

## **Nano TiO<sub>2</sub> dolgulu polimer esaslı hidrofobik kaplamannın yüzey özelliklerinin incelenmesi**

Cem Mehmetlioğlu<sup>1</sup>, Arzu Özüyağlı<sup>2</sup>, Ebru Akcan<sup>3</sup>, Şaduman Şen<sup>4</sup>, Uğursoy Olgun<sup>5</sup>,  
Uğur Şen<sup>6</sup> ve Akın Akıncı<sup>7</sup>

21.06.2015 Geliş/Received, 08.02.2016 Kabul/Accepted

doi: <https://doi.org/10.16984/saufenbilder.296793>

### **ÖZ**

Bu çalışmada ETİAL 171 numaralı alüminyum alaşımlı yüzeylere Trimetoxymethylsilane (MTMS), TetraethylorthoSilicate (TEOS), asetik asit ve saf suyun mol oranları sırasıyla 1:0,04:0,34:1,59 olacak şekilde sol-gel yöntemi kullanılarak kaplanmıştır. Kaplamalar titanyumdioksit (TiO<sub>2</sub>) nano toz katkısı kullanılarak üretilmiştir. Üretilen kaplamaların yüzey analizleri optik mikroskop, ıslatma açısı, kalınlık ölçümü cihazları kullanılarak ve cross-cut test kiti ile yapışma adezyonu belirlenmiştir. Islatma açısı 145,5° olan hidrofobik özelliklere sahip kaplama üretilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** TiO<sub>2</sub>, Yapışmazlık, Yüzey.

## **Investigation of surface properties of nano TiO<sub>2</sub> filled polymer based hydrophobic coating**

### **ABSTRACT**

In this study ETİAL 171 to aluminum alloy surfaces were coated using the sol-gel process the molar ratio of Trimetoxymethylsilane (MTMS), TetraethylorthoSilicate (TEOS), acetic acid and pure water 1: 0.04: 0.34: 1.59. Coatings are manufactured using nano-additive powders titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>). Optical microscope, contact angle, thickness measurement, cross cut test kit devices were used for tests. Coatings produced with hydrophobic properties.

**Keywords:** TiO<sub>2</sub>, Non-stick, Surface.

<sup>1</sup> Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Esentepe Kampüsü, Sakarya - cemmalioglu@gmail.com

<sup>2</sup> Asaş Alüminyum Sanayi ve Ticaret A.Ş. İstiklal Mah. Kışla Alanı Mevkii Küçücek Beldesi Akyazı-Sakarya, Türkiye - arzu.ozuyagli@asasalu.com.tr

<sup>3</sup> Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Esentepe Kampüsü, Sakarya - ebru\_6781@hotmail.com

<sup>4</sup> Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Esentepe Kampüsü, Sakarya - sdmnsen@sakarya.edu.tr

<sup>5</sup> Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Esentepe Kampüsü, Sakarya - uolgun@sakarya.edu.tr

<sup>6</sup> Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Esentepe Kampüsü, Sakarya - ugursen@sakarya.edu.tr

<sup>7</sup> Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Esentepe Kampüsü, Sakarya - akinci@sakarya.edu.tr

## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Farklı amaçlar için kullanılan malzemelerin çeşitli dış etkenlerden korunması veya dekoratif amaçlı yüzeylerinin kaplanması uzun zamandan bu yana çalışılmakta olan ve sürekli geliştirilmekte olan teknolojik bir konudur. 1960'lı yıllarda sol-jel kaplamaların kullanılması, kaplama endüstrisinde yeni teknolojik gelişmelere yol açmıştır [1]. Bu metot medikal alandan, otomotiv sektörüne kadar farklı kullanım alanlarına sahiptir [2,3]. Çalışmada kullanılan MTMS sol gel yöntemi ile kapama ve ince film üretim yöntemlerinde kullanılır. MTMS'nin bu yöntemlerde şeffaf yapısı ve düşük yüzey enerjisine sahip olduğu bilinmektedir [2].

Floropolimer ve silikon olmak üzere, yapışmaz kaplamalar genellikle polimerik esaslı kaplamalardır ve iki temel bileşenden meydana gelirler. Bu bileşenler kaplamaya yapışmazlık özelliğini sağlayan temel bileşenlerdir. Başka hiçbir kaplama malzemesinin bir arada sahip olmadığı kimyasal direnç, nem ve ortam şartlarından etkilenmeme, esneklik, geniş çalışma sıcaklık aralığı, düşük sürtünme katsayısı, yapışmayan yüzey ve üstün dielektrik kararlılığı özelliklerine sahip olan yapışmaz kaplamalar uzay araçlarından insan vücuduna kadar birçok alanda kullanılmaktadır. En yaygın yönleri ise abrasif çalışma koşullarında düşük aşınma dirençleridir. Bu durum yapışmaz kaplamaların kullanım ömrünü sınırlamaktadır [3].

Bu çalışmada yapılan kaplamanın amacı yapışmaz özelliği ile sanayide kullanılan alüminyum kalıplarda kalıp ayırıcı kullanımına gerek bırakmayacak bir yapışmaz kaplama üretmektir.

## 2. DENEYSEL (EXPERIMENTAL)

Yapılan çalışmada Sigma-aldrich firmasından temin edilen nano boyutlu polytetrafluoroethylene, 1-methoxy-2-propanol, tetraethyl orthosilicate, trimethoxymethylsilane, Alfa Aesar firmasından temin edilen nano boyutlu titanium (IV) oxide, Merch Kimya firmasından temin edilmiş %100 saflıkta asedik asit kullanıldı.

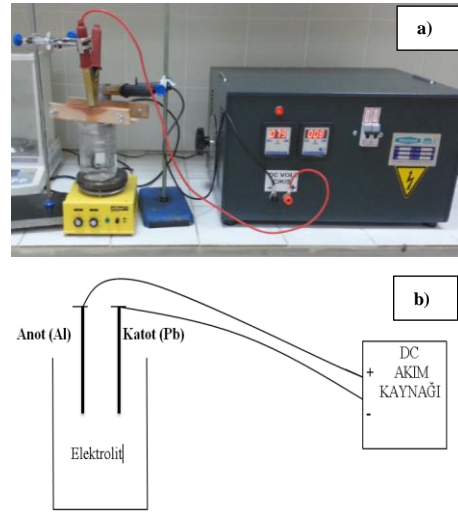
### 2.1. Alüminyum Altlıkların Hazırlanması (Preparation of Aluminum Substrates)

Alüminyum altlıklar 100mmx100mmx4mm boyutlarında ETİAL 171 alaşımlı alüminyum olup kumlanmış ve eloksallanmış olmak üzere iki çeşit olarak belirlenmiştir. Kaplama yapılacak altlıklardan

kumlanmış numunenin yüzey pürüzlülüğü 6,55 µm, eloksallanmış numunenin ise 7,11 µm olarak ölçülmüştür. Eloksallama işlem parametreleri Tablo 1'de verilmiştir. Tablo 1'de verilen işlem parametrelerinde doğru akım güç kaynağı kullanılmış, alüminyum numune % 20'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içerisine anot olarak, katotta ise kurşun levha asılmıştır. Kullanılan eloksal düzeneği ve şematik gösterimi şekil 1'de verilmektedir.

Tablo 1. Eloksallama işlem parametreleri (Process parameters of anodizing)

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



Şekil 1. a. Eloksallama düzeneği fotoğrafı, b. Anodizasyon hücresi şematik gösterimi (a.anodizing apparatus, b. Schematic representation of the cell anodization)

### 2.2. Kaplamanın Hazırlanması (Preparation of The Coating)

Kaplama iki ayrı çözelti halinde üretilmiştir. Birinci çözelti Asetik asit, saf su, teflon tozu ve 1-Metoksi-2-propanol(MP) içermektedir. Teflon tozu, saf su, %3,5 TiO<sub>2</sub> nano toz, asedik asit ve MP, ultrasonik karıştırıcıda 6 saat homojen bir karışım elde edilinceye kadar karıştırılmıştır.

İkinci bir kaptaki ise MTMS ve TEOS manyetik balık ile 30 dakika karıştırılmıştır. Hazırlanan ikinci karışım birinci karışıma ilave edilmiştir. Karışımlarda MTMS,

TEOS, asetik asit ve saf su kullanılarak jel çözelti hazırlanmıştır.

### 2.3 Kaplamaların Uygulanması (Applying of the Coating)

Kumlanmış ve eloksallanmış alüminyum altlık üzerine, %3,5 TiO<sub>2</sub> nano toz katkılı polimer esaslı kaplamalar uygulanmıştır. Kaplama çözeltisi püskürtülmeden önce altlıklar, ultrasonik banyoda etil alkol çözeltisi içerisinde 5 dakika boyunca 50°C’ de yüzey temizleme işlemine tabi tutulmuştur. Alüminyum altlıklara spreysel kaplama yöntemiyle hazırlanan çözelti püskürtülmüştür. Kaplama yöntemi 0,8 mm nozula sahip basınçlı hava ile çalışan bir boya püskürtme (sprey) tabancasının, hava kompresörü sistemine bağlanarak gerçekleştirilmiştir.

Kaplanmış olan bu altlıklar; ilk olarak 100°C sıcaklıkta 30 dakika bekletilmiştir daha sonra sıcaklık 350°C’ye çıkarılarak 15 dakika bekletilmiştir.

### 2.4. Deneysel Çalışmalar (Experimental Studies)

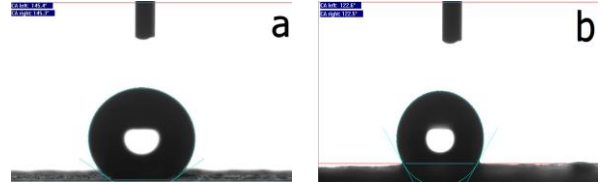
Temas açısı ölçümleri Dataphysics marka ısıtma açısı cihazında saf su ile 2 µl/s hız ile 5 µl damlatılmıştır. Optik mikroskop görüntüleri Huwitez marka dijital mikroskop kullanılarak çekilmiştir. Cross cut testi ISO2409 – ASTM D3359 de belirlenen 2 mm. açıklıktaki bıçak kullanılarak yapılmıştır. Seçilen bıçak ile kaplama yüzeyi çizilmiş yapılan çizgiye göre bıçak 90 derece çevrilip çizilip bir kare oluşturulmuştur. Standart test bandı çizilen kaplama yüzeyine yapıştırıp 5 dakika beklenmiş ve 60 derece açı ile tutularak bant çekilmiştir. Kaplama kalınlığı ölçümü ISO 2808 numaralı standarda göre ultrasonik uç ile ölçülmüş ayrıca Huwitez marka dijital mikroskopta ölçümler teyit edilmiştir.

## 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

### 3.1. Temas Açısı Sonuçları (Results of Contact Angle)

Üretilen kaplamalar; kumlanmış ve eloksallama işlemi görmüş alüminyum altlık yüzeylerine uygulanmıştır. Kumlanmış alüminyum altlıklara uygulanmış olan %3,5 TiO<sub>2</sub> nano toz katkılı 2.bileşime sahip kaplamanın temas açısı ölçümü Şekil 1a ve b’de verilmektedir. Kumlanmış alüminyum altlık yüzeyine uygulanmış olan kaplamanın temas açısı 145,4° olarak bulunmuştur. Bu değer 150° olan süper hidrofobik yüzeylere çok yakın bir değerdir [4-6]. Eloksallanmış alüminyum altlık yüzeylerine uygulanmış olan kaplamanın temas açısı 122,6° olarak bulunmuştur. Temas açısının aynı kaplama uygulanmasına rağmen farklı çıkması yüzey özellikleri

ile ilgilidir. Şekil 1a’da 1b’ ye göre damla altındaki yüzeyin daha fazla pürüzlü olduğu tepeliklerin fazlalığı ile görülmektedir. Düzgün yüzeyde daha yüksek temas açısı değerine ulaşılmıştır.



Şekil 1. Kaplamaların temas açısı ölçümü a) Kumlanmış, b) Eloksallanmış (The contact angle measurements of coatings a) sandblasted, b) anodised)

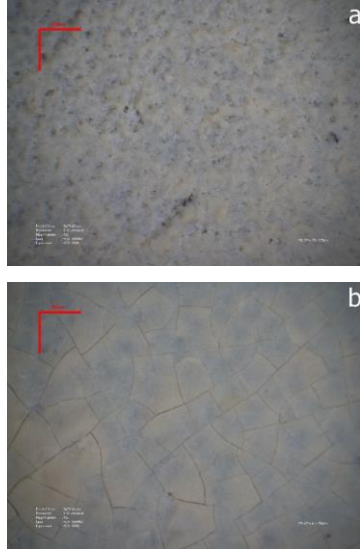
### 3.2. Mikroyapı (Microstructure)

Kaplamalarda seçilen uygun olmayan şartlar sebebiyle yüzeyde çatlak, akma, homojen olmayan kaplama görünümleri elde edilebilir [4]. İstenmeyen bu durumları saptamak amacıyla Şekil 2’de optik mikroskop ile 90X büyütmede yüzey görüntüleri alınmıştır. Şekil 2a’da görünen kumlanmış altlık üzerine uygulanan işlemde kaplamanın homojen olarak yüzeyde dağıldığı görülmektedir. Şekil 2b’de ise görülen eloksallanmış altlık üzerine yapılan kaplama çok yoğun olmasa da homojen olarak dağılmadığı görülmektedir. Eloksallanmış altlık yüzeyi üzerine yapılmış kaplama uygulama esnasında yüzeyi iyi tutunamamıştır. Kurutma esnasında yüzeyde tutunmama kaynaklı kaplamanın hareketlenmesi çatlaklara neden olmuş olabilir. Ayrıca farklı yüzeylerde çatlak görülmesi termal genişleme katsayılarının farklı olmasından da kaynaklandığını göstermektedir. Şekil 2’a da kumlanmış yüzey üzerine yapılmış kaplama daha iyi uyum göstermiş ve homojen bir kaplama elde edilmiştir.

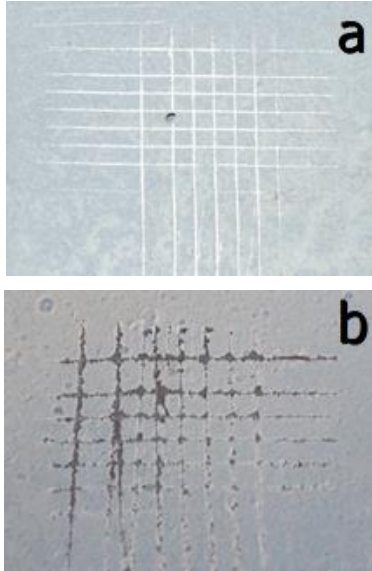
### 3.3. Cross-Cut Sonuçları (Results of Cross-Cut)

Şekil 3a’da kumlanmış numunede test sonrası kaplamada şekülme oluşmamıştır. Standart da belirlene 5B tipine benzer davranış görülmüştür. Şekil 3b’de görüldüğü üzere eloksallanmış altlık üzerine yapılan test çizgilerinin kenar ve kesişme noktalarında dökülme görülmüştür. ASTM D3359 numaralı standarda göre 3B tipine benzer dökülme görülmüştür. Kumlanmış numuneye uygulanan şartlardaki kaplamada yapışmanın daha iyi olduğu belirlenmiştir. Şekil 2b’de kaplamanın eloksallanmış yüzey üzerinde kurutma sonrası çatladığı görülmektedir. Yüzey ile uyum sağlamayan kaplamanın

iyi yapışma özellikleri gösterememiş Şekil 3b’de görüldüğü gibi yüzeyden kolaylıkla kalkmıştır.



Şekil 2. Optik mikroyapılar a) kumlanmış, b) eloksallanmış (Optical microstructures a)sandblasted, b)anodized)

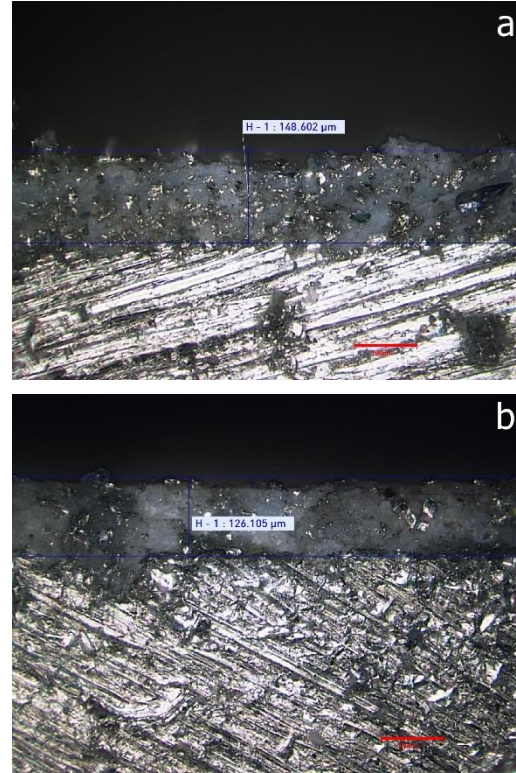


Şekil 3. Cross-cut sonuçları a) kumlanmış b) eloksallanmış (Results of cross-cut a) sandblasted b) anodized)

### 3.4. Kaplama Kalınlığı Ölçümü (Measurement Of Coating Thickness)

Kaplama kalınlığı kalınlık ultrasonik ölçüm kiti kullanılarak ölçülmüştür ayrıca optik mikroskop

görüntüleri ile teyit edilmiştir. Kumlanmış alüminyum altlık numunedeki ortalama kaplama kalınlığı 150 µm olarak ölçülmüştür, eloksallanmış numundeki kaplama kalınlığı ise 126 µm olarak ölçülmüştür. Ayrıca optik mikroskop ölçümleri ile de doğrulanmıştır. Optik mikroskop ölçümlerinde Şekil 4a’da görüldüğü gibi kumlanmış altlık 148 µm, Şekil 4b’de görüldüğü gibi eloksallanmış altlık ise 126 µm bulunmuştur. Kaplama kalınlığının farklı olması uygulama yapan kişinin yüzeye uyguladığı kaplama miktarı, uygulama süresi, uygulama açısı gibi birçok faktöre bağlı olarak değişir. Uygulama elle yapıldığından kaplama kalınlıklarının farklı olması kaçınılmazdır. Kaplama kalınlığındaki değişimin bu makalede sunulan mekanik özelliklere olumlu ya da olumsuz yönde bir katkısının olduğu düşünülmemektedir.



Şekil 4. Optik mikroskop ile kalınlık ölçümleri a)kumlanmış, b)eloksallanmış (Measurements of thickness with optical microscope a) sanded, b)anodized)

### 3.5. Kaplamanın Taramalı Mikroskop Görüntüsü (Scanning Microscope Image of The Coating)

Görüntülerin eldesinde JEOL JSM-6060 LV marka taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Şekil 5’de nano TiO<sub>2</sub> tozu içeren kaplamaya ait 1000X büyütmede

alınmış SEM görüntüsü ve elementel dağılım analizi görülmektedir. Elementel analiz dağılımında C, F, O, Si ve Ti elementlerinin kaplama içerisindeki dağılımı görülmektedir. C ve F elementlerinin kaplama içerisine ilave edilen PTFE'den geldiği düşünülmektedir. Si elementinin de kaplama çözeltisinin hazırlanmasında kullanılan TEOS ve MTMS bazlı inorganik bileşikten geldiği düşünülmektedir. Ti elementi ise kaplamanın içerisine ilave edilen nano TiO<sub>2</sub> tozundan gelmiştir. Süperhidrofobikliği sağlayan maddelerin Teflon ve nano TiO<sub>2</sub> tozunun kaplama içerisinde homojen dağılımı Şekil 5'de verilen elementel haritalamada görülmektedir.

#### 4. GENEL SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Nano toz içerikli kaplama kumlanmış yüzeye başarılı şekilde uygulanmıştır. Eloksoal işlemi uygulanmış yüzeyde ise homojen kaplama elde edilememiş kaplama yüzeyinde çatlaklar görülmüştür.

Kumlanmış yüzeye uygulanmış kaplamada daha yüksek temas açısı elde edilmiştir.

Kumlanmış yüzeye uygulanmış kaplamanın tutunma mukavemeti daha yüksektir.

#### TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGMENT)

Yazarlar aldıkları destekten ötürü Sanayi Tezleri Programı (SAN-TEZ) 0312.STZ.2013-2 numaralı proje kapsamında Türkiye Cumhuriyeti Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı'na ve Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyon Başkanlığına (Proje No: 2014-50-01-007) teşekkür ederler.

#### KAYNAKÇA (REFERENCES)

- [1] J.C. Brinker, W. Scherer, Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing, United Kingdom, MA: Academic press, 2013.
- [2] Rao, A. V., Lathe, S. S., Nadargi, D. Y., Hirashima, H., & Ganesan, V, "Preparation of MTMS based transparent superhydrophobic silica films by sol-gel method" Journal of colloid and interface science, cilt 2, no. 332, pp. 484-490, 2009.
- [3] N. Rivier, "Non-stick quasicrystalline coatings," Journal of Non-Crystalline Solids, no. 153, pp. 458-462, 1993.
- [4] A. Frank ve W. Scholz, "Defoamers in the coatings industry," CHIMIA International Journal for Chemistry, cilt 5, no. 56, pp. 177-183, 2002.
- [5] Neri, G., Bonavita, A., Micali, G., Rizzo, G., Callone, E., "Resistive CO gas sensors based on In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and InSnO<sub>x</sub> nanopowders synthesized via starch-aided sol-gel process for automotive applications," Sensors and Actuators B, vol. 1, no. 132, pp. 224-233, 2008.
- [6] Piveteau, L. D., Girona, M. I., Schlapbach, L., Barboux, P., Boilot, J. P., & Gasser, B., "Thin films of calcium phosphate and titanium dioxide by a sol-gel route: a new method for coating medical implants," Journal of Materials Science: Materials in Medicine, cilt 3, no. 10, pp. 161-167, 1999.
- [7] Kiyoharu T., Junichi M., Atsunori M., Tsutomu M., "Superhydrophobic-Superhydrophilic Micropatterning on Flowerlike Alumina Coating Film by the Sol-Gel Method," Chemistry of materials, cilt 3, no. 12, pp. 590-592, 2000.