

**T.C.
MANİSA CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ANALİTİK KİMYA BİLİM DALI**

**ASİT VE BAZLARA KARŞI HASSAS YÜZEYLER İÇİN
KORUYUCU HİBRİT KAPLAMALARIN GELİŞTİRİLMESİ**

Ceyda KOÇ KIZILBOĞA

**Danışman
Dr. Öğretim Üyesi Avni ASLAN**



MANİSA-2019

**Ceyda KOÇ
KIZILBOĞA**

**ASİT VE BAZILARA KARŞI HASSAS YÜZEYLER İÇİN KORUYUCU HİBRİT
KAPLAMALARIN GELİŞTİRİLMESİ**

2019

TEZ ONAYI

Ceyda KOÇ KIZILBOĞA tarafından hazırlanan "**Asit ve Bazlara Karşı Hassas Yüzeyler İçin Koruyucu Hibrit Kaplamaların Geliştirilmesi**" adlı tez çalışması xx/xx/xxxx tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri önünde Manisa Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak başarı ile savunulmuştur.

Danışman **Dr. Öğretim Üyesi Avni ASLAN**
Manisa Celal Bayar Üniversitesi

Jüri Üyesi **Doç. Dr. Nüket TIRTOM**
Manisa Celal Bayar Üniversitesi

Jüri Üyesi **Dr. Öğretim Üyesi Osman ARSLAN**
İstanbul Sabahattin Zaim Üniversitesi

TAAHHÜTNAME

Bu tezin Celal Bayar Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde, akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

Ceyda KOÇ KIZILBOĞA



İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER	IV
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	X
TABLO DİZİNİ	XV
TEŞEKKÜR.....	XVI
ÖZET	XVII
ABSTRACT.....	XVIII
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	5
2.1. Sol Jel Yöntemi	5
2.2. Epoksi Reçineler	9
2.2.1. Epoksi Reçinelerin Türleri.....	10
2.2.1.1. Diglisidil Eter Bisfenol-A (DGEBA).....	11
2.2.1.2. Novolak Epoksi Reçineleri	11
2.2.2. Epoksi Reçinelerin Kürlenmesi	12
2.2.2.1. Kür Maddeleri (Sertleştiriciler).....	12
2.2.2.1.1. Amin Bazlı Kürleme Maddeleri	13
2.2.2.1.2. Fenolik Novolak Reçineler.....	13
2.2.3. Boya ve Kaplamalar.....	13
2.2.4. Endüstriyel ve Günlük Kullanımlar	14
2.2.5. Ev Uygulamaları	14
2.3. Sol-Jel Kaplama Yöntemleri	15
2.3.1. Daldırma Tekniği ile Kaplama Yöntemi (Dip Coating).....	15
2.3.2. Püskürtme Tekniği ile Kaplama Yöntemi (Spray Coating).....	17
2.3.3. Akış Tekniği ile Kaplama Yöntemi (Flow Coating)	19
2.3.4. Döndürme Tekniği ile Kaplama Yöntemi (Spin Coating).....	20
2.3.5. Laminer Tekniği ile Kaplama Yöntemi (Laminar Coating).....	22
2.3.6. Merdaneli Tekniği ile Kaplama Yöntemi (Roll Coating).....	22
2.3.7. Baskı Tekniği ile Kaplama Yöntemi (Printing Coating)	24

2.4. Sol-jel Yönteminin Avantajları ve Dezavantajları.....	24
2.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope) (SEM)	25
2.6. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) (FT IR).....	30
2.7. Termogravimetrik Analiz (Thermogravimetric Analysis) (TGA).....	46
2.8. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) (XPS, ESCA)	49
2.9. X- Işını Difraksiyon Yöntemleri (X-Ray Diffraction Techniques) (XRD)	54
3. MATERYAL ve YÖNTEMLER.....	58
3.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Malzemeler	58
3.2. Deneyde Yapılan Yöntemler.....	58
3.3. Sol-jel Hibrit Kaplamaların Hazırlanması	59
3.4. Epoksi Karışımı ile Kaplamanın Hazırlanması.....	61
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	62
4.1. Mermerin Asit ve Bazlara Karşı Fiziksel Analiz Sonuçları.....	62
4.1.1. Asit-Baz Testi	62
4.1.1.1. HCl Testi	62
4.1.1.2. HNO ₃ Testi	66
4.1.1.3. CH ₃ COOH Testi	69
4.1.1.4. H ₂ SO ₄ Testi	72
4.1.1.5. NaOH Testi	75
4.1.2. Cross Cut ve Kalem Sertliği Testi	78
4.2. Mermerlerin Kimyasal Analiz Bulguları	79
4.2.1. Mikroyapı İnceleme.....	79
4.2.1.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Analiz	79
4.2.1.2. Fourier Transform Infrared Spektrofotometre (FT IR) Analiz	91
4.2.1.3. Termogravimetrik (TG-DTA) Analiz	101
4.2.1.4. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi ile Analiz.....	111
4.2.1.5. X-Ray Difraksiyon Analizi	123
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	127
5.1. Mermerlerin Polimerik Kompozit ile Kaplanması Sonuçları	127
5.2. Mermerlerde Asit-Bazlara Karşı Fiziksel Testler	127
5.2.1. HCl Çözeltisi ile Test Sonuçlarının Değerlendirilmesi	127
5.2.2. HNO ₃ Çözeltisi ile Test Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	128

5.2.3. CH ₃ COOH Çözeltisi ile Test Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	128
5.2.4. H ₂ SO ₄ Çözeltisi ile Test Sonuçlarının Değerlendirilmesi	129
5.2.5. NaOH Çözeltisi ile Test Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	129
5.3. Mermerlerde SEM İncelemelerinin Değerlendirilmesi.....	129
5.4. Mermerlerde TGA İncelemelerinin Değerlendirilmesi.....	130
5.5. Mermerlerde FT IR İncelemelerinin Değerlendirilmesi	130
5.6. Mermerlerde XPS İncelemelerinin Değerlendirilmesi.....	130
5.7. Mermerlerde XRD İncelemelerinin Değerlendirilmesi	130
5.8. Mermerlerin Polimerik Kompozit ile Kaplanmasına Yapılan Öneriler.....	131
6. KAYNAKLAR	133
7. ÖZGEÇMİŞ	135



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

%	Yüzde
Al	Alüminyum
Al(O-sec-Bu) ₃	Alüminyum trisec-bütoksit
Al ₂ O ₃	Alüminyum Oksit
AsH ₃	Arsin Gazı
ASTM	American Society for Testing Materials
C	Karbon
□	Santigrat
CaF ₂	Kalsiyum Florür
CH ₃ COOH	Asetik asit
Cm	Santimetre
CO ₂	Karbondioksit
Cos	Kosinüs
Dak	Dakika
Dev	Devir
eV	Elektrovolt
FT IR	Fouirer Transform Infrared Spektrofotometre
g	Gram
Ge	Germanyum
Glymo	3-Glisidiloksipropiltrimetoksisilan

H	Hidrojen
H ₂ O	Su
H ₂ SO ₄	Sülfürik asit
HacacOEt	Etilasetoasetat
HCl	Hidroklorik Asit
HeNe	Helyum Neon (Lazer)
HNO ₃	Nitrik asit
Hz	Hertz
IR	Infrared
KBr	Portasyum Bromür
Kg	Kilogram
kV	Kilovolt
M	Metre
Max	Maksimum
Min	Minimum
mL	Mililitre
Mm	Milimetre
NaCl	Sodyum Klorür
NaOH	Sodyum hidroksit
O	Oksijen
O ₃	Ozon
OH ⁻	Hidroksit
Pa	Pascal

pH	Power of Hydrogen" (Hidrojenin Gücü)
Rpm	Revolutions per Minute (Dakikada devir sayısı)
S ₂ O ₃ ⁻²	Tiyosülfat
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
Si	Silisyum
Sin	Sinüs
SiO ₂	Silisyum dioksit
Sn	Saniye
TGA	Termogravimetrik analiz
UV	Ultraviolet
XPS	X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	X-ışını difraksiyonu
µm	Mikrometre
Π	Pi sayısı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Farklı yapıların özellikleri ve birleştirilmesi ile ortaya çıkabilecek yeni malzemelerin özetlenmesi.....	1
Şekil 1.2. Sol Jel reaksiyonlarında gerçekleşen hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarının gösterilmesi.....	4
Şekil 2.1. Sol jel tepkimesinin temel reaksiyonları.....	5
Şekil 2.2. Silisyum alkoksitlerin asidik katalizi.....	6
Şekil 2.3. Silisyum alkoksitlerin bazik katalizi.....	7
Şekil 2.4. (a) Asit katalizli mekanizma ile oluşmuş yapı, (b) Baz katalizli mekanizma ile oluşmuş yapı [7].....	8
Şekil 2.5. DGEBA Epoksi reçine yapısı.....	11
Şekil 2.6. Novolak epoksi reçine yapısı.....	12
Şekil 2.7. Daldırma tekniği ile kaplama yöntemi [15].....	16
Şekil 2.8. Püskürtme tekniği ile kaplama yönteminin gösterilmesi.....	18
Şekil 2.9. Püskürtme tekniği ile dekoratif cam kaplama uygulaması.....	19
Şekil 2.10. Akış tekniği ile kaplama yönteminin gösterilmesi.....	19
Şekil 2.11. Döndürme tekniği ile kaplama yönteminin gösterilmesi.....	21
Şekil 2.12. Laminer tekniği ile kaplama yönteminin şematik gösterilmesi.....	22
Şekil 2.13. Merdaneli tekniği ile kaplama yönteminin şematik gösterilmesi.....	23
Şekil 2.14. Baskı tekniği ile kaplama yönteminin şematik gösterilmesi.....	24
Şekil 2.15. SEM' in çalışma prensibinin şematik gösterimi.....	27
Şekil 2.16. Analiz yapılacak numunenin maksimum boyutları.....	29
Şekil 2.17. Üç sinüs dalganın birleşerek bir kare dalga şekline dönüşmesi.....	30
Şekil 2.18. Bir Fourier transform spektroskopik analiz şeması.....	31
Şekil 2.19. (a) iki-ayrı frekanstaki ışının, (b) iki-ayrı frekanstaki ışının birleştirilmiş halinin ve (c) çok sayıda farklı frekanstaki ışınların zaman-bağımlı ve frekans bağımlı spektrumları.....	34
Şekil 2.20. Bir Michelson interferometrenin şematik diyagramı.....	35
Şekil 2.21. İnterferogram ve optik spektraların kıyaslanması.....	37
Şekil 2.22. Bir Fourier transform infrared spektrometre için Michelson interferometre; S ₁ infrared, S ₂ lazer ve S ₃ beyaz ışık kaynaklarını gösterir; küçük resim üç interferometre için zaman-bağımlı sinyallerdir.....	42
Şekil 2.23. Tek-ışın demetli Fourier Transform IR Spektrometreler.....	44

Şekil 2.24. Çift-ışın demetli Fourier Transform IR Spektrometreler.....	44
Şekil 2.25. Termogravimetrik analizin grafik üzerinde örneği.....	47
Şekil 2.26. Modern bir ESCA cihazının şematik diyagramı; bir monokromatik X-ışını kaynağı ve bir yarıküresel alan spektrometre bulunur	49
Şekil 2.27. Bazı spektroskopi tiplerinin şematik görünümleri; (a) X-ışını fotoelektron, (b) ultraviyole fotoelektron, (c) Auger, (d) X-ışını fluoresans; bunlardan ilk üçü emitlenen elektronun kinetik enerjisini (E_k) ölçer, (d)'de emitlenen bir X-ışını fotonunun enerjisi ölçülür	51
Şekil 2.28. Etil tirfluoroasetatın karbon 1s X-ışını fotoelektron spektrumu.....	52
Şekil 2.29. Kükürtün 2s elektronu bağlanma enerjilerini gösteren ilişki çizelgesi; parantezler içindeki sayılar inceleme yapılan bileşik sayısını gösterir	53
Şekil 2.30. (a) Bir Debye-Scherrer toz kamera, (b) toz kamerasının şematik diyagramı, (c) tabedildikten sonra film şeridinin görünümü.....	55
Şekil 2.31. Phillips X-ışını difraktometre optik düzeninin şematik görünümü	56
Şekil 2.32. X-ışını difraktometrenin şematik görünümü	56
Şekil 3.1. Elektrikli boya tabancası.....	58
Şekil 3.2. Mermerlerin yağ alınması işlemi.....	59
Şekil 3.3. Sprey kaplamanın yapıldığı elektrikli boya tabancası.....	59
Şekil 3.4. 1 mol H ₂ O'nun (0,1M HCl) Glymo ile reaksiyon düzeneği.....	60
Şekil 3.5. Al(O ₃ Bu) ₃ ile HacacOEt reaksiyon düzeneği	60
Şekil 3.6. Glymo:HCl ile Epoksi karışımının reaksiyon düzeneği	61
Şekil 4.1. Mermerin kaplama yapılmadan önceki görüntüsü.....	62
Şekil 4.2. Mermerin kaplama yapıldıktan sonraki görüntüsü	63
Şekil 4.3. Kaplama yapılmayan mermere HCl ilavesinden sonraki görüntüsü	63
Şekil 4.4. Kaplama yapılmayan(sol) kaplama yapılan (sağ) mermerin üzerine HCl damlatıldıktan sonraki görüntüsü.....	64
Şekil 4.5. Kaplama yapılmayan mermerin üzerine damlatılan HCl' in görüntüsü....	65
Şekil 4.6. Kaplama yapılan mermerin üzerine damlatılan HCl' in görüntüsü.....	65
Şekil 4.7. Mermerin kaplama yapılmadan önceki görüntüsü	66
Şekil 4.8. Mermerin kaplama yapıldıktan sonraki görüntüsü	66
Şekil 4.9. Kaplama yapılmayan mermerin üzerine HNO ₃ damlatıldıktan sonraki görüntüsü.....	67

Şekil 4.10. Kaplama yapılan mermerin üzerine HNO_3 damlatıldıktan sonraki görüntüsü.....	67
Şekil 4.11. Kaplama yapılmayan mermerin üzerine damlatılan HNO_3 ' in görüntüsü	68
Şekil 4.12. Kaplama yapılan mermerin üzerine damlatılan HNO_3 ' in görüntüsü	68
Şekil 4.13. Mermerin kaplama yapılmadan önceki görüntüsü	69
Şekil 4.14. Mermerin kaplama yapıldıktan sonraki görüntüsü	69
Şekil 4.15. Kaplama yapılmayan mermerin üzerine CH_3COOH damlatıldıktan sonraki görüntüsü.....	70
Şekil 4.16. Kaplama yapılan mermerin üzerine CH_3COOH damlatıldıktan sonraki görüntüsü.....	70
Şekil 4.17. Kaplama yapılmayan mermerin üzerine damlatılan CH_3COOH ' in görüntüsü.....	71
Şekil 4.18. Kaplama yapılan mermerin üzerine damlatılan HNO_3 ' in görüntüsü	71
Şekil 4.19. Mermerin kaplama yapılmadan önceki görüntüsü	72
Şekil 4.20. Mermerin kaplama yapıldıktan sonraki görüntüsü	72
Şekil 4.21. Kaplama yapılmayan mermerin üzerine %98 derişik H_2SO_4 damlatıldıktan sonraki görüntüsü	73
Şekil 4.22. Kaplama yapılan mermerin üzerine %98 derişik H_2SO_4 damlatıldıktan sonraki görüntüsü	73
Şekil 4.23. Kaplama yapılmayan mermerin üzerine damlatılan H_2SO_4 ' in görüntüsü	74
Şekil 4.24. Kaplama yapılan mermerin üzerine damlatılan H_2SO_4 ' in görüntüsü.....	74
Şekil 4.25. Mermerin kaplama yapılmadan önceki görüntüsü	75
Şekil 4.26. Mermerin kaplama yapıldıktan sonraki görüntüsü	75
Şekil 4.27. Kaplama yapılmayan mermerin üzerine NaOH damlatıldıktan sonraki görüntüsü.....	76
Şekil 4.28. Kaplama yapılan mermerin üzerine NaOH damlatıldıktan sonraki görüntüsü.....	76
Şekil 4.29. Kaplama yapılmayan mermerin üzerine damlatılan NaOH ' in görüntüsü	77
Şekil 4.30. Kaplama yapılan mermerin üzerine damlatılan NaOH ' in görüntüsü.....	77
Şekil 4.31. Kaplanmış Mermerin Cross Cut ve Kalem Sertliği Testinin Görüntüsü. 78	
Şekil 4.32. Kaplanmamış mermer yüzeyinin ilk görüntüsü.....	79

Şekil 4.33. İkinci kaplanmamış mermer yüzeyi SEM görüntüsü.....	80
Şekil 4.34. Kaplanmamış mermer parçasının farklı yüksekliklerden alınan SEM görüntüsü.....	81
Şekil 4.35. Kaplama yapılan mermer parçasının SEM üzerinde görüntüsü	82
Şekil 4.36. Kaplama yapılan mermerin farklı açıdan SEM üzerinde gösterilmesi....	83
Şekil 4.37. Kaplama yapılan mermer parçasının farklı açıdan SEM üzerinde görüntüsü	84
Şekil 4.38. Tek mermer parçasına kaplama yapılmış ve kaplama yapılmamış görüntüsünün SEM üzerinde gösterilmesi	85
Şekil 4.39. Tek mermer parçasına kaplama yapılmış ve kaplama yapılmamış görüntüsünün SEM üzerinde yakınlştırılarak gösterilmesi	86
Şekil 4.40. Tek mermer parçasına kaplama yapılmış ve kaplama yapılmamış görüntüsünün SEM üzerinde yakınlştırılarak gösterilmesi	87
Şekil 4.41. Kaplanmış mermer parçasının Cross Sectional (Yan Kesit) görüntüsü ..	88
Şekil 4.42. Kaplanmış mermer parçasının Cross Sectional (Yan Kesit) görüntüsünün yakınlştırılarak gösterilmesi	89
Şekil 4.43. Mermer yüzeyine yapılan kaplama kalınlığının SEM üzerindeki görüntüsü	90
Şekil 4.44. Kaplamanın kalınlık boyutunun SEM üzerinde ölçülmesi.....	91
Şekil 4.45. Glymo' nun FT IR analizindeki grafiği.....	92
Şekil 4.46. Glymo + 1 mol su çözeltisinin FT IR analizindeki grafiği.....	93
Şekil 4.47. Glymo + 2 mol su çözeltisinin FT IR analizindeki grafiği.....	93
Şekil 4.48. Epoksi bileşiğinin FT IR analizindeki grafiği	94
Şekil 4. 49. Epoksi bileşiğinin FT IR analizindeki grafiği	95
Şekil 4.50. Etilasetoasetat bileşiğinin FT IR analizindeki grafiği	96
Şekil 4.51. Al-Sec-Butoksit + Etilasetoasetat (Al-Kompleks) kompleksinin FT IR analizindeki grafiği.....	97
Şekil 4.52. Al ₂ O ₃ tozunun FT IR analizindeki grafiği	98
Şekil 4.53. Glymo + 3 mol su +Epoksi + Al-Kompleks + Al ₂ O ₃ karışımının FT IR analizindeki grafiği.....	99
Şekil 4.54. Kaplama film maddesinin FT IR analizindeki grafiği.....	100
Şekil 4.55. Glymo bileşiğinin TG-DTA analizindeki grafiği	101
Şekil 4.56. Glymo + 1 mol su çözeltisinin TG-DTA analizindeki grafiği.....	102
Şekil 4.57. Glymo + 2 mol su çözeltisinin TG-DTA analizindeki grafiği.....	103

Şekil 4.58. Epoksi bileşiğinin TG-DTA analizindeki grafiği	104
Şekil 4.59. Al-Sec-Butoksit bileşiğinin TG-DTA analizindeki grafiği	105
Şekil 4.60. Etilasetoasetat bileşiğinin TG-DTA analizindeki grafiği	106
Şekil 4.61. Al-Sec-Butoksit + Etilasetoasetat (Al-Kompleks) kompleksinin TG-DTA analizindeki grafiği.....	107
Şekil 4.62. Alümina tozunun TG-DTA analizindeki grafiği	108
Şekil 4.63. Glymo + 3 mol su +Epoksi + Al-Kompleks + Alümina karışımının TG-DTA analizindeki grafiği	109
Şekil 4.64. Kaplama film maddesinin TG-DTA analizindeki grafiği.....	110
Şekil 4.65. Alümina partikülünün XPS survey analiz grafiği.....	111
Şekil 4.66. Alümina O1s XPS elementel analiz grafiği.....	113
Şekil 4.67. Alümina Al 2p XPS elementel analiz grafiği	114
Şekil 4.68. Alümina C 1s XPS elementel analiz grafiği	114
Şekil 4.69. Alüminasız kaplamanın XPS survey analiz grafiği.....	116
Şekil 4.70. Alüminasız kaplamada Si 2p XPS elementel analiz grafiği	117
Şekil 4.71. Alüminasız kaplamada C 1s XPS elementel analiz grafiği	118
Şekil 4.72. Alüminasız kaplamada O 1s XPS elementel analiz grafiği.....	118
Şekil 4.73. Alümina içeren kaplamanın XPS survey analiz grafiği.....	120
Şekil 4.74. Alüminalı kaplamada C 1s XPS elementel analiz grafiği	121
Şekil 4.75. Alüminalı kaplamada Si 2p XPS elementel analiz grafiği	122
Şekil 4.76. Alüminalı kaplamada Al 2p XPS elementel analiz grafiği.....	122
Şekil 4.77. Alüminalı kaplamada O 1s XPS elementel analiz grafiği	123
Şekil 4.78. Al ₂ O ₃ korundum yapısı alfa alümina fazının XRD görüntüsü	124
Şekil 4.79. Al ₂ O ₃ tozunun XRD analizindeki grafiği.....	124
Şekil 4.80. Alüminalı kaplamanın XRD analizindeki grafiği.....	125
Şekil 4.81. Alüminasız kaplamanın XRD analizindeki grafiği.....	126

TABLO DİZİNİ

Tablo 1.1. Anorganik-organik bağlanma türleri [1].	3
Tablo 4.1. Alümina partikülünün parametreleri.	111
Tablo 4.2. Elementel kimlik ve oranlar	112
Tablo 4.3. Alümina partikülünün elementel parametresi	113
Tablo 4.4. Elementel kimlik ve oranlar	115
Tablo 4.5. Alüminasız kaplamanın XPS survey parametreleri	116
Tablo 4.6. Alüminasız kaplamanın XPS elementel parametreleri	117
Tablo 4.7. Elementel kimlik ve oranlar	119
Tablo 4.8. Alümina içeren kaplamanın XPS survey parametreleri	119
Tablo 4.9. Elementel kimlik ve oranlar	120
Tablo 4.10. Alümina içeren kaplamanın XPS elementel parametreleri	121
Tablo 4.11. Elementel kimlik ve oranlar	123

TEŞEKKÜR

Bu alıőmalar sırasında yardımlarını esirgemeyen tez danışmanım kıymetli hocam Sayın Dr. Öğretim Üyesi Avni ASLAN' a en içten Őukranlarımı sunarım.

Çalıőmalarımın yapılabilmesi için gerekli izni veren CBÜ Fen Edebiyat Fakóltesi Yönetim Kurulu Üyelerine ve değerli hocam Sayın Prof. Dr. Yüksel ABALI' ya sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Ayrıca ilgi ve desteğini gördüğüm İstanbul Sabahattin Zaim Üniversitesi Mühendislik ve Doęa Bilimleri Fakóltesi Gıda Mühendislięi Bölümü öğretim üyelerinden Sayın Dr. Öğretim Üyesi Osman ARSLAN' a teőekkürlerimi sunarım.

Numunelerin temininde yakın alaka ve yardımlarını gördüğüm Manisa Mermerler Sitesinde bulunan ÖZTÜRK MERMER' e, kaplamanın çizilme ve aşınma testlerini İnci AKÜ GS YUASA' da gerçekleőtiren sayın Evren ÇİÇEK beye gösterdikleri dostane ilgiden dolayı sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Öğrenim hayatım boyunca beni maddi ve manevi olarak destekleyen, hep yanımda olan eőim ve aileme yürekten teşekkür ederim.

Ceyda KOÇ KIZILBOğA
Manisa 2019

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Asit ve Bazlara Karşı Hassas Yüzeyler İçin Koruyucu Hibrit Kaplamaların Geliştirilmesi

Ceyda KOÇ KIZILBOĞA

Manisa Celal Bayar Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğretim Üyesi Avni ASLAN

Günlük hayatta kullanılan malzemeler, kimyasal yapılarına veya kullanıldıkları alanlara göre sınıflandırılabilirler. Bu malzemelerin içerisinde özellikle anorganik yapı gösteren seramik, mermer, cam, metal yapılarının çeşitli etkenlerle (asitler, bazlar, aşınmaya sebep olan gazlar, çizilme, darbe) istenmeyen özellikler gösterdiği (korozyon, aşınma, çizilme, çözünme, poröz bir yapı haline dönüşme) bilinmektedir. Bu nedenle bu yüzeylerin korunması ve estetik ihtiyaçların giderilmesi için moleküler düzeyde kontrol edilebilen ve esnek seramikler denebilecek kompozisyonların kullanılması amaçlanmıştır.

Yüzey koruma ve moleküler kontrolün sağlanması amacı için mermer yüzeylerinde kullanım temel alınmak üzere sprej yöntemi ile uygulanabilecek ve depolanabilecek bir nanohibrit kaplama geliştirmek bu projenin temel hedefini oluşturmaktadır. Bu kaplama özellikle asit ve bazlardan korunma amaçlı gereksinimleri karşılamak üzere planlanmıştır.

Silisyum alkoksitlerin metal alkoksitlerle farklı oranlarda karışımları hazırlanarak, elde edilen ürünler sprej metoduyla farklı mermer yüzeylerine uygulanmıştır. Termal olarak sertleştirilen bu mermer kaplamalar daha sonra sertlik, aşınma dayanımı, çizilme dayanımı, korozyon, optik özellikler ve kimyasal kompozisyonları elde edilecek şekilde, XRD, FT IR, SEM, XPS ve TGA testleri ile karakterize edilmiştir. Böylece kimyasal kompozisyon, sentezleme yöntemi ve uygulama çeşitleri göz önüne alınarak küçük modifikasyonlarla moleküler düzeyde kontrol edilebilen endüstriyel bir kaplama materyali elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Sol-jel kimyası, hibrit yüzey kaplaması, nanopartikül, asit-baz dayanımı, anorganik-organik malzemeler.

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

Fabrication of the Inorganic-Organic Hybrid Surface Coatings for the Protection of Acid-Base Sensitive Surfaces

Ceyda KOC KIZILBOGA

Manisa Celal Bayar University

Graduate School of Applied and Natural Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Avni ASLAN

Materials used in daily life can be classified according to their chemical structures or areas where they are generally used. It is known that ceramics, marble, glass, metal constructions which show especially inorganic structure in these materials show undesirable properties (corrosion, abrasion, scratching, dissolution, transformation into a porous structure) with various factors (acids, bases, gases, scratches). For this reason, it may be possible to protect these surfaces by using the help of structures that can be controlled at the molecular level which also named as flexible ceramics. Especially aesthetic needs should be corresponded and given special care since industrial applications require this intensive interest.

For providing surface protection and molecular control, the development of a nanohybrid coating that can be applied by spray method for using on the marble surfaces is the main objective of this project. This coating is specifically designed to meet the requirements for protection from acids and bases.

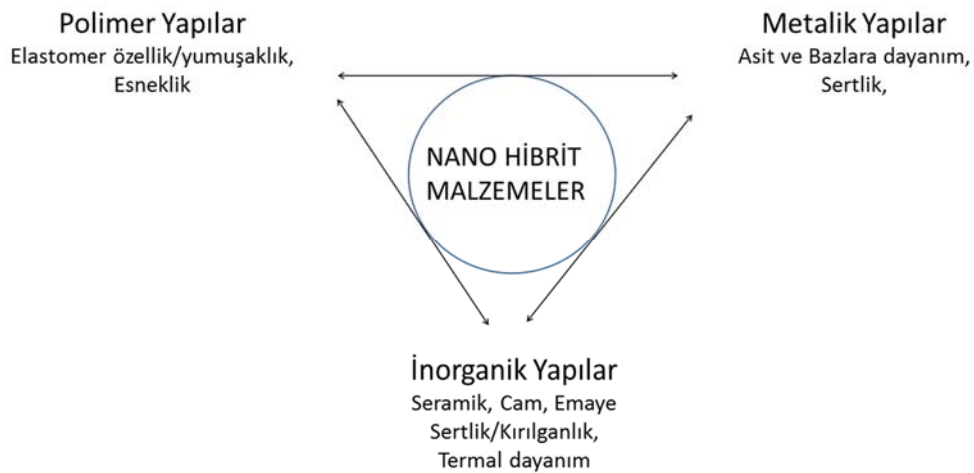
Mixtures of silicon alkoxides with metal alkoxides in different proportions prepared and obtained products applied to different marble surfaces by spray method. These marble coatings, which are thermally settled, then tested to obtain hardness, abrasion resistance, scratch resistance, corrosion, optical properties and chemical compositions XRD, FT IR, SEM, XPS and TGA methods. Thus, an industrial coating material obtained which can be controlled at the molecular level with minor chemical modifications.

Keywords: Sol-gel chemistry, hybrid surface coatings, nanoparticles, acid-base resistance, inorganic-organic materials.

1. GİRİŞ

Hibrit yapıların elde edilmesi genellikle organik ve anorganik başlatıcıların moleküler düzeyde birleştirilmesiyle birlikte gerçekleşir. Bunun yapılabilmesi için sol-jel tabanlı başlatıcı maddelerin yanında şayet uygun ise, organik bir destek yapı veya ilave bir nanopartikül karışıma ilave edilebilir. Bu yapılara ek olarak organik bir molekül ilave edilerek farklı özellikler elde edilebilir. Bu yapılar tek tek ele alındığında görülür ki alkoksit yapıları final malzemeye anorganik özellikler katmaktadır. Buna ilaveten diğer polimerleşebilen moleküler başlatıcılar veya diğer polimerik yapılar yapıya ayrıca esneklik katmak için kullanılır. Bu sol jel başlatıcılar ve organik destek yapıları birleştiğinde hibrit bir organik ve anorganik polimerleşme gözlenir.

Malzemelerin sınıflandırılmasından ortaya çıkan pozitif ve negatif karakterler değerlendirildiğinde, dış etkenlerin etkileyeceği malzemelerin genel olarak yüzey ile temas ettiğinde onu bir şekilde fiziksel ve kimyasal olarak değiştirebilecek yapılar olduğu ortaya çıkmaktadır. Örneğin, Al metali bazik ortamda kompleks yaparak çözünme gösterecektir. Veya tamamen seramik veya cam malzemelerin kırılma özellikleri onların asit/baz dayanımı iyi olmasına rağmen negatif bir yönleri olarak ortaya çıkmaktadır. Farklı yapıların özellikleri ve birleştirilmesi ile ortaya çıkabilecek yeni malzemelerin özetlenmesi Şekil 1.1.'de gösterilmiştir.



Şekil 1.1. Farklı yapıların özellikleri ve birleştirilmesi ile ortaya çıkabilecek yeni malzemelerin özetlenmesi.

Bu tür sorunların giderilmesi ile hem organik malzemelerin hem de anorganik malzemelerin kendine has pozitif yapıları moleküler düzeyde kontrollü bir şekilde düzenlenmeli veya birleştirilmelidir.

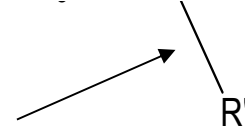
Bu amaçla ‘Başlatıcı Kimyası (Precursor Chemistry)’ dediğimiz, başlangıç malzemelerin istenilen reaktivite, stabilite, fiziksel veya kimyasal özellik göstermesi için modifiye edilmesi gerekmektedir. Bu modifikasyonun gerçekleştirilmesi için ise hibrit malzemelerin sentezinde kullanılacak olan geçiş metallerinin ve ligantların, silisyum kimyası ile birleştirilmesi gerekmektedir.

Herhangi bir anorganik-organik yapının meydana gelmesi temelde 4 farklı bağ ile mümkün olabilmektedir. Anorganik-organik bağlanma türleri Tablo 1.1.’de aşağıdaki gibi gösterilmiştir:

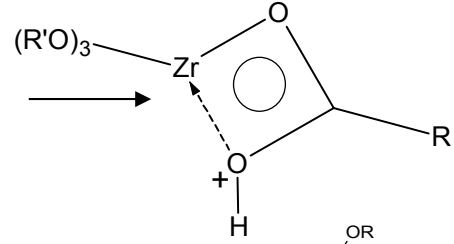
- 1- Kovalent Bağ
- 2- İyonik / Koordinatif Bağ
- 3- Koordinatif Bağ
- 4- İyonik Bağ / Adsorpsiyon

Tablo 1.1. Anorganik-organik bağlanma türleri [1].

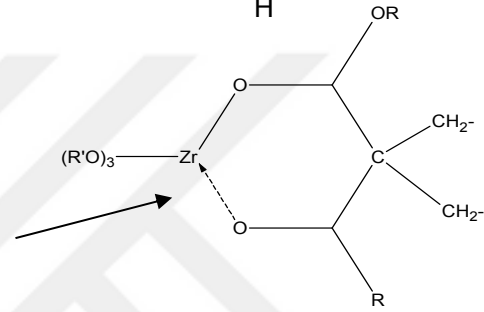
1. Kovalent Bağ



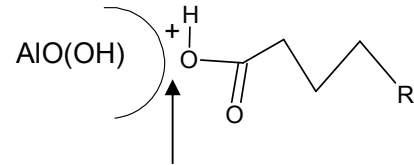
2. İyonik/Koordinatif Bağ



3. Koordinatif Bağ



4. İyonik Bağ/Adsorpsiyon



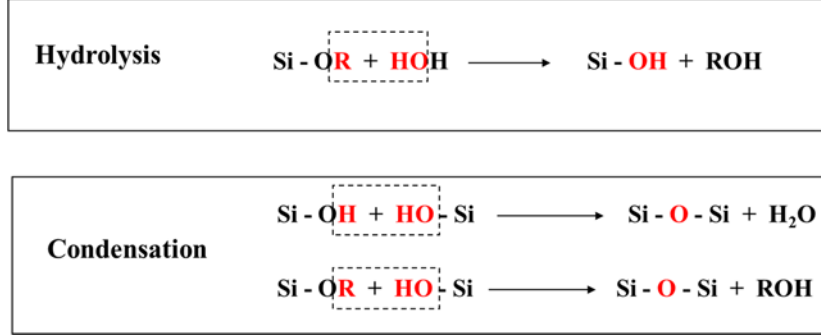
R= metil, alkil, amino, epoksi, metakriloksi, vinil veya benzeri

R'= alkil

Bu çıkış maddeleri kullanılarak organik ve anorganik yapıların birleştirilmesi ve yeni birçok özelliğe sahip malzemenin geliştirilmesi mümkündür.

Sol-jel reaksiyonlarının sona ermesinden sonra oluşacak olan poröz yapıların dayanıklı bir hale gelmesi için nanopartiküllerin ilavesi çok önemlidir. Şayet gerekli ise iki yapının moleküler düzeyde homojen kalması için hibrit kompozisyona ilave edilen nanopartiküllerin yüzeylerinin modifiye edilmesi gerekebilir. Sol jel

reaksiyonlarında gerçekleşen hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları Şekil 1.2.' de aşağıdaki gibi gösterilmiştir.



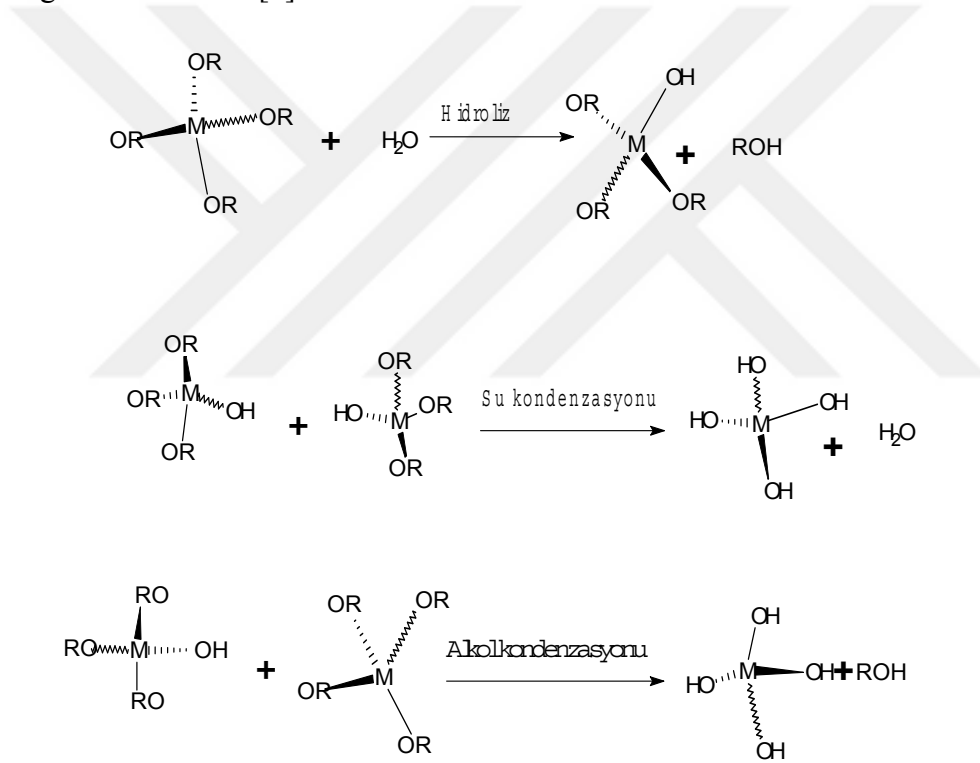
Şekil 1.2. Sol Jel reaksiyonlarında gerçekleşen hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarının gösterilmesi

Hidroliz ve kondenzasyon ürünleri sonrası anorganik polimerik bir ağ oluşur ve eğer organik yapılarla bu anorganik polimerik ağ modifiye edilirse endüstriyel olarak kullanılabilir sertliği, çizilmeye dayanıklılığı ve optik özellikleri kontrol edilebilen malzemeler gerçekleştirilmiş olur.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Sol Jel Yöntemi

Sol jel prosesi, moleküler anorganik monomerlerden oluşan koloidal bir sistemin sol ve daha sonra kondenzasyonun ilerlemesi ile jel oluşumundan meydana gelir. Yaygın olarak Si-alkoksitlerin kullanılmasının yanında periyodik tablodaki birçok ametal ve metal elementlerinin alkoksitleri de kullanılır. Sol jel tepkimesi temel olarak 3 aşamadan oluşur. Bunların ilki alkoksitin su ile hidroliz olması (hidroliz), daha sonra -OH gruplarının oluşmasıyla kendi arasındaki kondenzasyonu (su kondenzasyonu) veya bir -OH grubu ile bir -OR grubunun kondenzasyonudur (alkol kondenzasyonu). Sol jel tepkimesinin temel reaksiyonları Şekil 2.1.' de aşağıdaki gibi gösterilmektedir [2].



Şekil 2.1. Sol jel tepkimesinin temel reaksiyonları

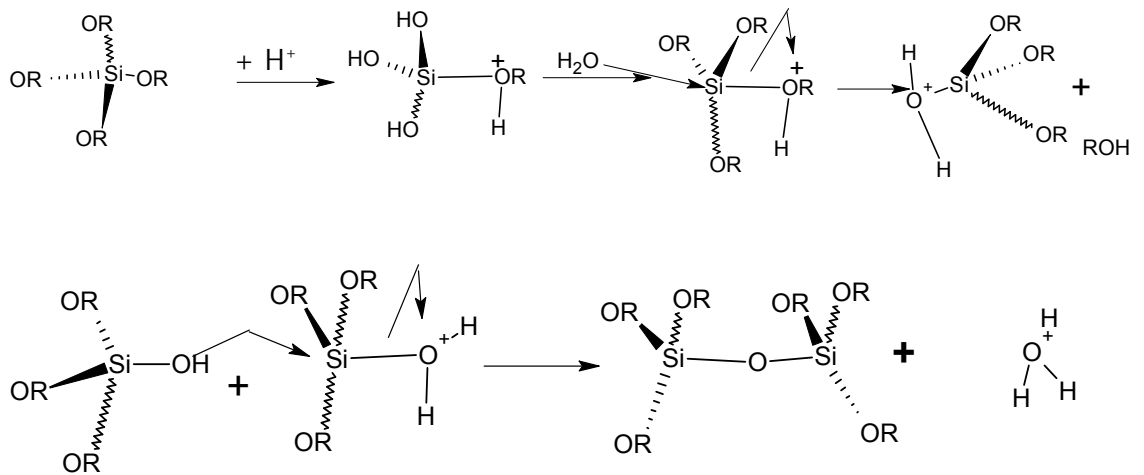
Burada gerçekleşen tepkimeler paralel olarak yürür. Sol jel tepkimesinde; kullanılan su miktarı, çıkış maddesi olarak kullanılan monomerlerin farklılığı, katalizör etkisi, sıcaklık gibi tepkime kinetiğine ve yönüne direkt olarak etki eden faktörler önemlidir.

Anorganik organik malzemelerin elde edilmesi için temel olarak 3 kimyasal gerekmektedir. Bunlar sol jel anorganik polimer yapısının ana maddesi olan silanlar, bu silanla etkileşime girerek esneklik ve dayanımı arttıracak olan bir ilave polimer yapısı ve sertliğin ayarlanması için nanopartiküller olarak adlandırılabilir.

Elde edilen yapıların yapısal, fiziksel ve kimyasal dayanımları detaylı bir şekilde incelenmiştir. Bu amaçla spektroskopik analizler gerçekleştirilerek, yapıların görünümleri analiz edilip, asit ve baz dayanımları aşırı ortamlar geliştirilerek ortaya konulmuştur.

Hibrit yapıların oluşturulması için gereken ilk aşama hidroliz ve kondenzasyonun gerekli şekilde yapılmasıdır. Bu amaçla silan yapılarının detaylı bir analizi gerekmektedir. Özellikle su ile etkileşimi ve asidik ortamdaki hidroliz kondenzasyon özellikleri incelenmiştir. Buna ilaveten gerekli alanlarda kullanılacak olan polimerik yapılar (mesela epoksiler) yapının organik özelliklerinin ayarlanmasında kullanılmıştır. Bu amaçla sararmayı da önleme amaçlı lineer yapıların kullanılması daha uygundur.

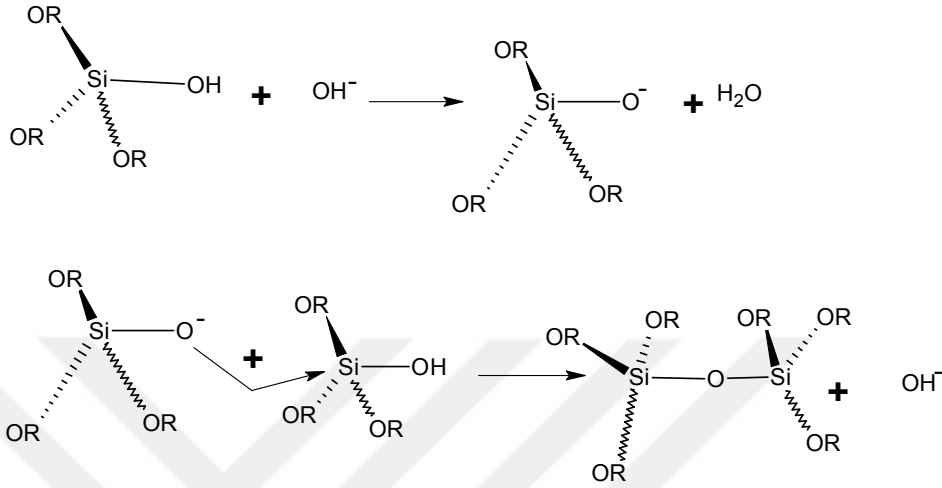
Asidik kataliz, hidroliz kondenzasyondan daha hızlıdır. Dolayısı ile asidik şartlar protonlanmış silanol türlerinin daha çok oluşumuna neden olur ve nükleofilleri azaltır. En bazik silanol türleri monomerler veya çok az dallanmış oligomerlerdedir. Silisyum alkoksitlerin asidik katalizi Şekil 2.2' de aşağıdaki gibi gösterilmektedir.



Şekil 2.2. Silisyum alkoksitlerin asidik katalizi

Bazik şartlar altında hidroksil anyonları deprotonlanmış olmuş silanol grubu su ve silanolden daha iyi nükleofillerdir. Silisyum atomuna hızlı bir saldırı ve hidroliz

kondenzasyonu aynı anda gerçekleşir. Kondenzasyon deprotonlanmış silanol grubunun nötral bir siloksan molekülüne saldırısı ile gerçekleşir. Silisyum alkoksitlerin bazik katalizi Şekil 2.3.' de aşağıdaki gibi gösterilmektedir.

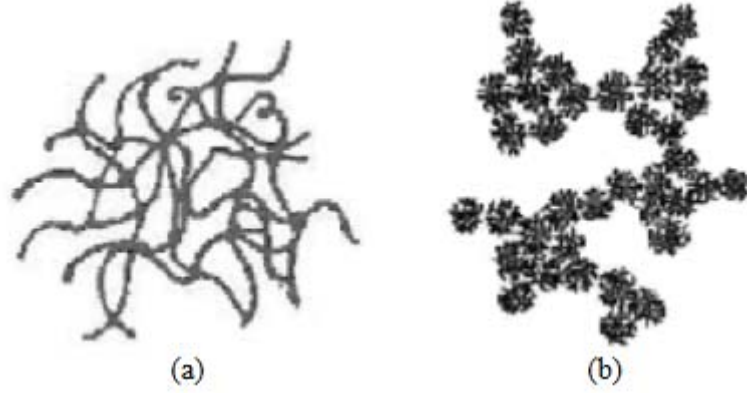


Şekil 2.3. Silisyum alkoksitlerin bazik katalizi

Genellikle, asit katalizörü lineer dallanmış (hafif bağlarla bağlı) polimer üretirken, baz katalizörlü sol- jel prosesinin yüksek yoğunlukta (kuvvetli bağlarla bağlı) partikül yapısı ürettiği kabul edilmektedir [3-5].

Asit katalizli mekanizmada lineer veya rastgele dallanmış polimer yapılar oluşur. Eşit katalizör konsantrasyonunda, baz katalizli reaksiyonlar asit katalizli reaksiyonlara göre daha yavaş olmakta ve gruplanmış yapıda ürün oluşmaktadır [6].

Bunun nedeni, bazik katalizör kullanıldığında kondenzasyon reaksiyonunun daha hızlı olması ve tüm sol-jel prosesinin hızının, kısmen yavaş olan hidroliz adımıyla belirlenmesidir. Diğer yandan, asidik koşullar altında, alkoksit ön başlatıcısının hidrolizi kondenzasyon prosesinden daha hızlı meydana gelir. Tüm bu özellikler, istenen niteliklerdeki son ürünün konfigürasyonuna ulaşmak için araştırma parametrelerinin kontrolünde araştırmacıların işini kolaylaştırmaktadır [4]. Asit katalizli mekanizma ile oluşmuş yapı ve baz katalizli mekanizma ile oluşmuş yapı Şekil 2.4.' de aşağıdaki gibi gösterilmiştir.



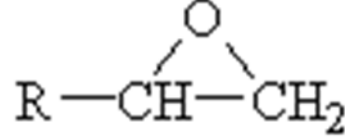
Şekil 2.4. (a) Asit katalizli mekanizma ile oluşmuş yapı, (b) Baz katalizli mekanizma ile oluşmuş yapı [7]

Bu çalışmada 4 temel işlem geliştirilmiştir:

- 1- Asit ve bazlara dayanıklı yapıların geliştirilmesi amacı ile anorganik organik hibrit malzemelerin sentezi amaçlanmıştır. Bu nedenle sol jel kimyası kullanılmıştır. Yapısal sentez için FT-IR ve UV spektroskopisi kullanılmıştır. Yapıların kristal özellikleri ile gerçekleştirdikleri reaksiyonlar izlenmiştir.
- 2- Ortaya konulmuş olan hibrit karışımların içerisine çizilme ve aşınmayla birlikte kimyasal dayanımı da arttırıcı nanopartiküller geliştirilmiştir. Bu amaçla Stöber reaksiyonu yanında çizilme, tutunma ve aşınma testleri uygulanmıştır.
- 3- Dispersiyon teknolojisi ile homojen ve kararlı süspansiyonların hazırlanması amaçlanmıştır. Bu sayede her türlü ortamda hızlı ve kolay bir şekilde uygulanabilip sertleştirilebilen kaplamalar hazırlanabilmektedir. Kaplamaların yüzey özelliklerini incelemek ve sertlik ve dayanım testleri için korozyon ve çizilme testleri ile depolama testleri uygulanmıştır.
- 4- Kaplamalar uygulandıktan sonra en çok kullanılan kimyasal ve diğer etkenler ile (asidik özellik gösteren meyveler mesela limon veya kimyasal temizleyiciler, amonyak gibi farklı yapılar) yüzeyler hem kimyasal hem de dayanım açısından test edilmiştir. Bu amaçla yüzeyin su ile teması incelenerek ve diğer yapılarla olan etkileşimleri için asit-baz testi uygulanmıştır.

2.2. Epoksi Reçineler

Epoksiler bir epoksi reçinesi ile oluşturulur. Epoksi reçineler, genellikle glisidil veya oksiran grupları olarak da anılan, birden fazla epoksi grubu içeren çok büyük bir prepolimer ve polimerler sınıfıdır. Epoksi reçinelerin çoğunluğu petrolden türetilmiş bir endüstriyel üründür ve kendileri de epoksit ünitelerini (üç halka atomlu siklik eterler) içeren reaktif bir prosesin sonucudur.



Bunları üretmek için kullanılan; reaksiyon tipine bağlı olarak, iyileştirilmiş epoksi reçinelerinin çeşitli molekül ağırlığına karşılık gelen değişken zincir uzunlukları ve saflık dereceleri olabilir. Bunlar düşük moleküllü bal benzeri sıvılar veya yüksek moleküler katı maddeler olabilirler.

Moleküler ağırlığı genellikle potansiyel kullanımlarını ve uygulamalarını belirler. Epoksi reçineler oda sıcaklığında kararlıdır ve en yüksek karakteristik performansa sahiptir. Örneğin; poliaminler, aminoamidler ve fenolik bileşikler.

Reçineler ısıyla sertleşen polimerlerdir. Yapıştırıcılar, yüksek performanslı kaplamalar, çömlek ve kapsülleme malzemeleri olarak kullanılabilir. Bu reçineler mükemmel elektriksel özelliklere, düşük büzümeye, birçok metalin iyi yapışmasına, neme, termal ve mekanik etkiye karşı dirençlidir. Viskozite, epoksit eşdeğer ağırlığı ve moleküler ağırlık, epoksi reçinelerinin önemli özellikleridir [8].

Moleküler ağırlığı 380 olan düşük moleküllü epoksi reçineler, oda sıcaklığında sıvı olurken, moleküler ağırlığı 1000 ve daha üzerinde olan reçineler katıdır. Bu sayı aynı zamanda reçineyi kürlerken kullanılacak sertleştirici miktarını hesaplamak için de gösterge niteliğindedir. Düşük moleküllü epoksiler çözücüler olmadan da kullanılabilir. Aynı zamanda dökümler, kalın kaplamalar, boşluk doldurma yapıştırıcıları vb. için de kullanılmaktadırlar. Yüksek moleküllü epoksi reçineler, organik çözücüler içinde yönetilebilir hale gelebilmekte ve çoğunlukla boyalar ve lake kaplamalar için kullanılmaktadır. Katı formda genellikle toz kaplama olarak kullanılırlar [9].

Epoksi reçinelerin viskozite değeri genel olarak diğer termoset reçinelere göre yüksektir. Bu yüksek viskozite değeri sebebiyle epoksi reçinelerin uygulama

sırasındaki sıcaklıklarının 50-100°C arasında olması gerekmektedir ve diğer termoset polimer matrikslerde olduğu gibi proses sıcaklığı son ürünün özelliklerini doğrudan etkileyen bir faktördür.

Epoksi reçineler poliester ve vinilester reçinelerden farklı olarak uçucu monomer komponentine sahip değildirler. Ayrıca epoksi reçineler poliester ve vinilester reçinelerle karşılaştırıldığında en önemli avantajları düşük hacimsel çekme değerleridir. Vinilester sistemlerde ortalama çekme değeri %8 civarındadır. Epoksi sistemlerde ise bu değer %3 ve altındadır.

Epoksi reçine sistemleri epoksi reçine ve sertleştirici olmak üzere genellikle iki komponentli olarak uygulanırlar.

Son ürüne ait camsı geçiş sıcaklığı, çekme dayanımı, eğilme dayanımı, hacimsel çekme değeri gibi özellikler bu iki komponentin formülasyonuna ve karışım oranına bağlıdır. Epoksi reçine sistemlerinde aynı ana malzeme aynı kimyasal gruba ait olmak şartıyla farklı sertleştirici kombinasyonları ile kullanılabilir. Bu durum işlevsellik açısından epoksi reçine sistemlerine avantaj getirmektedir.

Epoksi reçine sistemlerinde genellikle amin veya anhidrit esaslı sertleştiriciler kullanılmaktadır. Bu çalışmada da amin esaslı bir sertleştirici türü kullanılmıştır. Epoksi reçine sertleştirici arasında gerçekleşen kimyasal reaksiyon sonunda yan ürün meydana gelmez. Ortaya çıkan sertleşmiş reçine yüksek kimyasal, mekanik ve elektrik özelliklere sahip olan bir yapıdır. Epoksi reçinenin viskozitesi genel olarak diğer termoset reçinelerinkinden yüksek olduğu ve yüksek mekanik özellikler için post kür zorunluluğu olduğu için kullanımları uygulama anlamında diğer termoset sistemlere göre daha zordur [10].

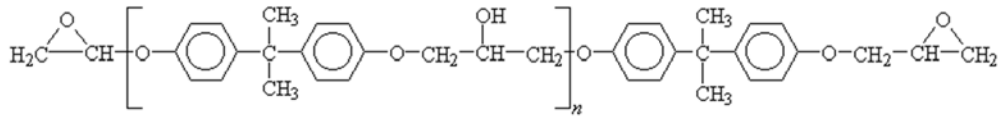
2.2.1. Epoksi Reçinelerin Türleri

Epoksi reçineler, yani glisidil epoksi ve glisidil olmayan epoksi reçineleri olmak üzere iki ana kategoriye ayrılır. Glisidil epoksiler ayrıca glisidil-eter, glisidil-ester ve glisidil-amin olarak sınıflandırılır. Glisidil olmayan epoksiler ya alifatik ya da sikloalifatik epoksi reçinelerdir. Glisidil epoksiler, uygun dihidroksi bileşiği, dibazik asit veya bir diamin ve epiklorohidrinin bir kondenzasyon reaksiyonu yoluyla hazırlanır. Glisidil olmayan epoksiler, olefinik çift bağın peroksidasyonu ile oluşturulmaktadır.

Bisfenol-A (DGEBA) ve Novolac epoksi reçinelerinin diglisidil eter gibi glisidil-eter epoksileride en sık kullanılan epoksilerdir [10,11].

2.2.1.1. Diglisidil Eter Bisfenol-A (DGEBA)

Bisfenol-A'nın (DGEBA) diglisidil eteri tipik bir ticari epoksi reçinesidir ve bir bazik katalizör varlığında bisfenol-A'nın epiklorohidrin ile reaksiyona sokulmasıyla sentezlenir. Bu reaksiyonun temel yapı taşlarını, BADGE veya DGEBA olarak bilinen düşük moleküler bir reçine olan Bisfenol A diglisidil eter adı verilen farklı bir kimyasal maddeye dönüştürür. En küçük epoksi reçine tipini temsil eder. Şu anda BADGE bazlı reçineler, bu türün en yaygın olarak ticarileştirilmiş reçineleridir. DGEBA Epoksi reçine yapısı Şekil 2.5.' de aşağıdaki gibi gösterilmiştir.



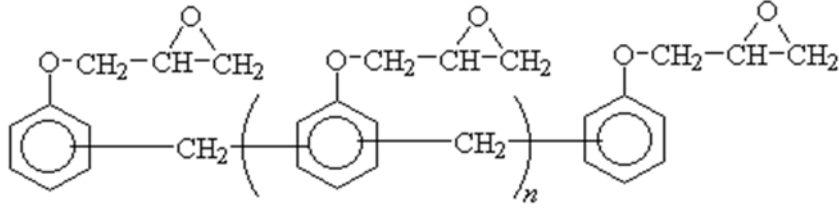
Şekil 2.5. DGEBA Epoksi reçine yapısı

DGEBA reçinelerinin özellikleri, genel olarak polimerizasyon derecesi olarak bilinen tekrar eden birimlerin sayısı olan n'nin değerine bağlıdır. Tekrar eden birimlerin sayısı sentez reaksiyonunun stokiyometrisine bağlıdır. Tipik olarak n, birçok ticari üründe 0 ila 25 arasında değişir.

Epoksi reçineler, epoksit sayısı olarak da bilinen epoksit içeriğine göre ölçülür. Bu, 1 kg reçine içinde bulunan epoksit eşdeğerlerinin sayısını veya 1 mol eşdeğer epoksit içeren reçinenin ağırlığı olan eşdeğer ağırlığı temsil eder. Reçinenin durumu, epoksit sayısına bağlı olarak değişir [10,11].

2.2.1.2. Novolak Epoksi Reçineleri

Novolak epoksi reçineleri, fenolik novolak reçinelerinin glisidil eterleridir. Fenolik novolak reçinesi üretmek için asidik katalizör varlığında formaldehit ile fenoller fazladan tepkimeye sokulur. Novolak epoksi reçineleri, bir katalizör olarak sodyum hidroksit varlığında, fenolik novolak reçinenin epiklorohidrin ile reaksiyona sokulmasıyla sentezlenir. Novolak epoksi reçine yapısı Şekil 2.6.' da aşağıdaki gibi gösterilmiştir.



Şekil 2.6. Novolak epoksi reçine yapısı

Novolak epoksi reçineleri genellikle çoklu epoksit grupları içerir. Molekül başına epoksit gruplarının sayısı, başlangıç fenolik novolak reçinesi içindeki fenolik hidroksil gruplarının sayısına, bunların reaksiyon derecesine ve sentez sırasında polimerize edilen düşük molekülü türlerin derecesine bağlıdır. Çoklu epoksit grupları, bu reçinelerin mükemmel sıcaklık, kimyasal ve çözücü direnci ile sonuçlanan yüksek çapraz bağ yoğunluğuna ulaşmalarına izin verir.

Novolak epoksi reçineleri, yüksek sıcaklıkta mükemmel kalıplanabilirlikte üstün performansları ve mekanik özellikleri, üstün elektriksel özellikleri, ısı ve nem direncinden dolayı mikroelektronik ambalajlar için ayrıca kalıplama bileşiklerini formüle etmek için yaygın olarak kullanılmaktadır [10,11].

2.2.2. Epoksi Reçinelerin Kürlenmesi

Kürleştirme işlemi, epoksi reçinesindeki epoksit gruplarının, yüksek ölçüde çapraz bağlanmış üç boyutlu bir ağ oluşturmak için bir sertleştirme maddesi (sertleştirici) ile reaksiyona girdiği kimyasal bir reaksiyondur.

Epoksi reçineleri sert bir eriyiğe dönüştürmek için sertleştirici ile reçinenin sertleştirilmesi için gereklidir. Epoksi reçineler, kürlenme maddesinin seçimine bağlı olarak hemen hemen her türlü sıcaklıkta 5-150°C hızla ve kolayca kürlenir [10,11].

2.2.2.1. Kür Maddeleri (Sertleştiriciler)

Gerekli işleme ve özelliklere bağlı olarak epoksi reçineler için çok çeşitli kürlenme maddesi mevcuttur. Epoksiler için yaygın olarak kullanılan sertleştirici maddeler arasında aminler, poliamidler, fenolik reçineler, anhidritler, izosiyanatlar ve polimer kaptanlar bulunur. Sertleştirme kinetiği ve sertleşmiş sistemin Tg' si sertleştiricinin moleküler yapısına bağlıdır. Reçine ve sertleştiricilerin seçimi, uygulamaya, seçilen sürece ve istenen özelliklere bağlıdır. Epoksi-sertleştirici sisteminin stokiometrisi de sertleşmiş malzemenin özelliklerini etkiler. Çapraz

bağlantı yoğunluğunu kontrol etme eğiliminde olan farklı tip ve miktarlarda sertleştirici kullanılması, yapıyı değiştirir.

Aşağıda tarif edilen amin ve fenolik reçineye dayalı kürlenme maddeleri, epoksi reçinelerinin kürlenmesi için yaygın olarak kullanılmaktadır [10,11].

2.2.2.1.1. Amin Bazlı Kürlenme Maddeleri

Aminler, epoksi kürü için en yaygın kullanılan kürlenme maddeleridir. Birincil ve ikincil aminler epoksi ile oldukça reaktiftir. Tersiyer aminler genellikle kür reaksiyonları için hızlandırıcı olarak bilinen katalizörler olarak kullanılır. Aşırı miktarda katalizör kullanımı daha hızlı sertleşme sağlar, ancak genellikle çalışma ömrü ve termal stabiliteyi etkiler. Katalizörlerin katalitik aktivitesi, nihai iyileştirilmiş polimerin fiziksel özelliklerini etkiler.

2.2.2.1.2. Fenolik Novolak Reçineler

Epoksi reçineler fenolik sertleştirici ile külendiğinde mükemmel yapışma, mukavemet, kimyasal ve aleve karşı direnç sağlar. Fenolik novolakla kürlenmiş epoksi sistemleri, düşük su emilimi, mükemmel ısı ve elektrik direnci nedeniyle çoğunlukla kapsülleme için kullanılır. Tam kürlenmenin gerçekleşmesi için bir hızlandırıcı gereklidir [11].

2.2.3. Boya ve Kaplamalar

Epoksi ile güçlendirilmiş kaplamalar ve kullanılan boya uygulamalarında çok çeşitli sektörlerden faydalanmaktadır. En yaygın olanları (döşeme dahil) inşaat, gemi yapımı, su veya kanalizasyon arıtma ve ev aletleri. Epoksiler kapladıkları veya yapıştırdıkları malzemeye yeni performans özellikleri getirerek verimliliği ve teknik avantajları artırır. Epoksi kaplamalar şunları içerir:

- Anti-korozif primerler
- Primer bağlı kaplamalar
- Ağır iş ara ürünleri
- Astar boyalar
- Aşınmaya dayanıklı kaplamalar
- Kimyasala dayanıklı tank balataları

- Ateşe dayanıklı kaplamalar
- Isıya dayanıklı kaplamalar (230 ° C'ye kadar)

2.2.4. Endüstriyel ve Günlük Kullanımlar

Epoksiler, gemileri ve gemi aletleri yapımında, uçaklar, uzay araçlarını ve uydu sistemlerini inşa etmek için koruyucu, yalıtıcı kaplamalar ve astarlar olarak kullanılır. Güçleri nedeniyle yenilenebilir enerji sektöründe rüzgâr türbini direklerinin çelik gövdelerini kaplamak, bıçaklarını üretmek ve hidroelektrik santrallerinin yapılarını korumak için kullanılmaktadır. Diğer ilgili uygulamalar arasında içme suyu, atık, petrol ve gaz için kullanılan borularda da bulunmaktadır.

İnşaat sektöründe epoksiler; yapısal parçalarda, mühendislik yapıştırıcılarında, boyalarda dayanıklılık, mukavemet ve esnekliği arttırmak, daha uzun ömürleri garanti etmek, yeniden boyama ve yenileme ihtiyacını azaltmak için kullanılmaktadır. Döşemeler gibi uygulamalarda, daha güçlü temizlik maddeleri kullanıldığı için yüksek hijyen standartlarını korumaya yardımcı olurlar. Mermer gibi malzemeler üzerinde kullanıldığında, estetik özelliklerini de geliştirirler. Son olarak, ticari ve endüstriyel tesislerde de yangın geciktirici kaplamalar olarak kullanılmaktadır.

Epoksiler genellikle alışveriş merkezleri, hastaneler, okullar, hapishaneler ve endüstriyel binaların zeminlerini kaplamak için sıvı macun veya harç olarak kullanılır.

Gıda endüstrisinde epoksiler, korozyondan, gıdaların lezzetini koruyacak bir astar olarak kullanıldığı kutular ve özel ambalajlarda da bulunabilir [12].

2.2.5. Ev Uygulamaları

Son olarak, epoksiler, temizlik maddelerinden ve gıda asitlerinden çıkan atık maddelerinin suya karşı direncini artıran kanalizasyon borularında, aynı zamanda korozyon, sert koşullar, yıpranma ve aşınmadan koruyan fonksiyonel toz boya kaplı ev aletlerinde kullanılmaktadır.

Toz boya kaplı en yaygın ürünler buzdolapları, çamaşır makineleri, çamaşır kurutma makineleri vb. kaplamalar, cihazların mekanik aşınmaya, darbelere ve diğer dışarıdan gelecek darbelere dayanacak şekilde ya da makineleri temizlemek için kullanılan kimyasallardan koruyacak şekilde desteklenerek, metal kaplamayı her türlü duruma karşı korumayı sağlar. Epoksiler sayesinde bugün satın alınan aletler, birkaç yıl öncesine kıyasla genişletilmiş ürün servis ömrüne ve estetiğe sahiptir.

Epoksi reçinelerle yapılan toz kaplamaların avantajları, rakip malzemelere kıyasla geliştirilmiş performans özellikleri ile belirtilir. Polimer ağırlı birleşik pigmentler ve katkı maddeleri, uzun bir süre boyunca yeni bir görünüm elde edebilen bir yüzey sağlayan sıkı sıkıya örülmüş üç boyutlu bir ağ oluşturur [12].

2.3. Sol-Jel Kaplama Yöntemleri

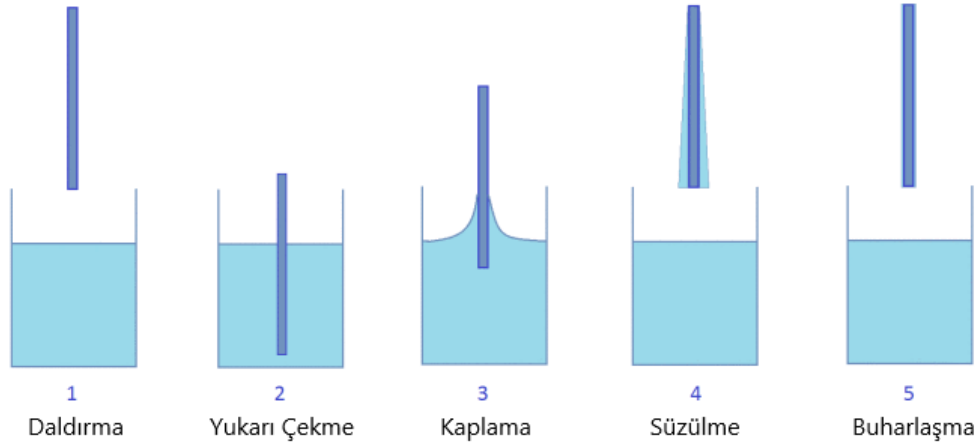
Sol-jel yöntemi cam, seramik, metal ve plastik gibi altlıkların(taban) kaplanarak yüzey özelliklerini iyileştirmek, yeni özellikler kazandırmak (optik, elektronik, kimyasal ve mekanik gibi) amacıyla uygulanan bir kaplama tekniğidir.

Sol-jel kaplama yöntemleri şu şekilde sıralanır [13]:

1. Daldırma Tekniği ile Kaplama Yöntemi (Dip Coating)
2. Püskürtme Tekniği ile Kaplama Yöntemi (Spray Coating)
3. Akış Tekniği ile Kaplama Yöntemi (Flow Coating)
4. Döndürme Tekniği ile Kaplama Yöntemi (Spin Coating)
5. Laminer Tekniği ile Kaplama Yöntemi (Laminar Coating)
6. Merdaneli Tekniği ile Kaplama Yöntemi (Roll Coating)
7. Baskı Tekniği ile Kaplama Yöntemi (Printing Coating)

2.3.1. Daldırma Tekniği ile Kaplama Yöntemi (Dip Coating)

Bu yöntem sol-jel kaplama yöntemlerinin en önemlilerinden birisidir. Saydam iletken tabakaların üretiminde kullanılır. Bu yöntem, kontrol altındaki sıcaklıklarda bir altlık ile hazırlanan sol içerisinde belirlenmiş bir hızla daldırılıp dikey olacak şekilde aynı hızla geri çıkarılması yoluyla gerçekleşen film kaplama işlemidir. Bu yöntemle kaplama yapıldığı zaman film kalınlığı, taşıyıcı sole daldırılıp çıkarıldığında zamanla değişmez. Daldırma yöntemiyle hazırlanan kaplamalar, tek bir işlemde camın her iki yüzeyine de uygulanır [13]. Akademi ve endüstride birçok kimyasal ve nanomateryal mühendislik araştırma projesi daldırma kaplama tekniğini kullanırlar [14]. Daldırma tekniği ile kaplama yöntemi Şekil 2.7.' de aşağıdaki gibi gösterilmiştir.



Şekil 2.7. Daldırma tekniği ile kaplama yöntemi [15]

Daldırma tekniği ile kaplama yöntemi aşamaları şunlardır:

- Daldırma
- Yukarı çekme
- Kaplama
- Süzülme
- Buharlaştırma (alkol gibi uçucu çözeltiler kullanılmasıyla, buharlaşma yukarı çekme, kaplama ve süzülme aşamalarında da gerçekleşir)

Daldırma aşamasında taşıyıcı sabit bir hızla solün içine daldırılır ve yukarı çekme aşamasında daldırıldığı hızla (10-107 mm/dak) beklemeden yukarı çekilir.

Kaplama aşamasında taşıyıcının sol ile temasa giren kısımları kaplanmış olur. Bu aşamada etkili olan kuvvetler şunlardır:

- Yer çekimi kuvveti
- Sol ile taşıyıcı arasındaki sürtünme kuvveti
- Solün taşıyıcıya tutunmasından oluşan yüzey gerilimi kuvveti

Süzülme aşamasında yukarıda belirtilen kuvvetlerin etkisi altında bazı sol damlacıkları, taşıyıcının kenarlarından süzülerek yüzeyi terk eder.

Buharlaştırma aşamasında, süzülme aşamasında süzilemeyen sol damlacıkları buharlaşarak uçar. En son olarak taşıyıcı üzerinde kalan sol, fırınlama işlemi sonucu film haline dönüşür [16].

Bu yöntemin avantajları şunlardır:

- Her şekilde ve boyutta numune kaplaması yapılabilir. (Tüp, boru çubuk gibi farklı geometriye sahip numuneler kolaylıkla kaplanabilir)
- Kalınlık kontrol altında tutulabilir.
- Katkı miktarını en alt düzeyde tutmak bu yöntem ile daha kolaydır.
- Çözücü veya çözeltinin özelliklerine karşı çok duyarlı değildir.
- Fazla miktarda numune aynı anda ekonomik bir şekilde kaplama yapılabilir.
- Kolay bir yöntem olduğu için maliyeti de ucuz olabilir.

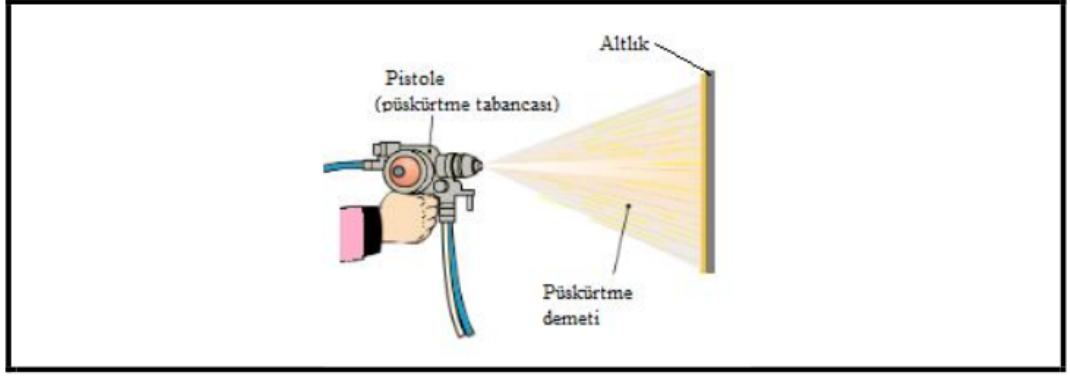
Bu yöntemin dezavantajları şunlardır:

- Özellikle büyük taşıyıcılar için büyük miktarda çözelti gereklidir. Çözelti pahalı ise veya çözelti sabit değilse bu yöntem kullanışlı değildir.
- Çapraz katkısından dolayı çok katmanlı sistemler için iyi bir yöntem değildir fakat kullanılabilir.
- İşlem sırasında taşıyıcının her iki tarafı kaplandığından sadece bir tarafına kaplama yapmak istendiğinde diğer yüzü korumak gereklidir.

2.3.2. Püskürtme Tekniği ile Kaplama Yöntemi (Spray Coating)

Püskürtme tekniği ile kaplama yönteminde, çözeltinin basınçlı şekilde nozülden püskürtülmesiyle ince damlacıklar üretilir. Üretilen damlacıklar bir altlık yüzeyine püskürtülmesiyle kaplama işlemi yapılır. Altlık yüzeyine ulaşan sıvı damlacıkların yüksek reaktiviteleri nedeniyle sürekli bir film oluşur. Oluşan film çözücü buharlaşması ile kurumaya başlar ve ısılın parçalanmasıyla kaplama elde edilir.

Bu tür kaplama işleminde altlık yüzeyine sıvı damlacıklar olarak değil de nanometre boyutundaki kuru küçük tanecikler şeklinde kaplama oluşur. Püskürtme tekniği ile kaplama yönteminin gösterilmesi Şekil 2.8.' de aşağıdaki gibi gösterilmiştir.



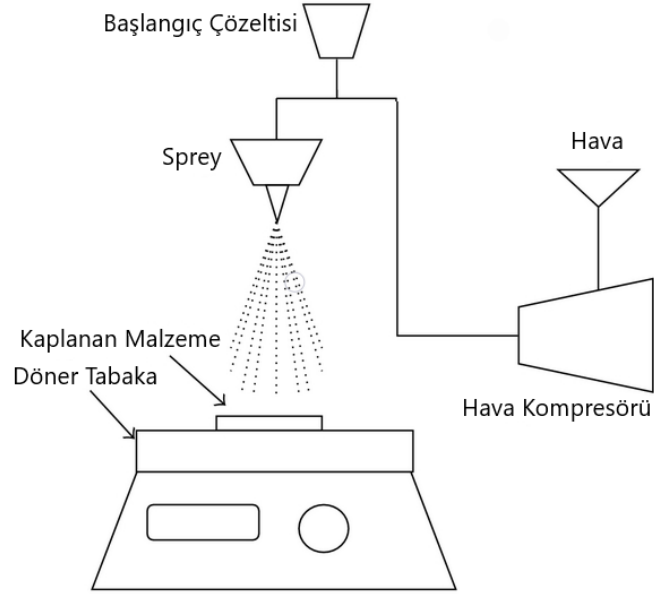
Şekil 2.8. Püskürtme tekniği ile kaplama yönteminin gösterilmesi

Püskürtme ile kaplama tekniği yüksek üretim hızı, karmaşık şekillerde bile kaplama kolaylığı, düşük maliyet, ucuz ekipman maliyeti ve sürekli proses olması gibi avantajlarının yanında kalınlığın her zaman homojen olamaması ve tekrarlanabilirlik kalınlık sorunları nedeniyle kısıtlamalara sahiptir.

Püskürtme tekniği endüstride genellikle organik vernik için kullanılmaktadır. Preslenmiş cam veya gelişigüzel şekillendirilmiş cam kalıplarının kaplanması için geçerli bir yöntemdir [16].

Daldırma kaplama ve döndürme kaplama teknikleriyle karşılaştırıldığında, iyi damlacıklar oluşturmak ve iyi sprej yapmak için çözelti viskozitesinin azaltılması gerekir. Ayrıca diğer tekniklerle karşılaştırıldığında malzeme boyutunun büyük olduğu seramik endüstrisinde uygulanabilirlik açısından oldukça önem taşır. Püskürtme yöntemi, endüstriyel uygulamalar için büyük ölçekli kaplamaların seri üretimi için kolay uygulanabilen kısmen basit ve ucuz bir yöntemdir. Fakat püskürtme tekniğinin ekonomik, basit, film büyüme hızının yüksek olması, kolaylıkla katkı yapılması, yüksek biriktirme oranları ve malzeme kaybının düşük olması gibi avantajları vardır [17].

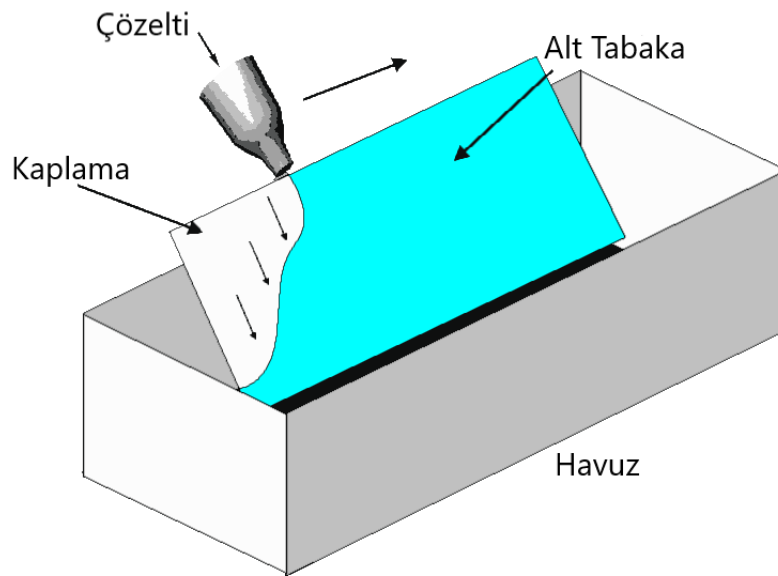
TV ekranlarının sol-gel yöntemiyle kaplanmasını sağlamak için belirli markalar birleştirilmiş döndürme (spin) ve püskürtme teknikleri de geliştirmişlerdir. Püskürtme tekniği ile dekoratif cam kaplama uygulaması Şekil 2.9' da aşağıdaki gibi gösterilmiştir [16].



Şekil 2.9. Püskürtme tekniği ile dekoratif cam kaplama uygulaması

2.3.3. Akış Tekniği ile Kaplama Yöntemi (Flow Coating)

Akış kaplama tekniğinde kaplanacak parça askıda tutulur ve kaplama çözeltisi üzerine dökülür. Fazla gelen çözelti kaplanacak malzemenin üzerinden akarak tekrar kullanılmak üzere bir havuzda toplanır. Akış tekniği ile kaplama yönteminin gösterilmesi Şekil 2.10’ da aşağıdaki gibi gösterilmiştir.



Şekil 2.10. Akış tekniği ile kaplama yönteminin gösterilmesi

Akış kaplama tekniği; kaplamanın kalınlığına, alt tabakanın eğim açısına, kaplama sıvısı viskozitesine ve çözücü buharlaştırma oranına bağlıdır. Akış-kaplama tekniğinin avantajı, düzlemsel olmayan büyük alt tabakaların kolaylıkla kaplanabilmesidir. Bu teknik ile uygulanan kaplamalar, daldırma ve döndürme kaplama tekniğine uygun olmayan çok geniş yüzeyli parçalar için kullanılır. Kaplamanın yüzeyi geniş olmasından dolayı döndürülemediği için kaplama yapılacak yüzeyde homojen kalınlığı elde etmek zordur. Kaplama kalınlığı tepeden tabana doğru artış gösterdiği için kaplama yüzeyinde homojen kalınlık elde edilmesi güçtür. Bu yüzden görünüm kalitesi de düşüktür.

Akış kaplama tekniğinin uygulanması hızlı ve kolay bir yöntemdir. Ekonomik açıdan çok düşük yatırım, teçhizat, işçilik ve bakım maliyeti gerektirir. Özellikle boru hatlarında yaygın olarak kullanılır [16].

2.3.4. Döndürme Tekniği ile Kaplama Yöntemi (Spin Coating)

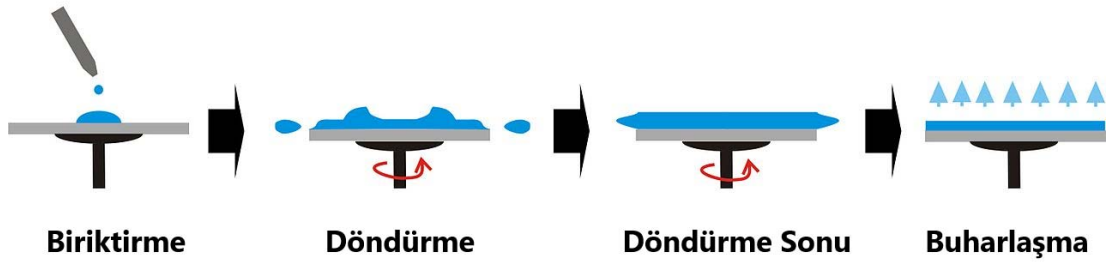
Döndürme tekniği ile kaplama yöntemi, ince filmlerin üretiminde uzun yıllardır kullanılan bir yöntem olup bir çözelti damlasının bir altlığın (metal, plastik, cam ve yarı iletken altlık) merkezine damlatılması ve sonra alt tabakanın yüksek dönme hızlarında (3000 dev/dak) döndürülmesi esasına dayanır. Döndürmeli kaplama işleminde, alt tabaka, kaplama alanına dik olması gereken bir eksen etrafında dönmektedir. Çözeltinin alt tabakanın yüzeyine düzgün olarak dağılması sağlanır.



Alt tabakanın çok yüksek hızlarla (3000 dev/dak – 10000 dev/dak) döndürülmesiyle fazla çözeltinin uzaklaştırılması ve kalan çözeltinin alt tabaka yüzeyine ince film şeklinde yayılmasına neden olur. Oluşan filmin kalınlığı ve çözelti

özellikleri (viskozitesine, kuruma hızına, katı oranına ve yüzey gerilimleri) ile işlem şartlarına (devir, hızlandırma) bağlıdır.

Oftalmik cam endüstrisinde temiz oda koşullarında ve tam otomatik elleçleme altında tam otomatik eğirme kaplama işlemleri gerçekleştirilmiştir. Kaplama kalınlığı, yüzlerce nanometre ve 10 mikrometre arasında değişir. Planya olmayan alt tabakalarda bile homojenliği yüksek kaplama kalınlığı elde edilebilir. Kaplamanın kalitesi kaplama sıvısının reolojik parametrelerine bağlıdır ve bunlardan birinin Newton rejiminde çalışması gerektiği belirtilmelidir. Diğer bir önemli parametre, çevredeki atmosferin Reynolds sayısıdır. Dönme hızı bir aralıkta ise, atmosferik sürtünmenin yüksek Reynolds sayılarına (türbülans) yol açması durumunda, optik kalitedeki bozukluklar gözlemlenir. Döndürme tekniği ile kaplama yönteminin gösterilmesi Şekil 2.11’ de aşağıdaki gibi gösterilmiştir.



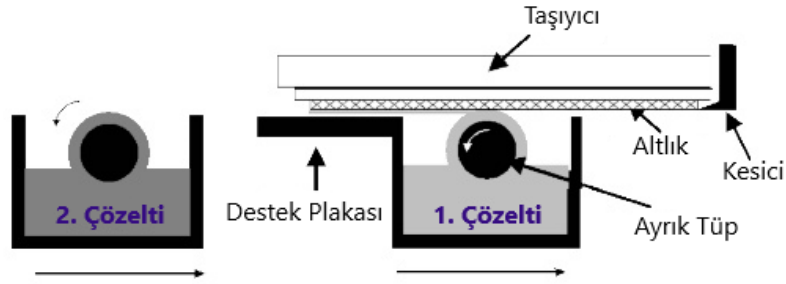
Şekil 2.11. Döndürme tekniği ile kaplama yönteminin gösterilmesi

Meyerhofer, eğri kaplı bir tabakanın son kalınlığının, denklemde gösterilen yarı deneysel formülle, açısal hız, viskozite ve çözücü buharlaşma hızı gibi işlem ve malzeme parametreleri üzerindeki bağımlılığını tanımlamıştır [16].

$$h = (1 - \rho_A / \rho_{A0}) \cdot \left(\frac{3\eta \cdot m}{2\rho_{A0} \cdot \omega^2} \right)^{1/3}$$

2.3.5. Laminer Tekniği ile Kaplama Yöntemi (Laminar Coating)

Döndürme ve spreyleme kaplama tekniklerine göre kaplanacak miktardan daha fazla kaplama malzemesi kullanılmaktadır. Daldırma ve akış kaplama teknikleri genelde kaplama malzemesinin raf ömrüne bağlı kalıp, optik uygulamalarda da daldırma kaplama tekniğinde kaplama maddesinin yalnızca %10-20 kısmı kaplama üretimi için uygulanabilmektedir. Laminer tekniği ile kaplama yönteminin şematik gösterilmesi Şekil 2.12.' de aşağıdaki gibi gösterilmiştir.



Şekil 2.12. Laminer tekniği ile kaplama yönteminin şematik gösterilmesi

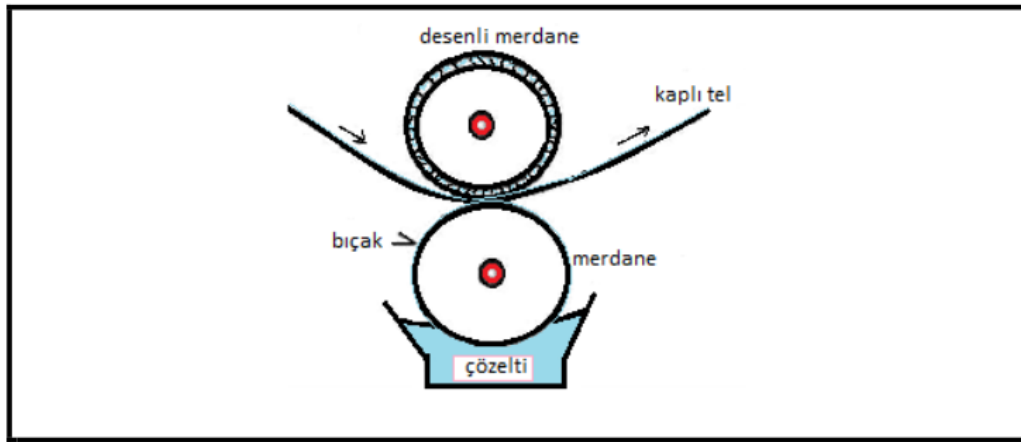
Altlık yüzeyinin altında bulunan boru şeklindeki dağıtım ünitesi fiziksel temas olmadan hareket ettirilir. Çözelti gözenekli silindir merdane ve altlık yüzeyi arasında kendi kendine meydana gelen bir baskıya par ve kılcak yığıma koşulları gerçekleştirildiğinden yüksek derecede tek düzeyde bir kaplama oluşturulur. Laminer kaplama yöntemi 2.9.'da görüldüğü gibi biri diğerini takip eden iki ayrı hat kullanılarak çok katmanlı kaplamalar üretilebilir. Bu şekilde birden fazla katmanlı kaplama uygulamaları yapmak da mümkündür [17,18].

2.3.6. Merdaneli Tekniği ile Kaplama Yöntemi (Roll Coating)

Merdaneli tekniği ile kaplama yöntemi, bir veya daha fazla dönen merdaneler kullanılarak sürekli olarak hareket eden bir ağ veya alt tabaka üzerinde ince bir sıvı filmin oluşturulduğu bir işlemdir. Gravür kaplama, baskı endüstrisinden evrimleşmiş bir rulo kaplama tekniğidir. Yüksek hızda ince düşük viskoziteli sıvı kaplamalar uygulamak için kullanılır. Kaplamalar 1-50 mm kalınlığındadır ve kaplama hızı saniyede 15 metreye kadar çıkabilir.

Bir gravür kaplayıcıda olması gereken en önemli özellik desenli krom silindirdir. Olukların veya hücrelerin modeli, mekanik gravür (tırtıl) kimyasal ile aşındırma veya elektromekanik gravür silindirinin üzerine işlenir. Gravür silindir

üzerine ekstra bir kaplama çözeltisi uygulanır ve esnek bir bıçakla gerçekleştirilir. Gravür silindire fazla miktarda kaplama çözeltisi uygulanır ve daha sonra da kesilir. Bıçak kaplama hücreleri kısmen kaplama sıvısı ile doldurulur. Hücreler daha sonra hücrelerdeki kaplamanın bir kısmının ya ağa (doğrudan gravürde) ya da ofset ruloya (ofset gravüründe) aktarıldığı bir kıştırma maddesine geçmektedir. Bir ofset gravür kaplayıcıda, kaplamanın ağa direkt olarak aktarılması ikinci bir kıştır. Merdaneli tekniği ile kaplama yönteminin şematik gösterilmesi Şekil 2.13' de aşağıdaki gibi gösterilmiştir.



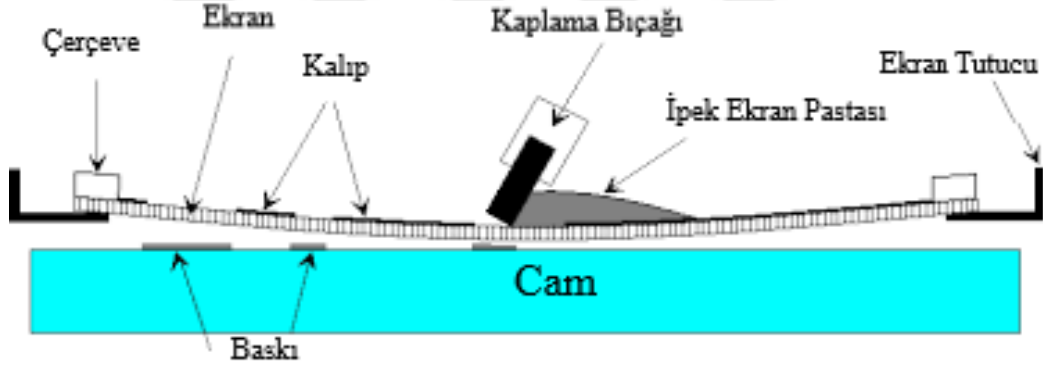
Şekil 2.13. Merdaneli tekniği ile kaplama yönteminin şematik gösterilmesi

Gravür kaplamanın ana hedefi, hücre hacmi ve hücre bütünlüğü tarafından kontrol edilen kaplama kalınlığı ve tekdüzelik ile, yüksek hızda ince kaplamaların gerçekleştirilmesidir. Bu yöntemin bazı dezavantajları da vardır. Kaplama kalınlığının az bir miktardan daha fazla değiştirilmesi, gravür rulusunun değiştirilmesini gerektirir. Çünkü kaplama kalınlığı esas olarak gravür rulusundaki hücrelerin hacmiyle belirlenir. Her hücre diğerlerine benzer şekilde davranmalı ve filmin her bir hücreden çıkarılmasının stabilitesinin daha yüksek hızlarda ve daha düşük kaplama kalınlığında elde edilmesi güçtür. Ek olarak, aşındırıcı kaplama formülasyonları gerçekleştirildiğinde gravür rulusunun aşınmasında bir sorun olabilir [20]. En önemli avantajları ise; kaplama kalınlıkları, yüksek hızlarda üretim yapılabilmesi, homojenliği, merdane yüzeylerindeki doku hacmi ile kontrol edilebilmesidir. Fakat bu yöntemde merdanelerin aşınması ve işlem düzeneklerinin değiştirilmesinin uzun zaman alması hem ekonomik yönden hem de zaman açısından problem

oluşturmaktadır. Bu yöntem plastik şeritler üzerine anti-reflektif kaplamalar yapılmasında da yaygın olarak kullanılmaktadır [19].

2.3.7. Baskı Tekniği ile Kaplama Yöntemi (Printing Coating)

Genellikle dekor camlar için kullanılan bir tekniktir. Bu kaplama tekniğinde, belirli bir dokuya sahip ipekten yapılmış taslak tabakasına çözelti iyice emdirildikten sonra malzeme yüzeyine baskı uygulanması ile kaplama gerçekleşir. Tipik film kalınlığı 10-100µm aralıklarındadır. Kaplama malzemelerinin ana maddesi organik polimer kökenlidir. Bu kaplama tekniğinde de seramik boyalı emaye kaplamalar ve uygun ergime sıcaklıklı flitler gerçekleştirilmektedir. Bu tür kaplamalarda düşük sıcaklık pirolizi veya UV (ultra viole) pirolizi kullanılmalıdır. Ink jet baskı gibi çeşitli türde diğer baskı teknikleri de yaygın olarak kullanılmaktadır. Baskı tekniği ile kaplama yönteminin şematik gösterilmesi Şekil 2.14.' de aşağıdaki gibi gösterilmiştir.



Şekil 2.14. Baskı tekniği ile kaplama yönteminin şematik gösterilmesi

Genellikle otomotiv endüstrisinde, dekoratif cam üretiminde, gösterge panellerinin içi ve fırın camlarının kaplamasında kullanılmaktadır. Mikro optik elementlerde ve seramik ve cam yüzeylerin kaplanması da kullanılmaktadır [16].

2.4. Sol-jel Yönteminin Avantajları ve Dezavantajları

Sol-jel yöntemi, kullanılan diğer kaplama yöntemlerine göre birçok avantajının olmasından dolayı teknolojiye oldukça tercih edilen bir yöntemdir. Yöntemin bazı avantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- Düşük sıcaklıklarda saf ve homojen yapıda filmlerin elde edilebilmesi

- Çok katlı kaplama yapılabilmesi
- Kaplanan filmin mikro yapısının kolaylıkla kontrol edilebilir olması
- Değişik geometrilere sahip cisimlerin homojen olarak kaplanabilmesine olanak sağlaması
- Yeni malzemeler ve özellikler elde etmenin mümkün olması
- Tehlikesiz olması.

Bunlarla birlikte sol-jel yönteminin bazı dezavantajları da aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- Kaplama işlemi sırasında malzeme kaybının çok fazla olması,
- Filmlerde kalıntı olarak hidroksil ve karbon çözeltilisinin kalması
- Kullanılan kimyasal çözeltilerin sağlığa zararlı olması,
- Kullanılan hammadde maliyetinin yüksek olması,
- Oluşan yapı içerisinde ekstra küçük gözeneklerin kalması,
- Tercih edilen diğer yöntemlere göre kaplama işleminin uzun sürmesi [20,22].

2.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope) (SEM)

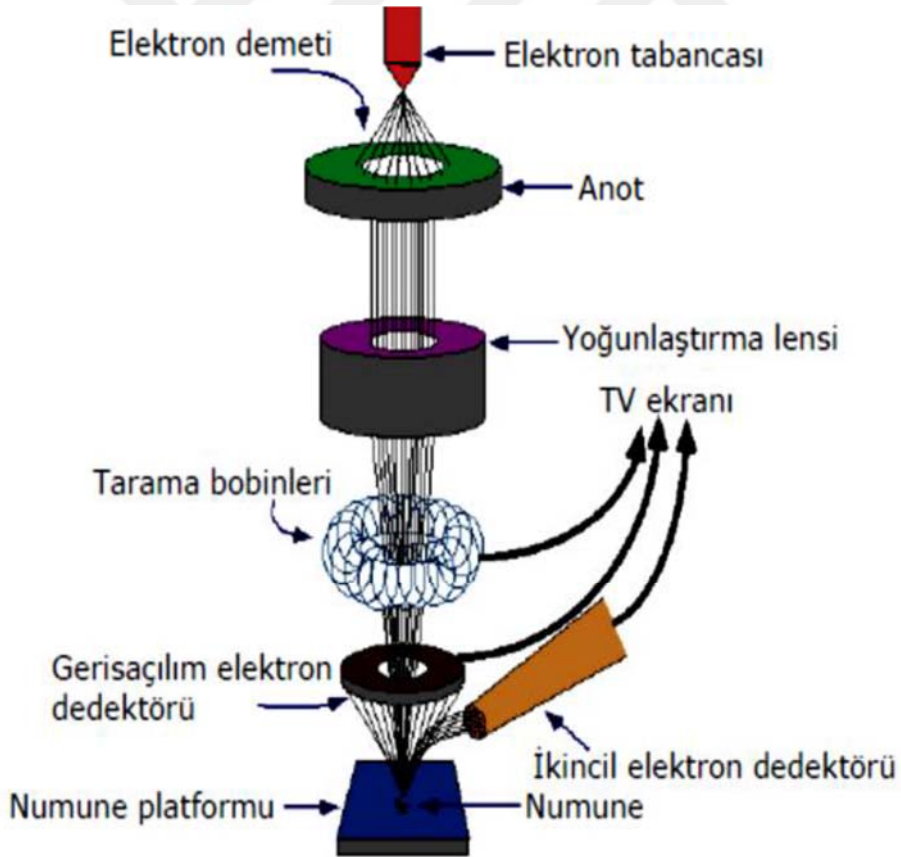
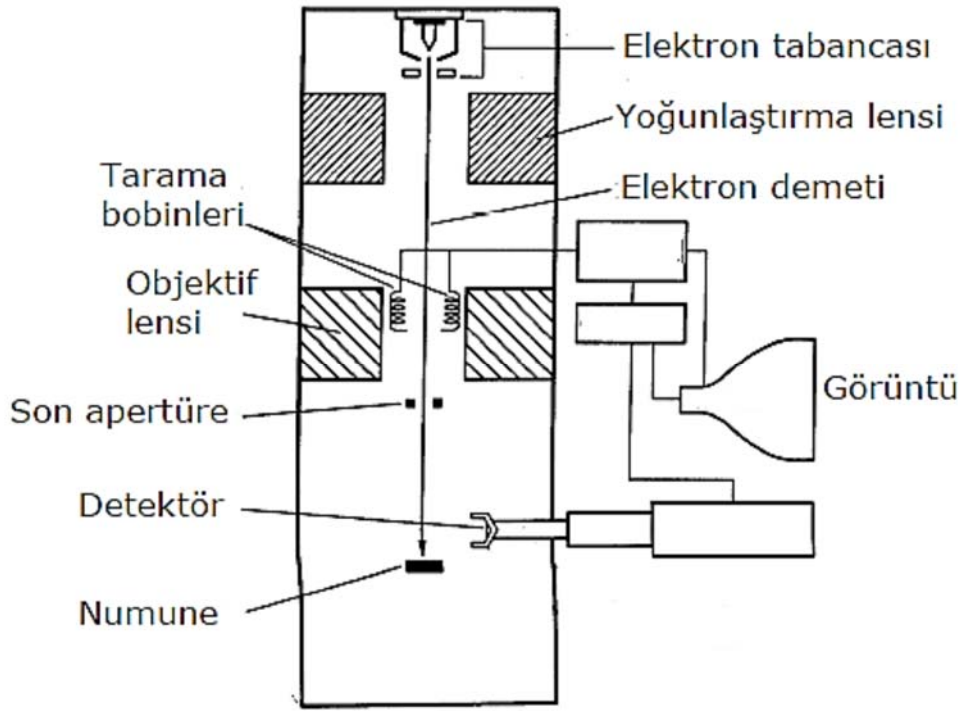
SEM (Scanning Electron Microscope) veya Taramalı Elektron Mikroskobu, küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektronlarla yüzeyin taranması prensibiyle çalışır. 1930'lı yıllarda Manfred von Ardenne öncülüğünde geliştirilmiştir. Yüzeyden yayılan ikincil (secondary) elektronlarla yapılan ölçüm (en sık kullanılan biçimiyle), özellikle yüzeyin engebeli (topografik) yapısıyla ilişkili bir görüntü oluşturur. Taramalı Elektron Mikroskobu, araştırma-geliştirme çalışmalarında birçok dalda kullanımı yanında, tıp ve kriminal uygulamalarda, biyolojik bilimlerde, mikro elektronikte yonga üretiminde, sanayinin değişik kollarında hata analizlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. 1965 yılında ilk ticari taramalı elektron mikroskobu kullanılmaya başlanmış ve sonraki teknik gelişmeler birbirini izlemiştir. Taramalı Elektron Mikroskobunda görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasındaki etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir.

Bu algılayıcılardan gelen sinyaller modern sistemlerde dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir. Gerek odak derinliği (depth of focus), gerek ayırım gücü (resolution) gerekse görüntü ve analizi birleştirebilme özelliği, taramalı elektron mikroskobunun kullanım alanını genişletmektedir. Büyütme gücü çok yüksektir. Lif kesitlerin ve içyapısı incelenmesinde kullanılır. Kaplama yüzeylerin karakterizasyonun da taramalı elektron mikroskobu kullanılır.

Katı malzemelerin tümünü mikro ve nano ölçekte yapılarını tayin edebilen ve yapıların elementel analizini yapabilen elektron mikroskobu tüm endüstri sektörlerinde farklı tekniklerle üretilen ya da aynı teknikte farklı firmalar tarafından üretilen malzemelerin karşılaştırılmasında kullanılır [23-24].

Çalışma Prensibi

SEM Numune Hücresi, Optik Kolon ve Görüntüleme Sistemi olarak üç bölümden oluşur. Optik kolon kısmında elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için yoğunlaştırıcı mercekler, demeti numune üzerinde odaklamak için objektif mercek, bu merceğe bağlı farklı çapta apatürler ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri bulunur. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve numune 10^{-4} Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır. Sistemde, numune girişimi ile elektron demeti sonucunda oluşan farklı elektron ve ışınları toplayan detektörler, sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır. SEM' in çalışma prensibi Şekil 2.15.' te aşağıdaki gibi gösterilmiştir [23-24].



Şekil 2.15. SEM' in çalışma prensibinin şematik gösterimi

SEM 'de Numune Hazırlama

SEM içinde incelenen numuneler iletken olanlar ve olmayanlar şeklinde kategorize edilebilir. Hazırlama esnasında hesaba katılabilecek faktörler aşağıda verilmiştir:

1. Numunenin büyüklüğü (gerekirse), numuneyi tutacak veya koyacak yere (holders and stages) uyması için küçültülmelidir.
2. Madde, SEM içindeki yüksek vakuma karşı koyabilmelidir. Maddenin şekli değişmemeli ve fazla gaz çıkarmamalıdır. Burada soğuk stage yardımcı olabilir.
3. Numune temiz, tozsuz, lekesiz ve yağsız olmalıdır. (Bunların oluşu yük birikimi ve kirlenme etkilerine yol açabilir.)
4. Numunenin altınla kaplanması gibi şeyler ikincil ürünün az miktarlarda kullanıldığında daha iyi olmasını sağlayabilir.
5. Hazırlama işlemlerinden dolayı yüzey yapının herhangi bir zarar görmesi bazı yüzeysel ayrıntılara yol açacaktır ve bunlar resimleri kaydetme aşamasındaki büyüklükte anlaşılmaya çalışılmalıdır.
6. Ortaya çıkan sonucun hazırlama işleminden dolayı olduğuna şüpheleniliyorsa kontrol numunesi kullanılmalıdır.
7. Numune stub'ı (holder) yer potansiyeli iyi bir elektrik temasında olmalıdır.
8. Numunenin yüzeyi ile numunenin stub'ı arasında iyi bir elektrik teması olmalıdır. Mesela numuneye gümüş-dağ gibi iletken boyalar sürülür ve gerekirse numune yeteri kadar kaplanır.
9. Numune stub'ı mümkün olduğunca az backscattered ve secondary elektronlara yol açmalıdır. Genellikle alüminyum stub'lar kullanılır, X ışını mikroanaliz uygulamalarında karbon stub'lar kullanılabilir.
10. Küçük parçacıklar en az background sinyal vermesi için mass foil'e çok iyi monte edilir. Örneğin, alüminyum halkası üzerinde uzanan naylon film gibi.
11. Numune, numune tutucusuna (stub) iliştilmeli; böylelikle elektron ısınmasına maruz bırakıldığında hareket etmez.
12. Mevcut asama hareketlerini (yan yatırmak, döndürmek, X, Y, Z) kullanılarak bütün yüzeyin çalışılabilmesi için numune, numune tutucuya (stub) iliştilmelidir.

SEM için incelenecek örnek dokular kadavralardan, biyomateryallerden, biyopsilerden, deney hayvanlarından, endüstri ve sanayi alanından gelir. Örnek fiksatifin dokunun içine işleyebileceği en büyük boyutta alınır. Yumuşak dokuda

yüzey detayını yüksek ölçüde görmek istiyorsak, dokuyu daha küçük boyutta alırız. Alacağımız dokunun eni, boyu ve yüksekliği çalışılan mikroskobun örnek haznesine uygun olmalıdır [23-24].

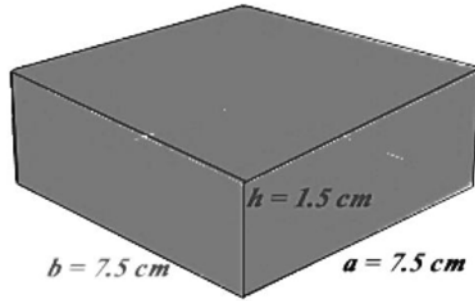
SEM' de analiz yapılacak numunenin maksimum boyutları:

Analiz yapılacak numunenin maksimum boyutları Şekil 2.16.' da aşağıdaki gibi gösterilmiştir.

Eni: max 7,5 cm

Boy: max 7,5 cm

Yüksekliği: max 1,5 cm, olmalıdır.



Şekil 2.16. Analiz yapılacak numunenin maksimum boyutları

SEM'in Kullanım Alanları:

Adli Tıp: Metal parçaları, tahta parçaları, boya ve mürekkep gibi maddelerin karşılaştırılmasında ayrıca saç, deri parçaları, iplik gibi maddeleri inceleyerek polis laboratuvarlarında delilleri incelemede kullanılır.

Metaller: Sıcak ve soğuk gibi farklı koşullarda metallerin dayanıklılığının belirlenmesinde kullanılır. Uçak, otomotiv, savunma sanayinde, güvenlik nedeniyle güçlü metal kullanımı gerektiren uçak, otomobil, tren, gemi gibi araçlarında yapımında kullanılan metallerin dayanıklılığının belirlenmesinde kullanılır.

Bilimsel Araştırmalar: Biyologlar bitki ve hayvan dokularının incelenmesinde, kimyagerler ise mikroskobik kristalleri, metal, plastik, seramik vs. yapısını incelemede SEM 'den yararlanırlar.

Bunun yanı sıra, biyolojik botanik, hücre biyolojisi, tıp (anatomi, biyokimya, fizyoloji, mikrobiyoloji, patoloji, toksikoloji...), madde bilimleri (maddelerin içerik

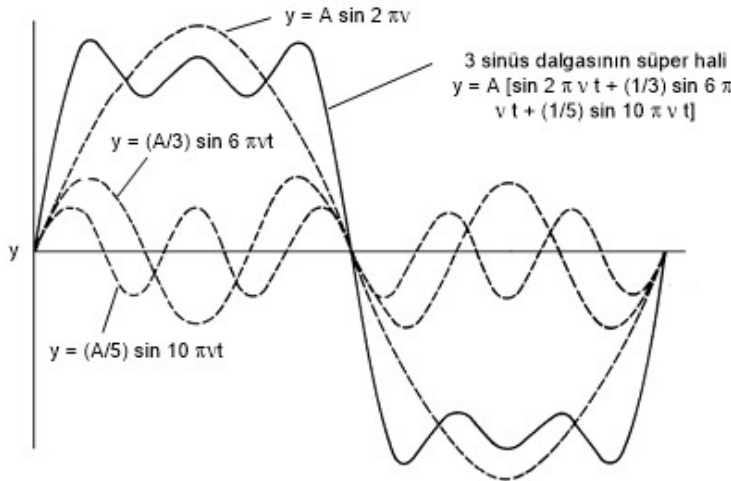
analizleri), malzeme araştırmaları, pürüzlü yüzeylerin incelenmesi, üç boyutlu cisim incelemesi ve yüzey topografyası, malzeme hasarlarının incelemesi, diş hekimliği, arkeoloji, tekstil, mikroelektronikte yonga (chip) üretimi, sanayide hata analizleri gibi pek çok alanda da SEM 'den yararlanılır [24].

2.6. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) (FT IR)

Fransız matematikçisi Sean Fourier'in (1786-1830) geliştirdiği ve Fourier transformasyon (dönüşüm) olarak adlandırılan bir matematiksel işleme göre, bir dalga hareketi basit sinüs veya kosinüslü ifadelerin toplamı ile tanımlanabilir.

$$y = A (\sin 2 \pi n t + 1/3 \sin 6 \pi n t + 1/3 \sin 10 \pi n t + \dots + 1/n \sin 2 \pi n t)$$

Üç sinüs dalgasından, genlikleri 5:3:1 ve frekansları 1:3:5 oranında olduğu halde, bu eşitlikle Şekil 2.17.'deki kesiksiz grafik elde edilir. Bu grafiğin kare dalga şekline çok yakın olduğu dikkat çekicidir.

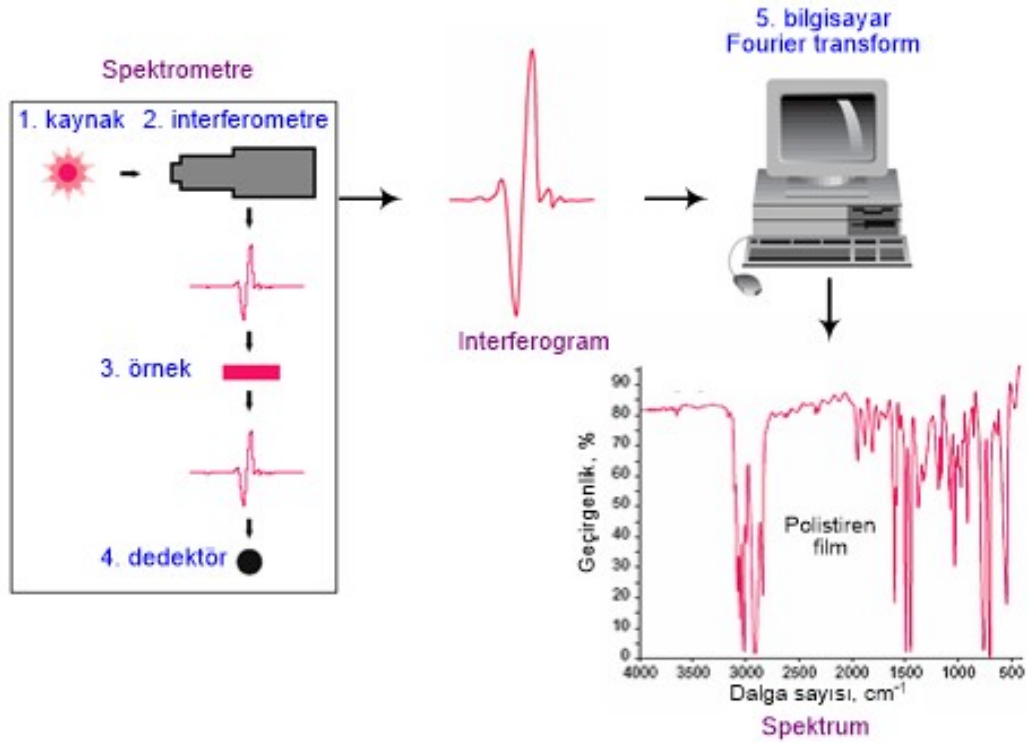


Şekil 2.17. Üç sinüs dalgasının birleşerek bir kare dalga şekline dönüşmesi

Fourier dönüşümü modern bilgisayarlar ile kolaylıkla çözülebilen rutin işlemler haline getirilmiştir. Çoklu cihazların çoğunda sinyal çözme işlemi "Fourier transform" a dayanır ve bu nedenle Fourier transform cihazlar denir. Fourier transform aletleri sadece optik spektroskopiyle sınırlandırılmaz. Nükleer magnetik rezonans,

kütle ve mikrodalga spektroskopileri ve ayrıca bazı elektroanalitik ölçmeler için de kullanılır.

Fourier transform spektroskopisini, ilk olarak 1950'li yılların başında uzak yıldızların infrared spektra çalışmalarını yapan astronomlar geliştirmişlerdir; bu kaynaklardan alınan çok zayıf sinyallerin çevresel gürültülerden ayrılması sadece Fourier tekniği ile sağlanabilmektedir. Fourier transform spektroskopinin ilk kimyasal uygulamaları, on yıl kadar sonra uzak-infrared bölgede yapılabildiği. 1960'lı yılların sonunda uzak infrared ($10-400\text{ cm}^{-1}$) ve orta-infrared bölgelerde çalışabilen cihazlar yapılmıştır. Bir analiz prosesi Şekil 2.18.'de gösterilmiştir.



Şekil 2.18. Bir Fourier transform spektroskopik analiz şeması

Siyah-cisim kaynaktan (1) çıkan infrared ışın demeti, enerjisi kontrol eden bir yarıktan geçerek spektral kodlamanın yapıldığı interferometreye (2) girer. Oluşan interferogram sinyali örnek (3) kompartımanına yönlendirilir; burada örneğin özelliğine ve analiz tipine göre geçirilir veya yansıtılır. Enerjinin özel frekansları örnek tarafından absorblanır. Örnek kompartımanından çıkan demet son ölçme için dedektörden (4) geçer; dedektör, özel interferogram sinyalini algılayabilecek özellikte olmalıdır. Ölçülen sinyal sayısallaştırılır ve bilgisayara (5) gönderilir; burası Fourier

transformasyonun gerçekleştirildiği kısımdır. Sonuç olarak IR spektrum kaydedilir ve kullanıcıya sunulur [25].

Fourier Transform Spektroskopinin Özel Avantajları

Örneğin, normal IR ve Fourier transform IR spektrofotometrelerde m tane geçirgenlik ölçümünün yapılabilirdiği ve her bir pik noktanın (ki buna rezolasyon elementler denir) birbirinden eşit frekans (veya dalga boyu) aralıklarında bulunduğu bir spektrum düşünelim. Spektrumun kalitesi rezolasyon elementlerinin sayısı çoğaldıkça veya ölçümler arasındaki frekans aralıkları küçüldükçe artar. Bu nedenle spektral kaliteyi artırmak için m büyütülmelidir; rezolasyon elementlerinin sayısı artırıldığında, spektrumun çizilme süresi de artar.

500-5000 cm^{-1} aralığını kapsayan bir infrared spektra alınsın. Örnekte, 3 cm^{-1} aralıklarla pik veren rezolasyon elementler bulunuyorsa her iki cihaz için harcanan zaman ve spektra kaliteleri bu basit örnekle açıklanabilir. Normal IR için,

$$m = \frac{5000-500}{3} = 1500$$

Her bir elementin geçirgenliğinin kaydedilmesi için 0,5 saniye gerekirse spektrumun tamamlanması,

$$1500 \times 0.5 = 750 \text{ saniye veya } 750 / 60 = 12,5 \text{ dakika}$$

Rezolasyon elementlerin genişliği 3 cm^{-1} 'den 1,5 cm^{-1} 'e düşürülürse daha yüksek spektral detay elde edilecektir; bu durumda rezolasyon elementlerin sayısı da, ölçüm için gerekli zaman da iki kat olacaktır.

Fourier transform için gerekli zamanın, normal bir spektroskopide tek bir rezolasyon elementinin ölçülmesi için gerekli zamana (0,5 saniye gibi) eşit olduğu kabul edilsin. 0,5 saniyede ölçülen bir Fourier transformda 1500 rezolasyon elementinin herbirinin geçirgenlikleri birer defa ölçülmüştür.

Normal spektropide ise aynı sürede bu elementlerden sadece bir tanesinin geçirgenliği ölçülür, 1500 tanesi için $0.5 \times 1500 = 12.5$ dak. harcanır. Oysa, 12,5 dak. süresin de $12,5 \times 60/0,5 = 1500$ tane Fourier transform alınır, yani her bir rezolasyon

elementinin geçirgenliği 1500 kere okunur. Değerler bilgisayar kanallarında toplanır ve ortalamaları alınır.

Optik cihazların çoğunda, özellikle infrared bölgedeki dizaynlarda rezolasyon elementinin genişliğinin azaltılmasıyla sinyal/gürültü oranı da azalır. Bunun sebebi genişliği azaltmak için dar yarık kullanılması ve transdusere daha zayıf sinyallerin gitmesidir. Infrared dedektörler de sinyalin azalmasıyla gürültüde bir azalma olmayacağından, sinyal/gürültü oranı düşer.

Gürültülü bir ortamdan zayıf bir sinyali alabilmek için en etkin yöntem sinyal ortalama yöntemidir. Bu yöntemde cihaza takılan bir sinyal ayırıcı ile küçük sinyaller büyük gürültülerden ayrılır. Tekniğin uygulanabilmesi için bir sinyalin tekrarlanabilir olması ve büyüklüğünün sürekli ölçülmesi gerekir. Ölçmeler her seferinde birbirinin aynı şekilde yapılabilirse, sonuçlar toplanabilir özellikte olur. Oysa gürültü düzensizdir ve birbirini giderme eğilimindedir, n defa ölçme yapıldığında artışı n kadar değil sadece $(n)^{1/2}$ kadardır. Bu durumda sinyal/gürültü oranı da faktörü kadar düzeltilmiş olur.

Yukarıdaki örnekte ölçme sayısı $n = 1500$ olduğundan, FT IR'de, sinyal/gürültü oranı $(1500)^{1/2}$ kat veya yaklaşık 39 kat artırılmış olur.

Cihazların birçoğunda sinyal ortalama işlemi bilgisayarla yapılır. Burada, ölçme işlemi çok sayıda tekrarlanır ve alınan sinyaller bir veya fazla kanalda toplanır. Yeterli sayıda tekrardan sonra sinyaller toplanır ve ortalaması alınır.

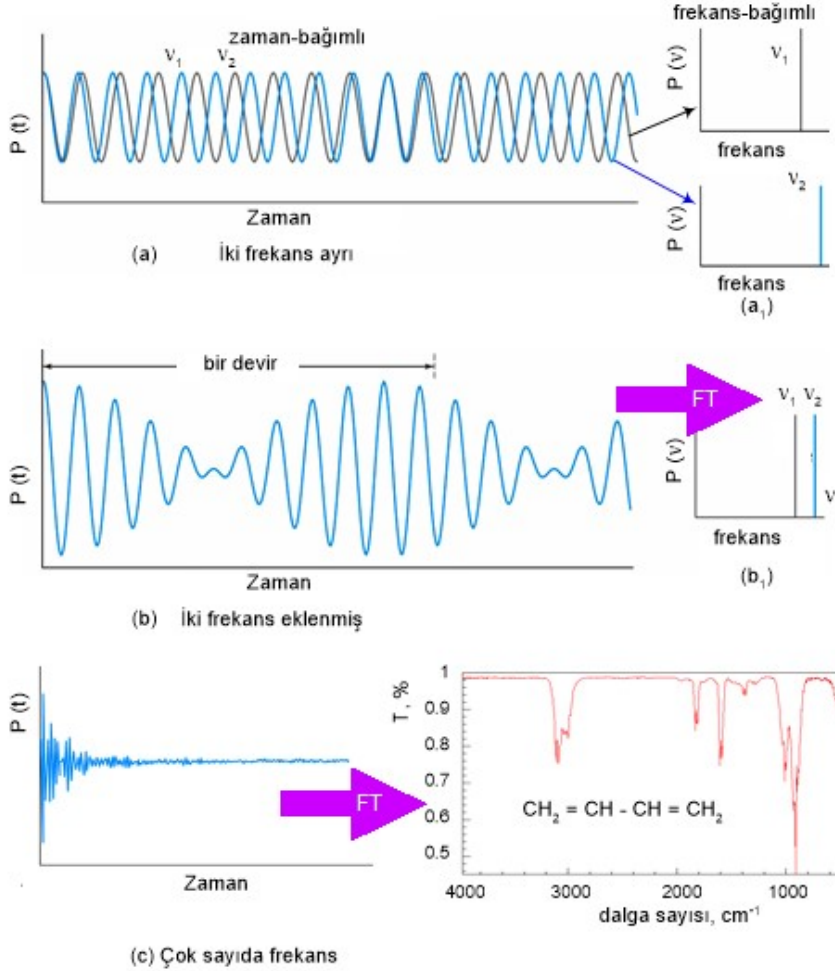
Fourier transform tekniğinde olduğu gibi, tüm rezolasyon elementlerinin aynı anda ölçümlerinin yapılabildiği spektroskopik yöntemlere "katlı veya çoklu (multiplex) yöntemler" denir. Ultraviyole ve görünür spektrada, sabit bir monokromatör ve bir Vidican tüpü ile yapılan ölçmeler de katlı yöntemlerden bazılarıdır [25].

Zaman-Bağımlı Spektroskopi:

Normal spektroskopiye frekans bağımlı spektroskopi denir. Bunda ışının gücü, ışının frekansına (saniye⁻¹) veya dalga boyuna göre kaydedilir. Zaman-bağımlı spektroskopide ise tersine, ışın gücünün zamanla (saniye) değişimi incelenir.

Şekil 2.19. (a)'daki eğri iki ayrı monokromatik kaynaktan gelen iki ışının zaman bağımlı spektrumu gösterilir. n_1 ve n_2 frekansları, aralarındaki küçük frekans farklılıklarının görülebilmesi için aynı grafiğe alınır. Burada güç $P(t)$ zamanın fonksiyonu olarak çizilmiştir. Şekil 2.19. (b)'deki eğri ise, iki frekansın da aynı

kaynaktan gelmesi durumunda çizilen zaman bağımlı spektrumdur. İki dalga faza girerken ve çıkarken bir periyodiklik veya salınım gösterir. Kaynaktan çıkan ışında birkaç dalga boyu varsa (Şekil 2.19. c), zaman bağımlı spektrum karmaşık bir durum alır.



Şekil 2.19. (a) iki-ayrı frekanstaki ışının, (b) iki-ayrı frekanstaki ışının birleştirilmiş halinin ve (c) çok sayıda farklı frekanstaki ışınların zaman-bağımlı ve frekans bağımlı spektrumları

Dalga boylarının sayısı arttıkça zaman skalasında bir tekrarı görmek güçleşir. Bir tekrar şeklin görülebilmesi için bazı dalga boylarının faza girip çıkması gerekir. Çoğu kez birbirine yakın olan dalga boylarının faz dışına çıkmalarıyla sinyal gücü zamanla güçsüzleşir.

Zaman-bağımlı bir spektrum, frekans bağımlı bir spektrumla aynı bilgileri içerir, bunlardan biri matematiksel işlemlerle bir diğerine dönüştürülebilir. Örneğin, Şekil (b), aşağıdaki eşitlikle Şekil (b₁)'den çıkarılmıştır.

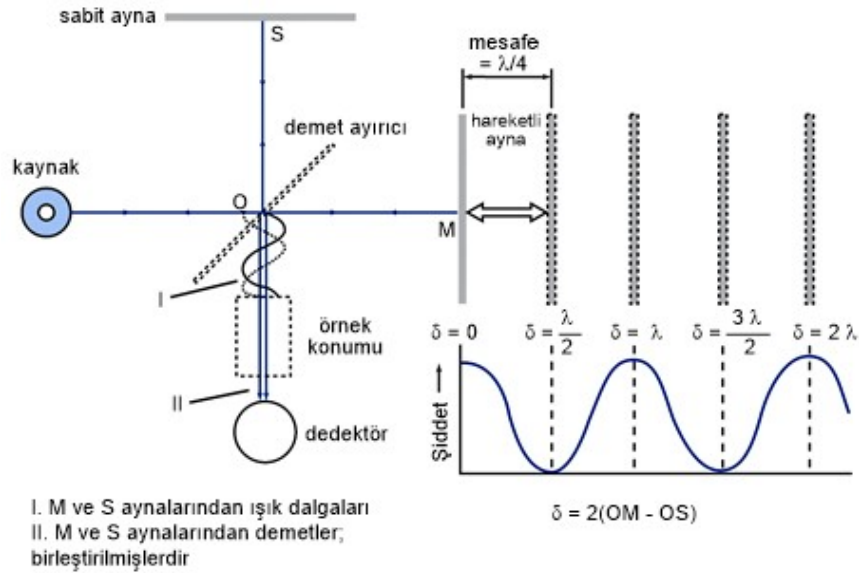
$$P(t) = k (\cos 2\pi n_1 t + \cos 2\pi n_2 t + \cos 2\pi n_3 t)$$

Burada k bir sabit, t zamandır. Hatlar arasındaki frekans farkı, yaklaşık olarak %10 olayındadır.

Zaman ve frekans bağımlı spektrumların birbirine dönüştürülmeleri, birkaç hattan fazla frekans bulunması durumunda çok karmaşıklaşır ve hesaplamalar çok zorlaşır. İşlem sadece yüksek-hızlı bilgisayarlarla yapılabilir [25].

Michelson Interferometreler

İnfrared ışını değiştirmede kullanılan aletler ilk defa 1891'de Michelsonun dizayn ettiği interferometreye benzer. Michelson interferometre bir ışın demetini önce ikiye (yaklaşık eşit güçlerde) ayırır ve bunların yarısını sonra tekrar birleştirir. Birleştirmeyi o şekilde yapar ki birleştirilmiş demetin şiddetindeki değişiklikler, iki yarım demetin yolları arasındaki farkın fonksiyonu olarak ölçülür. Şekil 2.20'de infrared Fourier transform spektroskopide kullanılan Michelson Interferometrenin şematik diyagramı görülmektedir.



Şekil 2.20. Bir Michelson interferometrenin şematik diyagramı

Şekilde görüldüğü gibi, bir kaynaktan gelen ışın demeti paralelleştirilerek bir ışın ayırıcıya gönderilir. Burada ışının yarısı geçirilir diğer yarısı yansıtılır. Böylece ikiye ayrılan demetlerden biri sabit diğeri hareketli bir aynaya giderek yansıtılır.

Burada her bir demet yarısı örnek ve dedektör yönünde, diğer yarısı kaynak yönünde gidecek şekilde ikiye bölünür; ilk çıkan demetin yarısı örnekten geçerek dedektöre ulaşır, diğer yarısı geçirilmez.

Hareketli aynanın yatay hareketi ile dedektöre giden ışın dalgalanır. İki ayna da ayırıcıdan eşit uzaklıkta olduğu zaman, birleştirilmiş ışını oluşturan parçalar tümüyle faz içindedir ve güç yüksek düzeydedir. Monokromatik bir kaynakta hareketli ayna, dalga boyunun 1/4 üne eşit mesafelerde olacak şekilde her iki yöne doğru hareket eder. Böylece yansıyan demetin yolu da dalga boyunun yarısı kadar değişir (her bir yöne 1/4 dalga boyu olduğundan). Bu koşullarda negatif (azaltıcı) girişim, birleştirilecek ışınların gücünün sıfır olmasına neden olur. Daha uzak noktalara hareket, iki yarım demetin tekrar faz içine girmesini sağlayarak tekrar pozitif (artırıcı) girişimi oluşturur.

İki ışının yolları arasındaki fark:

$$\text{Gecikme: } d = 2 (M - F)$$

Dedektör çıkışından alınan gücün gecikmeye göre çizilen eğrisine de interferogram denir. Monokromatik ışın için çizilen bir interferogram yukarıdaki şeklin sağ tarafında görüldüğü gibidir ve bir kosinüs eğrisine benzer.

Tipik bir infrared yazıcı interferometrede ayna sabit bir v_M cm/sn hızla (bir motor ile) hareket eder. Pikler gelen ışının dalga boyunun çok katlarındaki dalga boylarında olacağından, interferogramın frekansı

$$f = \frac{2 v_M \text{ cm/sn}}{\lambda, \text{ cm}} \quad (15)$$

λ , gelen ışının dalga boyudur, 2 faktörü ise yansıma olayının gecikme etkisini iki kata çıkardığını gösterir. Bazı durumlarda dalga boyu (λ , cm) yerinde dalga sayısının (σ , cm^{-1}) bulunması tercih edilir. Yani,

$$f = 2 v_M \sigma \quad (16)$$

Işının "optik frekansı" ve interferogramın frekansı arasındaki ilişki:

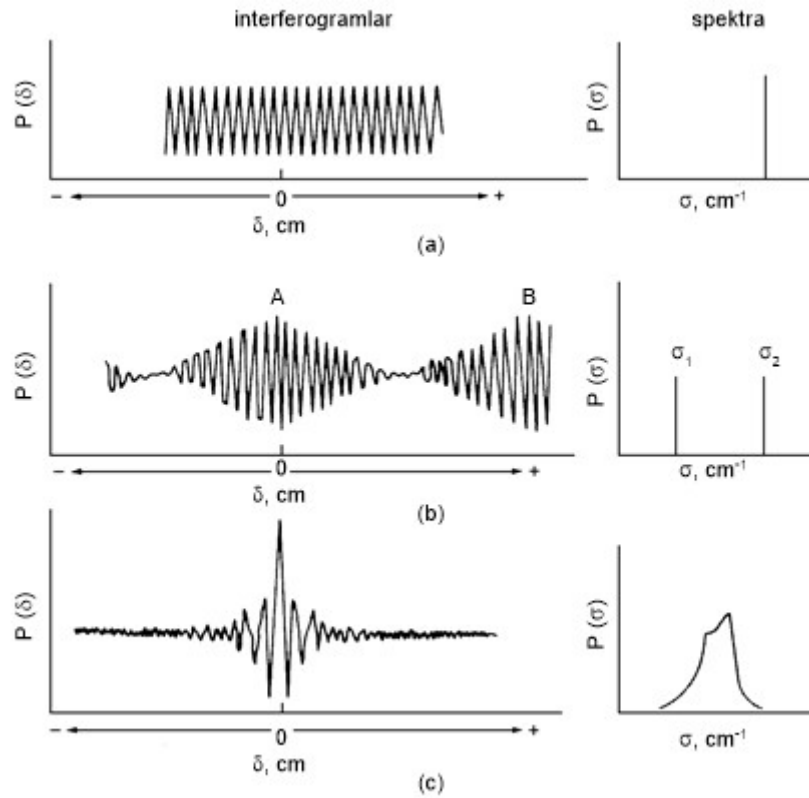
$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad \text{olduğundan}$$

$$f = \frac{2 \nu_M}{c} \nu \quad (17)$$

Burada ν ışının frekansı, c ışık hızıdır (3×10^{10} cm/sn). ν_M sabit olduğu zaman interferogram frekansı f , optik frekans ile doğru orantılıdır. Orantı sabiti çoğunlukla çok küçük bir sayıdır. Örneğin, ayna 1,5 cm/sn hızla hareket ediyorsa,

$$\frac{2 \nu_M}{c} = \frac{2 \times 1.5 \text{ cm/sn}}{3 \times 10^{10} \text{ cm/sn}} = 10^{-10} \quad f = 10^{-10} \nu$$

Bazı tip infrared transduserler sinyal gücünde ard arda dalgalanmalar oluşturarak frekansı ses dalgaları frekanslarına kadar düşürürler. Bu koşullarda çizilen bir zaman bağımlı spektrum (interferogram), doğrudan infrared kaynaktan gelen yüksek frekanslı ışınla çizilen zaman bağımlı spektrumla aynı görünümündedir. Şekil 2.21.'de sol kısımda zaman bağımlı interfeogramlar ve sağ kısımda da bunların frekans bağımlı grafikleri görülmektedir [25].



Şekil 2.21. İnterferogram ve optik spektrallerin kıyaslanması

İnterferogramların Fourier Transformasyonu

Şekil 2.21.(a)'da görülen interferogramın kosinüs dalgası teorik olarak aşağıdaki eşitlikle tarif edilebilir:

$$P(\delta) = \frac{1}{2} P(\sigma) \cos 2 \pi f t \quad (18)$$

$P(s)$ interferometreye giren infrared demetin gücü, $P(d)$ interferogram sinyali gücünün büyüklüğüdür. Parantez içindeki semboller güçlerden birinin frekans bağımlı (s) diğerinin zaman bağımlı (d) olduğunu belirtir. Uygulamada yukarıdaki denklem, interferometrenin ışını ikiye ayırmadığı ve dedektör algılaması ile amplifierin frekans-bağımlı olarak çalıştığını varsayarak düzenlenir. Böylece, $P(s)$ ye bağlı yeni bir değişken $B(s)$ ortaya çıkar. Buna göre denklem yeniden yazılarak aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$P(\delta) = B(\sigma) \cos 2 \pi f t \quad (19)$$

$$P(\delta) = B(\sigma) \cos 2 \pi 2 v_M \sigma t \quad (20)$$

Ayna hızı, gecikme terimi ile veya aşağıdaki eşitlikle tarif edilebilir.

$$v_M = \frac{\delta}{2 t}$$

İnterferogram sinyallerinin büyüklüğü, gecikme faktörü ve optik giriş sinyali dalga sayısının bir fonksiyonu olarak ifade edilir:

$$P(\delta) = B(\sigma) \cos 2 \pi \delta \sigma$$

İki farklı frekans içeren bir interferogram için (Şekil-22b),

$$P(\delta) = B_1(\sigma) \cos 2 \pi \delta \sigma_1 + B_2(\sigma) \cos 2 \pi \delta \sigma_2 \quad (21)$$

Sürekli bir kaynak durumunda (Şekil-22c) ise, interferogram, sonsuz sayıdaki cosinüs terimlerinin toplamı olur.

Infrared Fourier transform spektroskopisi, $p(d)$ yu d nin fonksiyonu olarak çizer.

$$P(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\sigma) \cos 2\pi\sigma\delta \, d\sigma \quad (22)$$

Bu ilişkinin matematiksel dönüşümüyle (integralin Fourier transformu), $p(s)$ yu s nin fonksiyonu olarak veren denklem elde edilir:

$$P(\sigma) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\delta) \cos 2\pi\sigma\delta \, d\delta \quad (23)$$

Her iki denklem de demetin sıfırdan sonsuza kadar olan tüm dalga sayılarını içerdiği ve ayna hareketinin sonsuz uzunluğa kadar olduğu varsayılmıştır. Bu nedenle bu denklemler bilgisayarla bile çözülemez. Bir bilgisayarla yapılan Fourier transformasyonlarda dedektör çıkışı dijitaldir.

Uygulamada, sadece belirli gecikme aralıkları için belirli büyüklükte örnek alma aralıklarındaki veriler toplanabilir. Bu zorunluluk, bir Fourier transform cihazının rezolusyonunu ve frekans aralığını kısıtlar.

Fourier Transform Spektrometrenin Rezolusyonu

Bir Fourier transform spektrometrenin rezolusyonu, cihazın tam olarak ayırabildiği iki bandın dalga sayıları arasındaki fark ile tanımlanır. S_1 ve S_2 birbirinden ayrılabilen infrared bandların dalga sayıları olduğuna göre;

$$\Delta\sigma = \sigma_2 - \sigma_1 \quad (24)$$

İki bandın birbirinden ayrılabilmesini göstermek için, iki banda ait bir periyod veya tekrar eğrisini tam olarak veren zaman bağımlı spektrum çizilebilir. s_1 ve s_2 bandlarının rezolusyonları için, sıfır gecikmedeki bir maksimumundan iki dalğanın tekrar faz içinde olduğu ikinci bir maksimumuna kadar interferogramının çizilmesi gerekir. ds_2 nin ds_1 den 1 kadar büyük olması durumunda da B deki maksimum oluşur.

$$\delta \sigma_2 - \delta \sigma_1 = 1 \quad \sigma_2 - \sigma_1 = \frac{1}{\delta}$$

$$\Delta \sigma = \sigma_2 - \sigma_1 = \frac{1}{\delta} \quad (25)$$

Örneğin, $0,1 \text{ cm}^{-1}$ rezolusyon elde edilebilmesi için ayna hareketinin uzunluğu ne olmalıdır?

$$\Delta \sigma = \sigma_2 - \sigma_1 = \frac{1}{\delta} \quad 0,1 = \frac{1}{\delta} \quad \delta = 10 \text{ cm}$$

Ayna hareketi gecikmenin yarısı olduğundan hareketin uzunluğu $10/2 = 5 \text{ cm}$ dir.

Rezolusyon ayna hareketinin uzunluğundan başka aynanın düz ve ayırıcının eğikliğinden de etkilenir. Ayrıca interferometreye giren ışın demetindeki ışınların birbirine yaklaşması veya uzaklaşması durumlarında da rezolusyon güçsüzeşir.

İnterferogram Örneği

Bir interferogramın Fourier transformunu hesaplamak için, eşit gecikme aralıklarında ışın gücü verileri alınır ve bilgisayarın belleğinde biriktirilir. Rezolusyon elementlerin minimum sayısı (X) ile, bir interferogramdan tüm detayları ile bir spektrum çizilebilir. X, aşağıdaki eşitlikle bulunur.

$$X = \frac{2 (\sigma_{\text{maks}} - \sigma_{\text{min}})}{\Delta \sigma} \quad (26)$$

Örneğin, $4000-625 \text{ cm}^{-1}$ aralığında bir IR spektrumu çizebilmek için, rezolusyonun $1,5 \text{ cm}^{-1}$ olması halinde kaç rezolusyon elementi bulunması gerekir.

$$X = \frac{2(4000 - 625)}{1,5} = 4500$$

4500 noktadaki ışın gücünün ölçülmesi, kaydedilmesi ve biriktirilmesi gerekir [25].

Fourier Transform Cihazları

Sürücü Mekanizma

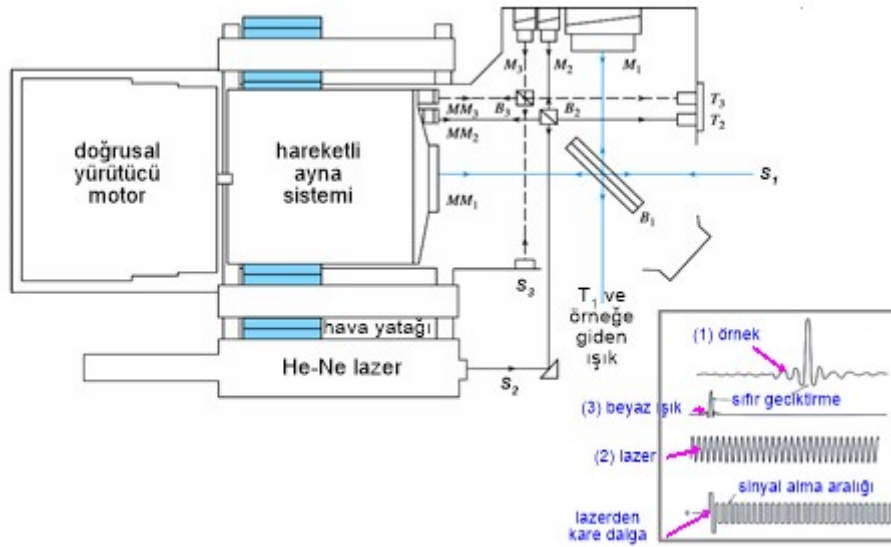
İyi bir interferogram, hareketli aynanın hızı sabit olmalı ve herhangi bir zamandaki konumu tam olarak bilinmelidir. Ayna düzlemde, 10 cm' lik veya daha fazla aralıktaki tam bir süpürme işlemi boyunca sabit kalmalıdır.

Dalga boylarının mikrometre seviyelerinde olduğu uzak-infrared bölgede aynanın, bir dalga boyunun kesirleri için geldiği yeni konum, motorlu bir mikrometrik vida ile doğru olarak ölçülebilir.

Orta- ve yakın-infrared bölgelerde ise daha hassas ölçme yöntemlerine ihtiyaç duyulur. Burada, ayna kasası paslanmaz çelik kollar arasındaki hava yastıkları üzerinde tutulur. Kasa, bir mikrofondaki ses sarımlarına benzer elektromanyetik bir sarım ile yürütülür. Sarımdaki akımın az bir miktarda artırılmasıyla ayna sabit bir hızda hareket eder. Ulaşması gereken yere geldiğinde, akımın hızla ters yöne çevrilmesiyle hızlıca başlangıç noktasına döner. Aynanın bir gidiş gelişi 2-18 cm arasında değişir ve hareket hızı 0.05-4 cm/sn aralığındadır.

Infrared bölgelerde başarılı çalışmalar yapılabilmesi için ayna sisteminde iki önemli özellik bulunmalıdır. Bunlardan biri hassas gecikme aralıklarında interferogram örneklerinin alınması, ikincisi ise sinyal ortalamasına izin veren sıfır gecikme noktasını tam doğru olarak saptayabilecek yöntemin bulunmasıdır. Eğer sıfır gecikme noktası hassas olarak bilinemezse, tekrarlanan süpürmelerden alınan sinyaller tümüyle faz içinde bulunmazlar. Ortalama yöntemi ile sinyal artırılacağına (düzeltileceğine) daha da bozulur.

Hassas sinyaller alınması ve ortalama değerlerin bulunması için modern cihazlarda bir yerine üç interferometre bulunur ve bunlarda üç hareketli ayna tek bir ayna kasasına yerleştirilmiştir. Her üç interferometre sisteminin kısımları ve ışın yolları 1, 2 ve 3 alt kodları ile verilmiştir.



Şekil 2.22. Bir Fourier transform infrared spektrometre için Michelson interferometre; S_1 infrared, S_2 lazer ve S_3 beyaz ışık kaynaklarını gösterir; küçük resim üç interferometre için zaman-bağımlı sinyallerdir

Şekil 2.22.'de 1 numaralı sistem küçük şekilde "örnek" eğrisine benzer bir interferogram veren infrared sistemdir. 2 numaralı sistem çok bilinen "lazer-ışın, referans sistemidir", bunda örnek alma-aralık bilgileri de bulunabilir. Lazer sisteminde bir helyum neon lazer kaynağı (S_2), MM_2 ve M_2 aynalarından oluşan bir interferometrik sistem, bir ışın ayırıcı (B_2) ve bir transduser (T_2) bulunur. Sistem çıkışında sinüzoidal bir sinyal elde edilir. Bu sinyal, elektronik olarak kare-dalgaya dönüştürülür ve birbirini takip eden sıfır geçişlerde örnek alma başlar veya biter. Lazer-ışını referans sisteminde tekrarlanma yüzdesi çok yüksek, örnek alma aralıkları ise çok düzenlidir. Birçok cihazda, lazer sinyali ayna-yürütme sistemi hızını sabit seviyede tutma işlevini de yapar.

Üçüncü interferometre sistemine beyaz-ışık sistemi denir ve tungsten bir kaynak (S_3) ile görünür ışına hassas bir transduser (T_3) bulunur. Ayna sistemi sıfır gecikme verecek şekilde yerleştirilmiş olup, analitik sinyaller algılama halinde sıfır noktasından sola doğru hareket eder. Kaynak polikromatik olduğundan, sıfır gecikmedeki gücü bu noktadan önce ve sonra oluşan herhangi bir sinyalden daha büyüktür. Böylece bu maksimum ve tekrarlanabilme dereceleri yüksek veri toplamada odak noktası olarak belirlenir.

Modern fourier transform cihazlarındaki üçlü ayna dizaynı frekansların çok hassas tayinine olanak verir. Böylece ulaşılan yüksek tekrarlanabilirlik, ortalama işleminin çok sağlıklı yapılabilmesini sağlar [25].

Demet Ayırıcılar

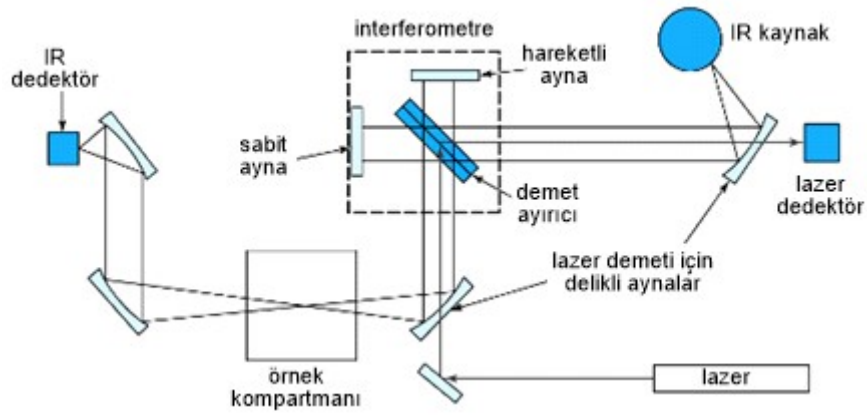
Demet ayırıcılar, ışının yaklaşık %50'sini yansıtabilecek seviyelerde refraktif indeksleri olan şeffaf malzemelerden yapılıdır. Uzak-infrared bölgede çok kullanılan bir malzeme, refraktif indeksi düşük iki katı madde arasına sıkıştırılmış ince bir Mylar filmidir. Orta-infrared bölgede kullanılan ışın ayırıcılar selyum iyodür (veya bromür), NaCl veya KBr üzerine ince bir film halinde Ge veya Si çöktürülerek hazırlanır. Yakın-IR bölgede uygun olan ayırıcılar CaF₂ üzerinde demir (3) oksit filmi içerirler.

Kaynak ve Dedektörler

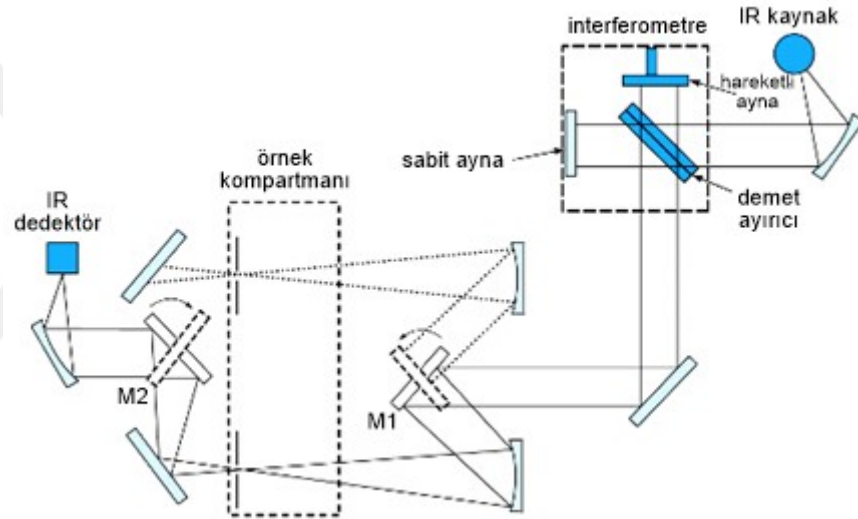
Fourier transform IR cihazların kaynakları, daha önce anlatılan diğer infrared kaynaklara benzerler. İlk çıkarılan cihazlarda, diğer IR dedektörlere göre algılama zamanı daha kısa olan triglisin sülfat piroelektrik dedektörler kullanılırdı. Şimdi ise hassasiyeti daha da fazla olan sıvı azotla soğutulmuş civa/kadmiyum tellürür veya indiyum antimonür fotoiletken dedektörler kullanılmaktadır. Başka tip dedektörler üzerinde de araştırmalar devam etmektedir.

Fourier Transform Spektrometre Tipleri

FT IR spektrofotometrelerde hız, rezolusyon, hassasiyet ve doğruluk son derece yüksektir. Sistemde dispersiv element bulunmaz (monokromatör yoktur). Michelson Interferometre ile tüm dalga boylarını anında algılar, spektral bilgileri içeren girişim paternleri üretir. Tek-ışın demetli Fourier Transform IR Spektrometreler ve çift-ışın demetli Fourier Transform IR Spektrometreler aşağıdaki Şekil 2.23 ve Şekil 2.24.' de gösterilmiştir.



Şekil 2.23. Tek-ışın demetli Fourier Transform IR Spektrometreler



Şekil 2.24. Çift-ışın demetli Fourier Transform IR Spektrometreler

Tek ve çift ışın yollu enstrüman tipleri vardır. Uzak-infrared bölgede çalışan cihazlar çoğunlukla tek-ışın yollu olarak dizayn edilirler. Daha yüksek frekans seviyelerindeki cihazların çoğu çift-ışın yolludur.

Tek ışın yollu cihazlarda (Şekil 2.23.) önce referans, sonra örnek bilgileri kaydedilir ve daha sonra örnekten referans verileri çıkarılır. Çift ışın yollu cihazlarda direk olarak sonuç örnek spektrumu alınır (Şekil 2.24.).

Ticari Cihazların Performans Özellikleri

Çeşitli frekans aralıklarında ve değişik ayırma gücüne sahip Fourier transform spektrofotometreler vardır. Bazıları sadece uzak-IR bölgeyi (~ 10 ile 500 cm^{-1})

kapsayacak şekilde düzenlenmişlerdir ve bunlardaki en iyi rezolusyon $0,1 \text{ cm}^{-1}$ kadardır. Bazı cihazlar ise orta-IR bölgede çalışırlar. Bunların çoğunda kaynak ve demet ayırıcı, çeşitli dalga sayıları aralığını elde edebilmek için değiştirilebilir özelliktedir. Demet ayırıcılar, dedektörler ve kaynakların değiştirilebilir olması bir cihazın görünür bölgeden uzak-infrared bölgeye ($16000 \text{ cm}^{-1} - 10 \text{ cm}^{-1}$ veya $0.6-1000 \text{ mm}$) kadar kullanılabilmesine olanak verir.

Cihazların rezolusyonları $2-0.06 \text{ cm}^{-1}$ arasında değişir. En yüksek rezolusyonda tam bir spektrumun alınması sadece birkaç dakikada tamamlanır. Birkaç cm^{-1} kadar rezolusyonla çalışılması halinde tüm spektrumun bir televizyon ekranına yansıtılması 1 saniyeden daha az bir zamanda gerçekleşir [25].

FT IR Uygulamaları

Fourier transform spektroskopi, düşük ışın enerjisinin önemli bir sorun olduğu hallerde başarılı spektrumlar alınmasını sağlar. Bu cihazlarda verileri kazanma, dizme, sinyal ortalama ve Fourier transformasyonu kontrol eden çok gelişmiş bir bilgisayar bulunur. FT IR'ın dispersiv tekniğe karşı önemli avantajları şunlardır:

Hızlılık: Tüm frekanslar aynı anda ölçüldüğünden FT IR ile yapılan ölçme işlemi sadece saniyeler içinde tamamlanır. Bu özelliğe Fellgett avantajı da denilmektedir. İnterferometrik sistemin Fellgett avantajı, prizma veya gratingli cihazlardaki sinyal/ gürültü oranlarını önemli derecede düzenler.

Hassasiyet: Hassasiyet birkaç nedenle çok yüksektir. Kullanılan dedektörler daha hassastır. İnterferometrenin optik sistemi, dağıtıcı optik sistemlere kıyasla daha yüksek enerjili ışın geçmesine olanak verirler (Jacquinot avantajı). Bu durum gürültü seviyesinin düşmesini sağlar ve dedektöre ulaşan yüksek enerji hassasiyeti artırır. Ayrıca, hızlı tarama da sinyal/gürültü oranını yükselteceğinden, ilave bir gürültü düzeltilmesi elde edilir.

Mekanik Basitlik: İnterferometredeki tek hareketli parça hareketli aynadır. Bu özellik sisteme mekanik basitlik sağlar ve parçalar takıp çıkarma işlemini minimum düzeye düşürür.

İç Kalibrasyon: FT IR enstrümanlarda, iç dalga boyu kalibrasyon standardı olarak HeNe lazerler kullanılır (Connes avantajı). Sistemin kalibrasyonu kendi kendine yapılır ve dışardan bir kalibrasyon işlemine gerek kalmaz.

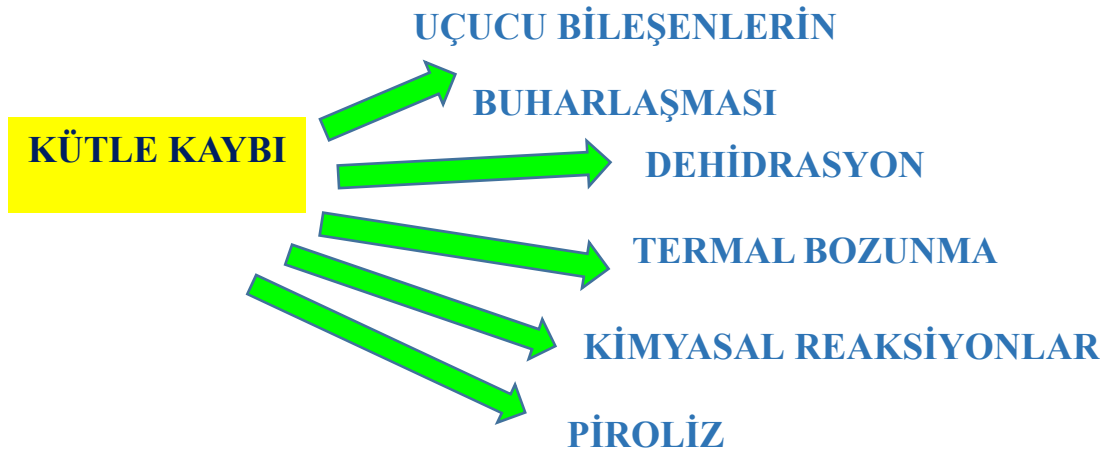
Fourier transform cihazlarının tek dezavantajı, cihazın ve bakımının çok pahalı olmasıdır.

2.7. Termogravimetrik Analiz (Thermogravimetric Analysis) (TGA)

Termogravimetrik analiz, bir örneğin kütlesinde artan sıcaklık sonucu meydana gelen ağırlık değişimlerini kantitatif olarak veren bir tekniktir. Bir maddenin dehidrasyonu veya bozunması sırasındaki ağırlık değişimlerini zamana veya sıcaklığa bağlı olarak gözlemek mümkündür. Ağırlık değişimi yüksek sıcaklıklarda fiziksel veya kimyasal bağların kopması sonucunda meydana gelmektedir. Kütlenin veya kütle yüzdesinin zamana karşı grafiği termogram veya termal bozunma eğrisi olarak adlandırılır.

Analiz Basamakları:

- Analizler örneğin yükseltgenmesini engellemek amacıyla argon veya azot ortamında gerçekleştirilir.
- 5-20 mg aralığındaki örnek özel bir kroze içinde fırın bölmesine yerleştirilir.
- Örnek belirlenen bir sıcaklık programına göre ısıtılır.
- Isıtma süresince örneğin ağırlığı sürekli olarak kaydedilir.



TGA Sonuçlarını Etkileyen Başlıca Faktörler:

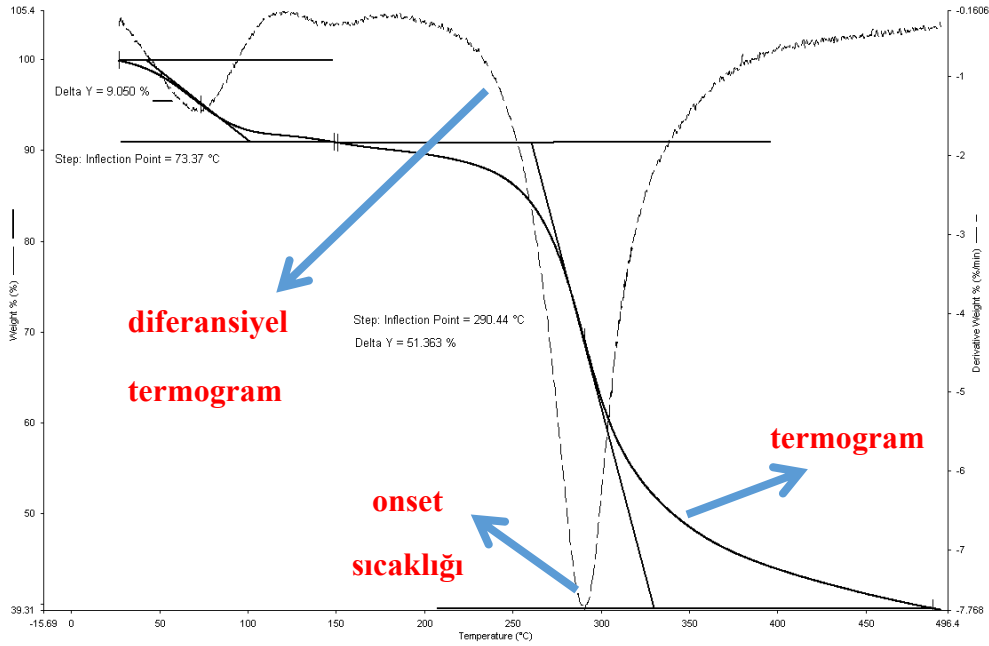
- Atmosfer Ortamı
- Isıtma Hızı
- Termal İletkenlik
- Örnek Boyutu
- Örneğin Partikül Boyutu
- Gaz Akış Hızı

Örnek Hazırlama

- Örnek, analiz edilecek malzemenin tüm özelliklerini taşımalıdır.
- Kütle miktarı test için yeterli olmalıdır.
- Kirlenme oluşmamalıdır.
- Örneğin morfolojisi

Ölçümleri Etkileyen Faktörler

- Isıtma hızı, atmosfer ortamı
- Gaz akışı
- Fiziksel özelliklerin değişimi
- Örneğin şişmesi veya hareket etmesi
- Homojenlik



Şekil 2.25. Termogravimetrik analiz grafiği

Uygulamalar

Termogravimetrik yöntemlerin uygulamalarının yoğunlaştığı en önemli alan polimerler ile ilgili çalışmalar olarak gösterilebilir. Termogramlar, hazırlanan çeşitli polimer ürünleri için bozunma mekanizmaları hakkında bilgi verir. Bununla birlikte, bozunma şekilleri her bir polimer için karakteristik olduğundan, bunların tanımlarında da kullanılabilirlerdir.

İçerik Belirleme

Bileşimde ölçüm sırasında kaybolanlar (buharlaştırma, nem) belirlendiğinde işlem kolaydır.

$$G \% = \frac{\Delta m}{m_0} \times 100$$

İçerik yüzdesi

İlk örnek ağırlığı

Kütle kaybı

Sadece kısmi kütle kayıplarında (CO₂ kaybı ve dehidrasyon) stokiyometrik reaksiyonlarda G denklemi kullanılabilir [27].

$$G \% = \left(\frac{\Delta m}{m_0} \right) \times \left(\frac{M}{n \times M_{\text{gaz}}} \right) \times 100$$

İçerik yüzdesi

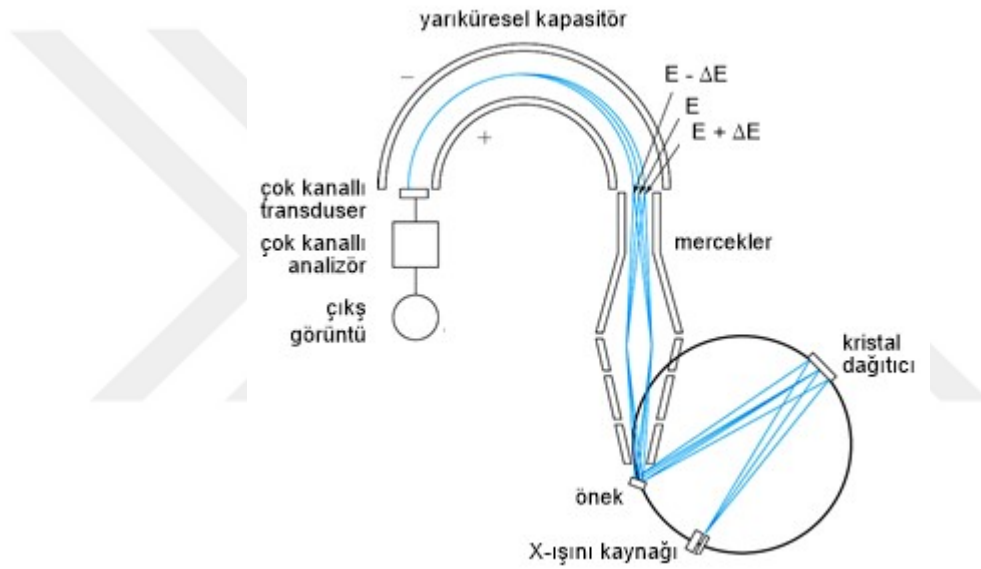
Örneğin her molünde çıkan gazın mol sayısı

Çıkan gazın mol ağırlığı

Örnek malzemede orjinal bileşimin payı

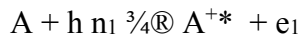
2.8. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) (XPS, ESCA)

X-ışını fotoelektron spektroskopisi çeşitli elektron spektroskopisi yöntemlerinden biridir. Diğerleri ultraviyole fotoelektrik spektroskopisi, elektron çarpma (impakt) spektroskopisi ve Auger spektroskopisi yöntemleridir. Bunların hepsinde bir X-ışını spektrometresi yerine bir elektron spektrometresi kullanılır. X-ışını fotoelektron spektroskopisi, elektronları enerjilere göre sınıflar. Diğerlerinde X-ışını hem enerjiye ve hem de dalga boyuna göre incelenir.



Şekil 2.26. Modern bir ESCA cihazının şematik diyagramı; bir monokromatik X-ışını kaynağı ve bir yarı küresel alan spektrometre bulunur

Aşağıda Şekil 2.27. (a)'da ESCA işleminin şematik anlatımı verilmiştir. Burada E_b , E_B' , E_B'' , ile gösterilen üç düşük seviye, içteki K veya L elektronlarının enerjilerini gösterir. Üstteki üç seviye ise dıştaki veya değerlik elektronlarının enerjileridir. Bir monokromatik X-ışını demetinin bir fotonu ($h\nu$ enerjili) K orbitalinden bir elektron çıkarır. Yani, bir X-ışını fotonunun bir atom tarafından absorblanmasıyla uyarılmış bir iyon ile bir elektron meydana gelir. İşlem aşağıdaki eşitlikle gösterilebilir.



A^{+*} , A elementinin X-ışını fotonu $h\nu$ ile etkileşimi sonucunda oluşan uyarılmış iyonu gösterir. Emitlenen elektronun kinetik enerjisi E_k bir elektron spektrometresinde ölçülür. Elektronun bağlanma enerjisi E_b aşağıdaki denklemden hesaplanır.

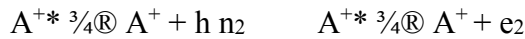
$$E_b = h\nu - E_k - w$$

w , spektrometrenin "iş fonksiyonu"dur; elektronun oluştuğu ve ölçüldüğü elektrostatik ortamı düzelten bir faktördür.

Uyarılmış iyon enerjisini iki yoldan kaybedebilir, buna relaksasyon (gevşeme) işlemi denir. Bunlar, aşağıdaki reaksiyonlardan biri olabilir:



Birinci relaksasyon işlemi ($A^{+*} \rightarrow A^+ + h\nu$) X-ışını fluoresans yöntemin temelini oluşturur (Şekil-12d). İkinci relaksasyon işlemine ($A^{+*} \rightarrow A^+ + e^-$) Auger emisyonu denir ve diğer bir tip elektron spektroskopisi yönteminin çalışması buna dayanır. Auger emisyonu ışısız bir işlemdir, burada bir elektronun daha düşük bir enerji haline geçmesi sırasında hemen ikinci bir elektron dışarı atılır. Örneğin, absorpsiyon işleminde bir 1s elektronu çıkarılmışsa, Auger reaksiyonu ile bir 2p elektronu 1s orbitaline geçerken ikinci 2p elektronu aynı anda dışarı atılır (Şekil-12c). Auger spektroskopisi, çıkarılan elektronunun kinetik enerjisinin (E_k) bir elektron spektrometre ile ölçülerek saptanmasını sağlar.



Reaksiyonları birbirleri ile rekabet halindedirler, relatif hızları elementin atom numarasına bağlıdır. Yüksek atom numaraları elementlerde fluoresans olayı, düşük atom numaralı elementlerde ise Auger emisyonu önceliklidir. Bu nedenle atom numaraları 10'dan düşük olan elementlerde X-ışını fluoresans yöntemi hassasiyetini kaybeder.

X-ışını absorpsiyon ve X-ışını fotoelektron spektroskopilerinin her ikisi de,

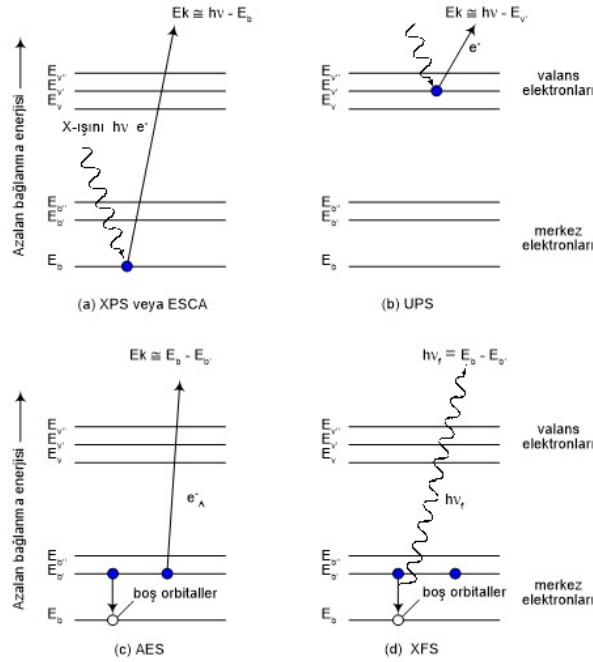
$$A + h\nu \rightarrow A^{+*} + e^-$$

Denklemine göre çalışırlar. Birincisinde, örnek bir polikromatik kaynak ile ışınlandırılır ve absorblanan ışının miktarı, dalga boyunun veya enerjinin bir fonksiyonu olarak incelenir; bunun için bir X-ışını spektrometresi kullanılır. İkincisinde kaynak bir monokromatik ışıdır ve çıkan elektronun enerjisi bir elektron spektrometresi ile ölçülür (Şekil-12a). Çıkan elektronun kinetik enerjisi E_k , elektronun bağlanma enerjisinin hesaplanmasında kullanılır:

$$E_b = h\nu - E_k$$

Bağlanma enerjisi her elementin her elektronu için özeldir ve bu nedenle de elementi tanımlamada kullanılan bir parametredir.

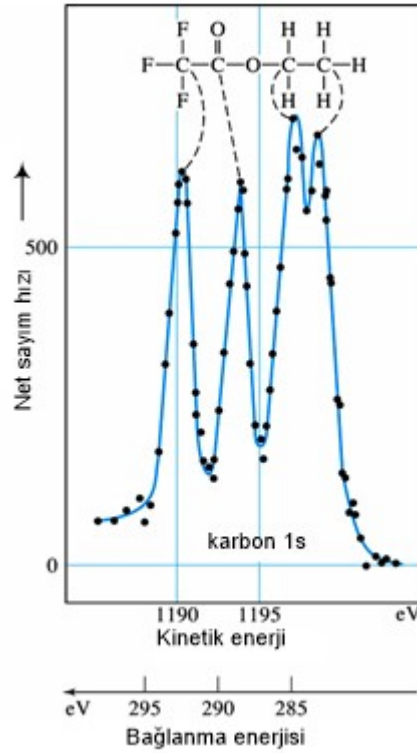
L elektronları çekirdeğin kuvvet alanını etkilediğinden K ve L elektronlarının bağlanma enerjileri dış bağlanma enerjilerinden biraz etkilenirler. Bu nedenle bağlanma enerjisi, bir elementin oksidasyon durumuyla ve bileşik halde olduğu elementle (veya elementlerle) çok az miktarda değişir.



Şekil 2.27. Bazı spektroskopi tiplerinin şematik görünümleri; (a) X-ışını fotoelektron, (b) ultraviyole fotoelektron, (c) Auger, (d) X-ışını floresans; bunlardan ilk üçü

emitlenen elektronun kinetik enerjisini (E_k) ölçer, (d)'de emitlenen bir X-ışını fotonunun enerjisi ölçülür

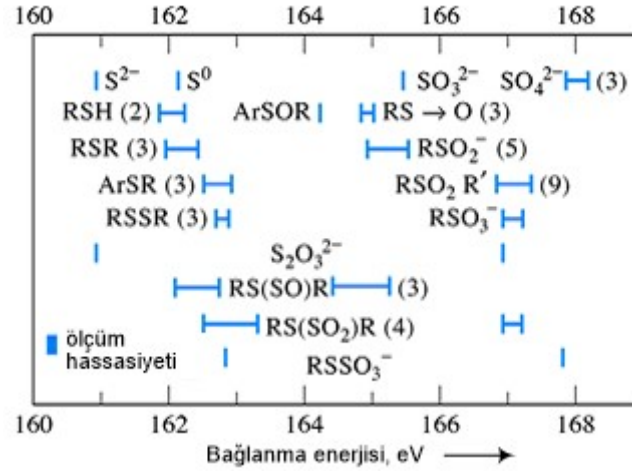
Aşağıda Şekil 2.28.'de etil trifluoroasetat molekülündeki karbonun spektrumu verilmiştir. Spektrumda dört pik vardır ve bunlar şeklin üst kısmında görülen karbon atomlarına aittir; görüldüğü gibi ESCA ile bir bileşiğin yapısı hakkında önemli bilgiler elde edilir.



Şekil 2.28. Etil trifluoroasetatın karbon 1s X-ışını fotoelektron spektrumu

Aşağıda Şekil 2.29. 'da değişik oksidasyon hallerindeki ve çeşitli organik bileşiklerdeki kükürt piklerinin konumları verilmiştir. Üst sıradaki verilerde oksidasyon halinin etkisi açıkça görülmektedir. Son dört sırada, tek bir iyon veya moleküldeki iki kükürt atomu ayrı ayrı belirlenmiştir; tiosülfattaki ($S_2O_3^{2-}$) iki ayrı oksidasyon durumunda bulunan kükürtün her biri için farklı bağlanma enerjilerinde birer pik gözlenir.

Bir bileşiğin X-ışını absorpsiyonu spektrumunun absorpsiyon sınırında da ESCA ile alınan bilgilerin elde edilmesi gerekir. Ancak X-ışını spektrometrelerin çoğu bunları verebilecek kadar hassas ayırma gücüne sahip değildirler.



Şekil 2.29. Kükürtün 2s elektronu bağlanma enerjilerini gösteren ilişki çizelgesi; parantezler içindeki sayılar inceleme yapılan bileşik sayısını gösterir

X-ışını fotoelektron spektrometreler büyük ve pahalı cihazlardır. Kaynak bir Coolidge tüpüdür. Monokromatik ışın filtrelerle veya bir kristal monokromatörle elde edilir. Örneğin ışınlandırılmasıyla çıkarılan elektronlar bir elektron spektrometreye gönderilir. Spektrometrelerde elektron demetini bir dedektör üzerine odaklayan bir veya daha fazla magnetik alan vardır. Bir elektronun yolu (yörüngesi), onun kinetik enerjisine ve magnetik alanın kuvvetine bağlıdır. Alan şiddeti değiştirilerek elektron enerji spektrumu çizilebilir.

Bir spektrometredeki elektron yolu yeryüzünün magnetik alanından etkilenir; bu etkiyi sıfıra indirmek için özel kafes ve Helmholtz sarımları kullanılır. Elektronların ortamda bulunabilecek gazlar tarafından absorblanmasını önlemek için cihaz 10^{-5} – 10^{-8} torr basınç altında çalıştırılır.

Uygulamalar

ESCA'da çıkarılan fotoelektronlar katı bir örneğe $20\text{-}50\text{A}^0$ den daha fazla giremez. Bu nedenle elektron spektroskopisi ile, X-ışını mikroskop spektroskopisinde olduğu gibi, maddelerin yüzeyleri ile ilgili bilgiler toplanabilir. Uygulama alanları arasında katalitik yüzeylerdeki aktif uçların ve konumlarının belirlenmesi, yarı iletkenlerdeki yüzey kirlerinin saptanması, insan cildinin bileşiminin incelenmesi ve metaller ve alaşımlardaki oksit yüzey tabakalar üzerindeki çalışmalar sayılabilir.

ESCA yöntemi kimyasal yapıların aydınlatılmasında önemli bir cihazdır; alınan bilgilerin hassasiyeti NMR ve infrared spektroskopi yöntemleri ile

kıyaslanabilir seviyededir. ESCA ayrıca, bir elementin oksidasyon durumlarının açıklanmasına da yardımcı olur [25].

2.9. X- Işını Difraksiyon Yöntemleri (X-Ray Diffraction Techniques) (XRD)

X-ışını difraksiyonun 1912 yılında Von Laue tarafından bulunmasından sonra bilim ve endüstride önemli bilgiler elde edilmiştir. Örneğin, kristal maddelerdeki düzenlenmeler ve boşluklar difraksiyon çalışmaları ile aydınlatılabilmektedir. Metallerin, polimerik malzemelerin ve diğer katıların fiziksel özellikleri kolaylıkla incelenir. X-ışını difraksiyonu steroidler, vitaminler ve antibiyotikler gibi karmaşık yapıları maddelerin analizinde de çok önemlidir.

X-ışını difraksiyonu ile kristalin bileşiklerin kalitatif olarak tanımlanması çok kolaydır. Bu uygulama her kristal maddenin kendine özgü bir X-ışını difraksiyon şekli vermesine dayanır. Bilinmeyen madde için elde edilen şekille aynı şekli veren referans belirlenerek (kıyaslanarak) maddenin ne olduğu saptanır. Difraksiyon verilerinden bazan bir karışımdaki kristalin bir maddeye ait kantitatif bilgiler de alınabilir.

Diğer yöntemlerle yapılamayan veya bazı veriler bu yöntemle elde edilebilir. Örneğin, bir grafit-kömür karışımı içindeki grafitin miktarının saptanması gibi.

Analitik difraksiyon çalışmalarında kristal örneği ezilerek ince ve homojen bir toz haline getirilir. Bu haldeyken pek çok sayıdaki küçük kristaller her yöne doğru yönelmiş durumdadırlar; örnekten bir X-ışını demeti geçirildiğinde taneciklerin önemli bir bölümü Bragg koşuluna uygun olarak (yüzeyler arası mesafeleri uygun olan her yüzeyden yansıyarak) yönlendirilir.

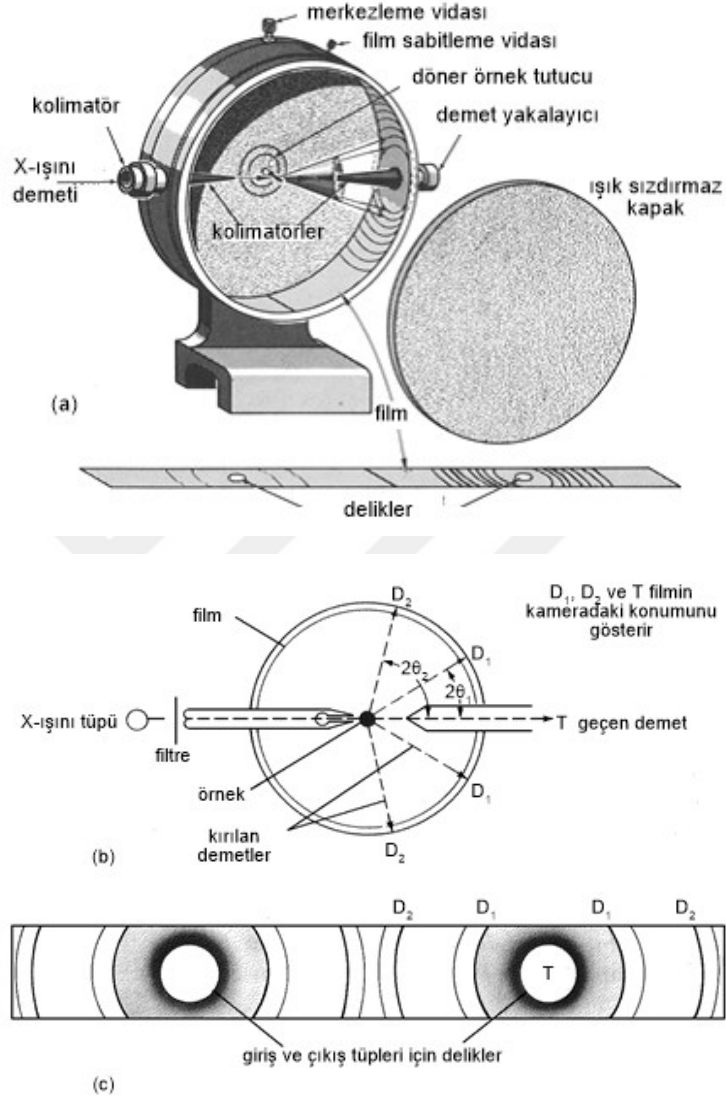
Örnekler ince-duvarlı veya sellofan kapılar tüpler içine konularak da test edilebilir veya kristalin olmayan uygun bir bağlayıcı ile karıştırılıp uygun bir şekilde kalıplandırdıktan sonra da kullanılabilir.

Fotoğrafik Kayıt

Fotoğrafik kayıt toz örneklerin difraksiyon şekillerini kaydetmede uygulanan klasik bir yöntemdir. Bu amaçla kullanılan en iyi bilinen cihaz "Debye- Scherrer" toz fotoğraf makinesidir.

Bunda bir Coolidge tüpünden gelen demet monokromatik bir ışın (bakır veya molibden K hattı) elde edilmesi için bir filtreden geçirilir ve dar bir tüpe gönderilerek paralel hale getirilir. Fotoğraf makinesi silindirik şeklindedir ve iç kısmına silindirik bir

şerit veya bir film yerleştirilmiştir. Silindirin iç çapı 11.46 cm'dir, bu durumda filmin her bir milimetresi 0,5 dereceye (q) eşit olur. Örnek ayarlanabilir bir uç ile ışın demetinin merkezinde tutulur.

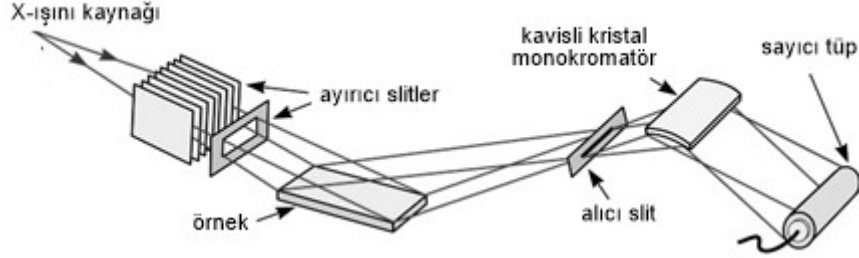


Şekil 2.30. (a) Bir Debye-Scherrer toz kamera, (b) toz kamerasının şematik diyagramı, (c) tabedildikten sonra film şeridinin görünümü

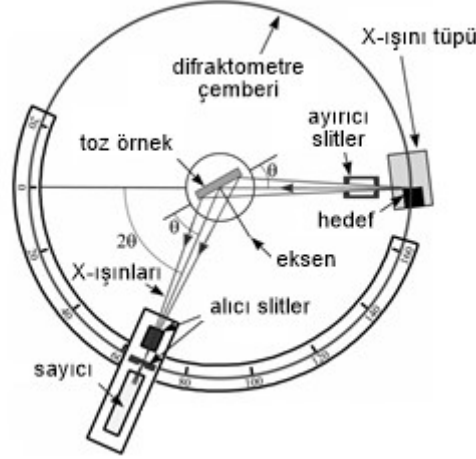
Şekil 2.30.(c)'de pozlandırılan ve tabedilen filmin görünüşü verilmiştir; her hat takımı (D_1 , D_2 ve diğerleri gibi), bir kristal düzlemleri takımının difraksiyonunu gösterir. Her hattın Bragg açısı (q), fotoğraf makinesinin geometrisinden kolayca bulunur.

Elektronik Kayıt

Şekil 2.31.'deki gibi bir cihazla difraksiyon şekilleri elde edilebilir. Burada, sabit kaynak süzölmüş bir Coolidge tüpü demetidir. Bir emisyon veya absorpsiyon spektrumundaki gibi, burada da otomatik tarama ile difraksiyon şekli elde edilir [28].



Şekil 2.31. Phillips X-ışını difraktometre optik düzeninin şematik görünümü



Şekil 2.32. X-ışını difraktometrenin şematik görünümü

Difraksiyon Şekillerinin Yorumlanması

Bir taneciğin toz difraksiyonunun şekli, hatların konumlarından (q ve $2q$ olarak) ve şiddetlerinden yararlanılarak tanımlanır. Difraksiyon açısı $2q$, bir takım kristalin düzlemler arasındaki mesafelerden hesaplanır. Bragg eşitliğiyle, kaynağın bilinen dalga boyundan ve ölçülen açıdan d mesafesi basit bir şekilde hesaplanır. Hat şiddetleri, her düzlem takımındaki atomik yansıtma merkezlerinin cinsine ve sayısına göre farklılık gösterir.

Kristaller deneysel bulgulara göre tanımlanır. ASTM (American Society for Testing Materials)'de saf maddelerin d mesafeleri ile hat şiddetlerini gösteren, yaklaşık 10000 referans saf kristalin maddeye ait kartlardan oluşan bir sıralama sistemi vardır. Sistem en şiddetli hattan başlayarak en düşük şiddetteki hatta kadar devam eder.

Kartlarda bir analitin en şiddetli hattını veren d mesafesinin (A^0) yüzde birkaçına kadar inen değerlere kadar olan tüm değerler hesaplanır. Sistemin kullanımında, analitin en şiddetli hattının d mesafesini karşılayan kart bulunur, daha sonra ikinci derecede şiddetli banda ait olan kart tespit edilir. Üçüncü, dördüncü..., vs., şiddetteki hatların d mesafelerini gösteren kartların da belirlenmesiyle bilinmeyen analitin hatları ile aynı hatları veren referans belirtilerek örnek tanımlanır. Özet olarak spektrumda örneğin, 3 veya 4 tane şiddetli band varsa ve bunların d mesafeleri ASTM'den çıkarılan kartlardaki referans bir maddenin d mesafeleri ile benziyorsa örneğin referanstaki madde ile aynı madde olduğu belirtilir.

Örnekte iki veya daha fazla kristalin madde varsa tanımlama oldukça güçleşir. Bu durumda şiddetli bandların, referans madde kartlarındaki bilgilerle çok farklı kıyaslamaların yapılması gerekir.

Kristal maddeler karışımı bir örnekten alınan difraksiyon hatlarının şiddetlerinin ölçülüp standartlarla karşılaştırılmasıyla kantitatif analizler de yapılabilir [26].

3. MATERYAL ve YÖNTEMLER

3.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Deneyde Dynasilan-Glymo (3-glisidiloksipropiltrimetoksisilan), Al(O-sec-Bu)₃ (Alüminyum trisec-bütoksit), HacacOEt (Etilasetoasetat), Baumex (Bisfenol A epoksi bazlı reçine), kullanıldı.

Asit-baz testlerinde HCl, H₂SO₄, CH₃COOH, HNO₃ ve NaOH kullanılarak test çözeltileri hazırlandı.

Karışımların hazırlanması için Ika Rct Basic Ikamag® Safety Control 20 L/1500 rpm/ 310 °C markalı ısıtıcılı mekanik karıştırıcı ile iyi bir disperizasyon sağlanmıştır.

Kaplama karışımlarının spray coating yöntemi ile mermer parçalarına uygulanması için, EINHHELL TC-SY 600 S markalı elektrikli boya tabancası kullanılmıştır. Elektrikli boya tabancası Şekil 3.1. de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Elektrikli boya tabancası

3.2. Deneyde Yapılan Yöntemler

Kullanılacak olan mermer parçaları ilk olarak musluk suyunda iyice temizlendikten sonra sabunlu suda (ph=12) bir süre bekletildi. Sabunlu suda bekleyen mermer parçalarının yüzeyleri sabunlu bez ile iyice temizlenerek yüzeyindeki yağlı tabakanın alınması sağlandı. Daha sonra mermer parçaları saf su ile yıkayıp kuruması için bekletildi. Bu işlemin amacı; mermer parçalarının üzerindeki yağlı tabakayı temizleyip, kaplanacak maddenin mermerlerin üzerinde daha iyi tutunmasını sağlamaktır. Mermerlerin yağ alınması işlemi Şekil 3.2.' de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Mermerlerin yağ alınması işlemi

Kaplamaların mermer yüzeylerine uygulanması için spray coating (sprey kaplama) yöntemi tercih edildi. Mermerlerin yüzeyine spreyle kaplama yapılan cihaz Şekil 3.3.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Sprey kaplamanın yapıldığı elektrikli boya tabancası

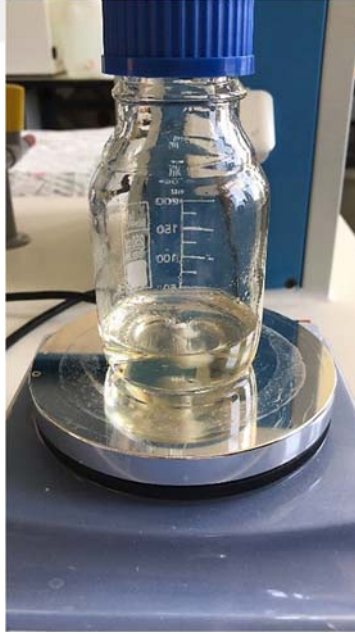
3.3. Sol-jel Hibrit Kaplamaların Hazırlanması

Belirli bir ağırlıktaki GLYMO (3- glisidiloksipropiltrimetoksisilan) aynı mol sayısındaki 0,1 N HCl ile en az 8-10 saat olacak şekilde hidroliz kondenzasyon reaksiyonu olacak şekilde karıştırıldı. Etkin epoksi miktarına göre belirli bir miktarda hava ile hızlı bir şekilde hidroliz olması önlenen Alüminyum bileşiği eklendi. (Al kompleks $Al(O\text{-}sec\text{-}Bu)_3$ ile etilasetoasetat' in eşdeğer mol oranında karıştırılması ile elde edilir.) sonra 10-15 dakika daha karıştırıldı. Spray coating yöntemi kullanılarak

mermer parçalarının üzerine karışım kaplandı. Kaplama 150 °C’de 15 dakika ısısal olarak sertleştirildi.



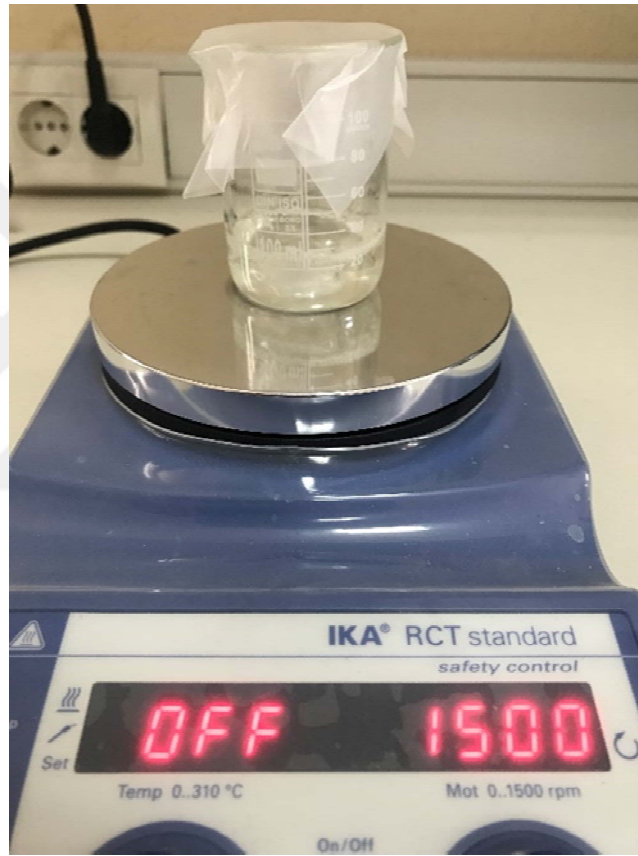
Şekil 3.4. 1 mol H₂O’nun (0,1M HCl) Glymo ile reaksiyon düzeneği



Şekil 3.5. Al(O₃Bu)₃ ile HacacOEt reaksiyon düzeneği

3.4. Epoksi Karışımı ile Kaplamanın Hazırlanması

Belirli bir miktardaki eşdeğer Glymo/su karışımına daha önceden hesaplanmış BAUMEX baz reçinesi eklendi. Bu reçine organik fonksiyonel gruplarının yanında aromatik bir grup içermemektedir. Yaklaşık 1-1,5 saat arasında 1500dev/dak karıştırılarak homojen bir karışım elde edildi. Bu karışıma Al bileşiği eklendikten sonra 1-1,5 saat 1500 dev/dak daha karıştırıldı. Spray coating yöntemi ile mermer yüzeylerinin üzeri kaplandı. 150°C' lik etüvde yaklaşık 15 dak sertleştirildi.



Şekil 3.6. Glymo:HCl ile Epoksi karışımının reaksiyon düzeneği

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Mermerin Asit ve Bazlara Karşı Fiziksel Analiz Sonuçları

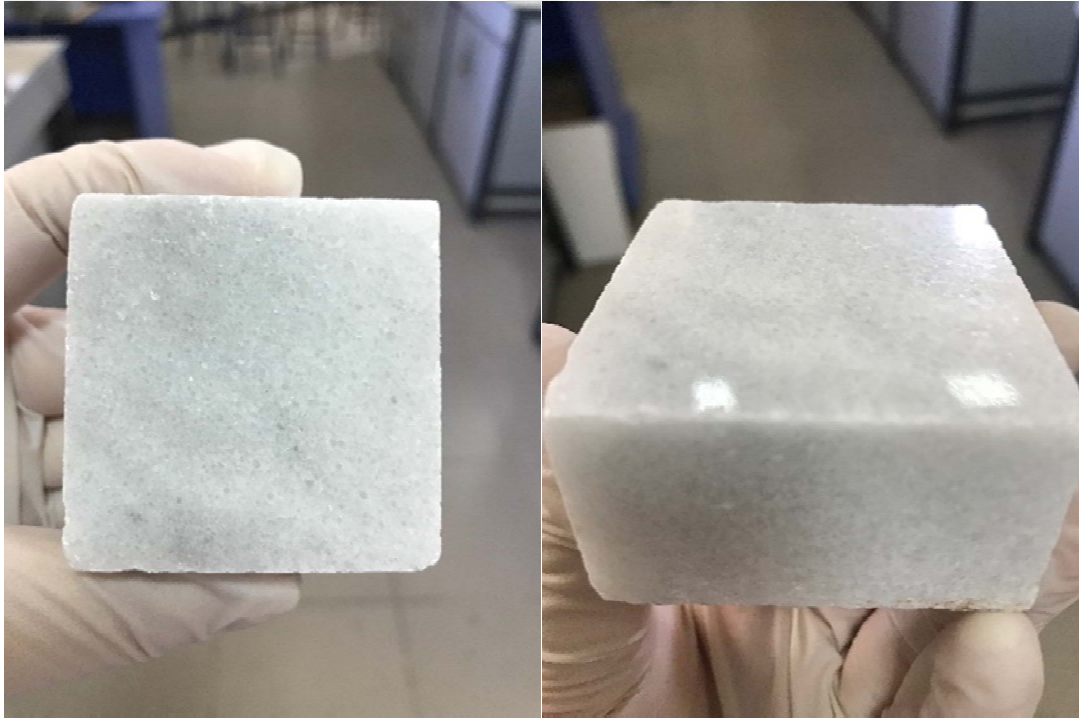
Mermer üzerine yapılan kaplamanın asit ve bazlardan etkilenip etkilenmediğini gösteren fiziksel testin sonuçları aşağıdaki gibidir:

4.1.1. Asit-Baz Testi

4.1.1.1. HCl Testi

Mermerlerin üzerine kaplama yapılmadan önceki görüntüsü Şekil 4.1.' de, kaplama yapıldıktan sonraki görüntüsü ise Şekil 4.2.' de gösterilmiştir.

Not: Bütün mermer fotoğraflardaki beyaz gölgeler ışık yansımaları olup, yansıma olmayan yüzeylerin dikkate alınması gerekmektedir.



Şekil 4.1. Mermerin kaplama yapılmadan önceki görüntüsü



Şekil 4.2. Mermerin kaplama yapıldıktan sonraki görüntüsü

Şekil 4.1.' de gösterilen kaplama yapılmayan mermerin üzerine HCl damlatıldıktan sonraki görüntüsü aşağıda Şekil 4.3.' de gösterilmiştir.



Şekil 4.3. Kaplama yapılmayan mermere HCl ilavesinden sonraki görüntüsü

Şekil 4.2.' ve 4.3.' de gösterilen kaplama yapılan ve kaplama yapılmayan mermerin üzerine HCl damlatıldıktan sonraki görüntüsü Şekil 4.4.' de gösterilmiştir.



Şekil 4.4. Kplama yapılmayan(sol) kplama yapılan (sağ) mermerin üzerine HCl damlatıldıktan sonraki görüntüsü

HCl Test Sonuçları

Kaplama yapılan ve yapılmayan mermer yüzeylerine damlatılan %37' lik, yoğunluğu 1,18 g/mL olan derişik HCl in 3 gün sonundaki etkileri Şekil 4.5. ve Şekil 4.6.' da verilmiştir.



Şekil 4.5. Kaplama yapılmayan mermerin üzerine damlatılan HCl' in görüntüsü



Şekil 4.6. Kaplama yapılan mermerin üzerine damlatılan HCl' in görüntüsü

4.1.1.2. HNO₃ Testi

Mermerlerin üzerine kaplama yapılmadan önceki görüntüsü Şekil 4.7.' de, kaplama yapıldıktan sonraki görüntüsü ise Şekil 4.8.' de gösterilmiştir.



Şekil 4.7. Mermerin kaplama yapılmadan önceki görüntüsü



Şekil 4.8. Mermerin kaplama yapıldıktan sonraki görüntüsü

Şekil 4.7.' de gösterilen kaplama yapılmayan mermerin üzerine HNO_3 damlatıldıktan sonraki görüntüsü aşağıda Şekil 4.9.' da gösterilmiştir.



Şekil 4.9. Kapsama yapılmayan mermerin üzerine HNO_3 damlatıldıktan sonraki görüntüsü

Şekil 4.8.' de gösterilen kaplama yapılan mermerin üzerine HNO_3 damlatıldıktan sonraki görüntüsü aşağıda Şekil 4.10.' da gösterilmiştir.



Şekil 4.10. Kapsama yapılan mermerin üzerine HNO_3 damlatıldıktan sonraki görüntüsü

HNO₃ Test Sonuçları

Kaplama yapılan ve yapılmayan mermer yüzeylerine damlatılan %63 yoğunluğu 1,14 g/mL ile olan derişik HNO₃'ün 3 gün sonundaki etkileri Şekil 4.11. ve Şekil 4.12.' de verilmiştir.



Şekil 4.11. Kaplama yapılmayan mermerin üzerine damlatılan HNO₃' in görüntüsü



Şekil 4.12. Kaplama yapılan mermerin üzerine damlatılan HNO₃' in görüntüsü

4.1.1.3. CH₃COOH Testi

Mermerlerin üzerine kaplama yapılmadan önceki görüntüsü Şekil 4.13.' de, kaplama yapıldıktan sonraki görüntüsü ise Şekil 4.14.' de gösterilmiştir.



Şekil 4.13. Mermerin kaplama yapılmadan önceki görüntüsü



Şekil 4.14. Mermerin kaplama yapıldıktan sonraki görüntüsü

Şekil 4.13.' de gösterilen kaplama yapılmayan mermerin üzerine CH_3COOH damlatıldıktan sonraki görüntüsü aşağıda Şekil 4.14.' de gösterilmiştir.



Şekil 4.15. Kaplama yapılmayan mermerin üzerine CH_3COOH damlatıldıktan sonraki görüntüsü

Şekil 4.14.' de gösterilen kaplama yapılan mermerin üzerine CH_3COOH damlatıldıktan sonraki görüntüsü aşağıda Şekil 4.16.' de gösterilmiştir.



Şekil 4.16. Kaplama yapılan mermerin üzerine CH_3COOH damlatıldıktan sonraki görüntüsü

CH₃COOH Test Sonuçları

Kaplama yapılan ve yapılmayan mermer yüzeylerine damlatılan %96 yoğunluğu 1,06 g/mL ile olan derişik CH₃COOH' in 3 gün sonundaki etkileri Şekil 4.17. ve Şekil 4.18.' de verilmiştir.



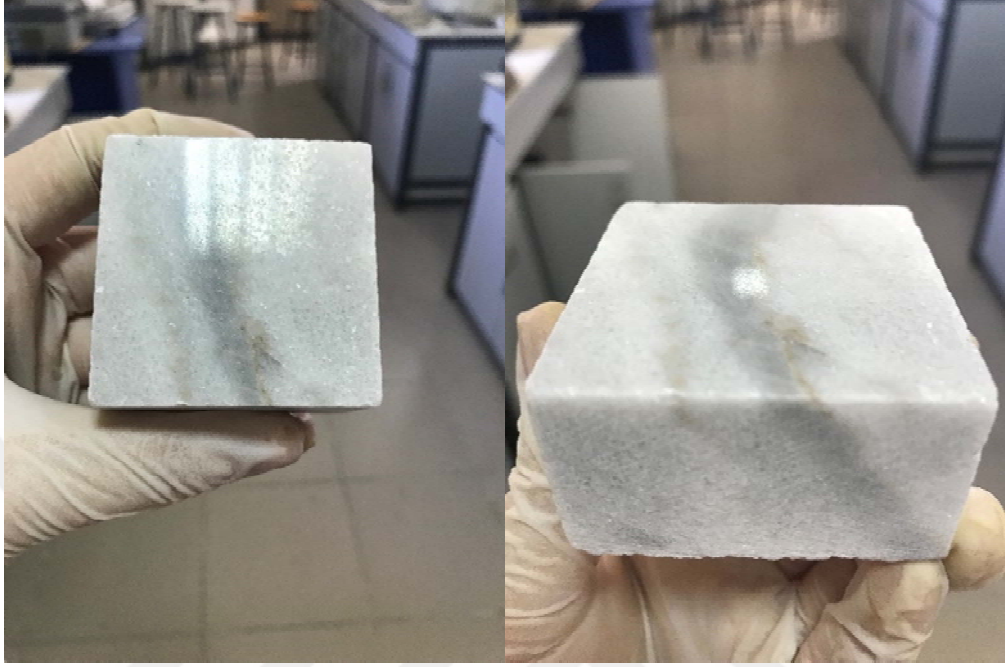
Şekil 4.17. Kaplama yapılmayan mermerin üzerine damlatılan CH₃COOH' in görüntüsü



Şekil 4.18. Kaplama yapılan mermerin üzerine damlatılan HNO₃' in görüntüsü

4.1.1.4. H₂SO₄ Testi

Mermerlerin üzerine kaplama yapılmadan önceki görüntüsü Şekil 4.19.' da kaplama yapıldıktan sonraki görüntüsü ise Şekil 4.20.' de gösterilmiştir.

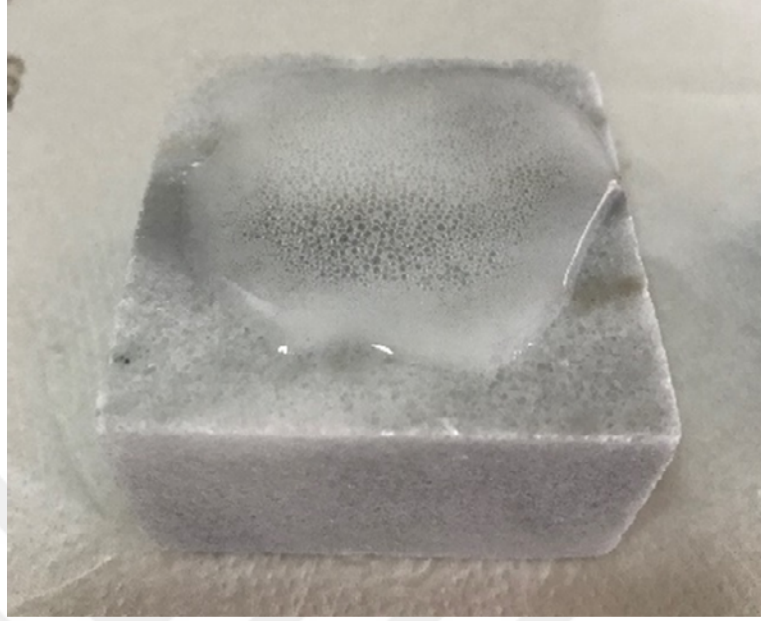


Şekil 4.19. Mermerin kaplama yapılmadan önceki görüntüsü



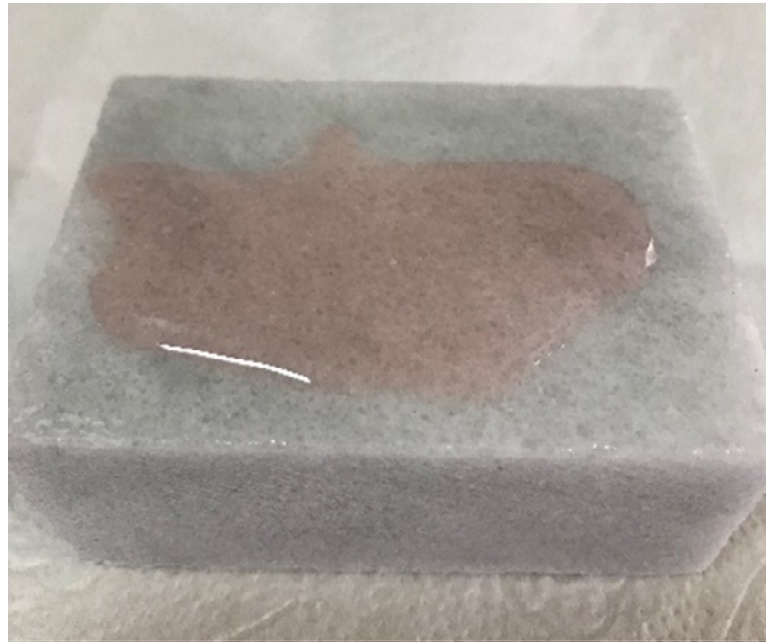
Şekil 4.20. Mermerin kaplama yapıldıktan sonraki görüntüsü

Şekil 4.19.' da gösterilen kaplama yapılmayan mermerin üzerine H_2SO_4 damlatıldıktan sonraki görüntüsü aşağıda Şekil 4.21.' de gösterilmiştir.



Şekil 4.21. Kaplama yapılmayan mermerin üzerine %98 derişik H_2SO_4 damlatıldıktan sonraki görüntüsü

Şekil 4.20.' de gösterilen kaplama yapılan mermerin üzerine H_2SO_4 damlatıldıktan sonraki görüntüsü aşağıda Şekil 4.22.' de gösterilmiştir.



Şekil 4.22. Kaplama yapılan mermerin üzerine %98 derişik H_2SO_4 damlatıldıktan sonraki görüntüsü

H₂SO₄ Test Sonuçları

Kaplama yapılan ve yapılmayan mermer yüzeylerine damlatılan %98 yoğunluğu 1,84 g/mL ile olan derişik H₂SO₄' in 3 gün sonundaki etkileri Şekil 4.23. ve Şekil 4.24.' de verilmiştir.



Şekil 4.23. Kaplama yapılmayan mermerin üzerine damlatılan H₂SO₄' in görüntüsü



Şekil 4.24. Kaplama yapılan mermerin üzerine damlatılan H₂SO₄' in görüntüsü

4.1.1.5. NaOH Testi

Mermerlerin üzerine kaplama yapılmadan önceki görüntüsü Şekil 4.25.' de, kaplama yapıldıktan sonraki görüntüsü ise Şekil 4.26.' da gösterilmiştir



Şekil 4.25. Mermerin kaplama yapılmadan önceki görüntüsü



Şekil 4.26. Mermerin kaplama yapıldıktan sonraki görüntüsü

Şekil 4.25.' de gösterilen kaplama yapılmayan mermerin üzerine NaOH damlatıldıktan sonraki görüntüsü aşağıda Şekil 4.27.' de gösterilmiştir.



Şekil 4.27. Kaplama yapılmayan mermerin üzerine NaOH damlatıldıktan sonraki görüntüsü

Şekil 4.26.' de gösterilen kaplama yapılan mermerin üzerine NaOH damlatıldıktan sonraki görüntüsü aşağıda Şekil 4.28.' de gösterilmiştir.



Şekil 4.28. Kaplama yapılan mermerin üzerine NaOH damlatıldıktan sonraki görüntüsü

NaOH Test Sonuçları

Kaplama yapılan ve yapılmayan mermer yüzeylerine damlatılan %30 yoğunluğu 1,3 g/mL olarak hazırlanan NaOH' in 3 gün sonundaki etkileri Şekil 4.29. ve Şekil 4.30.' da verilmiştir.



Şekil 4.29. Kaplama yapılmayan mermerin üzerine damlatılan NaOH' in görüntüsü



Şekil 4.30. Kaplama yapılan mermerin üzerine damlatılan NaOH' in görüntüsü

4.1.2. Cross Cut ve Kalem Sertliği Testi

Cross Cut Yapışma Testinde birbirinden farklı yüzeylerin birbirlerine yapışma eğilimi kontrol edilir. Yapışma testinde, kimyasal katman filmlerinin uygulandığı yüzeyde bir dizi seri kesik oluşturarak adhezyon gücü izlenir. Birbirine dik açıyla çizilen 2 seri paralel çiziklerle 50 ya da 100 kareden oluşan bir desen meydana getirilir. Böylelikle çizilen bölge, bir fırça ya da yapışkan bant ile bir dizi işleme tabi tutulduktan sonra değerlendirme tablosunda sonuçlandırılır.

Kalem sertliği testi, sertleşmiş organik kaplama filminin yüzey sertliğini, standard sertlikteki kurşun kalemler kullanılarak belirlemeye yarayan bir testtir. Kalem sertliği testlerinde, yumuşaktan serte doğru standard sertlikteki kalemler kullanılır: 6B, 5B, 4B, 3B, 2B, B, HB, F, H, 2H, 3H, 4H, 5H, 6H. Zımpara kağıdı kullanılarak ucu kare kesiti verecek biçimde biçimlendirilen kalemlerle boyalı yüzey çizilir. Boya yüzeyinde kalıcı iz bırakan en yumuşak kalemde bir dereceye yumuşak olan sertlik derecesi, filmin kalem sertliği olarak gösterilir. Şekil 4.31' de gösterilen mermerlerin cross cut ve kalem sertliğinin görüntüleri verilmiştir. Kalem sertliği testi 6H kalem sertliğinde yapılmıştır.



Şekil 4.31. Kaplanmış Mermerin Cross Cut ve Kalem Sertliği Testinin Görüntüsü

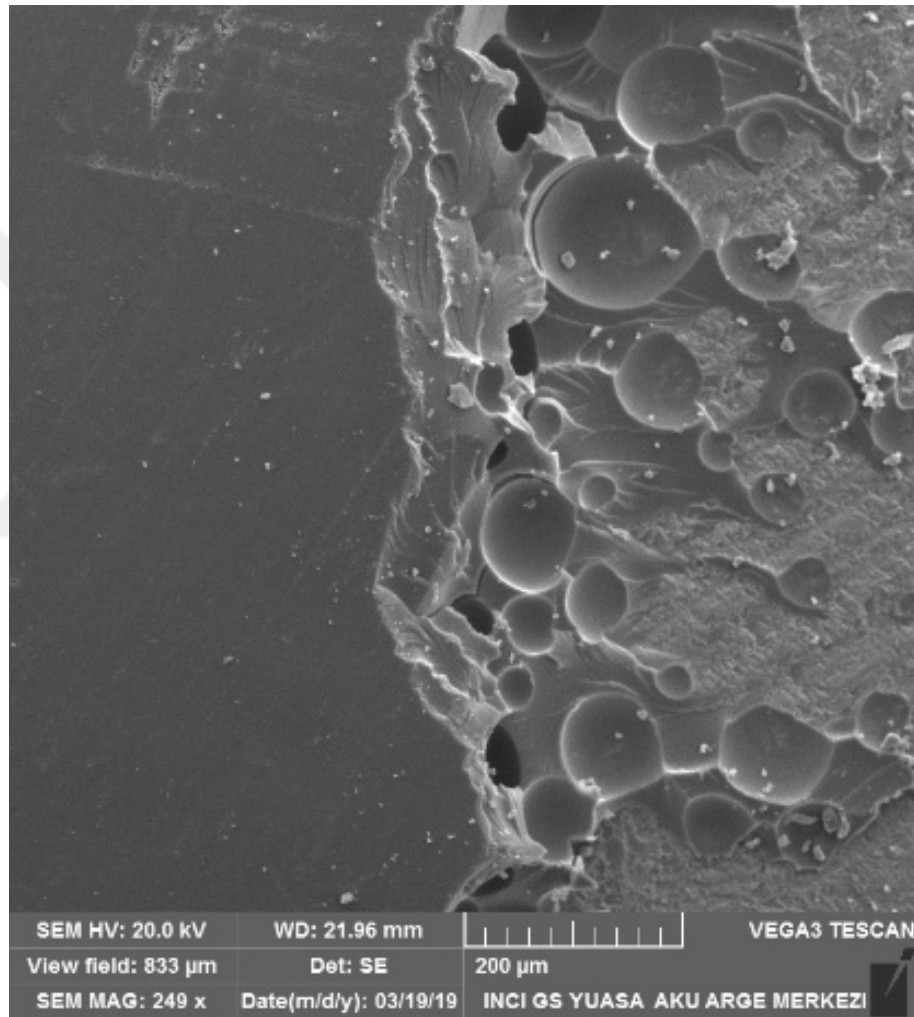
4.2. Mermerlerin Kimyasal Analiz Bulguları

4.2.1. Mikroyapı İnceleme

4.2.1.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Analiz

A. Kaplanmamış Mermer Yüzeylerin Analizi

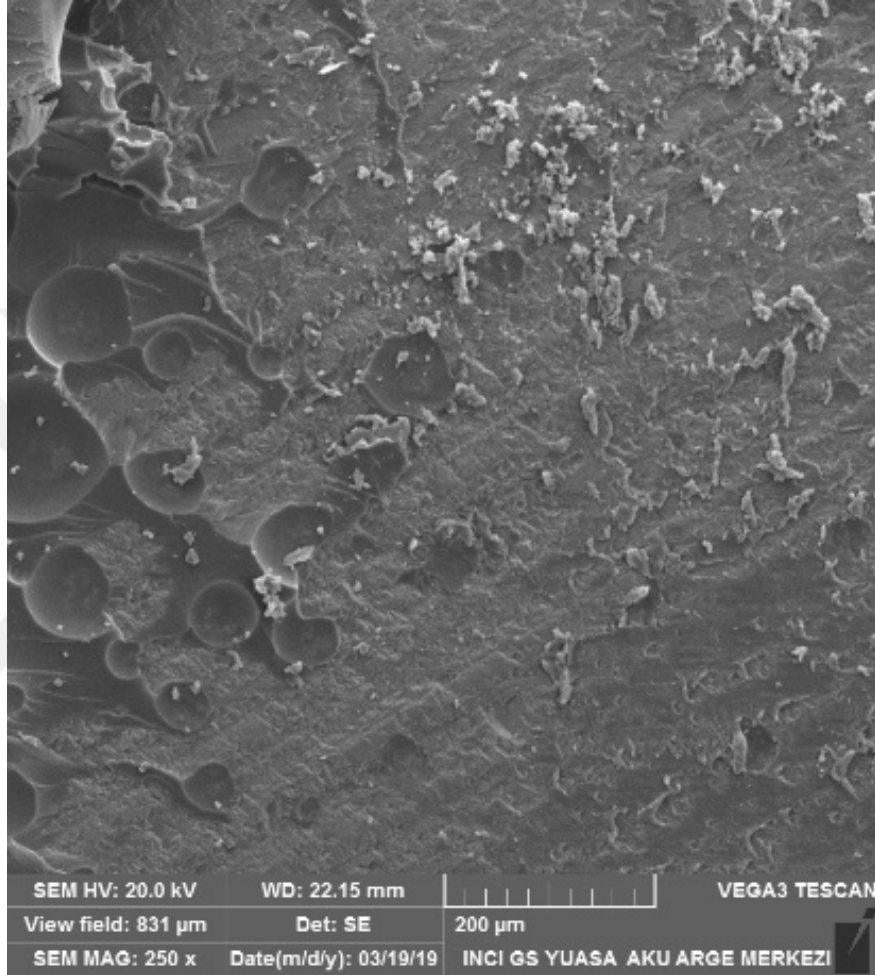
Kompozit yapının taramalı elektron mikroskobuyla (SEM) analizi yapılmış olup bulgular aşağıdaki gibidir. Kaplanmamış mermer yüzeyinin ilk görüntüsü Şekil 4.32.'de aşağıdaki gibi gösterilmiştir.



Şekil 4.32. Kaplanmamış mermer yüzeyinin ilk görüntüsü

Mermer yüzeyleri kaplanmadan önce SEM ile incelendiğinde temel olarak pürüzlü, delikli ve homojen olmayan bir yüzeyin görüntüsü açık bir şekilde gözlenir. Yukarıdaki ilk şekilde büyütme miktarı 250 kat olarak gözlenmektedir. Ayrıca burada gösterildiği üzere büyüklük skalası 200 mikron olarak gösterilmektedir. Ölçüm için kullanılan 20 kV bu ve benzer anorganik yüzeyler için herhangi bir yan soruna

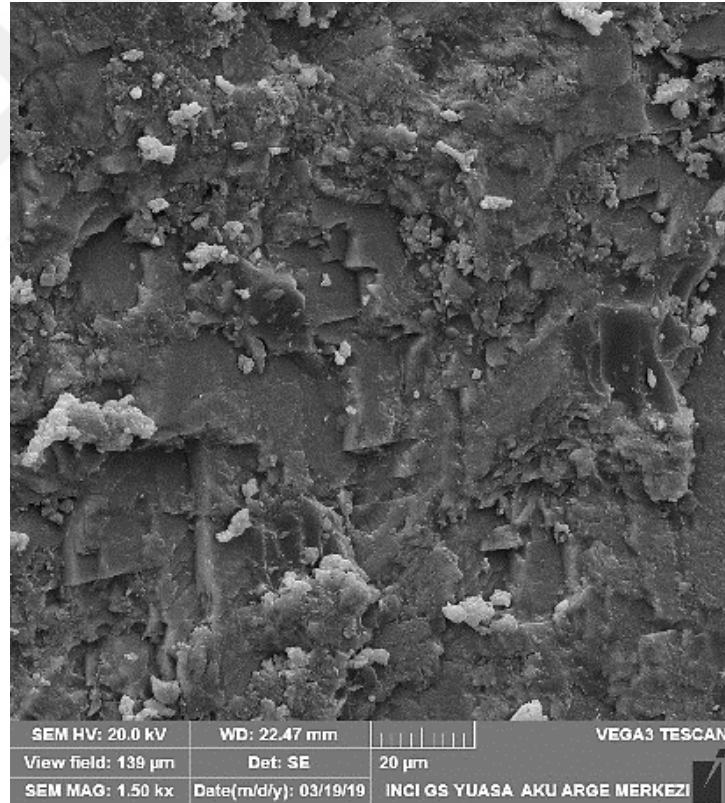
sebebiyet vermeden çalışmayı olanaklı kılar. Gösterildiği üzere ikincil elektronlardan elde edilen taramalı görüntü yüzeyi oldukça iyi bir şekilde tasvir eder. İkinci kaplanamamış mermer yüzeyi SEM görüntüsü Şekil 4.33.' de aşağıdaki gibi gösterilmiştir.



Şekil 4.33. İkinci kaplanamamış mermer yüzeyi SEM görüntüsü

Bu da yaklaşık 22 mm yukarıdan SEM içinde bir ölçüm alınmış olduğunu göstermektedir. Yüzeyde krater benzer yuvarlak delikler görülmektedir. Bu kraterlerin 50 mikron ila 100 mikron aralığında olduğu ölçülebilir. Buna ilaveten yüzeyde çok çeşitli boyutlarda topaklanmalar gözlenmektedir. Bu pürüzlü yüzeyin belki mekanik sebeplerle yüzeyin aşınmasından ya da doğal olarak bu şekilde pürüzlü olmasından mı kaynaklandığı tartışılabilir.

Özellikle SEM görüntülerinin aşağıda olanı kaplanmamış mermer yüzeyi için incelendiğinde bu kez yaklaşık 1500 kez büyütülmüş bir yapının yine 22mm uzaklıktaki bir mesafeden ölçüldüğü görüntülenmiştir. Bu görüntü önceki bilgilere ilaveten yüzeyin farklı tabakalardan oluştuğunu göstermektedir. Bu tabakalar tıpkı tektonik yapılar gibi üst üste binmiş bir halde gözükmektedir. Dolayısı ile yüzeydeki pürüzlülüğün yakından incelenmesi gerçekleştirilmiş olur. Bazı bölgeler düz olarak ortaya çıkarken bazı bölgeler tıpkı bir dağın tepesinde oluşan gelişigüzel yükseltilere benzemektedir. Mermer yüzeylerin bu şekilde yüzeylerinin farklı bölgeler içermesi özellikle malzeme olarak kullanıldığında farklı maddelerin yüzeyde farklı köşelere sıkışarak birikmesine (mesela farklı solventlerin veya temizlik malzemelerinin) ve böylece yapının çözünmesine ya da yüzeyin daha fazla deforme olmasına yol açabilir. Kaplanmamış mermer parçasının farklı yüksekliklerden alınan SEM görüntüsü Şekil 4.34.' da aşağıdaki gibi gösterilmiştir.



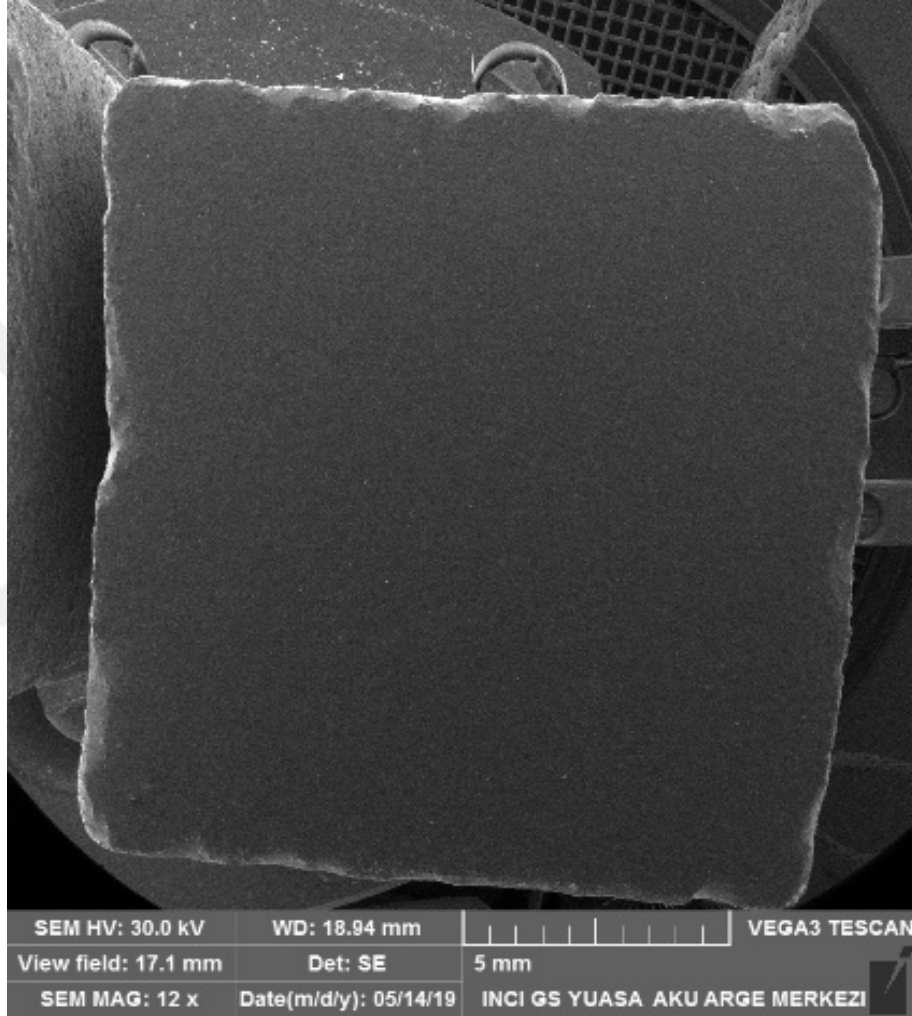
Şekil 4.34. Kaplanmamış mermer parçasının farklı yüksekliklerden alınan SEM görüntüsü

Dolayısı ile bu mermer yüzeylerinin belirli bir yapı ile homojen kaplanması yüzeyde dayanıklılığın artmasına, pürüzlülüğün kontrol edilebilmesine, dekoratif

olarak daha iyi bir yüzeye, ayrıca farklı sıvılar ile yüzeyin daha iyi bir kontrolüne imkan verecektir.

B. Kaplanmış Mermer Yüzeylerinin Analizi

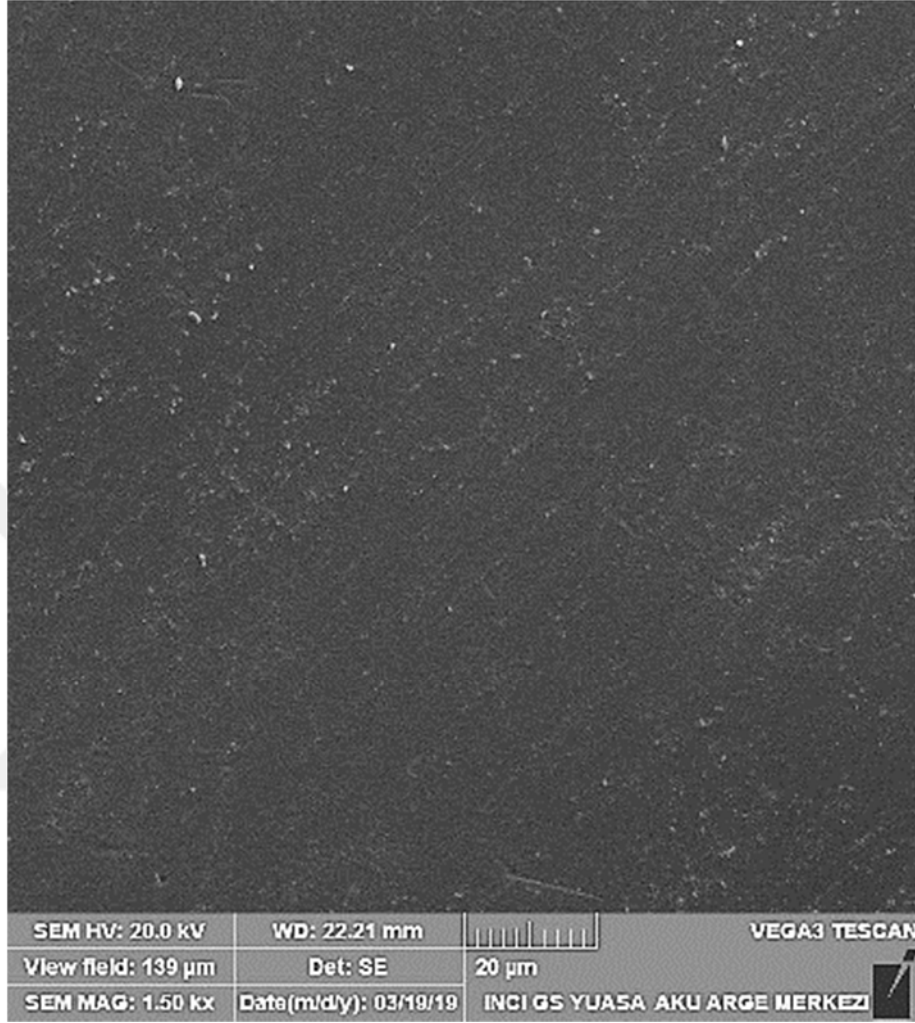
Kaplama yapılan mermer parçasının SEM üzerinde görüntüsü Şekil 4.35.' de aşağıdaki gibi gösterilmiştir.



Şekil 4.35. Kaplama yapılan mermer parçasının SEM üzerinde görüntüsü

Kaplanmış mermer yüzeylerindeki kaplama etkisinin daha iyi anlaşılabilmesi için çok daha fazla uzaklıktan, çözünürlükten ve enerjiden faydalanılarak ölçümler gerçekleştirilmiştir. Yukarıdaki ilk resimde 30 kV gibi yüksek bir enerji kullanılarak 19 mm mesafedeki yükseklikten 12 kez büyütülmüş kaplanan mermer yüzeyine bakılmaktadır. İlk olarak gözlenen şey yüzeyin homojen bir şekilde dağılmış, film ile kaplandığıdır. Bu sayede önceki pürüzlülük görelî kontrol altına alınmıştır. Bunu

aşağıdaki Şekil 4.36.' de daha iyi gözleyebiliriz. Kaplanmayan mermerdeki yüksek pürüzlülük ve dağ yüzeyine benzeyen ve homojen olmayan yüzey artık belirli bir düz yüzey haline gelmiştir.

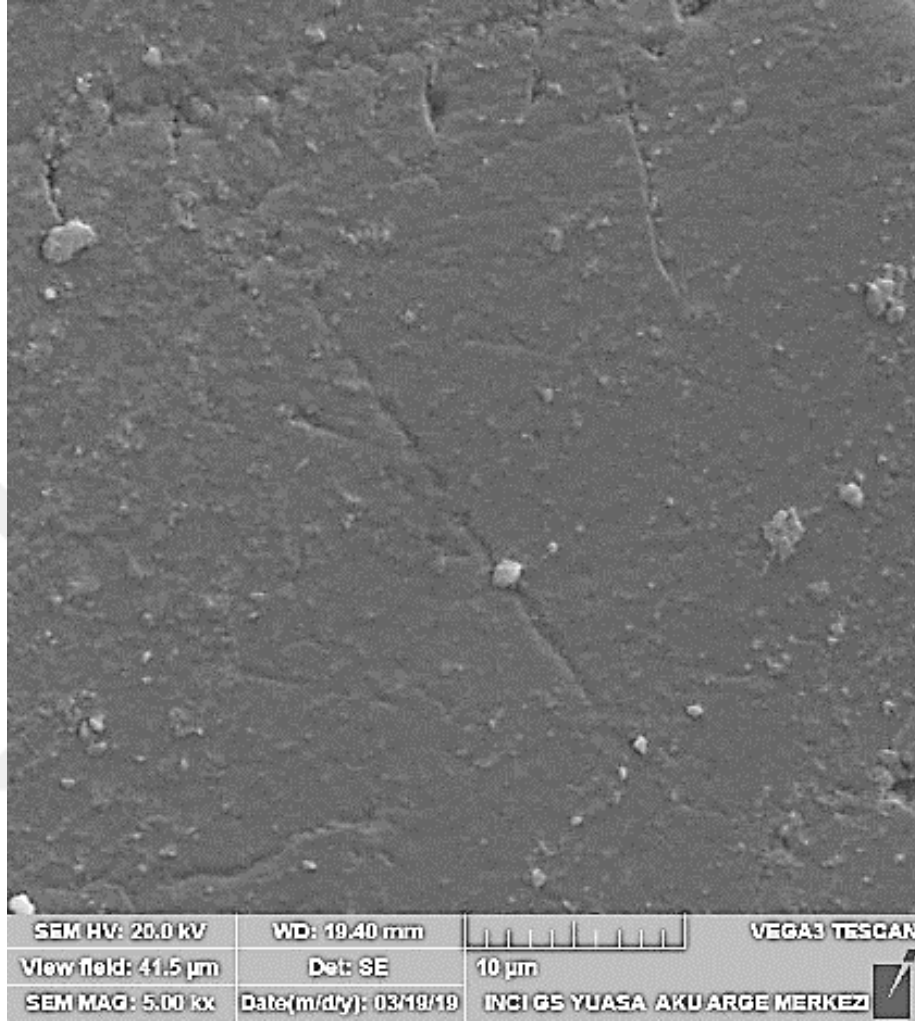


Şekil 4.36. Kaplama yapılan mermerin farklı açıdan SEM üzerinde gösterilmesi

Ayrıca yukarıdaki resim 20 kV ve 1500 kez büyütme ile elde edildiğinden daha optimal bir sonuç çıkarılabilmektedir. Bu SEM resme ilave olarak aşağıda başka bir benzer resim gösterilmektedir.

Aşağıdaki bu resimde kaplamanın ince detaylarını gözlemek için yaklaşık olarak 5000 kez büyütülmüş bir resim gösterilmektedir. Bu da yüzeydeki detayların daha iyi analiz edilmesini sağlar. Ölçüm enerjisi yine 20 kV ve yukarıdan gözlenen mesafe uzaklığı 19 mm kadardır. Bu resim öncekine ek olarak oldukça homojen bir şekilde gözlenen film şeklindeki kaplamanın bile aslında küçük delik ve çatlaklar içerdiğini göstermektedir. Ancak bu yapılar pürüzlülük derecesi incelendiğinde daha

az bir değer alır. Homojen açık bir şekilde görölmekle birlikte muhtemelen kaplamanın atılma tekniği ve sertleştirme esnasında meydana gelen sorunlar nedeniyle farklı küçük tepecikler içerir. Ancak bunlar sadece ince detaylar analiz edildiğinde ortaya çıkar.

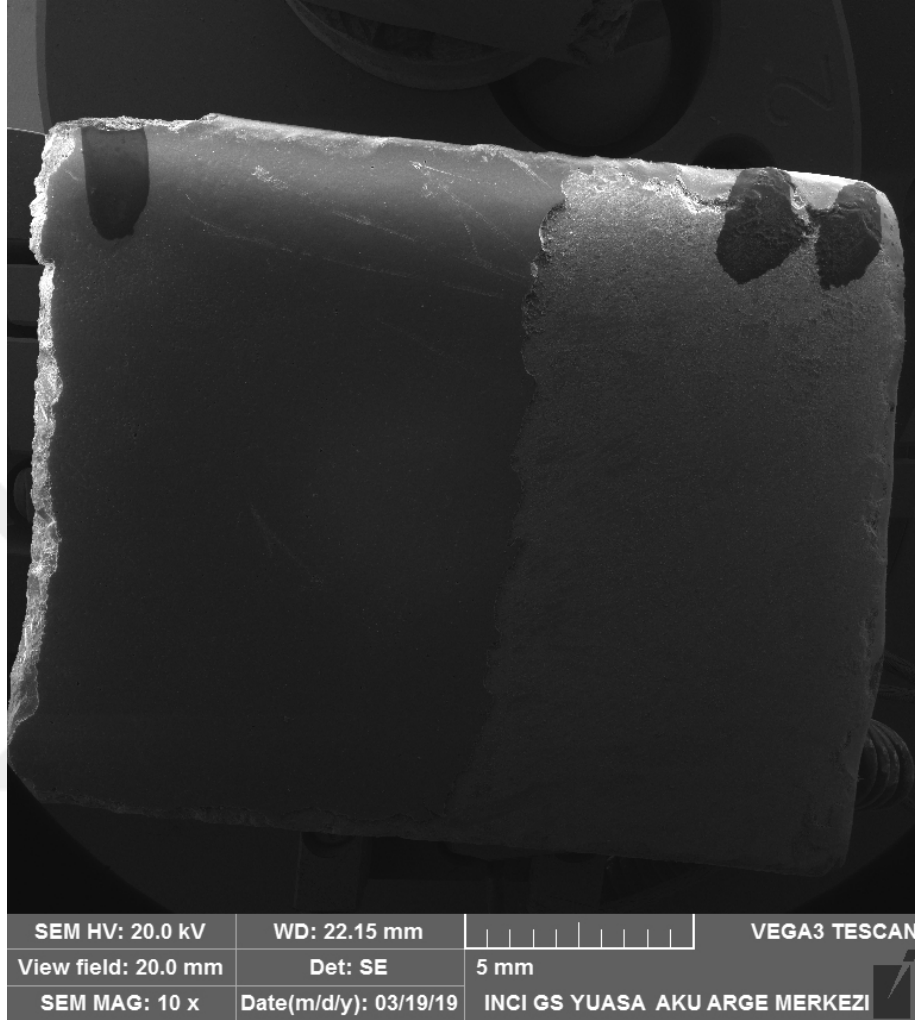


şekil 4.37. Kaplama yapılan mermer parçasının farklı açıdan SEM üzerinde görüntüsü

Yapılan bu karşılaştırmaya ilaveten kaplanmış ve kaplanmamış bu iki yüzeyin aynı substrat üzerinde analizi için aşağıdaki SEM resmi incelenmiştir.

Bu resim iki farklı yüzeyi aynı anda gösterdiğinden yüzeydeki değişimlerin incelenmesi daha kolay gerçekleştirilebilir. Öncelikle sağdaki yapı ile kaplanmamış mermer yapının benzerlikler gösterdiği açıkça fark edilebilir. Zira her iki yüzey de pürüzlü ve deliklerden veya farklı kraterlerden oluşmuş gözükmektedir. Aynı mantıkla kaplanmış ve kaplanmamış yüzeylerin birbiri ile farklarının daha iyi anlaşılması için bu resim 2 kez daha farklı alanlar odaklanarak tekrar büyütölmüştür. Bunlar aşağıda sırası ile gözlenebilir. İlk olarak 10 kez büyütölmüş bir şekilde aşağıda gösterilen resim

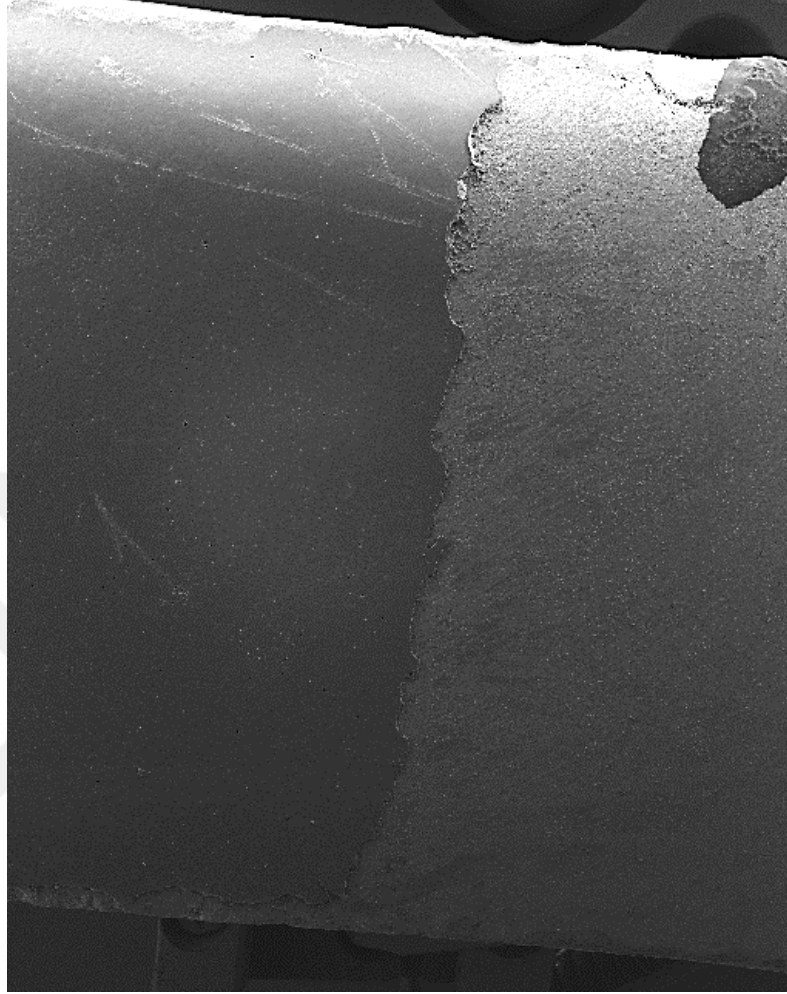
koyu kaplı bölgelerin diğer bölgelerden daha farklı bir ışık etkileşiminin olduğunu göstermektedir. Kaplanmış bölgeler daha koyu olarak gözlenmektedir. Ancak ışığın yansımaları daha mat veya karanlık olarak gözükmektedir.



Şekil 4.38. Tek mermer parçasına kaplama yapılmış ve kaplama yapılmamış görüntüsünün SEM üzerinde gösterilmesi

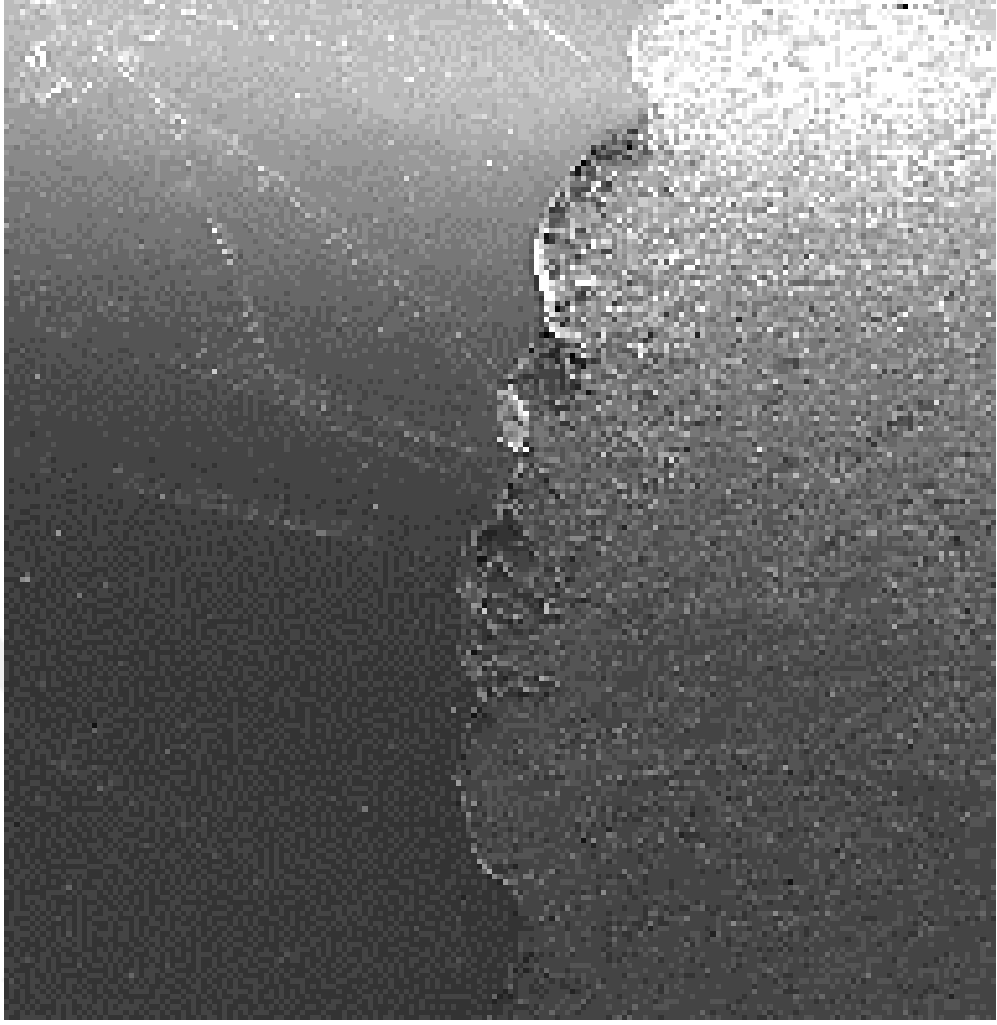
Yukarıdaki yapının bir bölgesi büyütüldüğünde aşağıdaki Şekil 4.39.' de daha detaylı ve anlaşılabilir bir resim ortaya çıkmaktadır. Bu resim kaplama uygulaması sonrası homojen kaplamanın yüzeyi tamamen örttüğünü, ayrıca boşluk veya delik gibi şeyleri içermediğini göstermektedir. Bu da uygulanan kaplamanın yüzeye ne kadar iyi tutunduğunu ve yüzeyi ne kadar iyi kapladığını doğrular. Bu sayede anlaşılmaktadır ki uygulanan kaplama amaçlamış olduğumuz yüzeyin korunması için gerekli şartları sağlamaktadır. Ayrıca küçük detaylardan şunu anlayabilmekteyiz ki, bazı bölgeler eğimli olsa bile uygulanan kaplama sadece düz yüzeylere değil bu eğimli yüzeylere de çok iyi bir şekilde oturmuş ve orayı örtmüştür. Ortada bir çizgi şeklinde gözükür

kaplanmış ve kaplanmamış bölge ayrımı açık bir şekilde yükselti oluşturarak kaplanmamış bölgenin kusurlarını örtmektedir.



Şekil 4.39. Tek mermer parçasına kaplama yapılmış ve kaplama yapılmamış görüntüsünün SEM üzerinde yakınlaştırılarak gösterilmesi

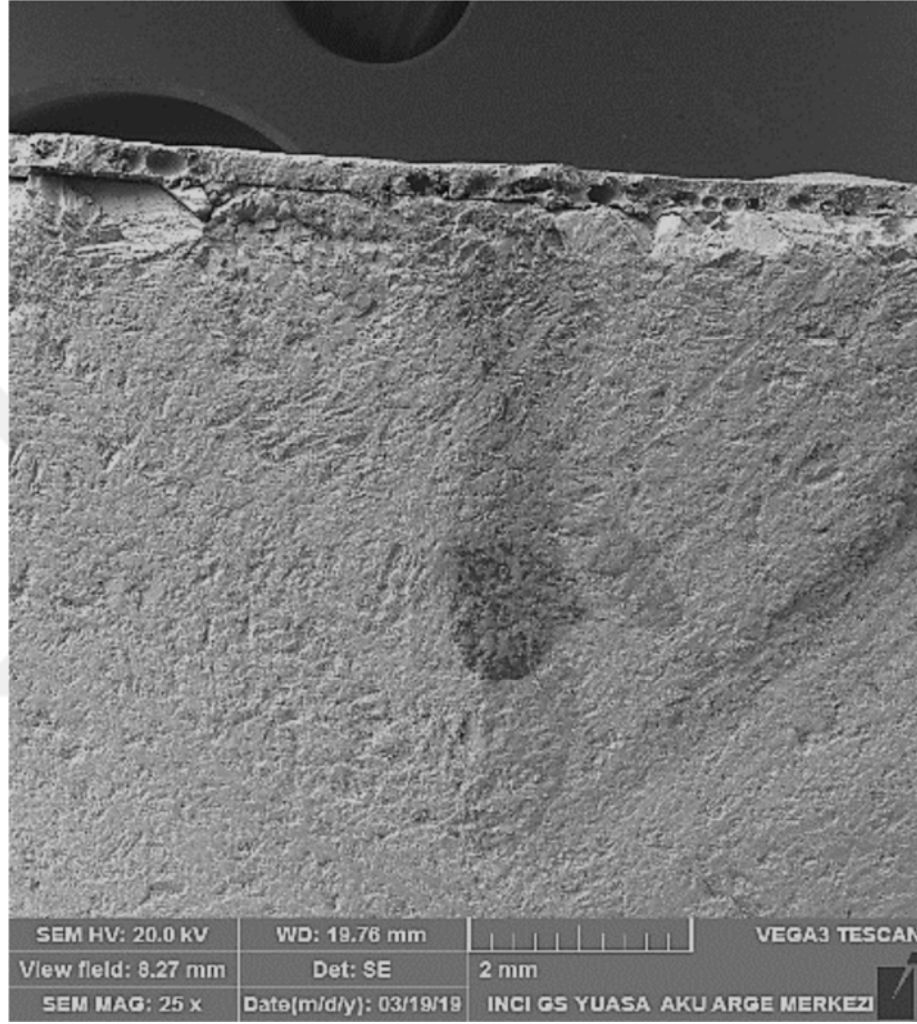
Bu resme ilaveten alt kısımda yine ilave başka bir büyütme göstermektedir ki kaplama malzemesi sadece ve sadece kaplanmış olduğu bölgeye tutunmakta ve diğer bölgelere bir yayılma göstermemektedir. Ayrıca bu fotoğraf kaplanmamış bölgedeki hasarları daha detaylı bir şekilde göstermektedir. Buradan ortaya çıkmaktadır ki kaplama malzemesinin bu şekilde yukarıdan değil de cross sectional olarak yandan gözlenmesi de gereklidir. Bu sayede kaplama karışımı ile daha detaylı bilgi edinilebilecektir.



Şekil 4.40. Tek mermer parçasına kaplama yapılmış ve kaplama yapılmamış görüntüsünün SEM üzerinde yakınlştırılarak gösterilmesi

C. Kaplanmış Mermer Yüzeylerin SEM Cross Sectional (Yan Kesit) Analizi

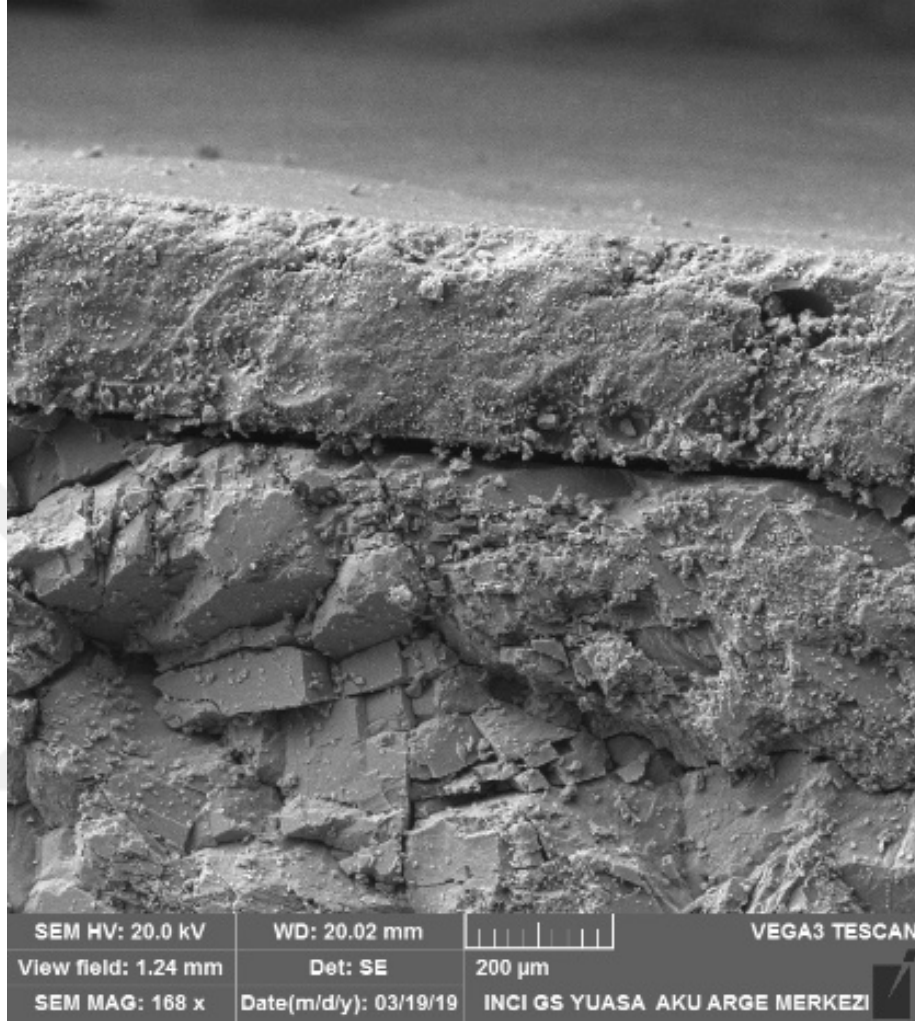
Kaplanmış mermer parçasının Cross Sectional (Yan Kesit) görüntüsü aşağıda Şekil 4.41.' de gösterilmiştir.



Şekil 4.41. Kaplanmış mermer parçasının Cross Sectional (Yan Kesit) görüntüsü

Cross sectional analiz temelinde yukarıda görüldüğü gibi üstten bakıldığında yeterli bilgi edinilemeyen yapılar için uygulanmaktadır. Yukarıda gösterilen 20 kV ile ve 19 mm uzaklıktan 25 kat büyütülerek elde edilen resim göstermektedir ki kaplama malzemesi üst yapıyı tamamen kavramıştır ve örtmüştür. Ayrıca 2 mm lik skala çizgisi kaplamanın kalınlığını da direkt olarak saptamayı sağlar. Dikkat edilmelidir ki kaplama oldukça homojendir ve farklı bölgelerinde ölçülecek olan kalınlık bütün yapı için küçük sapmalar ile aynı değerleri verecektir. Yine de endüstriyel olarak kaplama

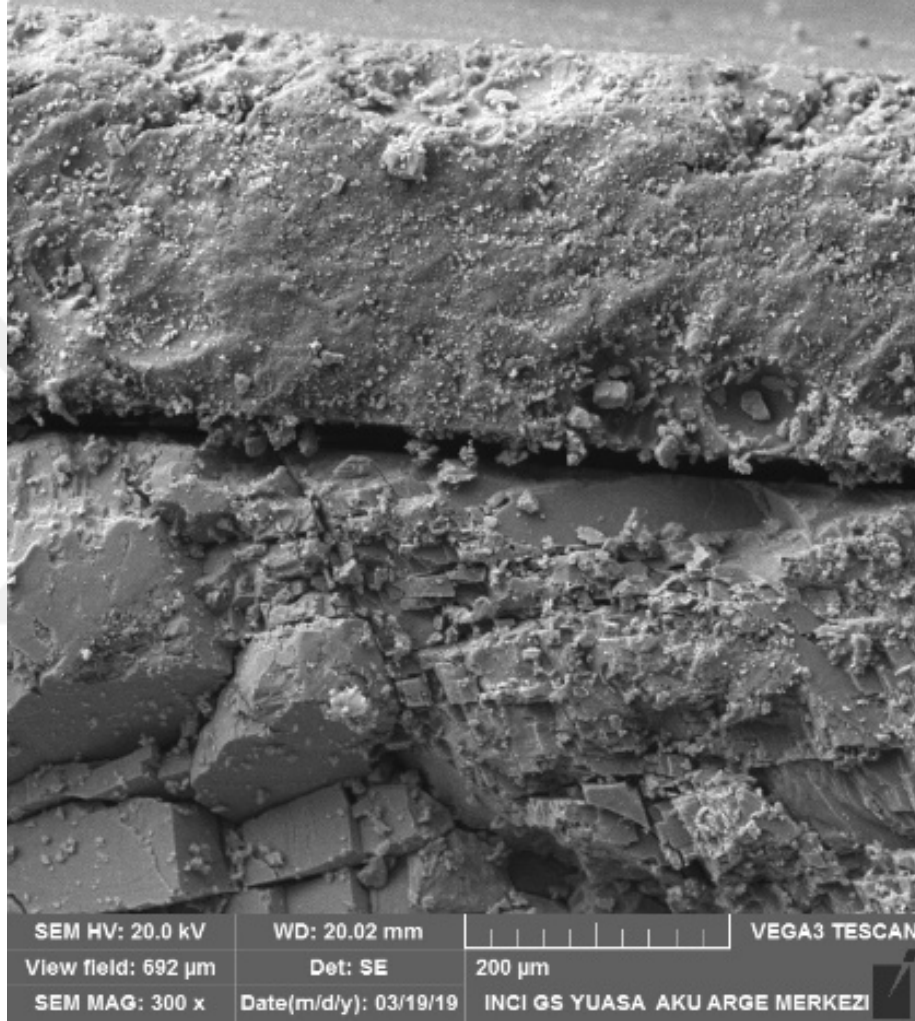
üretimi planlandığından fotoğrafı büyütürük daha ince hesaplarla kaplama kalınlığı hesabı yapmak gerekli olmuştur. Aşağıda Şekil 4.42.' de bunun için bir SEM resmi görölmektedir.



Şekil 4.42. Kaplanmış mermer parçasının Cross Sectional (Yan Kesit) görüntüsünün yakınlştırılarak gösterilmesi

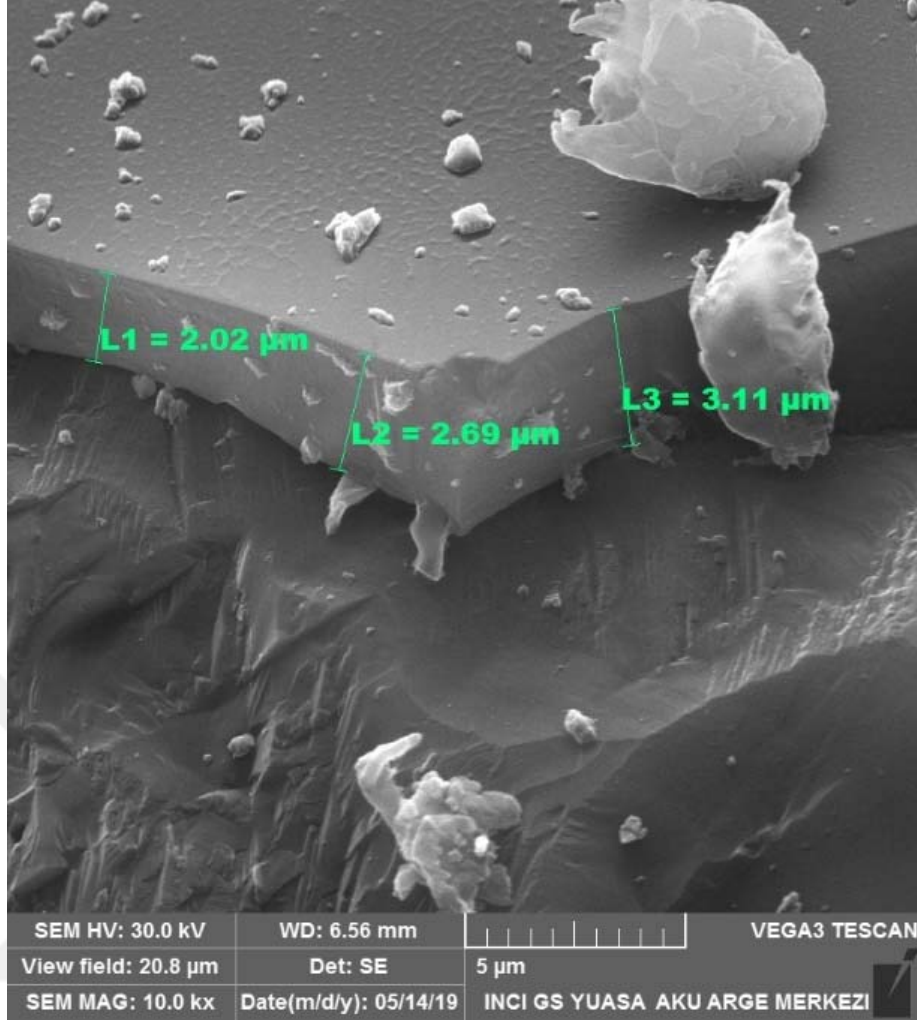
Örnek ortaya koymaktadır ki kaplamalar yaklaşık olarak 200 mikronluk homojen bir kalınlık sahibidirler. Bu kalınlık daha sonraki kaplamalarda 30 mikron düzeyine kadar indirilmiştir. Ancak analizlerin anlaşılması ve kaplamaların detaylı analizi için bu örnekler oldukça büyük kolaylıklar içermektedir. Kaplamanın yüzeyi bütün detayları ile sardığı ve her yerde bulunduğu açıktır. Yani lokal problemler gözlenmemektedir. Ayrıca mermer malzemesinin kaplama ile neredeyse aynı kompozisyona sahip olması yakından herhangi bir renk kontrastını oluşturmamaktadır. Ayrıca yukarıdan görünüş kaplamanın oldukça homojen ve düz bir açı ile yayılmış

olduğunu göstermektedir. Bunu aşağıda ikinci olarak daha detaylı bir şekilde çekilen SEM resmi ile doğrulayabiliriz. Bu resimde kaplamanın malzeme olarak oldukça homojen bir şekilde karıştırılmış olduğu tayin edilmektedir. Bunun yanında içindeki partiküller de anlaşılabilir farklılıklar oluşturmaktadır. Ancak alttaki Şekil 4.43.' da gösterilen substrat göz önünde bulundurulduğunda görülmektedir ki kaplama karışımı yüzeyin bir parçası haline gelmiştir.



Şekil 4.43. Mermer yüzeyine yapılan kaplama kalınlığının SEM üzerindeki görüntüsü

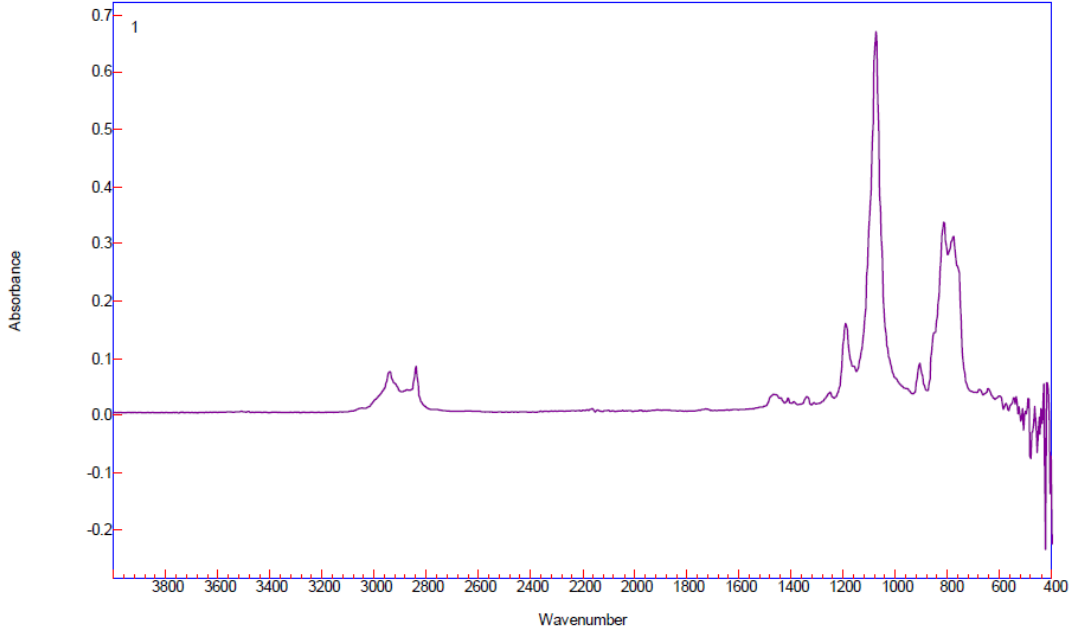
Aşağıdaki Şekil 4.44.' da gösterilen SEM resimlerinde kaplama kalınlığı düşürüldüğünde ortaya çıkan görüntü yine yan kesit olarak ölçülmüştür. Buradan daha plastik veya kompakt özelliklere sahip bir yapı gözlenmektedir. Yine yüzeyin iyi bir şekilde kaplandığı ve tamamen yüzeyi kapladığı da görülmektedir. Daha önce belirtilmiş özelliklerin hemen hepsini barındırmaktadır. Buna ilaveten kalınlık düşük olduğu için endüstriyel olarak da uygulanabilir bir hale dönüştürülmüştür.



Şekil 4.44. Kaplamanın kalınlık boyutunun SEM üzerinde ölçülmesi

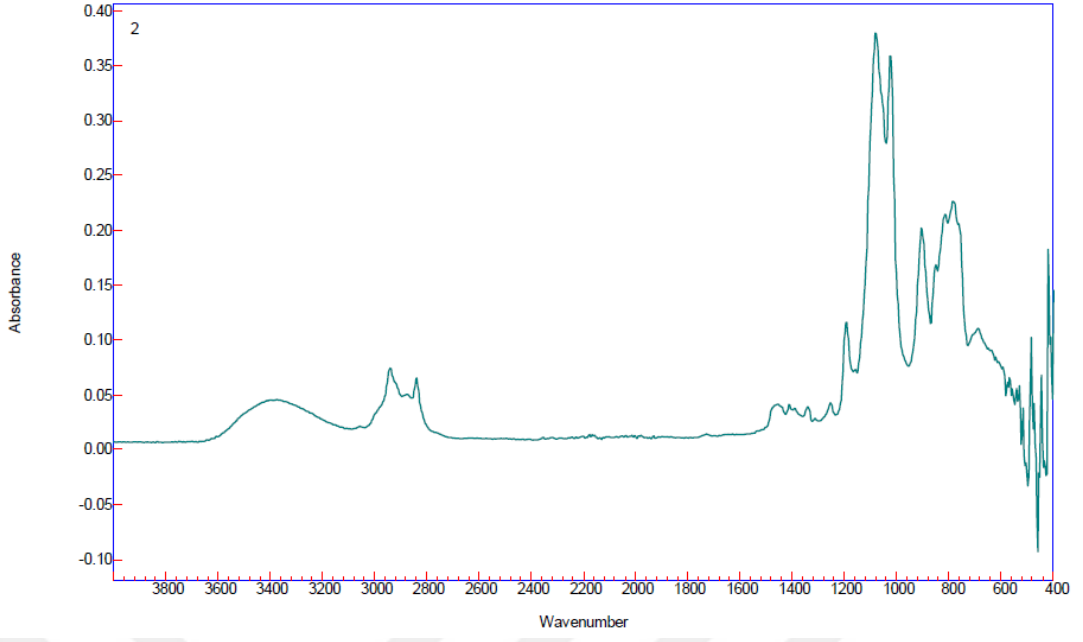
4.2.1.2. Fourier Transform Infrared Spektrofotometre (FT IR) Analiz

Oluşturulan nanokompozit yapının polimerizasyonunu incelemek için her bir başlangıç maddesinin FT-IR spektrumu alınmıştır. Bilindiği gibi FT-IR fonksiyonel grup analizi gerçekleştirerek değişimleri anlamamızı sağlar. İlk olarak GLYMO analizi Şekil 4.45.' de olduğu gibi aşağıdaki gibi verilmektedir. Burada 2 temel pik göze çarpmalıdır. Birincisi polimerizasyonun gerçekleştirileceği epoksi grubunun piki $900-950\text{ cm}^{-1}$ civarında gözlenmektedir. Buna ilaveten merkez silisyum atomu ile Si-O-C bağı $1100-1200\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmektedir.

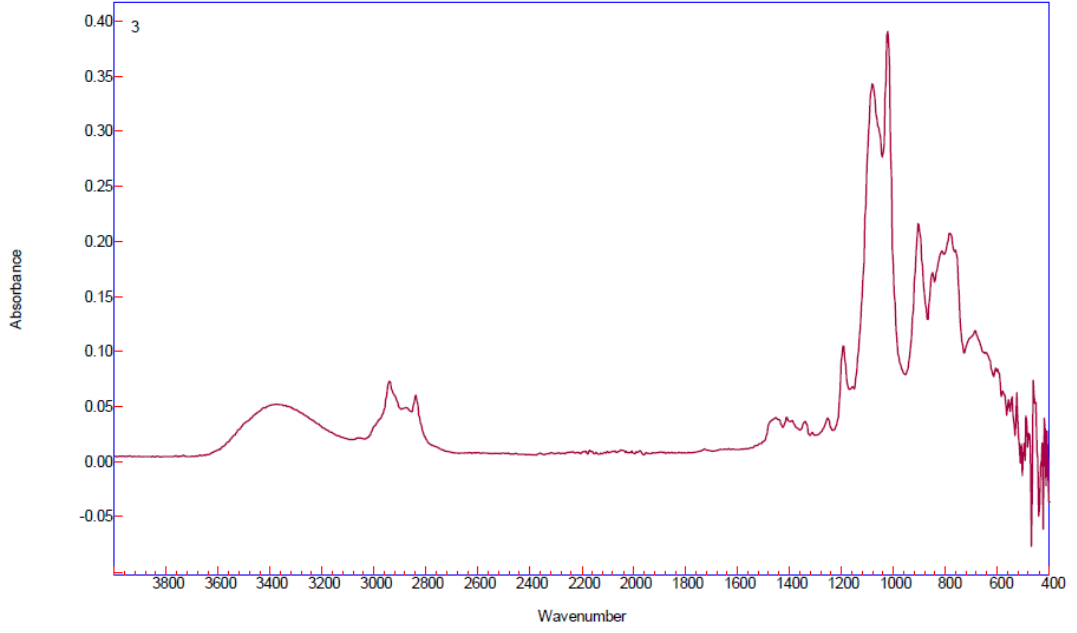


Şekil 4.45. Glymo' nun FT IR analizindeki grafiği

Aşağıda Şekil 4.46. ve Şekil 4.47. 'de arda arda verilmiş olan 2 FT IR grafiğinde GLYMO ile seyreltik asit çözeltisi muamele edildiğinde hidroliz kondenzasyon sonrası küçük oligomerlerin oluştuğu fakat epoksi grubunun açılmadan kaldığı gözlenmektedir. Ortamdaki su 3300- 3400 cm^{-1} aralığında yayvan bir pik olarak görülmektedir. Bunun yanında GLYMO' nun karakteristik pikleri yine aynı pozisyonda gözlenmeye devam etmektedir. Aşağıda görülmektedir ki su miktarının artması ancak büyük oranda GLYMO' nun su bandının büyümesine neden olmuştur.

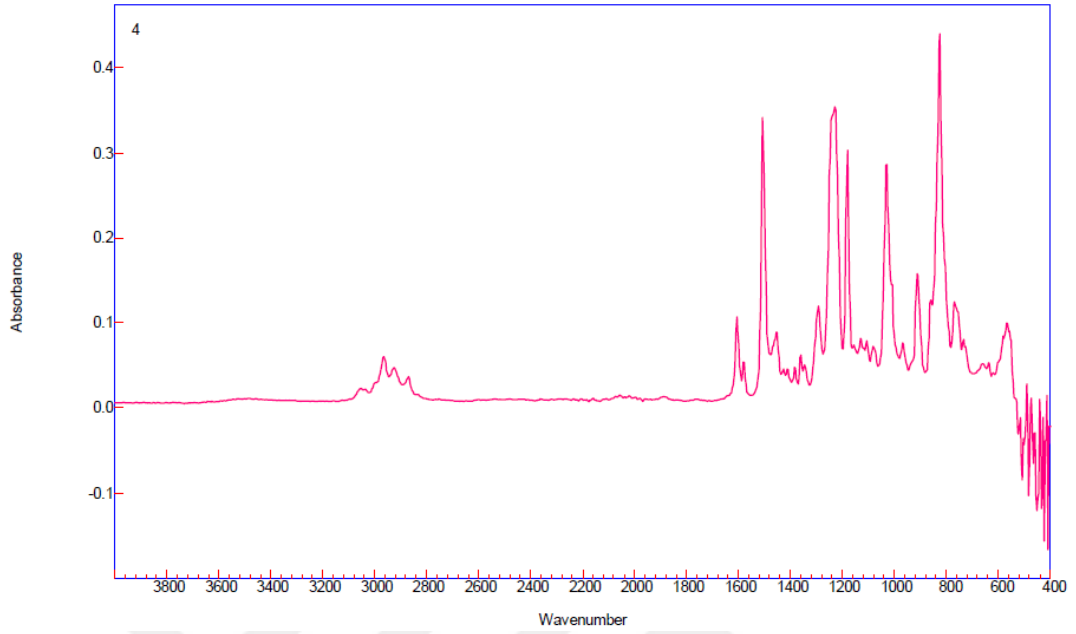


Şekil 4.46. Glymo + 1 mol su çözeltisinin FT IR analizindeki grafiği



Şekil 4.47. Glymo + 2 mol su çözeltisinin FT IR analizindeki grafiği

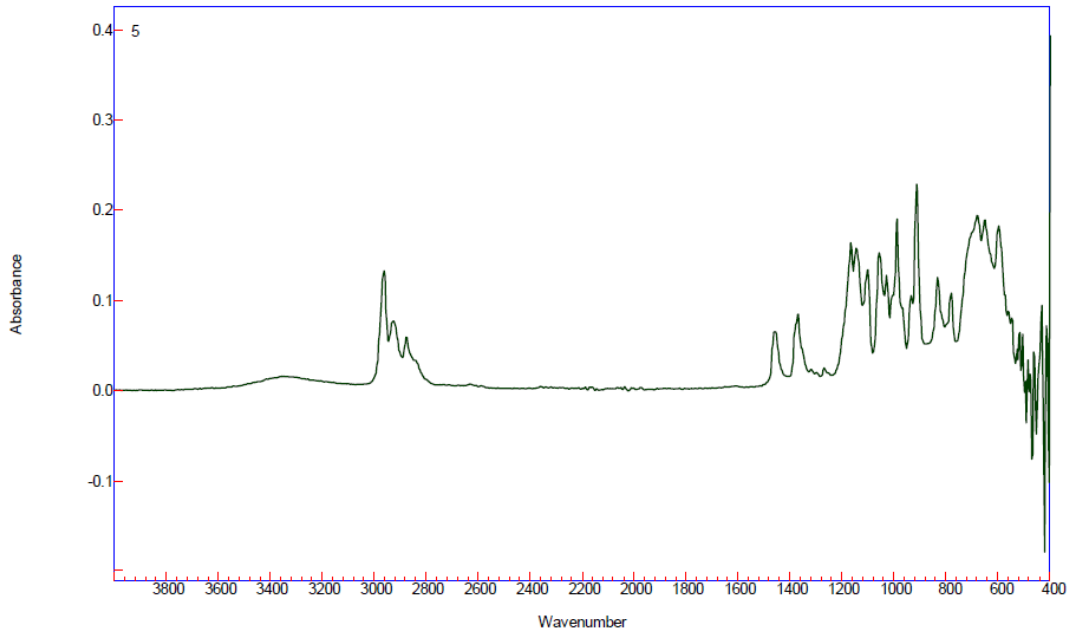
Epoksi bileşiminin FT IR analizindeki grafiği Şekil 4.48.' de aşağıdaki gibi gösterilmiştir.



Şekil 4.48. Epoksi bileşiminin FT IR analizindeki grafiği

Epoksi bileşiği yapısal olarak aromatik yapı içermemektedir. Bunu 1800- 2000 cm^{-1} civarında çoklu parmak izi olmayışı ile tanımlayabiliriz. Ayrıca lineer alifatik yapıdaki düzlem içi ve düzlem dışı eğilme gerilme hareketleri 1360 cm^{-1} ve 2980 cm^{-1} de (C-H eğilmesi) görülmektedir. Benzer şekilde epoksi halkası $800\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ aralığında fark edilebilir.

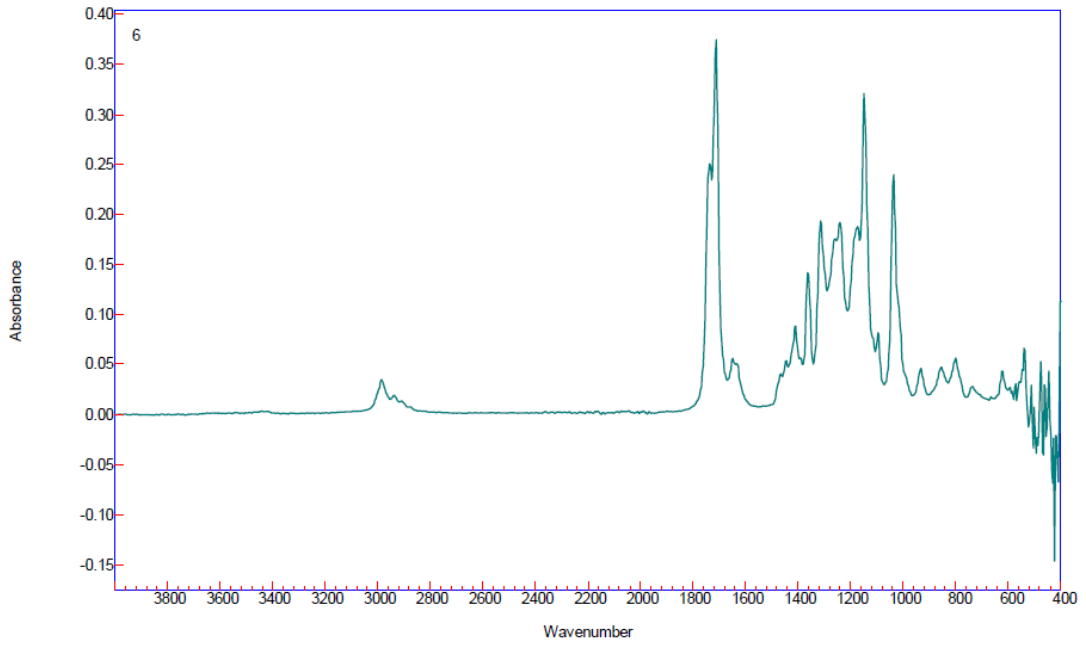
Al-Sec-Butoksit bileşiminin FT IR üzerindeki grafiği Şekil. 4.49.' de aşağıdaki gibi gösterilmiştir.



Şekil 4. 49. Al-Sec-Butoksit bileşiminin FT IR analizindeki grafiği

Başlangıçta kompleks yapılmadan duran Al sec butoksit bileşiği için Al-O bağları 800-600 aralığında geniş bir pik olarak görülmektedir. Bunun yanında C-H eğilme ve gerilmeleri 1486 ve 2960 civarında gözlenmektedir. Buna ilaveten çok küçük bir -OH bandı 3300 de gözlenir.

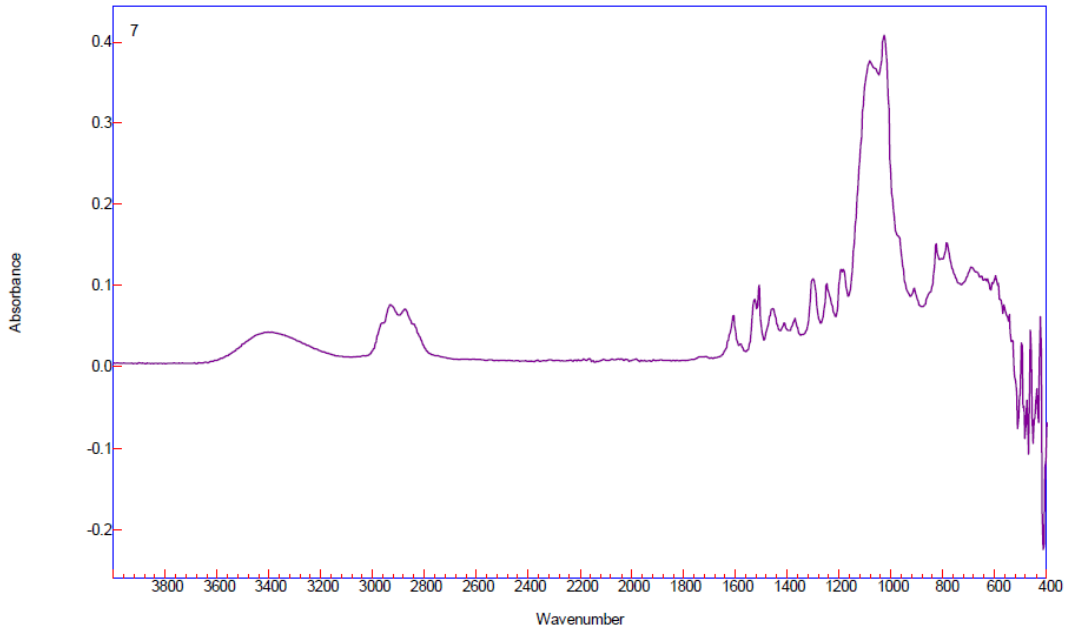
Etilasetoasetat bileşiminin FT IR analizindeki grafiği Şekil 4.50.'da aşağıdaki gibi gösterilmiştir.



Şekil 4.50. Etilasetoasetat bileşiminin FT IR analizindeki grafiği

Ligant bileşiği HacacOEt FT IR spektrumunda C=O bileşiği 1800 civarında asimetrik gerilme olarak açık bir şekilde gözlenmektedir. Bunun yanında ester bileşiminin 100- 1100 aralığında şiddetli bir C-O piki gözlenir.

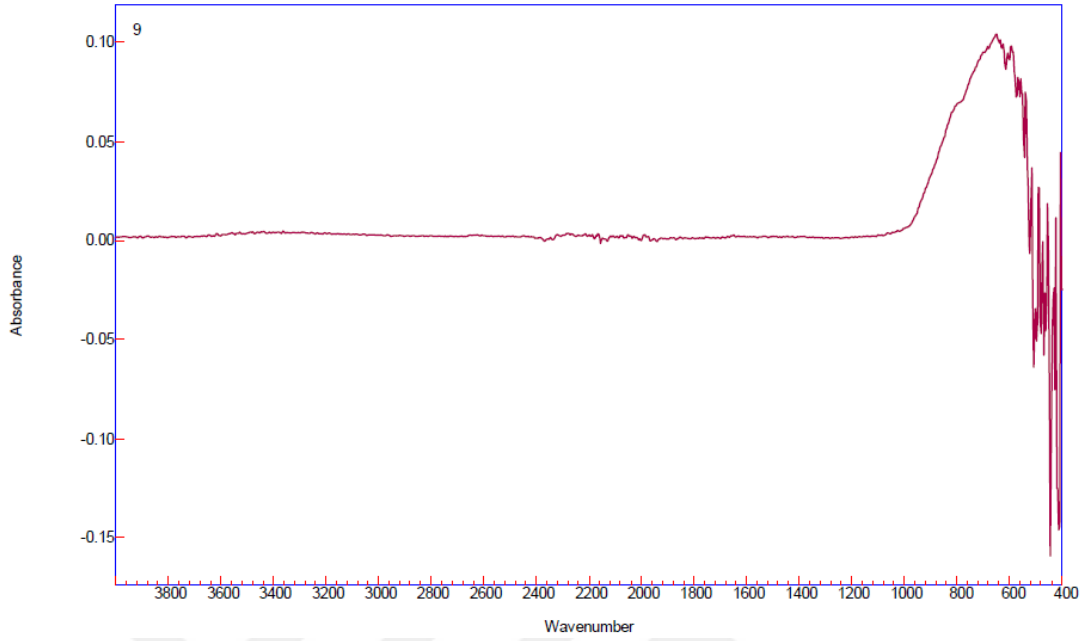
Al-Sec-Butoksit + Etilasetoasetat (Al-Kompleks) kompleksinin FT IR analizindeki grafiği Şekil 4.51.' de aşağıdaki gibi gösterilmiştir.



Şekil 4.51. Al-Sec-Butoksit + Etilasetoasetat (Al-Kompleks) kompleksinin FT IR analizindeki grafiği

Ligant bileşiği AL sec butoksit ile karıŐtırıldıđında önce oldukça ekzotermik bir kompleksleŐme gerçekleşir. Bunun yanında Al –O yapısı kompleksleŐme aynı mol oranları ile olduğundan hala gözlenmektedir. Ancak artık karbonil bileşiği yerine kompleks yapan ve C=O yapısı kaybolan (1800 civarı pik yok) bir grafik gözlenir.

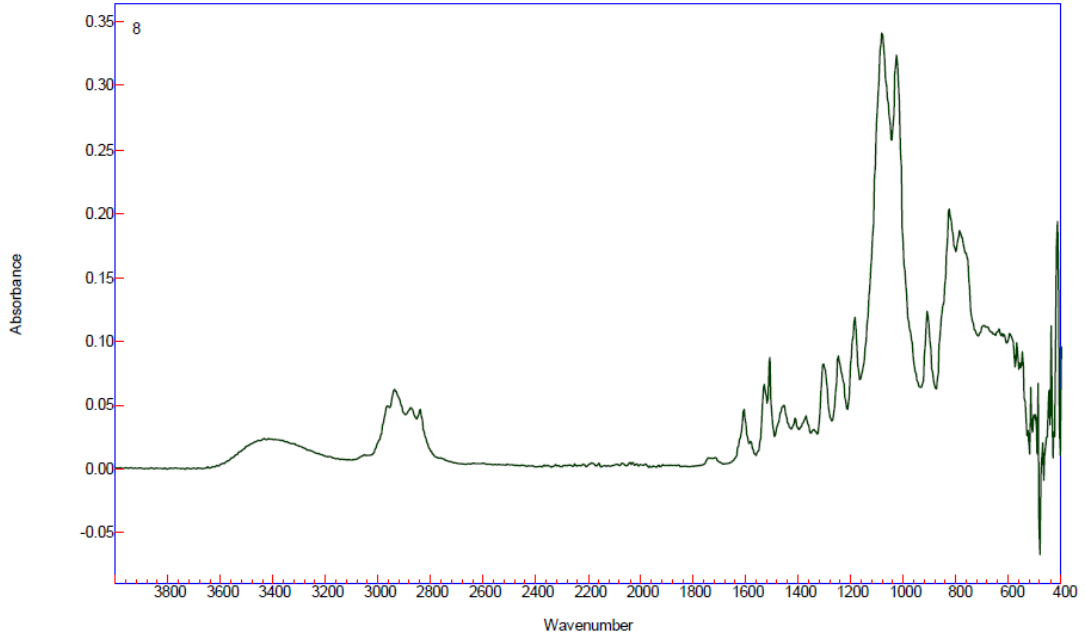
Al₂O₃ tozunun FT IR analizindeki grafiği Şekil 4.52.' de aşağıdaki gibi gösterilmiştir.



Şekil 4.52. Al₂O₃ tozunun FT IR analizindeki grafiği

Al₂O₃ tozu genellikle kristal yapısına ilaveten sertliği ile tanınır. Yapıya mekanik dayanım vermek için ilave edilmektedir. FT IR spektrumu Al-O piklerini aşağıda 600 cm⁻¹' den başlayarak 500 cm⁻¹' e doğru vermektedir. Yine herhangi bir yüzeysel su adsorpsiyonunun gerçekleŐip gerçekleŐmediđi 3300 deki bölge ile analiz edilebilir. Herhangi bir pikin olmayışı oldukça sudan arındırılmıŐ ve saf bir alümina olduğunu bize gösterir.

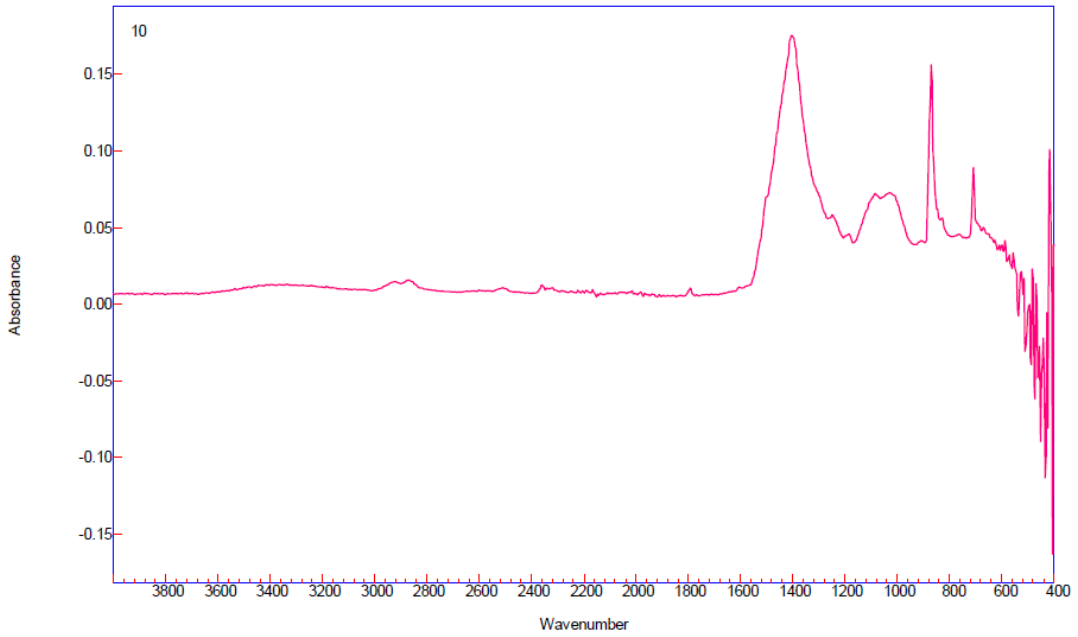
Glymo + 3 mol su +Epoksi + Al-Kompleks + Al₂O₃ karışımının FT IR analizindeki grafiği Şekil 4.53.' da aşağıdaki gibidir.



Şekil 4.53. Glymo + 3 mol su +Epoksi + Al-Kompleks + Al₂O₃ karışımının FT IR analizindeki grafiği

Kaplama karışımın bütün bileşenleri eklenip karşılaştırıldığında 3300 cm⁻¹ su pikleri, açılmadığı için hala gözüken 900 cm⁻¹ civarındaki epoksi halkası, alümina pikleri (600 cm⁻¹ civarı) ve bunun yanında C-O veya Si-O pikleri 1100 cm⁻¹ civarında gözlenmektedir. Burada epoksi halkası reaksiyonlar sonrası kaybolacaktır. Ayrıca su piklerinin ve polimerizasyon sonrası Si-O piklerinin varlığı gözlenecektir. Buna ilaveten alifatik yapının düzlem içi ve dışı eğilme ve gerilme pikleri açık olarak gözlenir.

Kaplama film maddesinin FT IR analizindeki grafiği Şekil 4.54.' de aşağıdaki gibi gösterilmiştir.

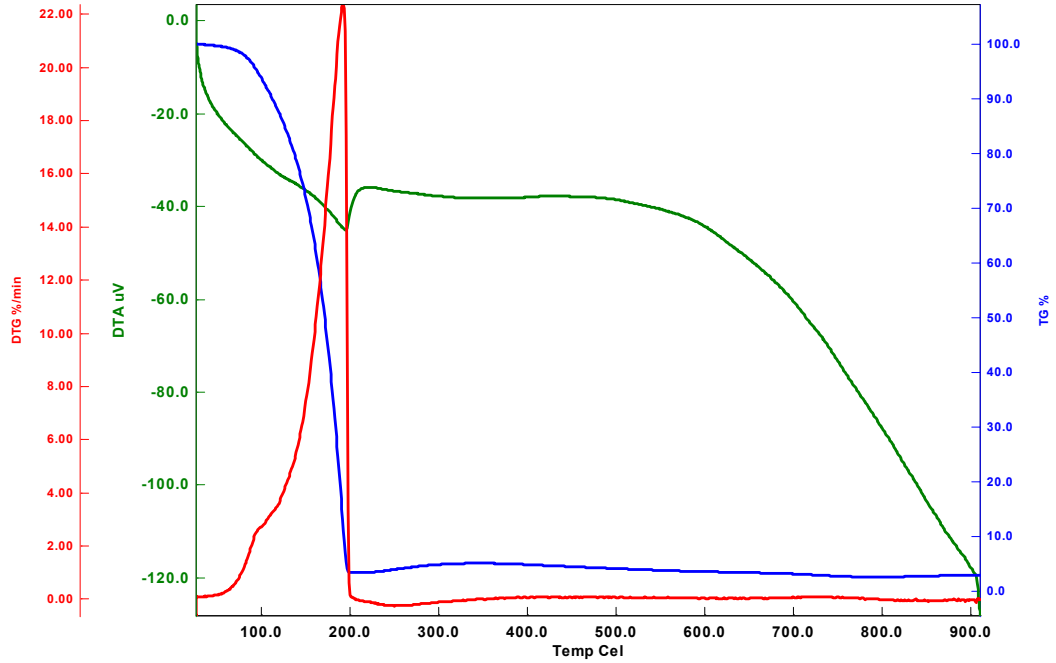


Şekil 4.54. Kaplama film maddesinin FT IR analizindeki grafiği

Kaplama film maddesi 150 derecede sertleştirildikten sonra aÇıkça grlmektedir ki artık epoksi halkası aŐılarak etilen oksit varlığını gösteren C-O pikleri ve ilaveten 600 cm⁻¹ altındaki Al-O pikleri gözlenmektedir. Alifatik yapı varlığı küçük nüanslar ile (2980 cm⁻¹) gözlenmektedir. Yapının sertleŐip bir alümina silikat yapısına dönüştüğü Si-O pikleri ile (1000- 1100 cm⁻¹) desteklenmektedir.

4.2.1.3. Termogravimetrik (TG-DTA) Analiz

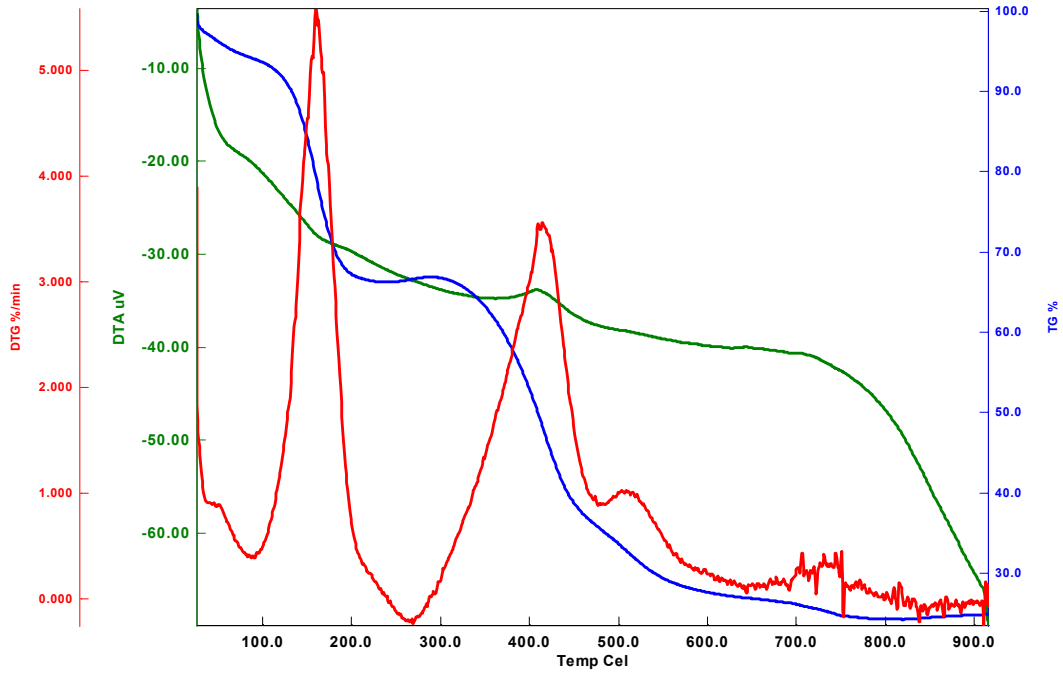
Glymo bileşiminin TG-DTA analizindeki grafiği Şekil 4.55.' de aşağıdaki gibi gösterilmiştir.



Şekil 4.55. Glymo bileşiminin TG-DTA analizindeki grafiği

Termal analiz yapının polimerizasyonunun incelenmesi ve ağırlık kaybının gözlenmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir. Saf başlangıç maddesi olan GLYMO' nun TG-DTA ve DSC analizi verilmiştir. Bu yapı göstermektedir ki organik maddeler ve uçucu bileşikler 100 derece civarında başlayan ağırlık kaybı ile gözlenebilir. Burada yapı organik gruplarını uzaklaştırarak SiO₂ haline veya silikat diyeceğimiz yapıya dönüşmektedir. Bu yapı da 200 derece civarında tamamlanır. Bu sıcaklığa dek hemen tüm organik yapı uzaklaşmıştır. Neredeyse %95 lik bir ağırlık kaybı ve bundan kaynaklı bir DTA ve DSC piki üst üste aynı noktada gözlenir. Bu analiz bize GLYMO ön maddesinin silikaya dönüşeceğini açıkça gösterir.

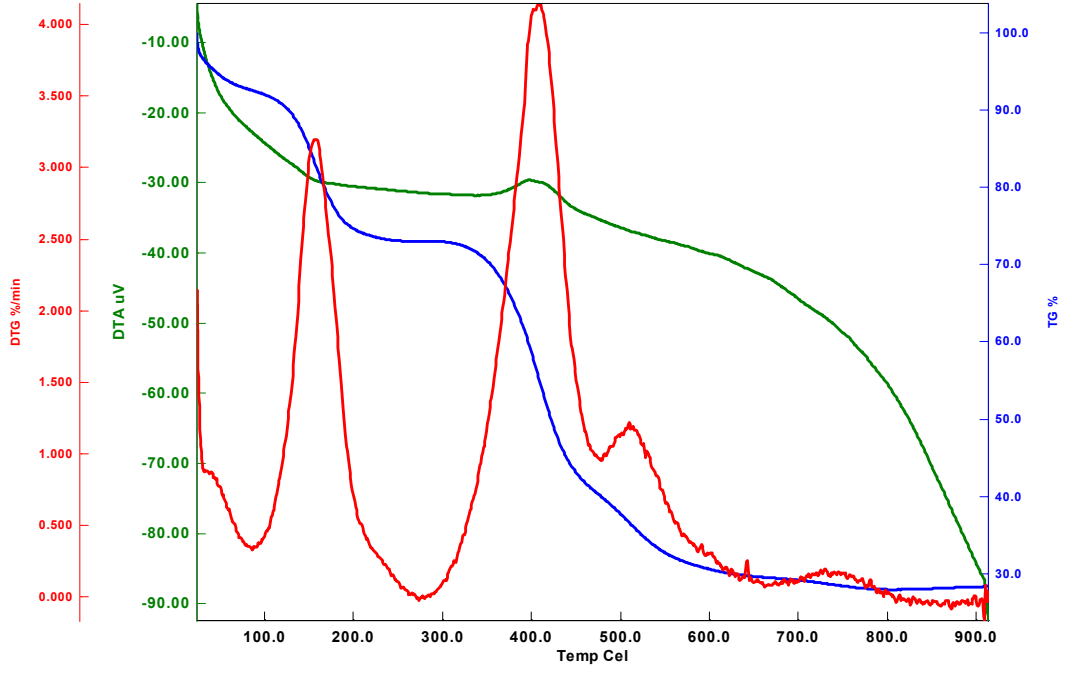
Glymo + 1 mol su çözeltisinin TG-DTA analizindeki grafiği Şekil 4.56.' de aşağıdaki gibi gösterilmiştir.



Şekil 4.56. Glymo + 1 mol su çözeltisinin TG-DTA analizindeki grafiği

GLYMO yapısına 1 mol su ilave edildiğinde termal analiz grafiği tamamen değişmektedir. Artık ortamda tekil ve saf bir bileşik değil hidroliz kondenzasyon ile oligomer oluşturmuş ve aynı zamanda su içeren bir yapı vardır. Bu yüzden var olan suyun ve uçucuların uzaklaşması ilk 200 dereceye dek gözlenir. Bundan sonra 400 dereceye dek silikat ağının ve dolayısı ile aynı zamanda var olan oligomerik yapıdaki organik grupların uzaklaşması gözlenir. Tüm uzaklaşacak yapılar 650 dereceye dek uzaklaşır. Bu analizlere 2 tane (ilki 150 derecede ikincisi 400 civarında) DTA piki eşlik eder. Buda uzaklaşan grupların 2 farklı kademede uzaklaştığını doğrular. Yapı yine 900' e vardığında neredeyse %95 kütlesini kaybetmiş olur.

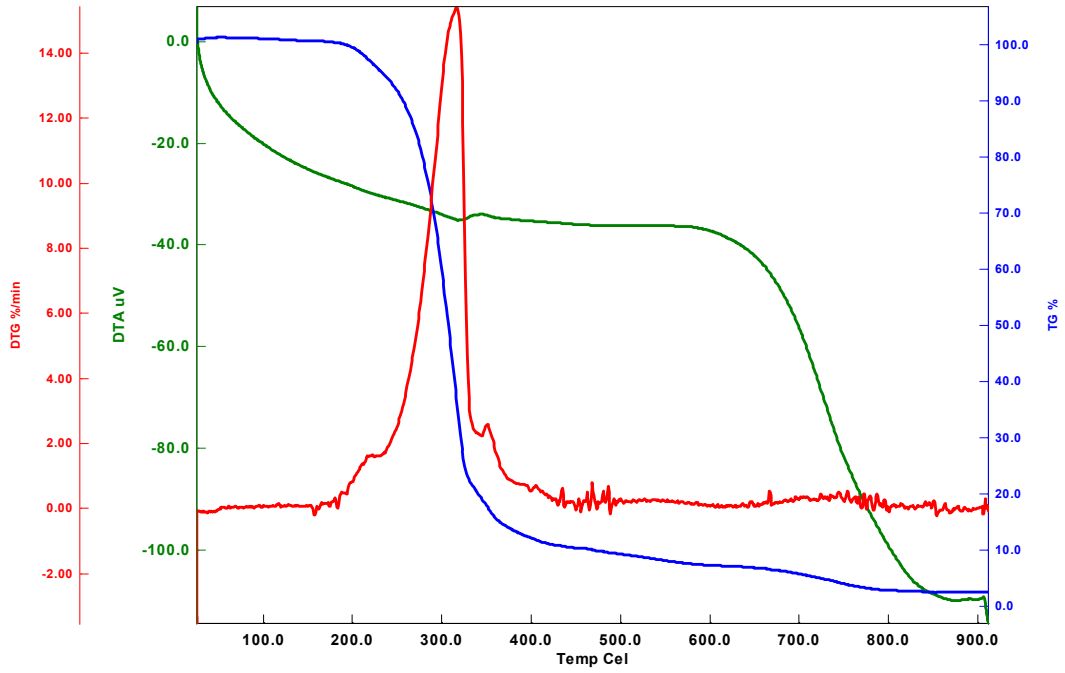
Aynı gözlemleri aşağıda Şekil 4.57.' de verilen 2 mol su ilave edilmiş GLYMO yapısında da görebiliriz. Değişen tek şey artık su miktarının uzaklaşmasından kaynaklı kütle kaybı ikinci kademedeki kütle kaybından görece düşük bir hale gelmiştir. Ancak aynı sıcaklık noktası dönüşümleri ve DTA grafikleri gözlenir.



Şekil 4.57. Glymo + 2 mol su çözeltisinin TG-DTA analizindeki grafiği

GLYMO ya su ilavesinin kütle kaybı haritasında herhangi bir değişiklik yapmadığı ancak oligomerlerin hidroliz kondenzasyon ile oluştuğu açıktır.

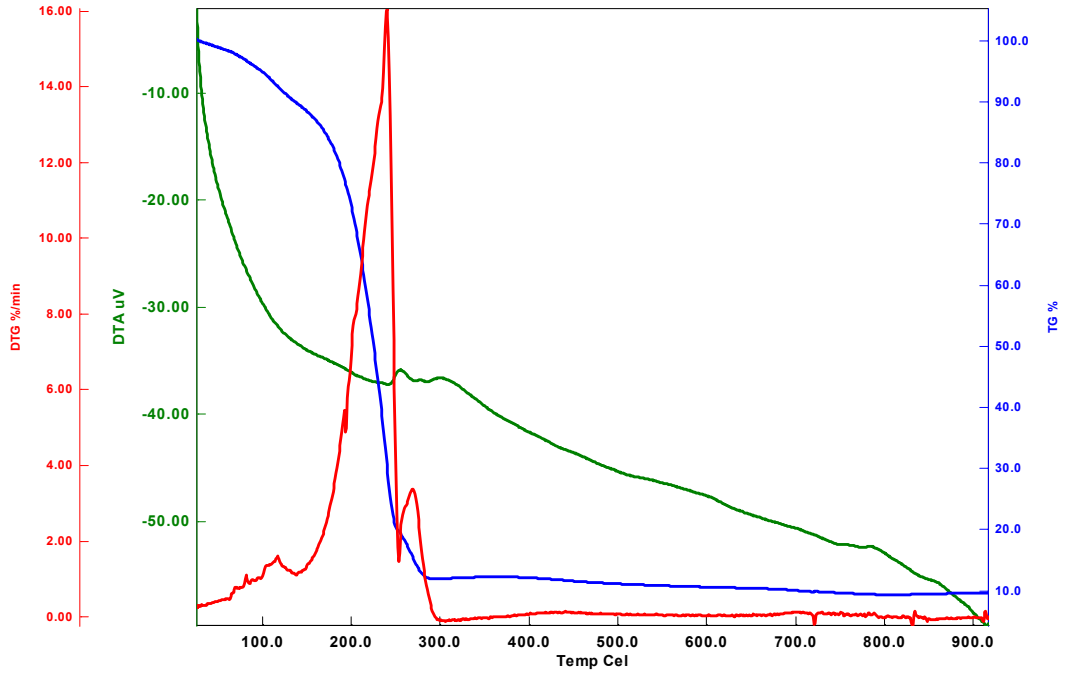
Epoksi bileşiminin TG-DTA analizindeki grafiği Şekil 4.58.' de aşağıdaki gibi gösterilmiştir.



Şekil 4.58. Epoksi bileşiminin TG-DTA analizindeki grafiği

Epoksi bileşiği yapısında herhangi bir sıcaklığa dayanıklı molekül içermediğinden bozunmaya 200 derece civarında başlar ve bu neredeyse 350 derece belki biraz genişletme ile 400 derecede son bulur. Bu aralıklar bütün organik yapının termal bir şekilde bozundurulup uzaklaştırıldığı sıcaklıklardır. Tamamen bir bozunma görülür. TGA pikine eşlik eden 1 tane DTA piki gözlenir.

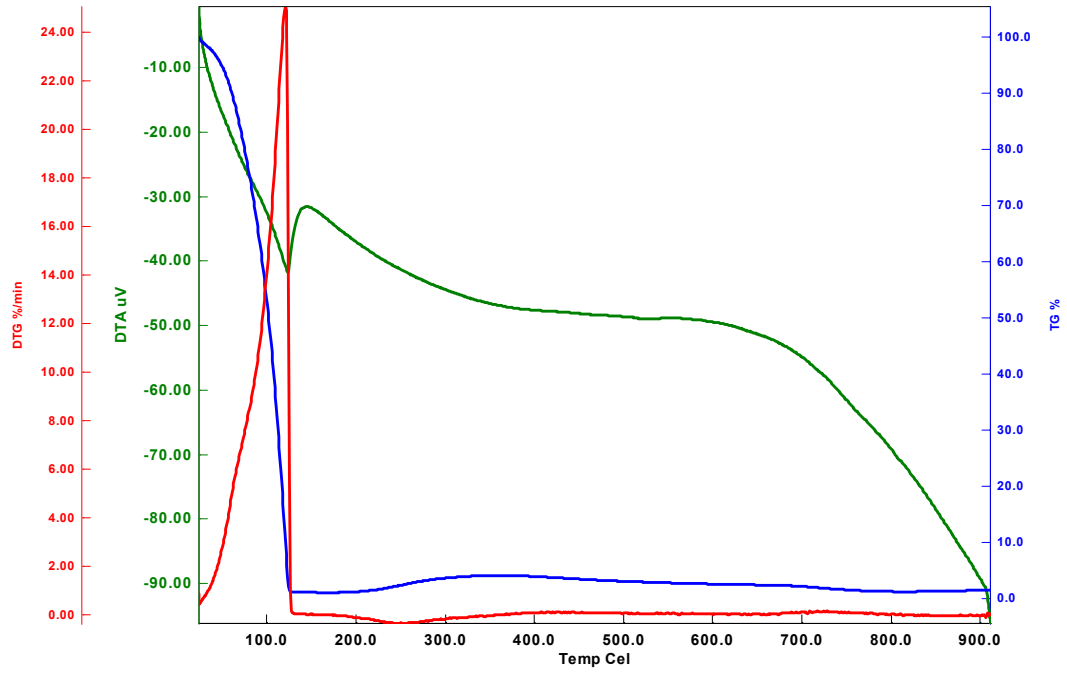
Al-Sec-Butoksit bileşiminin TG-DTA analizindeki grafiği Şekil 4.59.' de aşağıdaki gibi gösterilmiştir.



Şekil 4.59. Al-Sec-Butoksit bileşiminin TG-DTA analizindeki grafiği

Burada gözlenen TGA piki 1 kerede bütün alkoksit türevlerinin beraberce bozunup yapının alümina haline dönüştüğünü kanıtlamaktadır. Bozunma yaklaşık 100 derecede başlayıp 250 derece civarında sona erer. Çok küçük bir omuz 250 dereceden sonra gözlenir. Bunun yapı yeniden düzenlenirken gerçekleştiği düşünülmektedir. 1 tane DTA grafiği bu bozunmaya eşlik eder. Yaklaşık %98 ağırlık kaybı gerçekleşir.

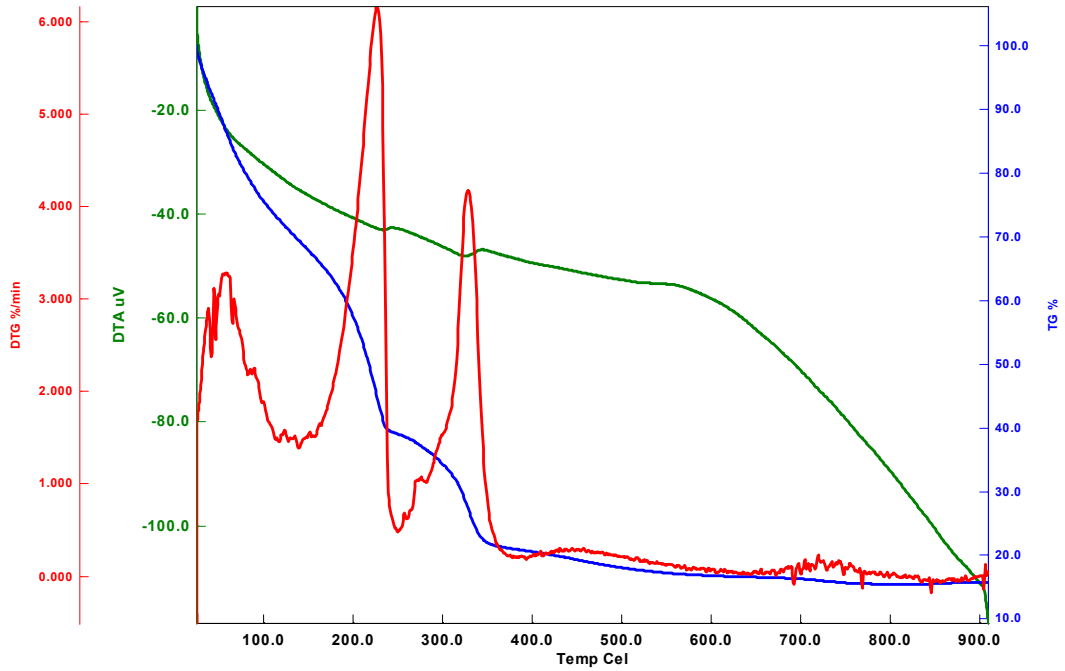
Etilasetoasetat bileşiminin TG-DTA analizindeki grafiği Şekil 4.60.' da aşağıdaki gibi gösterilmiştir.



Şekil 4.60. Etilasetoasetat bileşiminin TG-DTA analizindeki grafiği

Ligant ile olarak kullanılan yapının TGA grafiği organik bozunmanın çok erken sıcaklıkta ve 100 derece altında başladığını göstermektedir. Bozunma nerede ise 150 derecede sona erer. Bunun yanında oldukça keskin bir DTA piki buna eşlik eder.

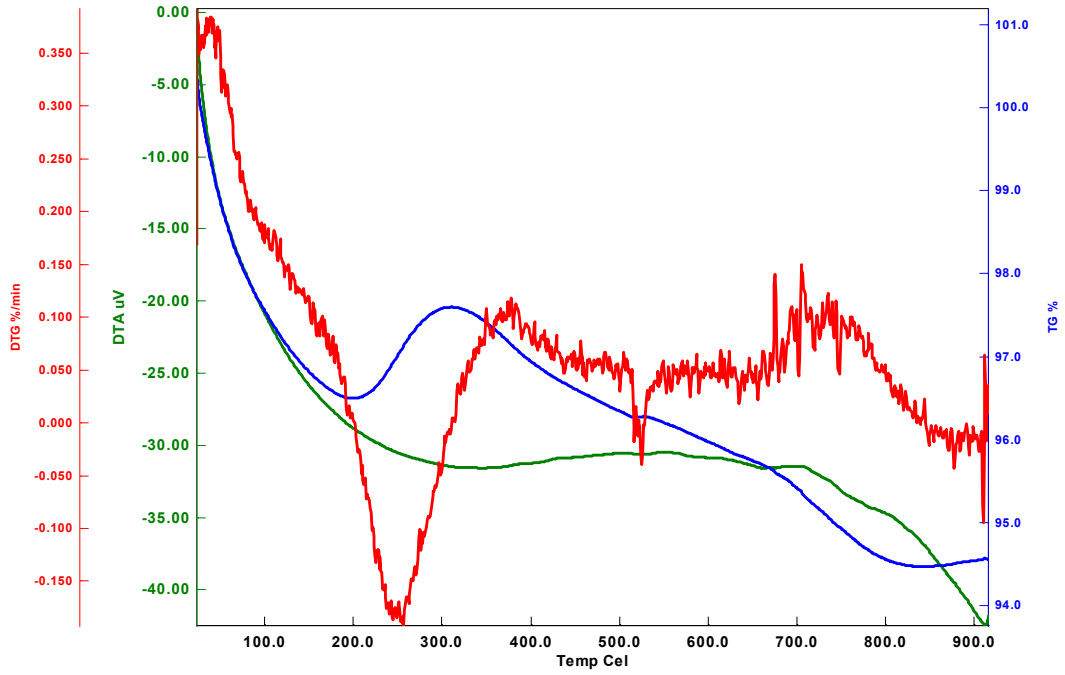
Al-Sec-Butoksit + Etilasetoasetat (Al-Kompleks) kompleksinin TG-DTA analizindeki grafiği Şekil 4.61.' de aşağıdaki gibi gösterilmiştir.



Şekil 4.61. Al-Sec-Butoksit + Etilasetoasetat (Al-Kompleks) kompleksinin TG-DTA analizindeki grafiği

Al alkoksit ile ligant eşit oranlarda kompleks oluşturduğunda burada gözlenen TGA grafiği oluşan kompleksin kademeli olarak 2 basamakta bozunur hale geldiğini göstermektedir. İlk kısım daha büyük ağırlığın kaybını göstermektedir. Muhtemelen ilk kısım 250 dereceye dek organik ligantın yok olması için gereken ısıyı sağlar ve buna ilaveten 380 dereceye dek ilave başka bir bozunma piki görülür. Bunun da ikincil alkoksit türevlerine ait olduğu düşünülmektedir. Dolayısı ile her ne kadar bozunma oda sıcaklığına yakın bir yerden başlasa da oluşturulan kompleks ısıya daha dayanıklı bir yapıya dönüştürülmüştür. Böylece uygulanacak sol-jel reaksiyonlarında daha yüksek bir stabilite elde edilecektir.

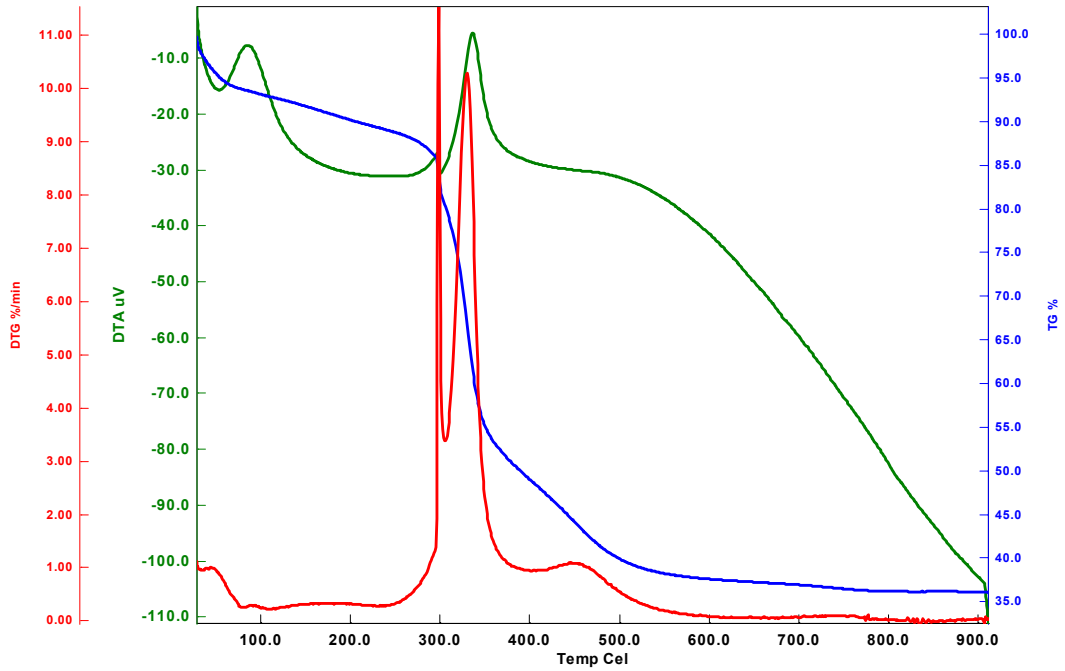
Alümina tozunun TG-DTA analizindeki grafiği Şekil 4.62.' de aşağıdaki gibi gösterilmiştir.



Şekil 4.62. Alümina tozunun TG-DTA analizindeki grafiği

Alümina partikülleri beklendiği gibi bir düzenli ve önemli bir ağırlık kaybını göstermez. Bunun aksine düzensiz ve yaklaşık %30 ağırlık kaybını muhtemelen yüzeye adsorbe yapılardan ve varsa diğer uzaklaşan kısımdan yaşar. Bu sayede yapının oldukça stabil olduğu ve yapıya mekanik dayanım vermek için kullanılabileceği ortaya konulur.

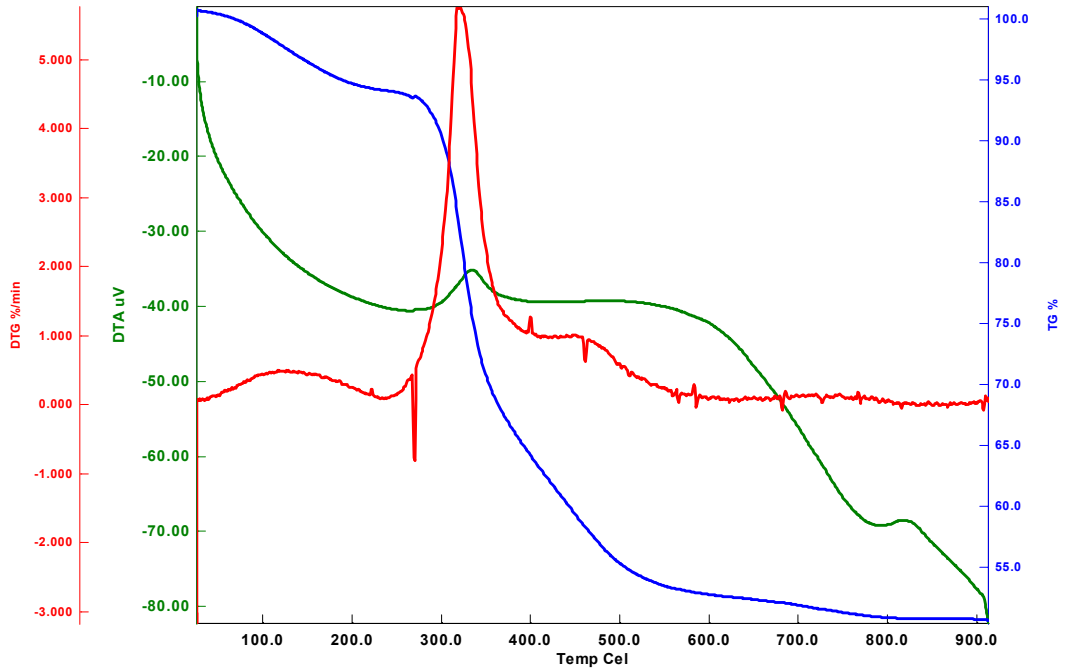
Glymo + 3 mol su +Epoksi + Al-Kompleks + Alümina karışımının TG-DTA analizindeki grafiği Şekil 4.63.' da aşağıdaki gibi gösterilmiştir.



Şekil 4.63. Glymo + 3 mol su +Epoksi + Al-Kompleks + Alümina karışımının TG-DTA analizindeki grafiği

Sertleştirilmemiş ancak içinde büyük miktarda organik bileşenleri içeren yapının TGA grafiği bozunma için temelde 3 yapının varlığını gösterir. Burada ilk yapı uçucu ve kolay ayrılabilen organik kısımlar görülür. 250 dereceye kadar devam eder. Yaklaşık %30 içeriğe sahiptirler. İkinci kısımda organik bozunma eseri uzaklaşmalar gözükmemektedir. Bu da toplam yapının neredeyse %50'ini göstermektedir. Bozunma 250-350 aralığında gözlenir. Son olarak alümina silikat ve metal oksit yapısı için 530 dereceye dek ufak başka bir ayrışma ve bozunma görülür. Bu da yaklaşık %15 kadardır. Yani toplam %95 kütleli azalma gözlenir. Bu analiz bize aslında sertleşme sıcaklığı olan 150 derecede uçucu yapıların uzaklaştırılıp organik yapıların stabil kalarak hibrit bir yapı oluşturduğunu gösterir.

Kaplama film maddesinin TG-DTA analizindeki grafiği Şekil 4.64.' da aşağıdaki gibi gösterilmiştir.



Şekil 4.64. Kaplama film maddesinin TG-DTA analizindeki grafiği

Kaplama malzemesi sertleştirildikten sonra total ağırlık kaybından ancak %80 kadar bozunma gerçekleştirebileceğini bize göstermektedir. Burada 2 basamak gözlenir. İlk basamak 280 dereceye kadar kolay bozunan ve uçuların var olduğu organik kısmın yapıdan ayrıldığını gösterir. Ancak total bozunma ikinci kısımda 300-500 derece aralığında gerçekleşir. Bu da yapının termal dayanımının 300' e kadar gerçekleşebileceğini gösterir. Muhtemelen bu noktadan sonra alümina silikat ve sadece Al-Si-O yapısı kalmıştır. İlk kısımda bozunma miktarı %15 iken ikinci kısımda yaklaşık %65 lik bir bozunma ve kütle kaybı gözlenir. Buna 2 tane DTA piki eşlik eder.

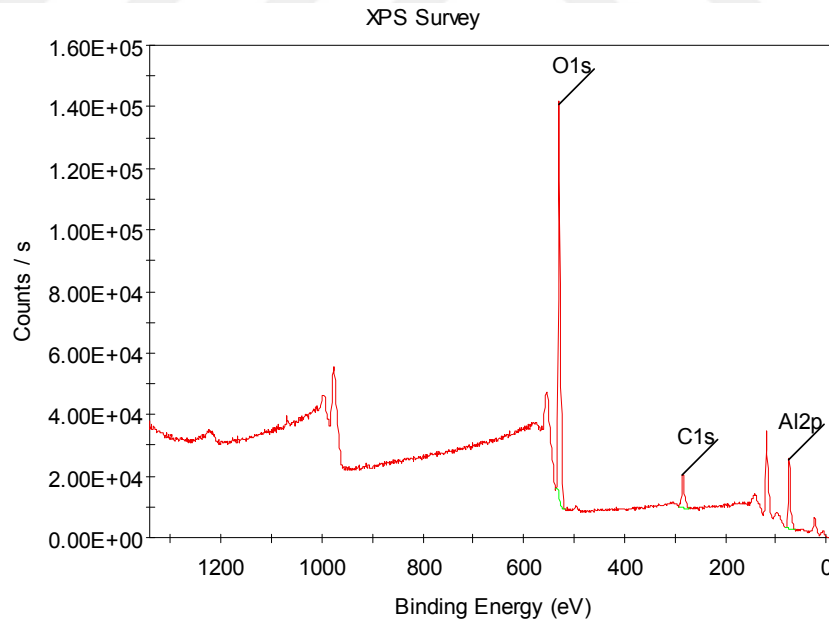
4.2.1.4. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi ile Analiz

A. Alümina Partikülü Survey Analizi

XPS analizi genellikle yapıların içeriğindeki atomik yapıları ve onların hangi oksidasyon durumunda olduklarını gösterir. Bu sayede birçok farklı durumu (polimerizasyon, oksidasyon değişimi, bağlanma durumu...) analiz etmek mümkün olabilmektedir. Alümina partikülünün parametreleri Tablo 4.1.' de alümina partikülünün XPS survey analizindeki grafiği ise Şekil 4.65.' de gösterilmiştir.

Tablo 4.1. Alümina partikülünün parametreleri

<i>Parameter</i>	
Total acquisition time	3 mins 24.2 secs
Number of Scans	15
Source Gun Type	Al K Alpha
Spot Size	400 μm
Lens Mode	Standard
Analyser Mode	CAE : Pass Energy 150.0 eV
Energy Step Size	1.000 eV
Number of Energy Steps	1361



Şekil 4.65. Alümina partikülünün XPS survey analiz grafiği

İlk olarak kullanılan alümina partikülü analiz edilecektir. Burada beklenen durum survey spektrumunda Al ve O için belirli piklerin ortaya çıkmasıdır. Belki kirlilik olarak C varlığı da gözlenebilir. İlk olarak ölçüm ile ilgili bilgiler verilmiştir.

Buna göre 15 kez tarama gerçekleştirilmiş ve 400 mikronluk bir spot taranmıştır. Her bir enerji adımı olarak 1 eV taranmıştır. Hemen bir sonraki grafikte beklendiği gibi sadece Al ve O için gözlenebilir pikler görülmüştür. Ancak tahmin edildiği gibi C da eser element olarak görülmektedir. O atomu için 1s orbital elektronları kullanılırken aynı işlem için Al 2p orbitali kullanılmıştır. Sonuç olarak beklendiği gibi farklı bir yapı gözlenmemiştir. Elementel analiz tablosunda yapının içindeki oksijen ve alüminyum yüzde miktarları verilmektedir. Karbon ise sadece eser olarak gözlenmektedir. Alümina XPS survey analizinin elementel kimlik ve oranları Tablo 4.2.' de verilmiştir.

Tablo 4.2. Elementel kimlik ve oranlar

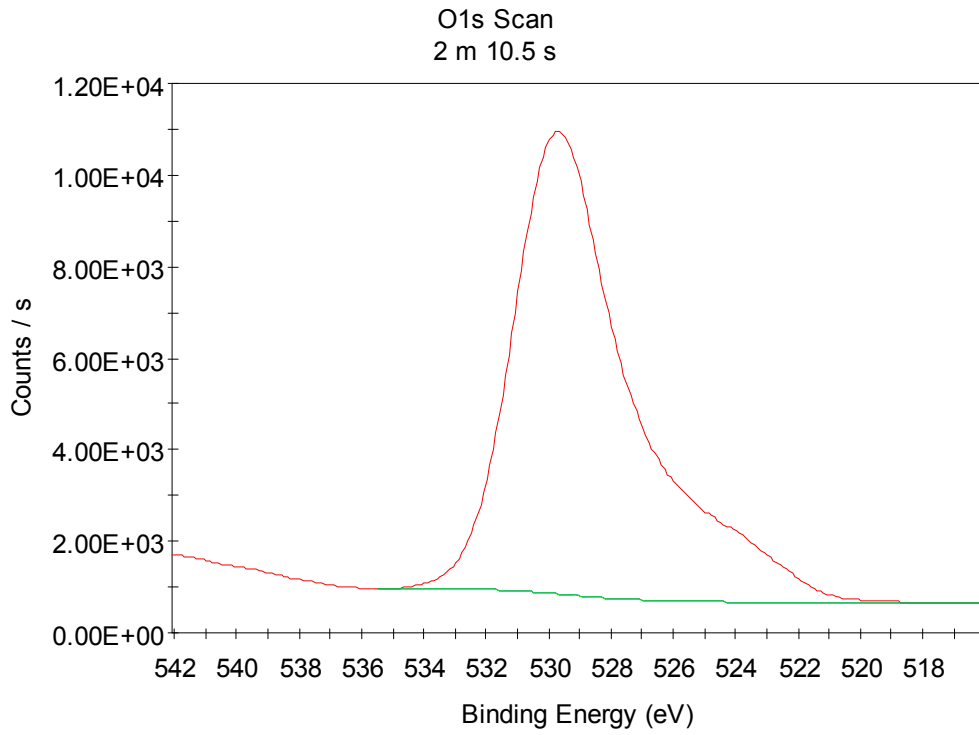
<i>Name</i>	<i>Peak BE</i>	<i>FWHM eV</i>	<i>Area (P) CPS.eV</i>	<i>Weight %</i>	<i>Q</i>
O1s	530.04	4.42	672059.82	44.39	1
Al2p	73.88	4.12	111276.44	47.28	1
C1s	284.28	4.93	69377.73	8.33	1

B. Alümina Partikülü Elementel Analizi

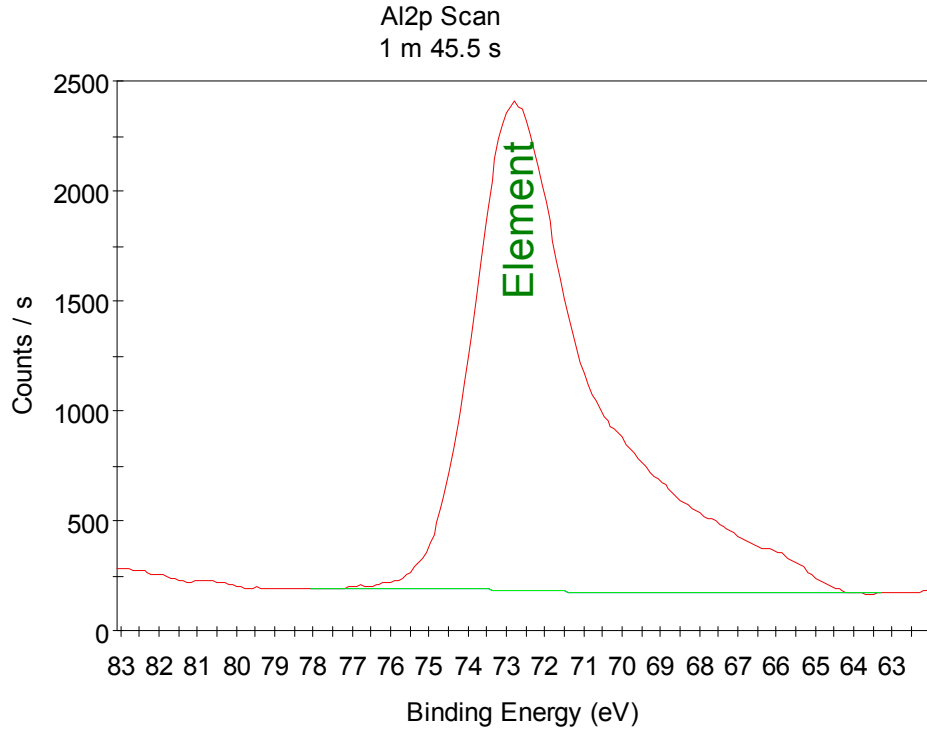
Bu ölçümlere ilave olarak alümina için elementel bölge aramaları gerçekleştirildiğinde pik yapısından hangi oksidasyon durumunda ve kaç bağ yaptığı anlaşılabilir. Dolayısı ile oksijen ve Al için 10 tarama gerçekleştirildiği belirtilmiştir. Buna ilaveten 400 mikronluk bir bölge taranmış ve tarama aralığı 0.1 eV olarak belirlenmiştir. Taramaya göre 542 il2 518 eV arası oksijen için taranmıştır. Ortaya çıkan pik 2 türde oksijen varlığını göstermektedir. Buna ilaveten alüminyum için 83 ve 63 eV arası taranmıştır. Yine alüminyum atomu için de 2 farklı durum gözlenmektedir. Muhtemelen alümina için de oksijen içinde eser miktarda başka yapıların varlığı ve oksidasyon durumu aşağıdaki Şekil 4.66., Şekil 4.67. ve Şekil 4.68.' de gözlenmektedir. Alümina partikülünün elementel parametresi Tablo 4.3.' de verilmiştir.

Tablo 4.3. Alümina partikülünün elemental parametresi

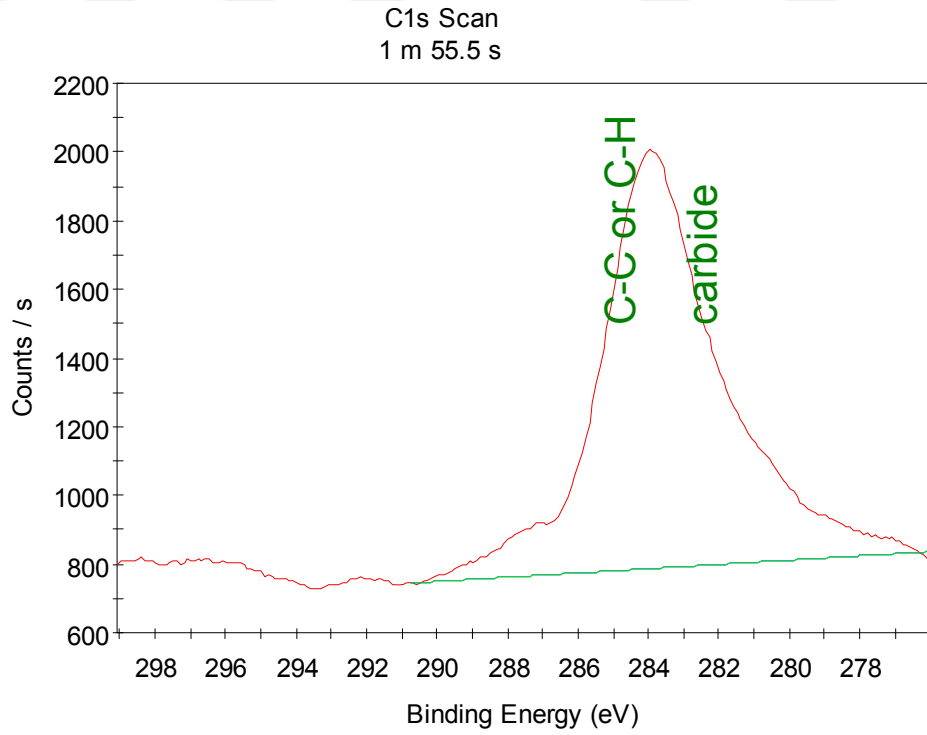
<i>Parameter</i>	
Number of Scans	10
Source Gun Type	Al K Alpha
Spot Size	400 µm
Lens Mode	Standard
Analyser Mode	CAE : Pass Energy 30.0 eV
Energy Step Size	0.100 eV



Şekil 4.66. Alümina O1s XPS elemental analiz grafiği



Şekil 4.67. Alümina Al 2p XPS elementel analiz grafiği



Şekil 4.68. Alümina C 1s XPS elementel analiz grafiği

C atomu da safsızlık olarak tayin edilmiş görülmektedir. Bu nedenle onun grafiği de ölçüme eklenmiştir. Ancak karbon varlığı çok beklenen bir durum değildir. Muhtemelen havadaki CO₂ adsorpsiyonu gerçekleşmiştir.

Ölçümlere göre oksijen miktarı ve alüminyum miktarları beklendiği oranlarda gözükmemektedir. Elementel analize göre surveyden elde edilen miktarlardan farklı olarak oksijen miktarı azalmış ve alüminyum oranı artmış gözükmemektedir. Elementel kimlik ve oranlar Tablo 4.4.' de verilmiştir.

Tablo 4.4. Elementel kimlik ve oranlar

<i>Name</i>	<i>Peak BE</i>	<i>FWHM eV</i>	<i>Area (P) CPS.eV</i>	<i>Weight %</i>	<i>Q</i>
O1s	529.65	3.67	46248.24	42.53	1
Al2p	72.72	2.79	8319.46	49.20	1
C1s	283.89	3.21	4948.82	8.27	1

C. Alümina İlavesiz Kaplama Karışımı XPS Analizi

Genel Ölçüm Parametreleri

Kaplama karışımı içinde Si, O, Al ve C içermektedir. Bunun yanında epoksi bileşiği için farklı bağlanma türleri, Si için 2 farklı durum gözlenmelidir. Öncelikle gerçekleştirilen tabloda Al yapısı polimer içerisinde az olduğu için ölçümü buraya eklenememiştir. Dolayısı le sadece O, Si ve C ölçümü bulunmaktadır.

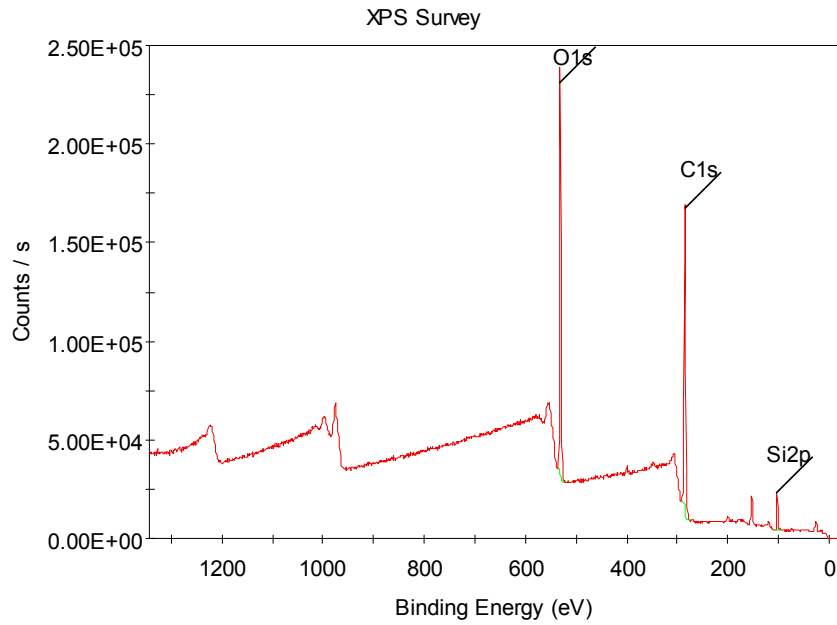
Genel ölçüme bakıldığında 15 taramalı bir ölçüm ve aralık olarak 1 eV gözlenmektedir.

Ayrıca 400 mikronluk bir bölge taranmaktadır. Aşağıdaki tabloya göre atomik oranlar verilmektedir. Dolayısı ile alümina olmaksızın gerçekleştirilen kaplamanın oranları ortaya çıkmıştır.

Ölçüme göre karbon miktarı en yüksektedir ve bunu oksijen piki takip eder. Survey analizi beklendiği gibi sadece gerekli ve var olan elementleri doğru bir şekilde tayin etmiştir. Alüminasız kaplamanın XPS survey parametreleri Tablo 4.5.' de, Alüminasız kaplamanın XPS survey analiz grafiği Şekil 4.69.' de verilmiştir.

Tablo 4.5. Alüminasız kaplamanın XPS survey parametreleri

<i>Parameter</i>	
Total acquisition time	3 mins 24.2 secs
Number of Scans	15
Source Gun Type	Al K Alpha
Spot Size	400 µm
Lens Mode	Standard
Analyser Mode	CAE : Pass Energy 150.0 eV
Energy Step Size	1.000 eV
Number of Energy Steps	1361



Şekil 4.69. Alüminasız kaplamanın XPS survey analiz grafiği

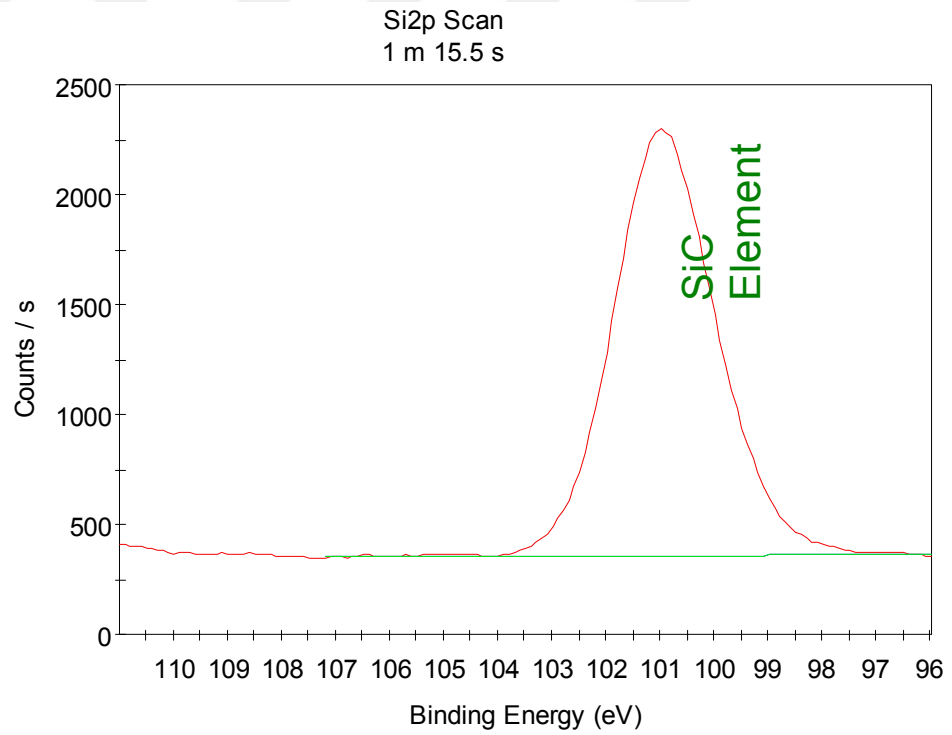
D. Alüminasız Kaplamanın Elementel XPS Analizi

Elementel analiz daha önceki ile aynı özelliktedir. 10 tarama, 400 mikron spot büyüklüğü ve 0.1 eV tarama aralığı belirlenmiştir. Si ve O için beklenen 22 farklı bağlanma türü fark edilmekle birlikte C için daha fazla bağ yapısının olduğu görülmüştür. Bu yapıda elementel miktarlar da survey ile neredeyse aynı olarak

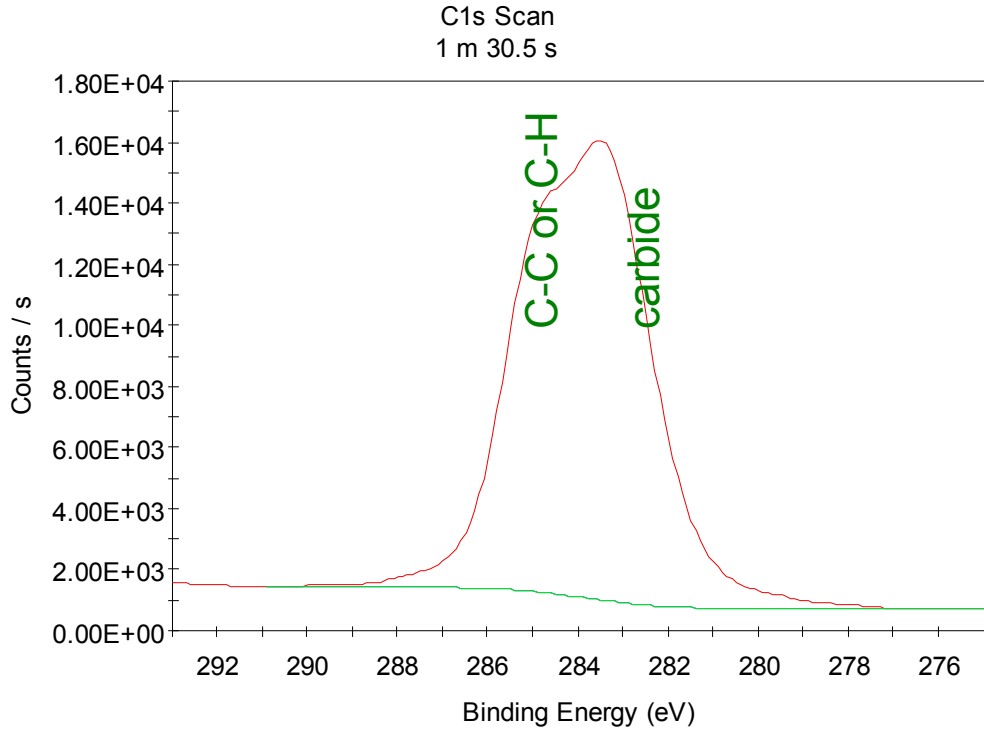
kalmıştır. Bu grafikler aşağıda Şekil 4.70., Şekil 4.71. ve Şekil 4.72.' de gösterilmiştir. Alüminasız kaplamanın XPS elementel parametreleri Tablo 4.6.' de verilmiştir.

Tablo 4.6. Alüminasız kaplamanın XPS elementel parametreleri

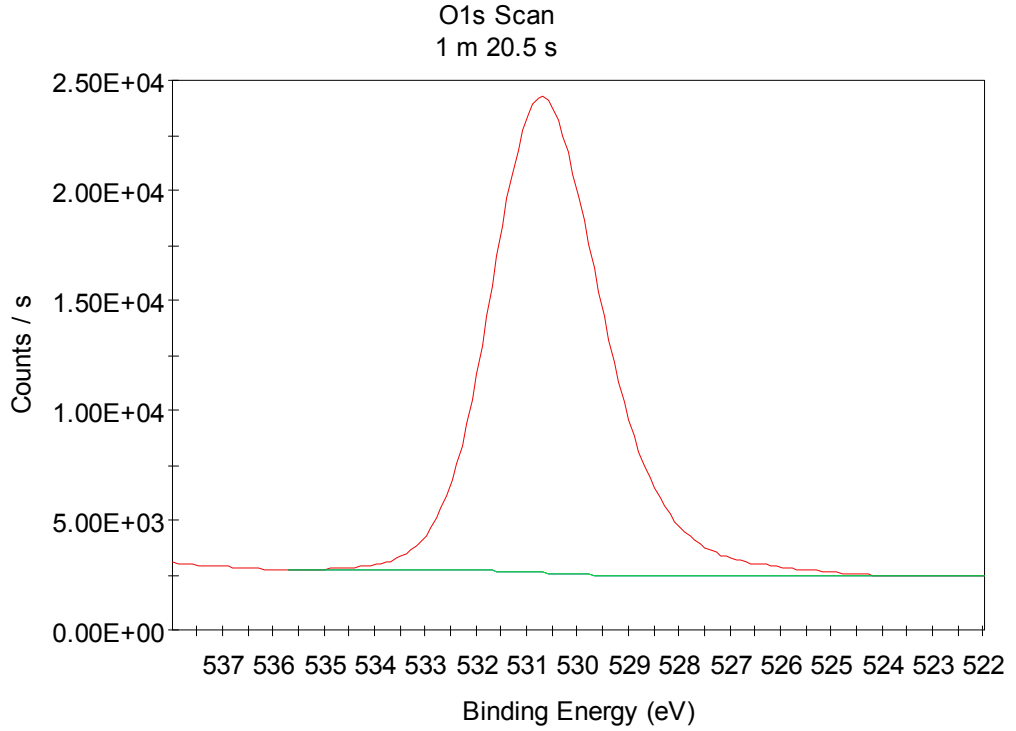
<i>Parameter</i>	
Number of Scans	10
Source Gun Type	Al K Alpha
Spot Size	400 μm
Lens Mode	Standard
Analyser Mode	CAE : Pass Energy 30.0 eV
Energy Step Size	0.100 eV



Şekil 4.70. Alüminasız kaplamada Si 2p XPS elementel analiz grafiği



Şekil 4.71. Alüminasız kaplamada C 1s XPS elemental analiz grafiği



Şekil 4.72. Alüminasız kaplamada O 1s XPS elemental analiz grafiği

Alüminasız kaplamanın XPS elementel analiz kimlik ve oranları Tablo 4.7.' da verilmiştir.

Tablo 4.7. Elementel kimlik ve oranlar

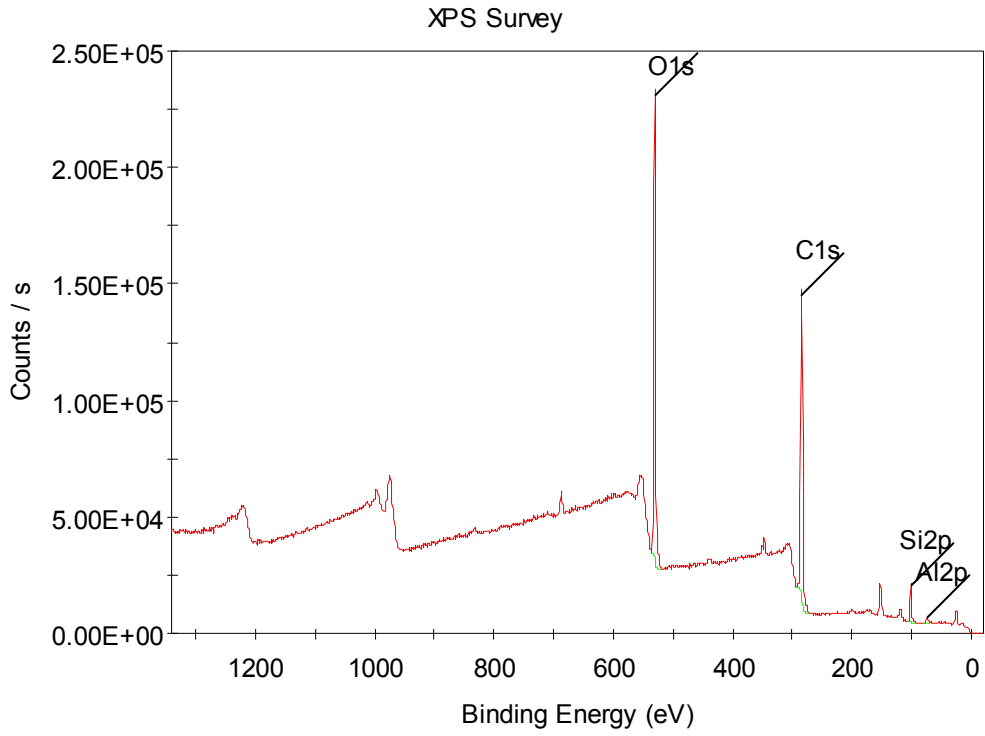
<i>Name</i>	<i>Peak BE</i>	<i>FWHM eV</i>	<i>Area (P) CPS.eV</i>	<i>Weight %</i>	<i>Q</i>
Si2p	100.95	2.08	4432.93	10.71	1
C1s	283.77	3.37	53225.93	55.20	1
O1s	530.67	2.45	59675.50	34.10	1

E. Alümina içeren yapının Survey Analizi

Yapılan survey analizine göre 4 element Al, O, Si ve C açık bir şekilde belirlenmiştir. Buna ilaveten atomik kompozisyon oranları da Tablo 4.8.' de gösterilmiştir. Beklendiği gibi O ve C en yüksek pikler olmakla birlikte Si piki alüminaya nazaran daha fark edilebilir durumdadır. Alümina içeren kaplamanın XPS survey analiz grafiği aşağıda Şekil 4.73.' da gösterilmiştir.

Tablo 4.8. Alümina içeren kaplamanın XPS survey parametreleri

<i>Parameter</i>	
Total acquisition time	3 mins 24.2 secs
Number of Scans	15
Source Gun Type	Al K Alpha
Spot Size	400 µm
Lens Mode	Standard
Analyser Mode	CAE : Pass Energy 150.0 eV
Energy Step Size	1.000 eV
Number of Energy Steps	1361



Şekil 4.73. Alümina içeren kaplamanın XPS survey analiz grafiği

Alümina içeren kaplamanın XPS elementel analiz kimlik ve oranları Tablo 4.9.' de verilmiştir.

Tablo 4.9. Elementel kimlik ve oranlar

<i>Name</i>	<i>Peak BE</i>	<i>FWHM eV</i>	<i>Area (P) CPS.eV</i>	<i>Weight %</i>	<i>Q</i>
O1s	531.11	3.20	702938.13	35.22	1
C1s	284.86	3.71	555721.21	50.56	1
Si2p	101.92	2.95	51442.76	10.90	1
Al2p	74.62	1.69	10278.24	3.31	1

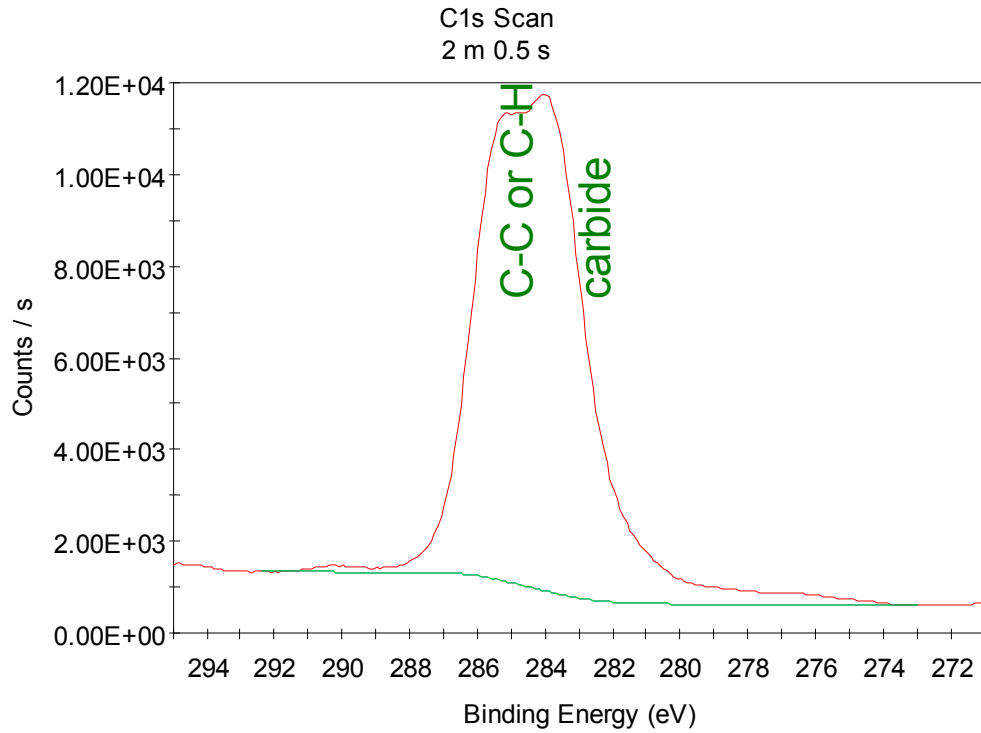
F. Alümina içeren yapının Elementel Analizi

Alümina içeren yapının elementel analizi göstermektedir ki var olan bütün elementler kolayca gözlenebilir. Buna ilaveten atomik oranlar da belirlenmiştir. Bu oranlar survey datasından çok büyük farklar ile ayrılmaz. Oksijen ve Silisyum için 2 farklı bağlanma gözlenirken Alüminyum için bu durum farklıdır. Karbon ise yine

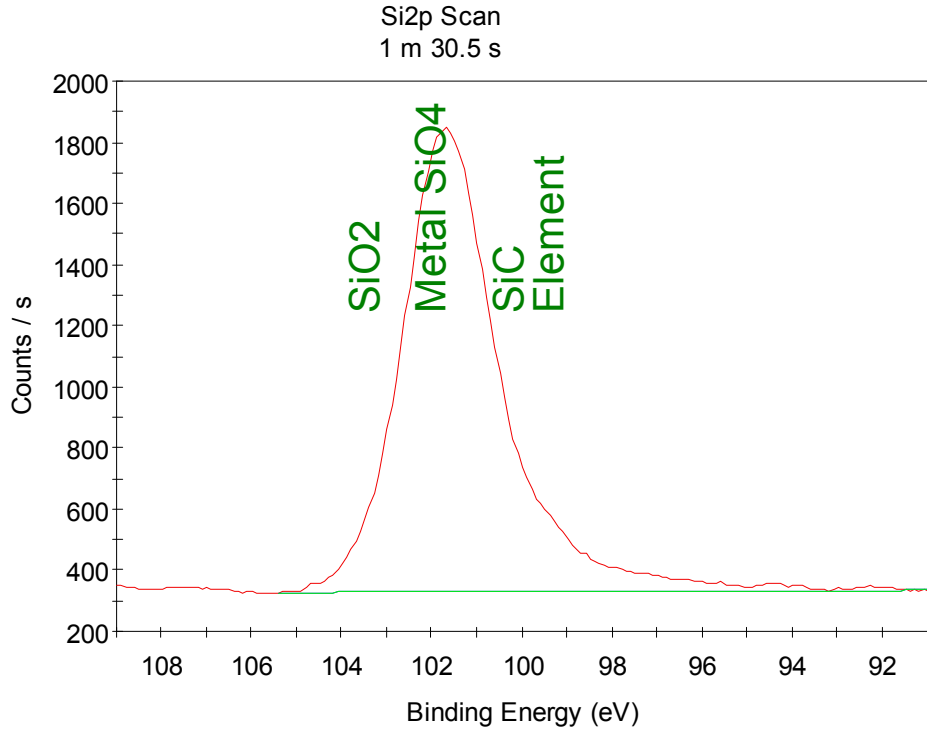
farklı bağlanmalar içerecek şekilde sonuçlanmaktadır. Bu sayede kaplamanın alümina içeriğini muhtemelen dipte olması nedeniyle tam olarak tayin edemediği Şekil 4.74., Şekil 4.75., Şekil 4.76. ve Şekil 4.77.' te gözlenmektedir. Alümina içeren kaplamanın XPS elementel parametreleri Tablo 4.10.' da verilmiştir.

Tablo 4.10. Alümina içeren kaplamanın XPS elementel parametreleri

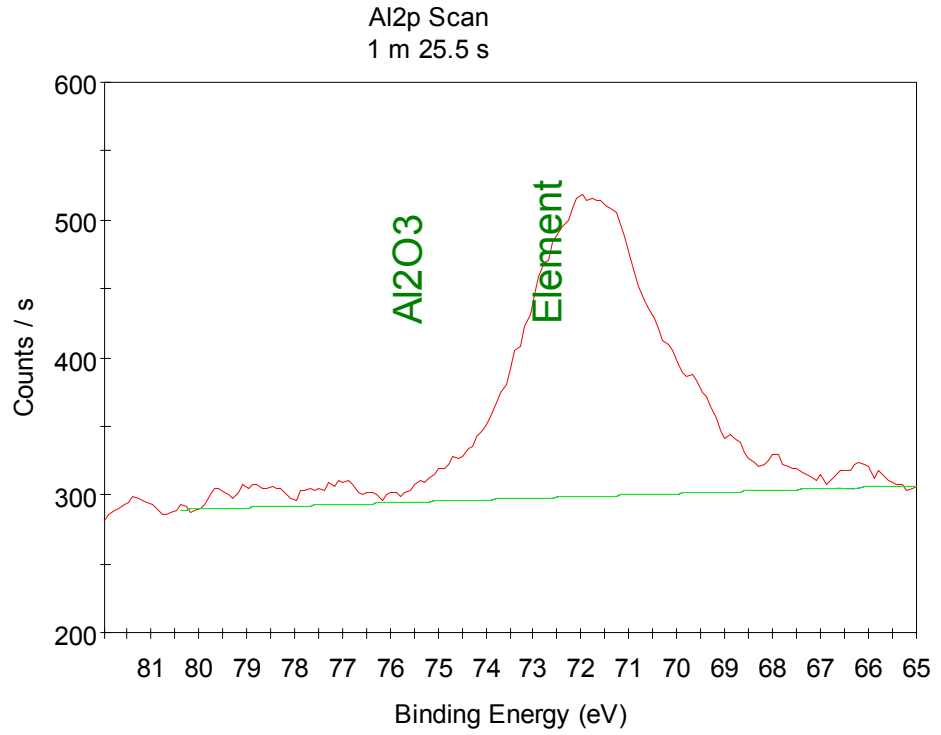
<i>Parameter</i>	
Number of Scans	10
Source Gun Type	Al K Alpha
Spot Size	400 µm
Lens Mode	Standard
Analyser Mode	CAE : Pass Energy 30.0 eV
Energy Step Size	0.100 eV



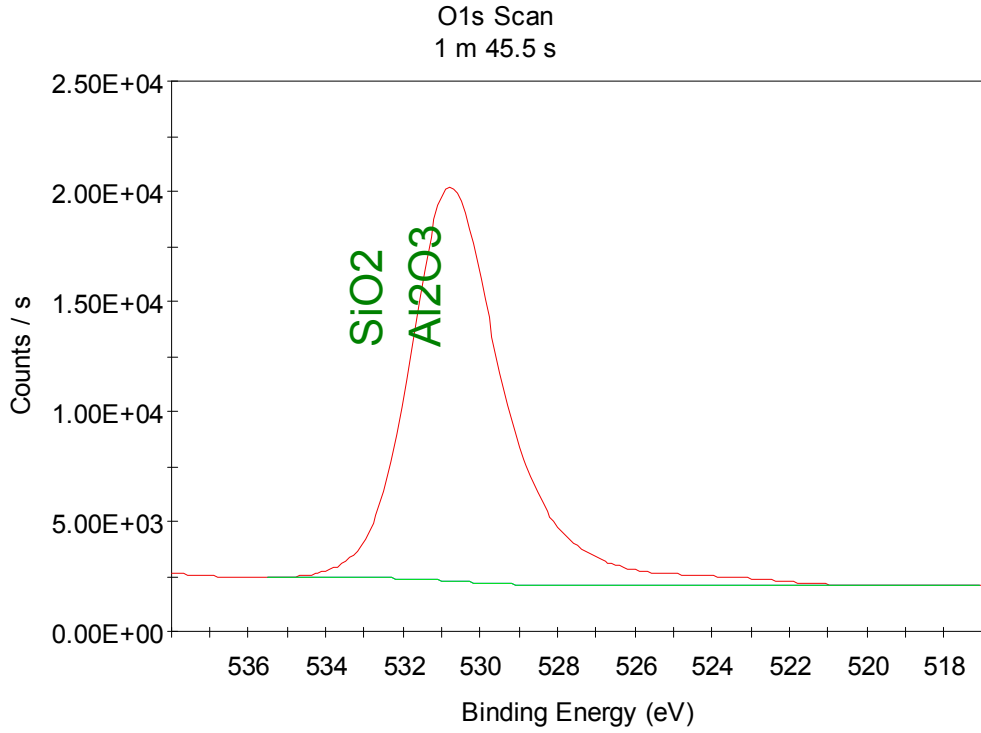
Şekil 4.74. Alüminalı kaplamada C 1s XPS elementel analiz grafiği



Şekil 4.75. Alüminalı kaplamada Si 2p XPS elemental analiz grafiği



Şekil 4.76. Alüminalı kaplamada Al 2p XPS elemental analiz grafiği



Şekil 4.77. Alüminalı kaplamada O 1s XPS elementel analiz grafiği

Alüminalı kaplamada XPS elementel analiz kimlik ve oranlar aşağıda Tablo 4.11.' da verilmiştir.

Tablo 4.11. Elementel kimlik ve oranlar

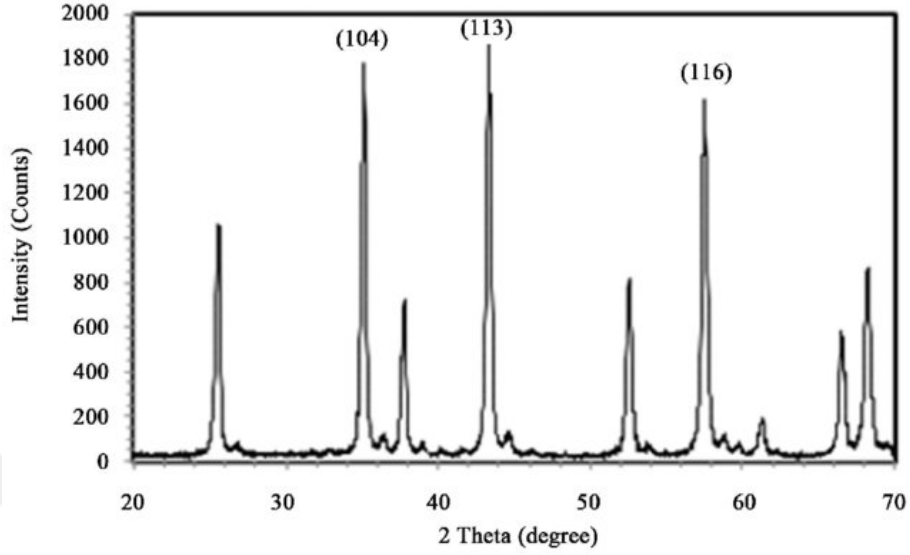
<i>Name</i>	<i>Peak BE</i>	<i>FWHM eV</i>	<i>Area (P) CPS.eV</i>	<i>Weight %</i>	<i>Q</i>
C1s	284.43	3.51	42508.28	50.29	1
Si2p	101.67	2.19	3992.46	11.00	1
Al2p	71.83	3.06	845.39	3.54	1
O1s	530.74	2.52	53974.36	35.17	1

4.2.1.5. X-Ray Difraksiyon Analizi

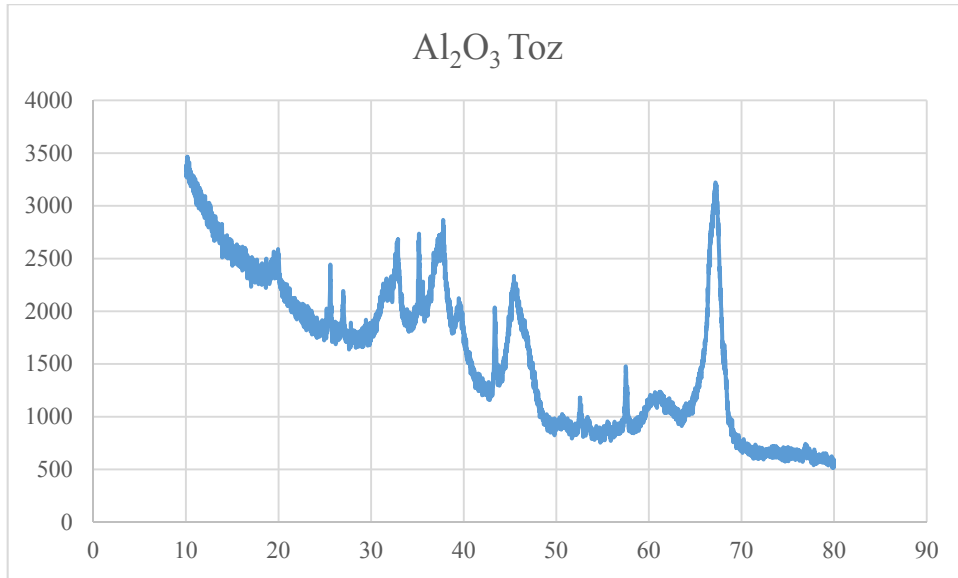
A. Alümina Analizi

Alümina genellikle sert kaplamalarda kullanılır. Yapısı Mohs skalasında yüksek bir yerde olduğundan kompozit kaplamaların dayanımını arttırmaktadır. Burada da özellikle dayanımın artırılması ve yapının daha dayanıklı olması için kaplamalarda kullanılmıştır.

Aşağıda Şekil 4.78.'de korundum kristal yapısındaki Al_2O_3 için temel JCPCS değerleri gösterilmektedir. JCPDS-ICDD numarası ICDD 089-7717 olarak verilmektedir.



Şekil 4.78. Al_2O_3 korundum yapısı alfa alümina fazının XRD görüntüsü

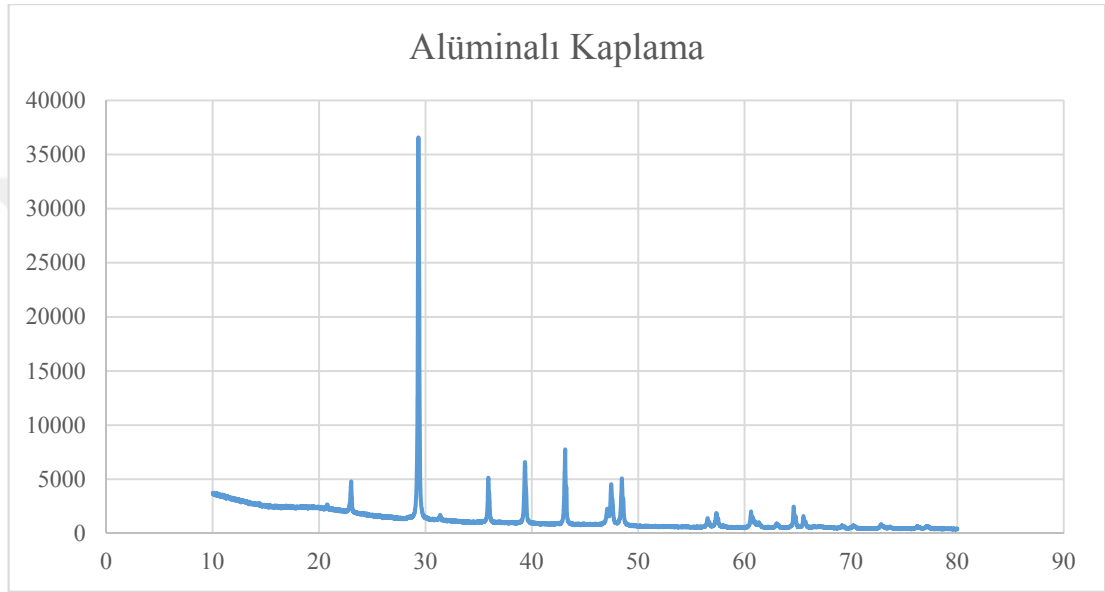


Şekil 4.79. Al_2O_3 tozunun XRD analizindeki grafiği

XRD ile ölçülen toz özellikle piklerdeki şiddet incelendiğinde birtakım farklılıklar içerse de yukarıdaki alfa alüminyum yani korundum yapısını

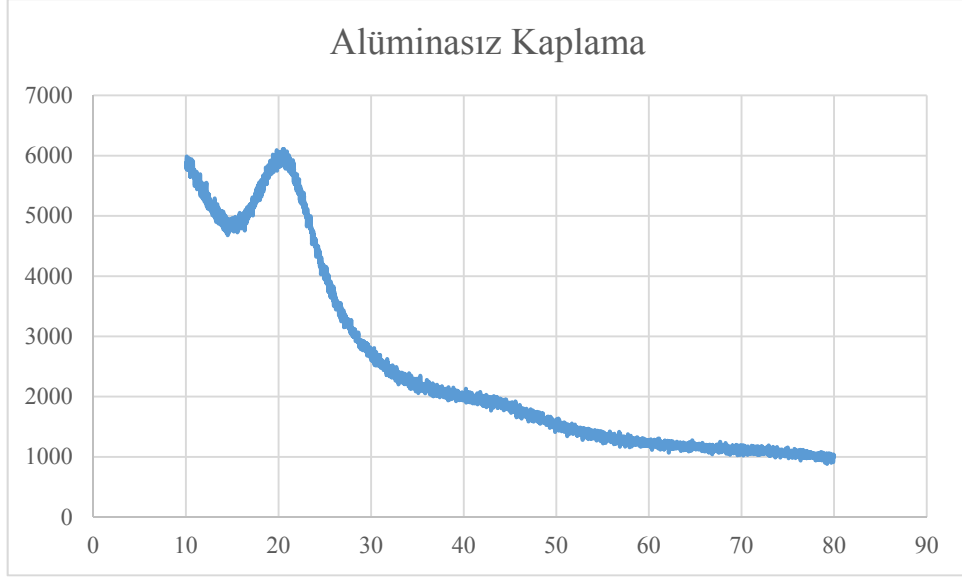
göstermektedir. Bu da kullanılacak olan alümina tozunun yeterli sertliğe sahip olduğunun bir göstergesidir. Ölçüm için 2 Teta aralığı 10 derece ile 80 derece arasında seçilmiştir.

B. Alüminasız ve Alüminalı Kaplama XRD Analizi



Şekil 4.80. Alüminalı kaplamanın XRD analizindeki grafiği

Alüminalı kaplamanın XRD grafiği incelendiğinde özellikle 20 derecedeki pikin büyük ve şiddeti ortaya çıkar. Bu pike ilaveten yaklaşık 23 derecede ve sırası ile 36, 39 ve 44 derecede büyük ve şiddetli pikler görülmektedir. Muhtemelen Si ve Al içeren bir karışık kristal yapısı gözlenmektedir.



Şekil 4.81. Alüminasız kaplamanın XRD analizindeki grafiği

Şekilde görüldüğü gibi amorf silikona benzeyen bir XRD yapısı alüminasız kaplama için gözükmemektedir. 21-22 civarındaki geniş pik amorf silika için çokça görülen bir şekildir. 2 teta aralığı daha önce de olduğu gibi 10-80 arasındadır. Özellikle bu noktadan kıyasla kaplamanın tam olarak kristal yapıda değil amorf bir halde olduğu tahmin edilebilir.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Mermer denemelerinde bulguların değerlendirilmesi aşağıda sırasıyla verilmiştir.

5.1. Mermerlerin Polimerik Kompozit ile Kaplanması Sonuçları

Manisa Mermerciler sitesinden temin edilen farklı sayıdaki mermer, Manisa CBÜ Kimya Araştırma Laboratuvarında sentezlediğimiz **polimerik kompozit** malzemeler ile mermerler Şekil 3.2.'de gösterildiği gibi kaplanmıştır. Kaplama işlemlerinde elektrikli boya tabancası kullanılmıştır.

Kaplanan mermerler 150 °C'de etüvde kurutularak fiziksel ve kimyasal yönden testlere hazırlanmıştır. Elde edilen sonuçlarının değerlendirilmesi aşağıda sırasıyla verilmiştir.

5.2. Mermerlerde Asit-Bazlara Karşı Fiziksel Testler

Manisa mermerciler sitesinden temin edilen ve polimerik kompozit malzeme ile kaplanan mermerlerin asit ve bazlara karşı dayanımları ile ilgili yapılan denemelerden aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

5.2.1. HCl Çözeltisi ile Test Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Şekil 4.1.'de mermerin polimerik kompozit malzeme ile kaplama yapılmadan önceki görüntüsü verilmiştir. Şekil 4.2.'deki mermerin polimerik kompozit malzeme ile kaplama yapıldıktan sonraki görüntüsü verilmiştir. Yüzeyi ağırlıkça %37 yoğunluğu 1,18 g/mL ile olan derişik HCl ile üzeri kaplanacak şekilde yaklaşık 3 gün süreyle muamele edilmiştir

Polimerik kompozit malzeme ile kaplanmayan mermer yüzeyinin HCl çözeltisi ile ilk temasındaki görüntüsü Şekil 4.3.'te, 3 gün süreyle HCL ile etkileşimden sonraki görüntüsü ise Şekil 4.5.' de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi mermer HCl' den etkilenmiş ve yüzeyi aşınmıştır.

Şekil 4.6.' de kaplama yapılan mermerin yüzeyi 3 günün sonunda bile HCl' den etkilenmemiştir ve aşınma olmamıştır.

Mutfak ve diğer alanlarda kullanılan mermerler, sentezlenen polimerik kompozit malzeme ile kaplanarak daha kullanımlı bir malzemeye dönüştüğü görülmektedir.

5.2.2. HNO₃ Çözeltisi ile Test Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Şekil 4.7.'de mermerin polimerik kompozit malzeme ile kaplama yapılmadan önceki görüntüsü verilmiştir. Şekil 4.9.'daki mermer, ağırlıkça %63 yoğunluğu 1,14 g/mL ile olan derişik HNO₃ çözeltisi ile tepkimesi görülmektedir.

Şekil 4.8.'de polimerik kompozit malzeme ile kaplanan mermer, Şekil 4.10.'da HNO₃ çözeltisine karşı ilk tepkimeleri verilmiştir.

Şekil 4.11.'da görüldüğü gibi kaplama yapılmayan mermerin yüzeyi HNO₃'den etkilenip üst tabakaya zarar vermiştir. Şekil 4.12.'de ise kaplama yapılan mermerin yüzeyi HNO₃'den etkilenmeyip aşınmamıştır. Sadece yüzeyinde leke bırakmıştır.

Mutfak ve diğer alanlarda kullanılan mermerler, sentezlenen polimerik kompozit malzeme ile kaplanarak HNO₃ karşı daha kullanımlı bir malzemeye dönüştüğü görülmektedir.

5.2.3. CH₃COOH Çözeltisi ile Test Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Şekil 4.13.'de mermerin polimerik kompozit malzeme ile kaplama yapılmadan önceki görüntüsü verilmiştir. Şekil 4.15.'deki mermer, ağırlıkça %96 yoğunluğu 1,06 g/mL ile olan derişik CH₃COOH çözeltisi ile tepkimesi görülmektedir.

Şekil 4.14.'de polimerik kompozit malzeme ile kaplanan mermer, Şekil 4.16.'da CH₃COOH çözeltisine karşı ilk tepkimeleri verilmiştir.

Şekil 4.17.'de görüldüğü gibi kaplama yapılmayan mermerin yüzeyi CH₃COOH'den etkilenmiş yüzey tabakası çizgi şeklinde aşınmıştır. Şekil 4.18.'da görüldüğü gibi kaplama yapılan mermerin yüzeyi CH₃COOH'den etkilenmemiştir ve aşınma olmamıştır.

Mutfak ve diğer alanlarda kullanılan mermerler, sentezlenen polimerik kompozit malzeme ile kaplanarak daha kullanımlı bir malzemeye dönüştüğü görülmektedir.

5.2.4. H₂SO₄ Çözeltisi ile Test Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Şekil 4.19.'da mermerin polimerik kompozit malzeme ile kaplama yapılmadan önceki görüntüsü verilmiştir. Şekil 4.21.'deki mermer, ağırlıkça %98 yoğunluğu 1,84 g/mL ile olan derişik H₂SO₄ çözeltisi ile tepkimesi verilmiştir.

Şekil 4.20.'de polimerik kompozit malzeme ile kaplanan mermer, Şekil 4.22.'de H₂SO₄ çözeltisine karşı ilk tepkimeleri görölmektedir.

Şekil 4.23.'de göröleceği üzere kaplama yapılmayan mermerin yüzeyi H₂SO₄'den tamamen etkilenmiş ve yüzey tabakası tamamen aşınmıştır. Şekil 4.24.'de ise kaplama yapılan mermerin yüzeyi H₂SO₄'den çok fazla etkilenmiş ve mermerin yüzeyinde aşınma olmamıştır. Kaplama maddesi mermerin yüzeyini korumuştur.

Mutfak ve diğer alanlarda kullanılan mermerler, sentezlenen polimerik kompozit malzeme ile kaplanarak daha kullanımlı bir malzemeye dönüştüğü ve daha estetik görölmektedir.

5.2.5. NaOH Çözeltisi ile Test Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Şekil 4.25.'de mermerin polimerik kompozit malzeme ile kaplama yapılmadan önceki görüntüsü verilmiştir. Şekil 4.27.'deki mermer, ağırlıkça %30 yoğunluğu 1,3 g/mL olarak hazırlanan NaOH çözeltisi ile tepkimesi görölmektedir.

Şekil 4.26.'da polimerik kompozit malzeme ile kaplanan mermer, Şekil 4.28.'de NaOH çözeltisine karşı ilk tepkimeleri verilmiştir.

Şekil 4.29.'da göröldüğü gibi kaplama yapılmayan mermerin yüzeyi NaOH'dan etkilenmiş ve yüzey aşınmıştır. Şekil 4.30.'da göröldüğü gibi kaplama yapılan mermerin yüzeyi NaOH'den etkilenmemiş ve aşınmamıştır, sadece yüzeyinde leke bırakmıştır.

Mutfak ve diğer alanlarda kullanılan mermerler, sentezlenen polimerik kompozit malzeme ile kaplanarak daha kullanımlı bir malzemeye dönüştüğü görölmektedir.

5.3. Mermerlerde SEM İncelemelerinin Değerlendirilmesi

SEM resimlerinin belirttiğine göre tam olarak kompakt bir kaplama üretilmiş ve yüzeyin pürüzlülük, delikler, çatlaklar gibi sorunları giderilerek homojen bir kaplama oluşmuştur.

5.4. Mermerlerde TGA İncelemelerinin Değerlendirilmesi

TGA ölçümleri bireysel ölçümler ile final kompozit malzemesi karşılaştırıldığında yaklaşık 300 dereceye kadar termal stabilitesi olan bir yapının geliştirildiği gözlenmektedir.

5.5. Mermerlerde FT IR İncelemelerinin Değerlendirilmesi

FT IR sonuçları polimerizasyon ve termal etki sonrası bileşenlerin homojen bir şekilde final nanokompoziti oluşturacak şekilde bir araya geldiğini göstermektedir. Her fonksiyonel grup uygun ve beklendiği şekilde gözlenmektedir.

5.6. Mermerlerde XPS İncelemelerinin Değerlendirilmesi

XPS incelemeleri Al atomunun görel olarak analizlerde düşük şiddetlerde ortaya çıktığını göstermektedir. Bunun yanında C, O Al ve Si için yeterli şiddet ve doğru pozisyonda pikler gözlenmiştir.

5.7. Mermerlerde XRD İncelemelerinin Değerlendirilmesi

XRD pikleri özellikle alüminasız kaplamada keskin pikler olarak ortaya çıkmıştır. Bunun yanında alüminanın korundum halini koruduğu belirlenmiştir. Alüminalı yapı muhtemelen amorf bir yapıya dönüşmüştür.

5.8.Mermerlerin Polimerik Kompozit ile Kaplanmasına Yapılan Öneriler

Mermer sanayisinin oldukça yaygın olduğu ülkemizde yeni Ar-Ge projeleri ile birtakım özelliklerinin geliştirilmesi için üzerinde durulması gereken bir sektördür. Genellikle mermer malzemeler yüzeylerindeki ve kimyasal kompozisyonlarındaki içerik nedeniyle oldukça kolay bir şekilde asit ve bazik ortamlardan etkilenecek çözünme, aşınma, renk değişimi vb. gibi bir takım negatif tepkiler vermektedir. Bunun sonucunda özellikle mutfak, banyo veya halka açık ortamlarda estetik, sağlık ve kullanılabilirlik açısından farklılıklar ortaya çıkmaktadır. Bunun önlenmesi içinde, temizlik için kullanılan temizlik kimyasalları veya çamaşır suyu benzeri kimyasallar, asit ve bazlar dikkatli bir şekilde mermerde kullanım esnasında kontrol edilmelidir.

Projede ortaya konulmakta olan temel prensip asit ve bazlardan etkilenecek yüzey özelliklerine sahip yüzey kaplamalarının geliştirilmesidir. Bu amaçla silisyum veya titanyum temelli yapılar kullanılarak hidroliz ve kondenzasyon ile polimerleşen anorganik organik hibrit yapılar mermer yüzeylerine geliştirilen bir teknik ile uygulanıp ve yüzeydeki yapısal, kimyasal, dayanıklılık ve optik özellikleri incelenmiştir.

Bu aşamada yüzey kaplama aşamasını ikiye ayırmak mümkündür. Elde edilecek olan başlangıç karışımları hiçbir nanofonksiyonel dolgu malzemesi kullanılmadan uygulanabildiği gibi bütülmeyen meydana gelecek olan negatif etkilerin giderilmesi için yüzeyleri çeşitli gruplarla seçici bir şekilde modifiye edilmiş dolgu malzemeleri de kullanılabilir. Bu dolgu malzemelerin boyutları göz önüne alındığında çeşitli dayanımsal etkilerin uygulanacak kaplamalara bu dolgu maddeleri ile ilave edilebileceği gerçeği ortaya çıkmaktadır. Sadece hidroliz ve kondenzasyon süresince kimyasal karışımın doğasına müdahale edilebileceği gibi dolgu maddelerinin yüzeyinde moleküler bir manipülasyon ile çeşitli aktif gruplar ilave edilebilir veya istenen şekilde düzenlenebilir. Bu aşamada kaplama çözeltisi ile dolgu arasındaki ara yüzeyin kimyasal etkileşim gücünü kovalent bir hale getirmek için gerekli çalışmalar yapılmalı ve böylece belirli süreler sonrası uygulanmış olan kaplamaların kalitesinin devamı sağlanmalıdır.

Bu çalışmada, kullanılan malzemeler ve yapılan deneylerden elde edilen bulgulardan aşağıdaki sonuçlara varılabilir.

1. Manisa mermerciler sitesinden temin edilen ve polimerik kompozit malzeme kaplanan mermerler, asit ve bazlara karşı dayanıklı hale getirilmiştir.

2. Epoksili polimerik kompozit malzeme ile mermerlerin kaplanması mermerleri daha parlak ve estetik hale getirmiştir. Böylece mutfak ve diğer alanlarda kullanılan ve zaman zaman limon, domates gibi asitli gıdalara maruz kalan mermerler daha dayanıklı hale gelebilecektir.

3. Kalsiyum ve silisyum bazlı yüzeyler, sentezlenen polimerik kompozit malzeme ile kaplanarak daha kullanımlı ve estetik bir malzemeye dönüşmüş olup bu kaplama malzemeleri asit-bazlara karşı dayanımı istenen tüm yüzeylere uygulanarak geniş bir kullanım alanı sağlanabilir.

4. Bu çalışma ile insan sağlığına uygun kaplamaların geliştirilebileceği görülmüştür.

5. Elde edilecek deney sonuçlarından makale yayımlayıp bilimsel literatüre katkı sağlanabilecektir.

Yapılan bu proje çalışması ile; günlük hayatta kullanılan ve granite göre fiyatının daha ekonomik olmasından dolayı tercih edilen mermerlerin bu tür kaplamalarla katma değerinin artırılacağı ve tarihi eserlerin asit yağmurlarından ve korozyondan etkilenmeyen bu tür kaplamalarla uzun yıllar korunmasının sağlanabileceği ön görülmektedir.

6. KAYNAKLAR

- [1] Kasemann R, Schmidt H., Coatings For Mechanical and Chemical Protection Based on Organicinorganic Sol-Gel Nanocomposites., *New Journal Chemistry*, 1994;18(10):1117–23.
- [2] Brinker C. J., Hydrolysis and Condensation of Silicates: Effects on Structure, *Journal of Non-Crystalline Solids*.,1998., 100, 31-50.
- [3] Siouffi A.M., Silica Gel-Based Monoliths Prepared By The Sol–Gel Method: Facts and Figures., *Journal of Chromatography A*., 2003., 1000, 801–818,
- [4] Kumar A., Gaurav, Malik, A.K., Areview on Development Of Solid Phase Microextraction Fibers By Sol–Gel Methods and Their Applications., *Analytica Chimica Acta*., 2008., 610, 1–14.
- [5] Li W., Fries D.P., Malik A., Sol–Gel Stationary Phases for Capillary Electrochromatography., *Journal of Chromatography A*., 2004., 1044, 23–52.
- [6] Kloskowski A., Pilarczyk M., Chrzanowski W., Sol-Gel Technique-A Versatile Tool for Adsorbent Preparation”, *Analytical Chemistry*., 2010., 40, 172–186.
- [7] Brinker C.J., Scherer G.W., Sol- Gel Science The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing., *Academic*., New York., 1989.
- [8] <http://sunilbhangale.tripod.com/epoxy.html> (Erişim tarihi: 24.05.2018)
- [9]<https://epoxy-europe.eu/en/about-epoxy/chemistry-basics/> (Erişim tarihi: 18.04.2018)
- [10]<http://www.turkchem.net/fiber-takviyeli-termoset-polimerik-kompozitlerde-kullanilan-temel-yapi-elemanlarina-genel-bakis.html> (Erişim tarihi: 12.03.2018)
- [11]<http://www.ankaramedicaljournal.com/download/article-file/19769> (Erişim tarihi: 27.04.2018)
- [12] <https://epoxy-europe.eu/en/applications/paint-and-coatings/#powder> (Erişim tarihi: 18.06.2018)
- [13] Armbrust, M., Bremser, W., Hintze-Brüning, H., Stübbe, W., Betz, P., Ehlig, C., Sol-gel coating., U.S. Patent No. 6,828,381, Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office, 2004.
- [14] <https://www.biolinscientific.com/measurements/dip-coating> (Erişim tarihi: 09.12.2018)
- [15] Collinson, M.M., The Effects Of Drying Time And Relative Humidity On The Stability Of Sol–Gel Derived Silicate Films In Solution., *Journal Of Electroanalytical Chemistry*., 2002., 519(1–2): 65-71.

- [16] <http://www.kimmuh.com/evcin/coating/coating8.pdf> (Erişim tarihi:12.01.2018)
- [17] Goyal, D., Agashe, C., Takwale, M., Marathe, B., Bhide, V., Development Of Transparent and Conductive Zno Films By Spray Pyrolysis., Journal of Materials Science., 1992., 27,4705-4708.
- [18] Belleville, P., Bonnin, C., Priotton, J.-J., Room-Temperature Mirror Preparation Using Sol-Gel Chemistry and Laminar-Flow Coating Technique, Journal Of Sol-Gel Science and Technology., 2000., 19, 223-226.
- [19]<https://www.ceramicindustry.com/articles/83256-advances-in-sol-gel-technology> (Erişim tarihi: 12.02.2019)
- [20] Kron, J., Schottner, G., Deichmann, K.-J., Glass Design Via Hybrid Sol–Gel Materials., Thin Solid Films., 2001., 392,236-242.
- [21] Brinker, C.J., Scherer, G.W.,Sol-Gel Science: The Physics And Chemistry Of Sol-Gel Processing., Academic Press., 2013.
- [22] Klein, L.C., Sol-Gel Technology For Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Specialty Shapes., William Andrew Publishing, 1988.
- [23] <http://kisi.deu.edu.tr/umit.erdogan/SEM.pdf> (Erişim tarihi: 24.03.2019)
- [24] Taşkaya S., SEM (Elektron Taramalı Mikroskop) ve TEM (Geçirimli Elektron Mikroskop) Cihazları Analizleri”, Seramik Malzemelerin Karakterizasyonu., Fırat Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü., Seramik Malzemelerin Karakterizasyonu Deney Föyü Çalışması., 2014.
- [25] http://bilsenbesergil.blogspot.com/p/8_44.html (Erişim tarihi:17.06.2019)
- [26] Karakeçili A., Termal Analizler-I, Enstrümental Analiz, KYM 342, Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, 2017.

7.ÖZGEÇMİŞ



Kişisel Bilgiler

Ad Soy ad Ceyda KOÇ KIZILBOĞA

Doğum Tarihi 15.03.1991

Doğum Yeri İzmir

Medeni Durumu Evli

İletişim Bilgileri

Adres Bozkurt Cad. Cansın Apt. No:48
D:1 Kahramanlar/İZMİR

Telefon 0545 550 91 35

E-Posta ceydakoc91@gmail.com

İş Deneyimi

Haziran-Ağustos 2013 İzmir Bölge Hıfzıssıhha Enstitüsü
Kimyager

Eğitim Bilgileri

2005-2009

Buca 85. Yıl Anadolu Lisesi

2011-2015

Celal Bayar Üniversitesi

Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya
Bölümü

2015-2019

Celal Bayar Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Analitik Kimya Yüksek Lisans

Burslar ve Projeler

2017-2019

Bilimsel Araştırma Projesi

Yabancı Dil

İngilizce

Orta Düzey

Yetkinlikler

Bilgisayar

İyi Düzey

Ek Bilgiler

Ehliyet

B Sınıfı

Diğer

Sigara Kullanımı

Kullanmıyorum

