



**MALZEMELERİN SERBEST YÜZEY ENERJİSİ  
HESAPLAMALARINDA TEMAS AÇISI ÖLÇÜM  
SIVILARININ ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hüseyin ŞEN

DANIŞMAN

Prof. Dr. Bahri ERSOY

MADEN MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

Şubat 2022

**AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**MALZEMELERİN SERBEST YÜZEY ENERJİSİ**  
**HESAPLAMALARINDA TEMAS AÇISI ÖLÇÜM SIVILARININ**  
**ETKİSİ**

**Hüseyin ŞEN**

**DANIŞMAN**

**Prof. Dr. Bahri ERSOY**

**MADEN MÜHENDİSLİĞİ**  
**ANABİLİM DALI**

**Şubat 2022**

## TEZ ONAY SAYFASI

Hüseyin ŞEN tarafından hazırlanan “Malzemelerin Serbest Yüzey Enerjisi Hesaplamalarında Temas Açısı Ölçüm Sıvılarının Etkisi” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 15/02/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Maden Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Danışman** : Prof. Dr. Bahri ERSOY

**Başkan** : Prof. Dr. Selçuk SAMANLI  
Uşak Üniversitesi-Mühendislik Fakültesi

**Üye** : Prof. Dr. Bahri ERSOY  
Afyon Kocatepe Üniversitesi-Mühendislik Fakültesi

**Üye** : Prof. Dr. Atilla EVCİN  
Afyon Kocatepe Üniversitesi-Mühendislik Fakültesi

Afyon Kocatepe Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun  
...../...../..... tarih ve  
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. İbrahim EROL  
Enstitü Müdürü

**BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI**  
**Afyon Kocatepe Üniversitesi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;**

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

**beyan ederim.**

**15.02.2022**

**Hüseyin ŞEN**

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### MALZEMELERİN SERBEST YÜZEY ENERJİSİ HESAPLAMALARINDA TEMAS AÇISI ÖLÇÜM SIVILARININ ETKİSİ

Hüseyin ŞEN

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

**Danışman:** Prof. Dr. Bahri ERSOY

Bu tez çalışmasında malzemelerin, sıvı damlası temas açısı ( $\theta$ ) ölçümü verilerine dayalı olarak serbest yüzey enerjilerinin (*veya yüzey enerjilerinin*) (SYE) hesaplanmasında, kullanılan temas açısı ölçüm sıvısı türünün/çeşidinin etkisi detaylı olarak incelenmiştir. Çalışmalarda düz yüzeyli farklı tür malzemeler kullanılmıştır. Bunlar: seramik malzemeleri temsilen cam, metalik malzemeleri temsilen alüminyum ile titanyum ve polimer malzemeleri temsilen ise polimetilmetakrilat (PMMA), polikarbonat (PC) ve politetrafloretillen (PTFE)'dir. Damla yayılım yöntemiyle gerçekleştirilen temas açısı ölçümlerinde kullanılan polar karakterli sıvılar su, gliserol, formamit ve etilen glikol iken, apolar karakterli sıvılar ise diiodometan, bromonaftalin, dodekan, dekan, oktan, heptan ve hekzan'dır. Her bir malzemenin SYE hesaplamaları için beş farklı yöntem kullanılmış olup, bunlar: Asit-Baz (veya Van Oss-Chaudhury-Good) Yöntemi, Hal Denklemi (veya Neumann) Yöntemi, OWRK-Fowkes (*OWRK: Owens-Wendt-Rabel-Kaelble*) Yöntemi, Wu Yöntemi ve Zisman Yöntemi'dir. Daha sonra, Hal Denklemi Yöntemi için tekli, OWRK-Fowkes ve Wu Yöntemleri için ikili, Asit-Baz Yöntemi için üçlü ve Zisman Yöntemi için ise beşli sıvı grupları belirlenmiştir. Örneğin, Asit-Baz yönteminde iki polar ve bir apolar sıvı kullanılarak oluşturulan 10 farklı üçlü sıvı grupları şunlardır; S-EG-B, S-EG-D, S-F-B, S-F-D, S-GL-D, S-GL-B, EG-GL-D, EG-F-B, S-F-HEK, S-EG-HEK, S-EG-HEP [*S: Su; EG: Etilen glikol; B: Boromonaftalin; D: Diiodometan(veya*

*Metileniodid*); *F: Formamit, GL: Gliserol; HEK: Hekzan, HEP: Heptan*]. Daha sonra ise kullanılan malzemelerin her sıvı grubu ile hesaplanan SYE değerleri, bu sıvı gruplarına göre ortalama SYE değeri ve standart sapmaları (SS) kıyaslanarak yorumlanmıştır. Ayrıca malzemelerin yüzey pürüzlülüğü ile ortalama SYE standart sapmaları arasındaki ilişki irdelenmiştir. Elde edilen sonuçlardan en önemli ikisi şunlardır: (i) Malzemelerin temas açısı verilerine dayalı belirlenen serbest yüzey enerjileri, kullanılan ölçüm/test sıvılarıyla doğrudan ilişkilidir ve test sıvılarının değişmesi SYE değerini kesinlikle ve ciddi oranda etkileyebilmektedir/ değiştirebilmektedir, (ii) malzemelerin yüzey pürüzlüğü ile SYE değerleri arasında mantıklı bir ilişki kurulamamıştır.

**2022, xvi + 145 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Serbest yüzey enerjisi, Temas açısı, Pürüzlülük, Cam, Polimer, Metal

## ABSTRACT

M.Sc Thesis

### EFFECT OF CONTACT ANGLE MEASUREMENT LIQUIDS ON THE CALCULATIONS OF THE SURFACE FREE ENERGY OF MATERIALS

Hüseyin ŞEN

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Mining Engineering

**Supervisor:** Prof. Dr. Bahri ERSOY

In this thesis, the effect of the type of contact angle measuring liquids used on the calculation of the surface free energies (*or surface energies*) (SFE) of materials based on the liquid drop contact angle ( $\theta$ ) measurement data was investigated in detail. Different types of materials with flat surfaces were used in the studies. These are glass to represent ceramic materials, aluminium and titanium to represent metallic materials, and polymethyl methacrylate (PMMA), polycarbonate (PC) and polytetrafluorethylene (PTFE) to represent polymer materials. While the polar liquids used in the contact angle measurements performed by the drop sessile method are water, glycerol, formamide and ethylene glycol, the nonpolar liquids are diiodomethane, bromonaphthalene, dodecane, decane, octane, heptane and hexane. Five different methods were used for surface free energy calculations for each material, these are: Acid-Base (or Van Oss-Chaudhury-Good) Method, Equation of State (or Neumann) Method, OWRK-Fowkes (OWRK: Owens-Wendt-Rabel-Kaelble) Method, Wu Method and Zisman Method. Then, single liquid groups were determined for Equation of State Method, double liquid groups for OWRK-Fowkes and Wu Methods, triple liquid groups for Acid-Base Method and quintuple liquid groups for Zisman Method. For example, in the Acid-Base method, 10 different triple liquid groups formed by using two polar and one nonpolar liquids are as follows: W-EG-B, W-EG-D, W-F-B, W-F-D, W-GL-D, W-GL-B, EG-GL-D, EG-F-B, W-F-HEG, W-EG-HEG, W-EG-HEP [*W: Water; EG: Ethylene glycol; B:*

*Boromonaphthalene; D: Diiodometane(or methylene iodide); F:Formamide, GL: Glycerol; HEK: Hezane, HEP: Heptane].* Afterwards, the SFE values calculated with each liquid group of the materials used were interpreted by comparing the mean SFE value and standard deviations (SD) according to these liquid groups. In addition, the relationship between the surface roughness of the materials and the FYE energy has been examined. The most important two results obtained from this study are: (i) The free surface energies determined based on the contact angle data of the materials are directly related to the measurement/test fluids used, and the change in the test fluids can definitely and seriously affect/change the SFE value, (ii) the surface roughness of the materials and the average SFE standard deviation no logical relationship could be established between the values.

**2022, xvi + 145 pages**

**Keywords:** Surface free energy, Contact angle, Roughness, Glass, Polymer, Metal.

## TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının her aŐamasında ve her zaman vermiŐ olduğu b0y0k destek ve katkılarında dolayı değerli hocam Prof. Dr. Bahri ERSOY'a, temas açısı 0l0m cihazının kullanımında ve deneysel çalıŐmaların y0r0t0lmesinde yardımcı olan Dr. 0Đr. 0yesi Hakan ÇİFTÇİ'ye, malzemelerin temininde yardımcı olan AK0-M0h.Fak. Malzeme Bilimi ve M0h. B0l0m BaŐkanı Prof. Dr. Atilla EVCİN'e, malzemelerin y0zey p0r0zl0l0klerinin 0l0lmesinde yardımcı olan ArŐ. G0r. Mustafa G0RSOY'a ve AK0-Teknoloji Fak. Makine M0h. B0l0m0 0Đretim 0yesi Prof. Dr. Kubilay ASLANTAŐ'a çok teŐekk0r ederim.

Ayrıca, hayat boyu maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen değerli aileme teŐekk0r ederim.

H0seyin ŞEN  
AFYONKARAHİSAR, 2022

## İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	iii
TEŞEKKÜR .....	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ .....	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ .....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xv
1. GİRİŞ .....	1
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ .....	7
2.1 Temas Açısı.....	7
2.1.1 Temas Açısı ve Young Denklemi .....	7
2.1.2 Temas Açısı Histerizisi .....	10
2.1.3 Katı Malzemelerin Sıvı Damlaları ile Yaptığı Temas Açılarna Etki Eden Faktörler .....	11
2.1.3.1 Ölçülen Katı Malzemeye Bağlı Faktörler .....	11
2.1.3.2 Ölçüm Şartlarına Bağlı Faktörler .....	17
2.1.4 Düz Yüzeyle Katı Malzemeler Üzerinde Temas Açısı Ölçüm Yöntemleri ..	19
2.1.4.1 Damla Yayınım Yöntemi (Sessile Drop Method).....	20
2.1.4.2 Hava Kabarcığı Tutturma Yöntemi (Captive Bubble Techniques)...	21
2.1.4.3 Wilhelmy Plaka Yöntemi.....	21
2.1.5. Toz Numuneler Üzerinde Temas Açısı Ölçüm Yöntemleri .....	22
2.2 Katıların Serbest Yüzey Enerjisi .....	24
2.2.1 Yüzey, Arayüzey ve Serbest Yüzey Enerjisi Tanımı .....	24
2.2.2 Katıların Serbest Yüzey Enerjisi (SYE) Hesaplama Yöntemleri .....	25
2.2.3 Katıların Serbest Yüzey Enerjisinin Teorik Olarak Hesaplanması .....	25
2.2.4 Katıların Serbest Yüzey Enerjisinin Bazı Deneysel Verilerle Dolaylı olarak Hesaplanması.....	27
2.2.5 Damlatma Temas Açısı Verilerine Bağlı SYE Hesaplama Yöntemleri.....	27

2.2.5.1 Asit-Baz Yöntemi (Van Oss-Chaudhury-Good (OCG) Metodu) .....	27
2.2.5.2 Hal Denklemi (Equation of State Yöntemi veya Neumann Metodu) .....	29
2.2.5.3 OWRK-Fowkes Yöntemi (Geometrik Ortalama Metodu) .....	30
2.2.5.4 Wu Yöntemi (Harmonik Ortalama Metodu) .....	31
2.2.5.5 Zisman Metodu (Kritik Yüzey Gerilimi Metodu).....	32
2.2.6 Diğer Yöntemler .....	33
3. MATERYAL ve METOT .....	35
3.1. Kullanılan Düz Yüzeyle Katı Malzemeler (Cam, Polimer, Metal).....	35
3.2. Temas Açısı Ölçümlerinde Kullanılan Sıvılar .....	36
3.3. Yüzey Pürüzlülüğü Ölçümü .....	39
3.4. Damla Yayınım (Sessile Drop) Yöntemiyle Temas Açısı Ölçümü.....	46
3.5. Malzemelerin Serbest Yüzey Enerjilerinin Hesaplanması .....	48
4. BULGULAR ve TARTIŞMA .....	53
4.1 Malzemelerin Yüzey Özelliklerinin Karakterizasyonu (Pürüzlülük ve Hidrofobisite/Hidrofilisite) .....	53
4.1.1 Malzemelerin Yüzey Pürüzlülüğü Bakımından Kıyaslanması.....	53
4.1.2 Malzemelerin Yüzey Hidrofobik/Hidrofilik Karakteri Bakımından Kıyaslanması .....	54
4.1.2.1 Polar Sıvılar ile Ölçülen Temas Açıları .....	54
4.1.2.2 Apolar Sıvılar ile Ölçülen Temas Açıları .....	63
4.1.2.3 Her Bir Sıvının Malzeme Yüzeyindeki Temas Açısının Zamana Bağlı Değişimi.....	67
4.2 Malzemelerin Serbest Yüzey Enerjisi (SYE) Hesaplamalarında Temas Açısı Ölçüm Sıvılarının Etkisi .....	73
4.2.1 Camın SYE Hesaplamalarında Temas Açısı Ölçüm Sıvılarının Etkisi.....	73
4.2.2 Metal Malzemelerin SYE Hesaplamalarında Temas Açısı Ölçüm Sıvılarının Etkisi .....	80
4.2.3 Polimer Malzemelerin SYE Hesaplamalarında Temas Açısı Ölçüm Sıvılarının Etkisi .....	93
4.3 Temas Açısı Ölçüm Sıvılarının SYE Hesaplamalarındaki Etkisinin Malzeme Türüne (Cam, Polimer ve Metal) Göre Kıyaslanması .....	113

4.3.1 Asit-Baz Yöntemi (Van Oss-Chaudhury-Good (OCG) Metodu) ile Hesaplanan Serbest Yüzey Enerji Değerlerinde, Kullanılan Sıvı Gruplarının Etkisinin Malzeme Türüne Göre Kıyaslanması .....	113
4.3.2 Hal Denklemi (Equation of State Yöntemi veya Neumann Metodu) ile Hesaplanan Serbest Yüzey Enerji Değerlerinde, Kullanılan Sıvı Gruplarının Etkisinin Malzeme Türüne Göre Kıyaslanması .....	114
4.3.3 Owrk-fowkes Yöntemi (Geometrik Ortalama Metodu) ile Hesaplanan Serbest Yüzey Enerji Değerlerinde, Kullanılan Sıvı Gruplarının Etkisinin Malzeme Türüne Göre Kıyaslanması .....	115
4.3.4 Wu Yöntemi (Harmonik Ortalama Metodu) ile Hesaplanan Serbest Yüzey Enerji Değerlerinde, Kullanılan Sıvı Gruplarının Etkisinin Malzeme Türüne Göre Kıyaslanması.....	116
4.3.5 Zisman Metodu (Kritik Yüzey Gerilimi Metodu) ile Hesaplanan Serbest Yüzey Enerji Değerlerinde, Kullanılan Sıvı Gruplarının Etkisinin Malzeme Türüne Göre Kıyaslanması.....	117
5. SONUÇLAR.....	119
6. KAYNAKLAR .....	125
ÖZGEÇMİŞ.....	<b>Hata! Yer işareti tanımlanmamış.</b>
EKLER.....	131

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

### Simgeler

$\gamma_{SV} (= \gamma_S)$	Katı-hava arayüzey enerjisi (= Katının serbest yüzey enerjisi, SYE) [ $\text{mJ}/\text{m}^2$ ]
$\gamma_{SL}$	Katı-sıvı arayüzey enerjisi [ $\text{mJ}/\text{m}^2$ ]
$\gamma_{LV} (= \gamma_L)$	Sıvı-hava arayüzey gerilimi (= Sıvının yüzey gerilimi/enerjisi) [ $\text{mN}/\text{m} = \text{mJ}/\text{m}^2$ ]
$\gamma_S^d (= \gamma_{SV}^d)$	Katının disperse SYE bileşeni [ $\text{mJ}/\text{m}^2$ ]
$\gamma_S^p (= \gamma_{SV}^p)$	Katının polar SYE bileşeni [ $\text{mJ}/\text{m}^2$ ]
$\gamma_L^d (= \gamma_{LV}^d)$	Sıvının disperse SYE bileşeni [ $\text{mJ}/\text{m}^2$ ]
$\gamma_L^p (= \gamma_{LV}^p)$	Sıvının polar SYE bileşeni [ $\text{mJ}/\text{m}^2$ ]
$\gamma_S^{LW}$	Katının dispersiyon, dipolar ve indüksiyon etkileşimlerini içeren Lifshitz-Van der Waals SYE bileşeni [ $\text{mJ}/\text{m}^2$ ]
$\gamma_S^{AB}$	Katının elektron alma ve elektron verme etkileşimlerini içeren asit-baz SYE bileşeni [ $\text{mJ}/\text{m}^2$ ]
$\gamma_L^{LW}$	Sıvının dispersiyon, dipolar ve indüksiyon etkileşimlerini içeren Lifshitz-Van der Waals SYE bileşeni [ $\text{mJ}/\text{m}^2$ ]
$\gamma_L^{AB}$	Sıvının elektron alma ve elektron verme etkileşimlerini içeren asit-baz SYE bileşeni [ $\text{mJ}/\text{m}^2$ ]
$\gamma_S^+$	Katının elektron alma (e-acceptor) etkileşimlerini içeren SYE bileşeni [ $\text{mJ}/\text{m}^2$ ]
$\gamma_S^-$	Katının elektron verme (e-donor) etkileşimlerini içeren SYE bileşeni [ $\text{mJ}/\text{m}^2$ ]
$\gamma_L^+$	Sıvının elektron alma etkileşimlerini içeren SYE bileşeni [ $\text{mJ}/\text{m}^2$ ]
$\gamma_L^-$	Sıvının elektron verme etkileşimlerini içeren SYE bileşeni [ $\text{mJ}/\text{m}^2$ ]
$\theta (= \theta_y)$	Temas açısı (=denge temas açısı = young temas açısı) [ $^\circ$ ]
$\theta_A$	Artan temas açısı [ $^\circ$ ]
$\theta_R$	Azalan temas açısı [ $^\circ$ ]
MPa	Megapaskal
P	Basınç
dk	Dakika
sn	Saniye
g	Gram
$^\circ\text{C}$	Santigrat derece
$\text{mJ}/\text{m}^2$	miliJoule/metrekare
$\mu\text{m}$	Mikrometre
nm	Nanometre
Sa	Alan taramasına dayalı ölçülen yüzey pürüzlülüğü [ $\mu\text{m}$ ] not: nanovea hs1000 cihazı ile ölçülen yüzey pürüzlülüğü
Ra	Roughness (not: mitutoyo sj200 cihazı ile ölçülen doğrusal hat taramasına dayalı ortalama yüzey pürüzlülüğü) [ $\mu\text{m}$ ]

### **Simgeler (Devam)**

---

$C_3H_8O_3$	Gliserol
$HCONH_2$	Formamit
$C_2H_6O_2$	Etilen glikol
$CH_2I_2$	Diiodometan (Metilen iodid)
$C_{10}H_7Br$	Bromonaftelin
$C_{12}H_{26}$	Dodekan
$C_{10}H_{22}$	Dekan
$C_8H_{18}$	Oktan
$C_7H_{16}$	Heptan
$C_6H_{14}$	Hekzan

### **Kısaltmalar**

---

B	Bromonaftalin
D	Diiodometan
DEK	Dekan
DODEK	Dodekan
EG	Etilen glikol
GL	Gliserol
HEK	Hekzan
HEP	Heptan
OKT	Oktan
OWRK	Owens–Wendt–Rabel–Kaelble
PC	Polikarbonat
PMMA	Polimetilmetakrilat
PTFE	Politetrafloroetilen
S	Su
SS	Standart sapma
SYE	Serbest yüzey enerjisi
TA	Temas açısı
Ti-Al-V	Titanyum-Alüminyum-Vanadyum

---

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

- Şekil 1.1** Katı yüzeylerinde çıplak gözle görülmeyen nispeten yüksek enerjili bölgeler (kenar, köşe, oyuk vb.) (Adamson ve Gast 1997). ..... 2
- Şekil 1.2** Bir katının yüzeyindeki dengelenmemiş atomların yol açtığı serbest yüzey enerjisi (Ersoy 2021). ..... 2
- Şekil 2.1** Katı malzeme üzerindeki sıvı damlasının katı-sıvı-hava üçlü temas noktasında katı-hava, katı-sıvı ve sıvı-hava arayüzey enerjilerine/gerilimlerine bağlı olarak oluşan denge temas açısı (Erbil 2006). ..... 8
- Şekil 2.2** Artan temas açısı (A) ve azalan temas açısı (B)'nin anlık olarak gösterimi. .. 10
- Şekil 2.3** Pürüzlü bir yüzey üzerine bir sıvı damlasının iki farklı senaryosu, (A) sıvının oluğa nüfuz etmesi ve Wenzel'in ifadesi, gerçek temas açısını yüzey pürüzlülüğü ve görünen temas açısı ile ilişkilendirilir. (B) sıvı, oluğun içindeki hava hapsinden dolayı oluğa nüfuz etmez ve gerçek temas açısını pürüz ve hava cebinin alansal fraksiyonları ve görünen temas açısı ile ilişkilendirilir (Alghunaim vd. 2015)..... 12
- Şekil 2.4** Farklı temas açılara sahip kabarcık ve cam boncuklar arasındaki ayrılma kuvvetine yüzey pürüzlülüğünün etki mekanizmasının şematik görünümü ( $\theta_{ap}$ : görünen temas açısı) (Xing vd. 2020)..... 13
- Şekil 2.5** Kirlenmiş yüzey ve temiz yüzey arasındaki temas açısı farkı (Ersoy 2021)... 14
- Şekil 2.6** Bir kopolimerin [PDMMLA: Poly ((R, S)-3,3 dimethylmalic acid)] kimyasal yapısındaki farklılık (heterojenlik) ve sırasıyla karboksilik asit ve heksilik gruplara karşılık gelen kırmızı ve mavi zincirlerle temsil edilen hidrofilik ve hidrofobik kısımlarla zincir konfigürasyonunun şematik gösterimi (Belibel vd. 2016)..... 15
- Şekil 2.7** Eğik bir katı panel üzerindeki bir sıvı damlasının şematik görünümü (Pogorzelski vd. 2011)..... 16
- Şekil 2.8** Taban yüzeyinin farklı eğimlerinin etkisini gösteren üç boyutlu kavisli yüzeyler üzerindeki su damlaları (Guilizzoni 2011). ..... 16
- Şekil 2.9** Çeşitli basınçlarda ve sıcaklıklarda bir yüzeyindeki bir su damlasının sıcaklığa bağlı görünümünü gösteren resimler (Song vd. 2019). ..... 18
- Şekil 2.10** Aşınma döngüsünden sonra yapışan su damlacık hacmi ve temas açısı (Jing vd. 2021). ..... 19
- Şekil 2.11** (A) Sıvı damlası yayınımlı yöntemiyle temas açısı ölçümü yapılan ve bu tez çalışmasında da kullanılan temas açısı ölçüm cihazı (KSV Attension ThetaLite TL 101 Optical Tensiometer) (Arsoy 2014). ve (B) Su damlasının epoksi esaslı polimer bir malzemede bu cihazla ölçülen temas açısı. .... 20

<b>Şekil 2.12</b> Hava kabarcığı tutturma (captive bubble) metodu ile temas açısı ölçümü şematik gösterimi (Erbil 2006). .....	21
<b>Şekil 2.13</b> Wilhelmy plaka yöntemi şematik gösterimi. ....	22
<b>Şekil 2.14</b> Bir sıvı damlacık ile katı bir yüzey arasında oluşan temas açısının şematik gösterimi. (Cos $\theta$ , sıvı L molekülleri (yatay oklar) ile sıvı L ve katı S (dikey oklar) arasındaki yapışma arasındaki denge bir ölçüsüdür.) (Apoler enerjiler katı yatay veya dikey çizgiler ve oklarla gösterilir; polar (Lewis-asit bazı) enerjiler kesikli yatay veya dikey çizgiler ve oklarla gösterilmiştir) (Yıldırım 2001). ....	28
<b>Şekil 2.15</b> Zisman grafiği ve buna bağlı katının kritik yüzey enerjisinin/geriliminin ( $\gamma_c$ ) belirlenmesi. ....	33
<b>Şekil 3.1</b> Deneilerde kullanılan düz yüzeyli katı malzemeler. ....	35
<b>Şekil 3.2</b> Çalışmada kullanılan polar/apolar ölçüm sıvılarının ölçüm öncesi falcon tüplerindeki görünümü. ....	38
<b>Şekil 3.3</b> Çalışmada kullanılan polar/apolar ölçüm sıvıları. ....	38
<b>Şekil 3.4</b> Mitutoyo sj-210 yüzey pürüzlülüğü ölçüm cihazı. ....	39
<b>Şekil 3.5</b> Nanovea hs1000 yüzey pürüzlülüğü ölçüm cihazı. ....	40
<b>Şekil 3.6</b> Camın nanovea hs1000 cihazı ile ölçülen yüzey pürüzlülüğü.....	41
<b>Şekil 3.7</b> Alüminyumun nanovea hs1000 cihazı ile ölçülen yüzey pürüzlülüğü. ....	42
<b>Şekil 3.8</b> Titanyumun nanovea hs1000 cihazı ile ölçülen yüzey pürüzlülüğü. ....	43
<b>Şekil 3.9</b> Polikarbonatın nanovea hs1000 cihazı ile ölçülen yüzey pürüzlülüğü. ....	44
<b>Şekil 4.1</b> Malzemelerin Mitutoyo sj210 (A) ve yüksek hassasiyetli Nanovea hs1000 (B) cihazları ile ölçülen yüzey pürüzlülük değerleri. ....	53
<b>Şekil 4.2</b> Malzemelerin polar sıvıların ile ölçülen temas açısı değerleri. ....	55
<b>Şekil 4.3</b> Malzemelerin su damlası ile temas açılarını gösteren fotoğraf görüntüleri. ...	56
<b>Şekil 4.4</b> Apolar sıvıların malzemeler ile ölçülen temas açısı değerleri. ....	63
<b>Şekil 4.5</b> Polar sıvıların farklı malzeme yüzeylerinde ölçülen temas açılarının zaman bağlı değişimi Su, Gliserol, Formamit ve Etilen glikol. ....	70
<b>Şekil 4.6</b> Apolar sıvıların farklı malzeme yüzeylerinde ölçülen temas açılarının zaman bağlı değişimi Oktan, Heptan, Hekzan. ....	73
<b>Şekil 4.7</b> Camın farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak asit-baz yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjileri. ....	74
<b>Şekil 4.8</b> Camın farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak hal denkleminin yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjileri. ....	76
<b>Şekil 4.9</b> Camın farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak owrk-fowkes yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjileri. ....	77

<b>Şekil 4.10</b> Camın farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak wu yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjileri. ....	79
<b>Şekil 4.11</b> Camın farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak zisman yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjileri. ....	80
<b>Şekil 4.12</b> Alüminyumun farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak asit-baz yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjileri. ....	82
<b>Şekil 4.13</b> Alüminyumun farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak hal denklemi yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjileri. ....	83
<b>Şekil 4.14</b> Alüminyumun farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak owrk-fowkes yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjileri. ....	84
<b>Şekil 4.15</b> Alüminyumun farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak wu yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjileri. ....	85
<b>Şekil 4.16</b> Alüminyumun farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak zisman yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjileri. ....	86
<b>Şekil 4.17</b> Titanyumun farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak asit-baz yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjileri. ....	87
<b>Şekil 4.18</b> Titanyumun farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak hal denklemi yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjileri. ....	89
<b>Şekil 4.19</b> Titanyumun farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak owrk-fowkes yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjileri. ....	90
<b>Şekil 4.20</b> Titanyumun farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak wu yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjileri. ....	92
<b>Şekil 4.21</b> Titanyumun farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak zisman yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjileri. ....	93
<b>Şekil 4.22</b> Polikarbonatın farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak asit-baz yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjileri. ....	94
<b>Şekil 4.23</b> Polikarbonatın farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak hal denklemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjileri. ....	96
<b>Şekil 4.24</b> Polikarbonatın farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak owrk-fowkes yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjileri. ....	97
<b>Şekil 4.25</b> Polikarbonatın farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak wu yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjileri. ....	98
<b>Şekil 4.26</b> Polikarbonatın farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak zisman yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjileri. ....	99
<b>Şekil 4.27</b> PMMA'nın farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak asit-baz yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjileri. ....	100
<b>Şekil 4.28</b> PMMA'nın farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak hal denklemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjileri. ....	102

<b>Şekil 4.29</b> PMMA'nın farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak owrk-fowkes yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjileri. ....	103
<b>Şekil 4.30</b> PMMA'nın farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak wu yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjileri. ....	105
<b>Şekil 4.31</b> PMMA'nın farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak zisman yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjileri. ....	106
<b>Şekil 4.32</b> PTFE'nin farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak asit-baz yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjileri. ....	107
<b>Şekil 4.33</b> PTFE'nin farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak hal denklemleri yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjileri. ....	108
<b>Şekil 4.34</b> PTFE'nin farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak owrk-fowkes yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjileri. ....	109
<b>Şekil 4.35</b> PTFE'nin farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak wu yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjileri. ....	111
<b>Şekil 4.36</b> PTFE'nin farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak zisman yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjileri. ....	112

## ÇİZELGELER DİZİNİ

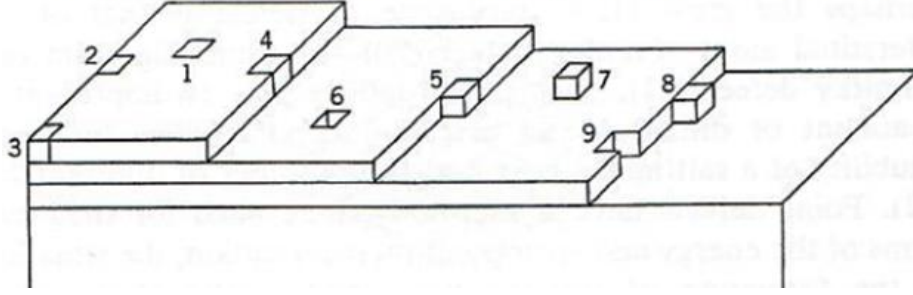
	Sayfa
<b>Çizelge 3.1</b> Çalışmalarda kullanılan malzemelerin kimyasal yapıları saflıkları.....	36
<b>Çizelge 3.2</b> Deneylede kullanılan sıvıların yüzey gerilimi bileşenleri (Yıldırım 2001). .....	37
<b>Çizelge 3.3</b> Temas açısı ölçümlerinde ve SYE hesaplamalarında kullanılan yüksek saflıkta (merck kalite) sıvılar ve bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri. ....	37
<b>Çizelge 3.4</b> Malzemelerin SYE hesaplamalarında kullanılan matematiksel hesaplama yöntemleri ve sıvı grupları. ....	49
<b>Çizelge 4.1</b> Polar sıvıların malzemeler ile yaptığı damla yayılım yöntemiyle ölçülen temas açısı verilerinin literatür ile kıyaslanması. ....	58
<b>Çizelge 4.2</b> Apolar sıvıların malzemeler ile yaptığı damla yayılım yöntemiyle ölçülen temas açısı verilerinin literatür ile kıyaslanması. ....	64
<b>Çizelge 4.3</b> Literatürde asit-baz yöntemi kullanılarak cam için hesaplanan SYE değerleri ve hesaplamada kullanılan sıvılar. ....	75
<b>Çizelge 4.4</b> Literatürde hal denklemi yöntemi kullanılarak cam için hesaplanan SYE değerleri ve hesaplamada kullanılan sıvılar. ....	76
<b>Çizelge 4.5</b> Literatürde owrk-fowkes (geometrik ortalama) yöntemi kullanılarak cam için hesaplanan SYE değerleri ve hesaplamada kullanılan sıvılar. ....	78
<b>Çizelge 4.6</b> Literatürde alüminyum için hesaplanan SYE değerleri ve hesaplamada kullanılan sıvılar. ....	81
<b>Çizelge 4.7</b> Literatürde asit-baz yöntemi kullanılarak titanyum için hesaplanan sye değerleri ve hesaplamada kullanılan sıvılar. ....	88
<b>Çizelge 4.8</b> Literatürde hal denklemi yöntemi kullanılarak titanyum için hesaplanan SYE değerleri ve hesaplamada kullanılan sıvılar. ....	89
<b>Çizelge 4.9</b> Literatürde owrk-fowkes yöntemi kullanılarak titanyum için hesaplanan SYE değerleri ve hesaplamada kullanılan sıvılar. ....	91
<b>Çizelge 4.10</b> Literatürde asit-baz yöntemi kullanılarak polikarbonat için hesaplanan SYE değerleri ve hesaplamada kullanılan sıvılar. ....	95
<b>Çizelge 4.11</b> Literatürde hal denklemi yöntemi kullanılarak polikarbonat için hesaplanan SYE değerleri ve hesaplamada kullanılan sıvılar. ....	955
<b>Çizelge 4.12</b> Literatürde asit-baz yöntemi kullanılarak PMMA için hesaplanan SYE değerleri ve hesaplamada kullanılan sıvılar. ....	101
<b>Çizelge 4.13</b> Literatürde owrk-fowkes yöntemi kullanılarak PMMA için hesaplanan SYE değerleri ve hesaplamada kullanılan sıvılar. ....	104
<b>Çizelge 4.14</b> Literatürde hal denklemi kullanılarak PTFE için hesaplanan SYE değerleri ve hesaplamada kullanılan sıvılar. ....	108

<b>Çizelge 4.15</b> Literatürde owrk-fowkes yöntemi kullanılarak PTFE için hesaplanan SYE değerleri ve hesaplamada kullanılan sıvılar.....	110
<b>Çizelge 4.16</b> Literatürde zisman yöntemi kullanılarak PTFE için hesaplanan SYE değerleri ve hesaplamada kullanılan sıvılar.....	112
<b>Çizelge 4.17</b> Asit-baz yöntemine göre farklı sıvı grupları kullanılarak elde edilen serbest yüzey enerjisi (SYE) değerlerinin ortalaması ve standart sapması.....	114
<b>Çizelge 4.18</b> Hal denkleminde göre farklı sıvı grupları kullanılarak elde edilen serbest yüzey enerjisi değerlerinin ortalaması ve standart sapması.....	115
<b>Çizelge 4.19</b> OWRK-Fowkes yöntemine göre farklı sıvı grupları kullanılarak elde edilen serbest yüzey enerjisi değerlerinin ortalaması ve standart sapması....	116
<b>Çizelge 4.20</b> Wu yöntemine göre farklı sıvı grupları kullanılarak elde edilen serbest yüzey enerjisi değerlerinin ortalaması ve standart sapması.....	117
<b>Çizelge 4.21</b> Zisman yöntemine göre farklı sıvı grupları kullanılarak elde edilen serbest yüzey enerjisi değerlerinin ortalaması ve standart sapması.....	118
<b>Çizelge 5.1</b> Malzemelerin serbest yüzey enerjisi (SYE) hesaplamalarında kullanılan yöntemlerin ortalama değerleri ve standart sapmaları.....	123

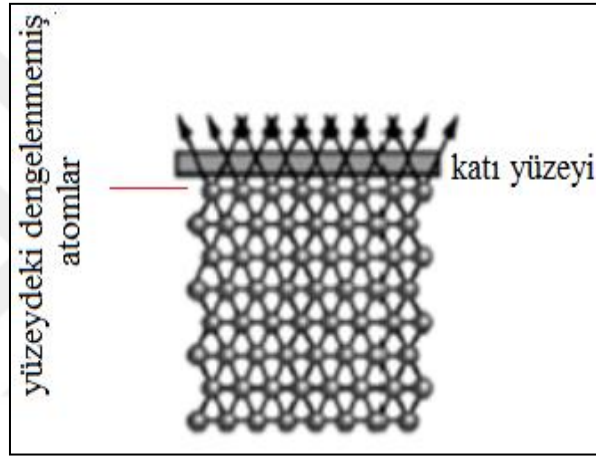
## 1. GİRİŞ

Çıplak gözle bakıldığında çok düzgün gözüken bir katı malzemenin yüzeyine taramalı elektron mikroskop (Scanning Electron Microscope, SEM), atomik güç mikroskobu (Atomic Force Microscope, AFM), taramalı tünel mikroskop (Scanning Tunneling Microscope, STM) gibi gelişmiş görüntüleme teknikleri ile atomik ölçekte bakıldığında, mükemmellikten (homojenlikten) uzak lokal bir takım (noktasal, çizgisel veya düzlemsel) hatalar içeren kristal düzlemlerine, çeşitli oyuk ve boşluklara, malzemenin iç kısımlarında olmayan kenar ve köşelere sahip olduğu görülebilir (Şekil 1.1) (Adamson ve Gast 1997, Evcin vd. 2018). Ayrıca yüzeydeki atomlar malzemenin iç kısmındaki atomlara göre daima dengelenmemiş kuvvetler (Şekil 1.2) ihtiva eder ki bunun da sebebi yüzeyde kırılmış/kopmuş veya zayıflamış kimyasal bağlardır. Tüm bu sebepler malzeme yüzeyinde bir enerji fazlalığına yol açar ki buna katının *serbest yüzey enerjisi* veya kısaca *yüzey enerjisi* denir ve birimi genelde  $mJ/m^2$  olarak verilir (Adamson and Gast 1997, Leja 1982, Miller ve Neogi, 1985, Erbil 2006, Evcin vd. 2018). Her iki terim de aynı anlamda olup, bu tezde daha çok “*serbest yüzey enerjisi*” teriminin kullanımı tercih edilmiştir. Ayrıca yine bu tezde bazen (özellikle sıvılar için) literatürdeki genel kullanıma uygun olarak *yüzey enerjisi* yerine *yüzey gerilimi* ifadesi kullanılmakta olup her ikisi de aynı anlamdadır. Malzemeler düşük ve yüksek yüzey enerjili olarak iki gruba ayrılabilir, ancak aralarında rakamsal olarak kesin bir sınır yoktur. Hidrofobik (su sevmezlik veya ıslanmazlık) özelliğe sahip polimerik malzemeler (Polyester, naylon, teflon vb.), wax ve organik esaslı malzemelerin çoğu düşük yüzey enerjili olup yüzey enerjileri genellikle  $100 mJ/m^2$ 'nin altındadır (Adamson ve Gast 1997, Van Giessen vd. 1997, Lu vd. 2005, Kwok ve Neumann 1999). Buna mukabil hidrofilik (su severlik veya ıslanabilirlik) özelliğe sahip birçok metal, seramik vb. malzemeler ise nispetten daha yüksek yüzey enerjisine sahiptirler (Lu vd. 2005, Van Giessen vd. 1997, Yıldırım 2001).

**Katı yüzeyindeki lokasyon tipleri  
(kenar, köşe, oyuk vb. yüzey enerjisi nisbeten yüksek bölgeler)**



**Şekil 1.1** Katı yüzeylerinde çıplak gözle görülmeyen nispeten yüksek enerjili bölgeler (kenar, köşe, oyuk vb.) (Adamson ve Gast 1997).



**Şekil 1.2** Bir katının yüzeyindeki dengelenmemiş atomların yol açtığı serbest yüzey enerjisi (Ersoy 2021).

Yüzey kimyası ile ilgili endüstriyel sektörlerin sayısının yüzey kaplamaları, yapıştırıcılar, tekstil, petrol, kozmetik, deterjan, eczacılık, biomedikal, biyoteknoloji, tarım, mineral flotasyonu, yağlama, su/atık su arıtımı, boya, kâğıt, havacılık, otomotiv, metalürji/malzeme, gıda vb. endüstrilerdeki hızlı gelişmeye paralel olarak geçtiğimiz son 30-40 yılda olağanüstü düzeyde arttığı görülmektedir (Erbil 2006). Serbest yüzey enerjisi (SYE) ve hidrofobisite (su sevmezlik/ıslanmazlık) kavramları, ister mineral tozları halinde ve isterse düz yüzeyli malzemeler halinde olsun katıların en önemli yüzey özelliklerindedir ve yukarıda sayılan tüm bu sektörlerde gerek malzeme/ürün üretimi sırasında ve gerekse proses sırasında uygulanan çeşitli işlemler sırasında karşımıza çıkmaktadır (Leja 1982, Gregory 1989, Good and Van Oss 1992, Kolluri 1994, Erbil 2006, Lu vd. 2005, Dobrzanski 2006, Zenkiewicz 2007). Bilindiği üzere katıların

SYE'nin doğrudan deneysel olarak ölçülebilmesi mümkün olmayıp bazı deneysel yöntemlerle dolaylı yoldan hesaplanarak belirlenebilmektedir. Bunlar arasında en yaygın ve kabul görmüş olan deneysel yöntem ise sıvı damlası temas açısı ( $\theta$ )'nın ölçülmesidir. Bu yöntemde, yüzey gerilimi/enerjisi bileşenleri bilinen çeşitli sıvılar kullanılmakta ve her bir sıvıdan SYE ölçülecek malzeme yüzeyine bir damla damlatılıp bu damlanın temas açısı ( $\theta$ ) ölçülmekte ve elde edilen bu  $\theta$  verileri farklı yaklaşımlara dayalı matematiksel denklemlerde kullanılarak malzemenin SYE hesaplanmaktadır. Bu yaklaşımlardan en çok kullanılanlar şunlardır:

- Asit-Baz (veya Van Oss-Chaudhury-Good) Yöntemi
- OWRK-Fowkes [*Owens–Wendt–Rabel–Kaelble*] (veya Geometrik Ortalama) Yöntemi
- Wu (veya Harmonik Ortalama) Yöntemi
- Hal Denklemi/Equation of State (veya Neumann) Yöntemi
- Zisman (veya Kritik Yüzey Gerilimi) Yöntemi

Gerek bazı literatürden ve gerekse pratik tecrübelerimizden bilindiği üzere malzemelerin serbest yüzey enerjisi (SYE) kullanılan test sıvılarına (Jan'czuk vd.1998, Zenkiewicz 2007) ve kullanılan SYE hesaplama yöntemine (Ponsonnet vd. 2003, Yan vd.2016) bağlı olarak değişebilmektedir. Herhangi bir malzeme için mesela "*owrk-fowkes yöntemine göre hesaplanan SYE değeri şudur*" derken mutlaka temas açısı ölçümlerinde kullanılan sıvıların ve elbette temas açısı deneysel ölçüm şartlarının detaylı şekilde verilmesi gerekir. Literatüre (Zenkiewicz 2007) göre *Owrk-Fowkes* yönteminde genelde 1 polar ve 1 apolar olmak üzere 2 farklı sıvı kullanılır. Polar sıvı olarak genellikle su, formamit, etilen glikol ve gliserol' den herhangi birisi seçilir ve apolar olarak ise genelde bromonaftalin, diiodometan sıvılarından birisi kullanılır (Zenkiewicz 2007). Yapılan çalışmada hangi ikili sıvı kullanıldığı yani, su-bromonaftalin veya su-diiodometan veya formamit-bromonaftalin vb. gibi mutlaka belirtilmelidir. Ancak maalesef, konu hakkında yeterince bilgi sahibi olmayanlar veya bu konuda yeni çalışmaya başlayanlar bu hususların yeterince farkında olmadıkları için bu önemli durum birçok zaman göz ardı edilebilmektedir. Araştırıldığı kadarıyla literatürde katı malzemelerin temas açısına bağlı hesaplanan SYE'ne, kullanılan temas açısı test/ölçüm sıvıların etkisini detaylı olarak inceleyen ve ayrıca bir malzeme üzerinde farklı hesaplama yöntemleriyle elde edilen SYE

değerlerinin karşılaştırılmasına yönelik detaylı bir çalışma yoktur. Bu hususlarda daha önce gerçekleştirilen birkaç çalışma ve elde edilen sonuçlar ise aşağıda özetlenmiştir.

- (i) Jan'czuk ve ark. (1998)'nin "*Some Remarks On the Components of the Liquef Surface Energy*" başlıklı çalışmalarında PMMA, PTFE, PVC gibi polimer malzemeler üzerinde çeşitli polar ve apolar sıvılar kullanılarak Asit-Baz yöntemine göre kullanılan sıvıların SYE (Serbest Yüzey Enerjisi) van der Waals bileşenlerini belirlemişlerdir. Esasen çalışma bunun üzerinedir, ancak farklı sıvı kombinasyonları ile de çalışıp asit-baz yöntemi SYE değerlerini de belirlemişlerdir. Sonuca göre PMMA için elde edilen SYE değerleri arasında çok çok az bir farklılık olduğu ve yüzey enerjisinin 39,0- 39,3 mJ/m<sup>2</sup> aralığında olduğu ve standart sapmasının  $\pm 0,03-3,8$  aralığında olduğu görülmektedir. Yazarlar asit-baz yöntemiyle SYE hesaplamasının kullanılan sıvıların yüzey enerjisi bileşenlerine ve temas açısı ölçüm şartlarına karşı çok hassas olduğunu özellikle belirtmişlerdir. Ancak bu çalışmanın odaklandığı husus az önce belirtildiği gibi tam olarak bizim bu çalışmanın amacıyla aynı değildir.
- (ii) Zenkiewicz (2007)'in "*Methods for the calculation of surface free energy of solids*" başlıklı çalışması ise bir derleme çalışma olup deneysel bir araştırma makalesi değildir. Ancak bu makalede gerek SYE hesaplama yöntemlerinin ve gerekse kullanılan test sıvılarının genel bir kıyaslaması yapılmaktadır. Bu bağlamda düşük SYE'ne sahip *polimer tür malzemeler için* Fowkes (veya OWRK-Fowkes) yönteminin daha uygun olduğu ve test sıvısı olarak da *su* ve *diiodometan* kullanılmasını tavsiye edilmektedir.
- (iii) Ponsoonet ve ark. (2003)'nin "*Relationship between surface properties (roughness, wettability) of titanium and titanium alloys and cell behaviour*" başlıklı çalışmalarında ise farklı kompozisyonlarda metal (saf Titanyum) ve metal alaşım (Titanyum-Aluminyum-Vanadyum ve Titanyum-Nikel) malzemeler üzerinde su, formamit ve diiodometan sıvıları kullanılarak damla temas açıları ölçülmüş ve sonra Asit-Baz ve OWRK-Fowkes yöntemlerine yüzey enerjileri hesaplanmıştır. Buna göre mesela saf Titanyum için Asit-Baz ve OWRK-Fowkes SYE değerleri sırasıyla  $49,2\pm 0,7$  ve  $51\pm 3$  mJ/m<sup>2</sup> olarak hesaplanmıştır.

- (iv) Yan ve ark. (2016)'nın “*Surface properties of Ti-6Al-4V alloy part I: Surface roughness and apparent surface free energy*” başlıklı çalışmalarında Ti-Al-V (Ti: Titanyum, Al: Alüminyum, V: Vanadyum) alaşımı üzerinde esasen yüzey pürüzlülüğünün temas açısı ve yüzey enerjisine etkisi irdelenmiştir. Çalışmada su-formamit ve diiodometan sıvıları kullanılmış ancak özellikle OWRK-Fowkes ile SYE hesaplaması yapılırken hangi ikili sıvı gruplarının kullanıldığı ve yine Hal Denklemi yöntemiyle SYE hesaplamasında hangi sıvı kullanıldığı belirtilmemiştir. Neticede kullanılan Ti-6Al-4V alaşımının SYE değerinin Asit Baz, OWRK-Fowkes ve Hal Denklemi (Equation of State) yöntemlerine göre sırasıyla 10-28, 43-53 ve 42-49 mJ/m<sup>2</sup> arasında değiştiği belirlenmiştir. Ayrıca yazarlar farklı yüzey işleme teknikleriyle malzeme yüzeyinde farklı pürüzlülükler elde etmişler ve bu yüzey pürüzlülüklerinin malzemenin serbest yüzey enerjisine (SYE) etkisini detaylı olarak incelemiş olup, sonuçta pürüzlülük ve SYE arasında açık ve mantıklı bir ilişkinin kurulamadığını belirtmişlerdir.

Bu tez çalışmasında düz yüzeyli 3 farklı temel malzeme (Seramik, Metal ve Polimer) grubunu temsilen toplam 6 farklı malzeme [Cam, Alüminyum, Titanyum, Polikarbonat (PC), Polimetilmetakrilat (PMMA) ve Politetrafloretillen (PTFE)] temin edilerek her biri üzerinde çeşitli *polar* [Su (S), Etilen glikol (EG), Formamit (F), Gliserol (GL), ] ve *apolar* [Diiodometan (D), Bromonaftalin (B), Dodekan (DODEC), Dekan (DEK), Oktan (OKT), Heptan (HEP), Hekzan (HEK)] sıvı damlalarının temas açıları ölçülmüştür. Daha sonra, kullanılan SYE hesaplama yöntemine bağlı olarak bu sıvılardan tekli, ikili, üçlü, dörtlü ve beşli sıvı grupları (kombinasyonları) oluşturulup bunların malzeme yüzeyinde yaptığı temas açısı verileri kullanılarak, temas açısı ölçüm cihazının kendi yazılım programlarında var olan ve yukarıda isimleri verilen SYE hesaplama yöntemlerine göre serbest yüzey enerjileri belirlenmiştir. Sonrasında bu veriler excel dosyasına aktararak ortalama SYE ve buna bağlı standart sapmaları belirlenmiştir. Bu veriler ışığında malzemelerin SYE değerlerine kullanılan sıvıların/sıvı gruplarının etkisi detaylı olarak irdelenmiştir. Daha önce de bahsedildiği gibi literatürde bu konuda detaylı ve sistematik bir çalışma yapılmamış olup, bu sebeple yürütülen bu tez çalışmasının literatürde önemli bir boşluğu dolduracağı ve bu sayede literatüre önemli bir katkı yapacağı ve ayrıca

bundan sonra katıların/minerallerin damla temas açısı ölçümlerine dayalı serbest yüzey enerjisinin belirlenmesi konusunda çalışma yapacak araştırmacılar için de başvurulabilecek bir kaynak olacağı düşünölmektedir.

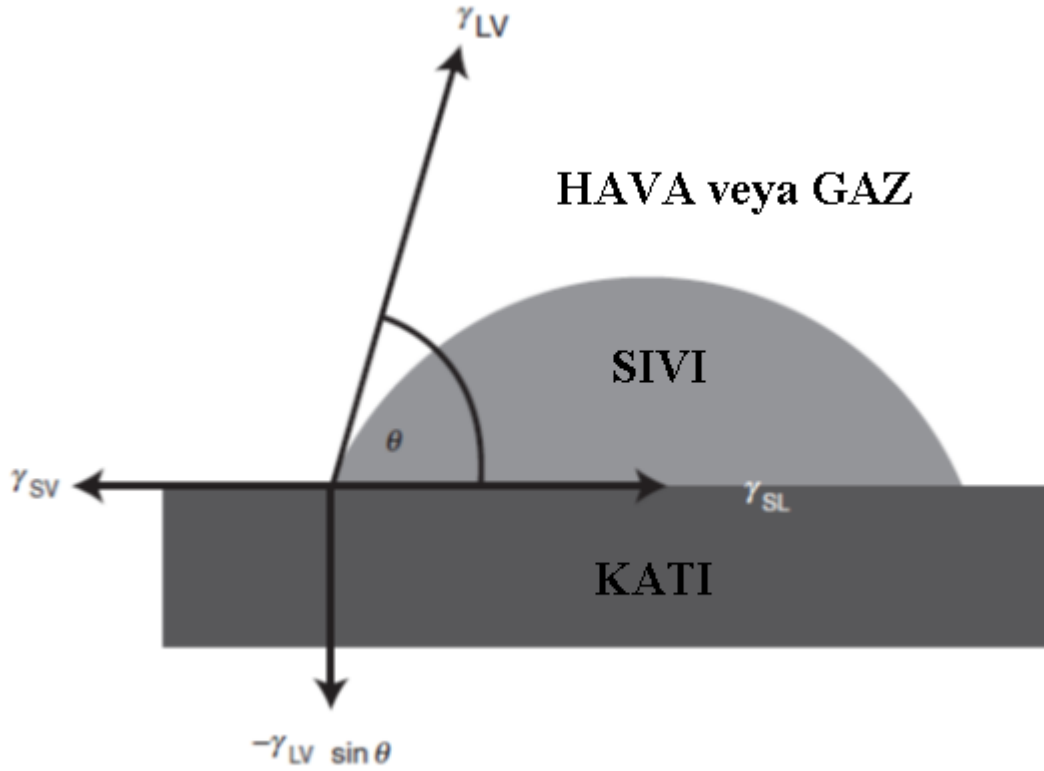


## 2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

### 2.1 Temas Açısı

#### 2.1.1 Temas Açısı ve Young Denklemi

Thomas Young 1805'te bir sıvı damlasının bir katı yüzeyinde temas açısı ( $\theta$ ) dengesini tanımlayan ilk kişidir ve kendi soyadıyla tanımlanan Young Denklemi (2.1)'ni literatüre kazandırmıştır. Literatürde bazen young temas açısı şeklinde de ifade edilen denge halindeki temas açısı ( $\theta$ )'nın yüzey ve arayüzey enerjilerine bağlı ifadesi olan Young Denklemi aşağıda Şekil 2.1'de şematize edilmiştir (Erbil 2006). Bir katının ıslanmazlığının veya ıslanabilirliğinin belirlenmesi, o katının yüzeyine bırakılan bir su damlasının yüzey ile yaptığı açı olan temas açısına ( $\theta$ ) bağlı olarak ifade edilebilir (Şekil 2.1). Yüzey ne kadar hidrofilik karakterde olursa o zaman su ile yüzey arasındaki adhezyon kuvvetleri suyun kendi molekülleri arasındaki kohezyon kuvvetlerinden daha baskın hale gelir ve suyu kendine çeker ve açığı düşürür. Sıfır derecede veya buna yakın bir açıda mükemmel ıslanma yani süper hidrofilik durum gerçekleşir. Aksine, yüzey ne kadar hidrofobik yapıda olursa o zaman da sistemde su molekülleri arasındaki kohezyon kuvvetleri, su ile yüzey arasındaki adhezyon kuvvetlerinden daha baskın olur ve bu sayede su damlası yüzeyden uzaklaşarak toplanır buna ıslanmazlık durumu denir. Bu temas açısı  $90^\circ$  ve üzerinde olursa genel anlamda malzeme hidrofobik(ıslanmaz) kabul edilir ve eğer  $\theta$   $150^\circ$ 'nin üzerinde olursa buna mükemmel ıslanmazlık hali veya süperhidrofobik hali denir (Shang vd. 2015, Evcin vd. 2017, Basiron vd. 2018).



**Şekil 2.1** Katı malzeme üzerindeki sıvı damlasının katı-sıvı-hava üçlü temas noktasında katı-hava, katı-sıvı ve sıvı-hava arayüzey enerjilerine/gerilimlerine bağlı olarak oluşan denge temas açısı (Erbil 2006).

$$\text{Young Denklemi:} \quad \gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (2.1)$$

Burada  $\gamma_{SV}$ : katı-hava arayüzey enerjisi [ $\text{mJ}/\text{m}^2$ ],  $\gamma_{SL}$ : katı-sıvı arayüzey enerjisi [ $\text{mJ}/\text{m}^2$ ],  $\gamma_{LV}$ : sıvı-hava arayüzey gerilimi/enerjisi [ $\text{mN}/\text{m} = \text{mJ}/\text{m}^2$ ],  $\theta$ : sıvı damlası ile katı yüzey arasında ölçülen denge (veya young) temas açısını [ $^\circ$ ] gösterir. Eğer [ $\gamma_{SV} > (\gamma_{SL} + \gamma_{LV})$ ] olursa ki bu durum yüksek SYE'ne sahip bir katı olduğuna işaret eder, o zaman young denkleminde “ $\cos\theta = 1$  ( $\theta = 0^\circ$ )” olacaktır ve bu ise sıvının bu katı yüzeyinde tamamen yayılabildiğini yani katıyı tamamen ıslattığını gösterir.

Young denklemini termodinamik düşüncelerden türetmek de mümkündür (Erbil, 2006). Bir katı yüzeyinde tutunmuş olan bir sıvı damlasını bu katı yüzeyinde tutunabilmesi için yapılması gereken iş yani sistemin gibbs serbest enerjisindeki değişim bu iki fazı (sıvı

damlası ve katı) birarada tutan adezyon işinin tersidir yani negatiftir [ $\Delta G_{SL}^a = -w_{SL}^a$ ]. Dolayısıyla katı-sıvı etkileşimi için adezyon işini gösteren aşağıdaki şu denklem

$$w_a = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (2.2)$$

şu şekilde yeniden yazılabilir:

$$-\Delta G_{SL}^a = w_{12}^a = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (2.3)$$

Dupré, 1869'da, Young-Dupré denklemini verecek şekilde denklem (2.1)'i ve denklem (2.3)'ü birleştirdi ve aşağıdaki denklemi türetti:

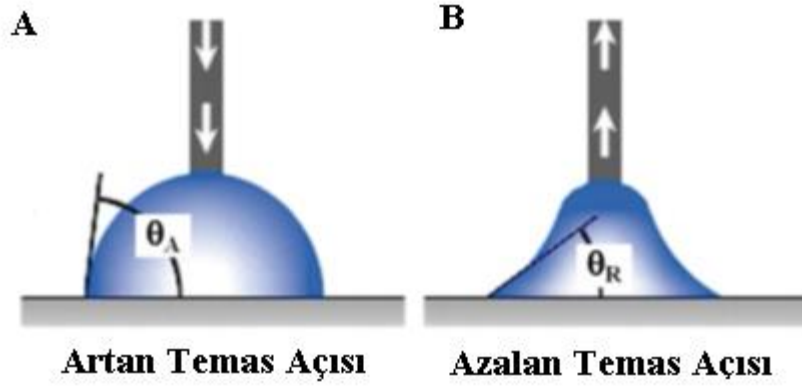
$$-\Delta G_{SL}^a = w_{SL}^a = \gamma_{SV}(1 + \cos \theta) \quad (2.4)$$

Bu denklem temas açısının ( $\theta$ ), adezyon işi ( $w_{SL}^a$ ) ve katı-sıvı arayüzey enerjisi ( $\gamma_{SV}$ ) terimleriyle ilgili termodinamik bir büyüklük olduğunu gösterir (Erbil, 2006).  $\theta$  değerleri küçük olduğunda, adezyon işi yüksektir ve katıyı sıvıdan ayırmak için önemli miktarda enerji harcanması gerekir.

### **Artan/İlerleyen ve Azalan/Gerileyen Temas Açısı (Advancing and Receding Contact Angle)**

Şekil 2.2 a'da gösterildiği gibi bir sıvı damlası/damlacığı şırınga ile bir katı yüzeyine temas ettiği andan itibaren kısa bir zaman diliminde damlacık hacimsel olarak belirli bir eşik değerine kadar artar. Buna artan (advancing) temas açısı  $\theta_A$  denir ve denge temas açısından ( $\theta$ ) büyüktür. Sonrasında bu damlanın hacmi şırınga ucunun (iğnenin) vakumlama etkisiyle Şekil 2.2 b'de gösterildiği gibi belirli bir eşik değere kadar düşer ve bu halde ölçülen temas açısına ise azalan (receding) temas açısı  $\theta_R$  denir.  $\theta_A$  ve  $\theta_R$  arasındaki farka temas açısı histerезisi denir. Yukarıda Young Denklemine (2.1) verilen temas açısı ( $\theta$ ) ise denge halinde temas açısını ifade etmekte olup yukarıda verilen artan

ve azalan temas açıları ortalamasıdır [ $\theta = (\theta_A + \theta_R) / 2$ ] (Lu vd. 2005).



Şekil 2.2 Artan temas açısı (A) ve azalan temas açısı (B)'nin anlık olarak gösterimi.

### 2.1.2 Temas Açısı Histerizisi

Temas açılarının ölçümü ilk karşılaşıldığında oldukça kolay gibi görünmektedir, ancak bu yanıltıcı olabilir ve termodinamik olarak temas açılarının doğru ölçümü özenli bir çaba gerektirir (Erbil 2006). Katı yüzeyi düzgün hazırlanmazsa, damla oluştururken çok saf sıvılar kullanılmıyorsa ve ölçüm sırasında damlanın buharlaşması, iğnenin damladaki konumu ve keskin bir görüntünün korunması gibi bazı önemli pratik konular dikkate alınmaz ise, ölçülen temas açısı değerleri gerçeği yansıtmayabilir (Erbil 2006, Bormashenko 2013). Ne yazık ki, bilimsel literatürde yanlış yapılan birçok deney rapor edilmiştir (Erbil, 2006). Temas açısı histerizisi (H) literatürde (Erbil 2006, Bormashenko 2013), ilerleyen ( $\theta_A$ ) ve gerileyen ( $\theta_R$ ) temas açıları arasındaki fark olarak tanımlanmakta olup aşağıda denklem (2.5)'de verilmiştir.

$$H = \theta_a - \theta_r \quad (2.5)$$

Histerizis katıların mikro gözenekliliğine ve pürüzlülüğüne bağlıdır, ancak düz, atomik olarak pürüzsüz bir katı yüzey üzerindeki temas açısı histerizisi, yüzeyin kimyasal heterojenliğinden kaynaklanır (Erbil.2006). Heterojen yüzeyler için, yüzeyde üç fazlı

temas hattının hareketine engel teşkil eden bazı alanlar mevcuttur. Kimyasal heterojenlik durumunda, bu alanlar farklı temas açılarında sahip alanları temsil eder. Örneğin, heterojen bir yüzey üzerinde bir su damlası oluştuğunda, hidrofobik alanlar, sıvı ilerledikçe temas hattının hareketini sabitleyecek ve böylece temas açılarını artıracaktır. Su çekildiğinde, hidrofilik alanlar temas hattının boşaltma hareketini engelleyecek ve böylece temas açısını azaltacaktır. Islatma cephesinin hareketi  $\theta_a$  ve  $\theta_r$  ile gösterildiği gibi histerezise neden olabilir ve bu gerçek temas hattı hareketi, yapışkan-kayma davranışı olarak görünebilir, bu da üçlü hattın heterojen bir yüzey üzerinde yavaş hareket etmesine neden olur. Öte yandan temas açısı ölçümünde kullanılan damlanın boyutu da histerezis de etkili olabilir (Erbil.2006). Temas açısı histerezisine sebep olan ve dolayısıyla ölçümlerin sıhhatini etkileyen faktörler esasen “2.1.3. Katı Malzemelerin Sıvı Damlaları ile Yaptığı Temas Açıklarına Etki Eden Faktörler” başlığı altında detaylı olarak verilmiştir.

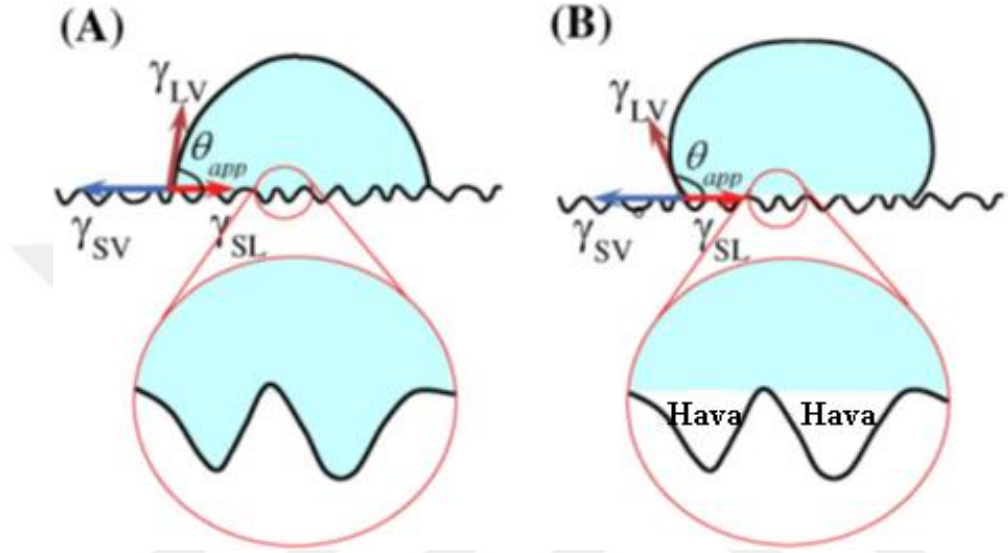
### **2.1.3 Katı Malzemelerin Sıvı Damlaları ile Yaptığı Temas Açıklarına Etki Eden Faktörler**

Katı malzemelerin sıvı damlaları ile yaptığı temas açıklarına etki eden faktörler, ölçülen katı malzemeye bağlı faktörler ve ölçüm şartlarına bağlı faktörler olarak iki ana başlık altında incelenebilir.

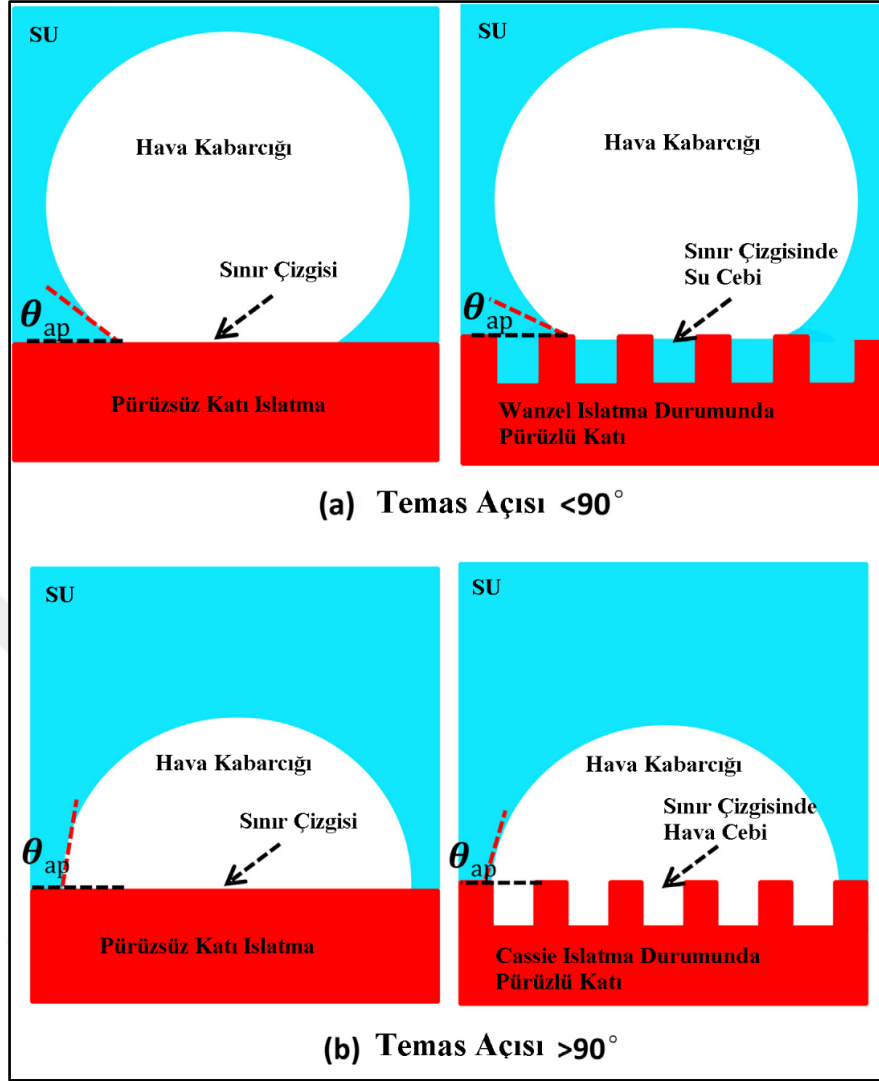
#### **2.1.3.1 Ölçülen Katı Malzemeye Bağlı Faktörler**

**Yüzey Pürüzlülüğü:** Young denkleminde denge temas açısına ulaşabilmek için katının ideal bir yüzeye sahip olması gerekir. İdeal katı yüzeyi düz ve kimyasal olarak homojen yüzey olarak tanımlanmaktadır (Erbil 2006). Yani katı yüzeyi pürüzlü, gözenekli olmamalı, kirlilik olmamalı, yüzeye adsorplanmış gaz/buhar olmamalı ve kristal yapıda ve kimyasal yapıda hatalar kusurlar olmamalıdır. Ancak gerçek şartlarda bu ideal durumu yakalamak mümkün değildir. Malzeme üretim prosesleri sırasında oluşan noktasal (atom boşlukları, fazlalık atomlar vb.), çizgisel (fazlalık atom düzlemlerinin varlığı, çizgisel ve vida dislokasyonları vb.) ve üç boyutlu (mikrogözenekler, kılcal çatlaklar, kırıklar, kenar, köşe, oyuk vb.) kristal yapı kusurları/hatalar nedeniyle yüzey pürüzlülüğü az ya da çok her malzeme de var olan bir durumdur. Dolayısıyla ideal durum olmasa da ölçülen temas

açısı denge temas açısı olarak kabul edilip Young Denklemi kullanılmaktadır. Yüze pürüzlülüğünün damla temas açısına etkisi konusunda literatürden (Alghunaim vd. 2015, Yan vd. 2016) alınan resimler Şekil 2.3 ve 2.4’de verilmiştir. Pürüzlülüğe bağlı olarak ölçülen temas açısının değişmesi buna dayalı hesaplanan serbest yüzey enerjisini (SYE) de değiştirecektir.



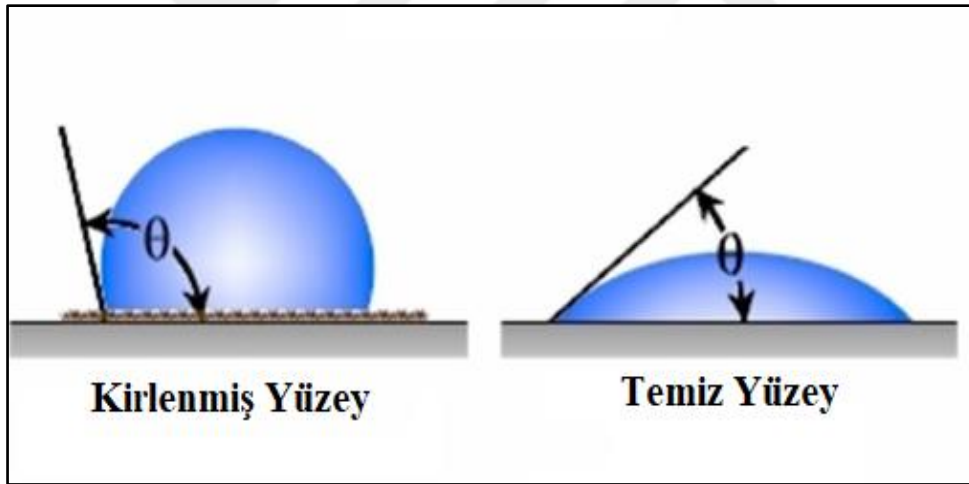
**Şekil 2.3** Pürüzlü bir yüzey üzerine bir sıvı damlasının iki farklı senaryosu, (A) sıvının oluğa nüfuz etmesi ve Wenzel’in ifadesi, gerçek temas açısını yüzey pürüzlülüğü ve görünen temas açısı ile ilişkilendirilir. (B) sıvı, oluğun içindeki hava hapsinden dolayı oluğa nüfuz etmez ve gerçek temas açısını pürüz ve hava cebinin alansal fraksiyonları ve görünen temas açısı ile ilişkilendirilir (Alghunaim vd. 2015).



**Şekil 2.4** Farklı temas açlarına sahip kabarcık ve cam boncuklar arasındaki ayrılma kuvvetine yüzey pürüzlülüğünün etki mekanizmasının şematik görünümü ( $\theta_{ap}$ : görünen temas açısı) (Xing vd. 2020).

**Yüzey Kirliliği:** Malzemeler gerek imalat prosesi sırasında ve gerekse sonrasında ortamda bulunabilecek toz, gaz, yağ, buhar vb. yabancı maddelerin katı yüzeyine adsorplanması ile yüzeyleri çok kolaylıkla kirlenebilir. Eğer bir malzemeyi özel bir önlem almadan bir koruma olmaksızın normal atmosferde açıkta bırakırsanız, bir saatten daha az bir zaman içerisinde yüzeyinin havada bulunan gaz toz vb yağmırsı bir madde ile kaplandığını görürsünüz (Erbil 2006). Yüzeye adsorplanan bu tür maddelerin miktarı az (tek tabaka monolayer) bile olsa malzemenin yüzey özelliklerini ciddi seviyede değiştirebilmektedir. En temiz katı yüzeyi tek kristal bir maddenin çok yüksek vakum altında dilimlenmesi elde edilebilir (Erbil 2006) normal atmosfer şartlarında mümkün değildir. Yüzey kirliliği

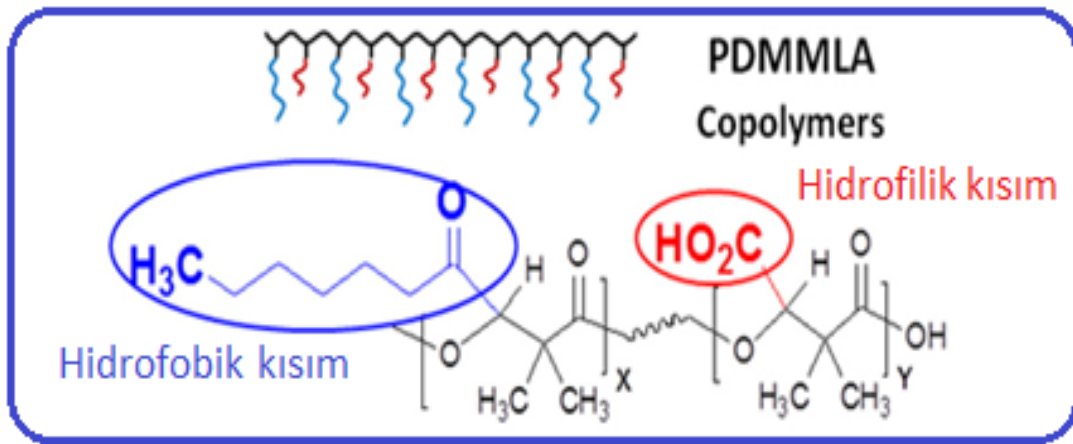
özellikle yüksek yüzey enerjisine sahip katılarda çok daha belirgin olmaktadır (Erbil 2006) çünkü hava veya havadaki gaz molekülleri, tozlar bu tür katılar üzerine kolaylıkla adsorplanabilmekte ve kirliliğe sebep olabilmektedir. Pratik olarak tamamen temiz bir yüzey elde edebilmek pek mümkün değildir, dolayısıyla temas açısı ve SYE ölçülecek malzemeler için hangi şartlarda olduğunu ve malzemenin ne oranda temiz bir yüzeye sahip olduğunu bilmek ve bu bilgiler dahilinde verileri değerlendirmek gerekir. Bu sebeplerle, temas açısı  $\theta$  ölçümünden önce malzemelerin yüzeylerinin olabildiğince kirlilikten arındırılabilmesi için temizlenmesi önemlidir ve yüzeyler katıyı çözmeyen ancak olası kirletici maddeleri çözen (saf su, aseton, alkol vb.) çözücülerle yıkanabilir. Malzeme yüzeyi iyi temizlenmez ve yağ/toz gibi bir kirlilik kalırsa, bu durumda olması gerekenden farklı bir temas açısı ölçülecektir (Adamson ve Gast 1997, Erbil 2006). Şekil 2.5’de kirlenmiş ve temiz bir yüzeyde sıvı damlasının temas açıları arasındaki farklılık şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.5 Kirlenmiş yüzey ve temiz yüzey arasındaki temas açısı farkı (Ersoy 2021).

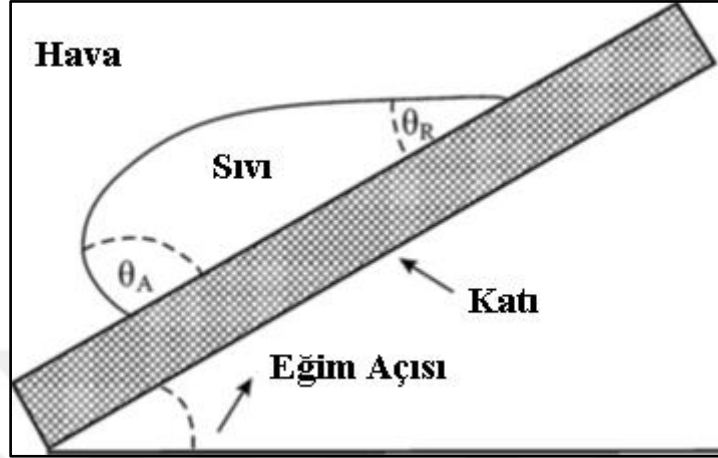
**Kimyasal Yapı Farklılıkları (Heterojenlik):** Katı malzemelerin en üst tabakalarının kimyasal yapısı onun yüzey özelliklerini belirler. Eğer bu en üst tabakalar aynı kimyasal gruplardan oluşuyor ise o zaman yüzey *kimyasal olarak homojen* diye adlandırılır, şayet farklı kimyasal gruplardan oluşuyorsa o zaman *kimyasal olarak heterojen* denilir (Erbil 2006). Kopolimer ve katalizörler malzemelerin yüzeyleri heterojen yüzeylere örnek olarak verilebilir (Erbil 2006, Belibel 2016). Ayrıca katı malzemelerin yüzeyi ile iç kısımları arasında ciddi kimyasal yapı farklılığı olabilir (Erbil 2006): (i)Genel anlamda

çoğu katı yüzeyi amorf yapıdadır ve kristal yapıya sahip olsalar dahi çoğu amorf yüzeylere sahiptirler, (ii) Bazı katıların yüzeyleri, ortamda doğal halde bulunan gazların (oksijen, nitrojen vb.) yüzeyle etkileşimi sebebiyle orijinal kimyasal yapısında değildir. Mesela alüminyum gibi çoğu metallerin yüzeyi oksijen ile reaksiyona girerek (kovalent bağ oluşturarak) metaloksit bileşiği oluşturmakta ve yüzeyde bu oksit tabakası olmaktadır. Bu ise metalik yüzeyden farklıdır. (iii) Katı yüzeyindeki atomların sayısı iç kısımdakine göre daha azdır ve genel anlamda bir katının birim yüzey alanı için, yüzeyindeki atom sayısının iç kısımdaki atom sayısına oranının  $1/10^7 - 1/10^8$  arasında olduğu bulunmuştur (Erbil 2006). Öteyandan, metallerin çoğu yüksek yüzey enerjisine sahip olduğu için hava veya havadaki gaz molekülleri doğrudan yüzeye adsorplanmakta ve yüzeyi kaplamaktadır ve bu sebeple orijinal haline göre SYE düşmektedir. Heterojenliğe örnek olarak aşağıda Şekil 2.6'da hidrofilik ve hidrofobik atom gruplarından oluşan kopolimer bir malzemenin şematize edilmiş resmi görülmektedir. Damla eğer malzemenin hidrofilik bölgesinde ise temas açısı düşük olacaktır. Bir yüzeyin kimyasal heterojenliği endüstriyel açıdan önemli bir özellik olup, kullanılan malzemenin/katının kataliz, yapışma (adhesion), adsorpsiyon, ıslanabilirlik (wettability), biouyumluluk (biocompatibility), baskı (printability) ve yağlama (lubrication) davranışlarını etkilemektedir ve bu sebeple gerektiğinde analitik olarak bu heterojenlik seviyesi belirlenmelidir (Erbil 2006).

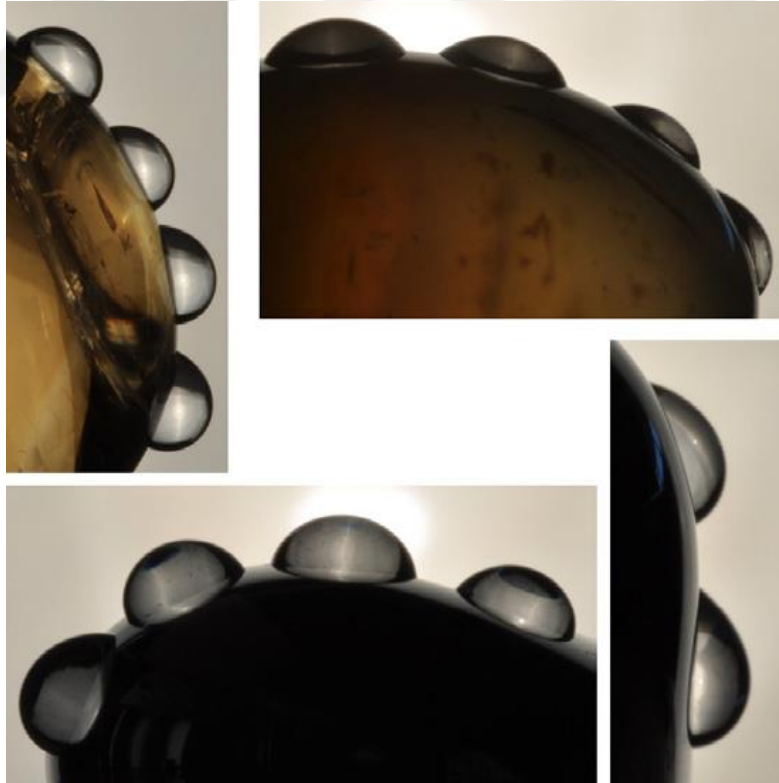


**Şekil 2.6** Bir kopolimerin [PDMMLA: Poly ((R, S)-3,3 dimethylmalic acid)] kimyasal yapısındaki farklılık (heterojenlik) ve sırasıyla karboksilik asit ve heksilik gruplara karşılık gelen kırmızı ve mavi zincirlerle temsil edilen hidrofilik ve hidrofobik kısımlarla zincir konfigürasyonunun şematik gösterimi (Belibel vd. 2016).

**Yüzey Eğimliliği:** Şekil 2.7 ve 2.8’de de görüldüğü üzere yüzeyi düz olmayan yani eğimli olan katılarda temas açısı farklı ölçülebilir ve dolayısıyla hesaplayacağımız serbest yüzey enerjisinin de yanlış çıkmasına neden olabilir.



**Şekil 2.7** Eğik bir katı panel üzerindeki bir sıvı damlasının şematik görünümü (Pogorzelski vd. 2011).



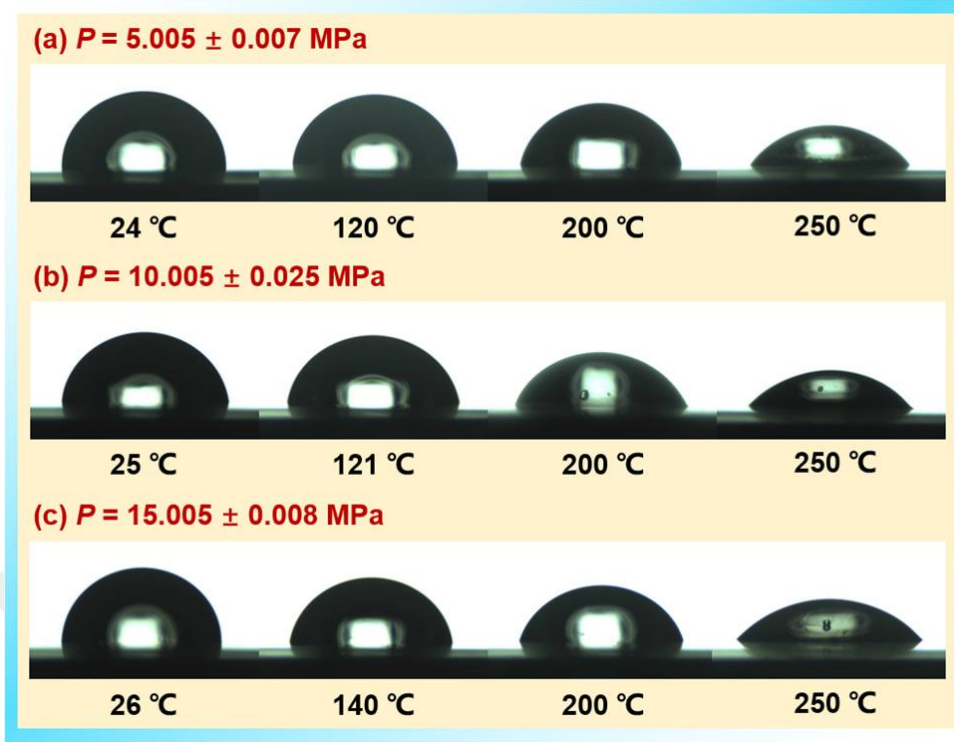
**Şekil 2.8** Taban yüzeyinin farklı eğimlerinin etkisini gösteren üç boyutlu kavisli yüzeyler üzerindeki su damlaları (Guilizzoni 2011).

**Yüzey Nemi:** Ortamdaki nem özellikle yüksek SYE'ne sahip hidrofilik karakterdeki malzemelerin yüzeyine kolayca adsorplanarak malzemenin kendi orijinal (nemsiz) halde sıvı damlasıyla yaptığı temas açısını ve buna bağlı hesaplanan yüzey enerjisini etkilemesi mümkündür (Erbil 2006, Ersoy 2021). Dolayısıyla temas açısı ölçümlerinde tüm ölçümlerin mümkün olduğunca aynı (sabit) ortam sıcaklıklarında ve ortam neminde yapılması önem arz etmektedir.

**Cözünme:** Katı yüzeyler/malzemelerin temas açısı ölçülecek sıvı cinsi ve pH durumuna bağlı olarak çözünme gösterebilir. Bu durumda dikkatli olmak gerekir ve böyle bir durum var ise temas açısı değerlerinde bunun etkisini göz önüne almak gerekecektir (Erbil, 2006).

### **2.1.3.2 Ölçüm Şartlarına Bağlı Faktörler**

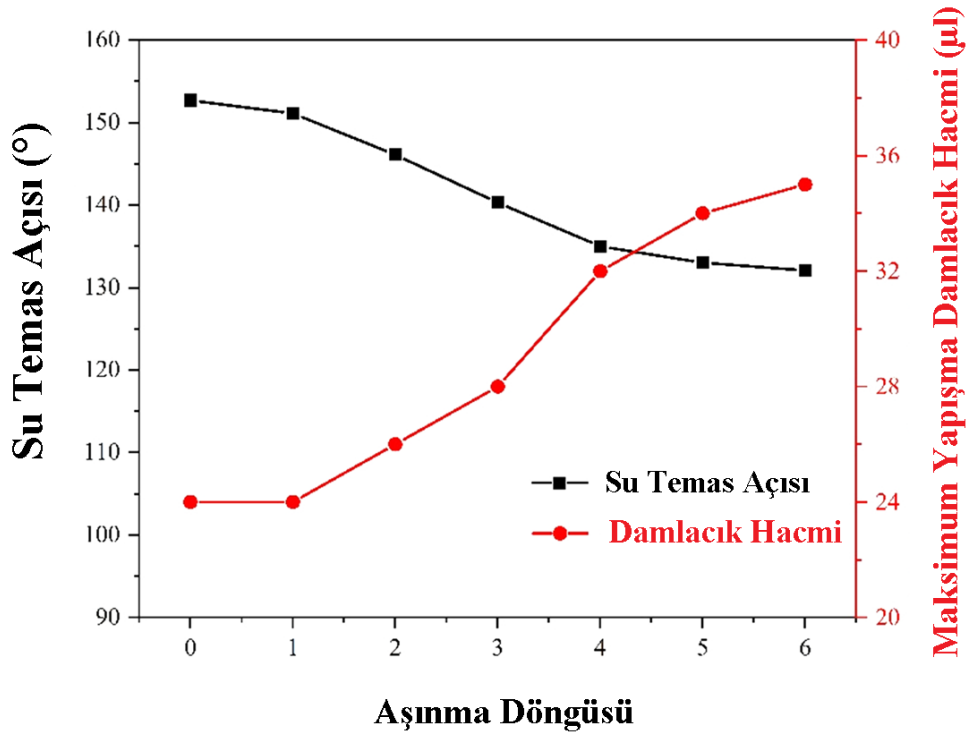
**Sıcaklık, Nem, Basınç ve Ölçüm Sıvısının Buharlaşması:** Sıvı moleküllerin iki şekilde geçiş yapması mümkündür. İlki numune yüzeyine tutunan sıvı moleküllerinin geçişidir diğeri ise, sıvı moleküllerini buharlaştırarak gaz fazına difüze eden geçiştir. Aşırı buharlaşma damla boyutunu ve temas açısını azaltır (Şekil 2.9). Özellikle düşük molekül ağırlıklı, düşük viskoziteli ve düşük yüzey gerilimli (hekzan, heptan gibi) apolar sıvılar ile temas açısı ölçüm çalışması yapılırken bu hususlara karşı çok dikkatli olmak gerekir. Çünkü ölçüm sırasında ortam şartlarına (sıcaklık, nem) da bağlı olarak uçması sebebiyle temas açısı ölçümü yapmak bazen mümkün olmamaktadır veyahut çok kısa süre içerisinde (bu tez çalışmasındaki tecrübelerimize göre 1-3 sn) ölçümü tamamlamak gerekmektedir.



Şekil 2.9 Çeşitli basınçlarda ve sıcaklıklarda bir yüzeyindeki bir su damlasının sıcaklığa bağlı görünümünü gösteren resimler (Song vd. 2019).

**Sıvı Damla Hacmi:** Literatürde temas açısının, azalan damla boyutuyla azaldığını da (Bükü 2006), arttığını da (Şekil 2.10; Jing vd. 2021) iddia eden çalışmalar bulunmaktadır. Bu sebeple ölçümlerde belirli bir damla hacmi/boyutu belirleyip bu damla hacmini tüm ölçümler için mümkün olduğunca aynı tutmak yani değiştirmemek gerekir. Bu tez çalışmasındaki temas açısı ölçümlerinde kullanılan cihaz ile otomatik bir hacim ayarı yapılamadığı için sıvı damla hacmi manuel olarak yaklaşık 4-6  $\mu\text{L}$  (mikrolitre) aralığında olacak şekilde ayarlanmıştır.

**Sıvının Kirlenmesi:** Temas açısı ölçüm sıvısı olarak kullanılacak sıvılar ortam şartlarından (toz, gaz, yağ, buhar vb. yabancı maddeler) dolayı emprüte/kirlilik kazanabilir ve bu durum sıvının yüzey gerilimini ve dolayısıyla malzeme yüzeyinde yapacağı temas açısını etkileyebilir.



Şekil 2.10 Aşınma döngüsünden sonra yapışan su damlacık hacmi ve temas açısı (Jing vd. 2021).

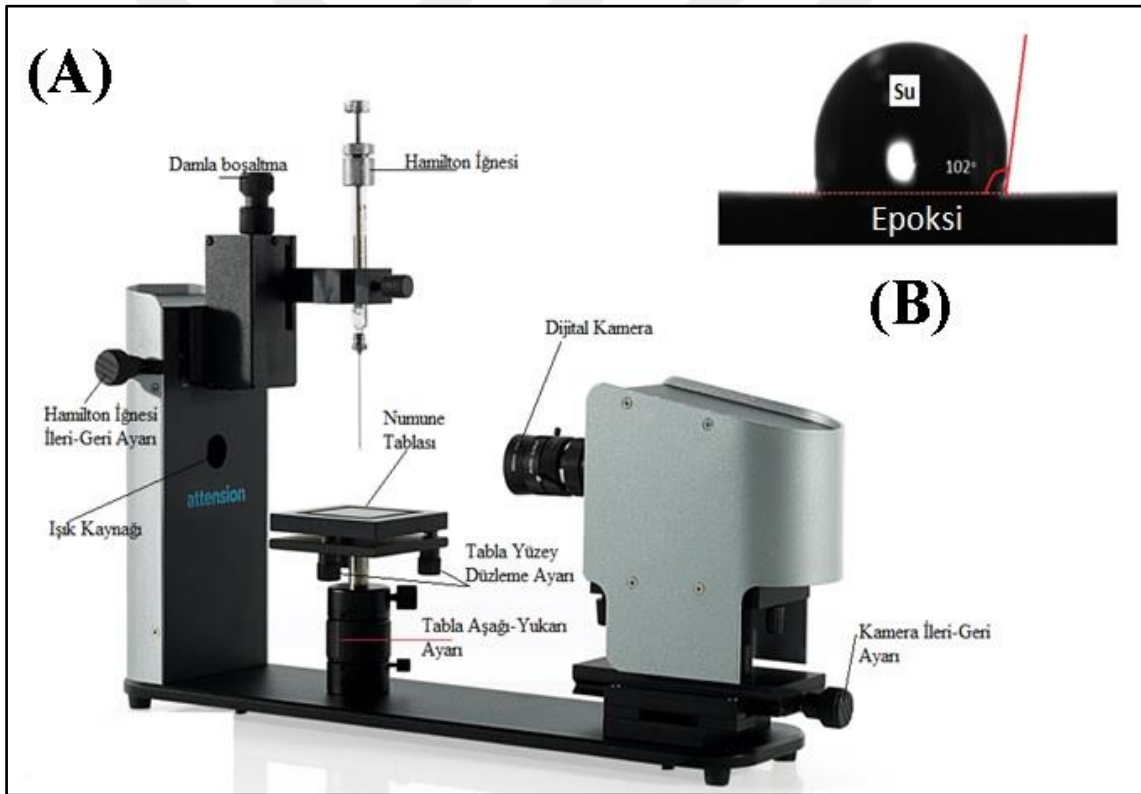
**Ölçüm Süresi:** Bu tez çalışmasından edinilen tecrübeye göre, katı malzemelerin sıvı damlaları ile yaptığı temas açılarında kaçınıcı saniyedeki açının temas açısı olarak alınacağı önemli bir husustur. Özellikle bazı apolar sıvılar, kimyasal yapılarından/özelliklerinden dolayı, normal atmosferde ve oda sıcaklığında malzeme yüzeyine damlatıldıktan bir müddet sonra uçabilmektedir ki bu tez çalışmasında böyle durumla karşılaşıldı. Deneysel çalışmalarımızda, apolar sıvılardan oktan, heptan ve hekzan grubu sıvı damlaları alüminyum ve polimer (PC ve PTFE) malzemeler üzerinde damlatıldıktan 2,7 s sonra damlanın uçması ve hacminin azalması ile temas açısının hızla düştüğü ve sıfıra indiği gözlemlenmiştir (Bakınız Şekil 4.6).

#### 2.1.4 Düz Yüzeyle Katı Malzemeler Üzerinde Temas Açısı Ölçüm Yöntemleri

Düz yüzeyle katı malzemeler üzerinde temas açısı ölçüm yöntemleri damla yayılım yöntemi, hava kabarcığı tutturma yöntemi ve wilhelmy plaka yöntemi olmak üzere üçe ayrılır (Erbil, 2006).

### 2.1.4.1 Damla Yayınım Yöntemi (Sessile Drop Method)

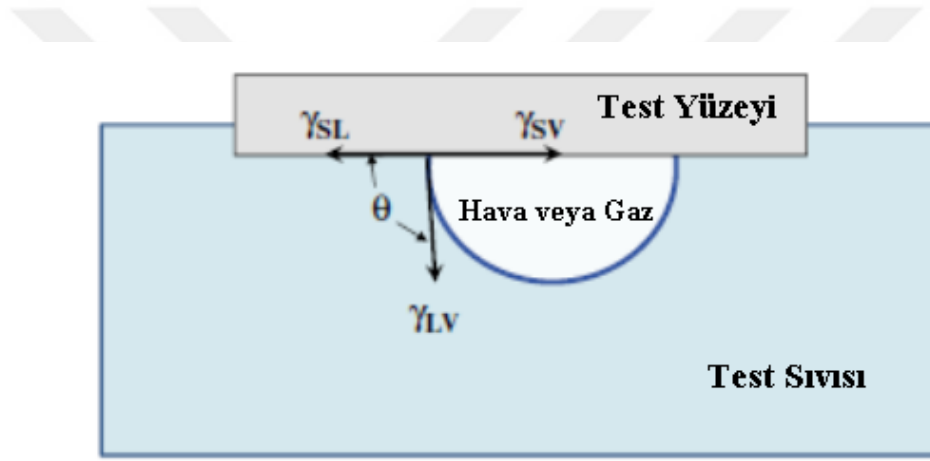
En yaygın olarak kullanılan yöntem olup, Şekil 2.11’de görüldüğü gibi yöntemin esası düz bir katı yüzey üzerinde duran sabit bir damlanın temas açısını, açı ölçen bir göz merceği ile donatılmış bir gonyometre-mikroskop veya uygun bir büyüteç merceği ile donatılmış bir video kamera kullanarak ölçmeye dayanmaktadır. Yakalanan görüntüdeki temas açısını( $\theta$ ) tam olarak ölçmek/belirlemek için görüntü analiz yazılımına sahip bilgisayar gereklidir. Ayrıca bu tekniğin uygulanması için uygun bir soğuk ışık kaynağı ve yüksekliği hassasiyetle kontrol edilebilen bir numune tablası da gereklidir (Şekil 2.11). Ayrıca doğru bir şekilde temas açısı ölçümü yapabilmek aynı zamanda cihazı kullanan operatörün deneyimine de bağlıdır.



**Şekil 2. 11** (A) Sıvı damlası yayınımlı yöntemiyle temas açısı ölçümü yapılan ve bu tez çalışmasında da kullanılan temas açısı ölçüm cihazı (KSV Attension ThetaLite TL 101 Optical Tensiometer) (Arsoy 2014). ve (B) Su damlasının epoksi esaslı polimer bir malzemede bu cihazla ölçülen temas açısı.

#### 2.1.4.2 Hava Kabarcığı Tuturma Yöntemi (Captive Bubble Techniques)

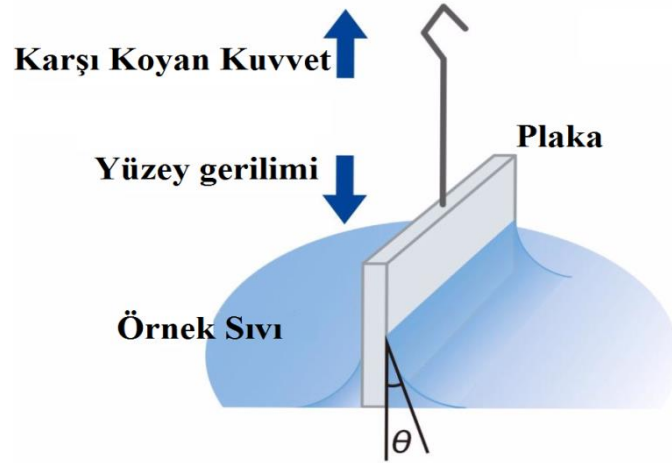
Test sıvısında tutulan katı malzemenin altında ters çevrilmiş bir mikrometre şıngası vasıtasıyla katı ile temas eden sıvıda sabit bir hava (veya başka bir gaz) kabarcığı oluşturulur. Temas açısı, bir gonyometre mikroskobu veya video kamera vasıtasıyla ölçülür. Bu yöntemde, katı-gaz ara yüzeyi, baloncukta bulunan sıvının doymuş buhar basıncı ile dengededir. İğne yoluyla balona daha fazla hava eklendiğinde, çevreleyen sıvı cephesi geri çekilir ve bu açığı verir (Erbil 2006). Ancak, bu yöntemde ölçülen  $\theta$ 'nın pozisyonu/yeri ile yukarıda bahsedilen damla yayılım yönteminde ölçülen  $\theta$ 'nın yerinden farklı olduğuna dikkat edilmelidir.



Şekil 2.12 Hava kabarcığı tuturma (captive bubble) metodu ile temas açısı ölçümü şematik gösterimi (Erbil 2006).

#### 2.1.4.3 Wilhelmy Plaka Yöntemi

Bu yöntemde şekil 2.13'te görüldüğü üzere plakalar, her biri bir terazide asılı olan aynı sıvıya daldırılır. Plakalardan biri incelenmekte olan (katı) yüzey, diğeri ise sıvı tarafından tamamen ıslanan bir referans katıdır (örneğin bir metal plaka). Sürgüler aynı çevre uzunluğuna sahip olacak şekilde ayarlanmıştır ve test numunesi üzerindeki aşağı çekmenin, tamamen ıslak plakadaki (her ikisi de yüzdürme için düzeltilmiş) aşağı doğru çekmeye oranı yalnızca  $(\gamma_{LV} \cos\theta / \gamma_{LV})$  veya  $(\cos\theta)$  olur. Böylece, temas açısı, numunenin ve aynı sıvı içindeki referans katının adezyon farklılıklarından bulunabilir (Erbil 2006).



Şekil 2.13 Wilhelmy plaka yöntemi şematik gösterimi.

Daha sonra Neumann,  $\theta$ 'yi tam olarak ölçmek için dikey bir duvardaki kılcal yükselmeye dayanan statik Wilhelmy plaka yöntemini geliştirdi. Yüzeyi, temas açısı ölçülecek katı ile kaplanmış bir Wilhelmy plakası, test sıvısına kısmen daldırılır ve dikey plakanın duvarındaki kılcal yükselme nedeniyle menisküsün yüksekliği hareket eden bir mikroskop veya katetometre vasıtasıyla hassas bir şekilde ölçülür. Test sıvısının yüzey gerilimi veya kılcal sabiti biliniyorsa, temas açısı Young-Laplace denkleminde türetilen ve aşağıda verilen denklemden (2.6) hesaplanır.

$$\sin\theta = 1 - \frac{\Delta p g h^2}{2\gamma} = 1 - \left(\frac{h}{a}\right)^2 \quad (2.6)$$

$\Delta p$  sıvı ve buhar arasındaki yoğunluk farkı,  $g$  yerçekiminden kaynaklanan ivme ve  $a$  kılcallık sabitidir.

### 2.1.5. Toz Numuneler Üzerinde Temas Açısı Ölçüm Yöntemleri

Toz numuneler için kullanılan temas açısı yöntemleri Alghunaim vd. (2015)'nin derleme/review makalesinde çok detaylı olarak anlatılmakta olup bu tezde ağırlıklı olarak bu referanstan faydalanarak toz numuneler için kullanılan yöntemlerden bazıları kısa kısa izah edilecektir. Bu konuda daha detaylı bilgilere ve şekillere ilgili makaleden ulaşılabilir.

**Damla yayılım yöntemi:** Toz numuneleri için bu yöntem, tozun yüksek basınç uygulanarak bir disk/pelet halinde sıkıştırılmasını ve ardından ilgili sıvının temas açısının ölçülmesini gerektirir (Alghunaim vd. 2015). Toz numune miktarı katının özelliğine göre değişebilir olmakla beraber genelde 0,15-10 g kullanılır ve nispeten yüksek basınç (70-700 MPa) altında tablet halinde preslenerek düz yüzeyli katı haline getirilip daha sonra düz yüzeyli katı malzemelerdeki gibi sıvı damlasıyla temas açısı ölçülür.

**Wilhelmy plaka yöntemi:** Normalde katı düz yüzeyli malzemeler için kullanılan bu Wilhelmy plaka yöntemi toz numuneler için de kullanılabilir. Plaka yüzeyi toz numune ile kaplanarak veya toz numunedan dikdörtgen plaka şeklinde tablet basılarak Şekil 2.13'de gösterildiği gibi temas açısı ölçülür (Alghunaim vd. 2015).

#### **Sıvı Penetrasyonu ve Washburn Kapiler Yükselme Yöntemi**

Bu yöntem altında sık kullanılan iki tanesinden bahsedilecektir. Bunlar (a) Kolon wicking yöntemi (Column wicking method) ve (b) İnce tabaka wicking yöntemi (Thin layer wicking method) (Alghunaim vd. 2015).

(a) **Kolon wicking yöntemi (column wicking method):** Bu yöntemde yaklaşık toz numune alt kısmında su geçiren tıpa bulunan bir cam tüpün veya kolonun içerisinde konur ve test sıvısı içerisine daldırılarak sıvının zamana bağlı yükselmesi takip edilir ve Washburn eşitliği yardımıyla temas açısı ( $\theta$ ) bulunur (Alghunaim vd. 2015). Ancak bu yöntemin güvenilir şekilde uygulanabilmesi toz numunelerin şu şartlara sahip olmasına bağlıdır: Numuneler *hidrofobik olmamalıdır (sıvı ıslatabilmeli), tane içyapısı poroz olmamalıdır, suda şişmemelidir ve toz taneler mümkün olduğunca küresel olmalıdır.*

(b) **İnce tabaka wicking yöntemi (thin layer wicking method):** Bu yöntemde toz numune önce su ile homojen bir süspansiyon haline getirildikten sonra pipet ile bir cam plaka (cam lamel) üzerine düzgün şekilde yayılır ve oda sıcaklığında kontrollü kurutularak, cam yüzeyi toz numune ile kaplanmış olur. Sonra bu cam plaka temas açısı ölçülecek sıvı içerisine daldırılarak sıvının zaman bağlı kapiler yükselişi izlenip kaydedilir. Elde edilen tüm veriler *modifiye edilmiş Washburn*

*Eşitliği*'nde yerine konarak temas açısı bulunur (detaylı bilgi için Bknz Alghunaim vd. 2015). Ancak bu yöntemin de yine güvenle ve başarıyla uygulanabilmesi için kullanılan toz numunelerin, yukarıda kolon wicking yönteminde verilen şartlara sahip olması gerekir.

### **Islanma ısısının (heat of immersion) veya daldırma entalpisinin belirlenmesi yöntemi:**

Bu teknikte, toz halindeki katının (pelet) sıvı (su, heptan vb.) içerisine daldırılması esnasında ortaya çıkan egzotermik ısı birkaç J/mol hassasiyetli kalorimetre cihazı ile ölçülebilmekte ve bir denklemde yerine konarak temas açısı hesaplanmaktadır (Lu vd. 2005, Ersoy 2001). Bu yöntem daha çok düşük SYE sahip katıların temas açılarının ölçülmesinde kullanılmaktadır.

## **2.2 Katıların Serbest Yüzey Enerjisi**

### **2.2.1 Yüzey, Arayüzey ve Serbest Yüzey Enerjisi Tanımı**

Bir yoğun faz (katı veya sıvı) ile gaz fazı arasındaki bölge *yüzey* olarak adlandırılır. Örneğin Katı-Hava (Gaz) arayüzeyi *katı yüzeyi* olarak adlandırılır. *Arayüzey* ise temas halindeki iki yoğun faz arasındaki bölgeye denir, mesela katı bir yüzey üzerinde duran bir su damlası katı-sıvı ara yüzeyini oluşturur (Israelachvili 1992, Hunter 1998, Evcin vd. 2017). Arayüzeyin fiziksel ve kimyasal özellikleri kendisini oluşturan her iki fazdan da farklıdır ve arayüzey kalınlığı birkaç nm'den birkaç yüz nm'ye kadar çıkabilir (Israelachvili 1992, Hunter 1998, Çelik ve Ersoy 2004, Erbil 2006, Gönül 2000, Hölck vd. 2012, Law ve Zhao 2016). Girişte de ifade edildiği gibi, çıplak gözle dışarıdan bakıldığında çok düzgün gözüken bir katı malzemenin yüzeyine elektron mikroskop ile atomik ölçekte bakıldığında, mükemmellikten (homojenlikten) uzak lokal bir takım (noktasal, çizgisel veya düzlemsel) hatalar içeren kristal düzlemlerine, çeşitli oyuk ve boşluklara, malzemenin iç kısımlarında olmayan kenar ve köşelere sahip olduğu görülebilir (Bknz Şekil 1.1). Ayrıca yüzeydeki atomlar malzemenin iç kısmındaki atomlara göre daima dengelenmemiş kuvvetler (Bknz Şekil 1.2) ihtiva eder ki bunun da sebebi yüzeyde kırılmış/kopmuş veya zayıflamış kimyasal bağlardır. Tüm bu sebepler

malzeme yüzeyinde bir enerji fazlalığına yol açar ki buna katının *serbest yüzey enerjisi* veya kısaca *yüzey enerjisi* denir (Israelachvili 1995, Gönül 2000, Awalellu 2016, Evcin vd. 2017).

### 2.2.2 Katıların Serbest Yüzey Enerjisi (SYE) Hesaplama Yöntemleri

Katıların serbest yüzey enerjisi (SYE) hesaplama yöntemleri (i) *teorik hesaplama* ve (ii) *Bazı deneysel verilere dayalı dolaylı hesaplama* olmak üzere iki kategoride ele alınabilir. Bu kısımda verilen bilgiler ağırlıklı olarak Erbil (2006)'in “*Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces*” adlı kitabından çevrilerek derlenmiştir.

### 2.2.3 Katıların Serbest Yüzey Enerjisinin Teorik Olarak Hesaplanması

Malzemelerin kimyasal bağ yapılarına dayalı olarak yüzey enerjisini tahmin etmek için bazı yarı ampirik yöntemler aşağıda sunulmaktadır.

1-En basit durum, elmas gibi kısa menzilli kovalent kuvvetlerle bağlanmış bir katıdır. Harkins, 0 K (mutlak sıfır)'deki toplam yüzey enerjisinin, elmasın 1 m<sup>2</sup>'lik bir kesit alanından geçen toplam kovalent bağ sayısını kırmak için gereken enerjinin sadece yarısı olduğunu varsaymıştır (denklem 2.7).

$$U_i^s = \frac{1}{2} U_i^{cohesion} \quad (2.7)$$

Gibbs yüzey serbest enerjisinin,  $G_i^s$ 'nin oda sıcaklığında toplam yüzey enerjisine,  $U_i^s$ 'ye neredeyse eşit olduğunu varsayarsak, entropik etkileri ihmal ederek  $G_i^s$  değerini hesaplamak mümkündür. Örnek olarak, bir elmastaki tüm C—C bağlarını kristal yüzünde bölersek,  $1,83 \times 10^{19} \text{ m}^{-2}$  olacaktır. Elmastaki C—C bağı başına enerji deneysel olarak  $6,2 \times 10^{-19} \text{ J}$  olarak bulunmuştur. Daha sonra elmasın Gibbs yüzey serbest enerji değerini  $G_i^s \approx U_i^s = \frac{1}{2} (1,83 \times 10^{19} \times 6,2 \times 10^{-19}) \times 10^{19} = 5670 \text{ mJm}^{-2}$  olarak hesaplayabiliriz. Elmasın kristal yüzü için  $G_i^s = 9820 \text{ mJm}^{-2}$  değeri hesaplanmıştır. Bu rakamlar kesin

anlamda doğru olmamakla birlikte iyi tahminlerdir ve ayrıca katıların yüzey serbest enerjisinin atomsal bağ sayısına ve karşılık gelen kristal yüzeylere yüksek bağımlılığını gösterir.

2- Yönlenme etkisi olmaksızın sadece van der Waals potansiyelleri ile etkileşime giren katılar için geçerli olan bu sistem için yüzey merkezli kübik kristal yapıya sahip soy gazlar iyi modeldir. Lennard-Jones çift potansiyel denklemini kullanarak,  $G_i^s = 45 \pm 1,8$   $\text{mJm}^{-2}$  olarak farklı kristal yönelimlerine bağlı olarak argon kristali için yüzey enerjisi hesaplanmıştır. Ne, Kr ve Xe kristalleri için de hesaplamalar yapılmış ve elementer moleküler kütlelerin artmasıyla  $G_i^s$  değerinin arttığı gösterilmiştir.

3-Coulomb çifti potansiyelleri ile etkileşen iyonik katılar için benzer hesaplamalar yapılabilir. Bununla birlikte, bu oldukça karmaşık bir konu olup hesaplamada van der Waals çekimi ve Pauli itmesi tamamıyla göz önüne alınmalıdır. Ek olarak, uygun çift-potansiyel denkleminin seçiminde belirsizlikler vardır. Hesaplanan  $G_i^s$  sonuçları, çift potansiyel modelinin özel seçimine büyük ölçüde bağlıdır. Örnek olarak  $G_i^s = 212$   $\text{mJm}^{-2}$  değeri NaCl kristali için teorik olarak hesaplanmıştır. Erimiş tuz yüzey gerilimi değerlerinin deneysel ekstrapolasyonundan bulunan değer  $G_i^s = 190$   $\text{mJm}^{-2}$  dir. Bu ikisi birbirine yakındır. Ancak kristal bölünme deneylerinde bulunan değer  $G_i^s = 300$   $\text{mJm}^{-2}$  dir. Diğer iki sonuçla aralarında büyük bir farklılık vardır.

4-Metalik katıların yüzey serbest enerjisini tahmin etmek için iki ana yöntem vardır. Çift potansiyel yaklaşımı, metal yüzeylerin yüzey gerilimini tahmin etmek için de kullanılabilir. Alternatif olarak, metal bir kutudaki serbest elektronların davranışına bağlı olan kuantum mekaniğine dayalı bir yöntem geliştirilmiştir. Elektronların dalga fonksiyonları, kutunun duvarlarında, kenarları metallerin yüzeylerine karşılık gelen düğümlere sahiptir. Kutu içindeki duran dalgalar için dalga fonksiyonları, kafes tipinden bağımsız olan elektron için izin verilen enerji durumlarını verir. Bir düşünce deneyinde, metal enine kesiti boyunca iki yüze ayrılırsa, elektronlar daha yüksek enerji durumlarını işgal etmeye zorlanır çünkü sınır koşulları nedeniyle önceki konumlarında yer yoktur. Reddedilen durumlara karşılık gelen kinetik enerjideki kazancın bu nedenle metalin yüzey enerjisi olduğu varsayılır; elde edilen sonuçlar deneysel yüzey gerilimi değerleri

ile oldukça uyumludur.

#### **2.2.4 Katıların Serbest Yüzey Enerjisinin Bazı Deneysel Verilerle Dolaylı Olarak Hesaplanması**

Katıların deneysel verilere bağlı SYE hesaplamalarında halihazırda kullanılan en yaygın yöntem damlatma temas açısı verileri olup buna bağlı hesaplama yöntemleri aşağıda *Bölüm 2.2.5*'de detaylı olarak anlatılmıştır. Ayrıca pek tercih edilmeyen diğer bazı yöntemlerden de *Bölüm 2.2.6*'da kısaca bahsedilmiştir.

#### **2.2.5 Damlatma Temas Açısı Verilerine Bağlı SYE Hesaplama Yöntemleri**

Bir sıvı damlasının bir katı yüzeyindeki temas açısının ölçümü, o katının katı/sıvı etkileşiminin termodinamiğini yansıtan verileri ortaya kor ve bu veriler katının yüzey enerjisini hesaplamak/tahmin etmek için kullanılabilir. Bu amaçla, katı yüzeyi üzerinde farklı sıvıların yaptığı temas açıları ( $\theta$ ) ölçülür. Bu ölçümlere dayalı olarak aşağıda detaylı olarak verilen farklı matematiksel yaklaşımlarla (denklemlerle) katıların serbest yüzey enerjileri (SYE) hesaplanır.

##### **2.2.5.1 Asit-Baz Yöntemi (Van Oss-Chaudhury-Good (OCG) Metodu)**

Lifshitz'in mikroskobik cisimler arasındaki çekim teorisine dayanarak, Van Oss, Good ve Chaudhury iki yoğun faz arasındaki serbest adezyon enerjisini tahmin etmek için daha gelişmiş bir yaklaşım geliştirdiler (Van Oss vd. 1986, 1989, 1990). Katı bir yüzeyin serbest yüzey enerjisinin ( $\gamma_S$ ) iki bileşenden oluştuğunu öne sürdüler: birisi dispersiyon, dipolar ve indüksiyon etkileşimlerini içeren *Lifshitz-van der Waals bileşeni* ( $\gamma_S^{LW}$ ), diğeri ise hidrojen bağı oluşumu gibi tüm elektron-veren (e-donor) ( $\gamma_S^-$ ) ve elektron-alan (e-acceptor) ( $\gamma_S^+$ ) etkileşimleri içeren *asit-baz bileşeni* ( $\gamma_S^{AB}$ ). Asit-Baz yaklaşımı aşağıda Şekil 2.13'te şematize edilmiş olup (Yıldırım 2001), buna bağlı üretilen denklemin nihai hali denklem 2.8'de verilmiştir.

$$(1 + \cos \theta) \gamma_L = -\Delta G_{SL}^{TOT} = -\Delta G_{SL}^{LW} - \Delta G_{SL}^{AB}$$

$$(1 + \cos \theta) \gamma_L = 2 \left( \sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+} \right)$$

**Şekil 2.14** Bir sıvı damlacık ile katı bir yüzey arasında oluşan temas açısının şematik gösterimi. ( $\cos \theta$ , sıvı L molekülleri (yatay oklar) ile sıvı L ve katı S (dikey oklar) arasındaki yapışma arasındaki dengenin bir ölçüsüdür.) (Apolar enerjiler katı yatay veya dikey çizgiler ve oklarla gösterilir; polar (Lewis-asit bazı) enerjiler kesikli yatay veya dikey çizgiler ve oklarla gösterilmiştir) (Yıldırım 2001).

$$\gamma_{LV}(1 + \cos \theta) = 2 \left( \sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+} \right) \quad (2.8)$$

Burada  $\gamma_{LV}$  sıvının yüzey gerilimini ( $mN/m = mJ/m^2$ ),  $\theta$  sıvı damlasının katı yüzeyinde ölçülen temas açısını (= denge/young temas açısı) ( $^\circ$  derece),  $\gamma_S^{LW}$  ve  $\gamma_L^{LW}$  sırasıyla katının ve sıvının dispersiyon, dipolar ve indüksiyon etkileşimlerini içeren *Lifshitz-Van der Waals SYE bileşenlerini* ( $mJ/m^2$ ),  $\gamma_S^+$  ve  $\gamma_L^+$  sırasıyla katının ve sıvının *elektron alma etkileşimlerini içeren SYE bileşenlerini* ( $mJ/m^2$ ),  $\gamma_S^-$  ve  $\gamma_L^-$  sırasıyla katının ve sıvının *elektron verme etkileşimlerini içeren SYE bileşenlerini* ( $mJ/m^2$ ) göstermektedir. Asit-Baz yönteminde, yüzey gerilimi/enerjisi bileşenleri bilinen üç sıvının (genellikle 2 polar ve 1 apolar) her biri ile katı yüzeyinde temas açısı ölçülür ve elde edilen değerler sıvıların yüzey gerilimi bileşenleri ile birlikte denklem 2.8'de yerine konur. Bu sayede 3 bilinmeyenli 3 denklem oluşturulur. Sonra bu denklemler çözümlenerek katının yüzey enerjisinin 3 bileşeni, yani  $\gamma_S^{LW}$ ,  $\gamma_S^+$  ve  $\gamma_S^-$  belirlenir ve nihayetinde katının serbest yüzey enerjisi (SYE)  $\gamma_S$  aşağıdaki denklem ile bulunur:

$$\gamma_S = \gamma_S^{LW} + 2\sqrt{\gamma_S^+ \gamma_S^-} \quad (2.9)$$

### 2.2.5.2 Hal Denklemi (Equation of State Yöntemi veya Neumann Metodu)

Neumann ve arkadaşları katı-sıvı arayüzey geriliminin/enerjisinin, sıvının yüzey geriliminin ve ideal bir katı yüzeyinin geriliminin fonksiyonu olduğunu [ $\gamma_{SL} = f(\gamma_{SL}, \gamma_{LV})$ ] olması gerektiğini öne sürdüler. İdeal katı yüzeyinin pürüzsüz, homojen, rijit ve deforme olmaz olduğunu varsaydılar (Erbil 2006). Ayrıca sıvı damlasında katının çözünmesi olmadığı gibi, sıvı veya gaz fazından herhangi bir bileşenin katı yüzeyine adsorplanmadığını kabul ettiler. Bu şekilde yarı ampirik olarak ifade ettikleri denklem aşağıdaki gibidir:

$$\gamma_{SL} = \frac{(\sqrt{\gamma_{SV}} - \sqrt{\gamma_{LV}})^2}{(1 - 0,015\sqrt{\gamma_{SV}\gamma_{LV}})} \quad (2.10)$$

Neumann ve çalışma arkadaşları, minimum  $\gamma_{LS}$ 'nin sıfır olduğunu ve negatif olamayacağını gösterdi ve daha sonra, payda sıfıra giderken süreksizliği önlemek için yukarıdaki denklemi aşağıdaki gibi değiştirdiler.

$$\gamma_{SL} = (\gamma_{SV} + \gamma_{LV}) - [2(\sqrt{\gamma_{SV}\gamma_{LV}}) \exp - \beta(\gamma_{LV} + \gamma_{SV})^2] \quad (2.11)$$

Burada  $\beta = 0,0001247 \text{ (m}^2/\text{mJ)}$  olup, bir sabit katsayıyı ifade etmektedir. Denklem (2.11) ile young denkleminin (2.1) birleştirilmesi sonucunda aşağıdaki nihai denklem (2.12) ortaya çıkmıştır. Burada şunu ifade etmek gerekir ki, literatürde (Erbil 2006) bu hal denkleminin termodinamik yaklaşımının birçok açıdan (örneğin SYE hesaplamalarında kimyasal etkileşimleri yani asit-baz etkileşimlerini gözardı ettiği vb. gibi) hatalı olduğu ve  $\beta$  sabitinin doğruluğu açısından tartışmalı olduğu ve bu nedenlerle geçerliliğinin şüpheli olduğu vurgulanarak, bu hal denkleminin evrensel bir SYE hesaplama yöntemi olamayacağı beyan edilmektedir.

$$\cos \theta = -1 + 2 \sqrt{\frac{\gamma_{SV}}{\gamma_{LV}}} \exp - \beta(\gamma_{LV} - \gamma_{SV})^2 \quad (2.12)$$

### 2.2.5.3 OWRK-Fowkes Yöntemi (Geometrik Ortalama Metodu)

Fowkes (1964) yalnızca *London dispersiyon kuvvetleri* tarafından etkileşen bir katı-sıvı (mesela polimer gibi nonpolar katı-sıvı) sistemi için arayüzey enerjisini/gerilimini şu şekilde vermiştir:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_{LV} - 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_{LV}^d} \quad (2.13)$$

Burada  $\gamma_{SL}$  katı-sıvı arayüzey enerjisini,  $\gamma_S$  katının SYE'ni,  $\gamma_{LV}$  sıvının SYE'sini (veya sıvı-hava arayüzey gerilimini)  $\gamma_S^d$  ve  $\gamma_{LV}^d$  sırasıyla katının ve sıvının disperse SYE bileşenlerini göstermektedir. Fowkes, denklemini daha sonra Young denklemi (2.1) ile birleştirerek aşağıdaki Young-Fowkes denklemini elde etti.

$$\gamma_{LV} \cos \theta = -\gamma_{LV} + 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_{LV}^d} - \gamma_{SV} \quad (2.14)$$

1969 yılında ise Owens ve Wendt [Owens vd. 1969] Fowkes denklemini esas alarak ve geometrik ortalama yöntemini kullanarak *yüzey enerjisini/gerilimini* dispersiyon  $\gamma_i^d$  ve polar  $\gamma_i^p$  olmak üzere iki bileşene ayırdılar ve bir polimerin bir sıvı damlası ile temas halinde iken adezyon işini ( $w_a$ ) ise aşağıda denklem 2.15'deki gibi ifade ettiler:

$$w_a = 2\sqrt{\gamma_{SV}^d \gamma_{LV}^d} + \sqrt{\gamma_{SV}^p \gamma_{LV}^p} \quad (2.15)$$

$$\gamma_i = \gamma_i^d + \gamma_i^p \quad (2.16)$$

Owens ve Wendt daha sonra denklem 2.15 ve 2.16'yı aşağıdaki denklemde birleştirdiler.

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - 2 \left( \sqrt{\gamma_{SV}^d \gamma_{LV}^d} + \sqrt{\gamma_{SV}^p \gamma_{LV}^p} \right) \quad (2.17)$$

Oluşturulan bu denklemi de Young Denklemi (2.1) ile birleştirerek OWRK-Fowkes olarak adlandırılan aşağıdaki nihai denklemi (2.18) ortaya koydular.

$$\gamma_{LV}(1 + \cos\theta) = 2 \left( \sqrt{\gamma_{SV}^d \gamma_{LV}^d} + \sqrt{\gamma_{SV}^p \gamma_{LV}^p} \right) \quad (2.18)$$

Burada  $\gamma_{SV}^d$  ve  $\gamma_{LV}^d$  sırasıyla katının ve sıvının *disperse SYE bileşenini* ( $\text{mJ}/\text{m}^2$ ),  $\gamma_{SV}^p$  ve  $\gamma_{LV}^p$  sırasıyla katının ve sıvının *polar SYE bileşenini* ( $\text{mJ}/\text{m}^2$ ),  $\gamma_{LV}$  sıvının yüzey gerilimini ( $\text{mJ}/\text{m}^2$ ) ve  $\theta$  sıvının katı yüzeyindeki temas açısını ( $^\circ$ ) göstermektedir. OWRK-Fowkes yönteminde katının yüzey enerjisini bulmak için yüzey gerilimi bileşenleri bilinen birisi polar ve diğeri apolar iki farklı sıvı kullanılarak 2 bilinmeyenli 2 denklem elde edilir. Bu şekilde denklem çözülerek katının  $\gamma_{SV}^d$  ve  $\gamma_{SV}^p$  bileşenleri bulunur ve bunlar toplanarak katının toplam yüzey enerjisi yani serbest yüzey enerjisi  $\gamma_{SV}$  veya  $\gamma_S$  belirlenir (denklem 2.19).

$$\gamma_S = \gamma_{SV}^d + \gamma_{SV}^p \quad (2.19)$$

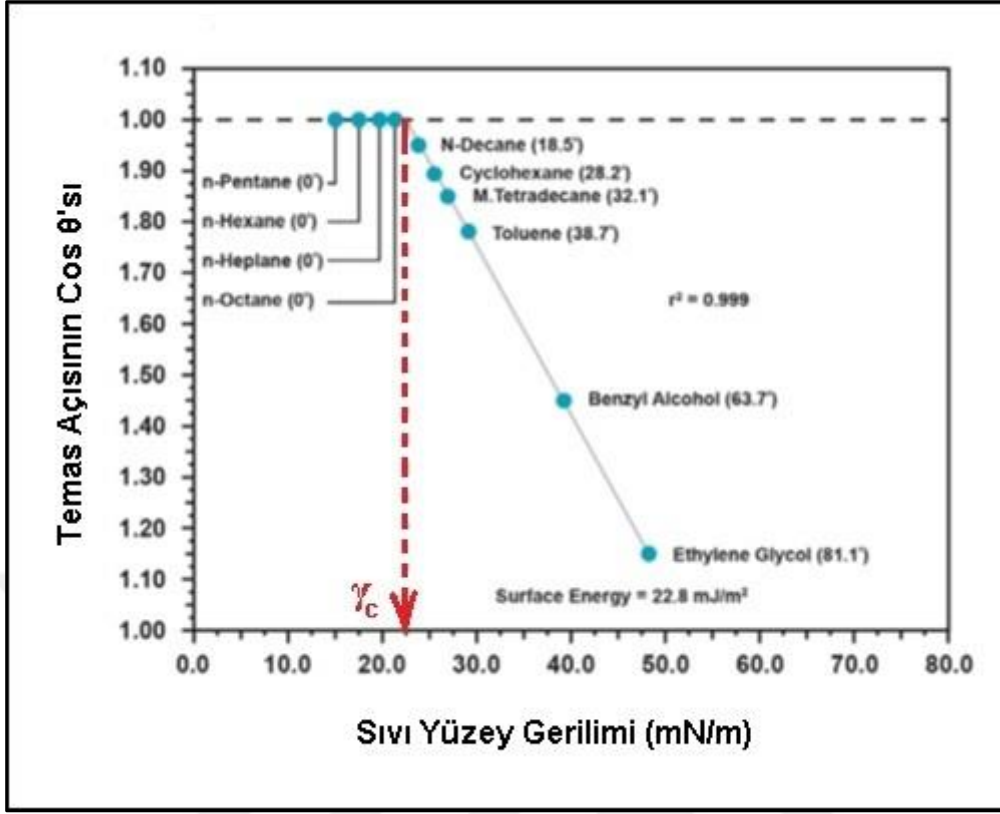
#### 2.2.5.4 Wu Yöntemi (Harmonik Ortalama Metodu)

Bu yöntem, Owens ve Wendt'in yöntemine benzer bir yaklaşım kullanır, ancak dispersiyon ve polar katkıları toplamak için geometrik ortalama yerine harmonik ortalama yöntemiyle elde edilen ve aşağıda verilen denklemi (2.20) kullanır. Wu, polar yapıya sahip polimerler için bu denklemin kullanılmasının daha uygun olacağını belirtmektedir (Erbil 2006). Bu yöntemle göre katının SYE yukarıda OWRK-Fowkes yönteminde belirtildiği gibi yüzey gerilimi bileşenleri bilinen birisi polar ve diğeri apolar iki farklı sıvı kullanılarak 2 bilinmeyenli 2 denklem ile çözülerek bulunur.

$$\gamma_{LV}(1 + \cos\theta) = \frac{4\gamma_{SV}^d\gamma_{LV}^d}{\gamma_{SV}^P + \gamma_{LV}^P} + \frac{4\gamma_{SV}^P\gamma_{LV}^P}{\gamma_{SV}^P + \gamma_{LV}^P} \quad (2.20)$$

### 2.2.5.5 Zisman Metodu (Kritik Yüzey Gerilimi Metodu)

Zisman metodunda diğer hesaplamalardan farklı olarak herhangi bir matematiksel denklem yoktur ve bunun yerine aşağıda verilen zisman grafiğine (Şekil 2.15) dayalı olarak katının kritik yüzey gerilimi/enerjisi bulunur (Anonim 2020). Zisman grafiği, katıyı tamamen ıslatmak için gereken sıvının yüzey gerilimi olan kritik yüzey gerilimini tanımlamak için kullanılır (katı ile sıvı arasındaki temas açısı sıfırdır). Bu kritik yüzey gerilimi değeri  $\gamma_c$ , katının yüzey serbest enerjisinden farklıdır ve dağıtıcı ve polar bileşenlere bölünmez (Fox ve Zisman 1952). Pratikte, kritik yüzey gerilimi, birkaç farklı test sıvısı ile incelenen yüzey arasındaki her bir sıvının temas açısı ölçülerek tanımlanır. Daha sonra, Şekil 2.15'te görüldüğü gibi (x ekseninde) *sıvının yüzey gerilimi'ne karşı* (y ekseninde)  $\cos \theta$  grafiği çizilir. Sonra y eksenindeki " $\cos \theta = 1$ " noktasından (yani temas açısının 0 olduğu yani katının tam ıslanmasının gerçekleştiği noktadan) bu grafik kestirilerek x eksenine doğru düz bir çizgi indirilir ve x ekseninde okunan değer katının kritik yüzey gerilimi ( $\gamma_c$ ) olarak belirlenir.



Şekil 2.15 Zisman grafiği ve buna bağlı katının kritik yüzey enerjisinin/geriliminin ( $\gamma_c$ ) belirlenmesi.

## 2.2.6. Diğer Yöntemler

Düz yüzeyli katıların SYE hesaplamasında kullanılan damla temas açısı yöntemi haricindeki diğer bazı deneysel yöntemler aşağıda verilmiştir. Ancak belirtmek gerekir ki bu yöntemler literatürde kabul görmüş değildir ve sonuçları tek başına güvenilir değildir. Ancak bir fikir verme açısından faydalanılabilir.

Katının Ergitilmesine Dayalı SYE'nin Ölçümü: Katı malzeme ergime sıcaklığında ısıtılma işlemine tabi tutulup ergitildikten sonra oluşan sıvının yüzey gerilimi ölçülerek yaklaşık olarak (kabaca) katının yüzey enerjisi bulunabilir. Katının yüzey entalpisini, erimeye yakın sıcaklık değerlerinden %10-20 daha büyük olduğundan bu durum bu hesaplamalarda da dikkate alınır.

Katının Dilimlenmesine Dayalı SYE'nin Ölçümü: Tabakalı ve düz yüzeyli yapıya sahip

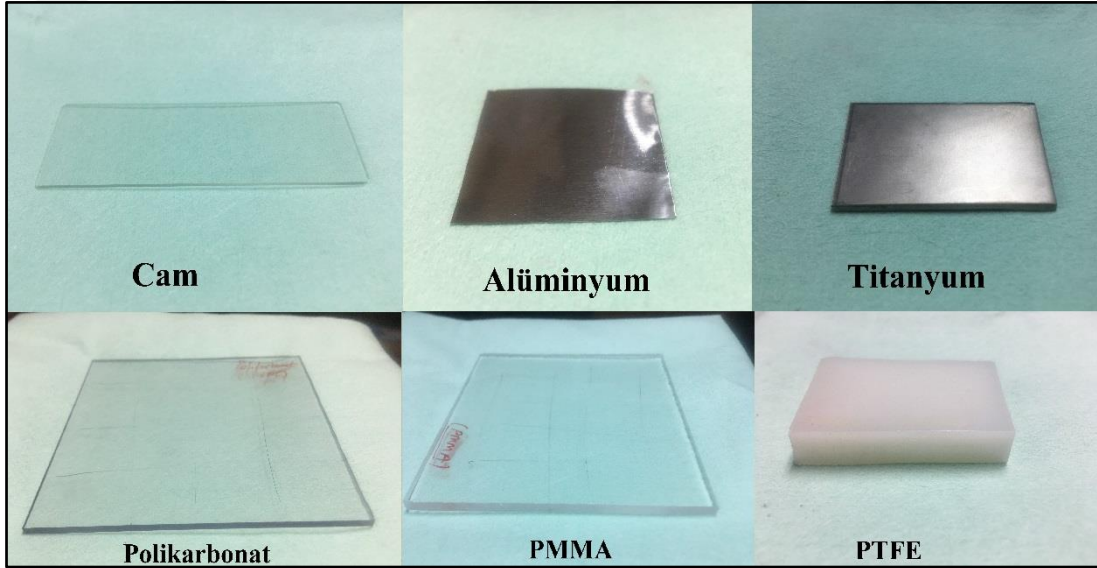
(mika vb.) katılar için geçerli olan bu yöntemde katının birim alanında bir dilim meydana getirebilmek için harcanan enerjinin belirlenmesine/ölçülmesine dayanır. Ancak, dilimlenme testi sırasında bir dizi zorluklar ve belirsizlikler (dilimlenme sırasında meydana gelen mekanik deformasyonlar vb.) söz konusu olabilir. Ayrıca örneğin mika kristallerinin havada bölünmesi ile yüzey enerjisi  $375 \text{ mJ/m}^2$ 'lik bir enerji verirken, vakum altında bölünmesi  $4500 \text{ mJ/m}^2$ 'lik bir yüzey enerjisi oluşturur. Bu durum ortam şartlarında su buharının (nemin) yüzeye adsorplanmasıyla SYE değerini düşürdüğünü göstermektedir.



### 3. MATERYAL ve METOT

#### 3.1. Kullanılan Düz Yüzeyle Katı Malzemeler (Cam, Polimer, Metal)

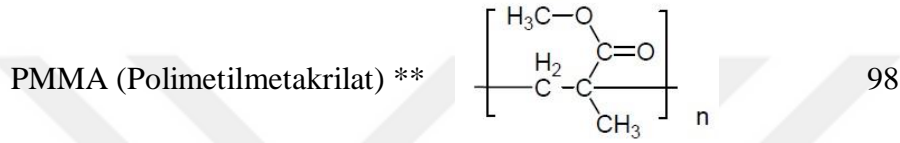
Deneysel çalışmalarda seramik malzemeleri temsilen cam (7,6 x 2,6 cm), metal malzemeleri temsilen alüminyum (5x10 cm) ve titanyum (5x10 cm), polimer malzemeleri temsilen ise polikarbonat (PC) (10x10 cm), polimetilmetakrilat (PMMA) (10x10 cm) ve politetrafloretillen (PTFE) (5x10 cm) kullanılmıştır. Malzemelerin toplu resmi Şekil 3.1’de ve kimyasal yapıları ve saflık dereceleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan düz yüzeyle katı malzemeler.

**Çizelge 3.1** Çalışmalarda kullanılan malzemelerin kimyasal yapıları ve saflıkları.

Malzemeler	Formül	Saflık (%)
Cam*	SiO <sub>2</sub>	99
Alüminyum**	Al	97
Titanyum***	Ti	98



\*İLDAM Cam Lab. Malz. Tic. A.Ş. \*\*Bilimmed Bilimsel Ürünler San. ve Tic. Ltd. Şti. \*\*\*Timetim A.Ş.

### 3.2. Temas Açısı Ölçümlerinde Kullanılan Sıvılar

Katıların serbest yüzey enerjilerini hesap edilmek için yüzey gerilimleri bilinen polar ve apolar sıvılar kullanılmaktadır. Bu çalışmada kullanılan tüm sıvıların yüzey gerilimi/enerjisi ve bileşenleri Çizelge 3.2’de ve diğer bazı fiziksel kimyasal özellikleri ise Çizelge 3.3’de verilmiştir. Kullanılan sıvıların deney tüplerindeki ve orijinal ambalajındaki görüntüleri ise Şekil 3.2 ve 3.3’de verilmiştir.

**Çizelge 3. 2** Deneylerde kullanılan sıvıların yüzey gerilimi bileşenleri (Yıldırım 2001).

	Sıvılar	$\gamma_L$	$\gamma_L^{LW}$	$\gamma_L^{AB}$	$\gamma_L^+$	$\gamma_L^-$	Bu Çalışmada Ölçülen(*) $\gamma_L$
Apoler Sıvılar	Hekzan	18,40	18,40	0	0	0	15,33
	Heptan	20,30	20,30	0	0	0	18,20
	Oktan	21,60	21,60	0	0	0	19,91
	Dekan	23,80	23,80	0	0	0	20,35
	Dodekan	25,35	25,35	0	0	0	23,76
	Bromonaftalin	44,40	44,40	0	0	0	42,93
	Diiodometan (Metileniyodit)	50,80	50,80	0	0	0	48,62
Polar Sıvılar	Etilen glikol	48,00	29,00	19,00	1,92	47,00	45,49
	Formamit	58,00	39,00	19,00	2,28	39,60	56,38
	Gliserol	64,00	34,00	30,00	3,92	57,40	63,20
	Su	72,80	21,80	51,00	25,50	25,50	69,97

\* Temas açısı ölçümlerinde kullanılan cihaz ile aynı ölçüm şartlarında (sıcaklık ve nem) asılı damla (pendant drop) yöntemi ile sıvıların yüzey gerilimleri ölçülmüştür. Bu metotta oluşturulan sıvı damlasının şekli analiz edilerek ve young-laplace denklemi kullanılarak sıvının yüzey gerilimi hesaplanır. Damlanın nasıl bir şekil alacağı, sıvının yüzey gerilimi ve yerçekimi kuvvetine bağlıdır (Erbil 2006). Gliserol için plastik iğne diğer sıvılar için çelik iğne kullanıldı sıvı damla hacmi polar sıvılarda 4,13-4,5  $\mu$ L arasında apolar sıvılarda ise 3,2-4,8  $\mu$ L arasında ölçüldü. *Not: Ölçümler öncesinde cihaza, özel aparatı olan çelik bilye yerleştirilerek kalibrasyon işlemi uygulanmıştır.*

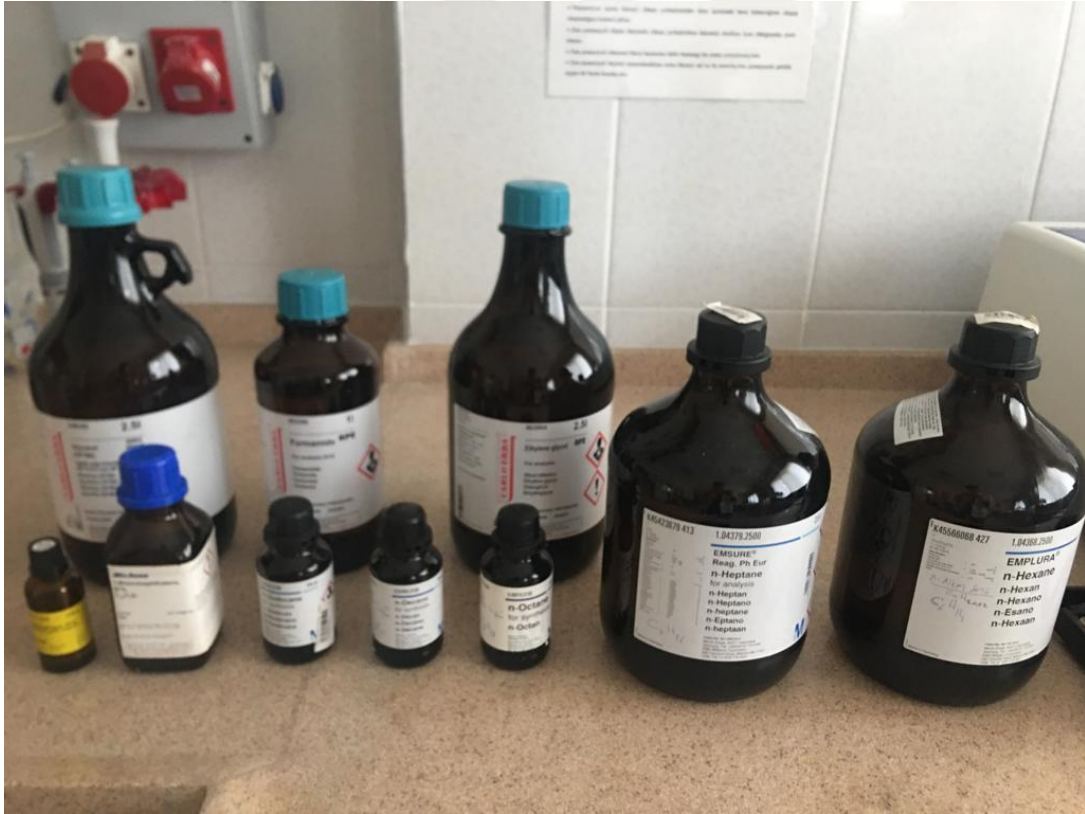
**Çizelge 3.3** Temas açısı ölçümlerinde ve SYE hesaplamalarında kullanılan yüksek saflıkta (merck kalite) sıvılar ve bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Kullanılan Sıvılar	Kısaltmalar	Formül	Özellik	Saflık	Viskozite	Molekül Ağırlığı	Üretici Firma
				(%)	(Poise)	(g/mol)	
Su	S	H <sub>2</sub> O	Polar	99,99	0,01000	18,000	
Gliserol*	GL	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	Polar	99,00	14,90000	92,090	Carlo Erba Reag
Formamit*	F	HCONH <sub>2</sub>	Polar	99,50	0,04550	45,04	Carlo Erba Reag
Etilen glikol*	EG	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	Polar	99,50	0,19900	62,070	Carlo Erba Reag
Diiodometan*	D	CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	Apoler	99,00	0,02800	267,840	abcr GmbH
Bromonaftalin**	B	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> Br	Apoler	97,00	0,04890	207,08	ThermoFisher GmbH
Dodekan**	DODEK	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	Apoler	99,00	0,01493	170,335	Merck KGaA
Dekan**	DEK	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	Apoler	99,00	0,00907	142,282	Merck KGaA
Oktan**	OKT	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	Apoler	99,00	0,00542	114,220	Merck KGaA
Heptan**	HEP	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	Apoler	99,00	0,00409	100,120	Merck KGaA
Hekzan**	HEK	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	Apoler	95,00	0,00326	86,180	Merck KGaA

\*Orkim Kimyevi Maddeler Tic. Ltd. Şti., \*\*İntrogen Kim. ve Biy. Ürünleri San. ve Tic. Ltd. Şti.



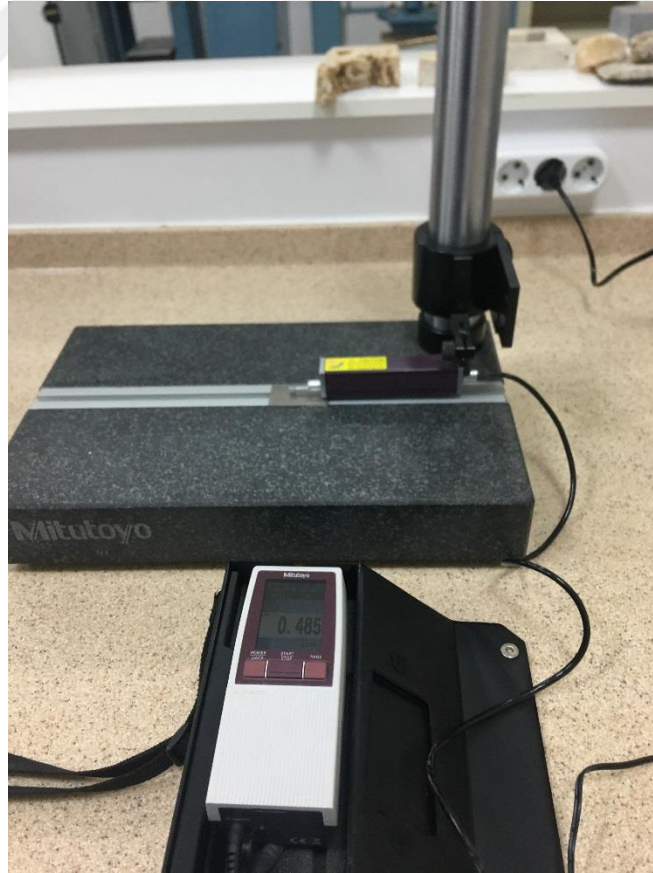
Şekil 3.2 Çalışmada kullanılan polar/apolar ölçüm sıvılarının ölçüm öncesi falcon deney tüplerindeki görünümü.



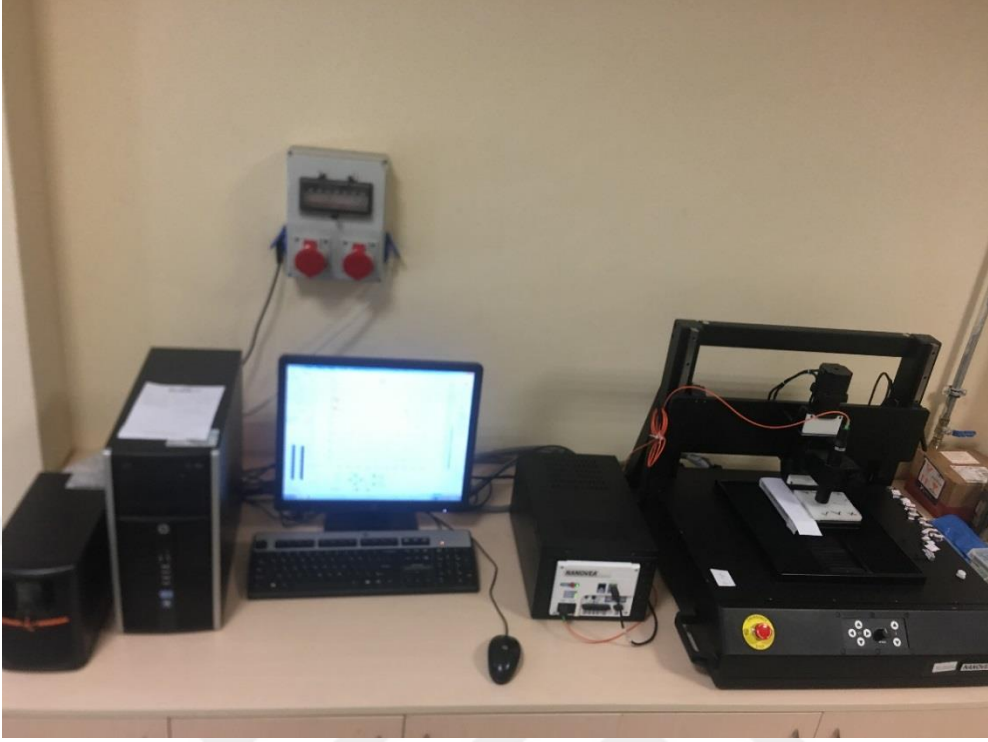
Şekil 3.3 Çalışmada kullanılan polar/apolar ölçüm sıvıları (orijinal cam şişe ambalajında).

### 3.3. Yüzey Pürüzlülüğü Ölçümü

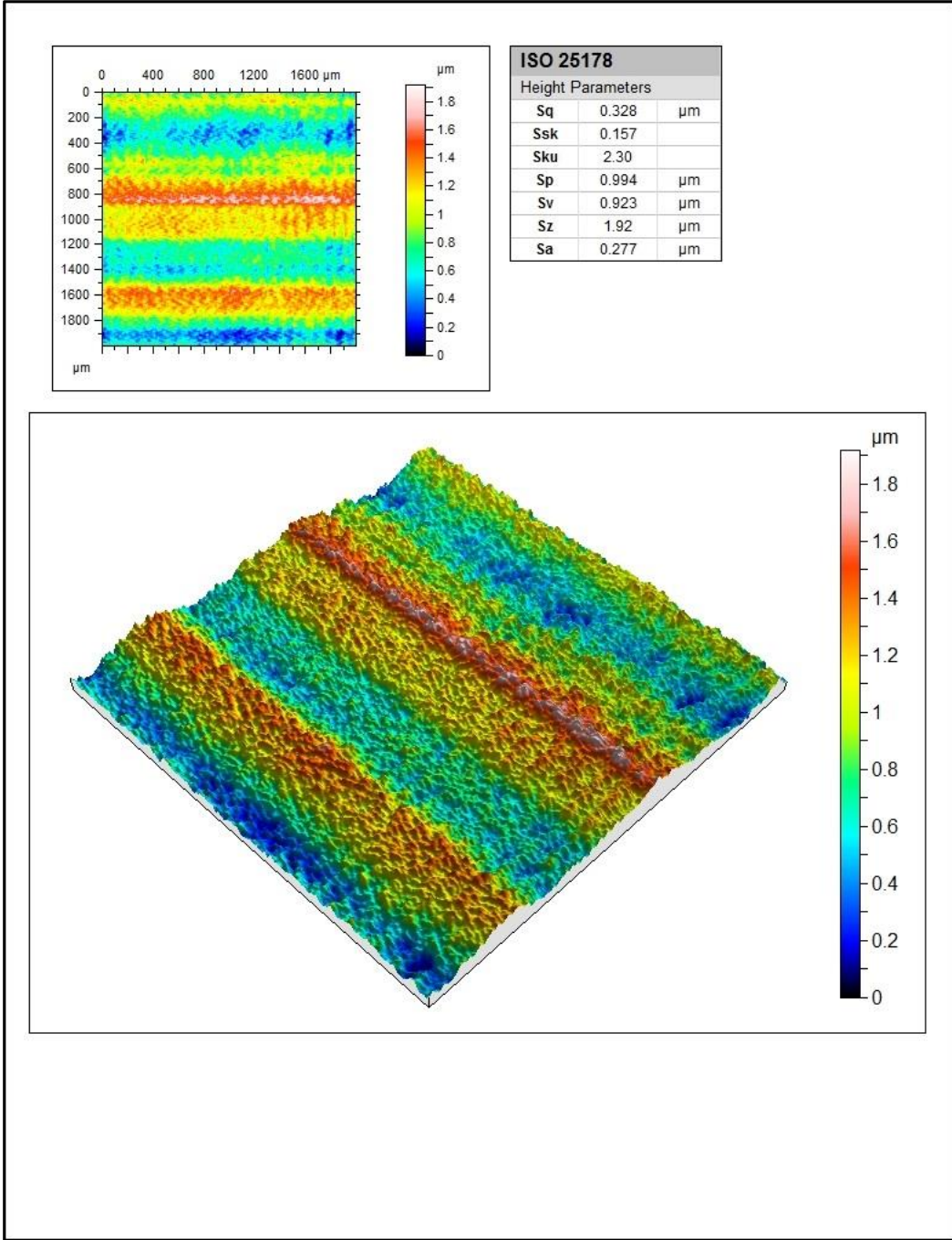
Kullanılan malzemelerin yüzey pürüzlülüğü ölçümünde hassasiyetleri birbirinden farklı 2 ayrı cihaz kullanılmıştır. Şekil 3.4’de verilen *Mitutoyo sj210* cihazı AKÜ-Maden Mühendisliği Bölümü’nde bulunmakta olup, ölçüm hassasiyeti nispeten düşüktür ve doğrusal bir hat boyunca malzemenin yüzey pürüzlülüğünü ölçmektedir. Şekil 3.5’de verilen *Nanovea hs1000* cihazı ise daha yüksek ölçüm hassasiyetine sahip olup, belirlenen bir alan üzerinde 3 boyutlu olarak pürüzlülük ölçümü yapabilmektedir ve Üniversitemiz Teknoloji Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümü’ndedir. Her iki cihazda da her bir malzemeyle yapılan ölçüm yaklaşık 30 dk sürdü. Her bir malzemenin Nanovea hs1000 cihazıyla yapılan üç boyutlu yüzey pürüzlülüğü ölçümlerinden elde çıktılarının orijinal verileri Şekil 3.6 - 3.11’de verilmiştir. Pürüzlülük kıyaslamalarında resimlerin üzerindeki *Sa (Surface area)* değerleri baz alınmış olup, bu konudaki değerlendirmeler/tartışmalar *Bulgular ve Tartışma* kısmında verilmiştir.



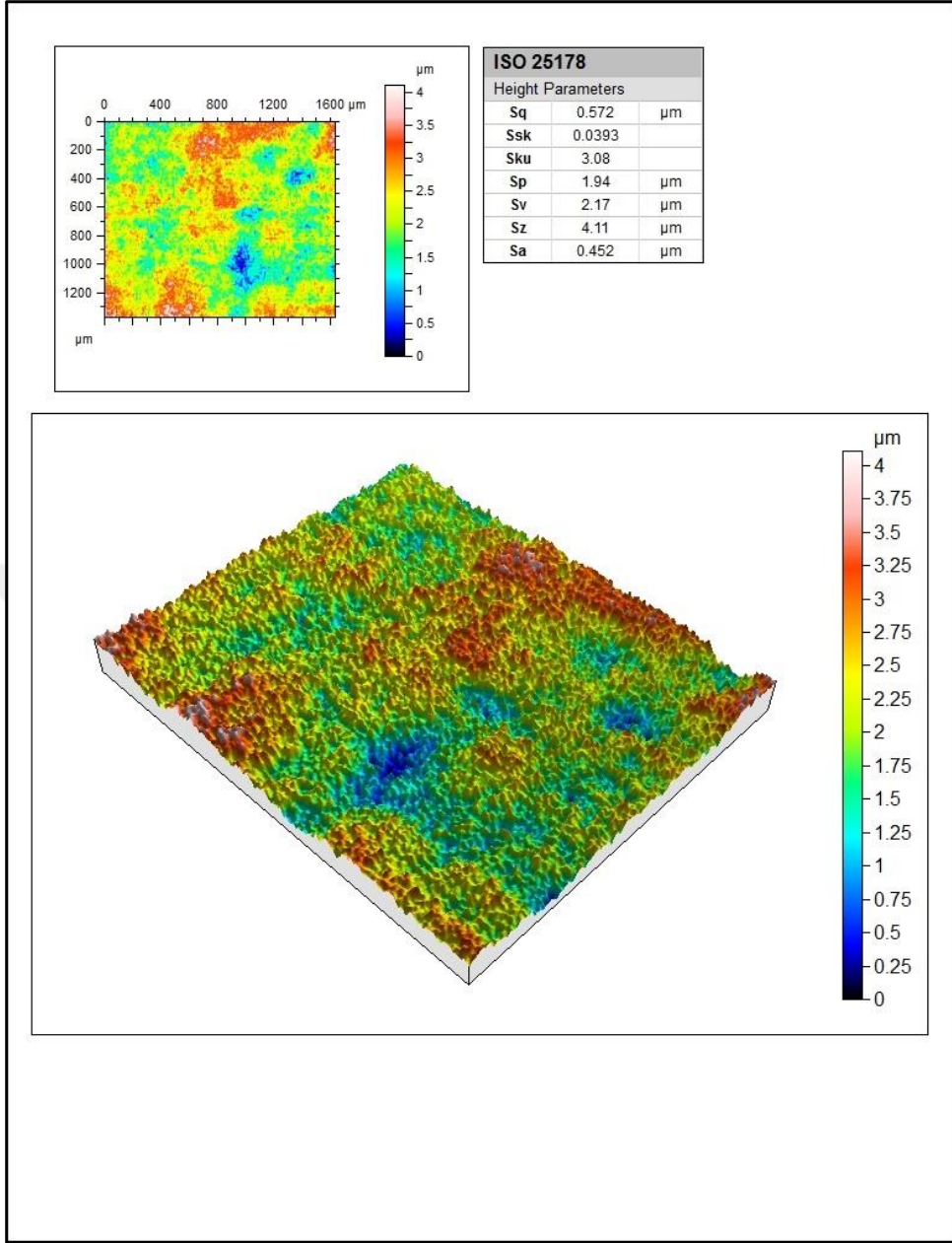
Şekil 3.4 Mitutoyo sj-210 yüzey pürüzlülüğü ölçüm cihazı.



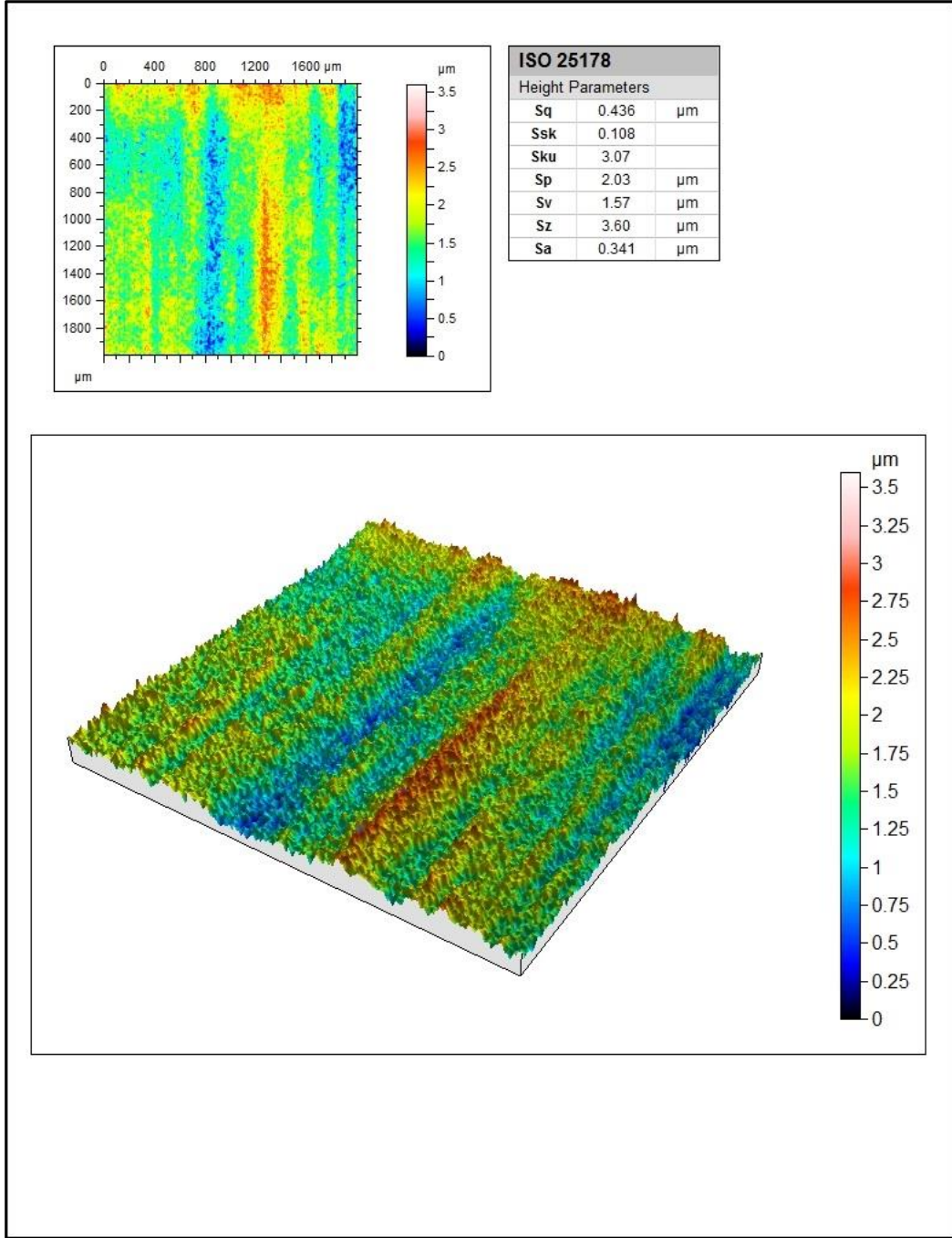
Şekil 3.5 Nanovea hs1000 yüzey pürüzlülüğü ölçüm cihazı.



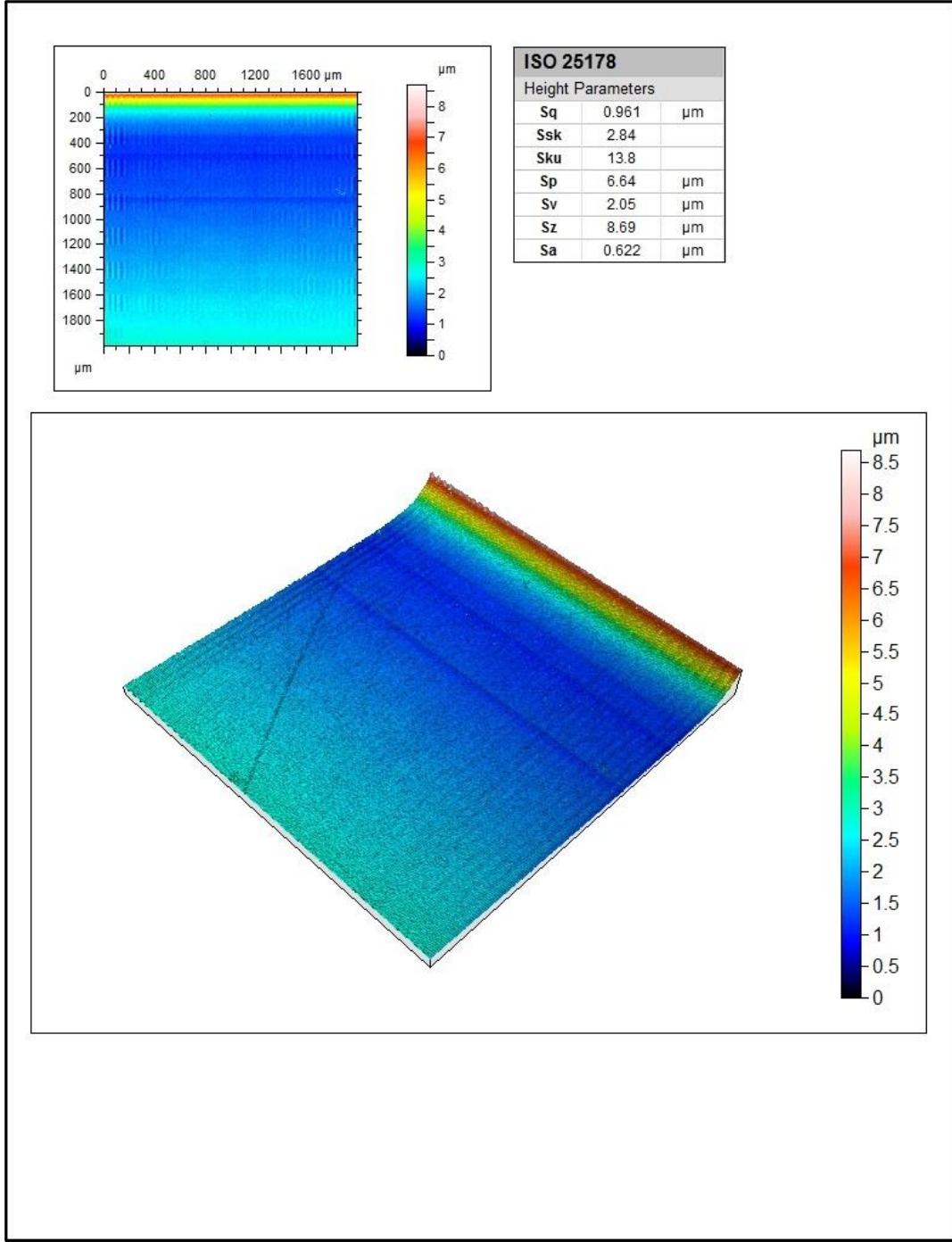
Şekil 3.6 Camın nanovea hs1000 cihazı ile ölçülen yüzey pürüzlülüğü.



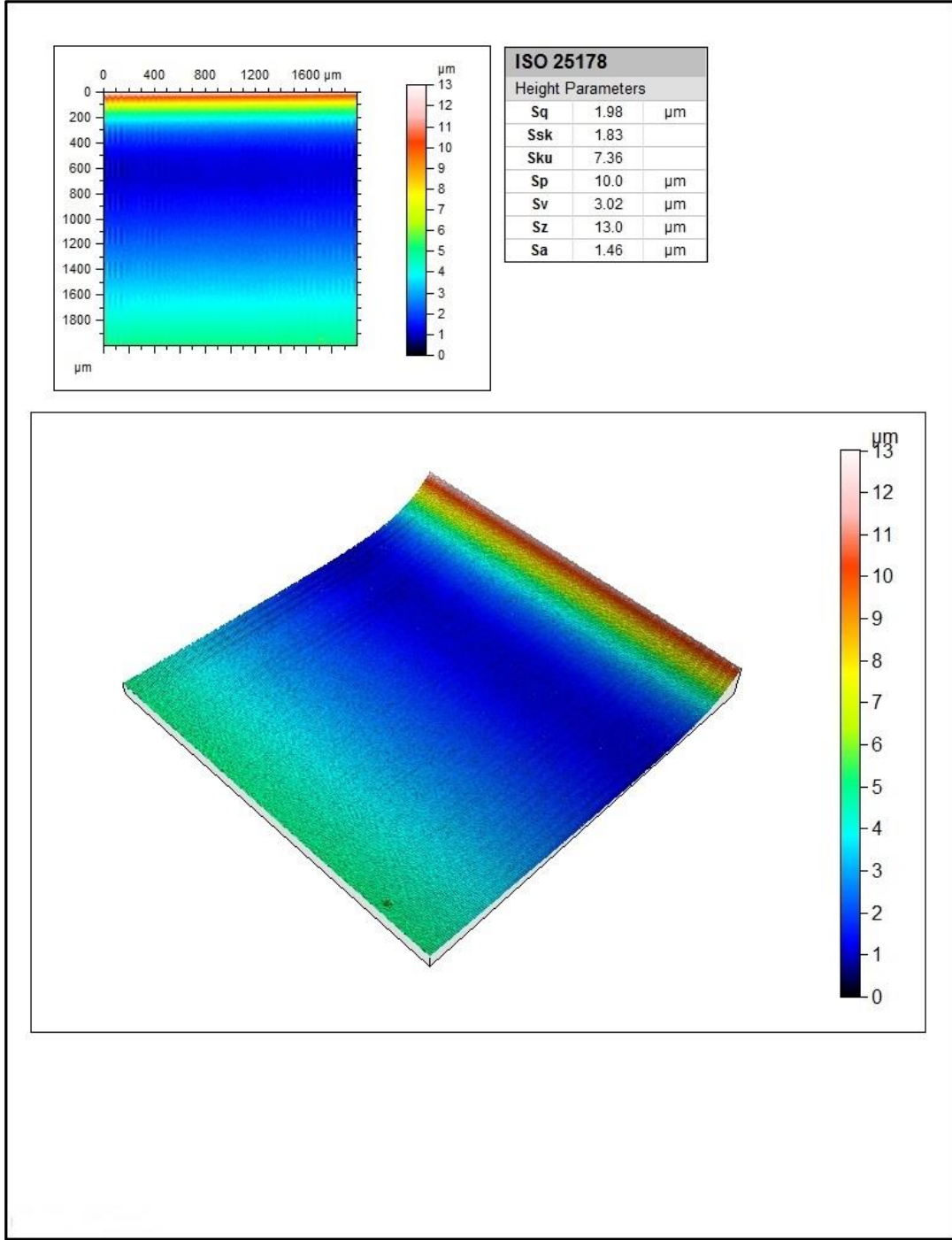
Şekil 3.7 Alüminyumun nanovea hs1000 cihazı ile ölçülen yüzey pürüzlülüğü.



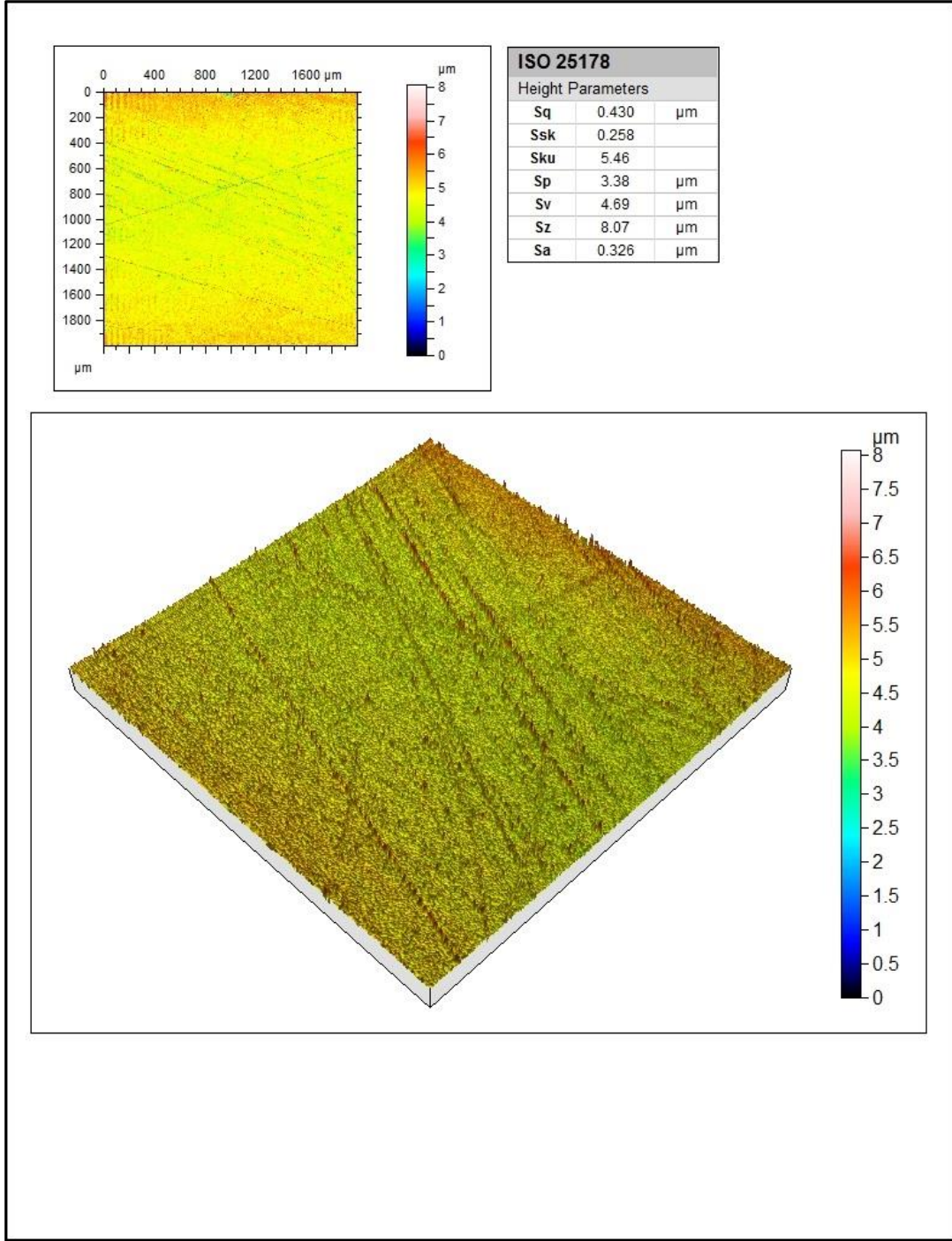
Şekil 3.8 Titanyumun nanovea hs1000 cihazı ile ölçülen yüzey pürüzlülüğü.



Şekil 3.9 Polikarbonatın nanovea hs1000 cihazı ile ölçülen yüzey pürüzlülüğü.



Şekil 3.10 PMMA'nın nanovea hs1000 cihazı ile ölçülen yüzey pürüzlülüğü.



Şekil 3.11 PTFE'nin nanovea hs1000 cihazı ile ölçülen yüzey pürüzlülüğü.

### 3.4. Damla Yayınım (Sessile Drop) Yöntemiyle Temas Açısı Ölçümü

Bölümümüz Yüzey Kimyası Laboratuvarında bulunan ve Şekil 3.12'de gösterilen temas açısı ölçüm cihazı ile deneylere başlanılmadan önce polimer malzemeler yüzey koruma

amaçlı şeffaf naylonu çıkarıldıktan sonra diğer malzemeler ise temin edildiği haliyle saf su ile yıkandı, sonra fiber bez ile silinip kurulandı ve oda sıcaklığında 30 dakika bekletildikten sonra tekrar toz tutmayan fiber bez ile yüzeyi silinip temizlendi. *[Özel Not: Polimer malzemeler orijinal halde şeffaf naylon korumalı idi. Yapılan temas açısı ön testlerinde malzemelerin gerek yüzey korumula bu şeffaf naylonu hemen çıkartılıp hiçbir ekstra işlem yapmadan  $\theta$  ölçülmesinde ve gerekse bu tezde olduğu gibi saf su ile yıkayıp, silinip ve kurutulduktan sonra ölçülmesinde önemli bir farkın olmadığı ve polimer cinsine göre doğrudan (saf su ile silinip temizlenmeden önceki halinde) su ile ölçülen  $\theta$ 'nın diğer ön temizleme işlemi yapılan polimer numunelerine göre 3-7 derece daha yüksek olduğu göülmüştür. Bu sebeple uygulanan prosedürlerde farklılık olmaması için diğer malzemelere uygulanan ön yüzey temizleme işlemi polimerlere de uygulanmıştır.]* Böylece malzemeler temas açısı ölçümüne hazır hale getirildi ve cihazdaki yerine yerleştirildi. Sonra, temas açısı ölçümü yapılacak olan ve polimerik esaslı falcon deney tüpünde bulunan sıvıdan çelik uçlu hamilton iğnesine(şırıngası) ile yeteri kadar çekilerek cihazdaki yerine yerleştirildi ve akabinde ekrandan da kontrol edilerek cihaz üzerinde gerekli kaba ve ince ayarlamalar yapıldı. Daha sonra sıvı damlası damlatılarak temas açısı ölçümü yapıldı. Her bir sıvı ile çalışılmadan önce şırınga, saf su ile 5 kez çekilip boşaltılarak yıkandı. Sadece gliserol sıvısında plastik uçlu hamilton iğnesi kullanıldı. Bunun nedeni gliserol sıvısının viskozitesi diğer sıvılardan yüksek olduğu için çelik uçlu hamilton iğnesi bu sıvıyı içine çekemedi ve bu sebepten dolayı plastik uçlu hamilton iğnesi kullanıldı. Temas açısı ölçümleri  $22 \pm 3$  °C ve  $\%40 \pm 3$  nemde gerçekleştirildi (htc-1 marka termometre ve nem ölçer). Temas açısı ölçümleri sırasında cihaza bağlı bilgisayardaki *attension* programı kullanıldı. Her bir sıvının her bir malzeme ile yaptığı temas açısını belirlemek için aynı malzemenin iki ayrı numune kullanıldı ve her numune yüzeyinde 6 farklı noktada temas açısı ölçüldü. Toplamda bir malzeme için 12 ayrı noktada temas açısı ölçümü yapılarak bunun ortalaması alındı ve bu ortalama değere en yakın olan temas açısı hangisiyse o ölçüm malzemenin o sıvı ile yaptığı temas açısı olarak kaydedildi. Her bir sıvı için elde edilen ortalama  $\theta$  değerlerinin standart sapmaları Ek Çizelge 8' de verilmiştir. Temas açısı ölçümlerinde sıvı damla hacmi 4-6  $\mu$ L arasında ayarlandı ve 15 sn boyunca yaklaşık her 0,1 sn'de bir ölçüm yapılacak şekilde, temas açıları cihaz tarafından otomatik olarak sürekli ölçülüp kaydedildi ve fotoğrafları alındı. Bu çalışmada malzemelerin SYE enerjisi hesaplamaları için ikinci saniyedeki  $\theta$  değerleri

kullanıldı.



**Şekil 3.12** Çalışmalarda kullanılan temas açısı ölçümü (ve buna dayalı serbest yüzey enerjisi hesaplama) cihazı (KSV Attension ThetaLite TL 101 Optical Tensiometer).

### 3.5. Malzemelerin Serbest Yüzey Enerjilerinin Hesaplanması

Cihazın (KSV Attension ThetaLite TL 101 Optical Tensiometer) Attension programı açıldı. Sonra hangi malzeme ve hangi SYE hesaplama yöntemi kullanılacaksa ona uygun sıvı gruplarının (Çizelge 3.4) *ikinci saniyedeki* temas açısı değerleri seçildi ve daha sonra karşımıza gelen ekranda (Şekil 3.13) “calculate” tuşuna basılarak malzemenin SYE bulundu.

**Çizelge 3.4** Malzemelerin SYE hesaplamalarında kullanılan matematiksel hesaplama yöntemleri ve sıvı grupları.

<b>Asit-Baz (veya Van Oss- Chaudhury-Good) Yöntemi</b>	<b>Hal Denklemi (veya Neumann) Yöntemi</b>	<b>OWRK-Fowkes Yöntemi (Geometrik Ortalama)</b>	<b>Wu Yöntemi (Harmonik Ortalama)</b>	<b>Zisman Yöntemi</b>
<u>Sıvı Grubu</u>	<u>Sıvı Grubu</u>	<u>Sıvı Grubu</u>	<u>Sıvı Grubu</u>	<u>Sıvı Grubu</u>
S-EG-B	S	S-B	S-B	HEK-HEP-OKT-DEK-DODEK
S-EG-D	EG	S-D	S-D	HEK-HEP-OKT-DEK-DODEK-EG
S-F-B	F	S-HEK	S-HEK	HEK-OKT-DEK-EG-S
S-F-D	GL	S-HEP	S-HEP	HEK-OKT-DEK-B-D
S-GL-B	B	EG-B	EG-B	
S-GL-D	D	EG-D	EG-D	
S-F-HEK	HEK	F-B	EG-HEK	
S-EG-HEP	HEP	F-D	EG-HEP	
EG-F-B		GL-B	F-B	
EG-GL-D		GL-D	F-D	
			F-HEX	
			F-HEP	
			GL-B	
			GL-D	
			GL-HEX	
			GL-HEP	

Su: S, Gliserol: GL, Formamit: F, Etilen glikol: EG, Bromonaftalin: B, Diiodometan: D, Dodekan: DODEK, Dekan: DEK, Oktan: OKT, Heptan: HEP, Hekzan: HEK.

Measurement	$\theta$ [°]	Heavy phase	$\gamma^{100}$ [mN/m]	$\gamma^d$ [mN/m]	$\gamma^*$ [mN/m]	$\gamma'$ [mN/m]
CAM-DBODOMETAN DENEYİ	57,903	Di-iodomethane	50,800	50,800	0,000	0,000
CAM-FORMAMİT DENEYİ	34,058	Formamide	58,000	39,000	2,280	39,600
CAM-SAFSU DENEYİ	33,822	Water	72,800	21,800	25,500	25,500

Method	$\gamma^{100}$ [mN/m]	$\gamma^d$ [mN/m]	$\gamma^*$ [mN/m]
Acid-Base	48,553	29,782	18,770
Equation of State	48,015	48,015	
OWRK/Fowkes	58,416	27,031	31,384
Wu	61,941	28,218	33,724
Zisman	83,782		

Şekil 3.13 Malzemelerin serbest yüzey enerjisi hesaplanma esnasında çekilen attension programının ekran görüntüsü.

Literatür kısmında 2.2.5 *Damlatma Temas Açısı Verilerine Bağlı SYE Hesaplama Yöntemleri* başlığı altında SYE hesaplama yöntemleri ve bu kapsamda üretilen matematiksel denklemler detaylı olarak açıklanmıştır. Burada bu detaya girmeden temas açısı ölçüm cihazı (KSV Attension ThetaLite TL 101 Optical Tensiometer) üretici firmasının (Biolin Scientific) hazırladığı ve bu cihazdaki SYE hesaplamalarında kullanıldığı şekliyle denklemler yeniden verilmiştir. Burada verilen SYE hesaplama yöntemleri ve buna bağlı denklemler esasen literatürde verilen denklemler ile aynı olup, sadece sembollerin gösteriminde bazı farklılıklar bulunmaktadır. Bu sebeple kafa karışıklığı olmaması için bu sembollerin hangisi ile özdeş olduğu ilgili yerlerde açıkça belirtilmiştir. Firmanın broşüründe Anonim (2020)'nin yayınladığı ve cihazın yazılımında var olan bu beş farklı SYE hesaplama yöntemleri ve verilen denklemler şunlardır;

#### **Asit-Baz Yöntemi (Van Oss-Chaudhury-Good (OCG) Metodu)**

Aşağıda verilen denklem (3.1) ile literatür kısmındaki denklem (2.8) birebir aynı olup, sadece terimlerdeki sembollerde ufak farklılıklar vardır.

$$\sqrt{\gamma_{sv}^d \gamma_{lv}^d} + \sqrt{\gamma_{sv}^{asit} \gamma_{lv}^{baz}} + \sqrt{\gamma_{sv}^{baz} \gamma_{lv}^{asit}} = 0,5 \gamma_{lv} (1 - \cos \theta_Y) \quad (3.1)$$

Bu denklemde verilen  $\gamma_{sv}^d$ ,  $\gamma_{lv}^d$ ,  $\gamma_{sv}^{asit}$ ,  $\gamma_{lv}^{baz}$ ,  $\gamma_{sv}^{baz}$ ,  $\gamma_{lv}^{asit}$  ve  $\cos \theta_Y$  terimleri sırasıyla denklem (2.8)'de verilen şu terimler ile birebir aynıdır  $\gamma_S^{LW}$ ,  $\gamma_L^{LW}$ ,  $\gamma_S^+$ ,  $\gamma_L^-$ ,  $\gamma_S^-$ ,  $\gamma_L^+$  ve  $\cos \theta$ . Çalışmada bu yöntem için kullanılan toplam 10 farklı sıvı grupları Çizelge 3.4'de verilmiştir.

### Equation of State Yöntemi (Hal Denklemi) (Neumann Metodu)

Hal denklemi yöntemine dayalı birkaç farklı formül olmasına rağmen, en iyi bilineni Neumann, tarafından açıklanmıştır (Denklem 3.2). Denklem (3.2) ile literatür kısmındaki denklem (2.12) aynıdır.

$$\cos \theta_Y = -1 + 2 \sqrt{\frac{\gamma_{sv}}{\gamma_{lv}}} e^{-\beta(\gamma_{lv} - \gamma_{sv})^2} \quad (3.2)$$

Bu denklemde verilen  $\cos \theta_Y$  terimi ile denklem (2.12)'de verilen  $\cos \theta$  aynıdır. Çalışmada bu yöntem için kullanılan toplam 8 farklı tekli sıvı Çizelge 3.4'de verilmiştir.

### OWRK-Fowkes Yöntemi (Geometrik Ortalama Metodu)

Firma broşüründe Anonim (2020)'de bu yöntem aşağıda denklem (3.3) ile ifade edilmektedir. Denklem (3.3) ile literatür kısmındaki denklem (2.23) aynıdır. Bu denklemde verilen  $\cos \theta_Y$  terimi, denklem (2.18)'de  $\cos \theta$  olarak verilmiştir, aynı şeyi ifade etmektedir. Çalışmada bu yöntem için kullanılan toplam 10 farklı ikili sıvı grubu Çizelge 3.4'de verilmiştir.

$$\sqrt{\gamma_{sv}^d \gamma_{lv}^d} + \sqrt{\gamma_{sv}^p \gamma_{lv}^p} = 0,5 \gamma_{lv} (1 + \cos \theta_Y) \quad (3.3)$$

### Wu Yöntemi (Harmonik Ortalama Metodu)

Wu denklemi şu şekilde yazılabilir Anonim (2020):

$$\left[ \frac{\gamma_{sv}^d \gamma_{lv}^d}{(\gamma_{sv}^d + \gamma_{lv}^d)} + \frac{\gamma_{sv}^p \gamma_{lv}^p}{(\gamma_{sv}^p + \gamma_{lv}^p)} \right] = 0,25\gamma_{lv}(1 + \cos \theta_Y) \quad (3.4)$$

Denklem (3.4) ile literatür kısmındaki denklem (2.20) ile aynıdır. Bu denklemde verilen  $\cos \theta_Y$  terimi, denklem (2.20)'de  $\cos \theta$  olarak verilmiş olup, aynı şeyi ifade etmektedir. Çalışmada bu yöntem için kullanılan toplam 15 farklı ikili sıvı grubu Çizelge 3.4'de verilmiştir.

#### **Zisman Metodu (Kritik Yüzey Gerilimi Metodu)**

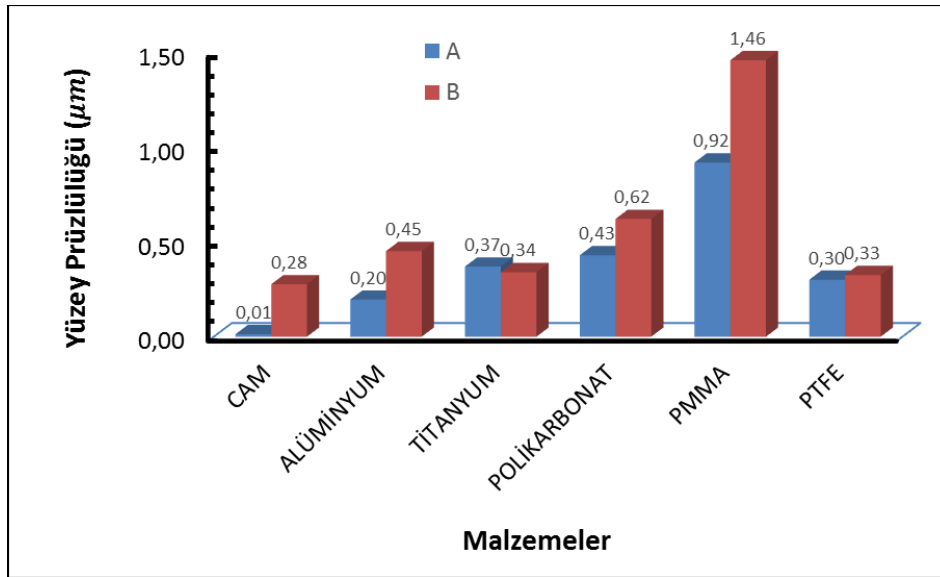
Bu yöntemin esası Tezin Literatür Bilgileri kapsamında “2.2.5 Damlatma Temas Açısı Verilerine Bağlı SYE Hesaplama Yöntemleri” başlığı adı altında detaylı olarak anlatıldığı için burada tekrar verilmemiştir. Çalışmada bu yöntem için kullanılan toplam 4 farklı sıvı grubu Çizelge 3.4'de verilmiştir.

## 4. BULGULAR ve TARTIŞMA

### 4.1 Malzemelerin Yüzey Özelliklerinin Karakterizasyonu (Pürüzlülük ve Hidrofobisite/Hidrofilisite)

#### 4.1.1 Malzemelerin Yüzey Pürüzlülüğü Bakımından Kıyaslanması

Şekil 4.1’de malzemelerin yüzey pürüzlülüğü bakımından kıyaslanması 2 farklı cihazda yapılmıştır. Mitutoyo sj210 cihazında malzeme yüzeyinde 10 farklı noktada ölçüm yapılmış ve bu ölçümlerin ortalamasını alınmıştır. Sonuçlar ise şu şekildedir: Cam 0,01  $\mu\text{m}$ , alüminyum 0,20  $\mu\text{m}$ , titanyum 0,37  $\mu\text{m}$ , polikarbonat 0,43  $\mu\text{m}$ , PMMA 0,92  $\mu\text{m}$ , PTFE 0,30  $\mu\text{m}$  dir. Nanovea hs1000 cihazında ise deney yapılan 12 noktardan hangi nokta, alınan ortalamaya en yakın nokta ise bu nokta etrafında  $2 \times 2 \text{ mm}^2$ ’lik bir alanda ölçüm yapılmıştır. Sonuçlar ise şu şekildedir: Cam 0,28  $\mu\text{m}$ , alüminyum 0,45  $\mu\text{m}$ , titanyum 0,34  $\mu\text{m}$ , polikarbonat 0,62  $\mu\text{m}$ , PMMA 1,46  $\mu\text{m}$ , PTFE 0,33  $\mu\text{m}$ ’dir. Bu tez çalışmasında bundan sonraki kısımlarda yüzey pürüzlülüğü ile ilgili tartışmalarda yüksek hassasiyetli “Nanovea hs1000” pürüzlülük ölçüm cihazından alınan sonuçlar kullanılacaktır.



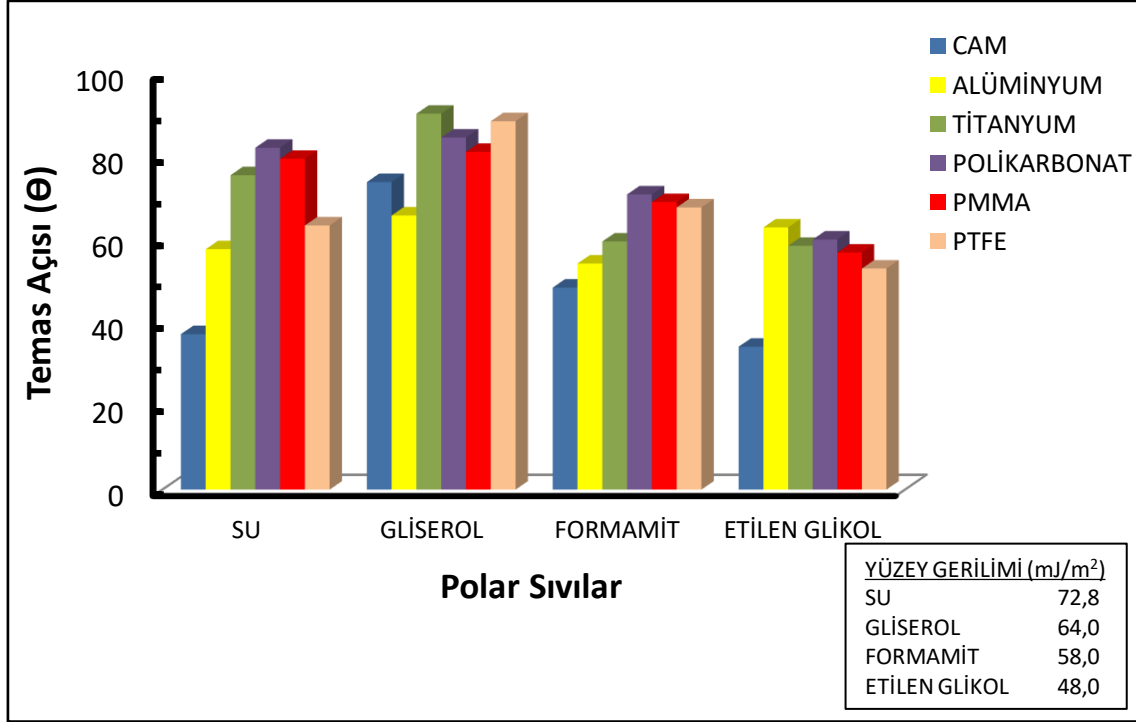
Şekil 4.1 Malzemelerin Mitutoyo sj210 (A) ve yüksek hassasiyetli Nanovea hs1000 (B) cihazları ile ölçülen yüzey pürüzlülük değerleri.

## 4.1.2 Malzemelerin Yüzey Hidrofobik/Hidrofilik Karakteri Bakımından Kıyaslanması

Malzemelerin hidrofobik veya hidrofilik özelliklerinin incelenmesi için, malzemelerde kullanılan polar ve apolar sıvılar ile ölçülen temas açılarının ayrı ayrı incelenmesi gereklidir.

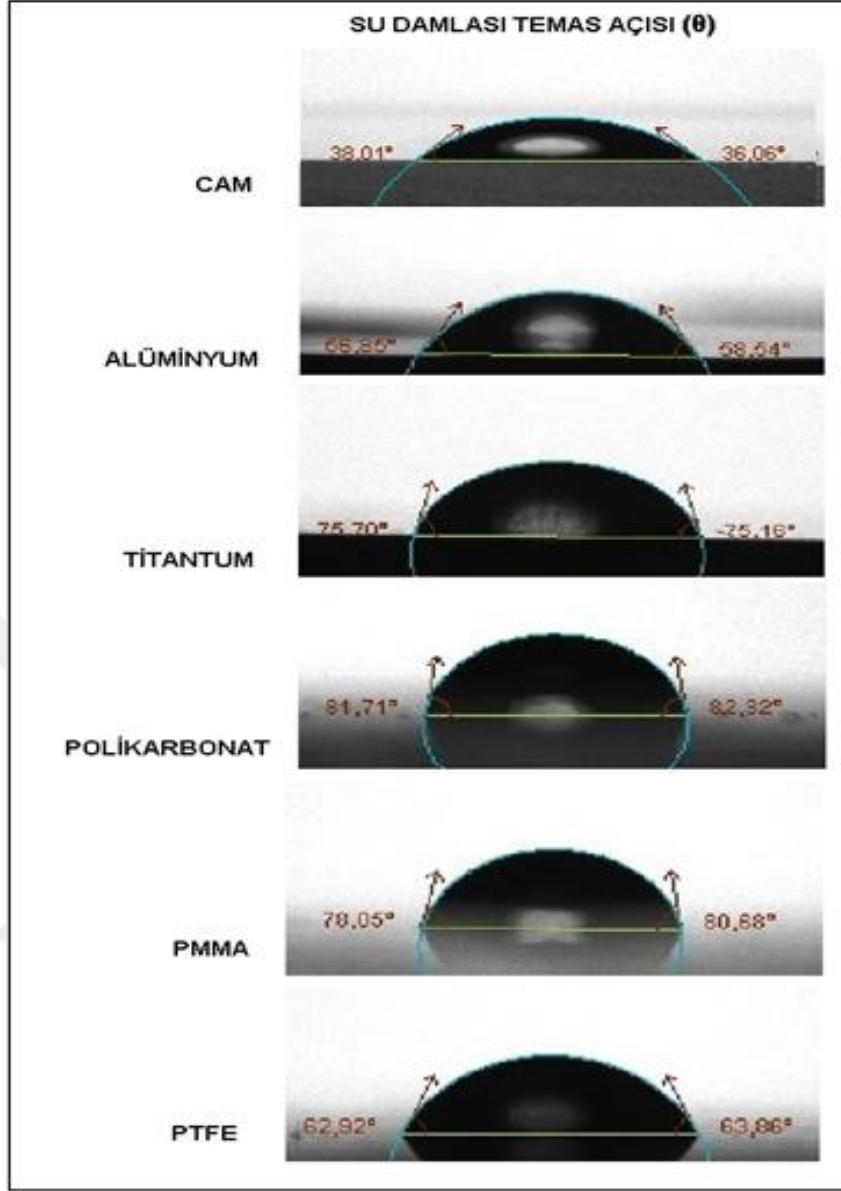
### 4.1.2.1 Polar Sıvılar ile Ölçülen Temas Açıları

Yüzey gerilimleri/enerjileri farklı polar sıvılar (su, gliserol, formamit, etilen glikol) ile farklı malzeme yüzeylerinde ölçülen temas açıları Şekil 4.2’de verilmiştir. Şekil 4.3 ‘te suyun malzemeler ile yaptığı temas açıları verilmiştir. Verilere bakıldığında gliserol hariç diğer her bir sıvının malzemelerle yaptığı temas açılarında, en düşük temas açısı veren malzemenin cam olduğu görülmektedir. Bu durum camın diğer malzemelere göre hidrofobik karakterinin daha düşük (yani hidrofilik karakterinin daha yüksek) olduğunu göstermektedir. En yüksek temas açısı veren malzemelerin ise beklenildiği gibi genelde polimer malzemeler olduğu ancak titanyum metalinin de polimerler kadar yüksek temas açısı verdiği görülmektedir. Gliserol hariç diğer tüm sıvıların yaptığı temas açısı değerlerine göre kullanılan polimer malzemelerin temas açısı değerleri ve hidrofobik karakterinin küçükten büyüğe artan sıralaması şu şekildedir: PTFE < PMMA < Polikarbonat. Su ile temas açıları verilerine göre (Şekil 4.3) malzemeler hidrofobik karakter bakımından kıyaslandığında düşükten yükseğe şu şekilde sıralanmaktadır: Cam (hidrofilik) ( $\theta=37$ ) < Alüminyum ( $\theta=58$ ) < PTFE ( $\theta=63$ ) < Titanyum ( $\theta=75$ ) < PMMA ( $\theta=79$ ) < Polikarbonat ( $\theta=82$ ).



Şekil 4.2 Malzemelerin polar sıvıların ile ölçülen temas açısı değerleri.

Kullanılan polar sıvıların yüzey gerilimi değerlerine göre bir kıyaslama yapıldığında ise en yüksek polar karaktere sahip sıvının, en düşük hidrofobik karaktere sahip (yani hidrofilik) cam yüzeyinde en düşük TA değerini ( $\theta=37$ ) verdiği görülmektedir. Bu durum, su damlası ile cam molekülleri/atomları arasındaki çeşitli vdw (iyon-dipol, dipol-dipol) etkileşimlerinin diğer sıvıların cam yüzeyi arasındaki etkileşimlere göre çok daha etkili olduğuna işaret etmektedir. Benzer şekilde, düşük hidrofobik karaktere sahip (düşük yüzey enerjili) polimer malzemelerin temas açılarının ise genel anlamda (gliserol hariç) sıvıların yüzey geriliminin düşmesine paralel olarak azaldığı görülmektedir ki bu durumun sıvı ile malzeme arasında az önce bahsedilen etkileşimlerin nispeten azalmasından kaynaklandığı söylenebilir.



**Şekil 4.3** Malzemelerin su damlası ile temas açılarını gösteren fotoğraf görüntüleri.

Bu çalışmada kullanılan malzemelerin damla yayılım yöntemiyle başta su olmak üzere farklı sıvılar ile ölçülen temas açlarına ilişkin literatür kıyaslaması Çizelge 4.1’de verilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü üzere bu konuda literatürde en çok çalışılan malzemelerin cam ve polimer malzemelerdir. Ayrıca literatürde su harici kullanılan diğer ölçüm sıvıların temas açısı ölçümüne ilişkin veriler de yine çok azdır. Çizelgedeki veriler kıyaslandığında PMMA ve polikarbonat hariç diğer tüm malzemeler için bu çalışmada elde edilen temas açısı değeri ile literatürde ölçülen değerler arasında önemli sayılabilecek farklılıklar görülmektedir. Bu konuda tam bir izahat yapmak mümkün

olmasa da gerek kullanılan malzemelerin kimyasal içeriğinin, malzemelerin yüzey temizliğinin/kirliliğinin, pürüzlülüğünün vb. (olası) farklılıklarından ve gerekse de ölçüm sırasındaki (sıcaklık, nem, kullanılan damla hacmi ve kaçmıcı saniyedeki ölçümün esas alındığı gibi) ortam şartlarının farklılıklarından kaynaklanabileceği söylenebilir.



**Çizelge 4.1** Polar sıvıların malzemeler ile yaptığı damla yayılım yöntemiyle ölçülen temas açısı verilerinin literatür ile kıyaslanması.

Malzeme	Referanslar	Polar Sıvılar ile Ölçülen Temas Açıları (θ)			
		Su	Etilen glikol	Formamit	Gliserol
Cam	Bu Çalışma	37,04 ± 2,27	34,32 ± 2,33	48,5 ± 2,57	73,9 ± 1,86
	Jing vd. (2021)	58			
	Hu vd. (2019)	5		11	
	Rank vd. (2003)	46,5			37,9
	Belibel vd. (2016)	38-50			
	Pargoletti vd. (2019)	49			
	Nasilowska vd. (2019)	12			
	Mabudi vd. (2019)	24±1,28			
	Xu vd. (2019)	32,5			
	Alüminyum	Bu Çalışma	57,7 ± 3,09	62,92 ± 2,39	54,26 ± 3,28
Torrisi vd. (2015)		95			
Zhong vd. (2021)		84,5			
Yin vd. (2011)		12,6			
Titanyum		Bu Çalışma	75,43 ± 3,16	58,51 ± 3,74	59,54 ± 2,39
	Ponsonnet vd. (2003)	60,4		46,5	
	Ponsonnet vd. (2003)	53,9		35,2	
	Ponsonnet vd. (2003)	50		31	
	Yan vd. (2017)	56,18		39,82	
	Rausch vd. (2009)	93			

**Çizelge 4.1 (Devam)** Polar sıvıların malzemeler ile yaptığı damla yayılım yöntemiyle ölçülen temas açısı verilerinin literatür ile kıyaslanması.

Malzeme	Referanslar	Açıklamalar
Cam	Bu Çalışma	
	Jing vd. (2021)	Malzeme önce aseton, susuz etanol ve saf su ile ayrı ayrı ultrasonik temizleyicide 15 dakika boyunca cam yüzeyinden kirleticileri uzaklaştırmak için temizlendi. Daha sonra numuneler 100 °C'de 10 dakika kurutma etüvünde kurutuldu. Son olarak numuneler havada doğal olarak oda sıcaklığına soğutulmuştur.
	Hu vd. (2019)	Çalışmada cam yerine toz mikrokristalin kuvars minerali tozundan basılan tabletler kullanılmıştır. Herhangi bir özel işlem uygulanmamıştır, ilgili literatürde bundan bahsedilmemiştir.
	Rank vd. (2003)	Cam ilk önce 30 dakika boyunca çift damıtılmış su içinde tutuldu ve sonra 30 dakika etanol içinde bir ultrasonik banyoda temizlendi ve daha sonra nitrojen akışında kurutuldu. Ölçümler normal şartlarda ve oda sıcaklığında (25°C) yapılmıştır. Damla hacmi 2 µL alınmış ve üçüncü dakikadaki θ ölçümleri baz alınmıştır.
	Belibel vd. (2016)	Cam (10×25.53mmX0.99mm) aseton, kloroform ve etanol ile temizlenmiştir.
	Pargoletti vd. (2019)	Damla hacmi 7 µL alınmış, başka bilgi verilmemiştir.
	Nasilowska vd. (2019)	Damla hacmi 5 µL alınmış, başka bilgi verilmemiştir.
	Mabudi vd. (2019)	Bilgisayar ortamında <i>moleküler dinamik simülasyon</i> yöntemiyle belirlenmiştir.
Xu vd. (2019)	Damla hacmi 10 µL alınmış, başka bilgi verilmemiştir.	
Alüminyum	Bu Çalışma	
	Torrisi vd. (2015)	Deneyler, ortalama 0,1 µm pürüzlülük ile karakterize edilen, mekanik haddeleme ile elde edilen 300 µm'lik bir son kalınlığa sahip saf alüminyum üzerinde gerçekleştirilmiştir.
	Zhong vd. (2021)	Çalışmada yüzeyi işlem görmemiş alüminyum tabaka (100x10 mm) kullanılmış, damla hacmi 4 µL alınmış ve θ için standart sapma ±1 olarak verilmiştir.
	Yin vd. (2011)	26x26x1.5 mm boyutlarındaki alüminyumun yüzeyi toluen, aseton ve saf su ile ultrasonik temizlemeye tabi tutuldu ve 24 saat oda sıcaklığında (23 °C) kurutuldu.
Titanyum	Bu Çalışma	
	Ponsonnet vd. (2003)	Saf Titanyum [önce aseton içinde ardından (hacimce) %70 etanol 'de 20 dk ultrasonik uygulandı ve sonra su ile temizlendi]
	Ponsonnet vd. (2003)	%44.6Ti- %55.4Ni Alaşımı [önce aseton içinde ardından (hacimce) %70 etanol'de 20 dk ultrasonik uygulandı ve sonra su ile temizlendi]
	Ponsonnet vd. (2003)	%90Ti-%6W-%4V Alaşımı kullanılmıştır. [Önce aseton içinde ardından (hacimce) %70 etanol'de 20 dk ultrasonik uygulandı ve sonra su ile temizlendi]
	Yan vd. (2017)	%90Ti-%6W-%4V alaşımı kullanılmıştır. Malzeme farklı yüzey düzeltme ve parlatma işlemi uygulanmıştır. TA ölçüm öncesi yüzeyler 30 dk boyunca kloroform, aseton ve saf su içerisinde ultrasonik işlem uygulanarak temizlendi.
Rausch vd. (2009)	Saf su ve yumuşak bir bezle temizlendi.	

**Çizelge 4.1 (Devam)** Polar sıvıların malzemeler ile yaptığı damla yayılım yöntemiyle ölçülen temas açısı verilerinin literatür ile kıyaslanması.

Malzeme	Referanslar	Polar Sıvılar ile Ölçülen Temas Açıları (θ)				
		Su	Etilen glikol	Formamit	Gliserol	
	Bu Çalışma	82,02 ± 4,46	60,02 ± 3,85	70,83 ± 3,87	84,48 ± 2,86	
		84,2 ±2		63,2 ±1	71,5 ± 2,5	
	Chibowski vd. (2009)	(Makalede verilen artan ve azalan θ değerlerinin ortalamasıdır)		(Makalede verilen artan ve azalan θ değerlerinin ortalamasıdır)	(Makalede verilen artan ve azalan θ değerlerinin ortalamasıdır)	
Polikarbonat	Ozbay vd. (2020)	82	53	61	74	
	Correia vd. (1997)	76,7			61	
	Chen vd. (2019)	82				
	Jan'czuk vd. (1998)	79-89				
	Alamri vd. (2017)	87,8				
	Bu Çalışma	79,37 ± 4,50	56,89 ± 2,35	69 ± 3,32	81,03 ± 3,03	
		Erol vd. (2017)	64-87			
	Kouicem vd. (2021)	73,9		52		
	PMMA	Merdivenci (2019)	59-68			
		Adamson and Gast (1997)			50	
Adamson and Gast (1997)		59,3				
Sritapunya vd. (2012)		87,2				
	Jan'czuk vd. (1998)	74,25	46,58	55,56	64,45	

**Çizelge 4.1 (Devam) Polar sıvıların malzemeler ile yaptığı damla yayılım yöntemiyle ölçülen temas açısı verilerinin literatür ile kıyaslanması.**

Malzeme	Referanslar	Açıklamalar
Polikarbonat	Bu Çalışma	
	Chibowski vd. (2009)	Ticari ürün olan Polikarbonat'dan 20x20 mm ebadında kesilen plakalar önce deterjan solüsyonunda yıkanmış, sonra deiyonize suda karıştırılarak yıkandıktan sonra önce metanol'de ve sonra saf suda 15 dk boyunca ultrasonik işlem uygulanmış ve en son filtre kâğıdı ile kurularak ölçüm yapılacak zaman kadar desikatörde saklanmıştır. Plakalar üzerindeki temas açısı ölçümleri nem kontrollü bir sistemde, 20°C ve %50 bağıl nemde ve 6µL damla hacmine sahip damlalar ile gerçekleştirilmiştir. Artan ve azalan θ değerleri WinDrop yazılım programıyla damla şekline bağlı otomatik olarak ölçülmüştür. Her bir sıvı ile 30 ölçüm yapıp ortalaması alınmıştır.
	Ozbay vd. (2020)	Numune 50×50×21 mm boyutlarında kullanılmıştır. Özel bir işlem uygulanmamıştır.
	Correia vd. (1997)	Temas açısı ölçümleri 20°C yapılmıştır, başka bilgi verilmemiştir.
	Chen vd. (2019)	1,8 mm kalınlığında polikarbonat kullanılmış başka bilgi verilmemiştir.
	Jan'czuk vd. (1998)	Temas açısı ölçümleri termostatlı kapalı sistemde teleskop-gonyometre sistemi ile 20°C'de gerçekleştirilmiştir. Aynı polimer malzeme için en az 20 farklı plaka kullanılmış ve yüzeyde farklı birkaç nokta temas açısı ölçülmüştür. Temas açısı ölçümü damla yüzeye damlatıldıktan itibaren sıfırdan birkaç saate kadar takip edildi ancak temas açısı verisi olarak 5. Dakikadaki θ değerleri esas alındı. Her bir malzeme için plakaların yüzeyine 100 damla damlatılıp bunların ortalaması alınmış ve temas açısının standart sapması (Su için SS ±2 iken diğer apolar SS ±0,8) bulunmuş.
	Alamri vd. (2017)	Malzeme etanol ile durulandı.
	Bu Çalışma	
PMMA	Erol vd. (2017)	NFM (2-(4-nitrophenyl)-2-oxoethyl-2-methacrylate)-GMA (glisidilmetakrilat) Kopolimeri olup farklı NFM/GMA oranlarında sentezlenmiştir. Toz şekline getirilmiş presle tablet basılarak temas açısı ölçülmüştür.
	Kouicem vd. (2021)	Herhangi bir kimyasal temizleme yapılmamıştır. Numune üzerinde 5 noktada θ ölçülüp ortalaması alınmış.
	Merdivenci (2019)	2-[(metoksi-1,3-benzotiazol-2-il) amino]-2oksoetil metakrilat (MBAOM) ve glisidilmetakrilat (GMA) monomerlerinden üç farklı kompozisyonda sentezlenmiş olan MBAOM-GMA kopolimerleri kullanılmıştır.
	Adamson and Gast (1997)	Ana referans kaynak olan kitap [Adamson and Gast (1997)] içerisinde eski yıllara ait farklı makaleler verilmiş olup bunlara ulaşmak mümkün olmamıştır. Dolayısıyla deneysel şartlar bilinmemektedir.
	Adamson and Gast (1997)	
	Sritapunya vd. (2012)	Temas açısı 30°C'de yapılmıştır ve sıvı damlatıldıktan 1 dk sonra ölçüm sonuçları alınmıştır.
	Jan'czuk vd. (1998)	En az 20 farklı plaka kullanılmış, her bir damla için temas açısı, damla plakaya yerleştikten sonra sıfırdan birkaç saate kadar olan zaman aralığında 5 dakikalık süre içinde ölçülmüştür.

**Çizelge 4.1 (Devam)** Polar sıvıların malzemeler ile yaptığı damla yayılım yöntemiyle ölçülen temas açısı verilerinin literatür ile kıyaslanması.

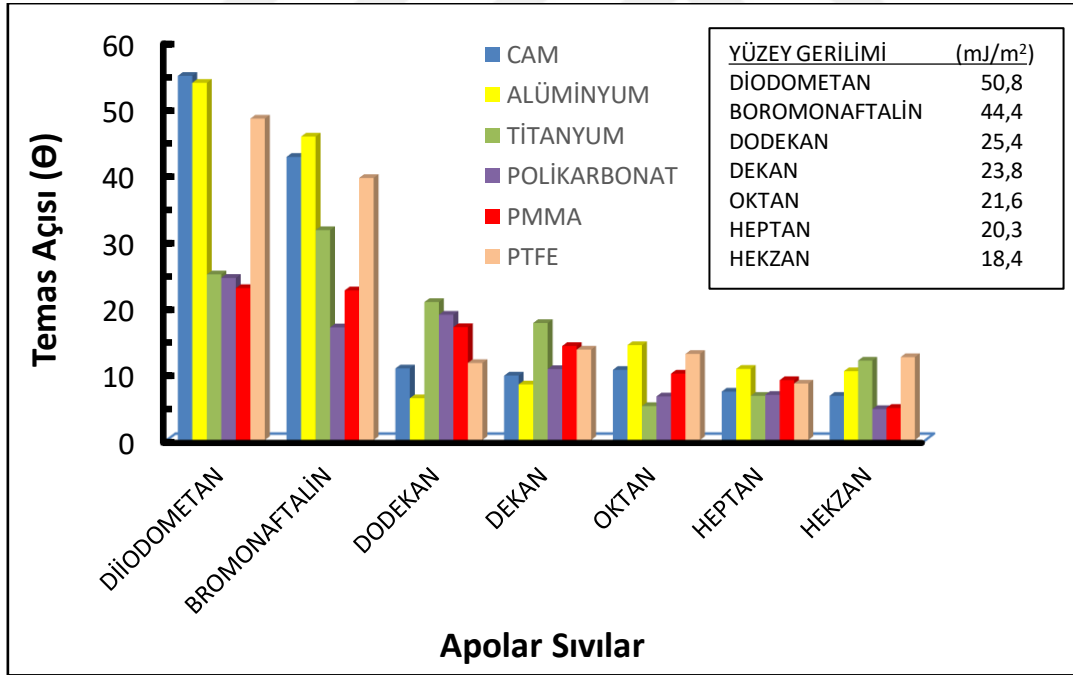
Malzeme	Referanslar	Polar Sıvılar ile Ölçülen Temas Açıları (θ)			
		Su	Etilen glikol	Formamit	Gliserol
PTFE	Bu Çalışma	63,39 ± 3,24	53,06 ± 1,96	67,71 ± 5,33	88,37 ± 2,91
	Jan'czuk vd. (1998)	114,4	89	96,9	100,5
	Sritapunya vd. (2012)	103			
	Adamson and Gast (1997)	108-112			
	Zhao vd. (2021)	92			

**Çizelge 4.1 (Devam)** Polar sıvıların malzemeler ile yaptığı damla yayılım yöntemiyle ölçülen temas açısı verilerinin literatür ile kıyaslanması.

Malzeme	Referanslar	Açıklamalar
PTFE	Bu Çalışma	
	Jan'czuk vd. (1998)	Temas açısı ölçümleri termostatlı kapalı sistemde teleskop-gonyometre sistemi ile 20°C'de gerçekleştirilmiştir. Aynı polimer malzeme için en az 20 farklı plaka kullanılmış ve yüzeyde farklı birkaç nokta temas açısı ölçülmüş. Temas açısı ölçümü damla yüzeye damlatıldıktan itibaren sıfırdan birkaç saate kadar takip edildi ancak temas açısı verisi olarak 5. Dakikadaki θ değerleri esas alındı. Her bir malzeme için plakaların yüzeyine 100 damla damlatılıp bunların ortalaması alınmış ve temas açısının standart sapması (Su için SS ±2 iken diğer apolar SS ±0,8) bulunmuş.
	Sritapunya vd. (2012)	Temas açısı 30°C'de yapılmıştır ve sıvı damlatıldıktan 1 dk sonra ölçüm sonuçları alınmıştır.
	Adamson and Gast (1997)	Ana referans kaynak olan kitap [Adamson and Gast (1997)] içerisinde çok eski yıllara ait farklı makaleler verilmiş olup bunlara ulaşmak mümkün olmamıştır. Dolayısıyla deneysel şartlar bilinmemektedir.
	Zhao vd. (2021)	Doğrudan deneysel olarak değil ancak bilgisayar ortamında simülasyon yöntemiyle temas açısı ölçülmüş.

#### 4.1.2.2 Apolar Sıvılar ile Ölçülen Temas Açıları

Malzemelerin, yüzey enerjileri farklı apolar sıvılar (diiodometan, bromonaftalin, dodekan, dekan, oktan, heptan, hekzan) ile ölçülen temas açıları Şekil 4.4’de verilmiştir. Verilere bakıldığında, ölçüm sıvılarının yüzey gerilimlerinin düşmesiyle malzeme yüzeylerinde ölçülen temas açılarının da düştüğü dikkati çekmektedir. Ancak bu düşüş hızı yüzey gerilimi yaklaşık 25 mJ/m<sup>2</sup> olan dodekan sıvısından sonra azalmakta ve hatta bazı malzemeler için sabit seyretmektedir denilebilir. Tüm malzemeler için en yüksek temas açıları, yüzey gerilimi 50,8 mJ/m<sup>2</sup> olan diiodometan ile elde edilmiş olup bunlar içerisinde en yüksek temas açısı 56° olarak cam yüzeyinde ölçülmüştür. Daha sonra ise Alüminyum ve PTFE polimer malzemedeki ölçülmüştür. Ancak burada polimer malzemeler içerisinde PTFE’nin diğer iki malzemedeki farklı bir davranış sergilediği yani temas açılarının genelde diğer iki polimerden (Polikarbonat ve PMMA) daha yüksek olduğu dikkat çekmektedir.



**Çizelge 4.2** Apolar sıvıların malzemeler ile yaptığı damla yayılım yöntemiyle ölçülen temas açısı verilerinin literatür ile kıyaslanması.

Malzeme	Referanslar	Apolar Sıvılar ile Ölçülen Temas Açıları (θ)						
		Bromonaftalin	Diiodometan	Hekzan	Heptan	Oktan	Dekan	Dodekan
Cam	Bu Çalışma	42,56 ± 2,43	54,72 ± 1,68	6,67 ± 1,16	7,29 ± 1,22	10,58 ± 2,48	9,72 ± 2,09	10,79 ± 2,14
	Rank vd. (2003)		10,6					
	Hu vd. (2019)		24					
Alüminyum	Bu Çalışma	45,61 ± 1,98	53,67 ± 1,83	10,37 ± 2,21	10,73 ± 1,93	14,30 ± 1,66	8,39 ± 1,06	6,31 ± 1,95
	Bu Çalışma	31,58 ± 3,66	24,94 ± 2,97	11,97 ± 2,30	6,67 ± 2,74	5,12 ± 2,39	17,64 ± 1,98	20,79 ± 3,00
Titanyum	Rausch vd. (2009)		59					
	Yan vd. (2017)		35,3					
	Ponsonnet vd. (2003)		34,7					
	Ponsonnet vd. (2003)		35,4					
	Ponsonnet vd. (2003)		35,1					

**Çizelge 4.2 (Devam)** Apolar sıvıların malzemeler ile yaptığı damla yayılım yöntemiyle ölçülen temas açısı verilerinin literatür ile kıyaslanması.

Malzeme	Referanslar	Açıklamalar
Cam	Bu Çalışma	
	Rank vd. (2003)	Cam ilk önce 30 dakika boyunca çift damıtılmış su içinde tutuldu ve sonra 30 dakika etanol içinde bir ultrasonik banyoda temizlendi ve daha sonra nitrojen akışında kurutuldu. Ölçümler normal şartlarda ve oda sıcaklığında (25°C) yapılmıştır. Damla hacmi 2 µL alınmış ve üçüncü dakikadaki θ ölçümleri baz alınmıştır.
	Hu vd. (2019)	Çalışmada cam yerine toz mikrokristalin kuvars minerali tozundan basılan tabletler kullanılmıştır. Herhangi bir özel işlem uygulanmamıştır, ilgili literatürde bundan bahsedilmemiştir.
Alüminyum	Bu Çalışma	
	Rausch vd. (2009)	Temas açısı ölçümü öncesinde malzeme saf su ile yıkanıp yumuşak bezle temizlendi.
	Yan vd. (2017)	%90Ti-%6W-%4V alaşımı kullanılmıştır. Malzeme farklı yüzey düzeltme ve parlatma işlemi uygulanmıştır. TA ölçüm öncesi yüzeyler 30 dk boyunca kloroform, aseton ve saf su içerisinde ultrasonik işlem uygulanarak temizlendi.
	Ponsonnet vd. (2003)	Saf Titanyum [önce aseton içinde ardından (hacimce) %70 etanol 'de 20 dk ultrasonik uygulandı ve sonra su ile temizlendi]
	Ponsonnet vd. (2003)	%44.6Ti- %55.4Ni Alaşımı [önce aseton içinde ardından (hacimce) %70 etanol'de 20 dk ultrasonik uygulandı ve sonra su ile temizlendi]
	Ponsonnet vd. (2003)	%90Ti-%6W-%4V Alaşımı kullanılmıştır. [Önce aseton içinde ardından (hacimce) %70 etanol'de 20 dk ultrasonik uygulandı ve sonra su ile temizlendi]

**Çizelge 4.2 (Devam)** Apolar sıvıların malzemeler ile yaptığı damla yayılım yöntemiyle ölçülen temas açısı verilerinin literatür ile kıyaslanması.

Malzeme	Referanslar	Apolar Sıvılar ile Ölçülen Temas Açıları ( $\theta$ )						
		Bromonaftalin	Diiodometan	Hekzan	Heptan	Oktan	Dekan	Dodekan
Polikarbonat	Bu Çalışma	16,98 $\pm 1,98$	24,41 $\pm 2,70$	4,66 $\pm 1,78$	6,81 $\pm 2,31$	6,57 $\pm 1,98$	10,69 $\pm 3,11$	18,89 $\pm 2,39$
			32,2 $\pm 2$					
	Chibowski vd. (2009)		(Makalede verilen artan ve azalan $\theta$ değerlerinin ortalamasıdır)					
	Ozbay vd. (2020) Corriea vd. (1997)	27 16	32 16					
PMMA	Bu Çalışma	22,54 $\pm 2,95$	22,88 $\pm 3,18$	4,84 $\pm 1,16$	9,03 $\pm 0,95$	10,01 $\pm 1,40$	14,17 $\pm 2,59$	17,02 $\pm 1,99$
	Jan'czuk vd. (1998)		36,37					
PTFE	Bu Çalışma	39,41 $\pm 3,25$	48,3 $\pm 3,19$	12,5 $\pm 2,04$	8,52 $\pm 0,94$	12,99 $\pm 1,35$	13,63 $\pm 1,31$	11,61 $\pm 1,66$
	Zhao vd. (2021)					20		
	Adamson and Gast (1997)		88					
	Adamson and Gast (1997)		85			30	40	

**Çizelge 4.2 (Devam)** Apolar sıvıların malzemeler ile yaptığı damla yayılım yöntemiyle ölçülen temas açısı verilerinin literatür ile kıyaslanması.

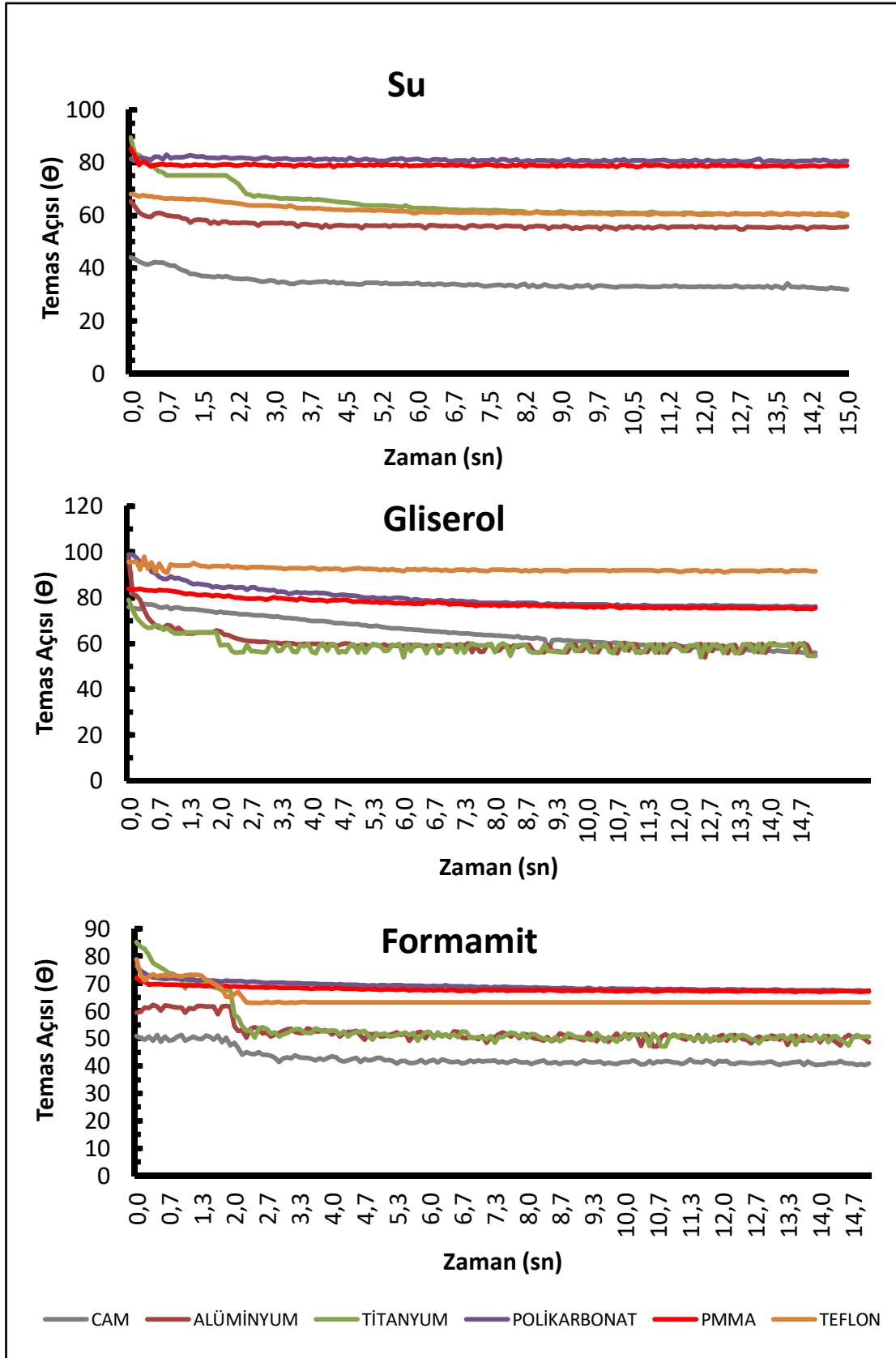
Malzeme	Referanslar	Açıklamalar
Polikarbonat	Bu Çalışma	Ticari ürün olan Polikarbonat'dan 20x20 mm ebadında kesilen plakalar önce deterjan solüsyonunda yıkanmış, sonra deiyonize suda karıştırılarak yıkandıktan sonra önce metanol'de ve sonra saf suda 15 dk boyunca ultrasonik işlem uygulanmış ve en son filtre kâğıdı ile kurularak ölçüm yapılacak zaman kadar desikatörde saklanmıştır. Plakalar üzerindeki temas açısı ölçümleri nem kontrollü bir sistemde, 20°C ve %50 bağıl nemde ve 6µL damla hacmine sahip damlalar ile gerçekleştirilmiştir. Artan ve azalan $\theta$ değerleri WinDrop yazılım programıyla damla şekline bağlı otomatik olarak ölçülmüştür. Her bir sıvı ile 30 ölçüm yapıp ortalaması alınmıştır.
	Chibowski vd. (2009)	
	Ozby vd. (2020)	Numune 50x50x21 mm boyutlarında kullanılmıştır. Özel bir işlem uygulanmamıştır.
	Corriea vd. (1997)	Temas açısı ölçümleri 20°C yapılmıştır, başka bilgi verilmemiştir.
PMMA	Bu Çalışma	Temas açısı ölçümleri termostatlı kapalı sistemde teleskop-gonyometre sistemi ile 20°C'de gerçekleştirilmiştir. Aynı polimer malzeme için en az 20 farklı plaka kullanılmış ve yüzeyde farklı birkaç nokta temas açısı ölçülmüş. Temas açısı ölçümü damla yüzeye damlatıldıktan itibaren sıfırdan birkaç saate kadar takip edildi ancak temas açısı verisi olarak 5. Dakikadaki $\theta$ değerleri esas alındı. Her bir malzeme için plakaların yüzeyine 100 damla damlatılıp bunların ortalaması alınmış ve temas açısının standart sapması (Su için SS $\pm 2$ iken diğer apolar SS $\pm 0,8$ ) bulunmuş.
	Jan'czuk vd. (1998)	
PTFE	Bu Çalışma	Doğrudan deneysel olarak değil ancak bilgisayar ortamında simülasyon yöntemiyle temas açısı ölçülmüş.
	Zhao vd. (2021)	
	Adamson and Gast (1997)	Ana referans kaynak olan kitap [Adamson and Gast (1997)] içerisinde eski yıllara ait farklı makaleler verilmiş olup bunlara ulaşmak mümkün olmamıştır. Dolayısıyla deneysel şartlar bilinmemektedir.
	Adamson and Gast (1997)	

Bu çalışmada kullanılan malzemelerin damla yayılım yöntemiyle başta su olmak üzere farklı sıvılar ile ölçülen temas açılarına ilişkin literatür kıyaslaması Çizelge 4.2’de verilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü üzere bu konuda literatürde en çok çalışılan malzemelerin polimer ve titanyum malzemelerdir. Ayrıca literatürde diiodometan harici kullanılan diğer ölçüm sıvılarının temas açısı ölçümüne ilişkin veriler de yine çok azdır. Çizelgedeki veriler kıyaslandığında cam hariç diğer tüm malzemeler için bu çalışmada elde edilen temas açısı değeri ile literatürde ölçülen değerler arasında önemli sayılabilecek farklılıklar görülmektedir. Bu konuda tam bir izahat yapmak mümkün olmasa da gerek kullanılan malzemelerin kimyasal içeriğinin, malzemelerin yüzey temizliğinin/kirliliğinin, pürüzlülüğünün vb. (olası) farklılıklarından ve gerekse de ölçüm sırasındaki (sıcaklık, nem, kullanılan damla hacmi ve kaçınıcı saniyedeki ölçümün esas alındığı gibi) ortam şartlarının farklılıklarından kaynaklanabileceği söylenebilir.

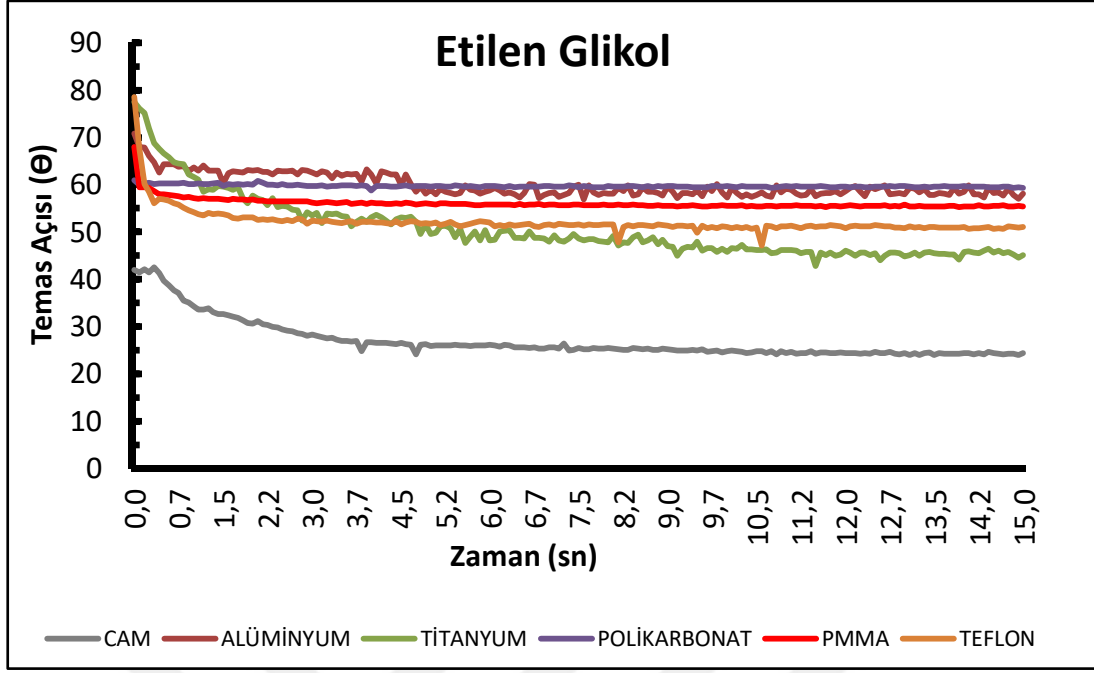
#### **4.1.2.3 Her Bir Sıvının Malzeme Yüzeyindeki Temas Açısının Zamana Bağlı Değişimi**

Kullanılan polar sıvı damlalarının zamana bağlı olarak 0-15 saniye aralığında ölçülen temas açıları Şekil 4.5’de, apolar sıvı damlalarının zamana bağlı temas açıları ise Şekil 4.6’de verilmiştir. Şekil 4.5 incelendiğinde temas açısının polar sıvının damlatıldığı andan itibaren başlayarak zamana bağlı kısmen bir azalma gösterdiği ve belirli bir süreden sonra sabitlendiği görülmektedir. Ancak bu değişimin/azalmanın hem kullanılan sıvıya ve hem de kullanılan malzemeye göre de değiştiği görülmektedir. Mesela su temas açısının sabitlendiği zaman, titanyum metali için 5. sn iken cam için 2,5. sn, alüminyum için 2. sn ve PTFE için 1.sn olduğu ve ayrıca polikarbonat için ise neredeyse başlangıçtan itibaren bir değişimin olmadığı gözlenmiştir (Şekil 4.5). Bu durumu açık şekilde izah edebilmek pek mümkün değildir. Ancak malzemelerin kimyasal yapılarının farklı olmasından ve buna bağlı olarak da malzeme yüzeylerindeki atomlar/moleküller ile su molekülleri arasındaki elektrostatik ve vdw etkileşimlerinin farklı olmasından kaynaklandığı söylenebilir. Yukarıda bahsedilen temas açısının sabitlendiği nokta esasen su ve malzeme arasındaki bu etkileşimlerin sonucunda ortaya çıkan denge temas açısı yani young açısı ( $\theta$ ) olmaktadır.

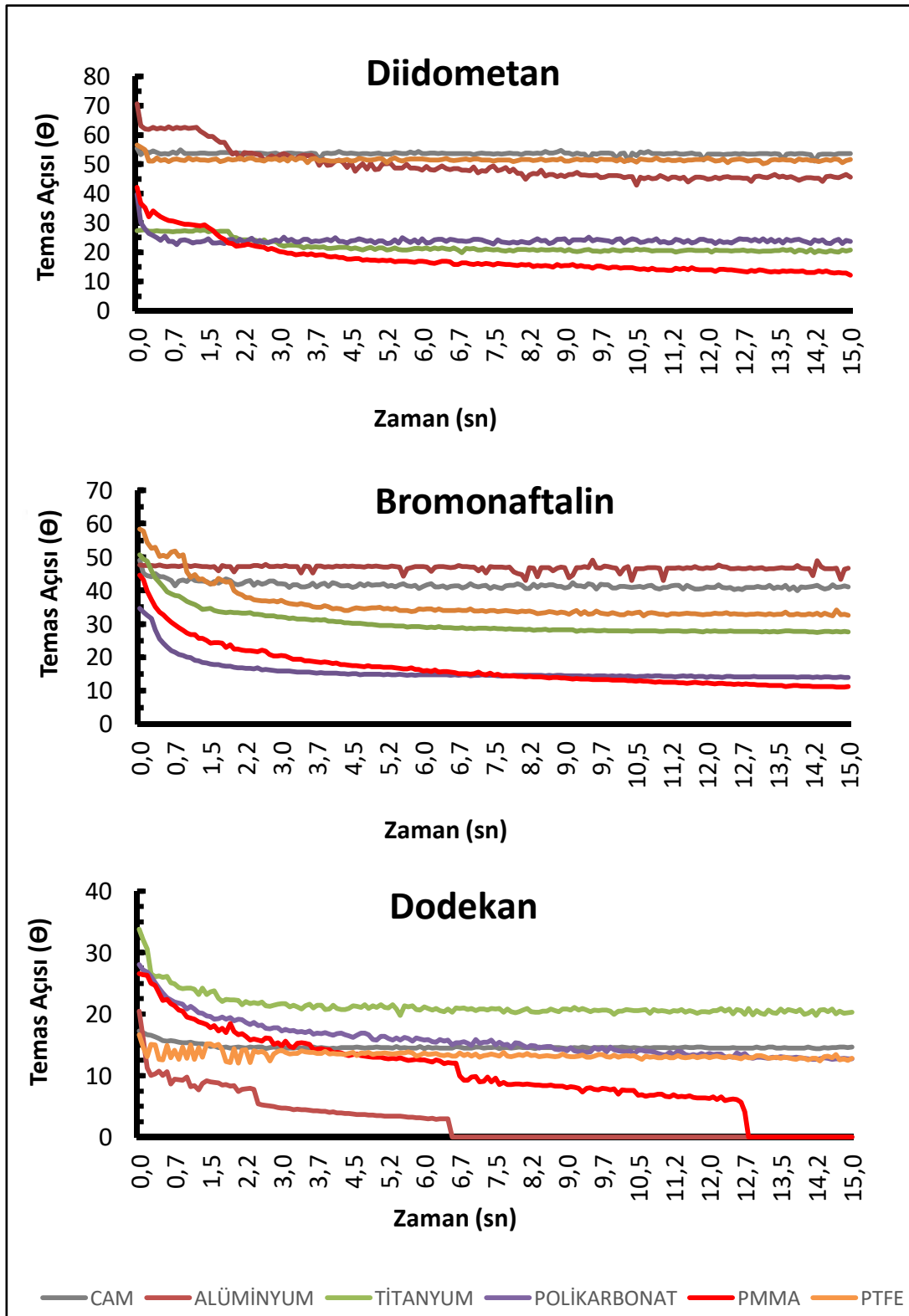
Diiodometan hariç diğer tüm apolar sıvılar için Şekil 4.6'da verilen zamana bağlı temas açısı eğrileri incelendiğinde ise yukarıda Şekil 4.5'de polar sıvıların eğrilerine göre farklı bir davranış sergilediği ve daha kısa süreler içerisinde daha fazla düşüş gösterdiği görülmektedir. Bu durum apolar sıvıların, polar sıvılara göre viskozitelerinin daha düşük olmasından ve uçucu özellik göstermesinden kaynaklanmış olabilir. Diiodometan diğer apolar sıvılara kıyasla malzemelerle olan temas açısı 0,7 saniyeden sonra çok değişime uğramamıştır. Özellikle hekzan, heptan ve oktanın uçucu özellikte olmalarından dolayı 2,9 saniyeden sonra malzemeler ile yaptığı temas açıları hızla azaldığı ve sonra sıfıra indiği görülmektedir. Dekan'ın temas açısının cam, alüminyum ve PTFE hariç diğer malzemelerde 2,7 saniyeden sonra sıfıra düşmeye başlamıştır. Dodekan'ın ise 2,7 saniyeden sonra temas açısının sabitlendiği görülmüş fakat alüminyum ve PMMA'da 6,7 saniyeden sonra sıfıra indiği gözlenmiştir.



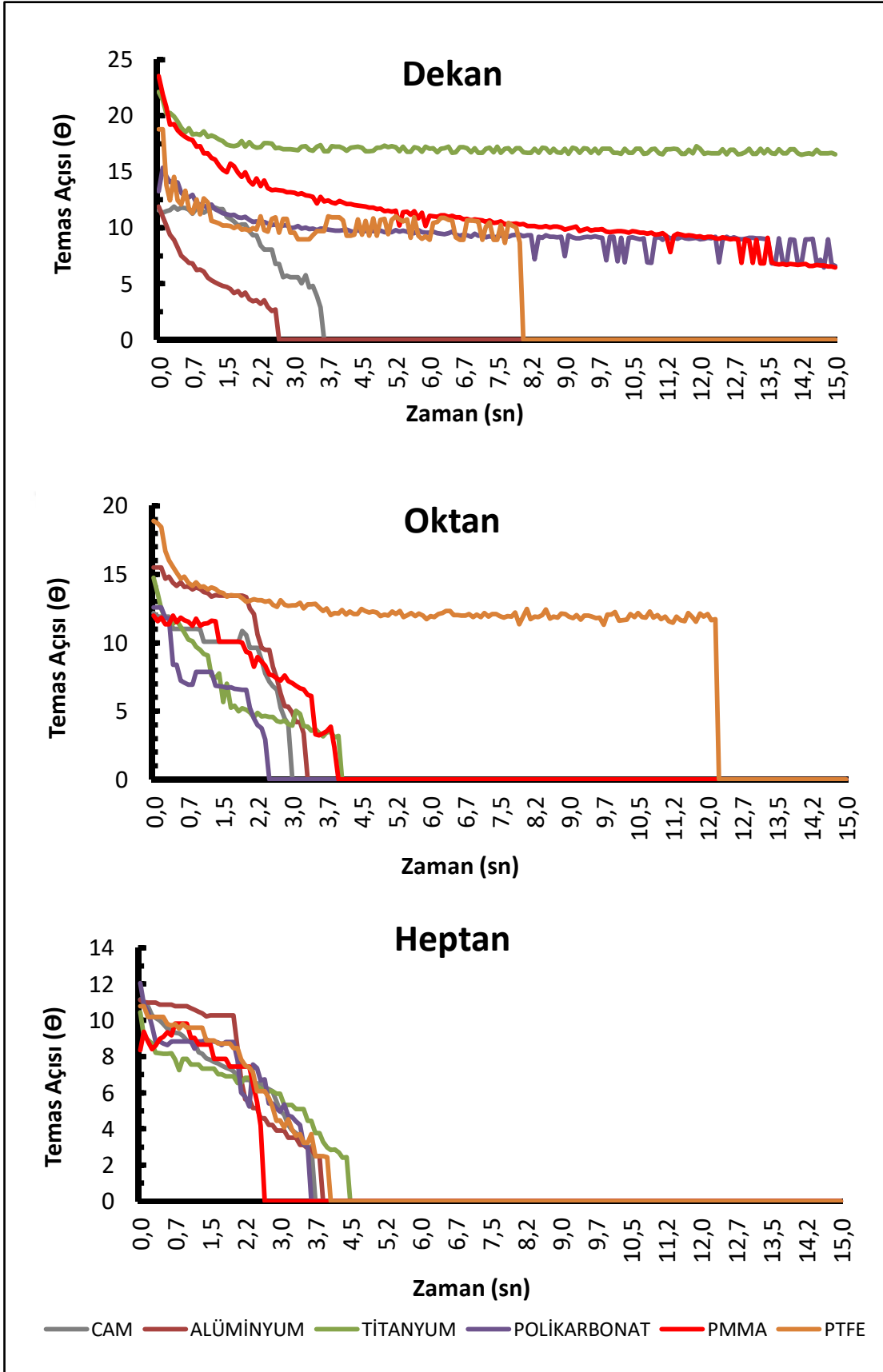
Şekil 4.5 Polar sıvıların farklı malzeme yüzeylerinde ölçülen temas açılarının zaman bağlı değişimi Su, Gliserol, Formamit ve Etilen glkol.



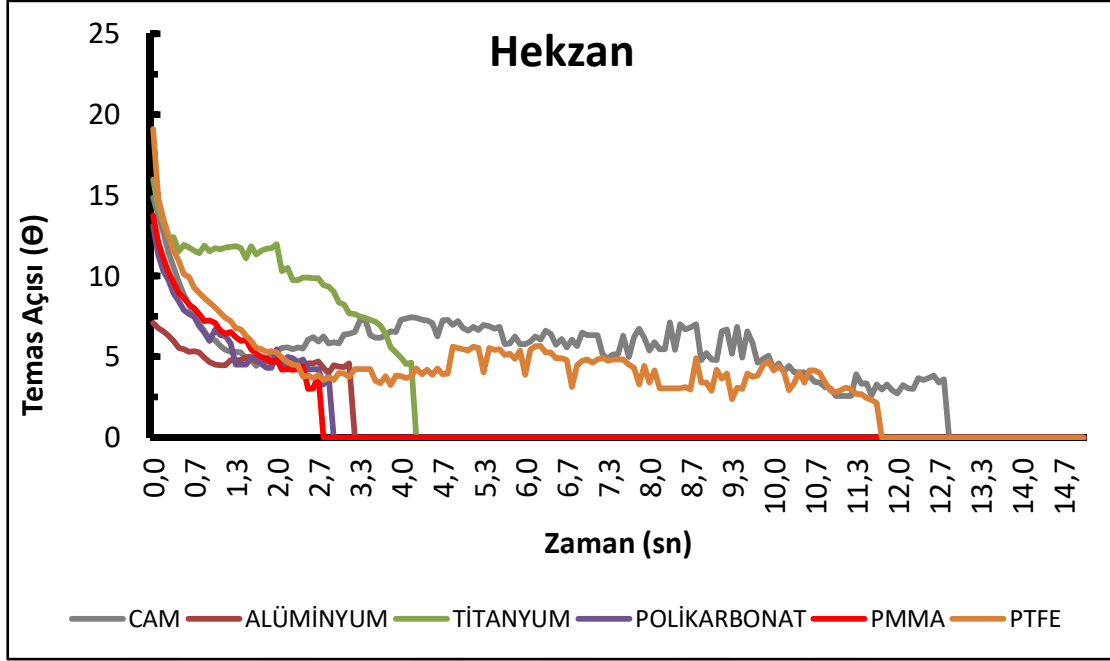
Şekil 4.5 (Devam) Polar sıvıların farklı malzeme yüzeylerinde ölçülen temas açılarının zaman bağlı değişimi Su, Gliserol, Formamit ve Etilen glikol.



Şekil 4.6 Apolar sıvıların farklı malzeme yüzeylerinde ölçülen temas açılarının zaman bağılı değişimi Diidometan, Bromonaftalin, Dodekan, Dekan.



Şekil 4.6 (Devam) Apolar sıvıların farklı malzeme yüzeylerinde ölçülen temas açılarının zaman bağlı değişimi Oktan, Heptan, Hekzan.



Şekil 4.6 (Devam) Apolar sıvıların farklı malzeme yüzeylerinde ölçülen temas açılarının zaman bağlı değişimi Oktan, Heptan, Hekzan.

## 4.2 Malzemelerin Serbest Yüzey Enerjisi (SYE) Hesaplamalarında Temas Açısı Ölçüm Sıvılarının Etkisi

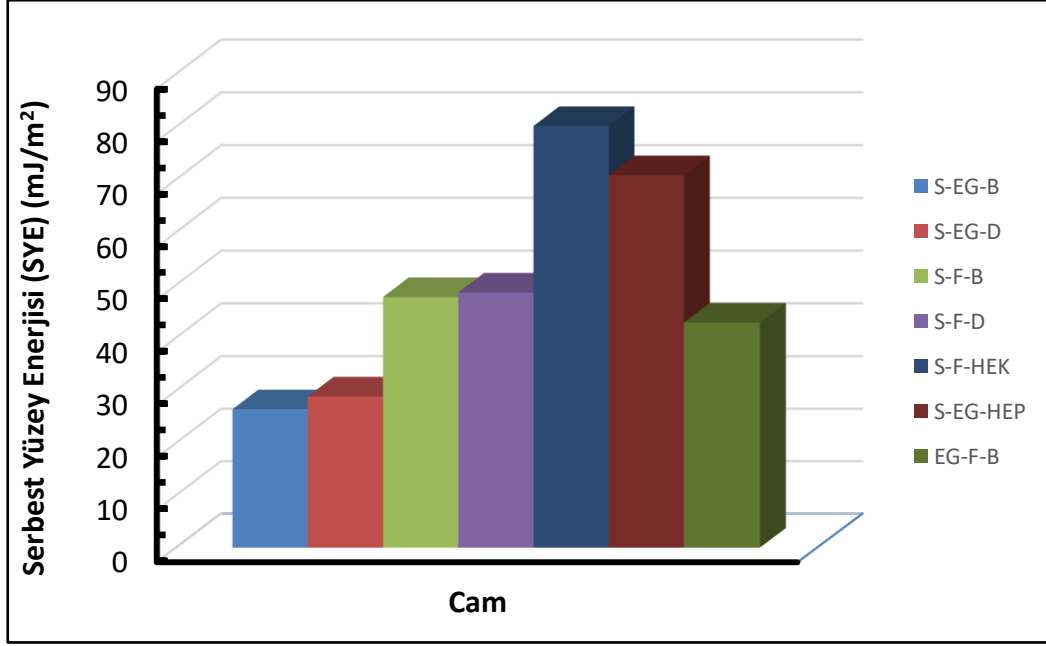
### 4.2.1 Camın SYE Hesaplamalarında Temas Açısı Ölçüm Sıvılarının Etkisi

Camın asit-baz yöntemine göre bazı sıvı grupları ile elde edilen SYE değerlerinde negatif sonuç çıkmış olup bu veriler Ek 1'deki çizelgede verilmiştir. Ancak, bu duruma ilişkin bir yorum yapılamamıştır. Ek 2'de ise camın serbest yüzey enerjisi (SYE) hesaplamalarında kullanılan yöntemler ve kullanılan her bir sıvı gruplarından elde edilen sonuçlar toplu halde verilmiştir.

#### Asit-Baz Yöntemi

Camın farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak asit-baz yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjisi (SYE) değerleri Şekil 4.7'de bar grafik olarak verilmiştir. Grafikten de anlaşılacağı üzere camın SYE, temas açısı ölçümünde kullanılan test sıvılarının değişmesine bağlı olarak önemli oranda değişmektedir. Bu yönetime göre camın en yüksek SYE değerinin ( $80 \text{ mJ/m}^2$ ) olarak S-F-HEK (Su-Formamit-Hekzan) sıvı

grubuyla elde edildiği ve en düşük SYE değerinin ise ( $26 \text{ mJ/m}^2$ ) olarak ise S-EG-B (Su-Etilen glikol-Bromonaftalin) sıvı grubuyla elde edildiği görülmüştür. Çalışılan şartlarda camın 7 farklı sıvı grubuyla ölçülen temas açıları göz önüne alınarak hesaplanan SYE değerleri, asit-baz yöntemine göre ortalama  $49,33 \text{ mJ/m}^2$  ve standart sapması ise  $\pm 19,99$ 'dur.



Şekil 4.7 Camın farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak asit-baz yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjileri.

Literatürde asit-baz yöntemi kullanılarak cam Rank vd. (2003) ve cam ana hammaddesi olan kuvars Hu vd. (2019) için hesaplanan SYE değerleri ve hesaplamada kullanılan sıvılar Çizelge 4.3'de verilmiştir. Rank vd. (2003)'nin cam için hesaplanan SYE değeri  $54,64 \pm 1,91 \text{ mJ/m}^2$  iken, Hu vd. (2019)'nin çalışmasında kuvars için hesaplanan SYE değeri  $55,27 \text{ mJ/m}^2$ 'dir. Bizim çalışmamızda ise ortalama  $49,33 \pm 19,99 \text{ mJ/m}^2$  olarak bulunmuş olup, literatür verileriyle uyumlu kabul edilebilir. Literatürdeki Rank vd. (2003)'nin çalışmasında SYE hesaplamasında hangi üçlü sıvı gruplarının kullanıldığı belirtilmemiş ve sadece toplu olarak sıvı isimleri verilmiş iken, Hu vd. (2019)'nin çalışmasında ise su-formamit-diiodometan kullanılmıştır. Bu tez çalışmasında aynı sıvı grubuyla (su-formamit-diiodometan) asit-baz yöntemine göre hesaplanan SYE değeri ise  $48,55 \text{ mJ/m}^2$  dir. Her iki değer arasındaki bu farklılığın, malzeme farklılıklarından kaynaklandığı söylenebilir. Bizim çalışmada kullanılan cam ergitilmiş silikat camı olup

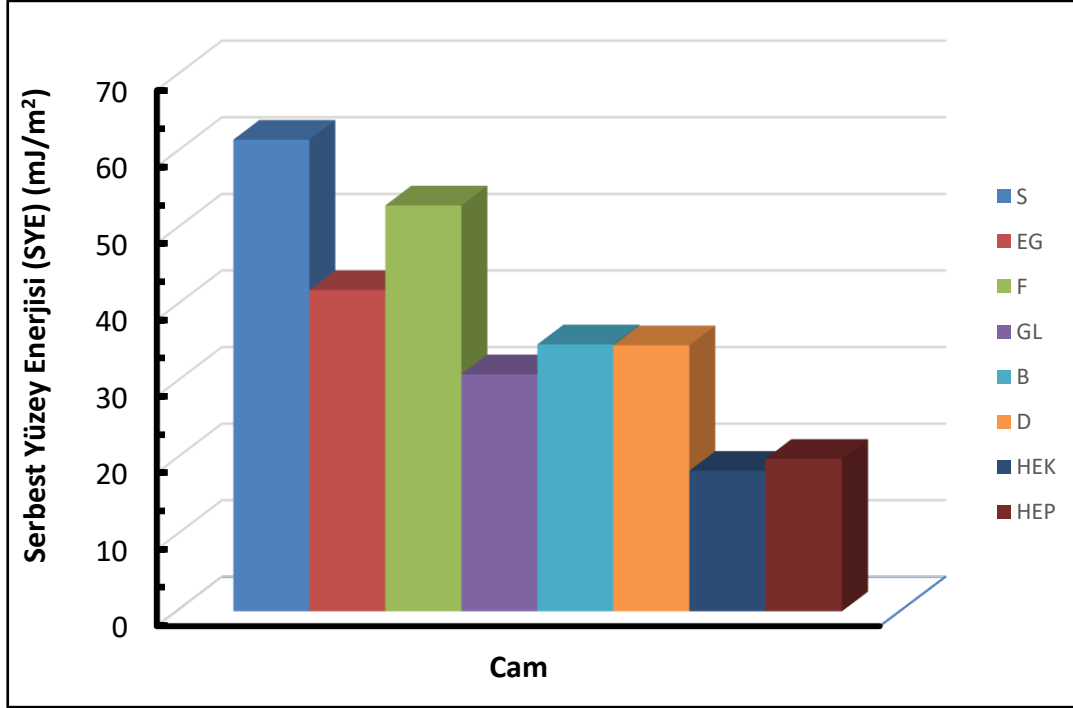
diğer çalışmada kuvars kristalleri kırılıp toz haline getirilip tablet basılarak SYE değerleri hesaplanmıştır.

**Çizelge 4.3** Literatürde asit-baz yöntemi kullanılarak cam için hesaplanan SYE değerleri ve hesaplamada kullanılan sıvılar.

Referans	SYE (mJ/m <sup>2</sup> )	Kullanılan Sıvılar	Açıklama
Rankl vd. (2003)	54,64 ± 1,91	Su, Gliserol, Tiodietilenglikol, Etanolamin, Dietilenglikol, Diiodometan <i>Not: Makalede hangi sıvılar kullanıldığı verilmemiştir.</i>	Cam ilk önce 30 dakika boyunca çift damıtılmış su içinde tutuldu ve sonra 30 dakika etanol içinde bir ultrasonik banyoda temizlendi ve daha sonra nitrojen akışında kurutuldu. Ölçümler normal şartlarda ve oda sıcaklığında (25°C) yapılmıştır. Damla hacmi 2 µL alınmış ve üçüncü dakikadaki $\theta$ ölçümleri baz alınmış.
Hu vd. (2019)	55,27 <i>(Not: Bu değer makalede direk verilmemiş olup diğer bileşenler verilmiştir. Bu sonucu Denklem 2.9'a göre kendimiz hesapladık)</i>	Su-Formamit-Diiodometan	Çalışmada cam yerine toz mikrokristalin kuvars minerali tozundan basılan tabletler kullanılmıştır. Herhangi bir özel işlem uygulanmamıştır, ilgili literatürde bundan bahsedilmemiştir.

### **Hal Denklemi (Equation of State veya Neumann) Yöntemi**

Camın farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak hal denklemi yöntemine göre hesaplanan SYE değerleri Şekil 4.8'de bar grafik olarak verilmiştir. Grafikten de anlaşılacağı üzere camın SYE, temas açısı ölçümünde kullanılan test sıvılarının değişmesine bağlı olarak önemli oranda değişmektedir. Bu yöntemle göre en yüksek SYE değerinin (60 mJ/m<sup>2</sup>) su ile elde edildiği ve en düşük SYE değerinin ise (15 mJ/m<sup>2</sup>) olarak hekzan ile elde edildiği görülmüştür. Verilere göre camın, 8 farklı sıvı kullanılarak hal denklemi yöntemiyle hesaplanan ortalama SYE değeri 36,91 mJ/m<sup>2</sup> ve standart sapması ise ±14,98'dir. Yapılan literatür taramasında cam için hal denklemi kullanılarak SYE hesap edilmiş bir çalışmaya rastlanılmamıştır.



Şekil 4.8 Camın farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak hal denklemi yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjileri.

Literatürde hal denklemi yöntemi kullanılarak cam için hesaplanan SYE değerleri ve hesaplamada kullanılan sıvılar Çizelge 4.4’de verilmiştir. Adamson and Gast (1997)’ın yaptığı çalışmada camın SYE değeri 20 mJ/m<sup>2</sup> dir. Bu çalışmada hesap cam için hal denklemine göre camın SYE değeri 61 mJ/m<sup>2</sup> dir. Adamson and Gast (1997)’ın elde ettiği SYE değeriyle örtüşmediği arada ciddi fark olduğu görüldü. Bunun sebebinin Adamson and Gast (1997)’ın kullandığı camın kimyasal farklılığından dolayı olduğu tahmin edilmektedir.

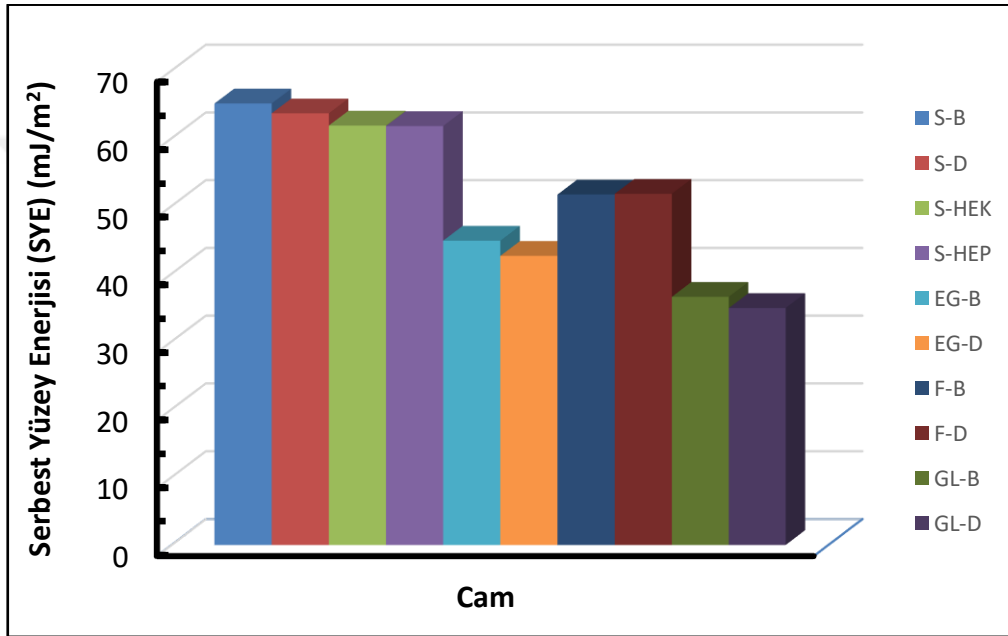
Çizelge 4.4 Literatürde hal denklemi yöntemi kullanılarak cam için hesaplanan SYE değerleri ve hesaplamada kullanılan sıvılar.

Referans	SYE (mJ/m <sup>2</sup> )	Kullanılan Sıvılar	Açıklama
Adamson and Gast (1997)	20	Su	Ana referans kaynak olan kitap [Adamson and Gast (1997)] içerisinde eski yıllara ait farklı makaleler verilmiş olup bunlara ulaşmak mümkün olmamıştır. Dolayısıyla deneysel şartlar bilinmemektedir.

### **OWRK-Fowkes Yöntemi**

Camın farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak OWRK-Fowkes

yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjisi (SYE) değerleri Şekil 4.9'da verilmiştir. Grafikten de anlaşılacağı üzere camın SYE, temas açısı ölçümünde kullanılan test sıvılarının değişmesine bağlı olarak önemli oranda değişmektedir. Bu yönetime göre En yüksek SYE değerinin ( $65 \text{ mJ/m}^2$ ) S-B (Su-Bromonaftalin) sıvı grubuyla elde edildiği ve en düşük SYE değerinin ( $35 \text{ mJ/m}^2$ ) ise GL-D (Gliserin-Diiodometan) sıvı grubuyla elde edildiği görülmüştür. Bu şartlarda camın owrk-fowkes yöntemine göre ortalama SYE değeri  $51,50 \text{ mJ/m}^2$  ve standart sapması ise  $\pm 11,39$  olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.9 Camın farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak owrk-fowkes yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjileri.

Literatürde owrk-fowkes yöntemi kullanılarak cam için hesaplanan SYE değerleri ve hesaplamada kullanılan sıvılar Çizelge 4.4'de verilmiştir. Ricco vd. (2020)'nin yaptığı çalışmada kimyasal yapısı farklı iki cam türünün 2 çeşit sıvı (su-diiodometan) kullanılarak hesaplanan SYE'lerinin LD-E ve LM-E camları için sırasıyla  $66,7 \pm 0,8$  ve  $59,7 \pm 0,7 \text{ mJ/m}^2$  olduğu bulunmuştur. Bizim çalışmamızda aynı (S-D) ikili sıvısıyla cam için hesaplanan SYE'si  $63,68 \text{ mJ/m}^2$  olup, aralarında ciddi bir farklılık olmadığı görülmektedir. Yine Çizelge 4.5'de verilen Rankl vd. (2003)'nin yaptıkları çalışmada camın SYE  $52,52 \pm 4,27 \text{ mJ/m}^2$  olarak hesaplanmış ancak hangi ikili sıvı grupları kullanıldığı verilmemiştir. Sadece kullanılan sıvılar (Su, Gliserol, Tiodietilenglikol, Etanolamin, Dietilenglikol, Diiodometan) toplu halde verilmiştir. Bizim bu çalışmada

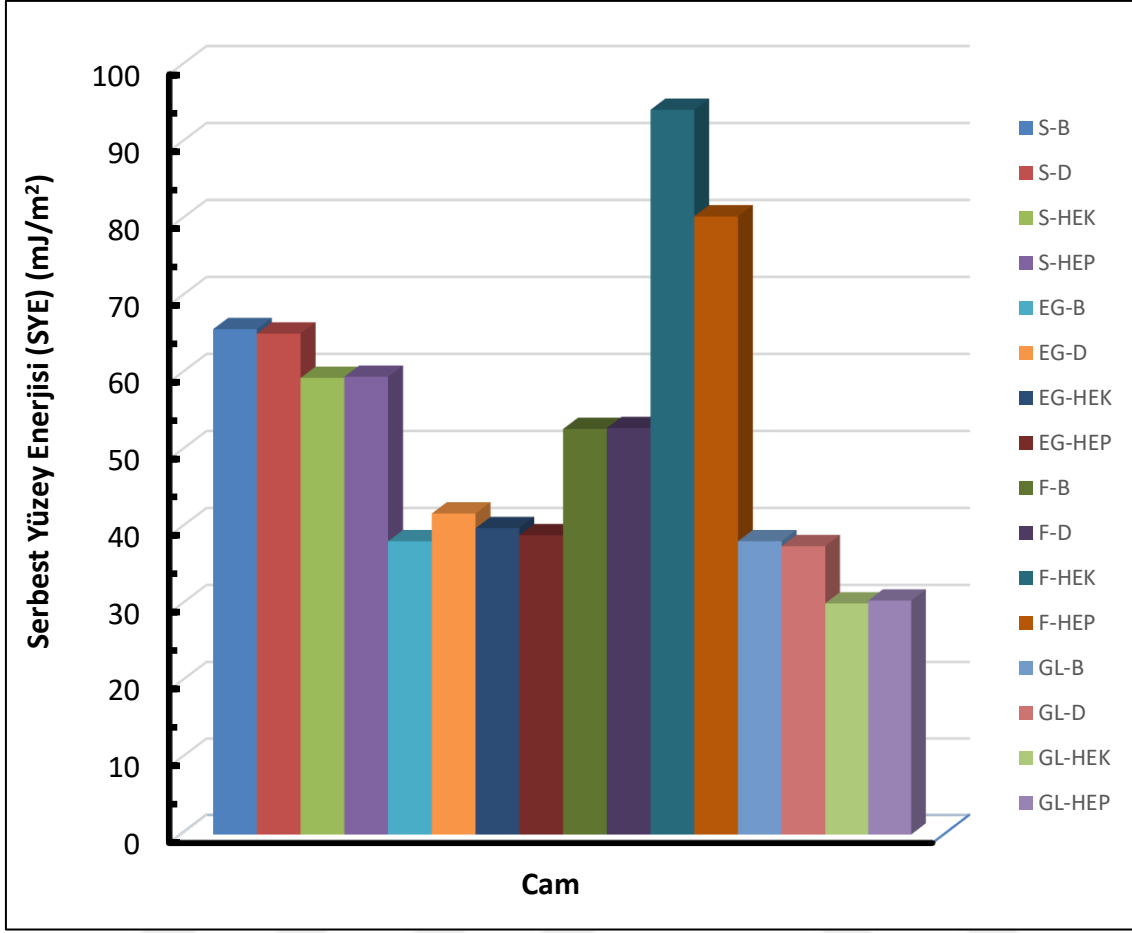
Şekil 4.9’da verilen sıvı gruplarıyla elde edilen SYE değerlerinin ortalaması  $51,50 \pm 11,39 \text{ mJ/m}^2$  olup, Rankl vd. (2003)’nin elde ettiği değerlere yakın olduğu görülmektedir.

**Çizelge 4.5** Literatürde owrk-fowkes (geometrik ortalama) yöntemi kullanılarak cam için hesaplanan SYE değerleri ve hesaplamada kullanılan sıvılar.

Referans	SYE ( $\text{mJ/m}^2$ )	Kullanılan Sıvılar	Açıklama
Ricco vd. (2020)	$66,7 \pm 0,8$	Su-Diidometan	Lityumdisilikat (LD-E) camı olup, temas açısı ölçümü öncesi numune üzerine uygulanan ön temizleme işlemleri hakkında bir bilgi verilmemiştir.
Ricco vd. (2020)	$59,7 \pm 0,7$	Su-Diidometan	Lityumdisilikat (LD-E) camı olup, temas açısı ölçümü öncesi numune üzerine uygulanan ön temizleme işlemleri hakkında bir bilgi verilmemiştir.
Rankl vd. (2003)	$52,52 \pm 4,27$	Su, Gliserol, Tiodietilenglikol, Etanolamin, Dietilenglikol, Diidometan <i>Not: Makalede hangi ikili sıvılar kullanıldığı verilmemiştir.</i>	Cam ilk önce 30 dakika boyunca çift damıtılmış su içinde tutuldu ve sonra 30 dakika etanol içinde bir ultrasonik banyoda temizlendi ve daha sonra nitrojen akışında kurutuldu. Ölçümler normal şartlarda ve oda sıcaklığında ( $25^\circ\text{C}$ ) yapılmıştır. Damla hacmi $2 \mu\text{L}$ alınmış ve üçüncü dakikadaki $\theta$ ölçümleri baz alınmıştır.

### **Wu Yöntemi**

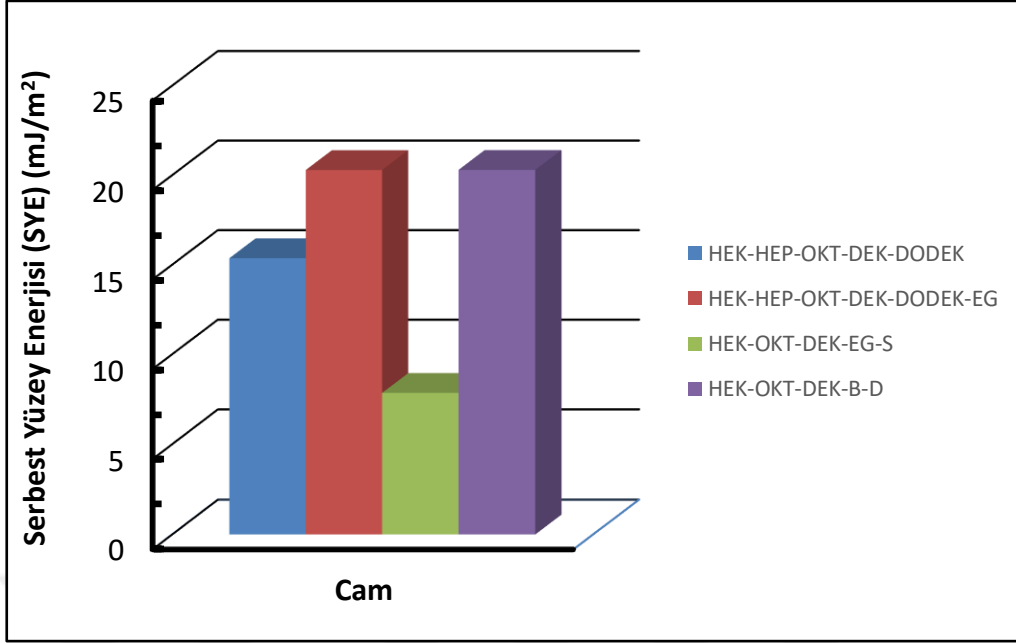
Camın farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak wu yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjisi (SYE) değerleri Şekil 4.10’da bar grafik olarak verilmiştir. Grafikten de anlaşılacağı üzere camın SYE, temas açısı ölçümünde kullanılan test sıvılarının değişmesine bağlı olarak önemli oranda değişmektedir. En yüksek SYE değerinin ( $95 \text{ mJ/m}^2$ ) F-HEK (Formamit-Hekzan) sıvı grubuyla elde edildiği ve en düşük SYE değerinin ( $30 \text{ mJ/m}^2$ ) ise GL-HEK (Gliserin-Hekzan) sıvı grubuyla elde edildiği görülmüştür. Bu şartlarda camın wu yöntemine göre ortalama SYE değeri  $51,64 \text{ mJ/m}^2$  ve standart sapması ise  $\pm 18,28$  olarak hesaplanmıştır. Yapılan literatür taramasında cam için wu yöntemi kullanılarak SYE hesap edilmiş bir çalışmaya rastlanılmamıştır.



Şekil 4.10 Camın farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak wu yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjileri.

### Zisman Yöntemi

Camın farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak zisman yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjisi (SYE) değerleri Şekil 4.11’de bar grafik olarak verilmiştir. Grafikten de anlaşılacağı üzere camın SYE, temas açısı ölçümünde kullanılan test sıvılarının değişmesine bağlı olarak önemli oranda değişmektedir. En yüksek SYE değerinin ( $20 \text{ mJ/m}^2$ ) HEK-OKT-DEK-B-D (Hekzan-Oktan-Dekan-Bromonaftalin-Diidometan) sıvı grubuyla elde edildiği ve en düşük SYE değerinin ( $8 \text{ mJ/m}^2$ ) ise HEK-OKT-DEK-EG-S (Hekzan-Oktan-Dekan-Etilen glikol-Su) sıvı grubuyla elde edildiği görülmüştür. Bu şartlarda camın zisman yöntemine göre ortalama SYE değeri  $51,64 \text{ mJ/m}^2$  ve standart sapması ise  $\pm 18,28$  olarak hesaplanmıştır. Yapılan literatür taramasında cam için zisman yöntemi kullanılarak SYE hesap edilmiş bir çalışmaya rastlanılmamıştır.



Şekil 4.11 Camın farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak zisman yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjileri.

#### 4.2.2 Metal Malzemelerin SYE Hesaplamalarında Temas Açısı Ölçüm Sıvılarının Etkisi

##### ALÜMİNYUM

Ek 3'de alüminyumun serbest yüzey enerjisi (SYE) hesaplamalarında kullanılan yöntemler ve kullanılan her bir sıvı gruplarından elde edilen sonuçlar toplu halde verilmiştir. Literatürde metal alüminyum ile yapılmış çalışma çok azdır. Hatta yapılan literatür taramasında düz tabaka metal alüminyum ile yapılmış çalışmaya rastlanılmamıştır. Buna mukabil seramik halde  $Al_2O_3$  ile ilgili çalışmalar vardır. Çizelge 4.6'da toz haldeki (3-4,5  $\mu m$ ) metal alüminyumun farklı bir yöntemle elde edilen SYE değeri sıvı moleküllerinin toz alüminyumun yüzeyini kaplama derecesine ve monolayer/tek tabaka durumuna göre 53-66  $mJ/m^2$  arasında değiştiği belirlenmiştir.

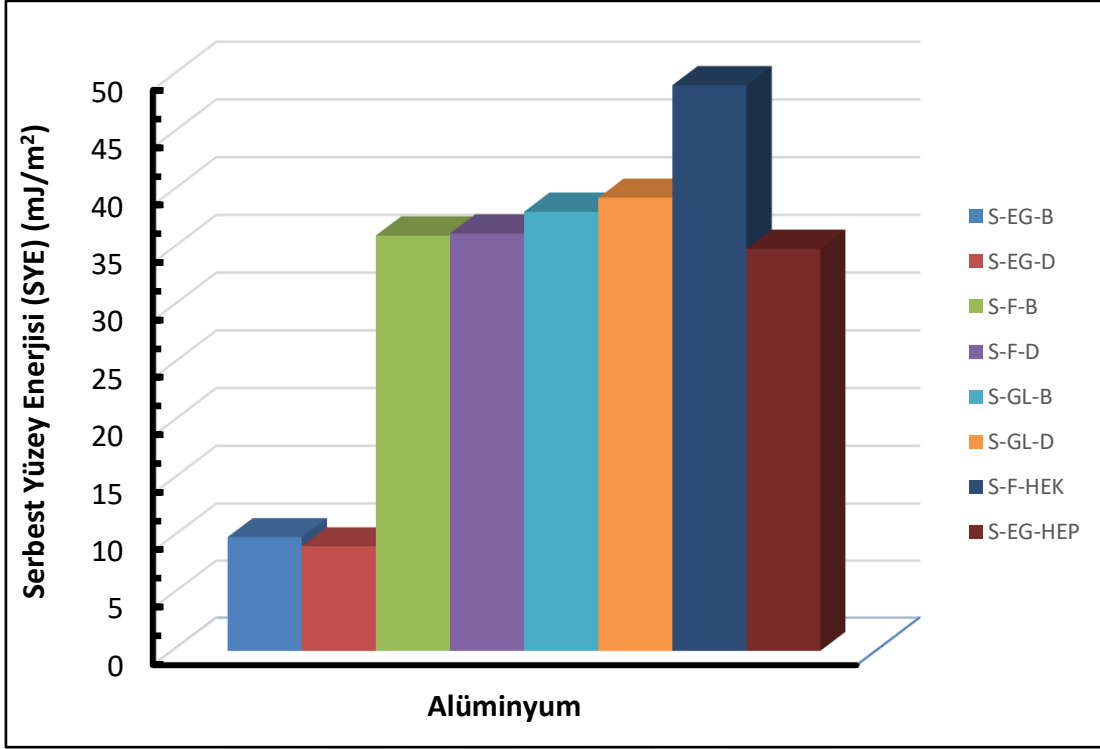
**Çizelge 4.6** Literatürde alüminyum için hesaplanan SYE değerleri ve hesaplamada kullanılan sıvılar.

Referans	SYE (mJ/m <sup>2</sup> )	Açıklama
Williams vd. (2021)	53-66	Toz (3-4.5 µM) alüminyum metali kullanılmış olup, Yüzey enerjisi analizi özel bir cihaz ve yazılım İGC [Surface Energy Analyzer SEA (Surface Measurement Systems, Alpertown, UK)] kullanılarak yapıldı. Bu analizde toz malzeme yüzeyi çeşitli apolar (dekan, oktan, and heptan) ve polar (aseton, asetonitril, etil asetat, and diklorometan) sıvıların buharları ile monolayer adsorpsiyonuna dayalı bir analiz mantığı kullanılmıştır.

### **Asit-Baz Yöntemi**

Alüminyumun farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak asit-baz yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjisi (SYE) değerleri Şekil 4.12’de bar grafik olarak verilmiştir. Grafikten de anlaşılacağı üzere camın SYE, temas açısı ölçümünde kullanılan test sıvılarının değişmesine bağlı olarak önemli oranda değişmektedir. En yüksek SYE değerinin (49 mJ/m<sup>2</sup>) S-F-HEK (Su-Formamit-Hekzan) sıvı grubuyla elde edildiği ve en düşük SYE değerinin (9 mJ/m<sup>2</sup>) ise S-EG-D (Su-Etilen glikol-Diiodometan) sıvı grubuyla elde edildiği görülmüştür. Bu şartlarda alüminyumun asit-baz yöntemine göre ortalama SYE değeri 31,66 mJ/m<sup>2</sup> ve standart sapması ise ±14,32 olarak hesaplanmıştır. Yapılan literatür taramasında alüminyum için asit-baz yöntemi kullanılarak SYE hesap edilmiş bir çalışmaya rastlanılmamıştır.

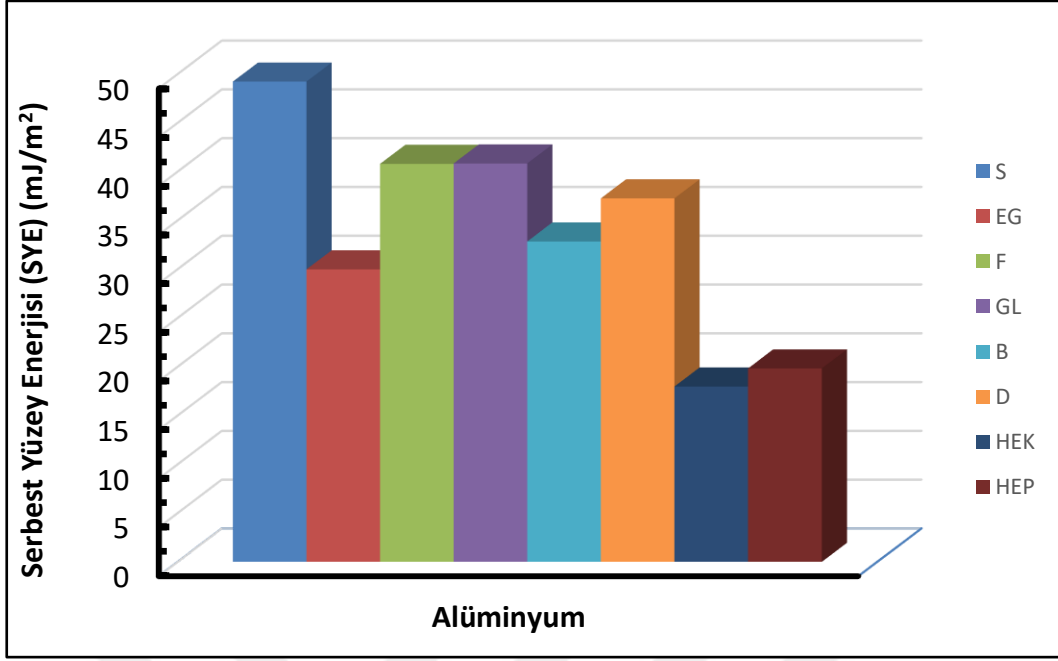
Öteyandan, alüminyumun asit-baz yöntemine göre bazı sıvı grupları ile elde edilen SYE değerlerinde negatif sonuç çıkmış olup bu veriler Ek 1’deki çizelgede verilmiştir. Ancak, bu duruma ilişkin bir yorum yapılamamıştır.



Şekil 4.12 Alüminyumun farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak asit-baz yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjileri.

#### **Hal Denklemi (Equation of State veya Neumann) Yöntemi**

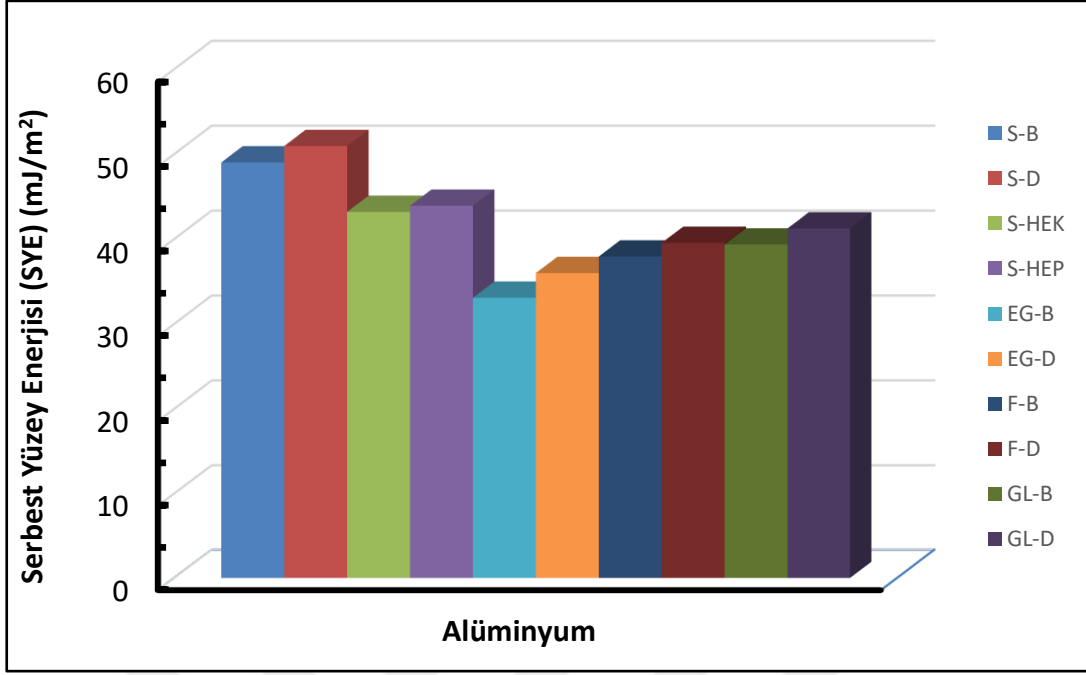
Alüminyumun farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak hal denklemine hesaplanan serbest yüzey enerjisi (SYE) değerleri Şekil 4.13’de bar grafik olarak verilmiştir. Grafikten de anlaşılacağı üzere camın SYE, temas açısı ölçümünde kullanılan test sıvılarının değişmesine bağlı olarak önemli oranda değişmektedir. En yüksek SYE değerinin ( $49 \text{ mJ/m}^2$ ) su ile elde edildiği ve en düşük SYE değerinin ( $17 \text{ mJ/m}^2$ ) ise heksan ile elde edildiği görülmüştür. Bu şartlarda alüminyumun hal denklemine ortalama SYE değeri  $33,59 \text{ mJ/m}^2$  ve standart sapması ise  $\pm 10,75$  olarak hesaplanmıştır. Yapılan literatür taramasında alüminyum için hal denklemi yöntemi kullanılarak SYE hesap edilmiş bir çalışmaya rastlanılmamıştır.



Şekil 4.13 Alüminyumun farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak hal denklemi yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjileri.

#### OWRK-Fowkes Yöntemi

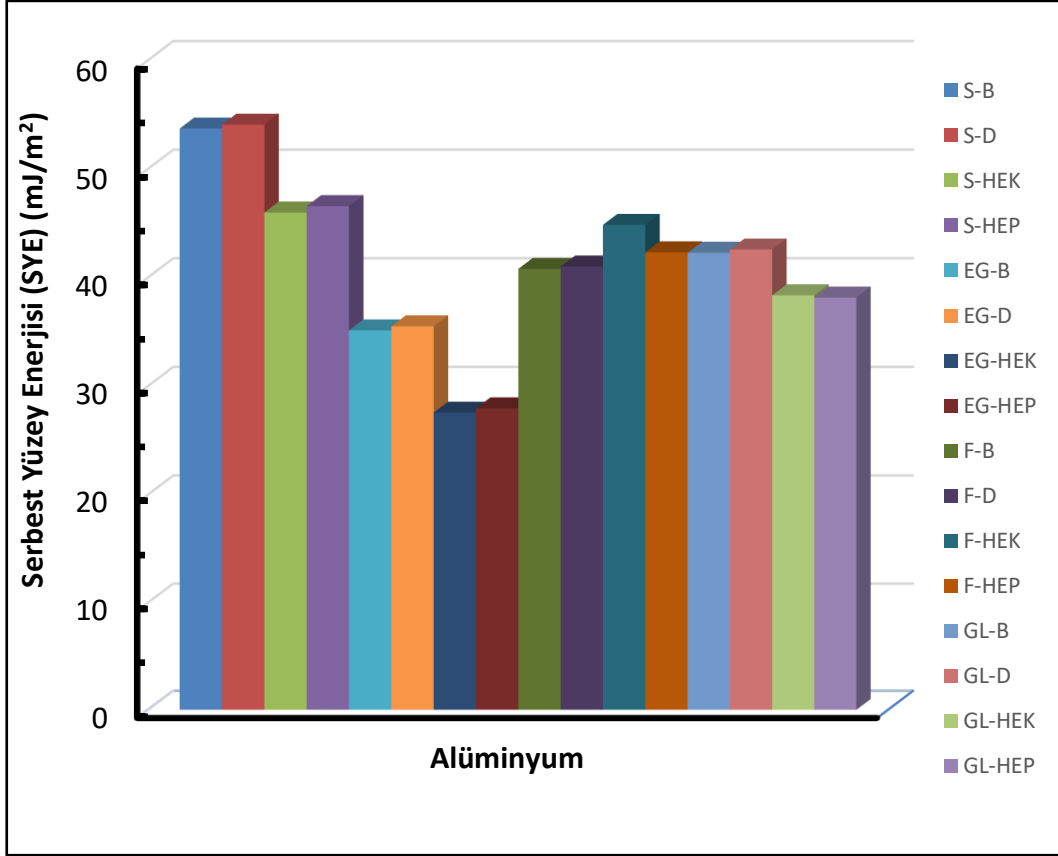
Alüminyumun farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak owrk-fowkes yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjisi (SYE) değerleri Şekil 4.14'de bar grafik olarak verilmiştir. Grafikten de anlaşılacağı üzere camın SYE, temas açısı ölçümünde kullanılan test sıvılarının değişmesine bağlı olarak önemli oranda değişmektedir. En yüksek SYE değerinin ( $50 \text{ mJ/m}^2$ ) S-D (Su-Diiodometan) sıvı grubuyla elde edildiği ve en düşük SYE değerinin  $33 \text{ mJ/m}^2$  ise EG-B (Etilen glikol-Bromonaftelin) sıvı grubuyla elde edildiği görülmüştür. Bu şartlarda alüminyumun owrk-fowkes yöntemine göre ortalama SYE değeri  $41,43 \text{ mJ/m}^2$  ve standart sapması ise  $\pm 5,55$  olarak hesaplanmıştır. Yapılan literatür taramasında alüminyum için owrk-fowkes yöntemi kullanılarak SYE hesap edilmiş bir çalışmaya rastlanılmamıştır.



Şekil 4.14 Alüminyumun farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak owrk-fowkes yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjileri.

### Wu Yöntemi

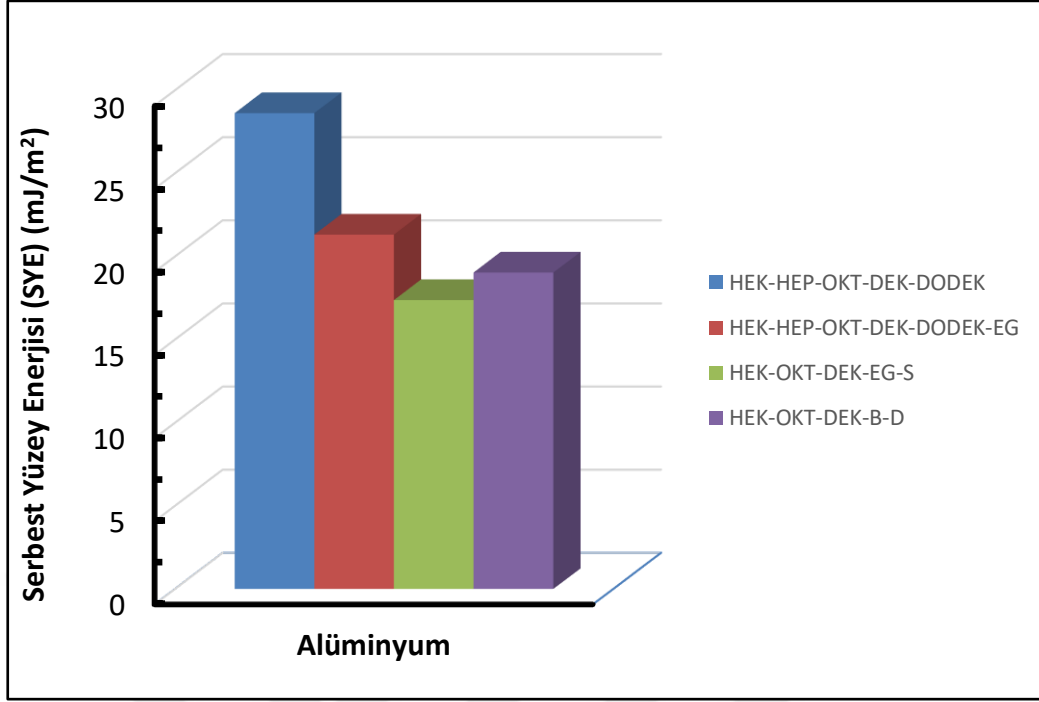
Alüminyumun farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak wu yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjisi (SYE) değerleri Şekil 4.15’de bar grafik olarak verilmiştir. Grafikten de anlaşılacağı üzere camın SYE, temas açısı ölçümünde kullanılan test sıvılarının değişmesine bağlı olarak önemli oranda değişmektedir. En yüksek SYE değerinin ( $54 \text{ mJ/m}^2$ ) S-D (Su-Diiodometan) sıvı grubuyla elde edildiği ve en düşük SYE değerinin ( $27 \text{ mJ/m}^2$ ) ise EG-HEK (Etilen glikol-Hekzan) sıvı grubuyla elde edildiği görülmüştür. Bu şartlarda alüminyumun wu yöntemine göre ortalama SYE değeri  $41,05 \text{ mJ/m}^2$  ve standart sapması ise  $\pm 7,48$  olarak hesaplanmıştır. Yapılan literatür taramasında alüminyum için wu yöntemi kullanılarak SYE hesap edilmiş bir çalışmaya rastlanılmamıştır.



Şekil 4.15 Alüminyumun farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak wu yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjileri.

### Zisman Yöntemi

Alüminyumun farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak zisman yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjisi (SYE) değerleri Şekil 4.16'de bar grafik olarak verilmiştir. Grafikten de anlaşılacağı üzere camın SYE, temas açısı ölçümünde kullanılan test sıvılarının değişmesine bağlı olarak önemli oranda değişmektedir. En yüksek SYE değerinin ( $28 \text{ mJ/m}^2$ ) HEK-HEP-OKT-DEK-DODEK (Hekzan-Heptan-Oktan-Dekan-Dodekan) sıvı grubuyla elde edildiği ve en düşük SYE değerinin ( $17 \text{ mJ/m}^2$ ) ise HEK-OKT-DEK-EG-S (Hekzan-Oktan-Dekan-Etilen glikol-Su) sıvı grubuyla elde edildiği görülmüştür. Bu şartlarda alüminyumun zisman yöntemine göre ortalama SYE değeri  $21,59 \text{ mJ/m}^2$  ve standart sapması ise  $\pm 4,96$  olarak hesaplanmıştır. Yapılan literatür taramasında alüminyum için zisman yöntemi kullanılarak SYE hesap edilmiş bir çalışmaya rastlanılmamıştır.



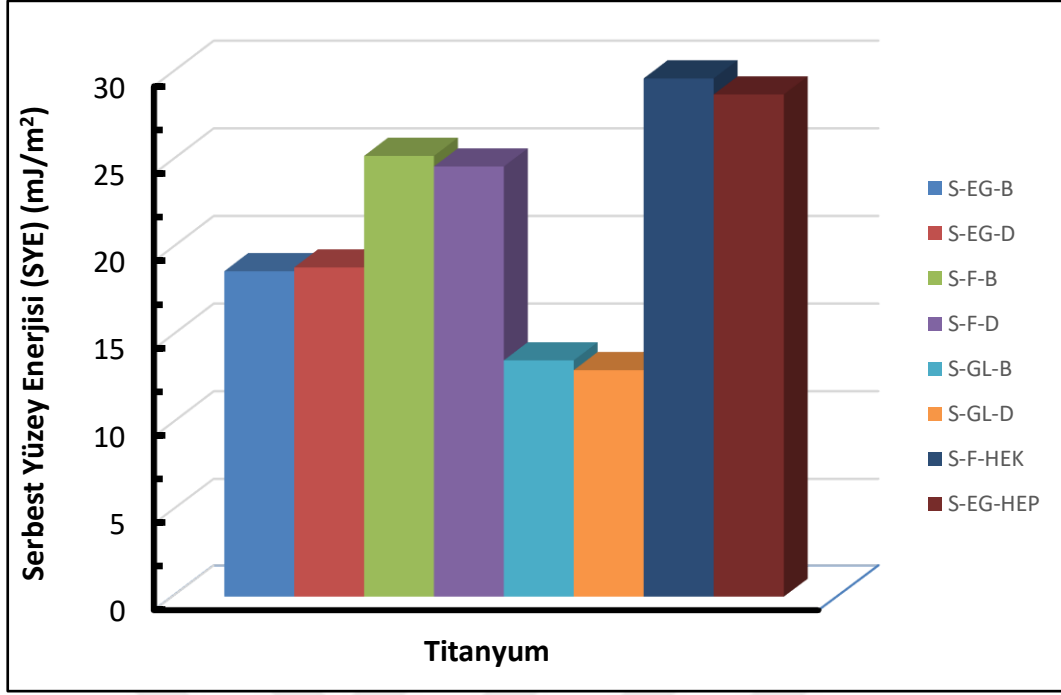
Şekil 4.16 Alüminyumun farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak zisman yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjileri.

## TİTANYUM

Ek 4’de titanyumun serbest yüzey enerjisi (SYE) hesaplamalarında kullanılan yöntemler ve kullanılan her bir sıvı gruplarından elde edilen sonuçlar toplu halde verilmiştir.

### Asit-Baz Yöntemi

Titanyumun farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak asit-baz yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjisi (SYE) değerleri Şekil 4.17’de bar grafik olarak verilmiştir. Grafikten de anlaşılacağı üzere camın SYE, temas açısı ölçümünde kullanılan test sıvılarının değişmesine bağlı olarak önemli oranda değişmektedir. En yüksek SYE değerinin ( $29 \text{ mJ/m}^2$ ) S-EG-B (Su-Etilen Glikol-Bromonaftalin) sıvı grubuyla elde edildiği ve en düşük SYE değerinin ( $9 \text{ mJ/m}^2$ ) ise S-GL-D (Su-Gliserol-Diiodometan) sıvı grubuyla elde edildiği görülmüştür. Bu şartlarda titanyumun asit-baz yöntemine göre ortalama SYE değeri  $15,55 \text{ mJ/m}^2$  ve standart sapması ise  $\pm 6,46$  olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.17 Titanyumun farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak asit-baz yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjileri.

Literatürde asit-baz yöntemi kullanılarak titanyum ve bazı titanyum alaşımları için hesaplanan SYE değerleri ve hesaplamada kullanılan sıvılar Çizelge 4.7’de verilmiştir. Ponsonnet vd. (2003)’nin yaptığı çalışmada göre 3 farklı sıvı (su, formamit ve diiodometan) kullanılarak asit-baz (Van-Oss-Chaudry-Good) yöntemine göre saf titanyumun, Ti-Ni alaşımının ve Ti-Al-V alaşımının SYE değerlerinin sırasıyla yaklaşık 59, 45 ve 51 mJ/m<sup>2</sup> olduğunu hesaplamışlardır. Bizim bu çalışmada aynı sıvı grubuyla (S-F-D) saf titanyum metali için elde edilen SYE’nin 24,64 mJ/m<sup>2</sup> olduğu ve literatürde verilen bu değerlerle arasında önemli bir fark olduğu görülmektedir. Bu farklılığın izahatı tam olarak yapılamasa da muhtemelen temas açısı ölçümü ön hazırlama işleminin etkisi olabilir. Çünkü Ponsonnet vd. (2003)’nin çalışmasında Çizelge 4.6’da belirtildiği gibi malzemeye önce aseton içinde ardından (hacimce) %70 etanol’de 20 dk ultrasonik uygulanmış ve sonra su ile temizlendikten sonra temas açıları ölçülmüş. Bizim çalışmada ise malzemeler ölçüm öncesinde aseton ve alkol ortamında değil sadece saf su ile yıkanıp temiz bir bez ile temizlendi. Dolayısıyla yüzey kirliliği farkından dolayı temas açıları ve buna bağlı SYE değerlerinde farklılık meydana getirmiş olabilir. Çizelge 4.7’de verilen Yan vd. (2017)’in çalışmasında su, formamit ve diiodometan üçlü sıvı grubu kullanılarak titanyum-alüminyum-vanadyum (90Ti-6Al-4V) alaşımı metal malzemesinin SYE

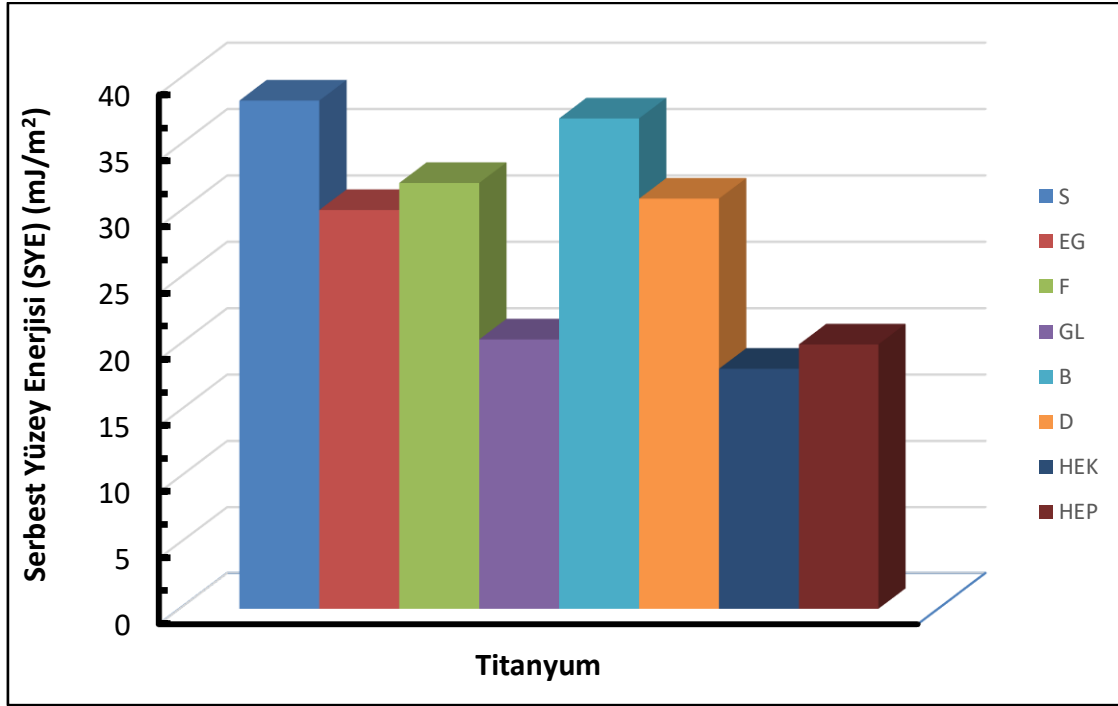
hesaplanmış olup elde edilen değer (10-28 mJ/m<sup>2</sup>) arasındadır. Bizim bu çalışmada aynı sıvı grubuyla saf titanyum için elde edilen 24,64 mJ/m<sup>2</sup> değeri ile %90 titanyum ve geri kalanı Al ve V'dan oluşan malzeme için hesaplanan değerler arasındaki fark muhtemelen malzeme kimyasının ve numune yüzeylerine temas açısı ölçümü öncesinde uygulanan işlemlere bağlı olarak yüzey kirliliğinin/temizliğinin farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Öteyandan, titanyumun asit-baz yöntemine göre bazı sıvı grupları ile elde edilen SYE değerlerinde negatif sonuç çıkmış olup bu veriler Ek 1'deki çizelgede verilmiştir. Ancak, bu duruma ilişkin bir yorum yapılamamıştır.

**Çizelge 4.7** Literatürde asit-baz yöntemi kullanılarak titanyum için hesaplanan SYE değerleri ve hesaplamada kullanılan sıvılar.

Referans	SYE (mJ/m <sup>2</sup> )	Kullanılan Sıvılar	Açıklama
Yan vd. (2017)	10-28	Su-Formamit-Diiodometan	%90Ti-%6W-%4V Alaşımı kullanılmıştır. Malzeme farklı yüzey düzeltme ve parlatma işlemi uygulanmıştır. TA ölçüm öncesi yüzeyler 30 dk boyunca kloroform, aseton ve saf su içerisinde ultrasonik işlem uygulanarak temizlendi.
Ponsonnet vd. (2003)	49,5 ± 1,5	Su, Diiodometan ve Formamit	Saf titanyum, önce aseton içinde ardından (hacimce) %70 etanol'de 20 dk ultrasonik uygulandı ve sonra su ile temizlendi.
Ponsonnet vd. (2003)	45 ± 1,5	Su, Diiodometan ve Formamit	%44.6Ti-%55.4Ni alaşımı, önce aseton içinde ardından (hacimce) %70 etanol'de 20 dk ultrasonik uygulandı ve sonra su ile temizlendi.
Ponsonnet vd. (2003)	51 ± 1,5	Su, Diiodometan ve Formamit	%90Ti-%6W-%4V alaşımı, önce aseton içinde ardından (hacimce) %70 etanol'de 20 dk ultrasonik uygulandı ve sonra su ile temizlendi.

### **Hal Denklemi (Equation of State veya Neumann) Yöntemi**

Titanyumun farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak hal denklemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjisi (SYE) değerleri Şekil 4.18'de bar grafik olarak verilmiştir. Grafikten de anlaşılacağı üzere camın SYE, temas açısı ölçümünde kullanılan test sıvılarının değişmesine bağlı olarak önemli oranda değişmektedir. En yüksek SYE değerinin (38 mJ/m<sup>2</sup>) su ile elde edildiği ve en düşük SYE değerinin (18 mJ/m<sup>2</sup>) ise hekzan ile elde edildiği görülmüştür. Bu şartlarda titanyumun hal denklemine göre ortalama SYE değeri 28,39 mJ/m<sup>2</sup> ve standart sapması ise ±7,90 olarak hesaplanmıştır.



**Şekil 4.18** Titanyumun farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak hal denklemi yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjileri.

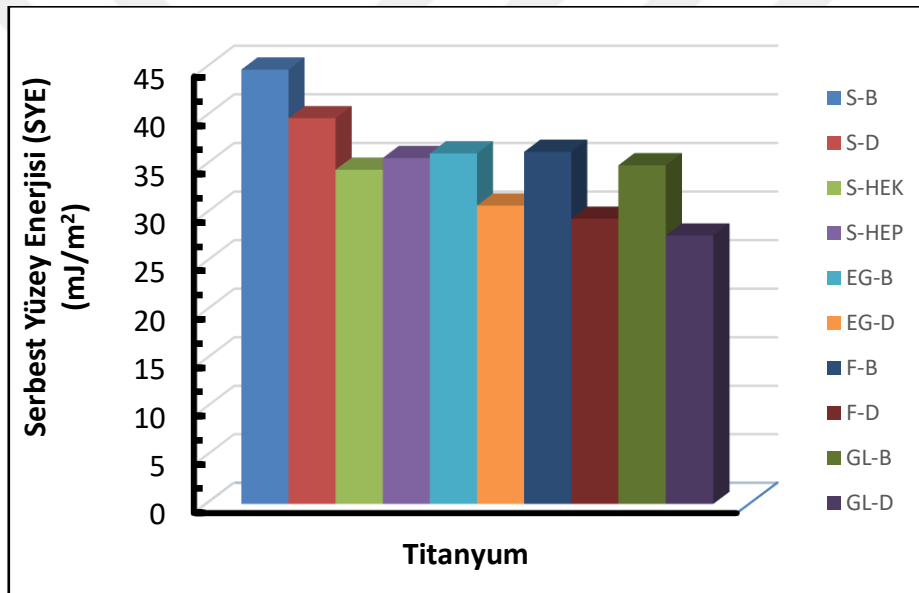
Literatürde hal denklemi yöntemi kullanılarak titanyum için hesaplanan SYE değerleri ve hesaplamada kullanılan sıvılar Çizelge 4.8’de verilmiştir. Yan vd. (2017)’nin yaptığı çalışmada “su, formamit ve diiodometan” üçlü sıvı grubunun kullanıldığını belirtmiş ve halk denklemi yöntemiyle hesaplanmıştır deniyor. Halbuki hal denkleminde (Bknz Denklem 3.2) göre tek sıvı (polar veya apolar) kullanılarak hesaplama yapılabilir ve bu sıvının belirtilip, denklem öyle çözülebilir. Çizelge 4.8’de verilen titanyum için hal denkleminde göre verilen SYE değeri (42-49 mJ/m<sup>2</sup>) dir. Şekil 4.25’e bakıldığında “su, formamit, diiodometan” değerlerine bakıldığında (39 mJ/m<sup>2</sup>) değer ile uyumludur.

**Çizelge 4.8** Literatürde hal denklemi yöntemi kullanılarak titanyum için hesaplanan SYE değerleri ve hesaplamada kullanılan sıvılar.

Referans	SYE (mJ/m <sup>2</sup> )	Kullanılan Sıvılar	Açıklama
Yan vd. (2017)	42- 49	Su veya Formamit veya Diiodometan	%90Ti-%6W-%4V alaşımı kullanılmıştır. Malzeme farklı yüzey düzeltme ve parlatma işlemi uygulanmıştır. TA ölçüm öncesi yüzeyler 30 dk boyunca kloroform, aseton ve saf su içerisinde ultrasonik işlem uygulanarak temizlendi.

### OWRK-Fowkes Yöntemi

Titanyumun farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak owrk-fowkes yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjisi (SYE) değerleri Şekil 4.19'de bar grafik olarak verilmiştir. Grafikten de anlaşılacağı üzere camın SYE, temas açısı ölçümünde kullanılan test sıvılarının değişmesine bağlı olarak önemli oranda değişmektedir. En yüksek SYE değerinin ( $44 \text{ mJ/m}^2$ ) S-B (Su-Bromonaftalin) sıvı grubuyla elde edildiği ve en düşük SYE değerinin ( $27 \text{ mJ/m}^2$ ) ise GL-D (Gliserol-Diidometan) sıvı grubuyla elde edildiği görülmüştür. Bu şartlarda titanyumun owrk-fowkes yöntemine göre ortalama SYE değeri  $34,97 \text{ mJ/m}^2$  ve standart sapması ise  $\pm 4,99$  olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.19 Titanyumun farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak owrk-fowkes yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjileri.

Literatürde owrk-fowkes yöntemi kullanılarak titanyum için hesaplanan SYE değerleri ve hesaplamada kullanılan sıvılar Çizelge 4.9'da verilmiştir. Yan vd. (2017)'nin yaptığı çalışmada iki çeşit kullanmalarına karşın owrk-fowkes yöntemiyle hesaplanmıştır deniyor. Halbuki owrk-fowkes denkleminde (Bknz. denklem 2.18 ve denklem 3.3) göre iki farklı sıvı (bir polar ve bir apolar) kullanılarak bu denklem çözülebilir. Çizelge 4.9'da Yan vd. (2017)'in çalışmasında sıvı grupları verilmemiş, kullanılan sıvılar grup oluşturulmadan "formamit, diidometan, su" şeklinde verilmiştir. Bu yüzden bizim çalışmamız ile kıyaslama yapılamamaktadır. Çizelge 4.9'da verilen Booth vd. (2021) 'in

çalışması olup “su-gliserol” ikili sıvı grubu (polar ve polar) kullanılarak titanyumun SYE hesaplamıştır. Halbuki owrk-fowkes yöntemin ikili sıvı grubu (polar ve apolar) kullanıldığı belirtilmiştir. Bu yüzden bizim bu çalışmamız ile kıyaslamak mümkün değildir. Ponsonnet vd. (2003)’tin çalışmasında üç farklı titanyum kullanılmış ve 45-52 mJ/m<sup>2</sup> değeri hesaplanmıştır. Fakat ilgili sıvı grupları ikili (bir polar-bir apolar) şekilde verilmemiştir. Owrk-Fowkes yöntemine göre ikili sıvı gruplarını su-diiodometan, formamit-diiodometan olarak göz önünde bulundurursak bizim çalışmamızda hesap edilen titanyum için owrk-fowkes yöntemine göre su-diiodometan sıvı grubuyla elde edilen SYE değeri 39 mJ/m<sup>2</sup>, formamit-diiodometan sıvı grubuyla elde edilen SYE değeri 29 mJ/m<sup>2</sup> dir. Bizim çalışmamız ile Ponsonnet vd. (2003)’tin çalışmasının kısmen örtüştüğü görüldü.

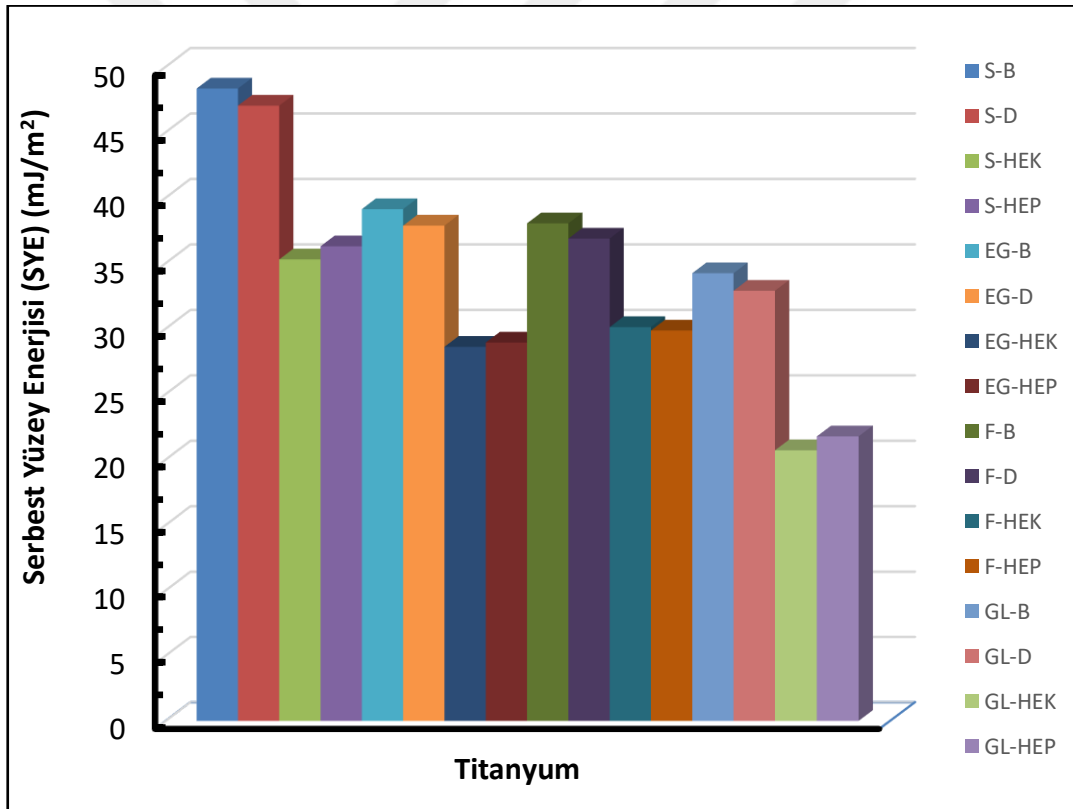
**Çizelge 4.9** Literatürde owrk-fowkes yöntemi kullanılarak titanyum için hesaplanan SYE değerleri ve hesaplamada kullanılan sıvılar.

Referans	SYE (mJ/m <sup>2</sup> )	Kullanılan Sıvılar	Açıklama
Booth vd. (2021)	16	Su-Gliserol	Normalde kullanılan 2 sıvıdan biri polar diğeri apolar olması gerekir. Ancak burada 2 polar sıvı kullanılmıştır. Ölçüm öncesi aseton, isopropanol ve metanol ile ultrasonik yüzey temizleme işlemi uygulanmıştır.
Yan vd. (2017)*	43- 53	Formamit-Diiodometan veya Su-Diiodometan (Makalede 3 sıvının ismi veriliyor ancak hangi ikili sıvı gruplarından SYE hesaplandığı verilmemiş)	%90Ti-%6W-%4V Alaşımı kullanılmıştır. Malzeme farklı yüzey düzeltme ve parlatma işlemi uygulanmıştır. TA ölçüm öncesi yüzeyler 30 dk boyunca kloroform, aseton ve saf su içerisinde ultrasonik işlem uygulanarak temizlendi.
Ponsonnet vd. (2003)*	51 ± 2	Su-Diiodometan veya Formamit-Diiodometan (Makalede 3 sıvının ismi veriliyor ancak hangi ikili sıvı gruplarından SYE hesaplandığı verilmemiş)	Saf Titanyum [önce aseton içinde ardından (hacimce) %70 etanol ‘de 20 dk ultrasonik uygulandı ve sonra su ile temizlendi]
Ponsonnet vd. (2003)*	45 ± 2	Su-Diiodometan veya Formamit-Diiodometan (Makalede 3 sıvının ismi veriliyor ancak hangi ikili sıvı gruplarından SYE hesaplandığı verilmemiş)	%44.6Ti- %55.4Ni Alaşımı [önce aseton içinde ardından (hacimce) %70 etanol ‘de 20 dk ultrasonik uygulandı ve sonra su ile temizlendi]
Ponsonnet vd. (2003)*	52 ± 2	Su-Diiodometan veya Formamit-Diiodometan (Makalede 3 sıvının ismi veriliyor ancak hangi ikili sıvı gruplarından SYE hesaplandığı verilmemiş)	%90Ti-%6W-%4V Alaşımı [önce aseton içinde ardından (hacimce) %70 etanol ‘de 20 dk ultrasonik uygulandı ve sonra su ile temizlendi]

\*: Makalelerde farklı yöntemlerle SYE hesaplanmış olup birisi de Owens-Wendt diye geçiyor. Bu ise OWRK-Fowkes ile aynıdır.

### Wu Yöntemi

Titanyumun farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak wu yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjisi (SYE) değerleri Şekil 4.20'de bar grafik olarak verilmiştir. Grafikten de anlaşılacağı üzere camın SYE, temas açısı ölçümünde kullanılan test sıvılarının değişmesine bağlı olarak önemli oranda değişmektedir. En yüksek SYE değerinin ( $48 \text{ mJ/m}^2$ ) S-B (Su-Bromonaftalin) sıvı grubuyla elde edildiği ve en düşük SYE değerinin ( $20 \text{ mJ/m}^2$ ) ise GL-HEK (Gliserol-Hekzan) sıvı grubuyla elde edildiği görülmüştür. Bu şartlarda titanyumun wu yöntemine göre ortalama SYE değeri  $\pm 33,13 \text{ mJ/m}^2$  ve standart sapması ise 7,58 olarak hesaplanmıştır. Yapılan literatür taramasında titanyum için wu yöntemi kullanılarak SYE hesap edilmiş bir çalışmaya rastlanılmamıştır.

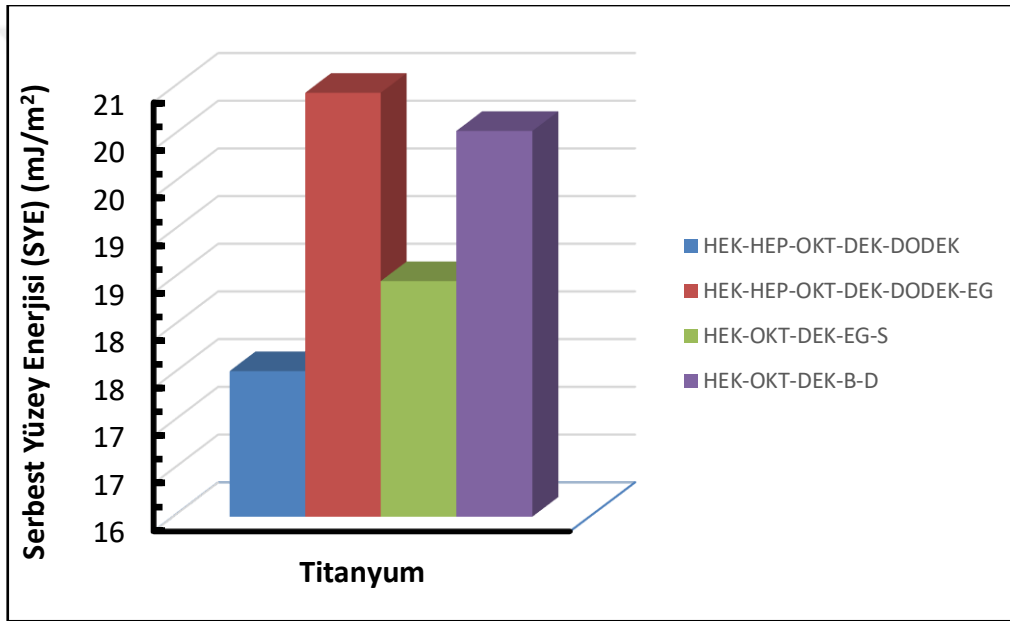


Şekil 4.20 Titanyumun farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak wu yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjileri.

### Zisman Yöntemi

Titanyumun farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak zisman yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjisi (SYE) değerleri Şekil 4.21'de bar

grafik olarak verilmiştir. Grafikten de anlaşılacağı üzere camın SYE, temas açısı ölçümünde kullanılan test sıvılarının değişmesine bağlı olarak önemli oranda değişmektedir. En yüksek SYE değerinin ( $20 \text{ mJ/m}^2$ ) HEK-HEP-OKT-DEK-DODEK-EG (Hekzan-Heptan-Oktan-Dekan-Dodekan-Etilen glikol) sıvı grubuyla elde edildiği ve en düşük SYE değerinin  $17 \text{ mJ/m}^2$  olarak HEK-HEP-OKT-DEK-DODEK (Hekzan-Heptan-Oktan-Dodekan) sıvı grubuyla elde edildiği görülmüştür. Bu şartlarda titanyumun zisman yöntemine göre ortalama SYE değeri  $19,12 \text{ mJ/m}^2$  ve standart sapması ise  $\pm 1,36$  olarak hesaplanmıştır. Yapılan literatür taramasında titanyum için zisman yöntemi kullanılarak SYE hesap edilmiş bir çalışmaya rastlanılmamıştır.



Şekil 4.21 Titanyumun farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak zisman yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjileri.

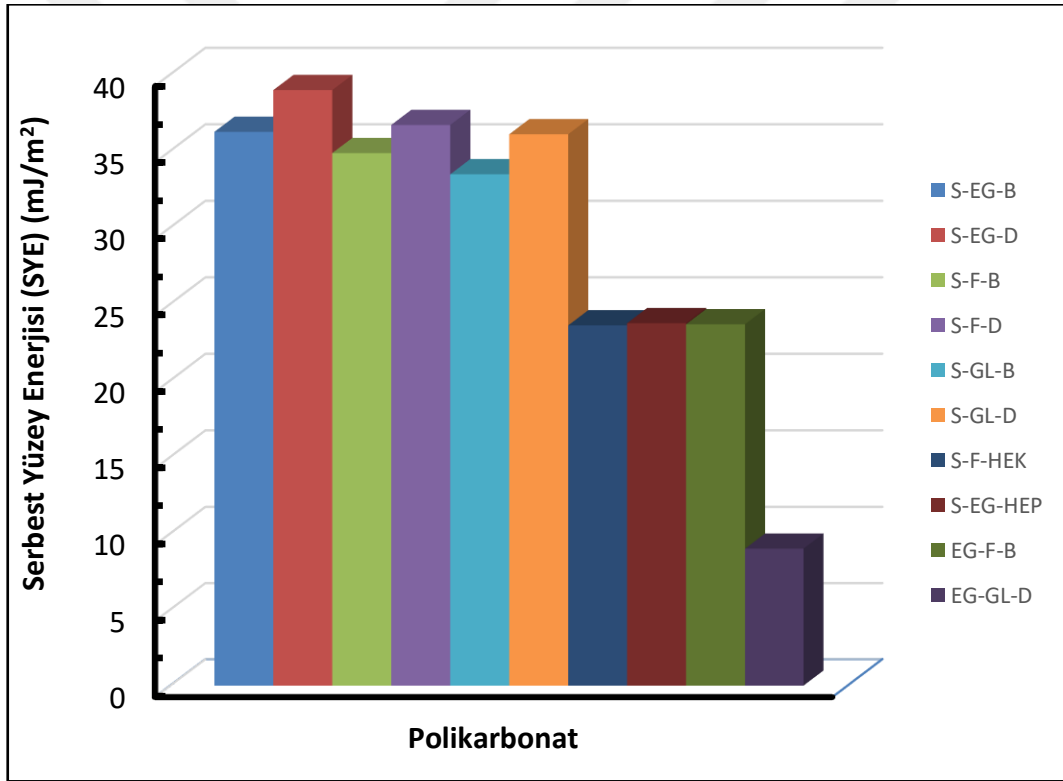
#### 4.2.3 Polimer Malzemelerin SYE Hesaplamalarında Temas Açısı Ölçüm Sıvılarının Etkisi

##### POLİKARBONAT

Ek 5’de polikarbonatın serbest yüzey enerjisi (SYE) hesaplamalarında kullanılan yöntemler ve kullanılan her bir sıvı gruplarından elde edilen sonuçlar toplu halde verilmiştir.

### Asit-Baz Yöntemi

Polikarbonatın farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak asit-baz yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjisi (SYE) değerleri Şekil 4.22'de bar grafik olarak verilmiştir. Grafikten de anlaşılacağı üzere camın SYE, temas açısı ölçümünde kullanılan test sıvılarının değişmesine bağlı olarak önemli oranda değişmektedir. En yüksek SYE değerinin  $38 \text{ mJ/m}^2$  olarak S-EG-D (Su-Etilen Glikol-Diiodometan) sıvı grubuyla elde edildiği ve en düşük SYE değerinin ( $9 \text{ mJ/m}^2$ ) ise EG-GL-D (Etilen glikol-Gliserol-Diiodometan) sıvı grubuyla elde edildiği görülmüştür. Bu şartlarda polikarbonatın asit-baz yöntemine göre ortalama SYE değeri  $29,64 \text{ mJ/m}^2$  ve standart sapması ise  $\pm 9,41$  olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.22 Polikarbonatın farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak asit-baz yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjileri.

Literatürde asit-baz yöntemi kullanılarak polikarbonat için hesaplanan SYE değerleri ve hesaplamada kullanılan sıvılar Çizelge 4.10'da verilmiştir. Corria vd. (1997)'nin yaptığı çalışmada iki çeşit sıvı grubu (bir polar bir apolar) kullanmalarına karşın asit-baz yöntemiyle hesaplanmıştır deniyor. Chibowski (2009)'nin yaptığı çalışmada tek çeşit sıvı

grubu (polar) kullanmasına karşın asit-baz yöntemiyle hesaplanmıştır deniyor. Halbuki asit-baz denkleminde (Bknz Denklem 3.1) göre 3 farklı sıvı (ikisi polar ve biri apolar) kullanılarak bu denklem çözülebilir. Çizelge 4.10'da verilen Ozbay vd. (2020)'in çalışmasında su, formamit, diiodometan ve etilen glikol sıvıları kullanılarak bunlardan farklı üçlü (S-F-D; S-EG-D; S-GL-D; S-F-B; S-EG-B; S-GL-B) sıvı grupları oluşturulmuş ve yüzeyi hem altın ve (indium kalay oksit gibi) transparan iletken oksitlerle ince film kaplanarak ve hem de kaplanmadan polikarbonatın SYE'si hesaplanmıştır. Kaplanmamış polikarbonat için elde edilen SYE değerlerinin 39,69 ila 43,40 mJ/m<sup>2</sup> arasında değiştiği ve ortalama SYE'nin ise 41,72 mJ/m<sup>2</sup> olduğu belirlenmiştir. Bizim bu çalışmada aynı sıvı gruplarıyla polikarbonat için elde edilen SYE değerlerinin ise 33,48 ila 38,98 mJ/m<sup>2</sup> arasında olduğu ve bu makalede elde edilen SYE'lerine yakın değerlerde olduğu görülmektedir. Ancak bu makalede kullanılanlardan farklı olarak diğer bazı polar ve apolar sıvılar da kullanılarak oluşturulan üçlü (S-F-HEK; S-EG-HEP; EG-F-B; EG-GL-D) sıvı grupları için hesaplanan SYE değerlerinin ise bu verilenlerden daha farklı olarak S-F-HEK, S-EG-HEP ve EG-F-B grupları için hemen hemen aynı 23,60-23,75 mJ/m<sup>2</sup> SYE hesaplanırken EG-GL-D için ise bunlardan çok daha düşük bir değer (9,01 mJ/m<sup>2</sup>) hesaplanmıştır.

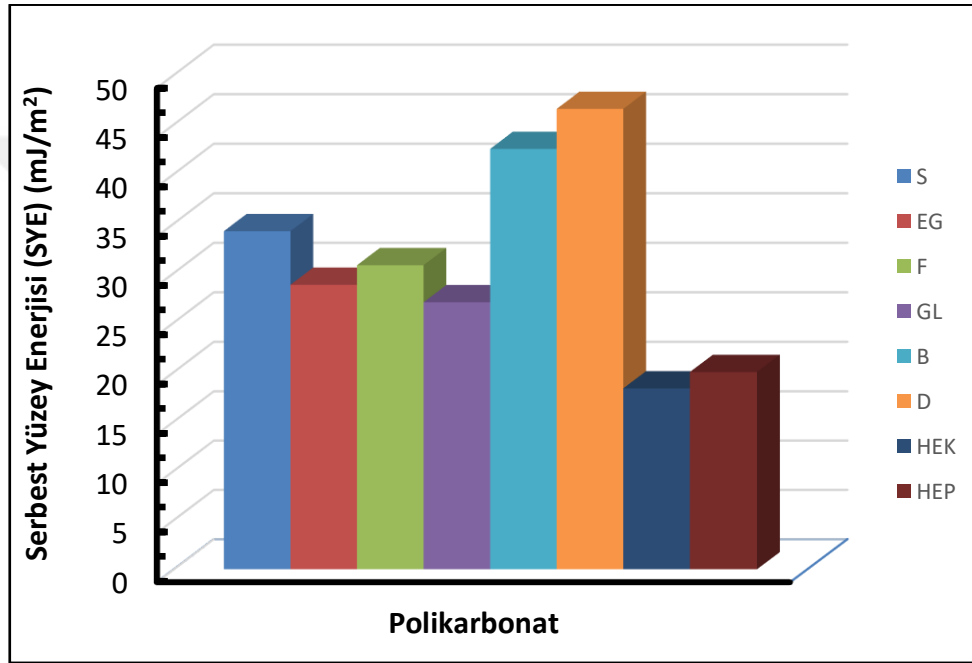
**Çizelge 4.10** Literatürde asit-baz yöntemi kullanılarak polikarbonat için hesaplanan SYE değerleri ve hesaplamada kullanılan sıvılar.

Referans	SYE (mJ/m <sup>2</sup> )	Kullanılan Sıvılar	Açıklama
Correia vd. (1997)	48,93-50,20	Su-Diiodometan	Temas açısı ölçümleri 20°C yapılmıştır.
Correia vd. (1997)	48,81-49,22	Gliserol-Diiodometan	
Ozbay vd. (2020)	43,37	Su-Formamit-Diiodometan	Makrolon firmasından temin edilen Polikarbonat (PC) 50×5×21 mm boyutlarında kullanılmıştır. Özel bir işlem uygulanmamıştır.
Ozbay vd. (2020)	43,37	Su-Etilen glikol-Diiodometan	
Ozbay vd. (2020)	43,37	Su-Gliserol-Diiodometan	
Ozbay vd. (2020)	39,69	Su-Formamit-Bromonaftalin	
Ozbay vd. (2020)	39,69	Su-Etilen glikol-Bromonaftalin	
Ozbay vd. (2020)	39,69	Su-Gliserol-Bromonaftalin	

### **Hal Denklemi (Equation of State veya Neumann) Yöntemi**

Polikarbonatın farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak hal denkleminde göre hesaplanan serbest yüzey enerjisi (SYE) değerleri Şekil 4.23'de bar grafik olarak verilmiştir. Grafikten de anlaşılacağı üzere camın SYE, temas açısı ölçümünde kullanılan

test sıvılarının değişmesine bağlı olarak önemli oranda değişmektedir. En yüksek SYE değerinin  $46 \text{ mJ/m}^2$  olarak diiodometan sıvısıyla elde edildiği ve en düşük SYE değerinin ( $18 \text{ mJ/m}^2$ ) ise hekzan sıvısıyla elde edildiği görülmüştür. Bu şartlarda polikarbonatın hal denkleminde göre ortalama SYE değeri  $31,04 \text{ mJ/m}^2$  ve standart sapması ise  $\pm 9,91$  olarak hesaplanmıştır. Literatürde bu konuda pek çalışma yapılmadığı görülmekte olup, 2009 yılında yapılan yapılan çalışmadan (Chibowski vd. 2009) elde edilen SYE değerlerinin de bu çalışmada elde edilen sonuçları desteklediği görülmektedir (Çizelge 4.11).



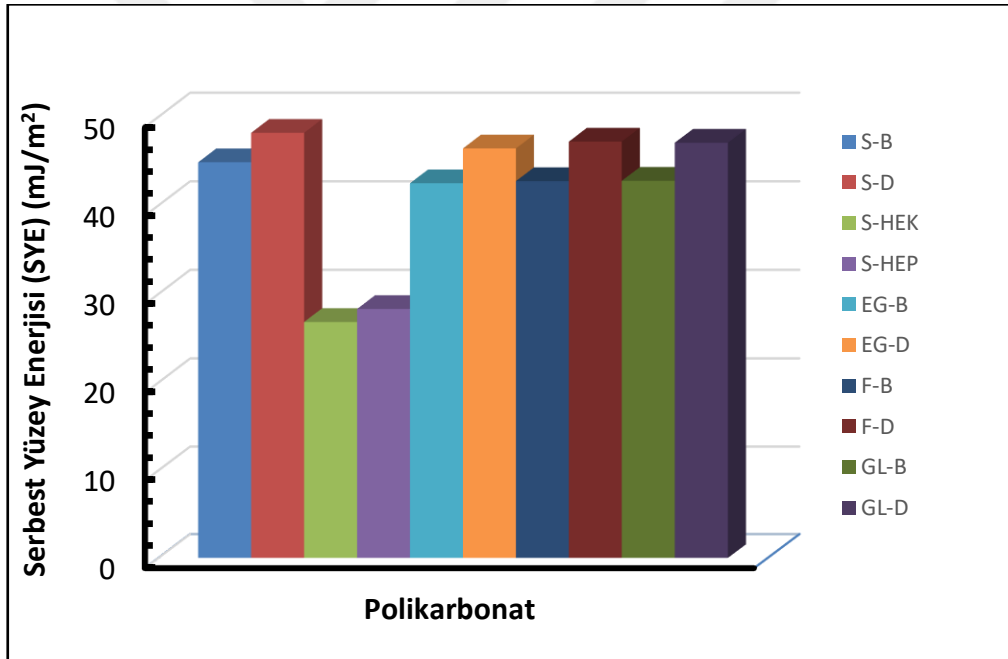
Şekil 4.23 Polikarbonatın farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak hal denkleminde göre hesaplanan serbest yüzey enerjileri.

Çizelge 4.11 Literatürde hal denklemini yöntemi kullanılarak polikarbonat için hesaplanan SYE değerleri ve hesaplamada kullanılan sıvılar.

Referans	SYE (mJ/m²)	Kullanılan Sıvılar	Açıklama
Chibowski (2009)	42,5	Diiodometan	Ticari ürün olan Polikarbonat'dan 20x20 mm ebadında kesilen plakalar önce deterjan solüsyonunda yıkanmış, sonra deiyonize suda karıştırılarak yıkandıktan sonra önce metanol'de ve sonra saf suda 15 dk boyunca ultrasonik işlem uygulanmış ve en son filtre kağıdı ile kurulanıp ölçüm yapılacak zaman kadar desikatörde saklanmıştır. Plakalar üzerindeki temas açısı ölçümleri nem kontrollü bir sistemde, 20°C ve %50 bağıl nemde ve 6µL damla hacmine sahip damlalar ile gerçekleştirilmiştir. Artan ve azalan $\theta$ değerleri WinDrop yazılım programıyla damla şekline bağlı otomatik olarak ölçülmüştür. Her bir sıvı ile 30 ölçüm yapıp ortalaması alınmıştır.
Chibowski (2009)	32	Formamit	
Chibowski (2009)	33	Gliserol	
Chibowski (2009)	31	Su	

### OWRK-Fowkes Yöntemi

Polikarbonatın farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak owrk-fowkes yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjisi (SYE) değerleri Şekil 4.24’de bar grafik olarak verilmiştir. Grafikten de anlaşılacağı üzere camın SYE, temas açısı ölçümünde kullanılan test sıvılarının değişmesine bağlı olarak önemli oranda değişmektedir. En yüksek SYE değerinin  $48 \text{ mJ/m}^2$  olarak S-D (Su-Diiodometan) sıvı grubuyla elde edildiği ve en düşük SYE değerinin ( $25 \text{ mJ/m}^2$ ) ise S-HEK (Su-Hekzan) sıvı grubuyla elde edildiği görülmüştür. Bu şartlarda polikarbonatın OWRK-Fowkes yöntemine göre ortalama SYE değeri  $41,69 \text{ mJ/m}^2$  ve standart sapması ise  $\pm 7,73$  olarak hesaplanmıştır. Yapılan literatür taramasında polikarbonat için owrk-fowkes yöntemi kullanılarak SYE hesap edilmiş bir çalışmaya rastlanılmamıştır.

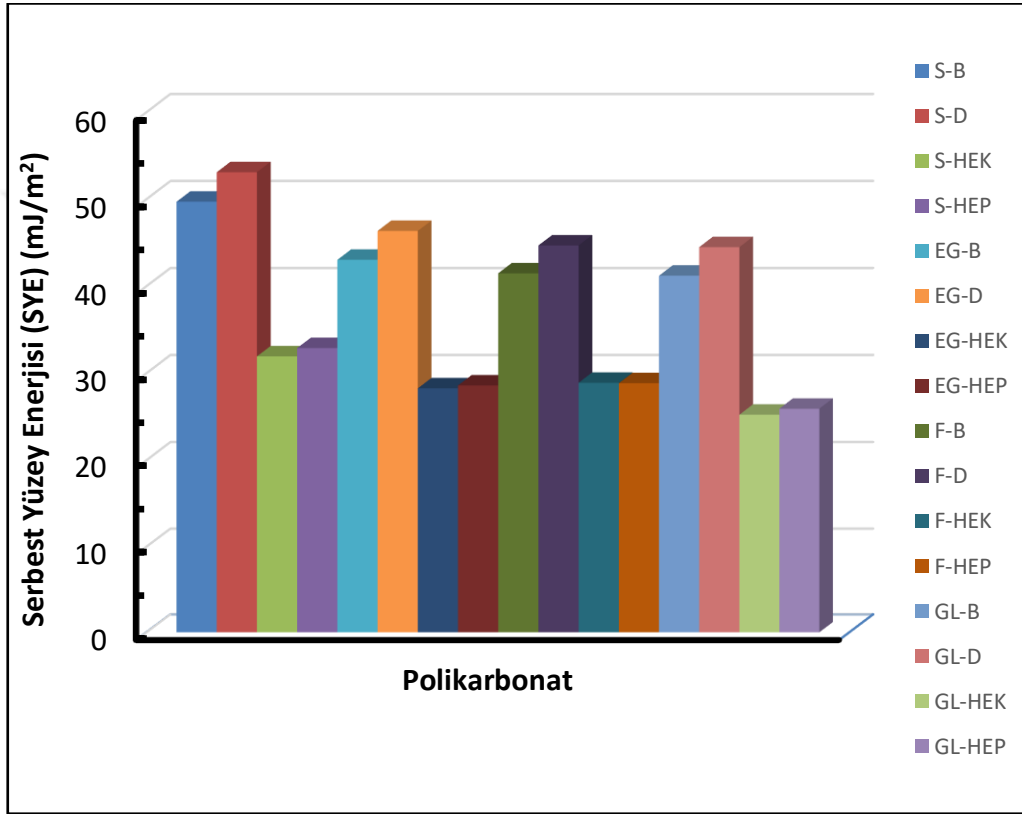


Şekil 4.24 Polikarbonatın farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak owrk-fowkes yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjileri.

### Wu Yöntemi

Polikarbonatın farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak wu yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjisi (SYE) değerleri Şekil 4.25’de bar grafik olarak verilmiştir. Grafikten de anlaşılacağı üzere camın SYE, temas açısı ölçümünde kullanılan test sıvılarının değişmesine bağlı olarak önemli oranda değişmektedir. En yüksek SYE

değerinin  $53 \text{ mJ/m}^2$  olarak S-D (Su-Diiodometan) sıvı grubuyla elde edildiği ve en düşük SYE değerinin ( $25 \text{ mJ/m}^2$ ) ise GL-HEK (Gliserol-Hekzan) sıvı grubuyla elde edildiği görülmüştür. Bu şartlarda polikarbonatın wu yöntemine göre ortalama SYE değeri  $37,17 \text{ mJ/m}^2$  ve standart sapması ise  $\pm 9,24$  olarak hesaplanmıştır. Yapılan literatür taramasında polikarbonat için wu yöntemi kullanılarak SYE hesap edilmiş bir çalışmaya rastlanılmamıştır.

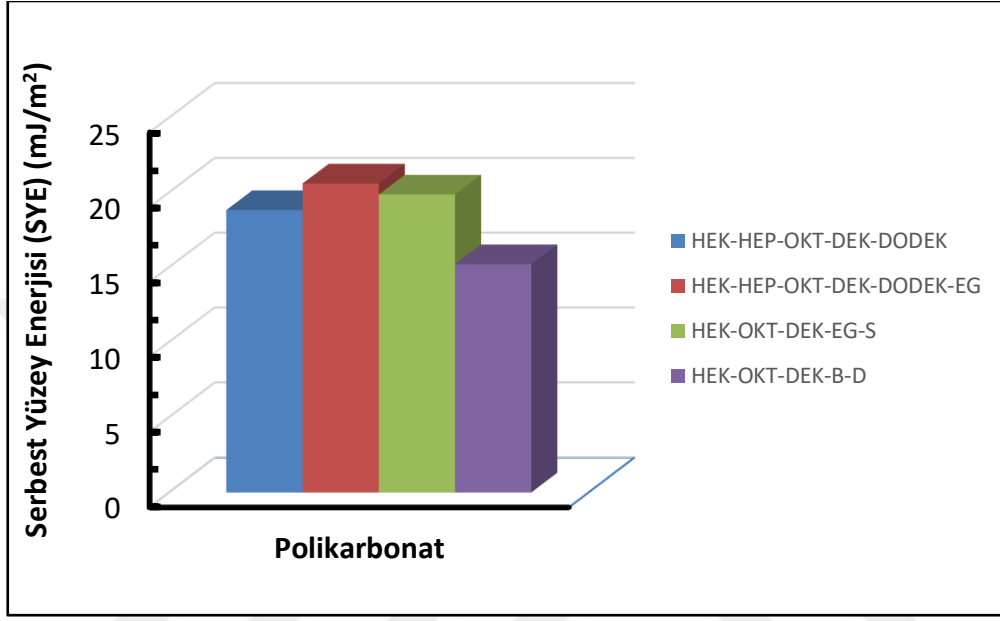


Şekil 4.25 Polikarbonatın farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak wu yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjileri.

### Zisman Yöntemi

Polikarbonatın farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak zisman yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjisi (SYE) değerleri Şekil 4.26'da bar grafik olarak verilmiştir. Grafikten de anlaşılacağı üzere camın SYE, temas açısı ölçümünde kullanılan test sıvılarının değişmesine bağlı olarak önemli oranda değişmektedir. En yüksek SYE değerinin ( $20 \text{ mJ/m}^2$ ) HEK-HEP-OKT-DEK-DODEK-EG (Hekzan-Heptan-Oktan-Dekan-Dodekan-Etilen glikol) sıvı grubuyla elde edildiği ve en düşük SYE değerinin ( $15 \text{ mJ/m}^2$ ) HEK-OKT-DEK-B-D (Hekzan-Oktan-Dodekan-

Bromonaftalin) sıvı grubuyla elde edildiği görülmüştür. Bu şartlarda polikarbonatın zisman yöntemine göre ortalama SYE değeri 18,61 mJ/m<sup>2</sup> ve standart sapması ise ±2,39 olarak hesaplanmıştır. Yapılan literatür taramasında polikarbonat için zisman yöntemi kullanılarak SYE hesap edilmiş bir çalışmaya rastlanılmamıştır.



Şekil 4.26 Polikarbonatın farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak zisman yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjileri.

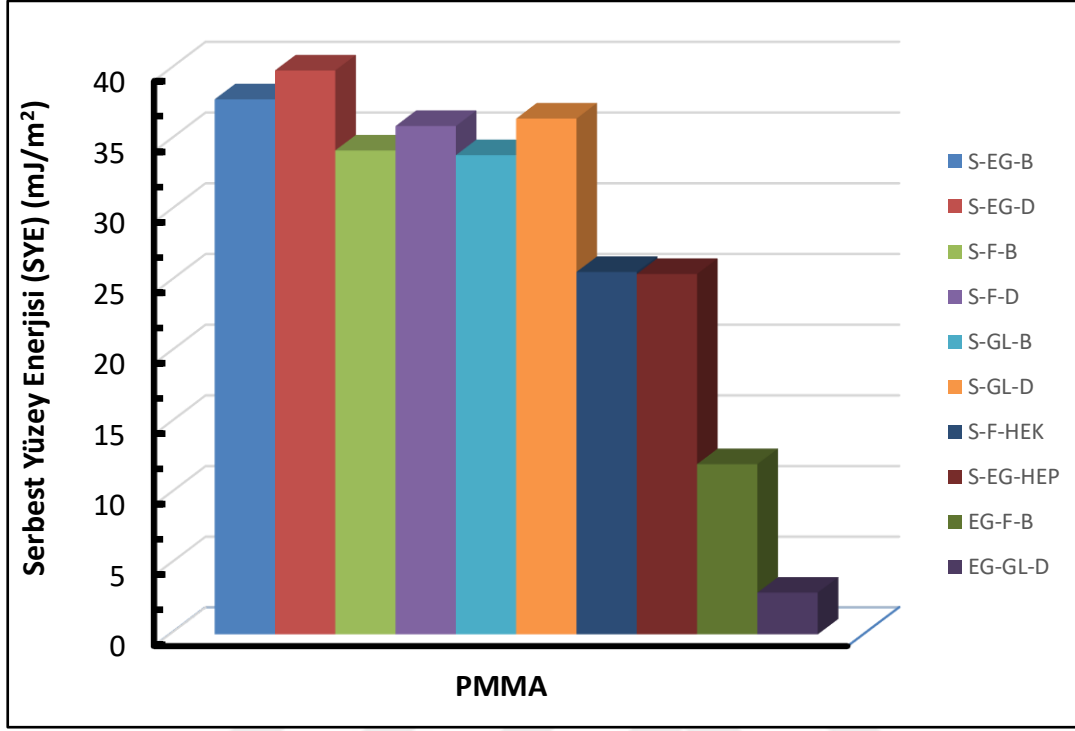
### **PMMA (POLİMETİLMETAKRİLAT)**

Ek 6'da PMMA'nın serbest yüzey enerjisi (SYE) hesaplamalarında kullanılan yöntemler ve kullanılan her bir sıvı gruplarından elde edilen sonuçlar toplu halde verilmiştir.

#### **Asit-Baz Yöntemi**

PMMA'nın farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak asit-baz yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjisi (SYE) değerleri Şekil 4.27'de bar grafik olarak verilmiştir. Grafikten de anlaşılacağı üzere camın SYE, temas açısı ölçümünde kullanılan test sıvılarının değişmesine bağlı olarak önemli oranda değişmektedir. En yüksek SYE değerinin (39,90 mJ/m<sup>2</sup>) S-EG-D (Su-Etilen glikol-Diiodometan) sıvı grubuyla elde edildiği ve en düşük SYE değerinin (2,96 mJ/m<sup>2</sup>) ise EG-GL-D (Etilen glikol-Gliserol-Diiodometan) sıvı grubuyla elde edildiği görülmüştür. Bu şartlarda PMMA'nın asit-baz yöntemine göre ortalama SYE değeri 28,46 mJ/m<sup>2</sup> ve

standart sapması ise  $\pm 12,20$  olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.27 PMMA'nın farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak asit-baz yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjileri.

Literatürde asit-baz yöntemi kullanılarak PMMA için hesaplanan SYE değerleri ve hesaplamada kullanılan sıvılar Çizelge 4.12'de verilmiştir. Çizelgede verilen Jan'czuk vd. (1998)'in çalışmasında toplamda 4 farklı sıvı (su, gliserol, formamit ve diiodometan) kullanıp bunlardan 10 farklı üçlü sıvı grupları (S-GL-F; S-GL-EG; S-GL-D; S-F-EG; S-F-D; S-EG-D; GL-F-EG; GL-F-D; GL-EG-D; F-EG-D) oluşturularak PMMA'nın SYE'sini hesaplamışlar SYE değerlerinin 39,20-43,00 mJ/m<sup>2</sup> arasında değiştiğini ve arasında olduğunu bulmuşlardır. Eğer ki sadece Jan'czuk vd. (1998)'in çalışmasında kullanılan sıvılar göz önüne alındığında bizim bu çalışmada asit-baz yöntemiyle hesaplanan SYE değerlerinin 33,92 – 39,90 mJ/m<sup>2</sup> arasında olduğu ve Jan'czuk vd. (1998)'nin elde ettiği sonuçlar ile uyumlu olduğu görülmektedir. Ancak bizim çalışmada diğerinden farklı olarak apolar sıvılardan olan hekzan (HEK), heptan (HEP) ve Bromonaftalin (B) sıvıları da kullanılarak (S-F-HEK; S-EG-HEP; EG-F-B; EG-GL-D) üçlü sıvı gruplarıyla SYE hesaplamaları yapıldığında ise, SYE'nin çok ciddi şekilde değiştiği ve 2,96 (EG-GL-D üçlü sıvısı için) ile 25,66 (S-F-HEK üçlü sıvısı için) mJ/m<sup>2</sup>

arasında olduğu belirlenmiştir.

Burada kullanılan S-F-EG aynı sıvı grubuyla PMMA için elde edilen 39,90 mJ/m<sup>2</sup> değerle uyumludur. Çizelge 4.12’de verilen Kwok vd. (1999) ‘in çalışmasında “su, gliserol, formamit ve diiodometan” oluşan üçlü sıvı grubu kullanılarak camın SYE hesaplanmış olup elde edilen değerler (5,8-6,2 mJ/m<sup>2</sup>) dir. Bizim bu çalışmada aynı sıvı grubuyla PMMA için elde edilen 39,90 mJ/m<sup>2</sup> değerle uyumlu değildir. Bunun sebebinin Kwok vd. (1999) çalışmasında kullandığı PMMA’nın fiziksel veya kimyasal özelliklerinin farklı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

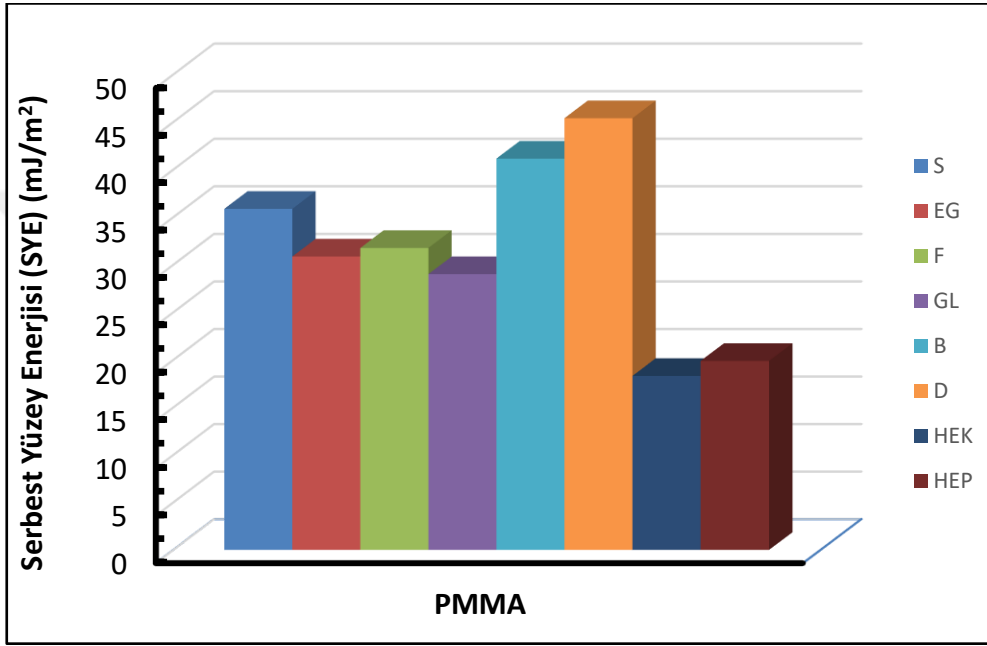
**Çizelge 4.12** Literatürde asit-baz yöntemi kullanılarak PMMA için hesaplanan SYE değerleri ve hesaplamada kullanılan sıvılar.

Referans	SYE (mJ/m <sup>2</sup> )	Kullanılan Sıvılar	Açıklama
Jan’czuk vd. (1998)	39,21	Su-Gliserol-Formamit	Temas açısı ölçümleri termostatlı bir kapalı sistemde teleskop-gonyometre sistemi ile 20 °C yapılmıştır. Belirli bir katı için en az 20 farklı plaka kullanıldı ve yüzeyde farklı birkaç nokta temas açısı ölçüldü. Temas açısı ölçümü damla yüzeye damlatıldıktan itibaren sıfırdan birkaç saate kadar takip edildi ancak temas açısı verisi olarak 5. Dakikadaki $\theta$ değerleri esas alındı. Her bir malzeme için plakaların yüzeyine 100 damla damlatılıp bunların ortalaması alınmış ve temas açısının standart sapması ( <i>Su için SS <math>\pm 2^\circ</math> iken diğer apolar SS <math>\pm 0,8</math></i> ) bulunmuş.
Jan’czuk vd. (1998)	39,21	Su-Gliserol-Etilen glikol	
Jan’czuk vd. (1998)	39,21	Su-Gliserol-Diiodometan	
Jan’czuk vd. (1998)	39,21	Su-Formamit-Etilen glikol	
Jan’czuk vd. (1998)	39,21	Su-Formamit-Diiodometan	
Jan’czuk vd. (1998)	39,21	Su-Etilen glikol-Diiodometan	
Jan’czuk vd. (1998)	39,21	Gliserol-Formamit-Etilen glikol	
Jan’czuk vd. (1998)	39,22	Gliserol-Formamit-Diiodometan	
Jan’czuk vd. (1998)	39,22	Gliserol-Etilen glikol-Diiodometan	
Jan’czuk vd. (1998)	39,22	Formamit-Etilen glikol-Diiodometan	
Kwok vd. (1999)	6,2	Formamit-Gliserol-Diiodometan	Bilgi verilmemiştir.
Kwok vd. (1999)	6,2	Formamit-Su-Diiodometan	
Kwok vd. (1999)	6,2	Gliserol-Su-Diiodometan	
Kwok vd. (1999)	5,8	Gliserol-Su-Formamit	

### **Hal Denklemi (Equation of State veya Neumann) Yöntemi**

PMMA’nın farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak hal denklemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjisi (SYE) değerleri Şekil 4.28’de bar grafik olarak verilmiştir. Grafikten de anlaşılacağı üzere camın SYE, temas açısı ölçümünde kullanılan

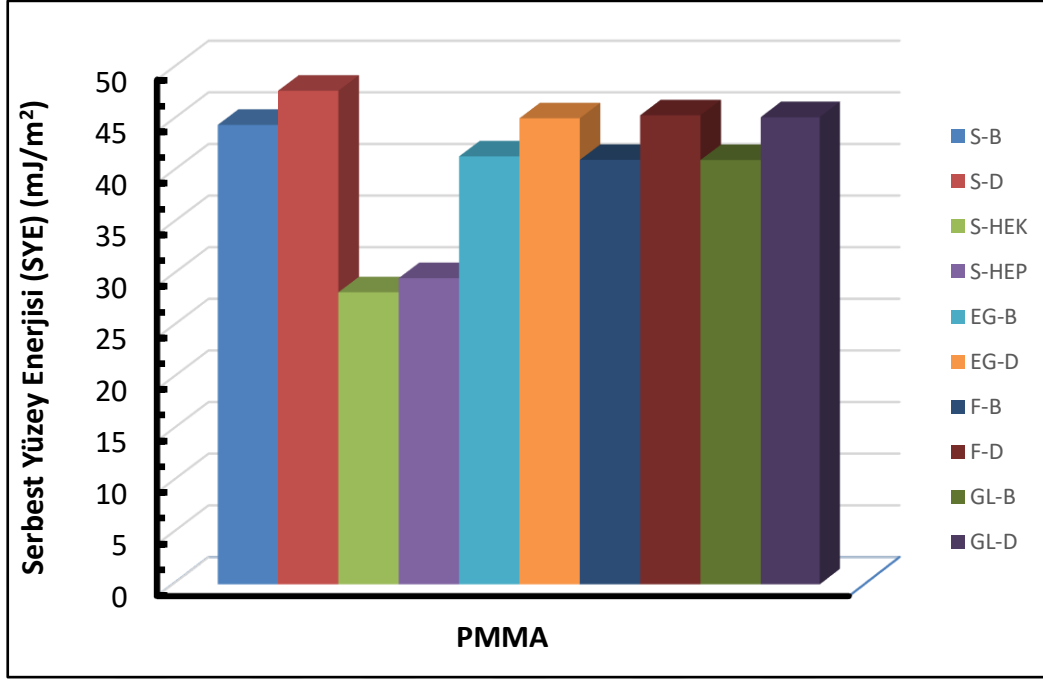
test sıvılarının değişmesine bağlı olarak önemli oranda değişmektedir. En yüksek SYE değerinin ( $45 \text{ mJ/m}^2$ ) diiodometan sıvısıyla elde edildiği ve en düşük SYE değerinin ( $18 \text{ mJ/m}^2$ ) ise hekzan sıvısıyla elde edildiği görülmüştür. Bu şartlarda PMMA'nın hal denklemine göre ortalama SYE değeri  $31,54 \text{ mJ/m}^2$  ve standart sapması ise  $\pm 9,42$  olarak hesaplanmıştır. Yapılan literatür taramasında PMMA için hal denklemi kullanılarak SYE hesap edilmiş bir çalışmaya rastlanılmamıştır.



Şekil 4.28 PMMA'nın farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak hal denklemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjileri.

### **OWRK-Fowkes Yöntemi**

PMMA'nın farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak owrk-fowkes yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjisi (SYE) değerleri Şekil 4.29'de bar grafik olarak verilmiştir. Grafikten de anlaşılacağı üzere camın SYE, temas açısı ölçümünde kullanılan test sıvılarının değişmesine bağlı olarak önemli oranda değişmektedir. En yüksek SYE değerinin  $47 \text{ mJ/m}^2$  olarak S-D (Su-Diiodometan) sıvı grubuyla elde edildiği ve en düşük SYE değerinin ( $28 \text{ mJ/m}^2$ ) ise S-HEK (Su-Hekzan) sıvı grubuyla elde edildiği görülmüştür. Bu şartlarda PMMA'nın owrk-fowkes yöntemine göre ortalama SYE değeri  $40,96 \text{ mJ/m}^2$  ve standart sapması ise  $\pm 6,70$  olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.29 PMMA'nın farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak ovrk-fowkes yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjileri.

Literatürde ovrk-fowkes yöntemi kullanılarak PMMA için hesaplanan SYE değerleri ve hesaplamada kullanılan sıvılar Çizelge 4.13'de verilmiştir. Kouicem vd. (2021)'nin yaptığı çalışmada iki çeşit sıvı kullanmalarına (polar-polar) karşın ovrk-fowkes yöntemiyle hesaplanmıştır deniyor. Halbuki ovrk-fowkes denklemine (Bknz Denklem 3.3) göre iki farklı sıvı (bir polar ve bir apolar) kullanılarak bu denklem çözülebilir. Çalışmada tüm malzemeler için ovrk-fowkes yönteminde iki farklı sıvı (bir polar ve bir apolar) kullanılarak temas açılarına dayalı SYE hesaplandığından Kouicem vd. (2021)'in çalışmasıyla ilgili kıyaslama yapılamamıştır. Erol vd. (2017)'nin yaptığı çalışmada PTFE için ovrk-fowkes yöntemine göre hesaplanan SYE değeri 35-49 mJ/m<sup>2</sup> arasındadır. Kullanılan sıvı grubu net olarak belirtilmediği için makalede geçen sıvı grupları ovrk-fowkes yöntemine (bir polar bir apolar) göre Su-Diiodometan veya Su-Etilen glikol olabilir. Bizim çalışmamızda su-diiodometan sıvı grubuyla hesaplanan SYE değeri 47 mJ/m<sup>2</sup>, su-etilen glikol için hesaplanan SYE değeri 45 mJ/m<sup>2</sup> dir. Erol vd. (2017) ile bu çalışmanın SYE değerlerinin örtüştüğü görüldü. Greiveldinger vd. (1999) çalışmasında da “su, oktan” ikili sıvı grubu (polar ve polar) kullanılarak PMMA'nın SYE hesaplanmış olup elde edilen değer 40,00 ile 40,60 mJ/m<sup>2</sup> arasındadır. Bizim bu çalışmada aynı sıvı grubuyla PMMA için değer elde edilememiş, ilgili denklemde temas açısı ölçüm

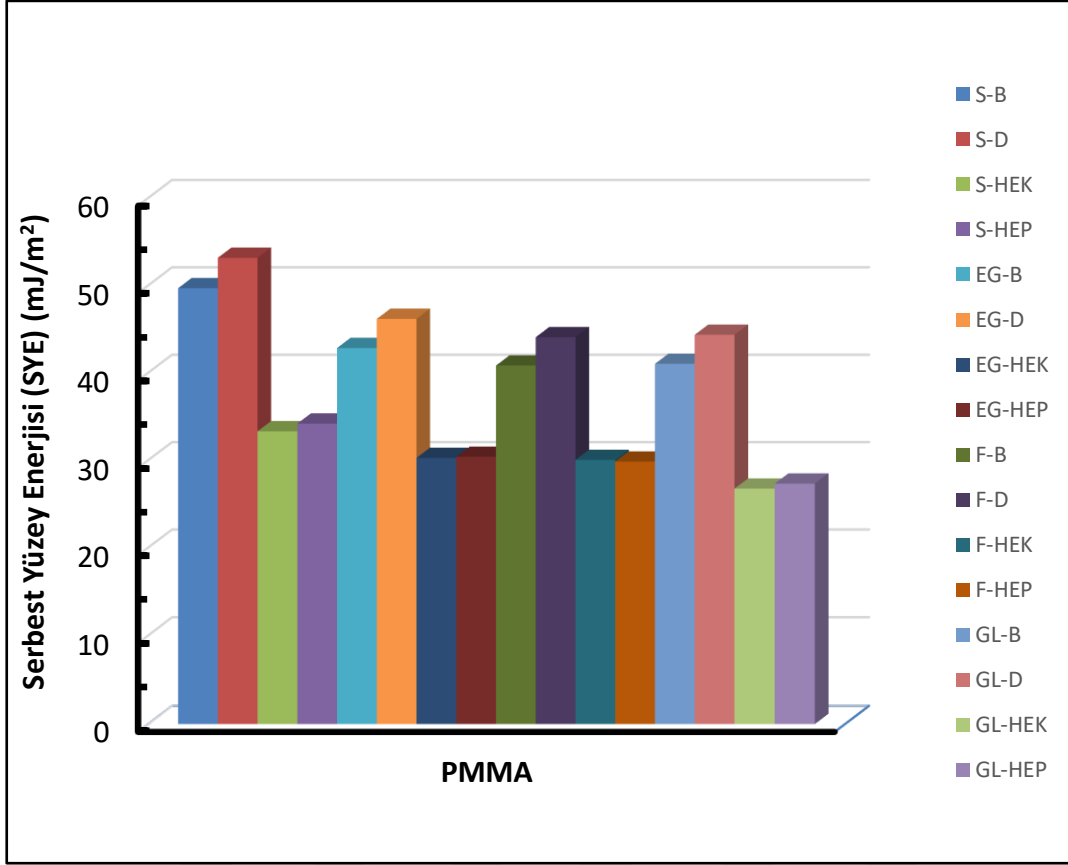
cihazına, attension programına değerler girildiğinde sonuç elde edilemediği görüldü.

**Çizelge 4.13** Literatürde owrk-fowkes yöntemi kullanılarak PMMA için hesaplanan SYE değerleri ve hesaplamada kullanılan sıvılar.

Referans	SYE (mJ/m <sup>2</sup> )	Kullanılan Sıvılar	Açıklama
Greiveldinger vd. (1999)	40,00-40,60	Su-Oktan	Polimer, yüzeylerinin parlatılması ve pürüzsüz, temiz yüzeyler elde edilmiş, ardından ultrasonik bir banyoda etanol veya aseton ile bolca yıkanmış ve durulanmamıştır.
Erol vd. (2017)	35-49	Su-Diidometan veya Etilen glikol-Diidometan	NFM (2-(4-nitrophenyl)-2-oxoethyl-2-methacrylate)- GMA (glisidilmetakrilat) Kopolimeri olup farklı NFM/GMA oranlarında sentezlenmiştir. Toz şekline getirilmiş presle tablet basılarak temas açısı ölçülmüştür.
Kouicem vd. (2021)	36,60	Su-Formamit	PMMA üzerinde herhangi bir kimyasal temizleme yapılmamıştır.

### **Wu Yöntemi**

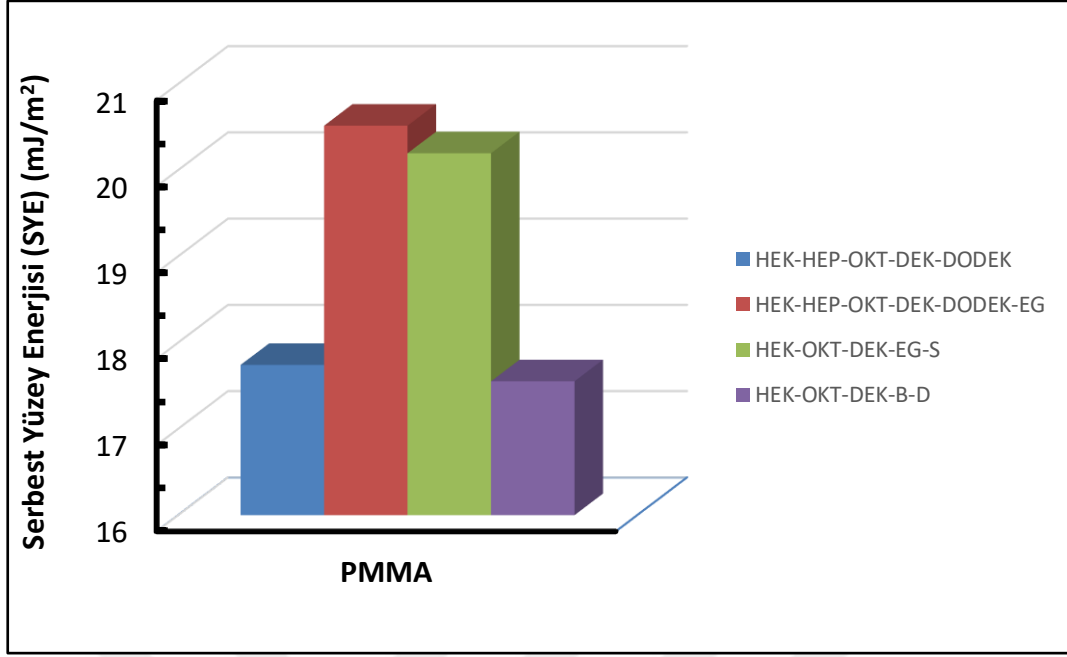
PMMA'nın farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak wu yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjisi (SYE) değerleri Şekil 4.30'de bar grafik olarak verilmiştir. Grafikten de anlaşılacağı üzere camın SYE, temas açısı ölçümünde kullanılan test sıvılarının değişmesine bağlı olarak önemli oranda değişmektedir. En yüksek SYE değerinin 53 mJ/m<sup>2</sup> olarak S-D (Su-Diidometan) sıvı grubuyla elde edildiği ve en düşük SYE değerinin (26 mJ/m<sup>2</sup>) ise GL-HEK (Gliserol-Hekzan) sıvı grubuyla elde edildiği görülmüştür. Bu şartlarda PMMA'nın wu yöntemine göre ortalama SYE değeri 37,75 mJ/m<sup>2</sup> ve standart sapması ise ±8,46 olarak hesaplanmıştır. Yapılan literatür taramasında PMMA için wu yöntemi kullanılarak SYE hesap edilmiş bir çalışmaya rastlanılmamıştır.



Şekil 4.30 PMMA'nın farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak wu yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjileri.

### Zisman Yöntemi

PMMA'nın farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak zisman yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjisi (SYE) değerleri Şekil 4.31'de bar grafik olarak verilmiştir. Grafikten de anlaşılacağı üzere camın SYE, temas açısı ölçümünde kullanılan test sıvılarının değişmesine bağlı olarak önemli oranda değişmektedir. En yüksek SYE değerinin  $20 \text{ mJ/m}^2$  olarak HEK-HEP-OKT-DEK-DODEK-EG (Hekzan-Heptan-Oktan-Dekan-Dodekan-Etilen glikol) sıvı grubuyla elde edildiği ve en düşük SYE değerinin ( $17 \text{ mJ/m}^2$ ) HEK-OKT-DEK-B-D (Hekzan-Oktan-Dodekan-Bromonaftalin) sıvı grubuyla elde edildiği görülmüştür. Bu şartlarda PMMA'nın zisman yöntemine göre ortalama SYE değeri  $19,00 \text{ mJ/m}^2$  ve standart sapması ise  $\pm 1,57$  olarak hesaplanmıştır. Yapılan literatür taramasında PMMA için zisman yöntemi kullanılarak SYE hesap edilmiş bir çalışmaya rastlanılmamıştır.



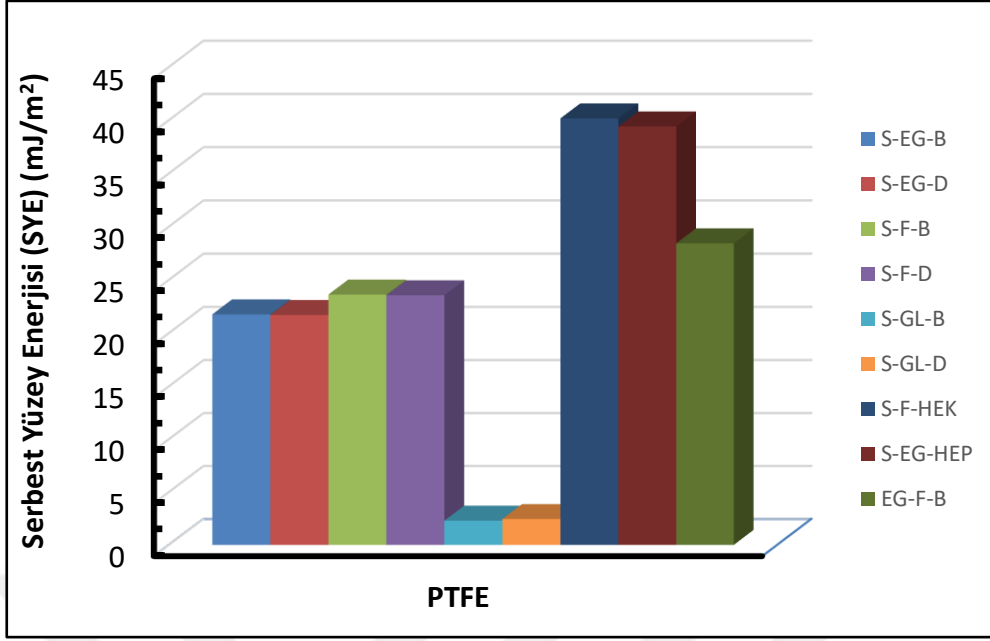
Şekil 4.31 PMMA'nın farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak zisman yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjileri.

### **PTFE (POLİTETRAFLORETİLEN)**

Ek 7'de PTFE'nin serbest yüzey enerjisi (SYE) hesaplamalarında kullanılan yöntemler ve kullanılan her bir sıvı gruplarından elde edilen sonuçlar toplu halde verilmiştir.

#### **Asit-Baz Yöntemi**

PTFE'nin farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak asit-baz yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjisi (SYE) değerleri Şekil 4.32'de bar grafik olarak verilmiştir. Grafikten de anlaşılacağı üzere camın SYE, temas açısı ölçümünde kullanılan test sıvılarının değişmesine bağlı olarak önemli oranda değişmektedir. En yüksek SYE değerinin ( $40 \text{ mJ/m}^2$ ) S-F-HEK (Su-Formamit-Hekzan) sıvı grubuyla elde edildiği ve en düşük SYE değerinin ( $2 \text{ mJ/m}^2$ ) ise S-GL-B (Su-Glisero1-Bromonaftalin) sıvı grubuyla elde edildiği görülmüştür. Bu şartlarda PTFE'nin asit-baz yöntemine göre ortalama SYE değeri  $22,60 \text{ mJ/m}^2$  ve standart sapması ise  $\pm 13,45$  olarak hesaplanmıştır. Yapılan literatür taramasında PTFE için asit-baz yöntemi kullanılarak SYE hesap edilmiş bir çalışmaya rastlanılmamıştır.

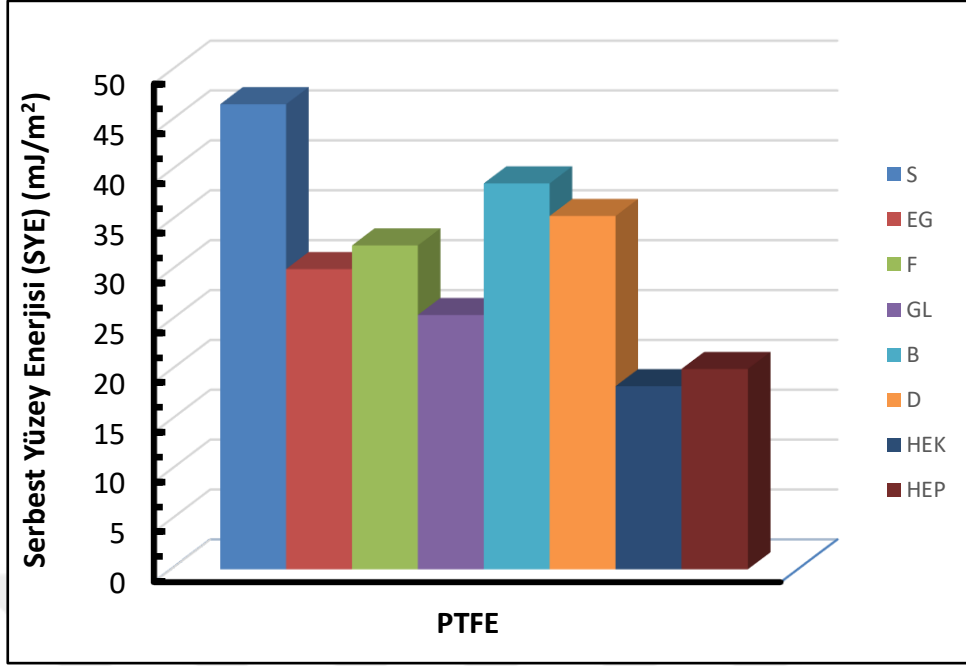


Şekil 4.32 PTFE'nin farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak asit-baz yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjileri.

PTFE'nin asit-baz yöntemine göre bazı sıvı grupları ile elde edilen SYE değerlerinde negatif sonuç çıkmış olup bu veriler Ek 1'deki çizelgede verilmiştir. Ancak, bu duruma ilişkin bir yorum yapılamamıştır.

#### **Hal Denklemi (Equation of State veya Neumann) Yöntemi**

PTFE'nin farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak hal denklemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjisi (SYE) değerleri Şekil 4.33'de bar grafik olarak verilmiştir. Grafikten de anlaşılacağı üzere camın SYE, temas açısı ölçümünde kullanılan test sıvılarının değişmesine bağlı olarak önemli oranda değişmektedir. En yüksek SYE değerinin (45 mJ/m<sup>2</sup>) su ile elde edildiği ve en düşük SYE değerinin (18 mJ/m<sup>2</sup>) ise hekzan ile elde edildiği görülmüştür. Bu şartlarda PTFE'nin hal denklemine göre ortalama SYE değeri 30,90 mJ/m<sup>2</sup> ve standart sapması ise ±9,52 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.33 PTFE'nin farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak hal denklemi yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjileri.

Literatürde hal denklemi kullanılarak PTFE için hesaplanan SYE değerleri ve hesaplamada kullanılan sıvılar Çizelge 4.13'de verilmiştir. Çizelge 4.14'de verilen Adamson and Gast (1997) çalışmasında *dekan* sıvısı ile camın SYE hesaplanmış olup elde edilen değer ( $1 \text{ mJ/m}^2$ ) bulunmuştur. Bizim bu çalışmada aynı sıvı ile PTFE için değer elde edilememiş, ilgili denklemde temas açısı ölçüm cihazına, attension programına değerler girildiğinde sonuç elde edilemediği görüldü.

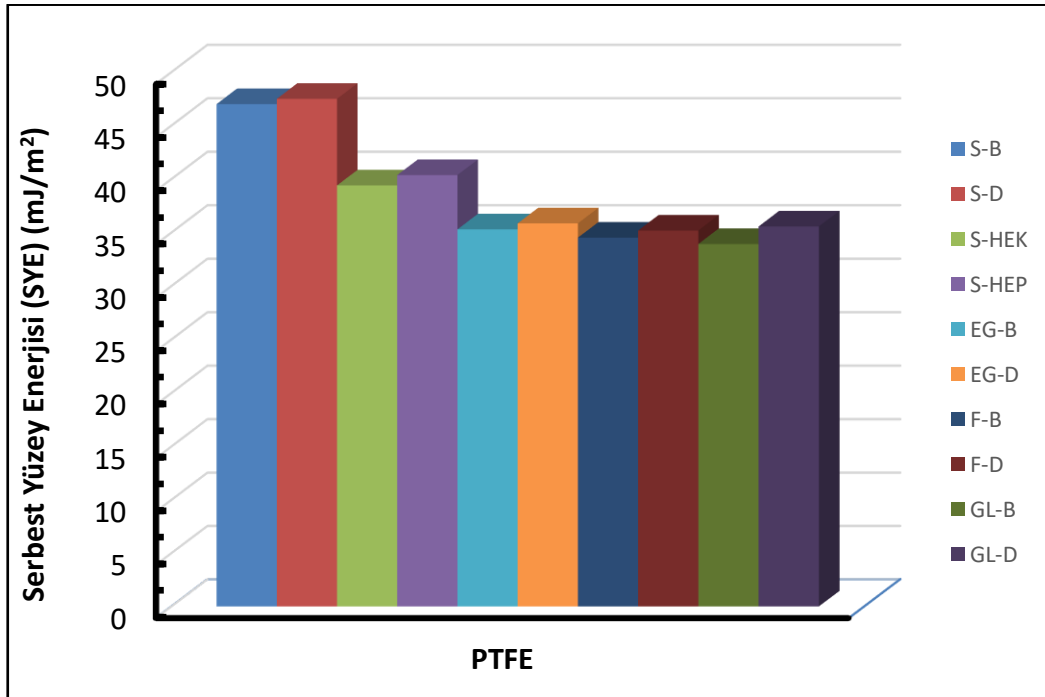
Çizelge 4.14 Literatürde hal denklemi kullanılarak PTFE için hesaplanan SYE değerleri ve hesaplamada kullanılan sıvılar.

Referans	SYE (mJ/m <sup>2</sup> )	Kullanılan Sıvılar	Açıklama
Adamson and Gast (1997)	1,8-3,0	OKT	Ana referans kaynak olan kitap [Adamson and Gast (1997)] içerisinde eski yıllara ait farklı makaleler verilmiş olup bunlara ulaşmak mümkün olmamıştır. Dolayısıyla deneysel şartlar bilinmemektedir.
Adamson and Gast (1997)	1,0	DEK	

### **OWRK-Fowkes Yöntemi**

PTFE'nin farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak owrk-fowkes yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjisi (SYE) değerleri Şekil 4.34'de bar

grafik olarak verilmiştir. Grafikten de anlaşılacağı üzere camın SYE, temas açısı ölçümünde kullanılan test sıvılarının değişmesine bağlı olarak önemli oranda değişmektedir. En yüksek SYE değerinin ( $47 \text{ mJ/m}^2$ ) S-D (Su-Diiodometan) sıvı grubuyla elde edildiği ve en düşük SYE değerinin ( $33 \text{ mJ/m}^2$ ) ise GL-B (Gliserol-Bromonaftalin) sıvı grubuyla elde edildiği görülmüştür. Bu şartlarda PTFE'nin owrk-fowkes yöntemine göre ortalama SYE değeri  $38,47 \text{ mJ/m}^2$  ve standart sapması ise  $\pm 5,07$  olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.34 PTFE'nin farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak owrk-fowkes yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjileri.

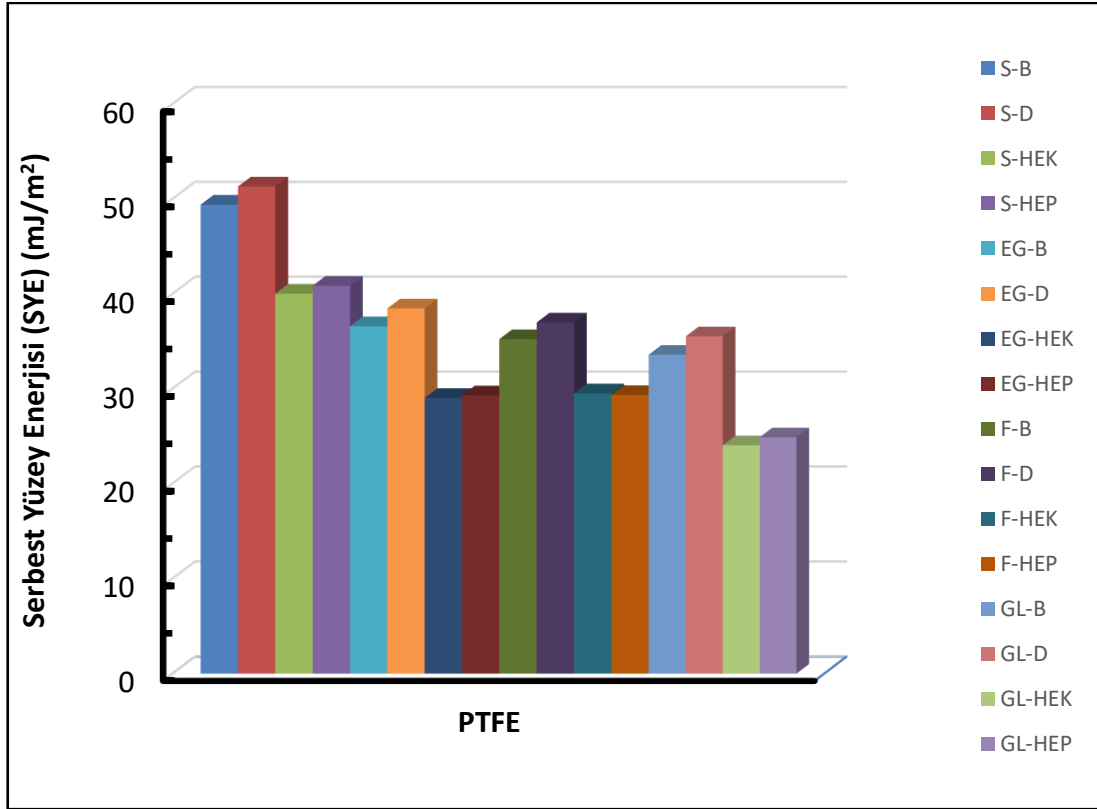
Çizelge 4.15'te Greiveldinger vd. (1999)'ün çalışmasında su-oktan sıvı grubu kullanılarak owrk-fowkes yöntemine göre camın SYE'si  $19,10-19,90 \text{ mJ/m}^2$  dir. Bu çalışmada aynı sıvı ile PTFE için değer elde edilememiş, PTFE'nin SYE hesaplaması için su-oktan sıvı grubu attension programında seçildiğinde hesaplama tuşuna basıldığında owrk-fowkes yöntemi için sonuç elde edilememiştir. Bu sebeplerden dolayı kıyaslama yapmak mümkün değildir.

**Çizelge 4.15** Literatürde owrk-fowkes yöntemi kullanılarak PTFE için hesaplanan SYE değerleri ve hesaplamada kullanılan sıvılar.

Referans	SYE (mJ/m <sup>2</sup> )	Kullanılan Sıvılar	Açıklama
Greiveldinger vd. (1999)	19,10-19,90	Su-Oktan	Polimer, yüzeylerinin parlatılması ve pürüzsüz, temiz yüzeyler elde edilmiş, ardından ultrasonik bir banyoda etanol veya aseton ile bolca yıkanmış ve durulanmıştır.
Erbil (2006)	15,6	Belirsiz	Ana referans kaynak olan kitap [Erbil (2006)] içerisinde eski yıllara ait farklı makaleler verilmiş olup bunlara ulaşmak mümkün olmamıştır. Dolayısıyla deneysel şartlar bilinmemektedir.

### **Wu Yöntemi**

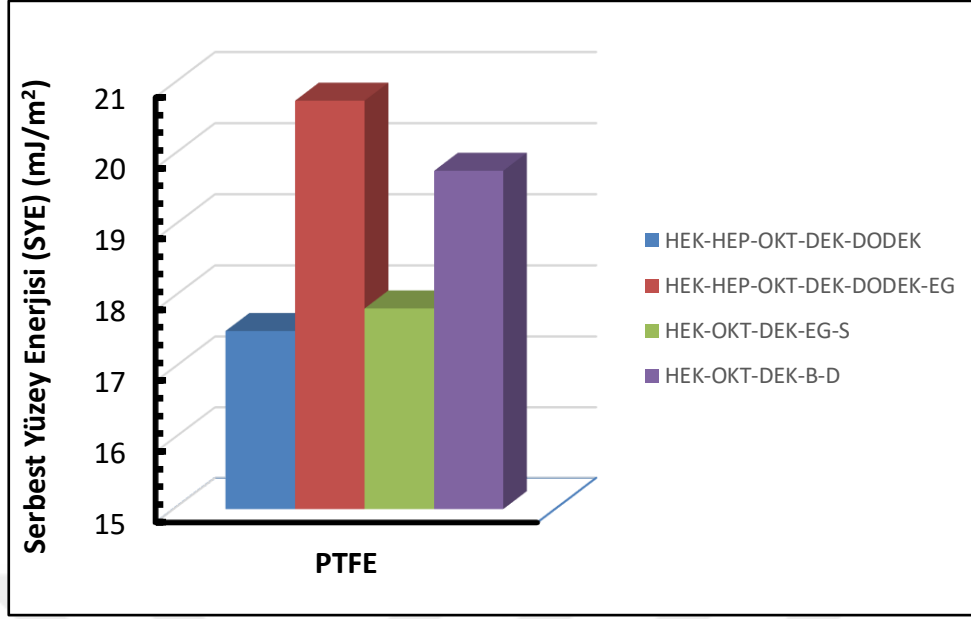
PTFE'nin farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak wu yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjisi (SYE) değerleri Şekil 4.35'de bar grafik olarak verilmiştir. Grafikten de anlaşılacağı üzere camın SYE, temas açısı ölçümünde kullanılan test sıvılarının değişmesine bağlı olarak önemli oranda değişmektedir. En yüksek SYE değerinin (51 mJ/m<sup>2</sup>) S-D (Su-Diiodometan) sıvı grubuyla elde edildiği ve en düşük SYE değerinin (24 mJ/m<sup>2</sup>) ise GL-HEK (Gliserol-Hekzan) sıvı grubuyla elde edildiği görülmüştür. Bu şartlarda PTFE'nin wu yöntemine göre ortalama SYE değeri 35,22 mJ/m<sup>2</sup> ve standart sapması ise  $\pm 7,77$  olarak hesaplanmıştır. Yapılan literatür taramasında PTFE için wu yöntemi kullanılarak SYE hesap edilmiş bir çalışmaya rastlanılmamıştır.



Şekil 4.35 PTFE'nin farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak wu yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjileri.

### Zisman Yöntemi

PTFE'nin farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak zisman yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjisi (SYE) değerleri Şekil 4.36'da bar grafik olarak verilmiştir. Grafikten de anlaşılacağı üzere camın SYE, temas açısı ölçümünde kullanılan test sıvılarının değişmesine bağlı olarak önemli oranda değişmektedir. En yüksek SYE değerinin ( $20 \text{ mJ/m}^2$ ) HEK-HEP-OKT-DEK-DODEK-EG (Hekzan-Heptan-Oktan-Dekan-Dodekan-Etilen glikol) sıvı grubuyla elde edildiği ve en düşük SYE değerinin ( $17 \text{ mJ/m}^2$ ) HEK-HEP-OKT-DEK-DODEK (Hekzan-Heptan-Oktan-Dekan-Dodekan) sıvı grubuyla elde edildiği görülmüştür. Bu şartlarda PTFE'nin zisman yöntemine göre ortalama SYE değeri  $18,97 \text{ mJ/m}^2$  ve standart sapması ise  $\pm 1,55$  olarak hesaplanmıştır.



**Şekil 4.36** PTFE'nin farklı sıvılar ile ölçülen temas açısı verilerine dayalı olarak zisman yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjileri.

Literatürde zisman yöntemi kullanılarak PTFE için hesaplanan SYE değerleri ve hesaplamada kullanılan sıvılar Çizelge 4.16'da verilmiştir. Zisman (1964)'nin yaptığı çalışmada kullandığı sıvı grupları belirsiz olmasına karşın PTFE 'nin zisman yöntemine göre SYE hesaplanmış olup elde edilen değer (18,15 mJ/m<sup>2</sup>) dir. Bu çalışmada sıvı grubuyla PTFE'nin zisman yöntemine göre ortalama SYE değeri 18,97 mJ/m<sup>2</sup> aynı olduğu görüldü.

**Çizelge 4.16** Literatürde zisman yöntemi kullanılarak PTFE için hesaplanan SYE değerleri ve hesaplamada kullanılan sıvılar.

Referans	SYE (mJ/m <sup>2</sup> )	Kullanılan Sıvılar	Açıklama
Erbil (2006)	18,5	Belirsiz	Ana referans kaynak olan kitap [Erbil (2006)] içerisinde eski yıllara ait farklı makaleler verilmiş olup bunlara ulaşmak mümkün olmamıştır. Dolayısıyla deneysel şartlar bilinmemektedir.

### 4.3 Temas Açısı Ölçüm Sıvılarının SYE Hesaplamalarındaki Etkisinin Malzeme Türüne (Cam, Polimer ve Metal) Göre Kıyaslanması

#### 4.3.1 Asit-Baz Yöntemi (Van Oss-Chaudhury-Good (OCG) Metodu) ile Hesaplanan Serbest Yüzey Enerji Değerlerinde, Kullanılan Sıvı Gruplarının Etkisinin Malzeme Türüne Göre Kıyaslanması

Malzemelerin Asit-Baz yöntemine göre 10 farklı üçlü (bir apolar ve bir polar) sıvı grubu kullanılarak hesap edilen ortalama SYE değerleri ve standart sapmaları Çizelge 4.17’de verilmiştir. Buna göre malzemelerin standart sapma (SS) değerine göre büyükten küçüğe sıralaması şu şekildedir: Cam ( $\pm 19,99$ )> Alüminyum ( $\pm 14,32$ )> PTFE ( $\pm 13,45$ )> PMMA ( $\pm 12,20$ )> Polikarbonat ( $\pm 9,41$ )> Titanyum ( $\pm 6,46$ ). En yüksek SS Cam’da ve en düşük SS değeri ise Titanyum’da elde edilmiştir. Malzemelerin yüzey pürüzlülüğünün temas açısına ve SYE’ne etkisi hakkında daha önceki literatür bilgileri kısmında bilgileri verilmişti. Bu bağlamda bu çalışmada kullanılan malzemelerin yüzey pürüzlülükleri ile serbest yüzey enerjileri arasındaki ilişki incelenmiş ve elde edilen bulgular aşağıda Çizelge 4.16’da verilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü üzere pürüzlülük seviyesi en yüksekten en düşüğe göre malzemelerin sıralaması şu şekildedir: *PMMA* ( $1,460 \mu\text{m}$ ) > *Polikarbonat* ( $0,662 \mu\text{m}$ ) > *Alüminyum* ( $0,452 \mu\text{m}$ ) > *Titanyum* ( $0,341 \mu\text{m}$ ) > *PTFE* ( $0,326 \mu\text{m}$ ) > *Cam* ( $0,277 \mu\text{m}$ ). Buna karşılık ortalama SYE standart sapma değerleri bakımından malzemeler en yüksekten en düşüğe doğru şu şekilde sıralanmaktadır: *Cam* ( $\pm 19,99$ ) > *Alüminyum* ( $\pm 14,32$ ) > *PTFE* ( $\pm 13,45$ ) > *PMMA* ( $\pm 12,20$ ) > *Polikarbonat* ( $\pm 9,41$ ) > *Titanyum* ( $\pm 6,46$ ). Buna göre her bir malzemenin yüzey pürüzlülükleri ile SYE standart sapma (SS) değerleri karşılaştırıldığında bu iki veri arasında mantıksal ve açık bir ilişki kurulamamıştır. Benzer sonuçlar literatürde yapılan çalışmalarda da elde edilmiştir. Yan vd. (2016) yaptıkları çalışmada 9,5 – 280 nm arasında değişen 5 farklı yüzey pürüzlülüğüne sahip Ti-6Al-4V metal alaşım malzemesi üzerinde damla temas açısı ölçümleri ve buna bağlı SYE hesaplamaları yapmışlar. Sonuçta, serbest yüzey enerjisi ile yüzey pürüzlülüğü arasında açık ve anlaşılabilir bir ilişki bulunamamıştır. Bu sebepten dolayı tekrara düşmemek adına diğer yöntemlerde bu durumdan bahsedilmeyecektir.

**Çizelge 4.17** Asit-baz yöntemine göre farklı sıvı grupları kullanılarak elde edilen serbest yüzey enerjisi (SYE) değerlerinin ortalaması ve standart sapması.

Tür	Malzemeler	Asit-Baz Yöntemiyle Hesaplanan SYE		Yüzey Pürüzlülüğü ( $\mu\text{m}$ )
		Ortalama SYE ( $\text{mJ}/\text{m}^2$ )	Standart Sapma	
Seramik	Cam	49,33	$\pm 19,99$	0,277
Metal	Alüminyum	31,66	$\pm 14,32$	0,452
	Titanyum	21,55	$\pm 6,46$	0,341
Polimer	Polikarbonat	29,64	$\pm 9,41$	0,622
	PMMA	28,46	$\pm 12,20$	1,460
	PTFE	22,60	$\pm 13,45$	0,326

#### 4.3.2 Hal Denklemi (Equation of State Yöntemi veya Neumann Metodu) ile Hesaplanan Serbest Yüzey Enerji Değerlerinde, Kullanılan Sıvı Gruplarının Etkisinin Malzeme Türüne Göre Kıyaslanması

Malzemelerin Hal denklemine (Equation of state yöntemi veya Neumann metodu) göre 8 farklı (tekli) sıvı kullanılarak hesap edilen ortalama SYE değerleri ve standart sapmaları Çizelge 4.18’de verilmiştir. Buna göre standart sapma değerine göre malzemeleri büyükten küçüğe sıralaması şu şekildedir: Cam ( $\pm 11,39$ ) > Polikarbonat ( $\pm 7,73$ ) > PMMA ( $\pm 6,70$ ) > Alüminyum ( $\pm 5,55$ ) > PTFE ( $\pm 5,07$ ) > Titanyum ( $\pm 4,99$ ). Araştırıldığı kadarıyla literatürde bu çalışmada kullanılan malzemelerin bu yöntemine göre SYE hesaplamasına ilişkin bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Çizelge 4.16’den anlaşılacağı üzere malzemelerin farklı sıvı grupları ile Hal denklemine göre yapılan deneylerin serbest yüzey enerjileri ortalama sonuçları ve serbest yüzey enerjileri standart sapmaları görülmektedir. En yüksek standart sapma Cam ( $\pm 14,98$ ), en düşük standart sapma değeri titanyum ( $\pm 7,90$ ) ile olduğu görülmüştür.

**Çizelge 4.18** Hal denklemine göre farklı sıvı grupları kullanılarak elde edilen serbest yüzey enerjisi değerlerinin ortalaması ve standart sapması.

Tür	Malzemeler	Hal Denklemiyle Hesaplanan SYE	
		Ortalama SYE (mJ/m <sup>2</sup> )	Standart Sapma
Seramik	Cam	36,91	±14,98
	Alüminyum	33,59	±10,75
Metal	Titanyum	28,39	±7,90
	Polikarbonat	31,04	±9,41
	PMMA	31,54	±9,42
Polimer	PTFE	30,90	±9,52

#### **4.3.3 Owrk-Fowkes Yöntemi (Geometrik Ortalama Metodu) ile Hesaplanan Serbest Yüzey Enerji Değerlerinde, Kullanılan Sıvı Gruplarının Etkisinin Malzeme Türüne Göre Kıyaslanması**

Malzemelerin owrk-fowkes (geometrik ortalama) yöntemine göre 10 farklı ikili (bir apolar ve bir polar) sıvı grubu kullanılarak hesap edilen ortalama SYE değerleri ve standart sapmaları Çizelge 4.19’da verilmiştir. Buna göre standart sapma değerine göre malzemeleri büyükten küçüğe sıralaması şu şekildedir: Cam ( $\pm 11,39$ ) > Polikarbonat ( $\pm 7,73$ ) > PMMA ( $\pm 6,70$ ) > Alüminyum ( $\pm 5,55$ ) > PTFE ( $\pm 5,07$ ) > Titanyum ( $\pm 4,99$ ). Araştırıldığı kadarıyla literatürde bu çalışmada kullanılan malzemelerin wu yöntemine göre SYE hesaplamasına ilişkin bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Çizelgeden de anlaşılacağı üzere malzemelerin farklı sıvı grupları ile owrk-fowkes yöntemine göre yapılan deneylerin serbest yüzey enerjileri ortalama sonuçları ve serbest yüzey enerjileri standart sapmaları görünmektedir. En yüksek standart sapma Cam ( $\pm 19,99$ ), en düşük standart sapma değeri titanyum ( $\pm 4,99$ ) ile olduğu görülmüştür.

**Çizelge 4.19** OWRK-Fowkes yöntemine göre farklı sıvı grupları kullanılarak elde edilen serbest yüzey enerjisi değerlerinin ortalaması ve standart sapması.

Tür	Malzemeler	Owrk-fowkes Yöntemiyle Hesaplanan SYE	
		Ortalama SYE (mJ/m <sup>2</sup> )	Standart Sapma
Seramik	Cam	51,50	±11,39
	Alüminyum	41,43	±5,55
Metal	Titanyum	34,97	±4,99
	Polikarbonat	41,69	±7,73
Polimer	PMMA	40,96	±6,70
	PTFE	38,47	±5,07

#### 4.3.4 Wu Yöntemi (Harmonik Ortalama Metodu) ile Hesaplanan Serbest Yüzey Enerji Değerlerinde, Kullanılan Sıvı Gruplarının Etkisinin Malzeme Türüne Göre Kıyaslanması

Malzemelerin Wu (Harmonik ortalama) yöntemine göre 16 farklı ikili (bir apolar ve bir polar) sıvı grubu kullanılarak hesap edilen ortalama SYE değerleri ve standart sapmaları Çizelge 4.20’de verilmiştir. Buna göre standart sapma değerine göre malzemeleri büyükten küçüğe sıralaması şu şekildedir: Cam ( $\pm 18,28$ ) > Polikarbonat ( $\pm 9,24$ ) > PMMA ( $\pm 8,46$ ) > PTFE ( $\pm 7,77$ ) > Titanyum ( $\pm 7,58$ ) > Alüminyum ( $\pm 7,48$ ) dir. Araştırıldığı kadarıyla literatürde bu çalışmada kullanılan malzemelerin wu yöntemine göre SYE hesaplamasına ilişkin bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Çizelgeden de anlaşılacağı üzere malzemelerin farklı sıvı grupları ile Wu yöntemine göre yapılan deneylerin serbest yüzey enerjileri ortalama sonuçları ve serbest yüzey enerjileri standart sapmaları görünmektedir. En yüksek standart sapma Cam ( $\pm 19,99$ ), en düşük standart sapma değeri alüminyum ( $\pm 7,48$ ) ile olduğu görülmüştür.

**Çizelge 4.20** Wu yöntemine göre farklı sıvı grupları kullanılarak elde edilen serbest yüzey enerjisi değerlerinin ortalaması ve standart sapması.

Tür	Malzemeler	WU Yöntemiyle Hesaplanan SYE	
		Ortalama SYE (mJ/m <sup>2</sup> )	Standart Sapma
Seramik	Cam	54,64	±18,28
	Alüminyum	41,05	±7,48
Metal	Titanyum	34,13	±7,58
	Polikarbonat	37,17	±9,24
Polimer	PMMA	37,75	±8,46
	PTFE	35,22	±7,77

#### **4.3.5 Zisman Metodu (Kritik Yüzey Gerilimi Metodu) ile Hesaplanan Serbest Yüzey Enerji Değerlerinde, Kullanılan Sıvı Gruplarının Etkisinin Malzeme Türüne Göre Kıyaslanması**

Malzemelerin Zisman (kritik yüzey gerilimi) yöntemine göre beşli sıvı grubu kullanılarak hesap edilen ortalama SYE değerleri ve standart sapmaları Çizelge 4.21’de verilmiştir. Buna göre standart sapma değerine göre malzemeleri büyükten küçüğe sıralaması şu şekildedir: Cam ( $\pm 5,88$ ) > Alüminyum ( $\pm 4,96$ ) > Polikarbonat ( $\pm 2,39$ ) > PMMA ( $\pm 1,57$ ) > PTFE ( $\pm 1,55$ ) > Titanyum ( $\pm 1,36$ ). Araştırıldığı kadarıyla literatürde bu çalışmada kullanılan malzemelerin zisman yöntemine göre SYE hesaplamasına ilişkin bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Çizelgeden de anlaşılacağı üzere malzemelerin farklı sıvı grupları ile Zisman yöntemine göre yapılan deneylerin serbest yüzey enerjileri ortalama sonuçları ve serbest yüzey enerjileri standart sapmaları görünmektedir. En yüksek standart sapma Cam ( $\pm 5,88$ ), en düşük standart sapma değeri titanyum ( $\pm 1,36$ ) ile olduğu görülmüştür.

**Çizelge 4.21** Zisman yöntemine göre farklı sıvı grupları kullanılarak elde edilen serbest yüzey enerjisi değerlerinin ortalaması ve standart sapması.

Tür	Malzemeler	Zisman Yöntemiyle Hesaplanan SYE	
		Ortalama SYE (mJ/m <sup>2</sup> )	Standart Sapma
Seramik	Cam	15,95	±5,88
	Alüminyum	21,59	±4,96
Metal	Titanyum	19,12	±1,36
	Polikarbonat	18,61	±2,39
Polimer	PMMA	19,00	±1,57
	PTFE	18,97	±1,55

## 5. SONUÇLAR

Sonuçlara geçmeden önce SYE hesaplamaları için damla temas açıları ölçümlerinde kullanılan sıvıların kısaltmalarını burada tekrar vermek de fayda vardır. [**Polar Sıvılar:** S: Su; EG: Etilen glikol; F: Formamit, GL: Gliserol; **Apolar Sıvılar:** B: Boromonaftalin; D: Diiodometan; DEK: Dekan, DODEK: Dodekan, HEK: Hekzan, HEP: Heptan, OKT: Oktan].

Bu tez çalışmasından elde edilen sonuçlar şu şekilde sıralanabilir:

- (i) **Camın asit-baz** yöntemine göre ortalama SYE değeri  $49,33 \text{ mJ/m}^2$  standart sapması ise  $\pm 19,99$  dur. En yüksek SYE değeri “S-F-HEK” sıvı grubuyla  $80,12 \text{ mJ/m}^2$  iken en düşük SYE değeri “S-EG-B” sıvı grubuyla  $26,43 \text{ mJ/m}^2$  elde edilmiştir. Camın **hal denklemi (Neumann)** yöntemine göre ortalama SYE değeri  $36,91 \text{ mJ/m}^2$  standart sapması ise  $\pm 14,98$  dir. En yüksek SYE değeri su (S) ile  $61,58 \text{ mJ/m}^2$  iken en düşük SYE değeri hekzan (HEK) ile  $18,35 \text{ mJ/m}^2$  elde edilmiştir. Camın **owrk-fowkes** yöntemine göre ortalama SYE değeri  $51,50 \text{ mJ/m}^2$  standart sapması ise  $\pm 11,39$  dur. En yüksek SYE değeri “S-B” sıvı grubuyla  $65,13 \text{ mJ/m}^2$  iken en düşük SYE değeri “GL-D” sıvı grubuyla  $34,94 \text{ mJ/m}^2$  elde edilmiştir. Camın **wu** yöntemine göre ortalama SYE değeri  $51,64 \text{ mJ/m}^2$  standart sapması ise  $\pm 18,28$  dir. En yüksek SYE değeri “F-HEK” sıvı grubuyla  $94,28 \text{ mJ/m}^2$  iken en düşük SYE değeri “GL-HEK” sıvı grubuyla  $30,17 \text{ mJ/m}^2$  elde edilmiştir. Camın **zisman** yöntemine göre ortalama SYE değeri  $15,95 \text{ mJ/m}^2$  standart sapması ise  $\pm 5,88$  dir. En yüksek SYE değeri “HEK-OKT-DEK-B-D” sıvı grubuyla  $20,30 \text{ mJ/m}^2$  iken en düşük SYE değeri “HEK-OKT-DEK-EG-S” sıvı grubuyla  $7,84 \text{ mJ/m}^2$  elde edilmiştir.
- (ii) **Alüminyumun asit-baz** yöntemine göre ortalama SYE değeri  $31,66 \text{ mJ/m}^2$  standart sapması ise  $\pm 14,32$  dir. En yüksek SYE değeri “S-F-HEK” sıvı grubuyla  $49,14 \text{ mJ/m}^2$  iken en düşük SYE değeri “S-EG-D” sıvı grubuyla  $9,17 \text{ mJ/m}^2$  elde edilmiştir. Alüminyumun **hal denklemi (Neumann)** yöntemine göre ortalama SYE değeri  $33,59 \text{ mJ/m}^2$  standart sapması ise  $\pm 10,75$  dir. En

yüksek SYE değeri su “S” ile 49,14 mJ/m<sup>2</sup> iken en düşük SYE değeri hekzan “HEK” ile 17,97 mJ/m<sup>2</sup> elde edilmiştir. Alüminyumun **owrk-fowkes** yöntemine göre ortalama SYE değeri 41,43 mJ/m<sup>2</sup> standart sapması ise ±5,55 dir. En yüksek SYE değeri “S-D” sıvı grubuyla 50,96 mJ/m<sup>2</sup> iken en düşük SYE değeri “EG-B” sıvı grubuyla 33,10 mJ/m<sup>2</sup> elde edilmiştir. Alüminyumun **wu** yöntemine göre ortalama SYE değeri 41,05 mJ/m<sup>2</sup> standart sapması ise ±7,48 dir. En yüksek SYE değeri “S-D” sıvı grubuyla 54,07 mJ/m<sup>2</sup> iken en düşük SYE değeri “EG-HEK” sıvı grubuyla 27,55 mJ/m<sup>2</sup> elde edilmiştir. Alüminyumun **zisman** yöntemine göre ortalama SYE değeri 21,59 mJ/m<sup>2</sup> standart sapması ise ±4,96 dir. En yüksek SYE değeri “HEK-HEP-OKT-DEK-DODEK” sıvı grubuyla 28,62 mJ/m<sup>2</sup> iken en düşük SYE değeri “HEP-OKT-DEK-EG-S” sıvı grubuyla 17,38 mJ/m<sup>2</sup> elde edilmiştir.

- (iii) **Titanyumun asit-baz** yöntemine göre ortalama SYE değeri 21,55 mJ/m<sup>2</sup> standart sapması ise ±6,46 dir. En yüksek SYE değeri “S-F-B” sıvı grubuyla 49,14 mJ/m<sup>2</sup> iken en düşük SYE değeri “S-GL-D” sıvı grubuyla 13,02 mJ/m<sup>2</sup> elde edilmiştir. Titanyumun **hal denklemi (Neumann)** yöntemine göre ortalama SYE değeri 28,39 mJ/m<sup>2</sup> standart sapması ise ± 7,90 dir. En yüksek SYE değeri “S” sıvısıyla 49,14 mJ/m<sup>2</sup> iken en düşük SYE değeri “HEK” sıvı grubuyla 18,16 mJ/m<sup>2</sup> elde edilmiştir. Titanyumun **owrk-fowkes** yöntemine göre ortalama SYE değeri 34,97 mJ/m<sup>2</sup> standart sapması ise ±4,99 dir. En yüksek SYE değeri “S-B” sıvı grubuyla 44,74 mJ/m<sup>2</sup> iken en düşük SYE değeri “GL-D” sıvı grubuyla 27,67 mJ/m<sup>2</sup> elde edilmiştir. Titanyumun **wu** yöntemine göre ortalama SYE değeri 34,13 mJ/m<sup>2</sup> standart sapması ise ±7,58 dir. En yüksek SYE değeri “S-B” sıvı grubuyla 48,34 mJ/m<sup>2</sup> iken en düşük SYE değeri “GL-HEK” sıvı grubuyla 20,71 mJ/m<sup>2</sup> elde edilmiştir. Titanyumun **zisman** yöntemine göre ortalama SYE değeri 19,12 mJ/m<sup>2</sup> standart sapması ise ±1,36 dir. En yüksek SYE değeri “HEK-HEP-OKT-DEK-DODEK-EG” sıvı grubuyla 20,44 mJ/m<sup>2</sup> iken en düşük SYE değeri “HEK-HEP-OKT-DEK-DODEK” sıvı grubuyla 17,52 mJ/m<sup>2</sup> elde edilmiştir.
- (iv) **Polikarbonat (PC)**’ın **asit-baz** yöntemine göre ortalama SYE değeri 29,64

mJ/m<sup>2</sup> standart sapması ise  $\pm 9,41$  dir. En yüksek SYE değeri “S-EG-D” sıvı grubuyla 38,98 mJ/m<sup>2</sup> iken en düşük SYE değeri “EG-GL-D” sıvı grubuyla 9,01 mJ/m<sup>2</sup> elde edilmiştir. Polikarbonatın **hal denklemi (Neumann)** yöntemine göre ortalama SYE değeri 31,04 mJ/m<sup>2</sup> standart sapması ise  $\pm 9,91$  dir. En yüksek SYE değeri diiodometan ile “D” ile 38,98 mJ/m<sup>2</sup> iken en düşük SYE değeri hekzan “HEK” ile 18,35 mJ/m<sup>2</sup> elde edilmiştir. Polikarbonatın **owrk-fowkes** yöntemine göre ortalama SYE değeri 41,69 mJ/m<sup>2</sup> standart sapması ise  $\pm 7,73$  dir. En yüksek SYE değeri “S-D” sıvı grubuyla 48,19 mJ/m<sup>2</sup> iken en düşük SYE değeri “S-HEK” sıvı grubuyla 26,83 mJ/m<sup>2</sup> elde edilmiştir. Polikarbonatın **wu** yöntemine göre ortalama SYE değeri 37,17 mJ/m<sup>2</sup> standart sapması ise  $\pm 9,24$  tür. En yüksek SYE değeri “S-D” sıvı grubuyla 53,11 mJ/m<sup>2</sup> iken en düşük SYE değeri “GL-HEK” sıvı grubuyla 25,24 mJ/m<sup>2</sup> elde edilmiştir. Polikarbonatın **zisman** yöntemine göre ortalama SYE değeri 18,61 mJ/m<sup>2</sup> standart sapması ise  $\pm 2,39$  dur. En yüksek SYE değeri “HEK-HEP-OKT-DEK-DODEK-EG” sıvı grubuyla 20,59 mJ/m<sup>2</sup> iken en düşük SYE değeri “HEP-OKT-DEK-B-D” sıvı grubuyla 15,19 mJ/m<sup>2</sup> elde edilmiştir.

- (v) **Polimetilmetakrilat (PMMA)**’ın **asit-baz** yöntemine göre ortalama SYE değeri 28,46 mJ/m<sup>2</sup> standart sapması ise  $\pm 12,20$  dir. En yüksek SYE değeri “S-EG-D” sıvı grubuyla 39,90 mJ/m<sup>2</sup> iken en düşük SYE değeri “EG-GL-D” sıvı grubuyla 2,96 mJ/m<sup>2</sup> elde edilmiştir. PMMA’nın **hal denklemi (Neumann)** yöntemine göre ortalama SYE değeri 31,54 mJ/m<sup>2</sup> standart sapması ise  $\pm 9,42$  dir. En yüksek SYE değeri diiodometan “D” ile 39,90 mJ/m<sup>2</sup> iken en düşük SYE değeri hekzan “HEK” ile 18,32 mJ/m<sup>2</sup> elde edilmiştir. PMMA’nın **owrk-fowkes** yöntemine göre ortalama SYE değeri 40,96 mJ/m<sup>2</sup> standart sapması ise  $\pm 6,70$  dir. En yüksek SYE değeri “S-D” sıvı grubuyla 47,79 mJ/m<sup>2</sup> iken en düşük SYE değeri “S-HEK” sıvı grubuyla 28,27 mJ/m<sup>2</sup> elde edilmiştir. PMMA’nın **wu** yöntemine göre ortalama SYE değeri 37,75 mJ/m<sup>2</sup> standart sapması ise  $\pm 8,46$  dir. En yüksek SYE değeri “S-D” sıvı grubuyla 53,14 mJ/m<sup>2</sup> iken en düşük SYE değeri “GL-HEK” sıvı grubuyla 26,74 mJ/m<sup>2</sup> elde edilmiştir. PMMA’nın **zisman** yöntemine göre ortalama SYE değeri 19,00 mJ/m<sup>2</sup> standart sapması ise  $\pm 1,57$  dir. En yüksek

SYE değeri “HEK-HEP-OKT-DEK-DODEK-EG” sıvı grubuyla 20,52 mJ/m<sup>2</sup> iken en düşük SYE değeri “HEP-OKT-DEK-B-D” sıvı grubuyla 17,55 mJ/m<sup>2</sup> elde edilmiştir.

- (vi) **Politetrafloretillen (PTFE)**’in **asit-baz** yöntemine göre ortalama SYE değeri 22,60 mJ/m<sup>2</sup> standart sapması ise  $\pm 13,45$  dir. En yüksek SYE değeri “S-F-HEK” sıvı grubuyla 40,17 mJ/m<sup>2</sup> iken en düşük SYE değeri “S-GL-B” sıvı grubuyla 2,30 mJ/m<sup>2</sup> elde edilmiştir. PTFE’nin **hal denklemi (Neumann)** yöntemine göre ortalama SYE değeri 30,90 mJ/m<sup>2</sup> standart sapması ise  $\pm 9,52$  dir. En yüksek SYE değeri “S” sıvısıyla 46,62 mJ/m<sup>2</sup> iken en düşük SYE değeri “HEK” sıvısıyla 18,35 mJ/m<sup>2</sup> elde edilmiştir. PTFE’nin **owrk-fowkes** yöntemine göre ortalama SYE değeri 38,47 mJ/m<sup>2</sup> standart sapması ise  $\pm 5,07$  dir. En yüksek SYE değeri “S-D” sıvı grubuyla 47,50 mJ/m<sup>2</sup> iken en düşük SYE değeri “GL-B” sıvı grubuyla 33,93 mJ/m<sup>2</sup> elde edilmiştir. PTFE’nin **wu** yöntemine göre ortalama SYE değeri 35,22 mJ/m<sup>2</sup> standart sapması ise  $\pm 7,77$  dir. En yüksek SYE değeri “S-D” sıvı grubuyla 51,28 mJ/m<sup>2</sup> iken en düşük SYE değeri “GL-HEK” sıvı grubuyla 24,01 mJ/m<sup>2</sup> elde edilmiştir. PTFE’nin **zisman** yöntemine göre ortalama SYE değeri 18,97 mJ/m<sup>2</sup> standart sapması ise  $\pm 1,55$  dir. En yüksek SYE değeri “HEK-HEP-OKT-DEK-DODEK-EG” sıvı grubuyla 20,76 mJ/m<sup>2</sup> iken en düşük SYE değeri “HEK-HEP-OKT-DEK-DODEK” sıvı grubuyla 17,52 mJ/m<sup>2</sup> elde edilmiştir.
- (vii) Malzemelerin yüzey pürüzlülük değerleri ile SYE standart sapmaları arasında açık ve izah edilebilir bir ilişki kurulamamıştır. Pürüzlülük seviyesi en yüksekten en düşüğe göre malzemelerin sıralaması şu şekildedir: *PMMA (1,460  $\mu\text{m}$ ) > Polikarbonat (0,662  $\mu\text{m}$ ) > Alüminyum (0,452  $\mu\text{m}$ ) > Titanyum (0,341  $\mu\text{m}$ ) > PTFE (0,326  $\mu\text{m}$ ) > Cam (0,277  $\mu\text{m}$ )*. Buna karşılık (örneğin) Asit-Baz yöntemine göre hesaplanan ortalama SYE standart sapma değerleri bakımından malzemeler en yüksekten en düşüğe doğru şu şekilde sıralanmaktadır: *Cam ( $\pm 19,99$ ) > Alüminyum ( $\pm 14,32$ ) > PTFE ( $\pm 13,45$ ) > PMMA ( $\pm 12,20$ ) > Polikarbonat ( $\pm 9,41$ ) > Titanyum ( $\pm 6,46$ )*.
- (viii) Su ile temas açıları ( $\theta$ ) verilerine göre malzemeler hidrofobik karakter

bakımından kıyaslandığında düşükten yükseğe şu şekilde sıralanmaktadır:  
*Cam* ( $\theta=37$ ) < *Alüminyum* ( $\theta=58$ ) < *PTFE* ( $\theta=63$ ) < *Titanyum* ( $\theta=75$ ) < *PMMA* ( $\theta=79$ ) < *PTFE* ( $\theta=82$ ).

Yukarıda açıklanan cam, metal ve polimer malzemelerin, SYE hesaplamalarında kullanılan asit-baz yöntemi, hal denklemleri yöntemi, owrk-fowkes yöntemi, wu yöntemi ve zisman yöntemi ile elde edilen ortalama SYE değerleri ve standart sapmaları karşılaştırma amaçlı toplu halde aşağıda Çizelge 4.22’de de verilmiştir.

**Çizelge 5.1** Malzemelerin serbest yüzey enerjisi (SYE) hesaplamalarında kullanılan yöntemlerin ortalama değerleri ve standart sapmaları.

Kullanılan Malzemeler	Serbest Yüzey Enerji Hesaplamalarında Kullanılan Yöntemler					
	Asit-Baz Yöntemi		Hal Denklemleri Yöntemi		Owrk-Fowkes Yöntemi	
	Ortalama SYE (mJ/m <sup>2</sup> )	Standart Sapma (±)	Ortalama SYE (mJ/m <sup>2</sup> )	Standart Sapma (±)	Ortalama SYE (mJ/m <sup>2</sup> )	Standart Sapma (±)
Cam	49,33	19,99	36,91	14,98	51,50	11,39
Alüminyum	31,66	14,32	33,59	10,75	41,43	5,55
Titanyum	21,55	6,46	28,39	7,90	34,97	4,99
Polikarbonat	29,64	9,41	31,04	9,91	41,69	7,73
PMMA	28,46	12,20	31,54	9,42	40,96	6,70
PTFE	22,60	13,45	30,90	9,52	38,47	5,07

**Çizelge 5.1 (Devam)** Malzemelerin serbest yüzey enerjisi (SYE) hesaplamalarında kullanılan yöntemlerin ortalama değerleri ve standart sapmaları.

Kullanılan Malzemeler	Serbest Yüzey Enerji Hesaplamalarında Kullanılan Yöntemler			
	Wu Yöntemi		Zisman Yöntemi	
	Ortalama SYE (mJ/m <sup>2</sup> )	Standart Sapma (±)	Ortalama SYE (mJ/m <sup>2</sup> )	Standart Sapma (±)
Cam	51,64	18,28	15,95	5,88
Alüminyum	41,05	7,48	21,59	4,96
Titanyum	34,13	7,58	19,12	1,36
Polikarbonat	37,17	9,24	18,61	2,39
PMMA	37,75	8,46	19,00	1,57
PTFE	35,22	7,77	18,97	1,55

En son olarak vurgulamak gerekirse, malzemelerin damla temas açısı ( $\theta$ ) ölçümlerine dayalı olarak hesaplanan serbest yüzey enerjisi (SYE) değeri verilirken/belirtirirken bununla birlikte  $\theta$  ölçümlerinde hangi tür sıvıların ve sıvı gruplarının kullanıldığını belirtmesi kesinlikle şarttır. Çünkü kullanılan sıvılar değiştirildiğinde, malzemenin SYE

çok ciddi oranda değişebilmektedir. Benzer şekilde bir malzemenin SYE değerinin hangi yöntemle (hangi denklem ile) hesaplandığının da mutlaka belirtilmesi gerekir. Ayrıca bir diğer vurgulanması gereken husus da şudur: SYE hesaplamaları aynı zamanda temas açısı ölçümündeki ortam şartlarına (sıcaklık, nem, özel atmosfer vb.), bizatihi ölçüm için kullanılan parametrelere (damla hacmi, kaçınıcı saniyedeki veya dakikadaki  $\theta$  değerinin esas alındığı vb.) ve elbette kullanılan malzemelerin kimyasal yapısı, fiziksel özellikleri ve uygulanan yüzey temizleme (suda/alkolde/asidik ortamda ultrasonik muamale ile yıkama, saf su ile yıkama/temizleme vb.) gibi faktörlere bağlıdır ve bu şartlardaki değişiklikler  $\theta$  ölçümünü etkileyebilmektedir. Tüm bu hususlar göz önüne alındığında literatürde aynı (birebir benzer) tür malzemeler için dahi niçin birbirinden çok farklı temas açısı ve buna bağlı olarak çok farklı SYE değerleri görüldüğü daha anlaşılabilir olmaktadır.

## 6. KAYNAKLAR

- Adamson A W, Gast A P, 1997, Physical Chemistry of Surfaces, A Wiley, Interscience Pupication Jhon Wiley & Sons Inc, 804s, Kanada.
- Alamri S, Morales A I A, Lasagni A F, 2017, Controlling the wettability of polycarbonate substrates by producing hierarchical structures using Direct Laser Interference Patterning, European Polymer Journal, 99, 27-37.
- Alghunaim A, Kirdponpattara S, Newby B Z, 2015, Techniques for determining contact angle and wettability of powders, Powder Technology, 287, 201-215.
- Anonim, 2020, Theory Note 4: Surface free energy theory and calculations, Biolin Scientific, Finlandia.
- Arsoy Z, 2014, Talkın yüzey özelliklerine öğütmenin etkisi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 101s, Afyonkarahisar.
- Belibel R, Barbaud C, Mora L, 2016, Dynamic contact angle cycling homogenizes heterogeneous surfaces, Materials Science and Engineering C, 69, 1192-1200.
- Booth M A, Pope L, Sherrell P C, Stacey A, Tran, P A, Fox K E, 2021, Polycrystalline diamond coating on 3D printed titanium scaffolds: Surface characterisation and foreign body response, Materials Science & Engineering C, 130, Article number 112467.
- Chen G, Wang Z K, Zheng H Y, Thwe A M, Lam Y C, 2019, Investigation on polycarbonate surface wetting property with femtosecond laser irradiation and ultrasonic treatment, Optics and Laser Technology, 115, 316-324.
- Chilbowski E, Terpilowski, 2009, Surface free energy of polypropylene and polycarbonate solidifying at different solid surfaces, Applied Surface Science, 256, Article number 1573-1581.
- Correia N, Ramos, J J M, Saramago B J V, Calado J C G, 1997, Estimation of the Surface Tension of a Solid: Application to a Liquid Crystalline Polymer, Journal of colloid and interface science, 189, 361-369.

- Çelik, M S, Ersoy, B, 2004. Mineral Nanoparticles: Electrokinetics. In: Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Marcel Dekker Inc., New York. 1991-2005.
- Erbil H Y, 2006, Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces, Blackwell Publishing Ltd, 365s, İngiltere.
- Erol İ, Devrim N D, Çiftçi H, Ersoy B, Cığerci İ H, 2017, Novel funtional copolymers basedon glycidyl methacrylate: synthesis, karakterizasyon, and polymerization kinetics, Journal of Macromolecular Science Part A, 54, 434-445.
- Evcin A, Ersoy B, Uygunoğlu T, Güneş İ, 2017, Farklı mineral katkıların epoksi zemin kaplama malzemesinin ıslanmazlığına ve yüzey enerjisine etkisi, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 33, 581-590.
- Ersoy B 2021, Minerallerin Yüzey Özellikleri (Ders Notu), AKÜ- Maden Müh. Böl.
- Fowkes F M, 1964, Attractive Forces and Interfaces, Industrial Engineering Chemistry, 40, 12-52.
- Fowkes F M, 1968, Calculation of work of adhesion by pair potential summation, Journal of Colloid and Interface Science, 28, 493-505.
- Fowkes F M, 1972, Donor-acceptor interactions at interfaces, Journal of Adhesion, 4, 155-159.
- Gregory J, 1989, Fundamentals of flocculation, Critical Review in Environmental Control, Vol 19, Issue 3, 185-230.
- Greiveldinger M, Shanahan M E R, 1999, A Critique of the Mathematical Coherence of Acid/Base Interfacial Free Energy Theory, Journal of Colloid and Interface Science, 215, 170-178.
- Guilizzoni M, 2011, Drop shape visualization and contact angle measurement on curved surfaces, Journal of Colloid and Interface Science, 364, 230-236.
- Hu P, Liang L, Peng Y, Yu H, Xie G, 2019, Recovery of Microcrystalline Graphite from Quartz Using Magnetic Seeding, Minerals, 10, Article number 10010024.
- Hunter J R, 1988, Zeta Potential in Colloid Science, Principles and Applications, third printing. Academic Press, SanDiego, 386s.

- Israelachvili, J N, 1992, Intermolecular and Surface Forces. Academic Press Inc., San Diego, California., 450 s.
- Janczuk B, Bialopiotrowicz T, Zdziennicka A, 1998, Some Remarks on the Components of the Liquid Surface Free Energy, Journal of Colloid and Interface Science, 211, 96-103.
- Janczuk B, Bialopiotrowicz, Zdziennicka A, 1998, Some Remarks on the Components of the Liquid Surface Free Energy, Journal of Colloid and Interface Science, 211, 96-103.
- Jing X, Xia Y, Chen F, Yang C, Yang Z, Jaffery S H I, 2021, Preparation of superhydrophobic glass surface with high adhesion, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 633, Article number 127681.
- Kouicem M M, Tomasella E, Bousquet A, Batisse N, Monier G, Goumet C R, vd., 2021, An investigation of adhesion mechanisms between plasma-treated PMMA support and aluminum thin films deposited by PVD, Applied Surface Science, 564, Article number 150322.
- Kwok D Y, 1999, The usefulness of the Lifshitz–van der Waals: acid–base approach for surface tension components and interfacial Tensions, Colloids and Surfaces, 156, 191-200.
- Lu S, Pugh R J, Forsberg E, 2005, Interfacial Separation of Particles, Elsevier B. V, 707s, Hollanda.
- Mabudia A, Noaparasta M, Gharabaghia M, Vasquez V R, 2019, A molecular dynamics study on the wettability of graphene-based silicon dioxide (glass) surface, Colloids and Surfaces A, 569, 43-51.
- Merdivenci Y, 2019, Yeni Fonksiyonel Metakrilat Polimerlerinin Elektrokinetik ve Yüzey Özelliklerinin İncelenmesi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 63s, Afyonkarahisar.
- Nasilowska B, Olkowicz K, Bombalska A, 2019, Surface morphology analysis and wettability of steel and glass modified with graphene oxide, Procedia Structural Integrity, 16, 230-236.

- Owens D K, Wendt R C, 1969, Estimation of the surface free energy of polymers, *Journal of Applied Polymer Science*, 13,1741-1747.
- Ozbay S, Erdogan N, Erden F, Ekmekcioglu M, Ozdemir M, Aygun G, vd., 2020, Surface free energy analysis of ITO/Au/ITO multilayer thin films on polycarbonate substrate by apparent contact angle measurements, *Applied Surface Science*, 529, Article number 14111.
- Pargoletti E, Motta L, Comite V, Fermo P and Cappelletti G, 2019, The hydrophobicity modulation of glass and marble materials by different Si-based coatings, *Progress in Organic Coatings*, 136, Article number 105260.
- Pogorzelski S, Berezowski Z, Rochowski P, Szurowski J, 2011, A novel methodology based on contact angle hysteresis approach for Surface changes monitoring in model PMMA-Corega Tabs system, *Applied Surface Science*, 258, 3652-3658.
- Ponsonnet L, Reybier K, Jaffrezic, Comte V, Lagneau C, Lissac M, Martelet C, 2003, Relationship between surface properties (roughness, wettability) of titanium and titanium alloys and cell behaviour, *Materials Science and Engineering C*, 23, 551-560.
- Rank M, Laib S, Seeger S, 2003, Surface tension properties of surface-coatings for application in biodiagnostics determined by contact angle measurements, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 30, 177-186.
- Rausch M H, Leipertz A, Fröba A P, 2009, Dropwise condensation of steam on ion implanted titanium surfaces, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 53, 423-430.
- Ricco P, Ramos N C, Campos T M B, Soares V O, Boas M O C V, Melo R M, 2020, The roles of microstructure and surface energy on subcritical crack growth in glass-ceramics, *Ceramics International*, 47, 3827-6833.
- Shang H M, Wang Y, Takahashi K, Cao G Z, LI, D, Xia Y N, 2005, Nanostructured superhydrophobic surfaces, *Journal of Materials Science*, 40, 3587 – 3591.
- Song J, Zeng D, Fan, 2019, Temperature dependence of contact angles of water on a

- stainless steel surface at elevated temperatures and pressures: In situ characterization and thermodynamic analysis, *Journal of Colloid and Interface Science*, 561, 870-880.
- Sritapunya T, Kitiyanan B, Scamehorn J F, Grady B P, Chavadej S, 2012, Wetting of polymer surfaces by aqueous surfactant solutions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 409, 30-41.
- Torrise L, Scolaro C, 2015, Treatment techniques on aluminum to modify the surface wetting properties, *Acta Physica Polonica*, 128, Article number 10-12693.
- Van Oss C J, Good R J, Chaudhury M K, 1986, The role of van der waals forces and hydrogen bonds in “hydrophobic interactions” between biopolymers and low energy surfaces, *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 111, Issue 2, 378-390.
- Van Oss C J, Ju L, Chaudhury M K, Good R J, 1989, Estimation of the polar parameters of the surface tension of liquids by contact angle measurements on gels, vol 128, Issue 2, 313-319.
- Van Oss C J, Good R J, Busscher R J, 1990, Estimation of the polar surface tension parameters of glycerol and formamide, for use in contact angle measurements on polar solids, Volume 11, Issue 1, 75-81.
- Williams A, Altman I, Burnett D, Zorrilla E G, Garcia A R, Cagle C, vd., 2022, Variations in aluminum particle surface energy and reactivity induced by annealing and quenching, 579, Article number 152185.
- Wu S, 1971, Calculation of interfacial tension in polymer system, *Journal of Polymer Science C*, 34, 19-30.
- Wu S, 1973, Polar and nonpolar interactions in adhesion, *Journal of Adhesion*, 5,39-55.
- Xing Y, Zhang Y, Ding S, Zheng X, Xu M, Cao Y, vd., 2020, Effect of Surface roughness on the detachment between bubble and glass beads with different contact angles, *Powder Technology*, 812-816.
- Xu M, Feng Y, Li Z, Wang X, Li C, Jiang H, Chen Y, 2019, A novel, efficient and cost-effective synthesis technique for the development of superhydrophobic glass

- surface, *Journal of Alloys and Compounds*, 781, 1175-1181.
- Yan Y, Chibowski E, Szces A, 2016, Surface properties of Ti-6Al-4V alloy part I: Surface roughness and apparent surface free energy, *Materials Science and Engineering C*, 70, 207-215.
- Yıldırım İ, 2001, Virginia Polytechnic Institute and State University, Mining and Minerals Engineering, Surface free energy characterization of powders, 241s, Virginia.
- Yin L, Wang Y, Ding J, Wang Q, Chen Q, 2011, Water condensation on superhydrophobic aluminum surfaces with different low-surface-energy coatings, *Applied Surface Science*, 258, 4063-4068.
- Zenkiewicz M, 2007, Methods for the calculation of surface free energy of solids, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 85, 46-55.
- Zhao J, Wang B, Pan Y, Whang W, Zhao C, 2021, Molecular dynamics simulation on wetting behaviors of n-octane and water droplets on polytetrafluoroethylene surfaces, *Chemical Physics Letters*, 785, Article number 139161.
- Zhong G, Tang Y, Ding X, Chen G, Li Z, 2021, Experimental investigation on wettability and capillary performance of ultrasonic modified grooved aluminum wicks, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 179, Article number 121642.
- Zisman W A, 1964, Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution, U. S. Naval Research Laboratory Washington 25, D. C., Article number 46.155.87.234.

## EKLER

**EK 1.** Asit-baz yöntemine göre hesaplanan serbest yüzey enerjileri (SYE) negatif değer veren malzemeler ve hesaplamada kullanılan sıvı grupları.

Kullanılan Yöntem	Sıvı Grubu	Cam SYE	Alüminyum SYE	Titanyum SYE	PTFE SYE
				(mJ/m <sup>2</sup> )	
	S-GL-B	-7,290			
Asit-Baz	EG-F-B		-70,304	-15,451	
Yöntemi	S-GL-D	-6,856			
	EG-GL-D	-281,430	-299,580	-341,091	-223,344

Su: S, Gliserol: GL, Formamit: F, Etilen glikol: EG, Diiodometan: D, Bromonaftalin: B, Dodekan: DODEK, Dekan: DEK, Oktan: OKT, Heptan: HEP, Hekzan: HEK.

**EK 2.** Camın serbest yüzey enerjisi (SYE) hesaplamalarında kullanılan yöntemler ve kullanılan sıvı grupları.

<b>PTFE'nin SYE Hesaplamada Kullanılan Yöntemler</b>					
Asit-Baz Yöntemi		Hal Denklemi Yöntemi		OWRK-Fowkes Yöntemi	
Sıvı Grubu	SYE (mJ/m <sup>2</sup> )	Sıvı Grubu	SYE (mJ/m <sup>2</sup> )	Sıvı Grubu	SYE (mJ/m <sup>2</sup> )
S-EG-B	21,76	S	46,62	S-B	47,01
S-EG-D	21,71	EG	30,1	S-D	47,5
S-F-B	23,62	F	32,46	S-HEK	39,41
S-F-D	23,55	GL	25,49	S-HEP	40,38
S-GL-B	2,3	B	38,68	EG-B	35,3
S-GL-D	2,45	D	35,42	EG-D	35,86
S-F-HEK	40,17	HEK	18,35	F-B	34,53
S-EG-HEP	39,41	HEP	20,08	F-D	35,19
EG-F-B	28,43			GL-B	33,93
EG-GL-D				GL-D	35,57
Ortalama	22,6		30,9		38,47
Standart Sapma	± 13,45		± 9,52		± 5,07

Su: S, Gliserol: GL, Formamit: F, Etilen glikol: EG, Diiodometan: D, Bromonaftalin: B, Dodekan: DODEK, Dekan: DEK, Oktan: OKT, Heptan: HEP, Hekzan: HEK.

**EK 2. (Devam)** Camın serbest yüzey enerjisi (SYE) hesaplamalarında kullanılan yöntemler ve kullanılan sıvı grupları.

PTFE'nin SYE Hesaplamada Kullanılan Yöntemler			
Wu Yöntemi		Zisman Yöntemi	
Sıvı Grubu	SYE (mJ/m <sup>2</sup> )	Sıvı Grubu	SYE (mJ/m <sup>2</sup> )
S-B	49,37	HEK-HEP-OKT-DEK-DODEK	17,52
S-D	51,28	HEK-HEP-OKT-DEK-DODEK-EG	20,76
S-HEK	39,99	HEK-OKT-DEK-EG-S	17,84
S-HEP	40,82	HEK-OKT-DEK-B-D	19,77
EG-B	36,55		
EG-D	38,43		
EG-HEK	29		
EG-HEP	29,27		
F-B	35,19		
F-D	36,94		
F-HEK	29,48		
F-HEP	29,31		
GL-B	33,55		
GL-D	35,49		
GL-HEK	24,01		
GL-HEP	24,84		
Ortalama	35,22		18,97
Standart Sapma	± 7,77		±1,55

Su: S, Gliserol: GL, Formamit: F, Etilen glikol: EG, Diiodometan: D, Bromonaftalin: B, Dodekan: DODEK, Dekan: DEK, Oktan: OKT, Heptan: HEP, Hekzan: HEK.

**EK 3. Alüminyumun SYE hesaplamalarında kullanılan yöntemler ve kullanılan sıvı grupları.**

<b>Alüminyumun SYE Hesaplamada Kullanılan Yöntemler</b>					
Asit-Baz Yöntemi		Hal Denklemi Yöntemi		OWRK-Fowkes Yöntemi	
Sıvı Grubu	SYE (mJ/m <sup>2</sup> )	Sıvı Grubu	SYE (mJ/m <sup>2</sup> )	Sıvı Grubu	SYE (mJ/m <sup>2</sup> )
S-EG-B	9,98	S	49,22	S-B	49,03
S-EG-D	9,17	EG	29,98	S-D	50,96
S-F-B	36,12	F	40,79	S-HEK	43,21
S-F-D	36,3	GL	40,83	S-HEP	43,93
S-GL-B	38,18	B	32,84	EG-B	33,1
S-GL-D	39,39	D	37,25	EG-D	36
S-F-HEK	49,14	HEK	17,97	F-B	37,95
S-EG-HEP	34,98	HEP	19,82	F-D	39,56
EG-F-B				GL-B	39,36
EG-GL-D				GL-D	41,25
Ortalama	31,66		33,59		41,43
Standart Sapma	±14,32		±10,75		±5,55

Su: S, Gliserol: GL, Formamit: F, Etilen glikol: EG, Diiodometan: D, Bromonaftalin: B, Dodekan: DODEK, Dekan: DEK, Oktan: OKT, Heptan: HEP, Hekzan: HEK.

**EK 3. (Devam) Alüminyumun SYE hesaplamalarında kullanılan yöntemler ve kullanılan sıvı grupları.**

<b>Alüminyumun SYE Hesaplamada Kullanılan Yöntemler</b>			
<b>Wu Yöntemi</b>		<b>Zisman Yöntemi</b>	
Sıvı Grubu	SYE (mJ/m <sup>2</sup> )	Sıvı Grubu	SYE (mJ/m <sup>2</sup> )
S-B	53,71	HEK-HEP-OKT-DEK-DODEK	28,62
S-D	54,07	HEK-HEP-OKT-DEK-DODEK-EG	21,31
S-HEK	45,98	HEK-OKT-DEK-EG-S	17,38
S-HEP	46,57	HEK-OKT-DEK-B-D	19,03
EG-B	35,13		
EG-D	35,51		
EG-HEK	27,55		
EG-HEP	27,94		
F-B	40,79		
F-D	41,01		
F-HEK	44,84		
F-HEP	42,31		
GL-B	42,28		
GL-D	42,57		
GL-HEK	38,36		
GL-HEP	38,15		
Ortalama	41,05		21,59
Standart Sapma	±7,48		±4,96

Su: S, Gliserol: GL, Formamit: F, Etilen glikol: EG, Diiodometan: D, Bromonaftalin: B, Dodekan: DODEK, Dekan: DEK, Oktan: OKT, Heptan: HEP, Hekzan: HEK.

**EK 4.** Titanyumun SYE hesaplamalarında kullanılan yöntemler ve kullanılan sıvı grupları.

Titanyumun SYE Hesaplamada Kullanılan Yöntemler					
Asit-Baz Yöntemi		Hal Denklemi Yöntemi		OWRK-Fowkes Yöntemi	
Sıvı Grubu	SYE (mJ/m <sup>2</sup> )	Sıvı Grubu	SYE (mJ/m <sup>2</sup> )	Sıvı Grubu	SYE (mJ/m <sup>2</sup> )
S-EG-B	18,66	S	38,36	S-B	44,74
S-EG-D	18,88	EG	30,12	S-D	39,74
S-F-B	25,24	F	32,15	S-HEK	34,43
S-F-D	24,64	GL	20,37	S-HEP	35,64
S-GL-B	13,58	B	37,02	EG-B	36,12
S-GL-D	13,02	D	30,97	EG-D	30,75
S-F-HEK	29,66	HEK	18,16	F-B	36,28
S-EG-HEP	28,75	HEP	19,99	F-D	29,4
EG-F-B				GL-B	34,89
EG-GL-D				GL-D	27,67
Ortalama	21,55		28,39		34,97
Standart Sapma	±6,46		±7,90		±4,99

Su: S, Gliserol: GL, Formamit: F, Etilen glikol: EG, Diiodometan: D, Bromonaftalin: B, Dodekan: DODEK, Dekan: DEK, Oktan: OKT, Heptan: HEP, Hekzan: HEK.

**EK 4. (Devam) Titanyumun SYE hesaplamalarında kullanılan yöntemler ve kullanılan sıvı grupları.**

<b>Titanyumun SYE Hesaplamada Kullanılan Yöntemler</b>			
<b>Wu Yöntemi</b>		<b>Zisman Yöntemi</b>	
<b>Sıvı Grubu</b>	<b>SYE (mJ/m<sup>2</sup>)</b>	<b>Sıvı Grubu</b>	<b>SYE (mJ/m<sup>2</sup>)</b>
S-B	48,34	HEK-HEP-OKT-DEK-DODEK	17,52
S-D	47,03	HEK-HEP-OKT-DEK-DODEK-EG	20,44
S-HEK	35,29	HEK-OKT-DEK-EG-S	18,47
S-HEP	36,29	HEK-OKT-DEK-B-D	20,04
EG-B	39,13		
EG-D	37,87		
EG-HEK	28,61		
EG-HEP	28,94		
F-B	38,04		
F-D	36,88		
F-HEK	30,12		
F-HEP	29,86		
GL-B	34,23		
GL-D	32,9		
GL-HEK	20,71		
GL-HEP	21,77		
Ortalama	34,13		19,12
Standart Sapma	±7,58		±1,36

Su: S, Gliserol: GL, Formamit: F, Etilen glikol: EG, Diiodometan: D, Bromonaftalin: B, Dodekan: DODEK, Dekan: DEK, Oktan: OKT, Heptan: HEP, Hekzan: HEK.

**EK 5. Polikarbonatın SYE hesaplamalarında kullanılan yöntemler ve kullanılan sıvı grupları.**

<b>Polikarbonatın SYE Hesaplamada Kullanılan Yöntemler</b>					
Asit-Baz Yöntemi		Hal Denklemi Yöntemi		OWRK-Fowkes Yöntemi	
Sıvı Grubu	SYE (mJ/m <sup>2</sup> )	Sıvı Grubu	SYE (mJ/m <sup>2</sup> )	Sıvı Grubu	SYE (mJ/m <sup>2</sup> )
S-EG-B	36,25	S	34,22	S-B	44,87
S-EG-D	38,98	EG	28,81	S-D	48,19
S-F-B	34,86	F	30,78	S-HEK	26,83
S-F-D	36,7	GL	27,04	S-HEP	28,3
S-GL-B	33,48	B	42,52	EG-B	42,5
S-GL-D	36,09	D	46,57	EG-D	46,43
S-F-HEK	23,6	HEK	18,35	F-B	42,74
S-EG-HEP	23,75	HEP	20	F-D	47,2
EG-F-B	23,67			GL-B	42,77
EG-GL-D	9,01			GL-D	47,07
Ortalama	29,64		31,04		41,69
Standart Sapma	±9,41		±9,91		±7,73

Su: S, Gliserol: GL, Formamit: F, Etilen glikol: EG, Diiodometan: D, Bromonaftalin: B, Dodekan: DODEK, Dekan: DEK, Oktan: OKT, Heptan: HEP, Hekzan: HEK.

**EK 5. (Devam) Polikarbonatın SYE hesaplamalarında kullanılan yöntemler ve kullanılan sıvı grupları.**

<b>Polikarbonatın SYE Hesaplamada Kullanılan Yöntemler</b>			
<b>Wu Yöntemi</b>		<b>Zisman Yöntemi</b>	
Sıvı Grubu	SYE (mJ/m <sup>2</sup> )	Sıvı Grubu	SYE (mJ/m <sup>2</sup> )
S-B	49,72	HEK-HEP-OKT-DEK-DODEK	18,81
S-D	53,11	HEK-HEP-OKT-DEK-DODEK-EG	20,59
S-HEK	31,95	HEK-OKT-DEK-EG-S	19,85
S-HEP	32,9	HEK-OKT-DEK-B-D	15,19
EG-B	43,04		
EG-D	46,36		
EG-HEK	28,27		
EG-HEP	28,6		
F-B	41,49		
F-D	44,69		
F-HEK	28,91		
F-HEP	28,86		
GL-B	41,22		
GL-D	44,5		
GL-HEK	25,24		
GL-HEP	25,92		
Ortalama	37,17		18,61
Standart Sapma	±9,24		±2,39

Su: S, Gliserol: GL, Formamit: F, Etilen glikol: EG, Diiodometan: D, Bromonaftalin: B, Dodekan: DODEK, Dekan: DEK, Oktan: OKT, Heptan: HEP, Hekzan: HEK.

**EK 6. PMMA'nın SYE hesaplamalarında kullanılan yöntemler ve kullanılan sıvı grupları.**

<b>PMMA'nın SYE Hesaplamada Kullanılan Yöntemler</b>					
Asit-Baz Yöntemi		Hal Denklemi Yöntemi		OWRK-Fowkes Yöntemi	
Sıvı Grubu	SYE (mJ/m <sup>2</sup> )	Sıvı Grubu	SYE (mJ/m <sup>2</sup> )	Sıvı Grubu	SYE (mJ/m <sup>2</sup> )
S-EG-B	37,87	S	35,88	S-B	44,49
S-EG-D	39,9	EG	30,87	S-D	47,79
S-F-B	34,25	F	31,77	S-HEK	28,27
S-F-D	35,98	GL	29,01	S-HEP	29,64
S-GL-B	33,92	B	41,16	EG-B	41,43
S-GL-D	36,5	D	45,4	EG-D	45,12
S-F-HEK	25,66	HEK	18,32	F-B	41,09
S-EG-HEP	25,51	HEP	19,89	F-D	45,41
EG-F-B	12,07			GL-B	41,08
EG-GL-D	2,96			GL-D	45,23
Ortalama	28,46		31,54		40,96
Standart Sapma	±12,20		±9,42		±6,70

Su: S, Gliserol: GL, Formamit: F, Etilen glikol: EG, Diiodometan: D, Bromonaftalin: B, Dodekan: DODEK, Dekan: DEK, Oktan: OKT, Heptan: HEP, Hekzan: HEK.

**EK 6. (Devam) PMMA'nın SYE hesaplamalarında kullanılan yöntemler ve kullanılan sıvı grupları.**

<b>PMMA'nın SYE Hesaplamada Kullanılan Yöntemler</b>			
<b>Wu Yöntemi</b>		<b>Zisman Yöntemi</b>	
Sıvı Grubu	SYE (mJ/m <sup>2</sup> )	Sıvı Grubu	SYE (mJ/m <sup>2</sup> )
S-B	49,67	HEK-HEP-OKT-DEK-DODEK	17,74
S-D	53,14	HEK-HEP-OKT-DEK-DODEK-EG	20,52
S-HEK	33,3	HEK-OKT-DEK-EG-S	20,2
S-HEP	34,17	HEK-OKT-DEK-B-D	17,55
EG-B	42,82		
EG-D	46,16		
EG-HEK	30,25		
EG-HEP	30,38		
F-B	40,82		
F-D	44,06		
F-HEK	30,02		
F-HEP	29,83		
GL-B	41,02		
GL-D	44,34		
GL-HEK	26,74		
GL-HEP	27,31		
Ortalama	37,75		19
Standart Sapma	±8,46		±1,57

Su: S, Gliserol: GL, Formamit: F, Etilen glikol: EG, Diiodometan: D, Bromonaftalin: B, Dodekan: DODEK, Dekan: DEK, Oktan: OKT, Heptan: HEP, Hekzan: HEK.

**EK 7. PTFE'nin SYE hesaplamalarında kullanılan yöntemler ve kullanılan sıvı grupları.**

<b>PTFE'nin SYE Hesaplamada Kullanılan Yöntemler</b>					
Asit-Baz Yöntemi		Hal Denklemi Yöntemi		OWRK-Fowkes Yöntemi	
Sıvı Grubu	SYE (mJ/m <sup>2</sup> )	Sıvı Grubu	SYE (mJ/m <sup>2</sup> )	Sıvı Grubu	SYE (mJ/m <sup>2</sup> )
S-EG-B	21,76	S	46,62	S-B	47,01
S-EG-D	21,71	EG	30,1	S-D	47,5
S-F-B	23,62	F	32,46	S-HEK	39,41
S-F-D	23,55	GL	25,49	S-HEP	40,38
S-GL-B	2,3	B	38,68	EG-B	35,3
S-GL-D	2,45	D	35,42	EG-D	35,86
S-F-HEK	40,17	HEK	18,35	F-B	34,53
S-EG-HEP	39,41	HEP	20,08	F-D	35,19
EG-F-B	28,43			GL-B	33,93
EG-GL-D				GL-D	35,57
Ortalama	22,6		30,9		38,47
Standart Sapma	± 13,45		± 9,52		± 5,07

Su: S, Gliserol: GL, Formamit: F, Etilen glikol: EG, Diiodometan: D, Bromonaftalin: B, Dodekan: DODEK, Dekan: DEK, Oktan: OKT, Heptan: HEP, Hekzan: HEK.

**EK 7. (Devam)** PTFE'nin SYE hesaplamalarında kullanılan yöntemler ve kullanılan sıvı grupları.

PTFE'nin SYE Hesaplamada Kullanılan Yöntemler			
Wu Yöntemi		Zisman Yöntemi	
Sıvı Grubu	SYE (mJ/m <sup>2</sup> )	Sıvı Grubu	SYE (mJ/m <sup>2</sup> )
S-B	49,37	HEK-HEP-OKT-DEK-DODEK	17,52
S-D	51,28	HEK-HEP-OKT-DEK-DODEK-EG	20,76
S-HEK	39,99	HEK-OKT-DEK-EG-S	17,84
S-HEP	40,82	HEK-OKT-DEK-B-D	19,77
EG-B	36,55		
EG-D	38,43		
EG-HEK	29		
EG-HEP	29,27		
F-B	35,19		
F-D	36,94		
F-HEK	29,48		
F-HEP	29,31		
GL-B	33,55		
GL-D	35,49		
GL-HEK	24,01		
GL-HEP	24,84		
Ortalama	35,22		18,97
Standart Sapma	± 7,77		±1,55

Su: S, Gliserol: GL, Formamit: F, Etilen glikol: EG, Diiodometan: D, Bromonaftalin: B, Dodekan: DODEK, Dekan: DEK, Oktan: OKT, Heptan: HEP, Hekzan: HEK.

**EK 8. Malzemelerin her bir sıvı için elde edilen  $\theta$  değerlerinin standart sapmaları.**

Malzemelerin her bir sıvı ile elde edilen ortalama  $\theta$  değerlerinin standart sapmaları

	Su	Etilen Glikol	Formamit	Gliserol	Bromonaftalin
Cam	$\pm 2,27$	$\pm 2,33$	$\pm 2,57$	$\pm 1,86$	$\pm 2,43$
Alüminyum	$\pm 3,09$	$\pm 2,39$	$\pm 3,28$	$\pm 2,50$	$\pm 1,98$
Titanyum	$\pm 3,16$	$\pm 3,74$	$\pm 2,39$	$\pm 3,32$	$\pm 3,66$
Polikarbonat	$\pm 4,46$	$\pm 3,85$	$\pm 3,87$	$\pm 2,86$	$\pm 1,98$
PMMA	$\pm 4,50$	$\pm 2,35$	$\pm 3,32$	$\pm 3,03$	$\pm 2,95$
PTFE	$\pm 3,24$	$\pm 1,96$	$\pm 5,33$	$\pm 2,91$	$\pm 3,25$

Su: S, Gliserol: GL, Formamit: F, Etilen glikol: EG, Diiodometan: D, Bromonaftalin: B, Dodekan: DODEK, Dekan: DEK, Oktan: OKT, Heptan: HEP, Hekzan: HEK.

**Malzemelerin her bir sıvı için elde edilen  $\theta$  değerlerinin standart sapmaları.**

Malzemelerin her bir sıvı ile elde edilen ortalama  $\theta$  değerlerinin standart sapmaları

	Diiodometan	Hekzan	Heptan	Oktan	Dekan	Dodekan
Cam	$\pm 1,68$	$\pm 1,16$	$\pm 1,22$	$\pm 2,48$	$\pm 2,09$	$\pm 2,14$
Alüminyum	$\pm 1,83$	$\pm 2,21$	$\pm 1,93$	$\pm 1,66$	$\pm 1,06$	$\pm 1,95$
Titanyum	$\pm 2,97$	$\pm 2,30$	$\pm 2,74$	$\pm 2,39$	$\pm 1,98$	$\pm 3,00$
Polikarbonat	$\pm 2,70$	$\pm 1,78$	$\pm 2,31$	$\pm 1,98$	$\pm 3,11$	$\pm 2,39$
PMMA	$\pm 3,18$	$\pm 1,16$	$\pm 0,95$	$\pm 1,40$	$\pm 2,59$	$\pm 1,99$
PTFE	$\pm 3,19$	$\pm 2,04$	$\pm 0,94$	$\pm 1,35$	$\pm 1,31$	$\pm 1,66$

Su: S, Gliserol: GL, Formamit: F, Etilen glikol: EG, Diiodometan: D, Bromonaftalin: B, Dodekan: DODEK, Dekan: DEK, Oktan: OKT, Heptan: HEP, Hekzan: HEK.