

PAPER DETAILS

TITLE: KIR TUTMAYAN SERAMİK DUVAR KAROLARI

AUTHORS: Tuna AYDIN,Nazim KUNDURACI

PAGES: 232-237

ORIGINAL PDF URL: <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/283831>

KİR TUTMAYAN SERAMİK DUVAR KAROLARI

Tuna AYDIN^{1*}, Nazım KUNDURACI²

¹Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Kırıkkale Üniversitesi, Kırıkkale, Türkiye

²Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bülent Ecevit Üniversitesi, Zonguldak, Türkiye

Geliş / Received: 07.06.2016

Düzeltilmelerin gelişi / Received in revised form: 26.09.2016

Kabul / Accepted: 27.09.2016

ÖZ

Katı yüzeylerin ıslatılabilirliği yüzey kompozisyonu ve yüzey topolojisi ile kontrol edilmektedir. Süper hidrofobik yüzey elde edebilmek için su ile yüzey arasındaki temas açısının 150°'den fazla olması gereklidir. Süper hidrofobik yüzey eldesi için yüzey pürüzlülüğü ile beraber düşük yüzey enerjisi de gereklidir. Süperhidrofobik yüzeyler 2 ana yaklaşım ile üretilirler. Bu yaklaşımlardan birincisi yüzeyde hidrofobik yüzey yaratmak için bir pürüzlülük oluşturmaktır. Bu çalışmada, tek pişirim porsesi ile üretilen seramik duvar karolarının yüzeyleri inorganik malzemeler kullanarak yüzeyde nano/mikron altı pürüzlülük oluşumunu sağlayacak şekilde Alümina-silika toz karışımları ile kaplanmıştır. Nano / mikron altı alumina-silika toz karışımı ile seramik karo yüzeyinde visker şekilli müllit kristalleri oluşturulmuştur. Hazırlanan karışım 600 d/dk öğütme hızında 2 saat süreyle aksel değirmenlerde öğütülmüştür. Ardından hazırlanan karışım pistole yardımıyla ham duvar karosu altlıklara kaplanmıştır. Hazırlanan numuneler 1000, 1100, 1125 ve 1150°C gibi farklı pişirim sıcaklıklarında sinterlenmiştir. En son aşama olarak numune yüzeyleri polimer ile kaplanıp 100°C'de 1 saat bekletilmiştir. Sonuçlar sinterleme sıcaklığındaki artış ile numune yüzey temas açılarında artış olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Duvar karosu, süper hidrofobik yüzey, müllit, mikro-yapı, sinterleme

DIRT-RESISTANT CERAMIC WALL TILES

ABSTRACT

Wettability of a solid surface is controlled by both surface chemical composition and surface topology. In order to obtain super hydrophobic surfaces the contact angle with water between the surfaces must be more than 150°. To reach super-hydrophobicity, a combination of surface roughness and low surface energy is required. In this study, surface of ceramic wall tiles produced by single firing process was coated with nano/sub-micron alumina-silicate powder. Super-hydrophobic surfaces are produced via two main approaches. One is to introduce roughness onto a hydrophobic surface. In this study, we focused on creating nano/sub-micron roughness on ceramic tile surface by using inorganic materials, followed by coating by alumina- silicate powder on the roughness surface. A coating of nano/sub-micron whisker-like mullite crystals on ceramic surfaces were produced by high energy ball milling of alumina-silica mixtures (600 rpm, 2 h). After milling, the mixture was coated with a pistol to the surface. Samples fired at 1000, 1100, 1125 and 1150°C, respectively. Surfaces of Fired samples were coated with a polymer and dried at 100°C for 1 h. It was observed that as the firing temperature increased, contact angle increased.

Keywords: Wall tile, super-hydrophobic surface, mullite, microstructure, sintering

*Corresponding author / Sorumlu yazar. Tel.: +90 542 627 8401 ; e-mail/e-posta: tunaaydin@kku.edu.tr

KİR TUTMAYAN SERAMİK DUVAR KAROLARI**1. GİRİŞ**

Seramik duvar karoları, yüksek poroziteli ve dolayısı ile yüksek su emmeye sahip kil bazlı kaplama malzemeleridir. Endüstriyel tek pişirimli duvar karosu (monoporosa) ürünleri pişirimi, 1135 ile 1155°C arasında 35 ile 55 dakikada gerçekleştirilmektedir [1]. 150°'den büyük açının olduğu yüzeyler süper hidrofobik yüzeyler olarak adlandırılır. Böyle bir yüzeyin süper hidrofobik özellik gösterebilmesi için yüzey morfolojisinin mikrometre mertebesinde pürüzlü olması gerekmektedir. Son yıllarda süper hidrofobik yüzeyler hakkında birçok çalışma yayınlanmıştır. Gökhan Açıkbaş ve arkadaşlarının seramik yüzeylerde süperhidrofobik özellik eldesi ile ilgili çalışmalarında sırlı karo yüzeylerinde ekonomik organik malzemeler ve nano-boyutlu inorganik tozlar kullanılarak mikro skalada yüzey pürüzlülüğü oluşturulmuştur [2]. Yapılan çalışmada iyi temas açısı 147° olarak Zn metali ile modifiye edilmiş seramik yüzeyinde elde edilmiştir. Yalnız bu çalışmada çinkonun yaratabileceği çevresel sorun dikkate alınmamıştır. Feng ve ark. [3] süper hidrofobik yüzey eldesi şekil ve boyut kararlılığını sağlamak için litografi yöntemi kullanmışlardır. Bu yöntemde nano boyutta istenilen morfoloji lazer ile sağlanabilmektedir. Yalnız bu yöntem ile mevcut diğer yöntemler arasında çok büyük maliyet farklılığı olmaktadır. Ticari olarak uygulanabilirliği zor bir yöntemdir. Doğada süper hidrofobik yüzeylere en iyi örnek lotus bitkisinin yapraklarıdır. Herhangi bir kirlilik bu bitkinin yüzeyini kapladığında yağmur yağması ile beraber süper hidrofobik etki ile temizlenmektedir. Bu durum lotus etkisi olarak tanımlanmaktadır [4]. Chen ve ark. [5]'nin lotus yaprakları üzerine yaptıkları çalışmada hangi şartlarda bitkinin süper hidrofobik ya da süper hidrofilik özellik gösterdiğini araştırmışlardır. Kong ve ark. [6] normal şartlarda 1600°C'de anizotropik olarak büyüyen müllit kristalleri yüksek enerjili öğütme prosesi ile 1200°C'de anizotropik olarak büyütülebildiğini göstermişlerdir.

Duvar karosu altlıkları kullanarak yapılan bu çalışmada, yüksek enerjili öğütme ile elde edilen nano / mikron altı alümina-silika toz karışımı ile pişirim prosesi neticesinde seramik karo yüzeyinde visker şekilli müllit kristalleri oluşturularak süper hidrofobik yüzeyler elde edilmeye çalışılmıştır

2. MATERYAL VE METOT**2.1. Materyal**

Ham duvar karosu altlıkları; kil, kaolen, kuvars ve kalsit hammaddelerinin belli oranlarda karıştırılıp öğütülmesi ve granül haline getirildikten sonra tek eksenli preslerde 280 kg/cm² basınçta 110x55 mm ölçüde şekillendirilmeleri ile elde edilmiştir.

2.2. Metot

Kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri XRF cihazı ile (Rigaku, ZSX Primus, Eskişehir, Türkiye) yapılmıştır. Ağırlıkça %65 alümina ve %35 silika ile müllit oluşumunu sağlayacak kompozisyon karışımı hazırlanmıştır. Bu karışım WC haznesi ve WC bilyalar (Retsch sarsıntılı diskli öğütücü, RS 200, Haan, Almanya) ile bilya toz oranı 40/1 olacak şekilde %10 katı konsantrasyonunda 600 rpm öğütme hızında 2 saat öğütülmüştür. Elde edilen süspansiyon ham seramik duvar karosu altlığı üzerine pistole ile püskürtülerek kaplanmıştır. Kaplanmış seramik duvar karosu numuneleri 1000°C (N1), 1100°C (N2), 1125°C (N3) ve 1150°C (N4) pişirim sıcaklıklarında laboratuvar koşullarında (Carbolite CWF 12/13, Carbolite, Derbyshire, İngiltere) sinterlenmiştir. Numune yüzeyleri en son aşama olarak polimer (solvent etil asetat polimer çözeltisi) ile pistole ile kaplanıp 100°C'de 1 saat bekletilmiştir. Başlangıç toz tane boyut dağılımı laser tane boyut analiz cihazı (Malvern, Hydro 2000G, Malvern, İngiltere) ile ölçülmüştür. Başlangıç toz ve öğütme sonrası toz yüzey alanları yüzey alanı tespit cihazı (Quantachrome, BET, Florida, Amerika Birleşik Devletleri) ile tespit edilmiştir. Kaplanan yüzeylerin mineralojik faz analizleri XRD analizi ile (Rigaku Rint, Ettlingen, Almanya) belirlenmiştir. Mikro-yapı analizleri taramalı elektron mikroskobu SEM ile (EVO-50 VP, Carl-Zeiss, Göttingen, Almanya) ile gerçekleştirilmiştir. Temas açıları ise temas açısı gonyometresi ile (Krüss, DSA 100, Hamburg, Almanya) ölçülmüştür.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA**3.1. Hammaddelerin Kimyasal Bileşimi**

Çalışmada kullanılan hammaddelerin kimyasal analiz sonuçları Tablo 1 de verilmiştir.

T. AYDIN, N. KUNDURACI

Tablo1. Hammadde kimyasal analizleri

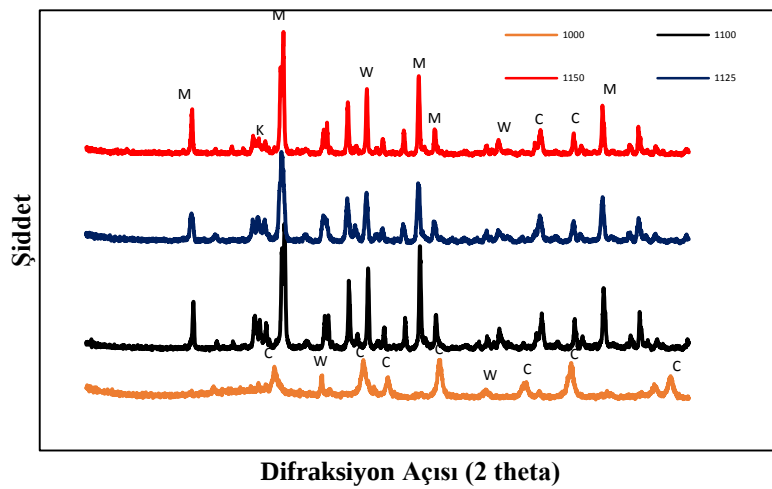
Hammadde	Ateş zaiyatı	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃
Kil 1	12,21	53,58	28,40	1,21	1,22	0,17	0,33	0,43	2,25	-
Kil 2	10,30	56,40	29,59	1,85	1,13	0,26	0,48	0,21	1,59	-
Kil 3	9,02	64,71	24,21	0,64	0,34	0,05	0,05	0,08	0,21	0,006
Kuvars	0,27	98,60	-	0,18	-	-	-	0,27	-	-
Kalsit	43,30	0,13	-	0,11	-	56,41	0,63	-	-	-
Kaolin	11,40	48,02	36,01	1,02	0,07	0,40	0,23	0,13	0,40	-

3.2. Toz Tane Boyutu Ve Yüzey Alanı

Ağırlıkça %65 alümina ve %35 silika ile müllit oluşumunu sağlayacak başlangıç toz karışımının tane boyut dağılımı ölçüldüğünde tanelerin %50'sinin (d_{50}) 100 μm altında olduğu tespit edilmiştir. Başlangıç toz yüzey alanı ise 1,7 m^2/g olarak ölçülmüştür. 600 d/dk öğütme hızında 2 saat süreyle öğütülen tozun tane boyut dağılımına bakıldığında d_{50} değeri 18,169 μm olarak bulunmuştur. Öğütme sonrası toz yüzey alanı ise 3,1 m^2/g olarak ölçülmüştür. Bu çalışmada kritik nokta müllit kristallerinin anizotropik olarak büyümelerinin sağlanmasıdır. Kong ve ark. [6]'nın yaptıkları çalışmada yüksek enerjili öğütme prosesinin etkisi ile 1200°C gibi düşük sıcaklıklarda anizotropik büyüyen müllit kristalleri elde edilmiştir. Yapılan bu çalışmada anizotropik büyümeye etki eden faktörler; müllitin kristal yapısı, yüksek enerjili öğütme ve öğütme sonucunda oluşan latis hataları ve tozlar arasındaki lokal stresler olarak açıklanmıştır. Duvar karosu yüzeyinde süper hidrofobik yüzey elde etmek için yapılan bu çalışmada müllit kristallerinin anizotropik olarak büyümesini sağlamak için yüksek enerjili öğütme ortamı olarak WC hazne ve WC bilyalar kullanılmıştır. Öğütme ortamından kirlilik olarak gelecek olan WC yüksek sıcaklıklarda oksitlenerek WO₃ oluşturarak müllit oluşumu artırıcı ve aynı zamanda da oluşum sıcaklığını düşürücü yönde katkı sağlamaktadır. Mahnicka ve ark. [7] yaptıkları çalışmada WO₃'ün alümina ve silika tozundan müllit oluşumunu artırıcı etkisini göstermişlerdir. Kong ve ark. [8]'nin yaptıkları çalışmada WC ortamında öğütme işlemi uygulanmış tozların sinterlenmesi sonucunda, öğütme işlemi uygulanmamış tozların sinterlenmesine göre müllit oluşum sıcaklığının yaklaşık 400°C daha az olduğu gösterilmiştir.

3.3. Faz Analizleri

Alumina-müllit süspansiyonları 1000, 1100, 1125 ve 1150°C pişirim sıcaklıklarında sinterlenmiştir. Sinterlenmiş toz karışımlarına ait X ışınları difraksiyon analizi sonuçları Şekil 1 de verilmiştir.



Şekil 1. Öğütme sonrası toz karışımlarına ait X ışını difraksiyon paternleri, W: WO₃, M: müllit, K: kristobolit, C: korundum

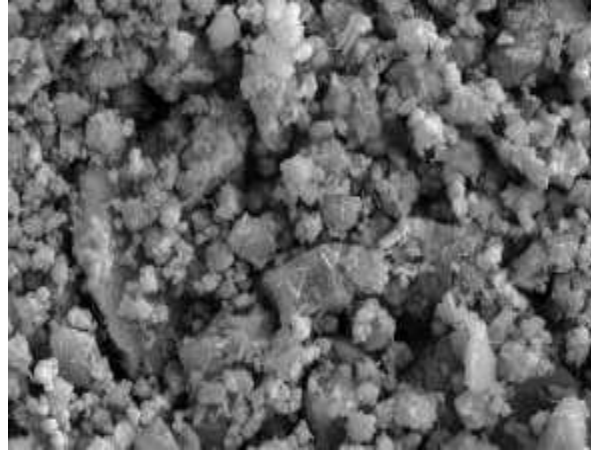
Şekil 1 den görüldüğü üzere farklı sıcaklıklarda pişirilmiş toz numunelerinde öğütme ortamına da bağlı olarak sıcaklık artışı ile beraber müllit oluşumunda artış olduğu görülmektedir. WO₃ öğütme ortamından kaynaklanan

KİR TUTMAYAN SERAMİK DUVAR KAROLARI

WC'ün kirlilik olarak sisteme girmesi ve oksitlenmesi ile oluşmuştur. Daha önce de bahsedildiği ve XRD grafiklerinden de görüldüğü üzere WO_3 , sıcaklık artışı ile beraber müllit oluşumuna katkı sağlamıştır.

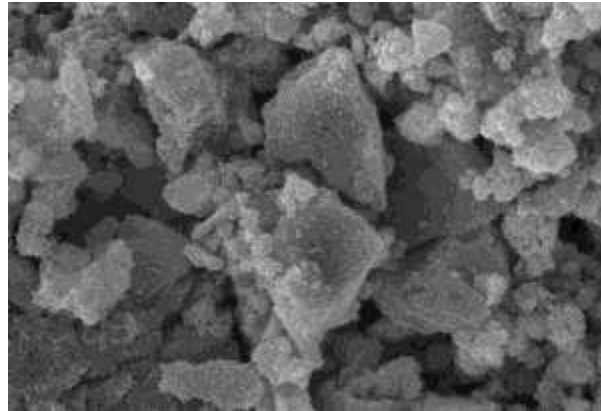
3.4. Temas Açısı ve Mikroyapı Analizi

Yüksek enerjili öğütme sonrası elde edilen süspansiyon farklı sıcaklıklarda elde edilen faz analizi sonuçları neticesinde ham seramik duvar karosu altlığı üzerine pistole ile püskürtülerek kaplanmıştır. Şekil 2'de $1000^{\circ}C$ 'de pişirilmiş N1 numunesine ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü verilmiştir. Yüksek enerjili öğütme prosesinin ve sinterleme sıcaklığının müllit kristallerinin anizotropik olarak büyümesi için yeterli olmadığı görülmektedir. Bu numuneye ait temas açısı ölçüm sonucu $120,9^{\circ}$ 'dir. Şekil 3, $1100^{\circ}C$ 'de sinterlenmiş N2 numunesine ait taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsüdür. Şekilde görüldüğü üzere $1100^{\circ}C$ 'de müllit kristallerinin anizotropik olarak büyümesi için yeterli olmamıştır. Bu numune için temas açısı ölçüm değeri $129,3^{\circ}$ 'dir. Şekil 4, N3 numunesine ait SEM görüntüsüdür bu numune $1125^{\circ}C$ 'de sinterlenmiştir. Şekilden görüldüğü üzere anizotropik olarak büyüyen müllit kristalleri tespit edilmiştir. N3 numunesine ait temas açısı değeri $133,1^{\circ}$ 'dir. $1150^{\circ}C$ 'de sinterlenmiş N4 numunesine ait SEM görüntüsü Şekil 5'te verilmiştir. Şekilde özellikle yüksek enerjili öğütme sonrası elde edilen süspansiyon ve diğer numunelere kıyasla yüksek sıcaklık müllit kristallerinin anizotropik olarak daha da büyümesini sağlamış bunun sonucunda da lotus yaprağına yakın süper hidrofobik etkisi olan bir bünnye elde edilmiştir. Bu bünnyeye ait temas açısı ölçüm değeri $149,2^{\circ}$ 'dir.



2 μm —

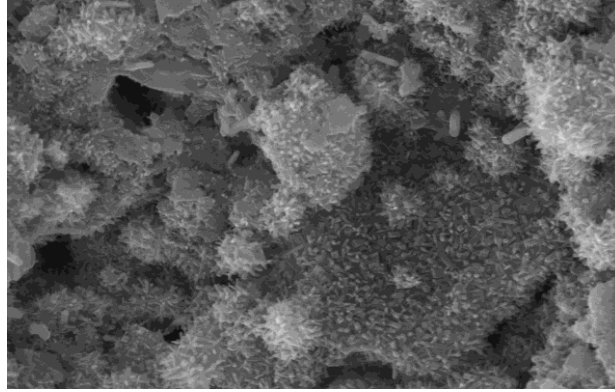
Şekil 2. $1000^{\circ}C$ 'de sinterlenmiş N1 numunesine ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü



2 μm —

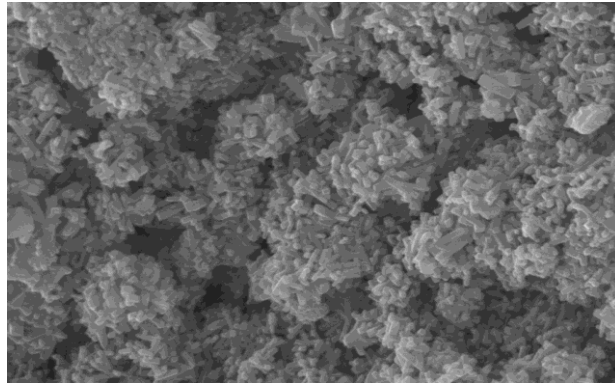
Şekil 3. $1100^{\circ}C$ 'de sinterlenmiş N2 numunesine ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü

T. AYDIN, N. KUNDURACI



1 µm —

Şekil 4. 1125°C’de sinterlenmiş N3 numunesine ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü



2 µm —

Şekil 5. 1150°C’de sinterlenmiş N4 numunesine ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü

4. SONUÇLAR

Günümüzde enerji maliyetleri, çevre ve su kaynaklarının korunması başlıca konulardandır. Bu bağlamda, tek pişirim porsesi ile üretilen seramik duvar karolarının yüzeyleri inorganik malzemeler kullanarak yüzeyde nano/mikron altı pürüzlülük oluşumunu sağlayacak şekilde Alümina-silika toz karışımları ile kaplanarak kendi kendini temizleyen karo yüzeyleri elde edilmeye çalışılmıştır. Literatürde belirtildiği üzere normal şartlarda anizotropik olarak müllit kristallerinin büyümesi 1600°C’nin üzerinde olmasına rağmen bu çalışma ile yüksek enerjili öğütme ve pişirim prosesi ile müllit kristallerinin literatürde gösterilen 1200°C’nin de altına düşülerek, müllit kristallerinin 1150°C’de anizotropik olarak büyüebileceği gösterilmiştir. Çalışmada anizotropik büyüyen müllit kristalleri ve polimer çözeltisi ile yaklaşık olarak 149° ye varan bir temas açısı değeri sağlanmıştır. Çalışmalar polimer çözeltisi ile kaplama yapılmadan yardımcı ergiticiler (ZnO vb.) yardımı ile müllit kristallerinin anizotropik büyümesini artıracak yönde devam etmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] CENGİZ, Ö., KARA, A., “Tek Pişirim Duvar Karosu Bünyelerinde Borik Asit İlavesinin Sinterleme Davranışına Etkileri”. Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, Özel Sayı, 29-35, 2012.
- [2] [http://readgur.com/doc/497312/format%C4%B1on-of-superhydrophob%C4%B1c-character-on-ceram %C4 % B1c-surfaces](http://readgur.com/doc/497312/format%C4%B1on-of-superhydrophob%C4%B1c-character-on-ceram-%C4%B1c-surfaces) (erişim tarihi 07.05.2016).

KİR TUTMAYAN SERAMİK DUVAR KAROLARI

- [3] FENG J., TUOMINEN, M.T., ROTHSTEIN, J. P., “Hierarchical Superhydrophobic Surfaces Fabricated by Dual-Scale Electron-Beam-Lithography with Well-Ordered Secondary Nanostructures”. *Advanced Functional Materials*, 21, 3715-3722, 2011.
- [4] BOHLEN, H., SCHOEN, M., “The Lotus Effect at the Nanometer Scale Capillary Evaporation in Rectangular Nonwetable Grooves”. *Fluid Phase Equilibria*, 256, 137-144, 2007.
- [5] CHEN, X., GONG, Y., SUO, X., HUANG, J., LIU, Y., HUA LI H., “Construction of Mechanically Durable Superhydrophobic Surfaces by Thermal Spray Deposition and Further Surface Modification”. *Applied Surface Science*, 356, 639-644, 2015.
- [6] KONG, L.B., ZHANG, T.S., MA, J., BOEY, F.Y.C., Anisotropic Grain Growth in Mullite Powders as a Result of High-energy Ball Milling. *Journal of American Ceramic Society*. 90 [12], 4055-4058, 2007.
- [7] MAHNICKA, L., SVINKA R., SVINKA, V., “Book of Abstracts of Baltmattrib, 22nd International Baltic Conference of Engineering Materials & Tribology. Riga, LATVIA, 38, 2013.
- [8] KONG, L.B., ZHANG, T.S., CHEN, Y.Z., MA, J., BOEY F., HUANY H., “Microstructural Composite Mullite Derived from Oxides via a High Energy Ball Milling Process”, *Ceramic International*, 30, 1313-1317, 2004.