

**SERAMİK YÜZEYLERİNDE
MİKROMORFOLOJİ OLUŞTURULMASI**

Gökhan AÇIKBAŞ
Yüksek Lisans Tezi

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı
Ocak-2007

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Gökhan AÇIKBAŞ'ın “**Seramik Yüzeylerinde Mikromorfoloji Oluşturulması**” başlıklı **Seramik Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi 15.01.2007 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Prof. Dr. FERHAT KARA	
Üye	: Doç. Dr. ENDER SUVACI	
Üye	: Doç. Dr. ADNAN ÖZCAN	

Anadolu. Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
.....tarih vesayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SERAMİK YÜZEYLERİNDE MİKROMORFOLOJİ OLUŞTURULMASI

Gökhan AÇIKBAŞ

**Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. Ferhat KARA
2007, 100 sayfa**

Bu tezde, seramik yüzeylerde süperhidrofobik yüzey özelliğinin elde edilmesi amaçlanmıştır. Su damlasının üzerinde 150° 'den büyük açı yaptığı yüzeyler süperhidrofobik yüzeyler olarak adlandırılır. Böyle bir yüzeyin süperhidrofobik özellik gösterebilmesi için hem üzerinde mikrometre mertebesinde pürüzlülük hem de doğal olarak hidrofobik olan malzemeden imal edilmiş olması gerekir. Bu nedenle sırlı karo yüzeyinde uçucu organik maddeler kullanılarak mikro mertebede bir pürüzlülük oluşturulmuştur. Yüzeylerin morfolojik gelişimi taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Düzenli morfolojiye sahip yüzeyler organik bir kaplama malzemesiyle kaplanmıştır. Temas açısı gonyometresi kullanılarak kaplanmış morfolojik yüzey, düz yüzey ve kaplanmış düz yüzey numunelerin temas açıları ölçülüp, kıyaslanmıştır. Uygun morfolojiye sahip yüzeylerin teorik yüzey pürüzlülük faktörleri hesaplanmıştır. Tezde elde edilen yüzeylerde, pürüzlülük faktörleri ile temas açıları arasında bir ilişki bulunmadığı görülmüştür. Ancak, oluşturulan morfolojilerin temas açısını 100° 'den 130° civarına çıkardığı görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Kolay Temizlenebilir Yüzeyler, Süperhidrofobik, Seramik, Nilüfer Çiçeği

ABSTRACT

Master of Science Thesis

DEVELOPMENT OF MICROMORPHOLOGY ON CERAMIC SURFACES

Gökhan AÇIKBAŞ

**Anadolu University
Graduate School of Sciences
Ceramic Engineering Program**

**Supervisor: Prof. Dr. Ferhat KARA
2007, 100 pages**

In this thesis, ceramic surfaces with superhydrophobic behaviour were aimed to be obtained. A surface having water contact angle higher than 150° is named as a superhydrophobic surface. To exhibit superhydrophobic feature, a surface should have micron scale roughness on an inherently hydrophobic material. For this reason, micron scale roughness was formed on glazed tile surfaces by using fugitive organic materials. Morphology evolution of surfaces was examined by scanning electron microscopy. These surfaces were coated by an organic material. Contact angle of coated surfaces with morphology, flat surface and coated flat surface were measured by contact angle goniometer and compared. Theoretical surface roughness factor was calculated for surfaces which have suitable morphology. There was no correlation between the roughness factor and contact angles measured. However, contact angle of coated surfaces were improved from about 100° to about 130° by creating surface morphology.

Keywords: Easy Clean Surfaces, Superhydrophobic, Ceramic, Lotus

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarımın her aşamasında fikirleriyle yön veren daha fazla konuda bilgi ve tecrübe sahibi olmamı sağlayan, her konuda desteğini gördüğüm Değerli Hocam ve Sevgili Müdürüm Prof. Dr. Ferhat KARA'ya, değerli yorum ve tecrübelerini paylaşan Sevgili Hocam Doç. Dr. Ender SUVACI'ya,

Tez çalışmalarım esnasında, yardımlarını gördüğüm tüm SAM personeli, Anadolu Üniversitesi çalışanları, Toprak Seramik ve Eczacıbaşı Seramik grubu mensuplarına,

Her zaman yanımda olan, her konuda fikirlerimi paylaştığım eşim, Yüksek Seramik Mühendisi Nurcan ÇALIŞ AÇIKBAŞ ve tüm aile fertlerime

Sonsuz Teşekkürler...

Gökhan AÇIKBAŞ
Ocak - 2007

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. SIVI-KATI ARA YÜZEYLER	2
2.1. Yüzey Gerilimi.....	2
2.2. Kavisli Yüzeyler	3
2.3. Kapilerite Olayı.....	4
2.4. Kapilerite Yükselmesi	5
3. HİDROFOBİK YÜZEYLER	6
3.1. Temas Açısı.....	6
3.2. Temas Açısı Histerisisi	7
3.3. Temas Açısı Ölçüm Yöntemleri.....	9
3.4. Süperhidrofobik Yüzeyler	11
3.4.1. Lotus etkisi	14
3.4.2. Salyangoz kabuğu etkisi-Kir tutmaz yüzeyler	16
3.4.3. Süperhidrofobik yüzeylerde ıslatma teorileri.....	19
3.4.3.1. Wenzel teorisi	23
3.4.3.2. Cassie teorisi	24
3.5. Denge Temas Açısı	25
3.6. Histerisi	26
3.7. Kritik Basınç	28

3.8. Süperhidrofobik Yüzeylerin Üretimi	33
3.9. Süperhidrofobik Yüzeylerde Damla Hareketi.....	33
4. İNORGANİK MALZEMELERLE SÜPERHİDROFOBİK	
YÜZEY ELDESİNE YÖNELİK ÇALIŞMALAR	37
4.1. Sırlı Seramik Yüzeylerde Hidrofobik Yüzey Eldesi.....	37
4.2. İnorganik Taneler Kullanarak Süperhidrofobik Yüzey Üretimi	38
4.3. Alumina Tozları Üzerinde Çözülebilir Silika Örneklerinin Adsorpsiyonu	40
4.4. Süperhidrofobik Silisyum Yüzeylerin Fabrikasyonu.....	41
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	43
5.1. Deneysel Materyal ve Yöntemler.....	43
5.1.1. Kompozisyon tasarımı	43
5.1.2. Sır hazırlama ve uygulama.....	45
5.1.3. Sırlı karonun pişirimi	46
5.2. Karakterizasyon Test ve Analizler	46
5.2.1. Gaz piknometresi ile teorik yoğunluk tayini.....	46
5.2.2. Tane boyut analizi	46
5.2.3. Isı mikroskobu analizi	47
5.2.4. TG-DTA analizi	47
5.2.5. Stereo mikroskop ve taramalı elektron mikroskobu yüzey incelemeleri”	47
5.2.6. Dalga boyu saçınımlı X-ışınları floresans spektrometresi (WDXRF) ile kimyasal analiz.....	48
5.2.7. Gonyometre ile temas açısı analizi	48
5.2.8. Sedimentasyon testi.....	48
6. SONUÇLAR	49
6.1. Yüzey İncelemeleri	49
6.2. Yüzey Tasarımı	52
6.3. Kompozisyon Tasarımı ve Uygulama.....	55

6.4. Isıl İşlem Tayini	58
6.5. Sinterleme Sonrası Yüzey Morfolojileri	62
6.6. Temas Açısı Ölçüm Sonuçları	91
6.7. Teorik Yüzey Pürüzlülük Faktörü	94
7. GENEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	95
8. ÖNERİLER	96
KAYNAKLAR	97

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
3.1. İdeal hidrofobik yüzeydeki damla.....	6
3.2. Temas açısı histerisi	7
3.3. Plaka tilt yöntemi ile temas açısı ölçümü.....	10
3.4. Temas açısı gonyometresi	10
3.5. a) Farklı yüzey pürüzlülüklerine sahip sinuzoidal ideal yüzey üzerinde su damlası, b) hesaplanan ilerleme ve ayrılma temas açıları	13
3.6. Su ve pürüzlü hidrofobik yüzey; a) düşük eğim açılı yapı, b) yüksek eğim açılı yapı	13
3.7. Damlanın lotus yaprağındaki tozu temizleyerek ilerlemesi	14
3.8. a)Lotus yaprağının taramalı elektron mikroskobu görüntüsü, b)Lotus yaprağındaki su damlasının görüntüsü	15
3.9. a)Cicada Orni'nin düzenli kanat yüzeyindeki kirlilik ve partikül ile pürüzlü yüzey arasındaki temas alanının azalışını, b)Lotus yaprağı üzerinde damlaya yapışan partiküllerin, damlanın dönerek ilerlemesiyle partikülü uzaklaştırması, c)Damlanın, pürüzlü yüzeyi temizleme süreci (kendi kendini temizleme)	16
3.10. Salyangoz kabuğuna ait mikroyapı görüntüsü	17
3.11. Su içinde yağ damlası temas açısının ölçümü.....	17
3.12. Hava ortamında malzemelere ait yüzey enerjisi değerleri	19
3.13. Bazı uygulamalara ait, yüzey enerjileri ve temas açıları.....	16
3.14. AKD kırık yüzeyinin SEM görüntüsü; a) üstten görünüm, b) kesitten görünüm.....	20
3.15. Temas açısını ölçmek için tasarlanmış yapıların SEM görüntüleri; a) Sivri uçlu yapı, b) Boşluklu yapı, c) Çizgili yapı.....	21
3.16. a) Wenzel modelinde, pürüzlü yüzeydeki damla: damla yüzey boşluklarını doldurmuş durumda b) Young açısına karşılık, Wenzel tarafından tahmini yapılmış görünür temas açısının grafiği	24

3.17. a) Cassie modelinde, pürüzlü yüzeydeki damla: damla sivri uçlar üzerine oturmuş durumda, b) Young açısına karşılık, Cassie tarafından tahmini yapılmış görünür temas açısının grafiği	25
3.18. Cassie-Baxter eşitliğinden hesaplanan kompozit yüzeyin denge temas açısı	26
3.19. Model yüzeyler a) ara kesit, b) üstten görünüş	27
3.20. Grid ve kare pillarların dikdörtgen matris içindeki yüzey patern boyutunun fonksiyonu olarak teorik temas açısı.....	29
3.21. Başlangıç temas açısı 100° olan model yüzeyler için hesaplanan kritik basınçlar.....	31
3.22. Düzensiz pürüzlü hidrofobik yüzeydeki damla.....	32
3.23. Yüzey boyunca damlanın kayması esnasında damla içindeki akış.....	34
6.1. Nilüfer çiçeğine ait taramalı elektron mikroskobu ikincil elektron modu mikroyapı görüntüleri; a) 2000x, b) 400x.....	49
6.2. Taramalı elektron mikroskobu görüntüleri (a-d) düz ısıtılabilir yaprak yüzey görüntüleri, (e-h) pürüzlü ve su itici yaprak yüzey görüntüleridir: (a) <i>Gnetum gnemon</i> , (b) <i>Heliconia densiflora</i> , (c) <i>Fagus sylvatica</i> , (d) <i>Magnolia denudata</i> , (e) <i>Nelumbo nucifera</i> , (f) <i>Colocasia esculenta</i> , (g) <i>Brassica oleracea</i> , (h) <i>Mutisia decurrens</i>	50
6.3. Salyangoz kabuğuna ait taramalı elektron mikroskobu mikroyapı görüntüsü.....	51
6.4. Salyangoz kabuğu dış yüzeyinden alınmış taramalı elektron mikroskobu ikincil elektron modu mikro yapı görüntüleri a) 5000x, b) 250x	52
6.5. Sır yüzeyine tek tabaka olarak atılacak sır+organik karışımı malzemeye ait tasarlanmış yüzeylerin sıcaklık artışına bağlı olarak gelişimini gösteren kesit görüntüleridir. Düzenli kesit görüntüsü (a-c)'de, olması beklenen daha düzensiz kesit görüntüsü (d-f)'de ve bu iki yüzeyde oluşabilecek kristaller veya refrakterliği yüksek tanelerin bu çeşit bir morfoloji oluşturmaları düşüncesi (g)'de verilmiştir	53

6.6. Sır yüzeyine inorganik ince bir tozun organik bir ilave ile beraber veya yalnız başına uygulanması sonrası elde edilmesi beklenen kesit görüntüleri (a-d)arasında verilmiştir	54
6.7. Kullanılan malzemelere ait elektron mikroskobu görüntüleri (a-h)'da verilmiştir: a)Nişasta-1(MN), b)Nişasta-2(BN), c)Artık Polimer Atığı(K), d)Nişasta-3(DPN), e)Nişasta-3(MPN), f)Nano-Silika, g)PMMA, h)Sedimentasyon yapılmış frit numunesi	56
6.8. Atritörde öğütülmüş sırn tane boyut analiz grafiği	57
6.9. Kullanılan malzemelere ait TG analiz grafikleri.....	58
6.10. 12,5 ve 5 mikroluk sırlara ait ısı mikroskobu sıcaklık-alan değişimi grafiği	59
6.11. Nano-Silika numunesine ait ısı mikroskobu sıcaklık-alan değişimi grafiği	60
6.12. Frit numunesine ait ısı mikroskobu sıcaklık-alan değişimi grafiği	60
6.13. Sinterleme sıcaklık-süre ilişkisini gösteren gradyan fırın örnek bir pişirim rejimi	61
6.14. P1 numunesinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş örneklerine ait taramalı elektron mikroskobu ikincil elektron modu görüntüleri. Sinterleme sıcaklıkları: a) 820 °C, b) 840 °C, c) 860 °C, d) 880 °C, e) 900 °C, f) 920 °C, g) 940 °C, h) 960 °C, i) 980 °C, j) 1000 °C, k) 1020 °C, l) 1040 °C	62
6.15. K1 numunesinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş örneklerine ait taramalı elektron mikroskobu ikincil elektron modu görüntüleri. Sinterleme sıcaklıkları: a) 820 °C, b) 840 °C, c) 860 °C, d) 880 °C, e) 900 °C, f) 920 °C, g) 940 °C, h) 960 °C, i) 980 °C, j) 1000 °C, k) 1020 °C, l) 1040 °C	65
6.16. MN1 numunesinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş örneklerine ait taramalı elektron mikroskobu ikincil elektron modu görüntüleri. Sinterleme sıcaklıkları: a) 820 °C, b) 840 °C, c) 860 °C, d) 880 °C, e) 900 °C, f) 920 °C, g) 940 °C, h) 960 °C, i) 980 °C, j) 1000 °C, k) 1020 °C, l) 1040 °C	67

6.17. BN1 numunesinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş örneklerine ait taramalı elektron mikroskobu ikincil elektron modu görüntüleri. Sinterleme sıcaklıkları: a) 820 ⁰ C, b) 840 ⁰ C, c) 860 ⁰ C, d) 880 ⁰ C, e) 900 ⁰ C, f) 920 ⁰ C, g) 940 ⁰ C, h) 960 ⁰ C, i) 980 ⁰ C, j) 1000 ⁰ C, k) 1020 ⁰ C, l) 1040 ⁰ C	70
6.18. MPN2 numunesinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş örneklerine ait taramalı elektron mikroskobu ikincil elektron modu görüntüleri. Sinterleme sıcaklıkları: a) 880 ⁰ C, b) 900 ⁰ C, c) 920 ⁰ C, d) 940 ⁰ C, e) 960 ⁰ C, f) 980 ⁰ C	72
6.19. DPN2 numunesinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş örneklerine ait taramalı elektron mikroskobu ikincil elektron modu görüntüleri. Sinterleme sıcaklıkları: a) 880 ⁰ C, b) 900 ⁰ C, c) 920 ⁰ C, d) 940 ⁰ C, e) 960 ⁰ C, f) 980 ⁰ C	74
6.20. P2 numunesinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş örneklerine ait taramalı elektron mikroskobu ikincil elektron modu görüntüleri. Sinterleme sıcaklıkları: a)880 ⁰ C, b) 980 ⁰ C	75
6.21. K2 numunesinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş örneklerine ait taramalı elektron mikroskobu ikincil elektron modu görüntüleri. Sinterleme sıcaklıkları: a) 880 ⁰ C, b) 980 ⁰ C	75
6.22. MN2 numunesinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş örneklerine ait taramalı elektron mikroskobu ikincil elektron modu görüntüleri. Sinterleme sıcaklıkları: a) 880 ⁰ C, b) 980 ⁰ C	76
6.23. BN2 numunesinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş örneklerine ait taramalı elektron mikroskobu ikincil elektron modu görüntüleri. Sinterleme sıcaklıkları: a) 880 ⁰ C, b) 980 ⁰ C	76
6.24. PK numunesinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş örneklerine ait taramalı elektron mikroskobu ikincil elektron modu görüntüleri: a) Sır + PK 880 ⁰ C, b) Sır + PK 980 ⁰ C, c)Yüzeye PK tozu serpm 880 ⁰ C, d) Yüzeye PK tozu serpm 980 ⁰ C	78
6.25. BN35 numunesinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş örneklerine ait taramalı elektron mikroskobu ikincil elektron modu görüntüleri. Sinterleme sıcaklıkları: a) 880 ⁰ C, b)980 ⁰ C	79

6.26. DCL35 numunesinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş örneklerine ait taramalı elektron mikroskobu ikincil elektron modu görüntüleri. Sinterleme sıcaklıkları: a) 880 °C, b)980 °C	79
6.27. DPN35 numunesinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş örneklerine ait taramalı elektron mikroskobu ikincil elektron modu görüntüleri. Sinterleme sıcaklıkları: a) 880 °C, b)980 °C	80
6.28. MN35 numunesinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş örneklerine ait taramalı elektron mikroskobu ikincil elektron modu görüntüleri. Sinterleme sıcaklıkları: a) 880 °C, b)980 °C	81
6.29. BN35 numunesinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş örneklerine ait taramalı elektron mikroskobu ikincil elektron modu görüntüleri. Sinterleme sıcaklıkları: a) 880 °C, b)980 °C	82
6.30. MN45 ve MN55 numunelerinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş örneklerine ait taramalı elektron mikroskobu ikincil elektron modu görüntüleri. a)MN45 880 °C, b) MN45 980 °C, c) MN45 1020 °C, d)MN55 880 °C, e) MN55 980 °C f) MN55 1020 °C	83
6.31. B ve S15 numunelerinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş örneklerine ait taramalı elektron mikroskobu ikincil elektron modu görüntüleri, a)B 920 °C, b)S15 980 °C	84
6.32. Fritli yüzeylere ait stereo mikroskop görüntüleri a) B, b) BDPN, c) BMN, d) BY	85
6.33. AD1 numunesinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş örneklerine ait taramalı elektron mikroskobu ikincil elektron modu görüntüleri: (a,b) 960 °C, (c,d) 1020 °C, (e,f) 1040 °C, (g,h) 1060 °C	86
6.34. MM55A ve B numunelerinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş örneklerine ait taramalı elektron mikroskobu ikincil elektron modu görüntüleri, a) MN55A-940 °C, b)MN55A-980 °C, c)MN55A-1040 °C, d)B - 900 °C.....	87
6.35. P3 numunesinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş örneklerine ait taramalı elektron mikroskobu ikincil elektron modu görüntüleri: a) 940 °C, b)-1040 °C, (c,d,e)980 °C	88

6.36. BDPN numunesine ait farklı sıcaklıklardaki taramalı elektron mikroskobu analizi görüntüleri. Sinterleme sıcaklıkları: a) 880 °C, b)900 °C	90
6.37. Seramik yüzeylerde su damlası şekline ait görüntüler: (a,b) P3 yüzeyi+ polimer kaplama, c) MN55A yüzeyi + Polimer kaplama, d) BDBM + Polimer kaplama, e) Parlak duvar karosu yüzeyi, f) Parlak duvar karosu + Polimer kaplama, g) Mat duvar karosu yüzeyi, h) Mat duvar karosu yüzeyi + Polimer kaplama, j) Porselen karo yüzeyi, k) Porselen karo yüzeyi + polimer kaplama.....	92
6.38. Teorik pürüzlülük faktörü hesaplanırken kullanılan yüzeylere ait şematikler, a) MN55A'ya ait pürüzlü yüzey, b) P3'e ait pürüzlü yüzey, c) BDPN'ye ait pürüzlü yüzey.....	94

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
3.1. Araştırması yapılmış yüzeylerin temas açıları	21
5.1. Hazırlanan reçetelere ait kompozisyon bilgileri (Katı bazda).....	44
5.2. Karo yüzeyine uygulanacak sır miktarına ait bilgiler	46
6.1. Bitki türlerine ait yüzey temas açısı sonuçları	51
6.2. Kullanılan malzemelere ait yoğunluk değerleri	55
6.3. Kullanılan malzemelere ait tane boyut analizi sonuçları	57
6.4. Sıra ait kimyasal analiz sonucu	61
6.5. Temas açısı sonuçları	91

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SEM	Taramalı elektron mikroskobu
Davran-C	Amonyum polimetil akrilat
TG-DTA	Termogravimetrik analiz-Differansiyel termal analiz
WDXRF	Dalga boyu saçınımlı X-ışınları floresans
IEP	İzoelektrik noktası
PMMA,(P)	Polimetil metakrilat
DCL	Diş taç malzemesi
DPN	Doğal pirinç nişastası
MPN	Modifiye edilmiş pirinç nişastası
PK	Pirinç kabuğu
MN	Mısır nişastası
BN	Buğday nişastası
K	Kartuş
ML	Moleküler tabaka
Tiyol SAM	Sülfür ve hidrojen atomlarından oluşan, bir araya gelmiş fonksiyonel tek tabaka
FDTS	Floradekiltriklorasilan

1. GİRİŞ

Su damlasının, üzerinde 150° 'den fazla temas açısı yaptığı yüzeyler “süperhidrofobik yüzeyler” olarak adlandırılırlar. Bir yüzeyin süperhidrofobik özellik gösterebilmesi için hem üzerinde mikro-metre ve nano-metre mertebesinde pürüzlülük hem de doğal olarak hidrofobik olan malzemeden imal edilmiş olması gerekir. Bu ileri seviyedeki su iticilik özelliği, sanayide ve günlük hayatta birçok uygulama alanı bulmaktadır. Süperhidrofobik yüzeylerin mevcut üretim işlemleri ya çok uzun süren ya da pahalı işlemlerdir. Bu nedenle düşük maliyetli, geniş uygulama alanı olan ve uygun bir üretim işleminin geliştirilmesi gereklidir.

Bu çalışmada, seramik iç cephe ve dış cephe kaplamalarında kullanılan ürünlerin kolay temizlenebilmesine ve/veya kendi kendini temizleyebilmesine imkan verecek yeni yüzey tasarımları elde edilmeye çalışılmıştır. Literatürde seramik yüzeylerin polimerik malzemeler ile kaplanmasına yönelik çok sayıda çalışma olmasına rağmen direkt inorganik yüzeyler üzerine yapılmış çalışmaların sayısı sınırlıdır. Bu amaçla inorganik ve organik yüzeyler üzerine yapılmış çalışmalardan ve bu özelliğin ortaya çıktığı nilüfer çiçeği yapısından yararlanılarak inorganik seramik yüzeyinde farklı bir morfolojik tasarım yaratılmaya çalışılmıştır. Çalışmada ilk önce elde edilmiş fiziksel yüzey özelliklerinin temas açısı ölçümleri yapılarak normal yüzeylerle karşılaştırması yapılmıştır. Daha sonra bu yüzey, ticari olarak üretimi yapılan polimerik bir malzeme ile kaplanarak hem kimyasal yüzeyin hem de kimyasal yüzey altında yaratılmış fiziksel yapının temas açısı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Normal düz seramik altlığın aynı polimerle kaplanması ile elde edilen temas açısı sonuçları beraber değerlendirilerek oluşturulan pürüzlü yapının temas açısına olan etkisi tespit edilmiştir.

2. SIVI – KATI ARA YÜZEYLER

2.1. Yüzey Gerilimi

Sıvılar, yüzey alanlarını en aza indirecek şekli alma eğilimindedirler. Bu durumda moleküllerin yığın içinde kalanlarının sayısı maksimumdur ve bu moleküller kendileri gibi komşu moleküllerce sarılmış durumda ve etkileşim halindedirler. Küre en küçük yüzey/hacim oranına sahip olan yapı olduğundan, sıvı damlacıkları küresel bir şekil almaya çalışırlar. Belirtilen ideal biçim oluşturma eğilimine karşın yerçekimi kuvveti gibi diğer bazı kuvvetler sıvının küresel yapısını bozarlar [1].

Yüzey olayları Helmholtz ve Gibbs enerjileri yardımıyla açıklanabilir. Bu ifadeler ve yüzey alanı arasındaki ilişki, sıvının alanını belli bir miktar değiştirmek için gerekli olan mekanik bir iştir ve ayrıca dA ve dG büyüklükleri (farklı şartlar altında) bir sistemin enerjisini değiştirmede yapılan işe eşittir. Bir sıvının σ , yüzey alanını sonsuz küçük miktarda ($d\sigma$) artırmak için gerekli iş $d\sigma$ ile orantılı olup;

$$dw = \gamma \cdot d\sigma \quad (2.1)$$

eşitliği şeklinde ifade edilebilir. γ , orantı sabiti ve yüzey gerilimi olarak adlandırılır. Yüzey geriliminin boyutları enerji/alan, birimi ise metre kare başına joule ($J.m^{-2}$) dür. γ ' nin değerleri genellikle ($1 J = 1 Nm$ olduğu için) metre kare başına newton birimi ($N.m^{-1}$) ile verilmektedir. Sabit hacim ve sıcaklıkta yüzey oluşturma işi Helmholtz enerjisindeki değişme ile aynı alınabilir ve aşağıdaki eşitlikle ifade edilir [1].

$$dA = \gamma \cdot d\sigma \quad (2.2)$$

Yüzey alanı azaldığı zaman ($d\sigma < 0$), Helmholtz enerjisi de ($dA < 0$) azalacağından yüzeyler doğal olarak küçülme (büzülme) eğilimine sahiptir [1].

2.2. Kavisli Yüzeyler

Hava kabarcığında olduğu gibi, sıvı yüzey alanının küçültülmesi kavisli bir yüzeyin oluşmasına yol açar. Sıvıların özelliklerine bağlı olarak kavislenmenin ve dolayısıyla da yüzey geriliminin iki önemli sonucu ortaya çıkar. Bunlardan birisi, sıvı yüzeyinin eğrilğine bağlı olarak sıvının buhar basıncıdır. Diğer ise, kılcal borularda sıvıların kapiler yükselmesi veya düşmesidir [1].

Kabarcık, ince bir film ile sarılmış buhar (ve belki hava) bölgesidir. *Boşluk*, sıvı içinde buhar ile dolmuş oyuktur. Sıvılarda yaygın olarak, “kabarcık” diye değinilen şey aslında boşluktur. Gerçek kabarcıkların iki yüzeyi (filmin içi ve dışı), boşlukların ise sadece bir yüzeyi vardır. Her ikisinin de bilimsel olarak ele alınışı aynıdır, ancak kabarcık durumunda çift yüzey alanını dikkate almak gerektiğinden yüzey alanının iki ile çarpılması gerekir. *Damlacık* ise, kendisini çevreleyen buhar ile (hava da olabilir) dengede olan küçük bir sıvı hacmidir [1].

Bir ara yüzeyin iç bükey tarafındaki basınç ($p_{iç}$) daima dış bükey tarafındaki basınçtan ($p_{dış}$) daha büyüktür. Bu ilişki, aşağıda belirtilen Laplace denklemi ile ifade edilir [1].

$$P_{iç} = P_{dış} + 2 \gamma / r \quad (2.3)$$

Laplace denklemi, eğrilik yarıçapı sonsuz olurken (yüzey bir düzlem olduğu zaman), basınç farkının sıfıra düşeceğini gösterir. Küçük boşlukların eğrilik yarıçapları da küçüktür. Bu nedenle iki yüzey arasındaki basınç farkı oldukça büyüktür. Örneğin, şampanya içindeki 0,10 mm yarıçaplı bir “kabarcık” (aslında bir boşluk), 15 cm yüksekliğindeki su sütununu taşımaya yeterli olan 1,5 kPa’lık bir basınç farkını gösterir. Bulutlar var olduğuna göre, bunların bir oluşum mekanizması vardır. Bu oluşumdan iki süreç sorumludur. Birincisi, yeterince çok sayıdaki molekülün bir araya gelerek buharlaşma etkisinin önemsiz kalacağı kadar büyük bir damlacık oluşturmaktır. Böylece kendiliğinden çekirdekleşme merkezlerinin oluşması azalır ve yağmur oluşumunda bu merkezlerin oluşumu etkin mekanizma değildir. Daha etkin olan ikinci süreç, küçük toz taneciklerinin veya diğer yabancı madde türlerinin varlığına bağlıdır. Su molekülleri tutunabilecekleri yüzeyler sağlayarak yoğunlaşmanın

gerçekleşmesini kolaylaştırdıklarından, bu tanecikler birer yoğunlaşma çekirdeği gibi davranırlar [1].

Sıvılar, kaynama sıcaklığının üzerinde aşırı ısıtılmış ve donma sıcaklığının altında aşırı donmuş olabilirler. Her iki durumda da, çekirdeklenme merkezlerinin mevcut olmaması nedeniyle gözlenen kinetik kararlılıktan dolayı, termodinamik olarak kararlı faza ulaşamamıştır. Örneğin, bir boşluğun iç yüzeyinde buhar basıncı suni olarak düşük olduğu için, aşırı ısınma gerçekleşir. Bu yüzden her boşluk oluştuktan sonra yıkılma eğilimindedir. Bu kararsızlık, suyun karıştırılmadan ısıtılmasından ortaya çıkar ve suyun sıcaklığı kaynama noktası üzerine çıkabilir. Kendiliğinden çekirdeklenme sonucu yeterince uzun ömürlü büyük kabarcıklar oluştuğu için aşırı ısınmayı çoğu zaman şiddetli bir patlama izler. Gerçek kaynama sıcaklığında düzgün kaynama sağlamak için, keskin kenarlı küçük cam parçaları veya hava habbecikleri gibi çekirdeklenme merkezleri kullanılması gerekir. Atom altı taneciklerin yolunu izlemek için kullanılan kabarcık odaları, aşırı ısıtılmış sıvı hidrojen buharlarının iyonlaştırıcı radyasyonla çekirdeklenmesi esasına dayanır [1].

2.3. Kapilerite Olayı

Kapilerite olayı olarak adlandırılan sıvıların kılcal borularda yükselme eğilimi, yüzey gerilimin sonucudur. Kılcal bir cam borunun suya veya kılcal borunun cidarını ıslatma eğilimi olan herhangi bir sıvıya ilk daldırıldığı zaman ne olduğu düşünülecek olursa; ince film tabakası camın mümkün olan en büyük yüzeyini örttüğünde, enerji en düşük durumdadır. Bu film tabakası iç cidarda yükselirken, boru içindeki sıvı yüzeyi kavislenme gösterir. Bu kavislenme, eğrilik menisküsünün hemen altındaki basıncın atmosfer basıncından yaklaşık $2 \gamma/r$ kadar daha düşük olmasını sağlar. Burada r , kılcal borunun yarıçapı olup yüzey yarım küre yüzeyi olarak kabul edilmiştir. Kılcal borunun dış tarafındaki düz sıvı yüzeyin hemen altındaki basınç (P), atmosfer basıncı, kılcal borunun iç kısmında kavisli yüzeyin altındaki basınç ise sadece $P-2\gamma/r$ 'dir. Hidrostatik dengeye ulaşıncaya kadar basınç fazlalığı sıvının kılcal boruda yükselmesine sebep olur [1].

2.4. Kapilerite Yükselmesi

Yoğunluğu ρ ve yüksekliği h olan sıvı kolonu tarafından uygulanan hidrostatik basınç aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$p = \rho \cdot g \cdot h \quad (2.4)$$

Bu hidrostatik basınç denge halinde, kavisli yüzeydeki basınç farkına ($2\gamma/r$) eşit olur. Buna göre ($2\gamma/r$) ve $\rho \cdot g \cdot h$ ifadeleri birbirine eşitlenerek dengede sıvı sütununun yüksekliği aşağıdaki şekilde bulunur.

$$h = 2\gamma / \rho \cdot g \cdot r \quad (2.5)$$

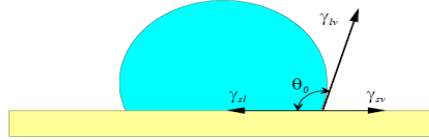
Bu basit bağıntı (2.5) sıvıların yüzey geriliminin tayini için oldukça güvenilir bir yol sağlar. Sıcaklık arttıkça yüzey gerilimi azalır. Sıvı ve kılcal borunun yapıldığı madde arasındaki adezyon kuvvetleri, sıvı molekülleri arasındaki kohezyon kuvvetlerinden daha zayıf olduğu zaman (cam tüpteki civada olduğu gibi) borudaki sıvı duvardan içeriye doğru çekilir. Bu içeriye çekilme yüzey eğriliğini konveks kılar. Bu durumda yüzeyin yüksek basınçlı tarafı aşağı doğrudur. Sıvı yüzeyi üzerinde aynı derinlikteki basınç yükselmesini dengelemek üzere sıvı yüzeyi alçalmak zorundadır. Bu dengelenme kapileri alçalmaya neden olur [1].

3. HİDROFOBİK YÜZEYLER

3.1. Temas Açısı

Az miktardaki bir sıvı hidrofobik bir yüzeye yerleştirildiğinde, oluşan damlanın şekli, yüzey ile sıvı arasındaki denge temas açısı ve sıvı hacmi tarafından belirlenir. Denge temas açısı ile birlikte sistemin enerjisinde minimuma ulaşır. Eğer damlanın hacmi μl 'nin katıysa, ya da daha az ise yerçekimi etkileri daha az etkilidir ve damlanın şekli kürenin şekline çok benzer. Denge temas açısı yüzey durumuna bağlıdır. Eğer yüzey ideal ise (düzgün, düzlemsel, bükülmez-değişmez ve homojen ise), denge temas açısı Young açısına eşittir. Young denklemi, katı sıvı ve buhar durumunda oluşan üç faz temas çizgisindeki ara yüzey gerilimleri arasındaki kuvvet dengesi tarafından belirlenir. Bu kuvvet dengesi çok iyi bilinen Young denklemiyle ifade edilir (Şekil 3.1) [2-6].

$$\gamma_{lv} \cos \theta_o = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (3.1)$$



Şekil 3.1. İdeal hidrofobik yüzeydeki damla, [2-6]

Temas açısı, yüzeyin ıslatma karakteristiklerinin bir ölçüsüdür. Buna göre 90° 'den daha az temas açısına sahip bir yüzeye *hidrofilik* veya *ıslatmış* yüzey, temas açısı 90° veya daha yüksek bir yüzey ise *hidrofobik* veya *ıslatmamış* yüzey denir [2-6].

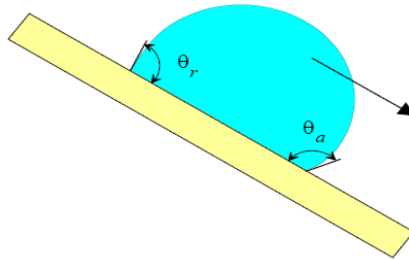
Hidrofobik malzemeler bazen *su sevmeyen* olarak da tanımlanır. Bu yanıltıcı olabilir. Çünkü hidrofobik malzemeler gerçekte suyu çekerler, fakat su ve yüzey molekülleri arasındaki bu çekim su molekülleri arasındaki çekimden daha zayıftır. Yüzey gerilimi, yüzey alanındaki her birim artış için yüzey alanını arttırmak için gerekli olan enerji (3.2) olarak tanımlanır [2-6].

$$\gamma = \frac{dW}{dA} \quad (3.2)$$

Young denkleminde göre yüzey gerilimi ne kadar az ise temas açısı o kadar büyüktür. Bütün yüzeyler için en düşük serbest enerji hexagonal sıkı paket $-\text{CF}_3$ grupları ile elde edilir. Böyle bir yüzey için su temas açısı 119° olarak ölçülmüştür. Bu durum şimdiye kadar bilinen tüm malzemeler için en yüksek temas açısıdır [7].

3.2. Temas Açısı Histerisisi

Gerçek yüzeylerde denge temas açısı tam olarak Young değerine uymamaktadır. Ancak o değere yakın bir aralıkta değişir. Temas açısı suyun dönme yönünde sıvı kenarındaki açı ‘maksimum temas açısı’ olarak, sıvının yüzeyden ayrıldığı kenardaki açı ise ‘minimum temas açısı’ olarak adlandırılır. Bundan dolayı maksimum ve minimum değerler sırasıyla *ilerleme* yönündeki ve *ayrılma* yönündeki temas açıları olarak ve bunların farkları *temas açısı histerisisi* olarak adlandırılır. Temas açısı histerisisi, homojen olmayan ve pürüzlülük gibi ideal olmayan durumlara bağlıdır. Ancak bu olayın temeli tam olarak araştırılmamıştır. Durağan ilerleme yönü ve ayrılma yönü temas açıları (Şekil 3.2.)’de gösterilen tilt edilmiş damlada gözlenebilir. Dinamik durumda ise, temas açıları statik durumdan farklıdır. Yani ilerleme yönündeki temas açısı artarken, ayrılma yönündeki temas açısı düşer. Yalnız bu durum, üç faz temas çizgisi hızının bir fonksiyonu olarak gerçekleşir [3].



Şekil 3.2. Temas açısı histerisisi [3]

Damlanın hareket ettiği düşünülduğünde temas açısı histerisisi çok önemli bir parametredir. Denklem (3.3)'den de bu durum anlaşılmaktadır. Denklem (3.3), yüzeydeki bir damlayı hareket ettirmek için gerekli gücü verir. Bu denklem basitçe ilerleme yönü kenarındaki ıslatma enerjisi ile ayrılma yönü kenarındaki ıslatmamış enerjinin eşitlenmesinden elde edilir. Bu durum başlangıçta Furmidge [8] tarafından ortaya konulmuştur ve daha sonra Dussan ve Chow [9] tarafından teyit edilmiştir.

$$F_s = \gamma_{LV} W (\cos \theta_r - \cos \theta_a) \quad (3.3)$$

Burada w , yatay yüzeyde hareket eden damlanın temas ettiği yüzeydeki genişliği, θ_a yüzeyin ilerleme yönündeki temas açısını ve θ_r yüzeyin ayrılma yönündeki temas açısını ifade eder. Damla altı genişliği θ_a ve θ_r açılarının ortalamasından hesaplanabilir.

$$F_s = 2R\gamma_{lv} \sin\left(\frac{\theta_a + \theta_r}{2}\right) (\cos \theta_r - \cos \theta_a) \quad (3.4)$$

Burada R , damlanın yarıçapıdır. F_s kuvveti ise hacmi bilinen bir damlanın yüzeye konulması ve sonra yüzeye tilt verilip damlanın hareket ettiği açı kaydedilerek kolayca ölçülebilir. Denklem (3.4)' de gösterilen kaydırma kuvveti, temas açısı histerisinin kuvvetli bir fonksiyonudur. Fakat aynı zamanda ilerleme yönü ve ayrılma yönü temas açılarının ortalamasıdır. Bunun anlamı, damlaların bir yüzeyde hareketinin iki şekilde geliştirilebileceğini ifade eder. Birincisi sadece temas açısı histerisini minimize etmektir. Bu yüzeyin mümkün olduğu kadar düz ve homojen olması anlamına gelmektedir. İkinci durumda ise, bir kısım histerisisler kabul edilir. Ayrılma ve ilerleme yönündeki temas açıları öylesine artırılır ki bu durum karşısında histerisi yeterince küçük kalır. Bu durum ancak uygun yüzey pürüzlülüğü elde edilerek başarılabilir [8-10].

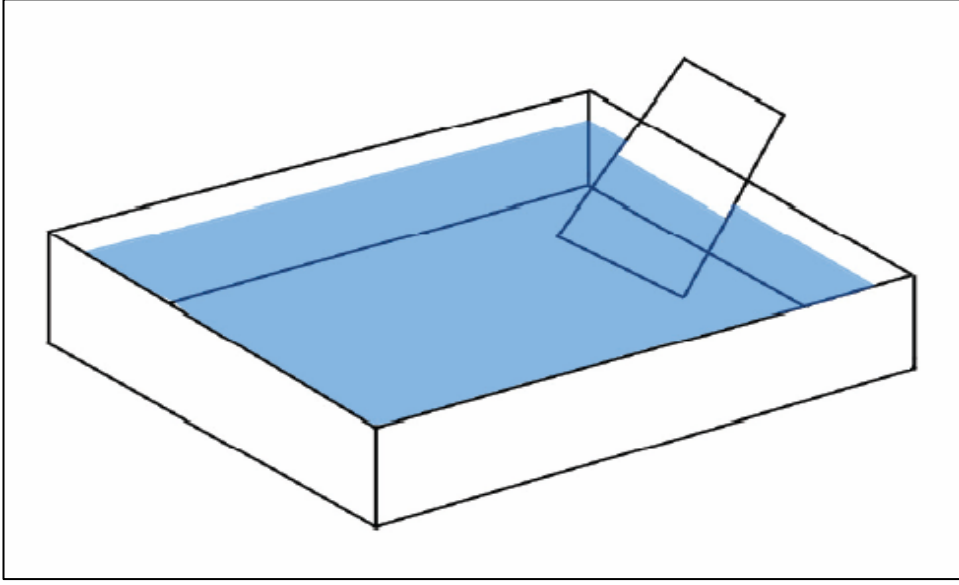
3.3. Temas Açısı Ölçüm Yöntemleri

Temas açısını ölçmek için bir çok yöntem vardır. Bunlardan bir tanesi “plaka tilt etme yöntemi”dir. Bu yöntem de katı bir plaka, sıvı içerisine daldırılır ve plakanın eğim açısı, sıvı yüzeyi üç faz kontak çizgisine düz olacak şekilde ayarlanır (Şekil 3.3). Plaka ile sıvı arasındaki açı okunarak temas açısı ölçülür. Bu yöntem doğru olmasına rağmen bazı dezavantajları vardır. Örneğin, bazen uygulanması mümkün değildir ve yeteri kadar büyük düz plakaya ve büyük miktarda sıvıya ihtiyaç vardır [10].

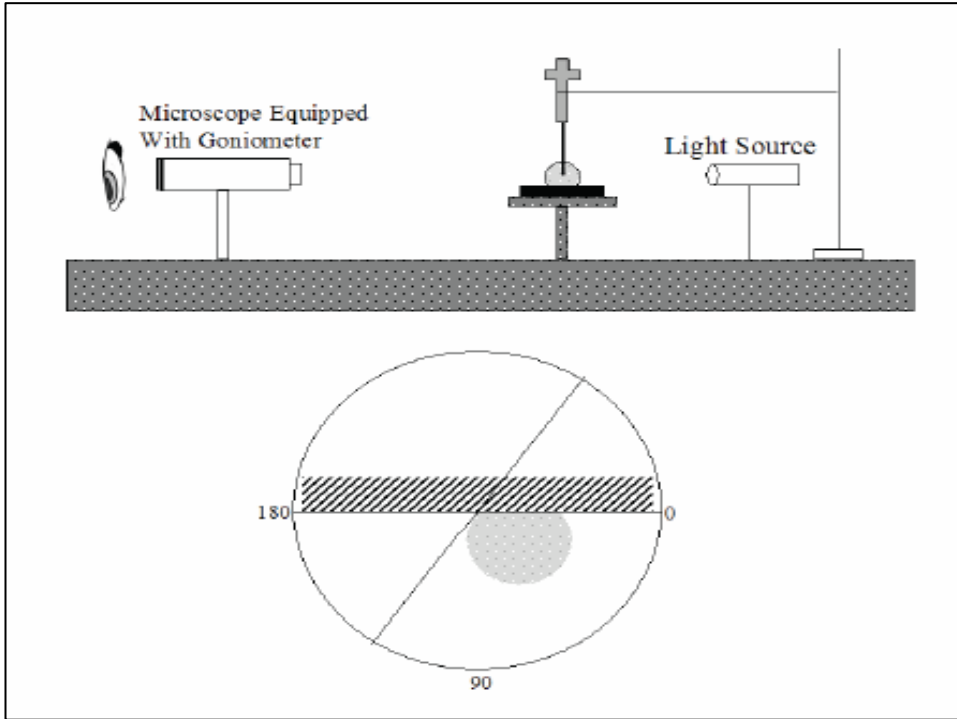
Kullanılan genel diğer genel yöntem de *temas açısı gonyometresi*’dir (Şekil 3.4). Sıvı bir damla, temas açısı ölçülecek yatay katı bir plaka üzerine şırınga ile bırakılır. Bir ışık kaynağı ile damla ve yüzey aydınlatılır. Görüntü gonyometreye tutturulmuş bir mikroskop yardımı ile görüntülenir. Bu metot kullanılarak ilerleme yönü ve ayrılma yönü temas açıları, plaka yüzeyindeki damlanın boyutunun şırınga ile emme ve bırakma ile azaltılıp artırılmasıyla kolayca ölçülür. Temas açısının ölçümü için, şırıngadan bırakılan damlanın dengeli bir konuma gelmesi beklenir. Aynı cihaz kullanılarak, katı yüzeye bir damla yerleştirilerek, hedef sıvı içinde ölçüm yapılır. Şırınga kullanılarak katı yüzey ile temasta olan bir hava kabarcığı yaratılır. Eğer θ hava kabarcığı ile katı yüzey arasındaki ölçülmüş temas açısı ise, sıvının katı yüzeydeki temas açısı $(\pi-\theta)$ dır [10].

Eğer sıvı damla çok küçük ise, damla üzerindeki yerçekimi etkisi ihmal edilebilir ve damla küresel olur (katı yüzey izotropik olarak farz edilir). Yerçekimi büyük damlaların şeklini bozmaktadır. Bu durumda temas açısı damlanın boyutlarından hesaplanabilir. Eğer sıvı–katı temas dairesinin çapı, D ve damla hacmi V ise aşağıdaki denklem kullanılarak temas açısı hesaplanabilir [11].

$$\frac{D^3}{V} = \frac{24 \cdot \sin^3 \theta}{\pi(2 - 3 \cdot \cos \theta + \cos^2 \theta)} \quad (3.5)$$



Şekil 3.3. Plaka tilt yöntemi ile temas açısı ölçümü [10]



Şekil 3.4. Temas açısı gonyometresi [11]

3.4. Süperhidrofobik Yüzeyler

Son zamanlarda süperhidrofobik yüzeylerle ilgili birçok makale yayınlanmıştır. Nakajima ve arkadaşlarının [13] yaptıkları bir çalışmada *ultra ve itici* kelimeleri önem taşımaktadır. Ancak bu çalışmada, bir yüzeyin süperhidrofobik olma durumu çok iyi tanımlanmamıştır. “Süper” ön adı bir yüzeyin normal hidrofobik bir yüzeye göre suyu daha az çektiğini ifade eder. Bu ise ‘su çekiminin en iyi ölçümü nedir?’ sorusunu gerekli kılmaktadır.

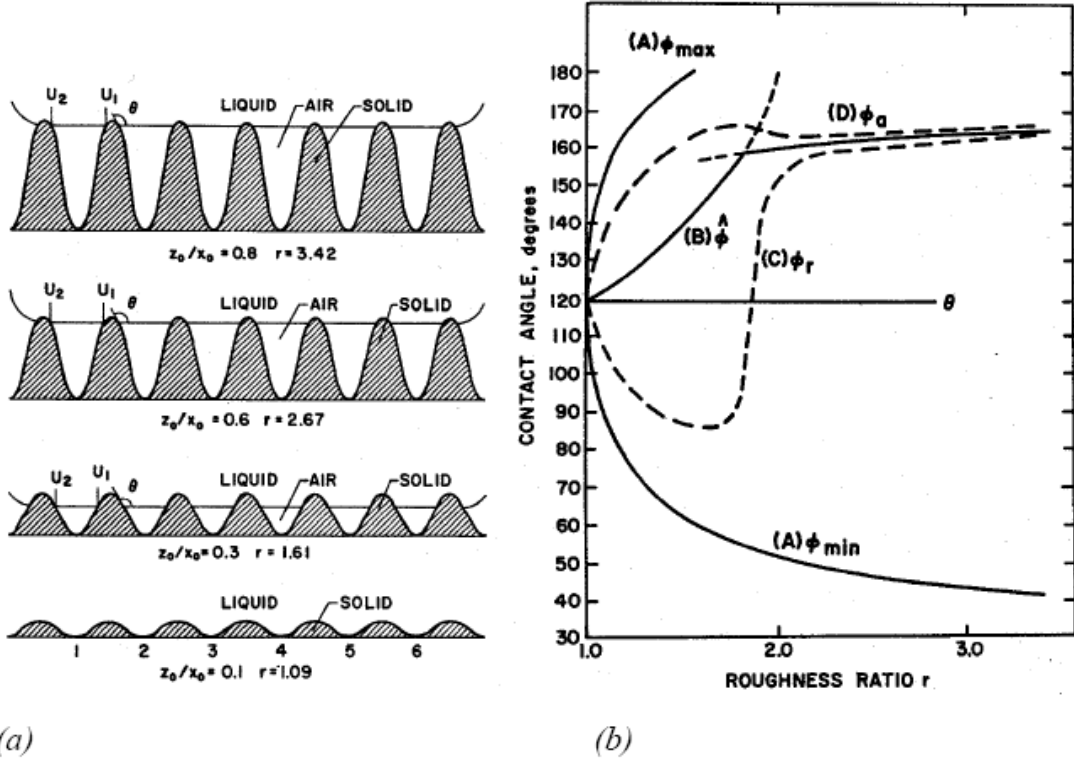
Torkkeli [12]’nin, yapmış olduğu çalışmada, yüzeydeki su damlasının hareketini sağlamak için gerekli kuvveti ortaya çıkarmaya çalışmıştır. Yüzeyden suyu uzaklaştırmak için gerekli olan enerjiyle bağlantılı olarak, damlanın hareket etme kuvveti pratik olarak hidrofobikliğin iyi bir ölçüsüdür. Denklem-(3.4)’den de görüldüğü üzere bu temas açısı histerisisi ile ilgilidir. Ancak bu durum bilimsel makalelerde bile gözden kaçmaktadır. Süperhidrofobiklik veya hidrofobiklik üzerine 1960’lardaki ilk temel çalışmalarda bu durum belirtilmesine rağmen daha sonra gözden kaçmıştır. Bu durum ilk defa Chen, Öner ve arkadaşlarının birlikte yaptığı iki çalışmada ortaya konmuştur [14,15]. Birçok makalede yüzeyin hidrofobik kalitesi tek bir elemana (ilerleme yönü temas açısına) indirgenir. Ancak temas açısı değeri yeterince yüksek ise ($\theta > 150^\circ$) yüzey süperhidrofobik denir. Bununla birlikte böyle bir yüzey çok büyük bir temas açısı histerisisine sahip ve normal bir yüzeyden daha az hidrofobiktir. Bundan dolayı bir yüzeyin su itici özelliklerinden bahsedebilmek için hem ilerleme yönü temas açısı hem de ayrılma yönü temas açısı verilmelidir. Alternatif olarak, Miva’nın yapmış olduğu gibi, damla hareket gücü veya tilt açısı verilebilir [16].

Johnson ve Dettre’nin [17,18] makaleleri, süperhidrofobik yüzeyler hakkında yapılmış ilk çalışmalar olarak sayılabilir. Her ne kadar süperhidrofobik terimi kullanılmasa da, süperhidrofobik durumun prensipleri ortaya konulmuştur. Bu varsayımın temeli, yüzey pürüzlülüğüne bağlı, temas açısı histerisisinin damlanın yarı kararlı durumlardaki enerji bariyerlerinin yüksekliği ve makroskopik titreşimsel enerji arasındaki bir denge tarafından belirlendiğini ortaya koymaktadır. Şekil 3.5a’da görüldüğü gibi bir sinizoidal model yüzeyi ve nümerik serbest enerji hesaplamaları kullanılarak temas açısı histerisisi değişken

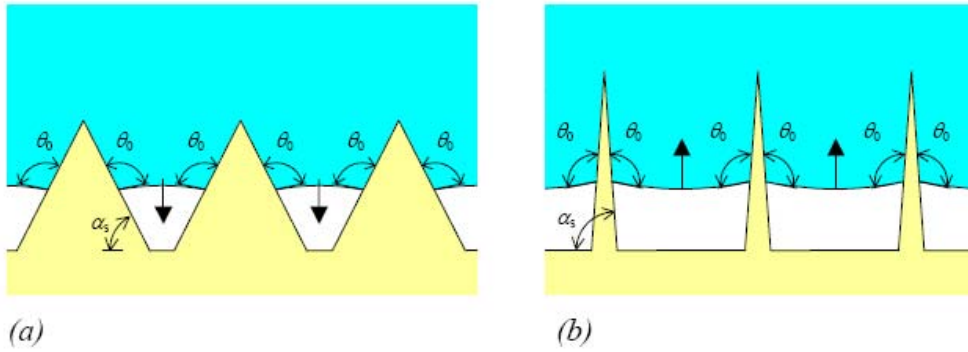
yüzey pürüzlülüğü açısından analiz edilebilmiştir. Şekil 3.5b yüzey pürüzlülük faktörü değişkenine bağlı olarak hesaplanan ilerleme yönü temas açısı ve ayrılma yönü temas açılarını göstermektedir. Pürüzlülük faktörünün tanımı Johnson ve Dettre'nin makalesinde yapılmamış, fakat yüzey profili ve yüzey pürüzlülük faktörü arasındaki ilişki ile ilgili olarak bazı örnekler verilmiştir (Şekil 3.5a). Pürüzlülük kademeli olarak arttırıldığı zaman ilerleme yönü açısı artar ve ayrılma yönü açısı azalır. Bu nedenle düşük pürüzlülüğe sahip bir yüzey yüksek ilerleme yönü açısına sahip ve geniş temas açısı histerisisine sahiptir ve yüzey gerçekte orijinal düzgün yüzeyden daha az su iticidir. Bu durum ilerleme yönü temas açısının yüzeyin su itici özellikleri hakkında tek başına bir şey söyleyemeyeceğini ortaya koyar. Pürüzlülük yeteri kadar dik olduğunda θ_r de artmaya başlar. Sonuç olarak her iki açı da Young açısından daha yüksek ve histerisisi de küçük olur. Böylece yüzeydeki damlalar çok küçük bir tilt ile uzaklaşır ve bu yüzeye süperhidrofobik denebilir. Bu çeşit bir yüzey doğada bulunabilir: Örneğin; bitki yaprakları vb. [19].

Şekil 3.5.'de gösterildiği gibi belirli bir pürüzlülük oranından sonra θ_r çok çabuk artar. Çünkü damla geometrik ve enerji açısından elverişli duruma geldiğinde sadece yüzey yapısındaki tepeciklerle temas halinde olur. Böyle bir durumda damla ve yüzey arasında hava sıkışacağı için θ_r hızlı bir şekilde artar. Şekil 3.6.'da geometrik açıdan olayı göstermektedir. Sıvı ve katı arasındaki temas açısı her yerde Young açısı olduğundan eğim açısı çok düşükse yüzey yapıları arasındaki sıvı konkav bir meniski oluşturmayı dener. Yani kapilari hareketinden dolayı yüzey tamamen ıslatılır. Yüksek eğim açısı pürüzlülüğü ile sıvı yüzey yapıları arasında konveks bir menüsküsü oluşturmayı dener. Bunun sonucunda negatif yönde kapilari hareketi oluşur ve sıvı yüzeyden hareket eder. Sonuç olarak yüzey ve sıvı tabakaları arasında bir hava tabakası oluşur. Bu damlanın kütlesi küçük sıvı mebranlarının negatif kapilari basıncı tarafından desteklenir. Bu tür bir yüzey kompozit veya heterojen yüzey olarak varsayılır ve küçük miktarda katı malzeme ve havadan oluşur. Şekil 3.6'dan kompozit bir yüzey için geometrik kriterler türetilebilir. Yüzey eğim açıları (3.6)'da gösterildiği gibi ifade edilir [12,17].

$$\alpha_s \geq 180^\circ - \theta_o \quad (3.6)$$



Şekil 3.5. a) Farklı yüzey pürüzlülüklerine sahip sinüzoidal ideal yüzey üzerinde su damlası, b) hesaplanan ilerleme ve ayrılma temas açıları [17]



Şekil 3.6. Su ve pürüzlü hidrofobik yüzey (a) düşük eğim açılı yapı, (b) yüksek eğim açılı yapı [12]

Jonhson ve Dettre [17] geometrik kriterin tam olarak yeterli olmadığını belirtmişlerdir. Çünkü bazı durumlarda geometrik kriter gereksinimleri tam olarak karşılayamamaktadır. Fakat enerji olarak sıvı, yüzey yapısı arasındaki boşlukları

doldurmaya uygundur. Bu nedenle eğim açılarını (α_s 'yi) mümkün olduğunca büyük seçmek gerekmektedir. Kompozit bir durumda, düzensiz pürüzlülüğe sahip bir yüzey için $\alpha_s \geq 180^\circ - \theta_o$ eşitliğinin kullanılması gerekir. Bu durumda damla farklı alanlar tarafından rastgele şekillendirilen menüsküs ve kapileri basıncıyla desteklenir [17].

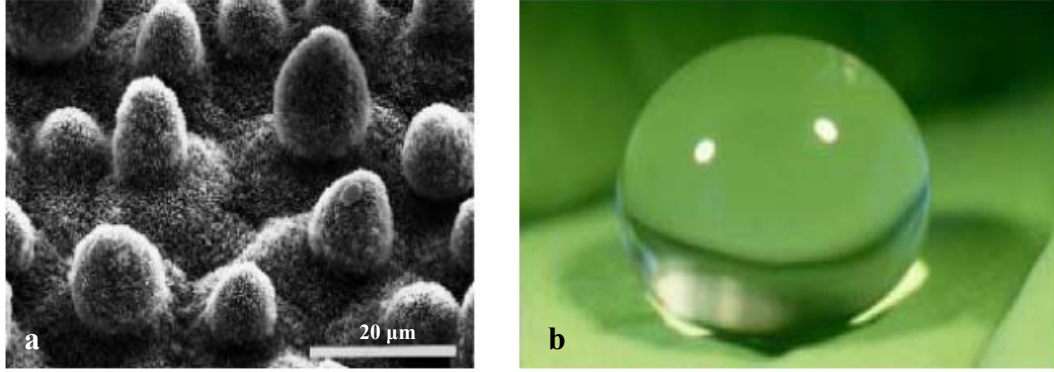
3.4.1. Lotus etkisi

Eğer bir yüzey lotus etkisi gösteriyorsa süperhidrofobiktir. Böyle bir yüzeyin temas açısı da 150° 'den daha büyüktür. Bu süperhidrofobik özellikten dolayı yüzey hafifçe tilt edildiğinde su damlaları yüzeyde dönerek ilerleme hareketi yapar. Bu yolla da yüzeydeki kirlilikleri temizler (Şekil 3.7) [3, 5, 20-22].



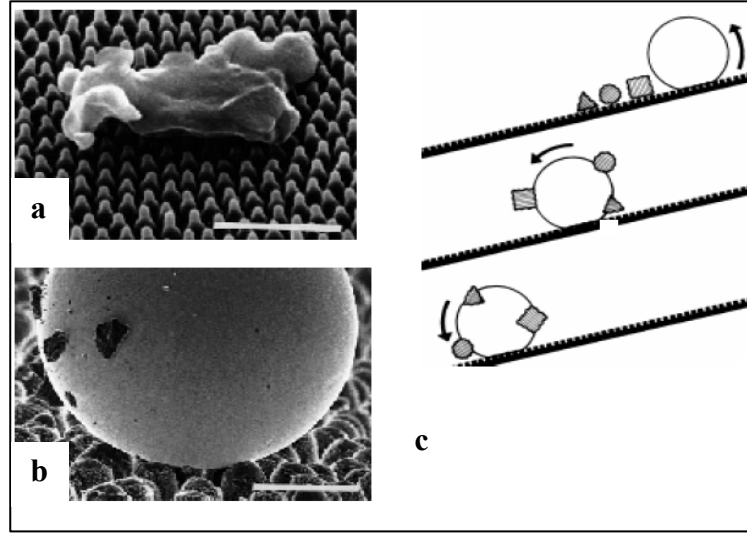
Şekil 3.7. Damlanın lotus yaprağındaki tozu temizleyerek ilerlemesi [3]

Akla gelen soru ‘lotus yaprağı bu özelliği nasıl elde etmiştir’? Bu durum 1970’lerin sonunda biyolojik yüzeylerde yapılan elektron mikroskobu çalışmalarında büyük bir mikro yapısal farklılık olarak ortaya çıkarılmıştır. Birçok bitki, mikroyapı ve nanoyapının kombinasyonunu yüzeyinde göstermektedir. Böyle bir yüzey herhangi bir nesne ile yapacağı temas alanını minimize etmektedir. Lotus bitkisinin yapraklarının vaksle kaplanmış pürüzlü yüzeyi epidermal hücreler içermektedir (Şekil 3.8a) [3, 5, 20-22].



Şekil 3.8. a) Lotus yaprağının taramalı elektron mikroskobu görüntüsü, b) Lotus yaprağındaki su damlasının görüntüsü [3]

Vaks kristalleri su itici bir tabaka sağlamakta ve Wenzel ve Cassie Baxter modellerine göre yüzey pürüzlülüğünü arttırmaktadır. Bu kristallerin ıslatma özelliği çok kötüdür. Bunun sonucu olarak, yüzey üzerindeki su damlası yüzeyle arasındaki etkileşimi en aza indirir. Böylece yüzeyde (Şekil 3.8b)'de gösterilen şekilde küresel bir damla oluşur. Yaprak yüzeyi üzerindeki kirlilikler yaprağın hücresel yapısından daha büyük olduğu için yüzey çıkıntıları üzerindeki partiküller yüzeyden uzaklaştırılabilir. Sonuç olarak temas alanı ve ara yüzeydeki etkileşim minimize edilmiş olur (Şekil 3.9a). Bir su damlası kirlilik üzerinde dönerek hareket ettiğinde, kirlilik hidrofobik özellikte olsa dahi absorpsiyon sayesinde enerji kazanılır. Eğer kirliliği lotus yaprağından uzaklaştırmak için harcanan enerji, su damlasının kirliliği absorbe etmesi ile kazandığı enerjiden daha az ise kirlilik bitki yüzeyinden uzaklaştırılmış olur. Bunun nedeni, genellikle küçük temas alanıdır (Şekil 9b ve c) [3, 5, 20-22].



Şekil 3.9. a)Cicada Orni'nin düzenli kanat yüzeyindeki kirlilik ve partikül ile pürüzlü yüzey arasındaki temas alanının azalışını, b)Lotus yaprağı üzerinde damlaya yapışan partiküllerin, damlanın dönerek ilerlemesiyle partikülü uzaklaştırması, c)Damlanın, pürüzlü yüzeyi temizleme süreci (kendi kendini temizleme özelliği)[3].

3.4.2. Salyangoz kabuğu etkisi - Kir tutmaz malzemeler

Ev temizliği özellikle de mutfak çevresi en zor temizlenen mekanlardır ve bu alanlarda su kullanılır. Ev veya binanın temizliği için çok fazla enerji ve kaynak tüketilir. Çoğu durumda kirliliği uzaklaştırmak için yüksek kalitede deterjanlar kullanılır. Burada amaç, kir tutmaz yüzeylerin geleneksel yöntemlerle üretilmesi veya enerji ve kaynakların daha az kullanımının sağlanmasıdır [23].

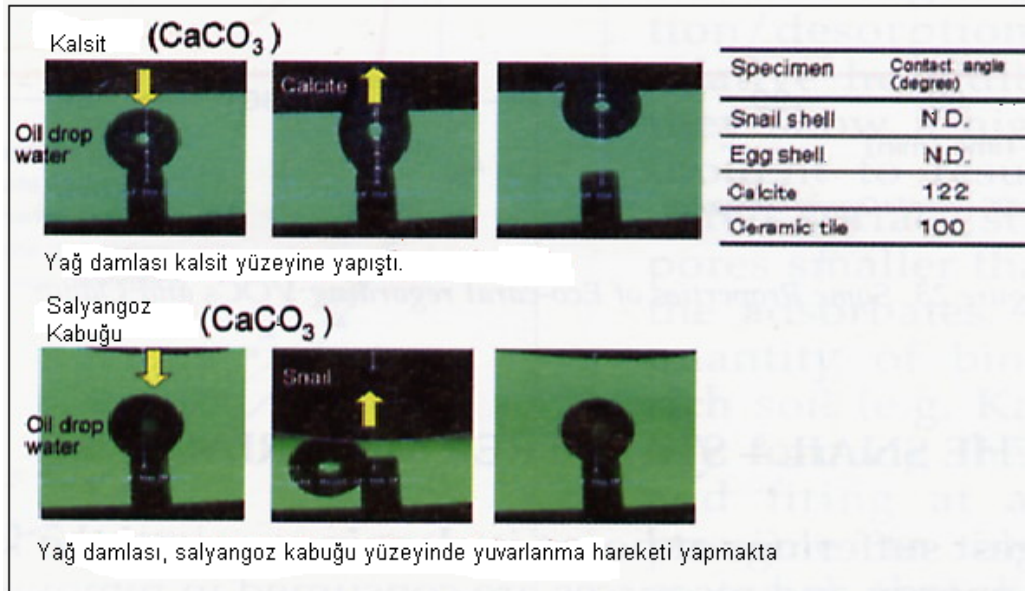
Salyangozlar, yağmur durduğunda dahi kirli kalmazlar ve onların kabukları parlar. Salyangozlar içsel bir salgı üretmedikleri halde kir tutmaz yüzey özelliği gösterir. Eğer kir tutmama özelliği malzemenin bir yansıması ise, bu büyük bir fayda sağlar [23].

Salyangoz kabuğu aragonit yapılı bir kabuğa sahip ve çevresi proteinlerle çevrilidir. Şekil 3.10'da yüzeydeki dairesel çizgisindeki büyük bir değişime bakmaksızın ince pürüzlü bir yapı gözlenmektedir [23].



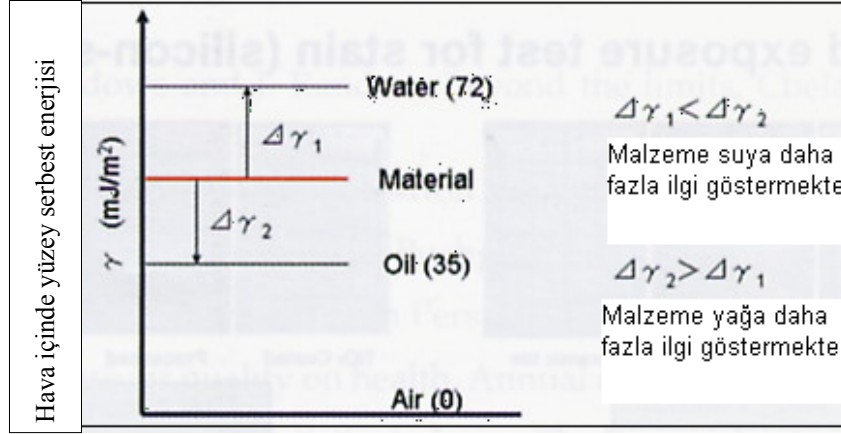
Şekil 3.10. Salyangoz kabuğuna ait mikroyapı görüntüsü, [23]

Şekil 3.11’de kalsitin kabuk olarak, aynı kimyasal kompozisyonda nasıl kullanıldığı görülmektedir. Yağ damlacıklarının, su içinde kalsit ve salyangoz yüzeyinde temas açıları ölçülmüştür. Havada, su ve yağ damlacıkları kabuğa ve kalsite yapışır ve temas açısı ölçülebilir. Fakat salyangoz kabuğu olduğu durumda, yağ damlasının su içinde temas açısı ölçülemez. Bu durum kabuğun görünen yüzey enerjisiyle ($\sim 60\text{mJ/m}^2$) ilgilidir.[23].



Şekil 3.11. Su içinde yağ damlası temas açısının ölçümü [23]

Yapılan deneyler sonucunda havada, hem suyun (72 mJ/m^2) hem de yağın (35 mJ/m^2) kabuğa yapışması mümkündür. Ancak su içinde kabuk ve su arasındaki yüzey enerjisi farkı ile kabuk ve yağ arasındaki yüzey enerjisi farkı daha küçük olduğu için su kabuğa daha fazla ilgi göstermekte, dolayısıyla yağ kabuğu ıslatamamaktadır (Şekil 3.12) [23].



Şekil 3.12. Hava ortamında malzemelere ait yüzey enerjisi değerleri [23]

Gerçek uygulamalarda, kolay silinebilen yüzeyler (kir tutmaz yüzeyler) üretmek mümkündür. Bu durum, ince şekilli yüzey malzemesine, yüzey enerjisi kontrolüne ve malzeme yüzeyinde sentezi yapılacak reaksiyon grubunun türüne bağlıdır. Buna ek olarak, bir seramik yüzeyin camsı fazında iyon değişimi ve kompozisyon değişimi yapılarak yüzey enerjisi kontrol edilebilir [23].

Şekil 3.13'de bazı uygulamalar gösterilmiştir. Eğer mutfakta, paslanmaz çelik bir lavabo (30 mJ/m^2) yerine, yüzey enerjisi daha fazla olan seramik kaplı bir lavabo (54 mJ/m^2) kullanırsak yüzeydeki yağın su ile silinmesi daha kolay olur [23].

		Numune	Su Temas Açısı (Derece)	Yağ Temas Açısı (Derece)	Serbest Yüzey Enerjisi (mj/m ²)
A	Seramik Karo	1 İşlemden Geçmiş	< 5	<5	72
		2 Orijinal	33	18	60
B	Mutfak Lavabosu	1 İşlemden Geçmiş	37	16	60
		2 Orijinal	85	23	30
		FRP	84	11	39
C	Sağlık Gereçleri	1 İşlemden Geçmiş	107	71	
		2 Orijinal	38	15	

Şekil 3.13: Bazı uygulamalara ait, yüzey enerjileri ve temas açıları [23]

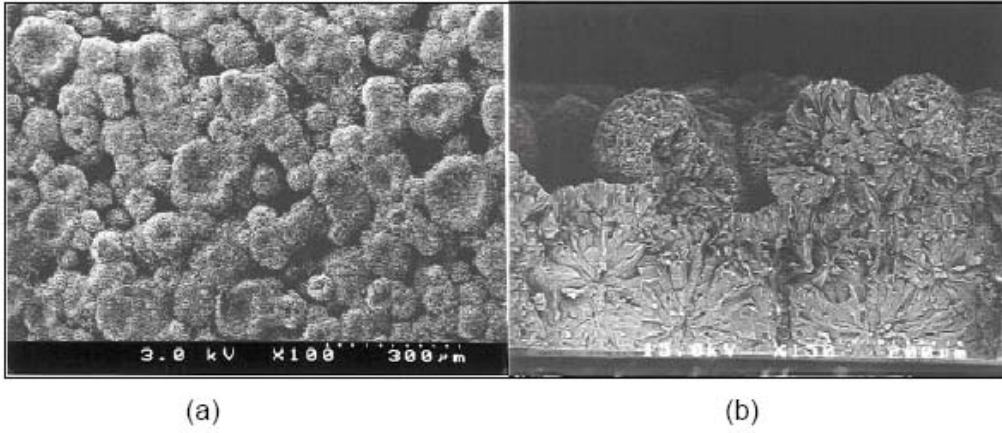
Binaların seramik dış duvar kaplamalarını düşünürsek, yüzeyi işlem görmüş karolar (72mj/m^2) kullanılır ve bunlar koruyucu silikon çözünmesine karşılık yüksek kir tutmama özelliğine sahiptir. Günümüzde, bu alandaki piyasada TiO_2 ile işlem görmüş (Microguard) ürünler büyük bir öneme sahiptir [23].

3.4.3. Süperhidrofobik yüzeylerde ıslatma teorileri

Islatma, gerçekte anlatılanlardan daha karmaşık bir durumdur. Bu durum temelde yüzeyin ideal olmayışından yani hem pürüzlü hem de kimyasal olarak heterojen oluşundan kaynaklanır. İkinci durum (kimyasal heterojenlik), bölgesel olarak farklı özellik ve farklı bileşim olduğu durumda geçerlidir. Bunun nedeni farklı yüzey gerilimleridir. İlk durum (yüzey pürüzlülüğü) kolay bir şekilde doğrulanamaz [3].

Pürüzlü yüzeylerin temas açısı üzerine etkisiyle ilgili olarak ilk çalışmalar Wenzel ve Cassie Baxter tarafından yapılmıştır. Onlar farklı yüzey karakteristiklerine sahip yüzeylerin temas açısı üzerine çalışmalarda bulunmuşlardır [3].

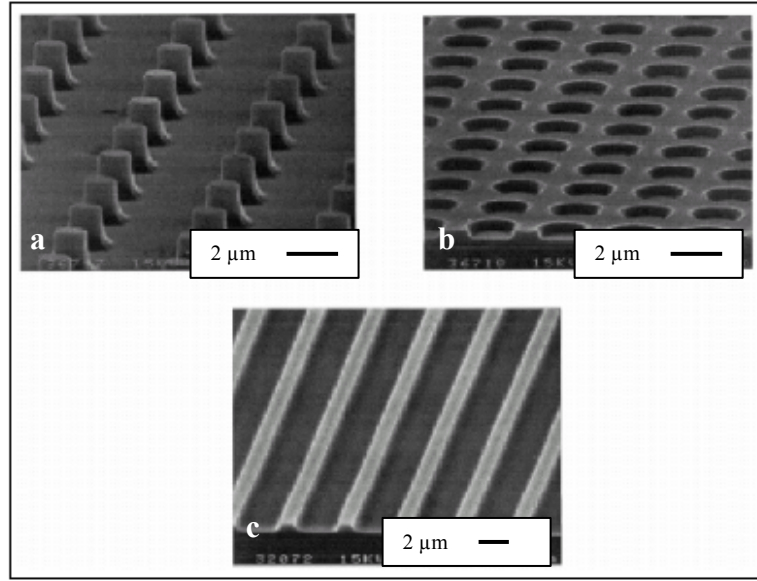
Onda ve arkadaşları [24], yapmış oldukları çalışmada, farklı konsantrasyondaki su ve 1,4 diokzan sulu çözeltisi kullanarak alkil eten dimer (AKD) yüzeyinde ve kırık AKD yüzeyinde temas açısı ölçümleri yapmışlardır (Şekil 3.14).



Şekil 3.14. AKD kırık yüzeyinin SEM görüntüsü; a) üstten görünüm, b) kesitten görünüm [24].

Ölçümlerde sıvı damlası yüzeye damlatılıp dengeli bir duruma gelmesi için şiddetli bir titreşim uygulanmıştır. Kırık AKD yüzeyinde, 174^0 'lık bir temas açısı elde edilirken, düz AKD yüzeyinde 109^0 'lık bir temas açısı elde edilmiştir. Ölçümler farklı 1,4 diokzan sulu çözeltileriyle gerçekleştirilmiş ve deneysel sonuçlar Wenzel modeliyle iyi bir uyum göstermiştir [24].

Bico ve arkadaşları [25], bazı yüzey yapılarının hidrofobik yüzey özellikleri üzerine etkisini araştırmışlardır. Bu yüzey yapıları, sivri uçlu yapı, boşluklu yapı, çizgili yapı olarak adlandırılmaktadır. Bu yapıların SEM görüntüleri Şekil 3.15'de verilmektedir.



Şekil 3.15. Temas açısını ölçmek için tasarlanmış yapıların SEM görüntüleri; a) Sivri uçlu yapı, b) Boşluklu yapı, c) Çizgili yapı [25]

Bu yüzeylerde su kullanılarak temas açıları ölçülmüş ve sonuçlar Cassie denkleminde elde edilen teorik sonuçlarla birlikte Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Araştırması yapılmış yüzeylerin temas açıları [25]

Yüzey yapısı	ϕ_s	θ_a	θ_r	θ_c
Düz yüzey	1	118	110	-
Boşluklu yapı	0,64	138	75	131
Çizgili yapı ortagonal	0,25	165	132	151
Çizgili yapı paralel	0,25	143	125	151
Sivri uçlu yapı	0,05	170	155	167
ϕ_s , katının alan kesri, θ_a , θ_r ilerleme ve ayrılma yönü temas açıları				

Boşluklu yapı ve sivri uçlu yapının ilerleme yönü temas açısıyla Cassie denkleminde teorik olarak hesaplanan açıların iyi bir uyum halinde olduğunu bulmuştur. Sivri uçlu yapının gerçekten de yüksek bir temas açısına ve üzerindeki damlanın ise küresel bir yapıda olduğu görülmüştür. Sivri uçlu yapının

süperhidrofobikliğini, ayrılma yönü açısının büyük bir değere sahip olması da doğrulamaktadır. Bu yüzey gerçekten de yüksek su itici özelliğe sahiptir. Boşluklu yapının süperhidrofobik olmadığı düşünülmektedir. Bu durum katının geniş alan kesrinden kaynaklanmaktadır ki, Cassie denklemi temas açısını daha da küçültmektedir. Ayrılma yönü ve ilerleme yönü açısı arasında da geniş bir histerisisi olduğu görülmektedir. Bico ve arkadaşları bu durumu yüzey boşluklarının sığılına (derin olmayışına) bağlamaktadır. Çizgili yapıların her ikisinin histerisisinin ve temas açısının ıslatmanın yönünden etkilendiği görülmektedir [25].

Bu çalışma, temas açılarının katının alan kesrinden çok, yüzey pürüzlülüğüne bağlı olduğunun anlaşılmasına yol açmıştır. Bu nedenle, verilen durumlarda temas açısı Cassie denkleminden elde edilen temas açısından çok, Wenzel denkleminden elde edilen temas açısına uymaktadır [25].

Patankar [26], Bico ve arkadaşlarının [25] yapmış olduğu çalışmadaki problemi fark etmiştir. Biconun yapmış olduğu çalışmadaki sorun, damlanın çeşitli pürüzlülüğe sahip yüzeylerde elde edilen sonuçların, Cassie denkleminden elde edilen sonuçlardan çok Wenzel denkleminden elde edilen sonuçlarla uyum sağlamasıdır. Patankar, iyi süperhidrofobik yüzeyler için iki kriter olduğunu ifade etmiştir. Bunlardan birincisi, görünür temas açısının, Wenzel açısından Cassie açısına geçiş olduğunda değişmemesi gerektiği ve ikincisi görünür açının 180° 'ye mümkün olduğunca yakın olması gerektiğidir.

Patankar enerji analizlerinden, her iki durumda da bölgesel denge olduğunu türetmiştir. İki durum arasında geçişlerin sağlanması için enerji uygulanması gerektiğinden, iki durum arasında bazı enerji bariyerlerinin var olduğu sonucuna varılabilir [26].

Patankar, iki bölgesel enerji minimasının global minimasıyla ilişkili olduğunu analiz etmiştir. Aynı enerji analizini kullanarak, bir damlanın yüzeyde dengede olduğu enerjiyi türetmiştir [26].

$$\left(\frac{G}{\sqrt[3]{9\pi V^{2/3}} \sigma_{lv}} \right) = (1 - \cos \theta_0)^{2/3} \cdot (2 + \cos \theta_0)^{1/3} \quad (3.7)$$

Burada G ; gibbs serbest enerjisi, V ; damlanın hacmi, θ_0 ; gözlenen temas açısıdır. Eşitliğin sol tarafı boyutsuz enerjiyi ifade eder. Eşitliğin sağ tarafı θ_0 'ın fonksiyonu olarak artar. Sonuç olarak, düşük gözlenen temas açısına sahip damla şekli yüksek enerjiye sahiptir (Örneğin, $\theta_c < \theta_w$ damla tüm pürüzlü yüzeyi, sıvri yüzeyde olduğu durumdan daha az enerjiye sahip olduğunda ıslatacaktır.) [26].

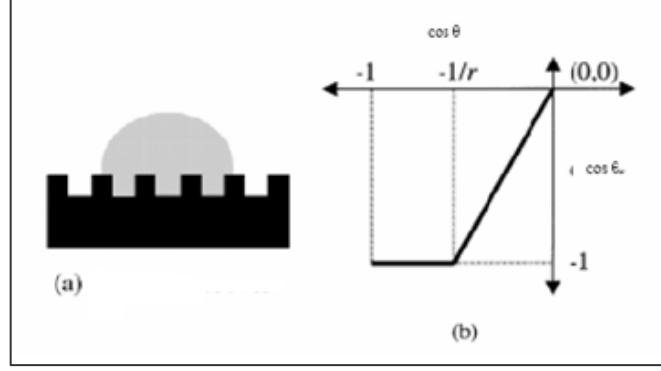
Sonuç olarak Patankar, enerji analizlerinden Wenzel ve Cassie denklemleriyle tahmin edilen her iki temas açısının bölgesel enerji minimasını göstermiştir. Dahası, Wenzel'in ve temas açılarının daha küçük açısını global enerji minimasına bağlı olarak türetmiştir [26].

3.4.3.1. Wenzel teorisi

Wenzel [3, 4, 6, 12, 26], Şekil 3.16'da da gösterildiği gibi sıvının pürüzlü yüzeyin boşluklarını doldurduğunu varsaymaktadır. Damla üst yüzeyindeki serbest sıvı alanının pürüzlü yüzeydeki ile tamamen aynı olarak arttığını ifade etmektedir (sıvı-hava-yüzey). Düz alanla kıyaslandığında, pürüzlü yüzeyde daha fazla miktarda bir yüzey alanı ıslatılmaktadır. Bu nedenle, ıslatmada net enerji azalır ve pürüzlü bir yüzey için su itici yüzey özelliği düz yüzeye göre daha fazladır. Dolayısıyla pürüzlü yüzeyin su iticiliği artmış olur. Benzer durum, su çekici yüzeylerde gözlenir. Bu nedenle bu yüzeyler daha fazla su çekicilik de olabilir.

Bundan dolayı, Wenzel'e göre geometrik yüzey ile gerçek yüzey arasında bir fark olmalıdır. Bunun sonucunda da r , pürüzlülük faktörü gerçek yüzey ile geometrik yüzey arasında tasarlanmıştır. Wenzel temas açısı Young denkleminin düzenlenmesiyle türetilmiştir [3, 4, 6, 12, 26].

$$\cos\theta_w = r \cdot \cos\theta_y \quad (3.8)$$



Şekil 3.16. a) Wenzel modelinde, pürüzlü yüzeydeki damla: damla yüzey boşluklarını doldurmuş durumda b) Young açısına karşılık, Wenzel tarafından tahmini yapılmış görünür temas açısının grafiği [26].

Şekil 3.16b’de, (3.8)’den tahmin edilen görünür açı değerinin young temas açısına karşılık çizilmiş grafiği görülmektedir. $r > 1$ iken, $\cos \theta_y < -1/r$ olduğunda Wenzel temas açısı 180^0 dir. Bu nedenle, $\theta_y > \cos^{-1}(-1/r)$ olduğu tüm durumlarda Wenzel’e göre görünür temas açısı 180^0 dir. Onda ve ark.ları deneysel datalarının Wenzel teorisiyle uyuştuğunu göstermiştir [3,4,6,12,26].

3.4.3.2. Cassie-Baxter teorisi

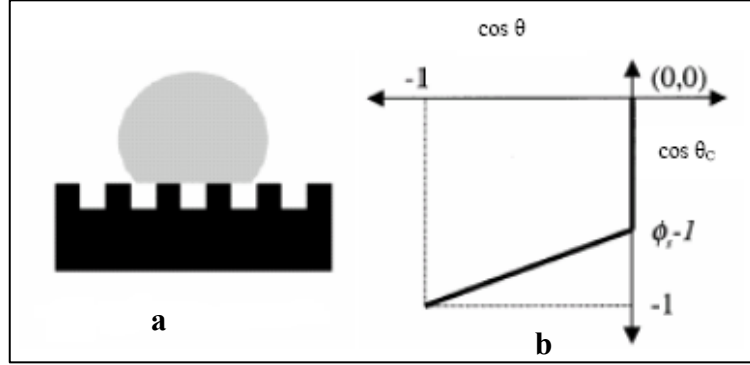
Cassie-Baxter yaklaşımında sıvı, pürüzlü altlık yüzeyinde kompozit bir yüzey oluşturmaktadır (Şekil 3.17.a). Sıvı, pürüzlü yüzeyin boşluklarını doldurmamakta ve sıvı-yüzey arayüzeyi gerçekte iki faz içeren bir arayüzeydir. Yani, sıvı-katı ve katı-gaz (hava) ara yüzeyidir [3,4,6,12,26].

Yüzeyin bir birim alanı, yüzey kesri ϕ_1 ile temas açısı $\theta_{y,1}$ ve alan kesri ϕ_2 ile temas açısı $\theta_{y,2}$ sahiptir. Görünür açı, θ_c aşağıdaki eşitlikte olduğu gibi yazılabilir.

$$\cos \theta_c = \phi_1 \cdot \cos \theta_{y,1} + \phi_2 \cdot \cos \theta_{y,2} \quad (3.9)$$

Pürüzlü bir yüzeyde yüzey boşlukları arasına sıkışan havaya bu eşitlik uygulandığında, ϕ_2 sıkışmış havanın alan kesrini göstermektedir. Denklem (3.9)’un (3.10) olarak düzeltilmesiyle, ϕ_s katı-sıvı arayüzeyinin alan kesri olmaktadır.

$$\cos\theta_c = \varphi_s \cdot \cos\theta_{y,1} + (1 - \varphi_s) \cdot \cos 180 = \varphi_s \cdot \cos\theta_{y,1} + \varphi_s - 1 \quad (3.10)$$



Şekil 3.17. a) Cassie modelinde, pürüzlü yüzeydeki damla: damla sivri uçlar üzerine oturmuş durumda b) Young açısına karşılık, Cassie tarafından tahmini yapılmış görünür temas açısının grafiği [26].

Bu grafik Wenzel için çizimi yapılmış grafikten farklıdır. Cassie denkleminde göre görünür temas açısı $\theta_y = 90^\circ$ ($\cos\theta_y = 0$) olduğunda keskin bir şekilde değişir. Dahası, eğer young açısı 180° ise görünür temas açısı 180° olur. Bico ve ark.ları kendi deney sonuçlarıyla Cassie denklem sonuçlarının uyumlu olduğunu bildirmiştir [3,4,6,12,26].

3.5. Denge Temas Açısı

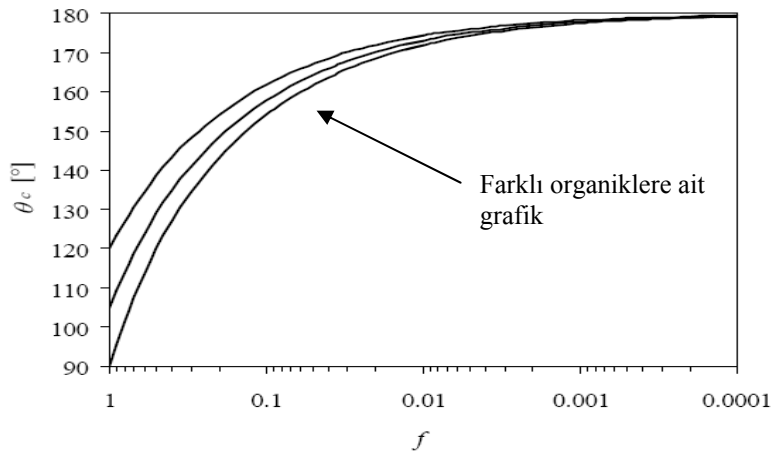
Bir damla ve süperhidrofobik yüzey arasındaki makroskobik ara yüzey, hava ve küçük katı alanların bir karışımı olarak varsayılabilir. Makroskobik denge temas açısı, su-katı ortalaması ve su hava ara yüzey gerilimleri ile hesaplanabilir. Bu durumda aşağıda gösterildiği gibi Cassie-Baxter denklemi olarak bilinen eşitlik ortaya çıkar [27].

$$\cos\theta_c = f_1 \cdot \cos\theta_0 - f_2 \quad (3.11)$$

Burada, f_1 ve f_2 katının ve havanın oransal alanlarıdır ($f_1 + f_2 = 1$). Cassie-Baxter denklemi aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$\cos\theta_c = f \cdot (\cos\theta_0 + 1) - 1 \quad (3.12)$$

Burada, f orjinal katı malzemenin oranıdır. f , katı sıvı arasındaki temas alanının damla altı alanına bölümünden hesaplanır. Şekil 3.18'deki, f ve θ_0 değişkeni kullanılarak, Cassie-Baxter denklemiyle hesaplanan temas açılarını göstermektedir. 170° 'den büyük temas açılarının elde edilmesi, orjinal malzemenin kesirsel alanının %2'den daha küçük olmasını gerektirir. Bununla birlikte, çok küçük kesirsel alanların, Young açısına etkisi çok azdır. Yani hidrofobik malzemenin seçimi çok kritik değildir. Ancak, yüzey eğimlerinin kritik açısından dolayı Young açısı yüksek malzeme daha uygundur [12].

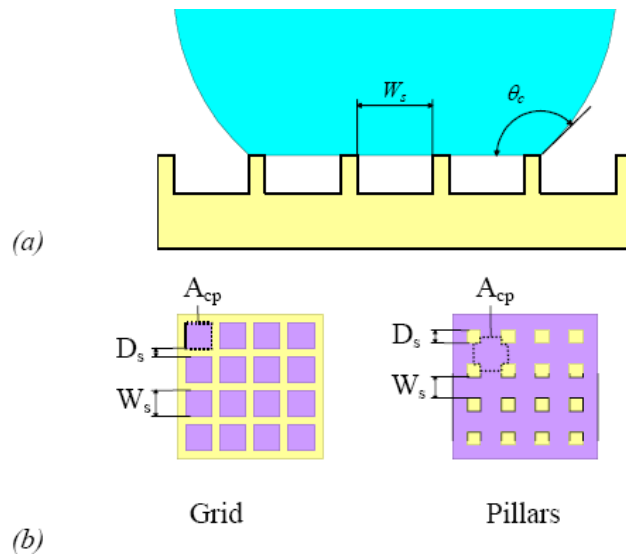


Şekil 3.18. Cassie-Baxter eşitliğinden hesaplanan kompozit yüzeyin denge temas açısı, [12]

3.6. Histerisi

Cassie-Baxter denklemi kompozit bir yüzeyin temas açısı histerisi hakkında bilgi vermemektedir. Ancak damla hareketliliği açısından önemli bir kriterdir. Johnson ve Dettre [17], Cassie-Baxter denkleminin mümkün olan en düşük bağımsız enerjiyle temas açısını verdiğini belirtirler. Bu nedenle, ilerleme yönü açısı, Cassie-Baxter açısından daha yüksek, ayrılma yönü açısı da daha küçük olabilir. Johnson ve Dettre [17] sadece kalitatif olarak kompozit bir yüzeyin düşük bir histeriye sahip olduğunu gösterebilmektedirler. Sayısal değerlerin hesabı ise geometrinin eksenel simetrisi mevcut olmadığı ve damlanın vibrasyonel enerjisi çok doğru bilinmek zorunda olduğundan çok zordur.

Son zamanlarda, süperhidrofobik yüzeyler hakkında çok fazla makale yazılmış olmasına rağmen teorik olarak kompozit yüzeylerin histerisinin anlaşılması Jonhson ve Dettrenin çalışmalarına kadar geliştirilememiştir. Birçok makaledeki bilimsel yenilik sadece uygun bir pürüzlülük üretmek için yeni fabrikasyon metodlarını içermektedir. Histerisis hakkındaki bazı yeni deneysel bilgiler Bico, Marzolin, Quare [25], Öner ve McCarthy [15] çalışmalarında bulunabilir. Bu kişiler, litrografik olarak düzgün paternli olarak tanımlanan ve dikey duvar kenarına sahip kompozit malzemeler ile çalışmışlar ve yüzeylerin bir çoğunda ilerleme yönü açısı Cassie-Baxter denkleminde daha yüksek elde edilmiştir. Önemli bir noktaysa, temas açısı histerisinin yüzey paternine ait olmasıdır. Böylece aynı oransal alana fakat farklı paterne sahip yüzeyler farklı histerisis değerler gösterir. Bu durum, damla temas çizgisinin yarı kararlı durumları arasındaki enerji bariyerinin temas çizgisi mikroskobik değerine oldukça bağlı olduğundan anlaşılabilir. Farklı olarak, Öner ve McCarthy [15] uzunluk ölçüsünün ($2-32\ \mu\text{m}$ arasındaki değişimin) histerisis üzerinde hiçbir etkisi olmadığını göstermiştir. Ancak kompozit durum korunduğu sürece, su yüzey yapıları arasına girmez. Şekil 3.19'daki gibi grid ve pillar paternli model yüzeylerde Chen ve McCarthy [16], grid konfigürasyonunun pillar olanlardan daha yüksek histerisise sahip olduğunu iddia etmektedirler. Böylece grid yüzeyin ayrılma açısı düzgün yüzeye eşit olacaktır. Ancak, makalede teoriyle ilgili olarak herhangi bir deneysel çalışmadan bahsedilmemektedir.



Şekil 3.19. Model yüzeyler a) ara kesit, b) üstten görünüş [16]

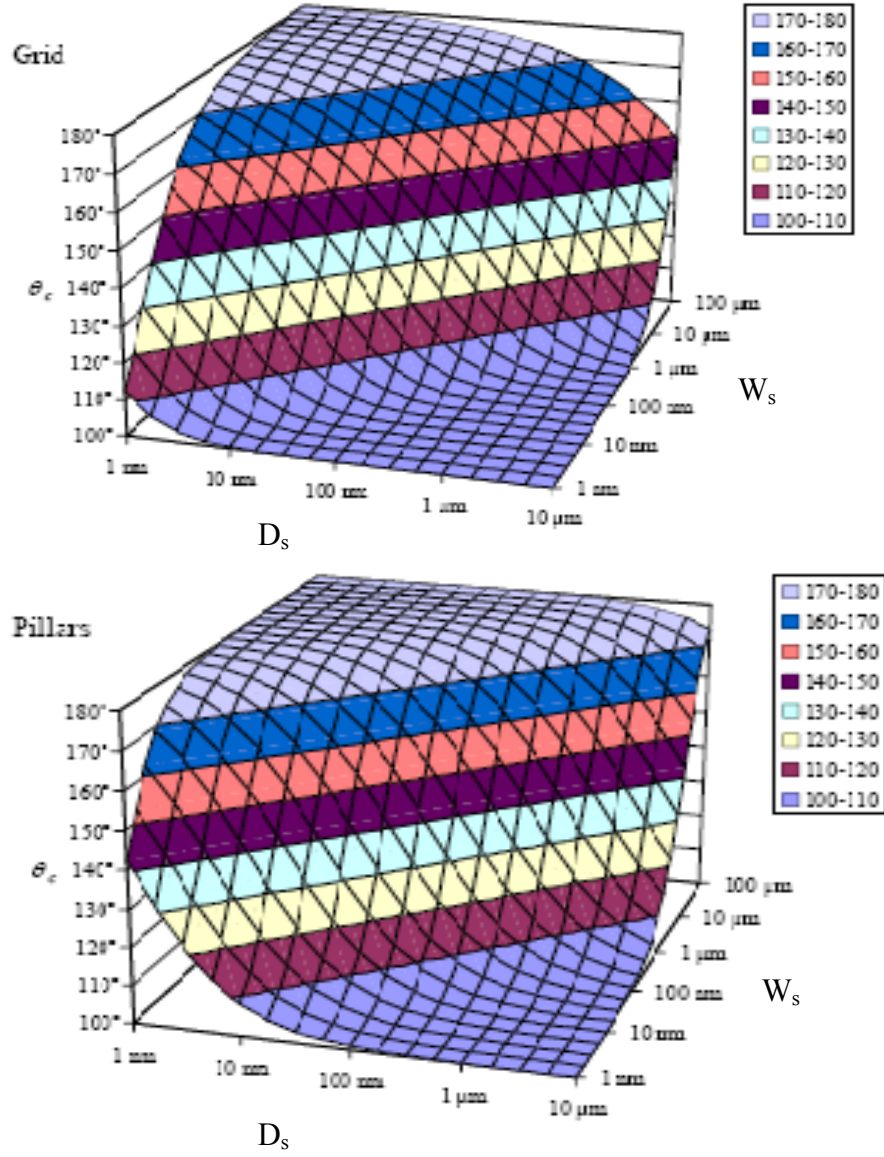
Yapılan diğ er bir çalışmada Chen, McCarthy ve arkadaşları [14], grid bir yüzeyin o kadar da kötü bir histerisise sahip olmadığını göstermişlerdir. Chen ve McCarthy PTFE malzemeden yapılmış rastgele p r zl l ğ e sahip kompozit bir yüzeyin çok yüksek bir temas açısı (177^0) ve sıfır histerisisi göstereceğini ortaya koymuşlardır. Bu muhtemelen rapor edilen en yüksek hidrofobik bir yüzeydir. Su damlaları yatay yüzeyde durmaz ve yüzey üzerinde dağınık hareket eder ki bu temas çizgisinin yarı kararlı durumları arasındaki enerji bariyerinin damlaların vibrasyonel enerjisinden daha az olduğunu gösterir. Diğ er bir deyişle temas çizgisi bir tek pozisyona sabitlenemez ve sabit (değişmez) olarak hareket eder. şu da hatırlatmaya değer ki Chen ve McCarthy yaklaşık sıfır histerisise sahip düz bir yüzeyin, esnek, sıvıya benzer kovalent olarak bağlanmış tek tabaka gruplar içerdiğini ve bu grupların temas çizgisinin kararlı olmasını engellediğini bulmuşlardır.

3.7. Kritik Basınç

Pratikte, süperhidrofobik kompozit yüzeyin denge temas açısı 180^0 'ye eşitlenemez. Başlangıç olarak, Dettre, Jackson ve Jonhson'ın [28] belirttiği gibi kesirsel alanı azaltan pratik bir sınırlama vardır. Yüzey yapıları arasındaki boşluk arttığında, yüzey tarafından oluşturulan hidrofobik kapilariye sıvı sokmak için gerekli olan basınç azalır. Eř zamanlı olarak, damla alt kısım temas alanı azalır ve damlanın kütesinden kaynaklı basınç artar. Eğer sıvı basıncı kapileri basıncından yüksek olursa, kapileriler sıvı ile dolacak ve yüzeyin su iticiliği yok olacaktır. şekil 3.19'da model yüzeyler görülmektedir [12].

Süperhidrofobik yüzeyi ıslatmak için gerekli olan basınç *kritik basınç* olarak adlandırılır. Yüzey boyutlarının kritik basın a nasıl bağlı olduğunu anlayabilmek için iki farklı yüzey modeli kullanılmıştır. Her iki yüzey, başlangıç temas açıları θ_0 olan hidrofobik malzemeden yapılı, düzgün paternli dik eğimli yapılardır. Grid yüzeyi, çapı w_s olan boşluğu D_s olan kare hollerden oluşmaktadır. Pillar yüzeyi, dikdörtgen matris içerisine yerleştirilmiş olan dikdörtgen şekilli pillarlardan oluşmaktadır. Model yüzeylerin teorik denge temas açıları Cassie-Baxter denklemi kullanılarak hesaplanabilir. şekil 3.20'de temas açılarının

grafiksel çizimi w_s ve D_s yüzey ölçülerinin fonksiyonu olarak gösterilmektedir [12].



Şekil 3.20. Grid ve kare pillarların dikdörtgen matris içindeki yüzey patern boyutunun fonksiyonu olarak teorik temas açısı

Rahatlıkla anlaşılabileceği gibi, yüksek temas açılara sahip pillar bir yüzey elde etmek grid bir yüzeyi elde etmekten daha kolaydır. Hidrofobik kapileri içerisinde sıvının artışı kapileri duvarlarından bir sıvı sütunu asılı olduğunu varsayılarak örneklendirilebilir. Öyle ki bu sütunun ağırlığı yüzey gerilmesi dikey bileşeni ile kapileri kesit parçası çarpımına eşittir [29]. Sıvıyı kapileri içerisine iten basınç, aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$P_{cp} = \lambda_{lv} \cdot \cos \theta_0 \cdot L_{cp} / A_{cp} \quad (3.12)$$

Burada L_{cp} perimetre (kapilerin çevresi), A_{cp} kapilerin kesit alanıdır. Eğer kapileri hidrofobik malzemeden yapılırsa, yani $\theta_0 > 90^\circ$ ise kapileri basıncının negatif bir değer olduğu varsayılır. Bunun anlamı hidrofobik kapileri içinde, kapileri basıncı sıvıyı ters yönde kapilerin dışına doğru sürer. Sırasıyla bu güç, hidrofobik kapileri içerisine sıvıyı itebilmek için aşılmalıdır. Bu model yüzeyler çok fazla miktarda küçük benzer başlangıç hidrofobik kapilerinden oluşur. Yüzeyin kritik basıncı, başlangıç kapilerinin, kapileri basıncının negatif değeri olarak verilir [12].

$$P_c = - \lambda_{lv} \cdot \cos \theta_0 \cdot L_{cp} / A_{cp} \quad (3.13)$$

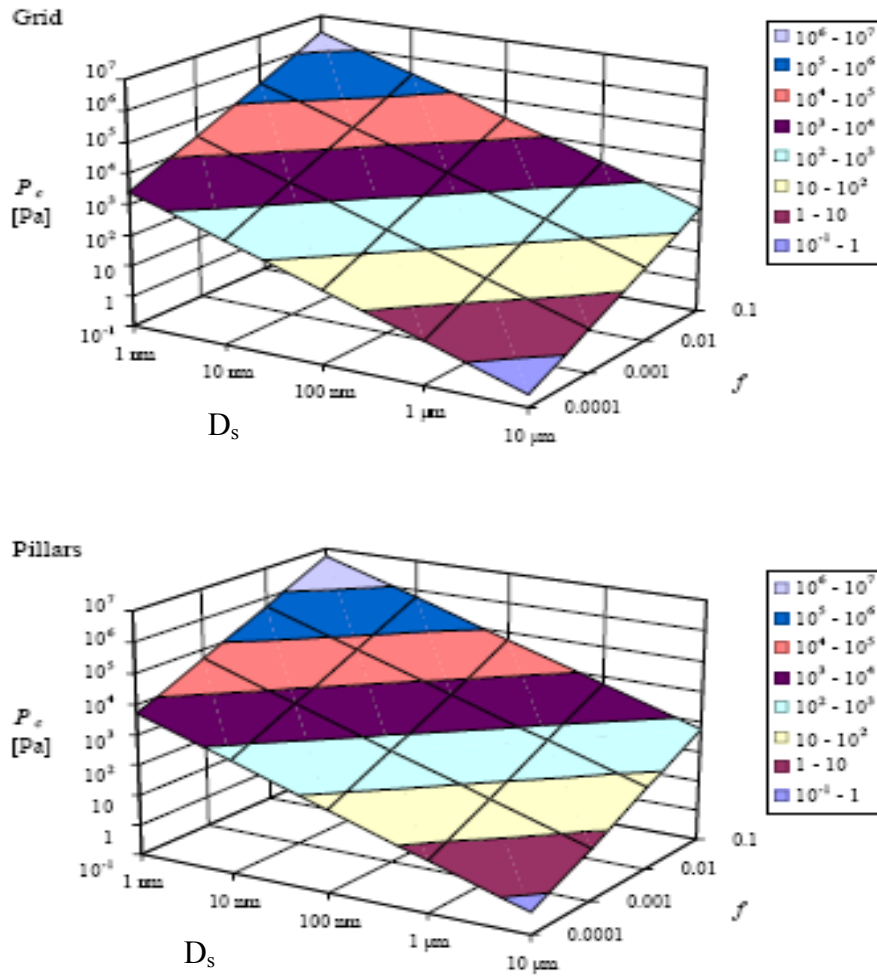
Grid yüzey için kritik basınç aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$P_{c,grid} = \lambda_{lv} \cdot \cos \theta_0 \cdot \frac{4}{D_s} \cdot \left(1 - \frac{1}{\sqrt{1-f}} \right) \quad (3.14)$$

Yapılan çalışmalar aynı zamanda sonucun hegzagonal grid içinde aynı olduğunu gösterir. Eğer denge temas açısı aynı ise daha düşük kritik basınçta çembersel boşluklardan oluşan bir ağ oluşur. Sabit genişliği D_s olan çizgilerden oluşan düzgün şekilli tüm ağlar için kritik basıncın (3.14)'de gösterildiği gibi yazılması olasıdır. Pillar yüzeyi için kritik basınç aşağıda gösterilmektedir [12].

$$P_{c,pillar} = \lambda_{lv} \cdot \cos \theta_0 \cdot \frac{4}{D_s \left(1 - \frac{1}{f}\right)} \quad (3.15)$$

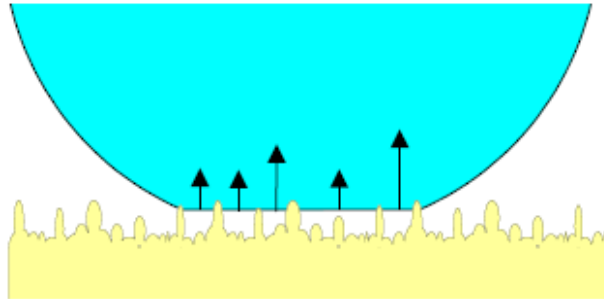
Sonuç olarak görülmektedir ki, dikdörtgenel ve hegzagonal matris içindeki çembersel pillarlar için sonucun benzer olduğunu göstermektedir. Pillar paterni, grid paterninden daha yüksek bir basınç altında oluşmaktadır. F' in verilen bir değeriyle birlikte, pillar yüzeyinin kritik basıncı neredeyse grid yüzeyinin kritik basıncının iki katıdır. Aynı zamanda, grid ve pillar yüzeylerinin bir kombinasyonu da analiz edilmiştir. O kompozisyon için sahip olduğu kritik basınç pillar yüzeyinin değerinin yarısıdır. Şekil 3.21, (3.14) ve (3.15) nolu denklemlerin grafiksel gösterimidir [12].



Şekil 3.21: Başlangıç temas açısı 100° olan model yüzeyler için hesaplanan kritik basınçlar [12]

Süperhidrofobik yüzey için minimum gereklilik kritik basıncın damla kütlesi tarafından oluşturulan basınçtan daha büyük olmasıdır. Bununla birlikte bunu tam olarak hesaplamak zordur. Damla temas alanı, büyük temas açılarının çekimi nedeniyle genişletilir. Bazı tahminler yapılabilir: $\theta_0 = 100$ ve $f = 0,01$ olan bir yüzeyi ele alalım bunun temas açısı $\sim 170^\circ$ 'ye eşit olsun. Çapı 2 mm olan bir damla yüzeyde azami 900 Pa basınca neden olur. (3.11) ve (3.12) nolu denklemlere göre grid yüzeyi $D_s < 0,3 \mu\text{m}$ olmalı ve pillar yüzeyi $D_s < 0,6 \mu\text{m}$ olmalıdır. Bu tip yüzeylerin fabrikasyonu mümkündür. Fakat standart UV litrografisi kullanılması gerekmektedir [12].

Rastgele pürüzlü yüzeylerde, kritik basıncın değeri tam olarak elde edilemez. Şekil 3.22.'de gösterildiği gibi rastgele pürüzlü yüzey üzerindeki damla yüzey ara yüzü farklı ölçülerde ve farklı kritik basınçlara sahip küçük sıvı membranlarından oluşmaktadır. Dış basınç artırıldığında daha geniş hava cepleri daha küçük olan ceplerden su ile daha önce dolacaktır. Rastgele pürüzlü yüzeyin süperhidrofobik özellikleri aşamalı olarak çökerken düzgün paternli yüzeylerde ani bir şekilde olmaktadır [12].



Şekil 3.22. Düzensiz pürüzlü hidroforbik yüzeydeki damla [12]

Eğer rastgele pürüzlü yüzeylerin, rastgele şekilli ve rastgele ölçülü pillar ve gridlerden oluştuğu varsayılırsa: yüzey, kritik basınçlarının bazı dağılımlarını gösterir Şekil-3.22. Daha sonra rastgele pürüzlü yüzeyin kritik basıncı bu dağılımın ortalaması olarak tanımlanır. Bununla birlikte bu çeşit bir matematiksel bir yaklaşım uygun değildir. Çünkü dağılım kolaylıkla ölçülemez. Rastgele pürüzlü yüzeyin kritik basıncını, yüzeyin hidroforbik özelliklerini şiddetli bir azalışa götüren basınç olarak tanımlayabiliriz. Şiddetin ne olacağı uygulamaya bağlıdır. Damlanın harekete geçişi, kayma direncinin damlanın harekete geçecek

derecede mümkün olmayacak şekilde artması olarak tanımlanabilir. Tam tanımlama ne olursa olsun kritik basıncın karakteristik yüzey ölçülerine ters orantılı olduğu beklenmelidir. Hatta rastgele pürüzlü yüzeyler olduğu durumlarda da böyle olmalıdır [12].

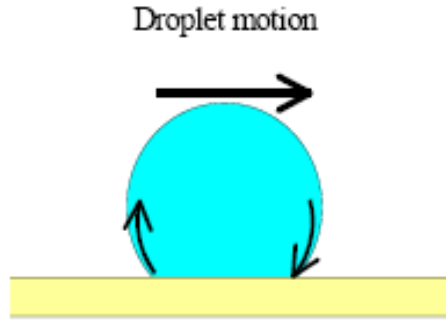
3.8. Süperhidrofobik Yüzeylerin Üretimi

Süperhidrofobik bir yüzeyin üretimi prensibi oldukça basittir. Yalnızca uygun pürüzlülükte düşük enerjili bir yüzey oluşumu gereklidir. Pürüzlülük, eğim kriterlerine tamamen yerine getirmeli ve düşük enerjili yüzey Young temas açısı ile bağlantılı olmalıdır. Nakajima ve ark. [13] böyle bir yüzey oluşturmak için birçok metod olabileceğini söylemişlerdir. Bu metodlar, dolgu maddelerinin ilavesi (silika taneleri, PTFE taneleri, cam taneleri), dağlama (lithographically olarak tanımlanmış patern kullanılarak veya rastgele), püskürtme metoduyla, plazma polimerizasyonu, florit taneleriyle kaplayarak, wax katılaştırmasıyla, metalin anod oksidasyonu, sıcak suda çözünme çökeltme reaksiyonu, CVD tekniği ile, ilave malzemelerin süblimasyonu, faz ayrışımı ve kalıplama şeklindedir. Ancak tüm makalelerde pürüzlülüğün temas açısı histerisisi ya da kayma açısı verisi yoksa gerçekte (3.6)'daki kriteri yerine getirip getirmediği açık değildir. Aynı zamanda düşük enerjili yüzey çok çeşitli metodlar kullanılarak elde edilebilir. Örneğin, kaplama, karıştırma veya değişik malzemelerin polimerizasyonu (fluoropolimerler, organik polimerler, vaks ve diğer florinli bileşikler) [13].

3.9. Süperhidrofobik Yüzeyde Damla Hareketi

İlginç bir soru da damlanın yüzey boyunca nasıl hareket ettiğidir. Bu fiziğin ilgi alanına girmektedir. Süperhidrofobik yüzey boyunca damlalar kaymak yerine dönerek hareket etmektedirler [30]. Damlanın maksimum hızı viskoz kuvvetler tarafından sınırlanır. Bu durum küçük damlaların büyük damlalardan daha hızlı hareket etmesini sağlar [30,31]. Ancak, sıvı hareketini katı objeler için aynı mekanik terimler ile açıklamak risklidir. Bu durumda şöyle bir soru ortaya

çıkar: ‘damlanın hareketinin dönme veya kayma şeklinde olması ne anlama gelmektedir’? Sadece kayma, bütün sıvı moleküllerinin katı-sıvı ara yüzeyinde hareket edebilmeleridir. Ancak katı sıvı ara yüzeyinde laminar akışın sıfır hızı sahip olduğu bilinmektedir. Bunun üstesinden gelebilmek için çok fazla enerjiye ihtiyaç vardır. Yani normal şartlarda sadece kayma meydana gelmez fakat damla tırtıl gibi hareket eder ve ilerleme kenarında yeni ara yüzey oluşurken ayrılma yönü kenarında eski ara yüz yok olur. Bu çeşit bir hareket Şekil 3.23’de de gösterildiği gibi damlanın içinde sıvı akışları olduğunu gösterir. Anderson ve arkadaşları [32], bir tüp içerisinde hareket eden sıvı içerisinde de benzer dönme akışkanlığını boyalı su ile göstermiştir. Bu nedenle damlanın kayma ve yuvarlanma hareketleri arasında temel farklılıklar görülmemektedir. Denklem (3.4)’de verilen kayma gücünün süperhidrofobik yüzeydeki damla hareketini etkilediği varsayılabilir.



Şekil 3.23. Yüzey boyunca damlanın kayması esnasında damla içindeki akış [12]

Süperhidrofobik yüzeylerde, damlanın hareketi durumunda, yüzey yapıları hem yerçekiminden kaynaklanan basınca hem de dikey elektrostatik basınca karşı koymalıdır. Damlanın altındaki elektrik alanının düzenli olduğu varsayılarak, sıvı membranlar üzerinde oluşan elektrostatik basınç aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$P_e = \frac{1}{2} \cdot \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot U^2}{d^2} \quad (3.16)$$

ϵ_0 , vakumun geçirgenliği, U ; damla ile elektrot arasındaki voltaj, d ; kalınlık, ϵ_r ; damla ile elektrot arasındaki tabakanın geçirgenlik katsayısıdır. P_e , U ve d 'ye bağlıdır. Genlik hesapları için damlayı harekete geçirmek için gerekli

voltaj tahminen 250 volt kadardır ki bu değer deneylerde kullanılan tipik bir değerdir. ϵ_r : 3 ve d : $5\mu\text{m}$ için Pe : 3.10^4 Pa elde edilirse bu basınca dayanmak için f : 0,01 ($> 170^0$) olan kompozit bir yüzey nanometre katlarında karakteristik ölçülere sahip olmalıdır. Diğer taraftan deneylerde d : $70\mu\text{m}$, f : 0,1'in katı olduğu yüzeylerde damla hareketinin mümkün olduğu bildirilmiştir. f :0,1'in katı olması demek temas açısının 150^0 - 160^0 olması demektir. Bu değerlerle, Pe : 170 Pa ve minimum kritik boyut mikrometrenin birkaç on katıdır. Bu nedenle, uygun koşullarda damlayı harekete geçirmek için yüzeylerin oluşturulmasında litografik patern yönteminin kullanılması mümkündür [12].

Süperhidrofobik yüzey uygulandığında uygulanacak elektrik alanı sınırlandığından damla hareketi için kritik basıncın oldukça önemli olduğu sonucuna varılır. Şekil 3.19'daki model yüzey geometrileri karşılaştırıldığında damla hareketinde pillar yüzeyinin daha iyi bir konfigürasyonda olduğu iddia edilebilir. Çünkü iki katı kritik basınca sahiptir. Diğer taraftan bakıldığında, grid yüzeyinde şöyle bir ilginçlik vardır. Hava, damla-yüzey ara yüzünden pillar yüzeyindeki kadar kolay kurtulamamaktadır. Çünkü grid yüzeyler kapalı cepler oluşturur. Bu cepler, kritik basınçta artışa neden olan gaz kaynağı olarak varsayılır. Diğer önemli bir durumda temas açısı histerisisidir ki bu yüzey paternine bağlıdır. Ancak verilen bir yüzey için temas açısı histerisisini tahmin edebileceğimiz veya histerisisi minimize etmek için yüzey paternini optimize edebilecek basit bir yöntem yoktur. Yeterli bir teori olmadığı için, iyi bir süperhidrofobik yüzey seçimi için damla hareketi deneysel olarak gerçekleştirilmelidir. Ancak unutulmamalıdır ki bu işi gerçekleştirmek için bazı temel parametreler vardır. Örneğin, karakteristik yüzey boyutu, yüksek kritik basıncı sağlayabilmek için yeterince küçük olmalıdır. Diğer bir sınırlayıcı durum, fabrikasyonda yalıtkan katman ve elektrod tepesi üzerinde uniform ve oldukça ince bir tabaka çöktürülmek zorunda olduğudur [12].

Literatürde, damla hareketi ile ilgili süperhidrofobik yüzeyler hakkında iki makale daha bulunmaktadır. Washizu [33], damla kayma gücünü ve dikey paternli yüzeylerin damla hareket voltajını düşürmek için denemeler yapmış ancak başarılı olamamıştır. Washizu hidrofobik katmanlı yüzey paternlerinin yeteri kadar iyi olmadığını söylemiştir. Aynı zamanda kritik basıncın gerçekte aşılmasının

mümkün olduğunu varsaymaktadır. Son zamanlarda, W.Shen J. Ve C.-J.Kim [34] diğ er bir tip damla hareketi için çizgi tip kompozit yüzey kullanmıştır. Bu yüzey orijinal düz yüzeyle karşılaştırıldığında damla kayma gücü ve aktivasyon voltajlarının aşamalı olarak düştüğünü göstermiştir. Sistem düzeneği elektrik anahtarlama için kullanılmış ve kenar, üst elektrotlar kullanılarak hareket ettirilen civa damlasından mevcut sistem oluşturulmuştur. Böylece yüzeyle karşı bir elektrostatik bir basıncı oluşumu engellenmiştir.

4. İNORGANİK MALZEMELERLE SÜPERHİDROFOBİK YÜZEY ELDESİNE YÖNELİK ÇALIŞMALAR

4.1. Sırlı Seramik Yüzeylerde Hidrofobik Yüzey Eldesi

Kuisma ve ark.ları [35] sırlı seramik karonun temizlenebilirliği için farklı kompozisyonların ve yüzey kaplamalarının yüzey topografyası üzerine etkisini araştırmışlardır. Bu amaçla farklı kristal fazlara sahip sırların kaplanmamış ve fluoropolimer, ZrO_2 ve TiO_2 ile kaplanmış hallerine ait yüzey özellikleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Çalışma sonrasında yüzeylerin kirlenme eğilimleri arasında belirli bir fark gözlenmiştir. Daha pürüzlü sır yüzeylerinde daha fazla kirlilik oluşmuştur. Sonuçlar kaplanmış ve kaplanmamış sırlı seramik yüzeylerin temizlenebilirlik açısından benzer olduğunu göstermektedir. Muhtemelen bunun nedeni onların sahip olduğu benzer pürüzlülük değeridir. Temizlenme ve kirlenmede topografik yapı daha belirgin bir role sahip olduğu için pürüzlülük parametresi R_a 'nın farklı sırların temizlenebilirlik özelliklerini karşılaştırmak için daha yararlı olduğu görülmektedir. Ancak temas açısı ölçümü fluoropolimer kaplanmış yüzeylerin özellikle eğimli yüzeylerde daha düşük kirlilik tutacağını ve dolayısıyla da daha iyi temizlenebileceğini öngörmektedir. TiO_2 ile kaplama, onun özel karakteristik yapısı tamamen kullanıldığında temizlenebilirlik özelliğini muhtemelen artıracığını öngörülmüştür. ZrO_2 kaplama temizlenebilirliği artırmamıştır. Kapanmamış yüzeylerin temizlenebilirliğinin yüzeyin pürüzlülük derecesine ve dolayısıyla yüzey faz kompozisyonuna bağlı olduğunu gözlemlenmiştir. Ancak benzer pürüzlülük derecesine sahip ama farklı kompozisyondaki fazların yüzey temizlenebilirliğinde belirgin bir ayrım görülmediğini tespit etmişlerdir [35].

Hupa ve ark.ları [36] sırlı karonun kimyasal direnci ve temizlenebilirliği üzerine çalışmışlardır. Sonuç olarak, sırlı karo yüzeyine kirlerin yapışmasının ve temizlemesinin karo yüzeyinin kimyasal kompozisyonuna, faz kompozisyonuna ve yüzeyin pürüzlülük derecesine bağlı olduğunu göstermişlerdir.

Dondi ve ark.ları [37] parlatılmış porselen karoların lekelenme direnci üzerine yüzey mikroyapısının rolünü araştırmışlardır. Sonuç olarak parlatılmış

porselen karonun lekelenme direncinin karo yüzeyindeki girinti-çıkıntı ve açık porların boyutuna bağlı olduğunu bulmuşlardır. Bir başka çalışmada Esposito ve ark.ları (38) porselen karonun lekelenme direnci üzerine çalışmışlar ve lekelenme ve mikroyapı arasındaki ilişkiye yardımcı aydınlatıcı sonuçlar elde etmişlerdir.

Thomas Kronberg ve ark.ları (39) geleneksel seramikler için kirlenme direncine sahip yüzeyler üzerine çalışmalar yapmışlardır. Bunun için çalışmada geleneksel bir sağlık gereçleri sır yüzeyi fluoropolimer ve hibrid bir sol-gel ile kaplamışlardır. Ayrıca transparant ikinci tabaka sır yüzeyinin yüzey özelliklerine etkisini de test etmişlerdir. Standart sır yüzeyi temas açısı 30^0 'nin altında hidrofobik özellikte iken transparant çift sırlı yüzey daha iyi hidro ve oleofobik özellik göstermektedir. Bu muhtemelen azalan yüzey pürüzlülüğünden kaynaklanmaktadır. Yüzey enerjisi, kaplamanın yüzey özelliklerinin kaplamanın kimyasal kompozisyonuna bağlı olduğunu göstermektedir. Sol-gel hibrid kaplama içerisindeki fonksiyonel grup miktarı arttıkça yüzey hidrofobik olmakta fakat buna karşın aşınmaya karşı dayanım azalmaktadır. Sol-gel hibrid kaplamadaki seramik bileşen miktarı belirli bir derecen sonra aşınma direncini artırmaktadır. Fakat yüzeyin hidrofobikliği azalmaktadır. Daha sonraki çalışmalarda hem aşınma direnci hem de lekelenme direnci özellikleri tek bir kaplama tasarımı ile sağlanabilir.

4.2. İnorganik Taneler Kullanarak Süperhidrofobik Yüzey Üretimi

Süperhidrofobik bir yüzey eldesi için iki koşulun sağlanması gerekir. Bunlardan birincisi; pürüzlü veya işlenmiş bir yüzey ve ikincisi; yüzeyin kendiliğinden hidrofobik olmasıdır. Bunun için genellikle düz ve hidrofilik bir altlık gereklidir. Altlığa örnek olarak çıkıntılı morfolojide kaplanmış cam bir yüzey verilebilir. Bu çıkıntılı morfolojideki altlık daha sonra bütün yüzeyi hidrofobik yapacak bir kimyasal madde ile reaksiyona sokulur ki bu genelde moleküldür. Örnek olarak, Öner ve McCarthy [15] ince silisyum tabakası üzerine fotolitrografi tekniği ile mikron çıkıntılar hazırlayıp farklı silanoller ile reaksiyona sokmuşlar ve her birinin farklı kendine özgü temas açısı oluşturduğunu görmüşlerdir. Başka bir çalışmada, Shiu ve arkadaşları [24] düz altlıkların üzerini

polistiren kürelerle spin coated yöntemiyle kaplamışlar ve sonrasında plazma dağlama yöntemiyle kaplama kalınlığını ve küre boyutunu azaltmışlardır. Daha sonra yüzeye ince altın tabakası çöktürülmüş ve tiyol-sam ile kaplanarak hidrofobik yüzey elde edilmiştir. Bazı özel sistemler için farklı yöntemler birlikte uygulanabilir. Örneğin ilk insan yapımı süperhidrofobik yüzey eldesinde, vaks kullanılarak hem pürüzlülük hem de hidrofobik katman elde edilmiştir. Bir diğer örnekte ise, yönlendirilmiş karbon nanotüpler ile kendiliğinden oleofilik özellik eldesi sağlanmıştır.

Klein ve arkadaşları [40] polikristal alümina'ya kolloidal silika partiküllerini daldırma (dip-coating) yöntemiyle uygulamışlardır. Bu çalışma bugünün çalışmalarının öncüsü durumundadır. Kurutmadan sonra silika partiküllerinin alümina altlık üzerinde kısmen sinterleşmesini sağlamak için örnekler 400 °C'ye kadar ısıtılmıştır. Daha sonra örnekler FDTS ile reaksiyona sokulmuştur.

Klein'in sonuçları yüzey kaplamasının % 8.5 olduğu durumda 150° temas açısı (en yüksek temas açısı) elde edildiğini göstermiştir. Klein ve arkadaşları yüzey kesri % 8'in altına düştüğünde damlanın ağırlığı altlık yüzey üzerinde miscuesleri zorlayacağını ve bu durumda Cassie durumdan Wenzel durumuna geçiş olacağını öngörmüşlerdir. Kararlı Cassie ıslatması durumunun incelenmesi ilginç bir düşünce olmasına rağmen bazı eksik yönleri vardır. Bunlar aşağıdaki şekildedir:

- i) Küre sistemi için türetilen Cassie denklemi doğru değildir. Klein ve arkadaşları FDTS'nin temas açısının 98° olduğunu iddia ederken FDTS ile üretilmiş çoğu hidrofobik yüzeyin gerçek temas açısının 110° olduğu açıkça bilinmektedir. FDTS ile küresel özellikte kaplama için doğru eğri ve orijinal datalar karşılaştırıldığında daha yüksek temas açılarının beklenmesi gerektiği açıkça fark edilir.
- ii) Basitleştirilmiş küre sisteminde Cassie eşitliğini kullanabilmek için düzgün bir yüzey üzerine tek tabakadan oluşan kürelerin elde edilmesi gereklidir. Polikristal alümina altlığın pürüzlülüğü hakkında tam olarak kesin veri olmamasına rağmen Klein ve arkadaşları kristal domainlerin

(çıkıntılar) derin kenarlara ve düzgün tepelere sahip olduğunu belirtmişlerdir. Elektron mikroskobu görüntüleri esas alınırsa, domainler farklı yüksekliklere sahip ve silika partiküllerinin boyutundan daha büyük genişlik ve büyüklükte bir pürüzlülük meydana getirirler. Daha yüksek büyütmedeki elektron mikroskobu görüntüleri tanelerin daha düşük yükseklikte toplanma eğiliminde olduğu ve bu durum etkili pürüzlülüğü azaltmakta olduğunu göstermektedir.

Klein ve arkadaşlarının süperhidrofobik bir yüzey elde etmek için ortaya koydukları yöntem ilginç ve kolay gözükmetedir. Fakat tartışılan sonuçlar zayıftır.

4.3. Alumina Tozları Üzerinde Çözülebilir Silika Örneklerinin Adsorpsiyonu

Düz cam yüzeyler sedimantasyon metodu ile elde edilmiş küçük alümina parçacıkları ile işlenebilir ve daha sonra SAM ile reaksiyona sokulup süperhidrofobik yapılabilir. Bu metodun ilginç bir uygulaması cam mikro kanallarının alümina partikülleri ile kaplanması ve onları süperhidrofobik yapmasıdır. Hidrofobik kanallar, kanal duvarı boyunca sıvıların sınırlı bir hızına izin vermektedir. Küçük kanallar için sıvı taşınımı daha fazladır. Duvarlar süperhidrofobik olduğunda bu çeşit bir olayı araştırmak çok ilginç olacaktır. Deneyler, Xiaojon Liu [41] tarafından başlatılmıştır. Pirana çözeltisi ile temizlenmiş 300µm x100µm cam mikro kanalları pH'sı 3,5 olan alümina çamuru ile kaplamıştır. Bu kanallardan yavaşça geçen çamur cam duvarı ile parçacıkların zıt yüzey yüklerinden kaynaklanan elektrostatik çekim nedeni ile etkileşime girmesine izin vermiştir. Parçacıkların mikro kanalın cam duvarında toplanacağı beklenmiştir. Çok kısa bir süreden sonra, alümina partiküllerinin cam duvarlarıyla daha fazla etkileşimi olmadığı ortaya çıkmıştır. Yazar düz yüzeyin seyreltik bir çamura maruz bırakıldığı durumda, parçacıkların sadece kısa bir süre için yüzeyle etkileşimde olduğunu daha sonra yüzeyi kaplayan birkaç parçacığın görüldüğü gerçeğine rağmen parçacıkların birbirini uzaklaştırdığı gözlemlemiştir. Bu kabul, yüzey seyreltik çamura maruz bırakıldıktan sonra bir şey tarafından bozulduğunu

önermektedir. Bazı deneyler sulu çamurların sadece yüklü parçacıkları içermemekte ve aynı zamanda çözülebilir malzemeler içerdiğini de göstermektedir. Bu malzemeler ana malzemedeki parçacıklarla aynı yüke sahiptir.

4.4. Süperhidrofobik Silisyum Yüzeylerin Fabrikasyonu

Tek kristal silisyum üzerine altın bir film tabakasının hava içerisinde düşük sıcaklıkta ısıtılma işlemi uygulanması süperhidrofobik bir yüzey meydana getirecektir.

Si ve Au 360 °C’de bir ötektik oluşturmaya rağmen şaşırtıcı olarak ötektiğin altındaki sıcaklıklarda tek kristal silisyum altlık üzerinde konulmuş altın bir filmin tepe yüzeyinde SiO₂ tabakası oluşur. Altın filmin üzerindeki silika oluşumu filme rağmen silisyumun dışa dönük difüzyonunu gösterir. Bu olay aynı zamanda tek kristal silisyum altlıklar üzerinde gerçekleşen metal filmler için de olmaktadır. Örneğin silisyum üzerinde gümüş.

Altın filme rağmen silisyumun çok düşük sıcaklıklarda dışa doğru difüzyonu olduğundan, silisyumun tutarlı oksidasyonu genellikle daha yüksek sıcaklıklarda meydana gelir. Altın, elektronik devreler ve silisyum altlık üzerinde kullanılır, aşağıda anlatılan olay bu önemli araştırmanın bir konusudur.

Si’nin Au’ya doğru difüzyonu ve Si-Au arayüzeyindeki gerçek kompozisyon hala tartışılan bir konudur. Green ve Bauer [42] oda sıcaklığında silisyum (111) yüzeyi üzerine altın çöktürmesini çalışmışlardır. (111) düzlemindeki Au’nun genellikle Si (111) düzlemine paralel olarak yönlendiğini tespit etmişlerdir. Yazarlar, Si ve Au arasında 250 °C’de maksimum 3 nm kalınlığında silisid tabakasının oluşumunu gözlemlemişlerdir. Okuno ve ark.ları [43] Si (111) yüzeyi ile Au’nun reaksiyona girmesi için minimum kalınlığın 5ML (moleküler katman) olması gerektiğini rapor etmişlerdir. Chang ve Ottaviani [44] ise Si ve Au hava ortamında ısıtıldığında altının silisyumun (111) yüzeyine göre (100) yüzeyine daha iyi difüz ettiğini bulmuşlardır. Bu farkın nedeni silisyum (111) yüzeyinin daha fazla dangling bağlara sahip olmasıdır. Yeh ve ark.ları [45] Au/Si (111) sistemini araştırmışlardır. Araştırma sonucunda 3ML den daha küçük altın kaplama için Au-Si alaşım yüzeyinin oluştuğunu ve 3ML den 4ML

çöktürmesine geçiş sonrası alaşımın Au_3Si -silisid fazı benzerine dönüştüğünü bulmuşlardır. Daha büyük kalınlık için saf altın çekirdek haline gelir ve silisid filmin üzerinde büyür. Yazarlar Au-Si yüzey kompozisyonunun Au_3Si olacağını tahmin etmişlerdir. Popovic ve arkadaşları [46] silisyumun difuzyonunu ve 250 °C'ye kadar silisyum (111) altlıklarda altının tepesinde SiO_2 'nin büyümesini araştırmışlardır. 1 µm kalınlıktaki altın filmin tercih edilen oryantasyona sahip olduğunu bulmuşlardır. SiO_2 altın film üzerinde iğne yapılı morfolojiye sahiptir ve SiO_2/Au yüzeyine yakın Au taneleri görülmüştür. Araştırmacılar, SiO_2 'nin altın tane bağları boyunca büyüdüğünü önermişlerdir. Passa ve arkadaşları [47], altın filme rağmen silisyumun dışa doğru difuzyonuna bağlı silisyum altlığının etkisini çalışmışlardır. Yazarlar, amorf altlığın kristalin altlıklara göre çok daha fazla difuzyonu desteklediğini bulmuşlardır. Onlar aynı zamanda oksit büyümenin difuzyon kontrollü olduğunu ve altın film yüzeyinin her iki tarafında Au_4Si nin yarı kararlı bir fazının tespit edildiğini iddia etmişlerdir. Onlar film içinde altın tane sınırları boyunca yarı kararlı Au-Si fazının oluştuğunu varsaymışlardır.

Bu Au/Si sisteminin birkaç ilginç uygulaması vardır. Örneğin, altın silisyum üzerindeki gümüş filmin ıslatmasını azaltmak için ince bir tabaka olarak kaplanır. Bundan dolayı filmin morfolojik homojenliği nispeten yüksek sıcaklıklara kadar sürdürülebilir. Shabtai ve ark. [48] devamlı olmayan silisyum oksit adaları elde etmek için Au/Si film altlıklara ısıtma işlemi uygulamışlardır. Daha sonra paternli bir yüzey üretmek için yüzeyi Tiyol veya silan ile kaplamışlardır.

Bu çalışmalarla silisyum atomlarının altın tabakadan nasıl difüze olduklarını ve süperhidrofobik bir yüzey üretmek için bir yöntem olarak yüzey topografyasının değişiminin bu difüzyon olayını nasıl değiştirdiğini araştırmak olmuştur.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada literatürdeki mevcut çalışmalardan yola çıkılarak kolay temizlenebilme ve ileri aşama olarak kendi kendi temizleme özelliğine sahip olan seramik yüzeylerin eldesi amaçlanmıştır. Özellikle seramik kaplama sektöründe kullanılan ürünlerin mevcut yüzey temas açısı inorganik ve/veya organik malzemeler kullanılarak arttırılmaya çalışılmıştır.

5.1. Deneyisel Materyal ve Yöntemler

5.1.1. Kompozisyon tasarımı

Kolay temizlenebilen ve kendi kendini temizleyen özellikte yüzey eldesi için ilk olarak literatürde süperhidrofobik yüzeylerin temeli sayılan nilüfer çiçeği yapısı ve salyangoz yüzeyi taramalı elektron mikroskopunda ikincil elektron dedektörü kullanılarak incelenmiştir. İncelemeler sonucunda ve literatürde yapılmış çalışmaların ışığında, seramik karo yüzeyinde uygun morfolojiyi elde etmek için ikinci bir tabaka sır uygulaması ile beraber kullanılacak uçucu organik malzemeler tespit edilmiştir. Uçucu organik malzeme olarak, ticari üretimi de yapılan PMMA (P), mısır nişastası (MN), buğday nişastası (BN), pirinç nişastası (DPN-MPN), artık polimer taneleri (K), pirinç kabuğu (PK,) ve DCL (Dış üretiminde kullanılan polimerik ürün) kullanılmıştır. Altlık malzemesi olarak endüstriyel olarak üretimi yapılan pişmiş sırlı duvar karosu ve porselen karo kullanılmış ve uygulama katkısı olarak da opak duvar karosu sıırı, frit ve nano-silika seçilmiştir.

Kompozisyonlar tasarlanırken ilk olarak sır içindeki katı madde miktarı baz alınarak uçucu organik maddeler hacimce eklenmiştir. Ayrıca sır, frit ve nano boyutlu silikanın yüzeye süspansiyon ve toz olarak uygulaması yapılmıştır. Çizelge 5.1’de tasarlanan kompozisyonlar verilmektedir.

Çizelge 5.1. Hazırlanan reçetelere ait kompozisyon bilgileri(Katı bazda)

	Sır ile yapılan denemeler					
	P1	P2	P3			
PMMA Hacimce %	37,50	50	75			
	MN1	MN2	MN35	MN45	MN55	MN55A
MN Hacimce %	37,5	50	54,5	60	66,6	66,6
	BN1	BN2				
BN Hacimce %	37,5	50				
	K1	K2				
K Hacimce %	37,5	50				
	DPN2	DPN35				
DPN Hacimce %	50	54,5				
	MPN2					
MPN Hacimce %	50					
	DCL35					
DCL Hacimce %	54,5					
	RH2				RHTS	
RH Hacimce %	50				RH Tozu + Su	
					S15	
Sır					Sır Tozu + Su	
	Borlu frit ile yapılan denemeler					
BF1	Frit tozu + Su					
BMN	Frit tozu + Su + (hacimce %60) MN + Darvan-C					
BDPN	Frit tozu + Su + (hacimce %60) DPN + Darvan-C					
BY	Frit Tozu (63 µm'den Eleme)					
	Çöktürülmüş silika ile yapılan denemeler					
A1	Silika tozu + Su (pH~7)					
AD1	Silika tozu + Su (pH~7)+ Hacimce %50 DPN					
AM1	Silika tozu + Su (pH~7)+ Hacimce %50 MN					
AM2	Silika tozu + Su (pH~7)+ Hacimce %60 MN					
BDBM	Silika tozu + Frit + BDPN					
Toz kullanılarak hazırlanan reçetelere katı miktarı üzerinden ağırlıkça %0,25 deflokulant ilave edilmiştir. MN55A'da su dışında alkol kullanılmıştır.						

5.1.2. Sır hazırlama ve uygulama

Endüstriyel olarak üretimi yapılan opak duvar karosu sırası Toprak Seramik Karo Fabrikası'ndan temin edilmiştir. Uygulama öncesi sıranın viskozite, yoğunluğu ve katı madde miktarı kontrolleri yapılmıştır. Sıra 125 µm'lik elekten elenerek kaba firit taneleri ayrılmıştır. Organik malzemeler ve sıra kompozisyonu uygun şekilde tartılıp 500 ml'lik beherde mikser ile 10 dakika süreyle karıştırılmıştır. 5 dakika süreyle ultrasonik banyoda tutulan karışım 30 dakika bekletildikten sonra tekrar karıştırılıp sırlı duvar karosu yüzeyine uygulanmıştır. Karışım öncesi sıranın yoğunluğu 1700-1750 g/lt arası olacak şekilde ayarlanmış, organik madde ilavesi ile belirli bir organik madde miktarı değerine kadar sıra karışımları yoğunluğu 1650 g/lt olarak elde edilmiştir. Ancak artan organik malzeme ilavesi sonucu toplam yoğunluğun azalması ve organik malzemelerin su tutma özelliklerinden dolayı su eklenmesi sonucu yoğunluk değerleri 1400 g/lt'lere kadar düşmüştür. Nişasta tanelerinin sıra içinde homojen dağılımını sağlamak için dağıtıcı (Darvan-C) ilave edilmiştir. Ayrıca sıra, frit ve nano-silika tozunun sırlı karo yüzeylerine süspansiyon ve direkt toz olarak uygulamaları yapılmıştır. Süspansiyonlar hazırlanırken spreyle atılacak şekilde su, deflokulant ve bazı uygulamalarda süspansiyonun daha iyi yayılma sağlaması amacıyla izopropil alkol kullanılmıştır. Karo yüzeylerinin tozları tutabilmesi için yüzeyleri bağlayıcılı su ile ıslatılmış takibinde yüzeylere tozlar spreyle veya elekten (75 µm) elenerek uygulanmıştır. Frit tozu boyutunun 20 µm altında elde edilmesi için test-analiz kısmında ayrıntılı olarak anlatılan sedimantasyon deneyi yapılmıştır. Endüstriyel alanda sonuçların teyiti amacıyla iyi sonuç alınan reçete yüzeylerinin organik maddelerle kaplama işlemleri Eczacıbaşı Vitra Fabrikası'nda gerçekleştirilmiştir.

Karoların pişirimi için gradyan fırının numune alma boyutu düşünülerek 2,7x2,7 cm'lik boyutlarda karolar kesilmiş ve sıra karışımları pistole ile endüstride kullanılan sıra miktarı baz alınarak uygulanmıştır. Bu kapsamda endüstride 33x33 cm'lik karoya 60 g sıra atıldığı varsayılarak 2,7x2,7cm'lik karo için maksimum sıra miktarı Çizelge 5.2.'de gösterildiği gibi hesaplanmıştır.

Çizelge-5.2. Karo yüzeyine uygulanacak sır miktarına ait bilgiler

	Karo boyutu	Karo yüzey alanı	Uygulanan sır miktarı
Endüstriyel	33cmx33cm	1089 cm ²	60gr
Denemeler	Karo boyutu	Karo yüzey alanı	Uygulanacak maksimum sır miktarı
	2,7cmx2,7cm	7,29 cm ²	0.43gr

5.1.3. Sırlı karonun pişirimi

Yüzeyine pistole kullanılarak ve kuru malzeme uygulanarak sırlanan karolar için pişirim sıcaklığının tespitinde, sıra yapılan ısı mikroskobu ve organik malzemelere yapılan TG-DTA analizi sonuçları gözönünde bulundurulmuştur. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda reçetelerin başlangıç pişirimleri için 820, 840, 860, 880, 900, 920, 940, 960, 980, 1000, 1020 ve 1040 °C olacak şekilde 12 farklı sıcaklık belirlenmiştir. Sırlı karolar endüstriyel rejime uygun olacak şekilde Şekil-6.13.'de gösterildiği gibi Nannetti marka GR95 model gradyan fırın kullanılarak sinterleme işlemine tabii tutulmuştur. İlk numunelerin incelenmesi sonucunda sıcaklık aralığı 880, 900, 920, 940, 960 ve 980 °C'ye daraltılmıştır.

5.2. Karakterizasyon Test ve Analizler

5.2.1. Gaz piknometresi ile teorik yoğunluk tayini

Kullanılan tüm malzemelerin teorik yoğunlukları Quanta-chrome marka gaz piknometresi kullanılarak ölçülmüştür. Her numune için en az 5 ölçüm yapılarak ortalama değer alınmıştır. Piknometre ile elde edilen yoğunluk sonuçları kompozisyon hesaplamalarında kullanılmıştır.

5.2.2. Tane boyut analizi

Kullanılan endüstriyel sırın, organik katkı maddelerinin ve sedimantasyon yöntemiyle elde edilmiş tozların tane boyut dağılımları Malvern Mastersizer 2000

cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Sedimentasyon sonucu elde edilen tozların boyut dağılımının ölçümünde çok ince boyutlu taneler olduğu için agglomerasyon problemi yaşanmıştır. Nano-silikanın boyut dağılımı cihaz ölçüm sınırları dışında kaldığı için boyut ölçümü taramalı elektron mikroskobu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Atritör değirmen kullanılarak sıran tane boyutu düşürülmeye çalışılmış ve 24 saat öğütme sonrası elde edilen tane boyutunun kullanılmasına karar verilmiştir.

5.2.3. Isı mikroskobu analizi

Kullanılan opak sır, frit ve nano-silika numunelerinin ergime davranışlarına ait karakteristik noktalarının ve dolayısıyla uygun pişirim rejiminin tespiti için Expert System Misura marka ısı mikroskobu ile analizler gerçekleştirilmiştir.

5.2.4. TG-DTA analizi

Kullanılan organik maddelerin ısı karşısındaki ağırlık kaybı, yanma ve ayrışma (dekompozisyon) gibi termal özelliklerini belirlemek amacıyla Netzsch marka STA 409 PG Model TG-DTA cihazı kullanılmıştır. Elde edilen veriler ısı mikroskobu sonuçları ile beraber değerlendirilerek uygun sır pişirim sıcaklığı tespit edilmeye çalışılmıştır.

5.2.5. Stereo mikroskop ve taramalı elektron mikroskobu ile yüzey incelemeleri

Farklı sıcaklık, farklı organik ve farklı uygulama şekilleri ile pişirilen ürünlerin yüzey morfolojisi incelemeleri Trino marka Meiji EM2 Model Stereo Mikroskopta ve Zeiss Marka Supra 50VP Model Elektron Mikroskobunun ikincil elektron dedektörü kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

5.2.6. X-Işınları floresans spektrometresi (XRF) ile kimyasal analiz

Kullanılan sırn kimyasal bileşimini tespit etmek amacıyla Rigaku marka ZSX Primus-I Model dalga boyu saçınımlı X-Işınları Floresans Spektrometresi (XRF) cihazı kullanılmıştır.

5.2.7. Gonyometre ile temas açısı analizi

Taramalı elektron mikroskobu sonucu ve yüzeye su damlatılarak elde edilen sonuçlar ışığında uygun morfolojiye sahip yüzeylerin organik kaplama öncesi ve sonrası yüzeylerindeki temas açıları ve endüstriyel olarak şuan kullanımda olan yüzeylerdeki temas açıları Krüss marka DSA 100 model gonyometre cihazı kullanılarak tespit edilmiştir.

5.2.8. Sedimentasyon testi

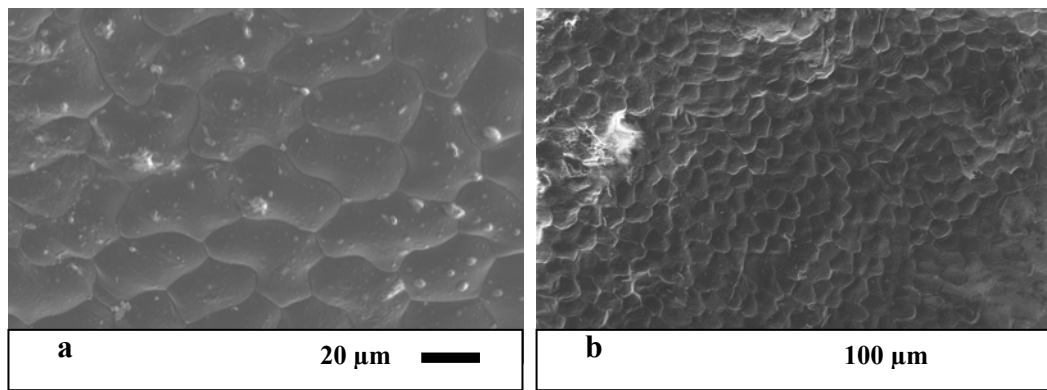
Kullanılan frit numunesi tane boyutunu 20 μm altında elde etmek için sedimentasyon deneyi yapılmıştır. Bunun için 1 litre kapasiteli 13 cm yüksekliğindeki beherin 11 cm'sine kadar saf su konulmuş ve tungsten karbür öğütücüde öğütülen toz frit numunesi suyun içerisine dökülerek karıştırılmıştır. Karıştırılarak frit tanelerinin iyice açılması sağlandıktan sonra Stoke denklemine göre istenilen tane boyut değeri için süre hesaplanmıştır. Bu süre sonucunda kaptaki su başka bir kaba çöken kısım gelmeyecek şekilde boşaltılmıştır. Su, 110 $^{\circ}\text{C}$ 'deki etüvde kurutulup ince frit taneleri elde edilmiştir. Tane boyut analizi yapılarak istenilen tane boyut değerinin doğrulaması yapılmıştır.

6. SONUÇLAR

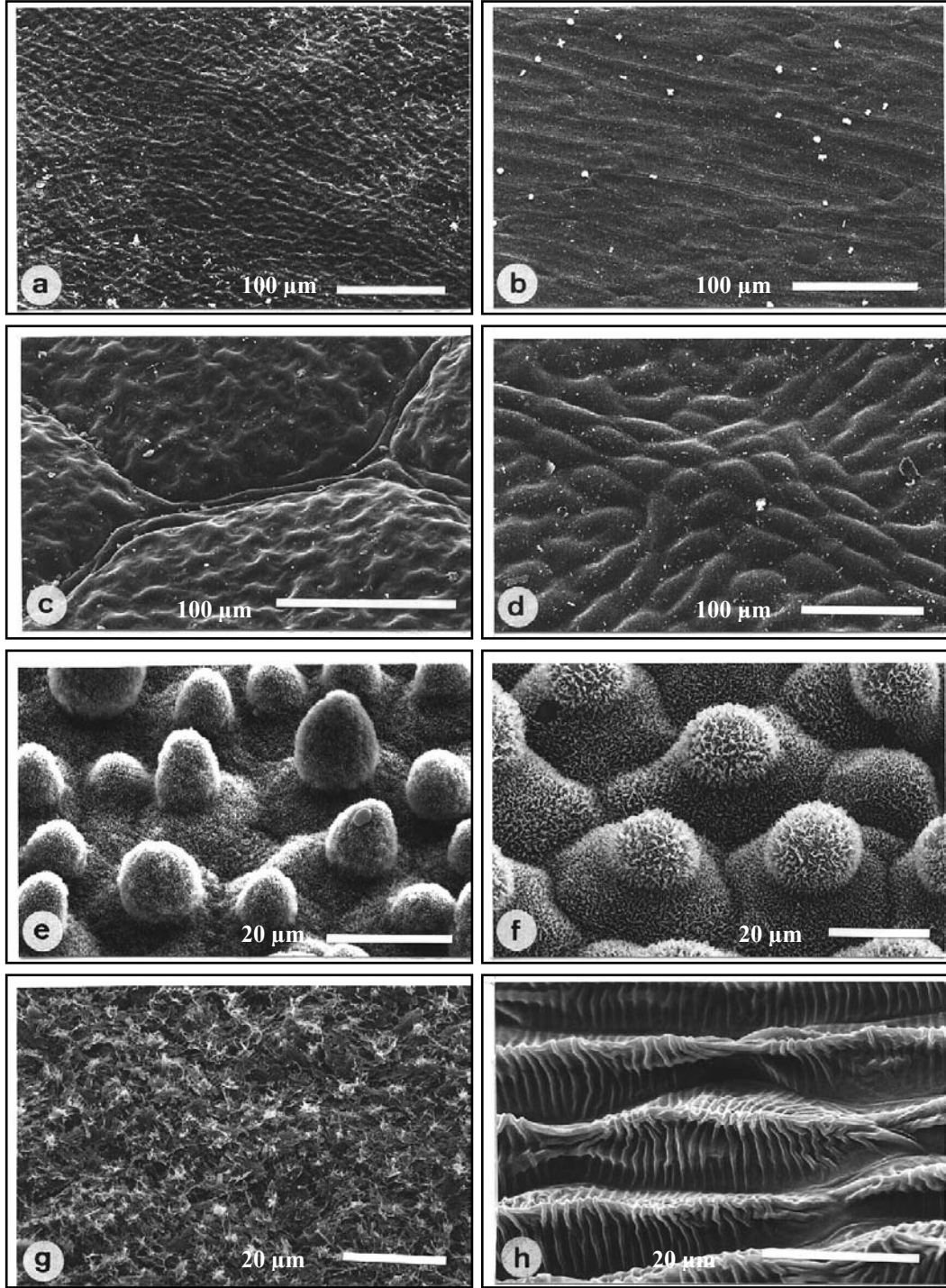
6.1. Yüzey İncelemeleri

Deneylerde ilk olarak hidrofobik ve/veya süperhidrofobik özellik gösteren yüzeylerin özellikleri üzerine çalışmalar yapılmıştır. Başlangıç olarak bu tür yüzeylerin doğada gözlendiği nilüfer çiçeği (lotus) yapısı ve salyangoz kabuğu yapısı incelenmiştir. Literatürde mevcut nilüfer çiçeği elektron mikroskobu görüntülerine bakıldığında (Şekil 6.2.e) bu ileri derecede su iticiliğin çiçeğin yüzeyinde bulunan mikron mertebedeki çıkıntılar ve nano mertebesindeki vaks kristallerinden kaynaklandığı belirlenmiştir. Bunun üzerine, nilüfer çiçeği yaprağı morfolojisi taramalı elektron mikroskobunda ikincil elektron dedektörü kullanılarak incelenmiştir. Şekil 6.1a ve b’ de, incelenen çiçek yapısından alınmış farklı büyütmelerdeki mikroyapı görüntüleri ve Şekil 6.2(a-h)’da literatürden alınmış çeşitli bitki yapraklarına ait görüntüler verilmektedir. Bu görüntüler karşılaştırıldığında incelen çiçeğin *Mongolia Denudata* çiçek yapısı ile benzer olduğu tespit edilmiştir. Çizelge 6.1.’de görüldüğü üzere, bu çiçek yapısına ait temas açısının 90^0 civarı olduğu ve elde edilmek istenen temas açısı (~ 150) değerinden çok daha düşük olduğu görülmüştür.

Bu kapsamda literatürde lotus yapısı ve ona yönelik çalışmalarda çeşitli organik, inorganik ve özel proseslerle üretilmiş mikro yapılar incelenerek istenen morfolojik yapının daha ucuz ve basit metotlarla elde edilmesi amaçlanmıştır.



Şekil 6.1. Nilüfer çiçeğine ait taramalı elektron mikroskobu ikincil elektron modu mikro yapı görüntüleri. a) 2000x, b) 400x



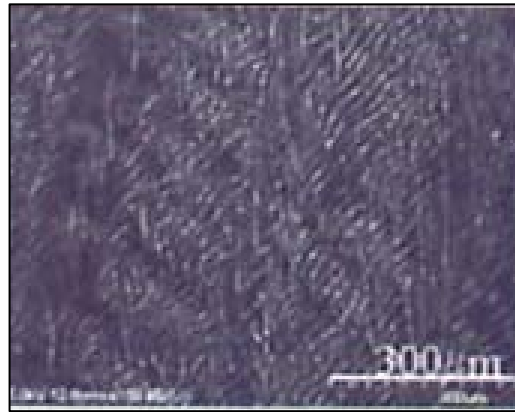
Şekil 6.2. Taramalı elektron mikroskobu görüntüleri (a-d) düz ıslatılabilir yaprak yüzey görüntüleri, (e-h) pürüzlü ve su itici yaprak yüzey görüntüleri. (a) *Gnetum gnemon*, (b) *Heliconia densiflora*, (c) *Fagus sylvatica*, (d) *Magnolia denudata*, (e) *Nelumbo nucifera*, (f) *Colocasia esculenta*, (g) *Brassica oleracea*, (h) *Mutisia decurrens* [22]

Bu çiçekler için literatürde yapılmış temas açısı ölçümleri Çizelge 6.1.'de verilmektedir. Düz ve ıslatılabilir yüzey yapısına ait çiçeklerin yüzey temas açılarının 90°'yi geçemediği pürüzlü ve su itici özelliğe sahip çiçeklerin ise yüzey temas açılarının 160°'nin üzerinde olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 6.1. Bitki türlerine ait yüzey temas açısı sonuçları [22]

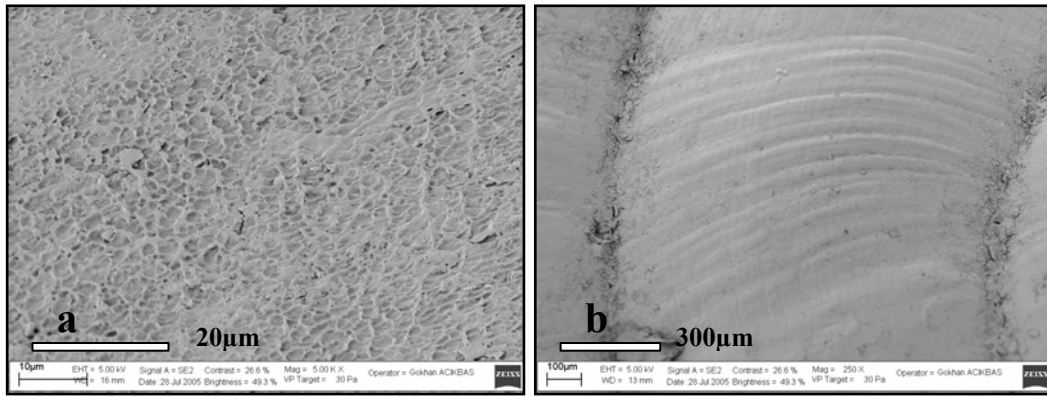
Bitki isimleri		Temas açısı
<i>Heliconia densiflora</i>		28.4 ± 4.3
<i>Gnetum gnemon</i>		55.4 ± 2.7
<i>Magnolia denudata</i>	İncelediğimiz ile benzer	88.9 ± 6.9
<i>Fagus sylvatica</i>		71.7 ± 8.8
<i>Nelumbo nucifera</i>	Lotus	160.4 ± 0.7
<i>Colocasia esculenta</i>		159.7 ± 1.4
<i>Brassica oleracea</i>		160.3 ± 0.8
<i>Mutisia decurrens</i>		128.4 ± 3.6

Süperhidrofobik yüzey yaklaşımının doğadaki diğer bir örneği de salyangoz kabuğudur. Salyangoz kabuğu yapısı incelendiğinde, (Şekil 6.3.)'de de görüldüğü gibi yüzeyinde mikron mertebesinde bir pürüzlülük bulunmaktadır. Salyangoz kabuğunun yağmurlu havalarda hep tertemiz ve parlak kalması ve bu canlının bunun için herhangi bir salgı üretmemesi, bu özelliğin canlının kabuk yapısından kaynaklandığını göstermektedir.



Şekil 6.3. Salyangoz kabuğuna ait taramalı elektron mikroskobu mikroyapı görüntüsü [23]

Buradan yola çıkılarak çeşitli salyangoz kabuğu mikroyapıları taramalı elektron mikroskobu ikincil elektron dedektörü kullanılarak incelenmiştir. Şekil 6.4.a ve b’de farklı büyütmelerde alınmış görüntüler, (Şekil 6.3.)’de verilen literatürden elde edilmiş görüntüler ile karşılaştırıldığında görüntüler arasında benzer bir morfolojik oluşum tespit edilememiş olsa da morfoloji vardır. Muhtemelen benzer bir morfolojinin elde edilememiş olması, bu tür canlıların kendi yaşam alanlarının farklılığından kaynaklanmaktadır.



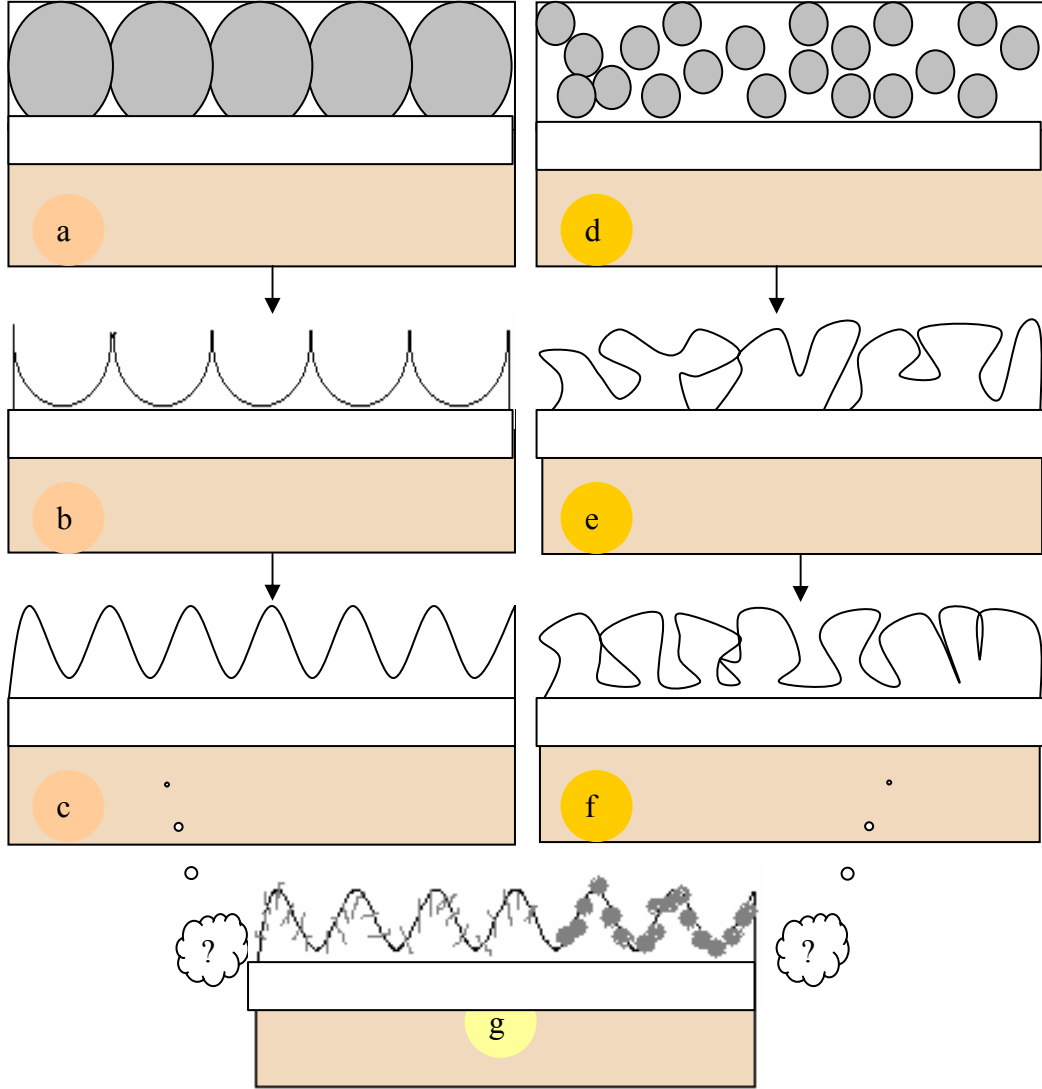
Şekil 6.4. Salyangoz kabuğu dış yüzeyinden alınmış taramalı elektron mikroskobu ikincil elektron modu mikro yapı görüntüleri a) 5000x, b) 250x

6.2. Yüzey Tasarımı

Özellikle seramik iç ve dış porhe kaplamalarında bu tür yüzeylerin kullanımı düşünülerek yüzey morfolojisi tasarımları yapılmaya çalışılmıştır. Buradaki temel amaç inorganik bir malzeme kullanılarak yüzeyde mikron mertebesinde bir pürüzlülük yaratmaktır. İnorganik bir malzeme yüzeyindeki temas açısının uygun kompozisyon ve ilavelerle artırılacağı ve devamında yapılması düşünülen, yüzeyin organik bazlı bir malzeme ile kaplanarak temas açısının artırılması amaçlanmıştır. Şu an Türkiye’de endüstriyel alanda kullanılan bu tür malzemelerin yüzey temas açıları $90-120^0$ arasındadır.

Sırlı karo yüzeyinde ikinci bir tabaka olarak sır ve organik karışımı kullanılarak yaratılması düşünülen morfolojiye ait tasarlanmış kesit görüntüleri (Şekil 6.5.)’te verilmektedir. Bunun dışında seramik karo yüzeyinde sedimentasyon yoluyla elde edilmiş frit, nano-silika tozu tek başına ve/veya

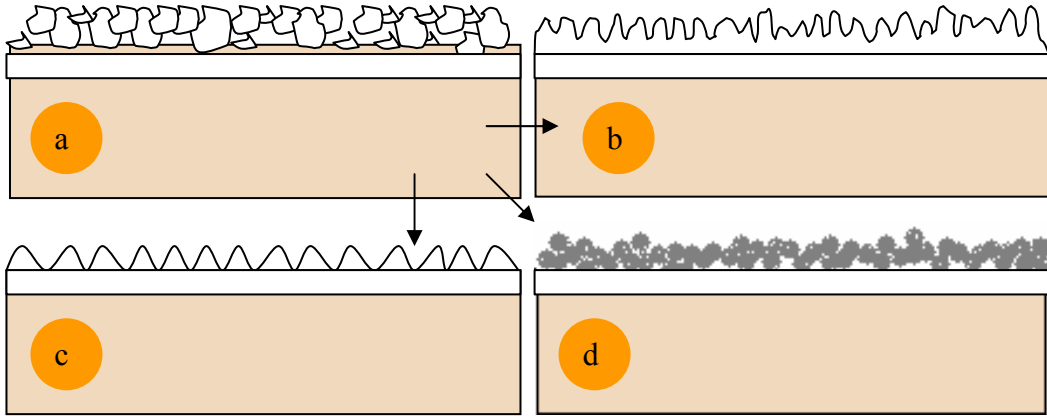
organikler ile birlikte kullanılarak yaratılması düşünülen daha ince morfolojilere ait kesitten görüntüler (Şekil 6.5.)’te verilmektedir.



Şekil 6.5. Sır yüzeyine tek tabaka olarak atılacak sır+organik karışımı malzemeye ait tasarlanmış yüzeylerin sıcaklık artışına bağlı olarak gelişimini gösteren kesit görüntüleridir. Düzenli kesit görüntüsü (a-c)’de, olması beklenen daha düzensiz kesit görüntüsü (d-f)’de ve bu iki yüzeyde oluşabilecek kristaller veya refrakterliği yüksek tanelerin bu çeşit bir morfoloji oluşturması düşüncesi (g)’de verilmiştir

Şekil 6.5a sır içine katılmış organik maddelerin tek bir tabaka şeklinde sırlı karo yüzeyine sır ile birlikte uygulanmasını gösteren şematik, b) sıcaklıkla beraber organiklerin yapıdan uzaklaşması ve sır yumuşama sıcaklığına kadar elde edilecek yapının şematiğini, c) artan sıcaklıkla yüzeyde oluşan keskin köşelerin erimesiyle elde edilecek yapıya ait şematiği göstermektedir. Şekil 6.5c'deki şeklin elde edilmesi için fırın rejiminin sır tam küre sıcaklığı veya az üstü olması gerekmektedir. Aksi taktirde eriyip akan sır, istenilen morfolojinin elde edilmesini engelleyecektir. Fakat burada düşünülmesi gereken diğer nokta sırn olgunlaşması problemidir. Şekil 6.5(d-f)'de ise ne kadar sır+organik karışımı homojen hazırlanmaya çalışılsa da sır yüzeyinde uygulanma sonrası beklenen genel morfolojik yapının kabaca gösterimi verilmektedir.

Sırlı karo üzerine uygulanmış frit veya nano-silika tozunun kendi başına ve organik maddeler ile birlikte kullanılarak elde edilecek morfolojik yapılarına ait görüntüler (Şekil 6.6)'da gösterilmektedir.



Şekil 6.6. Sır yüzeyine inorganik ince bir tozun organik bir ilave ile beraber veya yalnız başına uygulanması sonrası elde edilmesi beklenen kesit görüntüleri (a-d) arasında verilmiştir.

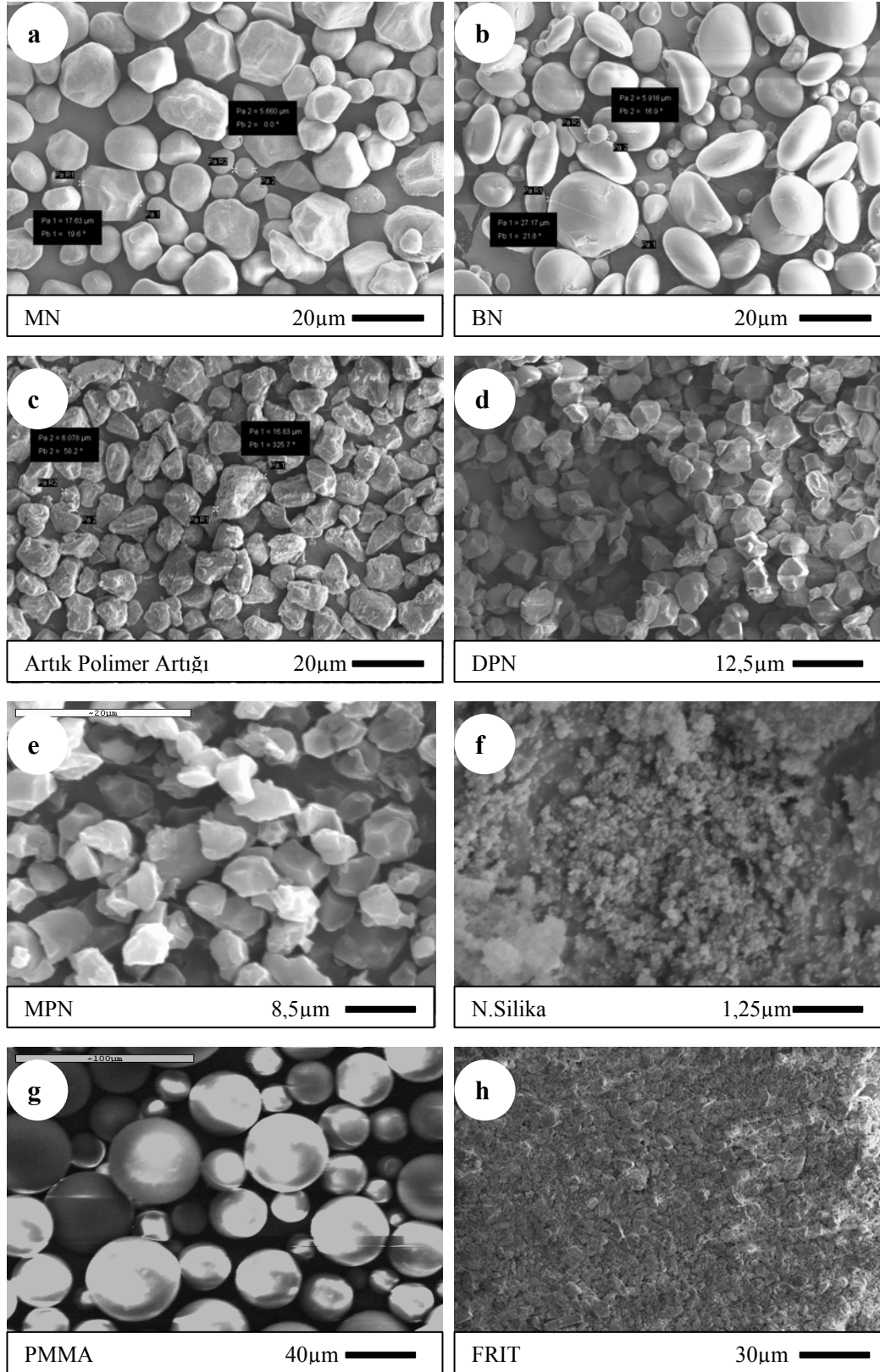
6.3. Kompozisyon Tasarımı ve Uygulama

Yukarıda da bahsedildiği üzere bu tür bir morfolojiye sahip yüzey eldesin de ilk olarak kullanılacak malzemeler belirlenmiştir. İlk reçeteler belirlenirken kullanılan sırn katı miktarı dikkate alınarak organik ilaveler (nişasta ve polimer) hacimce sır içerisine eklenmiştir. Bu reçetelerin hesaplanmasında malzemelerin yoğunluk değerleri gerekli olduğu için gaz piknometresi cihazı kullanılarak bu değerler ölçülmüştür. Kullanılan organiklere ve sır numunesine ait yoğunluk değerleri Çizelge 6.2.'de verilmektedir.

Çizelge 6.2. Kullanılan malzemelere ait yoğunluk değerleri

Kullanılan malzemeler	Teorik yoğunluk (gr/cm ³)
Nişastası -1 (MN) (Çevik marka)	1,49
Nişastası – 2 (BN) (Çevik-Kenton marka)	1,49
Nişasta -3 (PN)	1,48
PMMA Taneleri (P)	1,19
Artık Polimer Taneleri (K)	1,24
Opak Sır	2,92
Frit	2,55
Nano-Silika	2,00

Kullanılan organik malzemelerin yüzey morfolojisi oluşumunda tane boyutları önemli olduğundan tane boyut ölçümleri hem taramalı elektron mikroskobu ikincil elektron modu kullanılarak hem de lazer metoduyla yapılmıştır. Elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 6.7.'de, tane boyut sonuçları ise Çizelge 6.3.'de verilmiştir. Her iki analiz sonuçları da bir birini doğrulamaktadır.

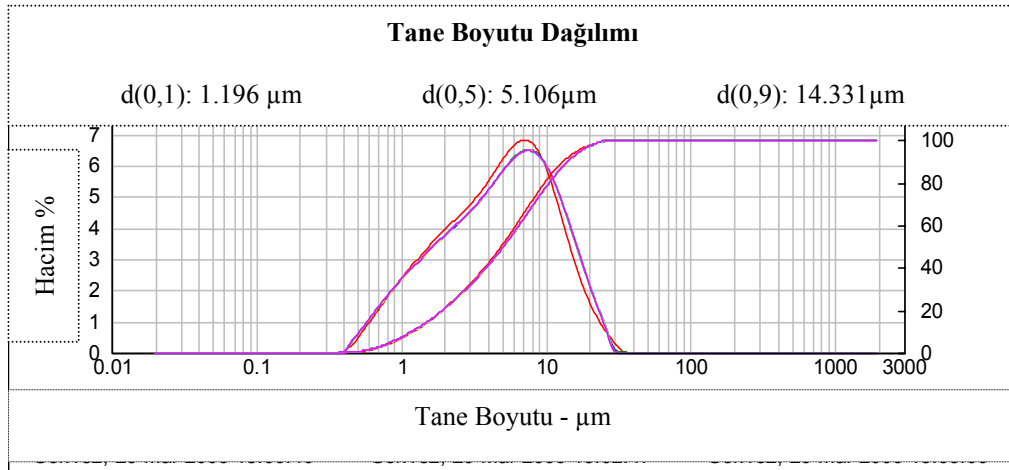


Şekil 6.7. Kullanılan malzemelere ait elektron mikroskobu görüntüleri (a-h)'da verilmiştir. a)Nişasta-1(MN), b)Nişasta-2(BN), c)Artık polimer atığı(K), d)Nişasta-3(DPN), e)Nişasta-3(MPN), f)Nano-Silika, g)PMMA, h) Sedimentasyon yapılmış frit numunesi

Çizelge 6.3.'de gösterilen $d(0,5)$, bu değere karşılık gelen malzeme tane boyutunun %50'sinin o boyut değerinden daha küçük boyuta sahip olduğunu göstermektedir. Şekil 6.8.'de sır numunesine ait lazer metodu ile ölçülen tane boyut analiz sonucu grafiği verilmiştir.

Çizelge 6.3. Kullanılan malzemelere ait tane boyut analizi sonuçları

Kullanılan malzeme	$d(0,5)$ μm
Sır	12,5
Sır (Atritör öğütme sonrası)	5,1
Nişasta-1 (MN)	14
Nişasta-2 (BN)	17
Nişasta-3 (DPN, MPN)	6,5
P.silika	ölçülemedi
Artık polimer atığı	11
PMMA	41
Frit	ölçülemedi
Nişasta-1 (MN) 1 saat suda bekleme	14
Nişasta-1 (MN) 85 $^{\circ}\text{C}$ 'de 1 saat suda bekleme	23

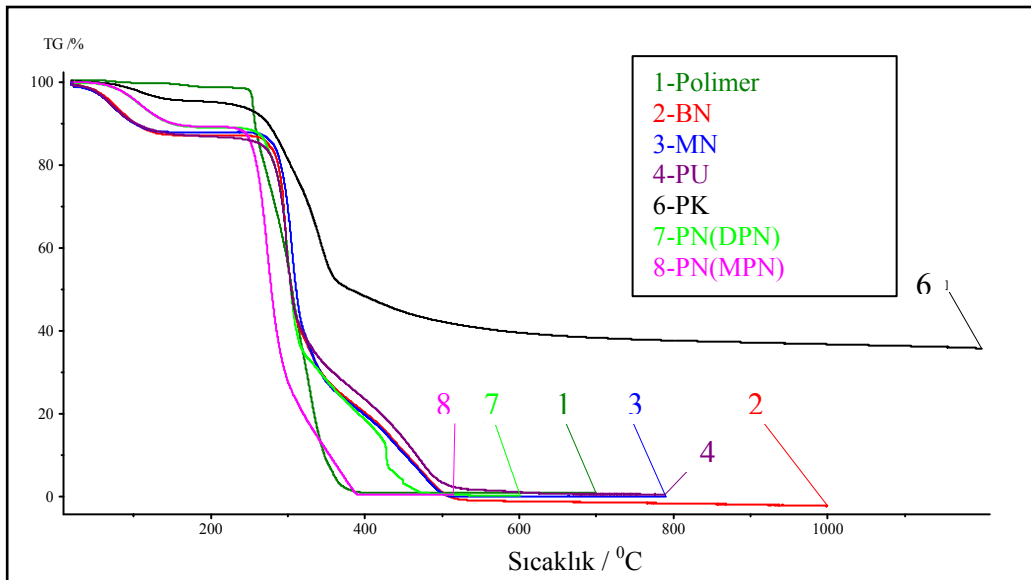


Şekil 6.8. Atritörde öğütülmüş sırın tane boyut analiz grafiği

Sıra ve kullanılacak malzemelere yönelik testler tamamlandıktan sonra (Çizelge 5.1.)’de verilen kompozisyonlara uygun olarak sırlar hazırlanmıştır. Sır ve organik malzemelerin spreyleme yöntemi ile atılacağı düşünülerek yoğunluk değeri ~1650 gr/lt olacak şekilde ayarlanmıştır. Daha sonra sırlı duvar karosu yüzeylerine sektörel olarak uygulanan sır kalınlığı referans alınarak 27x27mm’lik karolara 0,1 ile 0,3 gr arasında uygulama yapılmıştır. Uygulanan sır tabakasının 30 dakika süreyle ortam sıcaklığında kuruması takibinde sırlı karo, sinterleme işlemine tabi tutulmuştur.

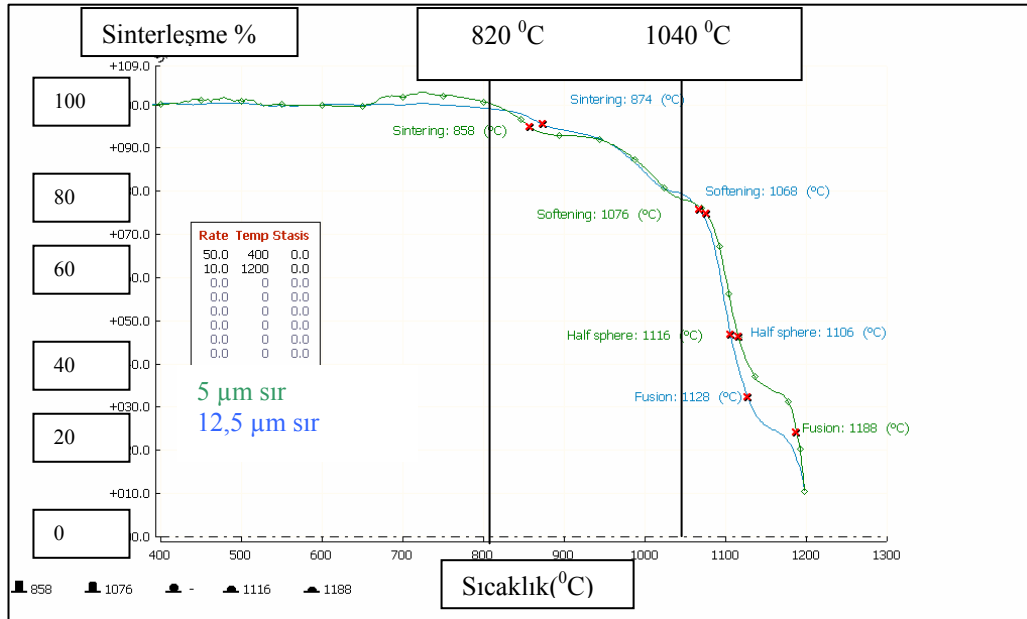
6.4. Isıl İşlem Tayini

Kullanılan organiklerin sıcaklık karşındaki davranışlarını tespit etmek amacıyla TG-DTA analizleri yapılmıştır. Malzemelerin ısı karşındaki ağırlık kayıplarını gösteren TG grafiği (Şekil 6.9)’da görülmektedir. TG grafiğinden tüm organik malzemelerin sır yumuşama sıcaklığından önce tamamen yandıkları görülmektedir. Bu da sırlın yayılma sıcaklığından önce ısıl işlemin bitirilmesi gerektiği aksi taktirde organiklerin yarattığı boşlukların sır tarafından doldurulacağı anlamına gelmektedir. Pirinç kabuğu (PK) numunesinde diğerlerinden farklı olarak ağırlık kaybının %60 civarlarında olduğu görülmektedir.

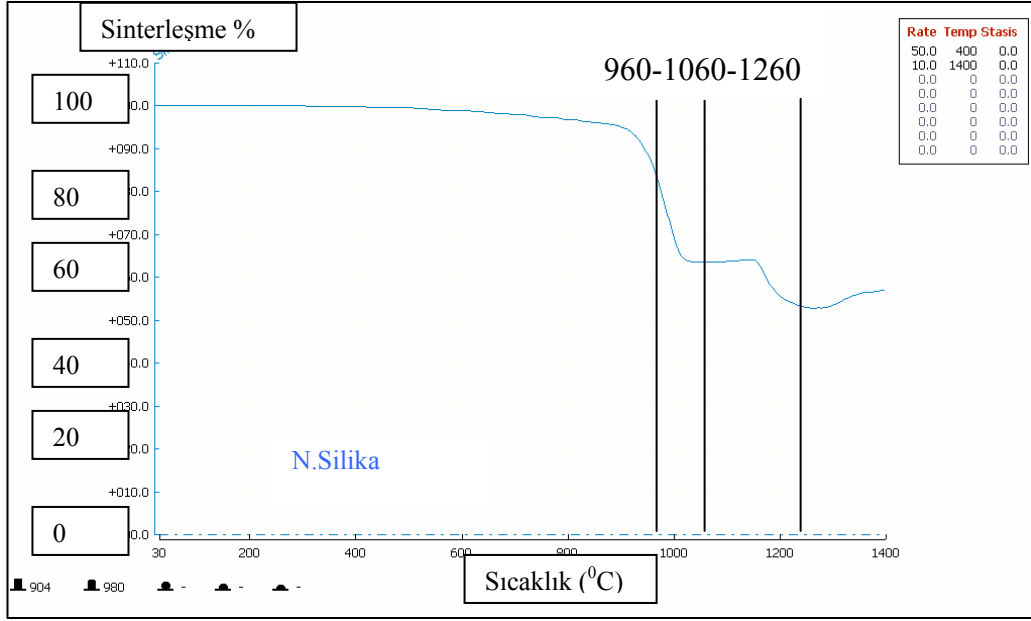


Şekil 6.9. Kullanılan malzemelere ait TG analizi grafikleri

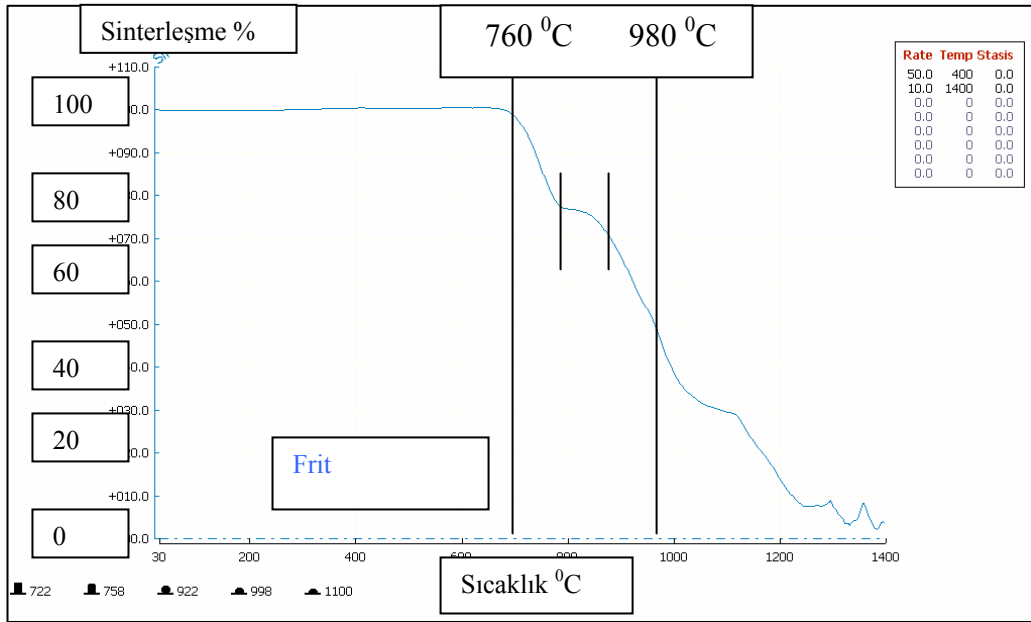
Sinterleme sıcaklıklarının tespiti için, sırn nano-silikanın ve frit numunesinin ısı mikroskobuyla erime davranışları belirlenmiştir. Şekil 6.10'da aynı sırn iki farklı tane boyut dağılımındaki sıcaklık-alan değişimi grafiği görülmektedir. Şekil 6.10.'daki ısı mikroskobu grafiğinden azalan tane boyutunun sırn erime davranışını çok fazla etkilemediği görülmektedir. Analizi yapılmış numunelere ait (Şekil 6.,10.,11. ve 12.)'deki grafiklerden yararlanılarak pişirim yapılacak sıcaklık aralıkları tespit edilmiştir. Sır ve sır organik karışımı numunelerin 820-1040 arasında 20 °C aralıklarla 12 ayrı sıcaklıkta, nano-silika numunesi içinde 960-1060 °C ve 1140-1240 °C arasında 20 °C aralıklarla 12 ayrı sıcaklıkta ve frit numunesi içinde 760-860 ve 880-980 °C'leri arasında 12 farklı sıcaklıkta sinterleme yapılmasına karar verilmiştir. Bu sıcaklık değerlerinden yararlanılarak, yüzey morfolojisinin gelişimi incelenmiş en uygun sıcaklık değerleri tespit edilmeye çalışılmıştır. Şekillerde sinterleme yapılacak sıcaklık aralıkları dikine çizgiler ile gösterilmiştir.



Şekil 6.10. 12,5 ve 5 µm'lik sırlara ait ısı mikroskobu sıcaklık-alan değişimi grafiği



Şekil 6.11. Nano-silika numunesine ait ısı mikroskobu sıcaklık-alan değişimi grafiği



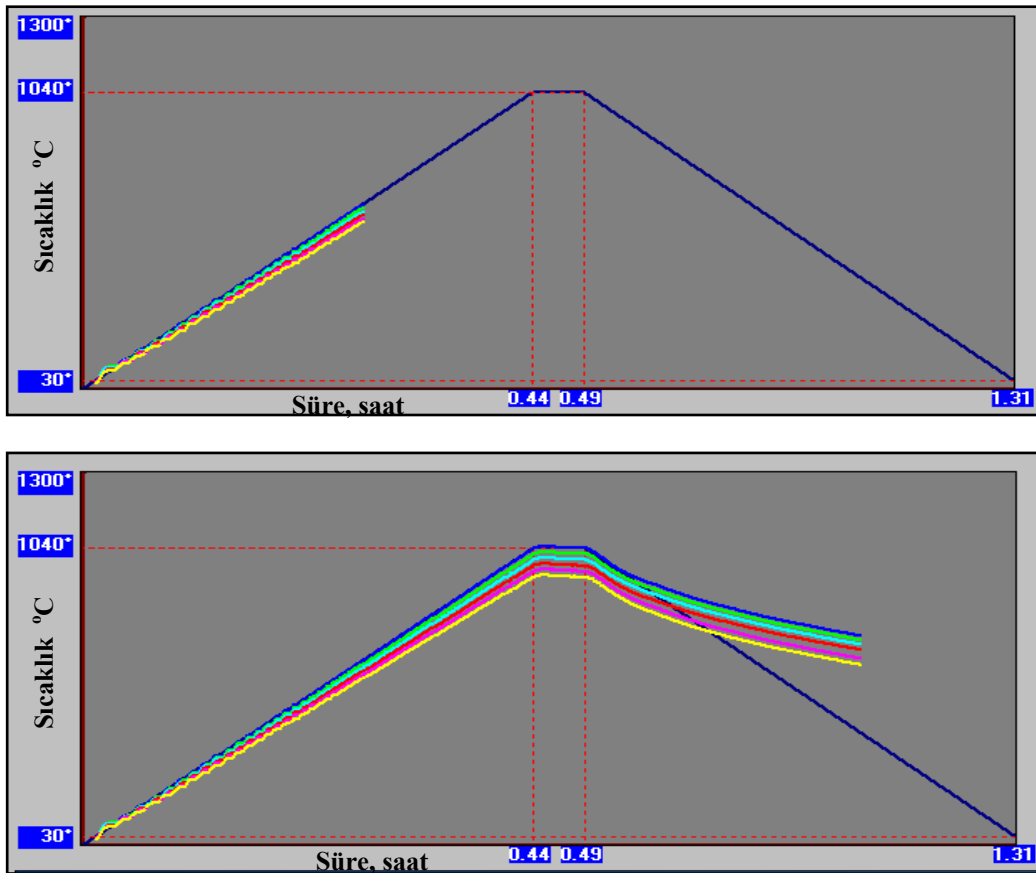
Şekil 6.12. Frit numunesine ait ısı mikroskobu sıcaklık-alan değişimi grafiği

Ticari olarak kullanımı olan opak sıra ait kimyasal analiz sonucu dalga boyu saçınımlı x-ışınları flouresans spektrometresi (WDXRF) kullanılarak tespit edilmiştir. Çizelge 6.4.'de kimyasal analiz sonucu verilmektedir.

Çizelge 6.4. Sıra ait kimyasal analiz sonucu

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	ZnO	ZrO ₂	A.Z.
Sır	4,5	2,4	11,7	65,3	1,7	5,9	0,1	3,4	1,4	3,4

Sırlı karoların sinterleme işleminin gerçekleştirildiği örnek bir gradyan fırın sıcaklık-süre grafiği (Şekil 6.13)'de verilmektedir. Sıcaklık-süre grafiği incelendiğinde sinterleme işleminin, tepe sıcaklığına kadar homojen olarak rejime uygun bir şekilde gerçekleştiği fakat soğumaya geçtikten 4-5 dakika sonra fırının kontrolsüz bir soğuma rejimi gösterdiği belirlenmiştir. Tüm numuneler için aynı sinterleme rejimi kullanılmıştır.

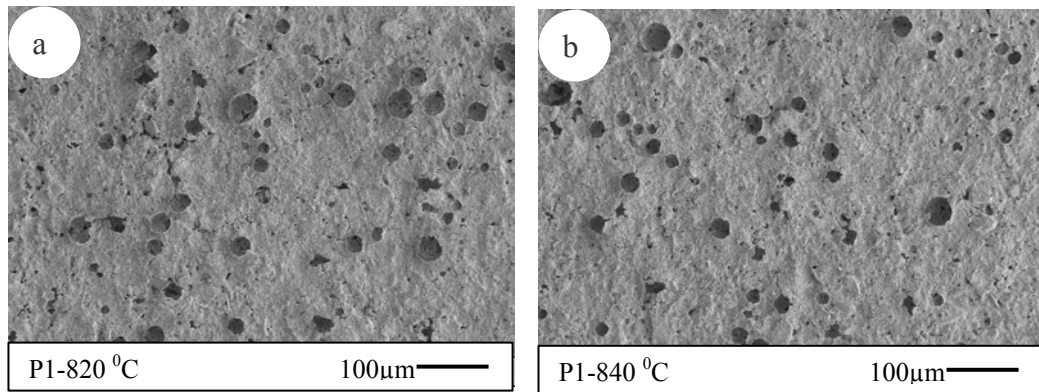


Şekil 6.13. Sinterleme sıcaklık-süre ilişkisini gösteren gradyan fırın örnek bir pişirim rejimi

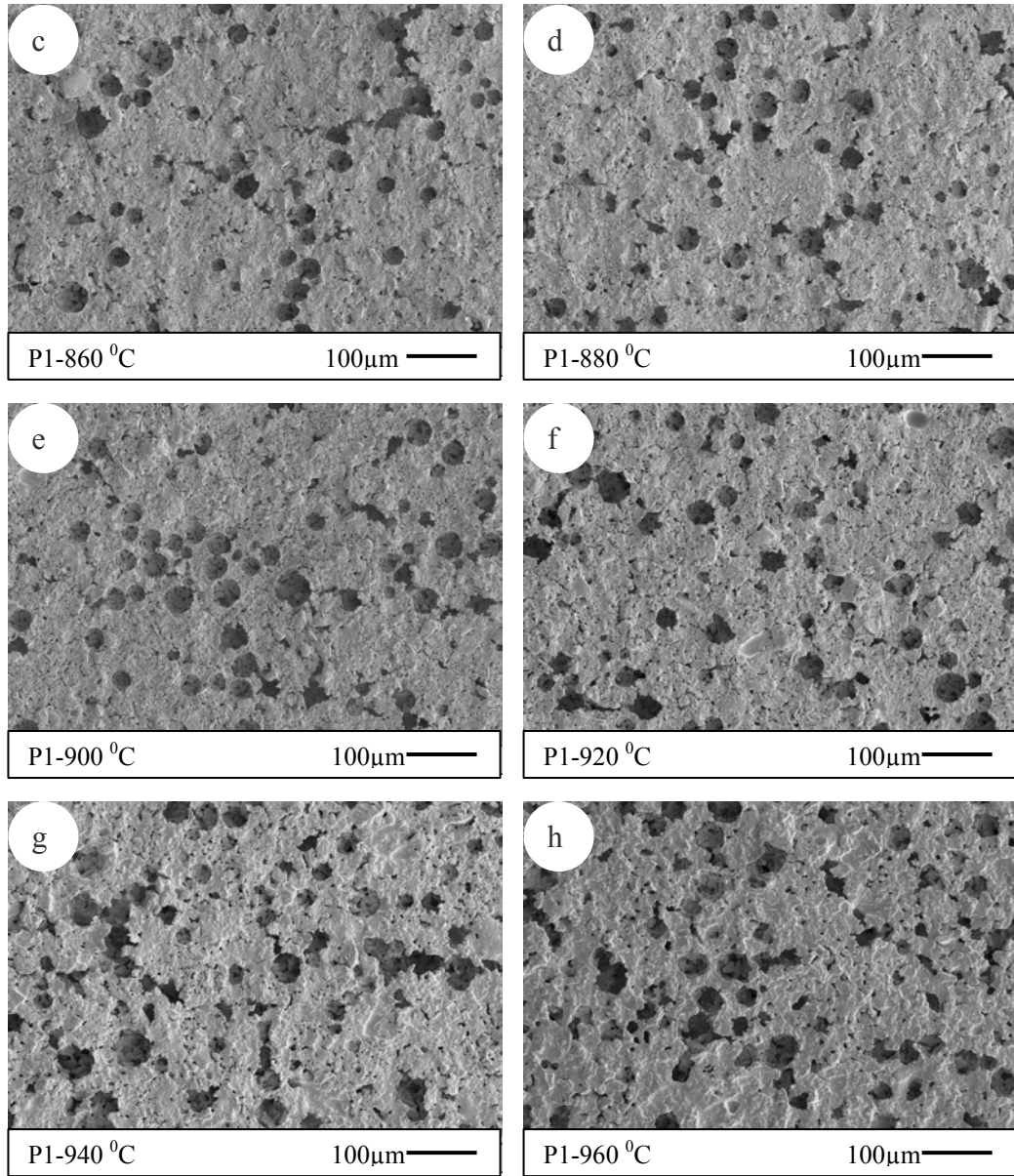
6.5. Sinterleme Sonrası Yüzey Morfolojileri

Sinterleme işlemi uygulanmış P1, K1, MN1 ve BN1 numunelerine ait ikincil elektron mikroskobu görüntüleri (Şekil 6.14-17)'de verilmiştir.

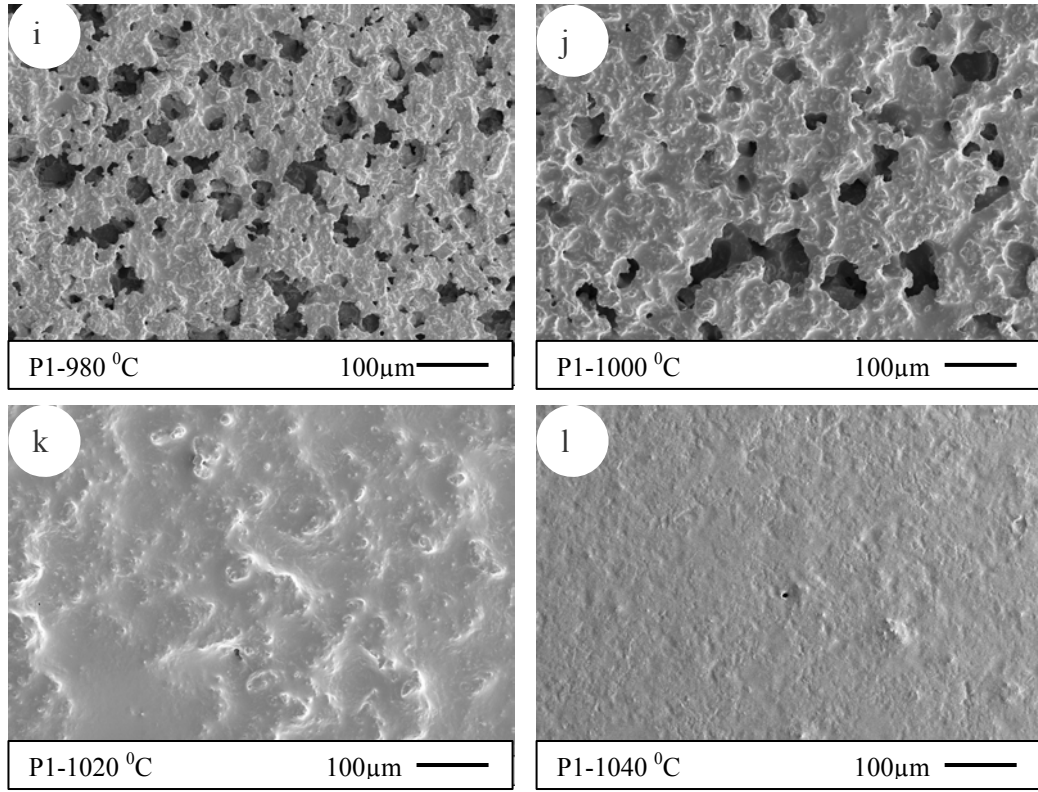
P1 numunesine ait taramalı elektron mikroskobu ikincil elektron modu görüntüleri (Şekil 6.14(a-l)) incelendiğinde sır içine hacimce eklenmiş PMMA numunesi miktarının oluşan mikropor sayısının azlığı nedeniyle yetersiz geldiği görülmektedir. Sıcaklık artışıyla malzemenin sinterlendiği, 980 °C'den sonra sinterleşme derecesinin artıp yüzeyde oluşan organik boşlukların sır tarafından kapatıldığı görülmektedir. Ayrıca bazı bölgelerde mikroporların birleşip daha büyük mikroporlar oluşturmuştur. 1020°C'de yüzeydeki boşlukların tamamına yakınının kapandığı fakat yüzeyde düzensiz girintili-çukurlıklı bir morfolojinin oluştuğu ve 1040 °C ise yüzeyde girinti çıkıntı boyutlarının iyice azaldığı ve yüzeyin düzleşmeye başladığı gözlenmiştir. Yüzeylerde 10-70 µm arasında değişen boyutlarda mikroporlar ve yine benzer boyutlarda girinti ve çıkıntılar görülmektedir. Yalnızca 1040 °C'de bu boyutların 20 µm ve altına düştüğü görülmektedir. 820-940 °C arasında sinterlenen malzemelerin yüzeyleri ayrıntılı olarak incelendiğinde 80 µm'ye varan kaba tanelerin olduğu görülmektedir.



Şekil 6.14. P1 numunesinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş örneklerine ait taramalı elektron mikroskobu ikincil elektron modu görüntüleri. Sinterleme sıcaklıkları: a) 820 °C, b) 840 °C, c) 860 °C, d) 880 °C, e) 900 °C, f) 920 °C, g) 940 °C, h) 960 °C, i) 980 °C, j) 1000 °C, k) 1020 °C, l) 1040 °C



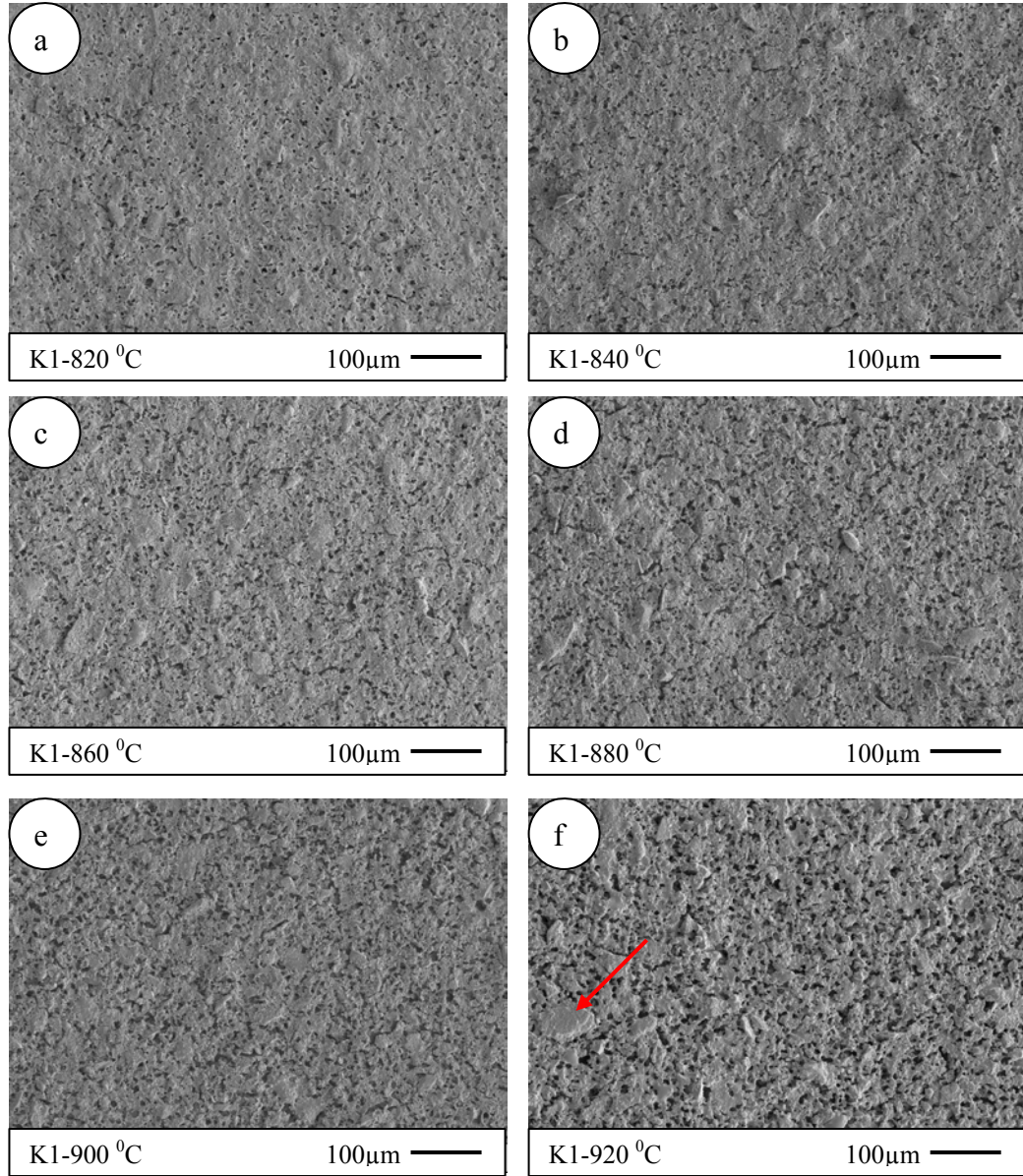
Şekil 6.14. (Devam) P1 numunesinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş örneklerine ait taramalı elektron mikroskobu ikincil elektron modü görüntüleri. Sinterleme sıcaklıkları: a) 820 °C, b) 840 °C, c) 860 °C, d) 880 °C, e) 900 °C, f) 920 °C, g) 940 °C, h) 960 °C, i) 980 °C, j) 1000 °C, k) 1020 °C, l) 1040 °C



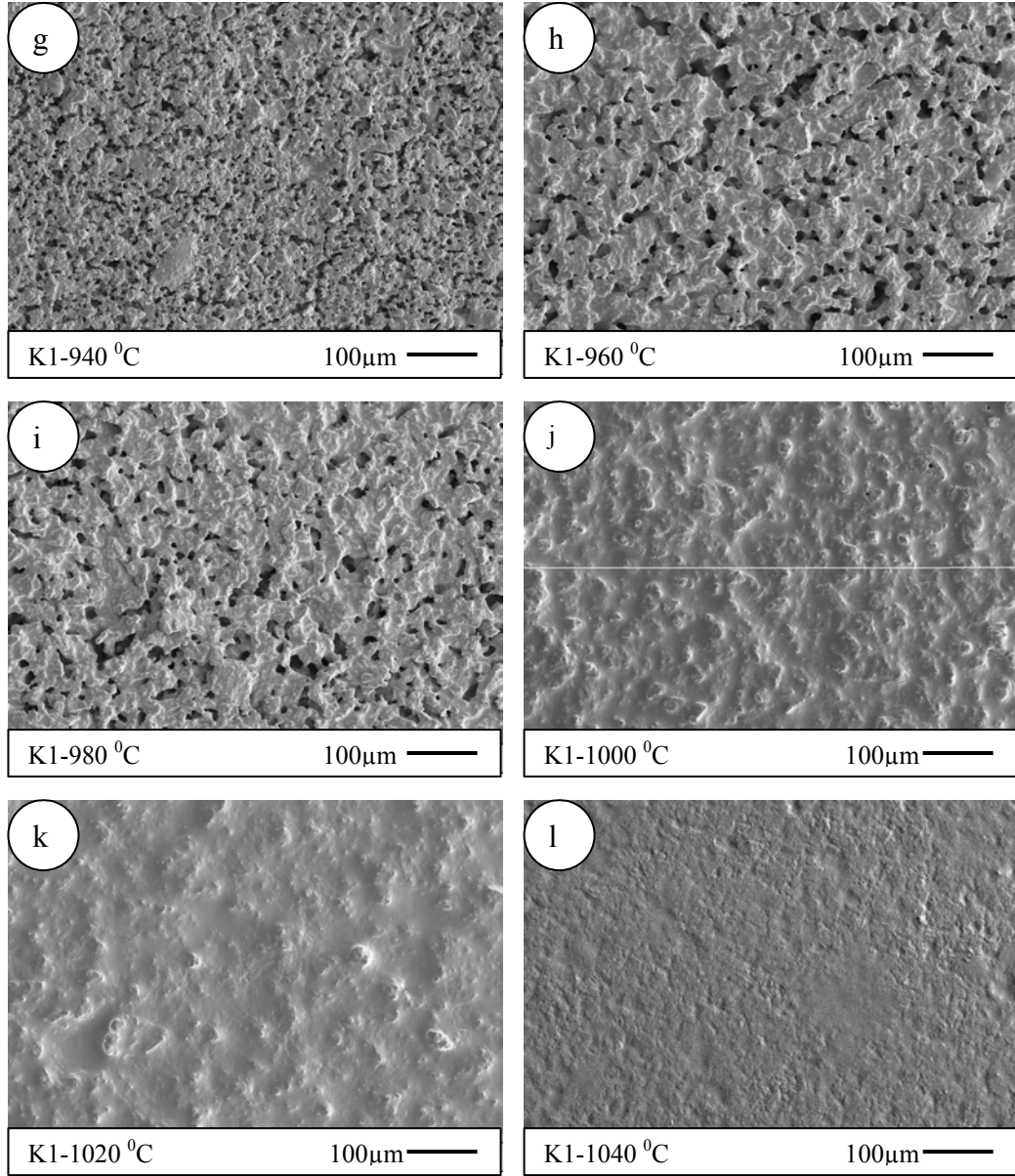
Şekil 6.14. (Devam) P1 numunesinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş örneklerine ait taramalı elektron mikroskobu ikincil elektron modu görüntüleri. Sinterleme sıcaklıkları: a) 820 °C, b) 840 °C, c) 860 °C, d) 880 °C, e) 900 °C, f) 920 °C, g) 940 °C, h) 960 °C, i) 980 °C, j) 1000 °C, k) 1020 °C, l) 1040 °C

K1 numunesine ait taramalı elektron mikroskobu ikincil elektron modu görüntüleri incelendiğinde (Şekil 6.15(a-l)), sıcaklık artışıyla malzemenin sinterlendiği, 960 °C'den sonra sinterleşme derecesinin artıp yüzeyde oluşan organik boşluklarının sır tarafından kapatıldığı görülmektedir. Özellikle 940 °C'den sonra mikroporlar birleşip daha büyük mikroporlar oluşmuştur. 1000 °C'de yüzeydeki boşlukların tamamına yakınının kapandığı fakat yüzeyde düzensiz girintili-çıkıntılı bir morfolojinin oluştuğu ve 1020 °C ise bu yüzeydeki morfolojinin girinti çıkıntı boyutlarının arttığı ve 1040 °C'de ise yüzeydeki girinti çıkıntı boyutlarının iyice azaldığı ve yüzeyin düzleşmeye başladığı görülmektedir. 960 °C'ye kadar ki yüzeylerde 5-15 µm arasında değişen boyutlarda porler ve yine benzer boyutlarda girinti ve çıkıntılar görülmektedir. 960 °C ve sonrasında sırın sinterlenmeye başlayıp boşlukları doldurması küçük mikroporların sinterleme etkisiyle birleşip daha büyük mikroporları oluşturması sonucu 30 µm'a varan

mikroporlar oluşmuştur. 1000 ve 1020 °C'lerinde yüzeyde 10-60 µm'a varan girinti ve çıkıntılar bulunmaktadır. 1040 °C'de bu boyutların 30 µm ve altına düştüğü görülmektedir. 820-940 °C arasında sinterleme sonrası oluşan yüzeyler incelendiğinde 80 µm'ye varan kaba tanelerin olduğu Şekil 6.15f'de gösterilmiştir.

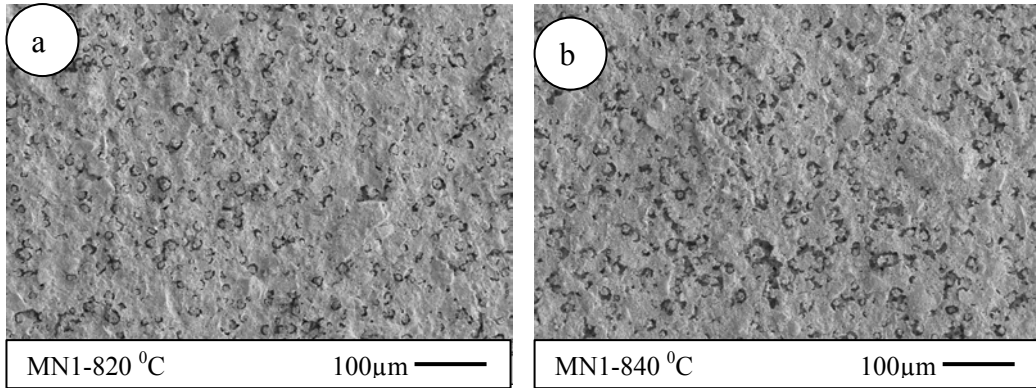


Şekil 6.15. K1 numunesinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş örneklerine ait taramalı elektron mikroskobu ikincil elektron modu görüntüleri. Sinterleme sıcaklıkları: a) 820 °C, b) 840 °C, c) 860 °C, d) 880 °C, e) 900 °C, f) 920 °C, g) 940 °C, h) 960 °C, i) 980 °C, j) 1000 °C, k) 1020 °C, l) 1040 °C

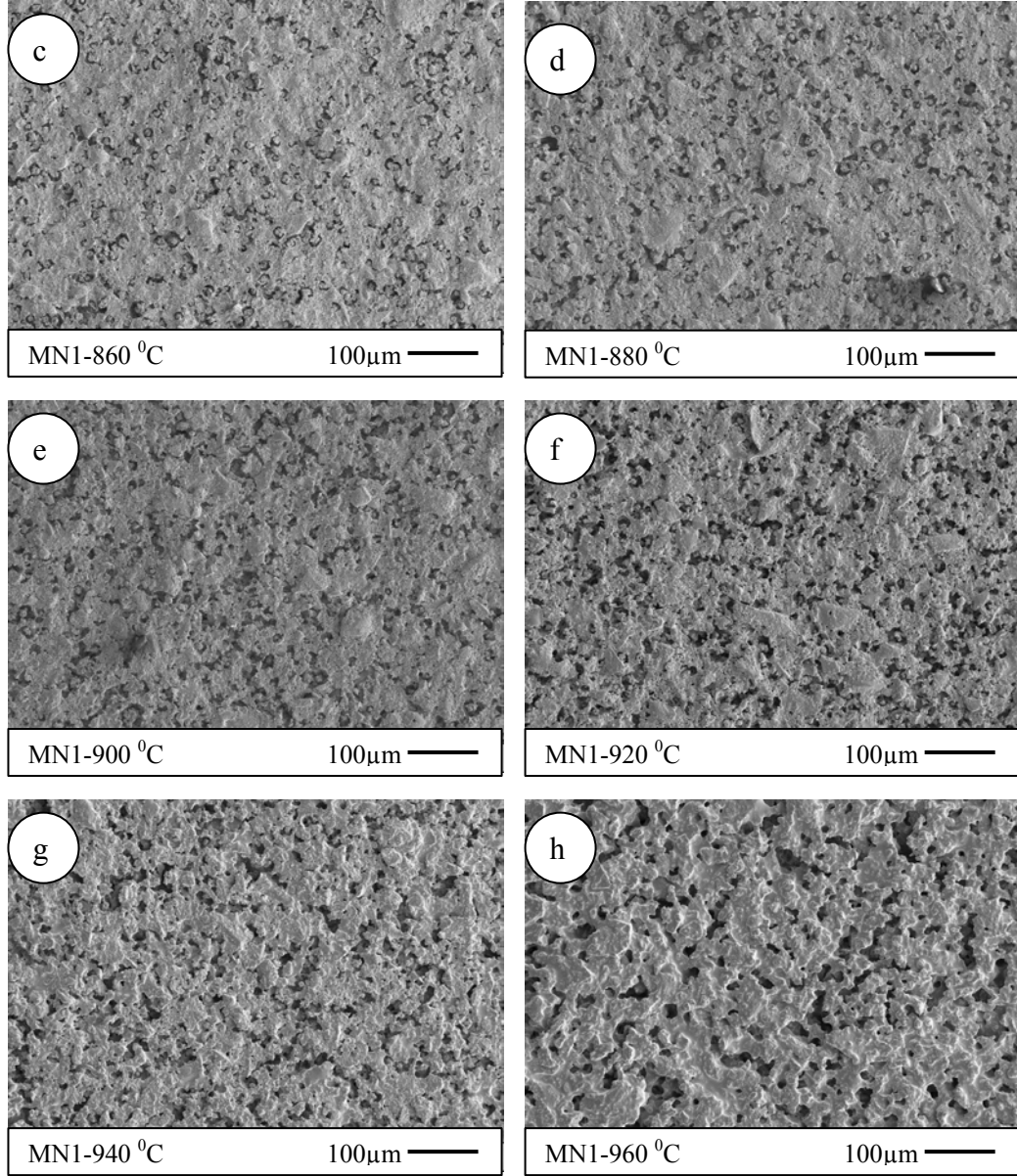


Şekil 6.15. (Devam) K1 numunesinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş örneklerine ait taramalı elektron mikroskobu ikincil elektron modu görüntüleri. Sinterleme sıcaklıkları: a) 820 °C, b) 840 °C, c) 860 °C, d) 880 °C, e) 900 °C, f) 920 °C, g) 940 °C, h) 960 °C, i) 980 °C, j) 1000 °C, k) 1020 °C, l) 1040 °C

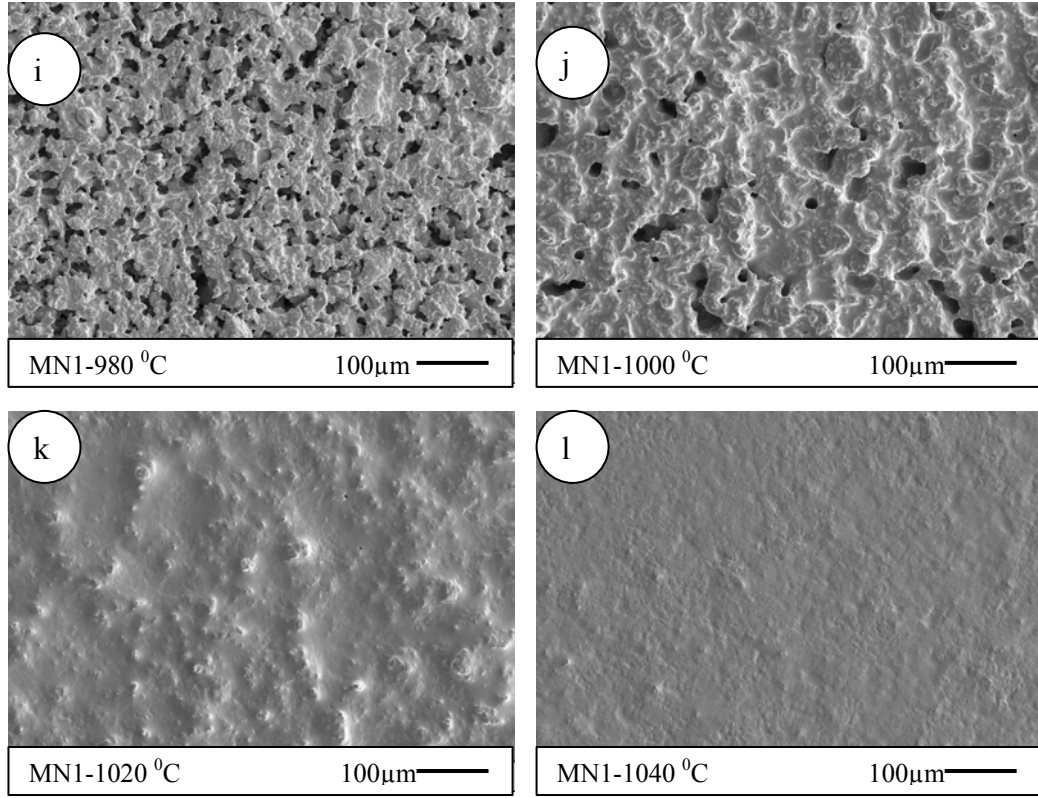
MN1 numunesine ait taramalı elektron mikroskobu ikincil elektron modu görüntüleri (Şekil 6.16(a-l)) incelendiğinde, sır içine hacimce eklenmiş MN numunesi miktarının yüzeyde yeteri kadar mikropor oluşumu gözlenmediğinden yetersiz geldiği söylenebilir. Sıcaklık artışıyla malzemenin sinterlendiği, 960 °C'den sonra sinterleşme derecesi artıp yüzeyde oluşan organik boşlukları sır tarafından kapatılmıştır. 940 °C'den sonra bazı bölgelerde mikroporların birleşip daha büyük mikroporlar oluşturduğu görülmektedir. 1020 °C'de yüzeydeki boşlukların tamamına yakının kapandığı fakat yüzeyde düzensiz girintili-çıkıntılı bir morfolojinin oluştuğu ve 1040 °C'de ise yüzeyde girinti çıkıntı boyutlarının iyice azaldığı ve yüzeyin düzleşmeye başladığı görülmektedir. Yüzeylerde 10-30 µm arasında değişen boyutlarda porlar ve 50 µm'ye varan boyutlarda girinti ve çıkıntılar oluşmuştur. Yalnızca 1040 °C bu boyutların 20 µm ve altına düştüğü görülmektedir. 820-940 °C arası ayrıntılı olarak incelendiğinde 80 µm'ye varan kaba tanelerinin olduğu görülmektedir.



Şekil 6.16. MN1 numunesinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş örneklerine ait taramalı elektron mikroskobu ikincil elektron modu görüntüleri. Sinterleme sıcaklıkları: a) 820 °C, b) 840 °C, c) 860 °C, d) 880 °C, e) 900 °C, f) 920 °C, g) 940 °C, h) 960 °C, i) 980 °C, j) 1000 °C, k) 1020 °C, l) 1040 °C

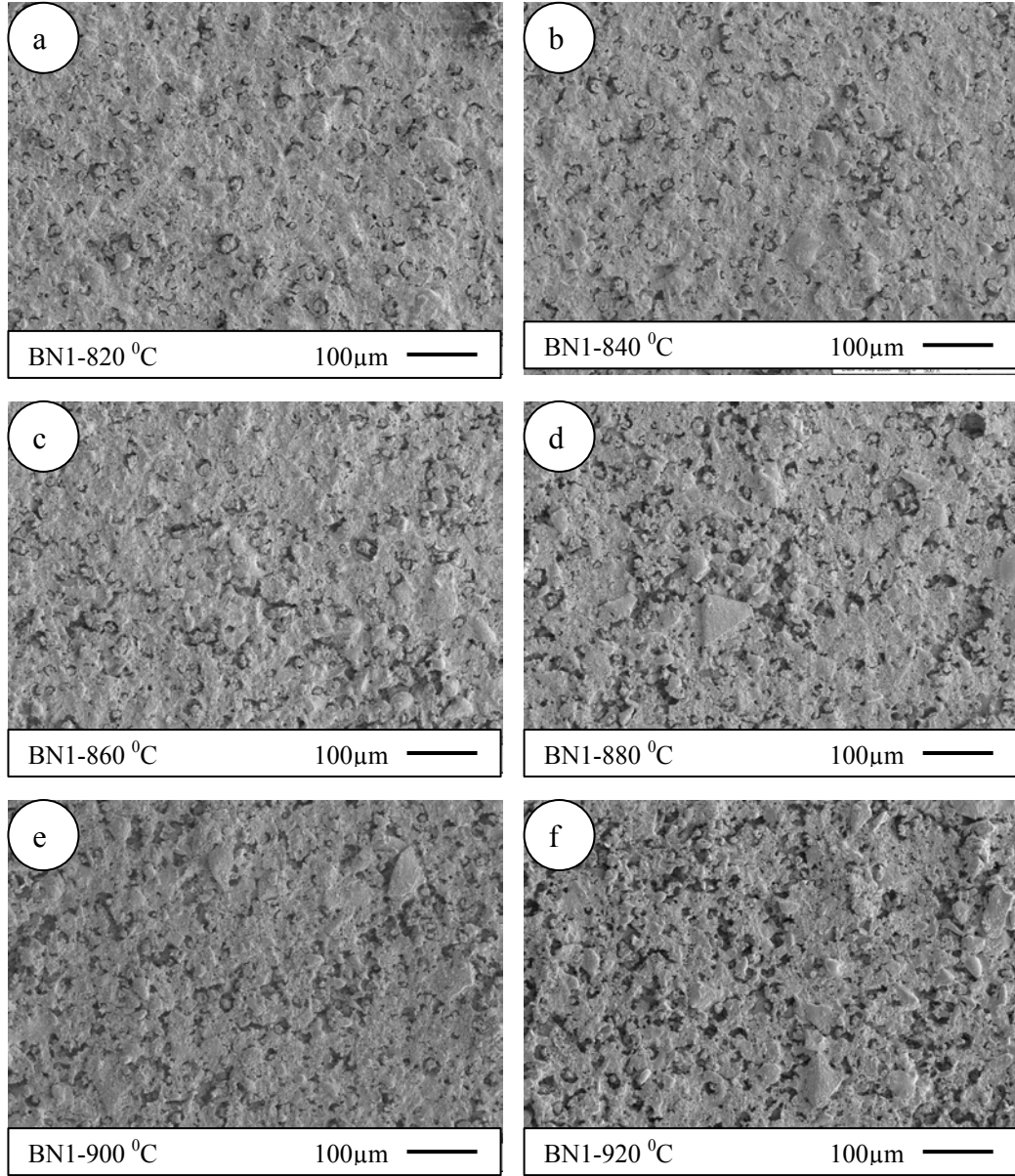


Şekil 6.16. (Devam) MN1 numunesinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş örneklerine ait taramalı elektron mikroskobu ikincil elektron modu görüntüleri. Sinterleme sıcaklıkları: a) 820 °C, b) 840 °C, c) 860 °C, d) 880 °C, e) 900 °C, f) 920 °C, g) 940 °C, h) 960 °C, i) 980 °C, j) 1000 °C, k) 1020 °C, l) 1040 °C, j) 1000 °C, k) 1020 °C, l) 1040 °C

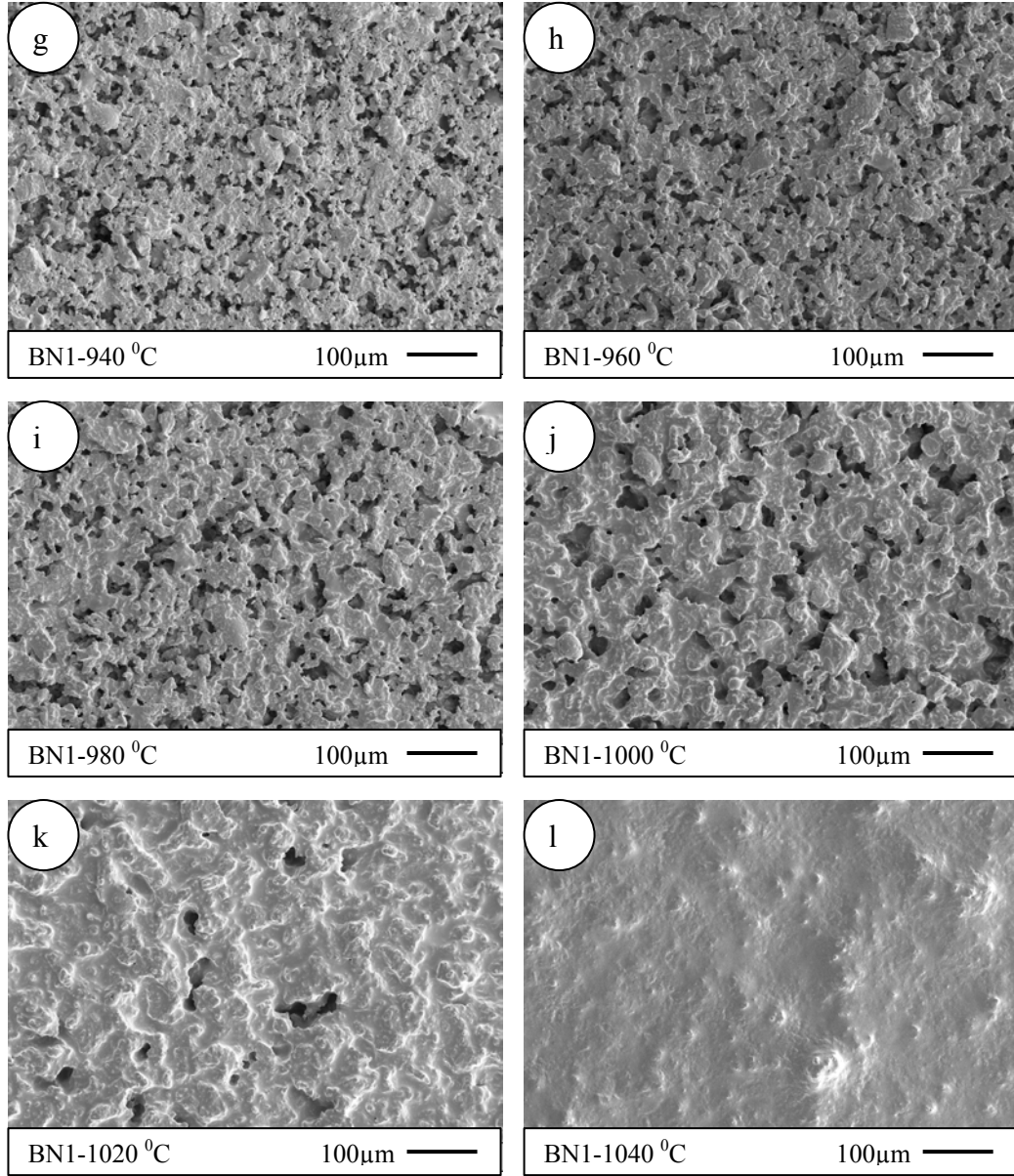


Şekil 6.16. (Devam) MN1 numunesinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş örneklerine ait taramalı elektron mikroskobu ikincil elektron modu görüntüleri. Sinterleme sıcaklıkları: a) 820 °C, b) 840 °C, c) 860 °C, d) 880 °C, e) 900 °C, f) 920 °C, g) 940 °C, h) 960 °C, i) 980 °C, j) 1000 °C, k) 1020 °C, l) 1040 °C

BN1 numunesine ait taramalı elektron mikroskobu ikincil elektron modu görüntüleri (Şekil 6.17(a-l)) incelendiğinde, yeterli miktarda mikroporlar oluşmadığından sır içine hacimce eklenmiş BN1 numunesi miktarının yetersiz geldiği görülmektedir. Sıcaklık artışıyla malzemenin sinterlendiği, 960 °C'den sonra sinterleşme derecesinin artıp yüzeyde oluşan organik boşlukların sır tarafından kapatıldığı görülmektedir. 940 °C'den sonra bazı bölgelerde porlar birleşip daha büyük porlar oluşturmuştur. 1020 °C'de yüzeydeki boşlukların tamamına yakınının kapandığı fakat yüzeyde düzensiz girintili-çıkıntılı bir morfolojinin oluştuğu ve 1040 °C ise yüzeyde girinti çıkıntılı bir yapı oluşumu olduğu gözlenmiştir. Yüzeylerde 10-40 µm arasında değişen boyutlarda porlar ve 50 µm'ye varan boyutlarda girinti ve çıkıntılar görülmektedir. 820-940 °C arasında oluşan yüzeyler iyice incelendiğinde 80 µm'ye varan kaba tanelerinin olduğu görülmektedir.



Şekil 6.17. BN1 numunesinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş örneklerine ait taramalı elektron mikroskobu ikincil elektron modu görüntüleri. Sinterleme sıcaklıkları: a) 820 °C, b) 840 °C, c) 860 °C, d) 880 °C, e) 900 °C, f) 920 °C, g) 940 °C, h) 960 °C, i) 980 °C, j) 1000 °C, k) 1020 °C, l) 1040 °C

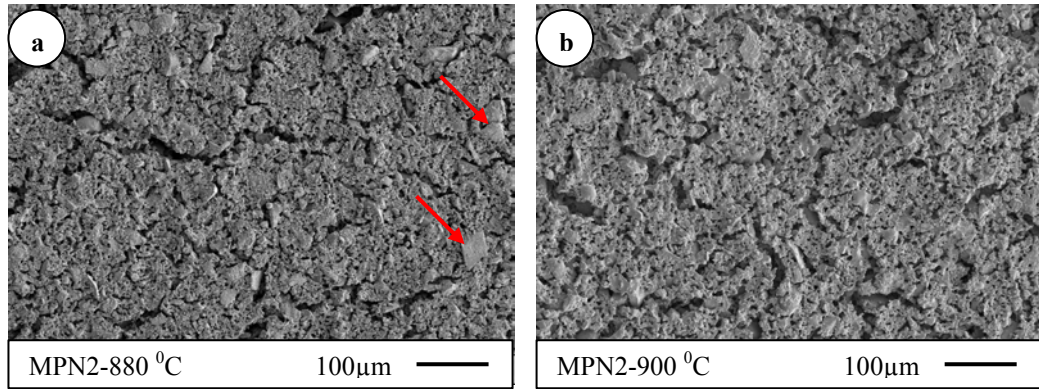


Şekil 6.17. (Devam) BN1 numunesinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş örneklerine ait taramalı elektron mikroskobu ikincil elektron modu görüntüleri. Sinterleme sıcaklıkları: a) 820 °C, b) 840 °C, c) 860 °C, d) 880 °C, e) 900 °C, f) 920 °C, g) 940 °C, h) 960 °C, i) 980 °C, j) 1000 °C, k) 1020 °C, l) 1040 °C

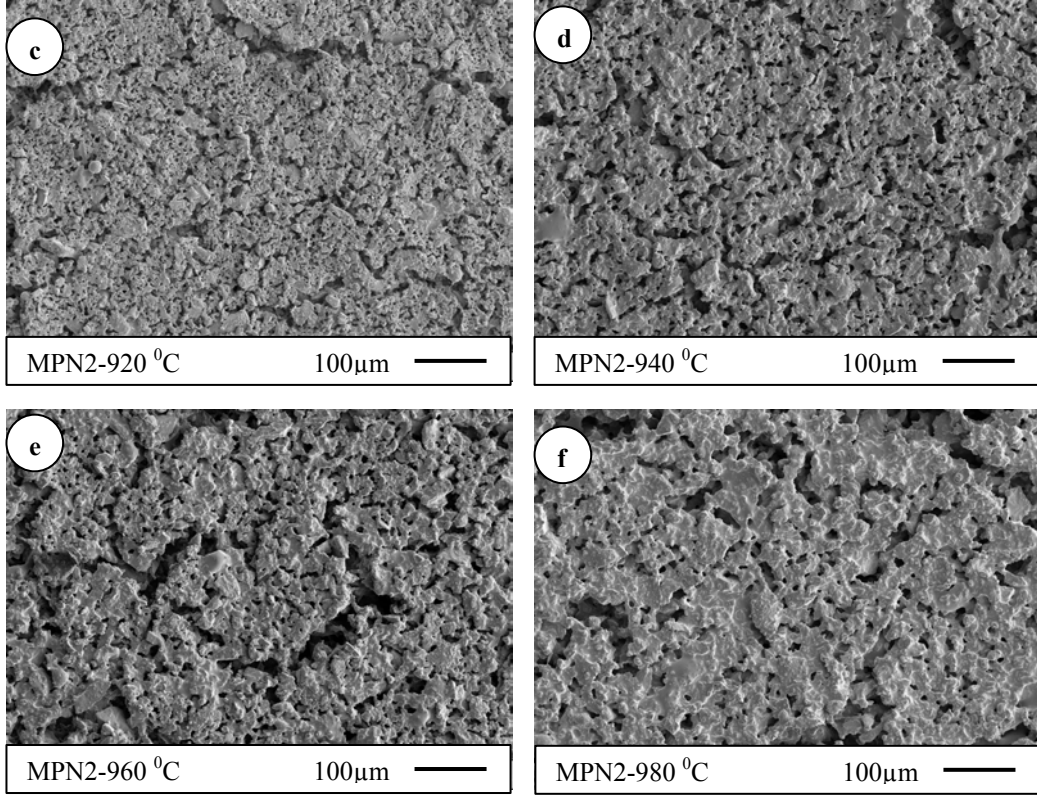
P1, K1, MN1 ve BN1 malzemelerinin sıra ilavesiyle elde edilen yüzeylere ait morfolojiler incelendiğinde, malzemelerin boyutlarına bağlı olarak yüzeydeki por boyutları değişmiştir. Artan sıcaklıkla sinterleme derecesi artmış ve porların birleşmesi sonucu por boyutları büyümüştür. ~1000-1020 °C'lerde sınır erimesinden dolayı porların kapandığı görülmektedir. Amaç yüzeyde mikro

mertebede porlar oluşturmak olduğu için 880-980 °C arasında diğer reçeteler için 6 farklı sıcaklıkta sinterleme yapılmasına karar verilmiştir. Çizelge 5.1'deki (deneysel çalışmalar) ikinci kompozisyonlar hazırlanmıştır. Başlangıçta tasarlanan kompozisyonlarda kullanılan malzemelerden farklı olarak PK(pirinç kabuğu), DPN(pirinç nişastası) ve MPN(pirinç nişastası) malzemeleri de kullanılmıştır. Sinterlenen malzemelere ait görüntüler (Şekil 6.18-24)' de verilmektedir.

MPN2 numunesine ait (Şekil 6.18(a-f)) elektron mikroskobu görüntüleri incelendiğinde sırn sıcaklık artışıyla sinterlendiği ve 940 °C'den itibaren sinterlemenin hızlanıp sırn yavaş yavaş yayılmaya başladığı görülmektedir. Son sıcaklık değerimiz olan 980 °C'de sırda daha alt sıcaklıklara göre por sayısının azalıp, por boyutlarının arttığı görülmektedir. 1000 °C ve sonrası için sinterleme yapılmamasına rağmen önceki çalışmalardaki gibi benzer bir morfolojik değişim içereceği tahmin edilmektedir. Düşük sıcaklıklarda numunede 5-10 mikronluk porlar olmasına rağmen kullanılan organik ilavesi türü ve tane boyutunun düşüklüğü agglomerasyona neden olup yer yer numunede büyük boyutlu yarılmalara ve boşluklara neden olmaktadır. Ayrıca bu yarılmaların bir nedeni de sırn tane boyut dağılımının kullanılan organik boyutuna göre daha yüksek olmasından kaynaklandığı söylenebilir. Artan sıcaklıkla boyutların 20 µm'ye kadar arttığı ve bazı bölgelerde yarıkların sinterlemenin etkisiyle biraz daha genişlediği görülmektedir. Ayrıca kaba taneli sır parçaları (kuvars) karşımıza çıkmaktadır (Şekil 6.18a).

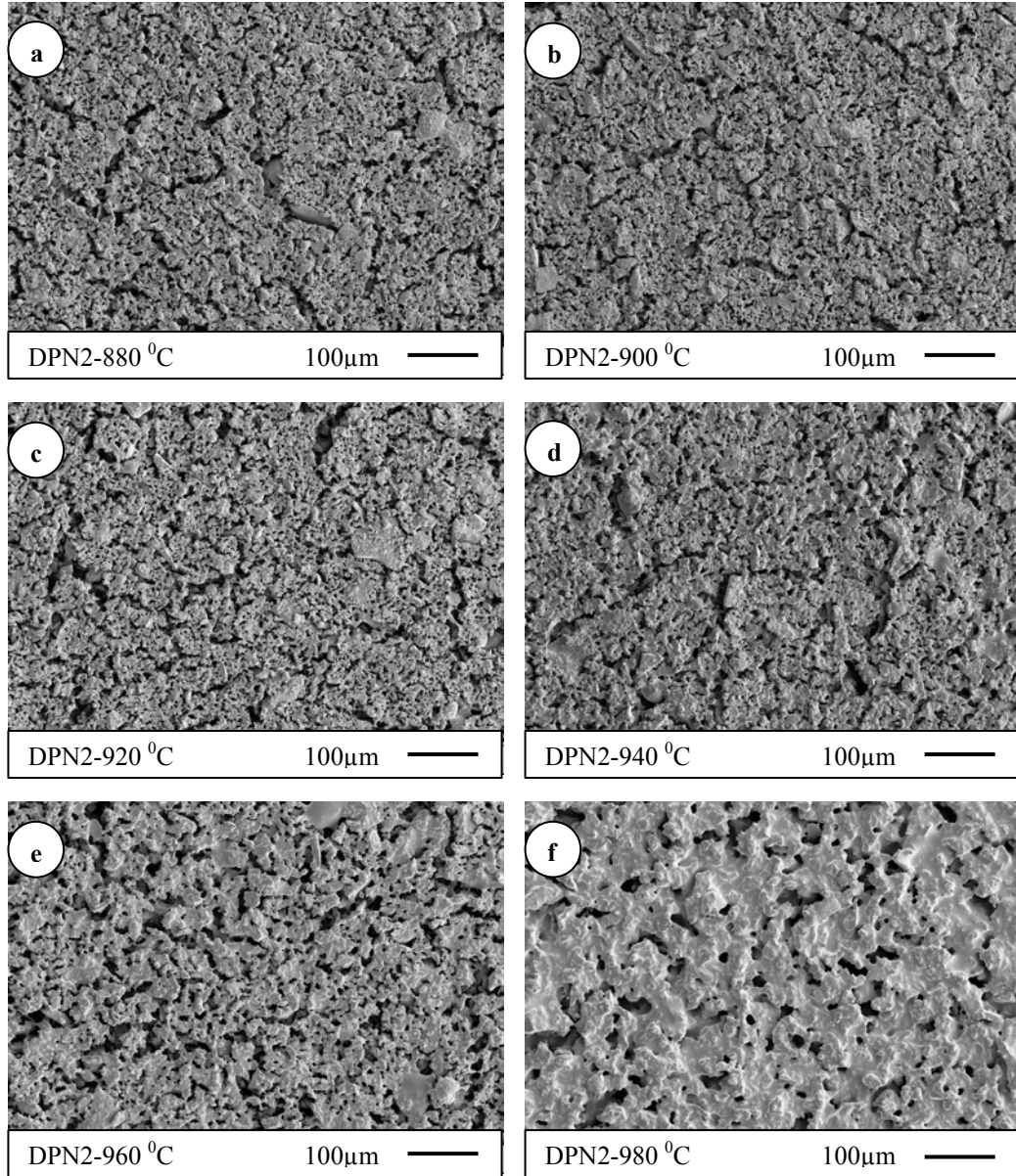


Şekil 6.18. MPN2 numunesinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş örneklerine ait taramalı elektron mikroskobu ikincil elektron modu görüntüleri. Sinterleme sıcaklıkları: a) 880°C, b) 900 °C, c) 920 °C, d) 940 °C, e) 960 °C, f) 980 °C



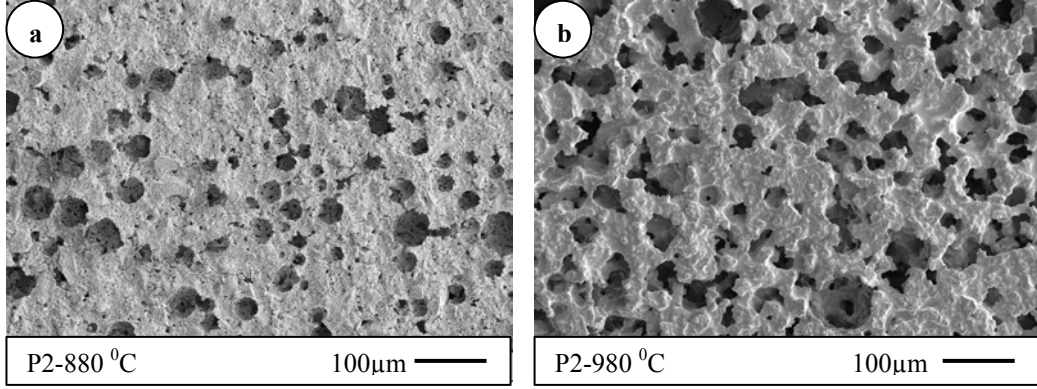
Şekil 6.18. (Devam) MPN2 numunesinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş örneklerine ait taramalı elektron mikroskobu ikincil elektron modu görüntüleri. Sinterleme sıcaklıkları: a) 880⁰C, b) 900⁰C, c) 920⁰C, d) 940⁰C, e) 960⁰C, f) 980⁰

DPN2 numunesine ait elektron mikroskobu görüntüleri (Şekil 6.19(a-f)) incelendiğinde, sırn sıcaklık artışıyla sinterlendiği ve 940⁰C'den itibaren sinterlemenin hızlanıp sırn yayılmaya başladığı görülmektedir. Maksimum sıcaklık olan 980⁰C'de, sırda daha alt sıcaklıklara göre mikropor miktarı azalmış ve boyutları artmıştır. Düşük sıcaklıklarda numunede 5-10 µm'lik porlar olmasına rağmen kullanılan organik ilavesinin yüksekliği ve tane boyutunun düşüklüğü agglomerasyona neden olmuştur. Bu durum numune yüzeyinde büyük boyutlu yarılmalara ve mikropor oluşumuna neden olmaktadır. Artan sıcaklıkla mikropor boyutlarının 20 µm'ye kadar arttığı ve bazı bölgelerde yarıkların sinterlemenin etkisiyle biraz daha genişlediği görülmektedir. Ayrıca yapıda büyük boyutlu sır parçaları da (kuvars) bulunmaktadır (Şekil 6.19a)..



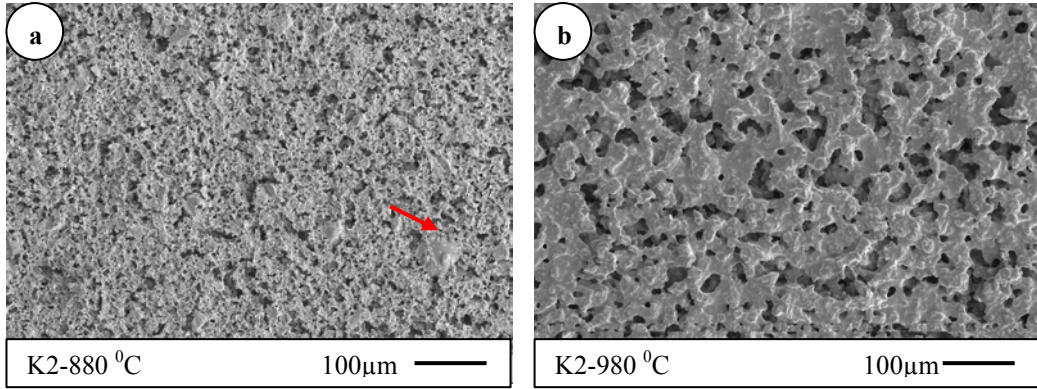
Şekil 6.19. DPN2 numunesinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş örneklerine ait taramalı elektron mikroskobu ikincil elektron modu görüntüleri. Sinterleme sıcaklıkları: a) 880°C, b) 900 °C, c) 920 °C, d) 940 °C, e) 960 °C, f) 980 °

P2'ye ait elektron mikroskobu görüntüleri (Şekil 6.20a ve b) incelendiğinde, PMMA miktarının hala yetersiz olduğu görülmektedir. Sıcaklık artışıyla sinterlemenin artması sonucu bazı porların birleşip daha büyük porlar oluşturduğu görülmektedir. Yüzeyde 10-80 µm arasında değişen boyutta porlar oluşmuştur.



Şekil 6.20. P2 numunesinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş örneklerine ait taramalı elektron mikroskobu ikincil elektron modu görüntüleri. Sinterleme sıcaklıkları: a) 880 °C, b) 980 °C

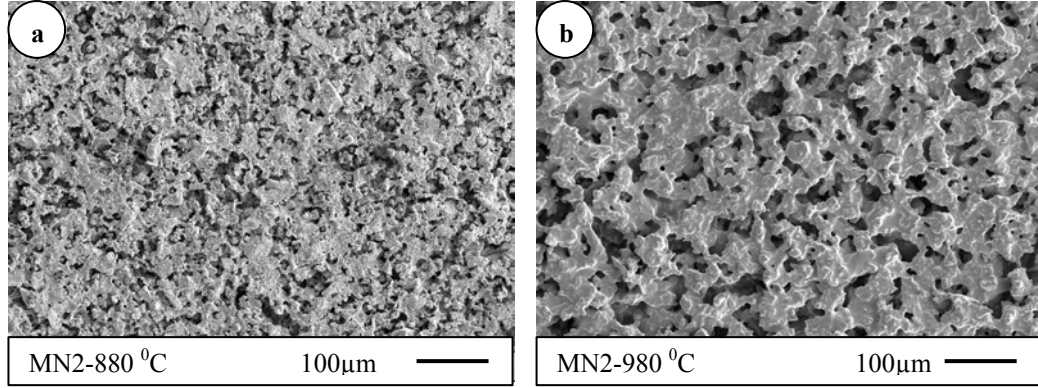
K2'ye ait görüntüler incelendiğinde (Şekil 6.21a ve b)'de sıcaklık artışıyla sinterlemenin artması sonucu bazı porların birleşip daha büyük porlar oluşturduğu görülmektedir. Yüzeyde düşük sıcaklıklarda 5-20 µm arasında porlar görülürken yüksek sıcaklıklarda bu değer 10-50 µm arasında değişen boyutlara çıkmıştır. Ayrıca yüzeyde kaba boyutlu sır parçaları (kuvars) görülmektedir (Şekil 6.21a).



Şekil 6.21. K2 numunesinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş örneklerine ait taramalı elektron mikroskobu ikincil elektron modu görüntüleri. Sinterleme sıcaklıkları: a) 880 °C, b) 980 °C

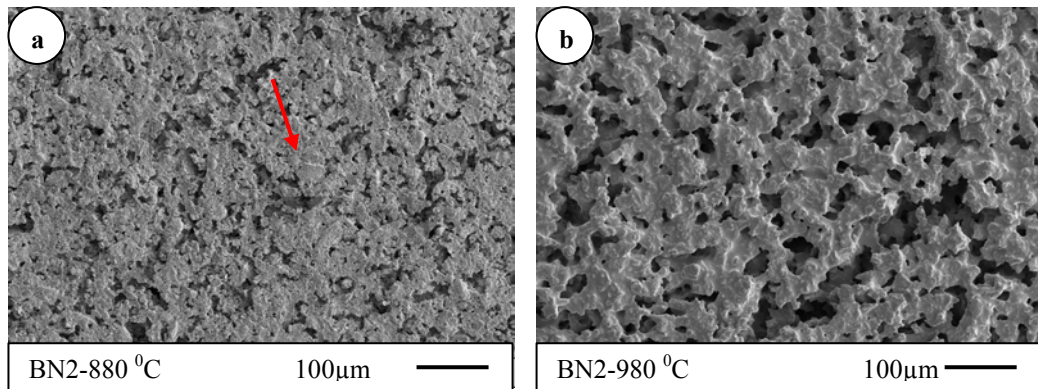
MN2'ye ait görüntüler incelendiğinde (Şekil 6.22a ve b)'de sıcaklık artışıyla sinterlemenin artması sonucu bazı porların birleşip daha büyük porlar oluşturduğu görülmektedir. Yüzeyde düşük sıcaklıklarda 10-30 µm arasında porlar görülürken yüksek sıcaklıklarda 10-60 µm arasında değişen boyutlardırlar.

Görüntüler ayrıntılı olarak incelendiğinde kaba sır parçalarının (kuvars) olduğu görülmektedir (Şekil 6.22a).



Şekil 6.22. MN2 numunesinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş örneklerine ait taramalı elektron mikroskobu ikincil elektron modu görüntüleri. Sinterleme sıcaklıkları : a) 880 °C, b) 980 °C

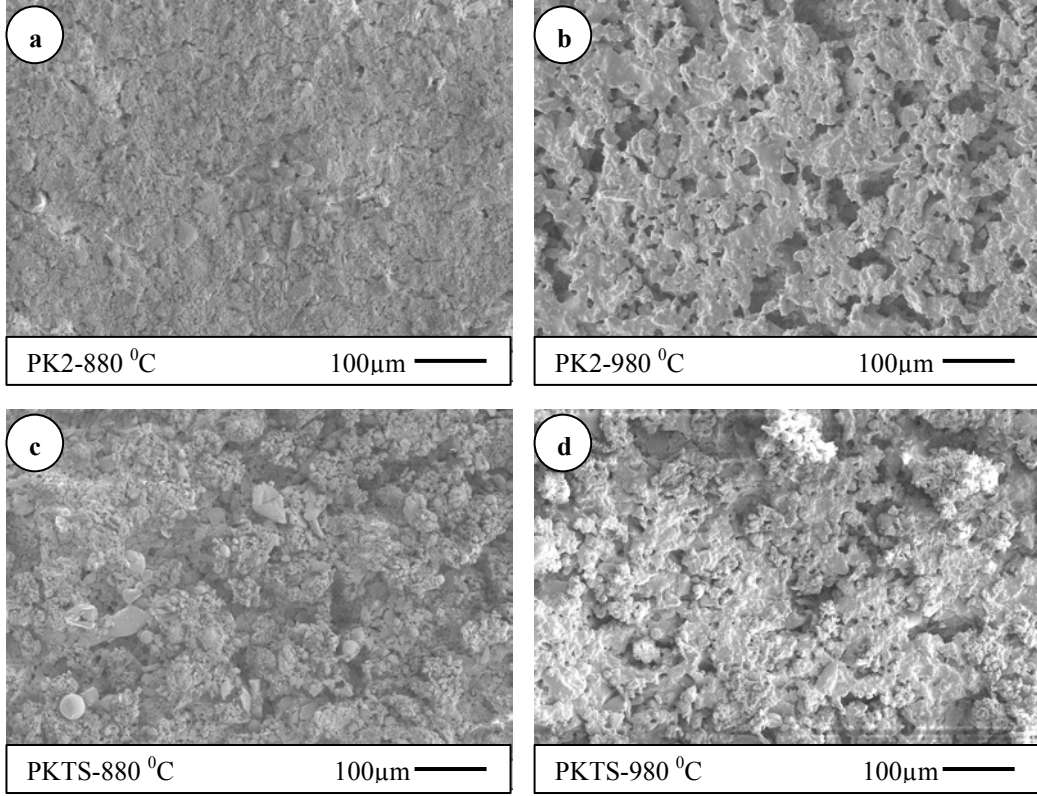
BN2'ye ait görüntüler incelendiğinde (Şekil 6.23) sıcaklık artışıyla sinterlemenin artması sonucu bazı porların birleşip daha büyük porlar oluşturduğu görülmektedir. Yüzeyde düşük sıcaklıklarda 10-30µm arasında cepler görülürken yüksek sıcaklıklarda bu değer 10-60 µm arasında değişen boyuttadırlar. Görüntü ayrıntılı olarak incelendiğinde kaba sır parçalarının (kuvars) olduğu görülmektedir (Şekil 6.23a).



Şekil 6.23. BN2 numunesinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş örneklerine ait taramalı elektron mikroskobu ikincil elektron modu görüntüleri. Sinterleme sıcaklıkları : a) 880 °C, b) 980 °C

P2, K2, MN2 ve BN2 görüntüleri ilk kompozisyona ait görüntülerle karşılaştırıldığında porların sayısı ve boyutunun arttığı görülmektedir. Bu durum reçetede hacimce artan organik ilavesinden kaynaklanmaktadır. P2 reçetesi için polimer miktarının yetersiz gelmesi, polimer tane boyutunun çok büyük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca her iki reçete grubuna ait görüntülerde sır boyutunun kaba kaldığı görülmektedir. DPN ve MPN ile yapılan reçetelerde daha küçük boyutlu porlar elde edilse de tane boyutun küçük oluşunun getirdiği yüksek kuruma küçülmesi ve tanelerin aglomerasyonundan kaynaklı hatalar sinterlenmiş ürünlerde yarıklara neden olmuştur. Ayrıca DPN ve MPN ile benzer sonuçlar elde edilmesi ve MPN'nin sır hazırlama aşamasında reolojik sorunlar yaratması nedeniyle DPN ile denemelere devam edilmesi düşünülmüştür. Bundan sonraki denemelerde sır boyutunun atritör değirmen kullanılarak azaltılmasına ve nişasta tanelerinin daha iyi dağılmasını sağlamak için sıra Darvan-C katılmasına karar verilmiştir.

PK numunesine ait görüntüler (Şekil 6.24a ve b) incelendiğinde, 880 °C'de sırda bariz bir por oluşumu görülmezken daha çok iri sır parçaları görülmektedir. Artan sıcaklıkla sırda aglomerasyon kaynaklı büyük porlar ve yarılmalar oluşmuştur. Karo yüzeyine PK tozunun serpilmesiyle elde edilmiş numuneden alınmış görüntüler (Şekil 6.24c ve d) incelendiğinde bu tozun yüzeyde sinterlenmeden kaldığı yani sıcaklığın yetersiz geldiği görülmektedir. Literatürde, PK numunesinin ısıtma işlem sonrası yapısının girintili ve çıkıntılı bir morfolojiye sahip olduğu bilinmektedir. Denemelerimizde bu malzemenin toz haline getirilmesi elde edilmek istenen morfolojik yapıyı bozmuştur. Ayrıca yüzeye homojen bir şekilde uygulamada problemler yaşanmıştır. Bu nedenle bu malzemeyle yeni denemeler yapılmamıştır.

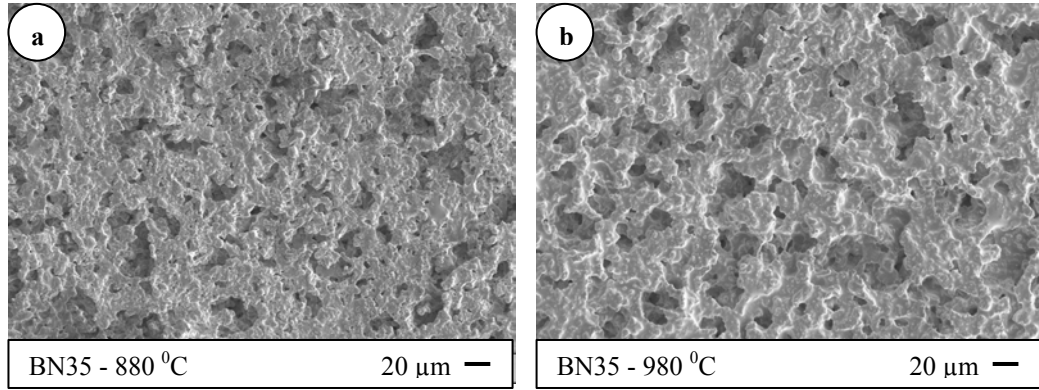


Şekil 6.24. PK numunesinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş örneklerine ait taramalı elektron mikroskobu ikincil elektron modu görüntüleri: a) Sır + PK 880 °C, b) Sır + PK 980 °C, c)Yüzeye PK tozu serpme 880 °C, d) Yüzeye PK tozu serpme 980 °C

Çizelge 5.1.'deki üçüncü kompozisyonlar hazırlanırken organik ilavesi artırılmış ve daha ince boyutlu sır kullanılmıştır. Bunun için sır, atritör değirmende 24 saat süreyle sır öğütülmüş ve öğütme sonrası sır tane boyutu 12,5 µm'dan 5,1 µm'ye düşürülmüştür. Sırdaki ve organik katkıdaki katı miktarı baz alınarak kompozisyonlara ağırlıkça % 0,25 oranında Darvan-C eklenmiştir. Kompozisyonlarda organiklerin miktarının artırılmasıyla reolojik sorunlar ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle kompozisyonlara belirli miktarda su katılarak spreyle uygulanacak kıvama getirilmiştir. Ama yoğunluk değeri ölçüldüğünde bu değerin 1400 gr/lit civarında olduğu görülmüştür. Bunun nedeni yoğunluğu düşük organik malzeme miktarının fazla olması ve kullanılan organiklerin bazılarının su tutucu özelliklerinden dolayı fazlaca suyu emerek şişmesinden kaynaklanmaktadır.

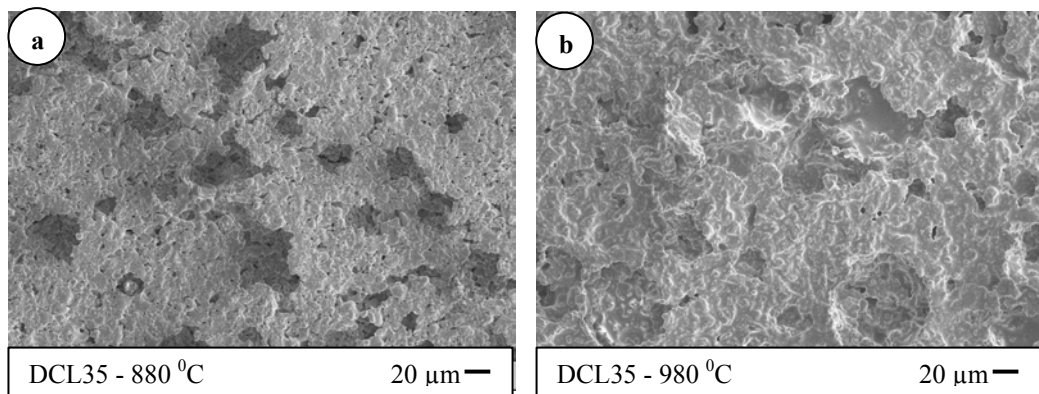
BN35 kompozisyonuna ait görüntüler (Şekil 6.25a ve b) incelendiğinde yüzeydeki por boyutların sıcaklık artışıyla arttığı ve porların sinterleme ile birleşmesi sonucu 70 µm varan porların olduğu görülmektedir. Önceki

kompozisyonlarla benzer bir morfoloji görülürken çok az da olsa artan organik ilavesinin por boyutlarını arttırdığı görülmektedir. Darvan-C eklemesinin çok fazla sonucu etkilemediği ve görüntülerde kaba sır tanelerinin görülmediği dikkati çekmektedir.



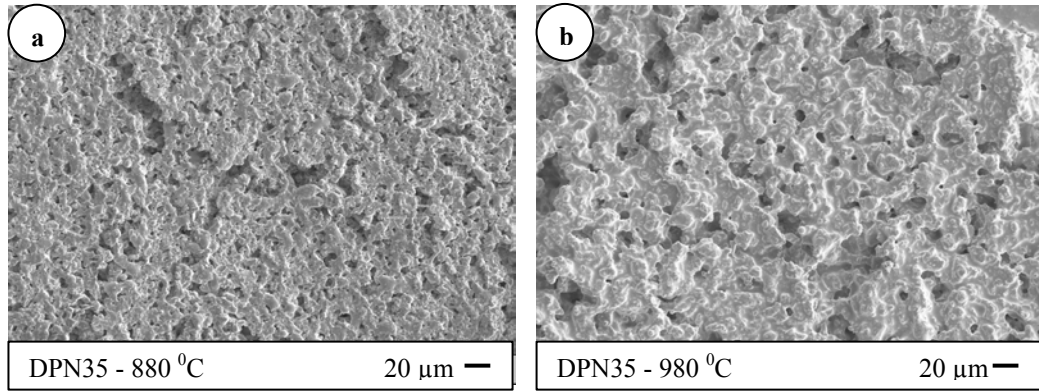
Şekil 6.25. BN35 numunesinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş örneklerine ait taramalı elektron mikroskobu ikincil elektron modu görüntüleri. Sinterleme sıcaklıkları: a) 880 °C, b) 980 °C

DCL35 kompozisyonuna ait görüntüler (Şekil 6.26a ve b) incelendiğinde yüzeydeki por boyutların sıcaklık artışıyla arttığı ve porların sinterleme ile birleşmesi sonucu 70 µm'ye varan porların olduğu görülmektedir. DCL polimer malzemesi ilavesinin yetersiz geldiği görülmektedir.



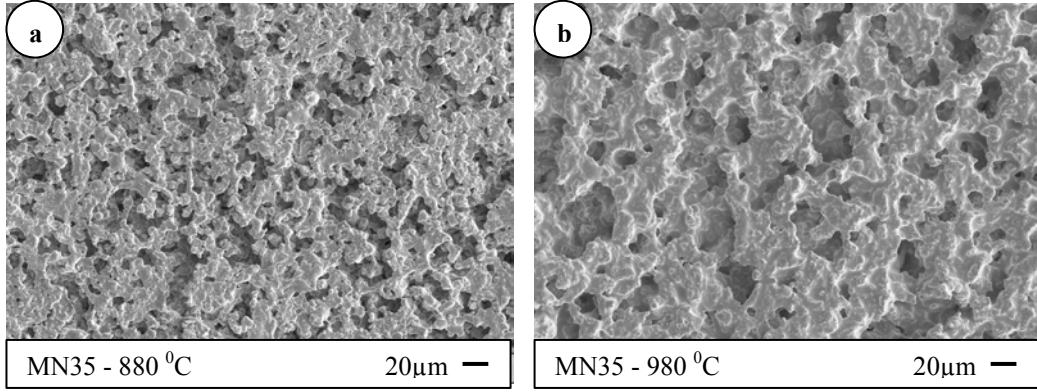
Şekil 6.26. DCL35 numunesinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş örneklerine ait taramalı elektron mikroskobu ikincil elektron modu görüntüleri. Sinterleme sıcaklıkları: a) 880 °C, b) 980 °C

DPN35 kompozisyonuna ait görüntüler (Şekil 6.27a ve b) incelendiğinde yüzeydeki por boyutların sıcaklık artışıyla arttığı ve daha kaba bir morfoloji oluşturduğu görülmektedir. Bunun nedeni artan organik ilavesinin yarattığı büyük boşlukların ve sıran olduğu bölgelerin sinterleme ile belirginleşmesidir. Yüzeyde daha önceki morfolojilerde de görüldüğü büyük porlar ve yarılmalar vardır. Darvan-C eklenmesi çok fazla sonucu etkilememiştir. Öğütmenin etkisiyle diğer reçetelerde görülen kaba sır taneleri bu kompozisyonlarda görülmemiştir.



Şekil 6.27. DPN35 numunesinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş örneklerine ait taramalı elektron mikroskobu ikincil elektron modu görüntüleri. Sinterleme sıcaklıkları: a) 880 °C, b)980 °C

MN35 kompozisyonuna ait görüntüler (Şekil 6.28a ve b) incelendiğinde yüzeydeki por boyutların sıcaklık artışıyla arttığı ve daha kaba bir morfoloji oluştuğu görülmektedir. Bunun nedeni artan organik ilavesinin yarattığı büyük boşlukların ve sıran olduğu bölgelerin sinterleme ile belirginleşmesidir. Darvan-C eklemesi görüldüğü gibi çok fazla sonucu etkilememiştir.

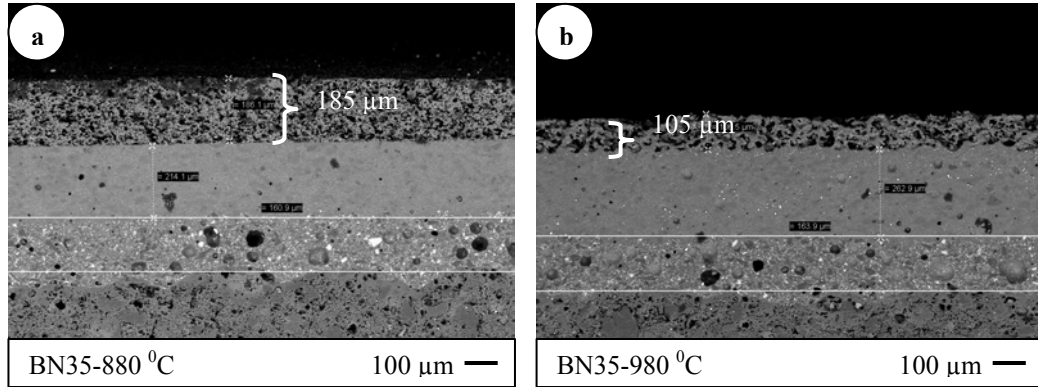


Şekil 6.28. MN35 numunesinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş örneklerine ait taramalı elektron mikroskobu ikincil elektron modu görüntüleri: Sinterleme sıcaklıkları a) 880 °C, b)980 °C

BN35, MN35, DPN35 ve DCL35 reçetelerindeki görüntüler daha önceki görüntülerle kıyaslandığında, artan organik ilavesinin yüzeydeki por sayısını ve por boyutunu arttığı görülmektedir. Organik ilavelerin sır içinde homojen bir şekilde dağılamamış olması yüzeyde büyük boşlukların oluşumunu artırmıştır. Organiklerin homojen dağılması için katılan deflokulantın çok iyi sonuç vermediği görülmektedir. Sır boyutunun düşürülmüş olması yüzey şekillerinin daha belirgin olmasını sağlamıştır. Ayrıca bir diğer avantajı ısı mikroskobu sonucunda belirgin olarak görülme de sinterleme sıcaklık aralığının daha alt sıcaklıklara doğru kaymasıdır.

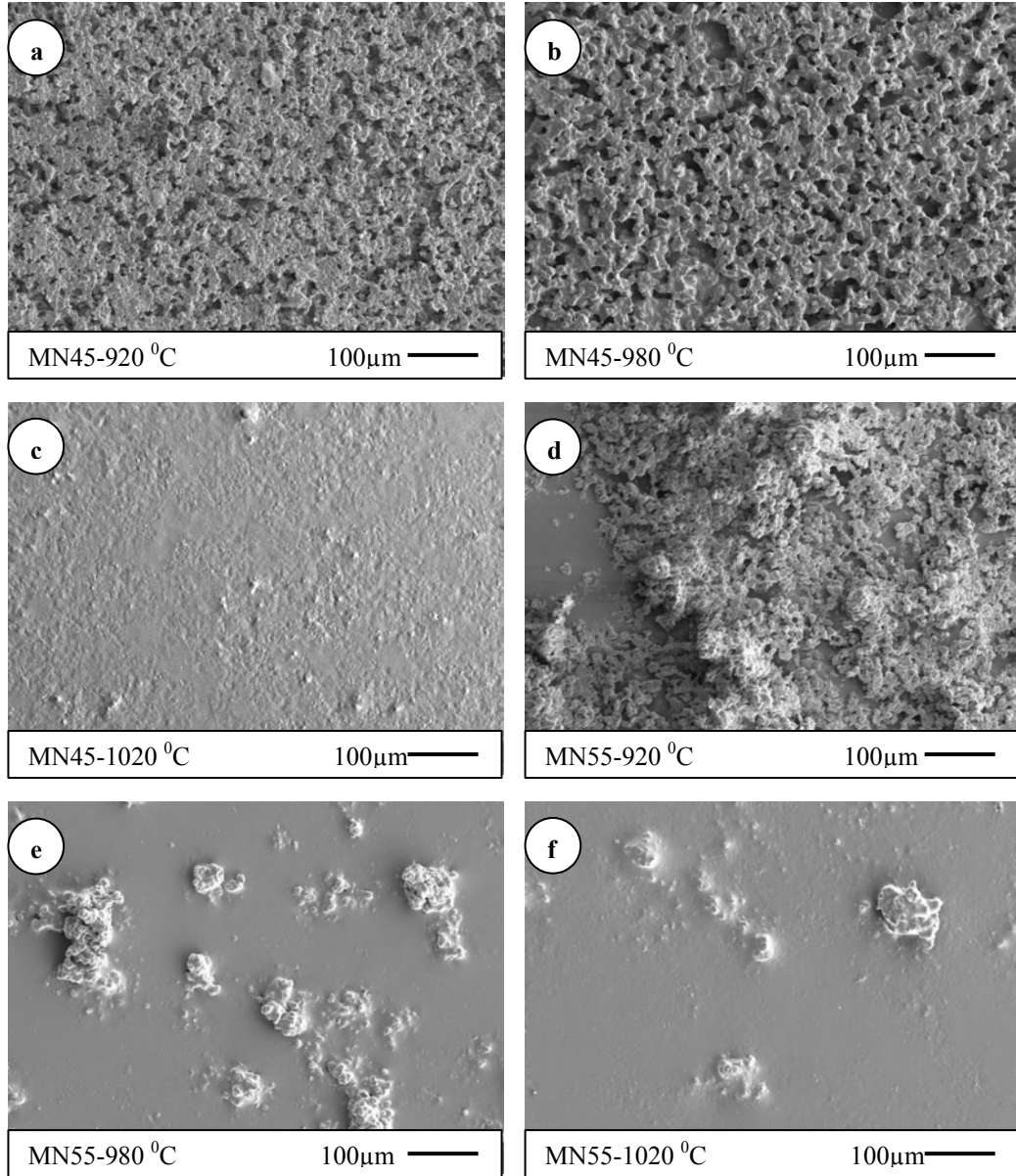
Şu ana kadar yapılmış kompozisyonların yüzeylerine ince bir şırınga yardımıyla çok küçük damlalar damlatılarak temas açısı ve sinterleme derecesi hakkında bilgi edinilmeye çalışılmıştır. Bu işlem sonucunda suyun 980 °C altındaki sıcaklıklarda ve bazı yüzeylerde bu sıcaklıkta suyun yüzey tarafından emildiği görülmektedir. Artan sıcaklıkla yüzeyde porların kapanması sonucu suyun yüzeyde kaldığı görülmektedir. Son aşamada bu yüzeylerdeki temas açıları gonyometre yardımıyla ölçülmüştür. MN ile BN yüzeyleri birbirine benzediği için sadece MN ile hacimce daha yüksek kompozisyonlarda yeni reçeteler hazırlanmıştır. Bu kompozisyonların sır üzerine daha ince olarak atılmasına karar verilmiştir.

Şekil 6.29’da görüldüğü gibi atılan üst sır tabaka kalınlığının fazla olduğu görülmektedir. Eğer atılan kalınlık azaltılırsa morfolojinin oluşturulması daha kolay ve suyun yüzeyden emilmesi engellenmiş olacaktır. Ayrıca yüzeye frit ve sırnın toz şeklinde ince olarak atılmasına karar verilmiştir. Böylece yüzeyde fritin ve sırnın erimesi sağlanarak istenilen morfolojik gelişimin elde edilmesi düşünülmüştür.



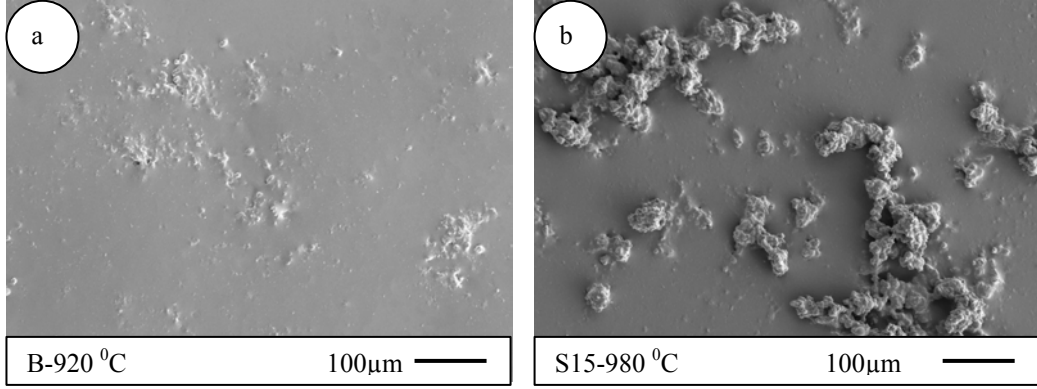
Şekil 6.29. BN35 numunesinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş örneklerine ait taramalı elektron mikroskobu ikincil elektron modu görüntüleri. Sinterleme sıcaklıkları , a) 880 °C, b)980 °C

MN45’e ait görüntüler (Şekil 6.30(a-c)) incelendiğinde sıcaklık artışıyla sinterlemenin artması sonucu bazı porların birleşip daha büyük porlar oluşturduğu görülmektedir. Yüzeyde düşük sıcaklıklarda 10-30 µm arasında porlar görülürken yüksek sıcaklıklarda bu değer 10-50 µm arasında değişen boyutlardırlar. Yüzeyde nişasta dağılımının yarattığı homojenliğin önceki kompozisyonlara göre daha iyi olduğu yani iyi dağılmış porlar olduğu görülmektedir. 1020 °C’de sırnın eriyip yayıldığı fakat yer yer kaba tanelerin ve sır birikintilerinin olduğu 5-20 µm boyutlarında tepelerin olduğu tespit edilmiştir. MN55’de uygulanan sır miktarın iyice azalması ve dolayısıyla uygulama tabakasının kalınlığındaki azalış yüzeyde yer yer büyük sır yığınlarının oluşumuna neden olmakta, sıcaklık artışıyla görüntülerde de görüldüğü gibi sırnın yayıldığı ve oluşan tepelerin seyrekleştiği görülmektedir (Şekil 6.30(d-e)).



Şekil 6.30. MN45 ve MN55 numunelerinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş örneklerine ait taramalı elektron mikroskobu ikincil elektron modu görüntüleri. a)MN45 920 °C, b) MN45 980 °C, c) MN45 1020 °C, d)MN55 920 °C, e) MN55 980 °C f) MN55 1020 °C

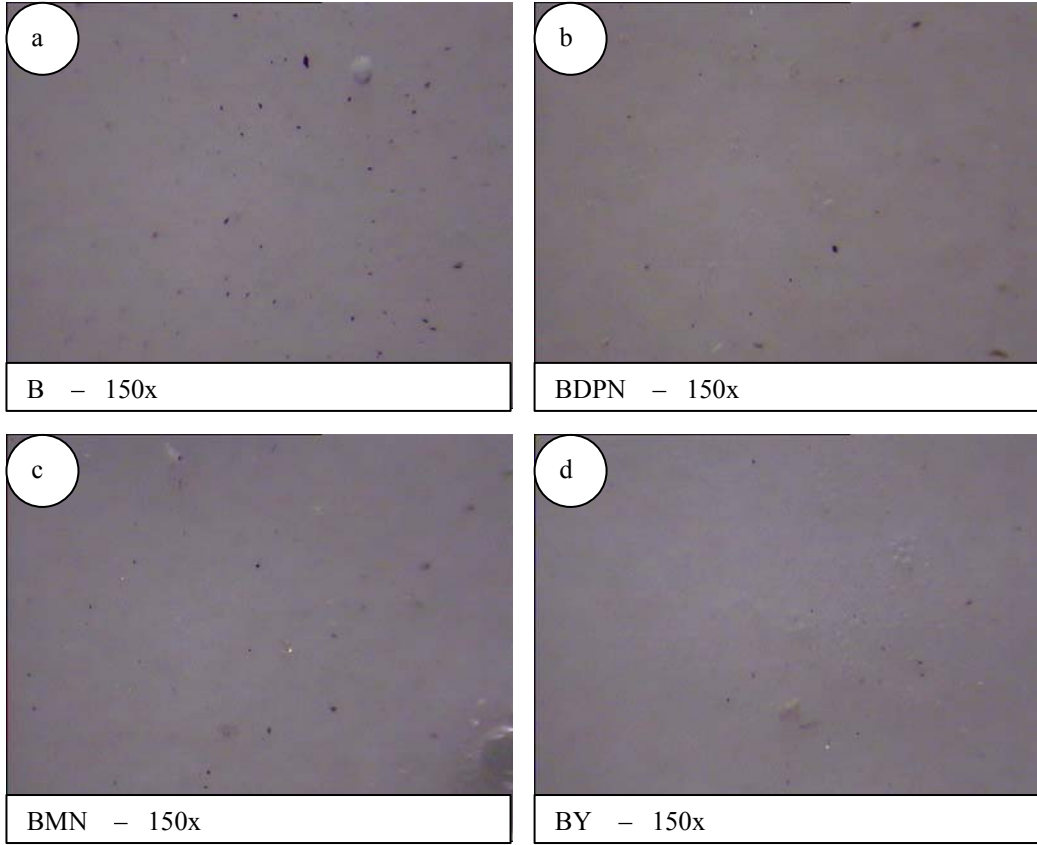
B (Frit) ve S (Sır) numunelerine ait görüntüler (Şekil 6.31a ve b) incelendiğinde, B numunesinin sır yüzeyinde yayıldığı ve atılan frit miktarının yüzeyde çok az olduğu görülmektedir. Sır numunesi için uygulanan sıcaklığın hem yetersiz hem de yüzeydeki sır miktarının az olduğu belirlenmiştir.



Şekil 6.31. B ve S15 numunelerinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş örneklerine ait taramalı elektron mikroskobu ikincil elektron modu görüntüleri, a)B 920 °C, b)S15 980 °C

MN45, MN55, B ve S15 kompozisyonları değerlendirilecek olursa MN45’de 980 °C’deki morfolojik oluşumun iyi olduğu fakat diğerlerinde atılan üst tabaka miktarının azlığı ve/veya sıcaklığın yetersizliği iyi bir yüzey morfoloji eldesini bozmuştur.

Bu sonuçlar ışığında frit ile bir çalışma yapılması düşünülmüştür. Bunun için frit tungsten karbür değirmen de farklı sürelerde öğütülüp tane boyutu ölçülerek optimum öğütme süresi tespit edilmiştir. Daha sonra toz numuneye, sedimentasyon tekniği kullanılarak 15 mikron ve altındaki taneler başlangıç tozun dan ayrılıp bu çalışmada kullanılmıştır. Frit yüzeye yalnız başına ve içine MN ve DPN katılarak yeni kompozisyonlar hazırlanmıştır. Yüzeyler fırın çıkışında incelendiğinde yüzeyde fritin erimiş bir vaziyette olduğu görülmüştür. Buradan sıcaklığın yüksek geldiği söylenebilir. Bu yüzeylere ait stereo mikroskop görüntüleri Şekil-6.32’de verilmiştir.

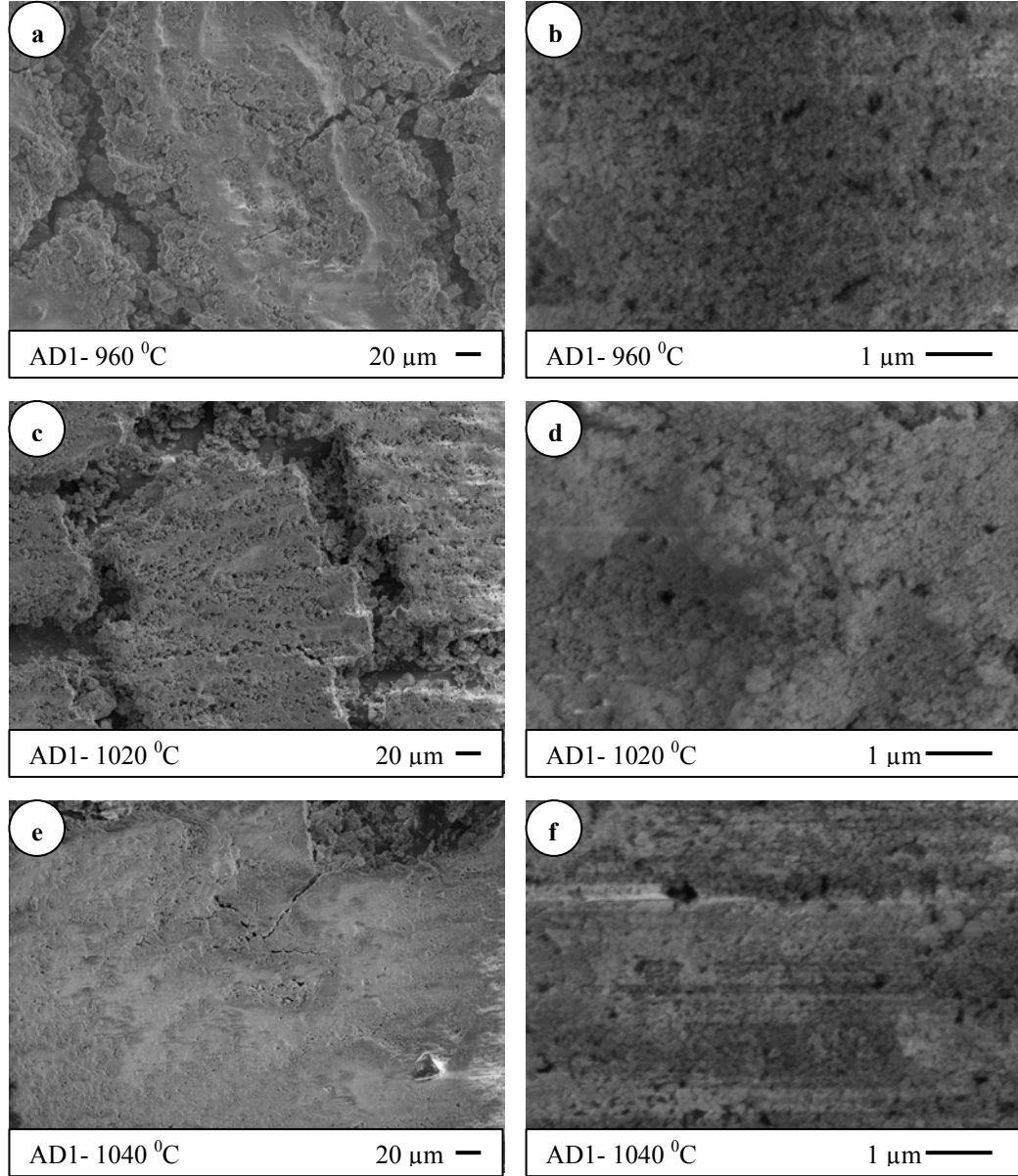


Şekil 6.32. Fritli yüzeylere ait stereo mikroskop görüntüleri: a) B, b) BDPN, c) BMN, d) BY

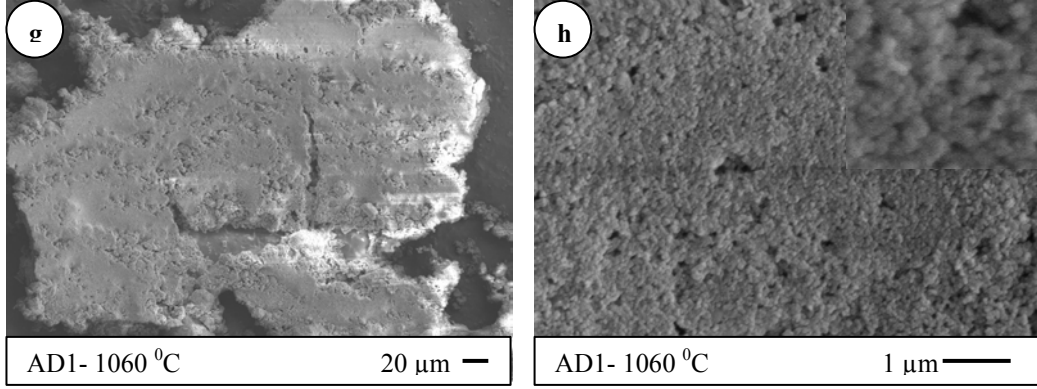
Buraya kadar yapılmış çalışmalar incelenerek iyi morfolojinin elde edildiği yüzeyler değerlendirilip yeni reçeteler yapılmasına ve porselen karo yüzeylerde morfoloji oluşturmak için nano-silika numunesinin kullanılması kararlaştırılmıştır. Bu kapsamda Çizelge 5.1.'deki kompozisyonlar hazırlanmıştır. Bu kompozisyonlara ait görüntüler (Şekil 6.33-36)'da verilmektedir.

AM1, A1 ve AM2 ile elde edilen yüzeyler AD1 numunesi ile benzer olduğu için yalnızca AD1'e ait görüntüler (Şekil 6.33)'de verilmektedir. Sinterleme sonrası yapılan incelemeler değerlendirildiğinde sinterleme için sıcaklık derecesinin düşük geldiği görülmektedir. Ayrıca nano-silika kompozisyonları yüzeye uygulandıktan sonra kuruma çekmesinin çok fazla olduğu için yüzeyde çatlaklar oluştuğu ve sinterlemenin etkisiyle bunun dahada belirginleştiği görülmektedir. AD1'den alınmış 50000 büyütmedeki taramalı elektron mikroskobu sonucu incelendiğinde yüzeyde nano boyutlu silika taneleri görülmektedir. Bundan sonraki aşamada daha yüksek sıcaklıklar denenebilir fakat

nano-silika taneleri çok yüksek yüzey alanına sahip olduğu için yüzeyde yine kuruma çekmesi kaynaklı 0.5 mm'lik çatlaklar oluşacaktır.

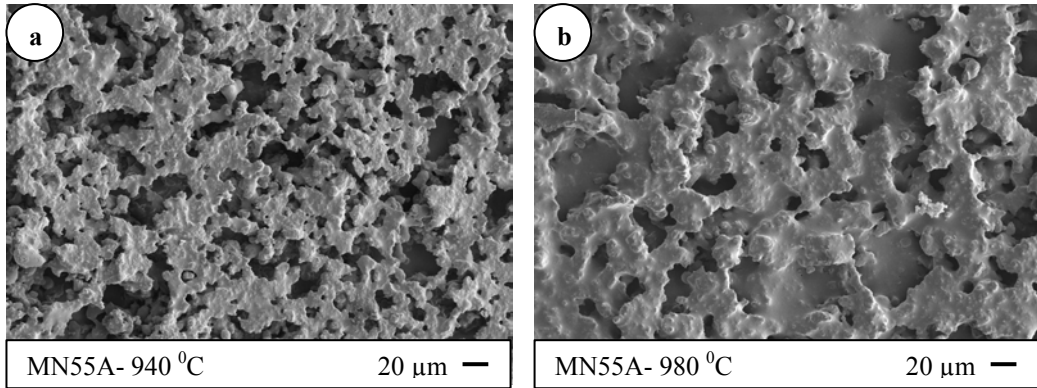


Şekil 6.33. AD1 numunesinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş örneklerine ait taramalı elektron mikroskobu ikincil elektron modu görüntüleri: (a,b) 960 °C, (c,d) 1020 °C, (e,f) 1040 °C, (g,h) 1060 °C

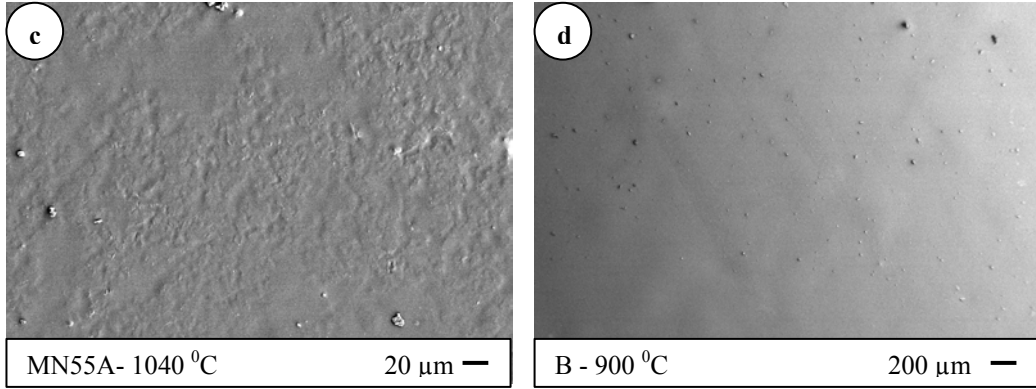


Şekil 6.33. (Devam) AD1 numunesinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş örneklerine ait taramalı elektron mikroskobu ikincil elektron modu görüntüleri: (a,b) 960 °C, (c,d) 1020 °C, (e,f) 1040 °C, (g,h) 1060 °C

MN55A'ya ait görüntüler (Şekil 6.34(a-c)) incelendiğinde, sıcaklık 940 °C'den 980 °C'ye arttığında poroz yapı oluşturacak ilavenin fazla olması nedeniyle oluşan por boyutlarının sinterleme etkisiyle arttığı görülmektedir. Sıcaklık daha da artırıldığında yüzeydeki morfoloji yok olmaya başlamıştır. Yinede yüzeyde daha ince ve az miktarda bir pürüzlülük bulunmaktadır. B numunesinin 900 °C'de tamamen yüzeye yayıldığı istenilen yüzey özelliğinin bu nedenle elde edilemediği görülmektedir (Şekil 6.34d).

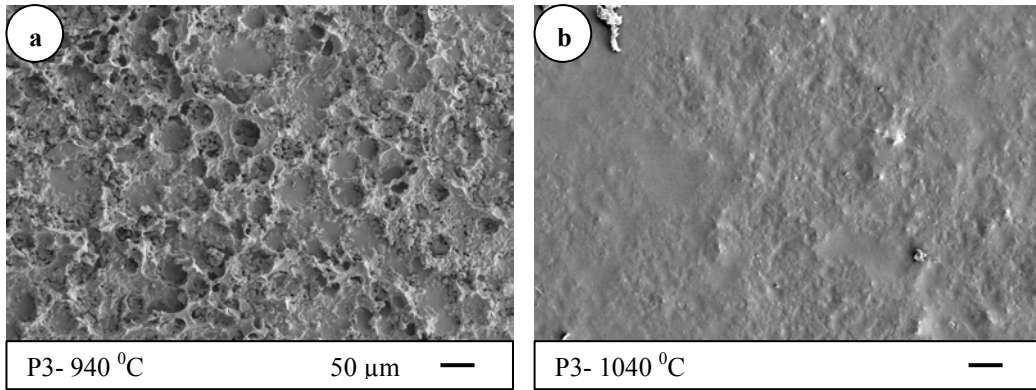


Şekil 6.34. MM55A ve B numunelerinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş örneklerine ait taramalı elektron mikroskobu ikincil elektron modu görüntüleri, a) MN55A-940 °C, b)MN55A-980 °C, c)MN55A-1040 °C, d)B - 900 °C

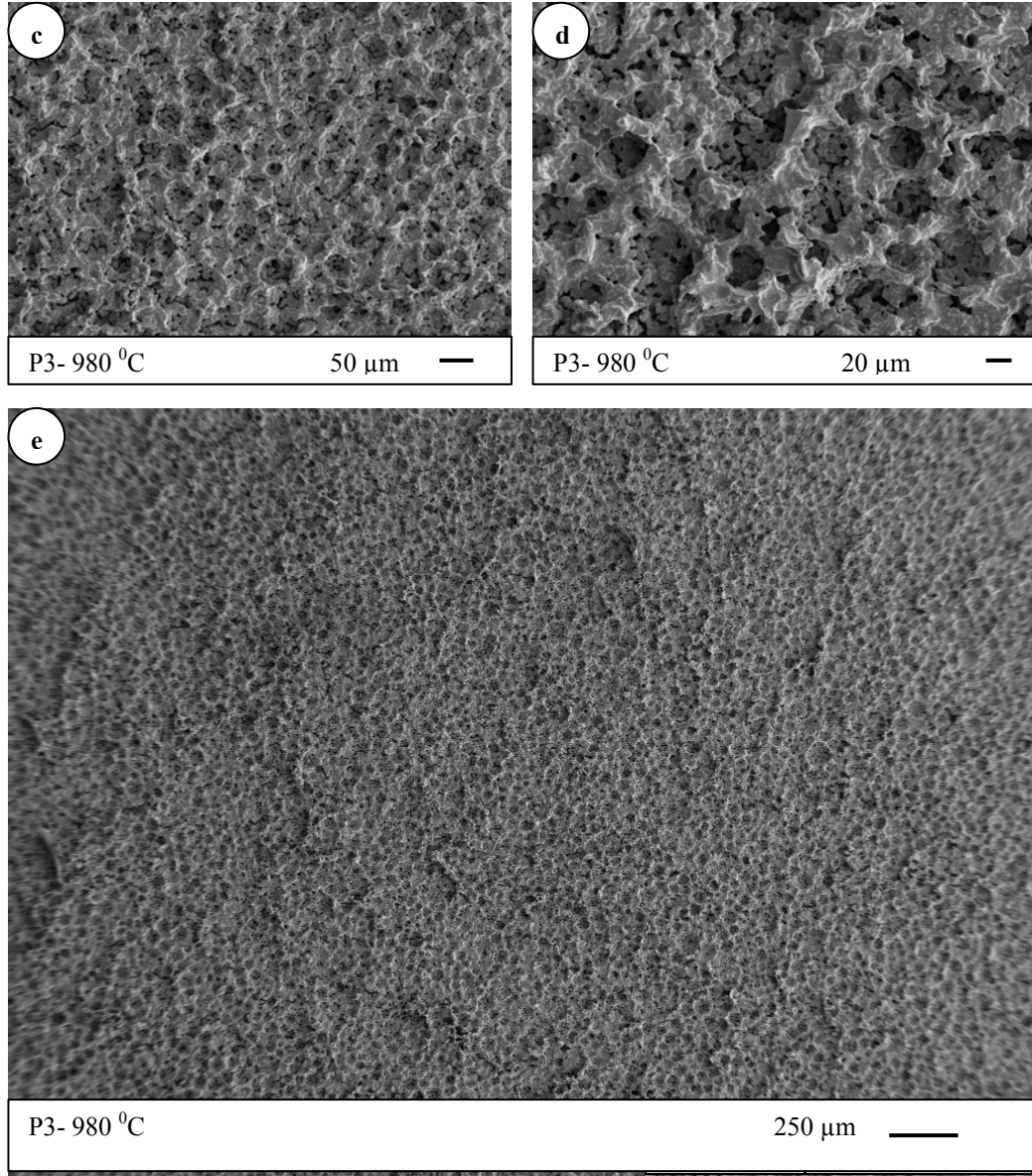


Şekil 6.34. (Devam) MM55A ve B numunelerinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş örneklerine ait taramalı elektron mikroskobu ikincil elektron modu görüntüleri, a) MN55A-940 °C, b)MN55A-980 °C, c)MN55A-1040 °C, d)B - 900 °C

P3 numunesine ait görüntüler (Şekil 6.35(a-e)) incelendiğinde, 980 °C’de ideal bir morfolojik oluşum elde edilmiştir. Resimlerden de görüldüğü gibi maksimum 50-60 mikronluk porların oluştuğu görülmektedir. Artan sıcaklık derecesiyle yüzeydeki morfolojinin kaybolduğu ve diğer numunelerde elde edilmiş görüntülere benzediği belirlenmiştir. Elde edilen bu yüzeye, polimer uygulanarak temas açısı ölçümü yapılmasına karar verilmiştir.

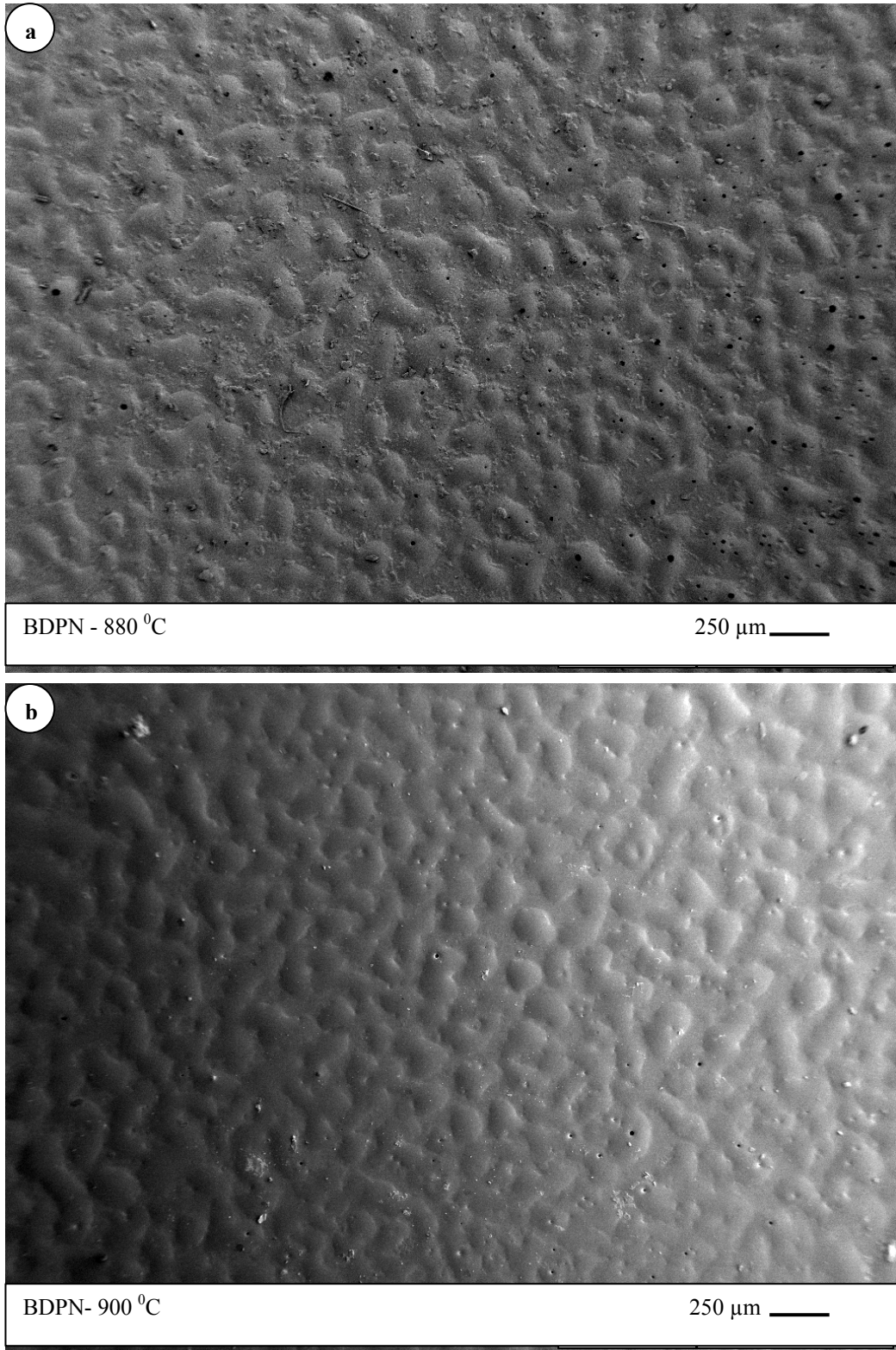


Şekil 6.35. P3 numunesinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş örneklerine ait taramalı elektron mikroskobu ikincil elektron modu görüntüleri: a) 940 °C, b)-1040 °C, (c,d,e)980 °C



Şekil 6.35. (Devam) P3 numunesinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş örneklerine ait taramalı elektron mikroskobu ikincil elektron modu görüntüleri: a) 940 °C, b)-1040 °C, (c,d,e)980 °C

BDPN numunesine ait görüntülerdeki (Şekil 6.36a ve b) yüzey morfolojisinin bizim incelediğimiz çiçek yapısına ve *Mongolia Denudata* yapısına çok benzemektedir. Tek farklılık bu yüzeydeki yayvan tepelerin genişliğinin çiçek yapılarına göre daha büyük olmasıdır. Daha ince toz boyutu ve daha düşük sıcaklıklar kullanılarak daha ince bir morfoloji elde edilebilir.



Şekil 6.36. BDPN numunesine ait farklı sıcaklıklardaki taramalı elektron mikroskobu analizi görüntüleri. Sinterleme sıcaklıkları: a) 880 °C, b)900 °C

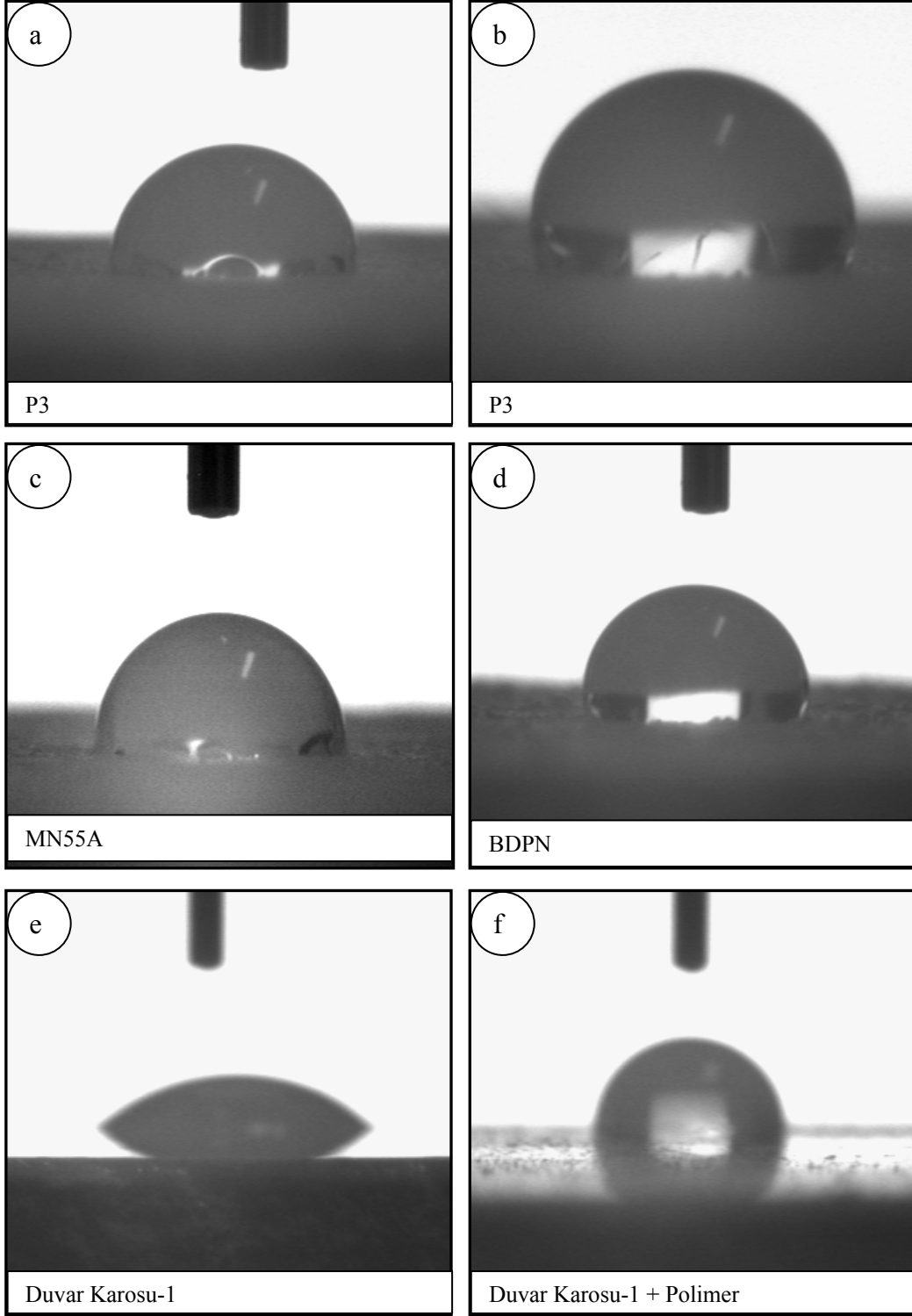
6.6. Temas Açısı Ölçüm Sonuçları

Taramalı elektron mikroskobu ikincil elektron modu görüntülerinde incelendiğinde, iyi görünen morfolojik numunelerin yüzeyi, su bazlı organik bir malzeme ile kaplanmıştır. Normal yüzeylerden, normal yüzeyin polimer ile kaplanması ile elde edilen yüzeylerden ve yüzeyinde morfoloji oluşturulmuş takibinde polimerle kaplanmış yüzeyden alınmış görüntüler (Şekil-6.37.)’de verilmiştir. Şekil 6.37a ve b ’deki görüntüler ile e ile f’deki görüntüler karşılaştırılarak incelendiğinde yaratılmış olan morfolojinin su-yüzey temas açısını arttırdığı görülmektedir. Şekil 6.37e ve f’deki transparant duvar karosu yüzeyi ile g ve h’deki opak duvar karosu yüzeylerinin benzer olduğu tespit edilmiştir. Şekil 6.37c ve d’deki MN55A ve BDBM görüntüleri sırasıyla (e,f) ve (g,h)’daki görüntülerle kıyaslandığında temas açısının arttığı görülmektedir.

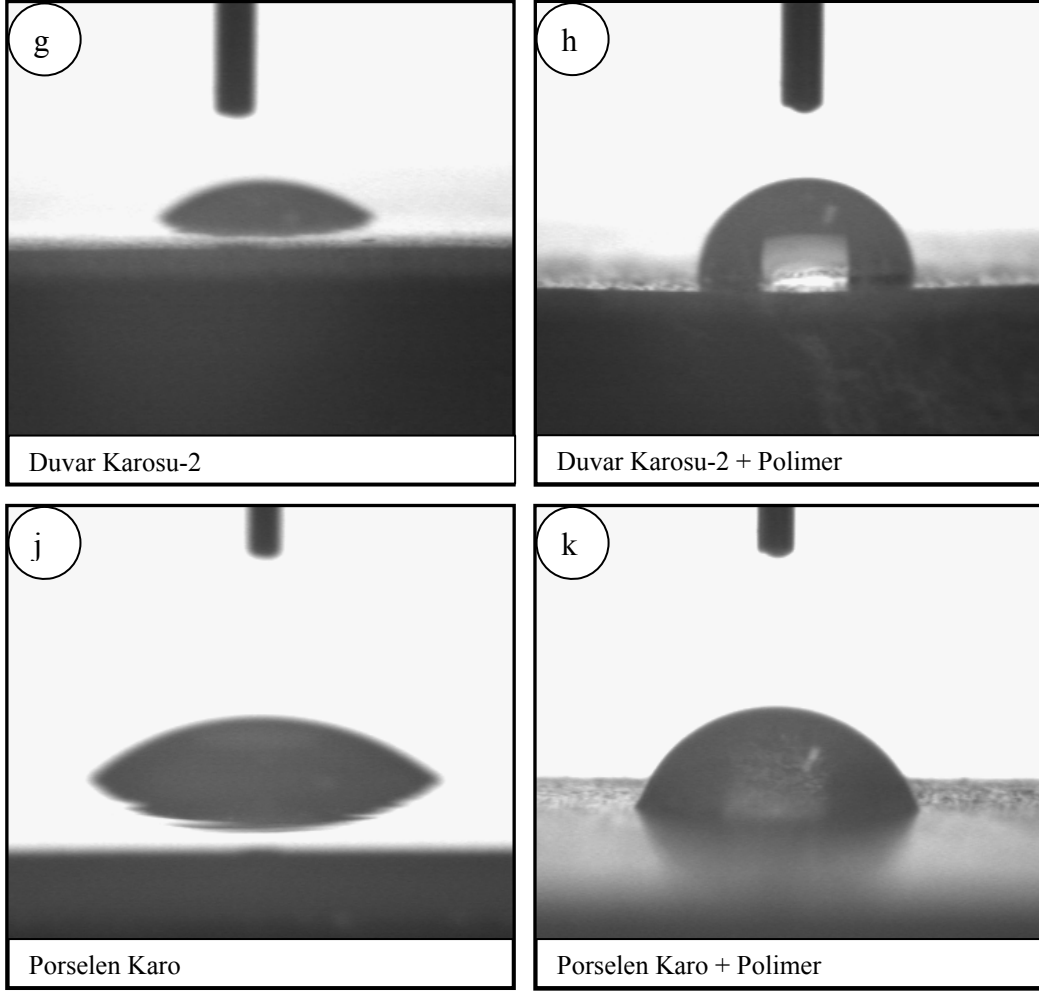
Sonuç olarak yüzeyde mikron mertebesinde yaratılmış morfolojinin seramik yüzeyindeki su-yüzey temas açısını arttırdığını göstermektedir. P3, MN55A, BDBM yüzeylerine ait temas açısı sonuçları Çizelge 6.5.’te verilmiştir.

Çizelge 6.5. Temas açısı sonuçları

Numune ismi	Temas açısı (derece)
P3	ölçülemedi
MN55A	ölçülemedi
BDPN	ölçülemedi
P3 + kaplama	$130 \pm \% 5$
MN55A + kaplama	$100 \pm \% 5$
BDPN + kaplama	$130 \pm \% 5$
Duvar Karosu (opak parlak yüzey)	$35 \pm \% 5$
Duvar Karosu (opak yüzey)	$35 \pm \% 5$
Porselen Karo (opak parlak yüzey)	$35 \pm \% 5$
Duvar Karosu-1 + kaplama	$90 \pm \% 5$
Duvar Karosu-2 + kaplama	$95 \pm \% 5$
Porselen Karo + kaplama	$65 \pm \% 5$



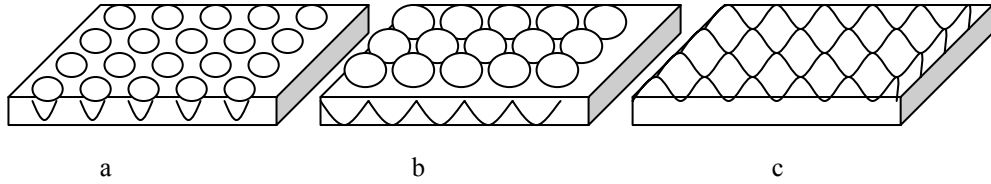
Şekil 6.37. Seramik yüzeylerde su damlası şekline ait görüntüler, (a,b) P3 yüzeyi+ polimer kaplama, c) MN55A yüzeyi + Polimer kaplama, d) ,BDBM + Polimer kaplama, e) Parlak opak duvar karosu yüzeyi, f) Parlak opak duvar karosu + Polimer kaplama, g) Opak duvar karosu yüzeyi, h) Mat duvar karosu yüzeyi + Polimer kaplama, j) Porselen karo yüzeyi, k) Porselen karo yüzeyi + polimer kaplama



Şekil 6.37. (Devam) Seramik yüzeylerde su damlası şekline ait görüntüler, (a,b) P3 yüzeyi+ polimer kaplama, c) MN55A yüzeyi + Polimer kaplama, d) ,BDBM + Polimer kaplama, e) Parlak opak duvar karosu yüzeyi, f) Parlak opak duvar karosu + Polimer kaplama, g) Opak duvar karosu yüzeyi, h) Mat duvar karosu yüzeyi + Polimer kaplama, j) Porselen karo yüzeyi, k) Porselen karo yüzeyi + polimer

6.7. Teorik Pürüzlülük Faktörü

Teorik pürüzlülük faktörü hesaplanırken yüzeylerde homojen bir morfolojik yapı olduğu varsayılmıştır. Yüzeylerdeki yarı küre şeklindeki boşluklar elde edilen yüzeylerdeki ortalama boşluk çapı temel alınıp hesaplamalar yapılmıştır. Yüzeylerde yarı küre şeklinde morfolojiler olduğu için hesaplamalarda pürüzlülük faktörü her üç yüzey içinde 0,56 olarak bulunmuştur. Şekil 6.38’de uygun morfolojiye ait yüzey şematikleri verilmektedir. Şekil6.38a, MN55a’ya ait şematik yapı ve bu yapıdaki küre çapı $\sim 20\ \mu\text{m}$ dir. Şekil6.38b, P3’e ait şematik yapı ve bu yapıdaki küre çapı $\sim 40\ \mu\text{m}$ dir. Şekil6.38b, BDPN’ye ait şematik yapı ve bu yapıdaki küre çapı $\sim 200\ \mu\text{m}$ ’ dir.



Şekil 6.38. Teorik pürüzlülük faktörü hesaplanırken kullanılan yüzeylere ait şematikler, a) MN55A’ya ait pürüzlü yüzey, b) P3’e ait pürüzlü yüzey, c) BDPN’ye ait pürüzlü yüzey

7. GENEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Seramik yüzeylerde morfoloji oluşturmak için denemesi yapılan reçeteler aşamalı olarak değerlendirilmiş gerek kompozisyon tasarımı gerek yüzey tayini gerekse uygulama şartları ve sorunları sistematik bir biçimde ele alınarak çözüme kavuşturulmaya çalışılmıştır. Seramik yüzeylerinde özellikle kaplama malzemelerinde bu tür yüzeyler elde edilmeye çalışılsa da, burada elde edilmek istenen yüzeylere yönelik oluşturulan çalışma ve izlenen sistematik yol diğer çalışmalardan farklı bir yaklaşım içermektedir. Yapılan deneyler sonucunda, seramik yüzeyinde istenilen morfolojik görüntü, doğada bahsi geçen yüzeylere ve bu alanda daha pahalı yöntem ve malzemelerle edilmiş yüzeylere benzemektedir. Fakat bu yüzeyler incelendiğinde yüzeylerde iyi bir morfoloji olmasına karşın yüzeydeki morfolojik yapıları korumak için sıcaklığın düşük tutulması gerekmektedir. Bu durumda sıranın olgunlaşmaması sonucu yüzeyin sırt içindeki açık kanalların oluşturduğu kapiler etkiden dolayı su damlasını emmesi olarak karşımıza çıkmaktadır. Ancak yüzeyin ikinci aşamada organikle kaplanacağı ve böylece yüzeydeki porların iç kısımlarla olan bağlantısının azalacağı düşünülmüştür. Polimerle kaplama öncesi ve sonrası yüzeylerde temas açısı ölçülmüş kaplama öncesi yüzeylerin suyu emdiği, kaplama sonrası ise suyun yüzeyde 90^0 'den büyük bir temas açısı oluşturduğu görülmektedir. Yüzeylere ait teorik yüzey pürüzlülük sonuçları ve temas açıları beraber değerlendirilmiştir. Temas açısı ile pürüzlülük arasında bir ilişimin olmadığı görülmektedir. Ancak, yüzeylerde 130^0 dereceye varan bir temas açısı elde edilmiştir. Bu değer ticari olarak üretimi yapılan ürünlerle karşılaştırıldığında % 30'a varan bir artış sağladığı görülmektedir. Bu yüzeylerde, sırt yüzeyinde yaratılacak iğnemsî kristaller, temas açısı değerinin süperhidrofobik bir yüzey için gerekli olan 150^0 temas açısı değerine ulaşmasını için çalışmanın devam ettirilmesi gerekir.

8. ÖNERİLER

Tasarlanan reçetelere ait kompozisyonlarda olası kristal yapının tespiti yapılmamıştır. Bu nedenle bu kristalin fazların temas açısına etkisi olsa da tam olarak belirlenmemiştir. Bu nedenle, özellikle yüzey kristallenmesi gösteren sır kompozisyonları ile çalışılması yüzey pürüzlülük oranını attıracağından, polimerle kaplama sonrası temas açısını daha fazla arttırabilir.

Viskozitesi yüksek bir sır kullanarak sırn sinterleme sıcaklıklarında hem yüzey morfoloji korunmuş hem de sırn olgunlaşması tamamlanmış olabilir. Bu nedenle, değişik viskozitelere sahip sırların morfolojiye olan etkileri araştırılabilir.

Pirinç kabukları yanma sonrası sahip oldukları morfolojik yapıdan dolayı, düşük ergime sıcaklığına sahip bir malzeme ile karıştırılıp karo yüzeyine uygulanıp oluşan morfolojinin temas açısına etkisi araştırılabilir.

Metallerin yüzey gerilimleri çok yüksek olduğu için uygun morfolojideki yüzeyler çok ince metalik filmler ile kaplanılıp temas açısına olan etkileri araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Atkins, W.P., *Physical Chemistry*, Oxford University Pres, Oxford, 1998.
- [2] Humphrey, J.Y., *Superhydrophobic surfaces*, 2004.
www.prc.gatech.edu/academics/pre-college/hs-project/fall2004/
- [3] Lai, S.C.S., *Physical basis and artificial synthesis of the lotus effect*, Universiteit Leiden, 0020370, Leiden, 2003.
- [4] Blossey, R., "Self-cleaning surfaces-virtual realities," *Nature Materials*, **2**, 301-306, 2003.
- [5] Rogers, D., Aprea, J., Bittner, T., *Experimental Design Concept for a Microgravity Whole Body Cleansing System*. International Space University Report, France, 2005.
- [6] Alberti, G., Desimone A., "Wetting of rough surfaces: a homogenization approach," *Proc. Roy. Soc.*, **461**, 79-97, 2004.
- [7] Nishino, T., Meguro, M., Nakamae, K., Matsushita M. and Ueda, Y., "The Lowest Surface Free Energy Based on $-CF_3$ Alignment," *Langmuir*, **15**, 4321 – 4323, 1999.
- [8] Furmidge, L.G.C., "Studies at phase interphases I: the sliding of liquid drops on solid surfaces and a theory for spray retention," *J. Colloid Sci.*, **17**, 309-324, 1962.
- [9] Dussan, B.E. and Chow, P.T.R., "On the ability of drops or bobbles to stick ton on-horizontal surfaces," *J. Fluid Mech.*, **137**, 1-29, 1983.
- [10] Adamson, A.W., *Physical Chemistry of Surfaces*, Interscience Publishers, New York, 1967.
- [11] Bikerman, J.J., *Surface Chemistry*, Academic Pres Inc., New York, 1958.
- [12] Torkeli, A., *Droplet microfluidics on a planer surface*, Doctor of Science, Helsinki University, Espoo, 2003.
- [13] Nakajima, A., Hashimoto, K. and Watanabe, T., "Recent Studies on Superhidrophobic Films," *Monatschefte für chemia*, **132**, 31-41, 2001.
- [14] Chen, W., Fadeev, Y.A., Hsieh, C.M., Öner, D., Youngblood, J. and McCarthy, T., "Ultrahydrophobic and Ultralyophobic Surfaces: Some Comments and Examples," *Langmuir*, **15**, 3395-3399, 1999.

- [15] Öner D. and McCarthy, T., “*Ultrahydrophobic surfaces: Effects of topography length scales on wettability*,” *Langmuir*, **16**, 7777-7782, 2000.
- [16] Miwa, M., Nakajima, A., Fujisima, A., Hashimoto K. and Watanabe, T., “*Effects of the surface roughness on sliding angles of water droplets on superhydrophobic surfaces*,” *Langmuir*, **16**, 5754-5760, 2000.
- [17] Johnson, E.R. and Dettre, H.R., “*Contact angle hysteresis I. Study of and idealized rough surface*,” *Advances in Chemistry Series*, **43**, 112-135, 1964.
- [18] Johnson, E.R. and Dettre, H.R., “*Contact angle hysteresis II. Study of and idealized rough surface*,” *Advances in Chemistry Series*, **43**, 136-144, 1964.
- [19] Neinhuis C. and Barthlott, W., “*Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces*,” *Ann. Botany*, **79**, 667-677, 1997.
- [20] Duparre, A., Flemming M. ve Notni, G., *Lotus effect, kohlrabi leaf, motheye. Nanostructure design for ultra-hydrophobic surfaces*, 2004.
http://www.iof.fhg.de/pr/scientific-annual/_media/2004/a_duparre.pdf
- [21] Luzinov, I., Brown P., Chumanov G., Minko, S., *Ultrahydrophobic fibers: Lotus approach*, National Textile Center, Project No:C04-CL06, 2004.
- [22] Barthlott, W., Neinhuis, C., “*Purity of sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces*,” *Planta*, **202**, 1-8, 1997.
- [23] Ishida, E.H., “*Channelling the forces of nature – Human and earth conscious materials may create new waves*,” *Qualicer*, **1**, 1-23, 2004.
- [24] Onda, T., Shibuichi, N., Satoh, N., Tsuji, K., “*Super-water-repellent fractal surfaces*,” *Langmuir*, **12(9)**, 2125-2127, 1996.
- [25] Bico, J., Marzolin, C., Quere, D., “*Pearl drops*” *Europhys. Lett.*, **47(2)**, 220-226, 1999.
- [26] Patankar, N. A., “*On the modelling of hydrophobic contac angles on rough surfaces*,” *Langmuir*, **19**, 1249-1253, 2003.
- [27] Wu, S., *Polymer interface and adhesion*, Marcel Dekker, Newyork, 1982.

- [28] Dettre, R.H., Jackson H.L., Johnson, R.E., *Water Repellent Surface*, U.S. Patent 3354022, 1967.
- [29] Adamson A.W., and Gast, A.P., *Physical Chemistry of Surfaces*, Wiley, New York, 1997.
- [30] Richard D. and Quere, D., “*Viscous droplet Rolling on a tilted non-wettable solid*,” *Europhys. Lett.*, **48(3)**, 286-291, 1999.
- [31] Mahadevan, L. and Pomeau, Y., “*Rolling droplets*,” *Phys. Fluids*, **11(9)**, 2449-2453, 1999.
- [32] Anderson, R.C., Bogdan, G.J., Puski, A. and Su, X., “Genetic analysis systems: improvements and methods,” *Proc. Solid-State Sensor and Actuator Workshop*, Hilton Head, 7-10, 1998.
- [33] Washizu, M., “Electrostatic actuation of Liquid Droplets for Microreactor applications,” *Proc. IEEE Industry Applications Society*, Annual Meeting, New Orleans-Louisiana, 1997.
- [34] Shen, W., Kim J. and Kim, C.J., “Controlling the adhesion force for electrostatic actuation of microscale mercury drop by physical surface modification,” *Proc. 15th IEEE Int. Conf. Micro Electro Mechanical Systems*, Las Vegas, 52-55, 2002.
- [35] Kuisma, R., Fröberg, L., Kymalainen, H, R., Pesonen-Leinonen, E., Piispanen, M., Melamies, P., Hautala, M., Sjöberg, M, A., Hupa, L., “*Microstructure and cleanability of uncoated and fluoropolymer, zirconia and titania coated ceramic glazed ceramics*,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27**, 101-108, 2007.
- [36] Hupa, L., Bergman, R., Fröberg, L., Vane-Tempest, S., Hupa, M., Kronberg, T. et al., “Chemical resistance and cleanability of glazed surfaces,” *Surf. Sci.*, **584(1)**, 113-118, 2005.
- [37] Dondi, M., Ercolani, G., Guarini, G., Melandri, C., Raimondo, M., Rochae Almendra, E. et al., “*The role of surface microstructure on the resistance to stains of porcelain stoneware tiles*,” *J. Eur.Ceram.Soc.*, **25**, 357-365, 2005.

- [38] Esposito, L., Tucci, A., Rastelli, E., Palmonari, C. and Selli, S., "*Stain resistance of porcelain stoneware tiles*," Am. Ceram. Soc. Bull., **81(10)**, 38-42, 2002.
- [39] Kronberg, T., Ritschkoff, C. A., Mahlberg, R., Manila, J., Kallio, M., Vesa, A. and Hupa, L., "Soil-resistant surfaces for traditional ceramics," J. Eur. Ceram. Soc., **27**, 1775-1780, 2007.
- [40] Klein, R. J., Biesheuvel, P. M., Yu, B. C., Meinhart, C. D. and Lange, F. F., "*Producing super-hydrophobic surfaces with nano-silika spheres*," Zeitschrift für Metallkunde, **94**, 377-380, 2003.
- [41] Tretheway, D. C. and Meinhart, C. D., "*Apparent fluid slip at hydrophobic microchannel walls*," Physics of Fluids, **14**, L9-L12, 2002.
- [42] Green, A. K. and Bauer, E. "*Formation, structure and orientation of gold silicide on gold surfaces*," Journal of Applied Physics, **47**, 1284-1291 1976.
- [43] Okuno, K., Ito, T., Iwami, M. and Hiraki, A., "*Presence of critical Au-film thickness for room temperature. Interfacial reaction between Au(film) and Si(crystal substrate)*," Solid State Communications, **34**, 493-497, 1980.
- [44] Chang, C. A. and Ottaviani, G., "*Outdiffusion of Si through gold films, the effects of Si orientation, gold deposition techniques and rates and annealing ambients*," Applied Physics Letters, **44**, 901-903, 1984.
- [45] Yeh, J.J., "*Growth of the room temperature Au/Si(111)-(7X7) Interface*," Physical Review Letters, **70**, 3768-3771, 1993.
- [46] Popovic, N., Nenadovic, T., Bogdanov, Z., Milic, M. and Petrovic, R., "*Low temperature diffusion effects on microstructural changes in thick gold films on silicon*," Thin Solid Films, **193**, 453-462, 1990.
- [47] Pasa, A. A., Paes, H. and Losch, W., "*Au/Si Interface - Experiments on Substrate Influence*," Journal of Vacuum Science & Technology Vacuum Surfaces and Films, **10**, 374-380, 1992.
- [48] Shabtai, K., Cohen, S. R., Cohen, H. and Rubinstein, I., "*A composite gold silicon oxide surface for mesoscopic patterning*," Journal of Physical Chemistry, **107**, 5540-5546, 2003.