



Investigation of the effects of nanoparticles on metal adhesives

Sinan Aydın*

Department of Mechatronic Engineering, Sivas Cumhuriyet University, Sivas, 58140, Turkey

Highlights:

- Using carbon nanoparticles in epoxy metal adhesives
- Application of adhesion test to the adhered part
- Investigation of the effects of surface roughness and nanoparticle diameter on adhesion strength

Keywords:

- Epoxy adhesive
- Carbon nanoparticle
- Adhesion test

Article Info:

Research Article
Received: 11.02.2020
Accepted: 16.01.2021

DOI:

10.17341/gazimmfd.689038

Acknowledgement:

This work was supported by the Scientific Research Projects of Cumhuriyet University (CÜBAP). Project Number: TEKNO 008.

Correspondence:

Author: Sinan Aydın
e-mail: sinancan@cumhuriyet.edu.tr
phone: +90 346 219 1010/2315

Graphical/Tabular Abstract

In this study, the effects of nanoparticle ratio and diameter on adhesion strength on rough surfaces were determined by adding 0.5-5% by weight of multi-walled carbon nanoparticles with an average diameter of 9.5 nm and 15 nm into two bicomponent different epoxy adhesives.

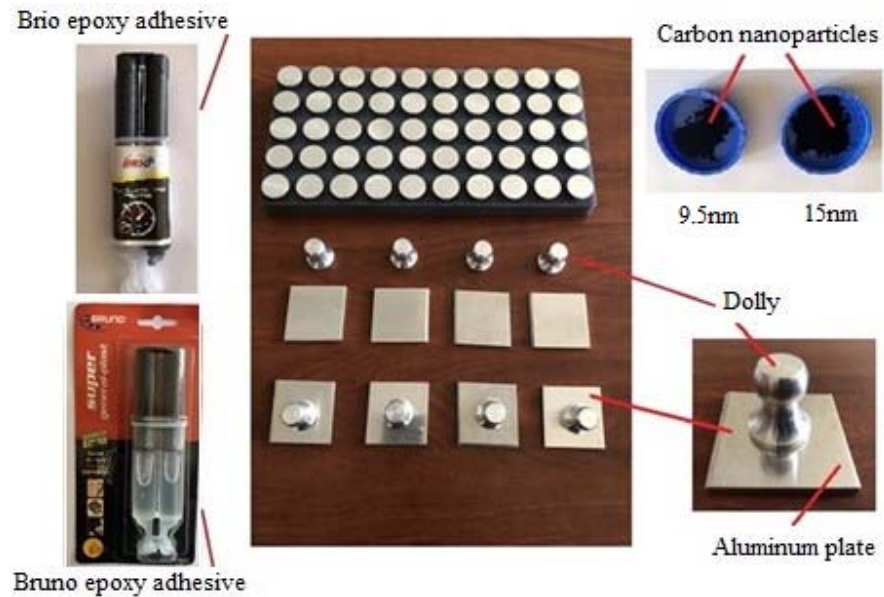


Figure A. Test materials

Purpose: The purpose of this study is to detecting the effects of carbon nanoparticles on epoxy adhesives

Theory and Methods:

In the study, firstly aluminum sheet and dolly surfaces were roughened with fine (# 220) and thick (# 40) sandpaper and adhered with two different epoxy adhesives (Brio and Bruno). Later, adhesion strengths of rough connections were obtained by joining multi-walled carbon nanoparticles with an average diameter of 9.5 and 15nm in proportion between 0.5% and 5%.

Results:

Significant increases in adhesion strength were detected by increasing the particle ratio in both adhesives. These increases are; according to the adhesive type, the roughness of the surface and the nanoparticle diameter, it has reached to the maximum levels by continuing up to 2 - 3.5%, and gradual decreases have been observed after these rates. Except for a few exceptional cases, 4% pure values were obtained in adhesion strength. In the ratio of 4,5% and 5%, it is definitely lower values than pure state regardless of the surface roughness in both adhesives.

Conclusion:

With the addition of nanoparticles to the adhesives up to a certain rate, an increase in adhesion strengths was observed (81.2% for the adhesive named Bruno and 94.9% for the adhesive named Brio).



Nanopartiküllerin metal yapıştırıcılar üzerindeki etkilerinin araştırılması

Sinan Aydın*

Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Mekatronik Mühendisliği Bölümü, 58140, Sivas, Türkiye

Ö N E Ç İ K A N L A R

- Epoksi metal yapıştırıcılarda karbon nanopartiküllerin kullanılması
- Yapıştırılan parçalara adhezyon testinin uygulanması
- Yüzey pürüzlülüğü ve nanopartikül çapının yapışma dayanımına etkilerinin incelenmesi

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi
Geliş: 11.02.2020
Kabul: 16.01.2021

DOI:

10.17341/gazimmfd.689038

Anahtar Kelimeler:

Epoksi yapıştırıcı,
karbon nanopartikül,
adhezyon test

ÖZ

Yapıştırıcılar; üretim, montaj ve onarım için kullanılan birleştirme elemanlarıdır. Farklı tür ve özellikteki yapıştırıcılar günümüzde yaygın olarak kullanılmakta ve yapıştırıcıların içerisine nanopartiküller eklenerek mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi amaçlanmaktadır. Yapılan bu çalışmada bireysel ve sanayi uygulamalarında metal yüzeylerin yapıştırılmasında kullanılan ve iki farklı epoksi yapıştırıcının içerisine iki farklı çapta çok duvarlı karbon nanopartiküller ağırlıkça %0,5 - %5 aralığındaki oranlarda katılarak farklı pürüzlendirilmiş yüzeylerdeki yapıştırıcıların yapışma dayanımındaki değişimler incelenmiştir. Yüzey durumu, nanopartikül çapı ve yapıştırıcı türüne göre %2-%3,5 oranına kadar yapışma dayanımında artış görülürken bu oranlarda sonra nanopartiküllerin olumsuz etkileri ortaya çıkarak yapışma dayanımında düşüşler tespit edilmiştir.

Investigation of the effects of nanoparticles on metal adhesives

H I G H L I G H T S

- Using carbon nanoparticles in epoxy metal adhesives
- Application of adhesion test to the adhered part
- Investigation of the effects of surface roughness and nanoparticle diameter on adhesion strength

Article Info

Research Article
Received: 11.02.2020
Accepted: 16.01.2021

DOI:

10.17341/gazimmfd.689038

Keywords:

Epoxy adhesive,
carbon nanoparticle,
adhesion test

ABSTRACT

Adhesives; are joining elements used for production, assembly and repair. Adhesives of different types and properties are widely used today and it is aimed to improve their mechanical properties by adding nanoparticles into the adhesives. In this study, two different epoxy adhesives, which are used in the bonding of metal surfaces in individual and industrial applications, are incorporated in two different epoxy adhesives in the range of 0.5% to 5% by weight, and changes in the adhesive strength of adhesives on different roughened surfaces are examined. While there was an increase in adhesion strength up to 2% to 3.5% according to surface condition, nanoparticle diameter and adhesive type, negative effects of nanoparticles were observed after these ratios and decreases in adhesion strength were determined.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Epoksi yapıştırıcılar genellikle soğuk kürleşme özelliğine sahip, çözeltisiz, çift bileşenli ve aşırı güçlü yapıştırıcılardır. Bu yapıştırıcılar ile yüksek çekme ve darbe dirençli malzeme bağlantıları oluşturulabilmesi mümkündür. Yapılan çalışmalarda yapıştırıcı içerisine eklenen nanopartiküller sayesinde mekanik ve termal özelliklerde değişimler gözlenmiştir. May vd. [1] modifiye epoksi içerisindeki nano dolgu maddelerinin yapıştırma bağlantısı üzerindeki etkilerini incelemek için çok duvarlı karbon nanotüp ve Al_2O_3 kullanarak çekme ve kayma testleri yapmışlardır. Çalışmalarında nanoparçacık kullanıldığında bağlantı dayanımının saf epoksiye göre önemli derecede arttığını ifade etmişlerdir. Razavi vd.[2], silika nanopartiküller ve çok duvarlı karbon nanopartiküllerin karıştırılması ile güçlendirilmiş epoksi yapıştırıcının mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Mekanik özellikler nanoparçacıkların eklenmesiyle iyileşmiş ve özellikle % 0,8 oranında en yüksek değerleri elde etmişlerdir.

Saraç vd. [3], epoksi yapıştırıcı içerisine %2, %4 ve %6 oranlarında farklı nanopartikülleri ekleyerek oluşturdukları tek bindirmeli yapıştırıcı bağlantılarını deneysel olarak incelemişlerdir. Nano parçacık eklenmesiyle bağlantılarda oluşan hasar yüklerinin önemli derecede arttığını ifade etmişlerdir. En yüksek çekme hasar yükünün %4 oranında nanopartikül eklenmesi ile elde edildiğini belirtmişlerdir. Khoramshad vd. [4] çok duvarlı karbon nanotüplerle güçlendirilmiş bağlantılarda kayma dayanımının sıcaklığa bağlı değişimini incelemişlerdir. Tek bindirmeli yapıştırma bağlantılarında yapılan testlerde maksimum dayanımın yapıştırıcı kürleşme sıcaklığında elde edildiğini belirtmişlerdir.

Khashaba vd. [5] karbon fiber kompozit levhaların epoksi yapıştırıcı içerisine %1,5 oranında SiC ve Al_2O_3 nano parçacık katılmasıyla oluşturulan bağlantılarının mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Çekme gerilme dayanımının saf epoksiye göre SiC için %41,2 ve Al_2O_3 için %26,5 oranında arttığını ifade etmişlerdir. Nano parçacıklar kullanılarak oluşturulan bağlantıların kırılma tokluğundada artış olduğunu belirtmişlerdir. Douba vd. [6] nanopartiküllerin polimer betonun (normal betondan daha yüksek basma ve çekme dayanımına sahip, bağlayıcı olarak sadece polimer kullanılan bir beton türü) çeliğe bağlanma dayanımı üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Çalışmalarında nanopartikül oranını ağırlıkça %0,5, %1 ve %2 olarak kullanmışlardır. Nanopartiküllerin bağ kuvvetini % 51 oranında artırdığını tespit etmişlerdir. Jakubinek vd. [7] ağırlıkça %7' ye kadar Bor-nitrür nanotüpler içeren nano takviyeli epoksi ve yapışkan bağlantıların mekanik özellikleri incelemişlerdir. Elastiklik modül ve kırılma tokluğunun, ağırlıkça % 5'e kadar yükleme ile kademeli olarak arttığını ancak %5 oranında büyük ölçüde azaldığını ifade etmişlerdir. Yapılan diğer çalışmalarda yapıştırıcı içerisine katılan çeşitli nanopartiküller sayesinde yapıştırıcı bağlantılarının mekanik özelliklerinde (sertlik, tokluk,

elastiklik modülü, çekme dayanımı ve kayma dayanımı vs) önemli artışlar olduğunu belirtmişlerdir [8-16]. Saloma vd. [8], Epoksi-grafen nanokompozitlerin mekanik özellikleri ve yapışkan davranışlarını inceledikleri çalışmalarında ağırlıkça %12 ye kadar çeşitli oranlardaki grafen partiküllerin yapıştırıcı içerisine eklenmesi durumundaki değişimleri incelemişlerdir. Partikül miktarının artırılması ile mekanik özelliklerin bazılarında iyileşme bazılarında ise düşüş gözlemlenmiştir. Çekme dayanımındaki maksimum değeri ağırlıkça %4 partikül oranında elde etmişlerdir. Daha önceki benzer çalışmalarda da maksimum çekme dayanımı için ağırlıkça grafen oranı %3 den küçük olarak belirtilmiştir.

Ghosh vd. [9] epoksi yapıştırıcı içerisine ağırlıkça % 5-10-15 TiO_2 nano dolgu malzemesi katarak bakır levhalar ile oluşturdukları tek bindirmeli yapıştırma bağlantısının mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Belirli bağ hattı kalınlığında %5 ve %10 oranında bağlantı mukavemetinde giderek artan bir artış ve sonrasında %15 oranında ise azalma gözlemlenmiştir.

Quan vd. [10], Çekirdek kabuklu kauçuk nano partiküller (CSR) (core-shell rubber particles) ile modifiye edilmiş epoksi yapıştırıcı bağlantılarının kırılma davranışını konik çift konsol kiriş (tapered double cantilever beam test) (TDCB) testi ile incelemişlerdir. CSR nano parçacıklarının eklenmesi ile kırılma enerjisinin 10 kattan fazla arttığını ve çatlak davranışının düzensiz (yapışma-kayma) bir kırılmadan sabit bir kırılmaya dönüştüğünü ifade etmişlerdir

Wang vd. [11], grafen nanoplateletler (GNP) ile güçlendirilmiş epoksi inşaat (construction) yapıştırıcısının kayma özelliklerini araştırmak için kalın yapışma kesme testi (thick adherend shear test) (TAST) ile deneysel bir çalışma yapmışlardır. Deney sonuçlarında nanokompozitlerin kayma mukavemetinin artan grafen içeriği ile arttığını belirterek ağırlıkça sadece % 0.75'lik bir grafen içeriğindeki nanokompozitlerin kayma mukavemetinin % 102'lik bir artış gösterdiğini tespit etmişlerdir. Grafenlerin kayma özelliklerinin iyileştirilmesi üzerine etkisinden dolayı saf epoksi yapıştırıcı ile karşılaştırıldığında, kayma modülü dahil diğer kayma özellikleri, kayma gerilimi ve tokluğun yüksek performans gösterdiğini belirtmişlerdir.

Helezi vd. [12] nano-silika parçacıkların yapıştırıcı özelliklerini etkilerini incelemişlerdir. Çalışmalarında ağırlıkça %10,20 ve 40 oranlarında silika parçacıklarının yapıştırıcı içine katarak single lap shear testi ile yapıştırıcının mekanik özelliklerini incelemişlerdir. %10 ve 20 oranında partikül ilavesiyle bağlantı dayanımının %20 oranında arttığını belirtmişlerdir.

Gültekin vd. [13] Grafen takviyeli epoksi yapıştırıcıda nano parçacık oranının bağlantıdaki hasar yüküne etkilerini araştırmak için çalışma yapmışlardır. Çalışmalarında ağırlıkça %0,5-1 ve 2 olmak üzere 3 farklı partikül oranı ve farklı karışım yöntemleri uygulayarak oluşturdukları tek bindirmeli bağlantılarda (single lap joint) deneyler

yapmışlardır. En yüksek hasar yükü dayanımını %1 partikül oranında tespit etmişler ve partikül oranının artmasıyla hasar yükünün azaldığını belirtmişlerdir.

Xixi vd. [14] Al₂O₃ ile güçlendirilmiş Fe-Al lazer kaplamanın mekanik özelliklerinin geliştirilmesi için çalışma yapmışlardır. Lazer kaplamada uygun ebatlardaki Al₂O₃ nanopartiküllerin katılmış mikro yapı ve çatlakların büyümesini engelleyerek sertlik ve tokluğun artmasına sebep olduğunu ifade etmişlerdir.

Boumaza vd. [15] Nanopartiküllerin epoksi kaplamanın mekanik özellikleri üzerindeki etkilerini deneysel olarak incelemişlerdir. Çalışmalarında ağırlıkça %2 oranında ZrO₂, ZnO, SiO₂ ve Fe₂O₃ nanopartikülleri yapıştırıcıya ekleyerek elde ettikleri karışımların mekanik özelliklerini karşılaştırarak nanopartiküllerin mekanik özellikleri iyileştirdiğini belirtmişlerdir. Özellikle SiO₂ nanopartikülün yapıştırıcıya eklenmesiyle sertliğin %71 elastiklik modülünün %26 oranında arttığını gözlemlemişlerdir.

Quan vd. [16], grafen nanoplatelets ve kauçuk parçacıkları ile modifiye edilmiş epoksi yapıştırıcıların mekanik ve kırılma özelliklerini incelemişlerdir. Yapıştırıcı içerisine ağırlıkça % 0.1 Grafen nanoplatelets (GNP) eklenmesi durumunda young modülünün 2.46 GPa' dan 2.56 GPa' a çıktığını gözlemlemişlerdir. yapıştırıcının kırılma enerjisinin ağırlıkça % 0.1 GNP ilavesi nedeniyle % 21 oranında arttığını ve % 0,5 den sonra fazla bir artış olmadığını, çekme dayanımında ihmal edilecek bir artış olduğunu ve kayma dayanımının ise nano parçacık miktarının belli bir orandan sonra azaldığını belirtmişlerdir. Bu çalışmada, çift bileşenli farklı özellikteki 2 epoksi yapıştırıcının içerisine ortalama çapları 9,5 nm ve 15 nm olan çok duvarlı karbon nanopartiküllerin ağırlıkça %0,5 - %5 oranında katılmasıyla oluşturulan yapıştırma bağlantılarında nanopartikül oranının ve çapının, (#40) ve (#220) kumlu zımpara ile pürüzlendirilmiş yüzeylerdeki yapışma dayanımına etkileri araştırılmıştır. Kullanılan epoksi yapıştırıcılar, Alüminyum levha, çapları farklı çok duvarlı karbon nanopartiküller, farklı kum değerlerindeki zımparalar ile yüzeylere yapılan pürüzlendirme işlemleri bakımından literatürdeki diğer çalışmalardan farklı bir çalışma yapılmıştır.

2. DENEYSEL METOT (EXPERIMENTAL METHOD)

Çalışmada yapı marketlerden temin edilebilen 2 adet farklı özellikteki çift bileşenli epoksi yapıştırıcı kullanılarak ince kumlu (#220) ve kalın kumlu (#40) silikon karpit zımparalar ile yüzeyleri pürüzlendirilen alüminyum plakalar test cihazının aparatı olan 20 mm çapındaki dolly ile yapıştırılmıştır. Alüminyum plakalar önce saf haldeki yapıştırıcılar kullanılarak dolly ile yapıştırılmış ve kopma dayanımları belirlenmiş ardından yapıştırıcılara ağırlıkça % 0,5 - % 5 aralığındaki oranlarda 9,5 nm ve 15 nm ortalama çapındaki çok duvarlı karbon nanopartiküller katılmıştır. Oluşturulan bağlantıların yapışma dayanımları adhezyon testleri yapılarak nanopartikül katılmadan ve katıldıktan sonraki yapışma dayanımları incelenmiştir.

2.1. Kullanılan Cihaz ve Kimyasallar (Used Equipment and Chemicals)

Çalışmada kullanılan cihazlar Tablo 1'de verilmiştir. Çalışmada kullanılan kimyasallar Tablo 2'de verilmiştir.

Yapıştırıcı olarak; epoksi türünde çift bileşenli (epoksi reçine ve sertleştirici) Brio (yapıştırıcı1) ve Bruno (yapıştırıcı 2) adlı iki farklı özellikte metal yapıştırıcı kullanılmıştır. Kullanılan yapıştırıcı, alüminyum levha ve nanopartiküllerin özellikleri Tablo 3, Tablo 4 ve Tablo 5'de verilmiştir.

Deneysel olarak kullanılan malzemeler Şekil 1'de verilmiştir.

Yapıştırıcının yüzeylere tutunma kabiliyetinin artırılması için yapıştırma işleminden önce alüminyum plaka ve dolly üzerinde yüzey hazırlama işlemleri yapılmıştır. Yüzey pürüzlülüğünün yapışma dayanımının etkisini incelemek için yapıştırılacak yüzeyler C-40 (#40) silikon karpit kalın zımpara ve C-220 (#220) silikon karpit ince zımpara ile pürüzlendirilmiştir. Yapıştırılacak yüzeyler temizliği için asetonla yıkama ve durulama yapılmıştır. Yüzeylerin tamamen kurutulması için parçalar 30 dakika 50°C'de bekletilmiştir.

Yapıştırıcıların hazırlanmasının ilk aşamasında beher içerisine sertleştirici katılmadan konulan epoksi üzerine epoksi ağırlığının % 0,5-%5 arasındaki oranlarda ayrı ayrı nanopartikül katılmıştır. Partiküllerin yapıştırıcı içerisine homojen olarak dağılması için bu karışım üzerine epoksi ağırlığının iki katı kadar aseton eklenerek 30 KHz frekansta 10 dakika ultrasonik karıştırıcıda karıştırma işlemi yapılmıştır. Karıştırma işleminin ikinci aşamasında karışım 10 dakika 30°C etüv içerisinde bekletilerek aseton buharlaştırılmıştır. Son aşamada epoksi reçine ve nanopartikül karışımı üzerine yapıştırıcıların sertleştiricileri eklenerek özel olarak üretilmiş mekanik karıştırıcıda ısınma meydana gelmemesi için 5 dakika düşük devirde karıştırma işlemi yapılmıştır.

Karıştırma işleminden sonra hazır olan karışım dolly üzerine sürülerek alüminyum levha üzerine dikkatle yapıştırılmış ve şeffaf bantla sabitleme yapılmıştır.

Yapıştırma direnci, ASTM D 4541 ve ISO 4624 standartlarına göre Positest Pull-off adhezyon test cihazı (Şekil 2) ile ölçülmüştür. Ortalama bir değer elde edebilmek için her parametre ve koşul için 5'er numune test edilmiştir [17].

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

Çalışmada, ilk olarak Alüminyum levha ve dolly yüzeyleri ince (#220) ve kalın (#40) zımpara ile pürüzlendirilerek, iki farklı epoksi yapıştırıcısı (Brio ve Bruno) ile yapıştırılmıştır. Bu şekilde oluşturulan saf yapıştırıcılara ait bağlantıların koparılması ile elde edilen değerlerin ortalaması alınarak saf yapıştırıcıların yapışma dayanımı referans değerleri elde

Tablo 1. Kullanılan Cihazlar (Devices used)

Cihaz	Marka / model
Adhezyon test cihazı	Defelsko Positest AT-A
Ultrasonik karıştırıcı	Sonics Vibracell VCX
Mekanik karıştırıcı	AR2-MKT2000
Etüv	Megaterm M-160
Hassas terazi	Radwag WTC 600
FTIR Spektrometre	Bruker Tensor II
Dolly (20 mm)	Positest

Tablo 2. Kullanılan kimyasallar (Chemicals used)

Kimyasal	Alındığı yer
Bruno epoksi yapıştırıcı	Kurtkaya End. Mam.Tic. /Türkiye
Brio epoksi yapıştırıcı	Brio A.Ş. / Türkiye
Çok duvarlı karbon nanopartikül (ort. çap:9,5 nm)	Nanografi/ Türkiye
Çok duvarlı karbon nanopartikül (ort.çap:15 nm)	US Research Nanomaterials Inc./A.B.D.
Aseton (Sanayi tipi temizleyici-çözücü)	Anonim/Türkiye

Tablo 3. Yapıştırıcı özellikleri(Adhesive features)

Yapıştırıcı	Kürleşme süresi	Karışım oranı	Sabitlenme Süresi	Renk	Metallerde uygulama şekli	Uygulama alanları
Brio	5 min	1:1	15 min	Siyah	Zımparalı Yüzey (önerilir)	Alüminyum demir, metal, cam seramik, mermer, ahşap
Bruno	5 min	1.1	2 h	Şeffaf	Zımparalı Yüzey (önerilir)	Alüminyum demir, metal cam, porselen seramik, ahşap

Tablo 4. Alüminyum levha özellikleri (Aluminum plate features)

Alaşım	Sertlik	Çekme Dayanımı	Akma Dayanımı	Boyutlar
5005	H14/H24	145-185 (N/mm ²)	110 (N/mm ²)	40x40x3(mm)

Tablo 5. Nanopartikül özellikleri(Nanoparticle features)

Nanopartikül Türü	Çeşit	Renk	Ortalama Çap	Saflık
Karbon	Çok duvarlı	Siyah	9,5nm ve 15nm	>% 95

edilmiştir. Şekil 3'te nanopartikül katılmadan yapıştırılan parçaların kopma görüntüleri verilmiştir.

Daha sonra yapıştırıcıların içerisine ortalama çapları 9,5 ve 15nm olan çok duvarlı karbon nanopartiküller % 0,5 - %5 arasındaki oranlarda katılarak oluşturulan bağlantıların pürüzlü yüzeylerdeki yapışma dayanımları elde edilmiştir.

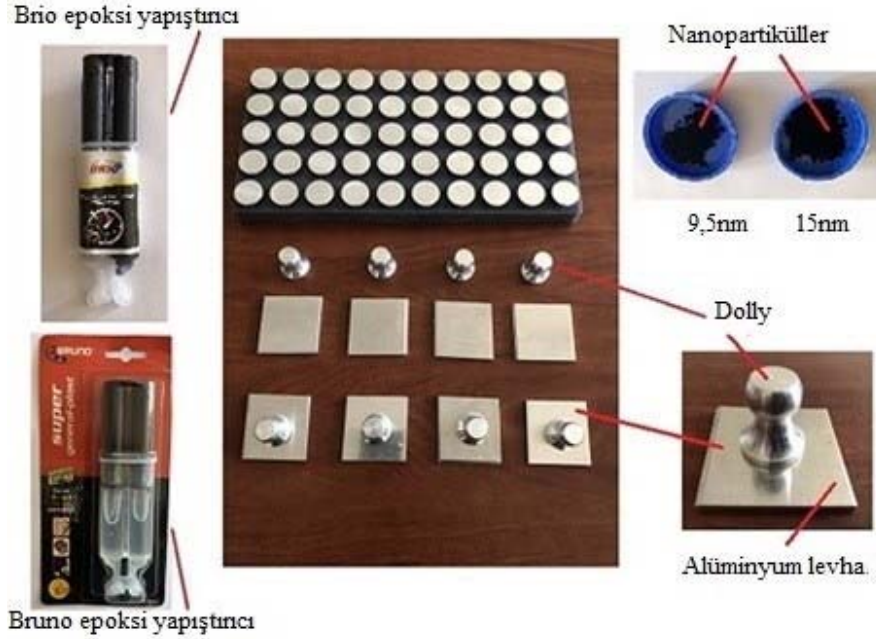
Şekil 4 ve Şekil 5'de yapıştırıcılara %1 oranında 9,5 ve 15 nm çapında nanopartikül katılmasıyla oluşturulan yapıştırma bağlantılarının (#40) ve (#220) ile pürüzlendirilmiş yüzeylerdeki adhezyon testi sonrası SEM görüntüleri verilmiştir. Şekillerde yapıştırma bağlantısı ara yüzeylerinde yapıştırıcı tabakanın kırılması ile yapıştırıcıda kohezyon hasarları meydana gelmiştir. Ayrıca nanopartiküllerin yapıştırıcıdaki homojen dağılımları da gösterilmiştir.

Bruno yapıştırıcısı ile oluşturulan yapıştırma bağlantılarına uygulanan adhezyon testi sonrasında 9,5 ve 15nm çaplı nanopartiküllerin (#40) ve (#220) ile pürüzlendirilmiş yüzeylerden elde edilen yapışma dayanımı değerleri Şekil 6'da verilmiştir. Şekil 6a'da (#40) ve Şekil 6b'de (#220) ile

pürüzlendirilmiş yüzeylerdeki 9,5 ve 15nm çaplı nanopartiküllerin yapışma dayanımları verilmiştir. Nanopartikül katılmadan yapıştırıcının yapışma dayanımı (#40) ile pürüzlendirilmiş yüzeyde 2,49 MPa iken (#220) ile pürüzlendirilmiş yüzeyde 1,58 MPa elde edilmiştir.

Şekil 6a incelendiğinde her iki çaptaki nanopartikül için nanopartikül oranı arttıkça yapışma dayanımlarında artış gözlenmiş ve maksimum artış %3 oranında 15nm çap için 4,51 MPa, 9nm çap için 4,13 MPa elde edilmiştir. 15nm çaplı nanopartikül boyutu büyük olduğu için 9nm çapa göre daha yüksek yapışma dayanımı sağlamıştır. %3 oranından sonra yapışma dayanımı azalarak %5 oranında minimum seviyeye inmiştir.

Şekil 6b'de nanopartikül oranı arttıkça her iki çaptaki nanopartikül için yapışma dayanımlarında artış elde edilmiş ve maksimum artış 15nm çap için 2,73 MPa, 9nm çap için 2,69 MPa olarak %2,5 oranında elde edilmiştir. %2,5 oranından itibaren yapışma dayanımı azalarak %5 oranında minimum değer elde edilmiştir. Yüzey pürüzlülüğünün az olması sebebiyle yapıştırıcının yüzeye tutunması azalmış ve



Şekil 1. Deney malzemeleri (Test materials)

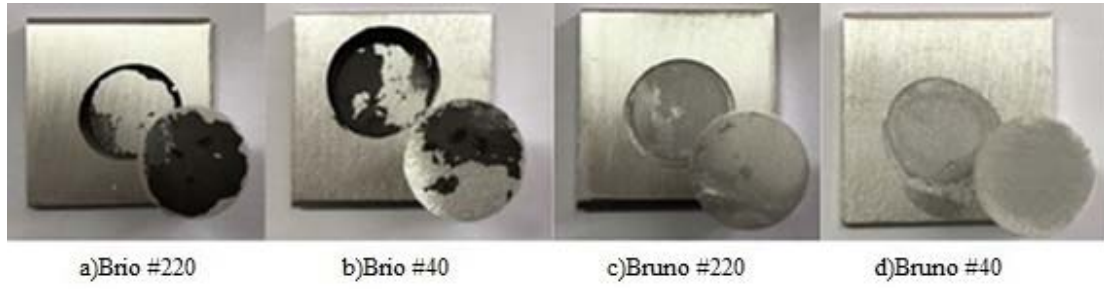
bu sebeple yapışma dayanımı pürüzlü yüzeye göre daha az elde edilmiştir. Nanopartikül boyutu bu durumda etkisini pek göstermemesine rağmen yapışma dayanımında artış sağlanmıştır.



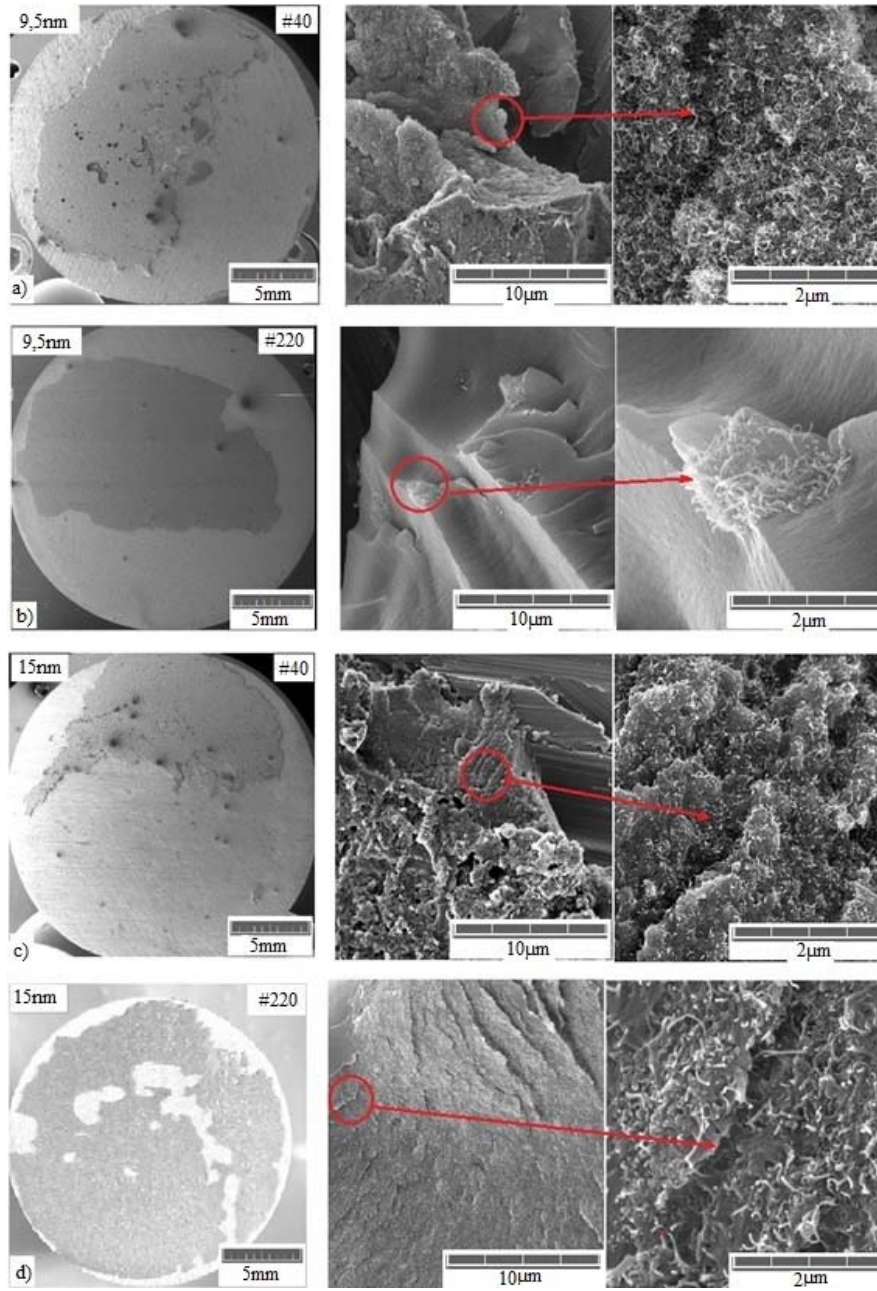
Şekil 2. Adhezyon test cihazı (Adhesion test device)

Brio yapıştırıcısı ile oluşturulan yapıştırma bağlantılarına uygulanan adhezyon testi sonrasında 9,5 ve 15nm çaplı nanopartiküllerin (#40) ve (#220) ile pürüzlendirilmiş yüzeylerden elde edilen yapışma dayanımı değerleri Şekil 7'de verilmiştir. Şekil 7a'da (#40) ve Şekil 7b'de (#220) ile pürüzlendirilmiş yüzeylerdeki 9,5 ve 15nm çaplı nanopartiküllerin yapışma dayanımları verilmiştir. Nanopartikül katılmadan saf yapıştırıcının yapışma dayanımı (#40) ile pürüzlendirilmiş yüzeyde 3,56 MPa iken (#220) ile pürüzlendirilmiş yüzeyde 2,56 MPa elde

edilmiştir. Şekil 7a'da nanopartikül oranı arttıkça her iki nanopartikül için yapışma dayanımları artmış ve %3,5 partikül oranında 15nm çap için 6,51 MPa ve 9nm çap için 6,16 MPa olarak maksimum değerler elde edilmiştir. 15nm çaplı nanopartikül yapışma dayanımı 9nm çaplı olana göre daha yüksek çıkmıştır. %3,5 oranından sonra yapışma dayanımları hızla azalarak %5 oranında saf hale göre oldukça düşük seviyeye inerek minimum değerler elde edilmiştir. Şekil 7b'de yapışma dayanımlarında artış her iki çaptaki nanopartikül için nanopartikül oranı arttıkça elde edilmiştir. En büyük değerler %2 oranında 15nm çap için 4,13 MPa ve 9nm çap için 3,91 MPa olarak elde edilmiştir. %2 oranından itibaren yapışma dayanımı kademeli olarak azalarak %5 oranında minimum olmuştur. Yapıştırıcılara nanopartikül katılması ile oluşturulan yapıştırma bağlantılarının yapışma dayanımları ve yapışma dayanımlarındaki % değişim miktarları Tablo 6'da verilmiştir. Saf Bruno yapıştırıcısının ve bu yapıştırıcıya eklenen %1 oranında 9,5 ve 15nm boyutlarında karbon nanopartikül içeren örneklerin ATR tekniği ile oda sıcaklığında ölçülen FT-IR spektrumu Şekil 8'de gösterilmiştir. Saf yapıştırıcının FT-IR spektrumunda 3500-3000 cm^{-1} aralığında O-H pikleri, 3000-2700 cm^{-1} aralığında alifatik C-H pikleri, 2500-2000 cm^{-1} aralığında C=C pikleri gözlenirken 1607 cm^{-1} ve 827 cm^{-1} 'deki keskin pikler benzen halkasına aittir [18,19]. Gözlenen karakteristik pikler yapıştırıcının bileşen yapısı ile uyumludur. Saf yapıştırıcı içerisine %1 oranında ayrı ayrı farklı boyutlarda karbon nanopartikül eklendikten sonra piklerde kayda değer bir kayma gözlenmezken sadece piklerin yayvanlaştığı gözlenmiştir. Bu yayvanlaşmanın yapıştırıcı ve karbon nanopartikül arasındaki etkileşimden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca karbon nanopartikülün boyutu küçüldükçe yayvanlaşmanın bir miktar arttığı da gözlenmektedir.

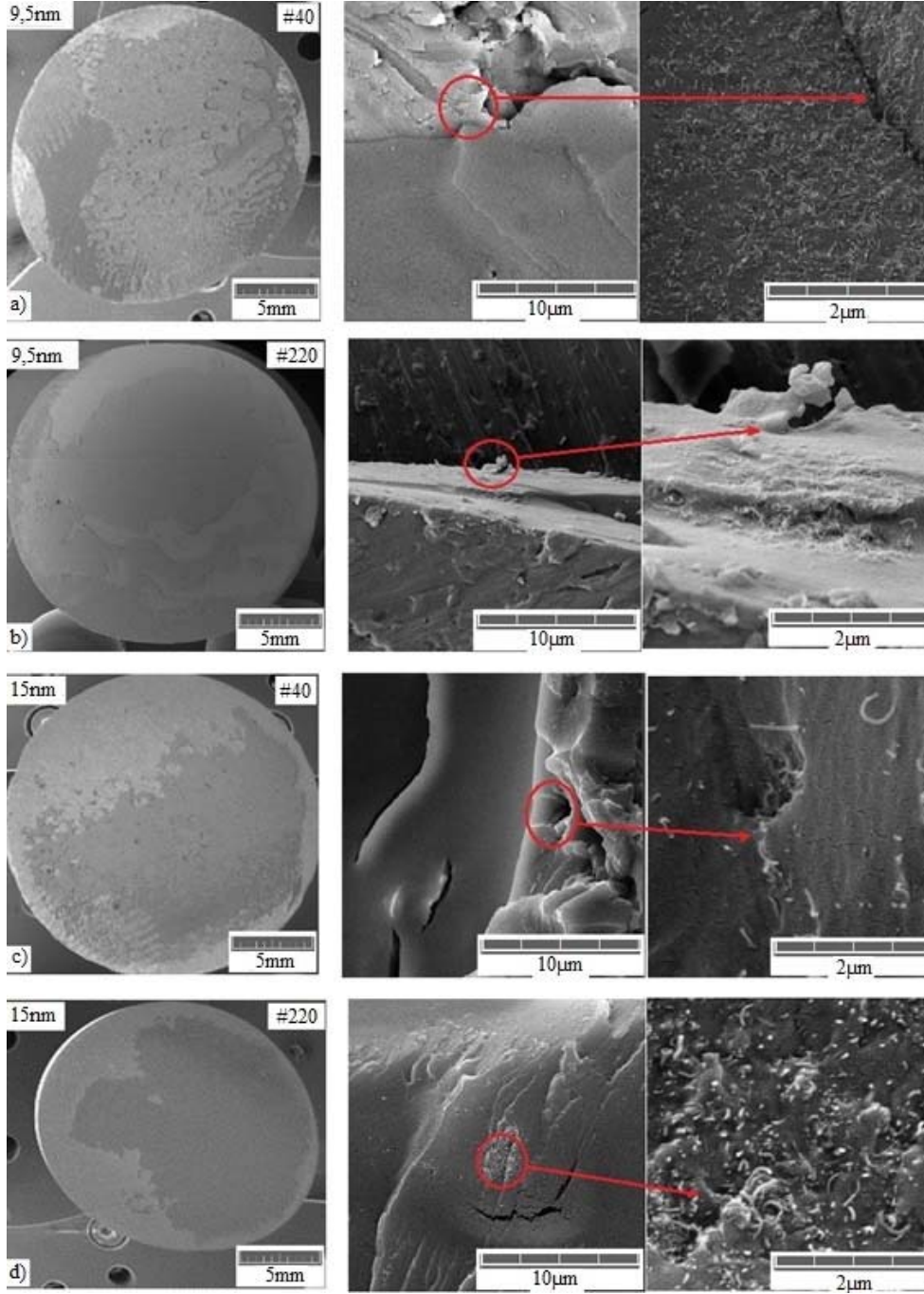


Şekil 3. Saf yapıştırıcılara ait kopma görüntüleri (Rupture images of pure adhesives)



Şekil 4. Bruno SEM görüntüleri (SEM images of Bruno)

a) 9,5 nm – (#40) b) 9,5 nm – (#220) c) 9,5 nm – (#40) d) 15 nm – (#220)



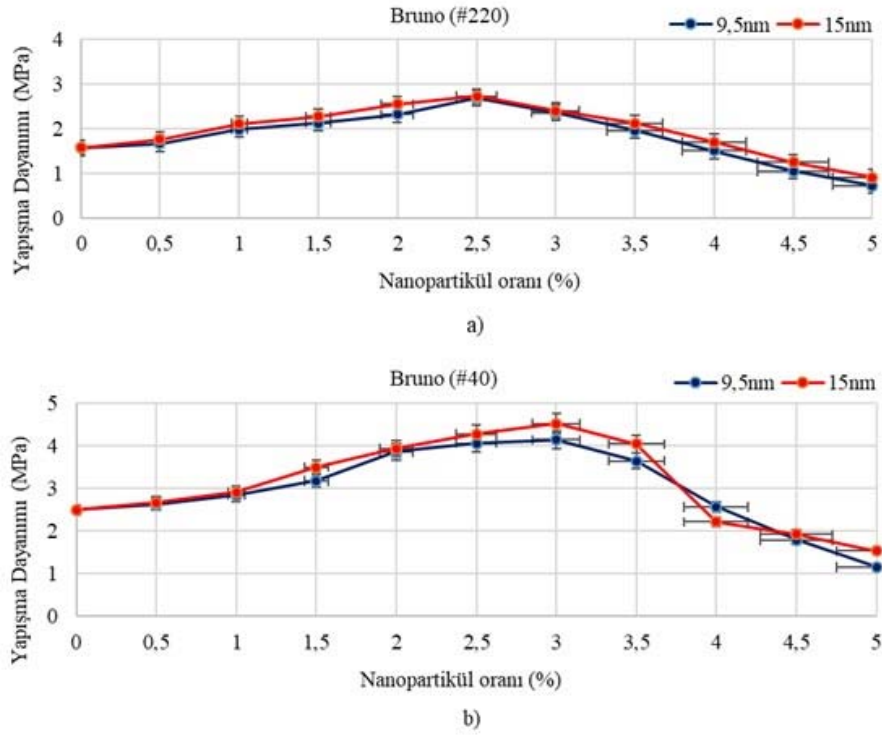
Şekil 5. Brio SEM görüntüleri (SEM images of Brio)

a) 9,5 nm – (#40) b) 9,5 nm – (#220) c) 9,5 nm – (#40) d) 15 nm – (#220)

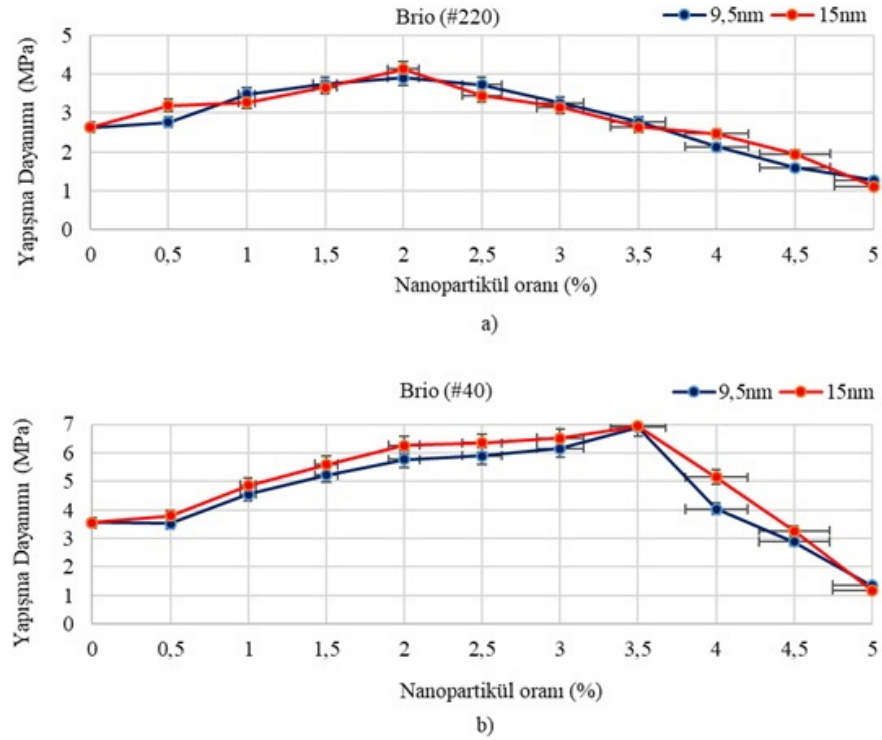
Saf Brio yapıştırıcısının ve bu yapıştırıcıya eklenen %1 oranında 9,5 ve 15nm boyutlarında karbon nanopartikül içeren örneklerin ATR tekniği ile oda sıcaklığında ölçülen FT-IR spektrumu Şekil 9'da gösterilmiştir. Saf yapıştırıcının FT-IR spektrumunda 3500-3000 cm^{-1} aralığında O-H pikleri ve 3000-2700 cm^{-1} aralığında alifatik C-H pikleri gözlenmektedir [18,19]. Diğer yandan, 1240 cm^{-1} , 1034 cm^{-1} ve 827 cm^{-1} 'de epoksi grubuna ait karakteristik pikler gözlenmektedir [20]. Gözlenen karakteristik pikler Brio yapıştırıcısının bileşen yapısı ile uyumludur. Yapıştırıcıya

eklenen nanopartiküller 1400-1500 cm^{-1} de gözlenen C-O-C pik şiddetinin azalmasına neden olmuştur.

Bu durum epoksi halkası üzerinden nanopartiküller ile etkileşimin olabileceğini göstermektedir. 3500-3000 cm^{-1} aralığında O-H pikinin genişlemesi de epoksi halkasında açılma ve halkanın -O-H'e dönüşümünü gösteriyor olabilir. Aynı zamanda 1800 cm^{-1} deki zayıf karbonil pikini kaybolması da bu gruplar üzerinden de nanopartiküllerin etkileşiminin olabileceğini göstermektedir.



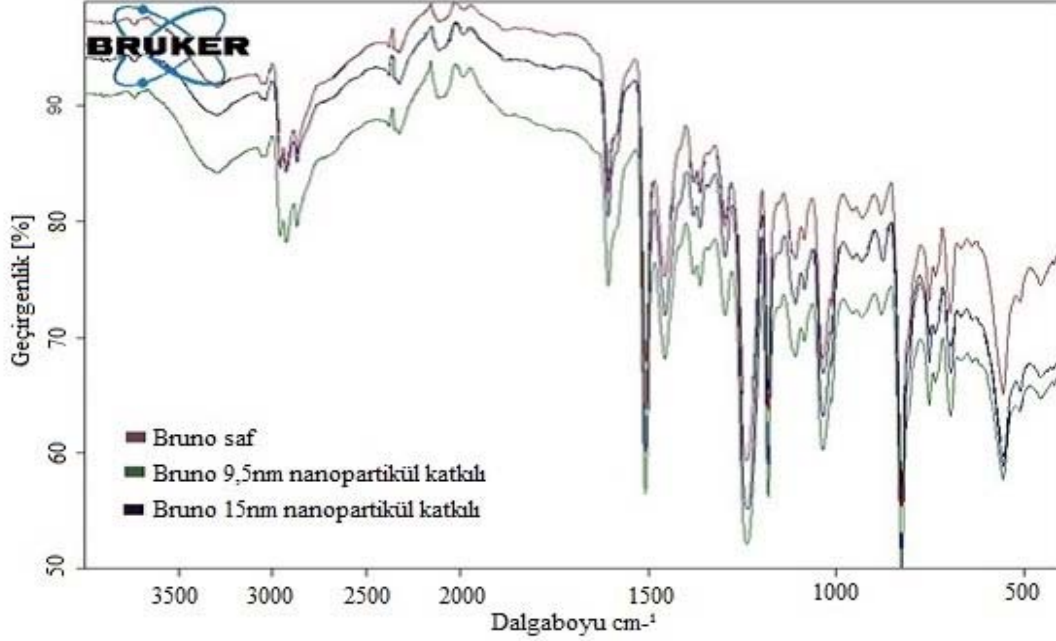
Şekil 6. Bruno yapışma dayanımı (Bruno adhesion strength) a) (#40) b) (#220)



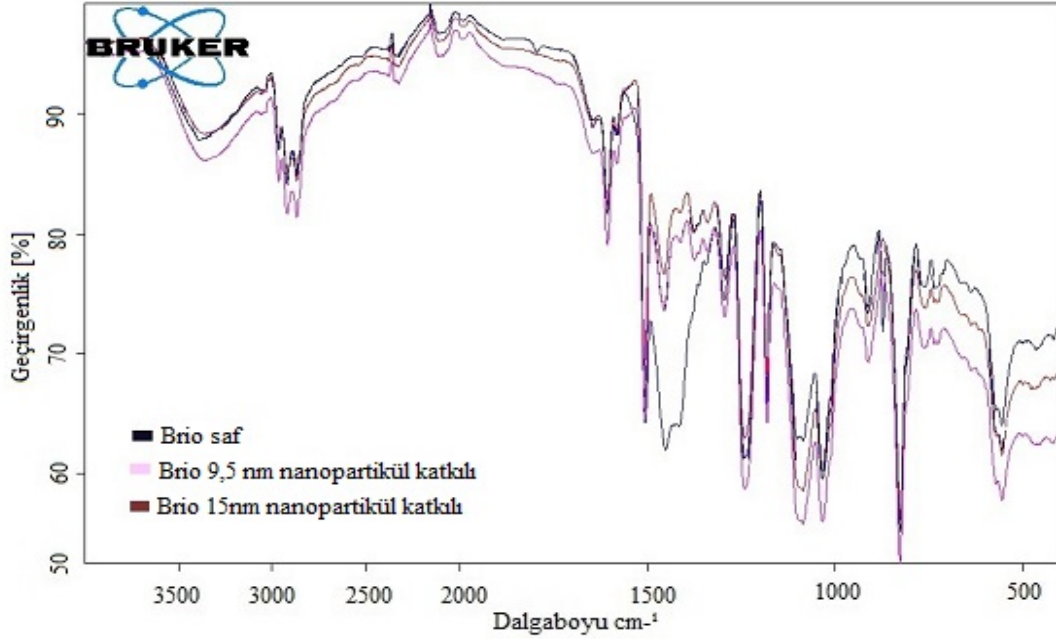
Şekil 7. Brio yapışma dayanımı (Brio adhesion strength) a) (#40) b) (#220)

Tablo 6. Yapıştırıcıların yapışma dayanımları ve yapışma dayanımı % değişim miktarları
(Adhesion strength and adhesive strength % change amounts of adhesives)

Bruno 9,5 nm (#40)											
Partikül oranı (%)	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5
Yapışma dayanımı (MPa)	2,49	2,61	2,83	3,17	3,85	4,05	4,13	3,64	2,56	1,78	1,15
Değişim (%)	0	4,8	13,7	27,3	54,6	62,7	65,9	46,2	2,8	-29	-54
Bruno 15nm (#40)											
Partikül oranı (%)	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5
Yapışma dayanımı (MPa)	2,49	2,66	2,91	3,49	3,93	4,27	4,51	4,03	2,21	1,92	1,53
Değişim (%)	0	6,8	16,9	40,2	57,8	71,4	81,2	61,8	-11,2	-22,9	-38,6
Bruno 9,5nm (#220)											
Partikül oranı (%)	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5
Yapışma dayanımı (MPa)	1,58	1,67	1,99	2,13	2,32	2,69	2,36	1,96	1,51	1,05	0,73
Değişim (%)	0	5,7	25,9	34,8	46,8	70,2	49,3	24	-4,4	-33,5	-53,7
Bruno 15nm (#220)											
Partikül oranı (%)	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5
Yapışma dayanımı (MPa)	1,58	1,77	2,12	2,28	2,56	2,73	2,41	2,13	1,71	1,25	0,92
Değişim (%)	0	12	34,2	44,3	62	72,7	52,5	34,8	8,2	-20,9	-41,8
Brio 9,5nm (#40)											
Partikül oranı (%)	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5
Yapışma dayanımı (MPa)	3,56	3,52	4,55	5,22	5,77	5,9	6,16	6,91	4,03	2,89	1,35
Değişim (%)	0	-1,12	27,8	46,6	62,1	65,7	73	94,1	13,2	-19	-62
Brio 15nm (#40)											
Partikül oranı (%)	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5
Yapışma dayanımı (MPa)	3,56	3,79	4,86	5,59	6,26	6,35	6,51	6,94	5,14	3,27	1,18
Değişim (%)	0	6,46	36,52	57,02	75,8	78,3	82,8	94,9	44,3	-8,1	-66,9
Brio 9,5nm (#220)											
Partikül oranı (%)	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5
Yapışma dayanımı (MPa)	2,63	2,76	3,49	3,74	3,91	3,73	3,26	2,77	2,13	1,59	1,27
Değişim (%)	0	4,94	32,7	42,2	48,7	41,8	24	5,32	-19	-40	-52
Brio 15nm (#220)											
Partikül oranı (%)	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5
Yapışma dayanımı	2,63	3,19	3,28	3,67	4,13	3,45	3,15	2,64	2,46	1,94	1,11
Değişim (%)	0	21,3	24,7	39,5	57	31,1	19,7	0,3	-6,4	-26,2	-57,8



Şekil 8. Bruno yapıştırıcı ve nanopartikül karışımı için FT-IR spektrumu (FT-IR spectrum for Bruno adhesive and nanoparticle mixture)



Şekil 9. Brio yapıştırıcı ve nanopartikül karışımı için FT-IR spektrumu (FT-IR spectrum for Brio adhesive and nanoparticle mixture)

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Çalışmada elde edilen sonuçlara göre düzenlenen Tablo 6'dan yararlanarak aşağıdaki tespitler yapılmıştır.

- Yüzey pürüzlülüğü açısından genel olarak her iki yapıştırıcıda da (#40) ile zımparalanmış yüzeylerde yapışma dayanımı (#220) ile zımparalanmış yüzeylere

göre daha yüksek çıkmıştır. Saf haldeki Bruno yapıştırıcısı için yapışma dayanımına pürüzlülüğün etkisi %57 olurken, Brio yapıştırıcısı için %35 olmuştur. Pürüzlü yüzeylerde yapıştırıcı molekülleri ile metal yüzeyler arasında oluşan bağların güçlü olması nedeniyle yapıştırıcı pürüzlü yüzeye daha iyi tutunma sağlamıştır. Yapıştırıcılara nanopartikül eklendikten sonrada yapıştırıcının pürüzlü yüzeylere daha iyi tutunması

konusunda değişen bir durum olmamıştır. Yüzey pürüzlülüğünün artması ile yapışma dayanımındaki artışın sebebi; literatürdeki benzer çalışmalarda [21, 22], pürüzlü yüzeylerin, epoksi yapıştırıcı ve levhanın etkileşim alanını genişletmesine ilave olarak nanopartiküllerinde bu etkiyi güçlendirmesiyle yapıştırıcı ve levha yüzeylerinde yapıştırma için mekanik kilitleme ve kimyasal bağlar için nanopartiküllerin daha fazla imkân sağlaması ayrıca optik düzlük yani pürüzsüz yüzeylerde bu bağlanma mekanizmasının büyük ölçüde mevcut olmayacağı belirtilmiştir.

- Nanopartikül oranı açısından, her iki yapıştırıcıda da partikül oranının artırılması ile yapışma dayanımında belirgin artışlar tespit edilmiştir. Bu artışlar; yapıştırıcı çeşidi, yüzeyin pürüzlülük durumu ve nanopartikül çapına göre %2-%3,5 oranlarına kadar devam ederek maksimum seviyelere ulaşmış ve bu oranlardan sonra kademeli olarak azalmalar gözlenmiştir. Yapıştırıcı içerisine nanopartikül eklendiğinde yapışma dayanımı artma sebebi benzer çalışmalarda [21,22]; nanopartiküllerin levha ve epoksi yapıştırıcının yüzey atomlarını veya moleküllerini birbirlerine bağlamaya yarayan ara köprüler olarak görev yapması sayesinde levha ve epoksi yapıştırıcının yüzeylerinde oluşan kimyasal bağlar ve nanopartiküllerin kimyasal özellikleri olduğu belirtilmiştir. Levha ve epoksi yapıştırıcının yüzey sınırı morfolojisinin nanopartiküller olmadan farklılık göstererek levha ve epoksi yapıştırıcı arasındaki boşluğun nanopartiküller katılmadan çok fazla olduğunu ve bu boşluğun % 2 nanopartikül katılması ile azalarak mukavemetin arttığını belirtilmiştir. Nanopartikül oranı daha da artırıldığında nanopartiküllerin yapıştırma bağlantısına sağladığı olumlu etkisinin azalarak levha ve yapıştırıcı yüzey arasındaki bağın zayıflaması sonucunda yapışma dayanımının azaldığı görülmüştür.
- İstisnai birkaç durum dışında yapışma dayanımında %4 oranında saf hale göre düşük değerler elde edilmiştir. %4,5 ve %5 oranlarında ise kesin olarak her iki yapıştırıcı içinde yüzey pürüzlülüğü farketmeksizin saf halden daha düşük değerler elde edilmiştir. Bu durum partiküllerin oranının artması ile yapıştırıcıların daha koyu kıvamda olmasına sebep olarak karıştırılmalarının zorlaşması ile kendini göstermiştir. Yapılan bir çalışmada [23]; yoğun nanopartikül paketleri, moleküller arası etkileşimlerindeki artışa bağlı olarak reçinenin viskozitesini arttırdığı için karbon nanopartikül konsantrasyonunun artmasıyla işlemin çok daha zorlaştığı ve yüksek oranlarda nanopartiküllerin ilave edilmesiyle nanopartiküllerin yüzeylerinin daha fazla yapıştırıcı tarafından ıslatılarak epoksinin moleküler hareketinin önemli ölçüde kısıtlandığı ve böylece yüksek nanopartikül konsantrasyonlarında karıştırma işleminin etkinliğinin sınırlanarak zorlaştığı belirtilmiştir. Daha katı yapıştırıcılar yüzeye iyi bir ıslanabilirlik sağlayamayarak hem yüzeye tutunamamış hemde yapıştırıcı molekülleri kendi aralarında güçlü bağlar oluşturamamıştır. Bu sebeple yapıştırıcılar yapışma özelliklerini yitirmişlerdir.
- Nanopartikül çapı açısından her iki yapıştırıcıda da aynı pürüzlendirilmiş yüzeylerde çoğunlukla 15 nm çaplı nanopartikülün ilave edildiği tüm oranlarda yapışma

dayanımı 9,5 nm çaplı partiküle göre daha yüksek çıkmıştır ancak değerler çok büyük düzeylerde olmamıştır. Nanopartikül çapları arasında farkın çok az olması bu durumu desteklemektedir ancak yinede beton içerisindeki çakıl taşlarının boyutunun bir noktaya kadar betona daha iyi özellik kazandırmasına benzer bir durum olarak değerlendirildiğinde büyük çaplı katkı malzemesi kullanmak avantajlı olabilmektedir.

Genel olarak yapıştırıcıya eklenen nanopartiküller; belirli bir orana kadar, boyutları ve artan pürüzlülük değeri ile yapıştırıcı molekülleri ve yüzeyler arasındaki teması artırarak, yüzeyler üzerindeki boşluklara nüfuz eden yapıştırıcının tutunması için olumlu katkıda bulunmuş ve yapışma dayanımının artmasına sebep olurken (Bruno için maksimum %81,2 ; Brio için maksimum %94,9 kadar) bir orandan sonra yapıştırıcının özelliğine olumsuz etki göstererek yapışma dayanımının azalmasına sebep olmuşlardır. Bu çalışmanın literatürdeki diğer çalışmalara göre üstünlüğü; geniş bir aralıkta nanopartikül katkı oranları ile incelemeye bağlı olarak çift bileşenli epoksi yapıştırıcılara eklenen çok duvarlı karbon nanopartikül oranı sınır değerlerinin belirlenmesi ayrıca eklenen nanopartikül oranına göre yapışma dayanımı artış ve azalış oranlarının ayrıntılı olarak ortaya çıkarılmış olmasıdır.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışma, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (CÜBAP) tarafından TEKNO-008 proje numarası ile desteklenmiştir. Katkılarından dolayı Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğüne teşekkür ederim.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. May M., Wang H.M., Akid R., Effects of the addition of inorganic nanoparticles on the adhesive strength of a hybridsol-gel epoxy system, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 30, 505–512, 2010.
2. Razavi S.M.J., Ayatollahi M.R., Nemati Giv A., Khoramshad H., Single lap joints bonded with structural adhesives reinforced with a mixture of silica nanoparticles and multi walled carbon nanotubes, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 80, 76–86, 2018.
3. Saraç I., Adin H., Temiz Ş., Experimental determination of the static and fatigue strength of the adhesive joints bonded by epoxy adhesive including different particles, *Composites Part B*, 155, 92-103, 2018.
4. Khoramshad H., Ashofteh R.S., Mobasheri M., Berto F., Temperature dependence of the shear strength in adhesively bonded joints reinforced with multi-walled carbon nanotubes, *Engineering Fracture Mechanics*, 199, 179–187, 2018.
5. Khashaba U.A., Aljinaidi A.A., Hamed M.A., Development of CFRE composite scarf adhesive joints with SiC and Al₂O₃ nanoparticle, *Composite Structures*, 128, 415–427, 2015.

6. Douba A., Genedy M., Matteo E.N., Kandil U.F., Stormont J., Reda Taha M.M., The significance of nanoparticles on bond strength of polymer concrete to steel, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 74, 77–85, 2017.
7. Jakubinek M., Ashrafi B., Rubi Y.M., Rahmat M., Yourdkhani M., Kim K., Laqua K., Yousefpour A., Simard B., Nanoreinforced epoxy and adhesive joints incorporating boron nitride nanotubes, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 84, 194–201, 2018.
8. Saloma C., Prolongo M.G., Toribio A., Martínez-Martínez A.J., Aguirre de Cárcer I., Prolongo S.G., Mechanical properties and adhesive behavior of epoxy-graphene nanocomposites, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 84, 119–125, 2018.
9. Ghosh P.K., Patel A., Kumar K., Adhesive joining of copper using nano-filler composite adhesive, *Polymer*, 87, 159-169, 2016.
10. Quan D., Murphy N., Ivankovic A., Fracture behaviour of epoxy adhesive joints modified with coreshell rubber nanoparticles *Engineering Fracture Mechanics*, 182, 566–576, 2017.
11. Wang Z., Jia Z., Feng X., Zou Y., Graphene nanoplatelets/epoxy composites with excellent shear properties for construction adhesives, *Composites Part B* 152, 311–315, 2018.
12. Helezi Z., Hong-Yuan L., Huamin Z., Yun Z., Xiping G., Yiu-Wing M., On adhesive properties of nano-silica/epoxy bonded single-lap joints, *Materials and Design*, 95, 212–218, 2016.
13. Gültekin K., Akpınar S., Gürses A., Eroglu Z., Cam S., Akbulut H., Keskin Z., Ozel A., The effects of graphene nanostructure reinforcement on the adhesive method and the graphene reinforcement ratio on the failure load in adhesively bonded joints, *Composites Part B*, 98, 362-369, 2016.
14. Xixi L., Zhengjun Y., Zhang P., Gu D., Al₂O₃ nanoparticles reinforced Fe-Al laser cladding coatings with enhanced mechanical properties, *Journal of Alloys and Compounds*, 755, 41-54, 2018.
15. Boumaza M., Khan R., Zahrani S., An experimental investigation of the effects of nanoparticles on the mechanical properties of epoxy coating, *Thin Solid Films*, 620, 160–164, 2016.
16. Quan D., Carolan D., Rouge C., Murphy N., Ivankovic A., Mechanical and fracture properties of epoxy adhesives modified with graphene nanoplatelets and rubber particles, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 81, 21–29, 2018.
17. Aydın S., Investigation of Effects of Carbon Nanoparticles on Epoxy Adhesives, *Çukurova University Journal of the Faculty of Engineering and Architecture*, 34, 143-154, 2019.
18. Fraga, F., Vazquez, E.C., Rodriguez-Numez, E., Martinez-Ageitos, J.M., Curing kinetics of the epoxy system diglycidyl ether of bisphenol a/ isophoronediamine by fourier transform infrared spectroscopy, *Polymer Adv. Tech.*, 19, 1623-1628, 2008.
19. Jana, S., Zhong, W.H., FTIR study of ageing epoxy resin reinforced by reactive graphitic nanofibers, *J. Appl. Polymer Sci.*, 106, 3555-3563, 2007.
20. Abdalla, M., Dean, D., Robinson, P., Nyairo, E., Cure behavior of epoxy/MWCNT nanocomposites: the effect of nanotube surface modification, *Polymer*, 49, 3310-3317, 2008.
21. Lanlan, Z., Guoping, L., Jian, L., Youwen, W., The effect of nanoparticles on the adhesion of epoxy adhesive, *Materials Letters*, 60, 3031-3033, 2006.
22. Lanlan, Z., Guoping, L., Youwen, W., Effect of nano-Al₂O₃ on adhesion strength of epoxy adhesive and steel, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 28, 23-28, 2007.
23. Wernik, J.M., Meguid, S.A., On the mechanical characterization of carbon nanotube reinforced epoxy adhesives, *Materials and Design*, 59, 19–32, 2014.

