

# Floro Silan İçerikli Hibrid Kaplama ile Kaplanmış Alüminyum Levhaların Aşınma ve Termal Özelliklerinin İncelenmesi

## Investigation of Abrasion and Thermal Properties of Fluoro Silane Contented Hybrid Coating Coated Aluminum Sheets

İlyas KARTAL<sup>1</sup>, Mustafa ÇAKIR<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Marmara Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İstanbul, Türkiye

<sup>2</sup> Marmara Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Bölümü, İstanbul, Türkiye

### Öz

Kaplama endüstrisinde karşılaşılan en önemli problemlerden biri sert, aşınmaya karşı dayanıklı ve termal özellikleri geliştirilmiş kaplamaların eldesidir. Bu alanda yapılan çalışmalarda en etkili yöntem olarak organik-inorganik hibrid kaplamaları kullanılarak bu problem aşılmaya çalışılmaktadır. Hibrid esaslı kaplamalarda flor ve silisyum kullanımı son zamanlarda çalışılan konulardan biridir. Hibrid yapılar için UV ile sertleşebilen sistemler tercih edilmektedir. Bu çalışmada yüksek miktarda flor içerikli yapı ile silisyum içeren yapılar ile hibrid kaplama hazırlanmıştır. Bunun için epoksi akrilat reçinesi, 1,6-hekzandiol diakrilat çözücüsü ve UV başlatıcıdan oluşan organik kısım ile flor içerikli üretilen, tetraetil ortosilikat, 3-metakriloksi propiltrimetoksilan içeren inorganik kısım bir araya getirilmiştir. İlk olarak 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-dodekafloro-1,8-oktandiol ile 3-izosiyanat propiltrimetoksi silan reaksiyona sokularak flor ve silisyum içeren inorganik faz elde edildi. Reaksiyon FT-IR spektrumları ile takip edildi. Kaplamanın organik yapısını oluşturan UV esaslı reaktif reçine karışımlarına ağırlıkça %2,5 – %5, %7,5 – %10 – %15 ve %20 oranlarında inorganik yapı ilave edilmiştir. Her bir karışım şeffaf ve homojen bir hale gelene kadar karıştırıldı. Karıştırma esnasında oluşabilen hava kabarcıklarını gidermek için vakum etüvünde 35 °C civarında bir süre tutuldu. Hibrid formülasyonlar alüminyum levhalar üzerine homojen olarak kaplanabilmesi için dörtkenarlı 30 µm'lik aplikatör yardımıyla uygulandı. Elde edilen hibrid yapı farklı oranlarda alüminyum yüzeye uygulanması sonrası UV ışınlarıyla sertleştirildi. Bu kaplamaya aşınma testi ve termal analiz yapıldı. Hibrid yapıda inorganik kısım miktarı arttıkça aşınma kaybı azaldı, termal analiz inorganik içeriğe bağlı olarak önce bir miktar azaldı, sonra artış gösterdi. Alüminyum levhanın görsel ve dekoratif özellikleri geliştirilmiştir. Hibrid kaplamanın çizilmeye-aşınmaya karşı dayanıklı olmasıyla beraber yüksek flor içeriği sebebiyle teflonsu özellikler göstereceğinden dış ortamlarda rahatlıkla kullanılabilir bir kaplama geliştirilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Alüminyum, Floro silan, UV ile sertleşebilen kaplamalar, hibrid kaplama

### Abstract

One of the most important problems encountered in the coating industry is that hard, wear resistant and thermally developed coatings are not sufficiently developed. Organic-inorganic hybrid coatings are used as effective coating materials in this field. The use of fluorine and silicon in hybrid-based coatings is one of the subjects recently studied. UV-curable systems are preferred for hybrid structures. In this study, silicon-containing structures and hybrid coating were prepared with high content of fluorine. To this end, the inorganic fraction containing the fluorine-containing urethane, tetraethyl orthosilicate, 3-methacryloxy propyltrimethoxysilane was combined with the organic part consisting of epoxy acrylate resin, 1,6-hexanediol diacrylate solvent and UV initiator. The 3-isocyanate propyl trimethoxy silane was reacted with 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-dodecafluoro-1,8-octanediol to give the inorganic phase containing fluorine and silicon. The reaction was monitored by FT-IR spectra. The inorganic structure was added to the UV based reactive resin mixtures, which make up the organic structure of the coating, in an amount of 2.5% – 5%, 7.5% – 10% – 15% and 20% by weight. Each mixture was mixed until transparent and homogeneous. It was kept in the vacuum oven for a period of around 35 °C to remove air bubbles that may occur during mixing. Hybrid formulations were applied with a four-sided 30 µm applicator for homogenous coating on aluminum sheets. The resulting hybrid structure was applied to the aluminum surface in different proportions and hardened with UV rays. Abrasion test and thermal analysis were performed. As the amount of inorganic fraction in the hybrid structure increased, the wear loss was reduced, the thermal analysis decreased slightly, then increased, depending on the inorganic content. Visual and decorative properties of aluminum plate have been developed. Since the hybrid

coating is scratch-resistant and due to its high fluoride content, it has been developed to provide a suitable coating for outdoor use.

**Keywords:** Aluminum, fluoro silane, UV curable coatings, hybrid coating

## I. GİRİŞ

Alüminyum gümüş beyaz renginde, yumuşak, manyetik olmayan ve sünek bir metaldir. Alüminyum kütle olarak, dünya kabuğunun yaklaşık olarak % 8'ini oluşturur; oksijen ve silikondan sonra en fazla bulunan üçüncü element olup dünya kabuğunda bol miktarda olan bir metaldir [1].

Alüminyum düşük yoğunluğa sahip olup korozyona karşı koyabilme kabiliyeti açısından dikkat çekicidir. Alüminyum ve alaşımları, havacılık endüstrisi için ileri derecede öneme sahip [2] olup bina cepheleri ve pencere çerçeveleri gibi ulaşım ve inşaat endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır [3].

Alüminyum kullanımı en çok yaygın olan demir dışı metal olup 2016 yılında dünya çapında alüminyum üretimi 58,8 milyon metrik ton olarak gerçekleştirilmiştir. Demir hariç diğer herhangi bir metalin üretim miktarı bu rakamlardan oldukça uzaktır [4]. Alüminyum çoğunlukla alaşımlıdır. Genellikle alüminyum folyolar ve içecek kutuları % 92-99 alüminyum alaşımıdır [5]. Ana alaşım maddeleri, ağırlıkça yüzde birkaç oranında diğer metaller ile bakır, çinko, magnezyum, manganez ve silikondur [6].

Alüminyum birçok üstün özelliklere sahip olmasına rağmen zayıf yüzey özelliklerine sahiptir. Yüzeyin zayıf çizilme ve aşınma direnci, kir ve leke tutma gibi bazı dezavantajlara sahiptir. Alüminyum malzemelerin yüzeylerine hibrid kaplama yapılmasıyla hem yüzey özellikleri hem de görsel-dekoratif özellikler kazandırılır. Bu konuda literatürde birçok çalışma yapılmıştır [7-13].

Bu çalışmada saflığı % 99,5 standart Alüminyum levha (1050 seri alaşımlı) tercih edilmiştir. Endüstride kullanımı yaygın olan bu malzeme atmosferik korozyona dayanıklı, çok iyi şekil alabilir, elektrik ve ısı iletkenliği yüksek, görünümü güzel, dekoratif kaplamalar için uygun, kaynak kabiliyeti yüksek, mekanik özellikleri genel olarak düşüktür. Ürün çeşitleri olarak levha, çubuk, rulo, tel, boru, profil çeşitleri mevcuttur [14].

Hibrit malzemeler organik bir fazın inorganik bir yapı ile kuvvetli bağ yaptığı bir malzeme sınıfını temsil eder. Bu yapıların elde edilen özellikleri hem organik hem de inorganik fazların katkılarının toplamından daha fazladır biz bu olayı hibrit etkisi olarak adlandırmaktayız. Hibrit malzemelerin genel özellikleri ve davranışları, ara yüzeylerin ve fazların morfolojisi ile ilgilidir [15]. Hibrid organik-inorganik kaplamalar, bileşenlerin özellikleri arasındaki sinerjiden ortaya

çıkan olağanüstü özelliklerinden dolayı önem kazanmıştır. Bu kaplamalar morfolojik açıdan bakıldığında en azından bir inorganik ve bir organik faz içerirler. Ayrıca bu kaplamalarla polimerlerin kolay işlenebilme ve esneklik özelliği ile inorganik malzemelerin sertlik ve sağlamlık gibi özellikleri birleştirilebilmekte ve cam, metal ve polimerik yüzeylere başarılı bir şekilde uygulama yapılabilmektedir. Hibrid kaplamalar genelde şeffaftırlar, iyi yapışma özelliği sergilerler ve bir yüzeyin aşınma-çizilme direncini arttırlar. Hibrid malzemeler ile elyafların, filmlerin, kaplamaların işlenmesi daha kolaylaştırılabilir; organik komponent, inorganik komponentin mekanik özelliklerini modifiye edebilir; hidrofilik/hidrofobik denge ayarlanarak gözenek yapısı kontrol edilebilir ve malzemelere yeni optik veya elektriksel özellikler kazandırılabilir. Polimerik matrisde inorganik yapının bulunması onun kuvvetini ve sağlamlığını artırır ve bazen çok farklı bir materyal karakteristiği ortaya çıkarır. Her iki durumda da inorganik taneciklerin boyutu, matris ve yapının arasında ara yüzeydeki etkileşimle kontrol edildiğinde çok farklı özelliklere sahip sonuçlar hazırlanabilmektedir [16-17].

Bu çalışmada, geniş bir kullanım alanı olan alüminyum levhaların yüzeyi, UV ışınlarıyla yardımıyla florlu hibrid kaplama formülasyonlarıyla kaplanmıştır. Yüzey özelliklerinin geliştirilmesi ile görsel ve dekoratif özelliklere sahip bir yüzey elde edilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla içeriğinde yüksek miktarda flor ihtiva eden yapılar ile silisyum içerikli yapılar reaksiyona sokularak flor-silisyum içeren hibrid kaplama formülasyonlarıyla kaplama yapılmıştır. Farklı içeriklerde olan formülasyonlar UV ışınlarıyla sertleştirilmiş, kaplamaların termal ve aşınma özellikleri incelendi.

## II. MATERYAL VE METOT

### 2.1. Malzemeler

UV esaslı reaktif reçine olarak bisfenol A gliserolat diakrilat, reaktif çözücü olarak 1,6 Hekzandiol diakrilat kullanıldı. 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-dodekafloro-1,8-oktandiol, 3-izosiyanat propil trimetoksi silan, metakrioloksi propil trimetoksisilan (MEMO) ve Tetraetil ortosilikat (TEOS) Sigma Aldrich firmasından temin edildi. UV başlatıcı Igracure 184 (IRG 184) Ciba Specialty Chemicals'dan tedarik edildi. P-toluensülfonikasit (PSTA) ise Merck'den tedarik edildi. Alüminyum levhalar 1050 seri alaşımlı olup yerel firmalardan satın alındı.

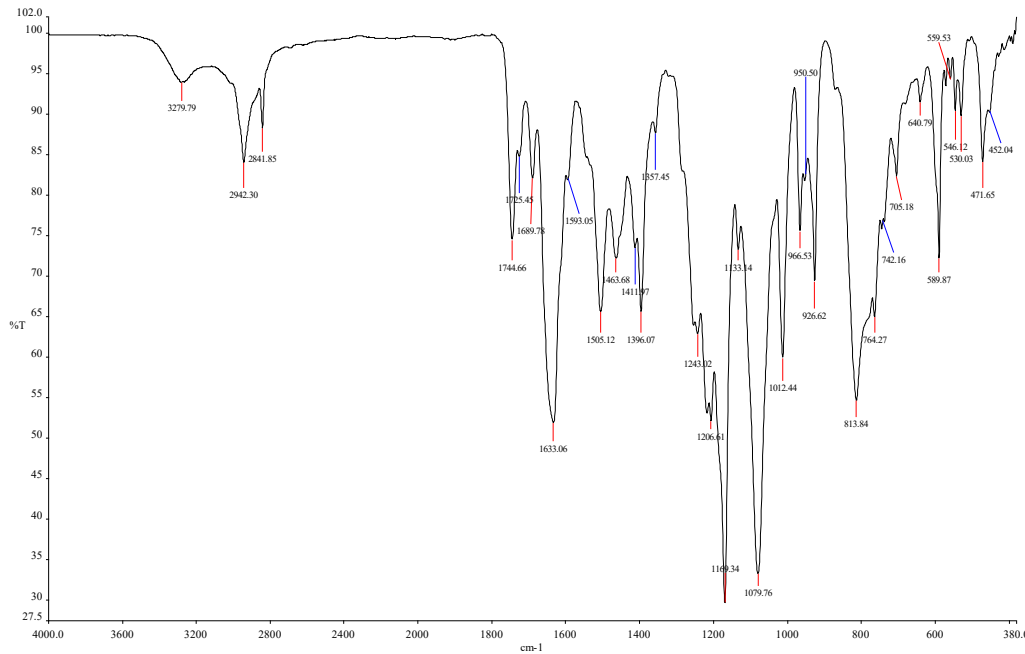
### 2.2. Hibrid kaplamanın hazırlanması

İlk olarak 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-Dodecafloro-1,8-oktandiol ile 3-Izosiyanato propil trimetoksi silan % 1 oranında

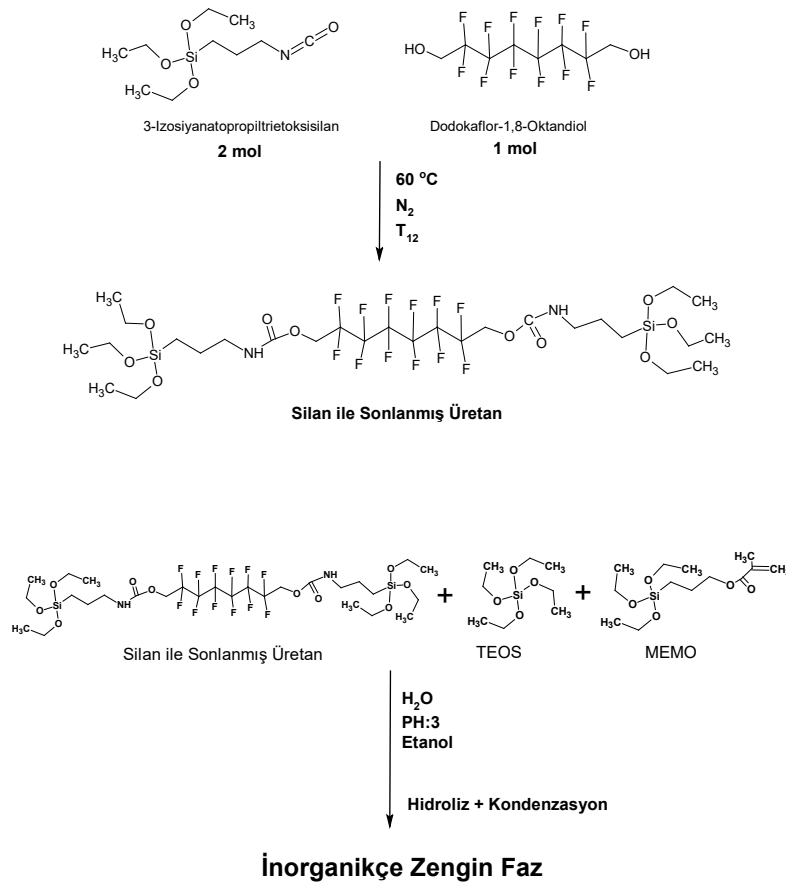
$T_{12}$  katalizörü ilavesiyle  $60^{\circ}\text{C}$  sıcaklıkta azot atmosferi altında 24 saat süresince reaksiyona sokularak silan ile sonlanmış ürean prepolimeri sentezlendi. Reaksiyon takibi FT-IR spektrumunda  $2275\text{ cm}^{-1}$ 'de  $-\text{NCO}$  pikinin değişimiyle takip edildi (şekil 1).

İkinci aşamada silanla sonlanmış ürean içine TEOS, MEMO, etanol ve su farklı oranlarda ilave edilmiş, hidroliz ve polikondenzasyon reaksiyonu ile UV ile sertleşebilen inorganik faz elde edilmiştir. Ürean esaslı inorganik faz içeren kaplamanın elde etme aşamaları şekil 2'de gösterilmiştir. Flor içeren silan ile sonlanmış ürean, TEOS, MEMO, etanol, su ve katalizden oluşmuş karışım oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı.  $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$  oranı  $r = 3$  olacak şekilde hesaplandı.

Epoksi akrilat reçinesi, HDDA çözücüsü ve UV başlatıcıdan oluşmuş organik kısma, flor içeren silan ile sonlanmış ürean, TEOS, MEMO içeren inorganikçe zengin kısım ağırlıkça %2,5 – %5, %7,5 – %10 – %15 ve %20 oranlarında ilave edilmiştir. Her bir karışım 30 ml'lik beher içinde şeffaf ve homojen bir yapı elde edildi. Karıştırma esnasında oluşabilen hava kabarcıklarını gidermek için karışım vakum etüvünde  $35^{\circ}\text{C}$  civarında 10 dakika kadar tutuldu. Formülasyonlar alüminyum levhalar üzerine homojen olarak kaplanabilmesi için dörtkenarlı  $30\ \mu\text{m}$ 'lik aplikatör yardımıyla uygulandı ve sonra da UV ışınları yardımıyla sertleştirildi. Bu kaplama için tezgâh tipli bir UV sertleştirme cihazı (Raycon,  $150\text{ w/cm}$ , orta basınçlı cıva UV lambası) kullanıldı.



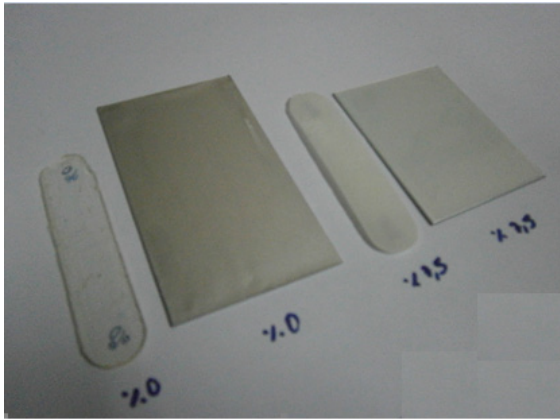
Şekil 1. Silan ile sonlanmış üreanın reaksiyonu



Şekil 2. İnorganikçe zengin fazın sentezlenmesi

### III. BULGULAR VE TARTIŞMA

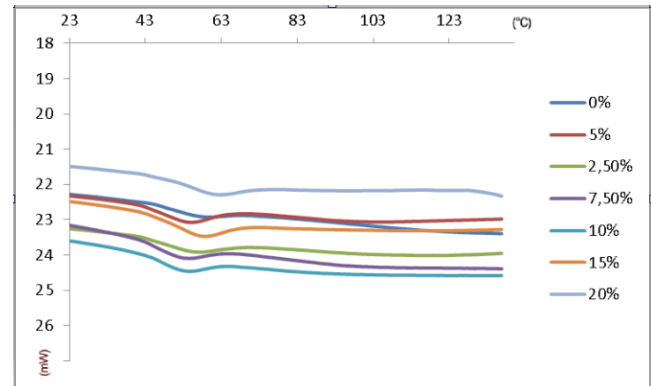
Epoksi akrilat reçinesi, HDDA çözücüsünden oluşan organik yapı içerisine, inorganikçe zengin kısım değişik oranlarda ilavesi ile hibrit kaplama yapılmış ayrıca bu elde edilen reçine teflon kalıba dökülerek serbest filmler üretilmiştir. Kaplama yapılmış alüminyum levha ve serbest film görüntülerine ait bir resim şekil 3’de verilmiştir.



Şekil 3. %0 ve %7,5 inorganik yapı içeren hibrid numunelerin kaplama ve serbest filmine ait makro görüntü

Şekil 3’te görüldüğü gibi hibrid yapı şeffaflığa yakın bir özellikte elde edilmiştir. Alüminyum levha yüzeyine de dekoratif özellik kazanmıştır.

Termal karakterizasyon sonrası hibrid yapıların DSC eğrileri şekil 4’de verilmiştir. DSC termal analiz oda sıcaklığında başlatılmış 140 °C sıcaklık aralığında azot atmosferinde 10 °C/dak ısıtma hızında yapılmıştır.



Şekil 4. Hibrid Polimerlerin DSC Analiz grafiği

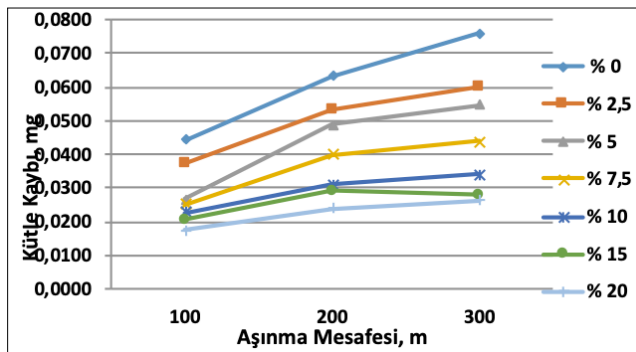
Elde edilen DSC analiz grafiğini incelediğimiz zaman formülasyonların camsı geçiş sıcaklığı 44-52 °C aralığında değişmektedir. Bir polimerin camsı geçiş sıcaklığı polimerin amorf bölgeleri içerisindeki polimer zincirinin yeterli termal enerji ile hareket edebileceği sıcaklıktır. Camsı geçiş sıcaklığı bölgesinde, polimerin amorf malzemenin kauçuksu malzeme halinde geçer [18]. Tablo 1’de camsı geçiş sıcaklıkları değerleri verilmiştir.

**Tablo 1.** Hazırlanan Hibrid Kaplamaların Camsı Geçiş Sıcaklıkları

İnorganikçe zengin faz oranı	%0	%2,5	%5	%7,5	%10	%15	%20
Camsı geçiş Sıcaklığı (T <sub>g</sub> ), °C	50,26	47,28	44,80	45,47	45,09	48,79	52,72

Camsı geçiş sıcaklığı hibrid olmayan numune için 50,26 °C’dir. İnorganik ilave ile bir miktar düşüş göstermiştir. Bunun sebebinin epoksi bağından daha esnek bağ yapısına sahip olan üratandan kaynaklandığı düşünülmektedir. En düşük T<sub>g</sub> değeri % 10 hibrid numunede elde edilmiştir. Bu orandan sonra hibrid yapıdaki inorganik miktar arttıkça T<sub>g</sub> değeri artmış, en yüksek T<sub>g</sub> değeri % 20 içerikli hibrid yapıda elde edilmiştir. İnorganik yapıdaki artış üratan kaynaklı T<sub>g</sub> düşmelerini telafi ederek bir artmaya sebep olmaktadır. Genek olarak organik yapı içerisinde inorganik faz ilave edildiğinde organik fazın termal özelliklerini iyileştirdiği bilinmektedir [18].

Aşınma testi için 3x10x30 mm olacak şekilde numuneler hazırlanmış, pin-on-disk aşınma test cihazı kullanılarak yapılmıştır. Aşındırıcı disk olarak D2 soğuk iş takım çeliği kullanılmış, sertliği 63 HRC, yüzey pürüzlülüğü değeri (Ra) 0,830 µm’dir. Tüm aşınma deneylerinde sabit 250gr aşınma yükü kullanılmıştır. Aşınma hızı 8,75 m/sn olup aşınma mesafesi toplam 300 m tutulmuştur.



**Şekil 5.** Hibrid yapıların aşınma mesafesine bağlı olarak kütle kaybı

Şekil 5’de de görüldüğü gibi aşınma kaybı en fazla olan organik yapıda olmuştur. Aşınma mesafesine bağlı olarak lineer halde ağırlık kaybı artmıştır. İnorganik içeriği en yüksek olan hibrid numunenin ağırlık kaybı daha az olmuştur.

#### IV. SONUÇLAR

Alüminyum levhanın yüzeylerine yapılan kaplama ile yüzey özelliklerinin geliştirilebildiği yapılan testler sonucunda ortaya çıkmıştır. Hibrid kaplama opak bir görüntüye sahiptir. T<sub>g</sub> camsı geçiş sıcaklığı inorganik ilavesiyle (%10 dahil) bir miktar azalmış, inorganik ilavenin daha da artmasıyla T<sub>g</sub> değeri artmıştır. Hibrid yapının aşınma kaybı daha az olmuştur. Hibrid yapı miktarı arttıkça aşınma kaybı daha da azalmıştır.

Alüminyum levhanın parlaklığı da artırılarak görsel ve dekoratif özellikleri geliştirilmiştir. Çizilmeye-aşınmaya karşı dayanıklı olması, flor içeriği sebebiyle teflonsu özellikler göstereceğinden dış ortamlarda rahatlıkla kullanılacak bir kaplama geliştirilmiştir.

#### Kaynaklar

- [1] Shkhashiri, B. Z. (2008). Chemical of the Week: Aluminum. University of Wisconsin. Archived from the original, 9 May 2012.
- [2] Singh, B. J. (2014). RSM: A Key to Optimize Machining: Multi-Response Optimization of CNC Turning with Al-7020 Alloy. Anchor Academic Publishing
- [3] Hihara, L. H. Adler, R. P. I. Latanision, R. M. (2013). Environmental Degradation of Advanced and Traditional Engineering Materials. CRC Press.
- [4] Brown, T. J. Idoine, N. E. Raycraft, E. R. ve ark. (2018). World Mineral Production: 2012–2016. British Geological Survey.
- [5] Millberg, L. S. (2007) Aluminum Foil, How Products are Made. Archived from the original on 13 July 2007.
- [6] Lyle, J. P. Granger, D. A. Sanders, R. E. (2005). Aluminum Alloys. Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH. doi:10.1002/14356007.a01\_481.
- [7] Davis, Joseph R. (1993). Aluminum and Aluminum Alloys. ASM International. 13-17.
- [8] Dursun T., Soutis C. (2014) Recent developments in advanced aircraft aluminium alloys, Materials & Design, 56, 862-871
- [9] Baburaja, K. Subbaiah, K.V. Kalluri R. (2016) Hybrid materials of aluminium, Volume 3, Issue 10, Part B, Materials Today: Proceedings,
- [10] Hofacker S. Mechtel M. Mager M. Kraus H. (2002) Sol-Gel: A New Tool For Coatings Chemistry, Progress In Inorganic Coatings, Elsevier Science

- [11] Livage J. (1997) Sol-Gel Processes, Current Opinion in Solid State & Materials Science
- [12] Smitha VS; Syamili SS; Mohamed A. Peer; Nair Balagopal N, Hareesh, (2018) ORMOSIL-ZrO<sub>2</sub> hybrid nanocomposites and coatings on aluminium alloys for corrosion resistance; a sol-gel approach, New J. Chem., 42, 10337-10347
- [13] Goode C, Hou F, Yang Z, (2019) Innovative Hybrid Functional Coatings for Aluminum and Titanium Substrates, Nasf Surface Technology White Papers, 83 (5), 1-7
- [14] <http://www.alueurope.eu>, son erişim tarihi: Kasım 2019
- [15] Du Y. Damron M. Tang G. Zheng H. Chu C. J. Osborne J. (2001) Inorganic/Organic Hybrid Coatings for Aircraft Aluminum Alloy Substrates, Progress in Organic Coatings Volume 41, Issue 4
- [16] Kahraman M. V. Akdemir Z.S. Kartal İ. Kayaman-Apohan N. Güngör A. (2011) Preparation of Fluorine Containing Hybrid Coatings: Investigation of Coating Performance onto ABS And PMMA Substrates, Polymers for Advanced Technologies 22 (6), 981-986
- [17] Rubio, E. Almaral, J. Ramirez-Bon, R. Castano, V. Rodriguez, V. (2005). Organic-Inorganic Hybrid Coating (Poly(methyl methacrylate)/Monodisperse Silica), Optical Materials; 27, 1266-1269
- [18] Kaştan A. Talaş Ş. (2017). Nano Katkıların Polimerlerin Ergime (T<sub>m</sub>) ve Camlı Geçiş (T<sub>g</sub>) Sıcaklıklarına Etkisi, Bartın Üniversitesi Mühendislik ve Teknoloji Bilimleri Dergisi Cilt 5, Sayı 2, 137-142