

**T.C.
MANİSA CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**



**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
FİZİKOKİMYA PROGRAMI**

**NANOPARTİKÜL İÇERİKLİ ANTİKOROZİF
KAPLAMALARIN ENDÜSTRİYEL ÜRETİMİ**

Evren ÇİÇEK

**Danışman
Prof. Dr. Yüksel ABALI**

**İkinci Danışman
Dr. Öğr. Üyesi Osman ARSLAN**

MANİSA-2024

**NANOPARTİKÜL İÇERİKLİ ANTİKOROZİF
KAPLAMALARIN ENDÜSTRİYEL ÜRETİMİ**

2024

TAAHHÜTNAME

Bu tezin Manisa Celal Bayar Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalında akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını, tamamen kendi çalışmam olduğunu, her alıntıya kaynak gösterdiğimi, tezin yazımında akademik ve etik kurallara aykırı herhangi bir yapay zeka ve program kullanmadığımı beyan ederim.

Evren ÇİÇEK



ÖZET

Doktora Tezi

Nanopartikül İçerikli Antikorozyf Kaplamaların Endüstriyel Üretimi

MSc. Evren ÇİÇEK

**Manisa Celal Bayar Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı**

Danışman: Prof. Dr. Yüksel ABALI

İkinci Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Osman ARSLAN

Bu çalışmada; inorganik nano ve mikro boyuttaki partiküller ile antikorozyf, çizilmeye ve aşınmaya dayanıklı, hidrofobik nanokompozit boya filmi elde edilmesi amaçlanmıştır. Bu maksatla; inorganik organik hibrit polimer sistemleri, uygun moleküler başlatıcılar ve hidrofobik ağ dönüştürücüler ile karıştırıldıktan sonra, dispersiyon teknolojisi ile yüzeyi istenilen şekilde programlanmış ve geometrisel özellikleri farklı olan küresel SiO₂, uzamış çubuk şeklindeki ZnO ve plaka şeklinde iki boyutlu geometrideki BN partiküllerle desteklenerek korozyon önleyici etkiler gözlenmiştir.

Korozyon teorisinde temel olarak difüze olan sıvı bütün kaplama boyunca yer değiştirdiğinde ve metale ulaştığında korozyon etkisi başlayacaktır. Dolayısı ile yüzey kaplamasında meydana gelen çatlaklar, delikler hızlı korozyona neden olur. Bu korozyon etkisini düşürmek ve bariyer etkisini artırmak için çeşitli dolgular kullanılabilir. Bu dolguların geometrisel olarak farklılık göstermesinin ve kimyasal bileşimlerinin korozyona etkisi bu tezde çalışılmıştır. Küresel geometride olan SiO₂ nanopartikülleri, tabakalı 2D geometrisindeki BN nanoyapıları ve çubuk şeklindeki ZnO yapıları endüstriyel bir kaplama formülasyonu içerisinde modifiye edilmiş ve hibrit kaplama sac levhalar üzerinde spreycaplama yöntemi ile uygulanmıştır.

Elde edilen ve geometrisel olarak farklı dolgular içeren kaplamalar, temelde hidrofobluğun artırılması ve ayrıca dolguların etkisi olmak üzere iki farklı parametre üzerine yoğunlaşarak incelenmiştir. Polimerleşme davranışları ve karakterizasyonu tespit amaçlı FT-IR, XPS ve TG-DTA cihazları ile analiz edilmiş, hidrofobluğun gözlenmesi amaçlı kontakt açısı ile araştırılmıştır. Çalışmamızda, kimyasal yapı

analizleri XPS, SEM ve EDX ile sağlanmıştır. Ayrıca kimyasal homojenizasyon ve partikül dağılımı EDX Haritalama ile incelenmiş ve ısısal olarak kürlenen kaplamalar, korozyon dayanımının ölçülmesi için, Standart Nötral Tuz Testi, CASS (Cooper Accelerated Salt Spray) Hızlandırılmış Tuz Testine tabi tutulmuştur. Ayrıca, Elektro Empedans ölçümleri ve grafikleri ile voltametrik döngüleri gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen sonuçlar; kaplama içeriğinin, modifiye partikül tipinin ve partikül geometrisinin özel durumlar içerdiğini ve hidrofobik özellik ile korozyona karşı dayanıklı kaplamalar elde edildiğini ortaya koymaktadır.

Anahtar Kelimeler: Hidrofobik, nanokompozit, antikoroziif kaplama, hibrit, nanopartikül, partikül geometrisi

2024, 135 sayfa

ABSTRACT

PhD Thesis

MSc. Evren ÇİÇEK

Industrial Production of Nanoparticle Incorporated Anticorrosive Coatings

**Manisa Celal Bayar University
Graduate School of Education
Department of Chemistry**

Supervisor: Prof. Dr. Yüksel ABALI

Co-Supervisor: Dr. Osman ARSLAN

In this project; after mixing the inorganic organic hybrid polymer systems with suitable molecular initiators and hydrophobic network modifiers, the corrosion inhibitory effects were observed by the addition of surface modified inorganic nano and micro sized SiO₂, ZnO, BN particles by dispersion technology. For this purpose, DTM (Direct to Metal) Glossy Black polyurethane paint, which is used commercially directly to metal in the general industry was defined as a reference. It is aimed to obtain an anticorrosive, scratch and abrasion resistant, hydrophobic nanocomposite coating with inorganic nano and micro sized particles which is the modification of the reference formula.

Due to the organic polymer part, the dispersion process was adjusted with solvents and the polymeric hybrid structure, whose viscosity was brought to the consistency of spray coating. Coating then applied to the steel plate surfaces to form the desired film layer. It is aimed to obtain coatings that have an anticorrosive effect and are as environmentally friendly as possible, especially in the industrial field.

Before the polymeric structure is formed, polymerization behaviors of each component were examined in depth with FT-IR and TG-DTA for preliminary modeling. Also investigations were completed for the physical and chemical behaviors after the component polymerization. SEM and EDX were used for the detection of chemical analysis of the coated nanocomposite material, Atomic Mapping used for the dispersion features of the nanoparticles, XPS and FT-IR for the characterization of the molecular bonds and crosslinking degree. Also TG-DTA was utilized for the detection

of the thermal properties of the materials. In order to measure the corrosion resistance of the coating film after curing, Standard Neutral Salt Test, CASS (Cooper Accelerated Salt Spray) Test, Electro Impedance measurements were carried out with Tafel Polarization curves (TP). In addition, in order to measure the hydrophobic character of nanocomposite structures; Contact Angle and Surface Tension measurements were used and new formulations were developed that provide a better anticorrosion performance by comparing the film thickness of the coatings the incorporated nanoparticles.

Keywords: Superhydrophobic, nanocomposite, anticorrosive coating, hybrid, corrosion, nanoparticle

2024, 135 pages

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Doktora sürecine başlamam konusunda beni cesaretlendiren, bilgi ve tecrübesini aktaran akademik danışmanım Sayın Prof. Dr. Yüksel ABALI' ya teşekkür ederim. Doktora sürecim boyunca, akademik ve endüstriyel bilgisi ile çalışmama yön veren danışmanım Sayın Dr. Öğr. Üyesi Osman ARSLAN' a teşekkür ederim.

Çalışmamız Celal Bayar Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinatörlüğü tarafından desteklenmiştir (Proje No. 2021-016). Katkılarından dolayı BAP Koordinatörlüğüne teşekkürlerimi sunarım.

Endüstriyel alanda uygulana bir kaplama yapısını referans alıp, yeni yöntem ve girdiler ekleyerek bilimsel ve sektörel alanda fark oluşturacak yeni ürünler fikri ile yola çıkmıştık. Bu doğrultuda yardım ve katkılarından dolayı Kansai Altan Boya Sanayi A.Ş. firması Ar-Ge Müdürü Sayın Gökşin Bozdoğan ve ekibine teşekkür ederim.

Gözden geçirme toplantılarında değerlendirmeleriyle çalışmama yön veren, doktora sürecinin sadece bir başlangıç olduğunu ve bilimsel alanda üretmenin sürekliliğine inanan izleme komitesindeki değerli hocalarıma teşekkür ederim. Ayrıca, üniversitemizin Deneysel Fen Bilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezinin analizlerdeki destekleri ve sonuçlardaki hızlı dönüşleri için teşekkür ederim.

Saygılarımla

Evren ÇİÇEK
Manisa, 2024

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

CASS	: Cooper Asetik Salt Sprey
DTM	: Direct to Metal
EDX	: Enerji Dağılımlı X Işını Spektrofotometresi
EIS	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
FT-IR	: Fourier-Transform Infrared Spectroscopy
Mmpy	: Milimetre per year
OCTEO	:Triethoxyoctylsilane
PMA	: Propilen Glikol Metil Asetat
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopisi
SE	: Surface Energy-Yüzey Enerjisi
TGA	: Termogravimetrik Analiz

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1. Doğada Metalin Korozyon Döngüsü	3
Şekil 2. Sulu ortamda bulunan metalin yüzeyinde korozyon oluşumu	4
Şekil 3. Zaman ve ortam koşullarına bağlı meydana gelen korozyon değişimi	5
Şekil 4. Elektrolit ortamda pas oluşumu	6
Şekil 5. Sıcaklığa bağlı olarak film oluşumu	9
Şekil 6. Pigmentler yardımıyla bariyer etkisi oluşturarak korozyondan korunma	11
Şekil 7. Nanomalzeme Sentez Yöntemleri	14
Şekil 8. Otomotivde kullanılan nanokompozit kaplamanın film oluşumu	15
Şekil 9. Nanoparçacıkların tipik morfolijeleri	16
Şekil 10. Küre-Plaka-Çubuk şeklinde farklı boyuttaki nanopartiküller	17
Şekil 11. Boya katmanının elektrolit ortamda korozyona mekanizması	18
Şekil 12. Kaplama matris yapısında a) @SiO ₂ b) @ZnO Nanorod c) @BN nanopartiküllerin bariyer etkisi oluşturması	19
Şekil 13. Küre-Plaka-Çubuk şeklinde farklı boyuttaki nanopartiküller	20
Şekil 14. Sol-jel metoduyla hidrofobik siloksan ağ oluşumu	20
Şekil 15. Young, Wenzel ve Baxter Eşitliklikleri	20
Şekil 16. Sol-jel metoduyla hidrofobik siloksan ağ oluşumu	22
Şekil 17. Sol-jel metoduyla hidrofobik silika nanopartikül eldesi reaksiyonu	23
Şekil 18. Stoeber metodu ile silika nanopartikülün sentezi	24
Şekil 19. Farklı silan gruplarıyla silika partikülün modifikasyonu	24
Şekil 20. a) Silika partiküllerin Stoeber metoduyla sentezi b) Silika partiküllerin modifikasyonunun şematik gösterimi	25
Şekil 21. Organik ve inorganik hibrit yapıların bağlanma türleri	26
Şekil 22. Organik seramik (Ormocer) kimyasal yapılar	27
Şekil 23. Termogram Örneği	28
Şekil 24. TGA analiz cihaz görseli	29
Şekil 25. TGA/DTA örnek grafiği	29
Şekil 26. Taramalı Elektron Mikroskobu SEM-EDX Zeiss Gemini 500	30
Şekil 27. Taramalı elektron mikroskobunun şematik görüntüsü	31
Şekil 28. EDX çalışma prensibi	32
Şekil 29. EDX ve atomik haritalama örnek numunede analiz görseli	33
Şekil 30. FT-IR Spektrumu	34
Şekil 31. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) Cihazı	34
Şekil 32. XPS ile Fotoelektronların ortaya çıkması	35
Şekil 33. Krüss DSA100 Gonyometre	36
Şekil 34. Gamry EIS Cihazı Test ve Ölçüm Düzenegi	38
Şekil 35. Nyquist Eğrisi	39
Şekil 36. Cross Cut test bıçağı metoduyla yapışma testi	40
Şekil 37. Cross cut metoduyla yüzeyi çizilen boyalı plakanın bant testi	40
Şekil 38. CASS ve Salt Sprey Test Kabini	42
Şekil 39. Cass testi uygulanan bir kaplama örneği	42
Şekil 40. Kalem sertliği test yönteminde kullanılan ekipman	43
Şekil 41. Kalem sertliği test kullanım biçimi	43
Şekil 42. Çatı formüldeki poliüretan eldesi	44
Şekil 43. Poliüretan Polimerizasyonu	46
Şekil 44. Sol-Jel ile üretilen malzemenin şematik gösterimi	47
Şekil 45. Sol-Jel proses şeması	48

Şekil 46. Boya kaplama uygulama teknikleri	48
Şekil 47. Stoeber & Sol-jel Metotları ile Modifiye Nanopartikül Eldesi	50
Şekil 48. Doughnut Effect ve Dispermat örneği	51
Şekil 49. SiO ₂ partikül içerikli boya üretimi ve uygulaması detaylı proses akışı	55
Şekil 50. a) Dispermat b) Sprey boya tabancası c) Eksenli otomatik boya kabini	56
Şekil 51. BN partikül içerikli Boya üretimi ve uygulamasının detaylı proses akışı	58
Şekil 52. ZnO Nanorod partikül içerikli boya üretimi ve uygulaması proses akışı	60
Şekil 53. 1, 2, 3 Deneme Plaka Kodları / 4, 5, 6 Referans Plaka Kodları	62
Şekil 54. Polyol diol yapısının FT-IR analizi	64
Şekil 55. Diizosiyanat FT-IR analizi	65
Şekil 56. Farklı zamanlara bağlı değişimin, kürlenmenin incelendiği FT-IR analizi	65
Şekil 57. 150 ° C' de kürlendirilmiş poliüretan filminin FT-IR analizi	66
Şekil 58. Octeo ile modifiye edilmiş SiO ₂ partiküllerinin SEM görüntüsü	67
Şekil 59. Octeo ile modifiye edilmiş SiO ₂ partiküllerinin SEM görüntüsü-2	68
Şekil 60. Si içerikli boya filmin ön yüzeyden 250 büyütme görüntüsü	68
Şekil 61. Si içerikli boya filmin ön yüzeyden 3000 büyütme görüntüsü	68
Şekil 62. Si içerikli boya filmin ön yüzeyden 10.000 büyütme görüntüsü	69
Şekil 63. Si içerikli boya filmin ön yüzeyden 10.000 büyütme görüntüsü-2	69
Şekil 64. Si içerikli boya filmin ön yüzeyden 30.000 büyütme görüntüsü	70
Şekil 65. Si içerikli boya filmin ön yüzeyden 170.000 büyütme görüntüsü	70
Şekil 66. Si içerikli boya filmin yan kesitten 500 büyütme görüntüsü	71
Şekil 67. Si içerikli boya filmin yan kesitten 1000 büyütme görüntüsü	71
Şekil 68. Si içerikli boya filmin yan kesitten 8.250 büyütme görüntüsü	72
Şekil 69. Si içerikli boya filmin yan kesitten alınan EDX analiz görüntüsü	73
Şekil 70. Si içerikli boya filmin EDX analizi	73
Şekil 71. Si içerikli boya filmin Atomik Haritalaması	74
Şekil 72. BN partiküllerin 3.000 büyütme görüntüsü	75
Şekil 73. BN partiküllerin 60.000 büyütme görüntüsü	76
Şekil 74. BN partiküllerin 120.000 büyütme görüntüsü	76
Şekil 75. BN partiküllerin 120.000 büyütme görüntüsü-2	77
Şekil 76. BN partiküllerin 843.000 büyütme görüntüsü	77
Şekil 77. BN içerikli boya filminin ön yüzey görüntüsü	78
Şekil 78. BN içerikli boya filminin yan kesit görüntüsü	78
Şekil 79. BN partikül içerikli boya filminin EDX analiz görüntüsü-1	79
Şekil 80. BN partikül içerikli boya filminin EDX analizi	79
Şekil 81. BN partikül içerikli boya filminin EDX analiz görüntüsü-2	80
Şekil 82. BN partikül içerikli boya filminin EDX analizi-2	80
Şekil 83. BN İçerikli Boya Filmin Atomik Haritalaması	82
Şekil 84. ZnO partikülün 1.000 büyütme görüntüsü	83
Şekil 85. ZnO partikülün 5.000 büyütme görüntüsü	83
Şekil 86. ZnO partikülün 10.000 büyütme görüntüsü	84
Şekil 87. ZnO partikülün 45.000 büyütme görüntüsü	84
Şekil 88. ZnO partikülün 70.000 büyütme görüntüsü	85
Şekil 89. Boya filmi içerisinde ZnO nanorod görüntüsü-1	85
Şekil 90. Boya filmi içerisinde ZnO EDX spektrum görüntüsü	86
Şekil 91. Boya filmi içerisinde ZnO EDX spektrumu	86
Şekil 92. ZnO içerikli boya filmi yan kesit atomik haritalama	87
Şekil 93. Referans boyanın XPS analizi ve yüksek çözünürlüklü pikleri	91
Şekil 94. BN nanopartikül ve BN ilaveli boyanın XPS analizi ve yüksek çözünürlüklü pikleri	94

Şekil 95. Modifiye edilmiş SiO ₂ nanopartikül ilaveli boya filmi ve SiO ₂ nanopartikülün karşılaştırmalı XPS analizleri ve yüksek çözünürlüklü pikleri	95
Şekil 96. ZnO nanorod ilaveli boya filmi ve ZnO partikülün XPS analizleri	96
Şekil 97. Kaplamalarda kullanılan partiküllerin termal bozunma eğrileri	98
Şekil 98. Dört farklı kaplama filminin termal gravimetrik analizi	99
Şekil 99.a) Referans kaplama filminin termal bozunma eğrisi ve diferansiyeli	
b) Modifiye nanopartikül içerikli SiO ₂ kaplama filminin termal bozunma eğrisi ve diferansiyeli	100
Şekil 100. a) BN içerikli kaplama filminin termal bozunma eğrisi ve diferansiyeli	
b) ZnO nanorod içerikli kaplama filminin termal bozunma eğrisi ve diferansiyeli	101
Şekil 101. Referans boyalı plaka yüzeyin temas açısı ölçümü	105
Şekil 102. SiO ₂ içerikli boyalı plaka yüzeyin temas açısı ölçümü	105
Şekil 103. BN içerikli boyalı plaka yüzeyin temas açısı ölçümü	105
Şekil 104. ZnO içerikli boyalı plaka yüzeyin temas açısı ölçümü	105
Şekil 105. a) Referans boyalı plaka b) Deneme formül boyalı plaka ölçümleri	106
Şekil 105. Referans boyalı plakanın Nyquist grafiği ile EIS ölçümü	107
Şekil 107. SiO ₂ içerikli boyalı plakanın Nyquist grafiği ile EIS ölçümü	107
Şekil 108. BN içerikli boyalı plakanın Nyquist grafiği	108
Şekil 109. ZnO içerikli boyalı plakanın Nyquist grafiği	108
Şekil 110. Tüm alternatif kaplamaların ilk döngü karşılaştırmalı Nyquist grafikleri	109
Şekil 111. Tek pas atım ile 30 mikron kalınlıktaki a) Referans boya b) Silika içerikli boyalı plakanın 250 saatlik tuz testi görselleri	110
Şekil 112. İki pas atım ile 60 mikron kalınlıktaki a) Referans boya b) Silika içerikli boyalı plakanın 250 saatlik tuz testi görselleri	111
Şekil 113. Üç pas atım ile 100 mikron kalınlıktaki a) Referans boya b) Silika içerikli boyalı plakanın 250 saatlik tuz testi görselleri	111
Şekil 114. Tek pas atım ile 30 mikron kalınlıktaki a) Referans boya b) Silika içerikli boyalı plakanın 350 saatlik tuz testi görselleri	112
Şekil 115. Tek pas atım ile 30 mikron kalınlıktaki a) Referans boya b) Silika içerikli boyalı plakaların bant çekiş sonrası 350 saatlik tuz testi görselleri	112
Şekil 116. İki pas atım ile 60 mikron kalınlıktaki a) Referans boya b) Silika içerikli boyalı plakanın 350 saatlik tuz testi görselleri	113
Şekil 117. İki pas atım ile 60 mikron kalınlıktaki a) Referans boya b) Silika içerikli boyalı plakaların bant çekiş sonrası 350 saatlik tuz testi görselleri	113
Şekil 118. Üç pas atım ile 100 mikron kalınlıktaki a) Referans boya b) Silika içerikli boyalı plakanın 350 saatlik tuz testi görselleri	114
Şekil 119. Üç pas atım ile 100 mikron kalınlıktaki a) Referans boya b) Silika içerikli boyalı plakaların bant çekiş sonrası 350 saatlik tuz testi görselleri	114
Şekil 120. Referans boya ile a) 30 mikron, b) 60 mikron, c) 100 mikron kuru film kalınlığındaki uygulanan boyalı plakanın 350 saatlik tuz testi sonucu görselleri	115
Şekil 121. BN içerikli boya ile a) 30 mikron, b) 60 mikron, c) 100 mikron kuru film kalınlığındaki uygulanan boyalı plakanın 350 saatlik tuz testi sonucu görselleri	115
Şekil 122. Referans boya ile a) 30 mikron, b) 60 mikron, c) 100 mikron kuru film kalınlığındaki uygulanan boyalı plakanın 350 saatlik tuz testi ve bant çekilmiş görselleri	116
Şekil 123. BN içerikli boya ile a) 30 mikron, b) 60 mikron, c) 100 mikron kuru film kalınlığındaki uygulanan boyalı plakanın 350 saatlik tuz testi ve bant çekilmiş görselleri	116
Şekil 124. ZnO içerikli boya ile a) 30 mikron, b) 60 mikron, c) 100 mikron kuru film kalınlığındaki uygulanan boyalı plakanın 350 saatlik tuz testi sonucu görselleri	117

Şekil 125. ZnO içerikli boya ile a) 30 mikron, b) 60 mikron, c)100 mikron kuru film kalınlığındaki uygulanan boyalı plakanın 350 saatlik tuz testi ve bant çekilmiş görselleri	117
Şekil 126. Referans boya plakaların a) 30 mikron b) 60 mikron c) 100 mikron kalınlıklardaki 24 saatlik Cass test sonuçları	118
Şekil 127. SiO ₂ içerikli boya plakaların a) 30 mikron b) 60 mikron c) 100 mikron kalınlıklardaki 24 saatlik Cass test sonuçları	118
Şekil 128. Referans boya plakaların a) 30 mikron b) 60 mikron c) 100 mikron kalınlıklardaki 120 saatlik Cass test sonuçları	119
Şekil 129. SiO ₂ içerikli boya plakaların a)30 mikron b)60 mikron c)100 mikron kalınlıklardaki 120 saatlik Cass test sonuçları	119
Şekil 130. Referans boya plakaların a)30 mikron b)60 mikron c)100 mikron kalınlıklardaki 24 saatlik Cass test sonuçları	120
Şekil 131. Bor içerikli boya plakaların a) 30 mikron b) 60 mikron c) 100 mikron kalınlıklardaki 24 saatlik Cass test sonuçları	121
Şekil 132. Referans boya plakaların a) 30 mikron b) 60 mikron c) 100 mikron kalınlıklardaki 240 saatlik Cass test sonuçları	121
Şekil 133. BN içerikli boya plakaların a) 30 mikron b) 60 mikron c) 100 mikron kalınlıklardaki 240 saatlik Cass test sonuçları	121
Şekil 134. ZnO içerikli boya plakaların a) 30 mikron b) 60 mikron c) 100 mikron kalınlıklardaki 24 saatlik Cass test sonuçları	122
Şekil 135. ZnO içerikli boya plakaların a) 30 mikron b) 60 mikron c) 100 mikron kalınlıklardaki 240 saatlik Cass test sonuçları	122
Şekil 136. Cross Cut boya yapışma test sonuçları	123

TABLÖLAR DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 1. Film oluşturma sürecine göre boyaların sınıflandırılması	8
Tablo 2. Cross Cut Test Sonuçları Değerlendirme Çizelgesi	41
Tablo 3. Çalışmada kullanılan malzeme listesi	44
Tablo 4. Uygulama yapılacak boya türü ve içerik matrisi	45
Tablo 5. Referans çatı formülde kullanılan malzeme listesi	52
Tablo 6. Modifiye silika içerikli boya formül malzeme listesi	53
Tablo 7. BN Nanopartikül içerikli boya formül malzeme listesi	53
Tablo 8. ZnO Nanorod içerikli boya formül malzeme listesi	54
Tablo 9: Modifiye SiO ₂ içerikli boya filminin EDX incelenmesi	72
Tablo 10: BN içerikli boya filminin EDX incelenmesi	81
Tablo 11. XPS analizi ile tespit edilen elementlerin % ağırlıkça dağılımı	88
Tablo 12. Kaplamaların termal analizi sonuçları ve geçiş sıcaklıklarına karşılık gelen malzeme ağırlık kayıpları	99
Tablo 13. Kaplama yüzeylerin ıslanabilirliği su, yağ temas açıları ve yüzey enerjileri	104
Tablo 14. Kaplamaların en yüksek polarizasyon direnç değerleri	109

İÇİNDEKİLER

ÖZET	IV
ABSTRACT	VI
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	VIII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
TABLolar DİZİNİ	XII
İÇİNDEKİLER	XIII

BİRİNCİ BÖLÜM

GİRİŞ

1.Giriş

İKİNCİ BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

2.1. Korozyon Tanımı ve Temel Özellikleri	3
2.1.1. Korozyon Türlerinin Sınıflandırılması	5
2.1.2. Korozyon Formları ve Korozyondan Korunma Yöntemleri	6
2.2. Boyanın Tanımı ve Çeşitleri	7
2.2.1. Kuru Film Oluşum Süreçlerine Göre Boya Türleri	8
2.2.1.1. Isı Kaynağı ile Kürlenene Kaplamalar	8
2.2.1.2. Işın Kaynağı ile Oluşan Kaplamalar	9
2.2.2. Boyanın Yapısında Bulunan Hammaddeler	9
2.2.2.1. Reçineler	9
2.2.2.2. Solvent ve Çözgenler	9
2.2.2.3. Katkı Maddeleri	10
2.2.2.4. Pigmentler ve Dolgular	10
2.2.3. Boya Üretim Prosesleri	11
2.3. Nanomalzemeler Hakkında Genel Bilgiler	13
2.3.1. Nanoyapıların Sentezi ve Oluşan Partiküllerin Matris İçinde Davranışı	13
2.3.2. Geometrik Boyutlarına Göre Nanopartiküller	16
2.3.3. Nanokompozit Kaplama Türleri	20
2.3.3.1. Su İtici Hidrofobik Yüzeyler Kendini Temizleyen Kaplamalar (Self Clean)	20
2.3.4. Sol-Jel Tekniğı	22

2.3.4.1. Stoeber Metodu	23
2.3.5. Organik-İnorganik Hibrit Yapılar	25
2.4. Kaplamaların Karakterizasyonu	28
2.4.1. TGA-Termogravimetrik Analizi	28
2.4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (TEM)	
Scanning Electron Microscope (SEM)	30
2.4.3. Edx – Enerji Dağılım X Işını Spektrometresi	31
2.4.4. FT-IR Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi	33
2.4.5. XPS Analizi X Işını Fotoelektron Spektroskopisi	34
2.4.6. Yüzey Enerjisi (Surface Energy) ve Temas Açısı	35
2.4.7. Elektro İmpedans Spektroskopisi (EIS)	37
2.4.8. Cross Cut Yapışma Testi (DIN 53151)	39
2.4.9. CASS (Cooper Asetik Salt Sprey) Testi (ASTM B-368)	41
2.4.10. Kalem Sertliği Testi (Pencil Hardness Test)	43

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

MALZEME VE YÖNTEM

3.1. Malzeme	44
3.2. Yöntem	44
3.2.1. Çatı Formülün Belirlenmesi ve Deney Matrisinin Oluşturulması	44
3.2.2. Poliüretan Polimerizasyonu	46
3.2.3. Sol-Jel Polimerizasyonu	47
3.2.4. Kaplama Metodu Seçimi	48
3.2.5. Silika Partiküllerin Yüzey Modifikasyonu	49
3.2.6. Stoeber Metodu ile SiO ₂ Nanopartikül Üretimi	49
3.2.7. Dispersiyon Uygulaması	51
3.2.8. Deney Matrislerinin Malzeme Listeleri	52
3.2.9. Modifiye SiO ₂ Partikül İçerikli Boyanın Hazırlanması	54
3.2.10. BN Partikül İçerikli Boyanın Hazırlanması	58
3.2.11. ZnO Nanorod Partikül İçerikli Boyanın Hazırlanması	60
3.2.12. Boyalı Plakaların Kod Sistematığının Tanımlanması	62

DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Nanokompozit Kaplamaların Analizleri ve Kimyasal Karakterizasyonu	63
4.1.1. FT-IR Analizi ile Poliüretan Oluşumunun İncelenmesi	63
4.1.2. SEM-EDX ve Atomik Haritalamalar	63
4.1.2.1. Modifiye SiO ₂ İçerikli Yapının İncelenmesi	66
4.1.2.2. BN İçerikli Yapının İncelenmesi	75
4.1.2.3. ZnO İçerikli Yapının İncelenmesi	82
4.1.3. XPS Analizleri	88
4.1.4. TG-DTA Analizleri	98
4.1.5. Temas Açısı (Contact Angle)	104
4.1.6. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) Ölçümleri	106
4.2. Fiziksel Testler ve Karakterizasyonları	110
4.2.1. Tuz Testi (Salt Spray Test)	110
4.2.1.1. Referans Boyası ve SiO ₂ İçerikli Boyanın Tuz Testi	110
4.2.1.2. BN İçerikli Boyanın Tuz Testi Performansları	115
4.2.1.3. ZnO İçerikli Boyanın Tuz Testi Performansları	117
4.2.2. Hızlandırılmış Korozyon Testi ASTM B 368 - CASS Testi	118
4.2.2.1. Referans Boyası ve SiO ₂ İçerikli Boyanın Cass Testi	118
4.2.2.2. BN İçerikli Boyanın Cass Testi Performansları	119
4.2.2.3. ZnO İçerikli Boyanın Cass Testi Performansları	122
4.2.3. Cross Cut Yapışma Testi	123
4.2.4. Kalem Sertliği Testi	123

BEŞİNCİ BÖLÜM

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

KAYNAKLAR	128
ÖZGEÇMİŞ	135



BİRİNCİ BÖLÜM

1. GİRİŞ

Günümüzde farklı amaçlar için kullanılan birçok kaplama ve boya türü geliştirilmiştir. En genel tanımıyla kaplama; katı yüzeye yayılan, kuruyup veya sertleşip uygulandığı yüzeyde tutunarak bir film oluşumu sağlayan malzemelerdir. Korozyonun direkt ya da dolaylı biçimde neden olduğu ekonomik kayıplar, korozyonun önemini bir kez daha göstermektedir. Dünya genelinde metallerin yıllık korozyona uğrama oranı % 10 - % 13 aralığındadır. Yine dünya genelinde ülkelerin GSMH değerlerine göre maddi kayıp oranı %3,5 – 5 aralığındadır. Bu oran Türkiye’de % 4,5’ dur.

Endüstride sektörel olarak sayısız ürün yelpazesine sahip kaplama ve boya çeşitliliğinde amaç, uygulama kolaylığı, maliyet ve kolay üretilebilir olmasının yanı sıra çevreye karşı duyarlı, sürdürülebilir ve korozyona karşı dayanımlı olma gerekliliği giderek artmaktadır. Günümüzde akıllı kaplama uygulamaları olarak da ifade edilen boya kaplamasının içerisine disperse edilecek olan partiküllerin yapısı ve niteliği kaplamanın korozyon performansını doğrudan etkilemektedir [1].

Genel endüstri boya ve kaplama alanındaki uygulamalarda son yıllarda metale uygulanabilen, tek katmanlı DTM (mono layer direct to metal) uygulamalar tercih edilmektedir. Tek katman kaplamalar, metalin dış ortam etkilerinden korunmasının yanı sıra dekoratif amaçlı yüzeylerinin kaplanması üzerinde çalışılan ve devamlı olarak gelişmekte olan bilimsel ve endüstriyel bir alandır. Teknolojinin gelişimiyle birlikte yüzey kaplaması için birçok farklı yöntem geliştirilmiştir. Sol jel metodu ile ısısal, UV ışınları ile kürlendirilebilen kaplamaların kullanımı giderek artmaktadır.

Bilimsel araştırmalar, hibrit malzemelerde kullanılan nanopartiküllerin yapıya sertlik kazandırdığı, esnekliğini korurken kimyasal dayanımı da geliştirdiği ve bunlara bağlı olarak yapının polimerleşme sonrasındaki hacimsel problemlerin üstesinden gelmede yardımcı olduğunu ortaya koymuştur [2].

Endüstride sprej püskürtme metodu ile uygulanan kaplamaların görsel katkıların yanı sıra, çevreye uyumlu ve elde edilen ürünün çevre dostu olmaları nedeniyle yeşil kimyasallar olarak tanımlanmaktadırlar. Hibrit kompozitler, modifiye edilmiş organik seramikler (Ormocer: Organically Modified Ceramics) olarak adlandırılan ve birçok farklı özelliği sahip olan malzemelere yönelişi sağlamıştır.

Ormocer yapıların içerisinde SiO_2 , ZnO , Al_2O_3 , CeO_2 ve benzeri yüksek sertliğe sahip seramik tozlarının ilavesi sayesinde yapılara antikorozyon özelliği katılmaktadır. [3].

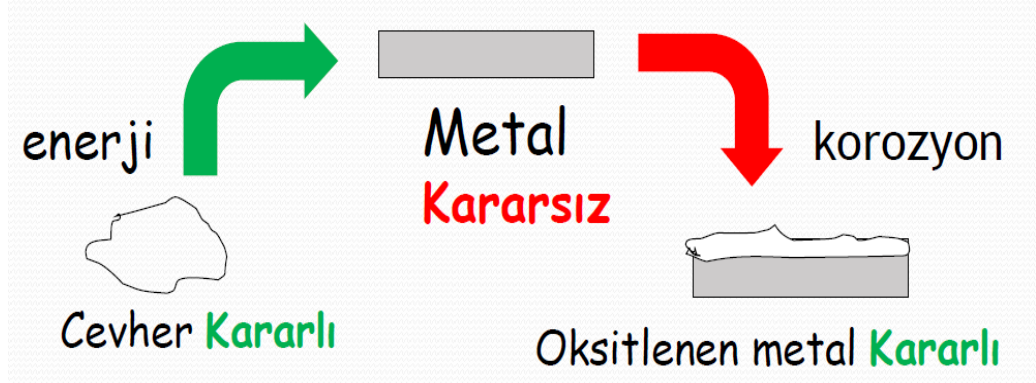
Bu çalışmada; nanopartikül içerikli, metal yüzeyine uygulanabilen poliüretan tabanlı endüstriyel kaplama ürünleri tasarlanmıştır. Sprey metodu ile uygulanabilen nanoteknolojik, kompozit poliüretan malzeme kullanılarak ve çeşitli partikül yapılarının yüzeyleri modifiye edilerek hidrofobik yüzeyler hazırlanması için matrislere ilave edilmiştir. Elde edilen partikül içerikli yapıların analizleri gerçekleştirilecek ve optimal şartlar sağlanıp, nanokompozit yapıların kimyasal ve fiziksel özelliklerine ilaveten korozyon dirençleri çeşitli tekniklerle kıyaslamalı olarak incelenmiştir. Polimerizasyonu gerçekleşen yani kaplanmış plakalar üzerine kimyasal analizler ve fiziksel test yöntemleri uygulanarak yapının karakterizasyonu incelenmiştir.

İKİNCİ BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

2.1 Korozyon Tanımı ve Temel Özellikleri

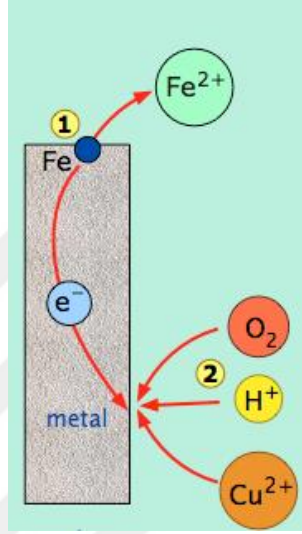
Genel tanımı ile korozyon, metallerin bulunduğu ortam, çevresi arasında gerçekleşen reaksiyonlar neticesinde özelliklerinde değişiklik meydana gelmesidir ve tüm metaller doğada bileşikler halinde bulunmaktadır. Metallerin doğadaki bileşik hallerine dönme isteği, korozyon olayının temelindeki ana gerçektir ve termodinamik olarak bu döngü kaçınılmazdır. Şekil 1’ de görüldüğü üzere, enerji verip işlem yaparak metalik hale dönüştürdüğümüz bu malzemelerin doğal halindeki kararlı hallerine tekrar dönme isteği olarak tanımlanabilir. Korozyona karşı dayanıklı kaplamalar ise endüstriyel alanda ve günümüzde çok büyük bir öneme sahiptir ve bu amaçla alanda yapılan birçok çalışma bulunmaktadır.



Şekil 1. Doğada Metalin Korozyon Döngüsü

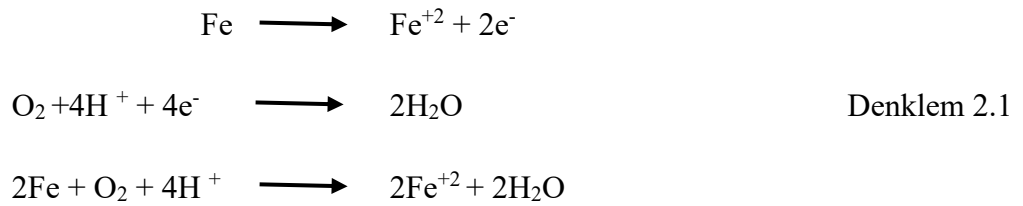
Metal korozyonu doğada genellikle elektrokimyasal şeklinde ilerler. Metal malzeme, kimyasal olarak kararsız ortamlarda kullanılmaktan ötürü korozyona uğrarlar. Elektrokimyasal serisine göre bakır, altın, gümüş, platin... elementler doğada metalik haldedir. Diğer metaller ise yaygın olarak kullanılan metal mineralleri, cevherleri halinde doğal olarak bulunur ve işlenir [5].

Elektrokimyasal korozyonun oluşum mekanizmasında, elektron transferi ara yüzeyde gerçekleşmektedir. Mekanizmanın oluşumu için; ortak bir ortam ve elektron transferinin gerçekleşeceği bir elektrolit olması gerekmektedir. Sulu ortamda bulunan demirin korozyona uğraması iki basamakta gerçekleşir. İlk aşamada, demir anodik davranış gösterir ve elektron vererek çözelti içinde Fe^{+2} iyonları haline geçer. Aynı zamanda kütle kaybı oluşur. İkinci basamakta ise, elektron akışı katot tarafına yönelenerek elektrolitik döngü oluşmaktadır.

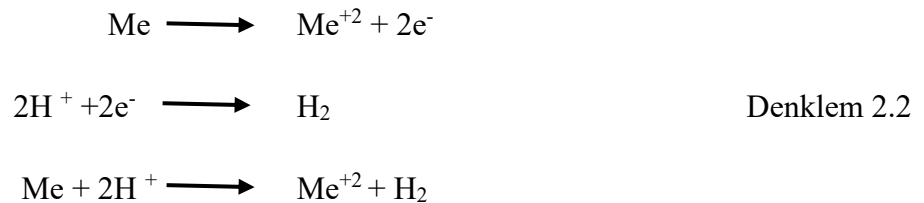


Şekil 2. Sulu ortamda bulunan metalin yüzeyinde korozyon oluşumu [5]

Şekil 2' de temsili gösterilen demirin nötral ortamda gerçekleşen korozyon reaksiyon basamakları Denklem 2.1' de belirtildiği basamaklarda ilerlemektedir.



Metalin asidik ortamdaki korozyon reaksiyon basamakları ise denklem 2.2'de gösterildiği reaksiyon ile meydana gelir.



2.1.1 Korozyon Türlerinin Sınıflandırılması

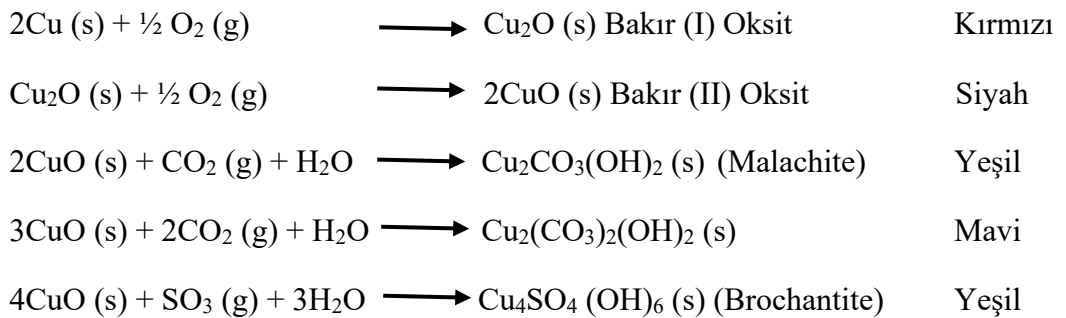
Birçok sınıflandırma şekli olmakla beraber oluşum şekillerine göre korozyon türleri genel olarak üçe ayrılır;

Fiziksel Korozyon: Organik sıvılar veya erimiş metallerden kaynaklanan bir korozyon çeşididir. Korozyonun oluşumu çözünme veya katı durum değişikliği ile meydana gelir. Metal malzeme yüzeyindeki erimiş alüminyum veya civa tarafından oluşan korozyon fiziksel korozyona örnektir.

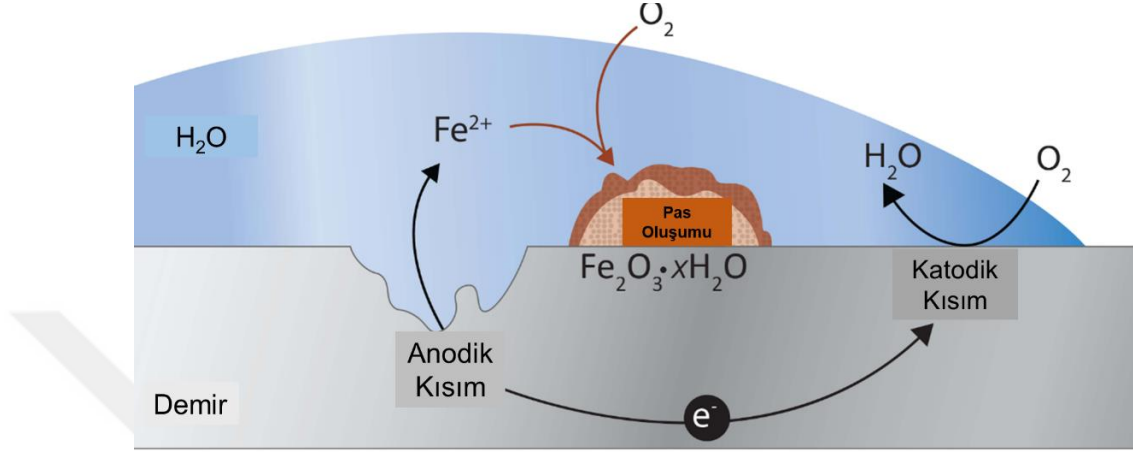
Kimyasal Korozyon: Çevre ile metal malzemelerin reaksiyonu sonucunda oluşur. Atmosferik koşullarda en önemli korozyon maddeleri olan O_2 , H_2S genellikle metal yüzeyinde korozif ürünleri olan oksitler ve sülfidleri olarak oluşurlar. Şekil.3’ de özgürlük anıtının dış ortam koşullarına ve yıllara bağlı olarak meydana gelen korozyon değişimi görülmektedir ve reaksiyon basamakları Denklem 2.3’ de gösterildiği gibidir.



Şekil 3. Zaman ve ortam koşullarına bağlı meydana gelen korozyon değişimi [6]



Elektrokimyasal Korozyon: İki metalin elektrolit ortamda anot ve katot olarak gösterdikleri davranışları ve elektron iyon akışına bağlı ilerleyen bir korozyon türüdür. Şekil 4.' de elektrokimyasal korozyonun iyi bilinen bir örneği olan demir oksitlerinin oluşumu görülmektedir. Özellikle pas oluşumu esnasında orijinal metal malzemede oksit ve tuzlarının oluşumu ile hasar ve kayıp meydana gelmektedir [7].



Şekil 4. Elektrolit ortamda pas oluşumu [29].

2.1.2. Korozyon Formları ve Korozyondan Korunma Yöntemleri

Korozyon formları; ana başlık olarak homojen ve bölgesel olmak üzere ikiye ayrılır. Bölgesel korozyon alt başlıklarında; galvanik, aralık, oyuklanma, taneler arası, tercihli çözünme ve gerilmeli korozyon olarak sınıflandırılmaktadır.

Homojen korozyon, tüm yüzeyde eşit etkide gerçekleşerek bir film oluşturan korozyon çeşididir. Mikro boyutta yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları yüzeyde gelişigüzel gerçekleşen ve en bilinen korozyon türüdür. Ancak önlem alındığı takdirde en az riski içermektedir. Çeliğin paslanması önde gelen örnektir.

Bölgesel kısmi korozyon, elektrokimyasal korozyon bir çözeltideki iyonlar ve çözünmüş gazların farklı olmasından oluşmaktadır ve metalin iki farklı bölgesinde oluşabilir. Korozyonun daha düşük konsantrasyon bölgesinde meydana gelmesi beklenmektedir.

Korozyondan Korunma Yöntemleri

Korozyondan korunmak ya da hızını düşürmek amacıyla birçok yöntem geliştirilmiştir. Başlıca korunma yöntemleri;

- Uygun malzeme seçimi
- Çevresel ortamın değerlendirilmesi
- Tasarım
- Uygun Kaplama Seçimi
- Anodik Koruma
- Katodik Koruma
- Boya ve Kaplama Yöntemi

Korozyonun önemini açıklayan en önemli gösterge neden olduğu ekonomik kayıplardır. Hem metalin ömrünü hem de görselliği geliştirmek amacıyla boya ve kaplama endüstrisi gelişmiştir [8].

2.2. Boyanın Tanımı ve Çeşitleri

Boya; koruyucu ve/veya dekoratif ihtiyaçlar nedeniyle yüzeye farklı metotlarla uygulanabilen ve kuru film tabakası meydana getirebilen kimyasal malzemelerdir.

Türlerine göre boyları;

- Solvent çeşidine göre: Su bazlı ve solvent bazlı boyalar
- Kullanım alanlarına göre: Astar, macun ve son kat yaş boya, yaş vernikler
- Kullanım yerine göre: Genel endüstri, otomotiv, deniz, uçak, inşaat boyları.
- Maksadına göre: Antikorozif, antibakteriyel, yanma geciktirici, antifouling boylar, anti-yaşlanma, silinebilir boylar

olarak sınıflandırılmaktadır. Kaplama fonksiyonu olarak boya; reçineler, pigmentler, solventler, dolgu ve katkı malzemelerinden oluşmaktadır. Hammaddelerin çeşitliliğinin yanı sıra, uygulama teknikleri ve işlevselliğine göre sınıflandırılabilir. Boyaları işlevlerine göre bir kaplama olarak düşünürsek; kuru film oluşumu, boya gamı içerisindeki yeri ve çevreyle etkileşimleri açısından boylar olmak üzere üçe ayrılır.

2.2.1. Kuru Film Oluşum Süreçlerine Göre Boya Türleri

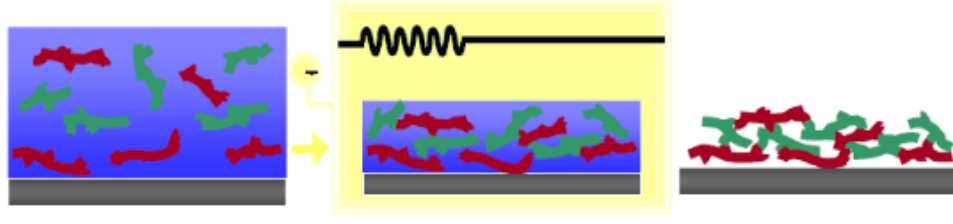
Film tabakası oluşumu, sıvı haldeki malzemenin, yüzeye iyi yapışan ve kuru film oluşumu sonrası sertliği olan ve dayanıklı bir ince kaplama tabakasına dönüşmesi sürecidir. Bu süreçte reçine; boyaya dayanım, yapışma, elastikiyet, sertlik, parlaklık gibi temel özellikleri veren hammadde olarak görev yapar. Uygulama sonrası boya, çözücünün uzaklaşmasıyla sıvı halinden katı haline dönüşen materyallerdir. Film oluşum sürecinde oluşturdıkları veya sahip oldukları makro-moleküler, yapı ile yaş boyaya sertlik kazandırarak mekanik özelliklerini verirler.

Tablo 1: Boya film tabakası oluşumuna göre boyaların sınıflandırılması

Kimyasal reaksiyon ile oluşan kaplamalar
Isı Kaynağı ile Sertleşen Kaplamalar
Nem ile Sertleşen Kaplamalar
Oksidatif Kurumalı
Işın Kaynağı ile Sertleşen Boyalar
Fiziksel olay ile sertleşen kaplamalar
Solvent uzaklaşması ile film oluşumu
Kaynaşma ile film oluşumu

2.2.1.1. Isı Kaynağı ile Kürlenene Kaplamalar

Film oluşumu çapraz bağlanma ile gerçekleşir. Şekil 5’ de kimyasal tepkime yatkınlığına sahip olan reaktif grupları içeren küçük molekül ağırlıklı reçineler aynı boya formülünde bağlayıcı olarak kullanıldığı görülmektedir. Oda sıcaklığında çapraz bağlanma gerçekleşmediği için yeterince sert ve kalıcı film oluşmaz. Bu yüzden ortam sıcaklığı artırılarak reaksiyonun hızlı bir şekilde gerçekleşmesi sağlanır. Yüksek sıcaklıkta altında yapısı içerisinde reaksiyona geçerek kürlenene sistemler “termoset (ısısal kürlenene) kaplamalar” olarak tanımlanır. 80 ile 300 °C aralığında değişen sıcaklıklarda fırında değişen sürelerde bırakılarak kürlenene sağlanır. Endüstride en yaygın kullanıma sahip kaplama türüdür.



Şekil 5. Sıcaklığa bağlı olarak film oluşumu

2.2.1.2. Işın Kaynağı ile Oluşan Kaplamalar

Reçine içindeki yapılar ışın enerjisi ile çapraz bağlanma reaksiyonu ile sert bir boya filmi oluştururlar. UV ışını yayan lambalar ile boyanın yapısında bulunan foto başlatıcılar aktive edilir. Aktifleşen foto başlatıcılar reçine içerisinde çapraz bağ reaksiyonlarını başlatırlar. İkinci elektron ışını bağlayıcıyı olarak aktifler ve iyonlaştırır.

2.2.2 Boyanın Yapısında Bulunan Hammaddeler

2.2.2.1 Reçineler

Reçineler, boyanın cinsine bağlı olarak farklı şekillerde kuruyan ve kaplama olarak yüzeyde film oluşturmasını sağlayan ana bileşendir. Reçineler, bağlayıcı sistemi içerisinde tek başına ya da bir arada kullanılabilirler. Bunlar yüzeyde koruyucu film oluşturur. Ayrıca boya katmanı içinde bulunan diğer bileşenler olan; pigment, solvent ve katkı & dolgu maddelerini bir arada tutmaya yararlar. Kaplamanın kuruma, sertlik, elastikiyet, fiziksel ve kimyasal direncini, yapışma kabiliyetini, matlık, parlaklık gibi özellikleri reçine tarafından belirlenir. Boya sanayiinde yaygın olarak kullanılan tipleri genel olarak polyester, poliüretan reçineler, alkid, akrilik, epoksi ve poliamid reçinelerdir. Bağlayıcıların ana sınıflandırması kuruma ya da sertleşme (kürleme) süreçlerine göre yapılabilir.

2.2.2.2 Solvent ve Çözümler

Boya üretiminde ve film oluşumu esnasında, boya içindeki diğer bileşiklerin homojen faz oluşturarak kaplamaya viskozite kazandırma maksadı ile ilave edilen sıvı malzemelerdir. Uygulama sonrası reçine film tabakası oluştururken, yüzeyden uçarak yüzeyi terk ederler. Boyalarda organik solventler kullanılır, lateks yapıdaki boyaların çözümleri ise sudur. Boya solventlerinden beklenen temel özellikler çözme gücü,

buharlaşma hızının uygun olması, toksik olmaması ve muhteviyatında korozyona sebebiyet verebilen serbest asit ya da organik sülfür içermemesidir. Boyanın içerisinde fazla oranda katılması halinde, örtücölük ve katman kalınlığı sağlayamama problemleri ile karşılaşılır. Ayrıca, çözücü seçiminin yanlış yapılması halinde üründe jelleşme, krater oluşumu, matlaşma ve akma gibi sorunlar ortaya çıkar.

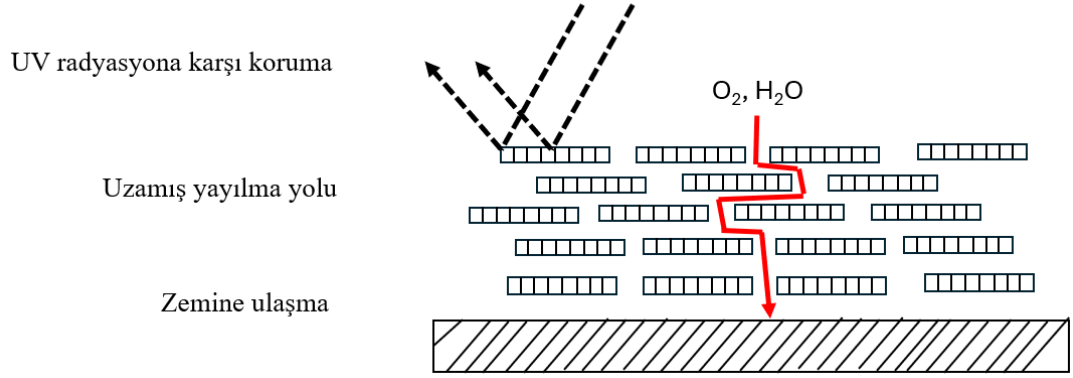
2.2.2.3 Katkı Maddeleri

Katkı maddeleri boyaya formölasyonuna düşük miktarlarda girilerek farklı fonksiyonel avantajlar sağlaması hedeflenen, çok farklı özelliklerde kimyasallardır. Boyaların bazı özellikleri iyileştirmek, istenmeyen olumsuz durumları önlemek veya hızlarını yavaşlatmak için kullanılırlar. Yaygın kullanılan katkı maddeleri dispersiyon ajanları, ıslatıcılar, pigment yüzme önleyiciler, reoloji ajanları, kabuk önleyiciler, köpük kesiciler, sarkma önleyiciler, yüzey düzelticiler, çökme önleyiciler, kurutucular, matlaştırmacılar, biyositler, kayganlaştırmacılar, antikoroziyonlar, UV yaşlanmayı geciktiricilerdir [9].

2.2.2.4 Pigmentler ve Dolgular

Dolgu ve pigmentler boyaya renk ve koruyuculuk kazandıran organik ve inorganik maddelerdir. Boya veya kaplama içerisinde çözünmeyip sadece dağılırlar. Kullanılan pigment veya dolguların boya içerisindeki davranışları tane morfolojisi, tane boyutu, geometrisi, modifikasyonu, yağ absorpsiyon yeteneğı gibi fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağılıdır. Pigment ve dolgulardan genel beklentiler boya filmine renk vermeleri iken son yıllarda, örtücölük, UV dayanımı ve korozyon direncine katkı sağlamaları beklenmektedir. Boya imalatında ise yapı içerisinde hızlı disperse olarak proses zamanını kısaltan bir özellikte olması aranmaktadır. Ayrıca boyayı kıvamlaştırmacı yapıya sertlik sağlama amaçları için de kullanılırlar. Bunların yanı sıra antikoroziyon dayanım sağlama amaçlı kullanılan pigmentler de bulunur.

Boyalarda korozyon etkisi üç şekilde gerçekleşir. Korozyon su, oksijen, Cl^- , SO_4^{2-} iyonları gibi agresif türlerin metal yüzeyine taşınmasının fiziksel olarak engellenmesi ile (bariyer koruma) önlenabilir. Mikamsı demir oksit, mika, cam, alüminyum lamellar yapılı pigmentler yüzeyden gelen iyonların yolunu uzatarak film boyunca yayılmalarını engeller. Ayrıca UV radyasyonunu emerek alttaki bağlayıcıyı korur (Şekil 6).



Şekil 6. Pigmentler yardımıyla bariyer etkisi oluşturarak korozyondan korunma (10)

İnhibitör etki ile korumada pigmentler doğrudan veya bazı bağlayıcı sistemleri ile reaksiyona girerek inhibe edici metal tuzları oluştururlar. Burada pigment metali hem yeni hem de paslı yüzeyi korozyona karşı inhibe eder. Koruma anot ile katot arasındaki potansiyelin düşürülmesi ile gerçekleşmiş olur. Bu türde antikorozif olarak çalışan pigmentler kurşun kromatlar, çinko fosfatlar, çinko hidroksi fosfitler, kalsiyum borsilikatlar, baryum metaboratlar ve molibdat pigmentleridir.

Üçüncü tür antikorozif etki ise demirden daha aktif metal tozlarının (çinko, kurşun, alüminyum) galvanik etki ile korozyonu yavaşlatmalarıdır. Çinko demirden daha aktif bir metaldir. Oksijen ve elektrolit varlığında çinko anot gibi davranır ve oksitlenirken, demir katodik davranış sergiler. Çinko demiri koruyarak önce oksitlenmeye başlar. Okside olan çinkonun korozyon ürünü ile hacim artar ve metal yüzeyindeki boşluklar kapanarak metal korunur. Böylece elektrokimyasal korumanın yanı sıra bariyer koruma da oluşur [10].

2.2.3. Boya Üretim Prosesleri

Boya prosesi dispersiyon ve tüm hammaddelerin homojenize edildiği karışım aşamalarında oluşur. Her iki basamakta da her bir hammadde karıştırıcı kazan içerisine belirli bir sıra ile kademeli olarak katılır. Pigment ve dolgular, solvent ile birlikte kazanlara katılarak dispersiyon başlatılır. Pigment ve dolgu taneciklerinin birbirinden ayrıldığı, ürünün “mill base” olarak adlandırılan (dispers formülasyonu) kısmı elde edilir. Bu aşamada mineral taneleri en inceden en iri boyutluya doğru kademeli olarak katılıp karıştırılmaktadır. Homojen bir dağılım için karıştırma hızının ortalama 20 m/s, maksimum 30m/s kullanımı uygundur. Dispersiyon süresi için genellikle 20-30 dakika

sürmektedir [11]. Klasik bir dispersiyon işleminde “Brownian” hareketi sonucu küçük taneler arasında devamlı bir çarpışma meydana gelmektedir. Bu çarpışma dispersiyon işlemi ile tekrar çökelmeye de neden olabilir [12]. Bu nedenle dispersiyon stabilitesi için bazı formüllerde dispersiyon ajanları kullanılmaktadır.

Dispersiyon işlemi yüksek hızlı karıştırıcılı kazanlar, dikey veya yatay boncuk değirmenleri olarak adlandırılan kazanlarda gerçekleştirilir. Yüksek hızlı karıştırıcılı kazanlarda seviyesi ayarlanabilen kesme bıçakları yer alır. Bıçağın dönmesiyle birlikte çözelti içinde santrifüjal bir vorteks etkisi oluşur. Kazanlarda, ön dispersiyonun devamında, içerisinde ezme boncukları ile ezme bıçağını barındıran sepet içerisinde ince ezme prosesi başlar. Kazan içerisindeki ezme boncukları, pigmentler üzerinde çarpma kuvveti etkisi uygular. Tanecik boyutları 10 mikron değerinin altına kadar düşer. Dispersiyon aşaması, boyanın örtücülük, parlaklık ve renk gibi fiziksel özelliklerini doğrudan etkilediği için uygun dispersiyon sistemi seçimi önemlidir.

Boya bir reçine içine katılmış değişik maddelerin bir araya getirilmesinden oluşan bileşik bir malzemedir. Reçineler farklı kimyasal maddelerden elde edilebilir, ancak tamamı polimer yapılardan oluşmaktadır. Bağlayıcıların tasarlanması, boya sanayisinin en önemli bilimsel ve teknolojik temelini oluşturur.

Endüstride ise birçok farklı bağlayıcı kullanılmakta ve bu bağlayıcılar boyanın sınıflandırmasını sağlamaktadır. Bunlardan en önemlisi poliüretan boyalardır. Yüksek parlaklık, esneklik ve ultraviyole ışına karşı direnç gösteren boya çeşitlerindendir. Boya bağlayıcılarının büyük bir bölümü organik polimer bağlayıcılardan oluşur. Poliüretan (PU) bazlı boya yapımında, birçok bağlayıcı kullanılmakla beraber, toluen 2,4-diizosiyanat (TDI) ve difenilmetan diizosiyanat (MDI) yaygın olarak kullanılırlar. Son yıllarda yenilenebilir kaynaklardan elde edilen polimerler, çevresel ve ekonomik sebeplerden dolayı dikkat çekmektedir.

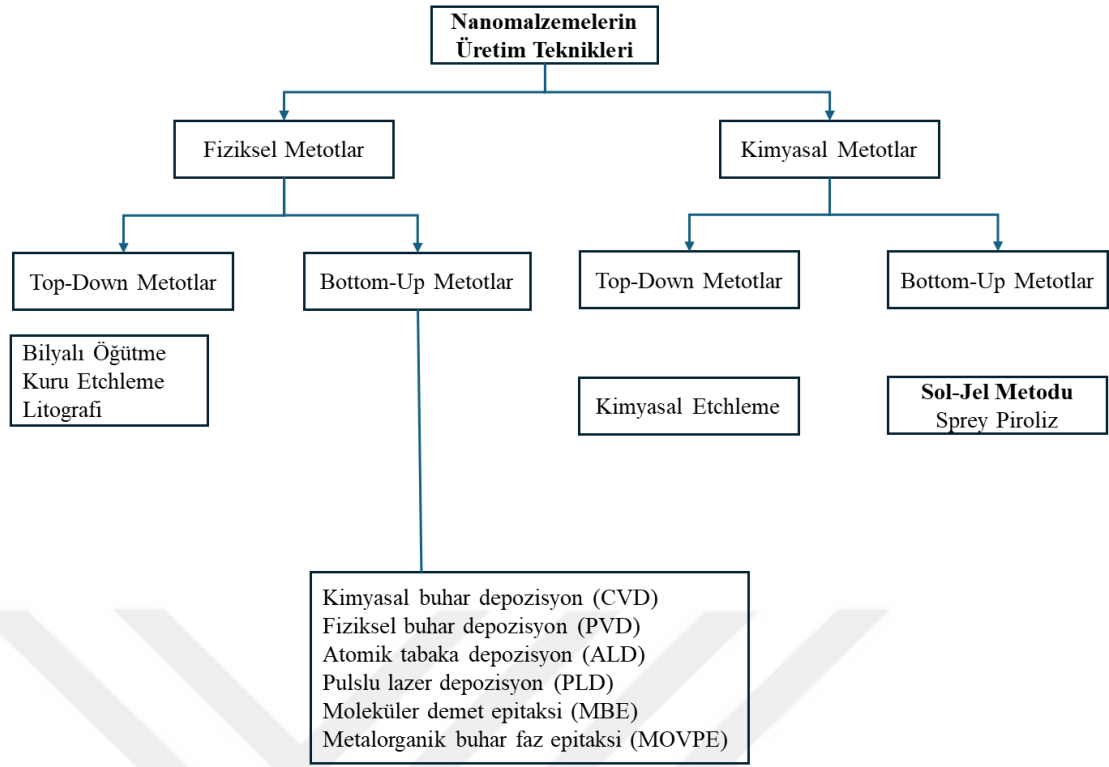
Boya maddesinin bir diğer bileşeni olan pigmentler, çoğu zaman boya ile korunacak olan substratın ve ultraviyole radyasyonunun emilmesini sağlaması ile polimer koruyucu kaplamanın erken bozulmasını önler. Bunun yanı sıra bazı pigmentlerin en önemli görevi korozyona karşı yüzeyi korumaktır.

2.3. Nanomalzemeler Hakkında Genel Bilgiler

Bir veya birden fazla boyutu nanometre (~1-100 nm) ölçeğinde olan nesnelere nanomalzeme denilmektedir. Basitçe ölçeklendirmek gerekirse, nanomalzeme atom boyutundan daha büyük, bir bakteriden ise daha küçük olduğu söylenebilir ve bir metrenin milyarda biri yani 10^{-9} u kadardır [13, 14]. Aynı malzemenin kütsel makro boyuttaki bir özelliği ile nanoboyuttaki aynı malzemelerin özellikleri birbirinden farklıdır [15]. Bu farklılığın var olmasının temelde iki gerekçesi bulunmaktadır [16]. Birincisi, nanoboyutlarda malzemenin yüzey alanına bağlı olarak hacmi artar ve beraberinde malzemenin yüzey enerjisi artarak daha reaktif olmaktadır. Oluşan reaktivite malzeme türüne göre; yüksek adsorpsiyon, yüzey gerilimi kuvveti, gelişmiş kimyasal özelliği, mekanik mukavemet gibi özellikleri beraberinde sağlamaktadır [17, 18]. İkinci neden ise, nanoboyutlarda malzemenin kuantum özellikleri açığa çıkarak iletkenlik, optik ve manyetik özelliklerinde değişiklikler oluşmaktadır. Burada artan yüzey alanının aksine kuantum etkisi sadece birkaç nm' den daha küçük olan nano boyutlara özgü bir durumdur [19, 20].

2.3.1. Nanoyapıların Sentezi ve Oluşan Partiküllerin Matris İçinde Davranışı

Nanomalzemelerin sentezi için genel olarak yukarıdan aşağıya ve aşağıdan yukarıya olmak üzere iki metot bulunur. Birinci yöntemde; nanomalzeme, bir kütle (bulk) substrattan türetilir ve istenen nanomalzeme elde edilinceye kadar malzemenin kademeli olarak ayrılmasıyla (veya uzaklaştırılması) elde edilir ve örneklemek gerekirse bunu büyük bir mermer bloktan heykel oyma gibi düşünülebiliriz. İkinci yöntem olan bottom-up yönteminde ise, prensip ters yönde çalışır. Nanomalzeme, örneğin bir nanokaplama, atomik veya moleküler öncülerden başlayarak, istenilen yapı oluşuncaya kadar kademeli olarak monte edilerek elde edilir. Örneklemek gerekirse, lego tuğlaları ile yapı oluşturulmaya benzer. Nanomalzemelerin üretiminde fiziksel ve kimyasal (ıslak) metotlar kullanılabilir. Her iki metotta da top down (kütleden-nanoboyuta malzemeye) ve bottom-up (nanoboyuttan-malzemeye) yöntemler uygulanabilir. Fiziksel ve kimyasal Nanomalzeme üretim metotları Şekil-7'de gösterilmektedir. Bottom-up Sentezler: Bu gruba giren sentezlerde malzeme komponentleri çok atomik ve moleküler seviyelerde olmak üzere çok küçüktür. Top-down Sentezler: Bu sentezlerde büyük (makroskobik) başlangıç malzemelerle çalışılır.

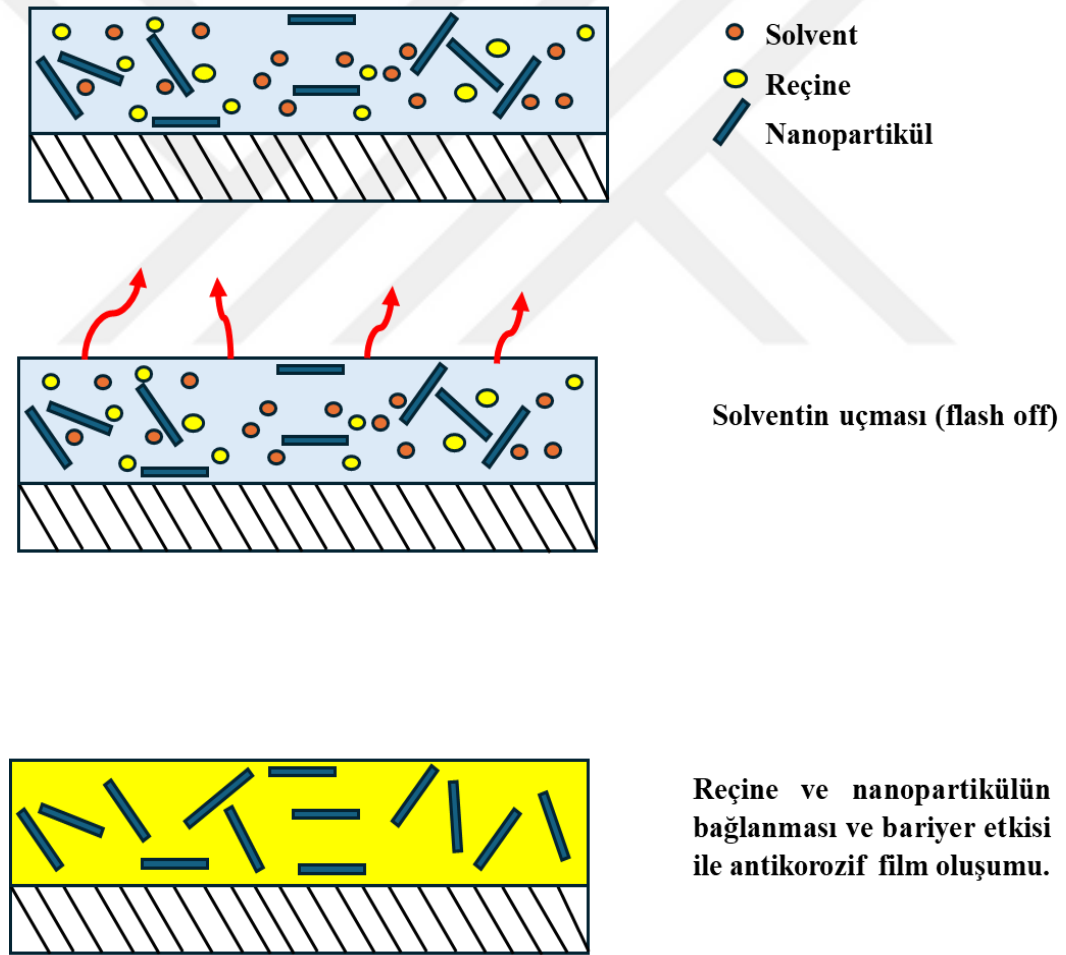


Şekil 7. Nanomalzeme Sentez Yöntemleri [21]

Partiküller bulundukları matris içinde homojen olarak dağılabilmesi, kendi içinde etkileşime girmemeleri ve topaklanma ile aglomerasyonlarının önlenmelidir. Nano boyutta olan parçacıklar kararsız yapıdadırlar. Birbirleriyle Van der Waals, manyetik kuvvetler sebebiyle aglomerasyon yapma eğilimindedirler [22]. Aglomerasyonun kinetiğine, nanopartikülün boyut ve şekilleri, yüzey özellikleri, bileşim veya kristallik, pH, iyonik güç, elektrolit iyonlarının değerliliği, çözelti yapısı, sıcaklık gibi parametreler olarak belirtilebilir [23].

Sentezlenen nanoyapıların bir matris içinde nasıl davrandığı, partiküllerin özelliklerine, matris malzemesine ve koşullara bağlıdır: **Dağılım ve stabilite** açısından; nanopartiküllerin matriks içindeki dağılımı, genel performansı etkiler. Homojen olmayan bir dağılım, istenmeyen özelliklere yol açabilir. Bu yüzden yüzey modifikasyonları yapılarak daha iyi bir dağılım sağlanabilir. Nanopartiküller ile matris arasındaki kimyasal veya fiziksel etkileşimler, malzemenin mekanik, elektriksel ve termal özelliklerini etkileyebilir.

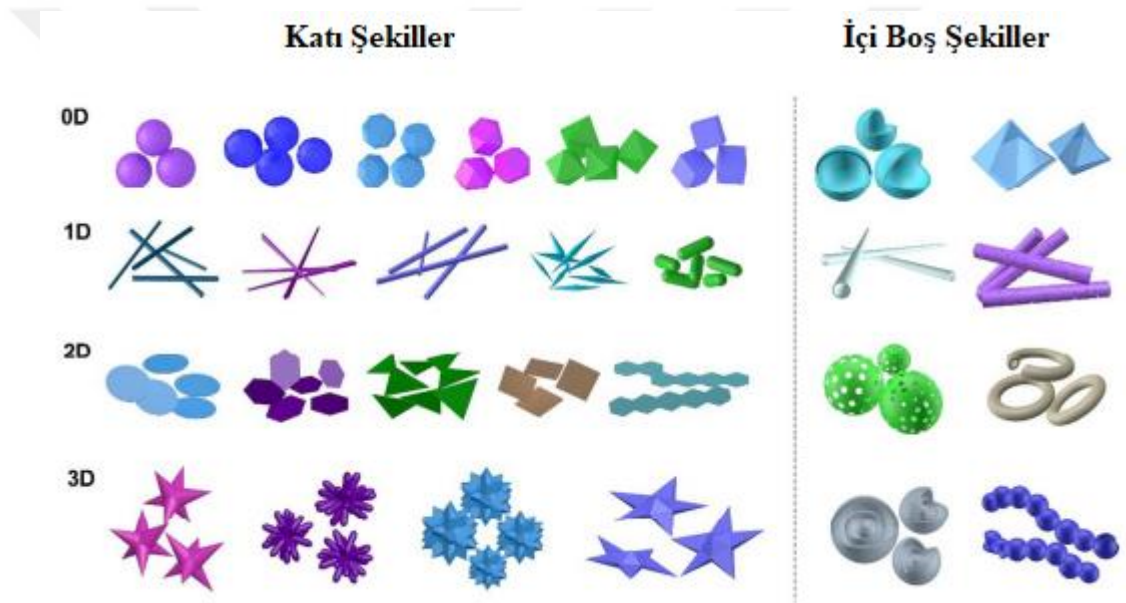
Partiküllerin dolgu olarak kullanıldığı uygulamalarda, büyük yüzey alanlarına sahip olmaları nedeniyle nanopartiküllerin dolgu malzemelerine kıyaslandığında, partikül-matris arasında gerilme transferi sağlaması nedeniyle kaplamalarda kullanımı tercih edilmektedir. Kaplamaların yapısına ilave edilen nanopartiküllerin kaplama özelliklerinde diğer dolgulardan daha etkili olduğu şekil 8’ de gösterildiği şekildedir [24, 25]. Matriste bulunan partiküller çapraz yönelmeleri ve dolgu görevi görmeleri nedeniyle suyun difüzyon yolunu keserek kaplamanın dayanımını artırır. Nanopartikül, reçine ve film yapısı içerisinde boşlukları doldurur. Ayrıca, kurlenme sürecinde reçinenin bütünlüğünü destekleyerek homojen bir film oluşturur ve böylece korozyon direncini artırır.



Şekil 8. Otomotivde kullanılan nanokompozit kaplamanın film oluşumu [26].

2.3.2. Geometrik Boyutlarına Göre Nanopartiküller

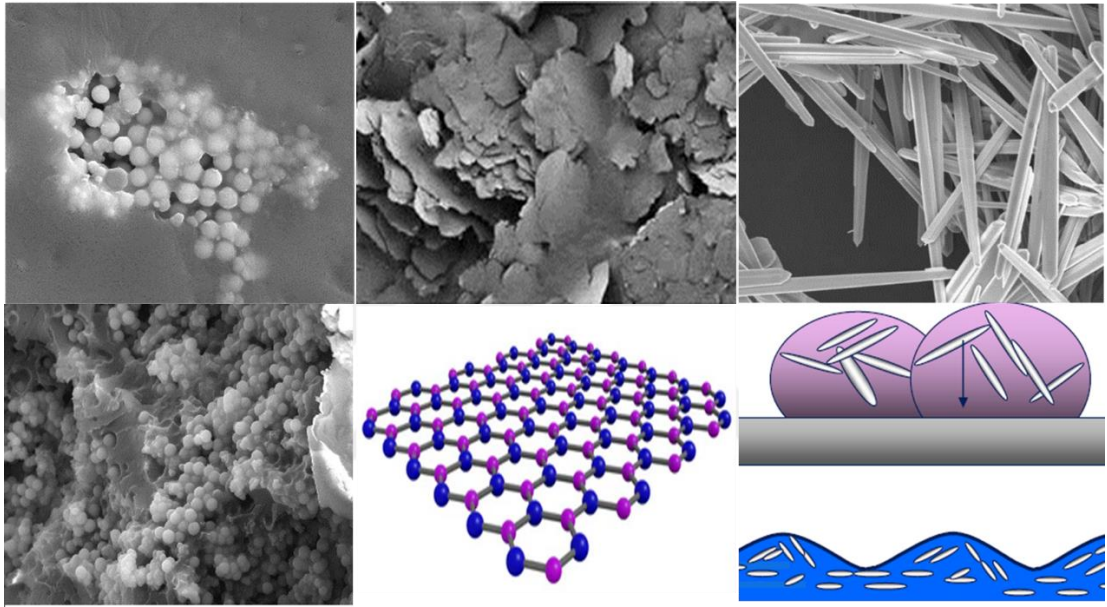
Nanopartiküller geometrik yapıları kapsamında 0D, 1D, 2D ve 3D olarak sınıflandırılabilir. Şekil 9' da geometri ve boyuta dayalı nanoparçacıkların morfolojileri gösterildiği üzere 0D nanoparçacıklarında genellikle küresel şekiller yer alır, bunlara karşılık gelen içi boş yapı morfolojileri olarak sayılabilmektedir. 1D şekilleri nanotüpler, nanorodlar veya nanoteller, nanokapsüller ve bunların içi boş yapıları olmak üzere sınıflandırılabilir. 2D şekil sınıfına yuvarlak diskler, plakalar, tabakalar, ve içi boş nanoküreler girmektedir, Nanoparçacıkların 3D morfolojileri ise oldukça karmaşıktır.



Şekil 9. Nanoparçacıkların tipik morfolojileri [75].

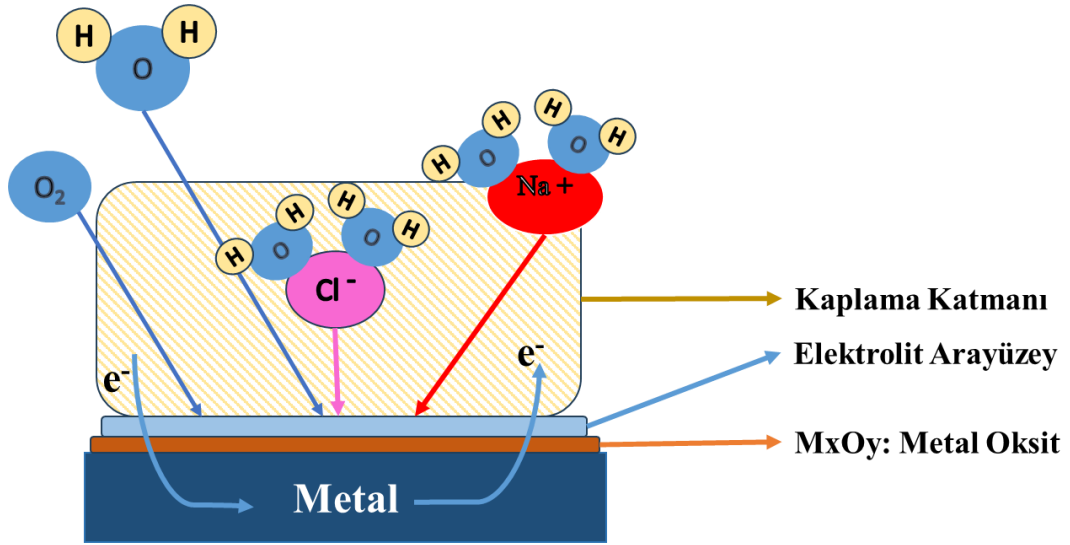
Çalışmamızın ana temasını oluşturan farklı geometrik yapıdaki nanopartiküllerin kaplama içerisine katılması ile yapıya korozyon direnci sağlaması amaçlanmıştır. Korozyon direnci açısından en yaygın kullanılan nanopartiküller arasında; SiO_2 , TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , CaCO_3 , Fe_2O_3 , CeO_2 , BN çeşitli nanokarbon formları yer almaktadır. Bu amaçla deney matrisinde belirleyici girdi olarak; 0D küre yapı forumunda SiO_2 , 1D çubuk formu ile ZnO nanorod, 2D çanak plaka formu için BN kullanımlarının korozyon dirençlerine katkıları araştırılmıştır. Şekil 10' da üç farklı partikül türü görülmektedir.

0D küre formu alanında Saber ve arkadaşları, nanosilyumdioksitin boyaya aşınma ve korozyon direnci ile birlikte yüksek parlaklık sağladığını ve SiO_2 'in difüzyon bariyer etkisi gösterdiğini tespit etmişlerdir [87]. Apsak ve arkadaşları, kaplamaya 1D çubuk formundaki ZnO nanorod katılması ile korozif elektrolitlerin iletim yolu uzatılarak bariyer korumasının artırılması ile metal altlığın korunduğunu ve nanopartiküllerin matristeki kusurları doldurarak elektrolitlerin kaplamaya girmesini engellemesi ile kaplamanın bariyer performansının arttığını bulmuştur [88]. Zhi C., polimerik kaplamalar içerisindeki BN kullanımıyla termal, mekanik ve korozif özelliklerinde artış tespit etmiştir [89].



Şekil 10. Küre-Plaka-Çubuk şeklinde farklı boyuttaki nanopartiküller

Organik kaplamalar korozyon direncini sağlamakta beklentileri karşılayamaz durumdadır. Boya film katmanı tek başına yapısında bulunan ve çapraz bağlanma sonucu polimerleşen bağın gücü kapsamında koruyuculuğu olur. Şekil 11' de normal kaplama filminin korozyona olan maruziyeti gösterilmiştir. Nanopartikül ilavesinin matris yapıya ilavesi ile temel yaklaşım olarak kaplama katmanına bariyer özelliği ile antikorozyon özellik kazandırılması amaçlanmıştır [33]. Şekil 12' de simüle edildiği üzere, farklı geometrik yapıda nanopartiküller kullanılarak kaplamanın korozyon dirençleri araştırılmıştır.

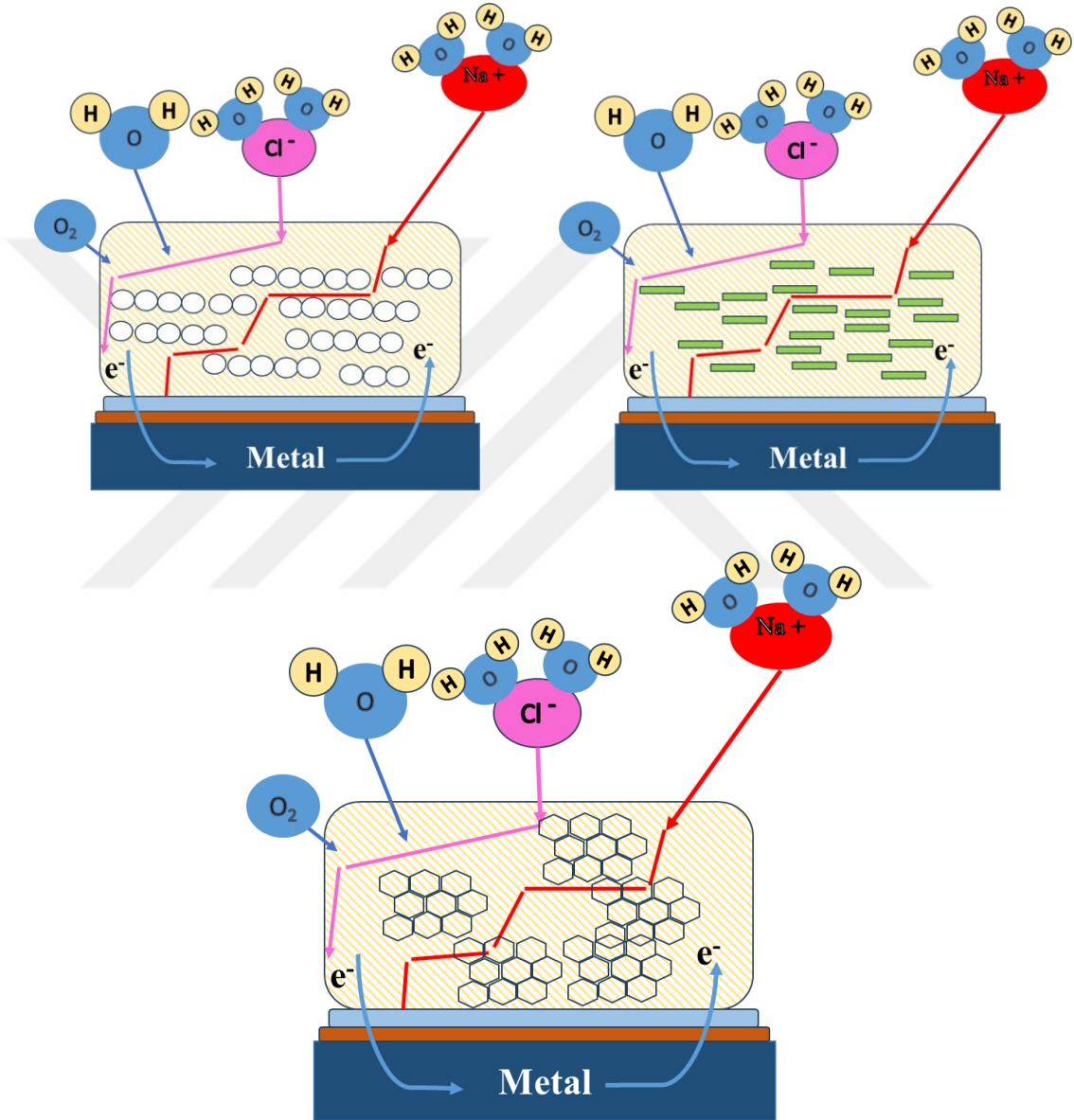


Şekil 11. Boya katmanının elektrolit ortamda korozyona mekanizması

Korozyon yükseltgenme ve indirgenme işlemlerini beraber gerçekleştirmektedir. Kaplama, bunu yapabilmek için yüzeyde izolatör olarak nanokompozit kaplamalarda nanopartiküller işleme dahil edilirler [29]. Böylece, korozif etki gösteren çözeltinin yüzeyde difüzyonu önlenir ve ayrıca polimer-nanopartikül arayüzeyi oldukça etkin bir şekilde doldurulduğu için korozyon etkisi minimize edilir. Antikorozyon etkisi elde edebilmek için nanopartiküllerin arayüzeyde iyi bir dolgu etkisi göstermesi gerekir. Bu da genellikle düşük boyutlu nanopartiküller vasıtası ile gerçekleştirilir. Hall Petch etkisi denen bir etki arayüzeylerin daha stabil kalması için nanopartiküllerin de küçük boyutlu olmasını öngörmektedir [30].

H. Abdollahi ve arkadaşları, hibrid nanopartiküller kullanarak antikorozyon kaplamalar elde etmiştir. Organik-inorganik nanokompozit koruyucu kaplamalar, iki tip alkoksisilanın (yani metoksi veya etoksi fonksiyonel grubu) Ti ve Al nanopartiküller ile hibrit hale getirilmiş kaplamalar üzerine uygulanması ve bunun koruyucu etkisi araştırılmıştır. Al ve Ti nanopartiküllerinin oluşumu ve kaplamalarda nanopartiküllerin homojen dağılımı, dinamik ışık saçılımı (DLS) ve farklı mikroskopik tekniklerle karakterize edilmiştir. Korozyon direncini araştırmak için potansiyometrik dinamik tarama (PDS) ve 2000 saatlik tuz püskürtme test yöntemleri kullanılmıştır. PDS sonuçları, hibrit kaplamaların korozyon korumasının temel olarak silan içeriğine, silan öncüsünün tipine ve nanopartiküllerin tipine bağlı olduğunu göstermiştir. Bununla birlikte, Ti ve Al nanopartiküllerinin aynı anda dahil edilmesi yüksek koruyucu kaplamalara yol açtığı görülmüştür [31].

Kaplama yüzeylerinin renk, parlaklık, optik özellikler, geçirgenlik gibi özellikleri ile farklı fonksiyonellikler kazandırması için modifiye edilmesi gereklidir [32]. Bu nedenle, yüzey özellikleri dışarıdan kontrol edilebilir, koşullara göre yüzey değiştirebilen, tepki verir özellikler gereklidir. Bu bağlamda, boya kaplama sektöründeki nanoteknolojik çalışmalar neticesi ile statik yüzeylerden dinamik yüzeylere geçiş hızlanmıştır.



Şekil 12. Kaplama matris yapısında a) @SiO₂ b) @ZnO Nanorod c) @BN nanopartiküllerin bariyer etkisi oluşturması

2.3.3. Nanokompozit Kaplama Türleri

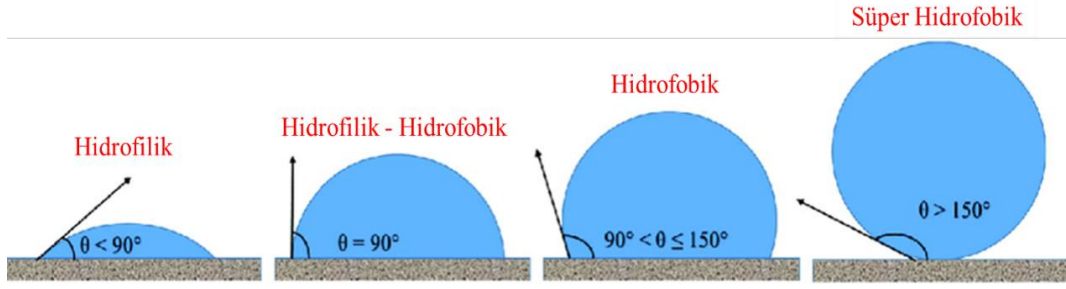
Nanokompozit kaplamalar, nanopartiküllerle modifiye olmuş malzemelerdir. Matrislerine göre; polimer, sermaik ve metal matrisleri olarak üçe ayrılır. Nanokompozitler ise genel olarak iki fazdan oluşurlar, dolayısıyla matris içinde gömülü partikülün olduğunu ve kaplamaya belirleyici bir özellik kattığını ifade edebiliriz. Kullanım amaçlarına göre birçok tür ile sınıflandırılır.

2.3.3.1. Su İtici Hidrofobik Yüzeyler Kendini Temizleyen Kaplamalar (Self Clean)

Hidrofobiklik tanımı, eski yunanca’ dan gelen hidro = su , ve fobi = korku kelimelerini birleşimiyle ‘su itici’ anlamlarını almaktadır. Hidrofobiklik bir bilim alanı olarak yüzey kimyasının bir dalıdır. Hidrofobik özelliğe sahip yüzeylere su damlaları bırakıldığında su kürecikleri şeklinde yüzeyde dururlar. Şekil 13’ de tanımlamaları görülmektedir. Bu alanda yapılan çalışmalarda nano boyuttaki modifiye silika partiküllerinin kullanılmasıyla, hidrofobik davranışın arttığı görülmektedir. Shuang ve ark., hidrofobik silika anti reflektif kaplamaların sol-gel hazırlanması için çalışmışlardır [27].

Günümüz teknolojisinde çok değerli bir yere sahip olacak olan nano kimyanın bir türü olarak su ve yağ itici kaplamaların kullanımı gün geçtikçe artış göstermekte ve anlam kazanmaktadır. Şekil 14.’ de su itici davranışa sahip nilüfer ve lotus yaprağı gibi bitkiler üzerine son yıllarda yoğun çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Lotus yaprağının yüzeyinde bulunan bu ayırt edici özellik 1997 yılında Wilhelm Barthlott tarafından incelenmiştir ve yaprağın kendi kendini temizleme davranışını “Lotus etkisi” olarak tanımlamıştır.

Michael Nosonovsky ve arkadaşları, Sürdürülebilir Lotus Etkisi Yüzeyleri için Metal Matris Kompozitler üzerine çalışmışlarında lotus efektlerinin uygulanabilirliğini, yıpranmanın neredeyse yok olduğu durumlarda sınırlı olduğunu tespit ettiler. Sürdürülebilir süperhidrofobik yüzeyleri tasarlamak için, sadece yüzeyinde değil, malzemenin büyük kısmında hidrofobik güçlendirme ile metal matris kompozitleri kullanarak süper hidrofobiklik için gerekli olan sertlik ve heterojenlik sağladılar [28].

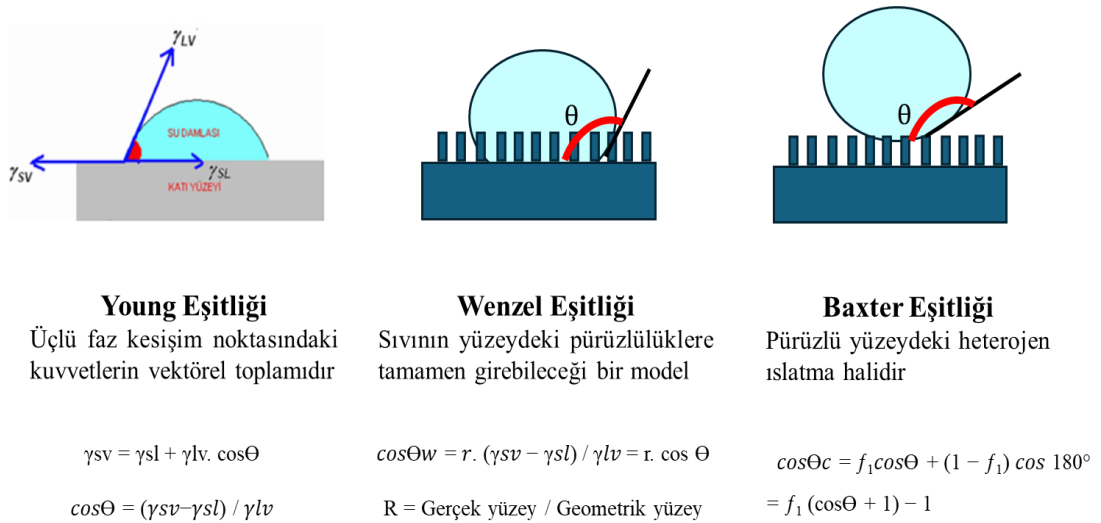


Şekil 13. Yüzey Kontak Açısı Sınıflandırması

Şekil 14’ da gösterilen Nilüfer yaprağı yüzeyi elektron mikroskobu ile incelendiğinde yüzeyde pürüzlülük sağlayan birçok çıkıntıya sahip olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 14. Nilüfer yaprağının su itici özelliği



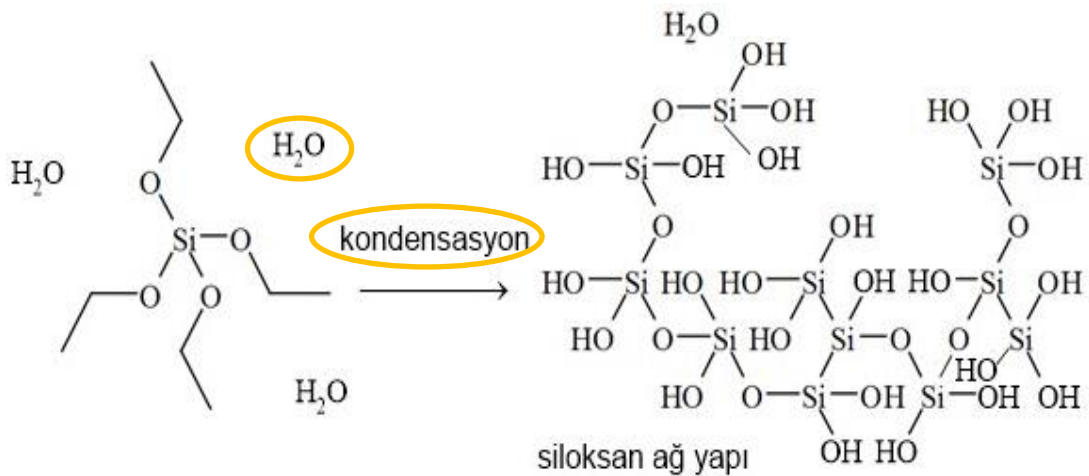
Şekil 15. Young, Wenzel ve Baxter Eşitliklikleri

Her yüzey moleküler veya atomik seviyelerde pürüzlülüğe sahiptir ve yüzey morfolojisindeki değişim su temas açısını önemli ölçüde değiştirebilir. Pürüzlülüğün artışı hidrofobik yüzeylerde temas açısı artışına, hidrofilik yüzeylerde ise temas açısı azalışına neden olmaktadır. Bu etkiyi tanımlamak için şekil 15’ de gösterilen çoklu model geliştirilmiştir. Wenzel modeline ait yüzeyler genellikle bir sıvı damlacık için çok yüksek bir yapışma gösterirken, Cassie - Baxter modeline ait yüzeyler genellikle bir sıvı damlacık için çok düşük bir yapışma gösterir. Ayrıca, Wenzel durumu ile Cassie - Baxter durumu arasında bir geçiş durumu olduğu da bulunmuştur.

2.3.4. Sol-Jel Tekniği

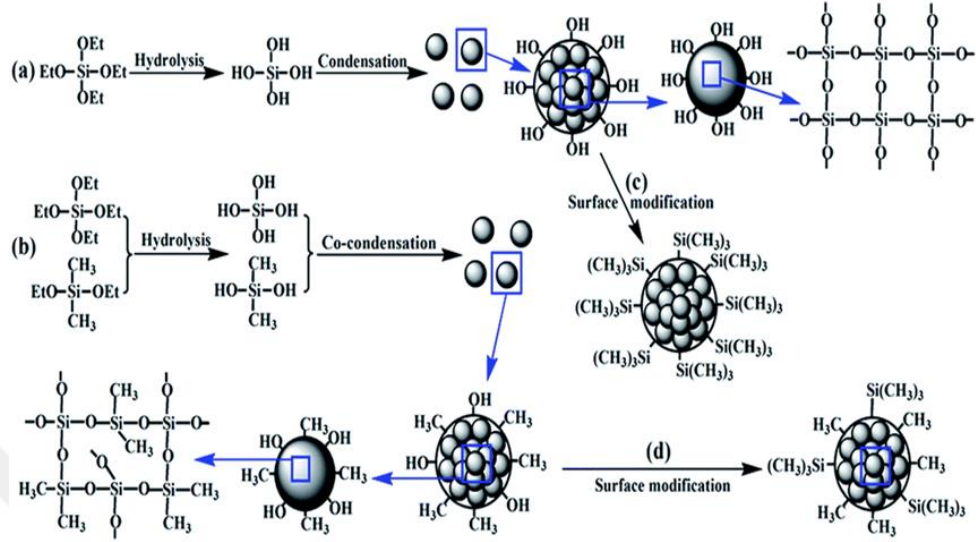
Sol-Jel tekniği; kimya, malzeme bilimi ve mühendislikleri alanlarındaki gelişmeler paralelinde hızla ilerlemektedir. İleri mühendislik teknolojilerinden olarak giderek önem kazanan nanopartiküllerin üretiminde kullanılan sol-jel yöntemi tüm bu etkiler neticesinde kullanımı artarak hızla gelişen bir alan olmaktadır. Kelime anlamıyla solüsyon-jelleşme (solution-gelation) kelimelerinin kısaltılışı olarak kullanılmaktadır.

Sol, bir sıvının içinde bulunan katı parçacıklara, Jel ise, sıvı veya polimerler ile birlikte gözeneklere sahip olan ağıdır. Sol-jel prosesi, sol oluşumu ve ardından sol parçacıklarının bir ağ oluşturmak amacıyla bağlanmasını kapsar [34]. Sol-jel prosesi yaş bir kimyasal tekniktir; hidroliz ve kondezasyon aşamaları ile kimyasal bir çözelti (sol) veya kolloid yapıdaki tanecikler kullanılarak entegre bir ağ yapısı (jel) üretilir.

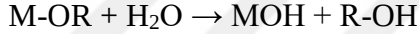


Şekil 16. Sol-jel metoduyla hidrofobik siloksan ağ oluşumu

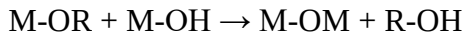
Nanopartiküller sentezlenirken genellikle ilgili geçiş metalinin alkoksit bileşiği gerekli koşullar altında hidroliz kondenzasyonla nanopartikül yapısına dönüştürülmesi Şekil 17’ de gösterilmiştir.



Şekil 17. Sol-jel metoduyla hidrofobik silika nanopartikül eldesi reaksiyonu



Hidroliz (Denklem 2.4)



Kondenzasyon (Denklem 2.4)

2.3.4.1. Stoeber Metodu

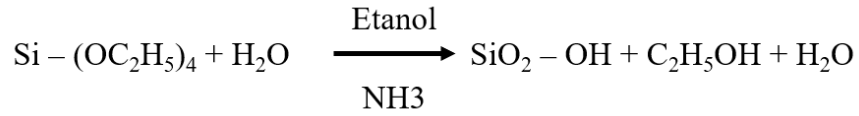
Stoeber metodu, silika SiO_2 nanopartiküllerinin kontrollü ve tek boyutlu bir şekilde sentezlenmesi için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Werner Stoeber tarafından ilk olarak uygulanan yöntem günümüzde yaygın olarak kullanılmaktadır. İnorganik silika partikülleri endüstriyel alanda dolgu maddesi, bağlayıcı ve stabilizatör olarak kullanılmaktadır. Özellikle silika tabanlı nanokompozitlerin hazırlanmasında sıklıkla tercih edilir ve aşağıdaki temel adımları içermekte ve şekil 18’ de reaksiyonu görülmektedir.

Reaktiflerin Hazırlanması: Stoeber metodunda genellikle tetraetil ortosilikat (TEOS), oktiltrietoksisilan (OCTEO) gibi silan bileşikler, su ve alkol karışımı içinde kullanılır. Etanol veya metanol, çözücü olarak yaygın bir seçenektir.

Katalizör Eklenmesi: Amonyak gibi bazik bir katalizör kullanılır. Amonyak, silika partiküllerinin hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonlarını teşvik eder.

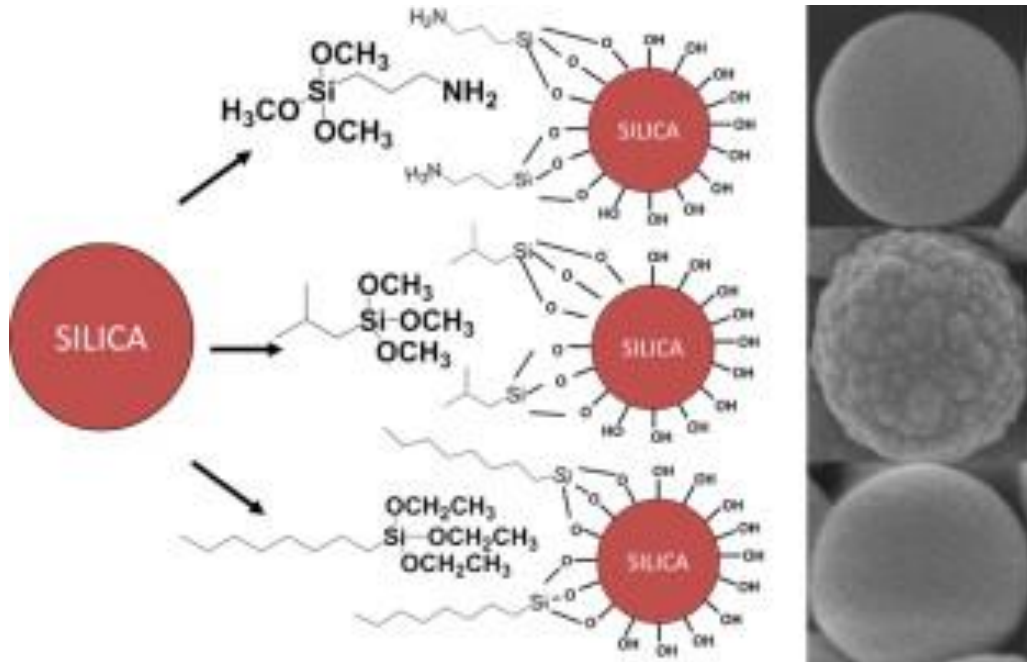
Partikül Oluşumu: Silan yapı, alkollü çözelti içerisindeki su ile kademeli olarak hidrolize edilir ve ardından yoğunlaşarak tek boyutlu silika partikülleri oluşturur. Bu süreç genellikle oda sıcaklığında gerçekleşir ve partikül büyüklüğü, reaksiyon şartlarına ve bileşenlerin konsantrasyonlarına bağlı olarak ayarlanabilir.

Karıştırma ve Olgunlaşma: Çözeltinin sürekli karıştırılması, homojen bir partikül büyümesi sağlamak için önemlidir. Partiküler, istenilen boyuta ulaştıktan sonra reaksiyon durdurulur ve partiküller, çözelti ortamından ayrılır.

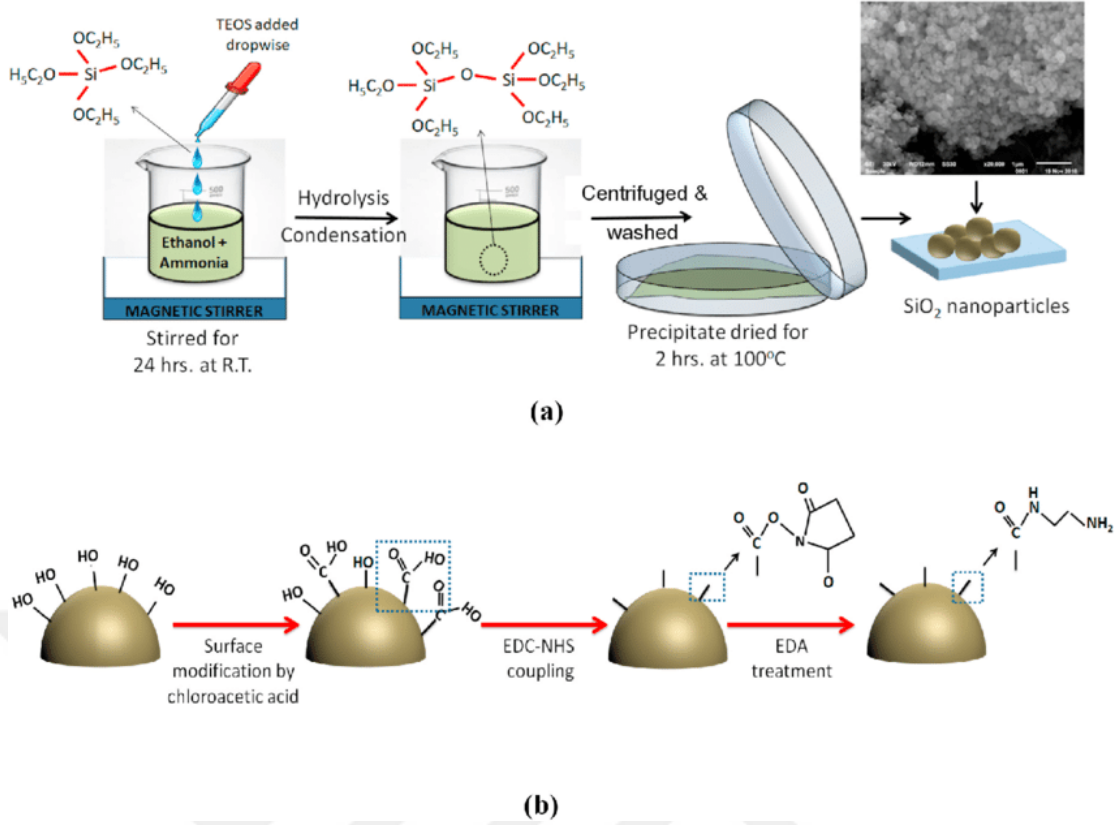


Şekil 18. Stoeber metodu ile silika nanopartikül sentezi

Yong ve arkadaşları, Stoeber partikülleri eldesi amaçlı kullanılan öncül bir silan yapısındaki tetraetoksiortosilanın (TEOS) yanı sıra silika kürelerinin yüzeyleri 3-aminopropiltrimetoksisilane (APTMS), 3-izobütiltrimetoksisilane (ITMS) ve oktiltriethoksisilane OCTEO gibi organosilanlarla çeşitli hidrofobiklik derecelerine göre modifiye edilerek Şekil 19’ da farklı modifikasyonları sonucu partiküllerin homojen dağılımını sağlamıştır.



Şekil 19. Farklı silan gruplarıyla silika partikülün modifikasyonu [35]



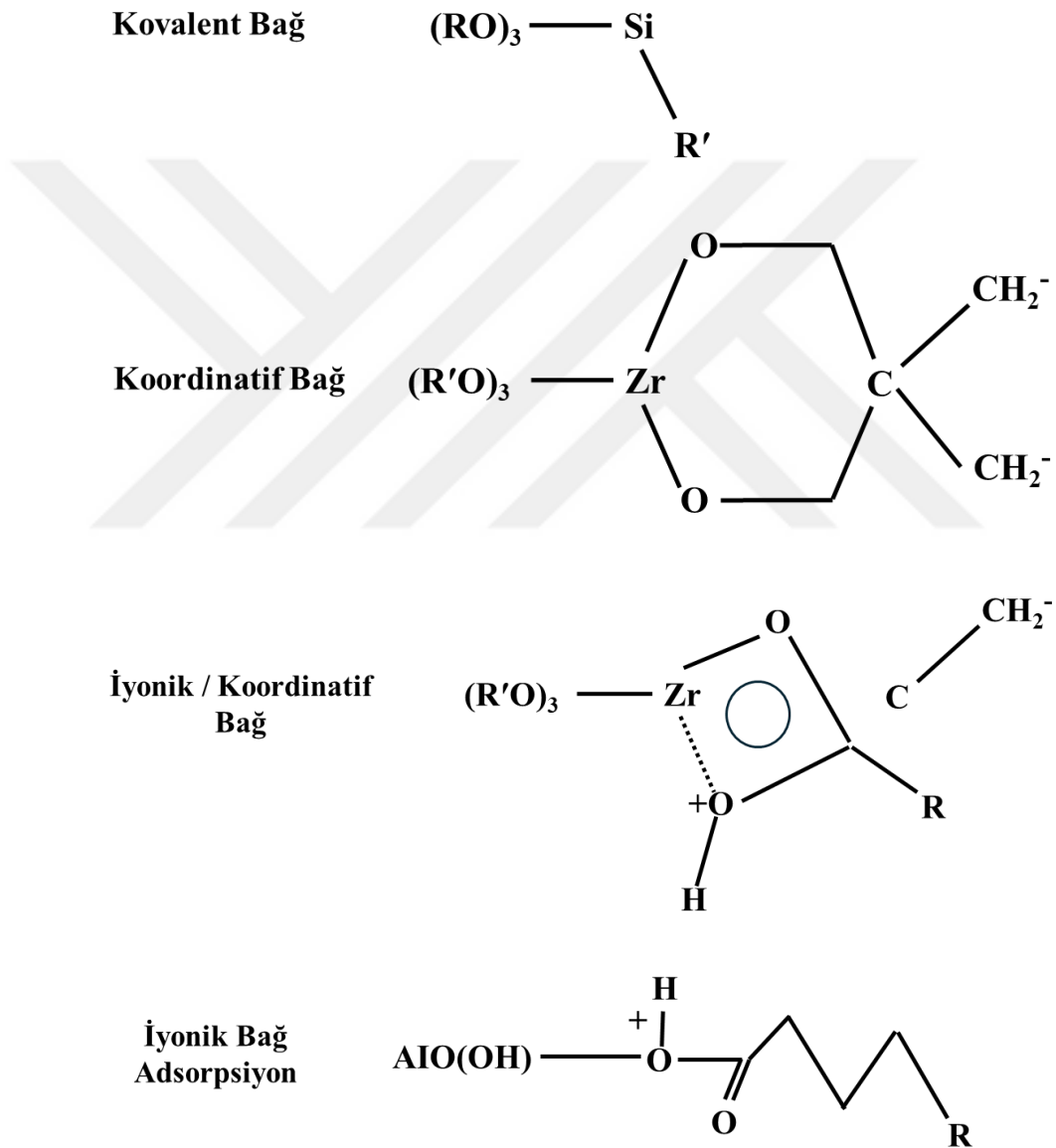
Şekil 20. a) Silika partiküllerin Stoeber metoduyla sentezi b) Silika partiküllerin modifikasyonunun şematik gösterimi [36]

Stoeber yöntemi ile Khurana ve arkadaşları, yüzey modifikasyonunun hibrit polimer elektrolit üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Stoeber tekniğini kullanarak modifiye silika partikülünün modifiye edilmemiş yapıya göre daha az aglomerasyona sahip oldukları, bununla birlikte modifiye edilmiş hibrit filmin; elektrikli çift katmanlı bir kondansatör üretmek için daha uygun olduğu elektro empedans, voltammetri ve galvanostatic ölçümler ile doğrulanmıştır. Bu prensipte oluşan boya veya kaplama filminin yüzeyde aşınma, korozyona karşı direncinin yüksek olduğu sonucuna varılmaktadır [37].

2.3.5. Organik-İnorganik Hibrit Yapılar

Organik ve inorganik hibrit bir yapı, Şekil 21’ de gösterildiği üzere dört farklı bağ ile meydana gelebilir [38]. Bu tip çıkış maddeleri kullanılarak organik ve inorganik yapıların değiştirilmesi ve yeni özellikler kazandırılması mümkün olmaktadır. Şekil 22’ de organik modifiye edilmiş hetero polisiloksanlardan elde edilmiş hibrit inorganik organik polimerler yaygın şekilde kullanılmaktadır.

Monomerlerin kimyasal yapıları ve onların sol-jel prosesleri olarak tanımlanmıştır. Silikon gibi poliorgano-polisiloksan blokları liner Si-O-Si bağlarıyla kopolimerleşmiştir. Kopolimerlerin yeni tipleri cam gibi inorganik ağ polimerleri ve organik ağlar kullanılarak geliştirilmiştir ve buna organik inorganik kopolimerler denmiştir. Kopolimerler, sıvı haldeki öncülerden sol jel prosesin başlatılmasıyla hazırlanmıştır. Şekil 22' de Ormocer gibi inorganik-organik hibrit yapıların mümkün olabilecek dört çeşidi gösterilmektedir.



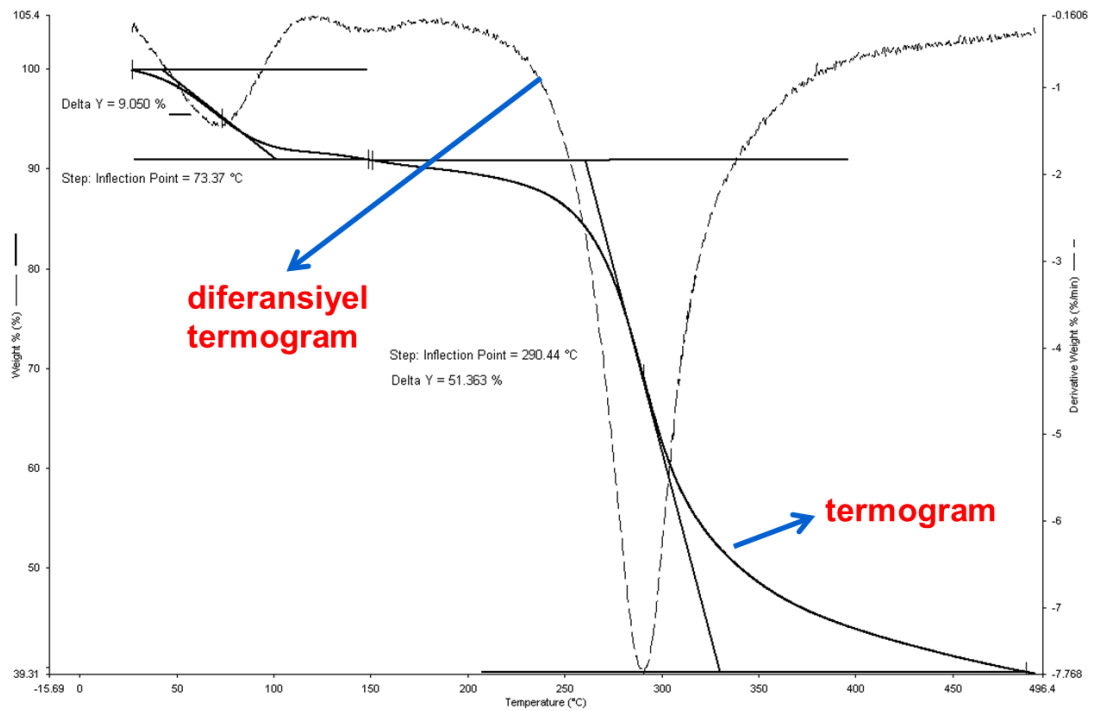
R grubu = metil, alkil, amino, epoksi, metakriloksi, vinil vb...R' grubu = alkil

Şekil 21. Organik ve inorganik hibrit yapıların bağlanma türleri

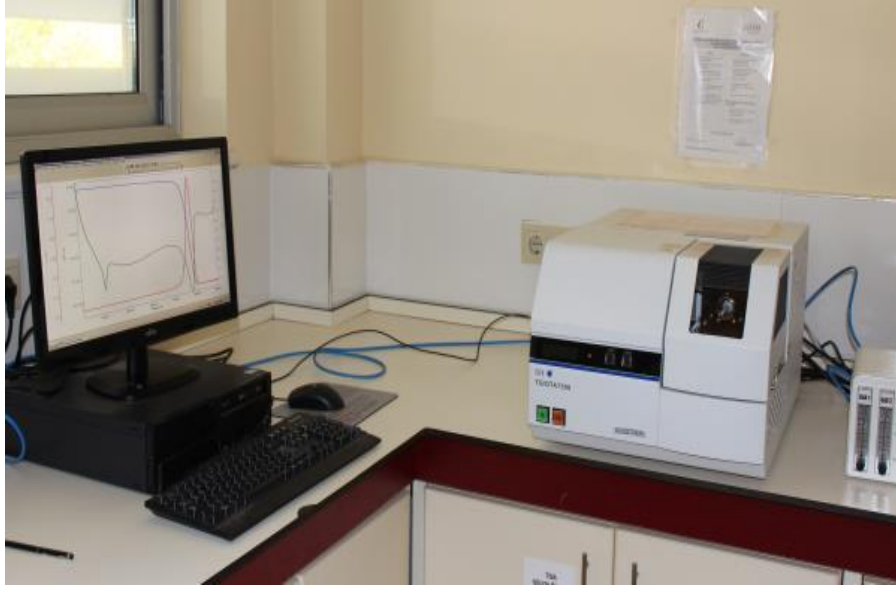
2.4. Kaplamaların Karakterizasyonu

2.4.1 TGA/DTA-Termogravimetrik Analiz / Diferansiyel Termal Analiz

Termal analiz yöntemlerinden olan TG-Termogravimetrik analiz, numunenin kütlesinde artan sıcaklık artışı ile meydana gelen ağırlık değişimlerini kantitatif olarak veren bir analiz tekniğidir. Örnek sıcaklığı çevre koşullarından başlayarak 1200 °C' ye ulaşan sıcaklıklara kadar ısıtılırken kütlesi (ağırlığı) sürekli olarak izlenir. Kütlenin sıcaklığa karşı çizilen grafiğine "termogram" denir ve kalitatif/kantitatif tayinlerde kullanılır (Şekil 23). Termogramlar, hazırlanan çeşitli polimer ürünleri için bozunma mekanizmaları hakkında bilgi verir. Bununla birlikte, bozunma şekilleri her bir polimer için karakteristik olduğundan, bunların tanınmalarında da kullanılabilir. TGA cihazında, hassas bir analitik terazi, bir fırın, bir fırın sıcaklığı kontrol edici ve programlayıcı ve bir kaydedici bulunur. Kaydedici, örnek kütlesinin sıcaklığa karşı grafiğini çizer (Şekil 24). İnert bir atmosferde gerektiği hallerde bunu sağlayacak yardımcı sistemlere de gereksinim olur. TGA ile bir örneğin saflığı, içerik yüzdesi bozuma davranışı ve kimyasal kinetiği incelenir [41,42,43].

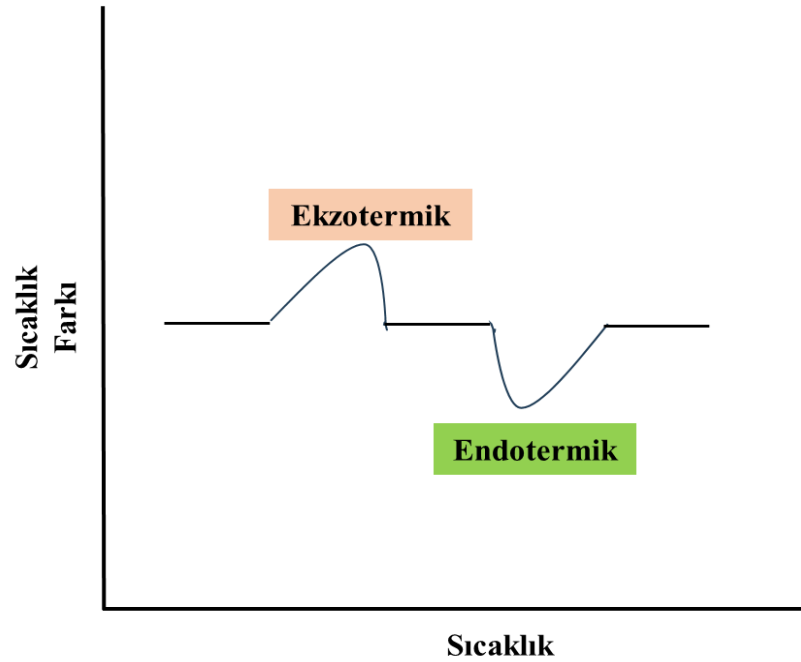


Şekil 23. Termogram Örneği



Şekil 24. TGA analiz cihaz görseli

Diferansiyel Termal Analiz (DTA): Referans madde ve numune arasındaki sıcaklık farkı, uygulanan sıcaklığın fonksiyonu olarak incelenir. Numune sıcaklığı referans sıcaklığından çıkarılarak ve çıkan fark artan sıcaklığa karşı bir grafiğe aktarılır. Grafikte oluşan pikler endotermik veya ekzotermik şekilde olabilir. Düşüşe geçen pik endotermik yükselişe geçen pik ise ekzotermik bir değişikliği gösterir (Şekil 25).

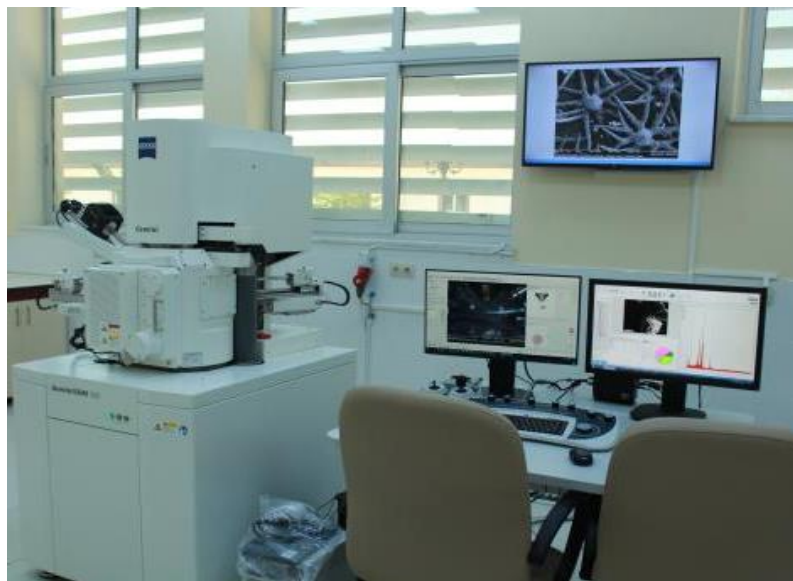


Şekil 25. TGA/DTA örnek grafiği

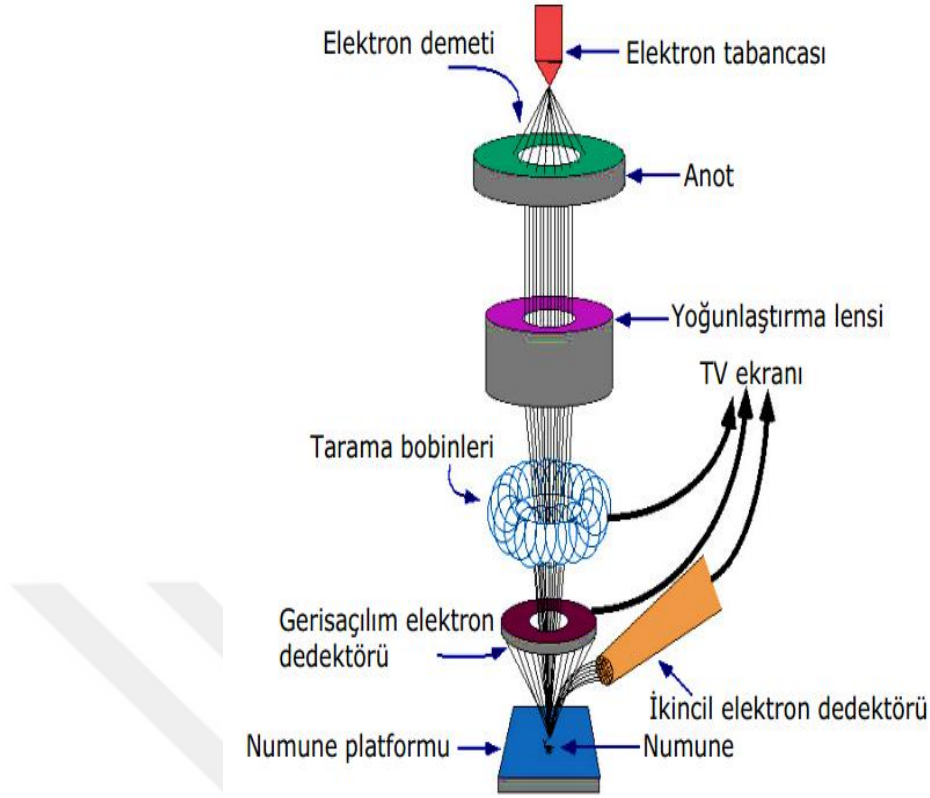
2.4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (TEM) Scanning Electron Microscope (SEM)

Taramalı elektron mikroskop (SEM) bir elektron mikroskobudur; odaklanmış bir elektron demeti ile örnek yüzeyi taranır, elektronlar örnekte bulunan atomlarla etkileşerek örneğin yüzey topoğrafyası ve bileşimi ile ilgili çeşitli sinyaller verir. Bir görüntü vermek için kullanılan dedektör akımı, örnek üzerindeki elektron demetinin konumuna bağlıdır. SEM ile 1 nm' den daha iyi çözünürlüğe ulaşılabilir. Cihaz yüksek veya düşük vakumda, ıslak koşullarda ve geniş bir sıcaklık bandında çalışabilir (Şekil 26).

Taramalı elektron mikroskopi (Scanning electron microscopy SEM) yönteminde katı numune yüzeyi yüksek enerjili elektron demetiyle taranır. Yöntem, elektron demetindeki elektronların örnek yüzeyindeki atomlar ile yaptığı fiziksel etkileşimler sonucu ortaya çıkan sinyallerin görüntüye dönüştürülmesi temeline dayanır. Bu sinyallerin kaynağı, ikincil elektronlar (secondary electrons), geri saçılmış elektronlar (backscattered electrons), Auger elektronları ve X-ışınları fotonlarıdır. SEM analizleri için ikincil elektronlar ve geri saçılmış elektronlardan elde edilen sinyaller, elektron mikro prob (EM) analizleri için ise X-ışınları floresansından elde edilen sinyaller kullanılır. Yayılan X-ışınları, elemente ve elektronun fırlatıldığı kabuğa özgü bir dalga boyuna ve enerjiye sahip olduğu için, yüzey hakkında hem nitel hem de nicel bilgi sağlar (Şekil 27). [44].



Şekil 26. Taramalı Elektron Mikroskobu SEM-EDX Zeiss Gemini 500



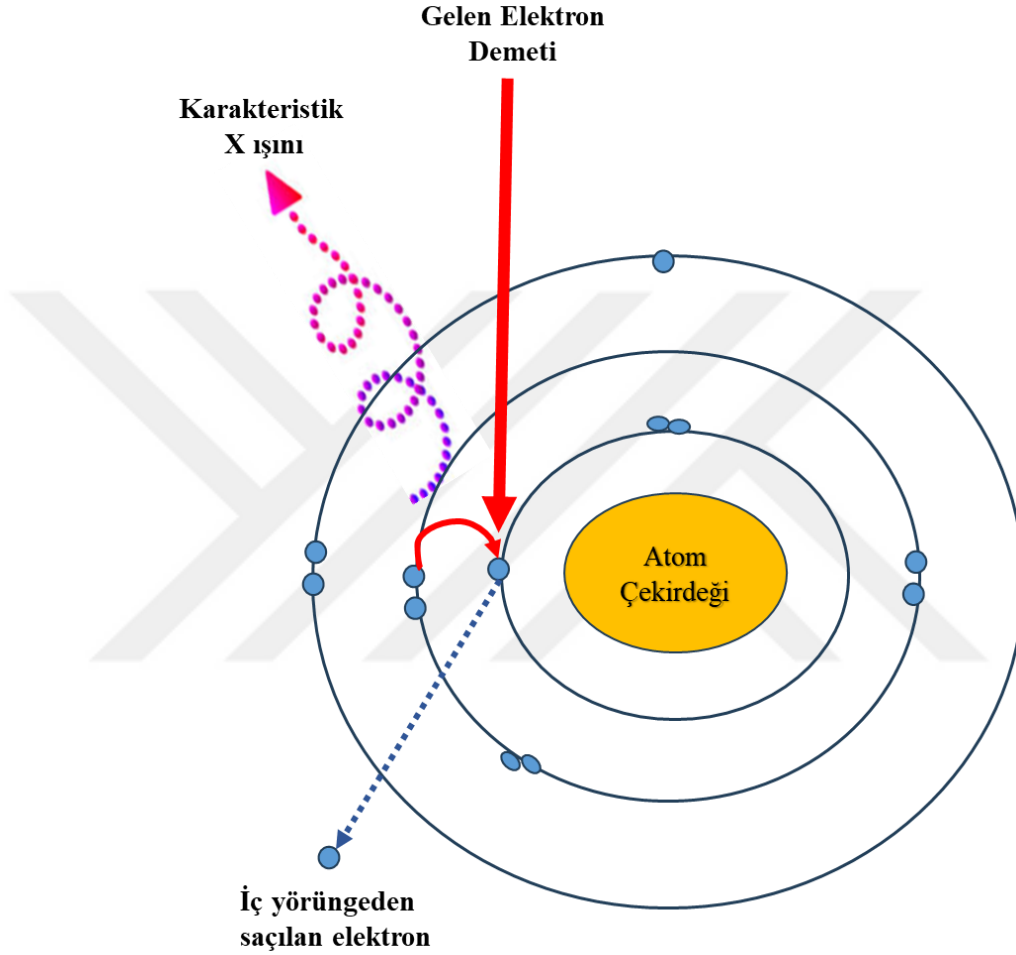
Şekil 27. Taramalı elektron mikroskobunun şematik görüntüsü (Bursa Teknik Üniversitesi / Metalurji)

2.4.3. EDX – Enerji Dağılım X Işını Spektrometresi

Enerji dağılımlı x-ışını (EDX) spektrometresinde, yüksek enerjili birincil elektronlar örneğe çarptığında, ikincil elektronlar saçılır. Daha yüksek bir yörüngedeki bir elektron, x-ışını yayarak saçılan elektronun yerini alır. Bu esnada o atoma özgü bir X-ışını ortaya çıkar. Taramalı elektron mikroskopları uygun detektörlerle ortaya çıkan bu X-ışınlarını enerjisine bağlı olarak analiz edebilirler. Enerji yayımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) olarak adlandırılan bu sistem SEM görüntüsünde element bazında tayin yapmaya olanak sağlamaktadır. Taramalı elektron mikroskobu cihazında x-ışınlarını karakterize eden enerji seviyeleri belirlenerek, numunenin nicelik ve nitelik içerikli analizleri yapılmaktadır [44].

EDX detektörü, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile birlikte kullanıldığında bir numune hakkında SEM'den daha fazla bilgi üretilmektedir. Cihaza bir EDX detektörü entegrasyonu ile monte edildiğinde oluşan X-Işınları incelenen

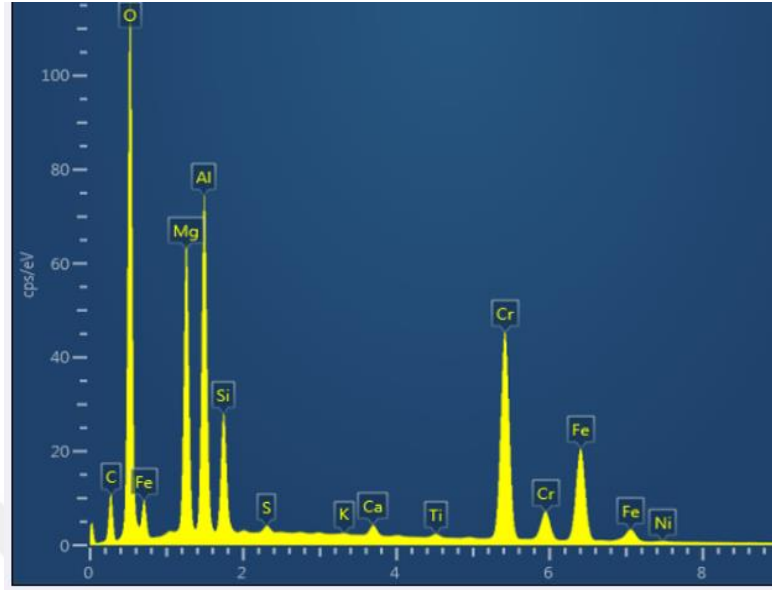
malzemenin kimyasal yapısı ve içeriği hakkında bilgiler oluşturur. Buradaki karakteristik X-Işını malzemeye hastır ve malzeme karakterizasyonundaki spesifik tanımlamaları yapmak için kullanılmaktadır. SEM görüntüleri üzerinde EDX analizi yapılmış; görüntülenen alanlardaki elementlerin dağılımı atomik haritalamalar ile belirlenmiştir.



Şekil 28. EDX çalışma prensibi

X-Işınları sinyalini ölçen yazılımı sayesinde analiz yapabilen bir detektör tarafından toplanır. Enerji dağılımlı x-ışını spektrometresinde sayaç olarak, silikon veya germanyum tek kristalinden yapılan yarı iletken diyotlar kullanılmaktadır. Bu tabakanın dışında x-ışınlarını geçirme özelliği gösteren ince bir berilyum pencere bulunmaktadır. Bir x-ışını, yarı iletken kristale geldiği zaman enerjisini değerlik bandında bulunan elektrona aktarır ve elektronu serbest bırakır ve böylece elektron çiftleri oluşur (şekil 28). Elektron çiftlerinin sayısı gelen x-ışınlarının enerjisi ile

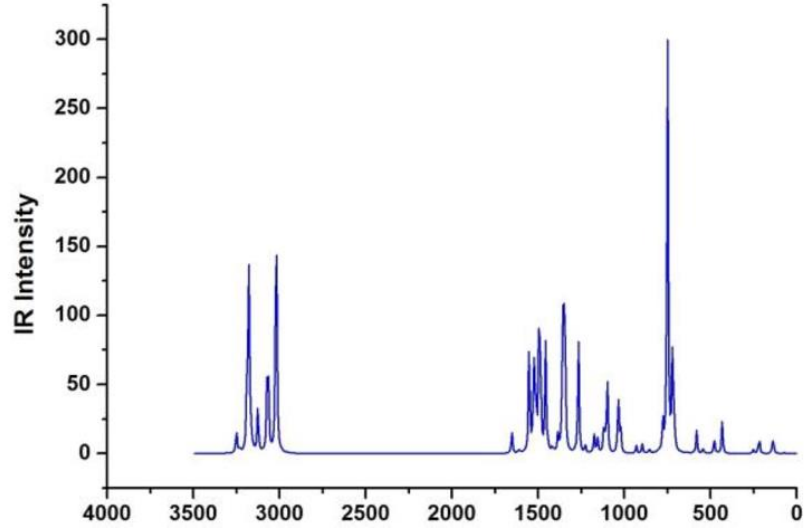
orantılı olması nedeniyle, x-ışınları enerjisi elektronik işlemlerle bulunur [45]. Şekil 29’ da örnek olarak gösterilen analiz ile grafiklendirilerek görsel hale getirilir.



Şekil 29. EDX ve atomik haritalama örnek numunede analiz görseli

2.4.4. FT-IR Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR), bir tür titreşim spektroskopisidir, ışınlar moleküller tarafından absorplanır. FTIR matematiksel Fourier dönüşümü yöntemi ile ışığın infra-red yoğunluğuna karşı dalga sayısını ölçen bir kimyasal analitik yöntemdir. Elektromanyetik ışık dizisinin kızıl ötesi bölgesi 14000 cm^{-1} ile 10 cm^{-1} arasındadır ve yakın dalga boylu kızıl ötesi (NIR; $4000\sim14000\text{ cm}^{-1}$), orta dalga boylu kızıl ötesi (MIR; $400\sim4000\text{ cm}^{-1}$) ve uzak dalga boylu kızıl ötesi (FTIR; $4\sim400\text{ cm}^{-1}$) olmak üzere üç ana bölgeden oluşmaktadır. IR ışınları molekülün titreşim hareketleri tarafından soğurulmaktadır. Her boyunu ayrı ayrı tarama gerekmeksizin hızlı ve yüksek çözünürlükte spektrumlar elde edilebilir. Bu yöntem ile, moleküler bağ karakterizasyonu yapılarak; katı, sıvı, gaz veya çözelti halindeki organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar, iki bileşiğin aynı olup olmadığı, yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri ve yapının aromatik ya da alifatik olup olmadığı belirlenebilir. FT-IR spektroskopisi yöntemi maddenin üç halinde de kullanılabilen bir yöntemdir. Örneğe iletilen ışığın ne kadarının belli bir enerjide soğurulduğuna bakılır. Soğurma spektrumunda bir sinyalin (bandın) elde edildiği enerji, örnek molekülün titreşim frekansını verir [46].



Şekil 30. FT-IR Spektrumu

2.4.5. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

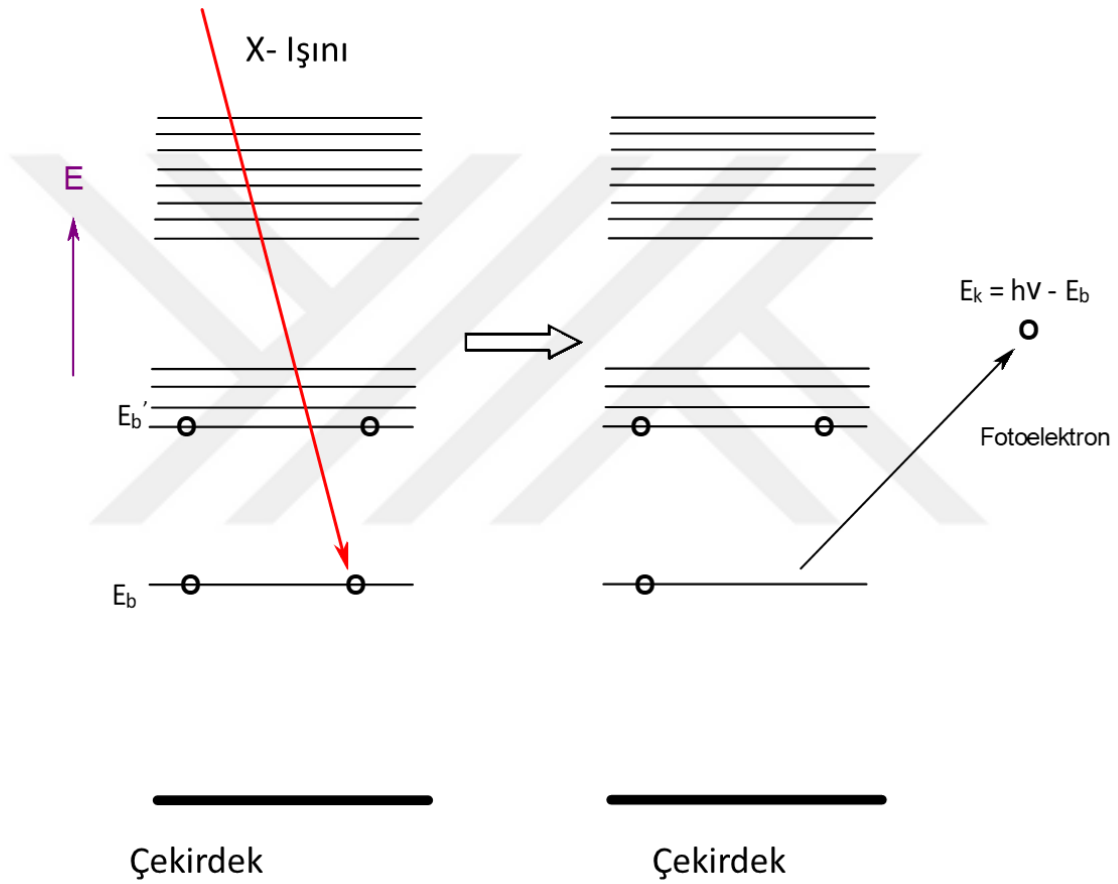
X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), yüksek bir yüzeye duyarlı, kantitatif, kimyasal analiz tekniğidir. XPS, X ışınları ile ışınlanmış bir malzemenin yüzeyinden çıkarılan fotoelektronların ölçümüdür. Yayılan fotoelektronların kinetik enerjisi doğrudan ana atom içindeki bağlanma enerjileriyle ilişkili olarak ölçülür; bu, ölçüm elementin ve kimyasal durumunu ifade eder. Cihaz olarak Thermo Scientific markasının K-Alpha modeli kullanılmıştır (Şekil 31).



Şekil 31. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) Cihazı

X-Işınları çekirdeğe yakın elektron tabakalarından elektron koparır bu elektronlara fotoelektronlar adı verilir. Fotoelektronlar dedekte edildiğinde atom hakkında çok faydalı bilgiler verirler, çünkü elektronu koparmada x-ışını kullanılırsa fotoelektronun enerjisi gelişigüzel olmaz. Fotonunun enerjisi $E = h\nu$ ve bu elektronu çekirdeğe bağlayan kuvvet E_b ise bu fotoelektronun kinetik enerjisini sembolize eder. Işık fotonunun enerjisi artarsa fotoelektronun kinetik enerjisi de artar (Şekil 32).

$$E_k = h\nu - E_b$$



Şekil 32. XPS ile Fotoelektronların ortaya çıkması

2.4.6. Yüzey Enerjisi (Surface Energy) ve Temas Açısı (Contact Angle)

Yüzey enerjisi katı yüzeyler için tanımlanmış bir kuvvettir. Yüzey gerilimi bilinen sıvılar ile yüzeyin yaptığı temas açısı kullanılarak hesaplanır. Katı yüzeylerin yüzey enerjisinin belirlenmesi, yüzey ıslatmasını tahmin etmek için önemlidir. Yüzeyin ıslanması, belirli bir sıvı ile yüzeyin temas açısı ölçülerek incelenebilir.

Young Eşitliği (Denklem 2.4) prensibinde çalışan ve Şekil 33’ de gösterilen Krüss DSA100 gonyometresi ile ölçüm alınmıştır.



Şekil 33. Krüss DSA100 Gonyometre

Yüzeyde ölçülen temas açısı değerine göre yüzey gerilimi ve kontak açısı değerleri bulunur [47,66]. Temas açısı ölçümü, cihazın sahip olduğu iğnenin ucundan damlatılan sıvının plakaya teması ile gerçekleştirilir. Bu sırada damlanın teması ile görüntü kaydı gerçekleştirilir. Böylelikle damlanın yüzey ile teması incelenir ve temas açısı olan θ değme açısı tespit edilir. Sıvı yüzeyde ne kadar küre şeklinde olursa temas açısı da oldukça büyük olur. Bu açının büyüklüğü, kohezyon ve adezyon kuvvetlerinin büyüklüğüne ile doğrudan ilişkilidir [48,49].

Mükemmel sıvı iticilik ise temas açısının θ 90° olduğunda yüzeyin hidrofobik özellik gösterdiği anlaşılır. Temas açısının $\theta > 150^\circ$ olması durumunda ise yüzey süper hidrofobik olarak tanımlanır. Hidrofobik malzemelerin suyu ittirmeleri malzemelerin daha iyi korozyon önleyici özelliklere sahip olmasını sağlamaktadır.

2.4.7. Elektro İmpedans Spektroskopisi (EIS)

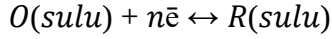
Metal yüzeyleri, korozyon ve aşınma gibi hasara neden olan çeşitli etkilere maruz kalmaktadır. Malzeme yüzeylerinin bu zararlı etkilerden korunması için çeşitli ve etkili yöntemler bulunmaktadır. Elektrokimyasal kaplama bu yöntemlerden en çok tercih edilenlerden bir tanesidir. Bununla beraber korozyon, doğası gereği yavaş ilerleyen bir süreçtir ve yılda 0, 254 milimetre (mmpy) kadar oluşmaktadır. Korozyon tespiti testleri arasında en iyi olan numunede oluşan kütle kaybı ölçümüdür. Fakat bu ölçümler günler, aylar hatta yıllar sürmesi nedeniyle oldukça yavaş kalmaktadır. Elektrokimyasal ölçüm metoduyla ile korozyon süreci hızlandırmak için polarize edilir ve böylece ölçümler kısa sürede simüle edilmektedir.

Empedans, bir alternatif akımın (AC) akışına karşı olan direncin ölçüsüdür. Empedans spektroskopik metotlar ile yüzeylerin elektrokimyasal özellikleri ile alakalı birçok çalışma yapılmıştır [50]. Çözelti direnci, yük taşıma işlemi, difüzyon empedansı ve çift katmanlı kapasitansı içeren elektrokimyasal sistemin elektrokimyasal özellikleri hakkında bilgi sağlamak için en etkili ve güvenilir metotlardan biridir.

Ersin Ünal ve arkadaşları, Ni-B alaşımı ana yapısı titanyum karbür (TiC) takviye parçacıkları ile desteklenerek, sanayide kullanımı çok tercih edilen AISI 304 kalite paslanmaz çelik üzerine elektrokimyasal depolama metodu ile kaplanmışlardır. Elde edilen bu kaplamaların korozyon dayanımları elektro empedans spektroskopisi yöntemi ile analiz edilmiştir [51]. Şekil 34’ de gösterildiği üzere çalışma prensibi, empedans spektroskopisi ile elektrokimyasal döngü ile kaplama malzemesinin direncini ve dolayısıyla korozyona karşı dayanımına dair bir sonuç verir.

Cihaz ölçüm maksadıyla kullanılabilen altı farklı kabloya sahip olan ölçümler üç uç ile yapılmaktadır. Bu kablolar working electrode (WE) adı verilen çalışan elektrot ile, counter elektrot (CE) olarak ifade edilen karşıt elektrot ve referans elektrottan (RE) oluşmaktadır. Boşta kalan diğer uç ise system ground olup boşta bırakılarak ölçüm yapılmamaktadır. Bu elektrotlar bir potansiyometreye bağlı olup düzeneğinin bir görseli şekil 35’ de görüldüğü gibidir. Bu sistem aracılığı ile ilgili numunenin açık devre potansiyeli, AC empedans spektroskopisi, çevrimsel voltametri, potansiyodinamik, korozyon potansiyel ölçümleri Gamry Reference 3000 cihazı ile

gerçekleştirilmektedir. Metalik bir malzemenin elektrolit sıvıya daldırılması ile bir redoks reaksiyonu oluşmakta ve denklem 2.5’de görüldüğü üzere reaksiyon gerçekleşmektedir.



Denklem 2.5

Reaksiyonda O yükseltgenmiş, $\bar{e}$ ise elektronu ve R indirgenmiş olanı ifade etmektedir. Elektron transferi dengeye ulaştığında elektrot ve çözelti arasında toplam yük dengesi ayrımı ile potansiyel bir fark oluşacaktır. Redoks sistemi potansiyel tarama boyunca dengede olmasıyla O ve R’nin yüzey konsantrasyonları ile potansiyelin elde edilmesi için denklem 2.6’ daki formül ile gösterilmektedir.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O}{C_R}$$

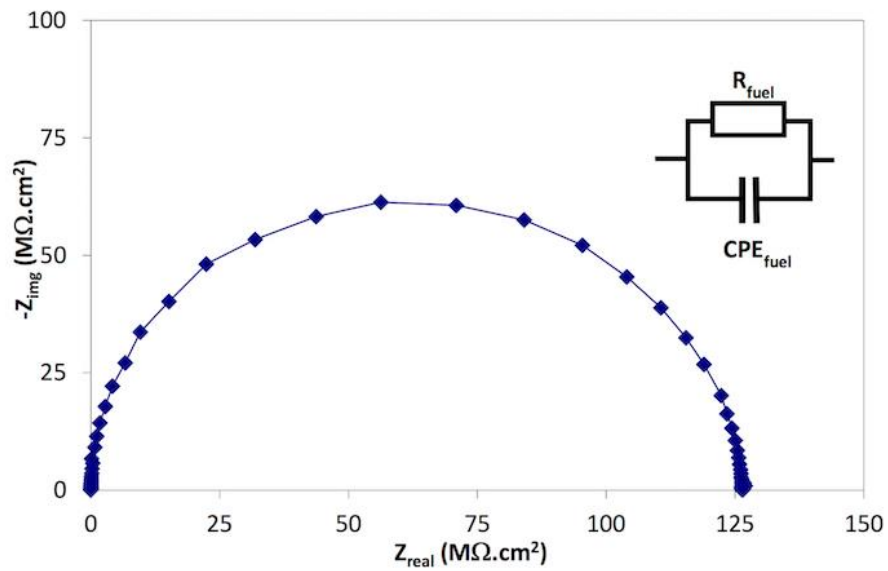
Denklem 2.6

Denklem 2.6’ da E^0 hücredeki standart elektrot potansiyelini, R ideal gaz sabitini, T mutlak sıcaklığı, n elektronun mol sayısını, F faraday sabitini, C_O ve C_R yükseltgenmiş ve indirgenmiş numunelerin konsantrasyonunu ifade etmektedir.



Şekil 34. Gamry EIS Cihazı Test ve Ölçüm Düzeneği [51]

Empedans spektroskopisi (EIS) ile alınan nyquist eğrisi ölçülen kaplama ya da numunenin yük transferi, hızı ve direnci hakkında bize bilgi vermektedir. Ölçüm sonucunda elde edilen nyquist eğri çapı küçük ise numunenin düşük direncini ve hızlı yük geçişine sahip olduğunu gösterir. Teorik olarak elde edilmiş bir EIS grafiği şekil 35’ de gösterilmektedir [52]. Empedans cihazları Nyquist ve Bode grafiklerinden elde edilen datalara göre en uygun devre direncini bulup hesaplamaktadır. Nyquist eğrisinde elde edilen döngü yarıçapının artmış olması frekansın büyüdüğünü ifade etmektedir. Elektrolitlerin yüzeye nüfus etmesini engelleyerek kaplamanın ve dolayısıyla malzemenin korozyon direncinin yüksek olduğunu ifade etmektedir [53].



Şekil 35. Nyquist Eğrisi [54]

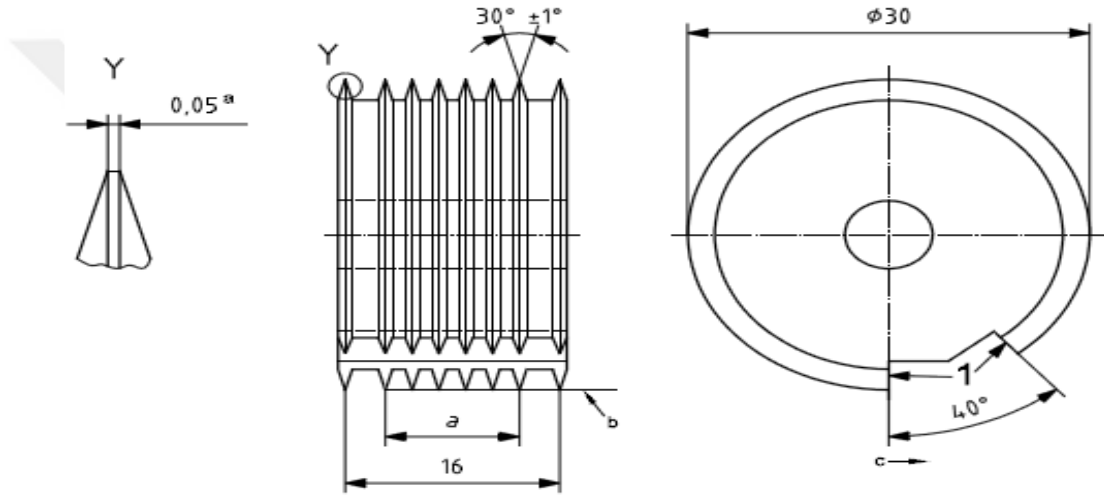
2.4.8 Cross Cut Yapışma Testi (DIN 53151)

Cross Cut testi en genel tanımıyla kaplanmış katmanın uygulandığı yüzeye hangi oranda ve güçle tutunduğunun bir göstergesidir. Kürlenmiş olan kaplamanın alt yüzeydeki metale yapışmasının test amaçlı ölçümünde Erichsen çoklu test bıçağı kullanılmıştır. 30° açılı ve 0,05 cm. aralığında olan sekiz eş bıçak ağzının bir arada olduğu aparat şekil 36’ da gösterildiği biçimde 40° açılı ile sabitlenir.

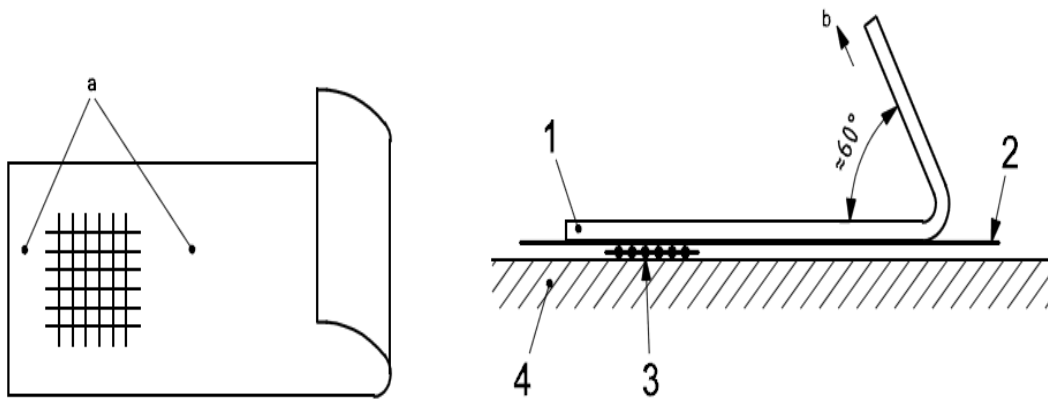
Plakaların kaplama öncesinde yüzeyinden yağ ve kirlerinin alınmasının yapışmaya katkısı olumlu olmaktadır. Kaplama katmanını kafes şablonu ile metal yüzeyine kadar keserek, kaplamanın uygulandığı metal plakadan ayrılma direncini ölçen ve simüle eden bir test metodudur. Cross cut bıçağı ile kaplama yüzeyi iki farklı

yönde 90° birbiriyle çakışacak biçimde çizilir. Çizilen yüzeye 3M 250 bandı yapıştırılır ve yüzey ile 60° açılıyla hızla çekilir.

Şekil 37' de belirtildiği üzere kaplama yüzeyinde oluşabilecek deformasyon, kopma veya kırılma varlığı test edilir. Kaplama yüzeyinde oluşturulan kare bölgelerin deformasyonunu ifade eden GT (Greater Than) ölçek skalası ile 0-5 aralığındaki değerler ile puanlama yapılmaktadır. 0 değeri, yüzeyden herhangi bir deformasyon olmadığını, beş değeri ise yüzeyde kaplamanın hiç tutunmadığını ifade etmektedir.



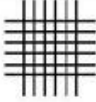
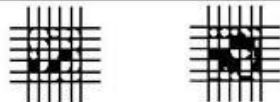
Şekil 36. Cross Cut test bıçağı metoduyla yapışma testi



Şekil 37. Cross cut metoduyla yüzeyi çizilen boyalı plakanın bant testi

Kaplama yüzeyinde cross cut bıçağı ile yapılan çizik ve bant çekimi sonrası kaplama yüzeyinde oluşabilecek deformasyonu sınıflandırılmaktadır (Tablo 2).

Tablo 2: Cross Cut Test Sonuçları Değerlendirme Çizelgesi

Sınıflandırma	Boya Kalkma Oranı	Test Görseli
0	0%	
1	5%	
2	%5-15	
3	%15-35	
4	%35-65	
5	%65' den fazla	

2.4.9 CASS (Cooper Asetik Salt Sprey) Testi (ASTM B-368)

Hızlı sonuç almak amacıyla süreci bilinçli hızlandırılan korozyon testidir ve otomotivden genel endüstri kaplamalarına kadar geniş yelpazede test metodu olarak kullanılır. %5 NaCl sulu çözeltisine %0,025 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ eklenerek ve $\text{pH} = 3.2$ değerine asetik asit kullanılarak set edilmiş ortama şekil 38' de gösterilen test kabininde düzenli olarak çözelti buharı püskürtülmektedir. Plaka 240 saat süresince ortamda bekletilmektedir. Testin öncesinde yüzeyine atılan üç mm.' lik çizimin etrafında oluşan korozyon kaplamanın performansının bir göstergesidir. Bir mm. kalınlığındaki kesici bıçakla, test numunesi 10 cm uzunluğunda ve alüminyum yüzeyine inecek derinlikte tek hat olarak deforme edilir. Boya plakasının değerlendirme yüzeyi boya kabarma ölçüsü olarak tanımlanan blister boyutudur. Bir mm. genişliğinde ve 10 cm.' lik deformasyon boyunda sağ ve sol yöndeki boya deformasyonu ölçülür.



Şekil 38. CASS ve Salt Sprey Test Kabini

Çizik atılan kaplama bölgesinin başlangıcından her bir cm.’lik aralıklar ile numaralandırma yapılarak korozyon ilerlemesi fiziksel olarak izlenir. İşaretlenen 10 bölgenin her biri için ve teste tabi tutulmuş numunenin uğradığı deformasyon genişliği cetvel ile fiziksel boyut olarak ölçülür. 10 ayrı noktadan yapılan ölçüm değerlerinin ortalaması korozyonun ilerlemesini gösterir. Şekil 39’ da bir kaplama örneğinde görüldüğü üzere, işaretli yerlerdeki deformasyon ortalamasının üç mm. üzerinde olan veya 10 bölgeye ayrılmış deformasyon bölgelerinden herhangi bir adedinde üç mm.’den fazla olan deformasyon olan kaplama ret olarak kabul edilir [55].



Şekil 39. Cass testi uygulanan bir kaplama örneği

2.4.10 Kalem Sertliği izilme Testi (Pencil Hardness Test)

Kalem sertliği çizilme testinde kullandığımız kurşun kalemler 6B (yumuşak) ile 6H (sert) aralığını kapsamaktadır. Şekil 40’ da ekipman düzeneği ve şekil 41’ de kullanımı gösterilmiş olan cihazın piyasada otomatik düzenekleri de bulunmaktadır. Her bir kalem düzeneğe takılır. Düz kaplamalı plaka yüzeyinde düzenek hareketi ile yüzeyde varsa oluşan çizikler kontrol edilir. Sonuç, sürtünme karşısındaki dayanımının bir göstergesidir (ASTM D3363).



Şekil 40. Kalem sertliği test yönteminde kullanılan ekipman



Şekil 41. Kalem sertliği test kullanım biçimi

3. MALZEME ve YÖNTEM

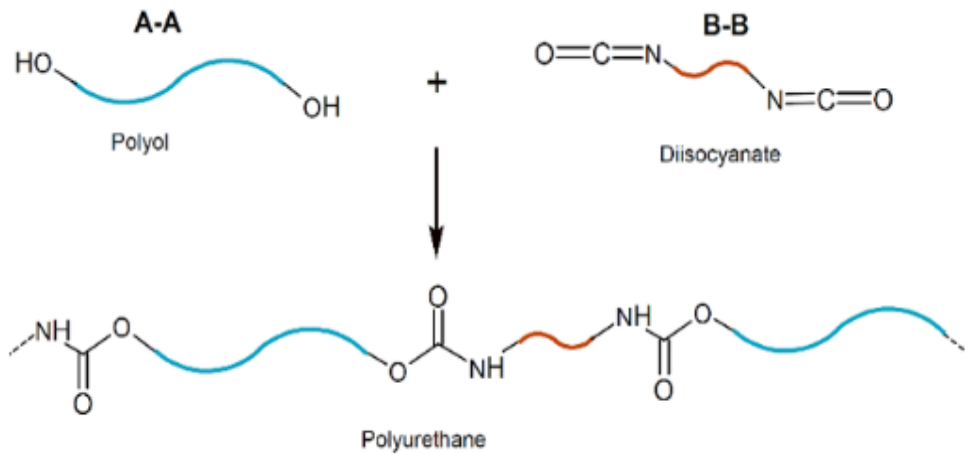
3.1 Malzeme

Çalışmamızda, genel endüstride ticari olarak kullanılan ve direkt metale tek katman olarak uygulanabilen siyah poliüretan boyası referans olarak alınmıştır. Çatı formülündeki partikül ve katkıları çıkarılıp modifiye ettiğimiz inorganik nano ve mikro boyuttaki partiküller ile antikorozyon, çizilmeye dayanıklı, hidrofobik nanokompozit boya filmi elde edilmesi hedeflenmiştir. Referans boyanın ve modifiye ettiğimiz malzeme listesi aşağıdaki tabloda verildiği şekildedir.

3.2. Yöntem

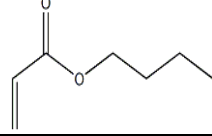
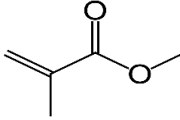
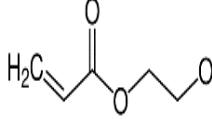
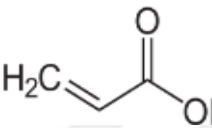
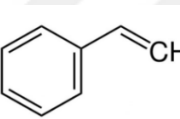
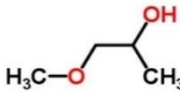
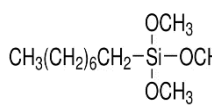
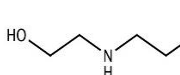
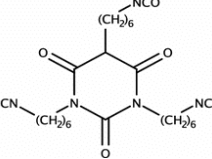
3.2.1. Çatı Formülünün Belirlenmesi ve Deney Matrisinin Oluşturulması

Biri referans aldığımız boya olmak üzere; modifiye edilmiş SiO_2 partikül içerikli boya, ZnO nanorod ve BN partikül içerikli boyalar olmak üzere dört farklı boyayı üç farklı kalınlıklarda atım uygulayıp bir deney matrisi tablo 4’ de verildiği şekilde oluşturulmuştur. Çatı formülündeki poliüretan üç farklı monomer yapı olan, Stiren, 2-HEMA (2-hidroksi etil metakrilat) ve MMA (Metil metakrilat) birleşiminden üretilmiştir. Diizosiyanat ve poliüretan elde edilmesi ortak olup referans boyadaki diğer tüm katkı ve pigmentler çıkarılmıştır. Reaksiyon basamaklarının şematik gösterimi şekil 42’ deki gibidir.



Şekil 42. Çatı formüldeki poliüretan elde edilmesi

Tablo 3: Çalışmada kullanılan malzeme listesi

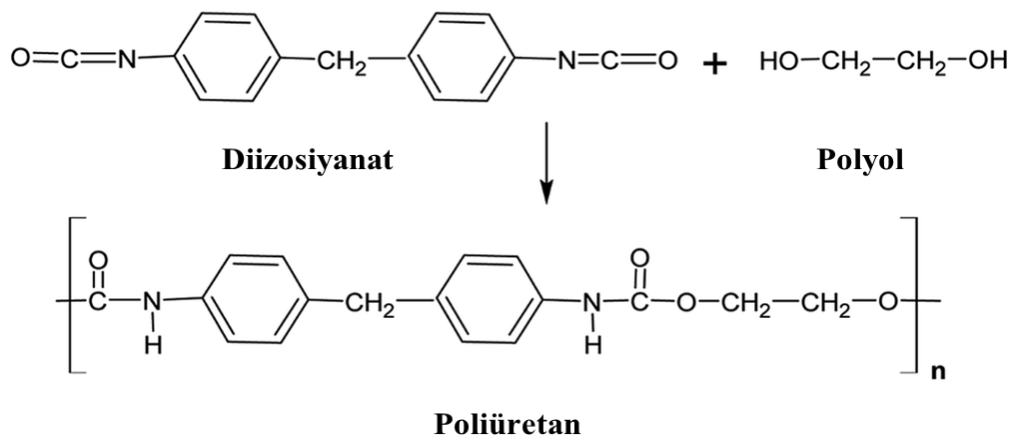
Malzeme Listesi	Kimyasal Formülü		Saflık Derecesi	Üretici Firma
Bütil Akrlat	$C_7H_{12}O_2$		>98%	Merck
Metil Metakrilat	$C_5H_8O_2$		>98%	
2-Hidroksi Etil Akrlat	$C_5H_8O_3$		>98%	
Akrilik Asit	$C_3H_4O_2$		>98%	
Stiren	C_8H_8		>98%	
Propilen Glikol Metil Asetat (PMA)	$C_6H_{12}O_3$		99,90%	Merck
OCTEO Triethoxyoctylsilane	$C_{14}H_{32}O_3Si$		98%	Degussa
Solvesso 100	Fırın Tineri		96%	Exxon
Desmodur HDMI 3300	Diizosiyanat			Merck
Sovermol 815	2 komponentli poliüretan için polyol		60%	BASF
İnorganik Dolgu	$BaSO_4$		98,50%	Mineralia
Antikoroziy Pigment	$CaSiO_3 + FeSiO_3$		98,50%	Shieldex
Çinko oksit nanorod	ZnO		99,90%	Sentez
Silisyum dioksit	SiO_2		99,90%	Sentez
Bor Nitrür 40-50 nm	BN		99,95%	İthal
Ksilen	C_8H_{10}		96%	Merck

Tablo 4: Uygulama yapılacak boya türü ve içerik matrisi

Boya Tanımlaması	Boya Kuru Film Kalınlığı		
	Tek pas atım (30-35 µ)	Çift pas atım (60-65 µ)	Üç pas atım (90-100 µ)
Referans Formül	+	+	+
Modifiye SiO ₂ içerikli formül	+	+	+
ZnO Nanorod içerikli formül	+	+	+
BN partikül içerikli formül	+	+	+

3.2.2. Poliüretan Polimerizasyonu

Poliüretan polimerizasyonu; poliüretanların eldesi için bir veya iki komponentli çözümler mevcuttur. Şekil 43' de görüldüğü üzere Poliüretan polimerizasyonu diizosiyanat ve diol üzerinden yürümektedir. Bu polimerizasyon esnasında izosiyanat grupları diol gruplarının -OH kısmıyla polimerleşerek açılır ve bir amid yapısı meydana getirir. Bu kondenzasyon reaksiyonu sonrasında su molekülleri yapıdan uzaklaşmış olur. D.K. Chattopadhyay ve arkadaşları ile Ghosal A.ve arkadaşları çalışmalarında; sol-gel kimyası ve poliüretan kaplamalarında işlevsel nano materyallerin kullanımı nanosilika parçacıkları kullanmıştır [57,58].

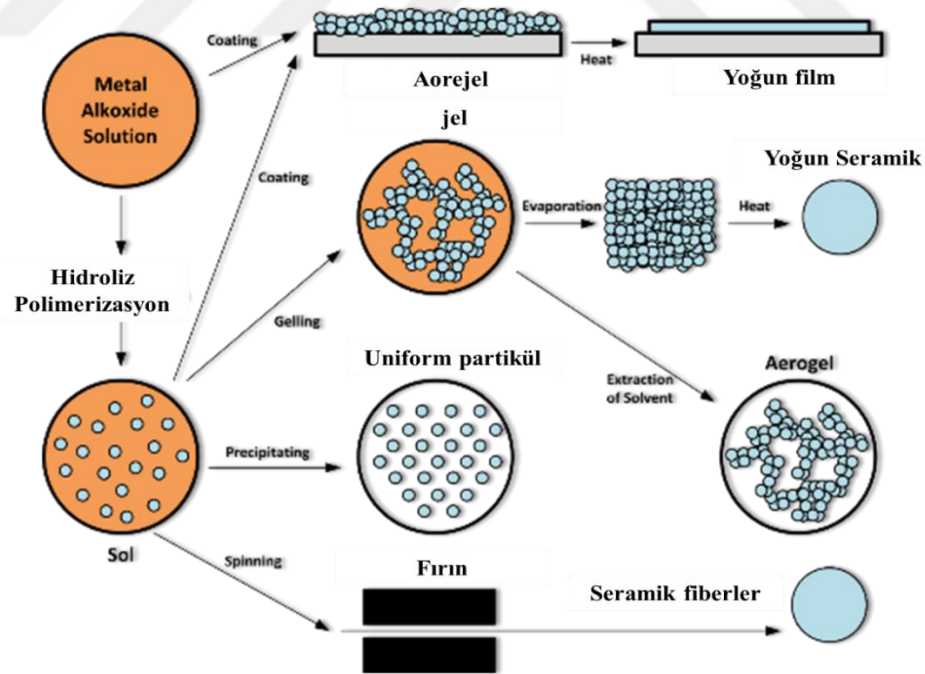


Şekil 43. Poliüretan Polimerizasyonu

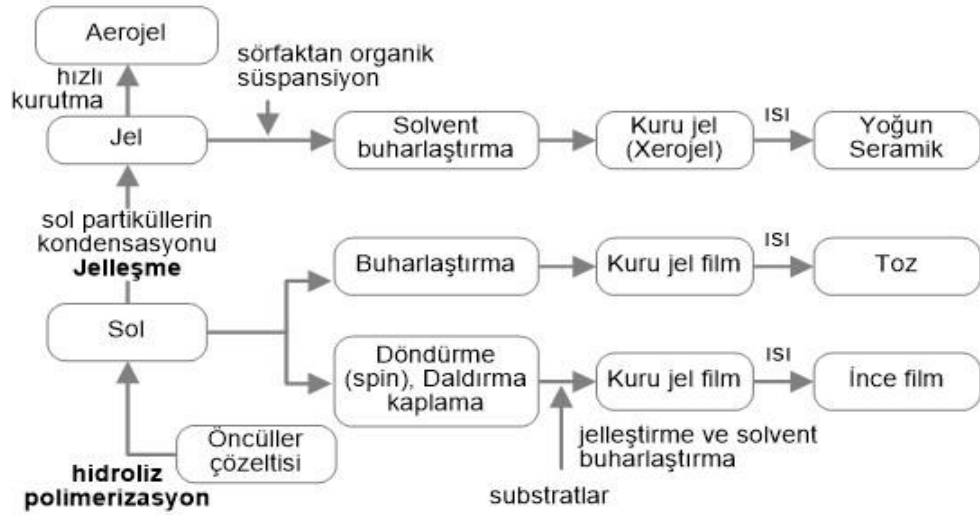
3.2.3 Sol-Jel Polimerizasyonu

Mekanik dayanımın geliştirilmesi için sol-jel reaksiyonu ile metal alkoksitlerin, poliüretan, akrilik, polyester, epoksi gibi yapılarla moleküler düzeyde muamele edilmesi önem arz etmektedir. Böylece hem organik polimerizasyon gerçekleşirken hem de üç boyutlu silikon alkoksitler başlatıcı olarak kullanılırsa, polimerik yapıların yanında üç boyutlu silikat türü yapılar da oluşacağından mekanik dayanım arttırılmış olacaktır. Organik polimerizasyonlara inorganik sol-jel reaktivlikleri ilavesi sonrasında çapraz bağlanma ve sertleşme işlemiyle daha dayanıklı nanokompozit yapılar elde edilecektir. Bu reaksiyonlar gerçekleşirken hidrofobik yüzey ajanlarında ilavesiyle antikorozyf ve süperhidrofobik yapılar elde edilmektedir. Sol-jel üretim metotları alternatif yollar bulunmakla beraber, boya katmanı içerisinde partikül olarak ilave edilmesi yaygınlaşmaktadır.

Sol-jel metodunda kullanılan ana girdiler; alkoksitler, organik tuzlar veya inorganik tuzları içerebilir. Metal tabanlı alkoksitler ile birçok çalışma yapılmıştır. Başlıca Si, Al, B, Ti, Zn metalleri kullanılmaktadır. Her birinin reaksiyonları benzerlik içermektedir. Şekiller 44 ve 45' klasik sol-jel akış şeması gösterilmiştir [59].



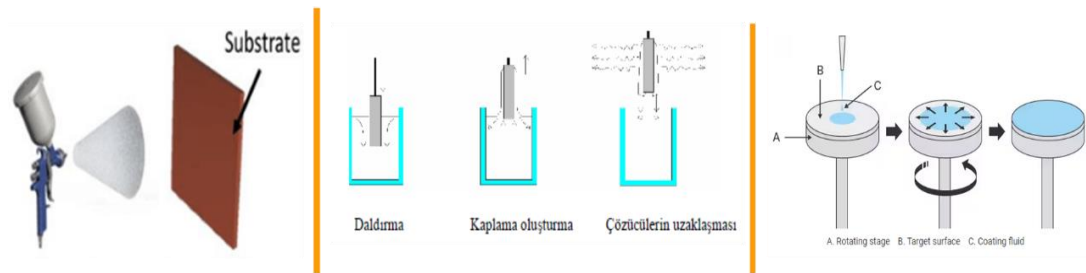
Şekil 44. Sol - Jel ile üretilen malzemenin şematik gösterimi [59].



Şekil 45. Sol-Jel proses şeması

3.2.4 Kaplama Metodu Seçimi

Endüstriyel alanda şekil 46’ de gösterildiği üzere, üç farklı uygulama metodu geliştirilmiştir [60]. Bunlardan en yaygın ve kolay erişilir olanı Sprey Kaplama metodudur. Konvensiyonel türde uygulama tabancasıyla elde edilen nanokompozit yapılar çelik ve alüminyum plakalara uygulanacaktır. Tek katmanlı uygulama türü olacağı için kaplamaların yüzeyde göstereceği performans doğrudan ölçülmüş olacaktır.



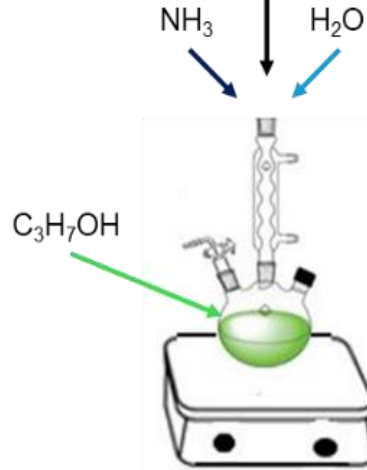
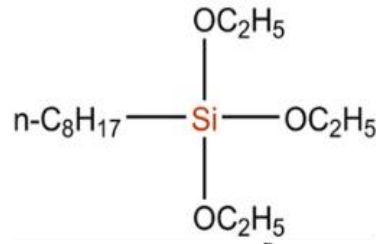
Şekil 46. Boya kaplama uygulama teknikleri

3.2.5 Silika Partiküllerin Yüzey Modifikasyonu

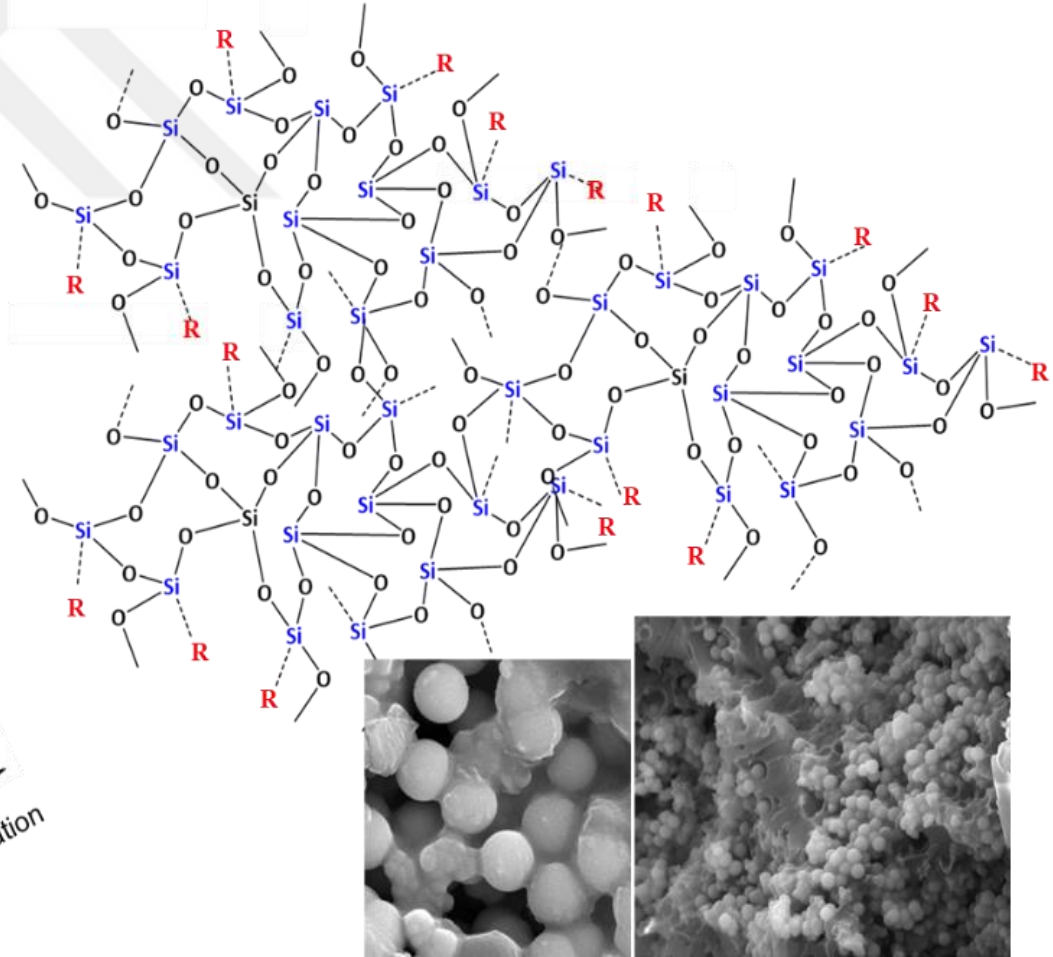
Nanokompozit yapı içerisindeki partiküllerin, yüzeye yakın olmasının antikorozyon özellik ve mekanik dayanımı arttıracakı düşünüldüğünden partiküllere yüzey modifikasyon işlemi gerçekleştirilmelidir. Bu amaçla, uzun zincirli alkil gruplarının ve alkil modifiye alkoksisilan gruplarından OCTEO Triethoxy (octyl)silane kullanılarak, nanokompozitlerin substrat yüzeylerine spreyle uygulanma sonrası, hidrofobik nanopartiküller yüzeye doğru göç etmesi amaçlanmıştır. Böylece yüzeyde bir hidrofobik bariyer ve aynı zamanda nanopartiküllerin oluşturduğu mekanik dayanıklı bir set meydana getirecektir.

3.2.6 Stoeber Metodu ile SiO₂ Nanopartikül Üretimi

200 ml. C₃H₇OH İzopropil alkol içerisine 50 ml. Saf su ilave edildi. Üzerine kontrollü şekilde yaklaşık 30 ml NH₃ amonyak ilave edilerek pH= 10-12 aralığında olması sağlanıp kontrol edildi. 10 ml. OCTEO Triethoxy (octyl)silane C₁₄H₃₂O₃Si ilave edilerek 24 saat boyunca karıştırılarak oluşan partiküller, santrifüje edilip süzülerek kullanım için sentezlenmiş oldu. Akış şematik olarak Şekil 47' de gösterilmiştir.



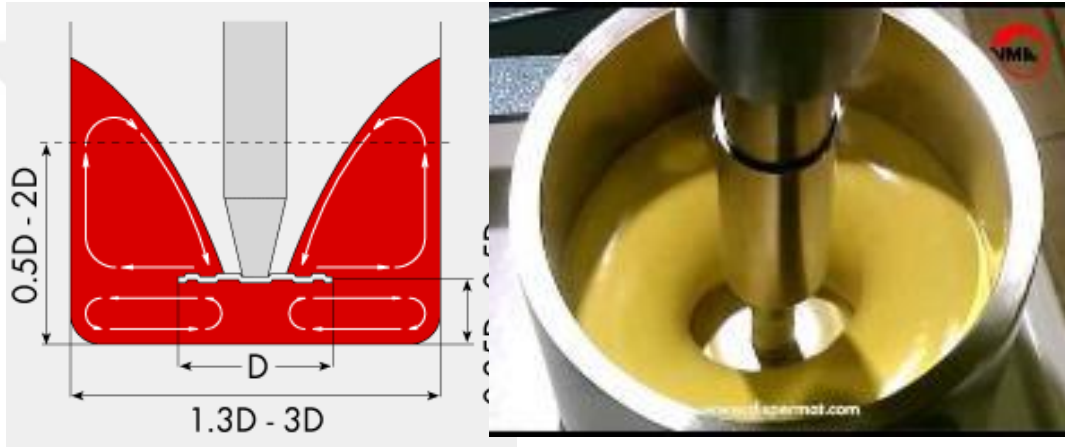
Hydrolysis
↔
Condensation



Şekil 47. Stoeber & Sol-jel Metotları ile Modifiye Nanopartikül Eldesi

3.2.7 Dispersiyon Uygulaması

Dispersiyon, iki partikülün birbirleri yani moleküller arası (intermolecular) etkileşimdir [60]. Elde edilen yüzey modifiye nanopartiküllerin, homojen nanokompozit eldesi için mikrometre boyutundaki bilyeler yardımıyla polimerik karışımda dispersiyonu sağlanmalıdır. Boya pasta geçişi Eieger Torrence değirmeni ile yapıldı. Nanopartikülle polimer arasında herhangi bir faz farklılığı olmadan Dispermat tarafından homojen bir şekilde dağıtılmış final ürünü şekil 48’ de gösterildiği biçimde ortaya çıkacaktır.



Şekil 48. Doughnut Effect ve Dispermat örneği

3.2.8 Deney Matrislerinin Malzeme Listeleri

Alternatifli olarak karşılaştırılmalı toplam dört farklı boya ile deney matrisi oluşturulmuştur. Çatı formülündeki poliöl, diizosiyanat ve poliüretan eldesi ortak olup referans boyadaki diğer tüm katkı ve pigmentler çıkarılmıştır.

Boya; pasta, alt ilave hazırlığı, sertleştirici ilavesi olmak üzere üç ana bölümden oluşmaktadır. Matris içerikleri 4 farklı ürün için aşağıdaki tablolarda verilmiştir.

Tablo 5: Referans çatı formülde kullanılan malzeme listesi

Referans Boya	
Adım	Malzeme
Pasta	Akrilik poliöl 1 (%65, bütöl asetat içinde)
	Akrilik poliöl 2 (%60, bütöl asetat içinde)
	Polieter-poliester poliöl
	Polimerik dispersant katkı
	Organik dispersant katkı
	Propilen Gliköl Metil Eter Asetat
	Anti-korozif Pigment
	Karbon Siyahı Pigment
	Inorganik Dolgu 1
	Inorganik Dolgu 2
	Bütöl gliköl asetat
	Ksilen
Alt İlave	UV Stabilizör katkı
	Solvesso 100
	Polidimetiksiloksan katkı (ksilen içinde)
	Organik antikorozif katkı
	Ksilen
Sertleştirici	HMDI Oligomer (Desmodur N3300)
	Adhezyon katkısı
	Solvesso 100
	Bütöl Asetat

Tablo 6: Modifiye silika içerikli boya formül malzeme listesi

Modifiye SiO₂ Partikül İçerikli Boya		
Adım	Malzeme	Miktar (g.)
Pasta	Akrilik poliol 2 (bütil asetat), solvent 66,67 g.	166,67
	Islatıcı	0,75
	Karbon Siyahı Pigmenti (OCTEO ile modifiye)	3
	OCTEO ile Modifiye Silika İnorganik Dolgu	15
	Ksilen	6
	Bütil Glikol Asetat	2
Alt İlave	OCTEO	2
	Solvesso 100	8
	Ksilen	14
Sertleştirici	HMDI Oligomer (Desmodur N3300) (NCO: 21,8%)	34,2
	Adhezyon	3,42
	Solvesso 100	4,89
	Bütil Asetat	6,35

Tablo 7: BN Nanopartikül içerikli boya formül malzeme listesi

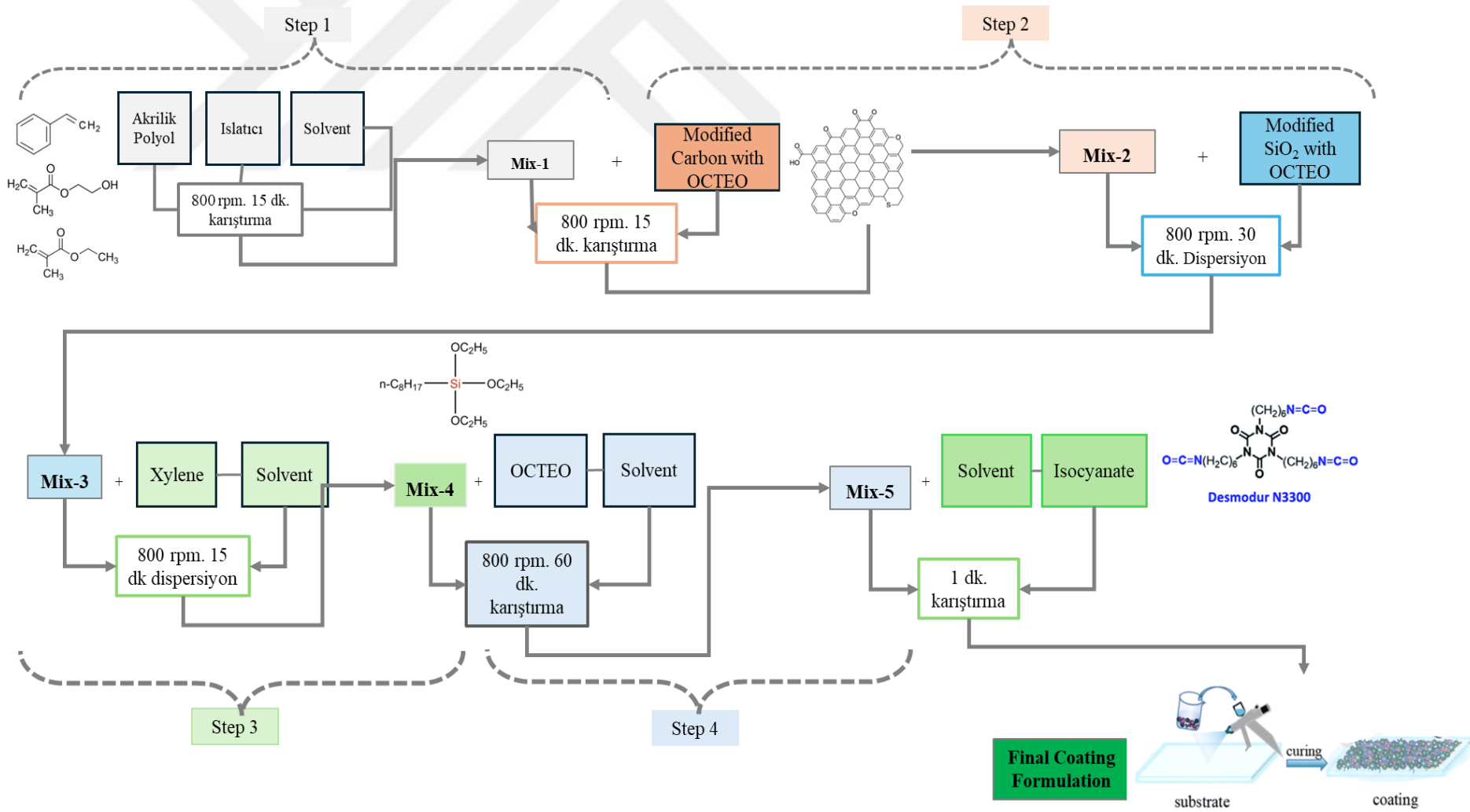
Bor Nitrür Partikül İçerikli Boya		
Adım	Malzeme	Miktar
Pasta	Akrilik poliol 2 (bütil asetat içinde), solvent 66,67 g.	166,67
	Islatıcı	0,75
	Karbon Siyahı Pigmenti (OCTEO ile modifiye edilmiş)	3
	BN Nanopartikül İnorganik Dolgu	15
	Ksilen	6
	Bütil Glikol Asetat	2
Alt İlave	OCTEO	2
	Solvesso 100	8
	Ksilen	14
Sertleştirici	HMDI Oligomer (Desmodur N3300) (NCO:21,8%)	34,2
	Adhezyon	3,42
	Solvesso 100	4,89
	Bütil Asetat	6,35

Tablo 8: ZnO Nanorod içerikli boya formül malzeme listesi

ZnO Nanorod Partikül İçerikli Boya		
Adım	Malzeme	Miktar
Pasta	Akrilik poliol 2 (bütil asetat içinde), solvent 66,67 g.	166,67
	Islatıcı	0,75
	Karbon Siyahı Pigmenti (OCTEO ile modifiye edilmiş)	3
	ZnO Nanorod İnorganik Dolgu	15
	Ksilen	6
	Bütil Glikol Asetat	2
Alt İlave	OCTEO	2
	Solvesso 100	8
	Ksilen	14
Sertleştirici	HMDI Oligomer (Desmodur N3300) (NCO: 21,8%)	34,2
	Adhezyon	3,42
	Solvesso 100	4,89
	Bütil Asetat	6,35

3.2.9 Modifiye SiO₂ Partikül İçerikli Boyanın Hazırlanması

Boya hazırlığı dört ana bölümden oluşmaktadır. Proses akışı şekil 49’ da gösterilmiştir.

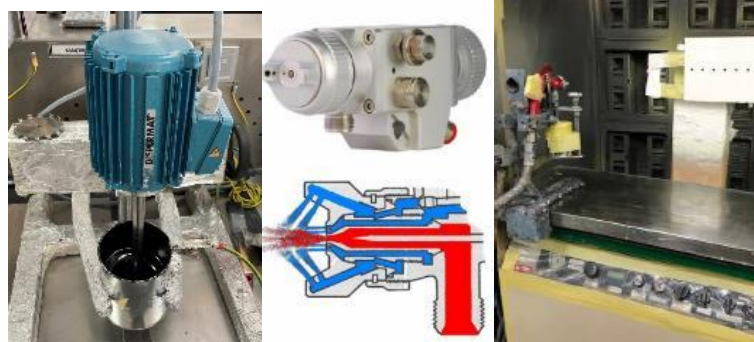


Şekil 49. SiO₂ partikül içerikli Boya üretimi ve uygulamasının detaylı proses akışı

Pasta Hazırlığı: 100 g. 2-hidroksietil metakrilat, metil metakrilat ve Strien karışımından oluşan akrilik poliöl, 66,7 g. bütıl asetat ve 0,75 g. ıslatıcı ile 15 dakika boyunca 800 rpm. devir ve Diaf karıştırma bıçağı ile karıştırıldı. Ardından 3 g. karbon siyahı pigmenti ilave edilerek 15 dakika daha 800 rpm. de karıştırılmaya devam edildi. Stoeber metoduyla OCTEO ile modifiye ettiğimiz 15 g. SiO₂ partikülleri karışıma ilave edilerek 30 dakika boyunca 800 rpm.'de karıştırıldı. Solvent olarak, 6 g. Ksilen ve 2 g. Bütıl Glikol Asetat ilave edilerek 15 dakika 800 rpm.'de karıştırmaya devam edildi. 35 °C sıcaklık ve 40 µm ezilme inceliğine sahip karışım Eiger Torrance Mini Değirmen' den 8 mm. cam boncuk kullanılarak geçirildi. %85 boncuk hacmi/gövde hacmi doluluk oranı ile bir pas geçirildi. Değirmen çıkışı elde edilen pasta 50 °C ve 20 µm ezilme inceliğindedir.

Alt İlave Hazırlığı: 12 g. OCTEO, 8 g. Solvesso 100, 14 g. Ksilen ve 10 g. yüzey yayılma katkısı 2000 rpm. devirde Cowles bıçağı ile 15 dakika karıştırıldı. Karışım elendikten sonra pasta ile birleştirilip 4000 rpm. devirde 1 saat boyunca karışıma devam edildi.

Sertleştirici İlavesi: Uygulamaya geçilmeden önce 34,2 g. HMDI Desmodur N3300, Solvesso ve Bütıl asetat solventleri ile edilerek sertleştirici karışıma hazır hale getirildi. Şekil 50.a' da gösterilen dispermatta karıştırılan boya Şekil 50.b' de gösterilen sprej tabancalarına sertleştirici ve boya karıştırılarak yüklendi.



Şekil 50. a) Dispermat b) Sprej boya tabancası c) Eksenli otomatik boya kabini

Boyanın Uygulanması: Endüstriyel robot için en erken uygulamalarından biridir, Bunun için konvansiyonel boya tabancaları ve robotik uygulamalar oldukça yaygındır. Robotik boya tabanca uygulamaları; boyanın hem yüzeye homojen dağılımı sağlanmakta hem de boya tüketimi overspray denilen etrafa saçılmayı azaltarak kontrolünü sağlamaktadır. Plakalar, şekil 50.c’de görülen otomatik tabanca hattında 3 farklı pas geçişi ile DKP metal saçlara boya uygulanmıştır. 80 °C’ lik fırında 30 dakika boyunca kürlenir. Tek pas ile 30-35 µm., iki pas ile 60-65 µm., üç pas boya uygulamasıyla 95-100 µm kuru film kalınlığı elde edilmiştir. Ayrıca, bu uygulamalarda kardeş plakaların bir kısmı 10 gün boyunca ortam kürlenmesine bırakılarak davranışı izlenmiştir.

3.2.10 BN Partikül İçerikli Boyanın Hazırlanması

Boya hazırlığı dört ana bölümden oluşmaktadır. Proses akışı şekil 51’ de görülmektedir.

Pasta Hazırlığı: 100 g. akrilik poliol, 66,7 g. bütıl asetat ve 0,75 g. ıslatıcı ile 15 dakika boyunca 800 rpm. devir ve Diaf karıştırma bıçağı ile karıştırıldı. Ardından 3 g. karbon siyahı pigmenti ilave edilerek 15 dakika daha 800 rpm. de karıştırılmaya devam edildi. 15 g. BN partikülleri karışıma ilave edilerek 30 dakika boyunca 800 rpm.’de karıştırıldı. Solvent olarak, 6 g. Ksilen ve 2 g. Bütıl Glikol Asetat ilave edilerek 15 dakika 800 rpm.’de karıştırmaya devam edildi. 35 °C sıcaklık ve 40 µm ezilme inceliğine sahip karışım Eiger Torrance Mini Değirmen’ den 8 mm. cam boncuk kullanılarak geçirildi. % 85 boncuk hacmi/gövde hacmi doluluk oranı ile bir pas geçirildi. Değirmen çıkışı elde edilen pasta 50 °C ve 20 µm ezilme inceliğindedir.

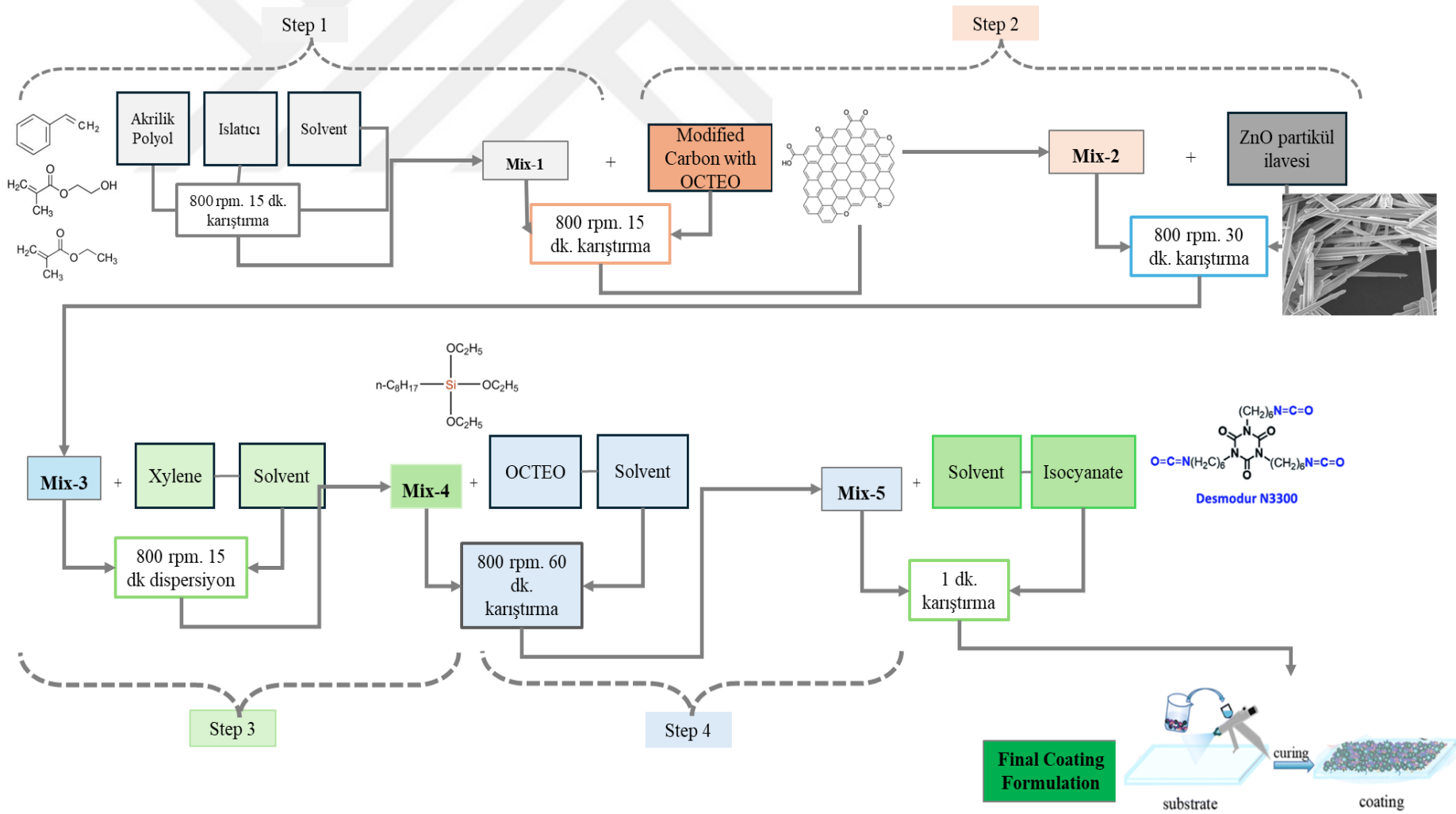
Alt İlave Hazırlığı: 12 g. OCTEO, 8 g. Solvesso 100, 14 g. Ksilen ve 10 g. yüzey yayılma katkısı 2000 rpm. devirde Cowles bıçağı ile 15 dakika karıştırıldı. Karışım elendikten sonra pasta ile birleştirilip 4000 rpm. devirde 1 saat boyunca karışıma devam edildi.

Sertleştirici İlavesi: Uygulamaya geçilmeden önce 34,2 g. HMDI Desmodur N3300, Solvesso ve Bütıl asetat solventleri ile edilerek sertleştirici karışıma hazır hale getirildi. Uygulama yapılmadan hemen önce sertleştirici boya ile karıştırılıp sprey tabancasına yüklendi.

Boyanın Uygulanması: Otomatik tabanca hattında 3 farklı pas geçişi ile DKP metal saçlara boya uygulanmıştır. Plakalar 80 °C fırında 30 dakika boyunca kürlendirildi. Tek pas ile 30-35 µm., iki pas ile 60-65 µm., üç pas boya uygulamasıyla 95-100 µm kuru film kalınlığı elde edilmiştir. Ayrıca, bu uygulamalarda kardeş plakaların bir kısmı 10 gün boyunca ortam kürlenmesine bırakılarak davranışı izlenmiştir.

3.2.11 ZnO Nanorod Partikül İçerikli Boyanın Hazırlanması

Boya hazırlığı dört ana bölümden oluşmaktadır. Proses akışı şekil 52’ de görülmektedir.



Şekil 52. ZnO Nanorod partikül içerikli boya üretimi ve uygulamasının proses akışı

Pasta Hazırlığı: 100 g. akrilik poliol, 66,7 g. bütıl asetat ve 0,75 g. ıslatıcı ile 15 dakika boyunca 800 rpm. devir ve Diaf karıştırma bıçağı ile karıştırıldı. Ardından 3 g. karbon siyahı pigmenti ilave edilerek 15 dakika daha 800 rpm. de karıştırılmaya devam edildi. 15 g. ZnO (çinko oksit) nanorod partikülleri karışıma ilave edilerek 30 dakika boyunca 800 rpm.'de karıştırıldı. Solvent olarak, 6 g. Ksilen ve 2 g. Bütıl Glikol Asetat ilave edilerek 15 dakika 800 rpm.'de karıştırmaya devam edildi. 35 °C sıcaklık ve 40 µm ezilme inceliğine sahip karışım Eiger Torrance Mini Değirmen' den 8 mm. cam boncuk kullanılarak geçirildi. %85 boncuk hacmi/gövde hacmi doluluk oranı ile bir pas geçirildi. Değirmen çıkışı elde edilen pasta 50 °C ve 20 µm ezilme inceliğindedir.

Alt İlave Hazırlığı: 12 g. OCTEO, 8 g. Solvesso 100, 14 g. Ksilen ve 10 g. yüzey yayılma katkısı 2000 rpm. devirde Cowles bıçağı ile 15 dakika karıştırıldı. Karışım elendikten sonra pasta ile birleştirilip 4000 rpm. devirde 1 saat boyunca karışıma devam edilmiştir.

Sertleştirici İlavesi: Uygulamaya geçilmeden önce 34,2 g. HMDI Desmodur N3300, Solvesso ve Bütıl asetat solventleri ile edilerek sertleştirici karışıma hazır hale getirildi. Uygulama yapılmadan hemen önce sertleştirici boya ile karıştırılıp sprey tabancasına yüklendi.

Boyanın Uygulanması: Otomatik tabanca hattında 3 farklı pas geçişi ile DKP metal saçlara boya uygulanmıştır. Plakalar 80 °C fırında 30 dakika boyunca kürlendirildi. Tek pas ile 30-35 µm., iki pas ile 60-65 µm., üç pas boya uygulamasıyla 95-100 µm kuru film kalınlığı elde edilmiştir. Kardeş plakaların bir kısmı 10 gün boyunca ortam kürlenmesine bırakılarak davranışı izlenmiştir.

3.2.12 Boyalı Plakaların Kod Sistematığının Tanımlanması

Projede çalıştığımız üç farklı formülasyonun her birini referans boya ile karşılaştırmalı uygulamış oldu. Ayrıca, kendi içinde her bir çalışmayı 3 farklı film kalınlığı ve aynı kalınlıklara karşılık gelecek referans boyanın kalınlıkları ile eşleştirilmiştir. Şekil 53’ de görüldüğü üzere plakalar kodlanarak, aynı uygulama koşulları altında referans/deneme kıyaslamasını yapılmıştır. Ayrıca, boya film kalınlığı değişkeniyle de kendi içinde ve yine referansa göre boya performanslarını altı farklı plaka ile değerlendirilmiştir.



Şekil 53. 1, 2, 3 Deneme Plaka Kodları / 4, 5, 6 Referans Plaka Kodları

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Çalışmamızda referansa göre üç farklı partikül ile ürün kombinasyonları elde edilmiştir. Referans boyası haricinde modifiye edilmiş SiO₂ partikül içerikli boya, ZnO nanorod içerikli boya ve BN içerikli boyaların fiziksel ve kimyasal karakterizasyonları incelenip korozyona katkıları değerlendirilmiştir. Sprey metoduyla uygulama sonucunda elde edilen boya filmlerinin çeşitli fiziksel ve kimyasal davranışları incelenmiştir. Ana amaç olarak modifiye edilmiş nanokompozit yapıların ilavesiyle boya film yüzeyinde hidrofobite artışı ve dolayısıyla korozyona karşı direnç sağlamak hedeflenmiştir.

Organik-inorganik hibrit kaplama formülasyonlarında temel olarak Octeo grubu esas alınmış ve partikül değişikliği davranışları incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar göstermektedir ki; modifiye nanopartikül ilaveli yapılar ile antikorozyon kaplamalar elde edilmektedir.

4.1. Nanokompozit Kaplamaların Analizleri ve Kimyasal Karakterizasyonu

FT-IR analizi aracılığı ile kaplama sistemindeki yapıların kimyasal karakterizasyonu, SEM ile yüzey morfolojisi, partikül dağılımı ve kaplama filminin kalınlığı, yüzey kontak açısı ile kaplama yüzeyinin serbest enerjisi değerlerini, su-yağ itici özelliklerini tespit edildi. TG-DTA kullanılarak yapıların ısısal karakterizasyonları, polimerik yapının sertleşme analizi ve atomların oksidatif hallerinin belirlenmesi için XPS analizleriyle sembolize edilmiştir.

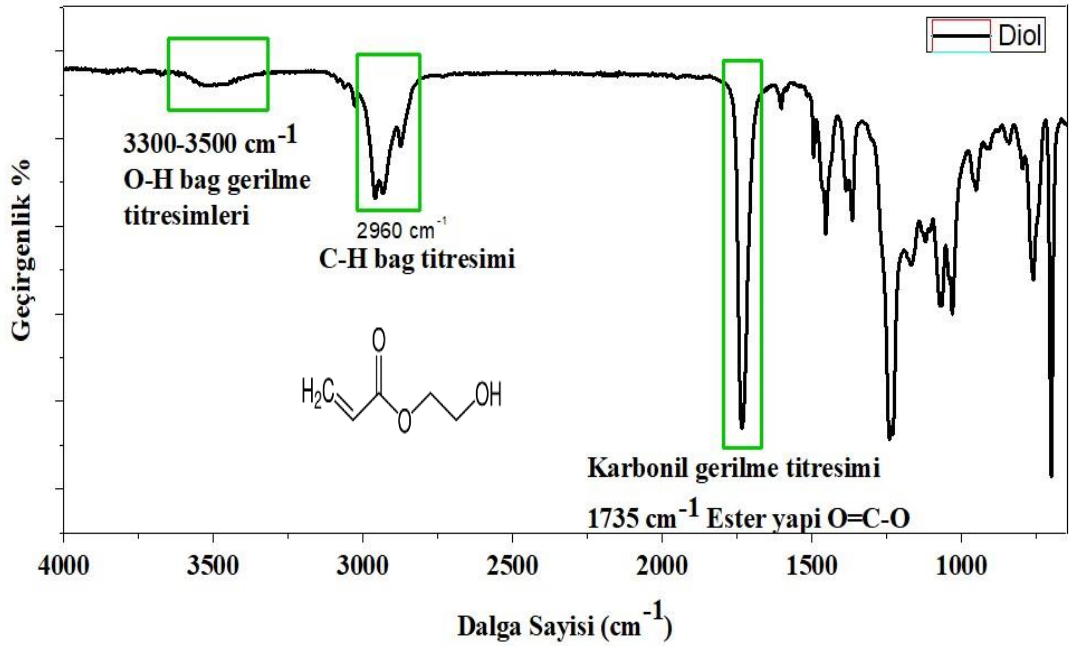
4.1.1 FT-IR Analizi ile Poliüretan Oluşumunun İncelenmesi

Hazırlanan kaplamada iki komponentli (2K) boya yapısına sahip olduğu için sertleştirici görevini gören diizosiyanat eklenmesiyle film oluşumu başlamaktadır. Karışım anında, 80 °C' de 35 dakika ve 10 gün sonunda olmak üzere numunelerden çekilen analiz grafikleri karşılaştırılarak yorumlanmıştır. FT-IR analizleri ile kürlenme ve bağ oluşumlarını dolayısıyla kimyasal karakterizasyonu yapılmıştır. Şekil 54' de görüldüğü üzere; -OH grubuna ait gerilme pikleri 3700-3100 cm⁻¹ dalga sayısı bölgesindeki aralıkta tanımlanmaktadır. 3400 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında diol yapısındaki -OH grupları görülmektedir. Bununla birlikte polyol yapı içerisinde 3000-2850 cm⁻¹ dalga sayısı aralığına karşılık gelen C-H gruplarına ait çok sayıda simetrik ve asimetrik gerilme pikleri vardır ve 2960 cm⁻¹ kuvvetli bir C-H piki gözlenmektedir.

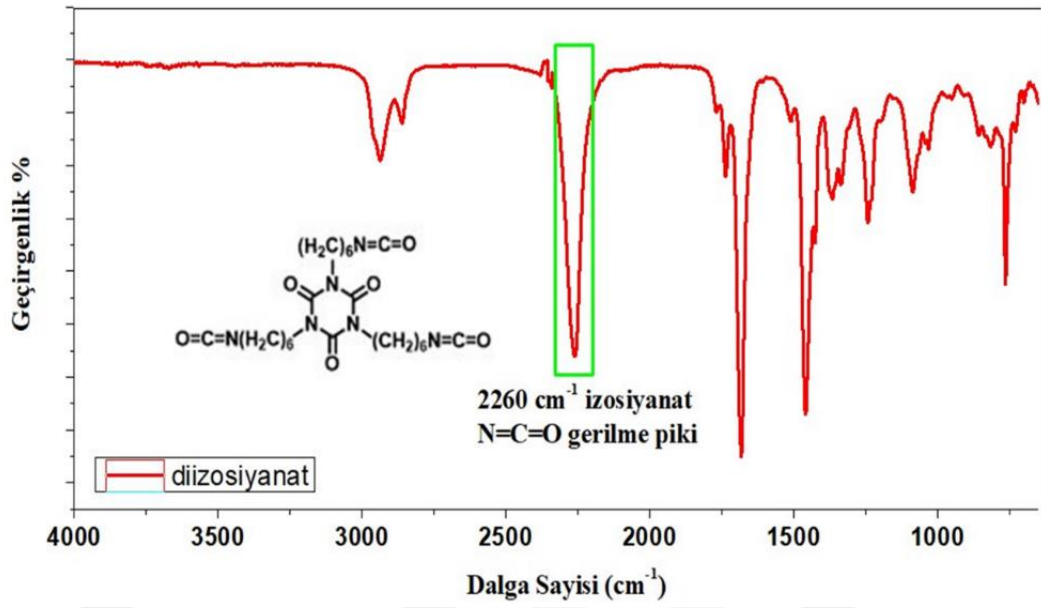
Ayrıca, 1735 cm^{-1} dalga sayısı değerinde ester grubuna $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ ait gerilme titreşimi absorpsiyonu tanımlanmaktadır ve bu spektrumdaki ester bağı ile en kuvvetli piktir.

Şekil 55’ da $2200\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralık değerinde işaretlenen ve yine tam olarak 2260 cm^{-1} dalga sayısının değerinde görülmekte olan izosiyanat $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ piki; Şekil 56’ da sırasıyla karişım anında, 80 C’ de 35 dk. kürlenmesi ve 10 gün bekletip kürlendirilerek asimetrik titreşim bandı tamamen kaybolduğu tespit edilmiştir. Bir taraftan kürlenmiş boya filmi oluşumu, sıcaklık ve zamana bağılı olarak gerçekleşirken, diğer taraftan diol ve izosiyanat reaksiyonunun ilerlediği piklerin kaybolmasıyla poliüretan oluşumu tespit edilmiştir.

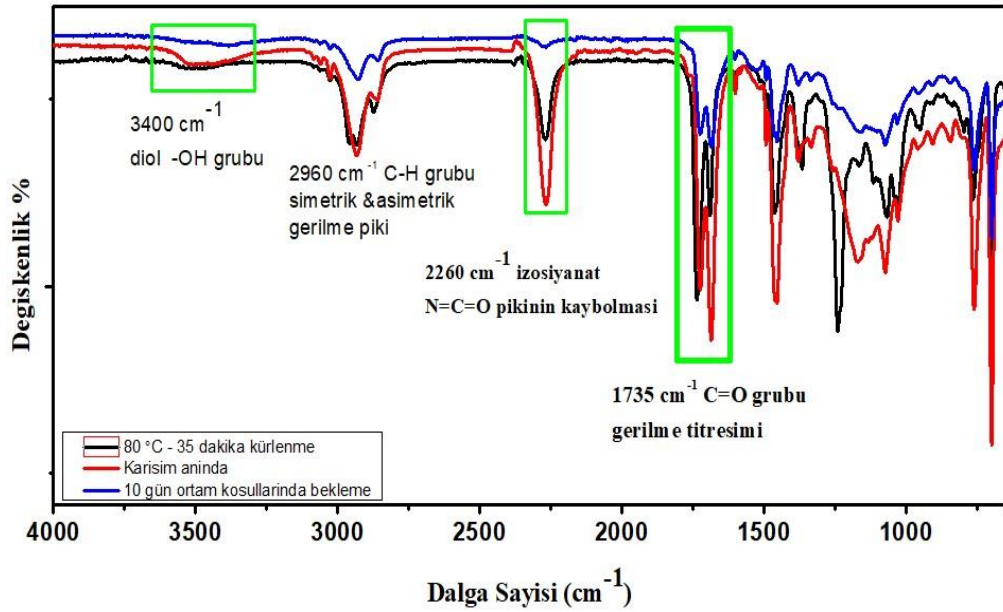
Şekil 57’ de ise, zamana bağılı değişimi daraltılmış aralıkta bir FT-IR analizi incelenmiştir. Sıcaklığın $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’ de sabit olduğu kürlenmede ve kaplamanın uygulanmasını dar zaman aralığı olan bir dakika, beş dakika ve iki saat süreçlerinde pik değişimleri değerlendirilmiştir. Kritik pik değişimleri ile poliüretan oluşumu izlenmiştir.



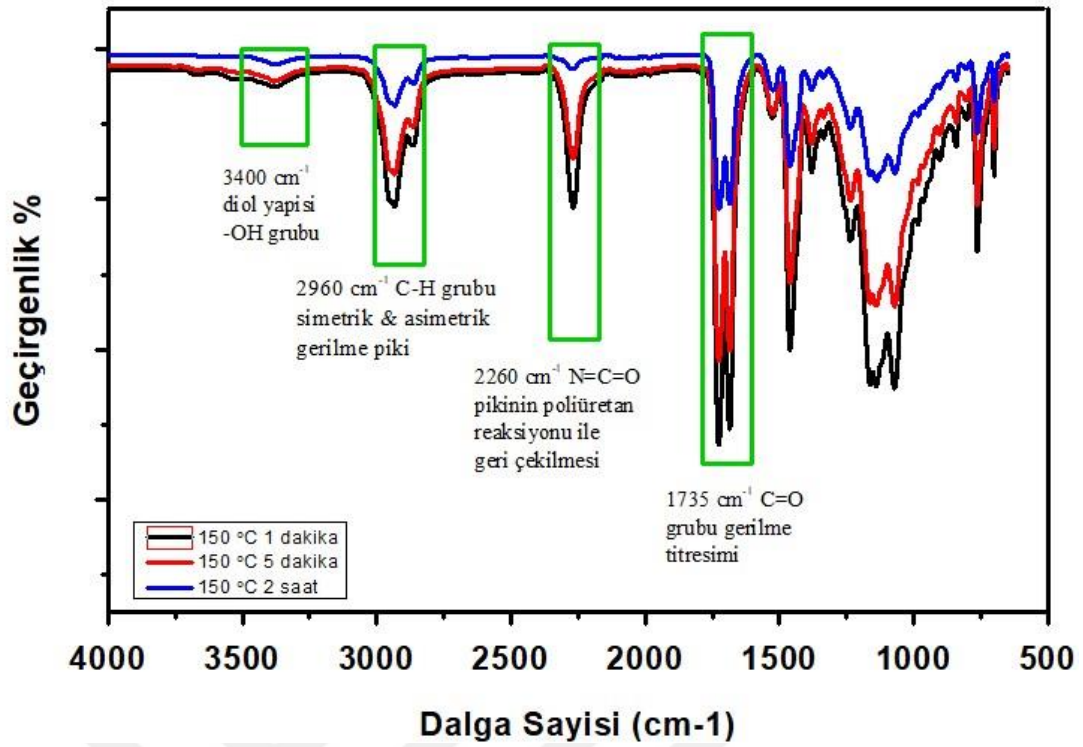
Şekil 54. Polyol diol yapısının FT-IR analizi



Şekil 55. Diizosiyanat FT-IR analizi



Şekil 56. Farklı zamanlara bağlı değişimin ve kurlenmenin incelendiği FT-IR analizi



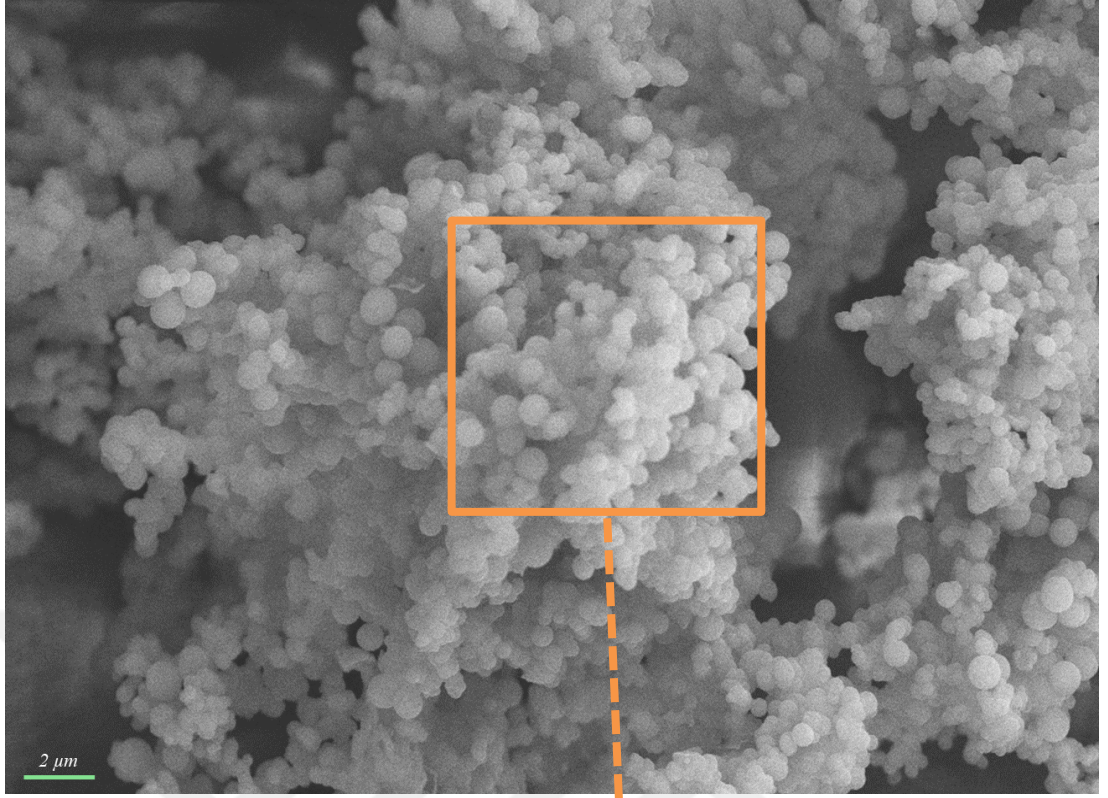
Şekil 57. 150 °C’ de kürlendirilmiş poliüretan filminin FT-IR analizi

4.1.2. SEM-EDX ve Atomik Haritalamalar

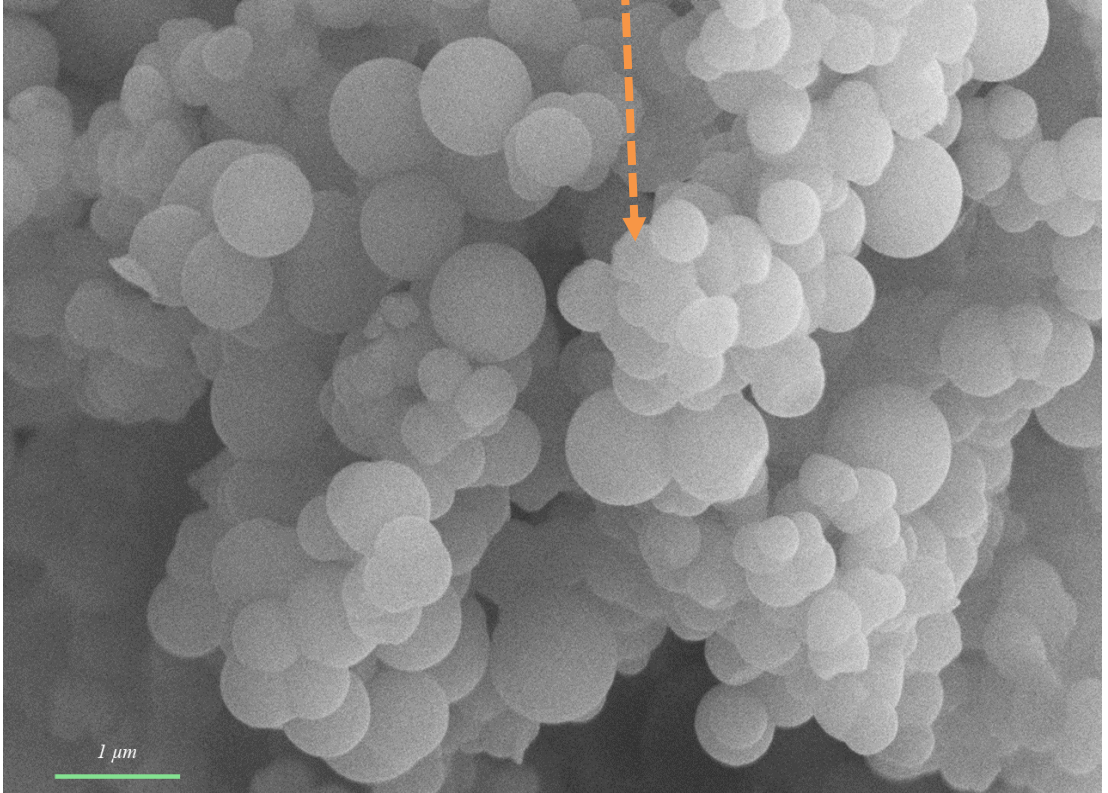
4.1.2.1 Modifiye SiO₂ İçerikli Yapının İncelenmesi

Genel olarak kaplama yapısında ana girdi olarak değişken pigmentler olduğu için yüzey karakteristikleri, kaplamada örtücülük, yüzeye yapışma kabiliyeti, temas açısı ve yüzey pürüzlülüğü gibi özelliklerindeki değişiklikler yine pigment ve onun modifikasyonlarından kaynaklanmaktadır. Octeo ile modifiye ettiğimiz Si partikülleri boya sistemine disperse edilmeden önce çekilen SEM görüntülerinde şekiller 58 ve 59’ da görülmektedir. Elde edilen kaplama içerisindeki nanopartiküllerin küresel bir morfoloji göstermekle beraber aglomerasyon nedeniyle nanopartiküllerin gömülü olduğu jel benzeri bir matrisin varlığını, bir başka deyişle bir nevi kesecik içerisinde birbirine temas etmeden bulunduğunu göstermektedir. Bu durum yüzeydeki hidrofobiklik değerine katkı sağlamaktadır.

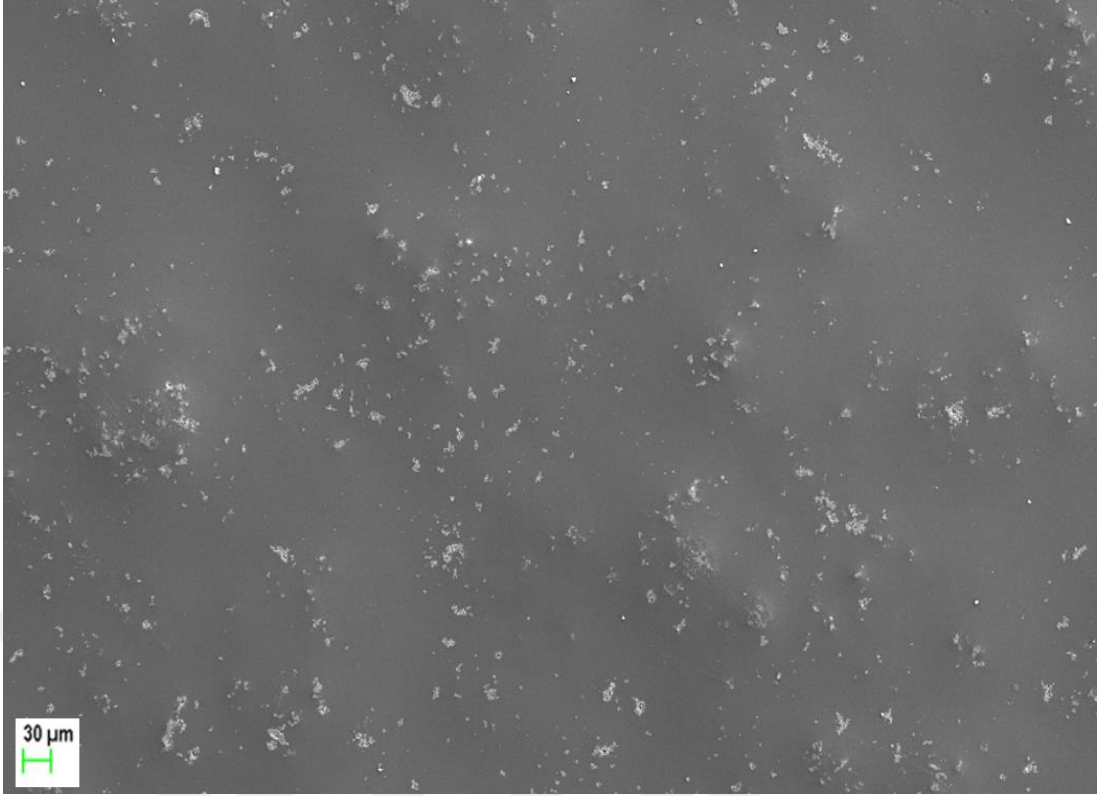
Modifiye edilmiş Si partiküllerinin boya sistemi içerisinde kullanımının incelendiğinde kaplama filmindeki farklı büyütme kullanılarak elde edilen SEM görüntüleri şekiller 60 ile 68 arasında görülmektedir ve hibrit kaplama yapısı hakkında bize bilgi vermektedir. Partiküllerin yapı içerisinde homojen dağıldığı görülmektedir.



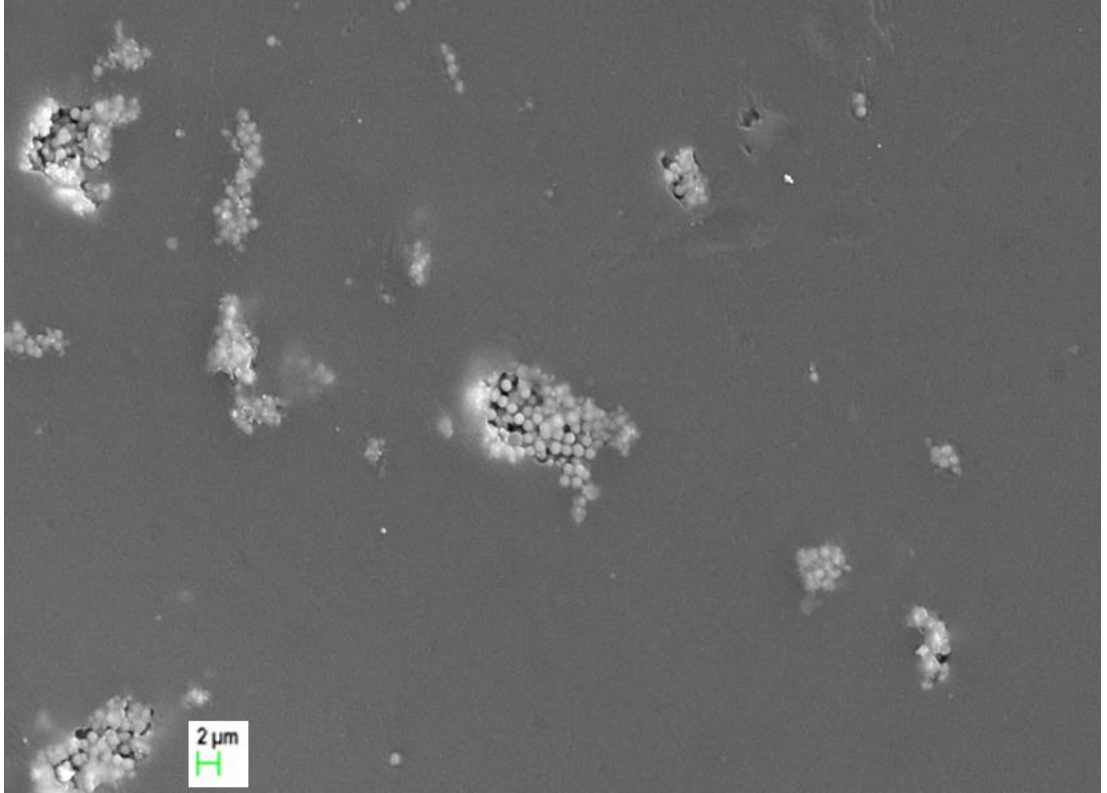
Şekil 58. Octeo ile modifiye edilmiş SiO₂ partiküllerinin SEM görüntüsü



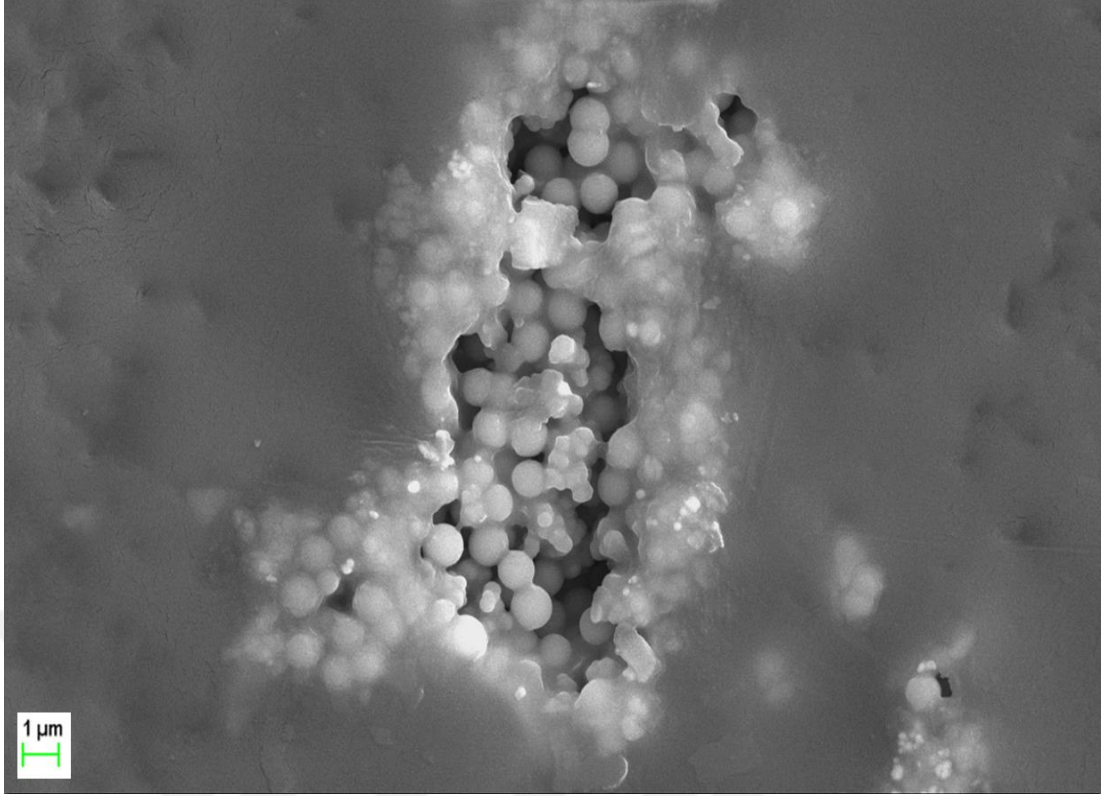
Şekil 59. Octeo ile modifiye edilmiş SiO₂ partiküllerinin SEM görüntüsü-2



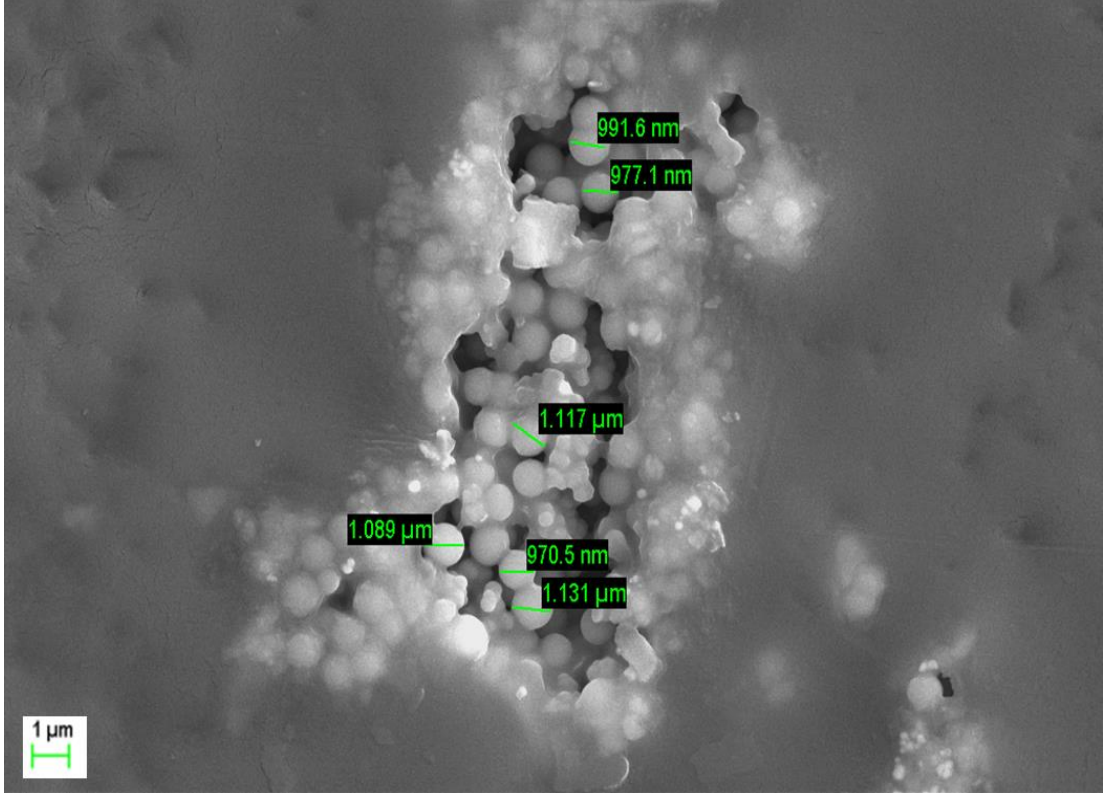
Şekil 60. Si içerikli boya filmin ön yüzeyden 250 büyütme görüntüsü



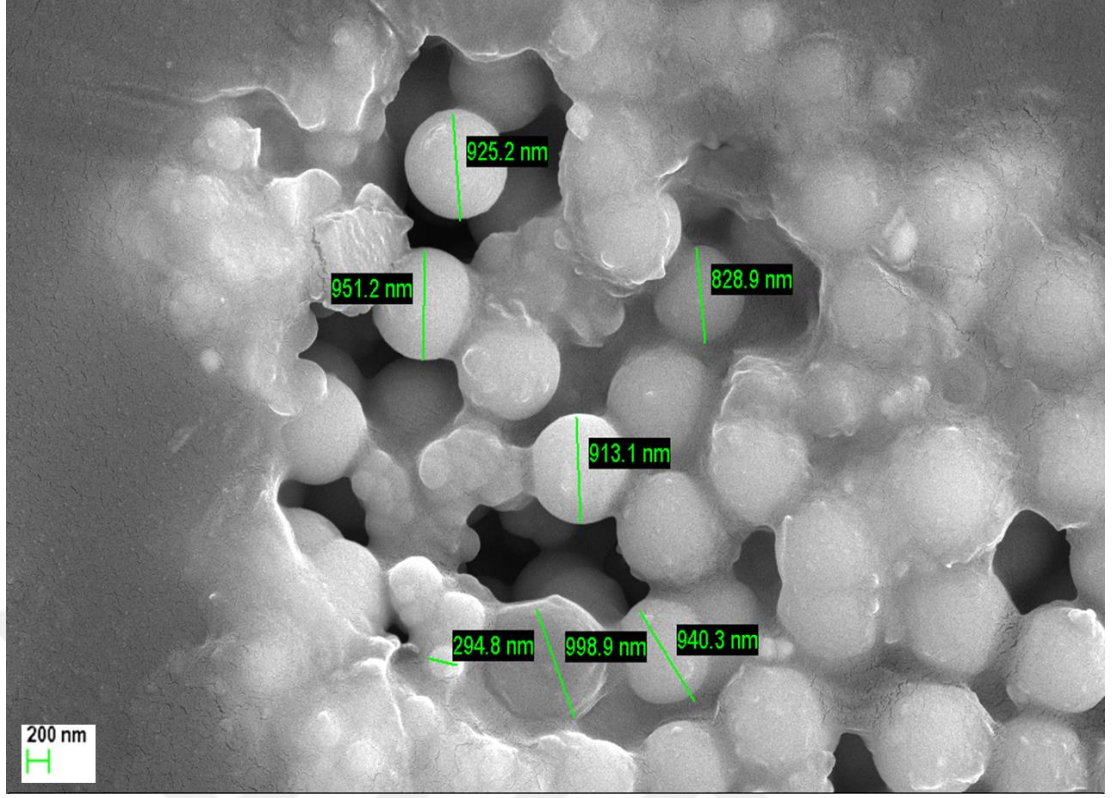
Şekil 61. Si içerikli boya filmin ön yüzeyden 3000 büyütme görüntüsü



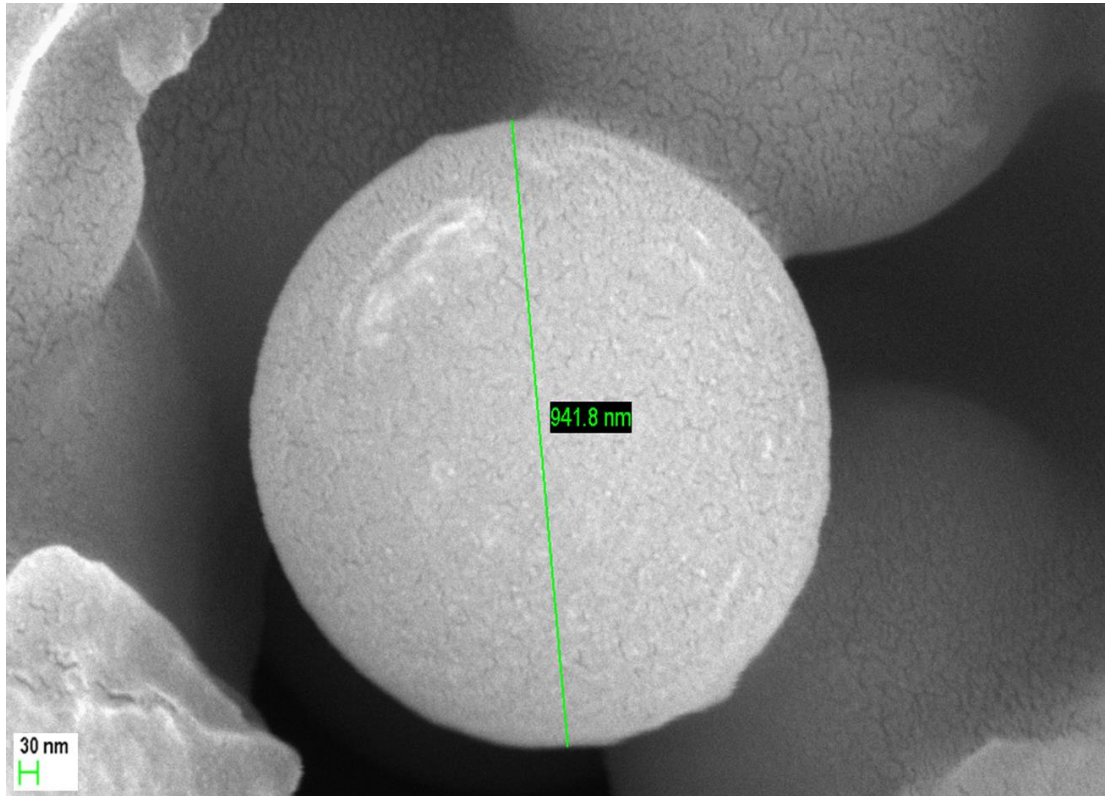
Şekil 62. Si içerikli boya filmin ön yüzeyden 10.000 büyütme görüntüsü



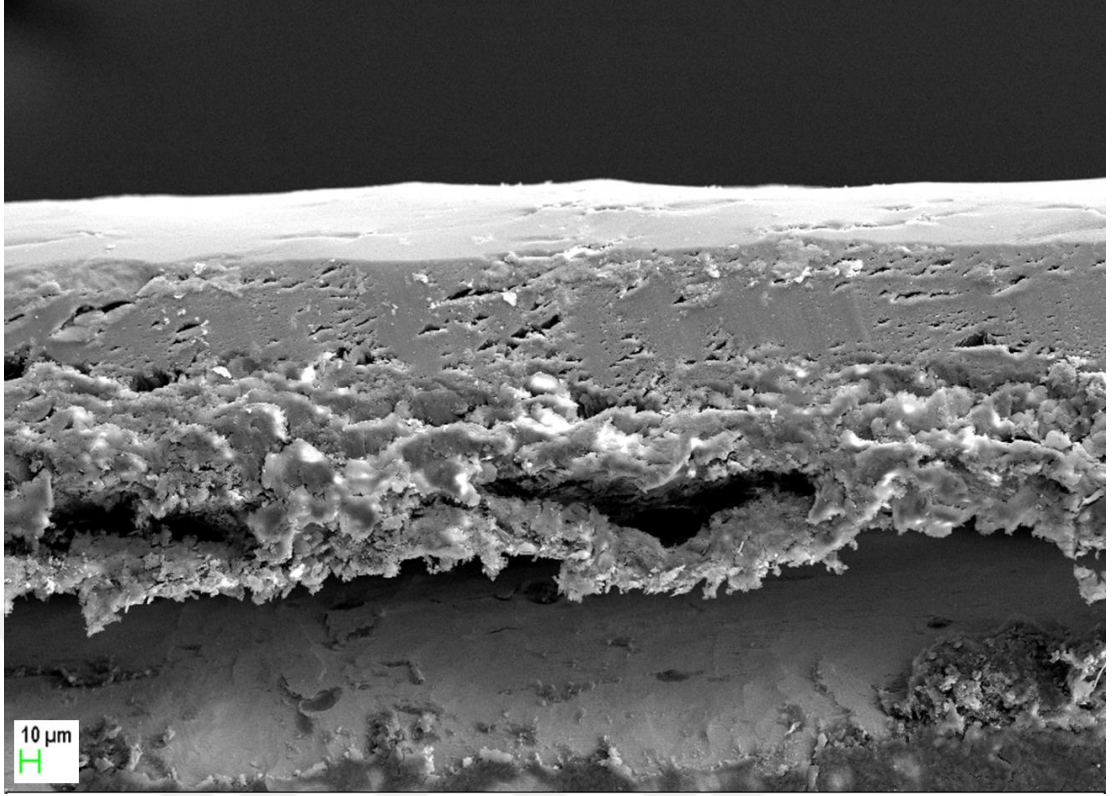
Şekil 63. Si içerikli boya filmin ön yüzeyden 10.000 büyütme görüntüsü-2



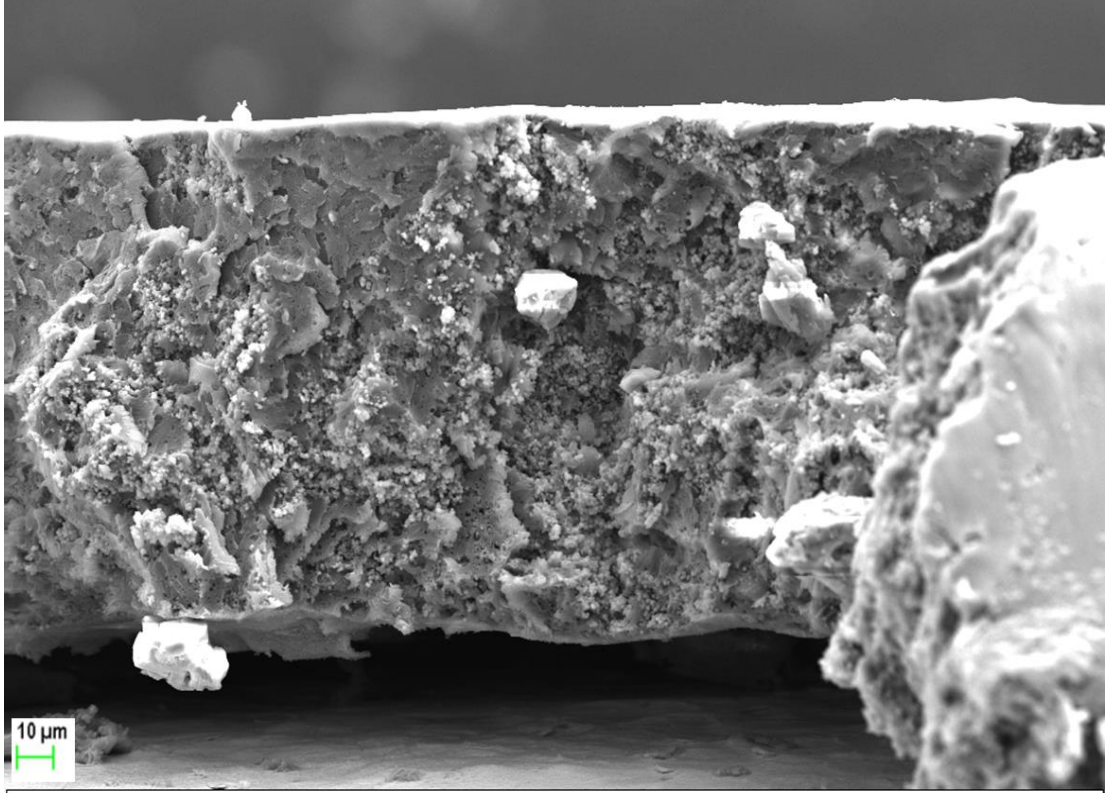
Şekil 64. Si içerikli boya filmin ön yüzeyden 30.000 büyütme görüntüsü



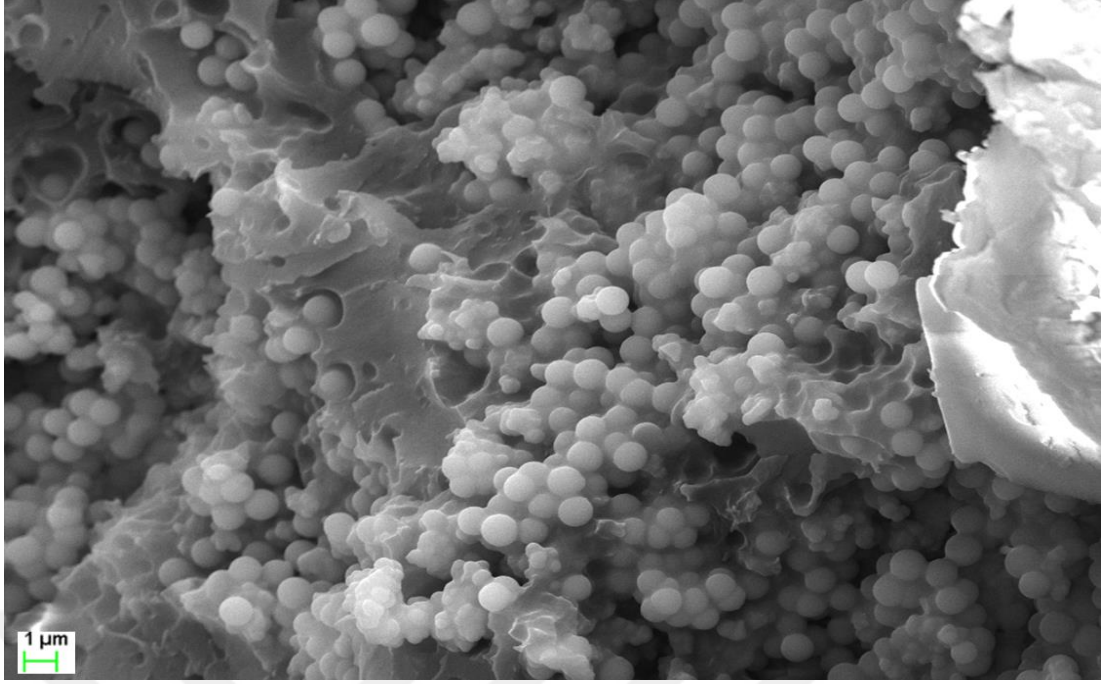
Şekil 65. Si içerikli boya filmin ön yüzeyden 170.000 büyütme görüntüsü



Şekil 66. Si içerikli boya filmin yan kesitten 500 büyütme görüntüsü



Şekil 67. Si içerikli boya filmin yan kesitten 1000 büyütme görüntüsü



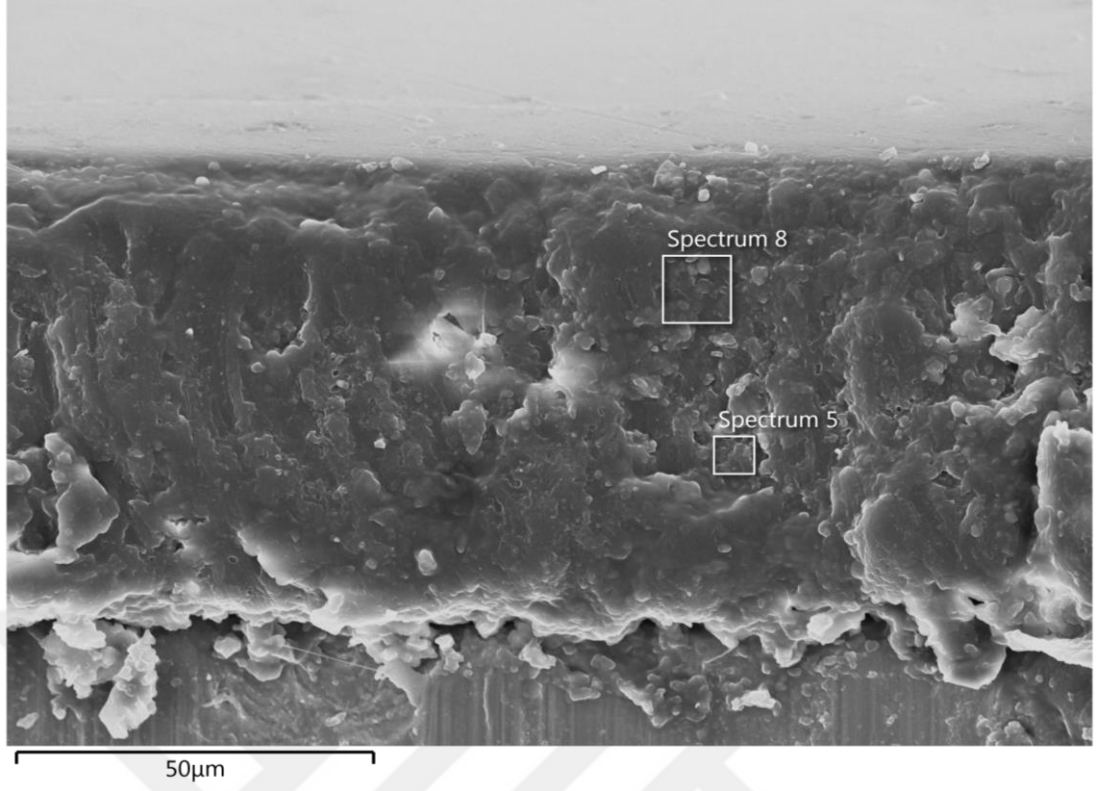
Şekil 68. Si içerikli boya filmin yan kesitten 8.250 büyütme görüntüsü

Modifiye edilmiş SiO_2 içerikli boya filminin yan kesitten alınan yapının EDX incelemesi sonrası ortaya çıkan tabloda (Tablo 9) karbon miktarı muhtemelen yüzeyde bulunan alkil zincirinin uzunluğu dolayısıyla oldukça yüksek çıkmıştır. Altyapısal olarak SEM odasının içinde var olan karbon kaynaklı kirlilikle birlikte atomik ve ağırlıkça yüzdelerin farklı olması doğal olarak karşılanabilir. Elde edilen modifiye SiO_2 içerikli yapının yüzeylerindeki modifikasyon bu şekilde bir defa daha ispatlanmıştır. Şekil 69’ da alınan yan kesit spektrumunda görüleceği üzere EDX analizi şekil 70’ de C, Si, O ve N miktarlarını açık bir şekilde göstermektedir.

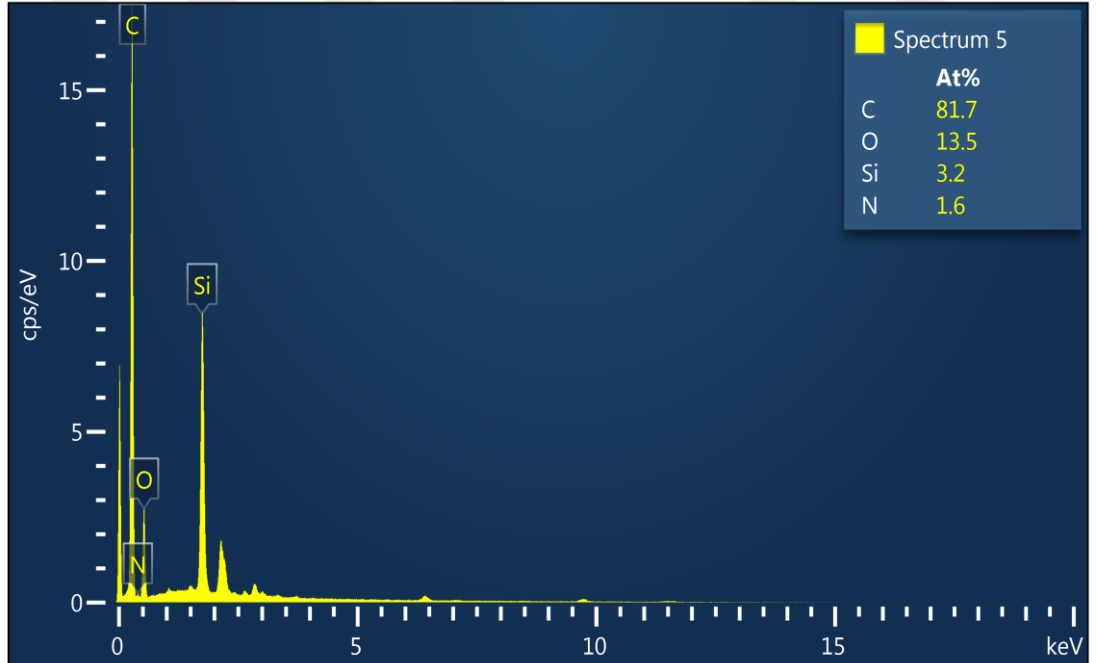
Aynı yapının atomik haritalama sonuçları Şekil 71’ de özellikle oksijen ve karbon için belirleyici bir şekilde gözlenirken Silisyum varlığı muhtemelen karbon havuzunun içinde gömülü olmasından dolayı görece olarak seyrek çıkmıştır. Benzer biçimde şekiller 60-68 arasında yer alan SEM resimleri incelendiğinde oldukça aglomere olmuş görüntüler tespit edilmiştir.

Tablo 9: Modifiye SiO_2 içerikli boya filminin EDX incelenmesi

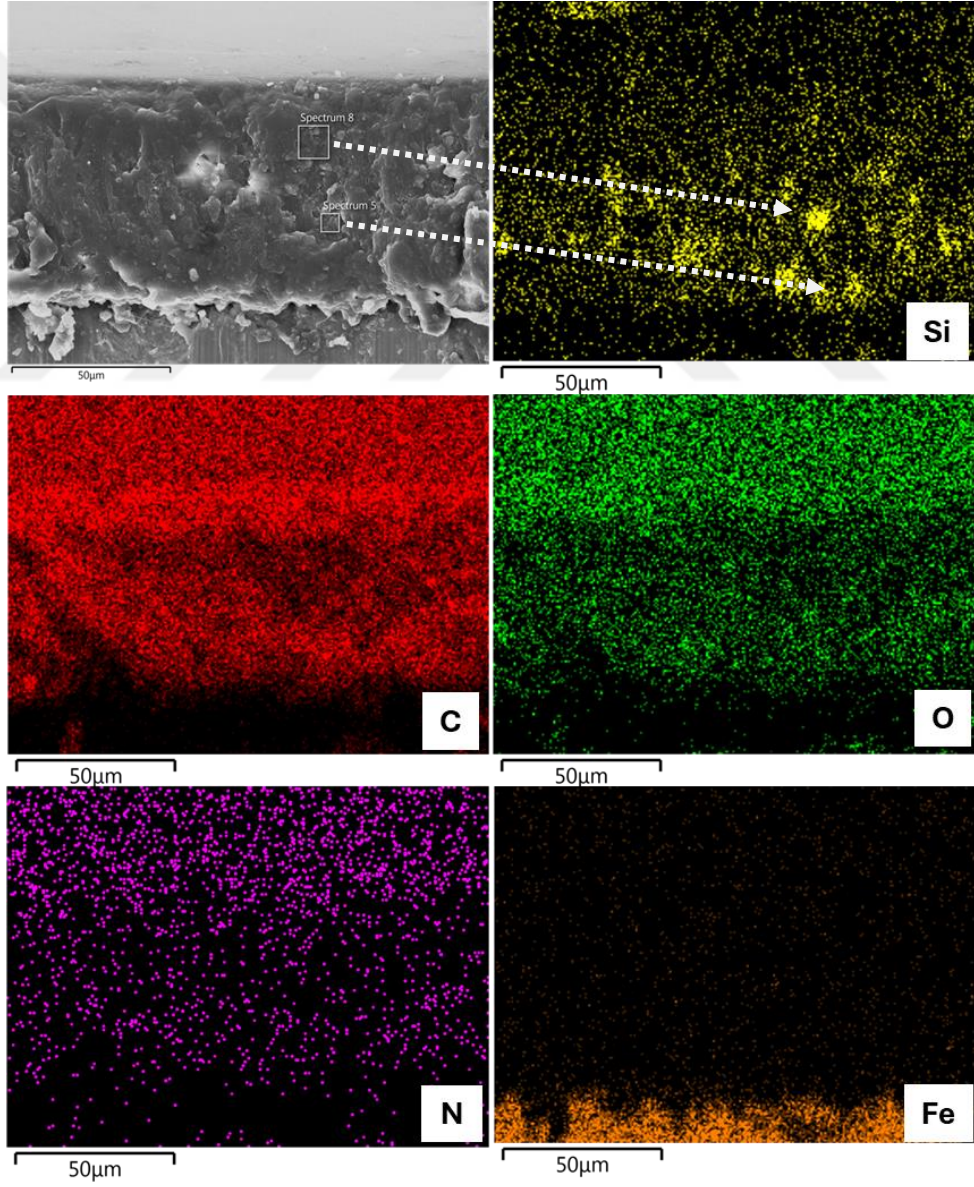
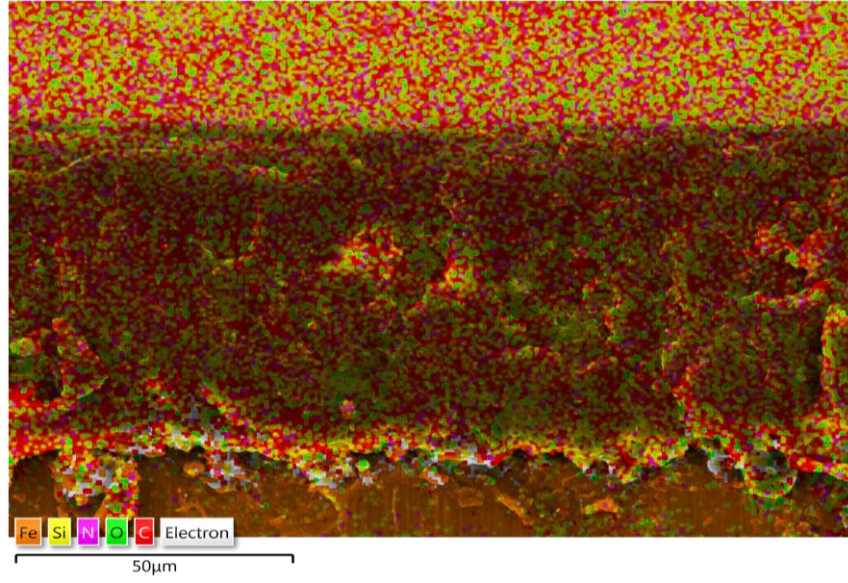
Element	% Atomik
C	81,7
O	13,5
Si	3,2
N	1,6



Şekil 69. Si içerikli boya filmin yan kesitten alınan EDX analiz görüntüsü



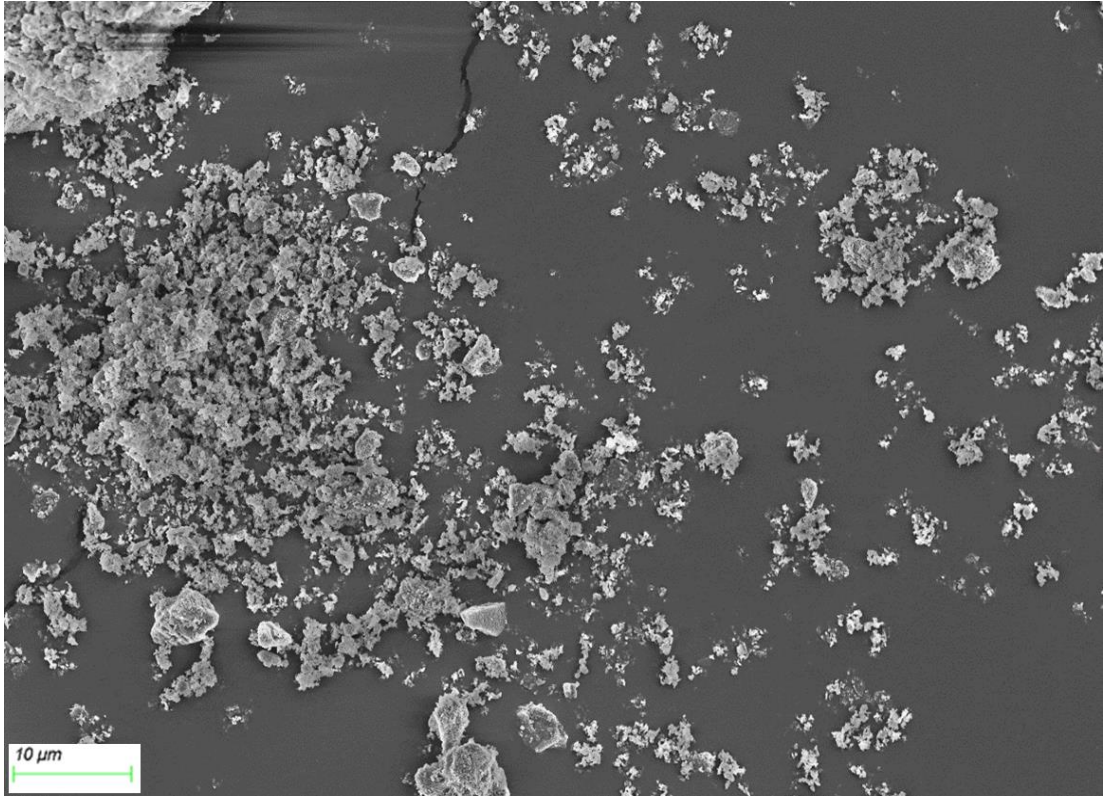
Şekil 70. Si içerikli boya filmin EDX analizi



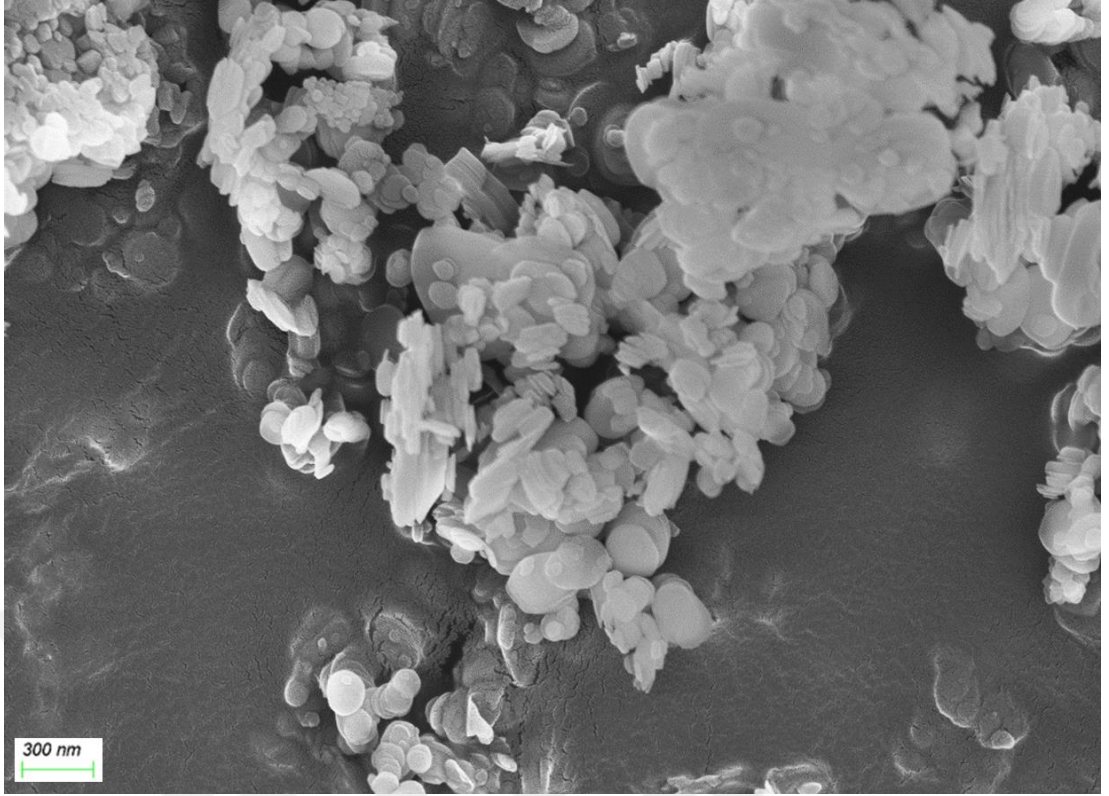
Şekil 71. Si içerikli boya filmin Atomik Haritalaması

4.1.2.2. BN İçerikli Yapının İncelenmesi

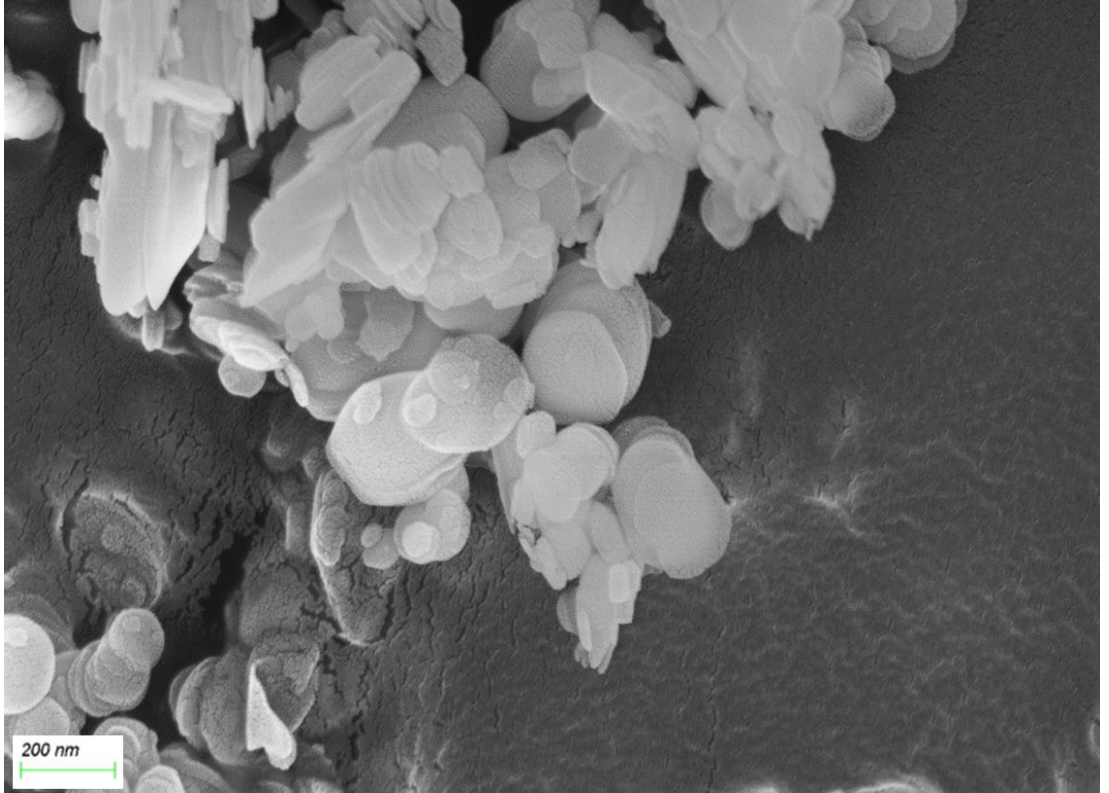
Genel olarak kaplama yapısında ana girdi olarak değişken pigmentler olduğu için yüzey karakteristikleri, kaplamada rtclk, yzeeye yapışma kabiliyeti, temas açısı ve yüzey pürüzlülüğü gibi özelliklerindeki değişiklikler yine pigment ve onun modifikasyonlarından kaynaklanmaktadır. Partiküllerin eşitli SEM görüntüleri şekiller 72, 73, 74, 75 ve 76' da gösterilmiştir. Yine BN partiküllerini kaplama sistemi içerisinde incelendiğinde ve farklı bytmelerdeki SEM görüntüleri şekiller 77 ve 78 edilen hibrit sistemin homojen dağıldığı görülmektedir.



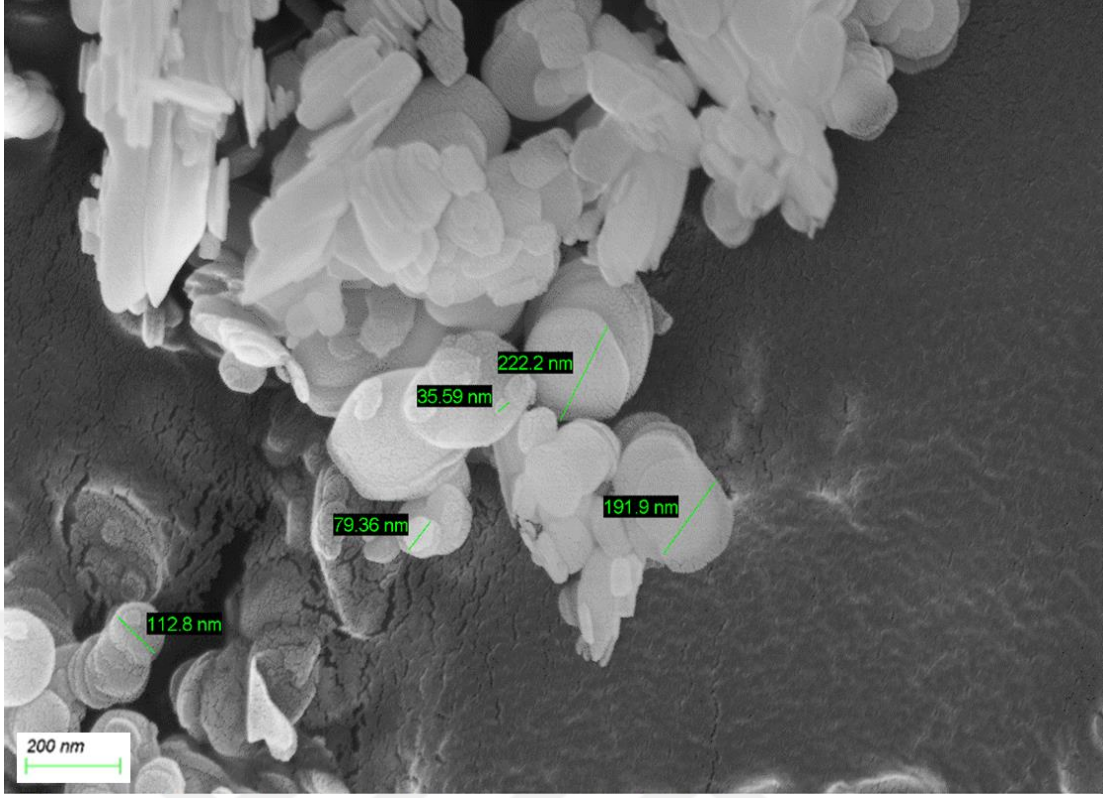
şekil 72. BN partiküllerin 3.000 büyütme görüntüsü



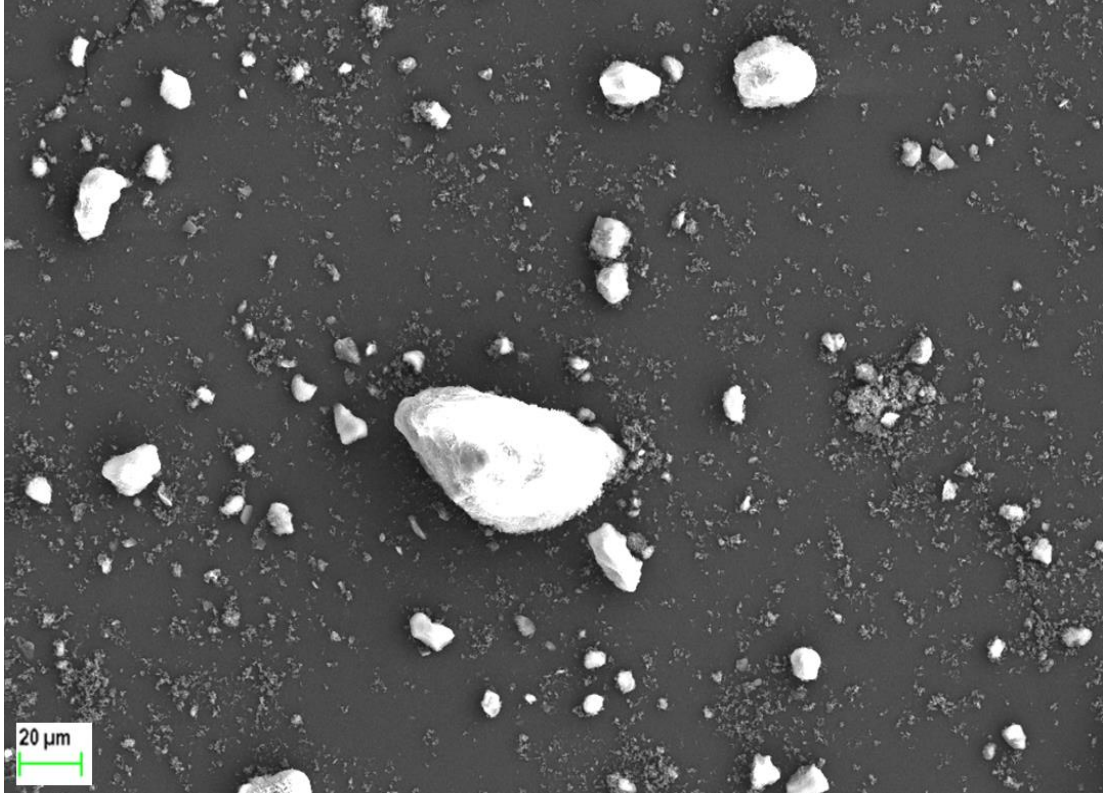
Şekil 73. BN partiküllerin 60.000 büyütme görüntüsü



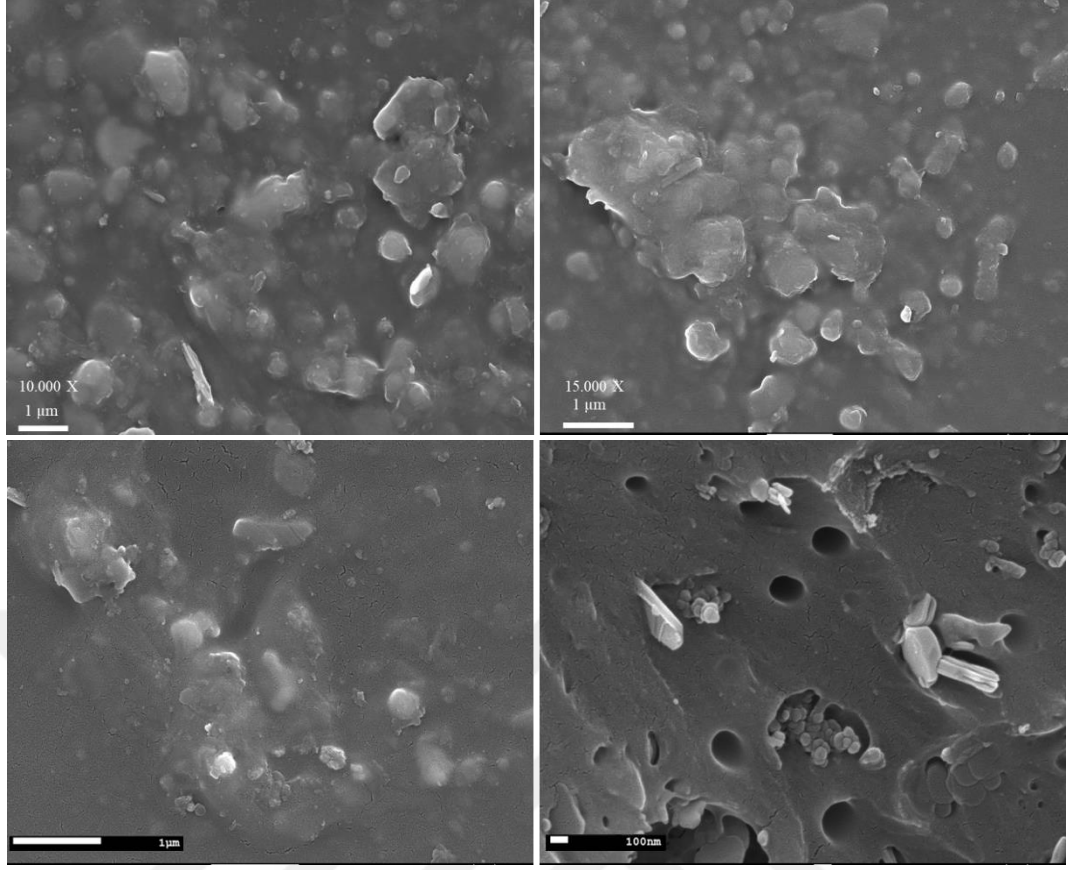
Şekil 74. BN partiküllerin 120.000 büyütme görüntüsü



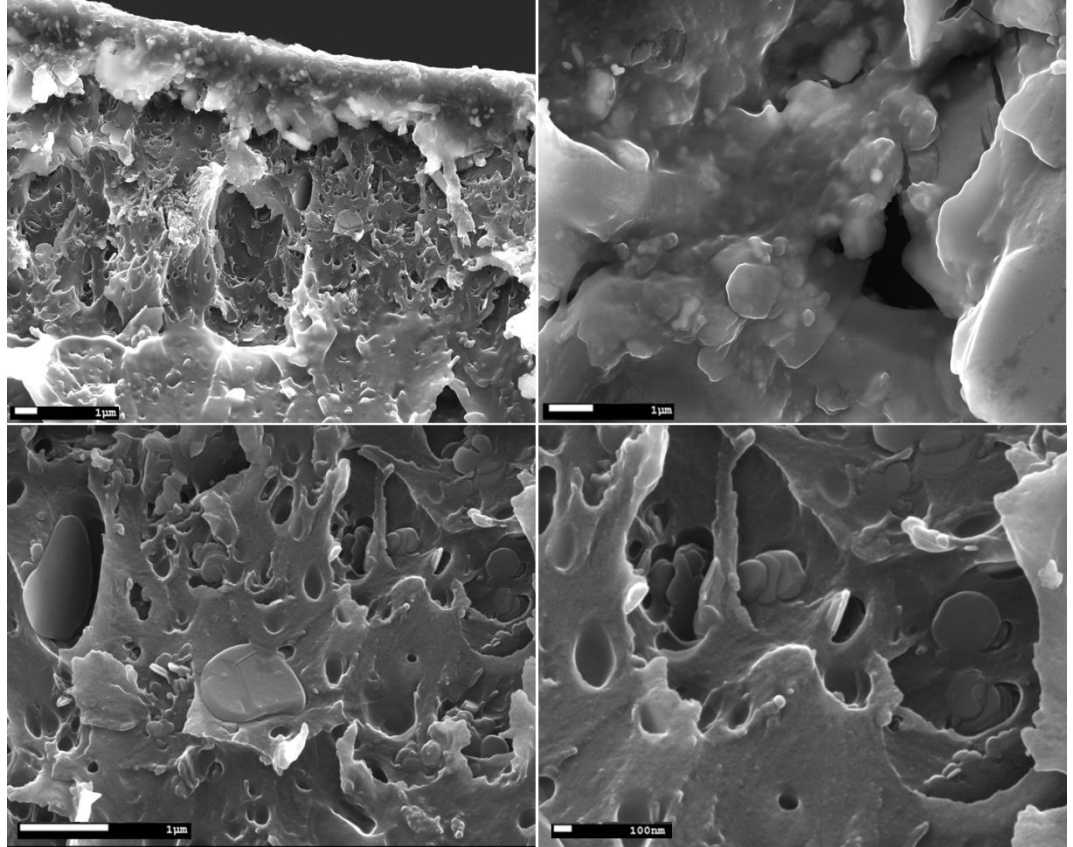
Şekil 75. BN partiküllerin 120.000 büyütme görüntüsü-2



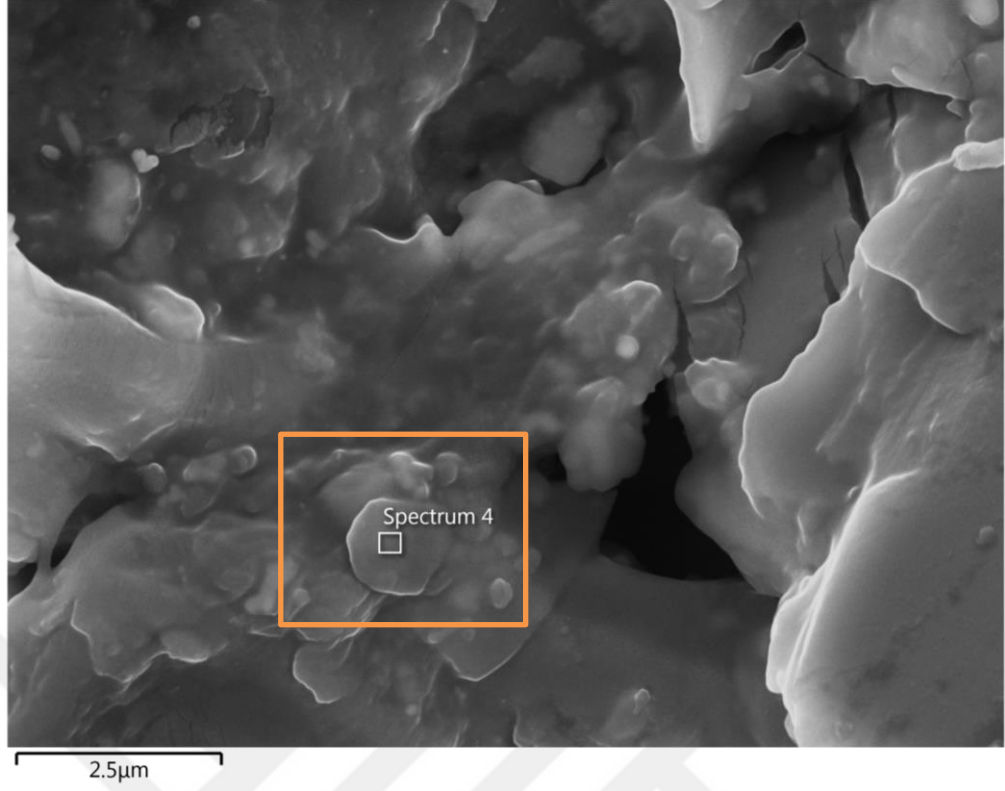
Şekil 76. BN partiküllerin 843.000 büyütme görüntüsü



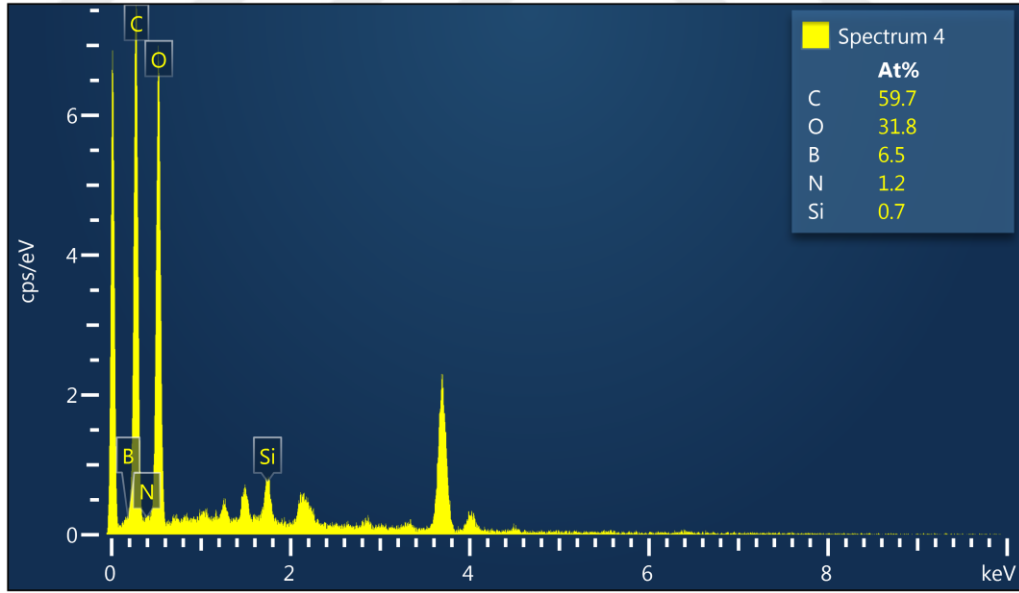
Şekil 77. BN içerikli boya filminin ön yüzey görüntüsü



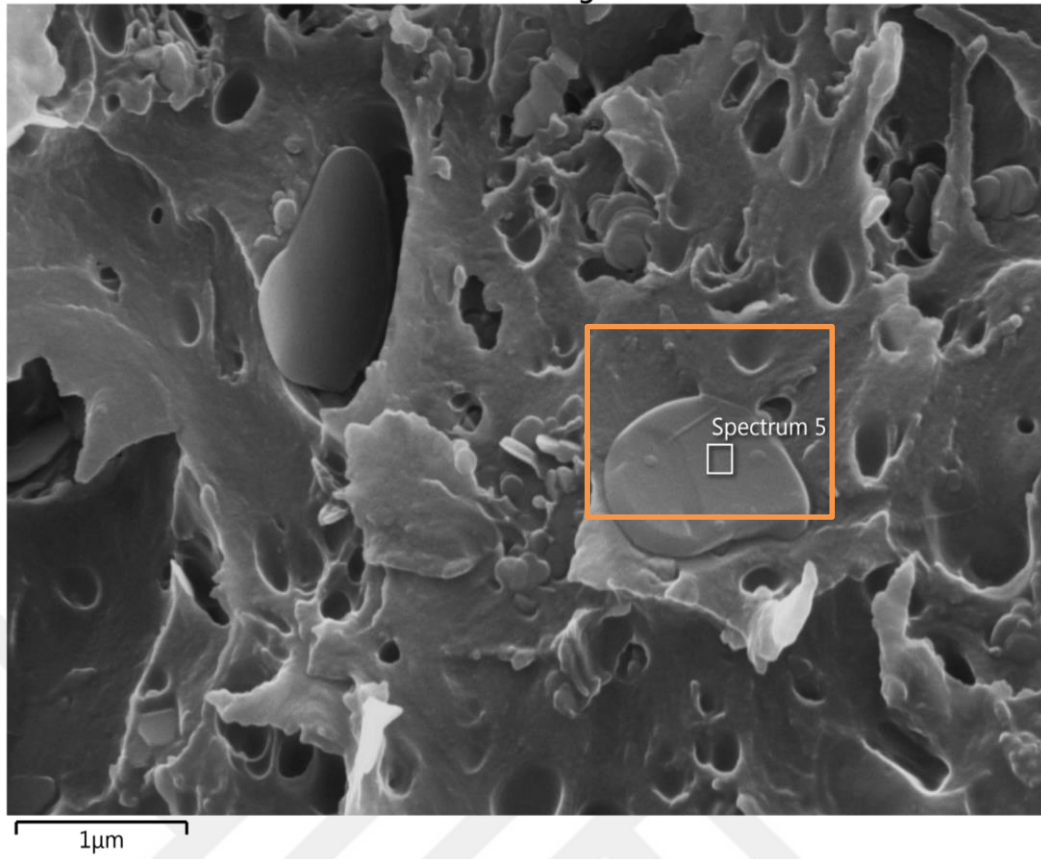
Şekil 78. BN içerikli boya filminin yan kesit görüntüsü



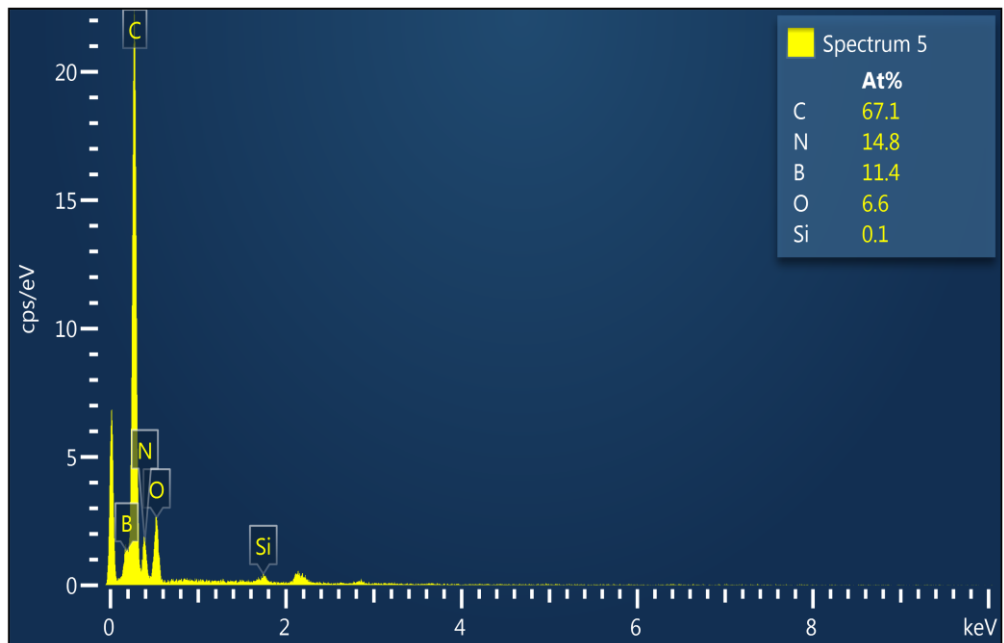
Şekil 79. BN partikül içerikli boya filminin EDX analiz görüntüsü-1



Şekil 80. BN partikül içerikli boya filminin EDX analizi-1



Şekil 81. BN partikül içerikli boya filminin EDX analiz görüntüsü-2



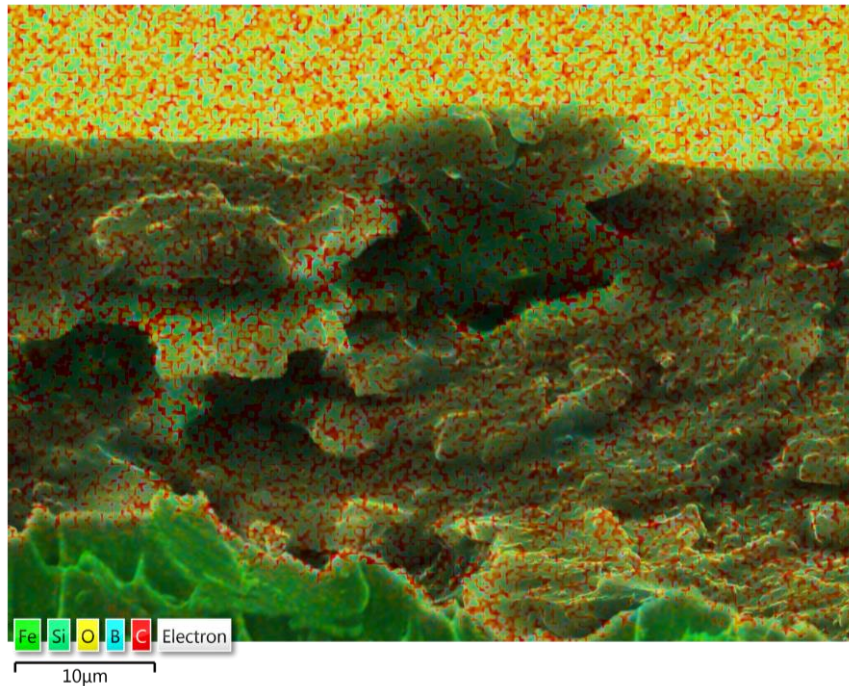
Şekil 82. BN partikül içerikli boya filminin EDX analiz spektrumu-2

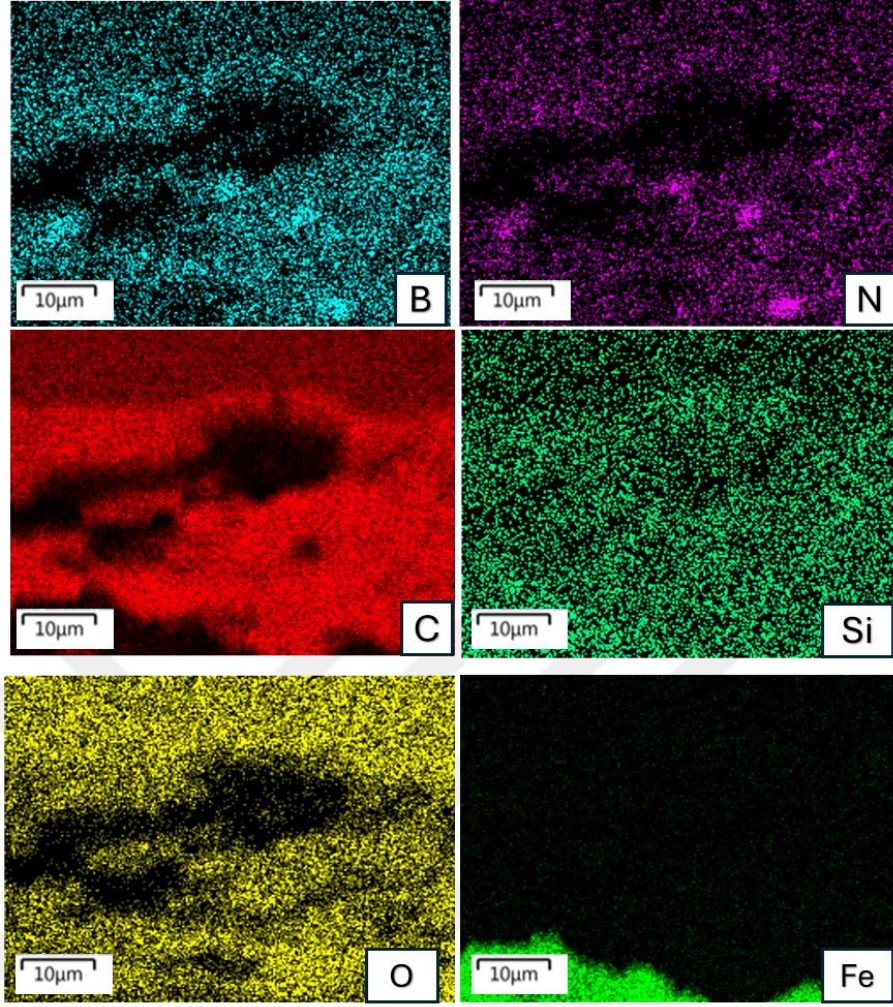
BN içerikli boya filminin yan kesitten alınan yapının EDX incelemesi sonrası ortaya çıkan tabloda (Tablo 10) karbon miktarı muhtemelen yüzeyde bulunan alkil grupları zincirinin uzunluğu dolayısıyla oldukça yüksek çıkmıştır ve atomik yüzdeleri gösterilmektedir. Elde edilen BN içerikli yapının yüzeylerindeki modifikasyon bu şekilde bir defa daha ispatlanmıştır. Şekiller 79, 80, 81 ve 82’ de alınan yan kesit spektrumunda görüleceği üzere EDX analizlerinde Bor varlığı atomic yüzde olarak ortalama %9 oranlarındadır ve C, O, B, N ve Si miktarlarını açık bir şekilde göstermektedir.

Aynı yapının atomik haritalama sonuçları şekil 83’ de özellikle oksijen ve karbon için belirleyici bir şekilde gözlenirken Bor varlığı muhtemelen karbon havuzunun içinde gömülü olmasından dolayı görece olarak seyreklik çıkmıştır. Benzer biçimde şekiller 72 ile 77 arasında yer alan SEM resimleri incelendiğinde tespit edilmişti.

Tablo 10: BN içerikli boya filminin EDX incelenmesi

Element	% Atomik	Element	% Atomik
C	67,1	C	59,7
O	14,8	O	31,8
B	11,4	B	6,5
N	6,6	N	1,2
Si	0,1	Si	0,7

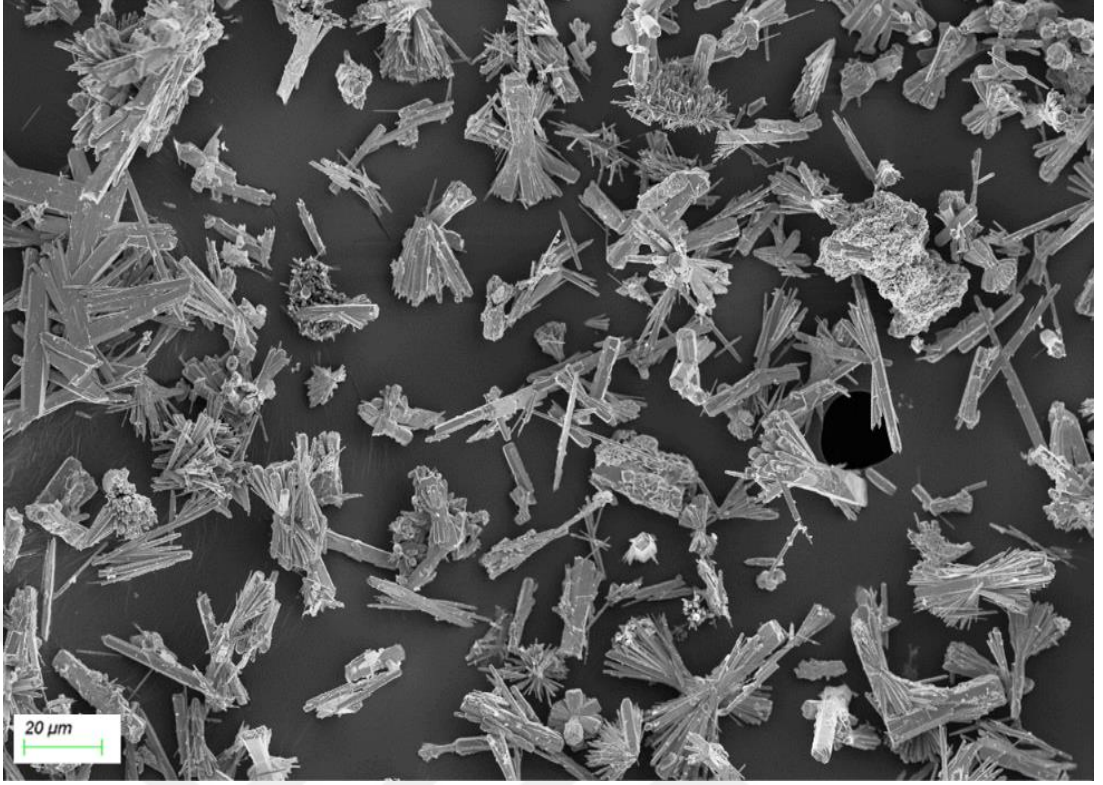




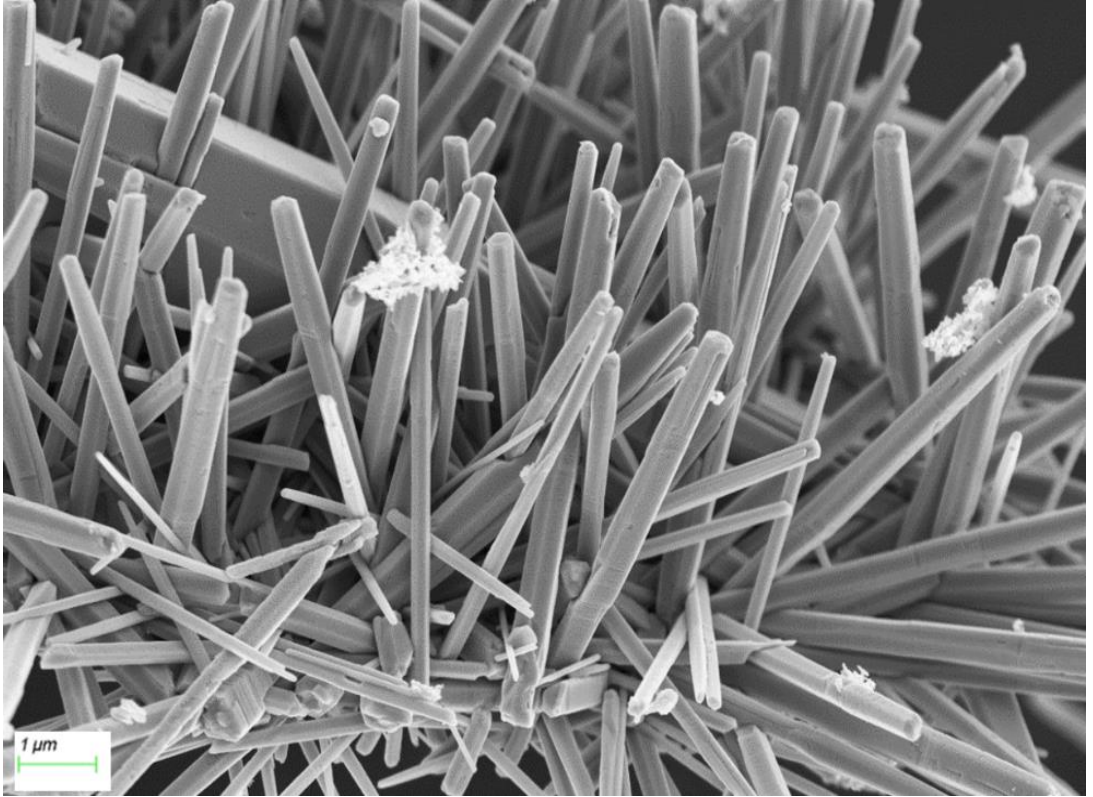
Şekil 83. BN İçerikli Boya Filmin Atomik Haritalaması

4.1.2.3. ZnO İçerikli Yapının İncelenmesi

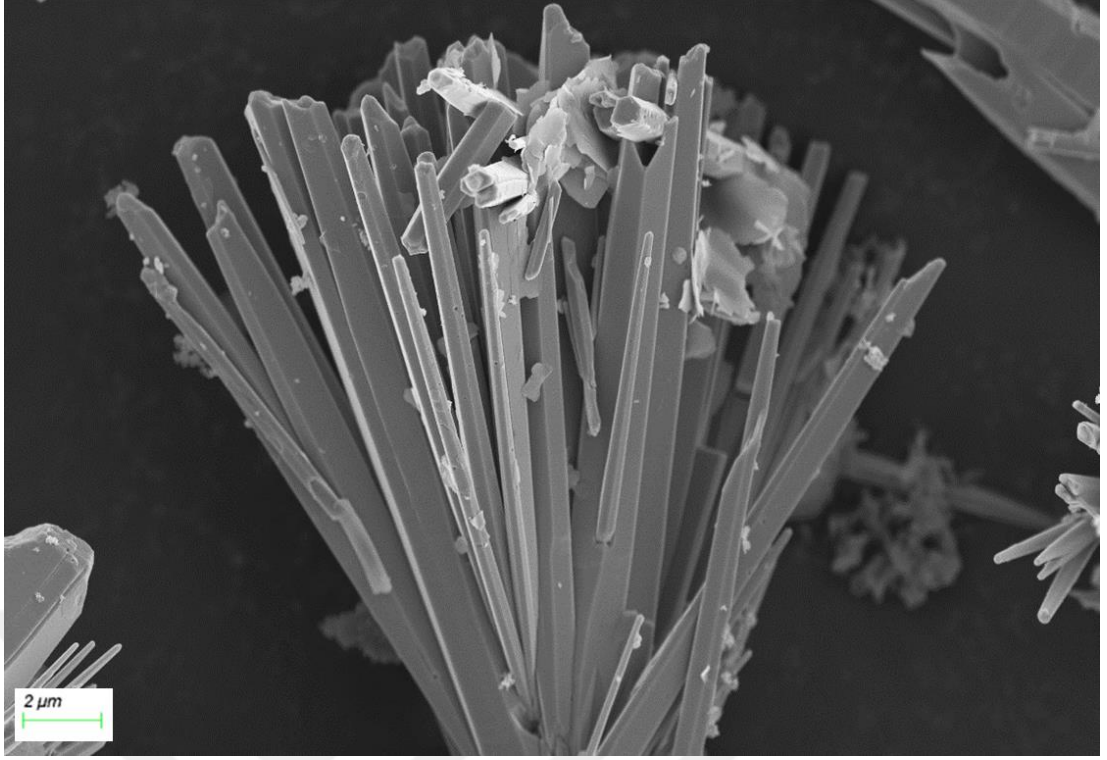
Çinko oksit nanorod partiküllerin SEM görüntüleri farklı büyütmelemlerle şekiller 84, 85, 86, 87 ve 88’ da gösterilmektedir. ZnO nanorodların boyutları 400 nm en ile 5 µm. boy arasında değişmektedir. ZnO içerikli boya sistemi incelendiğinde farklı büyütmelemler kullanarak elde ettiğimiz SEM görüntüleri şekiller 89 ve 90 edilen hibrit sistemin homojen dağıldığı görülmektedir. Yine yan kesit filminden alınan EDX analizi ve atomik haritalamada film içerisinde dağılım göstermiş çinko partikülleri varlığı şekiller 91 ve 92’de görülmektedir. Çubuk formundaki varlıkları boya filmi içerisinde gömülü olmaları nedeniyle Silisyum ve Bor formlarına kıyasla zor seçilmektedir.



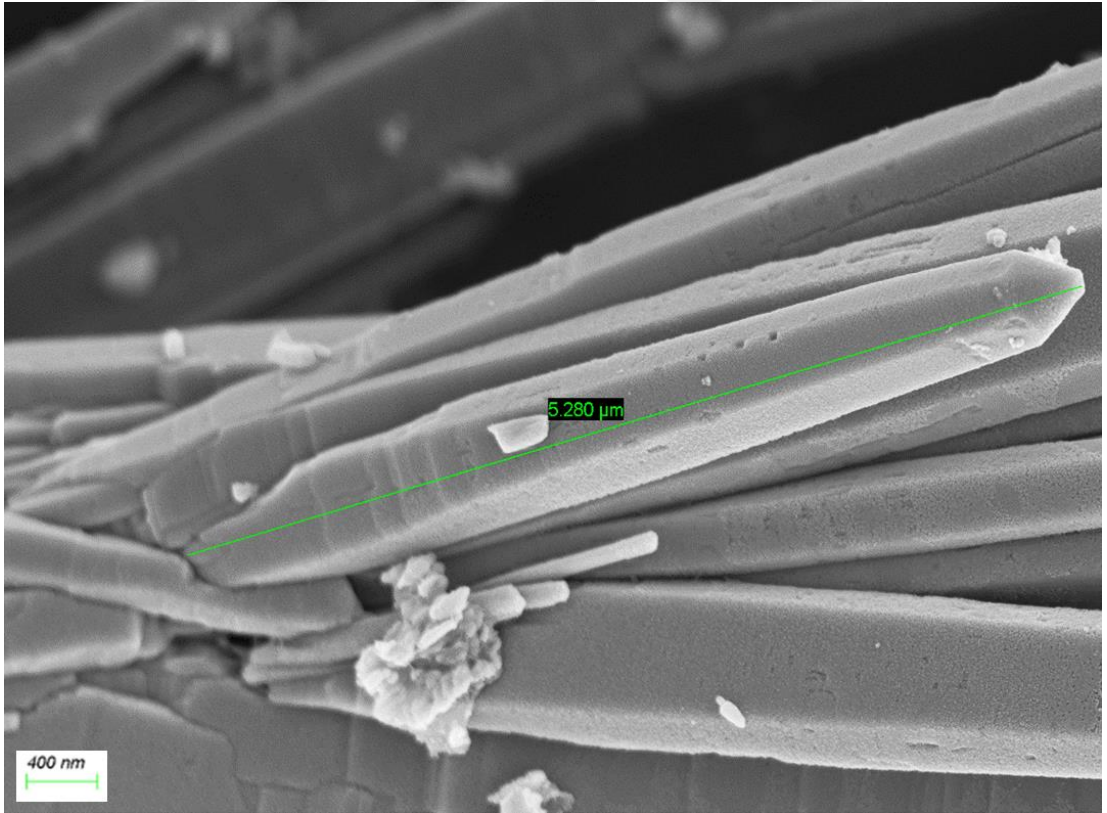
Şekil 84. ZnO partikülün 1.000 büyütme görüntüsü



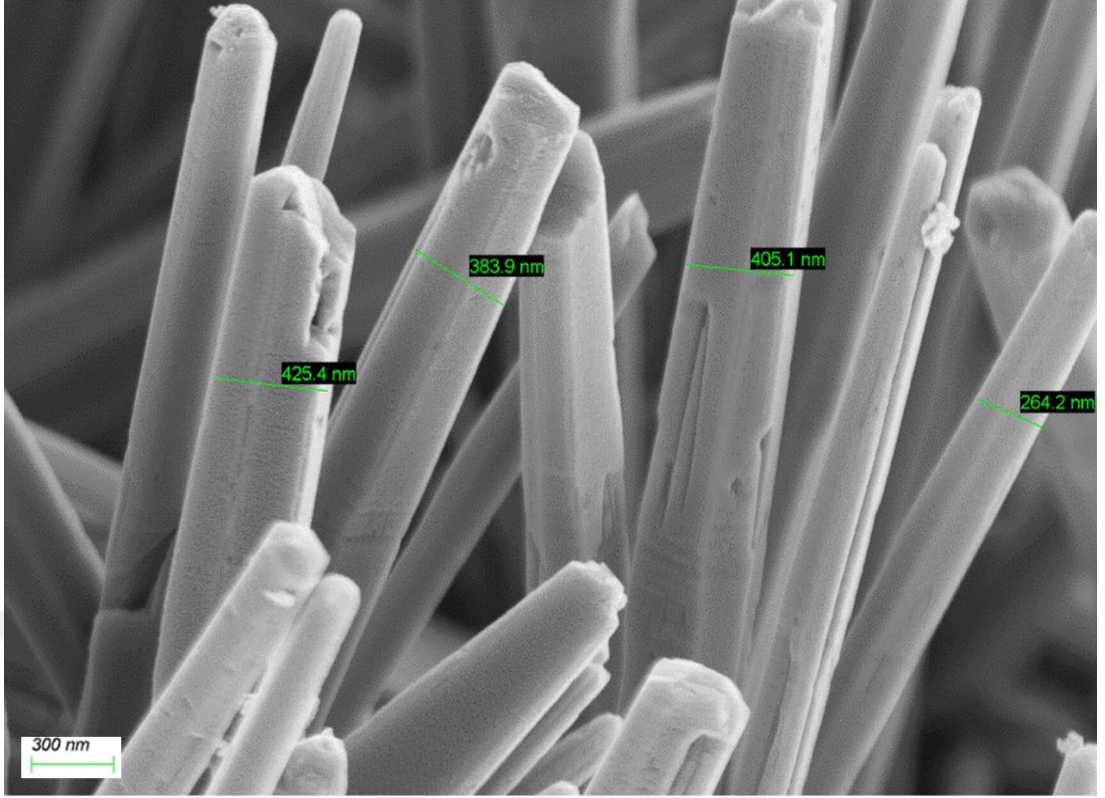
Şekil 85. ZnO partikülün 5.000 büyütme görüntüsü



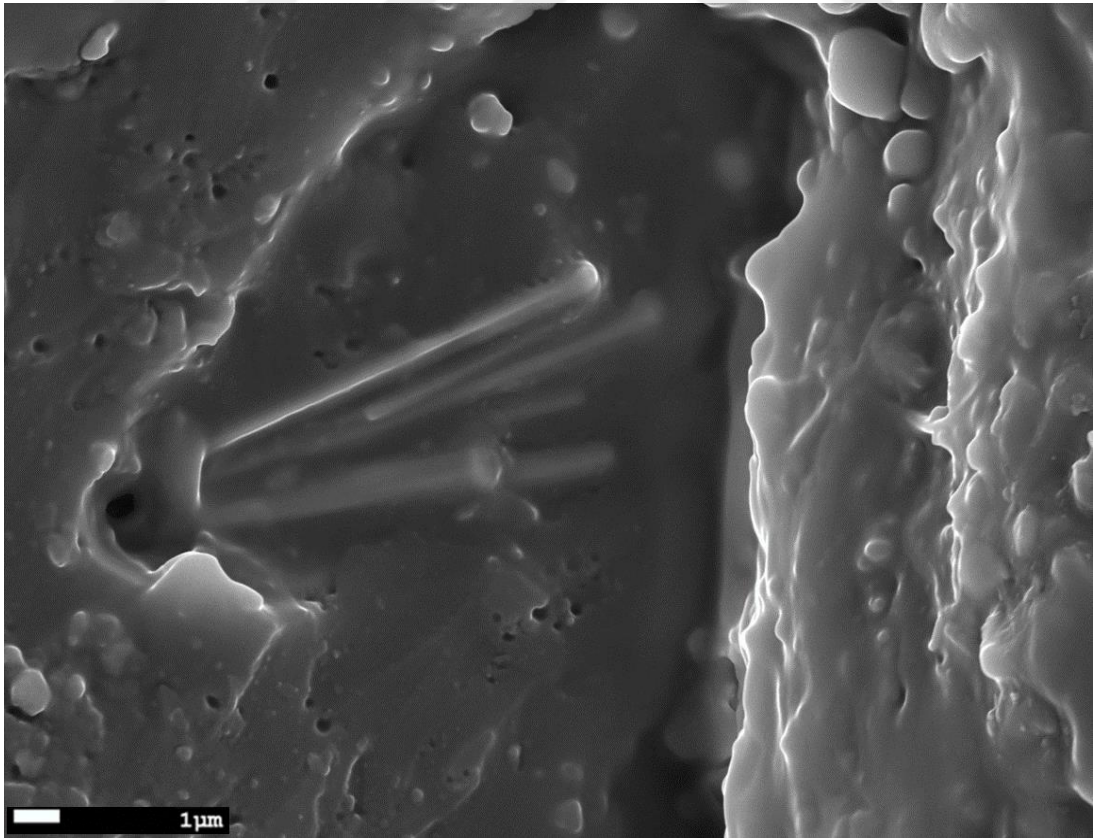
Şekil 86. ZnO partikülün 10.000 büyütme görüntüsü



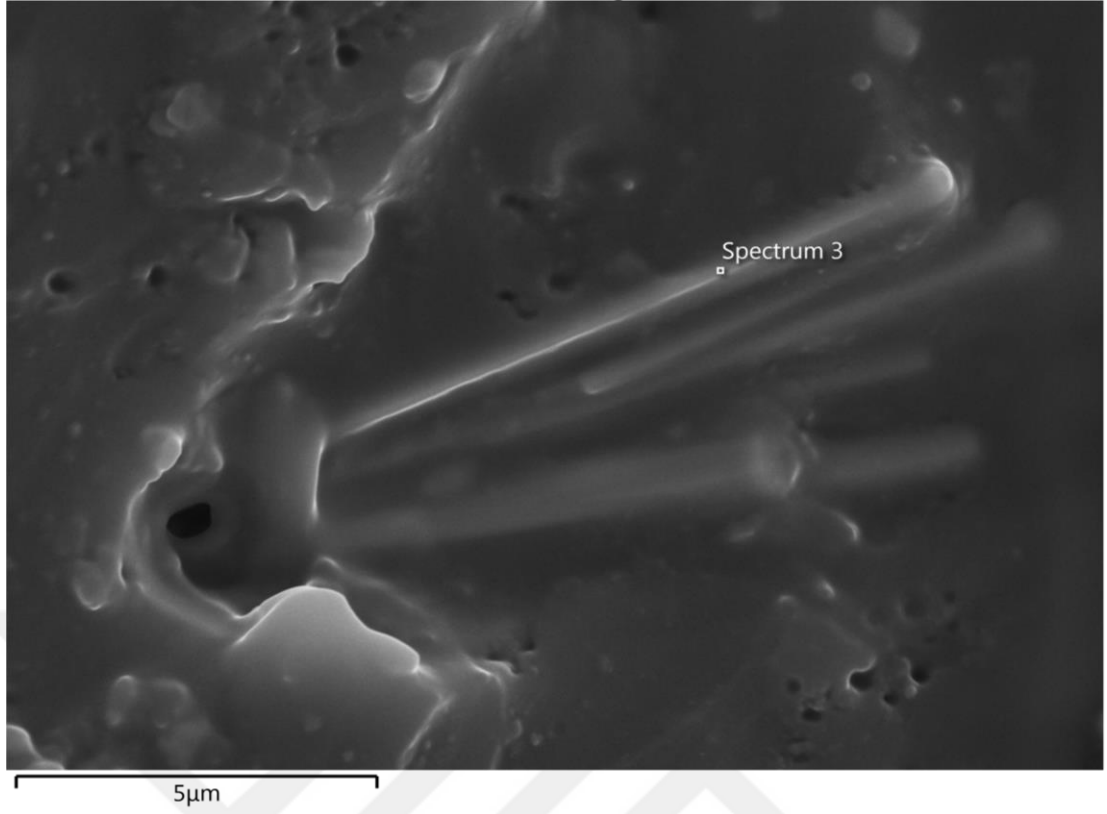
Şekil 87. ZnO partikülün 45.000 büyütme görüntüsü



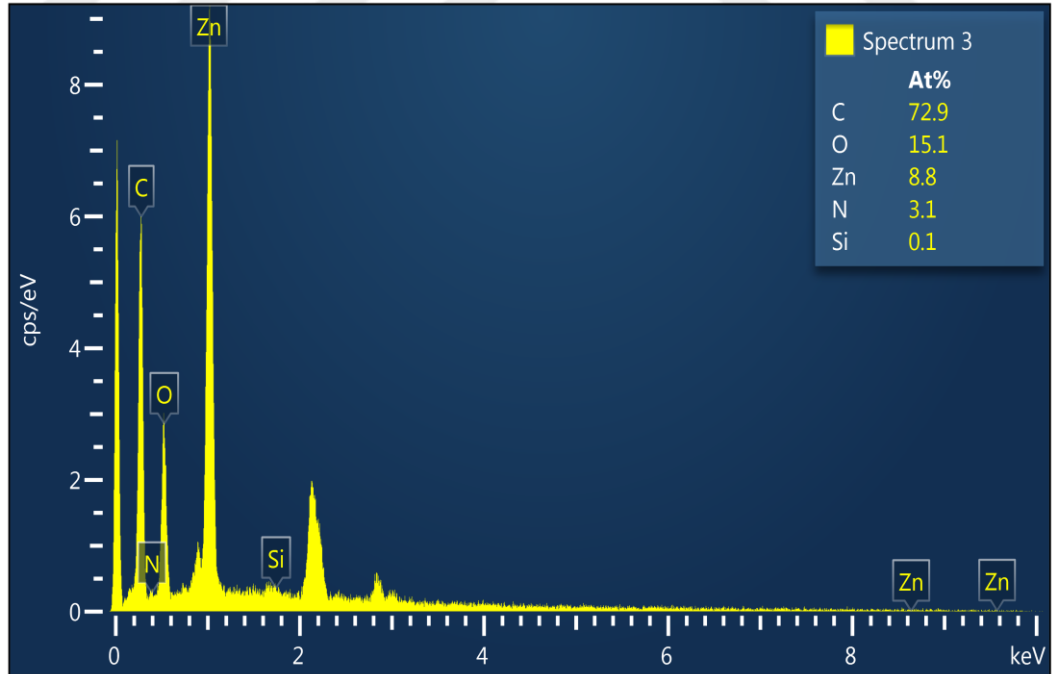
Şekil 88. ZnO partikülün 70.000 büyütme görüntüsü



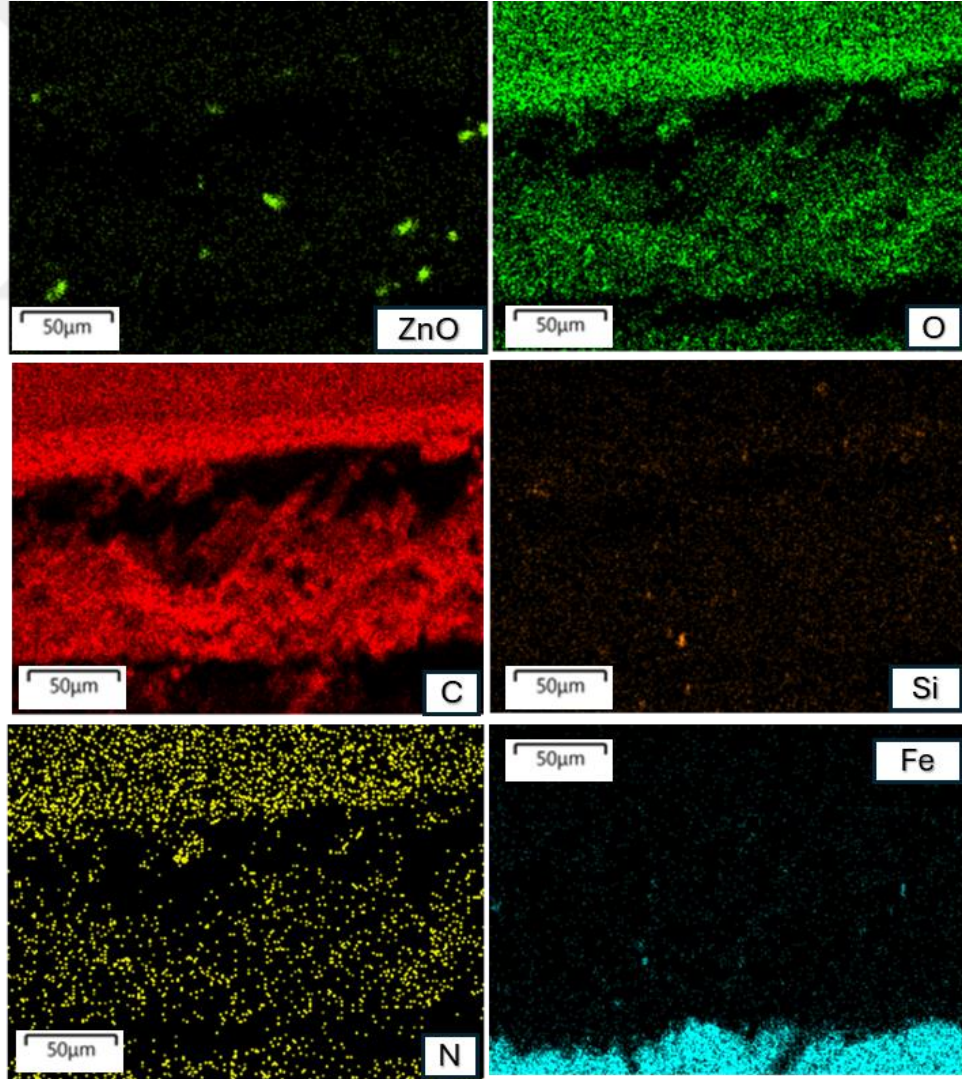
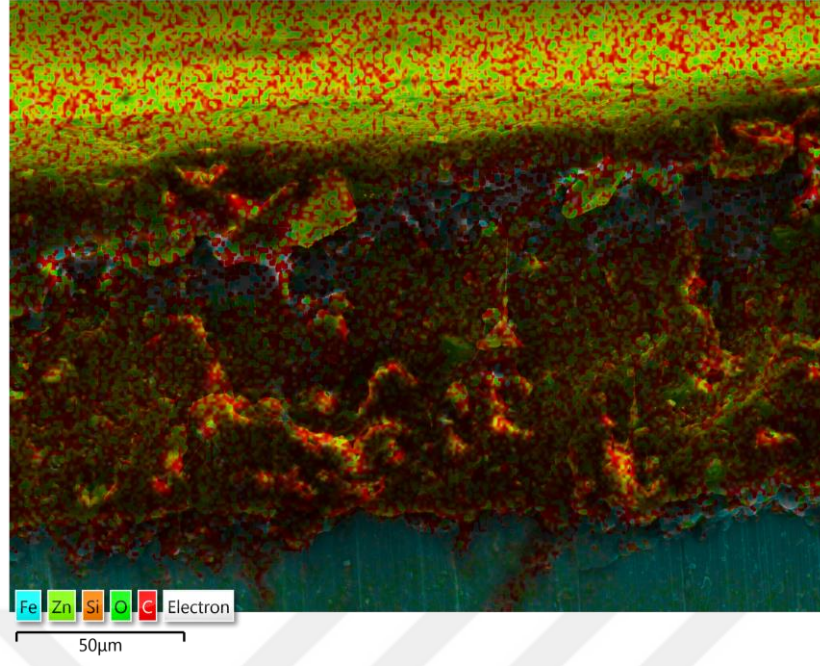
Şekil 89. Boya filmi içerisinde 5.000x ZnO nanorod görüntüsü-1



Şekil 90. Boya filmi içerisinde ZnO EDX spektrum görüntüsü



Şekil 91. Boya filmi içerisinde ZnO EDX spektrumu



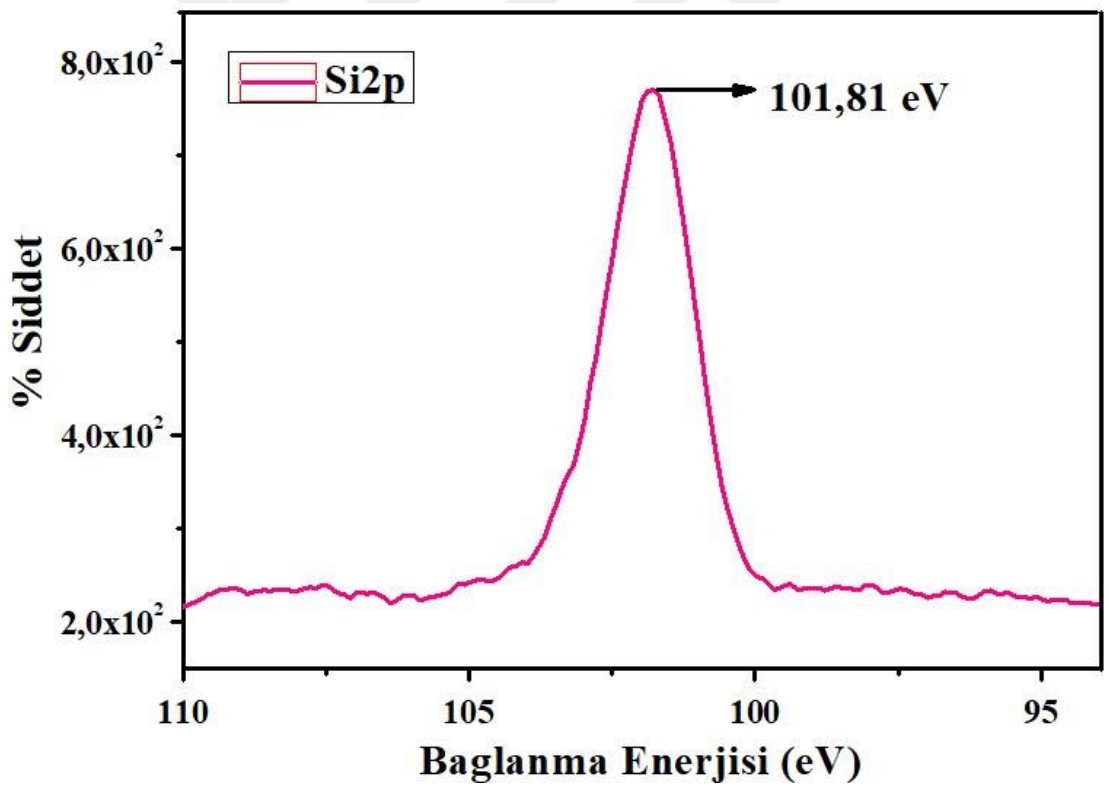
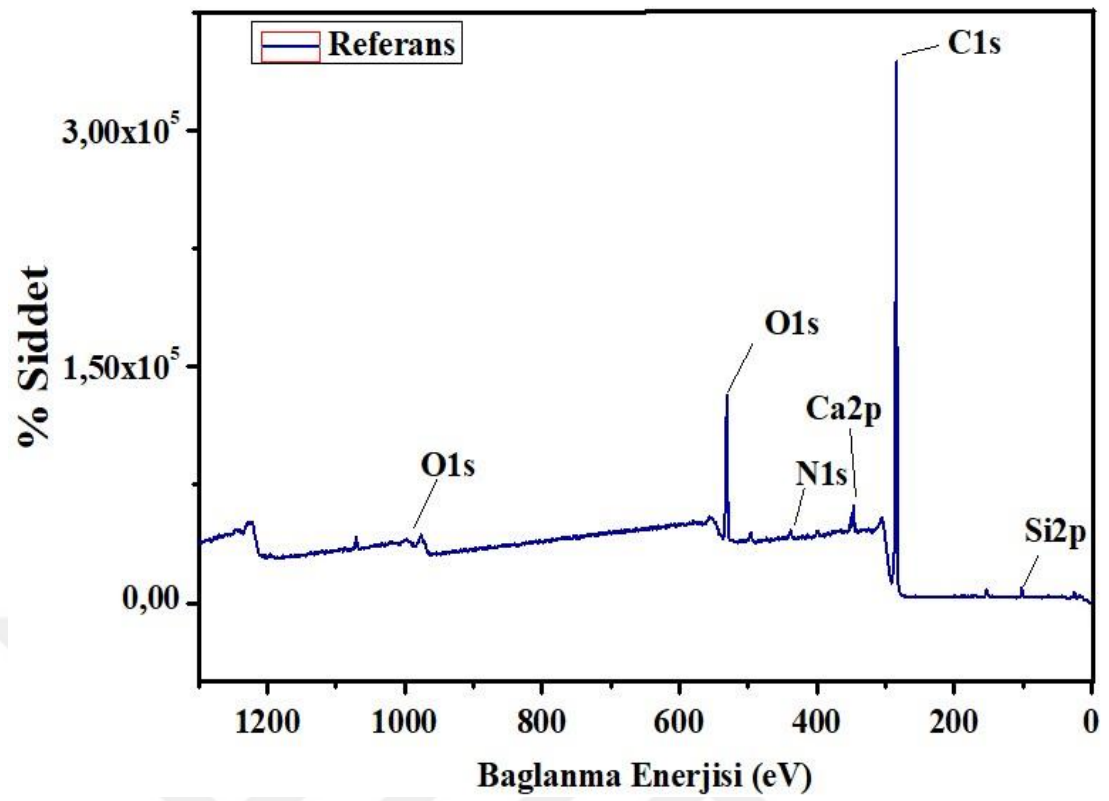
Şekil 92. ZnO içerikli boya filmi yan kesit atomik haritalama

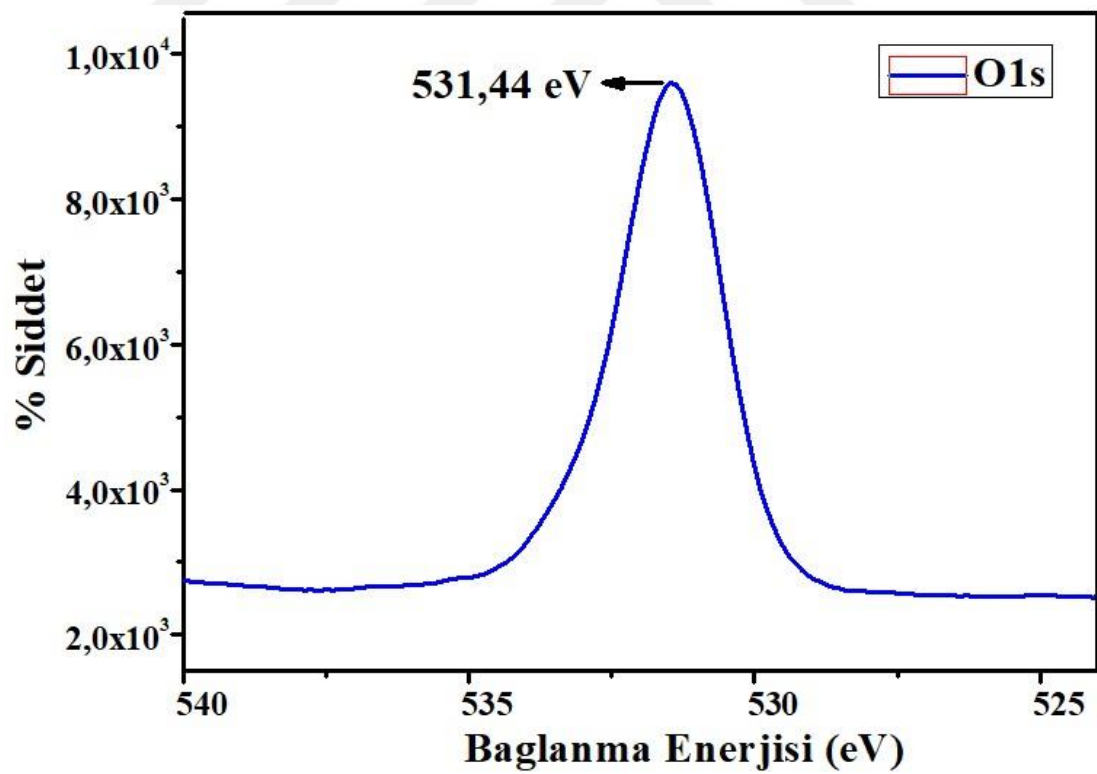
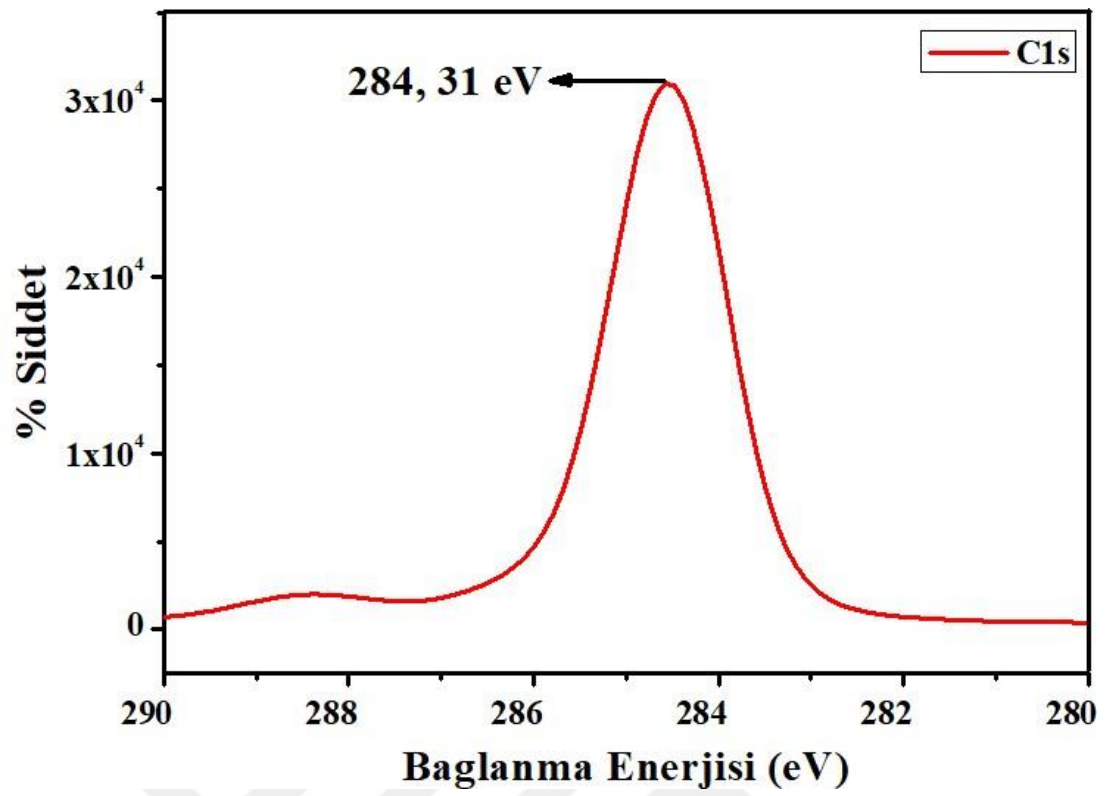
4.1.3. XPS Analizleri

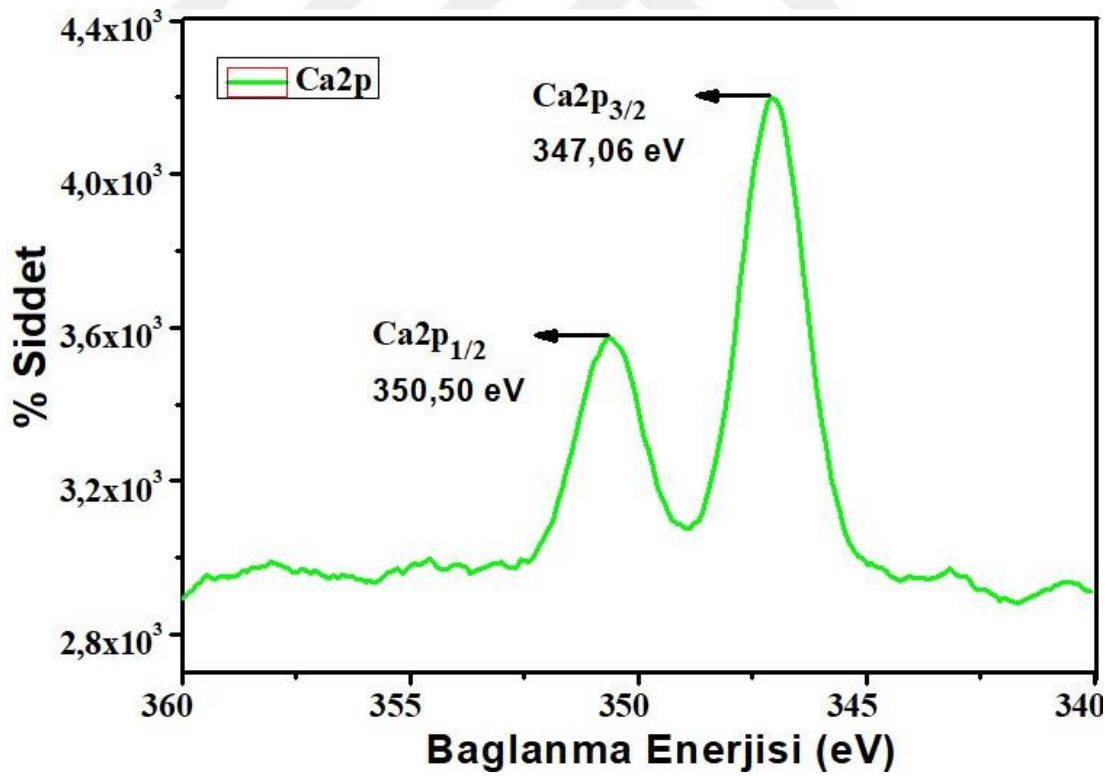
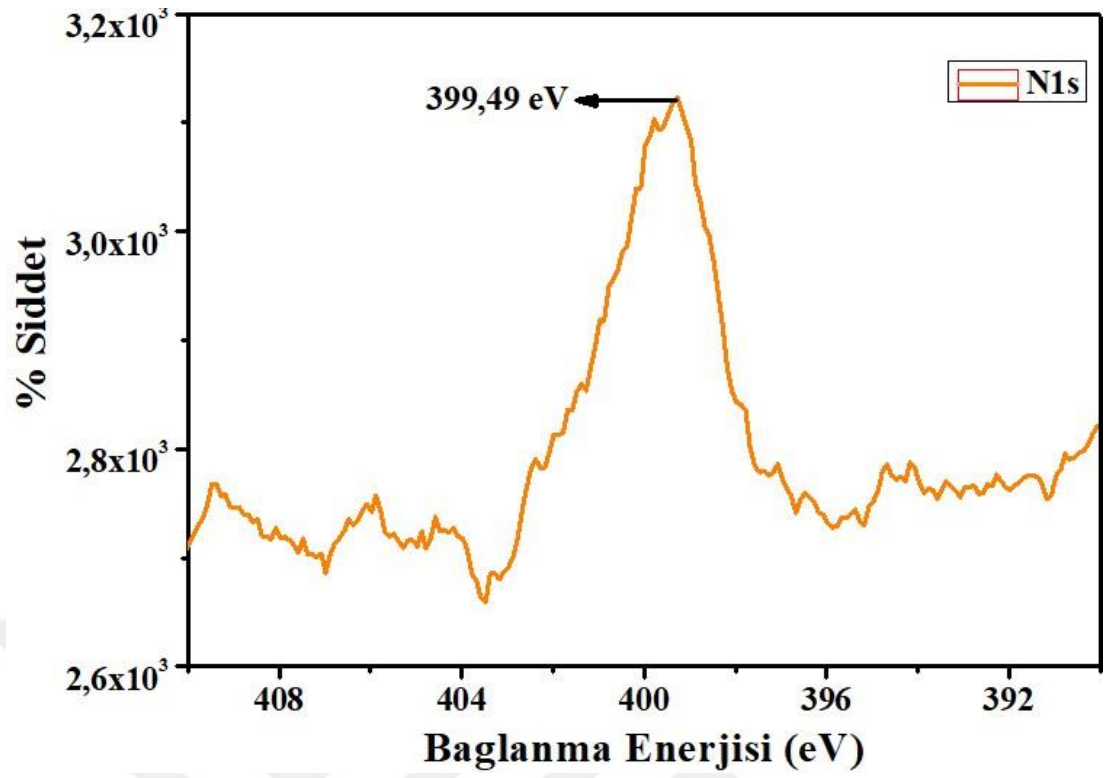
Referans boyanın XPS yöntemiyle gerçekleştirilen yüzey analizi şekil 93’ de gösterilmektedir. XPS spektrumunun taraması 0-1400 eV değer aralığında yapılarak burada bulunan tepe noktaları C, O, N, Ca, Si, Na elementlerini tanımlamaktadır. C1s’in XPS spektrumunu görülmektedir ve 284,31 eV bağlanma enerjisi olarak ölçülmüştür. C1s’ lerin yoğunluğu O1s ve diğerlerinin yoğunluğuna nazaran çok daha yüksektir. Bu da poliüretan polimerik zincir yapısındaki C-C ve/veya C-H içerikli gruplarının yüzeyde var oluşundan kaynaklanmaktadır. O1s 531,32 eV bağlanma enerjisi ile en yüksek ikinci piktir ve varlığını büyük oranda boya yapısı içerisinde inorganik dolgu olarak kullanılan CaSiO_3 , Ca_2SiO_4 , SiO_2 yapılarından almaktadır. Diğer pik şiddetleri ve yapı içinde yüzdesel varlığı Tablo 11’ de görüldüğü üzere, çok düşük olmakla beraber poliüretan yapıdan ve inorganik dolgu ve ıslatıcıdan kaynaklanmaktadır. Yapı içerisinde diğer inorganik dolgu olarak kullanılan BaSO_4 varlığının yani baryumun ölçülememiş olması, boya filmi yüzeyinde taranan bölgede Baryum elementinin boya filmi içerisinde gömülü olması sebebiyle açıklayabiliriz.

Tablo 11. XPS analizi ile tespit edilen elementlerin % ağırlıkça dağılımı

Element	Referans	SiO_2 partikül	SiO_2 partikül içerikli boya	BN partikül	BN partikül içerikli boya	ZnO partikül	ZnO partikül içerikli boya
C1s	77,53	54,22	64,18	6,33	11,08	31,17	18,70
O1s	12,88	21,08	17,72	5,52	6,46	21,64	22,98
N1s	1,53	0,00	3,31	44,73	41,68	0,00	0,00
Si2p	3,70	23,81	13,80	0,00	0,00	0,00	0,00
B1s	0,00	0,00	0,00	43,42	40,78	0,00	0,00
Zn2p	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	42,52	58,32
Ca2p	3,43	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na1s	0,92	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

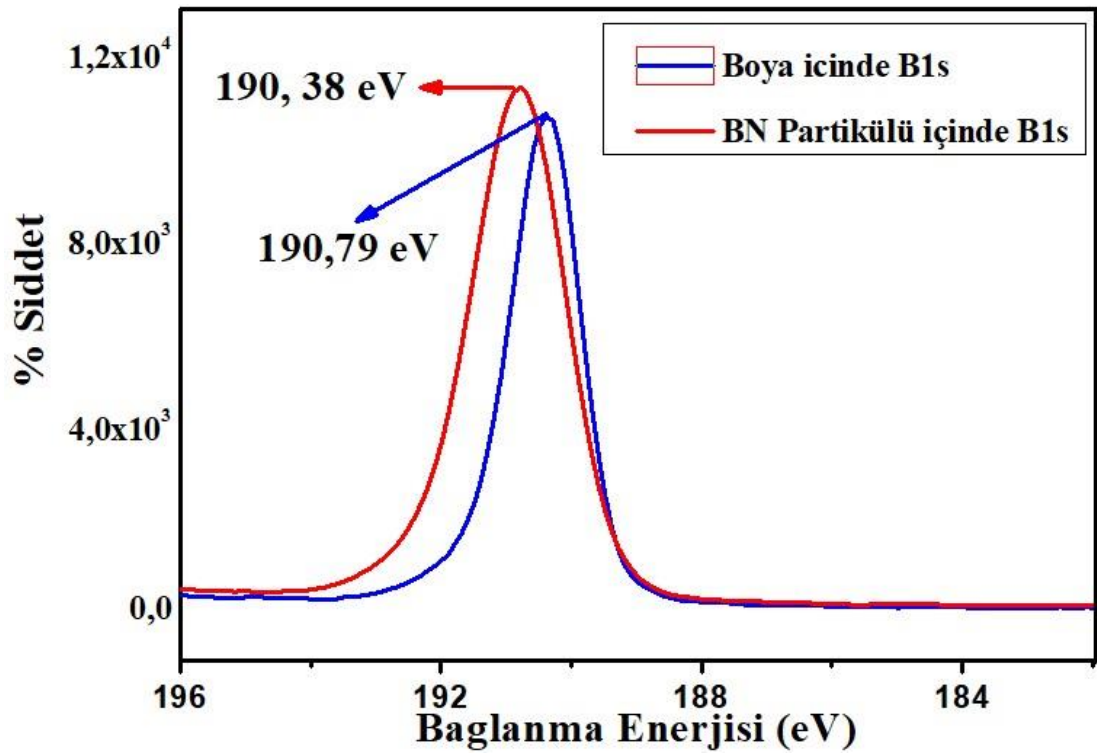
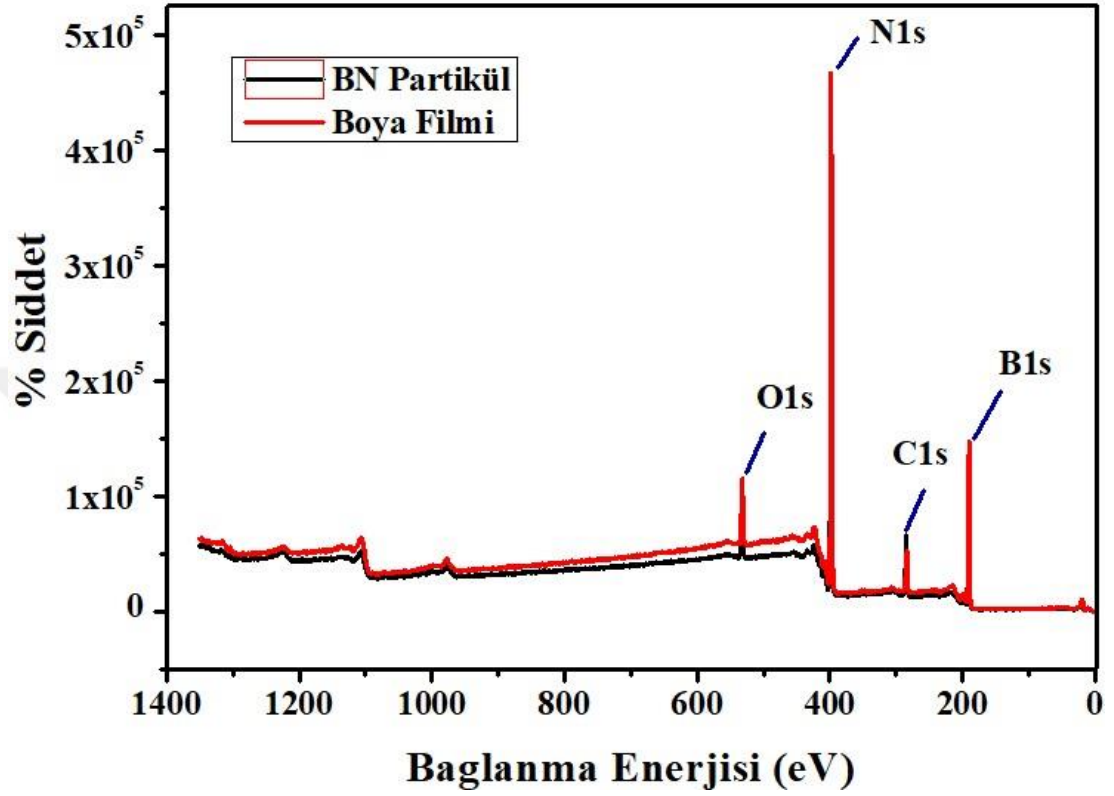


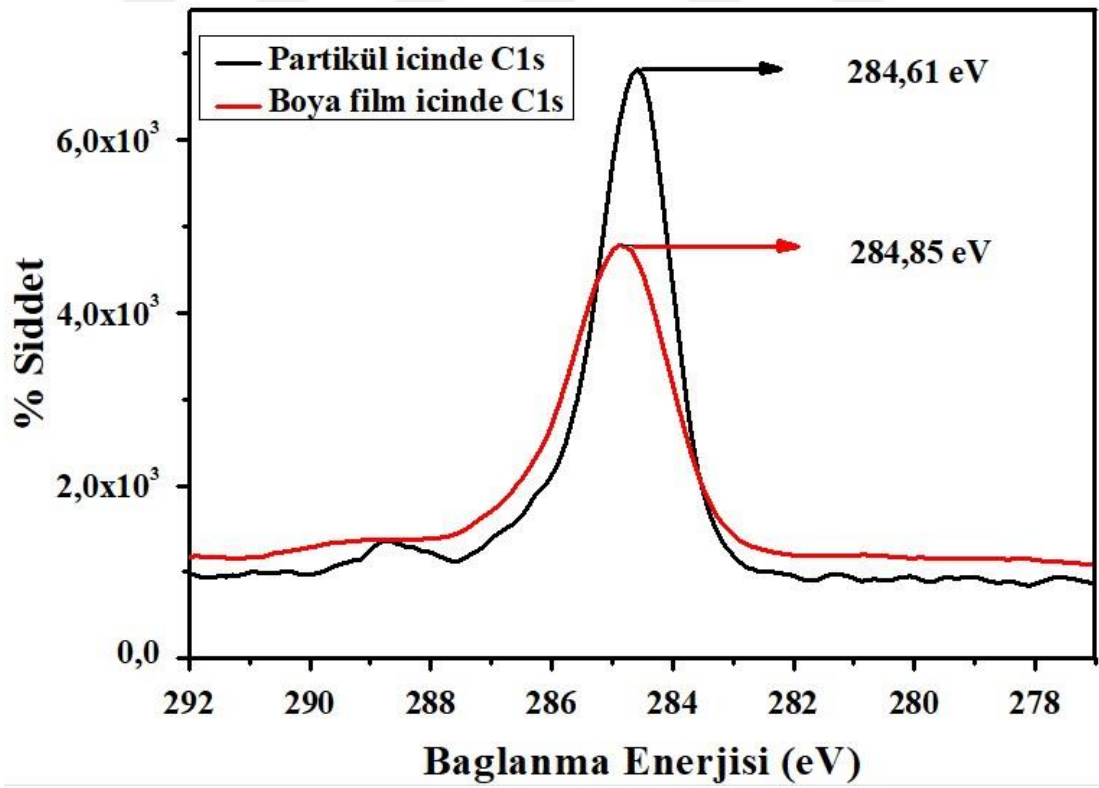
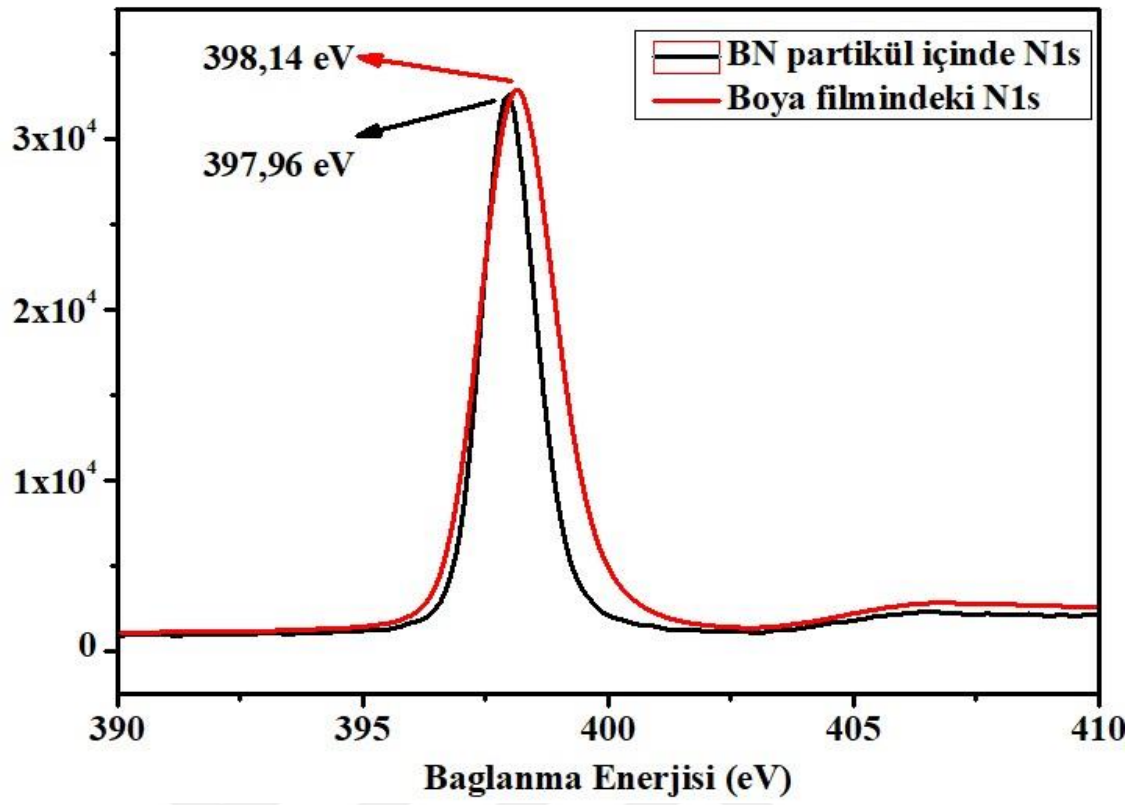


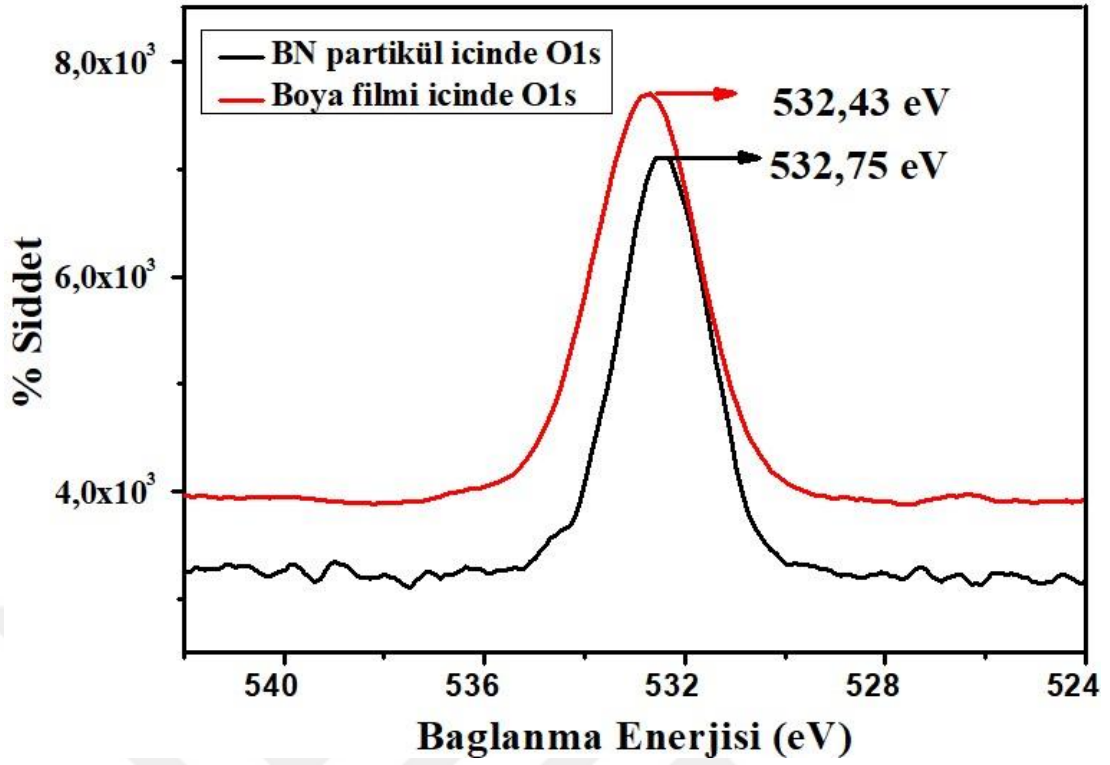


Şekil 93. Referans boyanın XPS analizi ve yüksek çözünürlüklü pikleri

Bor nitrür içerikli kaplamanın XPS metodu ile ölçümü ve tanımlama aşamasında öncelikle BN partikülü ve BN nanopartikül içerikli boya filmini XPS analizleri üst üste karşıştırmalı olarak şekil 94’ de gösterildiği şekilde aydınlatılmaya çalışılmıştır.

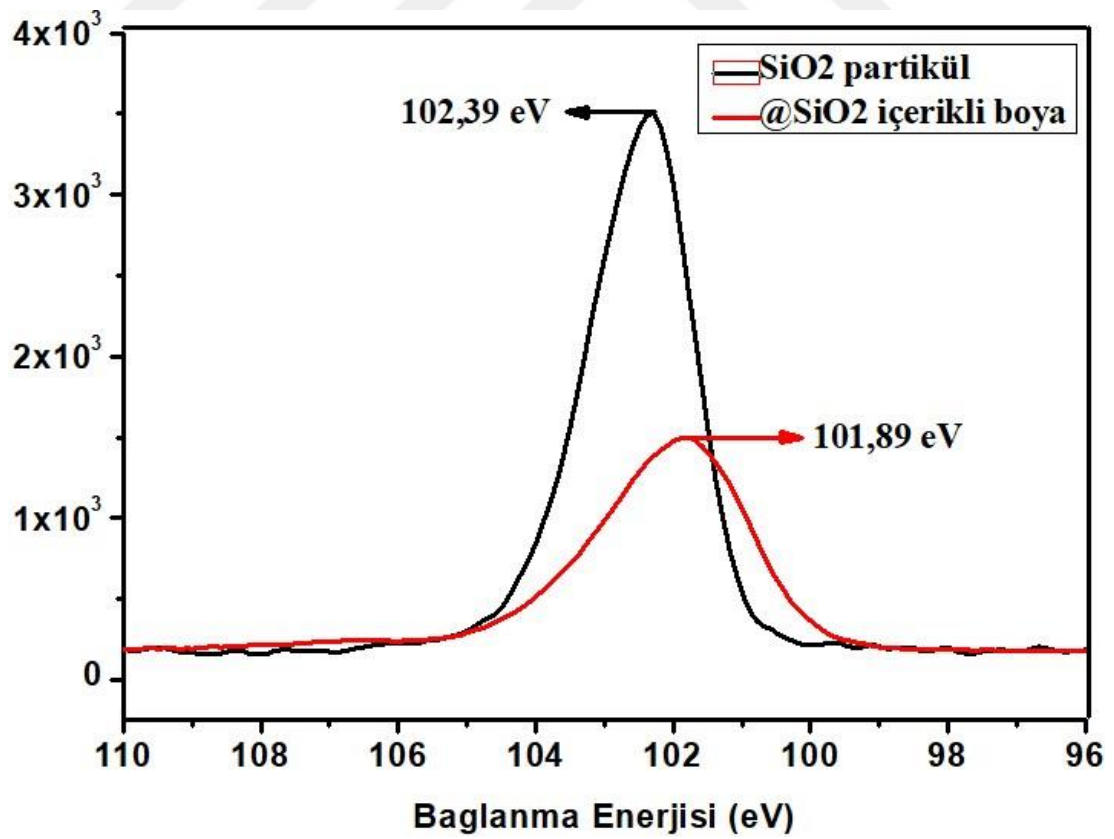
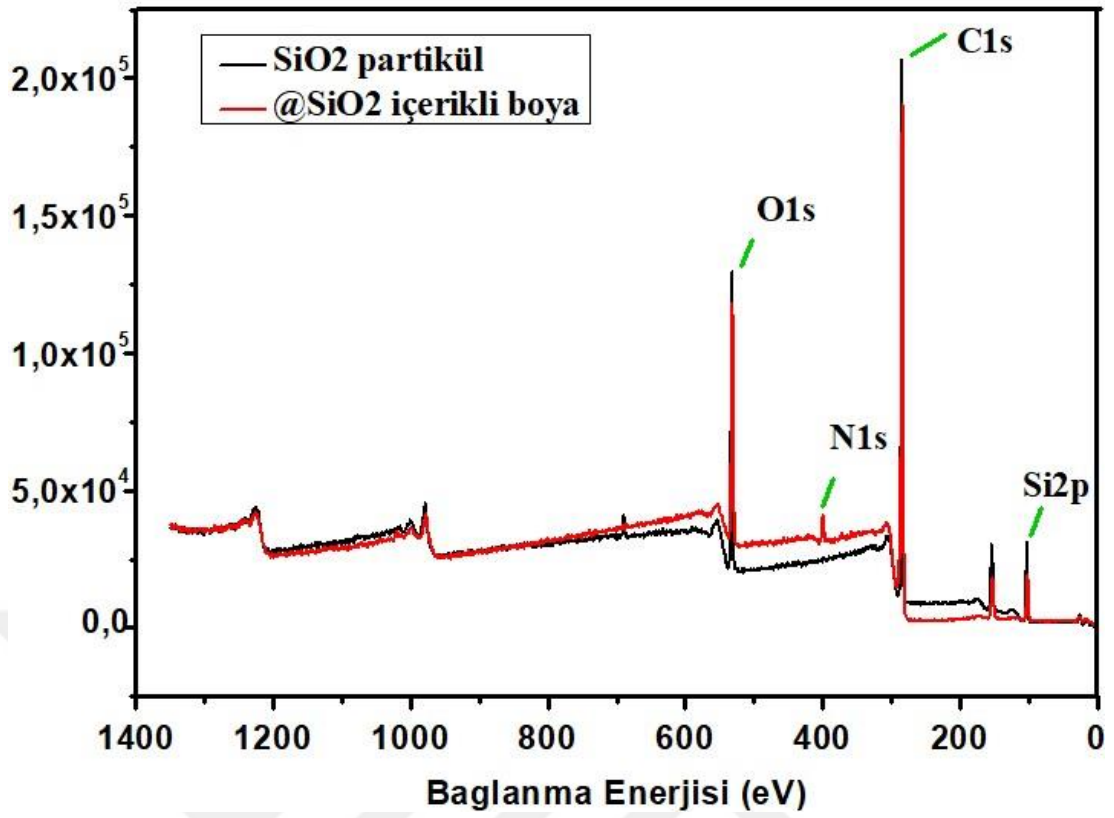


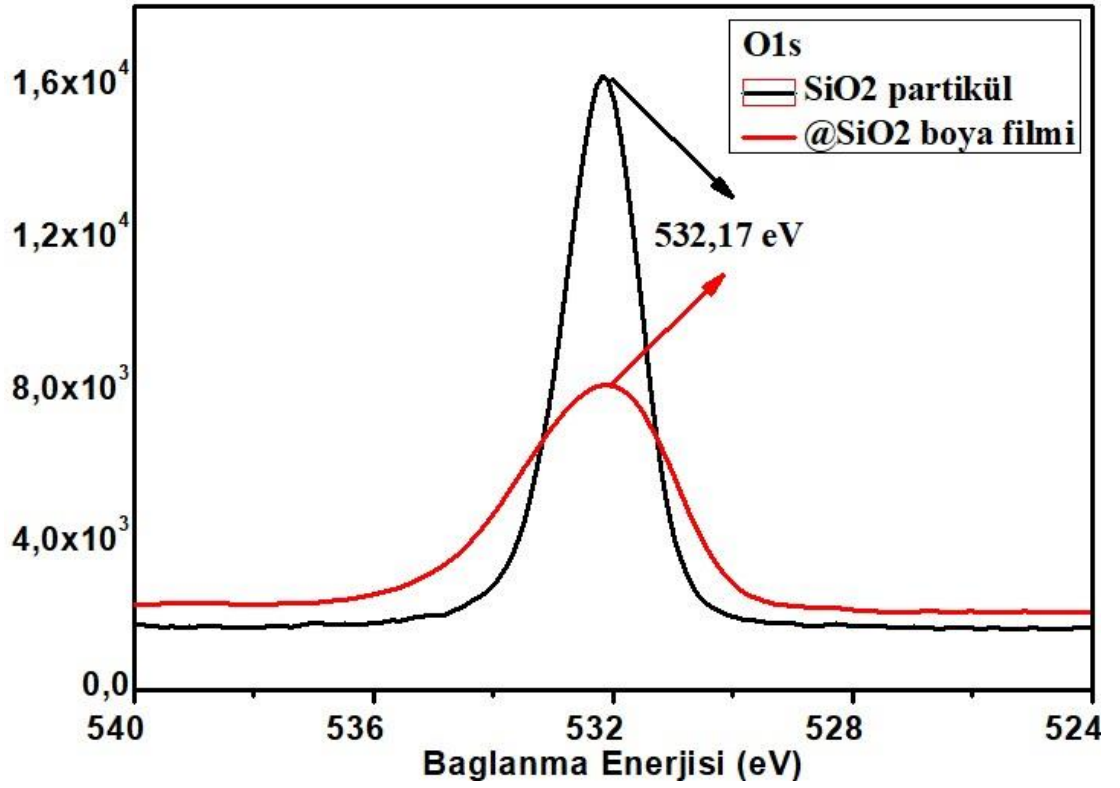
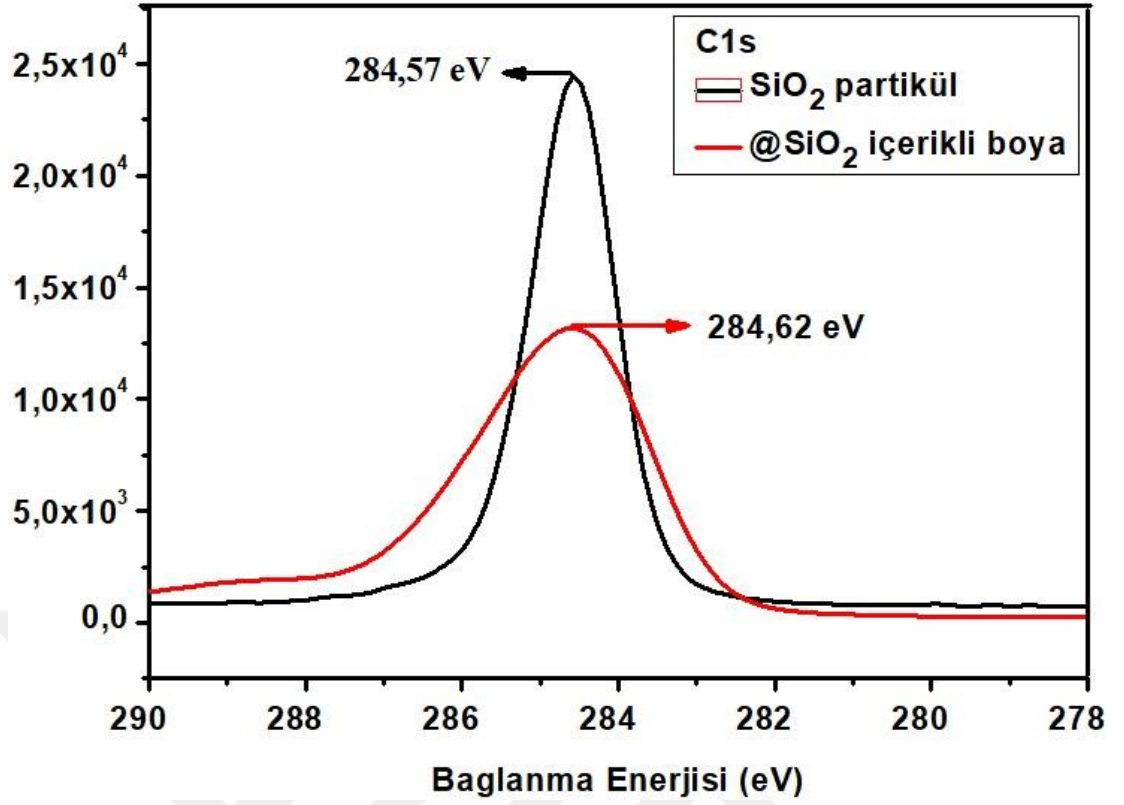




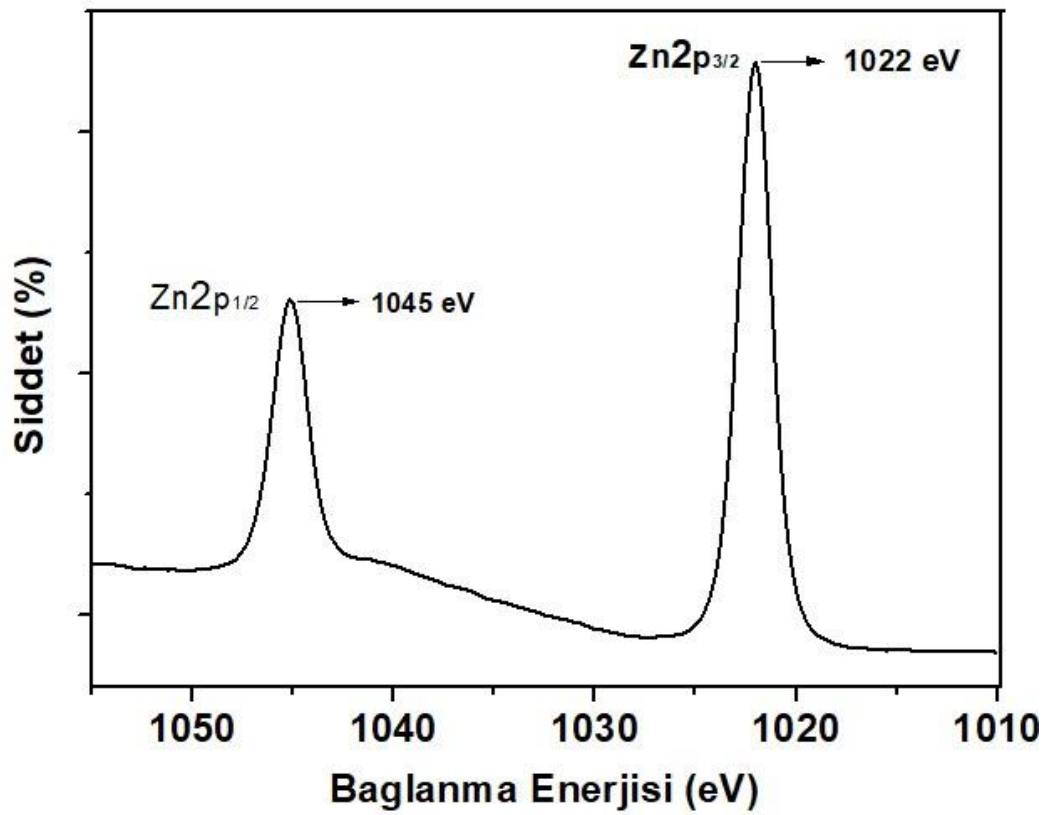
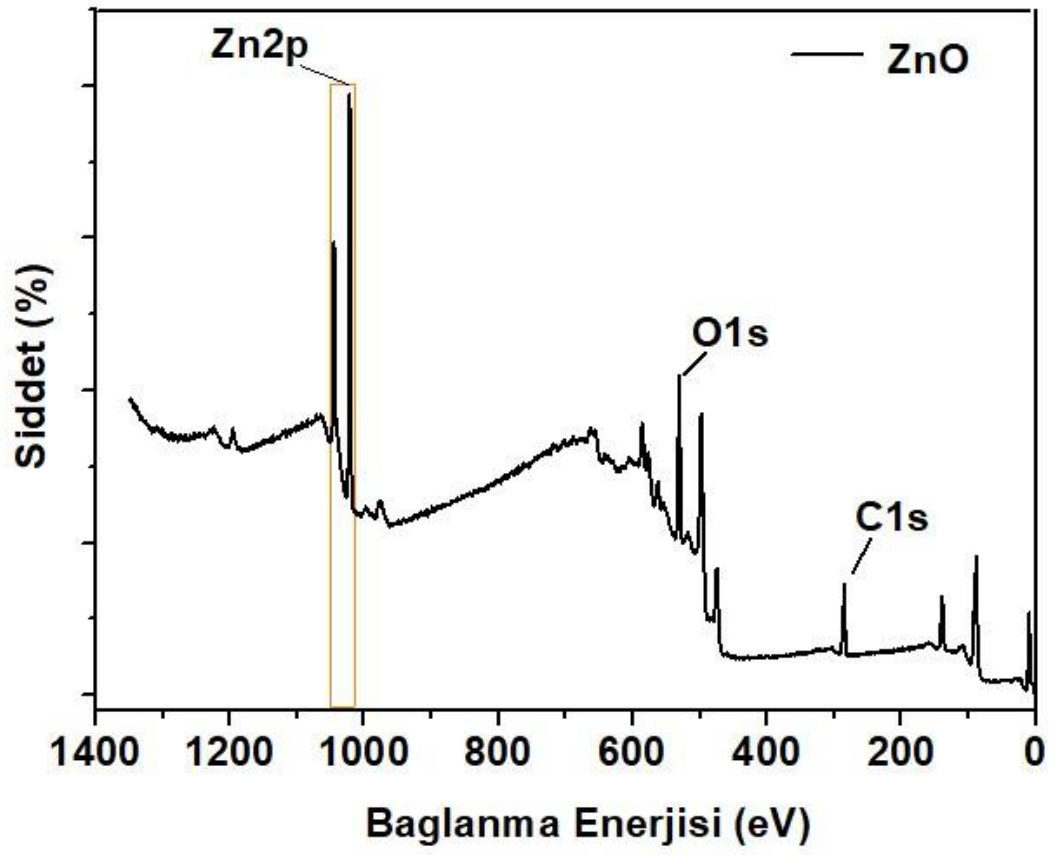
Şekil 94. BN nanopartikül ve BN ilaveli boyanın XPS analizi ve yüksek çözünürlüklü pikleri

Şekil 95’ da yer alan Stoeber yöntemiyle modifiye edilerek elde edilmiş SiO₂ nanopartiküllere ait XPS analizi ile poliüretan boya filmi içerisinde kullanılmış kaplamanın XPS spektrumları üst üste çekilerek değerlendirilmiştir. SiO₂ partiküllerinin yapısal analizi ve yüzey özellikleri analiz edildiğinde; Si, O ve C atomlarının pikleri açıkça görülmektedir. SiO₂'nin elektron çekirdek seviyesi XPS spektrumları, yani Si2p, Si2s, O1s ve C1s numunede silikon ve oksijen bileşenlerinin varlığını gösterir. 102,39 eV’ de absorbe edilen Si2p sinyali ile boya içinde 101,89 eV’ da sinyal veren Si2p pikleri, SiO₂’ nin varlığını ortaya koymaktadır. 532,17 eV’ da absorbe edilen O1s spektrum sinyali tepe noktası partikülde boyaya göre daha yüksek varlığını göstermektedir. 284 eV değerleri karbon varlığını göstermektedir. Ayrıca boya filminde poliüretan yapı olması nedeniyle N1s pik varlığı tespit edilmiştir, partikül spektrumunda ise beklenildiği üzere bulunmamaktadır.





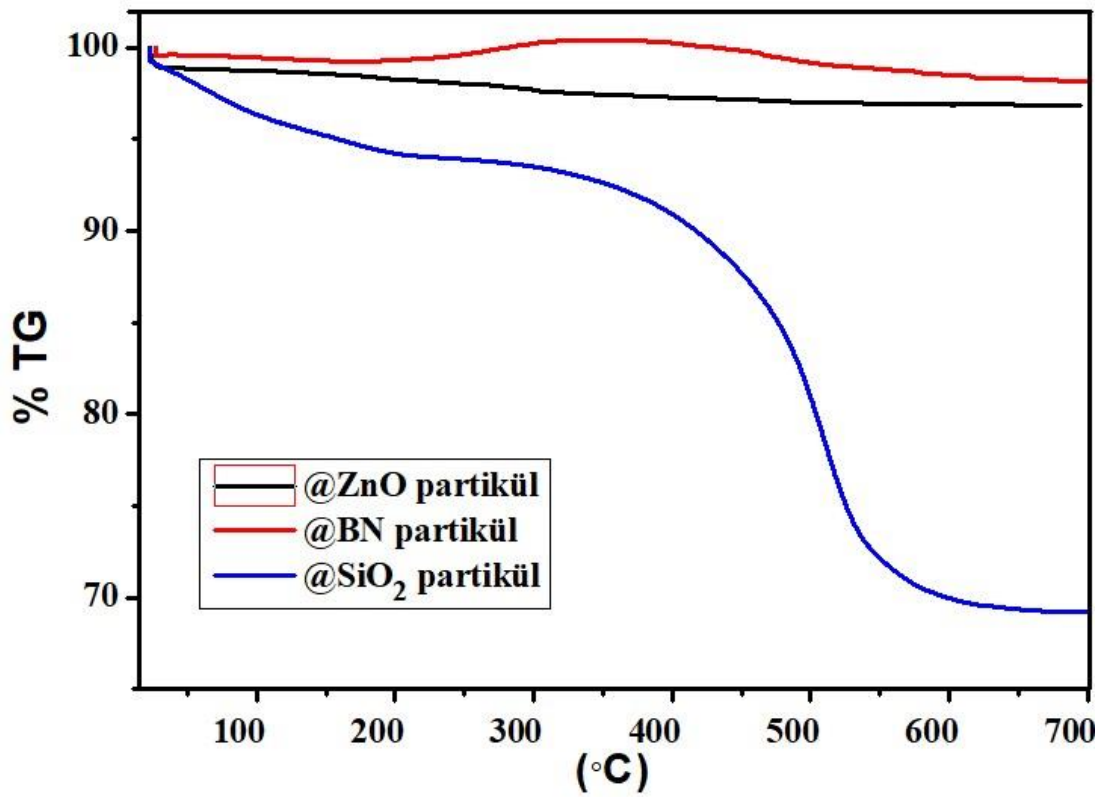
Şekil 95. Modifiye edilmiş SiO₂ nanopartikül ilaveli boya filmi ve SiO₂ nanopartikülün karşılaştırmalı XPS analizleri ve yüksek çözünürlüklü pikleri



Şekil 96. ZnO nanorod ilaveli boya filmi ve ZnO partikülün XPS analizleri

4.1.4 TG-DTA Analizleri

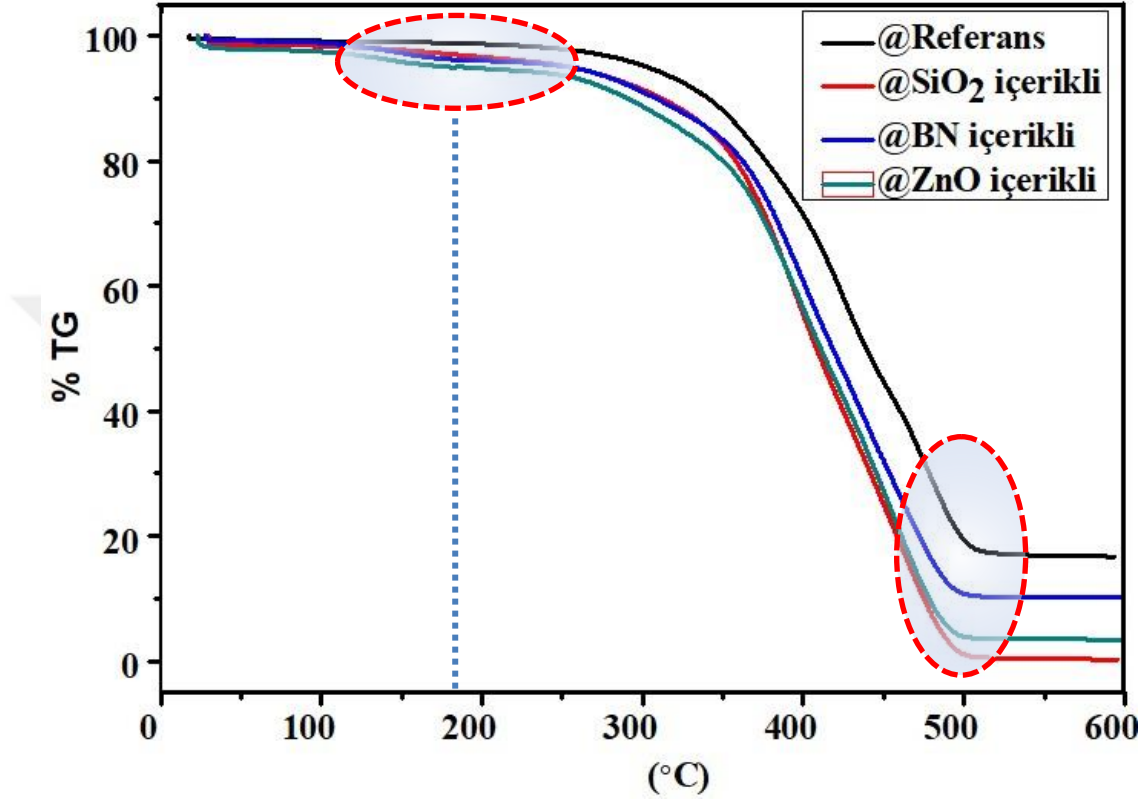
Şekil 97’ de çalışmamızda kullanılan ana bileşenlerden olan ve formüllerde belirleyici unsur olarak kullandığımız partiküllerin termal bozunmaları görülmektedir. Kaplamalardaki davranışlarına ışık tutacak olan bu partiküllerin boya filmine katılmadan toz hallerinde termal bozunmaları incelenerek yorumlanmaya çalışılmıştır. Sol-jel Stoeber metoduyla modifiye ederek elde edilen SiO₂ yapının bozunması BN ve ZnO partiküllerine kıyasla daha fazladır ve kütle kaybı 500-600 °C aralığında yaklaşık %35 oranında gerçekleşmiştir. BN ve ZnO partiküllerinde ise ağırlık kaybı %3-4 oranlarında oldukça sınırlı kaldığı görülmektedir.



Şekil 97. Kaplamalarda kullanılan partiküllerin termal bozunma eğrileri

Çalışmamızın temelini oluşturan referans boya, modifiye edilmiş SiO₂ nanopartikül içerikli kaplama, BN nanopartikül içerikli kaplama ve ZnO nanorod içerikli kaplamaların tamamen kürlenmiş boya film tabakalarında meydana gelen bozunmaları termogravimetrik analiz (TGA) ile incelenmiştir. Geçiş sıcaklıkları ve onlara karşılık gelen ağırlık kayıpları yüzdesi Tablo 12 'de gösterildiği şekildedir. TGA analizi incelediğinde kaplamaların benzer bölgelerde ve yakın oranlarda termal

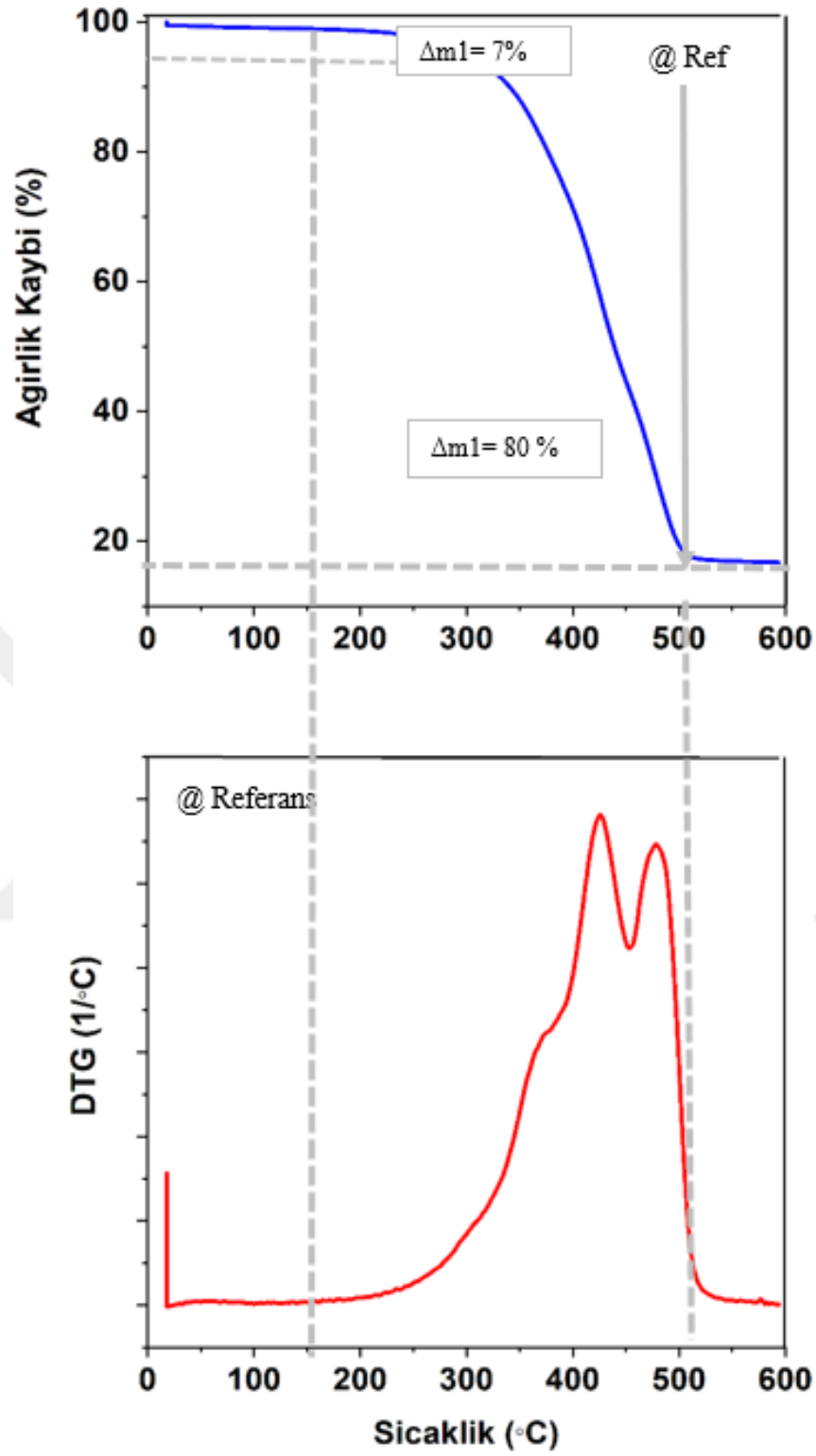
bozunma ve karakterizasyona sahip olduğu görülmektedir. Bununla birlikte ana çatı formülü aynı olmakla birlikte yaklaşık 500 °C’ de kalan kısım yani yanmayan katı madde ağırlık oranlarında bir miktar farklar vardır. Her bir kaplama için bozunma basamakları şekiller 98, 99 ve 100’ de TGA-DTG grafikleri ile yorumlanmıştır.



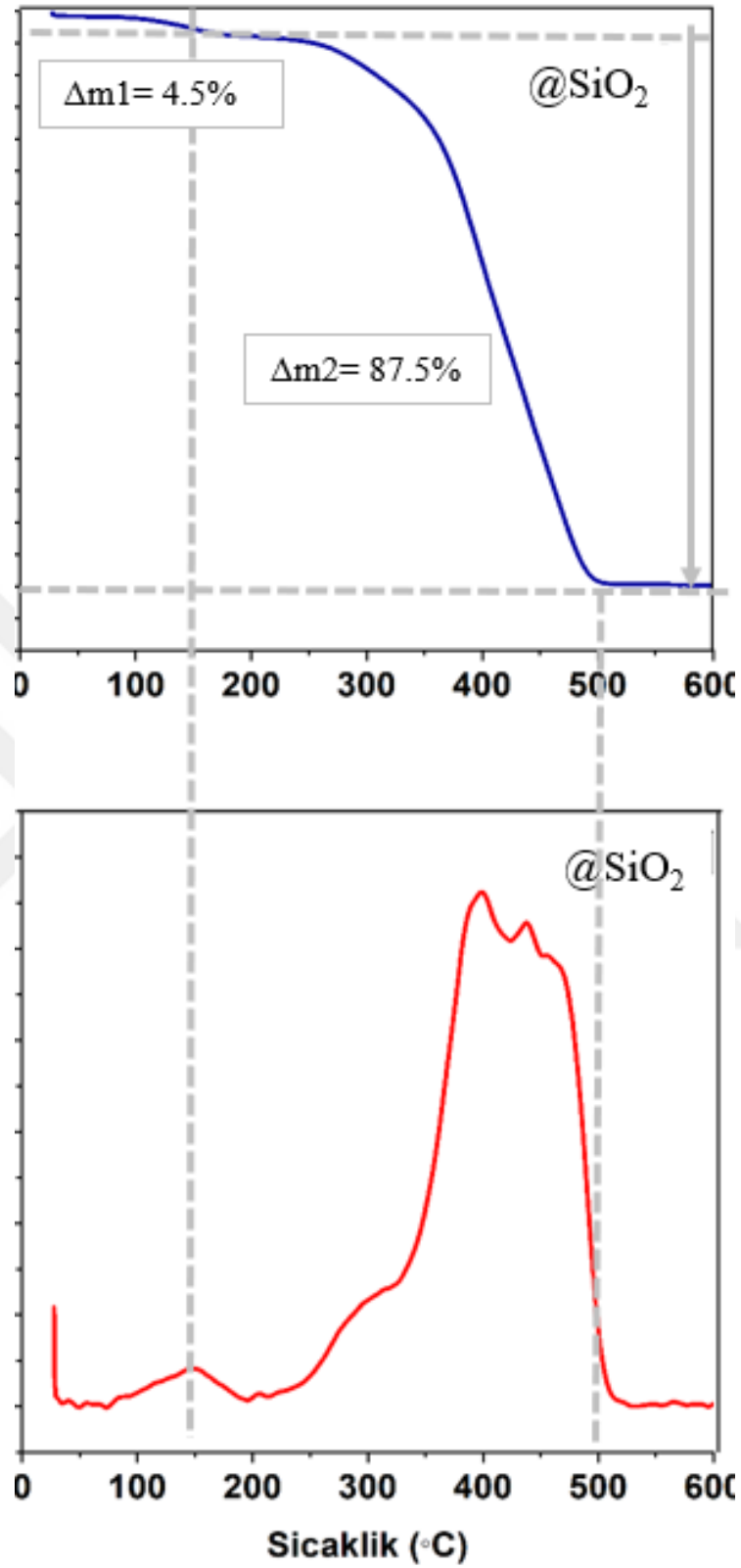
Şekil 98. Dört farklı kaplama filminin termal gravimetrik analizi

Tablo 12. Kaplamaların termal analizi sonuçları ve geçiş sıcaklıklarına karşılık gelen malzeme ağırlık kayıpları

Kaplama Türü	Δm Ağırlık Kaybı (%)			Geçiş Sıcaklıkları (°C)
	Δm ₁	Δm ₂	Toplam	
Referans Kaplama @Ref	7	80	87	200-500
SiO ₂ İçerikli Kaplama @SiO ₂	4,5	87,5	92	150-500
BN İçerikli Kaplama @BN	5,5	83,5	89	150-500
ZnO İçerikli Kaplama @ZnO	13	78	91	150-500

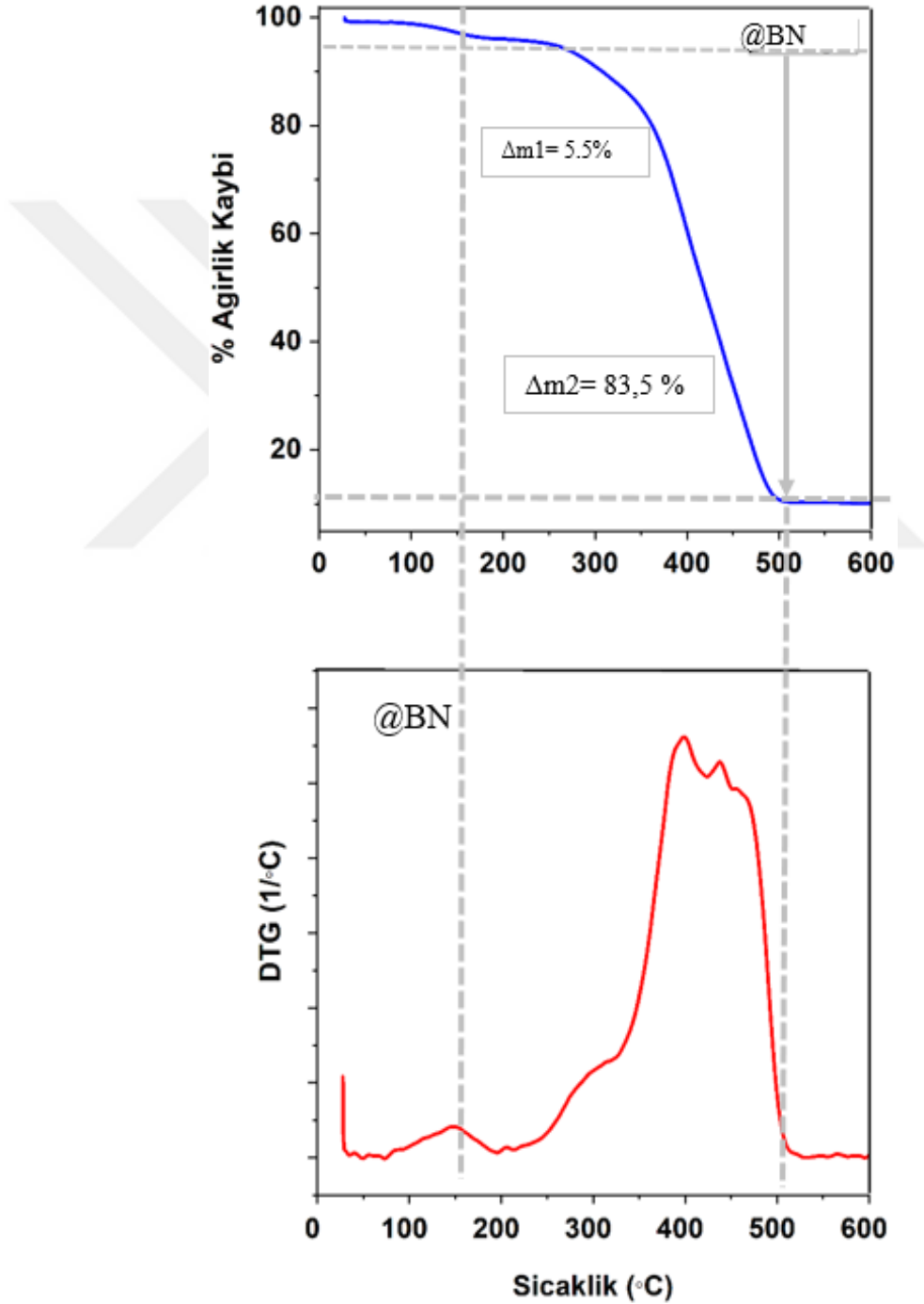


Şekil 99. a) Referans kaplama filminin termal bozunma eğrisi ve diferansiyeli

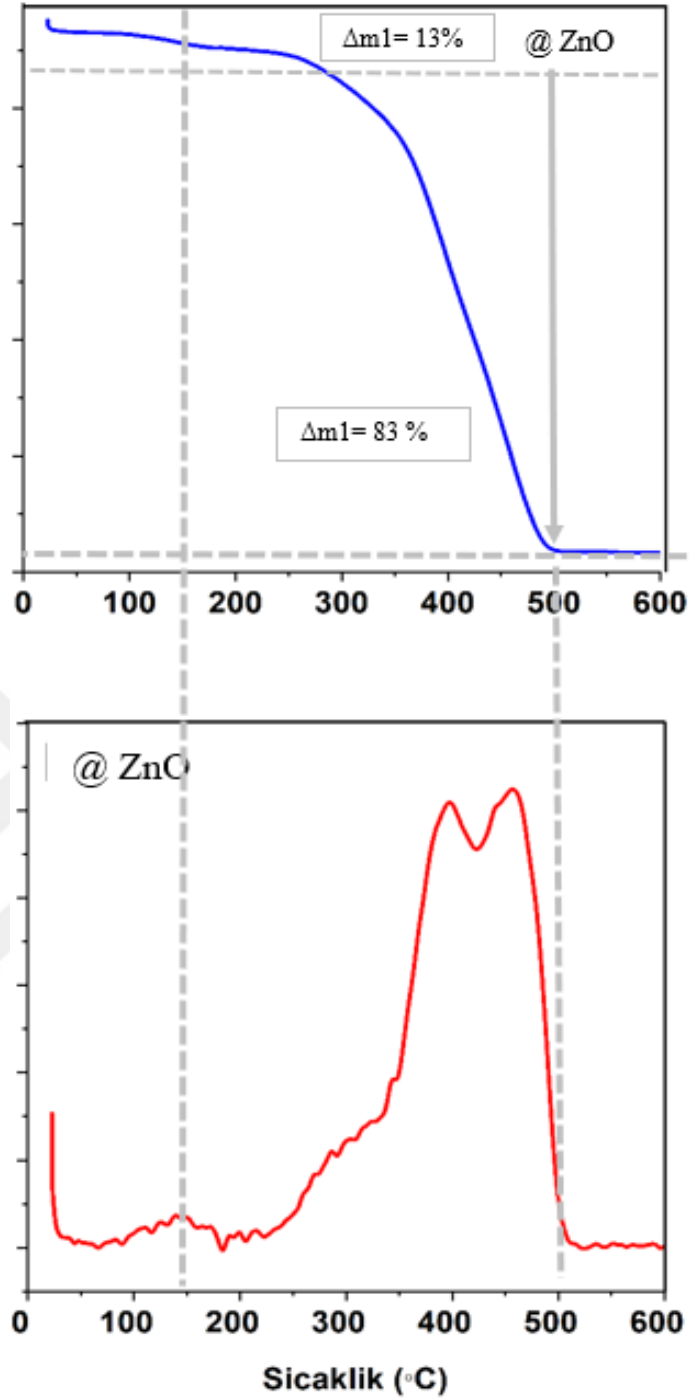


Şekil 99. b) Modifiye nanopartikül içerikli SiO₂ kaplama filminin termal bozunma eğrisi ve diferansiyeli

Referans kaplama; şekil 99.a’ da görüldüğü üzere 150-200 °C aralığında başlayıp (Δm_1) ve 500 °C’ de ise ağırlık kaybının sabit kaldığı bir termal bozunma grafiği görülmektedir. İlk olarak, boya filmi içinde bulunan solvent ve uçucu bileşenler bozunup yapıdan uzaklaşmaya başlamaktadır. Akabinde (Δm_2) kütle kaybı, okside olan yapıların uzaklaştığı, organik yapının bozunup uzaklaştığı kısım ile tanımlanmaktadır. Kaplamadaki kütle kaybının yaklaşık 500 °C civarında sabit kaldığı ve % 13 oranında inorganik kısım kaldığı bulunmuştur.



Şekil 100. a) BN içerikli kaplama filminin termal bozunma eğrisi ve diferansiyeli



Şekil 100. b) ZnO nanorod içerikli kaplama filminin termal bozunma eğrisi ve diferansiyeli

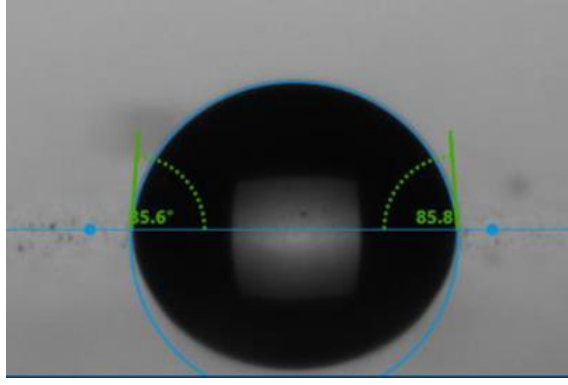
Şekil 100. a ve b' de BN nanopartikül ve ZnO nanorod içerikli kaplamalar birbirine benzer bozunma davranışı göstermektedir. 500 °C civarında stabil kalmakla birlikte sırasıyla % 89 ve % 91 oranlarında uçucu bilşen ve organik madde uzaklaşması ile oksidasyona uğrayan kısmıyla birlikte ağırlık kayıpları oluşmuştur.

4.1.5 Temas Açısı (Contact Angle)

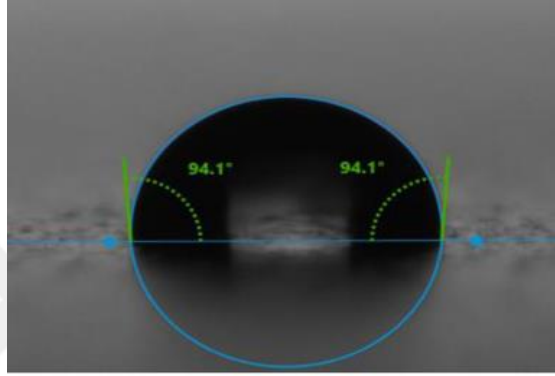
Temas açısı ölçümü yüzeyin gerilim ölçüm ifadesinin yanı sıra boya film katmanının su itici (hidrofobite), yağ itici (oleofobite) özellikleri ile ve dolayısıyla yüzey enerjisine bağlı olarak yüzeyden geçirgenliğe karşı dayanımına yorum yapmamızı sağlar [66]. Bu da çalışmanın antikorozyon özellik kapsamında değerlendirmek amacıyla bir test sonucu olarak elimizde bulunmaktadır. Endüstride, su itici özelliğe sahip kaplamaların korozyon dayanımları, aynı katmana ve reçineye sahip diğer boya filmine göre daha iyi olması nedeniyle tercih nedenidir. Tablo 13’ de belirtildiği ve şekiller 101, 102, 103 ve 104’ de referans yüzeyin su damlacığına göre temas açısı değeri 86,26 derece, silisyum dioksit partikül içerikli boya film yüzeyinin su damlacığı ile 94,48 derece, Bor nitrür partikül içerikli boya film yüzeyinin su damlacığı ile 95,2 derece, ZnO içerikli boya film yüzeyinde 93 derece değer ölçülmüştür.

Tablo 13. Kaplama yüzeylerin ıslanabilirliği su, yağ temas açıları ve yüzey enerjileri

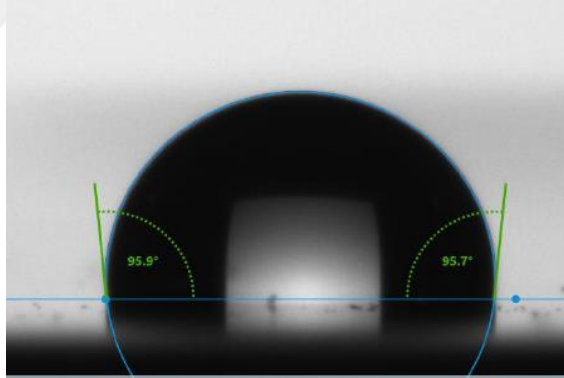
Kaplama Türü	Su Temas Açısı (θ)	Diodo Metan Temas Açısı (θ)	Serbest Yüzey Enerjisi (mN/m)
Referans Kaplama	86.26 (± 0.36)	40.89 (± 0.55)	40.95 (± 0.37)
SiO₂ İçerikli Kaplama	94.10 (± 0.83)	46.40 (± 1.44)	36.84 (± 0.91)
BN İçerikli Kaplama	95.71 (± 1.02)	52.81 (± 3.48)	33.49 (± 2.23)
ZnO İçerikli Kaplama	92.53 (± 1.76)	44.53 (± 0.42)	37.91 (± 0.47)



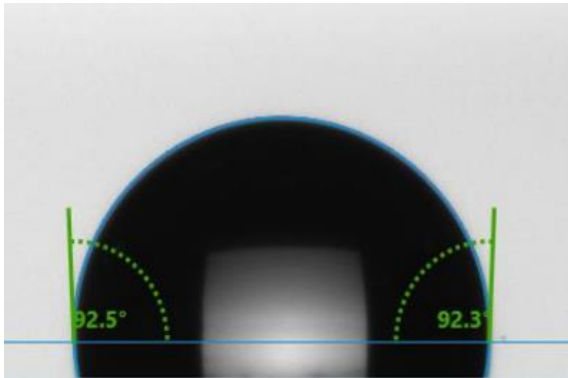
Şekil 101. Referans boyalı plaka yüzeyin temas açısı ölçümü



Şekil 102. SiO₂ içerikli boyalı plaka yüzeyin temas açısı ölçümü



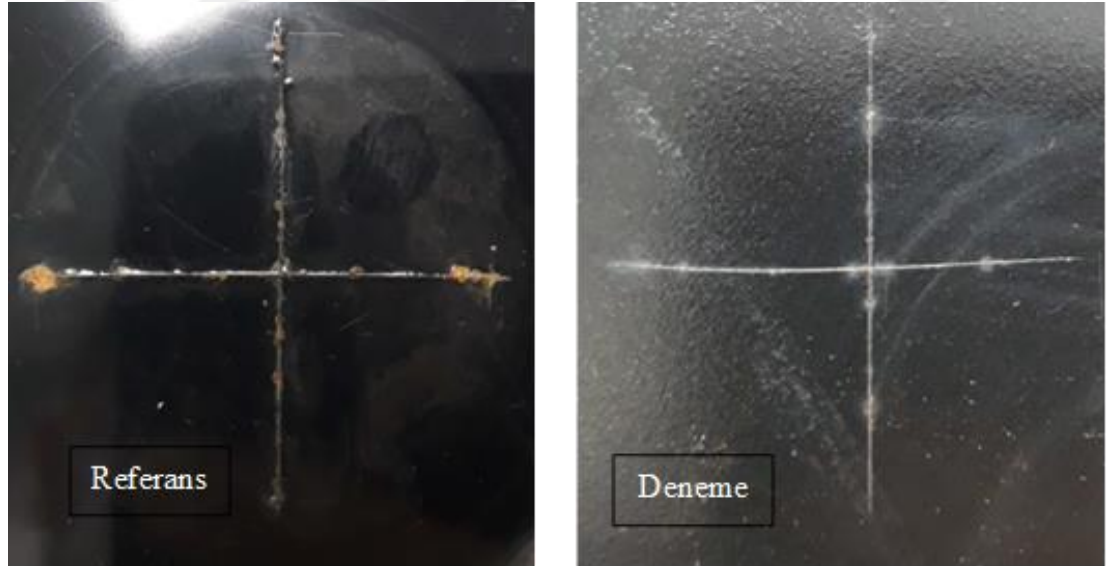
Şekil 103. BN içerikli boyalı plaka yüzeyin temas açısı ölçümü



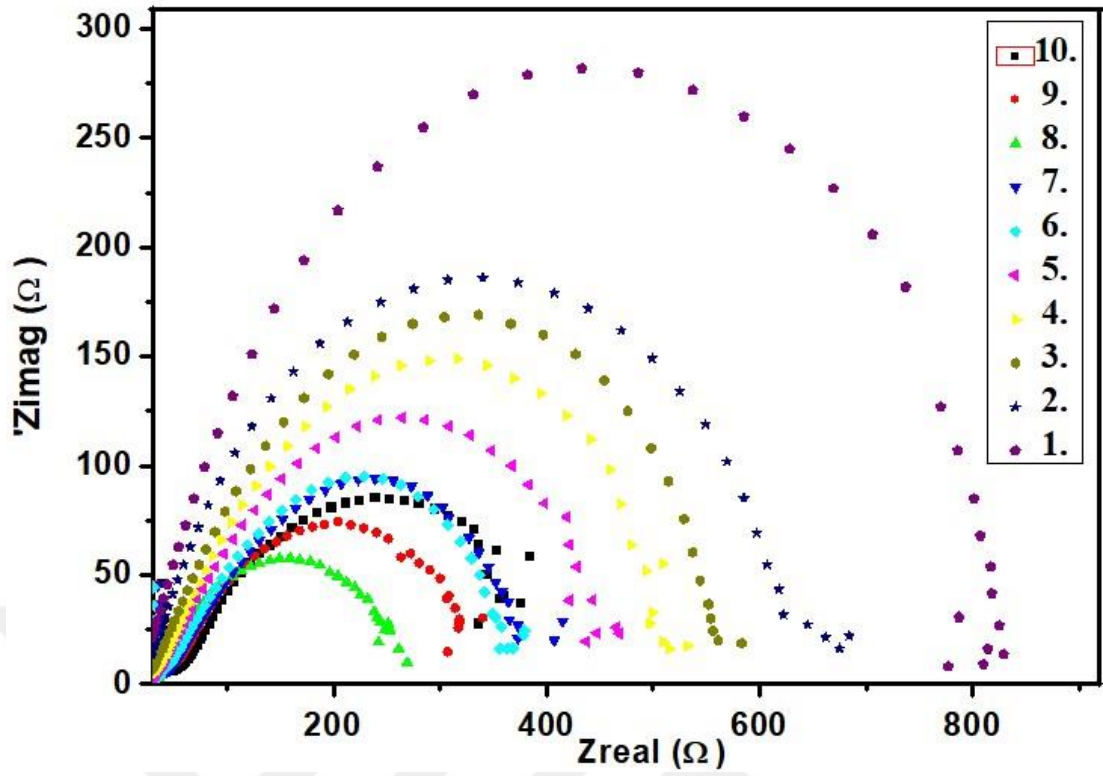
Şekil 104. ZnO içerikli boyalı plaka yüzeyin temas açısı ölçümü

4.1.6 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) Ölçümleri

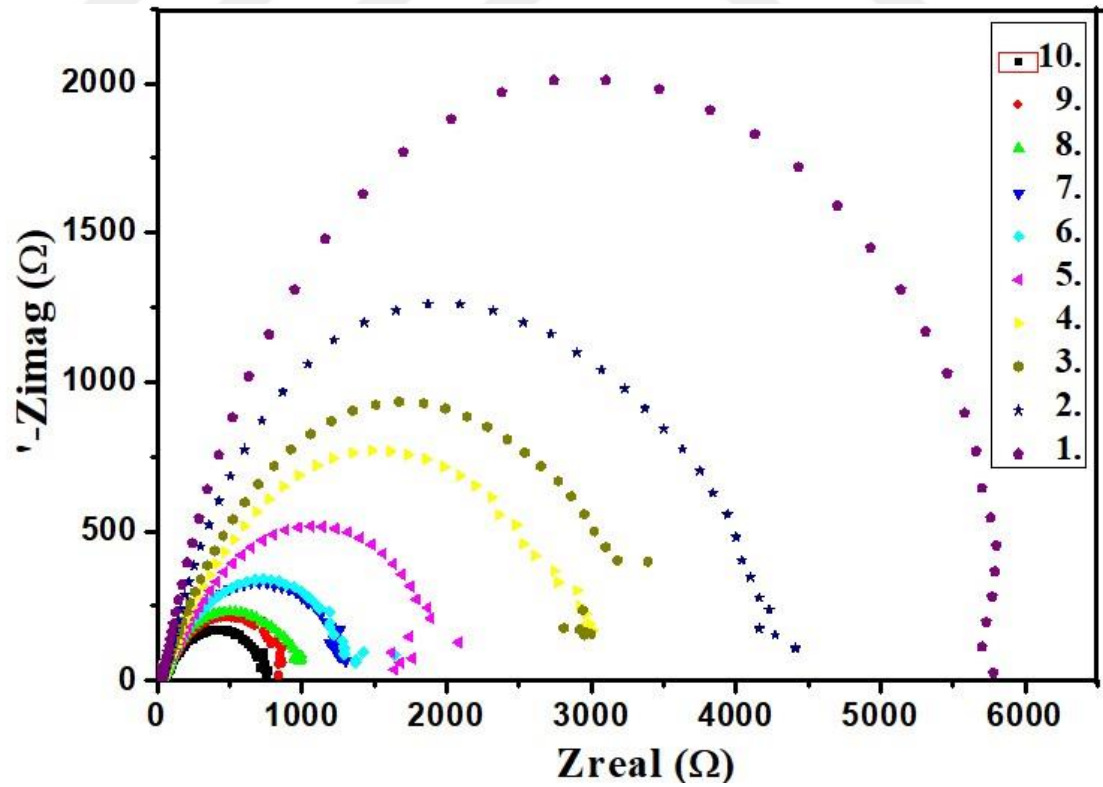
Empedans, bir alternatif akımın (AC) akışına karşı olan direncin ölçüsüdür. Empedans spektroskopisi ile elektrokimyasal döngü ile kaplama malzemenin direncini ve dolayısıyla korozyona karşı dayanımını karşılaştırmış olduk. Acet testi ile boyalı plaka yüzeyi üzerine 3x3cm 0.1mm çizik ile yapılıp, 10 döngü sonunda test panellerindeki görselleri aşağıdaki gibidir. Referans boyaya karşı deneme plakaları kıyaslanma yapıldığında pas akma ve çizik kenarlarında blister ilerlemesi ve korozyonun referans boyada daha hızlı gerçekleştiğini göstermektedir. Nyquist plot bir elektrolitik çözeltinin direnci, elektrot polarizasyon direnci gibi elektrokimyasal parametrelerin değerlendirilmesi amacıyla kullanılan impedansın bilinen formatıdır. Nyquist grafiği ile kompleks bir düzlemde Zimag ve Zreal ile temsil edilir [55]. Şekil 105’ de gösterildiği üzere modifiye boyalı plakalar referans boyalı plakalara kıyasla daha dayanıklıdır ve bu görseller EIS ölçüm değerlerine de yansımış durumdadır. Deneme formüllerinde de Zmod değeri birinci döngüden 10. döngüye kadar her aşamada daha az düştüğü, korozyona karşı dirençli olduğu şekiller 105, 106, 107, 108 ve 109 nolu Nyquist diyagramlarında belirtilmiştir.



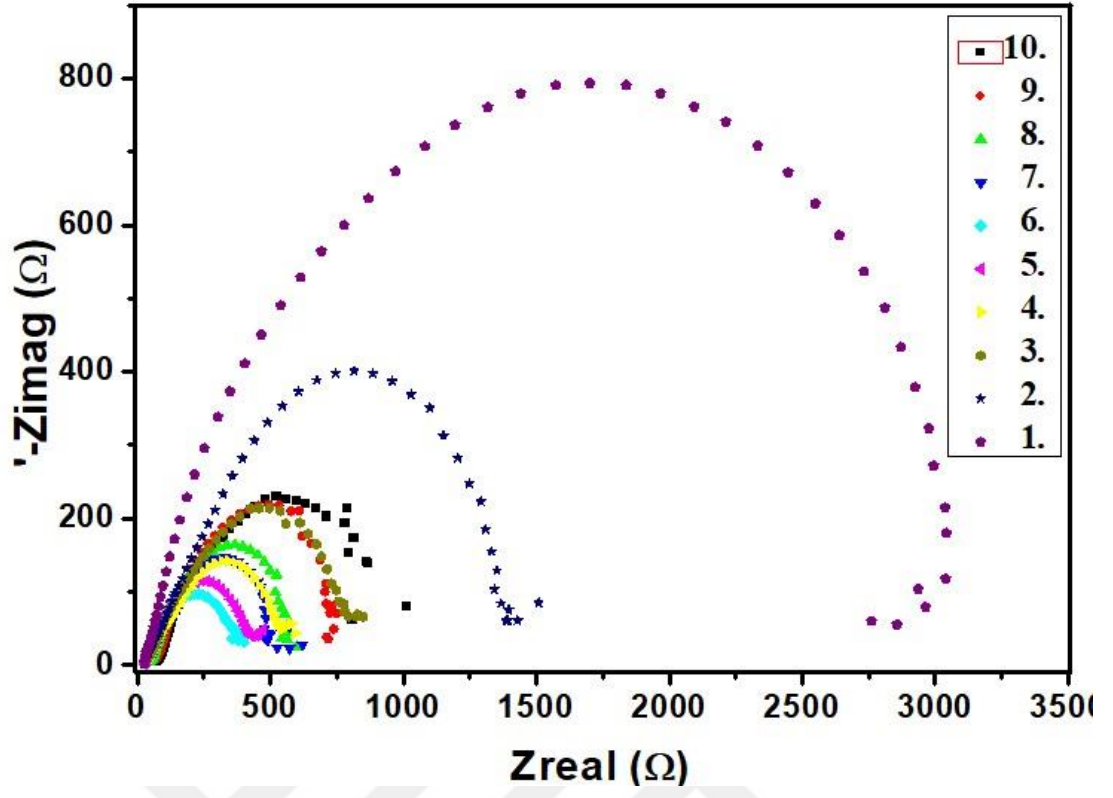
Şekil 105. a) Referans boyalı plaka b) Deneme formül boyalı plaka ölçümleri



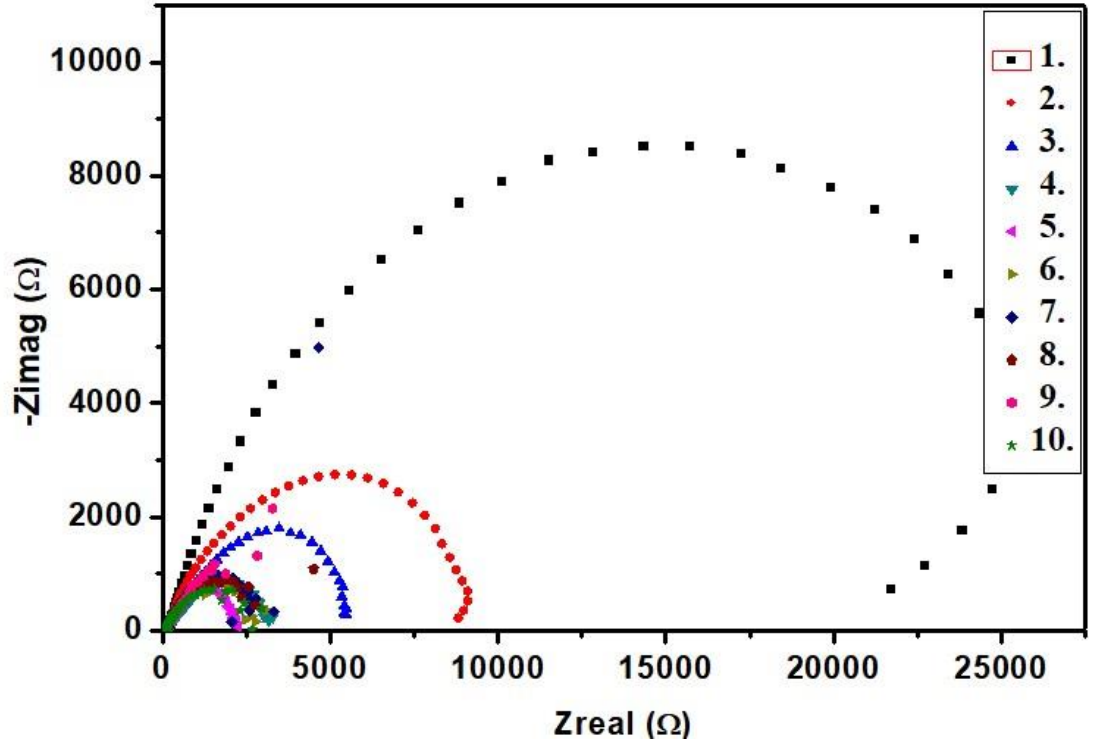
Şekil 106. Referans boyalı plakanın Nyquist grafiği ile EIS ölçümü



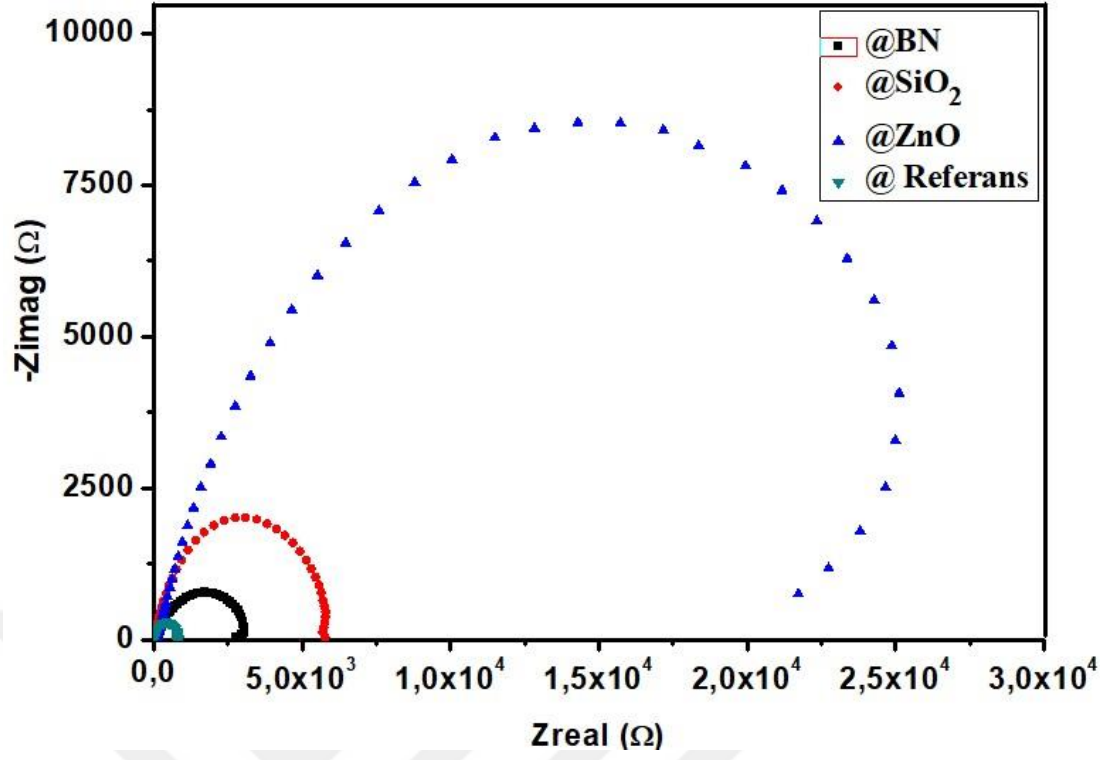
Şekil 107. SiO_2 içerikli boyalı plakanın Nyquist grafiği ile EIS ölçümü



Şekil 108. BN içerikli boyalı plakanın Nyquist grafiği



Şekil 109. ZnO içerikli boyalı plakanın Nyquist grafiği



Şekil 110. Tüm alternatif kaplamaların ilk döngü karşılaştırmalı Nyquist grafikleri

Tablo 14. Kaplamaların en yüksek polarizasyon direnç değerleri

	Referans	SiO ₂ İçerikli Boya	ZnO İçerikli Boya	BN İçerikli Boya
1.Cycle -Zimag(Ω)	282	2012	8533	793,8
Zreal (Ω)	433	3100	14300	1701
10.Cycle-Zimag(Ω)	85,8	173,4	2976	231
Zreal (Ω)	238	419,3	0,01	519,7

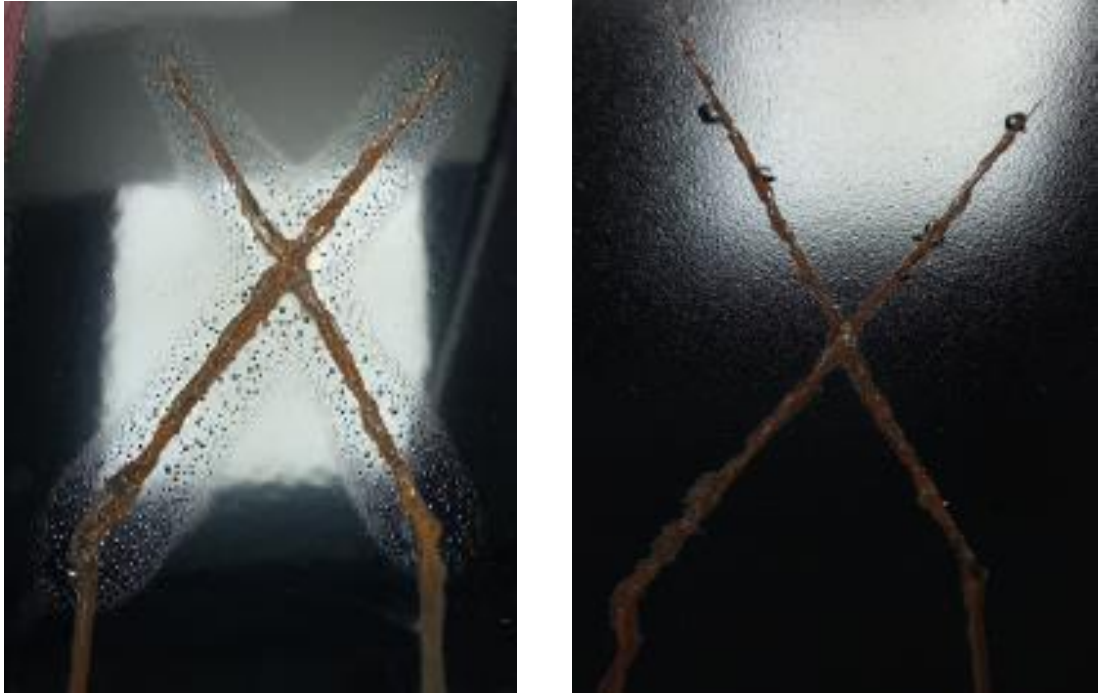
4.2 Fiziksel Testler ve Karakterizasyonları

4.2.1 Tuz Testi (Salt Spray Test)

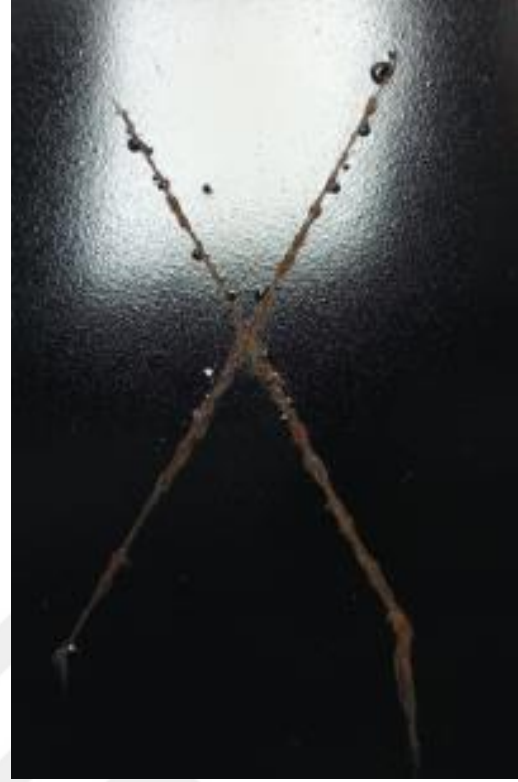
Deney matrisinde belirtildiği üzere, kurumuş boya film kalınlığına bağlı olarak korozyon dayanımlarını hem kendi içinde hem de benzer kalınlıklar ile farklı partiküller ile yapılan deneme çalışmalarında karşılaştırılmıştır. 250 saat sonunda ve 350 saat sonunda alınan görüntüler ile çizili bölgelerde pas ve blister ilerlemeleri ve korozyon performansları karşılaştırılmıştır (Şekiller 111 – 119 arası).

4.2.1.1 Referans Boyası ve SiO₂ İçerikli Boyanın Tuz Testi Performansları

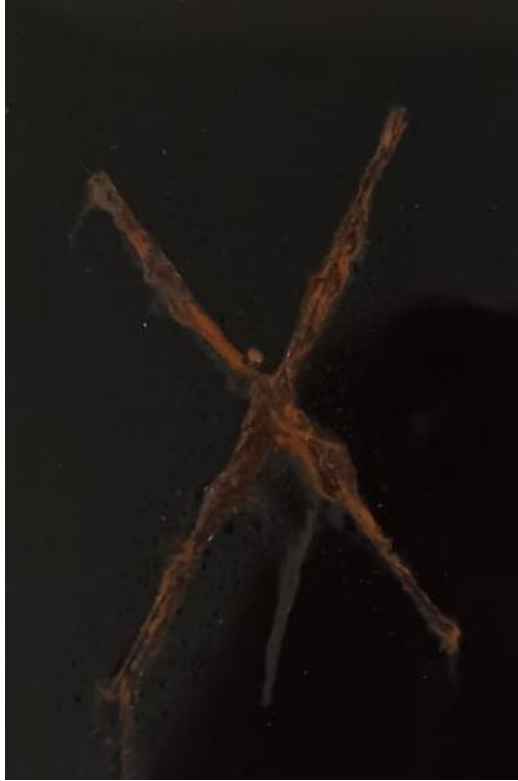
Tek, ikili ve üç pas boya atım uygulamasıyla elde edilen sırasıyla kuru film kalınlıkları ortalama 30, 60, 100 mikron kuru film kalınlıklarındaki plakaların 250 saat sonunda korozyon ilerlemeleri karşılaştırıldığında referans boyasında pas oluşumunun daha fazla olduğu ve çizilen alan etrafında kabarmaların (blisterlenme) yoğunlaştığı görülmektedir. 350 saatlik test sonucunda ise deneme plakalarının blisterlenme ve paslanma davranışlarının az olduğu görülmektedir. Çizik alana bant çekişi sonrasında şekil 119’ da görüleceği üzere, üç pas atımlı plakada herhangi bir boya kalkması olmamıştır. Referans plakasındaki boya filmi bant çekimi sonrasında yüzeyden kalkmıştır.



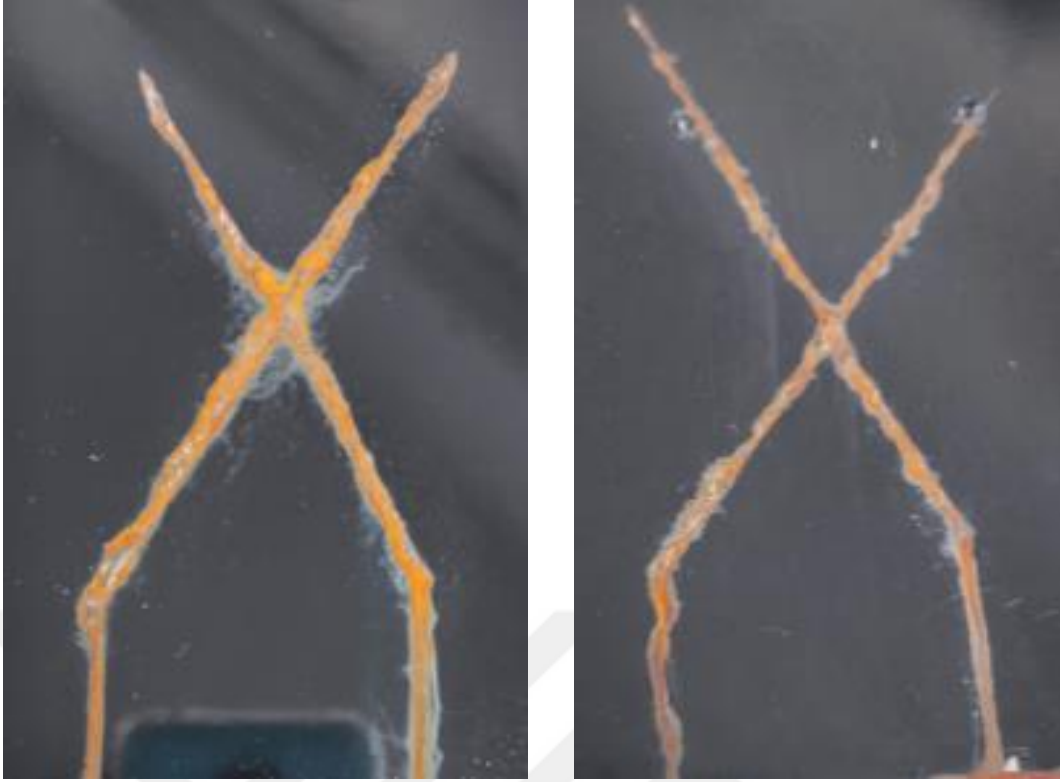
Şekil 111. Tek pas atım ile 30 mikron kalınlıktaki a) Referans boya b) Silika içerikli boyalı plakanın 250 saatlik tuz testi görselleri



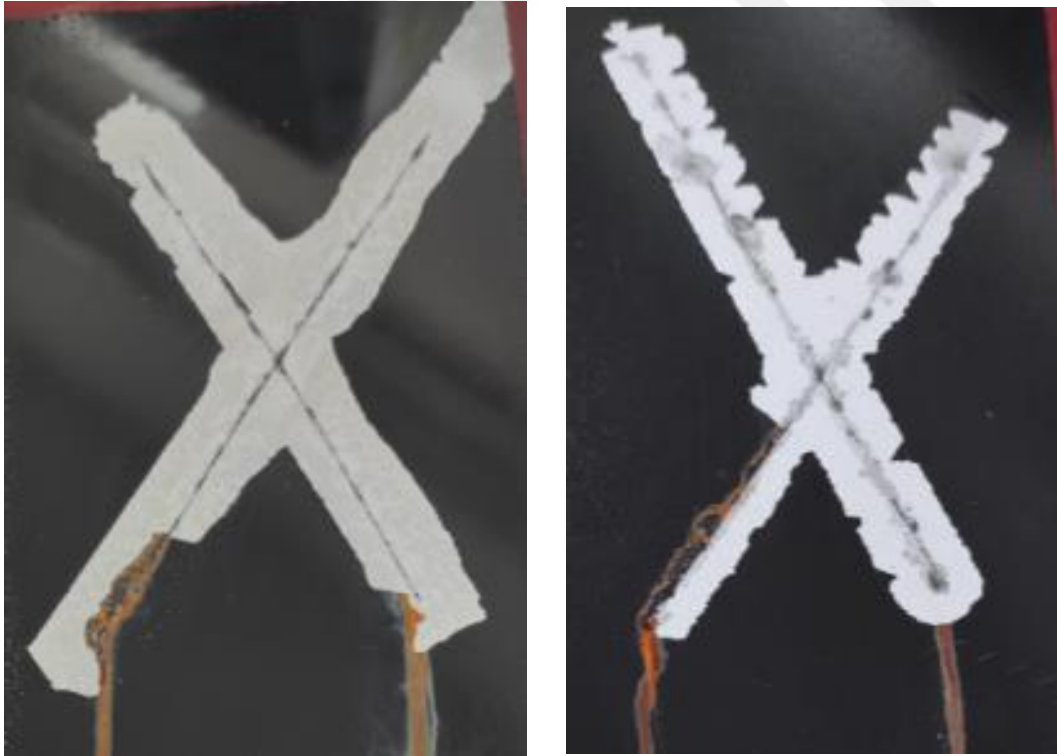
Şekil 112. İki pas atım ile 60 mikron kalınlıktaki a) Referans boya b) Silika içerikli boyalı plakanın 250 saatlik tuz testi görselleri



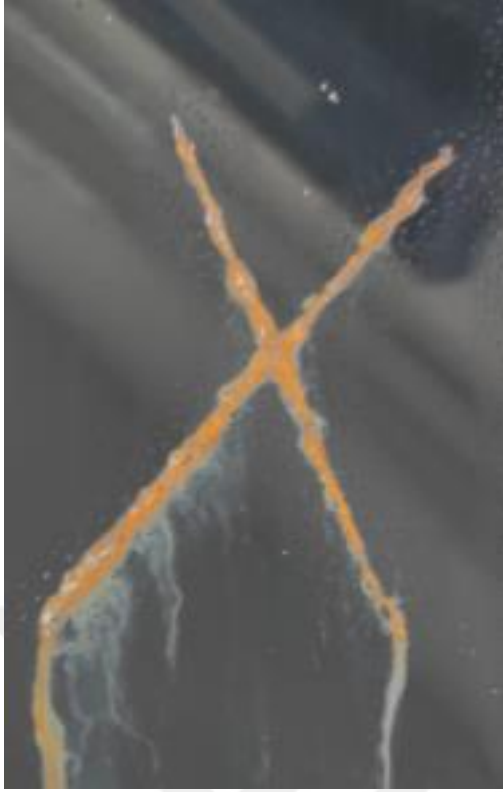
Şekil 113. Üç pas atım ile 100 mikron kalınlıktaki a) Referans boya b) Silika içerikli boyalı plakanın 250 saatlik tuz testi görselleri



Şekil 114. Tek pas atım ile 30 mikron kalınlıktaki a) Referans boya b) Silika içerikli boyalı plakanın 350 saatlik tuz testi görselleri



Şekil 115. Tek pas atım ile 30 mikron kalınlıktaki a) Referans boya b) Silika içerikli boyalı plakaların bant çekiş sonrası 350 saatlik tuz testi görselleri



Şekil 116. İki pas atım ile 60 mikron kalınlıktaki a) Referans boya b) Silika içerikli boyalı plakanın 350 saatlik tuz testi görselleri



Şekil 117. İki pas atım ile 60 mikron kalınlıktaki a) Referans boya b) Silika içerikli boyalı plakaların bant çekiş sonrası 350 saatlik tuz testi görselleri



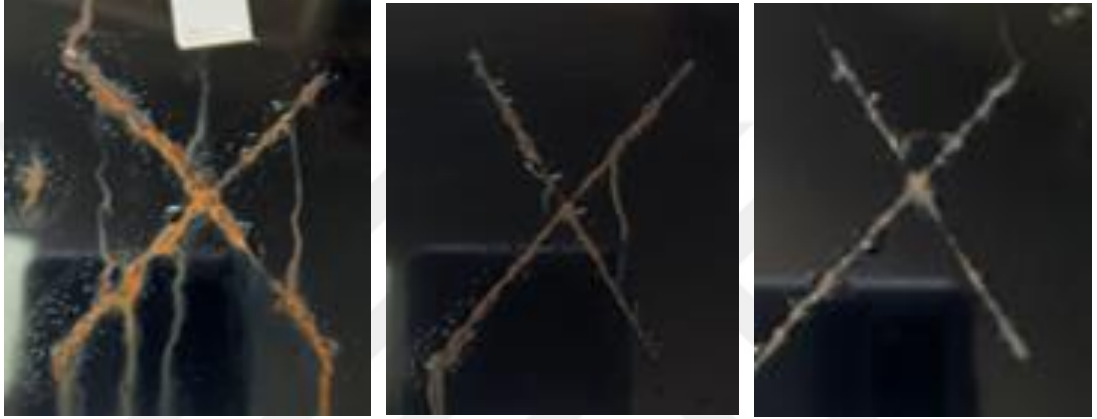
Şekil 118. Üç pas atım ile 100 mikron kalınlıktaki a) Referans boya b) Silika içerikli boyalı plakanın 350 saatlik tuz testi görselleri



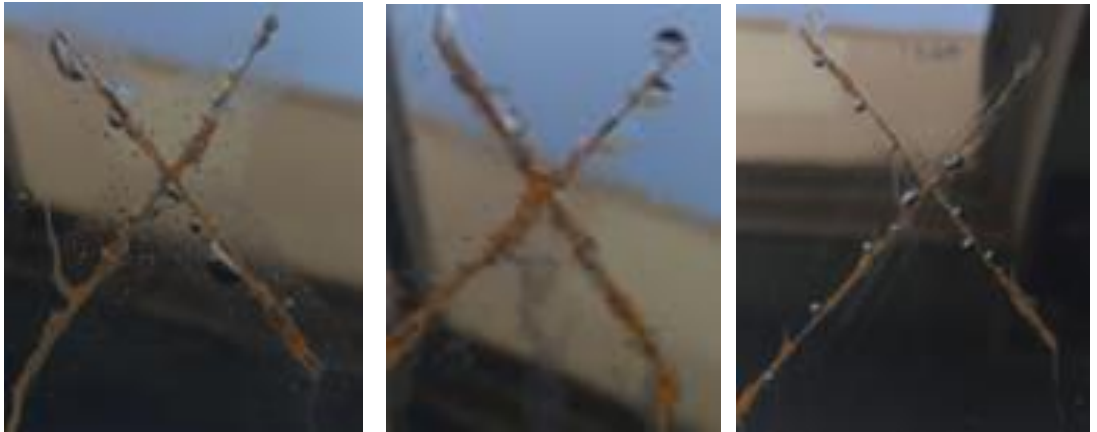
Şekil 119. Üç pas atım ile 100 mikron kalınlıktaki a) Referans boya b) Silika içerikli boyalı plakaların bant çekiş sonrası 350 saatlik tuz testi görselleri

4.2.1.2 BN İçerikli Boyanın Tuz Testi Performansları

Tek, ikili ve üç pas boya atım uygulamasıyla elde edilen sırasıyla kuru film kalınlıkları ortalama 30, 60, 100 mikron kuru film kalınlıklarındaki plakaların 350 saat sonunda korozyon ilerlemeleri karşılaştırıldığında benzer pas oluşumu ve kabarcıklenme oluşumlarına sahip olduğu görölmektedir. Şekiller 120-121 ve bant çekiş sonraları 122-123 kıyasladığında korozyon ilerlemeleri benzerdir, bor katkı hakkında referans boyaya göre bir avantajdan söz edilemez.



Şekil 120. Referans boya ile a) 30 mikron, b) 60 mikron, c) 100 mikron kuru film kalınlığındaki uygulanan boyalı plakanın 350 saatlik tuz testi sonucu görselleri



Şekil 121. BN içerikli boya ile a) 30 mikron, b) 60 mikron, c) 100 mikron kuru film kalınlığındaki uygulanan boyalı plakanın 350 saatlik tuz testi sonucu görselleri



Şekil 122. Referans boya ile a)30 mikron, b)60 mikron, c)100 mikron kuru film kalınlığındaki uygulanan boyalı plakanın 350 saatlik tuz testi ve bant çekilmiş görselleri



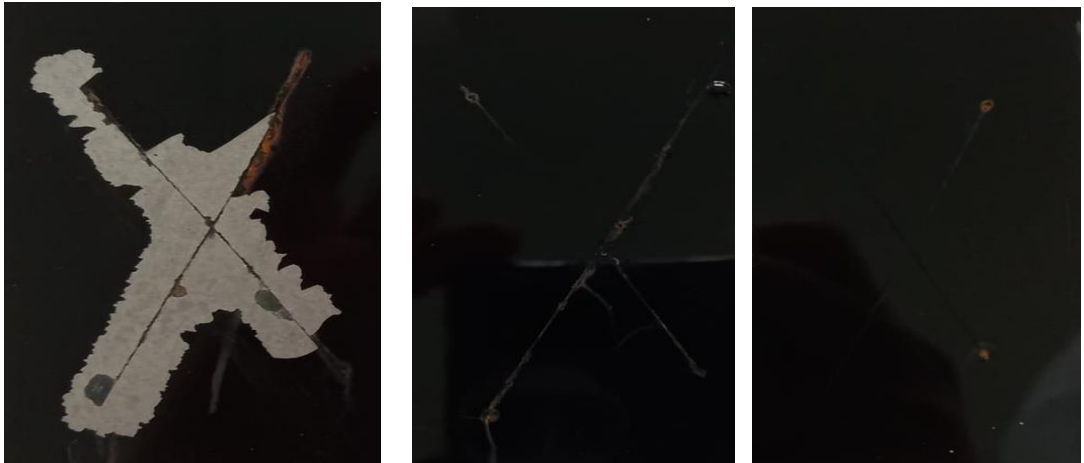
Şekil 123. BN içerikli boya ile a) 30 mikron, b) 60 mikron, c)100 mikron kuru film kalınlığındaki uygulanan boyalı plakanın 350 saatlik tuz testi ve bant çekilmiş görselleri

4.2.1.3 ZnO İçerikli Boyanın Tuz Testi Performansları

Tek, ikili ve üç pas boya atım uygulamasıyla elde edilen sırasıyla kuru film kalınlıkları ortalama 30, 60, 100 mikron kuru film kalınlıklarındaki plakaların 350 saat sonunda korozyon ilerlemeleri az olduğu beraberinde pas oluşumunun ve kabarcıklanmanın diğer boya türlerine göre çok daha olumlu olduğu şekiller 124 ve 125’ de görülmektedir.



Şekil 124. ZnO içerikli boya ile a) 30 mikron, b) 60 mikron, c) 100 mikron kuru film kalınlığındaki uygulanan boyalı plakanın 350 saatlik tuz testi sonucu görselleri



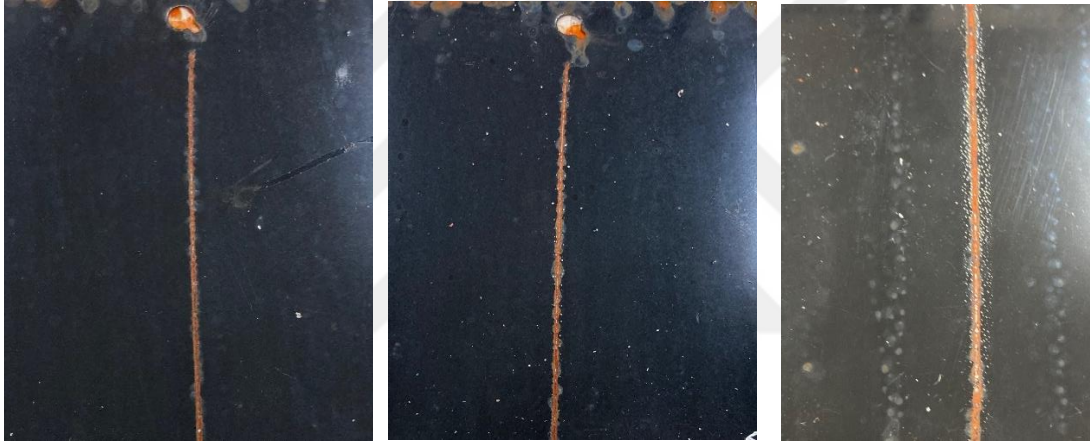
Şekil 125. ZnO içerikli boya ile a) 30 mikron, b) 60 mikron, c)100 mikron kuru film kalınlığındaki uygulanan boyalı plakanın 350 saatlik tuz testi ve bant çekilmiş görselleri

4.2.2 Hızlandırılmış Korozyon Testi ASTM B 368 - CASS (Cooper Accelerated Salt Spray)

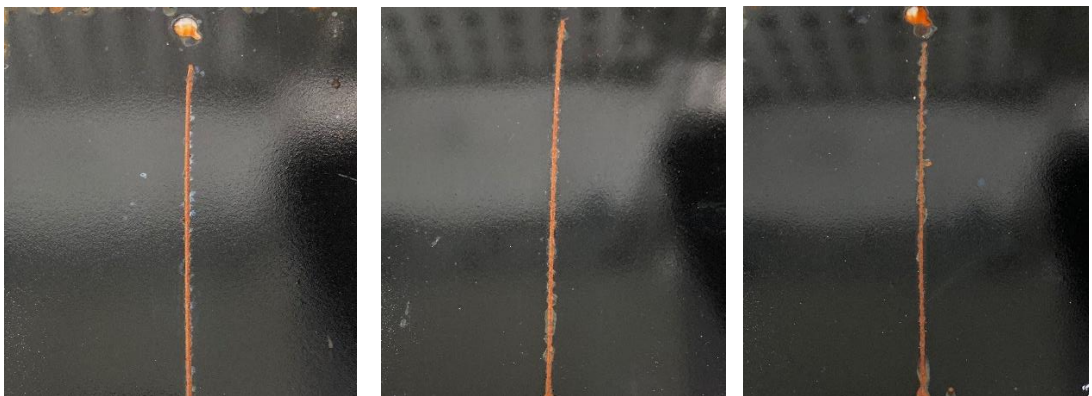
Genel metal endüstri alanında özellikle dış ortam malzemeler için zorlayıcı korozyon testlerinden biridir.

4.2.2.1 Referans Boyası ve SiO₂ İçerikli Boyanın Cass Testi Performansları

120 saat sonunda referans boya plakaların yüzeylerinden boya filmi uzaklaştığı ve Cass testi korozyon dayanımı olmadığı için sonlandırılmıştır. SiO₂ Partikül içerikli plakaların blister ve korozyon dirençleri 120 saat sonunda referansa kıyasla oldukça dayanıklıdır, modifiye boyanın Cass testi performansı ve korozyona karşı direnci görece daha üstündür.



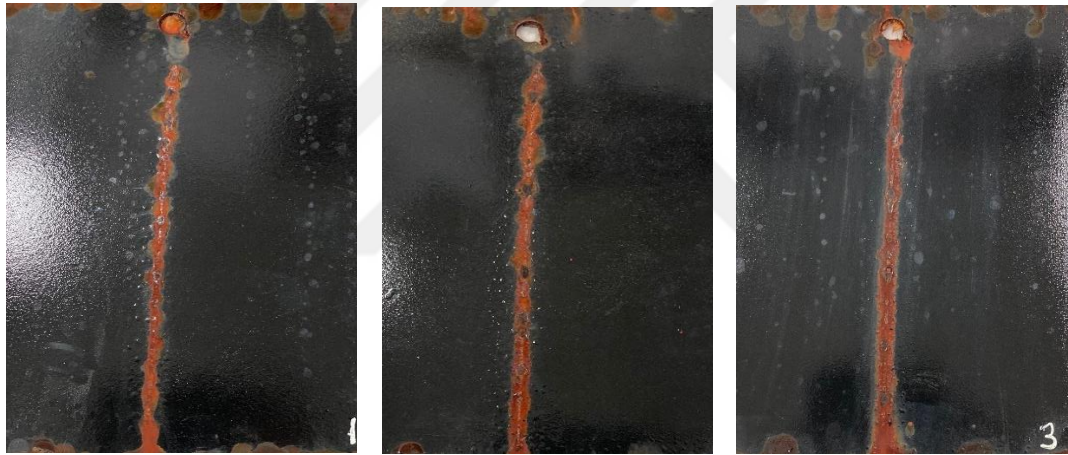
Şekil 126. Referans boya plakaların a) 30 mikron b) 60 mikron c) 100 mikron kalınlıklardaki 24 saatlik Cass test sonuçları



Şekil 127. SiO₂ içerikli boya plakaların a) 30 mikron b) 60 mikron c) 100 mikron kalınlıklardaki 24 saatlik Cass test sonuçları



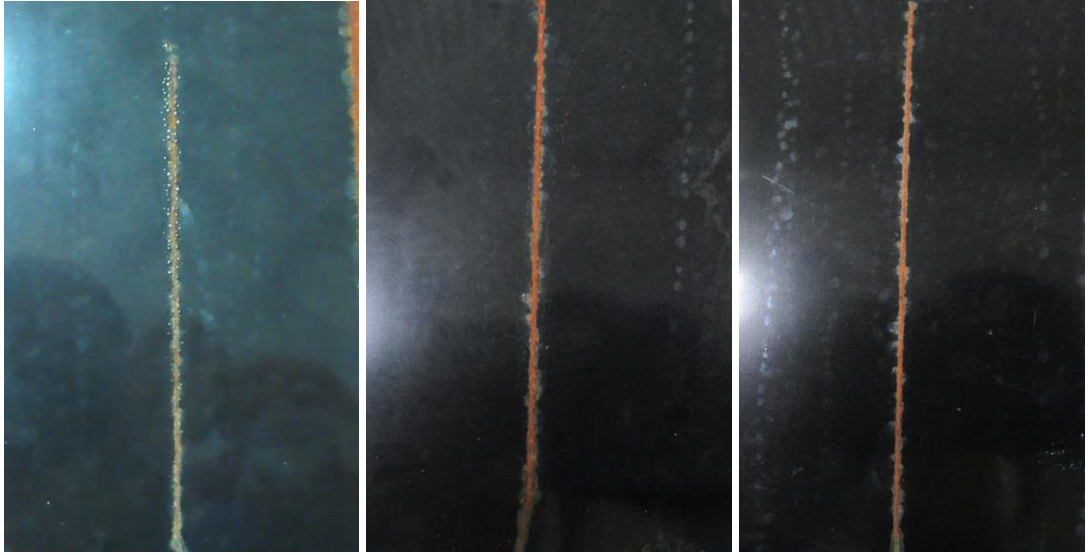
Şekil 128. Referans boya plakaların a) 30 mikron b) 60 mikron c) 100 mikron kalınlıklardaki 120 saatlik Cass test sonuçları



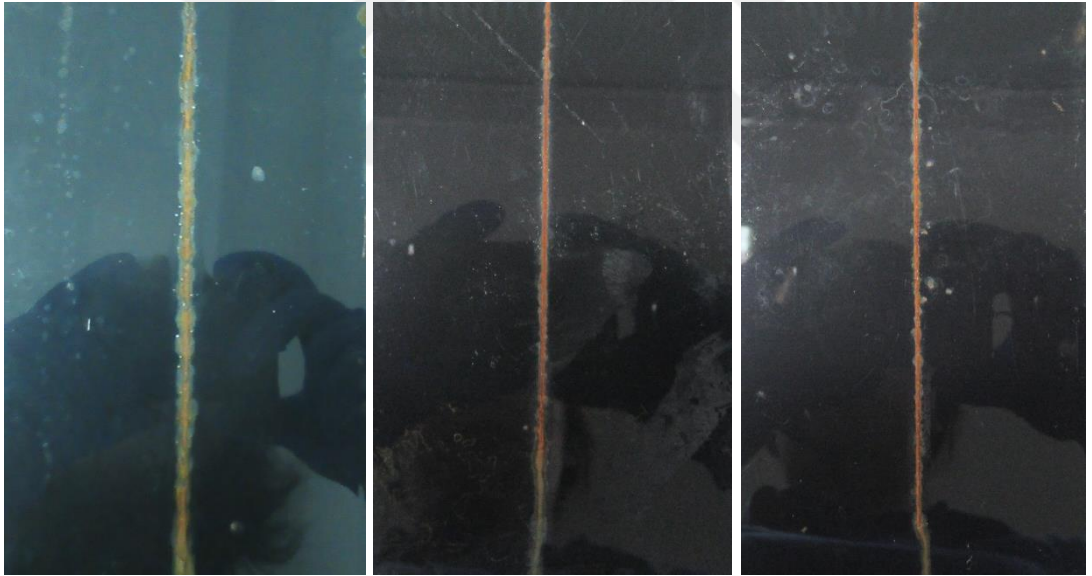
Şekil 129. SiO₂ içerikli boya plakaların a)30 mikron b)60 mikron c)100 mikron kalınlıklardaki 120 saatlik Cass test sonuçları

4.2.2.2 BN İçerikli Boyanın Cass Testi Performansları

Bor partikül içerikli plakaların blister ve korozyon dirençleri referans boyaya kıyasla antikorozyf özelliği kıyasla benzer davranış gösterir. 30 mikronluk tek pas atımların Cass testi performanslarında ciddi zaafiyet vardır. 240 saat sonunda boya yüzeyden kalkmış ve metal yüzeyde korozyon oluşmuştur. Bu yapıdaki boyanın 3 pas atım 100 mikronluk filmin antikorozyon direnci daha dayanıklıdır ve antikorozyf özelliğe sahiptir.



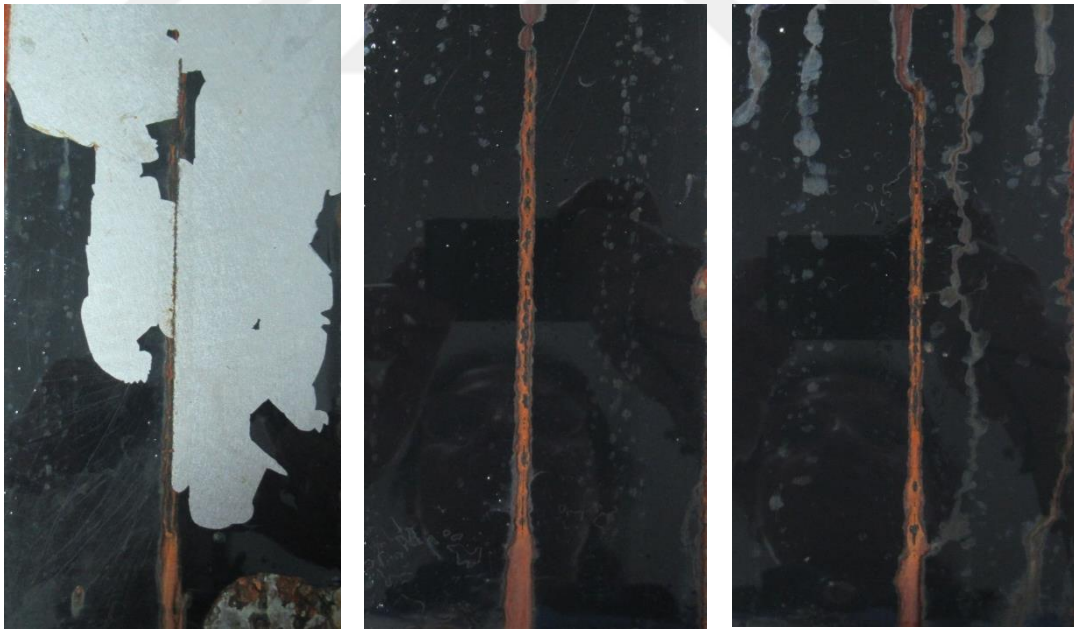
Şekil 130. Referans boya plakaların a)30 mikron b)60 mikron c)100 mikron kalınlıklardaki 24 saatlik Cass test sonuçları



Şekil 131. Bor içerikli boya plakaların a) 30 mikron b) 60 mikron c) 100 mikron kalınlıklardaki 24 saatlik Cass test sonuçları



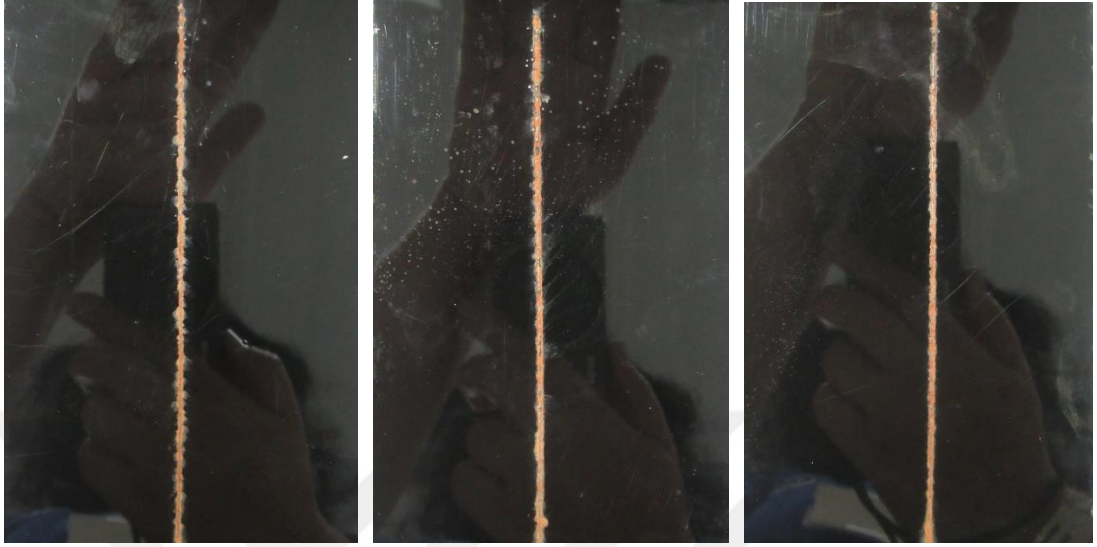
Şekil 132. Referans boya plakaların a) 30 mikron b) 60 mikron c) 100 mikron kalınlıklardaki 240 saatlik Cass test sonuçları



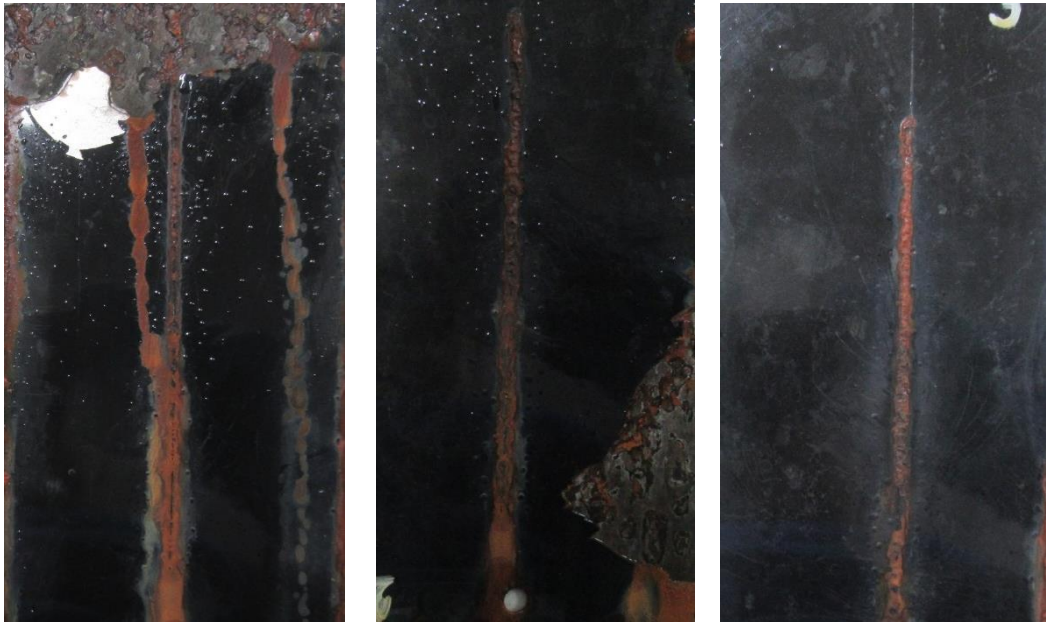
Şekil 133. BN içerikli boya plakaların a) 30 mikron b) 60 mikron c) 100 mikron kalınlıklardaki 240 saatlik Cass test sonuçları

4.2.2.3 ZnO İçerikli Boyanın Cass Testi Performansları

ZnO partikül içerikli 100 mikron boya film kalınlıktaki plakanın korozyon dayanımı daha iyi ve antikoroziv bir davranış göstermektedir.



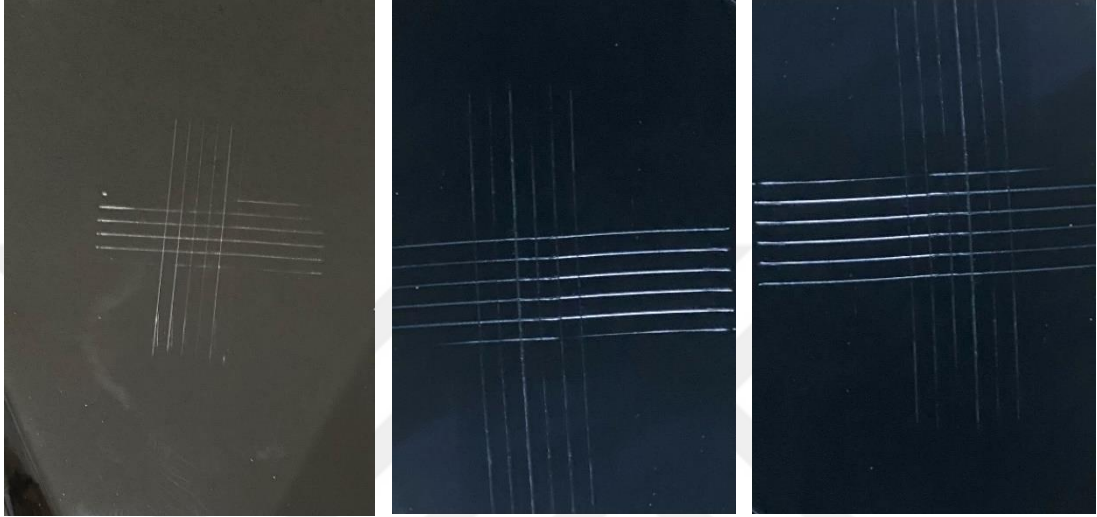
şekil 134. ZnO içerikli boya plakaların a) 30 mikron b) 60 mikron c) 100 mikron kalınlıklardaki 24 saatlik Cass test sonuçları



şekil 135. ZnO içerikli boya plakaların a) 30 mikron b) 60 mikron c) 100 mikron kalınlıklardaki 240 saatlik Cass test sonuçları

4.2.3 Cross Cut Çizme Yapışma Testi

Çizme yapışma testleri kaplama malzemelerinde sertliği belirlemek ve tutunmayı tanımlamak için uygulanır. Tüm alternatif çalışmalarda ve referans formülasyonlarla uygulanmış boya plakalarında yapılan yapışma testi Erichsen 295 type ile yapılmış olup sonuçları Cross Cut (DIN 53151) göre GT=0 gerçekleşmiştir. Şekil 136' da görüldüğü üzere herhangi bir boya kalkması görülmemiştir.



Şekil 136 a)@SiO₂ b)@BN c)@ZnO içerikli kaplamaların Cross cut boya yapışma test sonuçları

4.2.4 Kalem Sertliği Testi

Referans ve alternatif deneme kaplamalarının tamamında kalem sertliği dayanımı tüm alternatiflerde 6H seviyesindedir. Çizilme dayanım dirençleri en üst seviyede dayanıklıdır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Çalışma kapsamında; referans aldığımız kaplamaya karşılık partikül ilaveleri ve modifikasyonlarla alternatif oluşturmaya çok yönlü kimyasal karakterizasyonlar ve fiziksel testlerle değerlendirilmiştir. Genel endüstride antikorozyon özellikli partikül üretimi ve korozyona karşı dayanıklı boya kaplaması elde edildi. Projenin ileri süreçteki asıl amacı olan patentlenebilecek bir ürün oluşturmaya ışık tutuldu ve devamında yapılacak mühendislik maliyet/fizibilite çalışmaları ile ticarileşebilir seviyededir.

Kimyasal karakterizasyon ile; nanokompozit kaplamaların FT-IR, SEM, EDX, AH, XPS ve TG/DTA analizleri ile karakterizasyonu gerçekleştirildikten sonra korozyon ve fiziksel dayanım özelliklerinin incelenmesi için fiziksel karakterizasyon da yapılmıştır.

- **FT-IR** spektroskopisi ölçümlerinde poliüretan boyanın eldesinde ana reaksiyonlardan diol yapısındaki -OH grupları 3400 cm^{-1} dalga sayısında görülmüştür ve kürlenme ile reaksiyonun ilerlemesiyle pikin yok olduğu tespit edilmiştir. Poliol yapı içerisinde 2960 cm^{-1} dalga sayısına karşılık gelen C-H gruplarının simetrik ve asimetrik gerilme pikleri vardır ve reaksiyon ilerlemesiyle pikin şiddetinde çekilme gözlenmektedir. Şekiller 46 ve 47’ de 2260 cm^{-1} dalga sayısı değerinde izosiyanat $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ piki; kürlenmeye bağlı olarak asimetrik titreşim bandı tamamen kaybolduğu tespit edilmiştir. Bir taraftan kürlenmiş boya filmi oluşumu, sıcaklık ve zamana bağlı olarak gerçekleşirken, diğer taraftan diol ve izosiyanat reaksiyonunun ilerlediği piklerin kaybolmasıyla poliüretan oluşumu tespit edilmiştir.
- **Termogravimetrik Analiz** ile boyaların termal dayanımları benzer davranış göstermektedir. Ancak referansa kıyasla, Tablo 12’ de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta % 10’a yakın inorganik partikül kalmıştır. Kaplama filminde bulunan uçucu bileşen ve organik madde uzaklaşması ile oksidasyona uğrayan kısmıyla birlikte ağırlık kayıpları oluşmuştur. Kalan miktar ile içerisindeki partikül varlığını ve katı madde içeriğini doğrulamaktadır.
- **SEM görüntüleri** ile, partiküllerin film ön yüzey ve yan kesitlerdeki dağılımı incelenmiş ve elde edilen kaplamalar bize hibrit sistem ile ilgili bilgi sağlamaktadır. Modifikasyon ile silika partiküllerinin hidrofobiteye katkıları

SEM görüntüleriyle tespit edilmiştir. SiO₂, yapı içerisinde küme halinde görülmekle beraber birbirine temas etmeyecek biçimde kesecik içinde bulunmaktadır. Dispersiyon işleminin süre ve devir gibi parametrelerini değiştirerek boya içerisinde dispersiyonu geliştirilip homojen dağılım sağlanabileceği görüşüne varılmıştır. BN Bor Nitrür, film içerisinde homojen dağılım gösterdiği görüldü. ZnO nanorodların kaplama filmi içerisinde boyutsal olarak gömülü oldukları ve tespit etmekte nispeten zorluk yaşanmıştır. Ve bu durum değirmen geçişinde partiküllerin kırılmasından kaynaklanmaktadır.

- **Atomik haritalama ve EDX analizleri** ile kaplama kesiti içerisinde SiO₂ 'nin homojen dağılım, kürecik şeklindeki partiküllerin varlığının bozulmadığı tespit edilmiştir. Plaka formasyonunda olan BN partiküllerinin yapı içerisinde homojen dağılımı gözlenmiştir ve benzer şekilde atomik haritalama ile EDX analizinde atomik yüzdeleri ile yapı doğrulanmıştır. Ayrıca, mevcut durumuyla boya filmi içindeki partiküllerin varlığıyla çizilme direncine olumlu katkı sağlanmıştır.
- **XPS Analizleri** ile yüzey karakteri ve elementel kompozisyon ölçümü gerçekleştirilerek kaplama içerikleri doğrulanmış oldu. Kaplamanın yapı analizi ve yüzey özelliklerine ışık tutulmuş oldu.

Fiziksel karakterizasyon testleri kapsamında;

- **Cross cut yapışma** test bıçağı ile tüm alternatif kaplamalar ve kalınlıklardaki boya plakalarında GT=0 sonucu tespit edildi, boyanın metal yüzeye tutunmasının çok iyi olduğu bir sonucu elde edildi.
- **Kalem sertliği** çizme testi ile boyalı plaka yüzeyinde yapılan ölçümlerde kaplamanın 6 H kalem çizilme dayanımına sahip olduğu tespit edildi.
- **Tuz Testinde;** SiO₂ içerikli boyalı plakalardan 100 mikron kuru boya filmi kalınlığındaki formülasyonunun performansı referansa göre korozyon dayanımı daha iyi olduğu bulunmuştur. Ölçüm sonucu olarak 4-6 mm. blister ölçülmüş olup pas ilerlemesi olmamıştır. BN (Bor Nitrür) partikül içerikli boya plaka filmlerinin referansa göre kıyaslamalı değerlendirmesinde ise, BN içerikli 100 µ kalınlığındaki plakanın pas ilerlemesi olmamakla birlikte referans boya plakasına göre korozyon açısından belirgin bir avantaj tespit

edilememiştir. ZnO (Çinko Oksit) içerikli boya plaka filmlerin referans plakalara göre kıyaslamalı değerlendirmesinde ise, 60 µm ve 100 µm plakalarında blister değeri 2-4 mm ve pas ilerleme bulunmamaktadır, korozyon dayanımı açısından en iyi seviye olduğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak; referans formül çatısı içerisinde modifiye edilmiş partikül değişiklikleri ile korozyona karşı dayanım ölçümlerinden olan 350 saat Tuzlu Sis testinde ZnO ve ardından SiO₂ içerikli çalışmanın su iticiliği ve dolayısıyla korozyon dayanımının diğer 3 farklı ürünle kıyasla daha iyi olduğunu tespit edildi.

- **CASS Testi;** referans plakalarına göre modifiye SiO₂ ve ZnO partikül içerikli kaplamaların 120 saat sonunda daha dayanıklı olduğu sonucu tespit edildi. Bor Nitrür partikül içeriğinde ise, olumlu sonuç alınamamıştır. SiO₂ ve ZnO içerikli hidrofobik yüzeyli çalışmanın korozyona karşı dayanımı daha fazladır.
- **Elektro İmpedans** ölçümleriyle fiziki korozyon test performanslarını doğrulayacak benzer sonuçlar elde edildi. ACET döngüsü testi aracılığıyla ve empedans spektroskopisi ile kusursuz bir yarım daire, yüksek polarizasyon direnci değerleri beklenmektedir. SiO₂ içerikli boya filmi Nyquist 97 nolu grafikte görüldüğü üzere korozyon direnci ilk döngüde 419,3 ohm, 10. döngüde ise 3100 ohm olarak ölçülmüştür. Referans boya filmine göre çok daha kuvvetli bir korozyon direncine sahip olduğu görülmektedir. BN nanopartikül içerikli kaplamanın boya filmini referans ile kıyaslandığı çalışmada şekiller 98’ de görüldüğü üzere, partikül takviyeli kaplama korozyon direnci daha iyi sonuçlanmıştır. En yüksek direnç değeri, 1701 ohm olarak ölçülmüştür. Yine, ZnO nanorod partikül ilaveli kaplamanın karşılaştırmalı ve kıyaslamalı grafiklerinde korozyon direncini 99’ da çizilmiştir. ZnO içerikli kaplama filminin en yüksek direnç değeri 14.300 ohm olarak ölçülmüştür bununla beraber 10. döngüde ise bu değer 0,01 ohm olarak ölçülmüştür. Sonuç olarak, partikül ilaveli kaplamaların referans formülasyona ilave edildiklerinde korozyon direncine olan katkılarının oldukça önemli düzeyde oldukları ölçülmüştür. Kendi aralarında kıyaslandığı 100 nolu grafikten edinilen tespit ve bulgular ışığında; en etkili ZnO içerikli kaplama olmak üzere, modifiye SiO₂ içerikli kaplama ve BN içerikli kaplamaların endüstriyel boya sanayi alanında korozyon direncini geliştirici yönde katkı sağlayacağı tespit edilmiştir.
- **Kontak temas açığı testi** ile kaplama yüzeyinin daha iyi su, yağ itici özelliği ile kolay temizlenme özelliğine sahip olduğu görüldü. Referans kaplamaya

kıyasla çalışmalar sonucunda, ortalama su ve yağ temas açılarında 10° lik bir artış tespit edildi. En yüksek kontak açısı değerleri su / diiodometan için $95.71 (\pm 1.02) / 52.81 (\pm 3.48)$ ve en düşük SFE serbest yüzey enerjisi $33.49 (\pm 2.23)$ değerleri @BN kaplaması için tespit edildi. @SiO₂ kaplamanın SFE değeri $36.84 (\pm 0.91)$ mN/m, Su/Yağ temas açısı değerleri $94.10 (\pm 0.83)$, $46.40 (\pm 1.44)$ ölçülmüştür. @ZnO için Su/Yağ temas açısı değerleri $92.53 (\pm 1.76) / 44.53 (\pm 0.42)$ ve SFE $37.91 (\pm 0.47)$ mN/m olarak ölçülmüştür.



KAYNAKLAR

- [1] Zhang Y., Wang M. (2000). Mechanical characterization and optical properties analysis of organically modified silicates, *Journal of Non-crystalline solids*, Vol. 271, 88-93.
- [2] Schmidt H., Wolter H. (1990). Organically modified ceramics and their applications, *Journal of Non-crystalline solids*, Vol.121, 428-435.
- [3] Keith D. W. (1997) Paint and coatings: A mature industry in transition, *Progress in Polymer Science*, Volume 22, Issue 2, Pages 203-245.
- [4] Vereecken J. (1994) Corrosion Control of Aluminium Forms of Corrosion and Prevention, European Aluminium Association, Vrije Universiteit Brussels, 20.
- [5] http://corrosion.ksc.nasa.gov/corr_fundamentals
- [6] <https://www.korozyondoktoru.org/korozyon-ve-paslanma-revizited/>
- [7] <https://mavink.com/explore/Galvanic-Corrosion-Aluminum-Stainless-Steel>
- [8] Tunçgenç, M. (2004). *Boya Teknolojisi* Giriş, Akzo Kemipol A.Ş.
- [9] Jeffs, R.A., Jones, W. (1999). Paint and Surface coating, Chapter 5 : Additives for paint (2nd ed.), Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, England.
- [10] <https://turkchem.net/metal-yuzeylerin-korunmasinda-antikorozyon pigmentler>
- [11] Hiller, R. (2010). Paints and Coatings, 6. Production Technology (1st ed.), Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley.
- [12] Du, J.W. (2007). Surfactants, Dispersants, and Defoamers for the Coatings, Inks, and Adhesives Industries, Chapter 30, in *Coatings Material and Surface Coatings*, CRC Press, USA
- [13] Azmi, M. A., & Shad, K. F. (2017). Role of nanostructure molecules in enhancing the bioavailability of oral drugs. *Nanostructures for novel therapy*: 375-407. Elsevier.
- [14] Pokropivny, V. (Ed.). (2007). *Introduction to nanomaterials and nanotechnology*. Tartu: Tartu University Press.
- [15] Gogotsi, Y. (Ed.). (2006). *Nanomaterials handbook*. Boca Raton: CRC/Taylor & Francis.
- [16] Bensalah, W., Loukil, N., De-Petris Wery, M., ve Ayedi, H. F., (2014). Assessment of Automotive Coatings Used on Different Metallic Substrates, *International Journal of Corrosion*, Article ID 838054, 12 pages.

- [17] Barbieri, O., Hahn, M., Herzog, A., & Kötz, R. (2005). Capacitance limits of high surface area activated carbons for double layer capacitors. *Carbon*, 43(6): 1303-1310.
- [18] McIlroy, D. N., Corti, G., Cantrell, T., Beaux II, M. F., Prakash, T., & Norton, M. G. (2009). Engineering high surface area catalysts for Clean Tech Applications. *Clean Technology*: 195-198.
- [19] Acharya, S., Sarma, D. D., Golan, Y., Sengupta, S., & Ariga, K. (2009). Shape-dependent confinement in ultrasmall zero-, one-, and two-dimensional PbS nanostructures. *Journal of the American Chemical Society*, 131(32): 11282-11283.
- [20] Tsai, C., Tseng, R. J., Yang, Y., & Ozkan, C. S. (2008). Quantum dot functionalized one dimensional virus templates for nanoelectronics. *Journal of nanoelectronics and optoelectronics*, 3(2): 133-136.
- [21] [https://bilsenbesergil.blogspot.com/Nanoteknoloji-Bilsen Besergil-2020.pdf](https://bilsenbesergil.blogspot.com/Nanoteknoloji-Bilsen-Besergil-2020.pdf), sayfa 501,502.
- [22] Polte, J. (2015). Fundamental growth principles of colloidal metal nanoparticles – a new perspective. *CrystEngComm*, 17(36), 6809-6830.
- [23] Zhang, W. (2014). Nanoparticle Aggregation: Principles and Modeling, D. G. Capco & Y. Chen (Ed.), *Nanomaterial* (C. 811, ss. 19-43). Springer Netherlands.
- [24] Kotnarowska, D., (2008). Influence of mechanical factors on surface state of acrylic coatings with nanofillers, *Materials Science*, 14, 337–340.
- [25] Shi, X., Nguyen, T.A., Suo, Z., Liu, Y. ve Avcı, R., (2009). Effect of nanoparticles on the anticorrosion and mechanical properties of epoxy coating, *Surface & Coatings Technology*, 204, 237–245.
- [26] Wassink J., (2007), No more scratching, Faculty Delft University of Technology.
- [27] Shuang C., Yulu Z., Hongli Z., Hongwei Y., Haibing L., Bo J.; (2014) Sol–Gel Preparation of Hydrophobic Silica Antireflective Coatings with Low Refractive Index by Base/Acid Two-Step Catalysis, *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 14, 11470-11475
- [28] Michael N., Vahid H., Aniedi E. Nyong, and Pradeep K., Metal (2011), Matrix Composites for Sustainable Lotus-Effect Surfaces, *Langmuir*, 27, 23, 14419-14424
- [29] Radhamani, A., Lau, H. C. ve Ramakrishna, S. (2020). Nanocomposite coatings on steel for enhancing the corrosion resistance: A review. *Journal of Composite Materials*, 54(5), 681-701.
- [30] Zhao, M., Li, J. C., & Jiang, Q. (2003). Hall–Petch relationship in nanometer size range. *Journal of Alloys and Compounds*, 361(1-2), 160-164.

- [31] Abdollahi H., Langroudi A., Salimi A. (2014) Anticorrosive Coatings Prepared Using Epoxy-Silica Hybrid Nanocomposite Material, Journal of ACS Publications
- [32] Weldon, D.G. (2009); Failure Analysis of Paints and Coatings (Rev. ed.) A John Wiley & Sons Ltd., Publication.
- [33] Kulkarni, S. K. (2015). Nanotechnology: Principles and practices. Springer.
- [34] W. Yong, Z. Zhang, G. Cristobal, W. Chin, (2014), One-pot synthesis of surface functionalized spherical silica particles, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Volume 460, Pages 151-157
- [35] Mülazim, Y.; Kahraman, M.V.; Kızıldaş, M.S.; Apohan, N.K.; Güngör, A. (2011) Preparation and Characterization of UV Curable, Boron Containing, Transparent Hybrid Coatings, J.App. Polym. Sci., Vol. 120, 2112-2121
- [36] Zheludkevich M.L., Miranda Salvado I. and Ferreira G.S. (2005). Sol-gel coatings for corrosion protection of metals, J. Mater. Chem., Vol. 15, 5099-5111
- [37] S. Khurana, S. Negi, A. Chandra, (2021), Effect of surface modification of dispersoid on hybrid polymer electrolyte, Department of Physics and Astrophysics, University of Delhi, Polymer Testing.
- [38] Kasenmann R., Schmidt H. (1994), Coatings for mechanical and chemical protection based on organic-inorganic sol-gel, nanocomposites, New J. Chem., Vol. 18, 1117-1123
- [39] Hass K., Wolter H. (1999). Synthesis, properties and applications of inorganic-organic copolymers, Current Opinion in Solid State and Materials Science, Vol.4, 571-580
- [40] Brinker C.J. and Sherer G.W. (1990). Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press,
- [41] Skoog, D.A., West, D.M. (1981) Principles of Instrumental Analysis, II. Ed.,
- [42] Yavuz M. (2010). Nano Yapılı Manyetik Şeritlerin ve Tozların Yapısal ve Manyetik Özelliklerin İncelenmesi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
- [43] Gülcan, M. (2012), Anorganik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi.
- [44] Goodhew, P.J., Humphreys, J. and Beanland, R. (2001). Electron Microscopy and Analysis, 3rd Edition, Taylor & Francis, London and New York.
- [45] Arslan O., Abalı Y. (2018). Moleküler Kontrol ve Yüzey Modifikasyonu ile İnorganik-Organik Hibrit, Fonksiyonel Nanomalzemeler, M C B Ü Soma Meslek Yüksekokulu Teknik Bilimler Dergisi, Sayı 26, Cilt II.

- [46] Aung MM., Jia Li W., and Hong Ngee L. (2020), Improvement of Anticorrosion Coating Properties in Bio-Based Polymer Epoxy Acrylate Incorporated with Nano Zinc Oxide Particles, *Ind. Eng. Chem. Res.* 59, 1753–1763.
- [47] Hu, J.-M., Liu, L., Zhang, J.Q., Cao, C.N (2007). Electrodeposition of silane films on aluminum for corrosion protection. *Progress in Organic Coatings*, 58, 265-271.
- [48] Vereecken, J., Organic Coating of Aluminium, Talat Lecture 5204, European Aluminium Association
- [49] Parfitt, G., Surface Cleaning, Finishing and Coating, ASM, Vol. 5, Metals Handbook
- [50] Zhu J., Chandrashekhara K., Flanigan V., Kapila, S. (2004), Curing and mechanical characterization of a soy based epoxy resin system. *J. Appl. Polym. Sci.* 91, 3513.
- [51] <https://www.gamry.com/assets/Uploads/Reference-600-Product-Brochure.pdf>
- [52] Xinxiang Z., Feng Z., Longqiang Y., Pan X., W. Yanga, *RSC Adv.*, (2014), Vol 4, 9838-9841
- [53] Soumyabrata R., Xiang Z. (2021), Structure, Properties and Applications of Two Dimensional Hexagonal Boron Nitride, *Advance Material* 33, 2101589
- [54] Fadhel T.A. (2018). Exfoliated Hexagonal Boron Nitride Based anti-corrosion polymer in a saline environment (Doktora Tezi). Faculty and the Board of Trustees of the Colorado School of Mines 28 (109).
- [55] Agarwal, P., M. E. Orazem, ve ark. (1992). "Measurement models for electrochemical impedance spectroscopy I. Demonstration of applicability." *Journal of the electrochemical society* 139(7): 1917-1927.
- [56] Hikku, G.S., Jeyasubramanian, K., Vignesh Kumar, S. (2017). Nanoporous MgO as self-cleaning and anti-bacterial pigment for alkyd based coating, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 52, 168-178.
- [57] Kaiser, J.P., Zuin, S., Wick, P. (2013). Is nanotechnology revolutionizing the paint and lacquer industry? A critical opinion, *Science of the Total Environment*, 442, 282-289.
- [58] Mueller, N.C., Nowack, B. (2008). Exposure modeling of engineered nanoparticles in the environment. *Environmental Science & Technology*, 42, 4447–4453
- [59] Roach, P., Shirtcliffe, N.J., Newton, M. (2008). Progress in superhydrophobic surface development, *Soft Matter*, 4, 224-240

- [60] Saber, A.T., Jensen, K.A., Jacobsen, N.R., Birkedal, R., Mikkelsen, L., Moller, P. Vogel, U. (2011). Inflammatory and genotoxic effects of nanoparticles designed for inclusion in paints and lacquers, *Nanotoxicology*, 6, 453-471.
- [61] Sepeur, S., Laryea, N., Goedicke, S., Grob, F. (2008). *Nanotechnology Technical Basics and Applications* (1st ed.) European Coatings Tech Files.
- [62] Pham, G. V., Trinh, A.T., Xuan, T., To, H., Nguyen, T.D., Nguyen, T.T., Nguyen, X.H. (2014) Incorporation of Fe₃O₄/CNTs nanocomposite in an epoxy coating for corrosion protection of carbon steel, *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 5, 035016-035022.
- [63] Kumar, A.M., Rahman, M.M., Gasem, Z.M. (2015). A promising nanocomposite from CNTs and nanoceria: Nanostructured fillers in polyurethane coatings for surface protection. *RSC Advanced*, 5, 63537– 63544.
- [64] Mostafaei, A., Nasipouri, F. (2014). Epoxy/polyaniline-ZnO nanorods hybrid nanocomposite coatings: synthesis, characterization and corrosion protection performance of conducting paints, *Progress in Organic Coatings*, 77, 146-159.
- [65] Büyüksırt, T., Kuleşan, H. Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometresi ve Gıda Analizlerinde Kullanımı, *Gıda Teknolojisi Dergisi*. (2014), 39(4), 235-241.
- [66] <https://www.kruss-scientific.com/en/know-how/glossary/contact-angle>
- [67] Taberna PL, Simon P, Fauvarque JF (2003). Electrochemical characteristics and impedance spectroscopy studies of carbon-carbon supercapacitors. *J. Electrochem. Soc.*, 150: A292-A300.
- [68] Ersin Ü., Abdülkadir Y., İsmail H.K., Ni-B/TiC Nanokompozit Kaplamaların Korozyon Dayanımlarının Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EES) Yöntemi ile Analizi, (2023), Çukurova Üniversitesi Mühendislik Fakültesi dergisi, 38,1,115-129
- [69] www.ihserc.com (ASTM Standarts) alındığı tarih 02.04.2023
- [70] Chattopadhyay D.K., Raju K.V. (2007), Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications, *Volume 32, Issue 3, Pages 352-418*.
- [71] Ghosal A., Rahman O., Ahmad S. (2015), High Performance Soya Polyurethane Networked Silica Hybrid Nanocomposite Coatings, *Ind. Eng. Chem. Res.*, DOI: 10.1021/acs.iecr.5b02098.
- [72] <https://bilsenbesergil.blogspot.com/p/sol-jel-proses-sol-gel-process.html>
- [73] Muzan I., Faisal T., Al-Assadi A., Iwan M. (2012), Implementation of Industrial Robot for Painting Applications, *Procedia Engineering*, Volume 41, Pages 1329-1335.

- [74] Düzyol, S.: Cevher Hazırlama İşlemlerinde Yüzey Gerilimi Ve Temas Açısı Ölçümünün Genel Bir Değerlendirmesi. (2016)
- [75] Wu Z., Yang S., Wu W., 2016, Shape control of inorganic nanoparticles from solution, *Nanoscale*, 8, 1237.
- [76] Philippe, M., *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, Laboratoire de Physico-Chimie des Surfaces Université Pierre et Marie Curie, M. Dekker, Inc., 2002
- [77] Stankiewicz. A., Szczygieł. I., Szczygieł. B (2013). Self-healing coatings in anti-corrosion applications, *J. Mater Sci.*, 48:8041–8051
- [78] Ramsden, J. J. (2005), What Is Nanotechnology? *Nanotechnology Perceptions.*, 1, 3-17.
- [79] Perez, N. (2004). *Electrochemistry and Corrosion Science*, Kluwer Academic Publishers, Boston, USA.
- [80] Metal korozyon ve korozyon inhibitörleri daha az iletken medya verimliliğini <https://www.jove.com/de/t/57757/metal-corrosion-efficiency-corrosion-inhibitorsless-conductive?language=Turkish>
- [81] Gürmen, S., Ebin, B. (2008). Nanopartiküller ve Üretim Yöntemleri – 1, *İ.T.Ü. Metalurji Dergisi*, 150, 31-38.
- [82] Khramov, A.; Voevodin, N. N.; Balbyshev, V. N.; Mantz, R. A (2005). Sol-gel-derived corrosion-protective coatings with controllable release of incorporated organic corrosion inhibitors. *Thin Solid Films*, 483, 191-196.
- [83] Schmidt, C. (2002). Anti-corrosive coating including a filler with a hollow cellular structure. US Pat. 6383271.
- [84] Buchheit, R. G.; Guan, H.; Mahajanam, S.; Wong, F. (2003). Active corrosion protection and corrosion sensing in chromate-free organic coatings. *Progress in Organic Coatings* 47, 174-182.
- [85] Andreeva, D.V., Skorb E.V., Shchukin DG. (2010). Layer by Layer Polyelectrolyte / Inhibitor Nanostructures for Metal Corrosion Protection. *Acs Applied Materials & Interfaces* 2, 1954-1962.
- [86] Kim, M. D.; Iskakov, R. M., Batyrbekov, E.O., Zhubanov, B.A. (2006) Perichaud, A.: Segmented polyurethane-based microparticles: Synthesis, properties and isoniazid encapsulation and kinetics of release. *Polymer Science Series A*, 48, 1257-1262.
- [87] Saber, A.T., Jensen, K.A., Jacobsen, N.R., Birkedal, R., Mikkelsen, L., Moller, P...Vogel, U. (2011). Inflammatory and genotoxic effects of nanoparticles designed for inclusion in paints and lacquers, *Nanotoxicology*, 6, 453-471.

- [88] Apsak, M., Akdemir, A., Karabörk, F., Yazman, Ş. (2021) Investigation Effect of Zinc Nanoparticles on The Mechanical and Anticorrosion Properties of Epoxy Coatings on Stainless Steel Surface, Gazi University Journal of Science, 34(3), 846-877. doi: 10.35378/gujs.760830
- [89] Zhi, C., Large-Scale Fabrication of Boron Nitride Nanosheets and Their Utilization in Polymeric Composites with Improved Thermal and Mechanical Properties. Advanced Materials, 2009. 21(28): p. 2889-2893.
- [90] Zou, H., Wu, S., Shen, J. (2008). Polymer/silica nanocomposites: preparation, characterization, properties, and applications. Chem. Rev, 108, 3893.
- [91] Amerio, E., Sangermano, M., Malucelli, G., Priola, A. (2005). Preparation and characterization of hybrid nanocomposite coatings by photopolymerization and sol-gel process. Polym., 46, 11241.
- [92] Gürmen, S., Ebin, B. Nanopartiküller ve Üretim Yöntemleri – 1, İ.T.Ü. Metalurji Dergisi, 2008, 150, 31-38.
- [93] Rao, C.N. R Müller, A., Cheetham, A (2005). The Chemistry of Nanomaterials Volume 1, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim.
- [94] Miller, J. C., Serrato, R., Represas- Cardenas, J. M., Kundahl, (2004). G. The Handbook of Nanotechnology. John Wiley & Sons, Inc. Hoboken,