

**SÜPERHİDROFOBİK SERAMİK
YÜZEYLERİN GELİŞTİRİLMESİ**

Nazım KUNDURACI
Doktora Tezi

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı
Temmuz -2014

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Komisyon Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje No: 1106F118**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Nazım KUNDURACI'nın "Süperhidrofobik Seramik Yüzeylerin Geliştirilmesi" başlıklı **Seramik Mühendisliği** Ana Bilim Dalındaki, Doktora Tezi 02.07.2014 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisans Üstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı):	Prof. Dr. FERHAT KARA	
Üye	: Prof. Dr. A. SAVAŞ KOPARAL	
Üye	: Doç. Dr. EMEL ÖZEL	
Üye	: Prof. Dr. ALPAGUT KARA	
Üye	: Doç. Dr. SERHAT BAŞPINAR	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktor Tezi

SÜPERHİDROFOBİK SERAMİK YÜZEYLERİN GELİŞTİRİLMESİ

Nazım KUNDURACI

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ferhat KARA

2014, 167 sayfa

Bu çalışmada, seramik malzemelerin üzerinde süperhidrofobik yüzeyler oluşturabilmek için, inorganik malzemeler kullanarak farklı morfolojiler üretilmiştir. Bir yüzeyin süperhidrofobik özellik gösterebilmesi için hem üzerinde mikrometre mertebesinde pürüzlülük, hem de doğal olarak hidrofobik olan malzemeden imal edilmiş olması gerekir. Su damlasının 150°'den büyük temas açısı yaptığı 10°'den düşük kayma açısına sahip yüzeyler olarak adlandırılırlar. Süperhidrofobik yüzeylerin ileri seviyedeki su itici özelliği sanayide ve günlük hayatta birçok uygulama alanı bulmaktadır. Çevre dostu ve kendi kendini temizleme özelliğine sahip seramik yüzeylerin oluşturulması için mikro ve nano boyutta yüzey pürüzlülüğü sağlayacak toz morfolojilerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu bağlamda, nano teknolojik öğütme sistemlerini kullanarak nano ve mikron boyutunda visker müllit kristalleri ve AlN tozlarının hidrolizi, oksidasyonu ve toz uygulamaları ile çeşitli yüzey morfolojileri oluşturulmuştur. Visker müllit kristalleri ve AlN tozları ile püskürtme ve daldırma yöntemleri ile seramik altlıklara uygulanan bu tozların yüzeylerinin hidrofobik malzeme ile modifiye edilmesi sonucunda 150°'nin üzerinde temas açıları elde edilmiştir. Visker müllit kristalleri ile oluşturulan yüzeylerin aşınma dirençlerinin daha yüksek olduğu da görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Çevre dostu, kendini temizleme özelliği, nano-mikro morfolojiler, nano öğütme teknolojileri.

ABSTRACT

PhD Dissertation

DEVELOPMENT of SUPERHYDROPHOBIC CERAMIC SURFACES

Nazım KUNDURACI

Anadolu University

Graduate School of Sciences

Ceramic Engineering Program

Supervisor: Prof. Dr. Ferhat KARA

2014, 167 pages

In this study, to create a superhydrophobic surface on the ceramic material is manufactured by using inorganic materials for different surface morphologies. To exhibit superhydrophobic feature, a surface should have micron scale roughness on an inherently hydrophobic material. A surface on which water contact angle is greater than 150° , is called a superhydrophobic surface. This extreme water-repellency feature have attracted much attention for many applications in industry and in daily- life. Eco-friendly have a feature that will allow the surface roughness at the micro and nano-sized ceramic surface for the creation of a self-cleaning feature has aimed to improve the powder morphology. In this regard, grinding systems using nano technology and the nano and micron-sized crystals of mullite whiskers hydrolysis of AlN powder, a variety of surface morphology of oxidation and powder application were created. As a result mullite whisker crystals and AlN may be modified with a hydrophobic material on the surface of the powder applied to ceramic substrates by spraying, dipping powder was obtained with contact angles over 150° . Mullite whiskers were seen to be higher than the surface of the wear resistance formed by crystals.

Keywords: Eco-friendly, self-cleaning properties, nano-micro-morphology, nano processing technology

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamda hiçbir zaman desteğini ve emeğini esirgemeyen Prof. Dr. Ferhat KARA'ya çok teşekkür ederim. Tez izlemelerimde bana önerilerini esirgemeyen Prof. Dr. A. Savaş KOPARAL'a ve Doç. Dr. Emel Özel'e teşekkürlerimi borç bilirim.

Bu projeyi Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Endüstriyel Doktora Projesi kapsamında maddi olarak destekleyen ve manevi olarak da her zaman yanımda olarak tesislerinde her türlü çalışma imkanı tanıyan ÇANAKCILAR SERAMİK Yönetim Kurulu Üyeleri Sn. Mithat ÇANAKCI'ya, Sn.Mehmet ÇANAKCI'ya, Sn. Sezai ÇANAKCI'ya ve Sn. Hakan ÇANAKCI'ya en içten dileklerle teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmalarım sırasında bilgi birikimini benden esirgemeyen ÇANAKCILAR SERAMİK İşletme Müdürü Sn.Türker Elmas'a ve değerli Ar-Ge Departmanı Yönetici ve Çalışanlarına teşekkür ederim.

Yardımları ve dostluğu için Hasan SARI'ya, Özkan KURUKAVAK'a, Baran TARHAN'a, Tuna AYDIN'a , Aslı ÇAKIR'a ve değerli SERAMİK ARAŞTIRMA MERKEZİ çalışanlarına da teşekkür ederim.

Beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan ve desteklerini esirgemeyen hem bir yol gösterici hem bir dost olan rahmetli değerli babam Mehmet KUNDURACI'ya , değerli annem Hafize KUNDURACI'ya, yine dostluğu ve fikir paylaşımları için canım kardeşim Elif KUNDURACI'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Nazım KUNDURACI

TEMMUZ - 2014

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	v
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. SÜPERHİDROFOBİK YÜZEYLER	2
2.1. Doğal Süperhidrofobik Yüzeyler	3
2.1.1. Nilüfer (Lotus) Çiçeği	3
2.1.2. Namib Çölü Böceği.....	5
2.2. Yapay Süperhidrofobik Yüzeyler	6
2.3. Süperhidrofobik Yüzeyde Damla Hareketi.....	7
3. YÜZEY GERİLİMİ VE TEMAS AÇISI	8
3.1. Yüzey Gerilimi.....	8
3.2. Sıvılar ve Katılar Arasındaki Adhezyon Kuvveti: Temas Açısı	10
3.3. İdeal Yüzeyler	13
3.3.1. Yayılarak ıslatma	15
3.3.2. Yapışarak ıslatma.....	17
3.3.3. Daldırarak ıslatma.....	18
3.4. Temas Açısı ve ıslatmayı Etkileyen Etmenler.....	18
3.5. Gerçek (Heterojen) Yüzeyler	19
3.5.1. Pürüzlü Yüzeyler.....	19
3.5.2. Pürüzlü Yüzeylerde ıslatma Teorileri	20
3.5.2.1. Wenzel Teorisi	20
3.5.2.2. Cassie-Baxter Teorisi	21
3.6. Temas Açısı Döngüsü (Histerisisi)	23
3.7. Temas Açısı Ölçümleri	25

3.7.1. Optik Teleskop Yöntemi (Gonyometre)	25
3.7.2. Tensiyometre.....	26
3.7.3. Washburn metodu	28
3.8. Pürüzlülüğün Temas Açısı Üzerine Etkisi	28
3.9. Süperhidrofobik Morfoloji Geliştirilmesinde Koşullarının Belirlenmesi	
İçin Literatür Örneklerinin İncelenmesi	30
3.9.1. Hidrofobik ve Süperhidrofobik Yüzeyler ile ilgili Yapılan	
Çalışma Örnekleri	30
3.10. Seramik Sağlık Gereçleri Yüzeyinde Süperhidrofobik Morfoloji	
Sağlayabilecek Tozlar	49
3.10.1. Visker Şeklindeki Tozlar	49
3.10.2. Spiral ve Lamelli Morfolojiler	62
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	67
4.1. AlN Tozları ile Oluşturulan Yüzey Morfolojileri	67
4.1.1. AlN Tozlarının Hidratasyonu ile Oluşturulan Kaplamalar	67
4.1.2. AlN Tozlarının Alkol Ortamında Öğütülerek Hazırlanması	
ile Oluşturulan Kaplamalar.....	68
4.1.3. AlN Tozlarının Oksidasyonu ile Oluşturulan Kaplamalar.....	69
4.2. Gibsit Mineralinin Kalsinasyonunda Sonunda elde Edilen	
Boehmit Kristalleri ile Oluşturulan Yüzey Morfolojileri.....	71
4.3. İğnemsli Müllit Kristalleri ile Süperhidrofobik Yüzey	
Morfolojisi Oluşturma Çalışmaları	71
4.4. Geliştirilen Yüzeylerin Karakterizasyonu.....	72
4.4.1 XRD Analizleri	72
4.4.2. SEM ve EDX Analizleri	73
4.4.3. Temas Açısı Ölçümleri	73
4.4.4. BET Yüzey Alanı Analizleri.....	73
4.4.5. Tane Boyut Dağılımı Analizleri.....	74
4.5. Kullanılan Hammaddeler	74
5. SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRME	78
5.1. AlN Tozları ile Oluşturulan Yüzeyler.....	78

5.1.1. AlN Tozlarının Hidrotasyonu ile Oluşturulan Kaplamalar.....	78
5.1.2. Alkol Ortamında Öğütülen AlN Tanelerin Seramik Yüzeğe Kaplanması ve Otoklav İşlemi	82
5.1.3. AlN Tozlarının Oksidasyonu ile Oluşturulan Kaplamalar.....	91
5.2. Boehmit Kristalleri ile Oluşturulan Yüzeğe	99
5.3. Visker Müllit Kristalleri ile Oluşturulan Yüzeğe	101
5.3.1. α -Alümina ve Amorf Silika Toz Karışımı ile İğnesel Müllit Üretimi	101
5.3.2. İğnesel Müllit Kristallerinin Oluşumunda Öğütme Koşullarının ve Safsızlıkların Etkisinin İncelenmesi	118
5.3.3. α -Alümina ve Kuvars Toz Karışımından Visker Müllit Üretiminde Farklı Öğütme Ortamlarının İncelenmesi	134
5.3.4. Yüksek Enerjili Bilyalı Öğütme Sisteminde Farklı Toz/Bilya Oranlarının Denenmesi	138
5.3.5. Sinterleme Süresinin Müllit Oluşumuna Etkisi.....	141
5.3.6. Sıcaklığa Bağlı Olarak Visker Müllit Gelişiminin İncelenmesi	144
5.3.7. Ergiticilerin Düşük Sıcaklıklarda Visker Müllit Oluşumuna Katkısının İncelenmesi	148
5.3.8. Sırlı ve Sırsız Olarak Sinterlenmiş Seramik Altlıkların α -Alümina ve Kuvars Toz Karışımı ile Kaplanması Sonucu Visker Müllit Oluşumunun İncelenmesi.....	150
5.3.9. α -Alümina ve Kuvars Süspansiyonu İçerisine Dispersant İlavesinin Morfoloji Üzerine Etkilerinin İncelenmesi	154
5.3.10. Hidrofobik Kaplama Kalınlığının Süperhidrofobikliğe Etkisinin İncelenmesi.....	156
5.3.11. İğnesel Müllit Kristallerinin Seramik Sağlık Gereçleri Üretim Koşullarında Oluşumlarının İncelenmesi.....	158
6. GENEL SONUÇLAR	162
7. ÖNERİLER	163
KAYNAKLAR	164

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1. (a) Nilüfer (Lotus) çiçeğinin yaprağı ile (b) Kelebek kanadı üzerindeki su damlası fotoğrafı	3
2.2. Lotus yaprağının farklı büyütmelerdeki elektron mikroskobu görüntüleri.....	4
2.3.(a) Lotus yaprağı üzerindeki su damlasının fotoğraf görüntüsü. (b) Lotus yaprağı üzerindeki su damlasının elektron mikroskobu Görüntüsü.....	5
2.4. Çöl böceğinin sırtındaki su toplama mekanizmasının örneklenmesi	6
2.5. Basit bir plastik olan polipropilenin pürüzlendirilmesi ile süperhidrofobik yüzey sentezi. (a) i-PP yüzey üzerinde oluşturulmuş su damlası profili (temas açısı $104^{\circ} \pm 2^{\circ}$). (b) Pürüzlü i-PP yüzeyde oluşturulmuş su damlası profili (temas açısı 160°). (c) Pürüzlülük kazandırılmış i-PP yüzeyin AFM görüntüsü.....	7
2.6. Düz ve hidrofobik yüzeyde damla hareketi	8
3.1. Sıvı içindeki ve yüzeydeki moleküllerin birbiri ile olan etkileşimi	9
3.2. Katı yüzeyinde sıvı damlası	11
3.3. Katı bir yüzeydeki bir sıvı damlasının yüzey gerilimi bileşenleri. Young eşitliği 1869 yılında Dupré tarafından termodinamik etkileri de açıklamak üzere geliştirilmiştir	12
3.4. Bir katı yüzey üzerindeki sıvı damlasına etkileyen kuvvetler	13
3.5. Katı-sıvı-gaz arayüzeyi	15
3.6. Gerçek temas açısı (ACCA) ve görünen temas açısı (APCA).....	19
3.7. (a) Wenzel modeline göre pürüzlü yüzey üzerindeki damla: Damla yüzey üzerindeki tepecikler arasındaki boşlukları dolduruyor. (b) Wenzel modeline göre tahmin edilen temas açısının, Young temas açısı ile karşılaştırılması	20
3.8. (a) Cassie-Baxter modeline göre pürüzlü yüzey üzerindeki damla: Damla tepecikler üzerinde durmaktadır. (b) Cassie ve Young görünen temas açılarının karşılaştırılması.....	22
3.9. Temas açısı karmaşası (hysteresis)	23
3.10. Sıvı damlasının ilerleme ve gerileme temas açılarının şematik gösterimi.....	24

3.11. Optik teleskop yöntemi. (a) Durgun damla yöntemi (b) Yakalanmış kabarcık yöntemi	26
3.12. Tensiyometre şeması	27
3.13. AKD yüzey ile temasta bulunan sıvı damlası. (a) Düzgün AKD yüzey (q = 109°) (b) Pürüzlü AKD yüzey (q = 174°)	29
3.14. Farklı dağlama yöntemlerini uygulayarak elde edilmiş poroz silikon yüzeylerin SEM görüntüleri A) Alkali dağlama, B) Asidik dağlama, C) Kalın Pt katkılı asidik dağlama, D) İnce Pt katkılı asidik dağlama FODMS ile modifiye edilmiş yüzeylerin su ile yaptıkları temas açıları; (A) 116°, (B) 153°, (C) 161°, (D) 155°	31
3.15. Kimyasal modifikasyondan sonra elde edilmiş FESEM görüntüleri ve temas açısı değerleri (a) Düz gümüş film yüzeyi, (b) Gümüş nanopartikül film yüzeyi, (c) Kollaidal tek tabaka gümüş kaplanmış yüzey; (a) 110°, (b) 135°, (c) 129°	32
3.16. (a) Kimyasal dağlama sonucu düz cam yüzeyde elde edilmiş FESEM görüntüsü.(b) Büyütülmüş FESEM görüntüsü Temas açısı 168°	33
3.17. Düzensiz pürüzlü yüzey yapısında temas açısı (a) AKD‘ nin üstten, (b) yandan TEM görünüşü	34
3.18. Boehmite-TiO ₂ filmlerin SEM görüntüleri. a) % 0 TiO ₂ , b) % 20 TiO ₂ , c) % 55,6 TiO ₂ , d) % 71.4 TiO ₂	35
3.19. Polipropilenin p-ksilen çözünmesiyle oluşturulmuş çözelti (20mg/ml) cam lameller üzerindeki kaplamalarının TEM görüntüleri. Çözücünün vakum fırını kullanılarak buharlaştırılması, kurutma sıcaklıkları. (A) 30° C, (B) 60°C	36
3.20. SEM görüntüleri. (a) SiO ₂ /PS ve (b) SiO ₂ /PVC kompozit kaplamalar her iki karışımda da SiO ₂ nano partiküllerin miktarı ağırlıkça %35’ tir	37
3.21 Kaplamadaki SiO ₂ miktarına bağlı olarak değişen temas açıları grafiği. (a) PS, (b) PVC.	37
3.22. Nano yapıdaki PS yüzeylerin üretim şeması	39
3.23. 110°C ‘de 2 saat ısıl işlem sonucunda nano polistren çubukların SEM görüntüleri.(a) genel yüzey görüntüsü, (b) büyütülmüş yüzey görüntüsü, (c) yan kesit görüntüsü	39

3.24. 80°C sıcaklığında 25 dakika dağlama ile oluşturulan silikon yüzeyler. (a) dağlanmış altın ile kaplı iki ölçekli yüzey pürüzlülüğü, (b,c,d,) dağlanmış düz silikon yüzey, (e) altın kaplı yüzey	41
3.25. Silikon yüzey üzerinde oluşturulan farklı morfolojilerin temas açıları. (Yüzeyler hidrofobiklik sağlanması için perfluoktly trichlorosilane (PFOS) ile modifiye edilmiştir.)	42
3.26. Alümina film üzerindeki morfolojinin farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri.....	44
3.27. Alümina film üzerindeki su damlasının görüntüsü ve temas açısı fotoğrafı.....	44
3.28. PFPE-SS ile elde edilen yüzey morfolojisi ve bu yüzeylere ait temas açıları.(a) 10 dakika anodizasyon yapılan yüzey, (b) 15 dakika süre ile anodizasyon işlemi uygulanan yüzey	45
3.29. Litografi yöntemi ile şekillendirilen silikon yüzeyin FESEM görüntüsü ve temas açısı sonuçlarına göre su damlasının bu yüzeylerdeki görüntüsü	46
3.30. Morfoloji Haritası	47
3.31. Farklı sıcaklıklarda sinterleme işlemi sonrasında öğütme işlemi uygulanmamış Al ₂ O ₃ ve kuvars toz karışımının XRD paternleri.....	50
3.32. Farklı sıcaklıklarda sinterleme işlemi sonrasında öğütme işlemi uygulanmış Al ₂ O ₃ ve kuvars toz karışımının XRD paternleri	51
3.33. Müllit tozunun XRD paternleri. (a) öğütme öncesi, (b) 10 saat yüksek enerjili bilyalı öğütme sonrası.	53
3.34. Müllit tozunun taramalı elektron mikroskobu görüntüleri. (a) öğütme öncesi, (b) 10 saatlik yüksek enerjili bilyalı öğütme sonrası	53
3.35. Öğütülmemiş tozun 1500 ⁰ C de 4 saat sinterlenmesi sonucunda elde edilen SEM görüntüsü	54
3.36. Öğütülmüş 4 saat farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonucu elde edilen SEM görüntüleri. (a) 1200 ⁰ C, (b) 1300 ⁰ C, (c) 1400 ⁰ C, (d) 1500 ⁰ C	55
3.37. Sinterleme sıcaklığının bir fonksiyonu olarak sinterlenen müllit seramiklerin yoğunluk ölçümleri.....	55
3.38. Al ₂ O ₃ ve SiO ₂ toz karışımının XRD paternleri: (a) öğütülmemiş (b) 10 saat öğütülmüş.....	56

3.39. Öğütme işlemi uygulanmamış toz karışımının farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi ile elde edilen XRD paternleri.....	57
3.40. Öğütme işlemi uygulanmış toz karışımının farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi ile elde edilen XRD paternleri	58
3.41. Sinterleme sıcaklığının fonksiyonu olarak müllit numunelerinin görünür yoğunluğu	59
3.42. Öğütülmüş tozların farklı sıcaklıklarda 4 saat süresince sinterlenmesi sonucu elde edilen SEM görüntüleri. (a) 900°C, (b) 1000°C, (c) 1100°C, (d) 1200°C, (e) 1300°C, (f) 1400°C.....	59
3.43. 1200°C’de 4 saat sinterlenen öğütülmemiş tozun SEM görüntüsü.	60
3.44. 700°C’de 2 saat kalsine edilen toz karışımının XRD paternleri.....	61
3.45. (a) AlN başlangıç tozları, (b) hidroliz sonrası toz morfolojileri SEM görüntüsü	64
3.46. Değişen hidroliz (a) sıcaklığına ve (b) süresine bağlı olarak değişen kristalin boehmit morfolojisinin SEM görüntüsü.....	65
3.47. Zirkonya üzerindeki boehmite (AlOOH) kaplamanın SEM görüntüsü.....	66
4.1. AlN tozlarının hidrotasyonunun gerçekleştirildiği deney düzeneğinin şematik gösterimi.....	67
4.2. AlN tanelerinin otoklav cihazı kullanılarak oluşturdukları kaplamanın deney düzeneği.....	68
4.3. AlN tanelerinin toz olarak yüzeye kaplanması prosesi.....	69
4.4. AlN tozlarının FC bünyelere kaplanması işlemlerinde kullanılan proses akışının şematik gösterimi.	70
4.5. AlN tozlarının Ham VT ve FC bünyelere kaplanması işlemlerinde kullanılan proses akışının şematik gösterimi.....	70
4.6. İğnemsiz müllit kristalleri ile süperhidrofobik yüzey oluşturmak için kullanılan proses akış şeması	73
4.7. Alüminanın XRD Paternleri	74
4.8. Filtre Kuvarsın XRD Paternleri.....	75
4.9. Kolloidal Silikanın XRD Paternleri.....	76
4.10. Alüminyum Nitrür’ün XRD Paternleri.....	77

5.1. 1210 ⁰ C’de sinterlenen seramik altlık üzerindeki porselen karo granüllerin optik mikroskop görüntüsü.....	78
5.2. 1190C’de sinterlenen seramik altlık üzerindeki porselen karo granüllerin optik mikroskop görüntüsü.....	79
5.3. AlN’ün hidroliz işlemi ile porselen karo granül kaplı seramik altlıkların üzerine kaplanmasıyla oluşturulan morfolojinin SEM görüntüleri. (a) 5000kx, (b)20000kx, (c)35000kx, (d)50000kx.	80
5.4. AlN’ün hidrolizi ile oluşan boehmit kristallerin sırsız seramik vitrifiye yüzey üzerinde oluşturdukları yüzey morfolojisi	81
5.5. AlN’ün hidrolizi ile oluşan boehmit kristallerin sırlı seramik vitrifiye yüzey üzerinde oluşturdukları yüzey morfolojisi.....	82
5.6. Sırsız pişmiş seramik altlıkların üzerinin alkol ortamında farklı katı konsantrasyonlarından kaplanmasıyla oluşturulan yüzey görüntüleri. (a) % 2 AlN katı içeriğinde, (b) % 4 AlN katı içeriğinde, (c) % 8 AlN katı içeriği bulunan kaplamalar.....	83
5.7. Sırlı pişmiş seramik altlıkların üzerinin alkol ortamında farklı derişimlerde kaplanmasıyla oluşturulan yüzey görüntüleri. (a) % 2 AlN katı içeriğinde, (b) % 4 AlN katı içeriğinde, (c) % 8 AlN katı içeriğinde bulunan kaplamalar.....	84
5.8. AlN tanelerinin toz olarak yüzeye kaplanması sonucunda elde edilen yüzey görüntüleri. (a) Otoklav öncesi yüzey görüntüsü, (b) Otoklav sonrası yüzey görüntüsü, (c) Otoklav sonrası sinterlenen örneğin genel yüzey görüntüsü.....	87
5.9. % 3 AlN katı konsantrasyonundaki süspansiyon ile kaplanmış kalsine sırlı krozenin SEM görüntüsü. (a) otoklav uygulaması öncesi, (b) otoklav uygulaması sonrası.....	88
5.10. Farklı konsantrasyonlarda kaplanan AlN tozlarının otoklav ve sinterleme işlemleri sonrasındaki genel mikro yapı görüntüsü. (a) % 3 AlN katı konsantrasyonundaki süspansiyon ile kaplanmış kroze, (b)) % 6 AlN katı konsantrasyonundaki süspansiyon ile kaplanmış kroze.....	89
5.11. 1200oC sinterlenen krozelerin yüzeylerindeki morfolojinin SEM görüntüleri. (a) % 3 AlN katı konsantrasyonundaki süspansiyon ile kaplanmış kroze, (b) % 6 AlN katı konsantrasyonundaki süspansiyon	

ile kaplanmış kroze.	90
5.12. Döküm yöntemiyle AlN kaplanmış ve 11500C ‘de sinterlenmiş VT krozelerin yüzey morfolojileri. (a) %1, (b) % 3, ve (c) %6 AlN katı konsantrasyonu içeren süspansiyon ile kaplama.	92
5.13. Kuvars tanesi etrafındaki AlN tozları ile oluşturulan kaplamanın SEM görüntüsü	93
5.14. Döküm yöntemiyle %1 AlN içeren süspansiyon ile kaplanmış FC krozelerin yüzey görüntüleri. (a) Yüksek büyütmedeki yüzey görüntüsü, (b) düşük büyütmelelerdeki genel yüzey görüntüsü	95
5.15. FC seramik kroze içerisindeki su damlasının fotoğraf görüntüsü.....	96
5.16. FC seramik krozenin su tarafından ıslatılan bölgelerinin SEM görüntüsü	96
5.17. 1150oC sıcaklığında sinterlenen krozelerin döküm yöntemiyle AlN ile kaplanmasının ardından SEM ile incelenen genel yüzey görüntüleri. (a) 1 dakika sürede kaplanan kroze yüzeyi, (b) 3 dakika sürede kaplanan kroze yüzeyi, (c) 5 dakika sürede kaplanan kroze yüzeyi.....	97
5.18. AlN’ün sinterlenme öncesi ve sonrasındaki XRD paternleri.....	98
5.19. AlN tozunun TG-DTA grafiği	99
5.20. Boehmit kristalleri ile oluşturulan yüzey morfolojisinin SEM görüntüsü. (a) kalsinasyon öncesi gibsit tozu, (b) 12000C’de sinterleme sonrası boehmit kristalleri.	100
5.21. Alümina ve silika toz karışımlarının öğütme öncesi ve sonrası XRD paternleri.....	102
5.22. 2 saat öğütülen alümina ve silika toz karışımının farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi ile oluşan fazların XRD paternleri.....	103
5.23. 2 saat öğütülen tozların 4 saat süreyle farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonucu oluşan morfolojilerin SEM görüntüsü	104
5.24. 10 saat 200 rpm de, 1 saat ve 2 saat de 600 rpm de öğütülen tozların XRD paternlerinin karşılaştırılması	106
5.25. 12000C sıcaklığında 4 saat süreyle sinterlenen numunelerin SEM görüntüleri. (a) 10 saat 200 rpm öğütme hızında öğütülen toz karışımı, (b) 1 saat 600 rpm öğütme hızında öğütülen toz karışımı, (c) 2 saat 600 rpm öğütme hızında öğütülen toz karışımı	107

5.26. Visker müllit kristalleri ile oluşturulan morfolojinin üzerindeki su damlasının görüntüsü.....	108
5.27. 2 saat 600 rpm öğütme hızında öğütülen Al ₂ O ₃ -SiO ₂ toz karışımının 100C\dk ile 11000C sıcaklığında 4 saat süreyle sinterlenmesi sonucunda elde edilen kristallerin EDX analizi sonuçları. (a) SEM görüntüsü, (b) EDX kompozisyon sonuçları.....	110
5.28. 2 saat 600 rpm öğütme hızında öğütülen Al ₂ O ₃ -SiO ₂ toz karışımının 100C\dk ile 11000C sıcaklığında 4 saat süreyle sinterlenmesi sonucunda elde edilen kristallerin EDX analizi sonuçları. (a) SEM görüntüsü, (b) EDX kompozisyon sonuçları.....	111
5.29. 2 saat 600 rpm öğütme hızında öğütülen Al ₂ O ₃ -SiO ₂ toz karışımının 100C\dk ile 12000C sıcaklığında 4 saat süreyle sinterlenmesi sonucunda elde edilen kristallerin EDX analizi sonuçları. (a) SEM görüntüsü, (b) EDX kompozisyon sonuçları.....	112
5.30. 900C sinterlenen toz karışımının EDX sonuçları. (a) noktasal EDX görüntüsü, (b) EDX atom yüzdeleri.....	115
5.31. Sinterleme sonrası toz karışımlarının XRD paternleri.....	121
5.32. 12000C sıcaklığında sinterlenen toz karışımlarının SEM görüntüleri. (A) N-1 kompozisyonu, (B) N-2 kompozisyonu, (C) N-3 kompozisyonu, (D) N-4 kompozisyonu, (E) N-5 kompozisyonu.....	122
5.33. Farklı toz karışımları ile oluşturulan morfolojilerin temas açıları sonuçları ..	124
5.34. Farklı öğütme hızlarında 2 saat süreyle öğütülen Al ₂ O ₃ -SiO ₂ toz karışımlarının XRD paternleri.....	126
5.35. Farklı öğütme hızlarında 2 saat süreyle öğütülen toz karışımlarının SEM görüntüleri. (a) 300 rpm, (b) 400 rpm, (c) 500 rpm, (d) 600 rpm.....	128
5.36. Farklı öğütme hızlarında 2 saat süreyle öğütülen toz karışımlarının 12000C sıcaklığında sinterlenmesinin ardından yüzeylerin SEM görüntüleri. (a) 300 rpm, (b) 400 rpm, (c) 500 rpm, (d) 600 rpm.....	129
5.37. Farklı öğütme hızlarına karşılık öğütme sisteminden gelen WO ₃ kirliliğinin grafiksel gösterimi.....	130

5.38. 300 rpm öğütme hızında 2 saat süreyle öğütülen toz karışımının içerisine katı madde miktarı üzerinden %5 WC ilavesinin ardından 12000C sıcaklığında sinterlenen toz karışımının SEM görüntüsü	132
5.39. Öğütme işlemi uygulanmamış Al ₂ O ₃ -SiO ₂ toz karışımı içerisine katı madde miktarı üzerinden %10 oranında WC tozu ilavesinin ardından 12000C sıcaklığında sinterlenen tozların SEM görüntüsü	134
5.40. Farklı öğütme ortamlarında öğütülen ve öğütülme uygulanmamış toz karışımlarının XRD paternleri	135
5.41. İki farklı öğütme ortamında 600 rpm öğütme hızı ile 2 saat öğütülen toz karışımlarının 12000C sıcaklığında sinterlenmesi sonrasında elde edilen XRD paternleri.....	137
5.42. Sinterleme sonrasında tozlardan oluşan kristallerin SEM görüntüleri. (A) öğütme uygulanmamış toz karışımı, (B) çelik bilyalar ile öğütülen toz karışımı, (C) WC bilyalar ile öğütülen toz karışımı	137
5.44. Bilya/toz oranı 40:1 ve 40:5 olarak öğütülmüş alümina ve kuvars toz karışımlarının XRD paternleri	139
5.45. 1200C sıcaklığında 4 saat süreyle sinterlenen tozların SEM görüntüleri. (a) Öğütme ortamında bilya/toz oranı 40:1 olacak şekilde hazırlanan toz karışımının sinterlenmesi ile elde edilen yüzey görüntüsü, (b) öğütme ortamında bilya/toz oranı 40:5 olacak şekilde hazırlanan toz karışımının sinterlenmesi ile elde edilen yüzey görüntüsü	141
5.46. 600 rpm öğütme hızında 2 saat süreyle öğütülmüş Al ₂ O ₃ -SiO ₂ toz karışımının 12000C tepe sıcaklığında farklı sürelerde sinterlenmesiyle elde edilen yüzeylerin SEM görüntüleri. (a) 4 saat, (b) 3 saat, (c) 2 saat, (d) 1 saat, (e) 30 dakika, (f) 15 dakika	142
5.47. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen Al ₂ O ₃ -SiO ₂ toz karışımının artan sıcaklıklarda faz gelişimi. (Kalsinasyon süresi: 15 dakika)	145
5.48. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen WC ortamında öğütülmüş Al ₂ O ₃ -SiO ₂ toz karışımının SEM görüntüleri	146
5.49. Müllit faz diyagramı.....	147
5.50. Al ₂ O ₃ -SiO ₂ toz karışımına ergiti ilaveleri ile birlikte 12000C sıcaklığında sinterlenen tozların SEM görüntüleri.....	149

5.51. Seramik altlık üzerinde oluşturulan visker müllit kristallerinin SEM görüntüleri. (a) sırlı yüzey üzerindeki kaplama, (b) sırsız yüzey üzerindeki kaplama.....	151
5.52. Sırlı seramik altlık üzerinde 11500C sıcaklığında oluşan kristallerin SEM görüntüsü	153
5.53. Seramik altlık üzerinde kullanılan sırlı ısı mikroskobu sonucu	154
5.54. Farklı oksitlerin zeta potansiyel değerlerinin pH bağlı olarak gösterimi	155
5.55. Dağıtıcı Etkisinin İncelenmesi. (a) Davran-C ilavesi bulunmayan yüzeyin SEM görüntüsü, (b) Davran-C ilavesi yapılmış yüzeyin SEM görüntüsü.....	156
5.56. Hidrofobik kaplamanın sayısındaki artışın SEM görüntüleri. (a) % 5' lik hidrofobik solüsyon ile 1 kez kaplama, (b) % 5'lik hidrofobik kaplama ile 5 kez kaplama	157
5.57. Farklı sinterleme rejimindeki numunelerin SEM görüntüleri. (a) 10° C/dak. İle 1200 C 'de 15 dakika tepe sıcaklığında sinterlenen numunenin SEM görüntüsü. (b) Çanakcılar Seramik Fabrikasının Tünel Fırın Rejimi (3 ⁰ /dk sinterleme hızı ile 1200 C 'ye ulaşır, bu sıcaklıkta 15 dakika beklenildi.) ile sinterlenen numunenin SEM görüntüsü.....	159
5.58. Yüksek enerjili bilyalı öğütme prosesi kullanılarak WC ortamında öğütülen Al ₂ O ₃ -SiO ₂ toz karışımının sinterlenmesi ile oluşturulan visker kaplı yüzey morfolojilerinin fabrika ortamında üretilmesinin ardından elde edilen yüzeylerdeki su damlasının fotoğraf görüntüleri. (a) Üst yandan çekilen görüntü, (b) üstten çekilen görüntüsü	160
5.59. Visker müllit kristalleri ile oluşturulan süperhidrofobik kaplamanın su ile dayanıklılık testleri için kullanılan deney düzeneğinin fotoğraf görüntüsü	161
5.60. Visker müllit kristalleri ile üretilmiş süperhidrofobik kaplamanın metilen mavisi ile testlerinin fotoğraf görüntüleri. (a) Damlatma işlemlerinin nasıl yapıldığının gösterilmesi, (b) metilen mavisinin yüzeye değdiği anki fotoğraf görüntüsü, (c) metilen mavisi damlatıldıktan sonraki yüzey görüntüsü	161

ÇİZELGELER DİZİNİ

3.1. Yüzey temas açıları.....	38
3.2. Yüzeylerin temas açısı değerleri.....	40
3.3. Farklı Silan kaplamaları Sonucundaki Elde Edilen Temas Açısı Değerleri.....	43
3.4. Farklı sıcaklıklarda oluşan visker kristallerin boyut parametreleri.....	60
4.2. Alüminanın Kimyasal Analiz Sonuçları.....	75
4.3.Filtre Kuvarsın Kimyasal Analiz Sonuçları.....	75
4.4.Kolloidal Silikanın Kimyasal Analiz Sonuçları.....	76
4.5.Hammaddelerin Tane Boyut Değerleri.....	77
5.1. Düşük öğütme hızlarında öğütülen toz karışımlarının içerisine çekirdekleştirici etki sağlaması için 600 rpm öğütme hızındaki öğütülen toz ilavesi ile oluşturulan toz karışımlarının miktarları.....	119
5.2. Toz karışımlarının XRF sonuçları.....	120
5.3. Farklı öğütme hızlarında 2 saat süreyle öğütülen Al ₂ O ₃ -SiO ₂ toz karışımlarının tane boyut dağılımları.....	127
5.4. Farklı öğütme hızlarında 2 saat süreyle öğütülen tozların BET cihazı ile ölçülen yüzey alanları.....	127
5.5. Farklı öğütme hızlarında 2 saat süreyle öğütülen tozların XRF sonuçları.....	129
5.6. Öğütme öncesi ve iki farklı öğütme ortamında 600 rpm öğütme hızında 2 saat süreyle öğütülen toz karışımının BET analizi sonuçları.....	136
5.7. Hidrofobik kaplama kalınlığının temas açısı üzerine etkisi.....	157

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Gelecek bugünkü birikimlerimizin toplamıdır ve bugünün yarınları olması için dünlerimizin de tasarrufu olmalıdır. İhtiyaçlarımızdan fazlasının tüketilmesinin önüne geçmek, neslimizi, çevremizi ve geleceğimizi korumak adına günümüzde çevreci ürünlere yönelme eğilimindedir. Son zamanlarda, avantajlarından dolayı birçok uygulama alanı bulan süperhidrofobik yüzeylerde bu grupta önemli bir yer almaktadır. Süperhidrofobik yüzeylerin ileri seviyedeki su itici özelliği ve kendi kendilerini temizleyebilme özelliklerinden dolayı günümüzde bu tür yüzeylere olan ilgi giderek artmaktadır. Süperhidrofobik yüzeylerin doğal kaynaklarımızın tüketilmesinin engellenmesi ve su tasarrufu sağlaması ile yaşam döngüsüne katkı sağlaması, bu yüzeyleri daha da önemli hale getirmektedir. Süperhidrofobik yüzeylerle su tasarrufu sağlamanın yanı sıra, yine kendilerini temizleme özelliğinden de faydalanarak temizlik için kullanılan kimyasal içerikli temizlik ürünlerinin kullanımının da azaltılması dağa için ayrı bir katkı sağlamaktadır. Tanım olarak, su damlasının üzerinde 150° den büyük temas açısı yaptığı ve 10° den küçük kayma açısına sahip yüzeyler süperhidrofobik yüzeyler olarak adlandırılırlar. Bir yüzeyin süperhidrofobik özellik gösterebilmesi için de, hem mikrometre ve nanometre seviyesinde pürüzlülük, hem de doğal olarak hidrofobik olan malzemeden imal edilmiş olması gerekmektedir.

Bu tez çalışmasında; küresel ısınma ve kuraklığın ciddi tehditler oluşturduğu dünyamızda, insan ile doğa arasında denge kurulmasının, doğal kaynakların tüketilmeden gelecek kuşakların ihtiyaçlarının karşılanmasının ve kalkınmada sürdürülebilirlik sağlanmasının hepimizin görevi olduğu düşüncesiyle, süperhidrofobik seramik yüzeylerin geliştirilmesi amaç edinilmiştir. Bu bağlamda kendini temizleme özelliğine sahip susuz ve kokusuz pisuar ürünlerin üretilmesi için uygun yüzeylerin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bunun için literatür çalışmalarında örneklerine çok az rastlanan inorganik seramik malzemeler ile seramik yüzeylerde mikro ve nano mertebesinde pürüzlü morfolojiler oluşturulmuştur. Oluşturulan yüzeylerin temas açıları ölçülerek, süperhidrofobiklik için uygun morfolojiler belirlenmiştir.

2. SÜPERHİDROFOBİK YÜZEYLER

Su damlasının 150° 'den büyük temas açısı yaptığı ve 10° den düşük kayma açısına sahip yüzeyler süperhidrofobik yüzeyler olarak adlandırılır [1]. Bir yüzeyin süperhidrofobik özellik gösterebilmesi için hem üzerinde mikrometre mertebesinde pürüzlülük, hem de doğal olarak hidrofobik olan malzemeden imal edilmiş olması gerekir. Bu ileri seviyedeki su itici özelliği, sanayide ve günlük hayatta bir çok uygulama alanı bulmaktadır [2].

Suyu yüzeyden uzaklaştırmak için gerekli enerji ile ilişkili olarak damlayı hareket ettirici kuvvet pratikte hidrofobikliğin güzel bir ölçüsüdür. Bu temas açısı karmaşası ile ilişkilidir. Çalışmalarında her ne kadar süperhidrofobik terimi kullanılsa da, süperhidrofobik yüzeyler üzerine ilk teorik modellemeler 1960'larda Johnson ve Dettre (1964) tarafından yapılmıştır [3] Johnson ve Dettre'nin araştırmalarının temeli damlanın yarı kararlı halleri arasındaki makroskobik titreşim enerjisi ve enerji bariyerinin yüksekliği arasındaki bir denge tarafından belirlenen yüzey pürüzlülüğünden kaynaklanan temas açısı karmaşasıdır [4].

Süperhidrofobik yüzeyler, pürüzlülüğü meydana getiren morfoloji bakımından düzenli ve düzensiz pürüzlü yapılar olarak ikiye ayrılır. Düzenli pürüzlü yüzeyler, pürüzlülüğü meydana getiren sivri uçlar, oyuklar ve çizgiler gibi oluşumların hiyerarşik bir düzenle bulunduğu yüzeylerdir [5,6,7]. Düzensiz pürüzlü yüzeyler ise pürüzlülüğü meydana getiren oluşumların hiyerarşik olmayan bir şekilde bulunduğu yüzeylerdir [8].

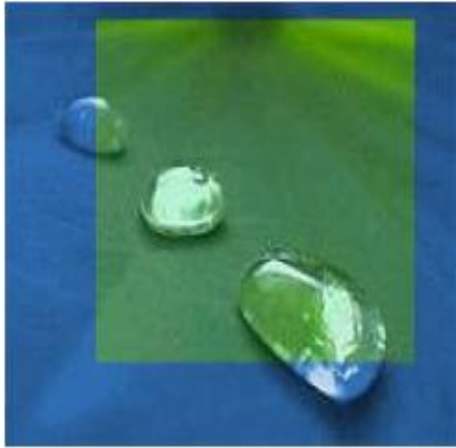
2.1 Doğal Süperhidrofobik Yüzeyler

2.1.1. Nilüfer (Lotus) Çiçeği

Süperhidrofobikliğin bilim dünyasıyla tanışması nilüfer bitkisinin yapraklarının bu özelliğe sahip olmasıyla ortaya çıktı [9]. Nilüfer (Lotus) bitkisi, çamurlu ve kirlili ortamlarda yetişir. Buna rağmen bitkinin yaprakları sürekli temizdir. Bunun nedeni, bitki üzerine en ufak bir toz zerresi geldiğinde hemen

yapraklarını sallar ve toz taneciklerini belirli noktalara doğru iter. Yaprığın üzerine düşen yağmur damlaları da bu noktalara doğru yönlendirilir ve buradaki tozları süpürerek geride tamamıyla temiz bir yüzey bırakır. Nilüfer yaprağı bunu üzerinde bulunan metrenin birkaç milyonda biri boyutundaki pürüzlerle sağlıyor. Bu etki **Lotus Etkisi** olarak bilinir. Lotus etkisi gösteren bir yüzey süperhidrofobik olup, 150° 'den büyük temas açısı ile ifade edilir. Şekil 2.1'de lotus yaprağı ve kelebek kanadı üzerindeki su damlasının kendiliğinden yüzeyden uzaklaştığı görülmektedir.

Nilüfer çiçeğinin yapraklarının kendini temizleme özelliğinden dolayı pek çok Asya kültüründe saflığın sembolü sayılır. Nilüfer yaprağı gibi doğada kendiliğinden temizleme özelliğine sahip çok sayıda yüzey mevcuttur. Kuşların kanatları, kelebekler ve çok sayıda bitkinin yaprakları buna örnek olarak verilebilir.



(a)

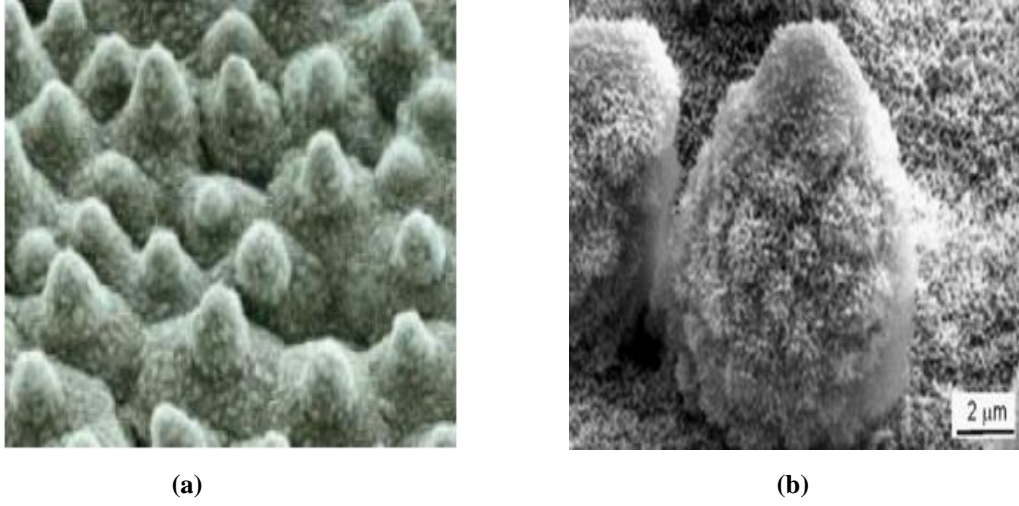


(b)

Şekil 2.1. (a) Nilüfer (Lotus) çiçeğinin yaprağı ile (b) Kelebek kanadı üzerindeki su damlası fotoğrafı. [9]

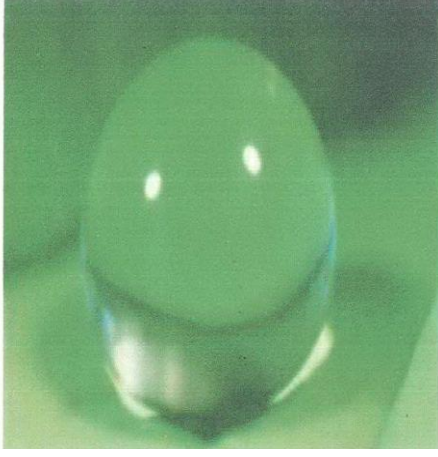
Bilim adamları, lotus yüzeyi nasıl bir yapıya sahip ki bu şekilde bir davranış sergiliyor sorusunu araştırmak için taramalı elektron mikroskobu (SEM) incelemeleri, makroskobik olarak düzgün görünen bir yüzeyin mikroskobik ölçekte yüksek miktarda pürüzlülük içerdiğini ortaya göstermiştir. Şekil 2.2 'de nilüfer çiçeği yaprağı üzerindeki morfolojiyi gösteren farklı büyütmelerdeki lotus yaprağının elektron mikroskop görüntüsü yer almaktadır. Mikro ve nano

büyükteki hidrofobik balmumu kristalleri bu mikro yapıda dikkati çekmektedir. [9]

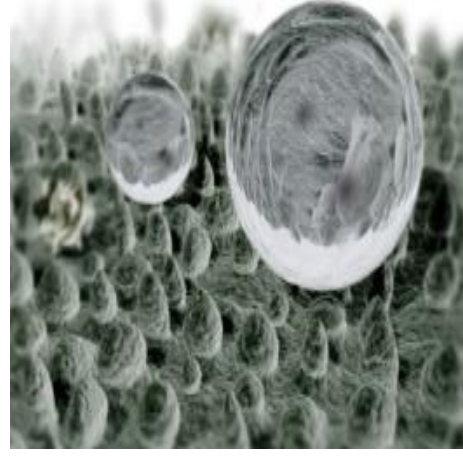


Şekil 2.2. Lotus yaprağının farklı büyütmelerdeki elektron mikroskobu görüntüleri. [10]

Şekil 2.3'te nilüfer yaprağı üzerindeki su damlasının ve bu su damlası ile yüzeydeki pürüzlülük yaratan kristallerin durumu görülmektedir. Bu pürüzlerin arası hava paketçikleri ile doludur. Balmumu kristallerinin zor ıslanabilir olmasından ve pek çok sayıda ki hava paketçiklerinin varlığından dolayı yüzeydeki su damlaları en kararlı hal olan küresel damlaları oluşturmaktadır. Ayrıca yüzeydeki kirler, genellikle yaprakların pürüzlü yapısından büyük oldukları için yüzeyde tutunamazlar. Sonuç olarak temas alanı ve ara yüzey etkileşimi minimize edilmiş olur. Böylece nilüfer çiçeğinin üzerindeki kirler, küresel su damlaları yoluyla yaprak yüzeyinden yuvarlanarak uzaklaşır ve geriye tertemiz bir yüzey kalır. Bu özellik, ayrıca bakteri ve mikroplara karşı da önemli bir koruma sağlar, çünkü mikroskobik ölçekteki bu canlılar bile yüzeye tutunamaz ve böylece bitki toz, kir ve hastalıklardan uzak kalır [10].



(a)



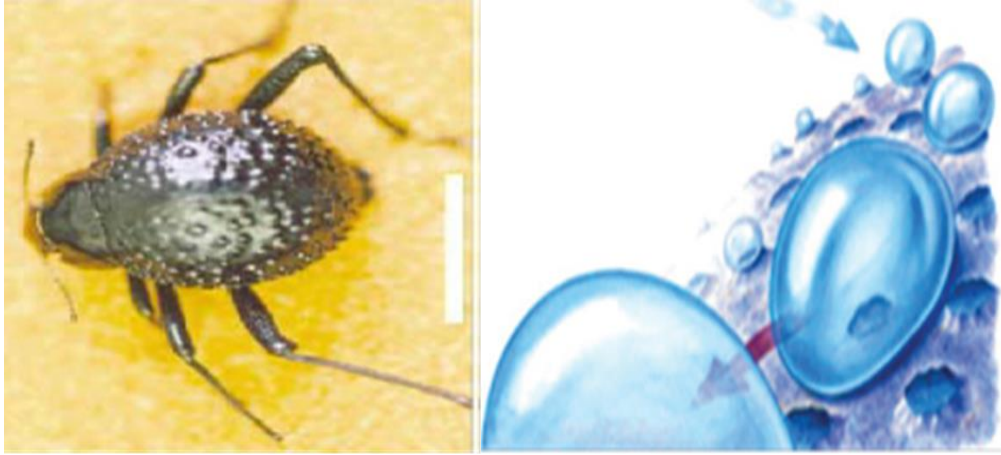
(b)

Şekil 2.3. (a) Lotus yaprağı üzerindeki su damlasının fotoğraf görüntüsü. (b) Lotus yaprağı üzerindeki su damlasının elektron mikroskobu görüntüsü. [10]

2.1.2. Namib Çölü Böceği

Afrika'nın güneyindeki Namib çölünde yaşayan, kanatları yumrularla kaplı küçük çöl böceği *Stenocara*, toprağın bir damla suya hasret olduğu aşırı sıcak zamanlarda hayatının nasıl devam ettiriyor? Atlantik okyanusu kıyısındaki Namib çölü dünyanın en az yağmur alan bölgelerinden birisi olarak bilinir. Az yağın yağmur da yüksek sıcaklıktan dolayı hemen buharlaşarak havaya karışır. Namib çölündeki tek nem kaynağı sabahın erken saatlerinde Atlantik üzerinden esen rüzgardır. Çöl böceği, sabahın erken saatlerinde bir kum tepeceğinin üzerinde, kanatları rüzgarı 45 derece açıyla bakacak şekilde durur ve nemli rüzgarın esmesini bekler. Rüzgarın içindeki normalden daha küçük su damlacıkları, *Stenocara*'nın kanatlarındaki yumruların üzerinde toplanmaya başlar. Biriken su damlacıkları belirli bir büyüklüğe ulaştınca yerçekiminin etkisiyle aşağı doğru hızla yuvarlanıp çok kısa süre içerisinde böceğin ağzına düşerler. Böylece böcek sabah taze suyunu içmiş olur. Çöl böceğinin hayatta kalmasını sağlayan kanatları üzerindeki mikro ve nanoyapılar, bilim insanlarını hayretler içerisinde bırakmaktadır. *Stenocara*'nın sahip olduğu akıllı yüzeylerin varlığı uzun yıllardır bilinmekle birlikte, ilk olarak İngiliz bilim insanları Andrew Parker ve Chris Lawrence tarafından 2001 yılında dünyaca ünlü *Nature* dergisinde yayımlanarak, gizem açığa çıkarılmıştır. [11] Böceğin kanatları, işlevsel yapıyı

barındırmaktadır. Şekil 2.4'te Stenocara'nın kanatlarını kaplayan yumruların üzerinde 0,5 mm çapındaki krateri andıran çukurcuklar bulunduğu görülmektedir. Suyu sevmeyen süperhidrofobik özelliğe sahip yumrular, kanat üzerinde 0,5-1,5 mm aralıklarla dizilmiş ve aralarındaki çukurcuklar ise suyu seven hidrofilik özelliğe sahiptir [11].



(a) Stenocara böceği

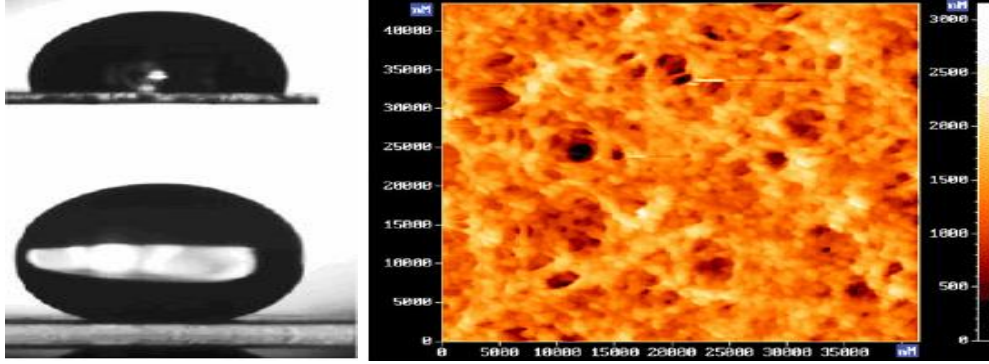
(b) Stenocara böceğinin sırtı

Şekil 2.4. Çöl böceğinin sırtındaki su toplama mekanizmasının örneklenmesi. [11]

2.2. Yapay Süperhidrofobik Yüzeyler

Nilüfer yaprağının üzerinde hem su hem de organik-inorganik kirlilik oluşmaması nedeniyle kendini temizleme özelliğine sahip olması, süperhidrofobik yüzeylerin yapay olarak üretiminin yolunu açmıştır. 1990'ların sonlarında, süperhidrofobik yüzeylerin senteziyle ilgili birçok makale yayınlandı. Sentezlerde uygulanan metotların çoğu, mekanik ve kimyasal oyma gibi hidrofobik yüzeyin pürüzlülüğünü değiştiren işlemlerdir. Bunun yanı sıra değişik metotlar da mevcuttur. Kimyasal olarak organik ve inorganik pek çok malzeme ile yapılan bu denemelerde polimer türevli malzemeler en fazla kullanılmıştır. [12] Erbil ve ark. 2003 yılında ucuz bir polimer olan polipropileni kullanarak çok sayıda yüzeye uygulanabilir nitelikte olan ve süperhidrofobik kaplama oluşturabilen basit bir yöntem geliştirmiştir. Şekil 2.5'te gösterilen polipropilen yavaşça 130°C de sabit hacimdeki p-ksilen içerisinde çözülmüştür. Daha sonra bu polimer çözeltisi cam üzerine

uygulanmıştır. Kaplama, çözücünün vakum etüvünde buharlaştırılması ile elde edilmiştir. Basit bir plastik olan polipropilenin pürüzlendirilmesi ile cam yüzeyi üzerinde süperhidrofobik bir yüzey sentezlenmiştir. Çözücünün miktarına bağlı olarak yüzeydeki pürüzlülük miktarı değişim göstermiş ve artan pürüzlülük ile birlikte artan temas açıları görülmüştür.

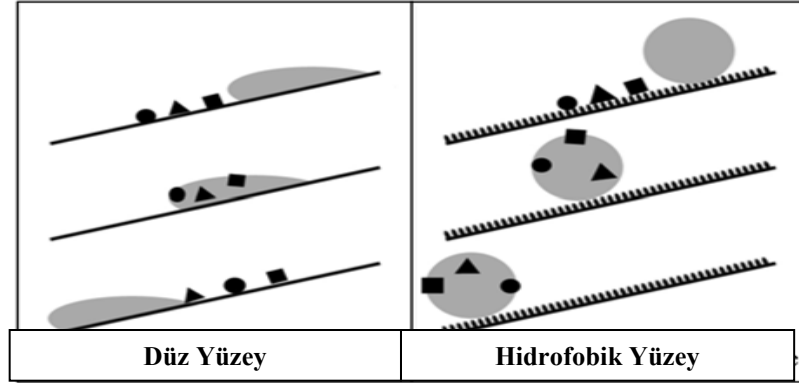


Şekil 2.5. Basit bir plastik olan polipropilenin pürüzlendirilmesi ile süperhidrofobik yüzey sentezi. (a) i-PP yüzey üzerinde oluşturulmuş su damlası profili (temas açısı $104^{\circ} \pm 2^{\circ}$). (b) Pürüzlü i-PP yüzeyde oluşturulmuş su damlası profili (temas açısı 160°). [12].

2.3. Süperhidrofobik Yüzeyde Damla Hareketi

İlginç bir soru da damlanın yüzey boyunca nasıl hareket ettiği. Bu fiziğin ilgi alanına girmektedir. Süperhidrofobik yüzey boyunca damlalar kaymak yerine dönerek hareket etmektedir. Damlanın maksimum hızı viskoz kuvvetler tarafından sınırlanır. Bu durum küçük damlaların büyük damlalardan daha hızlı hareket etmesini sağlar. Ancak, sıvı hareketini katı objeler için aynı mekanik terimler ile açıklamak risklidir. Bu durumda şöyle bir soru ortaya çıkar: ‘Damlanın hareketinin dönme veya kayma şeklinde olması ne anlama gelmektedir? Sadece kayma, bütün sıvı moleküllerin katı-sıvı ara yüzeyinde hareket edebilmeleridir. Ancak katı sıvı ara yüzeyinde laminar akışın sıfır hıza sahip olduğu bilinmektedir. Bunun üstesinden gelebilmek için çok fazla enerjiye ihtiyaç vardır. Yani normal şartlarda sadece kayma meydana gelmez, fakat damla tırtıl gibi hareket eder ve ilerleme kenarında yeni ara yüzey oluşurken ayrılma yönü kenarında eski ara yüzey yok olur. Bu çeşit bir hareket

damlanın içinde sıvı akışları olduğunu gösterir. Şekil 2.6’da düz bir yüzey ve hidrofobik bir yüzey üzerindeki damlaların hareketleri gösterilmiştir. Düz yüzeylerde damlaların sadece kayma ile hareket ettiği gözlemlenirken, hidrofobik yüzeylerde ise damlaların hem pürüzlülükler hem de düşük yüzey enerjisi sayesinde dönerek hareket sağladıkları gözlemlenmiştir.

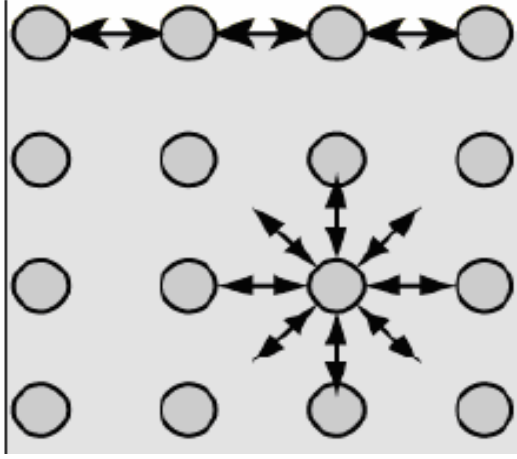


Şekil 2.6. Düz ve hidrofobik yüzeyde damla hareketi. [13]

3. YÜZEY GERİLİMİ VE TEMAS AÇISI

3.1. Yüzey Gerilimi

Sıvılarda maddenin iç kısmındaki bir atom, komşu atomlar tarafından her yönden eşit bir kuvvetle çekilir. Böylece iç kısımdaki bir atoma tesir eden bütün kuvvetler dengede olur ve atomlar arası mesafe sabit kalır. Ancak bu durum maddenin yüzeyinde değişir. Yüzeydeki bir atoma içerdeki atomlar tarafından uygulanan çekme kuvveti, yüzey üzerindeki gaz ortamın atomları tarafından dengelenemez. Bunun sonucunda yüzeydeki atomlarla içerdeki komşu atomlar arasındaki mesafe azalır ve dengelenmemiş kuvvetlerden doğan bir enerji fazlalığı ortaya çıkarak sıvı yüzeyi sanki gözle görülmeyen bir membranla (zarla) kaplıymış gibi davranır. Bu olaya “**yüzey gerilmesi**” adı verilir ve bu gerilme dengelenmemiş kuvvetlerin bileşkesine eşittir. (Şekil 3.1)



Şekil 3.1. Sıvı içindeki ve yüzeydeki moleküllerin birbiri ile olan etkileşimi. [14]

Bir diğer ifadeyle yüzey gerilimi, birim yüzey alanına sabit sıcaklık ve basınçta sıvının yüzey genişlemesine zıt olan, birim uzunluk başına kuvvettir. Yüzey geriliminin etkisi altındaki sıvı yüzeyi sıvının iç kısımlarından daha farklı özelliklere sahip olacaktır.

Bir sıvının yüzeyinde yüzey gerilimi gerilmiş elastik bir zar gibi davranma eğilimindedir. Doğal olarak sıvılar termodinamik açıdan kendi yüzeyinin potansiyel enerjisini minimuma indirmeye yani yüzey alanlarını minimize etme eğilimindedir. Bu sebepten dolayı sıvı damlaları yüzey geriliminin etkisiyle verilen bir hacim için en küçük yüzey alanına sahip olan kürenin şeklini alırlar.

Serbest yüzey enerjisi ise; sabit sıcaklık koşulları altında birim yüzey alanını 1 metrekare genişletmek için harcanması gereken enerjidir. Sıvılar için yüzey gerilimi ile serbest yüzey enerjisi arasında nümerik olarak fark yoktur. Yüzey gerilimi sıvıların yüzeyleri dışında, katıların yüzeyleri ve çeşitli fazların ara yüzeyleri içinde söz konusudur.

A ve B sıvıları birbirleriyle temas halindeyken, eğer A ve B moleküllerinin çekimi A ile A veya B ile B arasındaki çekim kuvvetinden daha küçük ise o zaman bu iki sıvı karşılıklı bulunabilecektir. Bu durumda bir ara yüzey ve ara yüzey gerilimi söz konusu olacaktır. Bazen iki sıvı karşılıklı olarak birbirinde doymuş buldukları zaman bunların ara-yüzey gerilimi, her iki sıvının

ayrı ayrı ölçülen yüzey gerilimleri arasındaki farkla ilişkilidir, çok eski ve pek de geçerli olmayan “Antonow kuralına”göre bu amaçla aşağıdaki denklem kullanılır:

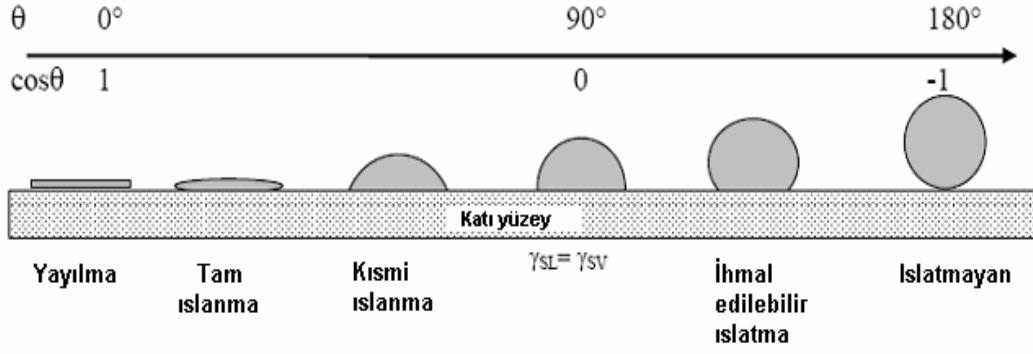
$$\gamma_{AB}=\gamma_A-\gamma_B \quad (3.1)$$

Bir A sıvısı, içerisinde çözünmeyen bir B sıvısı üzerinde kendiliğinden yayılırsa bu işlem sonucunda serbest enerji azalması vardır [12]. Moleküller birbiri içerisine karışıkça ara yüzey gerilimi düşer. Yüzeyler arası gerilim sıfır iken iki sıvının molekülleri her oranda birbiri içerisine girer [13]. Katı yüzeylerde de aynı sıvılardaki gibi, moleküllerdeki denkleşmemiş kuvvetlerin etkilerinden dolayı serbest enerji meydana gelir. Katı yüzeyindeki bu serbest yüzey enerjisi her noktada aynı değildir. Sıvılarda yüzeyle sıvının içi arasında dinamik bir denge olduğundan, her noktada serbest yüzey enerjisi aynı değerdedir. Katıların yüzey gerilimi ölçümünde sıvılara göre direkt ölçüm metotları olmadığından katıların yüzey gerilimi temas açısı ölçümüyle dolaylı olarak ölçülebilmektedir.

Kullanışlı ve aynı zamanda ıslanabilirlik, yağlama, yapışma, emülsiyon gibi katı-sıvı ara yüzeyi ile ilgili yüzey kimyasının en önemli uygulamalarının pek çok pratik sonuçları da vardır.

3.2. Sıvılar ve Katılar Arasındaki Adhezyon Kuvveti: Temas Açısı

Katıların yüzey gerilimi henüz bağımsız olarak ölçülemediği olduğundan katı maddelerin yüzeylerinin karakterizasyonunda en hassas yöntemlerden biri katı-sıvı gaz faz sınırındaki temas açısının tayinidir. Bir katı yüzeyi ile temastaki bir sıvı yüzeyi bir açı oluşturur. Temas açısı adı verilen bu açının büyüklüğü, sıvının kendi molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri (kohezyon kuvvetleri) ile sıvı katı arası çekim kuvvetlerinin (adezyon kuvvetleri) göreceli büyüklüğüne bağlıdır. Kohezyon kuvvetlerinin büyüklüğü, adezyon kuvvetlerinin büyüklüğünden ne kadar fazla ise, sıvı katı arasındaki temas açısı da o denli büyük olur.



Şekil 3.2. Kıy yüzeyinde sıvı damlası.[15]

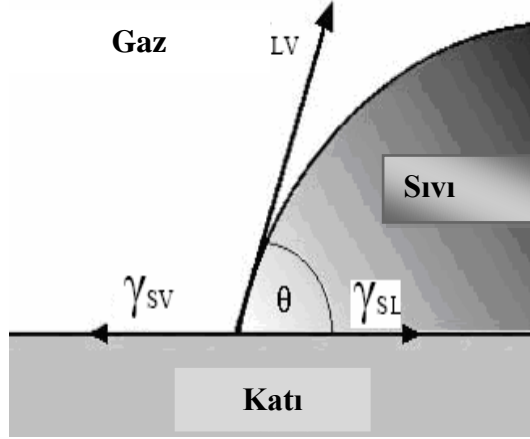
Temas açısı çalışılarak bir kıyının bir sıvı tarafından ıslatılıp ıslatılmayacağı daha iyi anlaşılır. Şekil 3.2’de gösterildiği gibi temas açısı yüzeyin ıslanma karakteristiklerinin bir ölçüsü olduğundan temas açısı 90°’den küçük bir yüzey ıslanan ya da hidrofilik ve temas açısı 90°’den büyük bir yüzey ıslanmayan ya da hidrofobiktir. Kıy yüzeydeki damla yerçekiminden kaynaklanan etkiyi kaldırmak için hacmi µl ya da daha az düzeyde oluşturulur. Bu sıvı damlası hidrofobik bir yüzeye yerleştirildiğinde şekli sıvı hacmi ve sıvı-yüzey arasındaki temas açısı tarafından belirlenen bir damla oluşturur. Bu damlanın şekli de küreye yakındır.

Sıvılarda, sıvı yüzeyi ile sıvının içi arasında dinamik denge söz konusudur ve bu nedenle serbest yüzey enerjisi her noktada aynıdır. Ancak kıy yüzeylerde serbest yüzey enerjisi her noktada eşit değildir. Denge temas açısı ile sistemin enerjisi bir lokal minimuma ulaşır. Denge temas açısı yüzey şartlarına bağlıdır.

Kıy yüzeyi oldukça düzgün (pürüzsüz) ve kimyasal olarak homojen ise denge temas açısı kıy, sıvı ve buhar tarafından oluşturulan üç fazın yüzeyleri arası gerilim kuvvet dengesi oluşur. Kuvvet dengesi, 1805 yılında İngiliz bilim adamı Thomas Young tarafından oluşturulmuş ve Young eşitliği olarak bilinen eşitliğine götürür.

$$\gamma_{LV} \cos\theta_0 = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (3.2.)$$

Burada θ_0 Young temas açısı, γ_{SL} , γ_{SV} , γ_{LV} katı-sıvı, katı-buhar (hava) ve sıvı-buhar ara yüzeylerindeki yüzey gerilimleridir. Katı bir yüzeydeki bir sıvı damlasının yüzey gerilimi bileşenleri Şekil 3.3.' de verilmiştir.



Şekil 3.3. Katı bir yüzeydeki bir sıvı damlasının yüzey gerilimi bileşenleri. Young eşitliği 1869 yılında Dupré tarafından termodinamik etkileri de açıklamak üzere geliştirilmiştir. [16]

$$W_A = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (3.3)$$

WA: sıvı ve katı arasındaki tersinir adezyon işi

3.3'teki eşitlik, sıvı ve katı fazın ayrılması için yapılması gereken tersinir işin, sistemin serbest enerjisine (katı-buhar, sıvı-buhar ve katı-sıvı ara yüzeylerin birim alanının serbest enerjileri) eşit olduğunu gösterir. Yüzey serbest enerjisi yüzey alanını birim miktar arttırmak için gerekli olan enerji olarak tanımlanır.

$$\gamma = dW/dA \quad (3.4)$$

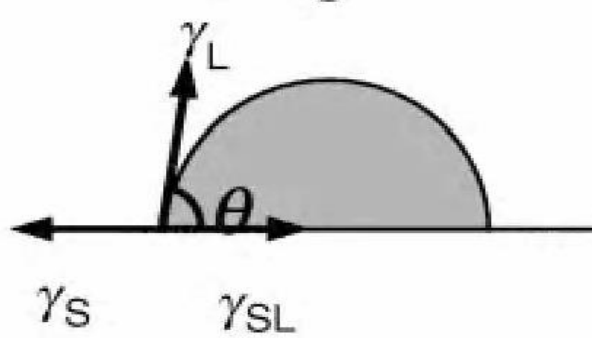
N/m olarak yüzey gerilimi değeri J/m² olarak yüzey serbest enerjisine eşittir. Young eşitliğine göre düşük yüzey gerilimi (ya da yüzey serbest enerjisi) büyük temas açısı demektir.

3.3. İdeal Yüzeyler

Katı bir yüzey üzerine sıvı damlacığı bırakıldığında katı, sıvı ve gaz olmak üzere üç farklı fazın etkileşimi söz konusu olacağından üç farklı yüzey geriliminin dikkate alınması gerekmektedir.(Şekil 3.4) Yüzey üzerinde su damlasının temas açısı ölçülerek belirlenebilen düz bir yüzeyin ıslanabilirlik özelliği Young denklemi ile açıklanmıştır.[17]

$$\cos\theta = \frac{(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})}{\gamma_{LV}} \quad (3.5)$$

Buradaki S,L ve V sembolleri katı, sıvı ve gaz fazlarını; γ_{SV} , γ_{SL} , γ_{LV} ise katı-gaz, katı-sıvı ve sıvı-gaz ara yüzeylerine ait yüzey gerilimini (birim yüzey başına düşen enerji) ifade etmektedir. Yüzey geriliminin birimi mJ m^{-2} veya mN m^{-1} olup malzemelerin tipik yüzey gerilimi $20\text{-}1000 \text{ mJ m}^{-2}$ arasında değişir.



Şekil 3.4. Bir katı yüzey üzerindeki sıvı damlasına etkileyen kuvvetler. [17]

Young eşitliğinin içeriği şöyle özetlenebilir:

1) Damlacığa dikey yönde etkiyen kuvvetler dikkate alınmamaktadır. Yüzey enerjisi gaz-sıvı ara yüzeyi boyunca olduğundan, elastikiyeti yüzünden katı yüzeyde bu kuvvete zıt yönde etkiyen kuvvet olmalıdır.

2) Yüzey gerilimi 20 mN/mm ile 1000 mN/mm gibi geniş bir aralıkta ölçülmüş ise $(\gamma_{SV}-\gamma_{SL})/\gamma_{LV}$ oranının 1 'den küçük olmasını belirten bir durum yoktur. İki durum mevcuttur.

(a) Eğer $(\gamma_{SV}-\gamma_{SL})/\gamma_{LV}$ 'den büyükse, katı yüzey üzerindeki damla yayılmaya meyillidir ($\theta=0^\circ$).

(b) Eğer $(\gamma_{SV}-\gamma_{SL})/\gamma_{LV}$ 'den çok küçükse, damla katı yüzey üzerinde bir top gibi duracaktır. ($\theta=180^\circ$). Örneğin; su yüksek hidrofobikliğe sahip düzgün yüzeylerde 120° temas açısı sağlar.

3) Young eşitliği, katı yüzeylerin oldukça düzgün (pürüzsüz) ve kimyasal olarak homojen olduğunu kabul eder [18].

Birbirleriyle temas halinde bulunan iki fazlı sistem için, bir fazdan diğerine geçerken sıvı ve katı arasındaki sınırdaki özelliklerde değişimler gözlenir. Bu sınırın kararlı olması için, bu sınırın oluşmasına ve uzamasına karşılık gelen ara yüzey enerjisinin oluşması gerekmektedir. Sistemin kararlı olması için, minimum enerji gerekmektedir, dolayısıyla, iki fazlı sistemler için ara yüzey pozitif enerjide ise, ara yüzey minimum enerjiye düşerek kararlı hale gelmeye çalışır [19].

Burada üç tip ıslatma söz konusudur. Bunlar;

1. Yayılarak ıslatma (Spreading wetting),
2. Yapışarak ıslatma (Adhisional wetting),
3. Daldırarak ıslatmadır (Immersional wetting),

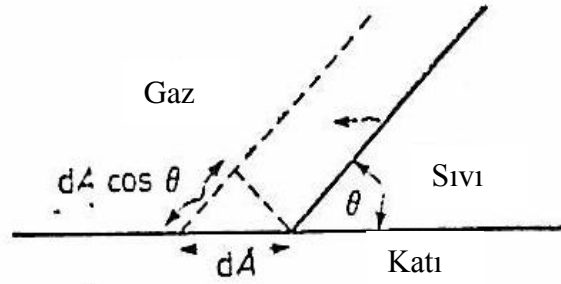
3.3.1. Yayılarak ıslatma

Bu tip bir ıslatmada, katı ile hali hazırda temas halinde bulunan sıvı, katı-sıvı ve gaz-sıvı ara yüzeyini arttırmaya ve katı-gaz ara yüzeyini azaltmaya çalışır.

Yayılım katsayısı;

$$S = \Delta G_s / A = \gamma_{SG} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LG}) \quad (3.6)$$

Serbest enerji ΔG_s , yayılımı ile artar. S pozitif ya da 0 değerini aldığıında sıvı, katı üzerinde kendiliğinden yayılır. Eğer S eksi bir değer alırsa, sıvı, katı üzerinde katı ile θ temas açısı yapacak şekilde damla şeklini alır. Denge temas açısı, sistemin toplam yüzey enerjisinin sıfır olduğu açıdır. ($\gamma_{SG} \cdot A_{SG} + \gamma_{SL} \cdot A_{SL} + \gamma_{LG} \cdot A_{LG}$) ara yüzey alanını temsil etmektedir.



Şekil 3.5. Katı-sıvı-gaz arayüzeyi. [19]

Şekil 3.5' ye göre, sıvının, katı ile denge θ temas açısı yaptığı ve katı yüzey üzerinde çok küçük bir dA alanı kadar yayıldığı varsayılmaktadır.

▪ Sıvı-gaz ara yüzeyindeki $dA \cdot \cos\theta$ kadarlık bir artışın sistemin serbest enerjisindeki artışa olan etkisi aşağıdaki eşitliğe göre ifade edilir.

$$dG = \gamma_{SL} \cdot dA + \gamma_{LG} \cdot dA \cdot \cos\theta - \gamma_{SG} \cdot dA \quad (3.7)$$

▪ Eğer sistem dengede ise ve $dG = 0$ ise,

$$\gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cdot \cos\theta - \gamma_{SG} = 0 \quad \dots\dots\dots (3.8)$$

Young eşitliği ile verilen bu denklemde, γ_{SG} ıslatan sıvının buharı ile dengede olan katının yüzey gerilimidir.

- Eğer γ_S kendi buharına karşı katının denge yüzey gerilimi ise,

$$\gamma_S - \gamma_{SG} = \pi_{SG} \quad (3.9)$$

$$\gamma_{SL} - \gamma_S + \gamma_{LG} \cdot \cos\theta + \pi_{SG} = 0 \quad (3.10)$$

π_{SG} (yayılmı basıncı) buhar adsorpsiyonuna bağlı olarak katının yüzey gerilimindeki düşüş miktarıdır. Genelde π_{SG} , θ yüksek değerler aldıkça küçülür ve açısı sıfıra yaklaştıkça, ancak önemli değerler almaya başlar [20].

- Eğer, Fowke 'nin yarı empirik ara yüzey gerilim teorisi katı-sıvı ara yüzeyine uygulanırsa,

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_{LG} - 2(\gamma_S^d \cdot \gamma_{LG}^d)^{1/2} \quad (3.11)$$

Denklem (3.11), denklem (3.8) ile birleştirildiğinde,

$$\cos\theta = \frac{-1 + 2(\gamma_S^d \cdot \gamma_{LG}^d)^{1/2}}{\gamma_{LG}} \quad (\text{polar olmayan sıvılar için } \gamma_{LG}^d = \gamma_{LG}) \quad (3.12)$$

$$\cos\theta = -1 + 2(\gamma_S^d \cdot \gamma_{LG})^{1/2} \quad (3.13)$$

Verilen bir katı için uygun sıvının seçimi için, θ değeri γ_{LG} değeri düştükçe düşer ve belli bir γ_{LG} değerinin altında sıfır değerini alır. Bu değere, Zisman kritik yüzey gerilimi γ_C adı verilir. Bu kritik yüzey gerilimi, katı yüzeylerin ıslatabilirliğini belirleyen kullanışlı bir parametredir.

3.3.2. Yapışarak İslatma

Normal şartlar altında katı ile temas halinde bulunmayan sıvı katı yüzey ile temasa geçer ve yüzeye yapışır. Yayılarak ıslatmanın tersine, bu türlü bir ıslatmada sıvı-gaz ara yüzey alanı azalır.

- Adhezyon için yapılan iş Dupre eşitliği ile verilir:

$$W_a = \Delta G_a / A = \gamma_{SG} + \gamma_{LG} - \gamma_{SL} \quad (3.14)$$

- Young eşitliği ile birleştirildiğinde Young-Debre eşitliği oluşur:

$$W_a = \gamma_{LG} (1 + C_o) \quad (3.15)$$

Sıfır temas açısı için, $\cos\theta = 1$ ve $2 \gamma_{LG} = W_c$, böylece sıvı-katı arasındaki çekim kuvvetleri sıvı-sıvı arasındaki çekim kuvvetlerine eşit veya büyük olduğunda sıfır temas açısı gerçekleşir. Katı, sıvı tarafından, eğer temas açısı sıfır ise tamamen ıslatılır ve temas açısı sonsuz ise kısmi olarak ıslatılmış olur.

3.3.3. Daldırarak İslatma

Sıvı ile herhangi bir temas halinde bulunmayan katı malzeme sıvı içersine daldırılır. Bu durumda sıvı-gaz ara yüzeyi değişmez.

- Katının sıvıya daldırılması ile serbest enerjideki değişim;

$$-\Delta G_i = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} = \gamma_{LG} \cos\theta \quad (3.16)$$

Eğer $\gamma_{SG} > \gamma_{SL}$, $\theta < 90^\circ$ ise daldırarak ıslatma kendiliğinden olur. $\gamma_{SG} < \gamma_{SL}$, $\theta > 90^\circ$ ise katıyı sıvı içersine daldırmak için fazladan iş yapmak gerekir.

3.4. Temas Açısı ve Islatmayı Etkileyen Etmenler

Yukarıda adı geçen üç tip ıslatma aşağıdaki eşitliklerle özetlenmiştir.

$$-G_s/A = \gamma_{SG} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LG}) \quad (3.17)$$

$$-G_a/A = W_a = \gamma_{SG} + \gamma_{LG} - \gamma_{SL} \quad (3.18)$$

$$-\Delta G_i = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} = \gamma_{LG} \cos \theta \quad (3.19)$$

Su ve cam arası temas açısı, yağ asitleri ile bir tek tabakada dahi arttırılabilir. W_a değeri düşer, cam-su ara yüzeyinin bir kısmı hidrokarbon-su ara yüzeyi tarafından değişmiştir. Dolayısıyla temas açısı θ artar (Young-Dupre eşitliği). Hidrofobik bir katı yüzeyin ıslatılması yüzey aktif bileşiklerle sağlanabilir. W_a değeri artar ve γ_{LG} değeri düşer. Young-Dupre eşitliğine göre de θ değeri düşer. Yüzey düzgünlüğü de, kontakt açısını 90° 'den ötelemek için önemli bir etkidir. Eğer kontakt açısı 90° 'den küçük ise, sıvı boşluk ve gözeneklerin içine nüfuz eder ve malzeme yüzeyi kısmen katıdan kısmense de sıvıdan oluşur. Diğer yandan eğer temas açısı 90° 'den büyükse, sıvı boşluk ve gözenekleri dolduramayacak ve malzeme yüzeyi kısmen gaz ve kısmense sıvıdan oluşacaktır. Bu durumda sıvı ve hapsolmuş gaz ile herhangi bir adhezyon olmayacağı için θ açısı düşecektir. Temas açısında değişkenliklerin oluşmasının en büyük nedeni, yüzey düzgünlüğünün değişmesidir. Katı yüzeyin hazırlanmasında uygulanan yöntem temas açısını değiştirir [21]. Florokarbon yüzeyler karakteristik olarak düşük kritik yüzey gerilimine sahiptir ve yapışmaz yüzeylerin yapımında sıklıkla kullanılırlar. Florokarbon yüzeyler, hidrokarbon yüzeylere göre daha fazla ıslatmama özelliği gösterirler. Bunun en önemli nedeni; $-CF_2$ gruplarının $-CH_2-$ gruplarına göre daha büyük olmasıdır. Verilen bir alan için yüzeye $-CH_2-$ gruplarına göre daha az $-CF_2$ grupları yapışır. Dolayısıyla florokarbon yüzeyler için W_a değeri daha az ve temas açısı daha büyüktür [21,22].

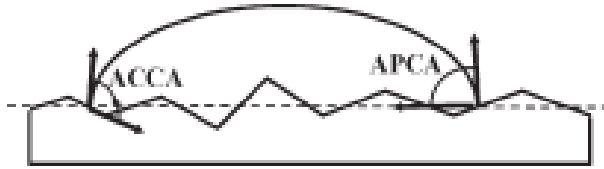
3.5. Gerçek (Heterojen) Yüzeyler

Kimyasal olarak homojen olmayan pürüzlü yüzeylerde ıslatma, ideal yüzeyler için Young eşitliği ile tanımlanan ıslatma modelinden çok daha

karmaşıktır. Yüzey boyunca devam eden farklı kompozisyonların ve bileşiklerin farklı yüzey gerilimlerine sahip oluşları nedeniyle temas açısı ölçümü ideallikten sapma göstermektedir [23].

3.5.1. Pürüzlü Yüzeyler

Yüksek oranda yüzey pürüzlülüğüne sahip katı yüzeylerde ideal yüzeylerden farklı olarak kompozit arayüzeyi (CI) oluşumunu söz konusudur. Kompozit arayüzey; katı-sıvı (SL), katı-gaz (SG) ve sıvı-gaz (LG) arayüzeylerinden oluşur ve arayüzeyin artışıyla temas açısı artar, damlanın eğimli yüzeyde dönerek kolayca uzaklaşmasını sağlayan temas açısı histerisisi ise azalır [24]. Gerçek (heterojen) yüzeylerde temas açısı nasıl ve ne şekilde belirlenebileceği akla gelen ilk sorudur. Bu sorunun cevabında ilk aşama gerçek ve görüne temas açıları arasındaki farklılığın bilinmesidir. Şekil 3.6 ' de pürüzlü bir yüzeyde gerçek ve görünen temas açıları gösterilmektedir.[25].



Şekil 3.6. Gerçek temas açısı (ACCA) ve görünen temas açısı (APCA) [25].

Gerçek temas açısı, sıvı-gaz ara yüzeyi ve bölgesel katı yüzeyinin teğetleri arasındaki açı iken görünen temas açısı sıvı-gaz ara yüzeyi teğeti ile nominal katı yüzeyi arasındaki açıyı ifade etmektedir. İki temas açısı arasındaki açının birbirinden çok farklı olması olasıdır. Çizgisel gerilim ihmal edilirse, tanımlanan gerçek temas açısı katı yüzeylerin yüzey geriliminde dikkate alınmasına rağmen, pürüzlü yüzeylerde kullanılması mümkün görünmemektedir. Düz fakat kimyasal olarak heterojen olan yüzeylerde bir noktadan diğerine farklılık göstermesi nedeniyle ölçümü oldukça güçtür [25].

3.5.2. Pürüzlü Yüzeylerde Islatma Teorileri

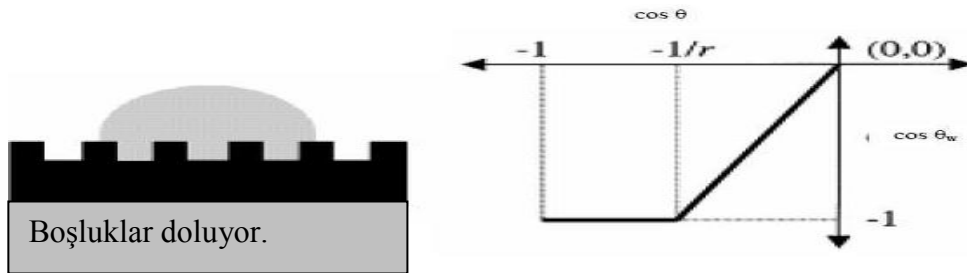
Yüzey pürüzlülüğünün temas açısı üzerine olan etkisi üzerinde yapılan çalışmalar ilk olarak Wenzel, Cassi ve Baxter tarafından yapılmıştır. Araştırmacılar pürüzlü yüzeylerin ortalama yüzey karakteristiklerini dikkate alarak farklı modeller geliştirmişlerdir.

3.5.2.1. Wenzel Teorisi

Wenzel sıvının pürüzlü yüzeylerdeki girinti ve çıkıntıları tamamen doldurduğunu kabul ederek, damlanın üst yüzeyindeki (sıvı-gaz arayüzeyi) serbest sıvı alanının aynı miktarda artışının pürüzlü yüzeylerde düz yüzeylere oranla daha fazla alanda ıslanmaya neden olacağını belirtmiştir. Bu nedenle ıslanan su itici yüzeydeki enerji kaybı, pürüzlü yüzeylerde daha fazla olmaktadır. Wenzel 'e göre net yüzey ile geometrik yüzey arasında bir farklılık olmalıdır. Bu fark pürüzlülük faktörü "Rf" olarak tanımlanır ve gerçek yüzeyin geometrik yüzeye oranına eşittir. ($R_f = \Delta A_{\text{gerçek}} / \Delta A_{\text{geometrik}}$). Bu oran daima 1'den büyüktür. Wenzel'in Young-Laplace eşitliğini pürüzlü yüzeylere uyarlayarak elde ettiği eşitlik aşağıda verilmektedir [26].

$$\cos \theta_w = R_f \cos \theta_Y \quad (\text{Wenzel Eşitliği}) \quad (3.20)$$

Eşitlikte θ_Y düz yüzeyler için temas açısını ifade etmektedir.



Şekil 3.7. (a) Wenzel modeline göre pürüzlü yüzey üzerindeki damla: Damla yüzey üzerindeki tepcikler arasındaki boşlukları dolduruyor. (b) Wenzel modeline göre tahmin edilen temas açısının, Young temas açısı ile karşılaştırılması [26].

Şekil 3.7’de verilen grafikte Young temas açısı ve Wenzel eşitliğinden elde edilen görünen temas açısı görülmektedir. Pürüzlülük faktörü (Rf) 1’den büyük olduğundan, $\cos\theta_Y < -1/Rf$ olması durumunda Wenzel temas açısı 180° ’dir. Wenzel’e göre görünen açı, $\cos\theta_Y > \cos^{-1}(-1/Rf)$ olduğu tüm durumlar için 180° ’dir. Kısaca özetlenecek olursa, Wenzel’e göre pürüzlü yüzeyler katı-sıvı temas alanının artmasını sağlayarak temas açısını arttırmaktadır, fakat $Rf > 1$ olduğundan, temas açısı hidrofobik yüzeylerde artış gösterecektir. ($\theta_w > 90^\circ$) [26].

3.5.2.2. Cassie-Baxter Teorisi

Cassie ve Baxter yaklaşımından ise pürüzlü yüzey üzerinde sıvılar kompozit bir yüzey oluşturmaktadır. Şekil 3.8 (a)’da görüldüğü gibi sıvı yüzey üzerindeki tepeciklerin arasını doldurmamaktadır. Bu durumda sıvı-yüzey arayüzeyi; sıvı-katı arayüzeyi ve sıvı-gaz arayüzeyi olmak üzere iki fazdan oluşmaktadır. Birim yüzey alanına ait yüzey fraksiyonu ϕ_1 , temas açısı $\theta_{y,1}$ ve alan fraksiyonu ϕ_2 , temas açısı $\theta_{y,2}$ olmak üzere görünen temas açısı aşağıdaki eşitlikle verilmiştir.

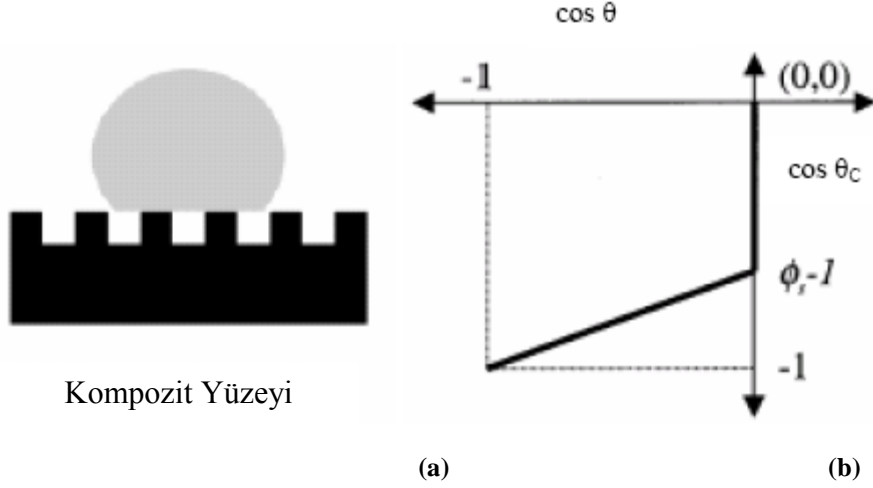
$$\cos \Theta_c = \phi_1 \cos \Theta_{y,1} + \phi_2 \cos \Theta_{y,2} \quad (3.21)$$

Bu eşitlik yüzeydeki tepeciklerin arasında havayı hapseden pürüzlü yüzeylere uygulandığında, ϕ_2 hapsolan havanın alan fraksiyonu ve ϕ_s katı-sıvı arayüzeyinin alan fraksiyonu olmak üzere;

$$\cos \Theta_c = \phi_s \cos \Theta_y + (1 - \phi_s) \cos 180^\circ = \phi_s \cos \Theta_y + \phi_s - 1 \quad (3.22)$$

şeklinde modifiye edilmiştir [27]. Şekil 3.8 (b)’de benzer şekilde Cassie eşitliğinden bulunan temas açısının Young yasası temas açısına karşı grafiği görülmektedir. Grafik incelendiğinde Şekil 3.2 (b)’den farklı olduğu dikkati çekmektedir. Cassie formülasyonuna göre, $\Theta_y = 90^\circ$ ($\cos \Theta_y = 0$) olması durumunda görünen temas açısı keskin bir değişim göstermektedir.

Young eşitliğine göre ise temas açısının 180° olduğu durumlarda görünen temas açısı yalnızca 180° olabilmektedir.



Şekil 3.8. (a) Cassie-Baxter modeline göre pürüzlü yüzey üzerindeki damla: Damla tepelikler üzerinde durmaktadır. (b) Cassie ve Young görünen temas açılarının karşılaştırılması [27].

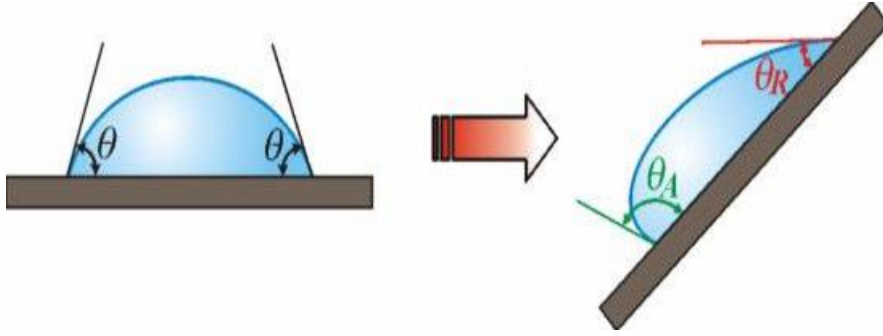
3.6. Temas Açısı Döngüsü (Histerisi)

Young denklemine göre yüzey ideal olmalıdır. İdeal sistemler; kimyasal homojenliğe sahip, mükemmel düzgünlükte (pürüzsüz), buhar veya sıvı tutunan kimyasal etkileşimlere uğramamalıdır. Yüzeyinde bu istenilenler sağlanırsa, tek bir kontak açısı ölçülür. Gerçek (heterojen ve pürüzlü) yüzeylerde ise damla temas eden hatlar boyunca farklı temas açıları verebileceğinden tam anlamıyla Young değerinde değildir fakat onun civarında belirli bir aralıkta değişir. Şekil 3.9’ da görüldüğü gibi ideal olmayan bir yüzey üzerinde bulunan bir damla için yüzeye eğim verilecek olursa temas açısı ilerleyen sıvı kenarında maksimum ve gerileyen sıvı kenarında minimum değerine ulaşır. Bu yüzden maksimum ve minimum değerler sırasıyla “ilerleme” ve “ayrılan” temas açıları olarak adlandırılır ve aralarındaki fark temas açısı karmaşası (hysteresis) olarak adlandırılır.

$$\theta_{His} = \theta_A - \theta_R \text{ (ideal halden sapmayı gösterir)} \quad (3.23)$$

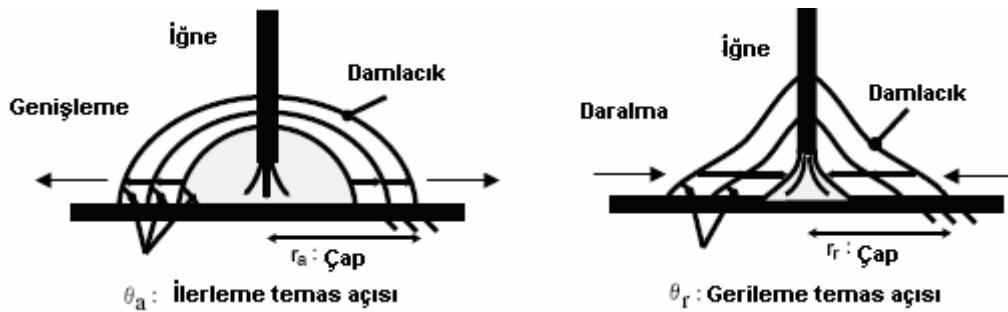
Denklemden θ_{His} , temas açısı histeresis; θ_A , ilerleyen temas açısı; θ_R , gerileyen temas açısı değeridir. Pratikte ilerleyen temas açısı gerileyen temas açısından büyüktür, denge temas açısı ise ilerleyen ve gerileyen temas açılarının

arasında bir değerdedir. Yüzey ne kadar temiz ve ideale yakın olursa, ilerleme ve gerileme açıları arasındaki fark o kadar az olur. Temas açısı karmaşası ile ilgili teorik açıklamalar, Johnson and Dettre (1964) tarafından yapılmıştır.



Şekil 3.9. Temas açısı karmaşası (hysteresis). [15]

Katı bir yüzey üzerinde bulunan bir damla için yüzeye eğim verilmeyerek de ilerleyen ve gerileyen temas açıları oluşturmak mümkündür. İlerleyen temas açısını ölçmek için Şekil 3.10' da görüldüğü gibi yüzey üzerinde şırınga ile oluşturulan su damlası ve şırınga birbiriyle temas ettirilerek su damlasının hacmi artırılır. Bu şekilde ölçülen temas açısı ilerleyen temas açısıdır ve denge temas açısından büyük bir değere sahiptir. Gerileyen temas açısını ölçerken ise, şırınga ve su damlası yine birbirleriyle temas ettirilir ve su damlasının hacmi çekilerek azaltılır. Bu şekilde ölçülen temas açısı da gerileyen temas açısıdır ve değeri denge temas açısından küçüktür. Çünkü adhezyon işi kuru yüzey için önceden ıslatılmış olandan daha azdır. Katı sıvıyla ilk temas ettiğinde bir miktar sıvıyı adsorblar. Bu yüzden solid yüzeyininkarakteristiği değişmiş olur.



Şekil 3.10. Sıvı damlasının ilerleme ve gerileme temas açılarının şematik gösterimi [15].

Katı yüzeyindeki kimyasal heterojenlik ve kirlilik, damla boyutu, moleküler yönelim ve deformasyon (yüzey konfüğürasyonu) ve sıvı moleküllerin geçişi temas açısı karmaşasını etkileyen faktörlerdir. Temas açısı karmaşasında yüzey pürüzlülüğünün etkisi de önemli faktördür. Pürüzlülük arttıkça, $\theta_A - \theta_R$ farkı artmaktadır. Eğer pürüzlülük daha da artarsa, temas açılarındaki büyük artıştan dolayı bu fark neredeyse kaybolur. Böylece artan yüzey pürüzlülüğü, yüzeyin hidrofobikliğini artırmakla kalmaz, Wenzel ve Cassie-Baxter modeline uygun olarak bu ikilemdeki en büyük etkiye sebep olur.

Temas açısı karmaşası ve hidrofobiklik arasındaki ilişki Furmidge eşitliği ile verilir:

$$\gamma_{LV} = \frac{m \cdot g \cdot \sin \alpha}{W} (\cos \theta_R - \cos \theta_A) \quad (3.24)$$

Eşitlikte, γ_{LV} yüzey gerilimine sahip damla kendiliğinden hareket ederken, minimum eğme açısı α ; θ_A ve θ_R ilerleyen ve gerileyen temas açıları; g yerçekimi kuvveti; m kütle ve w hareket yönüne yatay genişliktir. Bu eşitlikten de anlaşılacağı gibi ilerleyen ve gerileyen temas açıları arasındaki fark (histeresis) ve temas açısının değerleri hidrofobiklik için önemlidir [16].

3.7. Temas Açısı Ölçümleri

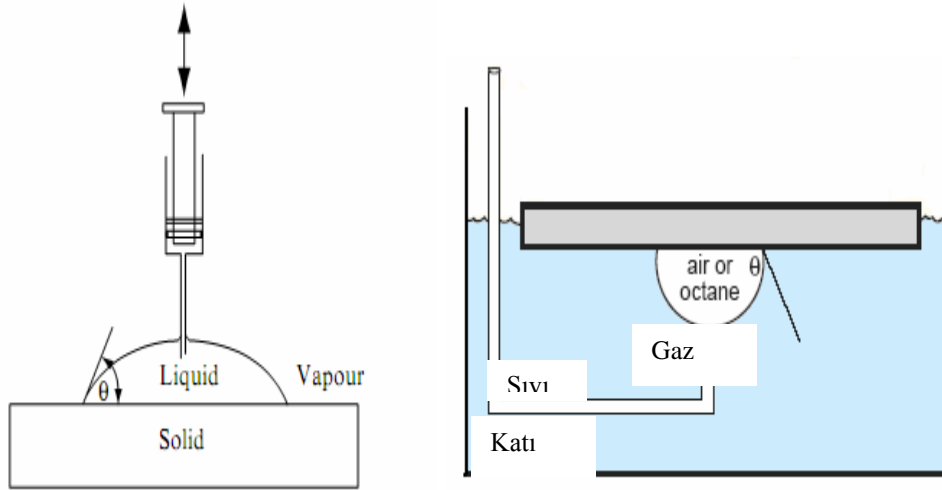
Katıların temas açılarını ölçmek için farklı yaklaşımlar kullanılabilir. Gözeneksiz katıların temas açılarının ölçümü için optik teleskop (gonyometre) ve tensiyometre yöntemi, gözenekli maddelerin temas açılarının ölçümünde ise tensiyometre ve washburn yöntemi kullanılır.

3.7.1. Optik Teleskop Yöntemi (Gonyometre)

Optik teleskop yöntemi ile bir sıvı veya gazın bir katı yüzey ile teması sonucu oluşan damlanın veya hava kabarcığının yüzey ile yaptığı açı doğrudan ya da yüzey ile kesit fotoğrafı çekilir. Bilgisayar kontrollü çekilen bu fotoğrafların filmlerinden yararlanarak açının tanjantı ölçülerek doğrudan temas açısı hesaplanır.

Gonyometrik olarak temas açısı ölçümlerinde, durgun damla yöntemi (sessile drop method) ve yakalanmış kabarcık yöntemi (captive bubble method) olmak üzere iki yöntem kullanılmaktadır. Durgun damla yöntemi katı/sıvı ikili faz sisteminden oluşur. Bu sistem katı örneğin açıölçer (gonyometre) üzerine yerleştirilerek, mikro şırınga ile yüzeye sıvı (su) damlası damlatılması prensibine göre çalışır. Oluşan sıvı (su) damlasının temas açısı bilgisayar kontrollü kameraya kaydedilmesiyle hesaplanır (Şekil 3.11.a.).

Yakalanmış kabarcık yönteminin temeli katı/sıvı/gaz veya katı/sıvı/sıvı üçlü faz dengesine dayanmaktadır. Bu yöntemde, katı yüzey tamamen sıvı içerisinde kalacak şekilde sisteme yerleştirilir. Su içerisindeki katının alt yüzeyinde hava/sıvı kabarcıkları bir mikro şırınga yardımıyla gönderilir. Bu kabarcıkların oluşturdukları temas açıların doğrudan ya da yüzey ile kesit fotoğrafı çekilerek bu fotoğraftaki kabarcıkların hassas olarak değerlendirilmesiyle saptanır (Şekil 3.11.b.). Her iki yöntemle oluşturulan temas açısı tanjant çizgisini çekerken araştırmacıdan doğacak hatayı bilgisayar analizi ile asgariye indirebilir. Yöntemin olumsuz bir yönü fiber (teller) gibi yeterince geniş olmayan yüzeylerde damlacık tutunamamaktadır.

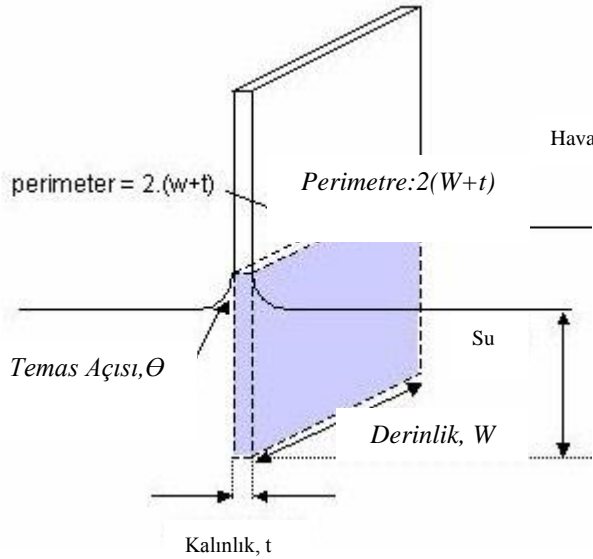


Şekil 3.11. Optik teleskop yöntemi. (a) Durgun damla yöntemi (b) Yakalanmış kabarcık yöntemi.

[16]

3.7.2. Tensiyometre

Bu metod ile katı bir örnek bir test sıvısı ile temas ettiği andaki kuvveti ölçer. Tensiyometrik metot ile temas açısının ölçülebilmesi için etkileşim kuvvetleri, yüzey gerilimi ve katının geometrisinin önceden bilinmesi gerekir. Bu yüzden ilk önce yüzey gerilimi Wilhelmy plakası ya da Du Nouy halka yöntemiyle ölçülür. Daha sonra test edilecek katı parçası örneği sıvı üzerindeki teraziye asılır. Sıvı yükseltildiğinde katıya temas eder ve terazi üzerinde farklı bir kuvvet saptanır. Katının sıvıyla temasa geçtiği nokta sıfır dalma derinliği olarak adlandırılır. Katı derin bir noktaya daldırılacak olursa, bulunan kuvvet; ıslatma kuvveti, probun ağırlığı ve sıvının kaldırma kuvvetleri toplamına eşit olacaktır. Probu ağırlığı önceden hesaplanabilir ve sıfır olarak ayarlanır. Daldırma sıfır derinliği biraz geriye çekilerek, batmamanın etkisi de ortadan kaldırılır. Böylece sadece ıslatma kuvveti kalır. Islatma kuvveti, sıvı ve buhar arasındaki yüzey gerilimi, çubuğun çevresi ve temas açısının kosinüsünün çarpımı olarak tanımlanır. Sıvı içine daldırılmış katının bu hesaplama yardımıyla ilerleme temas açısı θ_a ve gerileme temas açısı θ_r ile bulunur. Bu sayede temas açısı karmaşası (hysteresis) ölçülebilir.



Şekil 3.12. Tensiyometre şeması [17]

Tensiyometrik ölçüm yapabilmemiz için ilk olarak katının daldırılması için yeterli miktarda sıvı bulunmalıdır. İkinci olarak, katı örnek uygun geometride

oluşturulmalıdır ve tensiyometrenin dengede asılı kalabilmesi için uygun büyüklükte olmalı ve sıvıya temas eden her iki tarafı da aynı yüze sahip olmalıdır (Şekil 3.12).Katının daldırılması için yeterli miktarda sıvı bulunduğu gonyometrik yaklaşımda bir problem olan fiberler üzerindeki temas açıları bu metotla ölçülebilir. Bu sayede gonyometrik yöntemle göre avantaj sağlar.

3.7.3. Washburn metodu

Toz ve porlu yüzeyin ıslanabilmesi, bu porlardaki havanın varlığından dolayı zordur. Bu problemi gidermek için Washburn bir metot geliştirmiştir. Eğer porlu yüzey bir sıvı ile temas ediyorsa, sıvı seviyesi aşağıdaki eşitliğe uygun olarak yükselecektir.

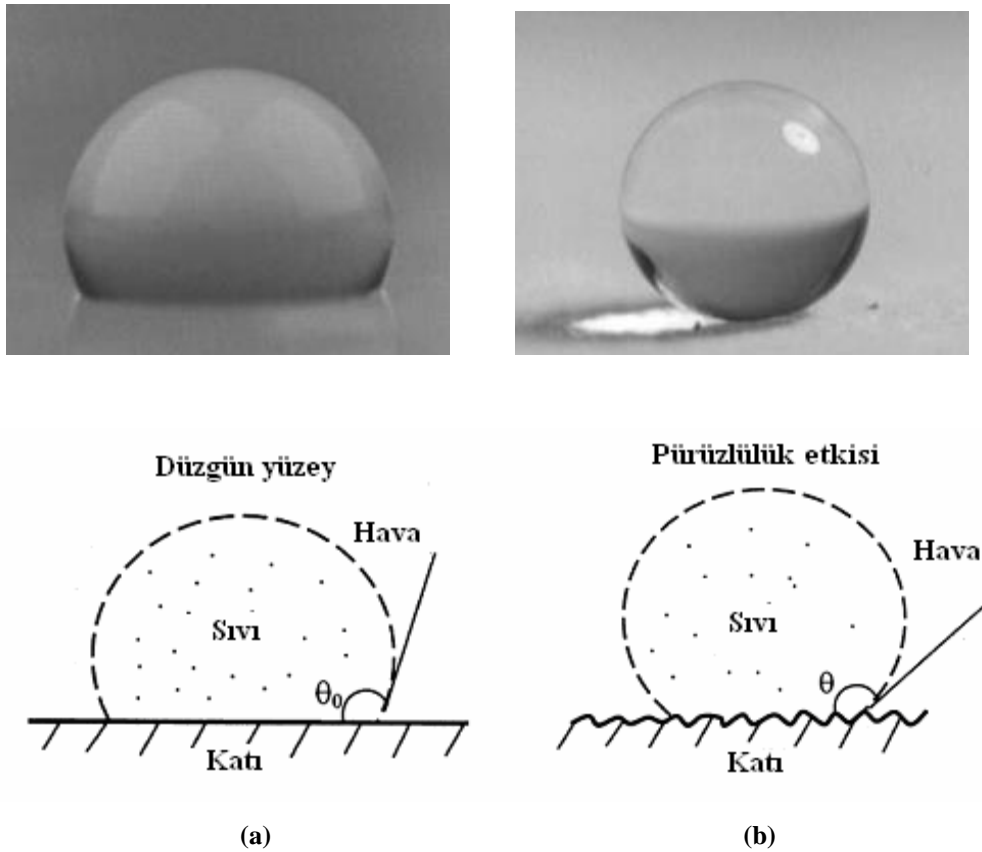
$$T=(\nu/Cp^2\gamma\cos\theta) \quad (3.25)$$

Buradaki T temas sonrası zamanı, M absorblanan kütleyi, θ temas açısını, C bir malzeme sabitini, ve ν, p, γ sırasıyla sıvının viskozite, yoğunluk ve yüzey gerilimini belirtir. Absorblanan kütlenin karesi ile zaman grafiği, eğimi $(\nu/Cp^2\gamma\cos\theta)$ olan bir doğru verir. Viskozite, yoğunluk ve yüzey gerilimi diğer denemelerden ölçülebilirse, geriye C malzeme sabiti ve θ temas açısı bilinmeyen olarak kalacaktır. Washburn deneylerini, düşük yüzey enerjisine sahip bir test sıvısıyla (yani tam bir ıslatma sağlayan sıvı) yaptığında C malzeme sabitini bulmuştur. Böylece, θ temas açısı sifira ayarladığımızda, C malzeme sabiti hesaplanabilir ve katı değişik sıvılar ile de kullanılabilir.

3.8. Pürüzlülüğün Temas Açısı Üzerine Etkisi

Temas açısı bir sıvı veya gazın bir katı yüzey ile teması sonucu yüzeyde yayılmasına bağlı olarak yaptığı açı olarak tanımlanmakta ve malzemenin yüzey hidrofilitite/hidrofobisite oranı hakkında bilgi vermektedir. Temas açısını etkileyen en önemli etkenlerden birisi yüzey pürüzlülüğüdür. Temas açısının düz yüzeylerde 90° den az olduğu hallerde, sıvı katıdaki gözeneklerin, çukurların çoğunu doldurur ve içine isler, böylece kısmen sıvının ve kısmen de katının gerçek bir parçası olan düzgün bir yüzey oluşur; sıvının, aynı sıvıyla temas açısı

sıfır olduğundan, Θ azalır. Diğer yandan, Θ , düz yüzeylerde 90° 'den büyükse, sıvı katıdaki gözenek ve çukurların içine işleme göstermez. Sıvı ile gözeneklerde tutulmuş hava arasında pratik olarak hiç adhezyon olmadığından Θ artar ve böylece sıvının katı-hava düzgün yüzeyde yayıldığı kabul edilir [30]. Yüzey pürüzlülüğünü artırarak katı bir yüzeyin hidrofobik ya da hidrofilik özelliklerini arttırmak mümkündür. Onda ve arkadaşları [19] oluşturduğu düzgün bir alkilketen dimer (AKD) yüzeyle ve pürüzlü bir AKD yüzeyin, su ve çeşitli derişimlerde 1,4-diokzan çözeltilerini kullanarak temas açılarını ölçmüştür. AKD düz yüzey üzerinde temas açısı 109° ve bu yüzeyi ıslatan sıvılar için temas açısı pürüzlülük artışı ile azalırken, bu yüzeyi ıslatmayan sıvılar için temas açısı pürüzlülük artışı ile artmıştır (Pürüzlü yüzey üzerinde temas açısı 174° olarak ölçülmüştür) (Şekil 3.13.).



Şekil 3.13. AKD yüzey ile temasta bulunan sıvı damlası. (a) Düzgün AKD yüzey ($\theta = 109^\circ$) (b) Pürüzlü AKD yüzey ($\theta = 174^\circ$). [20]

Johnson ve Dettre [21], düz cam yüzeyi üzerine mumu püskürtme yöntemi ile, değişik pürüzlülüklerde mumsu yüzeyler elde etmişlerdir. Bu örnekler çeşitli ısı uygulamalarıyla yüzeyleri düz hale getirilmiştir. Pürüzlülüğün ölçüğünün tek nicelik olmasına rağmen, 100 μ ile 10 μ arasında değişen kümelenmeler oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Bu yüzeylerdeki statik temas açısının 105⁰' dir. Pürüzlülüğün artmasıyla birlikte, ilerleyen temas açısındaki artma, gerileyen temas açısındaki azalmasıyla karmaşanın 15⁰-100⁰ arasındaki değerlerde değişmesine sebep olur.

3.9.Süperhidrofobik Morfoloji Geliştirilmesinde Koşullarının Belirlenmesi İçin Literatür Örneklerinin İncelenmesi

3.9.1. Hidrofobik ve Süperhidrofobik Yüzeyler ile ilgili Yapılan Çalışma Örnekleri

Su damlasının katı yüzey ile yaptığı temas açısı 90⁰'nin üzerinde ise hidrofobik yüzey, 150⁰'nin üzerinde ise süperhidrofobik yüzey olarak tanımlanmaktadır [1,2].Literatürde bu yüzeyleri elde edebilmek için birçok çalışma örneği mevcuttur. Bu çalışmaların büyük çoğunluğu da organik malzemeler kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Bu tez çalışmasına başlamadan önce temas açısının, yüzey morfolojisine ve yüzey enerjisine bağlı olarak nasıl değiştiğinin belirlenmenin, inorganik malzemeler ile süperhidrofobik seramik yüzey üretimi için ne tür yüzeylerin tasarlanması gerektiğini konusunda yol gösterici olacağı düşünülmüştür. Bu doğrultuda hem hidrofobik yüzey çalışmaları hem de süperhidrofobik yüzey çalışmaları incelenmiştir. İncelemeler sonucunda bir morfoloji haritası hazırlanmış ve bu yüzey morfolojilerinin ışığında inorganik malzemeler ile gerekli yüzey çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

2006 yılında Zhai ve ark.[22] yaptığı yüksek yansıtıcılığı olmayan süperhidrofobik silikon yüzeylerin üretimi başlıklı çalışmada, poroz silikon yüzeyleri üzerinde dağlama yöntemleriyle farklı morfolojiler oluşturmuşlardır. Çalışmada dört farklı dağlama yöntemi uygulanmıştır.

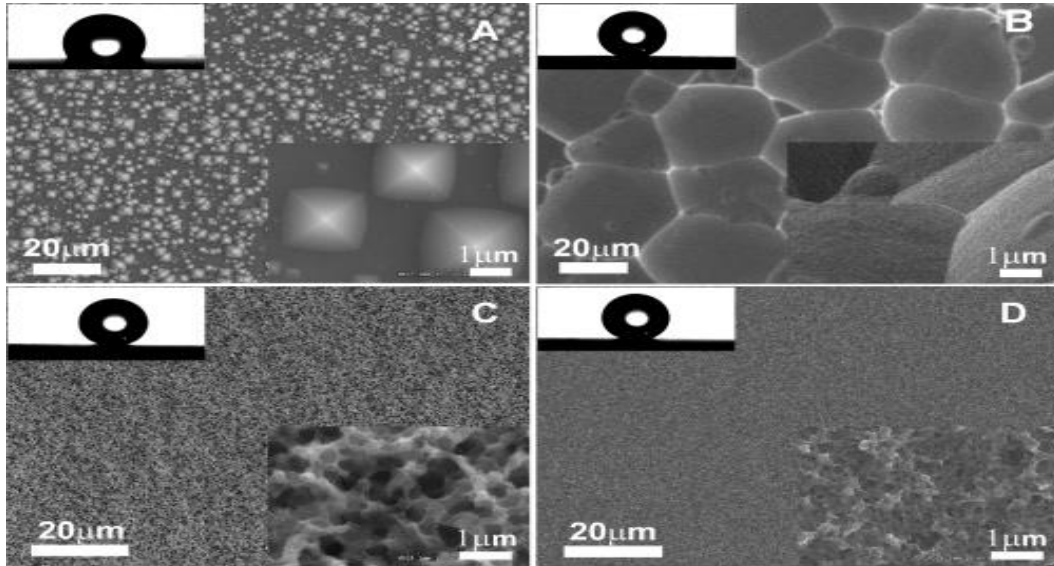
(A) Poroz silikon yüzeyler NaOH (%20)/PAM-C12 (%2) (V/V=3:1) solüsyonunda 3 saat bekletilerek alkali dağlama yapılmıştır.

(B) HF (%40)/HNO₃ (%50)/EtOH (%98) (V/V/V=1:1:1) solüsyonunda 30 saniye asidik dağlama yapılmıştır.

(C) Poroz silikon yüzeyler, 20 nm kalınlıkta ince bir Pt film ile kapladıktan sonra (B) deki asidik solüsyon içersinde aynı şartlarda dağlama yapılmıştır.

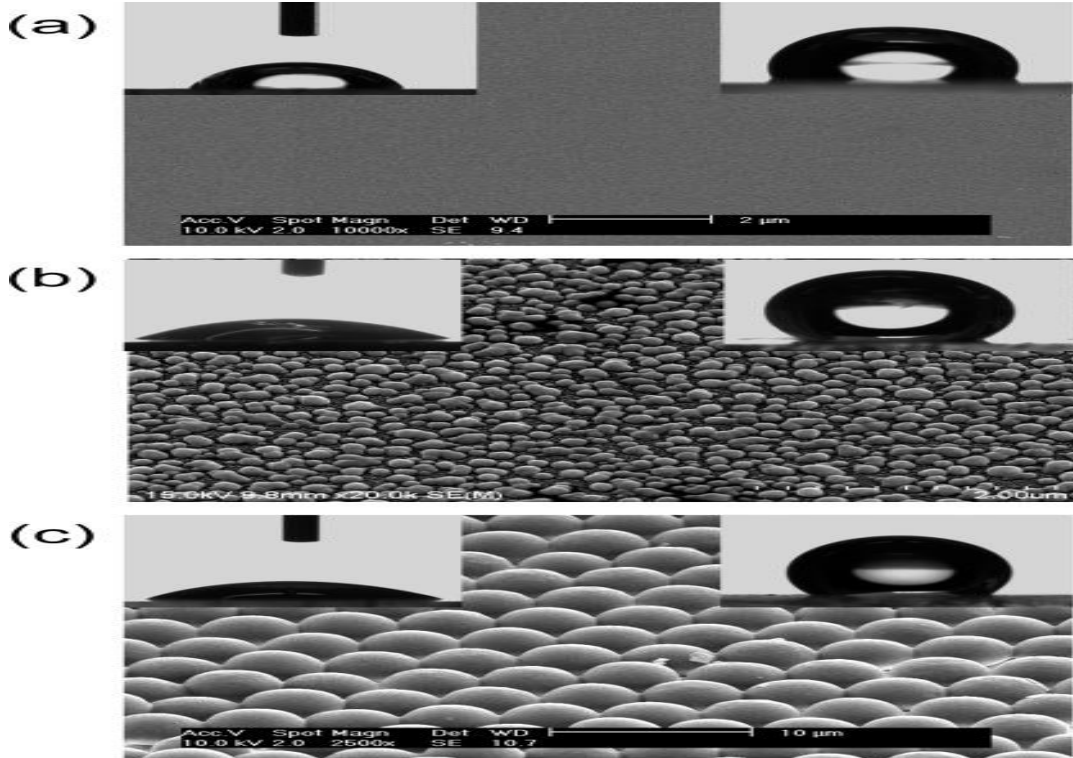
(D) Yine silikon yüzeyi 5nm kalınlıkta Pt film ile kaplandıktan sonra asidik dağlama yapılmıştır. Kimyasal dağlama işleminden sonra silikon yüzeyler yıkıyor ve üzerlerine piranha solüsyonu uygulanıyor.(Piranha solüsyonu=H₂SO₄ (%98) ve H₂O₂ (%30) V/V=1:1) Burada 80⁰ C de 1 saat bekletilerek yüzeyde ince bir oksit tabakası oluşturuluyor. En son olarak da CVD yöntemi ile FODMS uygulamışlardır.

Şekil 3.14'te dört farklı yöntemle hazırlanan numunelerin mikroskop görüntülerine ve her bir yüzeyin temas açısı görüntülerine yer verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde asidik dağlama ve platin katkılı asidik dağlama yöntemlerinin poroz silikon yüzeylerde süperhidrofobik bir morfoloji oluşturduğu görülmektedir.

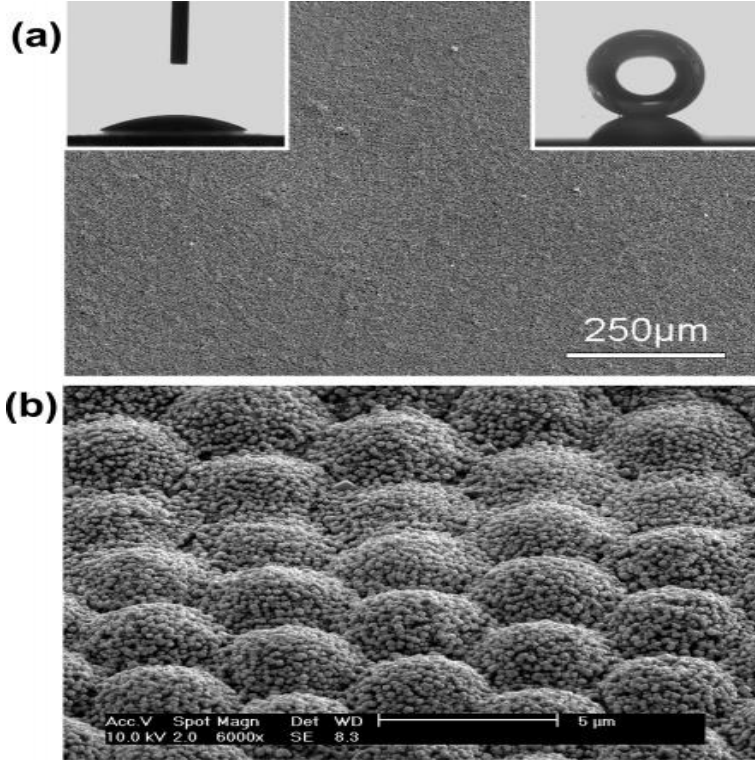


Şekil 3.14. Farklı dağlama yöntemlerini uygulayarak elde edilmiş poroz silikon yüzeylerin SEM görüntüleri A) Alkali dağlama, B) Asidik dağlama, C) Kalın Pt katkılı asidik dağlama, D) İnce Pt katkılı asidik dağlama FODMS ile modifiye edilmiş yüzeylerin su ile yaptıkları temas açıları; (A) 116°, (B) 153°, (C) 161°, (D) 155° [22]

Gennes [23] 'in pürüzlü yüzeylerin süperhidrofobik kaplama ile üretilmesi çalışmasında ise, polistren (PS) kürecikleri cam yüzeyine kaplayarak süperhidrofobik bir yüzey üretilmesini çalışmıştır. 1,3 µm ve 5µm boyut aralıklarındaki polistren (PS) kürecikleri (%2,5) ve deiyonize suyu (%97,5)karıştırılıp, spin kaplama metodu ile cam yüzeyine uygulamıştır. Kaplanan cam altlık, aseton ve ardından da ethanol içersinde 1'er saat bekletilmiştir. Diğer yandan ise, 0,5M (AgAC) gümüş asetat çözeltisi hazırlayıp, içerisine birkaç damla nitrik asit ilave etmiştir. Bu gümüş asetat çözeltisine kaplanmış cam altlığı daldırarak spin kaplama metodu ile yeniden kaplamıştır. Tüm işlemlerin ardından kaplanmış cam altlığı vakumlu fırında 200°C de 3 saat bekletmiştir. Eğer cam üzerine uygulanan PS küreleri 1,3µm boyutunda uygulanıp üzerine gümüş asetat solüsyonu uygulanırsa da elde edilen temas açısı 163° olarak ölçülmüştür.

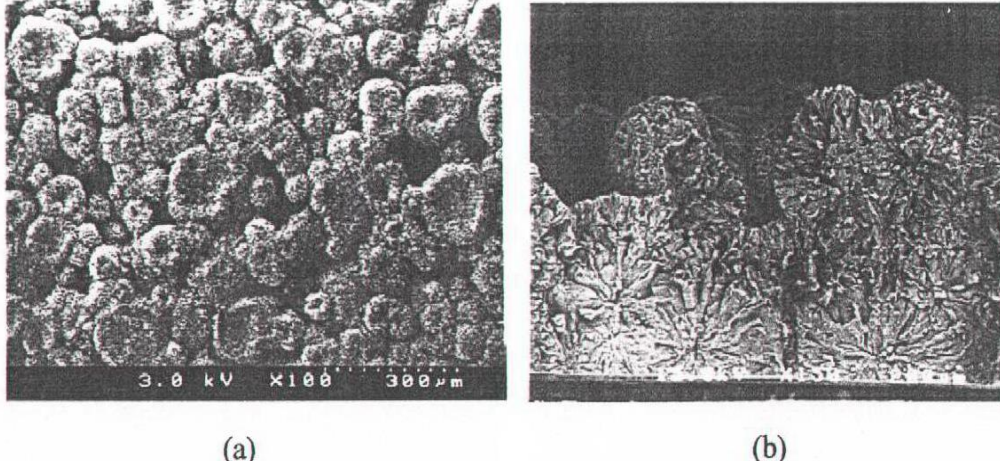


Şekil 3.15. Kimyasal modifikasyondan sonra elde edilmiş FESEM görüntüleri ve temas açısı değerleri (a) Düz gümüş film yüzeyi, (b) Gümüş nanopartikül film yüzeyi, (c) Kollaidal tek tabaka gümüş kaplanmış yüzey; (a) 110°, (b) 135°, (c) 129° [23].



Şekil 3.16. (a) Kimyasal dağlama sonucu düz cam yüzeyde elde edilmiş FESEM görüntüsü.(b) Büyütülmüş FESEM görüntüsü Temas açısı 168°. [23]

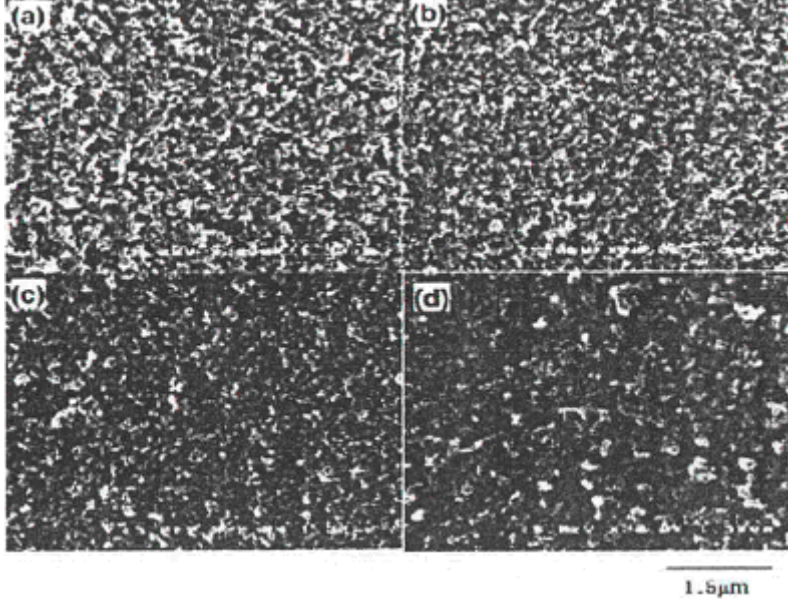
Onda ve ark.[24] (1996), oluşturduğu düzgün bir alkilketen dimer (AKD) yüzeyle ve fraktal bir AKD yüzeyle, su ve çeşitli derişimlerde 1,4 diokzan çözeltilerini kullanarak elde edilen temas açılarını ölçmüşlerdir. Yüzeyin üzerine konulan sıvı damlaların denge durumunu kazanmaları için öncelikle yüzeyin titreştirilmesi sağlanmıştır. Fraktal AKD yüzey üzerinde su damlası, gerçek bir süperhidrofobik olarak nitelendireceğimiz 174° lik bir temas açısı vermiştir. Bunun aksine, düzgün AKD yüzey üzerinde temas açısı 109° lik bir değere ulaşmıştır. Bu morfolojiye ait yüzey görüntüleri Şekil 3.17'de görülmektedir. Bu sonuçlar göre, gerçekten de yüzeyin pürüzlülüğü yüzeyin hidrofobikliğini arttırdığını göstermiştir.



Şekil 3.17. Düzensiz pürüzlü yüzey yapısında temas açısı (a) AKD' nin üstten, (b) yandan TEM görünüşü. [25]

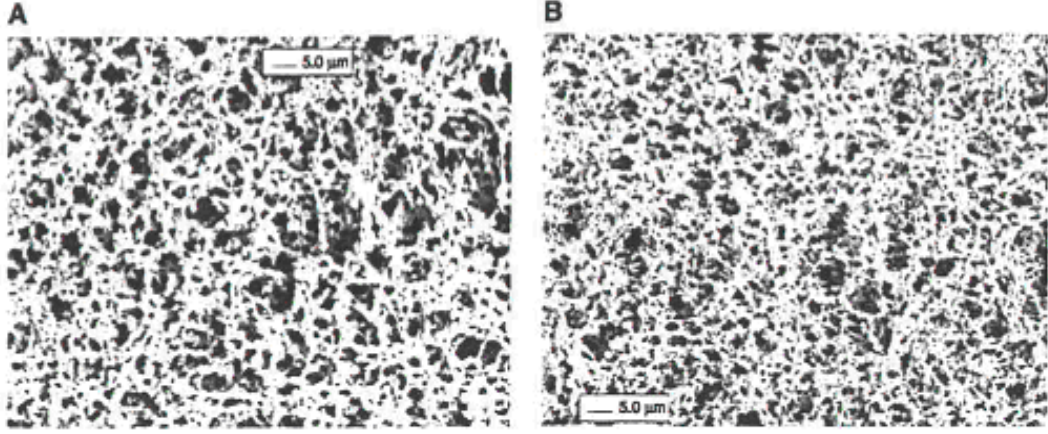
Yine 2003 yılında Nakajima [26] ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada şeffaf bir süperhidrofobik film yapmak için bir prosedür geliştirilmiştir. Sentetik prosedür kısaca şöyle özetlenebilir: Bir boehmite (AlOOH) tozu, asetil asetonat (AASA) ve çeşitli derişimler de titanyum asetilasetonat ($\text{TiO}(\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_2)_2$, TASA) etonal ile karıştırılır. Daha sonra bu karışım, pyrex cam levhalar üzerine kaplanır. Kurutulduktan sonra levhalar, sertleşmesi için içindeki asetilasetonat buharlaştırılır ve böylece pürüzlü bir yüzey elde edilir. Bu levhalar, su iticiliğe sahip hidrolize (heptadekaflorodesil) trimetoksisilan ($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, FAS-17) katkıli metanol çözeltisine daldırılır. Bu prosedür sonunda cam levhalar hem su itici bir film hem de ağırlıkça %0-71 TiO_2 içeren boehmite film ile kaplıdır. TiO_2 , TASA' nın termal bozunması sonucu oluşmuştur ve pek çok organik tabanlı kirli maddeyi karbondioksite çeviren yükseltgen fotokatölizör olarak kullanılır. Cam levhalar için sentez sonrası test edilen üç kriterin var olduğu ifade edilen çalışmada bu üç kriterin sırasıyla, saydamlık (geçirgenlik), süperhidrofobiklik ve dayanıklılık olduğu belirtilmiştir. Sentezlenen filmlerin temas açıları $148.1^\circ \pm 1.70$ (ağırlıkça %0 TiO_2) ve $155.6^\circ \pm 1.0$ (ağırlıkça %71 TiO_2) arasında değişmektedir ve süperhidrofobik olarak nitelendirilir. TiO_2 miktarındaki artışla beraber orantılı olarak temas açısında küçük çaplı bir artış görülmüştür.

Bunun ana sebebinin yüzey pürüzlülüğünün artması olduğu belirtilmiştir. Şekil 3.18'de TiO₂ kaplama ile oluşturulan bu yüzeylerin TEM görüntüleri yer almaktadır. Görüntülere göre 1µm boyutundaki çubuksu kristallerin yüzey morfolojisini oluşturduğu görülmektedir.



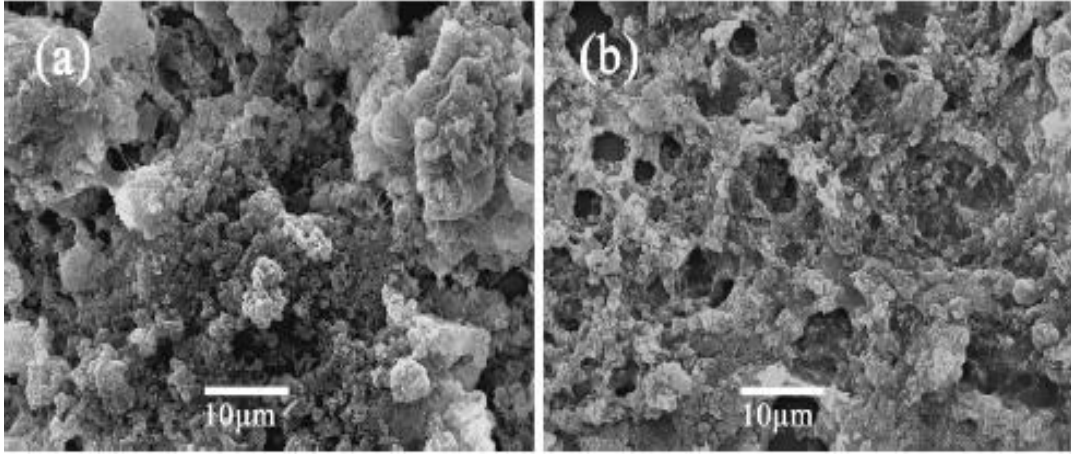
Şekil 3.18. Boehmite-TiO₂ filmlerin SEM görüntüleri. a) % 0 TiO₂, b) % 20 TiO₂, c) % 55,6 TiO₂, d) % 71,4 TiO₂. [26]

2003 yılında Yıldırım Erbil ve arkadaşları [27] süperhidrofobik yüzey elde etmek için yaptıkları bir çalışmada, izotaktik polipropilen (i-PP), sabit hacimli para-ksilen kullanılarak 130°C' de çözüdüremüşlerdir. Bu polimer cam lameller üzerine yerleştirilmiştir. Oluşturulan kaplamalar bir vakum fırında çözücünün uçurulması sağlanarak ya da bir çöktürücü ilavesi ile elde edilmiştir. Polimer derişimi, homojen olarak film oluşturma sıcaklığı, yüzey pürüzlülüğü gibi etkiler temas açısı ölçümleri ile araştırılmıştır. Polimer çözeltisinin derişimi arttırılarak, kaplama kalınlığı ve yüzey pürüzlülüğü artmasının yanı sıra, Şekil 3.19' da SEM görüntüleri verilen yüzeylerin temas açısı düzgün polipropilen (PP) yüzey için 104° iken, 40 mg/ml lik çözelti kullanılarak 149° ye ulaşılmıştır.



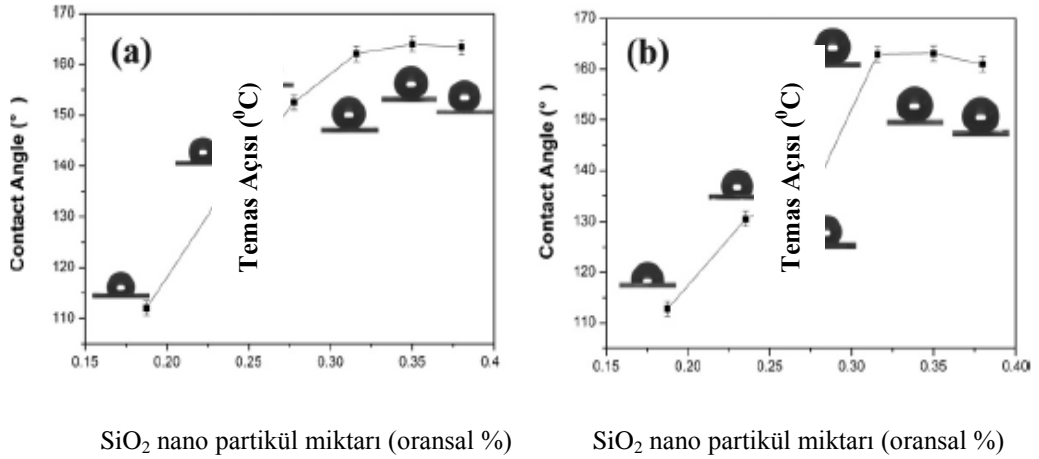
Şekil 3.19. Polipropilenin p-ksilen çözünmesiyle oluşturulmuş çözelti (20mg/ml) cam lameller üzerindeki kaplamalarının TEM görüntüleri. Çözücünün vakum fırını kullanılarak buharlaştırılması, kurutma sıcaklıkları. (A) 30° C, (B) 60°C . [27]

Chen ve ark.[28] metal malzemelerde korozyon direnci sağlamak amacıyla, spin kaplama metodunu kullanarak SiO₂/polimer kompozit kaplamalar elde etmişlerdir. Yaptıkları çalışmada hazırlanan kompozit kaplama dışında yüzey üzerinde herhangi bir kimyasal modifiye işlemi yapılmamıştır. Nano boyutlu SiO₂ tanelerinin içeriğine bağlı olarak yüzey ıslanabilirliğinin kontrol edilebildiği açıklanmıştır. Farklı konsantrasyon miktarlarındaki karışımlar hazırlanmıştır. Bu karışımların ilkinde polimer olarak, PS kullanılırken, ikinci denemede yer alan karışımlarda PVC kullanılmıştır. PS ve PVC içerikli farklı derişimlerde hazırlanan karışımların, kaplama işleminin ardından elektron mikroskobu görüntüleri ve temas açılarına karşılaştırılmalı olarak yer verilmiştir. Şekil 3.20'de iki farklı polimer ile karıştırılan SiO₂ nano partiküllerin SEM görüntüleri bulunmaktadır. Görüntüler incelendiğinde Şekil 3.20.a ve b 'de SiO₂/polimer kaplamalarının yüzeyde kümeler halinde düzensiz bir şekilde dağıldıkları görülmektedir. Bu kümelerin mikrometre ölçekte yüzey pürüzlülüğü sağladığı ve yine bunun yanında nano partiküllerin de yüzeyde nano ölçekli pürüzlülük oluşturdukları görülmektedir.



Şekil 3.20. SEM görüntüleri. (a) SiO₂/PS ve (b) SiO₂/PVC kompozit kaplamalar. Her iki karışımda da SiO₂ nano partiküllerin miktarı ağırlıkça %35'tir. [28]

SiO₂ nano partikülleri kullanılarak hazırlanan yüzey morfolojisinin, mikrometre ve nanometre seviyesinde pürüzlülük sağlamasının süperhidrofobiklik için yeterli olduğu belirtilmiştir. Şekil 3.22'de farklı karışımların cam yüzeyine kaplanması sonucunda elde edilmiş temas açıları grafiği yer almaktadır.



Şekil 3.21. Kaplamadaki SiO₂ miktarına bağlı olarak değişen temas açıları grafiği. (a) PS, (b) PVC. [28]

Temas açıları sonuçları incelendiğinde ise, ağırlıkça %35 SiO₂ nano partikül içeriğinde PS ve PVC karışımlarında 160°'nin üzerinde temas açısı sağlandığı belirtilmiştir.

Zhang ve ark. [29] nano boyutta pürüzlülük yaratılmış hidrofobik film üzerinde zamana bağlı olarak kirlenme davranışını incelemiştir.

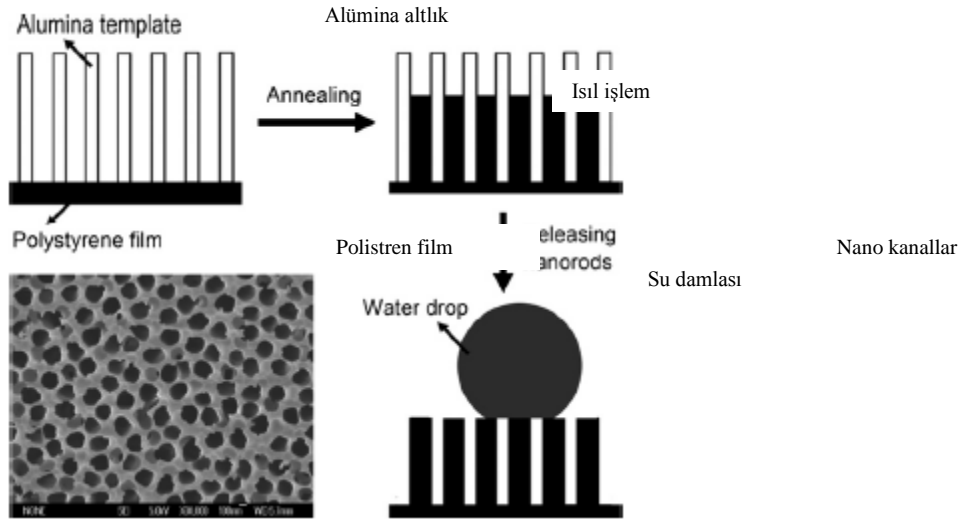
Süperhidrofobik malzeme olarak da 50 nm boyutunda fume silika, alkyltrialkoxsilan ve polysiloxan karışımlarını kullanmışlardır. Üç farklı süperhidrofobik film hazırlanmış ve bu yüzeylerin temas açıları ile zamana bağlı temas açıları ölçülmüştür. Süperhidrofobik kaplamalar için solüsyon içerisine daldırma yöntemi kullanılmıştır.Çizelge 3.1’de bu yüzeylere ait temas açıları verilmektedir.

Çizelge 3.1. Yüzey temas açıları. [29]

Kimyasal Kompozisyon	Pürüzlülük Oranı	Temas Açısı (Derece)
Polysiloksan	1.1	75
Polytetrafloroetilen	1.3	150
İnce Boyutlu Polysiloksen	2.7	169

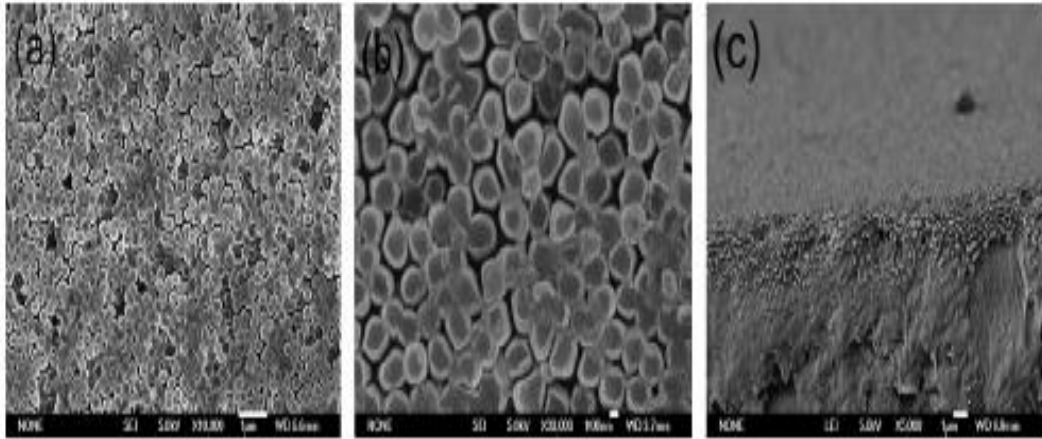
Temas açısı sonuçlarına göre nano boyutta silika ilave edilmiş PTFE (polytetrafloroetilen) ve polysiloksen karışımların yüzeye kaplanmasının ardından 150° ve üzerinde temas açısı verdiği görülmektedir. Çalışmaya göre ilk altı ay içerisinde pürüzlülükler arasında yer alan hava katmanının mikro organizmalara bariyer görevi üstlendiğini ancak altı ay sonunda hava katmanının direncinin azalarak mikro organizmalar ile yer değiştirdiği tespit edilmiştir.

Xu ve ark. [30] ise, hazır olarak temin edilen kanallı yapıdaki alümina altlıkları farklı sıcaklıklarda PS (polistren) ile kaplayarak hidrofobiklik davranışını incelemişlerdir. Bunun için ilk olarak Şekil 3.22’de verilen proses akış şemasında gösterildiği gibi kanallı yapıdaki alümina altlıkları üzerine toluen içerisinde ağırlıkça %10 polystren bulunan solüsyon dağıtılmıştır. Ardından 110°C’den 190°C’ye kadar ısıtılan filmlerin elektron mikroskobu yardımıyla yüzey morfolojileri incelenmiş ve her bir sıcaklık uygulaması için temas açısı ölçümleri yapılmıştır.



Şekil 3.22. Nano yapıdaki PS yüzeylerin üretim şeması. [30]

Şekil 3.23'te ise 110°C sıcaklığında 2 saat boyunca ısıl işlem görmüş PS filmlerin elektron mikroskobu görüntüleri bulunmaktadır. Görüntüler incelendiğinde 110°C sıcaklığında ısıl işlem uygulanmış film yüzeylerinde 100-300 nm arasında aksel şekilli filmlerin yine 100-300 nm aralıklar ile düzenli bir şekilde dizildiği görülmektedir. Sıcaklık artışına bağlı olarak her bir aksel filmin çubuk şeklinde 1 mikrondan daha yukarı ölçeklere uzadığı ve 190°C sıcaklığına ulaştığında ise en yüksek boyuta ulaştığı görülmektedir.



Şekil 3.23. 110°C 'de 2 saat ısıl işlem sonucunda nano polistren çubukların SEM görüntüleri. (a) genel yüzey görüntüsü, (b) büyütülmüş yüzey görüntüsü, (c) yan kesit görüntüsü. [30]

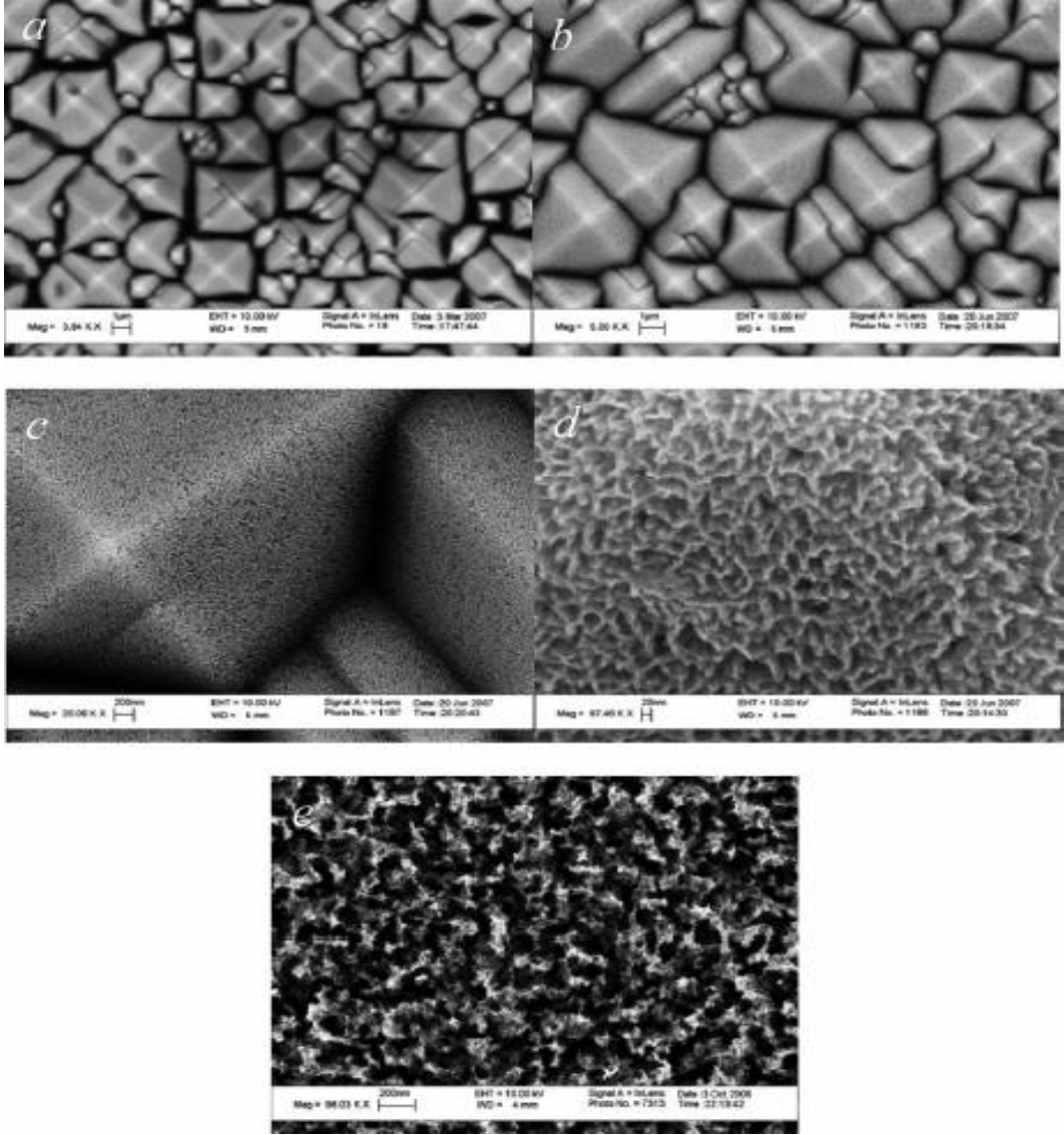
Çalışmanın sonunda nano boyuttaki polistren filmler ile elde edilen yüzey morfolojilerinin temas açıları ölçülmüştür. Çizelge 3.2’de bu yüzeylerin temas açısı sonuçları gösterilmektedir.

Çizelge 3.2. Yüzeylerin temas açısı değerleri [30]

Isıl işlem sıcaklığı (°C)	Temas açısı (°)
Düz film yüzeyi	97.5
110	110
130	157
170	153.7
190	162.5

Nano boyutlu çubuk yapıları PS filmlerin 190°C ‘de 2 saat ısıl işlem görmesinin sonucunda elde edilen morfoloji ile 161° ‘nin üzerinde temas açısı sağlanmıştır. Sıcaklık artışına bağlı olarak viskozitenin azaldığı ve buna bağlı olarak da çubuk şeklindeki filmlerin uzunluğunun arttığı belirtilmiştir.

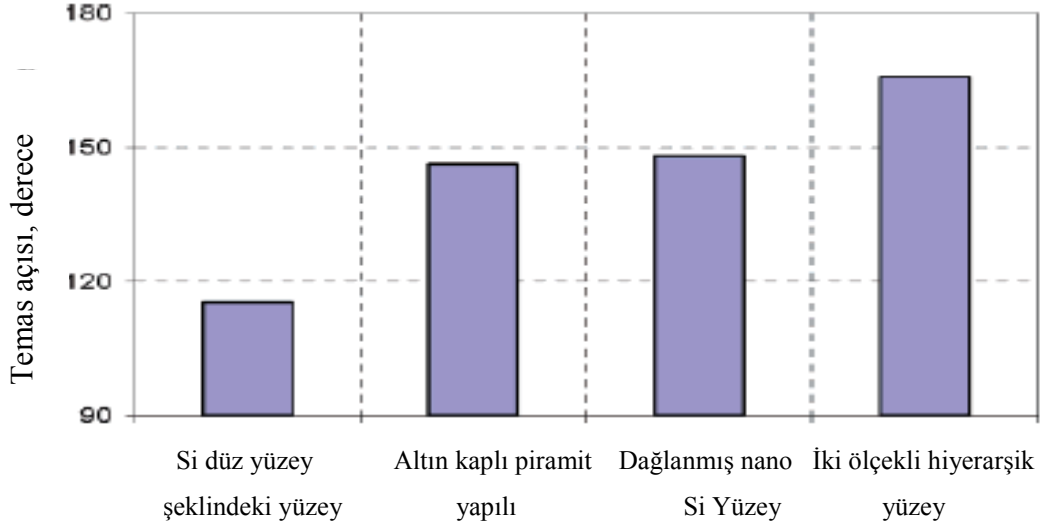
Xiu ve ark. [31] ‘nin yaptıkları çalışmada dağlama yöntemiyle oluşturdukları yüzey morfolojilerinin hidrofobiklik ve süperhidrofobiklik davranışını incelemiştir. Yapılan deneysel çalışmada, silikon yüzeyler ve silikon yüzeyler üzerine kaplanmış altın tabakası KOH (su ve izopropil alkol karışımı) ile 80°C sıcaklığında 20-30 dakika aralığında dağlanmıştır. Dağlama işlemi ile silikon yüzeylerde oluşturulan yüzey morfolojisi ile altın kaplı silikon ile oluşturulan iki ölçekli yüzey morfolojileri karşılaştırılmıştır. Altın kaplı silikon yüzeylerin oluşturulmasında, 5 nm inceliğindeki altın parçacıkları HF/H₂O₂ (%49 HF, %30 H₂O₂, %21 H₂O) solüsyonu ile dağlanmıştır. Yüzeyleri dağlanan altın parçacıkları buhar çöktürme yöntemi ile silikon yüzeyine kaplanmıştır. Yüzey morfolojileri oluşturulduktan sonra, hidrofobik yüzey için dört farklı hidrofobik solüsyon ile 150°C sıcaklığında 1 saat ısıl işlem uygulanmıştır. Şekil 3.24’te oluşturulan yüzeylerin elektron mikroskobu görüntüleri yer almaktadır.



Şekil 3.24. 80°C sıcaklığında 25 dakika dağlama ile oluşturulan silikon yüzeyler. (a) dağlanmış altın ile kaplı iki ölçekli yüzey pürüzlülüğü, (b,c,d,) dağlanmış düz silikon yüzey, (e) altın kaplı yüzey. [37]

Şekil 3.24.(a)'daki mikro yapı görüntüleri incelendiğinde, iki ölçekli bir morfolojinin oluşturulduğunu görüyoruz. Bu iki ölçekli morfoloji için çalışmada silikon yüzeyler HF solüsyonu içinde dağlanan altın partikülleri ile daldırma tekniği uygulanarak yüzeye kaplanmıştır. Altın partikülleri ile kaplanan silikon yüzeyler KOH solüsyonu ile ikinci kez dağlanarak elde edilmiştir.

Xiu ve ark. [31] altın ile kaplanmış yüzey morfolojilerini piramid şeklinde olduğunu ve ikinci dağlama işlemi ile iki ölçekli bir morfolojinin oluştuğunu söylemişlerdir. Şekil 3.25’de verilen bu morfolojilere ait temas açısı sonuçlarına göre ise, dağlanmış piramid şeklindeki altın partikülleri ile oluşturulan yüzeylerin ikinci kez dağlanması sonucunda oluşturulan nano parçacıklı piramid şeklindeki yüzey morfolojisinin 160° ’nin üzerinde temas açısı verdiği belirtilmiştir.



Şekil 3.25. Silikon yüzey üzerinde oluşturulan farklı morfolojilerin temas açıları. (Yüzeyler hidrofobiklik sağlanması için perfluoroktyl trichlorosilane (PFOS) ile modifiye edilmiştir.) [31]

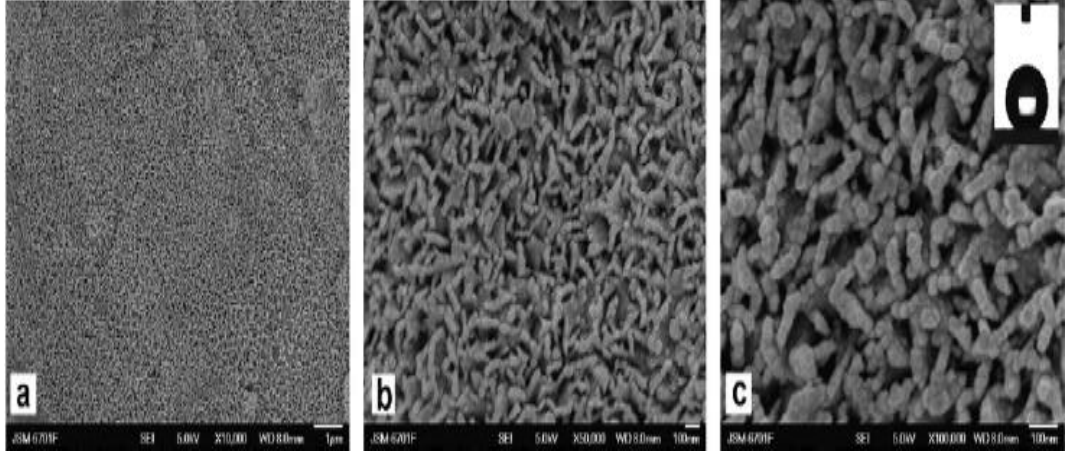
Yine aynı çalışmada bu farklı morfolojiler dört farklı hidrofobik malzeme ile kaplanarak yüzeylerin temas açıları karşılaştırılmıştır. Hidrofobik kaplama malzemesi olarak silan grubundan, trifloropropil-triklorosilan(TFPS), dodeklitriklorosilan (DTS), oktadeklitriklorosilan (ODTS) ve perfloraoktil triklorosilan (PFOS) kullanılmıştır. Numuneler bu solüsyonların içerisinde 30 ‘ar dakika bekletilmiş ardından da 150°C ’de 1 saat kurutmaya tabi tutulmuştur. Çizelge 3.3’te farklı hidrofobik malzemeler ile kaplanmış farklı morfolojilerin temas açıları verilmektedir. İki ölçekli morfolojiye sahip yüzeyler PFOS ile kaplanırsa süperhidrofobiklik davranışının en yüksek seviyede olduğu görülmüştür.

Çizelge 3.3. Farklı Silan kaplamaları Sonucundaki Elde Edilen Temas Açısı Değerleri [31]

Silan	Silikon Düz Yüzey (°)	Altıncaplıpiramit şeklindeki yüzey (°)	İkiölçekli yüzey (°)
TFPS	103.1	119.7	160.2
DTS	106.7	132.1	162.9
ODTS	111.0	139.1	164.7
PFOS	115.5	146.3	165.8

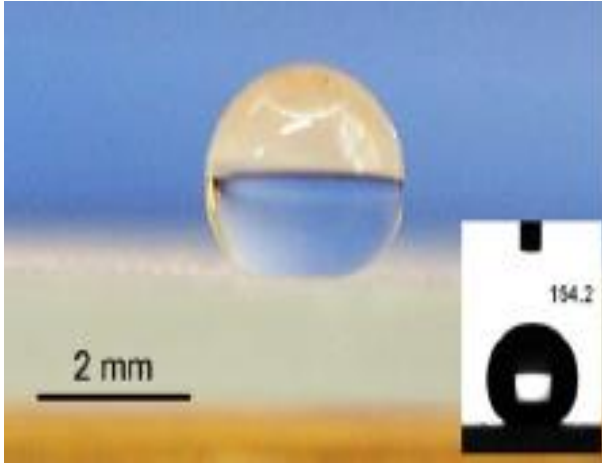
Xiu ve arkadaşlarının [31] yaptıkları çalışmanın sonuçları değerlendirildiğinde, süperhidrofobik yüzey üretimi için mikron boyutundaki morfolojilerin yeterli olmadığı ancak mikron ve nano boyutlu iki ölçekli morfolojilerin hem süperhidrofobiklik davranışı gösterdiğini hem de yüzeylerin temas açısını geliştirdiğini söyleyebiliriz. Xiu ve arkadaşları da süperhidrofobiklik davranışının yalnızca nano seviyedeki ikinci pürüzlü katman sayesinde mümkün olacağını ayrıca bu yüzey üzerinde hidrofobikliğin artırılmasına bağlı olarak da sıvı-katı temas bölgesinin azalacağını ve bunun sonucunda temas açısının arttığını ifade etmişlerdir.

Feng ve ark. [32] nin $Al(O\text{-}sec\text{-}Bu)_3$, sterik asit ve izopropil alkol kullanarak sol-jel yöntemiyle oda sıcaklığında 5 saatlik işlemin ardından alümina solunu hazırlamışlardır. Çalışmada elde edilen yüzey morfolojisinin elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 3.26'da verilmektedir. Farklı büyütmelelerdeki bu SEM görüntüleri incelendiğinde, alümina yüzey üzerinde hiyerarşik bir şekilde mikro ve nano boyutta pürüzlü ve poroz bir morfolojinin olduğunu söyleyebiliriz.



Şekil 3.26. Alümina film üzerindeki morfolojinin farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri.[32].

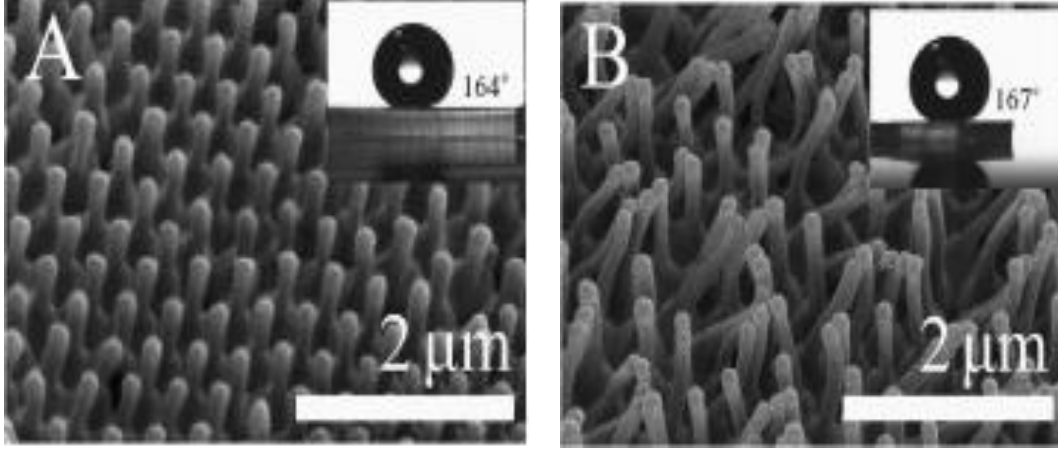
Elde edilen bu yüzey üzerindeki su damlasının fotoğraf görüntüsü ve temas açısı Şekil 3.27’te verilmektedir. Çalışmanın sonucunda mikro-nano yapılardan oluşan iki ölçekli bu yüzey morfolojisinin 154.2° temas açısı verdiği gösterilmiştir.



Şekil 3.27. Alümina film üzerindeki su damlasının görüntüsü ve temas açısı fotoğrafı. [32]

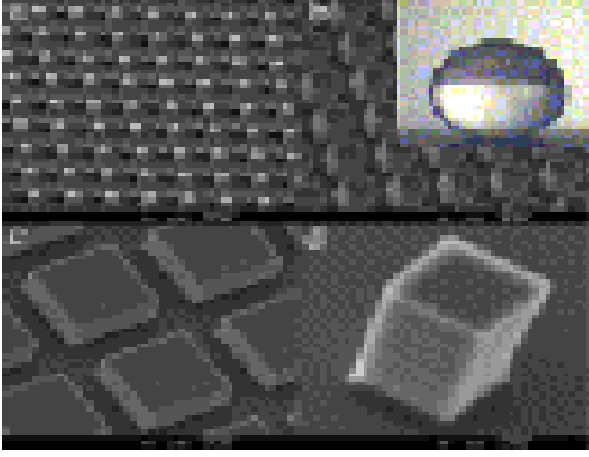
Süperhidrofobik yüzey üretimi ile ilgili farklı bir üretim metodu ile yapılan çalışmada Samulski ve arkadaşları [33] alümina membranlarını anodik yöntemle işleyerek farklı morfolojiler elde etmişlerdir. Anodizasyon yöntemiyle yüzey şekillendirmesinde 180V voltaj ile 10-15 dakika sürelerinde işlem yapılmıştır. Bu işlemin ardından PFPE-SS nano boyuttaki çubuksu filmler alümina membranından soyulmuştur. PFPE-SS ile elde edilen bu nano boyutlu

çubuksu filmlerden elde edilen yüzey morfolojileri ve temas açıları Şekil 3.28’de gösterilmektedir.



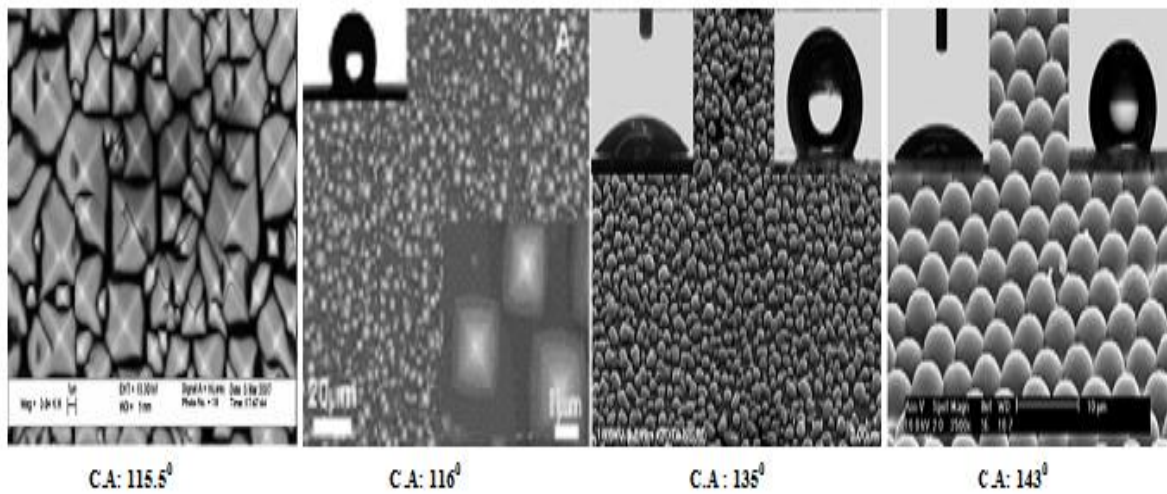
Şekil 3.28. PFPE-SS ile elde edilen yüzey morfolojisi ve bu yüzeylere ait temas açıları.(a) 10 dakika anodizasyon yapılan yüzey, (b) 15 dakika süre ile anodizasyon işlemi uygulanan yüzey. [33]

Zhou ve arkadaşlarının [34] yaptığı çalışmada ise litografi yöntemi kullanılarak silikon yüzeyler üzerinde süperhidrofobik yüzey morfoloji oluşturma çalışmaları denenmiştir. Litografi yöntemi ile işlenen silikon yüzeyler yaklaşık 10µm derinliğe sahip, 5µm x 10 µm ölçülerindeki kübik yapılardan oluşmaktadır, ve her bir kübik silikonun arasında yine ortalama 10µm mesafe bulunmaktadır. Yüzeyin şekillendirilmesinin ardından asit ile 10 dakika dağlama işlemi yapılmıştır. En son olarak yüzey teflon ile kaplanmış ve bu yüzeyin temas açısı 162.1⁰ olarak ölçülmüştür. Şekil 3.29’da litografi yöntemi ile üretilen bu yüzeylerin FESEM görüntüsüne ve su damlasının bu yüzeyler üzerindeki görüntüsüne yer verilmiştir.



Şekil 3.29. Litografi yöntemi ile şekillendirilen silikon yüzeyin FESEM görüntüsü ve temas açısı sonuçlarına göre su damlasının bu yüzeylerdeki görüntüsü.[34]

Literatürdeki hidrofobik ve süperhidrofobik çalışmalarının incelenmesinin ardından süperhidrofobik seramik yüzeyler için oluşturulacak yeni yüzey morfolojileri oluşturmaya yol göstermesi açısından yüzey morfolojileri haritası oluşturulmuştur. Böylelikle hangi tür morfolojinin kaç derece temas açısına sahip olacağı tahmin edilebilir. Süperhidrofobik yüzey üretimi için Şekil 3.30'da hazırlanan morfoloji haritası incelendiğinde, ortalama olarak 1-10 µm boyutlarındaki morfoloji üzerinde tekrardan birkaç µm veya nano seviyede ikinci bir morfolojinin süperhidrofobik davranış gösterilmesini kolaylaştırdığı görülmektedir. Yine her bir kristal arasındaki mesafe aralığının da 5µm boyutlarını aşmaması uygun olacaktır. Tek ölçekli morfolojiler ile üretilen yüzeylerin büyük çoğunluğu 150°'nin altında temas açısına sahiptir.

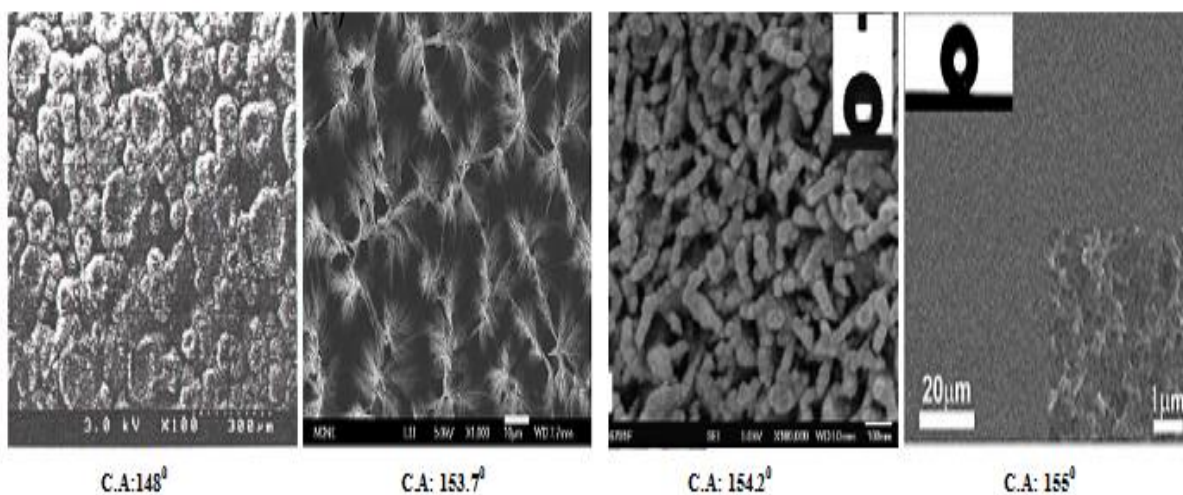


C.A: 115.5°

C.A: 116°

C.A: 135°

C.A: 143°

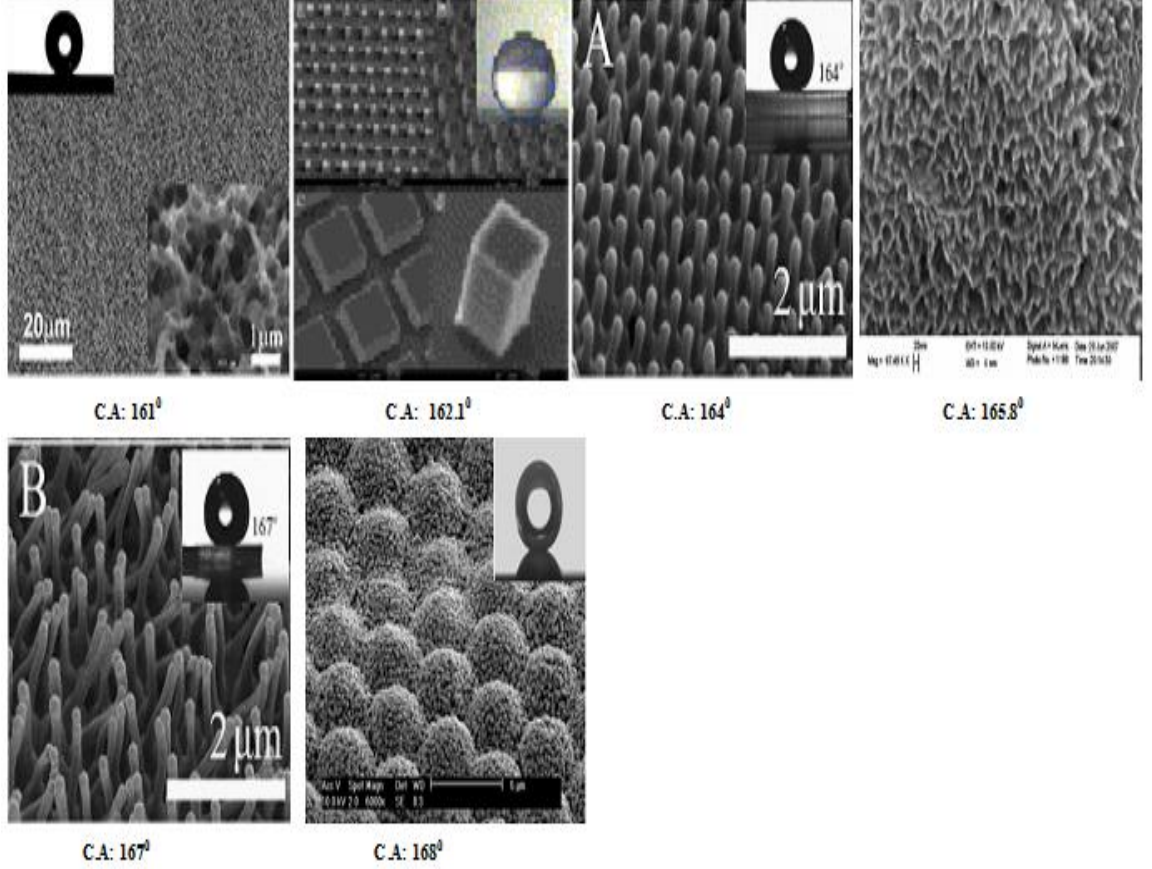


C.A:148°

C.A: 153.7°

C.A: 154.2°

C.A: 155°



Şekil 3.30. Literatürdeki süperhidrofobik yüzey morfolojilerinin incelenmesinin ardından oluşturulan yüzey morfolojileri haritası.

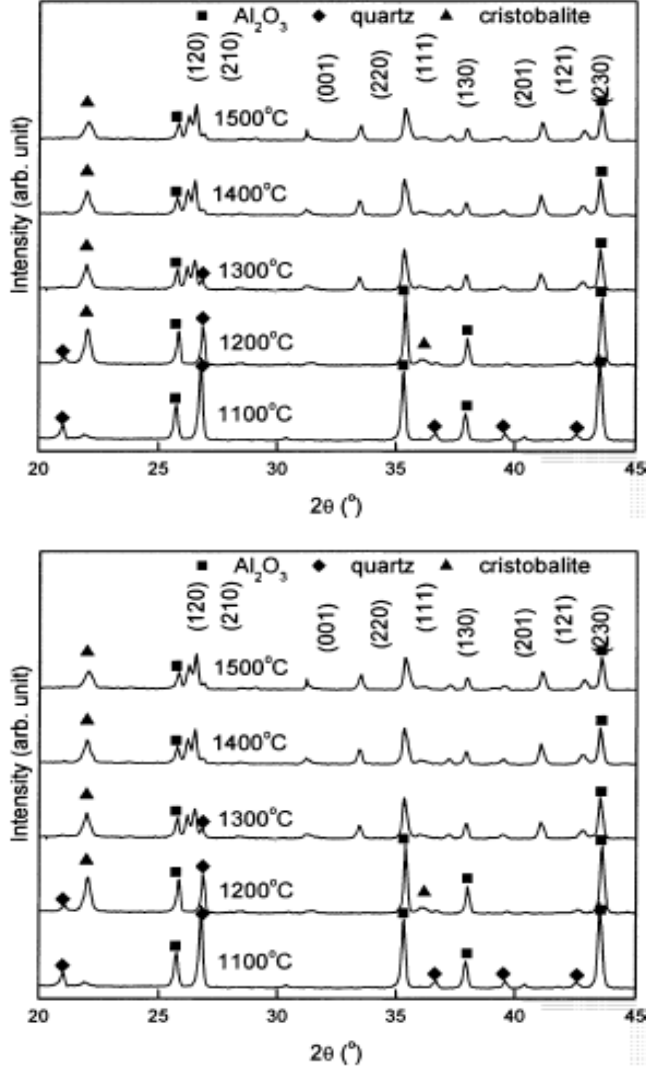
3.10. Seramik Sağlık Gereçleri Yüzeyinde Süperhidrofobik Morfoloji Sağlayabilecek Tozlar

Literatürde yer alan hidrofobik ve süperhidrofobik yüzey morfolojilerinin incelenmesinin ardından, süperhidrofobik yüzey sentezlenmesi için yüzeyin mikro ve nano boyuttaki kristaller ile kaplı olmasının gerektiğini söylebiliriz. Bu yüzden süperhidrofobik yüzey morfolojilerinin sentezlenmesi için birkaç mikron ve nano boyuttaki toz üretim yöntemlerinin incelenmesinin gerektiği tespit edilmiştir. Süperhidrofobik yüzeyler ile ilgili çalışmalarda, özellikle visker şeklindeki nano boyutlu kristallerin temas açısını arttırdığını göz önünde bulundurduğumuzda, farklı çalışmalardaki nano boyutlu visker tozların üretim yöntemlerinin araştırılmasının gerekliliği ortaya çıkmıştır. Bu sonuç neticesinde birkaç mikron veya nano boyutlu tozların üretim yöntemleri araştırılmıştır. Yine nano boyutlu visker kristallerin üretim yöntemleri de bu araştırmaya dahil edilmiştir.

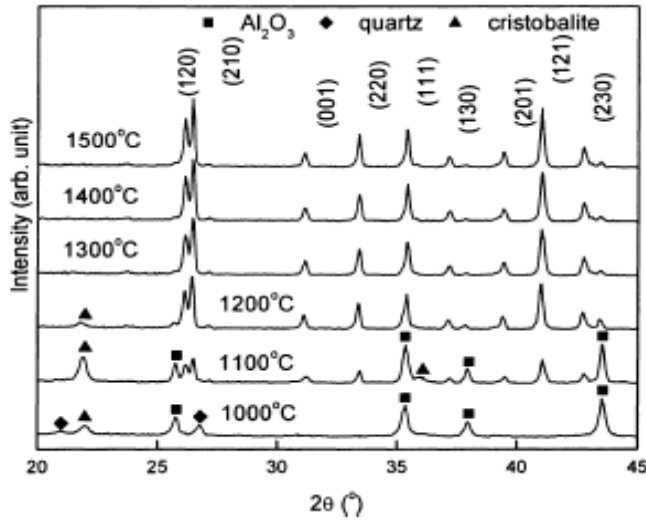
3.10.1. Visker Şeklindeki Tozlar

Zhang ve arkadaşlarının [35] yapmış olduğu ve 2003 yılında yayınlanan bu çalışmada; yüksek enerjili bilyalı öğütme prosesi kullanılarak alümina ve kuvars karışımından iğnemi müllit kristalleri oluşturmuşlardır. Yine aynı çalışmada öğütülmemiş ve öğütülmüş toz karışımları sinterlenerek müllitleşme sıcaklıkları incelenmiştir. Öğütme işlemlerinde, 250 ml'lik WC öğütme haznesi ve 10 mm çapında 100 adet WC bilya kullanılmıştır. Toz\bilya oranı 40:1 olacak şekilde hazırlanmıştır. Eksenel öğütücülerde 200 rpm döndürme hızında öğütmeler gerçekleştirilmiştir. Öğütme yapmadan sinterlenen toz karışımlarında müllit oluşumlarının 1500⁰C 'nin üzerinde gerçekleştiği görülmektedir. 5 saatlik öğütme sonucunda sinterlenen toz karışımlarında ise müllitleşme sıcaklığının 200⁰C daha düşük olduğu görülmektedir. Yüksek enerjili bilyalı öğütme prosesi ile daha düşük sıcaklıklarda müllitleşmenin yanı sıra kristal şekillerinde de farklılıklar olduğu görülmektedir.

Öğütme işlemi uygulanmadan sinterlenen toz karışımlarında eş yönlü kristaller görülürken, öğütme işlemi uygulanmış toz karışımlarında sinterleme sonrasında iğnemsî şekilde uzamış müllit kristalleri görülmektedir.



Şekil 3.31. Farklı sıcaklıklarda sinterleme işlemi sonrasında öğütme işlemi uygulanmamış Al₂O₃ ve kuvars toz karışımının XRD paternleri. [35]



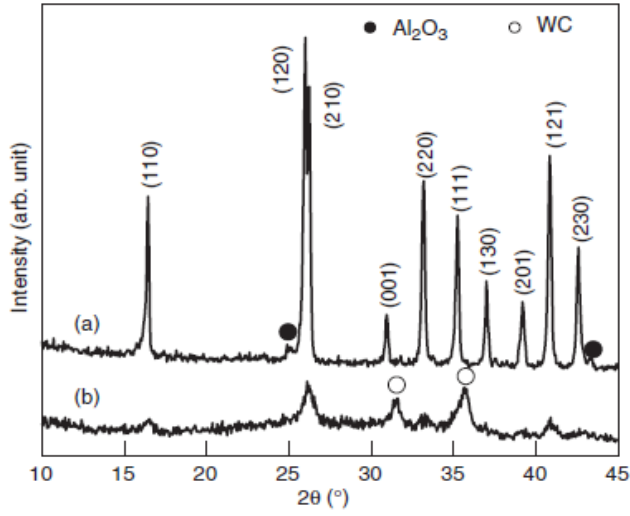
Şekil 3.32. Farklı sıcaklıklarda sinterleme işlemi sonrasında öğütme işlemi uygulanmış Al_2O_3 ve kuvars toz karışımının XRD paternleri. [35]

Şekil 3.31 ve 3.32’ deki sinterlenen Al_2O_3 ve kuvars karışımlarının yüksek enerjili bilyalı öğütme öncesi ve sonrası XRD verileri yer almaktadır. Öğütme yapılmamış sistem için incelendiğinde, 1100C’de başlangıç oksitlerinin yer aldığını ve çok miktarda kristobolit oluştuğunu görülmüştür. 1200C’ ye çıkıldığında ise; kuvarstan kristobolit oluşumunun arttığını buna karşılık müllit fazının gözlemlenmediğini söylenmiştir. Müllit fazı ilk olarak 1300⁰C de görülmesine rağmen bu sıcaklıkta kuvarsın varlığı devam etmemiş ve 1500⁰ C’de Al_2O_3 ve kristobalitin varlığından dolayı müllitleşmenin devam ettiği belirtilmiştir. Yüksek enerjili bilyalı öğütme yapılmış sistemin XRD verileri incelendiğinde ise, müllit fazının oluşumu 1100⁰C’de görülmektedir. Öğütülmemiş sistemle karşılaştırıldığında müllit fazının ilk olarak oluşumu 200⁰C daha düşük sıcaklıkta gerçekleşmektedir. 1200⁰C sıcaklığına çıkıldığında ise, müllitleşme neredeyse tamamlanmaktadır.

Aynı çalışmada, 1400⁰C’de öğütülmüş ve öğütülmemiş tozlar sinterlenerek incelenmiştir. Öğütülmemiş örneklerin sinterlenmesiyle eş eksenli bir kristal yapı elde edildiğini, buna rağmen öğütülmüş örneklerin sinterlenmesiyle iğnemsî bir kristal yapı elde edildiğini tespit edilmiştir. Burada öğütme işleminin yalnızca müllit oluşum sıcaklığını düşürmekle kalmadığı aynı zamanda da morfolojiyi de etkilediği açıklanmıştır. Öğütülmüş tozların daha erken sıcaklıklarda reaksiyona girerek iğnemsî şeklindeki müllit kristallerini

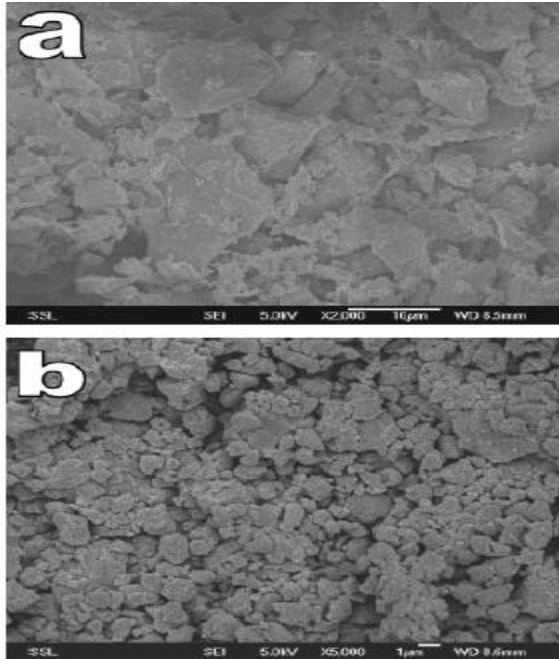
oluşturduğu belirtilmiştir. Öğütme işlemi sonucunda, nasıl bir etki ile daha erken sıcaklıklarda müllit kristallerinin oluştuğu ve oluşan müllit kristallerinin niçin iğnemsî şekilde büyüme gerçekleştirdiği hakkında bilgi verilmemiştir.

Zhang ve arkadaşları [36] yine yüksek enerjili bilyalı öğütme sistemini kullanarak, 2-10 μ m aralığında tane boyut dağılımı gösteren ticari müllit tozunu 10 saatlik öğütme sonucunda 1 μ m'nin altına düşürmeyi başarmışlardır. Yapılan çalışmada, % 99.5 saflıkta müllit tozu kullanılmıştır. Öğütme ortamı olarak ise; 250 ml'lik tungsten karbür kaplı öğütme hanesi ve 100 adet 10mm çapında tungsten karbür bilyalar kullanılmıştır. 10 saatlik 200 rpm döndürme hızında öğütme işleminin ardından, öğütülen tozdan presleme yöntemi ile 10 mm çapında peletler hazırlanmıştır. Son aşamada da 10⁰C/dk ısıtma ve soğutma hızlarında 1200⁰C-1500⁰C aralığında 4 saat sinterleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan peletler ve tozlar karakterizasyon işlemleri ile karşılaştırılmalı olarak incelenmiştir. Şekil 3.33' te öğütülmüş ve öğütülmemiş müllit tozlarının XRD verileri karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. Şekil 3.33 incelendiğinde 10 saatlik öğütme sonucunda müllit piklerinin aşırı derecede deforme olduğu ve sistemde bulunan Al₂O₃ünde amorf hale geldiği görülmektedir. Yine Şekil 3.40'ta yer alan XRD verisinde 30-35 derece aralığında, WC varlığı görülmektedir. Müllitin anizotropik tane büyümesi gösterdiği bu çalışmada, öğütülmüş tozun düşük sıcaklıklarda (1200⁰C) sinterlenmesi ile oluşturulduğu gözlenmiştir. Rafine müllit tozu ve müllitin kendine özel kristal yapısının katkısı ile yüksek enerjili bilyalı öğütmenin sonucu olarak görülen anizotropik tane büyümesine başka faktörlerinde etkisinin olabileceği irdelenmiştir. Latis hataları, öğütme sırasında oluşan lokal stressler ve safsızlıklar gibi faktörler de yüksek enerjili bilyalı öğütmeye bağlı olarak meydana gelmiş olabileceği düşünülmüştür. Ancak öğütme işlemi sonucunda tozun daha düşük sıcaklıkta sinterlenmesi ile visker şeklinde büyüme göstermesine yönelik kesin bir sonuç gösterilmemiştir.



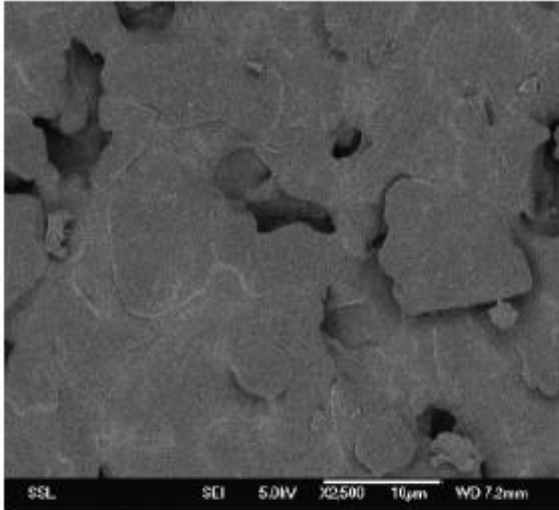
Şekil 3.33. Müllit tozunun XRD paternleri. (a) öğütme öncesi, (b) 10 saat yüksek enerjili bilyalı öğütme sonrası. [36]

Şekil 3.34’ te müllit tozunun öğütme öncesi ve sonrası SEM görüntüleri verilmektedir. Görüntüler incelendiğinde ise şekil 3.37.a. da öğütme öncesinde yaklaşık 10µm boyutunda ve plakalı yapıda müllit taneleri görülmektedir. Şekil 3.37.b. de 10 saatlik yüksek enerjili bilyalı öğütme sonucunda müllit tozunun 1µm boyutunda eş eksenli hale geldiği görülmektedir.

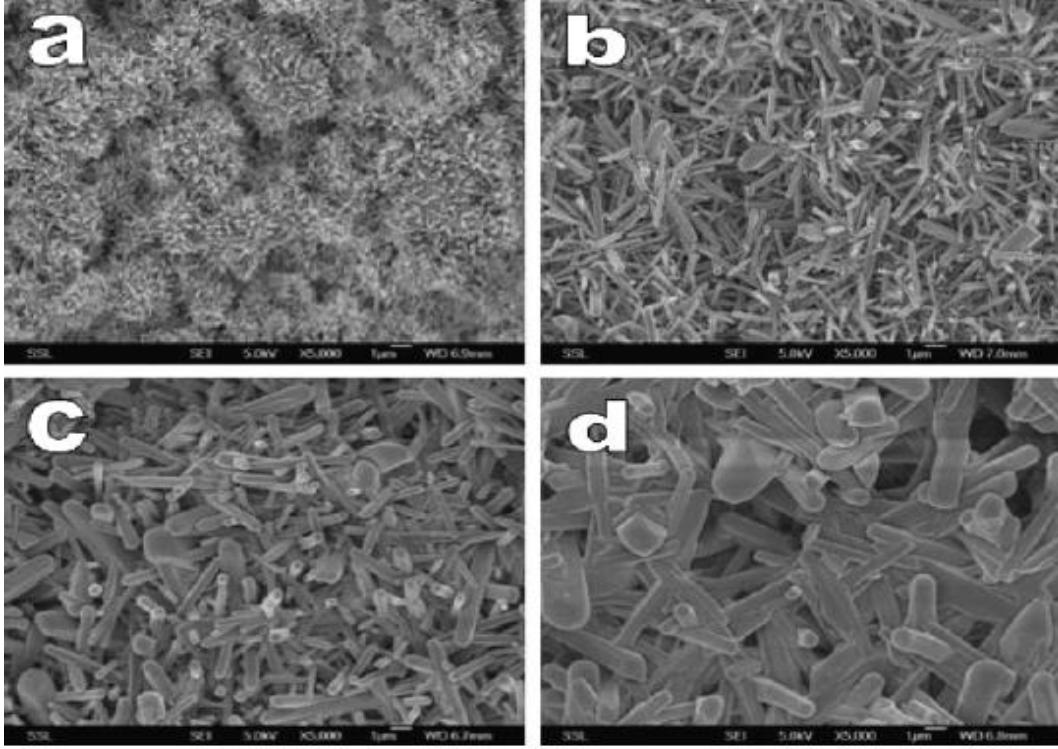


Şekil 3.34. Müllit tozunun taramalı elektron mikroskobu görüntüleri. (a) öğütme öncesi, (b) 10 saatlik yüksek enerjili bilyalı öğütme sonrası. [36]

Yine aynı çalışmada morfoloji gelişimini belirlemek için öğütülmemiş ve öğütülmüş tozdan preslenerek oluşturulan peletler sinterlendikten sonra SEM görüntüleri incelenmiştir. Şekil 3.35'te öğütülmemiş tozun 1500⁰C'de 4 saat sinterlenmesi sonucunda elde edilen morfoloji verilmiştir. Şekil 3.36'da ise, yüksek enerjili bilyalı öğütme sonucunda preslenen peletler 1200⁰C, 1300⁰C, 1400⁰C ve 1500⁰C de 4 saat süreyle sinterlenmişlerdir. Görüntüler incelendiğinde, öğütülmemiş tozun sinterlenmesi sonucunda kısmi olarak 10µm büyüklüğünde düzlemsel plaka şeklinde kristallerin oluştuğu görülmektedir. Şekil 3.37'de verilen görüntülerde ise, 1200⁰C sıcaklığında sinterlenen numunelerin morfolojisi incelendiğinde 1µm boyutunda iğnemi müllit kristallerinin oluştuğu görülmektedir. Öğütülmüş tozlarda artan sıcaklık miktarı ile birlikte iğnemi müllit kristallerinin hem boyut hem de enlemesine büyüdüğü de görülmektedir. Şekil 3.43.a.'da iğnemi müllit kristallerinin 1µm uzunluğunda ve yaklaşık olarak 300nm çapında olmasına karşılık şekil 3.43.d.'de 1500⁰C sıcaklığına çıkıldığında iğnemi müllit kristallerinin 8-10µm uzunluğuna ve 2-3µm çapa ulaştığı görülmektedir. Öğütülmüş ve öğütülmemiş tozların sinterlenerek incelenen SEM görüntülerine göre, öğütülmemiş tozların sinterlenmesi sonucunda kristal yapının daha fazla yoğunlaştığı, buna karşılık öğütülmüş tozların ise daha az yoğunlaşarak iğnemi kristaller şeklinde büyüdüğü görülmektedir.

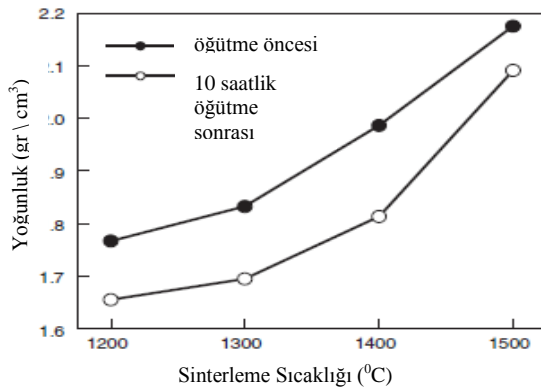


Şekil 3.35. Öğütülmemiş tozun 1500⁰C de 4 saat sinterlenmesi sonucunda elde edilen SEM görüntüsü. [36]



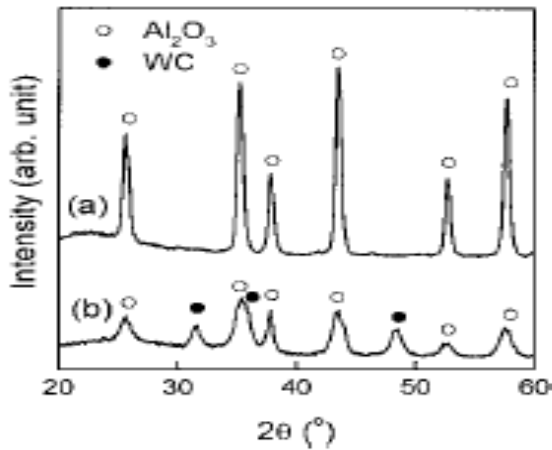
Şekil 3.36. Öğütülmüş 4 saat farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonucu elde edilen SEM görüntüleri. (a) 1200°C, (b) 1300°C, (c) 1400°C, (d) 1500°C. [36]

Şekil 3.37’de de öğütme yapılmamış toz ile 10 saat öğütme yapılmış tozun farklı sıcaklıklardaki yoğunluk değişimleri incelenmiştir. Aynı sıcaklık değerleri için, öğütme işlemi uygulanmamış tozun daha fazla yoğunlaştığı görülmüştür. 10 saat öğütme işlemi uygulanmış toz da ise, artan sinterleme sıcaklığına bağlı olarak yapının yoğunluğunun giderek arttığı görülmüştür.



Şekil 3.37. Sinterleme sıcaklığının bir fonksiyonu olarak sinterlenen müllit seramiklerin yoğunluk ölçümleri. [36]

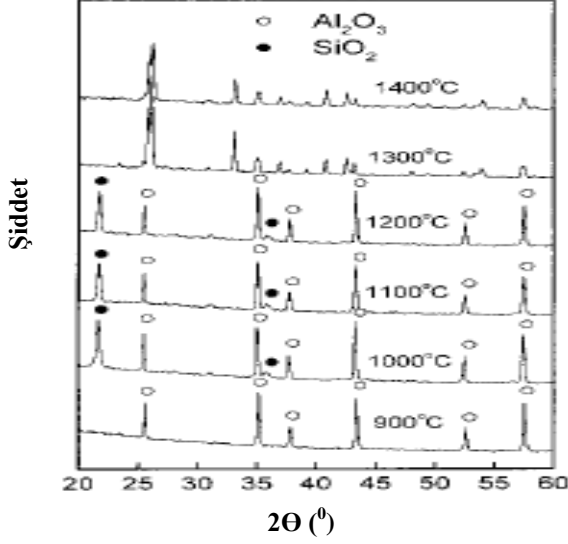
Kong ve arkadaşları [37] mekanokimyasal prosesi veya diğer adıyla yüksek enerjili bilyalı öğütme prosesini kullanarak Al_2O_3 - SiO_2 toz karışımından visker şeklinde iğnemsiz müllit kristalleri elde etmişlerdir. Bunun için, ilk olarak SiO_2 ve % 99 'dan daha fazla saflıktaki Al_2O_3 'ü tozlarını $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ kompozisyonu elde edecek şekilde karıştırmışlardır. Ardından 250 ml'lik WC öğütme haznesi içerisinde 100 adet 10 mm çapında WC bilya ile 200 rpm hızında 10 saat öğütme işlemi gerçekleştirmişlerdir. Öğütme işleminin ardından 10 mm'lik peletler haline getirilen tozlar 900°C - 1400°C aralığında $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma ve soğutma hızı ile 4 saat boyunca sinterlenmişlerdir. Sinterleme işleminin ardından peletler XRD ile karakterize edilmiş, su kullanılarak yoğunluk ölçer ile yoğunluk tespitleri ölçülmüş, son olarak da SEM ile mikro yapıları karakterize edilmiştir. Şekil 3.38'de öğütme işlemi yapılmış ve öğütme işlemi yapılmamış Al_2O_3 ve SiO_2 toz karışımının XRD paternleri verilmiştir. XRD verilerine göre, 10 saatlik yüksek enerjili bilyalı öğütme işleminin sonucunda Al_2O_3 pik şiddetlerinin önemli derecede azaldığı ve miktarsal olarak az olmasına karşın yüksek pik şiddetlerinde WC 'ün sisteme dahil olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 3.38. Al_2O_3 ve SiO_2 toz karışımının XRD paternleri: (a) öğütülmemiş, (b) 10 saat öğütülmüş.[37]

Öğütme işlemi uygulanmamış Al_2O_3 ve SiO_2 toz karışımlarından oluşturulan peletler 900°C ile 1400°C aralığında sinterlenerek XRD verileri incelenmiştir. Şekil 3.38'de verilen XRD sonuçlarına göre, 900°C de yalnızca Al_2O_3 fazı tespit edilmiştir. Sıcaklık 1000°C 'ye ulaştığında ise, kristobalit fazının varlığına rastlanılmıştır. Görünen kristobalit fazının amorf silikanın kristallenmesi

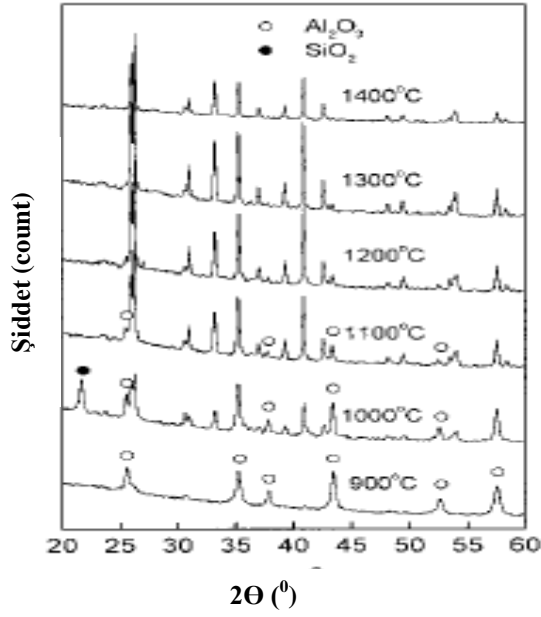
ile oluştuğu belirtilmiştir. 1200⁰C sıcaklığına çıkıldığında faz kompozisyonunda bir değişiklik görülmemiştir. 1300⁰C'ye çıkıldığında ise, yalnızca müllit fazı tespit edilmiştir.



Şekil 3.39. ğtme işlemi uygulanmamış toz karışımının farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi ile elde edilen XRD paternleri. [37]

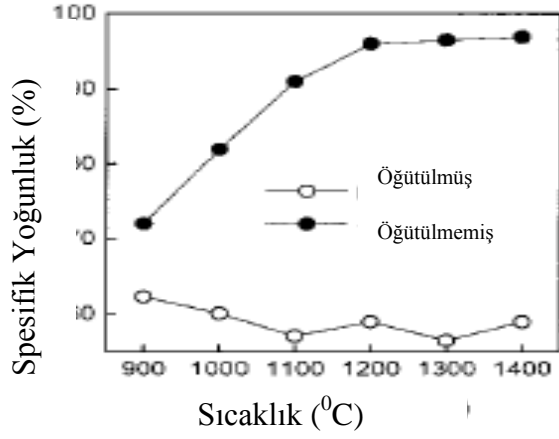
Şekil 3.39'de verilen ğtme işlemi uygulanmadan sinterlenen peletlere karşılık Şekil 3.40'ta 10 saat ğtme işlemi uygulanmış peletlerin farklı sıcaklıklardaki XRD paternleri verilmiştir. ğtme işlemi uygulanmış toz karışımında, müllit fazı oluşumu önemli derecede gelişme göstermiştir. 900⁰C de yalnızca Al₂O₃ fazı tespit edilirken sinterleme öncesinde XRD grafiğinde yer alan WC pikinin kaybolduğu grlmştir. WC'n büyük olasılıkla dekompoze olarak WO₃'e dönüşmüş olacağı ve WO₃'n Al₂O₃ pik şiddetinin yanında zayıf kaldığı belirtilmiştir. Bu da aslında WC miktarının sınırlı bir seviyede olduğunun göstergesi olarak belirtilmiştir. 1000⁰C sıcaklığında müllit fazının baskın hale geldiği, krsitobalit ve Al₂O₃ fazlarının ise minör faz olarak kaldığı tespit edilmiştir. 1200⁰C ve üzerindeki diğer sıcaklıklarda yalnızca müllit fazının var olduğu gösterilmiştir.

ğtme işlemi uygulanmış tozların sinterlenmesi sonucunda, ğtme işlemi uygulanmamış tozların sinterlenmesine göre müllit oluşum sıcaklığının yaklaşık 300⁰C daha az olduğu grlmştir.

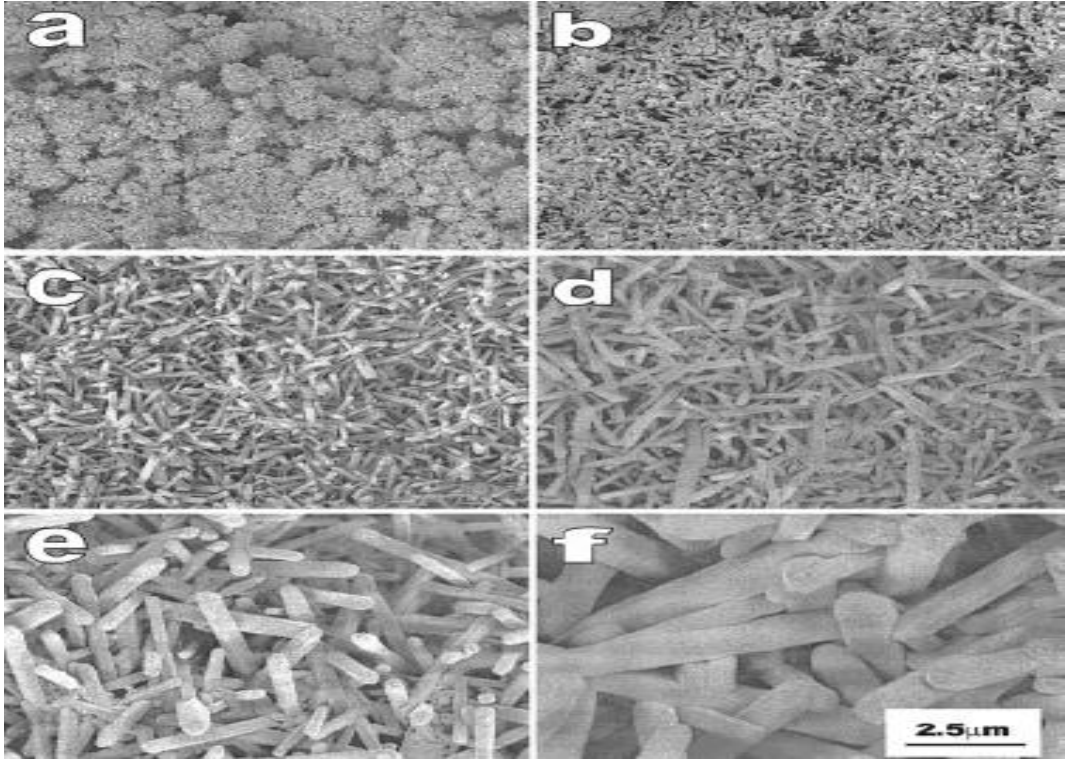


Şekil 3.40. Öğütme işlemi uygulanmış toz karışımının farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi ile elde edilen XRD paternleri. [37]

Yine aynı çalışmada öğütme işlemi uygulanmış ve öğütme işlemi uygulanmamış tozların sıcaklığa bağlı olarak bağıl yoğunlukları ölçülmüştür. Şekil 3.41’de verilen yoğunluk sonuçlarına göre, öğütme işlemi uygulanmamış tozların 900⁰C’den 1200⁰C’ye kadar olan sıcaklık aralığında sıcaklık artışına paralel olarak en yoğun yapıya ulaştığı tespit edilmiştir. Oysaki XRD verilerine göre 1200⁰C sıcaklığında müllit oluşumu yer almamaktadır. Bu durum müllit oluşumundan önce öğütme işlemi uygulanmamış tozların yoğunlaştığını göstermiştir. Bu durumun sebebi olarak da geçici viskoz sinterleme teorisi gösterilmiştir. Öğütme işlemi uygulanmış tozlarda ise, teorik yoğunluk olan yaklaşık %69 görünür yoğunluğa ulaşılabilmektedir. Sonuçları desteklemek adına numunelerin mikroyapı görüntüleri de incelenmiştir. Şekil 3.42’de verilen öğütme işlemi uygulanmış toz karışımının SEM görüntülerinde 900⁰C’den itibaren müllit kristallerinin visker şeklinde büyüyerek geliştiği görülmüştür. Sıcaklıkla birlikte büyüyen visker kristalleri bünyenin genişlemesine sebebiyet vererek yoğunluğu düşürme eğiliminde sonuç göstermiştir.

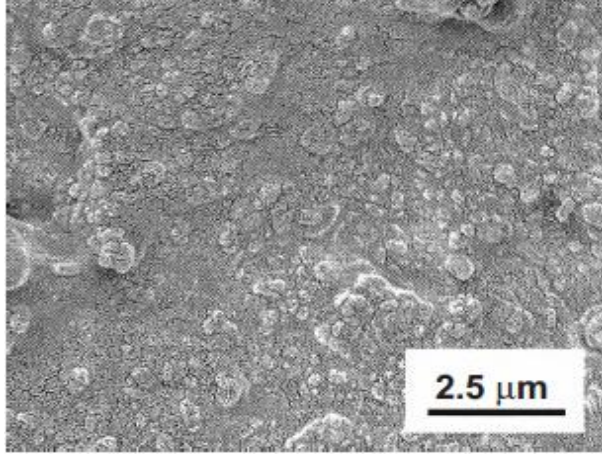


Şekil 3.41. Sinterleme sıcaklığının fonksiyonu olarak müllit numunelerinin görünür yoğunluğu. [37]



Şekil 3.42. Öğütülmüş tozların farklı sıcaklıklarda 4 saat süresince sinterlenmesi sonucu elde edilen SEM görüntüleri. (a) 900°C, (b) 1000°C, (c) 1100°C, (d) 1200°C, (e) 1300°C, (f) 1400°C. [37]

Öğütülmemiş tozun sinterlenmesi ile oluşan morfolojiyi belirlemek için de öğütülmemiş tozlardan oluşan pelet 1200°C 4 saat sinterlenerek SEM ile karakterize edilmiştir. Şekil 3.43'te verilen SEM görüntüsüne göre de eş eksenli kristaller görülmüştür.



Şekil 3.43. 1200⁰C’de 4 saat sinterlenen öğütülmemiş tozun SEM görüntüsü. [37]

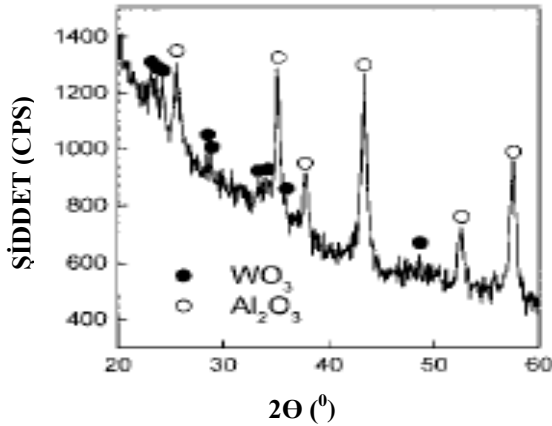
Visker şeklinde büyüyen müllit kristallerinin sıcaklığa bağlı olarak uzunluk ve kalınlıkları incelenerek Çizelge 3.6’de verilmiştir. Tablodaki sonuçlara göre, sıcaklık artışına bağlı olarak müllit gelişiminde hem uzunlukların hem de kalınlıkların arttığı görülmüştür. Ancak visker şeklindeki müllit kristallerinin boyutsal olarak büyümesi kalınlıkları ile kıyaslandığında sıcaklık arttıkça uzunlukların daha fazla arttığı da tespit edilmiştir.

Çizelge 3.6. Farklı sıcaklıklarda oluşan visker kristallerin boyut parametreleri. [37]

Sinterleme Sıcaklığı (⁰ C)	Uzunluk (μm)	Kalınlık (μm)	Boy\En Oranı	Maximum Uzunluk (μm)
900	0.2	0.08	2.5	0.3
1000	0.4	0.12	3.3	0.5
1100	1.8	0.19	9.5	2.1
1200	2.6	0.27	9.6	4.5
1300	3.7	0.36	10.3	5.3
1400	7.3	0.69	10.6	8.4

Tüm incelemeler sonucunda, öğütme işlemi uygulanmış tozların 900⁰C de sinterlenmesiyle nano boyutta visker kristallerin oluştuğu tespit edilmiştir. XRD grafiği incelendiğinde ise yalnız Al₂O₃ fazı varlığı tespit edilmişti. Bu iki sonuç birlikte değerlendirildiğinde, visker kristallerin bu sıcaklıkta Al₂O₃’ten

oluştugu düşünölmüştür. Bu nano boyuttaki Al_2O_3 visker kristalleri yüksek sıcaklıklarda visker müllit oluşumunu harekete geçirdiği öne sürölmüştür. Bu oluşuma $900^{\circ}C$ 'de WC'den dönüşen WO_3 'ünde nano boyutta visker Al_2O_3 'ün oluşumunda etkili olduğu savunulmuştur. Bunu desteklemek amacıyla, Şekil 3.44.'te verilen XRD grafiği verilmiştir. Öğütölmüş toz $700^{\circ}C$ 'de 2 saat kalsine edilerek, WC dekompoze olarak WO_3 'e dönüştüğu görölmüştür. XRD patern sonuçlarına göre de, $700^{\circ}C$ de oluşan WC piki kaybolmuş, yerine WO_3 piki tespit edilmiştir. $900^{\circ}C$ 'de de kaybolan WC'ün WO_3 olarak visker Al_2O_3 şekillenmesine katkı sağladığı ifade edilmiştir. WC tozunun $700^{\circ}C$ 'de sinterlenmesi sonucunda oluşan visker WO_3 kristallerinin iğnemsisi müllit kristallerinin oluşumunu tetiklediği ifade edilirken, $900^{\circ}C$ sıcaklığına çıkıldığında WO_3 'ün nasıl bir mekanizma ile kaybolduğu konusunda detaylı bilgiye yer verilmemiştir. Ayrıca çalışmada öğütme işlemi sırasında Al_2O_3 - SiO_2 toz karışımına, safsızlık olarak karışan WC miktarı hakkında bilgi verilmemiştir. Sinterleme işlemi sonrasında iğnemsisi müllit kristallerinin oluşumunun, öğütme efektine, tane boyutuna ve WC kirliliğne ne kadar bağımlı olduğu hakkında detaylı bilgilere yer verilmemiştir.



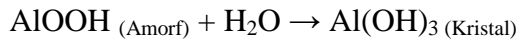
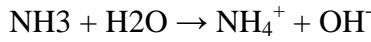
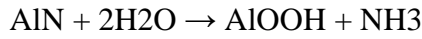
Şekil 3.44. $700^{\circ}C$ 'de 2 saat kalsine edilen toz karışımının XRD paternleri. [38]

3.10.2. Spiral ve Lamelli Morfolojiler

Alüminyum nitrat yüksek ısıl iletkenlik ve düşük termal genleşmeye sahip olması nedeniyle birçok endüstriyel uygulama alanına sahip ilginç bir malzemedir. Ayrıca SiAlON ve benzeri malzemelerin üretiminde çöktürücü malzeme olarak kullanılmaktadır. Alüminyum nitür sulu ortamda yüksek

reaktiviteye sahip olduğundan üretim sürecinde problem yaratmaktadır. Bu nedenle sulu sistemlerde AlN ile çalışıldığında organik dağıtıcı sıvılar ya da yüzeyi işlem görmüş AlN kullanılmaktadır [39-41]. Bununla birlikte Kosmac ve arkadaşları [41] alüminyum nitrürün bir çok üretim sürecinde istenmeyen bu özelliğini kompleks şekilli seramiklerin üretiminde bir avantaj olarak kullanmışlardır. Yeni bir şekillendirme yöntemi olan hidrotermal yöntemle katılaştırmanın (HAS) kullanıldığı bu proseste AlN tozu çöktürücü malzeme olarak seramik süspansiyonlarına düşük miktarlarda ilave edilmektedir.

AlN tozunun oda sıcaklığında su ile hidrolizindeki reaksiyon basamakları ve reaksiyon ürünleri aşağıda görülmektedir [42].



AlN tozunun su ile hidrolizinde ilk olarak oluşan amorf alüminyum hidroksit (pseudo boehmite, AlOOH) ilerleyen reaksiyon basamaklarında tekrar kristallenerek bayerite ($\text{Al}(\text{OH})_3$) dönüşmektedir [43]. AlN hidroliz reaksiyonunun kinetiği Levenspiel tarafından reaksiyona girmeyen boşluk “unreacted core” modeli kullanılarak tanımlanmış ve oluşan ürün tabakası/reaksiyona girmeyen boşluk arayüzeyi arasındaki kimyasal reaksiyonun, hızı kontrol eden reaksiyon basamağı olduğu düşünülmüştür. Bu modelde, AlN hidrasyonunda çözünme ve tekrar kristalizasyon prosesi alüminyum hidroksit jellerin kristalizasyonu ile benzerlik göstermektedir. Amorf boehmit’ten kristalin bayerit faz dönüşüm mekanizması pseudo boehmetin çözünmesi ve devamında bayerite kristalizasyonu ile açıklanmaktadır. Alüminyum hidroksit jellerin kristalizasyonundan farklı olarak, AlN toz hidrasyonu sırasında hidratizealüminyum oksit oluşumu sabit koşullarda her zaman gözlenmemektedir. Reaksiyon kinetiği, reaksiyon ürün ve morfolojisi sıcaklık ve pH’a bağlı olarak değişir. Hidroliz sırasında amonyak oluşumuna bağlı olarak çözelti PH değeri dengeye gelinceye kadar artar. Ayrıca, reaksiyonun ekzotermik bir reaksiyon

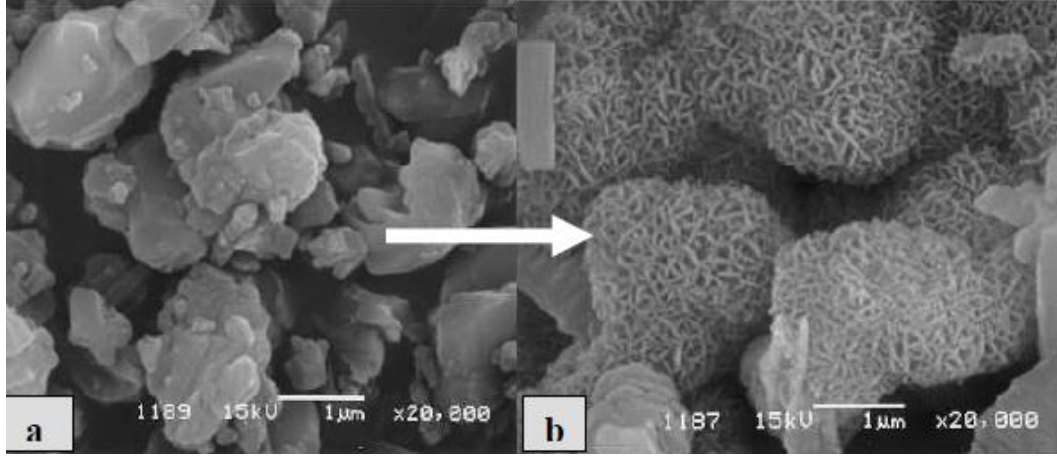
olması nedeniyle prosesin başlaması ile birlikte çözelti sıcaklığı da artmaya başlar [44].

Yoldaş ve ark. [45] tarafından yapılan çalışmalarda alkali oksitlerin hidrolizi ve bayerit dönüşümleri iki farklı sıcaklıkta incelenmiştir. Oda sıcaklığında hazırlanan alimüna jellerin yüksek sıcaklıklarda (~80oC) bayerit formuna dönüşmediği gözlenmiştir.

Svedberg ve ark. [46] alüminyum nitrür sulu çözeltisine 85⁰C'de 1 saat ısıtım işlemi uygulanarak AlN korozyon davranışını farklı pH değerlerinde (5, 8, 11, 14) incelemiştir. XRD sonuçlarına göre bütün pH değerlerinde değişen oranlarda pseudo boehmite ve bayerite/gibsite fazları görülmüştür. Çalışmaya göre, 5,5-8 pH aralığında AlN korozyon hızının minimum olduğu ve reaksiyon ürünlerinin çözünürlüğünün çok düşük olması nedeniyle AlN tozları yüzeylerinde kalarak bariyer bir tabaka oluşturduğu söylenebilmektedir. Reaksiyon ürünleri çözünürlüğünün yüksek olduğu 9,5-12 pH aralığında ise korozyon hızının arttığı belirlenmiştir.

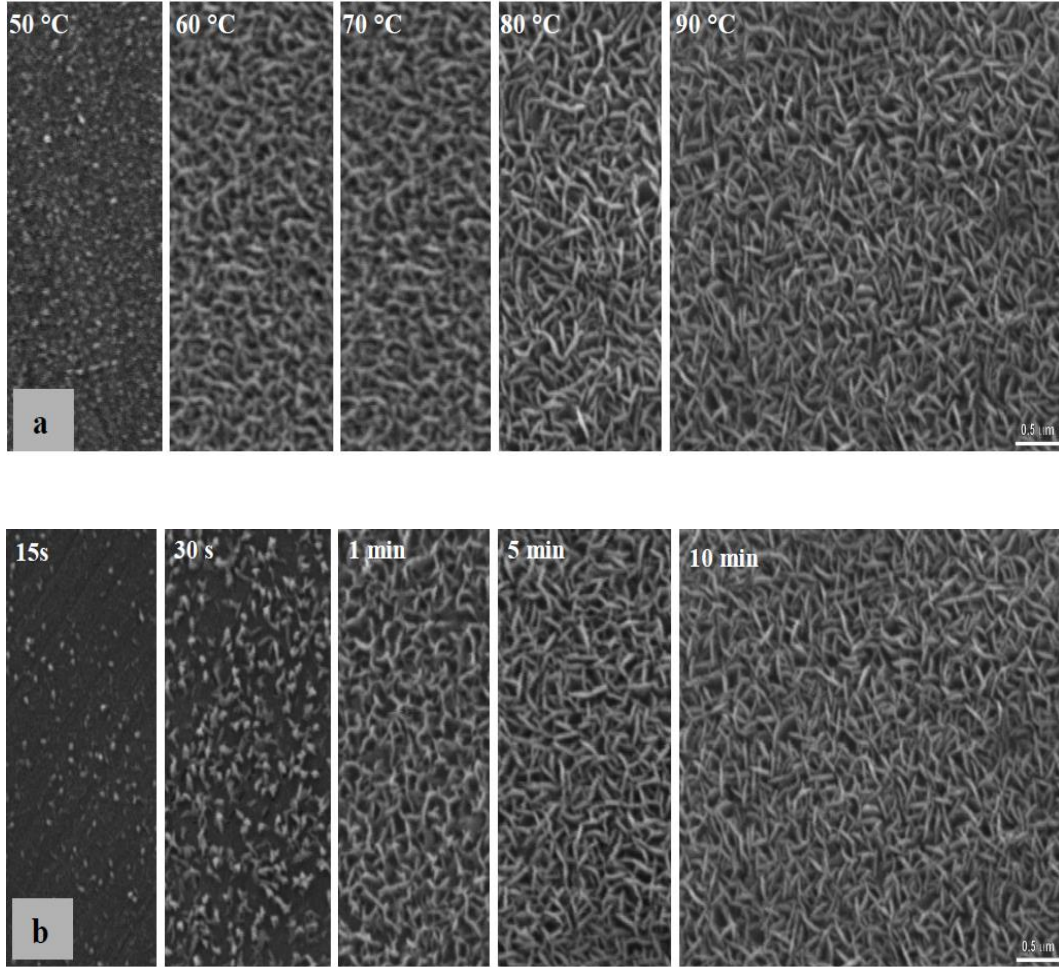
Fukumoto ve ark. [47] AlN tozu hidroliz davranışını farklı katı konsantrasyonlarında ve oda sıcaklığından 100⁰ C'ye kadar farklı sıcaklıklarda incelemiştir. Çalışmada özellikle pH değerinin maksimum değere ulaştığı noktaya kadar olan hidroliz reaksiyonunun başlangıç aşaması üzerinde durulmuştur. Hidroliz reaksiyonu davranışının yaklaşık 78⁰ C'den itibaren değiştiği gözlenmiştir. 78⁰ C'den düşük sıcaklıklarda ağırlıklı olarak kristalin bayerit fazı görülürken, daha yüksek sıcaklıklarda ise kristalin boehmit fazının görüldüğü belirlenmiştir.

Kosmac ve ark. [41] ise yaptıkları çalışmalarda kristalin faz oluşumu ve morfolojideki değişimleri hidroliz sıcaklığı ve süresine bağlı olarak incelemiştir. HAS şekillendirme prosesinde, AlN ilavelerinin hidroliz sıcaklığına bağlı değişimini incelerken, reaksiyon sırasında oluşan boehmit toz morfolojisi ilgilerini çekmiştir (Şekil 3.45).



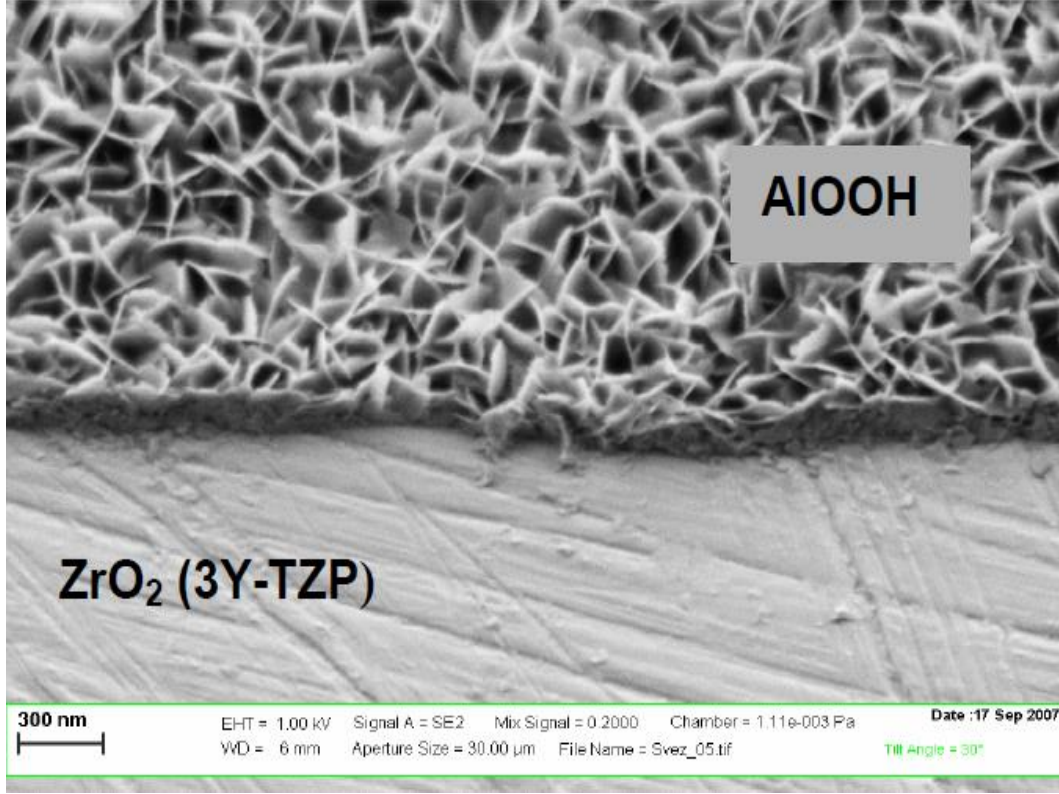
Şekil 3.45. (a) AlN başlangıç tozları, (b) hidroliz sonrası toz morfolojileri SEM görüntüsü [41].

Yapılan çalışmalar sonucunda AlN hidrolizi sırasında sıcaklık, pH ve bekleme süresine bağlı olarak ilk olarak oluşan amorf alüminyum hidroksitin (pseudo boehmite, AlOOH) ilerleyen reaksiyon basamaklarında bir kısmının kristalin bayerit'e ($\text{Al}(\text{OH})_3$) dönüşürken, bir kısmının kristalin boehmit fazına dönüştüğü gözlenmiştir. Bayerit'e dönüşümü çözünme- tekrar kristallenme, amorf boehmit kristalin boehmit dönüşümü ise ($\text{AlOOH}_{(\text{Amorf})} \rightarrow \text{AlOOH}_{(\text{Kristal})}$) çözünme-çökme mekanizması ile açıklanmaktadır. Bayerit/boehmit oranıhidratasyon sıcaklığı ve reaksiyon süresine bağlı olarak değişmektedir. %3 AlN sulu süspansiyonunda değişen sıcaklık ve bekleme sürelerinde daldırma yöntemi ile yapılan zirkon altlık üzerine yapılan yüzey kaplamalarının SEM görüntüleri Şekil 3.46'da verilmektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde kristalin boehmit çökmesinin 80-90⁰ C sıcaklık aralığında ve 5-10 dk. bekleme sürelerinde homojen bir şekilde oluştuğu görülmektedir [48].



Şekil 3.46. Değişen hidroliz (a) sıcaklığına ve (b) süresine bağlı olarak değişen kristalin boehmit morfolojisinin SEM görüntüsü [41].

$\text{AlOOH}(\text{amorph}) \rightarrow \text{AlOOH}(\text{kristal})$ dönüşümü çözünme-heterojen çekirdeklenme gelişim prosesi ile 240 nm kalınlığında nano yapılı boehmit filmler Y-TZP zirkonya altlık üzerinde oluşturulmuştur. SEM görüntülerinde görüldüğü gibi boehmit filmler nano boyutta lamelli yapıda olup, yüzey üzerinde düzenli aralıklarla tekrar etmektedir, fakat altlık malzemeye zayıf tutunma göstermektedir. 900-1200⁰ C sıcaklık aralığında yapılan ısıl işlem ile morfoloji bozulmadan hidroksit kristalleri alüminaya dönüştürülmüş ve filmin kuvvetli bağlar ile altlıkmalzemeye tutunması Şekil 3.47’de gösterildiği gibi sağlanmıştır [48].



Şekil 3.47. Zirkonya üzerindeki boehmite (AlOOH) kaplamanın SEM görüntüsü [57].

Literatürde yer alan hidrofobik ve süperhidrofobik yüzey üretimlerini incelediğimizde, süperhidrofobik yüzey üretebilmek için iki parametrenin gerekli olduğunu söyleyebiliriz. İlki, yüzey enerjisi düşük bir yüzeyi pürüzlü hale getirmektir. İkincisi ise, pürüzlü bir yüzeyi, yüzey enerjisi düşük bir polimer ile modifiye etmekten geçmektedir. Süperhidrofobik seramik yüzeylerin geliştirilmesi için hazırlanan bu tez çalışmasında, inorganik malzemeler ile mikro ve nano olmak üzere iki ölçekli süperhidrofobik yüzey morfolojilerinin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Süperhidrofobik yüzey üretimi için uygun görülen morfojiye sahip inorganik yüzeyler hidrofobik solüsyon ile kaplanacaktır. Literatür çalışmalarında örneklerine yer verilen farklı amaçlar için kullanılan birkaç mikron ve nano boyutlu toz çalışmalardan elde edilen veriler doğrultusunda AlN, jibsit, böhmit ve müllit kristallerinin oluşturacağı morfolojilerin süperhidrofobik yüzey eldesinde kullanma potansiyelinin olabileceği düşünülerek farklı yüzey morfolojileri oluşturulmuştur.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

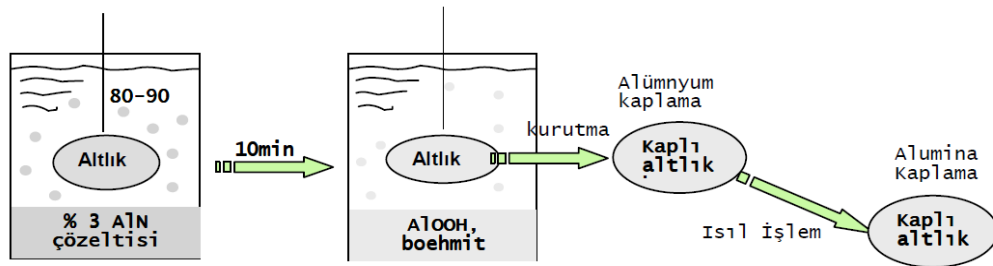
4.1. AlN Tozları ile Oluşturulan Yüzey Morfolojileri

Literatür kısmında özelliklerini saydığımız AlN tozları ile süperhidrofobik seramik yüzeylerin üretimi için üç farklı grupta denemeler yapılmıştır. Bunlar sırasıyla,

1. AlN Tozlarının Hidrotasyonu ile Oluşturulan Kaplamalar
2. AlN Tozlarının Alkol Ortamında Hazırlanması ile Oluşturulan Kaplamalar
3. AlN Tozlarının Oksidasyonu ile Oluşturulan Kaplamalar'dır.

4.1.1. AlN Tozlarının Hidratasyonu ile Oluşturulan Kaplamalar

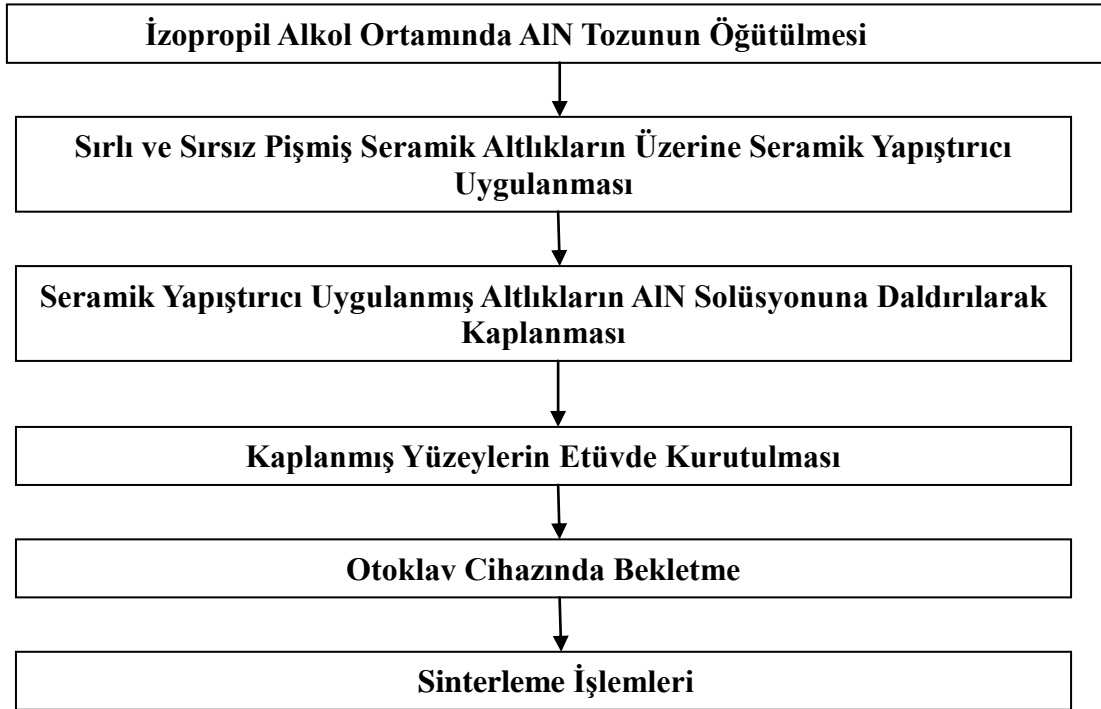
AlN tozlarının hidratasyonu ile seramik altlıklar üzerinde lamelli yapıdaki boehmit kristallerinin oluşturulması amaçlanmıştır. Bunun için Şekil 4.1'de yer alan deney düzeneği ile seramik altlıklar üzerinde AlN tozları ile morfolojiler oluşturulmaya çalışılmıştır. Öncelikle iki kademeli morfoloji oluşturmak için seramik altlıklar üzerine porselen karo granüller püskürtme yöntemiyle kaplanmıştır. Ardından bu yüzeyler Şekil 4.1'deki deney düzeneği kullanılarak, AlN tozlarının 90°C 'de hidratasyona uğrattığı ortamda 10 dakika süresince bekletilmiştir. Yine aynı deney düzeneğinde sırlı ve sırsız pişmiş seramik altlıklar 90°C sıcaklığında AlN tozlarının hidrotasyona uğrattığı ortamda 10 dakika süresince bekletilmiştir.



Şekil 4.1. AlN tozlarının hidrotasyonunun gerçekleştirildiği deney düzeneğinin şematik gösterimi.

4.1.2. AlN Tozlarının Alkol Ortamında Ögütülerek Hazırlanması ile Oluşturulan Kaplamalar

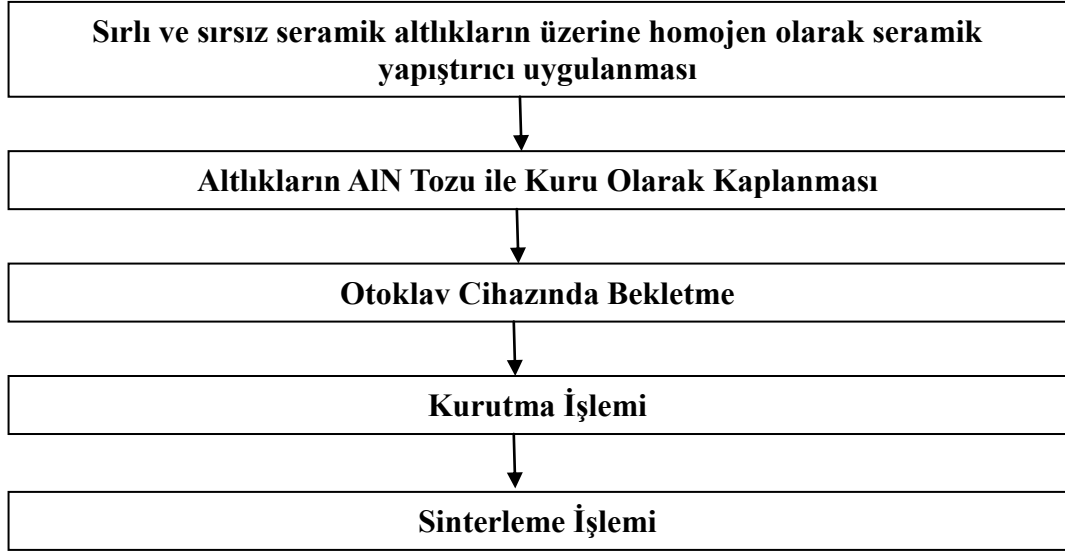
Şekil 4.2'deki deney düzeneği kullanılarak gerçekleştirilen diğer bir denemede ise, öncelikle AlN tozu izopropil alkol içerisinde %10 AlN katı konsantrasyonu oluşturacak şekilde hazırlanmış ve ardından karışım 200 rpm döndürme hızında 45 dk. süreyle ögütülmüştür. Bu %10'luk AlN katı konsantrasyonu içeren süspansiyonunun içerisinde yüzeylerine seramik yapıştırıcı uygulanmış sırlı ve sırsız seramik altlıklar daldırılarak kaplama yapılmıştır. Kaplanan altlıklar otoklav cihazında 1bar basınçta 1 saat süre ile bekletilmişlerdir. Buharlı basınç etkisiyle AlN tanelerinin su ile reaksiyona girerek lamelli yapıların oluşturulması hedeflenmiştir. Son aşama olarak da altlıklar sinterlenerek AlN tanelerinin yüzeye tutunmaları sağlanmıştır.



Şekil 4.2. AlN tanelerinin otoklav cihazı kullanılarak oluşturdukları kaplamanın deney düzeneği.

Şekil 4.3'teki proses akış şeması gösterilen yöntem ile de, sırlı ve sırsız seramik sağlık gereçleri altlıklarına homojen olarak sürülmüş sıvı yapıştırıcı fiksatif üzerine AlN tozları 150 µm'lik elekten geçirilerek kaplanmıştır. İstenilen morfolojiye ulaşmak için de AlN kaplı altlıklar 1 bar basınçta 1 saat otoklav

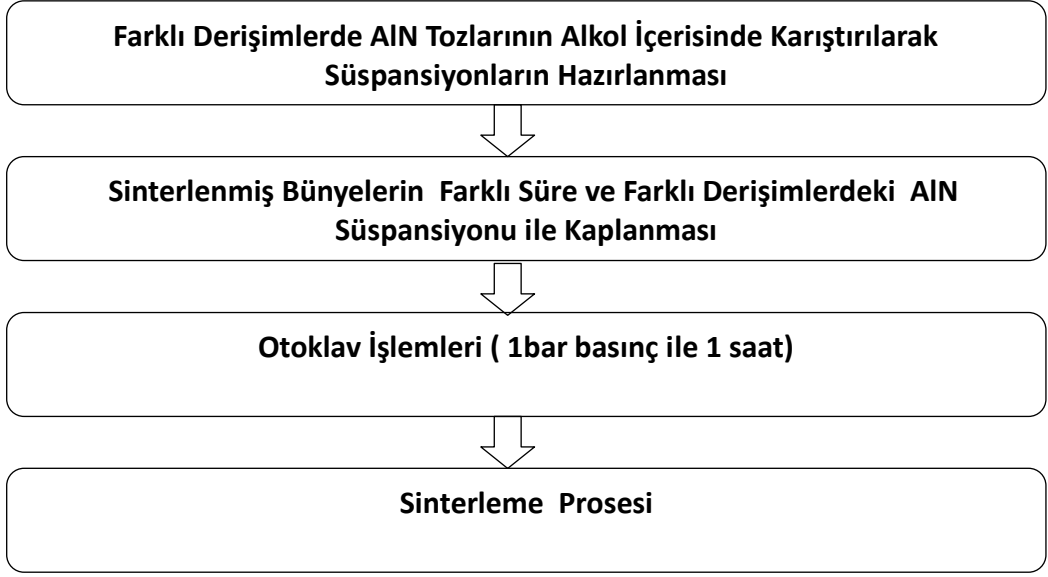
cihazında bekletilmişlerdir. Etüvde kurutulan AlN kaplı altlıklara daha sonra yüzeye tutunmalarının sağlanması için 1150⁰C tepe sıcaklığında 10 dk. süre ile ısıtma işlemi uygulanmıştır.



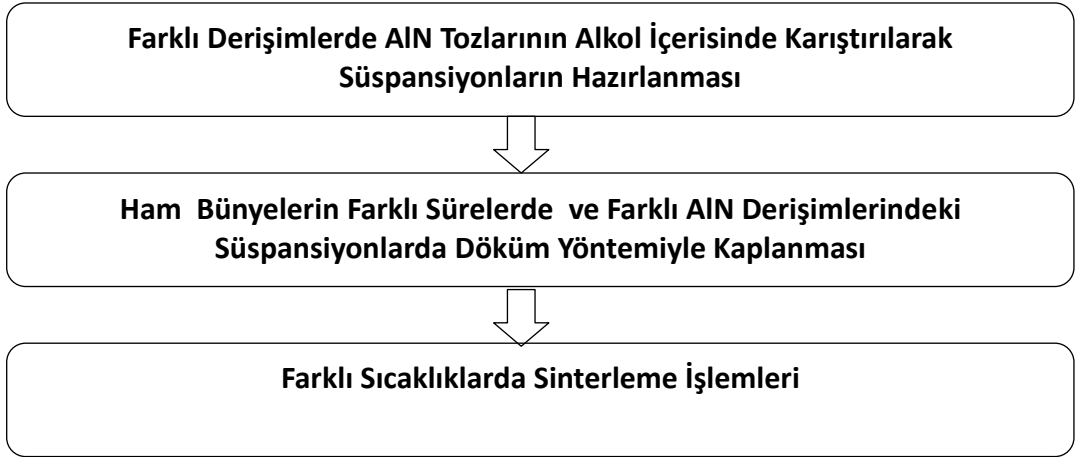
Şekil 4.3. AlN tanelerinin toz olarak yüzeye kaplanması prosesi.

4.1.3. AlN Tozlarının Oksidasyonu ile Oluşturulan Kaplamalar

AlN tozu ile yapılan diğer bir denemede ise; poroz seramik sağlık gereçleri ürünlerinde, farklı AlN konsantrasyonları, farklı kaplama süreleri ve farklı kaplama yöntemleri uygulanarak denemeler yapılmıştır. AlN tozlarının oksidasyonu sonucu seramik yüzeylerde oluşturulması istenen morfolojiler için Şekil 4.4 ve Şekil4.5'teki proses akışları kullanılmıştır.



Şekil 4.4. AIN tozlarının FC bünyelere kaplanması işlemlerinde kullanılan proses akışının şematik gösterimi.



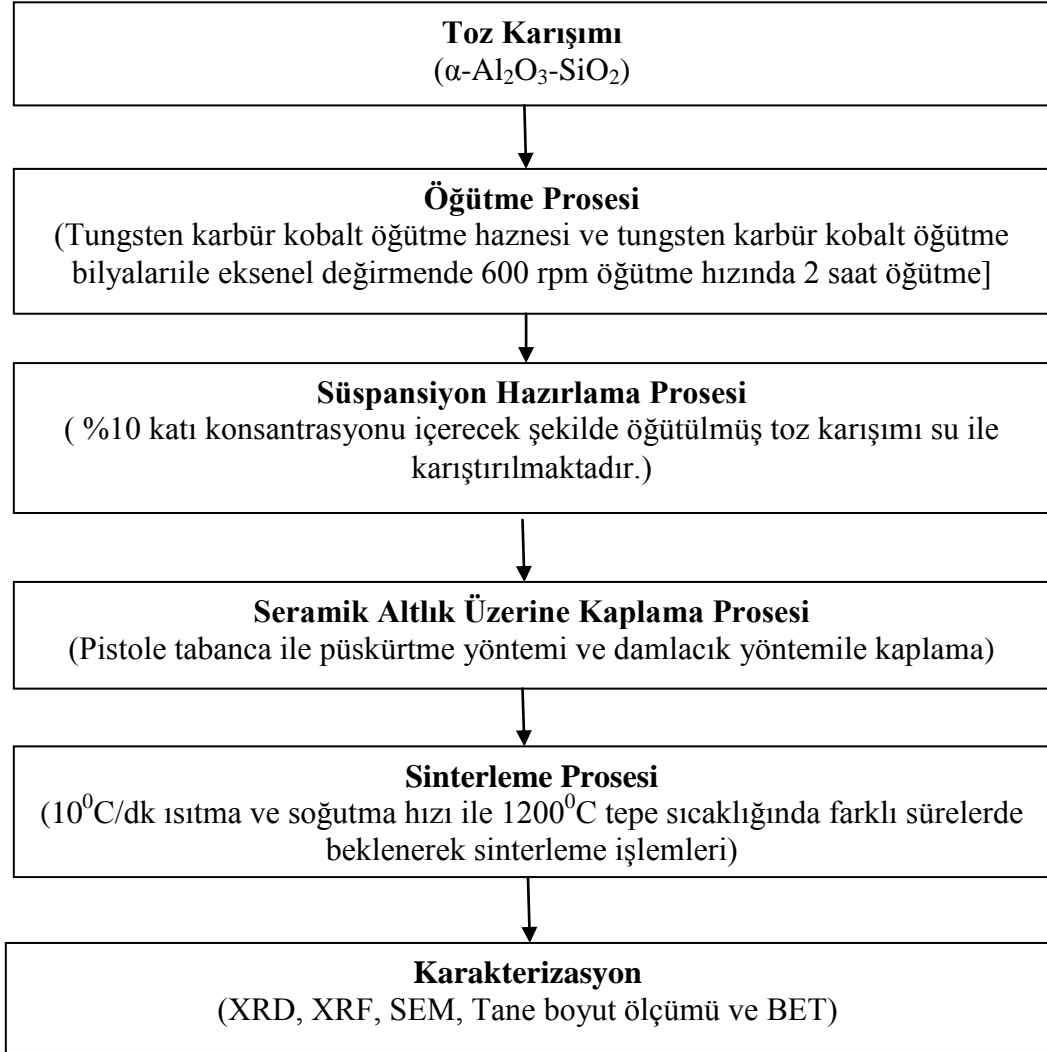
Şekil 4.5. AIN tozlarının Ham VT ve FC bünyelere kaplanması işlemlerinde kullanılan proses akışının şematik gösterimi.

4.2. Gibsit Mineralinin Kalsinasyonunda Sonunda elde Edilen Boehmit Kristalleri ile Oluşturulan Yüzey Morfolojileri

Gibsit ($\text{Al}(\text{OH})_3$) tozlarının kalsinasyonu ile oluşan küresel $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ kristallerin süperhidrofobik yüzey üretimi için uygun olabileceği düşünülerek bu kristaller ile yeni bir yüzey morfolojisi oluşturulmuştur. Bunun için öncelikle gibsit tozları 250°C sıcaklığında 1 saat süre ile kalsine edilmiştir. Kalsine olan tozlar izopropil alkol içerisinde 200 rpm döndürme hızında 30 dakika süreyle karıştırılmıştır. Karıştırma işleminin ardından %10 katı içeriği bulunan alkol süspansiyonu damlacık metodu ile seramik altlıkların üzerine kaplanmıştır. Kaplama işleminin ardından altlıklar 1200°C sıcaklığında 15 dakika süreyle sinterlenmişlerdir. Seramik altlık üzerinde oluşturulan morfoloji SEM ile incelenmiştir. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ kristalleri ile oluşturulan bu morfolojinin su iticilik davranışı gonyometre cihazı ile temas açısı ölçümlere incelenmiştir.

4.3. İğnemsli Müllit Kristalleri ile Süperhidrofobik Yüzey Morfolojisi Oluşturma Çalışmaları

Literatürde yer alan anizotropik müllit oluşturma çalışmalarının sonucundan yola çıkarak anizotropik yapıda ve düşük sıcaklıklarda elde edilebilecek nano veya birkaç mikron boyutundaki iğnemsli müllit kristalleri ile lotus yapısına benzer bir morfoloji üretilebileceği düşünülmüştür. İğnemsli müllit kristalleri ile süperhidrofobik yüzey morfolojisi oluşturabilmek için Şekil 4.6'da yer alan proses akışı kullanılmıştır.



Şekil 4.6. İğnemsiz müllit kristalleri ile süperhidrofobik yüzey oluşturmak için kullanılan proses akış şeması.

4.4. Geliştirilen Yüzeylerin Karakterizasyonu

4.4.1. XRD Analizleri

X-ışınları difraktometresi (XRD, Rigaku-Ring 2200) kullanılarak AlN, alümina, silika, müllit ve gipsit tozlarının faz analizleri gerçekleştirilmiştir. Yine seramik altlık üzerine kaplanan bu tozlar sinterleme işleminin ardından XRD ile oluşan fazlar incelenmiştir. Yapılan tüm denemelerin XRD çekimlerinde 20° - 70° ve $2^{\circ}\theta/\text{dk}$ tarama hızı kullanılmıştır.

4.4.2. SEM ve EDX Analizleri

Üretilen tozların morfolojisini görüntülemek amacıyla Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM, Zeiss Supra V50 ve Zeiss Evo 50EP) kullanılmıştır. Tozların mikro yapı incelemeleri sırasında, tozlar numune tutucuya karbon bant ile yapıştırılıp ve iletkenliğin sağlanabilmesi için kaplama cihazında 55 saniye altın ile kaplanmıştır. Seramik altlıkların üzerine kaplanmış tozların morfolojilerinin incelenmesi sırasında da, plakadan bir parça kesilerek kaplama cihazında 55 saniye altın ile kaplanmıştır. İletkenliğin sağlanması için altın ile kaplı seramik numune karbon bant ile numune tutucuya yapıştırılarak mikroskoptaki haznesine tutturularak mikro yapı incelemeleri yapılmıştır.

4.4.3. Temas Açısı Ölçümleri

Kaplama yapılan yüzeylerin temas açıları gonyometre ölçüm tekniği kullanılarak yapılmıştır. Gonyometrenin temeli damlacık profillerinin analizine dayanır. Temas açısı katı yüzey ve üzerinde oluşturulan damlacığın şeklinin arasındaki açının tanjantı ölçülerek bulunmaktadır. Tipik bir gonyometre cihazı; ışık kaynağı, numune tutucu, lens ve imaj-resim yakalayıcıdan ibarettir. Çalışmada temas açısı ölçümleri sessile drop yöntemi kullanılarak Krüs DSA-10 modelindeki Gonyometre cihazı kullanılarak belirlenmiştir.

4.4.4. BET Yüzey Alanı Analizleri

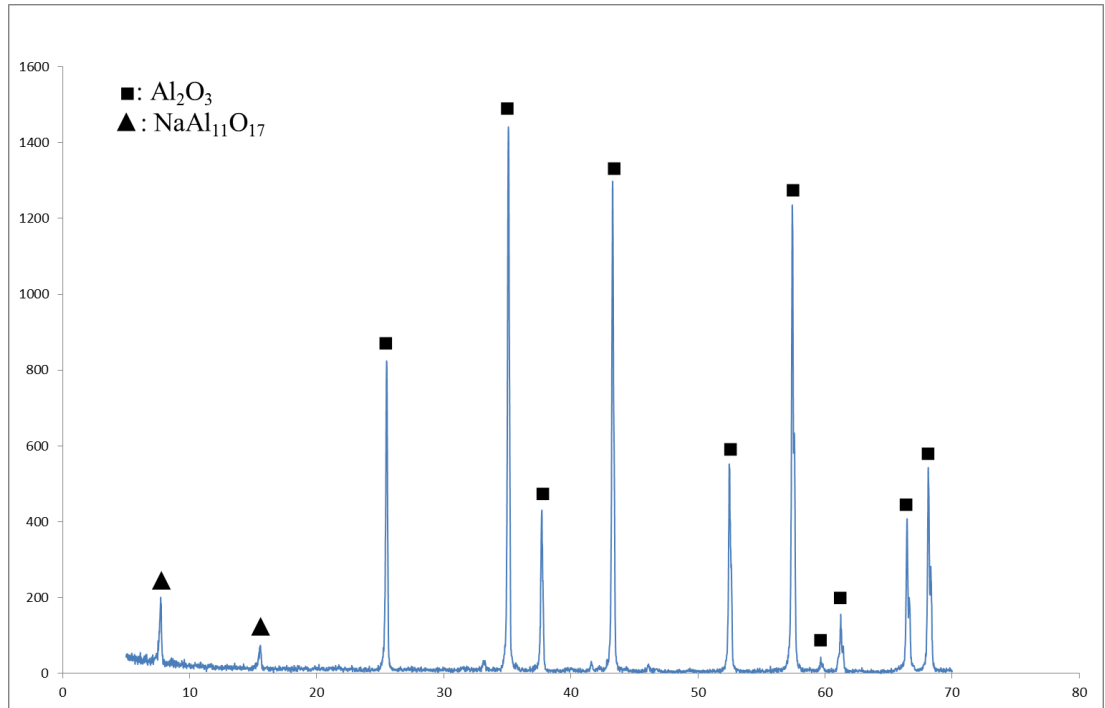
BET cihazı toz veya yığınsal numunelerde yüzey alanı ölçümleri ile nano, mezo ve makro por boyutu ve por boyut dağılımı analizlerinde kullanılmaktadır. Ölçüm, katı maddelerin yüzey enerjileri nedeni ile atmosferdeki gaz moleküllerini adsorplama prensibi üzerine kuruludur. Cihaz, numune yüzeyini tek bir moleküler tabaka kaplamak için gerekli gaz miktarını tayin etmekte ve Brunauer, Emmett ve Teller (BET) teorisini kullanarak yüzey alanını hesaplamaktadır. Tez çalışmaları sırasında, Nova 2200e series BET cihazı ile yüzey alanı analizleri yapılmıştır.

4.4.5. Tane Boyut Dağılımı Analizleri

Tez çalışmaları sırasında tane boyut ölçümleri, Malvern-2000 cihazı ile yapılmıştır. Cihazın sulu haznesinin içerisine cihaz tarafından belirlenen ölçekte toz ilavesi yapılmıştır. Ardından lazer difraktrometresi ile çalışan cihaz askıdaki partiküllerin tane boyutlarını belirlemektedir.

4.5. Kullanılan Hammaddeler

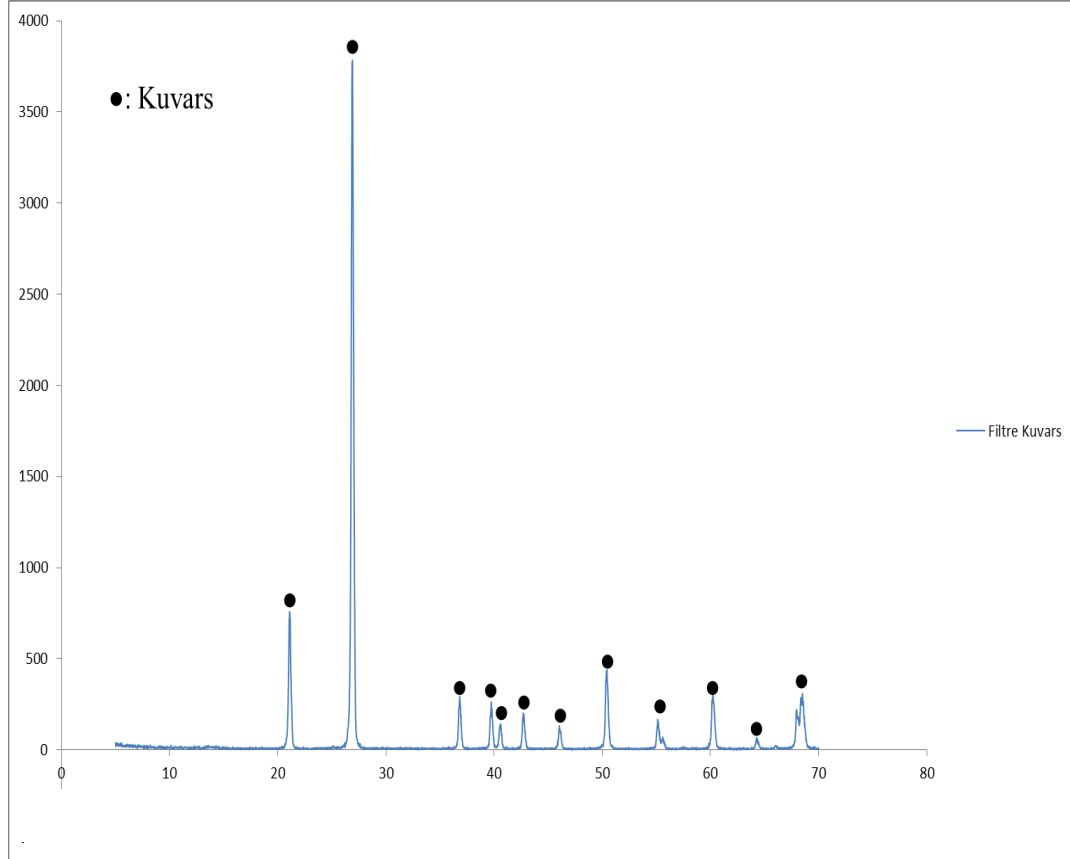
Bu tez çalışmasında süperhidrofobik yüzey morfolojileri üretebilmek için AlN, müllit kristalleri ile süperhidrofobik morfoloji üretimi için; α -alümina, amorf silika, kuvars kullanılmıştır. Bu hammaddelerin minerolojik analiz sonuçlarına Şekil 4.7, Şekil 4.8, Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da, kimyasal analiz sonuçlarına ise, Çizelge 4.2, Çizelge 4.3, Çizelge 4.4'te verilmektedir. Kullanılan hammaddelerin tane boyut dağılımları Çizelge 4.5'te verilmektedir.



Şekil 4.7. Alüminanın XRD Paternleri.

Çizelge 4.2. Alüminanın Kimyasal Analiz Sonuçları.

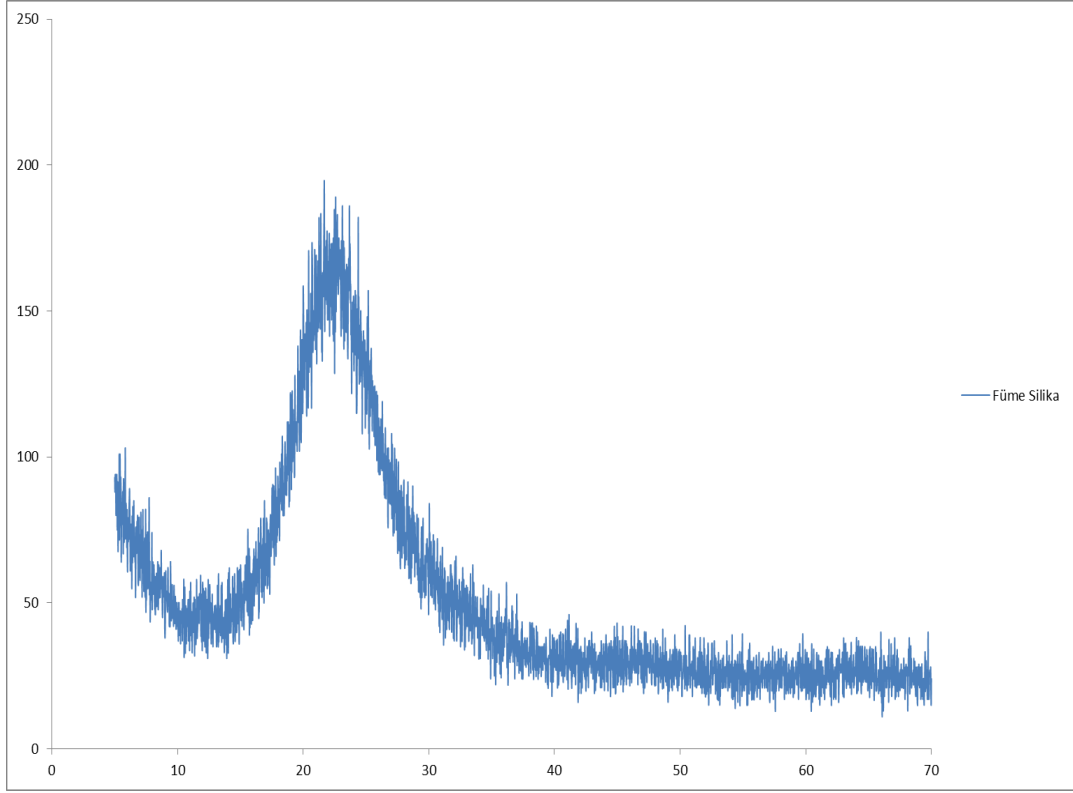
No	Bileşen	Sonuçlar	Birim
1	Na ₂ O	0,2318	Kütlece %
2	Al ₂ O ₃	99,3552	Kütlece %
3	SiO ₂	0,1097	Kütlece %
4	CaO	0,0827	Kütlece %
5	Fe ₂ O ₃	0,1366	Kütlece %
6	A.Z.	0,0840	Kütlece %



Şekil 4.8. Filtre Kuvarsın XRD Paternleri

Çizelge 4.3. Filtre Kuvarsın Kimyasal Analiz Sonuçları.

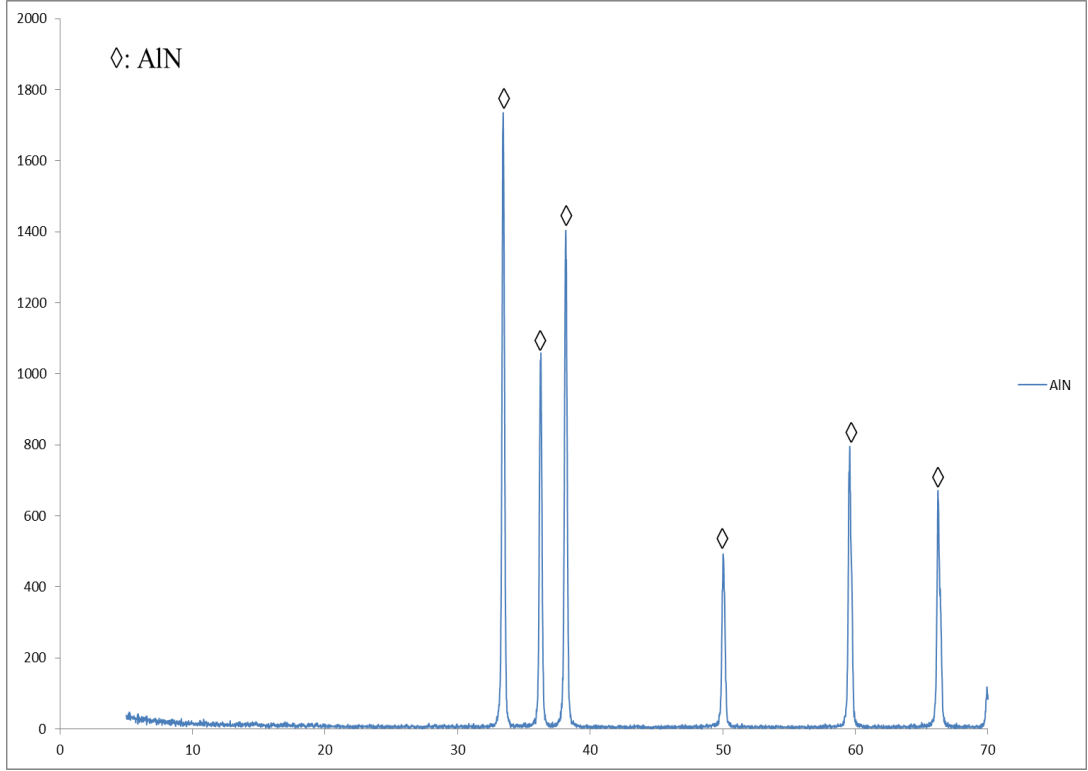
No	Bileşen	Sonuçlar	Birim
1	Na ₂ O	0,0416	Kütlece %
2	Al ₂ O ₃	0,9964	Kütlece %
3	SiO ₂	98,6401	Kütlece %
4	CaO	0,1188	Kütlece %
5	Fe ₂ O ₃	0,1711	Kütlece %
6	A.Z.	0,0320	Kütlece %



Şekil 4.9. Kolloidal Silikanın XRD Paternleri.

Çizelge 4.4. Kolloidal Silikanın Kimyasal Analiz Sonuçları.

No	Bileşen	Sonuçlar	Birim
1	Na ₂ O	1,1564	Kütlece %
2	MgO	0,0658	Kütlece %
3	Al ₂ O ₃	1,2107	Kütlece %
4	SiO ₂	95,6750	Kütlece %
5	SO ₃	0,4776	Kütlece %
6	K ₂ O	0,0370	Kütlece %
7	CaO	0,1301	Kütlece %
8	Fe ₂ O ₃	0,2246	Kütlece %
9	BaO	0,2208	Kütlece %
10	A.Z.	0,8020	Kütlece %



Şekil 4.10. Alüminyum Nitrür'ün XRD Paternleri.

Çizelge 4.5. Hammaddelerin Tane Boyut Değerleri.

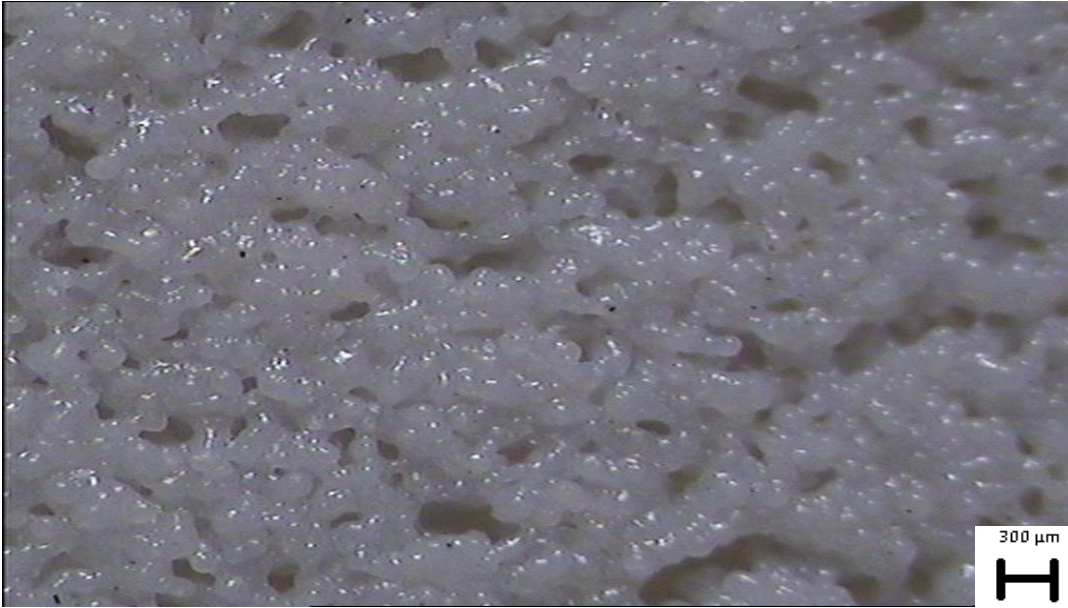
Hammadde	d (0.1) μm	d (0.5) μm	d (0.9) μm
Alümina	3.110	6.949	13.251
Kolloidal Silika	7.116	14.819	28.998
Filtre Kuvars	2.416	5.956	15.500
Alüminyum Nitrür	1.814	3.542	7.845

5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

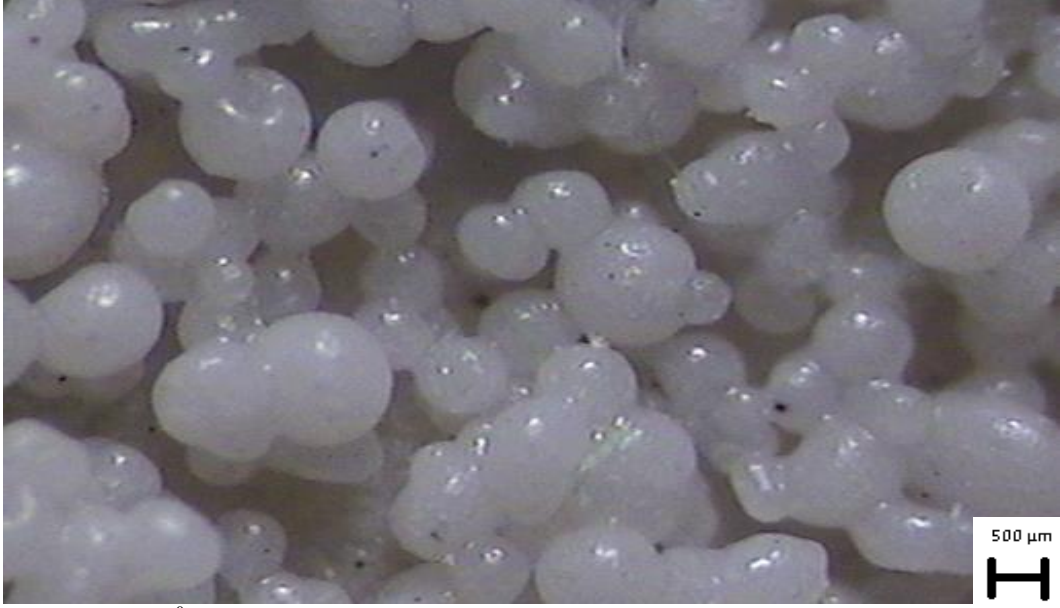
5.1. AlN Tozları ile Oluşturulan Yüzeyler

5.1.1. AlN Tozlarının Hidrotasyonu ile Oluşturulan Kaplamalar

Porselen karo granülleri ile kaplı altlık malzemelerinin morfolojisini ve uygun sinterleme sıcaklığını belirlemek amacıyla yüzey morfolojileri optik mikroskobu ile incelenmiştir. Şekil 5.1’de 1210⁰C de, Şekil 5.2’de ise 1190⁰C de seramik altlık ile birlikte sinterlenen porselen karo granüllerin optik mikroskop görüntüleri verilmiştir. Granüllerin morfolojisi incelendiğinde 1190⁰C de sinterlemenin yüzeye tutunma için yeterli olduğu ve istenilen makro morfolojiyi yaratmak için granüllerin şekillerini kaybetmeden kaldıkları görülmektedir. 1200⁰C’de sinterlenen granüller, camsı fazın vizkozitesinin azalmasından dolayı morfolojisini önemli oranda kaybettiği görülmüştür.

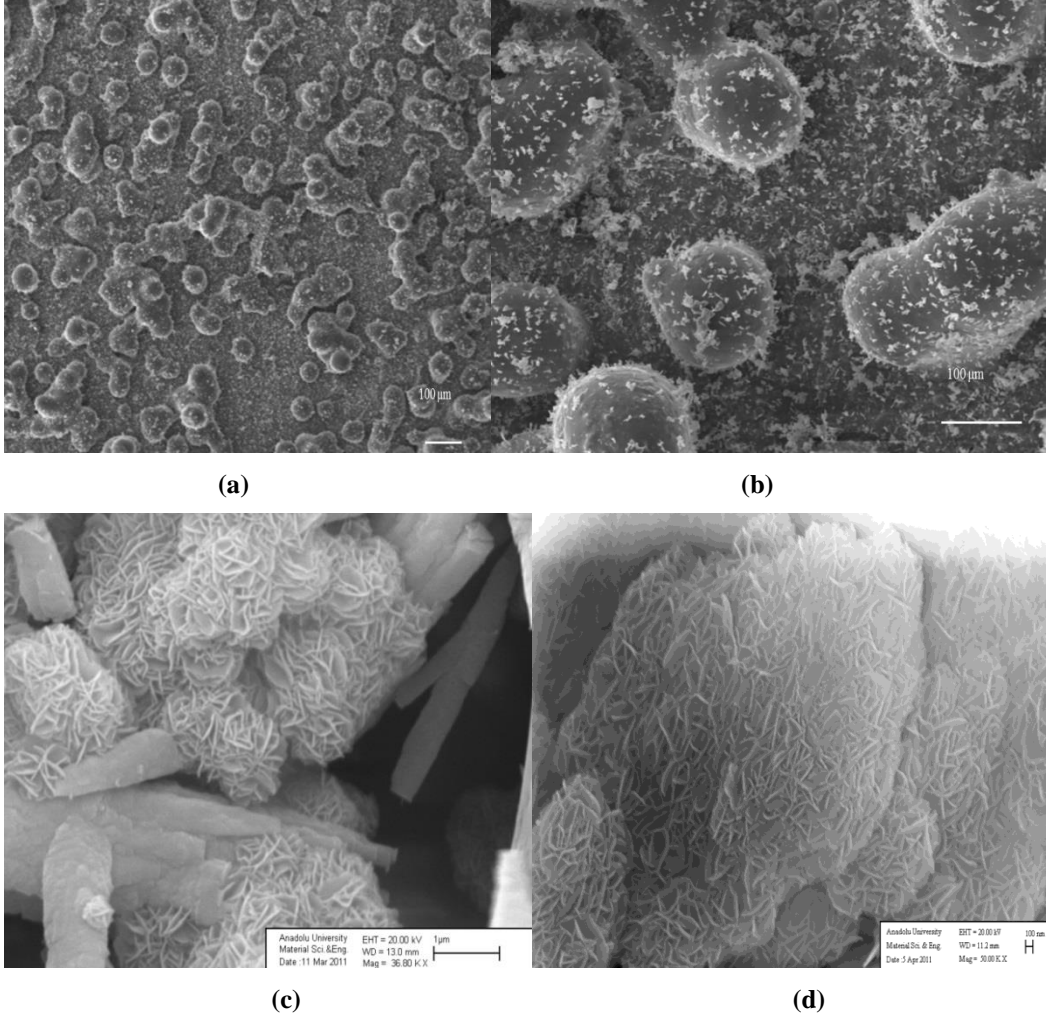


Şekil 5.1. 1210⁰C’de sinterlenen seramik altlık üzerindeki porselen karo granüllerin optik mikroskop görüntüsü.



Şekil 5.2. 1190°C’de sinterlenen seramik altlık üzerindeki porselen karo granüllerin optik mikroskop görüntüsü.

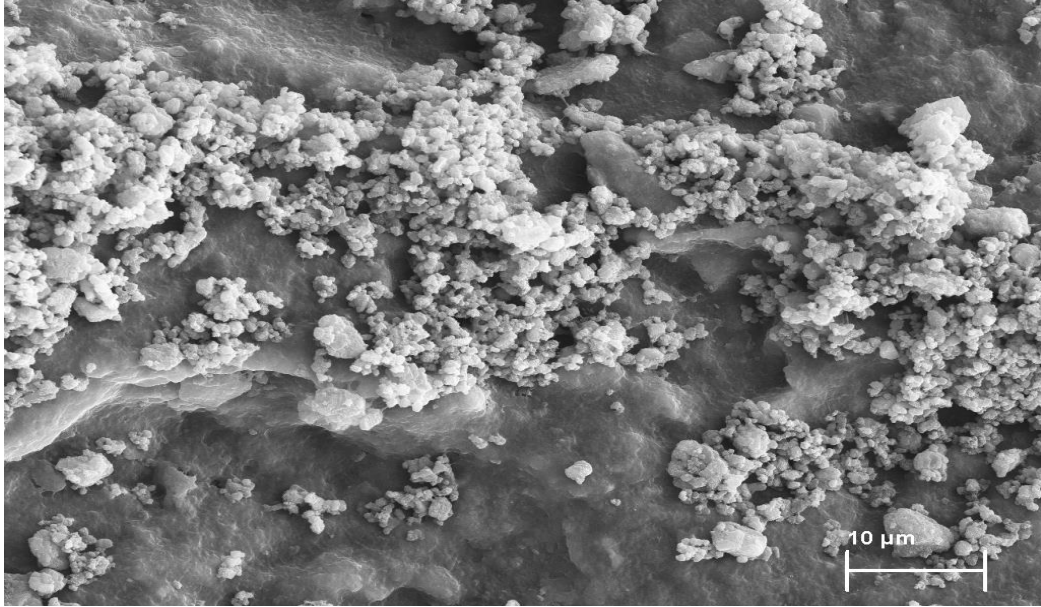
Porselen karo granüllerin yüzeye tutunması için gereken sinterleme sıcaklığının belirlenmesinin ardından ikinci aşama olarak makro morfolojinin üzerinde mikro/nano morfoloji yaratılmaya çalışılmıştır. Bunun için porselen karo kaplı altlıklar Şekil 4.1’deki deney düzeneği kullanılarak kaplanmıştır. Yapılan ilk denemelerin ardından 90°C çözelti sıcaklığında yaklaşık 10 dakika bekletilen porselen karo granül kaplı altlıkların SEM görüntüleri Şekil 5.3’te verilmiştir.



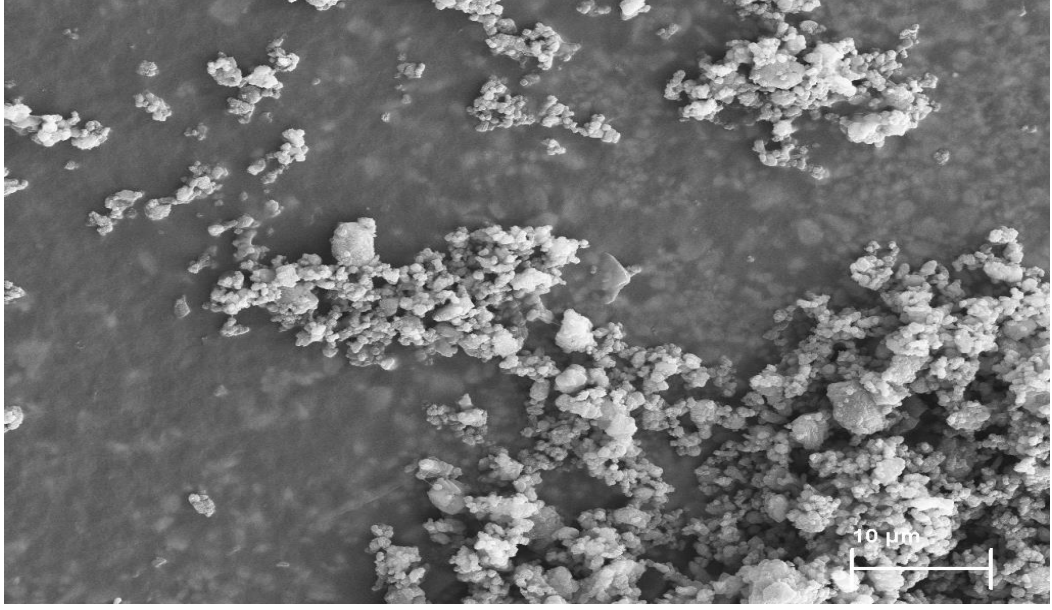
Şekil 5.3. AlN'ün hidroliz işlemi ile porselen karo granül kaplı seramik altlıkların üzerine kaplanmasıyla oluşturulan morfolojinin SEM görüntüleri. (a) 5000kx, (b)20000kx, (c)35000kx, (d)50000kx.

Şekil 5.3.(a) ve (b) deki düşük büyütmelelerde verilen yüzey görüntüleri incelendiğinde hem porselen karo granüllerin hem de oluşan boehmit kristallerinin tüm yüzeyi yoğun bir şekilde kaplamadığı görülmüştür. Dolayısı ile homojen bir kaplama elde edilememiştir. Yine Şekil 5.3. (c) ve (d)'deki yüksek büyütmelelerdeki yüzey görüntüleri incelendiğinde ise 1150⁰C sıcaklığında yapılan sinterleme işleminin ardından oluşan lamelli yapıdaki boehmit kristallerinin Kosmac tarafından kaplanan yüzeylerdeki lamelli yapıdaki boehmit morfolojisi ile aynı yapıda olduğu görülmüştür. Şekil 5.3. (c)'de AlN topakların hidratasyonu sonucunda oluşan lamel grupları incelenmiştir. Burada hem Al(OH)₃ taneleri hem

de boehmit lamelleri (AlOOH) görülmüştür. Bu görüntülerden Kosmac'ın çalışmasında olduğu gibi AlN 'ün hidrasyon yolu ile çözünme ve çökme sürecinden gelerek AlOOH oluşumu gerçekleşmektedir. Ancak hidrasyon işlemi sonucunda Kosmac'ın çalışmasından farklı olarak çubuksu yapıdaki bayerit ($\text{Al}(\text{OH})_3$) kristallerinin oluştuğu belirlenmiştir. Bunun nedenini incelediğimizde ise, AlN tozlarının hidrasyonu için Kosmac ile aynı süre ve sıcaklıklar kullanılmasına karşılık morfolojilerde istenmeyen bayerit kristallerinin oluşmasında sıcaklık ve sürenin uygun olmadığı düşüncesi hakim olmuştur. Bu duruma makalede bahsedilmeyen farklı bir katolizerin ilavesinin de mümkün olabileceği öngörülmüştür. Kosmac'ın makalesinde hidrotasyon işlemi ile AlN tozları zirkon altlıklar üzerine kaplanmıştır. Bu yüzden Şekil 5.4 ve Şekil 5.5'te verilen sırsız ve sırlı vitrifiye altlıkların yüzeyine homojen bir kaplama sağlayabilmek için hidrotasyon işlemi tekrar edilmiştir. Ancak yüzey morfolojilerinde yüzeylerin homojen olmadığı görülmüştür. Bunun sebebi olarak da AlN tozlarının boyutları, kullanılan altlık malzemesinin farklılığı ve yüzeye tutunmayı arttıracak farklı ilavelerin olabileceği düşünülmüştür.



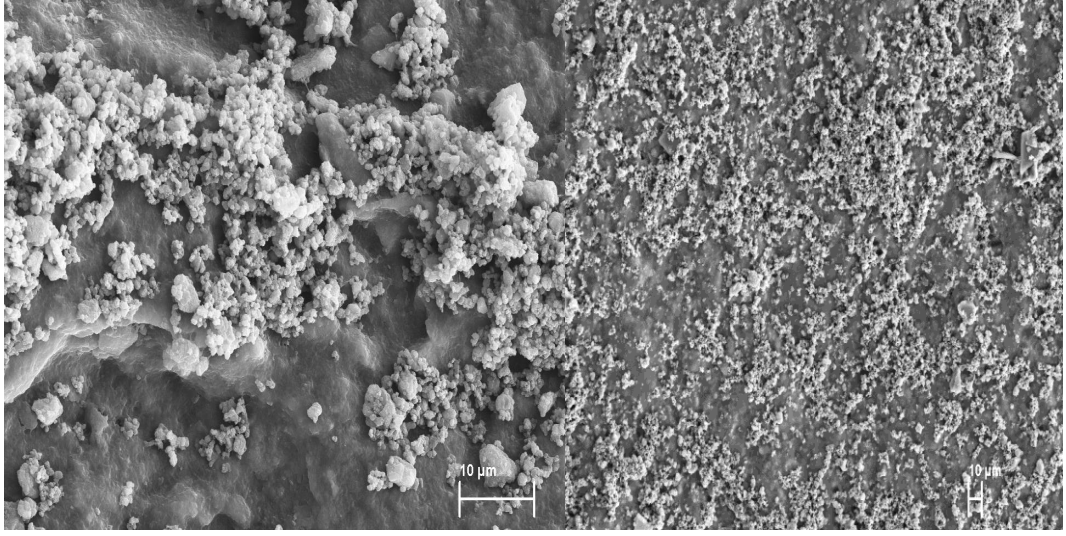
Şekil 5.4. AlN 'ün hidrolizi ile oluşan boehmit kristallerin sırsız seramik vitrifiye yüzey üzerinde oluşturdukları yüzey morfolojisi.



Şekil 5.5. AlN'ün hidrolizi ile oluşan boehmit kristallerin sırlı seramik vitrifiye yüzey üzerinde oluşturdukları yüzey morfolojisi.

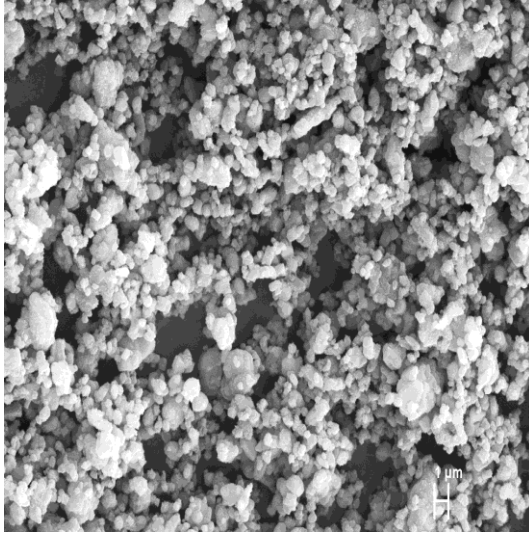
5.1.2. Alkol Ortamında Öğütülen AlN Tanelerin Seramik Yüzeğe Kaplanması ve Otoklav İşlemi

AlN tanelerinin hidrolizi sonucunda oluşan boehmit kristallerin seramik altlıklar üzerine daldırma yöntemiyle kaplanmasının sonucunda oluşan yüzey morfolojilerinin homojen olmadığı görülmüştü. Alternatif olarak boehmit lamellerinin bağımsız bir şekilde yüzeye tutunması ve yoğun bir şekilde kaplama yaparak yüzey homojenliğini sağlamak için Şekil 4.2'de verilen deney düzeneği kullanılmıştır. Burada otoklav cihazında AlN tanelerinin basıncın etkisiyle lamelli bir yapı oluşturdukları ancak bu tanelerin homojen bir dağılım göstermediği Şekil 5.6 ve Şekil 5.7'de görülmektedir. Kullanılan seramik yapıştırıcının basınca karşı dayanma potansiyelinin düşük olmasına bağlı olarak bazı bölgelerin kaplanmadan kaldığı görülmektedir.



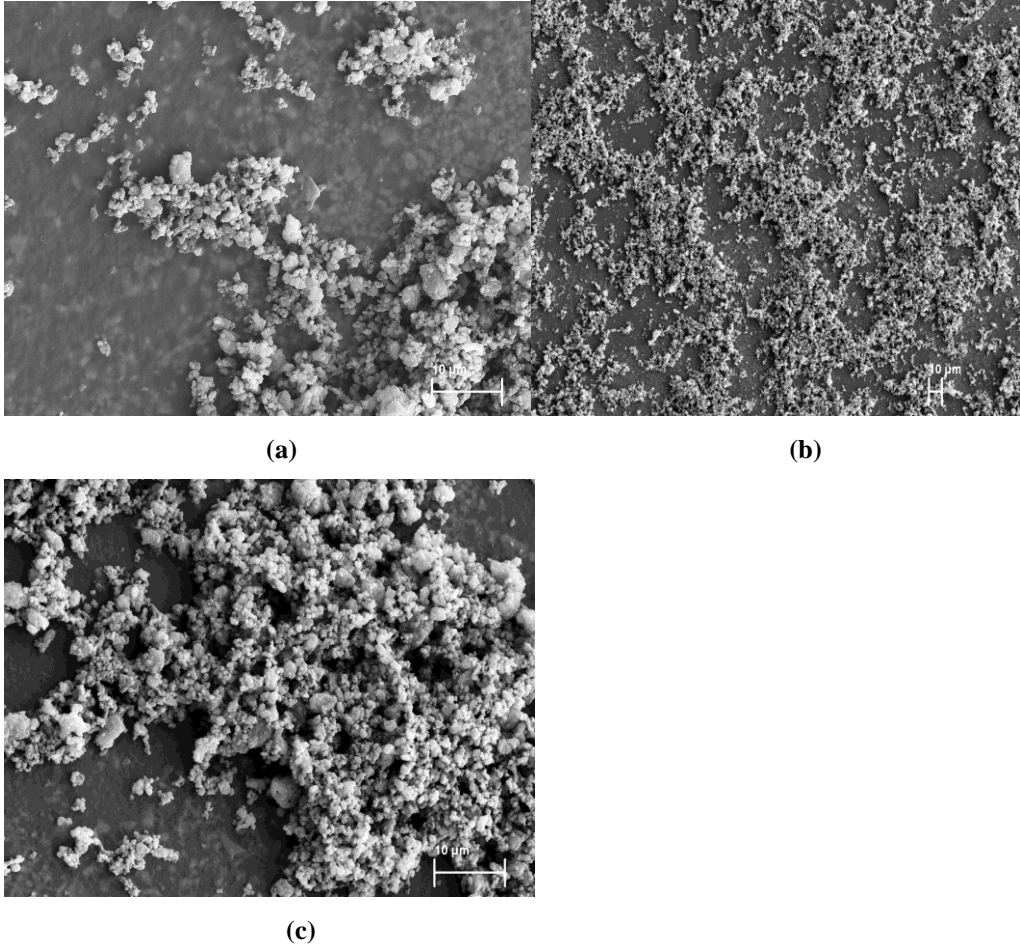
(a)

(b)



(c)

Şekil 5.6. Sırsız pişmiş seramik altlıkların üzerinin alkol ortamında farklı katı konsantrasyonlarından kaplanmasıyla oluşturulan yüzey görüntüleri. (a) % 2 AlN katı içeriğinde, (b) % 4 AlN katı içeriğinde, (c) % 8 AlN katı içeriği bulunan kaplamalar.

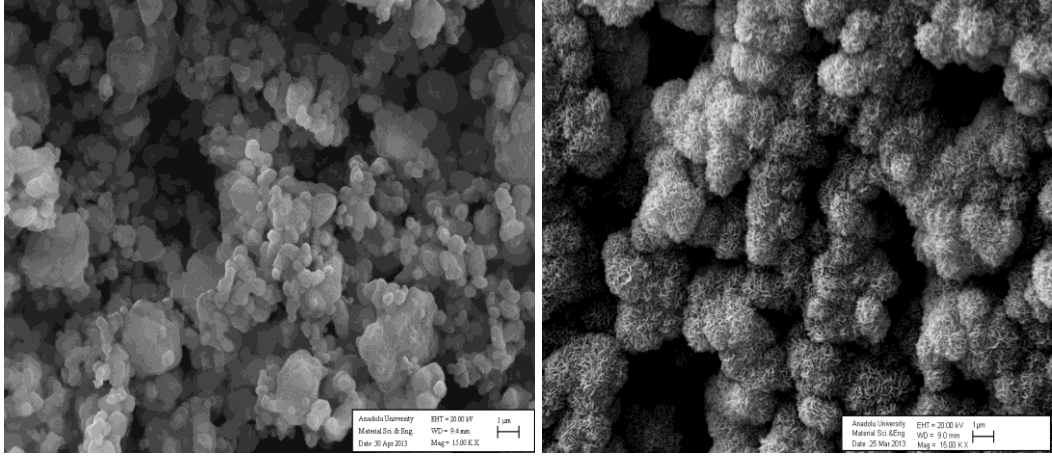


Şekil 5.7. Sırlı pişmiş seramik altlıkların üzerinin alkol ortamında farklı derişimlerde kaplanmasıyla oluşturulan yüzey görüntüleri. (a) % 2 AlN katı içeriğinde, (b) % 4 AlN katı içeriğinde, (c) % 8 AlN katı içeriğinde bulunan kaplamalar.

Alkol ortamında kaplama yapılarak oluşturulan yüzeyler incelendiğinde sırsız yüzeylerde AlN tanelerinin sırlı yüzeylere oranla daha sağlam tutunduğu görülmüştür. Bu kaplama yönteminin kullanılmasının başka bir sebebi ise; AlN'ün su içerisinde hidrolizi sırasında oluşturulan lamelli yapıdaki boehmit kristallerin yanı sıra oluşan çubuksu bayerit kristallerin alkol ortamında oluşmadığı da tespit edilmiştir. Tane boyutunun düşürülmesinin AlN tanelerinin yüzeye tutunma direncini arttırmadığı da görülmüştür. Kosmac ve arkadaşlarının[41] gerçekleştirdiği çalışmada AlN tozlarının hidrotasyon ile birlikte, AlN kristallerini boehmit kristallerine dönüştürerek lamelli yapıdaki bir morfoloji oluşturmuşlardır. Bu tez çalışmaları sırasında da Kosmac ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği çalışmalar referans alınarak aynı metotlarla

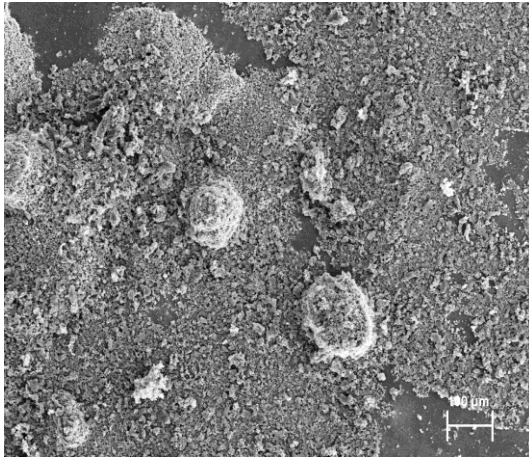
süperhidrofobik yüzeylerin üretilebileceği düşünülmüştür. AlN tanelerinin hidrotasyonu ile oluşturulan yüzey morfolojisinin süperhidrofobik özellik göstermesine karşılık yüzey homojenliğinin ve yüzey dayanımının yetersiz olduğu tespit edilmiştir. Susuz çalışan süperhidrofobik seramik pisuarların üretimi ve kullanılabilirliği açısından Kosmac ve arkadaşlarının gerçekleştirildiği çalışmanın uygulanabilir olmadığı görülmüştür. AlN tozlarının hidrotasyonu ile gerçekleştirilen denemelerin her ne kadar uygulanabilirliği olmasa da yüzeyler süperhidrofobik davranış göstermiştir. Burada yüzey homojenliğini sağlamak ve yüzey tutunma direncini arttırmak için tek tabaka şeklinde bir kaplamanın uygun olacağı düşünülmüştür. AlN taneleri hidrotasyon ile seramik yüzeylere kaplandığında, kaplama kalınlığının ve homojenliğinin kontrolünün mümkün olmadığı görülmüştür. Ancak bu süperhidrofobiklik davranışını farklı yöntemler ile kalıcı hale getirmek ve yüzey homojenliğini sağlamak için farklı bir metod geliştirilmiştir. Bu metodun temelinde, tek tabaka şeklinde yüzeye kaplanmış lamelli yapıdaki boehmit kristallerini yüzeyde oluşturma düşüncesi yer almıştır. Bunun için uygulanan metotta da, AlN tozu kaplı pişmiş seramik altlıklar otoklav cihazında 1 bar basıçta 1 saat süreyle bekletilmiştir . Otoklav cihazında buharlı basıncın etkisiyle yarı mamul seramik altlıkların dağılma göstermemesi için otoklav işlemleri uygulanacak seramik altlıklar önceden 10⁰C\dk ısıtma ve soğutma hızıyla 1200⁰C'de 15 dakika sinterlenmiştir. Uygulanan yöntemde, sinterlenmiş sırsız seramik altlıkların üzerine seramik yapıştırıcı uygulanmış ve ardından da AlN tozları elekten geçirilerek seramik altlık üzerine tutunması sağlanmıştır. İkinci yöntemde ise, ham seramik krozeler kapiler etki ile 5 dakika süreyle AlN tozları ile kaplanmıştır. Ardından AlN tozları ile kaplanmış ham seramik krozeler 10⁰C\dk ısıtma ve soğutma hızları ile 1200⁰C 'de 15 süreyle sinterlenmiştir. Seramik yüzeylerin toz olarak AlN taneleri ile kaplanmasının proses açısından daha avantajlı olacağı düşünülerek Şekil 4.2'de ve Şekil 4.3'te yer alan prosesi akışı kullanılarak yine AlN taneleri ile yüzey morfolojileri oluşturulmuştur. Şekil 5.8'de yapıştırıcı uygulanmış seramik altlıkların üzerine toz olarak kaplanmış AlN tanelerinin otoklav ve ardından da sinterleme sonrası oluşturulan yüzey görüntüleri verilmektedir. Şekil 5.8.(a)'da görülen otoklav öncesi SEM görüntüsündeki yüzeylerde AlN tanelerinin oluşturduğu morfolojiyi

incelediğimizde, 1 mikron boyutundaki AlN tanelerinin üzerlerinde nano boyutta pürüzlülüklerin olduğu görülmüştür. Şekil 5.8. (b)'de yer verilen otoklav sonrası yüzey görüntülerinde ise, AlN tanelerinin buhar basıncının etkisiyle boehmit kristallerine dönüşerek nano boyuttaki lamelli bir yapının oluştuğunu ve bu iki ölçekli mikro ve nano morfolojiden oluşan yüzeylerin literatürde yer bulan boehmit kristalleri ile aynı morfolojide olduğu da görülmüştür. Otoklav sonrasında elde edilen yüzey morfolojisi ile otoklav öncesi elde edilen yüzey görüntülerini karşılaştırdığımızda, otoklav sonrası elde ettiğimiz yüzey morfolojisindeki nano boyuttaki lamelli yapıdaki pürüzlülüğün otoklav öncesi nano boyuttaki pürüzlülüğe derinlik yönünden oranla yaklaşık on kat daha fazla derinliğe sahip olduğu da görülmüştür. Bu şekildeki nano yapılı lamelli kristallerin arasındaki boşluklara da daha fazla hava katmanı dolacağını hesaba katılırsa, katı yüzey ile sıvı yüzey arasındaki temas eden bölgenin azalmasına bağlı olarak da temas açısının artacağı öngörülmüştür. İki ölçekli mikro/nano mertebesindeki lamelli yapıdaki pürüzlülüğe sahip bu yüzeylerin 1150°C sıcaklığında ısıtılmasının sonrasında da bozulmadan mevcut morfolojinin korunduğu tespit edilmiştir. Şekil 5.8.(c)'de otoklav işlemi uygulandıktan sonra sinterlenen morfolojinin genel mikro yapısı verilmektedir. Mikro yapıyı incelediğinde seramik altlık yüzeylerinin her bölgesinin homojen olarak kaplanmadığı görülmüştür. Kaplamanın homojen yapılmasına karşılık otoklav cihazında uygulanan basıncın etkisiyle bazı bölgelerdeki tozların yüzeyden uzaklaştığı görülmüştür. Bunun sebebinin ise; uygulanan yapıştırıcının otoklav cihazında yeterli dayanımı gösterememesi sonucunda tozların yüzeyden uzaklaşmış olmasından kaynaklanmıştır. Otoklav cihazına dayanıklı bir yapıştırıcı kullanılarak mevcut sistemin daha homojen bir yüzey elde edilebilmesine olanak sağlayacağı, ayrıca sonuçlar doğrultusunda kullanılan bu prosesin işletme boyutunda süperhidrofobik seramik yüzeyler üretebilmek için de pratik olacağı düşünülmüştür.



(a)

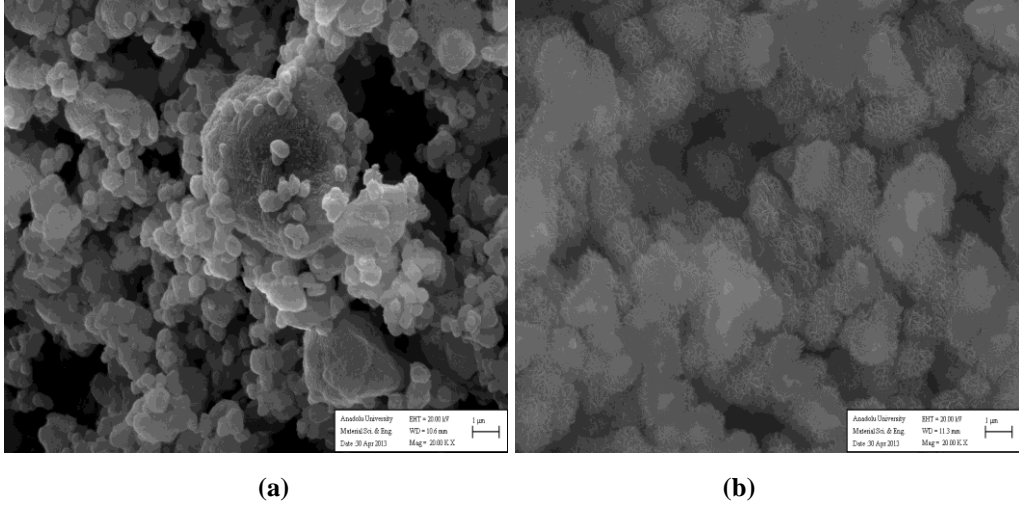
(b)



(c)

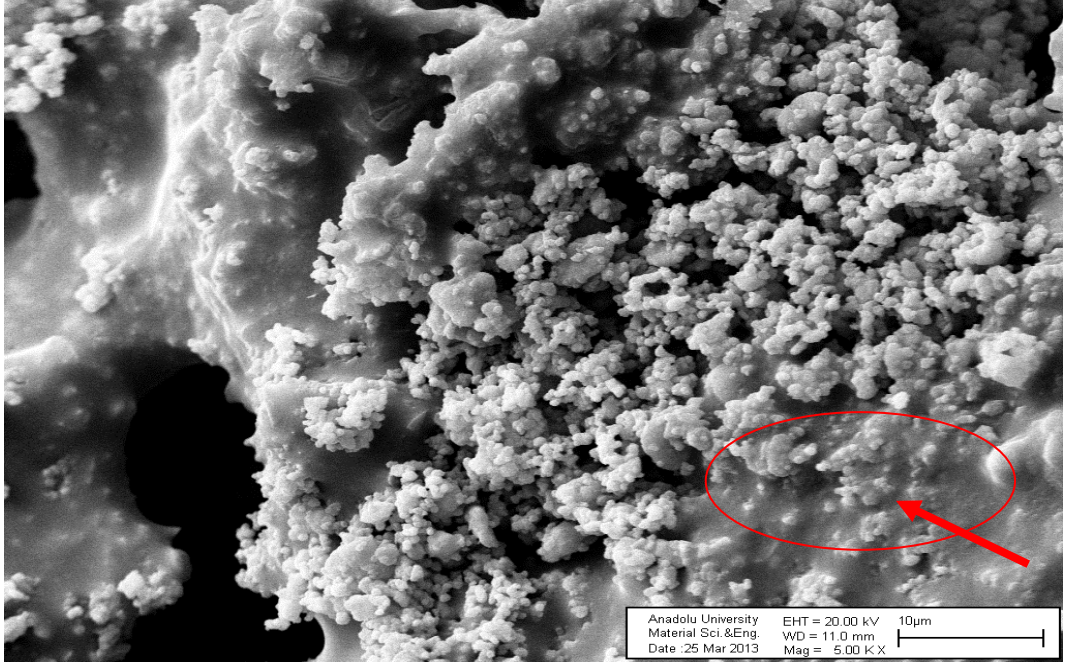
Şekil 5.8. AlN tanelerinin toz olarak yüzeye kaplanması sonucunda elde edilen yüzey görüntüleri. (a) Otoklav öncesi yüzey görüntüsü, (b) Otoklav sonrası yüzey görüntüsü, (c) Otoklav sonrası sinterlenen örneğin genel yüzey görüntüsü.

AlN tozları ile kaplı seramik yüzeylere otoklav uygulaması denemelerinde, ikinci deneme grubunda AlN taneleri alkol içerisinde dağıtıldıktan sonra sırlı ve 1000°C sıcaklığında kalsine edilmiş FC krozelere döküm yöntemi kullanılarak kaplanması sağlanmıştır. Şekil 4.3'te yer alan proses akış şemasında gösterildiği gibi kaplama işleminin ardından krozeler otoklav cihazında 1 bar basınçta 1 saat süreyle tutulmuştur. Şekil 5.9'da gösterilen SEM fotoğrafında % 3 AlN konsantrasyonu içeren süspansiyon ile kaplanmış krozenin otoklav öncesi ve sonrası SEM görüntüsüne yer verilmiştir.

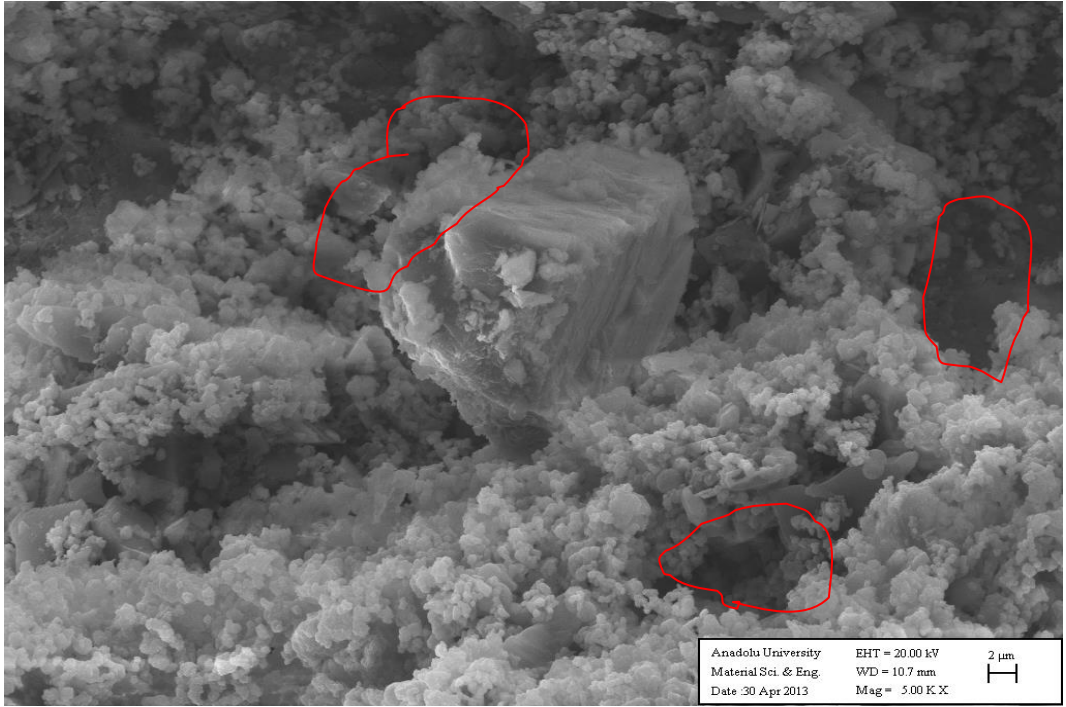


Şekil 5.9. % 3 AlN katı konsantrasyonundaki süspansiyon ile kaplanmış kalsine sırlı krozenin SEM görüntüsü. (a) otoklav uygulaması öncesi, (b) otoklav uygulaması sonrası.

% 3 AlN katı konsantrasyonundaki süspansiyon ile kaplanmış sırlı kalsine krozenin mikro yapı görüntüleri incelendiğinde, otoklav sonrası buhar basıncının etkisiyle AlN taneleri boehmit kristallerine dönüşmüş ve morfoloji de lamelli bir yapıda gelişim göstermiştir. Otoklav işleminin ardından boehmit kristallerinin yüzeye tutunmalarını sağlamak için 1150°C sıcaklığında sinterleme işlemi yapılmıştır. Sinterleme işleminin ardından tekrar mikro yapı incelemesi yapıldığında ise, boehmit kristallerinin morfolojik olarak bozulmadan lamelli yapısını koruduğu tespit edilmiştir. Yine aynı çalışma grubunda % 3 AlN katı konsantrasyonu içeren süspansiyon yerine %6 AlN katı konsantrasyonu içeren süspansiyon ile gerçekleştirilen kaplamalar incelendiğinde de otoklav öncesi ve sonrası morfolojilerin yine Şekil 5.9' (a) ve (b) 'de yer verilen görüntüler ile aynı olduğu görülmüştür. %3 ve %6 oranlarında AlN katı konsantrasyonu içeren süspansiyonlar ile kaplanmış krozelerin otoklav uygulaması ve ardından sinterleme işlemleri sonrasında genel morfoloji dağılımları incelenmiştir. Şekil 5.10'da bu kaplamalarla oluşturulan morfolojinin genel mikro yapı görüntüleri yer verilmiştir.



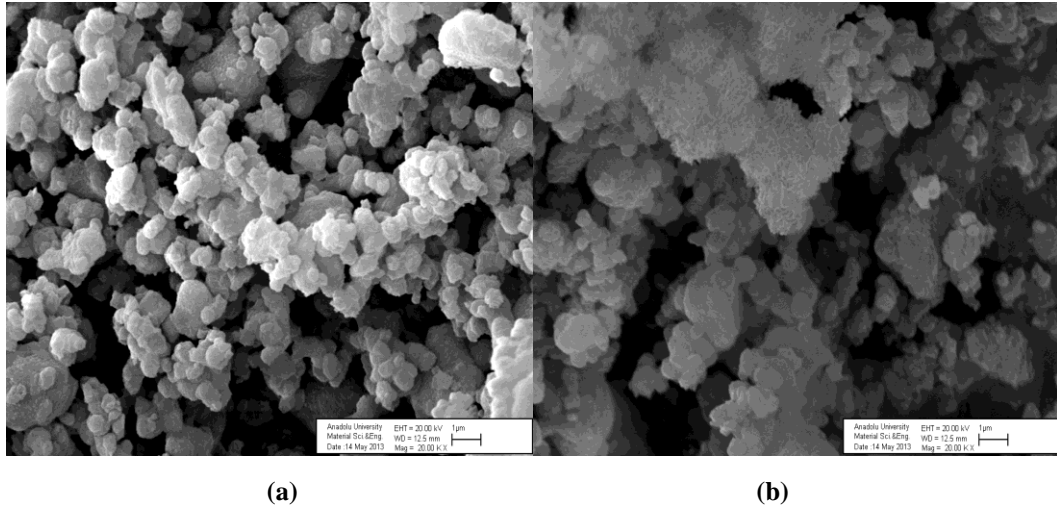
(a)



(b)

Şekil 5.10. Farklı konsantrasyonlarda kaplanan AlN tozlarının otoklav ve sinterleme işlemleri sonrasındaki genel mikro yapı görüntüsü. (a) % 3 AlN katı konsantrasyonundaki süspansiyon ile kaplanmış kroze, (b) % 6 AlN katı konsantrasyonundaki süspansiyon ile kaplanmış kroze.

Şekil 5.10 (a)'daki mikroskop görüntüsünde okla gösterilen bölgede bir kısım boehmit kristallerinin ısıl işlem sonucunda ergiyen sırn içerisinde lamelli yapıdaki morfolojisini kaybederek camsı fazın içerisine gömüldüğü görülmüştür. Şekil 5.10. (b)'de yer alan % 6 katı konsantrasyonundaki kaplamanın genel mikro yapı görüntüleri incelendiğinde ise, katı konsantrasyon miktarı arttıkça seramik yüzeyi kaplayan tanelerin sayısının daha çok olduğu gözlemlenmiştir. Buna karşılık Şekil 5.10. (b)'de kırmızı işaretle belirlenen bölgelerde kaplamanın gerçekleşmediği de dikkat çekmiştir. Bu bölgelerin kaplanamamış olmasının sebepleri ise, otoklav cihazındaki buharlı basınç işlemi sırasında basıncın etkisiyle kaplamanın uzaklaşmış olması veya bazı bölgelerde de krozenin kapiler çekme kuvvetlerinin az olmasından olabilir. Sırlı kalsine krozelerin 1150°C sıcaklığında sinterlenmesinin ardından kaplama bulunan yüzeylere fiziksel kuvvet uygulandığında kaplamanın aşındığı görülmüştür. Buradaki boehmit kristallerinin seramik yüzeye tutunma dirençlerini arttırmak için sinterleme işlemi 1200°C 'de gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.11'de 1200°C sıcaklığında sinterlenen krozelerin SEM ile incelenen yüzey görüntülerine yer verilmiştir.

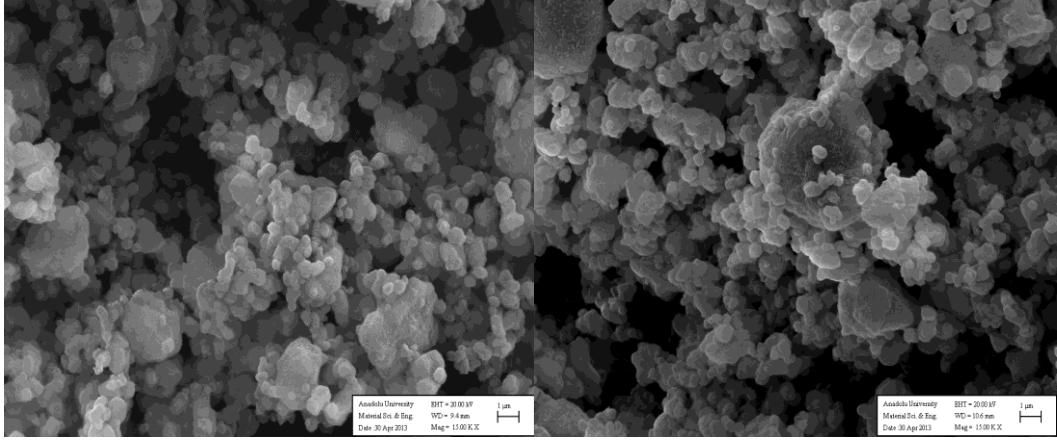


Şekil 5.11. 1200°C sinterlenen krozelerin yüzeylerindeki morfolojinin SEM görüntüleri. . (a) % 3 AlN katı konsantrasyonundaki süspansiyon ile kaplanmış kroze, (b) % 6 AlN katı konsantrasyonundaki süspansiyon ile kaplanmış kroze.

1200°C sinterleme sıcaklığında ısıtma işlemi uygulandığında ise lamelli yapıdaki morfolojinin bazı bölümlerde bozulmaya başladığı ve çoğu bölgede de bu lamelli morfolojiyi kaybettiği görülmüştür. Yine AlN konsantrasyon miktarı düşük olan kaplamaların bazı bölgelerinde, AlN tanelerinin kaplı olduğu sır yüzeyinde oluşan camsı faz içerisinde kaybolduğu tespit edilmiştir.

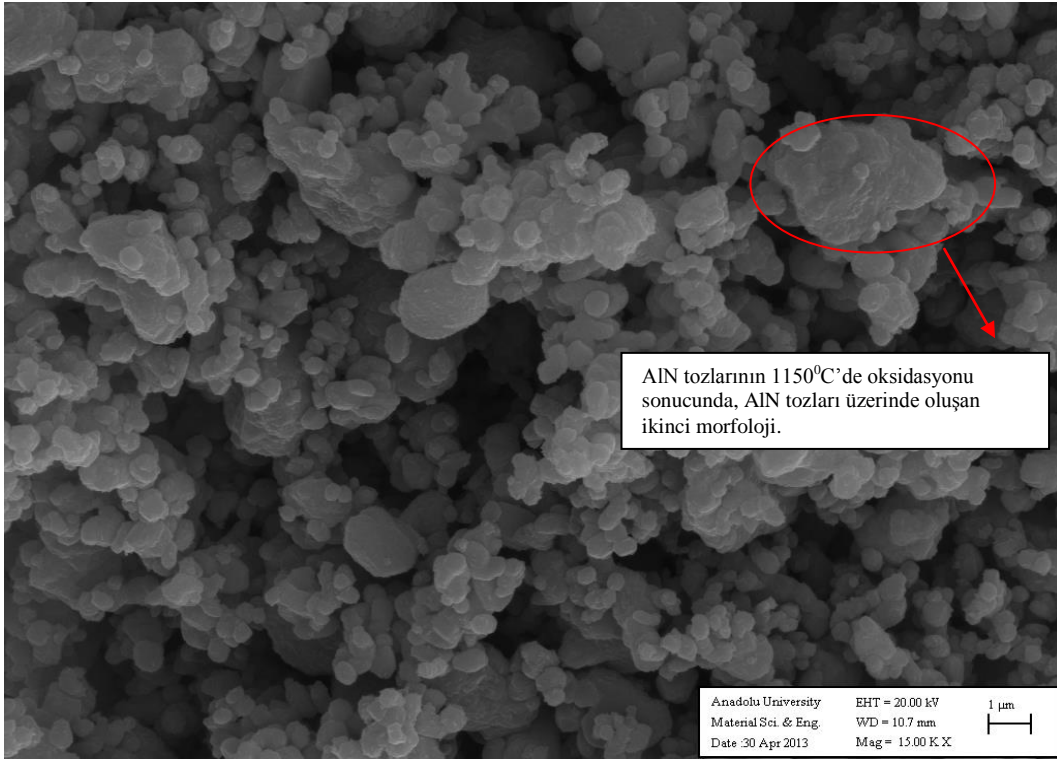
5.1.3. AlN Tozlarının Oksidasyonu ile Oluşturulan Kaplamalar

AlN tozlarının oksidasyonu yönteminde, ham seramik krozelere kapiler etki ile AlN taneleri ile kaplanmıştır. Ardından otoklav işlemi yerine AlN taneleri oksidasyona uğratarak morfoloji gelişimi izlenmiştir. Döküm yöntemiyle AlN kristalleri ile oluşturulmaya çalışılan bu morfoloji çalışmasında ise, Şekil 4.6'da gösterilen proses akış şemasında da gösterildiği gibi AlN tozları döküm yöntemiyle ham FC ve VT krozelere kaplanmıştır. Burada kullanılan FC seramik krozelerin de kullanılmasının sebebi mevcut reçete içerisinde kullanılan şamot sayesinde VT seramik ürünlere göre daha fazla mukavemet sağlamakta ancak porozite boyutları VT seramik krozelere göre daha fazladır. FC seramik krozelerin sahip olduğu bu büyük porlar sayesinde kapiler çekimin daha kuvvetli olacağı düşünüldükten sonra FC krozeler üzerinde de kapiler etki ile kaplama işlemleri yapılmıştır. Kaplama işleminin ardından otoklav cihazı uygulaması yapılmadan AlN kaplı krozeler sinterlenmiştir. Ham VT krozeler %1, %3 ve %6 katı konsantrasyonu içeren AlN süspansiyonlar ile kaplanmıştır. FC krozeler ise % 1 katı konsantrasyonundaki AlN süspansiyonlar ile kaplanmıştır. Hem VT krozelerin kaplanmasında hem de FC krozelerin kaplanmasında kaplama süresi olarak ise, 5 dakika süre ile süspansiyonlar krozeler içerisinde bekletilmiştir. Şekil 5.12'de AlN ile kaplanmış VT krozelerin 1150°C'de sinterlenmesiyle elde edilen yüzey morfolojileri gösterilmiştir.



(a)

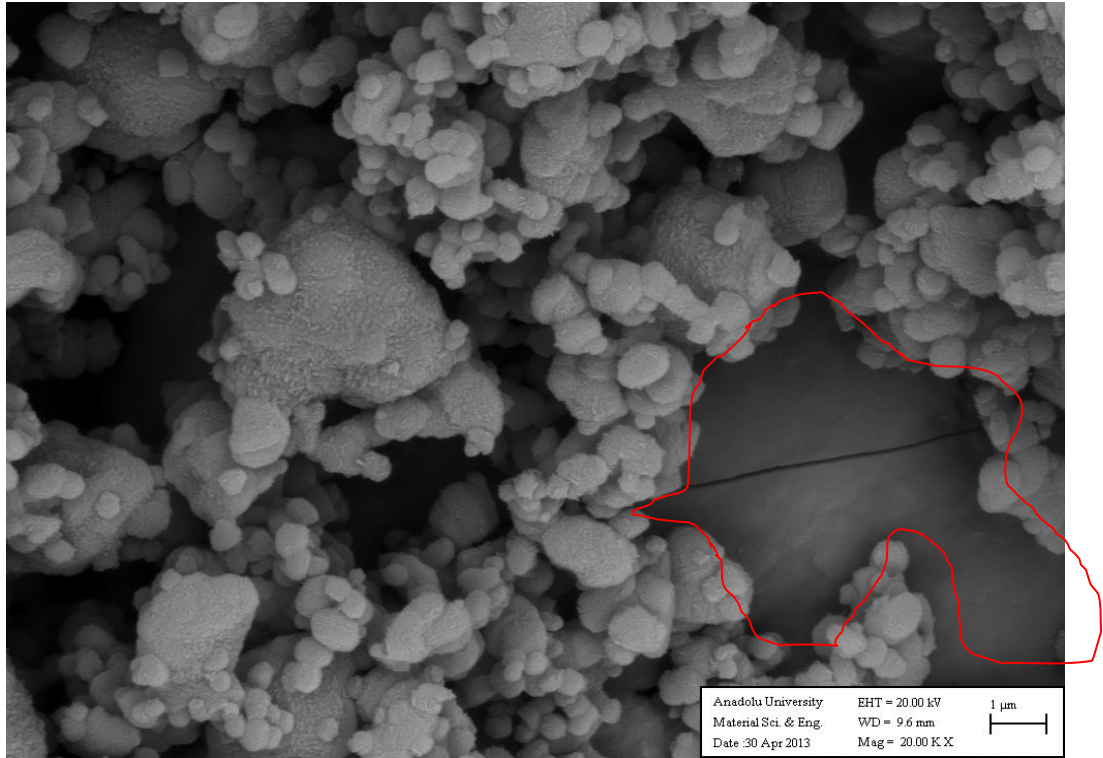
(b)



(c)

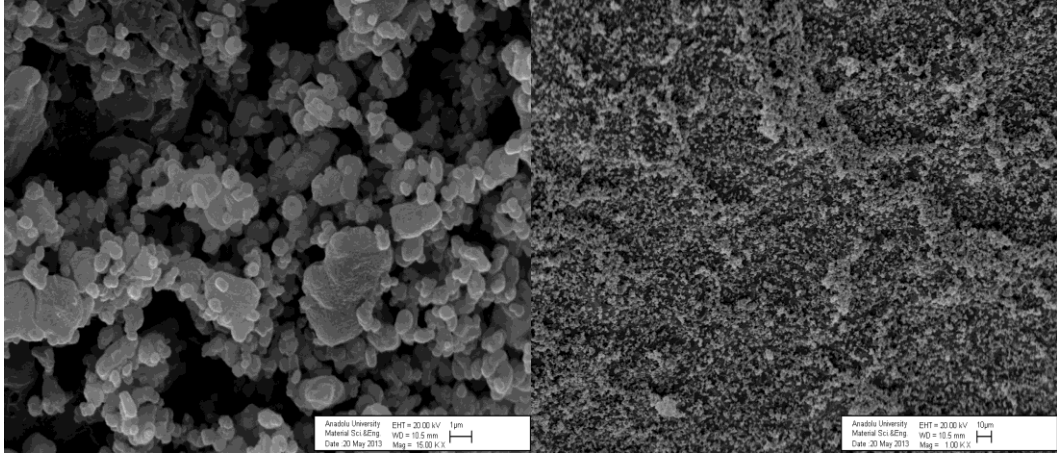
Şekil 5.12. Döküm yöntemiyle AlN kaplanmış ve 1150°C 'de sinterlenmiş VT krozelere yüzey morfolojileri. (a) %1, (b) % 3, ve (c) %6 AlN katı konsantrasyonu içeren süspansiyon ile kaplama.

Şekil 5.12’de verilen yüzey morfolojileri incelendiğinde, her üç konsantrasyon çeşidinde gerçekleştirilen kaplamaların seramik yüzeyinde hiyerarşik bir biçimde homojen dağılım göstermediği görülmüştür. Bunun sebebi olarak da, seramik yüzeydeki her bölgenin eşit kapiler etki ile kaplanmamış olmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. Çünkü kaplamanın olmadığı bölgeler yüksek büyütmelelerde incelendiğinde, bu bölgelerde iri tane boyut dağılımına sahip kuvars tanelerinin varlığı görülmüştür. Döküm yöntemiyle kaplama esnasında porlar süspansiyonu kapiler etki ile çekerken, iri tane boyutuna sahip kuvars tanelerinin bulunduğu bölgelerde kapiler etki kuvars tanelerinin etrafından gerçekleşmektedir. Şekil 5.13’te seramik bünye içerisinde kuvars tanesi ve bu bölgedeki kaplamanın yüksek büyütmedeki görüntüsü incelendiğinde yüzeyin niçin homojen bir şekilde kaplanmadığı da görülmüştür.



Şekil 5.13. Kuvars tanesi etrafındaki AlN tozları ile oluşturulan kaplamanın SEM görüntüsü.

AlN tozlarının seramik yüzeylere tutunma dirençlerini arttırmak amacıyla 1200°C sıcaklığında sinterlenen numunelerin yüzeyleri de SEM ile incelendiğinde, 1150°C sıcaklığında sinterleme sonucunda elde edilen morfoloji ile aynı olduğu tespit edilmiştir. Sıcaklık artışının yüzeylerde tutunma direncini çok fazla geliştirmedeği gözlemlenmiştir. Ayrıca Şekil 5.12’de yer alan farklı konsantrasyonlarda AlN katı içeriği bulunan süspansiyonlar ile kaplanmış VT seramik krozelerin yüzey görüntüleri incelendiğinde, %3 ve % 6 AlN katı içeriği ile kaplanan yüzeylerdeki kaplama kalınlığının gereğinden çok olduğu görülmüştür. Çünkü bu çalışmada oluşturulmak istenen AlN tanelerinin yüzeyi homojen bir şekilde kaplayarak ince bir tabaka kaplama oluşturmaktı. AlN tanelerinin aralarındaki bağlanma kuvvetlerinin zayıf olduğu da belirlenmiştir. AlN konsantrasyon miktarı arttıkça, döküm süresince AlN taneleri üst üste birikmekte olduğu da görülmüştür. Bu şekildeki bir kaplamaya dışarıdan fiziksel bir kuvvet uygulandığı zaman da, AlN tanelerinin yüzeyden koparılabildiği tespit edilmiştir. Bu sebeplerden dolayı homojen bir şekilde % 1 AlN katı konsantrasyonu içeren süspansiyon ile yüzeylerin kaplanması, AlN tanelerinin yüzeylere tutunması açısından daha kuvvetli olacağı düşünülmektedir. Şekil 5.14’teki SEM görüntüsünde de, FC seramik krozelerin % 1 AlN katı konsantrasyonu içeren süspansiyon ile döküm yöntemi kullanılarak kaplanması sonucundaki yüzey morfolojisi verilmiştir.



(a)

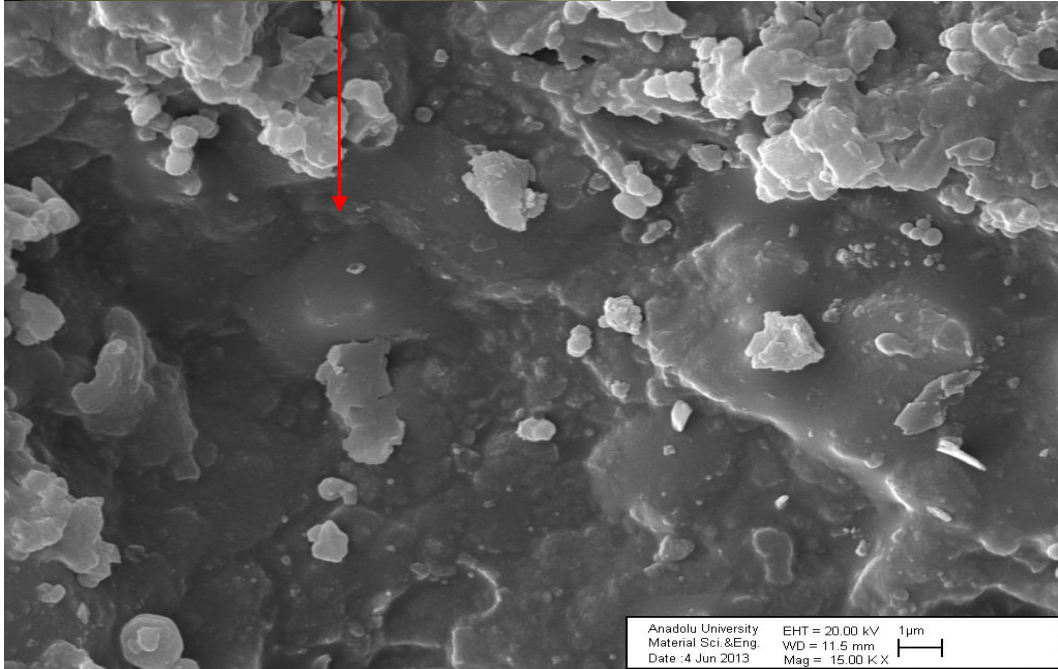
(b)

Şekil 5.14. Döküm yöntemiyle %1 AlN içeren süspansiyon ile kaplanmış FC krozelerin yüzey görüntüleri. (a) Yüksek büyütmedeki yüzey görüntüsü, (b) düşük büyütmedeki genel yüzey görüntüsü.

Şekil 5.16. (a)'da yer alan SEM görüntüsüne göre, FC seramik krozelere kaplama işlemi ve 1150°C sıcaklığında sinterleme işleminin ardından AlN tanelerinin morfolojisinde bir değişiklik gözlenmez iken, Şekil 5.14. (b) 'de yer alan genel mikro yapı görüntüsüne göre AlN tanelerinin hiyerarşik bir şekilde dağıldığı görülmüştür. Ancak yine bazı bölgelerin AlN taneleri ile kaplanmadan kaldığı da görülmüştür. AlN kaplı FC seramik krozeler ısıl işlemin ardından süperhidrofobiklik davranışının test edilmesi için hidrofobik solüsyon ile kaplanmıştır ve su ile yüzeyin su iticiliği test edilmiştir. Yüzeye su damlacıklarının bırakıldığında krozenin çoğu bölümünde su damlalarının yüzeyi ıslatmadan küresel bir şekle yakın olarak hareket ettiğini görülmüştür. Buna karşılık krozenin bazı bölümlerinde ise su damlasının yüzeye tutunarak yüzeyi ıslattığı görülmüştür. Şekil 5.15'te FC seramik krozesindeki su damlasının fotoğraf görüntüsüne yer verilmiştir. Su damlasının ıslattığı bölgeler işaretlenerek bu bölgelerin SEM ile mikro yapıları incelenmiştir. İnceleme sonucunda bu bölgelerin AlN taneleri kaplanmamış bölgeler olduğu Şekil 5.16'daki SEM görüntüsünde görülmüştür.

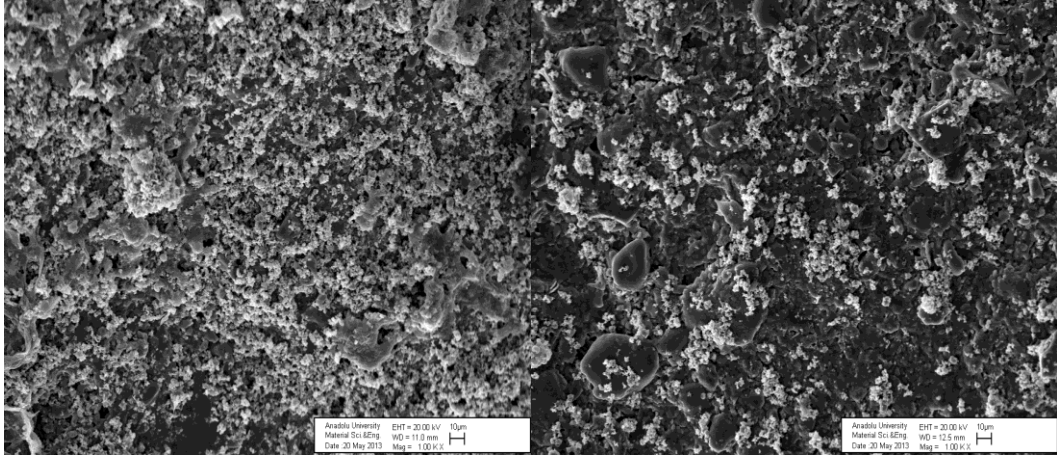


Şekil 5.15. FC seramik kroze içerisindeki su damlasının fotoğraf görüntüsü.



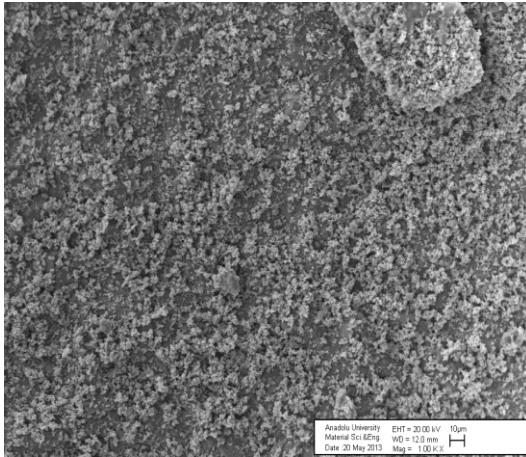
Şekil 5.16. FC seramik krozenin su tarafından ıslatılan bölgelerinin SEM görüntüsü.

AIN tozları ile oluşturulan yüzey morfolojileri çalışmalarında son deneme olarak da 1150°C sıcaklığında sinterlenebilen seramik krozeler % 1 AIN içeriği bulunan süspansiyon ile döküm yöntemiyle 1 dk, 3 dk ve 5 dk süresince kaplanarak yüzey morfolojileri incelenmiştir. Şekil 5.17’de bu kroze yüzeylerinin düşük büyütmelelerdeki SEM görüntülerine yer verilmiştir.



(a)

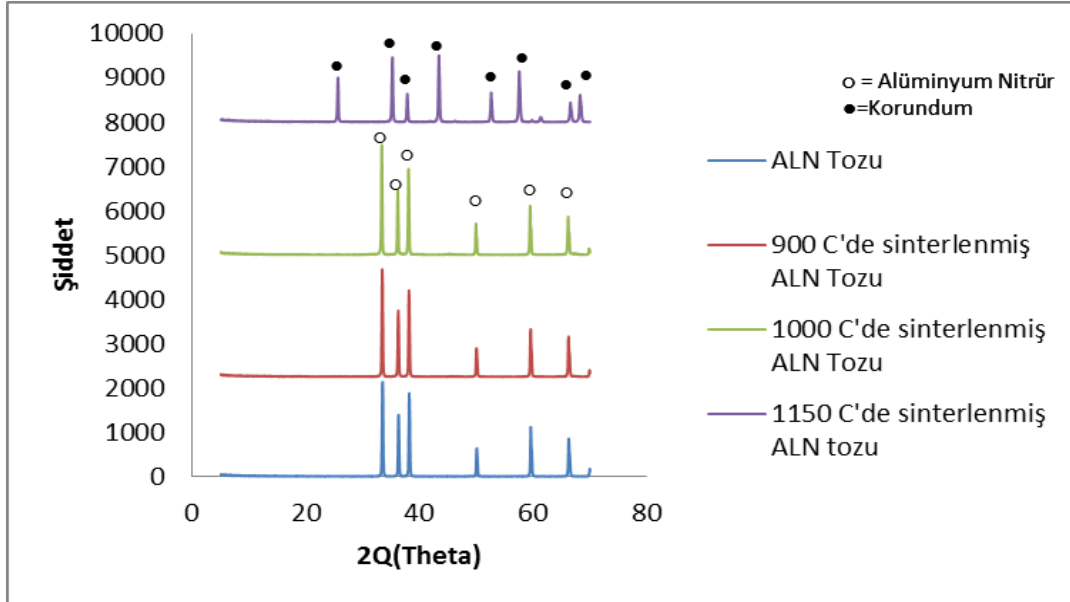
(b)



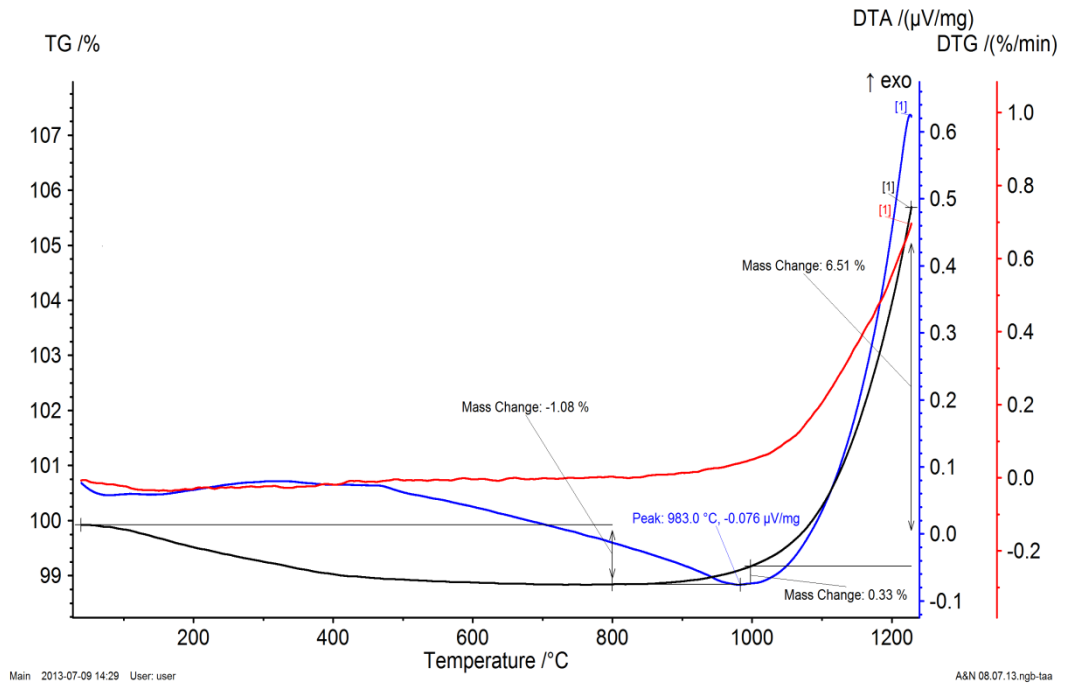
(c)

Şekil 5.17. 1150°C sıcaklığında sinterlenen krozelerin döküm yöntemiyle AIN ile kaplanmasının ardından SEM ile incelenen genel yüzey görüntüleri. (a) 1 dakika sürede kaplanan kroze yüzeyi, (b) 3 dakika sürede kaplanan kroze yüzeyi, (c) 5 dakika sürede kaplanan kroze yüzeyi.

AlN tozlarının döküm yöntemiyle kaplandığı seramik krozelerin 1150⁰C ve 1200⁰C’de sinterlenmesi sonucunda Şekil 5.12’deki SEM görüntülerindeki yüzey morfolojileri oluşmuştur. Bu görüntülerde AlN tanelerinin üzerinde AlN tozlarının kendine has olan iki ölçekli morfolojisinin olduğu görülmüştür. Yine Şekil 5.9.(a)’da verilen SEM görüntüsünde de ısıl işlem öncesinde de AlN tanelerinin iki ölçekli morfolojiye sahip olduğu incelenmiştir. AlN sinterleme öncesi ve sinterleme sonrasında aynı morfolojiyi koruduğu gözlemlenmiştir. Sinterleme işlemi ile birlikte AlN’ün dönüştüğü formları görmek için Şekil 5.18’de verilen XRD paternleri incelenmiştir. AlN’ün toz halinden başlayarak 1100⁰C civarlarına kadar AlN formunda kaldığı ancak bu sıcaklıktan daha yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça AlN’ün olası α -Al₂O₃ formuna dönüştüğü görülmüştür. Yine şekil 5.19’da gösterilen AlN’ün TG-DTA grafiği de AlN’ün 1000⁰C itibaren bozunmaya başladığını ispatlamıştır. 1000⁰C’ye kadar AlN pikleri görülürken, 1150⁰C’den itibaren AlN tozlarının oksijen ile reaksiyona girerek ağırlık kazanımına ve Al₂O₃ oluşumuna yol açtığı görülmüştür. Buna karşılık 1150⁰C sinterleme işleminin ardından AlN tozlarının oksitlenerek α -Al₂O₃ formuna dönüşmesine karşılık, sinterleme öncesindeki AlN tozlarının morfolojilerinin değişmeden mevcut halini koruduğu görülmüştür.



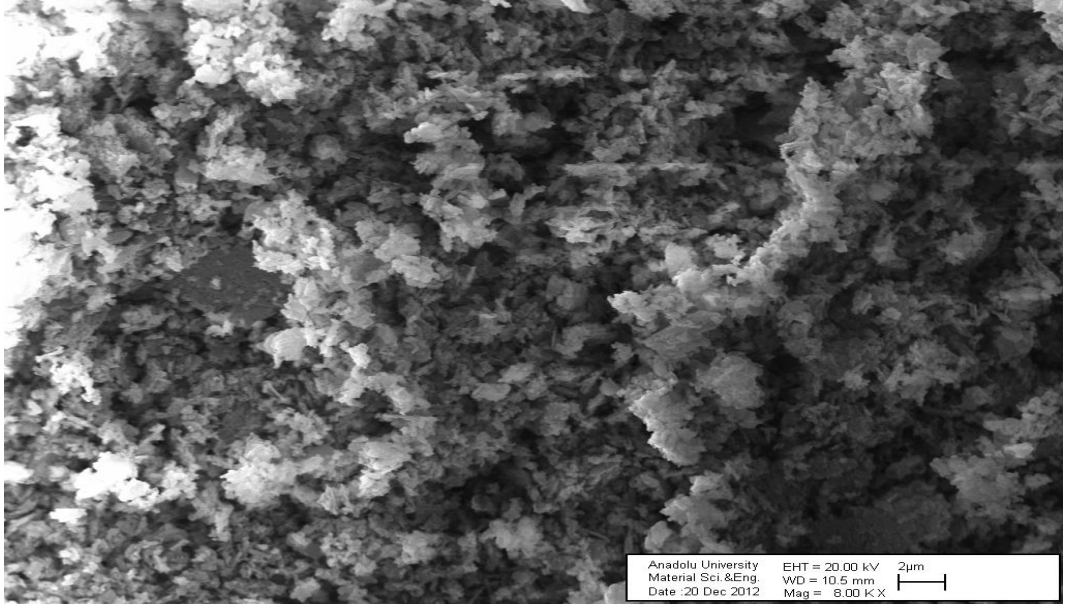
Şekil 5.18. AlN’ün sinterlenme öncesi ve sonrasındaki XRD paternleri.



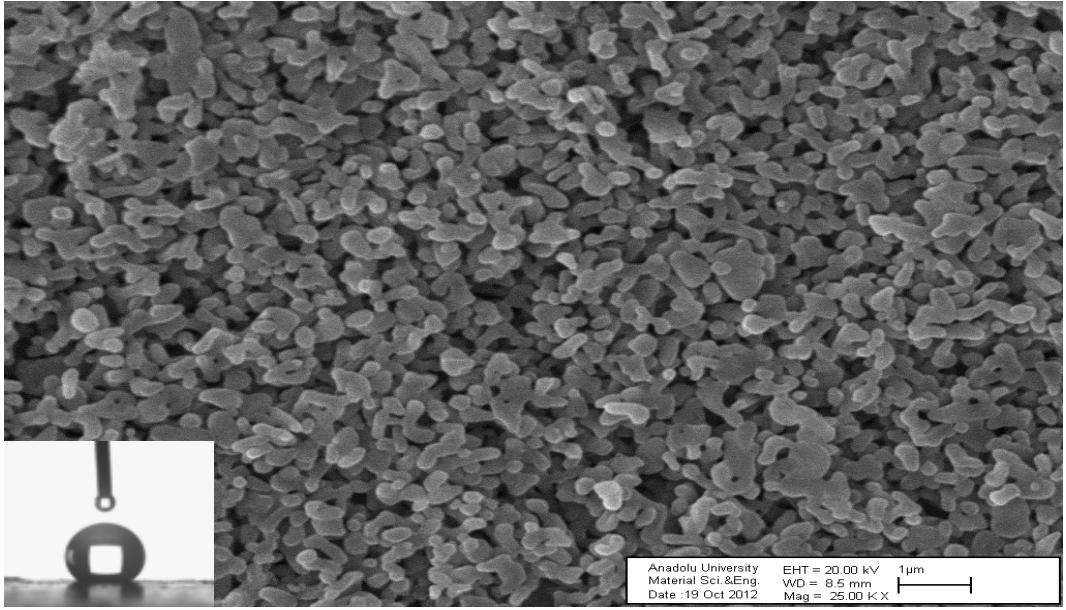
Şekil 5.19. AlN tozunun TG-DTA grafiği.

5.2. Boehmit Kristalleri ile Oluşturulan Yüzeyler

Gibsitin 250⁰C sıcaklığında 1 saat süreyle kalsine edilmesi sonucunda mevcut Al(OH)₃ formundan AlOOH boehmit formuna dönüşmekte olduğu ve bu esnada da kristal şekli de değişim göstermediği gözlemlenmiştir. Bu boehmit kristallerinin seramik altlıklara kaplanıp 1200⁰C sıcaklığında sinterlenmesi sonucunda bu kristallerin şekillerini kaybetmediği görülmüştür. Şekil 5.20’de gibsit tozunun ve 1200⁰C sıcaklığında sinterlenen boehmit kristallerinin SEM görüntüleri verilmektedir. 1200⁰C sıcaklığında seramik altlık üzerinde sinterlenen boehmit kristallerinin oluşturduğu morfolojide ortalama 1µm boyutunda solucan şeklindeki kristaller yer almaktadır.



(a)



(b)

Şekil 5.20. Boehmit kristalleri ile oluşturulan yüzey morfolojisinin SEM görüntüsü. (a) kalsinasyon öncesi gipsit tozu, (b) 1200⁰C'de sinterleme sonrası boehmit kristalleri.

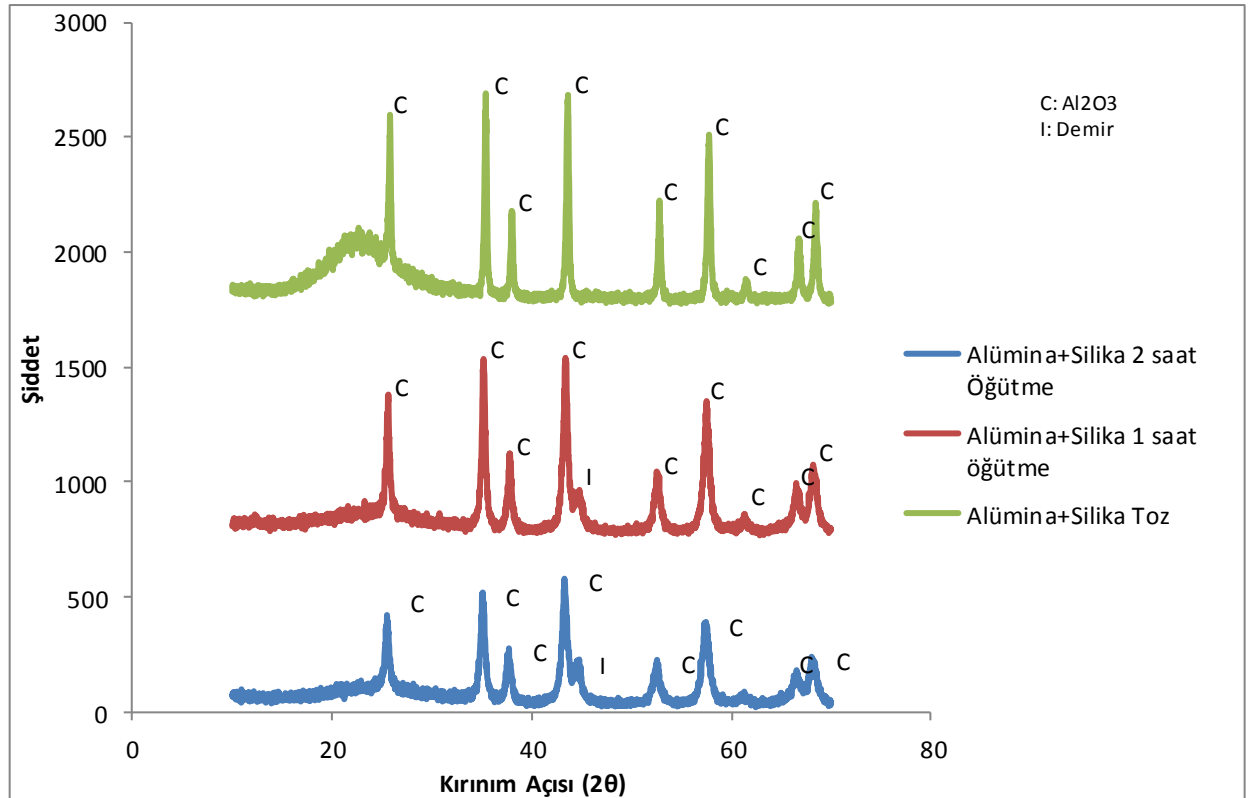
Boehmit kristalleri ile oluşturulan bu morfolojinin temas açısı sonucu Şekil 5.22'de verilmektedir. Temas açısı sonucu 131⁰ olarak ölçülmüştür. Bu morfolojinin homojen bir yüzey kaplaması ile oluşturulmuş olmasına karşılık tek ölçekli morfolojideki 1µm civarındaki boehmit kristallerinin süperhidrofobik davranış için yeterli olmadığı belirlenmiştir

5.3. Visker Müllit Kristalleri ile Oluşturulan Yüzeyler

5.3.1. α -Alümina ve Amorf Silika Toz Karışımı ile İğnesel Müllit Üretimi

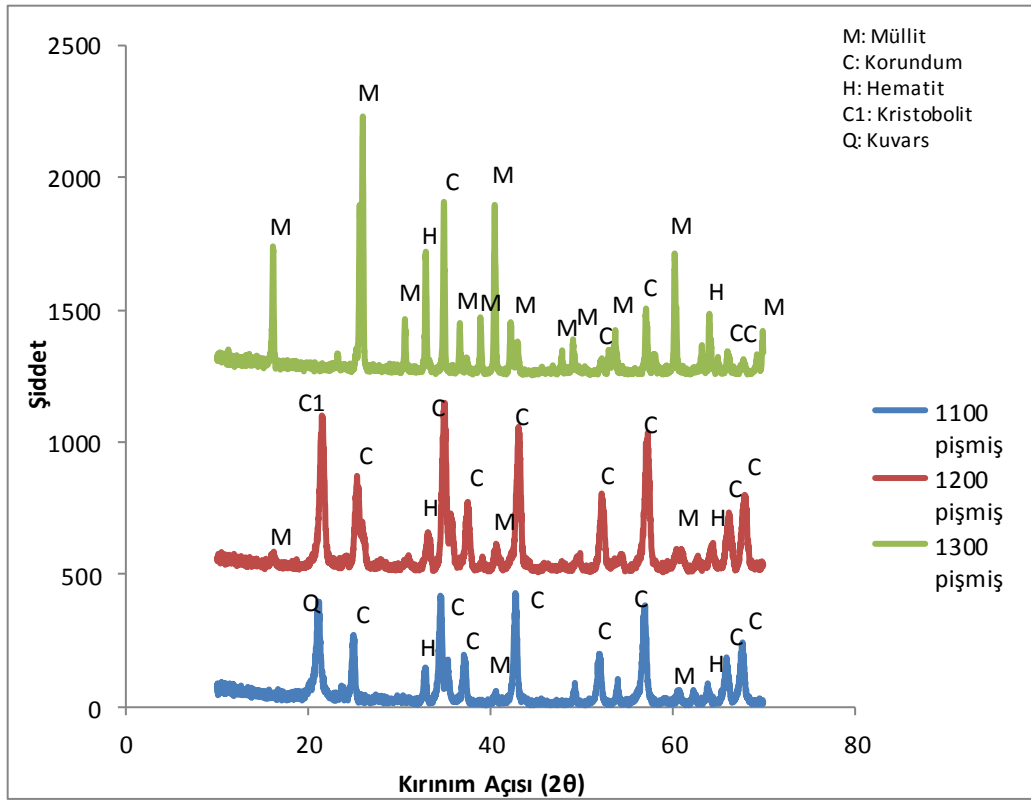
Süperhidrofobik seramik yüzeylerin geliştirilmesi çalışmalarında, literatür incelemelerinde iki ölçekli morfolojilerin süperhidrofobik davranışı gösterdiği görülmüştür. Bunun için Zhang [36] ve arkadaşlarının alümina ve amorf silika toz karışımından yüksek enerjili bilyalı öğütme prosesini kullanılarak müllit oluşumları incelenmiştir. Benzer iğnesel müllit kristallerinin süperhidrofobik davranış gösteren bir morfoloji için uygun olacağı düşünülmüştür. Bunun için Şekil 4.6'da yer alan proses akışı kullanılarak denemeler yapılmıştır. Zhang ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmalarda, öğütme haznesi olarak 250 ml'lik WC öğütme haznesi ve 10 mm çapında 100 adet WC bilya kullanılmıştır. Denemelerde ise, 250 ml'lik SiAlON öğütme haznesi, 100 adet 10 mm'lik çapında çelik bilyalar ve bilya:toz ağırlık oranı 40:1 olacak şekilde öğütme prosesi hazırlanmıştır. 200 rpm öğütme hızında 10 saat süreyle öğütme işlemi yapılmıştır. Zhang ve arkadaşlarının [36] kullandıkları sistemden farklı olarak öğütme işleminin ardından, öğütme öncesi ve öğütme sonrası tozların XRD paternleri incelenmiştir. Şekil 5.21'de yer alan öğütme öncesi ve öğütme sonrası XRD paternlerinde Al_2O_3 tozlarının pik şiddetlerinde belirgin bir azalma görülmüştür. Bu durum öğütme efekti ile birlikte kristal formun amorfleştiğini göstermiştir. XRD datalarının incelenmesinin ardından, öğütülmüş ve öğütme işlemi uygulanmamış toz karışımları 10^0C \dk ısıtma ve soğutma hızları ile 1200^0C 'da 4 saat süreyle sinterlenmiştir. Oysaki Zhang [36] ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmalarda öğütülen tozların 1200^0C 'nin üzerinde visker şeklinde uzadığı görülmüştür. Yapılan çalışmalar karşılaştırıldığında öğütme hızları ve süreleri aynı olmasına karşılık Zhang ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmalarda WC öğütme haznesi ve WC öğütme bilyası kullanmalarının öğütme efektini artırarak tanelerin daha reaktif olmasına sebebiyet vermesi sonucunda erken sıcaklıklarda visker kristallerini oluşturabildikleri söylenmiştir. Elde edilen bu sonuçlar doğrultusunda, aynı öğütme koşullarında öğütme hızı ve süresi değiştirilerek

denemeler yapılmıştır. Yine 250 ml'lik SiAlON öğütme haznesi içerisinde 10 mm çapında 100 adet çelik bilya kullanılmıştır. Ancak öğütme hızları arttırılarak, öğütme zamanları azaltılmıştır. İlk olarak Al_2O_3 - SiO_2 toz karışımı 600 rpm öğütme hızında 1 ve 2 saat süreyle öğütülmüştür. Öğütülen tozlar $10^{\circ}C$ ısıtma ve soğutma hızıyla $1100^{\circ}C$, $1200^{\circ}C$ ve $1300^{\circ}C$ sıcaklığında sinterlenmiştir. Şekil 5.25'te yer verilen öğütme öncesi ve sonrası XRD paternleri incelendiğinde, öğütme hızı arttıkça Al_2O_3 kristallerinin pik şiddetlerinin azaldığı görülmüştür. Yine öğütme süresince öğütme ortamına çelik bilyalardan bir miktar safsızlığın da karıştığı görülmüştür. Ancak Zhang [36] ve arkadaşlarının yapmış oldukları yüksek enerjili bilyalı öğütme çalışmaları ile kıyaslandığında, Al_2O_3 kristallerinin amorflaşmaya başladığı ancak Al_2O_3 kristal yapısının tamamen deforme olarak kristal yapının kaybolmadığını görülmüştür. Toz karışımında kullanılan SiO_2 'nin amorf silika olmasından dolayı XRD paternlerinde bu faza ait kristal bir pik görülmemiştir.



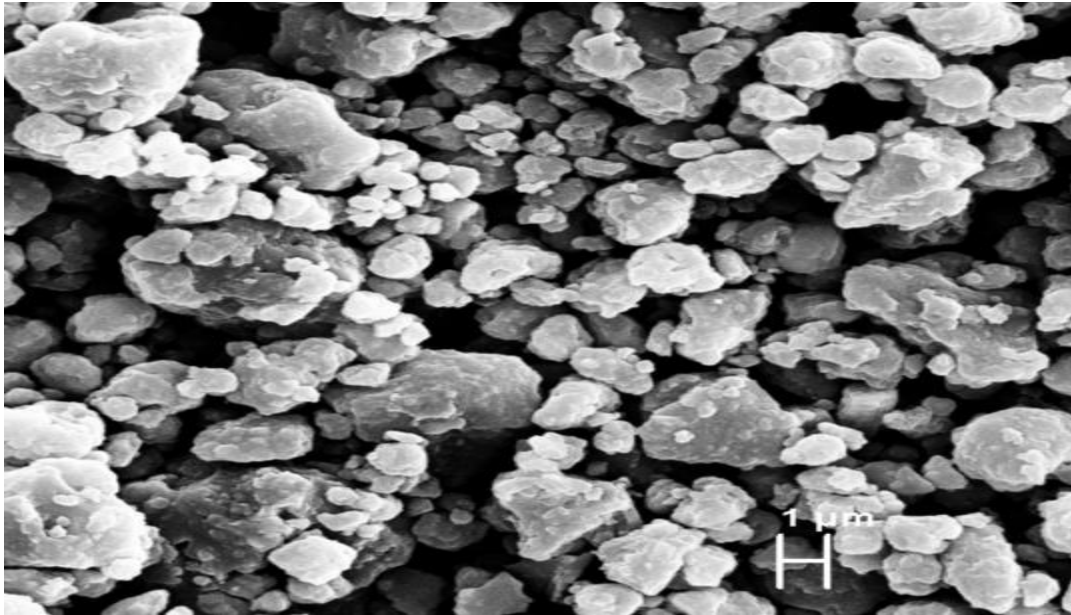
Şekil 5.21. Alümina ve silika toz karışımlarının öğütme öncesi ve sonrası XRD paternleri.

Öğütme işleminin ardından 1100⁰C, 1200⁰C ve 1300⁰C sıcaklığında 10⁰C/dk ısıtma ve soğutma hızlarıyla 4 saat süresince sinterlenen numunelerin XRD paternleri ve mikroyapıları incelenmiştir. Şekil 5.22’de 2 saat süre ile öğütülen alümina ve silika toz karışımının farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi ile oluşan fazların XRD paternleri incelendiğinde, 1100⁰C sıcaklığında müllit oluşumunun başladığı görülmüştür. Yine aynı sıcaklıkta amorf silikanın ısıl işleme bağlı olarak kristobolit fazına dönüştüğü de görülmüştür. Sıcaklık artışına bağlı olarak müllit pik şiddetlerinin arttığı da gözlemlenmiştir. 1300⁰ C sıcaklığına gelindiğinde, yapının büyük bölümünün müllitleşmeye dönüştüğü ancak müllitleşme işleminin tamamlanmadığı görülmüştür. Sistemde mevcut bulunan korundum fazlarının yeterli miktarda çözünmemesine bağlı olarak müllitleşme reaksiyonlarının tamamlanmadığı belirlenmiştir.



Şekil 5.22. 2 saat öğütülen alümina ve silika toz karışımının farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi ile oluşan fazların XRD paternleri.

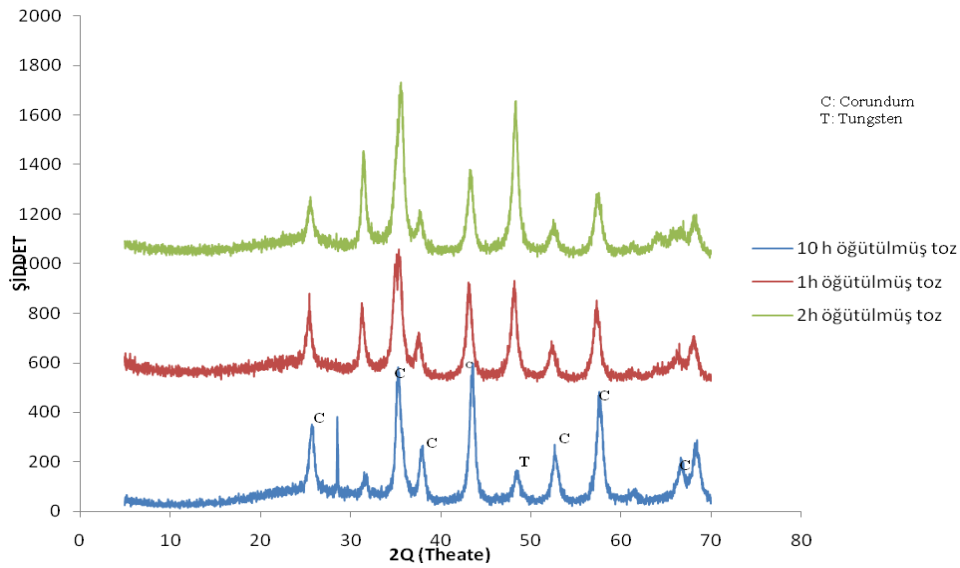
Şekil 5.23'te ise, 2 saat süre ile öğütülen alümina ve silika toz karışımının farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi ile oluşan mikro yapıların görüntülerine yer verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde, 1100⁰ C, 1200⁰ C ve 1300⁰ C sıcaklıklarında oluşan müllit kristallerinin visker şeklinde büyümediği görülmüştür. Genellikle 4-5µm boyutunda eş eksenli müllit kristallerinin oluştuğu tespit edilmiştir. Zhang ve arkadaşlarının [36] yaptıkları çalışmalarda da çelik bilya ile öğütmenin sonucu olarak, XRD paternlerinde müllit kristalleri görülmekte ancak buna karşın mikroskop görüntülerinde müllit kristallerinin visker şeklinde büyümediği görülmüştür. Bunun sebebi olarak da, öğütme efektinin yetersizliği gösterilmiştir. Yapılan çalışmalar göstermektedir ki, yüksek enerjili bilyalı öğütme sisteminde SiAlON hazne içerisinde çelik bilyalar ile yapılan öğütmenin sonucunda düşük sıcaklıklarda müllit kristalleri üretilebilirken, visker şeklindeki müllit kristalleri üretimine imkan sağlamamıştır. Yine aynı öğütme sisteminde daha fazla öğütme efekti sağlayacak malzemeler ile çalışmanın gerekli olduğu sonucu görülmüştür.



Şekil 5.23. 2 saat öğütülen tozların 4 saat süreyle farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonucu oluşan morfolojilerin SEM görüntüsü.

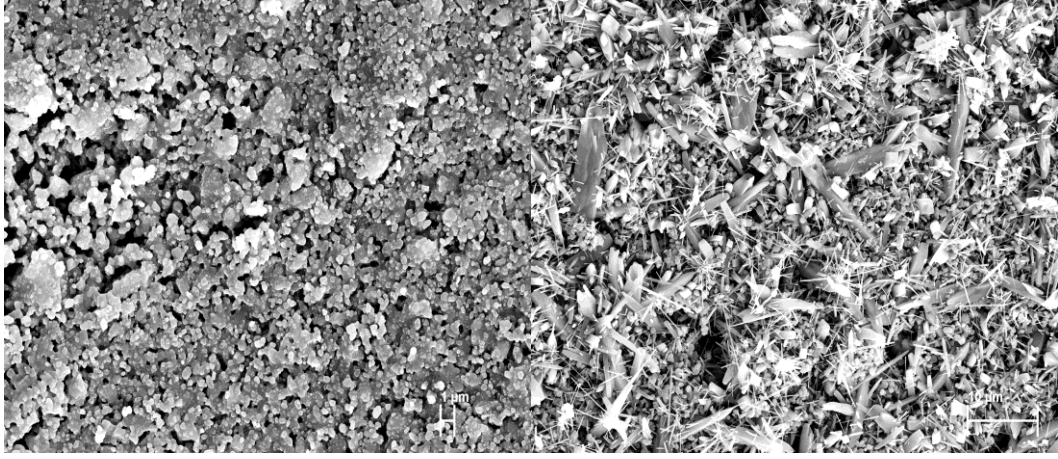
Şekil 5.22'teki XRD paternlerinde çelik bilyalar ile 600 rpm öğütme hızında 2 saat öğütülen tozların sinterlenmesiyle birlikte 1100⁰ C sıcaklığından itibaren müllitleşmenin başladığı ve artan sıcaklıklar ile birlikte müllitleşme oranının da

arttığı görülmüştür. Ancak buna rağmen 1100⁰C, 1200⁰C ve 1300⁰C ‘de sinterlenen tozların Şekil 5.23’te gösterilen SEM görüntülerinde visker şeklinde müllit kristallerinin oluşmadığı görülmüştür. Bu sonuçlar doğrultusunda, yüksek enerjili bilyalı öğütme sisteminde kullanılan SiAlON öğütme haznesi yerine Tungsten karbür (WC) öğütme haznesi, çelik bilyaların yerine ise tungsten karbür (WC) bilyalar kullanılarak düşük sıcaklıklarda visker müllit üretimi çalışmalarına devam edilmiştir. WC öğütme ortamının seçilmesindeki amaç, çelik bilyalara oranla yaklaşık iki kat daha fazla yoğunluğu sahip bilyalar ile öğütme şiddetinin daha da arttırılabileceğinin düşünülmesi olmuştur. Böylelikle sinterleme işlemleri sırasında 1200⁰C gibi erken sıcaklıklarda artan camsı sıvı faz içerisinde Al₂O₃’ün daha fazla çözünerek visker müllit oluşumunu tetikleyeceği düşünülmüştür. Bu düşüncelerden yola çıkarak, WC ortamında gerçekleştirilen denemelerde ilk olarak alümina ve amorf silika toz karışımı 200 rpm öğütme hızında 10 saat süresince öğütülmüştür. Yine aynı toz karışımı 600 rpm öğütme hızında 1 saat ve 2 saat sürelerinde öğütülerek XRD paternleri incelenmiştir. Şekil 5.24’ de farklı sürelerde öğütülen bu toz karışımlarının XRD paternleri incelendiğinde, 2 saat 600 rpm öğütme hızında öğütülen toz karışımının daha fazla amorfleştiği ve öğütme ortamından WC kirliliğinin geldiği görülmüştür. Yine bu WC kirliliği 600 rpm öğütme hızındaki 2 saat süreyle öğütülen toz karışımında en fazla olarak görülmüştür.



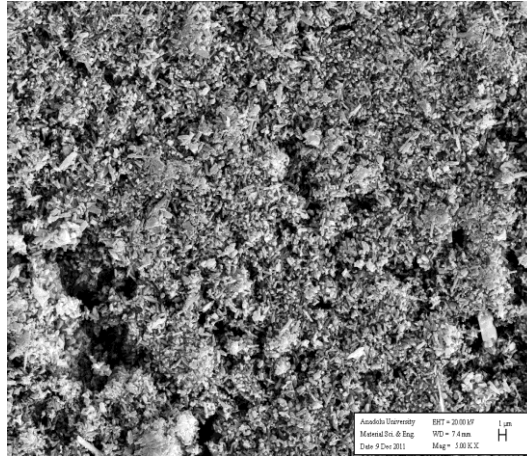
Şekil 5.24. 10 saat 200 rpm de, 1 saat ve 2 saat de 600 rpm de öğütülen tozların XRD paternlerinin karşılaştırılması.

Şekil 5.25.(a)' da verilen SEM görüntüleri sonuçlarına göre, 10 saat 200 rpm öğütme hızıyla hazırlanan tozların sinterlenmesiyle oluşturdukları yüzey morfolojilerinde eş eksenli müllit kristallerinin görülmesine karşılık Şekil 5.25. (b)' te verilen 1 saat 600 rpm öğütme hızıyla hazırlanmış tozların sinterlenmesi sonucunda oluşturdukları yüzey morfolojilerinde ise eksenel müllit kristallerinin arasında az miktarda iğnemsî müllit kristallerinin varlığı tespit edilmiştir. Ancak 600 rpm öğütme hızında öğütme süresini 2 saate çıkartarak hazırladığımız tozların sinterlenmesi sonucunda oluşturulan ve Şekil 5.25. (c)'de gösterilen yüzey morfolojisinde alümina silika toz karışımından visker şeklindeki müllit kristallerinin oluştuğu görülmüştür. Visker uzunlukları ortalama 1 mikron civarında iken visker kalınlıkları da 300-500 nano metre aralığında değişim gösterdiği bulunmuştur. 1µm civarındaki uzunluklara sahip bu visker şeklindeki morfolojinin altında 5-10µm civarında alümina içeriği yüksek tanelerin olduğunu da görülmüştür. Visker kristaller, bu taneler içerinden gelişim göstererek büyüdüğü düşünülmüştür. WC ortamında gerçekleştirilen öğütme sonrasında sinterlenen tozların iki ölçekli bir morfoloji oluşumuna yol açtığı da görülmüştür. Bu tür bir morfolojinin yüzeyde süperhidrofobiklik davranışını arttıracak literatür örnekleri kısımda detaylı olarak anlatılmıştır. Şekil5.25.(c)'de yer alan yüzey morfolojinin süperhidrofobiklik davranışını belirlemek için ise gonyometre cihazı ile bu yüzeyin temas açısı polimer ile kaplandıktan sonra ölçülmüştür. Şekil 5.26'da su damlasının bu yüzey üzerindeki görüntüsü verilmiştir. Visker müllit kristalleri ile yaklaşık 300⁰C daha düşük sıcaklıklarda elde edilen bu yüzey morfolojisinin temas açısı değeri 152.9⁰ olarak ölçülmüştür. Bu sonuç doğrultusunda, inorganik malzemeler kullanılarak geliştirilen visker kristalleri ile kaplı bu farklı morfolojinin süperhidrofobik yüzey sentezlenmesinde başarılı olduğu görülmüştür.



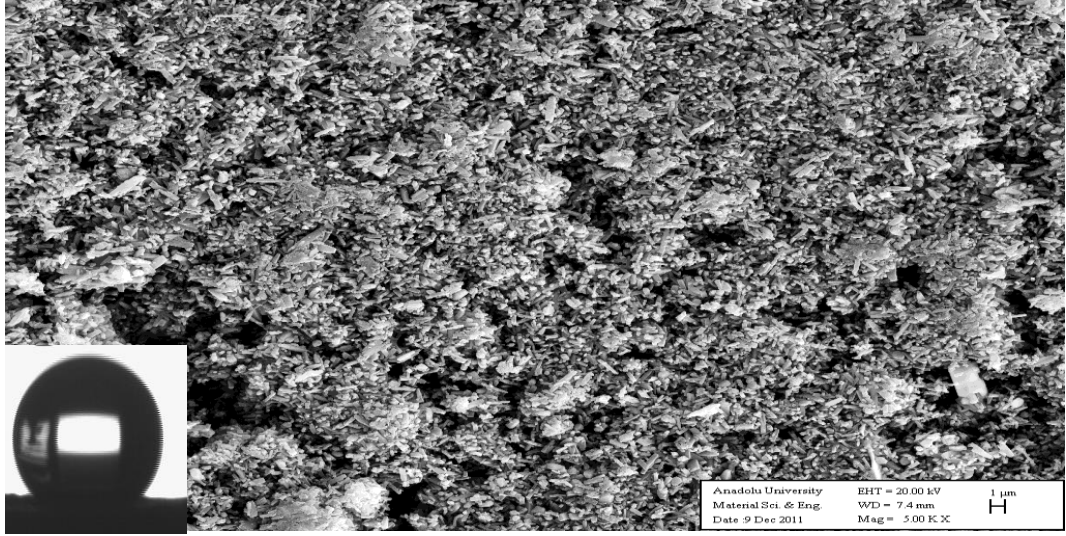
(a)

(b)



(c)

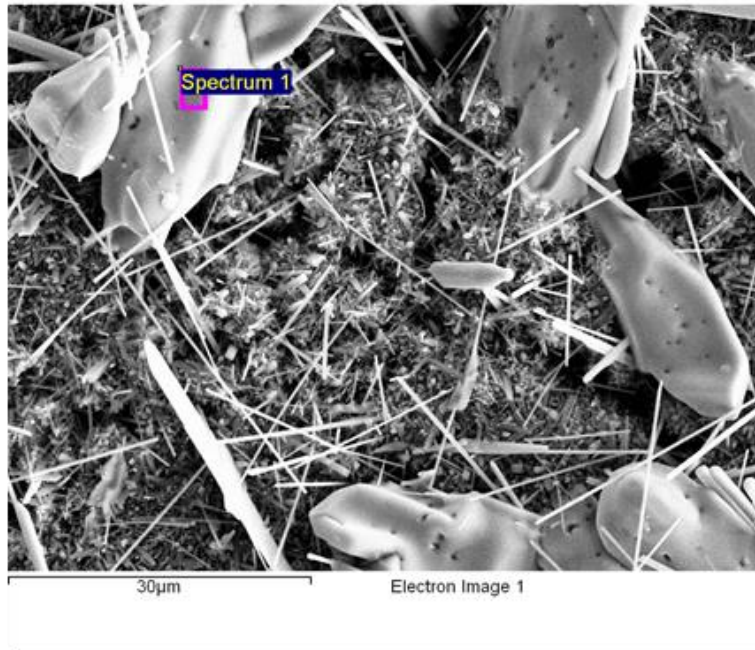
Şekil 5.25. 1200⁰C sıcaklığında 4 saat süreyle sinterlenen numunelerin SEM görüntüleri. (a) 10 saat 200 rpm öğütme hızında öğütülen toz karışımı, (b) 1 saat 600 rpm öğütme hızında öğütülen toz karışımı, (c) 2 saat 600 rpm öğütme hızında öğütülen toz karışımı.



Şekil 5.26. Visker müllit kristalleri ile oluşturulan morfolojinin üzerindeki su damlasının görüntüsü.

Süperhidrofobik davranış açısından yeterli olduğu görülen bu morfolojideki visker müllit kristallerinin nasıl bir etkileşim mekanizması ile düşük sıcaklıklarda oluştukları merak uyandırmıştır. Bu doğrultuda yüksek enerjili bilyalı öğütme prosesi ile WC ortamında öğütülen Al_2O_3 - SiO_2 toz karışımından $1200^{\circ}C$ gibi düşük sıcaklıklarda sinterleme sonrası elde edilen visker müllit kristallerinin oluşumları incelenmiştir. Zhang ve arkadaşları [36] yüksek enerjili bilyalı öğütme sistemini kullanarak 2-10 μm aralığında tane boyut dağılımı gösteren ticari müllit tozunu 10 saatlik öğütme sonucunda 1 μm 'nin altına düşürmeyi başarmışlardır. Müllitin anizotropik tane büyümesi gösterdiğinin ifade edildiği bu çalışmada, öğütülmüş tozun düşük sıcaklıklarda ($1200^{\circ}C$) sinterlenmesi ile oluşturulduğu gözlenmiştir. Rafine müllit tozu ve müllitin kendine özel kristal yapısının katkısı ile yüksek enerjili bilyalı öğütmenin sonucu olarak görülen anizotropik tane büyümesine başka faktörlerinde etkisinin olabileceği irdelenmiştir. Latis hataları, öğütme sırasında oluşan bölgesel gerilmeler ve safsızlıklar gibi faktörlerin de yüksek enerjili bilyalı öğütmeye bağlı olarak visker şeklinde müllit kristallerinin oluşumuna yol açtığı belirtilmiştir. Yine aynı çalışmada visker şeklindeki müllit kristallerinin, yüksek enerjili bilyalı öğütmenin bir sonucu olarak yüksek reaktiviteye sahip oksit bileşenlerinin sinterleme sırasında erken reaksiyona girmesi ile oluştuğu belirtilmiştir.

Bunun sebebi olarak da aktive olmuş tozların tamamen yoğunlaşma göstermeden önce tepkimeye girmesi olarak belirtilmiştir. Bu durumun müllit tanelerinin anizotropik büyümesine imkan sağladığı belirtilmiştir. Ancak safsızlıklarında bu visker oluşumuna destek sağladığı belirtilmesine karşılık visker müllit oluşumları sırasında safsızlıkların iğnesel şeklinde büyümeyi ne kadar etkilediği belirtilmemiştir. Şekil 5.28 (a) 'da gösterilen SEM görüntüsündeki 10 µm uzunluğunda ve 2-3 µm kalınlığındaki kristallerin kimyasal içeriğinin belirlenmesi için EDX analizleri yapılmıştır. Şekil 5.27'de verilen 1100⁰C sıcaklığında sinterlenen toz karışımının EDX analizleri incelendiğinde de, visker yapılardan daha farklı olan bu kristallerin yalnızca CoO ve WO₃ oksit bileşenlerinden meydana geldiği görülmüştür. Aynı SEM görüntüsünde visker şeklinde uzamış ve yaklaşık 30 µm uzunluğuna sahip visker kristaller EDX ile analiz edildiğinde ise, Co ve W oksitlerin yanında Al₂O₃ ve SiO₂ içeriğine de rastlanılmıştır. Şekil 5.29'de yer verilen EDX analizleri sonuçlarında, 1200⁰C sıcaklığına çıkıldığında ise bu ekstenel WO₃ içeriği yüksek kristallerin sistem içerisinde kaybolduğu ve Şekil 5.29. (c)'da yer verilen SEM görüntüsünde homojen dağılım gösteren 1-2µm boyutundaki iğnesel kristallerin yapıda kaldığı görülmüştür. Muhtemelen burada CoO ve WO₃ buharlaşmaktadır. Nitekim 1200⁰C'de sinterlenme sonucunda elde edilen yüzey morfolojisine EDX analizleri yapıldığında WO₃ ve CoO oksit bileşenlerinin miktarlarının azaldığı görülmüştür. Bu sıcaklıkta homojen halde uzamış iğnesel kristaller mikro yapıda baskın olarak bulunmaktadır. (Şekil 5.31) Yüksek alümina ve silika içeriğine karşılık %5 civarında WO₃ içeriği belirlenmiş ancak WO₃'ün tüm matris içerisinde yayıldığı tespit edilmiştir. Buharlaşmanın yanı sıra WO₃ çözünerek matris içerisinde dağılmış da olabilir.

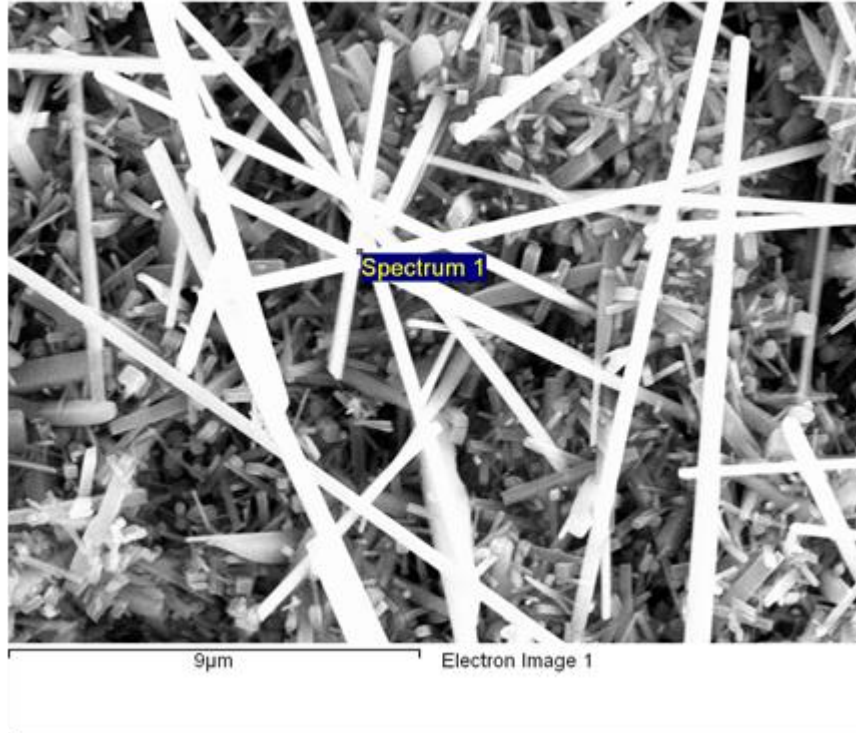


(a)

Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)	Birleşim (%)	Formül
Co K	27,52	22,72	34,99	CoO
WM	51,55	13,64	65,01	WO ₃
	20,93	63,64		
Toplam	100			

(b)

Şekil 5.27. 2 saat 600 rpm öğütme hızında öğütülen Al₂O₃-SiO₂ toz karışımının 10⁰C\dk ile 1100⁰C sıcaklığında 4 saat süreyle sinterlenmesi sonucunda elde edilen kristallerin EDX analizi sonuçları. (a) SEM görüntüsü, (b) EDX kompozisyon sonuçları.

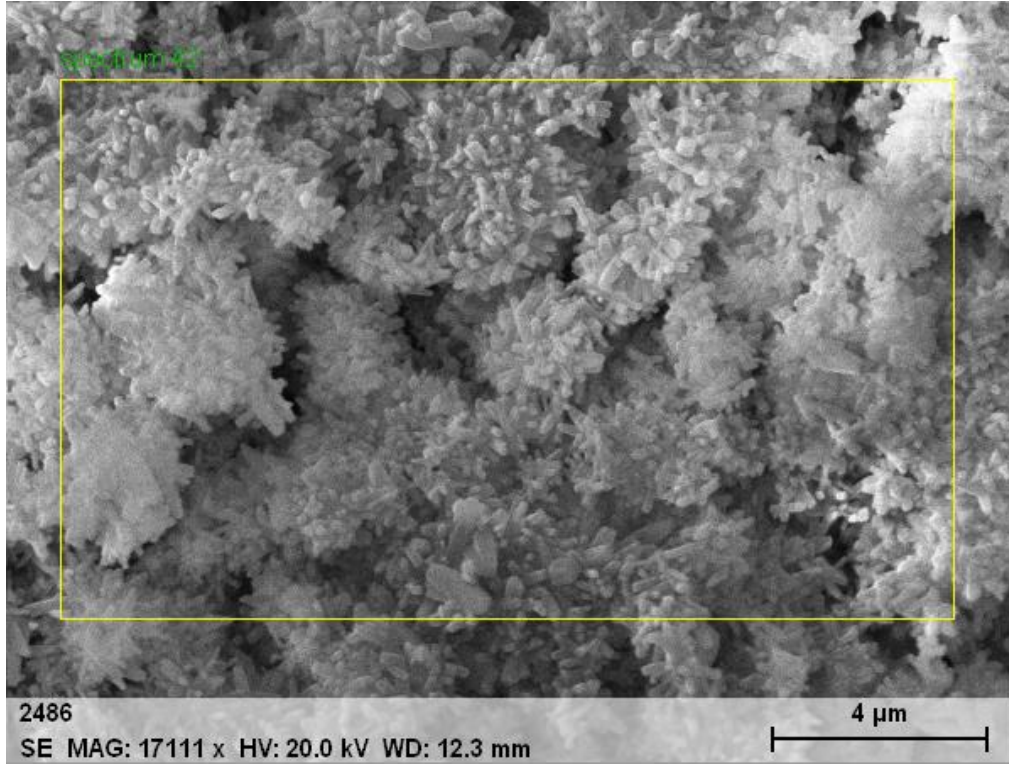


(a)

Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)	Birleşik (%)	Formül
Al K	19,76	21,82	37,33	Al ₂ O ₃
Si K	4,64	4,92	9,92	SiO ₂
Co K	10,05	5,08	12,77	CoO
W M	31,70	5,14	39,98	WO ₃
O	33,86	63,05		
Toplam	100			

(b)

Şekil 5.28. 2 saat 600 rpm öğütme hızında öğütülen Al₂O₃-SiO₂ toz karışımının 10⁰C\dk ile 1100⁰C sıcaklığında 4 saat süreyle sinterlenmesi sonucunda elde edilen kristallerin EDX analizi sonuçları. (a) SEM görüntüsü, (b) EDX kompozisyon sonuçları.



(a)

Element	Atomik (%)	Bileşik	Kompozisyon (%)	Hata payı (%)
Oksijen	59,80		0,00	8,6
Alüminyum	32,10	Al ₂ O ₃	76,30	2,7
Silikon	5,08	SiO ₂	14,24	0,7
Tungsten	0,62		5,32	0,3
Kobalt	0,12		0,32	0,0
Karbon	0,04		0,02	0,1
Sodyum	1,33	Na ₂ O	1,92	0,2
Potasyum	0,16	K ₂ O	0,35	0,0
Magnezyum	0,61	MgO	1,14	0,1
Kalsiyum	0,14	CaO	0,38	0,0
Toplam	100			

(b)

Şekil 5.29. 2 saat 600 rpm öğütme hızında öğütülen Al₂O₃-SiO₂ toz karışımının 10⁰C\dk ile 1200⁰C sıcaklığında 4 saat süreyle sinterlenmesi sonucunda elde edilen kristallerin EDX analizi sonuçları. (a) SEM görüntüsü, (b) EDX kompozisyon sonuçları.

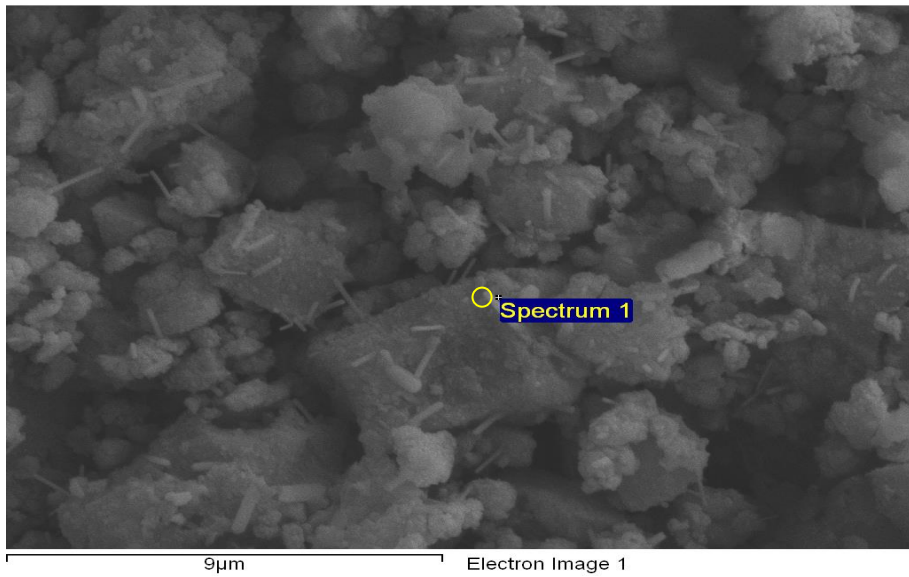
Horn ve Messing [39] ise anizotropik tane büyümesi için gerekli olan şartları dört grupta toplamıştır.

1. Anizotropik tane büyümesi için gerekli itici kuvvet sağlayarak tane sınırı ve boşluk etkileşiminden kurtulmayı sağlayan yoğun bir matris,
2. anizotropik tane büyümesinin başlatılması için gerekli olan düzenli taşınım,
3. tane büyümesini destekleyen katkıları,
4. izometrik olmayan kristal yapıya sahip bir şablon malzemesi.

Ayrıca tane sınırının enerjisi ve hareketliliği, tane sınırında birbirinden farklı gerçekleşen çözünmeler, sıvı fazın varlığı, tane büyüme hızının faz dönüşümü esnasında gösterdiği farklılık, ikizlenme ve iki faz arasındaki ara yüzey enerjisinin anizotropisi dikkate alınması gereken faktörler olarak belirtilmiştir.

Kong ve arkadaşları [37] mekanokimyasal prosesi veya diğer adıyla yüksek enerjili bilyalı öğütme prosesini kullanarak $Al_2O_3-SiO_2$ toz karışımından iğnemsiz müllit kristalleri elde etmişlerdir. Sıcaklıkla birlikte büyüyen visker kristalleri bünyenin genişlemesine sebebiyet vererek yoğunluğu düşürme eğiliminde sonuç göstermiştir. Yine aynı çalışmada $900^{\circ}C$ 'de iğnemsiz kristallerin görülmesine karşılık XRD paternlerinde Al_2O_3 fazı tespit edilirken müllit fazı görülmemiştir. Bu iki sonuç birlikte değerlendirildiğinde visker kristallerin bu sıcaklıkta Al_2O_3 'ten oluştuğunu düşündürmektedir. Bu nano boyuttaki iğnesel Al_2O_3 kristallerinin yüksek sıcaklıklarda iğnesel müllit oluşumunu tetiklediği öne sürülmüştür. Ayrıca $900^{\circ}C$ 'de WC'den dönüşen WO_3 'ünde nano boyutta iğnesel Al_2O_3 'ün oluşumunda etkili olduğu savunulmuştur. Bunu desteklemek amacıyla, öğütülmüş toz $700^{\circ}C$ 'de 2 saat kalsine edildiğinde, WC dekompoze olarak WO_3 dönüştüğü görülmüştür. XRD patern sonuçlarına göre de $700^{\circ}C$ de oluşan WC piki kaybolmuş, yerine WO_3 piki tespit edilmiştir. $900^{\circ}C$ 'de de kaybolan WC'ün WO_3 olarak visker Al_2O_3 şekillenmesine etki ettiği öngörülmüştür.

Portier ve arkadaşları [40] alümina ve silika tozları ile yaptıkları çalışmada oluşan visker müllit kristallerini şu şekilde açıklamışlardır. Müllitin kendine özgü kristal yapısına bağlı olarak kristallenme esnasında ortamda bir kısıtlama oluşmadığı takdirde müllit tanelerin yüksek olasılıkla anizotropik olarak büyüme eğiliminde olacağını belirtmişlerdir. Yani sistem yoğunlaşmadan kristallenme eğiliminde olacaksa müllit taneleri anizotropik olarak büyümektedir. Portier ve Kong'un [40] yaptıkları açıklamaları doğrulamak adına Şekil 5.30'da yer alan EDX sonuçları verilebilir. Aynı toz karışımını 900⁰C sıcaklığında sinterlendiğinde de WO₃ bakımından zengin visker çubukların oluştuğu ancak bu esnada müllit fazının oluşmadığı görülmüştür. Literatür bölümünde Şekil 3.31'de verilen XRD grafiğinde, 900⁰C Al₂O₃ ve WO₃ fazlarının görülmesine karşılık müllit fazının oluşmadığı görülmektedir. 900⁰C sıcaklığında oluşan bu visker çubukların bünyenin yoğunlaşmasına imkan tanımadan, oluşan bu visker çubukların çekirdek merkezleri oluşturduğu ve 1200⁰C sıcaklığında gelişen müllit kristallerinin bu çekirdek merkezlerinin etkisiyle büyüdüğü belirlenmiştir.



(a)

Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)	Bileşim (%)	Formül
Na K	0.68	0.63	0.92	Na ₂ O
Al K	31.94	25.32	60.35	Al ₂ O ₃
Si K	14.35	10.93	30.69	SiO ₂
W M	6.38	0.74	8.05	WO ₃
O	46.65	62.38		
Toplam	100.00			

(b)

Şekil 5.30. 900°C sinterlenen toz karışımının EDX sonuçları. (a) noktasal EDX görüntüsü, (b) EDX atom yüzdeleri.

McMurdie'ye [50] göre ise, var olan zengin sıvı faz içerisinde bulunan büyük iğnemsî yapılar üzerinde çökerek büyüyecektir. Aynı esnada ince iğnemsî yapılar büyümeye devam edecek, diğer taraftan da toz partiküller sırasıyla çözünecektir. Tercihli olarak oluşan çökelti, viskerin ucundaki kristal yüzeylerinde oluşacaktır. Bu esnada viskerin ucundaki büyük düzlemler düşük hızlarda gelişme gösterecektir. McMurdie'nin yaptığı açıklama ile yaptığımız çalışma sonuçlarını karşılaştıracak olursak; Al₂O₃-SiO₂ toz karışımının yüksek enerjili bilyalı öğütme prosesi ile WC ortamında yapılan öğütmelerin sonucunda Şekil 5.27'de görülen XRD grafiği verilerinde Al₂O₃ pik şiddetlerinin azaldığı ve amorflaşmanın olduğu görülmüştür. Bu amorflaşmanın etkisiyle sinterleme esnasında oluşacak zengin camsı fazın da düşük sıcaklıklarda müllit oluşumunu desteklediği öngörülmüştür. Yine reaksiyona girmek için yüksek reaktiviteye sahip tozların öğütme sonrası mevcut hale gelmesi ile birlikte sinterleme esnasında tam yoğunlaşma başlamadan önce reaksiyona girerek anizotropik tane büyümesine yol açtığı belirtilmiştir.

Yine Park ve arkadaşlarının [51] yaptıkları yayında, müllit kristallerinin anizotropik olarak büyümesi ile ilgili olarak şu bilgiler verilmektedir. Müllitin sabit kristal yapısı ortorombiktir ve latis parametreleri $a=7.545 \text{ \AA}^0$, $b=7.689 \text{ \AA}^0$, $c=2.884 \text{ \AA}^0$ 'ne sahiptir. Müllitin kristal yapısı c yönüne uyumlu kenarlarda paylaşılan AlO₆ oktahedral zincirlerinden ve çapraz (Si,Al)O₄ köşelerde paylaşılan tetrahedralardan oluşmaktadır.

Bu yüzden yüksek derecedeki oriyantasyonun sonucu olarak müllit kristalleri c eksenine paralel yönde diğer yönlerle oranla daha fazla büyüebilir. Shneider [52]'e göre de, müllit yapısındaki zincirlerin kenar paylaşımında bulunan AlO_6 oktehedraları c yönüne paralel olarak ilerlediğini öne sürmüştür. Bu zincirler, çift zincir formdaki $(Si,Al)O_4$ tetrahedrası tarafından çapraz edilip, ayrıca c eksenine paralel olarak çalışmakta olduğu söylenmiştir. Müllitteki kompozisyon değişimi sonucunda alüminyum ve silika arasındaki yük dengesizliği oksijen boşluklarına sebebiyet vermiştir. Bu oksijen boşluklarının farklı atomlar ile doldurulması sonucunda da kristal yapının genişmesi söz konusu olduğu belirtilmiştir.



Shneider [53] 1990 yılında yaptığı metal katkılı müllit çalışmalarında titanyum oksit, krom oksit ve demir oksit gibi farklı katkıların müllit kristallerinin katı hal sinterlenmesi sırasında şekillenme davranışını nasıl etkilediğini incelemiştir. Öncelikli olarak titanyumun Ti_2O_3 formunda müllit kompozisyonuna ilave edildiğinde Ti^{+3} 'ün oktehdral bölgede yer alan ve atom çapı kendine yakın olan Al^{+3} ile yerdeğiştirdiğini gözlemlenmiştir. ($Al^{+3}=0.53\text{\AA}$, $Ti^{+3}=0.64\text{\AA}$). Ancak titanyumun TiO_2 olarak müllit içerisine dahil olduğunda ise Ti^{+4} kationunun oksijen oktehdrasını dolduracağı söylenmiştir. Bunun sebebi olarak ise, $Si^{+4}(0.26\text{\AA})$, $Al^{+3}(0.53\text{\AA})$, $Ti^{+4}(0.605\text{\AA})$ kation çaplarının birbirlerinden farklı olması gösterilmiştir. Bu yüzden Ti^{+4} kasyonu oktehdral yük denkliliğini sağlamak için oktehdral boşlukta yer almaktadır. Burada yer almasının sonucu olarak da a'nın daha fazla olmak üzere a ve b latis parametrelerinin genişlediği tespit edilmiştir. Benzer şekilde Cr^{+3} kasyonu da müllit kristal yapısının içerisine girdiğinde oksijen boşluklarının miktarına bağlı olmaksızın c kristolografik yönünde büyük lineer genişmelere yol açmaktadır. Müllit içerisinde demir metalinin paylaşımında ise, a kristolografik düzlemi yönünde az b ve c düzlemleri yönünde daha güçlü genişmelerin olduğu söz konusudur. Büyük kasyon çapına sahip metal atomlarının oksijen oktehdrasındaki alüminyum pozisyonuna yerleşmelerinin sonucunda kristolografik b yönünde a yönüne oranla daha fazla genişme görüldüğü söz konusudur.

Buna karşılık Cr^{+3} 'ün varlığında ise çelişkili bir durum söz konusudur. a yönünde güçlü bir şekilde genleşmeye müsait olan Cr^{+3} müllit latisi içerisinde bir arayer atomu olarak yer alması sonucunda c kristolografik düzlemi boyunca genleşmeye sebebiyet vermektedir. Yine Shneider'in yaptığı metal katkılı müllit çalışmalarında, müllit kristallerinin çekirdeklenmesi ve büyümesi esnasında boyut ve şekil faktörlerinin ilave olunan metalin tipine, miktarına, sıcaklığa ve atmosfer koşullarına göre kontrol edilebileceğini ifade etmiştir.

Düşük sıcaklıklarda katı hal reaksiyonu ile üretmiş olduğumuz visker müllitlerin çekirdeklenmesi esnasında WO_3 katkısı ile latis parametrelerinin nasıl değiştiği konusunda literatürde inceleme yaptığımızda ise bu konu hakkında çok fazla yayın ve faz diyagramları bulunmamasına karşılık, 2011 yılında N.Veeraiah [54] The role of coordination and valance states of tungsten ions on some physical properties of $Li_2O-Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$ glass system, Ch. Srinivasa Rao, V. Ravikumar, T. Srikumar, Y. Gandhi, N. Veeraiah, C.S.Rao et all/ Journal of Non-Crystalline Solids 357 (2011) 3094-3102] ve arkadaşlarının $Li_2O-Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$ cam sistemi içerisinde dopant etkisini araştırdıkları çalışmada, %0-5 mol aralığında WO_3 kullanarak camsı yapının çözülme sıcaklıklarını incelemiş oldukları çalışma bulunmuştur. Bu çalışmada termal analiz yöntemiyle incelenen camsı yapının artan WO_3 miktarına bağlı olarak camlaşma formunu arttırdığını tespit etmişlerdir. Artan WO_3 içeriği ile birlikte camsı yapının çözülme sıcaklığının da azaldığı vurgulanmıştır. WO_3 içeriğinin camlaşmaya da faydasının olduğunun ispatlandığı bu çalışmanın da verileri doğrultusunda, Zhang [36] ve arkadaşlarının 200 rpm öğütme hızında hazırladıkları toz karışımlarının 1200^0C sıcaklığında sinterlenmesiyle visker müllit kristalleri elde etmiş olmaları ve ancak bu tez çalışmasında süperhidrofobik yüzey üretimi için erken sıcaklıklarda visker üretimini aynı koşullarda denememize karşılık iğnesel kristallerin gelişmediği görülmüştür. Bu nedenle, öğütme koşullarına bağlı olarak müllit kristallerinin gelişimi üzerine araştırmalar yapılmıştır.

5.3.2. İğnemsli Müllit Kristallerinin Oluşumunda Öğütme Koşullarının ve Safsızlıkların Etkisinin İncelenmesi

Yüksek enerjili bilyalı öğütme prosesi ile, WC ortamında WC bilyalar ile öğütülen $Al_2O_3-SiO_2$ toz karışımının sinterlenmesi ile birlikte düşük sıcaklıklarda iğnesel müllit üretimini başarı ile gerçekleştirmiştir. Ve efektif öğütme hızının belirlenmesi çalışmasında da aslında WC içeriği artırılarak daha düşük döndürme hızlarında da öğütmenin yapılarak bu tozların yine düşük sıcaklıklarda sinterlenmesi ile iğnesel müllitin kristallerinin oluşmasının mümkün olacağını görmüştük. Yüksek enerjili bilyalı öğütme prosesinde düşük öğütme hızlarında hazırladığımız toz karışımı içerisine, 600 rpm öğütme hızında 2 saat süreyle öğüttüğümüz toz karışımları farklı miktarlarda ilave edilmiştir. Böylelikle hem tane boyutunun hem de safsızlıkların sinterleme işlemleri sırasında erken sıcaklıklarda visker müllit oluşumlarına etkisi incelenmiştir. Literatürde de Zhang ve arkadaşlarının [35] yüksek enerjili bilyalı öğütme sistemini kullanarak öğüttükleri $Al_2O_3-SiO_2$ toz karışımını düşük sıcaklıklarda sinterleyerek visker müllit kristalleri elde ettikleri çalışmada, öğütülmemiş toz karışımı içerisine öğütülmüş toz karışımından farklı oranlarda ilave ederek visker müllit gelişimine etkisini incelemiştirlerdir. Hem literatürdeki bu çalışmayı hem de bu tez çalışmasında düşük sıcaklıklarda visker müllit üretimi için yaptığımız çalışmaları referans alarak farklı toz karışımları hazırlanmıştır. Çizelge 5.1'de hazırlanan tozların içerikleri gösterilmiştir.

Çizelge 5.1. Düşük öğütme hızlarında öğütülen toz karışımlarının içerisine çekirdekleştirici etki sağlaması için 600 rpm öğütme hızındaki öğütülen toz ilavesi ile oluşturulan toz karışımlarının miktarları.

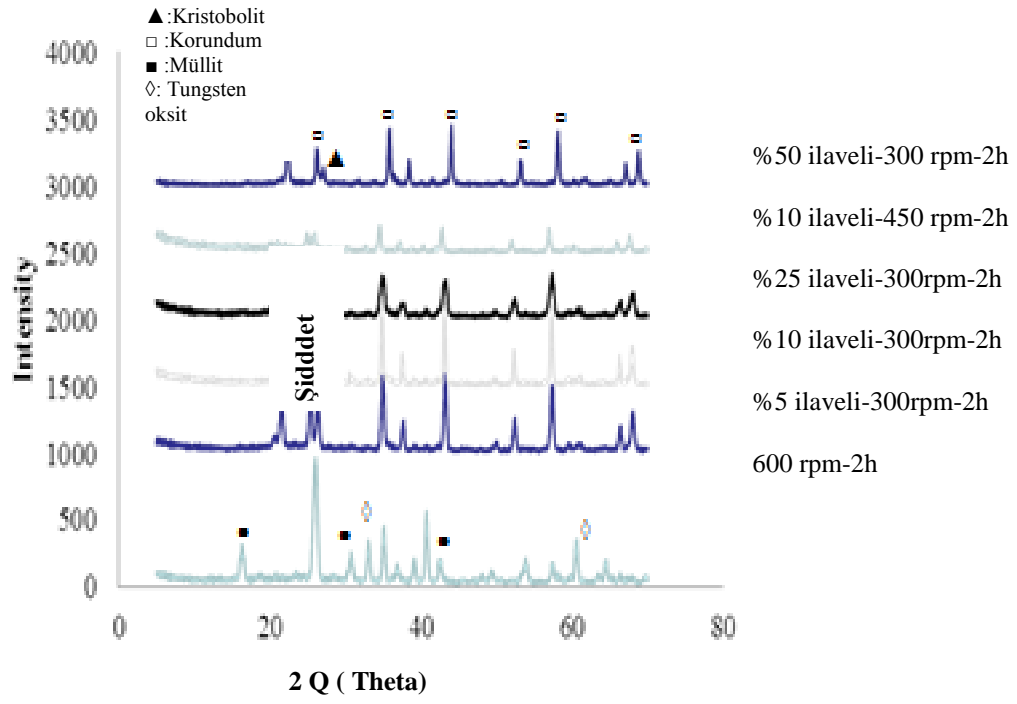
Toz Karışımları	300 rpm de 2 saat öğütülmüş toz karışımı (ağırlıkça %)	450 rpm de 2 saat öğütülmüş toz karışımı (ağırlıkça %)	600 rpm de 2 saat öğütülmüş toz karışımı (ağırlıkça %)
N-1	95	-	5
N-2	90	-	10
N-3	75	-	25
N-4	50	-	50
N-5	-	90	10

Zhang ve arkadaşlarının [35] yapmış oldukları çalışmada, öğütülmemiş toz karışımının içerisinde çekirdekleştirici ilavesi olarak kullanılan öğütülmüş tozun miktarı arttıkça müllit kristallerinin daha düşük sıcaklıklarda şekillenmekte ve bu durumun öğütülmemiş müllit tozunun müllitleşme sıcaklığını da azaltmakta olduğu ifade edilmiştir. Artan öğütülmüş toz miktarı ile birlikte hem kuvars formundan kristobalit formuna dönüşümün hem de müllit oluşum sıcaklığının azaldığı görülmüştür. Çekirdekleştirici etki oluşturarak düşük döndürme hızlarında öğütülen toz karışımları ile düşük sıcaklıklarda visker müllit üretiminin denendiği bu çalışmada toz karışımları hazırlandıktan sonra her tozun kimyasal analizleri yapılmıştır. Çizelge 5.2’de yer alan bu toz karışımlarının kimyasal analiz sonuçları incelendiğinde, düşük rpm hızlarında aynı süre ile öğütülen toz karışımlarının içerisine 600 rpm hızında öğütülen tozun ilavesi arttırıldıkça WC içeriği de artmaktadır. Tozların 1200⁰C sinterlenmesinin ardından hem XRD paternleri ile kristal fazları incelenmiş hem de SEM görüntüleri ile kristal oluşum şekilleri incelenmiştir. Şekil 5.31’de gösterilen XRD analizi sonuçlarına göre, 600 rpm öğütme hızında hazırlana toz karışımı katkılı düşük öğütme hızlarında hazırlanan toz karışımlarının sinterlenmesi ile birlikte müllit oluşumu görülmemiş yalnızca N-4 kompozisyonundaki tozlarda müllit oluşumunun başladığı görülmüştür.

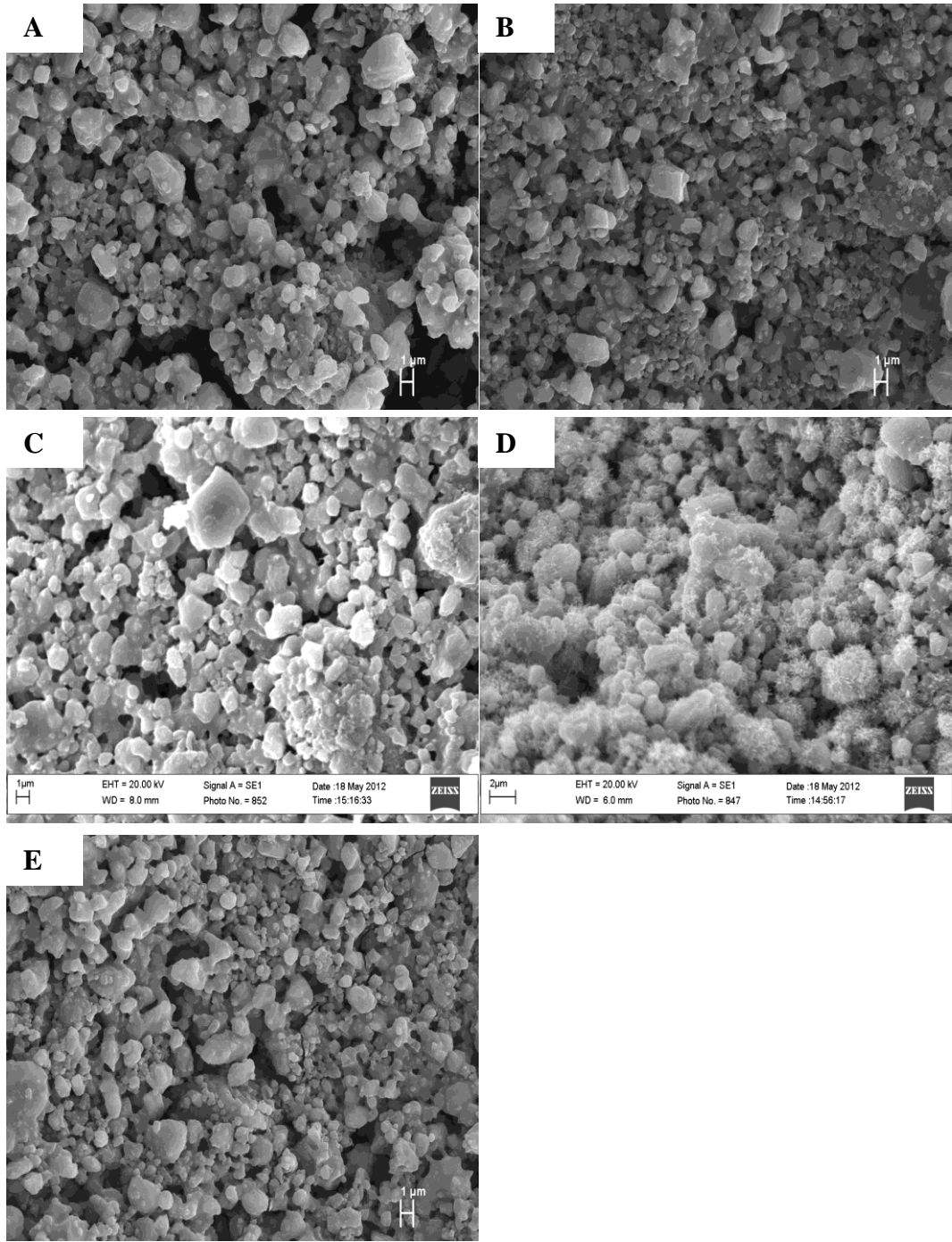
Çekirdekleştirici ilavesi için 600 rpm öğütme hızında öğütülen toz karışımının kullanıldığı her bir kompozisyonun kimyasal analiz sonuçları incelendiğinde en yüksek WC içeriği N-4 kompozisyonunda bulunmuştur. N-4 kompozisyonunda da % 4 civarında WC görünmesine karşılık 1200⁰C sıcaklığında sinterleme sonrasındaki XRD piklerinde şiddetli WO₃ piklerine rastlanılmamıştır. Sinterleme sonrasındaki kristal morfolijisini inceleyecek olursak ise, Şekil 5.32’de gösterilen görüntülere göre N-4 kompozisyonun da visker kristal oluşumlarının başladığı görülmüştür.

Çizelge 5.2. Toz karışımlarının XRF sonuçları.

Bileşik	Sonuçlar (Kütlece %’de)				
	N-1	N-2	N-3	N-4	N-5
Al ₂ O ₃	70.4624	70.2630	69.5617	68.6543	69.0041
SiO ₂	27.3255	27.2502	26.9212	26.5394	26.5948
CaO	0.0666	0.0735	0.0567	0.0627	0.0613
Fe ₂ O ₃	0.0671	0.0520	0.0660	0.0590	0.0572
Co ₂ O ₃	0.1185	0.1259	0.2075	0.2924	0.2452
WO ₃	1.3989	1.6223	2.6919	4.0072	3.1294
A.Z	0.5610	0.6130	0.4950	0.3850	0.9080

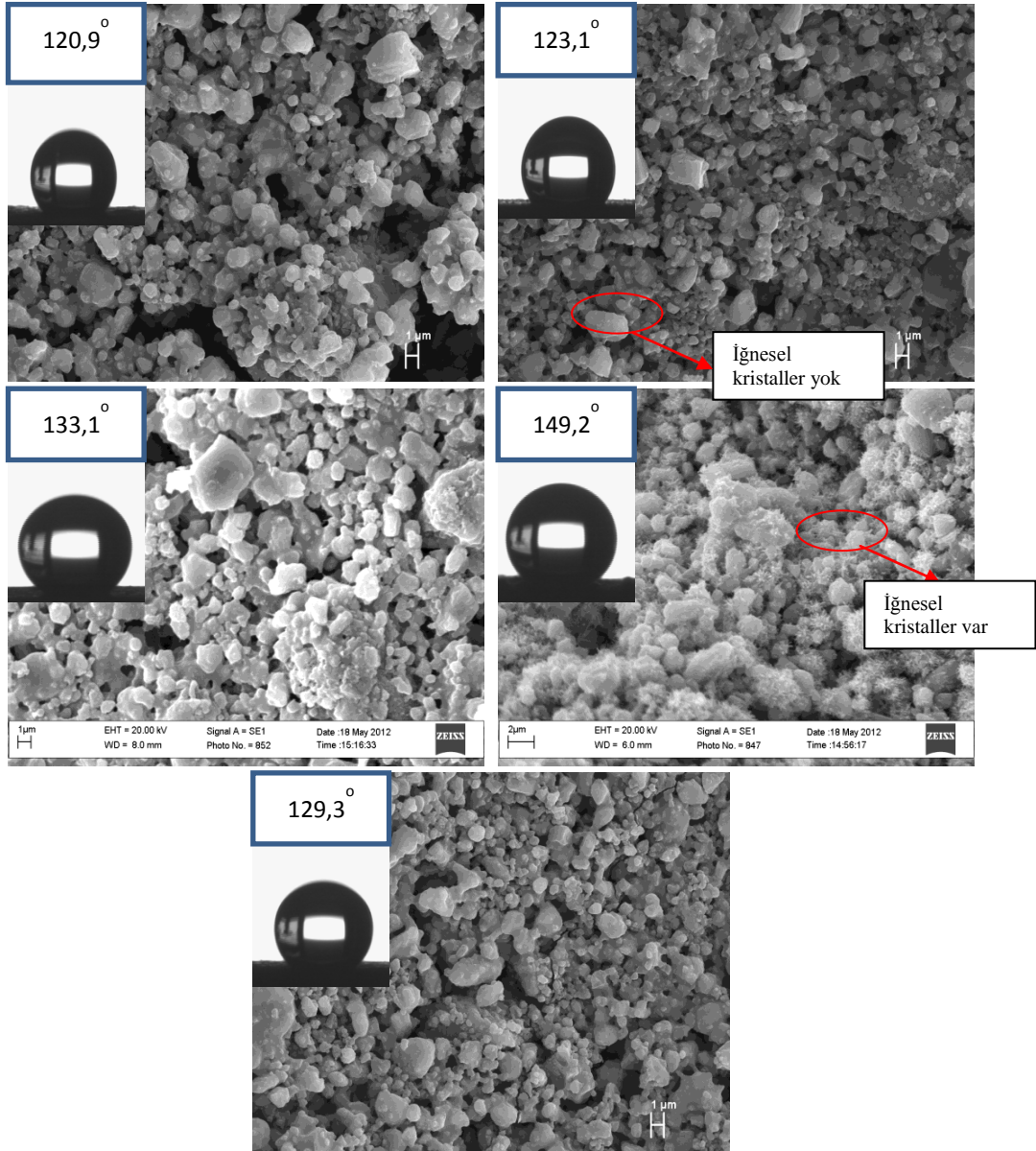


Şekil 5.31. Sinterleme sonrası toz karışımlarının XRD paternleri.



Şekil 5.32. 1200⁰C sıcaklığında sinterlenen toz karışımlarının SEM görüntüleri. (A) N-1 kompozisyonu, (B) N-2 kompozisyonu, (C) N-3 kompozisyonu, (D) N-4 kompozisyonu, (E) N-5 kompozisyonu.

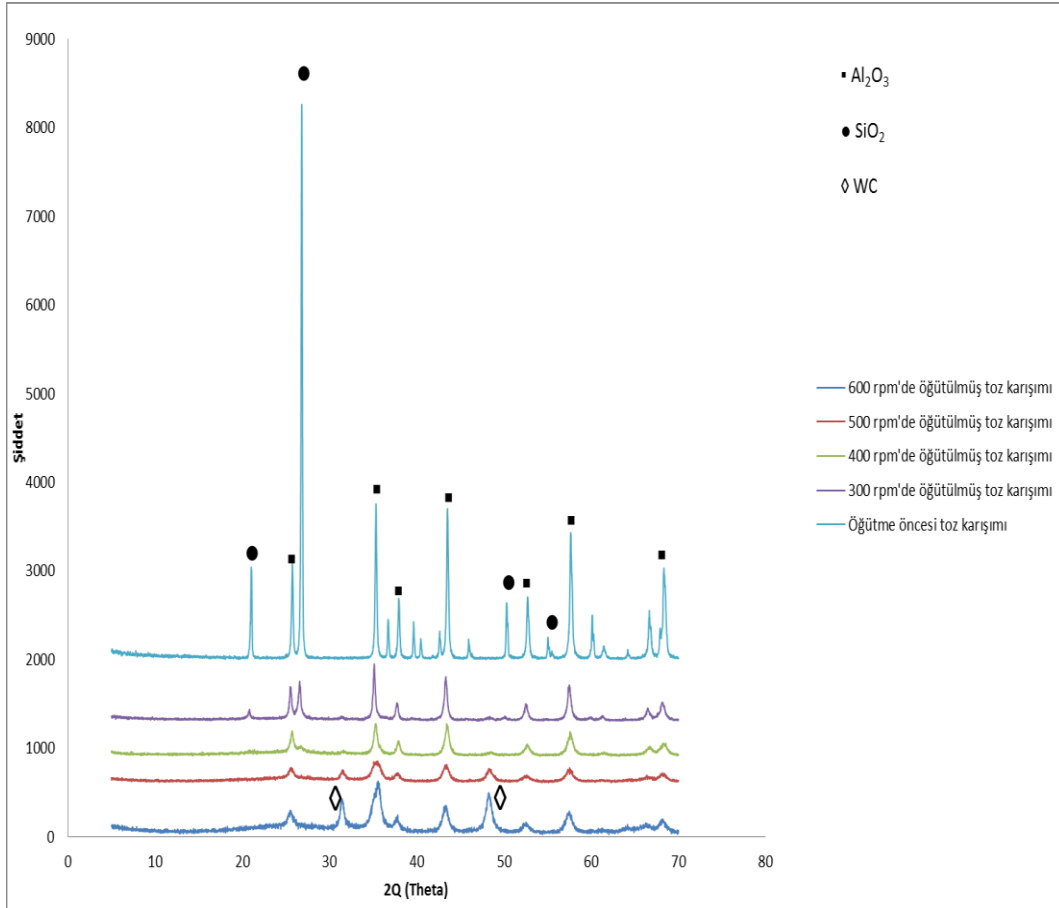
Çekirdekleştirici ilavesinin etkilerinin incelendiği bu bölümde, 300 rpm öğütme hızı ile öğütülen $Al_2O_3-SiO_2$ toz karışımına % 50'nin üzerinde 600 rpm öğütme hızında öğütülen $Al_2O_3-SiO_2$ toz karışımı ilave edildiğinde artan WC miktarı ile birlikte visker kristallerin üretilebileceği ispatlanmıştır. Çekirdekleştirici etkisinin incelendiği bu beş farklı kompozisyondaki tozların, sinterlenmesi sonucunda oluşturdukları yüzey morfolojilerinin temas açıları Şekil 5.33'te verilmiştir. Bu sonuçlar incelendiği zaman N-4 kompozisyonundan sinterleme sonrasında oluşan morfolojinin 5-10 μm boyutundaki eksenel kristallerin üzerinden gelişen yaklaşık 1 μm boyutundaki visker şeklindeki ikincil bir morfolojinin temas açısını arttırdığı görülmüştür. Ancak genelde çekirdekleştirici ilaveleri %1-5 oranlarında katıldıklarında etkindirler. Bunun üzerinde katılan oranlarda çekirdekleştirici etkilerinden bahsetmek zordur. %25 oranlarında çekirdekleştirici ilavesi yapılmasına karşılık morfoloji üzerinde bir etki oluşturmaması buradaki çekirdekleştirici etkisinin rol oynadığını söylemeyi zorlaştırmaktadır. Nitekim Şekil 3.34'te gösterilen % 50 katılan SEM görüntüsünde bazı bölgelerde iğnesel müllitlerin oluştuğunu bazı bölgelerde ise iğnemsiz müllit kristallerinin oluşmadığı görülmektedir. Bu durum % 50 ilave ile birlikte kompozit bir yapı oluştuğunu (300 rpm ve 600 rpm'den öğütülen tanelerden oluşan) göstermektedir. Bu sonuçlar herhangi bir çekirdekleştirici etkisinin kesinlikle olmadığını düşündürmektedir. Bu durumda 600 rpm öğütme hızının kritik bir nokta olduğunu vurgulamaktadır.



Şekil 5.33. Farklı toz karışımları ile oluşturulan morfolojilerin temas açıları sonuçları.

Erken sıcaklıklarda visker müllit oluşumu için, WC safsızlığının ya da düşük tane boyutunun mu bu oluşuma sebebiyet verebileceği kesin olarak açıklığa kavuşmamıştır. Buradan yola çıkarak, Zhang [36] ve arkadaşlarının 200 rpm öğütme hızında 10 saat süreyle öğüttükleri toz karışımlarını 1200⁰C sıcaklığında sinterlediklerinde visker müllit üretimlerini gerçekleştirebilmelerine karşılık, bizim de aynı öğütme koşullarında hazırladığımız toz karışımlarını 1200⁰C sıcaklığında sinterlediğimizde visker şeklinde gelişen müllit kristalleri elde edememiş olmamızın sebebini de araştırmak için farklı öğütme hızlarında denemeler yapılmasına karar verilmiştir. Burada, WC kirliliğinin kritik değerden az olabileceği veya öğütme efektinin yetersiz olabileceği düşünülmüştür. Çünkü WC bilyaları arasında farklı bileşenlere sahip bilya türleri mevcuttur. Bizim bu tez çalışmasında kullandığımız WC bilyaların, %97'si WC, % 3'ü ise Co içeriğinin bulunduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlardan yola çıkarak, 200 rpm öğütme hızlarının üzerindeki hızlarda öğütülen tozların içerisine ne kadar WC safsızlığının karıştığını ve optimum öğütme hızını belirlemek için ve ayrıca bu WC safsızlıklarının ve öğütme efektinin morfolojiyi nasıl etkilediğini araştırmak için, 300 rpm, 400 rpm, 500 rpm ve 600 rpm öğütme hızlarında 2 saat süreyle tozlar öğütülerek tane boyutları, yüzey alanları ve WC safsızlık oranları incelenmiştir. Ayrıca 1200⁰C sıcaklığında sinterlenen bu tozların morfoloji gelişimleri SEM ile takip edilmiştir. Bunun için ilk olarak Şekil 5.36'da gösterilen farklı hızlarda 2 saat süreyle öğütülen toz karışımlarının XRD paternleri incelenmiştir. Başlangıç toz karışımı içerisinde kuvars pikleri görülmesine karşılık yüksek enerjili bilyalı öğütmenin etkisiyle 300 rpm döndürme hızından daha yüksek hızlara çıkıldıkça kuvars pikleri kaybolmaktadır. Yine alüminanda artan öğütme hızları ile birlikte pik şiddetlerinin azaldığı görülmektedir. Artan öğütme hızları sonucunda piklerin genişlediği de görülmektedir. Öğütülen toz karışımlarının artan öğütme hızları ile birlikte hem tane boyutlarının azalması hem de kristal yapılarının deforme olması söz konusudur. Öğütme işlemi sırasında toz karışımına kirlilik olarak bilya ve öğütme ortamından gelen WC dikkati çekmektedir.

Artan öğütme hızları ile birlikte toz karışımı içerisindeki WC pik şiddetleri de artmaktadır. Çizelge 5.1’de öğütme sonrasında tozların tane boyut dağılımları verilmiştir. Tane boyut analizlerine göre, 300 rpm döndürme hızından itibaren tanelerin incelmesine bağlı olarak aglomera oldukları sonucu görülmüştür. Çizelge 5.2’de gösterilen BET sonuçlarına göre de yüzey alanının artması gerekirken azalma eğiliminde olduğu belirlenmiştir. Yine Şekil 5.35’de öğütme sonrası toz karışımlarının SEM görüntülerinde artan öğütme hızlarına bağlı olarak tozların aglomera oldukları görülmekte ve bu görüntüler tane boyut analizlerini de doğrulamaktadır.



Şekil 5.34. Farklı öğütme hızlarında 2 saat süreyle öğütülen $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ toz karışımlarının XRD paternleri.

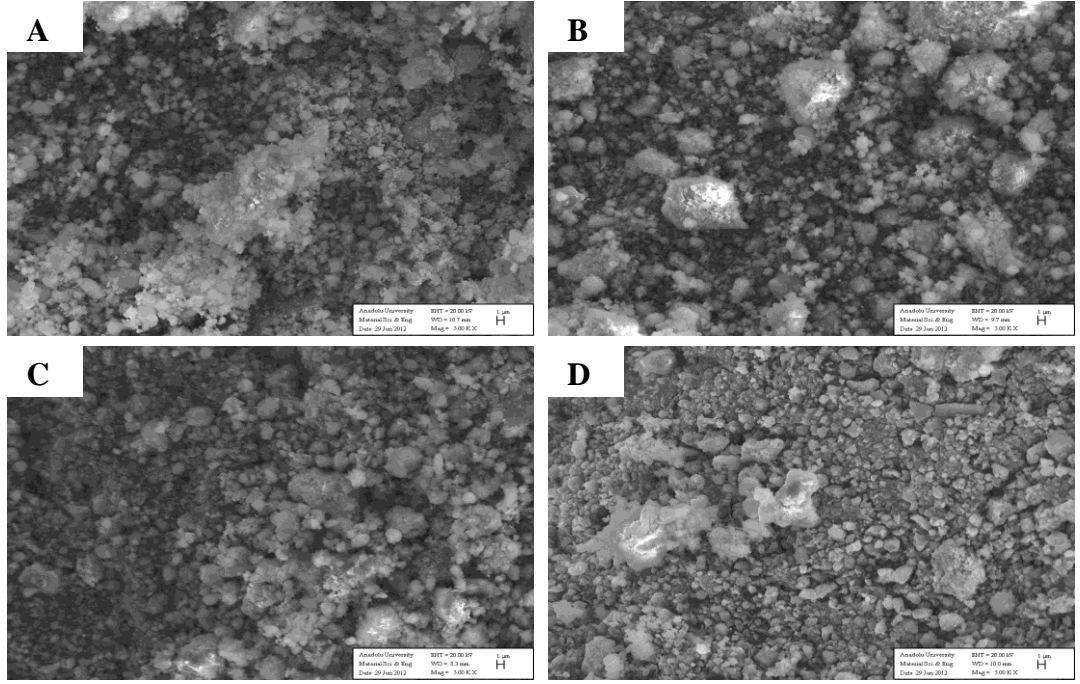
Çizelge 5.3. Farklı öğütme hızlarında 2 saat süreyle öğütülen $Al_2O_3-SiO_2$ toz karışımlarının tane boyut dağılımları.

No	Değirmen hızı (rpm)	Bilya Çapı (mm)	Öğütme Süresi (saat)	Sonuçlar D50(μm)
1	300	10	2	10,828
2	400	10	2	15,752
3	500	10	2	16,258
4	600	10	2	18,169

Ç
i

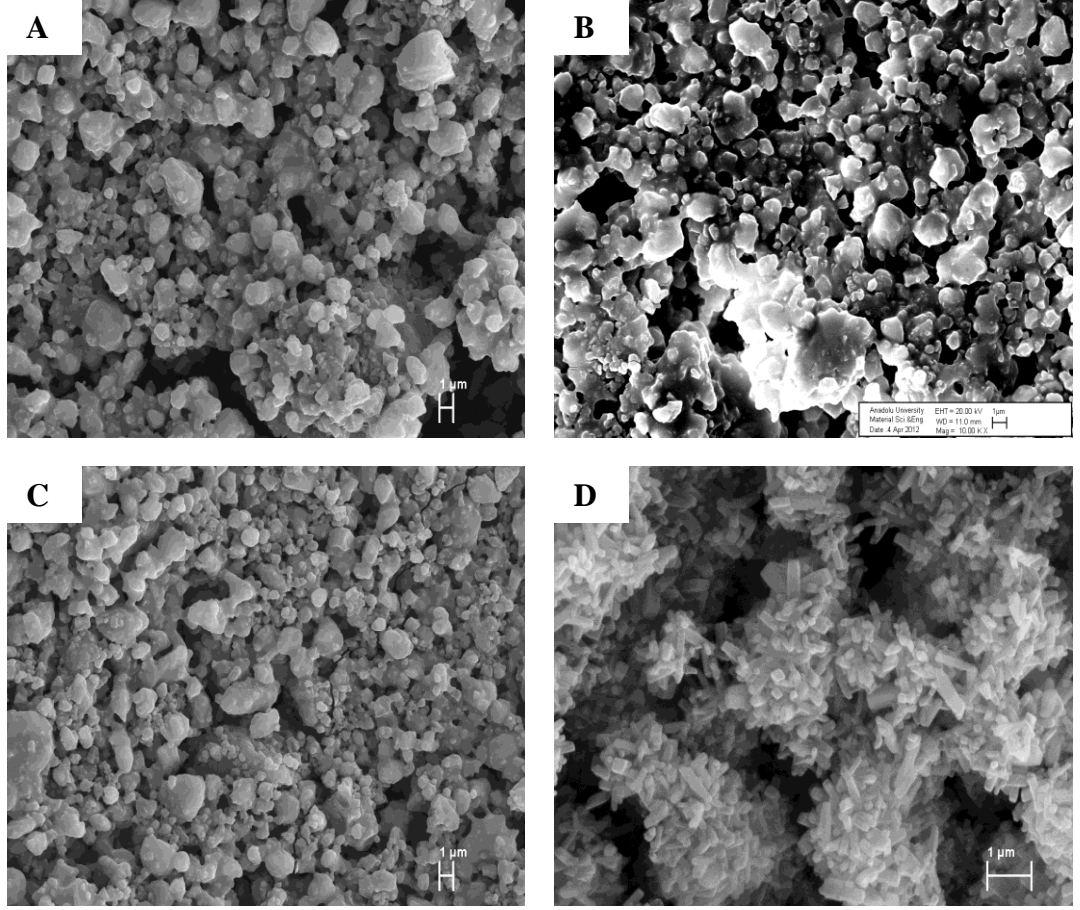
Çizelge 5.4. Farklı öğütme hızlarında 2 saat süreyle öğütülen tozların BET cihazı ile ölçülen yüzey alanları.

	Yüzey Alanı (m^2/g)
Öğütülmemiş toz karışımı	1.7
300 rpm de öğütülen toz karışımı	3.4
400 rpm de öğütülen toz karışımı	3.3
500 rpm de öğütülen toz karışımı	3.2
600 rpm de öğütülen toz karışımı	3.1



Şekil 5.35. Farklı öğütme hızlarında 2 saat süreyle öğütülen toz karışımlarının SEM görüntüleri. (a) 300 rpm, (b) 400 rpm, (c) 500 rpm, (d) 600 rpm.

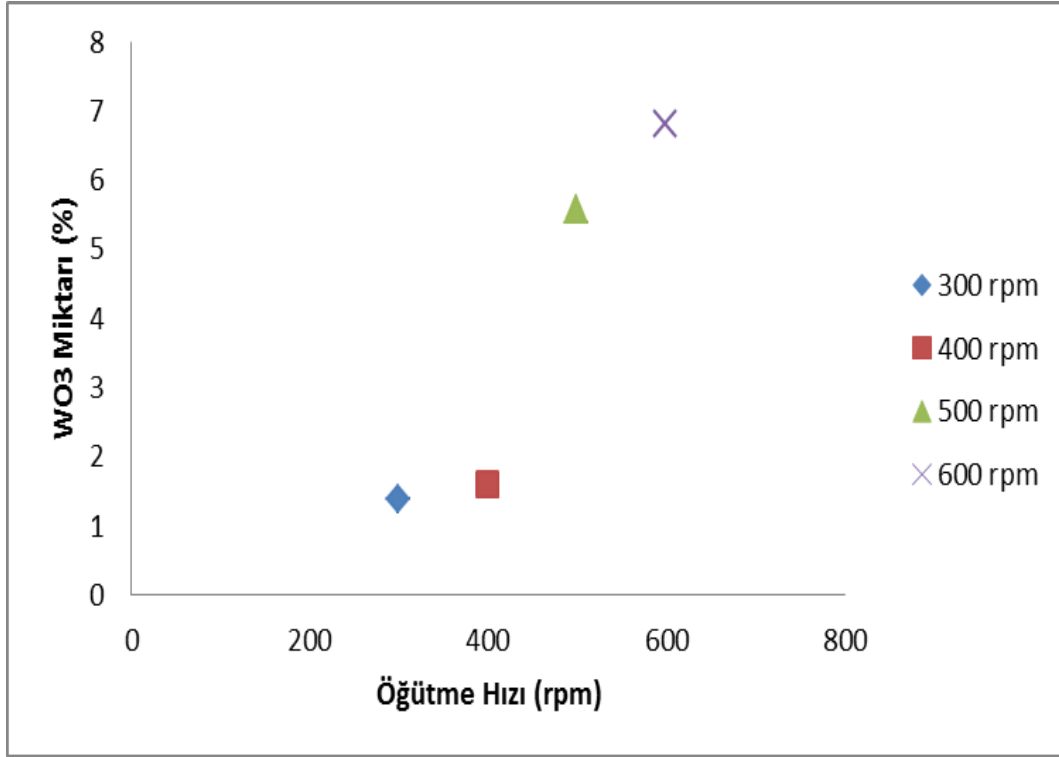
Farklı öğütme hızlarında 2 saat süreyle öğütülen toz karışımlarının sinterleme sonucundaki davranışlarını görmek için de 1200⁰C sıcaklığında sinterleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Sinterleme sonrasındaki toz mikroyapıları Şekil 5.35'teki SEM görüntülerinde gösterilmiştir. 600 rpm döndürme hızından düşük hızlarda öğütülen toz karışımlarının sinterlenmesi sonucunda Al₂O₃-SiO₂ karışımından visker müllit kristallerinin gelişmediği görülmüştür.



Şekil 5.36. Farklı öğütme hızlarında 2 saat süreyle öğütülen toz karışımlarının 1200⁰C sıcaklığında sinterlenmesinin ardından yüzeylerin SEM görüntüleri. (a) 300 rpm, (b) 400 rpm, (c) 500 rpm, (d) 600 rpm.

Çizelge 5.5. Farklı öğütme hızlarında 2 saat süreyle öğütülen tozların XRF sonuçları

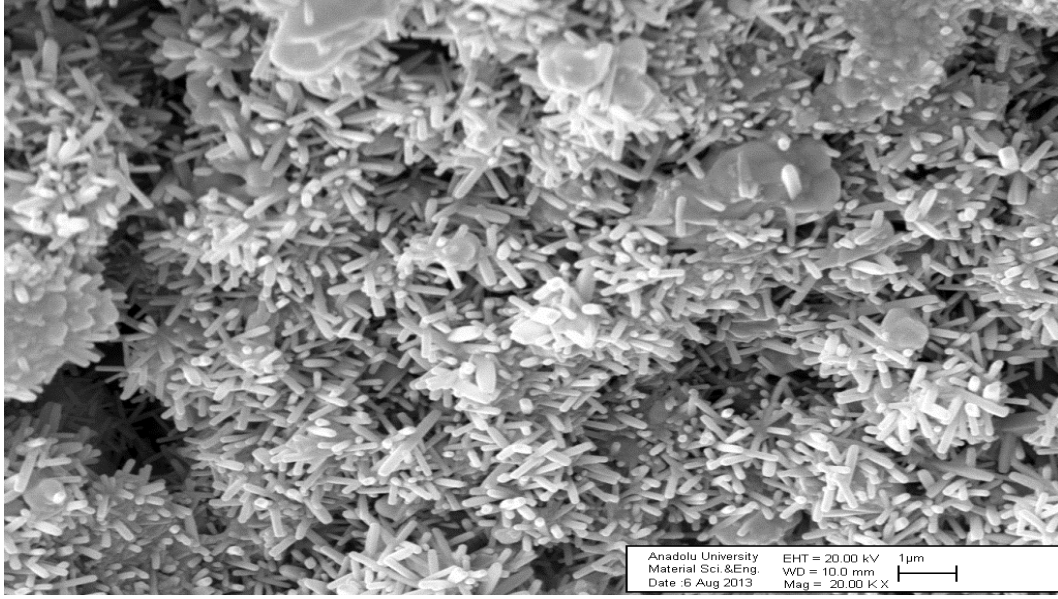
Bileşik	Sonuçlar (Kütlece %'de)			
	300rpm de öğütülen toz karışımı için	400rpm de öğütülen toz karışımı için	500rpm de öğütülen toz karışımı için	600rpm de öğütülen toz karışımı için
Al ₂ O ₃	70.4624	70.2739	67.5328	65.7058
SiO ₂	27.3235	27.1298	26.2064	26.5268
CaO	0.0666	0.0689	0.0612	0.0698
Fe ₂ O ₃	0.0671	0.0639	0.0764	0.0659
Co ₂ O ₃	0.1185	0.1244	0.3824	0.4299
WO ₃	1.3989	1.6081	5.5748	6.8158
A.Z	0.5610	0.7310	0.1660	0.3860



Şekil 5.37. Farklı öğütme hızlarına karşılık öğütme sisteminden gelen WO₃ kirliliğinin grafiksel gösterimi.

Sinterleme işlemleri sonrasında 600 rpm öğütme hızından düşük öğütme hızlarında iğnesel müllit oluşumunun gözlemlenmemesine karşılık, tozların tane boyut dağılımları ve BET sonuçları açısından öğütme etkisinin 300 rpm öğütme hızından itibaren birbirine çok yakın olduğunu göstermiştir. Esasen, 300 rpm öğütme hızından sonra tanelerin fazla öğütme enerjisi ile birlikte aglomera oldukları görülmüştür. BET analizleri incelendiğinde de, 300 rpm öğütme hızlarından daha yüksek öğütme hızlarına çıkıldıkça tozların yüzey alanlarında azalma belirlenmiştir. Çizelge 5.3'te farklı hızlarda öğütülen tozların kimyasal analiz sonuçları ve Şekil 5.37'de ise toz karışımının öğütme hızına karşılık WC kirliliğinin grafiksel gösterimleri incelendiğinde, artan öğütme hızları ile birlikte öğütme ortamından gelen WC safsızlıkları artmaktadır. Bu sonuçlar WC kirliliğinin sinterleme sırasında erken sıcaklıklarda iğnesel müllit oluşumunu tetiklediği şüphesini doğrulamaktadır.

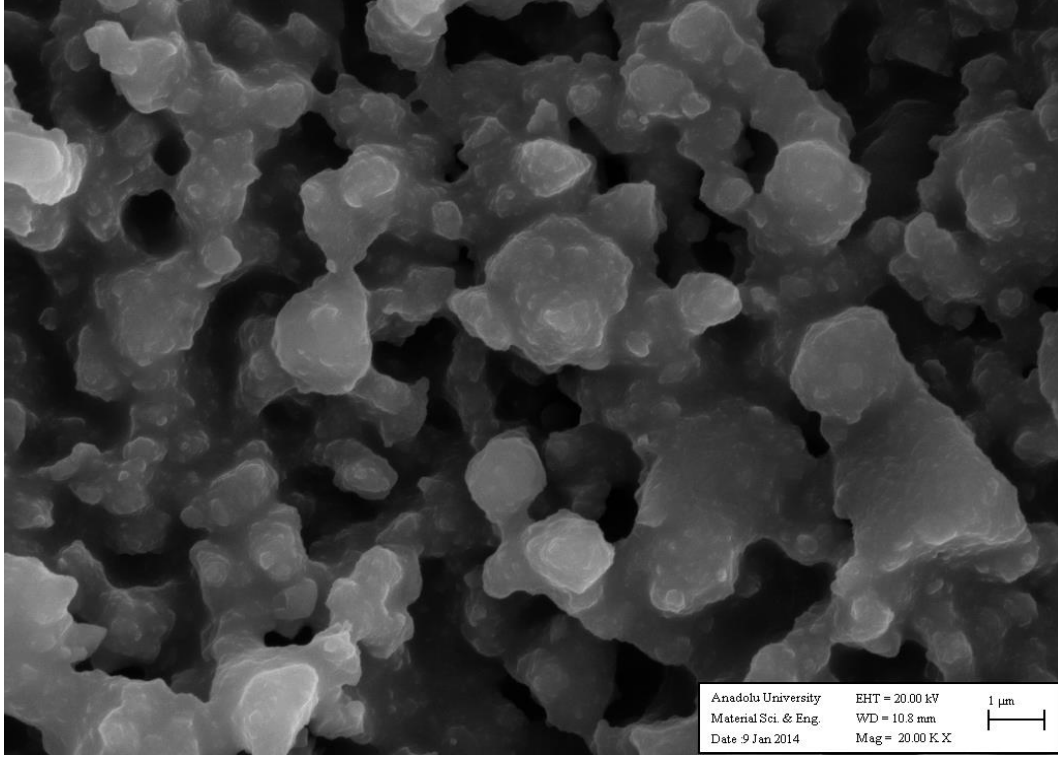
Bunun için, 300 rpm öğütme hızında öğütülen toz karışımı içerisinde katı miktarı üzerinden % 5 WC tozu ilave edilmiş ve homojenizasyon için 200 rpm hızda 5 dakika süreyle karıştırılmıştır. Ardından 1200°C sıcaklığında sinterlenen toz karışımı SEM ile incelenmiştir. Şekil 5.38’de yer alan SEM görüntüsünde 300 rpm öğütme hızında hazırlanan toz karışımının 1200°C sıcaklığında sinterlenmesi sonucunda iğnesel müllit kristallerinin oluşmadığı gözlemlenirken, Şekil 5.38’de yer alan SEM görüntüsü incelendiğinde, 300 rpm de öğütülen tozun içerisinde katı madde miktarı üzerinden %5 olarak ilave edilen WC tozlarının visker kristal oluşumuna katkı sağladığı gözlemlenmiştir. Aynı öğütme hızı olan 300 rpm de öğütülen Al₂O₃-SiO₂ karışımlarının ilkinde % 2 civarında WC kirliliği bulunurken, diğerinde %5’in üzerinde WC kirliliği bulunmaktadır. Her iki toz karışımı da 1200°C sıcaklığında sinterlendiğinde, %5’in üzerinde WC kirliliği bulunan tozlardan visker kristallerin oluştuğu gözlemlenmiştir. Bu durum, yüksek enerjili bilyalı öğütme prosesinde Al₂O₃-SiO₂ toz karışımlarından erken sıcaklıklarda iğnesel müllit oluşturabilmek için WC kirliliğinin önemli bir rol oynadığını ispatlamıştır. Düşük sıcaklıklarda katı hal sinterlenmesi ile üretilmiş olduğumuz visker müllitlerin çekirdeklenmesi sırasında WO₃ katkısı ile latis parametrelerinin nasıl değiştiği konusunda literatürde bilgi yer almamak ile birlikte WC tozunun ergitici davranış gösterdiği ile ilgili bilgiler verilmiştir. Park ve arkadaşlarının [53] yaptığı çalışmada ise, zengin camsı fazın varlığında, visker şeklindeki tanelerin büyümesinin kolaylaştığı ifade edilmiştir. İğnesel kristallerin var olan zengin camsı faz içerisinde bulunan büyük iğnemsî yapılar üzerinde çökelerek büyüdüğü gösterilmiştir. Aynı esnada ince iğnemsî yapılar büyümeye devam ederken, diğer taraftan da toz partiküllerin sırasıyla çözündüğü belirtilmiştir.



Şekil 5.38. 300 rpm öğütme hızında 2 saat süreyle öğütülen toz karışımının içerisine katı madde miktarı üzerinden %5 WC ilavesinin ardından 1200⁰C sıcaklığında sinterlenen toz karışımının SEM görüntüsü.

Al_2O_3 - SiO_2 toz karışımı sisteminde, öğütme sisteminden kirlilik olarak karışan WC'ün 900⁰C civarlarında bozularak WO_3 'e dönüşmesi ile birlikte oluşan visker yapıların erken sıcaklıklarda visker müllit oluşuma sebebiyet verdiği tespit edilmiştir. Visker büyüme sebebinin bu WC kirliliğinden dolayı olduğunun kesin olarak ispat edilmiş olmasına karşılık düşük sıcaklıklarda visker müllit oluşumuna öğütmenin etkisinin olup olmadığı belirsizliği açığa kavuşmamıştır. Literatür örnekleri arasında göstermiş olduğumuz yüksek enerjili bilyalı öğütme çalışmalarında [35,36,39] , Al_2O_3 - SiO_2 toz karışımlarının öğütme sonrasında sinterlenmesiyle birlikte düşük sıcaklıklarda iğnesel müllit kristallerinin gelişim gösterdiği belirtilmiştir. Öğütme işlemi ile birlikte tane boyutunun azalmasına bağlı olarak, sinterleme esnasında SiO_2 bakımından zengin camsı fazın varlığının arttığı ve bu zengin camsı faz içerisinde Al_2O_3 kristallerinin daha erken sıcaklıklarda çözünerek müllitleşmeye sebebiyet verdiği açıklanmıştır. Yapılan bu çalışmalarda, toz karışımlarında WC kirliliklerinin ve Cu kirliliklerinin bulunduğu ifade edilmiş ancak bu safsızlıkların sinterleme esnasında müllitin büyüme şeklini nasıl etkilediği yönünde detaylar verilmemiştir. Ancak süperhidrofobik yüzey morfolojisi elde edebilmek için

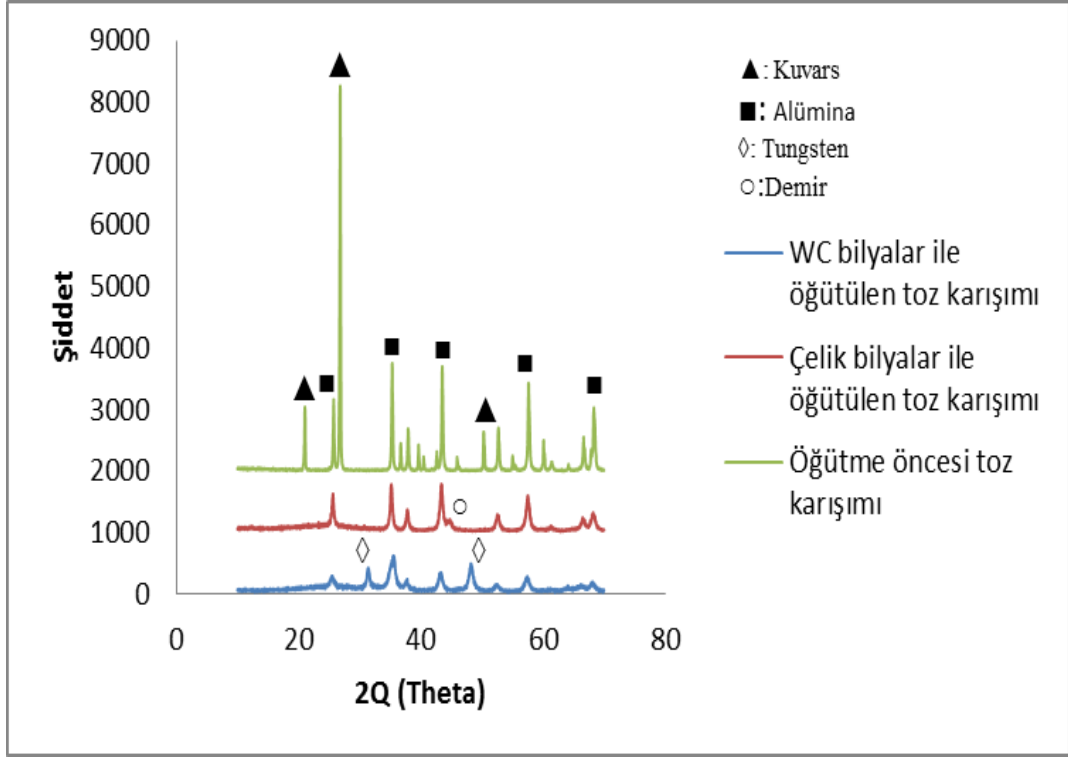
yüksek enerjili bilyalı öğütme prosesini kullanarak öğüttümüz $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ toz karışımlarını müllit oluşumu için 1200°C gibi düşük bir sıcaklıkta visker şeklinde büyümüş müllit kristallerinin oluştuğunu gözlemledik. Çekirdekleştirici ve farklı öğütme hızlarındaki safsızlıkların yanında optimum öğütme süresinin belirlendiği çalışmalarda erken sıcaklıklarda oluşan müllit kristallerinin visker şeklinde uzamasına WC'ün etkin rol oynadığı belirlenmiştir. Ancak burada müllitin düşük sıcaklıklarda oluşumunda safsızlıkların mı yoksa yüksek enerjili bilyalı öğütme prosesinin sonucunda tane boyutunun azalmasının sonucunda mı bir etkisinin olduğunun belirlenememiş olması üzerine, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ toz karışımına %10 oranında WC tozu ilave edilerek öğütme işlemi uygulanmadan tozlar homojen olacak şekilde karıştırılmış ve ardından 1200°C sıcaklığında sinterlenmiştir. Sinterleme işlemleri sonucunda toz karışımının morfolojisi SEM ile incelendiğinde visker kristallerin oluşmadığı görülmüştür. Şekil 5.39'da yer verilen SEM görüntüsünde öğütme işlemi olmadan da visker müllit oluşumunun gerçekleşmeyeceği görülmüştür. Bu SEM görüntüsü sonuçları doğrultusunda, erken sıcaklıklarda visker müllit oluşumu için zengin bir camsı faz içerisinde Al_2O_3 'ün çözünmesine bağlı olarak Shneider'in [51] açıkladığı gibi, Si^{+4} ve Al^{+3} yer değiştirmesiyle oluşan O^{-2} boşluklarına WO_3 'ün girmesi ile birlikte visker şeklinde gelişimin oluştuğu sonucu ihtimali artmıştır.



Şekil 5.39. Öğütme işlemi uygulanmamış $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ toz karışımı içerisinde katı madde miktarı üzerinden %10 oranında WC tozu ilavesinin ardından 1200°C sıcaklığında sinterlenen tozların SEM görüntüsü.

5.3.3. α -Alümina ve Kuvars Toz Karışımından Visker Müllit Üretiminde Farklı Öğütme Ortamlarının İncelenmesi

Amorf silika ile α -alümina toz karışımından yüksek enerjili bilyalı öğütme ortamında yeterli öğütme efektinin sağlanması şartıyla 1200°C gibi erken sıcaklıklarda visker şeklindeki müllit üretiminin mümkün olduğunu görmüştük. Bu başarılı sonuç neticesinde, amorf silika yerine kristalin yapı da kuvars kullanarak visker müllit üretim çalışmaları denenmiştir. Bu bağlamda alümina ve kuvars toz karışımları hem WC bilyalar ile WC ortamında öğütülmüş, hem de çelik bilyalar ile SiAlON öğütme haznesi içerisinde öğütülmüş ve karşılaştırılarak farkları incelenmiştir. Şekil 5.40'ta alümina ve kuvars toz karışımının WC ortamında WC bilyalar ile, SiAlON ortamında çelik bilyalar ile öğütülmesi sonucunda ve öğütme öncesindeki toz karışımları XRD paternleri karşılaştırılmalı olarak incelenmiştir.



Şekil 5.40. Farklı öğütme ortamlarında öğütülen ve öğütülme uygulanmamış toz karışımlarının XRD paternleri.

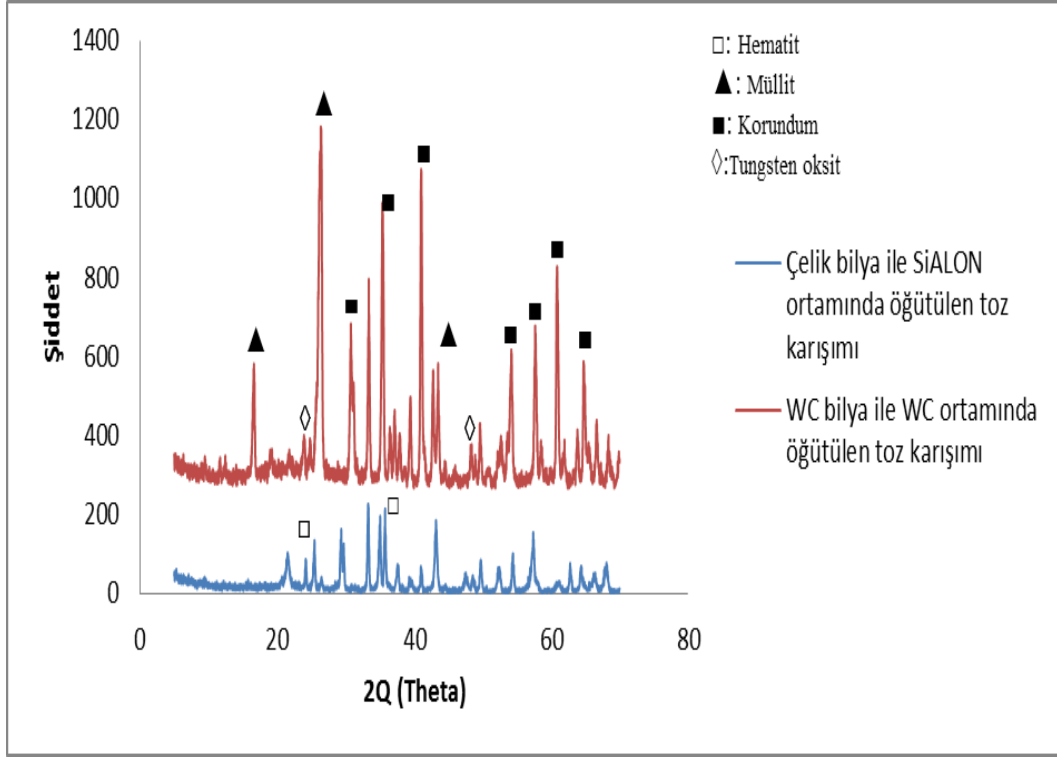
Şekil 5.40'ta gösterilen XRD datalarına göre çelik bilyalar ve WC bilyalar ile yapılan öğütme sonucunda kuvars pikinin öğütme etkisiyle amorflaşarak kristal formunu kaybettiği görülmektedir. Çelik bilyalar ile yapılan öğütme sonucunda toz karışımı içerisinde demir pikine rastlanırken, WC bilyalar ile yapılan öğütme sonucunda WC piklerine rastlanılmıştır. Hem çelik bilyalar ile hem de WC bilyalar ile öğütülen toz karışımlarının alümina pikleri birbirine yakın seviyelerde olmasına karşılık WC ortamında öğütülen tozun silika pik şiddetlerinin daha azalmış olduğu görülmektedir. Ayrıca WC bilyalar ile öğütülen toz karışımının XRD paternlerinde alümina piklerinin şiddetlerinin azalmasına karşılık sağ ve sol yönde genişlediği de tespit edilmiştir. Bu sonuç öğütülen toz içerisindeki kristal formlarının öğütme etkisiyle deformasyona uğradığını ve ayrıca öğütme sonucunda tane boyutunun azaldığını da göstermektedir. Çizelge 5.4'teki iki farklı ortamda öğütülen toz karışımlarının BET analizleri sonuçları değerlendirildiğinde ise, WC ortamında öğütülen tozun tane boyutunun daha da azaldığını görebiliyoruz. Ancak Şekil 5.40'taki XRD paternlerine bakıldığında WC

ortamında öğütme sonucunda, pik genişliğinde epeyce bir artışın bu kadarlık bir yüzey alanı farkı ile doğru orantılı olarak açıklanması doğru olmayacaktır. Dolayısı ile kuvars fazı her iki öğütme ortamında amorflaşmasına karşılık, Al_2O_3 piklerindeki farklar, WC bilya ile daha fazla latis deformasyonu yarattığını gösterir.

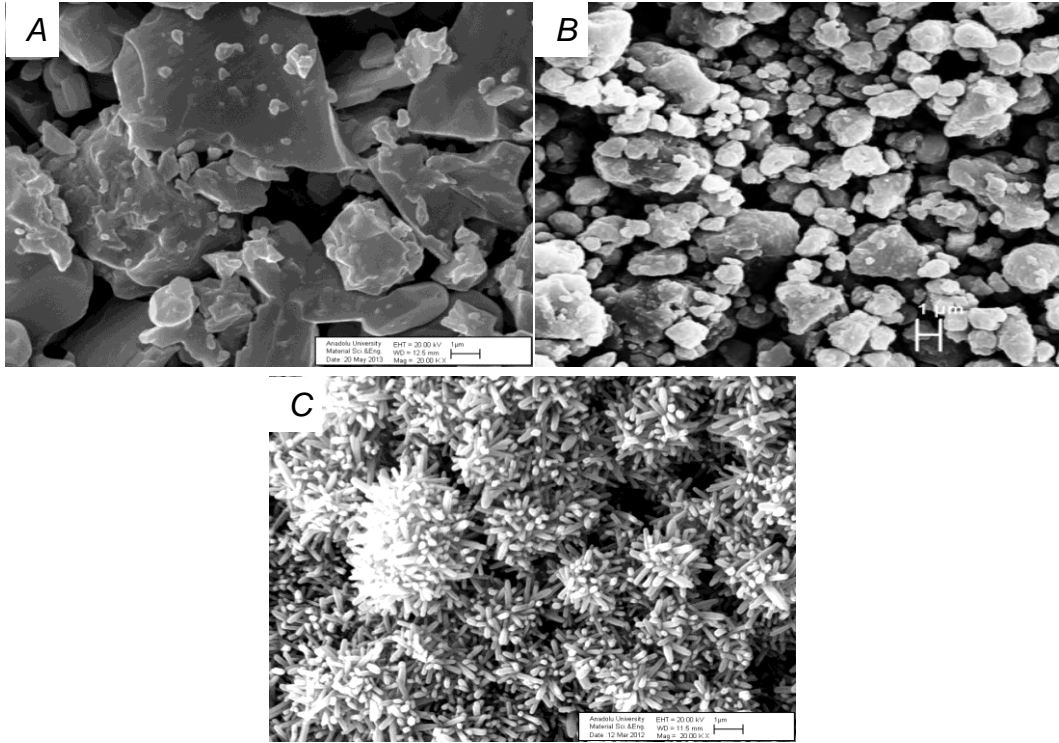
Çizelge 5.6. Öğütme öncesi ve iki farklı öğütme ortamında 600 rpm öğütme hızında 2 saat süreyle öğütülen toz karışımının BET analizi sonuçları.

	Yüzey Alanları (m²/g)
Öğütme Öncesi Toz Karışımı	1.7
Çelik Bilyalar ile Öğütülen Toz Karışımı	2.2
WC Bilyalar ile Öğütülen Toz Karışımı	3.1

Öğütme işleminin ardından toz karışımları 1200⁰C sıcaklığında 4 saat süreyle sinterlenmiş ve oluşan fazlar ile mikro yapılar incelenmiştir. Şekil 5.41’de verilen XRD dataları doğrultusunda alümina ve silika karışımının WC ortamında öğütülmesi ve ardından kalsinasyonu ile müllit kristallerinin oluştuğu görülmüştür. Şekil 5.42’de gösterilen kalsinasyon sonrasındaki SEM görüntülerinde de WC ortamında öğütülerek hazırlanan tozdan elde edilen müllit kristalleri görülmüştür.



Şekil 5.41. İki farklı öğütme ortamında 600 rpm öğütme hızı ile 2 saat öğütülen toz karışımlarının 1200°C sıcaklığında sinterlenmesi sonrasında elde edilen XRD paternleri.

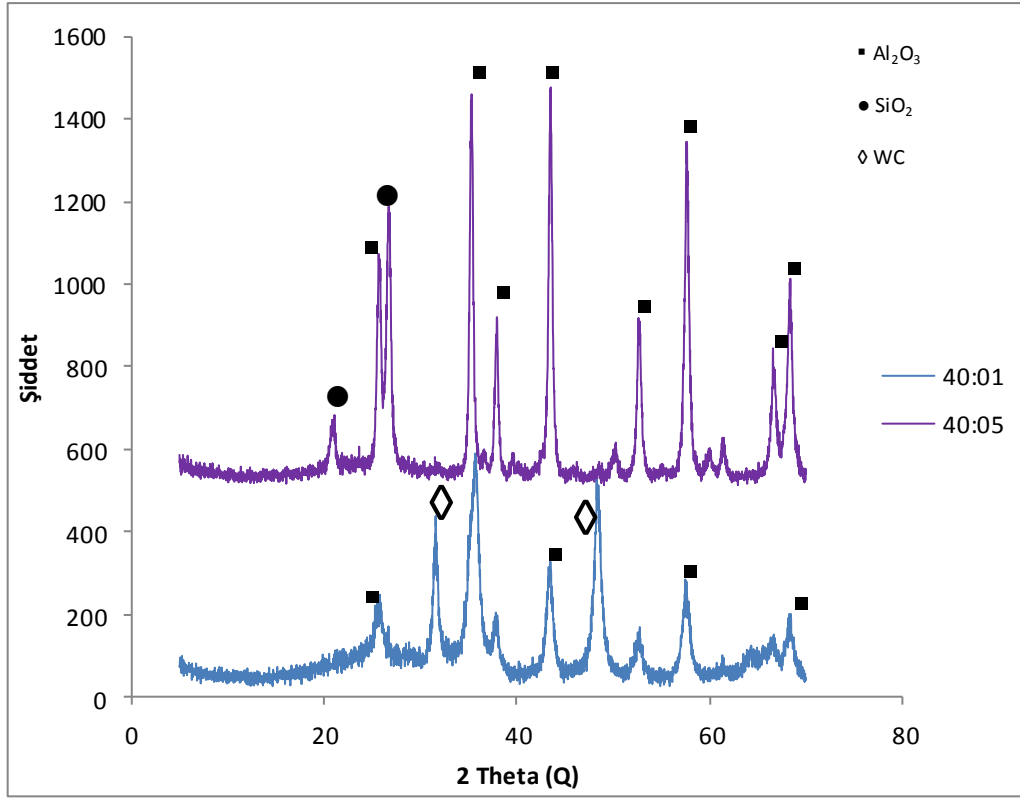


Şekil 5.42. Sinterleme sonrasında tozlardan oluşan kristallerin SEM görüntüleri. (A) öğütme uygulanmamış toz karışımı, (B) çelik bilyalar ile öğütülen toz karışımı, (C) WC bilyalar ile öğütülen toz karışımı.

Şekil 5.43. (c)'de gösterilen SEM görüntüsüne göre alümina ve kristal formdaki kuvar karışımından da düşük sıcaklıklarda visker üretiminin mümkün olduğu ve yine morfolojinin 5µm boyutundaki eş eksenli tanelerin üzerinden yaklaşık 1µm ve nano boyuttaki visker kristallerden oluştuğu görülmüştür. Bu visker müllit kristallerinin WC içerikli tozun sinterlenmesi ile oluşmuş olması bir kez daha göstermektedir ki; öğütme sırasında toza karışan WC kirlilikleri bu visker oluşumlarının gelişimine yardımcı olmaktadır. Bu ortam içerisinde WC kirliliklerinin yaklaşık 900⁰C civarında visker şeklinde gelişim göstermesi ile birlikte düşük sıcaklıklarda katı hal reaksiyonları ile visker müllit oluşumunun kolaylaştırdığı düşünülmektedir. Çünkü Şekil 5.42'de yer alan tozların sinterlenmesi sonucundaki XRD paternleri incelendiğinde WC ortamında öğütülerek hazırlanmış tozun sinterlenmesi ile birlikte az miktarda müllit kristalleri belirlenmiştir. Buna karşılık yoğun bir şekilde korundum fazlarının varlığı görülmüştür. WC'ün WO₃'e dönüşerek erken sıcaklıklarda visker şeklinde uzayarak korundum kristallerinin de visker şeklinde gelişimini tetiklediğini söyleyebiliriz.

5.3.4. Yüksek Enerjili Bilyalı Öğütme Sisteminde Farklı Toz/Bilya Oranlarının Denenmesi

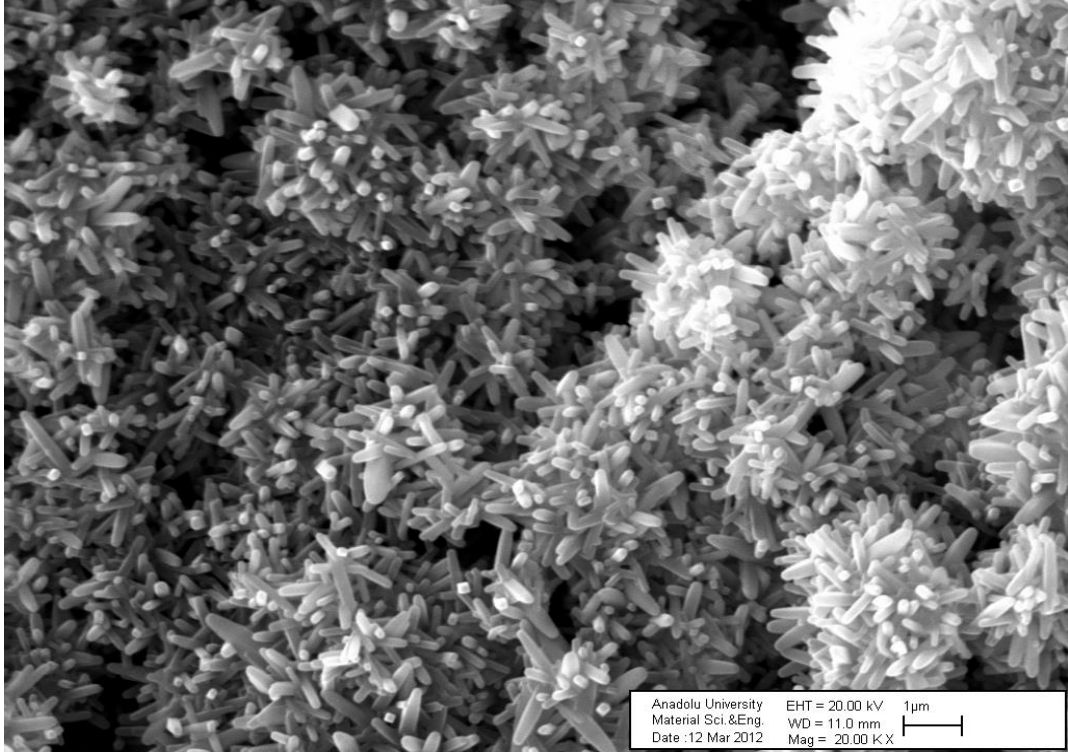
Yüksek enerjili bilyalı öğütme prosesi ile yapılan öğütme çalışmalarında bilya/toz oranı ağırlıkça 40:1 olacak şekilde hazırlanmıştır. Aynı öğütme sistemi ile WC öğütme ortamı ve bilyalar kullanılarak daha fazla alümina ve kuvars toz karışımı hazırlamak ve 40:1 oranında öğütülen tozlar ile aynı etki ve özelliklerin sağlanıp sağlanmadığını gözlemek amacıyla bilya/toz oranı 40:5 olacak şekilde yüksek enerjili bilyalı öğütme sisteminde öğütme işlemi gerçekleştirilmiştir. Öğütülen alümina ve kuvars toz karışımı XRD ile karakterize edilip standart olarak öğütülen alümina ve kuvars toz karışımı ile karşılaştırılmıştır. 40:1 ve 40:5 oranında hazırlanan toz karışımları 600 rpm döndürme hızında 2 saat öğütme işleminin ardından sırsız seramik altlıklara kaplanarak 1200⁰C sıcaklığında 4 saat süreyle sinterlenmişlerdir. Sinterleme işlemi sonrasında yüzey morfolojileri SEM ile incelenmiştir.



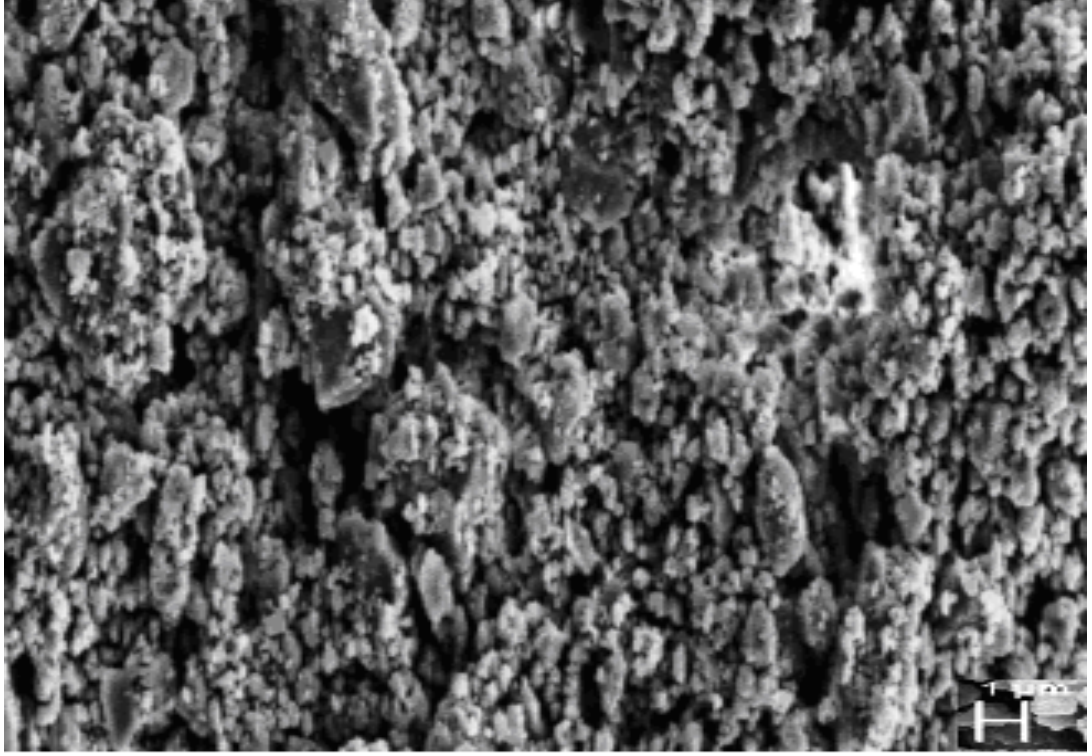
Şekil 5.44. Bilya/toz oranı 40:1 ve 40:5 olarak öğütülmüş alümina ve kuvars toz karışımlarının XRD paternleri.

Şekil 5.44'te yer verilen XRD grafiğine göre, ağırlıkça bilya/toz oranı azaltıldıkça yüksek enerjili bilyalı öğütme sisteminin öğütme sırasında uygulanan kuvvetler açısından etkisini kaybetmeye başladığını görüyoruz. Bilya/toz oranı 40:5 olacak şekilde öğütülen toz karışımının XRD paternlerinde kuvars pikini görebilmemize karşılık standart öğüttüğümüz toz karışımında kuvars pikinin öğütme etkisi sonucunda amorf fazı haline geçtiğine gözlemlenmiştir. Yine standart olan toz karışımının XRD pik şiddetlerinin daha düşük olduğunu da söyleyebiliriz. Yüksek enerjili bilyalı öğütme işlemi ile öğütülen tozlara öğütme ortamından ve bilyalardan WC kirliliğinin geldiği önceki denemelerimizden bilinmektedir. Öğütme sırasında toz miktarı arttırıldıkça öğütme ortamından gelen safsızlıkların da azaldığı tespit edilmiştir. Yine Şekil 5.44'te yer alan XRD grafiğini incelediğimizde, bilya/toz oranı 40:5 olarak öğütülen tozların XRD paternlerinde WC piki şiddeti düşük iken, 40:1 olarak öğütülen tozların XRD paternlerinde 32° ve 48°'lerde WC pikleri tespit edilmiştir. Burada öğütme ortamında artan toz

miktarı ile birlikte bilya ve toz etkileşimlerinde azalmanın söz konusu olduğu görülmüştür. Şekil 5.45'te yer verilen SEM görüntülerinde ise yüksek enerjili bilyalı öğütme sisteminde toz miktarı artırılıp sinterlenen tozların 1200⁰C de iğnesel müllit taneciklerini oluşturmadığı görülmektedir.



(a)

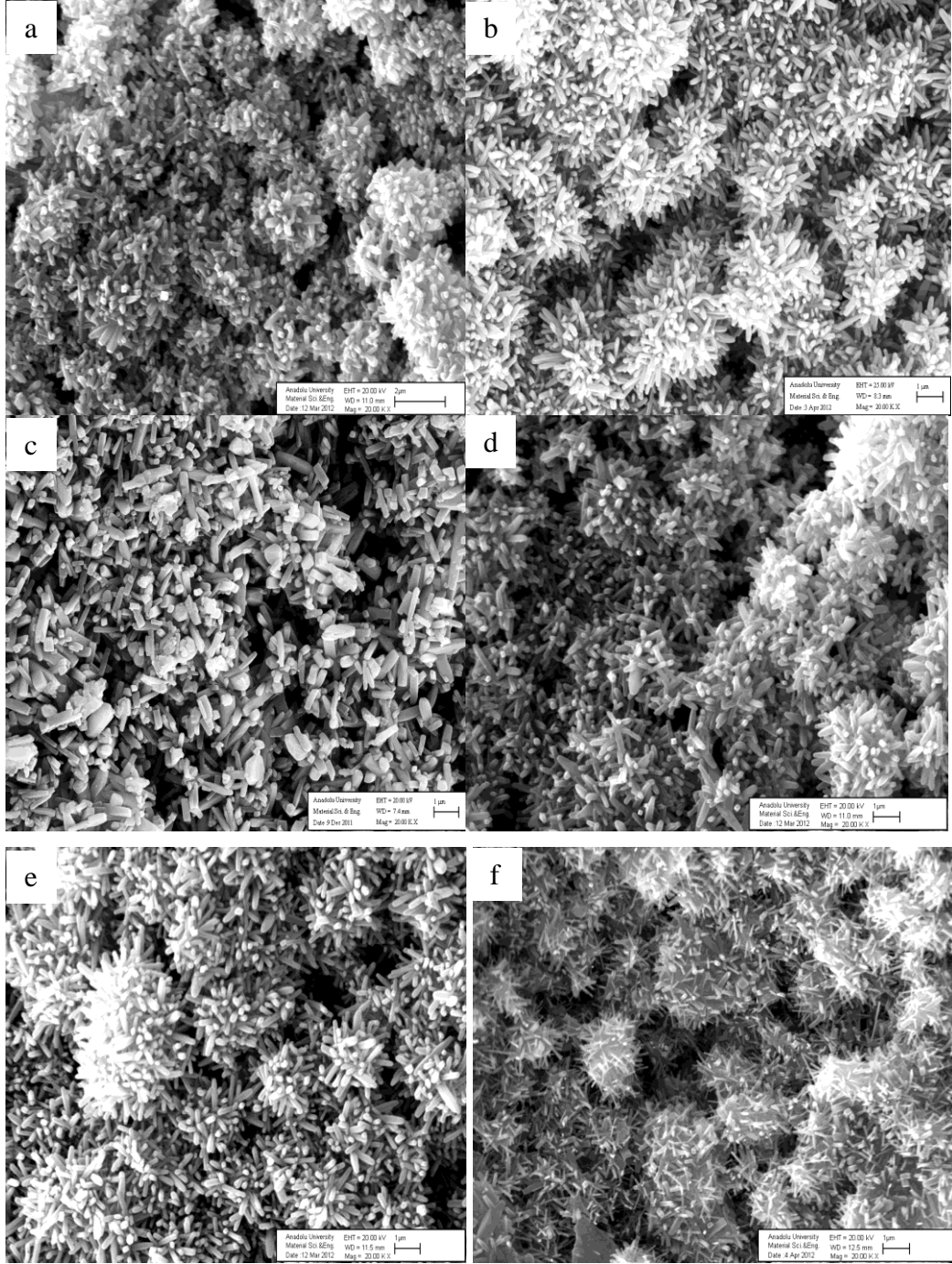


(b)

Şekil 5.45. 1200°C sıcaklığında 4 saat süreyle sinterlenen tozların SEM görüntüleri. (a) Öğütme ortamında bilya/toz oranı 40:1 olacak şekilde hazırlanan toz karışımının sinterlenmesi ile elde edilen yüzey görüntüsü, (b) öğütme ortamında bilya/toz oranı 40:5 olacak şekilde hazırlanan toz karışımının sinterlenmesi ile elde edilen yüzey görüntüsü.

5.3.5. Sinterleme Süresinin Müllit Oluşumuna Etkisi

Yüksek enerjili bilyalı öğütme prosesi ile öğütülen $Al_2O_3-SiO_2$ toz karışımının 1200°C’de 4 saat süreyle tepe sıcaklığında sinterlenmesiyle oluşturulan visker müllit kristallerinin, tepe sıcaklığında bekleme süresinin azaltılarak da elde edilebilirliği incelenmiştir. Tepe sıcaklığında daha düşük sürelerde sinterlenen toz karışımının kristal gelişimleri SEM ile incelenmiş ve Şekil 5.46’da bu SEM görüntüleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

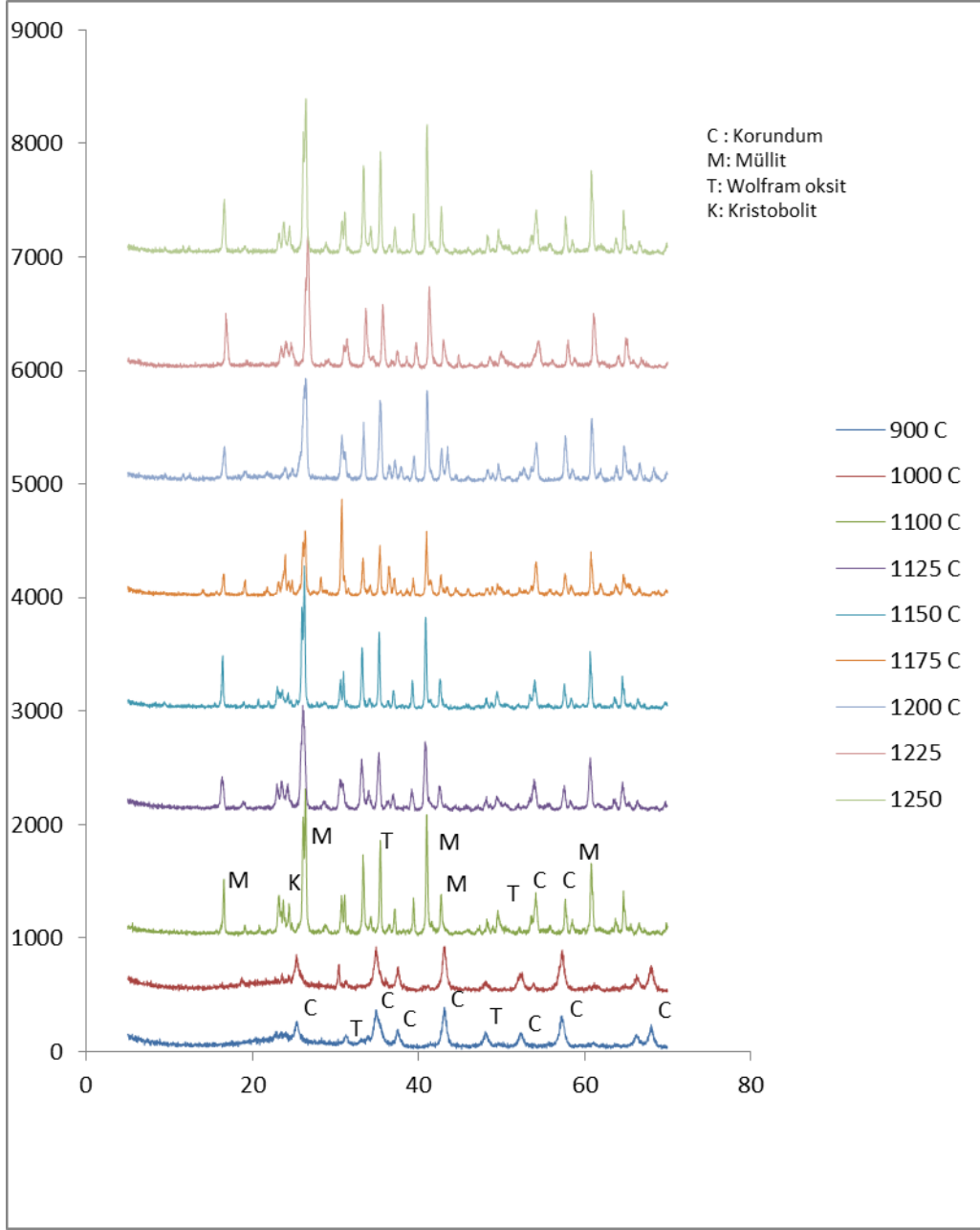


Şekil 5.46. 600 rpm öğütme hızında 2 saat süreyle öğütülmüş $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ toz karışımının 1200°C tepe sıcaklığında farklı sürelerde sinterlenmesiyle elde edilen yüzeylerin SEM görüntüleri. (a) 4 saat, (b) 3 saat, (c) 2 saat, (d) 1 saat, (e) 30 dakika, (f) 15 dakika.

Yüksek enerjili bilyalı öğütme sistemi ile öğütülen toz karışımları 1200°C sıcaklığında 4 saat, 3 saat, 2 saat, 1 saat, 30 dakika ve 15 dakika süreler ile sinterlenmiştir. Tepe sıcaklığında bekleme süresi azaldıkça visker müllit kristallerinin boylarında bir değişim gözlemlenmemesine karşılık kalınlıklarının azaldığı görülmüştür. 1200°C tepe sıcaklığında 15 dakika süre ile sinterlendiği takdirde bile iğnesel müllit kristallerinin oluşmasının sonucunda, yapılan çalışmanın ticari olarak da seramik sağlık gereçleri sektöründe uygulanabileceğini göstermiştir. Çünkü seramik sağlık gereçleri ürünleri 1200°C tepe sıcaklığında 15 dakika süre boyunca sinterlenmektedir. Şekil 5.46. (f)'de gösterilen yüzeyin temas açısı ölçümü sonucu ise 156° olarak ölçülmüştür. Bu sonuçta oluşturulan yüzeyin süperhidrofobik davranış için yeterli olduğunu kanıtlamıştır. 1200°C sıcaklığında 4 saat süreyle sinterlenen toz karışımlarının oluşturdukları yüzey morfolojilerinin temas açısı değeri 152.9° ölçülürken, aynı sıcaklıkta 15 dakika süreyle sinterlenme sonrasında oluşan yüzey morfolojisinin temas açısı 156° olarak ölçülmüştür. Bu iki morfolojinin sahip olduğu farklı temas açısı sahip olmaları değerlendirildiğinde, Cassie-Boxter [24] modellemesinde olduğu gibi Şekil 5.46.(f)'de yer alan yüzey morfolojisinde de kristallerin arasına daha fazla hava keselerinin girmesi sonucunda yüzeyin su iticiliğinin daha yüksek olacağını şeklinde açıklayabiliriz. Visker müllit kristallerinin tepe sıcaklığında bekleme süresinin azalışına paralel bir şekilde visker kalınlıklarının da azaldığı görülmüştü. Bunun sebebi Park ve arkadaşlarının[43] yaptığı çalışmada şu şekilde ifade edilmiştir. Zengin camsı fazın varlığında visker şeklindeki tanelerin büyümesi kolaylaşmaktadır. Viskerler var olan zengin camsı faz içerisinde bulunan büyük iğnemsî yapılar üzerinde çökerek büyüyecektir. Aynı esnada ince iğnemsî yapılar büyümeye devam edecek, diğer taraftan da toz partiküller sırasıyla çözünecektir. Yaptığımız bu denemede de benzer mekanizma ile camsı faz içerisinde oluşan iğnemsî yapıların kalınlaşmasına yetecek zaman tanınmadığı için daha ince kristallerin oluşumu söz konusudur.

5.3.6. Sıcaklığa Bağlı Olarak Visker Müllit Gelişiminin İncelenmesi

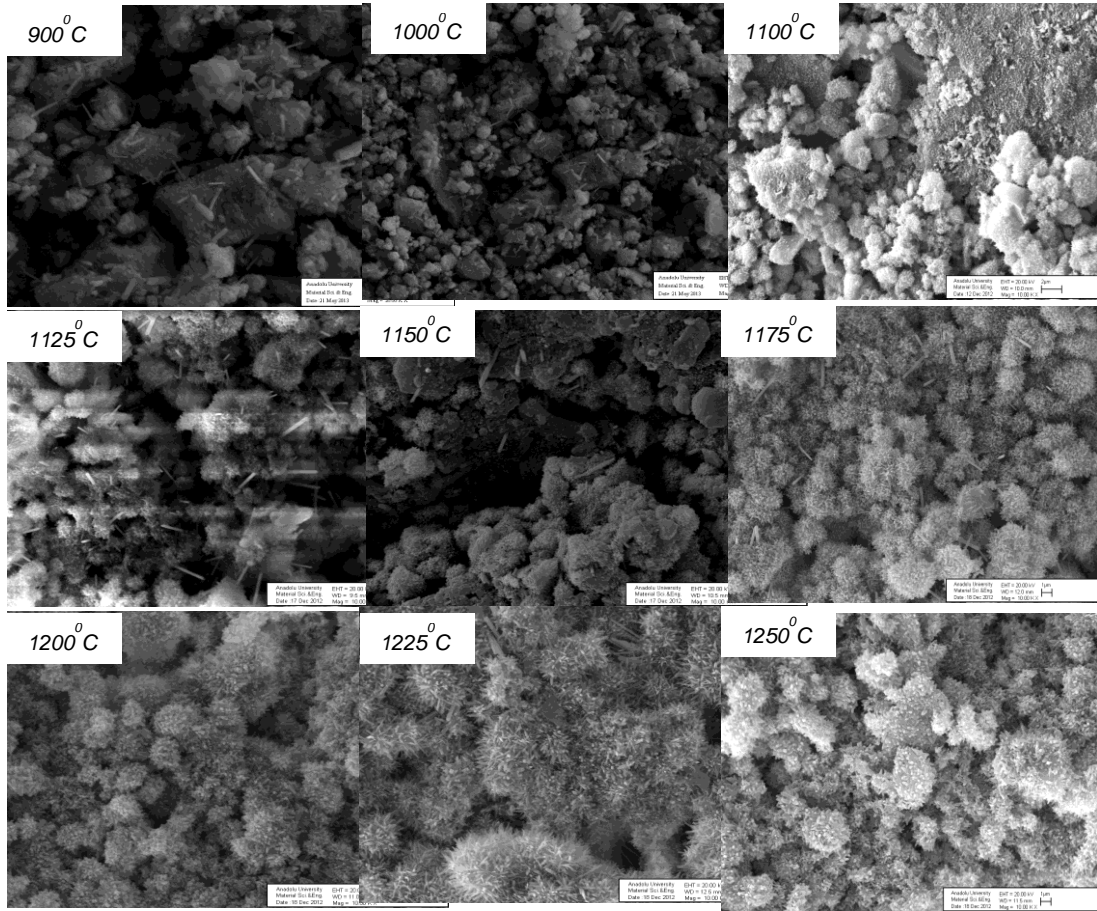
WC ortamında yüksek enerjili bilyalı öğütme prosesi kullanılarak öğütülmüş $Al_2O_3-SiO_2$ toz karışımının $900^{\circ}C$, $1000^{\circ}C$, $1100^{\circ}C$, $1125^{\circ}C$, $1150^{\circ}C$, $1175^{\circ}C$, $1200^{\circ}C$, $1225^{\circ}C$ ve $1250^{\circ}C$ sıcaklıklarında $10^{\circ}C/dk$ ısıtma ve soğutma hızıyla 15 dakika süresince tepe sıcaklığında sinterlenmesiyle oluşan fazlar ve kristal morfolojileri incelenmiştir. Her bir sıcaklık için oluşan fazlar XRD ile tespit edilmiştir. Yine her bir sıcaklıkta oluşturulan yüzey morfolojileri SEM ile incelenmiştir. Şekil 5.47'de $Al_2O_3-SiO_2$ toz karışımlarının farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi ile oluşan kristallerin XRD paternlerine yer verilmektedir. Şekil 5.48'de ise farklı sıcaklıklarda sinterlenen bu toz karışımlarının SEM ile incelenen yüzey görüntüleri yer almaktadır.



5.47. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen Al_2O_3 - SiO_2 toz karışımının artan sıcaklıklarda faz gelişimi. (Kalsinasyon süresi: 15 dakika)

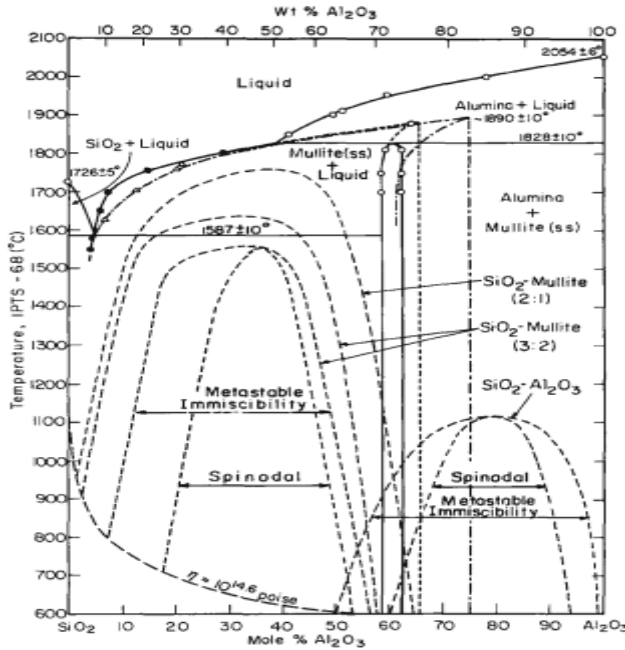
Farklı sıcaklıklarda sinterlenen bu tozların müllit oluşturma kademelerini görmek için XRD paternlerini incelediğimizde 900°C ve 1000°C sıcaklıklarında oluşan fazların Al_2O_3 ve WO_3 olduğunu görüyoruz. Burada WC'ün dekompoze olarak WO_3 'dönüştüğünü ve WO_3 pik şiddetinin Al_2O_3 pik şiddeti yanında zayıf kaldığını da belirtmek gerekir. Sıcaklık artışı ile birlikte 1100°C sıcaklığına ulaşıldığında müllit oluşumunun başladığının ve bunun yanında öğütme sonucu

amorf hale gelen kuvarın da kristallenerek kristobalit fazını oluşturduğunu söyleyebiliriz. 1250⁰C sıcaklığına çıkıldığında ise, sistemdeki korundum ve kristobalit varlığının mevcut olduğu ve müllitleşmenin de devam ettiği görülmektedir. 1100⁰C sıcaklığına ulaşıldığında WO₃ pik şiddetinin azaldığı belirlenmiştir. Çekirdekleştirici etkilerini incelediğimiz bölümdeki EDX verilerinde ise, 1100⁰C sıcaklığında WO₃'ün bir kısmının buharlaşarak uzaklaştığını bir kısmının ise yapı içerisinde mevcut halde kaldığını görmüştük. Buradaki XRD datalarında da WO₃'ün bir kısmının azaldığını ancak yapı içerisinde de bir kısmını muhafaza ettiğini görebiliyoruz.



Şekil 5.48. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen WC ortamında öğütülmüş Al₂O₃-SiO₂ toz karışımının SEM görüntüleri.

Şekil 5.48'deki SEM görüntüleri incelendiğinde de XRD paternleri ile uyumlu sonuçlar görülmektedir. 900°C sıcaklığındaki SEM görüntüsünde iğnesel şekilde kristallerin oluştuğu görülmektedir. Bu visker şeklindeki kristallerin EDX analizleri yapıldığında ise WO₃ ile desteklenmiş Al₂O₃ kristallerinin olduğu görülmüştür (Şekil 5.32). Bu çalışmada 1200°C gibi düşük bir sıcaklıkta iğnesel müllit kristallerinin oluşturulması ile ilgili şu yorumlar yapılabilir. Öncelikle Şekil 5.49'daki faz diyagramı incelendiğinde, 1100°C sıcaklığında camsı faz bulunmamaktadır. Bu nedenle müllit oluşumu katı hal reaksiyonu ile yürümek durumundadır. Şekil 5.48'deki SEM fotoğraflarını incelediğimizde tanelerin yüzeyinden dışarı doğru bir müllit büyümesi söz konusudur. Bu büyüme süre zarfında da artmaktadır. O zaman yüksek enerjili öğütmenin etkisi ile birlikte, alümina-silika tozlarının yüksek oranlarda deforme olması söz konusudur. Kristal yapılarının düşük sıcaklıklarda çözünmesi sonucunda katı hal taşınımı ile 1100°C gibi erken sıcaklıklarda müllit oluşumu gerçekleşmektedir. WC tozunun 900°C'den itibaren WO₃ dönüşmesi ile birlikte morfolojiside iğnesel hale gelmektedir. Bu iğnesel WO₃ kristalleri müllit kristallerinin iğnesel olarak büyümesinde tetikleyici rol oynamaktadır.



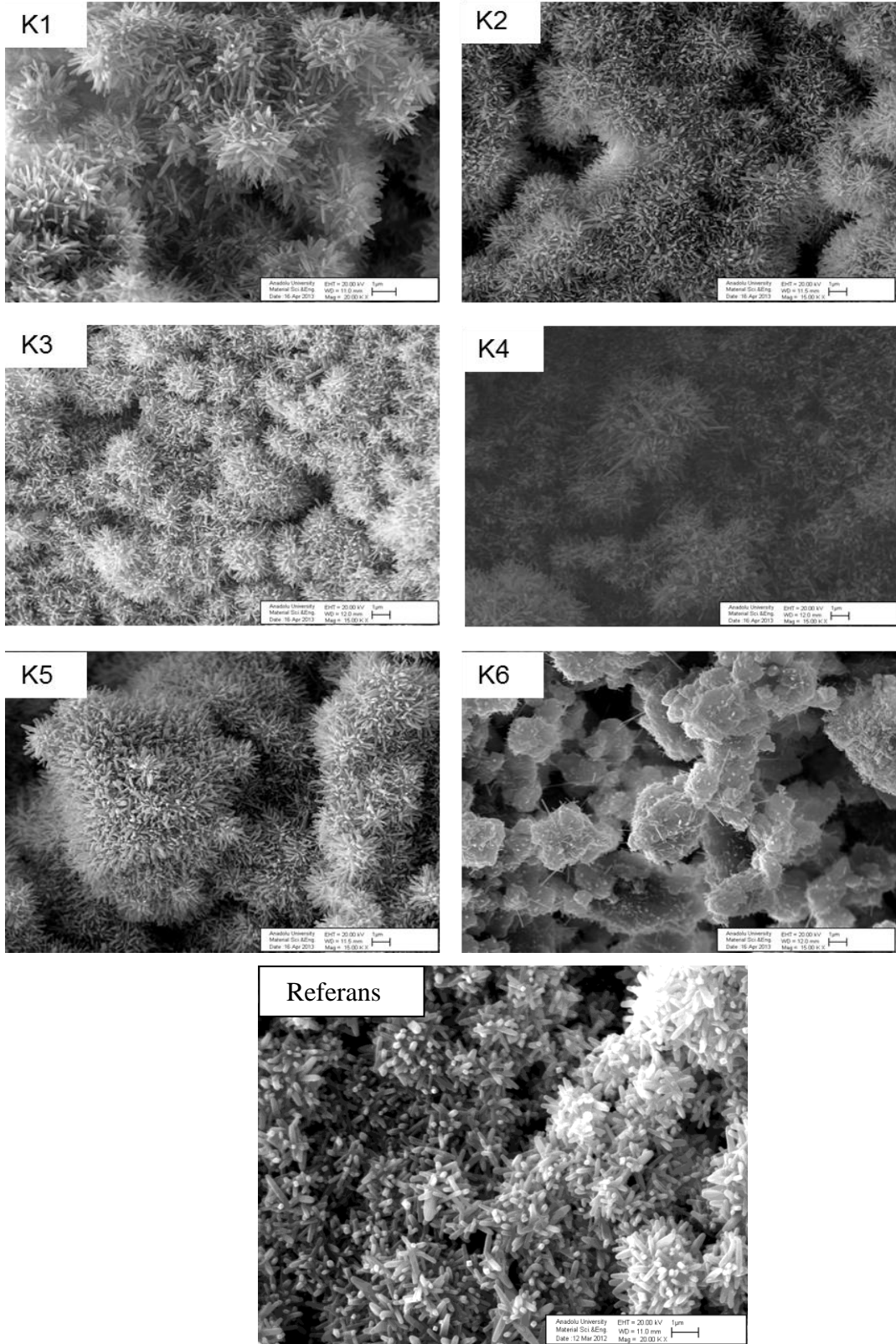
Şekil 5.49. Müllit faz diyagramı. [57]

5.3.7. Ergiticilerin Düşük Sıcaklıklarda Visker Müllit Oluşumuna Katkısının İncelenmesi

İğnesel müllit kristallerinin seramik sağlık gereçleri ürünlerinin yüzeylerine tutunmasını arttırmak amacıyla çeşitli ergiticiler kullanılarak Çizelge 5.5’de verilen reçeteler dahilinde toz karışımları hazırlanmıştır. Süspansiyon haline getirilen toz karışımları seramik altlıklar üzerine damlacık metodu ile kaplandıktan sonra 1200⁰C sıcaklığında 15 dakika süreyle sinterlenmiştir.

Çizelge 5.6. Al₂O₃-SiO₂ toz karışımına farklı ergitici oksitlerin ialesi ile oluşturulan reçeteler.

Reçeteler	Su	Al ₂ O ₃ - SiO ₂ toz karışımı	Li ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃	H ₃ BO ₃	Li ₂ CO ₃ - Na ₂ CO ₃	Li ₂ CO ₃ - H ₃ BO ₃	Na ₂ CO ₃ - H ₃ BO ₃
K-1	89	10	1	-	-	-	-	-
K-2	89	10	-	1	-	-	-	-
K-3	89	10	-	-	1	-	-	-
K-4	89	10	-	-	-	1	-	-
K-5	89	10	-	-	-	-	1	-
K-6	89	10	-	-	-	-	-	1

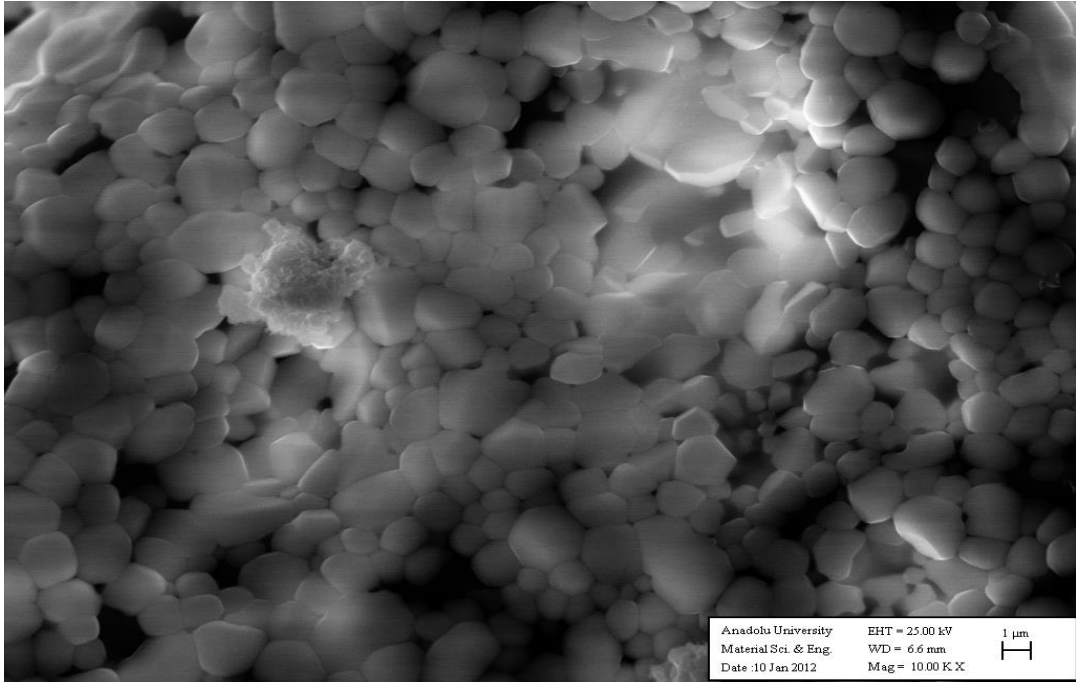


Şekil 5.50. Al_2O_3 - SiO_2 toz karışımına ergiti ilaveleri ile birlikte $1200^{\circ}C$ sıcaklığında sinterlenen tozların SEM görüntüleri.

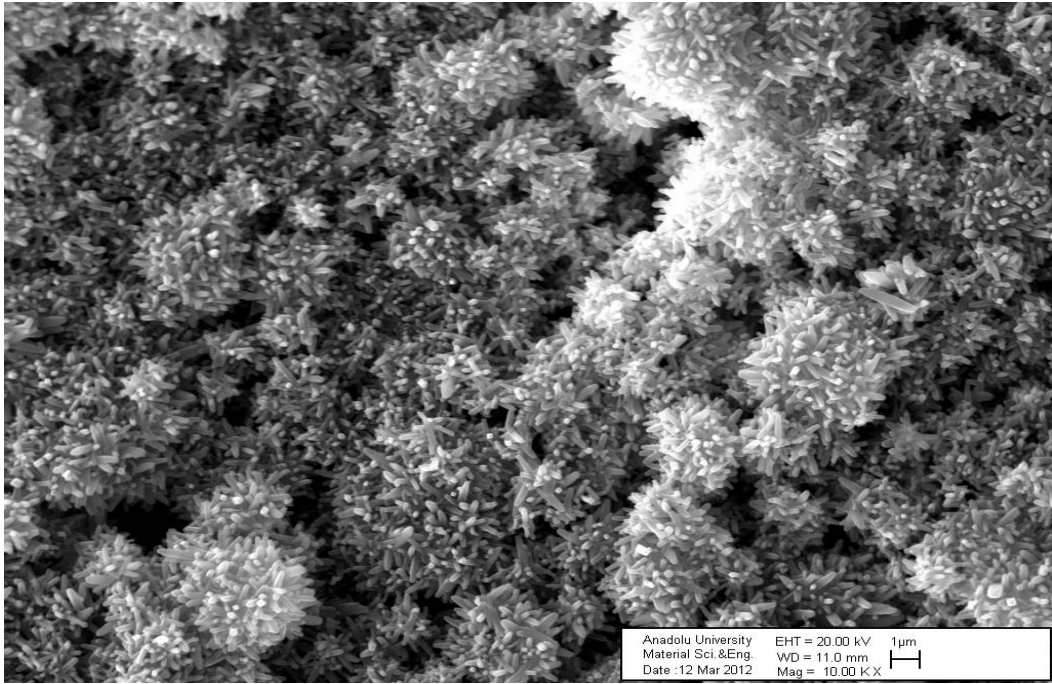
Şekil 5.50’de yer alan SEM görüntüleri incelendiğinde, lityum karbonat ilave edilmiş tozların sinterlenmesiyle oluşan visker şeklindeki müllit kristallerinin diğer ergiticilere göre daha çok uzadağı görülmektedir. Yine lityum karbonat ilaveli bünyelerin seramik altlıklara daha fazla tutunduğı da tespit edilmiştir. Ancak sodyum karbonat ve borik asit karışımının ilave edildiğı kompozisyonların sinterlenmesi ile oluşturulan yüzey morfolojileri incelendiğinde yüzey morfolojisinin olumsuz yönde etkilendiğini ve iğnesel müllit kristallerinin kaybolmaya başladığı görülmektedir. Lityum, fosfat gibi ergiticilerle birlikte demir oksit gibi safsızlıklar sıcaklık artışına paralel olarak camsı fazın miktarında artışa yol açabilir. Bu durumda visker şeklindeki tanelerin gelişimi kolaylaşır. Ayrıca bu durumda viskerler, var olan zengin sıvı faz içerisinde bulunan büyük iğnemi yapılar üzerinde çökerek büyüyecektir. Aynı esnada ince iğnemi yapılar büyümeye devam edecek, diğer taraftan da toz partiküller sırasıyla çözünecektir. Tercihli olarak oluşan çökelti, viskerin ucundaki kristal yüzeylerinde oluşmaktadır. Bu esnada viskerin ucundaki büyük düzlemler düşük hızlarda gelişmektedir [37]. Bu zengin cam içeriğı düşük ergime noktasına sahip bileşenlerle birlikte ergime sıcaklığının düşük olmasına yol açacaktır. Buna bağılı olarak da düşük viskozite davranışı gösterecektir. Camın içerisindeki bu ergitici bileşenler ile birlikte, cam ile katı temasının olduğı bölgedeki reaksiyon hızı oldukça yüksek olacaktır [50].

5.3.8. Sırlı ve Sırsız Olarak Sinterlenmiş Seramik Altlıkların α -Alümina ve Kuvars Toz Karışımı ile Kaplanması Sonucu Visker Müllit Oluşumunun İncelenmesi

WC ortamında öğütülen α -alümina ve kuvars toz karışımı ağırlıkça % 10 katı konsantrasyonu ihtiva edecek şekilde su ile karıştırılmıştır. Elde edilen süspansiyon damlacık yöntemiyle sırlı ve sırsız sinter seramiklerin yüzeylerine kaplanmıştır. Ardından kaplı altlıklar 10⁰C/dk ısıtma ve soğutma hızları ile 1200⁰C sıcaklığında 4 saat süreyle sinterlenmiştir. Sırlı ve sırsız seramik yüzeylerdeki müllit gelişimleri SEM ile incelenmiştir. Şekil 5.51. (a)’da sırlı yüzey üzerindeki yüzey morfoloji görüntüsü, Şekil 5.53.(b)’de ise sırsız yüzey üzerindeki morfoloji görüntüsüne yer verilmektedir.



(a)

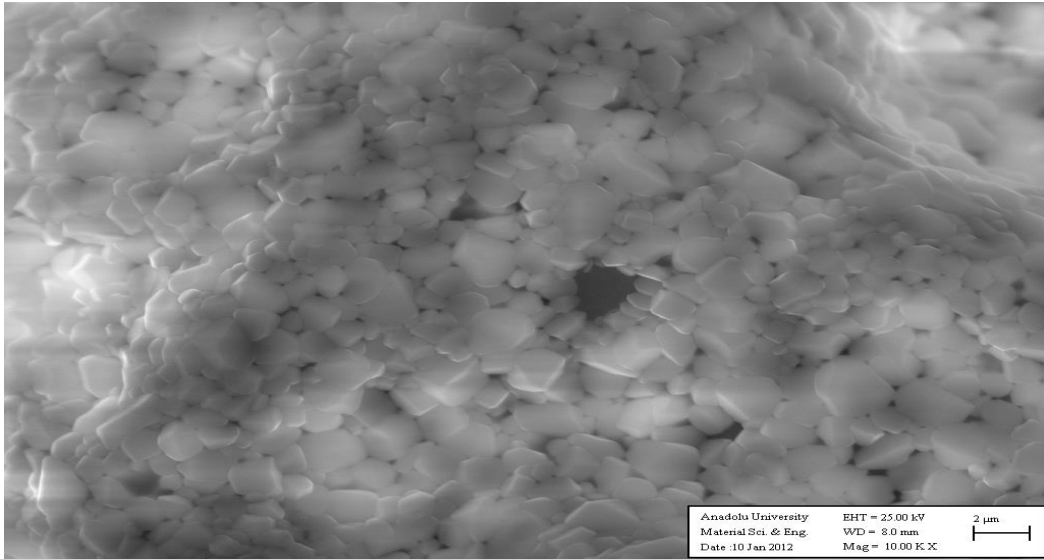


(b)

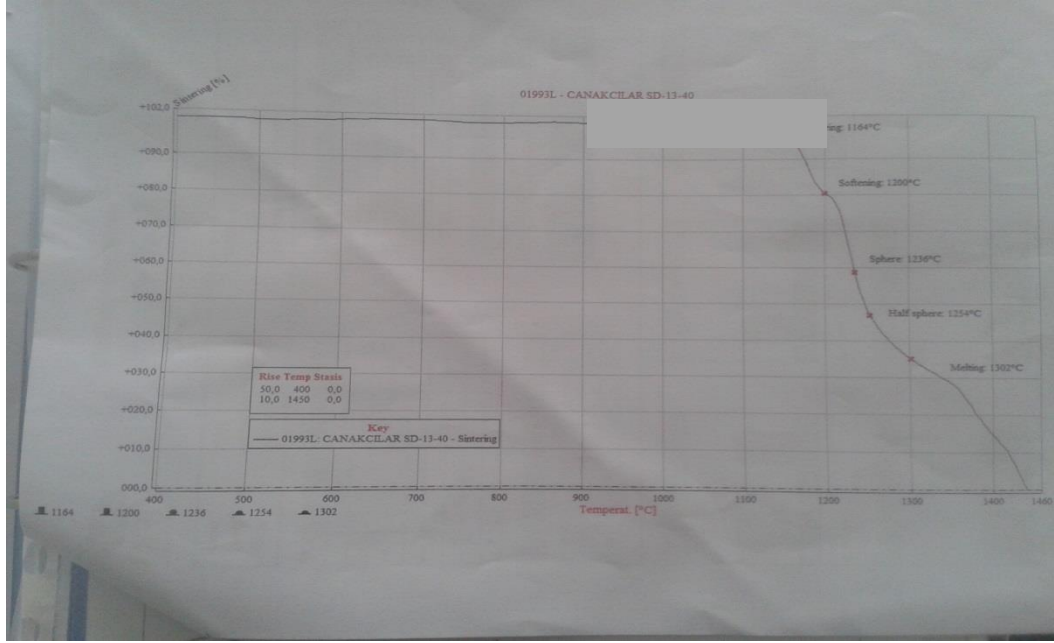
Şekil 5.51. Seramik altlık üzerinde oluşturulan visker müllit kristallerinin SEM görüntüleri. (a) sırlı yüzey üzerindeki kaplama, (b) sırsız yüzey üzerindeki kaplama.

Şekil 5.51. (a) ve (b) verilen SEM görüntüleri incelendiğinde sırlı seramik altlıkların üzerinde iğnesel müllit kristallerinin oluşmadığı, buna karşılık sırsız seramik altlık üzerindeki iğnesel müllit kristallerinin oluştuğu görülmektedir. Bunun sebebi olarak ise, sırlı yüzeyin 1200⁰C sıcaklığında ergiyik hale gelerek yoğun bir matris oluşturması sonucunda iğnesel müllit kristallerinin gelişimine uygun ortamın kısıtlanması olduğunu söyleyebiliriz. Portier ve arkadaşlarının [40] yapmış oldukları çalışmalarda oluşan iğnemsiz müllit kristallerinin sebebinin, müllitin kendine özgü kristal yapısına bağlı olarak kristallenme esnasında ortamda bir kısıtlama oluşmadığı takdirde müllit tanelerin yüksek olasılıkla anizotropik olarak büyüme eğiliminde olacağını belirtmişlerdir. Yani sistem yoğunlaşmadan kristallenme eğiliminde olacaksa müllit taneleri anizotropik olarak büyümektedir. Ancak sırlı yüzeyin ergimesi sonucunda anizotropik büyüme imkanının kalmadığı ve müllit kristallerinin camsı faz içerisinde 1 mikron boyutlarında eş eksenli kristaller halinde geliştiği görülmektedir. Sırsız yüzey üzerinde ise, öğütülmüş α -alümina ve kuvars karışımından oluşturulan kaplamanın 1200⁰C sıcaklığında sinterlenmesi ile mikron altı boyutta yaklaşık 800-900 nm uzunluğunda iğnesel müllit kristallerinin oluştuğu gözlemlenmektedir. Sırsız yüzey üzerinde müllit kristalleri ile oluşturulan yüzey morfolojisinde, mikron altı visker kristallerinin bir bölgeden uzayarak yaklaşık 10 mikron boyutundaki visker topraklar halinde yüzeyi homojen olarak kapladığı görülmektedir. Her bir kristal topraklarının arasında 1-2 μ m boşlukların bulunduğu ve bu topraklar üzerindeki visker müllit kristallerinin arasında ise 100 nm civarında boşlukların bulunduğu iki ölçekli hiyerarşik bir morfoloji tespit edilmiştir. Sırlı yüzey üzerine kaplama yapmanın amacı, camsı fazın varlığı sebebiyle müllit kristallerinin sırlı bünyeye daha fazla bağlanacağını düşünülmesidir. Ancak sırlı yüzey üzerindeki kaplamanın 1200⁰C sıcaklığında visker şeklindeki yüzey morfoloji oluşumunu olumsuz yönde etkilediği görülmektedir. Bunun için sırlı seramik altlıklar kaplama işleminin ardından 1150⁰C sıcaklığında sinterleme işlemine tabi tutulmuşlardır. Şekil 5.52’de 10⁰C/dk ısıtma ve soğutma hızlarıyla 1150⁰C sıcaklığında 4 saat sinterlenen altlığın yüzey morfoloji görüntüsüne yer verilmektedir. SEM görüntüsü incelendiğinde, 1150⁰C sıcaklığında da sırlı yüzey üzerinde visker şeklinde müllit kristallerinin oluşmadığı görülmektedir. Şekil

5.53'te kullanılan sırlı ısı mikroskobu sonucuna yer verilmiştir. Seramik altlık üzerinde kullanılan sırlı 1164⁰C'den sonra sinterlenmeye başladığı ve 1200⁰C esnasında yumuşamaya geçtiği görülmektedir. Öğütürerek hazırladığımız Al₂O₃-SiO₂ toz karışımını sırlı seramik altlık üzerine kaplayıp 1200⁰C sıcaklığında sinterlediğimizde, 1164⁰C sıcaklığında sinterlenmeye başlayan camsı faz içerisinde alüminanın reaksiyona girmesi sonucunda müllit oluşumunda uzaklaştığı ve morfolojinin değiştiği görülmüştür. Ancak sinterleme ve yumuşama noktasının daha yüksek olduğu sırlar ile çalışıldığında mikro yapının nasıl gelişeceği üzerine araştırmalar yapılmamıştır. Çünkü bu tezin amacı, seramik sağlık gereçleri sektöründe susuz çalışan pisuarların üretilmesini araştırarak kullanımının incelenmesiydi. Seramik sağlık gereçleri sektöründe şuan için kullandığımız sırlı ve kullandığımız bu sırlı ergime davranışı açısından yakın sırlar kullanıldığı için farklı denemeler yapılmamıştır. Amaç hazırlanan tozları seramik sağlık gereçleri sektöründe kullanılabilir olmasını gerektirmektedir.



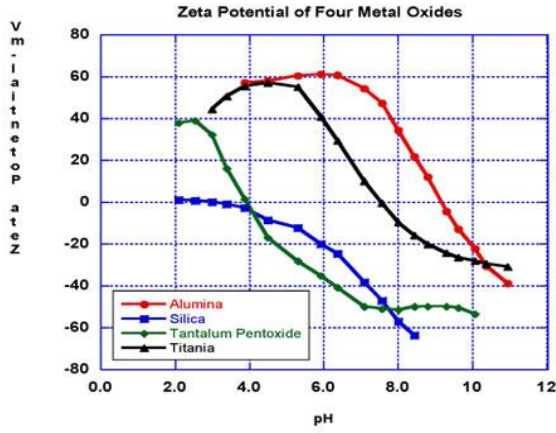
Şekil 5.52. Sırlı seramik altlık üzerinde 1150⁰C sıcaklığında oluşan kristallerin SEM görüntüsü.



Şekil 5.53. Seramik altlık üzerinde kullanılan sırn ısı mikroskobu sonucu.

5.3.9. α -Alümina ve Kuvars Süspansiyonu İçerisine Disperant İlavesinin Morfoloji Üzerine Etkilerinin İncelenmesi

Süspansiyon halindeki seramik partiküller arasındaki etkileşim bilindiği takdirde, koloidal prosesteki seramiklerin paketleme yoğunluğu ve mikro yapısı daha iyi kontrol edilebilir. Bu etkileşim kimyasal ilavelerin olduğu birkaç farklı yolla kontrol edilebilir. (Elektrostatik, sterik ve bu ikisinin kombinasyonu olan elektro sterik). Şekil 5.54. incelendiğinde saf silikanın pH ~ 2 olduğu noktada, alüminanın ise pH ~ 9 civarlarında zeta potansiyellerinin 0 Vm olduğu görülmektedir. Alümina ve silika su içerisine ilave edildiği (suyun pH ~7) ortamdaki farklı pH nedeniyle farklı yüzey yükleri ile yüklenmektedirler. Bu etkileşimden dolayı da taneler arasında flokülasyon oluşmaktadır.

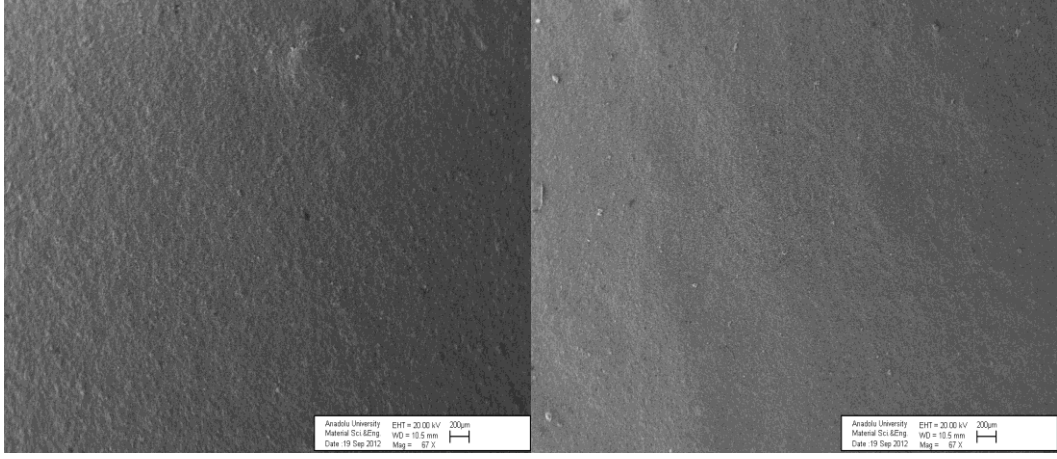


Şekil 5.54. Farklı oksitlerin zeta potansiyel değerlerinin pH bağılı olarak gösterimi.[48]

Yüksek enerjili bilyalı öğütme sisteminde öğüttüğümüz alümina ve silika toz karışımı ile su içerisinde %10'luk katı içeriği bulunan süspansiyon hazırlanıldığında hammaddelerin farklı pH değerlerinde kararlılık göstermelerinden dolayı floküle oldukları tespit edildi. Flokülasyonu önlemek ve homojen bir yüzey morfolojisi elde etmek için deflokulant olarak Davran-C kullanımı incelenmiştir. Davran-C kısa zincir yapısına sahip polimerik bir malzemedir ve polyakrilik asit olarak ta bilinmektedir.

Sıklıkla da kil çamurlarında özgül ağırlığı optimize etmek amacıyla kullanılır. Yüksek negatif (~ -34 mv) zeta potansiyeli sonucunda kil süspansiyonu iyi bir dağılım göstermekte ve yüksek özgül ağırlıkta (1.7-1.8) döküm için elverişlidir. [48]

Literatürdeki çalışmalardan yola çıkarak ağırlıkça % 10 katı içeriği bulunan süspansiyonun içerisine katı madde miktarı üzerinden % 0.5 Davran-C ilavesi yapılarak 200 rpm döndürme hızında 30 dakika karıştırma işlemi gerçekleştirildi. Hazırlanan süspansiyon ile kaplanan numuneler 1200°C 'de sinterlendi. Sinterleme işleminin ardından Davran-C ilaveli ve Davran-C ilavesiz yüzeyleri SEM ile incelendi.



(a)

(b)

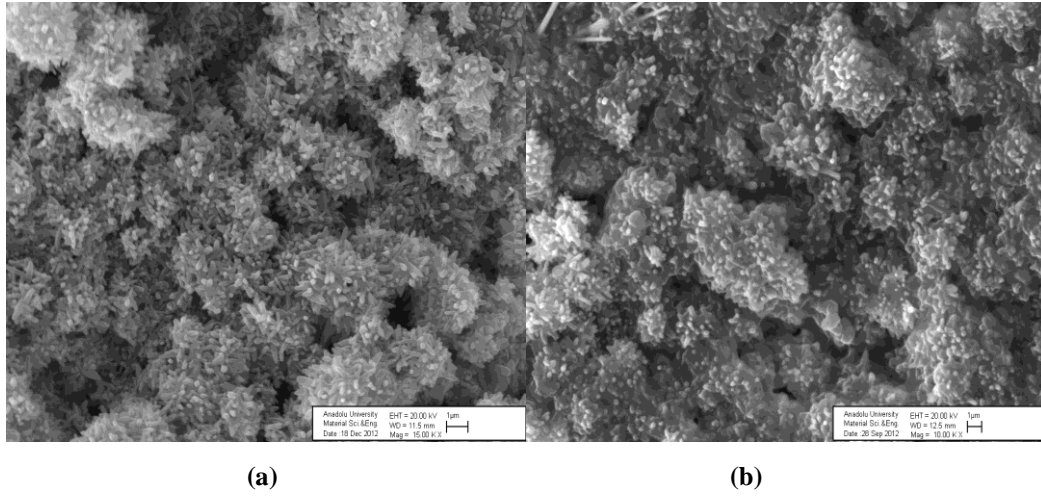
Şekil 5.55. Dağıtıcı Etkisinin İncelenmesi. (a) Davran-C ilavesi bulunmayan yüzeyin SEM görüntüsü, (b) Davran-C ilavesi yapılmış yüzeyin SEM görüntüsü.

Şekil 5.55'deki elektron mikroskobu görüntüleri incelendiğinde süspansiyona dağıtıcı ilavesi yapıldığında yüzeyin daha homojen hale geldiği görülmüştür.

5.3.10. Hidrofobik Kaplama Kalınlığının Süperhidrofobikliğe Etkisinin İncelenmesi

Literatür incelemeleri sonucunda süperhidrofobik yüzey elde etmek için iki yöntemin mevcut olduğunu belirlendi. İlki yüzey enerjisi düşük bir malzemenin yüzeyini pürüzlü hale getirmek, ikincisi ise pürüzlü bir yüzeyi yüzey enerjisi düşük bir malzeme ile modifiye etmektir. Bu çalışmada da seramik sağlık gereçleri altlıklarının üzerinde pürüzlü morfolojiler oluşturduktan sonra bu yüzeyler hidrofobik malzeme ile modifiye edildi. Oluşturulan morfolojinin süperhidrofobikliğe etkisi kadar kullanılacak hidrofobik kaplamanın süperhidrofobikliğe etkisi oldukça önemlidir. Bu amaçla kullanılan hidrofobik kaplamanın konsantrasyon miktarı, hidrofobik solüsyonun kaplama kalınlığı ve bu iki parametrenin süperhidrofobikliğe olumlu ve olumsuz etkileri incelenmiştir. İlk olarak % 5'lik (%5 derişimde etil asetat içeren alkol) hidrofobik solüsyon ile bir, üç ve beş kez kaplama yapılarak su iticilik özeliğindeki değışimi incelenmiştir. İlk kaplamanın sonrasında yüzeyin yüksek seviyede su iticilik özelliğı göstermesine rağmen üçüncü ve beşinci kaplama sonucunda yüzeyin su iticilik

özelliğinin azaldığı görülmüştür. Şekil 5.56'da bir kez ve üç kez tekrar edilen hidrofobik kaplama işlemlerine tabi tutulan yüzeylerin SEM görüntüleri verilmektedir. Bu görüntülere göre, kaplama sayısındaki artışla birlikte iğnemsî kristaller arasına dolan hidrofobik kaplamanın yüzey morfolojisini olumsuz yönde etkilediği görülmüştür. Bunu sayısal olarak ta ifade edebilmek için numunelerin temas açısı ölçülerek hidrofobik kaplama kalınlığı karşılaştırmalı olarak Çizelge 5.6'da incelenmiştir.



Şekil 5.56. Hidrofobik kaplamanın sayısındaki artışın SEM görüntüleri. (a) % 5' lik hidrofobik solüsyon ile 1 kez kaplama, (b) % 5'lik hidrofobik kaplama ile 5 kez kaplama.

Çizelge 5.7. Hidrofobik kaplama kalınlığının temas açısı üzerine etkisi.

	Kaplama Sayısı	Ölçülen Temas Açısı
% 5 derişimdeki hidrofobik solüsyon kullanılarak	1. Kaplama	156°
	3. Kaplama	132.9°
	5. Kaplama	130.3°
%20 derişimdeki hidrofobik solüsyon kullanılarak	1. Kaplama	134.9°
	3. Kaplama	129.1°
	5. Kaplama	128.4°

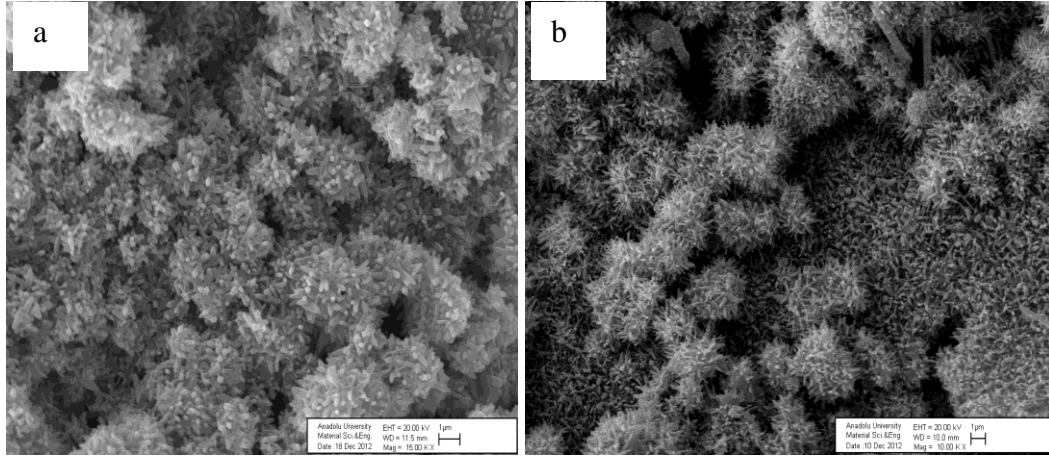
Cassie-Baxter'ın [24] gerçek heterojen yüzeyler için tanımladığı teoreme göre de, boşluklar arasındaki hava tabakasının kaldırma kuvvetinin etkisi ve katı-sıvı temas alanının azalmasına bağlı olarak sıvı damlacıkların yüzeyi ıslatmadan küresel davranış ile yüzeyden uzaklatıldığını açıklamışlardır. Bu yüzden üretilen

morfoloji ile süperhidrofobikliğı sağlamak için düşük derişimdeki hidrofobik solüsyon ile bir kez kaplamanın yeterli olacağı görülmüştür.

5.3.11. İğnesel Müllit Kristallerinin Seramik Sağlık Gereçleri Üretim Koşullarında Oluşumlarının İncelenmesi

Seramik Sağlık Gereçleri Sektöründe üretilen ürünler büyük çoğunlukla gazlı tünel fırınlarda sinterlenmektedir. Bunun yanında yine gazlı kamara fırınlarda kullanılmaktadır. Seramik Sağlık Gereçleri ürünlerinin boyutsal olarak diğer seramik ürünlerden daha büyük boyutlara ve kompleks şekillere sahip olmasından dolayı da sinterleme rejimleri de farklılık göstermektedir. Kullanılan hammaddelere bağlı olarak da, sinterleme sırasındaki rutubetin uzaklaştırılması, gaz çıkışları ve kimyasal reaksiyonların tamamlanması için düşük hızlarda sinterleme mecburiyeti bulunmaktadır. Seramik Sağlık Gereçleri Sektörü incelendiğinde, sinterleme tepe sıcaklığının ortalama 1200°C civarlarında olduğu ve sinterleme hızlarının da ortalama 3°C/dk olarak üretimlerin yapıldığı bilinmektedir. 1200°C tepe sıcaklığında bekleme süresi 15 dakika civarındadır. Oluşturulan iğnemesi morfolojinin sağlık gereçleri sektöründeki sinterleme rejimlerine uygunluğunu görmek ve sağlık gereçleri sektöründe ticari bir ürün olarak üretilebilirliğini test etmek amacıyla 3°C/dk sinterleme hızı ile sinterleme denemesi yapılmıştır. Düşük sinterleme hızı ile oluşturulan yüzey morfolojisi elektron mikroskobu ile karakterize edilerek mevcut sinterleme hızında oluşturulan yüzey morfolojisi ile karşılaştırılmıştır. Şekil 5.57'de 10°C/dk ile 3°C/dk sinterleme hızları ile oluşturulan yüzey morfolojilerinin SEM görüntüleri karşılaştırmalı olarak görülmektedir. Düşük sinterleme hızında oluşturulan iğnesel müllit kristallerinin kalınlıklarında azalma görülürken, uzunluklarında artış görülmektedir. 10°C/dk sinterleme hızı ile oluşturulan iğnemesi müllit kristallerinin uzunlukları 0.5 µm ile 1µm aralığında değişim gösterirken, 3°C/dk sinterleme hızı ile oluşturulan iğnemesi müllit kristallerinin uzunlukları 0.3 µm ile 0.8 µm aralığında değişim göstermektedir. İğnemesi müllit kristallerinin kalınlıkları da karşılaştırılacak olursak, 10°C/dk sinterleme hızında kalınlıklar 50-100 nm aralığında değişirken, 3°C/dk sinterleme hızında kalınlıklar 50 nm civarında

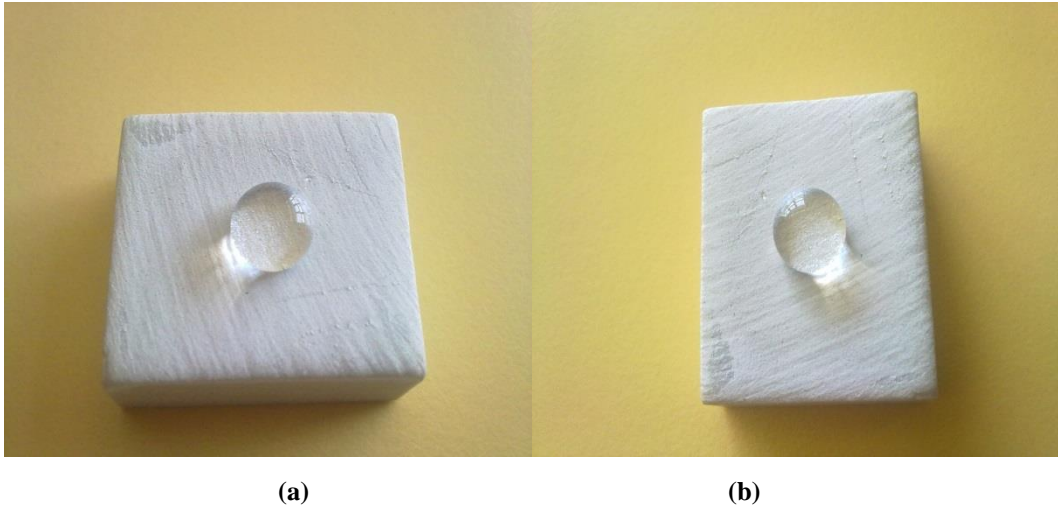
değişim göstermektedir. Laboratuvar ölçekli yapılan denemelerin sonucunda düşük sinterleme hızları ile üretilen kaplamaların süperhidrofobiklik için yeterli morfolojiye sahip oldukları ve yüzeylerin su iticilik özelliklerinin başarılı olduğu görülmüştür. Oluşturulan bu morfolojinin mevcut sağlık gereçleri sektöründeki pişirim şartlarına uyarlanarak üretilebilirliği araştırılmıştır. Bu bağlamda, ham seramik plakalar püskürtme yöntemiyle pistole ile %10 katı içeriği bulunan müllit süspansiyonu ile kaplanmıştır. Ardından kaplanan altlıklar Çanakcılar Seramik Fabrika'sında tünel fırında sinterlenmiştir. Oluşan yüzey morfolojileri SEM ile incelendiğinde, 1200°C'de 15 dakika tepe sıcaklığındaki yüzey morfolojileri ile benzer olduğu görülmüştür.



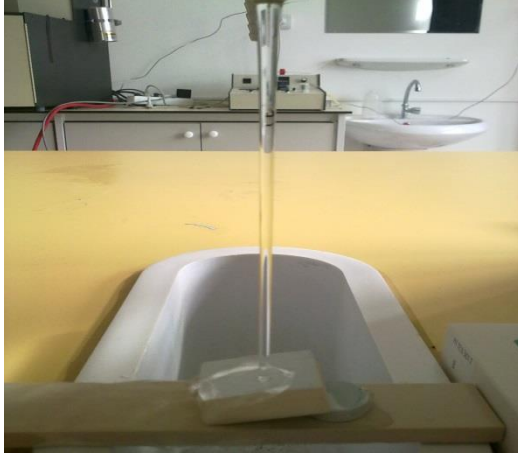
Şekil 5.57. Farklı sinterleme rejimindeki numunelerin SEM görüntüleri. (a) 10°C/dak. İle 1200°C 'de 15 dakika tepe sıcaklığında sinterlenen numunenin SEM görüntüsü. (b) Çanakcılar Seramik Fabrikasının Tünel Fırın Rejimi (3°/dk sinterleme hızı ile 1200°C 'ye ulaşır, bu sıcaklıkta 15 dakika beklenildi.) ile sinterlenen numunenin SEM görüntüsü.

Çanakcılar Seramik Fabrika Tünel Fırın rejimi ile sinterlenen numunelerin yüzeyleri hidrofobik kaplama ile kaplanarak su iticilik özellikleri test edilmiştir. Oluşturulan yüzeylerin su iticilik özelliği gösterdiği ve standart olarak üretilen mevcut morfolojiyle benzer morfoloji gösterdiği Şekil 5.57'de görülmektedir. Bu üretilen yüzeylerin üzerlerindeki su damlasının görüntüleri Şekil 5.58'de verilmektedir. Su damlalarının yüzeyleri ıslatmadığı ve yüksek seviyede su iticilik özelliği gösterdiği görülmüştür. Aşınma dayanıklılığı davranışı

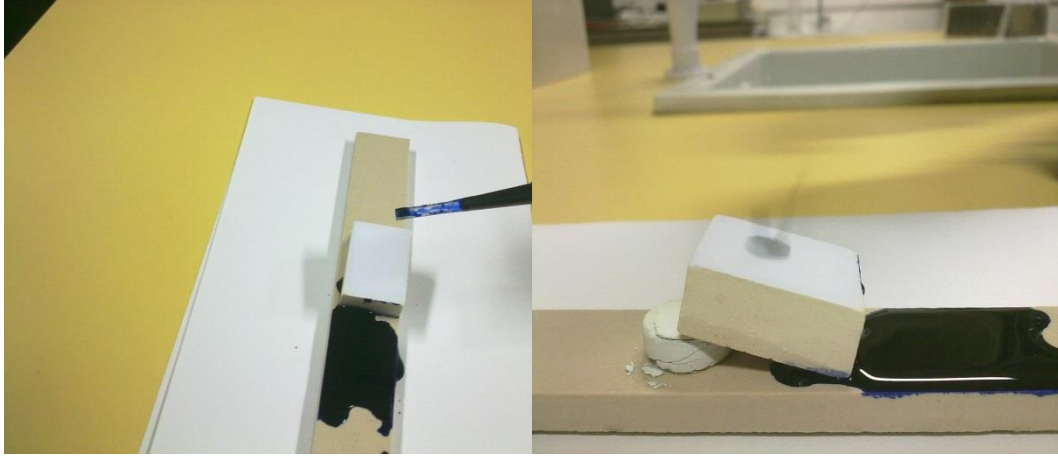
için, Çanakcılar Seramik Fabrikasında hazırlanan bu yüzeylere 6 ay süre boyunca her gün 20 kez olmak üzere ıslanabilirlik testi yapılmıştır. Şekil 5.59'da dayanıklılık testi için kullanılan test düzeniğinin görüntüsü yer almaktadır. Test için 10°'lik eğimle duran kaplı seramik yüzeylere 500 ml/dk akış hızı ile musluktan 1 dakika süresince su akıtılmıştır. 6 aylık süre zarfında yüzeylerin herhangi bir ıslatma davranışında değişikliğe rastlanılmamıştır. Bu da yüzeylerin susuz pisuar uygulamalarına dayanıklı olacağını göstermektedir. Yine aynı yüzeylerin lekelenme direncini görmek için seramik karo sektöründe yaygın olarak kullanılan metilen mavisi damlatılarak da test edilmiş ve yüzeylerde hiçbir lekelenmeye rastlanılmamıştır. Metilen mavisinin damlatıldığı gibi yüzeyden küresel bir şekilde yuvarlanarak uzaklaştığı görülmüştür. Şekil 5.60'ta metilen mavisi ile yapılan denemelerin fotoğraf görüntüleri de verilmektedir.



Şekil 5.58. Yüksek enerjili bilyalı öğütme prosesi kullanılarak WC ortamında öğütülen $Al_2O_3-SiO_2$ toz karışımının sinterlenmesi ile oluşturulan visker kaplı yüzey morfolojilerinin fabrika ortamında üretilmesinin ardından elde edilen yüzeylerdeki su damlasının fotoğraf görüntüleri. (a) Üst yandan çekilen görüntü, (b) üstten çekilen görüntü.



Şekil 5.59. Visker müllit kristalleri ile oluşturulan süperhidrofobik kaplamanın su ile dayanıklılık testleri için kullanılan deney düzeneğinin fotoğraf görüntüsü.



(a)

(b)



(c)

Şekil 5.60. Visker müllit kristalleri ile üretilmiş süperhidrofobik kaplamanın metilen mavisini testlerinin fotoğraf görüntüleri. (a) Damlatma işlemlerinin nasıl yapıldığının gösterilmesi, (b) metilen mavisinin yüzeye değdiği anki fotoğraf görüntüsü, (c) metilen mavisini damlatıldıktan sonraki yüzey görüntüsü.

Bu deneme sonucunda yüksek enerjili bilyalı öğütme prosesi ile öğütülen alümina ve kuvars toz karışımının seramik altlıklar üzerine kaplanıp sinterlenmesi sonucunda elde edilen iğnesel müllit kristalleri ile kaplı yüzey morfolojisinin sağlık gereçleri üretim koşullarında üretiminin mümkün olduğu belirlenmiştir.

6. GENEL SONUÇLAR

- 1.** Bu tez çalışmasında süperhidrofobik yüzey oluşturulabilmesi için inorganik seramik hammaddeleri kullanılmış ve ilk kez başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Ayrıca süperhidrofobik yüzey morfolojilerinin oluşturulabilmesi için nano boyutlarda çalışmalar gerçekleştirilmiştir.
- 2.** Deneysel çalışmalar sonrasında elde edilen süperhidrofobik yüzeylerin her biri seramik sektöründe üretime alınabilecek durumdadır.
- 3.** Çalışmanın ana amacı olan kendi kendini temizleme özelliğine sahip susuz pisuarların üretimi ülke ekonomisine önemli katkılar sağlayacağı düşünülmektedir.
- 4.** Süperhidrofobik yüzey üretimi için, lotus yaprağındaki morfoloji gibi yüzeyler üzerinde iki ölçekli morfolojilerin olmasının gerekliliği de bir kez daha görülmüştür.
- 5.** Visker müllit kristalleri ile oluşturulan süperhidrofobik seramik yüzey morfolojisi literatürdeki süperhidrofobik yüzey örneklerinden oldukça farklı bir morfoloji örneği oluşturmuştur. Ayrıca bu yüzeyler sadece sıvı temasına maruz kalacak şekilde kullanılacak olursa kullanım ömürlerinin ve durabilitelerinin oldukça yüksek olduğu söylenebilir.
- 6.** 1200⁰C gibi visker müllit üretimi için oldukça düşük bir sıcaklıkta iğnesel müllit kristallerinin üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu türde visker müllit üretimi literatürlerde detaylı olarak yer almamıştır.

7. ÖNERİLER

İnorganik seramik malzemeler kullanılarak üretilen süperhidrofobik seramik yüzeylerin, seramik sağlık gereçleri pisuar ürünlerinde ve bunun yanında seramik karo sektöründe de dış cephe kaplama malzemesi olarak kendini temizleyebilen seramik ürünler olarak kullanılabilceği önerilebilir.

İğnesel müllit kristalleri ile oluşturulan süperhidrofobik seramik yüzeylerin üretimi esnasında çekirdekleştirici ilaveli yeni toz karışımları ile daha düşük öğütme hızlarında üretim söz konusudur.

AIN tozları ile oluşturulan yüzeylerin homojen bir şekilde kaplanması sağlandığı takdirde uygulama yönünden oldukça pratik bir metot olacağı söylenebilir.

AIN tozlarının yüzeylere tutunabilmesini arttırabilmek için ergitici oksit ilaveli yeni çalışmalar denenerek AIN tozları ile daha dayanıklı yüzeyler oluşturulabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Janne T. Hirui ve Tapani A. Pakkanen, "Enhanced Hydrophobicity of Rough Polymer Surfaces", J. Phys. Chem. B. 2007, 111, 3336-3341.
- [2] Meiwen Cao, Xiaoyan Song, Jin Zhai, Jinben Wang ve Yiling Wang, "Fabrication of Highly Antireflective Silicon Surfaces with Superhydrophobicity", J. Phys. Chem. B 2006, 110, 13072-13075.
- [3] Johnson, R.E.J. ve Dettre, R.H., Advancement in Chemistry Series, 43, 12-135, 1964.
- [4] Johnson, R.E.J. ve Dettre, R.H., "Contact Angle, wettability and Adhesion", American Chemical Society (Ed: Gould, R.F.), Washington D.C. 112-135, 1963.
- [5] J. Bico, C.Marzolin, ve D.Quere, Euro Phys. Lett. 47. 220 (1999)
- [6] D.Öner ve T.J. McCarthy, Langmuir 16, 7777 (2000).
- [7] M. Motornov, R.Sheparovych, I. Tokarev, Y. Roiter, S. Minko, Langmuir, Vol 23, No. 1. (2007)
- [8] H.Y. Erbil, A.L. Demirel, Y.Avci ve O.Mert, Science, 299, 1377-1380 (2003).
- [9] Neinhuis, C. Ve Barthlot, W., "Characterization and Distrubition of Water-repellent", Self-Cleaning Plant Surface, Annals of Botany, 79, 667-677, 1997.
- [10] Guo Z., ve Liu, W., "Biomimic from the Superhydrophobic Plant Leaves in Nature: Binary Structure and Unitary Structure", Plant Science, 172, 1103-1113, 2007.
- [11] Özgür, H., Gemici, Z. Ve Bayındır, M., "Akıllı Nanoyüzeyler", Bilim ve Teknik, 53, 2007.
- [12] Baykut S., Berkem A., (1975) Fizikokimya, İstanbul Üniversitesi Yayınları, Sayı 2090, No 23, 289-290, İstanbul.
- [13] Erbil H.Y., (2006), Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces, Blackwell Publishing, Ch 9, 308.
- [17] Johnson, R.E.J. ve Dettre, R.H., Advancement in Chemistry Series, 43, 12-135, 1964.
- [18] De Gennes, P.G., "Wetting: statics and Dynamics", Reviews of Modern Physics, 57, 827-863, 1985.
- [19] Quere, D., "Rough ideas on wetting ", Physica A, 313, 32-42, 2002.

- [20] Duncan J. Shaw, "Introduction to colloid and surface chemistry", 3.Basım, Butterworth, 1980.
- [21] Coninck, J.D., Ruiters, M.J. ve Voue, M., "Dynamics of wetting", *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 6, 49-53, 2001.
- [22] Hare, E.F., Shafrin, E.G. ve Zisman, W.A.; "Properties of films of Absorbed Fluorinated Acids", *Journal of Physical Chemistry*, 58, 236-239, 1954.
- [23] Patankar, N.A., *Langmuir*, 19, 1249-1253, 2003.
- [24] Nosonovsky, M. Ve Bhushan, B., "Hierarchical Stable", *Microelectronic Engineering*, 2006.
- [25] Marmur, A., "Soft Contact: Measurement and Interpretation of Contact Angles".
- [26] Wenzel, R.N., "Surface roughness and contact angle", *Industrial and Engineering Chemistry*, 28, 988-994, 1466-1467, 1936.
- [27] Cassie, A.B.D. ve Baxter, S., "Wettability of porous surfaces", *Transactions of the Faraday Society* 40, 546-551, 1944.
- [30] De Gennes, P.G., "Wetting : statics and Dynamics", *Reviews of Modern Physics*, 57, 827-863, 1985
- [31] Onda, T., Shibuichi, N., Satoh, N., Tsuji, K., *Langmuir*, 12 (9), 2125-2127.
- [32] Nakajima, A., Hashimoto, K., Watanabe., T., LAI, 2003.
- [33] Wei Han, Di Wu, Weihua Ming., *Langmuir* 2006, 22, 7956-7959.
- [34] Hengzen Chen, Xia Zhang, Pingyu Zhang, Zhi Jun Zhang, "Facile Approach Fabricating Superhydrophobic SiO₂/Polymer Nanocomposite Coating", *Applied Surface Science* 261 (2012) 628-632.
- [35] H. Zhang, R. Lamp, J. Lewis, "Engineering nanoscale roughness on hydrophobic surface-preliminary assessment of fouling behaviour", *Science and Technology of Advanced Materials* 6 (2005) 236-239.
- [36] Jianhai XU, Mei Li, Yan Zhao, Qinghua Lu, "Control over the hydrophobic behavior of polystyrene surface by annealing temperature based on capillary template wetting method", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 302 (2007) 136-140.
- [37] Yonghao Xiu, Lingbo Zhu, Dennis W. Hess ve C.P. Wong, "Hierarchical Silicon Etched Structures for Controlled Hydrophobicity/

- Superhydrophobicity”, American Chemical Society, Nano Letters 2007
- [38] Libang Feng, Yanhua Liu, Hongxia Zhang, Yanping Wang, Xiaohu Qiang, “Superhydrophobic alumina surface with high adhesive force and long-term stability”, Colloid and Surfaces A; Physicochem, Eng, Aspect 410 (2012) 66-71.
- [39] Lei Zhang, Zhilian Zhou, Bin Cheng, Joseph M. De Simone, ve Edward T. Samulski, “Superhydrophobic Behavior of a Perfluoropolyether Lotus Leaf Like Topography”, Langmuir, 2006, 22 (20), pp 8576-8580.
- [40] Liang Zhu, Yanying Feng, Xiongying Ye, Zhaoying Zhou, “ Tuning wettability and getting superhydrophobic surface by controlling surface roughness with well designed microstructures”, Science Direct, Sensors and Actuators A: Physical, Volumes 130-131, 14 August 2006, Pages 595-600.
- [41] L.B. Kong, T.S. Zhang, Y.Z. Chen, J. Ma, F. Boey, H.Huany,” Microstructural composite mullite derived from oxides via a high energy ball milling process”, Ceramic International 30 (2004) 1313-1317.
- [42] Ling Bing Kong, Tian Shu Zhang, Jan Ma and Freddy Yin Chiang Boey, “Anisotropic Grain Growth in Mullite Powders as a Result of High-energy Ball Milling”, J.Am. Ceram. Soc., 90 [12] 4055-4058 (2007)
- [43] L.B. Kong, J.Ma ve H. Huang, “Mullite Whisker Derived from an Oxide Mixture Activated by a Mechanochemical Process”, Advanced Engineering Materials 2002, 4, No. 7.
- [44] REED,J.S., Introduction to the Principles of Ceramics Processing, Alfred University, New York, 382 (1988).
- [45] Ling Bing Kong, Tian Shu Zhang, Jan Ma and Freddy Yin Ching Boey, Singapore,”Anisotropic Grain Growth in Mullite Powders as a Result of High Energy Ball Milling”,J.Am.Ceram.Soc.90 [12] 4055-4058 (2007).
- [46] D.Michel, L. Mazerolles, R. Portier, Directional solidification in the alumina-silica system: microstructure and interfaces, Ceram. Trans. 6 (1990) 435-437.
- [47] Tummala R.R. (1991). Ceramic and glass-ceramic packaging in the 1990s. J.Am.Ceram.
- [48] Schneider, H., Schmücker, M., Ikeda, K. and Kaysser, W.A. (1993). Optically translucent mullite ceramics. J. Am. Ceram. Soc.

- [49] Mullite whisker derived from coal fly ash Y.M. Park, T.Y. Yang, S.Y. Yoon, R. Stevens, H.C. Park, *Materials Science and Engineering A* 454-455 (2007) 518-522.
- [50] Henkes, V.E., Onoda, G.Y. ve Carty, W.M., "Science of Whitewares" 1995.
- [51] Sacmi, "Applied Ceramic Technology", Volume 1-2, Editrice La Mondragora S.R.L., Imola, Italy, 2002.
- [52] Clement, S. ve Prutyan, H., "Narrowing Down Equipment Choices for Particle Size Reduction," *Chemical Engineering Progress*, 98, 50-54, 2002.
- [53] Fuerstenau, D.W., Abouzeid, A.Z.M., "The energy efficiency of ball milling in comminution," *Int.J.Miner.Process.*, 67, 161-185, 2002.
- [54] R. Greenwood, "Review of the measurement of zeta potentials in concentrated aqueous suspensions using electroacoustics" *Advances in Colloid and Interface Science*, 106 (2003), 55-81 Elsevier, New York.
- [55] L.B. Kong, H. Huang, T.S. Zhang, J. Ma, F. Boey, R.F. Zhang, Z.H. Wang, "Growth of mullite whisker in mechanochemically activated oxides doped with WO_3 ", *Journal of the European Ceramic Society* 23 (2003) 2257-2264.
- [56] L.B. Kong, J. Ma, H. Huang, T.S. Zhang, F. Boey, "Anisotropic mullitization in CuO-doped oxide mixture activated by high-energy ball milling", *Science Direct Materials Letters* 57 (2003) 3660-3666.
- [57] C.G. Bergeron and S.H. Risbud, *Introduction to Phase Equilibria in Ceramics*, Am. Ceram. Soc., Columbus, OH, 1984.