X-ışını kırınım modeli.

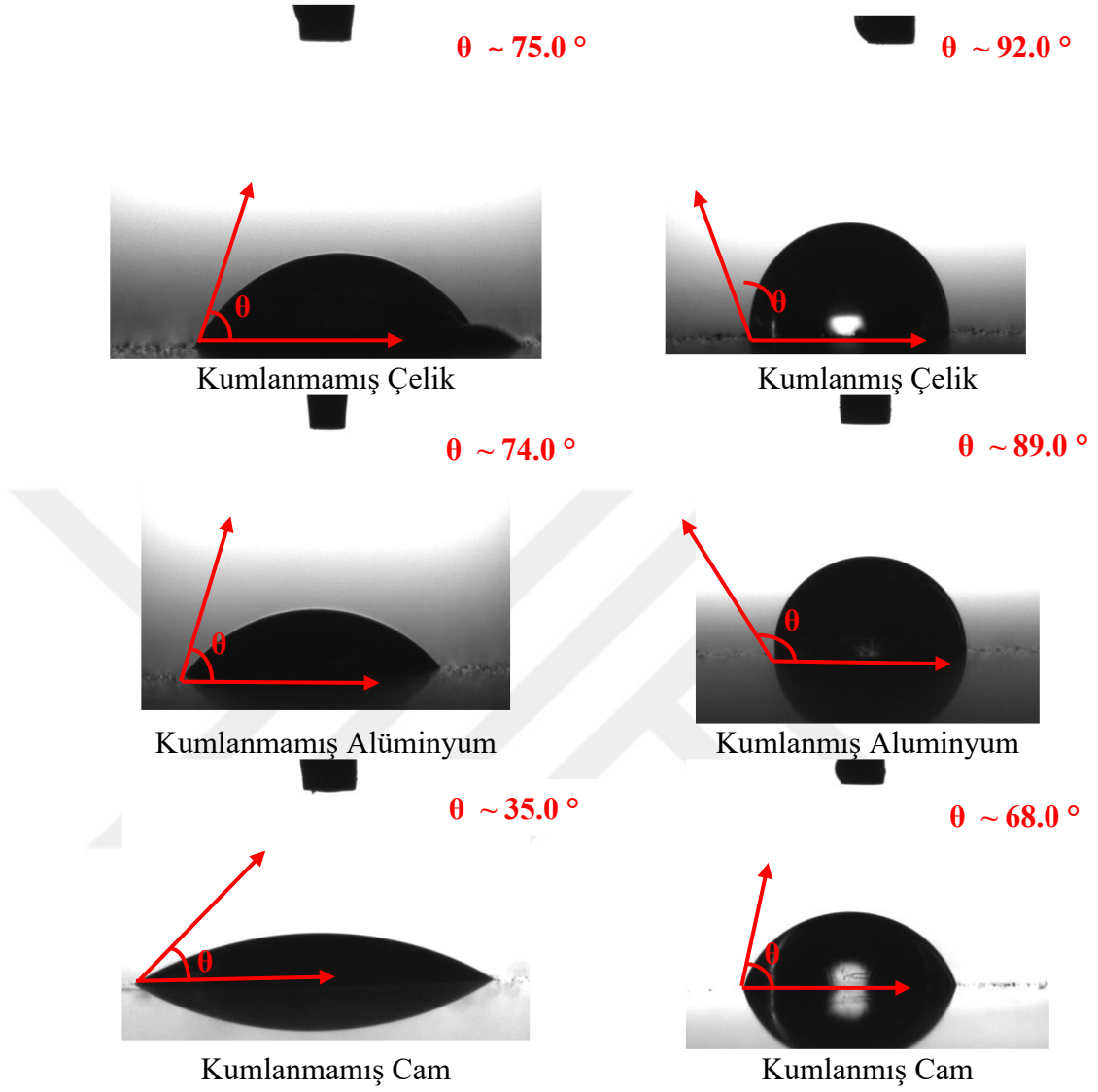
Altlık malzemesi olarak kullanılan üçüncü malzeme 1050 alüminyum alaşımı olup Şekil 4.4 alüminyum alaşımı malzemeye ait XRD kırınım modelini göstermektedir. 38.5° civarında Al(111) kübik 44.74° 'de Al(200) kübik ve 65.13° Al(220) alüminyum silikon ve 78.2 civarında Al(311) alüminyum silikon fazlarına rastlanılmıştır. Daha önce literatürde yapılan çalışmalarda saf alüminyum için fazlar 38.5°, 44.74° ve 65.13° 'de elde edilmiştir. Deneyde kullanılan alüminyum alaşımının fazları ise daha önce literatürde yapılan çalışma ile benzerlik göstermektedir (Rashad , Pan, Tang, & Asif, 2014). Bir başka çalışmada ise mikrodalgalı ısıtma ile eritilen alüminyum 1050 alaşımının mikroyapısal ve mekanik incelenmesi yapılmış ve 2-teta değerinde tanımlanan dört önemli derecede yüksek yoğunluklu tepe noktasına sahip pik belirlenmiştir. Dominant tepe 65.13° 2-teta değerinde tanımlanmıştır (Lingappa, 2017).

4.2.2. Kullanılacak altlık malzemelerine ait temas açısı analiz sonuçları

Kumlanmış ve kumlanmamış altlık malzemelerine kaplama öncesi temas açısı ölçümleri yapılarak ıslatma ve yüzey serbest enerjileri hakkında fikir sahibi olunmuştur. Yüksek ıslatılabilir kabiliyetine sahip kumlanmamış camın temas açısı 35°'lik bir değer göstermiştir. Yüzeyin kumlanması ile birlikte temas edilen alan artış göstermiş ve bu değer %50 artış göstererek 68°'lik bir açı oluşturmuştur. Kumlanmamış çelik, 75°'lik bir

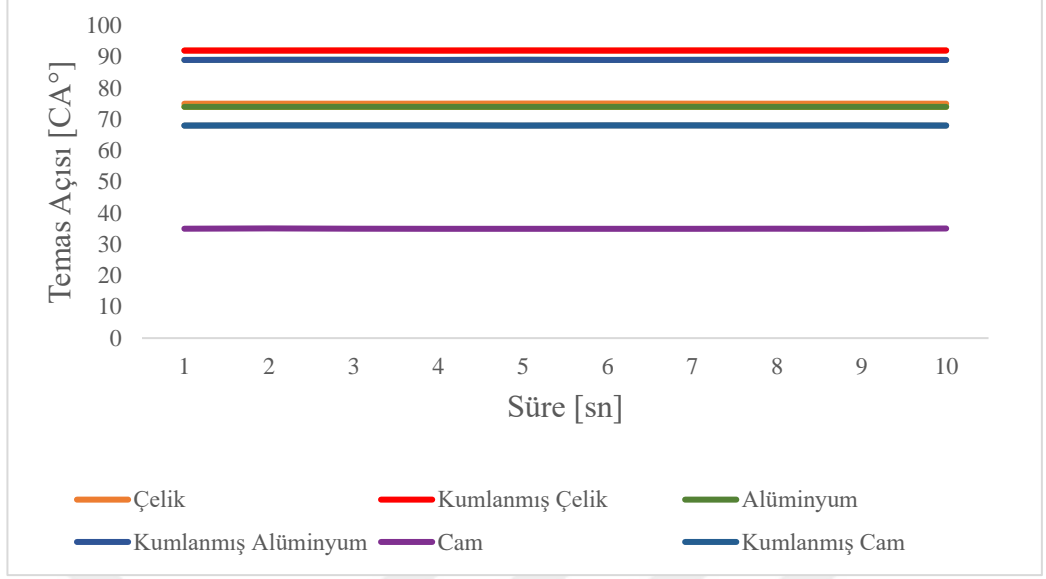
temas açısı oluştururken, yüzeyin kumlanması ile bu değer 92° üzerine çıkmıştır. Yaklaşık olarak %35.7 oranında artış göstermiştir. Kumlanmamış alüminyum için temas açısı 74° olarak ölçülürken, alüminyum plakanın yüzey kumlamasının yapılması ile temas açısı 89° dereceye çıkararak % 43 oranında artış gözlenmiştir. Elde edilen veriler karşılaştırıldığında kumlanmış yüzeylerin kumlanmamış yüzeylerin temas açısına göre daha fazla olduğu gözlemlenmiştir (Wenzel, 1936). Islatma, bir sıvının (yapıştırıcının) katı bir yüzey (alt tabaka) üzerindeki difüzyonunu belirleyen ve aralarında yakın bir temas oluşturan bir prosedürdür. Bu fiziksel çekimin neden olduğu havanın yer değiştirmesi, arayüzey kusurlarını en aza indirir. Borsellino ve arkadaşları bir yüzeyin iyi ıslanabilirliğini, iyi bir yapıştırma için ön koşul olarak tanımlayarak temas açısının ıslanabilirlik ile yakından ilişkili olduğundan bahsetmişlerdir. Ayrıca, bir sıvı (yapıştırıcı), yüzey enerjisi katı yüzey enerjisinden daha düşük olduğunda bir katıyı (yapışkan) ıslatır. Bu olay altlık malzeme ile kaplama tabakasının birbirine yüksek kuvvette bağlanmasına olanak sağlar (Borsellino, 2009). Temas açısı ne kadar küçük olursa yapışkan kuvvetler o kadar zayıftır, o zaman yapışkan kuvvetler ve sıvının molekülleri katı moleküller ile sıvı moleküllerden daha fazla etkileşime girme eğilimindedir. Temas açısı ne kadar büyük olursa kohezyon kuvvetleri, yapışkan kuvvetlerden daha güçlüdür ve sıvının molekülleri birbirleriyle katı moleküllerden daha fazla etkileşime girme eğilimindedir (Adamson, 1997). Tablo 4.1’de Kumlama yapılan ve yapılmayan alüminyum, çelik ve cam substratların temas açısı değerleri verilmiştir.

Temas Açısı Sonuçları



Tablo 4. 1 : Kumlama yapılan ve yapılmayan alüminyum, çelik ve cam substratların temas açısı değerleri.

| Altık | Pürüzlülük Derecesi | Temas Açısı | Altık | Pürüzlülük Derecesi | Temas Açısı |
|-----------|---------------------|-------------|-----------|---------------------|-------------|
| Alüminyum | Pürüzsüz | 74° | Alüminyum | 2,5 Ra | 89° |
| Çelik | Pürüzsüz | 75° | Çelik | 2,5 Ra | 92° |
| Cam | Pürüzsüz | 35° | Cam | 2,5 Ra | 68° |



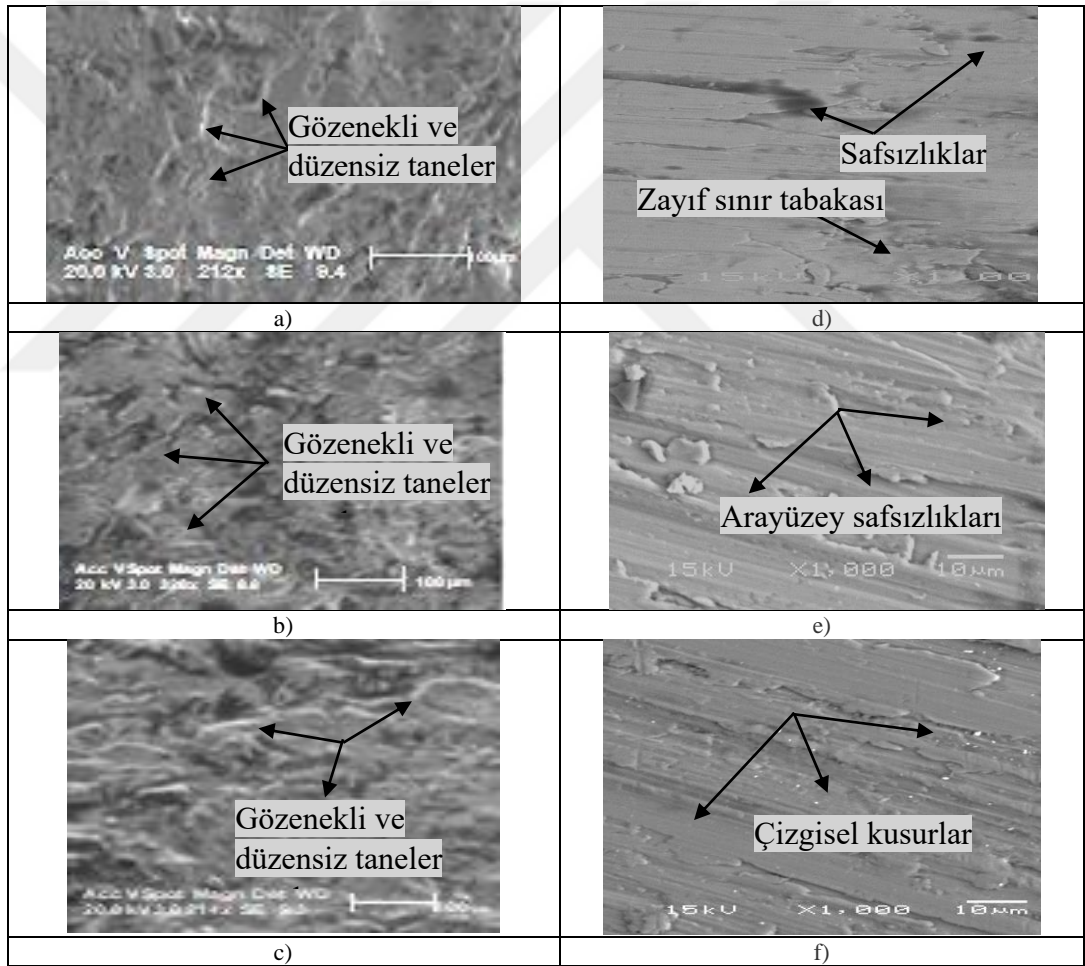
Şekil 4. 5 : Altlık malzemelerinin temas açısı değerleri.

Şekil 4. 5’de altlık malzemelerinin temas açısı değerlerinin zamana göre değişimleri verilmiştir. Değerler beş tekrar sonucu olarak kaydedilmiştir. Analiz edilen her altlık malzeme için pürüzlülüğe karşı temas açısı eğilimi gösterilmektedir. 2,5 Ra kumlanmış çelik yüzey en yüksek temas açısına, yani temas alanına sahiptir. Kumlanmamış cam yüzeyler ise en iyi ıslanma açısına fakat en düşük temas alanına sahip olarak kaydedilmiştir. Szu-Ying Chen ve arkadaşları moleküler pürüzsüz kimyasal olarak homojen yüzeylerde temas açısı ve yapışma dinamiğini açıklayarak yapışma enerjilerini temas açıları ile ilişkilendirmişlerdir (Szu-Ying Chen, 2017).

4.2.3. Sem görüntüleri

Şekil 4.6.’da pürüzlendirilmiş ve pte ile kaplanmış altlık malzemelerinin Sem görüntüleri verilmiştir. a) alüminyum tozlarının püskürtülmesi ile pürüzlülük ortalaması Ra: 2,5 olan 1050 alüminyum alaşımına, b) çelik kumların altlık malzemesine püskürtülmesi ile pürüzlülük ortalaması Ra: 2,5 olan 20MnCr5 çeliğine, c) cam boncukların püskürtülmesi ile pürüzlülük ortalaması Ra:2,5 olan temperli cam malzemesine aittir. Yüzeydeki oksitler giderilerek girinti ve çıkıntıların varlığı SEM görüntülerinde görülmektedir. d) kumlanmamış alüminyum, e) kumlanmamış çelik a f) kumlanmamış temperli cam SEM görüntülerine aittir. Şekil. a), b) ve c) de görüldüğü üzere kumlama ile yüzeyler daha gözenekli, düzensiz getirilmesi ile yüzey alanının

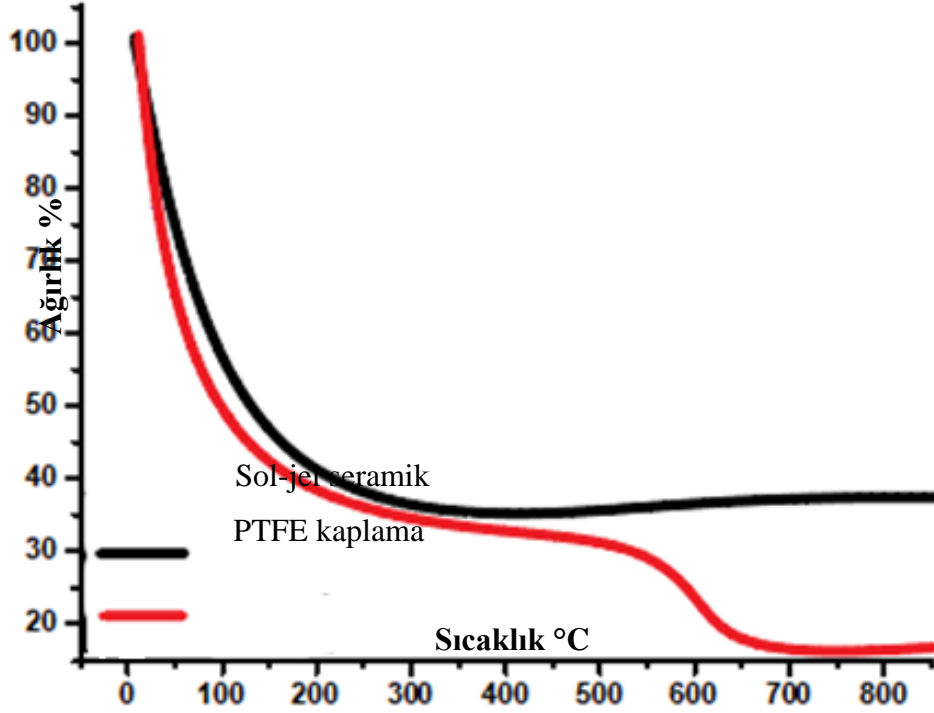
artması sağlanmıştır. Gatabi ve arkadaşları kumlama metodu ile yüzeyleri pürüzlendirerek temas alanlarını arttırmış ve yüzey morfolojisini incelemiştirler (Gatabi, (2020)). Şekil d), e) ve f) de ise daha düzenli, gözeneksiz ve pürüzsüz yüzeyler görülmektedir. Bu yüzeyler, yağ kir pas ve kirden arındırılmamıştır. Bu nedenle boya filminde oluşabilecek deformasyonlar sonucu zayıf bir noktadan başlayan yırtılmalar boyanın altında devam edebilir ve korozif durumları ortaya çıkarabilmektedir (Cheng, 2020). Şekil 4.6'da 2,5 Ra yüzey pürüzlülüğüne sahip ve pürüzlendirilmemiş altlık malzemelere ait SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4. 6 : 2,5 Ra yüzey pürüzlülüğüne sahip ve pürüzlendirilmemiş altlık malzemelere ait SEM görüntüleri a) Alüminyum alaşımı, b) çelik c) Cam d) kumlanmamış 1050 alüminyum alaşımına e) kumlanmamış çelik yüzeye f) kumlanmamış temperli cam yüzeyi.

4.3. PTFE ve Sol-Jel Yöntemi İle Üretilen Sıvı Solüsyonların Karakterizasyonu

4.3.1. TGA analizi



Şekil 4. 7 : PTFE ve sol-jel seramik kaplama TGA sonuçları.

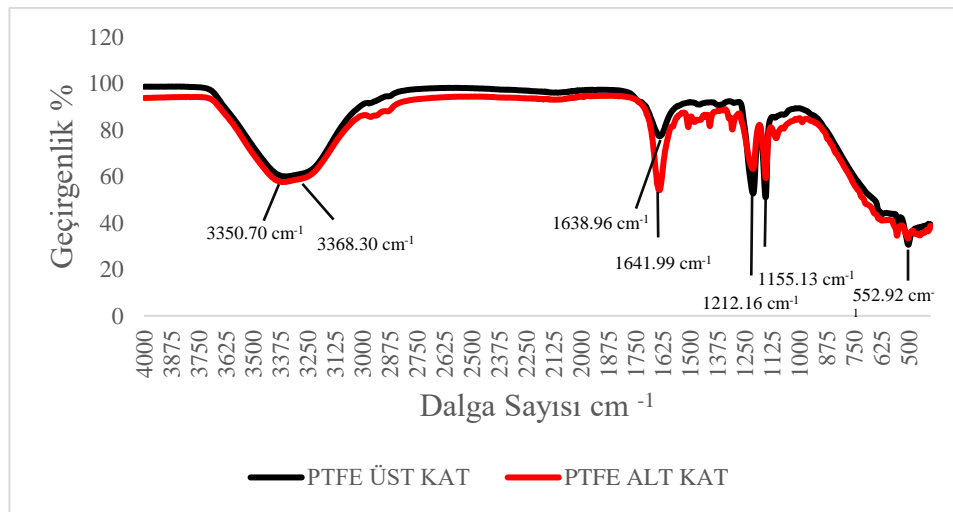
Sol-jel yöntemi ile üretilen seramik kaplama ve PTFE kaplamalara ait TGA analiz sonuçları Şekil 4.7'de verilmiştir. Kaplama likiti, dakikada 20 °C sıcaklık artışıyla 850°C'ye gelene dek ısıtılmış ve 850 °C de 5 dakika bekletilmiştir. PTFE kaplamalara ait TGA eğrisinde 3 kademeli kütle kaybı gözlenmiştir. İlk basamak 0 ila 200 °C'de formülasyonda bulunan su ve aromatik hidrokarbonların yapıdan uzaklaşması ile başlamıştır. 200-400°C aralığında ıslatma ajanı kütle kaybına uğrayarak yapıdan uzaklaşır. 450-700 °C aralığında ise PTFE ve PAI kütle kaybına uğrayarak yapıdan uzaklaşır. PTFE'nin bozunma sıcaklığının 470-600°C ve Poliamidiminde 450-700°C aralığında bozunduğu bilinmektedir (Santos & F.C Felinto , 2009), (Diaham, Locatelli, Lebey, & Dinculescu, 2009). Formülasyonda yer alan silisyum karbür ve titanyum dioksit

gibi yüksek sıcaklığa dayanıklı seramik malzemeler herhangi bir kütle kaybına uğramamış eğri düz devam etmiştir. Tishchenko ve arkadaşları yaptığı çalışmalarda, SiC için 1488°C de %4.77'lik bir kütle kaybı ile karşılaşmışlardır (Tishchenko, (2015)). Sol jel kaplama eğrisinde ise 0-200 °C sıcaklıkta su ve aromatik hidrokarbonların yapıdan uzaklaştığı ve 200-350°C arasında ıslatıcı ajanın yapıdan uzaklaştığı ve 350-850°C arasında herhangi bir kütle kaybı gözlenmemiştir. Yapıda silisyum karbür, titanyum dioksit, mika ve silikondioksit gibi seramik yapılar mevcuttur. Bu yapıların bozunmaya ve kütle kaybına başlamasında, 1300 °C üzerinde sıcaklıklara ihtiyaç duyulmaktadır (Siva, Murugan, & Sivaraj, 2014), (Gabbott, 2008).

4.3.2. FT-IR analizi

4.3.2.1. PTFE kaplama FTIR analiz sonucu

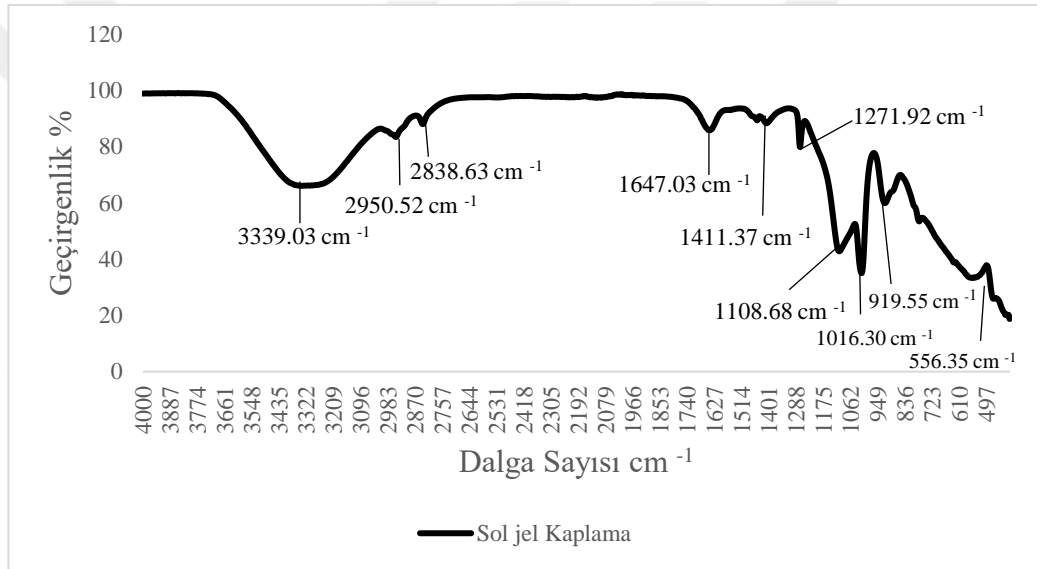
Şekil 4.8'de tüm reçetelere uygulana FTIR analizi sonucu elde edilen spektrumlar verilmiştir. Analizler sıvı formda yapılmıştır. Şekil 4.9' da gözlemlenen ilk pik 3350-3368 cm^{-1} aralığındaki OH bağlarını göstermektedir. 1638-1641 cm^{-1} aralığında NH bağları gösterir. PTFE hedef spektrumu tipik olarak, asimetrik ve simetrik CF 2 gerilmesine atfedilen 1212 cm^{-1} ve 1155 cm^{-1} 'de iki karakteristik tepe noktasına sahiptir. Bütün numunelerde CF bağı, parmak izi bölgesi olarak tanımlanan 552-12 cm^{-1} aralığında da görülmüştür (Rossi , Gai , & Benedetto , 2014).



Şekil 4. 8 : PTFE kaplama FT-IR analizi.

4.3.2.2. Sol-jel kaplama FT-IR analiz sonucu

Sol jel yöntemi ile oluşturulan seramik benzeri kaplamaların FTIR spektrumları Şekil 4.9'da sunulmaktadır. Bu şekilden de görülebileceği gibi, tüm kaplamalar benzer spektrumlar sergilemiştir. 3000 ile 2800 cm^{-1} arasındaki bantlar $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}_3$ gruplarından kaynaklanmaktadır. 995 ve 1087 cm^{-1} civarındaki tepe noktaları $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ bağlantılarına karşılık gelir, ancak aynı zamanda 1087 cm^{-1} bandı $-\text{Si}-\text{O}-\text{C}-$, $-\text{Si}'$ nin varlığıyla ilişkilendirilebilir. $-\text{C}-$ bağları görülmektedir. Elde edilen kaplamalarda $\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_3$ ve $\text{Si}-\text{C}$ gibi güçlü kimyasal bağların varlığından kaynaklanan 1270, 853 ve 774 cm^{-1} 'deki bantlar gözlenmiştir (Toygun, Köneçoğlu, & Kalpaklı, 2013).



Şekil 4. 9 : Sol-jel yöntemi ile üretilen seramik kaplama FT-IR analizi.

4.4. PTFE Ve Sol-Jel Yöntemi İle Üretilen Seramik Kaplamalı Yüzeylerin Karakterizasyonu

4.4.1. Kareleme testi

Tez çalışmaları kapsamında, PTFE astar kat formülasyonuna %2, %5 ve %10 poliamidimid bağlayıcı polimeri ilave edilmesi ile bağlayıcının ve kumlamanın yapışma mukavemetine etkisi mekanik kenetlenme teorisi baz alınarak incelenmiştir. Sol jel yöntemi ile üretilen seramik kaplama formülasyonlarına %2,%5,%10 metiltrimetoksisilan (MTMS) ilave edilmesi ile silan grupları ile yapışma teorisi ve

kimyasal bağlanma teorisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre her iki kaplama formülasyonlarında kumlanmış altlıklardaki kareleme test sonuçları, kumlanmamış yüzeylere göre yaklaşık %50 daha güçlüdür. PTFE kaplamalarda bağlayıcı miktarının artması ile yapışma kumlanmış yüzeylerde de artış göstermiştir. Kaplama ile en iyi yapışmayı sağlayan altlık malzeme ise çelik yüzeyler olmuştur. Sol-jel kaplamalarda da aynı durum söz konusu olmuştur. MTMS'nin formülasyonda artış göstermesi yapışma kuvvetinin artmasına neden olmuştur. Kaplama ile en iyi yapışmayı sağlayan altlık malzeme ise çelik yüzeyler olmuştur. İki kaplama formülasyonu kıyaslandığında %5 PAI ilaveli kaplama formülasyonu , %2 MTMS ilaveli sol jel kaplama formülasyonunun kareleme test sonuçlarına denktir. Bu durum sol jel yöntemi ile üretilen seramik kaplamaların altlık malzeme ile kimyasal bağ kurmasından kaynaklanmaktadır.

Tablo 4. 2 : Kumlanmamış cam,alüminyum ve çelik altlık malzemeleri üzerine farklı oranlarda PAI ve MTMS ilaveli kaplamaların kareleme tes sonuçları.

| Astar kat bileşeni | Kumlanmamış altlıklar ve kareleme test sonuçları | | | | | |
|--------------------|--|--|-----------|--|-------|--|
| | Cam | | Alüminyum | | Çelik | |
| % 10 PAI | 2B | | 4B | | 4B | |
| % 5 PAI | 1B | | 2B | | 2B | |
| % 2 PAI | 0B | | 1B | | 1B | |
| % 10 MTMS | 3B | | 4B | | 4B | |
| % 5 MTMS | 2B | | 3B | | 3B | |
| % 2 MTMS | 1B | | 2B | | 2B | |

Tablo 4.2.'de kareleme(bant) testi sonuçlarına göre poliamidimid içeren astar kat bileşenlerinin ve MTMS içeren seramik kaplamanın kumlanmamış altlıklarda, MTMS içeren sol jel yöntemi ile üretilen seramik kaplamaların PAI polimerine oranla daha güçlü bağ kurduğu görülmüştür. %2 poliamidimid içeren formülasyonlarda kumlanmamış cam altlıklarda bağlanma 0B performans değerini göstermektedir. Yani hiçbir kuvvet

uygulanmadan kaplama filmi yüzeyden rahatlıkla ayrılabilmekte hatta dökülmektedir. Bu değer, alüminyum ve çelik altlıklar için 1B seviyesine çıkmaktadır. %2 MTMS içeren formülasyonlarda cam altlıklar ile 1B, çelik ve alüminyum altlıklarla 2B performans değerine çıkılmıştır. Fakat halen daha endüstrinin ihtiyacını karşılayabilecek yeterli yapışmaya ait hizmet ömrü görülmemektedir. Kaplama filmi altlık malzemeden ayrılmaya, yırtılmaya ve çizilmeye müsait durumdadır. %5 poliamidimid içeren formülasyonlarda kumlanmamış cam altlıklarda bağlanma 1B performans değerini göstermektedir. Kaplamadaki kesiklerin kenarları boyunca ayrılmalar mevcuttur. Bu değer alüminyum ve çelik altlıklar için 2B performans puanına ulaşmaktadır. %5 MTMS içeren formülasyonlarda cam altlıklar ile 2B, çelik ve alüminyum altlıklarla 3B performans değerine çıkılmıştır Yapışma yeterli ve istenilen seviye de değildir. Kesiklerin kenarları boyunca kısmen yırtılmalar devam etmektedir. %10 poliamidimid içeren formülasyonlarda kumlanmamış cam altlıklarda bağlanma 2B, %10 MTMS içeren reçeteler ise 3B performans puanını göstermektedir. Yapışma yeterli ve istenilen seviyede değildir. Kesiklerin kenarları boyunca kısmen yırtılmalar devam etmektedir. Bu değerler alüminyum ve çelik altlıklar için 4B performans değerine ulaşmaktadır. Kesiklerde, kesişme noktaları arasında ufak yırtılmalar mevcuttur. Bu kaplamanın hizmet ömrünü beklenen seviyede karşılamayabilir. Bu nedenle kaplamanın temas edeceği yüzey alanını arttırmak, oksitleri gidermek ve pürüzlülük yaratarak yapışma kabiliyetini en üst seviyeye çıkartmak için bir yüzey ön işlemi yapılması gerekmektedir (Fourche, 1995), (Ghanem & Lang, 2017).

Tablo 4. 3 : Kumlanmış cam, alüminyum ve çelik altlık malzemeleri üzerine farklı oranlarda PAI ve Silan ilaveli kaplamaların kareleme tes sonuçları.

| Bileşen | Kumlanmış Altlıklarda Test Sonuçları | | | | | |
|-------------|--------------------------------------|----|-----------|----|-------|--|
| | Cam | | Alüminyum | | Çelik | |
| %10 PAI 5B | | 5B | | 5B | | |
| %5 PAI 4B | | 5B | | 5B | | |
| %2 PAI 2B | | 3B | | 3B | | |
| %10 MTMS 5B | | 5B | | 5B | | |
| %5 MTMS 4B | | 5B | | 5B | | |
| %2 MTMS 3B | | 3B | | 2B | | |

Tablo 4.3.'de kareleme(bant) testi sonuçlarına göre, poliamidimid içeren astar kat bileşenlerinin ve MTMS içeren seramik kaplamanın kumlanmış cam yüzeylerde daha güçlü bağ kurduğu, çelik ve alüminyum altlıklarda ise benzer yapışma kuvveti sergilediği görülmüştür. %2 poliamidimid içeren formülasyonlarda kumlanmamış cam altlıklar 2B, alüminyum ve çelik altlıklarda 3B performans değeri elde edilmektedir. %2 MTMS içeren formülasyonlarda cam , çelik ve alüminyum altlıklarla 3B performans değerine çıkmıştır. Fakat kaplama filmi altlık malzemedan ayrılmaya, yırtılmaya ve çizilmeye müsait durumdadır. %5 poliamid-imid ve %5MTMS içeren formülasyonlarda kumlanmış cam altlıkların bağlanma performansı 4B seviyelerine çıkmaktadır. Yapışma, yeterli ve istenilen seviyede değildir. Bu değer alüminyum ve çelik altlıklar için 5B performans değerini göstermektedir. Yapışma istenilen değerler arasındadır ve çelik ve alüminyum altlık malzemelerinde yeterli yapışma sağlanmıştır. %10 poliamidimid ve %10 MTMS içeren formülasyonlarda kumlanmamış cam, çelik ve alüminyum altlıklarda bağlanma 5B performans değerini göstermektedir. Bu değer kaplamanın hizmet ömrünü beklenen seviyede karşılayabileceğini göstermektedir. Kumlama yapılan yüzeylerde mekanik

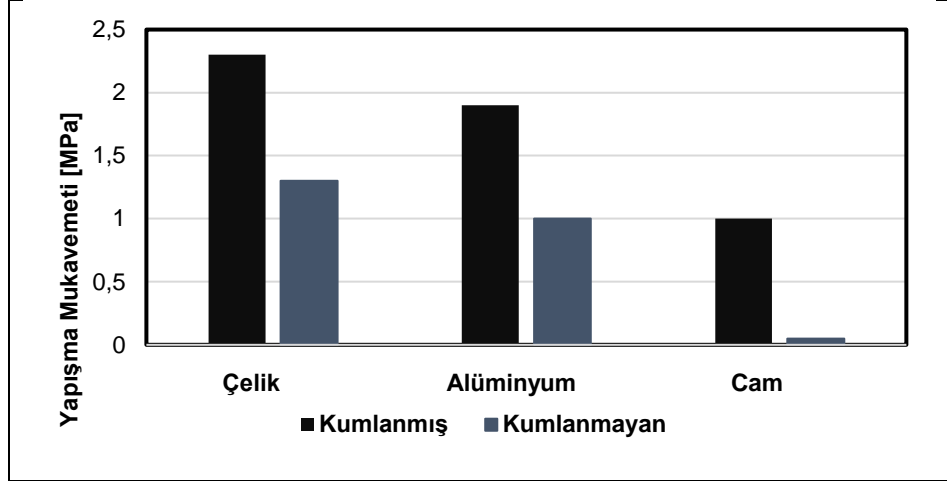
kilitlenme teorisi van der Waals kuvvetlerinden etkilenir ve yapışma mukavemetinin artmasına neden olmaktadır. Tablo 4.3.'de bu teori kanıtlanmaktadır. Yapılan bir çalışmada farklı substratlar üzerine kaplanan floropolimer sonuçlarıda alüminyum ve çelik yani metalik altlıklarda iyi yapışma sağlarken, cam yüzeylerde kolaylıkla sıyrılan ve iyi yapışma elde edilmediğinden bahsetmiştir (Japan Patent No. JP5273041B2, 2008).

4.4.2. Çekme testi analiz sonuçları

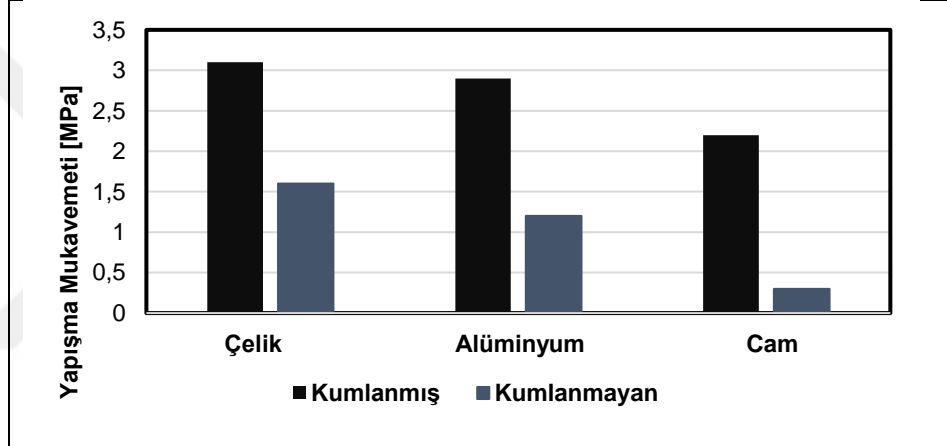
Şekil 4.10'da PTFE astar kaplamaların hem farklı altlık malzemelerine göre hem de kumlanmış ve kumlanmamış yüzey özelliklerine göre yapışma mukavemetlerinin değişimi karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Bu test sol-jel yöntemi ile üretilen seramik kaplamalara uygulanmıştır. Çünkü yüksek yapışmazlık özelliği gösterilen kaplamaya dolly yeterli yapışmayı göstermemiştir. Bu nedenle sadece ptfе astar kaplamada test uygulanmıştır. Çok tabakalı yapışmaz kaplama sistemi oluşturmak için amid ve amin fonksiyonel gruplarından en az birine sahip bağlayıcı reçineden ve bu fonksiyonel gruplar ile reaksiyona girebilecek floropolimer reçinesinin astar katta var olması ve yapışma mukavemetini arttırması literatürde sıklıkla yer almaktadır (Netherlands,Arnhem Patent No. WO 2004/024348 A1, 2004). Poliamidimid reçinesinin formülde yüzde oranının artması yapışma mukavemetinin artmasına neden olmaktadır. Bu tip kaplama sistemlerinde astar katmanın kaplanacak altlık malzemeye yapışmasının, altlık malzeme ile kaplama arasındaki ara yüzeyde bulunan PAI gibi organik bağlayıcı reçine miktarlarının bir fonksiyonu olduğu kabul edilmiştir (Netherlands,Arnhem Patent No. WO 2004/024348 A1, 2004). Bu makalede kullanılan PAI organik reçinenin %2, 5 ve 10 oranlarında formülasyona ilave edilmesi ile yapışma mukavemetindeki artış Şekil 4. 10.'da görülmektedir. Astar kat uygulamalarında %2, %5 ve %10 oranında poliamid-imid ilavesi yapışma mukavemetlerinde kumlanmış yüzeylerde sırasıyla cam altlıklarda yaklaşık olarak 0.1, 2.1 ve 3 MPa, alüminyum altlıklarda 1.9, 2.9 ve 3,5 MPa oranında ve çelik altlıklarda ise 2.3, 3.1 ve 3.7 MPa oranında artış göstermiştir. Kumlanmamış yüzeylerde ise sırasıyla cam altlıklarda 0.1,0.25 ve 0.5 oranında, alüminyum altlıklarda 1,1.2,1.55 oranında ve çelik altlıklarda ise 1.25,1.6 ve 1.9 MPa'lık artış göstermiştir. Yukarıda ifade edilen %2, %5 ve %10 oranlarında Poliamid-imid içeren üç formülasyon kıyaslandığında, en yüksek yapışma mukavemeti %10 poliamid-imid içeren astar kat için ve çelik altlık malzemedede elde edilmiştir. Bunun sebebi alüminyum metalinin oksitlenme

mevillidir ve kaplamanın 400 °C üzerinde maruz kaldığı termal döngüler alüminyum substratın dayanıklılığını ve verimliliğini etkileyebilmektedir. Alüminyum floropolimer kaplama ile kaplandığında ve yüksek pişirme esnasında metaldeki hava kabarcıkları genişler ve kabarcık oluşturabilmektedir. Bunun yanında birçok demir elementini içeren metaller yüzeyi geçici olarak paslanmaya karşı dirençli hale getirdiği görülmektedir (McKeen, 2015). Elde edilen sonuçlara göre de kumlanmış yüzeyde yüzey serbest enerjisinin kum püskürtme metodu ile azaltılarak temas alanının artması yapışma mukavemetinin de olumlu yönde artmasına etkisi belirlenmiştir (Vaca, Tejero, Alabanda, Romero, & Molero, 2020).

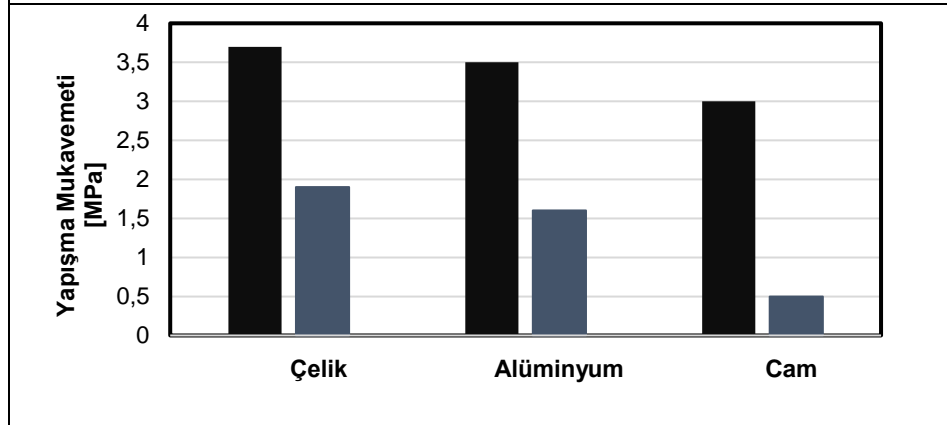




%2 PAI ilaveli astar kat bileşimi üzerine PTFE kaplamanın yapışma mukavemetinin altlık kaplama malzemesine göre değişimi



%5 PAI ilaveli astar kat bileşimi üzerine PTFE kaplamanın yapışma mukavemetinin altlık kaplama malzemesine göre değişimi



%10 PAI ilaveli astar kat bileşimi üzerine PTFE kaplamanın yapışma mukavemetinin altlık kaplama malzemesine göre değişimi

Şekil 4. 10 : % 2, 5, 10 oranlarda PAI ilavesi yapılan PTFE astar kaplamaların kumlanmış ve kumlanmamış çelik,alüminyum ve çelik altlıklarda çekme testi sonuçları.

4.4.3. Korozyon testi analiz sonuçları

Tablo 4. 4 : Kumlanmamış alüminyum ve çelik altlıklara ait korozyon test sonuçları.

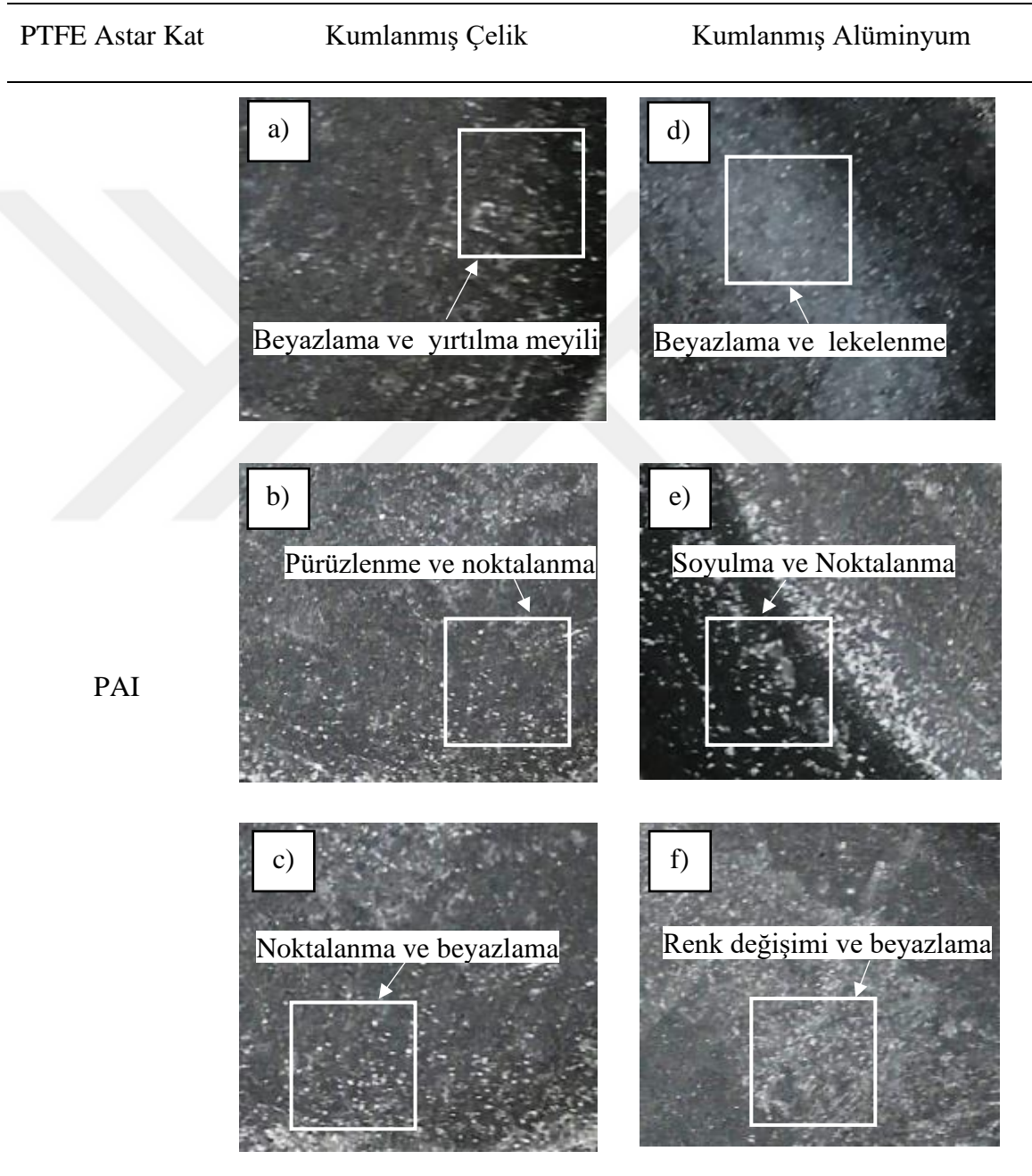
| Altık malzeme | Kumlanmamış Yüzey Korozyon Test Sonuçları (saat) | | | | | |
|---------------|--|----|-----|--------------|-----|-----|
| | PTFE-PAI | | | SERAMİK-MTMS | | |
| | 2% | 5% | 10% | 2% | 5% | 10% |
| Çelik | 16 | 64 | 128 | 28 | 110 | 207 |
| Alüminyum | 16 | 56 | 104 | 25 | 100 | 190 |

Tablo 4. 5 : Kumlanmış alüminyum ve çelik altlıklara ait korozyon test sonuçları.

| Altık malzeme | 2,5 Ra Kumlanmış Yüzey Korozyon Test Sonuçları (saat) | | | | | |
|---------------|---|----|-----|--------------|-----|-----|
| | PTFE-PAI | | | SERAMİK-MTMS | | |
| | 2% | 5% | 10% | 2% | 5% | 10% |
| Çelik | 24 | 72 | 144 | 55 | 180 | 270 |
| Alüminyum | 24 | 64 | 120 | 48 | 170 | 240 |

Tablo 4.4’de astar ve üst kat uygulamaları yapılan PTFE kaplamanın, kumlanmamış çelik ve alüminyum altlık malzemelerinde sırasıyla % 2, 5, 10 PAI ilavesini ve sol-jel yöntemi ile üretilen seramik kaplama reçetelerine sırasıyla %2, 5, 10 silan ilavesini içeren formülasyonların korozyon dayanım sonuçları karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Elde edilen verilere göre altlık malzeme ile kimyasal bağ kuran seramik kaplamada silan içeren formülasyonların yüksek korozyon dayanımına sahip olduğu görülmektedir. Şekil 4.11’de görüntüler verilmiştir. Poliamit-imid reçinelerinin formülde yüzde oranının artması korozyon direncinin artmasına neden olmaktadır. %2, %5 ve %10 oranında silan ilavesinin korozyon direnci sonuçları, çelik altlıklarda sırasıyla 28, 110, 207 saat; alüminyum altlıklarda ise 25, 100, 190 saat olarak elde edilmiştir. PAI içeren formülasyonlar ise çelik altlıklarda sırasıyla 16, 64, 128 saat ve alüminyum altlıklarda sırasıyla 16, 56 ve 104 saat olarak elde edilmiştir. PAI, kimyasal dayanımı nedeni ile formülasyonda yüzdesi arttıkça yüksek performans göstermiştir (Japan Patent No. JP5319282B2, 2006). Tablo 4.5’de astar ve üst kat uygulamaları yapılan PTFE kaplamanın, kumlanmış çelik ve alüminyum altlık malzemelerinde sırasıyla % 2, 5, 10 PAI ilavesini ve sol-jel yöntemi ile üretilen seramik kaplama reçetelerine sırasıyla %2, 5, 10 MTMS ilave edilen formülasyonların korozyon dayanım sonuçları karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Elde edilen verilere göre altlık malzeme ile kimyasal bağ kuran seramik kaplamada %10 silan içeren formülasyonların daha yüksek korozyon dayanımına sahip olduğu görülmektedir. %2, %5 ve %10 oranında Poliamidimid ilavesinin korozyon

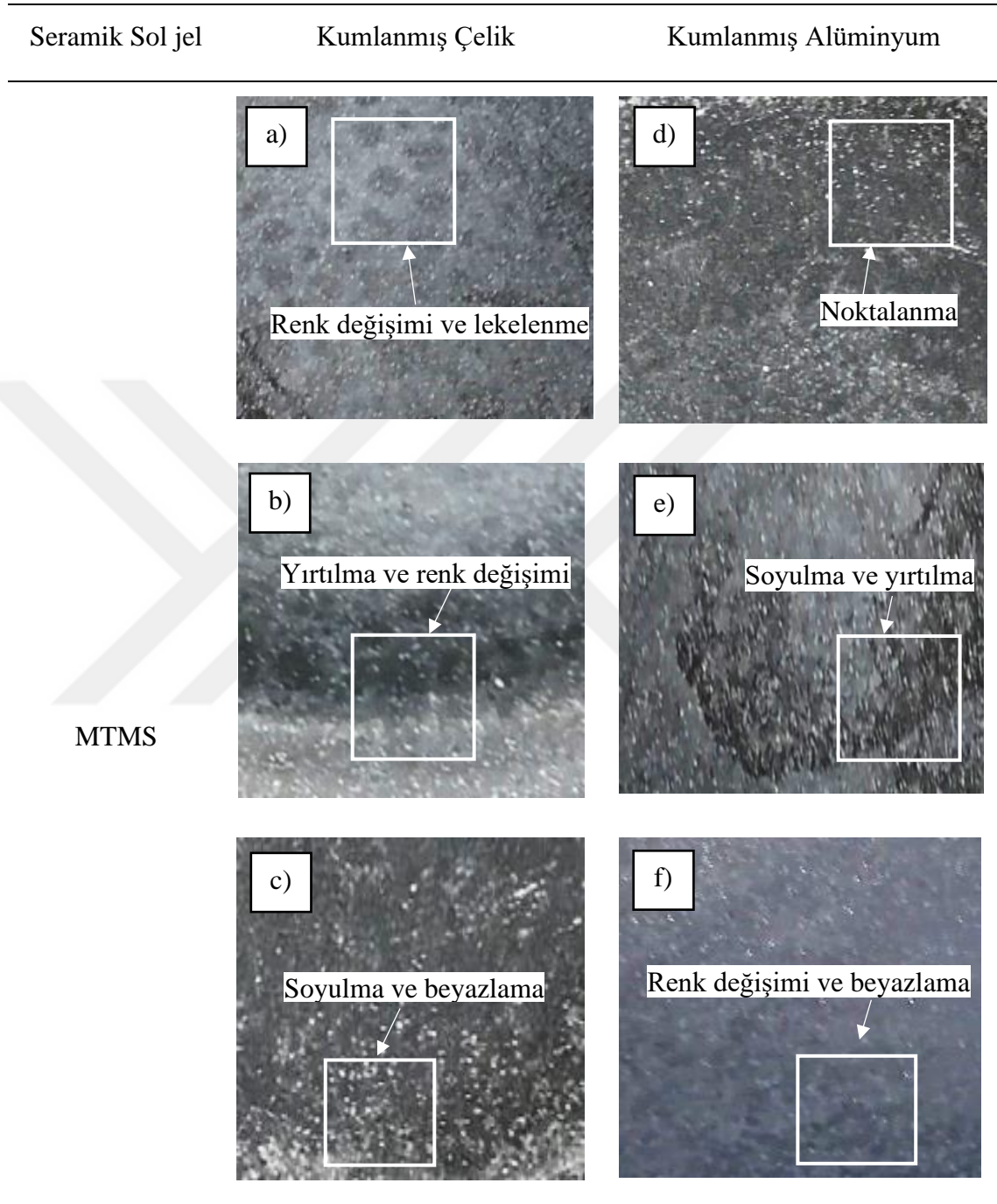
direnci sonuçlar, çelik altlıklarda sırasıyla 24, 72 ve 144 saat; alüminyum altlıklarda ise 24, 64, 120 saat olarak elde edilmiştir. Silan içeren formülasyonlar ise çelik altlıklarda sırasıyla 55, 180 ve 270 saat ve alüminyum altlıklarda 48, 170 ve 240 saat olarak elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, %10 silan ve %10 pai ilaveli, altlıklar ile yeterli bağlanma sağlayan kaplamaların, kimyasal direnci olumlu yönde etkilediği görülmüştür (Pulker, 1999), (Maqsood, Khan, Alamgir, Shah, & Fahad, 2017).



Şekil 4. 11 : PAI içeren astar kaplamaların korozyon testi sonrası optik yüzey görüntüleri.

Şekil 4. 11. poliamidimid(PAI) polimerini içeren astar kaplamanın kumlanmış çelik ve alüminyum altlık malzemelerinin Tablo 4.5.'de belirtilen sürelerde tutulması ile elde edilen sonuçları içerir. Şekil 4.11 a), Astar kat bileşiminde %2 PAI polimerini içeren PTFE kaplamanın çelik altlığa uygulanması ve 24 saat boyunca korozyon testine maruz bırakılması sonucu elde edilen görüntüsünü vermektedir. Burada görülen yüzey kabarcıkları ve beyazlamalar kaplamanın taban malzeme ile arasında zayıf sınırlar oluşturarak bağlanma kabiliyetine olumsuz etkisini göstermektedir. Şekil 4.11 b), Astar kat bileşiminde %5 PAI polimerini içeren ptfе kaplamanın çelik altlığa uygulanması ve 72 saat boyunca korozyon testine maruz bırakılması sonucu elde edilen görüntüsünü vermektedir. Burada ise termoplastik polimer oranının artması ile yüzey kabarcığı ve beyazlamaların oluşma süresinin uzadığı görülmektedir. Şekil 4.11 c), Astar kat bileşiminde %10 PAI polimerini içeren ptfе kaplamanın çelik altlığa uygulanması ve 144 saat boyunca korozyon testine maruz bırakılması sonucu elde edilen görüntüsünü vermektedir . Burada termoplastik polimer miktarının etkisi açıkça görülmektedir. Yüzey kabarcıkları ve beyazlamaların kaplama performansına olumsuz etkisinin süresi 144 saate çıkmıştır. Şekil 4.11 d), Astar kat bileşiminde %2 PAI polimerini içeren ptfе kaplamanın alüminyum altlığa uygulanması ve 24 saat boyunca korozyon testine maruz bırakılması sonucu elde edilen görüntüsünü vermektedir. Burada görülen yüzey lekelenmeleri ve beyazlamalar taban malzemenin oksitlenme isteğini ve kaplama kimyasının reaksiyona girdiğini göstermektedir. Bu durum kaplamanın bağlanma kabiliyetine olumsuz etki etmektedir. Şekil 4.11 e), Astar kat bileşiminde %5 PAI polimerini içeren ptfе kaplamanın alüminyum altlığa uygulanması ve 64 saat boyunca korozyon testine maruz bırakılması sonucu elde edilen görüntüsünü vermektedir. Burada termoplastik polimer oranının artması ile yüzey kabarcıkları ve noktalamaların oluşma süresinin uzadığı görülmektedir. Bu durum korozif direnç performansını arttırmaktadır. Şekil 4.11 f), Astar kat bileşiminde %10 PAI polimerini içeren ptfе kaplamanın alüminyum altlığa uygulanması ve 120 saat boyunca korozyon testine maruz bırakılması sonucu elde edilen görüntüye aittir. Burada ise termoplastik polimerinin artması ile korozif direncin arttığı görülmektedir. Elde edilen görüntülerde %10 luk tuz konsantrasyonunda yüzeyde kabarcıklanma, lekelenme ve beyazlamalar gözlemlenmektedir. Belirtilen agrasif koşullarda bekletilen ürünlerde görülen yüzey kabarcıklanma, lekelenme, beyazlama gibi

korozif durumlar kaplamanın taban malzemeler ile bağ kurma kabiliyetlerini azaltarak kaplama yapısını bozmaktadırlar.



Şekil 4. 12 : MTMS içeren seramik kaplamaların korozyon testi sonrası optik yüzey görüntüleri.

Şekil 4.12 MTMS gruplarını içeren sol jel yöntemi ile üretilen seramik kaplamanın kumlanmış çelik ve alüminyum altlık malzemelerin Tablo 4.5’da belirtilen sürelerde tutulması ile elde edilen sonuçları içerir. Şekil 4.12 a) Sol-jel yöntemi ile üretilen

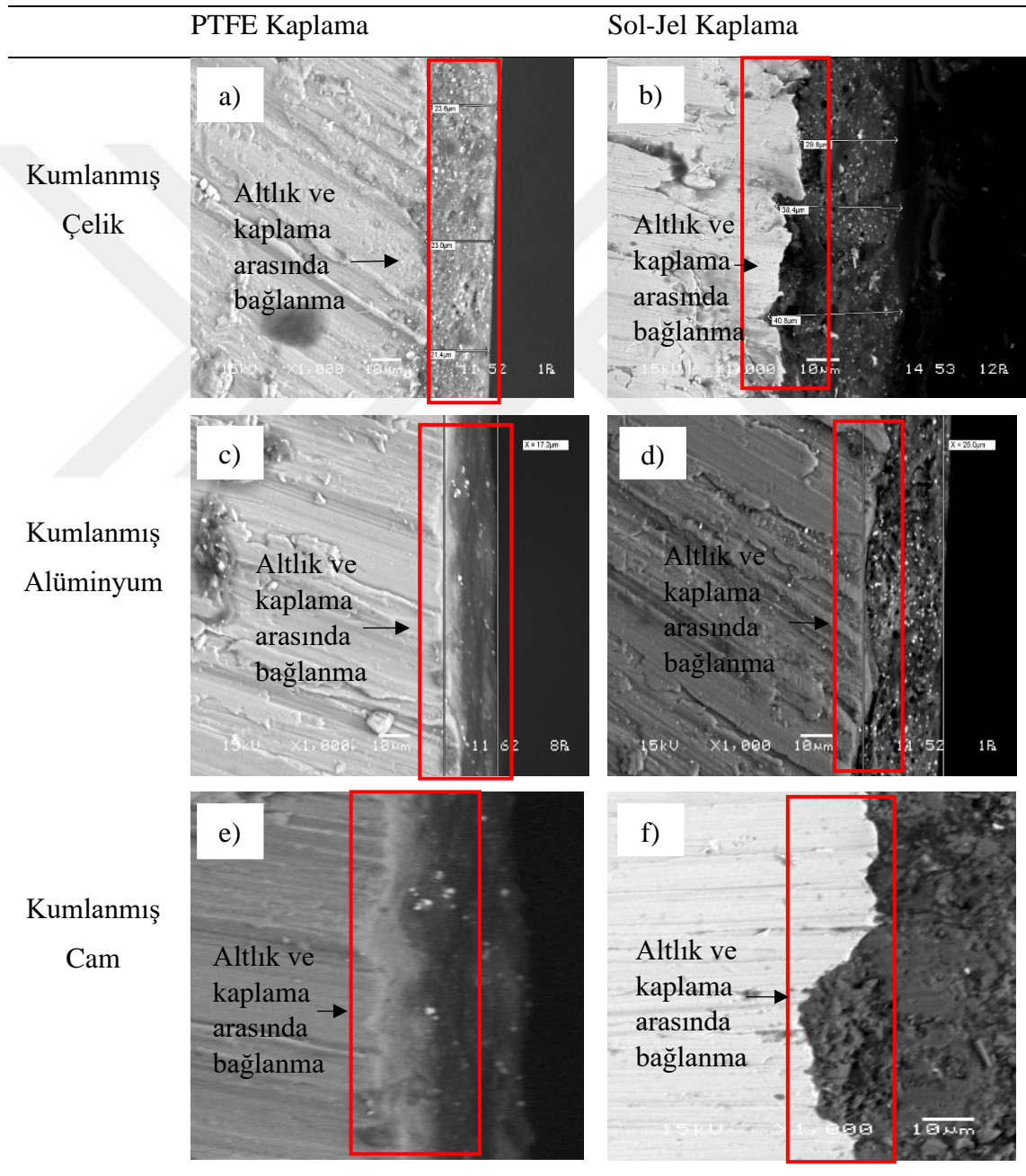
seramik kaplama reçetesine %2 MTMS polimer gruplarının eklenmesini daha sonra çelik altlığa uygulanması ve 55 saat boyunca korozyon testine maruz bırakılması sonucu elde edilen görüntüsünü vermektedir. Burada görülen kaplamanın taban malzeme ile arasında zayıf sınırlar oluşturarak bağlanma kabiliyetine olumsuz etkisini göstermiştir. b) Sol-jel yöntemi ile üretilecek olan seramik kaplama reçetesine %2 MTMS polimer gruplarının eklenmesini daha sonra çelik altlığa uygulanması ve 180 saat boyunca korozyon testine maruz bırakılması sonucu elde edilen görüntüsünü vermektedir. Burada ise silan oranının artması kaplamanın altlık malzeme ile bağlanmasını arttırarak koruyucu kaplama görevi görmeye başladığı ve yüzey kabarcığı ve beyazlamaların oluşma süresinin uzadığı görülmektedir. Şekil 4.12 c) Sol-jel yöntemi ile üretilecek olan seramik kaplama reçetesine %2 MTMS polimer gruplarının eklenmesini daha sonra çelik altlığa uygulanması ve 270 saat boyunca korozyon testine maruz bırakılması sonucu elde edilen görüntüsünü vermektedir. Yüzey kabarcıkları ve beyazlamaları gibi korozif etkilerin kaplama performansına olumsuz etkisinin süresi 270 saate çıkmaktadır. Bu durum silan gruplarının miktarı arttıkça, korozyon direncinin arttığını ve silanların bir koruyucu kaplama görevi gördüğünü açıkça göstermektedir. Şekil 4.12 d) Sol-jel yöntemi ile üretilecek olan seramik kaplama reçetesine %2 MTMS polimer gruplarının eklenmesini daha sonra alüminyum altlığa uygulanması ve 48 saat boyunca korozyon testine maruz bırakılması sonucu elde edilen görüntüsünü vermektedir. Burada görülen yüzey lekelenmeleri ve beyazlamalar taban malzemenin oksitlenme isteğini ve kaplama malzemesinin reaktif durumunu göstermektedir. Bu durum kaplamanın bağlanma kabiliyetine olumsuz etki etmektedir. Şekil 4.12 e) Sol-jel yöntemi ile üretilecek olan seramik kaplama reçetesine %5 MTMS polimer gruplarının eklenmesini daha sonra alüminyum altlığa uygulanması ve 170 saat boyunca korozyon testine maruz bırakılması sonucu elde edilen görüntüsünü vermektedir. Burada ise silan gruplarının reçetede artması ile altlık malzeme ile kimyasal bağın arttığı, noktalanma ve renk değişimlerinin oluşma süresinin uzadığı görülmektedir. Bu durum korozif direnç performansını arttırmaktadır. Şekil 4.12 f) Sol-jel yöntemi ile üretilecek olan seramik kaplama reçetesine %10 MTMS polimer gruplarının eklenmesini daha sonra alüminyum altlığa uygulanması ve 240 saat boyunca korozyon testine maruz bırakılması sonucu elde edilen görüntüsünü vermektedir. Burada kimyasal bağlanmanın artması ile korozif direncin de artış gösterme eğiliminde olduğu görülmektedir. Agrasif malzeme olan tuz ile kontrollü

ortamda kaplama yüzeylerinin bozulmaya, yırtılmaya, kabarcıklanmaya karşı direnci ve hava koşulları, nem, tuzlu su gibi agrasif faktörlerin kaplamanın bağlanma kabiliyetlerindeki etkisini ölçmek amacıyla yapılan bu test ile akma gerilmesi sınırlarına ulaşılarak Tablo 4.6'da belirtilen sürelerde yüzey kabarcıkları, lekelenmeler ve renk değişimleri elde edilmiştir. Standart pürüzlendirme ve yüzey temizliği yapılan kaplamalarda alüminyum taban malzemenin oksitlenmeye ve korozif durumlara açık bir altlık olduğu %2, %5 ve %10 silan içeren kaplamalarda görülmüştür.

4.4.4. SEM analiz sonuçları

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi ile mekanik testlerde en iyi sonuçları veren %10 poliamidimid içeren ptfе kaplama ve %10 silan içeren seramik benzeri kaplama formülasyonları kumlanmış çelik ve cam yüzeylere kaplanarak, mekanik kenetlenme, zayıf sınır tabakası ve silan gruplarının yapışma üzerindeki etkisini irdelenmiştir. Kaplama yüzeyinde pürüzlülük yaratılarak, sıvı likitin temas etme alanı arttırılmıştır. Bu sayede yüzeydeki kir, pas, safsızlıklar ve hatalar giderilerek, kaplamanın girintili çıkıntılı boşluklara girerek kenetlendiği Şekil 4.13.'de görülmektedir. Şekil 4.13. a), c) ve e) ptfе kaplamaların, pürüzlendirilen çelik, alüminyum ve cam yüzeylerde yeterli bağlanma sağlandığı ve herhangi bir yırtılmanın olmadığı görülmektedir. Claudio Bignami, pürüzlendirilmiş yüzeylerde ptfе kaplama uygulamaları üzerine çalışmalar yaparak, astar kat üzerine ptfе kaplamış ve yeterli bağlanmayı gözlemlemiştir (Akzo Nobel Non Stick Coatings SRL Patent No. EP0719593B1, 1995). Uygulanan ptfе kaplamalarda herhangi bir aglomerasyon olmadığı, kaplamanın homojen bir şekilde altlık malzemeler ile bağ kurabildiği görülmektedir. Bu durum, ptfе kaplamalarda pürüzlendirme yöntemi ile zayıf sınır tabakası ve mekanik kenetlenme teorisini kanıtlamaktadır. Sol jel yöntemi ile üretilen seramik kaplamalarda ise mekanik kenetlenme, zayıf sınır tabakası ve silan grupları ile bağlanma teorileri ile kimyasal bağlanma sağlanmıştır. Çelik, alüminyum ve cam altlıklar pürüzlendirilen yüzeyde girinti ve çıkıntılar oluşturularak kaplamanın temas edeceği alan arttırılmıştır. Silan gruplarının formülasyona eklenmesi ile de Si-O-Fe, Si-O-Al bağlarının oluşması ile kimyasal bağlanma sağlanmıştır. Stephanie Le Bris ve arkadaşları yapışmaz kaplamaların ön işlemleri, aşındırılmış pürüzlü yüzeylerde yapışmanın yeterli miktarda sağlandığından bahsetmişlerdir (SEB SA, Ecully (FR) Patent No. US20110180546A1, 2008). Uğur Çakmakçı ve arkadaşları, flor içeren silan

bileşiklerinin bir miktar formülasyona ilave edilmesi ile kaplama morfolojisinin ve bağlanma performansının arttığını gözlemlemişlerdir (Uğur, Çakmakçı, Güngör, & Apohan, 2018). Bong Yeol Jeon ve arkadaşı, yapışmaz kaplama bileşiminde MTMS, FAS ve PDMS dahil olmak üzere organik-inorganik hibrit malzemelerden hazırlanan 2 katmanlı yapışmaz seramik kaplama malzemesinde bulunan silan gruplarının güçlü kimyasal bağlanma oluşturduğundan bahsetmişlerdir (Brocker Development BV Cerasol Hong Kong Ltd Patent No. US7879449B2, 2007).



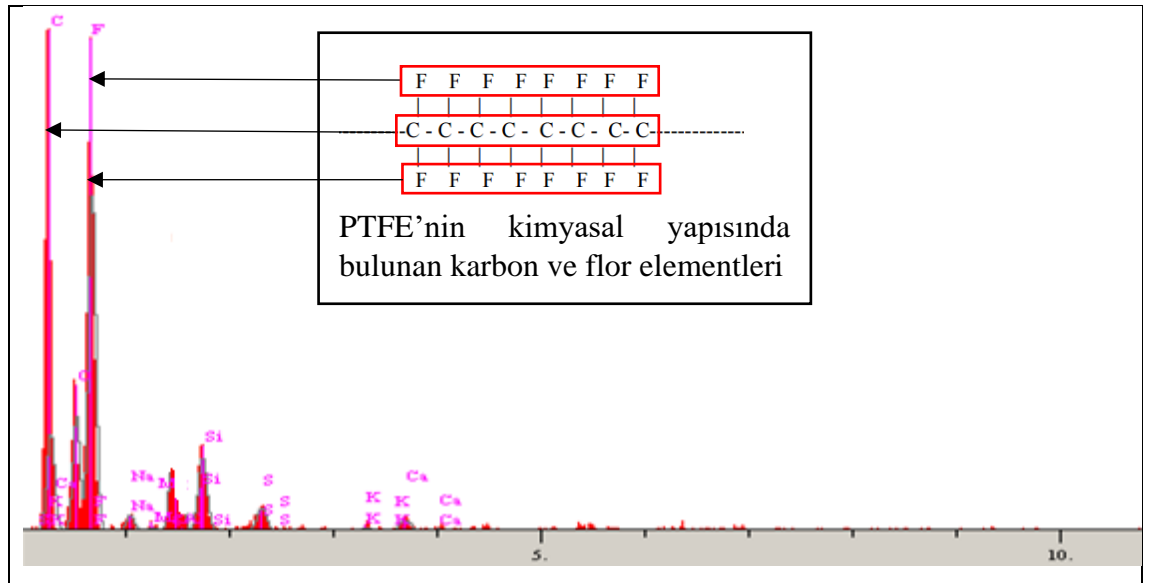
Şekil 4. 13 : PTFE ve sol jel yöntemi ile üretilen seramik kaplamalara ait SEM görüntüleri.

4.4.5. EDS analiz sonuçları

PTFE kaplama ve sol jel yöntemi ile üretilen seramik kaplama formülasyonlarındaki elementel kompozisyonlar kantitatif kimyasal analiz yoluyla tanımlanmıştır.

4.4.5.1. PTFE kaplama EDS sonuçları

PTFE'nin temel özellikleri, flor ve karbonun atomik yapısından ve belirli kimyasal yapılardaki kovalent bağlarından meydana gelir. Omurga karbon-karbon bağlarından oluşur ve asılı gruplar karbon-flor bağlarıdır. İkisi de son derece güçlü bağlardır. Flor atomunun boyutu karbon-karbon bağlarının etrafında tek tip ve sürekli bir kaplamanın oluşmasını sağlayarak onları kimyasal saldırılara karşı korur. Böylece moleküle kimyasal direnç ve kararlılık kazandırır (Ebnesajjad S. , 2017). Kaplamada bulunan ve tüm bu özellikleri veren flor ve karbon elementlerinin tespiti için Enerji Dağıtıcı X-ışını Spektroskopisinden yararlanılarak, yapıdaki flor ve karbon elementlerinin varlığı Şekil 4.14. PTFE kaplamanın elementel analiz diyagramında gösterilmiş ve Tablo 4.6. 'da kaplama formülasyonunda yer alan amin gruplarından gelen azot, dolgu malzemelerinden gelen silisyum ve oksijen elementlerinin de yapıda yer aldığı tespit edilmiştir. Wasim Ekrem ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada ptfе filmlerinde yer alan flor ve karbon atomu, edx sonuçlarında görülmektedir (Ekrem, Rafique, Khan, & Maksud, 2020).



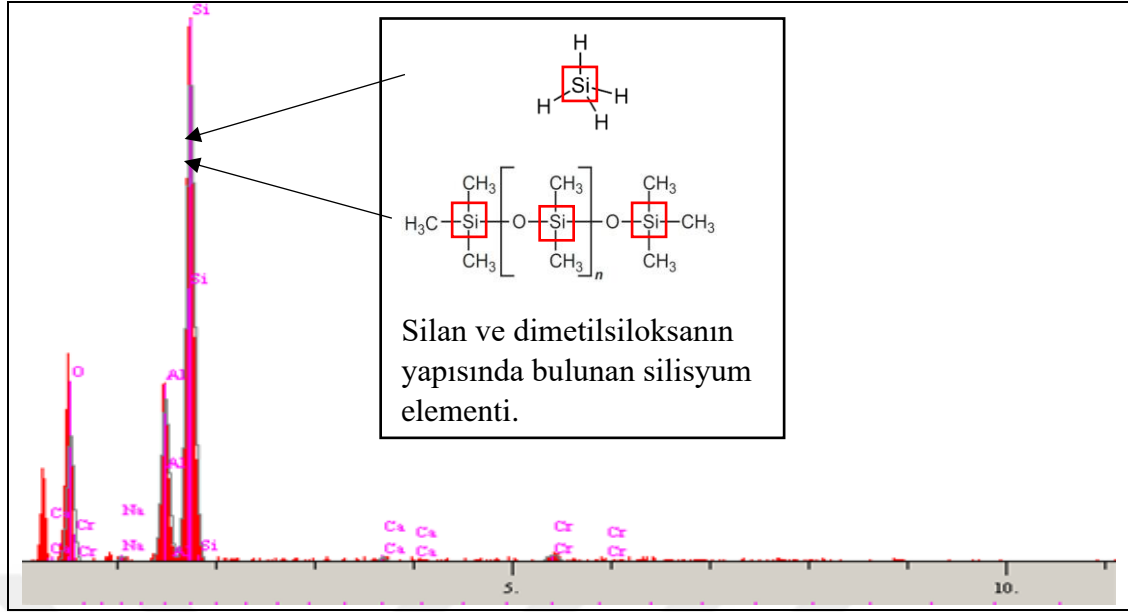
Şekil 4. 14 : PTFE kaplamanın elementel analiz diyagramı.

Tablo 4. 6 : PTFE kaplamamanın elementel analiz sonuçları.

| Element | Yoğunluk (c/s) | Toplam | Birim |
|---------|-------------------|---------|-------|
| C | 36.33 | 30.103 | % |
| O | 39.76 | 15.573 | % |
| F | 120.40 | 45.534 | % |
| Na | 5.64 | 1.158 | % |
| Mg | 1.33 | 0.204 | % |
| Si | 30.76 | 4.604 | % |
| S | 10.46 | 1.553 | % |
| K | 1.51 | 0.269 | % |
| Ca | 5.27 | 1.001 | % |
| | | 100.000 | % |

4.4.5.2. Sol-jel kaplama EDS sonuçları

Enerji Dağılım Spektrometresi ile alınmış sol jel yöntemi ile üretilen seramik kaplamamanın şematik diyagramı Şekil 4.15’de verilmiştir. Seramik kaplamalarda ana omurgayı oluşturan ve yapışmayı iyileştirmek için ilave edilen silan ve siloksan guruplarından gelen silisyum elementinin varlığı görülmektedir. Tablo 4.7’de sol jel yöntemi ile üretilen seramik kaplamamanın elementel analizinden elde edilen elementlerin toplam miktarları verilmiştir. Diyagramda herhangi bir pik çakışması görülmemektedir. Druart ve arkadaşlarının yaptığı sol gel çalışmalarında elde edilen edx analizinde silisyum elementine rastlanılmıştır (M.-E. Druart, 2016).



Şekil 4. 15 : Sol jel yöntemi ile üretilen seramik kaplamanın elementel analiz diyagramı.

Tablo 4. 7 : Sol jel yöntemi ile üretilen seramik kaplamanın elementel analiz sonuçları.

| Element | Yoğunluk (c/s) | Toplam | Birim |
|---------|-------------------|---------|-------|
| O | 46.88 | 31.527 | % |
| Na | 2.00 | 0.541 | % |
| Al | 70.16 | 14.200 | % |
| Si | 219.11 | 50.484 | % |
| Ca | 2.03 | 0.695 | % |
| Cr | 4.37 | 2.553 | % |
| | | 100.000 | % |

BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tez çalışması kapsamında günlük yaşantımızda sıklıkla kullandığımız floropolimer esaslı teflon kaplamaların ve sol jel yöntemi ile üretilen seramik benzeri yapışmaz kaplamaların alüminyum, çelik ve cam altlık malzemeleri ile yapışma/bağlanma direncinin arttırılması hedeflenmiştir. PTFE'nin üstün yapışmazlık özelliğinin ve sol jel yöntemi ile üretilen yapışmaz kaplamaların kondenzasyon ve hidroliz gibi karışık reaksiyonların neden olduğu altlık malzemeler ile bağlanamama problemi bu çalışmanın incelenmesi, kaplamaların servis ömürlerinin arttırılması için önemli bir neden olmuştur. Bu noktadan hareketle öncelikle, literatürde yer alan mekanik kilitleme, yüzey serbest enerjisi ve ıslanabilirlik, zayıf sınır tabası, elektrostatik bağlanma, difüzyonile bağlanma, asit baz ile bağlanma ve kimyasal/moleküler bağlanma mekanizmaları incelenerek kaplamalar için uygun kaplama formülasyonları hazırlanmıştır. PTFE kaplamalarda bağlanmayı arttırmak amacı ile ilk olarak astar katta bağlayıcı oranı sırasıyla %2, 5 ve 10 oranlarında arttırılmış ve üç farklı formülasyon elde edilmiştir. Sol-jel yöntemi ile üretilen seramik benzeri kaplamalarda ise silan grupları ile kimyasal bağlanma teorisi baz alınarak metil-tri-metoksi-silanın formülasyona sırasıyla %2, 5 ve 10 oranında ilave edilmesi ile üç farklı formülasyon elde edilmiştir.

PTFE polimeri, bilinen en düşük sürtünme katsayısına sahip floropolimerdir. Bu özelliği sayesinde özel formülasyonlarla hazırlanarak ince film kaplamalı üstün yapışmaz özellikler sağlar. Formülasyon fiziksel karışım yoluyla hazırlanır ve spre, daldırma vb. bir çok yöntemle tek veya çok katlı sistemlerde uygulanabilir. Kaplamanın kürlenmesi ve nihai hali alabilmesi için ısıya gereksinim vardır. Minimum 350°C'de kürlenmiş kaplama tabakası altlık malzeme ile Van der Waals bağı kurarak bağlanmayı tamamlar. Kaplanan ürünler herhangi bir floropolimerden daha yüksek çalışma sıcaklığına, düşük sürtünme katsayısına, aşınma ve korozyon direncine sahip olur. PTFE kaplamalar; yemek pişirme

ve fırın gereçlerinde, havacılık, elektronik ve otomotiv sektörü dahil olmak üzere düzinelerce kullanım alanına sahiptir. Kaplamaların bilinen en büyük dezavantajı düşük çizilme direnci ve düşük sürtünme katsayısından dolayı altlık malzemeler ile yeterli bağlanmayı sağlayamaması ve bir astara ihtiyaç duyulmasıdır. Türkiye'deki üretici firmalar; Akcoat İleri Kimyasal Kaplamalar ve Kanat Boyadır. Dünya da ise; Dupont, Weilburger, Whitford ve Greblon önemli üreticiler arasındadır.

Sol jel yöntemi ile üretilen seramik benzeri kaplamalar, moleküler ön başlatıcıların hidroliz ve kondenzasyonuna dayanan organik inorganik hibrit kaplamalardır. Bu yöntem, "Sol-jel" koloidal süspansiyonun oluşumu yoluyla inorganik matrislerin üretimi ve bir grup jeli oluşturmak için solün jelleşmesi ve kurutma sonrası bu jelin kuru jel şekline dönüşmesini içerir. Kaplama hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları sonucunda meydana gelir. Elde edilen kaplama spreyci yöntemi ile yaklaşık 20-25 mikron metre kalınlıkta tek veya çok katlı olarak uygulanır. Kuruleme 250°C gibi düşük sıcaklıklarda ve hatta oda sıcaklığında dahi gerçekleşebilir. Bu proses, ön başlatıcıların dönüşümü sırasında moleküler seviyede reaksiyon kontrolü ve elde edilen kaplamada termal, mekanik, kimyasal direnç, parlaklık, yapışmazlık, hidrofobisite ve yapışmazlık sürdürülebilirlik gibi avantajlar sunmaktadır. Ayrıca, PFOA içermemesi nedeniyle çevre dostu olarak kabul edilmektedir. Kaplamanın en büyük dezavantajı seramik gibi sert olmalarından dolayı kompleks parçalara kolaylıkla uygulanamaması ve yüksek yüzey serbest enerjili altlık malzemelerle yeterli kimyasal bağlanamamasıdır. Sol-jel yöntemi ile oluşturulan seramik kaplamalar; yemek pişirme ve fırın gereçlerinde, bor camlarda, seramik tozların eldesinde, optik elemanlarında ve tıpta yaygın olarak kullanılmaktadır. Türkiye'deki önemli üretici firmalar; Akcoat İleri Kimyasal Kaplamalardır.

Temperli cam, 1050 alüminyum alaşımı ve 20MnCr5 çelik malzemeler birbirlerinden farklı yüzey enerjileri, yüzey serbest enerjilerine, yüzey gerilimlerine, temas açılara ve ıslatma açılara sahiptir. Yüzey ön işlem uygulanmamış bu altlık malzemelerden temperli cam, 0,03 Ra'lık bir pürüzlülük ortalamasına, 250-50 mN/m'lik yüzey enerjisine sahiptir. Alüminyum alaşımı, 0,26 Ra'lık pürüzlülük ortalamasına ve yaklaşık 850 mN/m'lik yüzey enerjisine sahiptir. Çelik, 0,82 Ra'lık bir pürüzlülük ortalamasına ve 700-1000 mN/m'lik bir yüzey enerjisine sahiptir.

Altlık malzemelerin, kaplama ile bağ kurabilmesi için yüzey morfolojisinin ve elementel kompozisyonunun önemli olduğu yapılan araştırmalarda görülmüştür. Bu nedenle, kullanılan temperli cam, 1050 alüminyum alaşımı ve 20MnCr5 çelik yüzeyleri gibi geniş uygulama alanlarına sahip farklı altlıklar seçilmiştir. Cam, çelik ve alüminyum altlıklar birbirlerinden farklı tane sınırlarına, ara yüzey gerilimlerine, oksitlenmelere, serbest enerjilerine, ıslatılabilirliğe, kırılabilirliğe ve elastikiyete sahip malzemelerdir. PTFE kaplamalarda kullanılan ptfе polimeri ise bilinen en düşük sürtünme katsayısına sahip polimerdir ve yüzey gerilimi düşüktür. Sol-jel metodu ile üretilen seramik kaplamaların da yüzey gerilimleri düşüktür. Fakat yapılan literatür çalışmalarında görüldüğü üzere sol jel seramik kaplamaların Si-O-Fe , Si-O-Si ve Si-O-Al ile altlık malzemeler ile bağlanabildiği, PTFE kaplamalarında Van Der Walls bağı ile fiziksel bir bağlanma kurabildiği sonuçlarına ulaşılmıştır. Bu kapsamda ptfе kaplamalarda hem bağlayıcının hem de yüzey ön işleminin yapışma performansındaki olumlu etkisi gözlemlenmiştir.

Yapışma mukavemeti çekme testi sonuçlarına göre, astar kat uygulamalarında %2, %5 ve %10 oranında Poliamidimid ilavesi, yapışma mukavemetlerinde kumlanmış yüzeylerde sırasıyla cam altlıklarda yaklaşık olarak 0.1, 2.1 ve 3 Mpa, alüminyum altlıklarda, 1.9, 2.9, 3.5 MPa oranında ve çelik altlıklarda ise 2.3, 3.1, 3.7 MPa'lık artış göstermiştir. Kumlanmamış yüzeylerde ise sırasıyla cam altlıklarda 0.1,0.25 ve 0.5 oranında, alüminyum altlıklarda 1, 1.2, 1.55 Mpa oranında ve çelik altlıklarda ise 1.25, 1.6 ve 1.9 Mpa'lık artış göstermiştir. Yukarıda ifade edilen %2, %5 ve %10 oranlarında Poliamidimid içeren üç formülasyon kıyaslandığında, en yüksek yapışma mukavemeti %10 poliamidimid içeren astar kat için ve kumlanmış çelik altlık malzemedede elde edilmiştir. Bu kaplama yalnızca ptfе astar katmanlarda yapılmıştır. Sol-jel seramik kaplamalar üstün yapışmazlık özelliklerinden dolayı dolly ile tam yapışma sağlanamamış ve gerçekçi bir sonuç elde edilememiştir. Bu durum elde edilen seramik benzeri kaplamaların üstün yapışmazlık özelliğinin kanıtıdır.

Korozyon testi sonuçlarına göre astar ve üst kat olarak iki katmanlı ptfе kaplamalarda bağlayıcı oranının artması ve yüzeyin pürüzlendirilmesi ile korozyon direncinin arttığı görülmüştür. En olumlu sonuç %10 poliamitimit içeren reçetenin kumlanmış çelik yüzeye uygulanması ile 144 saat korozyon direnci olarak kaydedilmiştir. Sol-jel yöntemi ile

üretileen seramik kaplamalarda da durum aynıdır silan miktarının reçetede oranının artması ile korozyon dayanımının arttığı görülmüştür. En olumlu sonuç %10 silan içeren kumlanmış çelik yüzeye uygulanması ile 270 saat korozyon direnci kaydedilmiştir. Alüminyum metalinin oksitlenme meyillidir ve kaplamanın 400 °C üzerinde maruz kaldığı termal döngüler alüminyum substratın dayanıklılığını ve verimliliğini etkileyebilmektedir. Alüminyum floropolimer kaplama ile kaplandığında ve yüksek pişirme sıcaklıkları esnasında metaldeki hava kabarcıkları genişler ve kabarcık oluşturabilmektedir. Bunun yanında birçok demir elementini içeren metaller yüzeyi geçici olarak paslanmaya karşı dirençli hale getirdiği görülmektedir. Bu durumda kaplamanın çekme mukavemetini ve korozyon direncini azaltmada etkili olduğu görülmektedir.

Cam, çelik ve alüminyum altlıkları birbirlerinden farklı yüzey serbest enerjisi, yüzey gerilimi, ıslatılabilirlik ve temas açısına sahiptir. Pürüzsüz cam yüzeyler yüksek ıslatılabilirliğe fakat düşük temas açısına sahipken, alüminyum ve çelik yüzeyler daha düşük ıslatılabilirliğe ve yüksek temas açısına sahiptirler. Bu durum alüminyum ve çelik metallerde yapışkan malzemenin temas edeceği alanın fazla olduğu ve yapışkanın altlık malzeme ile bağ kurmasının daha kolay olduğunu göstermektedir. Yüksek ıslatılabilirlik kabiliyetine sahip kumlanmamış camın temas açısı 35°'lik bir değer göstermiştir. Yüzeyin kumlanması ile birlikte temas edilen alan artış göstermiş ve bu değer %50 artış göstererek 78°'lik bir açı oluşturmuştur. Kumlanmamış çelik, 70°'lik bir temas açısı oluştururken, yüzeyin kumlanması ile bu değer 95° üzerine çıkmıştır. Yaklaşık olarak %35.7 oranında artış göstermiştir. Kumlanmamış alüminyum için temas açısı 65° olarak ölçülürken, alüminyum plakanın yüzey kumlamasının yapılması ile temas açısı 93° dereceye çıkarak % 43 oranında artış gözlenmiştir. Elde edilen veriler karşılaştırıldığında kumlanmış yüzeylerin kumlanmamış yüzeylerin temas açısına göre daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. Pürüzlendirme işlemiyle temas açısı artarak kohezyon kuvvetleri, yapışkan kuvvetlerden daha güçlü hale gelmiş ve bağlanmaya olanak sağlamıştır.

SEM analiz sonuçlarına göre, Ptfle kaplamaların, 2,5-3 Ra arasında pürüzlendirilen çelik, alüminyum ve cam yüzeylerde 20-25 mikron kalınlıkta uygulanması ile bağlanma da herhangi bir kusur, aglomerasyon olmadığı, kaplamanın homojen bir şekilde altlık

malzemeler ile bağ kurabildiği ve herhangi bir yırtılmanın olmadığı görülmüştür. Sol jel yöntemi ile üretilen seramik kaplamalarda ise mekanik kenetlenme, zayıf sınır tabakası teorisi ile bağlanma sağlandığı görülmüştür. Bu bağlanmanın nedeni ise pürüzlü yüzeylerde yapışkanın temas alanının artmasıdır. Bu durum, ptfе kaplamalarda pürüzlendirme yöntemi ile zayıf sınır tabakası ve mekanik kenetlenme teorisini açıklamaktadır. EDS analiz sonuçlarına bakıldığında ise ptfе kaplamalarda flor elementinin, sol jel yöntemi ile üretilen seramik kaplamalarda ise silisyum elementinin varlığı kantitatif analiz yoluyla görülmektedir.

Kareleme testi sonuçlarına göre iki katmanlı astar ve üst kat uygulanan ptfе kaplamalarda, kumlama yapılan yüzeylerde bağlayıcı miktarı %2 dahi olsa, kumlanmamış yüzeylere göre daha iyi performans gösterdiği görülmüştür. En yüksek bağlanma ise %10 poli-amitimit bağlayıcı içeren 2,5 ila Ra yüzey pürüzlülüğüne sahip kaplamada gözlenmiştir. Sol-jel yöntemi ile üretilen seramik kaplamalarda da durum aynıdır. Kumlama yapılan yüzeylerde silan miktarı %2 dahi olsa, kumlanmamış yüzeylere göre daha iyi performans gösterdiği görülmüştür. En yüksek bağlanma ise %10 Silan içeren 2,5 ila Ra yüzey pürüzlülüğüne sahip kaplamada gözlenmiştir.

Altlık malzemelerin, kaplama ile bağ kurabilmesi için yüzey morfolojisinin ve elementel kompozisyonunun önemli olduğu yapılan araştırmalarda görülmüştür. Bu nedenle, kullanılan temperli cam, 1050 alüminyum alaşımı ve 20MnCr5 çelik yüzeylerinin ıslatılabilirliğinin azaltılması ve temas alanının artması için yüzey pürüzlendirme işlemi yapılmıştır. Toplamda üç adet ptfе kaplama reçetesi, üç adet sol jel yöntemi ile üretilen seramik benzeri kaplama reçetesi, oniki adet kumlanmamış 1050 alüminyum alaşımı, 20MnCr5 çelik, temperlenmiş cam ve oniki adet 2,5 Ra pürüzlülük derecesine sahip 1050 alüminyum alaşımı, 20MnCr5 çelik, temperli cam hazırlanmıştır. Pürüzlülendirme işlemi ile hem mekanik kenetlenme sağlanmış hem de yüzey serbest enerjisinin kaplama ile yeterli bağlanma aralığına gelmesi sağlanmıştır.

Cam malzemenin XRD kırınım grafiği, kristal fazların yokluğunu göstermiştir. Numunede silika varlığından türetilen 27 ° civarında tipik bir amorf bandı görülmüştür. Bu cam malzemeyi elde edilen grafikte simetrisi olmayan veya atomik düzenlemede uzun

menzilli periyodik olmayan amorf bir katı olarak göstermiştir. 1050 alüminyum alaşımına ait kırınım grafiğinde ise fazlar 38.5°, 44.74° ve 65.13° 'de 2teta da elde edilmiştir. 20MnCr5 çeliğine ait kırınım grafiğinde ise ana bölgeleri 45° 65° 82° 'de olduğu görülmüştür.

PTFE kaplamaların sıvı sölüsyonlarının TGA analizleri incelendiğinde, 0-200°C arasında çözügenlerin, 200-400 °C arasında formülasyonda yer alan yüzey aktif madde ve reoloji ajanlarının, 400-600 °C arasında ise PTFE ve PAI gibi organik bağlayıcıların kütle kaybına uğrayarak uzaklaştığı görülmüştür. Kroze içerisinde kalan kül miktarı %15 seviyelerindedir. 850 °C'ye dayanan dolgu malzemelerinin varlığıda da görülmüştür. Sol-jel yöntemi ile üretilen seramik kaplama sıvı sölüsyonlarının TGA analizi incelendiğinde ise 0-300 °C derece arasında solvent ve yüzey aktif maddelerin uzaklaştığı ve daha sonrasında herhangi bir kütle kaybının olmadığı görülmektedir. Kül miktarı %40 civarındadır. Bu durum reçetede yüksek sıcaklık dayanımlı seramik dolgu malzemelerinden kaynaklanmaktadır.

PTFE kaplamaların sıvı sölüsyonlarının FT-IR analizleri incelendiğinde 3250-3310 cm⁻¹ aralığındaki OH bağları, 1635-1640 cm⁻¹ aralığında NH bağları ve asimetric ve simetric CF₂ gerilmesine atfedilen 1201 cm⁻¹ ve 1150 cm⁻¹'de iki karakteristik tepe noktası olarak belirlenmiştir. Ayrıca, CF bağı, parmak izi bölgesi olarak tanımlanan 667-1250 cm⁻¹ aralığında da görülmüştür. Sol-jel yöntemi ile üretilen seramik kaplama sıvı sölüsyonlarının FT-IR analizleri incelendiğinde 3000 ile 2800 cm⁻¹ arasındaki bantlar -CH₂ ve -CH₃ bağı, 995 ve 1087 cm⁻¹ civarındaki tepe noktaları -Si-O-Si- bağı, aynı zamanda 1087 cm⁻¹ bandı -Si-O-C-, -Si bağları , Si-O-CH₃ ve Si-C gibi güçlü kimyasal bağların varlığından kaynaklanan 1270, 853 ve 774 cm⁻¹ 'deki bantlar görülmüştür.

Sonuç olarak, yapılan çalışmalarda en yüksek performans, altlık malzeme ile moleküler ve kimyasal bağlanma sağlayabilen, kondenzasyon ve hidroliz reaksiyonları ile oluşan sol-jel yöntemi ile üretilen seramik benzeri kaplamalarda görülmüştür. Yüzeyin pürüzlendirilmesi ile yüzey serbest enerjisi ve ıslatılabilirlik teorisi kapsamında temas açısı arttırılmış , zayıf sınır tabakası teorisi açısından yüzeydeki tortu,

kirlilik,safsızlık,düzensizlikler yok edilmiştir ve mekanik kenetlenme teorisi ile yüzeye dişler vererek etki alanı arttırılmıştır. Silan gruplarının formülasyona eklenmesi ile yapışma mukavemetinin artmasında kimyasal ve moleküler bağlanma teorilerinden yardım alınarak mekanik testler yoluyla açıklanmıştır.



KAYNAKLAR

- Adamson, A., (1997). *Physical Chemistry of Surfaces*. 6th ed. New York: John Wiley & Sons.
- Asahi Glass Company, L. (2008). Japan Patent No. JP5273041B2.
- Atay, H. Y. (2020). Fabrication Methods for Polymer Coatings. *Polymer Coatings*, 1-20.
- Awaja, F., Gilbert, M., Kelly, G., Fox, B., & Pigram, P. (2009). Adhesion of polymers. *Progress in polymer science*, 948-68.
- Aydar, A. Y., & Bağdatlıoğlu, N. (2014). Yemeklik Yağların Yüzey Gerilimi ve Temas Açılılarının Belirlenmesinde Uygulanan Yöntemler. *Akademik Gıda*, 12(1); 108-114.
- Berg, J. c. (2007). *Wettability*. Washington: Taylor & Francis.
- Bignami, C. (1994). GermanFrench Patent No. EP0719593B1.
- Bignami, C. (1995). Akzo Nobel Non Stick Coatings SRL Patent No. EP0719593B1.
- Borsellino, C. D. (2009). Adhesive joining of aluminium AA6082: The effects of resin and surface treatment. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 29(1), 36–44. .
- Brnic, J., & Brcic, M. (2015). Comparison of Mechanical Properties and Resistance to Creep of. *Procedia Engineering*, 84 – 89.
- Cheng, A.-Y. (2020). Effect of Pretreatment Process on the Adhesion and Corrosion Resistance of Nickel-Boron Coatings Deposited on 8620H Alloy Steel. *International Journal of Electrochemical Science*, 68-79.
- D.E., P. (1983). *The Adhesion of Polymers to Metals: The Role of Surface Topography*. Boston, MA: Springer.
- D.M.Brewis. (1993). Adhesion to polymers: how important are weak boundary layers? *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 251-256.
- Diaham, S., Locatelli, M., Lebey, T., & Dinculescu, S. (2009). Dielectric and Thermal Properties of Polyamide-imide (PAI) films . *Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*.
- Duanjie Li, P. L. (2014). *TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF PTFE COOKWARE COATINGS*. Nanovea.
- Ebnesajjad, S. &. (2013). *Surface Treatment of Materials for Adhesive Bonding: Second Edition*. USA: William Andrew.

- Ebnesajjad, S. (2017). Expanded PTFE Applications Handbook. William Andrew.
- Ekrem, W., Rafique, A. F., Khan, D., & Maksud, N. (2020). Characterization of PTFE Film on 316L Stainless Steel Deposited through Spin Coating and Its Anticorrosion Performance in Multi Acidic Mediums. *Journal of Materials Science*, 388.
- Ellison, A. H., & Zisman, W. A. (1954). Wettability of Halogenated Organic Solid Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry A*, 260-265.
- Farias, A., Mendes, J., & Galvão, A. (2015). Characterization of waste of soda-lime glass generated from lapping process to reuse as filler in composite materials as thermal insulation. *Ceramica* 61, 367-373.
- Fourche, G. (1995). An overview of the basic aspects of polymer adhesion. Part I: Fundamentals. *Polymer Engineering and Science*, 957-967.
- Franklin, M., Perumal, P., & Vasani, K. (2020). Strengthening the Mechanical Properties of 20MnCr5. *International Journal of Innovative Science and Research Technology*, 1445-1447.
- Gabbott, P. (2008). Principles and Applications of Thermal Analysis. Blackwell.
- Gatabi, Z. ., ((2020)). Sandblasting improves the performance of electrodes of miniature electrical impedance tomography via double layer capacitance. . *Heliyon*, 6.
- Gawlik, K., & Sugama, T. (tarih yok). Poly(phenylenesulfide)-based coatings for carbon steel heat exchanger tubes in geothermal environments. *Journal of Materials Science*.
- Ghanem, D., & Lang, Y. (2017, January). Introduction to Polymer Adhesion. Department of process engineering and applied science.
- Golru, S., Attar, M., & Ramezanzadeh, B. (2015). Effects of surface treatment of aluminium alloy 1050 on the adhesion. Iran: Elsevier.
- Groll, W. (2004). Pennsylvania, USA Patent No. US7488515B2.
- Gürsel, A., & Salih , Y. (2021). Yapıştırıcı Birleştirmelerde Bağlantı Mukavemetini Etkileyen Faktörler: Yüzey Morfolojisi ve Yüzey Enerjisi. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi* , 987-996.
- Gürsel, A., & Yıldız, S. (2021). Yapıştırıcı Birleştirmelerde Bağlantı Mukavemetini Etkileyen Faktörler: Yüzey Morfolojisi ve Yüzey Enerjisi. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 987 - 996.
- Hagan, E. (2017). Thermo-mechanical properties of white oil and acrylic artist paints. *Progress in Organic Coatings*, 28-33.
- Harb, S. V., Trentin, A., Torrico, R. F., Pulcinelli, S. H., Santilli, C. V., & Hammer, P. (2017). Organic-Inorganic Hybrid Coatings for Corrosion Protection of Metallic Surfaces. *New Technologies in Protective Coatings*, 20-48.
- Hefer, A., Little, D., & Lytton, R. (2005). A Synthesis of Theories and Mechanisms of Bitumen-Aggregate Adhesion Including Recent Advances in Quantifying the Effects of Water.

- Hilbert, L. R., Bagge-Ravn, D., Kold, J., & Gram, L. (2003). Influence of surface roughness of stainless steel on microbial adhesion and corrosion resistance. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 175-185.
- Jańczuk, B., & Białopiotrowicz, T. (1989). Surface free-energy components of liquids and low energy solids and contact angles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 189-204.
- Jawaid, M., Thariq, M., & Saba, N. (2019). *Mechanical and Physical Testing of Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites*. Sawston: Woodhead Publishing.
- Kaelble, D. (2008). Dispersion-Polar Surface Tension Properties of Organic Solids. *The Journal of Adhesion*, 66-81.
- Kim, B. Y. (2007). Broyer Development BV Cerasol Hong Kong Ltd Patent No. US7879449B2.
- Lingappa, M. S. (2017). Microstructural and mechanical investigation of aluminium alloy (Al 1050) melted by microwave hybrid heating. *Materials Research Express*.
- M.-E. Druart, S. E. (2016). Impact of the addition of cerium salts (Ce(III) and Ce(IV)) on formation and ageing of a silica sol-gel layer. *Surface and Coatings Technology*, 304.
- Maqsood, N., Khan, A., Alamgir, M., Shah, S., & Fahad, M. (2017). PTFE thin film coating on 316L Stainless Steel for corrosion protection in Acidic Environment. *Journal of Engineering and Applied Sciences*, 183-190.
- Marcus, P., & Maurice, V. (2019). *Mechanics - Microstructure - Corrosion Coupling*. ISTE Press - Elsevier.
- Martin, P. (2010). *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*. Amsterdam: William Andrew.
- McKeen, L. (2015). *Fluorinated Coatings and Finishes Handbook: The Definitive User's Guide (Plastics Design Library)*. William Andrew.
- Myshkin, N., Petrokovets, M., & Kovalev, A. (2005). *Tribology of polymers: Adhesion, friction, wear, and mass-transfer*. Gomel, Belarus: Elsevier.
- Nagarajan, S., Barshilia, H., Rajam, K., & Ramesh, M. (2009). Effect of substrate roughness on contact angle of sputter deposited superhydrophobic PTFE coatings. Conference: 23rd International Conference on Surface Modification Technologies.
- Nelson, F. W. (1967). ENGINEERING PROPERTIES OF INORGANIC COATINGS. *Naval Engineers Journal*, 79(5), 752–754.
- Ohkubo, Y., Shibahara, M., Nagatani, A., Honda, K., Endo, K., & Yamamura, K. (2018). Comparison between adhesion properties of adhesive bonding and adhesive-free adhesion for heat-assisted plasma-treated polytetrafluoroethylene (PTFE). *The Journal of Adhesion*, 96 :8, 776-796.
- P.S., S. S. (2008). *Engineering Chemistry Chapter: Protective coatings*.

- Packham, D. (1992). The Mechanical Theory of Adhesion—Changing Perceptions 1925-1991. *The Journal of Adhesion* , 137-144.
- Perillon, S. L.-L. (2008). SEB SA, Ecully (FR) Patent No. US20110180546A1.
- PG Neudeck, G. S. (2016). *Silicon Carbide Electronic Devices*. USA, Malaysia: Elsevier.
- PHILIPP, A., ECKHARD, J., THOMAS, K., & EKKEHARD, M. (2011). Korean Patent No. KR101055596B1.
- Pilotek, S., & Schmidt, H. (2004). Hydrophobic and Oleophobic Coatings. In: Aegerter M.A., Mennig M. (eds) *Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users*. Boston, MA: Springer.
- Popov, B. N. (2015). *Organic Coatings*. Elsevier.
- Products, A. (2006). *Principles of Video Contact Angle Analysis*. Billerica: AST Products, Inc.
- Pulker, H. (1999). *Coatings on Glass*. liechtenstein: Elsevier.
- Rashad , M., Pan, F., Tang, A., & Asif, M. (2014). Effect of Graphene Nanoplatelets addition on mechanical properties of pure aluminum using a semi-powder method. *Progress in Natural Science: Materials International*, 101-108.
- Roberts , A. G. (1968). *Organic coatings; properties, selection, and use*. Washington: U.S. Dept. of Commerce, National Bureau of Standards; .
- Roger, A. R. (1988). Corning, New York, ABD Patent No. US4961996A.
- Rossi , S., Gai , G., & Benedetto , R. (2014). Functional and Perceptive Aspects Of Non-Stick Coatings For Cookware. *Materials and Design*, 782-790.
- Saikatsu , H., Yanagimoto, H., Kamata, N., & Nakamura, M. (2007). Japan Patent No. US7993446B2.
- Sang Mok KIM. (2014). Güney Hollanda Patent No. US 2007/0218297 A1.
- Santos , J., & F.C Felinto , M. (2009). Characterization Of Poliyetrafluoroethylene Membranes Impregnated With Calix[n] Arenes (n=4, 6 And 8) And Acetatecalix[n] Arenes For Use In Treatment Of Radioactive Waste Using The Supported Liquid Membrane Technique. *International Nuclear Atlantic Conference-INAC 2009*.
- Saranya Ashokkumar, J. A.-N. (2012). Factors affecting the wettability of different surface materials with vegetable oil at high temperatures and its relation to cleanability. Denmark: Elsevier.
- Sauer, F. (2004). A new approach to the understanding of rheological additives. 303-317.
- Shah, S., & Padilla, H. (2004). Netherlands, Arnhem Patent No. WO 2004/024348 A1.
- SHI, H. (1998). Zhejiang, China Patent No. US6333372B1.
- Siva, S. S., Murugan, N., & Sivaraj, S. (2014). Siva Sankari, S., Murugan, N., & Sivaraj, S. (2014). Effect of Filler Materials on the Mechanical and Thermal Properties of Epoxy Resin., *Applied Mechanics and Materials*, 592-594, 206–210.

- Stoye, D., & Freitag, W. (1998). Types of Paints and Coatings. Wiley-VCH.
- Syed Shabudeen , P. (2008). Protective Coatings.
- Szu-Ying Chen, Y. K. (2017). Contact Angle and Adhesion Dynamics and Hysteresis on Molecularly Smooth Chemically Homogeneous Surfaces. American Chemical Society.
- Şekercioğlu, T., & Kaner, S. (2014). Plastiklerin Yapıştırılmasında Yüzey Hazırlama Yöntemlerinin İncelenmesi. Mühendis ve Makina, 37-43.
- Tannenbaum, H. P. (1989). United Kingdom. Patent No. 5,079,073.
- Tishchenko, I. I. ((2015)). TGA-DSC-MS analysis of silicon carbide and of its carbon-silica precursor. . Himia, Fizika ta Tehnologija Poverhni., 6. 216-223. .
- Todorov , R., Ilieva , Y., & Katrova, V. (2014). Optical properties of silver-doped organic polymer films as solar control coating materials for advanced architectural glazing application. . Bulgarian Chemical Communications., 46. 251.
- Tomihashi, N., Ogita, K., & Sanemasa, H. (1998). Osaka,Japan Patent No. US6333372B1.
- Toygun, Ş., Köneçoğlu, G., & Kalpaklı, Y. (2013). GENERAL PRINCIPLES OF SOL - GEL. Journal of Engineering and Natural Sciences, 456-476.
- Uğur, M. H., Çakmakçı, E., Güngör, A., & Apohan, N. K. (2018). Surface properties of sol-gel-based fluorine-containing ceramic. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 113-124.
- URL-1. (tarih yok). <https://www.performance-painting.com/blog/how-binders-work-in-industrial-coatings> (Ziyaret Tarihi: 13.06.2021 adresinden alındı
- URL-1. (2021, 06 5). <https://www.performance-painting.com/blog/how-binders-work-in-industrial-coatings> adresinden alındı
- URL10. (2021, 6 13). Innovatech: <https://www.innovatechlabs.com/newsroom/672/stuff-works-ftir-analysis/> adresinden alındı
- URL11. (2021, 06 13). <https://www.nanoscience.com/techniques/scanning-electron-microscopy/> adresinden alındı
- URL12. (2021, 06 13). <https://www.astm.org/Standards/D3359.htm> adresinden alındı
- URL13. (2021, 06 13). <https://www.stmcoatech.com/pull-off-test-sonuclarinin-degerlendirilmesi-ve-rapor-edilmesi> adresinden alındı
- URL14. (2021, 6 13). <https://www.defelsko.com/resources/dolly-preparation-for-pull-off-adhesion-testing> adresinden alındı
- URL15. (13, 06 13). <https://therna.com.tr/test-metodlari/therna-test-metodlari-elkitapci.pdf> adresinden alındı
- URL2. (2021, 06 13). Dacrylate : <https://www.dacrylate.co.uk/Hub/application.html> adresinden alındı

- URL3. (2021, 06 13). <https://www.savemyexams.co.uk/gcse-chemistry-edexcel-new/revision-notes/polymers/addition-polymerisation/> adresinden alındı
- URL4. (2021, 06 13). <https://www.corrosionpedia.com/the-characteristics-of-and-applications-for-fluoropolymer-coatings/2/7053> adresinden alındı
- URL5. (2021, 06 13). Geochemical Instrumentation and Analysis: https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html adresinden alındı
- URL6. (2021, 06 13). ODTÜ Merkezi Laboratuvar: <https://merlab.metu.edu.tr/tr/x-isini-difraktometresi> adresinden alındı
- URL7. (2021, 6 13). ThermoFisher Scientific: <https://www.thermofisher.com/blog/ask-a-scientist/what-is-xrf-x-ray-fluorescence-and-how-does-it-work/> adresinden alındı
- URL8. (2021, 6 13). ThermoFisher: <https://www.thermofisher.com/blog/microscopy/edx-analysis-with-sem-how-does-it-work/> adresinden alındı
- URL9. (2021, 6 13). Krüss: <https://www.kruss-scientific.com/en/know-how/glossary/contact-angle> adresinden alındı
- Urrestarazu , M., Guillen, C., & Mazuela, P. C. (2008). Wetting agent effect on physical properties of new and reused. *Scientia Horticulturae*, 104-108.
- Vaca, G. G., Tejero, D. C., Alabanda, Ó. R., Romero, P. E., & Molero, E. (2020). Experimental Study for the Stripping of PTFE Coatings on Al-Mg Substrates Using Dry Abrasive Materials. *Materials (Basel)*, 13(3):799.
- VAN VLIET, B., Heck, J. A., Mangnus, E. M., JEURKAR, C., DE VRIES, J., & Mulder, A. (2018). Australia Patent No. WO2017062700A1.
- Veloza, M. A., & Vera, M. Á. (2019). Characterization of the dissimilar union of steel 20MnCr5 and ductile iron 65-45-12. *MEMORIAS DEL XXV CONGRESO INTERNACIONAL ANUAL DE LA SOMIM*, 65-45-12.
- Venkateswara Rao, A. L. (2009). Preparation of MTMS based transparent superhydrophobic silica films by sol–gel method. *Journal of Colloid and Interface Science*, 484–490.
- Wang, , R., Xu, , G., & He, Y. (2016). Structure and properties of polytetrafluoroethylene (PTFE) fibers. *e-Polymers*, 17(3).
- WEI, Y., & J., V. O. (2004). French Patent No. US6827981B2.
- Wen, S., Liu, J., & Deng, J. (2019). Methods for the detection and composition study of fluid inclusions. China: China Science Publishing and Media Ltd.
- Wenzel, R. (1936). RESISTANCE OF SOLID SURFACES TO WETTING BY WATER. *Industrial & Engineering Chemistry*, 988-994.
- Yuji Ohkubo, M. S. (2020). Comparison between adhesion properties of adhesive bonding and adhesive-free adhesion for heat-assisted plasma-treated polytetrafluoroethylene (PTFE). *The Journal of Adhesion*, 776-796.

Yuqing, L. (2006). Japan Patent No. JP5319282B2.

Zhou, W., Apkarian, R., Wang, Z. L., & Joy, D. (2007). *Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM)*. New York, NY: Springer.

Ziwei, F., Zhao, H., Tan, C., Zhu, B., Xia, F., Wang, Q., & Chen, b. (2019). Effect of laser texturing on the surface characteristics and bonding property of 30CrMnSiA steel adhesive joints. *Journal of Manufacturing Processes.*, 219-228.

