

T.C
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ÇİNKO OKSİT İLE MODİFİYE EDİLMİŞ PORSELEN KARO SIRLARININ
ANTİBAKTERİYEL VE SÜPERHİDROFOBİK ÖZELLİKLERİNİN
ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MEHMET BEHLÜL KAYALI

TEZ DANIŐMANI

PROF. DR. NURCAN ÇALIŞ AÇIKBAŞ

İKİNCİ DANIŐMANI

DOÇ. DR. GÖKHAN AÇIKBAŞ

BİLECİK, 2021

10398917

T.C
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ÇİNKO OKSİT İLE MODİFİYE EDİLMİŞ PORSELEN KARO SIRLARININ
ANTİBAKTERİYEL VE SÜPERHİDROFOBİK ÖZELLİKLERİNİN
ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MEHMET BEHLÜL KAYALI

TEZ DANIŐMANI

PROF. DR. NURCAN ÇALIŞ AÇIKBAŞ

İKİNCİ DANIŐMANI

DOÇ. DR. GÖKHAN AÇIKBAŞ

BİLECİK, 2021

10398917

BEYAN

“Çinko Oksit ile Modifiyemiş Edilmiş Porselen Karo Sırların Antibakteriyel ve Süperhidrofobik Özelliklerin Araştırılması” adlı yüksek lisans tezini hazırlık ve yazımı sırasında bilimsel ahlak kurallarına uyduğumu, başkaların eserlerinden yararlandığım bölgelerde bilimsel kurallara uygun olarak atıfta bulunduğumu, kullandığım verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı, tezin herhangi bir kısmının Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

Bu çalışmanın, Bilimsel Araştırmalar Projeleri (BAP), TÜBİTAK veya benzeri kuruluşlarca desteklenmesi durumunda; projenin ve destekleyen kurumun adı proje numarası ile birlikte beyan edilmiştir.			
DESTEK ALINMIŞTIR	X	DESTEK ALINMAMIŞTIR	
Destek alındı ise;			
Destekleyen Kurum;			
Desteğin Türü		Proje Numarası	
1-BAP (Bilimsel Araştırma Projesi)	X	2019-01.BŞEÜ.03-01	
2-TÜBİTAK			
Diğer,.....			

Öğrenci Adı ve Soyadı

.....

Tarih

.....

İmza

.....

ÖN SÖZ

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde değerli bilgilerini ve tecrübelerini benimle paylaşan danışman hocalarım Prof. Dr. Nurcan ÇALIŞ AÇIKBAŞ ve Doç. Dr. Gökhan AÇIKBAŞ'a teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Tez çalışmam boyunca maddi ve manevi desteklerini eksik etmeyen SERANİT GRANİT SERAMİK SAN. ve TİC. A.Ş. Ar-Ge Koordinatörü Sayın Mutlu SEZEN ve SİNPAŞ HOLDİNG A.Ş. Yönetim Kurulu Üyesi Sayın Fatih KIVANÇ'a teşekkür ederim.

Son olarak bu günlere ulaşmamda emeği olan babama ve rahmetli anneme sonsuz minnetlerime sunarım.



ÖZET

ÇİNKO OKSİT İLE MODİFİYE EDİLMİŞ PORSELEN KARO SIRLARININ ANTİBAKTERİYEL VE SÜPERHİDROFOBİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Porselen karolar düşük gözeneklilik seviyesi, iyi mekanik özellikleri, termal şok ve donmaya karşı dayanımları nedeniyle yoğun şekilde birçok alanda kaplama malzemesi olarak kullanılmaktadır. Çinko oksit seramik sırlarda genelde parlaklığı arttırmak ve sır çatlağını önlemek amacıyla ilave edilmektedir. Çinko oksit aynı zamanda antibakteriyel etkinliğe ve kendinden süperhidrofobik özelliğe sahip önemli bir metal oksittir. Gerçekleştirilen tez çalışmasında çinko oksitin kendinden süperhidrofobik özelliğinden faydalanmak ve antibakteriyel yüzey gelişimi için çinko oksit ile modifiye edilmiş porselen karo sırları geliştirilmiş ve yüzey özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Tez kapsamında, sır partikül boyutunun, çinko oksit tozunun partikül boyutunun (mikro ve nano), sır kaplama kalınlığının ve proses koşullarının yüzey özelliklerine etkisi incelenmiştir. Yüzey morfolojisi ve nano çinko oksit tozlarının dağılma davranışı taramalı elektron mikroskobu SE, BSE ve EDX dedektörleri yardımıyla, faz gelişimi X-Işınları difraksiyon cihazı ile temas açısı, temas açısı gonyometresi kullanılarak ölçülmüş antibakteriyel testler SANİTER laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

Sonuç olarak nano çinko oksit katkılı yüzeylerin antibakteriyel özelliğe (R: 2.2-2.4) sahip olduğu tespit edilmiştir. Geliştirilen yüzeylerde elde edilen maksimum temas açısı 77° olup, süperhidrofobik yüzeyler ($\theta > 150^\circ$) elde edilememiştir. Mikron boyutunda çinko oksit ilavesi ile yapılan sır kompozisyonlarının endüstriyel fırında pişirim sonrasında wilmenit (Zn_2SiO_4) fazı gelişimi gözlenirken, nano boyutta çinko oksit kullanımı zinsit fazı (ZnO) gelişimini sağlamıştır. Nano çinko oksit tozunun diğer ilaveler ile birlikte ilave edildiğinde yüzeyde çatlama gözlenirken, nano tozun farklı ortamda dağıtıldıktan sonra ilave edilmesiyle çatlama problemi giderilmiştir. Nano tozların farklı ortamda dağıtma işlemi için STPP ve Darvan-C olmak üzere iki farklı türde dağıtıcı kullanılmış ve her iki dağıtıcının da nano çinko oksit tozlarını dağıtmada etkin olduğu yüzeyde çatlama olmadığı gözlenmiştir. Tek ve çift kat sır uygulaması yapılan yüzeylerde kuruma ve pişme sonrasında çatlama problemi ile karşılaşılmamıştır.

Anahtar Kelimeler: Nano çinko oksit, antibakteriyel etki, süperhidrofobik, temas açısı, porselen karo

ABSTRACT

INVESTIGATION OF ANTIBACTERIAL AND SUPERHYDROPHOBIC PROPERTIES OF ZINC OXIDE MODIFIED PORCELAIN TILE GLAZES

Porcelain tiles are used as a coating material in many areas due to their low porosity level, good mechanical properties, thermal shock and frost resistance. In general, to increase the brightness of zinc oxide ceramic glazes and to stain the glaze crack. Zinc oxide is also an important metal oxide with antibacterial activity and superhydrophobic in itself. In the thesis study carried out, porcelain tile glazes modified with zinc oxide were investigated in order to benefit from the superhydrophobic feature of zinc oxide and to develop an antibacterial surface, and the surface was enlivened. The effect of the thesis coating, the particle size, the particle size of the zinc oxide powder (micro and nano), the thickness of the coating sequence and the surface of the process conditions were studied. Surface morphology and dispersion behavior of nano zinc oxide powders were monitored with scanning electron microscopy SE, BSE and EDX detectors, phase development X-Rays diffraction device, contact, contact angle laboratoryometry and measured antimicrobial tests were performed at SANITER.

As a result, it was determined that nano zinc oxide doped surfaces have antibacterial properties (R: 2.2-2.4). The maximum contact angle obtained on the developed surfaces was 77°, and superhydrophobic surfaces (> 150) could not be obtained. While the wilmenite (Zn_2SiO_4) phase development was observed after the industrial firing of the glaze compositions made with the addition of zinc oxide in micron size, the use of nano-sized zinc oxide provided the development of the zinsite phase (ZnO). While cracks were observed on the surface when nano zinc oxide powder was added with other additives, the problem of cracking was solved by adding the nano powder after it was dispersed in a different environment. Two different types of dispersants, STPP and Darvan-C, were used for the dispersion of nano powders in different environments, and it was observed that both dispersants were effective in dispersing nano zinc oxide powders. No cracking problem was encountered after drying and firing on surfaces with single and double glaze application.

Keywords: Nano zinc oxide, antibacterial effect, superhydrophobic, contact angle, porcelain tile

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖN SÖZ.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
TABLolar LİSTESİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2.PORSELEN KARO ENDÜSTRİSİNDE KULLANILMAK ÜZERE SÜPERHİDROFOBİK VE ANTİBAKTERİYEL YÜZEY ELDE ETME	2
2.1.Porselen Karolar.....	2
2.2.Porselen Karo Ana Hammaddeleri.....	2
2.2.1.Kil	2
2.2.2.Kuvars.....	3
2.2.3.Feldspat.....	4
2.3.Süperhidrofobik Yüzeyler	6
2.3.1.Lotus Etkisi.....	7
2.3.2.Sıvı-Katı Ara Yüzeyler	8
2.3.3.Islatma Teorileri.....	13
2.3.4.Temas Açısı Histerisi	20
2.3.5.Temas Açısı Ölçüm Yöntemleri.....	21
2.4. Antibakteriyel Etki.....	23
2.4.1. Bakteriler	23
2.5.Antibakteriyel Sistemler	24
2.5.1.Sterilizasyon ve Dezenfeksiyonda Kullanılan Fiziksel Yöntemler	24
2.5.2 Fiziko- Kimyasal Yöntemler	25

2.5.3. Metal İyonu İçeren Sistemler.....	26
2.5.4.Çinko Oksit'in Antibakteriyel Etkileri	27
2.5.5.ZnO'in Antibakteriyel Aktiviteye Etki Eden Faktörleri.....	28
2.6.Seramik Yüzeylerde Süperhidrofobik ve Antibakteriyel Özellik Eldesine Yönelik Literatürde Yapılan Çalışmalar	29
2.7.Çinko Oksidin Antibakteriyel ve Süperhidrofobik Etkisi Üzerine Şimdiye Kadar Yapılan Çalışmalar	35
3. DENEYSEL ÇALIŞMA	47
3.1. Materyal ve Yöntem	47
3.1.1. Malzemeler	47
3.1.2. Sır Öğütme Çalışmaları.....	47
3.1.3. Sır Uygulama Çalışmaları.....	49
3.1.4.Pişirim	50
3.1.5. Yüzey Temas Açısı Ölçümü	51
3.1.6. X Işınları Difraksiyon (XRD) Cihazı ile Yüzeylerin Faz Analizi	51
3.1.7. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Mikroyapı ve Elementsel Analiz (EDX)	51
3.1.8. Antibakteriyel Testler.....	52
3.1.9. Mohs Sertlik Testi.....	52
3.1.10. Kimyasal Dayanım Testi	54
3.1.11. Renk ve Parlaklık Ölçümü.....	54
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	56
4.1. ZnO Tozu Partikül Boyutunun Süperhidrofobik Özelliğe Etkisi.....	56
4.2.Nano ZnO Tozları ile Yeni Kompozisyon Tasarımları ve Yüzey Çatlaklarının Engellenmesine Yönelik Yapılan Çalışmalar.....	65
4.3. Nano Çinko Oksit Modifiyeli Porselen Karo Sırlarında Sır Kalınlığının Yüzey Özelliklerine Etkisi	72
4.4. Nano ZnO Modifiyeli Porselen Karo Sırlarının Yüzey Sertliğine Etkisi	77

4.5.Nano ZnO Modifiyeli Porselen Karo Sırlarının Kimyasal Test Sonuçları	78
4.6. Nano ZnO Modifiyeli Porselen Karo Sırlarının Antibakteriyel Özellikleri	78
5.SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	80
KAYNAKÇA	81



ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Kuvars, Tridimit ve Kristobalitin Polimorfik Dönüşümleri	4
Şekil 2.2. Porselen Karo Üretiminde Kullanılan Hammaddelerin Laboratuvar Plakaları	5
Şekil 2.3. Porselen Karo Bünyesine Ait Mikroyapı Görüntüsü.....	5
Şekil 2.4. Endüstriyel Porselen Karo Üretim Akış Şeması.....	6
Şekil 2.5. Lotus Çiçeği ve SEM Görüntüsü	7
Şekil 2.6. Stenocara Böceği	8
Şekil 2.7.a) Lotus Bitkisi Üzerindeki Damlanın Küresel Şekilde Yuvarlanması(b) Süperhidrofobik Yüzeylerin Üzerindeki Lotus Etkisi.....	8
Şekil 2.8. Yüzey Gerilimi	9
Şekil 2.9. Katı Yüzeydeki Sıvı Damlası	10
Şekil 2.10.Sıvı Damlasının Katı Yüzeyinde Etkilediği Kuvvetler	10
Şekil 2.11.Ana Maddesi Florin Olan Malzemelerden Yüzey Pürüzlülüğü ile Süperhidrofobik Yüzey Elde Etme SEM Görüntüleri.....	12
Şekil 2.12. PDMS Esaslı Malzemelerin Farklı Yöntemler ile Süperhidrofobik Yüzeylerin SEM Görüntüleri	13
Şekil 2.13.Gerçek Temas Açısı(ACCA), Görünen Temas Açısı(APCA).....	14
Şekil 2.14.AKD Kırık Yüzeyin SEM Görüntüsü.....	15
Şekil 2.15.Farklı Yüzeyler Dokularının Temas Açısı Üzerine Etkisini Belirlemede Kullanılan Yapılar.....	15
Şekil 2.16. Bir Damlanın Ultrafobik Bir Yüzeye 30 Cm/S Hızla Çarpması ve Damlanın Aynı Hızla Geri Sıçraması	17
Şekil 2.17. Wenzel Durumu	18
Şekil 2.18. a) Wenzel Modeline Göre Damlalar Pürüzlü Yüzeylerin Arasına Dolması b) Wenzel Tarafından Tahmini Yapılmış Açının Young Açısına Karşılık Gelmesi.....	18
Şekil 2.19. Cassie-Baxter Teorisi.....	19
Şekil 2.20. a) Cassie-Baxter Tarafından Young Açısına Karşılık Olarak Tespit Ettiği Görünür Temas Açısı.....	20
Şekil 2.21.Temas Açısı Histerisis	20
Şekil 2.22.Temas Açılarının Yüzey Pürüzlülüğüne Bağlı Olarak Değişimi.....	21
Şekil 2.23. Plaka Tilt Edilme Yöntemi	22
Şekil 2.24. Temas Açısı Gonyometresi.....	22
Şekil 2.25. (a) Gram Negatif Bakteri Hücresi (b) Gram Negatif Bakteri Hücresi.....	24

Şekil 2.26. Metal Oksitlerin Fotokatalitik Aktivite Karşılaştırma	26
Şekil 2.27. Nanopartiküllerin Antibakteriyel Üzerindeki Mekanizması.....	27
Şekil 2.28. ZnO ‘In Antibakteriyel Etki Mekanizması	28
Şekil 2.29. B-Si ₃ N ₄ Tozları Kullanarak Sır Kompozisyonun Modifiye Edilmesiyle Elde Edilmiş Süperhidrofobik Yüzeyler.....	30
Şekil 2.30. Çeşitli Büyütmelerde 980°C’de 5 Dakika Sinterlenmiş ve SN Modifiyeli Sır ile Karo Yüzeyin SEM-SE Görüntüleri	30
Şekil 2.31. Temas Açılarının Ölçümü.....	33
Şekil 2.32. 1000°C Sonrası Zn Metali ile Modifiye Edilmiş Seramik Sırın Pişirim SEM Görüntüsü	36
Şekil 2.33. ZnO’ın Büyüme SEM Görüntüsü	37
Şekil.2.34. Morfolojisi Oluşturulmuş Tozların Büyüme Mekanizmasını.....	38
Şekil 2.35. Çalışmada Başlangıç Olarak Kullanılan Hammadde SnO ₂ ve ZnO Tozları Yüksek Sıcaklıkta SnO ₂ ’nin O ₂ ’si Ayrışarak Sn Katalizör Görevi Göstermesi.....	38
Şekil 2.36. Sn Parçacığının Büyüme Mekanizması	39
Şekil 2.37. Süper Hidrofobik Yüzey Oluşturma Sürecini Anlatan Şematik Gösterim	39
Şekil 2.38. Çinko Oksitin Büyüme XRD Görüntüsü	40
Şekil 2.39. ZnO'nun Nanopropellerin Dizilimleri.....	41
Şekil 2.40. Desenli ve Hizalanmış ZnO Nano Tellerin Büyümesi	41
Şekil 2.41. ZnO Nanotellerin SEM Görüntüleri	42
Şekil 2.42. Mikroyapının SEM Görüntüsü	43
Şekil 2.43. Çinko Oksit Mikro Yapıları Üzerinde Su Damlası Görüntüsü.....	43
Şekil 2.44. Konsantrasyon Miktarının Artması İle Çinko Oksitin Dizilimin Değişimi.....	44
Şekil 3.1. Standart Sırın Partikül Boyut Analizi	48
Şekil 3.2 Ticari Sırın 10 Saat Öğütülmesi Sonucu Lazer Difraksiyon Cihazı İle Ölçülmüş Partikül Boyut Dağılım Grafiği(S2).....	48
Şekil 3.3. Partikül Boyutunun Öğütme Süresine Bağlı Olarak Azalması.....	49
Şekil 3.4. Ticari Sırın Eksenel Değirmeninde 12 Saat Öğütülmesi Sonucu Lazer Difraksiyon Cihazı İle Ölçülmüş Partikül Boyut Dağılım Grafiği.....	49
Şekil 3.5. Sır Uygulama İşleminin Spreyleme Tekniği İle Gösterimi	50
Şekil 3.6. Fırın Sıcaklık-Süre Grafiği	50
Şekil 3.7. Pişirimlerin Gerçekleştiği Seranit Firmasına Ait Sacmi Markalı Fırın	51
Şekil 3.8. Krus Marka DSA-25 Temas Açısı Ölçüm Cihazı	51
Şekil 3.9. Gabbrielli GT-0120 Kodlu Mohs Kalemleri	53

Şekil 3.10. Konica-Minolta Marka Renk Ölçüm Cihazı.....	54
Şekil 3.11. Konica-Minolta Marka Multi Gloss 268 Plus Model Parlaklık Ölçüm Cihazı	55
Şekil 4.1. Sinterleme Sonrası (a) N1 ve (b) N2 Yüzeylerinin SEM-SE Görüntüsü (120x).....	57
Şekil 4.2. Sinterleme Sonrası N1 Kompozisyonundaki Sırın Yüzeyde Homojen Dağılımaması ve Nano ZnO Tanelerinin Topaklanması (5000x)	57
Şekil 4.3. S2 Sırına Mikron Boyutta ZnO Tozu Katkılı Sır Kompozisyonlarının Yüzeye Uygulanıp Pişirim Sonrası Alkol Bazlı Polimer İle Kaplandıktan Sonraki Su Damlasının Yüzeydeki Davranışı.....	58
Şekil 4.4. S2 Sırına Mikron Boyutta ZnO Tozu Katkılı Sır Kompozisyonlarının Yüzeye Uygulanıp Pişirim Sonrası Su Bazlı Polimer İle Kaplandıktan Sonraki Su Damlasının Yüzeydeki Davranışı.....	58
Şekil 4.5. S2 Sırına Nano Boyutta ZnO Tozu Katkılı Sır Kompozisyonunun (N1) Yüzeye Uygulanıp Pişirim Sonrası Alkol Bazlı Polimer İle Kaplandıktan Sonraki Su Damlasının Yüzeydeki Davranışı"	59
Şekil 4.6. S2 Sırına Nano Boyutta ZnO Tozu Katkılı Sır Kompozisyonunun (N2) Yüzeye Uygulanıp Pişirim Sonrası Alkol ve Su Bazlı Polimer İle Kaplandıktan Sonraki Su Damlasının Yüzeydeki Davranışı.....	59
Şekil 4.7. Yüzeylerden Alınan XRD Spektrumu	60
Şekil 4.8. S10 Yüzeyinden Alınan SEM-EDX Alan Analizi.....	60
Şekil 4.9. S10 Yüzeyindeki İğnemsî Kristallerden Alınan SEM-EDX Alan Analizi.....	61
Şekil 4.10. M Sırını ile Kaplı Yüzeyin SEM-EDX Spektrumu	61
Şekil 4.11. Willemit ve Zinsit Fazlarının En Şiddetli İlk 3 Pikinin XRD Spektrumunda Gösterimi.....	62
Şekil 4.12. N1 Sırını İle Kaplı Yüzeyin SEM-EDX Spektrumu.....	63
Şekil 4.13. N2 Sırını İle Kaplı Yüzeyin SEM-EDX Spektrumu.....	63
Şekil 4.14. (a) Hacimce %5 ve (b,c) %2.5 Nano ZnO Katkılı Yüzeylerin SEM-SE Görüntüsü (c) Topaklanmış Nano ZnO Partikülleri.....	65
Şekil 4.15. İşlem Basamaklarının Görselleri, (a) Nano ZnO Tozlarının Manyetik Karıştırıcıda Karıştırılması, (b) Ultrasonik Banyo, (c) Sır Karışımının Mikserde Karıştırılması ve (d) Ultrasonik Banyoda Tutulması.....	66
Şekil 4.16. Sır Kompozisyonlarının Yüzeye Uygulanıp Kurutma İşleminde ve Pişirme İşlemlerinden Sonra Yüzey Özellikleri (Çatlama Gözlenmemiştir)	67
Şekil 4.17. (a) ve (b) Kodlu Yüzeylerde Su Damlasının Davranışı.....	68

Şekil 4.18. Nano ZnO Tozları Farklı Ortamda (a) STPP , (b) Darvan-C İle Dağıtıldıktan Sonra Sır Kompozisyonuna İlave Edilmesiyle Pişirim Sonrası Yüzey Gelişimi	68
Şekil 4.19. Farklı Dağıtıcılar Kullanılarak Nano Çinko Oksit Partiküllerinin Yüzeyde Dağılımını Gösteren SEM-BSE Görüntüleri (b) STPP,(b) Davran-C	69
Şekil 4.20. STPP Kullanılarak Nano Çinko Oksit Partiküllerinin Yüzeyde Dağılımını Gösteren SEM-EDX Haritalama Analizi	69
Şekil 4.21. Darvan- C Kullanılarak Nano Çinko Oksit Partiküllerinin Yüzeyde Dağılımını Gösteren SEM-EDX Haritalama Analizi	70
Şekil 4.22. S Kodlu Yüzeyden Elde Edilen (a) En Yüksek (54°) ve (b)En Düşük (47°) Temas Açıları	70
Şekil 4.23. D Kodlu Yüzeyden Elde Edilen (a) En Yüksek (57°) ve (b)En Düşük (48°) Temas Açıları	71
Şekil 4.24. S ve D Kodlu Yüzeylerde Faz Gelişimini Gösteren Faz Analizi Grafiği ve Olası Fazlar	71
Şekil 4.25. Uygulanan Sır Miktarına Karşılık Elde Edilen Sır Kalınlığı Değerleri.....	74
Şekil 4.26. SEM-BSE Dedektörü İle Ölçülmüş Sır Kalınlıkları (a) Tek Kat, (b) Çift Kat Sır Uygulanan Yüzey	75
Şekil 4.27. Temas Açısı Ölçümleri (a) Tek Kat, (b) Çift Kat, (c) Dört Kat Sır Uygulanmış Yüzeyler	76
Şekil 4.28. Tek ve Çift Kat Sır Uygulanmış Yüzeylerin XRD Analizi.....	76
Şekil 5.1. Kendinden Süperhidrofobik Özellik Gösteren Nano Çinko Oksit Yüzey Morfolojileri.....	80

TABLULAR LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1. Yüzey Temas Açıları.....	16
Tablo 2.2. Ticari, Polimer Kaplı, Ticari Ve Polimer Kaplı Ve Polimer Kaplı Zn Modifiyeli Sırlı Karoların Mikrobiyel Testleri	34
Tablo 2.3. Çeşitli Şekillerde Değiştirilmiş Çinko Oksit Mikro Yapılı Yüzeylerde Alkanoik Asitlerin Oranına Göre Temas Açıları	37
Tablo 3.1. Mohs Kalem Sıkalası Ve Kalem Uçu Malzemeleri	53
Tablo 3.2. ΔE Değerlerinin Yorumunda Kullanılan Rakamsal İfadelerin Gösterimi	55
Tablo 3.3 60°'lik Açıya Ait Parlaklık Değerleri ve Sınıfları	55
Tablo 4.1. Çalışmada Hazırlanan Sır Kompozisyonları (Hacimce %).....	56
Tablo 4.2. Faz ve Mikroyapı Gelişimine Bağlı Olarak Temas Açısı Değişimi.....	64
Tablo 4.3. Sır Kalınlığına Bağlı Olarak Yüzey Özellikleri	74
Tablo 4.4. Tek ve Çift Kat Sır Uygulanmış Yüzeylerin Renk ve Parlaklık Ölçüm Sonuçları	75
Tablo 4.5. Modifiye Edilerek Oluşturulan Sırların Ve Ticari Sırın Mohs Sertlik Kalem Test Sonuçları.....	77
Tablo 4.6. Kimyasal Test Sonuçları	78
Tablo 4.7. Geliştirilen Yüzeylerin R Değerleri	79

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

α : Alfa

β : Beta

sn: Saniye

dk: Dakika

lt : Litre

g : Gram

μ : Mikron

STPP : Sodyum Tri Poli Fosfat

CMC : Karboksimetil Selüloz

XRF : X Işını Floresans

XRD : X Işını Difraktometresi

SEM : Tarayıcı Elektron Mikroskobu

EDX : Enerji Yayınımlı X Işını Analizi

1. GİRİŞ

Gerçekleştirilen tez çalışmasında kendinden süperhidrofobik özelliğe sahip farklı partikül boyutlarında (nano ve mikro) çinko oksit tozu (ZnO) ile modifiye edilmiş ticari porselen karo sınırında antibakteriyel ve süperhidrofobik özelliklerin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Su damlasının üzerinde 150°'den büyük açı yaptığı yüzeyler süperhidrofobik yüzeyler olarak adlandırılır. Böyle bir yüzeyin süperhidrofobik özellik gösterebilmesi için hem üzerinde nano/mikrometre mertebesinde pürüzlülük hem de düşük yüzey enerjisine sahip olması ve minimum histeri göstermesi gerekir. Literatürde çinko oksidin kendiliğinden süperhidrofobik etki gösterdiğini gösteren çalışmalar vardır, ancak bu özelliğinden dolayı seramik karo yüzeylerinde kullanımı ile ilgili çalışmalara henüz rastlanmamıştır. Süperhidrofobik özellik mikro-organizmaların yüzeye tutunmasında engellediği için antibakteriyel etki gösterir. Aynı zamanda çinko oksit antibakteriyel etkinliğe sahip önemli bir metal oksittir. ZnO'in antibakteriyel özelliği miktarı, partikül boyutu, şekli ve yüzey alanına bağlıdır. Bu nedenle çalışmada ZnO tozunun partikül boyutunun etkisi araştırılmıştır.

Endüstriyel uygulamalarda genelde antibakteriyel ve hidrofobik yüzeyler seramik yüzey üzerine polimer kaplama ile elde edilmekte ve ticari olarak da pazarda mevcuttur. Gerçekleştirilen çalışmanın farkı, polimer kaplama yapılmaksızın özgün süreç ve kompozisyon tasarımları ile tek aşamada ve polimer kaplanmış ürüne göre daha uzun ömürlü (aşınma dayanımı ve kimyasal dayanımı daha iyi olan) yeni yüzeyler geliştirmektir. Elde edilen ileri seviyedeki su iticilik özelliği ile özellikle dış cephe kaplamalarında ve duş karoları kullanım alanı bularak kireçlenmeyi engelleyecek ve dış cephe kaplamalarının pahalı deterjanlarla yıkanmasına gerek kalmayarak kolay temizleme sağlayacaktır. Antibakteriyel özellikteki ürünler için sağlık, eğitim vb. kurum ve firmalardan gelen talep her geçen gün artmaktadır. Antibakteriyel özellik kazandırmak için kullanılan katkıları yurt dışından tedarik edilmekte ve bu nedenle karoların üretim maliyetleri artmaktadır. Bu açıdan da geliştirilecek çalışmanın maliyet avantajı sağlaması beklenmektedir.

2.PORSELEN KARO ENDÜSTRİSİNDE KULLANILMAK ÜZERE SÜPERHİDROFOBİK VE ANTİBAKTERİYEL YÜZEY ELDE ETME

2.1.Porselen Karolar

Porselen karo sırlı ve sırsız olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Hammaddelerinde % 30-40 kil, % 10-15 kuvars, % 40-45 oranında feldspat vardır.

Mekanik ve kimyasal özellikleri (kırılma mukavemeti, ham mukavemeti, aşınma direnci, lekelenme direnci ve kimyasal dayanımı) yüksek, su emme değeri %0.5'ten az olan amorf bir matris içinde kristal fazlar içeren 1200°C gibi yüksek sıcaklıklarda pişirilen kaplama malzemesidir (Sacmi, 2002:66).

Porselen karo üretimde kullanılan hammaddeler son ürüne direk etki gösterdiği için kullanılan hammaddeler özenle seçilmelidir. En önemli hammadde olarak kil başta gelmektedir. Ham ve pişmiş mukavemeti etkileyen en önemli hammadde kildir. Bünyede ergitici olarak kullanılan feldspat aynı zamanda diğer hammaddeler ile reaksiyona girerek düşük sıcaklıkta sıvı faz oluşumu sağlar (Martin vd., 2008:34). Porselen karolarda body denilen bünyenin üst kısmı ile pişme sonrası renk uyumu yakın olması için kullanılan hammaddelerde Fe_2O_3 ve TiO_2 değerleri standart değerlerin üzerine çıkmaması gerekmektedir.

2.2.Porselen Karo Ana Hammaddeleri

2.2.1.Kil

Su ile karıştırıldıktan sonra plastik özellik gösteren ve kuruyup piştikten sonra mukavemet direncini arttıran doğal olarak doğada bulunan hammaddedir. Killer su ile temasa geçtiğinde plastiklik kazanarak birbirine yapışır. Genellikle porselen karo üretimde temiz hammaddeler tercih edilir bu yüzden kil seçimi de temiz (Fe_2O_3 ve TiO_2 düşük) olmalıdır.

İki veya üç tabakalı olmak üzere killer iki grupta incelenir. İki tabakalı killer özsüz kaolinitik killer ve halloysit killer olmak üzere ikiye ayrılır. Üç tabakalı killerde özlü illit veya montmorillonit killer bulunur. Porselen karo üretimde daha plastik kil tercih edildiği için illitik killer kullanılır. Her iki kil de kaolinitik yapıdadır ve ana safsızlık olarak kuvars bulunurken minör safsızlık olarak Fe_2O_3 ve TiO_2 içerir (Das vd., 2005:140).

Killerin yapısında saf olmayan malzemeler ürünün pişme rengini direk etkilemektedir. Kaolinit, alkali feldspatların bozunması ile meydana gelen alüminyum hidrosilikattır ve yapısında organik madde içermez.

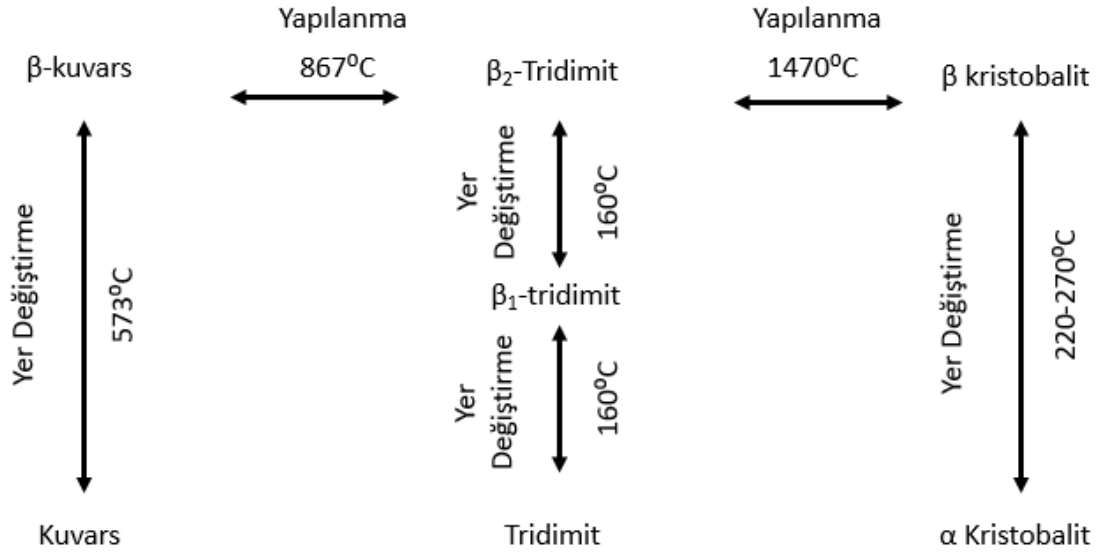
Kaolen ve kil yatağında ana mineral kaolinitik olması halinde kaolen olarak sınıflandırılabilir. Kilin bölgesinde ilk mineralin başka mineral olması halinde kaolenden ayrılarak diğer tip killer sınıfına girmektedir. Potasyum killerde potasyum oranı diğer killere göre daha yüksektir. Müllit fazı daha az serbest kuvars içeren killerde bulunur. Kaolinitik killerin yapısında kristobalit ve müllit fazları bulunur ve iğnemsî şeklindedir (Soro vd., 2001:130).

2.2.2.Kuvars

Seramik sınırlarında en önemli bir hammadde olan kuvars silisyumun bir birleşimidir. Genellikle yüksek sıcaklık pişirimlerinde porselen karoların pişme sonrasındaki küçülmesini azaltırken boyutsal olarak daha kararlı olmasına yardımcı olur bundan dolayı fırın çıkışındaki deformasyonu düzenler ve gaz çıkışını rahatlatır.

Kuvars, pişmiş porselen karoların iskeletini oluşturur. Şamot, silika, talk, profillit birleşenleri yüksek sıcaklıkta, içeriğinde bulunan Ca, Mg ve Si ile kimyasal dönüşümleri aktivite ederler. Kuvars, porselen bünyedeki en kaba partiküllü hammaddedir. İri partiküller, kuruma sırasında çatlamalara karşı dayanım sağlar ve bünyenin iskelet yapısını oluşturur. Kuvarsın partikül boyutu yapının şekillendirmesinde ve buna bağlı olarak mekanik mukavemeti etkilediği için oldukça önemli olduğu bilinmektedir.

Karo üretimde silis esaslı hammaddeler kullanılmaktadır. Porselen karo massesinde kullanılan kuvarsın asıl amacı SiO_2 ve Al_2O_3 fazını dengelemek ve pişme sonrasında müllit oluşumunu sağlamaktır. Kuvars ısıtma sonrasında termal genişlemeye uğrayarak kristal yapısının değişmesine neden olur (Carty, 2002:85).



Şekil 2.1. Kuvars, Tridimit ve Kristobalitin Polimorfik Dönüşümleri

Kaynak: (Erkmen, 1996:80)

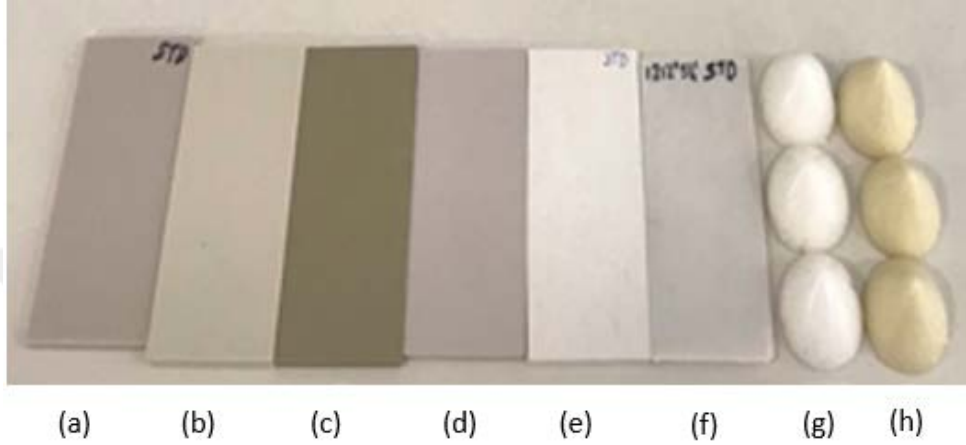
573°C'de α -kuvars β -kuvarsa dönüşür. 867°C'de β -kuvars β_2 -tridimite yavaş bir şekilde dönüşür. Tridimit 1470°C'de kararlı kalır bu sıcaklıktan sonra β -kristobalite dönüşür. Sıcaklığın düşmesi neticesiyle 160°C'de β_2 -tridimit β_1 -tridimite ve 105°C'de de α -tridimite dönüşür. β kristobalit 200 – 270°C sıcaklıklarda α kristobalit haline geçer. Faz dönüşümleri gerçekleşirken hacimsel olarak değişikliğe uğrayacağından bu bölgelerde geçişler yavaş gerçekleşir. Hızlı geçilmesi ile beraber çatlama gibi sorunlar ile karşılaşılabilir (Erkmen, 1996:80).

2.2.3.Feldspat

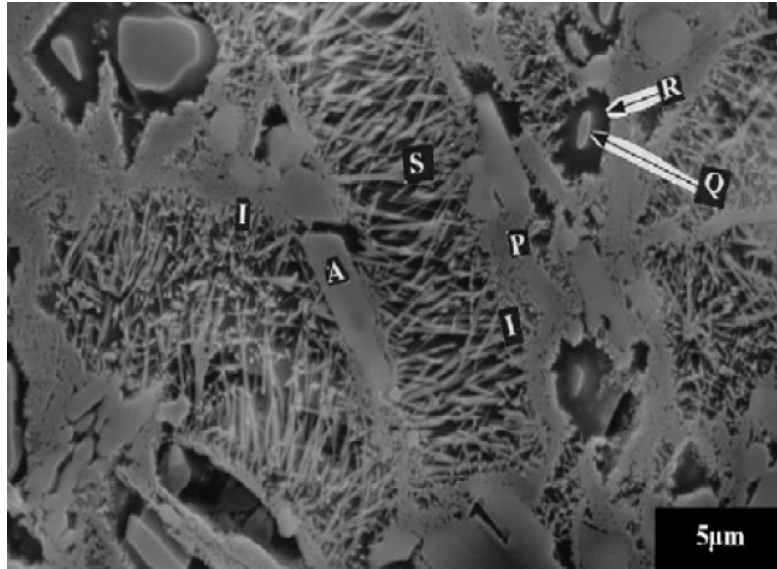
Feldspat, porselen karo üretiminde en önemli hammaddelerden biridir. Ergitici olarak kullanılır ve sinterleşmeyi hızlandırır. Porselen karo üretimde genellikle potasyum feldspat veya sodyum feldspat kullanılır. Ekonomik olduğu ve daha kolay bulunabildiği için sodyum feldspat tercih edilmektedir.

Feldspatlar yüksek oranda alkali ve toprak alkalileri içerirler. Alkali miktarı arttıkça ergitme özelliği artmaktadır. Feldspatlar alkali içeriklerine göre potasyum feldspat veya ortoklas ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$), sodyum feldspat veya albit ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$), anortit ($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), baryum feldspat veya celsian ($BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), lityum feldspat ($Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$) olarak adlandırılır.

Porselen karo üretirken eğer daha temiz bir bünye oluşturmak istiyorsa flote (yıkılmış) sodyum feldspat kullanılması gerekir (Ryan vd., 1997:60). Şekil 2.2’de porselen karo üretiminde kullanılan hammaddeler Seranit Ar-Ge Merkezi laboratuvarında bulunan presde hazırlanıp pişirilmiştir. Şekil 2.3’de porselen karo bünyesine ait mikroyapı mevcuttur. Şekil 2.4’de ise genel porselen karo akış şeması verilmiştir.

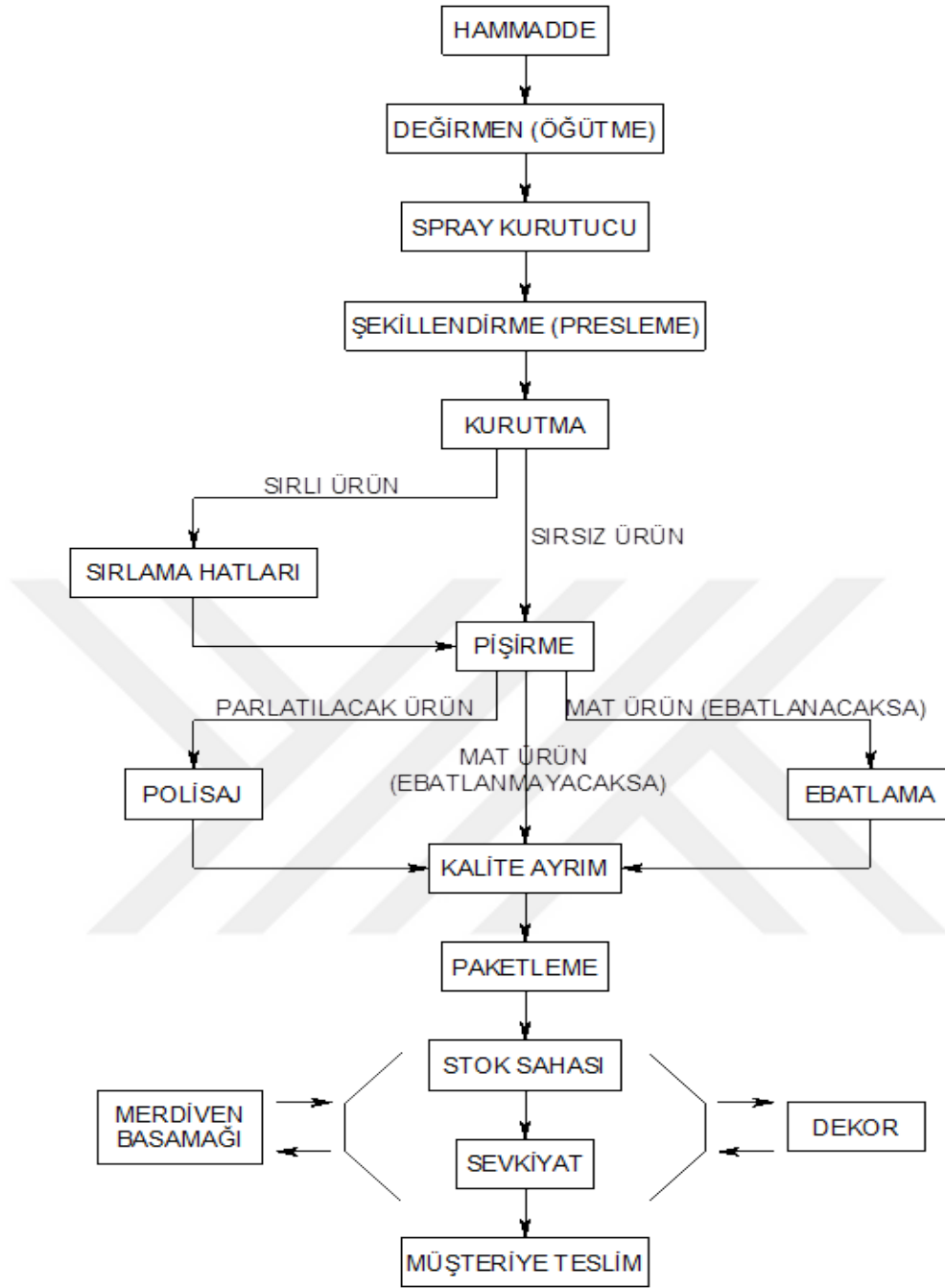


Şekil 2.2. Porselen Karo Üretiminde Kullanılan Hammaddelerin Laboratuvar Plakaları a-) Afyon Kili b-) Ukrayna Kili c-) Şile Kili d-) Sındırgı Kaoleni e-) Ukrayna Kaoleni f-) Bakırköy Silis g-) Flote Feldspat h-) Tüvanan Feldspat



Şekil 2.3. Porselen Karo Bünyesine Ait Mikro Yapı Görüntüsü A: Alümina, Q: Kuvars, R: Çözünmeye Başlamış Kuvars Çevresinde Silisyumca Zengin Sıvı Faz, P: Birinci Müllit, S: İkinci Müllit

Kaynak: (Iqbal ve Lee, 1999:82)



Şekil 2.4. Endüstriyel Porselen Karo Üretim Akış Şeması

2.3.Süperhidrofobik Yüzeyler

Bir yüzeyin ıslanabilirliği, sıvı damlacığının katı bir yüzeye dağılma yeteneği ile tanımlanır. Hidrofobiklik su damlacığının katı bir yüzeye temas etmesi sonucu açının ölçülmesiyle belirlenir. Suyun yapmış olduğu temas açısı 150° 'den yüksekse bu yüzeylere süperhidrofobik yüzey denir. Bu güne kadar süperhidrofobik yüzeyler üzerine birçok çalışma yapılmıştır.

Johnson ve Dettre tarafından yapılan çalışma süperhidrofobik yüzeylerle yapılan ilk çalışma olarak kabul edilmektedir (Johnson ve Dettre, 1964:130). Bu hipotezin temelinin yüzey pürüzlülüğü, yüzey kimyası ve temas açısı histerizisine dayandığı açıklanmıştır.

Kendi kendine temizlenen yüzeyler son yıllarda ilgi konusu olmuştur. Örnek olarak buharlaşmayan aynalar, su geçirmez cep telefonu, uçak kanatları ve tekstil ürünleri gibi farklı alanlarda tercih edilmektedir. Lotus yaprakları ve salyangoz kabuğu gibi birçok doğal olarak oluşan yüzeyler kendi kendine temizleme özelliğine sahiptir.

2.3.1.Lotus Etkisi

Süperhidrofobik yüzey denildiği zaman akla ilk olarak gelen bitki lotus çiçeğidir (Nelumbo nucifera). Lotus çiçeği bir su bitkisidir. Birçok çiçek ile karşılaştırıldığında bulunduğu yer itibari ile bataklık ve çamurlu ortamlarda yetişmektedir. Lotus yaprakları kirlendiğinde bile kendi kendine temizlenme özelliğinden dolayı Asya ülkelerinde temizliğin simgesi olarak bilinmektedir. Yapılan incelemeler neticesinde lotus yaprağında nano ve mikro yapıda pürüzlülük mevcuttur (Nun vd., 2002:188). Doğada lotus etkisine sahip birçok canlıyı örnek verebiliriz: kuş kanatları, bazı böcekler, kelebek kanatları vb. Şekil 2.5’de lotus çiçeği ve SEM görüntüsü verilmiştir.



Şekil 2.5. Lotus Çiçeği ve SEM Görüntüsü

Kaynak: (Nishino vd, 1999:15)

Lotus çiçeğinde görülen kendi kendine temizleme etkisi doğada başka varlıklarda da gözlemlenmiştir. En ilginç örneklerden biri Afrika'nın Namib çölünde varlığını sürdüren Stenocara böceğidir (Şekil 2.6). Bu böcek hava şartları çok sıcak olan bir bölgede yaşadığı için ihtiyacı olan suyu, rüzgâra karşı belli bir açıda sabit durarak nemli olan esintiye, kabuğunda çok küçük pütürtüler sayesinde yüzeyde tutarlar.

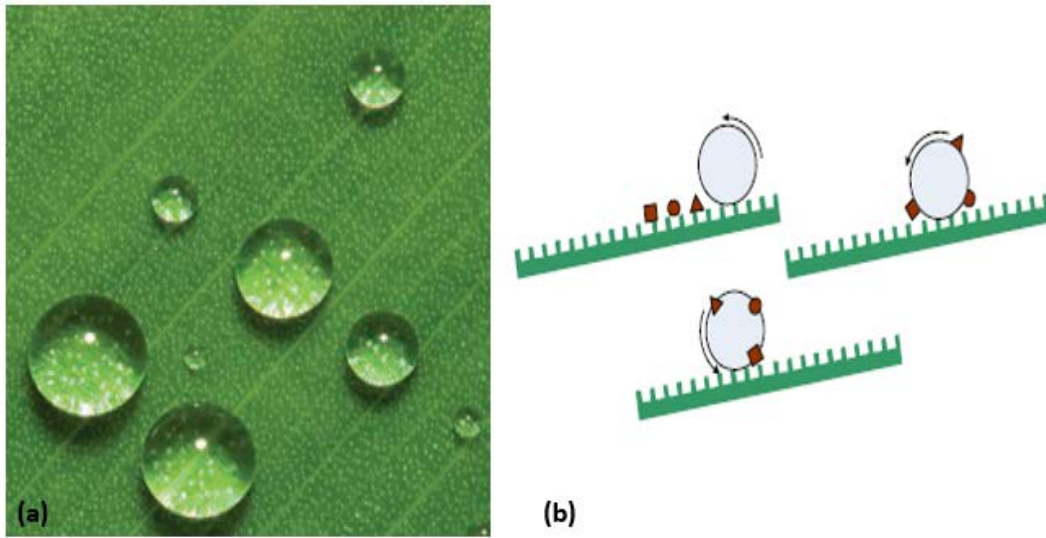
Damlacıklar yayılmadan yuvarlanarak yerçekimi etkisiyle böceğin ağzına düşer ve su ihtiyacını bu şekilde giderir (Özgür ve Gültekin, 2007:53).



Şekil 2.6. Stenocara Böceği

Kaynak: (Özgür ve Gültekin, 2007:53)

Lotus bitkisinin ıslatma yeteneği çok düşüktür. Bu yüzden yüzeyde bulunan su damlası ile etkileşimini minimum seviyeye indirir. Bu sayede damlalar küresel şekil alır, dönerek kayar ve önünde bulunduğu kirleri de yüzeyden uzaklaştırır (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. a) Lotus Bitkisi Üzerindeki Damlanın Küresel Şekilde Yuvarlanması (b) Süperhidrofobik Yüzeylerin Üzerindeki Lotus Etkisi

Kaynak: (Nishino vd, 1999:67)

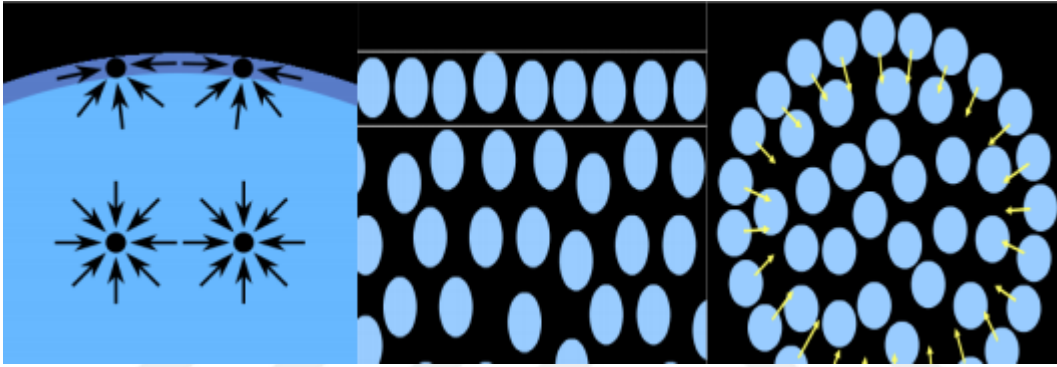
Süperhidrofobik yüzeylerin yüzeyle yaptığı temas açısı minimum olması, sıvı-katı ara yüzeyin çok önemli olduğunu göstermektedir.

2.3.2.Sıvı-Katı Ara Yüzeyler

2.3.2.1. Yüzey Gerilimi

Termodinamik bakış açısı ile bakıldığında zaman atomlar en az enerjiye sahip olmak isterler. Su damlaları da bu mantık ile enerjisini en aza indirerek temas açısını küçültür ve küresel damla şeklinde olur. Bu olay elektrokimyasal etkileşim yoluyla açıklanmaktadır.

Bir sıvı, içerisinde bulunan atom çevresinde bulunan atomlar tarafından eşit bir kuvvet ile çekilmektedir. Yani iç kısımdaki atom dengeli bir şekilde stabil kalmaktadır ama bu işlem yüzeyde gerçekleşiyor ise bu durum geçerli değildir. Sıvılar üzerinden örnek verecek olursak yüzeydeki atomların potansiyel enerjisi yüzeyin altında bulunan atomların potansiyel enerjisinden düşük olduğu için denge sağlanmaz. Bu yüzden yüzeydeki potansiyel enerjisi düşük moleküller sıvının iç kısmına doğru ilerleyerek sıkışırlar, yoğun ve kalabalık bir katman oluştururlar. Sıkışık bölge incelendiğinde zarla kaplıymış gibi gözükmektedir. Yüzeydeki moleküllerin aşağı çekilmesi ile daha homojen ve düzenli olduğu görüntüsünden dolayı su damlaları küre şeklindedir. Bu duruma yüzey gerilmesi olayı denir. Şekil 2.8'de belirtilmiştir.



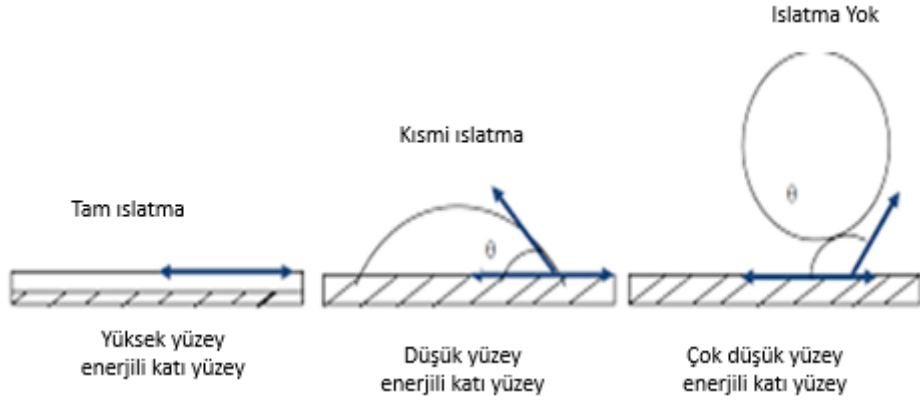
Şekil 2.8. Yüzey Gerilimi

Kaynak: (Aydar, 2014:110)

Bir sıvının ya da katı yüzey gerilimlerinden bahsederken gerçekte bahsedilen durum katı-sıvının hava ile yaşadığı gerilimdir. Aynı şekilde sıvı ile katı arasında da sıvı-katı ara yüzey gerilimi mevcuttur.

2.3.2.2. Temas Açısı

Katının yüzey ile temas ettiği sıvının oluşturmuş olduğu bir durumdur. Hidrofobiklik, yapılan bu açı ile tanımlanır. Temas açısı 90° 'den büyük ise ıslatmaz ve hidrofobik adını alır 90° 'den küçük ise ıslatır ve hidrofilik ismini alır (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. Katı Yüzeydeki Sıvı Damlası

Kaynak: (Alberti ve Desimone, 2004:82)

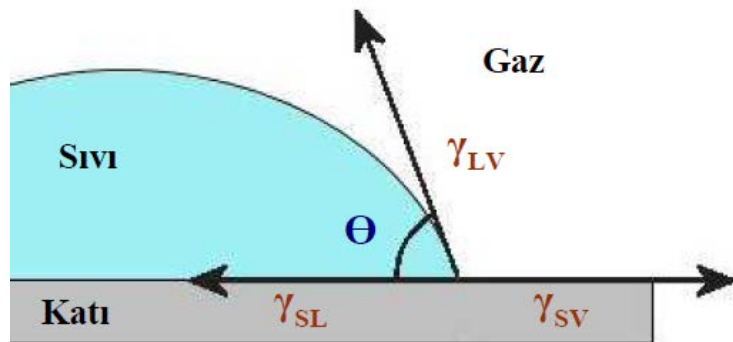
Sıvılar kendi arasında oluşturdukları çekim kuvvetlerine kohezyon kuvvetleri denirken katı ile oluşturmuş oldukları çekim kuvvetlerine adezyon kuvvet denilmektedir. Temas açısı yüksek istenen durumda her zaman kohezyon kuvvetin adezyon kuvvetinden büyük olması gerekmektedir.

2.3.2.3. İdeal Yüzeyler

Sıvı damlası katı bir yüzeye damlatıldığı zaman üç şekilde (katı, sıvı ve gaz) davranış sergilemektedir. Yüzey üzerine damlatılan suyun temas açısı belirlendikten sonra ıslanabilirliğini Young Modeli yöntemi ile açıklanmaktadır.

$$\cos\theta = \frac{(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})}{\gamma_{LV}} \quad (2.1)$$

Yukarıdaki 2.1 denkleminde (5.1) γ_{SV} , γ_{SL} , γ_{LV} sembolleri katı, sıvı ve gaz fazlarından gelmekte olup katı-gaz, katı-sıvı ve sıvı-gaz anlamına gelmektedir (Şekil 2.10).



Şekil 2.10. Sıvı Damlasının Katı Yüzeyinde Etkidiği Kuvvetler

Kaynak: (Tanuğur ve Yusuf, 2020:12)

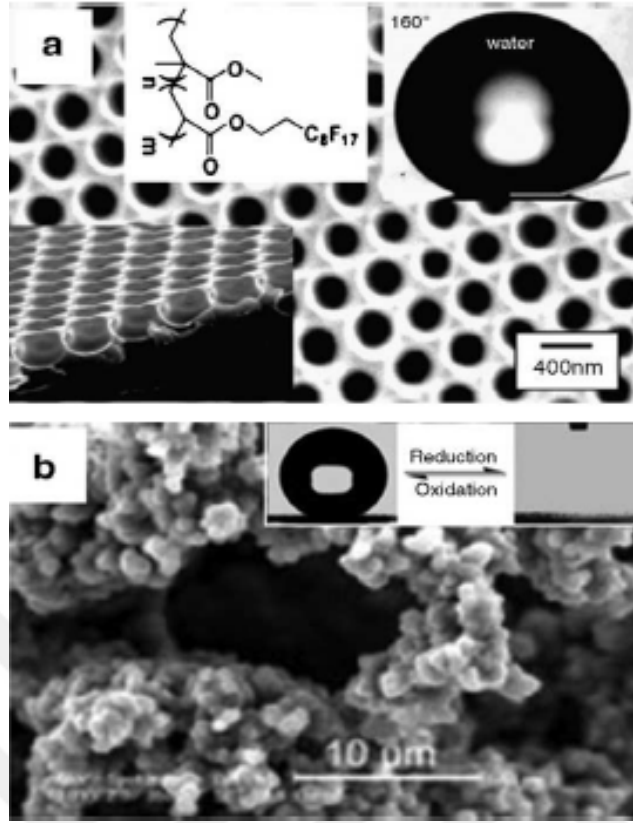
Young denkleminde 3 faz (katı, sıvı ve gaz) temas ettiği çizgideki kuvvet tarafından bilinmektedir. Aşağıdaki maddeler ile young eşitliği özetlenmiştir (Tanuğur ve Yusuf, 2020:12).

- ✓ Young modulunde yüzey gerilimi 20 mN/mm ile 1000 mN/m aralıkta ise (γ_{SV} , γ_{SL})/ γ_{LV} değerinin <1 olması gibi bir durum beklenmez. İki olasılık mevcuttur.
 - a. (γ_{SV} , γ_{SL}) $>$ γ_{LV} ise su damlası katı yüzeyinde yayılması beklenir. ($\Theta=0^\circ$)
 - b. (γ_{SV} , γ_{SL}) $<$ γ_{LV} ise su damlasının yüzeyle temas açısı çok düşük olacaktır. ($\Theta=180^\circ$)
- ✓ Young eşitliği, katı yüzeylerinin muntazam bir şekilde düzgün olduğu zaman geçerlidir.

Temas açısının 0° olması yüzeyin tamamen ıslandığı anlamına gelir. Temas açısının 180° olması ise yüzeyin hiç ıslanmadığı anlamına gelmektedir. Bir yüzeyin hiç ıslatmama durumu olabilmesi için düşük yüzey gerilimine sahip olması gerekir. Buna örnek olarak florokarbon yüzeyler örnek verilebilir. Florokarbon yüzey özellikli malzemeler fazla ıslatma özelliği olmadığı için yapışmazlık istendiği yüzeyler için kullanılmaktadır (Hare vd., 1954:58).

Florokarbonlar yüzey enerjileri düşük olmasından dolayı ilgi konusudur. Bu malzemeler yüzeylere belli işlemlerle pürüzlü hale getirildiği takdirde süperhidrofobiklik elde edilir. Bu konu ile alakalı araştırmacıların çeşitli çalışmaları mevcuttur. Zhang ve arkadaşlarının çalışmış olduğu ticari tetrafloroetilen yani teflon polifilm malzemesinin yüzeylerini pürüzlü hale getirerek su itici özellik geliştirilmiştir (Zhang vd., 2004:25).

Shiu ve arkadaşları ise yine teflon malzemesini oksijen plazma tekniği ile yüzeyi pürüzlü hale getirmiştir. Temas açısı ölçüldüğünde 168° olduğunu görmüştür (Shiu vd., 2005:325). Bir diğer çalışma araştırmacı Yabu ve arkadaşları ana baz olan florin polimer çözeltilisinden dökme yöntemi ile süperhidrofobiklik sağlamıştır (Şekil 2.11).



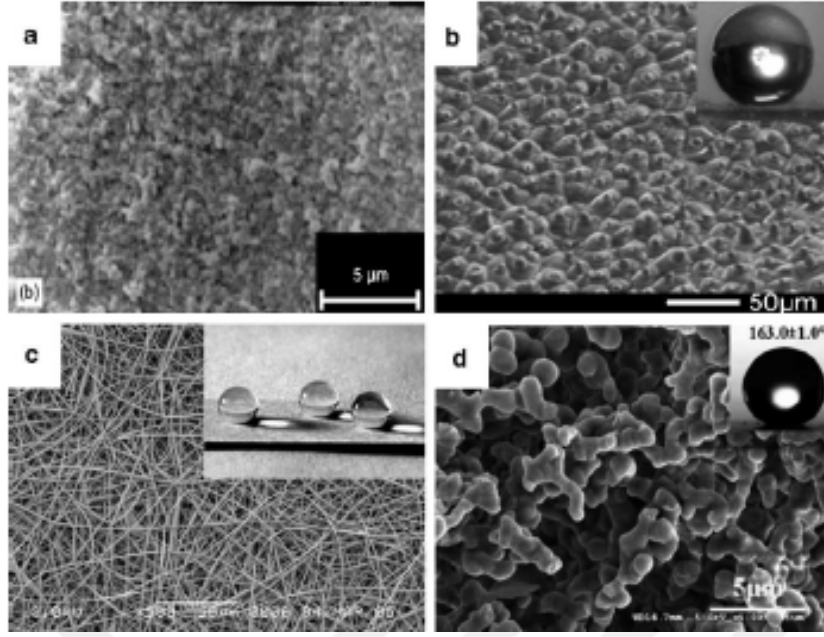
Şekil 2.11. Ana Maddesi Florin Olan Malzemelerden YüzeY Pürüzlülüğü ile Süperhidrofobik YüzeY Elde Etme SEM Görüntüleri. a) Petek Yapı Görüntüsünün Eldesi için Polimer Çözeltiden Döküm Yöntemi Kullanılmıştır. b) Ppy Gözenekli Filmlerin Elektropolimerizasyon ve Kimyasal Polimerizasyon ile Eldesi

Kaynak: (Shiu vd., 2005:325)

Düşük yüzeY enerjisine sahip bir diğEr malzeme ise polidimetilsilokzandır (PDMS). Floropolimer malzemeler gibi PDMS'de malzeme olarak hidrofobik özellikte olduğu için bu konu ile ilgisi olan araştırmacılar çeşitli yöntemler ile süperhidrofobik yüzeYler elde etmiştir.

PDMS yüzeYleri üzerine yapılan çalışmalarda, Khorasani ve arkadaşları CO₂ basınçlı lazerler ile yüzeYi pürüzlü hale getirmişlerdir (Khorasani vd., 2005:249). Pürüzlülük ile beraber temas açısı 175° sağlanmıştir. DiğEr bir araştırmacı olan Jin ve arkadaşları yüzeYi pürüzlü yapmak için lazer dağlama yöntemi kullanmıştir. Bulmuş olduğu temas açısı 160° dir. Sun ve arkadaşları ise lotus yaprağından ilham almıştir (Şekil 2.12).

PDMS malzemesini döküm yöntemi ile klavuz olarak kullandığı lotus yaprağından yapmıştir. Ma ve arkadaşları süperhidrofobik eldesi için PS-PDMSS kopolimeri ile elektro spin yöntemini kullanmıştir. Za ve arkadaşları nemli ortamda PS-PDMS çözeltisini kullanarak döküm yöntemi ile süperhidrofobikliği sağlamıştir (Khorasani vd., 2005:249).



Şekil 2.12. PDMS Esaslı Malzemelerin Farklı Yöntemler ile Süperhidrofobik Yüzeylerin SEM Görüntüleri a) PDMS Malzemesine CO2 Basınç Lazer ile Yüzey Pürüzlülüğü Elde Edilmesi b) Lotus Yapracağını Kılavuz Alarak Nano Döküm İle Süperhidrofobik Yüzey Elde Edilmesi c) PS-PDMS Süperhidrofobik Mebran d) PS-PMDS Çözeltilisinden Döküm Yöntemi ile Süperhidrofobik Yüzey Elde Etme

Kaynak: (Khorasani vd., 2005:248)

Temas halinde olan iki fazlı durumlar için sıvı ve katı faz arasında etkileşimden dolayı değişimler gözlenecektir. Bu sınırların kararlı bir yapıda olması için sınırların oluşması ve sınırın uzamasını sağlayan ara yüzey enerjinin oluşması gerekir. Sistemin kararlı bir şekilde olması için enerjinin minimum seviyede olması gerekir. Üç tip ıslatma vardır; yayılarak ıslatma, yapışarak ıslatma, daldırarak ıslatma (Quere, 2002:39).

2.3.3.İslatma Teorileri

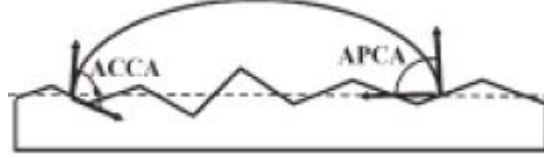
İslatma durumu yüzeyin temas açısı durumu ile farklılık göstermektedir. Temas açısının farklılığın en büyük nedeni ise yüzeyin ideal olmayışı yani kısaca yüzey pürüzlülüğü ve kimyasal olarak homojen olmamasındandır.

2.3.3.1.Heterojen Yüzeyler

Heterojen yüzeyler adından da anlaşılacağı gibi homojen yüzeye sahip olmayan durumlar için tanımlanmıştır. Yüzey incelendiğinde farklı kompozisyonların olduğu ve gerilimlerin aynı olmadığı görülmektedir (Patankar ve Langmuir, 2003:19).

2.3.3.2. Pürüzlü yüzeyler

Yüksek oranda yüzey pürüzlülüğüne sahip olduğu için ideal yüzeyler gibi değildir. Bu yüzeylerden farklı olarak bir kompozit ara yüzey oluşur. Katı-gaz (SG), sıvı-gaz (LG), katı-sıvı (SL) olmak üzere üç ara yüzey vardır. Ara yüzeyin artışı temas açısını arttırırken damlanın yuvarlanarak yüzeyden uzaklaşmasını sağlayan temas açısı histerisi de azalır (Şekil 2.13).



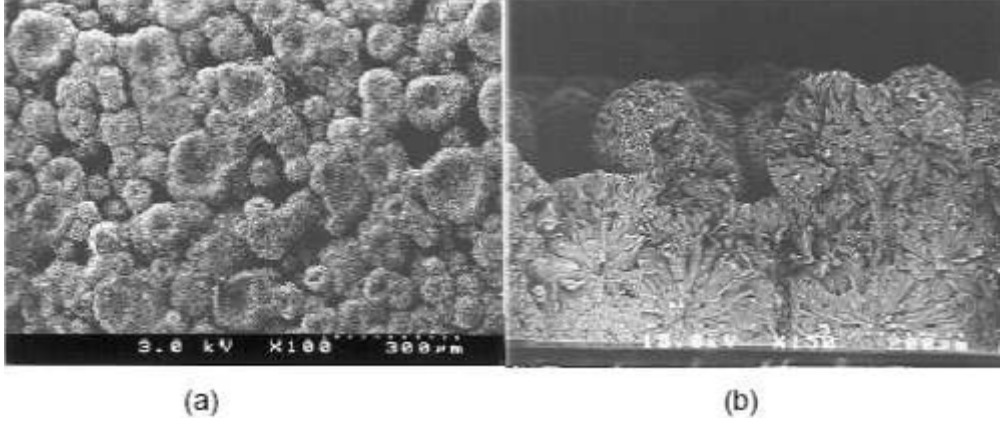
Şekil 2.13. Gerçek Temas Açısı (ACCA), Görünen Temas Açısı (APCA)

Kaynak: (Marmur, 2008:34).

Sıvı gaz ara yüzeyi yani gerçek temas açısı bölgesel katı yüzeylerin teğetleri arasında kalır. Sıvı-gaz ara yüzeyi nominal katı yüzeydeki açıyı temsil eder. İki temas açısının birbirinden çok farklı olması normaldir. Çizgisel gerilimin ihtimali söz konusu olduğu durumda gerçek temas açısı katı yüzeylerinin gerilimi dikkate alınırken pürüzlü yüzeyler için bu durum söz konusu değildir. Heterojen yüzeyler için bir uçtan diğer uca farklılık göstereceğinden temas açısı ölçümü zordur (Marmur, 2008:34).

Pürüzlü yüzeylerin araştırılması ile alakalı bilim insanları farklı yöntemler bulmuşlardır. Pürüzlü yüzeylerin temas açısı üzerindeki etkisini ilk olarak Wenzel ve Cassie Baxter isimli araştırmacılar bulmuştur (Lai, 2008:79).

Onda'nın oluşturmuş olduğu çalışmada alkilketen dimer (AKD) ve kırık bir AKD ile farklı kompozisyon oluşturulmuş olan 1,4 diokzan çözeltisi ile temas açıları ölçülmüştür (Şekil 2.14).

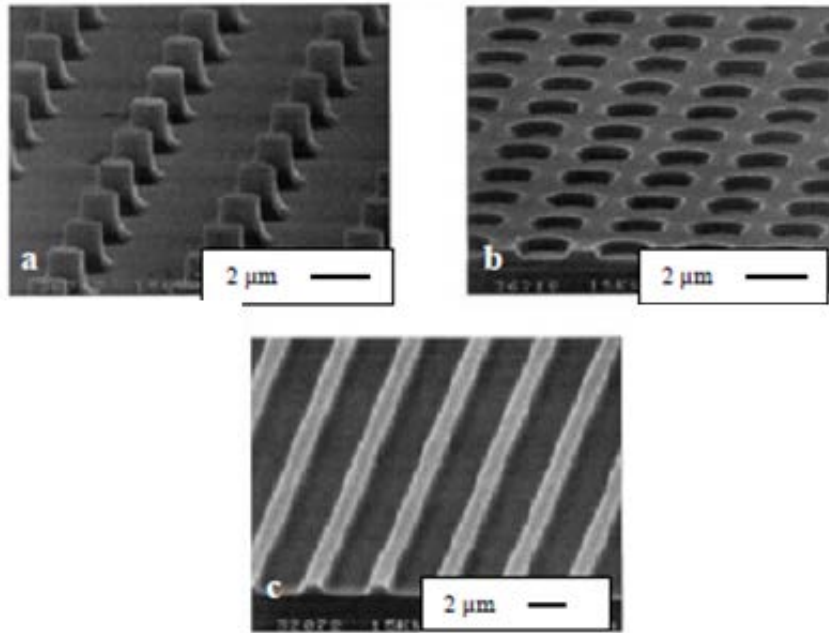


Şekil 2.14. AKD Kırık Yüzeyin SEM Görüntüsü a) Üstten b) Yandan Görünüm

Kaynak: (Cottin vd., 2003:44)

Test ölçümü sıvı damlası yüzeye damlatılarak yapılmıştır. Kırık AKD yüzeyinin temas açısı 174° gelirken diğer AKD'nin temas açısı 109° gelmiştir (Cottin vd.,2003:44).

Bir diğer araştırmacı olan Bico sivri uçlu, oyuklu ve boşluklu yüzeylerin hidrofobik etkisini araştırmak için çalışmalar yapmıştır. Bu çalışmalar geçirimli elektron mikroskopunda (TEM) incelenmiş olup Şekil 2.15'de verilmiştir.



Şekil 2.15. Farklı Yüzeyler Dokularınının Temas Açısı Üzerine Etkisini Belirlemede Kullanılan Yapılar a) Sivri Uçlu Yüzeyler b) Boşluklu Oyuklu Yüzeyler c) Çizgili Yüzeyler

Kaynak: (Bico vd., 1991:48)

Yukarıdaki Şekil 2.15'de Cassie –Baxter eşitliğine göre teorik temas açısı değerleri ile aşağıdaki tablo 2.1'de kıyaslanmıştır (Bico vd, 1999:48).

Tablo 2.1. Yüzey Temas Açılıları

Yüzey Yapısı	Q_s	Q_a	Q_r	Q_c
Düz Yüzey	1	118	110	-
Oyuklu Yüzey	0.64	138	75	131
Dikey Çizgili Yüzey	0.25	165	132	151
Paralel Çizgili Yüzey	0.25	143	125	151
Sivri Uçlu Yüzey	0.05	170	155	167

Kaynak: (Bico vd, 1999:48)

Q_s =Katının alan kesri

Q_a =İlerleme temas açısı

Q_r =Ayrılma temas açısı

Q_c =Temas açısı

Yukarıdaki tablo 2.1’de incelendiğinde Cassie Baxter modeline göre boşluklu, oyuklu yüzey ile sivri uçlu yüzeyleri hesaplandığında teorik olarak uyumlu bir durumda olduğu görülmüştür. Sivri uçlu yüzeylerin temas açıları yüksek olduğu için su damlaları küre şeklindedir. Q_r temas açısı çizelgeye bakıldığı zaman sivri uçlu yüzeylerde en yüksektir. Bu durum da teorik olarak süperhidrofobikliğı desteklemektedir. Oyuklu yüzeylerin Q_r temas açısı en düşük olduğu için bu yüzeylerde süperhidrofobik etki beklememelidir. Tablo 2.1’de Q_s katının alan kesrine bakıldığı zaman diğerlerine göre en yüksektir. Buy durum Q_a ile Q_r arasındaki temas açısı histerisinin geniş olmasından kaynaklıdır.

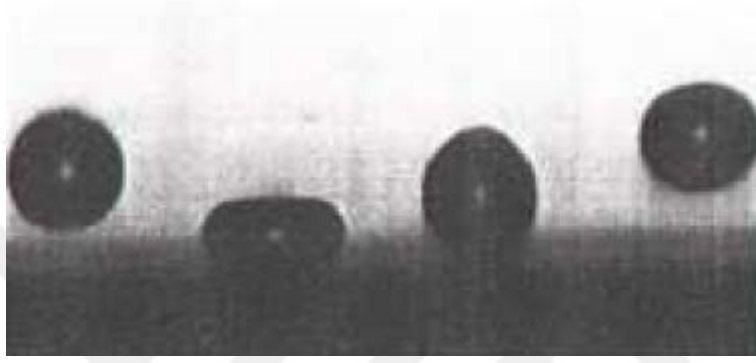
Bico’nun yapmış olduğu çalışma yukarıdaki sonuçlara göre değerlendirildiğinde, temas açılarındaki katı alan kesrinin düşük olması ve yüzeydeki o pürüzlülüğünün yüksek olması sonucuna varılmıştır.

Bu sonuç Cassie-Baxter teorisinden çok Wenzel’in teorisine uymaktadır. Bu durumu desteklemek üzere Patankar’da süperhidrofobik yüzeylerin de iki kriter olduğunu bildirmiştir.

Bu teoriler;

- Wenzel açısından Cassie-Baxter açısına ilerleyişinde görünür temas açısının değişmeden aynı kalması gerekmektedir.
- Görünür açı 180° 'ye yakın olmalıdır (Patankar,2003:19).

Bir diğer araştırmacı olan Quere'nin yapmış olduğu çalışmada yüzeye damlatılan damlanın hızı yüzeyin göstermiş olduğu tepki hızına eşit olduğunu söylemektedir (Şekil 2.16).



Şekil 2.16. Bir Damlanın Ultrafobik Bir Yüzeyle Hızla Çarpması ve Damlanın Aynı Hızla Geri Sıçraması

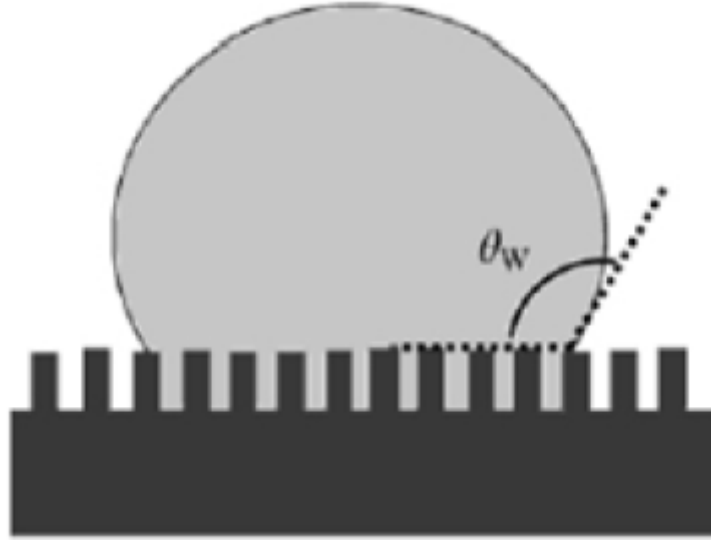
Kaynak: (Blossey, 2003:305)

Mikro akış yöntemlerinin gelişmesi ile beraber sıvı ile katı ara yüzeyinde oluşan kanalları akış direncini etkiler. Yüzeydeki pürüzlülüğü ancak yüzeydeki sürtünme kuvveti azaltır. Yukarıdaki oluşan nanometrik ve mikrometrik pürüzlülükler damlanın akmasını azalttığı için yüzey ile yaptığı temas açısı 170° olmuştur (Kim, 2002:480).

2.3.3.3. Wenzel Teorisi

Wenzel teorisi, pürüzlü yüzeylerde oluşmuş olan girinti ve çıkıntı yerlerine sıvının dolduğunu söylemektedir. Damlanın (sıvı-gaz ara yüzeyi) sıvı alanının düz yüzeylere göre pürüzlü yüzeylerin daha fazla ıslanacağını belirtmektedir. Su iticiliği pürüzlü yüzeylerde yüzeydeki enerji kaybından dolayı daha yüksektir (Wenzel, 1936:28).

Bu durumu Robert N. Wenzel isimli araştırmacı 1936 yılında bulmuştur ve bu yüzden Wenzel Durumu olarak literatüre geçmiştir (Şekil 2.17).



Şekil 2.17. Wenzel Durumu

Kaynak: (Wenzel, 1936:28)

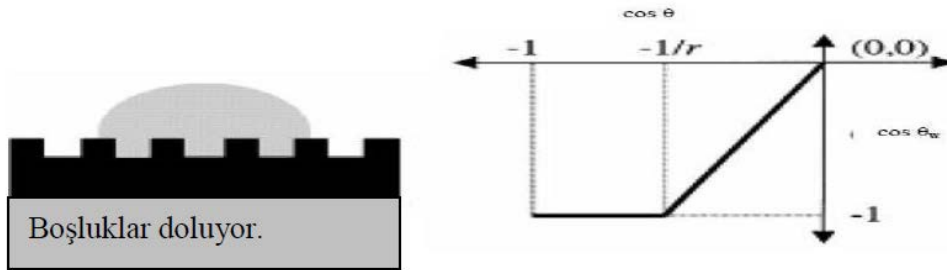
Damlanın altında kalan sıvı-katı temas yüzeyi, pürüzlü yüzeylerde pürüzsüz yüzeylere göre daha fazladır. Islatma pürüzlü yüzeylerde daha hızlı ilerler. Suyu sevmeyen hidrofobik malzemeler bu teoriyi sıvı-katı ara yüzeyi katı-hava ara yüzey enerjisinden daha fazla olmasıyla desteklemektedir (Şekil 2.18). Wenzel eşitliği denklem 2.2’de verilmiştir.

Wenzel Eşitliği ,

$$\cos\theta_w = R_f \cos\theta_y \quad (2.2)$$

- θ_w = Wenzel bağlantısındaki görünür temas açısı
- $\cos\theta_y$ = Young temas açısı
- R_f = Pürüzlülük faktörü

R_f pürüzlü bir yüzeyde 1’den büyük olması gerekmektedir.



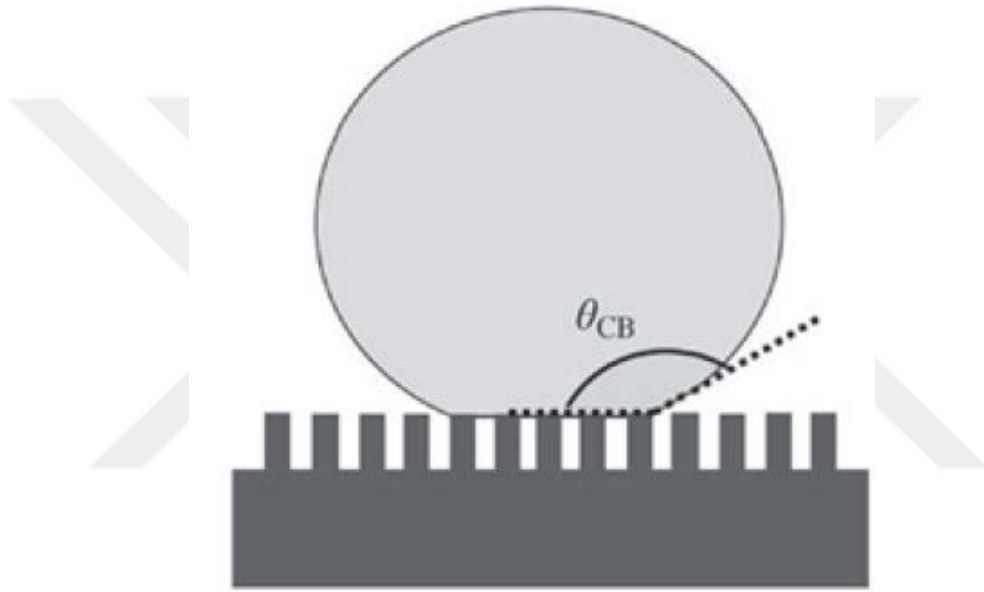
Şekil 2.18. a) Wenzel Modeline Göre Damlalar Pürüzlü Yüzeylerin Arasına Dolması b) Wenzel Tarafından Tahmini Yapılmış Açının Young Açısına Karşılık Gelmesi

Kaynak: (Wenzel, 1936:28)

Rf pürüzlülük faktörü 1'den büyük olmasından dolayı $\cos\theta_y < -1/Rf$ eşitliği durumunda temas açısı 180° 'dir. Bu bağlama göre pürüzlü yüzeylerde oluşan katı-sıvı ara yüzeydeki temas alanı arttıkça temas açısı artacaktır (Wenzel, 1936:28).

2.3.3.4. Cassie-Baxter Teorisi

Cassie-Baxter teorisine göre damla pürüzlü yüzeyde tabaka oluşturarak altta kalan havayı kapatır. Wenzel teorisinin aksine damlanın girinti çıkıntı bölgelerine girmeden yüzeyde kalır (Şekil 2.19). Bu teoriyi ismini veren Cassie ve Baxter 1944 yılında keşfetmiştir. (Cassie,1944:547).



Şekil 2.19. Cassie-Baxter Teorisi

Kaynak: (Cassie,1944:547)

$$\cos \theta_{cb} = \varphi_1 \cos \theta_{y,1} + \varphi_2 \cos \theta_{y,2} \quad (2.3)$$

φ_1 = Yüzey fraksiyonu

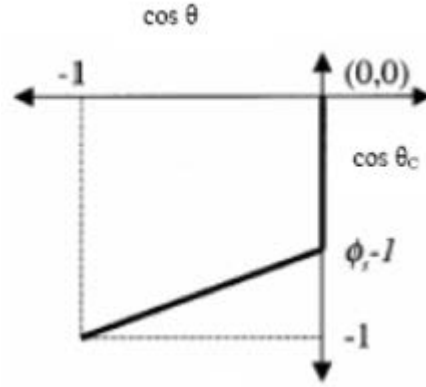
$\theta_{y,1}$ =Temas açısı

Φ_2 =Alan fraksiyonu

$\theta_{y,2}$ =Temas açısı

Yukarıdaki eşitliğe bakıldığında teoriye göre yüzey damlanın tepesinde kaldığı alan ile (Φ_2) havayı kapattığı alan (Φ_s) aşağıdaki denklem ile revize edilmiştir (Şekil 2.20).

$$\cos \theta_{cb} = \varphi_s \cos \theta_y + (1 - \varphi_s) \cos 180 = \varphi_s \cos \theta_y + \varphi_s - 1 \quad (2.4)$$



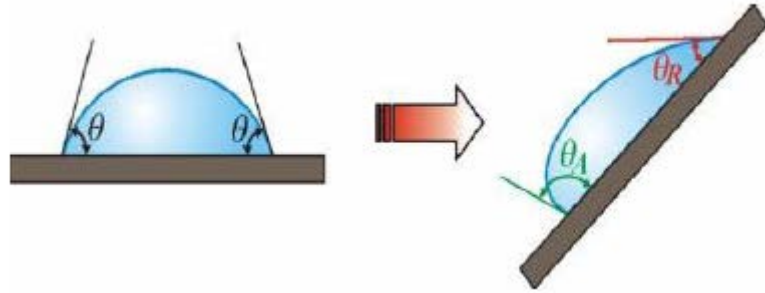
Şekil 2.20. Cassie-Baxter Tarafından Young Açısına Karşılık Olarak Tespit Ettiği Görünür Temas Açısı

Kaynak: (Patankar,2003:19)

Yukarıdaki grafik Cassi-Baxter teorisine göre görünür temas açısı $\theta_y=90^\circ$ olduğunda sonuç net bir şekilde değişebilir temas açısı 180° ise de $\theta_y=180^\circ$ olur (Patankar,2003:19).

2.3.4. Temas Açısı Histerisi

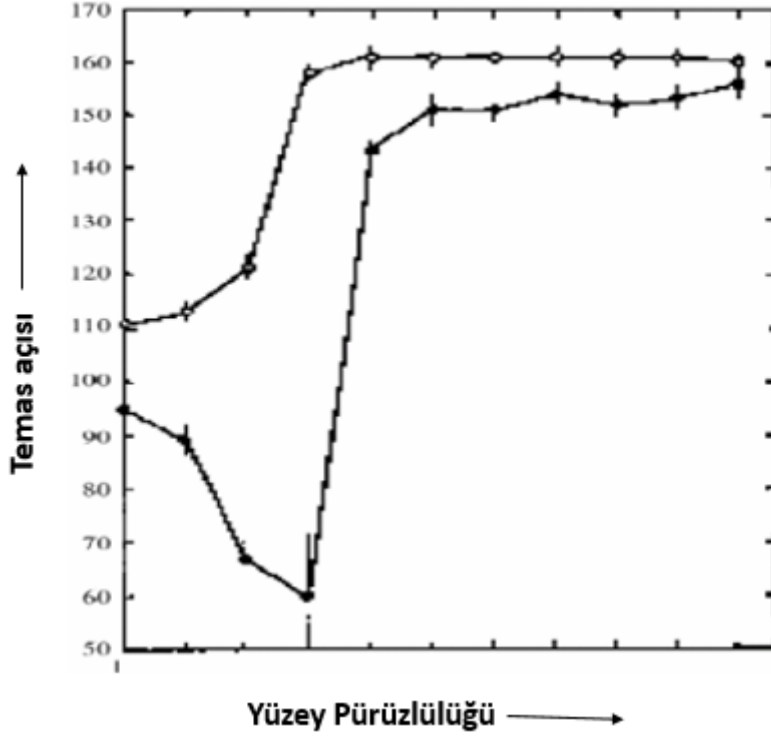
Su damlası eğimli bir yüzeyde, eğimin olduğu tarafta damla ilerlerken (θ_A) temas açısı arttığında damlanın yüzeyi terk ettiği (θ_R) yönde temas açısı azalacaktır. Yüzeyler young modeline göre ideal olmalıdır. İdeal olması için $\theta_R - \theta_A$ farkı minimum olmalıdır ($0-10^\circ$). Temas açısı histerisi (θ_{His}) ise $\theta_R - \theta_A$ 'dır.



Şekil 2.21. Temas Açısı Histerisisi

Kaynak: (Johnson,1964:43)

Temas açı histeris çalışmalarını ilk olarak 1964 yılında Johnson ve Dettre yapmıştır. Yüzey pürüzlülüğü temas açı histerisinde en önemli etkidir. Şekil 2.22'e bakıldığında pürüzlülüğün artması ile beraber temas açısı da artmaktadır (Johnson,1964:43).



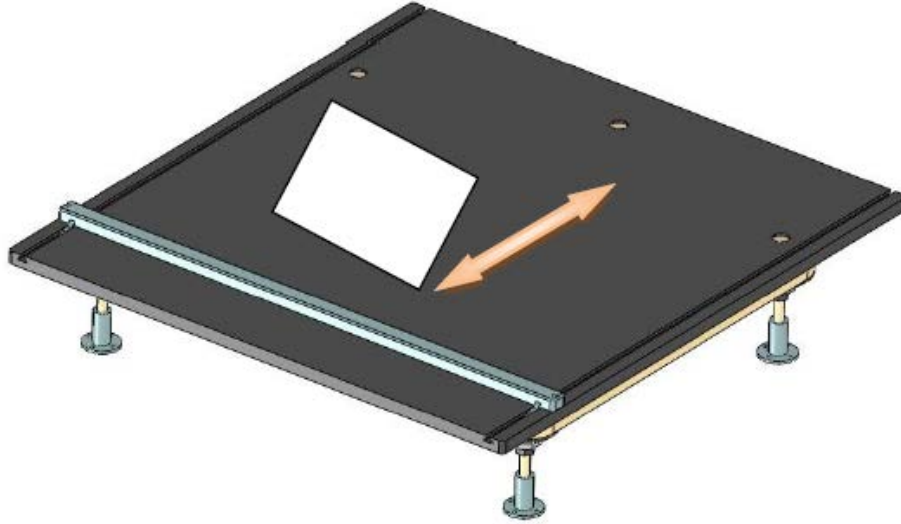
Şekil 2.22. Temas Açılarının Yüzey Pürüzlülüğüne Bağlı Olarak Değişimi

Kaynak: (Johnson,1964:23)

2.3.5. Temas Açısı Ölçüm Yöntemleri

Su ile katı yüzey arasındaki temas açısını ölçmek için birçok yöntem mevcuttur. En çok kullanılan yöntemlerden biri plaka tilt etme uygulamasıdır.

Plaka tilt etme yönteminde katı bir plaka bir kap içerisinde bulunan sıvı içerisine daldırılır. Temas açısı ölçmek için plaka eğimi, açısı ve sıvı yüzeyi yatay bir düzlemde sabit olacak şekilde ayarlanır. Bu yöntemin dezavantajı çok düzgün ve büyük olması ayrıca çok miktarda suya ihtiyacı olmasıdır. Bu yöntemle her zaman pratik bir şekilde temas açısı ölçülemez (Adamson,1967:45).



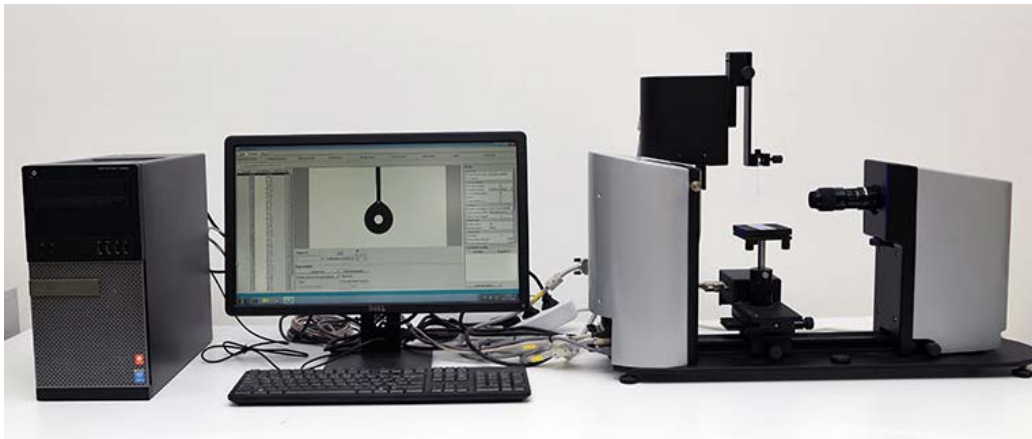
Şekil 2.23. Plaka Tilt Edilme Yöntemi

Kaynak: (Adamson,1967:45)

Bir başka yöntem ve en çok tercih edilen yöntem temas açısı gonyometre yöntemidir. Damla görüntülerini otomatik olarak analiz eden bir cihazdır. Bir şırınga yardımı ile sıvı damlası düz yatay bir zemine damlatılır. Işık kaynağı ile damlatılan yüzey aydınlatılarak incelenir. Bu yöntem ile damlanın ilerleme ve ayrılma açıları ölçülebilir. Ölçümün doğru bir şekilde olması için damlanın bırakıldığı yer, dengeli bir konumda olmalıdır (Şekil 2.24).

$$D^3\pi(2-3\cos\theta+\cos^2\theta)=V24\sin^3\theta \quad (2.5)$$

Yukarıdaki denklem 2.5'de formül kullanılarak damlanın çapı(D) ve hacmi(V) hesaplanabilir.



Şekil 2.24. Temas Açısı Gonyometresi

Kaynak: (Hünitek,2020)

2.4. Antibakteriyel Etki

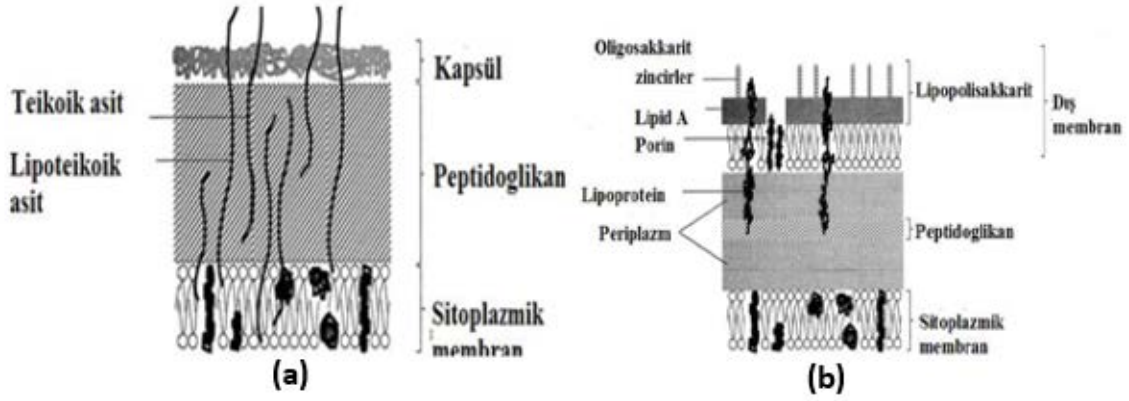
Herhangi bir mikroskop ile bakılmadan görülmeyecek kadar küçük olan canlılara mikroorganizma denir. Mikroorganizmalar, bakteriler, mantarlar, virüsler ve algler olmak üzere dört ana başlıkta incelenir. İçinde yaşamış olduğumuz zaman da insanlar vakitlerinin büyük kısmını çalışarak ve dışarıda topluluk içerisinde buldukları için (kapalı alanlar, ofisler, metro istasyonları, hava alanları vb.) hastalıklar kolay bir şekilde bulaşır (Morones vd.,2005:16). 2019 yılının son aylarında Çin'in Wuhan şehrinde tespit edilen ve 2020 yılında Türkiye olmak üzere Dünya'yı etkisi altına alan Covid-19 (Korona Virüs) bulaş hastalık açısından en gerçek ve en yakın örnektir. Toplu olarak yaşanan yerlerde bulaş oranını azaltmak için şahsi temizlik, ortam temizliği ya da mikroorganizmaların üremesini önleyen antibakteriyel madde kullanılması gerekir.

2.4.1. Bakteriler

Doğada bilinen ve bilinmeyen birçok bakteri mevcuttur. Bu bakterilerin bir kısmı insanlarda hastalık yapmaktadır diğer kısmının insanlar üzerinde hiçbir zararı yoktur. Yaşama alanları incelendiğinde yapılan çalışmalara göre her ortamda yaşayabildiğini bilmekteyiz.

Bakteriler boyu 0.1-10 µm arasında prokaryotik tek hücreli mikroorganizmalardır. Bakteri sınıflandırmaları şekil, solunum, beslenme ve boyalamalarına göre değişir. En çok rastlanan sınıflandırma çeşidi boyamalarına göredir. Gram pozitif ve gram negatif olmak üzere ikiye ayrılır. Danimarkalı Christian Gram 1884 yılında bu yöntemi ilk defa keşif ettiği için soy ismi verilmiştir (Şekil 2.25).

Gram pozitif bakteriler mavi-mor rengi verir, pembe-kırmızı renk verenlere gram negatif bakteriler denir. Mikroskop altında bakıldığında renk ayrımında hangi bakteri olduğu rahatlıkla tespit edilir (Virella,1997:46).



Şekil 2.25. (a) Gram Negatif Bakteri Hücresi (b) Gram Negatif Bakteri Hücresi

Kaynak: (Johnson vd.,2002:74)

2.5.Antibakteriyel Sistemler

Genel olarak mikropları ortamdan uzaklaştırmak veya öldürmek için kullanılan bir çeşit dezenfektandır. Üremesi zararlı olan organizmalara karşı bir direnç göstermektedir. Antimikroyabiyel etki ile beraber sistemde bulunan organizmanın üreme fonksiyonunu bozar.

2.5.1.Sterilizasyon ve Dezenfeksiyonda Kullanılan Fiziksel Yöntemler

2.5.1.1. Isı

Sterilizasyon için uygulanan en basit ve kolay yöntem ısıyı arttırmaktır. Sporlar hariç 100°C’de yaklaşık 3 dakikada bakteriyi öldürme etkisi vardır. Sporları yok etmek için ısı 121°C ise en az 15 dakika olması gerekir. Bakterilere ısı uygularken buhar ile uygulanmalıdır. Nemli ortamda ısının yüksek olması bakterileri öldürme etkisini artırır. Nemli ortamda sterilizasyon sağlamak için otoklav ve basınçlı tencere kullanılır. Eğer kuru bir ortamda sterilizasyon sağlamak istiyorsak ısıyı yaklaşık 165°C ve süre ise en az 60 dakika olmalıdır (Muvaffak ve Ekrem, 1995:86).

2.5.1.2. Işınlama

Sterilizasyon sağlamak için kullanılan bir diğer yöntem ultraviyole ışın yöntemidir. Son zamanlarda tek kullanımlık ürünlerin çoğu ışınlama yöntemi ile sterilize edilir.

Örnek olarak gıda sektörü verilebilir. Bu yöntem ilk kez 1940 yılların başlarında tıp ve gıda alanlarında gama ışınları yöntemi kullanarak yapılmıştır.

Bu yöntem iyonlayıcı ışın türüdür. İyonlayıcı ışınlar ile etkileşim yaptığı yüzeyden elektron kopararak canlı hücrelerin DNA yapısını bozar böylece mikroorganizmaların üremesini engeller (Muvaffak ve Ekrem, 1995:86).

2.5.2 Fiziko- Kimyasal Yöntemler

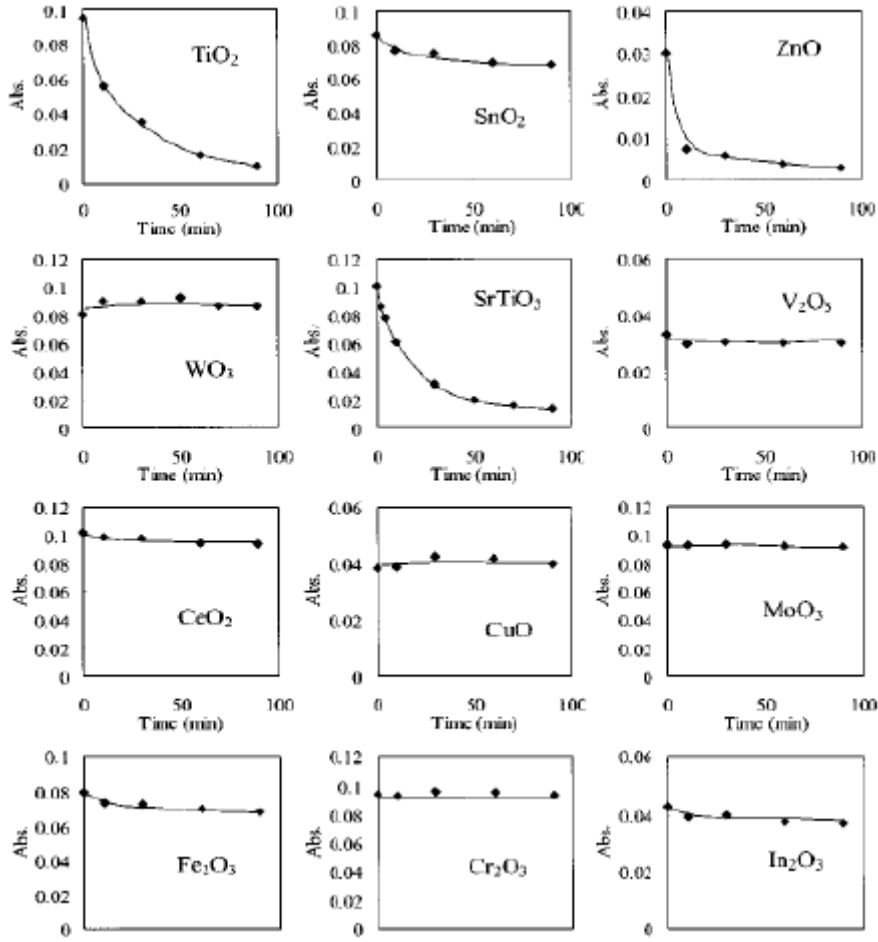
2.5.2.1. Fotokatalitik Sistemler

Fotokatalitik etkiye sahip birçok malzeme olmasına rağmen yarı iletken foto katalizör sistem olan metal oksit bileşikler daha çok tercih edilir. Bunun nedeni olarak metal oksit valans bantları diğer iletkenlere göre oksitleyici etkisi yüksek olması olarak açıklanır.

Fotokatalitik etkiyi, içerisinde bulunduğumuz her ortamda (iç/dış mekânlar, yer/duvar kaplamaları, mobilyalar, okullar, klinikler vb.) kullanabilmek için çeşitli araştırmalar yapılmaktadır.

1972 yılında TiO_2 'in (titanyum dioksit) fotokatalitik etkisi araştırılmış olup uyumluluk, kimyasal kararlılık ve maliyet açısından en popüler malzeme olarak keşif edilmiştir. TiO_2 bulunduğu yüzeydeki kirleri kendi kendine temizleme özelliği olan bir malzemedir. Ultraviyole veya florasan ışığı ile beraber aktif oksijen yapı içerisinde organik malzemelerin yapısını bozarak oksitler böylece bakterileri bertaraf ederek ortamdan kaldırır (Wang ve Lewis, 2006:421).

Fotokatalitik etkiye sahip olan TiO_2 kadar çok bilinmese de ZnO son zamanlarda yapılan çalışmalarda dikkat çekmiştir. UV ışına altında TiO_2 'ye göre daha fazla fotokatalist etkiye sahipken fotokoroza uğraması bir dezavantajdır. Bazı metal oksitler yüksek Fotokatalitik etkiyi sağlarken (TiO_2 , ZnO , $SrTiO_3$) bazıları ise düşük fotokatalitik (V_2O_5 , CeO_2 , CuO , MoO_3 , Cr_2O_3) etkiye sahiptir (Şekil 2.26).



Şekil 2.26. Metal Oksitlerin Fotokatalitik Aktivite Karşılaştırma

Kaynak: (Miyachi ve Nakajima, 2002:14)

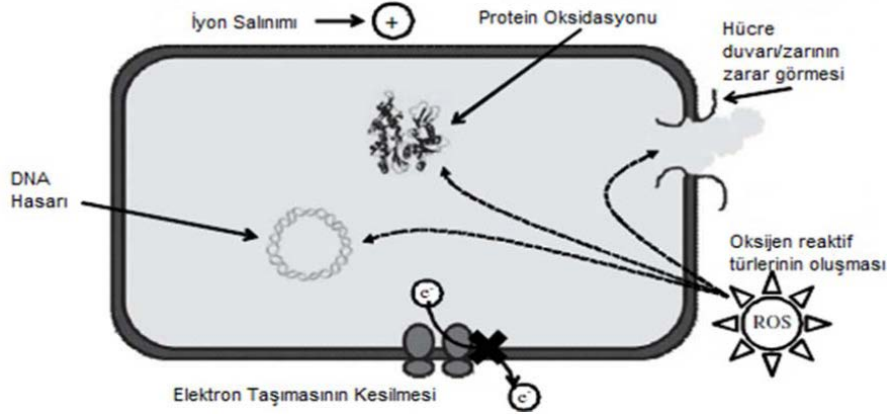
2.5.3. Metal İyonu İçeren Sistemler

Metal iyonu içeren ağır metaller zehirli oldukları için hücrenin içerisindeki proteinlerle etkileşime girer ve hücreyi öldürür. Antibakteriyel içeriği yüksek olan metal olarak bilinen gümüş metaller arasında en etkindir. $Ag > Hg > Cu > Cd > Pb > Co > Au > Zn > Fe > Mn > Mo > Sn$ (Lee vd., 2001:22).

Metal veya metal oksit büyük partiküllü parçacıklara göre yüzey alanları daha geniş oldukları için antibakteriyel etkisi yüksektir. Raghupathi vd (2011:27) antibakteriyel etkinin partikül büyüklüğü ile ters orantılı olduğunu bildirmiştir. Yapılan araştırmalar sonucunda ZnO'nin antibakteriyel etkisi nanopartiküllerin mikro partiküllere göre fazla olmasından dolayı daha yüksektir. Antibakteriyel etki yüzey alanı, partikül şekli, konsantrasyonuna ve kristal yapısına bağlıdır (Yamamoto, 2001; Zhang vd., 2007; Raghupathi vd., 2011:27).

Siva vd (2019) yapmış olduğu çalışmada ZnO'nin gram pozitif S.aureus ve gram negatif E.coli bakterisine karşı etkili olduğunu görmüştür.

Nanopartiküllerin antibakteriyel etkisi partikül boyutunun azalması ile artmaktadır. Etki mekanizması tam olarak bilinemese de bakterinin ölümü ya da üremesi engellediği bilinmektedir. Aşağıdaki şekil 2.27’de nanopartiküllerin antibakteriyel etki mekanizması gösterilmiştir.



Şekil 2.27. Nanopartiküllerin Antibakteriyel Üzerindeki Mekanizması

Kaynak: (Xie vd., 2011:60).

Yukarıdaki şekle göre nanopartiküllerin etki mekanizması şöyle açıklanabilir. Öncelikle nano partiküller hücre zarında birikerek zarı bozar ve içeriye girer daha sonra metal salınım ile hücre duvarına bağlanır. Hücre içerisinde oksit sağlayıcı reaktif türler hidrojen peroksitin(H_2O_2) hidroksil radikali(OH) ve süper oksitler(O_2^-) ayrılır. Daha sonra oluşmuş olan oksijen reaktif türleri (ROS) protein, DNA ve lipitler ile etkileşime girerek hücrenin ölmesine sağlar (Xie vd., 2011:60).

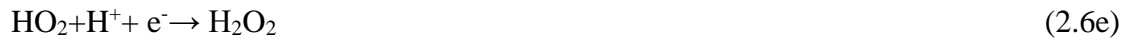
2.5.4.Çinko Oksit'in Antibakteriyel Etkileri

Metal oksit içerisinde bulunan çinko oksit (ZnO) yüksek fotokatalitik etkiye sahip, yüksek elektrik iletkenliği ve UV absorpsiyon yüksek antibakteriyel etkiye sahiptir. Yapılan araştırmalara göre antibakteriyel etkinlik mantarlardan çok bakteriler üzerinde etkisi yüksektir.

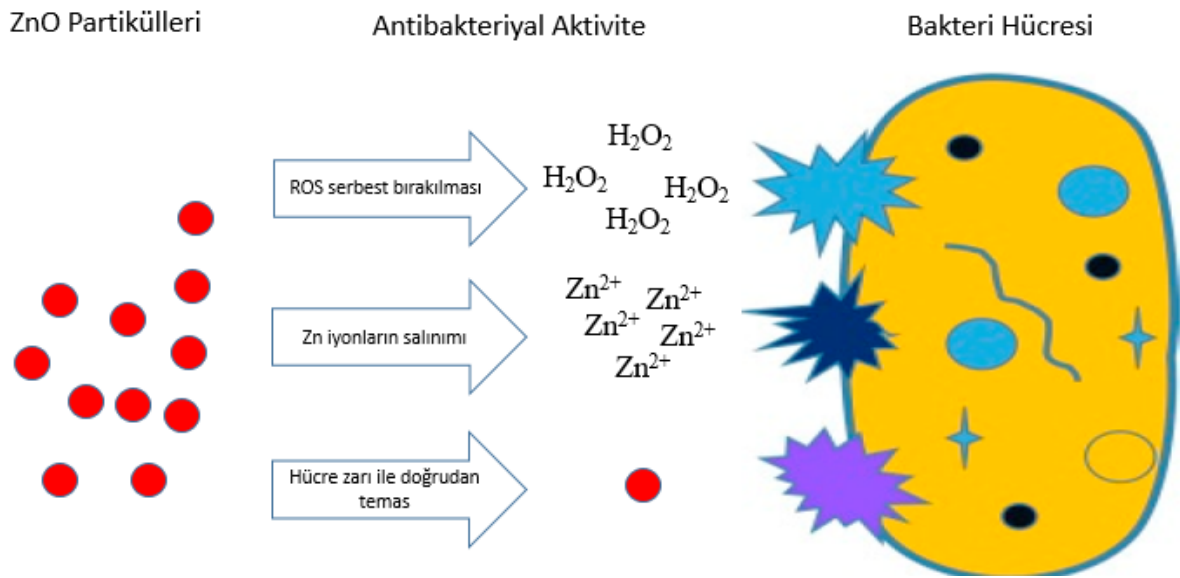
ZnO biyolojik uyumlu bir metal oksittir. Bu yüzden birçok farklı sektörde (kozmetik sektörü, medikal sektörleri vb.) kullanılmaktadır.

ZnO'in antibakteriyel etki mekanizması yapılan araştırmalar neticesinde çalışmalar iki hipotez üzerinde yoğunlaşmıştır. Birinci hipotez yüzeyin pürüzlü yapıya sahip olması ikinci hipotez ise elektron çiftleri yaymaktır.

Birinci hipoteze göre ZnO'in yüzey pürüzlülüğü olması sonucunda bakteriler hücre zarını zarar verir ve mekanik özelliğini kaybeder. İkinci hipoteze göre ise ZnO nano partikülleri UV ya da görünür ışığa maruz kaldığında elektron çiftleri oluşur. Bu elektron çiftleri ile peroksit üretir ve etki ettiği bakterilerin içine girerek öldürür (Yang vd., 2009:13).



Çinko oksit in yapılan literatür çalışmalarında dezenfeksiyon etkisi olduğu görülmüştür. Şekil 2.28'de de görüldüğü üzere reaktif oksijen türleri hücre duvarlarını zarar vererek mikroorganizmaları öldürür. Yine aynı şekilde diğer bir ihtimal olan Zn iyon salınımı ile beraber Zn^{2+} hücre duvarını zarar vererek protein yapılarının dengesini bozar.



Şekil 2.28. ZnO 'in Antibakteriyel Etki Mekanizması

Kaynak: (Xie vd.,2011:77)

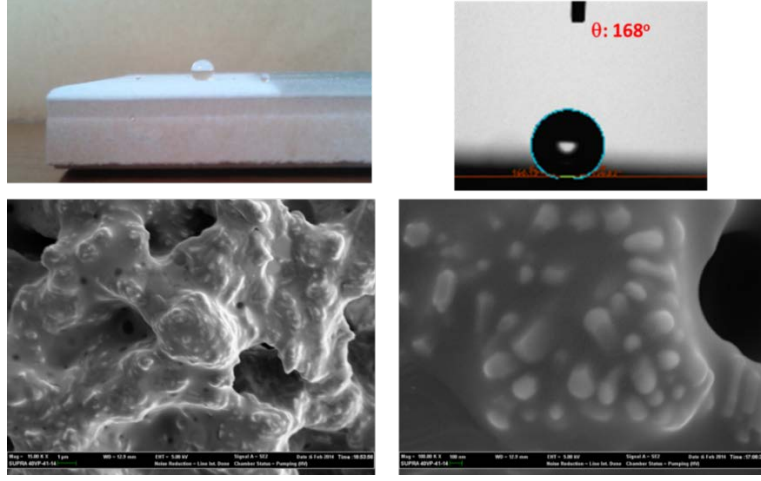
2.5.5.ZnO'in Antibakteriyel Aktiviteye Etki Eden Faktörleri

Yapılan literatür araştırmalarında ZnO'in antibakteriyel özellik oluşturduğu görülmektedir. Antibakteriyel aktivitesini arttıran faktörler partikül boyutu, ZnO'in konsantrasyonu ve mikroorganizma doğası olarak üç grupta incelenmektedir.

İlk faktör olarak partikül boyutunu ele alırsak yüzey alanı ile partikül boyut arasında ters orantı olduğunu bilinmektedir yani ZnO'in partikül boyutunun azalması ile yüzey alanı artmaktadır. Böylece daha fazla mikroorganizmalar ile temas halinde olurlar ve dezenfeksiyon verimi artarak antibakteriyel aktivitesinde artış gözlenir. Diğer bir faktör olan ZnO'in konsantrasyonu artması ile dezenfeksiyon etkisi doğru orantılı bir şekilde artmaktadır. Yapılan literatür çalışmalarında görülmüştür. Narayan ve arkadaşları (2012) S.aureus, E coli Enterococcus faecalis ve Pseudomonas aeruginosa ZnO konsantrasyonun (20-100 µg/ml) etkisini araştırmıştır. Yaptığı çalışmada 20µg/ml konsantrasyonunda bile yüksek antibakteriyel etkiyi görmüştür (Perelshtein.,2009:363). Yapılan diğer çalışmalara göre son faktör olan ZnO'in mikroorganizmalara aktivasyonu gram pozitif organizmaların gram negatife göre daha fazla dezenfektan ettiği görülmüştür. Bunun nedeni olarak gram negatifin organizma duvarı daha kalın ve aktivite etmesi zor olduğu için hücre içerisine girmesi kolay olmamasıdır (Perelshtein.,2009:363).

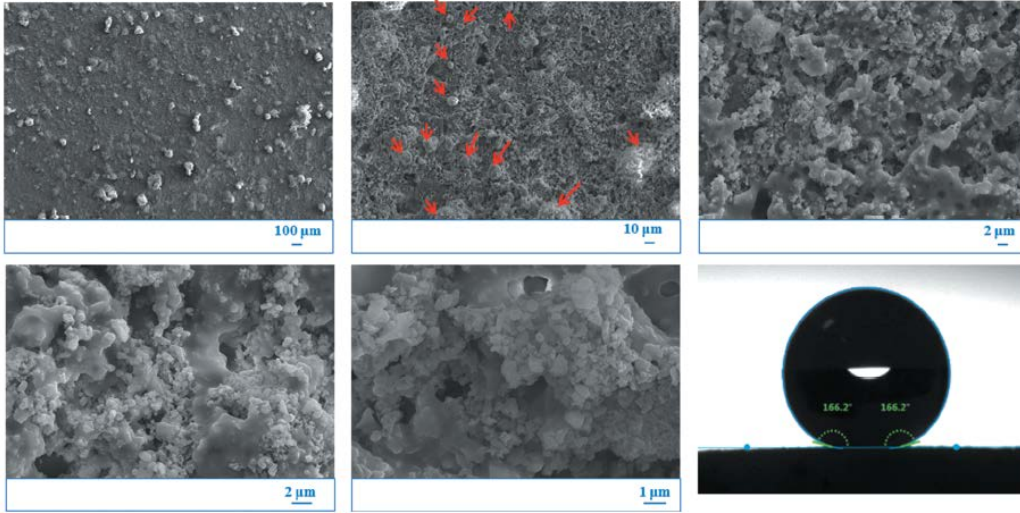
2.6.Seramik Yüzeylerde Süperhidrofobik ve Antibakteriyel Özellik Eldesine Yönelik Literatürde Yapılan Çalışmalar

Açıkbaş ve arkadaşlarının çalışmasında β -Si₃N₄ tozları kullanarak seramik karoda kullanılan surları geliştirilmiş ve pişme sonrasında polimer kaplama ile kapladıktan sonra süperhidrofobik yüzey elde edilmiştir. Temas açısı değeri yaklaşık 170°'dir. Şekil 2.29'da temas açısı verilmiştir (Açıkbaş, 2015:7). Açıkbaş ve arkadaşları son olarak yaptığı çalışmada süperhidrofobik yüzey elde etmek için β -Si₃N₄ tozu ile mikro-nano yüzey morfolojisi geliştirmiştir. Bu çalışmada sinterleme rejiminin seramik yüzeylerin temas açılarına etkisi araştırmışlardır. 980°C'de 5 dk sinterlenmiş numunelerin temas açıları en yüksek 166° çıkmıştır. SEM-SE görüntüleri Şekil 2.30'da verilmiştir (Açıkbaş,2021).



Şekil 2.29. B-Si₃N₄ Tozları Kullanarak Sır Kompozisyonun Modifiye Edilmesiyle Elde Edilmiş Süperhidrofobik Yüzeyler

Kaynak: (Açıkbaş, 2015:7)



Şekil 2.30. Çeşitli Büyütmelerde 980°C’de 5 Dakika Sinterlenmiş ve SN Modifiyeli Sır ile Karo Yüzeyin SEN-SE Görüntüleri (Kırmızı Oklar, Yuvarlak Benzeri Küresel Taneli Yapıları Gösterir)

Kaynak: (Açıkbaş, 2021:8)

Cacciotti ve arkadaşlarının çalışmasında tetraetilortosilikat (TEOS) ve metiltrioksisilan (MTES) kullanarak püskürtme tekniği ile sırlı sağlık gereçlerinde SiO₂ kaplama yapmışlardır. Bu uygulamanın sağlık gereçlerinde hidrofobikliği ve leke direncini iyileştirdiği belirlenmiştir. Temas açığı 90° olarak ölçülmüştür (Cacciotti vd., 2014:24).

Gürbüz ve arkadaşları yapmış olduğu çalışmada seramik karo yüzeylerinde Ag⁺ katkılı kalsiyum fosfat tozu ve yüksek sıcaklığa dayanıklı TiO₂ kullanarak antibakteriyel etki ve %100 temizlenebilir yüzey sağlamıştır (Gürbüz vd., 2013:7).

Reinosa ve arkadaşları seramik karo sektöründe hidrofobiklik sağlamak için sır içerisine bakır ilavesi yapmıştır. 115° temas açısı ile hidrofobiklik özellik elde edilmiştir (Reinosa vd.,2013:39).

Yang ve arkadaşları ticari olarak üretilen seramik malzemelerin antibakteriyel ve mekanik özelliklerinin kırmızı çamur ve endüstriyel atıklardan gelen Zn ve Ag olduğunu belirler. %0.3 Ag ilave edildiğinde E.coli bakterinesine karşı %98.9 ve %99.5 oranında antibakteriyel etki sağladığını çalışmasında belirtmiştir (Yang vd., 2014:59).

Määttä ve arkadaşları sırlı seramiklerin temizlenebilirliğini sol jel yöntemi ile TiO₂ ve Zr ile kaplayarak suyun yüzeyle yaptığı temas açısını 97° bularak hidrofobik özellik elde etmiştir. Kaplamaların temas açısı üzerinde etkisi az olmasına rağmen temizlenebilirliği olumlu yönde etkilediğini ortaya koymuştur (Määttä vd.,2007:27).

Kuisma ve arkadaşlarının TiO₂ ve Zr kaplamalarının seramik karo yüzeylerinin temizlenebilirliği üzerinde etkisini araştırmıştır. TiO₂ kaplamaların Zr kaplamaya göre daha fazla temizlenebilirlik sağladığı ve elde edilen maksimum su temas açısı 80-90° olduğunu göstermiştir (Kuisma vd.,2007:27).

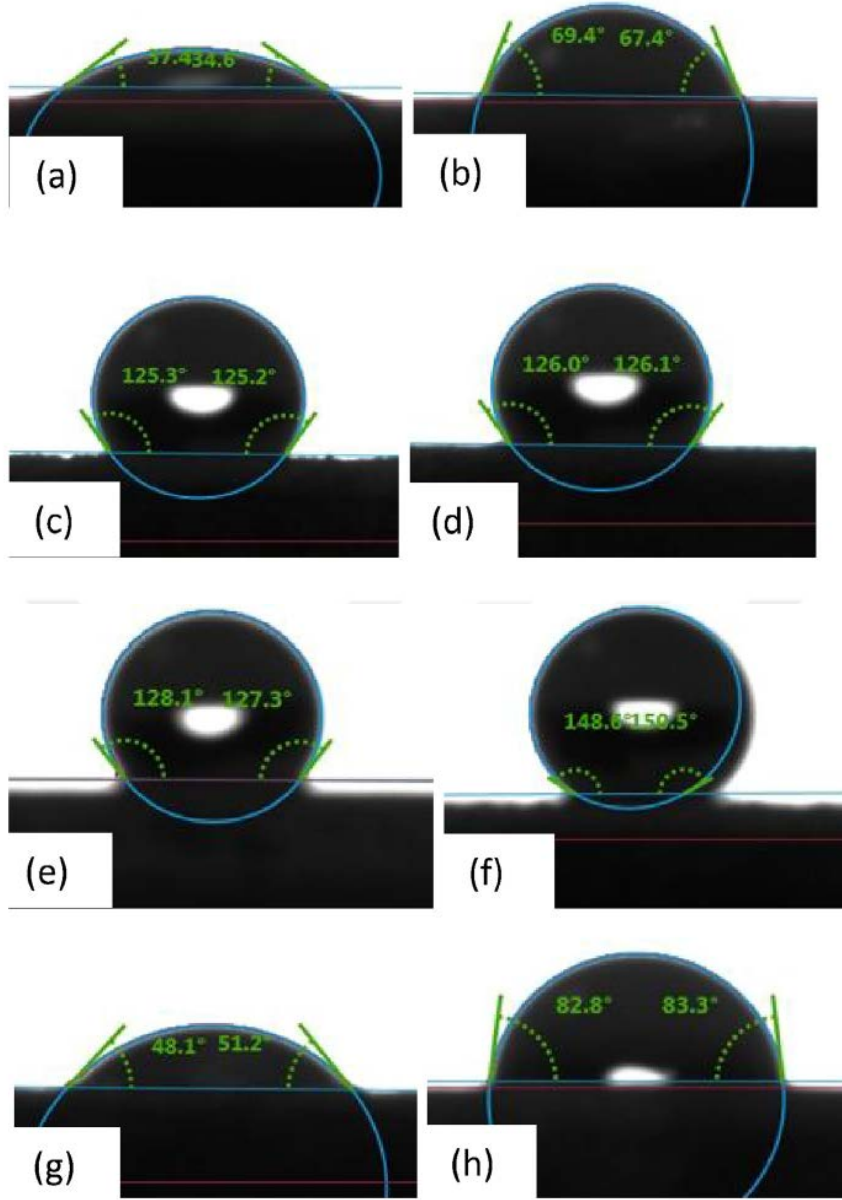
Kronber ve arkadaşları fluropolimer ve hidrid hibrid sol-jel yöntemi ile seramik karo yüzeylerinde lekelenme özelliğini iyileştirmek için kaplama çalışmışlar. Kaplama sonrasında istenilen hidrofobiklik sağlansada aşınma direnci azalmıştır. Kaplama miktarının artması ile aşınma dayanımı arttığı görülmüş, ancak temas açısı azalarak hidrofobik özelliği yitirmiştir (Kronberg vd.,2007:76).

Aydın ve Kunduracı'nın yapmış olduğu çalışmada seramik karo yüzeylerinde süperhidrofobik yüzey eldesi için inorganik bir kaplama malzemeleri ile pürüzlü yüzey oluşturacak alümina silikat toz karışımı hazırlanmıştır. Numuneler farklı sıcaklıklarda pişirilmiştir. Daha sonra bir polimer kaplama ile yaklaşık 95-105°C sıcaklıkta 55-70 dk boyunca kürleşmesi için beklenmiştir. Sıcaklığın artmasıyla temas açısının arttığını görmüştür (Aydın ve Kunduracı.,2017:23).

Bianchi ve arkadaşları dijital baskılı seramik üretiminde yüzeylere antibakteriyel ve fotokatalitik özellik kazandırmak için AgNP'ler katkılı mikro-TiO₂ ile çalışmalar yapmışlardır. Yaptığı denemeler neticesinde E.coli bakterine karşı antibakteriyel etki sağlanmıştır (Bianchi vd.,2020:13).

Bondi ve Niederhausern endüstriyel seramik karolarda titanya ve gümüş kaplama kullanarak kolay temizlenebilirlik ve antibakteriyel yüzey elde etmiştir. Yöntem olarak sol jel tekniğini kullanmıştır (Bondi ve Niederhausern, 2012:3).

Açıkbaş ve arkadaşlarının pişmiş seramik karolar üzerine polimer kaplayarak süperhidrofobiklik etkiyi araştırmıştır. Ticari olarak kullanılan sır yüzeyi ile Zn modifiyeli sır yüzeyi temas açısı ve antibakteriyel özellik açısından karşılaştırılmıştır. Maksimum temas açısı 150° olarak tespit edilmiştir (Şekil 2.31). Aynı zamanda seramik numuneleri antibakteriyellik özelliklerini belirleyebilmek için belli sıcaklık ve sürede ticari sırn yüzeyine polimer kaplanmıştır. Zn ile modifiye edilmiş sırn üzerine polimer kaplanmış ve herhangi bir işlem olmayan ticari sırnı staphylococcus aures(ATCC 6538) ve Pseudomonas (ATCC 15442) bakterileriyle ile testler yapılmıştır (koloni oluşturan birim mililitre başına, cfu/mL olarak ifade edilir).Test sonuçları aşağıdaki tablo 2.2’de belirtilmiştir. Sonuçlara göre Zn’in antibakteriyel üzerinde etkisi kanıtlanmıştır.



Şekil 2.31. Temas Açılarının Ölçümü (a) Herhangi Bir İşlem Yapılmamış Yüzey (b) Polimer Kaplı Yüzey (c) Zn Modifiyeli Yüzey 980°C 5dk İşlem Yapılmış (d) Polimer Kaplı Zn Modifiyeli 980°C 5dk İşlem Yapılmış (e) Zn Modifiyeli 1000°C 5dk (f) Polimer Kaplı Zn Modifiyeli 1000°C 5dk (g) Zn Modifiyeli 1100°C 30 Dk (h) Polimer Kaplı Zn Modifiyeli 1100°C 30 Dk İşlem Yapılmış

Kaynak: (Açıkbaş vd., 2017:136).

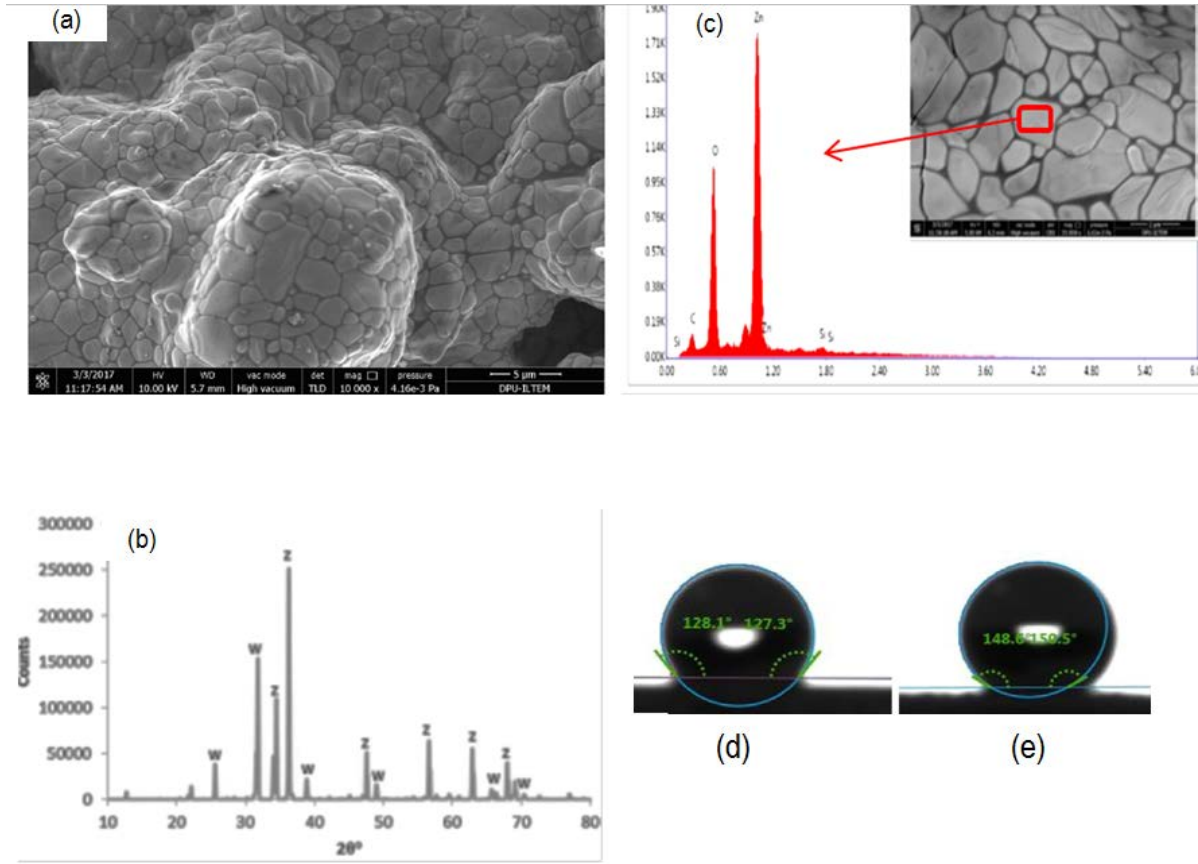
Tablo 2.2. Ticari, Polimer Kaplı, Ticari ve Polimer Kaplı ve Polimer Kaplı Zn Modifiyeli Sırlı Karoların Mikrobiyel Testleri

Mikroorganizma	Karo numunesi	Kontrol numunelerin sayısı(cfu/ml ^a)	Yüzey uygulama sonrası sayı (cfu/ml)	Azalma oranı (%)	Ticari karo yüzeye göre değişim
Staphylococcus aureus (ATCC 6538)	Ticari karo	210,000	6000	97.1	0
	Polimer kaplanmış ticari karo	210,000	93,000	55.7	+15.5 kat
	Zn ile modifiye edilmiş sırlı yüzeyine polimer kaplama uygulanan ticari karo	210,000	19	99.99	-99.7
Pseudomonas (ATCC 15442)	Ticari karo	560,000	30,000	94.6	+1.17 kat
	Polimer kaplanmış ticari karo	560,000	35,000	93.8	-86.7
	Zn ile modifiye edilmiş sırlı yüzeyine polimer kaplama uygulanan ticari karo	560,000	4000	99.3	12

Kaynak: (Açıkbaş vd.,2017:136)

2.7.Çinko Oksidin Antibakteriyel ve Süperhidrofobik Etkisi Üzerine Şimdiye Kadar Yapılan Çalışmalar

Seramik sırlarda da kullanılan ZnO, sırda oluşan çatlağı önlemek ve sırnın parlaklığını arttırmak için kullanılır (Karasu ve Sarıcaoğlu 2018:6). Süperhidrofobik ile yapılan çalışmalarda ZnO'in kendinden süperhidrofobik özelliği yapılan literatür araştırmalarına göre kısıtlıdır. Özcan ve arkadaşları ticari karoda kullanılan sırnın Zn metali ile modifikasyonunu sağlayarak farklı sıcaklıklarda pişirme işlemini yapmışlar daha sonra floropolimer kaplama ile yüzeyi kaplamışlardır. Kaplama sonrası süperhidrofobiklik ve antibakteriyel özellikler incelenmiştir (Özcan vd.,2018:12). Ticari olarak kullanılan karoların yüzeyine Zn ile modifikasyonu sağlanmış sır ve polimer kaplanmış yüzeylerin özellikleri kıyaslanmıştır. Polimer kaplanmamış yüzeyler 1000°C'de temas açısı yaklaşık 130° olurken polimer kaplama sonrası temas açısı yaklaşık 150° olmuştur. Sıcaklık 1000°C'den yüksek olduğu zaman yüzeydeki topografya bozulmuştur. Hidrofobik etki ZnO granüllerinin wilmenit kristallerine dönüşmesiyle azalmıştır. (Şekil 2.32) Yüzey polimer ile kaplanmış çinko ağırlıklı yüzeylerin yüzey enerjisi 5.4mJ/m²'dir.Sıcaklık 1100°C'ye çıktığı zaman ZnO granülleri wilmenit kristallerine dönüşür ve yüzey enerjileri 41.3mJ/m² olarak ölçülür. Yapılan bu çalışma neticesinde hidrofobik yüzey elde edilmesinde ZnO kristallerinin düşük yüzey enerjisi sebebiyle önemli etkisi olduğu görülmüştür. Bu yüzden çalışmada ZnO tozu tercih edilmiştir (Açıkbaş vd.,2021:240).



Şekil 2.32. (a) 1000°C Sonrası Zn Metali İle Modifiye Edilmiş Seramik Sırın Pişirim SEM Görüntüsü (b) XRD Analizi (Z: ZnO, W: Wilment Fazı), (c) EDX Analizi, (d) Polimer İle Kaplanmamış Yüzey Temas Açısı (~ 130°) (e) Polimer Kaplama Sonrası Yüzey Temas Açısı (~150°)

Kaynak: (Özkan vd.,2018:12)

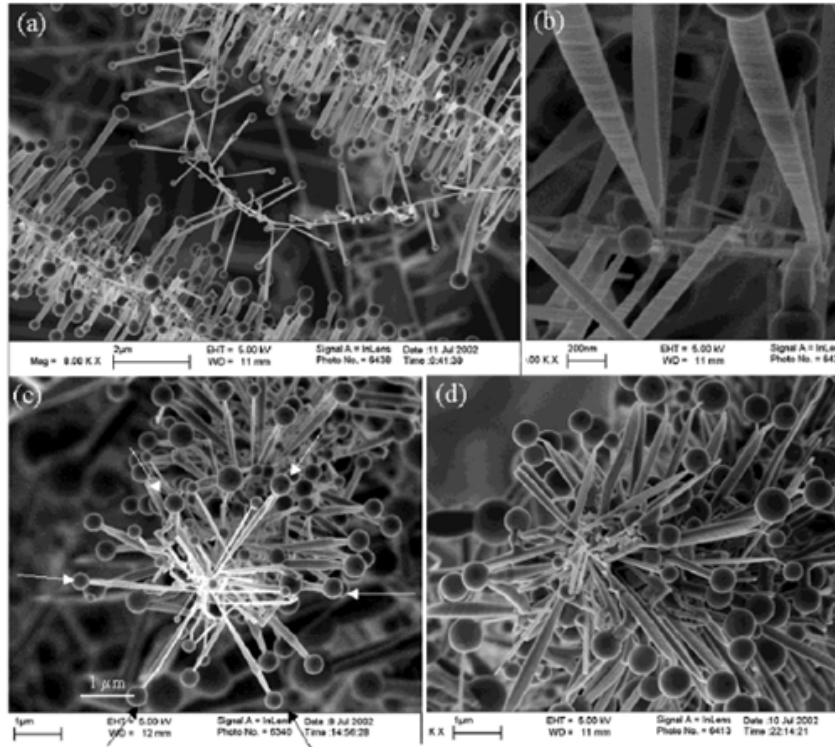
Çinko oksit ile yapılan araştırmalarda, çinko oksidin kendiliğinden süperhidrofobik ve antibakteriyel özelliğe sahip olduğu bildirilmiştir. Xuedong ve arkadaşları yapmış olduğu çalışmada süperhidrofobik yüzey elde etmek için ilk olarak yüzey enerjisi düşük cam ve silikonu altlık olarak kullanmışlardır. Çinko oksit film oluşturmak için $ZnO(NO_3) 2,0.02mol$ NH_4Cl 0.01 mol üre ve $5ml$ %25 amonyak çözelti ile belli sıcaklık ve nem de çinko oksit nano lif yüzey elde etmiştir. Yüzey alkonik asitler ile n-oktanoik (C8 asit), n-dodekanoik asit (C12 asit), n-tetradodekanoik asit (C14 asit), n-heksadekanik asit (C16 asit), n-oktadekanik asit (C18 asit) ile yüzeyi modifiye etmişlerdir. Daha sonra yüzey temas açıları ölçülmüştür (Tablo 2.3).Yapmış olduğu çalışmada süperhidrofobik yüzey elde etmiştir (Xuedong vd, 2002:8).

Tablo 2.3. Çeşitli Şekillerde Değiştirilmiş Çinko Oksit Mikro Yapılı Yüzeylerde Alkanoik Asitlerin Oranına Göre Temas Açılıları

Malzeme	Temas açıları			10 dakika sonra			24 saat sonra		
	θ_A	θ_R	$\Delta\theta$	θ_A	θ_R	$\Delta\theta$	θ_A	θ_R	$\Delta\theta$
C8 asit	151.2	123.5	27.7	151.2	57.2	94.8	120.5	16.5	104.0
C12 asit	152.5	127.0	25.5	150.0	59.0	91.0	124.7	22.7	102.0
C14 asit	153.0	131.7	21.3	148.2	115.7	32.5	139.5	31.5	108.0
C16 asit	157.0	150.5	6.5	160.0	145.2	14.8	153.5	131.5	22.0
C18 asit	158.0	157.0	5.2	157.0	153.0	4.0	155.2	148.8	6.7

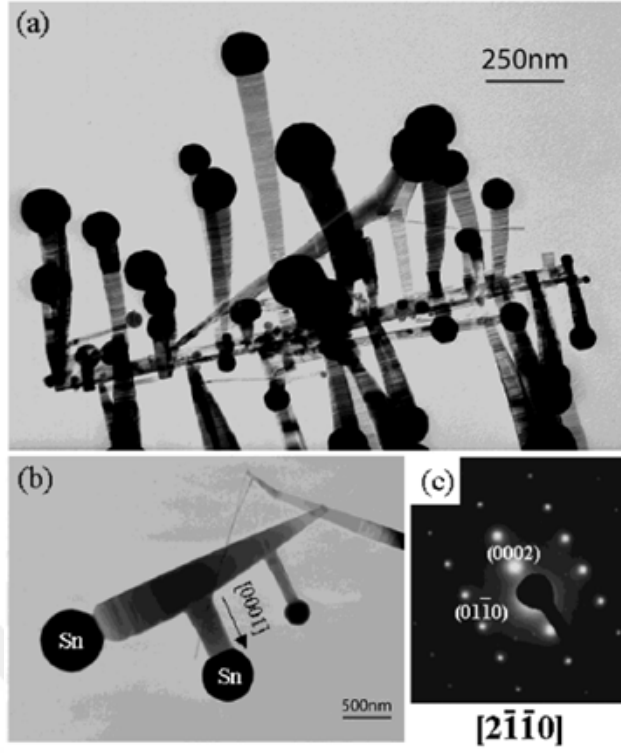
Kaynak: (Xuedong vd., 2002:8)

Wang ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada süperhidrofobik eldesi için sıvı katı buhar tekniği ile başlangıç başlangıç hammaddesini ZnO ve SnO₂ tozlarının karışımı ile başlamıştır. Buradaki SnO₂ sentezleme sırasında O₂ azalmasıyla Sn parçacıkları katalizör görevini üstlenir ve böylece çinko oksit nano teller hızlı bir şekilde büyür (Şekil 2.33,34,35).



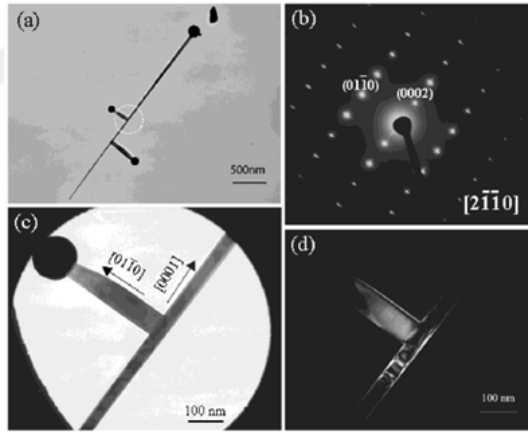
Şekil 2.33. ZnO'nin Büyüme SEM Görüntüsü

Kaynak: (Gao ve Wang, 2002:13)



Şekil 2.34. Morfolojisi Oluşturulmuş Tozların Büyüme Mekanizmasını

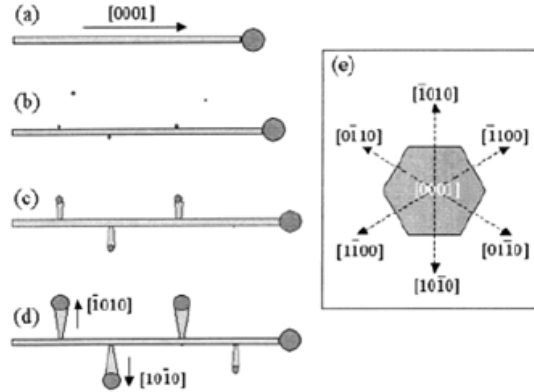
Kaynak: (Gao ve Wang, 2002:13)



Şekil 2.35.Çalışmada Başlangıç Olarak Kullanılan Hammadde SnO₂ ve ZnO Tozları Yüksek Sıcaklıkta SnO₂'nin O₂'si Ayrışarak Sn Katalizör Görevi Göstermesi

Kaynak: (Gao ve Wang, 2002:14)

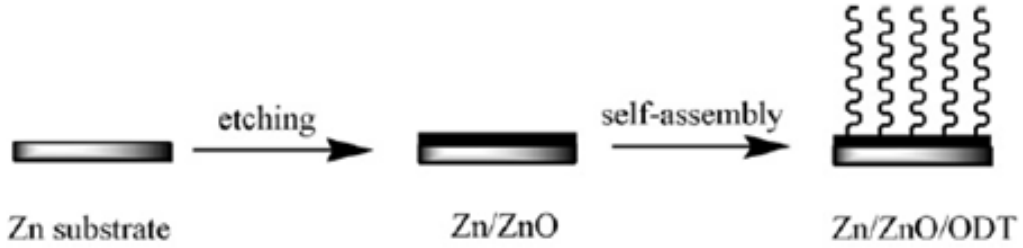
Aşağıdaki şekilde de görüldüğü üzere sıcaklıkla beraber Sn parçacığı büyüyerek iribaş benzeri büyüme gerçekleştirmiştir (Şekil 2.36).



Şekil 2.36. Sn Parçacığın Büyüme Mekanizması

Kaynak: (Gao ve Wang, 2002:15)

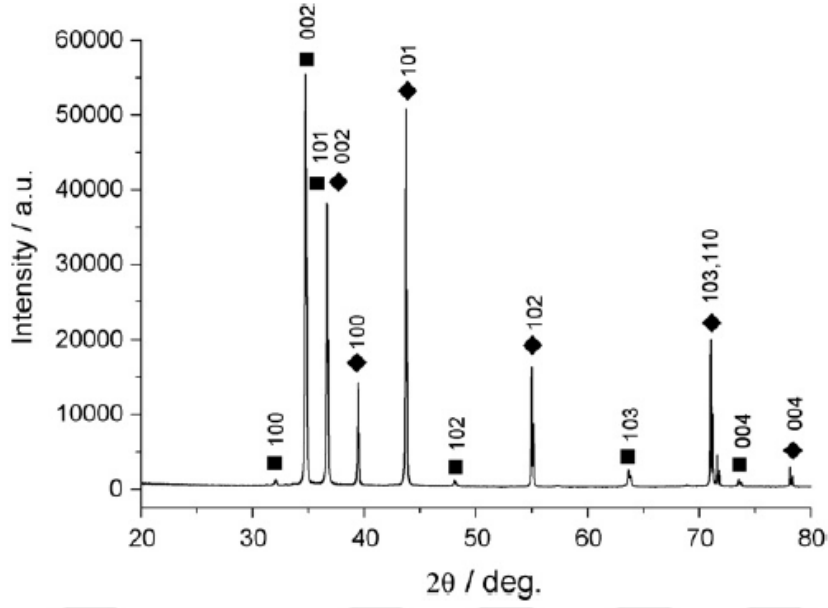
Xianming Hou ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada ZnO filmleri modifiye edilmiş n-oktadesil tiol (ODT) ile yüzey morfolojisi oluşturarak süperhidrofobik bir yüzey çalışması yapmıştır. Daha sonra yüzey SEM, XRD ve XPS kullanılarak incelenmiştir (Şekil 2.37).



Şekil 2.37. Süperhidrofobik Yüzey Oluşturma Sürecini Anlatan Şematik Gösterim (Xianming

Kaynak: (Hou ve Ark, 2007:42)

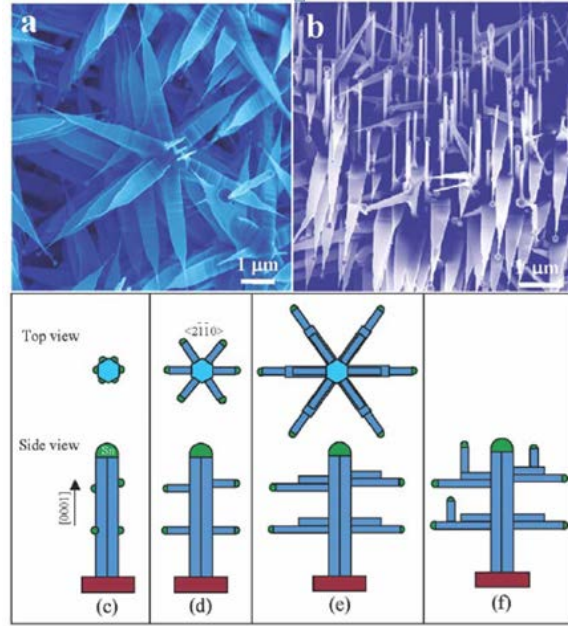
Çalışma 10mm x 15mm x 0.25 çinko levhası %99'luk alkol ile dikkatlice temizlenmiş ultrasonik bir banyoda hazırlanmış %4N,N dimetilasetamid çözeltiye daldırılmıştır. 24 saat boyunca 65 °C'lik sabit sıcaklıkta bekletilmiştir (Şekil 2.38).



Şekil 2.38. Çinko Oksitin Büyüme XRD Görüntüsü
Kaynak: (Xianming Hou ve ark,2007:45)

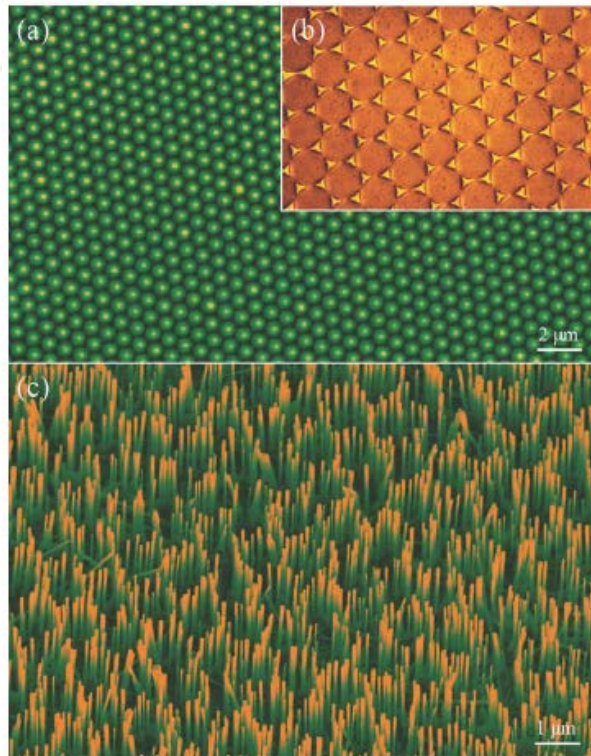
Bu çalışmada özetle ZnO filmler üzerine yüzey enerjisi düşük n-oktadesil tek tabanlı (ODT) ile kaplama ile yüzey pürüzlülüğü oluşturularak hidrofobik yüzey elde edilmiştir.

Zhong Lin Wang'ın yapmış olduğu çalışmada süperhidrofobik eldesi için başlangıç olarak kullanılacak hammaddeler Zn, Sn, In, Cd ve Ga'dan bahsetmiştir. Yüksek sıcaklıkta buhar biriktirme yöntemi ile sentezlendiğini bildirmiştir. Bu çalışmada diğer çalışmalarda da bahsedilmiş olan ZnO ve SnO₂ tozların karışımı kullanılarak SnO₂'in sıcaklıkla beraber O₂ ayrılmasıyla katalizör etkisi gören Sn'dir (Şekil 2.39,40).



Şekil 2.39. ZnO'nun Nanopropellerin Dizilimleri (a)Altı Eşdeğer Kristalografik Yöne Göre Hizalanmış Nano Pervanelerin Katalize Edilmiş Büyümesinin SEM Görüntüsü (b) Nanopropeller Yüzeyinde Nanotellerin Sekonder Büyümesi (c-f) Nanopropeller Büyüme Süreci

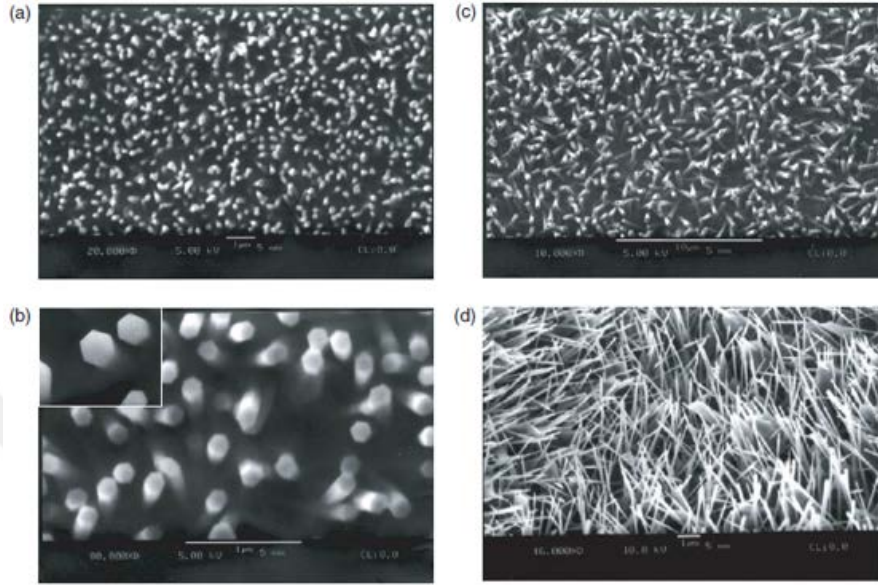
Kaynak: (Wang,2004:26)



Şekil 2.40. Desenli ve Hizalanmış ZnO Nano Tellerin Büyümesi

Kaynak: (Wang,2004:29)

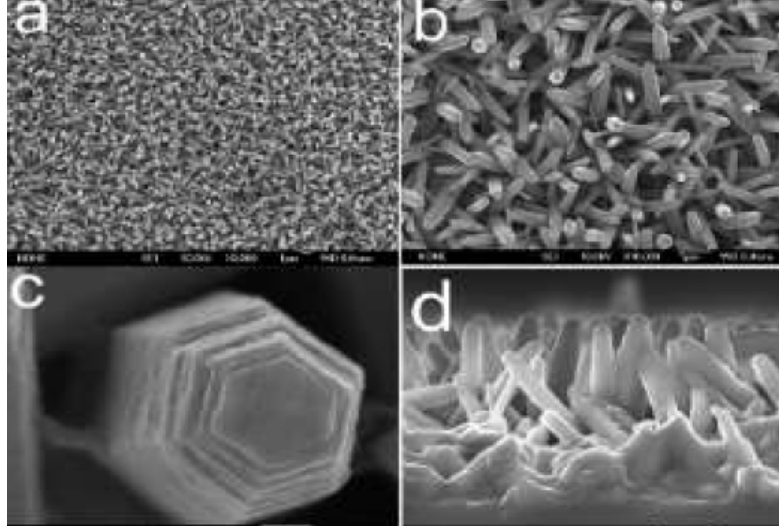
Zhang ve arkadaşlarının çalışmasında yüzey morfoloji oluşturmak için metal katalizör içermeden buhar biriktirme yöntemi ile ZnO nano tellerin büyümesini sağlamıştır. Altlık olarak silikon levhanın seçilmesinin nedeni ucuz ve ticari olmasıdır. ZnO modifikasyonu ile yüzey iğnemsı bir hal almış olup yüzey hidrofobiklik sağlanmıştır (Şekil 2.41).



Şekil 2.41. ZnO Nanotellerin SEM Görüntüleri (a) Silikon Yüzey Üzerinde 500°C ZnO Nanotellerin Düşük Büyütmeli SEM Görüntüsü(100) (b) Çinko Oksitin Altıgen Olarak Hizalı Bir Şekilde Dizilimi ve SEM Görüntüsü (100nm) (c) 550°C’de Silikon Yüzey Üzerinde Zno Nanotellerin Görüntüsü(d) 550°C’de Silikon Üzerinde Büyüyen Zno Nano Telleri (100)

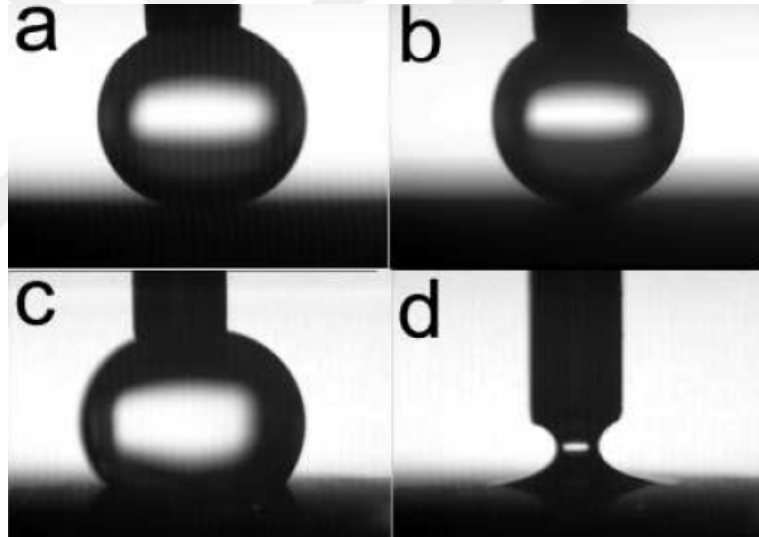
Kaynak: (Zhang ve ark,2004:25)

Li ve arkadaşlarının çalışmasında çinko oksit tozların yüzey enerjisi düşük bir organik birleşik kaplama ile süperhidrofobik yüzey elde etmiştir. Çözelti için 100 ml su içerisine 5ml %25’lik NH_3 , 0.01 mol üre, 0.01 $\text{ZnO}(\text{NO}_3)$ ve 0.02 mol NH_4Cl kullanmış olup çözelti içerisine 90°C’ sıcaklıkta 60 dk bekleterek çinko oksiti SEM’de incelemiştir (Şekil 2.42,43) (Li.,2005:6).



Şekil 2.42. Mikro Yapının SEM Görüntüsü (a,b) Farklı Büyütmelerdeki Görüntüler, (c) Hegzagonal Tek ZnO Nano Çubuk, (d) Kesit Görüntü Resmi

Kaynak: (Li,2005:6)

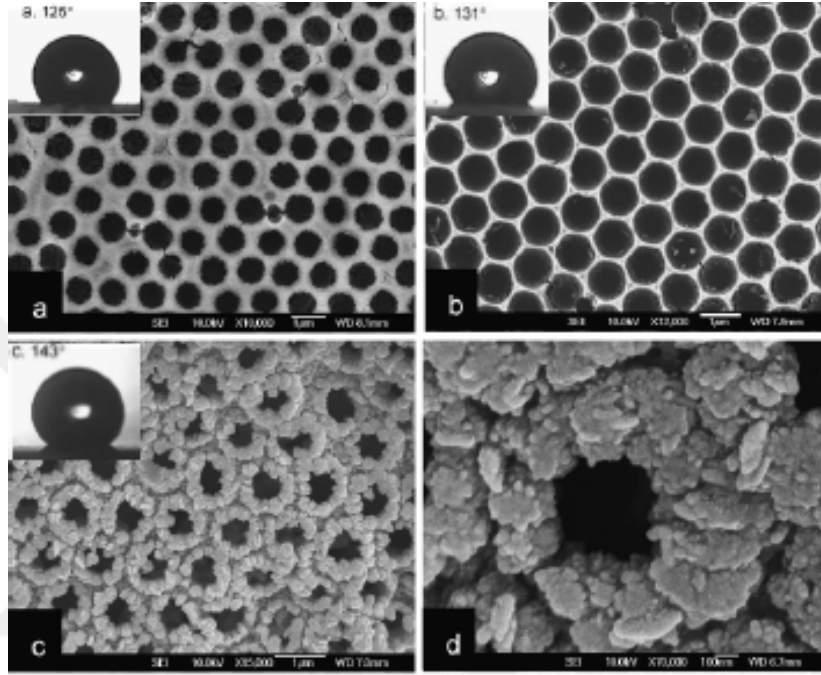


Şekil 2.43. Çinko Oksit Mikro Yapıları Üzerinde Su Damlası Görüntüsü

Kaynak: (Li,2005:7)

Yapılan çalışmada SEM görüntüleri analiz edildiğinde çinko oksit, nano tabaka kaplanmış çubuk şeklindedir. Boyutlar 400-600 nm arasında görülmektedir. Üretim yöntemine bakıldığında koloidal tek tabaka daldırma kullanılmıştır. Yapılan çalışmada kullanılan konsantrasyon miktarı başlangıçta 0.3 M iken 1M'e artırılmıştır ve böylece miktar arttıkça yüzey pürüzlülüğü artmıştır. Temas açısı da pürüzlülüğün artması ile doğru orantılı bir şekilde 125°'den 145°'e yükselmiştir. Floropolimer kaplama ile kaplandığında temas açısı 152° ile 165°'inde olduğu görülmüştür (Li, 2005:36).

Kosmac ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada tek tabakalı kolloidal kristalleri spin kaplama ile cam altlık üzere kaplamıştır. Uygulama yöntemi olarak daldırma yöntemini kullanmıştır. Konsantrasyon miktarları 0.3M, 0.5M ve 1M'dir. Numune öncelikli olarak 100°C'de 1 saat daha sonra çinko asetatın oksite dönüşmesi için etüvde 400°C'de 2 saat bekletilmiştir. Bu işlemlerden sonra yüzey florooksilen ile yüzey modifikasyonu yapılmıştır (Şekil 2.44).



Şekil 2.44. Konsantrasyon Miktarının Artması ile Çinko Oksitin Diziliminin Değişimi SEM Görüntüsü(a) 0.3M, (b) 0.5M, (c) 1M (d) Yüksek Büyütme

Kaynak: (Kosmac ve Ark,1997:27)

Şahin'in çalışmasında antibakteriyel etki için ZnO-Al₂O₃ karışık nano partikül kullanarak Escherichia coli'ye (E.coli ATCC 25922) ve E.coli O157:H7'ye karşı etki ettiğini görmüştür. Kullanılan ZnO-Al₂O₃ nano partiküllerin partikül boyutu 30-50 nm'dir (Şahin E.,2013:6).

Doğan ve arkadaşlarının seramik sektöründe kullanılmak üzere fotokatalitik etkiye sahip aynı zamanda antimikrobiyel etki gösteren yüzey elde etmiştir. Elde edilen yüzeylere fazların belirlenmesi için XRD analizi ve taramalı elektron mikroskopunda mikro yapılar incelenmiş olup fonksiyonellikleri belirlenmiştir Antibakteriyel özellik kazandırmak için sırat kompozisyonuna Ag, Zn vb iyonlar içeren tozlar sentezlenmiştir.(Doğan vd., 2005:20).

Zvekic, ahşap zemin kaplamalarında kullanılan poliüretan verniklerinin antimikrobiyel etkisini arttırmak için ZnO nano partikül kullanmıştır. Yapılan deneme sonuçlarına göre üç bakteri (*Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* ve *Pseudomonas aeruginosa*) ve bir mantar (*Sacharomyces cerevisiae*) karşısında büyümeyi inhibite ettiğini görmüştür. Araştırma sonucunda *E.coli* bakterisine karşı aktivitesinin şüpheli olduğunu göreyerek daha detaylı çalışılması gerektiğini önermiştir (Zvekic, 2011:41).

Arefi'in yapmış olduğu çalışmada ortalama partikül boyutu 30nm olan çinko oksit kimyasal teknikler ile sentezlendikten sonra taramalı elektron mikroskobu ve X-ışını kırınım yardımı ile incelemiştir. Bu çalışmadaki amaç *Escherichia coli* bakterisine karşı çinko oksit konsantrasyon miktarının artırılması (%0.01, 0.5 ve 1 nano ZnO) ile etkinin değişimini görmektedir. Çalışmada %0.01 nano ZnO'in bakteri azalmasında çok etki olmadığı %0.5 ve %1'de önemli derecede bakteri azalma olduğu görülmüştür (Arefi, 2012:34).

Chanrawangyot'un çalışmasında silika matris film üzerine çinko oksit nano partikülleri seramik karo üzerine sol jel ve daldırma yöntemi ile kaplama işlemi yapmıştır. Kaplama işlemi sonrası gram pozitif (*Escherichia coli*) ve gram negatif (*Staphylococcus aureus*) bakterileri üzerinde antibakteriyel aktivite testi UV ışına altında fotokatalitik etki gösterdiği ve antibakteriyel etki sağladığı görülmüştür. ZnO nanopartiküller bio uyumlu, çevre dostu ve düşük maliyetli olduğu için seramik karoların antibakteriyel aktivitesi için uygulanabilir (Chanrawangot, 2017:5).

Li'in yapmış olduğu çalışmada yüksek yoğunluklu polietilen kompozit malzemelerde kullanılan farklı ağırlıktaki ZnO'in antibakteriyel etkisinin değişimini gözlemlemiştir. Nano partikül ZnO'in ağırlıkça oranı arttıkça kompozit üzerindeki antibakteriyel etki artmıştır (Li, 2005:635).

Madeira ve Filho'nu yaptığı araştırmada kendi kendini temizleyen ve antibakteriyel etki gösteren yüzeylerin eldesi için titanyum dioksit malzemesi ile çalışmıştır. Silika, çinko ve gümüş gibi diğer malzemelerde dikkatini çekmiştir. Üretim yöntemleri olarak daldırma kaplama ve döndürerek kaplama en çok kullanılan tekniklerdir. Analiz için en çok kullanılan bakteriler ise *staphylococcus aureus* ve *E.coli*'dir. Analiz edilen çalışmalara göre hem kendi kendini temizleyen yüzeylerin antibakteriyel etkisinin de olmasının mümkün olduğu bildirilmiştir (Madeira ve Filho, 2019:477).

Stankovic ve arkadaşları ZnO'in antibakteriyel etkiye sahip olduğunu, yaptığı çalışmada görmüştür. Bu çalışma kapsamında farklı boyutlarda ZnO partikülleri hazırlanarak düşük sıcaklıkta sentezlenmiştir. Yapılmış olduğu testler sonrasında Escherichia coli ve Staphylococcus aureus bakterilerine karşı aktive olduğunu bildirmiştir (Stankovic vd., 2013:22).

Literatür çalışmaları incelendiğinde çinko oksidin seramik yüzeylerde özellikle endüstriyel koşullarda pişirim yapılan seramik porselen karolarda antibakteriyel etkisi ve süperhidrofobik özelliği üzerine çalışmaya rastlanmamıştır. Bu nedenle gerçekleştirilen tez çalışmasında ticari porselen karo sırtı farklı boyutlarda çinko oksit tozu ile modifiye edilerek yüzey özellikleri araştırılmıştır.



3. DENEYSEL ÇALIŞMA

Tez çalışma kapsamında nano ve mikro partikül boyutundaki çinko oksit tozlarının ticari porselen karo sırası içerisinde ilavesi ile endüstriyel fırın rejiminde pişirilerek porselen karo yüzeylerinde antibakteriyel ve süperhidrofobik özelliklerin elde edilmesi araştırılmıştır. Buradaki öncelikli amacımız polimer kaplama yapmaksızın kendiliğinden süperhidrofobik ve antibakteriyel etki gösterdiği literatürde bildirilen çinko oksit tozu ile daha uzun ömürlü antibakteriyel ve süperhidrofobik yüzeylerin ekonomik yöntemler ile elde edilmesidir.

Gerçekleştirilen tez çalışmasında, sıra partikül boyutunun, çinko oksit tozunun partikül boyutunun (mikro ve nano), sıra kaplama kalınlığının, proses koşullarının yüzey özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Bu kapsamda Seranit firmasından porselen bünye ve ticari porselen karo üretiminde kullanılan sıra temin edilmiş, inorganik malzemeler sıra içerisinde farklı proses koşullarında ilave edilmiş, bünye yüzeyi yeni sıra kompozisyonu ile spreyleme tekniği kullanılarak kaplanmış ve endüstriyel fırında pişirimi gerçekleştirilmiştir. Yüzey morfolojisi ve nano tozların dağılım davranışı taramalı elektron mikroskobu SE, BSE ve EDX dedektörleri yardımıyla, faz gelişimi X-Işınları difraksiyon cihazı ile temas açısı, temas açısı gonyometresi kullanılarak ölçülmüş, antibakteriyel testler bu konuda akredite olan SANİTER laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

3.1. Materyal ve Yöntem

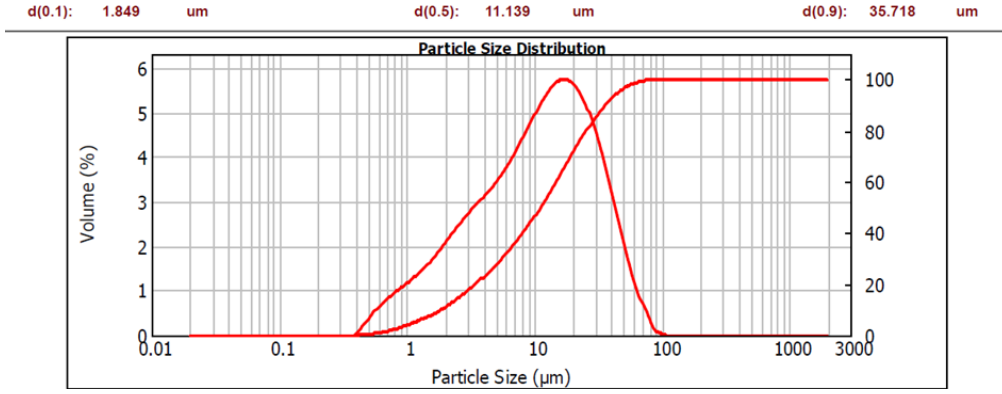
3.1.1. Malzemeler

Yapılan çalışmada Bilecik organize sanayi bölgesinde yerleşik bulunan Seranit firmasının ürettiği ticari porselen ham karolar kullanılmıştır. Deneme çalışmaları için ham karolar 3x3 cm boyutunda kesilmiştir. Antibakteriyel testler için ise 5x5 cm ebatında olacak şekilde ham karolar hazırlanmıştır.

Süperhidrofobik ve antibakteriyel özellik kazandırmak için sıra kompozisyonu modifiye edilmiştir. Bunun için mikron boyutta ZnO tozu (5 µm), nano ZnO tozu (EgeNanoTek, 20 nm %99.99 saflık) kullanılmıştır.

3.1.2. Sıra Öğütme Çalışmaları

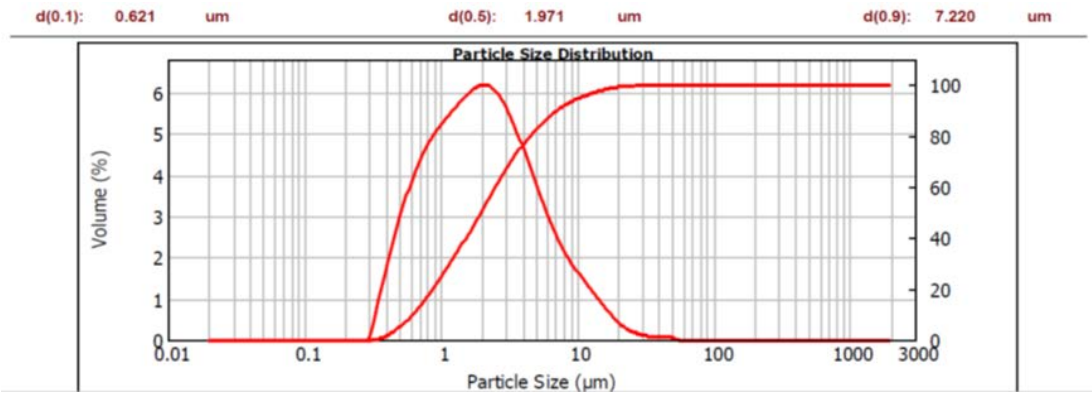
Çalışma kapsamında üç farklı partikül boyutunda sıra kullanılmıştır (~1, 2 ve 10 µm). Fabrikada porselen karolarda kullanılan standart sıranın partikül boyutu ~10 µm'dir. Şekil 3.1'de standart sıranın partikül boyut analizi gösterilmektedir.



Şekil 3.1. Standart Sırın Partikül Boyut Analizi

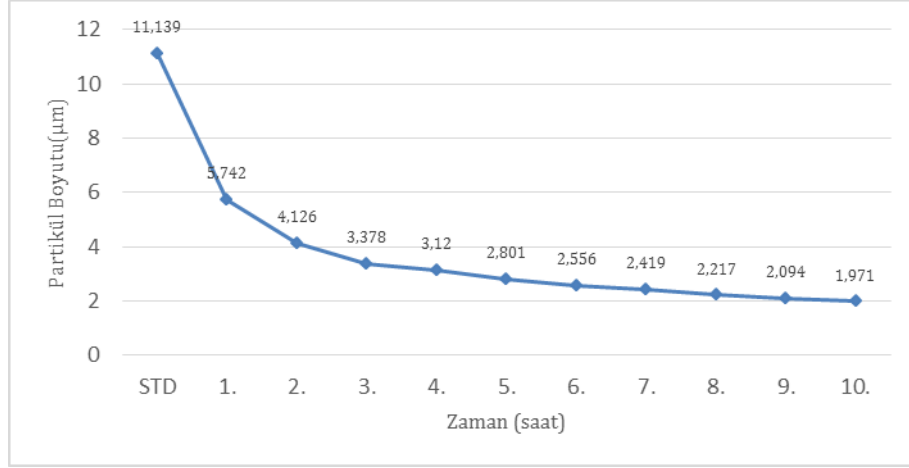
Kaynak: (Açıkbaş vd., 2021:243)

Çalışmada kullanılacak sır malzemesinin mikro/nano yüzey morfolojisini geliştirmek için partikül boyutunun düşürülmesi gerekir. Bu yüzden sır öğütme çalışması yapılmıştır. Çalışmalar Seranit Ar-Ge Merkezi laboratuvarı ve Metalurji ve Malzeme Mühendisliği laboratuvarında yapılmıştır. Sır değirmeni olarak alümina değirmeni kullanılmıştır. Kapasitesi 1 litre çapı ise 170 m'dir. Kullanılan alümina bilya çapları ise 10-15-20 mm'dir. Jet değirmeni 150 devir/dk hız ile öğütme işlemi yapmaktadır. Ticari sırın partikül boyutu lazer difraksiyon cihazı ile belirlenmiştir. Başlangıç partikül boyutu d_{50} :11.14 µm ve d_{90} : 7.22 µm iken 10 saat sonra d_{50} :1.97 µm ve d_{90} : 7.22 µm'ye düşmüştür. Ölçümler Seramik Araştırma Merkezi laboratuvarında bulunan Mastersizer cihazında yapılmıştır. Aşağıda şekil 3.2'de belirtilen partikül boyut dağılım grafiği şekil 3.3'de ise sırın zamana bağlı olarak partikül boyutunun azalmasını gösteren grafik verilmiştir (Açıkbaş vd., 2021:243).



Şekil 3.2. Ticari Sırın 10 Saat Öğütülmesi Sonucu Lazer Difraksiyon Cihazı ile Ölçülmüş Partikül Boyut Dağılım Grafiği

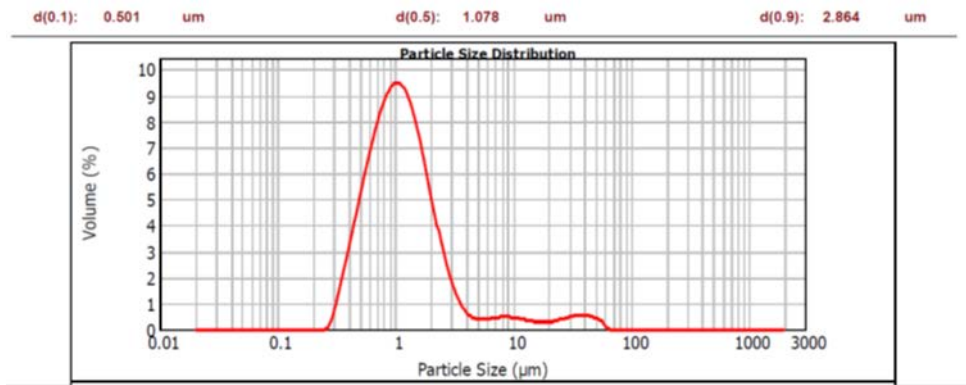
Kaynak: (Açıkbaş vd., 2021:243)



Şekil 3.3. Partikül Boyutunun Öğütme Süresine Bağlı Olarak Azalması

Kaynak: (Açıkbaş vd., 2021:243)

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği laboratuvarında sır öğütme çalışmalarında aksenel değirmen (400 rpm, 6 saat, su ortamında, STPP dağıtıcı, 3 mmφ Si₃N₄ bilya) kullanılarak öğütme çalışmaları yapılmıştır. Sırın partikül boyutu ~11 µm'den ~1 µm'ye 12 saatte azaltılmıştır (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. Ticari Sırın Aksenel Değirmeninde 12 Saat Öğütülmesi Sonucu Lazer Difraksiyon Cihaz ile Ölçülmüş Partikül Boyut Dağılımı

3.1.3. Sır Uygulama Çalışmaları

Hazırlanmış olan 3x3 ebatındaki ham karo bünyelerine öncelikle standart olarak kullanılan angop uygulaması yapılmış, daha sonra çalışma için hazırlanmış olan sırlar Seranit Ar-Ge Merkezi laboratuvarında sırlama kabiniinde sırlama işlemine tabi tutulmuştur. Sırın vizikositesini ayarlamak için sodyumtripolifosfat (STTP) ve su ilavesi yapılmıştır.

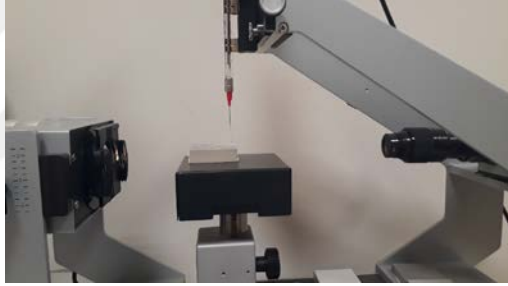


Şekil 3.7. Pişirmelerin Gerçekleştiği Seranit Firmasına Ait Sacmi Markalı Fırın

Kaynak: (Açıkbaş vd., 2021:244)

3.1.5. Yüzey Temas Açısı Ölçümü

Numune yüzeylerin temas açıları Kruss marka DSA-25 model temas açısı ölçüm cihazı kullanılarak ölçülmüştür (Şekil 3.8).



Şekil 3.8. Krus Marka DSA-25 Temas Açısı Ölçüm Cihazı

3.1.6. X Işınları Difraksiyon (XRD) Cihazı ile Yüzeylerin Faz Analizi

X-ışınları ile $\text{CuK}\alpha$ ışınması kullanılarak yüzeylerin faz analizi yapılmıştır. Analizler Panalytical marka Empyrean model XRD cihazı kullanılarak yapılmıştır.

3.1.7. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Mikroyapı ve Elementsel Analiz (EDX)

Numuneler karakterizasyon yapılmak üzere iletken olmayan iletken özelliği yüksek olan altın-pladyum alaşımı ile vakum ortamında kaplama işlemi yapılmıştır. Analizler FEI marka, Nova Nano SEM 650 model FEG-SEM (taramalı elektron mikroskobu)'nda ikincil elektron (SE) dedektörü, geri yansıyan elektron dedektörü (BSE) ve elementel analiz EDX dedektörü kullanılarak yapılmıştır.

3.1.8. Antibakteriyel Testler

Antibakteriyel testler bu konuda akredite olan SANİTER laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Antibakteriyel testler için 5x5 cm boyutunda numuneler kullanılmıştır. Escherichia coli ATCC 8739 Gram (-) ve Staphylococcus aureus ATCC 6538 P Gram (+) bakteri türleri ile analiz gerçekleştirilmiştir. Her bakteri kontrol için 3 adet test edilmiş numune ve 6 adet kontrol numunesi kullanılmıştır. Testler JIS Z 2801 test yöntemine göre yapılmıştır. JIS Z2801 yöntemi yaygın olarak seçilen testtir. ABD’de antimikrobiyel sert yüzeylerin performansı için endüstri standarttı haline gelmiştir. Test yöntemi 24 saat sürmektedir. Uluslararası standart organizasyonu (ISO) prosedürü ISO 22196 olarak bilinir. Aşağıda testin yapılışı anlatılmaktadır.

- Test mikroorganizması (hangi bakteri testi isteniyor ise) sıvı bir kültür ortamında büyütülerek hazırlanır.
- Kontrol ve test numunelerin yüzeyleri mikroorganizmalar ile üçer kez aşılır. Daha sonra işlem yapılan yer (aşılan bölge) steril film ile kapatılır. Kapatma (örtme) işlemi etkileşimi hızlandırır, buharlaşmasını önler, antibakteriyel yüzey ile yakın teması sağlar.
- Aşılanmış, örtülü antibakteriyel test yüzeyler bulunduğu petri kabında 35°C, %90 nemde, 24 saat inkübe edilir. Daha sonra yüzeyler suda yıkanır.
- İnkübasyon sonrasında mikrobiyal konsantrasyon belirlenir. Mikroorganizmaların başlangıç konsantrasyonları ve kontrol yüzeyine göre azalması hesaplanır. Sayıdaki bakterilerin sonucuna göre değerlendirme yapılmaktadır.

Antibakteriyel özellik seramik yüzeylerde akredite analize göre R değeri ile ifade edilmektedir. R değeri $2 <$ ise yüzey antibakteriyel özelliğe sahiptir.

3.1.9. Mohs Sertlik Testi

Seramik karoların yüzey sertliğini belirlemek için kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem sertliği belirlenmiş mohs kalemler ile karo yüzeyinin çizilmesi ile yapılır. Sertlik TS EN-101 standartına göre belirlenir. Sertlik uçlarına göre mohs kalemleri şekil 3.9’de gösterilmiştir.



Şekil 3.9. Gabrielli GT-0120 Kodlu Mohs Kalemleri

Mohs sertlik sıkalası seramik karoların sertliğini ölçmek için kullanılan mohs kalem uçları doğal taşlardan yapılmıştır (Tablo 3.1).

Tablo 3.1. Mohs Kalem Sıkalası ve Kalem Ucu Malzemeleri

Mohs Sertlik Skalası	Doğaltaşlar
N°5	Apatite Taşı
N°5.5	Opal Taş
N°6	Ortoklaz Taşı
N°6.5	Jade Taşı
N°7	Kuvars Taşı
N°7.5	Toumaline Taşı
N°8	Topaz Taşı
N°9	Korundum

Test yapılacak numuneler öncelikle mohs sertlik sıkalasında 5 olan mohs kalemi ile çizilir. Çizme işleminden sonra yüzey kolayca silindiğinde izi görünmüyor ise sertlik derecesi sırayla arttırılır ve aynı şekilde silme işlemi ile kontrol edilir. En son çizilip silinemeyen kalem ucu sertlik değerini verir.

3.1.10. Kimyasal Dayanım Testi

Seramik karoların kimyasal dayanımını belirlemek için TS EN-10545-13 standartına göre uygulanan yöntemdir. Ev kimyasalları, yüzme havuzu tuzları, asit ve alkalisi belirtilen düşük konsantrasyonlu çözeltilerde test yapılabilir. Bu çalışmada kimyasal test için %18 hidroklorik asit, %10 sitrik asit ve %5 laktik asit kullanılmıştır. Test yapılmadan önce hazırlanan numuneler metanol ile temizlenir daha sonra 24 saat süresince kimyasal asitler ile temas edecek bora silikat cam içerisinde bırakılır. 24 saat sonrasında çıkartılan numuneler su ile durulanır akabinde etüvde 100°C'de 30 dk boyunca bekletilir. TS EN-10545-13 standartına göre göz ile bakıldığında herhangi bir değişiklik yok ise UA sınıfı, kesilmiş kenarlarda görülebilir değişiklik var ise UB sınıfı, kesilmiş kenarlarda ve kesilmemiş kenarlarda üst yüzeyde görülebilir değişiklik var ise UC sınıfındadır.

3.1.11. Renk ve Parlaklık Ölçümü

Elde edilen yüzeylerin renk oluşumlarını ölçmek için Konica-Minolta marka cihaz ile ölçümü yapılmıştır (Şekil 3.10).



Şekil 3.10. Konica-Minolta Marka Renk Ölçüm Cihazı

ΔE değeri standart yüzey ile çalışması yapılmış yüzey arasındaki renk farklılığını ölçen değer ya da iki farklı yüzey arasındaki rengin ne kadar değiştiğini gösteren semboldür. ΔE değeri ne kadar yüksek olursa renk değişimi o derece yüksek olur (Özcan, 2008:36).

$$\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

Eşitlikte,

Orijinal rengin değeri= L_1, a_1, b_1

Karşılaştırılacak rengin değeri= L_2, a_2, b_2

Yüzeylerin ΔE değerleri yorumlanırken aşağıdaki tablo 3.2 kullanılmıştır.

Tablo 3.2. ΔE Değerlerinin Yorumunda Kullanılan Rakamsal İfadelerin Gösterimi

$\Delta E < 1$	ayırt edilemez fark
$1 \leq \Delta E < 2$	son derece küçük fark, sadece eğitilmiş bir göz farkı görebilir
$2 \leq \Delta E < 3$	orta fark, eğitimsiz bir göz de farkı görebilir
$3 \leq \Delta E < 5$	bariz fark
$\Delta E \geq 5$	çok bariz fark

Yüzeylerin parlaklık değerleri Konica-Minolta marka Multi Gloss 268 model parlaklık ölçme cihazı ile ölçümü yapılmıştır (Şekil 3.11). Parlaklık cihazı yüzeyden yansıyan ışığın sayısal verilerle ölçülebilmesi için tercih edilen bir cihazdır (Görgülü ve Celanoğlu,2001) . Parlaklık cihazı 20°, 60°, 85°'lik açılarda ölçüm yapabilmektedir. 60°'lik açıda yapılan ölçüme göre mat, yarı mat, parlak, yarı parlak ve çok parlak gibi sınıflara ayrılmaktadır (Tablo 3.3).

Tablo 3.3. 60°'lik Açıya Ait Parlaklık Değerleri ve Sınıfları

60° Ölçülen Parlaklık Değeri	Parlaklık Sınıfı
<20	Mat
20-25	Yarı Mat
35-45	İpek Mat
55-65	Yarı Parlak
70-80	Parlak
>80	Çok Parlak



Şekil 3.11. Konica-Minolta Marka Multi Gloss 268 Plus Model Parlaklık Ölçüm Cihazı

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

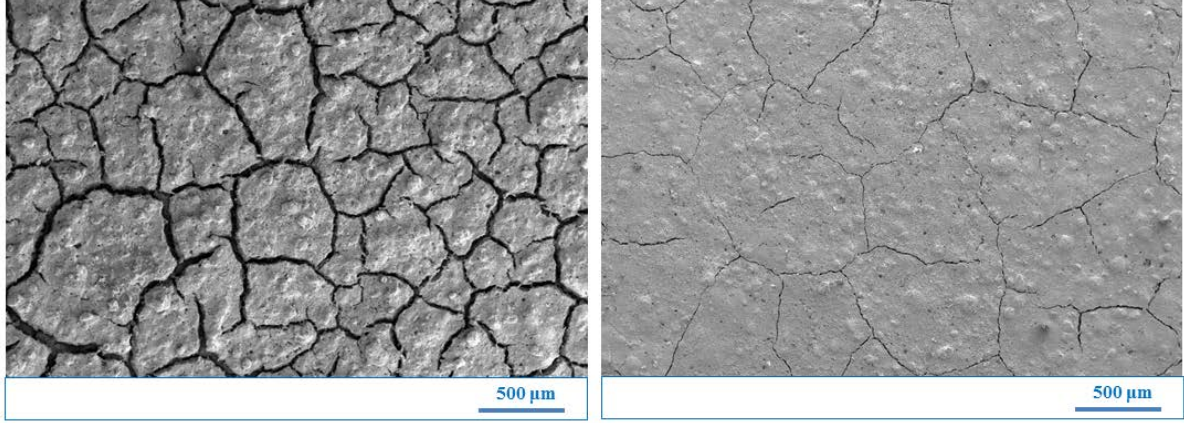
4.1. ZnO Tozu Partikül Boyutunun Süperhidrofobik Özelliğe Etkisi

Ticari olarak firmanın kullandığı sır yüzey modifikasyonu sağlamak için belli partikül boyutuna (d50: 2 mikron) azaltıldıktan sonra nano ve mikro çinko oksit (ZnO) tozu ilave edilmiştir. Mikro boyuttaki ZnO tozu içeren sır kompozisyonu M ile nano boyutta ZnO tozu içeren sır kompozisyonları N1 ve N2 olarak kodlanmıştır. (Tablo 4.1).

Tablo 4.1. Çalışmada Hazırlanan Sır Kompozisyonları (Hacimce %)

	S2	M	N1	N2
Ticari Sır	100	50	95	97.5
M- ZnO katkısı	0	50	0	0
N- ZnO katkısı	0	0	5	2.5

Hazırlanan numuneler pişme sonrası ilk olarak göz ile kontrolü sağlanmıştır. Pişme sonrası M kodlu reçete numunenin yüzeyi mattır. Bunun sebebi sinterlemenin tam olarak gerçekleşmemiş olmasıdır. Yüzeğe su damlası damlatıldığında hidrofilik etki göstererek yayılmıştır. N1 numunesinin yüzeyi kurutma sonrasında bile kılcal görümlü çatlaklar mevcuttur (Şekil 4.1a). Sır tam olarak olgunlaşmadığı için yüzeyi mat görümlüdür ve su damlatıldığı zaman suyu emdiği görülmüştür. N2 kodlu reçetece N1 kodlu reçete gibi mat görümlüdür tek fark olarak kılcal çatlak daha incedir. Su damlası uzun süre yüzeyde kaldığı zaman suyu emdiği görülmüştür. Kılcal çatlak sorunu, nano tozların yüzeye uygulandıktan sonra kurutmanın hızlı olması ve sinterlemenin etkisi ile hızlı bir şekilde arttığından kaynaklanmıştır. N1 numune yüzeyi mikroskop ile incelendikten sonra nano tozlar homojen bir şekilde dağılmadığı görülmüştür (Şekil 4.2). Bu çalışma ile hazırlanan kompozisyonlar amaçlanan hidrofobik etkiye ulaşamamıştır (Açıkbaş vd., 2021:243).

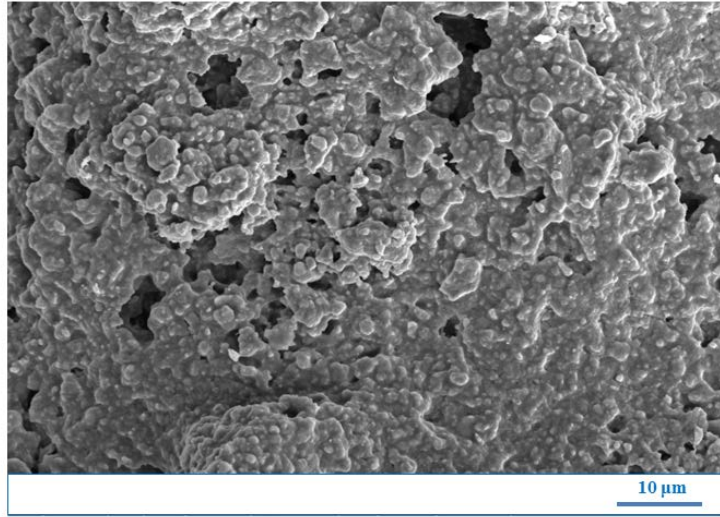


(a)

(b)

Şekil 4.1. Sinterleme Sonrası (a) N1 ve (b) N2 Yüzeylerinin SEM-SE Görüntüsü (120x)

Kaynak: (Açıkbaş vd., 2021:246)

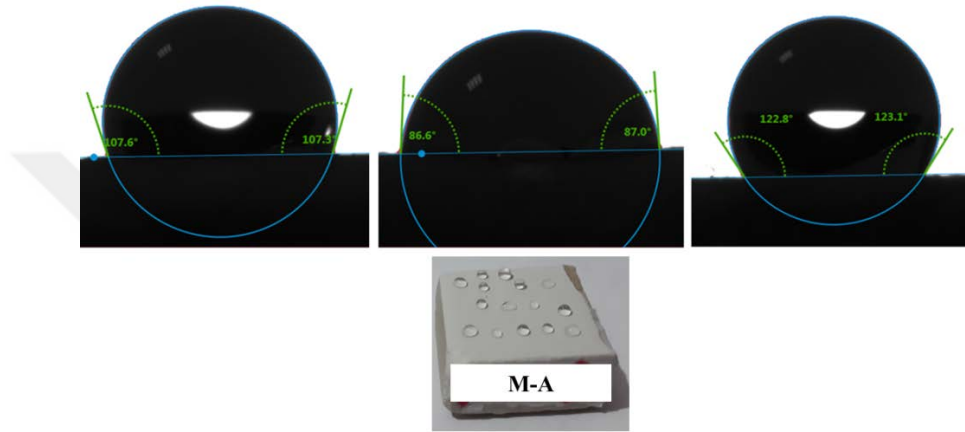


Şekil 4.2. Sinterleme Sonrası N1 Kompozisyonundaki Sırın Yüzeyde Homojen Dağılımaması ve Nano ZnO Tanelerinin Topaklanması (5000x)

Kaynak: (Açıkbaş vd., 2021:247)

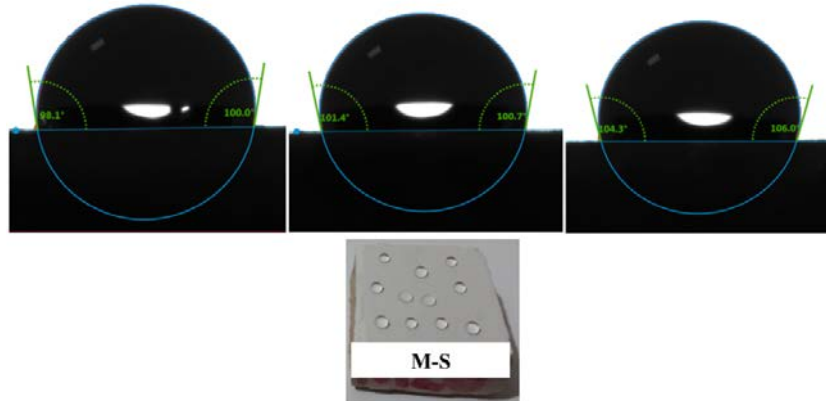
Hidrofobik etkiyi sağlamak için yüzey enerjisini düşürmek ve yüzeydeki boşlukları kapatmak gerekir. Bunun için iki çeşit (su ve alkol) kaplama kullanarak temas açıları incelenmiştir. Mikron boyutta ZnO ilavesi olan M reçetesi, pişme sonrası alkol bazlı polimer ile kaplama sonrası S2 kodlu sır reçetesi (ZnO olmayan) uygulanmış yüzeye karşılık mikron boyuttaki ZnO ilave edilmesinin süperhidrofobik özelliğe avantaj sağlamadığı görülmüştür. Maksimum temas açısı 123°'dir. Hazırlanan sır kompozisyonları yüzeyde homojen olarak dağılmadığı için temas açıları farklı bölgelerde farklı açılar elde edilmiştir (Şekil 4.3).

Hidrofobiklik bilindiği üzere sadece yüzey kimyası değil, yüzeydeki pürüzlülükte etkilediğinden farklı bölgelerde değişik temas açıları elde edilmesine neden olmuştur. M reçetesi pişirme sonrasında yüzey su bazlı polimer ile kaplandıktan sonra S2 sır reçetesi ile yapılan yüzeyden daha iyi olmadığı görülmüştür. M-S yüzeyinin değişik bölgelerinden alınmış temas açı sonuçları şekil 4.4’de gösterilmiştir. Sır kompozisyonların yüzeyde homojen dağılmaması temas açılarını değiştirmektedir. Polimer kaplamalar kıyaslandığında alkol bazlı kaplamanın su bazlıya göre daha yüksek temas açısı sağladığı görülmüştür (122° (A) ve 104° (S)).



Şekil 4.3. S2 Sırına Mikron Boyutta ZnO Tozu Katkılı Sır Kompozisyonlarının Yüzeye Uygulanıp Pişirim Sonrası Alkol Bazlı Polimer ile Kaplandıktan Sonraki Su Damlasının Yüzeydeki Davranışı

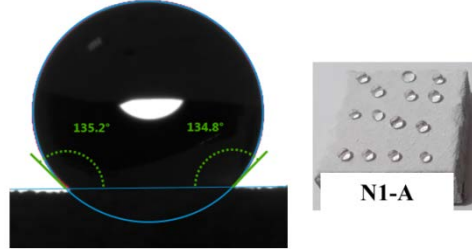
Kaynak: (Açıkbaş vd., 2021:247)



Şekil 4.4. S2 Sırına Mikron Boyutta ZnO Tozu Katkılı Sır Kompozisyonlarının Yüzeye Uygulanıp Pişirim Sonrası Su Bazlı Polimer ile Kaplandıktan Sonraki Su Damlasının Yüzeydeki Davranışı

Kaynak: (Açıkbaş vd., 2021:247)

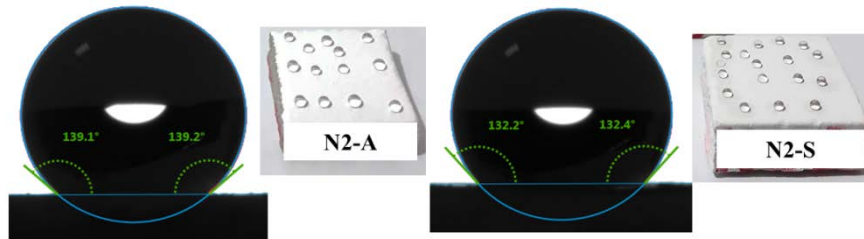
Nano boyuttaki ZnO katkılı N1 reçetesi pişirme sonrası yüzeyi alkol bazlı polimer kaplanma sonrası oluşan yüzeyler şekil 4.5’de verilmiştir. Yüzey temas açısı (135°) elde edilmiş, histeris farkından dolayı yüzeye damlatılan su hareket etmektedir. Hidrofobik etki oluşturulmuştur. Sır kompozisyonu ve fırın pişirme rejimi aynı olmasına rağmen su bazlı polimer kaplama suyu emdiği ve kılcal çatlak nedeniyle temas açısı ölçülememiştir.



Şekil 4.5. S2 Sırına Nano Boyutta ZnO Tozu Katkılı Sır Kompozisyonunun (N1) Yüzeye Uygulanıp Pişirim Sonrası Alkol Bazlı Polimer ile Kaplandıktan Sonraki Su Damlasının Yüzeydeki Davranışı

Kaynak: (Açıkbaş vd., 2021:248)

Nano boyutta ZnO tozu miktarının reçetede oranı %5’den %2.5’a azaltılması ile hazırlanan kompozisyon pişirme sonrası yüzeydeki kılcal çatlak incelenmiştir (N2). Alkol bazlı polimer kaplanmış yüzeyin temas açısı 139° iken su bazlı polimer kaplanmış yüzeyin temas açısı 132° tespit edilmiştir (Şekil 4.6). Sonuçlara göre alkol bazlı polimerin yüzeyde iyi tutunduğu için temas açısı su bazlı polimere göre daha yüksek çıkmıştır.

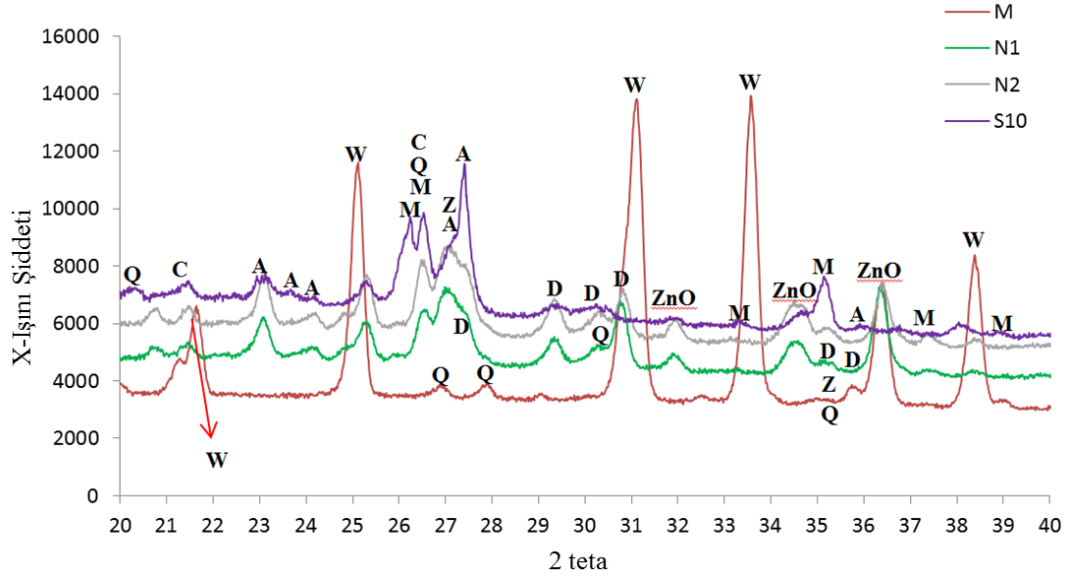


Şekil 4.6. S2 Sırına Nano Boyutta ZnO Tozu Katkılı Sır Kompozisyonunun (N2) Yüzeye Uygulanıp Pişirim Sonrası Alkol ve Su Bazlı Polimer İle Kaplandıktan Sonraki Su Damlasının Yüzeydeki Davranışı

Kaynak: (Açıkbaş vd., 2021:248)

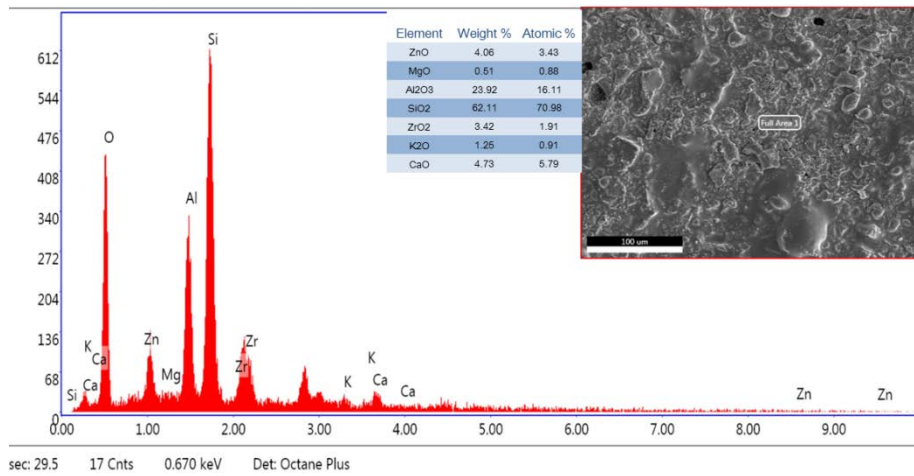
Sinterleme sonrası yüzeylerin XRD analizi yapıldığında Kuvars (SiO_2), Anortit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), Mullit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), Zinsit (ZnO), Diopsit ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$), Zirkon (ZrSiO_4), Kristobalit (SiO_2) ve Willemit (Zn_2SiO_4) fazları tespit edilmiştir (Şekil 4.7).

Ticari olarak kullanılan karonun (S10) yüzeyinde anortit ve mullit fazları yanında kuvars, kristobalit ve zirkon mevcuttur. EDX analiniz sonucuna göre faz kimyasal birleşiminde K, Si, Ca, Al, Mg, Zn ve Zr elementleri görülmüştür (Şekil 4.8). Ticari olarak kullanılan ve ZnO katkısı olmayan (S10) sırn temel birleşimde Al_2O_3 ve SiO_2 vardır. İçeriğinde az da olsa K_2O , CaO , ZnO , MgO ve ZrO_2 mevcuttur. Genellikle sırn parlaklığını ve çatlağı önlemek için ZnO kullanılır. Aynı zamanda yüzeyde mullit kristalleri belirgin şekilde mevcuttur.(Şekil 4.9,10).



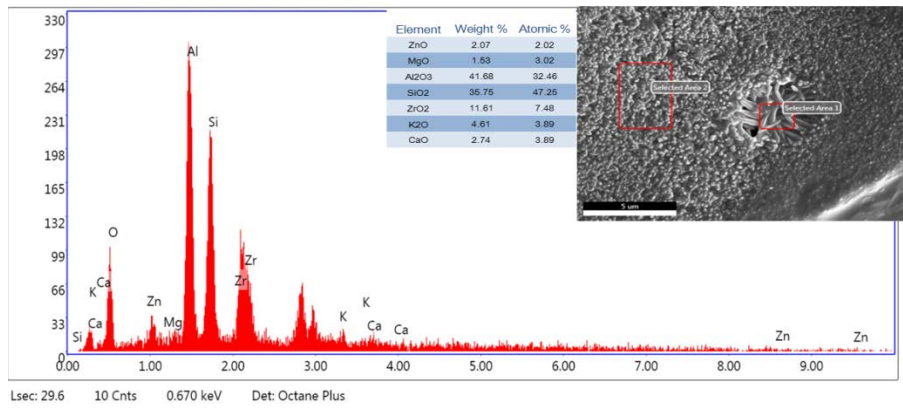
Şekil 4.7. Yüzeyle Alınan XRD Spektrumu (A: Anortit ($CaAl_2Si_2O_8$), D: Diopsit ($CaMgSi_2O_6$), Z: Zirkon ($ZrSiO_4$), Q: Kuvars (SiO_2), M: Mullit ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), C: Kristobalit (SiO_2), ZnO: Zinsit (ZnO) ve W: Willemit (Zn_2SiO_4))

Kaynak: (Açıkbaş vd., 2021:249)



Şekil 4.8. S10 Yüzeyinden Alınan SEM-EDX Alan Analizi

Kaynak: (Açıkbaş vd., 2021:249)

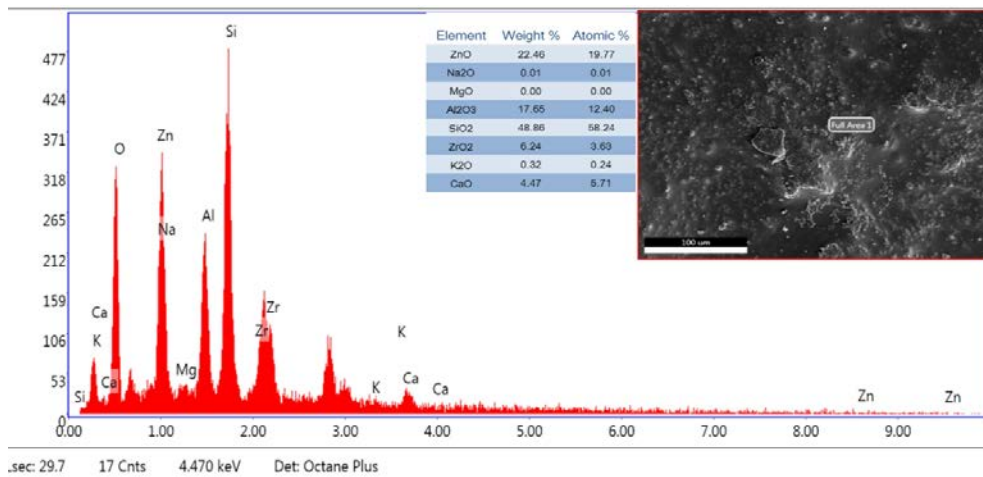


Şekil 4.9. S10 Yüzeyindeki İğnemsiz Kristallerden Alınan SEM-EDX Alan Analizi

Kaynak: (Açıkbaş vd., 2021:249)

Sır değirmenlerinde alümina ile öğütülen mikron boyutta hacimce %50 ZnO eklenmesi ile (M) sonrasında SEM-EDX analizlere göre ZnO miktarı toplam %22.46'ya ulaşmıştır (Şekil 4.10). Al₂O₃ miktarı %23.92'den %17.65'e ve SiO₂ miktarı ise %62.11'den %48.86'ya düşmüştür. ZrO₂ miktarı yaklaşık olarak %3.42'den %6.24'e çıkarak iki kat artmıştır. CaO miktarının oranı sabit kalmış (% 4.73 vs %4.47) ve K₂O miktarı ise de %1.25'den %0.32'ye düşmüştür. SEM-EDX analizi ile XRD analizleri sonuçları birbirleri ile uyumaktadır. S10 yüzeyinde temel faz olarak mullit (3Al₂O₃.2SiO₂) var iken M yüzeyinde mullitin pik yaptığı noktada 2θ: 26.31' de pik görülmemiştir (Açıkbaş vd.,2021:250).

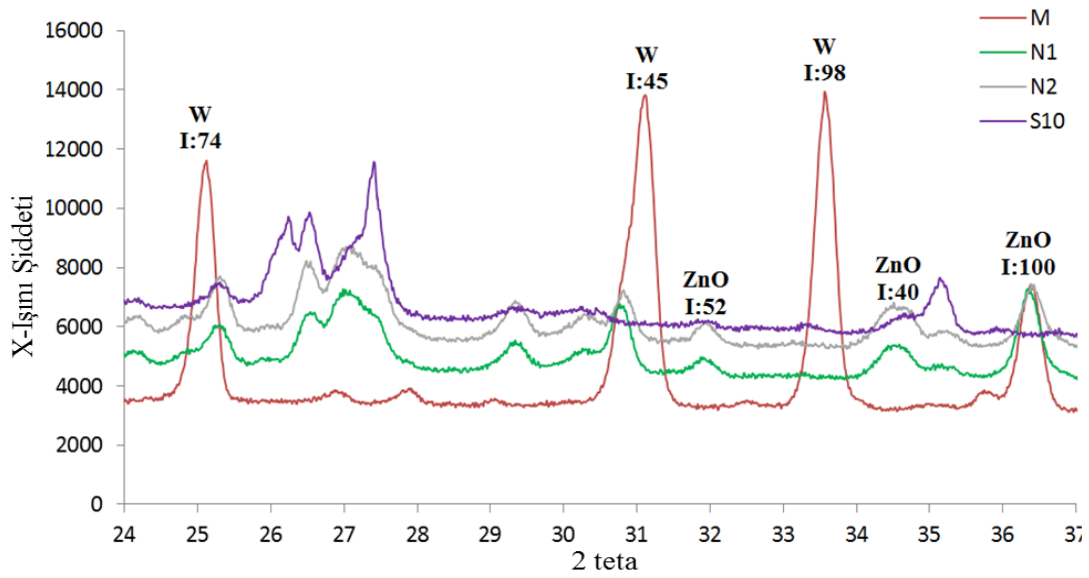
XRD analiz sonuçlarına göre Zirkon, Kuvars, Willemit, Anortit ve Kristobalit fazlarına ait pikler görülmüştür. Mikron boyuttaki çinko oksit tozu silika ile reaksiyona girerek wilmenit fazı (Zn₂SiO₄) oluşmuştur bu yüzden ZnO fazı kararlı halde değildir.



Şekil 4.10. M Sırı ile Kaplı Yüzeyin SEM-EDX Spektrumu

Kaynak: (Açıkbaş vd., 2021)

Sır kompozisyonu içerisine çinko oksit ilavesi sonrası tozun partikül boyutuna bağlı olarak willemit ve zinsit fazlarının gelişimi görülmüştür. Mikron boyutta olan çinko oksit tozu willemit fazının gelişimini sağlarken nano çinko oksit tozu sabit kalarak zinsit (ZnO) fazı görülmüştür (Şekil 4.11). Bu çalışmalar neticesinde(hac. %5 ve 2.5) değişik oranlar içeren çinko oksit tozu ilavesine rağmen pik noktalarında gözle görülür bir şekilde değişiklik yoktur. Daha önce yapılan çalışmalarda duvar karolarının sır reçetesine metalik çinko oksit tozu ilave ederek oluşturulan kompozisyonlarda fırın rejimine bağlı olarak zinsit ve willemit fazları ortaya çıkmıştır. Zinsit fazı hidrofobik etkiyi sağlar, willemit fazı ise hidrofobik yüzeyi bozarak olumsuz hala getirir (Özcan vd.,2018:10).

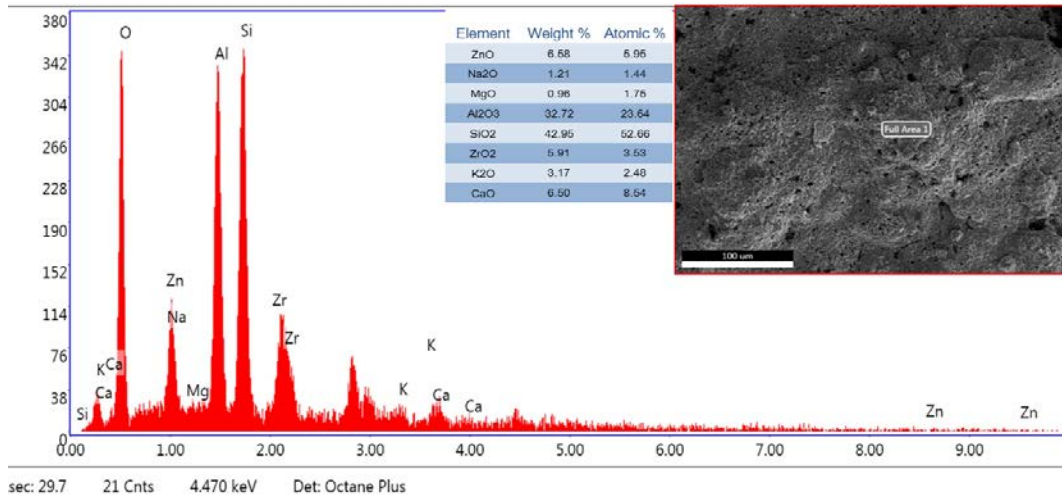


Şekil 4.11. Willemit ve Zinsit Fazlarının En Şiddetli ilk 3 Pikinin XRD Spektrumunda Gösterimi

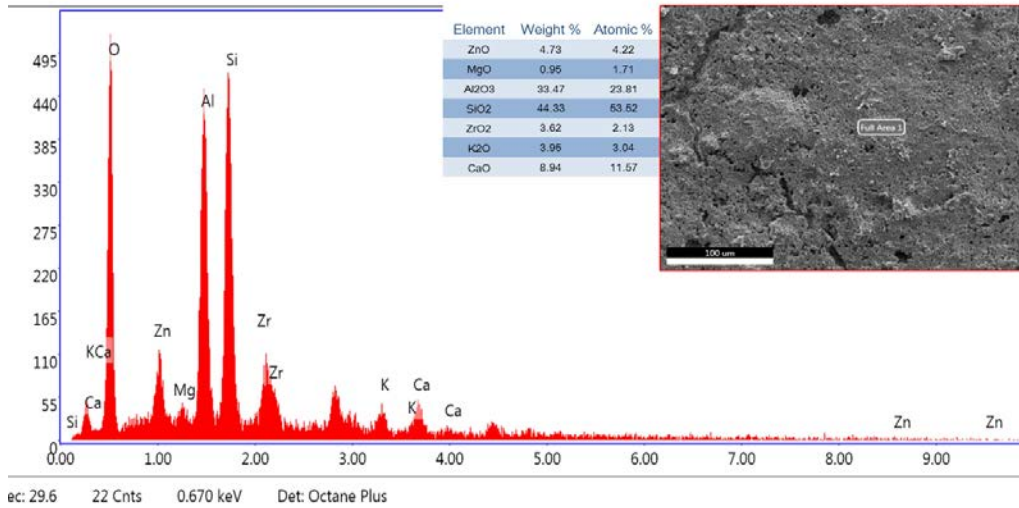
Kaynak: (Açıkbaş vd., 2021:250)

Çinko oksit miktarı %50 oranından %5 ve %2.5'e düşürüldüğünde nano boyutta çinko oksit tozu ilavesi yapıldığında SEM-EDX analiz sonuçlarına göre N1'in ZnO miktarı %22.46'dan %6.58'e N2 ise %22.46'dan %4.73'e düşmüştür (Şekil 4.12,13). MgO oranları N1 yüzeyinde %0.96, N2 yüzeyinde ise %0.95'dir yaklaşık olarak eşit miktardadır. SiO₂ ve Al₂O₃ miktarları da birbirine yakındır (~%33 ve ~%43). N1 yüzeyindeki ZrO₂ miktarı %5.91 iken N2 yüzeyinde %3.62 olarak görülmüştür. K₂O ve CaO miktarlarının N2 ve N1 kompozisyon arındaki oranları sırasıyla %3.17 ve 3.95; 6.5 ve 8.94 olarak belirlenmiştir. Na₂O miktarı N1 yüzeyinde %1.21 oranında görülür iken N2 yüzeyinde görülmemiştir.

XRD sonuçlarına göre iki numune yüzeyleri de aynı fazlar (Diopsit(g), Zirkon, Kristobalit, Zinsit, Kuvars ve Mullit(çz)) tespit edilmiştir (Açıkbaş.,2021:250).



Şekil 4.12. N1 Sırını ile Kaplı Yüzeyin SEM-EDX Spektrumu



Şekil 4.13. N2 Sırını ile Kaplı Yüzeyin SEM-EDX Spektrumu

SEM ve XRD analizleri yapılarak yüzeylerin topografyası ve hidrofobikliği araştırılmıştır (Tablo 4.2). Yüzeğe herhangi bir kaplama yapılmadan çinko oksit ilavesinin hidrofobik etkisi olmadığı tespit edilmiştir. Başlıca neden olarak çinko oksit yüzeyde homojen olarak dağılmadığı tespit edilmiştir bu yüzden yüzeyde etkili kaplanmamıştır. Yüzeyde görülen kılcal çatlaklar sebebiyle temas açıları belirlenememiştir.

Polimer kaplama sonrası yüzeyler hidrofobik etki oluşturmuş ve zinsit fazı gelişimi sağlanmıştır. N1 yüzeyin temas açısı 135° , N2 yüzeyin temas açısı ise 139° olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre zinsit fazı hidrofobik etkiyi sağlarken Wilmenit fazı olumsuz etki oluşturmuştur (Açıkbaş vd.,2021:251).

Tablo 4.2. Faz ve Mikroyapı Gelişimine Bağlı Olarak Temas Açısı Değişimi (çg*: çok güçlü; g: güçlü, çz: çok zayıf, çcz: çok çok zayıf pik şiddeti)

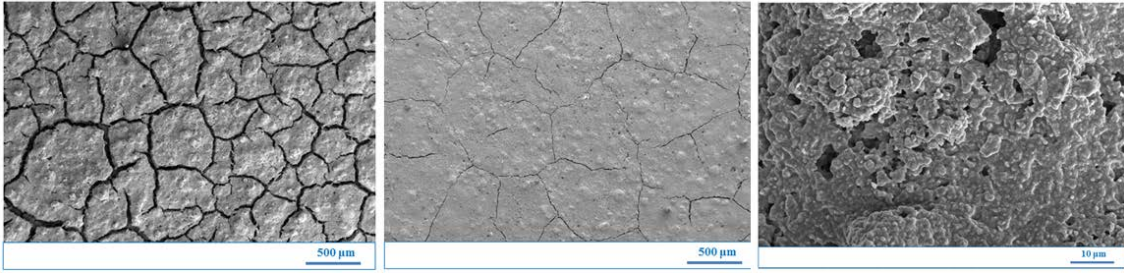
Sır	Temas Açısı (°)			Kristal Fazlar	EM-EDX
	Polimer kaplanmamış yüzey	A Polimeri ile kaplanmış yüzey	S Polimeri ile kaplanmış yüzey		
S10	36 (suyu emmiyor, damla stabil)	102	123	Anortit (çg) Mullit (çg) Zirkon Kuars Diopsit Kristobalıt	ZnO:4.06 MgO:0.51 Al ₂ O ₃ :23.92 SiO ₂ :62.11 ZrO ₂ :3.42 K ₂ O:1.25 CaO:4.73
M	Damla yüzeyde yayılıyor, Suyu emiyor	98-106	87-123	Wilemit (çg) Anortit Zirkon Kuars Mullit (çcz) Kristobalıt	ZnO:22.46 Al ₂ O ₃ :17.65 SiO ₂ :48.86 ZrO ₂ :6.24 K ₂ O:0.32 CaO:4.47 Na ₂ O:0.01
N1	Derin kılcal çatlaklar var Yüzey suyu emiyor	135	Suyu emdiği için ölçüm alınmamıştır.	Zinsit Diopsit (g) Anortit Zirkon Kuars Mullit (çz) Kristobalıt	ZnO:6.58 MgO:0.96 Al ₂ O ₃ :32.72 SiO ₂ :42.95 ZrO ₂ :5.91 K ₂ O:3.17 CaO:6.50 Na ₂ O:1.21
N2	İnce kılcal çatlaklar var Yüzey suyu emiyor	139	132	Zinsit Diopsit (g) Anortit Zirkon Kuars Mullit (çz) Kristobalıt	ZnO: 4.73 MgO:0.95 Al ₂ O ₃ :33.47 SiO ₂ :44.33 ZrO ₂ :3.62 K ₂ O:3.95 CaO:8.94

Bu çalışma neticesinde mikron boyutta çinko oksitin hidrofobik özelliği geliştirmede etkili olmadığı, silisyum ile tepkimeye girerek willemite (Zn_2SiO_4) fazını geliştirdiği tespit edilmiştir. Nano boyuttaki çinko oksit katkısı hidrofobik özelliğe katkı sağlamış ve zinsit (ZnO) fazını kararlı kılmıştır.

Hacimce %5 nano çinko oksitli N1 yüzeyinde sinterleme öncesi kurumada bile derin çatlama görülmüştür (Açıkbaş vd.,2021:252).

4.2.Nano ZnO Tozları ile Yeni Kompozisyon Tasarımları ve Yüzey Çatlaklarının Engellenmesine Yönelik Yapılan Çalışmalar

Daha önceden bahsettiğimiz çalışmada porselen karo için kullanılan ticari sır içerisine aynı ve farklı oranlarda (%5 hac. ve %2.5 hac.) nano ZnO tozu ilave ederek sır modifiye edilmiştir. Hacimce %5 nano ZnO tozu ilave edilmiş sır uygulamasında bile hem pişme öncesi hem de pişme sonrasında kılcal çatlaklar gözlemlenmiş aynı zamanda suyu emdiği görülmüştür. Hacimce %2.5 oranında nano ZnO ile modifiye edilmiş sır pişme sonrasında kılcal çatlak olsa bile daha ince ve su damlatıldığı zaman yüzeyde uzun süre su emmeden kalabilmektedir. Belli süre sonra yine de su emmediği görülmüştür. Her iki çalışma ile hazırlanan karo yüzeyleri mikroskop ile yüksek büyütmede incelendiğinde nano ZnO homojen şekilde dağılmadığı görülmüştür. ZnO'nun kendinden hidrofobik özellik etkisini gözlemlemek amacıyla ilk önce yüzey çatlaklarının önlenmesi gerekmektedir. Bu yüzden çalışma kapsamında yüzeyde oluşan çatlakları önlemek için yöntemler geliştirilmiş ve yüzey özelliklerine etkileri tartışılmıştır (Şekil 4.14).



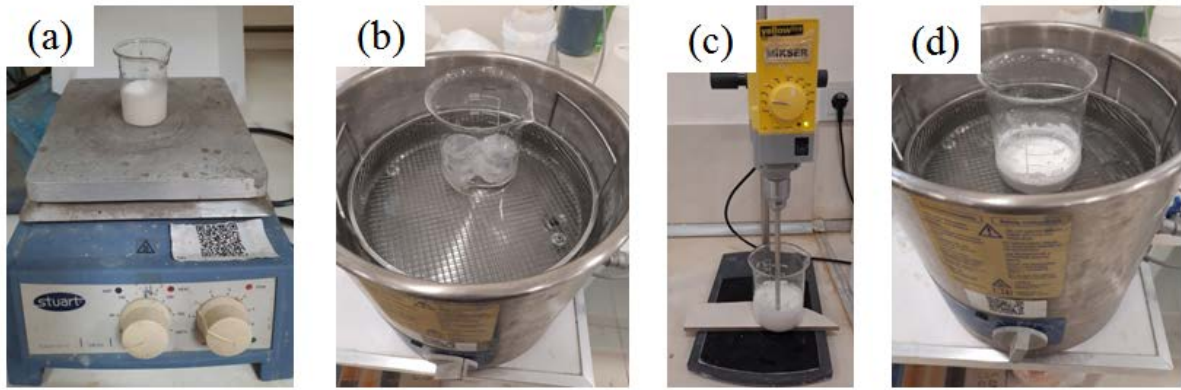
Şekil 4.14. (a) Hacimce %5 ve (b,c) %2.5 Nano ZnO Katkılı Yüzeylerin SEM-SE Görüntüsü (c) Topaklanmış Nano ZnO Partikülleri

Kaynak: (Açıkbaş vd., 2021:246).

Yüzeyde oluşan çatlakları engellemek için porselen karoda ticari olarak kullanılan sır içerisine hacimce %2.5 nano ZnO (d_{50} : 20 nm, %99.90 saf, EgeNanotek, Türkiye) STTP ve Darvan-C gibi 2 farklı dağıtıcı ile dağıtıldıktan sonra etkileri araştırılmıştır.

STTP ile dağıtılan sır kompozisyonuna “S” kodu Darvan-C ile hazırlanan kompozisyona “D” kodu verilmiştir. Sonuçları daha sağlıklı bir şekilde incelemek için her numuneden dört partikül hazırlanmıştır. Nano ZnO tozlarının dağıtılmasında Leonard ve ark.'nın yaptığı çalışma referans alınmıştır (Leonard vd., 2008).

Nano ZnO tozlarının dağıtılmasındaki uygulanan ilk aşama manyetik karıştırma işlemidir. 10 ml saf su içerisine 0.233 ml Darvan-C ve 1.144 g nano ZnO tozu ilave edilerek 25 ml'lik beherde 300 rpm dönme hızında, oda sıcaklığında, 30 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Manyetik karıştırma işleminden sonra süspansiyon ultrasonik banyoda, 30 mm yüksekliğinde suyun içinde konularak, 60 dk. süre ile bekletilmiştir. %40 katı (porselen karo sırası ve nano ZnO), %60 su olacak şekilde sıra kompozisyonu ayarlanarak, mikserde karıştırma işlemi yapılmıştır. Sonrasında nano ZnO ile modifiye edilmiş sıra, ultrasonik banyoda 60 dk. tutularak sırlama için hazır hale getirilmiştir. İşlem basamaklarının görselleri Şekil 4.15'de verilmektedir.



Şekil 4.15. İşlem Basamaklarının Görselleri, (a) Nano ZnO Tozlarının Manyetik Karıştırıcıda Karıştırılması, (b) Ultrasonik Banyo, (c) Sıra Karışımının Mikserde Karıştırılması ve (d) Ultrasonik Banyoda Tutulması

Ticari olarak üretilen porselen ham karoları 3x3 cm ebatında kesilmiş daha sonra angop uygulaması yapılmıştır. Daha sonra hazırlanmış olan sıra kompozisyonları spreyleme ile Seranit Ar-Ge Merkezi laboratuvarında uygulaması yapılmıştır. Sıra kompozisyonunun akışkanlığını sodyumtripolifosfat (STTP) ve su ilavesi ile yapılmıştır. Yüzeyle tek kat sıra uygulaması yapılmıştır daha sonra etüvde 110°C'de 30 dk boyunca numunelerin kuruması beklemiştir. Pişirim için Seranit firmasına ait ticari olarak kullanılan Sacmi markalı fırın kullanılmıştır. Fırın sıcaklığı ve süresi 1210°C'de 57 dakikadır.

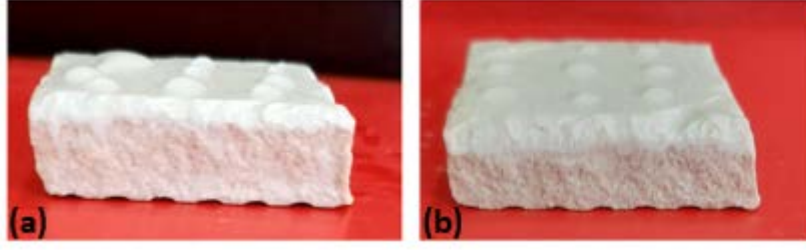
Pişme sonrasında numuneler göz ile kontrol yapıldıktan sonra temas açısı ölçümü için Kruss marka DSA-25 model cihaz kullanılmıştır. X-Işınları Difraksiyon (XRD) Cihazı ile yüzeyle faz analizi, Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ile Mikroyapı Analizi ve EDX ile Kimyasal Analiz incelemelerinde bulunulmuştur.

Nano ZnO tozlarının dağıtma işlemini iki farklı dağıtıcı (STTP ve Darvan-C) kullanarak etkisi araştırılmıştır. Sonuçların daha sağlıklı olması için her kompozisyondan dört adet uygulama yapılmıştır. Pişirme öncesi ve sonrası işlemlerde herhangi bir çatlak veya sır toplanması gözlemlenmemiştir (Şekil 4.16).



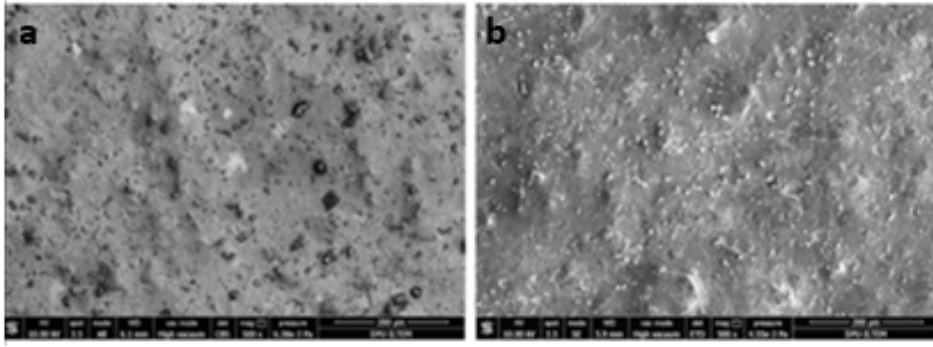
Şekil 4.16. Sır Kompozisyonlarının Yüze Uygulanıp Kurutma İşleminde ve Pişirme İşlemlerinden Sonra Yüzey Özellikleri (Çatlama Gözlenmemiştir)

Dağıtıcıların her ikisinde (STTP ve Darvan-C) hazırlanmış olan nano ZnO tozlarının homojen şekilde dağıtılmasında etkili olduğu ve su emme gibi sorun yaşanmamıştır (Şekil 4.17).



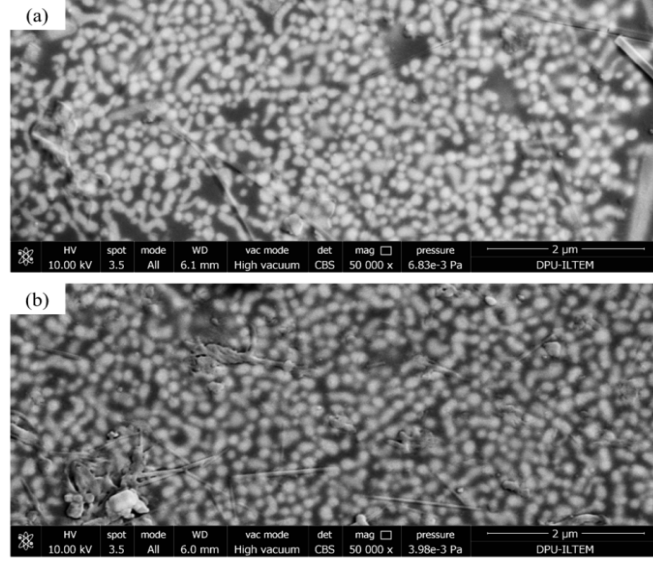
Şekil 4.17. (a) S ve (b) D Kodlu Yüzeylerde Su Damlasının Davranışı

İlk yapılan çalışmalarda nano ZnO tozu ile modifiye edilmiş sıran SEM görüntülerine bakıldığında homojen bir şekilde dağılmadığı ve yüzeyde sır topaklanması olduğu görülmüştür. Çıplak göz ile bile yüzeyde kılcal çatlaklar olduğu raslanmıştır. Bu çatlakları engellemek için nano ZnO tozu farklı ortamlarda dağıtılmıştır. SEM görüntüleri incelendiğinde iki dağıtıcıda dağıtılan sırlar karo yüzeyinde çatlak oluşturmamıştır (Şekil 4.18).



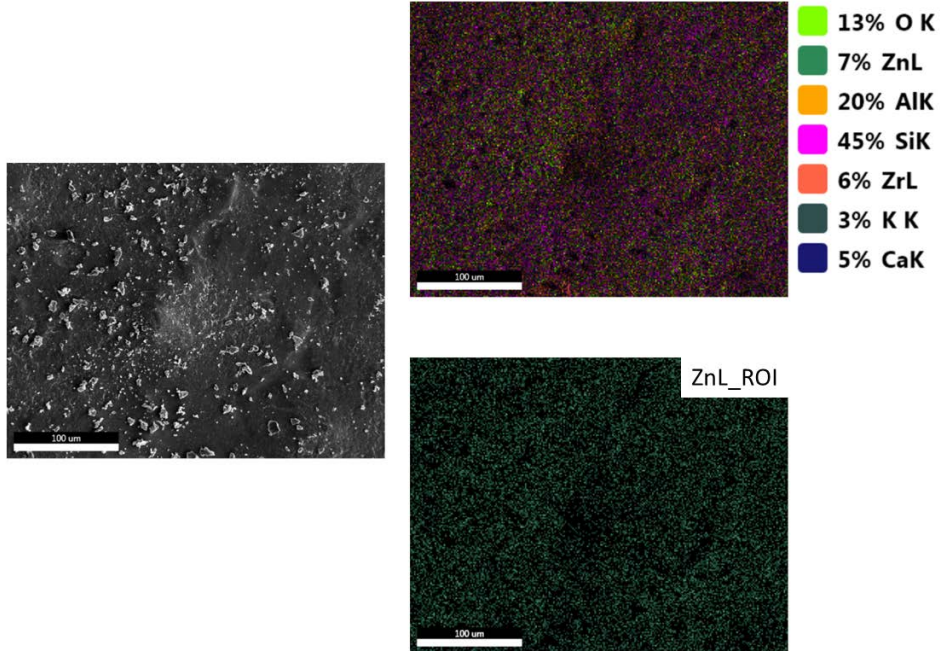
Şekil 4.18. Nano ZnO Tozları Farkının Ortamda (a) STPP , (b) Darvan-C ile Dağıtıldıktan Sonra Sır Kompozisyonuna İlave Edilmesiyle Pişirim Sonrası Yüzey Gelişimi

Yapılan sonuçlara göre yüksek büyütmelerde (50.000x) alınan taramalı elektron mikroskobu geri yansıyan görüntüsünde nano çinko partiküllerinin hem STPP hem de Darvan-C tipi dağıtıcılar kullanıldığında yüzeyde herhangi bir sorun olmadığı ve homojen bir şekilde dağıldığı gözlenmiştir (Şekil 4.19). Her iki dağıtıcı türü de nano çinko oksit partiküllerini dağıtmada etkili olmuştur.

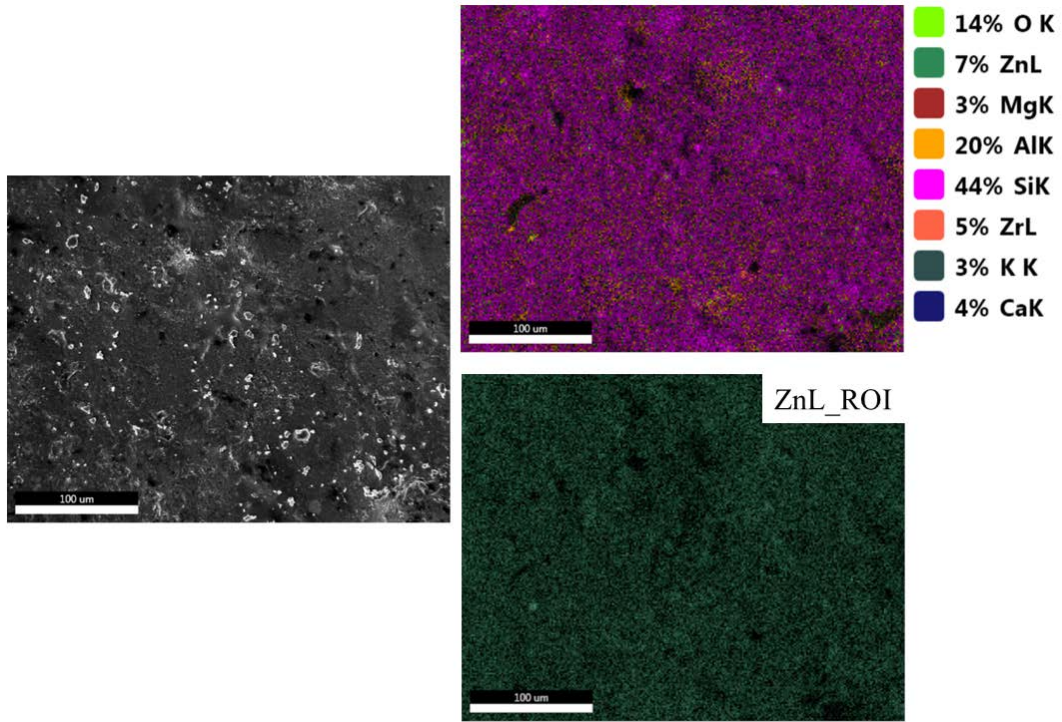


Şekil 4.19. Farklı Dağıtıcılar Kullanılarak Nano Çinko Oksit Partiküllerinin Yüzeyde Dağılımını Gösteren SEM-BSE Görüntüleri (a) STPP, (b) Darvan-C

Nano ZnO ile modifiye edilmiş sıranın homojen olarak karo yüzeyinde dağıldığını kanıtlamak için taramalı elektron mikroskobu EDX ile haritalama analiz yöntemi uygulanmıştır. S ve D kodlu yüzeylere ait sonuçlar sırasıyla Şekil 4.20 ve 4.21’de verilmiştir. Nano ZnO partikülleri koyu yeşil bölgelerde gösterilmiştir. Yüzey incelendiği zaman homojen olarak dağıldığı görülmektedir.

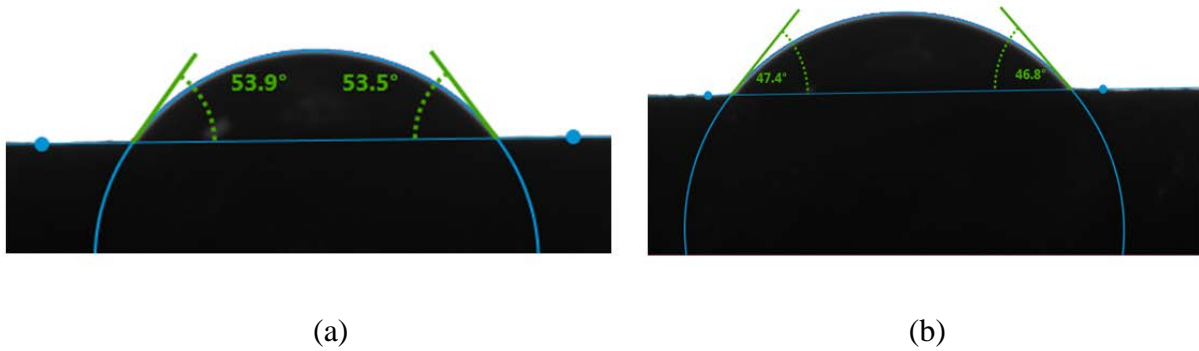


Şekil 4.20. STPP Kullanılarak Nano Çinko Oksit Partiküllerinin Yüzeyde Dağılımını Gösteren SEM-EDX Haritalama Analizi



Şekil 4.21. Darvan- C Kullanılarak Nano Çinko Oksit Partiküllerinin Yüzeyde Dağılımını Gösteren SEM-EDX Haritalama Analizi

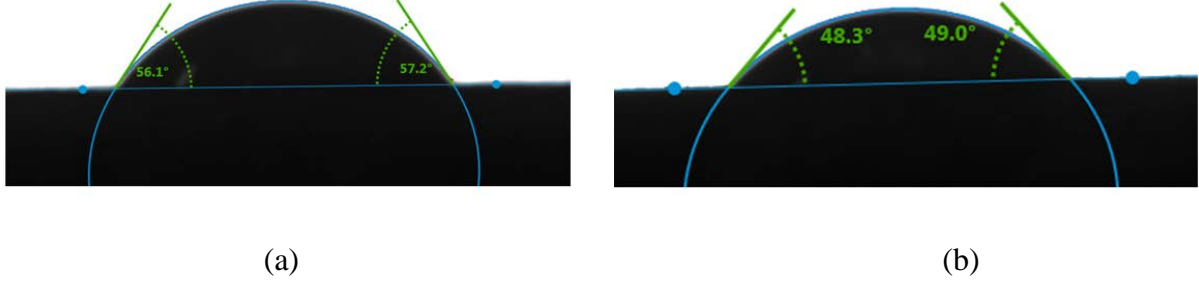
Pişme sonrasında hazırlanan sır kompozisyonundan iki partikül numune yüzeyinin beş farklı yerlerinden toplam 10 adet temas açısı ölçümü yapılmıştır. S kodlu numuneden ölçülen en yüksek ölçüm $\sim 54^\circ$ olurken en düşük ölçüm ise $\sim 47^\circ$ olarak bulunmuştur (Şekil 4.22).



Şekil 4.22. S Kodlu Yüzeyden Elde Edilen (a) en yüksek (54°) ve (b) En Düşük (47°) Temas Açıları

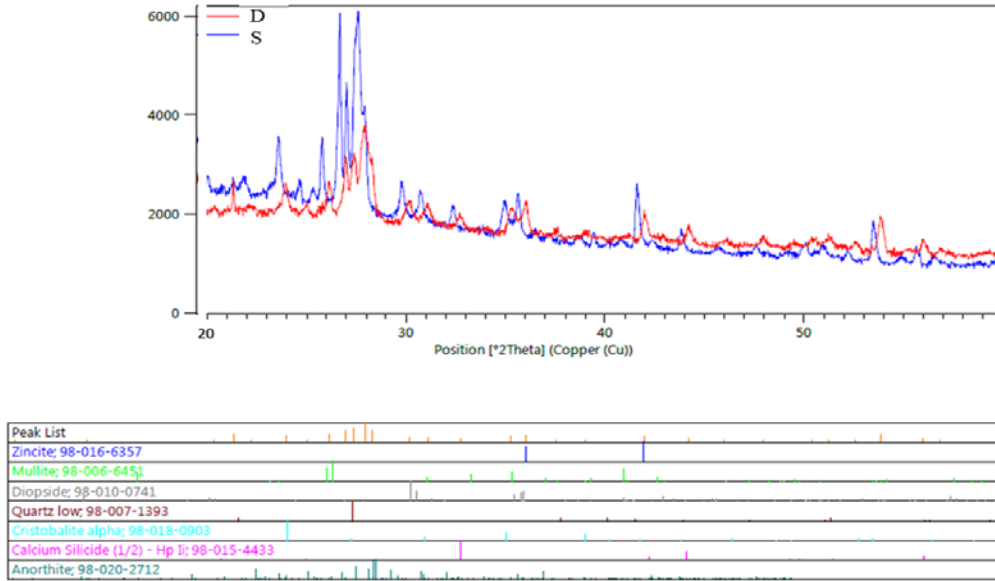
D kodlu olan sır kompozisyon ile hazırlanmış numunenin temas açısı olarak en yüksek $\sim 57^\circ$ iken en düşük temas açısı ise $\sim 48^\circ$ olarak görülmüştür (Şekil 4.23).

Temas açısı S kodlu ile yakın çıkmıştır. Böylece dağıtıcı ile beraber önceki çalışmalarda görülen yüzeyde çatlak problemi görülmemiştir. Sır homojen bir şekilde dağıtılmıştır lakin çinko oksit hidrofobik etki göstermemiştir.



Şekil 4.23. D Kodlu Yüzeyden Elde Edilen (a) En Yüksek (57°) ve (b) En Düşük (48°) Temas Açıları

Numune yüzeyleri XRD cihazı ile faz analizi yapılmıştır. Sonuçlara göre en fazla anortit fazı ile beraber, kuvars, diopsit, mullit, zirkon, kristobalit ve az miktar kalsiyum silisid fazları görülmüştür (Şekil 4.24).



Şekil 4.24. S ve D Kodlu Yüzeylerde Faz Gelişimini Gösteren Faz Analizi Grafiği ve Olası Fazlar

Sonuç olarak bu çalışmada nano çinko oksit'in kendinden hidrofobik özelliğinden yararlanmak için modifiye edilmiş çinko oksit ilaveli sırlar geliştirilmiştir. Sürecin ve dağıtıcı türünün yüzey özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Dağıtıcı kullanmadan hazırlanan nano çinko oksit katkılı sırlar yüzeyde çatlama gibi sorunları oluştururken dağıtıcı ile beraber bu sorunlar giderilmiştir.

Dağıtıcı olarak Darvan-C ve STPP olmak üzere iki farklı dağıtıcı kullanılmıştır. Her ikisinde sırası homojen olarak dağıtmış ve herhangi çatlamak gibi problem çıkarmamıştır. XRD kimyasal analiz sonuçlarına göre anortit, kuvars, zinsist, zirkon, kristobalit ve mullit tespit edilmiştir. Temas açısı ölçüm sonuçlarına göre $\sim 50^\circ$ çıkmıştır.

4.3. Nano Çinko Oksit Modifiyeli Porselen Karo Sırlarında Sır Kalınlığının Yüzey Özelliklerine Etkisi

Yapılan çalışmada dağıtıcı olarak Darvan-C kullanılarak dağıtılan nano ZnO tozu modifiyeli sır kompozisyonu hazırlanmış ve 1, 2, 4 ve 6 kat yüzeye spreyleme ile kaplama işlemi yapılmıştır. Kaplama kalınlığının yüzey özelliklerine (parlaklık, Lab, temas açısı, kristalizasyon/faz gelişimi, mikroyapı) etkisi araştırılmıştır.









Çalışmada seramik altlık olarak 3x3 cm olarak boyutlandırılmış porselen karo bünyeler kullanılmıştır. Endüstriyel olarak kullanılan porselen karo sırası nano ZnO tozu ilavesiyle modifiye edilmiştir. Ağırlıkça %2.5 oranında nano ZnO (d_{50} : 20 nm, %99.90 saf, EgeNanotek, Türkiye) tozu farklı ortamda Darvan-C kullanılarak dağıtıldıktan sonra ilave edilmiştir. Nano çinko oksit tozlarının dağıtılmasında ilk aşama 30 dakika manyetik karıştırma, 60 dk. ultrasonik banyoda bekletme daha sonra %40 katı (porselen karo sırası ve nano ZnO), %60 su olacak şekilde sır kompozisyonu ayarlanarak, mikserde karıştırma işlemi yapılmış ve sonrasında nano ZnO ile modifiye edilmiş sır, ultrasonik banyoda 60 dk. tutularak sırlama için hazır hale getirilmiştir. Seramik altlıkların üzerine önce angop uygulaması yapılmış, sonrasında da spreyleme tekniği ile yeni sır kompozisyonları Seranit Ar-Ge Merkezi laboratuvarlarında uygulanmıştır. Spreyleme işlemi öncesinde sır viskozitesi sodyum tri polifosfat (STPP) ve su ilavesi yapılarak uygun akışkanlığa getirilmek için ayarlanmıştır. Yüzeye tek, çift, dört ve altı kat olmak üzere dört farklı kat sır uygulaması yapılmıştır. Sır uygulaması yapılmış yüzeyler etüvde 110°C 'de 30 dk. süre ile kurutulmuş ve yüzeyler ilk önce gözle incelenmiştir. Pişirim işlemi Seranit firmasının ticari porselen karoları pişirdiği sıcaklıkta ($\sim 1210^\circ\text{C}$ 'de 55 dakika süre ile) yapılmıştır. Pişirim sonrası numune yüzeyleri göz ile inceleme yapılmıştır. Geliştirilen yüzeylerin renk ölçüm değerleri (Lab) Konica-Minolta marka cihaz kullanılarak ölçülmüştür. Yüzeylerin parlaklık değerleri Konica-Minolta marka Multi Gloss 268 plus model cihaz yardımıyla belirlenmiştir.

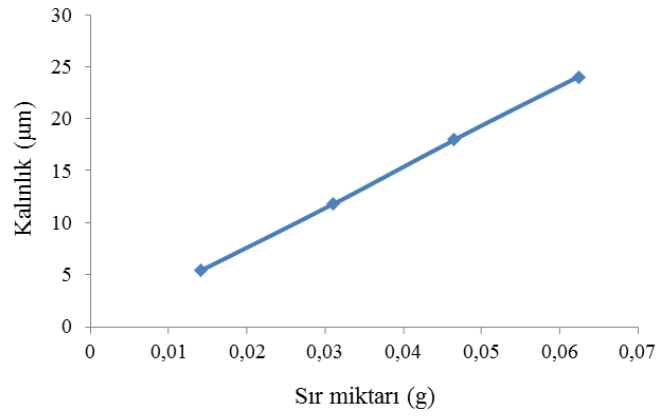
Elde edilen yüzeylerin temas açıları Kruss marka DSA-25 model temas açısı ölçüm cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Panalytical marka Empyrean model X-ışınları cihazı yardımıyla $\text{CuK}\alpha$ ışınması kullanılarak yüzeylerin faz analizi yapılmıştır.

Mikroyapı analizi için numuneler iletken olmayan seramik malzemenin yüzeyi iletkenliği sağlamak ve dolayısıyla elektronların yüzeye şarj olmasını engellemek için iletkenliği yüksek olan altın-paladyum alaşımı ile vakum ortamında kaplanmıştır. Mikroyapısal analizler FEI marka, Nova NanoSEM 650 model FEG-SEM (taramalı elektron mikroskobu)'nda ikincil elektron (SE) dedektörü geri yansıyan elektron dedektörü (BSE) ile yapılmıştır.

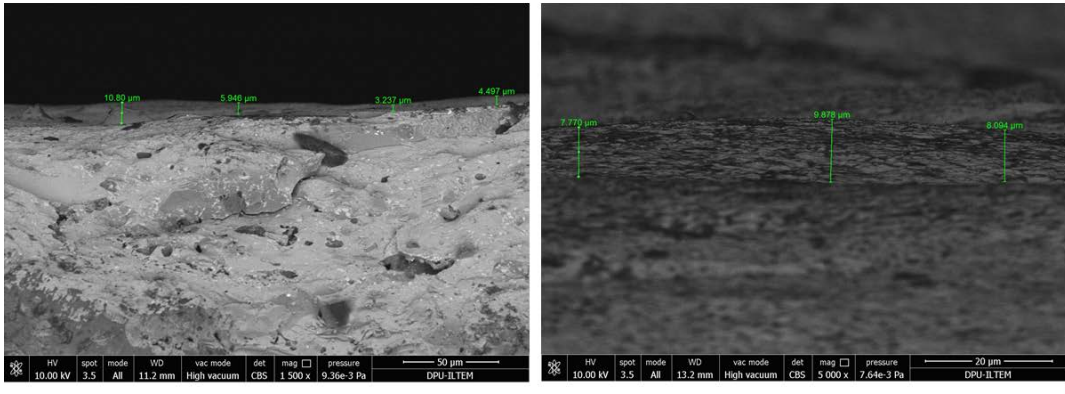
Yapılan çalışmada porselen karo (PK) sırası ve dağıtıcı olarak Darvan-C kullanılarak dağıtılan nano ZnO tozu modifiyeli sır kompozisyonu hazırlanmış ve 1, 2, 4 ve 6 kat yüzeye spreyleme işlemi yapılmıştır. Pişirim öncesinde ve sonrasında tek ve çift kat atılan yüzeylerde kuruma sonrasında ve pişirme sonrasında çatlama problemi ile karşılaşılmemiştir (Tablo 4.3). Dört kat sır uygulama sonrası sır kalınlığı 18 μm olarak hesaplanmış, kuruma sonrasında ince kılcal çatlaklar gözlenmiş ve pişirme sonrasında ise sır toplanmıştır. Altı kat sır uygulama sonrası sır kalınlığı 24 μm olarak hesaplanmış, kuruma sonrasında derin çatlaklar gözlenmiş ve pişirme sonrasında ise sır toplanması gözlenmiştir. Uygulanan sır miktarına karşılık sır kalınlığı grafiği şekil 4.25'de verilmiştir. Sır miktarı ile kalınlık arasında lineer bir ilişki olduğu görülmüştür. Ayrıca sır kalınlığını belirlemek için SEM-BSE dedektörü ile sır kalınlığı tespit edilmiştir (Şekil 4.26). SEM ile farklı bölgelerden alınan kalınlık ölçümlerine göre tek kat tabakası kalınlığı ortalama $\sim 6 \mu\text{m}$ ve çift kat sır uygulama kalınlığı $\sim 9 \mu\text{m}$ olarak belirlenmiş ve yapılan teorik hesaplamalar ile sonuçlar uyumludur.

Tablo 4.3. Sır Kalınlığına Bağlı Olarak Yüzey Özellikleri

Katman	Sır Miktarı (g)	Kalınlık (μm)	Yüzey Görünümü (Pişirim Öncesi)	Yüzey Görünümü (Pişirim Sonrası)
1	0,0141 \pm 0,0025	5,40		
2	0,0310 \pm 0,0051	11,8		
4	0,0464 \pm 0,0054	18,0		
6	0,0625 \pm 0,0063	24,0		



Şekil 4.25. Uygulanan Sır Miktarına Karşılık Elde Edilen Sır Kalınlığı Değerleri



(a)

(b)

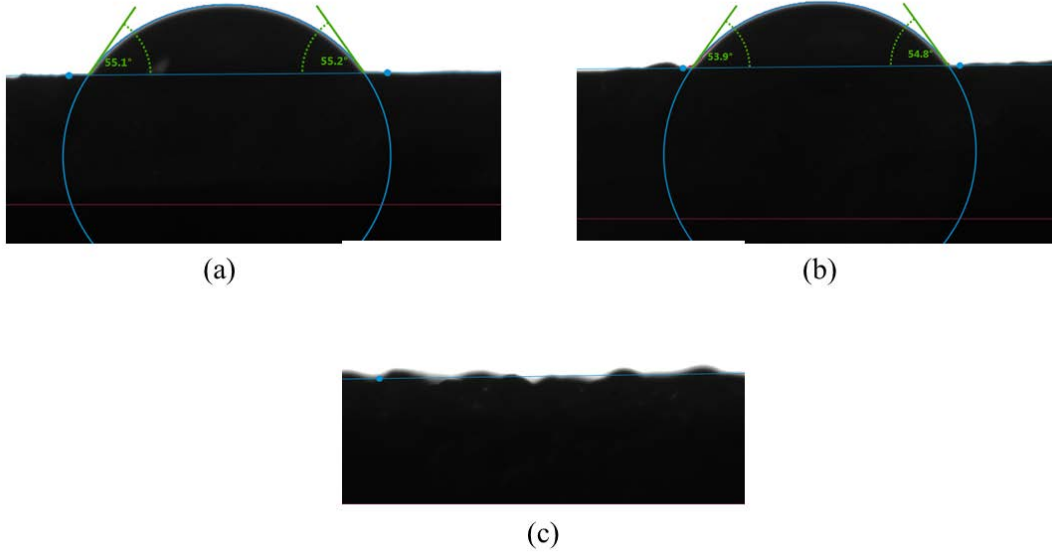
Şekil 4.26. SEM-BSE Dedektörü ile Ölçülmüş Sır Kalınlıkları (a) Tek Kat, (b) Çift Kat Sır Uygulanmış Yüzey

Tek ve çift kat sır uygulanmış yüzeylerin Lab değerleri birbirine yakın olup, L değerleri $86,79 \pm 0,18$ ile $84,83 \pm 0,22$, a değeri $0,35 \pm 0,01$ ile $0,54 \pm 0,02$, b değeri $3,59 \pm 0,01$ ile $3,58 \pm 0,02$ arasındadır. ΔE renk değerinin 1,9692 olduğu hesaplanmış olup tek ve çift katmalı sırlı yüzeylere ait renk-ton farkının normal bir gözün algılayacağı sınırların altında olduğu tespit edilmiştir. Parlaklık sonuçları incelendiğinde tek ve çift katlı sırlı yüzeylere ait değerlerin birbirine yakın matlık değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. 20° 'lik açı ile alınan ölçümlerde parlaklık değerleri $1,45 \pm 0,01$ ile $1,49 \pm 0,01$ arasında, 60° 'lik açı için $8,15 \pm 0,35$ ile $8,33 \pm 0,38$ ve 85° lik açı için $13,2 \pm 0,37$ ile $12,9 \pm 0,32$ değerleri arasında olduğu ve değerlerin birbirine çok yakın olduğu gözlenmiştir (Tablo 4.4).

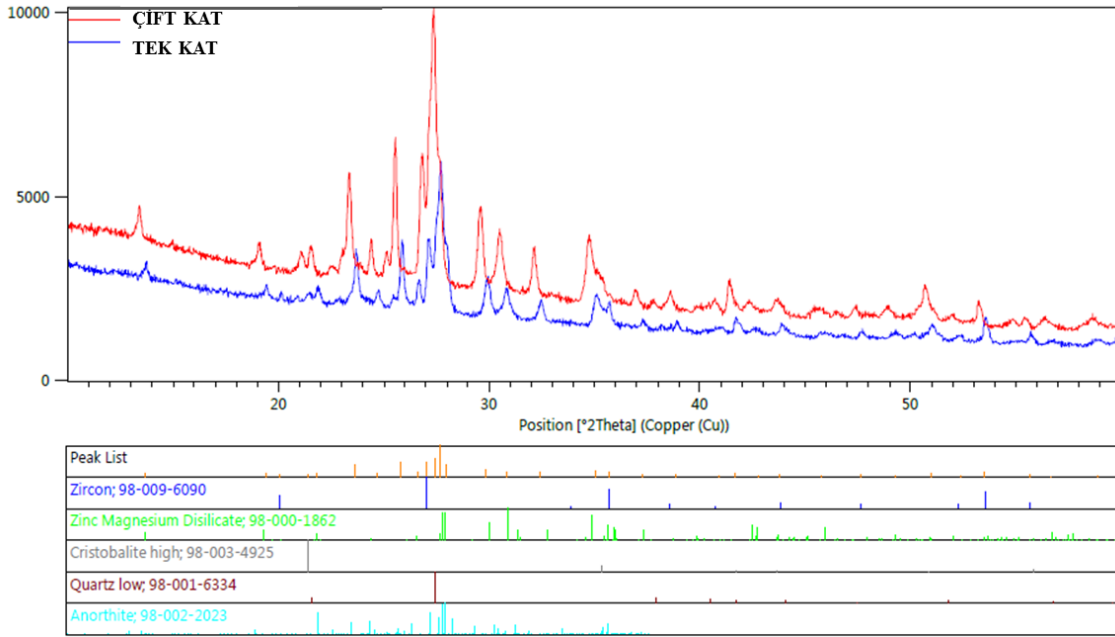
Tablo 4.4. Tek ve Çift Kat Sır Uygulanmış Yüzeylerin Renk ve Parlaklık Ölçüm Sonuçları

Yüzey	Renk			Parlaklık		
	L	a	b	20°	60°	85°
Tek Kat	$86,79 \pm 0,18$	$0,35 \pm 0,01$	$3,59 \pm 0,01$	$1,45 \pm 0,01$	$8,15 \pm 0,35$	$13,2 \pm 0,37$
Çift Kat	$84,83 \pm 0,22$	$0,54 \pm 0,02$	$3,58 \pm 0,02$	$1,49 \pm 0,01$	$8,33 \pm 0,38$	$12,9 \pm 0,32$

Tek ve çift kat sır uygulanmış yüzeylerde $50-55^\circ$ temas açısı elde edilirken, 4 ve 6 kat sır uygulanmış yüzeyler suyu emmiş ve temas açısı ölçülemediği (Şekil 4.27). Tek ve çift kat sır uygulanmış yüzeylerden faz analizi yapıldığında, zirkon, çinko magnezyum disilikat, kristobalit, kuvars ve anortit fazları tespit edilmiştir (Şekil 4.28). Sır kalınlığının faz gelişimini etkilemediği tespit edilmiştir. Sadece çift kat sır uygulanan yüzeyden elde edilen pik şiddetinin beklendiği üzere daha fazla olduğu görülmüştür.



Şekil 4.27. Temas Açısı Ölçümleri (a) Tek Kat, (b) Çift Kat, (c) Dört Kat Sır Uygulanmış Yüzeyler



Şekil 4.28. Tek ve Çift Kat Sır Uygulanmış Yüzeylerin XRD Analizi


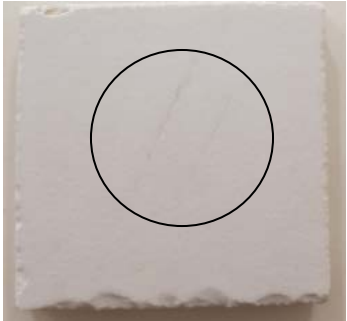

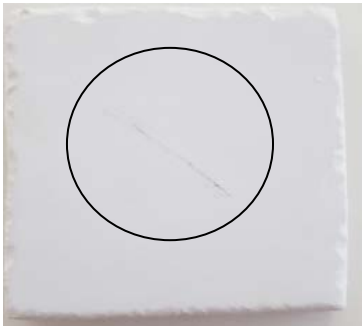
Gerçekleştirilen çalışmada çinko oksidin kendinden süperhidrofobik özelliğinden faydalanmak için nano çinko oksit ile modifiye edilmiş porselen karo surları geliştirilmiş ve kaplama kalınlığının yüzey özelliklerine (parlaklık, Lab, temas açısı, kristalizasyon/faz gelişimi, mikroyapı) etkisi araştırılmıştır. Tek ve çift kat sır uygulaması yapılan yüzeylerde kuruma ve pişme sonrasında çatlama problemi ile karşılaşılmamıştır. 4 kat ve 6 kat sır uygulama sonrası kuruma sonrasında bile ince kılcal çatlaklar gözlenmiş ve pişme sonrasında sır toplanmıştır.

Sır kalınlığının (tek ve çift katman) renk ve parlaklık değerlerini değiştirmediği gözlenmiştir. Tek ve çift kat sır uygulanmış yüzeylerde 50-55° temas açısı elde edilirken, 4 ve 6 kat sır uygulanmış yüzeyler suyu emmiş ve temas açısı ölçülememiştir. Tek ve çift kat sır uygulanmış yüzeylerden faz analizi yapıldığında, zirkon, çinko magnezyum disilikat, kristobalit, kuvars ve anortit fazları tespit edilmiştir. Sır kalınlığının faz gelişimini etkilemediği ve çift kat sır uygulanan yüzeyden elde edilen pik şiddetinin beklendiği üzere tek kat sır uygulanmış yüzeyden elde edilen pik şiddetine göre daha fazla olduğu görölmüştür. Sonuç olarak tek ve çift kat sır uygulaması ile 5-12 µm sır kalınlıklarında hatasız yüzey gelişimi elde edileceği belirlenmiştir.

4.4. Nano ZnO Modifiyeli Porselen Karo Sırlarının Yüzey Sertliğine Etkisi

Modifiye edilmiş sır ile ticari olarak kullanılan sırların yüzey sertliğine mohs sertlik kalemi ile test edilmiştir. Öncelikli olarak 5 olan mohs sertlik kalemi ile çizilmiştir. Çizme sonrasında herhangi iz yüzeyden kolayca çıktığı için kademeli olarak sertlik sıkalası arttırılıp yüzeyden iz çıkmayıncaya kadar devam edilmiştir. Sonuçlara göre hem standart hem de modifiye edilmiş sır ile oluşturulan karo numuneleri mohs 7.5’de çizilmiştir (Tablo 4.5).

Tablo 4.5. Modifiye Edilerek Oluşturulan Sırların ve Ticari Sırın Mohs Sertlik Kalem Test Sonuçları

Numuneler	Test Uygulanmamış	Test Uygulanmış
Standart		
Numune		

4.5. Nano ZnO Modifiyeli Porselen Karo Sırlarının Kimyasal Test Sonuçları

Modifiye edilmiş sır ile standart olarak üretilen sırlı yüzeylerin kimyasal testi TS EN-10545-13 standartına göre yapılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde kimyasal dayanımı standart sır ile üretilen karo ile aynıdır. Düşük konsantrasyona sahip laktik asit ve sitrik asit çözeltisi %5(v/v)'inde etkilenme olmazken yüksek konsantrasyona sahip hidroklorik asit çözeltisi %18 (v/v)'nden bir miktar etkilenmiştir (Tablo 4.6).

Tablo 4.6. Kimyasal Test Sonuçları

NUMUNE	SINIFLANDIRMA		
	Düşük Konsantrasyon Laktik Asit Çözeltisi %5 (v/v)	Düşük Konsantrasyon Sitrik Asit Çözeltisi %5 (v/v)	Yüksek Konsantrasyon Hidroklorik Asit Çözeltisi % 18 (v/v)
Standart sır	UA	UA	UB
Modifiye edilmiş sır	UA	UA	UB

4.6. Nano ZnO Modifiyeli Porselen Karo Sırlarının Antibakteriyel Özellikleri

Antibakteriyel testler için uygun yüzey özelliklerine sahip aşağıdaki numuneler kullanılmıştır:

- Nano ZnO modifiyeli numune: Nano ZnO tozları Darvan-C kullanılarak dağıtıldı, tek kat sır uygulanmış, zinsit fazı gelişimi gözlenen, 50° temas açısına sahip yüzey
- Referans numune: Seranit firmasına ait ticari porselen karo yüzeyi

İki farklı bakteri türüne (Staphylococcus aureus ATCC 6538 P (Gram (+)) ve Escherichia Coli ATCC 8739 Gram (-)) karşı antibakteriyel etki araştırılmış ve elde edilen değerler tablo 4.7'de verilmiştir.

Test edilen yüzeylerin her iki bakteri türüne karşı gösterdikleri direnç neredeyse benzerdir. Yüzeylerin antibakteriyel özellikleri birbirine benzer olup, en iyi antibakteriyel özelliğe sahip yüzeyin nano Cu katkılı olduğu bulunmuştur.

Tablo 4.7. Geliştirilen Yüzeylerin R Değerleri

Bakteri türü	R Değerleri
Staphylococcus aureus	2.3-2.4
Escherichia Coli	2.2-2.3

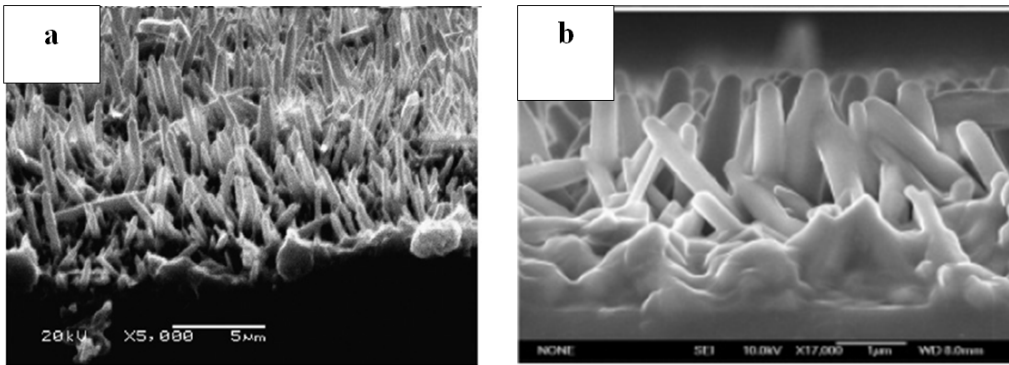


5.SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Gerçekleştirilen tez çalışmasında herhangi bir polimer kaplama kullanmadan nano ve mikro boyuttaki ZnO tozu ile modifikasyona gidilerek porselen karo yüzeyinde endüstriyel pişirim koşullarında süperhidrofobik ve antibakteriyel özellik elde edilmesi araştırılmıştır.

Nano çinko oksit ile modifiye edilmiş porselen karo sırnın yüzeylerinin antibakteriyel özelliği olduğu tespit edilmiştir. Japon standartlarında antibakteriyellik derece olan R değeri 2'nin üzerinde olması yüzeylerin antibakteriyel olduğunu göstermektedir. ISO 22196:2011 standartına göre %99 ve üzeri oranda testlerde kullanılacak olan mikrobiyel ajanların ortadan kaldırılması demek R değerinin 2 ve üzeri olduğu manasına gelmektedir. R=2.2-2.4 arasında olması ile elde edilen sonuç %99< başarılı olduğunu ispat etmektedir. Hacimce %2.5 oranında 20 nm partikül boyutunda ZnO ilave edilmiş sır kompozisyonlarının pişirim sonrası antibakteriyel özellik sağladığı tespit edilmiştir. Ticari olarak kullanılan sır nano ZnO ile modifikasyonu sağlanmış, yüzeylerde süperhidrofobik etkiye oluşturacak zinsit fazı elde edilirken istenilen süperhidrofobik yüzeyler elde edilememiştir.

Süperhidrofobikliği sağlayan iki en önemli özellik yüzey morfolojisi ve yüzey kimyasıdır. Zinsit fazının gelişimi yüzey kimyasını oluştursa da morfolojiyi oluşturmaya yetmemiştir. Yapılan literatür araştırmasında kendiliğinden süperhidrofobik özellik gösteren nano çinko oksit yüzey morfolojisi incelendiğinde çubuksu görünümlü olduğu bildirilmiştir (Şekil 5.1). Bu çalışmada modifikasyonu sağlanmış yüzeyleri endüstriyel fırında pişirdiğimizde çubuksu ZnO kristal gelişimi sağlanmamış ve süperhidrofobik yüzey elde edilememiştir.



Şekil 5.1. Kendinden Süperhidrofobik Özellik Gösteren Nano Çinko Oksit Yüzey Morfolojileri

Yapılan çalışma kapsamında nano ZnO ile modifiye edilen yüzeyler süperhidrofobik etki sağlamasa dahi antibakteriyel etki gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır.

KAYNAKÇA

- Açıkbaş G., Kayalı M. B., Çalış Açıkbaş N.,** (2021) Porselen karo yüzey modifikasyonu Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi 9(1), 240-540
- Açıkbaş G., Çalış Açıkbaş.,** (2021) “The effect of sintering regime on superhydrophobicity of silicon nitride modified ceramic surfaces” Journal of Asian Ceramic Societies, 9:2, 734-744, DOI: 10.1080/21870764.2021.1915563
- Adamson, L.A.W.,** (1967).*Physical Chemistry of Surfaces*, Interscience Publishers, New York, 45
- Alberti, G., Desimone A.,** (2004).“Wetting of rough surfaces a homogenization approach,” Proc. Roy. Soc., 461, 79-97
- Arefi M.R., Zarchi S.R.,Imani S.,**(2012). *Synthesis of ZnO nanoparticles and their antibacterial effects African Journal of Biotechnology Vol. 11(34)*, pp. 8520-8526, 26 April
- Aydar A. Y.,Bağdathoğlu N.,**(2014). *Yemeklik Yağların Yüzey Gerilimi ve Temas Açılarının Belirlenmesinde Uygulanan Yöntemler, Akademik Gıda 12(1)* 108-114.
- Aydın T., Kunduracı N.,**(2017).Kir tutmayan seramik duvar karoları *Omer Halisdemir University Journal of Engineering Sciences, Volume 6, Number 1*, 232-237
- Bianchi L.C.,Cerrato G., Bresolin B., Djellabi R.,** (2020) “Digitally Printed AgNPs Doped TiO₂ on Commercial Porcelain-Grès Tiles: Synergistic Effects and Continuous Photocatalytic Antibacterial Activity” department of Chemistry, Università degli Studi di Milano, Via Golgi 19, 20133 Milano, Italy,(13)1-25.
- Bico, J., Marzolin, C. ve Quéré, D.,** (1999).“Pearl drops”, *Europhysics Letters*, 47,220-226.
- Bikerman, J.J.,** (1958).*Surface Chemistry*, Academic Pres Inc., New York,14
- Blossey, R.,** (2003).“Self-cleaning surfaces-virtual realities”, *Nature Materials*, 2, 301-306,
- Bondi M., Niederhausern S.,** (2012) “Self Cleaning and Antibacteric Ceramic Tile Surface” Dipartimento di Scienze Biomediche, Università di Modena e Reggio Emilia, Via Campi 287,Modena 41125, Italy
- Cacciotti I., Nanni F., Campaniello V., ve Lamastra F.R.,** (2014) Development of a transparent hydrorepellent modified SiO₂ coatings for glazed sanitaryware, *Materials Chemistry and Physic*,146(3) 240-252

Carty, W.M. (2002), *Observations on the glass phase composition in porcelains*, Ceramic Engineering and Science Proceedings, 23, 79–93.

Cassie A. B. D., Baxter S., (1944), “*Wettability of Porous Surfaces*” *Transactions of the Faraday Society*, 40 (0), 546-551.

Cottin-Bizonne, C., Barrat, J.L., Bocquet, L. ve Charlaix,(2003) *Nature Materials* 2 237,
D. Zvekić et al.(2001)./ *Processing and Application of Ceramics* 5 [1] 41–45

Çalış Açıkbay, N., Açıkbay G., Özcan S. (2015). “*İnorganik yüzey modifikasyonu ile süperhidrofobik yüzeylerin eldesi için bir yöntem*” (TR 2015 03257 B).

Çevirenler: Prof. Dr. Muvaffak AKMAN, Prof. Dr. Ekrem GÜLMEZOĞLU (1995). *Tıbbi mikrobiyoloji*, Hacettepe Üniversitesi Tıp Fakültesi Mikrobiyoloji Bölümü, 65-98

Das, S.K., Dana, K., Snight, N. ve Sarkar, R., (2005). Shrinkage and strength behaviour of quartzitic and kaolinitic clays in wall tile compositions, *Applied Clay Science*, 29, 137 – 143,

Doğan, A., & Pekşen, C. (2005). *Metal İyon Katkılı Antimikrobiyal Malzemelerin Haspartikül İnfeksiyonlarını Önlemede Katkıları ve Uygulamaları*. 4. Ulusal Sterilizasyon Dezenfeksiyon Kongresi, 20-24.

Erkmen, E.(1996) Seramik faz diyagramları, Anadolu Üniversitesi Basımevi, Eskişehir 1. Baskı,79-118

Görgülü, K., & Ceylanoğlu, A. (2001). Bazı Mermer Birimlerinde Değişik Koşullarda Gerçekleştirilen Laboratuvar Yüzey Aşındırma Deney Sonuçları ve Değerlendirilmesi. Ed.) E. Ünal, B. Ünver, E. Tezcan, Türkiye, 17, 229-238.

Gürbüz M.,Atay B., Doğan A., (2013) Synthesis of High-Temperature-Stable TiO₂ and its Application on Ag⁺-Activated Ceramic Tile Department of Materials Science and Engineering, Anadolu University, Eskişehir 26555, Turkey,7

Hare, E.F., Shafrin, E.G. ve Zisman, W.A.; (1954). “*Properties of films of Absorbed Fluorinated Acids*”, *Journal of Physical Chemistry*, 58, 236-239,

Hünitek Hacettepe Üniversite (2020) [Erişim 12.5.2020,
http://www.hunitek.hacettepe.edu.tr/?page_id=13371

Iqbal, Y. ve Lee, W. E., (1999). “*Fired porcelain microstructures revisited,*” *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, 3584–3590,

- Johnson A.G., Ziegler R.J., Lukasewycz O. A., ve Hawley L.,B.** (2002), *Microbiology and Immunology*, 4. Sürüm, Lippincott Williams & Wilkins , USA,67-88
- Johnson, R.E.J. ve Dettre, R.H.,** (1964). Contact angle hysteresis I. Study of and idealized rough surface, *Advances in Chemistry Series*, 43 (1964) 112-135. DOI:10.1021/BA-1964-0043.CH007NUN
- Karasu, B., Sarıcaoğlu, B.,** (2019). Aventurin Sırlarına Genel Bir Bakış. *El-Cezerî Fen ve Mühendislik Dergisi*. 6(1), 140-155.
- Khorasani, M.T, Mirzadeh, H. ve Kermani, Z.,** (2005). “Wettability of porous polydimethylsiloxane surface: morphology study”, *Applied Surface Science*, 242, 339–345,
- Kim, L., ve Kim, J.G.,** (2002) *IEEE*, 479-482
- Kosmac, T., Novak, S. ve Sajko, M.,** (1997).“Hydrolysis-assisted sordification (HAS): a new setting concept for ceramic net-shaping”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 17, 427–432,
- Kuisma R., Fröberg L., Kymäläinen H.R., Pesonen-Leinonen E., Piispanen, M., Melamies P., Hupa L., Hupa.,** (2007) *Microstructure and cleanability of uncoated and fluoropolymer, Zia and titania coated ceramic glazed surfaces*, *Journal of the European Ceramic Society* 27(1) 101-108
- Kronberg T., Ritschkoff C. A., Mahlberg R., Manila J., Kallio M., Vesa, A. and Hupa, L.,**(2007) “Soil-resistant surfaces for traditional ceramics,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27**, 1775-1780
- Lai, S.C.S.** (2003). *Physical basis and artificial synthesis of the lotus effect*, Universiteit Leiden, 0020370, Leiden, 76-85
- LEE H. J., YEO S. Y., JEONG S. H.,** (2001). *Antibacterial effect of Nanosized Silver Colloidal Solution on Textile Fabrics*, *Biomaterials*, 22(20), 2705-2712
- Leonard, J. P., Chung, S. J., Nettleship, I., Soong, Y., Martello, D. V., & Chyu, M. K.** (2008). *Stability of zinc oxide nanofluids prepared with aggregated nanocrystalline powders. Journal of nanoscience and nanotechnology*, 8(12), 6361-6366.
- Li, Y., Cai, W., Duan, G., Cao, B., Sun, F. ve Lu, F.,** (2005). “Superhydrophobicity of 2D ZnO ordered pore arrays formed by solution-dipping template method” *Journal of Colloid and Interface Science*, 287, 634-639,

- Määttä J., Piispanen M., Kuisma R., Kymäläinen H.R., Uus-Rauva ,Hurme K.R., Hupa L.,** (2007) *Effect of coating on cleanability of glazed surfaces, Journal of the European Ceramic Society* 27(16) 4555-4560
- Madeira M.P., Lobo A.O.,Viana B.C., Silva E.C., Filho J.A.O.** (2019). *Osajima Ceramiica* 65-477-484
- Marmur, A.,**(2006) “Soft Contact: Measurement and Interpretation of Contact Angles”.,34-45
- Martin-Marquez, J., Ma. Rincon, J. Ma. ve Romero, M.,** (2008). “Effect of firing temperature on sintering of porcelain stoneware tiles,” *Ceram. Int.*, 34, 1867–1873
- Miyauchi, M., Nakajima, A. ve diğ.,** (2002). Photocatalysis and Photoinduced Hydrophilicity of Various Metal Oxide Thin Films, *Chemistry of Materials*, 14(6), 2812-2816.
- Morones, J. R. Elechiguerra, J. L., Camacho, A., Holt, K., Kouri, J.B.,Ramirez, J. T., ve Yacaman, M. J.** (2005). The Bacteriosidal Effectof Silver Nanoparticles, *Nanotechnology*, 16, 2346-2353
- Nishino, T., Meguro, M., Nakamae, K., Matsushita M. and Ueda, Y.,** (1999). “*The Lowest Surface Free Energy Based on –CF₃ Alignment,*” *Langmuir*, 15, 4321 – 4323,
- Nun E, Markus O. and Schleich** (2002).B. *Lotus Effect-Surfaces, Macromol. Symp.* 187, 677- 682,
- Özcan S., Açıkbaş G., Açıkbaş Ç.N.,** (2018). “*Induced superhydrophobic and antimicrobial character of zinc metal modified ceramic wall tile surfaces*”, *Applied Surface Science*, 438 136–146
- Özcan, A.** (2008). Kağıt Yüzey Pürüzlülüğünün L* a* b* değerleri üzerine etkisinin belirlenmesi,37
- Özdemir, Gültekin** (2017). Sıvıların Islatma Yetenekleri ve Temas Açısı, *İnovatif Kimya Dergisi* ,Ocak 9, , Sayı 2– Sayfa 36.
- Özgür, H., Gemici Z. ve Bayındır, M.,** (2007). .“Akıllı Nanoyüzeyler”, *Bilim ve Teknik*,53,
- Patankar, N. A.,** (2003). “*On the modelling of hydrophobic contac angles on rough surfaces,*”*Langmuir*, 19, 1249-1253,

Perelshtein, I., Applerot, G., Perkash, N., Wehrschetz-Sigl, E., Hasmann, A., Guebitz, G. M., Gedanken, A., (2009), “Antibacterial properties of an in situ generated and simulparkilously deposited nanocrystalline ZnO on fabrics,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2(1), pp. 363–366.

Puxian Gao, Zhong Lin Wang.(2002). *School of Materials Science and Engineering, and School of Chemistry and Biochemistry*, Georgia Institute of Technology, Atlanta, Georgia 13,30332-0245

Quééré, D., (2002).“Rough ideas on wetting”, *Physica A*, 313, 32-46.

Raghupathi, K. R., Koodali R.T. and Manna A. C. (2011). Size-dependent bacterial growth inhibition and mechanism of antibacterial activity of zinc oxide nanoparticles. *Langmuir*, 27:7, 4020-4028.

Reinosa J.J., Romero A., Miguel, Campo A del., Fernandez J.F., (2013) Inorganic hydrophobic coating: surfaces mimicking the nature, *Ceramics International*, 39(3) 2489-2495

Ryan, W. ve Radford C., (1997).Whitewares : production, testing and quality control,Optichrome Ltd, 56-87

Sacmi, (2002). “*Applied Ceramic Technology*,” Volume 1–2, Editrice La Mondragora S.R.L., Imola, Italy,65-69

Sahin, E. (2013).et al., Antibacterial activity against Escherichia coli and characterization of ZnO and ZnO–Al₂O₃ mixed oxide nanoparticles. *Arabian Journal of Chemistry* , 6

Shiu, J.Y., Kuo, C.W. ve Chen, P., (2005).“Fabrication of tunable superhydrophobic surfaces”, *Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering*, 5648, 325–332,

Soro, N., Aldon, L., Jumas, J.C., Laval, J.P.,Blanchart, P. (2001), “Role of iron in mullite formation from Mössbauer spectroscopy and Rietveld refinement”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 86, 129-134

Stankovic A., Dimitrijevic S., Uskokovic D., (2013). Influence of size scale and morphology on antibacterial properties of ZnO powders hydrothemally synthesized using different surface stabilizing agents *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 102-21-28

Sumalee Chanrawangyot, (2017).Antibacterial Activity of ZnO Nanoparticles Coated on Ceramic Tiles Prepared by Sol-Gel Method *Journal of Metals, Materials and Minerals*, Vol. 27 No. 2 pp. 1-5,

Tanuğur, Yusuf, (2020). Yüzey Serbest Enerjisinin Temas Açısı Değerinden Hesaplanması,Turchem Dergisi, <http://www.turkchem.net/yuzey-serbestenerjisinin-temas-acisi-degerinden-h.html>

Virella G. (1997). *Mikrobiyoloji ve İnfeksiyon Hastalıkları*, Serter, D. (Çeviri Sürümü) Nobel Tıp kitapları, İstanbul ,46

Wang, H. and Lewis, J. P., (2006). Second-generation photocatalytic materials: anion-doped TiO₂. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18, 421–434.

Wenzel, R.N., (1936). “Surface roughness and contact angle”, *Industrial and Engineering Chemistry*, , 28, 988-994, 1466-1467,

Xianming Hou, Feng Zhou, Bo Yu, Weimin Liu, (2007). Superhydrophobic zinc oxide surface by differential etching and hydrophobic modification *Materials Science Engineering* 452-453 -736)

Xie, Y., He, Y., Irwin, P.L., Jin, T. and Shi, X., (2011). Antibacterial activity and mechanism of action of zinc oxide nanoparticles against *Campylobacter jejuni*. *Applied and Environmental Microbiology*, 77:7, 2325-2331. doi:10.1128/AEM.02149-10.

Xuedong Wu, Lilun, Zheng Dan Wu, (2002), Fabrication of Superhydrophobic Surfaces from microstructured ZnO *Department of Chemistry, School of Chemistry and Chemical Technology, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, P. R. China*,5-8

Yamamoto, O. (2001). Influence of particle size on the antibacterial activity of zinc oxide. *International Journal of Inorganic Materials*, 3:7, 643-646. doi:10.1016/S1466-6049(01)00197-0

Yang, D., Yin, G., Huang, Z., Yang, M., Liao, X., Kang, Y., ve diğ. (2009), Characterization and Bacterial Response of Zinc Oxide Particles Prepared by a Biomineralization Process, *J. Phys. Chem. B*, 113, 6047–6053.

Yang S., Zhang Y., Yu J., Zhen Z., Huang T., Tang O., Chu P.K., Qi L., Lv H.,(2014)” Antibacterial and mechanical properties of honeycomb ceramic materials incorporated with silver and zinc” 28 January 2014 Elsevier Ltd.,(59) 461-465

Ye zhang, Hongbo Jia and Dapeng Yu, (2004)..Metal-catalyst-free epitaxial growth of aligned ZnO nanowires on silicon wafers at low temperature Article *in* Journal of Physics D Applied Physics · January

Zhang, J.L., Li, J.A. ve Han, Y.C., (2004). “Superhydrophobic PTFE surfaces by extension”, *Macromol Rapid Commun*, 25, 1105–1108,

Zong Lin Wang,(2004). Nanostructures of zinc oxide. *Materials today*, 7(6), 26-33

