



PORSELEN KARO YÜZEY MODİFİKASYONU

Gökhan AÇIKBAŞ¹, Mehmet Behlül KAYALI^{2,3}, Nurcan ÇALIŞ AÇIKBAŞ^{3*}

¹ Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Meslek Yüksekokulu, Makine ve Metal Teknolojileri Bölümü, Bilecik, Türkiye

² Seranit Grup, 1. Organize Sanayi Bölgesi, Bilecik, Türkiye

³ Mersin Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Mersin, Türkiye

Anahtar Kelimeler

*Hidrofobik Yüzeyler,
Porselen Karo,
Çinko Oksit,
Seramik Sır,
Temas Açısı.*

Öz

Su damlasının üzerinde 90°'den büyük açı yaptığı yüzeyler hidrofobik yüzeyler olarak adlandırılır. Hidrofobik yüzeyler özellikle hijyen gerektiren ortamlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Yapılan çalışmada endüstriyel porselen karo yüzeyinde hidrofobik yüzey özelliğinin alkol ve su bazlı iki farklı türde polimer kaplama yapılması ve kendinden hidrofobik özelliğe sahip çinko oksit tozu ile ticari porselen karo sıranın modifiye edilmesiyle eldesi amaçlanmıştır. Yüzeylerin morfolojik gelişimi taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiş ve faz gelişimi X-ışınları difraksiyon cihazı ile belirlenmiştir. Temas açısı gonyometresi kullanılarak polimer kaplanmamış ve alkol ve su bazlı polimer ile kaplanmış yüzeylerin temas açıları ölçülüp, kıyaslanmıştır. Sonuç olarak alkol bazlı polimer ile kaplanmış yüzeylerin su bazlı polimer ile kaplanmış yüzeylere göre daha iyi hidrofobik etki gösterdiği tespit edilmiştir. Mikron boyutunda çinko oksit ilavesi yapılan sır kompozisyonlarının endüstriyel fırında pişirim sonrasında willemite (Zn_2SiO_4) fazı gelişimi gözlenirken, nano boyutta çinko oksit kullanımı zinsit fazı (ZnO) gelişimini sağlamıştır. Nano çinko oksit modifiyeli sırlarda yüzeyde çatlak oluşumu yüzeyin su emmesini sağladığından kaplanmamış yüzeylerin temas açısı ölçümü gerçekleştirilememiştir. Polimer kaplama sonrası en yüksek temas açısı 139° olarak N2 kodlu sır kompozisyonunda elde edilmiştir.

PORCELAIN TILE SURFACE MODIFICATION

Keywords

*Hydrophobic Surfaces,
Porcelain Tile,
Zinc Oxide,
Ceramic Glaze,
Contact Angle.*

Abstract

The contact angle of the water droplet exceeds 90 degrees; surfaces are called as hydrophobic. Hydrophobic surfaces are widely used especially in hygienic environments. In the study, it was aimed to obtain the hydrophobic surface on the industrial porcelain tile surface by making two different types of polymer coating based on alcohol and water and modifying the commercially porcelain tile glaze with self-hydrophobic zinc oxide. Morphological development of the surfaces was examined by SEM and phase development was determined by XRD. The contact angle of the polymer coated and uncoated surfaces were measured with contact angle goniometer and the results compared. As a result, it has been found that surfaces coated with alcohol-based polymer have a better hydrophobic effect than surfaces coated with water-based polymer. After industrial firing of glaze compositions with the addition of micron-sized zinc oxide willemite phase was observed while the use of nano-size zinc oxide provided the development of zincite phase. The cracking was observed on the nano zinc oxide modified glaze surfaces which allow the surface to absorb water, so the contact angle couldn't be measured of uncoated surfaces. The highest contact angle after polymer coating was obtained as 139° in N2 glaze composition.

Alıntı / Cite

Açıkbaş, G., Kayalı M. Behlül, Çalış Açıkbaş, N., (2021). Porselen Karo Yüzey Modifikasyonu, Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi, 9(1), 240-254.

* İlgili Yazar / Corresponding author: nurcan.acikbas@mersin.edu.tr, +90-324-361-0001

Yazar Kimliği / Author ID (ORCID Number)	Makale Süreci / Article Process	
G. Açıkbaş, 0000-0002-5695-3658	Başvuru Tarihi / Submission Date	12.07.2020
M. B. Kayalı, 0000-0003-2503-236X	Revizyon Tarihi / Revision Date	11.02.2021
N. Çalış Açıkbaş, 0000-0001-6193-8252	Kabul Tarihi / Accepted Date	29.01.2021
	Yayın Tarihi / Published Date	30.03.2021

1. Giriş (Introduction)

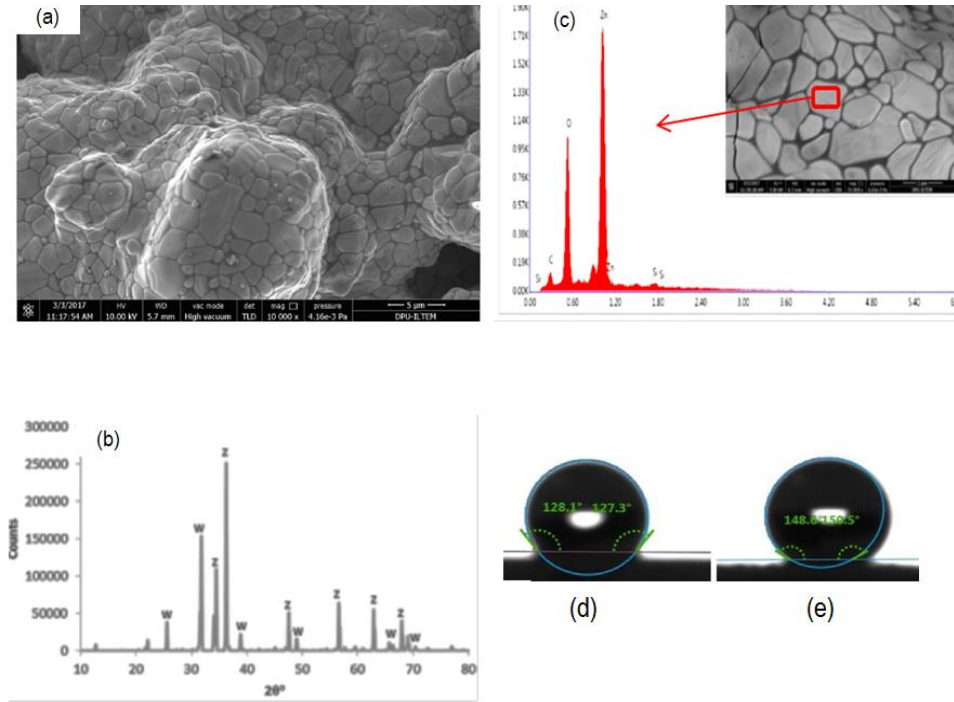
Porselen karo, yer ve duvar kaplamalarında kullanılan su emmesi % 0.5'ten düşük olan teknik özellikleri (kırılma ve ham mukavemeti, aşınma ve kimyasal dayanımı) yüksek olan kaplama malzemesi olarak tanımlanır. Seramik karolar hijyen gerektiren ortamlarda yer ve duvar döşemelerinde, iç ve dış cephe kaplamaları olarak evlerde, hastanelerde, alış-veriş merkezlerinde, gıda sanayisinde vb. bir çok alanda kullanılmaktadır (Acchar ve Dultra (2015)).

Porselen karo üretimi, duvar ve yer karosu üretim süreçlerine benzemekte, sırlama ve pişirim aşamaları birbirinden farklılık arz etmektedir. Porselen karoyu oluşturan en önemli hammaddeler kil, kaolen, feldspat ve kuvarstır. Bunların yanında yardımcı organik ve inorganik hammaddeler belli oranda reçeteye ilave edilirler. Geleneksel porselen karo üretiminde yaklaşık olarak ağ. %30-40 arası kil, %10-15 arası kuvars ve %40-45 arası feldspat bulunur (Acchar ve Dultra (2015); Sánchez vd. (2006); Sánchez (2003); Sánchez vd. (2010)). Bünyenin üst yüzeyinin sır olarak adlandırılan bir cam tabakasıyla kaplanmasıyla sırlı seramik karolar üretilir. Bu sır tabakası karolara estetik özellikler (renk, parlaklık, desen vb.), teknik özellikler (sertlik, yüzeyden su geçirimsizliği vb.) ve fonksiyonel özellikler (antibakteriyel etki, hidrofobik etki vb.) kazandırmaktadır (Bresciani vd. (2002); Hasmaliza vd. (2016); Sciancalepore vd. (2014); Prochazka (2007)).

Literatürde porselen karo üzerine yapılan çalışmalar genellikle kompozisyonun, başlangıç hammaddelerinin partikül boyutunun, sinterleme parametrelerinin fiziko-mekanik özelliklere etkisi (Junior vd. (2011); Abadir vd. (2002); Junior vd. (2009); Beltrán vd. (1996), De Noni Jr vd. (2010); Junior vd. (2010)), atıkların porselen bünyelerde kullanımı [17-19], (Tarhan vd. (2017); Kaya vd. (2011); Tanisan & Turan (2011)), lekelenme direnci (Suvaci & Tamsu (2010); Alves vd. (2012); Dondi vd. (2005); Tucci vd. (2002)) ve kaymazlık özelliği üzerinedir (Vermol vd. (2011); Rincón vd. (2008); Mazzanti vd. (2014); Van Der (1934)). Seramik karo yüzeylerinin temas açısı ~30° olduğu için hidrofobik özellik göstermektedir (Kuisma vd. (2007); Määttä vd. (2007); Piispanen vd. (2009)). Bu nedenle ortamdaki kirler ve tozlar yüzeye yapışmaktadır. Hidrofobik seramik yüzeylerin temizlenmesi için çok fazla enerji ve kaynak tüketilir. Çoğu durumda kirliliği uzaklaştırmak için yüksek kalitede deterjanlar kullanılır. Bu sorunu çözmek için kendi kendini temizleyen (self cleaning) ve kolay temizlenen (easy-to-clean) yüzeylerin gelişimi gündeme gelmiştir. Su damlasının üzerinde 90°den fazla temas açısı yaptığı yüzeyler "hidrofobik yüzeyler-su itici" olarak adlandırılırlar. Katı yüzeylerin ıslanabilirliği kimyasal bileşim ve pürüzlülük seviyesi ile kontrol edilmektedir. Seramik yüzeylerde hidrofobik özellik eldesi ile toz ve kirlerin yüzeye yapışması engellenecek ve yüzey kolay temizlenecektir. Seramik karoların (porselen, duvar ve yer karosu) yüzey modifikasyonu ile (polimer kaplama ve/veya sır kompozisyonu) hidrofobik özellik eldesi üzerine literatürde çalışmalar bulunmaktadır. Bu çalışmaların çoğu seramik yüzeylerin polimerik malzemeler ile kaplanması üzerinedir (Tunali & Selli (2013); Selli, & Tunali (2013)). Uçucu organik ilaveler kullanılarak yüzeyde morfoloji oluşturması yoluyla hidrofobik yüzey eldesine yönelik çalışmalar da vardır. (Açıkbaş vd. (2008); Açıkbaş (2007)). Direkt inorganik ilaveler ile polimer kaplama yapılmaksızın hidrofobik seramik yüzeylerin eldesi üzerine ise hala sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır (Dondi vd. (2005); Lanka vd. (2019); Reinoso vd. (2013); Kuisma vd. (2007); Hupa vd. (2005); Reinoso vd. (2012)). Bu çalışmalarda inorganik faz olarak genelde TiO₂, ZrO₂, SiO₂ ve Cu kullanılmıştır. Bu yolla elde edilen temas açısı maksimum 115° olarak bildirilmiştir. İnorganik faz ile modifiye edilerek polimer kaplama yapılan bazı çalışmalarda ise metalik çinko ilavesi ile 150° ve silisyum nitrür ilavesi ile 166° temas açıları elde edilmiştir (Özcan vd. (2018); Çalış Açıkbaş vd. (2017); Açıkbaş vd. (2014)).

Çinko oksit (ZnO) seramik sırlarda genelde parlaklığı arttırmak ve sır çatlağını önlemek amacıyla ilave edilmektedir (Karasu & Sarıcaoğlu (2019)). ZnO'in kendinden süperhidrofobik özelliğe sahip olduğuna dair sınırlı sayıda çalışma vardır (Wu vd. (2005)). Tarafımızdan daha önceden yaptığımız çalışmada endüstriyel duvar karosu sırası içerisine Zn metali ilave edilerek sır kompozisyonu modifiye edilmiş, farklı sıcaklıklarda pişirilmiş ve sonrasında fluoropolimer ile kaplanarak antibakteriyel ve süperhidrofobik etki araştırılmıştır (Özcan vd. (2018)). Ticari karo yüzeyleri ile çinko metali modifiye edilmiş sır kompozisyonu uygulanan ve kaplanan yüzeylerin özellikleri karşılaştırılmıştır. 1000°C'de pişirim sonrasında mikro-nano yapılu yüzey morfolojisi gelişimiyle polimer kaplanmamış yüzeyde ~130°, polimer ile kaplama sonrasında ise ~150° temas açısı elde edilmiştir. Pişirim sıcaklığı 1000°C'nin üzerinde iken yüzey topografyası bozulmuş, ZnO granülleri willemit kristallerine dönüşerek hidrofobik etki kaybolmuştur (Şekil 1). Polimer kaplanmış Zn modifiyeli yüzeyin yüzey enerjisi oldukça düşük olup 5,40 mJ/m²'dir. 1100°C'de willemit kristallerinin ağırlıklı olduğu polimer kaplanmış yüzeyin yüzey enerjisi ise 41,3 mJ/m²'dir. Bu sonuç bize ZnO kristallerinin düşük yüzey enerjisine ve dolayısıyla hidrofobik

karaktere sahip olduğunu göstermiştir. Bu nedenle yapılan çalışmada hidrofobik etki sağlamak için ZnO tozu seçilmiştir.



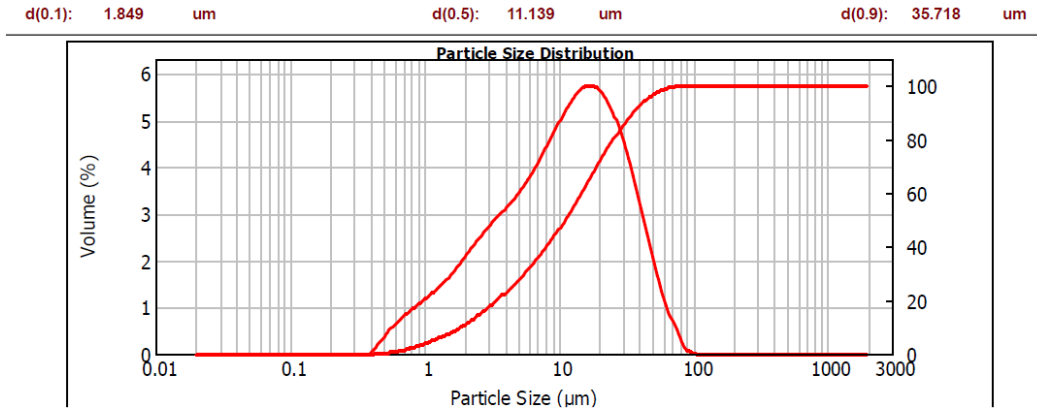
Şekil 1. (a) Zn metali ile modifiye edilmiş seramik sırnın 1000°C’de pişirim sonrası SEM görüntüsü, (b) XRD analizi (Z: ZnO, W: Willemite fazı), (c) EDX analizi, (d) Polimer kaplanmamış yüzeyin temas açısı (~130o), (e) yüzeyin polimer ile kaplanması sonrası temas açısı (~150o). (a) SEM image of ceramic glaze modified with Zn metal after firing at 1000°C, (b) XRD analysis (Z: ZnO, W: Willemite phase), (c) EDX analysis, (d) Contact angle of polymer uncoated surface (~130o), (e) Contact angle of polymer coated surface (~150o) (Özcan vd. (2018)).

Daha önceden de bahsettiğimiz üzere hidrofobik özellik düşük yüzey enerjili yüzey eldesi ve uygun yüzey morfolojisi ile sağlanmaktadır. Bu nedenle yapılan çalışmada öncelikle polimer kaplamanın ve kaplama türünün (alkol veya su bazlı) hidrofobik özelliğe etkisi araştırılmıştır. Yaptığımız literatür araştırmalarında buna benzer çalışmaya rastlanmamıştır. Diğer yandan polimer kaplamaksızın kendinden hidrofobik özellik gösteren ZnO tozuyla sadece yüzey morfolojisi ile modifikasyona gidilerek yüzeyin hidrofobik özelliği çinko oksit partikül boyutuna bağlı olarak araştırılmıştır. Bu kapsamda ticari porselen karo sırnın partikül boyutu küçültülerek içine farklı oranlarda nano/mikro ZnO katkısı ile yeni kompozisyonlar geliştirilmiş ve endüstriyel fırında pişirilmiştir. ZnO partikül boyutu ve miktarına bağlı olarak yüzey morfolojisinin ve faz gelişiminin değişimi taramalı elektron mikroskobu ve X-Işınları difraksiyon cihazı kullanılarak araştırılmıştır. Elde edilen yüzeylerin temas açısı ölçülerek mikroyapı ve faz gelişiminin temas açısına etkisi tartışılmıştır.

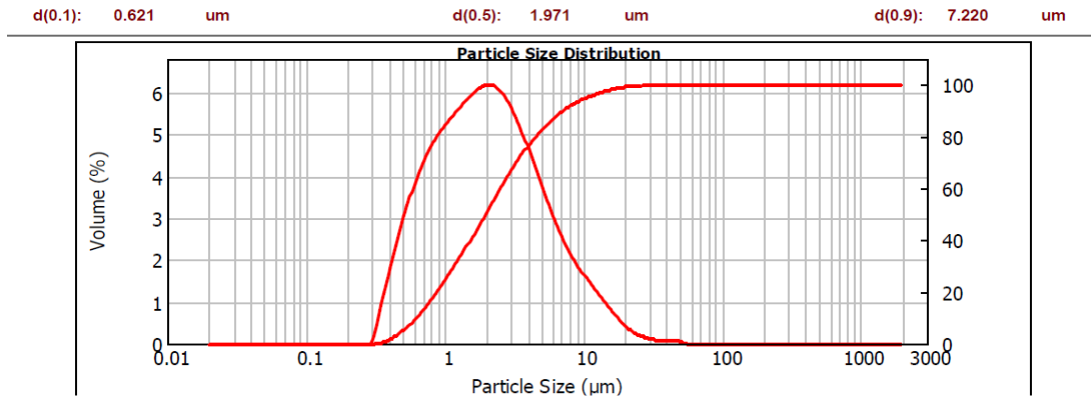
2. Materyal ve Yöntem (Material and Method)

2.1. Sır Öğütme ve Yeni Sır Kompozisyonu Hazırlama Çalışmaları (Glaze Milling and Preparation of New Glaze Composition)

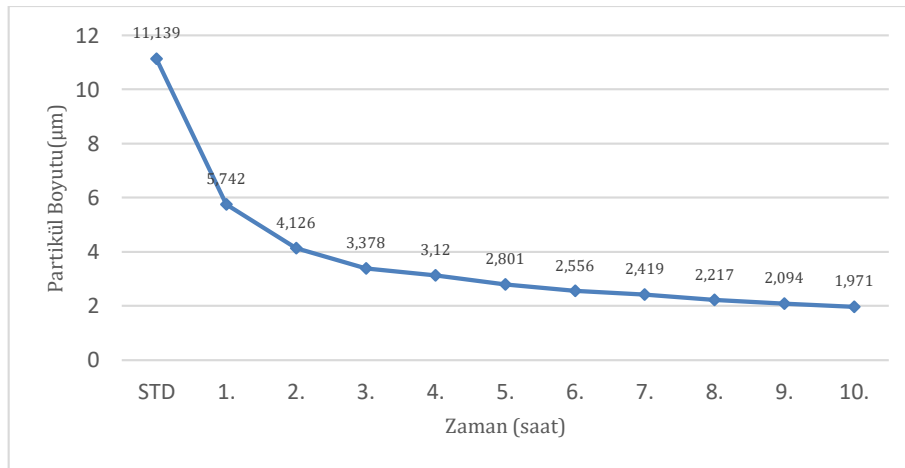
Bilecik’te yerleşik olarak bulunan Seranit Fabrikası’ndan porselen karolar ve porselen karo sıru temin edilmiştir. Sırın başlangıç partikül boyutu lazer difraksiyon cihazı kullanılarak ölçülmüş ve mikro/nano yüzey morfolojisi eldesi için ortalama partikül boyutunun azaltılması amacıyla Seranit Ar-Ge Merkezi Laboratuvarında sır öğütme çalışmaları yapılmıştır. Daha önceden yaptığımız çalışmalarda kaba partikül boyutunun hidrofobik yüzey elde etmede uygun morfolojiyi sağlayamadığı tespit edilmişti (Açıkbaş vd. (2008); Açıkbaş (2007)). Sır değirmeni olarak kapasitesi 1 litre, çapı ise 170 mm olan alümina değirmen kullanılmıştır. 15-20 mm çaplarında alümina bilya kullanılarak, 150 devir/dk hız ile sır öğütme işlemi yapılmıştır. Ticari porselen karo sırnın lazer difraksiyon cihazı ile ölçülen başlangıç partikül boyutu d_{50} : 11,14 μm ve d_{90} : 35,72 μm olarak tespit edilmiştir (Şekil 2). Sırdan her saat başı bir miktar numune alınarak partikül boyutundaki azalmayı tespit etmek için Seramik Araştırma Merkezi’nde Mastersizer cihazında ölçüm yapılmıştır. 10 saat sonra ticari sırın partikül boyutu d_{50} : 1,97 μm ve d_{90} : 7,22 μm ’ye azaltılmıştır (Şekil 3). Zamana bağlı olarak partikül boyutunun azalması grafiği Şekil 4’de verilmiştir.



Şekil 2. Ticari sırın lazer difraksiyon cihazı ile ölçülmüş partikül boyutu dağılım grafiği (S10) (Particle size distribution graph of commercial glaze measured with laser diffraction method(S10))



Şekil 3. Ticari sırın 10 saat öğütülmesi sonucu lazer difraksiyon cihazı ile ölçülmüş partikül boyutu dağılım grafiği (S2) (Particle size distribution graph of commercial glaze after milling 10 hours measured by laser diffraction method (S2))



Şekil 4. Öğütme süresine bağlı olarak ticari sırın partikül boyutundaki azalma (Reduction in the particle size of the commercial glaze depending on the milling time)

Hedeflenen partikül boyutu seviyesine getirildikten sonra sır içerisine farklı oranlarda nano (30-50 nm) ve mikro boyutta (5 µm) (EgeNanotek ve Akcoat Firmaları) çinko oksit (ZnO) tozu ilave edilerek yeni sır kompozisyonları hazırlanmıştır. N kodlu kompozisyonlar nano toz katkılı ve M kodlu sır ise mikro boyutta ZnO tozu içerdiğini göstermektedir (Tablo 1).

Tablo 1. Çalışmada hazırlanan sır kompozisyonları (hacimce %) (Prepared glaze compositions (vol%))

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

2.2. Sır Uygulama Çalışmaları (Glaze Application Studies)

Porselen ham karo bünyelerden 30x30 mm ebatında kesilerek numuneler/altlıklar hazırlanmıştır. Seramik altlıkların üzerine önce angop uygulaması yapılmış, sonrasında da spreyleme tekniği ile yeni sır kompozisyonları Seranit Ar-Ge Merkezi laboratuvarlarında uygulanmıştır (Şekil 5). Spreyleme işlemi öncesinde sır viskozitesi sodyumtripolifosfat (STPP) ve su ilavesi yapılarak uygun akışkanlığa getirilmek için ayarlanmıştır.



Şekil 5. Spreyleme tekniği ile sır uygulama işleminin gösterimi (Demonstration of the glaze application process with the spraying technique)

2.2. Pişirim (Firing)

Pişirim işlemi Seranit firmasının ticari porselen karoları pişirdiği sıcaklıkta (1210°C'de 55 dakika süre ile) yapılmıştır. Pişirim yapılan endüstriyel fırın Şekil 6'da verilmektedir.



Şekil 6. Pişirimlerin gerçekleştiği Seranit firmasındaki Sacmi fırın (Sacmi furnace in Seranit company where firing takes place)

2.3. Yüzeyin Polimer ile Kaplanması (Polymer Coating of Surface)

Ticari porselen karo yüzeyi ve modifiye edilmiş sır kompozisyonlarının porselen karo yüzeyine uygulanmasından sonra pişirim yapılmış ürünlerin yüzeyi alkol (A) ve su bazlı (S) (A: 3M™ advanced Materials, Easy Clean Coating ECC-4000 ; S: Innovcoat Nanoteknolojik Boya ve Yüzey Ürünleri San. Tic. Arge A.Ş.) olmak üzere 2 farklı polimer solüsyonu ile spreyleme işlemi ile kaplanmıştır. 250 g/m² olacak şekilde polimer kaplama uygulanmıştır. Alkol bazlı polimerik solüsyon uygulaması öncesi 30*30 mm ebadında hazırlanmış karo örnekleri 120 °C'lik etüvde 1 saat bekletildikten sonra çıkarılarak alkol bazlı polimerik malzeme karo yüzeylerine spreyleme metodu kullanılarak uygulanmıştır. Su bazlı polimerik solüsyon, 30*30 mm ebadında hazırlanmış karo yüzeylerine spreyleme metodu kullanılarak uygulama yapıldıktan sonra karo numuneleri 150 °C lik etüvde 30 dakika süresince ısı işleme tabi tutulmuştur.

2.4. Yüzey Temas Açısı Ölçümü (Contact Angle Measurement of Surface)

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

2.5. X-Işınları Difraksiyon (XRD) Cihazı ile Yüzeylerin Faz Analizi (Phase Analysis of Surfaces with X-Ray Diffraction (XRD))

Panalytical marka Epyrean model X-ışınları cihazı yardımıyla CuK α ışınması kullanılarak yüzeylerin faz analizi gerçekleştirilmiştir.

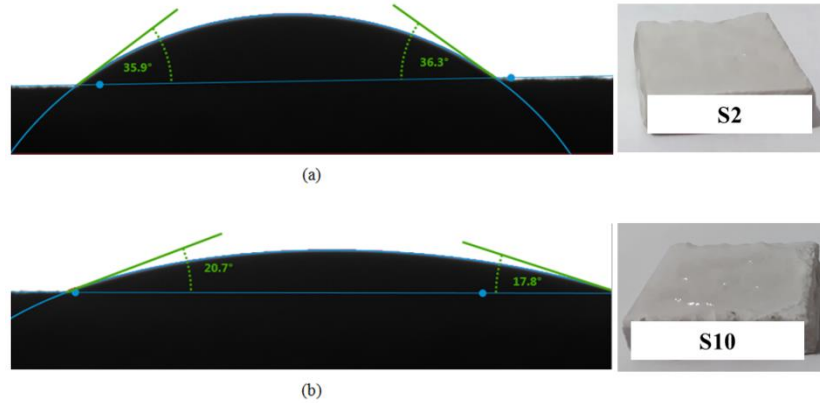
2.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Mikroyapı ve Elementel Analiz (EDX) (Microstructure and Elemental Analysis (EDX) with Scanning Electron Microscopy (SEM))

Karakterizasyon öncesinde numuneler iletkenliği yüksek olan altın-paladyum alaşımı ile vakum ortamında kaplanmıştır. Mikroyapısal analizler FEI marka, Nova NanoSEM 650 model FEG-SEM (taramalı elektron mikroskobu)'nda ikincil elektron (SE) dedektörü ile ve elementel analiz EDX dedektörü kullanılarak yapılmıştır.

3. Deneysel Sonuçlar ve Tartışma (Experimental Results and Discussion)

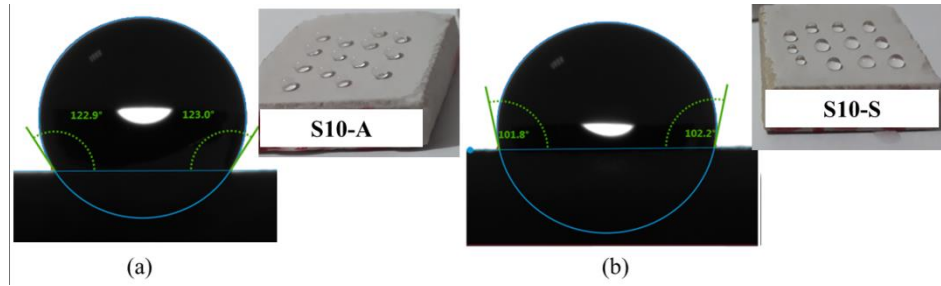
3.1. Kaplamanın ve Kaplama Türünün Hidrofobik Özelliğe Etkisi (The Effect of Coating and Coating Type on Hydrophobic Property)

Firmanın kendi kullandığı ticari porselen karo sırası (S10) ve laboratuvarında ticari porselen karo sıranın öğütülmesi (S2) ile hazırlanan sırlar 3x3 cm'lik porselen karo bünyesi üzerine uygulanarak 1210°C'de 55 dakika süre ile pişirilmiştir. Pişen ürünlerin yüzeyine su damlatılarak yüzeylerinin su damlasını emme durumları kontrol edilmiştir. Her iki yüzeyde de su damlasının yayıldığı ve kısa süre sonra yüzeyin suyu emdiği gözlenmiştir. Şekil 7'de temas açısı ölçüm görselleri verilmektedir. Öğütülmüş sıranın uygulandığı yüzeyin temas açısı (36°) kaba sıranın uygulandığı yüzeye (19°) göre nispeten daha yüksektir.

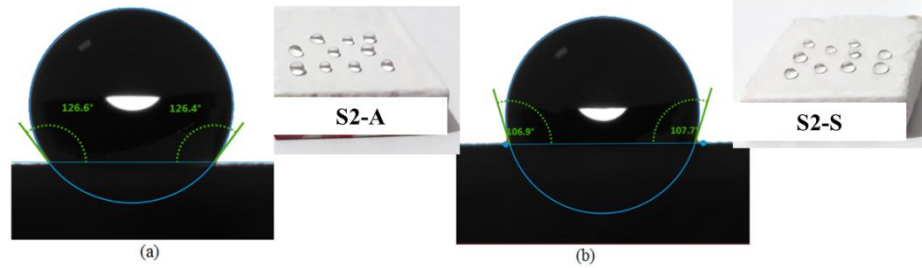


Şekil 7. Kaplama yapılmamış (a) ticari porselen karo sırası (S10) ve (b) ticari porselen karo sıranın öğütülmesi (S2) ile hazırlanan kompozisyonların yüzey su emme özellikleri ve temas açıları (Surface water absorption properties and contact angles of uncoated surfaces (a) commercial porcelain tile glaze (S10) and (b) milling of commercial porcelain tile glaze (S2))

Bilindiği üzere süperhidrofobik özellik yüzey kimyası (enerjisi), pateni ve histerisi tarafından kontrol edilmektedir (Neinhuis ve Barthlott, (2007)). Bu nedenle yüzey enerjisini düşürmek için S10 ve S2 sıra kompozisyonunun porselen karo yüzeyine uygulanmasından sonra iki farklı kimyasal yapıda ticari polimer ile kaplanmış ve su damlasının yüzeydeki davranışı incelenmiştir. Buradaki amaç su bazlı ve alkol bazlı kaplamaların etkinliğinin birbiri ile kıyaslanmasıdır (Şekil 8,9). S10 yüzeyinin alkol esaslı polimer ile kaplanması sonrası yüzeyin temas açısı 123° iken, su bazlı polimer ile kaplanmış yüzeyin temas açısı 102° dir. Daha ince boyuttaki sıra (S2) kompozisyonunun yüzeye uygulanıp alkol esaslı polimer ile kaplanması sonrası yüzeyin temas açısı 126° iken su bazlı polimer ile kaplanmış yüzeyin temas açısı 107° dir. Sonuç olarak alkol bazlı polimer ile kaplama işlemi nispeten daha yüksek temas açısı eldesi sağlamıştır.



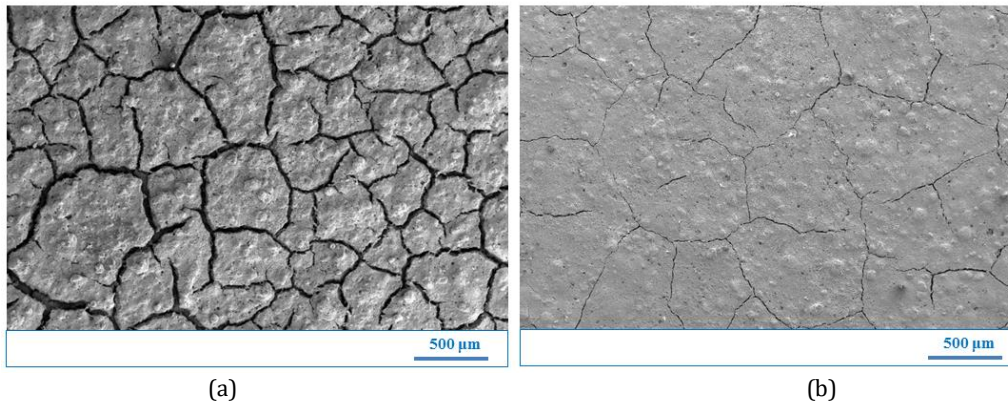
Şekil 8. S10 kodlu sırın yüzeye uygulanması sonrası (a) alkol bazlı ve (b) su bazlı polimer ile kaplanmış yüzeylerin temas açısı (The contact angle of the surfaces coated with (a) alcohol-based and (b) water-based polymer after applying the S10 coded glaze to the surface)



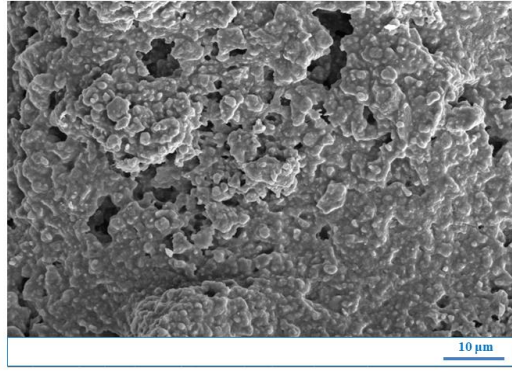
Şekil 9. S2 kodlu sırın yüzeye uygulanması sonrası (a) alkol bazlı ve (b) su bazlı polimer ile kaplanmış yüzeylerin temas açısı (The contact angle of S2 glaze is applied to the surface (a) alcohol-based and (b) water-based polymer coated surfaces)

3.2. Çinko Oksit İlavesinin Hidrofobik Özelliğe Etkisi (Effect of Zinc Oxide Addition on Hydrophobic Property)

Ticari porselen karo sırası öğütülüp belli bir partikül boyutuna azaltıldıktan sonra içerisine farklı miktarlarda nano veya mikro çinko oksit (ZnO) tozu ilave edilerek sır kompozisyonu modifiye edilmiştir. Nano ZnO tozu katkılı sır kompozisyonları N1 ve N2 olarak, mikron boyutta ZnO tozu katkılı sır kompozisyonu M olarak kodlanmıştır (Tablo 1). Pişirim sonrasında elde edilen yüzeyler önce göz ile incelenmiştir. M reçetesindeki sır kompozisyonu yüzeye uygulandığında yüzey mat görünümlüdür. Bu durum sinterlemenin tam anlamıyla gerçekleşmemiş olabileceğini göstermektedir. Su damlası yüzeyde hidrofilik etki göstererek yüzeyde yayılmaktadır. N1 reçetesi uygulanmış yüzeyde, kuruma sonrası bile kılcal çatlaklar vardır (Şekil 10a). Yüzey mat bir görünümde olup, sır tam anlamıyla olgunlaşmamıştır. Su damlası yüzeye damlatıldığında yüzeyin suyu emdiği gözlenmiştir. N2 reçetesi uygulanmış yüzeyde, yüzey yine mattır. Sır yeteri kadar olgunlaşmamıştır. Ancak N1 yüzeyinde gözlenen kılcal çatlaklar N2 yüzeyinde daha incedir (Şekil 10b). Yüzeyde su damlası N1 reçetesine göre daha uzun süre stabil kalmakta daha sonra suyu emmektedir. Çatlama problemi nano tozların yüzeye uygulandıktan sonra kuruma çekmesinin çok fazla olması ve sinterlemenin etkisiyle çatlakların derinleşmesinden kaynaklanmaktadır. N1 yüzeyinden yüksek büyütme oranlarında alınan görüntüler incelendiğinde nano boyuttaki çinko oksit tozlarının iyi bir şekilde dağılmadığı, yüzeyi homojen bir şekilde kaplamadığı ve boşlukların varlığı gözlenmiştir (Şekil 11). Tasarlanan kompozisyonlarda bu haliyle hedeflenen hidrofobik özellik elde edilememiştir.

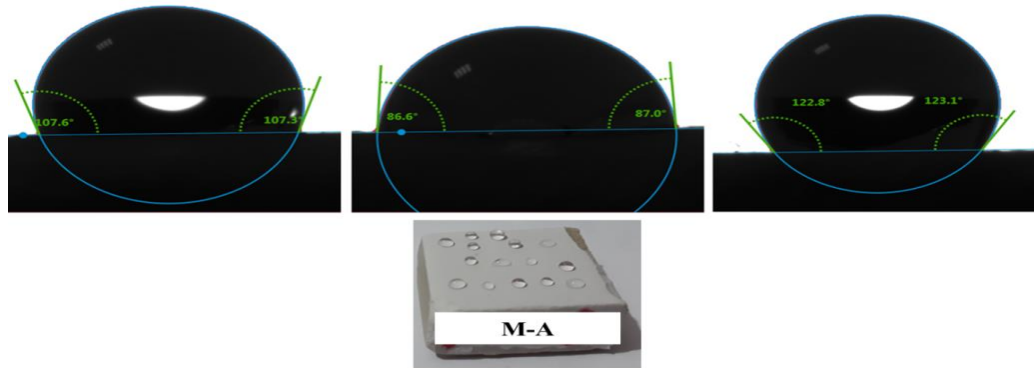


Şekil 10. Sinterleme sonrası (a) N1 ve (b) N2 yüzeylerinin SEM-SE görüntüsü (120x) (SEM-SE images of (a) N1 and (b) N2 surfaces after sintering (120x))

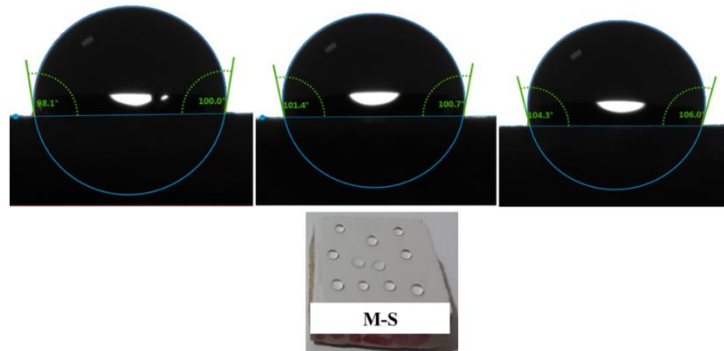


Şekil 11. Sinterleme sonrası N1 kompozisyonundaki sıran yüzeyde homojen dağılması ve nano ZnO tanelerinin topaklanması (5000x) (Non-homogeneous distribution of the N1 glaze composition after sintering and agglomeration of nano ZnO grains (5000x))

Bu nedenle yüzey enerjisini düşürmek ve yüzeydeki boşlukları kapatmak için iki farklı polimer (alkol ve su bazlı) ile kaplanarak temas açıları incelenmiştir. Mikron boyutta ZnO ilaveli M reçetesinin pişirildikten sonra yüzeyinin alkol bazlı polimer ile kaplanması sonrası S2 sır reçetesi (ZnO içermeyen) uygulanmış yüzeye kıyasla mikron boyutta ZnO ilavesinin hidrofobik özelliğe katkı sağlamadığı tespit edilmiştir. Elde edilen maksimum temas açısı 123° 'dir. Yüzeyde sır kompozisyonu homojen bir şekilde dağılmadığından farklı bölgelerde farklı temas açıları elde edilmiştir (Şekil 12). Bilindiği üzere hidrofobik özelliği sadece yüzey kimyası değil, yüzey pürüzlülüğü de etkilediğinden değişik bölgelerde farklı temas açılarının elde edilmesine sebep olmuştur. M reçetesinin pişirildikten sonra yüzeyinin su bazlı polimer ile kaplanması sonrası S2 sır reçetesi uygulanmış yüzeye kıyasla iyileşme olmadığı tespit edilmiştir. M-S yüzeyinin farklı bölgelerinden alınmış temas açı ölçümleri Şekil 13'de verilmektedir. Yüzeyin homojen olmaması temas açılarını önemli ölçüde değiştirmektedir. Alkol bazlı polimer kaplamasının su bazlı polimer kaplamasına göre daha yüksek temas açısı sağladığı tespit edilmiştir (122° (A) ve 104° (S)).

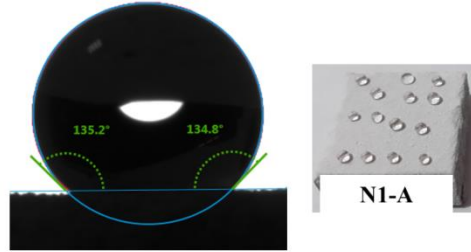


Şekil 12. S2 sıraına mikron boyutta ZnO tozu katkılı sır kompozisyonlarının yüzeye uygulanıp pişirim sonrası alkol bazlı polimer ile kaplandıktan sonraki su damlasının yüzeydeki davranışı (The behavior of the water droplet on the surface after applying micron-sized ZnO powder-added glaze compositions to the S2 glaze and coated with alcohol-based polymer after firing)



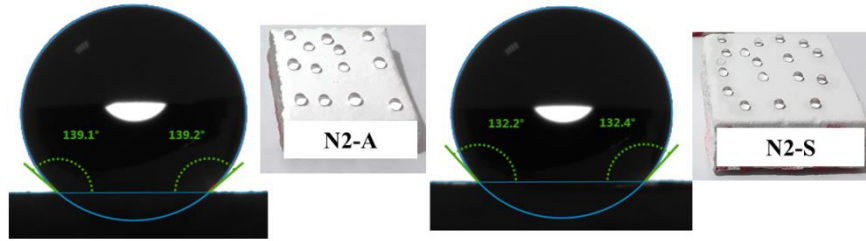
Şekil 13. S2 sıraına mikron boyutta ZnO tozu katkılı sır kompozisyonlarının yüzeye uygulanıp pişirim sonrası su bazlı polimer ile kaplandıktan sonraki su damlasının yüzeydeki davranışı (Behavior of the water droplet on the surface after applying micron-sized ZnO powder-added glaze compositions to the S2 glaze and coated with water-based polymer after firing)

Nano boyutta ZnO ilaveli N1 reçetesinin pişirildikten sonra yüzeyine alkol bazlı polimer ile kaplanması sonucu elde edilen yüzeyler Şekil 14’de verilmiştir. Kaplama yüzeye iyi tutunmuş, yüksek temas açısı (135°) elde edilmiş ve su damlası, histeri farkından dolayı yüzeyde hareket etmektedir. Hidrofobik etki sağlanmıştır ($90^\circ <$). Sır kompozisyonu aynı ve pişirilme rejimi de aynı olmasına rağmen, su bazlı polimerler ile kaplama sonrasında yüzeyin suyu emdiği gözlenmiştir. Su bazlı polimer yüzeydeki kılcal çatlaklar nedeniyle iyi kaplamadığı için yüzey suyu emerek ölçüm alınamamıştır.



Şekil 14. S2 sırna nano boyutta ZnO tozu katkılı sır kompozisyonunun (N1) yüzeye uygulanıp pişirim sonrası alkol bazlı polimer ile kaplandıktan sonraki su damlasının yüzeydeki davranışı (Behavior of the water droplet on the surface after applying the nano-sized ZnO powder-added glaze composition (N1) to the S2 glaze and coated with alcohol-based polymer)

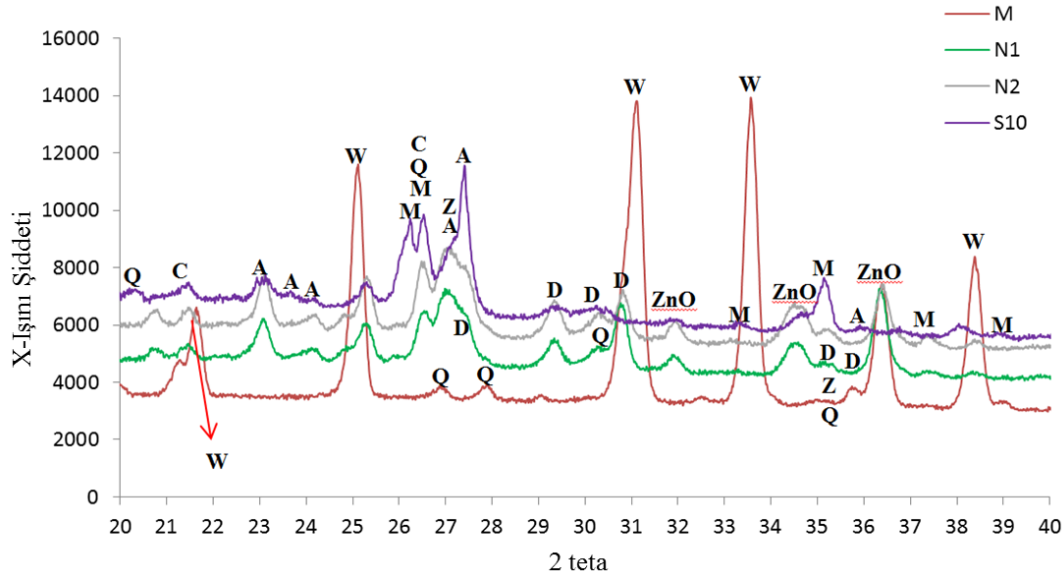
Nano boyuttaki ZnO tozunun miktarının reçetede %5’den %2.5’e azaltılmasıyla hazırlanan kompozisyonun yüzeye uygulanıp pişirilmesi sonucu, yüzeyde oluşan kılcal çatlaklar incelmıştır (N2). Alkol bazlı polimer ile kaplanmış yüzeyin temas açısı 139° iken su bazlı polimer ile kaplanmış yüzeyin temas açısı 132° olarak ölçülmüştür (Şekil 15). Sonuçlar, alkol bazlı polimerin yüzeye daha iyi tutunarak daha yüksek temas açısını sağladığını göstermiştir.



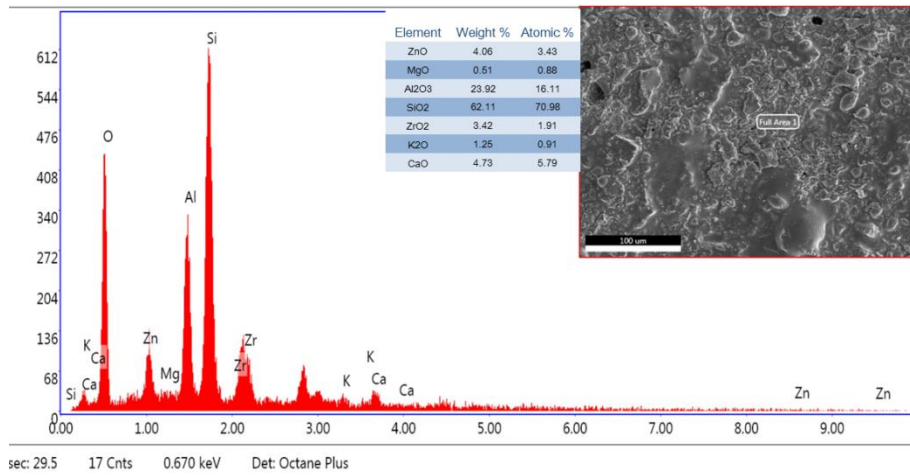
Şekil 15. S2 sırna nano boyutta ZnO tozu katkılı sır kompozisyonunun (N2) yüzeye uygulanıp pişirim sonrası alkol ve su bazlı polimer ile kaplandıktan sonraki su damlasının yüzeydeki davranışı (The behavior of the water droplet on the surface after applying the nano-sized ZnO powder-added glaze composition (N2) to the S2 glaze and coated with alcohol and water-based polymer after firing)

3.3. Faz Gelişiminin Hidrofobik Özelliğe Etkisi (The Effect of Phase Development on Hydrophobic Property)

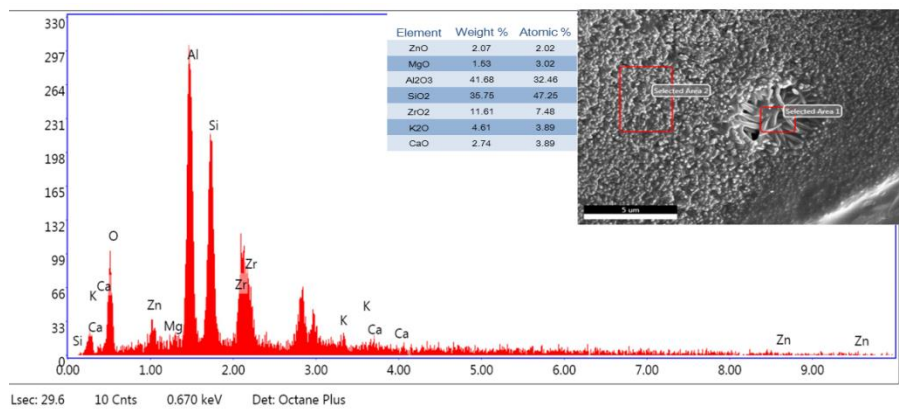
Sinterleme sonrası yüzeylerin XRD analizi yapıldığında Anortit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), Mullit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), Diopsit ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$), Zirkon (ZrSiO_4), Kuvars (SiO_2), Kristobalit (SiO_2), Zinsit (ZnO) ve Willemit (Zn_2SiO_4) fazları tespit edilmiştir (Şekil 16). S10 yüzeyinde yani ticari porselen karo yüzeyinde mullit ve anortit başta olmak üzere diopsit, zirkon, kuvars ve kristobalit fazları gelişimi gözlenmiştir. Numune yüzeyinden alınan EDX analizinde de fazların kimyasal bileşiminde bulunan Ca, K, Al, Si, O, Zr, Zn ve Mg elementleri tespit edilmiştir (Şekil 17). Öğütülmemiş ve ekstra ZnO katkısı yapılmamış ticari porselen karo sırnının (S10) içinde SiO_2 ve Al_2O_3 temel bileşenlerdir. Az miktarda ZnO, MgO, ZrO_2 , K_2O ve CaO ihtiva etmektedir. ZnO genelde sır içerisine parlaklığı arttırmak ve sır çatlağını önlemek amacıyla ilave edilmektedir. Yüzeyde ayrıca iğnemi mullit kristalleri gelişimi oldukça belirgindir (Şekil 18).



Şekil 16. Yüzeylerden alınan XRD spektrumu (A: anortit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), D: Diopsit ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$), Z: Zirkon (ZrSiO_4), Q: Kuvars (SiO_2), M: Mullit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), C: Kristobalit (SiO_2), ZnO: Zinsit (ZnO) ve W: Willemit (Zn_2SiO_4)) (XRD spectrum of developed surfaces (A: anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), D: Diopside ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$), Z: Zircon (ZrSiO_4), Q: Quartz (SiO_2), M: Mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), C: Kristobalite (SiO_2), ZnO: Zincite (ZnO) and W: Willemit (Zn_2SiO_4))



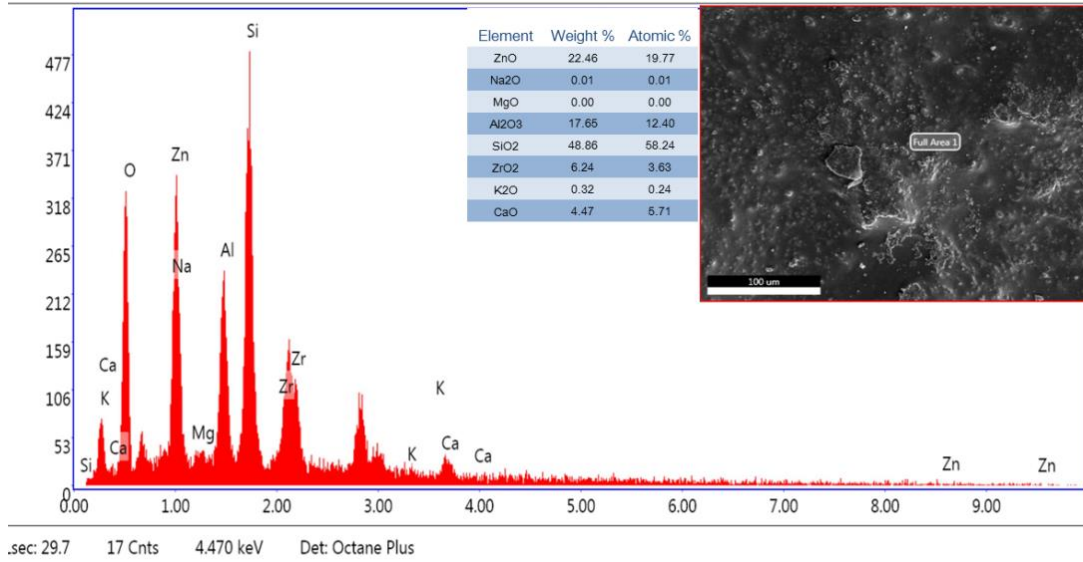
Şekil 17. S10 yüzeyinden alınan SEM-EDX alan analizi (SEM-EDX area analysis taken from the S10 surface)



Şekil 18. S10 yüzeyindeki iğnemsli kristallerden alınan SEM-EDX alan analizi (SEM-EDX area analysis taken from acicular crystals on S10 surface)

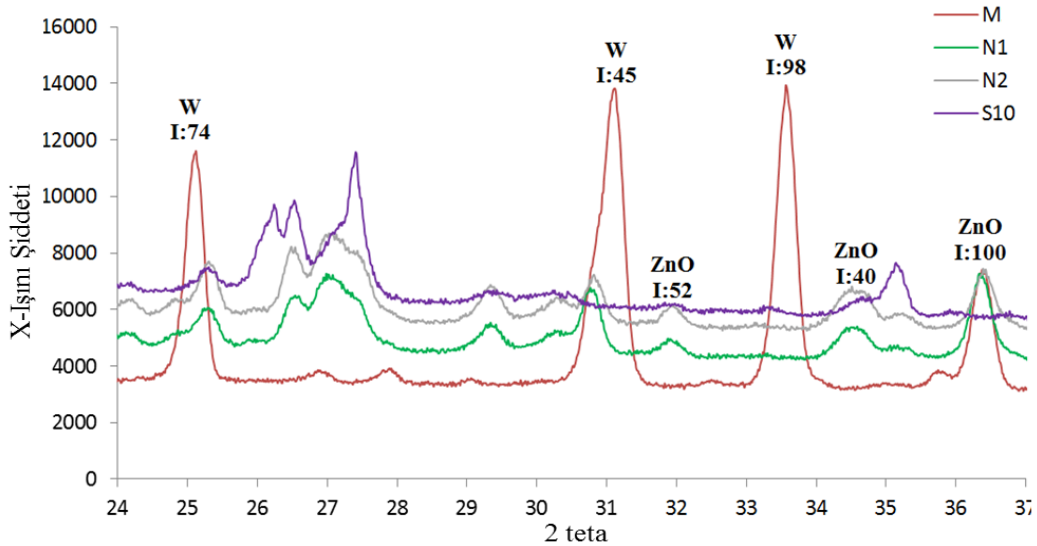
Sır alümina bilyalarla öğütülerek içerisine mikron boyutta hacimce %50 ZnO ilavesi (M) sonrasında SEM-EDX analizi sonucuna göre ZnO miktarı %22.46'ya ulaşmıştır (Şekil 19). SiO₂ miktarı %62.11'den %48.86'ya azalmış ve Al₂O₃ miktarı da %23.92'den %17.65'e azalmıştır. ZrO₂ miktarı yaklaşık iki kat artarak %3.42'den %6.24'e ulaşmıştır. CaO miktarı değişmemiş (% 4.73 ve %4.47) ve K₂O miktarı %1.25'den %0.32'ye azalmıştır. XRD analizi

ile SEM-EDX analizi sonuçları birbirini teyit etmektedir. S10 yüzeyinde mullit ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) temel fazlardan iken M yüzeyinde mullitin en şiddetli pikinin olduğu $2\theta: 26.31'$ de pik gözlenmemiştir. XRD analizinde de Willemite, Anortit, Zirkon, Kuvars ve Kristobalit fazlarına ait pikler tespit edilmiştir. Mikron boyuttaki çinko oksit tozu silika ile reaksiyona girerek willemite fazı (Zn_2SiO_4) gelişmiştir. Yani ZnO fazı kararlı değildir.



Şekil 19. M sırası ile kaplı yüzeyin SEM-EDX spektrumu (SEM-EDX spectrum of the surface covered with M glaze)

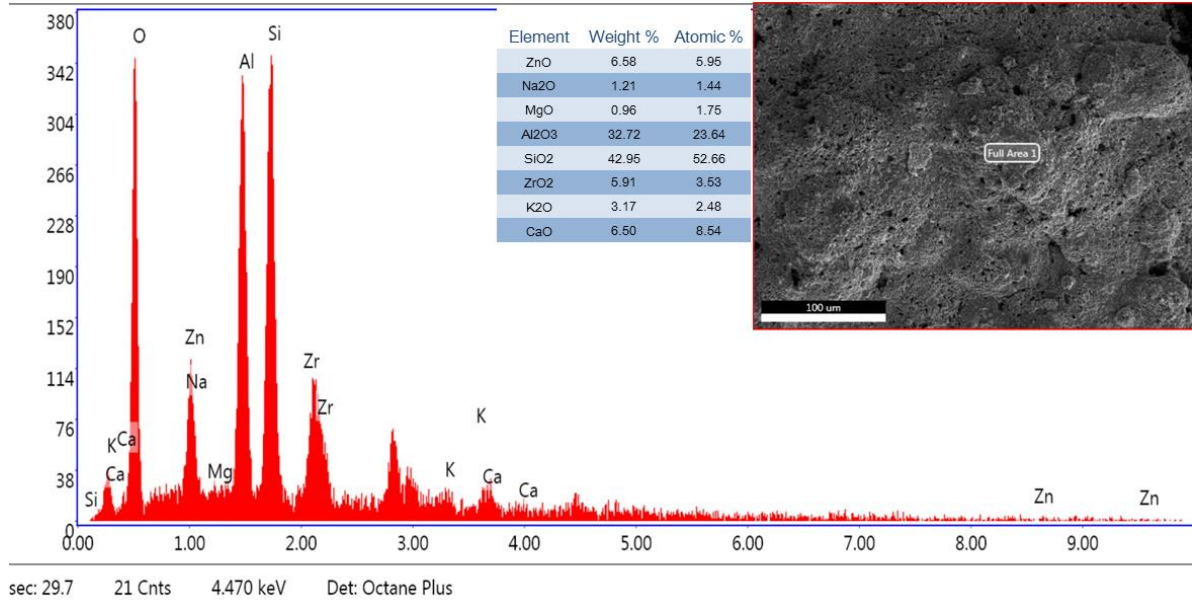
Çinko oksit tozunun ilavesiyle tozun partikül boyutuna bağlı olarak zinsit ve willemite faz gelişimleri gözlenmiştir. Mikron boyutta çinko oksit tozu willemite fazı oluşumunu sağlarken, nano boyutta çinko oksit tozu stabil kalarak zinsit (ZnO) fazı olarak gözlenmiştir (Şekil 20). Yapılan çalışmada farklı miktarlarda (hac. %5 ve 2.5) nano çinko oksit tozu ilavesine rağmen pik şiddetlerinde kayda değer bir değişim gözlenmemiştir. Daha önceden yaptığımız metalik çinko oksit tozunun duvar karosu sırası içerisine katılarak modifiye edilmesi çalışmasında ısıl işlem sıcaklığına bağlı olarak zinsit ve willemite fazlarının gelişimi tespit edilmişti. Zinsit fazı hidrofobik etki sağlarken, willemite fazı hidrofobikliği olumsuz etkilemiştir (Özcan vd. (2018)).



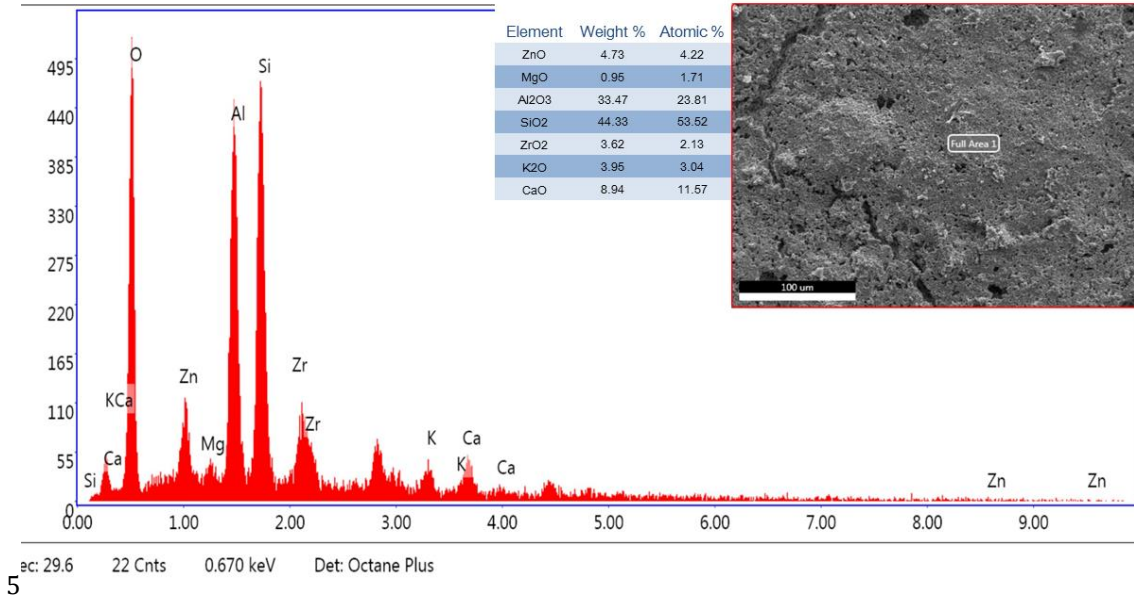
5

Şekil 20. Willemite ve Zinsit fazlarının en şiddetli ilk 3 pikinin XRD spektrumunda gösterimi (Presentation of the first 3 most severe peaks of Willemite and Zinsit phases in the XRD spectrum)

ZnO miktarı %50'den %5 ve 2.5'e azaltılarak nano boyutta toz ilavesi yapıldığında SEM-EDX analizine göre ZnO miktarları %22.46'dan %6.58 (N1) ve %4.73'e (N2) azalmıştır (Şekil 21 ve 22). N1 ve N2 yüzeylerinde eşit miktarda MgO vardır (%0.96 ve 0.95). SiO₂ ve Al₂O₃ miktarları da benzerdir (~%33 ve ~%43). ZrO₂ miktarı N1 yüzeyinde %5.91 iken N2 yüzeyinde azalarak %3.62 olarak tespit edilmiştir. K₂O ve CaO miktarları N2 kompozisyonunda N1'e göre nispeten yüksektir (%3.17 ve 3.95; 6.5 ve 8.94). N1 yüzeyinde %1.21 Na₂O var iken N2 yüzeyinde analiz edilen bölgede tespit edilememiştir. Yapılan XRD analizinde de her iki yüzeyde de aynı fazlar (Zinsit, Diopsit (g), Anortit, Zirkon, Kuvars, Mullit (çz) ve Kristobalit) tespit edilmiştir.



Şekil 21. N1 sırsı ile kaplı yüzeyin SEM-EDX spektrumu (SEM-EDX spectrum of the surface covered with N1 glaze)



Şekil 22. N2 sırsı ile kaplı yüzeyin SEM-EDX spektrumu (SEM-EDX spectrum of the surface covered with N2 glaze)

Yüzeyler SEM ve XRD ile analiz edilerek faz ve yüzey topografyasının hidrofobik özelliğe etkisi araştırılmış ve Tablo 2'de sonuçlar özetlenmiştir. Kaplama yapılmaksızın yüzey hidrofobik özelliği incelendiğinde uygulanan proses koşullarında çinko oksit ilavesinin hidrofobik özelliğe etkisi görülmemiştir. Bunun nedeni çinko oksit tozlarının yüzeyde homojen dağılmaması ve yüzeyi iyi kaplamamasından kaynaklanmaktadır. Yüzeydeki hatalar yüzeyin suyu emmesine sebep olduğu için temas açısı ölçümleri alınamamıştır. Polimer ile kaplanmış yüzeylerin hidrofobik özellikleri ise zinsit fazı gelişimi sağlayan N1 ve N2 yüzeylerinde oldukça yüksek (135 ve 139°) temas açılarının elde edilmiş olması zinsit fazının hidrofobik özelliğe olumlu etkisi olacağını göstermiştir. Willemite fazının gelişimi yüzeyin hidrofobik özelliğine katkı sağlamamıştır.

Tablo 2. Faz ve mikroyapı gelişimine bağlı olarak temas açısı değişimi (çg*: çok güçlü; g: güçlü, cz: çok zayıf, çcz: çok çok zayıf pik şiddeti) (Contact angle changes depending on phase and microstructure development (vs *: very strong; s: strong, vw: very weak, vvw: very very weak peak intensity))

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

4. Sonuç(Result)

Deneysel çalışmalar sonucunda alkol bazlı kaplamanın su bazlı polimer kaplamaya göre hidrofobik özelliği daha olumlu katkı sağladığı tüm kompozisyonlarda gözlenmiştir. Mikron boyutta çinko oksit tozunun hidrofobikliğe katkısı olmadığı, silisyum ile reaksiyona girerek willemit fazının (Zn₂SiO₄) gelişimini sağladığı görülmüştür. Nano çinko oksit katkısı ise hidrofobikliğe olumlu etki sağlamış ve zinsit (ZnO) fazını kararlı kılmıştır. Hacimce %5 nano çinko oksit tozu katkılı N1 yüzeyinde kuruma esnasında bile derin çatlak oluşumları gözlenmiştir. Kuruma çekmesinin önlenmesi üzerine çalışmalar yapılacaktır. Tasarlanan kompozisyonlarda polimer kaplama yapmaksızın hidrofobik özellik elde edilememiştir.

Teşekkür (Acknowledgement)

Laboratuvar çalışmalarının gerçekleşmesinde katkı sağlayan Seranit Grup Ar-Ge Merkezi ve Seramik Araştırma Merkezi'ne destekleri için teşekkür ederiz. Yapılan çalışma Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 2019-01.BŞEÜ.03-01 nolu proje ile desteklenmektedir.

Çıkar Çatışması (Conflict of Interest)

Yazarlar tarafından herhangi bir çıkar çatışması beyan edilmemiştir. No conflict of interest was declared by the authors.

Kaynaklar (References)

Abadir, M. F., Sallam, E. H., & Bakr, I. M., 2002. Preparation of porcelain tiles from Egyptian raw materials. *Ceramics International*, 28(3), 303-310.

- Acchar W., Dultra E.J.V., 2015. Porcelain Tile. In: Ceramic Materials from Coffee Bagasse Ash Waste. Springer Briefs in Applied Sciences and Technology. Springer, Cham
- Açıkbaş, G., Suvacı E and Kara, F., 2008. Sır Yüzeyinde Uçucu Organik İlavelerle Morfoloji Eldesi. Uluslararası Katılımlı VII. Seramik Kongresi, 280-288, Afyon, Türkiye.
- Açıkbaş, G., 2007. Seramik Yüzeylerde Mikromorfoloji Oluşturulması. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Açıkbaş, G., Özcan S. and Çalış Açıkbaş, N., 2014. Formation of Superhydrophobic Character on Ceramic Surfaces, 2nd International Symposium on Innovative Technologies in Engineering and Science, 606-613.
- Alves, H. J., Melchiades, F. G., & Boschi, A. O., 2012. Effect of feldspar particle size on the porous microstructure and stain resistance of polished porcelain tiles. *Journal of the European Ceramic Society*, 32(10), 2095-2102.
- Beltrán, V., Ferrer, C., Bagán, V., Sánchez, E., Garcia, J., & Mestre, S., 1996. Influence of pressing powder characteristics and firing temperature on the porous microstructure and stain resistance of porcelain tile. In *Qualicer 96. IV World Congress on Ceramic Tile Quality. General Conferences and Communications. Pt. 1. Castellon (Vol. 10, No. 13)*.
- Bresciani, A., Graziani, G. P., & Ricci, C. 2002. New glazed porcelain tile manufacturing technology: pre-pressing, dry decoration and green cutting. *Qualicer*. 255-270.
- Çalış Açıkbaş N., Açıkbaş, G., Özcan, S. A method for obtaining superhydrophobic surfaces by means of inorganic surface modification, Section C - Chemistry; Metallurgy, TR 2015 03257 B, (2017).
- De Noni Jr, A., Hotza, D., Soler, V. C., & Vilches, E. S., 2010. Influence of composition on mechanical behaviour of porcelain tile. Part I: Microstructural characterization and developed phases after firing. *Materials Science and Engineering: A*, 527(7-8), 1730-1735.
- Dondi, M., Ercolani, G., Guarini, G., Melandri, C., Raimondo, M., e Almendra, E. R., & Cavalcante, P. T., 2005. The role of surface microstructure on the resistance to stains of porcelain stoneware tiles. *Journal of the European Ceramic Society*, 25(4), 357-365.
- Hasmaliza, M., Foo, H. S., & Mohd, K., 2016. Anatase as antibacterial material in ceramic tiles. *Procedia chemistry*, 19, 828-834.
- Hupa, L., Bergman, R., Fröberg, L., Vane-Tempest, S., Hupa, M., Kronberg, T., ... & Sjöberg, A. M., 2005. Chemical resistance and cleanability of glazed surfaces. *Surface science*, 584(1), 113-118.
- Junior, A. D. N., Hotza, D., Soler, V. C., & Vilches, E. S., 2011. Influence of composition on mechanical behaviour of porcelain tile. Part III: Effect of the cooling rate of the firing cycle. *Materials Science and Engineering: A*, 528(9), 3330-3336
- Junior, A. D. N., Hotza, D., Soler, V. C., & Vilches, E. S., 2009. Effect of quartz particle size on the mechanical behaviour of porcelain tile subjected to different cooling rates. *Journal of the European Ceramic Society*, 29(6), 1039-1046.
- Junior, A. D. N., Hotza, D., Soler, V. C., & Vilches, E. S., 2010. Influence of composition on mechanical behaviour of porcelain tile. Part II: Mechanical properties and microscopic residual stress. *Materials Science and Engineering: A*, 527(7-8), 1736-1743.
- Karasu, B., Sarıcaoğlu, B., 2019. Aventurin Sırlarına Genel Bir Bakış. *El-Cezeri Fen ve Mühendislik Dergisi*. 6(1), 140-155.
- Kaya, G., Karasu, B., & Cakir, A., 2011. Characterisation of diopside-based glass-ceramic porcelain tile glazes containing borax solid wastes. *Journal of Ceramic Processing Research*, 12(2), 135-139.
- Kuisma, R., Fröberg, L., Kymäläinen, H. R., Pesonen-Leinonen, E., Piispanen, M., Melamies, P., ... & Hupa, L., 2007. Microstructure and cleanability of uncoated and fluoropolymer, zirconia and titania coated ceramic glazed surfaces. *Journal of the European Ceramic Society*, 27(1), 101-108.
- Lanka, S., Alexandrova, E., Kozhukhova, M., Hasan, M. S., Nosonovsky, M., & Sobolev, K., 2019. Tribological and wetting properties of TiO₂ based hydrophobic coatings for ceramics. *Journal of Tribology*, 141(10).
- Määttä, J., Piispanen, M., Kuisma, R., Kymäläinen, H. R., Uusi-Rauva, A., Hurme, K. R., & Hupa, L., 2007. Effect of coating on cleanability of glazed surfaces. *Journal of the European Ceramic Society*, 27(16), 4555-4560.
- Mazzanti, B., Rambaldi, E., & Prete, F., 2014. Chemical etching as anti-slip treatment on porcelain stoneware tiles. *Proceedings of XIII Qualicer, Castellon*, 17-18.
- Neinhuis, C. and Barthlott, W., 1997. Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces, *Ann. Botany*, 79, 667-677.
- Özcan, S., Açıkbaş, G., & Çalış Açıkbaş, N., 2018. Induced superhydrophobic and antimicrobial character of zinc metal modified ceramic wall tile surfaces. *Applied Surface Science*, 438, 136-146.
- Piispanen, M., Määttä, J., Areva, S., Sjöberg, A. M., Hupa, M., & Hupa, L., 2009. Chemical resistance and cleaning properties of coated glazed surfaces. *Journal of the European Ceramic Society*, 29(10), 1855-1860.
- Prochazka, J. (2007). U.S. Patent Application No. 10/571,981.
- Reinosa, J. J., Romero, J. J., Jaquotot, P., Bengochea, M. A., & Fernández, J. F., 2012. Copper based hydrophobic ceramic nanocoating. *Journal of the European Ceramic Society*, 32(2), 277-282.
- Reinosa, J. J., Romero, J. J., Miguel, A., del Campo, A., & Fernández, J. F., 2013. Inorganic hydrophobic coatings: surfaces mimicking the nature. *Ceramics International*, 39(3), 2489-2495.
- Rincón, R. J., Benet, M. P., Juárez, J., Cabezón, C., Pedra, J. M., Carda, J. B., & Martínez, J., 2008. Development of glass-ceramic glazes with anti-slip properties for porcelain tiles. *Qualicer*, 1, 331-344.
- Sánchez, E., 2003. Technical considerations on porcelain tile products and their manufacturing process. *Interceram*, 52(1), 6-15.
- Sánchez, E., Ibanez, M. J., García-Ten, J., Quereda, M. F., Hutchings, I. M., & Xu, Y. M., 2006. Porcelain tile microstructure: implications for polished tile properties. *Journal of the European Ceramic Society*, 26(13), 2533-2540.
- Sánchez, E., García-Ten, J., Sanz, V., & Moreno, A., 2010. Porcelain tile: almost 30 years of steady scientific-technological evolution. *Ceramics International*, 36(3), 831-845.
- Sciancalepore, C., Manfredini, T., & Bondioli, F., 2014. Antibacterial and self-cleaning coatings for silicate ceramics: a review. In *Advances in Science and Technology (Vol. 92, pp. 90-99)*. Trans Tech Publications Ltd.
- Selli, N. T., & Tunali, A., 2013. Comparison of the Performance of Newly Developed Hydrophobic Coatings With Trade One. *Polymers and Polymer Composites*, 21(3), 193-194.

- Suvaci, E., & Tamsu, N., 2010. The role of viscosity on microstructure development and stain resistance in porcelain stoneware tiles. *Journal of the European Ceramic Society*, 30(15), 3071-3077.
- Tanisan, B., & Turan, S., 2011. Black ceramic pigments for porcelain tile bodies produced with chromite ores and iron oxide waste. *Journal of Ceramic Processing Research*, 12(4), 462-467.
- Tarhan, B., Tarhan, M., & Aydin, T., 2017. Reusing sanitaryware waste products in glazed porcelain tile production. *Ceramics International*, 43(3), 3107-3112.
- Tucci, A., Esposito, L., Malmusi, L., & Piccinini, A., 2002. Wear resistance and stain resistance of porcelain stoneware tiles. *Key Engineering Ceramics*, 206, 1759-1762.
- Tunali, A., & Selli, N. T., 2013. Industrial Plant Application of Hydrophobic Coating on Tile Surface. *Polymers and Polymer Composites*, 21(3), 157-160.
- Van Der, P. E., 1934. U.S. Patent No. 1,949,517. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Vermol, V. V., Kamsah, K., Hassan, O. H., & Anwar, R., 2011. A study on porcelain anti slip tile design. In 2011 IEEE Colloquium on Humanities, Science and Engineering (pp. 121-124). IEEE.
- Wu, X., Zheng, L., & Wu, D., 2005. Fabrication of superhydrophobic surfaces from microstructured ZnO-based surfaces via a wet-chemical route. *Langmuir*, 21(7), 2665-2667.