



Effect of atmospheric pressure plasma treatment on the wettability and ageing behavior of metal material surfaces

Öyküm Kanbir^{1*}, Kadir Çavdar²

¹Graduate School of Natural and Applied Sciences, Faculty of Engineering, Bursa Uludağ University, 16059, Bursa, Türkiye

²Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Bursa Uludağ University, 16059, Bursa, Türkiye

Highlights:

- Improvements on metal surfaces with atmospheric pressure plasma
- Ageing behavior of metal surfaces treated with atmospheric pressure plasma
- Storage conditions that can delay the recovery of metal surfaces treated with atmospheric pressure plasma

Keywords:

- Atmospheric pressure plasma
- Ageing effect
- Wettability
- Water contact angle
- Plasma surface treatment

Article Info:

Research Article
Received: 04.10.2022
Accepted: 21.10.2023

DOI:

10.17341/gazimmfd.1183999

Acknowledgement:

We would like to thank FCB Ar-Ge Ltd. Şti. for their support in experimental work.

Correspondence:

Author: Öyküm Kanbir
e-mail: oykumkanbir@gmail.com
phone: +90 506 792 3467

Graphical/Tabular Abstract

In this study, the wettability of atmospheric pressure plasma (APP) treated metal surfaces, ageing behavior and storage conditions that can delay the return of the surface to its untreated initial state were investigated. While one type of material, two different plasma treatments and three different plasma treatment numbers were determined as test parameters, two different ambient conditions such as air and water were chosen as the storage conditions that can delay the return of the plasma treated surfaces to their original state. In addition, the effects of temperature on the ageing time were investigated for two different temperature values. The ageing times of the samples kept in different storage conditions are given in Table A after the water contact angle measurements made during 5 days.

Table A. Ageing times after different plasma treatment numbers of test samples kept in different storage conditions after cold and hot plasma treatment

Storage condition	Ageing times after cold atmospheric pressure plasma 1/2/3 treatment number (hour)	Ageing times after hot atmospheric pressure plasma 1/2/3 treatment number (hour)
In air	48/48/60	8/8/12
In water (1 minute)	60/60/72	12/12/24
In water (10 minutes)	120/120/120	24/30/30
In water (60 minutes)	120/120/120	36/36/36
At -20°C	72/72/72	12/12/18
At 30°C	48/48/72	8/8/12

Purpose:

The purpose of this study is to investigate the wettability of APP treated metal surfaces, ageing behavior and storage conditions that can delay the return of the surface to its untreated initial state.

Theory and Methods: Before the APP treatment, the contact angles of the test samples prepared from galvanized steel material were measured using water drop and the effects of the applied plasma treatment on the surface properties were investigated. Then, according to the determined test parameters, the contact angles of the APP treated surfaces were measured at certain intervals for 5 days. The effects of the applied plasma type, plasma treatment number, the storage condition in which the samples were kept and the temperature on the ageing behavior were evaluated and the conditions that could delay the ageing time were investigated.

Results:

The ageing times of the test samples treated with cold plasma with different plasma treatment number that kept in air ranged from 48 to 60 hours, the samples kept in water for 1 minute were ranged from 60 to 72 hours, the samples kept in water for 10 minutes and 60 minutes were all 120 hours, the samples kept at -20°C were all 72 hours and lastly the ageing times of the samples kept at 30°C ranged from 48 to 72 hours. The ageing times of the test samples treated with hot plasma with different plasma treatment number that kept in air ranged from 8 to 12 hours, the samples kept in water for 1 minute were ranged from 12 to 24 hours, the samples kept in water for 10 minutes were ranged from 24 to 30 hours, the samples kept in water for 60 minutes were all 36 hours, the samples kept at -20°C ranged from 12 to 18 hours and lastly the ageing times of the samples kept at 30°C ranged from 8 to 12 hours.

Conclusion:

As a result, it has been understood that it is possible to increase the surface energy and improve the wettability properties of galvanized steel materials with cold and hot APP treatment. The results show that ageing is greatly affected by the type of plasma applied to the surfaces, the storage condition in which the samples are kept and the temperature. It also shows that keeping the material at low temperature and keeping it in water for a certain period of time is effective in increasing the ageing time.



Atmosferik basınçlı plazma uygulamasının metal malzeme yüzeylerinin ıslanabilirliği ve yaşlanma davranışı üzerindeki etkisi

Öyküm Kanbir^{1*}, Kadir Çavdar²

¹Bursa Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 16059, Bursa, Türkiye

²Bursa Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 16059, Bursa, Türkiye

ÖNEÇİKANLAR

- Atmosferik basınçlı plazma ile metal yüzeylerde elde edilen iyileşmeler
- Atmosferik basınçlı plazma uygulanan metal yüzeylerin yaşlanma davranışı
- Atmosferik basınçlı plazma uygulanan metal yüzeylerin ilk haline geri dönüşünü geciktirebilecek ortam koşulları

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 04.10.2022

Kabul: 21.10.2023

DOI:

10.17341/gazimmfd.1183999

Anahtar Kelimeler:

Atmosferik basınçlı plazma,
yaşlanma etkisi,
ıslanabilirlik,
su temas açısı,
plazma yüzey işleme

ÖZ

Atmosferik basınçlı plazma (ABP) uygulamaları, hızlı ve stabil şekilde malzeme yüzeylerine uygulanabilirliğinden ve vakum altındaki plazma uygulamalarına göre çok sayıda avantaja sahip olmasından dolayı günümüzde öne çıkmaya başlamıştır. ABP ile malzemelerin yüzey enerjilerinin, yapışma davranışlarının ve yüzey mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi mümkündür. Fakat plazma uygulaması sonrası yüzeyin işlem görmemiş ilk haline geri dönme eğiliminde olmasından dolayı elde edilen değişiklikler kalıcı değildir. Bu çalışmada; ABP uygulanan metal yüzeylerin ıslanabilirliği, yaşlanma davranışı ve yüzeyin işlem görmemiş ilk haline geri dönüşünü geciktirebilecek ortam koşulları araştırılmıştır. Deney parametreleri olarak tek tip malzeme (H300LAD), iki farklı plazma uygulaması (soğuk ve sıcak) ve üç farklı plazma tekrar sayısı (1, 2 ve 3 tekrar) belirlenirken plazma işlemi uygulanan yüzeylerin ilk haline geri dönüşünü geciktirebilecek ortam koşulları olarak ise hava ve su (1, 10 ve 60 dakika) gibi iki farklı bekletme ortamı seçilmiştir. Ayrıca sıcaklığın yaşlanma süresine olan etkileri de iki farklı sıcaklık değeri (-20°C ve 30°C) için incelenmiştir. ABP uygulanan yüzeylerin 5 gün boyunca belli aralıklarla temas açıları ölçülüp uygulanan plazma tipinin, plazma tekrar sayısının, numunelerin bekletildiği ortamın ve sıcaklığın yaşlanma davranışına olan etkileri değerlendirilmiştir ve yaşlanma süresini geciktirebilecek koşullar araştırılmıştır. Sonuçlar, yaşlanmanın yüzeylere uygulanan plazma tipinden, numunelerin bekletildiği ortam ve sıcaklıktan büyük ölçüde etkilendiğini göstermektedir.

Effect of atmospheric pressure plasma treatment on the wettability and ageing behavior of metal material surfaces

HIGHLIGHTS

- Improvements on metal surfaces with atmospheric pressure plasma
- Ageing behaviour of metal surfaces treated with atmospheric pressure plasma
- Storage conditions that can delay the recovery of metal surfaces treated with atmospheric pressure plasma

Article Info

Research Article

Received: 04.10.2022

Accepted: 21.10.2023

DOI:

10.17341/gazimmfd.1183999

Keywords:

Atmospheric pressure
plasma,
ageing effect,
wettability,
water contact angle,
plasma surface treatment

ABSTRACT

Atmospheric pressure plasma (APP) applications have started to come to the fore today due to their fast and stable applicability to material surfaces and many advantages over plasma applications made under vacuum. It is possible to improve the surface energies, adhesion behaviour and surface mechanical properties of materials with APP. However, the changes obtained are not permanent since the surface tends to return to its untreated original state after plasma treatment. In this study, the wettability of APP treated metal surfaces, ageing behaviour and storage conditions that can delay the return of the surface to its untreated initial state were investigated. While one type of material (H300LAD), two different plasma treatments (cold and hot) and three different plasma treatment numbers (1, 2 and 3 times) were determined as test parameters; two different ambient conditions such as air and water (1, 10 and 60 minutes) were chosen as the storage conditions that can delay the return of the plasma treated surfaces to their original state. In addition, the effects of temperature on the ageing time were investigated for two different temperature values (-20°C and 30°C). The contact angles of the APP treated surfaces were measured at certain intervals during 5 days. And the effects of the applied plasma type, plasma treatment number, the storage condition in which the samples were kept and the temperature on the ageing behaviour were evaluated and the conditions that could delay the ageing time were investigated. The results show that ageing is greatly affected by the type of plasma applied to the surfaces, the storage condition in which the samples are kept and the temperature.

1. Giriş (Introduction)

Plazma, terim olarak ilk kez 1929 yılında Langmuir tarafından kullanılmıştır. Maddenin dördüncü hali olarak adlandırılan plazma, bir gazı uygun basınçta yüksek enerji verildiğinde gaz moleküllerinin birbirleriyle çarpışmaya başlaması ve elektronların moleküllerden kopmaya başlamasıyla pozitif yüklü iyonların ve elektronların oluşturduğu bir sistem haline gelmesi ile oluşur. Maddenin bu durumuna plazma adı verilir. Maddenin gaz fazı elektriği iletmezken, plazma fazı ısı ve elektrik iletkenliğine sahiptir. Bu yüzden plazma fazında gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar gaz fazına göre daha hızlı olabilmektedir [1].

Plazmalar, üretim yöntemlerine göre sınıflandırılabilir gibi plazması elde edilen gazın sıcaklık ve basınç değerlerine göre de kategorize edilmektedir. Sıcaklıklarına göre sınıflandırılan plazmalar, sıcak ve soğuk plazma şeklinde ayrılabilir. Sıcak plazma, yüksek sıcaklıkta oluştuğu için burada termodinamik bir denge söz konusudur ve plazmadaki tüm parçacıkların sıcaklıkları eşittir. Soğuk plazma ise oda sıcaklığında üretilen plazmalardır ve termodinamik bir denge söz konusu değildir. Bu tip plazmalar laboratuvar ortamında üretilmektedir [2].

Plazma işlemi ile organik ve inorganik malzemeler ve metaller de dahil olmak üzere birçok malzemenin yüzey fonksiyonları önemli ölçüde değiştirilebilmektedir [3, 4]. Bu konuda özellikle atmosferik basınçlı plazmalar (ABP) birçok avantaja sahiptir [5]. ABP işlemi, bir vakum sistemine gereksinim duymadan daha yüksek elektrik alanı homojenliği, çok yönlülüğü ve kolay kontrol edilebilirliği gibi özellikleri sayesinde diğer yöntemlere göre önemli avantajlara sahiptir [6].

Atmosferik plazmaların en yaygın olarak kullanıldığı alanlardan biri de hassas yüzey uygulamalarıdır. Bu yöntem ile metal yüzeylere temizleme, kaplama, yapıştırma ve aktivasyon gibi işlemler yapılabilir. Atmosferik plazmalar yüzeye uygulandıklarında yüzeyi aktifleştirmekte ve boya, yapıştırıcı gibi maddelerin malzeme yüzeyine sıkıca tutunabilmelerini sağlamaktadır. Bu gibi uygulamalar için mobil olmaları, açılı yüzeylere uygulanabilmeleri ve atmosferik koşullar altında üretilmeleri nedeniyle uygun bir yöntemdir [7].

Günümüzde farklı malzemelerin yüzey özelliklerini iyileştirmek için yapılan çeşitli araştırmalar sonucunda organik malzeme, inorganik malzeme ve metaller de dahil olmak üzere birçok malzemenin plazma işlemi ile yüzey özelliklerinin değiştirilebileceği tespit edilmiştir [8, 9]. Yapılan çalışmalar plazma işleminin, ıslanabilirlik, geçirgenlik, iletkenlik, yapışma gibi yüzey özelliklerini değiştirmede oldukça etkili bir yöntem olduğunu göstermiştir.

Çalışmanın konusunu oluşturan plazma aktivasyonu, fiziksel bir yüzey modifikasyon işlemidir ve son yıllarda malzemelerin yüzey enerjilerinin, yapışma davranışlarının ve yüzey mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi konusunda sıkça tercih edilen bir yöntem olmuştur. Ancak bununla birlikte plazma uygulaması sonrası yüzeyin işlem görmemiş ilk haline geri dönme eğiliminde olmasından dolayı elde edilen değişiklikler kalıcı değildir. Bu nedenle plazma kaynaklı değişikliklerin belli bir süre boyunca stabilitesi önem kazanmaktadır. Bu konu hakkında çok çeşitli malzemeler üzerine araştırmalar yapılmıştır. Sorrentino ve Carrino [10], soğuk plazma uygulanan 2024 alüminyum alaşımının yaşlanma karakteristiğini araştırmışlardır. Plazma işleminin ardından 1 günlük bekleme sonrası temas açılarının 31°'den 43°'ye yükselerek %38'lik bir artış gösterdiği, 30 günün sonunda ise %57'lik bir artışın olduğu görülmüştür. Yapılan incelemeler sonrası soğuk plazma işlemi ile elde edilen yüzey özelliklerinin, yüzeyin atmosferik koşullara maruz kalmasından

dolayı birkaç saat veya birkaç gün içinde hızlı bir bozulmaya uğradığı tespit edilmiştir. Dominguez-Lopez vd. [11], atmosferik basınçlı plazma ile işlem gören ultra yüksek moleküler ağırlıklı polietilen (UHMWPE) yüzeylerin yaşlanma karakteristiğini incelemişlerdir. Plazma işleminden hemen sonra yüzeylerin su temas açısı 85°'den 40°'ye düşerken 90 günlük beklemin ardından 2 cm'lik başlık-yüzey arası mesafede işlem gören numunelerde su temas açısı 66°'ye, 4 cm'lik başlık-yüzey arası mesafede işlem gören numunelerde ise su temas açısı 73°'ye yükselerek plazma ile elde edilen ıslanabilirlik özelliklerinin kaybolduğu ortaya konmuştur. Mendez-Linan vd. [12], plazma ile işlem gören karbon yüzeylerin yaşlanma davranışını araştırmışlardır. Yüzeylere ayrı ayrı O₂, N₂ ve Ar plazması uygulamışlardır. Plazma işlemi öncesi yüzeyin su temas açısı 54° olarak ölçülürken O₂, N₂ ve Ar plazmaları sonrası temas açıları 10°'ye kadar gerilemiştir. 3 haftalık bekleme süresinin ardından O₂, N₂ ve Ar plazmasıyla işlem gören numunelerin su temas açıları sırasıyla 59°, 45° ve 45°'ye yükselmiştir ve plazma ile elde edilen yüzey özelliklerinin 3 haftalık bir bekleme süresinin ardından kaybolduğu ifade edilmiştir. Che vd. [13], plazma uygulamasının cam elyaf takviyeli poliamid 6'nın (GFPA6) ıslanabilirliği ve yaşlanma davranışı üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Numunelerin plazma işlemi sonrası su temas açılarının 78,8°'den 32,5°'ye düştüğü ancak 80 dakikanın ardından temas açılarının 53,7°'ye yükselerek hidrofobik geri kazanımın gözlemlendiği belirtilmiştir. Zhang vd. [14], atmosferik basınçlı plazma işlemi sonrası ipek kumaşların yüzey işleme ve yaşlanma davranışını incelemişlerdir. Plazma uygulaması sonrası ipek kumaşın yüzey ıslanabilirliğinin arttığı ifade edilmiştir. İpek kumaşın bekleme süresiyle birlikte plazma ile elde edilen yüzey özelliklerinin bozulduğu belirtilirken atmosferik basınçlı plazmanın ipek kumaşların baskı performansını iyileştirmede etkili bir yöntem olduğu ve baskının plazma işleminin ardından 24 saat içinde yapılmasının en iyi sonuçları verdiği ortaya konmuştur. Dominguez-Diaz vd. [15], atmosferik basınçlı plazma ile işlem gören polimer bir malzeme olan poli-β-hidroksibutiratın (PHB) yaşlanma davranışını araştırmışlardır. Plazma işlemi öncesi malzemenin su temas açısı yaklaşık 83° iken işlem sonrası temas açısı yaklaşık 50°'ye gerilemiştir. Numunelerin 24 saat bekletilmesinin ardından su temas açısı yaklaşık 80°'ye yükselmiş ve 168 saat sonra ise temas açıları ilk haline geri dönmüş ve malzemenin gösterdiği yaşlanma davranışı ortaya konmuştur. Zolek-Tryznowska vd. [16], korona plazma işlemi sonrası polietilen, polipropilen ve polietilen tereftalatın yaşlanma karakteristiğini araştırmışlardır. Plazma uygulaması sonrası her üç malzemenin de yüzey enerjilerinin artış gösterdiği tespit edilmiştir ancak malzemelerin zaman içerisinde yüzeylerinin plazma ile edilen özelliklerini kaybettiği belirtilmiştir. Demina vd. [17], plazma işlemi sonrası polilaktid filmlerin ıslanabilirliği ve yaşlanması üzerine bir çalışma yapmışlardır. Yüzeylere uygulanan sadece birkaç saniyelik plazma işlemi sonrasında bile yüzey ıslanabilirlik özelliklerinin geliştiği görülmüştür. Plazma uygulama süresinin artırılması ile su temas açılarının daha da düştüğü gözlemlenmiştir. 1 saniye plazma işlemine tabi tutulan yüzeyler 1 gün sonra ilk haline geri dönerken işlem süresini ve plazma gücünü arttırmanın yaşlanma sürecini yavaşlattığı tespit edilmiştir. Izdebska-Podsiadly ve Dörsam [18], düşük sıcaklıklı argon plazması ile işlem gören polilaktid (PLA) film yüzeylerinin yaşlanma davranışını incelemişlerdir. Yapılan su temas açısı ölçümleri sonrası yaşlanmaya karşı en fazla direncin 2 ve 4 dakika boyunca plazma işlemi gören numunelerde sergilendiği tespit edilmiştir. 2 dakika boyunca işlem gören numunelerin yüzey özelliklerini 14 gün boyunca koruduğu belirtilmiş ve bekleme süresinin artmasıyla yüzey hidrofilitliğinin ve ıslanabilirliğinin olumsuz yönde etkilendiği ifade edilmiştir. Aziz vd. [19], farklı plazma parametrelerinin ultra yüksek moleküler ağırlıklı polietilen (UHMWPE) filmlerin yaşlanma davranışına olan etkilerini araştırmışlardır. Plazma olarak orta ile atmosferik basınçta çalıştırılan bir dielektrik bariyer deşarjı kullanılmıştır. Plazma uygulama süresi

1-5 dakika, plazma gücü 5,7-24 W ve plazma basıncı ise 10-100 kPa aralığında değiştirilmiştir. Yapılan deneyler sonrası gücün 11,3 W'dan az, basıncın ise 50 kPa'dan büyük olduğu işlem parametrelerinde yüzeyin hidrofilik karakterini en iyi şekilde koruduğu durumun elde edildiği saptanmıştır. Thompson vd. [20], düşük frekanslı oksijen plazması uygulanan naylon 6 plastik yüzeylerin yaşlanma davranışını incelemiştir. Numunelere 10, 20, 30 ve 40 saniye olmak üzere farklı sürelerde plazma işlemi uygulanmıştır. Artan işlem süresi ile birlikte su temas açılarının azaldığı ortaya konmuştur. Yaşlanma karakteristiği ise numunelerin 20 gün boyunca havada bekletilmesinin ardından araştırılmıştır. Numunelerde ilk 5 günlük bekletilme süresinin ardından hidrofobik geri kazanımda keskin bir artış görüldüğü, daha sonra bu artışın 14 günün ardından dengelendiği tespit edilmiştir. Jorda-Vilaplana vd. [21], atmosferik basınçlı hava plazma işlemi sonrası yaşlanmanın polilaktik asidin (PLA 6201D) yüzey yapışkan özellikleri üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. 6 mm'lik başlık-yüzey arası mesafe ve 100 mm/s'lik hız ile uygulanan plazma işlemi sonrası 21 günlük yaşlandırma işleminde yüzey enerjisinde %28'lik bir azalma, 300 mm/s'lik hızda yaklaşık %25'lik bir azalma ve 700 mm/s'lik hızda ise yaklaşık %15'lik bir azalma tespit edilmiştir. 10 mm'lik başlık-yüzey arası mesafede ve 21 günlük yaşlandırma işlemi sonrasında ise 100, 300 ve 700 mm/s'lik plazma uygulama hızlarında yüzey enerjisinde sırasıyla %36, %28,7 ve %18'lik bir azalma tespit edilmiştir. Sonuç olarak plazma işlemi uygulanan polilaktik asit numuneleri bekletme süresinden fazlasıyla etkilenmiş ve bekletme sonrası su temas açılarının arttığı, yüzey enerjilerinin azaldığı ortaya konmuştur. Kim vd. [22], atmosferik basınçlı plazma jeti sonrası alüminyum, paslanmaz çelik ve bakır malzeme yüzeylerinin özelliklerini araştırmışlardır. Plazma gazı olarak N₂ ve O₂ gaz karışımı kullanılmıştır. Plazma işleminden sonra havada yaklaşık 15 saat plazma ile elde edilen yüzey özelliklerinin korunduğu gözlemlenmiştir. 15 saatten daha uzun bekleme sürelerinde ise su temas açılarının kademeli olarak arttığı görülmüştür. 8 günlük sürenin ardından ise numunelerin, plazma işlemi görmeden önceki yüzey özelliklerine geri döndüğü saptanmıştır. Kurtuldu ve Altuncu [23], atmosferik basınçlı plazma kullanarak AISI 304 paslanmaz çelik plakaların yüzey ıslanma özelliğini incelemiştir. Uygulama sonrası 45 dakikalık bekletilme süresinin ardından 8 mm ve 13 mm plazma boşluk mesafelerinde temas açısının 20°'den yaklaşık 30°'ye yükseldiği görülmüştür. 150 dakika sonra ise 8 mm boşluk mesafesinde temas açısı 40°'ye çıkarken, 13 mm boşluk mesafesinde yaklaşık 30° seviyelerinde kaldığı ifade edilmiştir. Bu durum, plazma işleminin 13 mm boşluk mesafesinde paslanmaz çelik malzeme üzerinde yaşlanma için zaman geçtikçe daha kararlı bir etkiye sahip olması ile açıklanmıştır. Morent vd. [24], orta basınçta hava, helyum ve argon gazı kullanılarak bir dielektrik bariyer deşarjı ile işleme tabi tutulan polipropilen (PP) ve polietilen tereftalat (PET) filmlerinin yaşlanma davranışını incelemiştir. Yapılan deneyler sonrası hava, helyum ve argon ile işlem görmüş PP filmlerin plazma işlem verimliliğinde sırasıyla yaklaşık %47, %35 ve %25'lik bir kayıp yaşandığı, PET filmlerin plazma işlem verimliliğinde ise sırasıyla yaklaşık %39, %34 ve %29'lük bir kayıp olduğu ifade edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre yaşlanma etkisinin argon plazma ile işlem görmüş polimer filmler için en az; hava plazma ile işlem görmüş polimer filmler için ise en fazla olduğu belirtilmiştir. Kim vd. [25], atmosferik basınçlı plazma jeti uygulaması sonrası paslanmaz çeliğin yaşlanma davranışını araştırmışlardır. Plazma uygulaması sonrası yaklaşık 12° olan temas açısının 15 saat sonra yaklaşık 30°'ye yükseldiği tespit edilmiştir. Paslanmaz çeliğin plazma jet işlemi ile yüzey hidrofilik özelliklerinin geliştirilebileceği görülmüş fakat zaman geçtikçe plazma ile elde edilen bu özelliklerin yavaş yavaş kaybolmaya başladığı ortaya konmuştur. Liu vd. [26], soğuk atmosferik basınçlı azot plazma jeti sonrası alüminyum yüzeylerin yaşlanma davranışını incelemiştir. Numuneler, suda ve hava olmak üzere iki farklı ortamda bekletilmiştir. Yapılan deneyler sonrası 60 s

plazma işlemi gören numunelerin su temas açıları 0° olmuş ve süper hidrofilik özellik elde edilmiştir. 1 saatlik sürenin ardından suda bekletilen numunelerin temas açısı yaklaşık 9°'ye yükselirken havada bekletilen numunelerin su temas açısı yaklaşık 25° olmuştur. Suda bekletilen numunelerin 72 saatlik bekletilme süresi boyunca su temas açıları yaklaşık 9°'de sabitlenirken, havada bekletilen numunelerin 12 saat sonra temas açıları 36°'ye yükselmiş ve ardından kademeli şekilde artarak yaklaşık 40°'de sabitlenmiştir. Bu yükselişe rağmen yüzeyin ilk durumdaki haline kıyasla oldukça iyileştirilmiş bir ıslanabilirliğe sahip olduğu belirtilmiştir ve bu özelliğin uzun süre korunabileceği ileri sürülmüştür. Pykönen vd. [27], kâğıt yüzeylere uygulanan atmosferik plazmanın yaşlanma etkisini araştırmışlardır. Çalışmalarında iki farklı kâğıt ve iki tip atmosferik plazma işlemi kullanmışlardır. Plazma uygulaması sonrası yüzey enerjisi ve yüzeyin oksidasyon seviyesinin her iki kâğıt için de arttığı görülmüştür. Yaşlanmanın ilk haftalarda daha hızlı olduğu, daha sonra ise dengelendiği saptanmıştır. 12 hafta sonunda yüzey enerjisinin, plazma işlemi görmemiş numunelere oranla daha yüksek olduğu belirtilmiştir. Yaşlanma etkisinin, var olan polar molekül gruplarının zamanla malzeme yüzeyine geri dönmelerinden kaynaklandığı, bozulmanın bir kısmının da yeniden kontaminasyon yoluyla meydana geldiği ifade edilmiştir. Carrino vd. [28], soğuk plazma uygulaması sonrası polipropilen yüzeylerin yaşlanma davranışını incelemiştir. Yapılan deneyler sonrası yüzey özelliklerinin bozulması soğuk plazma işleminden 1 gün sonra yaklaşık %7, 5 gün sonra %18, 10 gün sonra ise %29 olmuştur. Ayrıca farklı deney parametrelerinde soğuk plazma işleminin yüzeylerde uzun bir yaşlanma süresi sağladığına da dikkat çekilmiştir. Prsyazhnyi [29], atmosferik basınçlı plazma işlemi sonrası krom yüzeylerin yaşlanma davranışını incelemiştir. Plazma gazı olarak hava, O₂ ve N₂ kullanılmıştır. Yapılan deneyler sonrası plazma uygulamasının yüzey ıslanabilirliğinde önemli bir artışa yol açtığı ve 40 saniyelik plazma işlemi sonrası yüzey enerjisi 29 mJ/m²'den 80 mJ/m²'ye yükseldiği ifade edilmiştir. Yaşlanma etkisinin araştırılması için ise numuneler 2 gün boyunca kuru ve nemli havada bekletilmiştir. Plazma işlemi görmüş yüzeylerin zamanla hidrofobikliğinin arttığı tespit edilmiş ve yaşlanma etkisinin kuru havada daha fazla olduğu ortaya konmuştur. Tang vd. [30], atmosferik basınçlı plazma işlemi sonrası AISI 304L paslanmaz çeliğinin yaşlanma davranışını incelemiştir. Plazma uygulaması sonrası numunelerin 3-5 dakikalık bekletilme süresinin ardından temas açılarının gittikçe arttığı ve yüzey enerjilerinin de kademi olarak azaldığı görülmüştür. Bu sürenin uzaması durumunda havadaki kontaminasyonların ve kararlı bileşenlerin yüzey üzerinde istenmeyen bileşikler oluşturacağı ve bunun da yüzey ıslanabilirliği ve enerjisi için dezavantajlı bir durum olduğu ifade edilmiştir. Van Deynse vd. [31], atmosferik basınçlı argon plazma jeti uygulaması sonrası polietilen malzemenin yaşlanma davranışını araştırmışlardır. Numuneler plazma işleminden sonra ortam havasında ve oda sıcaklığında bekletilmiştir. Plazma uygulaması sonrası 43,2° olan su temas açısı 4 günlük sürenin ardından en çok 58,4°'ye yükselmiştir. Elde edilen bu değer bile plazma işlemi görmemiş numunenin 103,8° olan su temas açısından çok düşük olmasından dolayı plazma sonrası yüzey ıslanabilirliğinin büyük bir kısmının korunduğu ifade edilmiştir. Bodas ve Khan-Malek [32], oksijen plazması ile işlem gören polidimetilsiloksan (PDMS) malzemenin yaşlanma özellikleri üzerine bir araştırma gerçekleştirmişlerdir. Plazma işleminden önce yüzeyin su temas açısı 120° iken işlem sonrası tamamen ıslanabilir (0°) bir yüzey elde edilmiştir. Numunelerin 12 saatlik bekletilme süresinin ardından su temas açıları yaklaşık 50°'ye yükselmiştir. 2 haftalık sürenin ardından ise temas açılarının 105°'ye geldiği ve malzemenin hidrofobik haline geri döndüğü görülmüştür. Yaşlandırma sürecinin ardından yapılan SEM analizleri sonrası yüzeyde bazı kalıcı hasarların olduğu gözlemlenmiştir. Su temas açısının ilk hal olan 120°'ye geri dönmeyip 105°'de kalmasının nedeninin yüzey morfolojisinde oluşan bu kalıcı değişiklikler olduğu ileri sürülmüştür.

Bu çalışmada ABP uygulanan metal yüzeylerin yaşlanma davranışı ve yüzeyin işlem görmemiş ilk haline geri dönüşünü geciktirebilecek ortam koşullarının araştırılması yapılmıştır. Deney parametreleri olarak tek tip malzeme (galvaniz kaplamalı çelik, H300LAD), iki farklı plazma (soğuk ve sıcak plazma), üç farklı plazma tekrar sayısı (1, 2 ve 3 tekrar), plazma uygulaması sonrası iki farklı bekleme ortamı (hava ve su) ve iki farklı sıcaklık (-20°C ve 30°C) belirlenmiştir. Öncelikle ABP uygulaması öncesi su damlası kullanılarak deney numunelerinin temas açıları ölçülmüştür. Ardından belirlenen deney parametrelerine göre ABP uygulanan numunelerin 5 gün boyunca belli aralıklarla temas açıları ölçülüp elde edilen veriler ile uygulanan plazma tipinin, plazma tekrar sayısının, deney numunelerinin bekletildiği ortamın ve sıcaklığın yaşlanma davranışına olan etkileri değerlendirilmiş ve yaşlanma süresini geciktirebilecek koşullar araştırılmıştır.

2. Deneysel Metot (Experimental Method)

2.1. Plazma Cihazları (Plasma Devices)

Bu çalışmada soğuk plazma yüzey aktivasyonu için Relyon Plasma firmasının geliştirdiği Piezobrush PZ2 el tipi soğuk plazma ünitesi, sıcak plazma yüzey aktivasyonu için ise Plasmatoool el tipi plazma ünitesi kullanılmıştır. Sıcak plazma işlemine dair malzeme yüzeyine yapılan örnek uygulama Şekil 1’de gösterilmiştir.

Piezobrush PZ2, endüstride çeşitli malzemelerin boyama ve yapıştırma işlemlerinde kullanılmaktadır. Özellikle laboratuvarlarda ve küçük boyutlu yüzeylerin plazma aktivasyon işlemlerinde kullanım için de uygundur. Cihaz, maksimum 30 W güç tüketiminde 50°C ’nin altında soğuk aktif plazma üretebilmektedir. Cihazın plazma işlem mesafesi 2-10 mm, işlem genişliği ise 5-20 mm aralığındadır. Plasmatoool ise endüstride, pas giderme, yüzey aktivasyonu ve temizleme, malzemelerin boyama veya vernikleme proseslerinden önce uygulanan ön işlemler ve daha iyi yüzey ıslanabilirliği için sıkça tercih edilmektedir. Uygulama sırasında yüksek hareketlilik özelliği, farklı geometrilerdeki yüzeylere uygulanabilirliği ve taşınabilir olması gibi avantajlara sahiptir. Cihaz, 230 V güç kaynağı beslemesi ile 1300 W güç tüketiminde birkaç yüz ile birkaç bin derecede değişen sıcak plazma üretebilmektedir. Plazma işlem mesafesi 5-20 mm, işlem genişliği ise 10-25 mm aralığındadır [33]. Bu çalışmada her iki cihaz da ortam havası ile kullanılmıştır.

2.2. Malzeme (Material)

Bu çalışmada, BS EN 10346 standartlarına uygun şekilde üretilen H300LAD kullanılmıştır. H300LAD, sürekli sıcak daldırma yöntemi ile galvaniz kaplanmış yassı çeliklerdir. Yassı çelik, ısıtılarak eriyik

çinko potasına girmekte ve çinko/galvaniz kaplama yüzeye kimyasal bir bağ ile bağlanmaktadır. Bu malzemelerin yüzeylerine korozyondan korunması amacıyla çinko/galvaniz kaplaması yapılmaktadır. Galvaniz kaplama, çeliğe korozyon direnci ve katodik koruma sağlamaktadır. Plakaların akma gerilmesi 329 MPa, çekme gerilmesi 404 MPa ve uzaması %37’dir.

Galvaniz kaplamalı malzemeden 70x25x1 mm ölçülerinde hazırlanan deney numunelerine ait örnek Şekil 2’de, malzemenin kimyasal ve mekanik özellikleri ise Tablo 1’de verilmiştir.



Şekil 2. Galvaniz kaplamalı çelik malzemenin deney numuneleri (Test samples of galvanized steel material)

2.3. Temas Açısı Ölçümleri (Contact Angle Measurements)

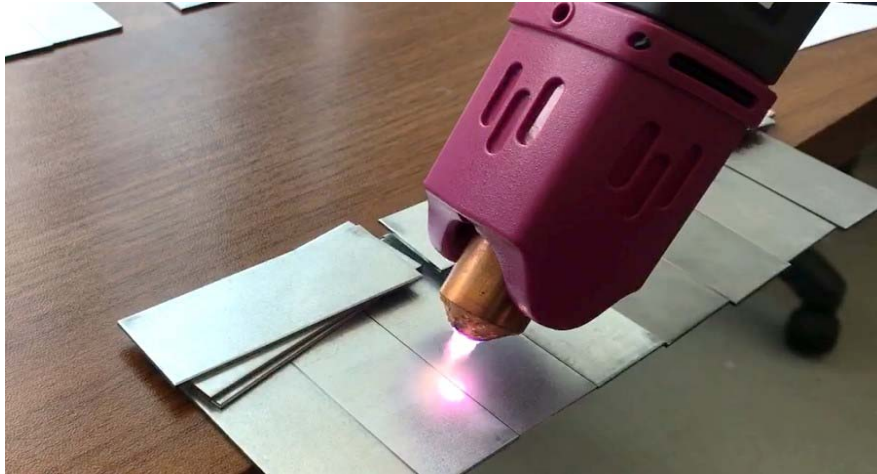
Su temas açısı, yüzeyin ıslanabilirlik derecesini ifade etmek için kullanılan bir metottur ve Şekil 3’te gösterildiği üzere yüzeye damlatılan suyun, yüzey ile yaptığı açının ölçülmesi ile hesaplanmaktadır.

Yüksek enerjiye sahip olan yüzeylerde su, yüzey üzerinde düzgün bir şekilde dağılarak ince bir film oluşturmaktadır. Bu durumda temas açısı sıfır olmaktadır ve yüzey tamamen ıslanabilir haldedir. Bu tip yüzeyler hidrofobik olarak isimlendirilmektedir. Düşük enerjiye sahip olan yüzeylerde ise su damlaları yüzey üzerine ayrı ayrı yerleşir ve bu durumda yüzeyin ıslanabilirlik kabiliyetinin düşük olduğu anlaşılır, yüzey hidrofobik olarak isimlendirilir [35]. Temas açısı azaldıkça yüzey enerjisi, yapışkanlık ve ıslanabilirlik artarken, temas açısı arttıkça yüzey enerjisi, ıslanabilirlik ve yapışkanlık özellikleri azalmaktadır [36].

Galvaniz kaplamalı malzemeden hazırlanan deney numunelerinin, plazma uygulamasından önce ve sonra olmak üzere ayrı ayrı suyun yüzey ile yaptığı temas açıları ölçülmüştür.

2.4. Deney Numunelerinin Yaşlanma Süreci (Ageing Process of Test Samples)

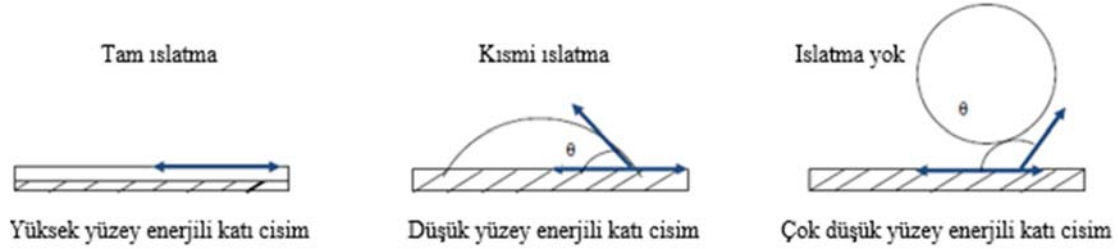
Plazma uygulaması sonrası yüzeyin ilk haline geri dönme eğiliminde olmasından dolayı elde edilen değişiklikler kalıcı değildir. Bu nedenle



Şekil 1. Malzeme yüzeyine uygulanan sıcak plazma işlemi (Hot plasma treatment applied to the material surface)

Tablo 1. Galvaniz kaplamalı çelik malzemenin kimyasal ve mekanik özellikleri
(Chemical and mechanical properties of galvanized steel material)

Kimyasal Değerler				Mekanik Değerler			
Adı	Değeri	Hed. Min.	Hed. Maks.	Adı	Değeri	Hed. Min.	Hed. Maks.
HR Lab C (%)	0,0421	0,0010	0,1100	Akma (MPa)	329	300	380
HR Lab Si (%)	0,0201	0,0010	0,5000	Çekme (MPa)	404	380	480
HR Lab S (%)	0,0028	0,0010	0,0250	Uzama (%)	37,0	23,0	
HR Lab P (%)	0,0118	0,0010	0,0300	“r” Değeri	1,36		
HR Lab Mn (%)	0,3171	0,0010	1,0000	“n” Değeri	0,18		
HR Lab Al (%)	0,0294	0,0010	0,1000	Sertlik			
HR Lab Ti (%)	0,0109		0,1200	Akma/Çekme (%)	81,00		
HR Lab Nb (%)	0,0082		0,0900	Alt Akma Muk. (C56)	326		
HR Lab B (%)	0,0001			Üst Akma Muk. (C56)	330		
HR Lab Cr (%)	0,0513			Fmax Uza. (%)	19,3		
HR Lab Ni (%)	0,0688			Akma düz. (%)	0,28		
HR Lab Cu (%)	0,2142			Elas. Mod. (C56)	202		
HR Lab Mo (%)	0,0103			Test Açısı	90		
HR Lab V (%)	0,0027			Work Harden. (MPa)			
HR Lab Ca (%)	0,0024			Bake Hard. (MPa)			
HR Lab N (%)	0,0034			Adez/Bend Test	Test yok		
Karbon Eşdeğeri	0,1300			Pow. Test			

**Şekil 3.** Sıvıların farklı yüzey enerjisine sahip katı yüzeylerdeki ıslatma davranışları [34]
(Wetting behavior of liquids on solid surfaces with different surface energies)

plazma kaynaklı değişikliklerin belli bir süre boyunca stabilitesi önem kazanmaktadır. Bu çalışmada galvaniz kaplamalı çelik malzemeye, sıcak ve soğuk atmosferik basınçlı plazma uygulanmıştır. Malzemenin yaşlanma davranışı, su temas açısı ölçümü ile incelenmiştir.

Galvaniz kaplamalı çelik malzemeden hazırlanan deney numunelerinin yüzeyleri 1, 2 ve 3 tekrar olmak üzere soğuk ve sıcak plazma ile ayrı ayrı işleme tabi tutulmuştur. Plazma uygulaması sonrası bekleme koşullarının yaşlanma davranışına olan etkilerinin araştırılması adına numunelerin hava, farklı sürelerde su ve farklı sıcaklık değerlerinde bekletilmesinden sonra su temas açıları ölçülmüştür.

Havada bekletilen numunelerin yer aldığı deney grubunda su temas açısı ölçümleri oda sıcaklığında yapılmıştır. Suda bekletme deney grubunda yer alan numuneler için 1, 10 ve 60 dakika gibi üç farklı bekletme süresi belirlenmiştir. Belirtilen süreler boyunca suda kalan numunelerin, sudan çıkarılmalarının ardından yüzeyleri kurutulduktan sonra temas açılarının ölçümü yapılmıştır. Sıcaklığın yaşlanma sürecine olan etkileri ise -20°C ve 30°C gibi iki farklı sıcaklık değeri için araştırılmıştır. Bu deney grubunda yer alan numunelere plazma işlemi uygulandıktan sonra yüzeyin hava ile olan temasını kesebilmek için yüzeyler alüminyum folyo ile kaplanmış ve belirtilen sıcaklıklarda 3 saat bekletilmesinin ardından su temas açılarının ölçümü gerçekleştirilmiştir.

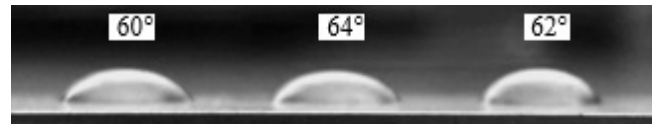
Tüm deney gruplarında yer alan numunelerin 5 gün boyunca belli aralıklarla su temas açılarının ölçümü yapılmış ve elde edilen sonuçlarla farklı plazma tipi, farklı plazma tekrar sayısı, farklı bekletme ortamı ve farklı sıcaklık değerleri için galvaniz kaplamalı

çelik malzemenin yaşlanma davranışı araştırılmış, bu parametrelerin uygulanmasının ardından elde edilen yaşlanma ömürlerinin kıyaslaması yapılmış, söz konusu deney parametrelerinin yaşlanma ömrüne etki eden birer faktör olup olmadığı saptanmış ve yüzeyin işlem görmemiş ilk haline geri dönüşünü geciktirebilecek ortam koşullarının araştırması yapılmıştır.

3. Sonuçlar ve Tartışmalar (Results and Discussions)

3.1. Temas Açısı Ölçümleri (Contact Angle Measurements)

Çalışmanın bu kısmında ilk olarak galvaniz kaplamalı çeliğin ABP uygulanmamış olan numunelerinin temas açıları ölçülmüştür. İlgili malzemenin herhangi bir plazma işlemi görmeden önceki temas açısının ortalama 62° olduğu tespit edilmiştir. Deney numunelerinin temas açısı fotoğrafı Şekil 4'te, temas açısı değerleri ise Tablo 2'de verilmiştir.

**Şekil 4.** Plazma işlemi öncesi galvaniz kaplamalı çelik malzemenin temas açıları
(Contact angles of galvanized steel material before plazma treatment)

Soğuk ve sıcak atmosferik basınçlı plazma uygulanan galvaniz kaplamalı çelik malzemenin yaşlanma davranışı 5 gün boyunca belli aralıklarla gerçekleştirilen su temas açısı ölçümü ile değerlendirilmiştir. Üç farklı tekrar sayısı ile uygulanan plazma işlemi

sonrası numuneler, bekletme koşullarının yaşlanma davranışına olan etkilerinin tespiti için hava, su ve farklı sıcaklıklardaki ortamlarda bekletilmiştir ve su temas açıları ölçülmüştür.

Tablo 2. Galvaniz kaplamalı çeliğin plazma işlemi öncesi ortalama su temas açılarının değerleri
(Values of average water contact angles of galvanized steel before plasma treatment)

Numune adı	Su Temas Açısı Değerleri	Ortalama Su Temas Açısı Değerleri
Numune 1	60°	
Numune 2	64°	62°
Numune 3	62°	

Tablo 3'te soğuk plazma uygulamasının ardından havada bekletilen; Tablo 4, Tablo 5 ve Tablo 6'da ise sırasıyla 1, 10 ve 60 dakika boyunca suda bekletilen deney numunelerinin farklı plazma tekrar sayıları sonrasında ortalama su temas açısı değerlerinin zaman içerisindeki değişimi verilmiştir.

Yapılan deneyler sonrası havada bekletilen numunelerin, üç farklı süre (1, 10 ve 60 dakika) boyunca suda bekletilen diğer deney gruplarındaki numunelere oranla daha çabuk yaşlandığı, su temas açılarının ilk durumuna dönüş sürelerinin daha kısa olduğu görülmüştür. Tablo 3'te belirtildiği üzere havada bekletilen, 1 ve 2 tekrar ile plazma işlemi gören numuneler 48 saat sonra, 3 tekrar plazma uygulanan numuneler 60 saat sonra ilk haline geri dönmüştür.

1 dakika boyunca suda bekletilen, 1 ve 2 tekrar ile plazma işlemi gören numuneler 60 saat sonra, 3 tekrar ile plazma uygulanan numuneler 72 saat sonra ilk haline geri dönmüştür. İlgili sonuçlar detaylı olarak Tablo 4'te verilmiştir. Tablo 5 ve Tablo 6'da ise 10 dakika ve 60 dakika boyunca suda bekletilen, 1, 2 ve 3 tekrar ile plazma işlemi gören numunelerin tamamının 120 saat sonra ilk haline geri döndüğü görülmektedir. Bu sonuçlar ele alındığında havada ve 1 dakika boyunca suda bekletilen numunelerin yaşlanma ömürleri için plazma tekrar sayısının bir faktör olduğu, 10 ve 60 dakika boyunca suda bekletilen numunelerde ise plazma tekrar sayısının yaşlanma ömrünü etkilemediği görülmüştür. Ayrıca aynı plazma tekrar sayıları dikkate alındığında suda bekletilen numunelerin, havada bekletilen numunelere oranla işlem sonrası yüzey ıslanabilirlik özelliklerinin geliştiği görülmüştür. Ek olarak, suda bekletme süreleri arttıkça plazma işlemi sonrası daha düşük temas açısı ve daha yüksek yüzey ıslanabilirlik özellikleri de elde edilmiştir. Temas açısı sonuçları incelendiğinde numunelerin suda bekletilmesinin yaşlanma ömrünü uzattığı ancak 10 ve 60 dakika boyunca suda bekletilen numuneler 120 saatlik bir yaşlanma süresi verdiğinden belli bir süreden sonra galvaniz kaplamalı çelik malzemelerin suda bekletilmesinin soğuk ABP uygulaması sonrası yaşlanma ömrünü etkilemediği görülmüştür.

Ayrıca sonuçlar incelendiğinde soğuk plazma uygulaması sonrası havada bekletilen, 1 ve 2 tekrar ile plazma işlemi gören numunelerin ilk 24 saatlik sürede plazma ile elde edilen yüzey özelliklerini büyük oranda koruduğu, 3 tekrar ile işlem gören numunelerde ise bu sürenin 36 saate kadar çıktığı görülmüştür. 1 dakika suda bekletilen, 1 ve 2 tekrar ile plazma işlemi gören numuneler ilk 36 saatte, 3 tekrar ile

Tablo 3. Soğuk plazma işleminin ardından havada bekletilen numunelerin farklı plazma tekrar sayıları sonrasında ortalama su temas açılarının zaman içerisindeki değişimi

(The variation of the average water contact angles over time after different plasma treatment numbers of the samples stored in the air after the cold plasma treatment)

	0.saat	4.saat	12.saat	24.saat	30.saat	36.saat	48.saat	60.saat
1 tekrar	44,33°	44,5°	47,5°	49,8°	54,6°	59°	63,5°	
2 tekrar	44,75°	46,16°	46,66°	47,83°	51°	54,66°	62,66°	
3 tekrar	40,2°	44,6°	44,5°	44,33°	45,5°	44,75°	51,33°	61,33°

Tablo 4. Soğuk plazma işleminin ardından 1 dakika boyunca suda bekletilen numunelerin farklı plazma tekrar sayıları sonrasında ortalama su temas açılarının zaman içerisindeki değişimi

(The variation of the average water contact angles over time after different plasma treatment numbers of the samples stored in the water for 1 minute after the cold plasma treatment)

	0.saat	4.saat	12.saat	24.saat	30.saat	36.saat	48.saat	60.saat	72.saat
1 tekrar	44°	43°	42,66°	45,16°	48,66°	49°	56°	61,33°	
2 tekrar	43°	43,4°	45,83°	48,16°	48,33°	48,66°	53,3°	63,66°	
3 tekrar	44°	42°	40,4°	43,83°	43,33°	46,33°	49,66°	51,75°	61,66°

Tablo 5. Soğuk plazma işleminin ardından 10 dakika boyunca suda bekletilen numunelerin farklı plazma tekrar sayıları sonrasında ortalama su temas açılarının zaman içerisindeki değişimi

(The variation of the average water contact angles over time after different plasma treatment numbers of the samples stored in the water for 10 minutes after the cold plasma treatment)

	0.saat	4.saat	12.saat	24.saat	30.saat	36.saat	48.saat	60.saat	72.saat	120.saat
1 tekrar	35°	35,66°	37,75°	39,5°	39,66°	40,33°	44,33°	44,25°	50,66°	62,33°
2 tekrar	39,33°	39°	39,6°	40,16°	42,33°	43°	48,75°	49,75°	50°	62°
3 tekrar	34,75°	35,83°	37,5°	38,66°	41,33°	44,66°	46,5°	45,75°	53,33°	61,66°

Tablo 6. Soğuk plazma işleminin ardından 60 dakika boyunca suda bekletilen numunelerin farklı plazma tekrar sayıları sonrasında ortalama su temas açılarının zaman içerisindeki değişimi

(The variation of the average water contact angles over time after different plasma treatment numbers of the samples stored in the water for 60 minutes after the cold plasma treatment)

	0.saat	4.saat	12.saat	24.saat	30.saat	36.saat	48.saat	60.saat	72.saat	120.saat
1 tekrar	29°	30°	31,8°	32,2°	37°	35,66°	43°	48°	54,66°	62°
2 tekrar	30°	33,2°	32,16°	33°	34,66°	38°	41,33°	46,25°	54,25°	62,75°
3 tekrar	30,75°	32,66°	33,83°	36,2°	40°	41,66°	42,66°	47,66°	54,33°	61,5°

işlem gören numuneler ilk 48 saatte, 10 ve 60 dakika suda bekletilip 1, 2 ve 3 tekrar ile plazma işlemi gören numunelerin tamamında ise ilk 60 saatte plazma ile elde edilen yüzey özellikleri büyük oranda korunmuştur.

Tablo 7’de soğuk plazma uygulamasının ardından 3 saat boyunca -20°C’de bekletilen, Tablo 8’de ise 3 saat boyunca 30°C’de bekletilen deney numunelerinin farklı plazma tekrar sayıları sonrasında ortalama su temas açısı değerlerinin zaman içerisindeki değişimi verilmiştir.

Deney sonuçlarına göre soğuk plazma uygulaması sonrası sıcaklığın yaşlanma ömrünü etkilediği tespit edilmiştir. Tablo 7’de görüldüğü üzere 3 saat boyunca -20°C’de bekletilen, 1, 2 ve 3 tekrar ile plazma işlemi gören numunelerin tamamı 72 saat sonra ilk haline geri dönerken Tablo 8’de ise 30°C’de bekletilen, 1 ve 2 tekrar ile plazma işlemi gören numunelerin 48 saat sonra, 3 tekrar ile işlem gören numunelerin ise 72 saat sonra ilk haline geri döndüğü görülmektedir. 30°C’de bekletilen ve 3 tekrar ile plazma işlemi gören numunelerin tıpkı -20°C’de bekletilen numunelerde olduğu gibi 72 saatlik bir yaşlanma ömrü sergilemesinin, artan plazma tekrar sayısı sayesinde yüzeyin ıslanabilirlik özelliğinin gelişmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu sonuçlar ele alındığında sıcaklığın yaşlanma ömrünü etkilediği, numunelerin daha yüksek sıcaklıklarda daha kısa yaşlanma ömrü, daha düşük sıcaklıklarda ise daha uzun yaşlanma ömrü ve daha iyi yüzey ıslanabilirlik özellikleri sergilediği tespit edilmiştir.

Tablo 9’da sıcak plazma uygulamasının ardından havada bekletilen; Tablo 10, Tablo 11 ve Tablo 12’de ise sırasıyla 1, 10 ve 60 dakika boyunca suda bekletilen deney numunelerinin farklı plazma tekrar sayıları sonrasında ortalama su temas açısı değerlerinin zaman içerisindeki değişimi verilmiştir.

Sıcak plazma uygulaması sonrası tıpkı soğuk plazma işleminde olduğu gibi havada bekletilen numunelerin, üç farklı süre boyunca suda bekletilen diğer deney gruplarındaki numunelere oranla daha çabuk yaşlandığı, su temas açılarının ilk durumuna dönüş sürelerinin daha kısa olduğu görülmüştür. Tablo 9’da belirtildiği üzere havada bekletilen, 1 ve 2 tekrar ile plazma işlemi gören numuneler 8 saat sonra, 3 tekrar plazma uygulanan numuneler 12 saat sonra ilk haline geri dönmüştür. Tablo 10’da 1 dakika boyunca suda bekletilen, 1 ve 2 tekrar ile plazma işlemi gören numunelerin 12 saat sonra, 3 tekrar ile plazma uygulanan numunelerin ise 24 saat sonra ilk haline geri döndüğü görülmektedir. Tablo 11’de verildiği üzere 10 dakika boyunca suda bekletilen ve 1 tekrar ile plazma işlemi gören numuneler 24 saat sonra, 2 ve 3 tekrar ile plazma uygulanan numuneler 30 saat sonra ilk haline geri dönmüştür. Tablo 12’de ise 60 dakika boyunca

suda bekletilen, 1, 2 ve 3 tekrar ile plazma işlemi gören numunelerin tamamının 36 saat sonra ilk haline geri döndüğü görülmektedir. Bu sonuçlar ele alındığında havada, 1 ve 10 dakika boyunca suda bekletilen numunelerin yaşlanma ömürleri için plazma tekrar sayısının bir faktör olduğu görülmüştür. 60 dakika boyunca suda bekletilen numunelerde ise plazma tekrar sayısının yaşlanma ömrünü etkilemediği görülmüştür. Ayrıca aynı plazma tekrar sayıları dikkate alındığında suda bekletilen numunelerin, havada bekletilen numunelere oranla işlem sonrası yüzey ıslanabilirlik özelliklerinin geliştiği görülmüştür. Sonuçlar incelendiğinde, suda bekletme süreleri arttıkça plazma işlemi sonrası daha düşük temas açısı ve daha yüksek yüzey ıslanabilirlik özellikleri de elde edilmiştir. Bunlara ek olarak aynı plazma tekrar sayıları dikkate alındığında numunelerin suda bekletme sürelerinin artmasıyla yaşlanma ömürlerinin de arttığı saptanmıştır.

Tablo 9. Sıcak plazma işleminin ardından havada bekletilen numunelerin farklı plazma tekrar sayıları sonrasında ortalama su temas açılarının zaman içerisindeki değişimi
(The variation of the average water contact angles over time after different plasma treatment numbers of the samples stored in the air after the hot plasma treatment)

	0.saat	4.saat	8.saat	12.saat
1 tekrar	44,5°	44°	61,66°	
2 tekrar	41,5°	42°	62°	
3 tekrar	33,25°	33,83°	47,33°	62°

Tablo 10. Sıcak plazma işleminin ardından 1 dakika boyunca suda bekletilen numunelerin farklı plazma tekrar sayıları sonrasında ortalama su temas açılarının zaman içerisindeki değişimi
(The variation of the average water contact angles over time after different plasma treatment numbers of the samples stored in the water for 1 minute after the hot plasma treatment)

	0.saat	4.saat	8.saat	12.saat	24.saat
1 tekrar	38,75°	40°	42°	62°	
2 tekrar	38,66°	41,25°	41,66°	61,66°	
3 tekrar	39°	40,25°	41°	41,5°	62,33°

Ayrıca deney sonuçları incelendiğinde, sıcak plazma uygulaması sonrası havada bekletilen, 1 ve 2 tekrar ile plazma işlemi gören numunelerin ilk 4 saatlik sürede plazma ile elde edilen yüzey özelliklerini büyük oranda koruduğu, 3 tekrar ile işlem gören numunelerde ise bu sürenin 8 saate çıktığı görülmüştür. 1 dakika suda bekletilen, 1 ve 2 tekrar ile plazma işlemi gören numuneler ilk 8 saatte, 3 tekrar ile işlem gören numuneler ilk 12 saatte, 10 dakika suda bekletilen, 1 ve 2 tekrar ile plazma işlemi gören numuneler ilk 12

Tablo 7. Soğuk plazma işleminin ardından 3 saat boyunca -20°C’de bekletilen numunelerin farklı plazma tekrar sayıları sonrasında ortalama su temas açılarının zaman içerisindeki değişimi

(The variation of the average water contact angles over time after different plasma treatment numbers of the samples stored at -20°C for 3 hours after the cold plasma treatment)

	0.saat	2.saat	6.saat	16.saat	32.saat	48.saat	72.saat
1 tekrar	35,2°	36,5°	40°	41,2°	41,66°	48,33°	62,33°
2 tekrar	34,25°	37°	38°	41,25°	43,33°	44,33°	62,33°
3 tekrar	33,5°	36,83°	36,4°	39,25°	40°	44,33°	61,66°

Tablo 8. Soğuk plazma işleminin ardından 3 saat boyunca 30°C’de bekletilen numunelerin farklı plazma tekrar sayıları sonrasında ortalama su temas açılarının zaman içerisindeki değişimi

(The variation of the average water contact angles over time after different plasma treatment numbers of the samples stored at 30°C for 3 hours after the cold plasma treatment)

	0.saat	2.saat	6.saat	16.saat	32.saat	48.saat	72.saat
1 tekrar	42,66°	44°	45,66°	48°	50,66°	62°	
2 tekrar	40°	40°	41,66°	44,66°	47,66°	61,66°	
3 tekrar	39,33°	41°	40,5°	42°	41,66°	43°	61,66°

Tablo 11. Sıcak plazma işleminin ardından 10 dakika boyunca suda bekletilen numunelerin farklı plazma tekrar sayıları sonrasında ortalama su temas açılarının zaman içerisindeki değişimi

(The variation of the average water contact angles over time after different plasma treatment numbers of the samples stored in the water for 10 minutes after the hot plasma treatment)

	0.saat	4.saat	8.saat	12.saat	24.saat	30.saat
1 tekrar	34,33°	36,66°	41°	49,33°	62°	
2 tekrar	35,5°	37°	40,25°	45°	50,66°	62°
3 tekrar	35,33°	38°	42°	46,33°	48,33°	62,33°

Tablo 12. Sıcak plazma işleminin ardından 60 dakika boyunca suda bekletilen numunelerin farklı plazma tekrar sayıları sonrasında ortalama su temas açılarının zaman içerisindeki değişimi

(The variation of the average water contact angles over time after different plasma treatment numbers of the samples stored in the water for 60 minutes after the hot plasma treatment)

	0.saat	4.saat	8.saat	12.saat	24.saat	30.saat	36.saat
1 tekrar	32°	35,25°	39,33°	42°	43,25°	51,33°	61,66°
2 tekrar	32°	35,66°	38,66°	41,33°	44,33°	52,66°	62,33°
3 tekrar	31,66°	34,66°	37,33°	42°	45°	47,33°	61,66°

saatte, 3 tekrar ile işlem gören numuneler ilk 24 saatte, 60 dakikada suda bekletilen, 1 ve 2 tekrar ile işlem gören numuneler ilk 24 saatte, 3 tekrar ile plazma uygulanan numunelerde ise ilk 30 saatte plazma ile elde edilen yüzey özellikleri büyük oranda korunmuştur.

Tablo 13'te sıcak plazma uygulamasının ardından 3 saat boyunca -20°C'de bekletilen, Tablo 14'te ise 3 saat boyunca 30°C'de bekletilen deney numunelerinin farklı plazma tekrar sayıları sonrasında ortalama su temas açılarının zaman içerisindeki değişimi verilmiştir.

Tablo 13. Sıcak plazma işleminin ardından 3 saat boyunca -20°C'de bekletilen numunelerin farklı plazma tekrar sayıları sonrasında ortalama su temas açılarının zaman içerisindeki değişimi
(The variation of the average water contact angles over time after different plasma treatment numbers of the samples stored at -20°C for 3 hours after the hot plasma treatment)

	0.saat	4.saat	8.saat	12.saat	18.saat
1 tekrar	38,5°	40,66°	44,33°	63,66°	
2 tekrar	39°	40,33°	44°	62,66°	
3 tekrar	39,66°	41°	42,33°	50°	62,33°

Tablo 14. Sıcak plazma işleminin ardından 3 saat boyunca 30°C'de bekletilen numunelerin farklı plazma tekrar sayıları sonrasında ortalama su temas açılarının zaman içerisindeki değişimi
(The variation of the average water contact angles over time after different plasma treatment numbers of the samples stored at 30°C for 3 hours after the hot plasma treatment)

	0.saat	4.saat	8.saat	12.saat
1 tekrar	45,66°	49°	62°	
2 tekrar	42,33°	47,33°	62,33°	
3 tekrar	39,33°	42,33°	48,66°	62°

Sıcak plazma uygulaması sonrası tıpkı soğuk plazma işleminde olduğu gibi sıcaklığın yaşlanma ömrünü etkilediği tespit edilmiştir. Tablo 13'te görüldüğü üzere 3 saat boyunca -20°C'de bekletilen, 1 ve 2 tekrar ile plazma işlemi gören numuneler 12 saat sonra, 3 tekrar ile plazma uygulanan numuneler de 18 saat sonra ilk haline geri dönmüştür. Tablo 14'te ise 30°C'de bekletilen, 1 ve 2 tekrar ile işlem gören numunelerin 8 saat sonra, 3 tekrar ile plazma işlemine tabi tutulan numunelerin ise 12 saat sonra ilk haline geri döndüğü görülmektedir. -20°C ve 30°C'de 3 tekrar ile işlem gören numunelerin kendi deney gruplarındaki diğer numunelere oranla daha uzun yaşlanma ömrüne sahip olması ise artan plazma tekrar sayısı sayesinde yüzeyin ıslanabilirlik özelliğinin gelişmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu veriler ışığında sıcaklığın, sıcak plazma sonrası yaşlanma ömrünü etkilediği, numunelerin daha yüksek

sıcaklıklarda daha kısa yaşlanma ömrü, daha düşük sıcaklıklarda ise daha uzun yaşlanma ömrü ve daha iyi yüzey ıslanabilirlik özellikleri sergilediği görülmüştür.

Tablo 15'te ise soğuk ve sıcak plazma uygulamasının ardından farklı bekletme ortamlarında bekletilen deney numunelerinin farklı plazma tekrar sayıları sonrasındaki yaşlanma süreleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Tablo 15. Soğuk ve sıcak plazma işleminin ardından farklı bekletme ortamlarında bekletilen deney numunelerinin farklı plazma tekrar sayıları sonrasındaki yaşlanma süreleri
(Ageing times after different plasma treatment numbers of test samples kept in different storage conditions after cold and hot plasma treatment)

Bekletme ortamı	Soğuk plazma işlemi sonrası yaşlanma süreleri 1/2/3 tekrar (saat)	Sıcak plazma işlemi sonrası yaşlanma süreleri 1/2/3 tekrar (saat)
Havada	48/48/60	8/8/12
Suda (1 dakika)	60/60/72	12/12/24
Suda (10 dakika)	120/120/120	24/30/30
Suda (60 dakika)	120/120/120	36/36/36
-20°C	72/72/72	12/12/18
30°C	48/48/72	8/8/12

Deney sonuçları incelendiğinde, uygulanan plazma tipinin galvaniz kaplamalı çelik malzemenin yaşlanma davranışını etkilediği görülmüştür. Sıcak plazma işlemi sonrası elde edilen yüzey özelliklerinin daha kısa sürede kaybolduğu ve malzemenin daha kısa bir yaşlanma ömrüne sahip olduğu, soğuk plazma uygulaması sonrası ise çok daha uzun süreler bu yüzey özelliklerinin korunduğu ve malzemenin daha uzun bir yaşlanma ömrüne sahip olmasından bu yöntemin daha etkili olduğu tespit edilmiştir.

Ayrıca elde edilen deney sonuçlarına göre 1 plazma tekrar sayısı dikkate alındığında, soğuk plazma ile işlem gören galvaniz kaplamalı çelik malzemelerin farklı bekletme koşulları altında farklı yaşlanma ömürleri gösterdiği anlaşılmıştır. Havada ve 30°C'de bekletilen numuneler 48 saat, suda 1 dakika bekletilen numuneler 60 saat, -20°C'de bekletilen numuneler 72 saat, suda 10 dakika ve 60 dakika bekletilen numuneler ise 120 saatlik yaşlanma ömrü vermiştir. 1 tekrar sayısı ile sıcak plazma işlemi gören galvaniz kaplamalı çelik malzemelerin de farklı bekletme koşulları altında gösterdiği yaşlanma ömürleri farklıdır. Havada ve 30°C'de bekletilen numuneler 8 saat, suda 1 dakika ve -20°C'de bekletilen numuneler 12 saat, suda 10 dakika bekletilen numuneler 24 saat ve suda 60 dakika bekletilen numuneler 36 saatlik yaşlanma ömrü vermiştir.

4. Sonuçların Değerlendirilmesi (Evaluation of Results)

Bu çalışmada, atmosferik basınçlı plazma uygulaması sonrası galvaniz kaplamalı çeliklerin yaşlanma davranışı ve yüzeyin işlem görmemiş ilk haline geri dönüşünü geciktirebilecek ortam koşulları araştırılmıştır. Yapılan detaylı çalışmanın ardından soğuk ve sıcak ABP uygulaması ile galvaniz kaplamalı çelik malzemelerin yüzey enerjisini arttırmann ve ıslanabilirlik özelliklerini geliştirebilmenin mümkün olduğu anlaşılmıştır. Ancak plazma uygulaması sonrası yüzeyin işlem görmemiş ilk haline geri dönme eğiliminde olmasından dolayı elde edilen plazma kaynaklı değişikliklerin ne kadar süre ile korunduğunun tespitinin yapılabilmesi önem arz etmektedir. Bu çalışmada galvaniz kaplamalı çelik malzemenin plazma uygulaması sonrası bekletme koşullarının yaşlanma davranışına olan etkileri, malzemenin hava, su ve farklı sıcaklıklarda bekletilmesi ile araştırılmıştır. Sonuçlar, yaşlanmanın yüzeylere uygulanan plazma tipinden, numunelerin bekletildiği ortam ve sıcaklıktan büyük ölçüde etkilendiğini, malzemenin düşük sıcaklıkta ve belli bir süre boyunca suda bekletilmesinin yaşlanma ömrünü uzatma konusunda etkili olduğunu göstermektedir. Bu çalışmada sunulmuş olan metod ile farklı malzemeler ve farklı bekletme ortamları için deneyler geliştirilebilir.

Teşekkür (Acknowledgement)

Plazma uygulama cihazları için FCB Ar-Ge Ltd. Şti. firmasına teşekkür ederiz.

Kaynaklar (References)

- Hirsh M.N., Oskam H.J., Gaseous Electronics, Volume I, Academic Press, A.B.D., 1978.
- Shishoo R., Plasma technologies for textiles, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England, 2007.
- Kim J.S., Kim Y.K., Lee K.H., Effects of atmospheric plasma treatment on the interfacial characteristics of ethylene-vinyl acetate/polyurethane composites, *J. Colloid Interface Sci.*, 271 (1), 187-191, 2004.
- Park S.J., Kim B.J., Influence of oxygen plasma treatment on hydrogen chloride removal of activated carbon fibers, *J. Colloid Interface Sci.*, 275 (2), 590-595, 2004.
- Lynch J.B., Spence P.D., Baker D.E., Postlethwaite T.A., Atmospheric pressure plasma treatment of polyethylene via a pulse dielectric barrier discharge: Comparison using various gas compositions versus corona discharge in air, *J. Appl. Polym. Sci.*, 71 (2), 319-331, 1999.
- Shenton M.J., Stevens G.C., Wright N.P., Duan X., Chemical-surface modification of polymers using atmospheric pressure nonequilibrium plasmas and comparisons with vacuum plasmas, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 40 (1), 95-109, 2002.
- Dalli E., Atmosferik basınç soğuk plazma jetler, Master Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2013.
- Boudou J.P., Paredes J.I., Cuesta A., Martinez-Alonso A., Tascon J.M.D., Oxygen plasma modification of pitch-based isotropic carbon fibres, *Carbon*, 41 (1), 41-56, 2003.
- Øiseth S.K., Krozer A., Kasemo B., Lausmaa J., Surface modification of spin-coated high-density polyethylene films by argon and oxygen glow discharge plasma treatments, *Appl. Surf. Sci.*, 202 (1-2), 92-103, 2002.
- Sorrentino L., Carrino L., Influence of process parameters of oxygen cold plasma treatment on wettability ageing time of 2024 aluminium alloy, *Int. J. Adhes. Adhes.*, 29 (2), 136-143, 2009.
- Dominguez-Lopez I., Dominguez-Diaz M., Garcia-Garcia A.L., Barceinas-Sanchez J.D.O., Martinez H., Effect of atmospheric plasma treatment on the wettability of UHMWPE, *Mater. Lett.*, 285, 129159, 2021.
- Mendez-Linan J.I., Ortiz-Ortega E., Jimenez-Moreno M.F., Mendivil-Palma M.I., Martinez-Guerra E., Aguirre-Tostado F.S., Martinez-Chapa S.O., Hosseini S., Madou M.J., Aging effect of plasma-treated carbon surfaces: An overlooked phenomenon, *Carbon*, 169, 32-44, 2020.
- Che C., Dashtbozorg B., Li X., Dong H., Jenkins M., Effect of uplasma modification on the wettability and the ageing behaviour of glass fibre reinforced polyamide 6 (GFPA6), *Materials*, 14 (24), 7721, 2021.
- Zhang C., Wang L., Yu M., Qu L., Men Y., Zhang X., Surface processing and ageing behavior of silk fabrics treated with atmospheric-pressure plasma for pigment-based ink-jet printing, *Appl. Surf. Sci.*, 434, 198-203, 2018.
- Dominguez-Diaz M., Escorcía-García J., Martínez H., Influence of the crystalline structure stability in the wettability of poly- β -hydroxybutyrate:polyethylene glycol 6000 fiber mats treated by atmospheric-pressure plasma, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 447, 84-91, 2019.
- Zolek-Tryznowska Z., Prica M., Pavlovic Z., Cveticanin L., The influence of aging on surface free energy of corona treated packaging films, *Polym. Test.*, 89, 106629, 2020.
- Demina T.S., Piskarev M.S., Shpichka A.I., Gilman A.B., Timashev P.S., Wettability and aging of polylactide films as a function of AC-discharge plasma treatment conditions, *J. Phys. Conf. Ser.*, 1492, 012001, 2020.
- Izdebska-Podsiadly J., Dörsam E., Effects of argon low temperature plasma on PLA film surface and aging behaviors, *Vacuum*, 145, 278-284, 2017.
- Aziz G., Thukkaram M., De Geyter N., Morent R., Plasma parameters effects on the properties, aging and stability behaviors of allylamine plasma coated ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) films, *Appl. Surf. Sci.*, 409, 381-395, 2017.
- Thompson R., Austin D., Wang C., Neville A., Lin L., Low-frequency plasma activation of nylon 6, *Appl. Surf. Sci.*, 544, 148929, 2021.
- Jorda-Vilaplana A., Sanchez-Nacher L., Garcia-Sanoguera D., Carbonell A., Ferri J.M., Effects of aging on the adhesive properties of poly(lactic acid) by atmospheric air plasma treatment, *J. Appl. Polym. Sci.*, 133 (11), 43040, 2016.
- Kim M.C., Yang S.H., Boo J.H., Han J.G., Surface treatment of metals using an atmospheric pressure plasma jet and their surface characteristics, *Surf. Coat. Technol.*, 174-175, 839-844, 2003.
- Kurtuldu F., Altuncu E., Surface Wettability Properties of 304 Stainless Steel Treated by Atmospheric-Pressure Plasma System, 4th Innovative Symposium on Innovative Technologies in Engineering and Science, Antalya-Türkiye, 1350-1358, 3-5 Kasım, 2016.
- Morent R., De Geyter N., Leys C., Gengembre L., Payen E., Study of the ageing behaviour of polymer films treated with a dielectric barrier discharge in air, helium and argon at medium pressure, *Surf. Coat. Technol.*, 201 (18), 7847-7854, 2007.
- Kim M.C., Song D.K., Shin H.S., Baeg S.H., Kim G.S., Boo J.H., Han J.G., Yang S.H., Surface modification for hydrophilic property of stainless steel treated by atmospheric-pressure plasma jet, *Surf. Coat. Technol.*, 171 (1-3), 312-316, 2003.
- Liu X., Chen F., Huang S., Yang X., Lu Y., Zhou W., Xu W., Characteristic and application study of cold atmospheric-pressure nitrogen plasma jet, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 43 (6), 1959-1968, 2015.
- Pykönen M., Sundqvist H., Kaukonen O.V., Tuominen M., Lahti J., Fardim P., Toivakka M., Ageing effect in atmospheric plasma activation of paper substrates, *Surf. Coat. Technol.*, 202 (16), 3777-3786, 2008.
- Carrino L., Polini W., Sorrentino L., Ageing time of wettability on polypropylene surfaces processed by cold plasma, *J. Mater. Process. Technol.*, 153-154, 519-525, 2004.
- Prisyazhnyi V., Atmospheric pressure plasma treatment and following aging effect of chromium surfaces, *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, 3 (2), 138-145, 2013.
- Tang S., Kwon O.J., Lu N., Choi H.S., Surface free energy changes of stainless steel after one atmospheric pressure plasma treatment, *Korean J. Chem. Eng.*, 21 (6), 1218-1223, 2004.
- Van Deynse A., Cools P., Leys C., Morent R., De Geyter N., Surface modification of polyethylene in an argon atmospheric pressure plasma jet, *Surf. Coat. Technol.*, 276, 384-390, 2015.
- Bodas D., Khan-Malek C., Hydrophilization and hydrophobic recovery of PDMS by oxygen plasma and chemical treatment - An SEM investigation, *Sens. Actuators, B*, 123 (1), 368-373, 2007.
- Relyon Plasma. Products. <https://www.relyon-plasma.com/products/?lang=en>. Erişim tarihi Eylül 23, 2022.
- Aydar A.Y., Bağdathoğlu N., Yemeklik yağların yüzey gerilimi ve temas açılarının belirlenmesinde uygulanan yöntemler, *Academic Food Journal*, 12 (1), 108-114, 2014.
- Aydar A.Y., Rodriguez-Martinez V., Farkas B.E., Determination and modeling of contact angle of canola oil and olive oil on a PTFE surface at elevated temperatures using air or steam as surrounding media, *LWT Food Sci. Technol.*, 65 (5), 304-310, 2016.
- Adamson A.W., *The Physical Chemistry of Surfaces*, 5th Edition, Wiley Interscience, New York, A.B.D., 1990.