T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

OTOMOBiL TAMPON BOYA HATLARINDA PLAZMA YÜZEY AKTiVASYONU iLE YÜZEY ENERJiSiNiN KONTROLÜ VE UYGULANABiLiRLiĞiNiN ARAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sevim Gökçe ESEN

Enstitü Anabilim Dalı	**:**	**METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ**
Tez Danışmanı	**:**	**Yrd. Doç. Dr. Ekrem ALTUNCU**

Haziran 2016

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

OTOMOBİL TAMPON BOYA HATLARINDA PLAZMA YÜZEY AKTİVASYONU İLE YÜZEY ENERJİSİNİN KONTROLÜ VE UYGULANABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sevim Gökçe ESEN

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 28 / 06 /2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr.	**Prof. Dr.**	**Yrd. Doç. Dr.**
Halil İbrahim ÜNAL	**Fatih ÜSTEL**	**Ekrem ALTUNCU**
Jüri Başkanı	**Üye**	**Üye**

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.



Sevim Gökçe ESEN

28.06.2016

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın her aşamasında, akademik tecrübelerini, katkılarını, manevi desteklerini esirgemeyen kıymetli Hocalarım Prof. Dr. Fatih ÜSTEL ve Yrd. Doç. Dr. Ekrem ALTUNCU'ya sonsuz minnetlerimi sunarım. Çalışmalarım süresince teknik destek ve yardımları için tüm SAÜ-TESLAB personeline, Assan Hanil Otomotiv San. Ve Tic. A.Ş. firması bünyesinde rahat deneysel çalışma ortamı ve motivasyon sağlayan başta Serhat AKPINAR, Gülşah KARAGÖZ, Evren KARAYEL, Furkan TOPSAKAL'a ve numune hazırlama ve endüstriyel testlerin uygulanmasında yardım ve desteğini esirgemeyen Kerem BAYRAMOĞLU ve Tuncay GÜN olmak üzere tüm firma çalışanlarına en samimi teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her döneminde maddi ve manevi hiçbir desteğini esirgemeden, her zaman yanımda duran, cesaretlendiren ve sevgilerini her zaman hissettiren canım babam Ahmet ESEN, annem Pervin ESEN, kardeşlerim Hüseyin ve Engin Can ESEN'e, geçirdiğim stresli dönemlerinde motivasyonumu arttıran kıymetli arkadaşlarım Aslıhan ERDAŞ GÜLER ve Mustafa GÜZELER'e teşekkür eder, sonsuz sevgilerimi sunarım.

Bunun yanında 0642.STZ.2014 proje kodu ile çalışmalarımı destekleyen, Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığına ve Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyonu Başkanlığına (2014-01-08-005) finansal desteğinden dolayı teşekkürü borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ v
ŞEKİLLER LİSTESİ vi
TABLOLAR LİSTESİ x
ÖZET xiii
SUMMARY xiv

BÖLÜM 1.
GİRİŞ 1
1.1. Otomobil Boyaları ve Boya Hatları 2
1.2. Otomobil Tampon Boya Hattı ve Proses Aşamaları 6
1.3. Otomotiv Sektöründe Tamponun Önemi ve Tampon Malzemeleri 7
1.3.1. Polipropilenin fiziksel ve kimyasal yapısı ve özellikleri 9
1.4. Yüzey Enerjisi ve Islatma Kabiliyeti 11
1.5. Yüzey Aktivasyon İşlemleri 17
1.5.1. Alev aktivasyonu 18
1.5.2. Korona deşarj aktivasyonu 19
1.5.3. UV aktivasyonu 21
1.5.4. Gama (ɣ) ışını aktivasyonu 22
1.5.5. Elektron ışıma aktivasyonu 23
1.5.6. İyon ışıma aktivasyonu 24
1.5.7. Lazer aktivasyonu 25
1.5.8. Plazma aktivasyonu 26

BÖLÜM 2.
DENEYSEL ÇALIŞMALAR 31
2.1. Malzeme ve Metod 32
2.2. Islatma açısı ve Yüzey Enerjisi Ölçümleri 32
2.3. FTIR-ATR Analizleri 34
2.4. 3D Yüzey Profiler Görüntüleri 34
2.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 35
2.6. Endüstriyel Performans Testleri 35
2.6.1. Görünüm 37
2.6.2. Parlaklık 37
2.6.3. Adhezyon 37
2.6.4. Darbe dayanımı 39
2.6.5. Nem direnci 39
2.6.6. Su direnci 39
2.6.7. Tuz-püskürtme direnci 40
2.6.8. Asit direnci 40
2.6.9. Alkali direnci 40
2.6.10. Kimyasal dayanım 40
2.6.11. Isı dayanımı 41
2.6.12. Isı çevrimi dayanımı 41
2.6.13. Aşınma direnci 42
2.6.14. İklimlendirme direnci 43
2.6.14.1. Açıkhava direnci 43
2.6.14.2. Hızlandırılmış iklimlendirme testi 43
2.6.15. Su jeti direnci 44
2.6.16. Kalem sertlik testi 45
BÖLÜM 3.
DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA 46
3.1. Plazma Parametrelerinin Etkisi ve Tarama Çalışmaları 46
3.1.1. Tarama hızının etkisi (sabit 5 mm mesafe) 46
3.1.2. PP yüzey-plazma arası mesafenin etkisi (sabit 120 mm/s hız) 60
3.1.3. Plazma nozüllerinin yüzey özelliklerine etkisi 69

3.1.4. Plazma gazının yüzey özellikleri üzerine etkisi 72
3.2. Sistemin Endüstriyel Adaptasyonunda Hız ve Mesafe Optimizasyonu 77
3.3. Endüstriyel Performans Testleri 82
3.3.1. Görünüm ve parlaklık 83
3.3.2. Adhezyon testi (cross cut)..... 83
3.3.3. Darbe dayanımı 84
3.3.4. Nem direnci 85
3.3.5. Su direnci 86
3.3.6. Tuz püskürtme direnci 87
3.3.7. Asit direnci 88
3.3.8. Alkali direnci 89
3.3.9. Kimyasal dayanım 89
3.3.10. Isı dayanımı 90
3.3.11. Isı çevrimi dayanımı 91
3.3.12. Aşınma dayanımı 92
3.3.13. İklimlendirme testi 92
3.3.14. Su jeti direnci 94
3.3.15. Kalem sertlik testi 95

BÖLÜM 4.
SONUÇLAR VE ÖNERİLER 96
4.1. Sonuçlar 96
4.2. Öneriler 99

KAYNAKLAR 101
ÖZGEÇMİŞ 107

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

PP	: Polipropilen
PE	: Polietilen
HDPE	: Yüksek yoğunluklu polietilen
LDPE	: Düşük yoğunluklu polietilen
PMMA	: Polimetilmetakrilat
CFRP	: Karbon fiber takviyeli polimer kompozit
GFRP	: Cam fiber takviyeli polimer kompozit
YK	: Yayılma katsayısı
r_d	: Debye uzunluğu
T	: Elektron sıcaklığı
ω_p	: Langmuir frekansı
ε_0	: Boşluğun elektriksel geçirgenliği
n_e	: Elektron yoğunluğu
n_n	: Nötron yoğunluğu
m_e	: Elektron kütlesi
IPA	: İzopropilenalkol
γ	: Yüzey enerjisi
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
FTIR	: Fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopisi
XPS	: X-ışını fotoelektron spektroskopisi
ΔE	:Renk değişimi

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Boyama işlemi uygulanmış olan bir aracın sahip olduğu katmanlar [4]... 3
Şekil 1.2. Katoferez kaplama havuzu 4
Şekil 1.3. Karoseri izolasyonu..... 4
Şekil 1.4. Otomobil boya hattı işlem aşamaları 5
Şekil 1.5. Tampon boya hattı proses aşamaları 6
Şekil 1.6. Tampon boya hattı hat görüntüleri 7
Şekil 1.7. a) Yüzeyde dengesiz kuvvetler etkisinde kalmış olan moleküllerin yarattığı yüzey enerjisi b) Kohezyon kuvvetlerinin etkisi altında bir sıvı damlası 12
Şekil 1.8 Katı / sıvı ara yüzeyinde temas açısı ve yüzey enerjisi ilişkisi 14
Şekil 1.9. Pürüzsüz katı yüzey ile sıvı damlasının etkileşim şekilleri 16
Şekil 1.10. Alev aktivasyon yöntemi 19
Şekil 1.11. Korona deşarj aktivasyon yöntemi 20
Şekil 1.12. Elektron ışıma yöntemi ile metalik kaplı plastik yüzeylerin oluşturulması 24
Şekil 1.13. Plasma aktivasyon işleminde plazma ile yüzey etkileşimi 30
Şekil 2.1. Plazma yüzey aktivasyonu deneysel çalışmaları 32
Şekil 2.2. Damlacık hacmi değişimine göre yüzey ıslatma açısı ölçümleri esnasıında alınmış görüntüler 33
Şekil 2.3. Damlacık hacmi değişimi ile PP yüzey ıslatma açısı değerleri değişimi .. 33
Şekil 2.4. Adhezyon bandı ile kaplamanın çapraz kesim test düzeni 38
Şekil 2.5. Düz yüzey aşınma test düzeneği 42
Şekil 2.6. Su jeti direnci testi düzenek şeması 44
Şekil 2.7. Kalem sertlik testi şematik diyagramı 45

Şekil 3.1. Düşük robot hızları için ıslatma açısı değişimi 49
Şekil 3.2. Ortalama robot hızları için ıslatma açısı değişimi 51
Şekil 3.3. Yüksek robot hızları için ıslatma açısı değişimi 53
Şekil 3.4. Maksimum robot hızları için ıslatma açısı değişimi 55
Şekil 3.5. Plazma aktivasyon süresi değişkenine bağlı ıslatma açısı değişimi 56
Şekil 3.6. Aktive edilmemiş PP yüzeyin 3D profilometre görüntüsü 56
Şekil 3.7. 10 mm/s hızda 5 mm mesafeden plazma aktivasyonu uygulanmış olan PP yüzeyinin 3D profilometre görüntüsü 57
Şekil 3.8. 60 mm/s hızda 5 mm mesafeden plazma aktivasyonu uygulanmış olan PP yüzeyinin 3D profilometre görüntüsü 58
Şekil 3.9. 60 mm/s hızda 5 mm mesafeden plazma aktivasyonu uygulanmış olan PP yüzeyinin 3D profilometre görüntüsü 58
Şekil 3.10. Aktivasyon işlemi uygulanmamış PP ve 5 mm mesafeden farklı işlem sürelerinde plazma aktivasyonu uygulanmış numunelerin SEM görüntüleri. 59
Şekil 3.11. Sabit 5 mm mesafeden farklı işlem sürelerinde plazma aktivasyonu uygulanmış numunelerin FTIR sonuçları 60
Şekil 3.12. Yüzey-torç arası yakın mesafeler için yüzey ıslatma açısı değişimi 62
Şekil 3.13. Yüzey-torç arası orta mesafeler için ıslatma açısı değişimi 64
Şekil 3.14. Yüzey-torç arası uzak mesafeler için ıslatma açısı değişimi 65
Şekil 3.15. Sabit işlem süresinde uygulama mesafesine göre ıslatma açısı değişimi.. 66
Şekil 3.16. a) İşlem uygulanmamış PP yüzeyi b) 5 mm mesafeden plazma aktivasyonu uygulanmış olan PP numunesi üzerinden alınan 3D profilometre görüntüleri 66
Şekil 3.17. a) 10 mm mesafeden b) 15 mm mesafeden 120mm/s hız ile plazma aktivasyonu uygulanmış numuneler üzerinden alınmış 3D profilometre sonuçları 67
Şekil 3.18. Aktivasyon işlemi uygulanmamış ve 120 mm/s hızla farklı mesafelerden plazma aktivasyon işlemi uygulanmış olan numuneler üzerinden alınmış SEM sonuçları 68

Şekil 3.19. Sabit 120 mm/s hızda farklı uygulama mesafelerinde aktivasyon uygulanmış numunelerin FTIR sonuçları 69
Şekil 3.20. a) 5 mm mesafeden N_2 plazması b) 5 mm mesafeden hava plazması c) 10 mm mesafeden N_2 plazması d) 10 mm mesafeden hava plazması e) 15 mm mesafeden N_2 plazması f) 15 mm mesafeden hava plazması g) işlem uygulanmamış PP üst yüzey SM görüntüleri 74
Şekil 3.21. Azot plazması ile 5, 10, 15 mm mesafelerden plazma aktivasyonu işlemi uygulanmış olan PP numune yüzeyinden alınan FTIR analizi sonuçları 76
Şekil 3.22. Hava plazması ile 5, 10, 15 mm mesafelerden plazma aktivasyonu işlemi uygulanmış olan PP numune yüzeyinden alınan FTIR analizi sonuçları 76
Şekil 3.23. Sabit 10 mm mesafeden farklı hızlarda uygulanan plazma aktivasyonu sonrası yüzey enerjisi değişimi 78
Şekil 3.24. Sabit 8 mm mesafeden farklı hızlarda uygulanan plazma aktivasyonu sonrası yüzey enerjisi değişimi 79
Şekil 3.25. Sabit 10 mm mesafeden farklı hızlarda 2 paso plazma işlemi uygulaması sonucunda yüzey enerjisi değişimi 80
Şekil 3.26. 22894 numaralı nozül ile 10 mm mesafeden farklı hızlarda plazma aktivasyonu uygulanmış numunelerin yüzey enerjileri 81
Şekil 3.27. Deney numunelerinin hazırlanışı ve boyanması 82
Şekil 3.28. Boya sonrasında yapılan çapraz kesim adhezyon testi sonucunda elde edilen görüntüsü 84
Şekil 3.29. a) Alev aktivasyonu sonrasında boyanmış b) Plazma aktivasyonu sonrasında boyanmış tampon numuneleri 85
Şekil 3.30. Alev ve plazma aktivasyon yöntemleri ardından boyanarak hazırlanmış olan numunelerin nem direnci testi 85
Şekil 3.31. Su direnci testi sonrasında numune görüntüsü 86
Şekil 3.32. Tuz püskürtme testi sonrasında numune görünümü 87
Şekil 3.33. Asit direnci testi sonrasında numune görüntüsü 88

Şekil 3.34. Alkali direnci testi sonrasında numune yüzey görüntüsü 89
Şekil 3.35. Kimyasal dayanım testi sonucunda yüzey görünümü 90
Şekil 3.36. Isı dayanımı testi sonrasında numune yüzey görüntüsü 91
Şekil 3.37. Isı çevrim dayanımı testi sonucu plazma uygulanmış yüzeyelerden alınan görüntüler 92
Şekil 3.38. Aşınma testi esnasında alınmış olan test cihazı ve numune görüntüleri .. 92
Şekil 3.39. İklimlendirme testi cihazı ve test sonrası yüzey görüntüleri 94
Şekil 3.40. Su jeti direnci testi sonrasında yüzeyden alınan görüntü 95
Şekil 3.41. Kalem sertlik testi sonrası kaplama yüzeyinden alınan görüntü 95

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 1.1. Polipropilenin fiziksel ve kimyasal özellikleri [16].. 10
Tablo 1.2. Bazı plastik malzemelerin yüzey enerjileri [19] 16
Tablo 2.1. Deneysel çalışma hedef ve planı 31
Tablo 2.2. Kaplama tipi ve semboller 35
Tablo 2.3. Kaplama kalınlıkları 36
Tablo 2.4. Endüstriyel uygulama kalite standartları testleri 36
Tablo 2.5. Çapraz kesim adhezyon testi seviye skalası 38
Tablo 2.6. Darbe dayanım testi için ortam koşulları 39
Tablo 2.7. Nem direnci testi şartları 39
Tablo 2.8. Su direnci test şartları 40
Tablo 2.9. Kimyasal dayanım testinde kullanılan kimyasallar ve reçeteleri 41
Tablo 2.10. Isı çevrim testi şartları 41
Tablo 2.11. Düz yüzey aşınma testi şartları 42
Tablo 2.12. Aşınma test düzeneği şartları 43
Tablo 2.13. Hızlandırılmış iklimlendirme testi şartları 44
Tablo 2.14. Su jeti direnci test şartları 44
Tablo 3.1. Hız parametresinin test edileceği deneysel plan 47
Tablo 3.2. Düşük robot hızlarında (yüksek işlem süresi) plazma aktivasyonu işleminin yüzey ıslatma açısına etkisi 48
Tablo 3.3. Orta robot hızlarında (ortalama işlem süresi) plazma aktivasyonu işleminin yüzey ıslatma açısına etkisi 50
Tablo 3.4. Yüksek robot hızlarında (düşük işlem süresi) plazma aktivasyonu işleminin yüzey ıslatma açısına etkisi 52

Tablo 3.5. Maksimum robot hızlarında (çok düşük işlem süresi) plazma aktivasyonu işleminin yüzey ıslatma açısına etkisi 54
Tablo 3.6. Hız değişkeninin incelendiği deney grubunda genel sonuçlar 56
Tablo 3.7. Hız değişkenine bağlı olarak yüzey pürüzlülük değerleri 59
Tablo 3.8. Sabit hızda farklı mesafe parametrelerinin deneneceği deney planı 61
Tablo 3.9. PP yüzey ve torç arası mesafenin az olduğu durumlarda ıslatma açısı değişimi 61
Tablo 3.10. PP yüzey ve torç arası orta mesafelerde ıslatma açısı değişimi. 63
Tablo 3.11. PP yüzey ve torç arası uzak mesafelerde ıslatma açısı değişimi 64
Tablo 3.12. Sabit hız ve farklı mesafe denemelerinden elde edilen yüzey enerjisi ölçüm sonuçları 66
Tablo 3.13. Sabit hız ve farklı mesafelerden plazma aktivasyonu uygulanmış numuneler üzerinden alınmış yüzey pürüzlülük değerleri 67
Tablo 3.14. Farklı geometri ve delik çapına sahip olan plazma nozülleri 70
Tablo 3.15. 120 mm/sn hızla 15 mm mesafeden farklı plazma nozülleri kullanılarak uygulanmış aktivasyon işlemi sonucu ıslatma açıları 71
Tablo 3.16. Plazma gazları deneysel çalışma planı 72
Tablo 3.17. Farklı mesafelerden N_2 ve hava plazma uygulamalarının yüzey enerjisi ve ıslatma açısına etkisi 73
Tablo 3.18. Endüstriyel adaptasyonda gerekli olan hız parametrelerinin teorik belirlenmesi 77
Tablo 3.19. 22892 numaralı nozül ile farklı mesafe ve robot hızlarında gerçekleştirilen aktivasyon işlemi sonucunda yüzey enerjisi değerleri 78
Tablo 3.20. 22892 numaralı nozül ile sabit 10 mm mesafe farklı robot hızlarında 2 paso plazma aktivasyon işlemi sonucunda yüzey enerjisi değerleri 79
Tablo 3.21. Sabit 120 mm/sn ve 10 mm mesafeden farklı hava basınçlarında aktivasyon işlemi sonucu yüzey enerjisi değerleri 80
Tablo 3.22. 22894 numaralı nozül ile 10 mm mesafeden farklı hızlarda yüzey aktivasyonu uygulaması ile yüzey enerjisi değerleri 81
Tablo 3.23. Boyanmış numune kesitinden alınan kalınlık ölçüm sonuçları 83

Tablo 3.24. Boyanmış numunelerin nem direnci testi sonuçları 86
Tablo 3.25. Su direnci testi uygulanmasından sonra adhezyon ve parlaklık sonuçları . 86
Tablo 3.26. Tuz püskürtme testi sonrasında adhezyon, renk değişim ve parlaklık sonuçları 87
Tablo 3.27. Asit direnci testi sonrasında yapılan ölçüm sonuçları 88
Tablo 3.28. Alkali direnci testi sonrasında yapılan seviye ölçüm sonuçları 89
Tablo 3.29. Kimyasal dayanım testi sonucunda raporlanan parlaklık değerleri 90
Tablo 3.30. Isı dayanımı testi sonrasında alınan adhezyon, renk değişimi ve parlaklık sonuçları 91
Tablo 3.31. Isı çevrim dayanımı testinden sonra alınan ölçümler 91
Tablo 3.32. İklimlendirme testine tabi tutulacak boyalı numuneler üzerinden ölçülen değerler 93
Tablo 3.33. İklimlerindirme testi sonucunda ölçülen değerler ve yorumları 93
Tablo 3.34. Kalem sertlik testi sonuçları 95

ÖZET

Anahtar kelimeler: Tampon Boya Hattı, Yüzey Aktivasyonu, Plazma Modifikasyonu, Islatma Açısı, Polipropilen (PP)

Hafif ve az yakıt tüketimi (düşük emisyon) sergileyen çevre dostu araçların üretimi için kaçınılmaz olarak polimerler gibi düşük yoğunluğa sahip, geri dönüştürülebilir malzemelerin otomobillerde kullanım oranı hızla artmaktadır. Araçlarda en yaygın kullanılan, fiziksel ve mekanik özellikleri nedeniyle ilgi çeken polimerlerden bir tanesi olan polipropilen (PP) malzemeler ekonomik olmaları nedeniyle tampon uygulamalarında tercih edilmektedirler. PP malzemelerin polar olmayan yüzeyleri nedeniyle yüzey ıslatma kabiliyetleri zayıftır. Bu nedenle özellikle boyanabilme ve yüzeye iyi yapışma özelliklerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Bu problemin üstesinden gelmek için yüzey kimyasını değiştirerek yapılan yüzey modifikasyon işlemleri (alevleme, asitle dağlama vb.) mevcuttur. Plazma yüzey aktivasyon işlemi, alevle yüzey aktivasyon işlemine alternatif olarak, yüzeyin hemen altında birkaç nanometre seviyesine kadar altlığa zarar vermeksizin yüzeyi modifiye edebilmektedir. Çevre dostu ve ekonomik olan plazma prosesi ile yüzey enerjisi kontrolü, boyanın ıslatma kabiliyeti, yüzey temizliği, yüzey dağlama ve yüzey aktivasyonu işlemleri başarıyla gerçekleştirilebilmektedir. Soğuk atmosferik plazma işlemi ile yüzey aktivasyon işlemi prosesinin etkinliği kullanılan reaktif gazların türüne ve plazma gücüne ve plazma torç parametrelerine ve plazmanın uygulama yöntemine bağlı olarak değişmektedir.

Önerilmiş olan tez çalışması; plazma yüzey aktivasyon işleminin PP tampon yüzeylere uygulanan boyaların dayanımını ve bütünlüğünü artırmak amacıyla yapılan optimizasyon çalışmaları ile sektörde teknolojik bir yenilik kazandırılması ve farklı parçalarda da potansiyel uygulanabilirliğinin araştırılmasını kapsamaktadır. Deneysel çalışmalar, öncelikle test numuneleri üzerinde yapılmış olup, sonrasında ise gerçek otomobil tampon yüzeylerine uygulanmış ve tamponlar performans testlerine tabi tutulmuştur. Tampon boya hatlarinda plazma yüzey aktivasyonu ile yüzey enerjisinin kontrolü ve üretimde uygulanabilirliği karşılaştırılarak, en hızlı ve en ekonomik olarak tampon üretim prosesine dahil edilmesi konusunda çalışmalar yapılmıştır. Proje sonunda, çevreye duyarlı, tampon aktivasyonu geliştirilmiş, boya ve boyanın uygulama süreçlerinde maliyetin azaldığı ve kalitenin yükseltildiği bir operasyon gerçek üretim hattına adapte edilmiş olacaktır.

INVESTIGATION OF THE CONTROL AND APPLICABILITY OF SURFACE ENERGY BY PLASMA SURFACE ACTIVATION ON AUTOMOBILE BUMPER PAINT LINES

SUMMARY

Keywords: Bumper Paints Line, Surface Activation, Plasma Modification, Wettability, Polypropylene (PP)

Higher utilisation of low-density materials such as polymers is a pre-requisite for the lightweight vehicle of the future to achieve the forthcoming strict legislation on emissions and recyclability. Of the commodity polymers polypropylene (PP) is by far the most attractive for the automotive bumpers, since not only does it fulfil these requirements but it is inexpensive. A major problem is that PP has a non-polar surface chemistry which means the wetting characteristics of components made from this material are poor. Ultimately, this will result in poor adhesion of paints, coatings or adhesive bonding products. This problem has been overcome in the majority of instances by treating the surface of the substrate in order to alter the surface chemistry.

Plasma treatment is an alternativ technique to flaming surface treatment that can be used to modify the surface properties of polymers without also altering bulk properties that affect their function, since the depth of modification is typically limited to the first few nanometers of the surface. Environment friendly and economical plasma treatments are known to improve wettability, induce cross-linking and chemical functionalization of the surface and cause surface etching and ablation. The type of surface modification generated by a plasma treatment is strongly dependent on the choice of reactive gas and treatment conditions (plasma power, plasma gas flow rates, application angle, distance between plasma torch and surface, holding time).

This thesis has investigated the effect of an air plasma pre-treatment technique on the surface chemistry and bond integrity of a bumper paints and primers. Optimisation of the pre-treatment was achieved by coupon testing and then transferred to full scale automotive bumper testing. Plasma treated bumpers were then subjected to standard automotive weatherability testing. In this thesis we investigated the plasma surface activation in order to improve the surface energy and appliciability on the bumper paint production lines. At the end of the work, high quality, environmetally friendly plasma openair surface activation method will be adapted on the real production line.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Teknolojik gelişmeler doğrultusunda otomotiv sektöründe kullanılan malzemelerden beklentiler de parallel olarak değişim göstermiş ve parçaların fonksiyonel kullanımlarından ziyade estetik görünüşleri de önem arz etmeye başlamıştır. Müşteriyi etkilemek amacıyla geliştirilmiş, estetikliği sağlayan boyama işlemleri, imalatın son, satışın ise ilk aşamasını oluşturmaktadır. Estetik özelliklerin yanı sıra otomobil boya işlemlerinin en önemli amaçları arasında kaliteli bir yüzey ve dış şartların korozif etkilerinden korunması gelmektedir.

Otomotiv sektöründe boyama işlemlerinde, gerek iyi yapışma özellikleri, gerekse boya saçılmalarını önleyerek maliyeti düşürme gereksinimleri doğrultusunda elektrostatik boya kullanımı yaygınlaşmıştır. Otomobil tamponlarında kullanılmakta olan polipropilen (PP) termoplastik malzemeler elektrostatik boya kullanımı için uygun olamayan yüzey özelliklerine sahiptir. Boyama öncesi yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi için bazı yüzey modifikasyon işlemleri uygulanmaktadır. Uygulanan modifikasyon işlemlerinin ana sebebi, yüzey aktivasyonunu sağlayarak, yüzey ıslatma kabiliyetini arttırmak ve elektrostatik boyama öncesi kullanılan iletken astarın yüzeye iyi yapışmasını sağlamaktır.

Otomotiv sektöründe kullanılmakta olan yüzey modifikasyon işlemlerinin başında alevle yüzey modifikasyon (alevleme) prosesi gelmektedir. Uygulanan işlemlerde yüzey kimyası değiştirilerek ıslatma kabiliyeti ve aktif yüzey oluşumu sağlanmaktadır. Ancak alevleme işleminde karşılaşılan bazı dezavantajlar, tampon üreticilerini modifikasyon işlemlerinde daha ekonomik ve risksiz yöntemler arayışına sevk etmektedir. Birçok yöntem arasında sektörel ihtiyaçların giderilmesine yönelik dikkat çeken, yeni bir yüzey modifikasyon prosesi olan plazma yüzey aktivasyonu işlemleri bu çalışmanın yöntemini oluştururken, plazma yüzey aktivasyonu ile araç

tamponlarında kullanılan PP'in ıslatma kabiliyetinin ve boyanabilirlik özelliklerinin geliştirilmesi bu çalışmanın amacını oluşturmaktadır.

1.1. Otomobil Boyaları ve Boya Hatları

Uygulandığı yüzeyde ince film oluşturarak, malzemeyi fiziksel ve kimyasal etkilerden korurken, aynı zamanda estetik ve dekoratif bir görünüm imkanı sağlayan kimyasal bileşenler boya olarak anılmaktadır [1]. Boya uygulandığı yüzeyin Oksijen, nem ve kimyasallarla etkileşimini kısıtlayarak malzemede meydana gelecek olası aşınma süresini ve bakım maliyetlerini en aza indirmeye yardımcı olduğundan otomotiv sektörünün vazgeçilmezleri arasında yer almaktadır [2].

Araç boyaları, kullanım yeri ve sahip olması beklenen özelliklere göre çeşitleri olmasına rağmen, temelde dört bileşenden oluşur. Bu bileşenler bağlayıcı, çözücü, pigmentler ve kimyasal katkılardır [3].

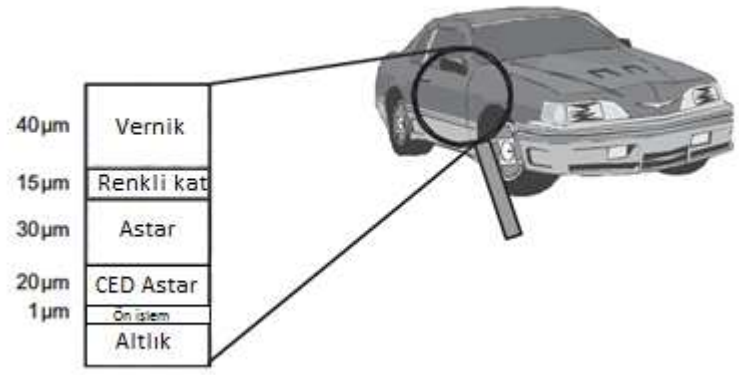
Bağlayıcılar: İçerisindeki katı dolgu maddelerini bağlayarak kurumuş boya filminin oluşmasını sağlayan ve yüzeye yapışmayı gerçekleştiren bağlayıcı maddedir. Boyanın sertlik, parlaklık, yapışma, UV ışınlarına, fiziksel ve kimyasal etkilere direnç gibi özelliklerini belirleyen en temel unsur olup, kullanım miktarı ve çeşidine göre boyaya da ismini verebilmektedir [3].

Çözücü: Boya vizkositesini ayarlamak için kullanılan bileşindir. Çözücü bileşen uçucu olup film oluşumunu etkilememesine rağmen, boyanın yüzeyde yayılımını kolaylaştıran bir etki sağlamaktadır [3].

Pigmentler: Boyaya renk ve örtücülük özelliği kazandıran, doğadan saflaştırılarak ya da sentetik yollarla elde edilen, bağlayıcı ve çözücüler içinde çözünmeyen katı partiküller halinde bulunan bileşendir. Elde edilme şekline, özelliklerine ve dolgu kabiliyetlerine göre birçok çeşidi bulunmaktadır [2,3].

Kimyasal katkılar: Bu grup bileşenler boya içine az miktarda giren ve kullanım amacına ve kazandırılması istenen özelliklere göre değişen kimyasallardır. Kimyasal katkıların amacı boya özelliklerini iyileştirmek ve istenmeyen durumların önüne geçmektir. Bu bağlamda kullanılan bazı kimyasal katkılara, yüzey aktif maddeler, ıslatıcılar, matlaştırıcılar, kurutucular, kaymak kesiciler, çökme engelleyiciler, köpük kesiciler, UV ışınlarından koruyucular, optik beyazlaştırıcılar gibi katkılar örnek verilebilir [2, 3].

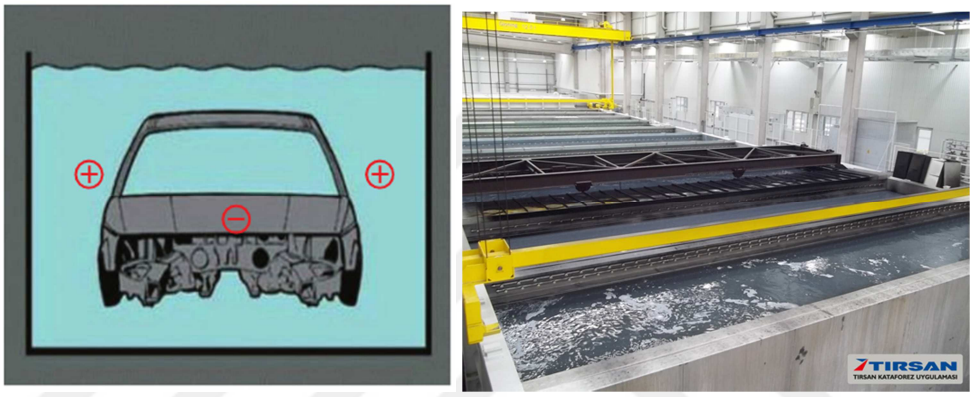
Otomotiv boya sanayisini etkileyen 2 tür teknolojik trend mevcut olup, biri boyanın teknolojik özellikleri ile, diğeri ise direk boyanın uygulandığı yüzey ile ilgilidir [1]. Bu bağlamda otomotiv boya hatları ve kullanılan boyalar da 20. yüzyılın ilk çeyreğinden günümüze kadar büyük gelişme göstermiştir. Otomobil boyaları çok katlı bir boyama sistemidir [4]. Bu boya katmanlarından herbirinin farklı bir özelliği ve görevi bulunmaktadır. Boyama işlemlerinden geçmiş olan bir araç Şekil 1.1.'de sergilenmekte olan katmanlara sahiptir [1].



Şekil 1.1. Boyama işlemi uygulanmış olan bir aracın sahip olduğu katmanlar [4]

Boyama işlemine hazırlanmış olan metalik araç gövdesi ilk olarak kataforez uygulamasına tabi tutulur. Kataforez boya ilk olarak 1976 yılında uygulanmaya başlamış ve o günden beri hemen hemen tüm otomobil gövdelerinde astar olarak kullanılmaya başlanmıştır. Epoksi, Poliarninefisocyanat reçine karakterli olan bu katmanın en belirgin özellikleri arasında korozyon ve darbe direnci sağlaması gelmekte ve 18-35 µm kalınlığında bir katman olarak karşımıza çıkmaktadır [4].

Kataforez kaplamalar genel olarak daldırma yöntemi ile gerçekleştirilir. Havuz içerisinde demineralize su ve kataforez pigmentleri ile hazırlanmış çözeltiye pozitif, havuza daldırılacak olan araca ise negatif kutup bağlanarak sıvı ve araç gövdesi arasında elektrostatik bir alan kuvveti yaratılır (Şekil 1.2.). Oluşan bu kuvvetin etkisiyle kataforez pigmentleri metal gövde yüzeyinde homojen bir astar katmanı oluşturur. Aracın havuz içerisinde kalma süresi yaklaşık 4 dakikadır. Bir sonraki aşamada katodik kaplama havuzundan çıkarılan metal gövde durulama havuzlarında yapışmamış fazla pigmentlerden arındırılarak 180 ^{o}C'de 20 dakika kurutulur [5].



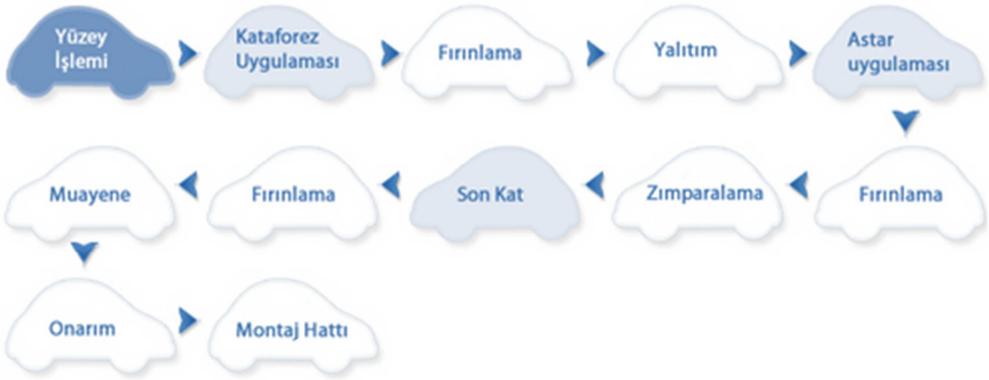
Şekil 1.2. Kataforez kaplama havuzu

Kataforez kaplama işlemini takip eden süreçte, kurutulmuş metal yüzeyin kıvrım noktalarındaki yüzeylere poliüretan mastikler uygulanarak sızdırmazlık ve izolasyon kabiliyeti kazandırılır [5]. Karoseri izolasyonu adı verilen bu aşama Şekil 1.3.'de sergilenmektedir.



Şekil 1.3. Karoseri izolasyonu

İzolasyon özelliği kazandırılmış araç gövdesi, bir sonraki aşamada astar boya ile kaplanır. Astar boya işleminin amacı, kataforez uygulanmış araç gövdesinin son kat boya işlemi öncesinde oluşması muhtemel çizik ve kusurların giderilmesidir [5]. Son kat boyanın yüzeye iyi yapışmasını sağlamak, son kat boya öncesi yüzey kalitesini arttırmak, son kat boyanın darbe dayanımı, mukavemet ve iklim direncini arttırmak gibi görevleriyle astar katmanın bir hazırlık aşaması olduğunu söylemek mümkündür. Astarların ana bileşeni genellikle polyester ve üretan metamorfik serileridir. Elektrostatik alan uygulanmış ortamda, robotik kollarla spreylenerek uygulanır. Oluşturulan kaplama 30-40 µm'dur. Astarlama işleminden sonra 160 ^{o}C'de fırınlanarak kurutulması sağlanır [5]. Kurutulmuş astar uygulamasını son kat boyama işlemi takip eder. Son kat boyalar, dekoratif renk, koruyuculuk ve performans sağlamak amacıyla tek aşamalı ya da iki aşamalı olarak uygulanabilmektedir. Teknolojik trend tek aşamalı kaplama uygulamasıdır. Son kat boyama işlemleri sonucunda baz (opak) katman kalınlığı 15-20 µm, vernik ise 35-45 µm film kalınlığındadır. Son kat boyama işlemini takiben 140 ^{o}C'de 20 dakika fırında kürlenerek boya hattı tamamlanır [5]. Otomobil boya hattı işlem aşamaları Şekil 1.4.'de sergilenmektedir.



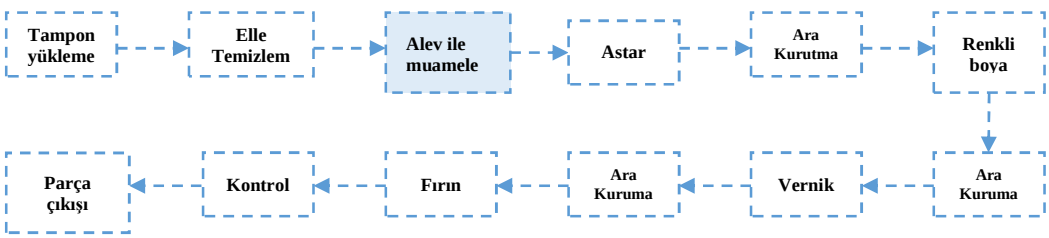
Şekil 1.4. Otomobil boya hattı işlem aşamaları [6]

Otomobil tampon boya hatlarında, araç metalik gövdesinin boyanmasından farklı işlem süreçleri mevcuttur. Bunun başlıca sebebi araç tampon yapımında kullanılan malzemenin, metalik gövdeden farklı yüzey özelliklerine sahip termoplastik malzeme olmasıdır. Metalik gövdede kataforez uygulaması süreciyle başlayan

boyama işlemleri, araç tamponu için öncelikle kullanılan malzemenin yüzey özelliklerini geliştirerek, malzemeyi astarlama aşamasına hazırlayarak başlamaktadır.

1.2. Otomobil Tampon Boya Hattı ve Proses Aşamaları

Otomotiv tampon boya hattı 13 aşamalı bir akış sürecine sahip olup akış şeması ve hat görüntüleri Şekil 1.5. ve Şekil 1.6.'da verilmektedir. Enjeksiyon ile üretilen tamponlar, boyahanede manuel yükleme istasyonunda konveyör hattına yüklenerek başlayan proses süreci, yüzeyin yağ, nem, toz gibi kirliliklerin uzaklaştırılması amacıyla uygulanan IPA (izopropil alkol) emdirilmiş bezler yardımıyla temizlenmesi ile devam eder. IPA'nın yüzeyden buharlaşması oda şartlarında 10 dk bekletilmesi ile gerçekleşen tamponlar manuel temizlik olarak adlandırılan ve özel bezlerin kullanıldığı aşamada aktivasyon işlemine hazırlanır. Ön hazırlık işlemleri bu şekilde tamamlanmış olan tamponlar, yüzey enerjisinin kontrollü artışı ve boya ile adhezyonun sağlanması amacıyla uygulanması gerekli olan yüzey aktivasyonu (alev aktivasyonu) aşamasına ulaşır. alev uygulaması ile yüzey enerjisi minimum 38 mN/m'ye kadar arttırılan tampon yüzeyleri 10 dk ara kurutma ardından astar boya (primer coat) uygulamasına alınmaktadır. Astar boya uygulaması elektrostatik boya kullanımında önemli bir aşama olup 6±2µm kalınlıkta uygulanarak yalıtkan olan tampon yüzeye iletkenlik kazandırmaktadır. Astar uygulaması ardından 11.5 dk ara kurutma yapılan tamponlar ana kaplama (base coat) aşamasına alınır. Bu aşamada 30±5µm boya uygulanan tamponlar 11.5 dk ara kurutmanın ardından vernik (clear coat) aşamasında 33±5 µm'luk kaplama uygulamasını takiben 22 dk'lık ara kurutma ile sonlanır. Parlak kaplama sonrası fırınlama (80˚C'de 40 dk) ile yüzey boyası nihai dayanımına ve özelliklerine ulaşmaktadır. Kalite kontrol süreci ile birlikte konveyör hattından tamponlar indirilerek depolanmaktadır.



Şekil 1.5. Tampon boya hattı proses aşamaları



Şekil 1.6. Tampon boya hattı işlem görüntüleri

1.3. Otomotiv Sektöründe Tamponun Önemi ve Tampon Malzemeleri

Günümüzde en çok kullanılan ulaşım araçları olan otomobillerde çeşitli nedenlerden dolayı trafik kazaları sıklıkla meydana gelmektedir. Bu kazalar, iki araç arasında olabiliceği gibi, tek araç ile sabit bir cisim ya da yaya arasında da olabilir. Kazaların önlenmesine ilişkin birçok güvenlik önlemlerinin alınmasına rağmen kazaların önüne geçmek mümkün olmadığından, yeni araç tasarımları ve malzeme seçimininin değiştirilmesi ile kaza anında meydana gelebilecek hasarların minimuma indirilmesi çalışmaları her geçen gün artan bir dikkatle devam etmektedir. Bu bağlamda otomobil tamponunun temel görevi, bir kaza anında aldığı darbe ve şoku absorbe ederek, bunun sürücü ve yolcuların olduğu araç gövdesine daha yumuşak bir şekilde ilerlemesini sağlayan pasif güvenlik sistemidir [7].

Otomotiv endüstrisinin gelişmesine paralel olarak, araç tasarımları ve parçaların dizaynı konusunda zamanla bazı standartlar oluşturulmuştur. Uluslararası kabul gören bu standartlarda araç tamponlarıyla ilgili kısımlar ilk kez 1974'de Amerika'da oluşturulmuş ve otomobillerin bu standartlara uygun ön ve arka tamponlarının bulunması yasalarla zorunlu hale getirilmiştir [7, 8].

Doğrudan insan hayatının korunması ve ekonomik hasarın minimuma indirilmesinin söz konusu olduğu bu araç parçalarının seçiminde bazı kritik etkenler söz konusudur. Malzeme seçiminde önem arz eden etkenlerden en önemlisi, malzemenin mekanik dayanımı ile ilişkilidir [9].

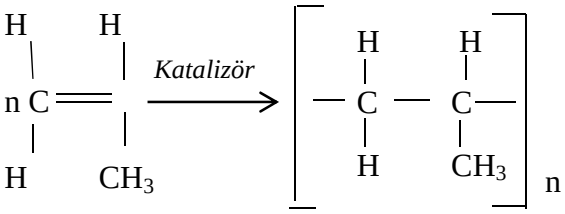
Bir kaza anında şoku absorbe ederek daha yumuşak hissedilmesini sağlamak amacıyla tampon malzemesinin kırılma tokluğunun yüksek olması beklenmektedir. Bu bağlamda kullanılmaya başlanan ilk otomobil tamponları çelikten yapılmıştır. Ancak yapılan darbe ve güvenlik testleri sonucunda, tamponun ağırlığı ve sertliğinin yayaya çarpma durumunda düşük hızlarda bile ciddi sonuçlar doğurabileceği anlaşılmıştır [9]. Bunun üzerine otomobil tamponlarında çelik malzeme seçimi yerine yüksek darbe direnci gösteren ancak düşük sertlik ve hafiflik özellikleri sağlayan farklı malzeme arayışına gidilmiştir. Malzeme çeşitliliğinin artmasıyla bazı sınırlayıcı faktörlere de başvurulmuştur ki, bunların başında malzemenin korozyona gösterdiği direnç gelmektedir. Ayrıca seri üretim şartlarının gelişimi ile birlikte malzemenin kolay şekillendirilebilir olması ve ekonomik faktörler de dikkate alınmaya başlamıştır [10].

Tampon seçiminde dikkate alınan bu beklentiler doğrultusunda klasik malzeme seçim prosesi uygulandığında aday polimerik malzemeler; polimetilmetakrilat (PMMA), yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE) ve PP'dir. Metalik malzeme sınıfından adaylar; paslanmaz çelik ve alüminyum alaşımları olup, kompozit malzemelerden en kuvvetli adaylar karbon fiber takviyeli polimer matriksli kompozitler (CFRP) ve cam fiber takviyeli polimer matriksli kompozitler (GFRP) gösterilebilir. Kendi aralarında bir kıyaslama ve sıralama yapıldığı takdirde polimer malzemeler arasından PP ve YYPE malzemeler otomotiv sektöründe üstün hafiflik, kolay şekillendirilebilme özellikleri ve ekonomik olmaları nedeniyle 1970 yılından beri artan bir kullanım grafiğine sahip olup, otomobil tampon seçiminde en ideal malzemelerdir [11].

Günümüzde bir otomobil gövdesinin %66'sı polimer malzemelerden oluşuyor olmakla birlikte bu oran tipik bir araç için ortalama 105 kg ağırlığa tekabül etmektedir. Kullanılan bu 13 farklı polimer malzemeden %32'si PP malzemedir [12].

1.3.1. Polipropilenin fiziksel ve kimyasal özellikleri

PP, ziegler-natta katalizörleri olarak bilinen $TiCl_3$, dietilalüminyumklorür (DEAC) ya da bazı metalosen katalizörlerinin varlığında propilen monomerinin polimerleşmesinden elde edilir ve genel polimerleşme tepkimesi aşağıdaki gibidir;



(1.1)

Propilen *PP*

Polimerlerde tekrarlanan monomer sayısı polimerleşme derecesini ifade etmektedir. Polimer molekülü boyunca tekrarlanan metil grupları bulunduğundan bunların uzaydaki dizilişlerine göre değişik yapılar sergilemektedir. Bunlar izotaktik, ataktik ve sindiyotaktik yapılardır. Tüm metil gruplarının molekül zinciri boyunca aynı tarafa sıralandığı kristal yapıda polimerleşmesi ile elde edilmiş olan yapıya izotaktik PP, metil gruplarının zincirde bir üst bir alt şeklinde tekrarlı bir kristal yapısında polimerleşmesi ile oluşmuş olan yapıya sindiyotaktik PP ve metil gruplarının moleküler zincirde rastgele sıralanmasıyla elde edilmiş amorf kristal yapıda polimerleşmiş yapıya ataktik PP denilmektedir.

Ayrıca içerdiği metil grubu türü ve sıralanışına göre PP malzeme 3 temel gruba ayrılmaktadır. Bunlar homopolimer PP (hPP), kopolimer PP (cPP) ve random kopolimer PP (raco PP) [13]. hPP sınıfı PP malzemeler yüksek sertliğe sahiptirler ve araç tamponlarında kullanılan PP malzeme grubudur [14].

PP malzemenin yapısının tam anlaşılabilmesi için üç değişik moleküler düzenleme birlikte değerlendirilmelidir. Bunlar organokimyasal, makromoleküler ve süpermoleküler düzenlemelerdir. Organokimyasal düzenleme polimer zincirindeki yinelenen birimin (propilen) yapısını ve polimerik bağların doğasını kapsar. Malzemenin boyanabilirlik, nem tutuculuk, şişme gibi kimyasal özellikleri doğrudan

organokimyasal yapıları ile ilişkilidir. Fiziksel özellikleri ise dolaylı olarak etkilemektedir. Makromoleküler düzenleme, polimer zincirini komple ele alır ve zincir uzunluğu, zincir esnekliği, zincir uzunluk dağılımı, zincir şekli gibi kavramları kapsar. Süpermoleküler düzenleme ise polimer zincirlerinin üç boyutlu görünümleri ile ilgilidir. Makromelküler ve süpermoleküler yapı malzemenin fiziksel özelliklerini doğrudan belirler, kimyasal özellikler üzerine ise dolaylı etki yapar [15].

PP, düşük özgül ağırlıklı elofin sınıfı bir termoplastiktir. Yüksek kimyasal direnci, yüksek yorulma direnci ve iyi bir darbe direnci sergilemesi dikkat çeken başlıca özellikleridir. Sürtünme katsayısı düşük olup, çok iyi bir elektrik yalıtımı sağlar [16]. Tüm termoplastik işleme proseslerine uygun ve ekonomik üretim avantajları sağlamaktadır. PP'in fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 1.1.'de verilmektedir. Kuvvetli mekanik özellikleri nedeniyle özellikle otomobil tamponlarında kullanımında avantaj sağlayan bu malzemelerin çalışma sıcaklık aralığı 0 ile 100˚C aralığındadır [17].

Tablo 1.1. PP'in fiziksel ve kimyasal özellikleri [16]

Fiziksel özellikler	Yoğunluk (g/cm^3)	0,90	Mekanik özellikler	Q çekme (N/mm^2)	30-35
	Taba renk	Süt beyaz		Q basınç (N/mm^2)	110
	Berraklık	Opak		Q eğilme (N/mm^2)	43
	Renk olanağı	Tüm renk		Brinell sertlik (N/mm^2)	63
	Daimi ısıya dayanımı (˚C)	70		Çekme dayanımı (kg/cm^2)	300
	Yumuşama (˚C)	100-150		Elastik modül (MPa)	1250
	Erime (˚C)	160-170		Kopma uzaması (%)	>50
	Yanma	Yanıcı		Darbe dayanımı (izod,çentikli Kj/m^2)	7
	Isı ilet. (W/m.K)	0,17		Sertlik (Shero D)	70
	Isı genl. (α:10^{-6} cm/cm.˚C)	10-11	Kimyasal özellikler	Kimyasal direç	Yüksek
	Su geçirgenliği (%)	0,1		UV direnci	Zayıf
	Elektrik direnci (ohm x cm^2)	10^{16}		Ortam direnci	Zayıf

Yüksek moleküler ağırlık, yüksek esneklik ve düşük erime sıcaklıkları üretiminin kolay ve ekonomik olması avantajına zemin hazırlarken, darbe dayanımı gibi kuvvetli mekanik özellikleri malzemenin araç tamponunda kullanılabilecek en ideal

malzeme olmasını sağlamaktadır. Kimyasal maddelere karşı dirençli olup, asit, baz ve tuzlardan etkilenmez, paslanmaz, erimez ve çürümezler. Yüzeyleri çok düzgün ve sürtünme katsayısı düşük olduğundan bakteri üretmez, yüzey karakteristiği kolay bozulup boyutlarında değişim meydana gelmez. -5 ile +95˚C arasında dış ortam koşullarından etkilenmez ve izolasyon gerektirmez. Yüksek sıcaklıklarda formunu ve kimyasal yapısını muhafaza edebilir. Genleşmesi metallere göre daha fazla ve lineerdir. Füzyoterm kaynak tekniği ile kolayca ve tam olarak birliştirilebilir, boyut değişimi olmaz.

Sağladığı tüm bu avantajlara rağmen sahip olduğu dezevantaj ise kullanım alanını sınırlamakta ve uygulamalarda zorluklara neden olabilmektedir. Başlıca dezavantajları UV direncinin ve dış ortam şartlarına direnicinin zayıf olup oksitlenmeye açık olmasıdır. Yüksek termal genleşme göstermesi kullanım yeri ve amacına göre dezavantaj doğurabilir. Yanıcıdır ve klor içeren çözücüler ile tepkimeye girebilmektedir. Sahip olduğu bu dezavantajlar nedeniyle, kullanım yerine göre kaplama işlemi yapılması zorunlu bir hale gelmektedir [15,16].

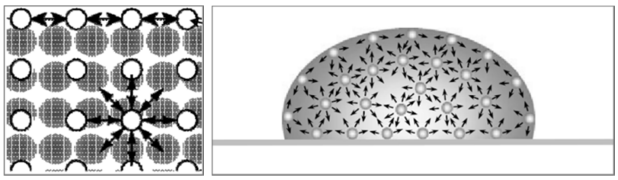
Araç tamponları için boyama işlemi estetik görünümün yanısıra, korozif etkilerden koruma ve malzemenin servis ömrünü uzatma açısından önemlidir. Ancak polimer malzemelerin hemen hemen hepsinde olduğu gibi, kutupsal olmayan yüzey karakteristiği ve düşük yüzey enerjisi nedeniyle PP'in kaplanabilmesi, boyanabilmesi ve yapıştırılabilmesi oldukça zordur. Ancak düşük yüzey enerjisi özelliklerini çeşitli fiziksel ve kimyasal ön hazırlık ve aktivasyon işlemleri uygulayarak yükseltebilmek ve yüzey gerilimini azaltabilmek mümkündür [5].

1.4. Yüzey Enerjisi ve Islatma Kabiliyeti

Plastik malzemelerde yüzey enerjisi, moleküller arası etkileşim kuvvetler tarafından belirlenmektedir. Bu malzemeler içerisindeki monomerler, makromoleküller oluşturabilmek için Van der Waals etkileşimlerinde bulunmaktadır. Yüzey enerjisinin düşük olması bu etkileşimlerin düşük kuvvetler ile koparılabilmesinden ve hidrofobik yüzey gerilimininyüksek olmasından kaynaklanmaktadır.

Islatma ve yüzey enerjisi, özellikle endüstriyel uygulamalarda büyük ilgi çeken temel kavramlardır. Islatma özellikleri çalışmaları, genellikle katı yüzey ile sıvı arasındaki etkileşim sırasındaki temas açısının ölçümüne dayanmaktadır. Bir sıvı damlasında, kütle içindeki moleküller bütün yönlerde diğer moleküller tarafından çevrelenmiş ve her yönden eşit çekim kuvvetleri tarafından etkilenmektedir (Şekil 1.7.a) [18]. Diğer taraftan, yüzeydeki yani gaz/sıvı ara yüzeyindeki moleküller ile altlarındaki ve yanlarındaki sıvı molekülleri arasında kohezyon çekim kuvvetleri vardır. Aynı zamanda sıvı yüzeyindeki moleküller ile ara yüzeydeki gaz molekülleri arasında adhezyon kuvvetleri vardır. Gaz/sıvı arafaz yüzeyi olduğu için adhezif çekim kuvvetleri küçüktür. Sıvı yüzeyindeki bir molekül alınırsa, sıvı damlacığını çevreleyen gaz fazının birim hacimdeki molekül sayısı, sıvı fazdakinden çok daha azdır. Diğer bir ifadeyle, moleküller arası çekim eşit değildir. Bu nedenle molekül sıvının içine doğru çekilir yani içeri doğru çeken bir kuvvet meydana gelir ve sıvının yüzeyi en küçük değeri alacak şekilde gergin bir zar şeklini alır (Şekil 1.7.b). Bu kuvvet, yüzeyin içeri doğru çekilmesine ve suyun damla şeklini almasına neden olan kuvvettir. Buna "yüzey enerjisi" denir. Damlacığın küre şeklini alması, sıvı moleküllerinin mümkün olan en küçük yüzeye sahip olacak şeklide serbest yüzey enerjilerini azaltmak ve yüzey gerilimlerini arttırmak istemelerindendir [19].

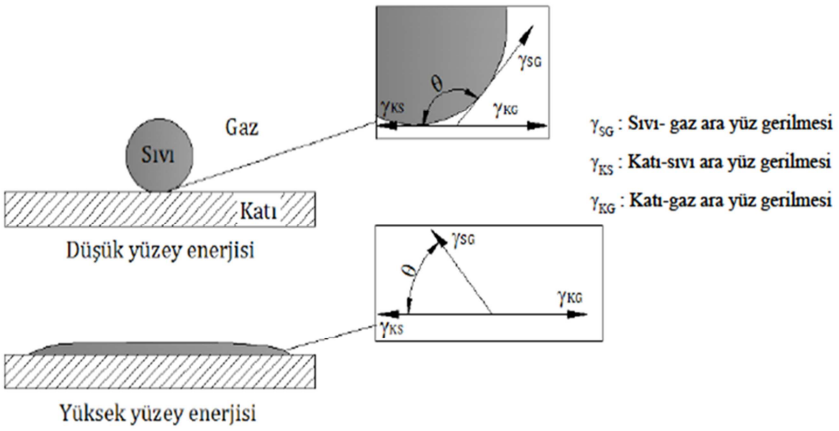
Dış yüzeyde serbest enerji bulunmaktadır. Dış enerjiyi küçülterek daha dengeli bir duruma geçiş olacaktır. Bir molekülün bir sıvı yüzeyinde kalış süresi 10^{-6} saniyedir. Bu sürenin sonunda geri döner. Sıvı kütlesinin şekli, kendisine tesir eden her çeşit kuvvetlerin bir sonucudur. Maddede bulunan "yüzey serbest enerjisi" ise, içeri doğru gitmek isteyen molekülleri, tekrar yüzeye getirmek için yapılan işe eşittir. Küre birim hacimdeki en küçük yüzey alanına sahip olduğu için sıvı damlası küre şeklini almaya meyillidir [19, 20].



Şekil 1.7. a) Yüzeyde dengesiz kuvvetler etkisinde kalmış olan moleküllerin yarattığı yüzey enerjisi b) Kohezyon kuvvetlerinin etkisi altında bir sıvı damlası

İki bileşenli bir sistemde, (katı ve sıvı) yüzeyler arası bir bölge oluşur [6]. Bu bölgedeki moleküller, dengesiz çekim kuvvetlerinin etkisi altındadır. Bu durum, aynı yüzey geriliminde olduğu gibi yüzeyler arasında bir gerilime yol açar. Her bir fazın, kendi içindeki molekülleri, kohezyon çekim kuvvetlerinin, ara yüzeydeki moleküller ise adhezyon çekim kuvvetlerinin etkisi altındadır. Adhezyon ve kohezyon çekim kuvvetleri farklı değerde olduğundan ara yüzeydeki moleküller, dengesiz çekim kuvvetlerinin etkisi altında bulunur ve bu da ara yüzeyin gerilmesine neden olur. Yüzeyler arası gerilim, birbiri ile karışmayan iki faz arasında mevcut olan ara fazda birim uzunluğa düşen kuvvet olarak tanımlanabilir. Katı yüzeyi ile etkileşim halinde bulunan sıvı damlasının şeklini yine sıvı damlası içinde bulunan moleküller arası etkileşimler belirlemektedir. Adhezyon ve kohezyon olaylarında meydana gelen çekim kuvveti, kovalent, iyonik bağları ve Van der Waals etkileşimleri neticesinde gerçekleşmektedir [20].

Malzemenin sahip olduğu yüzey enerjisi, üzerine herhangi bir malzemenin yapışmasına karşı gösterdiği direnç ile orantılıdır [21]. Malzeme üzerine uygulanan ıslanabilirlik testi ve ölçülen temas açısı malzemenin yüzey enerji değerinin bulunmasını sağlar (Şekil 1.8.). Polimer malzemelerin temasları sırasında oluşan temas açısı ve bu durumda polimer malzemeler arasında oluşan kritik yüzey gerilim açısı arasında oluşan parametrik değerler, malzemelerin temas durumları hakkında bilgi vermektedir. Temas açısı ve kritik yüzey gerilimi oluşumu plastik malzemeler arasında kullanılan farklı sıvılarda, farklı değerler almaktadır. Kritik yüzey gerilim değeri ve oluşan temas açısı düşük enerjili bir yüzeyin karakterize edilebilmesi için önemli parametrelerdir [18].



Şekil 1.8. Katı/sıvı ara yüzeyinde temas açısı ve yüzey enerjisi ilişkisi

Şekil 1.8.'de gösterilmekte olan katı-sıvı ara yüzeyindeki temas açısı katı yüzey ile sıvı damlasının kesişmesiyle oluşan açı olarak tanımlanırken, sıvı-gaz ara yüzeyi arasındaki açı damla ile hava profili arasına çizilen hayali bir teğet uygulaması ile belirlenmektedir. Bu sayede temas çizgisinde katı-sıvı, sıvı-gaz ve katı-gaz olarak üç ara faz yüzeyi bulunmaktadır. 1805 yılında Thomas Young tarafından ilk kez denklemleştirilmiş olan temas açısı, tanımlanan bu üç ara yüzey gerilimleri etkisi altında, mekanik denge ile tanımlanır [20].

$$\gamma SG \cos \theta = \gamma KG - \gamma KS \quad (1.2)$$

Denklem 1.2'de tanımlanan γSG, γKG ve γKS yüzey gerilimleri sırasıyla sıvı-gaz, katı-gaz ve katı-sıvı ara yüzeylerine aittir. Ayrıca θ ile tanımlanan açı Young eşitliğinde kullanılan ve temas açısını tanımlayan açıdır.

Islatma ve temas açısı özellikleri incelenirken bir diğer konu, yayılma katsayısıdır. Sıvının katı yüzeyle etkileşim derecesini söylemekte yardımcı olan bir denklemdir. Yayılma katsayısı (YK), katı, sıvı ve gaz fazlarının yüzey gerilimleri arasındaki farkla hesaplanır.

$$YK = \gamma KG - \gamma SG - \gamma KS \quad (1.3)$$

Denklem 1.3 ile verilen yayılma katsayısı sıfırdan büyük (YK>0) ise yüzey üzerinde sıvı yayılırken, yayılma katsayısının sıfırdan küçük (YK<0) olduğu durumlarda

yüzeyde sıvı yayılımı görülmez. Sıvının katı yüzeyinde yayılabilmesi için, sıvının yüzey geriliminin katının kritik yüzey gerilimi değerine eşit veya küçük olması gerekir. Adhezyon iş miktarı ise;

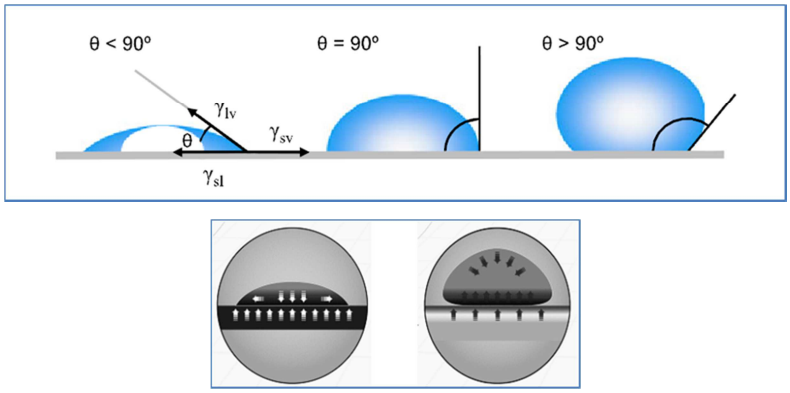
$$WA = \gamma KG + \gamma SG - \gamma KS \quad (1.4)$$

(1.4) denklemi ile hesaplanmaktadır. Adhezyon iş miktarının büyük olması, adhezyonun iyi olması anlamına gelmektedir. Yani adhezyonu arttırmak için, γKG ve/veya γSG değerlerinin yükseltilmesi ya da γKS değerinin düşürülmesi gerekmektedir. Yüksek yüzey enerjisine sahip sıvı kullanılarak γKG ve/veya γSG değerleri arttırılabilir. γKS değerinin fazla yükselmesi, yayılma katsayısının (YK) negatif değerler almasına yol açacağı için sıvının yüzey üzerinde kendiliğinden yayılma durumunu engeller.

Katı, sıvı ve gaz fazları arasındaki yüzey gerilimlerinin azaltılması, yüzeyde bulunan serbest enerji miktarının arttırılmasıyla mümkün olmaktadır.

Yüzey enerjileri bakımından malzemeleri düşük yüzey enerjili ve yüksek yüzey enerjili olarak ayırabiliriz. Şekil 1.9.'da katı bir yüzey ile sıvı damlası arasındaki etkileşim sergilenmektedir. Küçük temas açısı (<90˚) yüksek ıslatma özelliğini belirtirken, yüksek ıslatma açısı (>90˚) düşük ıslatma özelliğini ifade etmektedir.

Ayrıca, düşük temas açısı yüksek yüzey enerjisi, yüksek temas açısı düşük yüzey enerjisi şeklinde de tanımlanabilmektedir. Bu özelliklerin belirtilmesinde sıkça kullanılan hidrofilik ve hidrofobik yüzey terimleri de sırasıyla ıslatabilen ve ıslatamayan yüzeyler için kullanılmaktadır [20].



Şekil 1.9. Pürüzsüz katı yüzey ile sıvı damlasının etkileşim şekilleri

Organik bileşikler olarak bilinen polimerler düşük yüzey enerjili ve yüksek yüzey gerilimli malzemelerdir. Yüzey enerjileri genel olarak 36 mN/m'nin altında değerlere sahipken, metal malzemeler yüksek yüzey enerjili malzemeler olarak bilinir ve yüzey enerji değerleri 58 mN/m'nin üzerinde değerler alır [20]. Tablo 1.2.'de çok kullanılan bazı plastik malzemelerin yüzey enerji değerleri sergilenmektedir. PP'in yüzey enerjisi bir çok kaynakta ele alındığı üzere 28 mN/m olup, temas açısı 107˚ olarak kaydedilmiştir.

Tablo 1.2. Bazı plastik malzemelerin yüzey enerjileri [19]

Plastik Malzeme	**Yüzey Enerjisi (mN/m)**	**Islatma Açısı (˚)**
Politetrafloretilen (PTFE)	18-19	114-118
Polimetilmetakrilat (PMMA)	38	74,7
Polietilen (PE)	30-31	97-94
Polipropilen (PP)	28-32	95-109
Çelik (1008/1010)	40-45	60-70

Otomobil tampon boya hatlarında kullanılan PP'in boyanabilmesi için yüzey enerjisinin en az 42-46 mN/m olması gerekmektedir. Benzer şekilde endüstride kullanılan çoğu polimer malzemenin boyanabilme, yapışma, mürekkep baskı gibi işlemlerin uygulanabilmesi için bu malzemelerin polar olmayan yüzey karakteristikleri ve düşük yüzey özellikleri için iyileştirme sağlayacak araştırmalar ve uygulamalar geliştirilmektedir [18].

1.5. Yüzey Aktivasyon İşlemleri

Boyama ve yapıştırma gibi uygulamalarda, yüzeylerin adhezyon kuvvetlerine karşı gösterdiği mekanik bir direnç vardır. Yapılacak yüzey modifikasyonu ile, yüzey karakteristiği iyileştirilirken malzemenin yoğunluğu ve genel özelliklerinde bir değişim olmaz. Plastik yüzey enerjisinde artış, polimer zincirlerinin birleşmesi ile oluşur [21]. Genel olarak, yüzey işlemleri plastik yüzey için bir enerji transferi olarak görülebilir.

Özellikle PTFE, PP, PE gibi düşük yüzey enerjisine sahip malzemelerde boyama ve yapıştırma gibi işlemler öncesinde bazı yüzey modifikasyonlarına ihtiyaç duyulmaktadır. Plastik malzemelerin sahip oldukları düşük yüzey enerjisi değerini arttırabilmek için, malzeme yüzeyine uygulanan işlemler ile ıslanabilirlik miktarı arttırılarak, adhezyon adına daha sağlıklı yüzey etkileşimlerinin kurulması amaçlanır. Genel olarak yüzey işlemlerinin uygulanma nedeni, plastik malzeme yüzeyine enerji transferi sağlamaktır.

Yüzey modifikasyonları temelde iki ana gruba ayrılmaktadır. Bunlar fiziksel yüzey modifikasyon işlemleri ve kimyasal modifikasyon işlemleridir. Fiziksel yüzey modifikasyonları; mekanik aşındırma, alevleme aktivasyonu, korona, soğuk plazma, UV aktivasyonu, lazer aktivasyonu, x-ışını ve γ- ışını, elektron ışıma, iyon ışıma ve sıçratma yöntemlerini kapsamaktadır [19]. Kimyasal modifikasyon işlemleri ise ıslak aktivasyon ve yüzey aşılama yöntemleridir. Aktive edilmiş olan yüzeylerin kullanım yerine ve beklentilere göre kimyasal modifikasyon işlemleri uygulama zorluğu, yüzey kalitesinin bozulması ve kimyasal tepkimeler sonucu açığa çıkan gazlar nedeniyle uygulanabilirliği sınırlanmaktadır. Bunun yanında uygulama kolaylığı, ekonomik oluşu ve yüzey kalitesine etki etmeyişi fiziksel modifikasyon işlemlerin kimyasal yöntemlerden üstünlüğü ve sağladığı avantajlardır. Fiziksel yüzey modifikasyon işlemleri yüksek enerjiyle hızlandırılmış elektronların, iyonların ve serbest radikallerin yüzeye çarptırılarak malzeme yüzeylerindeki bağları koparması suretiyle oluşturulan modifikasyon işlemlerinin genel adıdır. Alevleme, korona

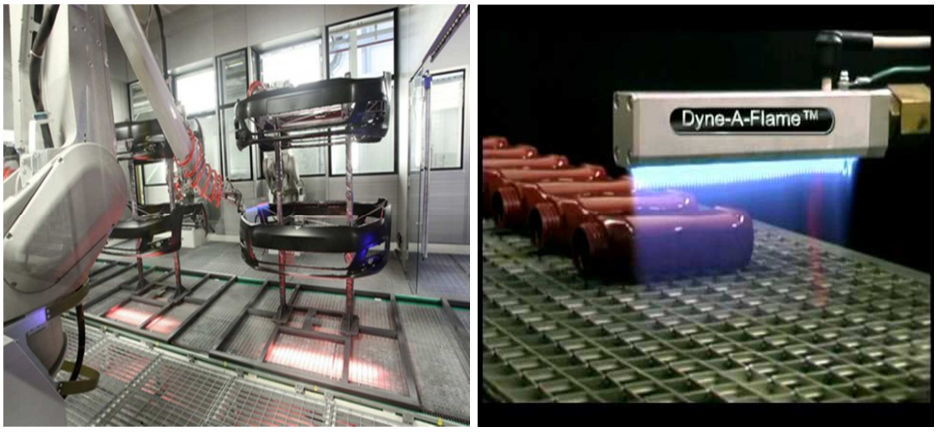
plazma ve atmosferik plazma yüzey aktivasyon işlemleri fiziksel modifikasyon işlemlerinin başlıcalarıdır.

1.5.1. Alev aktivasyonu

Ekonomik ve kullanım kolaylığı sağlaması nedeniyle fiziksel modifikasyon işlemlerinin başında gelen alev aktivasyonu, PE, PP, PPMA, polietilentereftalat (PET) ve poliasetal gibi polimerik malzeme yüzeylerini oksijen içeren polar gruplar ile buluşturarak, yüzey özelliklerini iyileştirir. Oksijen içeren polar grupların varlığı, yüzeyin ıslatılabilirliği, boyanabilirliği ve yapıştırılabilirliği gibi adhezyon özelliklerini geliştirmektedir [21].

Alevleme prosesinin en önemli iki bileşeni brülör ve yakıt tankıdır. Yüzey aktivasyonunun verimliliği en başta brülör ile yüzey geometrisinin uygunluğuna bağlıdır. Yanıcı gaz ve hava karışımının oranının kontrol edildiği ünite diğer önemli bileşen olup, gaz/hava karışımıyla oluşturulan 1700˚C sıcaklığındaki alevin yüzeyle etkileşimi ile polimer yüzeyin oksitlenmesi sağlanmaktadır. XPS çalışmaları alev aktivasyonu ile PP ve PE yüzeylerde hidroksil, karboksil ve karbonil gibi oksijen içeren grupların oluşturulduğunu göstermiştir [21].

Alev aktivasyonu yönteminde, alev geometrisi, yanma enerjisi, alev temas süresi, alev-polimer yüzey arası mesafe, gaz/hava oranı gibi parametreler yüzey modifikasyon işleminde önemli rol oynamaktadır. Ayrıca işlem sırasında ortam koşulları ve ön temizlik şartları da modifikasyon işlemini etkileyen durumlardır [22]. Otomotiv tampon sanayide mevcut sistemde (Şekil 1.10.), alev ile yüzey aktivasyonu yapılmakta olup, 150-200 mm mesafeden 1000 mm/s hızlarla bu işlem uygulanmaktadır. İşlem sırasında ortam sıcaklığı 23±2˚C ve hava/yakıt oranı 12’dir.



Şekil 1.10. Alev aktivasyon yöntemi

1.5.2. Korona deşarj aktivasyonu

Yaygın olarak kullanım alanına sahip olan bir diğer modifikasyon yöntemi korona deşarj aktivasyon yöntemidir. Özellikle polyolefin sınıfı polimer malzemelerin adhezyon ve ıslanabilirlik özelliklerinin geliştirilmesi korona deşarj yöntemiyle mümkündür. Bu yöntemde düşük enerji (10-40 kV) ve yüksek frekans (1-4 kHz) şartlarında elektrot ile topraklanmış silindir arasında oluşturulan plazma aktivasyon işlemini gerçekleştiren unsurdur (Şekil 1.11.) [22]. Yüksek elektrik alan havayı iyonlaştırır ve deşarja neden olur. Oluşturulan plazma içindeki serbest radikaller (elektron, iyon, serbest radikaller ve moleküller) yüzey ile etkileşime girer. Bu etkileşim sonucunda yüzey kimyasal yapısında oluştutulan polar fonksiyonel gruplar sayesinde ıslatılabilirlik ve adhezyon kuvvetlerinin etkileri arttırılabilmektedir [23]. Polyolefin grubu polimer malzemelerin korona ile aktivasyonu sonrasında alınan XPS sonuçlarında, malzemede hidroksil, karboksil, karbonil ve amid gruplarının oluştuğu gözlemlenmiştir.



Şekil 1.11. Korona deşarj aktivasyon yöntemi

Elekromanyetik alan özellikleri için voltaj ve frekans, gaz atmosferinin kompozisyonu, etkileşim süresi ve numune/elektrot geometrisi bu yöntem için en önemli faktörlerdir. Korona aktivasyon yönteminin dezavantajı sayılabilecek mevcut başka bir etki ise aktivasyon işlemi uygulanmış olan yüzey için soyulma mukavemetinin azalması ve kırılıp, ufalanmaların ve hatta malzeme içindeki gözenek yapılarında değişim oluşturmasıdır [23]. Bu durum malzemenin gevrekliğinin artmasına yol açmaktadır. Ancak alev aktivasyonun da, korona aktivasyonunun da en büyük dezavantajı oksitlenmiş olan yüzey katmanının zamanla etkisinin azalmasıdır. Bu etki özellikle poliolefin sınıfı polimer malzemelerde daha belirgin görülmektedir. Plastik enjeksiyonda kullanılan yağ ve plastikleştirici katkılar, yüzeyde oluşan aktivasyon etkisinin azalması ve hatta yok olmasına neden olabilmektedir. Hatta korona aktivasyonu etkisi o kadar hassastır ki parmak izi bile oluşturulan etkinin azalmasına ve yok olmasına neden olabilmektedir. Bu nedenle aktivasyon işlemi uygulanmış olan parçanın bir diğer aşama işlemine hızla geçilmesi ve uygulamada hassas davranılması gerekmektedir [23].

Doğrudan araştırmak mümkün olmamasına rağmen, “yüzey molekül ağırlığı” ıslatma, yapışma ve yaşlanma gibi özelliklerde kritik öneme sahiptir. Başka bir deyişle, yüzey moleküler ağırlık, aktivasyon işlemiyle oluşturulan oksijen esaslı polar grupların özelliklerinin belirlenmesinde önemlidir. Korona deşarjı yönteminde deneysel verilere göre bu aktivasyon işlemi düşük moleküler ağırlıklı polimer malzemelerde daha etkili sonuç vermektedir [23].

1.5.3. UV aktivasyonu

UV kaynağı ile yüzey aktivasyonu işlemi daha çok elektronik endüstrisinde kullanılmaktadır. UV aktivasyonu prensip olarak fotonların (yüksek enerjili dalgalar) yüzeye gönderilerek kimyasal reaksiyonlara neden olması durumunu içermektedir [24]. Bu reaksiyonlar, UV radyasyonunun emilimiyle kararsız durumda olan yüzey moleküler yapısının hızla daha kararlı olan yüksek bağ enerjisine sahip kimyasal bağ ve etkileşimlerin oluşturulmasını kapsamaktadır. Aktif polimer yüzeyi yaratmak için yüzeyde kararsız durumda bulunan hidrojen molekülleri kullanılabilir.

Ortama aşılama monomeri verildiğinde ortam ile polimer arası arayüzeyde bir polimerizasyon meydana gelmektedir. Ortam içinde meydana gelmiş ve sürekliliği bulunan UV ışımaları sayesinde zamanla reaksiyonlar tekrarlanarak yüzeyi aktif yüzey haline dönüştürür. Bu işlemler sırasında ise polimerin bulk özelliklerinde değişimler oluşmaz [24].

UV ışımanın en büyük avantajı başlatıcı elemanlarının düşük maliyeti ve ışıma kaynağının yüksek seçiciliğidir [25]. Ayrıca işlem ısıya duyarlı polimer malzemeler için oldukça hızlı ve çevre için temiz bir yöntemdir. Yöntemin en büyük sınırlaması, pigmentlerin UV radyasyonunu absorblaması nedeniyle, kaplamalı yüzeylerde kullanımının kısıtlı olmasıdır. Ayrıca UV ışınlarının sağlık açısından önemli risklerinin bulunması yöntemin dezavantajıdır [26]. Özellikle kullanımı durumunda korumalı bir çalışma alanı ve göz ve derinin radyasyondan korunması gerekmektedir.

UV ışıma için kullanılan dalga boyu, başlatıcı ve monomer türü, ışıma süresi, sıvı fazda ya da atmosferik kompozisyondaki buhar fazında aşılama işlemi için uygun solvent seçimi, UV aktivasyonu için işlem süresini belirleyen parametrelerdir. Genellikle tercih edilen dalga boyu 200-400 nm aralığındadır [27].

Uygun başlatıcı seçimi UV aktivasyonu işleminin verimini önemli ölçüde arttırabilir. En çok tercih edilen polimerizasyon başlatıcı olarak polimer yüzeyinden kolayca hidrojen sökme yetenekleri nedeniyle benzofenon ve türevleridir. Akrilik asit,

akrilamid, akrilonitril, glisidil akrilatlar ve glisidil metakrilat gibi epoksi grubu içeren monomerler polimerizasyon aralığında kullanılabilir [28]. Tüm monomer aşılaması işlemleri ıslatabilirlik ve PE ve PP gibi polimerlerin polar olmayan adhezyon davranışını önemli ölçüde geliştirebilmektedir. Ancak glisidil akrilat ve glisidil metakrilat farklı bileşikler ile reaksiyona girerek, istenen bazı özel ve farklı işlevsel özellikleri yüzeye kazandırabilir [29]. Sıvı faz aşılamasındaki solventler, polimerin üst yüzey katmanlarına fonksiyonel grupların aşılanmasını kolaylaştırdığı için oldukça önemlidir. Bu nedenle sıvı faz aşılamasında solvent seçimi, buhar fazı aşılamasında ise gaz kombinasyonu seçimi yüzey modifikasyon işleminin temelidir [30].

UV aktivasyon yöntemi ile diğer aktivasyon yöntemlerinden farklı olarak, mekanik özelliklerde de iyileştirme sağlanabilmektedir [29]. Yapılan çalışmalarda özellikle kesme mukavemetini UV aktivasyonu ile herhangi bir işlem uygulanmamış olan numunelere göre %90 geliştirmek mümkündür [30]. Tüm UV uygulamalarında polimer yüzey üzerinde foton-aktivasyonu, çapraz bağlanma ve polimerizasyon aşılama gibi aşamalar ile polimer ve polimer kaplama yüzeylerinde boya, baskı, yapışma gibi uygulamaların adhezyonu ve mekanik kuvvetini arttırdığı bilinmektedir [31, 32].

1.5.4. Gama (ɣ) ışını aktivasyonu

Gama ışını aktivasyonunda ortalama 100-300 kV enerjiye sahip elektron ve serbest radikaller UV ışımasına benzer bir sistem ile polimer yüzeye gönderilir. Gama ışını aktivasyonu oksijen atmosferinde gerçekleştirildiğinde, polimer yüzeye gönderilen fotonlar oksijen ve serbest radikallerle etkileşerek yüzeyde bulunan zayıf Hidrojen bağları yerine Oksijen içeren bağların oluşmasına ve dolayısıyla yapıştırma, boya adhezyonu ve mekanik özelliklerin geliştirilmesine yardımcı olmaktadır. Mekanik özelliklerin gelişmesi ise paketleme, taşıma ve ulaşım gibi sertliğin önem taşıdığı işlemlerde önem arz etmektedir.

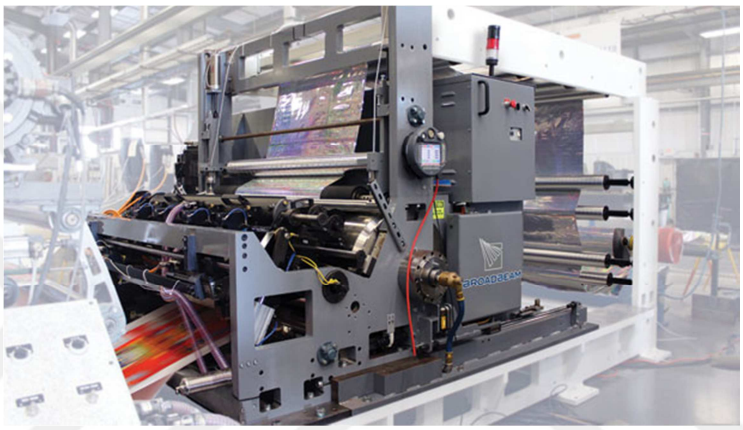
Polimer kaplamaların çapraz bağlanması ve ince film polimer oluşumunda genellikle arzu edilen yüzey özellikleri gama ışıması ile elde edilmektedir. Yapılan FTIR analizleri sonuçlarında PE ve PP yüzeyler üzerinde karbonil, hidroperoksit, hidroksil ve vinil gruplarının oluştuğu saptanmıştır [33, 34]. Ancak bazı araştırma sonuçları PP ve naylon gibi yüzeylerde artan radyasyon dozu ve ışınlama süresinin mekanik özelliklerde zayıflamanın olduğunu da rapor etmiştir [35]. Bu nedenle gama ışını aktivasyonu mekanik özelliklerin önem arz ettiği uygulamalarda hassas parametre kontrolü gerektirmektedir.

1.5.5. Elektron ışıma aktivasyonu

Bu yöntem temel prensip olarak, yüksek enerji altında ivmelendirilen elektronların yüzeye bombardıman edilerek moleküllerin eksitasyon ve iyonizasyonuna sebep olmasıdır. Yöntemde elektronlar yalnızca vakum altında hızlandırılabilmektedir. Bu nedenle çalışma bölgesi ve elektron üretme-ışıma sistemlerinin havası boşaltılmalıdır. Elektronlar vakum ortamında ışık hızına yakın hızlarda ivmelendirilirken, enerjilerinin küçük bir kısmını yitirirler. Elektronlar gaz ortamıyla etkileştikleri halde kimyasal reaksiyonların başlamasına neden olarak serbest radikaller oluşturur. Elektron ışıma aktivasyonu ile polimer yüzey üzerinde fonksiyonel grupların oluşumu sağlanmaktadır. Elektron bombardımanı sırasında serbest radikaller uygulanan gerilim farkı ile hızlandırılmaktadır. Aktivasyon işleminde etkin olan parametreler ise, gaz atmosferi, polimerin yapısı ve yüzey karakteristiği, sıcaklık ve basınç gibi tepkime koşullarıdır [36]. UV aktivasyonunun tersine elektron ışıma yönteminde, yüksek hızlı elektronlarla moleküller bombardıman edilerek kendi radikallerini oluşturduğu ve polimerizasyonu yaydığı için, foto-başlatıcı gerekmemektedir. Ayrıca elektron bombardımanı malzeme üzerine direk elektron perdesi şeklinde yönlendirilebildiği için malzeme kalınlık ve geometrisinde sınırlama yoktur [37]. Bu avantajlara rağmen elektron ışıma aktivasyonu yöntemi daha büyük bir yatırım sermayesi, daha geniş alan ve daha yüksek güvenlik önlemleri alınmasını gerektirmektedir. Amacına bağlı olarak elektron hızlandırmada kullanılacak güç kaynakları, düşük (20-200 kV), orta (200-800 kV) ve yüksek (800 kV-5 MV) voltaj değerlerinde ticari olarak

bulunabilmektedir. Elektron bombardımanı yöntemin birincil ticari kullanımı polimerik malzemede çapraz bağların oluşturulması, polimerizasyon aşılaması, plastik koruması ve dekoratif kaplamalardır [38].

Zor ve pahalı olan bu yöntemin günümüzde endüstriyel olarak kullanım olanağı bulduğu tek alan, yiyecek ambalaj sistemlerinde hava, ışık, ısı ve ortam gibi etkilerin bozulmaya yol açtığı bilinen ürünlerin paketlenmesinde kullanılan, plastik yüzey üzerine metalik kaplamaların yapıldığı uygulamalardır.



Şekil 1.12. Elektron ışıma yöntemi ile metalik kaplı plastik yüzeylerin oluşturulması

1.5.6. İyon ışıma aktivasyonu

İyon ışıma yönteminde, vakum altında oluşturulmuş olan yüksek enerjili iyonlar, pozitif voltaj uygulaması ile hızlandırılarak polimerik yüzeye gönderilir. Kapalı ortam içinde yüzeye yönlendirilen ivmeli iyonlar, polimer yüzeyinde bulunan atomların kafes yapısını terk ederek yerlerinde boşluklar bırakmasına neden olur [39]. Latis kafes örgüsünde oluşan boşluklara ise gönderilen iyonlar yerleşerek yeni katman oluşturulur. Bu yöntem sayesinde ıslatılabilirlik artar ve boya, baskı ve yapıştırma proseslerinin adhezyonu önemli ölçüde geliştirilebilir.

Polimer yüzeyinin iyileştirilmesinde kullanılacak olan iyonların hızlandırılmasında 20 kV ile 5 MV arasında potansiyel uygulanmaktadır. Polimer yüzeylerin modifikasyonunda iyonların enerjisi genellikle 20-200 kV aralığındadır. Düşük iyon

enerjisine sahip uygulamalarda modifikasyon işlemi fazla derine nüfuz edemezken yüksek enerjili iyonların bombardımanıyla birkaç µm derinliğe kadar ulaşılabilmektedir [39]. Yani iyon ışıma aktivasyonu işleminde iyon giriş derinliği, yüzeye gönderilen iyonların kütle ve enerjileriyle ilintilidir. Genellikle yüksek enerjili ve düşük kütleli iyonların hızlandırılmasıyla yapılan modifikasyon işleminde penetrasyon derinliği çok yüksektir.

Iyon ışıması yöntemi yaygın olarak elektronik endüstrisinde kullanılmakta olmasına karşın son zamanlarda metal, seramik, cam, kompozit, mineral ve polimer malzemelerin iyileştirilmesinde de kullanılmaya başlamıştır [40, 41].

1.5.7. Lazer aktivasyonu

Son yıllarda laser sistemlerinin gelişmesi ve sanayi uygulamaları büyük ilgi kaynağı haline gelmiştir. Hassas yüzey modifikasyon üstünlüğüne rağmen, maliyeti diğer fiziksel yüzey modifikasyon yöntemlerinden çok daha fazladır. Lazer aktivasyon sistemleri daha çok elektronik, optoelektronik, uzay ve malzeme işleme prosesleri gibi yüksek hassasiyet gereksinimi nedeniyle maliyetin göz ardı edilebileceği alanlarda kullanımı bulunmaktadır. Ayrıca özellikle medikal uygulamalarda, analiz, test ve görüntüleme amacıyla yaygın kullanım alanına sahiptir.

Lazer sistemleri temel çalışma prensibi olarak, yüksek gerilim altında atomun düşük enerji seviyesinden daha yüksek enerji seviyelerine uyarılmasına dayanır. Uyarılma sırasında atomlar elektronlarını kaybederek pozitif iyon haline geçerler. Atomun iyonize oluşuyla birlikte negatif elektronlar katoda, pozitif yüklü iyonlar ise anoda taşınır. Bu işlem sonucunda karakteristik dalga boyu, frekans ve foton enerjisine sahip olan ışık meydana gelmektedir [42]. Foton salımı, üst enerji seviyesine uyarılmış olan atomun tekrar eski durumuna dönmesi sırasında aradaki enerji farkı kadar enerjiye sahip ışıma yapmasıdır.

Lazer uygulaması, yüzey modifikasyonu sırasında malzemeye benzersiz özellikler kazandırabilir;

a) Kolay manipüle edilebir, yüksek mesafelerde bile enerji kaybı olmaksızın hedefine ulaşabilmektedir.
b) Sistem gücüne bağlı olarak, küçük hacimlerde, yüksek foton akısı sağlayabilmek amacıyla küçük odaklı olabilir.
c) Ayarlanabilirliği ve monokrom özellikleri nedeniyle, lazer ışınlarının yüzey üzerinde hassas kontrol avantajı sağlar.
d) Güç ve pulse sürelerinin geniş aralıklarda oluşu malzeme üzerinde çok az bir ısınmaya neden olarak malzeme deformasyon olasılığını düşürür.

Yüzey modifikasyonunda üç özel lazer tipi kullanılmaktadır; karbondioksit (CO_2), neodmiyum katkılı yitriyum alüminyum lazer (Nd:YAG) ve eksimer lazer [43]. Bu modifikasyon işlemi genellikle polimer malzemeler üzerinde kullanılmamaktadır. Çünkü işlem esnasında meydana gelen ısınma, yanma, erime, dağlanma ve bozunmaya sebebiyet vermektedir. Bu dezavantajın ortadan kaldırıldığı tek tür UV eksimer lazer sistemleridir. Yüzeyin enerji absorbsiyonu ultraviole frekans bölgesiyle sınırlandırılmış olup fotokimyasal değişimler daha kontrollü yapılabilmektedir.

Breuer ve diğ. [44], PP film ve epoksi esaslı yapıştırıcılar arasındaki adhezyon kuvvetini UV eksimer lazer sistemiyle geliştirebilmişlerdir. Yüzey üzerinde 248-308 nm mertebesinde modifikasyon işlemi gerçekleşerek, -OH ve –C=O bağları oluşturulmuştur.

1.5.8. Plazma aktivasyonu

Plazma; en basit haliyle maddenin dördüncü hali olarak tanımlanmaktadır. Maddenin üçüncü ve en düzensiz olarak kabul edilen gaz fazını yüksek enerji ile uyararak iyonize edilmesi durumunda plazma fazına geçiş sağlanmaktadır. Maddenin bu halinde düzensizlik gaz fazından daha yüksektir [45]. Maddenin gaz fazı yalıtkan olmasına rağmen plazmanın ısı ve elektrik iletkenliği vardır, manyetik alanlarla etkileşebilir ve kimyasal reaksiyonlar bu fazda çok daha hızlı gerçekleşmektedir [45].

Plazma oluşumu yüksek enerji uygulaması ile gerçekleşmektedir. Doğal ve yapay olarak sınıflandırıldığı takdirde doğal plazmaların en basit örneği şimşek iken yapay plazmaya örnek ateş verilebilmektedir [46]. Oluşumunda 5 önemli fiziksel etki söz konusudur;

Elektron sıcaklığı: Plazma içinde farklı elektrik yükü ve kütlelerde parçacıklar bulunduğunu vurgulamıştık. Plazma içeriğinde bulunan her tür için sıcaklıklar T_e elektron sıcaklığı, T_i iyon sıcaklığı, T_g nötral atomların sıcaklığı, T_u ortamdaki uyarılmış atomların sıcaklığı ve T_f foton sıcaklığı terimleri ile verilir ve T_p plazma sıcaklığı toplam termodinamik dengede plazmalar için tanımlanan tüm sıcaklıklar birbirine eşit kabul edilir. Plazma sıcaklığı ve foton sıcaklığı hariç diğer tanımlı tüm sıcaklıklar birbirine eşit ise, lokal termodinamik dengede plazmalar veya termal plazmalar olarak isimlendirilir [46, 47].

Plazma yoğunluğu: Birim hacimde bulunan yüklü parçacıkların toplam yoğunluğudur. Plazma içinde elektronlar, nötronlar, iyonlar ve fotonlar bulunmaktadır. Plazma toplamda nötral kabul edildiği için plazma yoğunluğu (n_p) Denklem 1.5'de verildiği şekildedir. Burada n_e elektron, n_n nötron, n_i iyon ve n_f foton yoğunluğunu temsil etmektedir [46, 47].

$$n_p = n_e = n_i = n_n = n_f \tag{1.5}$$

İyonizasyon derecesi: Plazmayı oluşturan gazın iyonlaşmasını derecelendiren parametredir. Bir başka deyişle gaz içinde iyonlaşarak serbest hale geçmiş parçacıkların sayısını belirtir. α_{iz} olarak tanımlanan bu ifade, n_i iyon yoğunluğu ve N nötral atomların yoğunluğu olmak üzere Denklem 1.6'da tanımlandığı şekildedir [46, 47].

$$\alpha_{iz} = \frac{n_i}{n_i + N} \tag{1.6}$$

Debye uzunluğu: Plazma fazı içerisinde serbest halde iyonlar ve serbest radikaller bulunmasına rağmen toplamda nötr olarak kabul edilmektedir. Her ne kadar nötr

olarak Kabul edilse de içinde bulunan yüklü parçacıklar nedeniyle dış elektrik alanlardan etkilendiği bir gerçektir. Ancak dış elektrik alanın plazma içerisindeki yüklü parçacıklara etkimesi sınırlı bir (Å) mesafededir. Bu etkime mesafesine "Debye uzunluğu" denir ve Denklem 1.7'de verilen şekilde tanımlanmaktadır. Burada T elektronların sıcaklığını ve n_e elektron yoğunluğunu temsil etmektedir [46,47].

$$r_D = \sqrt{\frac{T}{4\pi n_e}} \tag{1.7}$$

Langmuir frekansı: Plazma içerisinde dışarıdan bir etki ile oluşturulan elektrik alana karşı plazma içerisindeki yüklü parçacıklar bu alana karşı bir kuvvet uygularlar. Plazma içerisinde kütlesi en düşük olan yüklü parçacık elektronun tepkisi daha kuvvetli bir titreşim şeklinde görülür. Elektronların bu geri tepki titreşimlerinin frekansına "Langmuir frekansı" ya da plazma frekansı denir ve Denklem 1.8'de verildiği şekilde hesaplanır. Burada N_e serbest elektron yoğunluğu, ε_0 boşluğun elektriksel geçirgenliği ve m_e elektronun kütlesini temsil etmektedir [46, 47].

$$\omega_p = \sqrt{\frac{{N_e}^2}{\varepsilon_0 m_e}} \tag{1.8}$$

Plazma iyonizasyon derecesine, yoğunluğuna ve çarpışma türüne göre de farklı sınıflara ayrılmasına rağmen en önemli derecelendirme sıcaklığına göre yapılan sınıflandırmadır. Plazma aktivasyon sistemi oldukça düşük sıcaklıklar ve düşük gaz akışlarında gerçekleştirilmesine rağmen, plazma kaynağı olarak kullanılan gaz ve/veya gaz karışımlarını yüksek gerilim altında iyonize ederek serbest elektron, pozitron, serbest iyon ve radikaller haline getirir [48]. Plazma aktivasyon işlemlerinde kullanılan plazma termal dengede olmayan (soğuk) plazma çeşididir. Yani plazma içinde bulunan serbest elektronların sıcaklığı, ağır yüklü radikallerin sıcaklığından fazla, ancak elektronların kütlesi radikallerin kütlesinden azdır. Bu nedenle elektronların absorbe ettiği enerji, radikallerin absorbe ettiği enerjiden fazladır [49]. Bu durum termodinamik açıdan dengede olmayan durumu temsil ettiği

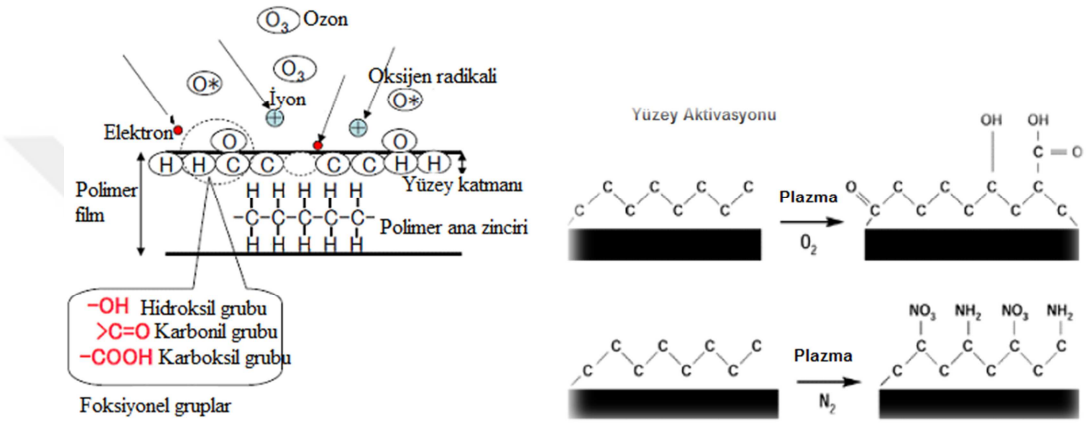
için soğuk plazma olarak adlandırılmaktadır. Plazma aktivasyon sisteminde iyonlaşma derecesi 0,00001 ve %10 arasında oldukça düşüktür [50].

Son zamanlarda yüzey özelliklerinin geliştirilmesinde özellikle polimerlerin yüzey enerjileri, yapışma davranışları ve yüzey mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi çalışmalarında trend olmuş bir yöntem plazma aktivasyon yöntemidir. Başta otomotiv ve medikal sektörü olmak üzere elektronik, havacılık, kozmetik, ambalaj sanayi ve tekstilde hızla artan bir uygulama grafiğine sahiptir. Malzeme sınırlaması yoktur (polimer, cam, metal, seramik...) ve diğer fiziksel modifikasyon işlemleri arasında en üstün olanıdır [48, 49]. Yöntemi diğerlerinden üstün kılan özellikler;

a) Modifikasyon işlemi yüzey tabakasıyla sınırlıdır. 0,005-0,05 µm derinliğine sahip aktivasyon işlemi polimer malzemenin bulk özelliklerine etki etmemektedir [51, 52, 53].
b) Diğer fiziksel modifikasyon işlemlerine göre daha hızlı penetrasyon gösterir ve yüzey farklı fonksiyonel gruplarla zenginleştirilir.
c) Aktivasyon işlemi yüzeyin her yerinde homojendir ve oluşturulan yeni katman uzun ömürlüdür [52].
d) Isıya duyarlı polimer malzemeler plazma aktivasyon yöntemi ile kolaylıkla iyileştirilebilir.
e) İşlem uygulanacak olan malzemenin boyutları ve geometrisi önem arz etmemektedir. Tüm malzemelere kolaylıkla uygulanabilir [53].
f) Plazma yüzey işlemleri çevre dostudur.

Plazma aktivasyon sisteminin çalışma prensibi değişmeksizin plazma frekansı, gücü ve ortam şartlarının değiştiği türleri mevcuttur. Polimer yüzeylerin modifikasyonunda kullanılan en yaygın plazma gazları; hava, Ar, He, H_2, O_2, CO_2, N_2, NH_3, F_2 ve SO_2'dir. Ayrıca aynı sistemle CH_4, C_2H_4, C_2F_4 gibi organic monomerlerin kullanılması ile polimer yüzey üzerinde katman biriktirerek polimerizasyon işlemi gerçekleştirilebilmektedir [54].

Polimer malzemelerin polar olmayan yüzey karakteristiği ve düşük yüzey özelliklerinin, C-H bağlarının bir sonucu olduğu bilinmektedir. Bağ enerjisi olarak en zayıf ve koparılabilir olan kimyasal bağların hidrojen bağlarıdır. Plazma sistemi ile yüzey aktivasyon işleminin temel prensibi zayıf hidrojen bağlarının koparılarak yerile iyonlaştırılarak yüzeye bombardıman edilen serbest iyon ve radikallerin hedef malzemenin kafes yapısına yerleşerek daha kararlı ve yüksek enerjili kimyasal bağlar oluşturmasıdır (Şekil 1.13.).



Şekil 1.13. Plazma aktivasyon işleminde plazma ile yüzey etkileşimi

Önerilen bu çalışmada standart bir otomobil tampon boya hattında kullanılmakta olan boya öncesi yüzey aktivasyon yöntemi olarak seçilen alevleme işlemi yerine sektörel trend olan plazma aktivasyon yönteminin kullanılmasıdır. Alevleme prosesinde maksimum 38 mN/m yüzey enerjisine ulaşılmakta olup alev geometrisi ve robotik kol hareketi sırasında meydana gelen hava akımı nedeniyle tampon yüzeyinde homojen olmayan bir yüzey enerjisi eğilimine rastlanmaktadır. Ayrıca sistemde kullanılan yanıcı gaz maliyetleri ve kimyasal maddelerle dolu olan boyahane için büyük risk oluşturması durumu nedeniyle prosesin terk edilerek alternative arayışlar içinde olma durumu çalışmanın motivasyonunu oluşturmuştur. Plazma modifikasyon işlemleriyle başlangıçta 28-30 mN/m yüzey enerjisine sahip olan PP malzemenin yüzey enerjisini 72 mN/m mertebelerine çıkarmak mümkün olup, işlem yüzeyin her tarafına homojen olarak uygulanabilmektedir [55, 56].

BÖLÜM 2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışma Assan Hanil Otomotiv San. ve Tic. A.Ş. firması Sakarya Üniversitesi işbirliği kapsamında hazırlanmış olup Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje kapsamında deneysel çalışmalar iki aşamada yapılmış olup, ilk bölüm plazma aktivasyon yönteminin yüzey karakteristiğine ve yüzey özelliklerine etkisinin incelenmesini içermektedir. Çalışmaların bu bölümü firmanın yönlendirmeleri göz önüne alınarak Sakarya Üniversitesi'nde gerçekleştirilmiştir. İkinci aşamada ise plazma sistemi ile yüzey aktivasyonu yapılmış olan tampon numunelerinin boyanması ve endüstriyel performans testlerinin uygulanmasını kapsamaktadır. Bu aşamada yapılan çalışmaların tamamı Assan Hanil Otomotiv San. ve Tic. A.Ş. firması bünyesinde aktif tampon boya hatlarında gerçekleştirilmiştir.

Tablo 2.1. Deneysel çalışma hedef ve planı

Malzeme	Lab. ortamı	Hedef	Endüstriyel performans	Hedef
180 x 80 mm PP tampon	Tarama hızı	Farklı çalışma hızlarında, plazma yüzey arası etkileşimlerin anlaşılması	Plazma aktivasyonunun endüstriyel adaptasyonunda optimum değerlerinin belirlenerek otomobil tampon boya hattında endüstriyel kalite testlerinin uygulanması	Mevcut sistemde alev aktivasyonu yerine plazma aktivasyonunun kullanımının araştırılması ve performans açısından iki yöntemin kıyaslanması
	Plazma–yüzey mesafesi	Farklı çalışma mesafelerinde plazma yüzey etkileşimlerinin anlaşılması		
	Plazma nozülü	Nozül tiplerinin plazma aktivasyonunda önemi		
	Plazma gazı	Farklı kaynaklar ile oluşturulmuş plazmanın yüzey aktivasyonuna etkisi		

2.1. Malzeme ve Metod

Deneysel çalışmalarda Assan Hanil Otomotiv San. Ve Tic. A.Ş'den temin edilen otomobil tamponlarının uygun yerlerinden 180 mm x 80 mm boyutlarında kesilen PP parçalar kullanılmıştır. Plazma aktivasyonu uygulanacak olan PP numuneler fabrikadan temin edilen IPA (izopropilenalkol) içeren bezlerle silinerek hazırlanmasının ardından, 300 V çıkış geriliminde, 18,2 A akım ve 21,0 kHz frekansa sahip hava ve azot plazması ile aktivasyon işlemine maruz bırakılmıştır (Şekil 2.1.).

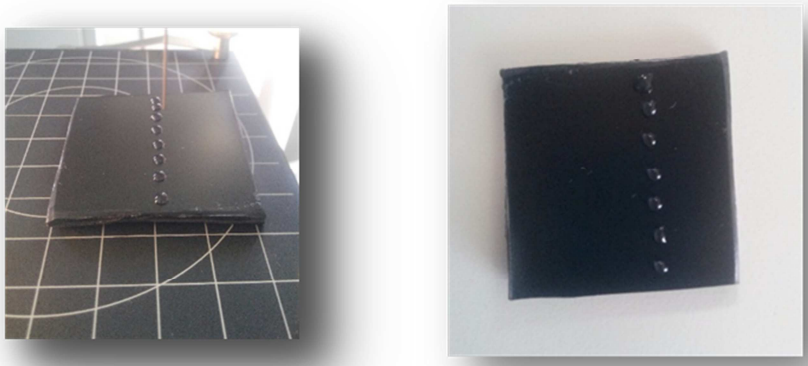


Şekil 2.1. Plazma yüzey aktivasyonu deneysel çalışmaları

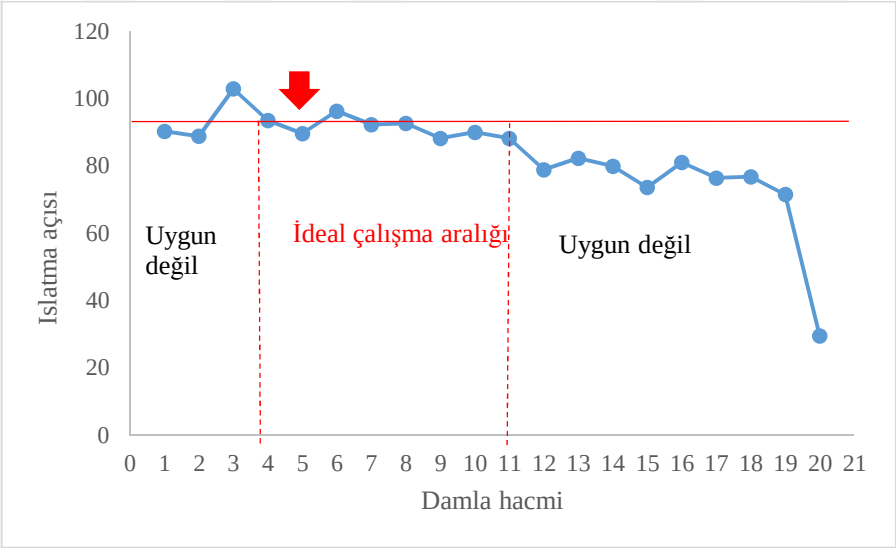
2.2. Islatma açısı ve Yüzey Enerjisi Ölçümleri

Deneysel çalışmalarda PP numunelerin plazma işlemi öncesinde ve sonrasında Krüss DSA-30S marka ıslatma açısı ölçüm cihazında Laplace Young methodu kullanılarak ıslatma açısı ve yüzey enerjisi ölçülmüştür. PP numunelerin yüzey ıslatma açıları ölçümlerinde kullanılan sıvılar (örneğin su) için doğru damlacık hacminin belirlenmesi amacıyla 1-20 µL hacim aralığında sıralı ölçüm çalışması yapılmıştır. Çalışma esnasında PP malzemenin 20 farklı bölgesinden farklı hacimde sıvı damlacıkları ile ıslatma açısı ölçümleri yapılmıştır (Şekil 2.2.). Sıvı damlacığının hacim değişimiyle aktivasyon uygulanmamış olan PP yüzeyinin ıslatma açısı ölçümleri sonucunda elde edilen değerler Şekil 2.3.'de verilmektedir. Ortalama 4-11 µL hacime kadar ıslatma açısı sonuçlarında bir tutarlılık gözlemlenmiştir. 11 µL'nin üzerine çıkılan değerlerde ise hacim artışı ile orantılı olarak ıslatma açısı değerlerinde de düşüş gözlemlenmektedir. Bunun sebebi damla hacminin artışı ile

yer çekimi kuvvetini yenemeyerek hızla yüzeye çarpması ve drop (damlacık) formunu yitirmesidir. 0-4 µL aralığında ve 11 µL üzerindeki damlacık hacmindeki ölçümler PP'nin ıslatma açısını belirlemekte uygun olmadığı tespit edilmiştir. Deneysel çalışmalar da kullanılacak olan sıvı damlacığı hacmi, 5 µL olarak belirlenmiştir (diiyodometan için 2 µL).



Şekil 2.2. Damlacık hacmi değişimine göre yüzey ıslatma açısı ölçümleri esnasında alınmış görüntüleri



Şekil 2.3. Damlacık hacmi değişimi ile PP yüzey ıslatma açısı değerleri değişimi

2.3. ATR-FTIR Analizleri

FTIR analizleri, malzemeye kızıl ötesi ışınlar gönderilerek, kızıl ötesi bölgelerde gerçekleşen soğurma, moleküllerin titreşme ve dönme düzeylerini uyarır. Kızıl ötesi ışımanın enerjisi moleküldeki bağları bozmaya yetmez, elektronik uyarma da yapamaz; fakat atomların kütlelerine, bağların gücüne ve molekül geometrisine bağlı olarak bağların titreşme genliklerini arttırır. Absorpsiyon bantlarının dalga boyunda azalma meydana getirilerek daha az emekle ve örnek kalınlığından bağımsız olarak soğurganlığı çok fazla olabilen farklı maddelerin spektrum analizlerine olanak sağlar. Bu çalışmada plazma yüzey aktivasyonu işleminin PP yüzeyler üzerinde oluşturduğu kimyasal değişimlerin anlaşılabilmesi amacıyla sıvı azot soğutmalı MCT dedektör ve çok yansımalı ATR yardımcılı, Bruker Vertex 70 marka FTIR sistemi kullanılmıştır. Spektromekte sürekli kuru CO_2'siz hava ile temizlenmektedir. Yansıtıcı olarak Ge Kristal kullanılmakta ve IR bombardımanı 45˚ açı ile gerçekleştirilmektedir. Ölçümlerde her örnek için 750-4000 cm^{-1} aralığında, her 4 cm^{-1} çözünürlükte 102 görüntü alınarak grafik oluşturulmuştur.

2.4. 3D Yüzey Profiler Görüntüleri

Düz ve eğimli yüzeyler üzerinde gölge hasıl etme tekniğinin optik sisteminde uygun bir düzeltme yapılarak yüzey pürüzlülüğü ölçümünde de kullanmak mümkündür. Bu cihazlarla genişliği 0,5 µm olan çizik aralıkları kolaylıkla görülür. Yüzeyde gezdirilen 2,5 µm hassasiyetindeki prob sayesinde, 500 µm - 150mm tarama aralığı ile 2D ve 3D görüntüleme sunmaktadır. Kalın ve ince filmlerin yüzeyleri (pürüzlülük, dalgalanmalar, yüzey hataları) hakkında bilgi vermenin yanı sıra adım yüksekliği ve adım aralığını yüksek çözünürlükte ölçebilmektedir.

Bu çalışma kapsamında uygulanan plazma işleminin yüzey pürüzlülüğüne etkilerinin anlaşılabilmesi amacıyla KLA Tencor marka 3D surface profilometer ile 0,0025 Gaussian filtresinde 30 dk analiz edilerek yüzey morfolojik haritaları çıkarılmıştır.

2.5. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)

Taramalı elektron mikroskopu (SEM) modern analiz yöntemleri arasında yüzey morfolojilerini incelemek için kullanılan en iyi tekniklerden biridir. SEM cihazı ile mikron mertebesinde ya da mikronaltı mertebede partiküller gözlemlenebilmektedir. Bu çalışma kapsamında işlem uygulanmamış ve plazma aktivasyon işlemi uygulanmış olan PP numunelerinin üst yüzeyleri Jeol JSM-6060 LV marka taramalı elektron mikroskopu ile düşük vakum şartları altında incelenmiştir.

2.6. Endüstriyel Performans Testleri

Atmosferik plazma aktivasyon sistemiyle hazırlanmış olan 150 mm x 80 mm ebatlarındaki PP test numuneleri endüstriyel uygulanabilirlik ve sürdürülebilirliklerinin incelenmesi açısından bir takım endüstriyel testlere tabi tutulmuştur. Assan Hanil Otomotiv San. Ve Tic. A.Ş kalite standartlarına göre endüstriyel uygulanabilirlik ve sürdürebilirlik için yapılması zorunlu olan bir takım testler bulunmaktadır. Genellikle uygulanan testler müşteri beklentilerine göre oluşturulmuş estetik, performans ve kalite testleridir. Kullanılan tampon ve kaplama tipi ve sembolleri Tablo 2.2.'de tanımlanmaktadır.

Tablo 2.2. Kaplama tipi ve semboller

Tip	Malzeme tipi işareti	Açıklama
Katı	Boya-027	Ön işlem (plazma, alev...)
Metalik		

Uygulanacak olan test numunelerinde genel gereklilik renk tonu HMC/KMC'nin stil departmanında belirtilen CCC (Color Combination Chart) ya da anlaşmalı diğer kurumlarca belirlenen renk aralığında olmalıdır. Kaplamalarda soyulma, çatlak, bozulma ya da diğer sürtünme esaslı boya kusurları içermemelidir. Kaplama kalınlıkları Tablo 2.3.'de belirtilen aralıklarda olmalıdır.

Tablo 2.3. Kaplama kalınlıkları

Tip	Astar	Renkli kaplama	Vernik
Mat	6±2 µm	30±5 µm	33±5 µm
Metalik		25±5 µm	

Tablo 2.3.'de yer alan astar katman kalınlıkları malzeme karakteristiğine ve kullanılan yüzey aktivasyon işleminin türüne göre düzenlenebilir. Özel astar kullanımları ve kalınlıkları elektriksel iletkenlik isteğine göre veya renkli kat kullanımları için gerekli görülürse tartışmaya açılabilir. Standart bir numunesinin kalite standartlarına göre Tablo 2.4.'de verilmiş olan testlere tabi tutulması gerekmektedir.

Tablo 2.4. Endüstriyel uygulama kalite standartları testleri

Test türü		Açıklama		Test metodu
		Mat renk	Metalik renk	
Görünüm		Blister, soyulma, çatlak, küçük delikler, kabarcıklar, yabancı maddeler, kraterler, dengesiz kaplamalar, portakal kabuğu gibi kolaylıkla tanımlanamayan boya kusurları.		1.1
Parlaklık	Yatay	88 dk	90 dk	1.2
	Dikey	86 dk	88 dk	
Adhezyon		M-2,5 ve daha iyisi		1.3
Darbe dayanımı		Aşırı çatlama ve pul pul dökülme olmamalı		1.4
Nem direnci		Kaplamada solma, renk değişimi, blister, çatlak ve parlaklık değişimi olmamalıdır. Adhezyon M-2,5 ve altı renk değişimi (ΔE^*): max.2,0, Gray skala: min.3. seviye		1.5
Su direnci				1.6
Tuz-püskürtme direnci				1.7
Asit direnci		Kaplamada solma, renk değişimi, blister, çatlak, parlaklık değişimi ve kaplama altından ana malzeme açığa çıkması durumları görülmemelidir. Gray skala: min.3. seviye		1.8
Alkali direnci				1.9
Kimyasal dayanım				1.10
Isı dayanımı		Kaplamada solma, renk değişimi, blister, çatlak ve parlaklık değişimi olmamalıdır. Adhezyon M-2,5 ve altı renk değişimi (ΔE^*): max.2,0, Gray skala: min.3. seviye		1.11
Isı çevrimi dayanımı				1.12
Aşınma direnci		Kaplama soyulması ve ana malzemenin açığa çıkması olmamalı		1.13
İklimlendirme	Dış hava şartlarına dayanımı	Kaplamada solma, renk değişimi, blister, çatlak ve parlaklık değişimi olmamalıdır. Adhezyon M-2,5 ve altı renk değişimi (ΔE^*): max.3,0, Gray skala: min.3. seviye		1.14
	Hızlandırılmış hava şartları dayanımı			
Su-jeti direnci		MS210-07 standartlarının gerekleri		MS210-07
Tehlikeli maddeler		MS 201-02 standartlarındaki her madde		MS201-02

Tablo 2.4.'de verilen testler 23±2 ˚C ve %50±5 nem (oda şartları) şartlarında direk güneş ışığı almayan, gaz, toz, buhar ve hava akımının olmadığı bir ortamda gerçekleştirilmelidir [57].

2.6.1. Görünüm

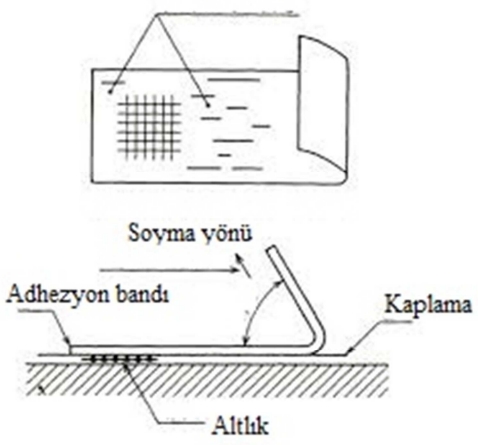
MS 600-35 kaplama ve film kaplamalar test standartlarının 6.1 bölümünde yer aldığı şekilde göz ile ya da gerekli görülürse mikroskop altında yapılan muayeneler sonucunda yüzeyde ilk etapta tayin edilebilecek olan boya kusurlarını içerip içermediği tahliline dayanır. Makro boyutta blister, soyulma, çatlak, portakal kabuğu, akma, yabancı madde içermesi gibi kusurların bulunup bulunmamasını içeren bir test olup endüstriyel testlerin ilk basamağını oluşturur.

2.6.2. Parlaklık

Parlaklık ISO 2813 ya da JIS K 5600-4-7 standartlarına uygun ve 60˚ açı ile ölçülmelidir. Test yatay ve dikey olmak üzere çift eksende boya türüne göre de değişken süreli ölçümlerle gerçekleştirilmelidir (Tablo 2.4.). Eğer yüzey partikül veya granül içeriyorsa, parlak taneli ve tanesiz yüzey olarak kaydedilmelidir [57].

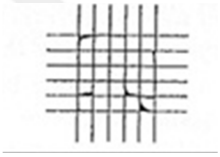
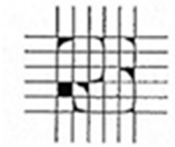
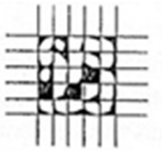
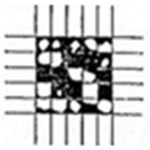
2.6.3. Adhezyon

Adhezyon ISO 2409 ya da JIS K 5600-5-6 standartlarına uygun olmalıdır. Yüzey yumuşak bir fırça ile temizlenir ve (JIS Z 1522) standart adhezyon bantları kullanılarak kareleme-kesme uygulanmış olan kaplama yüzeyine Şekil 2.4.'de gösterildiği gibi yapıştırılan bant 90˚ lik açı ile yüzeyden soyulur. Bu işlem sonrasında adhezyon davranışı Tablo 2.5.'de verilen skalaya göre yorumlanır. Adhezyon testinden geçebilmesi için numunelerin M-2,5 ve daha iyi seviyelerde dayanım göstermesi gerekmektedir [58].



Şekil 2.4. Adhezyon bandı ile kaplamanın çapraz kesim test düzeni

Tablo 2.5. Çapraz kesim adhezyon testi seviye tespit skalası

Seviye	Görünüm	Yüzey görünüm örneği
M-1.0	(1) Kesişme noktalarında hiç pul pul dökülme yoktur (2) Kesim kenarlarında hiç pul pul dökülme yoktur	-
M-2.0	(1) Kesişme noktaların küçük miktarda pul pul dökülme vardır (2) Kesim kenarlarında maksimum %5 dökülme vardır	
M-3.0	(1) Kesişme noktalarında %5-15 aralığında pul pul dökülme vardır (2) Kesim kenarlarında dökülmeler görülür (3) Çapraz kesim bölgesinin tamamı için %50 nin altında pul pul dökülmeler görülür	
M-4.0	(1) Kesişme noktalarının çoğunda pul pul dökülme vardır (2) Her çapraz kesim alanında pul pul dökülme yaklaşık 5 oranındadır	
M-5-0	(1) Kesişme noktalarının çoğunda dökülme vardır (2) Her çapraz kesim alanında pul pul dökülme yaklaşık 20 oranındadır	
M-6.0	Tüm çapraz kesim bölgesi dökülmüştür	-

2.6.4. Darbe dayanımı

Kaplanmış yüzeyin üzerine ISO 6272 ya da JIS K 5600-5-3 standartlarına uygun "ağırlık düşürme testi" uygulanır. Darbe kaplama yüzeyine Tablo 2.6.'da belirtilen şartlar altında uygulanır ve çatlak ya da soyulmaların seviyesi gözlemlenir. Numunenin kalınlığı 3.0±0.2 mm olmalıdır. Eğer numune kalınlığı belirtilenden daha kalın ise, testten önce numune zımpara kağıdı ile öğütülerek kalınlığı düşürülür [59].

Tablo 2.6. Darbe dayanım testi için ortam koşulları

	Sıcaklık	Yük	Yükseklik	Ağırlık ucu çapı
Düşük sıcaklıkta dayanımı	-30˚C x 3 saat testten önce	9.8 N (1 kgf)	50 cm	12.7 mm (1/2 inch)
Oda sıcaklığında dayanımı	23˚C x 3 saat testten önce			

2.6.5. Nem direnci

Tablo 2.7.'de verilen şartlar altında hazırlanan numuneler test sonrasında hava püskürtülerek nem alma işlemi uygulanır ve oda sıcaklığında 1 saat bekletilir. Test numuneleri üzerinde meydana gelen değişimler çıplak göz ile muayene edilir. Hazırlanmış ve test uygulanmış olan numunelerin adhezyon davranışları Tablo 2.4.'de belirtilen 1.3 metodu uygulanarak, ve adhezyon M-2,5 ve altı renk değişimi (ΔE*): max.2,0, Gray skala: min.3. seviye olmalıdır.

Tablo 2.7. Nem direnci testi şartları

Sıcaklık (˚C)	Bağıl nem (%)	Süre (sa)
50±2	95±2	240

2.6.6. Su direnci

Su direnci testi için numuneler Tablo 2.8.'de belirtilen şartlarda hazırlanmış olan musluk suyuna batırılırlar. Test sonrası çıkarılan numuneler hava püskürtülerek kurutulur ve oda sıcaklığında 1 saat bekletilir. Yüzey görünümü göz ile muayene

edildikten sonra adhezyon testine tabi tutulur. Adhezyon M-2,5 ve altı, renk değişimi (ΔE*): max.2,0, Gray skala: min.3. seviye olmalıdır.

Tablo 2.8. Su direnci test şartları

Sıcaklık (˚C)	Süre (sa)
40±2	240

2.6.7. Tuz-püskürtme direnci

Tuz püskürtme testi ISO 7253 ya da JIS K 5600-7-1 standartlarında belirtilen şekilde 240 saat süreyle gerçekleştirilir. Tuz püskürtme işleminden sonra yüzeye hava püskürtülerek nem alma işlemi uygulanır. Oda sıcaklığında 1 saat bekletildikten sonra adhezyon testi uygulanır. Adhezyon M-2,5 ve daha iyisi olmalıdır [60].

2.6.8. Asit direnci

0,2 mL %0,5 sülfürik asit ve 0,2 mL hidroklorik asitten oluşan 0,1 N asit çözeltisi test numunesi yüzeyine damla damla uygulanır. Oda şartlarında olan kabin için 24 saat bekletilir. Çıkarılan test numuneleri durulanır ve hava püskürterek kurutulur, oda sıcaklığında 1 saat bekletilir. Daha sonra görüntü değişimi muayene edilir.

2.6.9. Alkali direnci

0,2 mL sodyum hidroksitten oluşan 0,1 N çözelti test numunesi üzerine damla damla uygulanır. Oda şartlarına ayarlanmış kabin içinde 24 saat bekletilir. Daha sonra durulanır ve hava püskürterek kurutulup 1 saat oda sıcaklığında bekletilir. Test numunelerinin görüntü değişimi muayene edilir.

2.6.10. Kimyasal dayanım

Kaplanmış yüzey üzerine sürtünme ile 5 N kuvvet uygulandıktan sonra 10 kere Tablo 2.9.'da verilen kimyasallar tatbik edilir, numune görünümü oda sıcaklığında 1

saat beklendikten çıplak gözle incelenir ve değerlendirilir. Daha sonra 80±2˚C sıcaklıkta fırında 3 saat bekletilir ve çıkarılan numuneler değerlendirilir.

Tablo 2.9. Kimyasal dayanım testinde kullanılan kimyasallar ve reçeteleri

Kimyasallar	Reçete
Benzin	Kurşunsuz benzin
Makine yağı	ILSAC GF-3 seviye
Balmumu	HMC/KMC orijinal veya eşdeğer parçalar
Gres yağı	MS 511-07 LİG-2 gres yağı
Cam temizleyici	Düşük alkali cam temizleyici
Etil alkol	Ticari etil alkol

2.6.11. Isı dayanımı

80±2˚C şartlar altında 300 saat bekletilen test numuneleri oda sıcaklığına çıkarılarak 1 saat süre ile bekletilir. Görünümü çıplak göz ile kontrol edildikten sonra adhezyon testlerine tabi tutulan parçalar Adhezyon M-2,5 ve altı renk değişimi (ΔE*): max.2,0, Gray skala: min.3. seviye değerlerini sağlamalıdır.

2.6.12. Isı çevrimi dayanımı

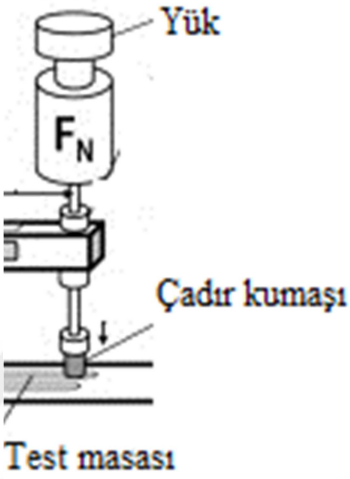
Tablo 2.10.'da verilen şartlar altında ısı çevrim testi uygulanan parçalar oda sıcaklığına çıkarılarak 1 saat beklendikten sonra çıplak göz ile görüntü muayenesi ve adhezyon testlerine tabi tutulur. Göz ile muayene her çevrimde tekrarlanır. Adhezyon M-2,5 ve altı renk değişimi (ΔE*): max.2,0, Gray skala: min.3. seviye değerlerini sağlamalıdır.

Tablo 2.10. Isı çevrim testi test şartları

1 Çevrim	Çevrim
80±2˚C x 3h →R.T. x 1h →	5
-40±2˚C x 3h →R.T. x 1h →	
50±2˚C, 95±2 %RH x 7h →R.T. x 1h	

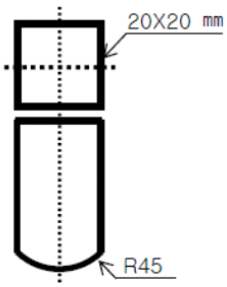
2.6.13. Aşınma direnci

Aşınma testi Tablo 2.11. ve Tablo 2.12.'de belirtilen şartlar altında Şekil 2.5.'de görülmekte olan sistem gibi piston düzeneğinde sürtünme ile aşındırma prensibine dayanmaktadır.



Şekil 2.5. Düz yüzey aşınma test düzeneği

Tablo 2.11. Düz yüzey aşınma testi şartları

Parametre		Test şartları	
		Tip A,B	Tip C,D
Yük (N)		4,9	9,8
Darbe (mm)		100±5	
Sürtünme oranı (dev/m)		30	
Çadır kumaşı	Seviye	Kumaşın yüzeyi (JIS L 3102. KS K 1450)	
	Genişlik	20 x 20 mm	
Sürtücü uç			

Tablo 2.12. Aşınma test düzeneği şartları

<table>
<tr><th rowspan="3">Sınıflandırma</th><th rowspan="3">Konum</th><th rowspan="3" colspan="2">Çözelti</th><th colspan="3">Test çevrimi</th></tr>
<tr><th colspan="2">Genel</th><th rowspan="2">M</th></tr>
<tr><th>Taneli</th><th>Tanesiz</th></tr>
<tr><td>Kuru</td><td>İç/dış</td><td>-</td><td>-</td><td>1.000</td><td>5.000</td><td>10.000</td></tr>
<tr><td rowspan="4">Islak</td><td>İç</td><td>Yapay terleme (*)</td><td rowspan="3">Kumaş çözeltiye 30 dk daldırılmış olmalı</td><td>200</td><td>1.000</td><td>2.000</td></tr>
<tr><td rowspan="3">Dış</td><td>Benzin</td><td>100</td><td>500</td><td>1.000</td></tr>
<tr><td>Su</td><td>200</td><td>1.000</td><td>2.000</td></tr>
<tr><td>HMC/KMC hakiki balmumu ya da eşdeğer bileşen</td><td>Kumaşın sürtünme yüzeyine homojen bir şekilde 2 g balmumu uygulanmalı</td><td>50</td><td>250</td><td>500</td></tr>
<tr><td colspan="7">(*)KS M ISO 6353-2 standartlarında toplam hacmi 1 L olan 2-sodyumfosforikasit ($2Na.HPO_4$) 8 g sodyumklorür (NaCl) 8 g Asetikasit (CH_3COOH) 5g deiyonize su çözeltisidir. Bu çözelti kumaşa her 500 çevrimde bir uygulanmaktadır.</td></tr>
</table>

2.6.14. İklimlendirme direnci

2.6.14.1. Açıkhava direnci

Numuneler güney yönüne bakacak şekilde açık hava koşullarında yerleştirilir. Test ucunun eğim açısı test alanının enlemlerine karşılık gelen doğrultuda hesaplanır. Test 12-24 ay aralığında periyodik olarak kurulur ve takip edilir.

2.6.14.2. Hızlandırılmış iklimlendirme testi

İklimlendirme cihazı (ksenon ark ISO 105, JIS L 0843, ASTM D 6695, SAE j 1960, SAE J 2527 standartlarında tanımlanan) kullanılarak Tablo 2.13.'de tanımlanan şartlarda testler yapılmıştır. Filtre kombinasyonları (iç filtre) kuarz ve "TYPE S" (dış filtre) borsilikat ve sürekli ışın yayınımı olmalıdır. Işımadan sonra, yüzey nötral bir deterjanla kalıntı yağ ve kirliliklerden temizlenmeli ve hava ile kurutulmalıdır. Oda sıcaklığında 1 saat bekletilmelidir. Görünümündeki değişiklikler çıplak göz ile muayene edilmeli ve adhezyon testlerine tabi tutulmalıdır. Sonuçlar, adhezyon M-2,5

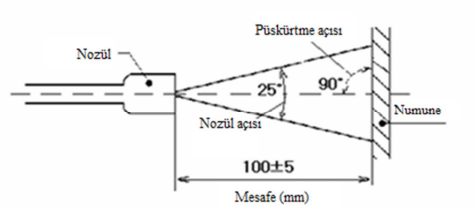
ve altı renk değişimi (ΔE*): max.3,0, Gray skala: min.3. seviye değerlerinde olmalıdır [61, 62].

Tablo 2.13. Hızlandırılmış iklimlendirme testi şartları

Parlaklık	Siyah panel sıcaklığı	Çevrim tanımı	Spektral radyasyon
2500 Kj/m^2 [340 nm]	70 ± 2˚C (açık) 38 ± 2˚C (koyu)	40 dk açık (50 ± 5 %RH) 20 dk açık (üst yüzeye su püskürtme) 60 dk açık (50 ±5 %RH) 60 dk koyu (95 ±5 %RH, ön ve arka yüzeye su püskürtme)	0.55 ±0.02 W/(m^2.nm) [340nm]

2.6.15. Su jeti direnci

Bu test MS 210-07 standartları gereğince gerçekleştirilmektedir. Test düzeni ve test şartları Şekil 2.6. ve Tablo 2.14.'de verildiği şekildedir. Çapraz kesim adhezyon testinde olduğu gibi kareleme kesilerek hazırlanan yüzey basınçlı suya maruz bırakılmıştır. Daha sonra boya kusurları ve pul pul dökülme olup olmadığı çıplak göz ile muayene edilmektedir.



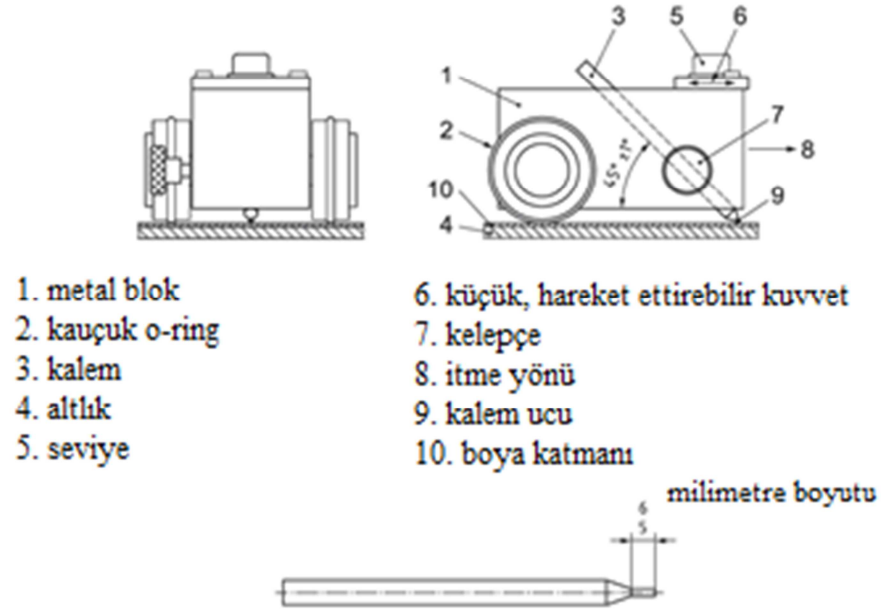
Şekil 2.6. Su jeti direnci testi düzenek şeması

Tablo 2.14. Su jeti direnci test şartları

Test parametresi	Type 1	Type 2	Yorum
Basınç (KPa)	6,900±100	6,900±100	Nozül tipi
Püskürtme mesafesi (mm)	100±5	100±5	Düz yüzey nozül
Püskürtme açısı (˚)	90	45	
Su sıcaklığı (˚C)	23±5	23±5	Endüstriyel su
Püskürtme süresi (s)	30	30	
Nozül açısı (˚)	25±5	25±5	
Su akışı (L/dk)	Rapor	Rapor	

2.6.16. Kalem sertlik testi

Kalem serlik testleri ISO 15184 ya da JIS K 5600-5-4 standartlarına uygun olarak gerçekleştirilmelidir. Test diyagramının şematik görüntüsü Şekil 2.7.'de verildiği gibidir. Farklı kurşun kalem kalınlıklarında kalemler kullanılarak gerçekleştirilen bu testte geçerli ölçüt HB uçlu kalemle yapılan testten geçerli sonuç almasıdır. 9B'den 9H'a (yumuşaktan serte) kadar farklı kalemlerle test tekrarlanır. Test sonucunda boya katmanı görünümü üzerinde çıplak gözle boya kusurları muayenesi yapılır [63].



Şekil 2.7. Kalem sertlik testi şematik diyagramı

BÖLÜM 3. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

Deneysel çalışmalar kapsamında ilk etapta, aktivasyon işlemini tanıma ve parametrelerin belirlenmesine yönelik olan çalışmalar yapılmıştır. Bu bölümde plazma tarama hızı, plazma-yüzey arası mesafe, plazma gazı ve nozül tiplerinin yüzey enerjisi ve yüzey fiziksel ve kimyasal yapısına etkileri incelenmiştir. Yapılan ölçümler ve analizler sonucunda tez sanayi ortağı Assan Hanil Otomotiv San. Ve Tic. A.Ş firmasında yapılan fizibilite çalışmaları, hat hızı ve proses aşamalarının göz önünde bulundurulması ile belirlenen çalışma koşullarında boyama numuneleri hazırlanmış ve endüstriyel performans testlerine tabi tutulmuştur.

3.1. Plazma Parametrelerinin Etkisi ve Tarama Çalışmaları

Otomobil tampon boya hatlarında mevcut sistemde kullanılmakta olan yüzey aktivasyon işlemi alev ile yüzey aktivasyonu sistemi olup, alev başlığının bağlı olduğu hat üzerinde robot hızı 1000 mm/s'dir. Alev ile yüzey arası mesafe 130 mm olup dar kesitlerde bu mesafe azalmaktadır.

Firmanın aktivasyon işlemi ile boya öncesinde beklediği yüzey enerjisi değeri 38-46 mN/m aralığında olup bu değerler ortalama olarak 55-68˚ ıslatma açısı değerlerine tekabül etmektedir. Hedeflenen bu yüzey özellikleri doğrultusunda parametrelerin etkisinin incelendiği bu bölümde tarama hızı, plazma-yüzey arası mesafe, nozül tipi ve plazma gazı etkileri incelenmiştir.

3.1.1. Tarama hızının etkisi (Sabit 5 mm mesafe)

Plazma aktivasyon işlemleri ile ilgili deneysel çalışmaların ilk etabında plazma uygulama süresinin (plazma torcunun bağlı olduğu robot tarama hızı) optimize edilmesi uygulamalarına yer verilmiştir. Bu amaç doğrultusunda deneysel çalışmalar

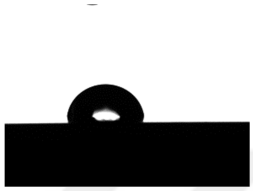
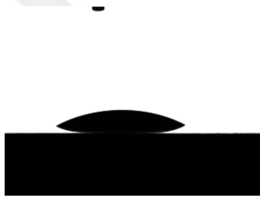
4 ana gruba ayrılmıştır. Tablo 3.1.'de verilmekte olan deney gruplarında robot hızı değişken belirlenip, tarama alanı ve tarama hızı bilgisinden plazmanın yüzey ile muamele süresi hesaplanarak ek bilgi olarak verilmiştir.

Tablo 3.1. Hız parametresinin test edileceği deneysel plan

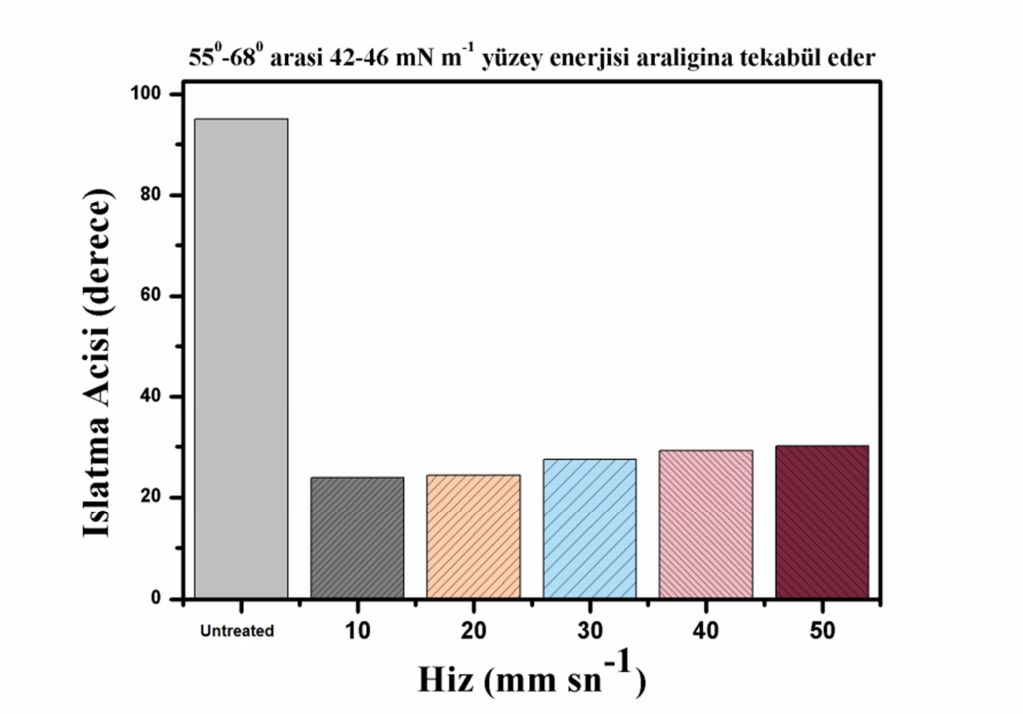
Tarama hızı aralığı	Düşük hız aralığı	Orta hız aralığı	Yüksek hız aralığı	En yüksek hız aralığı
Hız (mm/s)	10-50	60-100	100-150	150-200 mm/s
Süre (s)	4-0,8	0,66-0,4	0,36-0,26	0,25-0,2
Not: sistemin tarama hızı maksimum 500mm/s				

Gruplar 50 mm/ s hıza kadar (0,8 s) düşük hız, 60-100 mm/s hıza kadar (0,4 s) orta hız, 110-150 mm/s yüksek hız (0,26 s) ve son olarak 160-200 mm/s çok yüksek hız (0,2 s) uygulamalarından oluşmaktadır. Plazma uygulama süresinin yüzey ıslatma açısı ve yüzey enerjisine etkisinin incelendiği deneysel çalışmaların ilk etabında düşük robot hızlarında (uzun işlem sürelerinde) plazma aktivasyonunun etkisi incelenmiştir. Yapılan çalışmalardan elde edilen ıslatma açıları Tablo 3.2.'de verilmektedir. Plazma aktivasyonu uygulamalarında 6 s üzerinde işlem uygulamalarında plazma etkisinin PP malzeme yüzeyini deforme ettiği ve yüzey enerjisini olumsuz etkilediği saptanmıştır. Bu süre baz alınarak deneysel çalışmalar 4 s işlem süresinden başlatılmıştır. Düşük hızlarda plazma etkisi incelemeleri sonucunda yüzey ıslatma açısının 27±3˚ seviyelerine düşürülebildiği ve yüzey enerjisinin yaklaşık 70±2 mN/m seviyelerine ulaştırılabildiği görülmüştür.

Tablo 3.2. Düşük robot hızlarında (yüksek işlem süresi) plazma aktivasyonu işleminin yüzey ıslatma açısına etkisi

Kod	Plazma öncesi			Plazma sonrası		
	Islatma açı.	Yüzey enerj.	Damlacık formu	Islatma açı.	Yüzey enerj.	Damlacık formu
V 10 (4 s)	θ = 90±2˚	γ = **28±2 mN/m**		23,9˚	γ = **70±2 mN/m**	
V 20 (2 s)				24,4˚		
V 30 (1,33 s)				27,5˚		
V 40 (1 s)				29,2˚		
V 50 (0,8 s)				30,1˚		
Tarama Hızı: mm/s (tutma süresi)						

Düşük robot hızlarında plazma aktivasyon işlemi uygulanmış olan PP malzemenin süre-ıslatma açısı değişimi grafiği Şekil 3.2.'de sergilenmektedir. Sırasıyla en uzun aktivasyon süresinden (4 s), 0,8 s işlem süresine kadar uygulanan robot hızı denemelerinde orantılı sonuçlar elde edilmiş olup, bu gruptaki en yüksek hız olan 50 mm/s hızda elde edilen 30,1˚ ıslatma açısı yaklaşık 68 mN/m yüzey enerjisine karşılık gelmektedir.



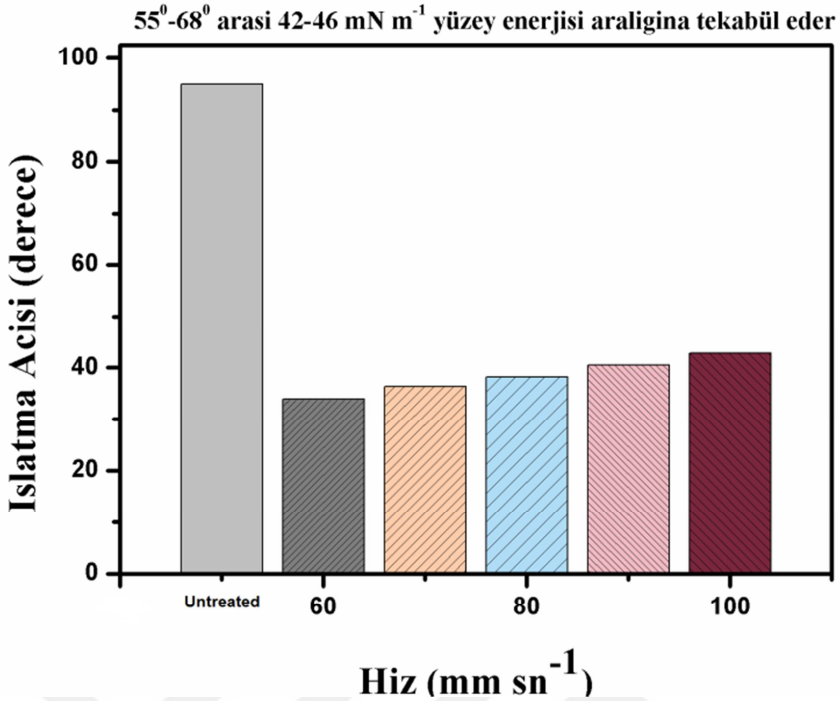
Şekil 3.1. Düşük robot hızları için ıslatma açısı değişimi

Orta robot hızlarında (ortalama işlem süreleri) plazma aktivasyon işlemi uygulamalarında, robot hızının 60-100 mm/s olduğu durumlarda aktivasyon işleminin yüzey ıslatma açısı ve yüzey enerjisi değerlerine etkisi incelenmiştir. Elde edilen deneysel değerler Tablo 3.3.'de sergilenmektedir. Başlangıçta 90±2˚ ıslatma açısı ve 28 mN/m yüzey enerjisine sahip olan PP malzemeler plazma yüzey aktivasyonu işlemlerinden sonra ortalama 38±5˚ ıslatma açısına ve 64 mN/m yüzey enerjisi değerlerine ulaşmıştır. Plazma uygulama süreleri 0,66 s'den 0,4 s'ye kadar düşürülmüştür. Bu süre değişkeni sırasında ıslatma açısı değişimlerinden bir orantı gözlemlenmiştir.

Tablo 3.3. Orta robot hızlarında (ortalama işlem süresi) plazma aktivasyonu işleminin yüzey ıslatma açısına etkisi

Kod	Plazma öncesi			Plazma sonrası		
	Islatma açı.	Yüzey enerj.	Damlacık formu	Islatma açı.	Yüzey enerji.	Damlacık formu
V 60 (0,66 s)	θ = 90±2˚	**γ = 28±2 mN/m**		33,9˚	**γ = 64 mN/m**	
V 70 (0,57 s)				36,4˚		
V 80 (0,5 s)				38,2˚		
V 90 (0,44 s)				40,5˚		
V 100 (0,4 s)				42,8˚		
Tarama hızı: mm/s (tutma süresi)						

Ortalama robot hızlarında plazma aktivasyon işlemi uygulanmış olan PP malzemenin süre-ıslatma açısı değişimi grafiği Şekil 3.3.'de sergilenmektedir. 0,4 s uygulamadan 0,66 s uygulamaya kadar elde edilen ıslatma açıları sonuçlarında istikrarlı bir davranış gözlemlenmiştir. Bu grupta en hızlı uygulama denemesi 100 mm/s robot hızında (0,4 s aktivasyon süresi) gerçekleştirilmiş olup bu hızlarda bile ıslatma açısı 42,8˚ ve yüzey enerjisi 60 mN/m değerinde sonuçlar vermiştir.



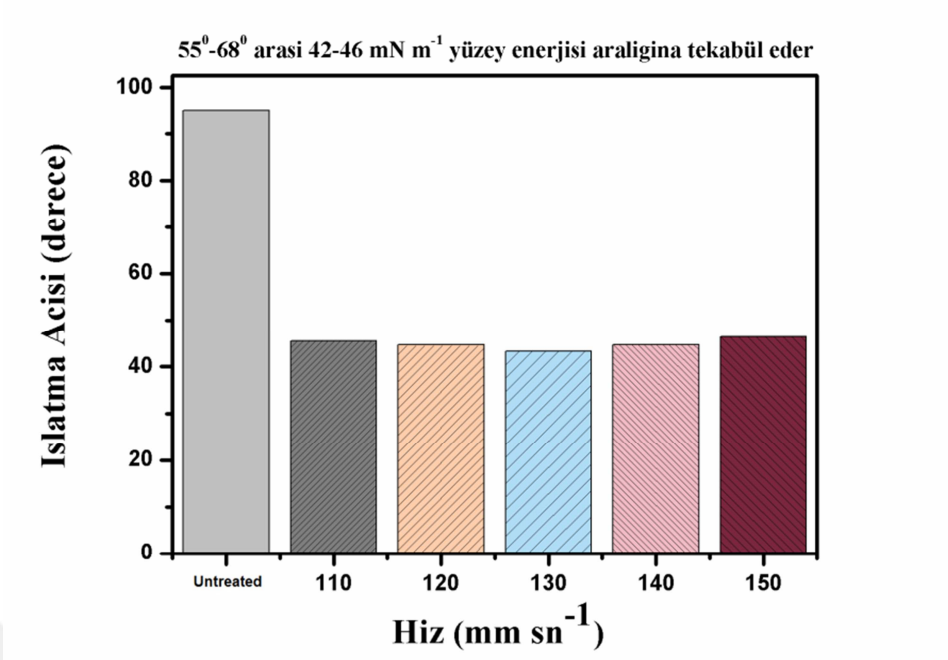
Şekil 3.2. Ortalama robot hızları için a ıslatma açısı değişimi

Deneysel çalışmalarda çıkılabilecek maksimum hızın tespiti için yüksek robot hızlarında plazma yüzey aktivasyonu işleminin ıslatma açısına etkisi Tablo 3.4.'de sergilenmektedir. 0,36 s'den 0,26 s işlem sürelerine kadar hızlandırılmış olan plazma aktivasyon sisteminin başlangıçta 90±2˚ olan ıslatma açısı değerleri plazma aktivasyonu sonucunda ortalama 45±2˚ değerlerine kadar gerilemiştir. Yüzey enerjisi ise ortalama 50-54 mN/m olup bu hızlarda gerçekleştirilmiş olan aktivasyon işleminde hedeflediğimiz yüzey enerjisi değerlerini sağlamaktadır. Yüksek hızlarda plazma aktivasyonu işlemi sonuçlarında diğer gruplarla bir uyum ve dolayısıyla tutarlılık söz konusudur. Grup içinde bir değerlendirme yapıldığı takdirde değerler birbirine yakın olmasına rağmen 120 mm/s, 130 mm/s ve 140 mm/s hızlarda gerçekleştirilen aktivasyon denemelerinde beklenenden farklı bir dalgalanma söz konusu olmuştur.

Tablo 3.4. Yüksek robot hızlarında (düşük işlem süresi) plazma aktivasyonu işleminin yüzey ıslatma açısına etkisi

Kod	Plazma öncesi			Plazma sonrası		
	Islatma açı.	Yüzey enerj.	Damlacık formu	Islatma açı.	Yüzey enerj.	Damlacık formu
V 110 (0,36 s)	θ = 90±2˚	**γ = 28±2 mN/m**		45,5˚	**γ = 50 mN/m**	
V 120 (0,33 s)				44,6˚		
V 130 (0,3 s)				43,3˚		
V 140 (0,28 s)				44,7˚		
V 150 (0,26 s)				46,4˚		
Tarama hızı: mm/s (tutma süresi)						

Yüksek robot hızlarda gerçekleştirilmiş olan plazma aktivasyon işlemine ait süreye bağlı ıslatma açısı değişimi grafiği Şekil 3.4.'de sergilenmektedir. Başlangıç değerlerine kıyasla kısa süreli etkileşimlerde bile ıslatma açılarının düştüğü değerler tatmin edici seviye de olup, diğer gruplardan da beklenen ekilde tutarlıdır.



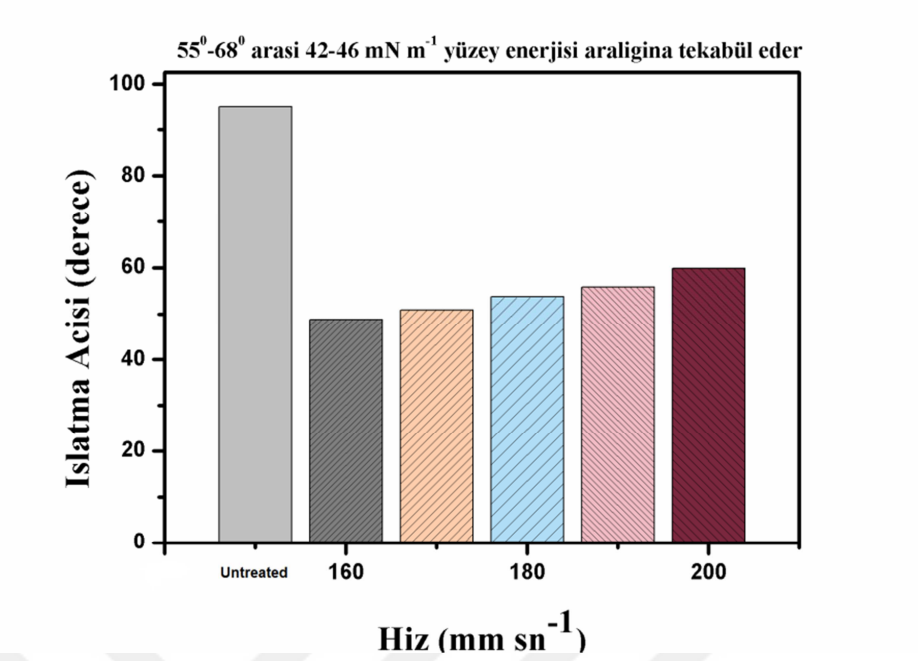
Şekil 3.3. Yüksek robot hızları için ıslatma açısı değişimi

Plazma aktivasyon işleminin maksimum robot hızlarında etkisinin incelendiği dördüncü deney grubu ıslatma açısı ölçüm değerleri Tablo 3.5.'de sergilenmektedir. Hiçbir işlem uygulanmadan başlangıçta ortalama 93±2˚ ıslatma açısı ve 28 mN/m yüzey enerjisine sahip PP numuneler 160 mm/s hızdan 200 mm/s hıza kadar plazma aktivasyonuna maruz bırakılması sonucunda ıslatma açısı ölçümleri ortalama 56±5˚ ıslatma açısı ve ortalama 38 mN/m yüzey enerjisi değerlerine ulaşmıştır. Yüzey enerjisi değeri olarak hedeflenen değerin sınırında olması nedeniyle çalışma aralığı olarak maksimum 160 mm/s robot hızı ve 0,25 s işlem süresi optimum değer olarak saptanmıştır.

Tablo 3.5. Maksimum robot hızlarında (çok düşük işlem süresi) plazma aktivasyonu işleminin yüzey ıslatma açısına etkisi

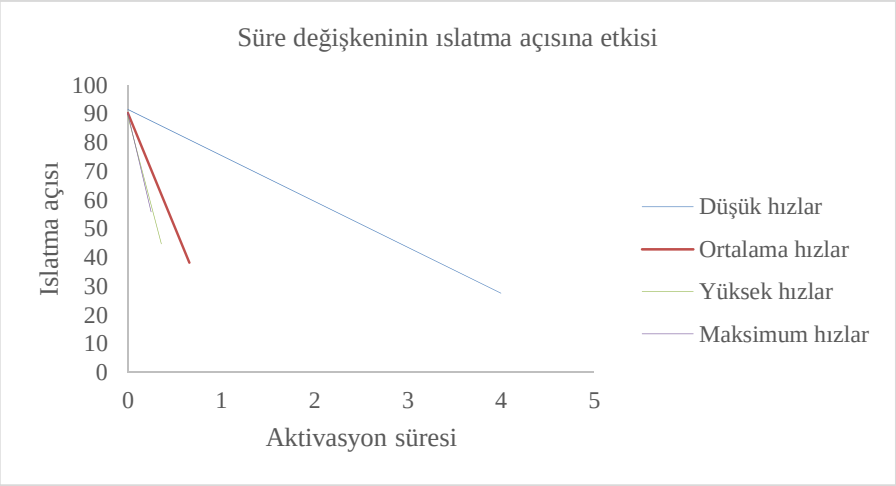
Kod	Plazma öncesi			Plazma sonrası		
	Islatma açı.	Yüzey enerj.	Damlacık formu	Islatma açı.	Yüzey enerj.	Damlacık formu
V 160 (0,25 s)	θ = 93±2°	**γ = 28±2 mN/m**		48,8°	**γ = 40±2 mN/m**	
V 170 (0,23 s)				50,9°		
V 180 (0,22 s)				53,7°		
V 190 (0,21 s)				55,8°		
V 200 (0,2 s)				59,9°		
Tarama hızı: mm/s (tutma süresi)						

Maksimum hızlarda plazma aktivasyonunun süreye bağlı ıslatma açısı değişimi grafiği Şekil 3.5.'de verilmektedir. Hız artışıyla ıslatma açısındaki değişim hem diğer deney gruplarında elde edilen sonuçlarla hem de kendi aralarında tutalı olup, hedeflenen ıslatma açısı değeri optimum 160 mm/s hızda elde edilebilmektedir.



Şekil 3.4. Maksimum robot hızları için zamanla ıslatma açısı değişimi

Plazma yüzey aktivasyonu uygulamalarında işlem süresi değişkenine bağlı ıslatma açısı değişimi Şekil 3.5.'de verilmektedir. Optimum işlem sürelerinin tayini açısından hız gruplarının ıslatma açısına etkisinin anlaşılabileceği bu grafikten çıkarılabilecek başlıca sonuç işlem süresinin minimum 0,66 s ve maksimum 4 s aralığında elde edilen sonuçların tatmin edici seviyede olduğudur. 6 s ve üzeri işlem süresi uygulamalarında malzeme yüzeyinin bozulduğu ve yüzey karakterinin olumsuz etkilenerek yüzey enerjisini tekrar düşürdüğü gözlemlenmiştir. 0,36 s altında uygulanan plazma aktivasyonu hedeflenen değerlerin sınırında kalmaktadır. Parametre çalışmalarından elde edilen sonuçlara göre ideal yüzey enerjisini sağlayan süre etkisine göre plazma torcunun bağlanacağı robotun hızının maksimum 120 mm/s olması gerekmektedir.

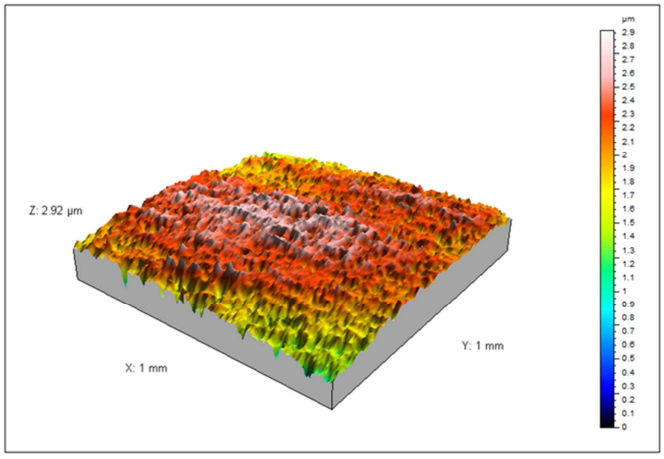


Şekil 3.5. Plazma aktivasyon süresi değişkenine bağlı ıslatma açısı değişimi

Tablo 3.6. Hız değişkeninin incelendiği deney grubunda genel sonuçlar

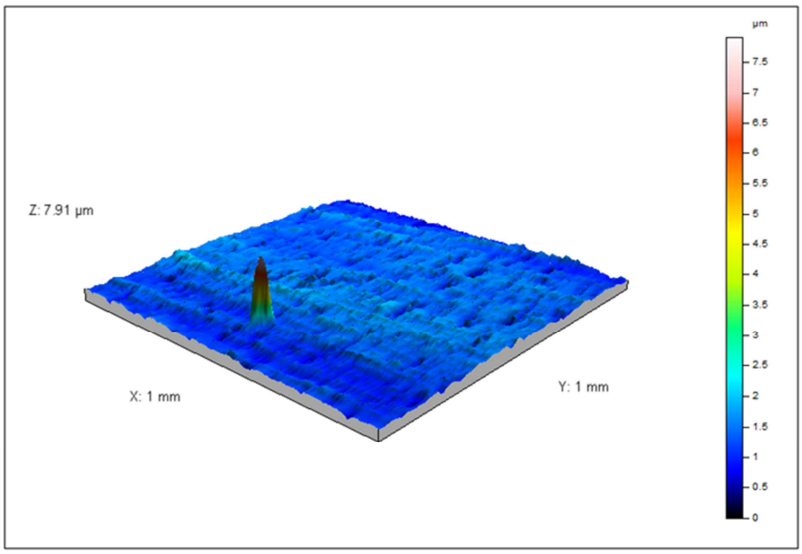
Düşük hızlar	Orta hızlar	Yüksek hızlar	Çok yüksek hızlar
10-50 mm/s	60-100 mm/s	110-150 mm/s	150-200 mm/s
70±2 mN/m	64 mN/m	50 mN/m	40±2 mN/m

Yüzey morfolojisi ve pürüzlülük özellikleri açısından plazma süresinin etkisini gözlemlemek amacıyla 3D surface profilometer ile görüntüler alınmıştır. Herhangi bir işlem uygulanmamış olan PP malzemenin yüzey görüntüsü Şekil 3.6.'da sergilenmektedir. Aktive edilmemiş olan PP yüzeyinin yüzey pürüzlülük değerleri Rz: 0,00993 µm, Ra: 0,00054 µm olarak belirlenmiş olup yüzey oldukça düzgün bir görüntü sergilemektedir.



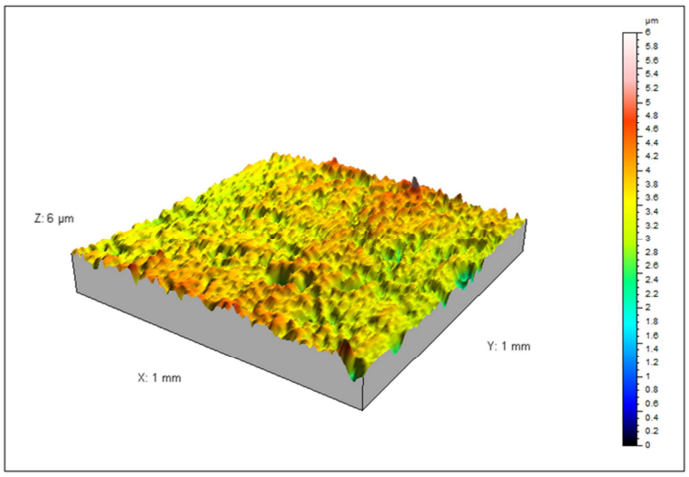
Şekil 3.6. Aktive edilmemiş PP yüzeyin 3D profilometre görüntüsü

Plazma aktivasyonu denemelerinin işlem süresinin incelendiği (mesafe: 5mm) numunelerden 10 mm/s robot hızında aktive edilmiş PP yüzey için (4 s işlem süresi) 3D profilometre görüntüsü Şekil 3.7.'de sergilenmektedir. Elde edilen yüzey görüntüsünden ve yüzey pürüzlülük değerlerinden (R_z: 0,0138 µm ve R_a: 0,00144 µm) anlaşılacağı üzere 5 mm mesafeden 4s plazma aktivasyonu uygulanmış olan PP yüzeyinin pürüzlülüğü ve yüzey karakteristiği değişmiştir. İşlem görmemiş olan PP yüzeyine kıyasla daha pürüzlü bir yüzey oluşmuştur (nanometre seviyesinde bir artış).



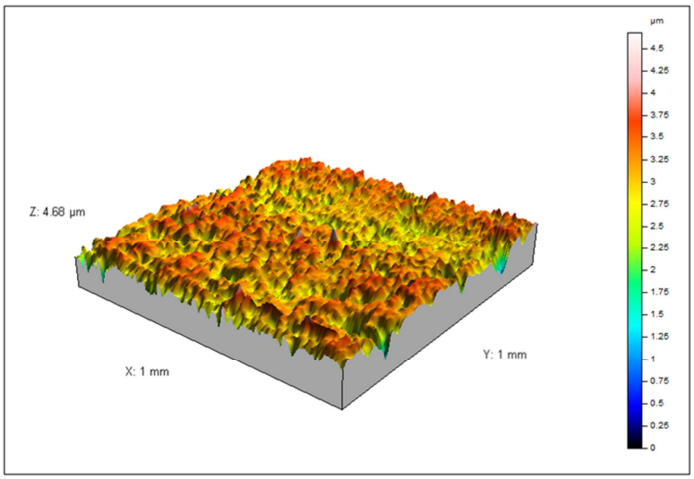
Şekil 3.7. 10 mm/s hızda 5 mm mesafeden plazma aktivasyonu uygulanmış olan PP yüzeyinin 3D profilometre görüntüsü

Plazma işlem süresi etkisi denemelerinden orta hızlarda gerçekleştirilen grubun ilk denemesi olan 60 mm/s robot hızında 5 mm mesafeden aktivasyon uygulanmış PP numunesi üzerinden alınan 3D profilometre görüntüsü Şekil 3.8.'de verilmektedir. 0,66 s plazma işlem süresine ait bu görüntü ve yüzey pürüzlülüğü değerleri incelendiği takdirde R_z: 0,0123 µm ve R_a: 0,000871 µm yüzey karakteristiğinin işlem görmemiş PP malzemeye kıyasla nanometreler seviyesinde pürüzlülük kazanmasına rağmen 10 mm/s hızla hazırlanmış numuneye göre daha daha kaliteli yüzey karakteristiği sergilenmektedir.



Şekil 3.8. 60 mm/s hızda 5 mm mesafeden plazma aktivasyonu uygulanmış olan PP yüzeyinin 3D profilometre görüntüsü

Kısa sürelerde (yüksek hızlarda) plazma aktivasyon etkisinin incelendiği gruptan 110 mm/s robot hızında (0,36 s) 5 mm mesafeden aktivasyon uygulanmış PP numunenin 3D profilometre ile elde edilmiş görüntüsü Şekil 3.9.'da verilmektedir. Yüzey görüntüsü ve pürüzlülük değerleri incelendiğinde (R_z: 0,0134 µm ve R_a: 0,000965 µm) işlem görmemiş olan PP yüzeyinden daha pürüzlü olduğu görülmektedir. Bu değişim beklenmekte olan bir sonuç olmasına rağmen 60 mm/s hızla aktive edilmiş numuneye kıyasla daha yüksek (nanometre seviyesinde) pürüzlülük değerleri sergilemiştir. 3 numune arasındaki bu dalgalanmanın nedeninin 10 mm/s hızla aktive edilmiş olan numunede uzun işlem süresinin yüzey karakterini beklenenden fazla değiştirdiğini düşündürmektedir.

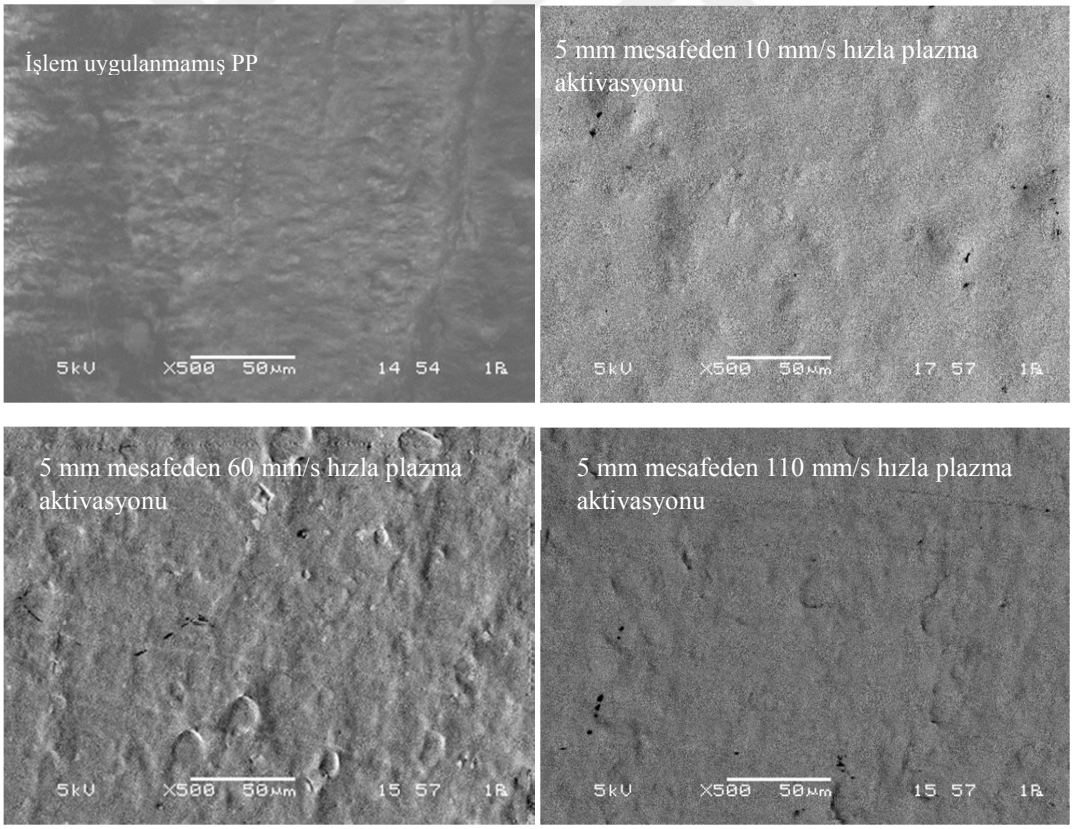


Şekil 3.9. 60 mm/s hızda 5 mm mesafeden plazma aktivasyonu uygulanmış olan PP yüzeyinin 3D profilometre görüntüsü

Tablo 3.7. Hız değişkenine bağlı olarak yüzey pürüzlülük değerleri

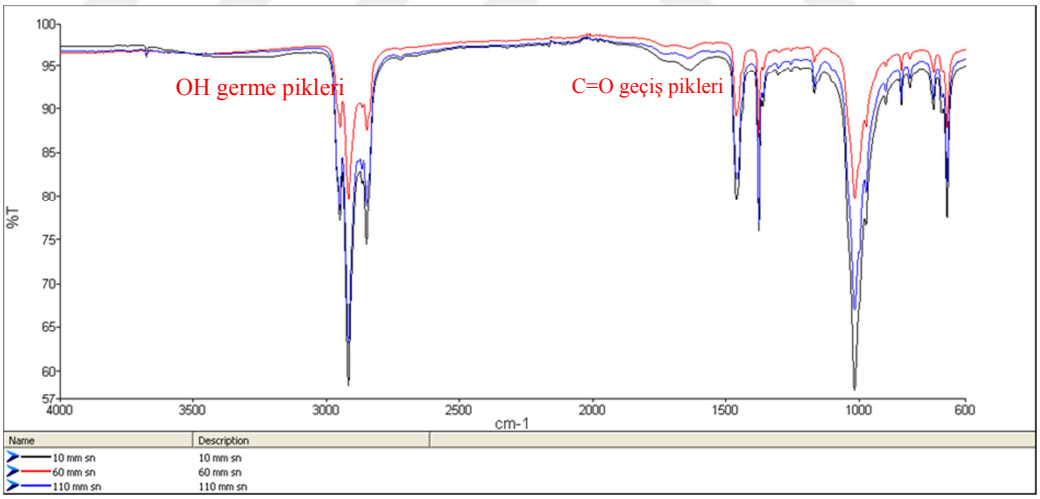
	İşlem görmemiş PP	Düşük hızlar	Orta hızlar	Yüksek hızlar
Hız	-	10-50 mm/s	60-100 mm/s	110-150 mm/s
Rz (µm)	0,00993	0,0138	0,0123	0,0134
Ra (µm)	0,00054	0,00144	0,000871	0,000965

Aktivasyon işlemi uygulanmamış olan PP ve farklı işlem sürelerinde (10 mm/s, 60 mm/s ve 110 mm/s hızlarda) plazma aktivasyon işlemi uygulanmış olan numuneler üzerinden alınmış Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleri Şekil 3.10.'da verilmektedir. Görüntüler 3D profilometre analizden elde edilmiş olan sonuçlarla benzer tutarlılıkta bir yüzey morfolojisine sahip olduğunu göstermektedir. İşlem görmemiş PP malzeme yüzeyinin yüzey morfolojisi ile 60 mm/s plazma aktivasyonu uygulanmış olan numune üzerinden alınmış görüntüler benzer karakteri yansıtmakta olup, aktivasyon uygulanmış olan numunelerde kısmi pürüzlenmeler görülmektedir.



Şekil 3.10. Aktivasyon işlemi uygulanmamış PP ve 5 mm mesafeden farklı işlem sürelerinde plazma aktivasyonu uygulanmış numunelerin SEM görüntüleri

Sabit 5 mm mesafeden farklı işlem sürelerinde (10 mm/s, 60 mm/s, 110 mm/s) plazma aktivasyonu uygulamalarının etkisini incelemek amacıyla yapılmış olan FTIR analizi sonuçları Şekil 3.11.'de verilmiştir. FTIR sonuçları 3000-2800 cm^{-1} ve 2955-2845 cm^{-1} aralıklarında bulunan pikler CH_3 asimetrik ve simetrik piklerine aittir. 2922- 2843 cm^{-1} aralığında yer alan pikler CH_2 asimetrik ve simetrik esneme pikleridir. 1460 cm^{-1} noktasında CH_3 asimetrik deformasyon titreşimi ya da CH_2 kesme titreşimi bulunabilir ve 1378 cm^{-1} noktasında ise CH_3 simetrik deformasyon titreşimi bulunmaktadır. 1167 cm^{-1} noktasında işlem görmemiş PP malzemeden farklı olarak C-C asimetrik germe titremesi bulunmaktadır. 974 cm^{-1} noktasında CH_3 asimetrik titreşimi ve C-C asimetrik germe titreşiminden kaynaklanan pikler bulunmaktadır. İşlem uygulanmamış olan PP malzemeden farklı olarak 3650-3300 cm^{-1} bölgesinde yer alan pikler aktivasyon sonucu oluşan OH bağlarından meydana gelen OH germe titreşimine aittir. 1830-1580 cm^{-1} bölgesi içinde 1738 cm^{-1} noktasında geniş C=O bağlarına ait pikler oluşmuştur. Bu piklerin aktivasyon nedeniyle oluştuğu düşünülmektedir.



Şekil 3.11. Sabit 5 mm mesafeden farklı işlem sürelerinde plazma aktivasyonu uygulanmış numunelerin FTIR sonuçları

3.1.2. PP yüzey-plazma arası mesafenin etkisi (sabit 120 mm/s hız)

Plazma yüzey aktivasyonu işlemlerinde ikinci etap çalışmalarında, PP yüzey ile plazma torcu arasındaki mesafenin optimizasyonu amaçlanmıştır. Bu hedef doğrultusunda 3 grup deney yapılmış olup mesafeye bağlı yüzey ıslatma açısı ve

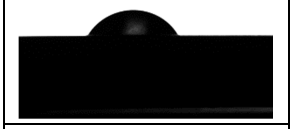
yüzey enerjisi değişimi kaydedilmiştir. Yapılan üç grup çalışma yakın mesafeler, orta mesafe ve uzak mesafeler olarak isimlendirilmiştir. Ön hazırlık işlemleri uygulanmış olan deney numuneleri sabit 120 mm/s robot hızında farklı plazma-yüzey mesafelerinde plazma işlemine maruz bırakılmıştır.

Tablo 3.8. Sabit hızda farklı mesafe parametrelerinin deneneceği deney planı

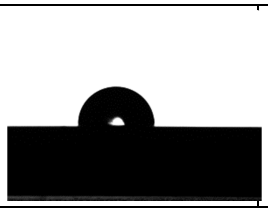
	Yakın mesafe	Orta mesafe	Uzak mesafe
Mesafe (mm)	2-8	10-16	18-24
Sabit 120 mm/s hız			

İlk deney grubu olan 2-8 mm mesafe denemelerinde elde edilen ıslatma açısı ölçümü sonuçları Tablo 3.9.'da sergilenmektedir. Başlangıçta 96±3˚ ıslatma açısına sahip olan PP yüzeye plazma aktivasyonu uygulamasında mesafenin etkisinin incelendiği bu grupta 2 mm ve altındaki mesafelerde yüzeyin deformasyona uğradığı ve beklenenin aksine yüzey enerjisini düşürdüğü gözlemlenmiştir. 2 mm mesafe de hedef yüzey enerjisi değerinin sınırlarında seyretmektedir. 4 mm mesafe itibariyle mesafe artışı ile ıslatma açısı değişimi beklenen davranışı göstermektedir.

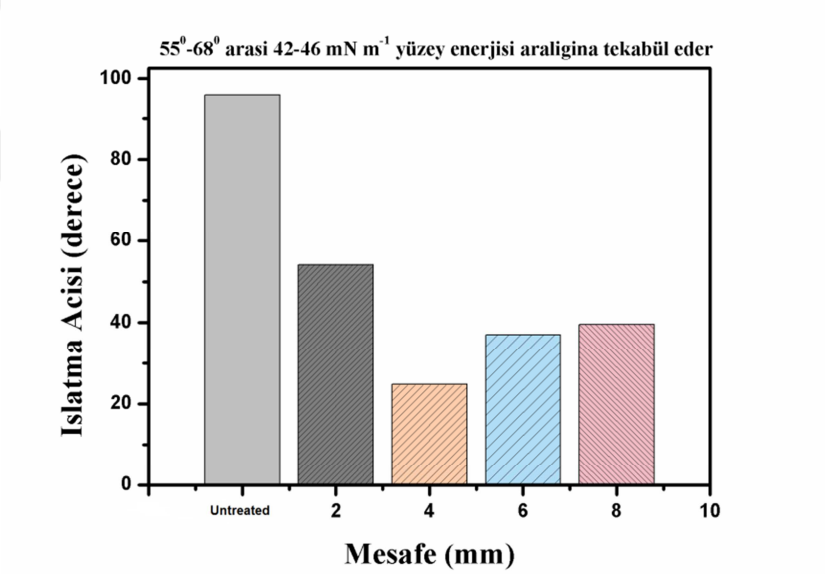
Tablo 3.9. PP yüzey ve torç arası mesafenin az olduğu durumlarda ıslatma açısı değişimi

Kod	Plazma öncesi			Plazma sonrası		
	Islatma açı.	Yüzey enerj.	Damlacık formu	Islatma açı.	Yüzey enerj.	Damlacık formu
D 2	θ = 96±3˚	**γ = 28±2 mN/m**		54,1˚	**γ = 66±4 mN/m**	
D 4				24,8˚		
D 6				37,1˚		

Tablo 3.9. (devamı)

D 8	θ = 96±3˚	γ = 28±2 mN/m		39,6˚	γ = 66±4 mN/m	
Sabit 120 mm/s hız için mesafe etkisi						

Plazma yüzey aktivasyonunda yakın mesafeler için yüzey ıslatma açısı değerleri değişimi Şekil 3.12.'de verilmiştir. İdeal ıslatma açısı değerleri yaklaşık olarak 5 mm mesafeden sonra elde edilmektedir. Mesafe artışı ile ıslatma açısının artışı beklenen bir sonuç olmakla birlikte 8 mm mesafeye kadar elde edilmiş olan ıslatma açısı değerleri tatmin edicidir. Ayrıca 4-8 mm arası yüzey enerjileri ortalama 66 mN/m değerindedir.



Şekil 3.12. Yüzey-torç arası yakın mesafeler için yüzey ıslatma açısı değişimi

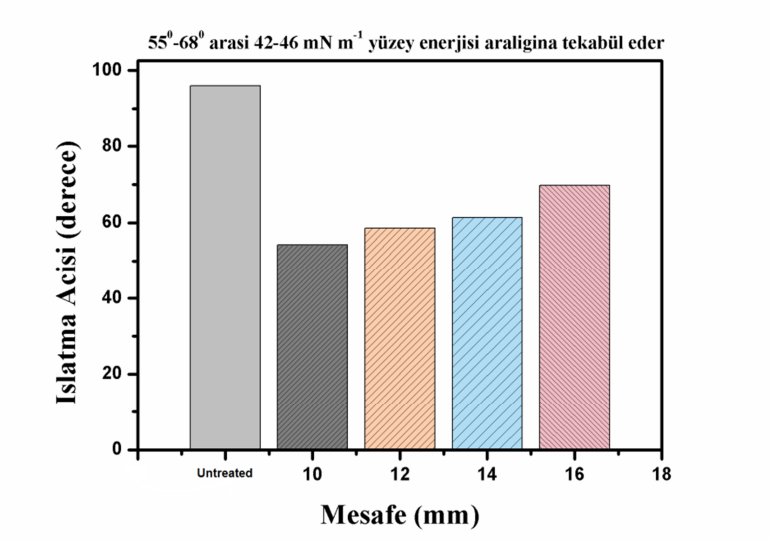
Plazma aktivasyon işlemi uygulamasının 10-16 mm mesafeleri arasındaki ıslatma açısı değişimleri sonuçları Tablo 3.10.'da sergilenmektedir. Kaydedilen değerlere göre ıslatma açısı mesafe artışla birlikte orantılı ve tutarlı bir şekilde artış göstermeye devam etmektedir. 10-16 mm mesafeleri arasında plazma aktivasyonu uygulamalarında ıslatma açısı ortalama 58±5˚ seviyelerinde seyretmektedir. Yüzey

enerjisi değerleri ise hedef yüzey enerjisi değerleri sınırında yer almaktadır (≈ 42-44 mN/m).

Tablo 3.10. PP yüzey ve torç arası orta mesafelerde ıslatma açısı değişimi

Kod	Plazma öncesi			Plazma sonrası		
	Islatma açı.	Yüzey enerj.	Damlacık formu	Islatma açı.	Yüzey enerj.	Damlacık formu
D 10	96±4˚	**γ = 28±2 mN/m**		54,2˚	**γ = 42±2 mN/m**	
D 12				58,6˚		
D 14				61,4˚		
D 16				69,8˚		
Sabit 120 mm/s hız için mesafe etkisi						

Plazma aktivasyonu uygulamalarının 10-16 mm mesafeler için ıslatma açısı değişimi grafiği Şekil 3.13.'de verilmektedir. Islatma açısı değişimi mesafe artışıyla plazma aktivasyonu etkisinin azaldığını göstermektedir. Bu mesafelerde elde edilen sonuçlar işlem sürelerinin arttırılmasıyla mümkün olabilmektedir. Plazma-PP yüzeyi arası mesafe optimize edilerek, maksimum robot hızı (120 mm/s) için uygulama mesafesi hedeflenen yüzey enerjisi değerleri için (42-46 dyne/cm^2) torç-yüzey arası mesafe <16 mm olarak belirlenmiştir.



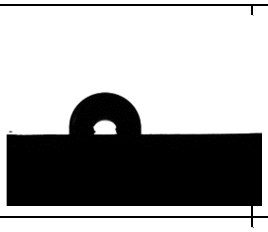
Şekil 3.13. Yüzey-torç arası orta mesafeler için ıslatma açısı değişimi

Mesafenin fazla olduğu 3. Grup denemelerde sınır değerler bulunabilmiş olmasına rağmen mesafe artışı ile plazma aktivasyonu etkisi arasındaki orantılı düşüşün kaydedilebilmesi amaçlanmıştır. Plazma aktivasyon işleminde 18-24 mm mesafeler arasında kaydedilen ıslatma açısı değerleri Tablo 3.11.'de sergilenmektedir. Islatma açısı değişimleri plazma etkisinin 22 mm mesafeden sonra tamamı ile kaybolduğunu göstermektedir. 18 mm ve üzeri mesafelerde elde edilen sonuçlar hedeflediğimiz yüzey enerjisini sağlamamakla birlikte 22 mm mesafeye kadar yüzey ile plazma arasında etkileşim olduğu görülmüş olup işlem süresinin uzatılması ile plazma etkisinin arttırılabileceği kanısına varılmıştır.

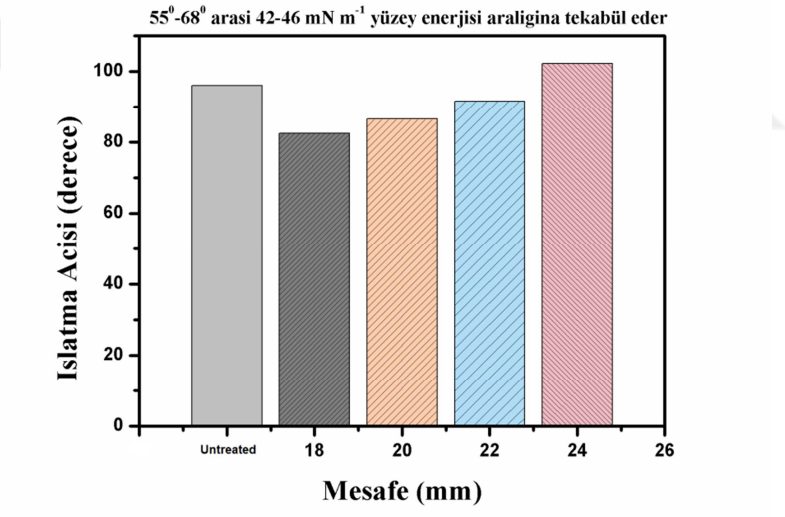
Tablo 3.11. PP yüzey ve torç arası uzak mesafelerde ıslatma açısı değişimi

Kod	Plazma öncesi			Plazma sonrası		
	Islatma açı.	Yüzey enerj.	Damlacık formu	Islatma açı.	Yüzey enerj.	Damlacık formu
D 18	96±3˚	**γ = 28±2 mN/m**		82,5˚	**γ = 30±2 mN/m**	
D 20				86,5˚		

Tablo 3.11. (devamı)

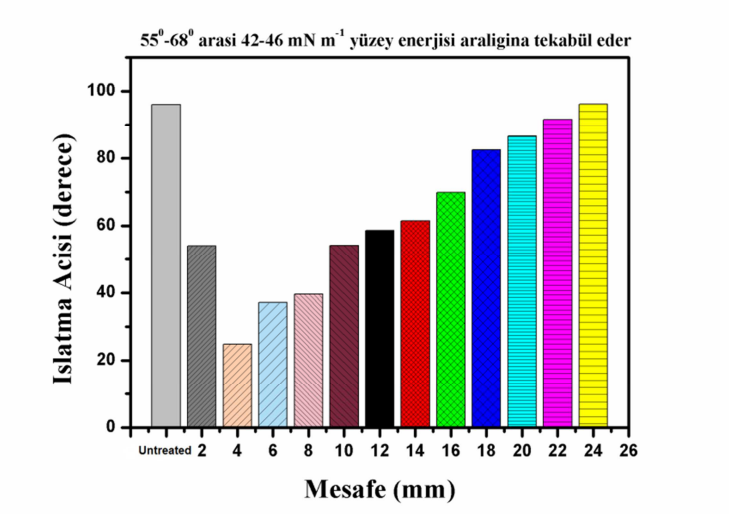
D 22	96±3˚	**γ = 28±2 mN/m**	 91,6˚	**γ = 30±2 mN/m**	
D 24			 96,2˚		
Sabit 120 mm/s hız için mesafe etkisi					

Plazma aktivasyonu işleminin sabit robot hızında uzak mesafelerin etkisinin verildiği grafik Şekil 3.14.'de sergilenmektedir. Bu grubun yüzey enerjisi değişimi oldukça az olmakla birlikte 24 mm mesafe için neredeyse sabit kalmıştır.



Şekil 3. 14. Yüzey-torç arası uzak mesafeler için ıslatma açısı değişimi

Plazma aktivasyonunda sabit işlem süresinde uygulama mesafesinin ıslatma açısına etkisinin incelendiği grafik Şekil 3.15.'de sergilenmektedir. Hedeflenen yüzey enerjisinin alt sınırı 42 mN/m değerine 63˚ ıslatma açısında ulaşılabildiği göz önünde bulundurulduğu takdirde 16 mm mesafenin üzeri 120 mm/s robot hızlarında uygun değildir.

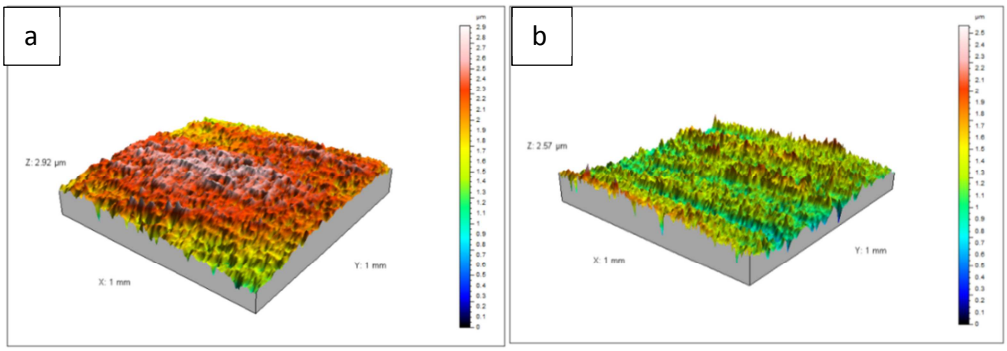


Şekil 3. 15. Sabit işlem süresinde uygulama mesafesine göre ıslatma açısı değişimi

Tablo 3.12.. Sabit hız ve farklı mesafe denemelerinden elde edilen yüzey enerjisi ölçüm sonuçları

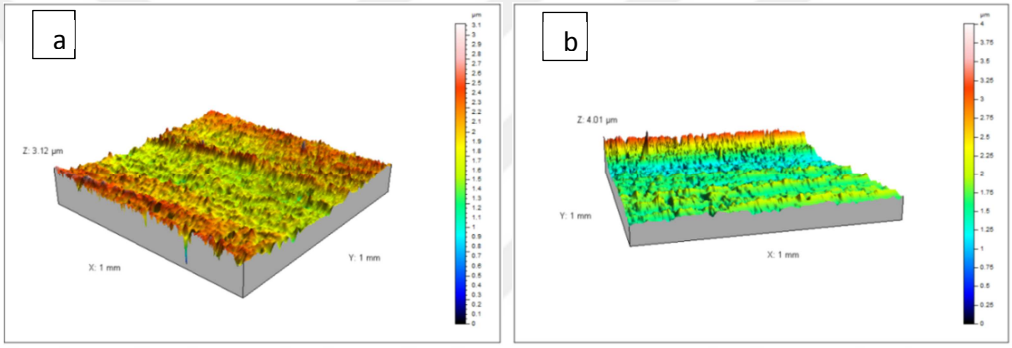
Yakın mesafeler	Orta mesafeler	Uzak mesafeler
2-8 mm	10-16 mm	18-24 mm
66±4 mN/m	42±2 mN/m	30±2 mN/m

Sabit aktivasyon süresinde mesafe etkisinin incelendiği deney grubundan 5 mm mesafeden 120 mm/s hız ile plazma aktivasyonu uygulanmış numune üzerinden alınan 3D profilometre görüntüsü Şekil 3.16.'da verilmektedir. Solda işlem görmemiş olan PP yüzeyi üzerinden alınmış olan yüzey görüntüsüne göre 5 mm mesafeden aktivasyon uygulanmış olan numunenin yüzeyi daha pürüzlü bir karakterdedir. Yüzey pürüzlülüğü değerleri R_z: 0,0121 µm ve R_a: 0,00104 µm değerlerindedir.



Şekil 3.16. a) İşlem uygulanmamış PP yüzeyi b) 5 mm mesafeden plazma aktivasyonu uygulanmış olan PP numunesi üzerinden alınan 3D profilometre görüntüleri

10 mm ve 15 mm mesafelerden sabit 120 mm/s hızla plazma aktivasyonu uygulanmış olan numune yüzeyleri üzerinden alınmış olan 3D profilometre görüntüsü Şekil 3.17.'de verilmektedir. Sırasıyla 10 mm mesafeden aktive edilmiş olan numunenin yüzey pürüzlülüğü R_z: 0,0156 µm ve R_a: 0,00115 µm ve 15 mm mesafeden aktive edilmiş olan numunenin yüzey pürüzlülüğü R_z: 0,00378 µm ve R_a: 0,000344 µm şeklindedir. Sonuçlardan anlaşıldığı üzere 15 mm mesafeden aktive edilmiş olan PP yüzeyi pürüzlülük bakımından aktivasyon işlemi uygulanmamış olan PP malzeme yüzeyine benzer karakterdedir. Yakın mesafelerden plazma işlemi uygulaması ile yüzeyin karakteristiği nanometre seviyelerinde değişimlere uğrayarak az miktarda pürüzlülük kazanmaktadır.

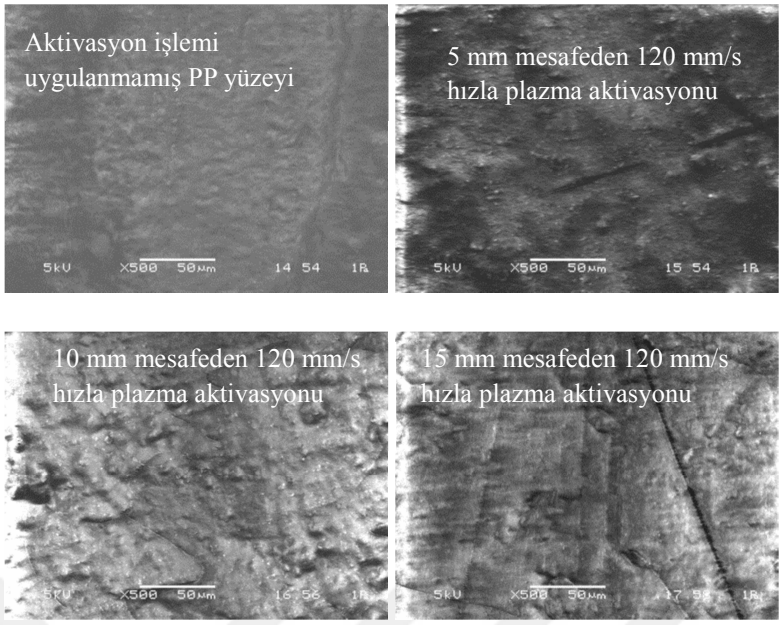


Şekil 3.17. a) 10 mm mesafeden b) 15 mm mesafeden 120mm/s hız ile plazma aktivasyonu uygulanmış numuneler üzerinden alınmış 3D profilometre sonuçları

Tablo 3.13. Sabit hız ve farklı mesafelerden plazma aktivasyonu uygulanmış numuneler üzerinden alınmış yüzey pürüzlülük değerleri

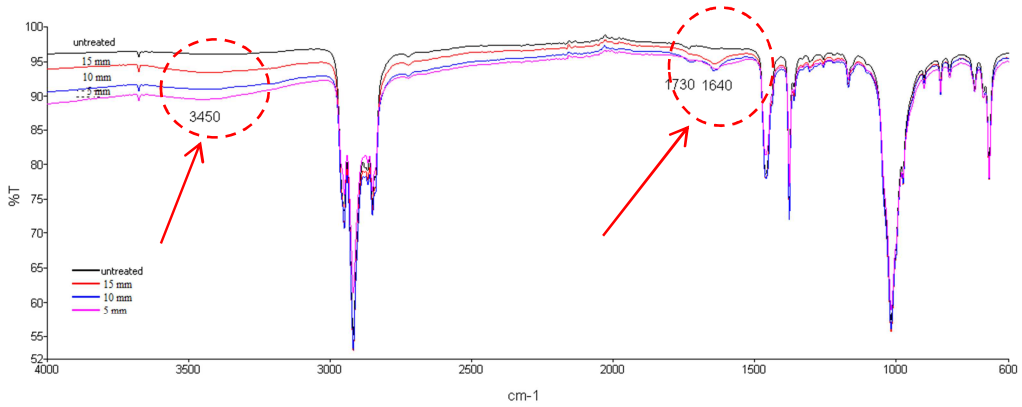
	İşlem görmemiş PP	Yakın mesafe	Orta mesafe	Uzak mesafe
Mesafe (mm)	-	2-8	10-16	18-24
Rz (µm)	0,00993	0,0121	0,0156	0,00378
Ra (µm)	0,00054	0,00104	0,00115	0,000344

Herhangi bir aktivasyon işlemi uygulanmamış ve 120 mm/s hızla 5, 10 ve 15 mm mesafelerden plazma aktivasyon işlemi uygulanmış olan PP yüzeyleri üzerinden alınmış olan SEM görüntüleri Şekil 3.18.'de verilmektedir. Aktivasyon işlemi ve mesafe değişimiyle elde edilen görüntüler 3D profilometreden elde edilen görüntü ve sonuçlarla tutarlıdır.



Şekil 3.18. Aktivasyon işlemi uygulanmamış ve 120 mm/s hızla farklı mesafelerden plazma aktivasyon işlemi uygulanmış olan numuneler üzerinden alınmış SEM sonuçları

Farklı uygulama mesafelerinden 120 mm/s hızla plazma aktivasyon işlemi uygulanmış olan numuneler üzerinden elde edilmiş FTIR sonuçları Şekil 3.19.'da verilmektedir. Plazma aktivasyonu uygulanan numunelerin 3650-3300 cm^{-1} bölgesinde yer alan piklerinin OH germe titreşimi olduğu bilinmektedir. 1830-1580 cm^{-1} bölgesinde 1738 cm^{-1} noktasında geniş C=O bağlarına ait pikler oluşmuştur. PP'deki C-C bağları plazma etkisiyle yükseltgenmiş ve bozunmuştur, bunun sonucunda mekanik dayanımı azalmıştır. Mesafe değişimlerine göre FTIR pikleri yorumlandığında yakın mesafelerde absorbsiyonun daha fazla olduğunu söylemek mümkün olmaktadır. Bu durum yakın mesafelerde oluşturulan C-O bağlarının daha fazla olduğunu düşündürmektedir.



Şekil 3.19. Sabit 120 mm/s hızda farklı uygulama mesafelerinde aktivasyon uygulanmış numunelerin FTIR sonuçları

3.1.3. Plazma nozüllerinin yüzey özelliklerine etkisi

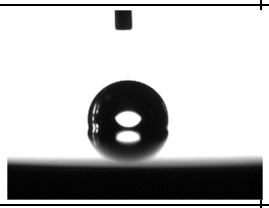
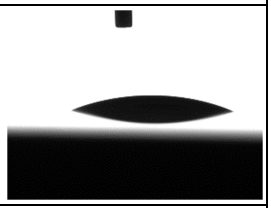
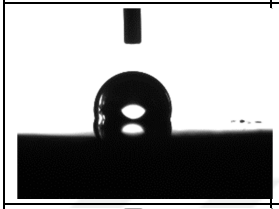
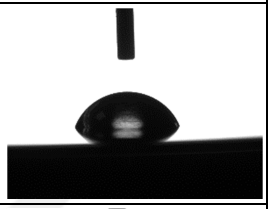
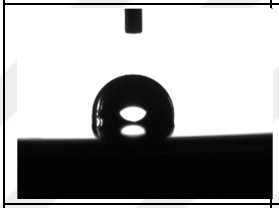
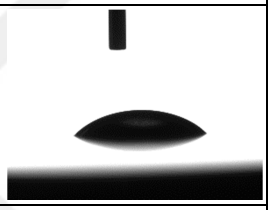
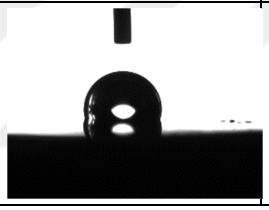
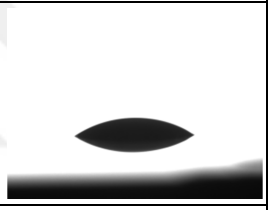
Plazma aktivasyon sisteminde bulunan 4 farklı plazma nozülünün geometri ve delik çapına bağlı olarak aktivasyon işlemindeki etkisinin incelendiği deney grubunda kullanılan nozüller ve kodları Tablo 3.14.'de verilmiştir. 22826 numaralı koda sahip olan plazma nozülünün delik çapı 4 mm olup aktivasyon genişliği 22 mm çapındadır. 22892 koda sahip olan torcun gövdesi 43 mm çapında, delik 4 mm çapa sahiptir. Bu plazma torcu ile uygulanan aktivasyon işleminde aktive edilen alanın çapı 50 mm olup geniş aktivasyon işlemleri için uygun olduğu düşünülmektedir. Endüstriyel uygulamalarda kullanılmasının uygun olacağı düşünülen ve deneysel çalışmaların son etabında elimize ulaşan diğer nozül 22894 numaralı 3,3 mm çapa sahip ve 40 mm tarama alanı imkanı sağlayan nozüldür. Geniş tarama alanı imkanının yanı sıra diğer büyük nozülden farklı delik eğimi nedeniyle 22892 numaralı nozüle göre daha yoğun bir plazma oluşturarak, daha yüksek yüzey enerjilerine ulaşma imkanı sağlamaktadır. 10145 kodlu plazma torcunun delik çapı 3,8 mm olup aktive ettiği alanın çapı 8 mm'dir.

Tablo 3.14. Farklı geometriye ve delik çapına sahip olan plazma nozülleri

				
Nozül tipi	**22826**	**22892**	**10145**	**22894**
Delik çapı	4 mm	4 mm	3,8 mm	3,3 mm
Tarama genişliği	22 mm	50 mm	8 mm	40 mm

Deneysel çalışmaların bu grubunda mevcut plazma nozüllerinin yüzey ıslatma kabiliyetine etkilerini tespit etmek ve hedeflenen yüzey enerjisi için uygun plazma torcunun seçimi amaçlanmıştır. Deneysel çalışma verilerinden seçilen uygun hız ve mesafe parametreleri kullanılarak plazma nozülünün yüzey ıslatma kabiliyetinin incelendiği bu grupta PP yüzey ile torc arası mesafe 15 mm alınmış ve plazma tabancasının bağlı olduğu robot 120 mm/s hıza set edilmiştir. Gerekli yüzey hazırlık işlemleri uygulanmış olan PP numuneleri üzerine hava plazması ile aktivasyon işlemi uygulanmıştır. Farklı nozüllerin kullanıldığı aktivasyon işlemi sonucunda ulaşılan yüzey ıslatma kabiliyetleri ile ilgili sonuçlar Tablo 3.15.'de sergilenmektedir. Başlangıçta 95˚ olrak ölçülen PP yüzeyinin ıslatma açısı farklı nozüller ile uygulanan plazma işlemi sonucunda farklı yüzey ıslatma açısı değerleri vermiştir. Elde edilen ıslatma açısı ve yüzey enerjisi sonuçları her bir nozül için farklı süre ve mesafe parametreleri belirlenmesi gerektiği sonucuna ulaşılmıştır. Endüstriyel olarak mevcut sisteme uygunluk ve yüzey enerjisi olarak üstünlük sağlayacağının düşünüldüğü nozül 22894 koduna sahip olan nozül olarak belirlenmiştir. 120 mm/s hız ve 15 mm mesafe koşullarında gerçekleştirilen deneylerde 22894 numaralı nozül ile 70 mN/m 22826 numaralı nozül ile 68 mN/m yüzey enerjilerine ulaşılabilmektedir.

Tablo 3.15. 120 mm/s hızla 15 mm mesafeden farklı plazma nozülleri kullanılarak uygulanmış aktivasyon işlemi sonucu ıslatma açıları

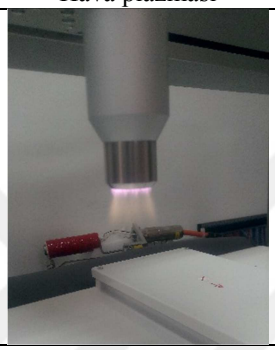
Numune Nozül tipi	Plazma öncesi			Plazma sonrası		
	Islatma açı.	Yüzey enerj.	Damlacık formu	Islatma açı.	Yüzey enerj.	Damlacık formu
22826	95±3°	**γ = 28±2 mN/m**		32,1°	**γ = 68 mN/m**	
22892				70,7°	**γ = 32±2 mN/m**	
10145				44,4°	**γ = 48±2 mN/m**	
22894				30,4	**γ = 70±2 mN/m**	
Sabit 120 mm/s hız ve 15 mm mesafe						

Tampon boya hatlarında, üretimin standartlaşmış olan hız, sure, mesafe gibi parametreleri bulunmaktadır. Sisteme adapte edilecek olan yeni plazma aktivasyonu için kritik konuda boya hattının sınır değerlerine ve üretim akışına uyumluluk sağlayacağı avantajlı durumların seçimidir. Seçilecek olan parametreler sistemin hız ve süresini olumsuz etkileyerek üretimi yavaşlatmamalı, mümkün ise hızlandırmalı ve dolayısıyla üretimin de hızı artmalıdır. Bu bağlamda yapılan sabit hız ve sabit mesafede farklı nozül uçlarının etkisinin incelendiği bölümde özellikle tercih edilen nozül tipi tek seferde daha geniş alanı tarayarak en yüksek yüzey enerjisi değerini sağlayabilecek olan nozül olduğu için en uygun 22894 kodlu nozül olarak belirlenmiştir. Deneysel olarak etkilerinin incelendiği her bir nozül için geometri ve çap farkının yüzey enerjisi üzerinde çok farklı sonuçlar gösterdiği gözlemlenmiş olup plazmanın kullanım yerine göre nozül tipleri için hız ve mesafe çalışmalarının yapılabileceği ön görülmüştür.

3.1.4. Plazma gazının yüzey özellikleri üzerine etkisi

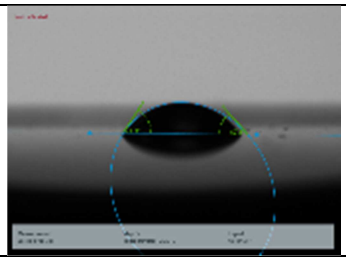
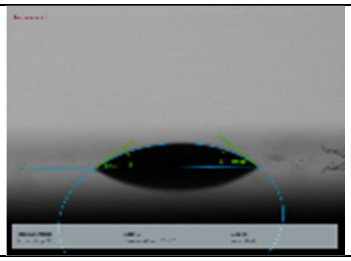
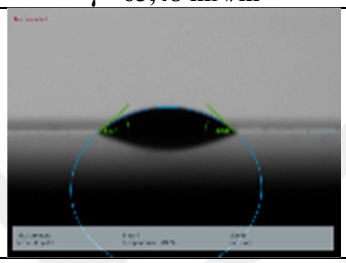
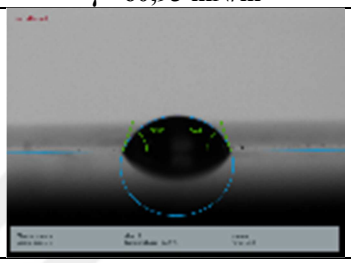
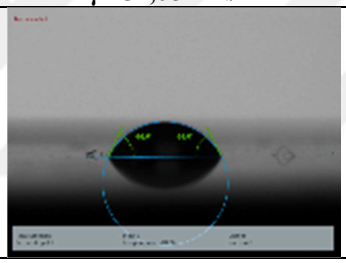
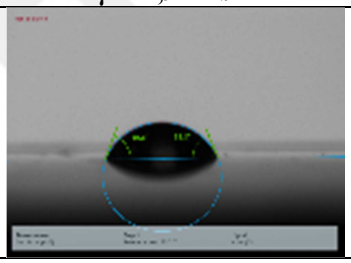
Deneysel çalışmaların bu aşamasında PP tampon malzemesinden 180 mm x 80 mm ebatlarında test numuneleri kesilmiş ve işlem öncesi ön yüzey temizlik işlemlerinin gerçekleştirilmesinin ardından hava ve azot plazmasının yüzey özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir.

Tablo 3.16. Plazma gazları deneysel çalışma planı

Hava plazması	Azot plazması
	
Uygulama Mesafesi: 5-10-15 mm Uygulama hızı: 120 mm/s	

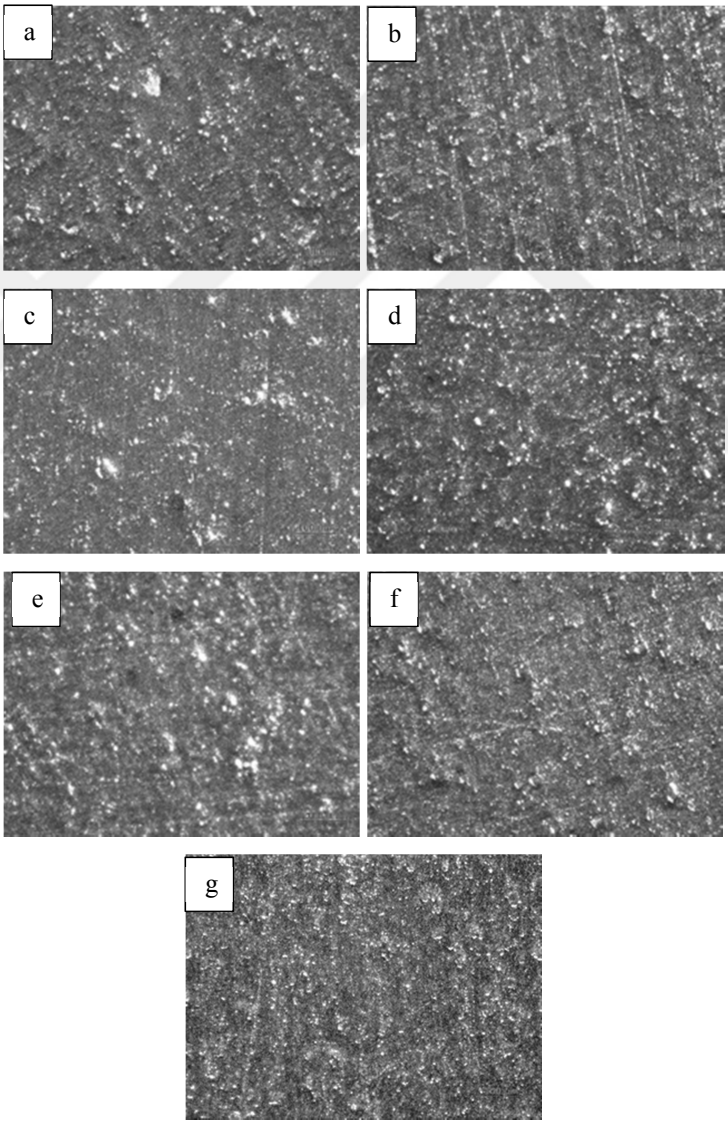
Yapılan deneysel çalışmalar kapsamında başlangıç yüzey enerjisi 28±2 mN/m ve 109˚ ıslatma açısına sahip olan PP yüzeyi azot ve oksijen plazması işlem uygulanmasından sonar yüzey enerjisi ve yüzey ıslatma açısı üzerine meydana gelen değişimler Tablo 3.17.'de verilmektedir. Azot ve hava plazması uygulamalarında plazma ile yüzey arası mesafenin artışı ile yüzey enerjisi değişimi arasında bağlantı olduğu anlaşılmaktadır. Tüm mesafelerde uygulanan azot plazmasının yüzey enerjisine katkısı hava plazmasına kıyasla daha yüksek olmakla birlikte kendi gruplarında incelendiğinde mesafe artışı ile birlikte aktivasyon etkisi düşüş göstermektedir. Azot plazması ile 5 mm mesafeden işlem uygulanan numunenin yüzey enerjisi deneysel sonuçlar içinde en yüksek performansı göstermekte olup 63±2 mN/m mertebesindedir. Bu değer 10 mm mesafede 57±2 mN/m, 15 mm mesafede 40±2 mN/m ye gerilemektedir. Hava plazması ile aktive edilmiş numunelerde ise en yüksek değer 5 mm mesafede elde edilmiş olup 58±2 mN/m ve 10 mm mesafede 40±2 mN/m ve 15 mm mesafede 38 mN/m mertebesine gerilemiştir.

Tablo 3.17. Farklı mesafelerden N_2 ve hava plazması uygulamalarının yüzey enerjisi ve yüzey ıslatma açısına etkisi

Mesafe	Azot plazması	Hava plazması
5 mm		
	Su: 42,9˚ **γ= 63,48 mN/m**	Su: 36,6˚ **γ= 60,93 mN/m**
10 mm		
	Su: 42,15˚ **γ= 57,08 mN/m**	Su: 71,3˚ **γ= 41,9 mN/m**
15 mm		
	Su: 64,2˚ **γ= 40,87 mN/m**	Su: 69,2˚ **γ= 38,19 mN/m**

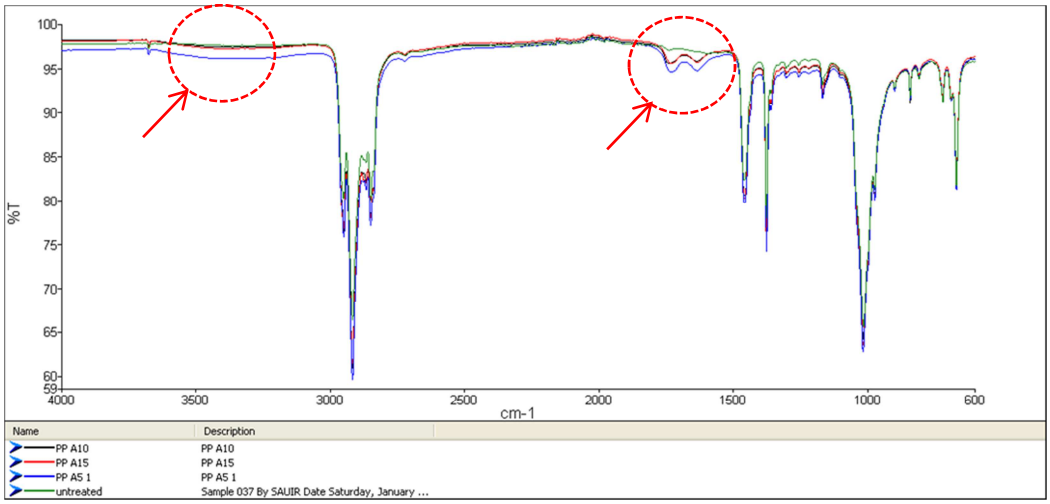
Farklı mesafelerden azot ve hava plazması ile aktivasyon işlemi uygulanmış olan numunelerin üst yüzeyinden alınan Stereo Mikroskop (SM) görüntüleri Şekil 3.20.'de verilmektedir. Şekil 3.20.a ve b'de 5 mm mesafeden sırasıyla azot ve hava plazmalarının etkisine bakıldığında püzülü bir yüzey hakim olup hava plazması uygulamasında enjeksiyon kalıp yönelim izleri devam etmektedir. Bu haliyle untreated PP'ye kıyasla daha pürüzlü bir yüzey morfolojisi sergilediğini söylemek mümkündür. Ancak kendi aralarında bir kıyaslama yapıldığında 5 mm mesafeden azot plazması yüzeyi hava plazmasına göre daha az pürüzlendirmiştir. 10 mm mesafeden işlem uygulanmış olan numunelerin üst yüzey görüntüleri Şekil 3.20.c ve d'de göründüğü üzere daha homojen dağılımlı ve daha az pürüzlülükler görünmektedir. Bu durum mesafenin daha az olduğu işlem mesafelerinde yüzey morfolojisinin etkilenebildiği fikrini düşündürmektedir. Kendi aralarında

kıyaslandığında 10 mm mesafeden azot plazması yüzeyi daha düzgün olup hava plazmasında pürüzlü bir yüzeyin hakim olduğunu söylemek mümkündür. 15 mm mesafeden uygulanan azot ve hava plazmalarının etkisi Şekil 3.20.e ve d'de verilmektedir. Bu mesafeden uygulanmış olan plazma aktivasyon işlemi yüzey morfolojisini işlem uygulanmamış PP'ye kıyasla fazla değiştirmemiş, ancak daha homojen pürüzsüz bir yüzey sağlamıştır. Kendi aralarında kıyaslandığında ise azot plazmasıyla aktive edilmiş olan yüzey hava plazması uygulamasına göre yüzey pürüzlülüğü daha fazladır.



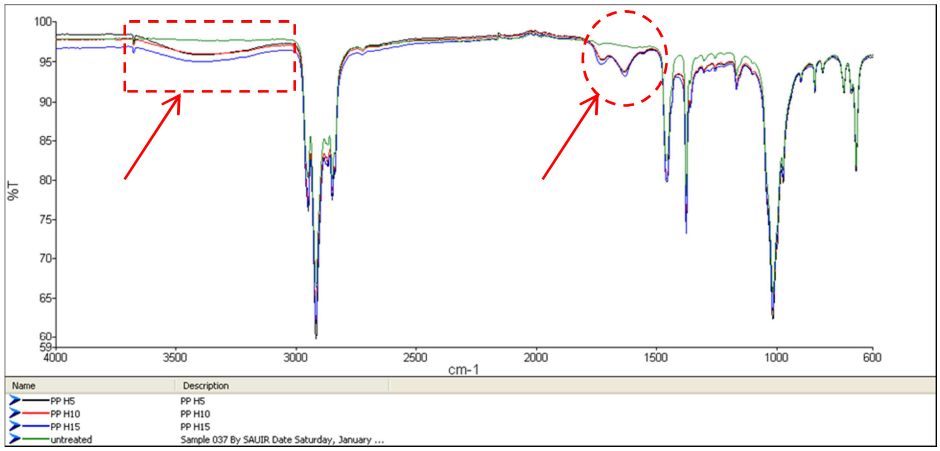
Şekil 3.20. a) 5 mm mesafeden N_2 plazması b) 5 mm mesafeden hava plazması c) 10 mm mesafeden N_2 plazması d)10 mm mesafeden hava plazması e) 15 mm mesafeden N_2 plazması f) 15 mm mesafeden hava plazması g) işlem uygulanmamış PP üst yüzey SM görüntüleri

Plazma yüzey aktivasyon işleminin etkilerinin anlaşılabilmesi amacıyla test numuneleri üzerine ATR-FTIR analizi uygulanmıştır. Azot plazması ile farklı yüzey-plazma mesafelerinden işlem uygulanmış olan numunelerin FTIR analiz sonuçları Şekil 3.21.'de verilmektedir. FTIR analizleri işlem görmemiş olan PP malzemeyle kıyaslandığında azot plazmasının malzeme kimyasal bağ yapısı değişimlerine etkisi hakkında önemli fikirler vermektedir. Özellikle 1510-1740 cm^{-1} bölgesinde plazma uygulanmış olan PP numunelerde dört yeni absorbsiyon piki gözlemlenmektedir. Bu piklerden 1545 cm^{-1} konumunda NH_2 ve NH titreşim pikleri gözlemlenmektedir. 1647 cm^{-1} konumunda bulunan bir diğer pik amid ve β-keto esterler ile aldehitler, karboksilik aitler ve alkollerin PP yüzeyinde bulunan hidrojen atomlarıyla etkileşimi ve hidrojen bağları oluşturması sonucunda elde edilen karbonil (C=O) gruplarının titreşimidir. 1647 cm^{-1} noktasında bulunan pik C=C gerilme titreşimi nedeniyle oluşmuş olabilir. 3100-3470 cm^{-1} bölgesinde bulunan 3183 ve 3357 cm^{-1} noktalarında bulunan pikler OH, NH veya NH_2 bağlarından kaynaklı olabilir. Azot plazması uygulamasında mesafenin değiştirildiği herbir numune için FTIR sonuçları incelenecek olduğunda, yakın mesafelerde plazma etkisinin arttığı, ve dolayısıyla absorbsiyon yüzdesinin artmış olduğu, mesafe artışı ile piklerin Untreated PP yüzeyinden elde edilen FTIR sonuçlarına yaklaştığını söylemek mümkündür. Wang, K., et al. yaptıkları çalışmalarda elde edilen FTIR sonuçlarını XPS sonuçları ile destekleyerek bahsedilen konumlarda oluştuğu düşünülen C-O, C-N, C=O, C-O-C, O-C=O, O-CO-O bağların varlığını ve oluşma miktarlarını vererek sonuçların rakamsal olarak desteklenmesini sağlamışlardır [64, 65, 66].



Şekil 3.21. Azot plazması ile 5, 10, 15 mm mesafelerden plazma aktivasyonu işlemi uygulanmış olan PP numune yüzeyinden alınan FTIR analizi sonuçları

Farklı uygulama mesafelerinden hava plazması uygulanarak hazırlanmış olan numuneler üzerinden elde edilmiş FTIR sonuçları Şekil 3.22.'de verilmektedir. Azot plazmasının FTIR sonuçlarından farklı olarak 3650-3300 cm^{-1} bölgesinde yer alan pikler aktivasyon sonucu oluşan OH bağlarından kaynaklanan pikler mevcuttur. 1738 cm^{-1} noktasında geniş C=O bağlarına ait pikler oluşmuştur. Mesafe artışı ile piklerin derinliğinde meydana gelen azalma IR absorbsiyonunun azaldığını ve dolayısıyla C-O bağlarının oluşumunun azaldığını göstermektedir.



Şekil 3.22. Hava plazması ile 5, 10, 15 mm mesafelerden plazma aktivasyonu işlemi uygulanmış olan PP numune yüzeyinden alınan FTIR analizi sonuçları

3.2. Sistemin Endüstriyel Adaptasyonunda Hız ve Mesafe Optimizasyonu

Endüstriyel sisteme adaptasyon uygulamaları için önemli olan kriterler, mevcut sistemde kullanılmakta olan alev aktivasyon prosesinin hat üzerinde işlem süresi ve bu sürede sağladığı yüzey enerjisidir. Plazma aktivasyon sisteminde bulunan nozüllerden en geniş çapa sahip 22892 kodlu nozül tek paso geçişlerinde 50 mm genişliğinde bir alanı taramaktadır. Diğer geniş nozül (22894) ise tek geçişte 40 mm alan taramaktadır. Alev aktivasyonunda ise alev tek seferde 250 mm bir alan tarayabilmektedir. Sistem adaptasyonunda aktivasyon süresinin optimizasyonu çalışmaları kapsamında 50 mm genişliğinde bir alan tarayan 22892 veya 22894 koduna sahip olan nozüllerin 2'li veya 3'lü kombinasyonlarının yapılması ile bu problemin aşılabileceği kanısı sonucunda parametrelerin optimizasyonu çalışmaları (Tablo 3.18.) ilk deneysel çalışmaların ve sistem yönlendirmelerinin de dikkate alınması ile geniş nozül ile tekrarlanmıştır.

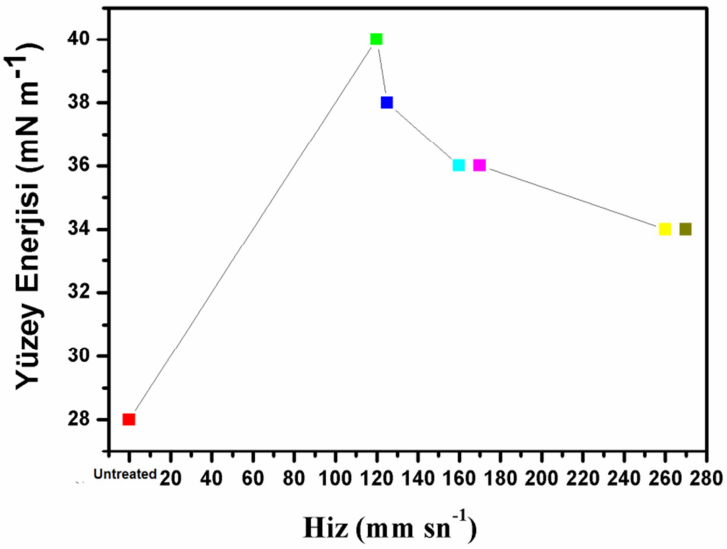
Tablo 3.18. Endüstriyel adaptasyonda gerekli olan hız parametrelerinin teorik belirlenmesi

Nozül tipi	**Nozül sayısı**	**Tabanca hızı (mm/s)**	**Nozül tipi**	**Nozül sayısı**	**Tabanca hızı (mm/s)**	**Nozül tipi**	**Nozül sayısı**	**Tabanca hızı (mm/s)**
22892	1	700	22826	1	1590	22894	1	875
22892	2	340-360	22826	2	795	22894	2	430
22892	3	260-270	22826	3	530	22894	3	290
22892	4	160-170	22826	4	390	22894	4	210
Tarama alanı : 50 mm			Tarama alanı : 22 mm			Tarama alanı . 40 mm		
Tampon üzerinde taranacak alan : 2450000 mm^2 Süre : 70 s Tarama hızı : 35000 mm/s								

IPA emdirilmiş bezler ile gerekli ön hazırlık işlemleri tamamlanmış olan PP tampon parçaları üzerine 22892 numaralı nozül ile fabrikasyon sistemine uygun olan hız ve mesafe değişkenleri ile aktivasyon denemeleri yapılmıştır. Tekrarlı denemeler sabit 10 mm ve sabit 8 mm nozül-yüzey mesafelerinde sırasıyla 120 mm/s, 125 mm/s, 160 mm/s, 170 mm/s, 260 mm/s ve 270 mm/s robot hızlarında aktive edilmiş yüzeylerin yüzey enerjisinin ölçümü şeklinde gerçekleşmiştir. Aktivasyon sırasında plazma jeneratörü parametreleri 300 V çıkış gerilimi, 18,2 A akım ve 21,0 kHz frekansta 4 bar basınçlı hava plazması şeklinde uygulanmıştır. Uygulanan aktivasyon işlemi hız değişimi ve yüzey enerjisi ölçüm sonuçları Tablo 3.19.'da verilmektedir.

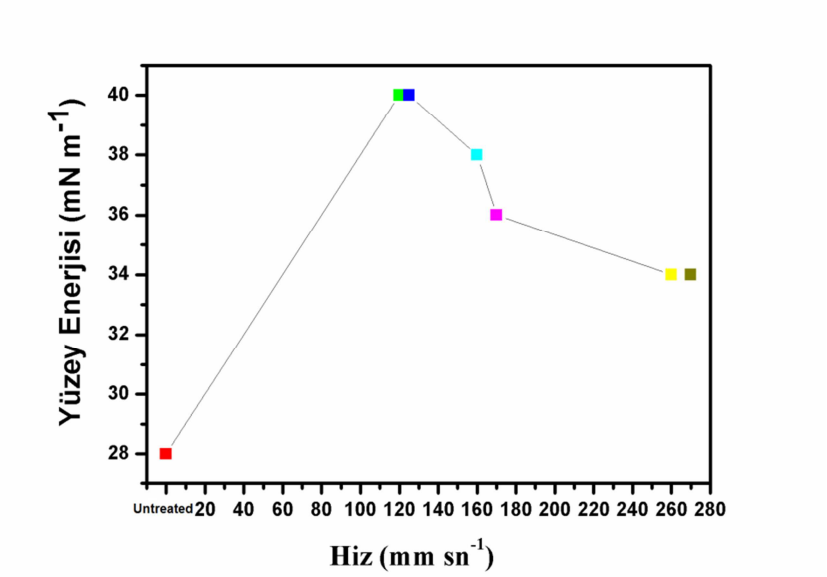
Tablo 3.19. 22892 numaralı nozül ile farklı mesafe ve robot hızlarında gerçekleştirilen aktivasyon işlemi sonucunda yüzey enerjisi değerleri

Uygulama hızı	**Mesafe**	**Ortalama yüzey enerjisi**	**Mesafe**	**Ortalama yüzey enerjisi**
120 mm/s	10 mm	40 mN/m	8 mm	40 mN/m
125 mm/s		38 mN/m		40mN/m
160 mm/s		36 mN/m		38 mN/m
170 mm/s		36 mN/m		36 mN/m
260 mm/s		34 mN/m		34 mNm
270 mm/s		34 mN/m		34 mN/m
*Sabit 10 mm uygulama mesafesi **Hız değişken				



Şekil 3.23. Sabit 10 mm mesafeden farklı hızlarda uygulanan plazma aktivasyonu sonrası yüzey enerjisi değişimi

Uygulanan plazma aktivasyon işlemlerinde 120-125 mm/s hızlarda yapılan aktivasyon işlemlerinde hedeflenen yüzey enerjisi değerleri sağlanırken, 125 mm/s'nin üzerindeki denemelerde hedeflenen yüzey enerjisi değerlerine 10 mm mesafeden ulaşılamamıştır (Şekil 3.23.). Ancak 160 mm/s hız denemelerinde 8 mm mesafeden 38 mN/m yüzey enerjisi değerine ulaşılabilmiştir (Şekil 3.24.).

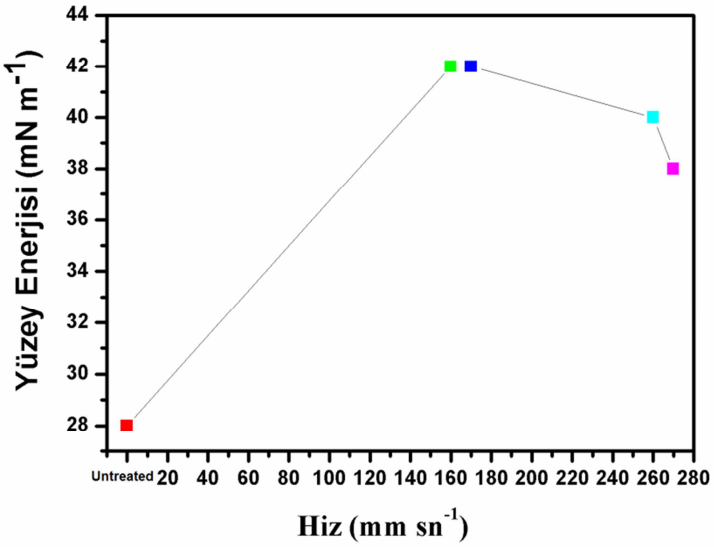


Şekil 3.24. Sabit 8 mm mesafeden farklı hızlarda uygulanan plazma aktivasyonu sonrası yüzey enerjisi değişimi

Sabit 10 mm uzaklıktan 160 mm/s ve üzerindeki hızlar için paso sayısının etkisinin incelendiği bir seri denemeler sonucunda 10 mm mesafeden hedef yüzey enerjisine ulaşılamayan numuneler için paso sayılarının arttırılarak yüzey enerjisini de arttırmanın mümkün olduğu görülmüştür (Tablo 3.20., Şekil 3.25.).

Tablo 3.20. 22892 numaralı nozül ile sabit 10 mm mesafe farklı robot hızlarında 2 paso plazma aktivasyon işlemi uygulamasında yüzey enerjisi değerleri

Uygulama hızı	**Paso sayısı**	**Ortalama yüzey enerjisi**
160 mm/s	2 paso	42 mN/m
170 mm/s		42 mN/m
260 mm/s		40 mN/m
270 mm/s		38 mN/m
*Sabit 10 mm mesafe-2 paso **Hız değişken		



Şekil 3.25. Sabit 10 mm mesafeden farklı hızlarda 2 paso plazma işlemi uygulaması sonucunda yüzey enerjisi değişimi

Plazma aktivasyon işleminde kullanılan hava basıncının aktivasyon sonrası yüzey enerjisine etkisini incelemek amacıyla 120 mm/s hız ve 10 mm mesafeden farklı gaz basınçları kullanılarak oluşturulan plazma ile aktivasyon işlemi uygulanmış ve devamında yüzey enerjileri ölçülmüştür. Hava basıncı 3 bar'ın altına çekildiğinde plazmanın oluşmadığı gözlemlenmiştir. Farklı hava basınçlarında oluşturulan plazmanın aktivasyon etkisi Tablo 3.21.'de verilmektedir. Basınç değerlerinin artışıyla oluşan plazma alevinin renginin açıldığı ve kontrolsüzce saçılma eğilimi gösterdiği tespit edilmiş olup, aktivasyon işlemi sonrasında beklenen yüzey enerjisi değerlerine ulaşılamaması nedenini de açıklamaktadır.

Tablo 3.21. Sabit 120 mm/s ve 10 mm mesafeden farklı hava basınçlarında aktivasyon işlemi sonucu yüzey enerjisi değerleri

	Hava basıncı	**Ortalama yüzey enerjisi**
* Sabit 120 mm/s hız ** Sabit 10 mm mesafe	3 bar	38 mN/m
	5 bar	36 mN/m
	6 bar	36 mN/m

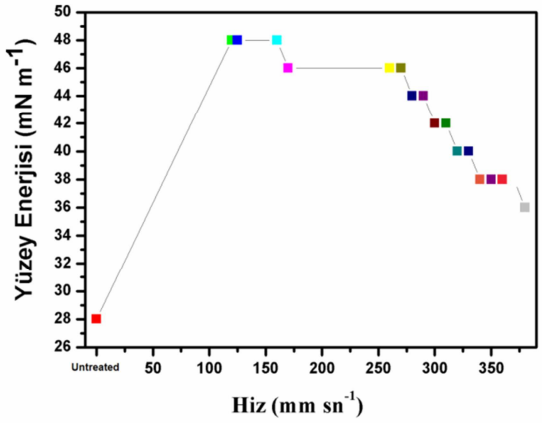
22894 koduna sahip nozül kullanılarak 10 mm mesafeden farklı hızlarda hava plazması ile yüzey aktivasyonu işlemi uygulanarak yüzey enerjisi değerleri

kaydedilmiştir. (Tablo 3.22.). Yapılan denemeler sonucunda oluşan yoğun plazma nedeniyle 22892 numaralı nozüle kıyasla daha yüksek yüzey enerjisi değerlerine ulaşılmış olup, 370 mm/s hızlara kadar hedeflenen yüzey enerjisini sağlamaktadır.

Tablo 3.22. 22894 numaralı nozül ile 10 mm mesafeden farklı hızlarda yüzey aktivasyonu uygulaması ile yüzey enerjisi değerleri

Hız (mm/s)	120	125	160	170	260	270	280	290	300	310	320	330	340	350	360	370	380
Mesafe (mm)	10																
Yüzey enerj. (mN/m)	48	48	48	46	46	46	44	44	42	42	40	40	38	38	38	38	36

10 mm mesafeden farklı robot hızlarında plazma aktivasyonu uygulanmış olan numunelerin hıza bağlı olarak yüzey enerjileri değişimi Şekil 3.26.'da sergilenmektedir. Beklendiği üzere hız artışı (aktivasyon süresinin kısalması) ile yüzey enerjisinin ulaştığı değerlerde azalma gözlemlenmektedir. Ancak 120 mm/s hızdan 370 mm/s hızlara kadar elde edilen yüzey enerjisi değerleri endüstriyel uygulamalar için hedeflenen yüzey enerjisi değerlerini sağlamaktadır. 380 mm/s hızlardan sonra yüzey enerjisi 36 mN/m değerine düşerek hedef minimum değerin altında kalmaktadır.



Şekil 3.26. 22894 numaralı nozül ile 10 mm mesafeden farklı hızlarda plazma aktivasyonu uygulanmış numunelerin yüzey enerjileri

3.3. Endüstriyel Performans Testleri

Atmosferik basınç plazma aktivasyon sistemi kullanılarak, bir önce ki dönemde tespiti yapılan endüstriyel uygulamalara elverişli hız, mesafe ve nozül parametreleri kullanılarak 180 mm x 80 mm boyutlarında test numuneleri hazırlanmıştır. Ön hazırlık işlemleri tamamlanmış olan numuneler, 22894 numaralı nozül (Şekil 3.27.) kullanılarak, 10 mm mesafeden 360 mm/s hız ile plazma aktivasyonuna maruz bırakılmıştır.



Şekil 3.27. Deney numunelerinin hazırlanışı ve boyanması

Hazırlanan tüm numuneler boya hattına girecek olan tampon üzerine çift taraflı bant yardımı ile yapıştırılmış ve alüminyum bant kullanılarak iletkenlikleri sağlandıktan sonra boyama işlemi uygulanmıştır. Boyanan numuneler sırasıyla tanımlanan endüstriyel testlere tabi tutulmuştur. Standart üretimde alev uygulaması ile boyanmış tampon numuneleri üzeinden alınan test sonuçları ile birlikte karşılaştırmalı kaydedilmiştir.

3.3.1. Görünüm ve parlaklık

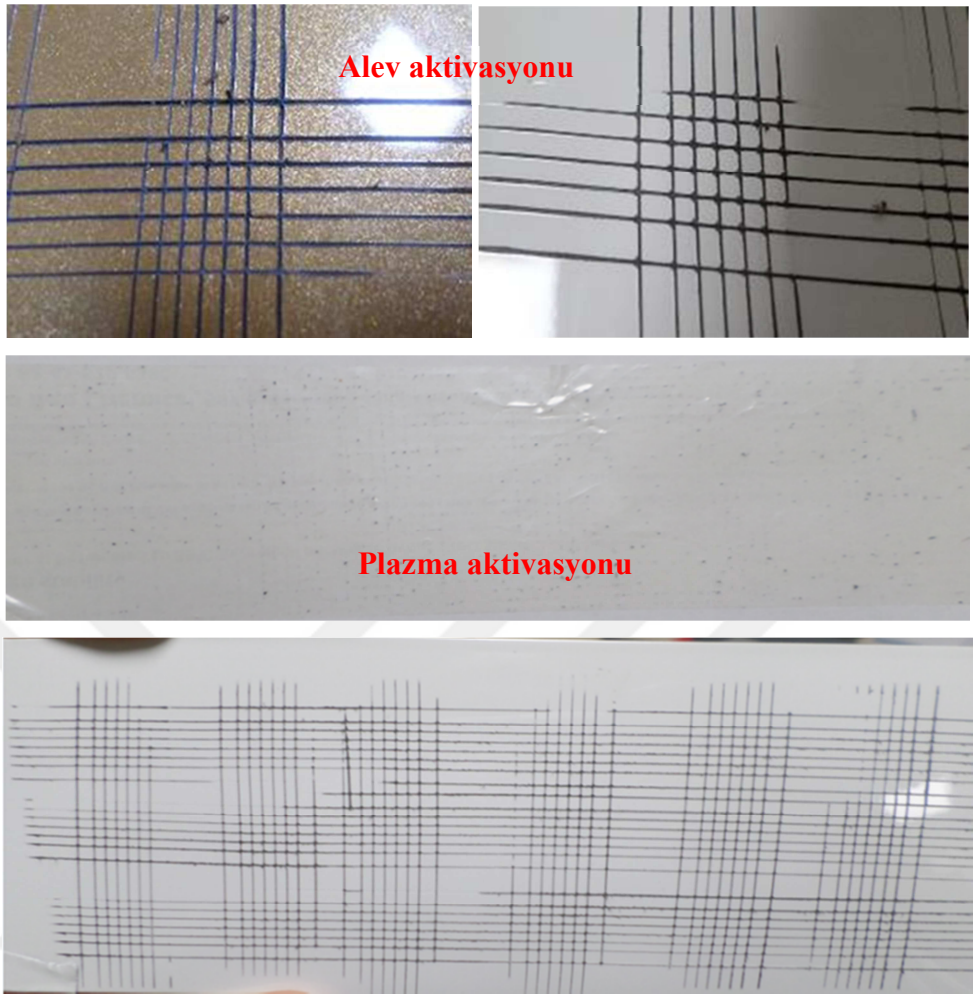
Boyanmış numuneler üzerinden göz ile yapılan ilk incelemelerde, kaplama yüzeyi üzerinde herhangi bir boya kusuruna rastlanmamıştır. Yatay ve dikey doğrultularda 60˚ açıyla gerçekleştirilen ölçümler doğrultusunda renk ve parlaklık uygundur. Alev ile aktive edilerek boyanmış olan test numuneleri için de yüzey görüntüsü ve kalitesi benzer seviyede olup standartlarda belirlenen uygunluktadır.

3.3.2. Adhezyon testi (çapraz kesim)

Alev ve plazma aktivasyonları sonrasında boyanmış numuneler üzerine yapılan adhezyon testi sonucunda elde edilen görüntüler Şekil 3.28.'de verilmektedir. Test sonucunda plazma aktivasyonu ile hazırlanmış numunenin adhezyon seviyesi M-1.0 alev ile hazırlanmış olan numunelerin adhezyon seviyesi M-1.5 seviyesinde ölçülmüş ve test sonucu uygun bulunmuştur. Ayrıca boyanmış plakanın kesitinden alınmış olan numunenin mikroskobik incelemeleri sonucunda boya kalınlıkları Tablo 3.23.'de verilen gibi olup boya kalınlıkları uygun seviyededir.

Tablo 3.23. Boyanmış numune kesitinden alınan kalınlık ölçüm sonuçları

	Primer	Ölçülen (µm)	Sonuç	Boya	Ölçülen (µm)	Sonuç	Vernik	Ölçülen (µm)	Sonuç
Plazma	6±2 µm	6	OK	25±5 µm	20	OK	33±5 µm	35	OK
Alev	6±2 µm	5	OK	25±5 µm	23	OK	33±5 µm	32	OK



Şekil 3.28. Boya sonrasında yapılan adhezyon testi sonucunda elde edilen görüntü

3.3.3. Darbe dayanımı

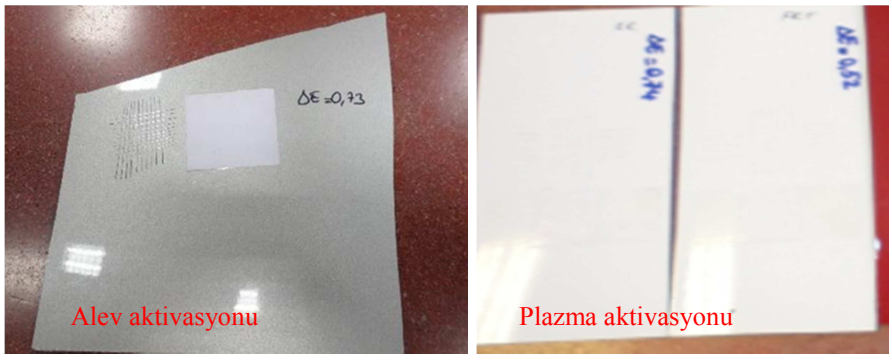
Standartlarda sabit olarak belirlenmiş olan yük ve test şartlarında alev ve plazma ön işlemleri uygulanarak boyanmış olan tampon numuneleri üzerine uygulanmış darbe dayanım testi sonrası alınmış yüzey görüntüleri Şekil 3.29.'da verilmektedir. Test sonrasında her iki aktivasyon yöntemiyle ön işlem uygulanmış numuneler için de darbe dayanım özellikleri yeterli ve uygun olarak raporlanmıştır.



Şekil 3.29. a) Alev aktivasyonu sonrasında boyanmış b) Plazma aktivasyonu sonrasında boyanmış tampon numuneleri

3.3.4. Nem direnci

Alev aktivasyonu ve plazma aktivasyonu sonrasında boyanarak hazırlanmış olan test numunelerine standartları belirtilmiş şartlar altında nem direnci testi uygulanmıştır. Test sonrasında boyalı yüzeyler üzerinden alınmış olan görüntüler Şekil 3.30.'da ve test sonuçları ise Tablo 3.24.'de verilmektedir. Her iki yüzey ön işlemiyle test sonucunda uygun direnç seviyeleri tespit edilmiş olup alev aktivasyon işlemiyle hazırlanmış olan numunelerin renk değişimi 0,73 ve gray scala seviyesi 4,5 iken bu değerler plazma aktivasyonu ile hazırlanmış olan numuneler için sırasıyla 0,52 ve 5 seviyelerindedir. Deney sonucu başarılıdır.



Şekil 3.30. Alev ve plazma aktivasyon yöntemleri ardından boyanarak hazırlanmış olan numunelerin nem direnci testi

Tablo 3.24. Boyanmış numunelerin nem direnci testi sonuçları

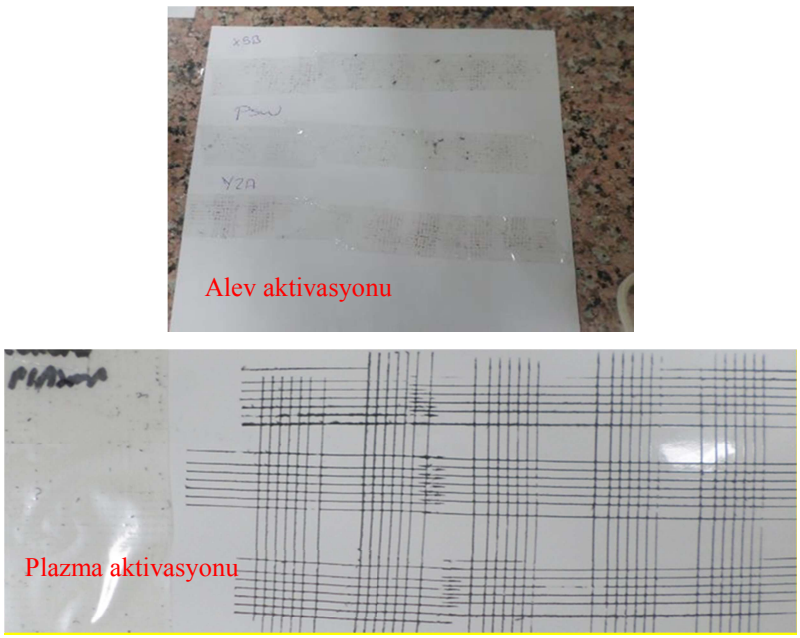
Numune	Adhezyon seviyesi (max:2,5M)	Renk değişimi ΔE. Max: 2,0	Gray scala Min:3	SONUÇ
Alev	1	0,73	4,5	OK
Plazma	1	0,52	5	OK

3.3.5. Su direnci

Standartları verilen şartlar altında musluk suyunda bekletilen test numuneleri bekleme süresi sonunda sudan çıkarılarak kurutulmuş ve nem çıkarma işlemi yapılmıştır. Gözle yapılan ilk muayeneler sonucunda herhangi bir boya kusuruna rastlanmamıştır. Daha sonra adhezyon, renk değişimi ve parlaklık testleri yapılan numunenin test sonuçları Tablo 3.25.'de, test sonrası görüntüsü ise Şekil 3.31.'de verilmektedir. Test sonucunda elde edilen adhezyon, renk değişim ve parlaklık kriterleri uygun değerlerde olup numuneler testten geçmiştir.

Tablo 3.25. Su direnci testi uygulamasından sonra adhezyon ve parlaklık sonuçları

	Çapraz kesim M-2,5 ve daha iyisi	Blister	Gray scala Min:3	Spec ΔE* Max: 2
Plazma numunesi	1	OK	4,5	0,56
Alev numunesi	1	OK	4	1,03



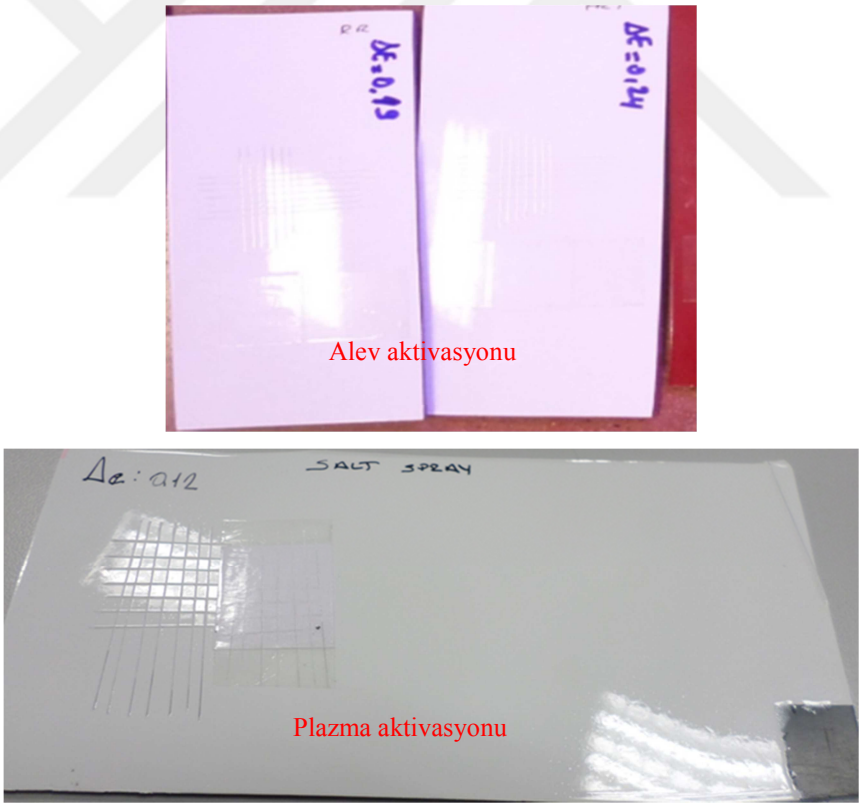
Şekil 3.31. Su direnci testi sonrasında numune görüntüsü

3.3.6. Tuz püskürtme direnci

Sıcaklık, nem ve püskürtme oranları standartlarca belirlenmiş olan test şartlarında gerçekleştirilen tuz püskürtme testi sonucunda parçaya görünüm muayenesi, adhezyon, renk değişimi ve parlaklık testleri uygulanmış ve sonuçlar Tablo 3.26.'da ve testten çıkan parçanın görüntüsü Şekil 3.32.'de verilmiştir. Test sonrasında yapılan muayene ve değer belirleme çalışmalarında numunenin görünüm, adhezyon, renk değişimi ve parlaklık değerlerinin uygun olduğu rapor edilmiştir.

Tablo 3.26. Tuz püskürtme testi sonrasında adhezyon, renk değişim ve parlaklık sonuçları

Numune	Adhezyon seviyesi (Max. M-2,5)	Renk değişimi (ΔE: Max. 2,0)	Gray scala (Min. 3)	Görünüm	Sonuç
Plazma	1	0,12	5	OK	OK
Alev	1	0,24	5	OK	OK



Şekil 3.32. Tuz püskürtme testi sonrasında numune görünümü

3.3.7. Asit direnci

Asit çözeltisinin standartlarını verdiğimiz derişim ve şartlar altında kaplamaya damlatılması ile yapılan bu test sonucunda gerçekleştirilen muayene ve testlerin sonuçları Tablo 3.27.'de ve test parçasının görüntüsü Şekil 3.33.'de verilmektedir. Test sonucunda numunenin adhezyon ve parlaklık seviyeleri alev ve plazma numuneleri için aynı ve uygun bulunmuştur.

Tablo 3.27. Asit direnci testi sonrasında yapılan ölçüm sonuçları

	Adhezyon seviyesi (max. M-2,5)	Gray scala (Min.3)	Sonuç
Plazma	1	5	OK
Alev	1	5	OK



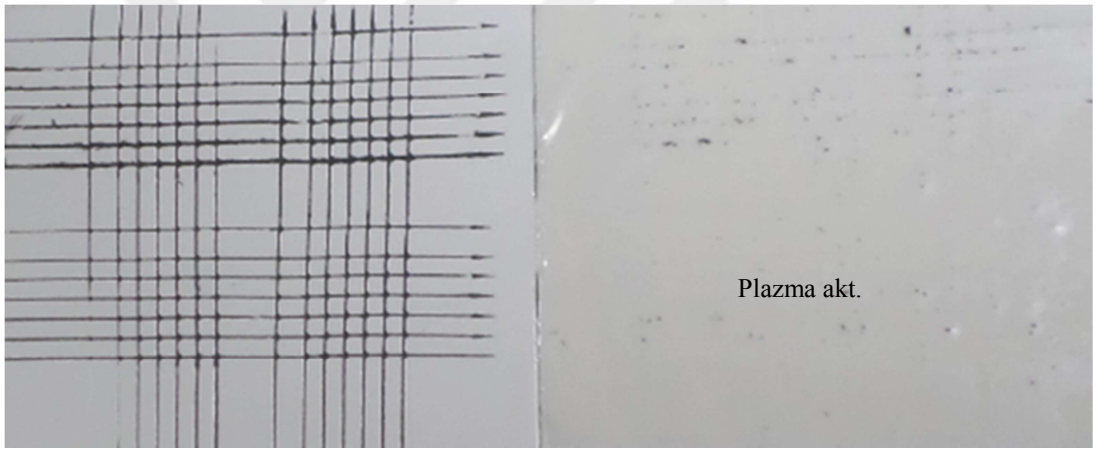
Şekil 3.33. Asit direnci testi sonrasında numune görüntüsü

3.3.8. Alkali direnci

Standartlarda şartları ve derişimleri verilen şekilde gerçekleştirilen alkali testi sonrasında numunenin adhezyon ve parlaklık seviyeleri incelenmiştir ve sonuçlar Tablo 3.28.'de verilmektedir. Ölçümler sonucunda alev ve plazma numunelerinin adhezyon ve parlaklık seviyeleri eşit ve uygun bulunmuş ve başarılı sonuçlanmıştır. Plazma numunesinin test sonrası yüzey görünümü Şekil 3.34.'de verilmektedir.

Tablo 3.28. Alkali direnci testi sonrasında yapılan seviye ölçüm sonuçları

	Adhezyon seviyesi (max. M-2,5)	Gray scala (Min.3)	Sonuç
Plazma	1	5	OK
Alev	1	5	OK



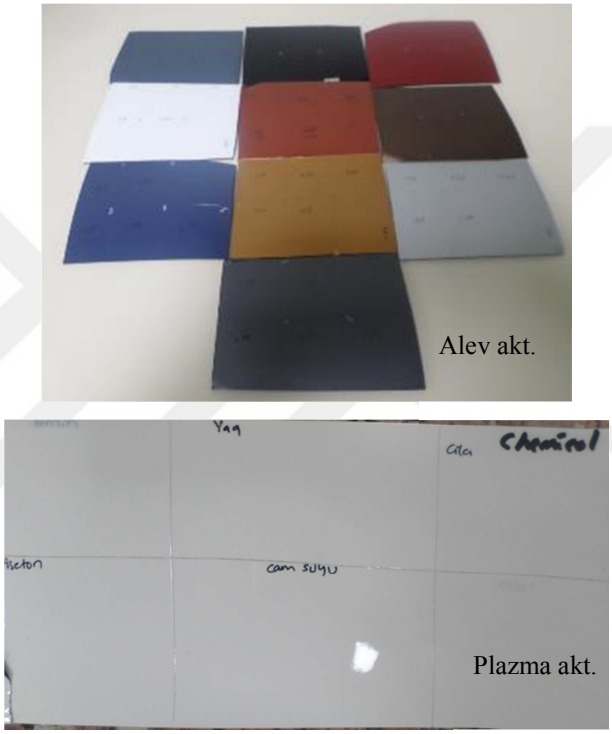
Şekil 3.34. Alkali direnci testi sonrasında numune yüzey görüntüsü

3.3.9. Kimyasal dayanım

Test standartlarınca belirlenmiş olan farklı kimyasallar kullanılarak belirli şartlar altında gerçekleştirilen kimyasal dayanım testi sonucunda her bir kimyasal için parlaklık seviyesi ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Test sonuçları Tablo 3.29.'da, test sonrası numune yüzeyleri görüntüsü Şekil 3.35.'de verilmektedir. Kimyasal madde uygulaması sonucunda kaplama yüzeyi parlaklık ve görünüm açısından uygun bulunmuştur.

Tablo 3.29. Kimyasal dayanım testi sonucunda raporlanan parlaklık değerleri

	Benzin	Ayakkabı parlatıcısı	Cam suyu	Etil alkol	Aseton	Gray scala (min.3)	Sonuç
Plazma	UYGUN	UYGUN	UYGUN	UYGUN	UYGUN	4,5	OK
Alev	UYGUN	UYGUN	UYGUN	UYGUN	UYGUN	5	OK



Şekil 3.35. Kimyasal dayanım testi sonucunda yüzey görünümü

3.3.10. Isı dayanımı

Sıcaklık ve süre şartları test standartlarınca belirtilen koşullarda gerçekleştirilen ısıl dayanım testi sonucunda adhezyon, renk değişimi ve parlaklık kontrolleri yapılan numunelerin elde edilen değerleri Tablo 3.30.'da ve test sonrası parçalar üzerinden alınan görüntüler Şekil 3.36.'da verilmektedir. Test sonucunda alınan ölçümlerde numuneler testten başarıyla geçmiştir.

Tablo 3.30. Isı dayanımı testi sonrasında alınan adhezyon, renk değişimi ve parlaklık sonuçları

	Adhezyon seviyesi (max. M-2,5)	Renk değişimi (ΔE: max.2)	Gray scala (min. 3)	Görünüm	Sonuç
Plazma	1	0,54	5	OK	OK
Alev	1	0,56	4,5	OK	OK



Şekil 3.36. Isı dayanımı testi sonrasında numune yüzey görüntüsü

3.3.11. Isı çevrimi dayanımı

Sıcaklık, tip ve çevrim sayıları standartlarda belirtildiği şekilde gerçekleştirilen ısı çevrimi dayanımı testi sonrasında adhezyon, renk değişimi ve parlaklık ölçümleri sonuçları Tablo 3.31.'de verildiği şekildedir. Test sonucunda numunelerin adhezyon, renk değişimi ve parlaklık değerleri geçerli ve uygun bulunmuştur. Test sonrası yüzey görüntüleri Şekil 3.37.'de verilmektedir.

Tablo 3.31. Isı çevrim dayanımı testinden sonra alınan ölçümler

	Adhezyon seviyesi (max. M-2,5)	Renk değişimi (ΔE: max.2)	Gray scala (min. 3)	Görünüm	Sonuç
Plazma	1	0,47	5	OK	OK
	1	0,58	5	OK	OK
Alev	1	0,21	5	OK	OK
	1	1,15	4	OK	OK



Şekil 3.37. Isı çevrim dayanımı testi sonucu plazma uygulanmış yüzeyelerden alınan görüntüler

3.3.12. Aşınma dayanımı

Standartlarda belirtilen koşullar kullanılarak gerçekleştirilen aşınma testi sırasında cihaz ve test numunesinden alınan görüntüler Şekil 3.38.'de verilmektedir. Test sonucunda raporlanan sonuç aşınma değer ve görünümünün uygun olduğu şeklindedir.



Şekil 3.38. Aşınma testi esnasında alınmış olan test cihazı ve numune görüntüleri

3.3.13. İklimlendirme testi

Standartları belirli olan test hizmet alımı karşılığında bir firmada gerçekleştirilmiş olup, test hızlandırılmış iklim direnci testidir. Test öncesi kaydedilen renk ve parlaklık değerleri Tablo 3.32.'de verilmektedir.

Tablo 3.32. İklimlendirme testine tabi tutulacak boyalı numuneler üzerinden ölçülen değerler

Değerlendirme kriterleri		Test öncesi alınan değerler			
		No:1	No:2	No:3	No:4
Parlaklık derecesi (60˚), GU		95,1	94,3	94,8	92,5
Renk değerleri	L*	92,41	92,45	92,35	92,37
	a*	-1,01	-0,90	-1,09	-1,09
	b*	1,25	1,27	1,13	1,22

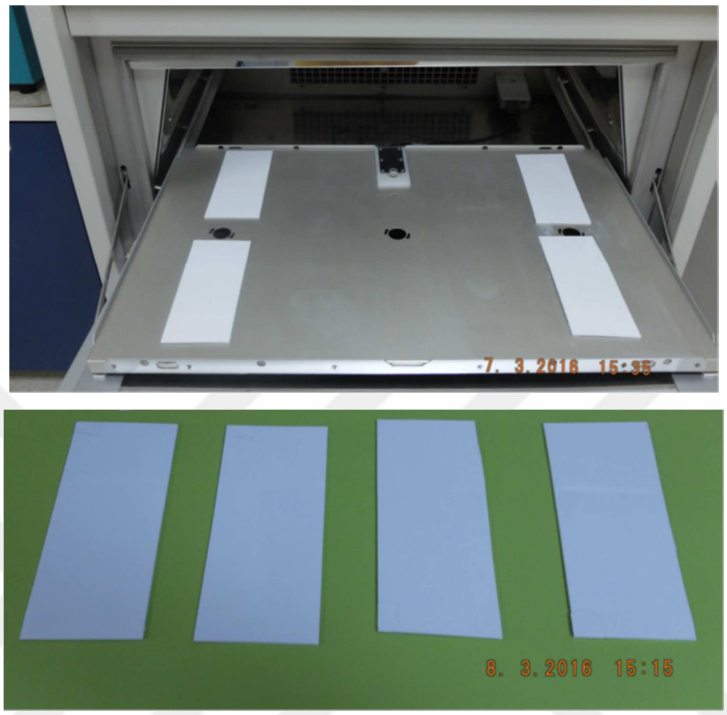
Belirtilen ışık ve ortam şartlarında gerçekleştirilen test sonrasında kaydedilen renk ölçüm değerleri ve sonuçların yorumunu içeren veriler ise Tablo 3.33.'de verildiği şekildedir. Renk değerleri ve değişiminde ΔL, Δa, Δb, ΔE* ifadeleri kullanılmıştır. Anlamları ise şu şekildedir;

a. ΔL: - olarak ifade edilmiş ise kaplamada beyazlaşma +olarak ifade edilmiş ise kaplamada kararma oluşmuştur
b. Δa: - olarak ifade edilmiş ise kaplamada yeşerme + olarak ifade edilmiş ise kaplamada kızarma oluşmuştur
c. Δb: - olarak ifade edilmiş ise kaplamada mavileşme + olarak ifade edilmiş ise kaplamada sararma oluşmuştur.
d. ΔE*: $\sqrt{(\Delta L*)^2 + (\Delta a*)^2 + (\Delta b*)^2}$

Tablo 3.33. İklimlendirme testi sonucunda ölçülen değerler ve yorumları

Değerlendirme kriterleri		İstenen değerler	Test sonuçları				Yorum
			No:1	No:2	No:3	No:4	
Gri skala derece		≥4	5	4-5	5	5	BAŞARILI
Parlaklık değişimi	(60˚),GU	-	95,1	95,3	95,1	94,9	-
	% GU	-	0	1,06	0,32	2,6	-
	ΔG	-	0	1	0,3	2,4	-
Renk değişimi		ΔE*≤3	L: 92,3 a: -1,09 b: 1,48 ΔE*:0,28	L:92,2 a:-1,08 b:1,56 ΔE*:0,40	L:92,2 a:-1,99 b:1,56 ΔE*:0,27	L:92,2 a:-1,11 b:1,40 ΔE*:0,24	BAŞARILI

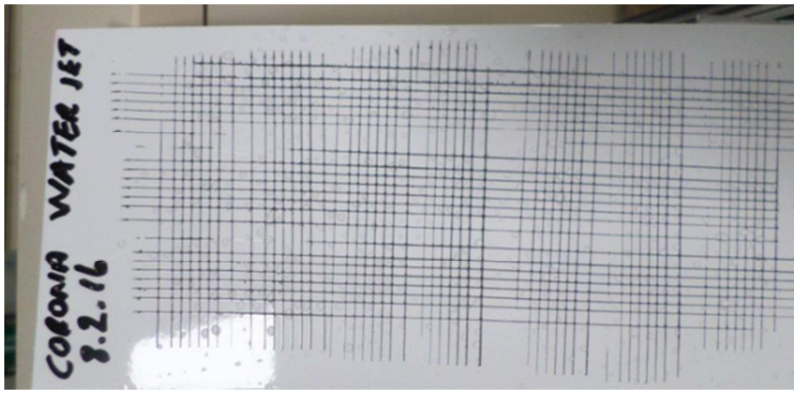
Test sonuçları yapılan renk değişim ve parlaklık ölçüm değerlerine göre uygun ve başarılıdır. Testin yapıldığı cihaz ve test sonrasında numunelerin kaplama yüzeylerinden alınan görüntüler Şekil 3.39.'da verilmektedir.



Şekil 3.39. İklimlendirme testi cihazı ve test sonrası yüzey görüntüleri

3.3.14. Su jeti direnci

Standartları belirtilen şartlara uygun basınç, sıcaklık ve açılarda gerçekleştirilen su direnci testi sonrasında kaplama yüzeyinden alınan görüntü Şekil 3.40.'da verilmektedir. Adhezyon testinde olduğu gibi çapraz kesim bölgesi oluşturulan yüzey basınçlı suya maruz bırakılmış ve görünümü muayene edilmiştir. Yapılan incelemeler sonucunda test sonucu başarılı bulunmuştur.



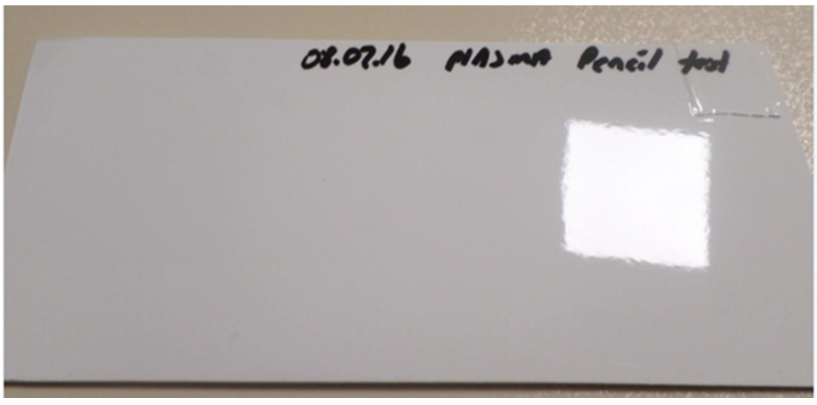
Şekil 3.40. Su jeti direnci testi sonrasında yüzeyden alınan görüntü

3.3.15. Kalem sertlik testi

Belirtilen standartlarda gerçekleştirilen test sonucu Tablo 3.34.'de test sonrası yüzey görünümü ise Şekil 3.41.'de verilmektedir. Test sonucunda tüm kalem uçları için test sonucunun başarılı olduğu görülmüştür.

Tablo 3.34. Kalem sertlik testi sonuçları

Sertlik	9B	8B	7B	6B	5B	4B	3B	B	HB(spec)
Plazma	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
Alev	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK



Şekil 3.41. Kalem sertlik testi sonrası kaplama yüzeyinden alınan görüntü

BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

4.1. Sonuçlar

Bu tez çalışmasında otomobil tampon boya hatlarında, boya öncesi yüzey aktivasyonunda kullanılan alev prosesi yerine atmosferik plazma yüzey aktivasyon işleminin uygulanabilirliği araştırılmıştır.

Yapılan deneysel çalışmaların ilk etabı plazma aktivasyon işleminin etkin parametrelerinin yüzey özelliklerine etkilerinin incelenmesini kapsamakta olup, plazma-PP yüzey arası mesafe, plazmanın bağlı olduğu robotik sistem hızı (işlem süresi), plazma nozülleri ve plazma gazlarının etkileri araştırılmıştır. İkinci etapta ise sisteme entegre edilebilir hız ve mesafeler seçilerek en uygun parametreler belirlenmiş ve MS652-27 standartlarında endüstriyel tampon boya performans testlerine tabi tutulmuştur. Çalışmalardan elde edilen sonuçlar maddeler halinde aşağıda yer almaktadır.

1. Mevcut üretim hattında alev yüzey aktivasyonu uygulanmış yüzeyler üzerinde 28 mN/m yüzey enerjisine sahip tampon yüzey enerjisi alev ile 36-38 mN/m seviyesine çıkarılmaktadır. Arzulanan yüzey enerjisi için alev tabancasının bağlı olduğu robot hızı 1000 mm/s'dir. Bu hız arzulanan yüzey enerjisinin elde edilebilmesi için alev jetinin yüzeye etkime süresini belirlemekte olup daha sonra yapılacak plazma aktivasyon işlemleri için de sınır değerleri belirlemektedir. PP tampon ön temizleme işleminden sonra boya hattına yüklenerek bir konveyör aracılığı ile ortalama 20 mm/s hız ile hareket etmekte olup aktivasyon robotu ile senkronize çalışmaktadır.

2. Alev aktivasyonu sonrasında aktive edilmiş PP yüzey morfolojisi mikron mertebesinde yüzey pürüzlülüğünde değişimler göstermektedir. Yüzey pürüzlülüğünün artışı bir sonraki aşamada astar kaplamanın ve ana boya uygulamasının kalitesini olumsuz etkilemektedir. Ara yüzey ayrılmaları yapışma problemleri kirlilik artışı problemleri ile karşılaşılmaktadır. Bu nedenle üretimde fire ve tamir bakım maliyetleri, yenileme maliyetleri artmaktadır. Alevin yüzeyde beklenenden fazla kalması durumunda kısmi ergime noktaları, yumuşama, karbon birikmesi söz konusu olabilmektedir. Bu nedenle aktivasyon işlemlerinde alev sistemine alternatif olarak daha çevreci yüksek enerjili aktivasyon işlemlerine gereksinim söz konusudur.

3. Plazma teknolojisi gerek atmosferik basınç gerekse düşük basınç kontrollü atmosferde yüksek enerjili, hızlı, temiz, kolay kontrol edilebilir bir aktivasyon avantajı sağlamaktadır. Yüzeyde nano mertebede modifikasyon oluşturması nedeniyle yüzey kalitesini arttırmakta ve boya uygulamaları için kimyasal açıdan uygun yüzey oluşmasına imkan sağlamaktadır.

4. Yapılan deneysel çalışmalarda atmosferik basınçta plazma sistemi üç eksenli PLC kontrollü bir tabloya sabitlenmiş 180 x 80 x 2,30 mm boyutlarında PP plakalar üzerinde farklı hız, farklı nozül, farklı plazma mesafesi ve farklı plazma gazları kullanılarak aktivasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Ardından yüzey ıslatma açısı ve yüzey enerjisi kontrol edilerek hedeflenen sınır yüzey enerjisi değerlerine (min 38 mN/m) ulaşılmıştır. Çalışma kapsamında en yüksek yüzey enerjisi elde edilecek proses parametreleri belirlenmiştir.

5. Atmosferik basınç plazma aktivasyonu işleminde stabil bir plazmanın oluşturulduğu dönel kafalı farklı geometrilerde nozüller kullanılarak plazmanın yüzeye etki etme alanı genişletilmiş, buna bağlı olarak robot hızı ve plazma mesafesi tespit edilmiştir.

6. Plazmanın yüzeyde etkime süresinin (robot hızı) etkisinin optimize edilmesi için, dört farklı hız grubu belirlenmiş olup (10-50 mm/s, 60-100 mm/s, 110-150 mm/s, 160-200 mm/s) sabit plazma mesafesinde (5 mm) ve sabit nozül tipi (22826) kullanılarak yüzey enerjisinin değişimi incelenmiştir. Artan robot hızına bağlı olarak azalan aktivasyon süresi sonucunda aktivasyon etkinliği azalmaktadır. En yüksek yüzey enerjisi düşük robot hızı grubunda elde edilmiştir. Robot hızı ile yüzey enerjisi ters orantılı olarak değişmektedir. Sürenin artışı yüzeyde daha fazla kimyasal modifikasyonun gerçekleşmesine neden olmaktadır. Optimum robot hızı 120 mm/s olması durumunda yüzey enerjisi 38 mN/m elde edilmiştir.

7. Plazma-PP yüzey mesafesinin etkisi: 120 mm/s sabit hızda ve 22826 kodlu (22 mm tarama genişliği) sabit nozül tipinde farklı mesafe değerlerinde (2-8 mm, 10-16 mm, 18-24 mm) plazma aktivasyon işlemi başarıyla uygulanmış olup, en yüksek yüzey enerjisi değerlerinin yakın mesafelerde aktivasyon grubunda olduğu görülmüş ve 68 mN/m olarak ölçülmüştür.

8. Sabit 120 mm/s hız ve 5 mm mesafe değerlerinde farklı plazma nozüllerinin kullanıldığı deney grubu için en yüksek yüzey enerjisi değerleri 22826 (22 mm tarama genişiği) ve 22894 (40 mm tarama genişiği) kodlu nozüllerde elde edilmiştir. Yüksek tarama genişiği olan nozüllerde plazma-yüzey mesafesinin azaltılması gerekmektedir.

9. Plazma gazı etkisinin incelendiği deney grubunda sabit 120 mm/s robot hızında 5, 10 ve 15 mm mesafelerde azot ve hava plazması kullanılarak aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Plazma kaynağı olarak kullanılan azot gazının yüzey enerjisini arttırmakta daha yüksek performans gösterebildiği gözlemlenmiş olmasına rağmen maliyet açısından dezavantaj oluşturabilmesi nedeniyle endüstriyel uygulamalar için hava plazması kullanımı uygun görülmüştür.

10. Test numuneleri üzerinden alınan 3D yüzey profiler sonuçları ve mikroskobik incelemelere göre uygulama süresinin artışı yüzeyde nano mertebede yüzey pürüzlendirme etkisi oluşturmaktadır. Aynı şekilde yakın mesafe grubundan alınan sonuçlarda plazmanın yüzeyle yakın temasta bulunması halinde yüzeyin aşındığı ve nano seviyede pürüzlülük kazandığı gözlemlenmiştir.

11. FTIR sonuçları plazma işlemi ile C-OH ve C=O bağlarından kaynaklandığını düşündüren piklerin oluştuğunu göstermiştir. Mesafe ve süre artışı IR ışınlarının absorbsiyonunun azalmasına neden olmaktadır. Bu ise literatürde verilen XPS sonuçları ile uygunluk sergilemektedir.

12. Deneysel çalışmaların ikinci etabında endüstriyel sistem adaptasyonunda belirlenen hız ve mesafeler kullanılarak optimum parametreler belirlenmiş olup, sistemin entegrasyonunda 22894 (40 mm tarama genişliği) koduna sahip nozül ile 10 mm mesafeden 360 mm/s hız ile aktivasyon edilmesi gerektiği sonucuna ulaşılmıştır. Bu mesafe ve hız değerlerinde tek tabanca üzerine 2 nozül monte edilmesi ile hat hızına ve endüstriyel üretime uygun aktivasyon işlemi sağlanabilecektir.

13. Endüstriyel olarak uygunluğu kabul edilmiş olan 360 mm/s hız ve 10 mm mesafe parametreleri kullanılarak plazma aktivasyonu uygulanmış olan 180 x 80 mm boyutlarında test numuneleri kabuk tampon üzerine yapıştırılarak standart boya işlemlerine tabi tutulmasının ardından endüstriyel performans testleri uygulanmıştır. Yüzey enerjisiyle doğrudan ilişkili olan adhezyon ve su direnci testlerinde alev uygulamasından daha yüksek performans göstermiş olup boya kalite standartları gereği uygulanan tüm testlerden geçerek sisteme entegre edilebilir şeklinde raporlanmıştır.

4.2. Öneriler

Tez çalışması kapsamında PP tampon yüzeylerine boya öncesi plazma yüzey aktivasyonu uygulanarak elde edilen numunelerin yüzey enerjileri ve endüstriyel

performans testleri sonuçları alev prosesine kıyasla daha üstün ve uygun dğerlerde bulunmuştur.

Otomobil tampon boya hatlarında mevcut sistemde sabit olan hat hızı, atmosferik basınç plazma aktivasyon işleminin tek seferde taradığı alanın kısıtlı olması nedeniyle hat adaptasyonunu sınırlamaktadır. Tampon geometrisi ise uygulama mesafesini sınırlayıcı etkide bulunmaktadır. 40 mm tarama alanı olan nozül kullanılarak uygun mesafede yapılan deneysel çalışmalarda bile hat hızına yetişilmesi için plazma tabancası üzerine minimum 2 tane plazma nozülü monte edilmesi gerekmektedir.

Bir diğer uygulama önerisi ise düşük basınçlı plazma aktivasyon sisteminin kullanımıdır. Önerilen bu sistemde plazma vakum ortamında oluşturulmaktadır. Hacmi ve işlem süresi müşteri taleplerine göre üretilmekte olan ve kapalı bir chamber içinde vakum ortamında oluşturulan plazma ile uygulanan işlemin atmosferik plazmaya göre üstünlüğü, malzeme geometrisi ve büyüklüğü ne olursa olsun chamber içinde tam homojen yayılmış olarak oluşan plazmanın yüzeyin her tarafına (ön ve arkası dahil) eşit miktarda ve homojen nüfuz etmesidir. Bu plazma sistemi sayesinde hat kısaltılabilir, tek seferde çok daha fazla tampona ön işlem uygulanabilir ve bu sırada boya hattının hızı engelleyici etki teşkil etmeyecektir.

KAYNAKLAR

[1] Schoff, C.K., New trends in coatings technology, ASTM Stand. News, 23 (10) (1995) 24–27.

[2] Pickles, M.J., Ramamurthy, A.C., Hutchings, I.M., Influence of baking conditions on the impact durability of automotive paint systems, in: D. Roller Ed.), Proceedings of the Conference on Paint and Powder Coating Applications in the Automotive Industry, International Symposium on Automotive Technology and Automation, Automotive Automation Ltd., Croydon, pp. 897–904, ISATA, Florence, 1997.

[3] Tunçgen, M., Boya Teknolojisine Giriş, Akzo Nobel Kemipol A.Ş, İzmir, 2004.

[4] Seubert, C., Nietering, K., Nichols, M., Wykoff, R., Bollin, S., An Overview of the Stracth Resistance of Automotive Coatings: Exterior Clear Coats and Polycarbonate Hardcoat. Coatings, (2):221-234, 2012.

[5] Streitberger, H.J., Dössel, K.F., Automotive Paints and Coatings, Wiley-VCH, Germany, 2008.

[6] http://kccboya.com.tr/Tr/Content3.asp?m1=1&m2=2&m3=1#, Erişim Tarihi: 25.05.2016.

[7] "United States National Highway Traffic Safety Administration (49 CFR), part 581& part 571.208 Bumper Standard.

[8] Norbye, J.P., New Bumpers Have Uniform, Popular Science, 203:4, 90-94, 1973.

[9] Moghaddam, A., Ahmadian, M., Design and Analysis of an Automobile Bumper with the Capacity of Energy Release Using GMT Materials, World Academy Science, Engineering and Technology, 5 (4), 704-711, 2011.

[10] Scallan, P., Process Planning: The design, manufacture interface, Butterworth-Heinmann, Material and process selection for car bumpers, pp: 109-163, Oxford, 2003.

[11] Cranswick, M.,The cars of American Motors: An Illustrated History, McFarland and Company, Inc., Publishers, pp:177-227, North Carolina, 2012.

[12] Moritomi, S., Watanabe, T., Kanzaki, S., Polypropylene Compounds for Automotive Applications, Sumitomo Chemical Co., 2010.

[13] Krishnan, C, Toussant D, Benatar A: Comparison of weld morphology of polycarbonate and polypropylene for hot plate, vibration and ultrasonic welding. ANTEC 2004, Conference proceedings, Society of Plastics Engineers, 2004.

[14] Berins, M., Plastics Engineering Handbook Of The Society Of The Plastics Industry, Kluwer academic publishers, USA, 1991.

[15] Avaja, F., Gilbert, M., Kelly, G., Fox, B., Pigram, P. J., Adhesion of polymers, Progress in Polymer Science 34, 948–968, 2009.

[16] Yuan, Y., Lee T. R., Contact Angle and Wetting Properties, Surface Science Techniques, Springer Series in Surface Sciences 51, Berlin, 2013.

[17] Agrawal, A., Surface Tension of Polymers, Hatsopoulos Microfluids Laboratory, Department of Mechanical Engineering, Massachusetts Institute of Technology, 2005.

[18] Geoghegan, M., Krausch, G., Wetting at polymer surfaces and interfaces, Prog. Polym. Sci. 28, 261–302, 2003.

[19] Owens, K., Wendt, R.C., Estimation of the Surface Free Energy of Polymers, Journal of Applied Polymer Science, v. 13, p. 1741, 1969.

[20] Fourche, G., An overview of the basic aspects of polymer adhesion.Part II: Application to surface treatments, Polymer Engineering and Science, v. 35, n. 12, 968-974, 1995.

[21] Comym, J., Adhesion Science, RSC Paperbacks, Cambridge, 1997.

[22] Creton, C., Kramer, E., Brown, H., Hui, C-Y., Adhesion and fracture of interfaces between immiscible polymers: from the molecular to the continuum scale. Molecular Simulation Fracture Gel Theory, 53–136, 2002.

[23] Cherian Z, Lehman R. International Journal of Adhesion and Adhesives, 25(6):502–6, 2005.

[24] Salim, M. S., Overview of UV curable coatings. In: Randell, D. R., Ed., Radiation Curing of Polymers II, Royal Society of Chemistry, 3 21 Cambridge, 1991.

[25] Price, L. N., Free radical and cationic photoinitiators in ultraviolet light curable coatings, J. Coat. Technol., 67(10): 27–34, 1995.

[26] Hoffman, A.S., Surface Modification of Polymers, Chinese Journal of Polymer Science, 13:3, 195-203, 1995.

[27] Knight, R. E., Areas of application of UV curing. In: Randell, D. R., Ed., Radiation Curing of Polymers, Royal Society of Chemistry, 1–11, London, 1987.

[28] Gagnon, D. R., McCarthy, T. J., Polymer surface reconstruction by diffusion of organic functional groups from and to the surface, J. Appl. Polym. Sci., 29: 4335–4340, 1984.

[29] Swanson, M. J., Opperman, G. W., Photochemical surface modification of polymers for improved adhesion, J. Adhesion Sci. Technol., 9: 385–391, 1995.

[30] Geetha, R., Torikai, A., Nagaya, S., and Fueki, K., Photooxidative degradation of polyethylene: effect of polymer characteristics on chemical changes and mechanical properties. I. Quenched polyethylene, Polym. Degradat. Stabil., 19: 279–292, 1987.

[31] Garbassi, F., Morra, M., Occhiello, E., Physical Modification, Polymer Surfaces from Physics to Technology, John Wiley and Sons, 223-241, Chichester, 1994.

[32] Knight, R. E., Areas of application of UV curing. In: Randell, D. R., Ed., Radiation Curing of Polymers, Royal Society of Chemistry, 1–11, London, 1987.

[33] Basheer, R. and Dole, M., Radiation chemistry of linear low-density polyethylene. I. Gel formation and unsaturation effects, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 21: 949–956, 1983.

[34] Geetha, R., Torikai, A., Yashida, S., Nagaya, S., and Fueki, K., Effect of g-ray and photoirradiation on very low-density polyethylene, J. Polym.Sci. Polym. Chem. Ed., 27: 1653–1663, 1989.

[35] Gorelik, B. A., Kolganova, I. V., Matisova-Rychla, L., Listvojb, G. I., Drabkina, A. M., and Golnik, A. G., Effect of oxygen on the degradation of polypropylene initiated by ionizing irradiation, Polym. Degradat. Stabil., 42: 263–266, 1993.

[36] Schiller, S., Heisig, U., and Panzer, S., Electron beam radiation techniques. In: Electron Beam Technology, John Wiley and Sons, New York, , 463–500, 1982.

[37] Schiller, S., Heisig, U., and Frach, P., Electron beam coating. In: Sudarshan, T.S., Ed., Surface Modification Technologies: An Engineer's Guide, Marcel Dekker, New York, 493–565, 1989.

[38] Garbassi, F., Morra, M., and Occhiello, E., Physical modifications. In: Polymer Surfaces from Physics to Technology, John Wiley and Sons, Chichester, 223–241, 1994.

[39] Chou, N. J. and Chang, C. A., Surface modification of polymers. In: Tong, H. M., Kowalczyk, S. P., Saraf, R., and Chou, N. J., Eds., Characterization of Polymers, Butterworth-Heinemann Inc., Boston, 169–197, 1994.

[40] Solnick-Legg, H. and Legg, K. O., Ion beam-based techniques for surface modification. In: Sudarshan, T.S., Ed., Surface Modification Technologies: An Engineer's Guide, Marcel Dekker, New York, , 219–281 1989.

[41] Banks, B. A., Modify surfaces with ions and arcs, Adv. Mater. Process., 144(12): 22–25, 1993.

[42] Shafranov, V.D., Reviews of Plasma Physics, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (24), 53-89, Rusia, 2008.

[43] Folkes, J. A., Developments in laser surface modification and coating, Surf. Coat. Technol., 63: 65– 71, 1994.

[44] Breuer, J., Metev, S., Sepold, G., Hennemann, O. D., Kollek, H., and Kruger, G., Laser-induced photochemical adherence enhancement, Appl. Surf. Sci., 46: 336–341,1990.

[45] Bonitz, M., Contribution to Plasma Physics, WILEY-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 56:2, 47-53, Weinheim, 2016.

[46] Longmira, C.L., Elementary Plasma Physics, Wiley Eastern, 4:24, pp:296, New Delhi, 1971.

[47] Krall, N.A., Trivelpiece, A.W., Gross, R.A., Principles of Plasma Physics, American Association of Physics Teachers, 41, 1380-1381, New York, 1973.

[48] Liston, E. M., Martinu, L., and Wertheimer, M. R., Plasma surface modification of polymers for improved adhesion: a critical review, J. Adhesion Sci. Technol., 7: 1091–1127, 1993.

[49] Dressler, S., Plasma treatments. In: Sudarshan, T. S., Ed., Surface Modification Technologies: An Engineer's Guide, Marcel Dekker, 317–419, New York, 1989.

[50] Sapieha, S., Cerny, J., Klemberg-Sapieha, J. E., and Martinu, L., Corona vs. low-pressure plasma treatment: effect on surface properties and adhesion of polymers, J. Adhesion, 42: 91–102, 1993.

[51] Wells, R. K., Badyal, J. P. S., Drummond, I. W., Robinson, K. S., and Street, F. J., Plasma oxidation of polystyrene vs. polyethylene, J. Adhesion Sci. Technol., 7: 1129–1137, 1993.

[52] Morra, M., Occhiello, E., Gila, L., and Garbassi, F., Surface dynamics vs. adhesion in oxygen plasmatreated polyolefins, J. Adhesion, 33: 77–88, 1990.

[53] Chan, C. M., Plasma modification. In: Polymer Surface Modification and Characterization, Hanser Publications, Munich, 225–263, 1994.

[54] Van Vung, F.A., Structural and Chemical Modification of Polymer Surfaces by Gas Plasma Etching, Mark Olde Riekering, The Netherlands, 2001.

[55] Meichsner, J., Schmidt, M., Schneider, R., Wagner, H.E., Nonthermal Plasma Chemistry and Physics, CRC Press, 15-137, Boca Raton, 2013.

[56] Esen, S.G., Altuncu, E., Üstel, F., Karayel, E., Various Nozzle Designs Effect On The Polyproplene (PP) Surface Energy In Plasma Activation Treatments of Bumpers, 2016.

[57] ISO 2813, Paints and varnishes, Determination of specular gloss of non-metallic paint films at 20 degrees, 60 degrees and 85 degrees, 1994.

[58] ISO 2409, Paints and varnishes, Cross-cut test, 2013.

[59] ISO 6272, Paints and varnishes, Rapid-deformation (impact resistance) tests, Part 1: Falling-weight test, large-area indenter, 2011.

[60] ISO 7253, Paints and varnishes, Determination of resistance to neutral salt spray (fog), 2013.

[61] ISO 105-E01, Textiles,Tests for colour fastness, Part E01: Colour fastness to water, 2013.

[62] ASTM D6695, Standard Practice for Xenon-Arc Exposures of Paint and Related Coatings.

[63] ISO 15184, Paints and varnishes, Determination of film hardness by pencil test, 2013.

[64] Esen, S.G., Altuncu, E., Üstel, F., Karagöz, G., Influence of Atmospheric Plasma Surface Activation Treatments On Polyproplene (PP) Surface Properties, 18th International Metallurgy and Materials Congress, 2016.

[65] R. Morent, N. De Geyter, C. Leys, L. Gengembreb and E. Payen, Comparison between XPS- and FTIR-analysis of plasma-treated polypropylene film surfaces; Surf. Interface Anal.; 40: 597–600, 2008.

[66] Wang, K., Wenchun, W., Yang, D., Huo, Y., Wang, D., Surface modification of polypropylene non-woven fabric using atmospheric nitrogen dielectric barrier discharge plasma, Applied Surface Science, 256, 6859-6864, 2010.

ÖZGEÇMİŞ

Sevim Gökçe ESEN, 01.03.1989'da Ankara'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Aydın'ın Söke ilçesinde tamamladı. 2007 yılında Söke Yabancı Dil Ağırlıklı Lisesinden mezun oldu. 2008 yılında başladığı Giresun Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümünü 2012 yılında birincilikle bitirdi. 2012 yılında Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında lisansüstü eğitime başladı. 2012-2013 eğitim öğretim yılı içinde bilimsel hazırlık ve denklik derslerini verdikten sonra 2013 yılında yüksek lisans ders aşamasına geçti. Bu süre zarfında yüksek sıcaklık seramiklerinin üretimi konusunda farklı projelerde araştırmacı olarak yer aldı. 2014 yılında Sakarya Üniversitesi Termal Sprey Araştırma ve Uygulama laboratuvarında kaplama ve yüzey aktivasyonu konusunda gerçekleştirilen Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı 0642.STZ.2014 numaralı SanTez projesinde tez öğrencisi ve proje asistanlığı yaptı.