

## NANO ÇİNKO OKSİT PARTİKÜL KATILAN EPOKSİ KAPLAMALARIN MEKANİK VE ANTİKOROZİF ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

*Mehmet Kubilay ASKERDEN* \*<sup>ID</sup>

*Ahmet AKDEMİR* \*\*<sup>ID</sup>

*Fazliye KARABÖRK* \*\*\*<sup>ID</sup>

*Şakir YAZMAN* \*\*\*\*<sup>ID</sup>

Alınma: 15.11.2022; düzeltme: 14.03.2023; kabul: 14.03.2023

**Öz:** Bu çalışmada, metal yüzeyleri korumak amacıyla kullanılan epoksi kaplamaya katılan ZnO nanopartiküllerin kaplamanın mekanik ve antikorozyon özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Çalışma iki aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada hem katılacak partikül miktarını belirleyerek kompozit malzemeyi üretmek hem de bu malzemenin özelliklerini belirlemek için çalışmalar yapılmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda epoksi matrise ağırlıkça %0,5, 1 ve 1,5 oranlarında nano ZnO katılmasına karar verilmiştir. Bu oranlarla hazırlanan kompozit malzemelere uygulanan çekme testi sonunda en yüksek özellikler ağırlıkça %1 ZnO nanopartikül katılan kompozit malzemede elde edilmiştir. Nanokompozitlerin diğer özelliklerini belirlemek amacıyla ayrıca; DSC, TGA, FTIR, SEM analizleri yapılmıştır. İkinci aşamada hazırlanan nanokompozitler çelik test plakaları üzerine kaplanmıştır. Kaplamaların antikorozyon performansı asit çözeltisine daldırma ve tuz sisi testleri ile incelenmiştir. Korozyon testi sonuçlarına göre, en iyi sonuç %1 ZnO nanopartikül katılan kompozit kaplamada elde edilmiştir. Ayrıca kaplamaların darbe dayanımını, esnekliği ve çelik alt tabakaya yapışma özellikleri çeşitli testlerle incelenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Nanokompozit kaplama, ZnO nanopartikül, darbe, adezyon, korozyon

### Improvement of Mechanical and Corrosive Properties of Epoxy Coatings by Addition of Nanozinc Oxide Particles

**Abstract:** In this study, the effect of ZnO nanoparticles added to the epoxy coating used to protect metal surfaces on the mechanical and anticorrosive properties of the coating was investigated. The study was carried out in two stages. In the first stage, studies were carried out both to produce the composite material by determining the amount of particles to be added and to determine the properties of this material. As a result of the experimental studies, it was decided to add nano ZnO to the epoxy matrix at 0.5%, 1 and 1.5% by weight. At the end of the tensile test applied to the composite materials prepared with these ratios, the highest properties were obtained in the composite material with 1% ZnO nanoparticles by weight. In order to determine other properties of nanocomposites; DSC, TGA, FTIR, SEM analyzes were made. In the second step, the prepared nanocomposites were coated on steel test plates. The anticorrosive performance of the coatings was investigated by acid solution immersion and salt fog tests. According to the corrosion test results, the best result was obtained in the composite coating

\* Makine Mühendisliği ABD, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa Uludağ Üniversitesi, Bursa, Türkiye

\*\* Uçak Mühendisliği Bölümü, Havacılık ve Uzay Bilimleri Fakültesi, Necmettin Erbakan Üniversitesi, Konya, Türkiye

\*\*\* Makine Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Aksaray Üniversitesi, Aksaray, Türkiye

\*\*\*\* Iğın Meslek Yüksek Okulu, Selçuk Üniversitesi, Konya, Türkiye

with 1% ZnO nanoparticles. In addition, the impact resistance, flexibility and adhesion properties of the coatings to the steel substrate were investigated by various tests.

**Keywords:** Nanocomposite coating, ZnO Nanoparticle, Impact, Adhesion, Corrosion

## 1. GİRİŞ

Metallerin yüzeylerinin organik malzemelerle kaplanması, yüzeyin korozyondan korunması ve mekanik zorlamalar karşısında daha az etkilenmesi amacıyla yapılan bir uygulamadır. Termal olarak kararlılık, kimyasal olarak direnç, kolay uygulanabilme bakımından ve düşük maliyet gibi avantajları nedeniyle epoksi reçineler yaygın kullanılan kaplama malzemelerinden biridir. Ancak epoksi reçinenin yüksek çapraz bağlı yapısı nedeniyle oluşan zayıf çekme dayanımı ve sünekliğinin sınırlı olması kullanım alanlarında çeşitli problemlere yol açmaktadır (Haeri ve diğ., 2017; Jiang ve diğ., 2013; Wetzel ve diğ., 2003; Zhang ve diğ., 2002).

Bu olumsuzlukları gidererek, daha yüksek dayanım ve tokluğa sahip kaplamalar geliştirmek amacıyla epoksi reçineye çeşitli nanopartiküller katarak kompozit kaplamaların geliştirilmesi konusunda çalışmalar yapılmaktadır. Polimerik kaplama özelliklerini geliştirmek amacıyla en çok tercih edilen ve kullanılan nanopartiküller arasında ZnO, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, karbonnanotüpler ve grafen sayılabilir (Abacı ve diğ., 2015; Behzadnasab, ve diğ., 2011; Conradi ve diğ., 2015; Ghanbari ve Attar, 2015; Khun ve diğ., 2014; Mobin ve diğ., 2017; Özcan ve diğ., 2019; Shaik ve diğ., 2015).

Nanokompozit kaplamaların özellikleri; matrisle katılan nano partikülün türü, miktarı, boyutu, nano partiküllerin hem birbiriyle hemde polimer matrisle uyumu gibi çeşitli faktörlere bağlıdır. Ayrıca bu kaplamaların özelliklerini etkileyen en önemli konulardan birisi nano partiküllerin matrisin içerisinde homojen şekilde dağılmaması durumudur, yapılan uygulamalarda nanopartiküllerin yüzey enerjileri ve yüzey alanları nedeniyle topraklanma eğilimini göstermektedir (Avella ve diğ., 2001; Rong ve diğ., 2001; Wetzel ve diğ., 2003). Ultrasonik karıştırma ve nano partikül miktarının olabildiğince düşük tutulması matrisin içerisinde daha homojen bir dağılıma için yapılabilecek uygulamalardır (Boumaza ve diğ., 2016; Ramezanzadeh ve diğ., 2011).

Metallerin yüzeyinin korozyondan korunması amacıyla çinko ile kaplanması yani galvaniz uygulaması endüstriyel olarak uzun yıllardır kullanılan bir uygulamadır. Araştırmacılar tarafından çinkonun burada sağladığı katodik koruma performansı polimerik kaplamaların korozyon direncinin geliştirilmesine katkı sağlayabilecek bir yaklaşım olarak değerlendirilmiş ve çeşitli çalışmalar yapılmıştır (Apşak ve diğ., 2021; Kouloumbi ve Moundoulas, 2002). Bu konuda yapılan çalışmalarda çinko polimer matrisle metalik olarak katılabildiği gibi çinko oksit partikül olarak da katılmıştır (Hussain ve diğ., 2021; Mostafai ve diğ., 2014; Ramazanzadeh ve diğ., 2011; Ramazanzadeh ve Attar, 2011; Shi ve diğ., 2009; Zhang ve diğ., 2020). Ayrıca yapılan çalışmalarda, çinko esaslı partiküller matris içine nano veya mikro boyutta eklenmiştir. Merve ve ark. çinko nanopartiküllerin (ZNP) epoksi kaplamaların mekanik özellikleri ve paslanmaz çelik üzerindeki korozyon önleyici davranışı üzerindeki etkilerini araştırmıştır. Bu çalışma, uygun oranlarda ZNP içeren epoksi kaplamaların, kaplamanın fiziksel ve mekanik özelliklerini bozmadan korozyon korumasında dikkate değer bariyer özellikleri sergilediğini ve kaplamanın, klorür (Cl<sup>-</sup>) içeren kimyasal bir sulu çözeltide kabarmayı azaltarak çukurlaşma korozyon eğilimini azalttığını göstermiştir (Apşak ve diğ., 2021).

Bu çalışmanın ilk aşamasında epoksi matrisle çeşitli oranlarda (Ağ. %0,5, 1 ve 1,5) ZnO nanopartikül katılarak hazırlanan nanokompozit malzemenin çekme numunesi hazırlanarak malzemenin mekanik özellikleri incelenmiştir. İkinci aşamada ise çelik altlık üzerine bu kompozit malzeme uygulanmış, kaplamanın anti korozyon ve mekanik özellikleri incelenmiştir.

## 2. MATERYAL VE METOD

### 2.1. Malzemeler

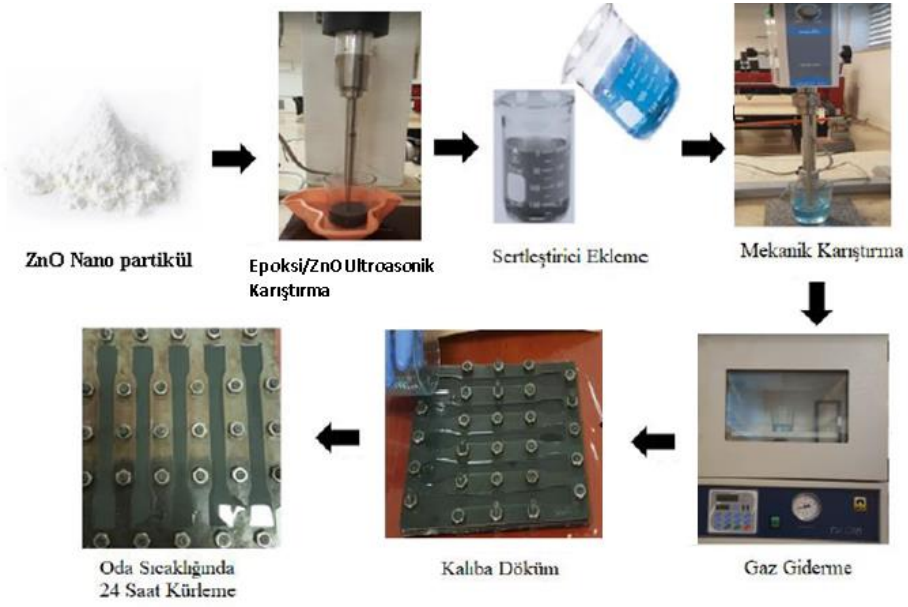
Bu çalışmada, epoksi reçine ve sertleştirici olarak, ADS Kimya (Türkiye) firmasından temin edilen, A tipi laminasyon reçinesi ( $1,2 \text{ g/cm}^3$ , 700-900 mPas) ve ADS marka B tipi (10-50 mPas) sertleştirici kullanılmıştır. ZnO nanopartikül Nanografi (Türkiye) firmasından temin edilmiş olup, küresele yakın formda ve 30-50 nm boyutundadır. Altlık olarak 0,5 mm kalınlığında, 160 x 80 mm ve 160 x 25 mm ölçülerinde DKP7114 (EN 10130:2006) çelik test plakaları kullanılmıştır. Çelik plakalar kaplama yapılmadan önce zımparalanmış (1200 grit zımpara ile), aseton ve alkolle temizlenerek kaplamaya hazır hale getirilmiştir. Kaplama, film aplikatörü kullanılarak yapılmış ve 60 µm kalınlığında uygulanmıştır.

### 2.2. Epoksi Nanokompozit Malzemelerin Hazırlanması ve Kaplama Uygulaması

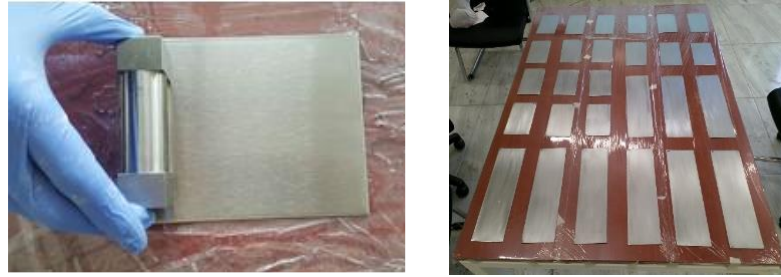
Deneysel çalışmalar iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında, literatür araştırmalarından elde edilen sonuçlarla birlikte, epoksi matrise katılacak ZnO nanopartikül miktarını belirlemek amacıyla çeşitli denemeler yapılmış, bu amaçla ASTM D638-14 standardına uygun yığın numuneler hazırlanarak çekme testleri yapılmıştır. Yapılan ön çalışmalar sonucunda, epoksi matrise ağırlıkça % 0,5, 1, 1,5 oranında ZnO nanopartikül katılmasına karar verilerek nanokompozit malzemeler hazırlanmıştır. Bu ilk aşamada nanokompozit malzemenin hazırlanma aşamaları aşağıda açıklanmış ve şematik olarak Şekil 1'de verilmiştir.

ZnO nano partiküllerin epoksi reçine içinde homojen şekilde dağılımını sağlamak için ultrasonik karıştırıcı kullanılmıştır. Nano partiküllerin zarar görmesini ve de hızlı küleşmeyi engellemek amacıyla buz banyosunda 10'ar dakikalık periyotlarla olacak şekilde kısa aralıklı sürelerde toplam 40 dakika ultrasonik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Daha sonra elde edilen epoksi-nano partikül karışımı içerisine oran olarak % 25 ağırlığınca olacak şekilde sertleştirici ilavesinden sonra mekanik şekilde 5 dakika karıştırılmıştır. Mekanik karıştırma sonucunda meydana gelebilecek hava kabarcıklarının giderilmesi için karışım oda sıcaklığı şartlarında 10 dakika vakum fırınında 0,75 bar olacak şekilde vakumda bekletilerek karışım içinde bulunan hava kabarcıklarının giderilmesi sağlanmıştır. Ardından, epoksi nano kompozit standartlara uygun olacak şekilde çekme numunesi kalıbına dökülülerek, 24 saat oda şartlarında kütleme işlemi için bırakılmıştır (Şekil 1).

Deneysel çalışmanın ikinci aşamasında aynı prosedüre göre hazırlanan epoksi kompozit malzeme, yüzeyi hazırlanan çelik plakalara film aplikatörü kullanılarak uygulanmıştır (Şekil 2).



**Şekil 1:**  
Nanokompozit malzeme ve çekme numunelerinin hazırlanması



**Şekil 2:**  
Kaplamanın uygulanması ve kaplanmış numuneler

### 2.3. Karakterizasyon Testleri

Nanokompozit malzemenin mekanik özelliklerini belirlemek amacıyla Zwick Roell marka ve Z1000E model çekme cihazında ASTM D638-14 standardına uygun olarak çekme testi yapılmıştır. Her kompozisyon için beş numune teste tabi tutulmuş ve elde edilen sonuçların ortalaması alınmıştır. Çekme testi sonrasında bu numunelerin kırılma yüzeyleri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM, Hitachi-SU 1510) ile incelenmiştir. Nanokompozit malzemelere ayrıca; matris nanopartikül etkileşimini incelemek amacıyla FTIR analizi ( $500-4000\text{ cm}^{-1}$ , Thermo Scientific Nicolet IS20), termal kararlılığını belirlemek amacıyla termogravimetrik analiz (TGA,  $30-800^{\circ}\text{C}$  aralığında,  $10^{\circ}\text{C/dk}$  ısıtma hızında, azot atmosferinde, Setaram Labsys Evo) ve kürlenme davranışını incelemek amacıyla DSC analizi ( $30-350^{\circ}\text{C}$  sıcaklığı aralığında  $10^{\circ}\text{C/dk}$  ısıtma hızında olacak şekilde, Setaram Labsys Evo) yapılmıştır.

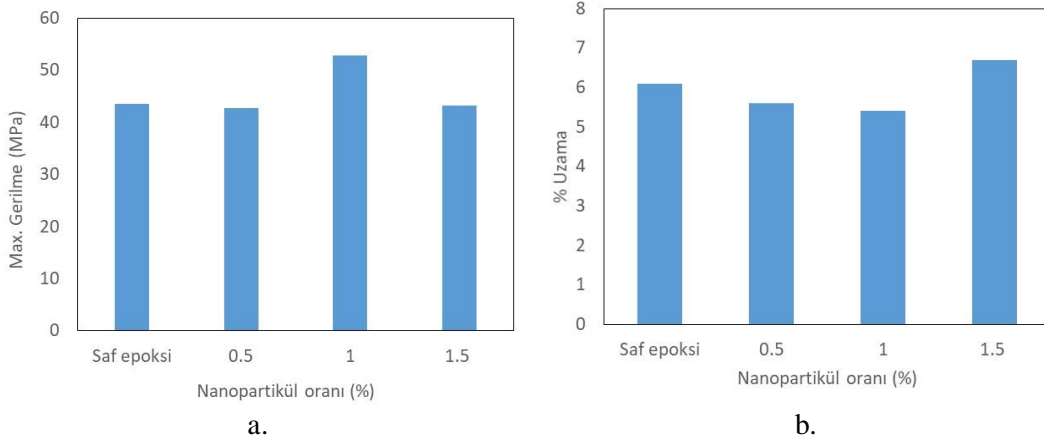
Kaplama özelliklerini incelemek için ilk olarak, kaplamanın çelik alt tabakaya yapışma davranışını belirlemek amacıyla ASTM D 3359 standardına uygun olarak TQC Sheen marka CC200 model cihaz kullanılarak kafes çizgi (cross-cut) testi yapılmıştır. Kaplamanın elastikiyetini belirlemek amacıyla ASTM D 522 standardına uygun olarak konik bükme testi yapılmıştır. Ayrıca kaplamanın darbe direncini tespit etmek amacıyla ASTM D 2794 standardına uygun olarak darbe testi yapılmıştır.

Kaplamanın çelik alt yüzeyine korozyondan koruma konusundaki etkinliğini ve katılan partiküllerin etkisini belirlemek amacıyla daldırma ve tuz sisi testleri uygulanmıştır. Daldırma testi, ağırlıkça %5'lik HCl asit çözeltisi içerisine, test öncesinde yüzeylerinde 40 mm uzunluğunda çapraz çizikler oluşturulan numunelerin, 72 saat süreyle daldırılması ile gerçekleştirilmiştir. Test sonunda kaplamada oluşan kabarcıklanma derecesi ASTM D-714-87/00 (TS 9260 EN ISO 4628) standardına göre analiz edilmiştir. Tuzlu su püskürtme testinde yüzeyi aynı şekilde çizilen numuneler tuzlu su püskürtme testi kabinine yerleştirilmiş ağırlıkça %5 tuz içeren ortamda 96 saat bekletilmiş ve kaplama yüzeyindeki korozyon davranışı incelenmiştir (ASTM B 117).

### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

#### 3.1. Kompozit Malzemelerin Özellikleri

Saf epoksi ve kompozit malzemelerin özelliklerini belirlemek amacıyla yapılan çekme deneyi sonucunda ortaya çıkan çekme dayanımı ve birim-şekil değiştirme grafikleri Şekil 3'te verilmiştir. Nanopartikül ilave edilen tüm kompozitlerde saf epoksiye göre çekme dayanımında düzenli bir artış gözlenmemiş artış sadece %17,42 oranıyla ağırlıkça %1 ZnO nanopartikül içeren kompozit malzemede elde edilmiştir.

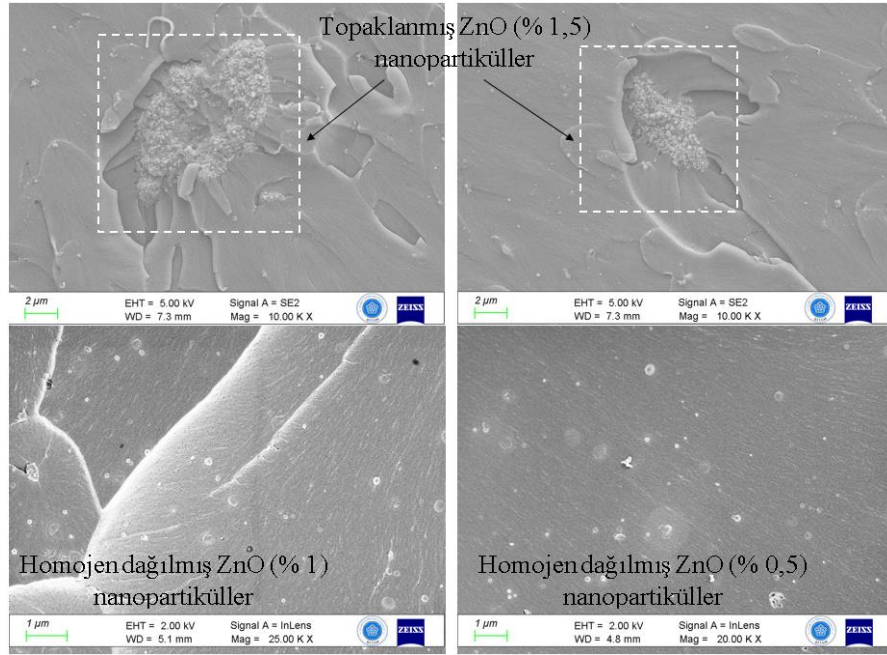


Şekil 3:

Saf epoksi ve kompozit malzemeye ait **a.** Çekme dayanımı, **b.** %Uzama Grafiği

Epoksi matrise eklenen nanopartikül oranının artması, matris içinde nanopartiküllerin topaklanmasına (aglomerasyon) neden olarak mekanik özelliklerde düşüşe sebep olmaktadır (Ramazanzadeh ve Attar, 2011). Yapılan SEM analizinden elde edilen sonuçlar da bu durumu desteklemektedir. Şekil 4'te görüldüğü gibi yüksek oranda nano ZnO katılan kompozit malzemelerde aglomerasyon açık şekilde görülmektedir. Kompozit malzemede görülen bu aglomerasyon, kaplama numunelerinin aşağıda verilen mekanik özelliklerinde de benzer sonuçların elde edilmesine neden olmuştur.

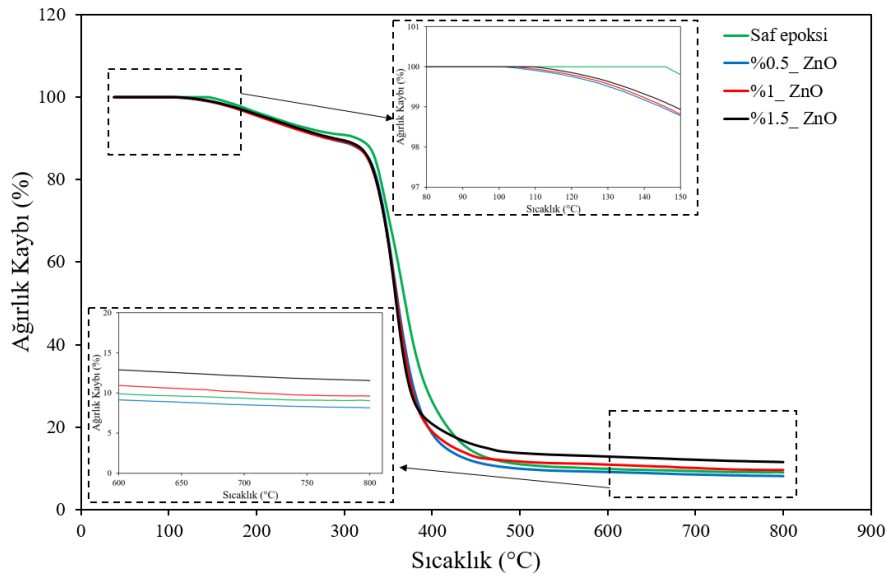
Mekanik özellikler üzerinde etkili olan bir diğer faktör, katılan ZnO partiküllerin epoksinin kürlleme reaksiyonu üzerinde katalitik bir etkiye neden olarak kompozitin kırılma davranışına katkıda bulunmasıdır (Baig ve diğ., 2021). Yapılan çalışmada, saf epoksidede jelleşme süresi yaklaşık 40-45 dakika gözlenirken %0,5 ZnO katılması durumunda bu süre 30-35 dakikaya, %1 ZnO katılması durumunda bu süre 25-30 dakikaya, %1,5 ZnO katılması durumunda ise bu süre 15-20 dakikaya inmiştir.



Şekil 4:

Kompozit malzemelerden elde edilen SEM görüntüleri; homojen dağılıma ve toplanma

Termogravimetrik analiz kompozit malzemenin sıcaklığa bağlı olarak kimyasal ve fiziksel özelliklerinde ortaya çıkan değişimin belirlenmesi için yapılmış olup ve elde edilen sonuçlar Şekil 5 ve Tablo 1’de verilmiştir. Katılan ZnO nanopartiküllerin epoksi matrisin termal kararlılığını çok fazla etkilemediği anlaşılmıştır. Ancak, tüm kompozitlerde %50 ağırlık kaybında bozunma sıcaklığı değerlerinde ( $T_{d50}$ ), saf epoksi ile karşılaştırıldığında bir miktar azalma olduğu gözlenmiştir. Benzer etki, %1 ve 1,5 ZnO nanopartikül katılan kompozitlerde, 800 °C’de kalan malzeme miktarlarında da gözlenmiştir.



Şekil 5:  
TGA eğrileri

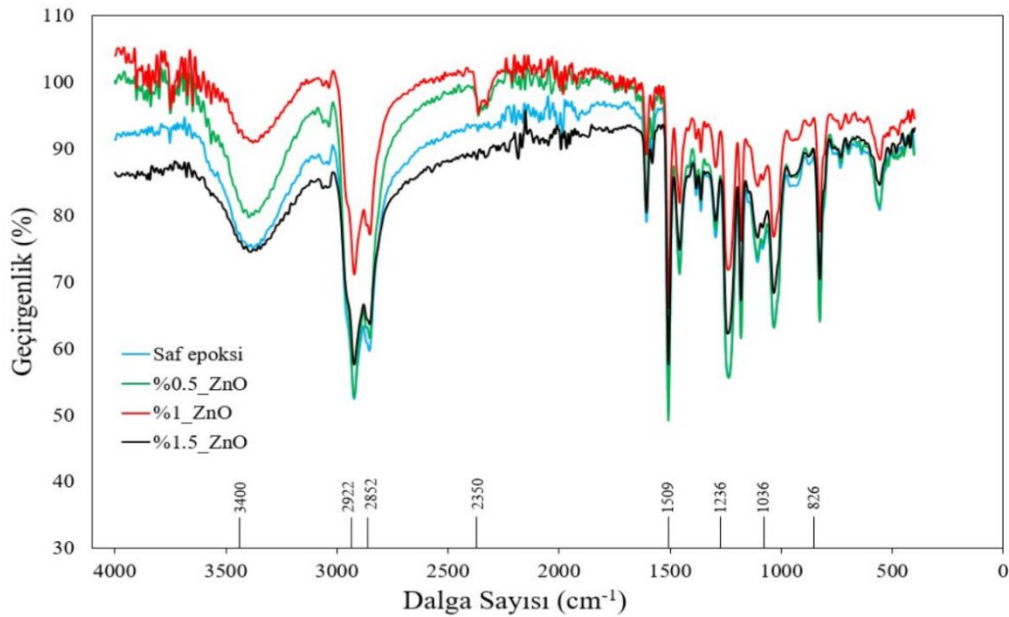


Tablo 1 ayrıca, saf epoksi ve epoksi nanokompozitler için camsı geçiş sıcaklığındaki (T<sub>g</sub>) değişimi göstermektedir. Polimerik kompozitlerin T<sub>g</sub> değeri, çapraz bağlanma yoğunluğu, moleküler ağırlık, arayüzey alanı ve nanoparçacıkların boyutu ve miktarı dahil olmak üzere çeşitli nedenlere bağlı olarak değişebilir, ancak burada ZnO nanopartiküllerin eklenmesinin T<sub>g</sub> değerlerinde önemli bir değişime neden olmadığı gözlenmiştir.

**Tablo 1.** Saf epoksi ve nanokompozit malzemenin T<sub>d50</sub>, 800 °C’de kalan malzeme miktarı (%) ve T<sub>g</sub> değerleri

Numune	T <sub>d50</sub> (°C)	800 °C’de kalan malzeme miktarı (%)	T <sub>g</sub> (°C)
Saf Epoksi	369,7	9	59,2
% 0,5 Nano ZnO	361,3	8,1	56,8
% 1 Nano ZnO	360,3	9,6	60,5
% 1,5 Nano ZnO	359,1	11,5	59,4

Epoksi matris ve eklenen nano partiküller arasındaki kimyasal grupların ve etkileşimin belirlenmesi için yapılan FTIR analizi ile ortaya çıkan spektrumlar Şekil 6’da verilmiştir. Saf epoksi için karakteristik piklerin oluştuğu görülmektedir. ZnO nanopartiküllerin eklenmesi ile kompozit malzemede fonksiyonel gruplar üzerinde minör etkiler gözlenmiş, pik yoğunluğunda önemli bir fark gözlenmemiştir. Piklerde oluştuğu görülen kaymalar, epoksi ile nano partiküller arasındaki etkileşim varlığını göstermenin yanı sıra, spektrum üzerinde yeni piklerin oluşmaması ve ortaya çıkmaması kimyasal etkileşimden hariç daha çok fiziksel bir etkileşimin olduğunu göstermektedir (Barletta ve diğ., 2016; Dhoke ve Khanna, 2009).



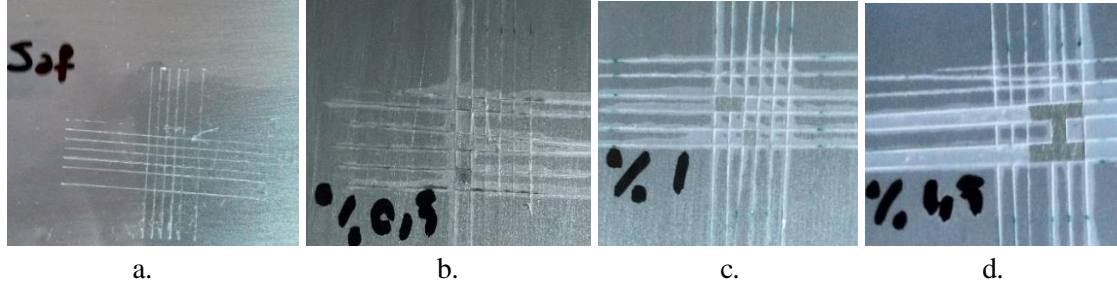
**Şekil 6:**

Saf epoksi ve ZnO nanopartikül ilaveli kompozitlerin FTIR spektrumları

### 3.2. Kompozit Kaplamaların Mekanik Özellikleri

Yapılan kaplamanın metal altlık yüzeye tutunabilme derecesini belirlemek için kafes çizgi testi yapılmıştır. Bu test sonrasında yüzeyde meydana gelen görüntüler ASTM D 3359 standardına göre analiz edilmiş ve saf epoksi numunede oluşan izler 5B sınıfında

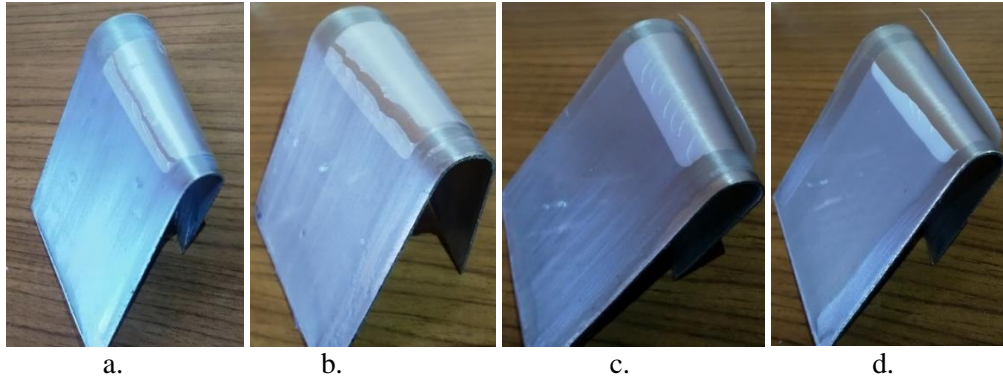
değerlendirilmiştir. 5B sınıfı, kaplamada herhangi bir kalkma veya dökülmenin olmadığı ve kaplamanın yüzeye çok iyi yapıştığı anlamına gelmektedir. Ancak, nano ZnO partikül eklenen kaplamalarda yüzeye tutunma özelliği zayıflamıştır. Test sonrası elde edilen ve Şekil 7’de verilen yüzey görüntüleri; %0,5 partikül katılan kaplama için 3B, %1,0 partikül katılan kaplama için 2B ve %1,5 partikül katılan kaplama için ise 1B sınıfında değerlendirilmiştir. Bu sonuçlar epoksi matrise katılan nano ZnO partiküllerin kaplamanın yüzeye yapışma özelliğini zayıflattığını ortaya koymuştur.



**Şekil 7:**

Kafes çizgi testi sonrasında kaplama yüzeyleri;  
a. saf epoksi b. % 0,5 ZnO c. % 1 ZnO d. % 1,5 ZnO

Kaplamanın elastikiyetini belirlemek amacıyla yapılan konik bükme testinin sonuçları tüm numunelerde kaplamanın hasar gördüğünü göstermiştir (Şekil 8). Kaplamadaki ZnO partikül miktarının artması elastikiyeti olumsuz etkilemiş ve bükme bölgesinde kaplamanın yüzeyden tamamen ayrılmasına neden olmuştur.

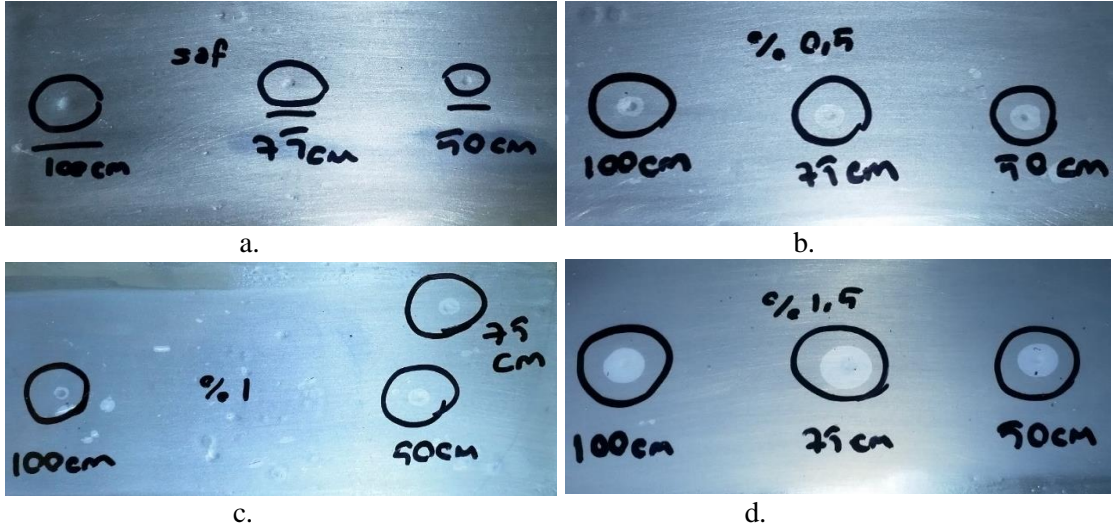


**Şekil 8:**

Konik bükme testi sonrasında kaplama görüntüleri;  
a. saf epoksi b. % 0,5 ZnO c. % 1 ZnO d. % 1,5 ZnO

Kaplamanın darbe direncini belirlemek amacıyla yapılan test ile elde edilen sonuçlar Şekil 9’da verilmiştir. Darbe testi, yatay bir şekilde yerleştirilen numuneler üzerine farklı yüksekliklerden (50, 75 ve 100 cm) düşürülen ağırlığın (100 gram) hangi yükseklikten itibaren nasıl bir hasar oluşturduğunun incelenmesi ile yapılmıştır. Tablo 2’de kompozit kaplamalarda elde edilen hasar çapları verilmiştir. Darbe testi sonuçları, kompozit kaplamalarda saf epoksi kaplamaya göre darbe direncinin azaldığını, kompozit kaplamalar arasında ise en iyi sonucun %1 ZnO partikül katılan kaplamada elde edildiğini göstermiştir.





**Şekil 9:**

Darbe testi sonrasında kaplamalarda oluşan hasar görüntüsü;

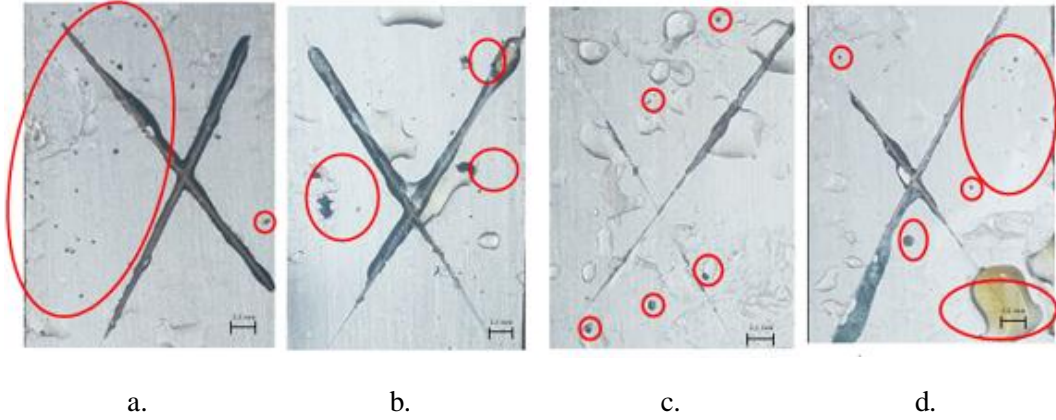
a. saf epoksi b. % 0,5 ZnO c. % 1 ZnO d. % 1,5 ZnO

**Tablo 2. Farklı yüksekliklerden ağırlık düşürme ile yapılan darbe testi sonucu yüzeyde meydana gelen hasarların büyüklüğü**

Numune	Ağırlık düşürme yüksekliği		
	50 cm	75 cm	100 cm
Saf Epoksi	*	*	*
% 0,5 Nano ZnO	5,95mm	5,55mm	4,50mm
% 1 Nano ZnO	5,15mm	4,85mm	3,50mm
% 1,5 Nano ZnO	9,15mm	11,20mm	8,55mm

### 3.3. Kompozit Kaplamaların Antikorozyf Özellikleri

Saf epoksi ve kompozit kaplamalar % 5'lik HCl asit çözeltisi içerisinde 72 saat süreyle daldırılarak, asidik ortamın hasarlı numunede korozyon oluşumu ve ilerlemesine etkisi incelenmiştir. Test sonrasında incelenen yüzeylerde hem kabarcıklanma (bilister oluşumu) hem de test öncesinde yüzeyde oluşturulan hasar bölgesinde (çapraz kesim) korozyon ilerlemesi gözlenmiştir (Şekil 10). Bu oluşumlar tüm numuneler içinde %1 nanopartikül katılan kaplamada en az seviyede gözlenmiştir. Bu kaplamada kabarcıklanma sıklığı ve boyutu ile kesilen bölgeden korozyon ilerlemesi en düşük seviyede elde edilmiştir. Test sonuçları bu kaplamanın korozyona karşı en iyi direnci gösterdiğini ortaya koymuştur.

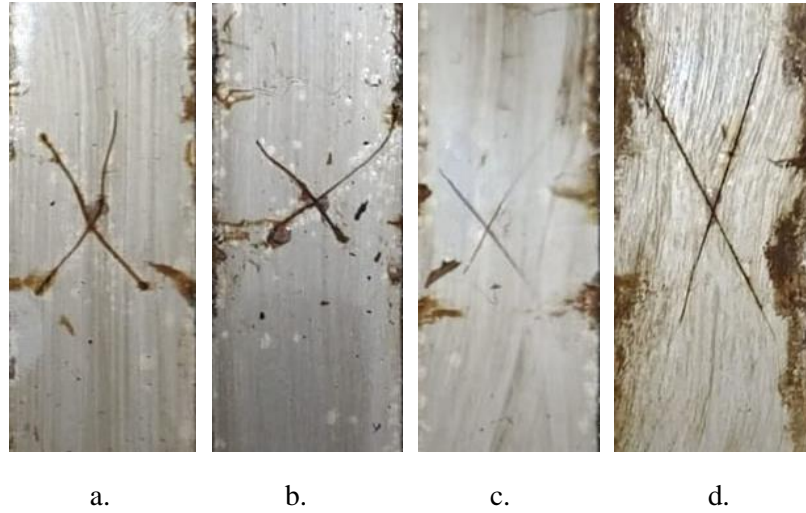


**Şekil 10:**

72 saat HCl çözeltisine maruz bırakıldıktan sonra numunelerin yüzey görünümü:

**a.** saf epoksi **b.** % 0,5 ZnO **c.** % 1 ZnO **d.** % 1,5 ZnO

Kaplamaların antikorozyf özelliklerini incelemek amacıyla ayrıca tuz sisi testi yapılmıştır. 96 saat test kabini içinde kalan numune yüzeylerindeki korozyon ilerleme davranışı Şekil 11’de görülmektedir. Bu testte de numuneler daldırma testine benzer bir sonuç göstermiş ve en az korozyon oluşumu %0,1 ZnO içeren kompozit kaplamada gözlenmiştir.



**Şekil 11:**

Tuz sisi testine maruz bırakıldıktan sonra numunelerin yüzey görünümü;

**a.** saf epoksi **b.** % 0,5 ZnO **c.** % 1 ZnO **d.** % 1,5 ZnO

Bu çalışma, uygun oranlarda ZnO nanopartikül içeren epoksi kaplamaların çelik yüzeylerin korozyon korumasında etkili olduğunu göstermiştir. Koruma performansındaki bu gelişme, ZnO nanopartiküllerin bariyer özelliğine bağlanabilir. Polimerik kaplamalara nanopartiküllerin eklenmesi, korozyf iyonların alt tabakaya ulaşması için dolambaçlı bir difüzyon yolu sağlar (iletim yolu uzatılır), bu sayede daha düşük bir korozyon hızı ve kaplamada daha yüksek bir korozyon direnci elde edilmiş olur.

Zn esaslı partiküllerin polimer matrise katılmasıyla elde edilen kompozit kaplamaların anti-korozyf özelliklerini inceleyen çalışmalarda, çinkonun çeliğe göre anodik bir malzeme olması

nedeniyle hem katodik korumanın hem de özellikle ZnO formunda kullanılması durumunda bariyer korumasının etkili olduğu ifade edilmiştir (Hussain ve diğ., 2021). Zn esaslı partiküllerin kaplamanın korozyon direncine yaptığı katkıların nedenleri ve mekanizmaları genel olarak şu şekilde açıklanabilir; i) Zn nanopartikül katılan kaplamanın korozif ortama maruz kalması durumunda çinkonun öncelikle kurban anot görevi görerek katodik koruma sağlaması, ancak, maruziyetin ilerleyen aşamalarında çinkonun çinkooksite dönüşmesiyle bariyer korumasının devreye girmesi ve metal altlığın korunması, ii) kaplamaya ZnO nanopartikül katılması durumunda korozif elektrolitlerin iletim yolu uzatılarak bariyer korumasının artırılması ile metal altlığın korunması ve ayrıca iii) nanopartiküllerin matristeki kusurları doldurarak elektrolitlerin kaplamaya girmesini engellemesi ile kaplamanın bariyer performansını artırması. Bunların yanında, katılan nanopartikül miktarının artması durumunda kompozit kaplamada aglomerasyona neden olması ve bu aglomerasyonun homojen yapı içinde kusur bölgeleri şeklinde davranarak korozyonun artmasına neden olabileceği de ifade edilmiştir (Apşak ve diğ., 2021; Hussain ve diğ., 2021).

#### 4. SONUÇLAR

Bu çalışmada, ağı. % 0,5, 1 ve 1,5 oranlarında ZnO nanopartikül katılarak elde edilen epoksi matrisli kompozit malzemenin özellikleri ve çelik yüzeyine uygulandıktan sonra kaplama özellikleri incelenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalarla aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır:

- Kompozit malzemenin mekanik özelliklerini belirlemek amacıyla yapılan çekme deneyi sonucunda en iyi özellikler ağı. %1 nano ZnO katılan kompozit malzemede elde edilmiş ve çekme dayanımı saf epoksiye göre %17,42 oranında artmıştır.
- TG analizi sonucunda katılan ZnO nanopartiküllerin epoksi matrisin termal kararlılığını çok fazla etkilemediği görülmüştür. FTIR analizi sonucunda, ZnO nanopartiküllerin eklenmesinin epoksi matrisin fonksiyonel grupları üzerinde minör etkiler gösterdiği, pik yoğunluğunda önemli bir fark olmadığı, yeni kimyasal grupların oluşmadığı gözlenmiştir.
- Kaplamanın çelik yüzeye yapışma davranışı, kaplama filminin elastikiyeti ve kaplamanın darbe direncini belirlemek amacıyla uygulanan testler, bu özelliklerin kaplamaya katılan nano ZnO partiküller tarafından olumsuz etkilendiğini göstermiştir.
- Epoksi matrise katılan ZnO nanopartiküller en önemli etkiyi kaplamanın antikorozyif özellikleri üzerinde göstermiştir. Yapılan daldırma ve tuz sisi testlerinin her ikisinde de ağı. %1 oranında ZnO nanopartikül içeren kaplamaların korozyon direncinin saf epoksi ve diğer kompozit kaplamalardan daha iyi olduğu görülmüştür. Bu sonuç, ZnO partiküllerin uygun oranda kullanılması durumunda, epoksi matris içinde bariyer etkisi ile korozif iyonların kaplamada ilerlemesini zorlaştırdığını ve çelik yüzeyi koruduğunu göstermektedir. Daha yüksek oranda nanopartikül kullanılması topraklanmadan dolayı hem mekanik hem de antikorozyif özelliklerin zayıflamasına neden olmaktadır.

Çalışmadan elde edilen sonuçlar ışığında, matrise katılan partikül miktarı azaltılarak ve partiküllere yüzey hazırlık işlemleri uygulanarak, topaklanmanın azaltılması yönünde yeni çalışmalar yapılması planlanmaktadır. Bu sayede, korozif özelliklerde sağlanan iyileşmenin yanında kaplamanın mekanik özelliklerinin de geliştirilmesi amaçlanmaktadır.

#### ÇIKAR ÇATIŞMASI

Yazarlar, bilinen herhangi bir çıkar çatışması veya herhangi bir kurum/kuruluş ya da kişi ile ortak çıkar bulunmadığını onaylamaktadırlar.

## YAZAR KATKISI

Bu çalışma, Mehmet Kubilay ASKERDEN 'in Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yapmış olduğu Yüksek Lisans Tezinden hazırlanmıştır. Ahmet AKDEMİR bu tezin akademik danışmanıdır. Fazliye KARABÖRK, kaplamalara uygulanan testlerin belirlenmesi ve yorumlanmasına katkı vermiştir. Şakir YAZMAN kompozit malzemelerin mekanik testlerinin yapılmasına yardımcı olmuş ve yorumlanmasına katkı sağlamıştır. Makalenin yazım aşamasında tüm yazarların katkısı vardır.

## KAYNAKLAR

1. Abaci, S., Nessark, B. (2015) Characterization and corrosion protection properties of composite material (PANI+TiO<sub>2</sub>) coatings on A304 stainless steel, *Journal of Coatings Technology and Research*, 12, 107-120.  
doi: 10.1007/s11998-014-9611-x
2. Apsak, M., Akdemir, A., Karabörk, F., Yazman, Ş. (2021) Investigation Effect of Zinc Nanoparticles on The Mechanical and Anticorrosion Properties of Epoxy Coatings on Stainless Steel Surface, *Gazi University Journal of Science*, 34(3), 846-877.  
doi: 10.35378/gujs.760830
3. Avella M., Errico M.E., Martelli S. ve Martuscelli E. (2001) Preparation methodologies of polymer matrix nanocomposites, *Applied Organometallic Chemistry*, 15, 434-439.  
doi: 10.1002/aoc.168
4. Baig M. M. A. ve Abdul Samad M. (2021) Epoxy / Epoxy Composite / Epoxy Hybrid Composite Coatings for Tribological Applications—A Review, *Polymers*, 13, 179.  
doi: 10.3390/polym13020179
5. Barletta, M., Vesco, S., Puopolo, M. ve Tagliaferri, V. (2016) Graphene reinforced UV-curable epoxy resins: Design, manufacture and material performance, *Progress in Organic Coatings*, 90, 414-424.  
doi: 10.1016/j.porgcoat.2015.08.013
6. Behzadnasab, M., Mirabedini, S.M., Kabiri, K. ve Jamali S. (2011) Corrosion performance of epoxy coatings containing silane treated ZrO<sub>2</sub> nanoparticles on mild steel in 3.5% NaCl solution, *Corrosion Science*, 53, 89-98.  
doi: 10.1016/j.corsci.2010.09.026
7. Boumaza, M., Khan, R. ve Zahrani, S. (2016) An experimental investigation of the effects of nanoparticles on the mechanical properties of epoxy coating, *Thin Solid Films*, 620, 160-164.  
doi: 10.1016/j.tsf.2016.09.035
8. Conradi, M., Intihar, G. ve Milena Zorko, M. (2015) Mechanical and wetting properties of nanosilica/epoxy-coated stainless steel, *Materials and technology*, 49(4), 613-618.  
doi: 10.17222/mit.2015.060
9. Dhoke S.K. ve Khanna A.S. (2009) Electrochemical behavior of nano-iron oxide modified alkyd based waterborne coatings, *Materials Chemistry and Physics*, 117, 550-556.  
doi: 10.1016/j.matchemphys.2009.07.010
10. Ghanbari, A. ve Attar, M.M. (2015) A study on the anticorrosion performance of epoxy nanocomposite coatings containing epoxy-silane treated nano-silica on mild steel substrate, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 23, 145-153.  
doi: 10.1016/j.jiec.2014.08.008

11. Haeri, S.Z., Ramezanzadeh, B., Asghari, M., Barletta ve diğ. (2016) A novel fabrication of a high performance SiO<sub>2</sub>-grapheneoxide (GO) nanohybrids: Characterization of thermal properties of epoxy nanocomposites filled with SiO<sub>2</sub>-GO nanohybrids, *Journal of Colloid and Interface Science*, 493, 111-122.  
doi: 10.1016/j.jcis.2017.01.016
12. Hussain, A. K., Seetharamaiah, N., Pichumani, M., Chakra C. S. (2021) Research progress in organic zinc rich primer coatings for cathodic protection of metals – A comprehensive review, *Progress in Organic Coatings*, 153, 106040.  
doi: 10.1016/j.porgcoat.2020.106040
13. Jiang, T., Kuila, Y., Kim, N.H., Ku, B.C. ve Lee, J.H. (2013) Enhanced mechanical properties of silanized silica nanoparticle attached graphene oxide/epoxy composites, *Composites Science Technology*, 79, 115-125.  
doi: 10.1016/j.compscitech.2013.02.018
14. Khun, N.W., RinconTroconis, B.C., Frankel, G.S. (2014) Effects of carbonnanotube content on adhesion strength and wear and corrosion resistance of epoxy composite coatings on AA2024- T3, *Progress in Organic Coatings*, 77, 72-80.  
doi: 10.1016/j.porgcoat.2013.08.003
15. Kouloumbi, N. ve Moundoulas, P. (2002) Anticorrosive performance of organic coatings on steel surfaces exposed to deionized water, *Pigment & Resin Technology*, 31(2), 74-83.  
doi: 10.1108/03699420210420350
16. Mobin, M., Aslam, J., Alam, R. (2017) Corrosion protection of poly(aniline-co-N-ethylaniline)/ZnO nanocomposite coating on mild steel, *Arabian Journal for Science and Engineering*, 42, 209-224.  
doi: 10.1007/s13369-016-2234-z
17. Mostafaei, A., Nasirpouri, F. (2014) Epoxy/polyaniline-ZnO nanorods hybrid nanocomposite coatings, Synthesis, characterization and corrosion protection performance of conducting paints, *Progress in Organic Coatings*, 77(1), 146-159.  
doi: 10.1016/j.porgcoat.2013.08.015
18. Ozcan, U.E., Karabork, F., Yazman, S., Akdemir, A. (2019) Effect of Silica/Graphene Nanohybrid Particles on the Mechanical Properties of Epoxy Coatings, *Arabian Journal for Science and Engineering*, 44, 5723-5731.  
doi: 10.1007/s13369-019-03724-x
19. Ramezanzadeh, B. ve Attar, M.M. (2011) Characterization of the fracture behavior and viscoelastic properties of epoxy polyamide coating reinforced with nanometer and micrometer sized ZnO particles, *Progress in Organic Coatings*, 71, 242-249.  
doi: 10.1016/j.porgcoat.2011.03.004
20. Ramezanzadeh, B., Moradian, S., Tahmasebi, N. ve Khosravi, A. (2011) Studying the role of polysiloxane additives and nano-SiO<sub>2</sub> on the mechanical properties of a typical acrylic/melamine clearcoat, *Progress in Organic Coatings*, 72(4), 621-631.  
doi: 10.1016/j.porgcoat.2011.07.003
21. Rong M.Z., Zhang M.Q., Liu H., Zeng H.M., Wetzel B. ve Friedrich K. (2001) Microstructure and tribological behavior of polymeric nanocomposites, *Industrial Lubrication and Tribology*, 53(2), 72-79.  
doi: 10.1108/00368790110383993

22. Shaik M.R., Alam M., Alandis N.M. (2015) Development of sustainable resource based poly(urethane-etheramide)/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite as anticorrosive coating materials, *Journal of Polymer Engineering*, 35(9), 905-916.  
doi: 10.1515/polyeng-2015-0009
23. Shi, X., Nguyen, T.A., Suo, Z., Liu, Y. ve Avci, R. (2009) Effect of nanoparticles on the anticorrosion and mechanical properties of epoxy coating, *Surface & Coatings Technology*, 204, 237-245.  
doi: 10.1016/j.surfcoat.2009.06.048
24. Wetzel, B., Hauptert, F. ve Zhang M.Q. (2003) Epoxy nanocomposites with high mechanical and tribological performance, *Composites Science and Technology*, 63, 2055-2067.  
doi: 10.1016/S0266-3538(03)00115-5
25. Zhang M., Wang H., Nie T., Bai J., Zhao F. ve Ma S. (2020) Enhancement of barrier and anti-corrosive performance of zinc-rich epoxy coatings using nano-silica/graphene oxide hybrid, *Corrosion Reviews*, 38(6), 497-513  
doi: 10.1515/corrrev-2020-0034
26. Zhang, M.Q., Rong, M.Z., Yu, S.L., Wetzel, B. ve Friedrcih, K. (2002) Improvement of the tribological performance of epoxy by the addition of irradiation grafted nano-inorganic particles, *Macromolecular Materials Engineering*, 287, 111-115.  
doi: 10.1002/1439-2054(20020201)287:2<111::AID-MAME111>3.0.CO;2-I