



**T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
HAZIRLAMA VE DEĞERLENDİRME YÖNERGESİ
SONUÇ RAPORU**

**T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJESİ
SONUÇ RAPORU**

PROJE ADI: FARKLI İNORGANİK İLAVELER İLE PORSELEN KARO
YÜZEYLERİNDE ANTİMİKROBİYAL VE SÜPERHİDROFOBİK ÖZELLİKLERİN
GELİŞTİRİLMESİ

PROJE YÜRÜTÜCÜSÜ: Prof.Dr. Nurcan ÇALIŞ AÇIKBAŞ

PROJE NOSU: 2019-01.BŞEÜ.03-01

ARAŞTIRMACILAR:

1- Doç.Dr. Gökhan AÇIKBAŞ

2- Yüksek Lisans Öğrencisi Mehmet Behlül KAYALI

BAŞLAMA TARİHİ: 10.06.2019

BİTİŞ TARİHİ: 22.01.2021

**BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
BİLECİK, 2021**



T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
HAZIRLAMA VE DEĞERLENDİRME YÖNERGESİ
SONUÇ RAPORU

ÖZET.

Projede, nano çinko oksit, bakır ve bakır oksit tozlarının ticari porselen karo sırtı içerisine ilavesi ile endüstriyel fırın rejiminde pişirilerek porselen karo yüzeylerinde antimikrobiyal ve süperhidrofobik özelliklerin eldesi araştırılmıştır.

Proje kapsamında, sırt partikül boyutunun, çinko oksit tozunun partikül boyutunun (mikro ve nano), sırt kaplama kalınlığının, proses koşullarının yüzey özelliklerine etkisi incelenmiştir. Yüzey morfolojisi ve nano tozların dağılıma davranışı taramalı elektron mikroskobu SE, BSE ve EDX dedektörleri yardımıyla, faz gelişimi X-Işınları difraksiyon cihazı ile, temas açısı, temas açısı gonyometresi kullanılarak ölçülmüş antimikrobiyal testler SANİTER laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Firmanın isteği üzerine polimer kaplama türünün (alkol/su bazlı) süperhidrofobik özelliğe etkisi de araştırılmıştır.

Sonuç olarak nano çinko oksit, bakır ve bakır oksit katkılı yüzeylerin polimer kaplama yapılmaksızın antibakteriyel özelliğe sahip olduğu tespit edilmiştir. En iyi antibakteriyel özelliğe sahip yüzeyin nano Cu katkılı olduğu bulunmuştur. Geliştirilen yüzeylerde polimer kaplama yapılmaksızın elde edilen maksimum temas açısı 77° olup, süperhidrofobik yüzeyler ($\theta > 150$) elde edilememiştir. Alkol bazlı polimer kaplamanın su bazlı polimer kaplamaya göre hidrofobik özelliği daha olumlu katkı sağladığı gözlenmiştir. Polimer kaplama sonrası nano çinko oksit modifiyeli sırlarda maksimum 139° temas açısı elde edilmiştir. Tek ve çift kat sırt uygulaması yapılan yüzeylerde kuruma ve pişme sonrasında çatlama problemi ile karşılaşılmemiştir. 4 kat ve 6 kat sırt uygulama sonrası kuruma sonrasında bile ince kılcal çatlaklar gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: çinko oksit, bakır, bakır oksit, antibakteriyel etki, süperhidrofobik



T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
HAZIRLAMA VE DEĞERLENDİRME YÖNERGESİ
SONUÇ RAPORU

ABSTRACT.

In the project, it was investigated to obtain antimicrobial and superhydrophobic properties on porcelain tile surfaces by adding nano zinc oxide, copper and copper oxide powders to commercial porcelain tile glaze and firing in an industrial oven regime.

Within the scope of the project, the effect of glaze particle size, particle size of zinc oxide powder (micro and nano), glaze coating thickness, and process conditions on surface properties were investigated. Surface morphology and dispersion behavior of nano powders were measured with the help of scanning electron microscopy SE, BSE and EDX detectors, phase development with X-Ray diffraction device, contact angle was measured by goniometer, antimicrobial tests were carried out at SANİTER laboratories. Upon the company's request, the effect of the polymer coating type (alcohol / water based) on the superhydrophobic property was also investigated.

As a result, it has been determined that surfaces with nano zinc oxide, copper and copper oxide additives have antibacterial properties without polymer coating. It was found that the surface with the best antibacterial properties was nano Cu doped. The maximum contact angle obtained without polymer coating on the developed surfaces was 77°, and superhydrophobic surfaces (> 150) could not be obtained. It has been observed that the alcohol-based polymer coating has a more positive contribution to the hydrophobic property than the water-based polymer coating. After polymer coating, maximum contact angle of 139° was obtained in nano zinc oxide modified glazes. No cracking problem was encountered after drying and firing on surfaces with single and double glaze application. Fine cracks were observed even after drying after 4 and 6 layers of glaze application.

Keywords: copper, copper oxide, zinc oxide, antimicrobial effect, superhydrophobic



**T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
HAZIRLAMA VE DEĞERLENDİRME YÖNERGESİ
SONUÇ RAPORU**

TEŞEKKÜR

Araştırma çalışmalarımızın çoğunu gerçekleştirdiğimiz Seranit Ar-Ge Merkezi'ne, analizlerimizde destek veren Seramik Araştırma Merkezi, Dumlupınar Üniversitesi İleri Teknolojiler Araştırma Merkezi ve MARAL'a teşekkür ederiz. Antibakteriyel testlerin gerçekleştirilmesinde destek veren SANİTER laboratuvarına teşekkür ederiz.



T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
HAZIRLAMA VE DEĞERLENDİRME YÖNERGESİ
SONUÇ RAPORU

İÇİNDEKİLER

Sayfa No:

1.GİRİŞ	1
2. AMAÇ VE KAPSAM	19
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	19
3.1.Malzemeler.....	19
3.2. Sır Öğütme Çalışmaları.....	20
3.3. Sır Uygulama Çalışmaları	22
3.4. Pişirim	23
3.5. Yüzeyin Polimer ile Kaplanması	23
3.6. Yüzey Temas Açısı Ölçümü	24
3.7. X-Işınları Difraksiyon (XRD) Cihazı ile Yüzeylerin Faz Analizi	24
3.8.Taramalı Elektron Mikroskobu ile Mikroyapı ve Elementel Analiz (EDX).....	24
3.9. Antibakteriyel Testler.....	24
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	25
4.1. Kaplamanın ve Kaplama Türünün Hidrofobik Özelliğe Etkisi.....	25
4.2.ZnO tozlarıyla PK Sır Modifikasyonuna Yönelik Yapılan Çalışmalar	27
4.2.1.ZnO Tozu Partikül Boyutunun Süperhidrofobik Özelliğe Etkisi.....	27
4.2.2.Nano ZnO Tozları ile Yeni Kompozisyon Tasarımları ve Yüzey Çatlaklarının Engellenmesine Yönelik Yapılan Çalışmalar	38
4.2.3.Nano Çinko Oksit Modifiyeli Porselen Karo Sırlarında Sır Kalınlığının Yüzey Özelliklerine Etkisi.....	48
4.3.Nano CuO ve Cu Tozları ile PK Sır Modifikasyonuna Yönelik Yapılan Çalışmalar...	56
4.4. Nano ZnO/Cu/CuO Modifiyeli Porselen Karo Sırlarının Antibakteriyel Özellikleri ..	65



**T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
HAZIRLAMA VE DEĞERLENDİRME YÖNERGESİ
SONUÇ RAPORU**

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	66
KAYNAKLAR	69
BİLİMSEL ETKİNLİKLER	75
EKLER.....	76
MALİETKİNLİKLER	76
PROJE ÇIKTILARI.....	77



T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
HAZIRLAMA VE DEĞERLENDİRME YÖNERGESİ
SONUÇ RAPORU

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No:

Şekil 1.1. (a) Farklı yüzey pürüzlülüklerine sahip sinüzoidal ideal yüzey üzerinde su damlası, (b) hesaplanan ilerleme ve ayrılma temas açıları	4
Şekil 1.2. Su ve pürüzlü hidrofobik yüzey (a) düşük eğim açılı, (b) yüksek eğim açılı yapılar.....	5
Şekil 1.3. Damlanın lotus yaprağındaki tozu temizleyerek ilerlemesi.....	6
Şekil 1.4. a)Lotus yaprağının taramalı elektron mikroskobu görüntüsü, b)Lotus yaprağındaki su damlasının görüntüsü	6
Şekil 1.5. a)Cicada Orni'nin düzenli kanat yüzeyindeki kirlilik ve partikül ile pürüzlü yüzey arasındaki temas alanının azalışını, b)Lotus yaprağı üzerinde damlaya yapışan partiküllerin, damlanın dönerek ilerlemesiyle partikülü uzaklaştırması, c)Damlanın, pürüzlü yüzeyi temizleme süreci (kendi kendini temizleme özelliği)	7
Şekil 1.6. Salyangoz kabuğuna ait mikroyapı görüntüsü,	8
Şekil 1.7. Su içinde yağ damlası temas açısının ölçümü	9
Şekil 1.8. Malzemelerin yüzey enerjileri	9
Şekil 1.9. Bazı uygulamalara ait, yüzey enerjileri ve temas açıları	10
Şekil 1.10. Ekonomik β -Si ₃ N ₄ tozları kullanarak duvar karosu sır kompozisyonunun modifiye edilmesiyle $\sim 170^\circ$ temas açısına sahip aşırı su itici özellikte seramik yüzeyler..	18
Şekil 3.1. Standart Sırın Partikül Boyut Analizi.....	20
Şekil 3.2. Ticari sırın sır değirmeninde 10 saat öğütülmesi sonucu lazer difraksiyon cihazı ile ölçülmüş partikül boyutu dağılım grafiği (S2)	21
Şekil 3.3. Öğütme süresine bağlı olarak ticari sırın partikül boyutundaki azalma	21
Şekil 3.4. Ticari sırın aksenal değirmeninde 10 saat öğütülmesi sonucu lazer difraksiyon cihazı ile ölçülmüş partikül boyutu dağılım grafiği	22
Şekil 3.5. Spreyleme tekniği ile sır uygulama işleminin gösterimi	22



T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
HAZIRLAMA VE DEĞERLENDİRME YÖNERGESİ
SONUÇ RAPORU

Şekil 3.6. Pişirimlerin gerçekleştiği Seranit firmasındaki Sacmi fırını	23
Şekil 4.1. Kaplama yapılmamış (a) ticari porselen karo sırası (S10) ve (b) ticari porselen karo sıranın öğütülmesi (S2) ile hazırlanan kompozisyonların yüzey su emme özellikleri ve temas açıları.....	25
Şekil 4.2. S10 kodlu sıranın yüzeye uygulanması sonrası (a) alkol bazlı ve (b) su bazlı polimer ile kaplanmış yüzeylerin temas açısı	26
Şekil 4.3. S2 kodlu sıranın yüzeye uygulanması sonrası (a) alkol bazlı ve (b) su bazlı polimer ile kaplanmış yüzeylerin temas açısı	26
Şekil 4.4. Sinterleme sonrası (a) N1 ve (b) N2 yüzeylerinin SEM-SE görüntüsü (120x) ..	28
Şekil 4.5. Sinterleme sonrası N1 kompozisyonundaki sıranın yüzeyde homojen dağılmaması ve nano ZnO tanelerinin topaklanması (5000x)	28
Şekil 4.6. S2 sıranın mikron boyutta ZnO tozu katkılı sır kompozisyonlarının yüzeye uygulanıp pişirim sonrası alkol bazlı polimer ile kaplandıktan sonraki su damlasının yüzeydeki davranışı.....	29
Şekil 4.7. S2 sıranın mikron boyutta ZnO tozu katkılı sır kompozisyonlarının yüzeye uygulanıp pişirim sonrası su bazlı polimer ile kaplandıktan sonraki su damlasının yüzeydeki davranışı.....	30
Şekil 4.8. S2 sıranın nano boyutta ZnO tozu katkılı sır kompozisyonunun (N1) yüzeye uygulanıp pişirim sonrası alkol bazlı polimer ile kaplandıktan sonraki su damlasının yüzeydeki davranışı.....	30
Şekil 4.9. S2 sıranın nano boyutta ZnO tozu katkılı sır kompozisyonunun (N2) yüzeye uygulanıp pişirim sonrası alkol ve su bazlı polimer ile kaplandıktan sonraki su damlasının yüzeydeki davranışı	31
Şekil 4.10. Yüzeylerden alınan XRD spektrumu (A: anortit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), D: Diopsit ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$), Z: Zirkon (ZrSiO_4), Q: Kuvars (SiO_2), M: Mullit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), C: Kristobalit (SiO_2), ZnO: Zinsit (ZnO) ve W: Willemit (Zn_2SiO_4))	32
Şekil 4.11. S10 yüzeyinden alınan SEM-EDX alan analizi.....	32
Şekil 4.12. S10 yüzeyindeki iğnemsî kristallerden alınan SEM-EDX alan analizi	33
Şekil 4.13. M sırası ile kaplı yüzeyin SEM-EDX spektrumu	34



T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
HAZIRLAMA VE DEĞERLENDİRME YÖNERGESİ
SONUÇ RAPORU

Şekil 4.14. Willemit ve Zinsit fazlarının en şiddetli ilk 3 pikinin XRD spektrumunda gösterimi.....	35
Şekil 4.15. N1 sırası ile kaplı yüzeyin SEM-EDX spektrumu	36
Şekil 4.16. N1 sırası ile kaplı yüzeyin SEM-EDX spektrumu	36
Şekil 4.17. (a) Hacimce %5 ve (b,c) %2.5 nano ZnO katkılı yüzeylerin SEM-SE görüntüsü (c) topaklanmış nano ZnO taneleri.....	39
Şekil 4.18. İşlem basamaklarının görselleri, (a) nano ZnO tozlarının manyetik karıştırıcıda karıştırılması, (b) ultrasonik banyo, (c) sır karışımının mikserde karıştırılması ve (d) ultrasonik banyoda tutulması.....	40
Şekil 4.19. Sır kompozisyonlarının yüzeye uygulanıp kurutma işleminden ve pişirme işlemlerinden sonra yüzey özellikleri (çatlama gözlenmemiştir).....	41
Şekil 4.20. (a) S ve (b) D kodlu yüzeylerde su damlasının davranışı.....	42
Şekil 4.21. Nano ZnO tozları farklının ortamda (a) STPP , (b) Darvan-C ile dağıtıldıktan sonra sır kompozisyonuna ilave edilmesiyle pişirim sonrası yüzey gelişimi	42
Şekil 4.22. Farklı dağıtıcılar kullanılarak nano çinko oksit tanelerinin yüzeyde dağılımını gösteren SEM-BSE görüntüleri (a) STPP, (b) Darvan-C.....	43
Şekil 4.23. STPP kullanılarak nano çinko oksit tanelerinin yüzeyde dağılımını gösteren SEM-EDX haritalama analizi	44
Şekil 4.24. Darvan-C kullanılarak nano çinko oksit tanelerinin yüzeyde dağılımını gösteren SEM-EDX haritalama analizi.....	45
Şekil 4.25. S kodlu yüzeyden elde edilen (a) en yüksek (54°) ve (b) en düşük (47°) temas açıları	45
Şekil 4.26. S kodlu yüzeyden elde edilen (a) en yüksek (57°) ve (b) en düşük (48°) temas açıları	46
Şekil 4.27. Polimer kaplanmış yüzeylerin temas açıları (a) S kodlu yüzey, (b) D kodlu yüzey	46
Şekil 4.28. S ve D kodlu yüzeylerde faz gelişimini gösteren faz analizi grafiği ve olası fazlar.....	47
Şekil 4.29. Konica-Minolta marka renk ölçüm cihazı	49
Şekil 4.30. Konica-Minolta marka Multi Gloss 268 plus model parlaklık ölçüm cihazı ...	51



T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
HAZIRLAMA VE DEĞERLENDİRME YÖNERGESİ
SONUÇ RAPORU

Şekil 4.31 Uygulanan sır miktarına karşılık elde edilen sır kalınlığı değerleri	53
Şekil 4.32. SEM-BSE dedektörü ile ölçülmüş sır kalınlıkları (a) tek kat, (b) çift kat sır uygulanan yüzey.....	53
Şekil 4.33. Temas açısı ölçümleri (a) tek kat, (b) çift kat, (c) dört kat sır uygulanmış yüzeyler	54
Şekil 4.34. Tek ve çift kat sır uygulanmış yüzeylerin XRD analizi	55
Şekil 4.35. Nano Cu tozu ilave edilmiş ve tek tabaka sırlama sonrasında yüzeyde faz gelişimi.....	60
Şekil 4.36. Nano CuO tozu ilave edilmiş ve tek tabaka sırlama sonrasında yüzeyde faz gelişimi.....	61
Şekil 4.37. Nano Cu tozu ilave edilmiş yüzeyin farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri (a) 120x, (b) 1000x, (c) 5000x, (d) 100.000x	62
Şekil 4.38. Nano Cu tozu ilave edilmiş yüzeyin SEM-EDX haritalama görüntüleri (yeşil renk Cu elementini ifade etmektedir).....	63
Şekil 4.39. Nano CuO tozu ilave edilmiş yüzeyin farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri (a) 120x, (b) 1000x, (c) 5000x, (d) 50.000x.....	64
Şekil 4.40. Nano CuO tozu ilave edilmiş yüzeyin SEM-EDX haritalama görüntüleri (yeşil renk Cu elementini ifade etmektedir).....	65
Şekil 5.1. Kendinden süperhidrofobik özellik gösteren nano çinko oksit yüzey morfolojileri	67



T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
HAZIRLAMA VE DEĞERLENDİRME YÖNERGESİ
SONUÇ RAPORU

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No:

Çizelge 4.1. Çalışmada hazırlanan sır kompozisyonları (hacimce %)	27
Çizelge 4.2. Faz ve mikroyapı gelişimine bağlı olarak temas açısı değişimi	37
Çizelge 4.3. ΔE değerlerinin yorumunda kullanılan rakamsal ifadelerin gösterimi	50
Çizelge 4.4. 60°'lik açığa ait parlaklık değerleri ve sınıfları	50
Çizelge 4.5. Sır kalınlığına bağlı olarak yüzey özellikleri	52
Çizelge 4.6. Tek ve çift kat sır uygulanmış yüzeylerin renk ve parlaklık ölçüm sonuçları	54
Çizelge 4.7. Nano Cu ve CuO katkılı PK sır kompozisyonları	57
Çizelge 4.8. Nano Cu/CuO katkılı sırların sırlama sonrası ve pişirim sonrası yüzey görüntüleri	58
Çizelge 4.9. Cu/CuO ile modifiye edilmiş yüzeylerin temas açıları	59
Çizelge 4.10. Geliştirilen yüzeylerin R değerleri	66



T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
HAZIRLAMA VE DEĞERLENDİRME YÖNERGESİ
SONUÇ RAPORU

1. GİRİŞ

İlk 6 aylık proje döneminde, Bilecik'te yerleşik olarak bulunan Seranit Fabrikası'ndan porselen karolar ve porselen karo sırası temin edilmiştir. Sıranın başlangıç partikül boyutu lazer difraksiyon cihazı kullanılarak ölçülmüş ve mikro/nano yüzey morfolojisi eldesi için ortalama partikül boyutunun azaltılması amacıyla Seranit Ar-Ge Merkezi Laboratuvarında sıra öğütme çalışmaları yapılmıştır. Öğütülmüş sıranın içerisine farklı hacimsel oranlarda mikro/nano boyutta ZnO tozları ilave edilerek yeni sıra kompozisyonu oluşturulmuş, yine firmada spreyleme yöntemi ile sıra kompozisyonları yüzeye uygulanmış ve endüstriyel fırınlarda pişirilmiştir. Elde edilen yüzeylerin temas açısı ölçümleri yapılmıştır.

İkinci 6 aylık dönemde, içinde bulunduğumuz pandemi süreci nedeniyle laboratuvar çalışmaları yapılamamış, ZnO ilaveli kompozisyonlarda modifikasyona gidilememiş ve Cu ilavesine yönelik yeni kompozisyon çalışmaları yapılamamıştır. Buna rağmen ZnO ilaveli sıra yüzeylerinin karakterizasyon çalışmaları (XRD ve SEM) gerçekleştirilebilmiştir.

Üçüncü 6 aylık dönemde, elde edilen sonuçlar tekrar değerlendirilerek bazı deneyler tekrar edilmiş ve güvenilir sonuçlar elde edildikten sonra "Porselen Karo Yüzey Modifikasyonu" başlıklı makale hazırlanarak Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi'ne gönderilmiştir (Temmuz 2020). Diğer yandan, pandemi nedeniyle yapamadığımız laboratuvar çalışmaları olan nano ZnO tozu ve Cu/CuO tozları ile modifikasyonuna yönelik yeni kompozisyonlar hazırlanmış, porselen karo yüzeylerine uygulanmış, pişirilmiş ve karakterizasyon için hazır hale getirilmiştir. BAP Komisyonu tarafından proje bütçesinde bulunan hizmet alımı kaleminin kullanılmasına izin verilmemesi proje çalışmalarını önemli derecede aksatmıştır (2-3 ay). Bu nedenle karakterizasyon çalışmaları yapılamamış ve çalışma yönlendirilememiştir. Karara itirazım sonrasında itirazım uygun görülmüş ve 23 saat SEM analizi için işlemler başlatılmıştır.



T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
HAZIRLAMA VE DEĞERLENDİRME YÖNERGESİ
SONUÇ RAPORU

Dördüncü 6 aylık dönemde, ZnO tozu ve Cu/CuO tozları ile modifikasyonuna yönelik hazırlanan yüzeylerin ayrıntılı SEM analizleri yapılmış, temas açıları ölçülmüş, XRD analizleri yapılmış ve antibakteriyel testleri gerçekleştirilerek proje sonuçlandırılmıştır.

LİTERATÜR BİLGİSİ

Son zamanlarda süperhidrofobik yüzeylerle ilgili birçok makale yayınlanmıştır. Nakajima ve arkadaşlarının (Nakajima vd., 2001) yaptıkları bir çalışmada *ultra* ve *itici* kelimeleri önem taşımaktadır. Ancak bu çalışmada, bir yüzeyin süperhidrofobik olma durumu çok iyi tanımlanmamıştır. “Süper” ön adı bir yüzeyin normal hidrofobik bir yüzeye göre suyu daha az çektiğini ifade eder. Bu ise ‘su çekiminin en iyi ölçümü nedir?’ sorusunu gerekli kılmaktadır.

Torkkeli (Torkeli, 2003) yapmış olduğu çalışmada, yüzeydeki su damlasının hareketini sağlamak için gerekli kuvveti ortaya çıkarmaya çalışmıştır. Yüzeyden suyu uzaklaştırmak için gerekli olan enerjiyle bağlantılı olarak, damlanın hareket etme kuvveti pratik olarak hidrofobikliğin iyi bir ölçüsüdür. Bu durum temas açısı histerisisi ile ilgilidir. Ancak bu durum bilimsel makalelerde bile gözden kaçmaktadır. Süperhidrofobiklik veya hidrofobiklik üzerine 1960’lardaki ilk temel çalışmalarda bu durum belirtilmesine rağmen daha sonra gözden kaçmıştır. Bu durum ilk defa Chen, Öner ve arkadaşlarının birlikte yaptığı iki çalışmada ortaya konmuştur (Chen vd. 2009; Öner ve McCarthy, 2000). Birçok makalede yüzeyin hidrofobik kalitesi tek bir elemana (ilerleme yönü temas açısına) indirgenir. Ancak temas açısı değeri yeterince yüksek ise ($\theta > 150^\circ$) yüzey süperhidrofobik denir. Bununla birlikte böyle bir yüzey çok büyük bir temas açısı histerisisine sahip ve normal bir yüzeyden daha az hidrofobiktir. Bundan dolayı bir yüzeyin su itici özelliklerinden bahsedebilmek için hem ilerleme yönü temas açısı hem de ayrılma yönü temas açısı verilmelidir. Alternatif olarak, Miwa’nın yapmış olduğu gibi, damla hareket gücü veya tilt açısı verilebilir (Miwa, 2000).

Johnson ve Dettre’nin (Johnson ve Dettre, 1964-I:II) makaleleri, süperhidrofobik yüzeyler hakkında yapılmış ilk çalışmalar olarak sayılabilir. Her ne kadar



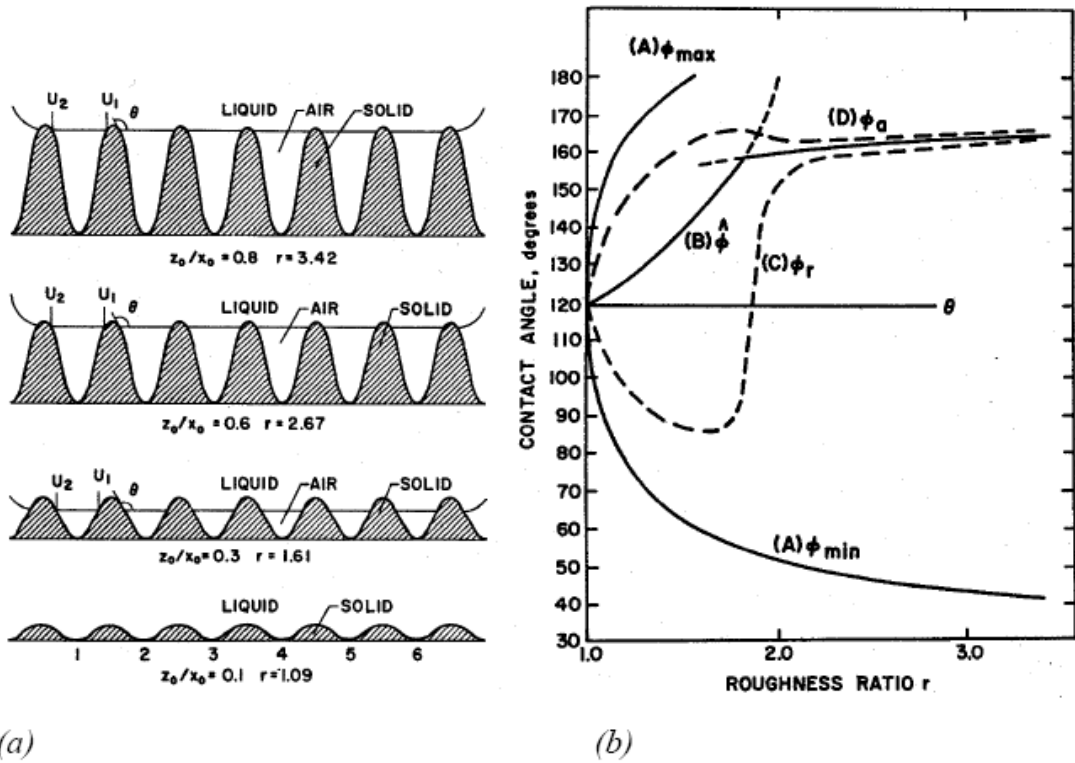
T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
HAZIRLAMA VE DEĞERLENDİRME YÖNERGESİ
SONUÇ RAPORU

süperhidrofobik terimi kullanılsa da, süperhidrofobik durumun prensipleri ortaya konulmuştur. Bu varsayımın temeli, yüzey pürüzlülüğüne bağlı, temas açısı histerisisinin damlanın yarı kararlı durumlardaki enerji bariyerlerinin yüksekliği ve makroskopik titreşimsel enerji arasındaki bir denge tarafından belirlendiğini ortaya koymaktadır. Şekil 1.1a'da görüldüğü gibi bir sinizoidal model yüzeyi ve nümerik serbest enerji hesaplamaları kullanılarak temas açısı histerisisi değişken yüzey pürüzlülüğü açısından analiz edilebilmiştir. Şekil 1.1b yüzey pürüzlülük faktörü değişkenine bağlı olarak hesaplanan ilerleme yönü temas açısı ve ayrılma yönü temas açılarını göstermektedir. Pürüzlülük faktörünün tanımı Johnson ve Dettre'nin makalesinde yapılmamış, fakat yüzey profili ve yüzey pürüzlülük faktörü arasındaki ilişki ile ilgili olarak bazı örnekler verilmiştir (Şekil 1.1a). Pürüzlülük kademeli olarak arttırıldığı zaman ilerleme yönü açısı artar ve ayrılma yönü açısı azalır. Bu nedenle düşük pürüzlülüğe sahip bir yüzey yüksek ilerleme yönü açısına sahip ve geniş temas açısı histerisisine sahiptir ve yüzey gerçekte orijinal düzgün yüzeyden daha az su iticidir. Bu durum ilerleme yönü temas açısının yüzeyin su itici özellikleri hakkında tek başına bir şey söyleyemeyeceğini ortaya koyar. Pürüzlülük yeteri kadar dik olduğunda θ_r de artmaya başlar. Sonuç olarak her iki açıda Young açısından daha yüksek ve histerisisi de küçük olur. Böylece yüzeydeki damlalar çok küçük bir tilt ile uzaklaşır ve bu yüzeye süperhidrofobik denebilir. Bu çeşit bir yüzey doğada bulunabilir: Örneğin; bitki yaprakları vb. (Neinhuis ve Barthlott, 1997).

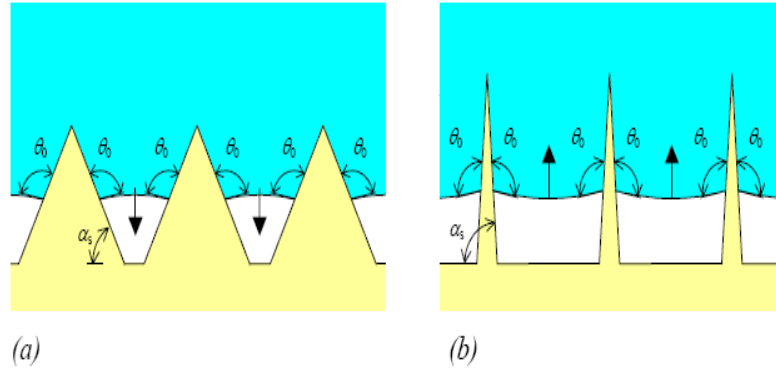
Şekil 1.1'de gösterildiği gibi belirli bir pürüzlülük oranından sonra θ_r çok çabuk artar. Çünkü damla geometrik ve enerji açısından elverişli duruma geldiğinde sadece yüzey yapısındaki tepciklerle temas halinde olur. Böyle bir durumda damla ve yüzey arasında hava sıkışacağı için θ_r hızlı bir şekilde artar. Şekil 1.2'de geometrik açıdan olayı göstermektedir. Sıvı ve katı arasındaki temas açısı her yerde Young Açısı olduğundan eğim açısı çok düşükse yüzey yapıları arasındaki sıvı konkav bir meniski oluşturmayı dener. Yani kapilari hareketinden dolayı yüzey tamamen ıslatılır. Yüksek eğim açısı pürüzlülüğü ile sıvı yüzey yapıları arasında konveks bir menüsküsü oluşturmayı dener. Bunun sonucunda negatif yönde kapilari hareketi oluşur ve sıvı yüzeyden hareket eder.

Sonuç olarak yüzey ve sıvı tabakaları arasında bir hava tabakası oluşur. Bu damlanın kütlesi küçük sıvı mebranlarının negatif kapilari basıncı tarafından desteklenir. Bu tür bir yüzey kompozit veya heterojen yüzey olarak varsayılır ve küçük miktarda katı malzeme ve havadan oluşur. Şekil 1.2'den kompozit bir yüzey için geometrik kriterler türetilebilir. Yüzey eğim açıları eşitlik i'de gösterildiği gibi ifade edilir (Johnson ve Dettre, 1964).

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



Şekil 1.1. (a) Farklı yüzey pürüzlülüklerine sahip sinüzoidal ideal yüzey üzerinde su damlası, (b) hesaplanan ilerleme ve ayrılma temas açıları (Johnson ve Dettre, 1964)



Şekil 1.2. Su ve pürüzlü hidrofobik yüzey (a) düşük eğim açılı, (b) yüksek eğim açılı yapılar (Torkeli, 2003)

Jonhson ve Dettre geometrik kriterin tam olarak yeterli olmadığını belirtmişlerdir. Çünkü bazı durumlarda geometrik kriter gereksinimleri tam olarak karşılayamamaktadır. Fakat enerji olarak sıvı, yüzey yapısı arasındaki boşlukları doldurmaya uygundur. Bu nedenle eğim açılarını (α_s 'yi) mümkün olduğunca büyük seçmek gerekmektedir. Kompozit bir durumda, düzensiz pürüzlülüğe sahip bir yüzey için $\alpha_s \geq 180^\circ - \theta_0$ eşitliğinin kullanılması gerekir. Bu durumda damla farklı alanlar tarafından rastgele şekillendirilen menüsküs ve kapileri basıncıyla desteklenir (Johnson ve Dettre, 1964).

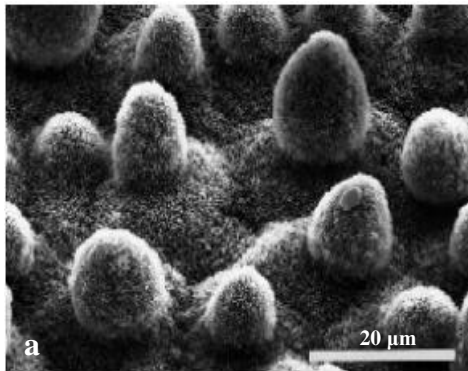
Lotus Etkisi

Eğer bir yüzey lotus etkisi gösteriyorsa süperhidrofobiktir. Böyle bir yüzeyin temas açısı da 150° 'den daha büyüktür. Bu süperhidrofobik özellikten dolayı yüzey hafifçe tilt edildiğinde su damlaları yüzeyde dönerek ilerleme hareketi yapar. Bu yolla da yüzeydeki kirlilikleri temizler (Şekil 1.3) (Lai, 2003; Rogers vd., 2005; Duparre vd. 2004; Luzinov, vd. 2004; Barthlott ve Neinhuis, 1997).



Şekil 1.3. Damlanın lotus yaprağındaki tozu temizleyerek ilerlemesi (Lai, 2003)

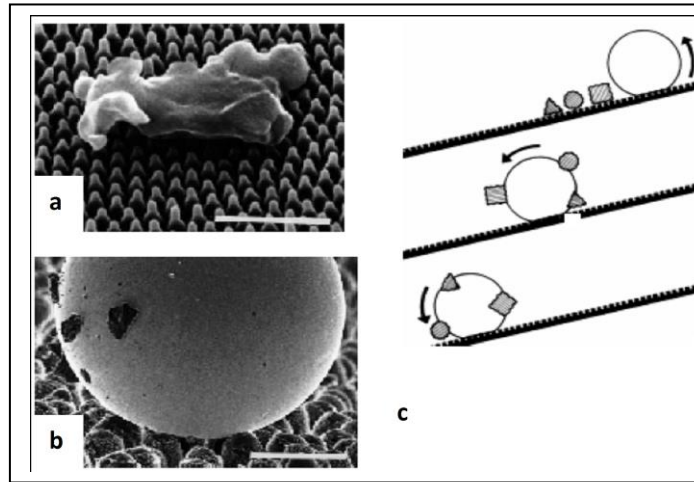
Akla gelen soru ‘lotus yaprağı bu özelliği nasıl elde etmiştir?’. Bu durum 1970’lerin sonunda biyolojik yüzeylerde yapılan elektron mikroskobu çalışmalarında büyük bir mikro yapısal farklılık olarak ortaya çıkarılmıştır. Birçok bitki, mikroyapı ve nanoyapının kombinasyonunu yüzeyinde göstermektedir. Böyle bir yüzey herhangi bir nesne ile yapacağı temas alanını minimize etmektedir. Lotus bitkisinin yapraklarının vaksla kaplanmış pürüzlü yüzeyi epidermal hücreler içermektedir (Şekil 1.4a) (Lai, 2003; Rogers vd., 2005; Duparre vd. 2004; Luzinov, vd. 2004; Barthlott ve Neinhuis, 1997).



Şekil 1.4. a) Lotus yaprağının taramalı elektron mikroskobu görüntüsü, b) Lotus yaprağındaki su damlasının görüntüsü (Lai, 2003)

Vaks kristalleri su itici bir tabaka sağlamakta ve Wenzel ve Cassie Baxter modellerine göre yüzey pürüzlülüğünü arttırmaktadır. Bu kristallerin ıslatma özelliği çok kötüdür. Bunun sonucu olarak, yüzey üzerindeki su damlası yüzeyle arasındaki etkileşimi en aza

indirir. Böylece yüzeyde (Şekil 1.4b)'de gösterilen şekilde küresel bir damla oluşur. Yaprak yüzeyi üzerindeki kirlilikler yaprağın hücresel yapısından daha büyük olduğu için yüzey çıkıntıları üzerindeki partiküller yüzeyden uzaklaştırılabilir. Sonuç olarak temas alanı ve ara yüzeydeki etkileşim minimize edilmiş olur (Şekil 1.5). Bir su damlası kirlilik üzerinde dönerek hareket ettiğinde, kirlilik hidrofobik özellikte olsa dahi absorpsiyon sayesinde enerji kazanılır. Eğer kirliliği lotus yaprağından uzaklaştırmak için harcanan enerji, su damlasının kirliliği absorbe etmesi ile kazandığı enerjiden daha az ise kirlilik bitki yüzeyinden uzaklaştırılmış olur. Bunun nedeni, genellikle küçük temas alanıdır (Şekil 1.5b-c) (Lai, 2003; Rogers vd., 2005; Duparre vd. 2004; Luzinov, vd. 2004; Barthlott ve Neinhuis, 1997).



Şekil 1.5. a) Cicada Orni'nin düzenli kanat yüzeyindeki kirlilik ve partikül ile pürüzlü yüzey arasındaki temas alanının azalışını, b) Lotus yaprağı üzerinde damlaya yapışan partiküllerin, damlanın dönerek ilerlemesiyle partikülü uzaklaştırması, c) Damlanın, pürüzlü yüzeyi temizleme süreci (kendi kendini temizleme özelliği)

Salyangoz kabuğu etkisi - Kir tutmaz malzemeler

Ev temizliği özellikle de mutfak çevresi en zor temizlenen mekanlardır ve bu alanlarda su kullanılır. Ev veya binanın temizliği için çok fazla enerji ve kaynak tüketilir. Çoğu

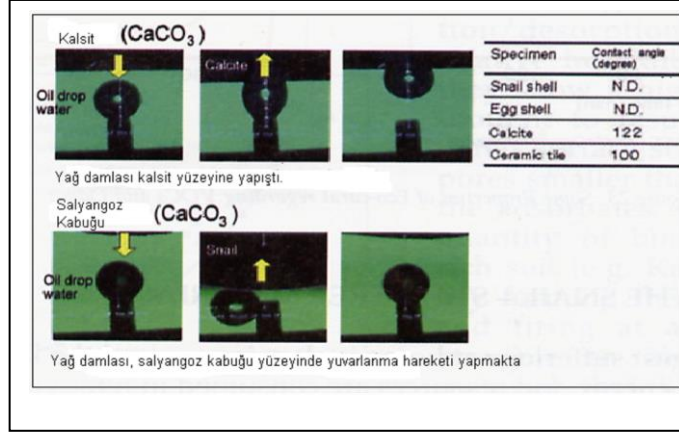
durumda kirliliği uzaklaştırmak için yüksek kalitede deterjanlar kullanılır. Burada amaç, kir tutmaz yüzeylerin geleneksel yöntemlerle üretilmesi veya enerji ve kaynakların daha az kullanımının sağlanmasıdır (Ishida, 2004).

Salyangozlar, yağmur durduğunda dahi kirli kalmazlar ve onların kabukları parlar. Salyangozlar içsel bir salgı üretmedikleri halde kir tutmaz yüzey özelliği gösterir. Eğer kir tutmama özelliği malzemenin bir yansıması ise, bu büyük bir fayda sağlar. Salyangoz kabuğu aragonit yapılı bir kabuğa sahip ve çevresi proteinlerle çevrilidir. Şekil 1.6'da yüzeydeki dairesel çizgisindeki büyük bir değişime bakmaksızın ince pürüzlü bir yapı gözlenmektedir (Ishida, 2004).



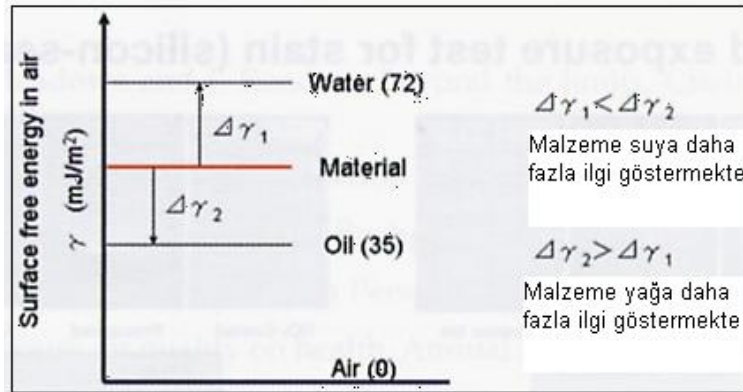
Şekil 1.6. Salyangoz kabuğuna ait mikroyapı görüntüsü, (Ishida, 2004).

Şekil 1.7'de kalsitin kabuk olarak, aynı kimyasal kompozisyonda nasıl kullanıldığı görülmektedir. Yağ damlacıklarının su içinde temas açıları ölçülmüştür. Havada, su ve yağ damlacıkları kabuğa ve kalsite yapışır ve temas açısı ölçülebilir. Fakat salyangoz kabuğu olduğu durumda, yağ damlasının su içinde temas açısı ölçülemez. Bu durum kabuğun görünen yüzey enerjisiyle ($\sim 60\text{mj/m}^2$) ilgilidir (Ishida, 2004).



Şekil 1.7. Su içinde yağ damlası temas açısının ölçümü (Ishida, 2004).

Yapılan deneyler sonucunda havada, hem suyun (72 mJ/m^2) hem de yağın (35 mJ/m^2) kabuğa yapışması mümkündür. Ancak su içinde kabuk ve su arasındaki yüzey enerjisi farkı ile kabuk ve yağ arasındaki yüzey enerjisi farkı daha küçük olduğu için su kabuğa daha fazla ilgi göstermekte, dolayısıyla yağ kabuğu ıslatamamaktadır (Şekil 1.8) (Ishida, 2004).

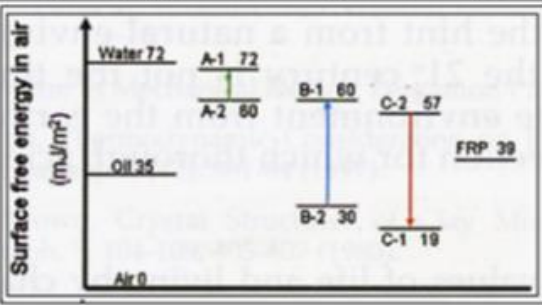


Şekil 1.8. Malzemelerin yüzey enerjileri (Ishida, 2004).

Gerçek uygulamalarda, kolay silinebilen yüzeyler (kir tutmaz yüzeyler) üretmek mümkündür. Bu durum, ince şekilli yüzey malzemesine, yüzey enerjisi kontrolüne ve malzeme yüzeyinde sentezi yapılacak reaksiyon grubunun türüne bağlıdır. Buna ek

olarak, bir seramik yüzeyin camsı fazında iyon değişimi ve kompozisyon değişimi yapılarak yüzey enerjisi kontrol edilebilir. Şekil 1.9'de bazı uygulamalar gösterilmiştir. Eğer mutfakta, paslanmaz çelik bir lavabo (30 mJ/m²) yerine, yüzey enerjisi daha fazla olan seramik kaplı bir lavabo (54 mJ/m²) kullanırsak yüzeydeki yağın su ile silinmesi daha kolay olur (Ishida, 2004).

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



Şekil 1.9. Bazı uygulamalara ait, yüzey enerjileri ve temas açıları (Ishida, 2004).

Binaların seramik dış duvar kaplamalarını düşünürsek, yüzeyi işlem görmüş karolar (72mJ/m²) kullanılır ve bunlar koruyucu silikon çözünmesine karşılık yüksek kir tutmama özelliğine sahiptir. Şuan bu alandaki piyasada TiO₂ ile işlem görmüş (Microguard) ürünler büyük bir öneme sahiptir (Ishida, 2004).

Antimikrobiyal Etki:

Mikroorganizma çıplak gözle görülmeyecek kadar küçük canlılara verilen genel isimdir. Mikroorganizmaları bakteriler, mantarlar, virüsler ve algler olmak üzere dört grupta



T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
HAZIRLAMA VE DEĞERLENDİRME YÖNERGESİ
SONUÇ RAPORU

toplamak mümkündür. Günümüzde yaşam koşullarının değişmesi ve bireylerin zamanlarının çoğunu ev dışında geçirmeleri, değişen beslenme alışkanlıkları, toplu taşımının yaygın olarak kullanılması ve uluslararası seyahat olanaklarının artması gibi etmenler, mikro organizmaların toplu yaşam alanlarında kolayca bireyden bireye geçişine ve dolayısıyla bulaşıcı hastalıkların artmasına neden olmaktadır. Yakın dönemde tanık olduğumuz Severe Acute Respiratory Syndrome (SARS) olgusu bulaşıcı hastalıkların uluslararası boyuta taşınabildiğinin güzel bir örneğidir. Toplu yaşam alanlarından özellikle tuvalet ve banyolar sıklıkla temizlenseler bile, nemli ortam özelliği dolayısıyla mikroorganizmaların üremesi için en riskli mekanlardır. Mikroorganizmalar mikrometre boyutunda basit metabolizmalı canlılardır. Mikroorganizma miktarı belli bir oranın üzerine çıktığında, kişisel ve çevresel özelliklere bağlı olarak değişik şiddetlerde bulaşıcı hastalıklara, hatta salgınlara (Epidemi) yol açabilmektedir. Toplumun sağlıklı olabilmesi için toplumu oluşturan bireylerin sağlıklarının korunması gerekmektedir. Bu nedenle, yaşadığımız mekanlarda, çalıştığımız ortamlarda ve kullandığımız ürünlerde hijyenin sağlanması, yani çevremizin hastalık oluşturabilecek mikroorganizmalardan arındırılması günlük yaşamımızda giderek önem kazanmaktadır (Doğan & Pekşen, 2005).

Bir antimikrobiyal yüzey, bir maddenin yüzeyinde mikroorganizmaların üreme kabiliyetini önleyen veya azaltan bir antimikrobiyal madde içerir. Bu yüzeyler, klinikler, endüstri ve hatta ev gibi çeşitli ortamlarda kullanım için yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Antimikrobiyal kaplamaların en yaygın ve en önemli kullanımı, Amerika Birleşik Devletleri'nde yaklaşık 100.000 ölüme neden olan hastane kaynaklı enfeksiyonların önlenmesi için tıbbi cihazların sterilizasyonunda sağlık hizmeti alanında olmuştur.

Ağır metaller, genellikle zehirlidir ve proteinlere karşı afiniteleri yüksektir. Mikroorganizmalarla karşılaştıklarında, onların protein moleküllerine bağlanıp etkisiz hale getirmektedirler. Nano boyutlu metal ve metal oksitler özellikle gümüş (Ag), titanyum dioksit (TiO₂), çinko oksit (ZnO) ve Bakır II oksit (CuO₂) yeni nesil



T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
HAZIRLAMA VE DEĞERLENDİRME YÖNERGESİ
SONUÇ RAPORU

biyositlerin başında gelmektedir. Nanotaneciklerin boyutları küçüldükçe spesifik yüzey alanları artmaktadır. Spesifik yüzey alanı artan taneciklerin mikroorganizmalarla temas yüzeyleri arttığı için antimikrobiyal etkinlikleri artmaktadır (Morones vd. 2005).

Antimikrobiyal etki için en yaygın kullanılan ve bilindik malzeme gümüştür (Sreekumar, vd. 2009; Morones vd. 2005). Eskişehir’de yerleşik bulunan Nanotech firması daha sağlıklı bir ortamda yaşamamız için nano teknoloji ürünü biyo uyumlu antimikrobiyal malzeme geliştirmiş olup bunu farklı ürünler üzerinde başarıyla kullanmaktadır. Nano boyutlu antimikrobiyal malzeme üretim sırasında veya daha sonrasında ürün içersine veya yüzeyine uygulandığında son ürüne antimikrobiyal özellik kazandırmaktadır. Antimikrobiyal malzeme içersinde Ag⁺ iyonları ve bazı metal iyonları bulunmaktadır. Gümüş iyonları taşıyıcı bir nano kristal yapı içersine yerleştirilmiş olup mikro organizmalarla etkileşime girerek onların enzimatik yapısında bozulmalara yol açmaktadır (Üreyen, vd. 2009).

Antimikrobiyal yüzeylerdeki bir yenilik, bakır ve alaşımlarının (pirinç, bronz, cupronickel, bakır-nikel-çinko ve diğerleri) çok çeşitli mikroorganizmaları yok etmek için kendine has özelliklere sahip doğal antimikrobiyal malzemeler olduğunun keşfidir. Bakırın E. coli O157: H7, metisiline dirençli Staphylococcus aureus (MRSA), Staphylococcus, Clostridium difficile, influenza A virüsü, adenovirüs ve fungusin yok etme konusundaki etkinliğine ilişkin birçok çalışma yayınlanmıştır. Sağlık endüstrisinin yanı sıra, yüzeyleri temiz tutabilmek için de antimikrobiyal yüzeyler kullanılmıştır (Berendjchi, vd. 2011; Esteban-Cubillo, vd. 2006; Raffi, vd. 2010; Bogdanović, vd. 2014; Chatterjee, vd. 2014).

Yüzeyin fiziksel veya kimyasal yapısı, çeşitli nedenlerden dolayı mikroorganizmaların yaşayamayacağı bir ortam yaratmak için manipüle edilerek, antimikrobiyal etki sağlanabilir. Bakırın antimikrobiyal mekanizmaları on yıllardır çalışılmaktadır ve halen araştırılmaktadır. Günümüzde araştırmacılar en önemli mekanizmaların aşağıdaki şekilde olduğuna inanmaktadır: Bir hücrenin içindeki yüksek bakır seviyeleri oksidatif



T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
HAZIRLAMA VE DEĞERLENDİRME YÖNERGESİ
SONUÇ RAPORU

strese ve hidrojen peroksit oluşumuna neden olur. Bu şartlar altında bakır, Fenton tipi (hücrelere oksidatif hasara neden olan kimyasal bir reaksiyon) reaksiyona katılır. Fazla miktarda bakır, mikropların membran bütünlüğünde bir düşüşe neden olarak potasyum ve glutamat gibi spesifik temel hücre besinlerinin sızmasına neden olur. Bu, kurumaya ve daha sonra hücre ölümüne yol açar. Pek çok proteinin işlevi için bakıra ihtiyaç duyulurken, bakır fazlalığı durumunda (bakır alaşımli bir yüzeyde olduğu gibi), bakır, işlevleri için bakır gerektirmeyen proteinlere bağlanır. Bu "uygunsuz" bağlanma, proteinin işlev kaybına ve / veya proteinin işlevsel olmayan bölümlere parçalanmasına yol açar (Berendjchi, vd. 2011; Esteban-Cubillo, vd. 2006; Raffi, vd. 2010; Bogdanović, vd. 2014; Chatterjee, vd. 2014).

Çinko oksit (ZnO) fotokatalitik, elektrik iletkenliği ve UV absorpsiyonu yüksek, antimikrobiyal etkinliğe sahip, bakterilerden çok mantarlar üzerinde etkili önemli bir metal oksittir. Ayrıca ZnO insan ve hayvan hücrelerine karşı toksin olmayan biyolojik olarak uyumlu güvenli bir malzemedir. ZnO nanotaneçikler bu özelliklerinden dolayı günlük yaşamda kozmetik ve medikal ürünler başta olmak üzere birçok alanda kullanılmaktadırlar. ZnO nanotaneçiklerin antimikrobiyal etki mekanizması tam olarak açıklanamamaktadır. Araştırmacılar iki olası etki mekanizması üzerinde durmaktadır. Bu varsayımlardan ilkinine göre; ZnO nanotaneçiklerinin yüzey pürüzlülüğüne dayandırılmaktadır. Yüzey pürüzlülüğü yüksek olan ZnO nanotaneçiklerinin bakteri hücrelerinin zarını mekanik olarak bozduğu ileri sürülmektedir. İkinci varsayım ise ZnO nanotaneçikler, UV ya da görünür ışığa maruz kaldığında elektron çiftleri yaymaktadır. Bu elektron çiftlerinin etkisiyle (2.2a), (2.2b), (2.2c), (2.2d), (2.2e)'deki reaksiyonlar gerçekleşmekte ve hidrojen peroksit üretilmektedir. Ortaya çıkan hidrojen peroksit bakteri ve mantar hücrelerine nüfuz ederek olanları öldürmektedir (Yan, vd. 2009; Perelshtein, vd. 2009; Becheri, vd. 2008).



T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
HAZIRLAMA VE DEĞERLENDİRME YÖNERGESİ
SONUÇ RAPORU



ZnO'nin ön plana çıkmasının nedenlerinden biri, küçük konsantrasyonlarda yüksek aktivite göstermesi ve değişken proses şartlarında güçlü antibakteriyal özellik göstermesidir. ZnO materyalinin antimikrobiyal ajan olarak kullanılması bu malzamenin tane boyutuna, şekline, yüzey alanına dispersitesine bağlıdır. Bu paramterelerin değişimi sentez yöntemine bağlı olmakla birlikte hepsini kontrol etmek oldukça zordur. Literatürde ZnO için çeşitli dezenfeksiyon mekanizmaları bildirilmiştir. Bunlardan biri ZnO tarafından reaktif oksijen salınımıdır. ZnO nanopartiküllerinin yüzeyinden salınan reaktif oksijen türleri mikroorganizmalara ölümcül zararlar vermektedir. Reaktif oksijen türleri DNA, hücre duvarları ve hücresel proteinler üzerinde oksidatif stres yaratarak zarar vermektedir. Reaktif oksijen türleri O_2 , HO , H_2O_2 gibi yüksek reaktiviteye sahip iyonik türlerdir (Jiang, vd. 2018; Boyer, vd. 2017; Sirelkhatim, vd. 2015; Ebert ve Bhushan, 2012).

Diğer bir muhtemel dezenfeksiyon mekanizması Zn iyonu salınımıdır. Zn^{+2} hücre zarına zarar vererek hücre içerisine girer ve protein yapılarına zarar verir. Yapılan bazı çalışmalar ZnO içme sularının dezenfeksiyonunda E.coli ve Saccharomyces cerevisiae üzerine dezenfeksiyon mekanizması olarak Zn^{+2} salınımının baskın olduğunu ortaya koymuştur. Kalın bir peptidoglikan hücre tabakasına sahip olan Gram-pozitif organizmalar üzerinde Zn^{+2} etkisi, daha basit hücre duvarına sahip olan Gram-negatif organizmalara göre daha sınırlıdır. Bunun muhtemel nedeni peptidoglikan hücre tabakasının negatif yüklü olması ve pozitif yüklü çinko iyonunun bu tabakada tutulup hücre içerisine nüfuzunun azalmasıdır. Bu durumda yeterince çinko iyonunun hücre içerisine girebilmesi için daha yüksek konsantrasyonlarda ZnO'ya ihtiyaç duyulur. Yapılan çalışmalar ZnO nanopartikülünün hücre içerisine girmeden de dezenfeksiyon



T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
HAZIRLAMA VE DEĞERLENDİRME YÖNERGESİ
SONUÇ RAPORU

etkisi gösterebildiğini ortaya koymuştur. ZnO'in aşındırıcı yapısı hücre duvarı üzerinde önemli derecede olumsuz etki göstermesi sonucunda dezenfeksiyon etkisi gösterebilmektedir (Jiang, vd. 2018; Boyer, vd. 2017; Sirelkhatim, vd. 2015; Ebert ve Bhushan, 2012).

Antimikrobiyal Aktiviteye Etki Eden Unsurlar:

Partikül Boyutu: Partikül boyutunda azalma, ZnO'in antimikrobiyal aktivitesi üzerinde artışa neden olmaktadır. Bu durum partikül boyutunun azalması ile yüzey alanının artmasından kaynaklanmaktadır. Yapılan çalışmalar ZnO partikül boyutunun azalması ile daha fazla mikroorganizma ile temas sağlandığını ve dezenfeksiyon veriminin arttığını göstermiştir.

ZnO Konsantrasyonu: ZnO'un sıvı çözeltilerdeki konsantrasyonu arttıkça dezenfeksiyon verimi de artış göstermektedir. ı Bunun yanında en düşük inaktivasyon konsantrasyonu ortam şartlarına ve organizma türüne göre değişiklik gösterebilmektedir. ı Narayan ve ark.(2012) S. aureus, E. coli, Enterococcus faecalis, ve Pseudomonas aeruginosa ZnO ile dezenfeksiyonu üzerine ZnO konsantrasyonunun (20-100 µg/mL) etkisini araştırmışlardır. Elde ettikleri bulgulara göre ZnO, 20 µg/mL konsantrasyonda bile yüksek antimikrobiyal etki göstermiştir.

Mikroorganizma Doğası: ZnO ile mikroorganizmaların inaktivasyonu üzerine yapılan çalışmalarda genellikle Gram-pozitif organizmalar üzerinde Gram-negatif organizmalar göre daha yüksek dezenfeksiyon verimi elde edilmektedir. ı Bunun başlıca nedeni olarak Gram-pozitif organizmaların daha basit hücre duvarı yapısına sahip olmasından kaynaklanabileceğidir. Gram-negatif organizmaların kalın ve daha kompleks hücre duvarı ZnO'nun hücre içerisine girmesini kısmen zorlaştırabilmektedir.

Süperhidrofobikliği sağlayan nano boyuttaki kanalların aynı zamanda antimikrobiyal özellik sağladığı bilinmektedir. Bunun yanı sıra Ag, CaO, TiO₂, MgO ve ZnO gibi



T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
HAZIRLAMA VE DEĞERLENDİRME YÖNERGESİ
SONUÇ RAPORU

inorganiklerin yüzeylerin yapısında yer almasının antimikrobiyal özelliği arttırdığı bildirilmiştir (Wang, vd. 2011; Perelshtein, vd. 2009; Koga, vd. 2009; Vigneshwaran, vd. 2009).

Sırlı Seramik Yüzeylerde Hidrofobik ve Antimikrobiyal Yüzey Eldesine Yönelik Literatürde Yapılan Çalışmalar:

Kuisma ve ark.ları sırlı seramik karonun temizlenebilirliği için farklı kompozisyonların ve yüzey kaplamalarının yüzey topografyası üzerine etkisini araştırmışlardır. Bu amaçla farklı kristal fazlara sahip sırların kaplanmamış ve fluoropolimer, ZrO₂ ve TiO₂ ile kaplanmış hallerine ait yüzey özellikleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Çalışma sonrasında yüzeylerin kirlenme eğilimleri arasında belirli bir fark gözlenmiştir. Daha pürüzlü sır yüzeylerinde daha fazla kirlilik oluşmuştur. Sonuçlar kaplanmış ve kaplanmamış sırlı seramik yüzeylerin temizlenebilirlik açısından benzer olduğunu göstermektedir. Muhtemelen bunun nedeni onların sahip olduğu benzer pürüzlülük değeridir. Temizlenme ve kirlenmede topografik yapı daha belirgin bir role sahip olduğu için pürüzlülük parametresi Ra'nın farklı sırların temizlenebilirlik özelliklerini karşılaştırmak için daha yararlı olduğu görülmektedir. Ancak temas açısı ölçümü fluoropolimer kaplanmış yüzeylerin özellikle eğimli yüzeylerde daha düşük kirlilik tutacağını ve dolayısıyla da daha iyi temizlenebileceğini öngörmektedir. TiO₂ ile kaplama, onun özel karakteristik yapısı tamamen kullanıldığında temizlenebilirlik özelliğini muhtemelen artıracığını öngörülmüştür. ZrO₂ kaplama temizlenebilirliği artırmamıştır. Kaplanmamış yüzeylerin temizlenebilirliğinin yüzeyin pürüzlülük derecesine ve dolayısıyla yüzey faz kompozisyonuna bağlı olduğunu gözlemlenmiştir. Ancak benzer pürüzlülük derecesine sahip ama farklı kompozisyondaki fazların yüzey temizlenebilirliğinde belirgin bir ayırım görülmediğini tespit etmişlerdir (Kuisma, vd. 2007).

Hupa ve ark.ları sırlı karonun kimyasal direnci ve temizlenebilirliği üzerine çalışmışlardır. Sonuç olarak, sırlı karo yüzeyine kirlerin yapışmasının ve temizlemesinin



T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
HAZIRLAMA VE DEĞERLENDİRME YÖNERGESİ
SONUÇ RAPORU

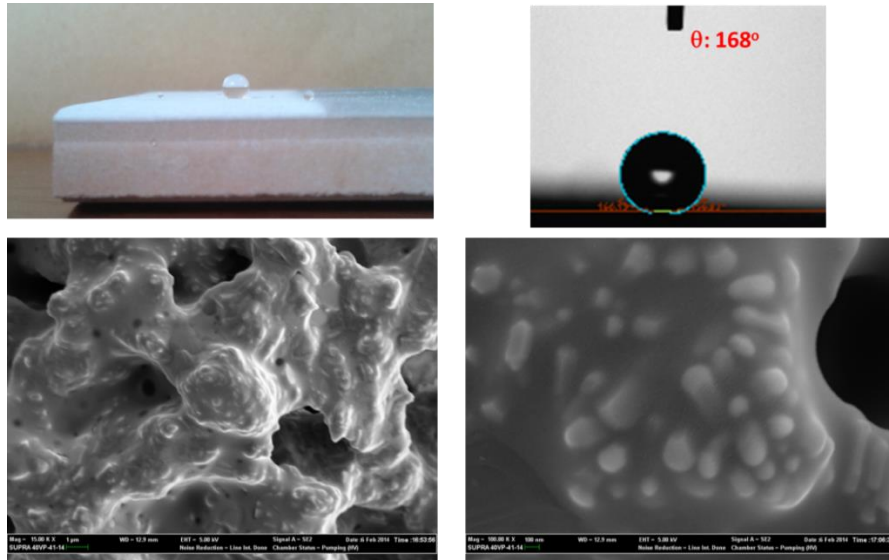
karo yüzeyinin kimyasal kompozisyonuna, faz kompozisyonuna ve yüzeyin pürüzlülük derecesine bağlı olduğunu göstermişlerdir (Hupa, vd. 2005).

Dondi ve ark.ları parlatılmış porselen karoların lekelenme direnci üzerine yüzey mikroyapısının rolünü araştırmışlardır. Sonuç olarak parlatılmış porselen karonun lekelenme direncinin karo yüzeyindeki girinti-çıkıntı ve açık porların boyutuna bağlı olduğunu bulmuşlardır (Dondi, vd. 2005). Esposito ve ark.ları geleneksel seramikler için kirlenme direncine sahip yüzeyler üzerine çalışmalar yapmışlardır. Bunun için çalışmada geleneksel bir sağlık gereçleri sır yüzeyi fluoropolimer ve hibrid bir sol-gel ile kaplamışlardır. Ayrıca transparant ikinci tabaka sır yüzeyinin yüzey özelliklerine etkisini de test etmişlerdir. Standart sır yüzeyi temas açısı 300'nin altında hidrofobik özellikte iken transparant çift sırlı yüzey daha iyi hidro ve oleofobik özellik göstermektedir. Bu muhtemelen azalan yüzey pürüzlülüğünden kaynaklanmaktadır. Yüzey enerjisi, kaplamanın yüzey özelliklerinin kaplamanın kimyasal kompozisyonuna bağlı olduğunu göstermektedir. Sol-gel hibrid kaplama içerisindeki fonksiyonel grup miktarı artıkça yüzey hidrofobik olmakta fakat buna karşın aşınmaya karşı dayanım azalmaktadır. Sol-gel hibrid kaplamadaki seramik bileşen miktarı belirli bir derecen sonra aşınma direncini artırmaktadır. Fakat yüzeyin hidrofobikliği azalmaktadır. Daha sonraki çalışmalarda hem aşınma direnci hem de lekelenme direnci özellikleri tek bir kaplama tasarımı ile sağlanabilir (Esposito, vd. 2002).

Doğan ve ark. tarafından seramik sektörü için nanoteknolojiyi kullanarak çevreyle dost antimikrobiyal ve kendi kendini temizleyen (fotokatalitik) fonksiyonel seramik ürünler nanokristalin titanyum dioksit (TiO₂) tozu kullanılarak üretilmiştir. Elde edilen tozların faz analizi için XRD ve fonksiyonel kaplamaların mikro yapıları taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile karakterizasyonu yapılmıştır. Seramik altlıklara fotokatalitik ve antimikrobiyal deneyler yapılarak fonksiyonellikleri belirlenmiştir (Doğan vd. 2012).

Tarafımızdan daha önceden yaptığımız çalışmalarda endüstriyel duvar karosu sırtı içerisine Zn metali ilave edilerek sır kompozisyonu modifiye edilmiş ve farklı

sıcaklıklarda pişirilmiş ve sonrasında fluoropolymer ile kaplanarak antimikrobiyal ve süperhidrofobik etki araştırılmıştır (Açıkbaş vd. 2018). Ticari karo yüzeyleri ile çinko metali modifiye edilmiş sır kompozisyonu uygulanan ve kaplanan yüzeylerin özellikleri karşılaştırılmıştır. 1000°C’de pişirim sonrasında mikro-nano yapılu yüzey morfolojisi gelişimiyle yüzey temas açısı 150° olarak ölçülerek süperhidrofobik özellik gösterdiği tespit edilmiştir. Pişirim sıcaklığı 1000°C< iken yüzey topografyası bozulmuş ZnO granülleri wilmenit kristallerine dönüşerek hidrofobik etki kaybolmuştur. Süperhidrofobik karakterin artışıyla birlikte antimikrobiyal etkinin de arttığı gözlenmiştir. Yaptığımız diğer bir çalışmada da ekonomik β -Si₃N₄ tozları kullanarak sır kompozisyonunun modifiye edilmesiyle ve polimer ile kaplandıktan sonra ~170° temas açısına sahip aşırı su itici özelliğe sahip yüzeyler tarafımızdan geliştirilmiş ve patent alınmıştır ((Açıkbaş vd. 2015). Benzer proje konusu ile UNESCO-Loreal 2014 yılı Malzeme Bilimi Alanında en başarılı genç bilim kadını ödülü alınmıştır. Geliştirilen yüzey ve temas açısı değerleri Şekil 1.10’da verilmiştir.



Şekil 1.10. Ekonomik β -Si₃N₄ tozları kullanarak duvar karo sıra kompozisyonunun modifiye edilmesiyle ~170° temas açısına sahip aşırı su itici özellikte seramik yüzeyler



T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
HAZIRLAMA VE DEĞERLENDİRME YÖNERGESİ
SONUÇ RAPORU

2. AMAÇ VE KAPSAM

Projede, nano çinko oksit, bakır ve bakır oksit tozlarının ticari porselen karo sırtı içerisine ilavesi ile endüstriyel fırın rejiminde pişirilerek porselen karo yüzeylerinde antimikrobiyal ve süperhidrofobik özelliklerin eldesi araştırılmıştır. Amaç, polimer kaplama yapılmaksızın, kendiliğinden süperhidrofobik ve antimikrobiyal ilaveler ile daha uzun ömürlü antimikrobiyal ve süperhidrofobik yüzeylerin ekonomik yöntemler ile eldesidir.

Projede, sırt partikül boyutunun, çinko oksit tozunun partikül boyutunun (mikro ve nano), sırt kaplama kalınlığının, proses koşullarının yüzey özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Bu kapsamda, Seranit firmasından porselen bünye ve ticari sırt temin edilmiş, inorganik malzemeler sırt içerisine farklı proses koşullarında ilave edilmiş, bünye yüzeyi yeni sırt kompozisyonu ile spreyleme tekniği kullanılarak kaplanmış ve endüstriyel fırında pişirim gerçekleştirilmiştir. Yüzey morfolojisi ve nano tozların dağılıma davranışı taramalı elektron mikroskobu SE, BSE ve EDX dedektörleri yardımıyla, faz gelişimi X-Işınları difraksiyon cihazı ile, temas açısı, temas açısı gonyometresi kullanılarak ölçülmüş, antimikrobiyal testler bu konuda akredite olan SANİTER laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Malzemeler

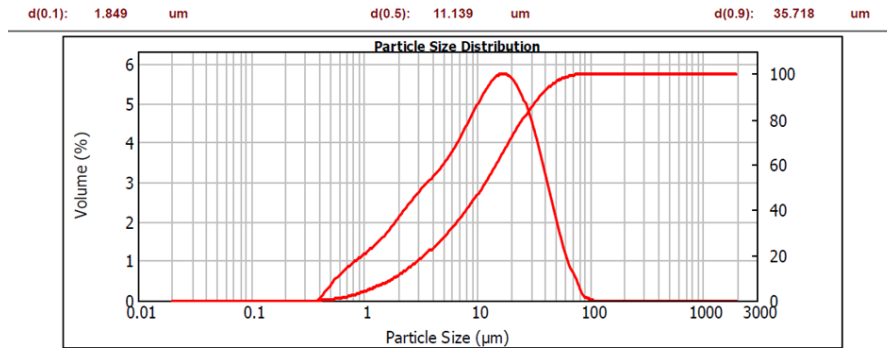
Projede Seranit firmasından temin edilen ticari porselen karo sırtı ve altlık olarak da yine Seranit firmasının hali hazırda üretmekte olduğu porselen karolar kullanılmıştır. Karolar denemeler için 3x3 cm boyutlarında ebatlandırılmış, antibakteriyel testler için ise 5x5 cm boyutlarında karolar kullanılmıştır.

Sırt kompozisyonu modifiye ederek süperhidrofobik ve antibakteriyel özellik vermesi amacıyla mikron boyutta ZnO tozu (5 µm), nano ZnO tozu (EgeNanoTek, 20 nm,

%99.99 saflık), nano Cu tozu (EgeNanoTek, 30-40 nm, %99,95 saflık) ve nano CuO tozu (EgeNanoTek, 30-40 nm, %99,90 saflık) kullanılmıştır.

3.2. Sır Öğütme Çalışmaları

Projede, üç farklı partikül boyutuna sahip porselen karo (PK) sırası kullanılmıştır: ~1, 2 ve 10 μm . Öğütülmemiş PK sırası partikül boyutu ~10 μm 'dir (Şekil 3.1).

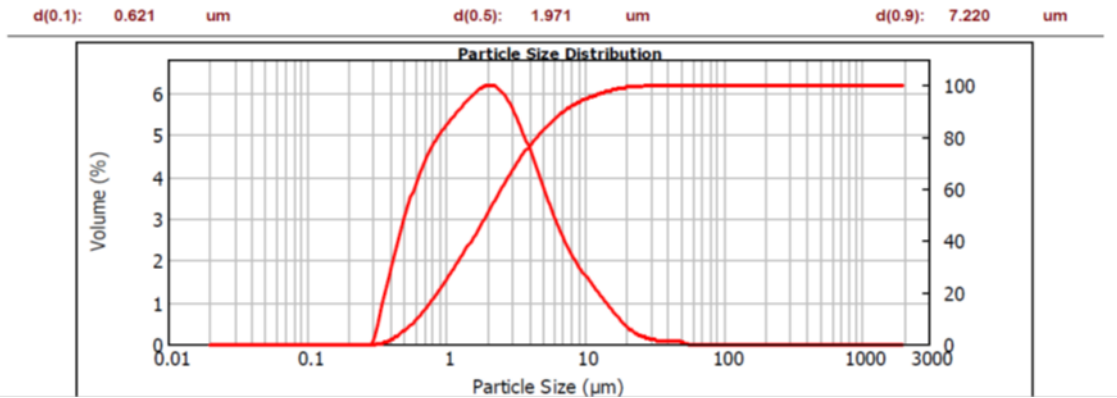


Şekil 3.1. Standart Sırın Partikül Boyut Analizi

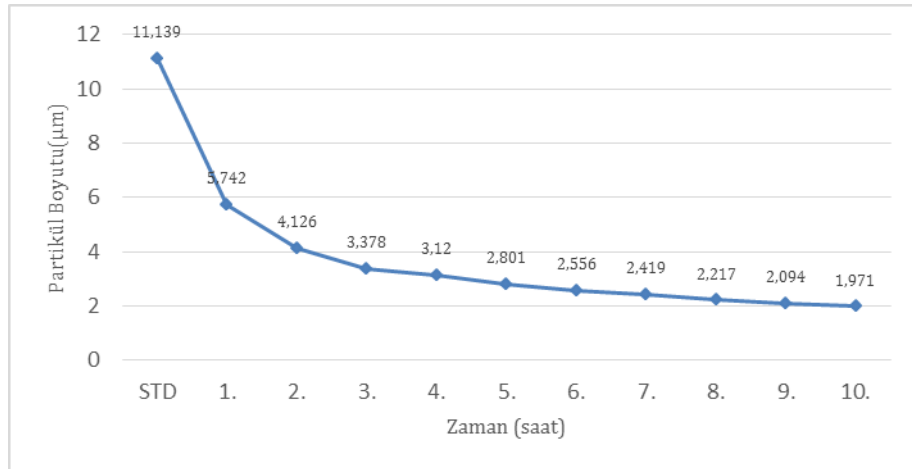
Sırın mikro/nano yüzey morfolojisi eldesi için ortalama partikül boyutunun azaltılması amacıyla Seranit Ar-Ge Merkezi Laboratuvarında ve Metalurji ve Malzeme Mühendisliği laboratuvarlarında sır öğütme çalışmaları yapılmıştır. Daha önceden yaptığımız çalışmalarda kaba partikül boyutunun hidrofobik yüzey elde etmede uygun morfolojiyi sağlayamadığı tespit edilmişti (Açıkbaş vd. (2008); Açıkbaş (2007)).

Seranit Ar-Ge Merkezi Laboratuvarında yapılan çalışmalarda sır değirmeni olarak kapasitesi 1 litre, çapı ise 170 mm olan alümina değirmen kullanılmıştır. 15-20 mm çaplarında alümina bilya kullanılarak, 150 devir/dk hız ile sır öğütme işlemi yapılmıştır. Sırdan her saat başı bir miktar numune alınarak partikül boyutundaki azalmayı tespit etmek için Seramik Araştırma Merkezi'nde Mastersizer cihazında ölçüm yapılmıştır. 10 saat sonra ticarın sıranın partikül boyutu d50:1.97 μm ve d90: 7.22 μm 'ye azaltılmıştır

(Şekil 3.2). Zamana bağlı olarak partikül boyutunun azalması grafiği Şekil 3.3’de verilmiştir.

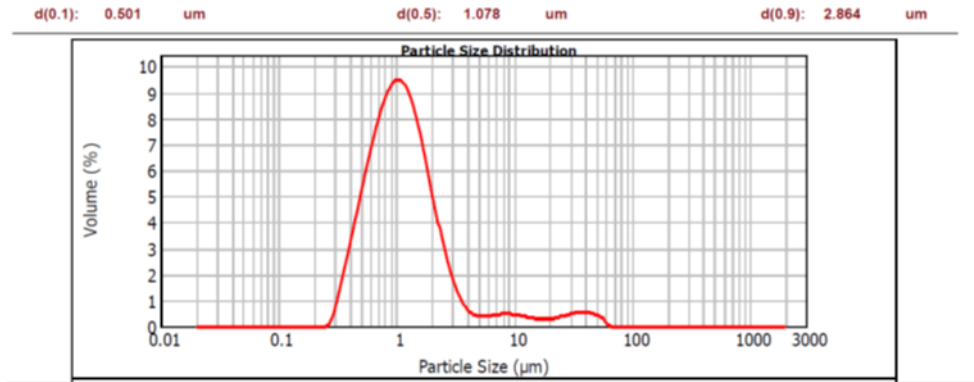


Şekil 3.2. Ticari sırım sır değirmeninde 10 saat öğütülmesi sonucu lazer difraksiyon cihazı ile ölçülmüş partikül boyutu dağılım grafiği (S2)



Şekil 3.3. Öğütme süresine bağlı olarak ticari sırım partikül boyutundaki azalma

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



Şekil 3.4. Ticari sırın aksenal değirmeninde 10 saat öğütülmesi sonucu lazer difraksiyon cihazı ile ölçülmüş partikül boyutu dağılım grafiği

3.3. Sır Uygulama Çalışmaları

Porselen ham karo bünyelerden 30x30 mm ebatında kesilerek numuneler/altlıklar hazırlanmıştır. Seramik altlıkların üzerine önce angop uygulaması yapılmış, sonrasında da spreyleme tekniği ile yeni sır kompozisyonları Seranit Ar-Ge Merkezi laboratuvarlarında uygulanmıştır (Şekil 3.5). Spreyleme işlemi öncesinde sır viskozitesi sodyumtripolifosfat (STPP) ve su ilavesi yapılarak uygun akışkanlığa getirilmek için ayarlanmıştır.



Şekil 3.5. Spreyleme tekniği ile sır uygulama işleminin gösterimi

3.4. Pişirim

Pişirim işlemi Seranit firmasının ticari porselen karoları pişirdiği sıcaklıkta (~1210°C’de 55 dakika süre ile) yapılmıştır. Pişirim yapılan endüstriyel fırın Şekil 3.6’da verilmektedir.



Şekil 3.6. Pişirimlerin gerçekleştiği Seranit firmasındaki Sacmi fırın

3.5. Yüzeyin Polimer ile Kaplanması

Ticari porselen karo yüzeyi ve modifiye edilmiş sır kompozisyonlarının porselen karo yüzeyine uygulanmasından sonra pişirim yapılmış ürünlerin yüzeyi alkol (A) ve su bazlı (S) olmak üzere 2 farklı polimer solüsyonu ile spreyleme işlemi ile kaplanmıştır. Alkol bazlı polimerik solüsyon uygulaması öncesi 30*30 mm ebadında hazırlanmış karo örnekleri 120 °C’lik etüvde 1 saat bekletildikten sonra çıkarılarak alkol bazlı polimerik malzeme karo yüzeylerine spreyleme metodu kullanılarak uygulanmıştır. Su bazlı polimerik solüsyon, 30*30 mm ebadında hazırlanmış karo yüzeylerine spreyleme metodu kullanılarak uygulama yapıldıktan sonra karo numuneleri 150 °C lik etüvde 30 dakika süresince ısı işleme tabi tutulmuştur.



T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
HAZIRLAMA VE DEĞERLENDİRME YÖNERGESİ
SONUÇ RAPORU

3.6. Yüzey Temas Açısı Ölçümü

Elde edilen yüzeylerin temas açıları Kruss marka DSA-25 model temas açısı ölçüm cihazı kullanılarak ölçülmüştür.

3.7. X-Işınlari Difraksiyon (XRD) Cihazı ile Yüzeylerin Faz Analizi

Panalytical marka Empyrean model X-ışınları cihazı yardımıyla $CuK\alpha$ ışınması kullanılarak yüzeylerin faz analizi yapılmıştır.

3.8. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Mikroyapı ve Elementel Analiz (EDX)

Karakterizasyon öncesinde 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) ve elementel analiz EDX dedektörü kullanılarak yapılmıştır.

3.9. Antibakteriyel Testler

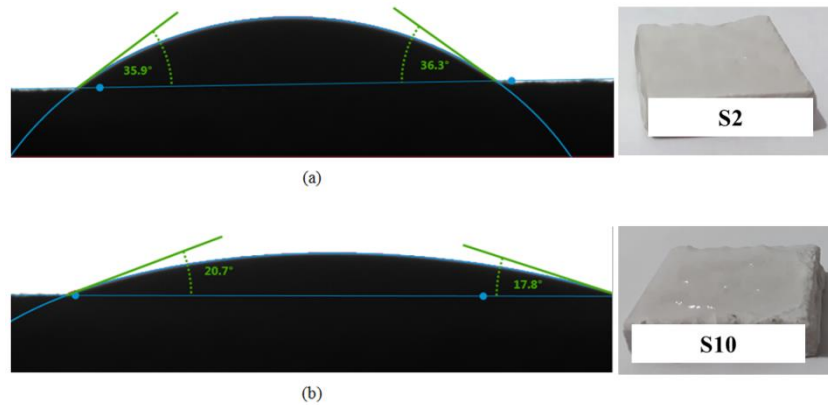
Antibakteriyel testler bu konuda akredite olan SANİTER laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Antibakteriyel testler için 5x5 cm boyutunda numuneler kullanılmıştır. Escherichia coli (ATCC 8739) ve Stophylococcus aureus (ATCC 6538) bakteri türleri ile analiz gerçekleştirilmiştir. Her bakteri kontrol için 3 adet test edilmiş numune ve 6 adet kontrol numunesi kullanılmıştır. Uygulamada belli miktardaki bakteri yüzeye inkube edilmektedir. Numune üzeri plastik bir film ile kapatılır; petriye yerleştirilir. Numunenin bulunduğu petri 35°C, %90 nemde, 24 saat inkübe edilir. İnkübasyon sonrası sıvı besiyeri ile film ve numune yıkanır. Sonrasında bu yıkama sıvısı katı besiyerine ekilir ve sayım yapılır. Sayımdaki bakterilerin sonucuna göre değerlendirme yapılmaktadır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Kaplamanın ve Kaplama Türünün Hidrofobik Özelliğe Etkisi

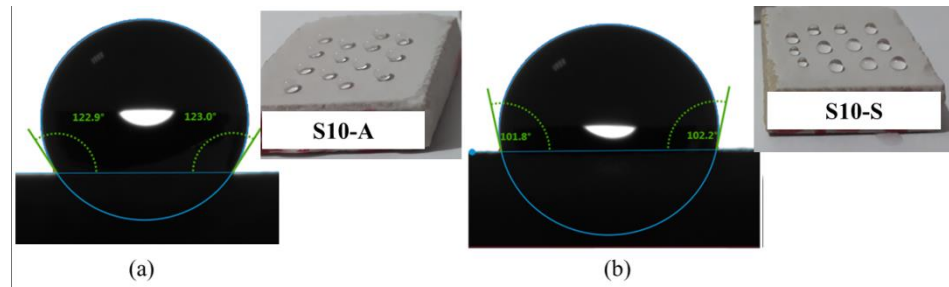
Proje kapsamında inorganik ilavelerin etkisiyle geliştirilen yüzeylerdeki ilerlemeyi anlayabilmek için öncelikle Ticari porselen karo (T) yüzeyi referans alınarak mevcut haldeki temas açısı ve polimer kaplama sonrasında ulaşılabilecek temas açısı belirlenmiştir.

Proje önerisinde belirtilmemesine rağmen, firmadan gelen talep üzerine polimer kaplama türünün (su/alkol bazlı) hidrofobik özelliğe etkisi incelenmiştir. Firmanın kendi kullandığı ticari porselen karo sırası (S10) ve laboratuvarında ticari porselen karo sıranın öğütülmesi (S2) ile hazırlanan sırlar 3x3 cm'lik porselen karo bünyesi üzerine uygulanarak 1210°C'de 55 dakika süre ile pişirilmiştir. Pişen ürünlerin yüzeyine su damlatılarak yüzeylerinin su damlasını emme durumları kontrol edilmiştir Her iki yüzeyde de su damlasının yayıldığı ve kısa süre sonra yüzeyin suyu emdiği gözlenmiştir. Şekil 4.1'de temas açısı ölçüm görselleri verilmektedir. Öğütülmüş sıran uygulandığı yüzeyin temas açısı (36°) kaba sıran uygulandığı yüzeye (19°) göre nispeten daha yüksektir.

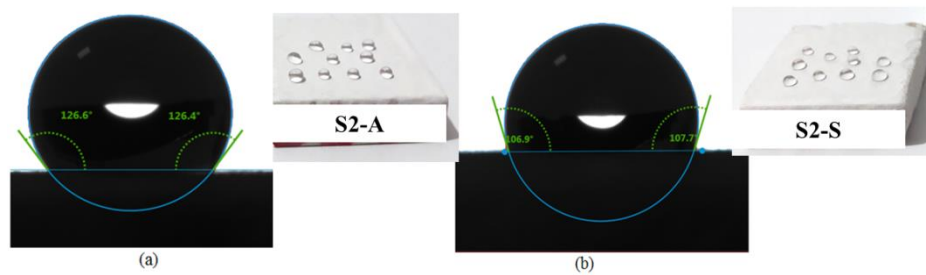


Şekil 4.1. Kaplama yapılmamış (a) ticari porselen karo sırası (S10) ve (b) ticari porselen karo sıranın öğütülmesi (S2) ile hazırlanan kompozisyonların yüzey su emme özellikleri ve temas açıları

Bilindiği üzere süperhidrofobik özellik yüzey kimyası (enerjisi), paterni ve histerisi tarafından kontrol edilmektedir (Neinhuis ve Barthlott, (2007)). Bu nedenle yüzey enerjisini düşürmek için S10 ve S2 sır kompozisyonun porselen karo yüzeyine uygulanmasından sonra iki farklı ticari polimer ile kaplanmış ve su damlasının yüzeydeki davranışı incelenmiştir. Buradaki amaç su bazlı ve alkol bazlı kaplamaların etkinliğinin birbiri ile kıyaslanmasıdır (Şekil 4.2,3). S10 yüzeyinin alkol esaslı polimer ile kaplanması sonrası yüzeyin temas açısı 123° iken su bazlı polimer ile kaplanmış yüzeyin temas açısı 102° dir. Daha ince boyuttaki sır (S2) kompozisyonunun yüzeye uygulanıp alkol esaslı polimer ile kaplanması sonrası yüzeyin temas açısı 126° iken su bazlı polimer ile kaplanmış yüzeyin temas açısı 107° dir. Sonuç olarak alkol bazlı polimer ile kaplama işlemi nispeten daha yüksek temas açısı eldesi sağlamıştır.



Şekil 4.2. S10 kodlu sıranın yüzeye uygulanması sonrası (a) alkol bazlı ve (b) su bazlı polimer ile kaplanmış yüzeylerin temas açısı



Şekil 4.3. S2 kodlu sıranın yüzeye uygulanması sonrası (a) alkol bazlı ve (b) su bazlı polimer ile kaplanmış yüzeylerin temas açısı

Deneysel çalışmalar sonucunda alkol bazlı kaplamanın su bazlı polimer kaplamaya göre hidrofobik özelliği daha olumlu katkı sağladığı gözlenmiştir.

4.2. ZnO tozlarıyla PK Sır Modifikasyonuna Yönelik Yapılan Çalışmalar

4.2.1. ZnO Tozu Partikül Boyutunun Süperhidrofobik Özelliğe Etkisi

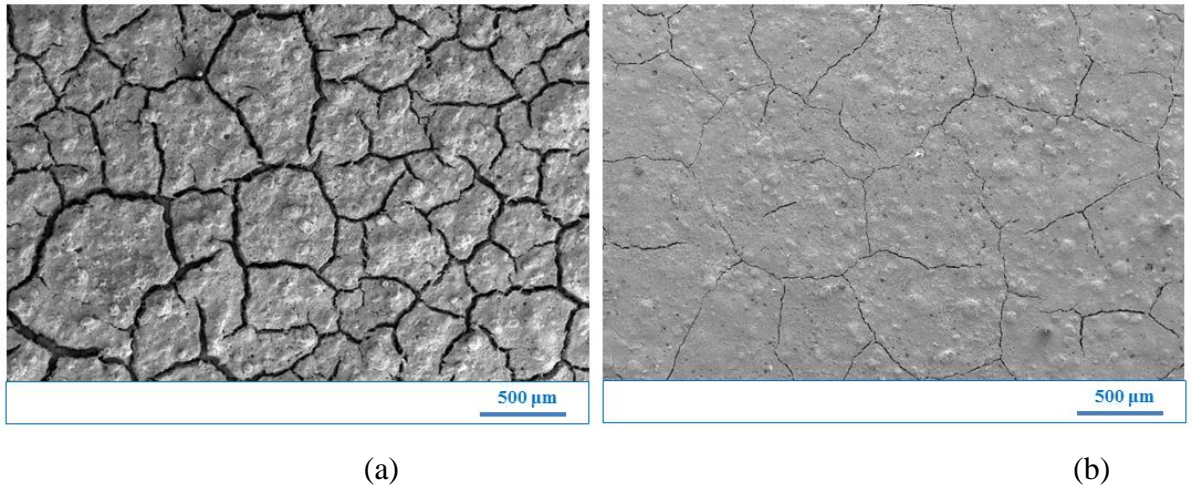
Ticari porselen karo sırası öğütülüp belli bir partikül boyutuna azaltıldıktan sonra içerisine farklı miktarlarda nano veya mikro çinko oksit (ZnO) tozu ilave edilerek sır kompozisyonu modifiye edilmiştir. Nano ZnO tozu katkılı sır kompozisyonları N1 ve N2 olarak, mikron boyutta ZnO tozu katkılı sır kompozisyonu M olarak kodlanmıştır (Çizelge 4.1).

Çizelge 4.1. Çalışmada hazırlanan sır kompozisyonları (hacimce %)

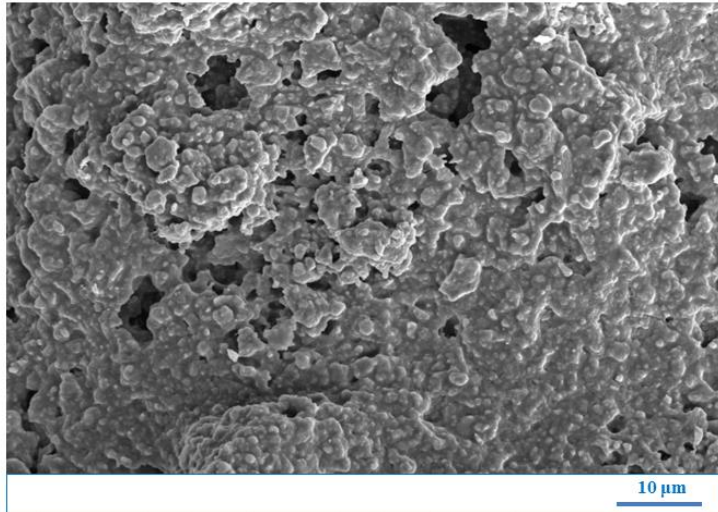
	S10/S2	M2	N1	N2
Ticari Sır	100	50	95	97.5
M- ZnO katkısı	0	50	0	0
N- ZnO katkısı	0	0	5	2.5

Pişirim sonrasında elde edilen yüzeyler önce göz ile inceleme yapılmıştır. M reçetesindeki sır kompozisyonu yüzeye uygulandığında yüzey mat görünümlüdür. Bu durum sinterlemenin tam anlamıyla gerçekleşmemiş olabileceğini göstermektedir. Su damlası yüzeyde hidrofilik etki göstererek yüzeyde yayılmaktadır. N1 reçetesi uygulanmış yüzeyde, kuruma sonrası bile kılcal çatlaklar vardır (Şekil 4.4a). Yüzey mat bir görünümde olup, sır tam anlamıyla olgunlaşmamıştır. Su damlası yüzeye damlatıldığında yüzeyin suyu emdiği gözlenmiştir. N2 reçetesi uygulanmış yüzeyde, yüzey yine mattır. Sır yeteri kadar olgunlaşmamıştır. Ancak N1 yüzeyinde gözlenen kılcal çatlak N2 yüzeyinde daha incedir (Şekil 4.4b). Yüzeyde su damlası N1 reçetesine göre daha uzun süre stabil kalmakta daha sonra suyu emmektedir. Çatlama problemi nano tozların yüzeye uygulandıktan sonra kuruma çekmesinin çok fazla olması ve

sinterlemenin etkisiyle bunun daha da artmasından kaynaklanmaktadır. N1 yüzeyinden yüksek büyütmelemlerde alınan görüntüler incelendiğinde nano boyuttaki çinko oksit tozlarının iyi bir şekilde dağılmadığı, yüzeyi homojen bir şekilde kaplamadığı ve boşlukların varlığı gözlenmiştir (Şekil 4.5). Tasarlanan kompozisyonlarda bu haliyle hedeflenen hidrofobik özellik elde edilememiştir.

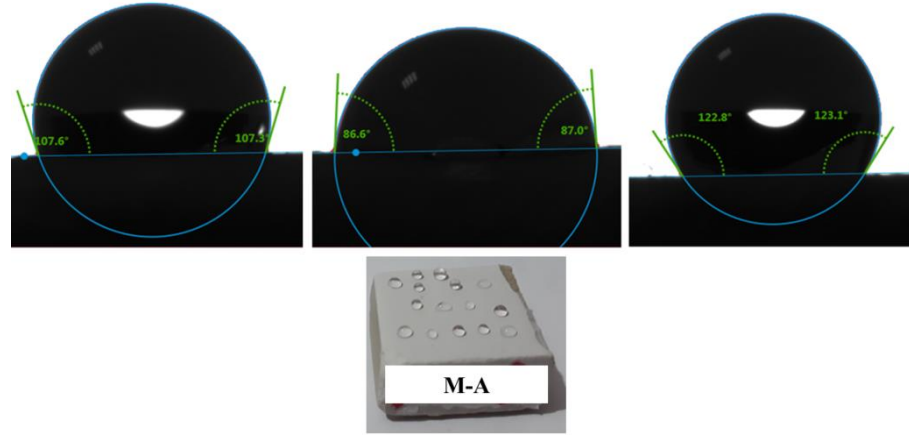


Şekil 4.4. Sinterleme sonrası (a) N1 ve (b) N2 yüzeylerinin SEM-SE görüntüsü (120x)

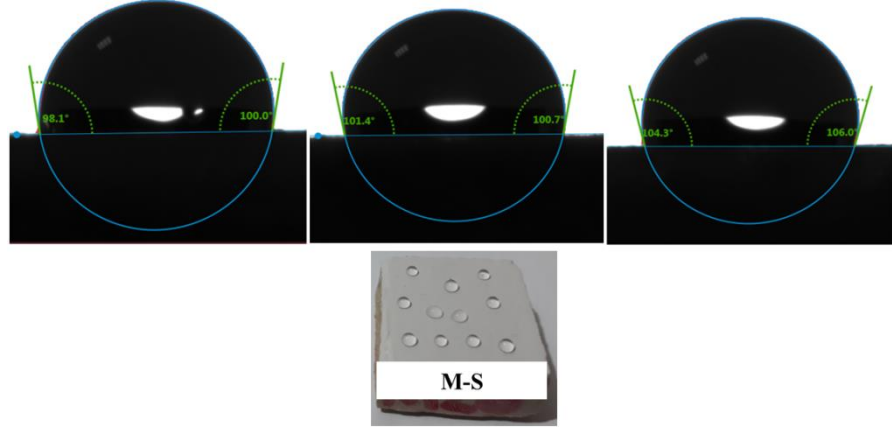


Şekil 4.5. Sinterleme sonrası N1 kompozisyonundaki sırn yüzeyde homojen dağılmaması ve nano ZnO tanelerinin topaklanması (5000x)

Bu nedenle yüzey enerjisini düşürmek ve yüzeydeki boşlukları kapatmak için iki farklı polimer (alkol ve su bazlı) ile kaplanarak temas açıları incelenmiştir. Mikron boyutta ZnO ilaveli M reçetesinin pişirildikten sonra yüzeyinin alkol bazlı polimer ile kaplanması sonrası S2 sır reçetesi (ZnO içermeyen) uygulanmış yüzeye kıyasla mikron boyutta ZnO ilavesinin hidrofobik özelliğe katkı sağlamadığı tespit edilmiştir. Elde edilen maksimum temas açısı 123° 'dir. Yüzeyde sır kompozisyonu homojen bir şekilde dağılmadığından farklı bölgelerde farklı temas açıları elde edilmiştir (Şekil 4.6). Bilindiği üzere hidrofobik özelliği sadece yüzey kimyası değil, yüzey pürüzlülüğünü de etkilediğinden değişik bölgelerde farklı temas açılarının elde edilmesine sebep olmuştur. M reçetesinin pişirildikten sonra yüzeyine su bazlı polimer ile kaplanması sonrası S2 sır reçetesi uygulanmış yüzeye kıyasla iyileşme olmadığı tespit edilmiştir. M-S yüzeyinin farklı bölgelerinden alınmış temas açı ölçümleri Şekil 4.7'de verilmektedir. Yüzeyin homojen olmaması temas açılarını önemli ölçüde değiştirmektedir. Alkol bazlı polimer kaplamasının su bazlı polimer kaplamasına göre daha yüksek temas açısı sağladığı tespit edilmiştir (122° (A) ve 104° (S)).

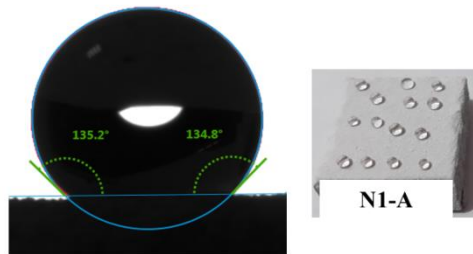


Şekil 4.6. S2 sıraına mikron boyutta ZnO tozu katkılı sır kompozisyonlarının yüzeye uygulanıp pişirim sonrası alkol bazlı polimer ile kaplandıktan sonraki su damlasının yüzeydeki davranışı



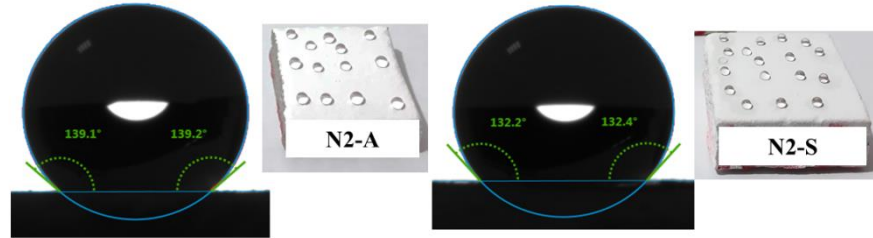
Şekil 4.7. S2 sırna mikron boyutta ZnO tozu katkılı sır kompozisyonlarının yüzeye uygulanıp pişirim sonrası su bazlı polimer ile kaplandıktan sonraki su damlasının yüzeydeki davranışı

Nano boyutta ZnO ilaveli N1 reçetesinin pişirildikten sonra yüzeyine alkol bazlı polimer ile kaplanması sonucu elde edilen yüzeyler Şekil 4.8’de verilmiştir. Kaplama yüzeye iyi tutunmuş, yüksek temas açısı (135°) elde edilmiş ve su damlası, histeri farkından dolayı yüzeyde hareket etmektedir. Hidrofobik etki sağlanmıştır ($90^\circ <$). Sır kompozisyonu aynı ve pişirilme rejimi de aynı olmasına rağmen, su bazlı polimerler ile kaplama sonrasında yüzeyin suyu emdiği gözlenmiştir. Su bazlı polimer yüzeydeki kılcal çatlaklar nedeniyle iyi kaplamadığı için yüzey suyu emerek ölçüm alınamamıştır.



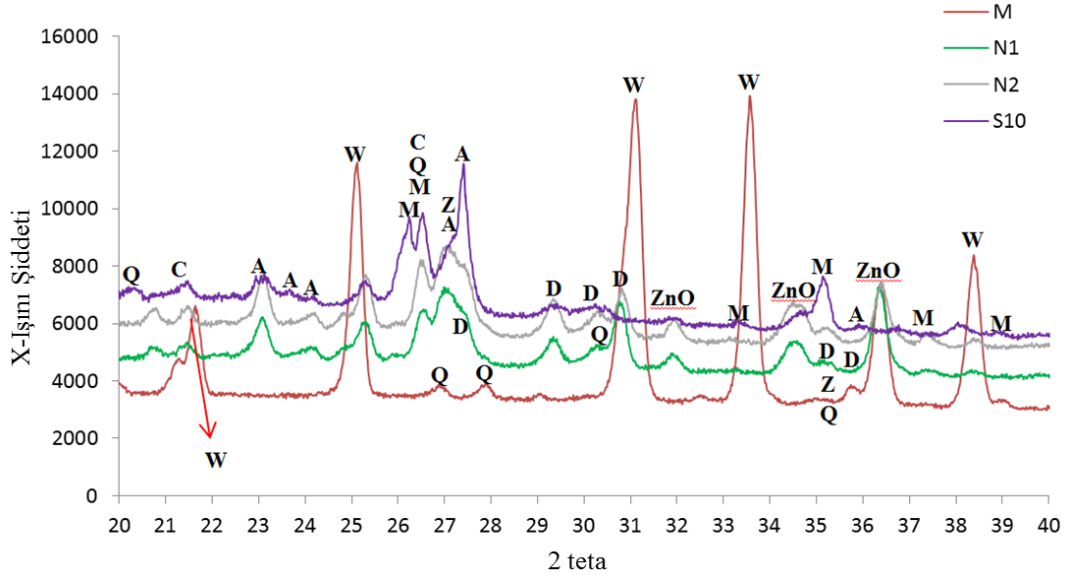
Şekil 4.8. S2 sırna nano boyutta ZnO tozu katkılı sır kompozisyonununun (N1) yüzeye uygulanıp pişirim sonrası alkol bazlı polimer ile kaplandıktan sonraki su damlasının yüzeydeki davranışı

Nano boyuttaki ZnO tozunun miktarının reçetede %5'den %2.5'e azaltılmasıyla hazırlanan kompozisyonun yüzeye uygulanıp pişirilmesi sonucu, yüzeyde oluşan kılcal çatlaklar incelmiştir (N2). Alkol bazlı polimer ile kaplanmış yüzeyin temas açısı 139° iken su bazlı polimer ile kaplanmış yüzeyin temas açısı 132° olarak ölçülmüştür (Şekil 4.9). Sonuçlar, alkol bazlı polimerin yüzeye daha iyi tutunarak daha yüksek temas açısını sağladığını göstermiştir.

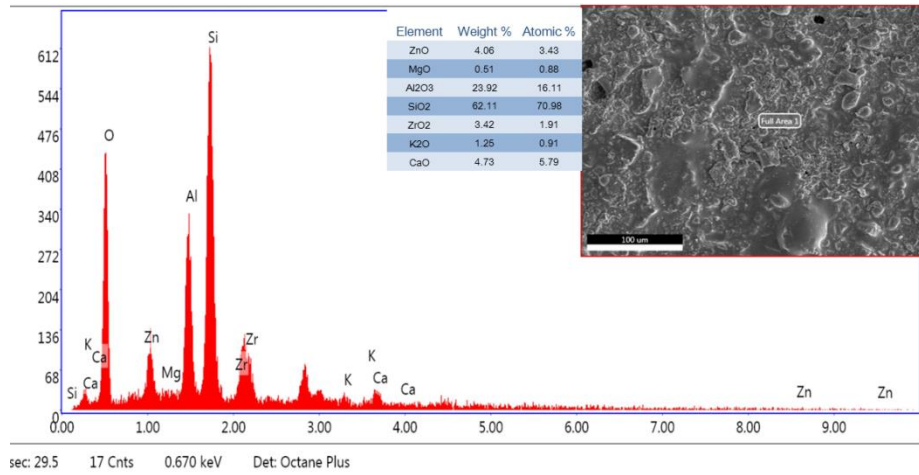


Şekil 4.9. S2 sırına nano boyutta ZnO tozu katkılı sır kompozisyonunun (N2) yüzeye uygulanıp pişirim sonrası alkol ve su bazlı polimer ile kaplandıktan sonraki su damlasının yüzeydeki davranışı

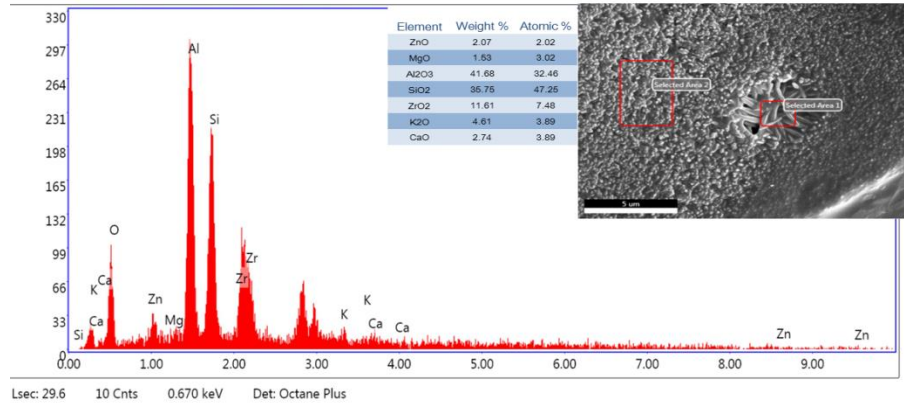
Sinterleme sonrası yüzeylerin XRD analizi yapıldığında Anortit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), Mullit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), Diopsit ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$), Zirkon (ZrSiO_4), Kuvars (SiO_2), Kristobalit (SiO_2), Zinsit (ZnO) ve Willemmit (Zn_2SiO_4) fazları tespit edilmiştir (Şekil 4.10). S10 yüzeyinde yani ticari porselen karo yüzeyinde mullit ve anortit başta olmak üzere diopsit, zirkon, kuvars ve kristobalit fazları gelişimi tespit edilmiştir. Numune yüzeyinden alınan EDX analizinde de fazların kimyasal bileşiminde bulunan Ca, K, Al, Si, O, Zr, Zn ve Mg elementleri tespit edilmiştir (Şekil 4.11). Öğütülmemiş ve ekstra ZnO katkısı yapılmamış ticari porselen karo sırnın (S10) içinde SiO_2 ve Al_2O_3 temel bileşenlerdir. Az miktarda ZnO, MgO, ZrO_2 , K_2O ve CaO ihtiva etmektedir. ZnO genelde sır içerisine parlaklığı arttırmak ve sır çatlağını önlemek amacıyla ilave edilmektedir. Yüzeyde ayrıca iğnemsiz mullit kristalleri gelişimi oldukça belirgindir (Şekil 4.12,13).



Şekil 4.10. Yüzeylerden alınan XRD spektrumu (A: anorit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), D: Diopsit ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$), Z: Zirkon (ZrSiO_4), Q: Kuvars (SiO_2), M: Mullit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), C: Kristobalit (SiO_2), ZnO: Zinsit (ZnO) ve W: Willemit (Zn_2SiO_4))

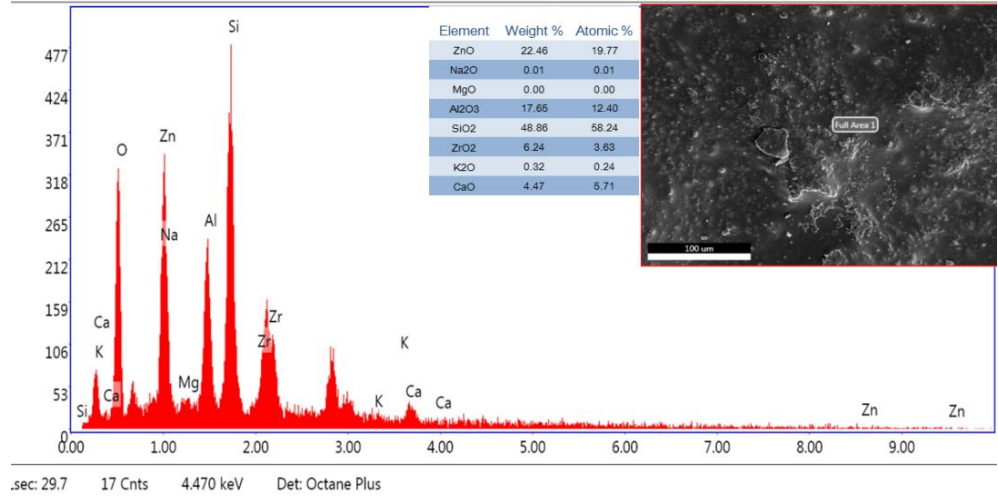


Şekil 4.11. S10 yüzeyinden alınan SEM-EDX alan analizi



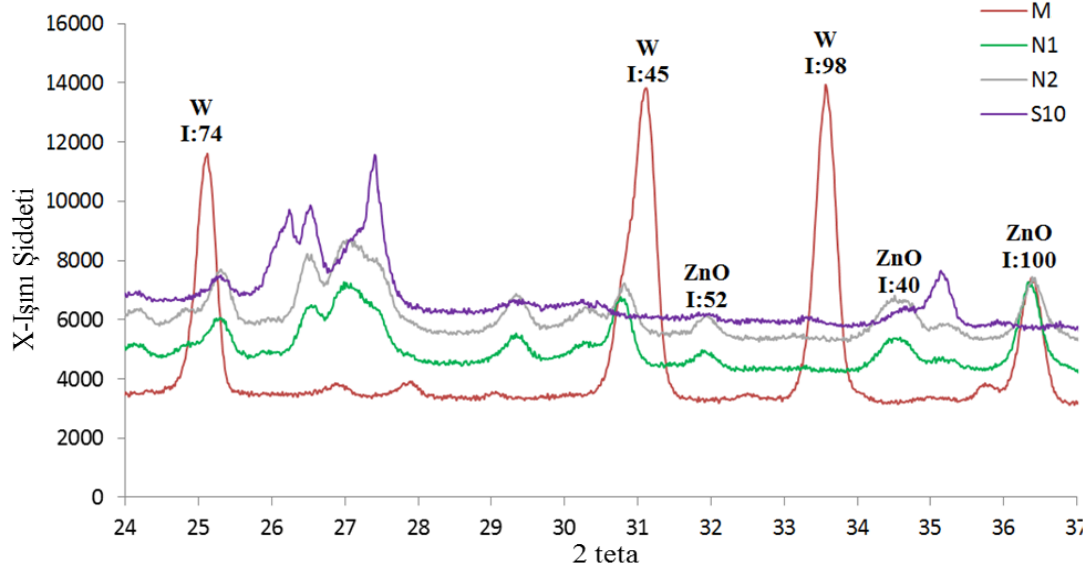
Şekil 4.12. S10 yüzeyindeki iğnemsiz kristallerden alınan SEM-EDX alan analizi

Sır alümina bilyalarla öğütülerek içerisine mikron boyutta hacimce %50 ZnO ilavesi (M) sonrasında SEM-EDX analizi sonucuna göre ZnO miktarı %22.46'ya ulaşmıştır (Şekil 4.13). SiO₂ miktarı %62.11'den %48.86'ya azalmış ve Al₂O₃ miktarı da %23.92'den %17.65'e azalmıştır. ZrO₂ miktarı yaklaşık iki kat artarak %3.42'den %6.24'e ulaşmıştır. CaO miktarı değişmemiş (% 4.73 vs %4.47) ve K₂O miktarı %1.25'den %0.32'ye azalmıştır. XRD analizi ile SEM-EDX analizi sonuçları birbirini teyit etmektedir. S10 yüzeyinde mullit (3Al₂O₃.2SiO₂) temel fazlardan iken M yüzeyinde mullitin en şiddetli pikinin olduğu 2θ: 26.31' de pik gözlenmemiştir. XRD analizinde de Willemite, Anortit, Zirkon, Kuvars ve Kristobalit fazlarına ait pikler tespit edilmiştir. Mikron boyuttaki çinko oksit tozu silika ile reaksiyona girerek wilmenit fazı (Zn₂SiO₄) gelişmiştir. Yani ZnO fazı kararlı değildir.



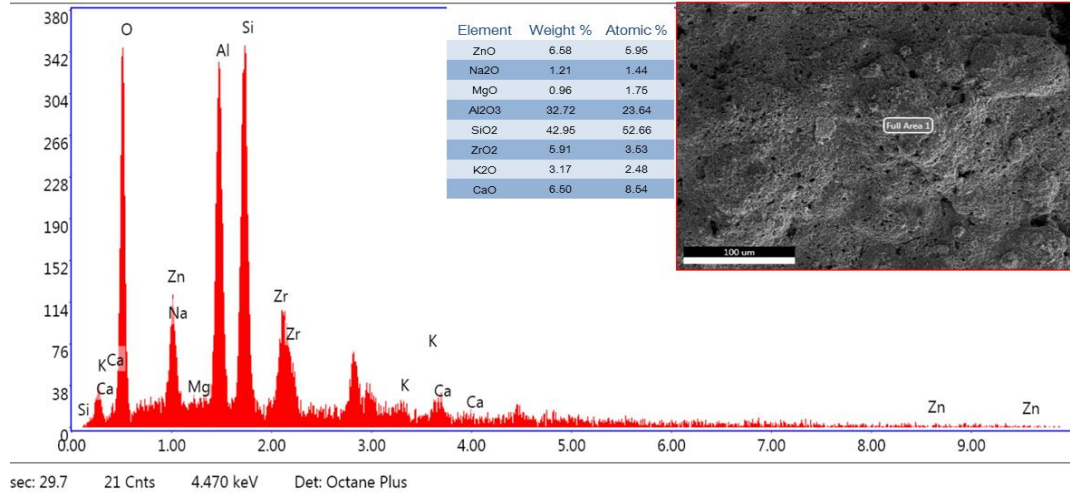
Şekil 4.13. M sırtı ile kaplı yüzeyin SEM-EDX spektrumu

Çinko oksit tozunun ilavesiyle tozun partikül boyutuna bağlı olarak zinsit ve willemite faz gelişimleri gözlenmiştir. Mikron boyutta çinko oksit tozu willemite fazı oluşumunu sağlarken, nano boyutta çinko oksit tozu stabil kalarak zinsit (ZnO) fazı olarak gözlenmiştir (Şekil 4.14). Yapılan çalışmada farklı miktarlarda (hac. %5 ve 2.5) nano çinko oksit tozu ilavesine rağmen pik şiddetlerinde kayda değer bir değişim gözlenmemiştir. Daha önceden yaptığımız metalik çinko oksit tozunun duvar karosu sırtı içerisine katılarak modifiye edilmesi çalışmasında ısı işlem sıcaklığına bağlı olarak zinsit ve willemite fazlarının gelişimi tespit edilmişti. Zinsit fazı hidrofobik etki sağlarken, willemite fazı hidrofobikliği olumsuz etkilemiştir (Özcan vd. (2018)).

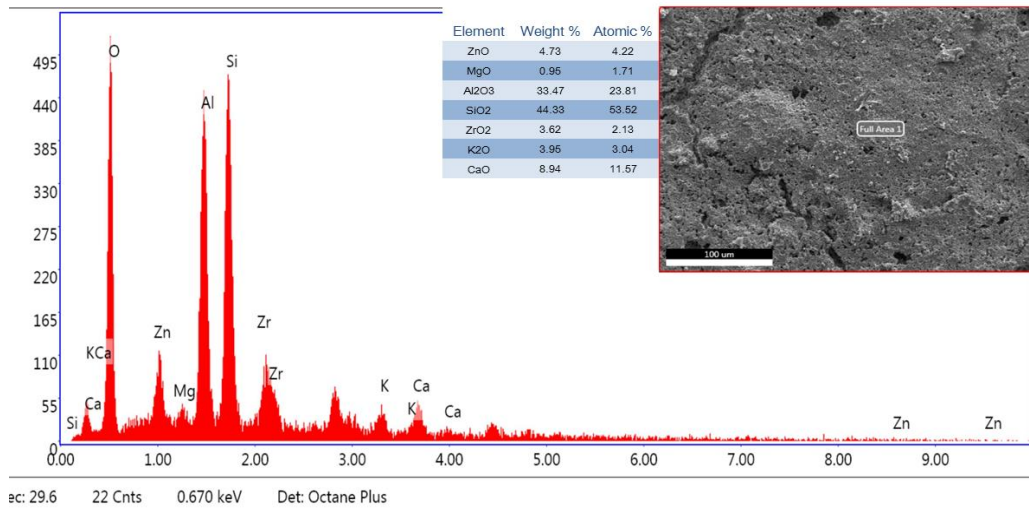


Şekil 4.14. Willemit ve Zinsit fazlarının en şiddetli ilk 3 pikinin XRD spektrumunda gösterimi

ZnO miktarı %50'den %5 ve 2.5'e azaltılarak nano boyutta toz ilavesi yapıldığında SEM-EDX analizine göre ZnO miktarları %22.46'dan %6.58 (N1) ve %4.73'e (N2) azalmıştır (Şekil 4.15 ve 16). N1 ve N2 yüzeylerinde eşit miktarda MgO vardır (%0.96 ve 0.95). SiO₂ ve Al₂O₃ miktarları da benzerdir (~%33 ve ~%43). ZrO₂ miktarı N1 yüzeyinde %5.91 iken N2 yüzeyinde azalarak %3.62 olarak tespit edilmiştir. K₂O ve CaO miktarları N2 kompozisyonunda N1'e göre nispeten yüksektir (%3.17 ve 3.95; 6.5 ve 8.94). N1 yüzeyinde %1.21 Na₂O var iken N2 yüzeyinde analiz edilen bölgede tespit edilememiştir. Yapılan XRD analizinde de her iki yüzeyde de aynı fazlar (Zinsit, Diopsit (g), Anortit, Zirkon, Kuvars, Mullit (çz) ve Kristobalit) tespit edilmiştir.



Şekil 4.15. N1 sırtı ile kaplı yüzeyin SEM-EDX spektrumu



Şekil 4.16. N1 sırtı ile kaplı yüzeyin SEM-EDX spektrumu

Yüzeyler SEM ve XRD ile analiz edilerek faz ve yüzey topografyasının hidrofobik özelliğe etkisi araştırılmış ve Çizelge 4.2’de sonuçlar özetlenmiştir. Kaplama yapılmaksızın yüzey hidrofobik özelliği incelendiğinde uygulanan proses koşullarında çinko oksit ilavesinin hidrofobik özelliğe etkisi görünmemiştir. Bunun nedeni çinko oksit tozlarının yüzeyde homojen dağılmaması ve yüzeyi iyi kaplamamasından kaynaklanmaktadır. Yüzeydeki hatalar yüzeyin suyu emmesine sebep olduğu için temas açısı ölçümleri alınamamıştır. Polimer ile kaplanmış yüzeylerin hidrofobik özellikleri ise zinsit fazı gelişimi sağlanan N1 ve N2 yüzeylerinde oldukça yüksek (135 ve 139°)

temas açılarının elde edilmiş olması zinsit fazının hidrofobik özelliğe olumlu etkisi olacağını göstermiştir. Wilmenit fazının gelişimi yüzeyin hidrofobik özelliğine katkı sağlamamıştır.

Çizelge 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	SEM-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 Kristobalit	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) Kristobalit	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 alınamamıştır.	Zinsit Diopsit (g) Anortit Zirkon Kuars Mullit (çz) Kristobalit	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) Kristobalit	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



T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
HAZIRLAMA VE DEĞERLENDİRME YÖNERGESİ
SONUÇ RAPORU

Deneysel çalışmalar sonucunda mikron boyutta çinko oksit tozunun hidrofobikliğe katkısı olmadığı, silisyum ile reaksiyona girerek willemit fazının (Zn_2SiO_4) gelişimini sağladığı görülmüştür. Nano çinko oksit katkısı ise hidrofobikliğe olumlu etki sağlamış ve zinsit (ZnO) fazını kararlı kılmıştır. Hacimce %5 nano çinko oksit tozu katkılı N1 yüzeyinde kuruma esnasında bile derin çatlak oluşumları gözlenmiştir.

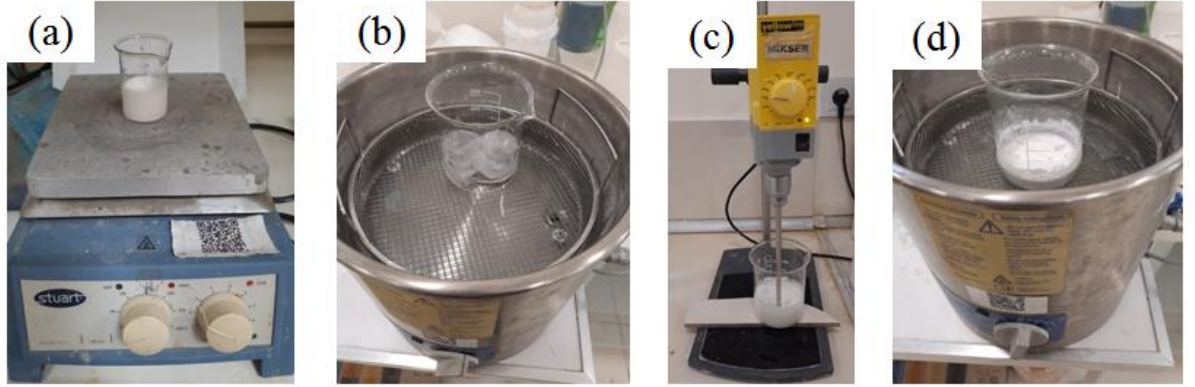
4.2.2. Nano ZnO Tozları ile Yeni Kompozisyon Tasarımları ve Yüzey Çatlaklarının Engellenmesine Yönelik Yapılan Çalışmalar

Daha önce bahsettiğimiz üzere ticari porselen karo sırası içerisinde diğer ilaveler ile aynı anda farklı miktarlarda (%5 hac. ve %2.5 hac.) nano çinko oksit (ZnO) tozu ilave edilerek sır kompozisyonu modifiye edilmişti. Hacimce %5 nano ZnO tozu ilave edilmiş sır uygulaması sonrası kuruma sonrası bile yüzeyde kılcal çatlaklar gözlenmiş ve su damlası yüzeye damlatıldığında yüzeyin suyu emdiği gözlenmişti. Hacimce %2.5 nano ZnO tozu ilave edilmiş sıranın yüzeye uygulanıp pişirim sonrası yine ince kılcal çatlak oluşumu gözlenmişti, ancak oluşan çatlaklar daha ince (Şekil 4.17 a,b) ve yüzeyde su damlası daha uzun süre stabil kalmakta daha sonra suyu emmektedir. Yüzeyden yüksek büyütmelemlerde alınan görüntüler incelendiğinde nano boyuttaki çinko oksit tozlarının iyi bir şekilde dağılmadığı, yüzeyi homojen bir şekilde kaplamadığı ve boşlukların varlığı gözlenmişti. *ZnO'nin kendinden hidrofobik özellik etkisini gözlemlemek amacıyla ilk önce yüzey çatlaklarının önlenmesi gerekmektedir.* Bu nedenle yapılan çalışmada yüzey çatlaklarını önlemek için yöntemler geliştirilmiş ve yüzey özelliklerine etkileri tartışılmıştır.



Şekil 4.17. (a) Hacimce %5 ve (b,c) %2.5 nano ZnO katkılı yüzeylerin SEM-SE görüntüsü (c) topaklanmış nano ZnO taneleri

Yüzey çatlaklarını engellemek amacıyla ticari porselen karo sırası içerisine hacimce %2.5 nano ZnO (d_{50} : 20 nm, %99.90 saf, EgeNanotek, Türkiye) farklı ortamda dağıtıldıktan sonra ilave edilmiştir. Nano tozların dağıtma işlemi için STPP ve Darvan-C olmak üzere iki farklı türde dağıtıcı kullanılmış ve dağıtıcının etkisi araştırılmıştır. STPP kullanılarak hazırlanan sır kompozisyonu “S” olarak kodlanmış, Darvan-C kullanılarak hazırlanan sır kompozisyonu ise “D” olarak kodlanmıştır. Sonuçların güvenilirliği için her kompozisyondan 4 adet numune yüzeyine uygulama yapılmıştır. 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 sır kompozisyonu ayarlanarak, mikserde karıştırma işlemi yapılmıştır. Sonrasında nano ZnO ile modifiye edilmiş sır, ultrasonik banyoda 60 dk. tutularak sırlama için hazır hale getirilmiştir. İşlem basamaklarının görselleri Şekil 4.18’de verilmektedir.



Şekil 4.18. İşlem basamaklarının görselleri, (a) nano ZnO tozlarının manyetik karıştırıcıda karıştırılması, (b) ultrasonik banyo, (c) sır karışımının mikserde karıştırılması ve (d) ultrasonik banyoda tutulması

Porselen ham karo bünyelerden 30x30 mm ebatında kesilerek numuneler/altlıklar hazırlanmıştır. 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 kat sır uygulaması yapılmıştır. Etüvde kurutma işlemi 110°C’de 30 dk. süre ile yapılmış ve yüzeyler incelenmiştir. Pişirim işlemi Seranit firmasının ticari porselen karoları pişirdiği sıcaklıkta (~1210°C’de 55 dakika süre ile) yapılmıştır. Pişirim sonrası numune yüzeyleri göz ile inceleme yapılmıştır. Elde edilen yüzeylerin temas açıları Kruss marka DSA-25 model temas açısı ölçüm cihazı kullanılarak ölçülmüştür. X-Işınları Difraksiyon (XRD) Cihazı ile yüzeylerin faz analizi, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Mikroyapı Analizi ve EDX ile Kimyasal Analiz incelemelerinde bulunulmuştur.

Nano tozların dağıtma işlemi için STPP ve Darvan-C olmak üzere iki farklı türde dağıtıcı kullanılmış ve dağıtıcının nano çinko oksit tozlarını dağıtmadaki etkisi

araştırılmıştır. Sonuçların güvenilirliği için her kompozisyondan 4 adet numune yüzeyine uygulama yapılmıştır. Sır kompozisyonlarının yüzeye uygulanıp kurutma işleminden ve pişirme işlemlerinden sonra her iki yüzeyde de çatlama problemi gözlenmemiştir (Şekil 4.19).



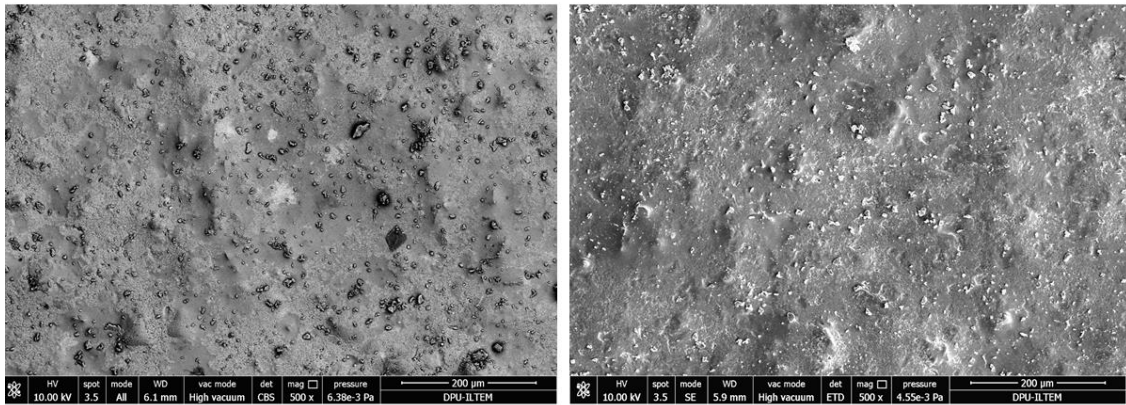
Şekil 4.19. Sır kompozisyonlarının yüzeye uygulanıp kurutma işleminden ve pişirme işlemlerinden sonra yüzey özellikleri (çatlama gözlenmemiştir)

STPP ve Darvan-C dağıtıcılarının her ikisinin de nano çinko oksit tozlarının dağıtılmasında etkili olduğu, yüzeye su damlatıldığında suyu emmediği ve her bölgesinde aynı davranışı sergilediği ilk gözlemlerdir (Şekil 4.20).



Şekil 4.20. (a) S ve (b) D kodlu yüzeylerde su damlasının davranışı

Daha önceden yaptığımız çalışmada nano ZnO tozu sır içerisine diğer bileşenler ile birlikte ilave edilmiş ve SEM incelemeleri sonrası nano tozların iyi dağılmadığı ve topaklandığı gözlenmiş ve yüzeyde ince kılcal çatlaklar oluşmuştu. Yüzey çatlaklarını engellemek amacıyla nano ZnO tozları farklı ortamda dağıtıldıktan sonra ilave edilmiştir. Yapılan SEM incelemeleri sonrasında her iki dağıtıcının kullanımıyla proseste yapılan değişiklik ile yüzeyde çatlak oluşumuna rastlanmamıştır (Şekil 4.21).

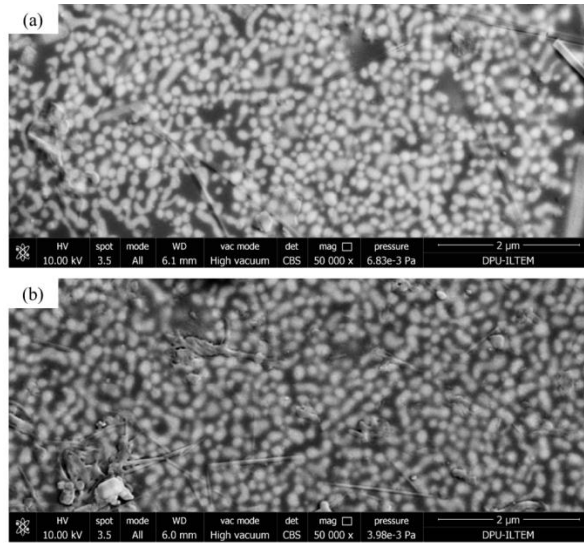


(a)

(b)

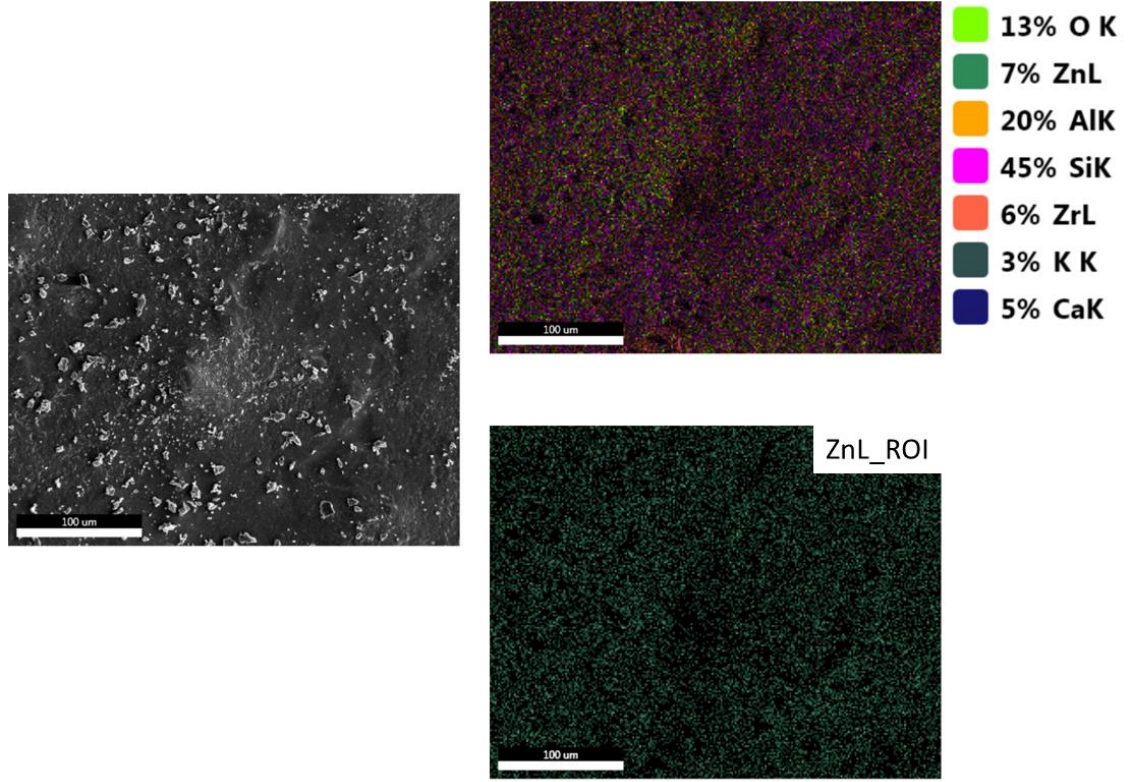
Şekil 4.21. Nano ZnO tozları farklı ortamda (a) STPP , (b) Darvan-C ile dağıtıldıktan sonra sır kompozisyonuna ilave edilmesiyle pişirim sonrası yüzey gelişimi

Büyük büyütmelerde (50.000x) alınan taramalı elektron mikroskobu geri yansıyan görüntüsünde nano çinko tanelerinin hem STPP hem de Darvan-C tipi dağıtıcılar kullanıldığında yüzeyde homojen bir şekilde dağıldığı gözlenmiştir (Şekil 4.22). Her iki dağıtıcı türü de nano çinko oksit tanelerini dağıtmada etkili olmuştur.

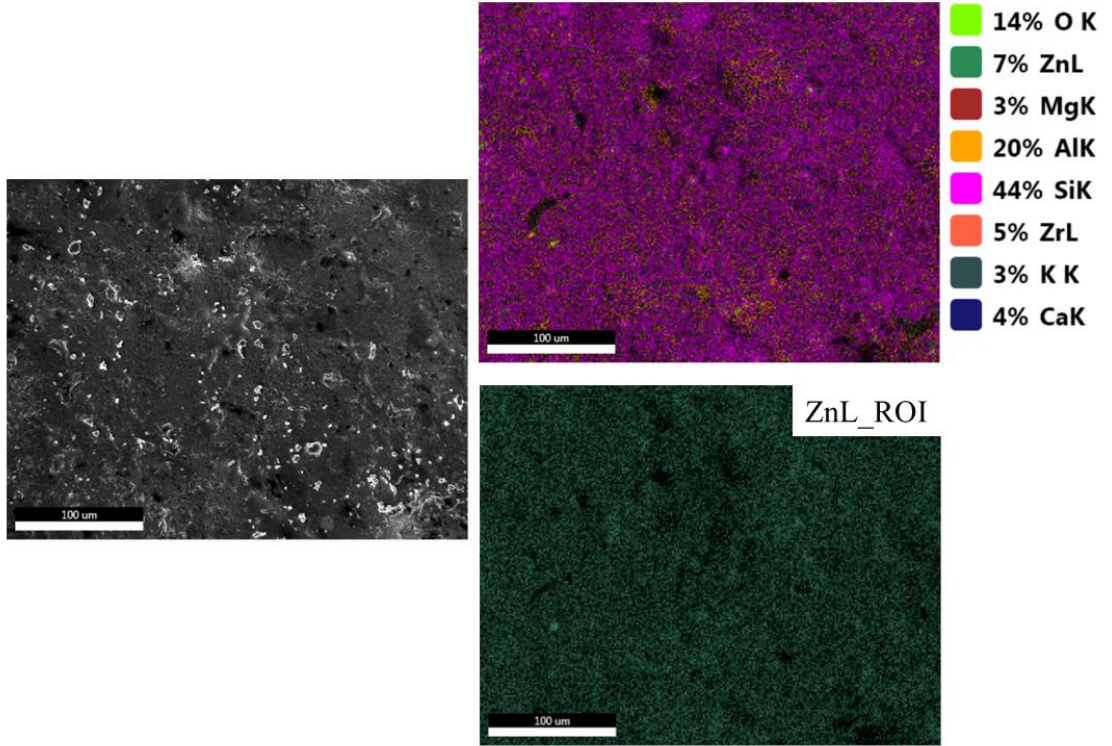


Şekil 4.22. Farklı dağıtıcılar kullanılarak nano çinko oksit tanelerinin yüzeyde dağılımını gösteren SEM-BSE görüntüleri (a) STPP, (b) Darvan-C

Nano çinko oksit tanelerinin yüzeyde homojen dağılımı ispatlamak için Taramalı elektron mikroskobu EDX –haritalama analizi tekniği kullanılmıştır. S ve D kodlu yüzeylere ait analiz sonuçları sırasıyla Şekil 4.23 ve 4.24’de verilmiştir. Koyu yeşil renkli olan bölgeler Zn elementine ait olup nano çinko oksit tanelerinin yüzeyde homojen dağıldığı bu teknik ile de desteklenmiştir.

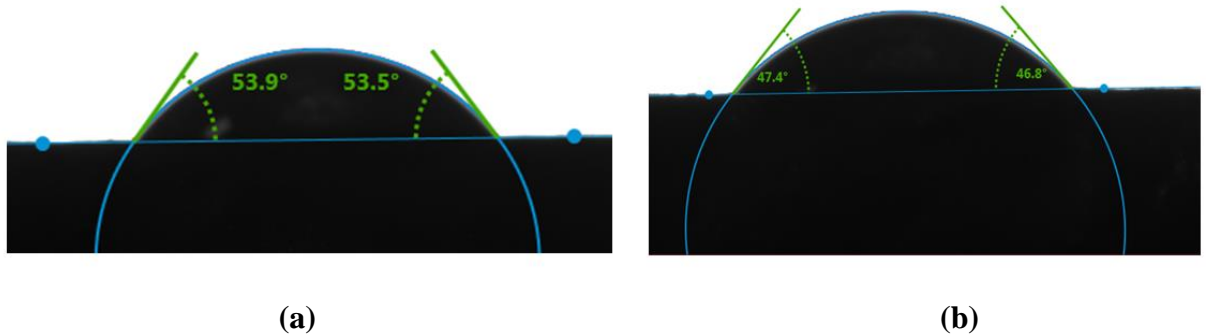


Şekil 4.23. STPP kullanılarak nano çinko oksit tanelerinin yüzeyde dağılımını gösteren SEM-EDX haritalama analizi



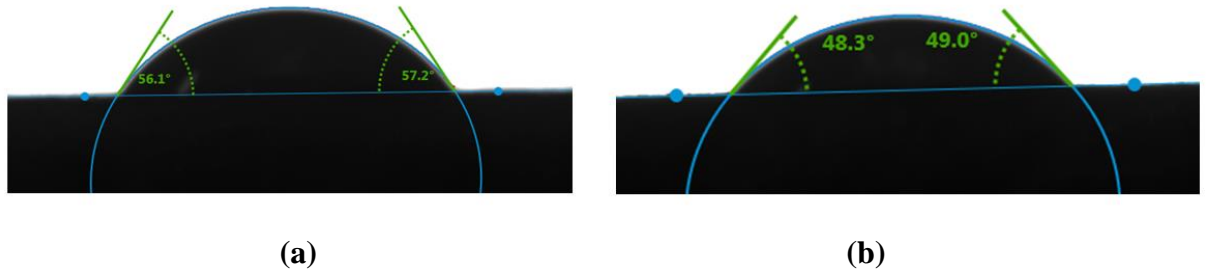
Şekil 4.24. Darvan-C kullanılarak nano çinko oksit tanelerinin yüzeyde dağılımını gösteren SEM-EDX haritalama analizi

Pişirim sonrası her sır kompozisyonu için 2 numuneden ve her numunenin yüzeyinden 5 farklı noktadan (köşelerden ve merkezden) olmak üzere toplam 10 adet temas açısı ölçümü yapılmıştır. S kodlu numunenin yüzeyinden elde edilen en yüksek temas açısı değeri $\sim 54^\circ$ iken en düşük temas açısı değeri 47° olarak elde edilmiştir (Şekil 4.25).



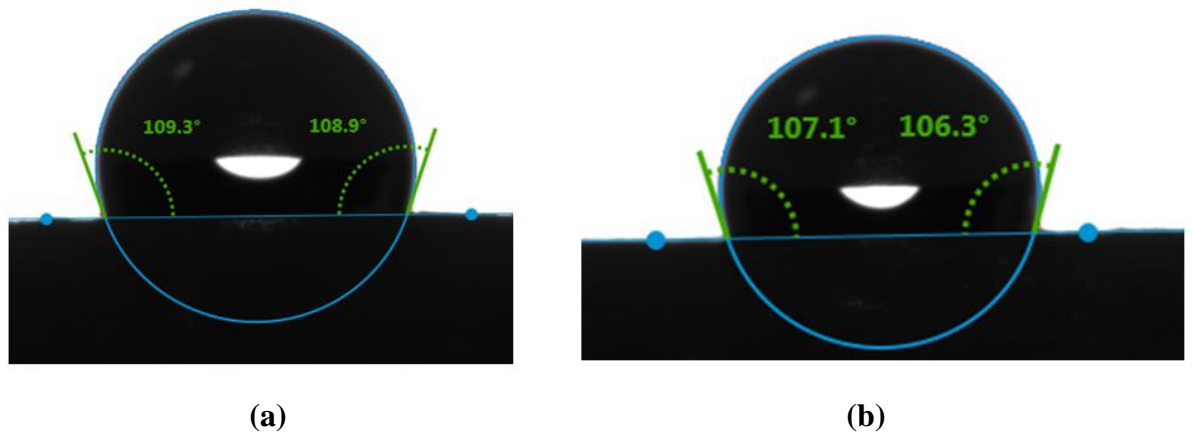
Şekil 4.25. S kodlu yüzeyden elde edilen (a) en yüksek (54°) ve (b) en düşük (47°) temas açıları

D kodlu numunenin yüzeyinden elde edilen en yüksek temas açısı değeri $\sim 57^\circ$ iken en düşük temas açısı değeri 48° olarak elde edilmiştir (Şekil 4.26). Elde edilen değerler S kodlu yüzey ile benzerdir. Bu durum nano tozların iyi bir şekilde dağıldığını ve yüzeyin homojen olduğunu göstermektedir. Ancak çinko oksit kendinden hidrofobik özellik etkisini göstermemektedir.



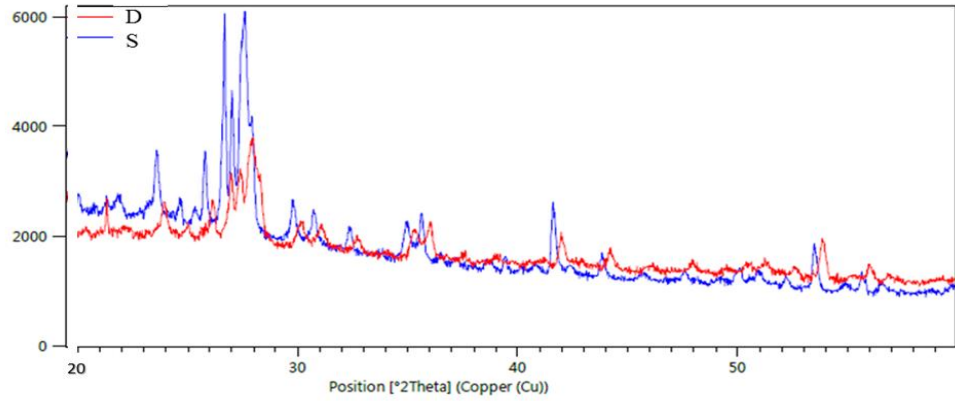
Şekil 4.26. S kodlu yüzeyden elde edilen (a) en yüksek (57°) ve (b) en düşük (48°) temas açıları

Bu nedenle yüzeyler polimer solüsyon ile kaplanarak yüzey kimyası değiştirilerek temas açıları ölçülmüştür. Polimer kaplamanın her iki yüzeyde de olumlu etkisi olduğu ve temas açısını $\sim 110^\circ$ 'ye kadar çıkmış ve hidrofobik özellik sergilemektedir (Şekil 4.27).



Şekil 4.27. Polimer kaplanmış yüzeylerin temas açıları (a) S kodlu yüzey, (b) D kodlu yüzey

XRD cihazı ile yüzeylerin faz gelişimi incelenmiştir. Yüzeylerde yüksek oranda Anortit fazı ile birlikte, Zirkon, Zinsit, Kuvars, Diopsit, Mullit, Kristobalit ve az miktarda Kalsiyum silisid fazları tespit edilmiştir (Şekil 4.28).



Peak List
Zincite; 98-016-6357
Mullite; 98-006-6451
Diopside; 98-010-0741
Quartz low; 98-007-1393
Cristobalite alpha; 98-018-0903
Calcium Silicide (1/2) - Hp II; 98-015-4433
Anorthite; 98-020-2712

Şekil 4.28. S ve D kodlu yüzeylerde faz gelişimini gösteren faz analizi grafiği ve olası fazlar

Yapılan çalışmada çinko oksidin kendinden hidrofobik özelliğinden faydalanmak için nano çinko oksit katkılı sırlar geliştirilmiş, prosesin ve dağıtıcı türünün yüzey özelliklerine etkisi araştırılmıştır. 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. XRD analizi sonrasında Zinsit, Diopsit, Anortit, Zirkon, Kuvars, Mullit ve Kristobalit fazları tespit edilmiştir. Temas açısı ölçümleri



T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
HAZIRLAMA VE DEĞERLENDİRME YÖNERGESİ
SONUÇ RAPORU

sonrasında $\sim 50^\circ$ temas açısı elde edilmiş ve polimer ile kaplama sonrası temas açısı $\sim 110^\circ$ 'ye artmıştır.

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

Bu 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 (Şekil 4.29) ölçülmüştür. İnsan gözünün renkleri algılama işlemini matematiksel olarak simüle edebilmek amacıyla bir takım hesaplar ile elde edilen ve renk farklılıklarını ortaya koymak için LAB değerleri geliştirmiştir. L*a*b* renk değerleri, 3-boyutlu renk koordinatları aşağıda sıralanmıştır:

L* – Açıklık (lightness) koordinatı (L*=0 siyahı gösterir ve L*=100 beyaz)

a* – kırmızı/yeşil koordinatıdır, +a* kırmızıyı, – a* ise yeşili belirtir

b* – sarı/mavi koordinatıdır ve +b* sarıyı, -b* ise maviyi belirtir.



Şekil 4.29. Konica-Minolta marka renk ölçüm cihazı

ΔE değeri (renk farklılığı), iki farklı bölgeden alınan, ya da standart yüzey ile denenerek elde edilen yüzey arasındaki renk farkını ifade etmek için kullanılan istatistiksel bir metottur. ΔE değeri ne kadar yüksek olursa renk doğruluğu o kadar düşük ya da renk farklılığı o kadar fazla olur. ΔE değeri, aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanmaktadır (Özcan, 2008).

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

Eşitlikte,

Orijinal rengin değeri= L_1, a_1, b_1

Karşılaştırılacak rengin değeri= L_2, a_2, b_2

Yüzeylerin ΔE değerleri yorumlanırken aşağıdaki Çizelge 4.3 kullanılmıştır.

Çizelge 4.3. ΔE değerlerinin yorumunda kullanılan rakamsal ifadelerin gösterimi

$\Delta E < 1$	ayırt edilemez fark
$1 \leq \Delta E < 2$	son derece küçük fark, sadece eğitimli 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 plus model cihaz yardımıyla belirlenmiştir (Şekil 4.30). Yüzey parlaklığının ya da test edilecek bir yüzey tarafından yansıyan ışık yoğunluğunun sayısal olarak belirlenmesi için kullanılan bir cihazdır. Bu cihazla, ölçüm yapılan yüzeye belirli bir açıyla ışık gönderilmekte ve ışığın geri gelme açısına göre yüzeyin parlaklığı sayısal olarak belirlenmektedir (Görgülü & Ceylanoğlu, 2001). Cihazla 20°, 60°, 85°'lik açılarda ölçüm yapılabilmektedir. 60°'de yapılan parlaklık ölçümlerine göre yüzeyler mat, yarı mat, yarı parlak, parlak ve çok parlak gibi sınıflara ayrılmaktadır (Çizelge 4.4).

Çizelge 4.4. 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 4.30. Konica-Minolta marka Multi Gloss 268 plus model parlaklık ölçüm cihazı









Elde edilen yüzeylerin temas açıları Kruss marka DSA-25 model temas açısı ölçüm cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Panalytical marka Empyrean model X-ışınları cihazı yardımıyla $CuK\alpha$ ışıması 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.

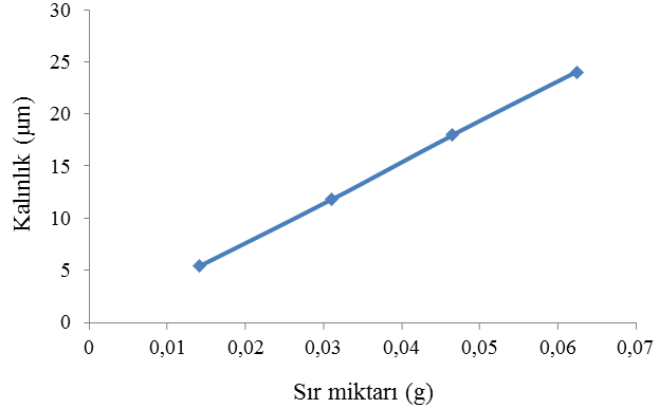
Yapılan çalışmada porselen karo (PK) sırtı ve dağıtıcı olarak Darvan-C kullanılarak dağıtılan nano ZnO tozu modifiyeli sır kompozisyonu hazırlanmış ve 1, 2, 4 ve 6 kat yüzeye spreyle kaplama işlemi yapılmıştır. Pişirim öncesinde ve sonrasında tek ve çift kat atılan yüzeylerde kuruma sonrasında ve pişme sonrasında çatlama problemi ile karşılaşılmamıştır (Çizelge 4.5).

Dört kat sır uygulama sonrası sır kalınlığı 18 μm olarak hesaplanmış, kuruma sonrasında ince kılcal çatlaklar gözlenmiş ve pişme sonrasında ise sır toplanmıştır. Altı kat sır uygulama sonrası sır kalınlığı 24 μm olarak hesaplanmış, kuruma sonrasında derin çatlaklar gözlenmiş ve pişme sonrasında ise sır toplanması gözlenmiştir. Uygulanan sır miktarına karşılık sır kalınlığı grafiği Şekil 4.31'de verilmiştir. Sır miktarı ile kalınlık arasında lineer bir ilişki olduğu görülmüştür. Ayrıca sır kalınlığını

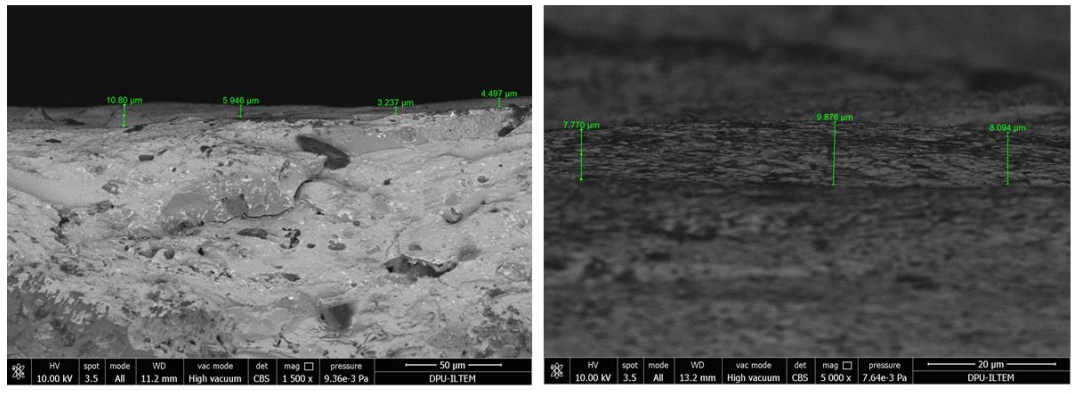
belirlemek için SEM-BSE dedektörü ile sır kalınlığı tespit edilmiştir (Şekil 4.32). SEM ile farklı bölgelerden alınan kalınlık ölçümlerine göre tek sır tabakası kalınlığı ortalama $\sim 6 \mu\text{m}$ ve çift kat sır uygulama kalınlığı $\sim 9 \mu\text{m}$ olarak belirlenmiş ve yapılan teorik hesaplamalar ile sonuçlar uyumludur.

Çizelge 4.5. 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 4.31. Uygulanan sır miktarına karşılık elde edilen sır kalınlığı değerleri



(a)

(b)

Şekil 4.32. SEM-BSE dedektörü ile ölçülmüş sır kalınlıkları (a) tek kat, (b) çift kat sır uygulanan yüzey

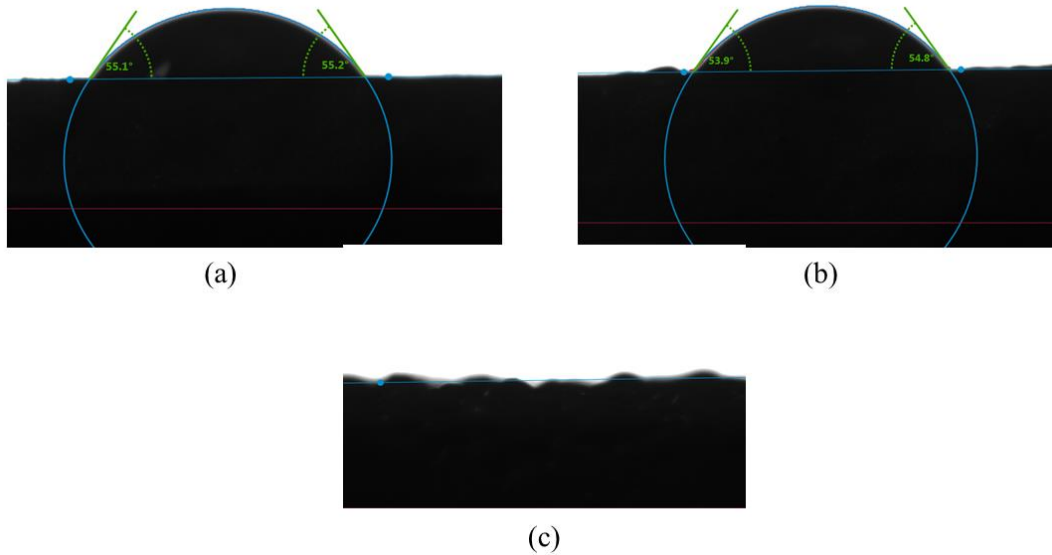
Tek ve çift kat sır uygulanmış yüzeylerin Lab değerleri birbirine yakın olup, L değerleri $86,79 \pm 0,18$ ile $84,83 \pm 0,22$, a değeri $0,35 \pm 0,01$ ile $0,54 \pm 0,02$, b değeri $3,59 \pm 0,01$ ile $3,58 \pm 0,02$ arasındadır. ΔE renk değerinin 1,9692 olduğu hesaplanmış olup tek ve çift katmalı sırlı yüzeylere ait renk-ton farkının normal bir gözün algılayacağı sınırların altında olduğu tespit edilmiştir. Parlaklık sonuçları incelendiğinde tek ve çift kat 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 (Çizelge 4.6).

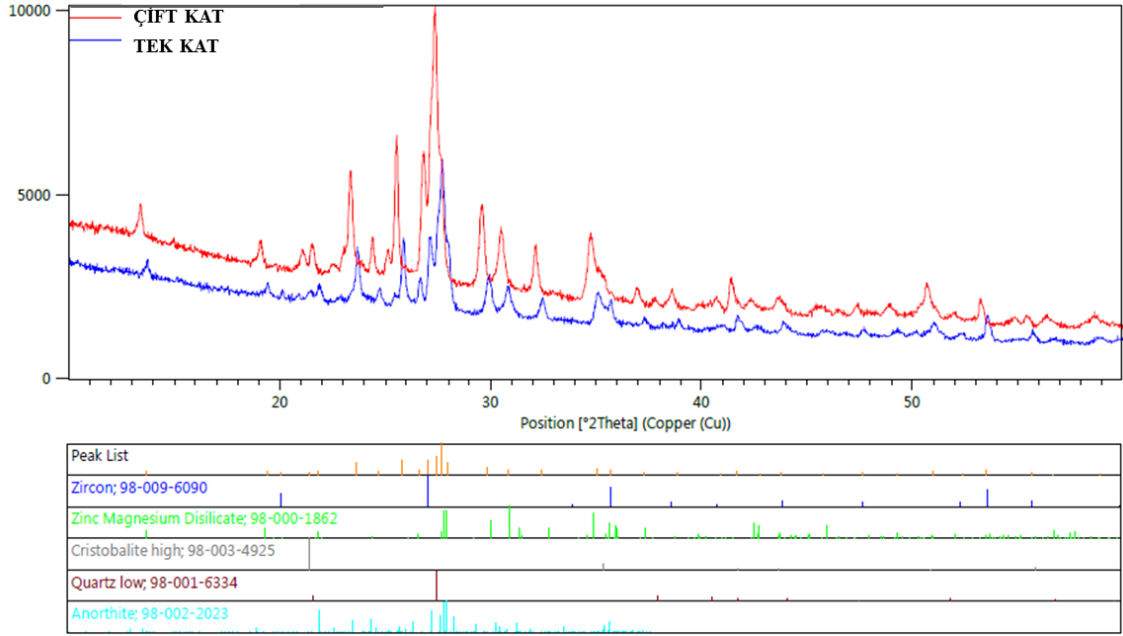
Çizelge 4.6. Tek ve çift kat sır uygulanmış yüzeylerin renk ve parlaklık ölçüm sonuçları

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

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 (Şekil 4.33). Tek ve çift kat sır uygulanmış yüzeylerden faz analizi yapıldığında, zirkon, çinko magnezyum disilikat, kristobalit, kuvars ve anortit fazları tespit edilmiştir (Şekil 4.34). Sır kalınlığının faz gelişimini etkilemediği tespit edilmiştir. Sadece çift kat sır uygulanan yüzeyden elde edilen pik şiddetinin beklendiği üzere daha fazla olduğu görülmüştür.



Şekil 4.33. Temas açısı ölçümleri (a) tek kat, (b) çift kat, (c) dört kat sır uygulanmış yüzeyler



Şekil 4.34. 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 sırları 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 karşılaşılmemiştir. 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 değiştirmedeği 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 görülmüştür. Sonuç olarak tek ve çift kat sır uygulaması ile 5-12 µm sır kalınlıklarında hatasız yüzey gelişimi elde edileceği belirlenmiştir.

4.3. Nano CuO ve Cu Tozları ile PK Sır Modifikasyonuna Yönelik Yapılan Çalışmalar

Daha önceden Reinoso ve ark. tarafından yapılan çalışmalarda mikrometre boyutunda (5 µm) Cu tozu kullanarak polimer kaplama yapılmaksızın 115° temas açısına ulaşıldığı ve antibakteriyel etki sağlandığı bildirilmiştir (Reinoso, vd. 2013; Reinoso, vd. 2012). Yüzeyde oluşan nano CuO-tenorit kristallerinin oluşumu hidrofobik ve antibakteriyel yüzey eldesini sağladığı bildirilmiştir. Genelde hidrofobik/superhidrofobik kaplamalar mekanik olarak kararlı olmadığı ve yüzeyden kolayca ayrıldığı için ve/veya pahalı metotlar ile elde edildiklerinden, daha uzun ömürlü, basit, ucuz teknikler ile lotus yaprağı morfolojisinin eldesi gereklidir. Reinoso ve ark. nın yaptığı çalışmada antibakteriyel-hydrophobik yüzeyler ticari frit, Kaolin, Fe₂O₃ (d₅₀: 5 mikron) ve metalik Cu (d₅₀: 3 mikron) kompozisyonunda, ağ.%40 ticari stoneware sıırı (78% frit, 10% Cu, 5% Fe₂O₃ ve 7% kaolin) ve %60 su olarak hazırlanmıştır. Fe₂O₃ metalik etki sağlamak için kullanılmıştır. Böylece sır yüzeyi kaplayarak su emmeyi engelleyecek ve polimer kaplamaya ihtiyaç olmayacaktır. Sinterleme hızlı pişirim endüstriyel fırında yapılmıştır (1200 °C, 55 dk.). Farklı kalınlıklarda 50-100-150-200-250 mikron sır kalınlığı uygulanmış, kalınlığın yüzeyin rengini ve morfolojisini etkilediği gözlenmiştir. Kaplama kalınlığı 150 mikron olduğunda 115 ° temas açısı elde edilmiştir.

Bizim gerçekleştirdiğimiz projede Reinoso ve ark. nın yaptığı çalışma referans alınarak nano Cu (Ege Nanotek, 30-40 nm, %99.95 saflık) ve CuO (Ege Nanotek, 30 nm, %99.90 saflık) tozları kullanılarak PK sıırı modifiye edilmiştir. Nano Cu ve CuO tozlarının su içerisinde homojen dağıtılmasında sorun yaşandığından izopropil alkol ortamında ultrasonik banyo kullanılarak dağıtma işlemi yapılmıştır (Lee vd. 2006). Sır kompozisyonu ağ.%40 katı, %60 su olacak şekilde ayarlanmıştır. Katı içeriği hac. %97 PK sıırı, %2 Cu/CuO, %1 CoO içermektedir. CoO metalik etki sağlamak amacıyla kullanılmıştır. CoO, 895°C'de eriyecektir. CuO'in erime sıcaklığı 1326 °C' Cu'nin erime sıcaklığı ise 1085 °C'dir. Cu ilaveli kompozisyonlar C1 ve CuO ilaveli kompozisyonlar C2 olarak kodlanmıştır. Yüzey etkinliğinin Cu ve CuO partikülleri ile

arttırılması için kendimize özgü kompozisyonlar ile çift katlı farklı sır kombinasyonları uygulanmıştır (Çizelge 4.7). Pişirim işlemi Seranit firmasının ticari porselen karoları pişirdiği sıcaklıkta (~1210°C’de 55 dakika süre ile) yapılmıştır.













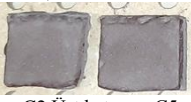







Çizelge 4.7. Nano Cu ve CuO katkılı PK sır kompozisyonları

Kodlar		Sır Uygulanış Biçimi
C1	Cu, CoO	Tek tabaka C1 sırası
C2	CuO, CoO	Tek tabaka C2 sırası
C3	Çift tabakalı uygulama için üst tabaka sırası (ağ. %82.5 Cu, %17.5 PKsırası d50:1 µm)	Alt katman: C1 Üst katman: C3
		Alt katman: C2 Üst katman: C3
C4	Çift tabakalı uygulama için üst tabaka sırası (ağ. %82.5 CuO, %17.5 PKsırası d50:1 µm)	Alt katman: C1 Üst katman: C4
		Alt katman: C2 Üst katman: C4
C5	Çift tabakalı uygulama için üst tabaka sırası 30 ml PVA, 1.125 g Cu	Alt katman: C1 Üst katman: C5
		Alt katman: C2 Üst katman: C5
C6	Çift tabakalı uygulama için üst tabaka sırası 30 ml PVA, 1.125 g CuO	Alt katman: C1 Üst katman: C6
		Alt katman: C2 Üst katman: C6



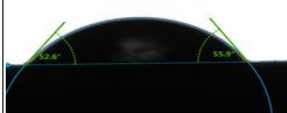
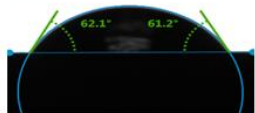



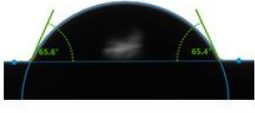


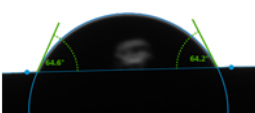

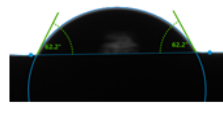
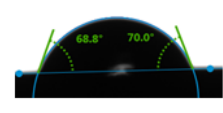
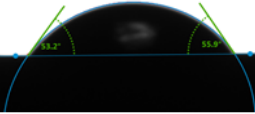
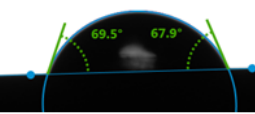
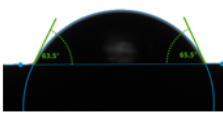
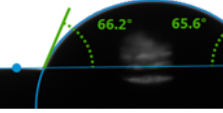
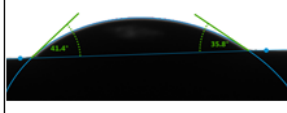
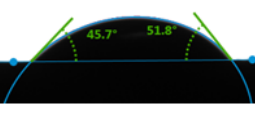
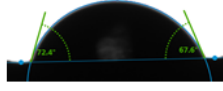

Pişirim öncesi ve sonrası elde edilen yüzey görüntüleri Çizelge 4.8’de verilmiştir. Sırlama sonrası ve pişirim sonrası yüzeyde çatlama problemi ile karşılaşılmamıştır. Yapılan inorganik ilaveler beklendiği üzere yüzeyde metalik etki oluşumuna sebep

olmuştur. Çizelge 4.9’da Cu/CuO ile modifiye edilmiş yüzeylere ait temas açısı ölçüm sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.8. Nano Cu/CuO katkılı sırların sırlama sonrası ve pişirim sonrası yüzey görüntüleri

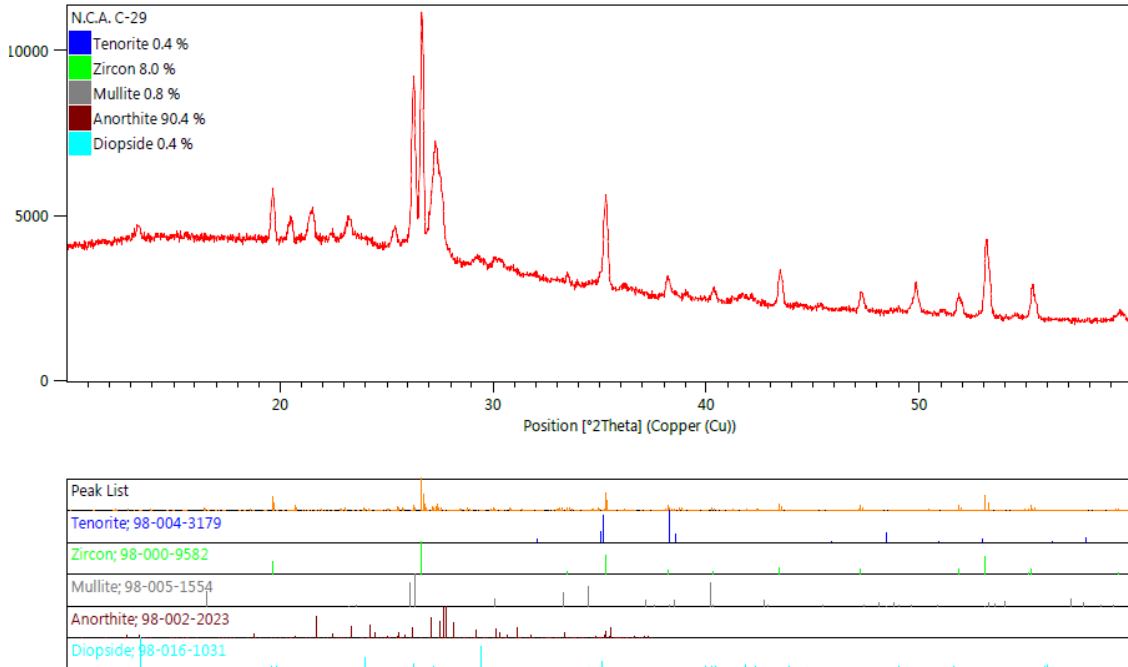
Kod	Açıklama	Pişirim öncesi	Pişirim sonrası
C1	Cu, CoO		
C2	CuO, CoO		
C3	Çift tabakalı uygulama için üst tabaka sırrı (ağ. %82.5 Cu, %17.5 PK sırrı d50:1 µm)	Alt katman: C1, Üst katman: C3  Alt katman: C2, Üst katman: C3 	Alt katman: C1, Üst katman: C3  Alt katman: C2, Üst katman: C3 
C4	Çift tabakalı uygulama için üst tabaka sırrı (ağ. %82.5 CuO, %17.5 PK sırrı d50:1 µm)	Alt katman: C1, Üst katman: C4  Alt katman: C1, Üst katman: C5 	Alt katman: C1, Üst katman: C4  Alt katman: C1, Üst katman: C5 
C5	Çift tabakalı uygulama için üst tabaka sırrı 30 ml PVA, 1.125 g Cu	Alt katman: C1, Üst katman: C5  Alt katman: C2, Üst katman: C5 	Alt katman: C1, Üst katman: C5  Alt katman: C2, Üst katman: C5 
C6	Çift tabakalı uygulama için üst tabaka sırrı 30 ml PVA, 1.125 g CuO	Alt katman: C1, Üst katman: C6  Alt katman: C2, Üst katman: C6 	Alt katman: C1, Üst katman: C6  Alt katman: C2, Üst katman: C6 

Çizelge 4.9. Cu/CuO ile modifiye edilmiş yüzeylerin temas açıları

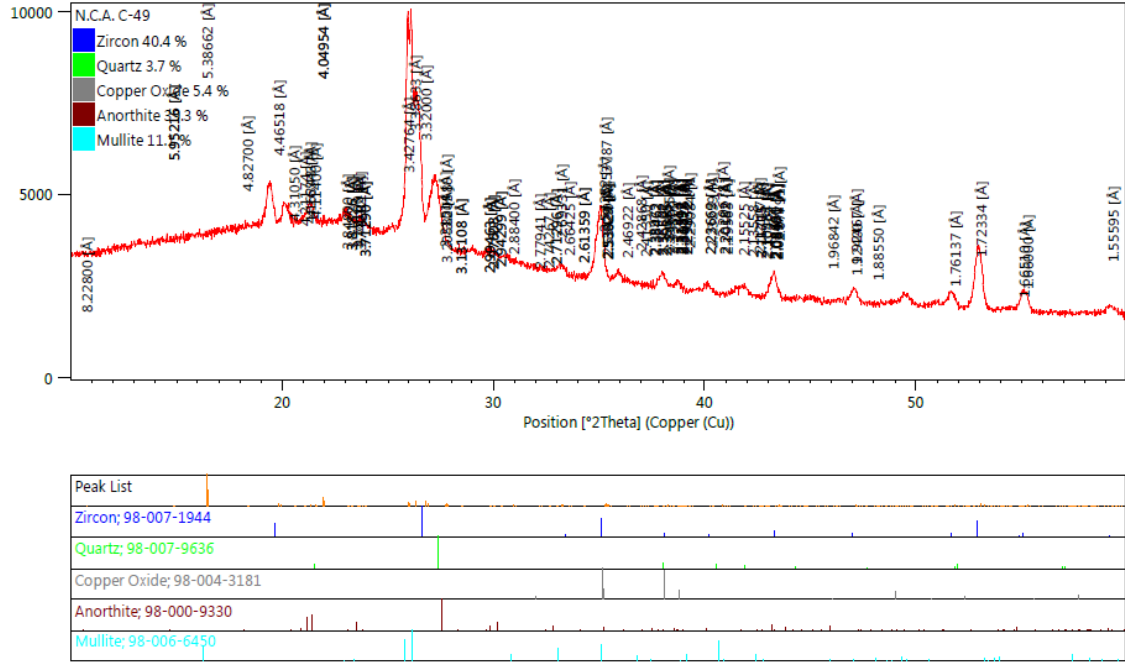
Kodlar	Sıra Uygulanış Biçimi	Temas Açısı (Min - Max)	Min. Temas Açısı Görseli	Max. Temas Açısı Görseli
PK	PK	29.0 - 31.2		
C1	Tek tabaka C1	52.6 - 62.1		
C2	Tek tabaka C2	51.3 - 60.7		
C3	Alt katman: C1 Üst katman: C3	59.1 - 65.6		
	Alt katman: C2 Üst katman: C3	60.0 - 60.5		
C4	Alt katman: C1 Üst katman: C4	64.2 - 77.8		
	Alt katman: C2 Üst katman: C4	62.2 - 70.0		
C5	Alt katman: C1 Üst katman: C5	53.2 - 67.9		
	Alt katman: C2 Üst katman: C5	63.5 - 66.2		
C6	Alt katman: C1 Üst katman: C6	35.8 - 51.8		
	Alt katman: C2 Üst katman: C6	67.6 - 73.9		

Çizelge 4.9’da elde edilen sonuçlar incelendiğinde, modifiye edilmemiş ticari PK sınırın temas açısı maksimum 31.2 iken Cu ile modifiye edilmiş sır yüzeylerinde maksimum 62.1°, CuO ile modifiye edilmiş yüzeyde ise maksimum 60.7° temas açısı elde edilmiştir. Elde edilen değerler ticari PK sınırın 2 katından daha fazla olmasına karşın hidrofobik karaktere ulaşamamıştır. En yüksek temas açısı değeri 77.8° olup, çift tabakalı uygulama yapıldığında (alt sır Cu, üst tabaka sırası CuO) elde edilmiştir.

Çift tabaka (C1 üstüne C3: Cu katkılı sır; C2 üstüne C4: CuO katkılı sır) uygulanmış yüzeylerin XRD analizi ve High score plus programı yardımıyla kantitatif faz analizleri yapılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.35 ve 4.36’da verilmiştir. Nano Cu tozu ilave edilmiş sırlama sonrasında %90.4 Anortit, %8 Zircon, %0.8 Mullit, %0.4 Tenorite (CuO), %0.4 Diopsit fazlarının geliştiği tespit edilmiştir (Şekil 4.35). Nano CuO tozu ilave edilmiş sırlama sonrasında %40,4 Zircon, %39,3 Anortit, %11,1 Mullit, %5.4 CuO, %3.7 Kuvars fazlarının geliştiği tespit edilmiştir (Şekil 4.36).

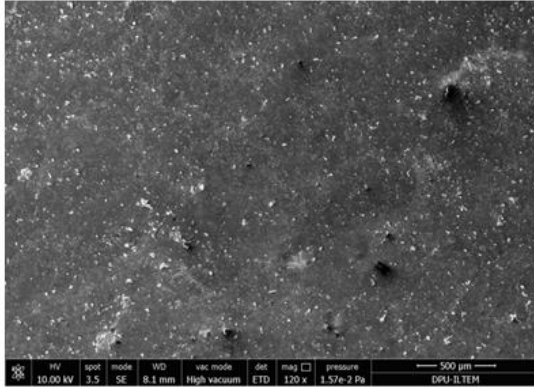


Şekil 4.35. Nano Cu tozu ilave edilmiş sırlama sonrasında yüzeyde faz gelişimi

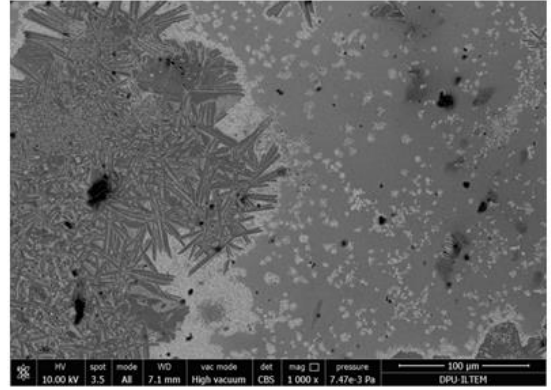


Şekil 4.36. Nano CuO tozu ilave edilmiş sırlama sonrasında yüzeyde faz gelişimi

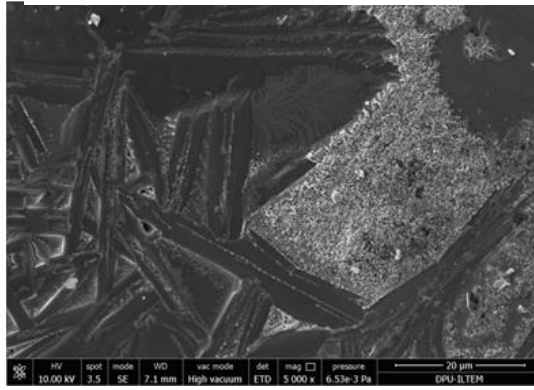
Seçilen numunelerin SEM analizleri farklı büyütme oranlarında yapılmış ve EDX analizleri gerçekleştirilmiştir. Nano Cu tozu ilave edilmiş yüzeyin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri incelendiğinde yüzeyde kristal fazların gelişimi ve nano Cu tanelerinin homojen olarak dağıldığı görülmektedir (Şekil 4.37). Nano Cu tanelerinin homojen olarak dağıldığını teyit etmek için EDX haritalama analizi yapılmıştır (Şekil 4.38). SEM-EDX haritalama analizi incelendiğinde Cu elementinin yüzeyde homojen dağıldığı gözlenmiştir. Şekil 4.39’da nano CuO tozu ilave edilmiş yüzeyin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri incelendiğinde yüzeyde zirkon, anortit ve tenorite kristallerinin gelişimi görülmektedir. Şekil 4.40’da EDX haritalama tekniği ile alınmış SEM analizi verilmiş ve yeşil renk Cu atomlarının yüzeyde homojen dağıldığını göstermektedir.



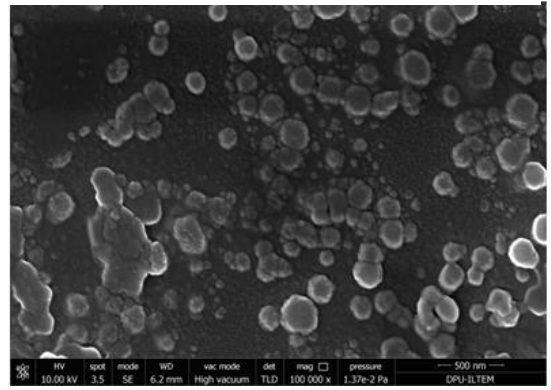
(a)



(b)

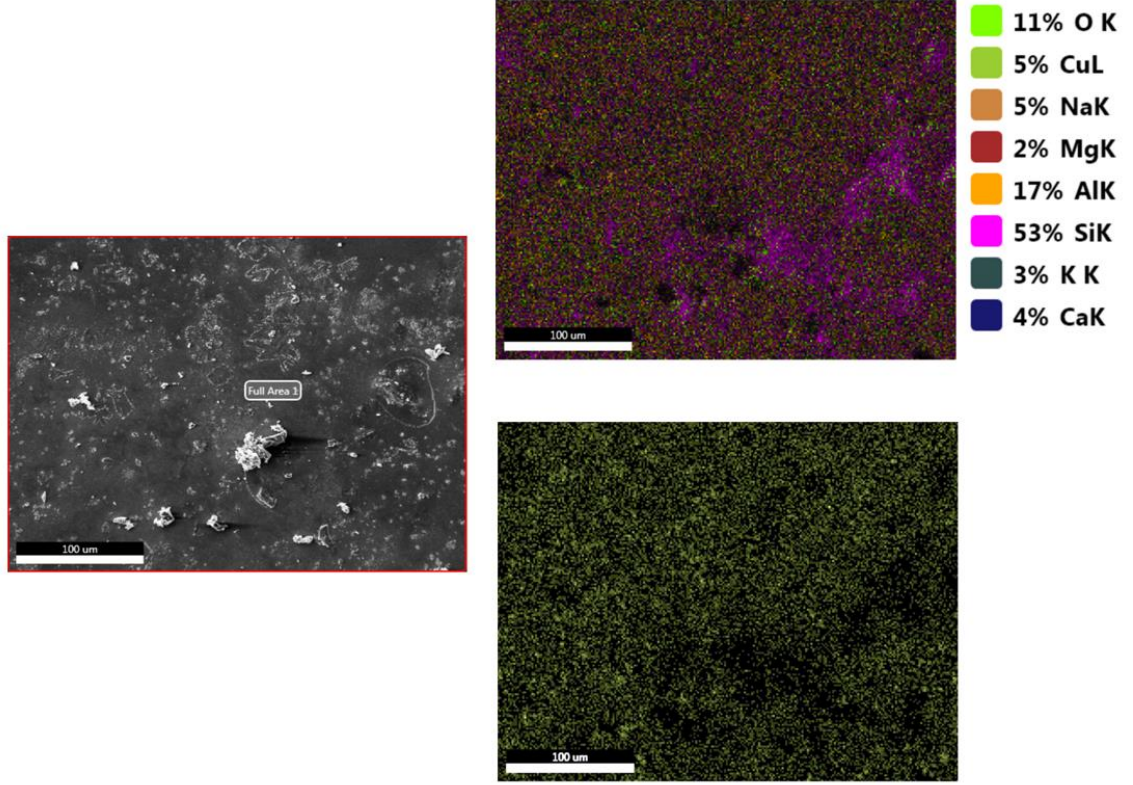


(c)

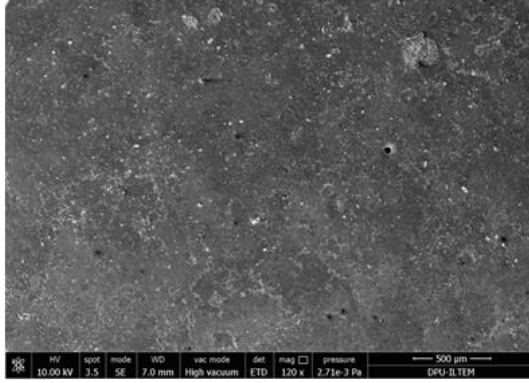


(d)

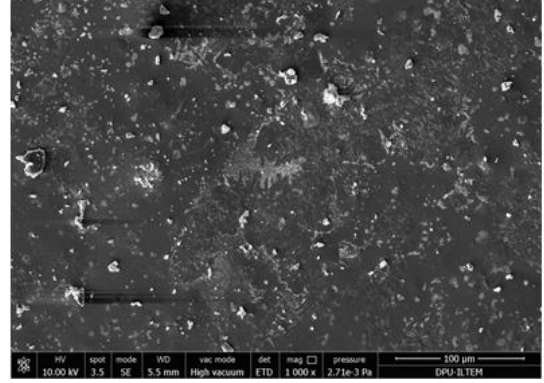
Şekil 4.37. Nano Cu tozu ilave edilmiş yüzeyin farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri
(a) 120x, (b) 1000x, (c) 5000x, (d) 100.000x



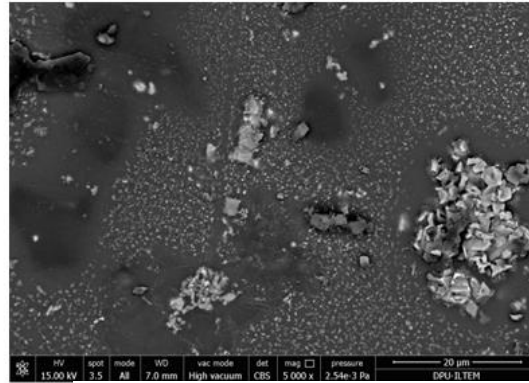
Şekil 4.38. Nano Cu tozu ilave edilmiş yüzeyin SEM-EDX haritalama görüntüleri (yeşil renk Cu elementini ifade etmektedir)



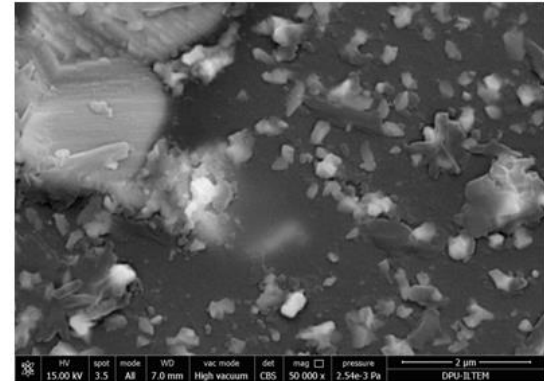
(a)



(b)

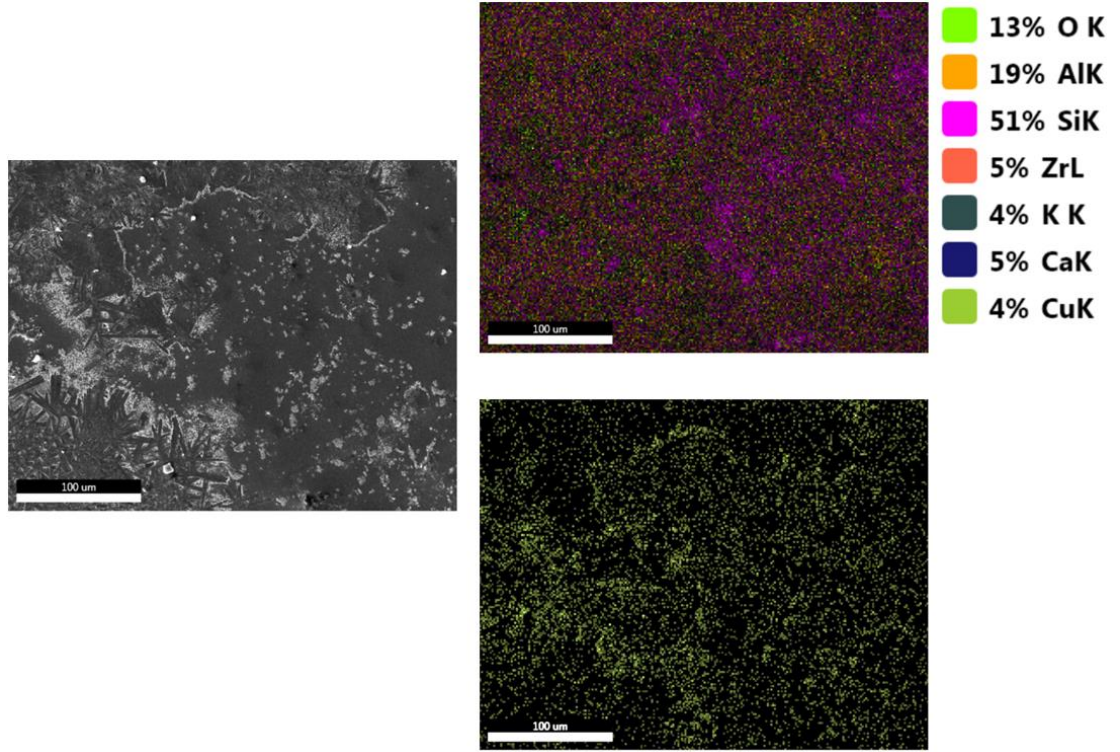


(c)



(d)

Şekil 4.39. Nano CuO tozu ilave edilmiş yüzeyin farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri (a) 120x, (b) 1000x, (c) 5000x, (d) 50.000x



Şekil 4.40. Nano CuO tozu ilave edilmiş yüzeyin SEM-EDX haritalama görüntüleri (yeşil renk Cu elementini ifade etmektedir)

4.4. Nano ZnO/Cu/CuO 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, teka kat sır uygulanmış, zinsit fazı gelişimi gözlenen, 50° temas açısına sahip yüzey
- Nano Cu modifiyeli numune: Nano Cu tozları izopropil kullanılarak dağıtıldı, C1 sırrı üzerine C3 sırrı kaplı yüzey, tenorit fazı gelişimi var, 65° temas açısına sahip yüzey

- Nano CuO modifiyeli numune: Nano CuO tozları izopropil kullanılarak dağıtıldı, C2 sırası üzerine C4 sırası kaplı yüzey, CuO fazı gelişimi var, 70 ° 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 Çizelge 4.10'da verilmiştir. Antibakteriyel özellik seramik yüzeylerde akredite analize göre R değeri ile ifade edilmektedir. R değeri $2 <$ ise yüzey antibakteriyel özelliğe sahiptir. 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 katkıları olduğu bulunmuştur.

Çizelge 4.10. Geliştirilen yüzeylerin R değerleri

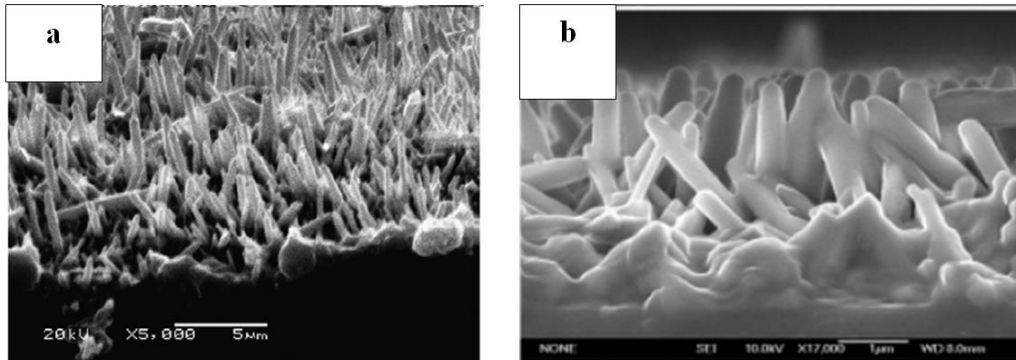
Bakteri türü	Yüzeylerin R değerleri		
	ZnO katkıları yüzey	Cu katkıları yüzey	CuO katkıları yüzey
Staphylococcus aureus	2.3-2.4	2.7-2.8	2.4-2.5
Escherichia Coli	2.2-2.3	2.6-2.7	2.4-2.5

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Projenin çıkış noktası, tarafımızdan daha önceden yaptığımız çalışmalarda endüstriyel duvar karosu sırası içerisine Zn metali ilave edilerek sıra kompozisyonu modifiye edilmiş ve farklı sıcaklıklarda pişirilmiş ve sonrasında fluoropolymer ile kaplanarak antibakteriyel ve süperhidrofobik etki araştırılmıştı. Ticari karo yüzeyleri ile çinko metali modifiye edilmiş sıra kompozisyonu uygulanan ve kaplanan yüzeylerin özellikleri karşılaştırılmış ve 1000°C'de pişirim sonrasında mikro-nano yapıları yüzey morfolojisi gelişimiyle polimer kaplanmamış yüzeyde $\sim 130^\circ$, polimer ile kaplama sonrasında ise $\sim 150^\circ$ temas açısı elde edilmişti. Pişirim sıcaklığı 1000°C < iken yüzey topografyası bozulmuş ZnO granülleri wilmenit kristallerine dönüşerek hidrofobik etki kaybolmuştur

Polimer kaplanmış Zn modifiyeli yüzeyin yüzey enerjisi oldukça düşük olup 5.40 mJ/m^2 'dir. 1100°C 'de wilmenit kristallerinin ağırlıklı olduğu polimer kaplanmış yüzeyin yüzey enerjisi ise 41.3 mJ/m^2 'dir. Bu sonuç bize ZnO kristallerinin düşük yüzey enerjisine ve dolayısıyla hidrofobik karaktere sahip olduğunu göstermiştir. Süperhidrofobik karakterin artışıyla birlikte antibakteriyel etki de artmıştı.

Gerçekleştirilen çalışmanın literatürdeki diğer çalışmalardan farkı hidrofobik özellikteki polimer kaplamaksızın kendinden hidrofobik özellik gösteren farklı boyutlardaki (mikro ve nano) ZnO tozuyla sadece yüzey morfolojisi ile modifikasyona gidilerek yüzeyin hem antibakteriyel hem de süperhidrofobik özellik göstermesinin sağlanmasıydı. Ancak yapılan çalışmalar neticesinde endüstriyel fırında pişirilen mikro ve nano ZnO katkılı yüzeylerde süperhidrofobik özelliği olumlu etkileyen zinsit fazı gelişimi elde edilmesine rağmen morfoloji olarak uygun yüzeyler elde edilemediği için süperhidrofobik yüzeyler kaplama yapılmaksızın elde edilememiştir. Süperhidrofobik özelliği etkileyen morfoloji ve yüzey kimyasıdır. İstenilen yüzey kimyası zinsit fazının gelişimi ile elde edilse de yüzey morfolojisi süperhidrofobik özelliği sağlamak için yeterli değildir. Literatürde kendinden süperhidrofobik özellik gösteren nano çinko oksit yüzey morfolojileri incelendiğinde yapının Şekil 5.1'deki gibi çubuk yapıda olduğu bildirilmiştir. Bizim pişirim yaptığımız endüstriyel pişirme rejiminde bu tür morfolojide kristal gelişimi sağlanamadığı için süperhirofobik özellik sağlanamamıştır.



Şekil 5.1. Kendinden süperhidrofobik özellik gösteren nano çinko oksit yüzey morfolojileri



T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
HAZIRLAMA VE DEĞERLENDİRME YÖNERGESİ
SONUÇ RAPORU

Diğer yandan nano ZnO ile modifiye edilmiş PK sırtı uygulanmış yüzeylerin antibakteriyel özellikte olduğu tespit edilmiştir. Antibakteriyellik derecesi olan R parametresinin 2'nin üzerinde olması yüzeylerin antibakteriyel olduğunu göstermektedir. ISO 22196:2011 standardına göre %99 ve üzeri oranda testlerde kullanılacak olan mikrobiyel ajanların ortadan kaldırılması demek R değerinin 2 ve üzeri anlamına gelmektedir. R= 2.2-2.4 arasında olması elde edilen sonucun %99< başarılı olduğunu ifade etmektedir. Yani nano ZnO ile geliştirilen yüzeyler süperhifobik özellik sergilemese de çok iyi antibakteriyel etkiye sahiptir. Bu açıdan proje başarıya ulaşmıştır.

Nano bakır ve bakır oksit tozlarıyla yapılan sırt modifikasyonları neticesinde maksimum 77° temas açısı elde edilmiştir. Literatürde, Reinoso ve ark. nın yaptığı çalışmada antibakteriyel-hydrophobik yüzeyler ticari frit, Kaolin, Fe₂O₃ (d₅₀: 5 mikron) ve metalik Cu (d₅₀: 3 mikron) kompozisyonunda, ağı.%40 ticari stoneware sırtı (78% frit, 10% Cu, 5% Fe₂O₃ ve 7% kaolin) ve %60 su olarak hazırlanması sonrası 115 ° temas açısı ve antibakteriyel etki elde edildiği bildirilmiştir. Yaptığımız çalışmada ise farklı yüzey morfolojisi gelişimi nedeniyle hidrofobik özellik elde edilemezken antibakteriyel etki sağlanmıştır.

Sonuç olarak nano ZnO, Cu ve CuO tozlarının PK sırtını modifiye edilmesinde kullanılarak ve endüstriyel fırınlarda pişirim ile antibakteriyel porselen karo yüzeyleri geliştirilmiştir.



T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
HAZIRLAMA VE DEĞERLENDİRME YÖNERGESİ
SONUÇ RAPORU

KAYNAKLAR

Açıkbaş Çalış, Nurcan, Açıkbaş, Gökhan, Özcan. Selçuk, “İnorganik yüzey modifikasyonu ile süperhidrofobik yüzeylerin eldesi için bir yöntem” (TR 2015 03257 B).

Açıkbaş, G., Suvacı E and Kara, F., 2008. Sır Yüzeyinde Uçucu Organik İlavelerle Morfoloji Eldesi. Uluslararası Katılımlı VII. Seramik Kongresi, 280-288, Afyon, Türkiye.

Açıkbaş, G., 2007. Seramik Yüzeylerde Mikromorfoloji Oluşturulması. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

Barthlott, W., Neinhuis, C., “Purity of sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces,” *Planta*, 202, 1-8, 1997.

Becheri, A., Durr, M., Nostro, P. L., ve Baglioni, P. (2008). Synthesis and Characterization of Zinc Oxide Nanoparticles: Application to Textiles as UV-Absorbers, *Journal of Nanoparticle Research (JNR)*, 10, 679–689.

Berendjchi, A., Khajavi, R., Yazdanshenas, M. E., “Fabrication of superhydrophobic and antibacterial surface on cotton fabric by doped silica-based sols with nanoparticles of copper”, *Nanoscale Research Letters* 2011, 6, 594.

Bogdanović, U., Lazić, V., Vodnik, V., Budimir, M., Marković, Z., & Dimitrijević, S. (2014). Copper nanoparticles with high antimicrobial activity. *Materials Letters*, 128, 75-78.



T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
HAZIRLAMA VE DEĞERLENDİRME YÖNERGESİ
SONUÇ RAPORU

Boyer, Q., Duluard, S., Tenailleau, C., Ansart, F., Turq, V., & Bonino, J. P. (2017). Functionalized superhydrophobic coatings with micro-/nanostructured ZnO particles in a sol-gel matrix. *Journal of Materials Science*, 52(21), 12677-12688.

Chatterjee, A. K., Chakraborty, R., & Basu, T. (2014). Mechanism of antibacterial activity of copper nanoparticles. *Nanotechnology*, 25(13), 135101.

Chen, W., Fadeev, Y.A., Hsieh, C.M., Öner, D., Youngblood, J. And McCarthy, T., "Ultrahydrophobic and Ultralyophobic Surfaces: Some Comments and Examples," *Langmuir*, 15, 3395-3399, 1999.

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

Dondi, M., Ercolani, G., Guarini, G., Melandri, C., Raimondo, M., Rochae Almendra, E. et all., "The role of surface microstructure on the resistance to stains of porcelain stoneware tiles," *J. Eur.Ceram.Soc.*, 25, 357-365, 2005.

Duparre, A., Flemming M. ve Notni, G., Lotus effect, kohlrabi leaf, motheye. Nanostructure design for ultra-hydrophobic surfaces, 2004. http://www.iof.fhg.de/pr/scientific-annual/_media/2004/a_duparre.pdf

Ebert, D., & Bhushan, B. (2012). Transparent, superhydrophobic, and wear-resistant coatings on glass and polymer substrates using SiO₂, ZnO, and ITO nanoparticles. *Langmuir*, 28(31), 11391-11399.

Esposito, L., Tucci, A., Rastelli, E., Palmonari, C. and Selli, S., "Stain resistance of porcelain stoneware tiles," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 81(10), 38-42, 2002.



T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
HAZIRLAMA VE DEĞERLENDİRME YÖNERGESİ
SONUÇ RAPORU

Esteban-Cubillo, A., Pecharromán, C., Aguilar, E., Santarén, J., & Moya, J. S. (2006). Antibacterial activity of copper monodispersed nanoparticles into sepiolite. *Journal of Materials Science*, 41(16), 5208-5212.

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

Gürbüz, M., Solaş, A., Küçük, A., Göktaş, A., & Doğan, A. (2012). Nanoteknoloji ile Çevredostu Fotokatalitik ve Antimikrobiyal Seramik Malzemelerin Üretilmesi. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 9(3), 217-221.

Hupa, L., Bergman, R., Fröberg, L., Vane-Tempest, S., Hupa, M., Kronberg, T. et al., "Chemical resistance and cleanability of glazed surfaces," *Surf. Sci.*, 584(1), 113-118, 2005.

Ishida, E.H., "Channelling the forces of nature – Human and earth conscious materials may create new waves," *Qualicer*, 1, 1-23, 2004.

Jiang, J., Pi, J., & Cai, J. (2018). The advancing of zinc oxide nanoparticles for biomedical applications. *Bioinorganic chemistry and applications*, 2018.

Johnson, E.R. and Dettre, H.R., "Contact angle hysteresis I. Study of and idealized rough surface," *Advances in Chemistry Series*, 43, 112-135, 1964.

Johnson, E.R. and Dettre, H.R., "Contact angle hysteresis II. Study of and idealized rough surface," *Advances in Chemistry Series*, 43, 136-144, 1964.



T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
HAZIRLAMA VE DEĞERLENDİRME YÖNERGESİ
SONUÇ RAPORU

Koga, H., Kitaoka, T., Wariishi, H., 2009, “In situ synthesis of silver nanoparticles on zinc oxide whiskers incorporated in a paper matrix for antibacterial applications,” J. Mater. Chem., 19, pp. 2135-2140.

Kuisma, R., Fröberg, L., Kymäläinen, H, R., Pesonen-Leinonen, E., Piispanen, M., Melamies, P., Hautala, M., Sjöberg, M, A., Hupa, L., “Microstructure and cleanability of uncoated and fluoropolymer, zirconia and titania coated ceramic glazed ceramics,” J. Eur. Ceram. Soc., 27, 101-108, 2007.

Lai, S.C.S., Physical basis and artificial synthesis of the lotus effect, Universiteit Leiden, 0020370, Leiden, 2003.

Lee, J. H., Kim, D. K., & Kang, W. K. (2006). Preparation of Cu nanoparticles from Cu powder dispersed in 2-propanol by laser ablation. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 27(11), 1869-1872).

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.

Luzinov, I., Brown P., Chumanov G., Minko, S., Ultrahydrophobic fibers: Lotus approach, National Textile Center, Project No:C04-CL06, 2004.

Miwa, M., Nakajima, A., Fujisima, A., Hashimoto K. and Watanabe, T., “Effects of the surface roughness on sliding angles of water droplets on superhydrophobic surfaces,” *Langmuir*, 16, 5754-5760, 2000.

Morones, J. R. Elechiguerra, J. L., Camacho, A., Holt, K., Kouri, J.B., Ramirez, J. T., ve Yacaman, M. J. (2005). The Bacteriosidal Effect of Silver Nanoparticles, *Nanotechnology*, 16, 2346-2353.



T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
HAZIRLAMA VE DEĞERLENDİRME YÖNERGESİ
SONUÇ RAPORU

Nakajima, A., Hashimoto, K. and Watanabe, T., “Recent Studies on Superhydrophobic Films,” Monatshefte für chemia, 132, 31-41, 2001.

Neinhuis C. and Barthlott, W., “Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces,” Ann. Botany, 79, 667-677, 1997.

Öner D. and McCarthy, T., “Ultrahydrophobic surfaces: Effects of topography length scales on wettability,” Langmuir, 16, 7777-7782, 2000.

Özcan, A. (2008). Kağıt Yüzey Pürüzlülüğünün L^* a^* b^* değerleri üzerine etkisinin belirlenmesi.

Özcan, S., Açıkbaş, G., & Açıkbaş, N. Ç. (2018). Induced superhydrophobic and antimicrobial character of zinc metal modified ceramic wall tile surfaces. Applied Surface Science, 438, 136-146.

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

Raffi, M., Mehrwan, S., Bhatti, T. M., Akhter, J. I., Hameed, A., Yawar, W., & ul Hasan, M. M. (2010). Investigations into the antibacterial behavior of copper nanoparticles against Escherichia coli. Annals of microbiology, 60(1), 75-80.

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



T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
HAZIRLAMA VE DEĞERLENDİRME YÖNERGESİ
SONUÇ RAPORU

Reinosa, J. J., Romero, J. J., Jaquotot, P., Bengochea, M. A., & Fernández, J. F. (2012). Copper based hydrophobic ceramic nanocoating. *Journal of the European Ceramic Society*, 32(2), 277-282.)

Rogers, D., Aprea, J., Bittner, T., Experimental Design Concept for a Microgravity Whole Body Cleansing System. *International Space University Report*, France, 2005.

Sreekumar, T, V., Das, A., Chandra, L., Srivastava, A., Rao, K, U, B., 2009, "Inherently colored antimicrobial fibers employing silver nanoparticles," *J. Biomed. Nanotechnol.*, 5, pp.

Sirelkhatim, A., Mahmud, S., Seeni, A., Kaus, N. H. M., Ann, L. C., Bakhori, S. K. M., ... & Mohamad, D. (2015). Review on zinc oxide nanoparticles: antibacterial activity and toxicity mechanism. *Nano-Micro Letters*, 7(3), 219-242.

Torkeli, A., Droplet microfluidics on a planer surface, *Doctor of Science*, Helsinki University, Espoo, 2003.

Üreyen, M. E., Çavdar, A., Koparalı, S., & Doğan, A. (2009). Yeni geliştirilen gümüş katkılı antimikrobiyal tekstil kimyasalı ve bu kimyasal ile işlem görmüş kumaşların antibakteriyel performansları. *Tekstil ve Mühendis*, 15, 25-31.

Vigneshwaran, N., Kumar, S., Kathe, A, A., Varadharajan, P, V., Prasad, V., 2006, "Functional finishing of cotton fabrics using zinc oxide-soluble starch nanocomposites," *Nanotechnology.*, 17, pp. 5087-5095.

Wang, J., Zhu, Y., Bawa, H, K., Ng, G., Wu, Y., Libera, M., Van der Mei, H, C., Busscher, H, J., Yu, X., 2011, "Oxygen-generating nanofiber cellscaffolds with antimicrobial properties," *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 3(1), pp. 67-73.



T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
HAZIRLAMA VE DEĞERLENDİRME YÖNERGESİ
SONUÇ RAPORU

Yan, 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.

BİLİMSEL ETKİNLİKLER

1) “Ar-Ge ve İnovasyon Proje Pazarı Etkinliği”

Eskişehir Sanayi Odasının düzenlediği Ar-Ge ve İnovasyon Proje Pazarı etkinliği için hazırladığımız projemiz Proje Değerlendirme Komitesi tarafından poster sunumu için davet edilmeye uygun görülmüştür. Proje ekibi (Prof. Dr. Nurcan Çalış Açıkbay, Doç.Dr. Gökhan Açıkbay, Behlül Kayalı ve Seranit Firması Ar-Ge Teknik Direktörü Dr. Mutlu Sezen) birlikte katılmış ve jüri değerlendirmeleri sonucunda proje ilk 10’ a girmiştir.

2) TR-DİZİN MAKALE

“Porselen Karo Yüzey Modifikasyonu” başlıklı makale hazırlanılarak Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi’ne (TR-DİZİN) gönderilmiş ve şuan değerlendirilme aşamasındadır.

3) ULUSLARARASI BİLDİRİ- 2 ADET

A) Açıkbay, G., Çalış Açıkbay, N., Kayalı, M.B. “The Effect of Glazing Thickness on Surface Characteristics Of Nano Zinc Oxide Modified Porcelain Tiles”, MAS International European Conference on Mathematics-Engineering-Natural&Medical Sciences -XIII, 72-80, Afganistan, 2020”

B) Çalış Açıkbay, N., Açıkbay, G., Kayalı, M.B. “The Effect of Process Conditions on Porcelain Tile Surface Properties with Nano Zinc Oxide Additive”, MAS International



T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
HAZIRLAMA VE DEĞERLENDİRME YÖNERGESİ
SONUÇ RAPORU

European Conference on Mathematics-Engineering-Natural&Medical Sciences -XIII,
81-90, Afganistan, 2020”

EKLER:

Ek-1: Ar-Ge ve İnovasyon Proje Pazarı Etkinliği belgeleri

Ek-2: TR-Dizin makale, belgeleri

Ek-3: 2 adet uluslararası bildiri, belgeleri

MALİ ETKİNLİKLER

Proje kapsamında aşağıda belirtilen sarf ve hizmet alımları yapılmıştır.

Sarf/Hizmet Alımı	Birimi	Alım Tarihi	Tutarı (TL)
SEM analizi	23 saat	04-12-2020	3,392.50
CuO tozu (30 nm)	1	21-03-2020	1,215.40
Bakır tozu (30-40 nm)	1	21-03-2020	1,675.60
Çinko oksit (99.99% saflık)	1	21-03-2020	2,124.00
Lazer Difraksiyon ile Partikül boyut ölçümü	10 adet	13-01-2020	350.00
X-ışını kırınım (XRD) analizi	10 adet	13-01-2020	600.00
SEM ANALİZİ	10 saat	13-01-2020	750.00



**T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
HAZIRLAMA VE DEĞERLENDİRME YÖNERGESİ
SONUÇ RAPORU**

PROJE ÇIKTILARI

- TR-Dizin makale (değerlendirme aşamasında),
- 2 adet uluslararası bildiri,
- 1 adet YL Tezi (sonlanmak üzere),
- 1 adet Ar-Ge ve İnovasyon Proje Pazarı Etkinliği'ne katılım.


Geri E-Posta Yaz Yanıtla Tümüne Ya.. İlet Sil Taşı Yazdır İşaretle Daha Fazla

- Gelen **240**
- Taslaklar
- Giden
- İstenmeyen **5**
- Çöp
- Gidenler
- Gonderilenler
- Silinenler
- Taslaklar

ESO Ar-Ge ve İnovasyon Proje Pazarı Değerlendirme Sonuçları

Posta: 13 / 43



Gönderen **Onuralp Manav** <onuralp.manav@eso.org.tr> 
Alıcı **gokhan.acikbas@bilecik.edu.tr** 
Tarih **2019-12-20 09:51**

Eskişehir Sanayi Odası tarafından gerçekleştirilmekte olan “ESO Ar-Ge ve İnovasyon Proje Pazarı 2020” için yapılan başvuruların değerlendirmeleri tamamlanmıştır. Sunmuş olduğunuz proje Değerlendirme Komitesi tarafından poster sunumu için davet edilmeye uygun görülmüştür. Başarılı proje başvurunuz için öncelikle tebrik ederiz.

Başarılı Proje sahipleri poster sunumlarını Eskişehir Sanayi Odası binasında kendilerine verilecek stantlarda gerçekleştirecektir. Proje sahiplerinin sunuma prototip, maket ve farklı görsellerle katılmaları mümkündür. Proje posterinin, aşağıda verilen poster hazırlama kurallarına uygun bir biçimde hazırlanarak en geç **3 Ocak 2020, Saat 17.00'a** kadar elektronik ortamda, proje@eso.org.tr e-posta adresine gönderilmesi gerekmektedir. Proje posterinde dikkate alınması gereken hususlar:

- Proje başlığının altında proje araştırmacılarının bilgilerine yer verilmelidir.
- Posterde resim/şekil/grafik vb. görseller kullanılabilir. Resim/Şekil/Grafik sayısı isteğe bağlı olarak artırılabilir ve metne uygun şekilde yerleştirilebilir.
- İlgili bölümde başvuran kişinin fotoğrafı veya firma logosu isteğe bağlı olarak kullanılabilir.
- Poster ölçüleri 70 cm (genişlik) x 110 cm (yükseklik) boyutlarında olmalıdır.
- Poster *.pptx veya *.ppt formatında olmalıdır.
- Hazırlanan poster elektronik ortamda gönderilmelidir.
- Posterin hazırlanmasında, değerlendirme kriterlerinin dikkate alınması ve ancak uzun metinler kullanılmaması tavsiye edilir.
- Posterlerin basım işlemi, düzenleme komitesi tarafından yapılabilecektir. İşleyişte herhangi bir aksilik yaşanmaması için posterlerin zamanında gönderilmesi gerekmektedir.

Proje Sunumları

Katılımcıların, etkinliğin gerçekleştirileceği tarih olan **17 Ocak 2020 Cuma günü saat 09:00'da** Eskişehir Sanayi Odası hizmet binasında hazır bulunmaları gerekmektedir.

Kendinden Süperhidrofobik Özelliğe Sahip Antibakteriyel Porselen Karo Sır Yüzeylerin Geliştirilmesi

PROJE EKİBİ: Gökhan AÇIKBAŞ¹, M. Behlül KAYALI^{1,2}, Nurcan ÇALIŞ AÇIKBAŞ¹, Mutlu SEZEN²

¹Bilecik Şeyh Edebalı Üniversitesi, Bilecik, Türkiye

²Seranit Grup, Bilecik, Türkiye

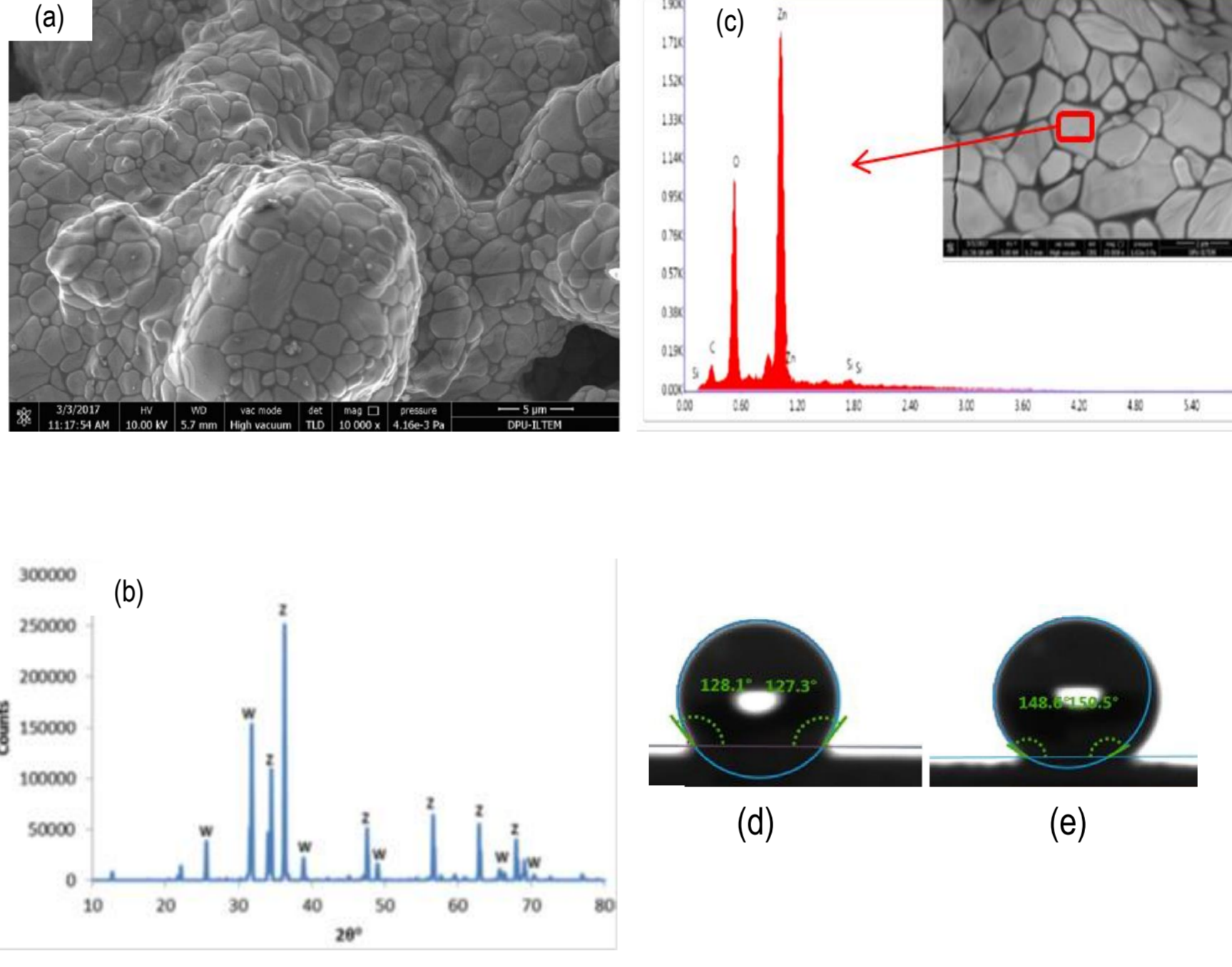
ÇIKIŞ NOKTASI

Çinko oksit (ZnO) antibakteriyel etkinliğe sahip önemli bir metal oksittir. ZnO'nin antibakteriyel özelliği miktarı, tane boyutu, tane şekli ve yüzey alanına bağlıdır [1]. Süperhidrofobik özellik mikro-organizmaların yüzeye tutunmasını da engellediği için anti-bakteriyel etki gösterir. ZnO'nin kendinden süperhidrofobik özelliğe sahip olduğuna dair sınırlı sayıda çalışma vardır [2].

Tarafımızdan daha önceden yaptığımız çalışmalarda endüstriyel duvar karosu sırtı içerisine Zn metali ilave edilerek sır kompozisyonu modifiye edilmiş ve farklı sıcaklıklarda pişirilmiş ve sonrasında fluoropolimer ile kaplanarak antibakteriyel ve süperhidrofobik etki araştırılmıştır [3]. Ticari karo yüzeyleri ile çinko metali modifiye edilmiş sır kompozisyonu uygulanan ve kaplanan yüzeylerin özellikleri karşılaştırılmıştır. 1000°C'de pişirim sonrasında mikro-nano yapıları yüzey morfolojisi gelişimiyle polimer kaplanmamış yüzeyde ~130°, polimer ile kaplama sonrasında ise ~150° temas açısı elde edilmiştir. Pişirim sıcaklığı 1000°C' den düşük yüzey topografyası bozulmuş ZnO granülleri wilmenit kristallerine dönüşerek hidrofobik etki kaybolmuştur (Şekil 1). Polimer kaplanmış Zn modifiyeli yüzeyin yüzey enerjisi oldukça düşük olup 5.40 mJ/m²'dir. 1100°C'de wilmenit kristallerinin ağırlıklı olduğu polimer kaplanmış yüzeyin yüzey enerjisi ise 41.3 mJ/m²'dir. Bu sonuç bize ZnO kristallerinin düşük yüzey enerjisine ve dolayısıyla hidrofobik karaktere sahip olduğunu göstermiştir. Süperhidrofobik karakterin artışıyla birlikte antibakteriyel etki de artmıştır (Tablo 1).

SÜPERHİDROFOBİK → ANTİBAKTERİYEL ETKİ

! Hidrofobik yüzeyler, mikroorganizmaların yüzeye tutunmasını da engelledikleri için anti-bakteriyel etki gösterirler.

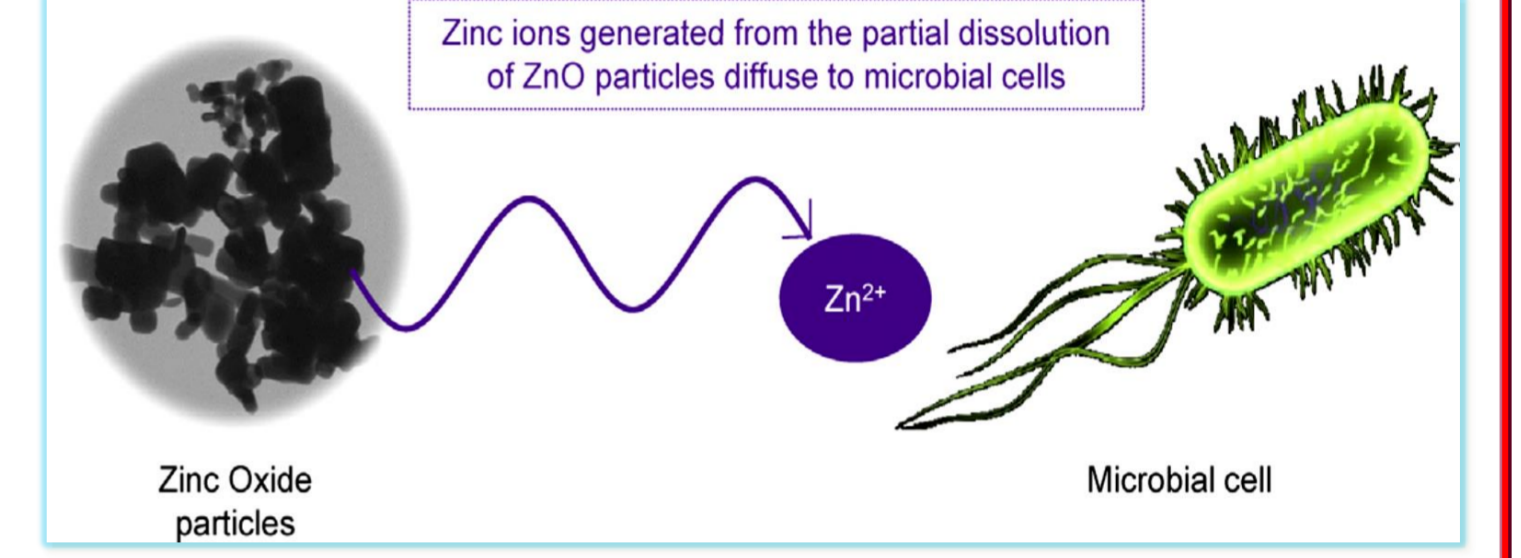


Şekil 1. (a) Zn metali ile modifiye edilmiş seramik sırtının 1000°C'de pişirim sonrası SEM görüntüsü, (b) XRD analizi (Z: ZnO, W: Wilmenit fazı), (c) EDX analizi, (d) Temas açısı ölçümü (~130°), (e) yüzeyin polimer ile kaplanması sonrası temas açısı (~150°) [3]

Tablo 1. Anti-bakteriyel test sonuçları [3]

Mikro-organizma	Karo numunesi	Kontrol örneğin deki sayı*	Uygulama sonrası sayı*	Azalma %si
Staphylococcus aureus (ATCC 6538)	PE	210000	93000	55.7
	PZn	210000	19	99.991

*:(cfu/mL); PE:Polimer kaplanmış Endüstriyel karo yüzeyi; PZn:Polimer kaplanmış Zn ile modifiye edilmiş karo yüzeyi



Şekil 2. ZnO nano partiküllerinin muhtemel dezenfeksiyon mekanizması olan Zn iyonu salınımının şematik gösterimi. Zn²⁺ hücre zarına zarar vererek hücre içerisine girer ve protein yapılarına zarar verir [4].

İNOVATİF YÖNÜ

Gerçekleştirilen çalışmanın literatürdeki diğer çalışmalardan farkı hidrofobik özellikteki polimer kaplamaksızın kendinden hidrofobik özellik gösteren ZnO tozuyla sadece yüzey morfolojisi ile modifikasyona gidilerek yüzeyin hem antibakteriyel hem de süperhidrofobik özellik göstermesinin sağlanmasıdır. Pahalı üretim teknikleri yerine kendi geliştirdiğimiz basit bir proses ile [5] inorganik yüzey morfolojisinin istenilen özelliklerde eldesi hedeflenmiştir. Literatürde genelde uygulanan yöntem Ag, Cu vb. ilavelerin polimer solüsyon içerisine ilave edilerek yüzeye uygulanması şeklindedir [6]. Ancak bu yöntem ile kalıcılık yani kullanım ömrü konusunda problem oluşmaktadır. Uygulayacağımız yöntem ile yüzeylerin daha uzun süre kullanımı sağlanacaktır.

Ticari porselen karo sırtında antibakteriyel ve süperhidrofobik özelliklerin geliştirilmesi için mevcut ticari porselen karo sırtının partikül boyutu küçültülerek içine farklı oranlarda nano/mikro ZnO katkısı ile yeni kompozisyonlar geliştirilecek ve endüstriyel fırında pişirim gerçekleştirilecektir. ZnO partikül boyutu ve miktarına bağlı olarak yüzey morfolojisinin (ZnO kristal şeklinin) ve faz gelişiminin değişimi beklenmektedir. Bu değişimin antibakteriyel ve süperhidrofobik özelliklere etkisi araştırılacaktır.

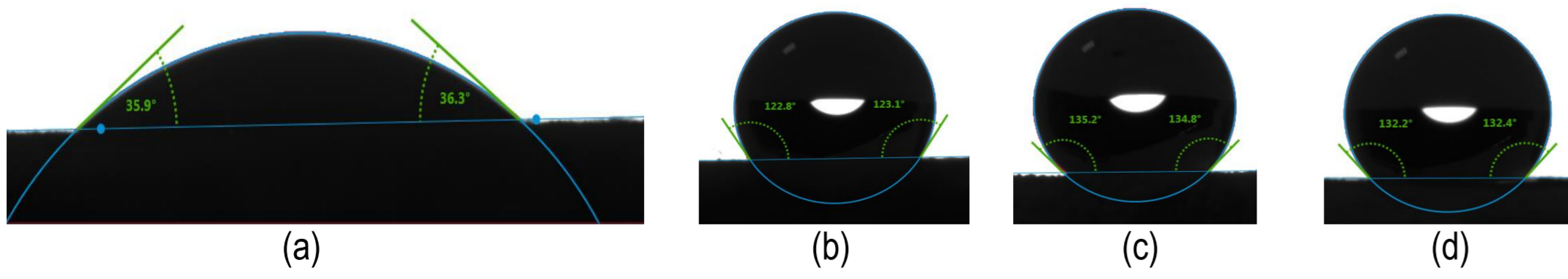
Araştırmalarımıza göre henüz bu şekilde süperhidrofobik/antibakteriyel yüzeye sahip porselen karo üretimi ticari olarak yapılmamaktadır. Böylece gerçekleştirilen proje hedefine ulaştığı takdirde proje ile elde edilen ürün Dünya'da ve Türkiye'de ilk olacaktır.

Antibakteriyel özellikteki ürünler için sağlık, eğitim vb. kurum ve firmalardan gelen talep her geçen gün artmaktadır. Antibakteriyel özellik kazandırmak için kullanılan katkılar yurt dışından tedarik edilmekte ve bu nedenle karoların üretim maliyetleri de artmaktadır. Bu açıdan da geliştirilecek ürün maliyet avantajı sunmakta ve dışa bağımlılığı azaltma/kaldırma potansiyeline de sahiptir.

SONUÇLAR

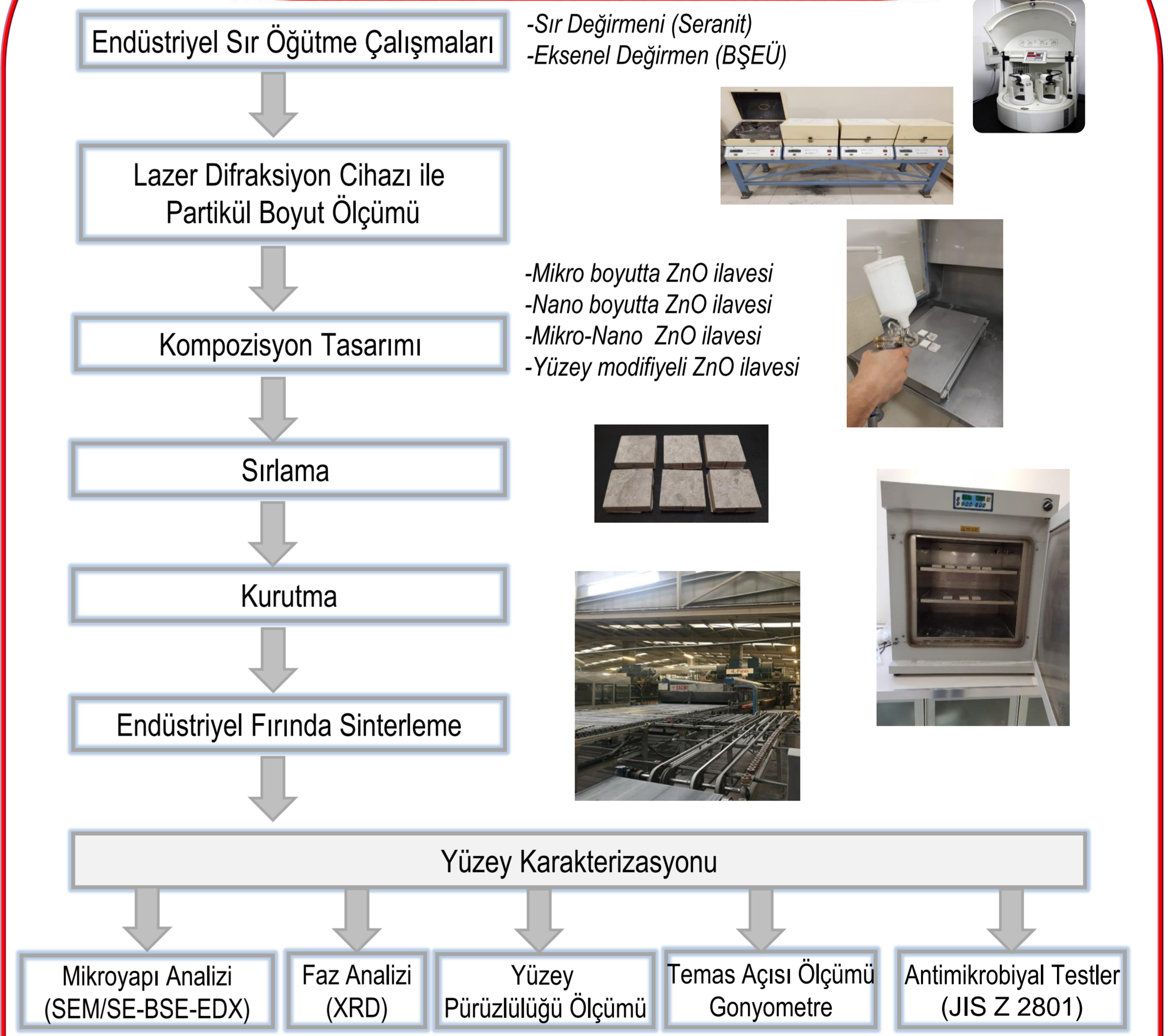
Tablo 2. Tasarlanan kompozisyonlar (hacimce %)

	T	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



Şekil 4. Temas açıları (a) Ticari porselen karo yüzeyi (35°), (b) Mikro-boyutta ZnO tozu katkılı karo yüzeyi (122°), (c) Nano-boyutta ZnO tozu (N1) katkılı karo yüzeyi (135°), (d) Nano-boyutta ZnO tozu (N2) katkılı karo yüzeyi (132°)

DENEYSEL ÇALIŞMALAR



HEDEFLenen YÜZEYLERE ÖRNEKLER

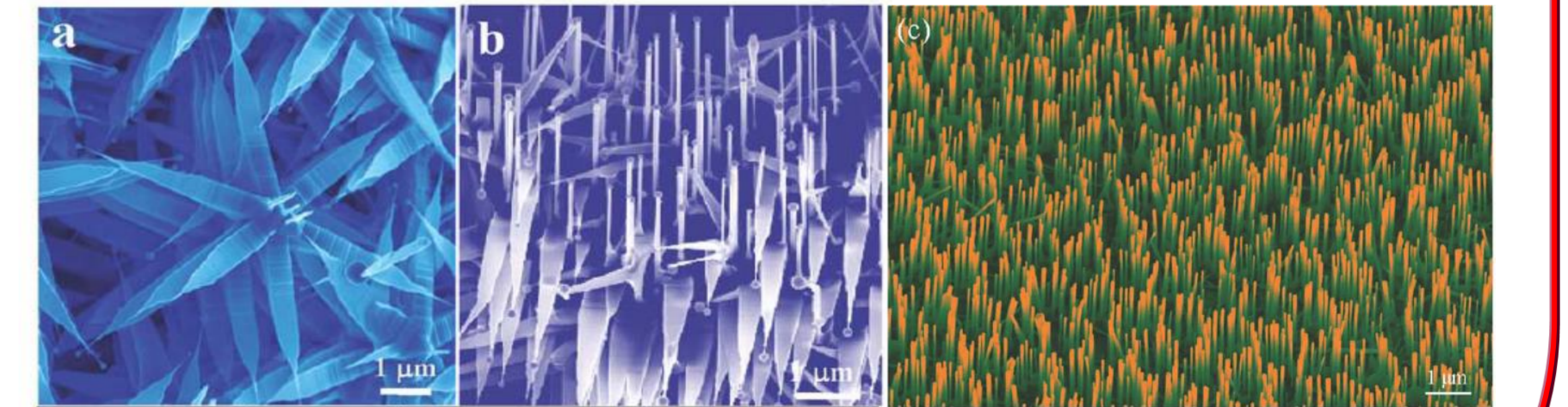


Fig. 3. (a,b) ZnO tozunun SnO₂ tozuyla karıştırılması sonucu elde edilen kompleks ZnO nano yapılar, (c) Al₂O₃ tozu ile modifikasyonu sonucu oluşan nano ZnO yapılar [7].

ÖZET

Yapılan ön çalışmalar neticesinde ZnO tozu ile modifiye edilmiş sır kompozisyonunun temas açısını arttırdığı ve hidrofobik karakteri sağladığı görülmüştür. Ancak yüzeyin farklı bölgelerinden alınan ölçümlerde farklılıklar vardır. Bu durum homojen karışım elde edilemediğini göstermektedir. Aynı zamanda belli bir süre sonra yüzeyin bazı bölgelerinin suyu emdiği gözlenmiştir. Problemlerin çözümüne yönelik çalışmalar devam edecektir.

Kaynaklar:

- [1] Sirelkhathim, A., Mahmud, S., Seeni, A., Kaus, N. H. M., Ann, L. C., Bakhori, S. K. M., ... & Mohamad, D. (2015). Review on zinc oxide nanoparticles: antibacterial activity and toxicity mechanism. Nano-Micro Letters, 7(3), 219-242.
- [2] Wu, X., Zheng, L., & Wu, D. (2005). Fabrication of superhydrophobic surfaces from microstructured ZnO-based surfaces via a wet-chemical route. Langmuir, 21(7), 2665-2667.
- [3] Özcan, S., Açıkbaz, G., & Açıkbaz, N. Ç. (2018). Induced superhydrophobic and antimicrobial character of zinc metal modified ceramic wall tile surfaces. Applied Surface Science, 438, 136-146.
- [4] Pasquet, J., Chevalier, Y., Pelletier, J., Couval, E., Bouvier, D., & Bolzinger, M. A. (2014). The contribution of zinc ions to the antimicrobial activity of zinc oxide. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 457, 263-274.
- [5] "İnorganik yüzey modifikasyonu ile süperhidrofobik yüzeylerin eldesi için bir yöntem" (TR 2015 03257 B), Buluş Sahipleri: Nurcan Çalış Açıkbaz, Gökhan Açıkbaz, Selçuk Özcan
- [6] Gürbüz, M., Solaş, A., Küçük, A., Göktaş, A., & Doğan, A. (2012). Nanoteknoloji ile Çevre dostu Fotokatalitik ve Antibakteriyel Seramik Malzemelerin Üretimi. Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 9(3), 217-221.
- [7] Wang, Z. L. (2004). Nanostructures of zinc oxide. Materials today, 7(6), 26-33.

Kendinden Süperhidrofobik Özelliğe Sahip Antibakteriyel Porselen Karo Sır Yüzeylerin Geliştirilmesi

Gökhan AÇIKBAŞ¹, M. Behlül KAYALI^{1,2}, Nurcan ÇALIŞ AÇIKBAŞ¹, Mutlu SEZEN²

¹Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Bilecik, Türkiye

²Seranit Grup, Bilecik, Türkiye



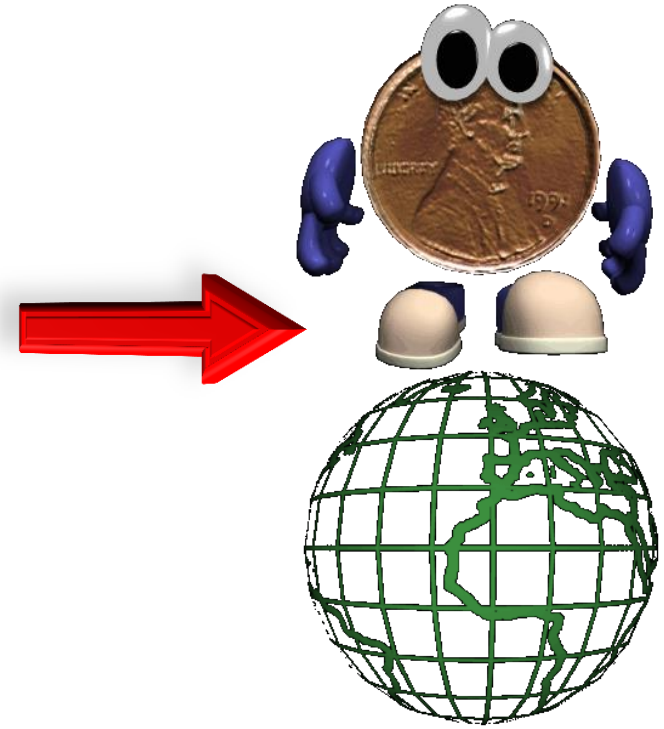
ESKİŞEHİR SANAYİ ODASI

AR-GE VE İNOVASYON PROJE PAZARI 2020

17 OCAK 2020, ESKİŞEHİR TÜRKİYE

“Eğitim ve öğretimde uygulanacak yöntem: **Bilgiyi** insan için fazla bir süs, bir baskı aracı ya da uygar bir zevkten çok maddi hayatta başarılı olmayı sağlayan **uygulanabilir ve kullanılabilir** bir araç haline getirmektir.”

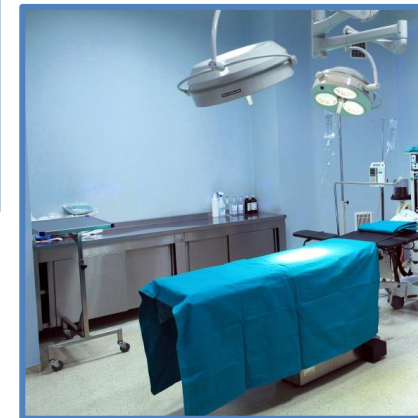
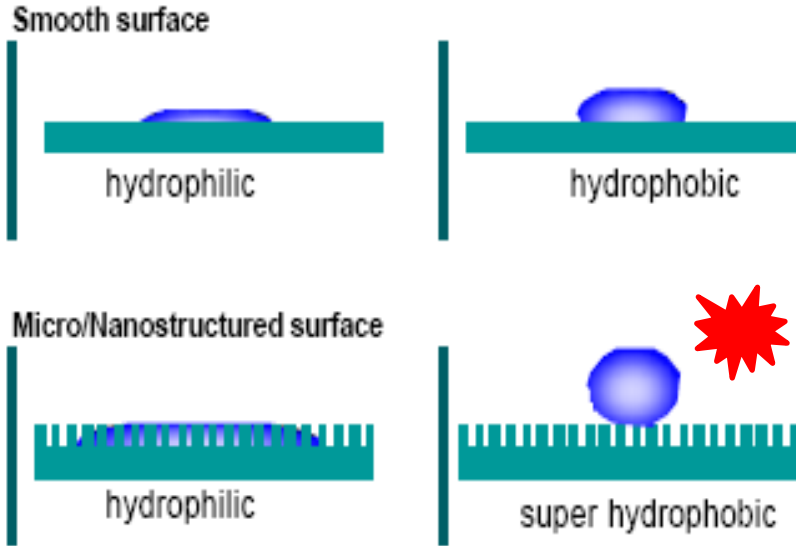
M. Kemal Atatürk



İnovasyon: Yeni bilginin  ekonomik ve/veya sosyal faydaya dönüőtürölmesi

SÜPERHİDROFOBİK \rightarrow ANTİBAKTERİYEL ETKİ

! Hidrofobik yüzeyler, mikroorganizmaların yüzeye tutunmasını da engelledikleri için antibakteriyel etki gösterirler.



$150 < \theta \rightarrow$ Süperhidrofobik Yüzey



Süperhidrofobiklik

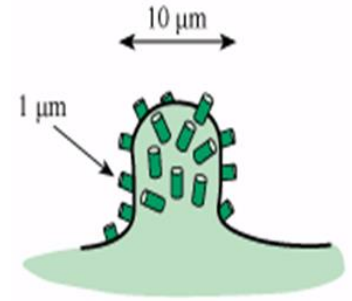
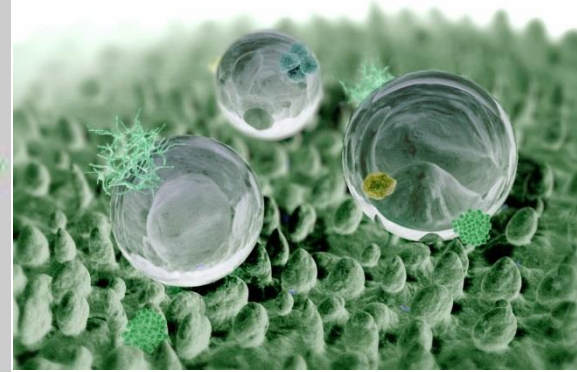
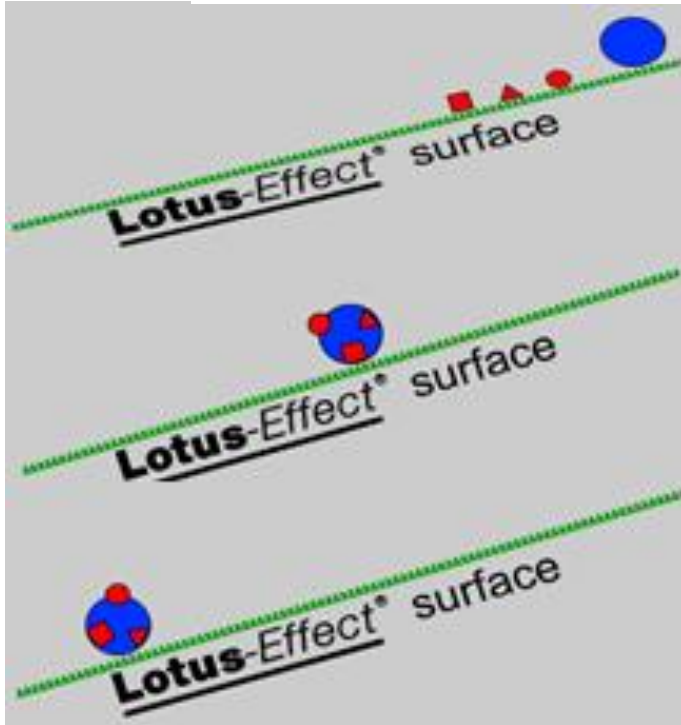
Kimyasal

Fiziksel
(Topografya)

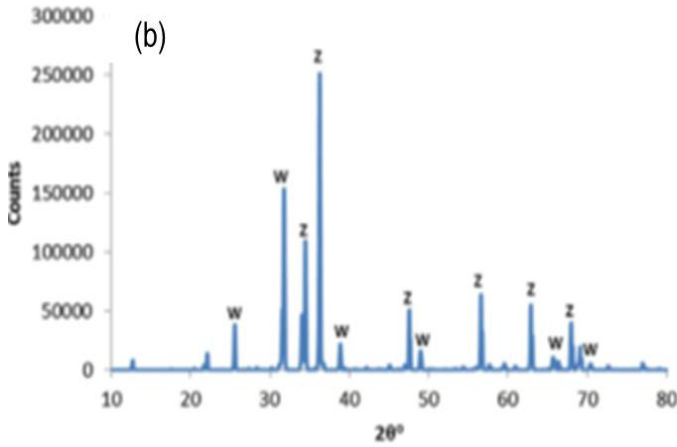
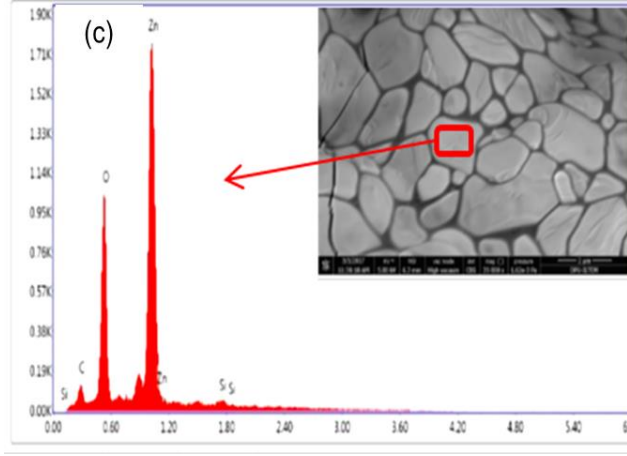
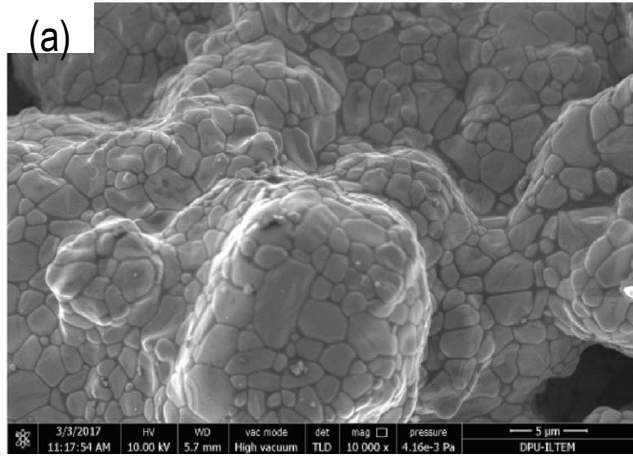
Kimyasal ve
Fiziksel



ZnO ile
mümkün !



Süperhidrofobik yüzey; Kendi Kendini Temizleme



Zincite phase, hex-crystal structure



(d)

(e)

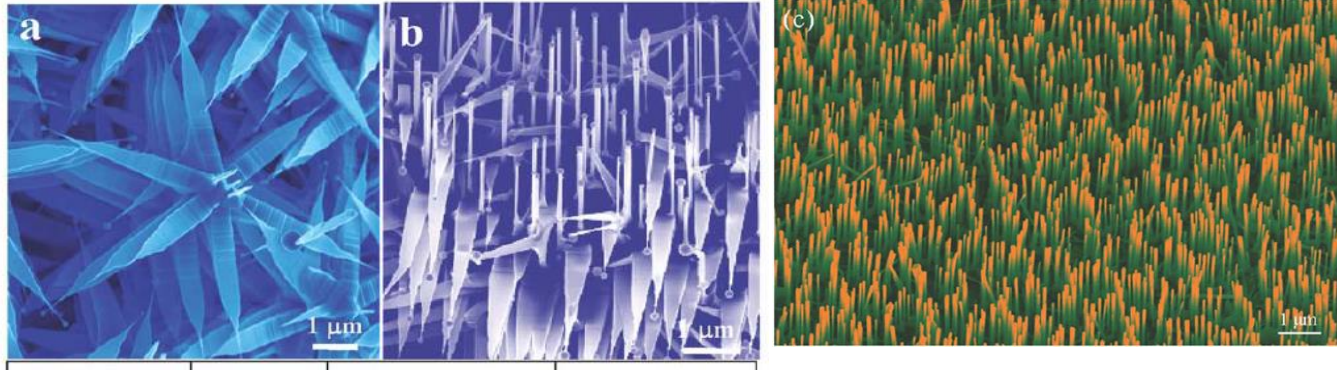
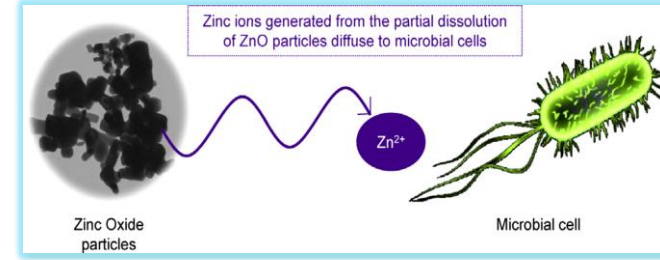
Şekil. (a) Zn metali ile modifiye edilmiş seramik sıranın 1000-C'de pişirim sonrası SEM görüntüsü, (b) XRD analzi (Z: ZnO, W: Wilmenit fazı), (c) EDX analizi, (d) Temas açısı ölçümü (~130°), (e) yüzeyin polimer ile kaplanması sonrası temas açısı (~150°)

Tablo . Anti-bakteriyel test sonuçları

Mikro-organizma	Karo numunesi	Kontrol örneğindeki sayı*	Uygulama sonrası sayı*	Azalma %si
<i>Staphylococcus aureus</i> (ATCC 6538)	PE	210000	93000	55.7
	PZn	210000	19	99.991

Neden ZnO?

- Çinko oksit (ZnO) antibakteriyel etkinliğe sahip önemli bir metal oksittir.
 - Tane boyutu
 - Tane şekli
 - Yüzey alanı
 - Miktarı
- ZnO'nin kendinden süperhidrofobik özelliğe sahip olduğuna dair sınırlı sayıda çalışma vardır.

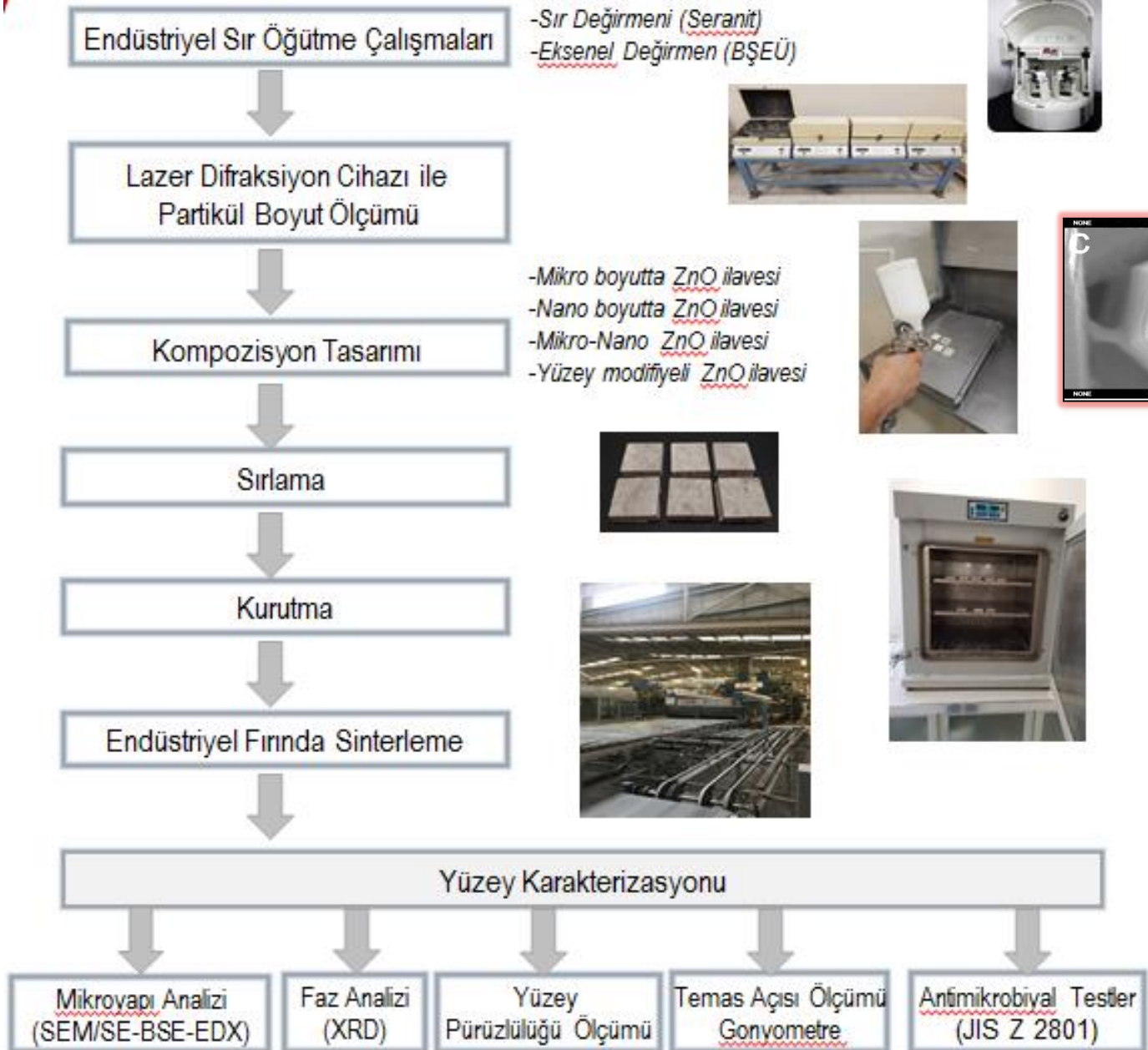


Şekil: (a,b) ZnO tozunun SnO₂ tozuyla karıştırılması sonucu elde edilen kompleks ZnO nano yapılar, (c) Al₂O₃ tozu ile modifikasyonu sonucu oluşan nano ZnO yapılar .

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

Wu, X., Zheng, L., & Wu, D. (2005). Fabrication of superhydrophobic surfaces from microstructured ZnO-based surfaces via a wet-chemical route. *Langmuir*, 21(7), 2665-2667

- Gerçekleştirilen çalışmanın literatürdeki diğer çalışmalardan farkı hidrofobik özellikteki polimer kaplamaksızın **kendinden hidrofobik özellik gösteren** ZnO tozuyla sadece yüzey morfolojisi ile modifikasyona gidilerek yüzeyin **hem antibakteriyel hem de süperhidrofobik özellik** göstermesinin sağlanmasıdır.
- Pahalı üretim teknikleri yerine kendi geliştirdiğimiz basit bir proses ile üretim
- Daha uzun süre dayanıklı yüzeyler...
- Proje hedefine ulaştığı takdirde proje ile elde edilen ürün Türkiye ve Dünya'da ilk olacaktır.
- Geliştirilecek ürün maliyet avantajı sunmakta ve **dışa bağımlılığı azaltma/kaldırma** potansiyeline de sahiptir.



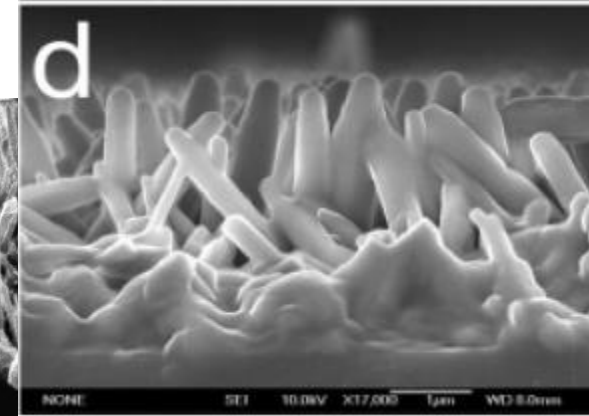
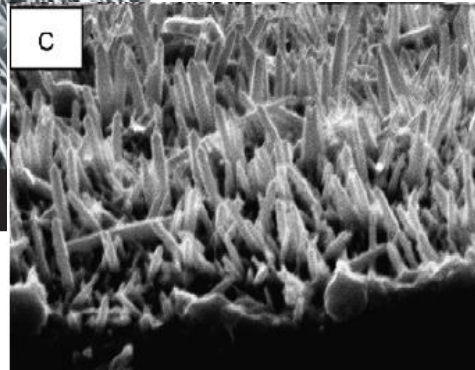
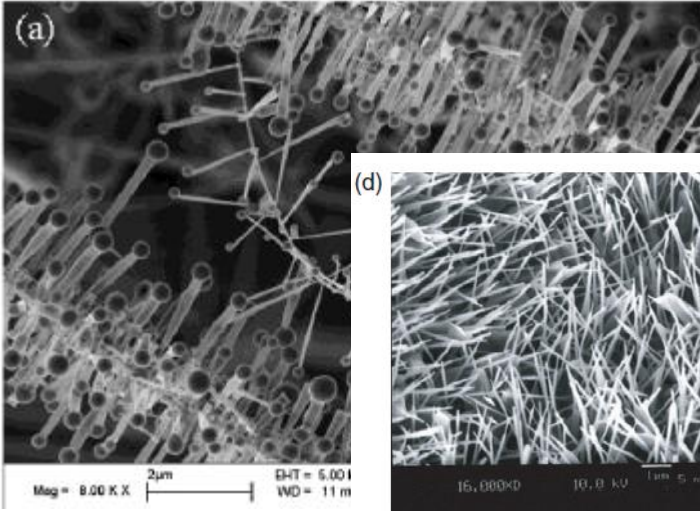
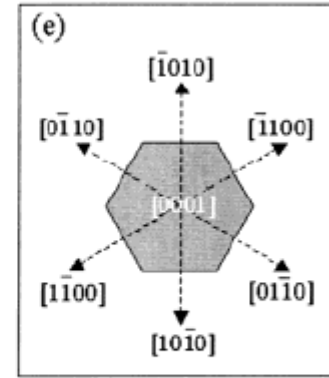
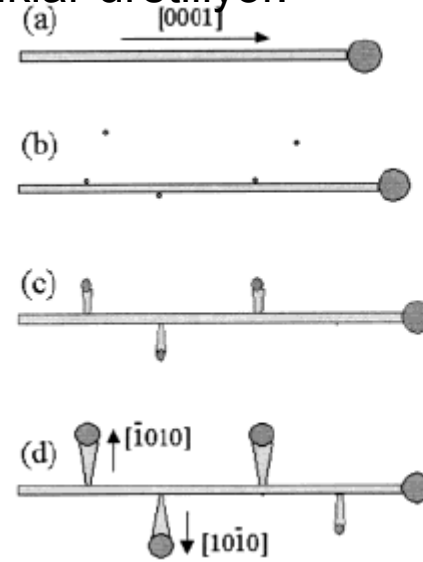
ZnO Tane Büyüme Mekanizması?

Katı-Buhar Faz Termal Süblimleşme Tekniği ile Nanoçubuk (1D nano-yapılar) yapıda kristaller geliştiriliyor.

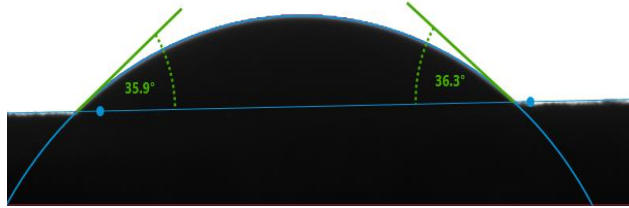
Au, Sn gibi metal katalizler kullanılarak (çubuksu tane büyümesi için çekirdek görevi görüyorlar) VLS proses ile ZnO nano çubuklar üretiliyor.

Kataliz kullanılmayan teknikler:

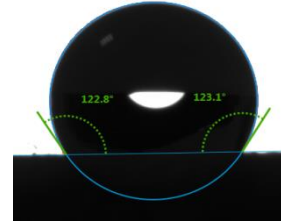
- Metal-organik buhar faz epitaksial büyüme,
- Template-destekli büyüme;
- Elektriksel alan uygulanarak yönlendirme



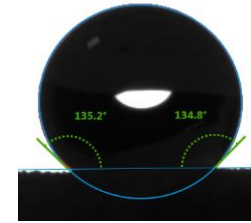
	T	M	N1	N2
Ticari Sır	100	50	95	97.5
M- ZnO katkısı	0	50	0	0
N- ZnO katkısı	0	0	5	2.5



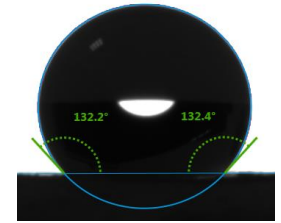
(a)



(b)



(c)



(d)



Şekil 4. Temas açıları (a) Ticari porselen karo yüzeyi (35°), (b) Mikro-boyutta ZnO tozu katkılı karo yüzeyi (122°), (c) Nano-boyutta ZnO tozu (N1) katkılı karo yüzeyi (135°), (d) Nano-boyutta ZnO tozu (N2) katkılı karo yüzeyi (132°)

✓Yapılan ön çalışmalar neticesinde ZnO tozu ile modifiye edilmiş sır kompozisyonunun temas açısını arttırdığı ve hidrofobik karakteri sağladığı görülmüştür.

✓Ancak yüzeyin farklı bölgelerinden alınan ölçümlerde farklılıklar vardır. Bu durum homojen karışım elde edilemediğini göstermektedir.

✓Aynı zamanda belli bir süre sonra yüzeyin bazı bölgelerinin suyu emdiği gözlenmiştir. Problemlerin çözümüne yönelik çalışmalar devam edecektir.

Eskişehir Sanayi Odası Ar-ge ve İnovasyon Proje Pazarı Proje Özeti Formu

PROJE ADI: Kendinden Süperhidrofobik Özelliğe Sahip Antibakteriyel Porselen Karo Sır Yüzeylerin Geliştirilmesi

İsim Soy isim: Gökhan AÇIKBAŞ¹, M. Behlül KAYALI², Nurcan ÇALIŞ AÇIKBAŞ¹, Mutlu SEZEN²

Adres: ¹Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, 11230 Merkez/BİLECİK; ²Seranit Grup Hürriyet 1. Organize Sanayi Bölgesi Mahallesi Ata Bulvarı NO:16/1 Merkez/BİLECİK

İletişim: Gökhan AÇIKBAŞ (0 537 660 24 17, gokhan.acikbas@bilecik.edu.tr)
M. Behlül KAYALI (0 535 252 75 00, behlul.kayali@seranit.com.tr)

ÖZET

Önerilen projede, kendinden süperhidrofobik özelliğe sahip farklı partikül boyutlarında (nano ve mikro) çinko oksit tozu 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. Projede uygulanacak özgün proses ve kompozisyon tasarımları ile antibakteriyel ve süperhidrofobik yüzeylerin geliştirileceği öngörülmektedir. Yaptığımız ön çalışmalarda bu sonucu güçlendirmektedir.

Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda çinko oksitin sır üzerine farklı etkileri çalışılmıştır. Proje fikri bu açıdan hem ulusal hem de uluslararası alanda yenilik içermektedir. Bu tür yüzeyler endüstriyel olarak seramik yüzey üzerine polimer kaplama ile elde edilmekte ve ticari olarak da pazarda mevcuttur. Gerçekleştirilen projenin 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 bir ürün 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. Anti bakteriyel özellikteki ürünler için sağlık, eğitim vb. kurum ve firmalardan gelen talep her geçen gün artmaktadır. Anti bakteriyel özellik kazandırmak için kullanılan katkılar yurt dışından tedarik edilmekte ve bu nedenle karoların üretim maliyetleri artmaktadır. Bu açıdan da geliştirilecek ürün maliyet avantajı sunmaktadır.

Araştırmalarımıza göre henüz bu şekilde süperhidrofobik/antibakteriyel yüzeye sahip porselen karo üretimi ticari olarak yapılmamaktadır. Böylece gerçekleştirilen proje hedefine ulaştığı takdirde proje ile elde edilen ürün Dünya'da ve Türkiye'de ilk olacaktır. Proje çalışmalarında özgün sır kompozisyonlarının hazırlanması Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Laboratuvarında, sırlama ve pişirim ise Seranit firmasında gerçekleşmektedir. Pişirim denemeleri endüstriyel fırınlarda, fırın rejimi değiştirilmeden uygulanmaktadır. Proje danışmanları daha önce metalik çinko katkılı sır gelişimi ile temas açısı 130° olan yüzeyler geliştirmişlerdir. Bu çalışmada ise temas açısının daha da artırılması ve endüstriyel koşullarda üretim hedeflenmektedir.

Proje kapsamı, mevcut ticari porselen karo sınırının partikül boyutunun küçültülerek içine farklı oranlarda nano/mikro ZnO katkısı ile endüstriyel fırında pişirim denemelerinin yapılması; kompozisyonlara bağlı olarak oluşan kristal fazların XRD analizi ile tespiti; yüzeylerin morfolojik gelişiminin taramalı elektron mikroskobu ile incelenmesi; yüzey temas açısının temas açısı gonyometresi ile ölçümü; yüzey pürüzlülüğünün yüzey profilometresi ile tespiti; yüzey pürüzlülüğü-temas açısı ilişkisi ve yüzeyde oluşan kristalin fazın temas açısına etkisinin açıklanması; antibakteriyel testlerin uygulanması şeklindedir.

Seranit firmasının hali hazırda süperhidrofobik/antibakteriyel etkili yüzeyler olarak piyasaya sunduğu bir ürün yoktur. Bu açıdan çalışılan proje firma için bir yeniliktir. Uluslararası alanda literatür araştırmalarına göre de henüz ZnO katkılı süperhidrofobik/antibakteriyel sırlarla ilgili bir çalışmaya ulaşılmadığından proje inovatif bir çalışmadır. Proje başarıyla sonuçlandığı takdirde proje çıktısının endüstriyel uygulamaya dönüşme potansiyeli yüksektir.

Anahtar Sözcükler: Süperhidrofobik yüzeyler, antibakteriyel etki, porselen karo

Her proje için ayrı ayrı doldurulacak ve imzalanıp taratılarak proje başvuru formu ile beraber proje@eso.org.tr adresine iletilecektir.

Eskişehir Sanayi Odası Ar-Ge ve İnovasyon Proje Pazarı

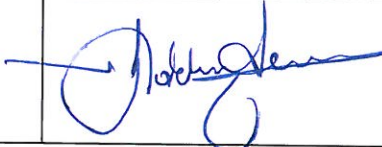
TAAHHÜTNAME

Proje Adı: Kendinden Süperhidrofobik Özelliğe Sahip Antibakteriyel Porselen Karo Sır Yüzeylerin Geliştirilmesi

Taahhütname;

Eskişehir Sanayi Odası tarafından düzenlenen “Ar-Ge ve İnovasyon Proje Pazarı” katılım koşullarında belirtilen şartları dikkatle okuduğumu, katılım yükümlülüklerine uyduğumu ve yarışma şartlarını tümüyle kabul ettiğimi, projemin daha önce ticarileşmediğini, daha önce düzenlenen proje yarışması etkinliklerinden ödül almadığımı ve fikri mülkiyet haklarımın tarafıma ait olduğunu, verdiğim bilgilerin doğruluğunu, projemin sergilenmesine, herhangi bir araçla umuma açık hale getirilmesine, kitap haline getirilmesine ve dağıtılmasına, poster sunumlarımın batırılmasına ve sergilenmesine, sözlü sunum ve proje önerilerimin kitap haline getirilmesine, power point sunumlarımın cd haline getirilmesine ve dağıtılmasına muvafakat verdiğimi ve bu hususlarla ilgili olarak ücret talep etmeyeceğimi bu belge ile beyan ediyorum.

Ar-Ge ve İnovasyon Proje Pazarı yarışmasına göndermiş olduğum “Kendinden Süperhidrofobik Özelliğe Sahip Antibakteriyel Porselen Karo Sır Yüzeylerin Geliştirilmesi” adlı proje; ekibime ait özgün bir çalışmanın nihai eseri olup, aksine bir iddia olması ve üçüncü kişilerin proje üzerinde hak iddia etmesi durumunda ise; tüm yasal çerçevede oluşacak sorumlulukların da şahsıma ait olduğunu bu belge ile kabul ederim.

Tarih	26.11.2019
Adı-Soyadı	Doç. Dr. Gökhan AÇIKBAŞ
Doğum Tarihi	23.01.1979
T.C. Kimlik No	58423170268
Adres	Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Makine ve Metal Teknolojileri Bölümü, Metalurji Programı, Bilecik
E-posta	gokhan.acikbas@bilecik.edu.tr
Telefon	0 228 214 1623
Cep Tel.	0 537 660 24 17
Faks	-
İmza	

**NANO ÇİNKO OKSİT KATKILI SIRLARDA PROSES KOŞULLARININ PORSELEN
KARO YÜZEY ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ**

**THE EFFECT OF PROCESS CONDITIONS ON PORCELAIN TILE SURFACE PROPERTIES
WITH NANO ZINC OXIDE ADDITIVE**

¹Nurcan Çalış Açıkbaz, ²Gökhan Açıkbaz, ^{1,3*}Mehmet Behlül Kayalı

¹Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü
ORCID ID: 0000-0002-0496-8460

² Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Makine ve Metal Teknolojileri Bölümü
ORCID ID: 0000-0002-5695-3658

^{3*} Seranit Grup, 1. Organize Sanayi Bölgesi, Bilecik, Türkiye
ORCID ID: 0000-0003-2503-236X

ÖZET

Literatürde çinko oksidin kendiliğinden süperhidrofobik etki gösterdiğini gösteren çalışmalar vardır ancak bu özelliğinden dolayı seramik karo yüzeylerinde kullanımı ile ilgili çalışmalara henüz rastlanmamıştır. Yapılan çalışmada çinko oksitin kendinden süperhidrofobik özelliğinden faydalanmak için nano çinko oksit ile modifiye edilmiş porselen karo sırları geliştirilerek prosesin ve dağıtıcı türünün yüzey özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Yüzeylerin morfolojik gelişimi taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiş, faz gelişimi X-ışınları difraksiyon cihazı ile belirlenmiş ve temas açısı gonyometresi ile temas açıları ölçülmüştür. Sonuç olarak nano çinko oksit tozu 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 dağıtıcının etkisi araştırılmıştır. Her iki dağıtıcının da nano tozların dağıtılmasında etkili olduğu ve yüzeyde çatlama olmadığı gözlenmiştir. XRD analizi sonrasında Zinsit, Diopsit, Anortit, Zirkon, Kuvars, Mullit ve Kristobalit fazları tespit edilmiştir. Temas açısı ölçümleri sonrasında $\sim 50^\circ$ temas açısı elde edilmiş ve polimer ile kaplama sonrası temas açısı $\sim 110^\circ$ 'ye artmıştır.

Anahtar Kelimeler: Nano çinko oksit, Süperhidrofobik, Porselen karo, Sırlama, Proses

ABSTRACT

There are studies in the literature indicating that zinc oxide show self-superhydrophobic effect, but there are no studies about the use of zinc oxide on ceramic tile surfaces due to this feature. In this study, nano zinc oxide modified porcelain tile glazes were developed in order to benefit from the self-superhydrophobic feature of zinc oxide and the effect of the process conditions and the type of dispersant on the surface properties was investigated. The surface morphologies were examined by scanning electron microscopy, phase development was determined by X-ray diffraction technique and contact angles were measured with contact angle goniometer. As a result, when nano zinc oxide powder is added with other additives, cracks are observed on the surface, while the cracking

problem is solved by adding the nano powder after it is dispersed in a different medium. Two different types of dispersants, STPP and Darvan-C, were used for the dispersion of nano powders and the effect of the dispersant was investigated. It has been observed that both dispersants are effective in dispersing of nano zinc oxide powders and cracking problem was not observed on the surface. Zincite, Diopside, Anorthite, Zircon, Quartz, Mullite and Cristobalite phases were determined after XRD analysis. $\sim 50^\circ$ water contact angle was obtained at nano-zinc oxide modified surfaces obtained and the contact angle after coating with the polymer increased to $\sim 110^\circ$.

Keywords: Nano zinc oxide; Superhydrophobic; Porcelain tile; Glazing; Process

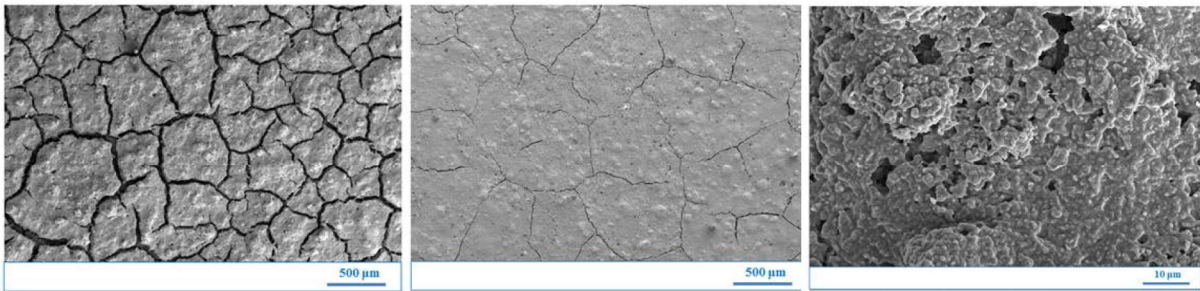
1. GİRİŞ

Porselen karo sırlı ve sırsız olmaz üzere iki çeşit olup hammaddeleri % 30-40 kil, %10-15 kuvars, %40-45 feldspat olan, 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 Porselen karo üretimi geçtiğimiz yıllar içerisindeki üretim kapasitesine bakıldığında zaman sürekli yükselen bir artış sergilemektedir. İlk yıllarda porselen karolar çok sade şekilde, basit, herhangi bir fonksiyonellik oluşturulmadan üretilirken, artık teknolojinin gelişmesi ile yüksek kaliteli karolar, farklı dokunuşlu (sert, yumuşak, saten, kaymaz vb.) yüzeyler çeşitli sır ve baskılar ile (lappato, semi lappato, high glossy, parlak, mat vb.) ürün çeşitleri artmıştır. Dolayısı ile porselen karolar sadece duvar ve yer için döşenen basit bir kaplama malzemesinden çıkmış olup müşterinin talebine ve kullanım yerine hizmet eden bir kaplama malzemesi olmuştur [1].

Süperhidrofobik kaplamaları içeren porselen karolar son zamanlarda yoğun ilgi uyandırmaktadır. Su damlasının 150° 'den büyük temas açısına sahip olduğu ve ayrılma ve ilerleme yönü açılarının $10^\circ >$ olduğu yüzeylere "süperhidrofobik yüzey" denilmektedir [2]. Süperhidrofobik yüzeylerin günümüzde hala araştırma konu olmasının en önemli özelliklerinden biri kendi kendine temizleme ve suyu itme özelliğidir. Bu yüzden birçok alanda bu özellikten faydalanmak için çalışmalar yapılmaktadır. Son zamanlarda dünyayı etkisi altına alan Covid 19 ile beraber temizliğin ve hijyenin önem verilmesi ile beraber müşteriler seramik karo kaplama malzemelerinde kolay temizlenebilme ve daha hijyenik yüzeye talep etmektedir.

Literatürde, çinko oksidin kendinden süperhidrofobik özelliğe sahip olduğuna dair sınırlı sayıda çalışma vardır [3,4]. Wu ve arkadaşları çalışmalarında süperhidrofobik eldesi için öncelikle cam ve silikon gibi düşük enerjili yüzeyler kullanmıştır. ZnO film oluşturma için ise hazırlamış olduğu $\text{ZnO}(\text{NO}_3)$, NH_4Cl , üre ve amonyak gibi çözelti hazırlayarak 90°C 'de 1 saat ekleterek sonrasında yüzeye azot gazı tutularak kurutma işlemi yapılmıştır. 160° 'lik bir temas açısı elde edilmiştir [3]. Bir diğer çalışma çelik malzemeler üzerinde süperhidrofobik yüzeyler elde etmek için Qing ve ark. nano ve mikro boyutta ZnO karışımını yüzeye kaplamışlardır. Yapılan ölçüm neticesinde temas açısı 162° , ayrılma ve ilerleme yönü açısı 6° tespit edilmiştir. Böylece yüzey kendi kendine temizleme ile beraber iyi bir korozyon direncine de sahip olmuştur [4]. Tarafımızdan daha önceden

yaptığımız çalışmalarda endüstriyel duvar karosu sırası içerisine Zn metali ilave edilerek sırt kompozisyonu modifiye edilmiş ve farklı sıcaklıklarda pişirilmiş ve sonrasında fluoropolymer ile kaplanarak anti bakteriyel ve süperhidrofobik etki araştırılmıştır [5]. Yapılan çalışma sonrası ZnO kristallerinin düşük yüzey enerjisine ve dolayısıyla hidrofobik karaktere sahip olduğu bilgisine ulaşılmıştır. Süperhidrofobik karakterin artışıyla birlikte anti bakteriyel etki de artmıştır. Yine çalışmaların devamında ticari porselen karo sırtı içerisine diğer ilaveler ile aynı anda farklı miktarlarda (%5 hac. ve %2.5 hac.) nano çinko oksit (ZnO) tozu ilave edilerek sırt kompozisyonu modifiye edilmiştir. Hacimce %5 nano ZnO tozu ilave edilmiş sırt uygulaması sonrası kuruma sonrası bile yüzeyde kılcal çatlaklar gözlenmiş ve su damlası yüzeye damlatıldığında yüzeyin suyu emdiği gözlenmiştir. Hacimce %2.5 nano ZnO tozu ilave edilmiş sırtın yüzeye uygulanıp pişirim sonrası yine ince kılcal çatlak oluşumu gözlenmiştir, ancak oluşan çatlaklar daha ince (Şekil 1a,b) ve yüzeyde su damlası daha uzun süre stabil kalmakta daha sonra suyu emmektedir. Yüzeyden yüksek büyütmelemlerde alınan görüntüler incelendiğinde nano boyuttaki çinko oksit tozlarının iyi bir şekilde dağılmadığı, yüzeyi homojen bir şekilde kaplamadığı ve boşlukların varlığı gözlenmişti [6]. ZnO'in kendinden hidrofobik özellik etkisini gözlemlemek amacıyla ilk önce yüzey çatlaklarının önlenmesi gerekmektedir. Bu nedenle yapılan çalışmada yüzey çatlaklarını önlemek için yöntemler geliştirilmiş ve yüzey özelliklerine etkileri tartışılmıştır.



Şekil 1. (a) Hacimce %5 ve (b,c) %2.5 nano ZnO katkılı yüzeylerin SEM-SE görüntüsü (c) topaklanmış nano ZnO taneleri

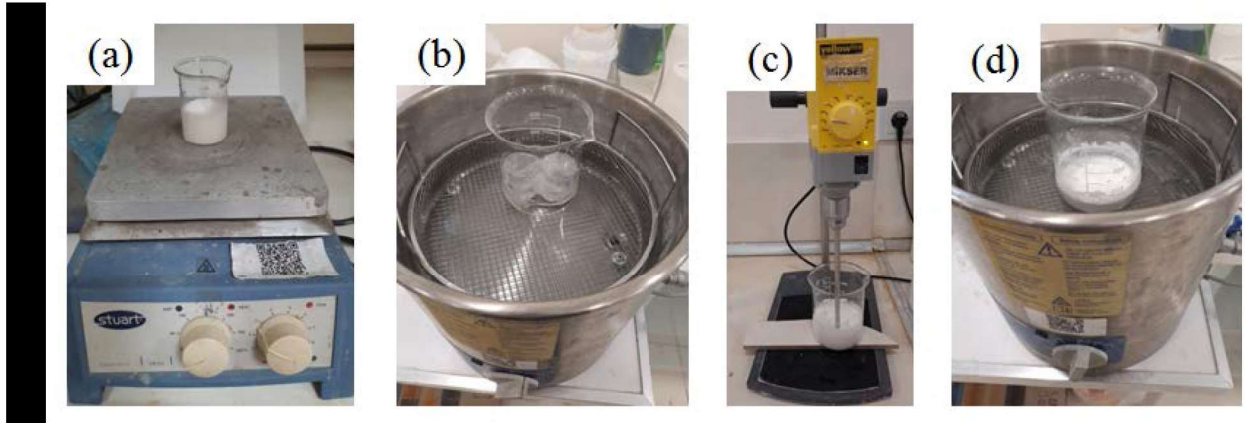
2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Sırt Reçetelerine Nano ZnO ilavesi

Bilecik'te yerleşik olarak bulunan Seranit Fabrikası'ndan porselen karolar ve porselen karo sırtı temin edilmiştir. Daha önceden yaptığımız çalışmada nano ZnO tozu sırt içerisine diğer bileşenler ile birlikte ilave edilmiş ve SEM incelemeleri sonrası tozların iyi dağılmadığı ve topaklandığı gözlenmiş ve yüzeyde ince kılcal çatlaklar oluşmuştu. Yüzey çatlaklarını engellemek amacıyla ticari porselen karo sırtı içerisine hacimce %2.5 nano ZnO (d_{50} : 20 nm, %99.90 saf, EgeNanotek, Türkiye) farklı ortamda dağıtıldıktan sonra ilave edilmiştir.

Nano tozların dağıtma işlemi için STPP ve Darvan-C olmak üzere iki farklı türde dağıtıcı kullanılmış ve dağıtıcının etkisi araştırılmıştır. STPP kullanılarak hazırlanan sırt kompozisyonu "S" olarak kodlanmış, Darvan-C kullanılarak hazırlanan sırt kompozisyonu ise "D" olarak kodlanmıştır.

Sonuçların güvenilirliği için her kompozisyondan 4 adet numune yüzeyine uygulama yapılmıştır. Nano ZnO tozlarının dağıtılmasında Leonard ve ark. nın yaptığı çalışma referans alınmıştır [7]. 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 sıırı ve nano ZnO), %60 su olacak şekilde sır kompozisyonu ayarlanarak, mikserde karıştırma işlemi yapılmıştır. Sonrasında nano ZnO ile modifiye edilmiş sır, ultrasonik banyoda 60 dk. tutularak sırlama için hazır hale getirilmiştir. İşlem basamaklarının görselleri Şekil 2'de verilmektedir.



Şekil 2. İşlem basamaklarının görselleri, (a) nano ZnO tozlarının manyetik karıştırıcıda karıştırılması, (b) ultrasonik banyo, (c) sır karışımının mikserde karıştırma ve (d) ultrasonik banyoda tutulması

2.2. Sırlama İşlemi

Porselen ham karo bünyelerden 30x30 mm ebatında kesilerek numuneler/altlıklar hazırlanmıştır. 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. Yüzeyle tek kat sır uygulaması yapılmıştır. Etüvde kurutma işlemi 110°C'de 30 dk. süre ile yapılmış ve yüzeyler incelenmiştir.

2.3. Pişirim

Pişirim işlemi Seranit firmasının ticari porselen karoları pişirdiği sıcaklıkta (~1210°C'de 55 dakika süre ile) yapılmıştır. Pişirim sonrası numune yüzeyleri göz ile inceleme yapılmıştır.

2.4. Yüzeyin Polimer ile Kaplanması

Pişirim sonrasında yeni geliştirilen yüzeylerin suyu emmediği ancak temas açısının da çok yüksek olmadığı tespit edildiğinden polimer kaplamanın etkisini görmek amacıyla su bazlı polimer ile kaplama yapılmış ve temas açıları ölçülmüştür. Su bazlı polimerik solüsyon, 30*30 mm ebadında

hazırlanmış karo yüzeylerine spreyleme metodu kullanılarak uygulama yapıldıktan sonra karo numuneleri 150 °C'lik etüvde 30 dakika süresince ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur.

2.5. Temas Açısı Ölçümü Yüzey

Elde edilen yüzeylerin temas açıları Kruss marka DSA-25 model temas açısı ölçüm cihazı kullanılarak ölçülmüştür.

2.6. X-Işınlı Difraksiyon (XRD) Cihazı ile Yüzeylerin Faz Analizi

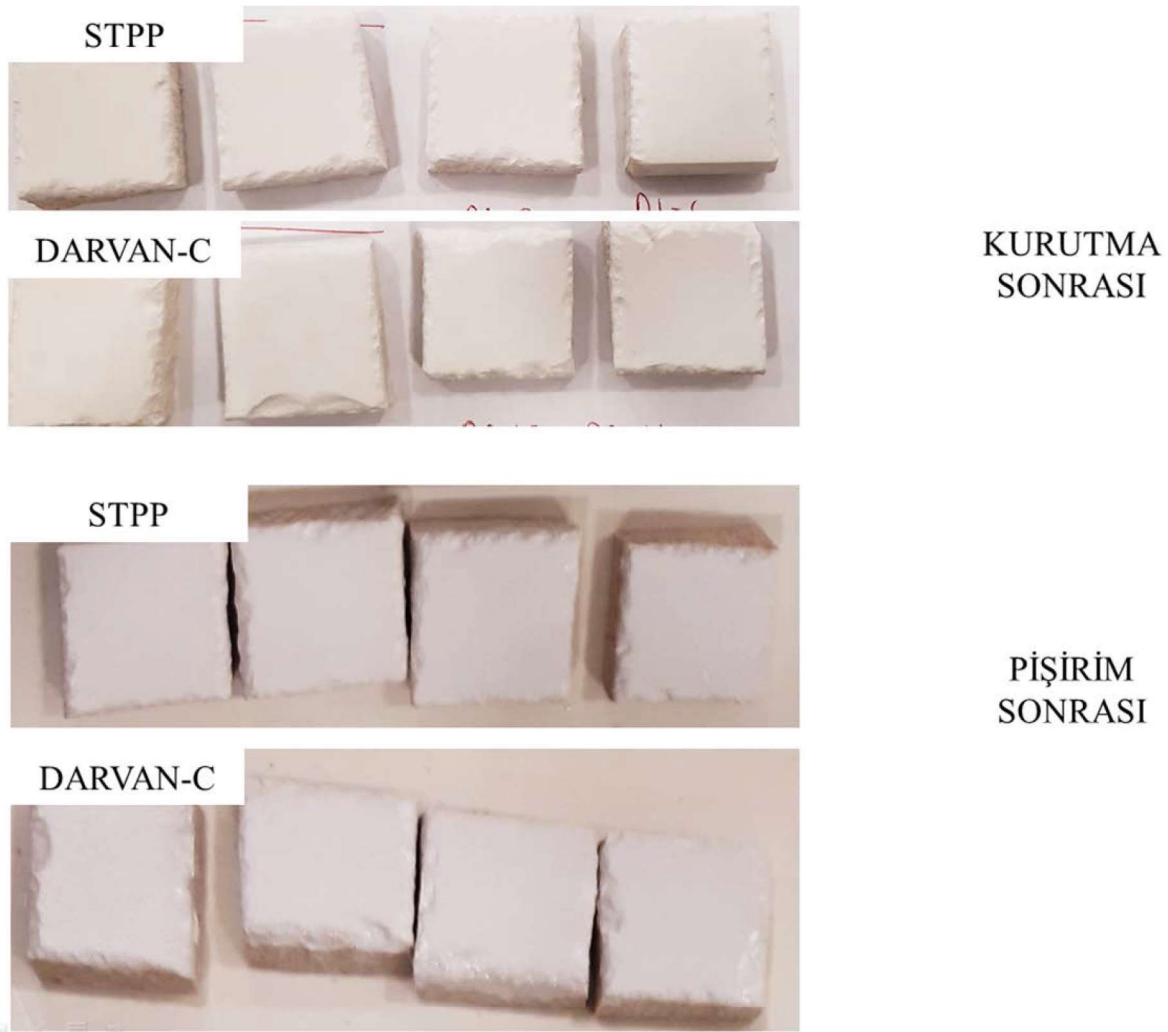
Panalytical marka Empyrean model X-ışınları cihazı yardımıyla Cu K α ışınması kullanılarak yüzeylerin faz analizi yapılmıştır.

2.7. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Mikroyapı Analizi

Karakterizasyon öncesinde 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. Mikro yapısal analizler FEI marka, Nova Nano SEM 650 model FEG-SEM (taramalı elektron mikroskobu)'nda ikincil elektron (SE) dedektörü geri yansıyan elektron dedektörü (BSE) ile yapılmıştır.

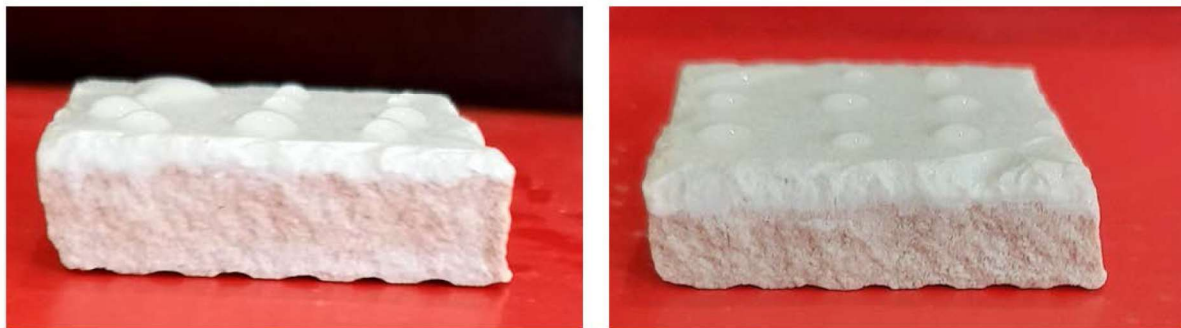
3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Nano tozların dağıtma işlemi için STPP ve Darvan-C olmak üzere iki farklı türde dağıtıcı kullanılmış ve dağıtıcının nano çinko oksit tozlarını dağıtmadaki etkisi araştırılmıştır. Sonuçların güvenilirliği için her kompozisyondan 4 adet numune yüzeyine uygulama yapılmıştır. Sır kompozisyonlarının yüzeye uygulanıp kurutma işleminden ve pişirme işlemlerinden sonra her iki yüzeyde de çatlama problemi gözlenmemiştir (Şekil 3).



Şekil 3. Sır kompozisyonlarının yüzeye uygulanıp kurutma işleminden ve pişirme işlemlerinden sonra yüzey özellikleri (çatlama gözlenmemiştir)

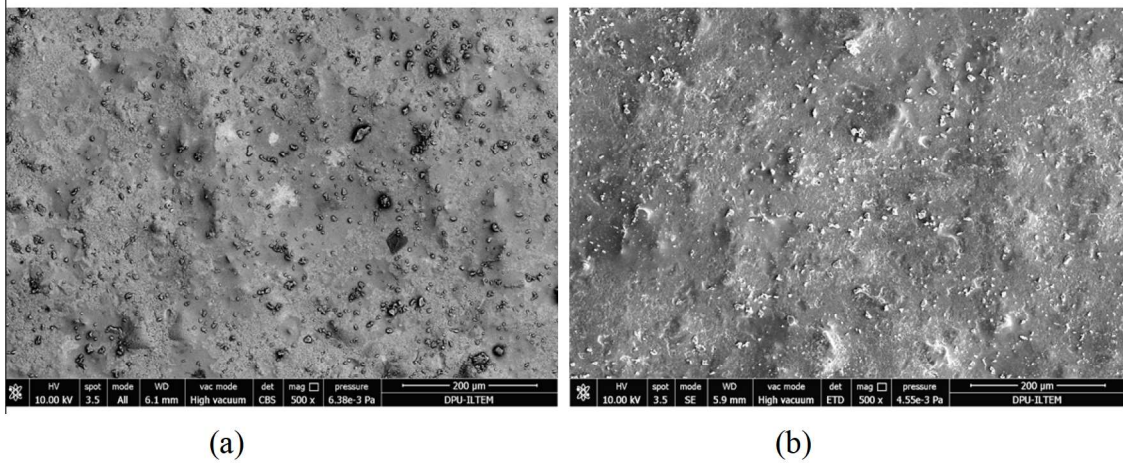
STPP ve Darvan-C dağıtıcılarının her ikisinin de nano çinko oksit tozlarının dağıtılmasında etkili olduğu, yüzeye su damlatıldığında suyu emmediği ve her bölgesinde aynı davranışı sergilediği ilk gözlemlerdir (Şekil 4).



Şekil 4. (a) S ve (b) D kodlu yüzeylerde su damlasının davranışı

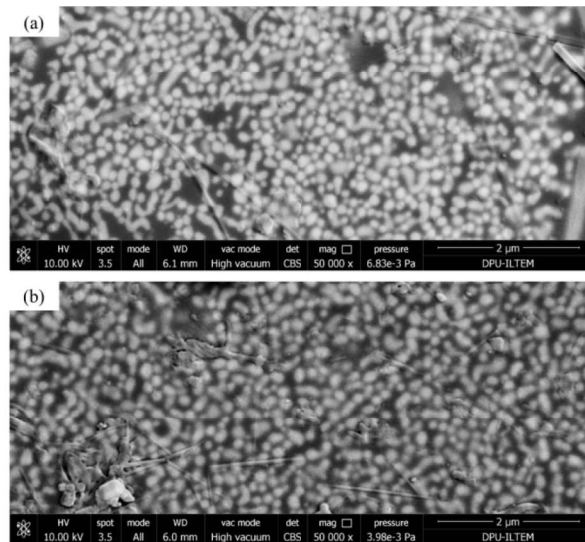
Daha önceden yaptığımız çalışmada nano ZnO tozu sır içerisine diğer bileşenler ile birlikte ilave edilmiş ve SEM incelemeleri sonrası nano tozların iyi dağılmadığı ve topaklandığı gözlenmiş ve

yüzeyde ince kılcal çatlaklar oluşmuştu. Yüzey çatlaklarını engellemek amacıyla nano ZnO tozları farklı ortamda dağıtıldıktan sonra ilave edilmiştir. Yapılan SEM incelemeleri sonrasında her iki dağıtıcının kullanımıyla proseste yapılan değişiklik ile yüzeyde çatlak oluşumuna rastlanmamıştır (Şekil 5).



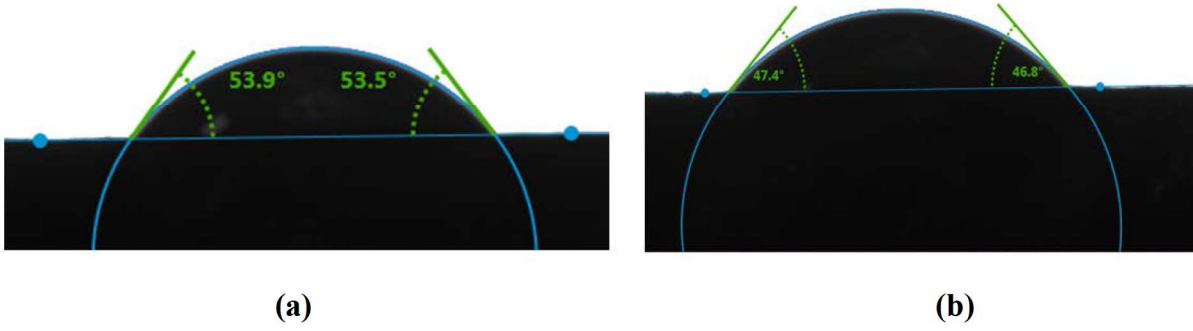
Şekil 5. Nano ZnO tozları farklı ortamda (a) STPP , (b) Darvan-C ile dağıtıldıktan sonra sırt kompozisyonuna ilave edilmesiyle pişirim sonrası yüzey gelişimi

Büyük büyütmelerde (50.000x) alınan taramalı elektron mikroskobu geri yansıyan görüntüsünde nano çinko tanelerinin hem STPP hem de Darvan-C tipi dağıtıcılar kullanıldığında yüzeyde homojen bir şekilde dağıldığı gözlenmiştir (Şekil 6). Her iki dağıtıcı türü de nano çinko oksit tanelerini dağıtmada etkili olmuştur.



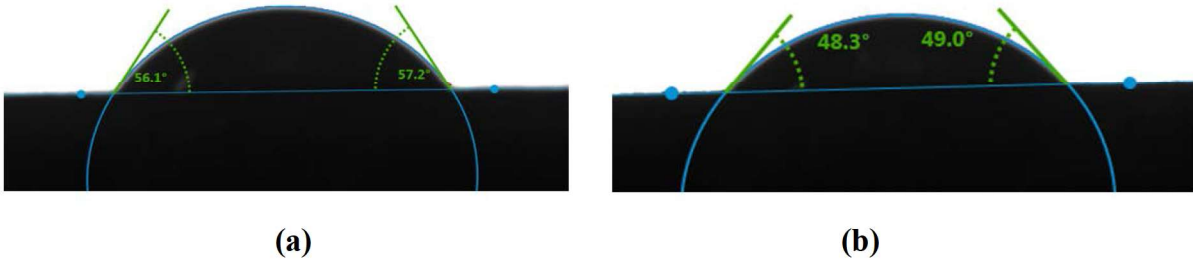
Şekil 6. Farklı dağıtıcılar kullanılarak nano çinko oksit tanelerinin yüzeyde dağılımını gösteren SEM-BSE görüntüleri (a) STPP, (b) Darvan-C

Pişirim sonrası her sırt kompozisyonu için 2 numuneden ve her numunenin yüzeyinden 5 farklı noktadan (köşelerden ve merkezden) olmak üzere toplam 10 adet temas açısı ölçümü yapılmıştır. S kodlu numunenin yüzeyinden elde edilen en yüksek temas açısı değeri $\sim 54^\circ$ iken en düşük temas açısı değeri 47° olarak elde edilmiştir (Şekil 7).



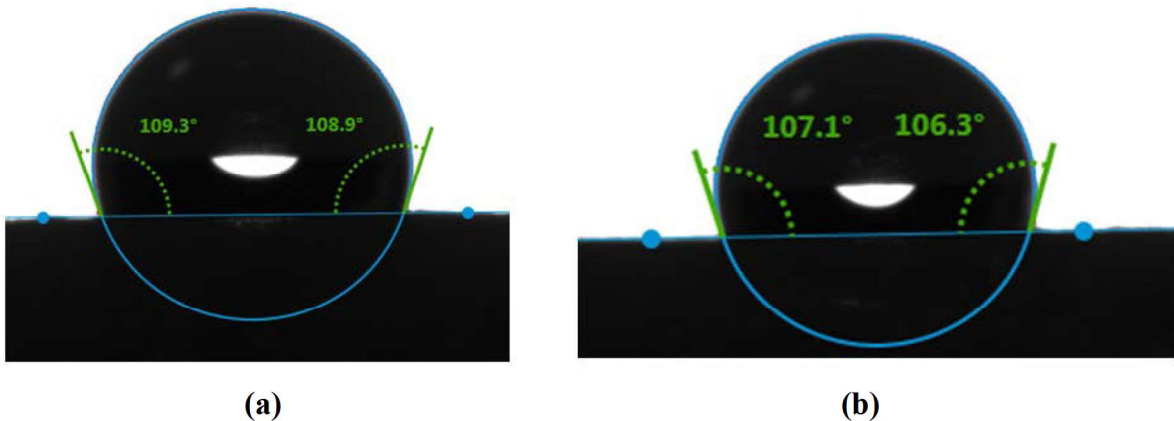
Şekil 7. S kodlu yüzeyden elde edilen (a) en yüksek (54°) ve (b) en düşük (47°) temas açıları

D kodlu numunenin yüzeyinden elde edilen en yüksek temas açısı değeri $\sim 57^\circ$ iken en düşük temas açısı değeri 48° olarak elde edilmiştir (Şekil 8). Elde edilen değerler S kodlu yüzey ile benzerdir. Bu durum nano tozların iyi bir şekilde dağıldığını ve yüzeyin homojen olduğunu göstermektedir. Ancak çinko oksit kendinden hidrofobik özellik etkisini göstermemektedir.



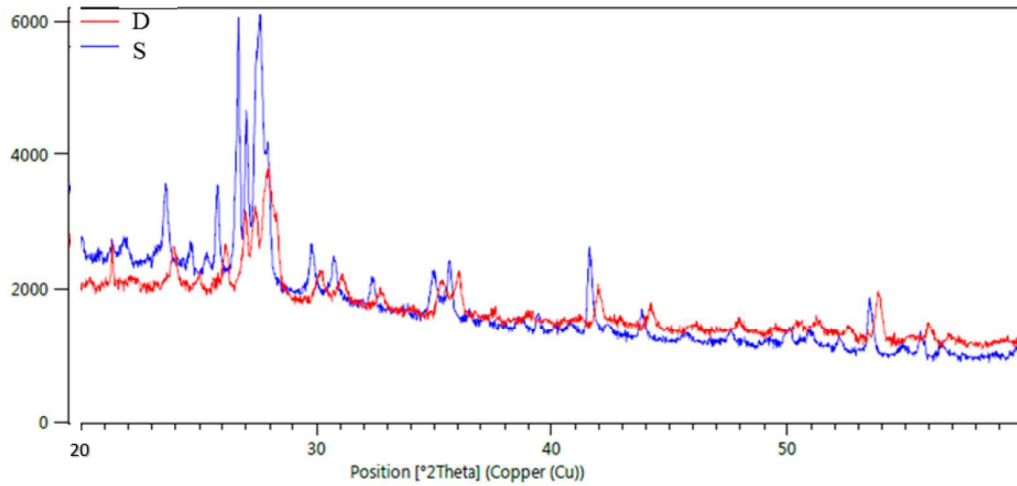
Şekil 8. S kodlu yüzeyden elde edilen (a) en yüksek (57°) ve (b) en düşük (48°) temas açıları

Bu nedenle yüzeyler su bazlı polimer solüsyon ile kaplanarak yüzey kimyası değiştirilerek temas açıları ölçülmüştür. Polimer kaplamanın her iki yüzeyde de olumlu etkisi olduğu ve temas açısını $\sim 110^\circ$ 'ye kadar çıkmış ve hidrofobik özellik sergilemektedir (Şekil 9).



Şekil 9. Polimer kaplanmış yüzeylerin temas açıları (a) S kodlu yüzey, (b) D kodlu yüzey

XRD cihazı ile yüzeylerin faz gelişimi incelenmiştir. Yüzeylerde yüksek oranda Anortit fazı ile birlikte, Zirkon, Zinsit, Kuvars, Diopsit, Mullit, Kristobalit ve az miktarda Kalsiyum silisid fazları tespit edilmiştir (Şekil 10).



Peak List
Zincite; 98-016-6357
Mullite; 98-006-6451
Diopside; 98-010-0741
Quartz low; 98-007-1393
Cristobalite alpha; 98-018-0903
Calcium Silicide (1/2) - Hp I; 98-015-4433
Anorthite; 98-020-2712

Şekil 10. S ve D kodlu yüzeylerde faz gelişimini gösteren faz analizi grafiği ve olası fazlar

4. SONUÇLAR

Yapılan çalışmada çinko oksidin kendinden hidrofobik özelliğinden faydalanmak için nano çinko oksit katkılı sırlar geliştirilmiş, prosesin ve dağıtıcı türünün yüzey özelliklerine etkisi araştırılmıştır. 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. XRD analizi sonrasında Zinsit, Diopsit, Anortit, Zirkon, Kuvars, Müllit ve Kristobalit fazları tespit edilmiştir. Temas açısı ölçümleri sonrasında $\sim 50^\circ$ temas açısı elde edilmiş ve polimer ile kaplama sonrası temas açısı $\sim 110^\circ$ ye artmıştır.

5. KAYNAKLAR

- [1] Imola, S. (2002). Applied ceramic technology. Vol I. Imola, Italy: La Mandràgora.
- [2] Chen, W., Fadeev, A. Y., Hsieh, M. C., Öner, D., Youngblood, J., & McCarthy, T. J. (1999). Ultrahydrophobic and ultralyophobic surfaces: some comments and examples. *Langmuir*, 15(10), 3395-3399.
- [3] Wu, X., Zheng, L., & Wu, D. (2005). Fabrication of superhydrophobic surfaces from microstructured ZnO-based surfaces via a wet-chemical route. *Langmuir*, 21(7), 2665-2667.

- [4] Qing, Y. Q., Yang, C. N., Sun, Y. Z., Zheng, Y. S., Shang, Y., & Liu, C. S. (2015). Simple method for preparing ZnO superhydrophobic surfaces with micro/nano roughness. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 29(20), 2153-2159.
- [5] Özcan, S., Açıkbash, G., & Açıkbash, N. Ç. (2018). Induced superhydrophobic and antimicrobial character of zinc metal modified ceramic wall tile surfaces. *Applied Surface Science*, 438, 136-146.
- [6] Açıkbash, G., Kayalı, M.B., Açıkbash, N. Ç. (Değerlendirme Aşamasında). Porselen karo yüzey modifikasyonu, *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*.
- [7] 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.

**MAS 13th INTERNATIONAL EUROPEAN
CONFERENCE ON MATHEMATICS,
ENGINEERING, NATURAL & MEDICAL
SCIENCES**

**OCTOBER 23-25, 2020
Afghanistan**



Faryab University
Islamic Republic of Afghanistan



CONFERENCE
PROCEEDING BOOK

Edited by
FIROZ UZBEK KARIMI
Tolga ÖZBİLEN

ISBN 978-625-7279-30-7

**MAS INTERNATIONAL JOURNAL OF MATHEMATICS, ENGINEERING, NATURAL &
MEDICAL SCIENCES**

MAS
International Journal of
Mathematics, Engineering, Natural & Medical Sciences

MAS 13th INTERNATIONAL EUROPEAN CONFERENCE ON
MATHEMATICS, ENGINEERING, NATURAL & MEDICAL
SCIENCES

October 23-25, 2020, Afghanistan

CONFERENCE
PROCEEDING BOOK

Edited by

FIROZ UZBEK KARIMI
Tolga ÖZBİLEN

All rights of this book belong to ISPEC PUBLICATIONS

Authors are responsible both ethically and juridically

ISPEC Publications - 2020©

Issued: 10.11.2020

<https://www.masjournal.co.uk/>

E mail: mascongress@gmail.com

ISBN 978-625-7279-30-7

CONFERENCE ID

TITLE OF CONFERENCE

MAS 13th INTERNATIONAL EUROPEAN CONFERENCE ON
MATHEMATICS, ENGINEERING,
NATURAL & MEDICAL SCIENCE

DATE - PLACE

October 23-25, 2020,
Afghanistan

ORGANIZATION

- ❖ MAS INTERNATIONAL JOURNAL OF MATHEMATICS, ENGINEERING,
NATURAL & MEDICAL SCIENCES
 - ❖ FARYAB UNIVERSITY

COORDINATOR

Tolga ÖZBİLEN

INTERNATIONAL PARTICIPANTS

Turkey-31, Nigeria-3, India-22, Azerbaijan-1, Bangladesh-1,
Morocco-1, Iraq-2, Pakistan-1, Tatarstan-1, Ethiopia-1

NUMBER OF ACCEPTED PAPERS - 64

NUMBER OF REJECTED PAPERS - 9

EVALUATION PROCESS

All applications have undergone a double-blind peer review process

PRESENTATION

Oral presentation

LANGUAGES

Turkish, English, Darice, Pashto

SCIENTIFIC & REVIEW COMMITTEE

- Dr. İlker Bekir TOPÇU- Eskisehir
Osmangazi University
- Dr. Ahu PAKDEMİRLİ- Izmir
Demokrasi University
- Dr. Shaukat Aref Mohammed -
University of Zakho
- Dr. Kerem Asmaz Yıldız Technical
University
- Dr. Derviş ÖZTÜRK- Eskişehir
Osmangazi University
- Dr. Berkan ZÖHRA -Amasya
University
- Dr. Halil İbrahim BURGAN- Istanbul
Kültür University
- Dr. Almaz AHMEDOV - Bakü State
University
- Dr. Ahmet H. ERTAŞ- Bursa Technical
University
- Dr. BOUKHATEM Mohamed Nadjib-
Université Saad Dahlab Blida
- Dr. Funda EVCİLİ- Sivas Cumhuriyet
University
- Dr. Yasemin KÜÇÜKÖZKAN -
Osmaniye State Hospital
- Dr. A.S. KIDIRSAEV Makhambet U. -
West Kazakhstan State University
- Dr. Bahit KULBAEVA - S.Baybeshev
Aktobe University
- Dr. Bazarhan IMANGALIEVA -
K.Zhubanov Aktobe State University
- Dr. Ayşe KABATAŞ- Karadeniz
- Dr. Derviş ÖZTÜRK-Eskisehir
Osmangazi University
- Dr. Bigamila TORSIKBAEVA - Astana
Medical University
- Dr. Botagul TURGUNBAEVA -
Kazakh State Women's Pedagogy
University
- Dr. Cholpon TOKTOSUNOVA -
Rasulbekov Kyrgyz Economy
University
- Dr. Deniz ATALAYER - Sabancı
University
- Dr. Sevim AKÇAĞLAR-Bursa Uludağ
University
- Dr. Şenay GÖRÜCÜ YILMAZ-
Gaziantep University
- Dr. Feda REHIMOV - Bakü State
University
- Dr. Hilale CAFEROVA - AMEA
Institute of Management Systems
- Dr. MEIXIA Huou - Capital Normal
University
- Dr. Kenes JUSUPOV - M. Tinisbaev
Kazakh Communication Academy
- Dr. Lille TANDIVALA- Shota
Rustaveli State University
- Dr. Guguli DUMBADZE- Batumi
Shota Rustaveli State University
- Dr. Maha Hamdan ALANAZI - Riyad
King Abdulaziz Technology University

Technical University

Dr. Mavlyanov ABDIGAPPAR -

Kyrgyz Elaralık University

DR. Melahat GOKTAŞ - Van Yüzüncü

Yıl University

Dr. Maira ESIMBOLOVA -

Kazakhstan Narkhoz University

Dr. Nazim IBRAHIM - Skopje Cyril

and Methodius University

Dr. N.N. KERMANOVA - Al – Farabi

Kazakh National University

Dr. Sudabe SALIHOVA -

Azerbaijan State University

Dr. Rovshan ALIYEV - Bakü State

University

Dr. Osman ERKMEN - Gaziantep

University

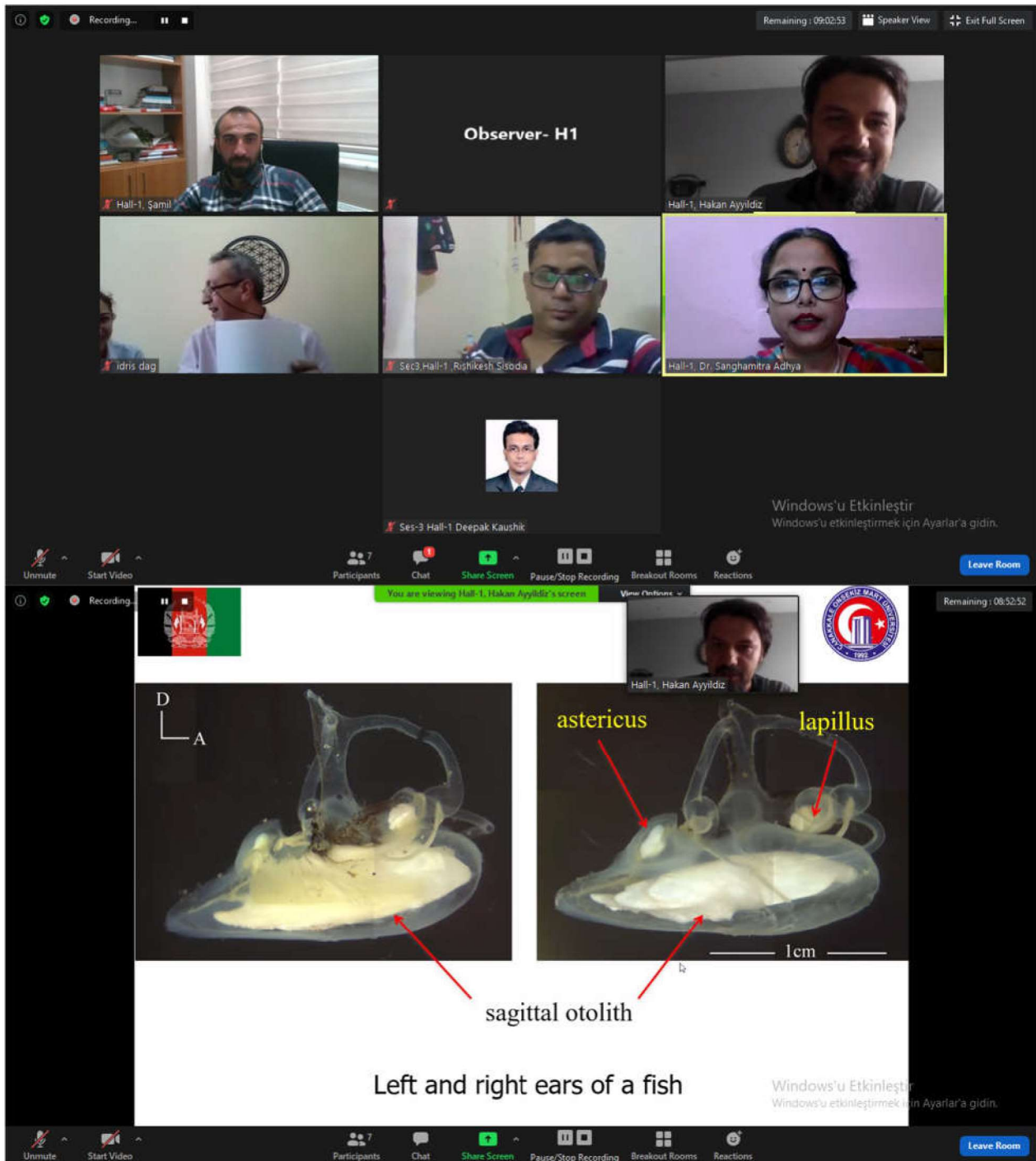
Dr. Pembe İPEK AL - Karadeniz

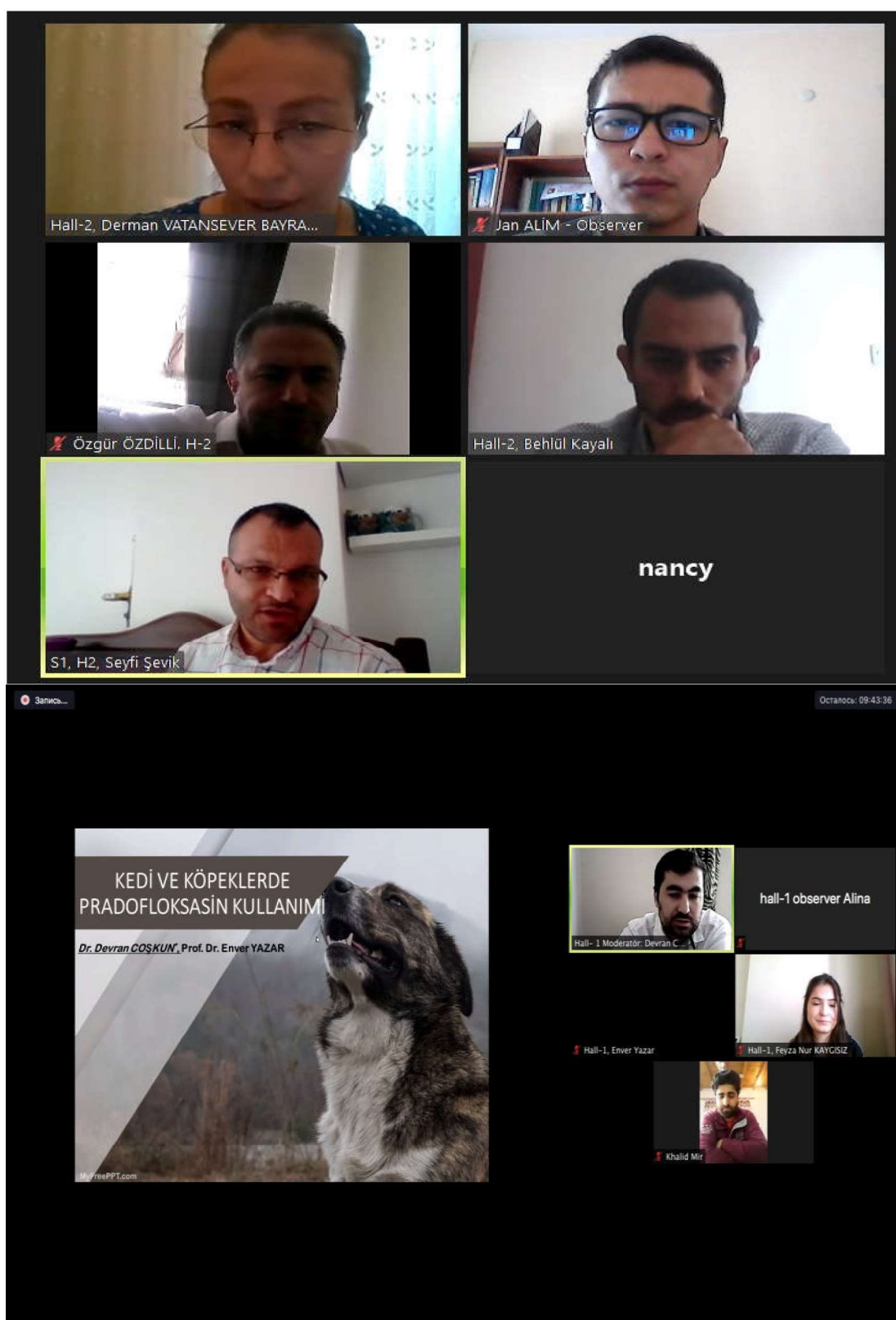
Technical University

Dr. Maria LEONTIK - Macedonia

Ishtib Gotse Delchev University

PHOTO GALLERY







Faryab University
Islamic Republic of Afghanistan

MAS 13th
INTERNATIONAL EUROPEAN CONFERENCE ON
MATHEMATICS, ENGINEERING, NATURAL &
MEDICAL SCIENCES

October 23-25, 2020
Faryab University

CONFERENCE PROGRAM

Zoom Meeting ID: 828 0894 7297
Zoom Passcode: 105859

Join Zoom Meeting:
<https://us02web.zoom.us/j/82808947297?pwd=MnNDYzVIMU4xY1JFdK9VTmFHdG5QZz09>



Conference venue:
Faryab University

Participating Countries:
Turkey, Afghanistan, Nigeria, India, Azerbaijan, Bangladesh, Morocco,
Iraq, Pakistan, Tatarstan, Ethiopia

zoom



IMPORTANT, PLEASE READ CAREFULLY

- To be able to make a meeting online, login via <https://zoom.us/join> site, enter ID instead of “Meeting ID or Personal Link Name” and solidify the session.
- The Zoom application is free and no need to create an account.
- The Zoom application can be used without registration.
- The application works on tablets, phones and PCs.
- Moderator - responsible for the presentation and scientific discussion (question-answer) section of the session.

Points to Take into Consideration - TECHNICAL INFORMATION

- ❖ Make sure your computer has a microphone and is working.
- ❖ You should be able to use screen sharing feature in Zoom.
- ❖ Attendance certificates will be sent to you as pdf at the end of the congress.
- ❖ Requests such as change of place and time will not be taken into consideration in the congress program.
- ❖ If you think there are any deficiencies / spelling mistakes in the program, please inform by e-mail until October 21, 2020 (17:00) at the latest.
- ❖ (All speakers required to be connected to the session 15 min before the session starts)
- ❖ Moderator is responsible for ensuring the smooth running of the presentation, managing the group discussion and dynamics.
- ❖ Before you login to Zoom please indicate your name_surname and HALL number, exp. Hall-1, Mohamed El Malki

25.10.2020



Afghanistan Local Time: 11³⁰-13³⁰



Turkey Local Time: 10⁰⁰-12⁰⁰



SESSION-1 | HALL-2

MODERATOR: Prof. Dr. Şemsettin TEMİZ

AUTHOR	ABSTRACT TITLE
Assist. Prof. Dr. Özgür ÖZDİLLİ Assoc. Prof. Dr. Seyfi ŞEVİK	EXPERIMENTAL AND NUMERICAL INVESTIGATION OF LED COOLING PERFORMANCE OF A POLYMER HEAT SINK
Assist. Prof. Dr. Özgür ÖZDİLLİ Assoc. Prof. Dr. Seyfi ŞEVİK	NUMERICAL ANALYSIS OF THE COOLING PERFORMANCE OF HEAT SINKS WITH DIFFERENT GEOMETRIES
Assoc. Prof. Dr. Aylin YILDIZ Assoc. Prof. Dr. Derman VATANSEVER BAYRAMOL	A RESEARCH ON RECOVERY OF WASTE WATER AND ITS REUSABILITY IN TEXTILE DYEING
Prof. Dr. Nurcan Çalış Açıkbaş Assoc. Prof. Dr. Gökhan Açıkbaş Mehmet Behlül Kayalı	THE EFFECT OF PROCESS CONDITIONS ON PORCELAIN TILE SURFACE PROPERTIES WITH NANO ZINC OXIDE ADDITIVE
Assoc. Prof. Dr. Gökhan Açıkbaş Prof. Dr. Nurcan Çalış Açıkbaş Mehmet Behlül Kayalı	THE EFFECT OF GLAZING THICKNESS ON SURFACE CHARACTERISTICS OF NANO ZINC OXIDE MODIFIED PORCELAIN TILES

CONTENTS

CONGRESS ID	I
SCIENTIFIC COMMITTEE	II
PHOTO GALLERY	III
PROGRAM	IV
CONTENT	V

PROCEEDING BOOK

Arunkumar R & T. Suthin Raj IDENTIFICATION OF TURMERIC DISEASES BY DIGITAL IMAGE PROCESSING METHODS	1
Arunkumar S & A. Aravindh PROTEIN SYNTHESIS DURING SEED STORAGE IN CEREAL GRAINS	2
Aravindh A & Arunkumar S METHODS FOR THE CONTROL OF FOODBORNE PATHOGENS IN LOW- MOISTURE FOODS(LMFs)	3
Balamurugan V FARMER'S FACING PROBLEMS IN INDIA DURING COVID-19 CRISIS	4
Aylin YILDIZ, Derman VATANSEVER BAYRAMOL A RESEARCH ON RECOVERY OF WASTE WATER AND ITS REUSABILITY IN TEXTILE DYEING	5
Yavuz ALKAN EXTREME LANDSCAPE APPROACHES RELATED TO LIMITED LIFE IN THE PANDEMIC PROCESS	6
Yavuz ALKAN ASSESSMENT OF CHILDREN'S PLAYGROUNDS IN CANAKKALE CITY: PARENTAL PERCEPTION	8
Mohamed El Malki ACOUSTIC BANDGAP EXPLOITATION USING DEFECT INSIDE PERIODIC CLOSED RESONATORS	10
Hakan AYYILDIZ, Emre KURTKAYA, Aytaç ALTIN OTOLITH SHAPE ANALYSIS AND MORPHOMETRIC PARAMETERS OF THE SAGITTA OTOLITH OF SCORPAENA PORCUS FROM THE COASTAL AREAS OF ÇANAKKALE STRAIT, TURKEY	11
Rabiu Garba Ahmad & Vineet Kumar OPTIMIZED PARAMETERS FOR BIOSYNTHESIS OF IRON OXIDE NANOPARTICLES USING CLOVEb(<i>Syzygium aromaticum</i>) EXTRACTS	13
Saleha Bibi, Col. Dr Abdur Rashid, Misbah Waqar EFFECTIVE TEACHING FOR FAMILIES WITH MENTALLY RETARDED CHILD: A SYSTEMATIC REVIEW	14
Saleha Bibi, Col. Dr Abdur Rashid & Misbah Waqar STRUCTURAL ANALYSIS OF VERBAL BEHAVIOUR MILESTONES ASSESSMENT AND PLACEMNET PROGRAM (VB-MAPP), ITS PRACTICAL IMPLICATION: A QAULITATIVE STUDY	15

Sanghamitra Adhya TECHNOLOGY FOR SUSTAINABLE FUTURE	42
Deepak Kaushik ARTIFICIAL INTELLIGENCE, 3D PRINTING AND DIGITAL TRADE: EMERGING SPHERE OF E-COMMERCE AND TECHNICAL BARRIERS BEFORE WTO	43
Santosh Kumar Tiwari & Pratibha CYBER CRIME AND COVID-19: PREVENTION AND CONTROL IN INDIA	44
Rishikesh Sisodia EXPLORING THE ROLE OF SOCIAL MEDIA TOOLS IN PRIVACY BREACH OF SMES: IMPACT AND SOLUTIONS	45
Prachi Motiyani & Vaishakhi Thaker COVID-19 AND CLIMATE ACTION IN INDIA	46
Feyza Nur Kaygısız, Osman Raşit Işık, Koray Kaçan, Muhammet Mustafa Alpaslan MATHEMATICAL MODELLING OF ENVIRONMENTAL FACTORS AFFECTING MONOCOTYLEDONOUS AND DICOTYLEDONOUS PLANTS' GERMINATION AND GROWTH	47
Emmanuel LAMPTEY ASSESSING SEXUAL FUNCTION OF WOMEN WITH AFTER 12 MONTHS OF IUD USAGE	49
Devran COŞKUN & Enver YAZAR USE OF PRADOFLOXACIN IN CATS AND DOGS	50
Devran COŞKUN & Enver YAZAR USE OF OCLACITINIB IN THE TREATMENT OF ATOPIC DERMATITIS	57
Hula M. Salih On Nano-θ-Closed sets in Nano topological Spaces	64
Gökhan Açıkbaz, Nurcan Çalış Açıkbaz, Mehmet Behlül Kayalı THE EFFECT OF GLAZING THICKNESS ON SURFACE CHARACTERISTICS OF NANO ZINC OXIDE MODIFIED PORCELAIN TILES	72
Nurcan Çalış Açıkbaz, Gökhan Açıkbaz, Mehmet Behlül Kayalı THE EFFECT OF PROCESS CONDITIONS ON PORCELAIN TILE SURFACE PROPERTIES WITH NANO ZINC OXIDE ADDITIVE	81
Ibrahim A.K Synthesis, Characterization and Antimicrobial Activity of Cu(II) and Ni(II) Complexes with Schiff base; N-2-hydroxy-1-naphthalidene-4-chloroaniline	91
Farzad Hossain, Md. Ashrafuzzaman Miah PERFORMANCE IMPROVEMENT OF ORGANIZATION BY UTILIZING SUPPLY CHAIN MANAGEMENT	103
Özgür ÖZDİLLİ & Seyfi ŞEVİK EXPERIMENTAL AND NUMERICAL INVESTIGATION OF LED COOLING PERFORMANCE OF A POLYMER HEAT SINK	111

CERTIFICATE

OF PARTICIPATION

the certificate is proudly presented to

Assoc. Prof. Dr. Gökhan Açıkbaş

*in appreciation for her/his contribution and participation in the
MAS 13th INTERNATIONAL EUROPEAN CONFERENCE ON
MATHEMATICS, ENGINEERING, NATURAL & MEDICAL SCIENCES
held in Afghanistan, Faryab University, on October 23-25, 2020
orally presented paper title:*

THE EFFECT OF PROCESS CONDITIONS ON PORCELAIN
TILE SURFACE PROPERTIES WITH NANO ZINC OXIDE
ADDITIVE



Faryab University
Islamic Republic of Afghanistan

A handwritten signature in blue ink, likely belonging to Dr. Almaz AHMETOV.

Dr. Almaz AHMETOV
on behalf of organizing committee



MAS 13th
INTERNATIONAL EUROPEAN CONFERENCE ON
MATHEMATICS, ENGINEERING, NATURAL & MEDICAL
SCIENCES



Faryab University
Islamic Republic of Afghanistan

October 23-24, 2020
FARYAB University
AFGANİSTAN

REF: INVITATION FOR A CONFERENCE

Doç. Dr. Gökhan Açıkbaş

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Makine ve Metal Teknolojileri Bölümü

Herewith, the international scientific committee is happy to inform you that the peer-reviewed draft paper entitled “**THE EFFECT OF PROCESS CONDITIONS ON PORCELAIN TILE SURFACE PROPERTIES WITH NANO ZINC OXIDE ADDITIVE**” has been accepted for oral presentation as well as inclusion in the conference proceedings of the MAS 13th INTERNATIONAL EUROPEAN CONFERENCE ON MATHEMATICS, ENGINEERING, NATURAL&MEDICAL SCIENCES to be held in Faryab University, Afghanistan during October 23-24, 2020. The high-impact conference papers will also be considered for publication in the special journal issues.

We are looking forward to hearing from you.

With Warmest Regards

Prof. Dr. Osman ERKMEN

Organization Committee Member

Contacts: <https://www.masjournal.co.uk/>

Email address: mascongress@gmail.com

https://tr.masjournal.co.uk/13-afghanistan-congress

13- AFGHANISTAN | MAS JOURNAL

tr.masjournal.co.uk/13-afghanistan-congress

EN RU TR

AFGANİSTAN KONGRESİ

HOME
GEÇMİŞ KONGRELER
YAKLAŞAN KONGRELER
KURULLAR
HAKKIMIZDA
YAZARLAR İÇİN
KONGRE KİTAPLARI
FOTO GALERİ
İLETİŞİM

MAS
*Uluslararası Matematik,
Mühendislik, Fen ve Sağlık
Bilimleri Dergisi*

For further information and photos taken during the conference please join our Facebook Community Group by clicking the link below:
[IKSAD KONGRE TOPLULUĞU- IKSAD CONGRESS SOCIETY](https://www.facebook.com/iksdtr/)

Official Facebook Page of the Organizing Institution
Iksad - Institute of Economic Development and Social Researches
<https://www.facebook.com/iksdtr/>

**MAS 13. ULUSLARARASI
MATEMATİK-MÜHENDİSLİK-FEN VE SAĞLIK BİLİMLERİ KONGRESİ**
23-25 Ekim, 2020
Afganistan, Faryab Üniversitesi

Afişler sayfa sonundadır

Düzenleme Kurulu
Dr. Firoz Ozbek KARIMI - Faryab Üniversitesi Rektörü
Dr. Almaz AHMETOV- Sağlık Bakanlığı, Azerbaycan

Kongre programı

1. isites bildiri met....pdf
6. AcceptanceLette....pdf
AcceptanceLetter_1....pdf
1. isites bildiri met....pdf
Program_ISITES2014.pdf

Tümünü göster

Aramak için buraya yazın

TUR 14:32 08.11.2020

MAS
13TH INTERNATIONAL
CONFERENCE ON
APPLIED SCIENCES
OCTOBER 23-23, 2020
FARYAB UNIVERSITY, AFGHANISTAN
PARTICIPANTS FROM 8 COUNTRIES
PROCEEDINGS BOOK (ISBN)
ABSTRACT SUBMISSION DEADLINE
OCTOBER 10, 2020
Disciplines
physics, chemistry, biology, mathematics
medical sciences, engineering
application & registration
www.masjournal.co.uk
online participation

MAS
13. ULUSLARARASI
UYGULAMALI BİLİMLER
KONGRESİ
23-24 EKİM 2020
FARYAB ÜNİVERSİTESİ, AFGANİSTAN
8 ÜLKEDEN KATILIMCILAR
ISBN'Lİ BİLDİRİ KİTABI YAYINI
SON ÖZET ÇÖZÜM TARİHİ
10 EKİM 2020
Temel disiplinler
fen bilimleri, sağlık bilimleri
mühendislik, matematik
kongre web sitesi
www.masjournal.co.uk
online katılım seçeneği



Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi

Dergi Değiştir

MAKALE GÖNDER



» Dergilerim » Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi » Yazar Paneli

1 Hakem Davet Edildi

Sayfada 20 kayıt göster

Başlık

Ara

ID	Başlık	Türü	Konu	Yazarlar	Gönderilme Tarihi	Görev Bitiş Tarihi	Editör	İşlemler
768493	PORSELEN KARO YÜZEY MODİFİKASYONU	Araştırma Makalesi	Mühendislik	Nurcan Çaliş AÇIKBAŞ, Gökhan AÇIKBAŞ, Mehmet Behlül KAYALI	12 Temmuz 2020	19 Ocak 2021	Editör: Mehmet AVCAR Alan Editörü: Atilla BAYRAM Editör Yardımcısı:	Göster