

Çinko Oksit ile Modifiye Edilmiş Yüzeyler

Güneş IĐDEMİR
Yüksek Lisans Tezi

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı
AĞustos-2008

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Güneş ÇİĞDEMİR'in “**Çinko Oksit ile Modifiye Edilmiş Yüzeyler**” başlıklı **Seramik Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi 15.07.2008 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Prof. Dr. FERHAT KARA
Üye (İkinci Danışman)	: Doç. Dr. ENDER SUVACI
Üye	: Prof. Dr. SERVET TURAN
Üye	: Doç. Dr. ADNAN ÖZCAN
Üye	: Yard.Doç. Dr. GÜRSOY ARSLAN

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ÇİNKO OKSİT İLE MODİFİYE EDİLMİŞ YÜZEYLER

Güneş ÇİĞDEMİR

**Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. Ferhat KARA
2008, 90 sayfa**

Su damlasının üzerinde 150° 'den büyük temas açısı yaptığı ve 10° düşük kayma açısına sahip yüzeyler süperhidrofobik yüzeyler olarak adlandırılır. Bir yüzeyin süperhidrofobik özellik gösterebilmesi için hem üzerinde mikrometre mertebesinde pürüzlülük, hem de doğal olarak hidrofobik olan malzemedan imal edilmiş olması gerekir. Bu ileri seviyedeki su iticilik özelliği, sanayide ve günlük hayatta bir çok uygulama bulmaktadır. Bu çalışmada, süperhidrofobik yüzey elde edilebilmesi için gerekli görülen mikron ve nano boyutta yüzey pürüzlülüğü sağlayacak toz morfolojileri geliştirilmesi amaçlanmıştır. Solvotermal toz sentezi yöntemi ile üretilen uygun morfolojideki çinko oksit tozlarının ve AlN hidroliz reaksiyonu ürünü olan lamelli yapıdaki boehmit kristallerinin çeşitli inorganik yüzeylere spin kaplama ve daldırma yöntemleri ile kaplanması sonucunda elde edilen mikron ve nano boyuttaki pürüzlü yüzeylere yapılan temas açısı ölçümleri sonucunda boehmit kristalleri ile kaplı yüzeylerde 130° , spin kaplama yöntemi ile elde edilen çinko oksit kaplamalı yüzeylerde ise 120° temas açısı elde edilmiştir. Elde edilen hidrofobik yüzeylerin yüzey enerjisi düşük organik bileşikler ile kaplanması halinde süperhidrofobik yüzey elde edilebileceği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Süperhidrofobik, Temas Açısı, Morfoloji, Çinko Oksit, Boehmit

ABSTRACT

Master of Science Thesis

ZINC OXIDE MODIFIED SURFACES

Güneş ÇİĞDEMİR

**Anadolu University
Graduate School of Sciences
Ceramic Engineering Program**

Supervisor: Prof. Dr. Ferhat KARA

2008, 90 pages

A surface on which water contact angle is greater than 150° , and but sliding angle less than 10° , is called a superhydrophobic surface. To exhibit superhydrophobic feature, a surface should have micron scale roughness on an inherently hydrophobic material. This extreme water-repellency feature have attracted much attention for many applications in industry and in daily-life. In this study, powder morphologies that is able to create micro and nano scale roughness on ceramic surfaces were aimed to be obtained. Morphology evolution of powders was examined by scanning electron microscopy, and the effect of surface roughness on superhydrophobic behaviour was investigated. Desired surface roughness was obtained by coating the surface with the zinc oxide powders synthesized by solvothermal methods with suitable morphology and the nanostructured boehmite crystals originating from AlN powder hydrolysis. Contact angles of coated surfaces were measured by contact angle goniometer. The resulting zinc oxide and the boehmite coated samples has a water contact angles of 120° and 130° . It is expected that coating of these surfaces by low surface energy organic material should result in superhydrophobic surface.

Keywords : Superhydrophobic, Contact angle, Morphology, Zinc Oxide, Boehmite.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim ve tez çalışmalarım süresince, bilgi ve tecrübesiyle daima beni destekleyen ve bana fikirleriyle yön veren değerli hocam ve sevgili müdürüm Prof. Dr. Ferhat KARA'ya, görüş ve önerileri ile bana katkıda bulunan değerli hocam Doç. Dr. Ender SUVACI'ya en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım için verdiğim çabayı büyük bir anlayışla destekleyen değerli hocam Doç. Dr. Alpabut KARA'ya, katkıları olan tüm SAM çalışanlarına ve deneysel çalışmaların yürütülmesi safhalarında emeği geçen bölüm arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Sevgisi ve varlığı ile hayatımı dolduran ve beni çalışmalarım süresince destekleyen sevgili eşim Özmen KORÇ'a ve her zaman yanımda olan tüm aileme sonsuz teşekkürler...

Güneş ÇİĞDEMİR
Ağustos-2008

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. İDEAL YÜZEYLER.....	4
2.1. İdeal Yüzeyle ve İslatma Modeli	4
2.1.1. Yayılarak ıslatma	5
2.1.2. Yapışarak ıslatma	7
2.1.3. Daldırarak ıslatma	8
2.2. Temas Açısı ve İslatmayı Etkileyen Etmenler	9
3. GERÇEK (HETEROJEN) YÜZEYLER.....	10
3.1. Pürüzlü Yüzeyle.....	10
3.2. Pürüzlü Yüzeylede İslatma Teorileri	11
3.2.1. Wenzel teorisi.....	11
3.2.2. Cassie-Baxter teorisi	12
3.3. Temas Açısı Histerisisi	13
3.4. Kompozit Arayüzeyin Kararlılığı	15
3.5. Akıllı Nano Yüzeyle	19
3.5.1. Nilüfer çiçeği (Lotus) etkisi	19
3.5.2. Namib çölü böceği	22
3.6. Yüzeyle Pürüzlülüğünün Süperhidrofobik Özellik Üzerine Olan Etkisi	23
3.6.1. Düzensiz pürüzlü yüzeylede temas açısı	23
3.6.2. Düzenli pürüzlü yüzeylede temas açısı.....	24
3.7. Süperhidrofobik Yüzeylelerin Sentezlenmesi.....	26
3.7.1. Basit plastikten süperhidrofobik yüzeyle eldesi.....	27

3.7.2. ZnO ile modifiye edilmiş yüzeyler	29
3.7.3. Süperhidrofobik boehmit filmler	35
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	41
4.1. Çinko Oksit Kaplamalar.....	41
4.2. Boehmit Filmlerin Sentezlenmesi	41
4.3. Geliştirilen Yüzeylerin Karakterizasyonu.....	43
4.3.1. XRD analizleri	43
4.3.2. SEM ve EDX analizleri.....	43
4.3.3. Temas açısı ölçümleri	44
5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	45
5.1. ZnO Toz Morfolojisi ve Sıcaklığa Bağlı Değişimi	45
5.2. Spin Kaplama Tekniği ile Elde Edilen ZnO Kaplı Yüzey Morfolojisi.....	50
5.3. Cam Lamel Üzerine Sentez Yöntemi ile Elde Edilen ZnO Yüzeyler	54
5.4. ZnO ile Modifiye Edilmiş Yüzeylerin Temas Açısı Ölçümleri	55
5.5. AlN Hidroliz Reaksiyonu Reaksiyon Ürünleri Morfolojisi	58
5.6. Kosmac Tarafından Boehmit Kaplanan Karo Yüzeyleri ve Mikroyapısı..	62
5.7. Granül Kaplamalı Altık ve Farklı Altıklara Uygulanan Kaplamalar.....	65
5.8. Boehmit ile Kaplanmış Karo Yüzeylerinin Temas Açısı Ölçümleri	81
5.9. AlN Tozları XRD Analizleri.....	84
6. GENEL SONUÇLAR	85
KAYNAKLAR	86

ŞEKİLLER DİZİNİ

1.1.	Lotus bitkisi (<i>Nelumbo nucifera</i>) yaprakları SEM görüntüsü.....	2
1.2.	Farklı ıslatma karakteristiklerine sahip katı yüzeylerde su damlası.....	3
2.1.	Bir katı yüzey üzerindeki sıvı damlasına etkiyen kuvvetler	4
2.2.	Katı-Sıvı-Gaz arayüzeyi.....	6
3.1.	Gerçek temas açısı (ACCA) ve görünen temas açısı (APCA).....	10
3.2.	(a) Wenzel modeline göre pürüzlü yüzey üzerindeki damla: Damla yüzey üzerindeki tepcikler arasındaki boşlukları dolduruyor. (b) Wenzel modeline göre tahmin edilen temas açısının, Young temas açısı ile karşılaştırılması.....	12
3.3.	(a) Cassie-Baxter modeline göre pürüzlü yüzey üzerindeki damla: Damla tepcikler üzerinde durmaktadır. (b) Cassie ve Young görünen temas açılarının karşılaştırılması.....	13
3.4.	(a) Young-Laplace eşitliği ile belirlenen katı yüzey üzerindeki damla temas açısı, (b) Gerçek durumda denge temas açısı	14
3.5.	Mumsu yüzeylerde yüzey pürüzlülüğüne bağlı olarak değişen ilerleme ve gerileme temas açıları.....	15
3.6.	Wenzel ve Cassie-Baxter ıslatma modellemesi	16
3.7.	Cassie-Baxter ve Wenzel rejimi. (Kesikli çizgi yarı kararlı Cassie halini göstermektedir).	17
3.8.	Nilüfer çiçeğinin kendi kendini temizleyen yaprakları ve yapraklar üzerindeki nano ve mikro yapılar.....	19
3.9.	Lotus bitkisi üzerinde su damlaları ile birlikte yuvarlanan tozlar.....	19
3.10.	Lotus bitkisinin su üzerindeki fotoğrafları ve yüzey mikroyapısı: (a) Bitki üzerindeki su damlası, (b) Farklı büyütmelerde SEM görüntüsü (c,d), (d) üzerinde yaklaşık 161° olan temas açısı. (c ve d) üzerindeki görüntülerin ölçeği sırasıyla 50 ve $1\mu\text{m}$ 'dir.....	21
3.11.	Pirinç bitkisinin su üzerindeki fotoğrafı ve yüzey mikroyapısı: (a) Bitki üzerindeki su damlası (b) Farklı büyütmelerde SEM (b) görüntüsü (c,d), (d) üzerinde yaklaşık 161° olan temas açısı. (c ve d) üzerindeki görüntülerin ölçeği sırasıyla 50 ve $1\mu\text{m}$ 'dir.....	21

3.12.	Çöl böceğinin sırtındaki su toplama mekanizmasının örneklenmesi.....	22
3.13.	AKD yüzeyinin (a) üstten, (b) yandan TEM görünüşü.....	23
3.14.	Farklı yüzey dokularının temas açısı üzerine etkisini belirlemek amacıyla dizayn edilmiş yüzey yapıları	24
3.15.	Quere'nin yaptığı denemelerde, milimetrik büyüklükteki damla süperhidrofobik yüzeye 30cm/s hızla çarpıyor ve geri dönüyor. ...	25
3.16.	Florin esaslı malzemelerde yüzey pürüzlülüğü sağlanarak elde edilen süperhidrofobik yüzeylerin SEM görüntüsü: (a) Polimer çözeltisinden döküm yöntemi ile elde edilen petek (b) yapısında film, (b) Elektropolimerizasyon ve kimyasal polimerizasyon yöntemi ile elde edilmiş PPy poroz filmler.....	27
3.17.	Silikon esaslı malzemelerde yüzey pürüzlülüğü yaratılarak elde edilen süperhidrofobik yüzeylerin SEM görüntüsü: (a) CO ₂ uyarıcı laser ile işlem görmüş PDMS yüzeyi, (b) Nanodöküm yöntemi ile elde edilen lotus yapısında PDMS yüzeyi, (c) PS-PDMS süperhidrofobik membran, (d) PS-PDMS çözeltisinden döküm yöntemi ile elde edilen yüzey.	28
3.18.	Metanol içerisinde solvotermal yöntem ile üretilen tozun: (a) genel mikroyapısı (b) tek tane görüntüsü	30
3.19.	Cam altlık üzerinde Zn ²⁺ +HMT çözeltisinden 95°C'de (a) 3 saat, (b) 76 saat, (c) 171 saat bekletilmesi sonucunda elde edilen ZnO tozlarının SEM görüntüsü, (d) TEM görüntüsü.....	31
3.20.	Farklı ZnO yüzeylerde temas açısı: (a) ZnO tek kristali (001) yüzeyi, (b) nano çubuksu yapıdaki süperhidrofobik ZnO film, (c) nano vida yapıdaki süperhidrofilik ZnO yüzey.....	32
3.21.	Sentezlenen ZnO mikroyapısının FESEM görüntüsü: (a) düşük büyütme, (b) yüksek büyütme, (c) Hegzagonal tek ZnO nano çubuk close-up, (d) kesit alanı görüntüsü.....	33
3.22.	ZnO mikroyapıları üzerinde su damlası görüntüsü (a) ileri (b) geri temas açısı, (C18 kodlu asit ile modifiye edilmiş yüzeyler), (c) ileri, (d) geri temas açısı (C8 ile modifiye edilmiş yüzeyler).	33

3.23.	Çinko asetat çözeltisi konsantrasyonuna bağlı olarak değişen düzenli por dizilimine sahip yüzeylerin SEM görüntüsü ve morfolojiye bağlı ıslatma açıları: (a) 0,3M, (b) 0,5M, (c) 1M, (d) yüksek büyütme (c).	35
3.24.	AlN başlangıç ve hidroliz sonrası toz morfolojileri.....	37
3.25.	Değişen hidroliz sıcaklığına (a) ve süresine (b) bağlı olarak değişen kristalin boehmit morfolojisinin SEM görüntüsü.....	39
3.26.	Zirkonya üzerindeki boehmite (AlOOH) kaplamanın SEM görüntüsü	39
3.27.	Film numunesi kesit alanı FESEM görüntüsü ve yüzey üzerindeki damla şekli	40
4.1.	AlN hidroliz reaksiyonunun ve kaplanmanın gerçekleştirildiği deney düzeneği.....	43
5.1.	Hidrotermal sentez yöntemi ile üretilen ZnO toz morfolojisi: (a) 10K, (b) 50KX, (c) 25K.....	46
5.2.	400°C’de ısıtılma tabi tutulmuş ZnO kaplama yüzeyler, (a) 15KX, (b) 100KX, (c) 250KX büyütme.....	48
5.3.	Damlatma yöntemi ile kaplanmış yüzeyler: (a) 1KX ve (b) 10KX.....	50
5.4.	200°C’de ısıtılma görmüş, spin kaplama yöntemi ile kaplanmış yüzeyler: (a) 2KX, (b) 30KX	51
5.5.	300°C’de ısıtılma görmüş, spin kaplama yöntemi ile kaplanmış yüzeyler (30KX).	52
5.6.	400°C’de ısıtılma görmüş, spin kaplama yöntemi ile yüzeyler (50KX)..	52
5.7.	500°C’de ısıtılma görmüş, spin kaplama yöntemi ile kaplanmış yüzeyler (50K).....	53
5.8.	600°C’de ısıtılma görmüş, spin kaplama yöntemi ile kaplanmış yüzeyler	53
5.9.	Cam lamel üzerinde sentezlenen ZnO tozları morfolojisi: (a) 1KX (b) 10KX.....	55
5.10.	Toz sentezi sırasında kaplanan yüzeylerin temas açısı: (a) Isıtılma görmemiş, (b) 200°C’de ısıtılma görmüş yüzey.....	55
5.11.	Spin kaplama yöntemi ile kaplanan cam yüzeyin	

temas açısı.....	56
5.12. Spin kaplama yöntemi ile elde edilmiş ve ısıl işlem görmüş cam yüzeylerinin temas açısı: (a) 200°C, (b) 300°C, (c) 400, 500, 600°C, (d) Düz cam.....	57
5.13. Spin kaplama yöntemi ile kaplanmış yüzey morfolojisi ve temas açısı.....	57
5.14. D ve H numunesine ait ikincil elektron görüntüleri: (a) D numunesi, (b) H numunesi (Çözelti içerisinde alınan damla ile kaplanmıştır.) 20A için Ag ⁺¹ sulu sistemden salınım miktarı grafiği	59
5.15. 50°C çözelti sıcaklığında hazırlanan ve filtreden geçirilip üstte kalan süspansiyon ile kaplanan D numuneleri: (a) 30KX ve (b) 50KX.....	60
5.16. 90°C çözelti sıcaklığında hazırlanan ve filtreden geçirilip üstte kalan süspansiyon ile kaplanan D numuneleri: (a) 15KX ve (b) 40KX.....	61
5.17. %20 AlN konsantrasyonunda çözelti sıcaklığı: (a) 50°C ve (b) 90°C olmak üzere hazırlanan D numunelerinin SEM görüntüsü.....	62
5.18. Boehmit film ile kaplanmış mat benekli porselen karo yüzeyi ve genel mikroyapısı. (900°C-1saat ısıl işlem).....	63
5.19. Boehmit film ile kaplanmış parlatılmış porselen karo yüzeyi ve genel mikroyapısı (700°C-1saat ısıl işlem).	64
5.20. Boehmit film ile kaplanmış mat sırlı porselen karo yüzeyi ve genel mikroyapısı (900°C-1saat ısıl işlem).	64
5.21. Boehmit film ile kaplanmış parlak sırlı porselen karo yüzeyi ve genel mikroyapısı (700°C-1saat ısıl işlem).	65
5.22. Porselen karo yüzeyinde oluşturulan mikron boyutundaki pürüzlülük.....	66
5.23. Granül kaplanan porselen karo yüzeyinde elde edilen lamelli yapıda boehmit filmler: (a) 2KX, (b) 10KX, (c) 10KX, (d) 50KX, (e) 120KX, (f) 20KX.....	69
5.24. Zirkon altlık üzerine kaplanan boehmit filmleri SEM görüntüleri: (a) 10KX, (b) 25KX, (c) 50KX, (d) 100KX.	71
5.25. 1000°C ısıl işlem uygulanmış granül kaplamalı yüzeylerin farklı büyütme oranlarında yüzey morfolojisi: (a) 1KX, (b) 15KX, (c) 100K.....	74

5.26.	1000°C ısıtıl işlem uygulanmış mat porselen karo yüzeylerin farklı büyütme ölçeklerinde yüzey morfolojisi: (a) 2KX, (b) 20KX.....	75
5.27.	1100°C ısıtıl işlem uygulanmış granül kaplamalı yüzeylerin farklı büyütme ölçeklerinde yüzey morfolojisi: (a) 3.5KX, (b) 50KX.....	76
5.28.	1100°C ısıtıl işlem uygulanmış mat porselen karo yüzeylerin farklı büyütme ölçeklerinde yüzey morfolojisi: (a) 15KX, (b) 50KX.....	77
5.29.	1000°C ısıtıl işlem uygulanmış granül kaplamalı yüzeylerin farklı büyütme ölçeklerinde yüzey morfolojisi: (a) 8KX, (b) 25KX, (c) 15KX, (d) 100KX.....	79
5.30.	1000°C ısıtıl işlem uygulanmış mat porselen karo yüzeylerin farklı büyütme ölçeklerinde yüzey morfolojisi: (a) 5KX, (b) 20KX, (c) 120KX.....	81
5.31.	Boehmit kaplı filmlerin temas açısı ölçümleri: (a) Mat sırsız PK, (b) Parlatılmış PK, (c) Mat sırlı PK, (d) Parlak sırlı PK. Porselen karo yüzeylerin farklı büyütme ölçeklerinde yüzey morfolojisi.....	82
5.32.	Boehmit kaplı filmlerin temas açısı ölçümleri: (a) Granül kaplamalı porselen karo, (b) Zirkon altlık, (c) Mat porselen karo yüzeyleri.....	83
5.33.	En yüksek temas açısına sahip yüzey morfolojisi ve temas açısı: (a) Granül kaplamalı altlık üzerinde boehmit film, (b) Zirkon altlık üzerinde boehmit film kaplama.....	83
5.34.	AlN tozları temsili XRD analizleri.....	84

ÇİZELGELER DİZİNİ

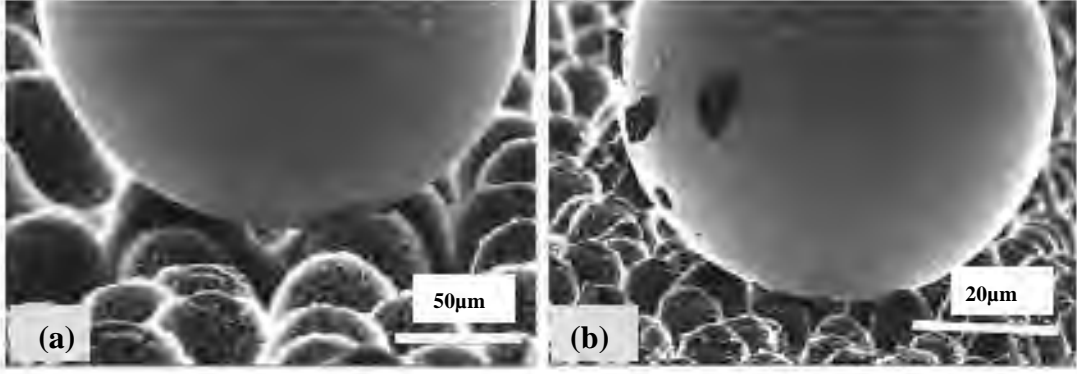
- 3.1. Θ_a ve Θ_r ilerleme ve gerileme temas açıları ile Θ_c temas açısının katı temas oranına (φ_s) bağlı olarak değişimi..37

1. GİRİŞ

Malzemelerin sürtünme, yapışma, suyu sevme ya da sevmeme, biyolojik etkileşim ve benzeri yüzey özellikleri tamamen nanometre boyutlarındaki en üst katmanların kimyasal kompozisyonu ve morfolojisi tarafından belirlenmekte, dolayısıyla bu yüzey özelliklerinin kontrolü ve akıllı bir şekilde kullanımı da tabii ki nanoteknolojiden geçmektedir [1]. Yakın bir gelecekte akıllı yüzeyler hemen her yerde karşımıza çıkacaktır. Suyu ittiğinden dolayı silecek gerektirmeyen otomobil camları, buğulanmayan banyo aynaları ve araç iç camları, kendi kendini temizleyen bina dış cepheleri, tıkanmayan stent çeperleri, yosun ve deniz hayvanlarının yapışamadığı gemi dış yüzey boyamaları ve sürtünmesiz yüzeyler aklımıza ilk gelen akıllı yüzey uygulamalarından bazılarıdır. Kendi kendini temizleyen yüzeylere olan ilgi özellikle bu tür yüzeylerin uydu antenleri, güneş enerjisi panelleri, mimari dış cephelerde kullanılan cam yüzeyleri ve havalandırma cihazlarının ısı transfer yüzeylerinin üretiminde özellikle istenmektedir. Bu yüzeylerle temas halinde olan yüzeylerin çok daha düşük sürtünme kuvvetlerine maruz kalması nedeniyle mikro akışkanlar, boru tesisatı ya da gemi güvertelerinde de kullanılmaktadır. Bu uygulamaların ekonomiye katkısı milyarlarca dolar dolayındadır [2,3].

Nanoteknoloji uygulamaları denilince aklımıza hemen pahalı ve ileri teknoloji gerektiren cihazlar gelmektedir. Halbuki doğadaki örnekler bakıldığında birçok tepkime ve malzemenin üretimi oda sıcaklığında, normal şartlar altında ve sulu ortamlarda gerçekleşmektedir. Lotus yaprağı ve köpekbalığı derisi örneklerinde olduğu gibi doğadaki canlılar yüzey özelliklerini mütevazı koşullarda kolayca ve hızlıca kontrol edebilmektedirler. Örneğin; lotus bitkisi yaprakları her zaman temizdir ve üzerinde toz barındırmaz. Bu yapraklar birbirinden 10-15 μm uzaklıkta bulunan ve 5-10 μm çapında olan küçük tepecikler ile kaplıdır. Tüm yüzey 1 nm çapındaki hidrofobik tabaka ile örtülüdür. Su damlacıkları yaprak ile temas ettiklerinde, hem hidrofobik kaplamadan, hem de yüzey pürüzlülüğünden dolayı 170° 'ye yakın bir temas açısı oluştururlar (Şekil 1.1).

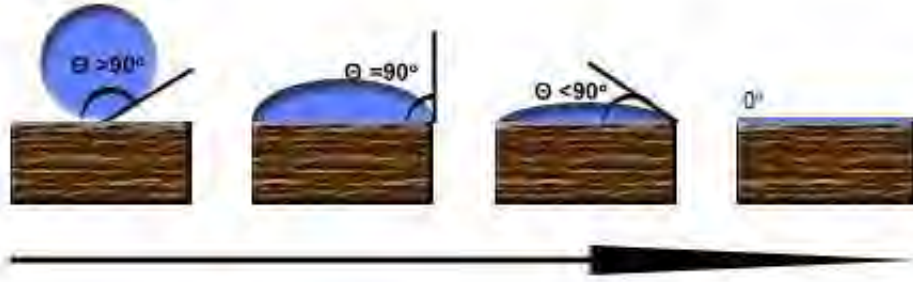
1994-1997 yılları arasında Almanya Bonn Üniversitesi'nde görevli botanikçi Wilhelm Barthlott ve öğrencisi Christoph Neinhuis'un bitkiler üzerinde yaptıkları elektron mikroskobu (SEM) çalışmaları sonucunda lotus bitkisinin kendi kendini temizleme özelliği ve morfolojisi keşfedilmiştir [4-6].



Şekil 1.1. Lotus bitkisi (*Nelumbo nucifera*) yaprakları SEM görüntüsü: (a,b) Yapraklar üzerinde su damlası [2].

Nanoteknoloji ile uğraşan bilim insanları, lotus yaprağının bu özelliğini kullanarak boyaların, kumaşların ve diğer pek çok yüzeyin hem kuru kalmasını hem de kendi kendini temizleyebilme özelliğini kazanabilmesi için sürekli yeni yöntemler geliştirmektedirler.

Süperhidrofobik ve süperhidrofilik yüzeyler su ile yaptıkları temas açısına göre adlandırılırlar. Temas açısı bir katının bir sıvı tarafından ıslatılma miktarının nicel ölçümüdür. Temas açısı “90°’den küçük ise sıvı yüzeyi ıslatıyor, 90°’den büyükse ıslatmıyor” şeklinde genel bir tanım vardır. Su damlası yüzeyde yayılma eğilimi gösteriyorsa buna hidrofilik yüzey; damla yayılmak yerine küresel şekilde durma eğilimi gösteriyor ise hidrofobik yüzey adı verilir. Eğer yüzeyde su damlası tamamen yayılıyorsa ve yüzeyle yaptığı açı 5°’den küçük ise (0°’ye yaklaşıyorsa) buna süperhidrofilik; damla neredeyse küresel bir şekilde duruyorsa ve yüzeyle yaptığı açı 150°’den büyük ise (180°’ye yaklaşıyorsa) süperhidrofobik yüzey denir (Şekil 1.2) [7].



Şekil 1.2. Farklı ıslatma karakteristiklerine sahip katı yüzeylerde su damlası.

Temas açısını etkileyen en önemli faktörler katının yüzey enerjisi ve pürüzlülüğüdür. Yüzey enerjisi, yüzey gerilimi sonucu ortaya çıkar. Bir kristal yapısı düşünürsek, bu kristalin içindeki bir atom her yönden çekme kuvvetine maruz kaldığı için kararlı bir şekilde yerini koruyabilir. Yüzey atomları için aynı durum söz konusu değildir. Yüzey atomu, içerideki bir atoma uygulanan çekme kuvvetinin yarısını hisseder ve bu da yüzey gerilimi yaratır. Yüzey gerilimi düştükçe temas açısı da düşer. Yüzey pürüzlülüğünün artması ise hem hidrofilik hem de hidrofobik özelliklerin artmasına neden olur. Hatta pürüzlülük olmadan ulaşılacak maksimum temas açısı 120° 'yi geçmez. Pürüzlülük yüzeyle su damlası arasında hava sıkışmasını sağladığı için aradaki etkileşme miktarını da düşürür, dolayısıyla temas açısı hidrofobik yüzeylerde artar. Bir yüzeyin kendi kendini temizleme özelliğine sahip olması için sadece süperhidrofobik olması yeterli değil, bunun yanısıra su damlasının yuvarlanması için 5° 'den düşük kayma açısına sahip olması gerekmektedir [7].

Bu çalışmada süperhidrofobik yüzey elde edilebilmesi için gerekli görülen mikron ve nano boyutta yüzey pürüzlülüğü sağlayacak toz morfolojileri geliştirilmeye çalışılmıştır. Geliştirilen tozlar basit yöntemler ile cam ve seramik yüzeylere kaplanarak temas açıları ölçülmüştür. Toz morfolojisinin süperhidrofobiklik üzerine etkisinin incelendiği bu çalışmada temel amaç, uygun morfolojideki tozların seramik yüzeylere kaplanması ile kendi kendini temizleyen seramik karo ve vitrifiye ürünlerin geliştirilebilmesidir.

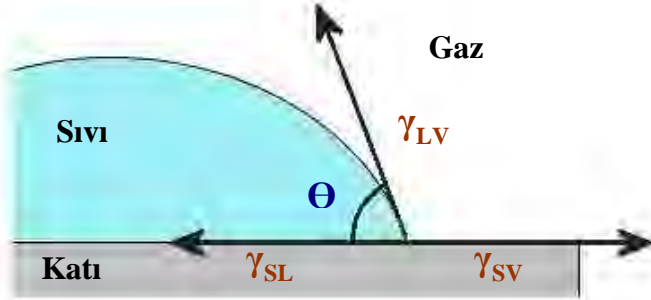
2. İDEAL YÜZEYLER

2.1. İdeal Yüzeyler ve İslatma Modeli

Katı bir yüzey üzerine sıvı damlacığı bırakıldığında katı, sıvı ve gaz olmak üç farklı fazın etkileşimi söz konusu olacağından üç farklı yüzey geriliminin dikkate alınması gerekmektedir (Şekil 2.1). Yüzey üzerinde su damlasının temas açısı ölçülerek belirlenebilen düz bir yüzeyin ıslanabilirlik özelliği Young denklemi ile açıklanmıştır [8].

$$\cos \theta = \frac{(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})}{\gamma_{LV}} \quad (2.1)$$

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



Şekil 2.1. Bir katı yüzey üzerindeki sıvı damlasına etkiyen kuvvetler (Lai 2003).

Young eşitliğinin içeriği şöyle özetlenebilir :

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

2. Yüzey gerilimi 20 mN/mm ile 1000 mN/m gibi geniş bir aralıkta ölçülmüşse $(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})/\gamma_{LV}$ oranının 1'den küçük olmasını belirten bir durum yoktur. İki durum mevcuttur.
 - (a) Eğer $(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})$, γ_{LV} 'den büyükse, katı yüzey üzerindeki damla yayılmaya meyillidir ($\Theta = 0^\circ$).
 - (b) Eğer $(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})$, γ_{LV} 'den çok küçükse, damla katı yüzey üzerinde bir top gibi duracaktır ($\Theta = 180^\circ$). Örneğin; su yüksek hidrofobikliğe sahip düzgün yüzeylerde 120° temas açısı sağlar.
3. Young eşitliği, katı yüzeylerin oldukça düzgün (pürüzsüz) ve kimyasal olarak homojen olduğunu kabul eder [8].

Birbirleriyle temas halinde bulunan iki fazlı sistem için, bir fazdan diğerine geçerken sıvı ve katı arasındaki sınırdaki özelliklerde değişimler gözlenir. Bu sınırın kararlı olması için, bu sınırın oluşmasına ve uzamasına karşılık gelen arayüzey enerjisinin oluşması gerekmektedir. Eğer enerji negatif değerde ise, iki faz arasında kararlı bir ara yüzeyin oluşması mümkün değildir. Sistemin kararlı olması için, minimum enerji gerekmektedir, dolayısıyla, iki fazlı sistemler için ara yüzey pozitif enerjide ise, ara yüzey minimum enerjiye düşerek kararlı hale gelmeye çalışır [9].

Burada üç tip ıslatma söz konusudur. Bunlar;

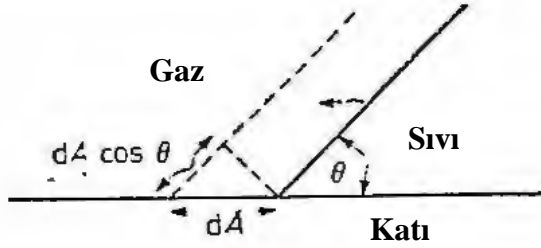
1. Yayılarak ıslatma (Spreading wetting),
2. Yapışarak ıslatma (Adhisional wetting),
3. Daldırarak ıslatmadır (Immersional wetting),

2.1.1. Yayılarak ıslatma

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

$$\text{Yayılm katsayısı } S = \Delta G_s / A = \gamma SG - (\gamma SL + \gamma LG) \quad (2.2)$$

Serbest enerji ΔG_s , yayılım ile artar. S pozitif ya da 0 değerini aldığı anda sıvı, katı üzerinde kendiliğinden yayılır. Eğer S eksi bir değer alırsa, sıvı, katı üzerinde katı ile θ temas açısı yapacak şekilde damla şeklini alır. Denge temas açısı, sistemin toplam yüzey enerjisinin sıfır olduğu açıdır. $(\gamma_{SG} \cdot A_{SG} + \gamma_{SL} \cdot A_{SL} + A_{LG} \gamma_{LG})$ ara yüzey alanını temsil etmektedir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Katı-sıvı-gaz arayüzeyi.

Şekil 2.2'ye göre, sıvının, katı ile denge θ temas açısı yaptığı ve katı yüzey üzerinde çok küçük bir dA alanı kadar yayıldığı varsayılmaktadır.

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

$$dG = \gamma_{SL} \cdot dA + \gamma_{LG} \cdot dA \cdot \cos\theta - \gamma_{SG} \cdot dA \quad (2.3)$$

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

$$\gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cdot \cos\theta - \gamma_{SG} = 0 \quad (2.4)$$

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

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

$$\gamma_S - \gamma_{SG} = \pi_{SG} \quad (2.5)$$

$$\gamma_{SL} - \gamma_S + \gamma_{LG} \cdot \cos\theta + \pi_{SG} = 0 \quad (2.6)$$

π_{SG} (yayılm basıncı) buhar adsorpsiyonuna bağlı olarak katının yüzey gerilimindeki düşüş miktarıdır. Genelde π_{SG} , θ yüksek değerler aldıkça küçülür ve açısı sıfıra yaklaştıkça, ancak önemli değerler almaya başlar [10].

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

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_{LG} - 2(\gamma_S^d \cdot \gamma_{LG}^d)^{1/2} \quad (2.7)$$

Denklem (2.7), denklem (2.4) ile birleştirildiğinde,

$$\cos\theta = \frac{-1 + 2(\gamma_S^d \cdot \gamma_{LG}^d)^{1/2}}{\gamma_{LG}} \quad (\text{polar olmayan sıvılar için } \gamma_{LG}^d = \gamma_{LG}) \quad (2.8)$$

$$\cos\theta = -1 + 2(\gamma_S^d / \gamma_{LG})^{1/2} \quad (2.9)$$

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

2.1.2. Yapışarak ıslatma

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

- Adhezyon için yapılan iş Dupre eşitliği ile verilir:

$$W_a = \Delta G_a / A = \gamma_{SG} + \gamma_{LG} - \gamma_{SL} \quad (2.10)$$

- Young eşitliği ile birleştirildiğinde Young-Depre eşitliği oluşur:

$$W_a = \gamma_{LG} (1 + \cos\theta) \quad (2.11)$$

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

2.1.3. Daldırarak ıslatma (Immersional wetting)

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

- Katının sıvıya daldırılmasıyla serbest enerjideki değişim;

$$-\Delta G_i = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} = \gamma_{LG} \cos\theta \quad (2.12)$$

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

- Serbest enerji, entalpi ve entropi arasında ise

$$\Delta G_i = \Delta H_i - T\Delta S_i \text{ şeklinde bir ilişki vardır.} \quad (2.13)$$

2.2. Temas Açısı ve Islatmayı Etkileyen Etmenler

Yukarıda adı geçen üç tip ıslatma aşağıdaki eşitliklerle özetlenmiştir.

$$\Delta G_s / A = \gamma_{SG} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LG}) \quad (2.14)$$

$$\Delta G_a / A = W_a = \gamma_{SG} + \gamma_{LG} - \gamma_{SL} \quad (2.15)$$

$$-\Delta G_i = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} = \gamma_{LG} \cos \theta \quad (2.16)$$

Su ve cam arası temas açısı, yağ asitleri ile bir tek tabakada dahi arttırılabilir. W_a değeri düşer, cam su ara yüzeyinin bir kısmı hidrokarbon-sıvı ara yüzeyi tarafından değişmiştir, dolayısıyla temas açısı olan θ artar (Young-Dupre eşitliği). Hidrofobik bir katı yüzeyin ıslatılması yüzey aktif bileşiklerle sağlanabilir. W_a değeri artar ve γ_{LG} değeri düşer. Young-Dupre eşitliğine göre de θ değeri düşer.

Yüzey düzgünlüğü de, kontakt açısını 90° 'den ötelemek için önemli bir etkidir. Eğer kontakt açısı 90° 'den küçük ise, sıvı boşluk ve gözeneklerin içine nüfuz eder ve malzeme yüzeyi kısmen katıdan ve kısmense sıvıdan oluşur. Diğer yandan eğer temas açısı 90° 'den büyükse, sıvı boşluk ve gözenekleri dolduramayacak ve malzeme yüzeyi kısmen gaz ve kısmense sıvıdan oluşacaktır. Bu durumda sıvı ve hapsolmuş gaz ile herhangi bir adhezyon olmayacağı için θ açısı düşecektir. Temas açısında değişkenliklerin oluşmasının en büyük nedeni yüzey düzgünlüğünün değişmesidir. Katı yüzeyin hazırlanmasında uygulanan yöntem temas açısını değiştirir [11].

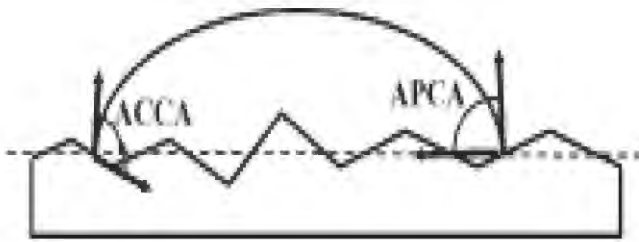
Florokarbon yüzeyler karakteristik olarak düşük kritik yüzey gerilimine sahiptir ve yapışmaz yüzeylerin yapımında sıklıkla kullanılırlar. Florokarbon yüzeyler, hidrokarbon yüzeylere göre daha fazla ıslatmama özelliği gösterirler. Bunun en önemli nedeni; $-\text{CF}_2$ gruplarının $-\text{CH}_2-$ gruplarına göre daha büyük olmasıdır. Verilen bir alan için yüzeye $-\text{CH}_2-$ gruplarına göre daha az $-\text{CF}_2$ grupları yapışır, dolayısıyla florokarbon yüzeyler için W_a değeri daha az ve temas açısı daha büyüktür [11-13].

3. GERÇEK (HETEROJEN) YÜZEYLER

Kimyasal olarak homojen olmayan pürüzlü yüzeylerde ıslatma, ideal yüzeyler için Young eşitliği ile tanımlanan ıslatma modelinden çok daha karmaşıktır. Yüzey boyunca devam eden farklı kompozisyonların ve bileşiklerin farklı yüzey gerilimlerine sahip oluşları nedeniyle temas açısı ölçümü ideallikten sapma göstermektedir [14].

3.1. Pürüzlü Yüzeyler

Yüksek oranda yüzey pürüzlülüğüne sahip katı yüzeylerde ideal yüzeylerden farklı olarak kompozit arayüzeyi (CI) oluşumu sözkonusudur. Kompozit arayüzey; katı-sıvı (SL), katı-gaz (SG) ve sıvı-gaz (LG) arayüzeylerinden oluşur ve arayüzeyin artışıyla temas açısı artar, damlanın eğimli yüzeyde dönerek kolayca uzaklaşmasını sağlayan temas açısı histerisisi ise azalır [15]. Gerçek (heterojen) yüzeylerde temas açısı nasıl ve ne şekilde belirlenebileceği akla gelen ilk sorudur. Bu sorunun cevabında ilk aşama gerçek ve görünen temas açıları arasındaki farklılığın bilinmesidir. Şekil 3.1’de pürüzlü bir yüzeyde gerçek ve görünen temas açıları gösterilmektedir [16].



Şekil 3.1. Gerçek temas açısı (ACCA) ve görünen temas açısı (APCA) [16].

Gerçek temas açısı, sıvı-gaz arayüzeyi ve bölgesel katı yüzeyinin teğetleri arasındaki açı iken görünen temas açısı sıvı-gaz arayüzeyi teğeti ile nominal katı yüzeyi arasındaki açıyı ifade etmektedir. İki temas açısı arasındaki açının

birbirinden çok farklı olması olasıdır. Çizgisel gerilim ihmal edilirse, tanımlanan gerçek temas açısı Young eşitliğine karşılık gelen temas açısı değeridir. Gerçek temas açısı katı yüzeylerin yüzey geriliminde dikkate alınmasına rağmen, pürüzlü yüzeylerde kullanılması mümkün görünmemektedir. Düz fakat kimyasal olarak heterojen olan yüzeylerde bir noktadan diğerine farklılık göstermesi nedeniyle ölçümü oldukça güçtür [16].

3.2. Pürüzlü Yüzeylerde Islatma Teorileri

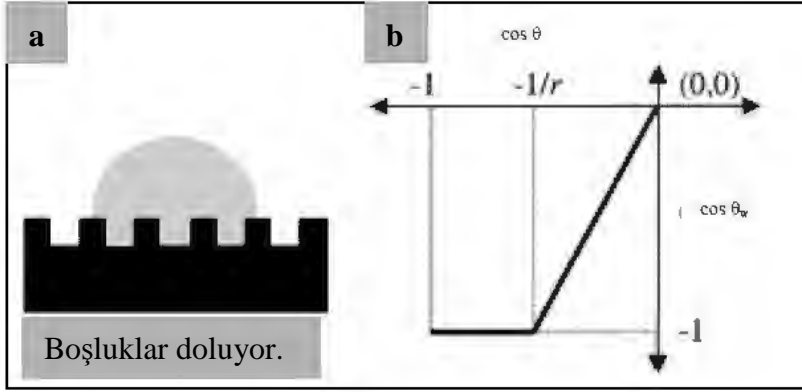
Yüzey pürüzlülüğünün temas açısı üzerine olan etkisi üzerinde yapılan çalışmalar ilk olarak Wenzel, Cassie ve Baxter tarafından yapılmıştır. Araştırmacılar pürüzlü yüzeylerin ortalama yüzey karakteristiklerini dikkate alarak farklı modeller geliştirmişlerdir.

3.2.1. Wenzel teorisi

Wenzel sıvının pürüzlü yüzeylerdeki girinti ve çıkıntıları tamamen doldurduğunu kabul ederek, damlanın üst yüzeyindeki (sıvı-gaz arayüzeyi) serbest sıvı alanının aynı miktarda artışının pürüzlü yüzeylerde düz yüzeylere oranla daha fazla alanda ıslanmaya neden olacağını belirtmiştir (Şekil 3.2). Bu nedenle ıslanan su itici yüzeydeki enerji kaybı pürüzlü yüzeylerde daha fazla olmaktadır. Wenzel'e göre net yüzey ile geometrik yüzey arasında bir farklılık olmalıdır. Bu fark pürüzlülük faktörü 'Rf' olarak tanımlanır ve gerçek yüzeyin geometrik yüzeye oranına eşittir ($Rf = \Delta A_{\text{gerçek}} / \Delta A_{\text{geometrik}}$). Bu oran daima 1'den büyüktür. Wenzel'in Young-Laplace eşitliğini pürüzlü yüzeylere uyarlayarak elde ettiği eşitlik aşağıda verilmektedir [17].

$$\cos\Theta_W = Rf \cos\Theta_Y \quad (\text{Wenzel Eşitliği}) \quad (3.1)$$

Eşitlikte Θ_Y düz yüzeyler için temas açısını ifade etmektedir.



Şekil 3.2. (a) Wenzel modeline göre pürüzlü yüzey üzerindeki damla: Damla yüzey üzerindeki tepecikler arasındaki boşlukları dolduruyor.(b) Wenzel modeline göre tahmin edilen temas açısının, Young temas açısı ile karşılaştırılması [14].

Şekil 3.2’de verilen grafikte Young temas açısı ve Wenzel eşitliğinden elde edilen görünen temas açısı görülmektedir. Pürüzlülük faktörü (R_f) 1’den büyük olduğundan, $\cos\Theta_Y < -1/R_f$ olması durumunda Wenzel temas açısı 180° ’dir. Wenzel’e göre görünen açı, $\cos\Theta_Y > \cos^{-1}(-1/R_f)$ olduğu tüm durumlar için 180° ’dir. Kısaca özetlenecek olursa, Wenzel’e göre pürüzlü yüzeyler katı-sıvı temas alanının artmasını sağlayarak temas açısını artırmaktadır, fakat $R_f > 1$ olduğundan, temas açısı hidrofobik yüzeylerde artış gösterecektir ($\Theta_w > 90^\circ$) [17].

3.2.2. Cassie-Baxter teorisi

Cassie ve Baxter yaklaşımında ise pürüzlü yüzey üzerinde sıvılar kompozit bir yüzey oluşturmaktadır. Şekil 3.3 (a)’da görüldüğü gibi sıvı yüzey üzerindeki tepeciklerin arasını doldurmamaktadır. Bu durumda sıvı-yüzey arayüzeyi; sıvı-katı arayüzeyi ve sıvı-gaz arayüzeyi olmak üzere iki fazdan oluşmaktadır. Birim yüzey alanına ait yüzey fraksiyonu ϕ_1 , temas açısı $\theta_{y,1}$ ve alan fraksiyonu ϕ_2 , temas açısı $\theta_{y,2}$ olmak üzere görünen temas açısı aşağıdaki eşitlikte verilmiştir.

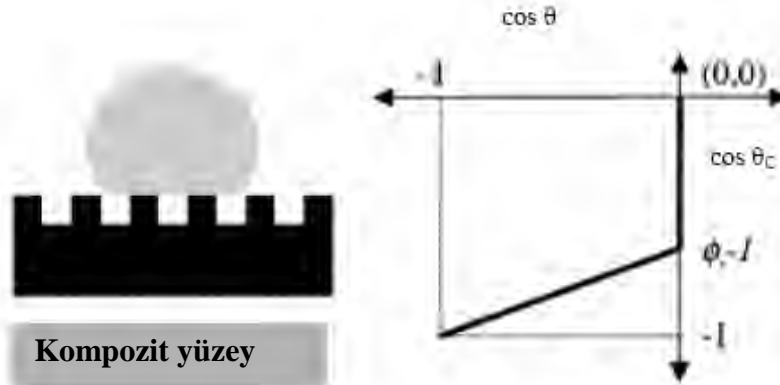
$$\cos \Theta_c = \phi_1 \cos \Theta_{y,1} + \phi_2 \cos \Theta_{y,2} \quad (3.2)$$

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

$$\cos \Theta_c = \phi_s \cos \Theta_y + (1-\phi_s) \cos 180^\circ = \phi_s \cos \Theta_y + \phi_s - 1 \quad (3.3)$$

şeklinde modifiye edilmiştir [18].

Şekil 3.3(b)'de benzer şekilde Cassie eşitliğinden bulunan temas açısının Young yasası temas açısına karşı grafiği görülmektedir. Grafik incelendiğinde Şekil 3.2(b)'den farklı olduğu dikkati çekmektedir. Cassie formülasyonuna göre, $\Theta_y=90^\circ$ ($\cos \Theta_y = 0$) olması durumunda görünen temas açısı keskin bir değişim göstermektedir. Young eşitliğine göre ise temas açısının 180° olduğu durumlarda görünen temas açısı yalnızca 180° olabilmektedir.



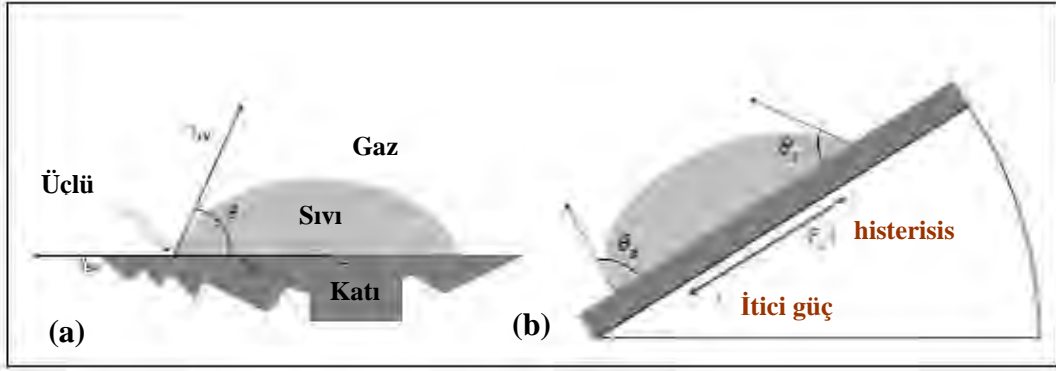
Şekil 3.3. (a) Cassie-Baxter modeline göre pürüzlü yüzey üzerindeki damla: Damla tepelikler üzerinde durmaktadır. (b) Cassie ve Young görünen temas açılarının karşılaştırılması [14].

3.3. Temas Açısı Histerisisi (CAH)

Temas açısı ile ilgili diğer bir karmaşık konu ise temas çizgisi boyunca farklı temas açılarının varolabilmesidir. Bu durum basit bir şekilde

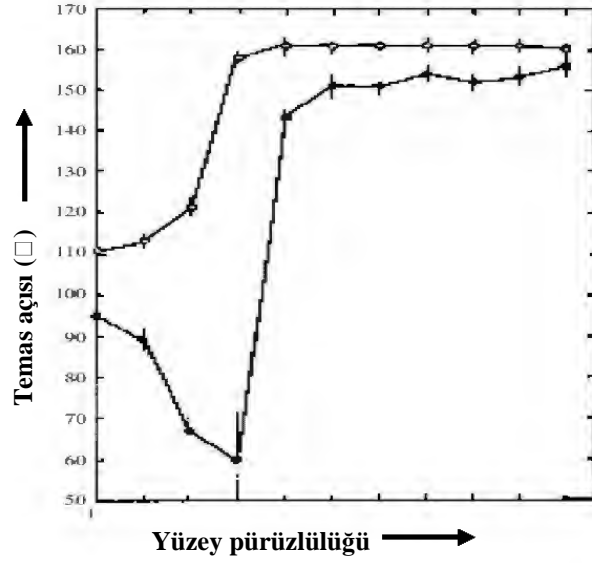
gözlemlenebilir. Tıpkı dikey cam yüzeylerinde yağmur damlalarının duruşu gibi sıvı damlası eğimli bir yüzey üzerinde hareketsiz kalabilir [19].

Eğimli bir yüzey üzerindeki damlanın arka kısmındaki açılı gerileme temas açısı (Θ_r) ve ön kısmındaki büyük açı ise ilerleme temas açısı (Θ_a), damlanın ağırlığını dengelemek için üretilen kapiler etkiyi sağlamaktadır [Şekil 3.4 (b)]. Açılar arasındaki fark, temas açısı histerisisi ($\Delta\Theta = \Theta_r - \Theta_a$) olarak adlandırılır ve yüzey özelliklerine bağlı olarak değişiklik gösterir. Örneğin, yüzeyin kimyasal heterojenliğinden dolayı ilerleme ve gerileme temas açıları Θ_1 ve Θ_2 olması durumunda yüzey üzerinde temas açısı bu iki değer arasında değişiklik gösterecektir. Yüzey pürüzlülüğündeki düzensizlik farklı bölgelerde farklı temas açılarına neden olacaktır.



Şekil. 3.4. (a) Young-Laplace eşitliği ile belirlenen katı yüzey üzerindeki damla temas açısı. (Tam ıslatma ($\Theta \rightarrow 0^\circ$), kısmi ıslatma ($0^\circ < \Theta < 180^\circ$) ve ıslatmama ($\Theta \rightarrow 180^\circ$)), (b) Gerçek durumda denge temas açısı ($\Theta_r < \Theta < \Theta_a$), F_s eğimli yüzeyde hareketi engelleyen kuvvet (F_s) [20].

Temas açısı histerisisinin ölçülebilmesi ile ilgili çalışmalar ilk olarak Johnson ve Dettre (1964) tarafından yapılmıştır. Şekil 3.5’de değişik pürüzlülüğe sahip mumsu yüzeylerde ilerleme ve gerileme temas açılarının pürüzlülüğe bağlı değişimi görülmektedir [21].

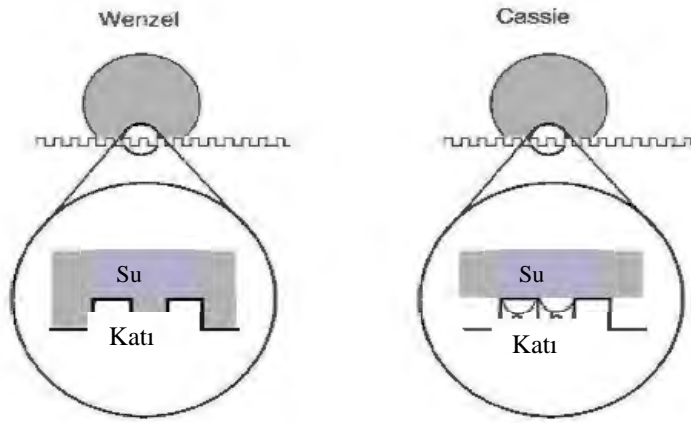


Şekil 3.5. Mumsu yüzeylerde yüzey pürüzlülüğüne bağlı olarak değişen ilerleme ve gerileme temas açıları (Johnson and Dettre) [21].

Temas açısı histerisisinde yüzey pürüzlülüğü en önemli faktördür. Yüzey pürüzlülüğü arttıkça temas açıları arasındaki değişim düşük olmasına rağmen temas açısı histerisisi ($\Delta\Theta$) artmaktadır.

3.4. Kompozit arayüzeyin kararlılığı

Cassie-Baxter rejiminde katı yüzey ile minimum temas sağlanırken, Wenzel rejiminde ise sıvı, katı yüzeyinin tamamını kaplamaktadır (Şekil 3.6). İslatma özelliğindeki bu farklılık özellikle temas açısı histerisisinin Cassie rejiminde Wenzel rejimine göre daha düşük olmasına neden olmakta, dolayısıyla kayma açısı düşük olan yüzeyde kendi kendini temizleme özelliği daha iyi olmaktadır. Bu nedenle süperhidrofobik yüzey elde edebilmek için yüzeyin ıslatma özelliğinin Cassie-Baxter modeline uygun şekilde olması gerekmektedir.



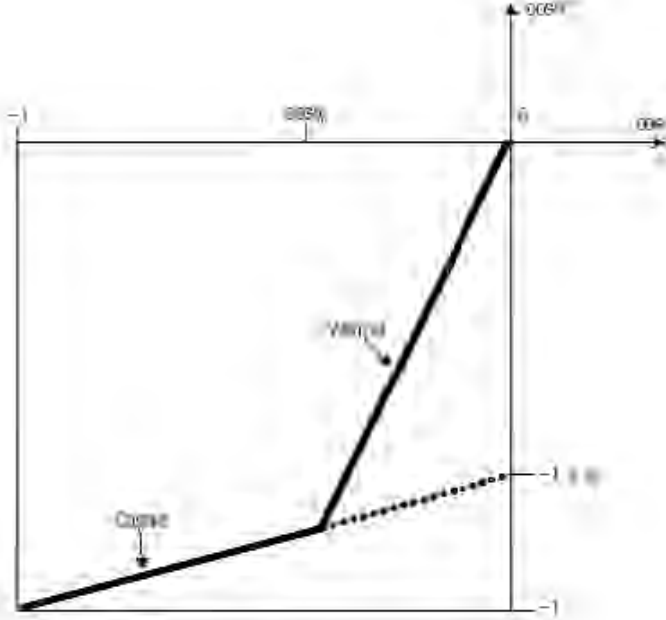
Şekil 3.6. Wenzel ve Cassie-Baxter ıslatma modellemesi.

Bu durumda akla gelebilecek diğer bir soru ise, pürüzlü yüzeyde homojen ıslatma denilen Wenzel modelinden heterojen ıslatma denilen Cassie-Baxter modeline geçiş hangi durumda oluşur ve bu durumun kararlılığı nedir? Bu konu ilk olarak Johnson ve Dettre tarafından sinüzoidal yüzeylerde simule edilmiştir. Sonuç olarak yüzey pürüzlülük faktörü artışı ile beraber temas açısı ve temas açısı histerisisinde artış görülürken, belirli bir limit değerden sonra ($\sim 1,7$) temas açısı artmaya devam etmekte, temas açısı histerisisi ise azalmaya başlamaktadır. Temas açısı histerisisindeki bu azalma katı-sıvı arayüzeyinde hava fraksiyonun artışına paralel olarak gerçekleşmekte ve etkin faktör olan hidrofobik Wenzel modundan Cassie-Baxter modeline geçişin gerçekleşmesinin mümkün olduğunu göstermektedir [22].

Süperhidrofobik yüzeylerin tasarımında Cassie-Baxter ve Wenzel modelleri kullanılarak görünen temas açıları hesaplanabilmektedir, fakat hangi formülasyonun hangi durumlarda kullanılacağı ile ilgili olarak kesin bir tanım yapılmadığından, süperhidrofobik yüzeylerde baskın olan mekanizmanın ne olduğu ile ilgili tartışmalar devam etmektedir [23-28].

Daha önce yapılan çalışmalar; Cassie-Baxter ve Wenzel hali dışında, yarı kararlı Cassie-Baxter halinin olduğunu göstermiştir. Bu yarı kararlılık halinin Wenzel ve Cassie-Baxter hali sınırındaki kritik bir temas açısı (Θ_c) değerinden sonra görüldüğü anlaşılmıştır (Şekil 3.7). Bunun temel nedeni ise pürüzlü yüzey ile su damlası altından kalan havadır. Eğer yüzey yarı kararlı bir durumda olursa

damla üzerindeki çok küçük bir kuvvet, hapsolmuş havanın su ile yer değiştirmesine neden olarak yarı kararlı Cassie-Baxter halinden Wenzel haline geçişi sağlamaktadır.



Şekil 3.7. Cassie-Baxter ve Wenzel rejimi (Kesikli çizgi yarı kararlı Cassie halini göstermektedir).

Hidrofobiklik derecesi ile kendi kendini temizleme özelliği arasındaki ilişki teorik ve endüstriyel anlamda oldukça önemlidir. Daha öncede belirtildiği gibi mikro pürüzlülüğe sahip yüzeylerde ıslanma rejiminin Cassie-Baxter halinden Wenzel haline geçişi ile birlikte su damlası yüzey üzerindeki girinti ve çıkıntıları doldurur. Bu nedenle damlanın yüzeyle yaptığı temas açısı histerisisi ve kayma açısı artar ve yüzeyin kendi kendini temizleme özelliği kaybolur, dolayısı ile yüzeyin yarı kararlı Cassie-baxter halinde olması istenmeyen bir durumdur. Yüzey üzerinde damla yüksek temas açısını yüksek basınçlarda dahi koruyabilmelidir.

Bu durum ilk olarak Bico ve arkadaşları tarafından belirtilmiştir [27]. Litografi tekniği ile elde ettikleri mikro pürüzlülüğe sahip yüzeylerde 170° temas açısı elde etmişlerdir. Damla üzerine uygulanan basınçla birlikte temas açısının yaklaşık 130° 'ye düştüğü görülmüştür. Wenzel rejimine göre pürüzlülük derecesi

$r=1$ ve $\Theta=118^\circ$ olmak üzere temas açısı değeri 128° ölçülmüştür. Yüzey üzerindeki iki farklı temas açısı yarı kararlı yüksek temas açısı oluşumuna neden olduğu, dolayısıyla düşük temas açısının termodinamik olarak daha kararlı olduğu sonucuna varmışlardır.

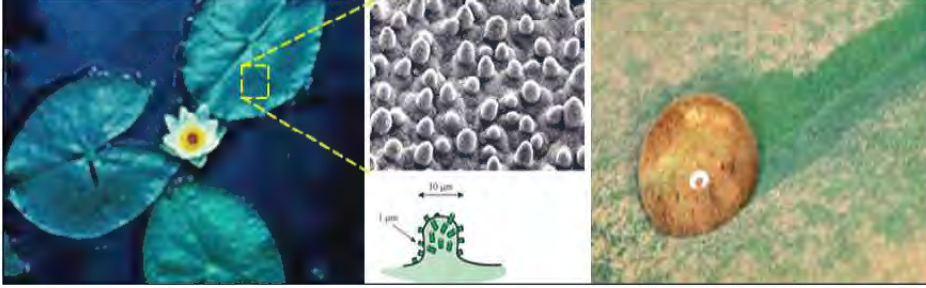
Daha sonra Lafuma ve Quere [24] tarafından yapılan çalışmalarda litografi tekniği ile elde edilmiş mikro pürüzlü ve aynı zamanda perfloroakrilat ile kaplanmış yüzeyler üzerinde bir dizi deneyler yapılmıştır. Yüzeylerde elde edilen temas açısı ve temas açısı histerisisi sırasıyla 164° ve 5° olarak ölçülmüştür. Yüzey üzerine bırakılan damla hacmi kontrollü olarak artırıldığında temas açısının yaklaşık 141° 'ye düşerken, temas açısı histerisisininin $100-105^\circ$ 'ye yükseldiği görülmüştür. Cassie halinden Wenzel haline geçiş, damla hacmindeki artışla birlikte gerçekleşmiştir. Başka bir deneyde ise su damlası aynı süperhidrofobik malzemeden oluşturulmuş iki levha arasına damlatılarak üsteki levhaya basınç uygulanmıştır. Uygulanan basınç Laplace eşitliği ile ölçülmüştür. 200 Pa basıncın üzerinde damlanın alt ve üst levhalar üzerinde eşit şekilde dağıldığı gözlenmiştir. 200 Pa altında ise damlanın yüzey üzerindeki girinti ve çıkıntılara dağılmadığı görülmüştür. Yapılan bu deneyler sonucunda süperhidrofobik yüzeylerin tasarımında Cassie rejiminden Wenzel rejimine geçişteki kritik temas açısının (Θ_c) olabildiğince düşük olması gerektiği belirtilmiştir. Süperhidrofobik özellik gösteren bitki yapılarında yüzey pürüzlülüğünde iki farklı dokunun olması ve hiyerarşik düzendeki pürüzlülüğün hidrofobikliğin yanısıra Cassie halinin kararlılığını arttırdığı belirtilmiştir [23-28].

Marmur [29] ise yaptığı çalışmalarda tıpkı lotus bitkisindeki gibi parabolik çıkıntılara sahip model bir yüzey geliştirerek, bu çıkıntıların dikliği ve birbirine olan uzaklığının süperhidrofobiklik üzerine etkisini incelemiştir. Sonuç olarak, Marmur teorik olarak çıkıntıların birbirine olan uzaklığının Cassie-Baxter temas açısını etkilemediğini, fakat bu çıkıntıları dikliğinin temas açısını biraz etkilediğini söylemiştir.

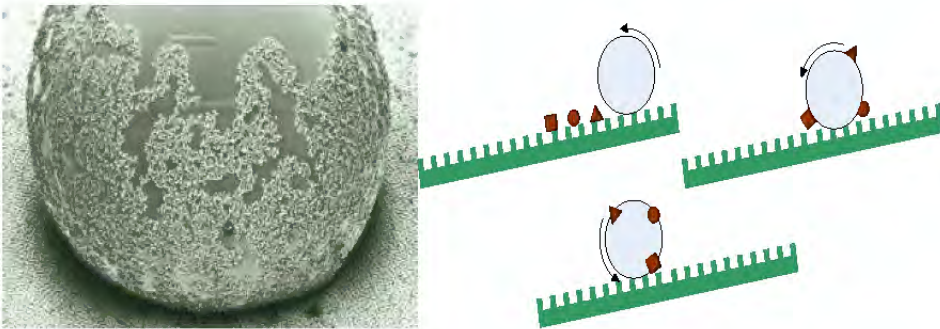
3.5. Akıllı Nanoyüzeyler

3.5.1. Nilüfer çiçeği (Lotus) etkisi

Doğadan süperhidrofobik yüzeylere verebileceğimiz en bilinen örneklerden biri nilüfer çiçeğidir (Şekil 3.8). Asya'daki çeşitli dinlerde lotus bitkisi saflığın sembolü olarak kabul edilmektedir. Bunun nedeni, lotus bitkilerinde bulunan kendi kendini temizleyebilme yeteneği olarak ifade edilmektedir (Lotus Etkisi). Yüzeyinde bulunan mikron ve nano seviyesindeki çukur ve tepelikli yapılar sayesinde bitkinin yaprakları kesinlikle ıslanmamakta ve su damlacıkları yaprağın toprağa doğru eğimli şekli sayesinde toprağa doğru kayarken üzerindeki çamuru, küçük böcekleri ve diğer kirlilikleri de beraberinde taşımaktadır. Bu özellik Şekil 3.9'deki diyagramda da basitçe gösterilmektedir [30].



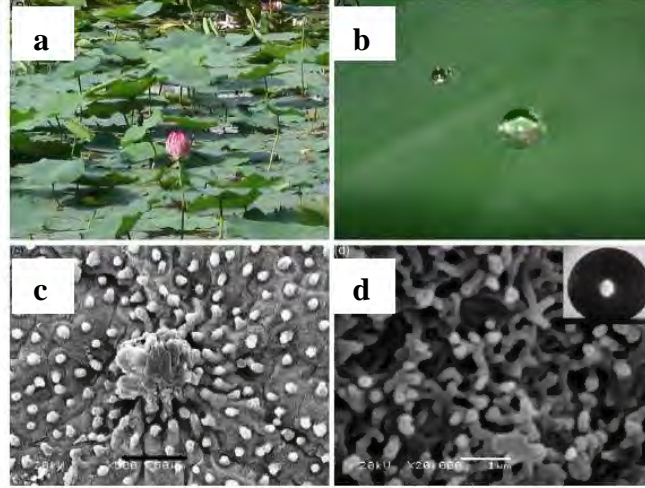
Şekil 3.8. Nilüfer çiçeğinin kendi kendini temizleyen yaprakları ve yapraklar üzerindeki nano ve mikro yapılar [2].



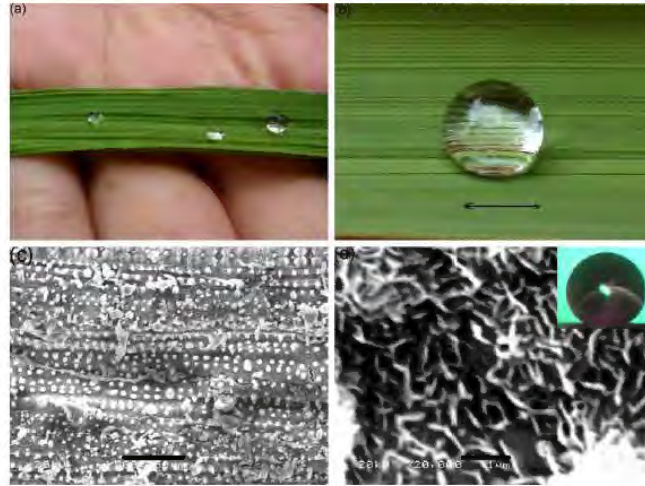
Şekil 3.9. Lotus bitkisi üzerinde su damlacıkları ile birlikte yuvarlanan tozlar [2].

Lotus etkisinin bulunması teknolojik açıdan önemli ölçüde ilgi çekmektedir. Bir çok araştırmanın sonucu göstermiştir ki doğa bu etkileyici özelliği yüzey enerjisinden ziyade özel bir yüzey topoğrafisi oluşturmak suretiyle gerçekleştirmektedir. Bu özel etkiyi yapay yüzeylere transfer ederek süperhidrofobik etki ve kendi kendini temizleyen yüzeyler elde edilebilir. Bu nedenle doğada bulunan bazı bitki yapraklarının yüzeylerinin temas açılarının ölçülmesi suretiyle süperhidrofobik özelliklerinin belirlenmesi ve taramalı elektron mikroskobu ile yüzey mikroyapısının incelenmesine yönelik olarak bir çok çalışma yapılmıştır. Doğadan taklit edilmek suretiyle elde edilen süperhidrofobik yüzeyler sadece su tutmaya ve buğulanmaya engel olması ile değil aynı zamanda yüzey kirliliğine engel olması açısından teknolojik bir öneme sahiptir. Bu tip bitki yüzeyleri üzerinde su damlaları kolay bir şekilde kayarak düşük histerisis göstermektedir.

Lotus bitkisi yapraklarının yüzey yapısı halen araştırılmaya devam edilmesine rağmen birkaç soru hala cevaplanamamıştır. Yapay süperhidrofobik yüzeylerin üretiminde mikro ve nano yapıların eldesi yeterli bir koşul mu? Süperhidrofobik özellik gösteren diğer bitkilerin yüzey mikroyapısı lotus bitkisi ile benzer mi? Lotus bitkisi yüzeyini kaplayan balmumu benzeri malzeme nedir? Guo ve Liu et al. doğada bulunan ve süperhidrofobik özellik gösteren farklı bitki yapraklarının mikroyapılarını inceleyerek bu sorulara cevap aramışlardır. Çalışmalar süperhidrofobik özellik gösteren bitki yaprakları yüzeylerinin temel olarak iki farklı yapıda olduğunu göstermiştir. Bir tanesi iki kısımdan meydana gelen mikro ve nano yapı (ikili yapı), diğeri ise mikro çizgisel yapıdır (birimsel yapı) [31]. Şekil 3.10'da ikili yapıya örnek olarak gösterilebilecek lotus bitkisi yaprakları ile yüksek ve düşük büyütmelede taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri verilmektedir. Açıkça görülmektedir ki, lotus bitki yaprakları üzeri 70-100 nm arasında değişen tane boyutlarında balmumu benzeri hidrofobik bir malzeme ile kaplanmış 3-10 µm arasında değişen boyutlarda girinti ve çıkıntılardan oluşmaktadır. Ayrıca yüzeyi kaplayan balmumu kıvamındaki kristaller yüzey pürüzlülüğünü artırarak su itici bir tabaka oluşturmaktadır.



Şekil 3.10. Lotus bitkisinin su üzerindeki fotoğrafları ve yüzey mikroyapısı (a), Bitki üzerindeki su damlası (b), farklı büyütmelerde SEM görüntüsü (c,d), üzerinde yaklaşık 161° olan temas açısı, (c ve d) üzerindeki görüntülerin ölçeği sırasıyla 50 ve $1 \mu\text{m}$ 'dir [31].



Şekil 3.11. (a) Pirinç bitkisinin su üzerindeki fotoğrafı ve yüzey mikroyapısı, (b) Bitki üzerindeki su damlası, (c,d) Farklı büyütmelerde SEM görüntüsü, (d) Üzerinde yaklaşık 161° olan temas açısı, (c ve d) üzerindeki görüntülerin ölçeği sırasıyla 50 ve $1 \mu\text{m}$ 'dir [31].

Şekil 3.11'de ise pirinç bitkisine ait mikro ve nanoyapılı pürüzlülük görülmektedir.

3.5.2. Namib çölü böceği

Afrika'nın güneyindeki Namib çölünde yaşayan, kanatları yumrularla kaplı küçük çöl böceği *Stenocara*, toprağın bir damla suya hasret olduğu aşırı sıcak zamanlarda hayatını nasıl devam ettiriyor? Atlantik okyanusu kıyısındaki Namib çölü dünyanın en az yağmur alan bölgelerinden birisi olarak bilinir. Az yağın yağmur da yüksek sıcaklıktan dolayı hemen buharlaşarak havaya karışır Namib çölündeki tek nem kaynağı sabahın erken saatlerinde Atlantik üzerinden esen rüzgardır. Çöl böceği, sabahın erken saatlerinde bir kum tepesi üzerinde kanatları rüzgara 45 derece açıyla bakacak şekilde durur ve nemli rüzgarın esmesini bekler. Rüzgarın içindeki normalden daha küçük su damlacıkları, *Stenocara*'nın kanatlarındaki yumruların üzerinde toplanmaya başlar. Biriken su damlacıkları belirli bir büyüklüğe ulaştıkça yerçekiminin etkisiyle aşağı doğru hızla yuvarlanıp çok kısa süre içerisinde böceğin ağzına düşerler. Böylece böcek taze sabah suyunu içmiş olur. Çöl böceğinin hayatta kalmasını sağlayan kanatları üzerindeki mikro ve nanoyapılar, bilim insanlarını hayretler içerisinde bırakmaktadır. *Stenocara*'nın sahip olduğu akıllı yüzeylerin varlığı uzun yıllardır bilinmekle birlikte, ilk olarak İngiliz bilim insanları Andrew Parker ve Chris Lawrence tarafından 2001 yılında dünyaca ünlü *Nature* dergisinde yayımlanarak, gizem açığa çıkarılmıştır. Böceğin kanatları, işlevsel yapıyı barındırmaktadır (Şekil 3.12). Kanatları kaplayan yumruların üzerinde 0,5 mm çapındaki krateri andıran çukurcuklar bulunmaktadır. Suyu sevmeyen süperhidrofobik özelliğe sahip yumrular, kanat üzerinde 0,5-1,5 mm aralıklarla dizilmiş ve üzerlerindeki çukurcuklar ise suyu seven hidrofilik özelliğe sahiptir [7].



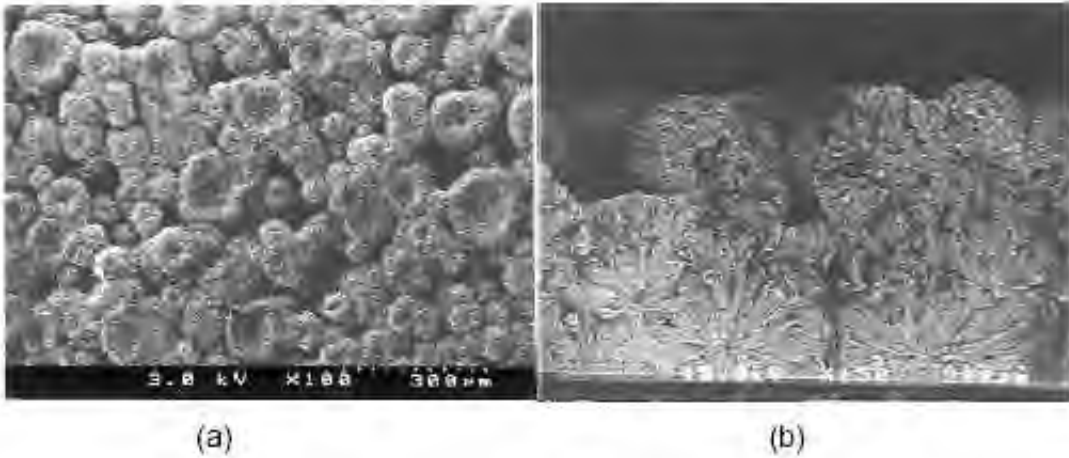
Şekil 3.12. Çöl böceğinin sırtındaki su toplama mekanizmasının örneklenmesi

3.6. Yüzey Pürüzlülüğünün Süperhidrofobik Özellik Üzerine Olan Etkisi

Yüzey pürüzlülüğünü oluşturan yapılar, düzenli ve düzensiz olarak ayrılır. Onda [31] düzensiz pürüzlü yüzeylerde yaptığı çalışmalar Wenzel modelini kanıtlarken, Bico'nun [27] düzenli pürüzlü yüzeylerde yaptığı çalışmalar Cassie-Baxter modelini kanıtlamaktadır [14]. Patankar tarafından yapılan son çalışmalar, hangi koşullarda hangi modelin uygulanabileceği konusunu tartışmaktadır.

3.6.1. Düzensiz pürüzlü yüzeylerde temas açısı

Onda [31] oluşturduğu düzgün bir alkilketen dimer (AKD) yüzey ve fraktal bir AKD yüzey ile, çeşitli derişimlerde 1,4-diokzan çözeltilerini kullanarak elde ettiği yüzeylerde temas açılarını ölçmüş ve Wenzel ile uyumluluğunu araştırmıştır (Şekil 3.13).

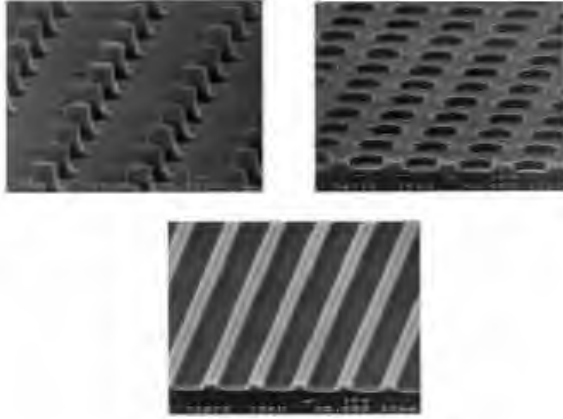


Şekil 3.13. AKD yüzeyinin (a)üstten (b)yandan TEM görünüşü[31].

Deneyisel çalışmada yüzey üzerine konulan damlanın denge durumuna gelebilmesi için yüzey titreştirilmiştir. Fraktal AKD yüzey üzerinde yaklaşık 174° temas açısı elde edilmiştir. Fakat düz AKD yüzey üzerinde temas açısı yalnızca 109° 'ye ulaşmıştır.

3.6.2. Düzenli pürüzlü yüzeylerde temas açısı

Bico [27] yaptığı çalışmada, yüzeyler üzerindeki çizgili, oyuklu ve sivri uçlu bazı yapıların süperhidrofobiklik üzerine etkisini incelemiştir. Bu yapıların taramalı elektron mikroskobu (TEM) görüntüleri Şekil 3.14’de verilmektedir.



Şekil 3.14. Farklı yüzey dokularının temas açısı üzerine etkisini belirlemek amacıyla dizayn edilmiş yüzey yapıları [27].

Şekil 3.14’de verilen yüzeyler üzerinde yapılan temas açıları ölçümleri, Cassie-Baxter eşitliğine uygun olarak hesaplanan teorik temas açısı değerleriyle karşılaştırılmıştır. Sonuçlar Çizege 3.1’de verilmektedir. Oyuk ve çizgisel yapılar için elde edilen değerlere oldukça yakındır. Sivri uçlarda elde edilen büyük temas açıları, ve küresel duran su damlaları, geri temas açısının büyüklüğünde doğrulamaktadır. Oyuk yapılar süperhidrofobik olarak nitelendirilemez. Cassie-Baxter eşitliğine göre temas açısının oldukça küçük olması, katının sahip olduğu alanın büyüklüğüne işarettir. İleri ve geri temas açıları arasındaki farkın büyük olması da aynı sebeptendir. Bu, oyuk yüzeylerin derin olmamasından kaynaklanmakta ve bu durum Cassie-Baxter eşitliği ile de doğrulanmaktadır.

Çizelge 3.1. Θ_a ve Θ_r ilerleme ve gerileme temas açıları ile Θ_c temas açısının katı temas oranına (φ_s) bağlı olarak değişimi [27].

Model	φ_s	Θ_a	Θ_r	Θ_c
Düzgün	1	118	110	-
Oyuklar	0.64	138	75	131
Dikey çizgiler	0,25	165	132	151
Paralel çizgiler	0.25	143	125	151
Sivri uçlar	0.05	170	155	167

Çizgisel yapıların etkisi iki yönlü incelenebilir. İlki çizgilere paralel olanlar ve diğeri ise çizgilere dikey olanların etkisidir. Çizelge 3.1’de görüldüğü gibi ıslatmanın yönü temas açıları ve histerisisi büyük ölçüde etkilemektedir. Cassie-Baxter modelinin doğruluğuna ilişkin denemelerden biri de Quere tarafından yapılmıştır [2]. Bu çalışmada, bir damla, ultrafobik bir yüzeye fırlatıldığı zaman elastik davranış göstermiştir. Diğer bir deyişle damlanın yüzeye çarpma hızı ve tepki hızı eşit olmaktadır (Şekil 3.15) [2].



Şekil 3.15. Quere'nin yaptığı denemelerde, milimetrik büyüklükteki damla süperhidrofobik yüzeye 30 cm/s hızla çarpıyor ve geri dönüyor [2].

Mikro akışkan sistemlerin gelişmesi ile ortaya çıkan sıvı katı arayüzeyini oluşturan kanallar yüzeydeki damlanın akış direncini büyük ölçüde etkilemektedir [32]. Yüzeyin sürtünmesi, yüzeyin pürüzlülüğü ile ancak azaltılabilir. Mikrometre

ve nanometre ölçekli pürüzlülüğün damlanın akış direncini azalttığı ve dolayısıyla temas açısının 175° ye ulaştığını göstermiştir [33].

3.7. Süperhidrofobik Yüzeylerin Sentezlenmesi

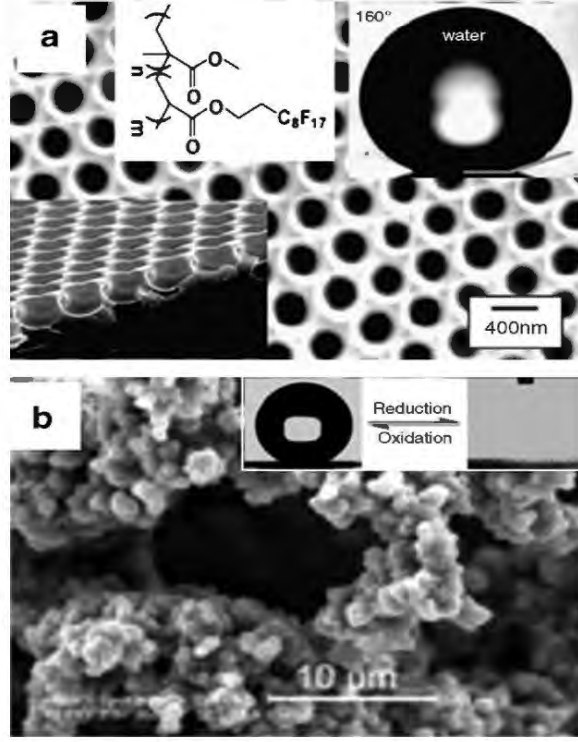
Süperhidrofobik özellik gösteren lotus bitkisinin suyla temas açısı 160° den büyük olup çoğunlukla yüzeyindeki $-\text{CH}_2-$ gruplarından oluşan parafinik balmumu kristallerinin kayma açısı sıfırdır. Görüldüğü gibi doğa, yüzey enerjisi düşük $-\text{CH}_3-$ grupları ya da florokarbonlara ihtiyaç duymamaktadır. Basit bir ifadeyle ıslatmama özelliğine sahip yüzey elde edilebilmesi için çok düşük yüzey enerjisi gerekliliğinden ziyade mikro ve nano ölçekli yüzey morfolojisi kontrolü anahtar rolü oynamaktadır [3].

Süperhidrofobik yüzey elde etmek için kullanılabilecek teknolojiler ikiye ayrılabilir. Birincisi yüzey enerjisi düşük olan bir malzemenin yüzeyini pürüzlü hale getirmek, ikincisi ise pürüzlü olan bir yüzeyi yüzey enerjisi düşük olan bir malzeme ile modifiye etmektir [3].

3.7.1. Basit plastikten süperhidrofobik yüzey eldesi

Florokarbonlar : Flor içeren polimerler yüzey enerjilerinin düşük olması bakımından ilgi çekici malzemelerdir. Bu tür polimerlerde yüzeyin birtakım yöntemlerle pürüzlü hale getirilmesi ile doğrudan süperhidrofobik etki yaratılabilir. Örneğin Zhang ve arkadaşları [34], yaptığı çalışmalarda bilinen teflon poli (tetrafloroetilen) fimlerin yüzeylerinde girinti ve çıkıntılar oluşturmak suretiyle basit ve etkili bir yöntem geliştirmişlerdir. Yüzeyde oluşturulan büyük oranda boşluk içeren lifli yapıda kristallerin süperhidrofobik özelliği sağladığı belirlenmiştir. Shiu ve arkadaşlarının [35] yaptığı çalışmalarda oksijen plazma tekniği ile teflon malzemesi yüzeyinin pürüzlü hale getirerek suyla temas açısı 168° olan yüzey elde edilmiştir. Florin esaslı malzemeler sınırlı çözünürlüğünden dolayı farklı malzemeler ile karıştırılarak kullanılırlar ve bu şekilde yüzeyi pürüzlü hale getirmek kolaylaşır. Yabu ve Shimomura [36] ise yaptıkları çalışmalarda florin esaslı blok polimer çözeltisinden döküm yöntemiyle gözenekli

yapıda süperhidrofobik membranlar elde etmişlerdir (Şekil 3.16). Üretilen membranlar küçük gözenek boyutundan dolayı aynı zaman geçirgen olup iki defa da pürüzlendirilerek iletken polipirol (PPy) filmlerden elektropolimerizasyon ve kimyasal polimerizasyon yöntemi ile elde edilmiştir [36].

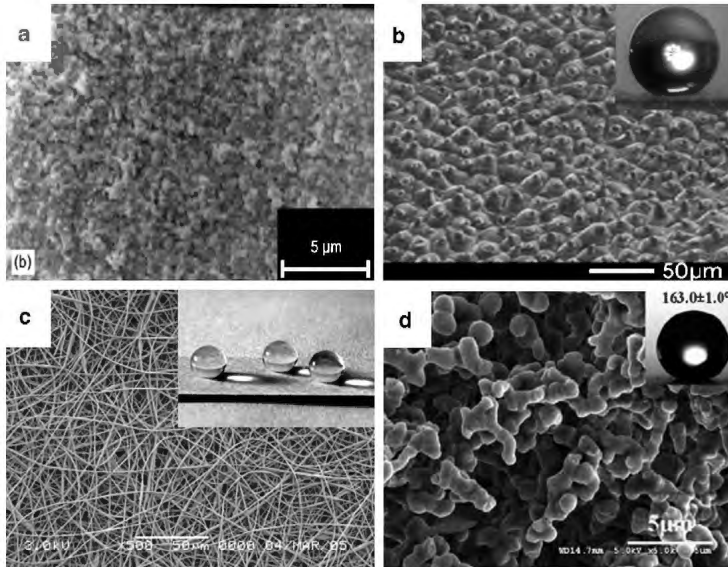


Şekil 3.16. Florin esaslı malzemelerde yüzey pürüzlülüğü sağlanarak elde edilen süperhidrofobik yüzeylerin SEM görüntüsü: (a) Polimer çözeltisinden döküm yöntemi ile elde edilen petek yapısında film, (b) Elektropolimerizasyon ve kimyasal polimerizasyon yöntemi ile elde edilmiş PPy gözenekli filmler [36].

Silikonlar : Yüzey enerjisi düşük diğer bir malzeme ise polidimetilsilokzandır (PDMS). Yüksek bozunma ve hidrofobik özelliğinden dolayı PDMS polimeri de farklı yöntemler kullanılarak süperhidrofobik yüzey eldesinde kullanılmıştır [37-39]. Örneğin Khorasani ve ark. [37] PDMS yüzeylerinde CO₂ pulslu lazer hızlandırıcı kaynağı kullanarak pürüzlülük sağlamıştır. PDMS düzenli ve gözenekli yapısı sayesinde temas açısı 175°'ye ulaşan süperhidrofobik yüzeyler elde edilebilmiştir (Şekil 3.17a). Benzer şekilde Jin ve ark. lazer ile dağlama yöntemini kullanarak; mikron, sub-mikron ve

nanokompozit yapıdaki PMDS elastomerleri yüzeylerine işlem yapmış ve temas açısı 160° 'nin üzerinde ve kayma açısı 5° olan süperhidrofobik yüzeyler elde etmiştir[38]. Sun ve ark. [39] nanodöküm yöntemi ile lotus yapraklarını kalıp olarak kullanarak PMDS polimerinden birebir lotus bitkisi yapısında süperhidrofobik yüzey geliştirmiştir [Şekil 2.17(b)].

Yüzey enerjisi düşük PDMS esaslı diğer bir polimer ise poly(stiren-b-dimetilsilokzan) (PS-PDMS) blok co-polimeridir. Ma ve ark. [40] PS homopolimeri ile karıştırılan PS-PDMS blok co-polimeri ile elektrospin yöntemini kullanarak süperhidrofobik membranlar elde etmişlerdir (Şekil 2.17c). Zhao ve ark. [41] ise yaptığı çalışmalarda PS-PDMS çözeltisinden nemli ortamda döküm yaparak ve yüzey zenginleştirmesi ile süperhidrofobik yüzey elde etmiştir.



Şekil 3.17. Silikon esaslı malzemelerde yüzey pürüzlülüğü yaratılarak elde edilen süperhidrofobik yüzeylerin SEM görüntüsü: (a) CO₂ uyarıcı laser ile işlem görmüş PDMS yüzeyi, (b) Nanodöküm yöntemi ile elde edilen lotus yapısında PDMS yüzeyi, (c) PS-PDMS süperhidrofobik membran, (d) PS-PDMS çözeltisinden döküm yöntemi ile elde edilen yüzey.

Erbil ve arkadaşları [42] tarafından yapılan çalışmada ise polipropilen (basit bir polimer), uygun bir çözücü ve sıcaklık ortamında yüzey pürüzlülüğü kontrol edilerek çok daha basit ve ucuz bir yöntemle süperhidrofobik yüzey

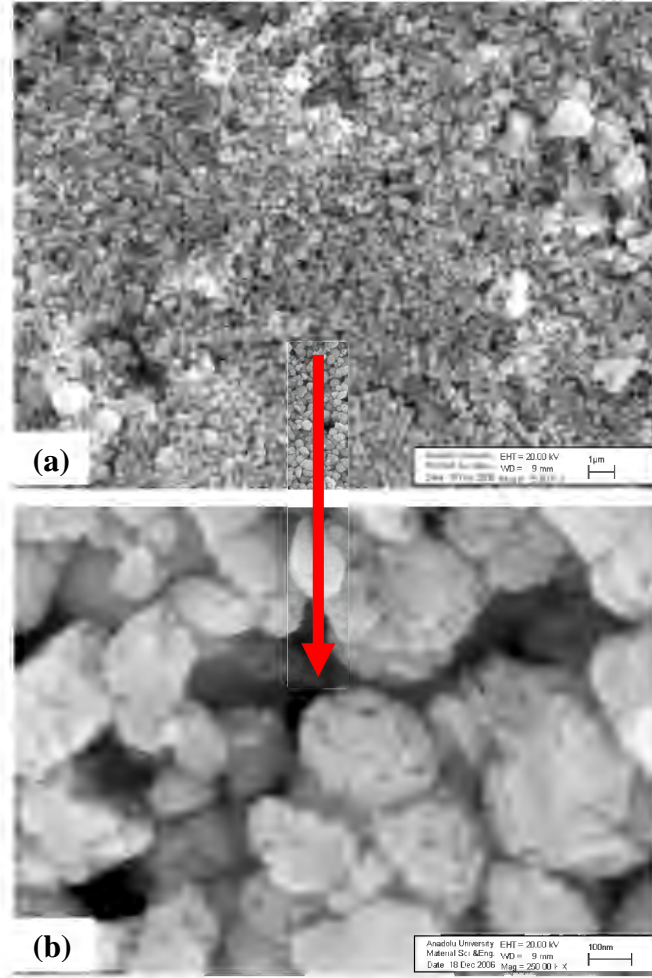
kaplaması yapılmıştır. Elde edilen jelimsi poroz yapıdaki kaplamanın 160° temas açısı gösterdiği belirlenmiştir. Bu yöntem, çözücü ortamında çözünme eğilimi göstermeyen tüm yüzeyler için uygulanabilir.

Ticari olarak eldesi mümkün olan izotaktik polipropilen (i-PP) hidrofobik polimerinin erime noktası $186-192^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında değişmekte olup, proses parametrelerine bağlı olarak farklı morfolojiler göstermektedir. Çalışmada iki ince cam levha arasına yerleştirilen i-PP polimeri 200°C 'de eritilerek, 100°C 'de kristalizasyonu sağlandıktan sonra cam levhanın biri kaldırılarak pürüzsüz kaplanmış bir yüzey elde edilmiştir. Yüzey pürüzlülüğü atomik kuvvet mikroskopunda incelendiğinde 10 nm boyutunda (rms) root mean square pürüzlülüğe sahip olduğu görülmüştür. Su damlasının yüzeyde sahip olduğu temas açısı 104° olarak bulunmuştur. Eritme yöntemi ile elde edilen filmler ile çözelti döküm yöntemi ile elde edilen filmlerin temas açılarını karşılaştırmak amacıyla 130°C 'de piksilen çözeltisinden buharlaştırma yapmak suretiyle i-PP filmler elde edilmiştir [42].

3.7.2. ZnO ile modifiye edilmiş yüzeyler

Çinko oksit piezoelektrik, pyroelektrik, yarı iletken ve optik özellikleri birarda gösterebilen nadir malzemelerden biridir. Bu nedenle özellikle nanoboyutlu ZnO yapıları fotonik, optik ve elektronik uygulamalarda fark edilebilir performansları ile geniş bir ilgi alanına sahiptir. Boyut ve şekil etkisinin anlaşılabilmesi ZnO malzemesinden elde edilen performansın geliştirilmesi ve yeni uygulama alanlarının keşfi açısından büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle bir çok araştırmacı ZnO tozların farklı amaçlarla kullanımına olanak sağlayacak toz üretim yöntemleri geliştirmişlerdir.

M. Ozan Özer [43]'in “Şekil ve boyut kontrollü çinko oksit tozunun solvotermal yöntemle sentezlenmesi” başlıklı tez çalışmasında solvotermal sentez yöntemiyle gliserol ve metanol gibi farklı organik çözücüler ile farklı özelliklere sahip ZnO tozu sentezlenmiştir[43]. Metanol sisteminde boyutu 30-60 nm arasında değişen küresel kristalin taneler elde edilmiştir (Şekil 3.18).

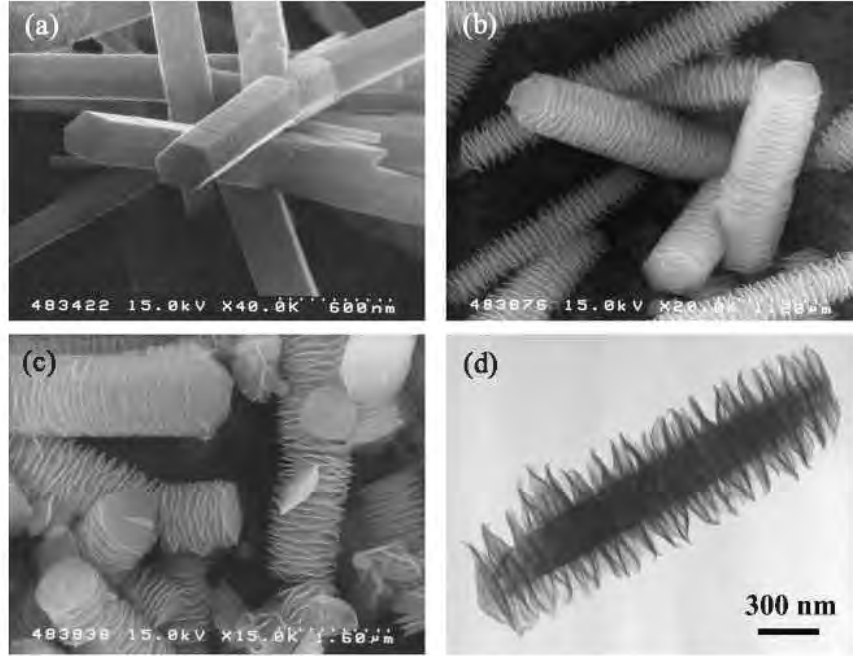


Şekil 3.18. Metanol içerisinde solvotermal yöntem ile üretilen tozun; (a) genel mikroyapısı, (b) tek tane görüntüsü[43].

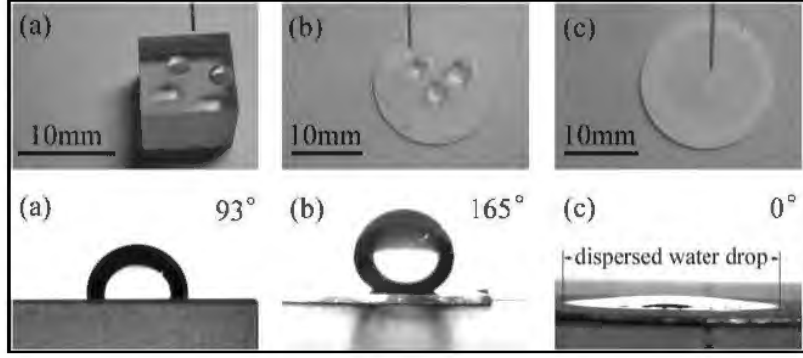
Mikroyapı incelendiğinde sentezlenen tozun 0,3-1 μm tane boyut aralığında ve küresel şekilde olduğu gözlenmektedir. Küresel tanelere yüksek büyütmedeki SEM görüntüsünde ise bu tanelerin 30-60 nm boyutunda küçük tepeliklerden oluştuğu görülmektedir. Burada lotus bitkisindeki morfolojiye benzer bir yapı dikkati çekmektedir. Çinko oksit tane oluşum mekanizmasının incelenmesine yönelik olan tezde, küresel ZnO tozunun kaplandığı yüzeyin özelliklerini değiştirdiği gözlenmiştir. Normalde hidrofilik özellik gösteren cam yüzey, üretilen ZnO ile kaplandığında hidrofobik özellik göstermiştir. Cam yüzey üzerine kaplanan küresel tozlar yüzeyde lotus etkisi yaratarak fiziksel bir hidrofobik yüzey oluşumuna neden olmuştur. Küresel tozun, yüzeyi hidrofobik

yapması sonucu elde edilen fiziksel kendi kendini temizleme özelliği, ZnO'nun fotokatalitik özelliği ile birleştirilerek çok daha etkin bir yüzey temizliği sağlanabilir [43].

Farklı toz sentezleme yöntemleri kullanılarak nano boyutta farklı morfolojide ZnO tozlarının üretilmesi mümkündür [44]. Yin ve Sato [45] tarafından yapılan çalışmada hem süperhidrofobik hem de süperhidrofilik özellik gösterebilen süperyapılı ZnO filmler elde edilmiştir. Çözelti bazlı kimyasal sentez yönteminin kullanıldığı çalışmada nano boyutta çubuk, vida ve disk şeklinde ZnO yapıları geliştirilmiştir (Şekil 3.19). Şekil 3.20'de üretilen tozların morfolojileri ve morfolojiye bağlı değişen temas açıları görülmektedir.

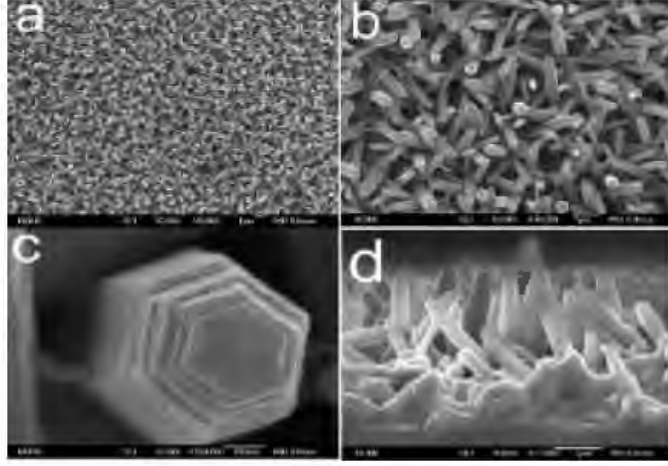


Şekil 3.19. Cam altlık üzerinde Zn^{+2} +HMT çözeltisinden $95^{\circ}C$ 'de (a) 3 saat, (b)76 saat, (c) 171 saat bekletilmesi sonucunda elde edilen ZnO tozlarının SEM görüntüsü (d) TEM görüntüsü.

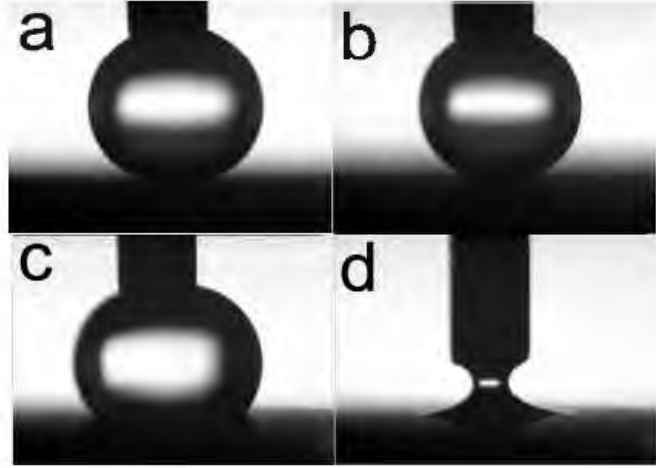


Şekil 3.20. Farklı ZnO yüzeylerde temas açısı. (a) ZnO tek kristali (001) yüzeyi, (b) nano çubuksu yapıdaki süperhidrofobik ZnO film, (c) nano vida yapıdaki süperhidrofilik ZnO yüzeyi.

Yapılan diğer bir çalışmada ise kimyasal bir yolla sentezlenen çinko oksit tozlarının yüzeylere uygulanması ve yüzey enerjisi düşük organik bileşik ile kaplanması ile süperhidrofobik yüzeyler elde edilmiştir. 0,01 mol $Zn(NO_3)_2$; 0,02 mol NH_4Cl , 0,01 mol üre ve 5 ml %25'lik NH_3 içeren 100ml sulu çözelti içerisine cam levhalar daldırılarak, $90^\circ C$ sıcaklıkta 1 saat bekletilmek suretiyle kaplanmışlardır. Saf su ile yıkanarak oda sıcaklığında kurutulan cam levhaların yüzeyinde oluşan ZnO tozları taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Şekil 3.21'de ZnO değişik büyütmelerde ZnO morfolojisi, Şekil 3.22'de ise yüzey üzerindeki damlanın şekli görülmektedir [46].



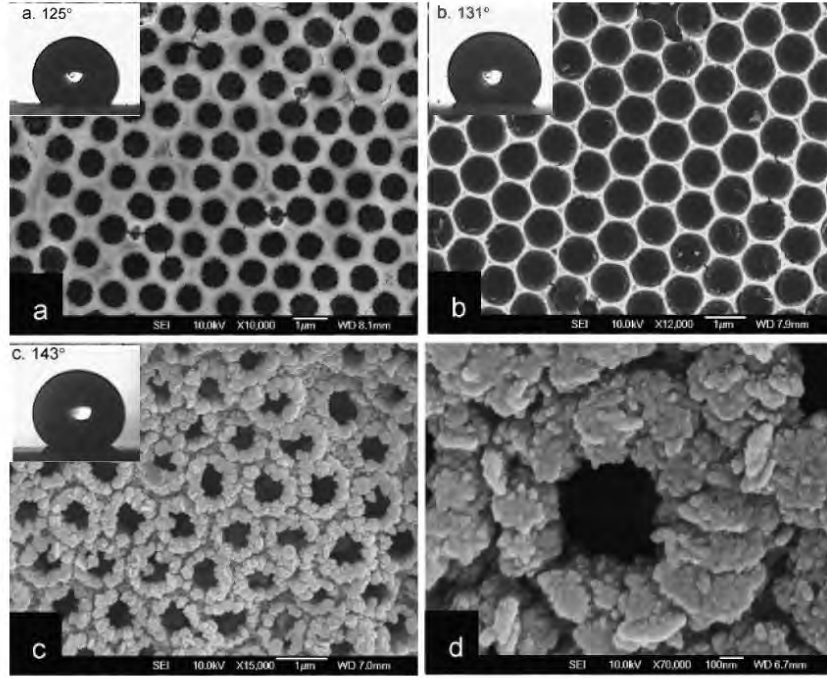
Şekil 3.21. Sentezlenen ZnO mikroyapısının FESEM görüntüsü : (a) düşük büyütmede, (b) yüksek büyütme, (c) Hegzagonal tek ZnO nano çubuk, (d) kesit alanı görüntüsü [46].



Şekil 3.22. ZnO mikroyapıları üzerinde su damlası görüntüsü: (a) ileri (b) geri temas açısı (C18 kodlu asit ile modifiye edilmiş yüzeyler), (c) ileri, (d) geri temas açısı (C8 ile modifiye edilmiş yüzeyler).

SEM görüntüleri incelendiğinde altlık üzerinde yoğun ve düzenli bir şekilde kaplanmış, nano boyutta ZnO çubuk şekilli yapılar dikkati çekmektedir. Yüzey kesitten incelendiğinde, boyutları 400-600 nm aralığında değişen hegzagonal ZnO nano çubukların altlık malzemeye dikey yönde gelişme göstermiş olduğu ve uzunluklarının 3-4 μm olduğu belirlenmiştir [46].

Büyük ölçekli iki boyutlu ZnO düzenli por dizilimi sağlanan filmler koloidal tek tabaka çözelti daldırma yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Elde edilen farklı morfolojideki yüzeylerin ıslatma açıları belirlenmiştir [47]. Yüksek konsantrasyonun yüzey pürüzlülüğünü arttırdığı tespit edilmiştir. Başlangıç konsantrasyonu 0,3 M'dan 1 M'a çıkartıldığında film yüzeyindeki temas açısının 125°'den 143°'ye yükseldiği ve hidrofobik özelliğin konsantrasyonla kontrol edilebildiği görülmüştür. Floro oksilen ile yapılan yüzey modifikasyonu ile düzenli por dizilimine sahip yüzeyler başlangıç konsantrasyonuna bağlı olarak temas açısı 152° ile 165° arasında değişen süperhidrofobik özellik gösteren yüzeyler elde edilmiştir. Polistiren küreleri çözeltisi (1000 nm partikül çapı) (%2,5 su içinde) spin kaplama cihazı ile geniş ölçekli tek tabakalı koloidal kristaller(>1 cm çapında) cam altlıklar üzerine kaplanmıştır. İki boyutlu çinko oksit düzenli por dizilimleri ise çözelti daldırma yöntemi ile üretilmiştir. Farklı konsantrasyonlarda (0,3; 0,5 ve 1 M) çinko asetat sulu çözeltisi çinko asetat dehidratın saf suda çözünmesi sonucu elde edilmiştir. Hazırlanan çözelti pipet yardımı ile (10 µl) koloidal tek tabakalı yapının üzerine damlatılarak, polistiren kürecikleri arasındaki boşluklara girmesi sağlanmıştır. Hazırlanan numune 100°C'de etüvde 1 saat kurutulduktan sonra lateks küreciklerin yanarak yapıdan uzaklaşmış ve çinko asetatın çinko oksite dönüşmesi için 400°C'de 2 saat olmak üzere ısı işlem uygulanmıştır. Hazırlanan yüzeylere florooksilen ile yüzey modifikasyonu yapılmıştır (Şekil 3.23) [47].

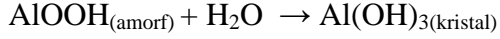
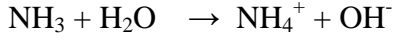
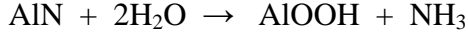


Şekil 3.23. Çinko asetat çözeltisi konsantrasyonuna bağlı olarak değişen düzenli por dizilimine sahip yüzeylerin SEM görüntüsü ve morfolojiye bağlı ıslatma açıları: (a) 0,3 M, (b) 0,5 M, (c) 1M, (d) yüksek büyütmede (c) [47].

3.7.3. Süperhidrofobik boehmit filmler

Alüminyum nitrat yüksek ısı iletkenlik ve düşük termal genişlemeye sahip olması nedeniyle birçok endüstriyel uygulama alanına sahip ilginç bir malzemedir. Ayrıca SiAlON ve benzeri malzemelerin üretiminde çöktürücü malzeme olarak kullanılmaktadır. Alüminyum nitrür sulu ortamda yüksek reaktiviteye sahip olduğundan üretim sürecinde problem yaratmaktadır. Bu nedenle sulu sistemlerde AlN ile çalışıldığında organik dağıtıcı sıvılar ya da yüzeyi işlem görmüş AlN kullanılmaktadır [48-50]. Bununla birlikte Kosmac ve arkadaşları [50] alüminyum nitrürün bir çok üretim sürecinde istenmeyen bu özelliğini kompleks şekilli seramiklerin üretiminde bir avantaj olarak kullanmışlardır. Yeni bir şekillendirme yöntemi olan hidrotermal yöntemle katılaştırmanın (HAS) kullanıldığı bu proseste AlN tozu çöktürücü malzeme olarak seramik süspansiyonlarına düşük miktarlarda ilave edilmektedir.

AlN tozunun oda sıcaklığında su ile hidrolizindeki reaksiyon basamakları ve reaksiyon ürünleri aşağıda görülmektedir [51].



AlN tozunun su ile hidrolizinde ilk olarak oluşan amorf alüminyum hidroksit (pseu doboehmite, AlOOH) ilerleyen reaksiyon basamaklarında tekrar kristallenerek bayerite ($\text{Al}(\text{OH})_3$) dönüşmektedir [52]. AlN hidroliz reaksiyonunun kinetiği Levenspiel tarafından reaksiyona girmeyen boşluk “unreacted core” modeli kullanılarak tanımlanmış ve oluşan ürün tabakası/ reaksiyona girmeyen boşluk arayüzeyi arasındaki kimyasal reaksiyonun, hızı kontrol eden reaksiyon basamağı olduğu düşünülmüştür. Bu modelde, AlN hidrasyonunda çözünme ve tekrar kristalizasyon prosesi alüminyum hidroksit jellerin kristalizasyonu ile benzerlik göstermektedir. Amorf boehmit’ten kristalin bayerit faz dönüşüm mekanizması pseudo boehmetin çözünmesi ve devamında bayerite kristalizasyonu ile açıklanmaktadır. Alüminyum hidroksit jellerin kristalizasyonundan farklı olarak, AlN toz hidrasyonu sırasında hidratize alüminyum oksit oluşumu sabit koşullarda her zaman gözlenmemektedir. Reaksiyon kinetiği, reaksiyon ürün ve morfolojisi sıcaklık ve PH’a bağlı olarak değişir. Hidroliz sırasında amonyak oluşumuna bağlı olarak çözelti PH değeri dengeye gelinceye kadar artar. Ayrıca, reaksiyonun ekzotermik bir reaksiyon olması nedeniyle prosesin başlaması ile birlikte çözelti sıcaklığı da artmaya başlar [53].

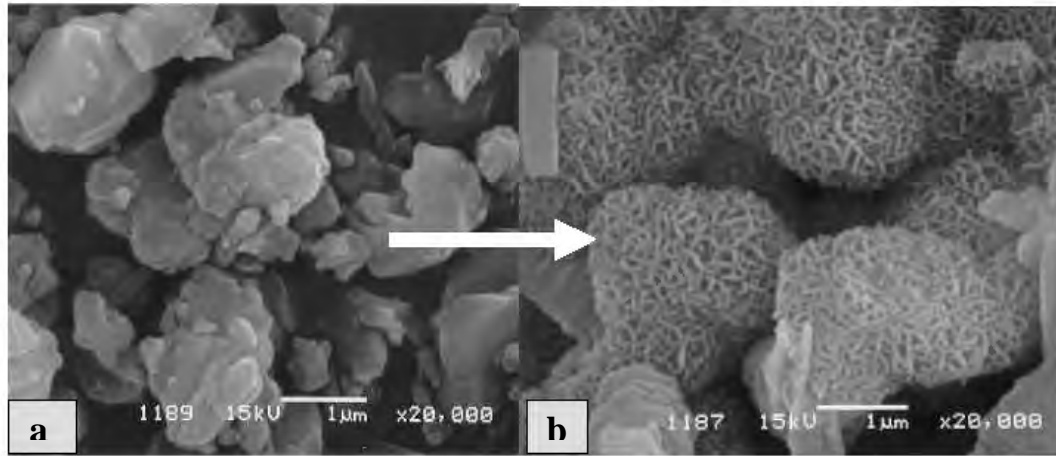
Yoldas ve ark. [54] tarafından yapılan çalışmalarda alkali oksitlerin hidrolizi ve bayerit dönüşümleri iki farklı sıcaklıkta incelenmiştir. Oda sıcaklığında hazırlanan alimüna jellerin yüksek sıcaklıklarda ($\sim 80^\circ\text{C}$) bayerit formuna dönüşmediği gözlenmiştir.

Svedberg ve ark. [55] alüminyum nitrür sulu çözeltisine 85°C ’de 1 saat ısıtma işlemi uygulayarak AlN korozyon davranışını farklı pH değerlerinde (5, 8, 11, 14) incelemiştir. XRD sonuçlarına göre bütün pH değerlerinde değişen oranlarda

pseudo boehmite ve bayerite/gibsit fazları görülmüştür. Çalışmaya göre, 5,5-8 pH aralığında AlN korozyon hızının minimum olduğu ve reaksiyon ürünlerinin çözünürlüğünün çok düşük olması nedeniyle AlN tozları yüzeylerinde kalarak bariyer bir tabaka oluşturduğu söylenebilmektedir. Reaksiyon ürünleri çözünürlüğünün yüksek olduğu 9,5-12 pH aralığında ise korozyon hızının arttığı belirlenmiştir.

Fukumoto ve ark. [56] AlN tozu hidroliz davranışını farklı katı konsantrasyonlarında ve oda sıcaklığından 100°C'ye kadar farklı sıcaklıklarda incelemiştir. Çalışmada özellikle PH değerinin maksimum değere ulaştığı noktaya kadar olan hidroliz reaksiyonunun başlangıç aşaması üzerinde durulmuştur. Hidroliz reaksiyonu davranışının yaklaşık 78°C'den itibaren değiştiği gözlenmiştir. 78°C'den düşük sıcaklıklarda ağırlıklı olarak kristalin bayerit fazı görülürken, daha yüksek sıcaklıklarda ise kristalin boehmite fazının görüldüğü belirlenmiştir.

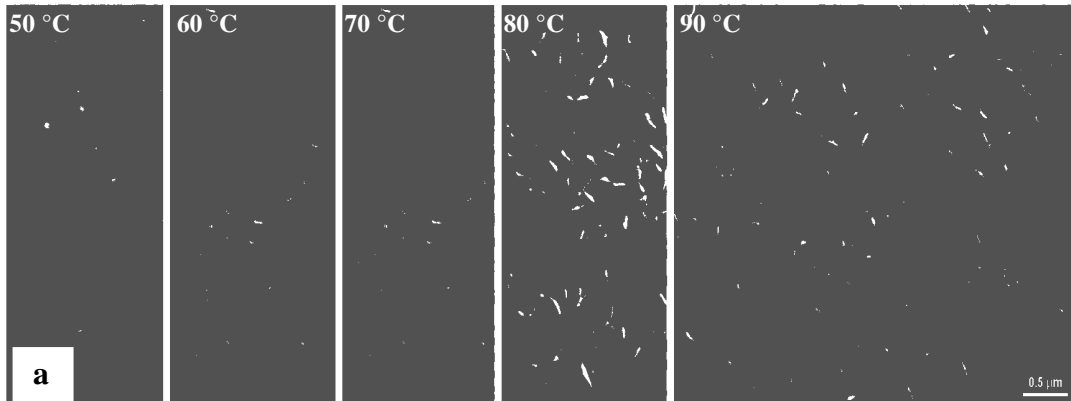
Kosmac ve ark. [50] ise yaptıkları çalışmalarda kristalin faz oluşumu ve morfolojideki değişimleri hidroliz sıcaklığı ve süresine bağlı olarak incelemiştir. HAS şekillendirme prosesinde, AlN ilavelerinin hidroliz sıcaklığına bağlı değişimini incelerken, reaksiyon sırasında oluşan boehmit toz morfolojisi ilgilerini çekmiştir (Şekil 3.24).

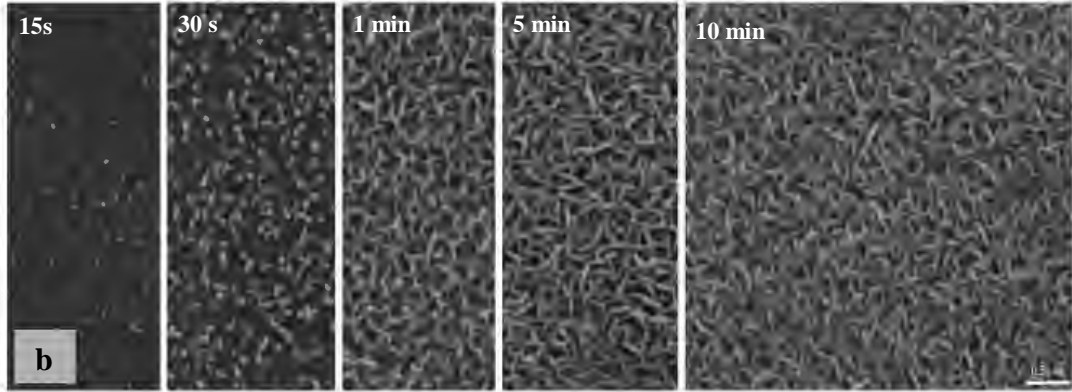


Şekil 3.24. (a) AlN başlangıç tozları, (b) hidroliz sonrası toz morfolojileri SEM görüntüsü [50].

Yüksek doygunluktaki Ca/P çözeltilerinden elde edilen HAP kaplamaları yüzey morfolojisinin, AlN hidroliz reaksiyonunda elde edilen nanoyapılı boehmit morfolojisi ile birebir benzer olduğu görülmüştür. Seramik altlık malzemeleri üzerine AlN hidrolizi ile nanoyapıda alümina kaplamaların yapılabilmesi amacıyla AlN hidroliz reaksiyonu üzerinde çalışmalara devam edilmiştir. Şekil 3.24’de hidroliz öncesi ile sonrasında oluşan toz morfolojileri görülmektedir.

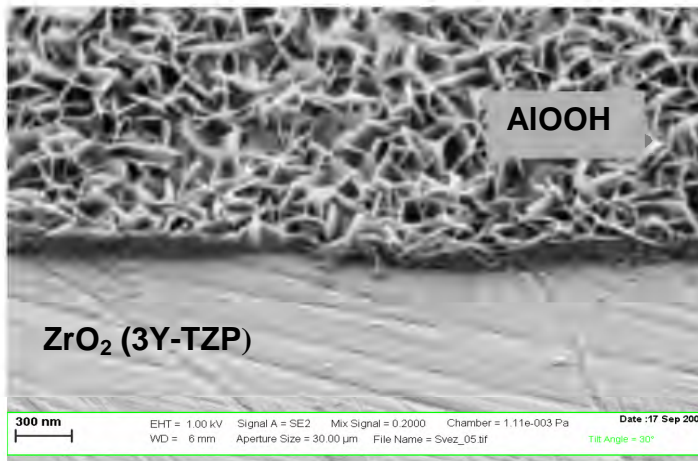
Yapılan çalışmalar sonucunda AlN hidrolizi sırasında sıcaklık, pH ve bekleme süresine bağlı olarak ilk olarak oluşan amorf alüminyum hidroksitin (pseudo boehmite, AlOOH) ilerleyen reaksiyon basamaklarında bir kısmının kristalin bayerit’e ($\text{Al}(\text{OH})_3$) dönüşürken, bir kısmının kristalin boehmit fazına dönüştüğü gözlenmiştir. Bayerit’e dönüşümü çözünme-tekrar kristallenme, amorf boehmit-kristalin boehmit dönüşümü ise ($\text{AlOOH}_{(\text{amorph})} \rightarrow \text{AlOOH}_{(\text{kristal})}$) çözünme-çökme mekanizması ile açıklanmaktadır. Bayerit/boehmit oranı hidrasyon sıcaklığı ve reaksiyon süresine bağlı olarak değişmektedir. %3 AlN sulu süspansiyonunda değişen sıcaklık ve bekleme sürelerinde daldırma yöntemi ile yapılan zirkon altlık üzerine yapılan yüzey kaplamalarının SEM görüntüleri şekil 3.25’de verilmektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde kristalin boehmit çökmesinin 80-90°C sıcaklık aralığında ve 5-10 dk. bekleme sürelerinde homojen bir şekilde oluştuğu görülmektedir [57].





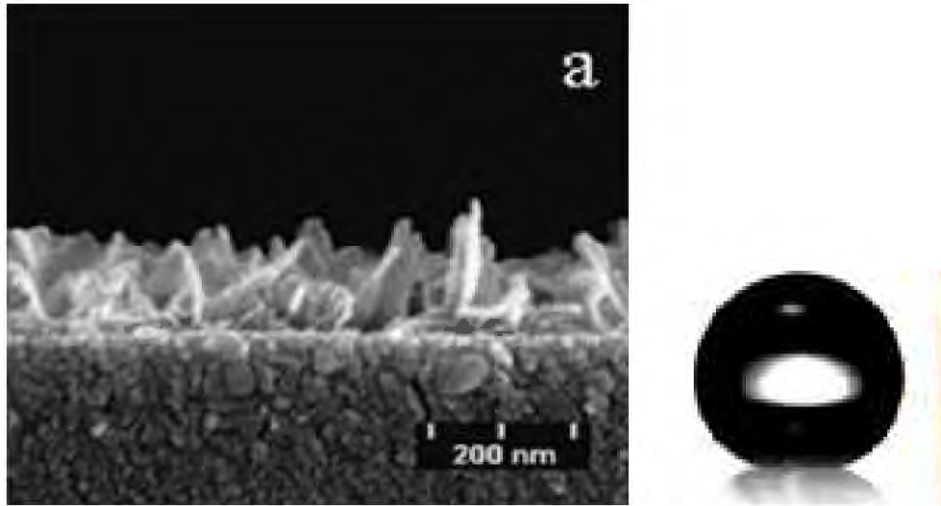
Şekil 3.25. Değişen hidroliz sıcaklığına (a) ve süresine (b) bağlı olarak değişen kristalin boehmit morfolojisinin SEM görüntüsü [50].

$\text{AlOOH}_{(\text{amorph})} \rightarrow \text{AlOOH}_{(\text{kristal})}$ dönüşümü çözünme-heterojen çekirdeklenme gelişim prosesi ile 240 nm kalınlığında nanoyapılı boehmit filmler Y-TZP zirkonya altlık üzerinde oluşturulmuştur. SEM görüntülerinde görüldüğü gibi boehmit filmler nanoboyutta lamelli yapıda olup, yüzey üzerinde düzenli aralıklarla tekrar etmektedir, fakat altlık malzemeye zayıf tutunma göstermektedir. 900-1200°C sıcaklık aralığında yapılan ısıl işlem ile morfoloji bozulmadan hidroksit kristalleri alüminaya dönüştürülmüş ve filmin kuvvetli bağlar ile altlık malzemeye tutunması sağlanmıştır [57].



Şekil 3.26. Zirkonya üzerindeki boehmite (AlOOH) kaplamının SEM görüntüsü [57].

Yapılan diğler bir çalışmada ise süperhidrofobik ve ışığı yansıtmama özelliğı olan farklı topografik özellikte boehmit filmler, film kalınlığı, uygulanan ısı işlem ve sıcaklık gibi değışen parametreler kullanılarak sol-jel yöntemiyle üretilmiştir (Şekil 3.27). Değışen pürüzlülük parametrelerinin ve yüzey topografyasının süperhidrofobiklik ve yansıtmama özelliğıyle olan ilişkisinin belirlenmesi amacıyla yüzey topografyası AFM (atomik kuvvet mikroskobu) ile incelenmiştir. Sonuçlar pürüzlülük parametresinin süperhidrofobik ve yansıtmama özelliğı üzerinde önemli etkisi olduğı belirlenmiştir. Çalışma sonucunda süperhidrofobik boehmit filmler sol-jel tekniğı ile üretilmiştir. AFM analizleri sonucunda elde edilen pürüzlülük parametreleri incelendiğinde süperhidrofobik özelliğın yüksek S_{dr} (efektif yüzey alanı) değıeri ile ilintili olduğı görülmüştür [58].



Şekil 3.27. Film numunesi kesit alanı FESEM görüntüsü ve yüzey üzerindeki damla şekli[58].

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

İnorganik yüzeylerde süperhidrofobiklik için gerekli morfolojinin yaratılmasına yönelik olarak yapılan çalışmada inorganik cam ve seramik yüzeyler süperhidrofobiklik için gerekli uygun morfolojideki tozlar ile kaplanarak yüzey pürüzlülüğü yaratılmaya çalışılmıştır. Literatür çalışmalarında farklı amaçlar ile yapılan çalışmalarda elde edilen ve uygun şartlarda sentezlenen inorganik ZnO ve Boehmit toz morfolojilerinin süperhidrofobik yüzey elde etmede kullanma potansiyelinin olabileceği düşünülmüştür.

4.1. Çinko Oksit Kaplamalar

Özer [43]'in "Şekil ve boyut kontrollü çinko oksit tozunun solvotermal yöntemle sentezlenmesi" başlıklı tez çalışmasında solvotermal sentez yöntemiyle metanol sisteminde ürettiği mikro ve nano ölçekli pürüzlülüğe sahip çinko oksit tozları hacimce %0,5'lik olacak şekilde izopropil alkol içerisinde dağıtılarak pipet yardımı ile cam levhalar üzerine kaplanarak etüvde kurutulmuştur. Daha homojen bir yüzey elde etmek amacıyla hazırlanan %0,5'lik çözelti, cam levhalar üzerine 3000 rpm dönme hızında spin kaplama yöntemi uygulanarak kaplanmıştır. Toz morfolojisinin sıcaklığa bağlı olarak değişimini incelemek amacıyla cam yüzey üzerine spin kaplama tekniği ile kaplanan tozlar Protherm marka fırında 10°C/dk ısıtma hızı ile 200, 300, 400, 500 ve 600°C olmak üzere ısıtma işlemine tabi tutulmuştur. Ayrıca ZnO tozları doğrudan cam yüzey üzerinde sentezlenerek yüzeylerin kendiliğinden homojen çöktürme yöntemi ile kaplanması sağlanmıştır. Üç farklı yöntem kullanılarak kaplanan yüzeylerin temas açısı ölçümleri yapılmıştır.

4.2. Boehmit Fimlerin Sentezlenmesi

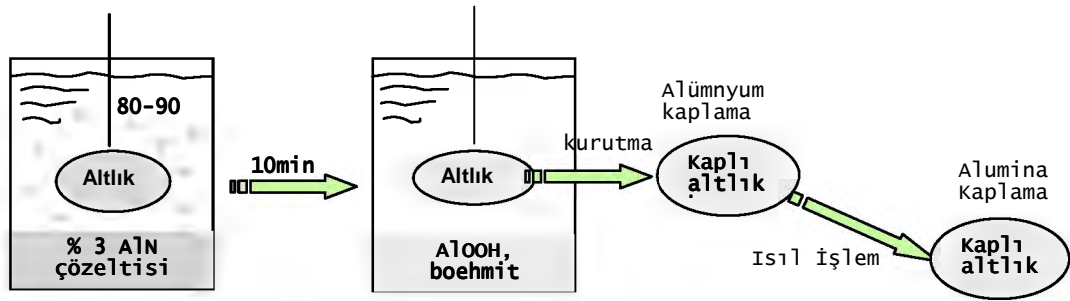
AlN hidrolizinde reaksiyon parametrelerinin reaksiyon ürün ve morfolojisine etkisini incelemek amacıyla AlN konsantrasyonu, bekleme sıcaklık ve süreleri değiştirilerek denemeler yapılmıştır. Birinci denemede %5'lik AlN sulu çözeltisi

cam beher içerisinde hazırlanmıştır. Bilyalı eksenel değirmende 3 saat - 300 rpm devirde öğütülmüştür. Tekrar cam beher içerisine alınarak ısıtıcı eleman üzerinde (hot plate) 50°C sıcaklıkta karıştırılarak (400 rpm) 24 saat bekletilmiştir. Isıtıcı eleman üzerinde karıştırma işlemi durdurularak 2-3 saat bekletilmiş ve çökelen tabaka üzerinde kalan sulu süspansiyonu damlalıkla parlatılmış porselen karo yüzeyine damlatmak suretiyle yüzey kaplanmıştır. Kaplanan tabaka kurutularak işlem 3 defa tekrarlanmıştır. Aynı işlem çözelti sıcaklığı 90°C'ye ayarlanarak tekrar edilmiştir. Etüvde kurutulan numuneler kaplanarak ikincil elektron görüntüleri alınmıştır (D-Numunesi).

İkinci denemede ise %5'lik AlN sulu çözeltisi cam beher içerisinde hazırlanmıştır. Değirmende öğütme yapılmadan doğrudan cam beher içerisine alınarak ısıtıcı eleman üzerinde 50°C sıcaklıkta karıştırılarak (400 rpm) 24 saat bekletilmiştir. Isıtıcı eleman üzerinde karıştırma işlemi durdurularak 2-3 saat bekletilmiş ve çökelen tabaka üzerinde kalan sulu süspansiyonu damlalıkla alınarak parlatılmış porselen karo yüzeyine damlatmak suretiyle yüzey kaplanmıştır. Kaplanan tabaka kurutularak işlem 3 defa tekrarlanmıştır. Aynı işlem çözelti sıcaklığı 90°C'ye ayarlanarak tekrar edilmiştir. Etüvde kurutulan numuneler kaplanarak ikincil elektron görüntüleri alınmıştır (H-Numunesi).

Şekil 3.25'de AlN tozunun yüksek sıcaklıkta su ile hidroliz sonucunda oluşan boehmit kristalin yapısı görülmektedir. Kosmac ve arkadaşlarının [57] yaptığı çalışmalar sonucunda ortaya çıkan kristalin boehmit morfolojilerinin SEM görüntüleri incelenmiştir. Buradan istenilen toz morfolojisi ve yüzey homojenliğinin yaklaşık 80-90°C sıcaklıkta ve 5-10 dk. kaplama süresinde gerçekleştiği belirlenmiştir. Şekil 4.1'de verilen deney düzeneği ve proses akışı kullanılarak boehmit tozu kaplamaları seramik altlıklara uygulanmıştır. Altlık malzemesi olarak sırsız mat porselen karo ve sırlı porselen karo kullanılmıştır. Ayrıca porselen karo granülleri 150 µm'lik elekten geçirilerek, üstte kalan granüller ham porselen karo yüzeyine sıvı yapıştırıcı fiksatif ile homojen bir şekilde yapıştırılmıştır. Ham bünye ile birlikte endüstriyel pişirim koşullarında sinterlenen granüller ile karo yüzeyinde mikron mertebesinde pürüzlülük yaratılmaya çalışılmıştır. Elde edilen bu yüzeyler üzerine de boehmit kaplama uygulanmıştır. Şekil 4.1'de görüldüğü gibi altlık malzemeler yaklaşık 90°C

sıcaklıktaki %0,3'lük AlN çözeltisi içerisinde daldırılarak 10dk bekleme süresi boyunca kaplanmaları sağlanmıştır. Kaplama süresi boyunca ekzotermik hidroliz reaksiyonu nedeniyle çözelti sıcaklığının 5-10°C arttığı gözlenmiştir. Kaplanan yüzeyler kurutulmak üzere etüvde bekletilmiştir. Kuruma sonrasında kaplanan nano boyutlu tozların karo yüzeyine tutunabilmesi için 900, 1000 ve 1100°C tepe sıcaklıklarında 10 dk. bekletilmek suretiyle ısıl işlem uygulanmıştır. Uygulanan sıcaklıkların toz morfolojisi üzerine etkisi ve yüzeye tutunma özellikleri incelenmiştir.



Şekil 4.1. AlN hidroliz reaksiyonunun ve kaplamanın gerçekleştirildiği deney Düzenegi.

4.3. Geliştirilen Yüzeylerin Karakterizasyonu

4.3.1. XRD analizleri

X-ışınları difraktometresi (XRD, Rigaku-Rint 2200) kullanılarak üretilen AlN tozlarının faz analizleri gerçekleştirilmiştir.

4.3.2. SEM ve EDX analizleri

Üretilen tozların morfolojisini görüntülemek amacıyla Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM, Zeiss Supra V50 ve Zeiss Evo 50EP Bruker) kullanılmıştır. İletkenliğin sağlanabilmesi için tüm incelenen numuneler 40 s altın ile kaplanmıştır.

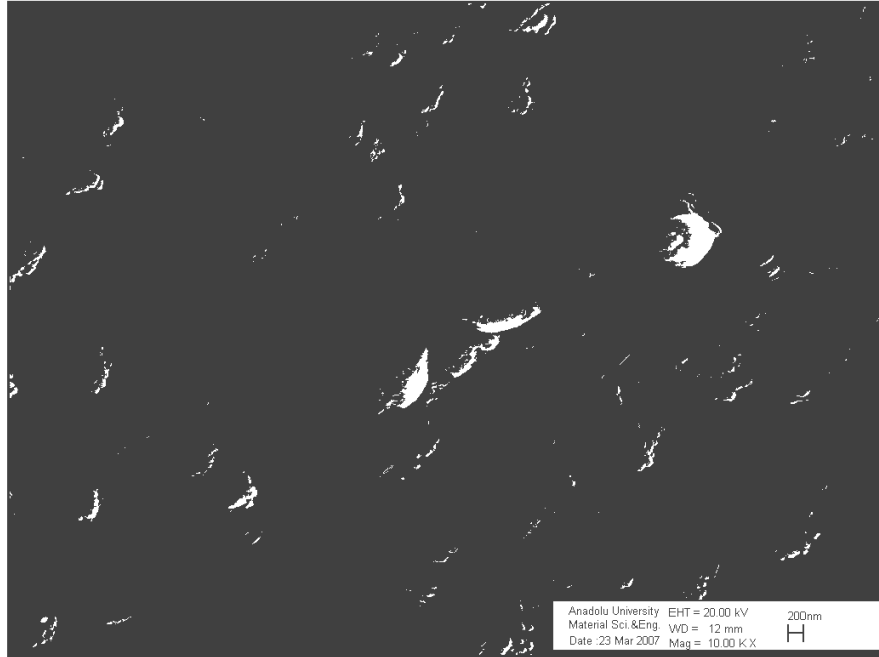
4.3.3. Temas açısı ölçümleri

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

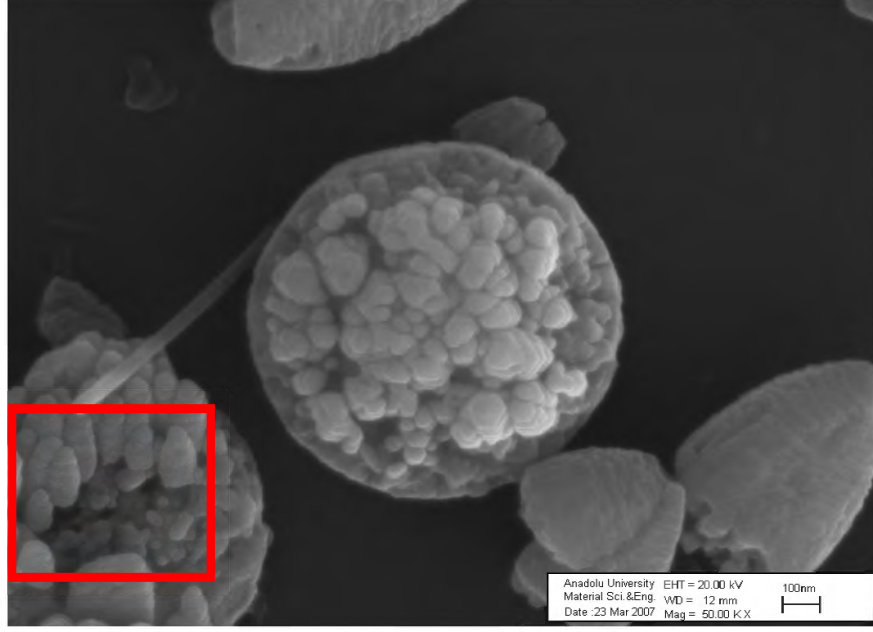
5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

5.1. ZnO Toz Morfolojisi ve Sıcaklığa Bağlı Değişimi

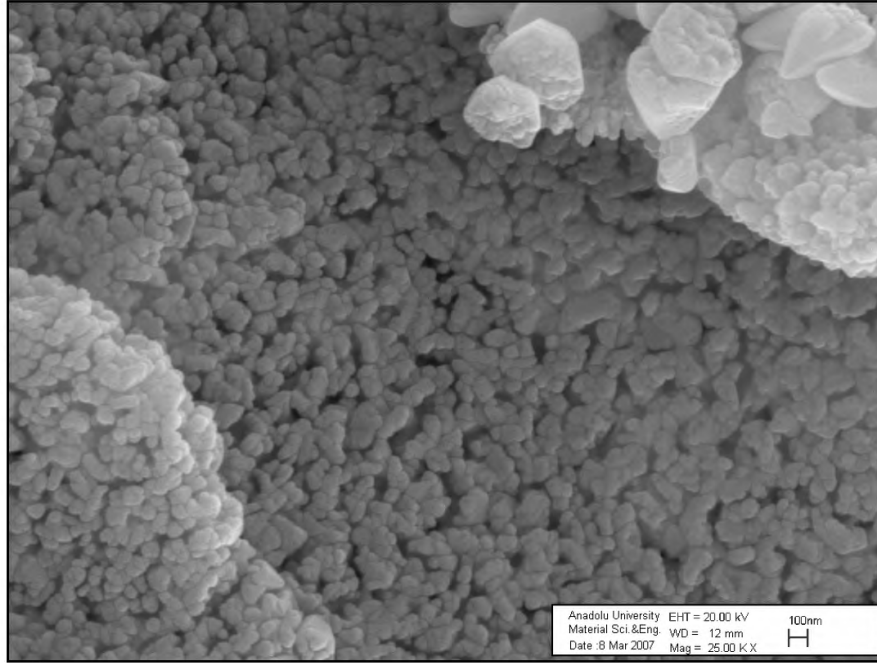
Hidrotermal sentez yöntemi ile üretilmiş tozların morfolojileri SEM cihazında incelenmiştir. Şekil 5.1’de farklı büyütmelerde çekilmiş ZnO toz görüntüleri verilmiştir. Toz morfolojisi özellikle yüksek büyütmede incelendiğinde [Şekil 5.1 (a), (b)], yaklaşık 1 µm çapındaki tek bir tane üzerinde 150-200 nm uzunluğunda dikey yönde büyümüş çıkıntılar görülmektedir. Bu tozların homojen ve düzgün bir şekilde kaplanması ile elde edilecek yüzeylerde mikron ve nano boyutta pürüzlülük sağlanmasının mümkün olduğu görülmektedir. Fakat Şekil 5.1 (c)’de tanelerin biraraya toplanması nedeniyle nano boyuttaki uzantıların farklı yönlendiği görülmektedir. Bu nedenle elde edilen tozların uygun ortamda açılarak yüzeye kaplanmasının ve ayrıca kaplama sırasında topaklanmaya engel olmanın gerekli olduğu düşünülmektedir.



(a)



(b)

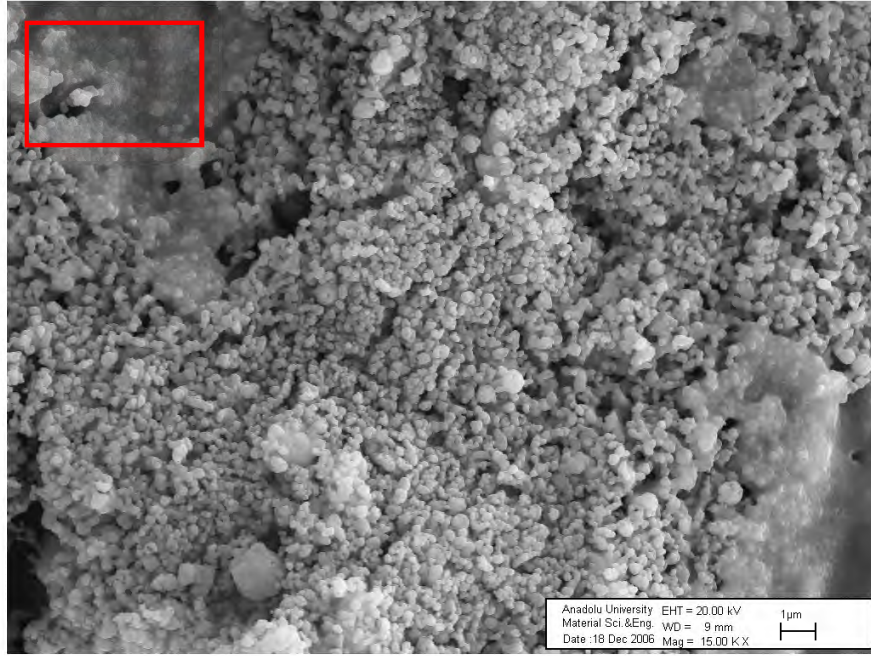


(c)

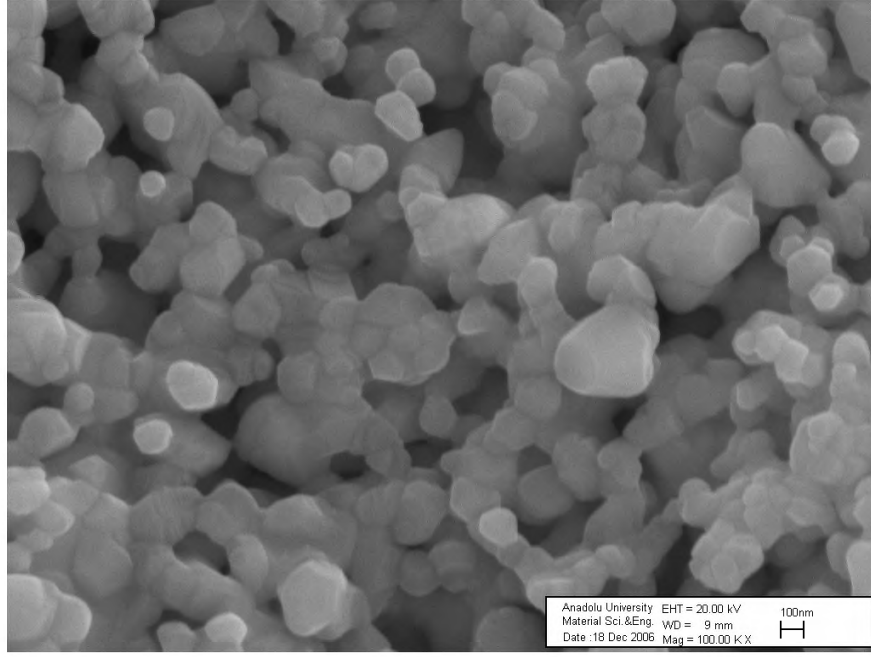
Şekil 5.1. Hidrotermal sentez yöntemi ile üretilen ZnO toz morfolojisi: (a) 10KX, (b) 50KX, (c) 25KX

Çalışmada ZnO tozunun cam yüzeylere tutunması ısıl işlem ile sağlanmaya çalışılmıştır. Bu nedenle tozun sinterlenme davranışı incelenerek sinterlenmeye başladığı sıcaklığın yaklaşık 1100°C olduğu belirlenmiştir. Bununla

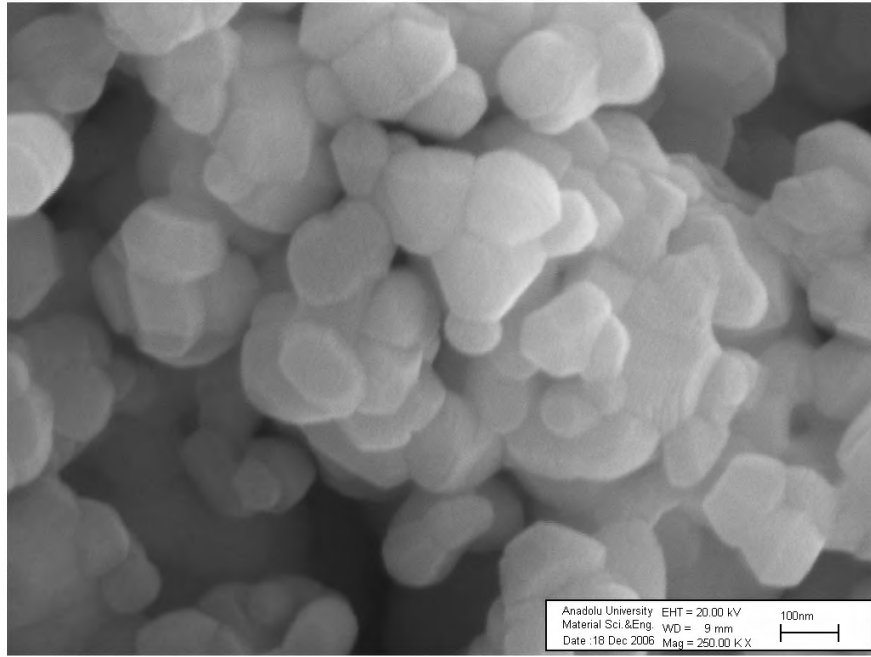
birlikte yaklaşık 300-600°C tepe sıcaklıklarında sinterlenen kaplama yüzeylerinin morfolojisi incelendiğinde özellikle nano boyutta pürüzlülük sağlayan 150-200 nm uzunluğundaki çıkıntıların sinterlenmeye başladığı ve bu durumun yüzey morfolojisini önemli ölçüde etkilediği görülmüştür. Şekil 5.2'de ısıl işlem uygulanmış yüzey morfolojileri düşük ve yüksek büyütmelede verilmektedir. Düşük büyütmede dahi sinterlenmenin etkisi görülebilmektedir. Yüksek büyütmede ise nano boyutlu taneler üzerinde sinterlenmenin etkisi ile boyun oluşumunun gerçekleştiği ve dolayısıyla nano boyuttaki tanelerin kaybolduğu net bir şekilde görülmektedir [Şekil 5.2 (a), (b), (c)].



(a)



(b)

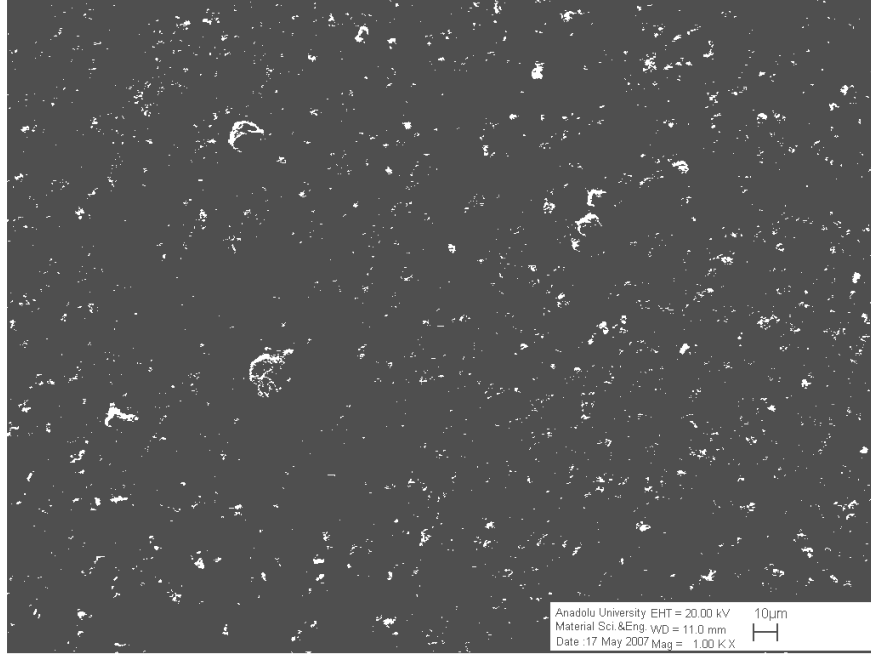


(c)

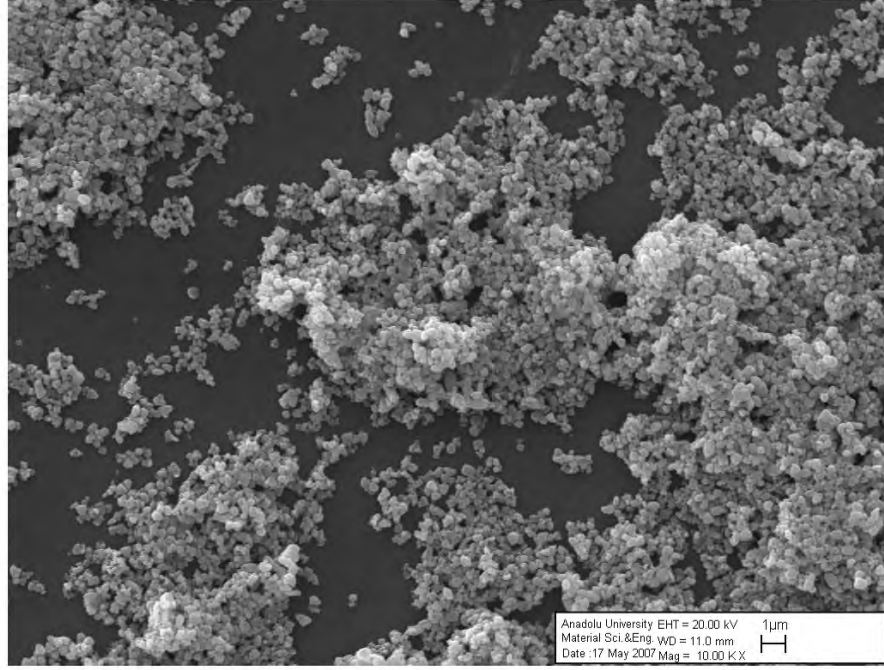
Şekil 5.2. 400°C’de ısıl işleme tabi tutulmuş ZnO kaplama yüzeyler: (a) 15KX, (b) 100KX, (c) 250KX büyütmelemlerde.

Şekil 5.3(a)’da cam lameller üzerine damlatma yöntemi ile kaplanan yüzeylerin 1000X büyütmede genel görüntüsü verilmektedir. Mikroyapı incelendiğinde kaplamada bölgesel topaklanmanın yanında kaplamanın olmadığı

açık alanlar görülmektedir [Şekil 5.3(b)]. Çözelti bazlı sistemde ZnO tozları ultrasonik banyoda 30 dk. bekletildikten sonra damlatma yapılmasına rağmen, topaklanmanın engellenemediği görülmüştür. Buradan, düzensiz bir pürüzlülük yaratıldığı ve istenilen morfolojideki tanelerin tüm yüzeyi kaplamadığı dikkati çekmektedir. Özellikle 10KX büyütmede verilen SEM görüntüsünde topaklanan taneler ve kaplanamayan açık alanlar net bir şekilde görülmektedir.



(a)

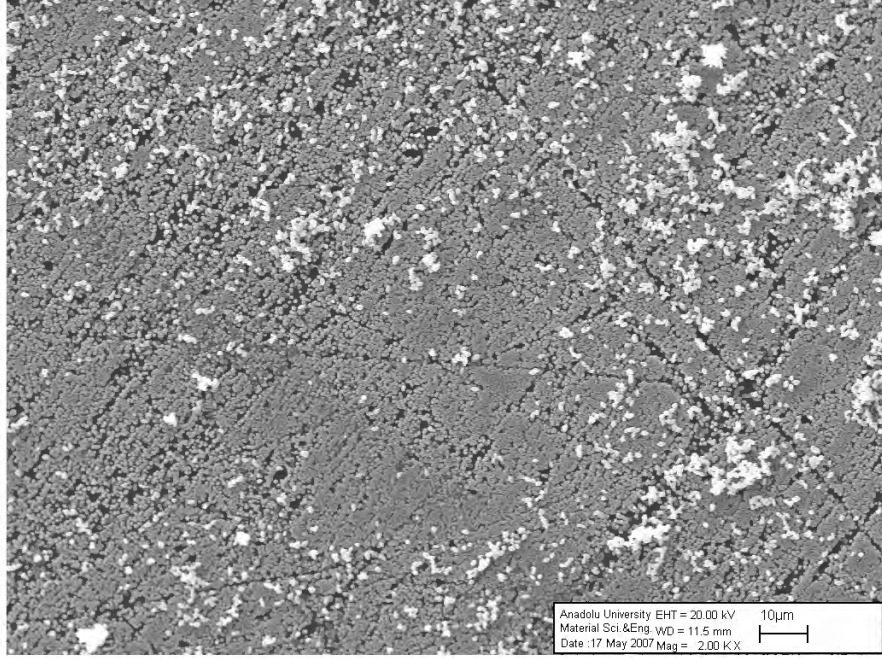


(b)

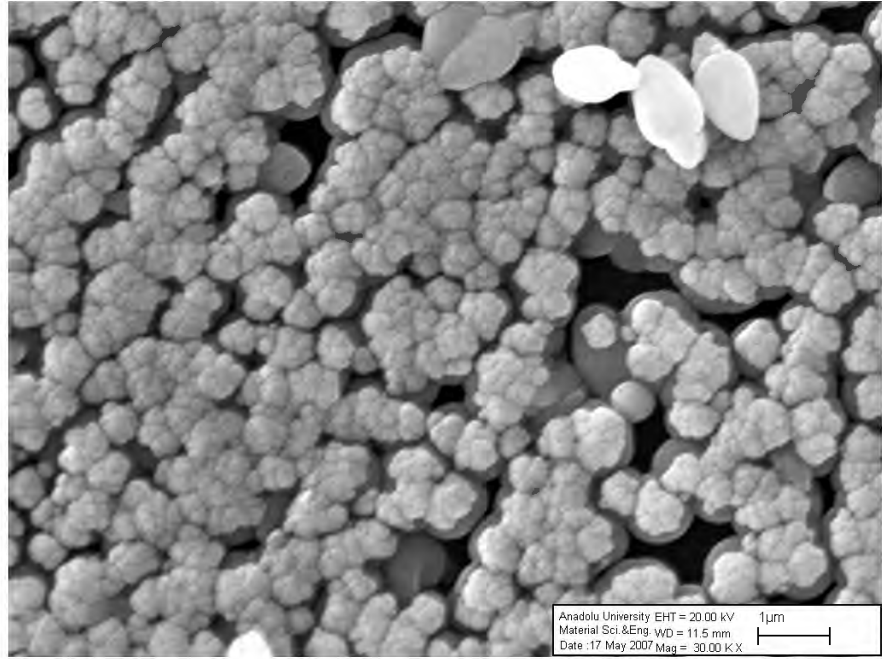
Şekil 5.3. Damlatma yöntemi ile kaplanmış yüzeyler, (a) 1KX ve (b) 10KX

5.2. Spin Kaplama Tekniği ile Elde Edilen ZnO Kaplı Yüzey Morfolojisi

Cam yüzeylerde daha homojen bir kaplama elde edilebilmesi amacıyla cam lameller Spin kaplama yöntemi ile kaplanmıştır. Şekil 5.4(a)'da kaplamanın 1000X büyütmede genel görüntüsü verilmektedir. Mikroyapı incelendiğinde kaplamanın damlatma yöntemine kıyasla daha homojen olduğu görülmektedir [Şekil 5.4(b)]. Tozların cam yüzeye tutunmasını sağlamak amacıyla 200, 300, 400, 500 ve 600°C tepe sıcaklıklarında ısıl işlem uygulanmış cam lamellerin yüzey morfolojileri ise Şekil 5.5-8'de verilmektedir.

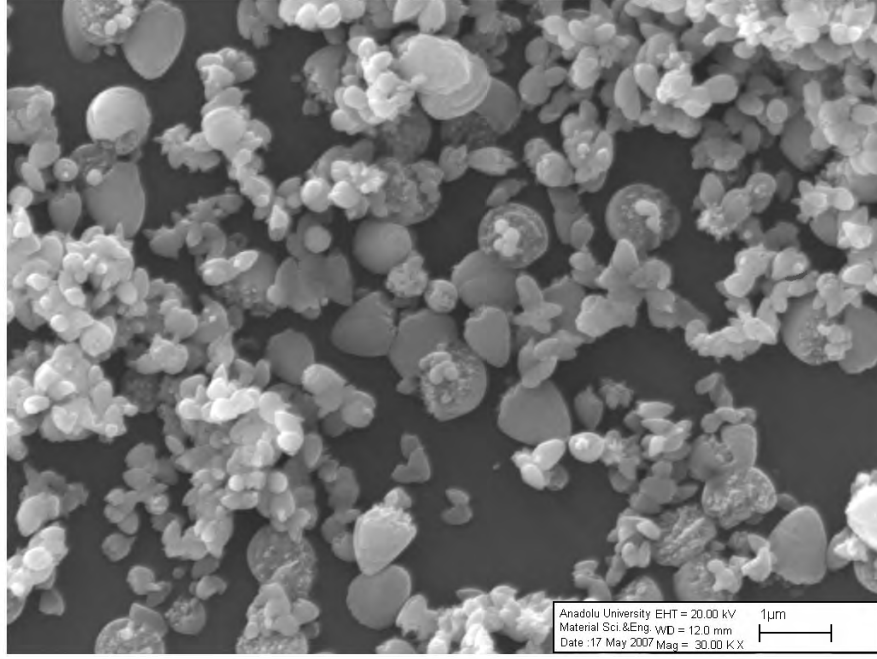


(a)

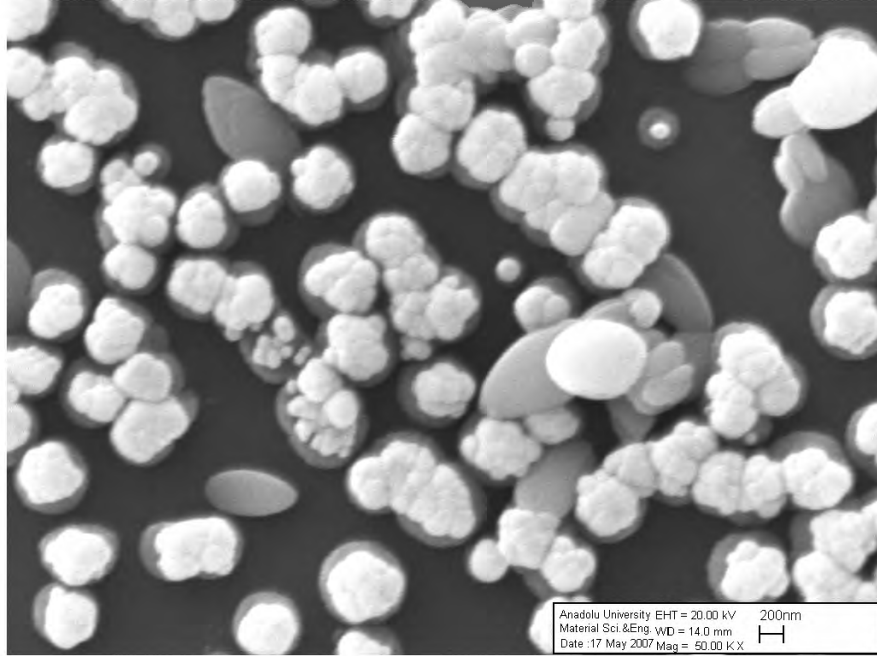


(b)

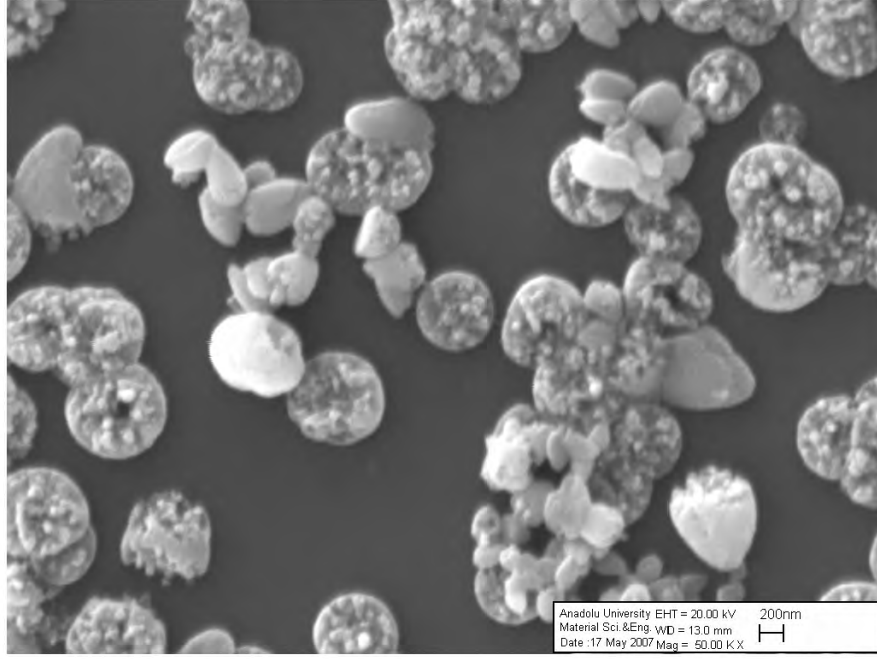
Şekil 5.4. 200°C’de ısıt işlem görmüş, spin kaplama yöntemi ile kaplanmış Yüzeyler: (a) 2KX, (b) 30KX.



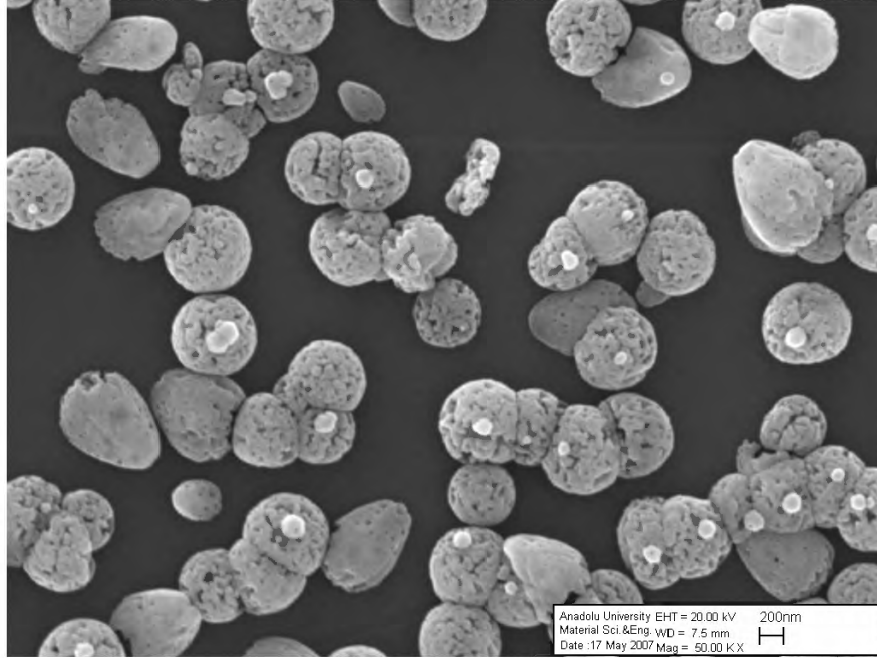
Şekil 5.5. 300°C’de ısıl işlem görmüş, spin kaplama yöntemi ile kaplanmış yüzeyler (30KX).



Şekil 5.6. 400°C’de ısıl işlem görmüş, spin kaplama yöntemi ile kaplanmış yüzeyler (50KX).



Şekil 5.7. 500°C’de ısıl işlem görmüş, spin kaplama yöntemi ile kaplanmış yüzeyler (50KX).

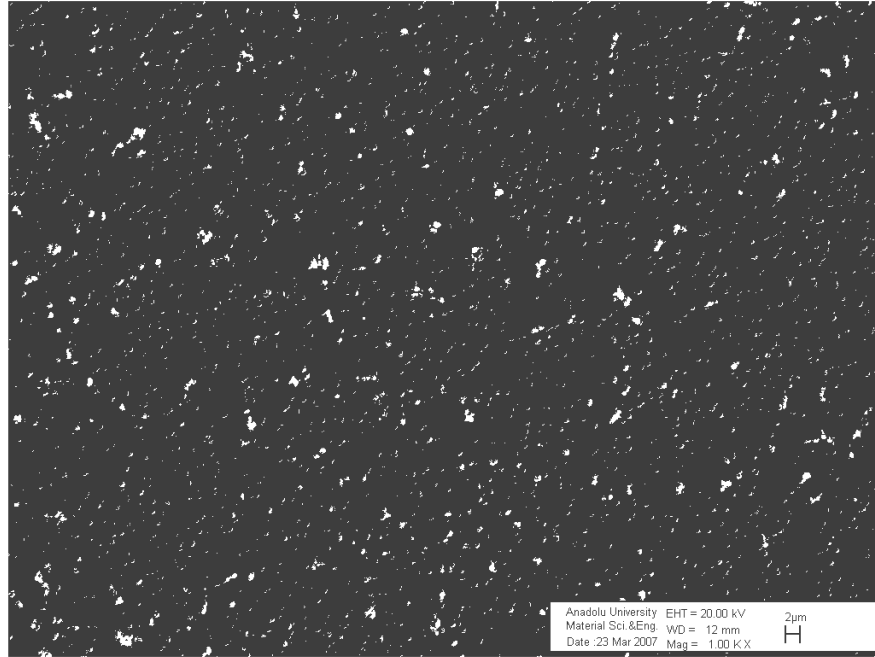


Şekil 5.8. 600°C’de ısıl işlem görmüş, spin kaplama yöntemi ile kaplanmış yüzeyler (50KX).

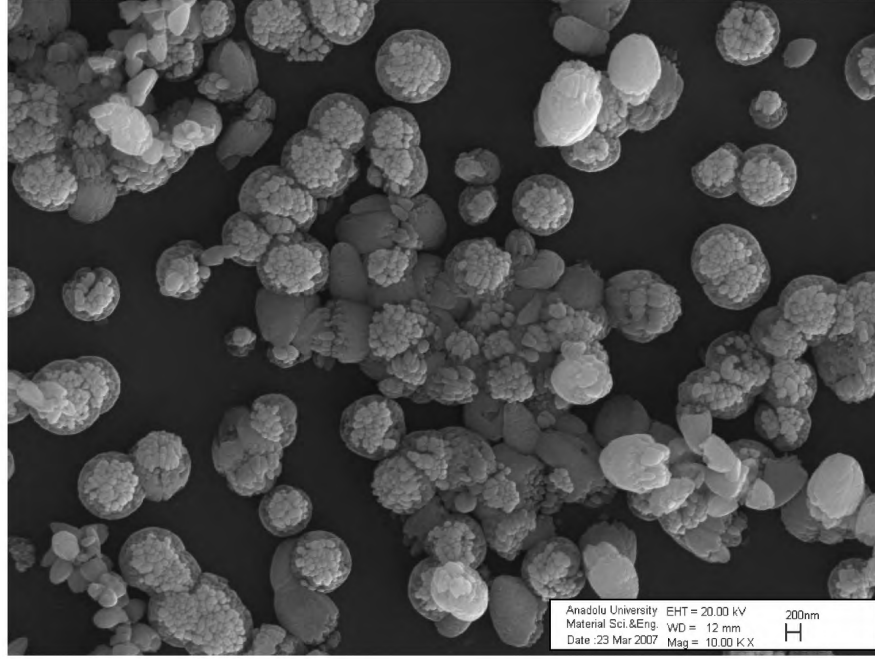
Mikroyapılar incelendiğinde spin kaplama yöntemi ile elde edilen yüzeylerin daha homojen olduğu, fakat morfolojinin 200°C tepe sıcaklığının üzerinde bozulduğu görülmüştür. 200°C tepe sıcaklığının ise inorganik yüzeylerde ZnO tanelerinin tutunması için yeterli olmadığı görülmüştür.

5.3. Cam Lamel Üzerine Sentez Yöntemi ile Elde Edilen Yüzeyler

Şekil 5.9'da hidrotermal sentez yönteminde ZnO tozlarının cam lameller üzerine sentez sırasında çöktürülmesi ile elde edilen yüzeylerinin SEM görüntüleri verilmektedir. Proses parametrelerinde herhangi bir değişiklik yapılmadığında tane morfolojisinin benzer olduğu görülmektedir. Tozların cam yüzeye homojen bir şekilde tutunmuş olmasına rağmen, kaplanmayan açık alanların spin kaplama yöntemiyle kaplanmış yüzeylere kıyasla daha fazla olduğu görülmektedir.



(a)

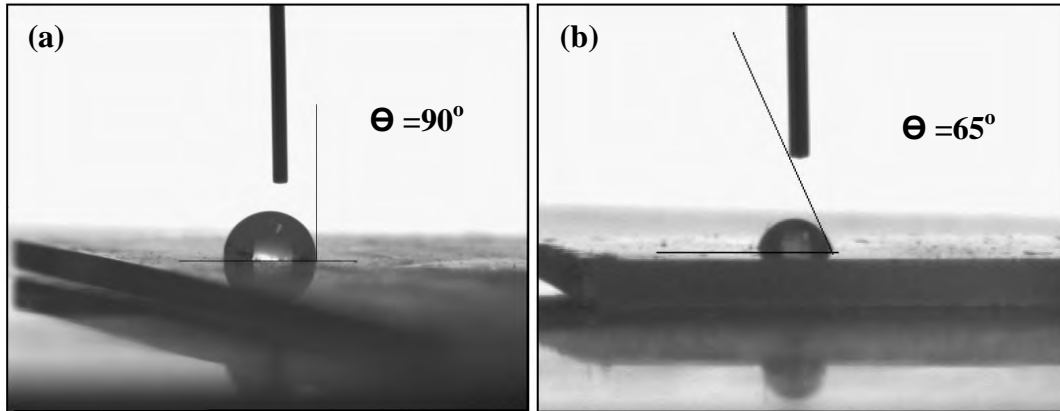


(b)

Şekil 5.9. Cam lamel üzerinde sentezlenen ZnO tozları morfolojisi: (a) 1KX, (b) 10KX.

5.4. ZnO ile Modifiye Edilmiş Yüzeylerin Temas Açısı Ölçümleri

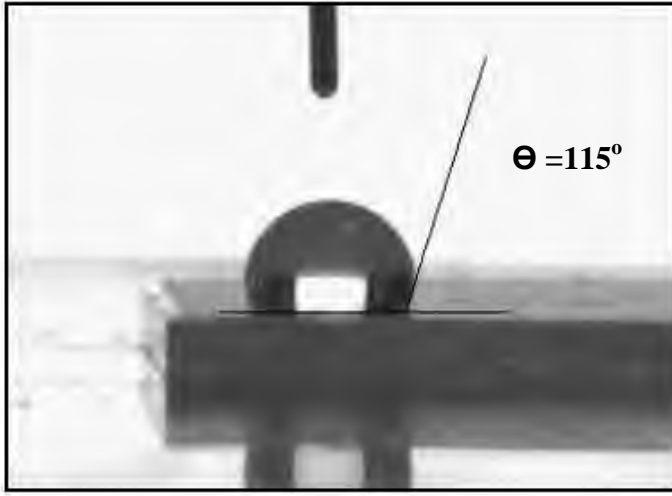
Şekil 5.10'da hidrotermal toz sentezi sırasında homojen çöktürme yöntemiyle kaplanan cam yüzeylerin temas açısı ölçümleri görülmektedir.



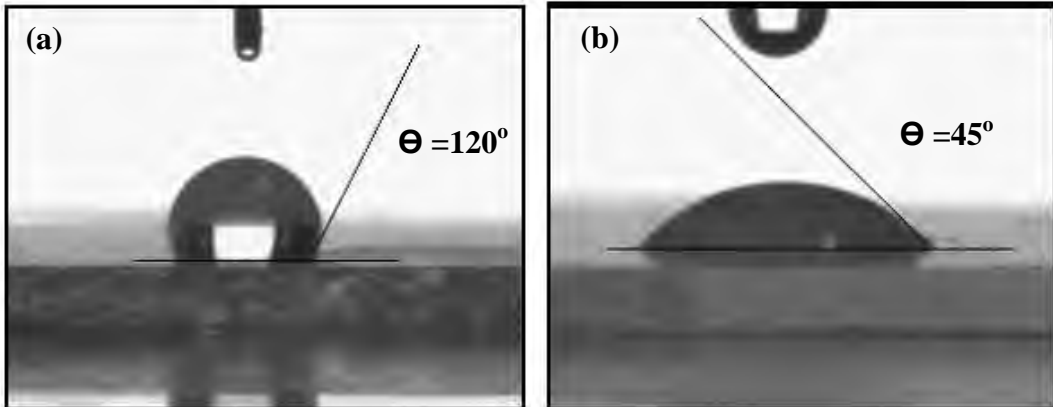
Şekil 5.10. Toz sentezi sırasında kaplanan yüzeylerin temas açısı: (a) Isıl işlem görmemiş, (b) 200°C'de ısıl işlem görmüş yüzey.

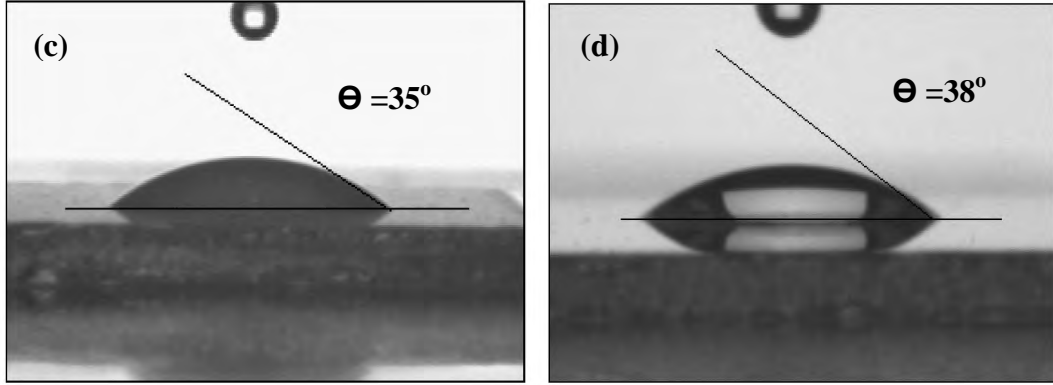
Homojen çöktürme yöntemi ile elde edilen ZnO tozu kaplamalı yüzeyin temas açısı yaklaşık 115-120° bulunmuştur. Temas açısının sıcaklık artışıyla beraber azaldığı dikkati çekmektedir. Sıcaklık artışı ile temas açısındaki azalmanın temel nedeni olarak ZnO toz morfolojisinin 200°C sıcaklıktan itibaren bozunması olduğu düşünülmüştür.

Spin kaplama yöntemi ile kaplanan yüzeylerin temas açısı ölçümleri ve sıcaklığa bağlı temas açısındaki değişimi Şekil 5.11 ve 5.12’de verilmektedir.



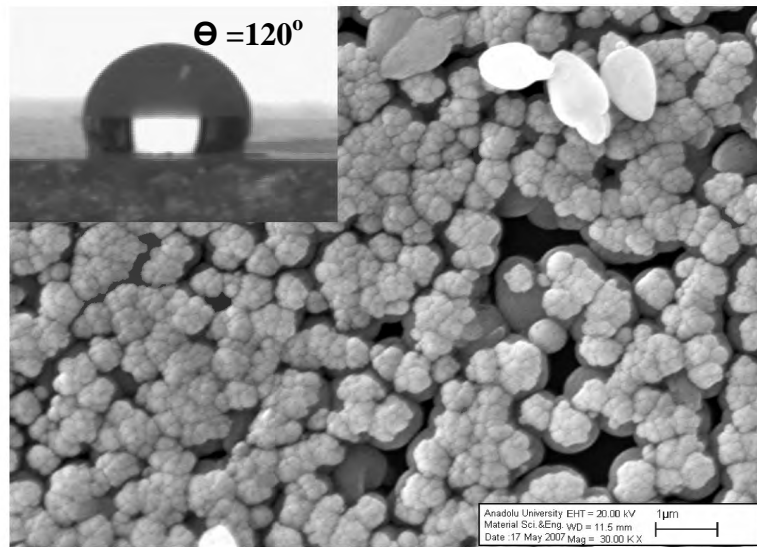
Şekil 5.11. Spin kaplama yöntemi ile kaplanan cam yüzeyin temas açısı.





Şekil 5.12. Spin kaplama yöntemi ile elde edilmiş ve ısıl işlem görmüş cam yüzeylerinin temas açısı: (a) 200°C, (b) 300°C, (c) 400, 500, 600°C, (d) Düz cam

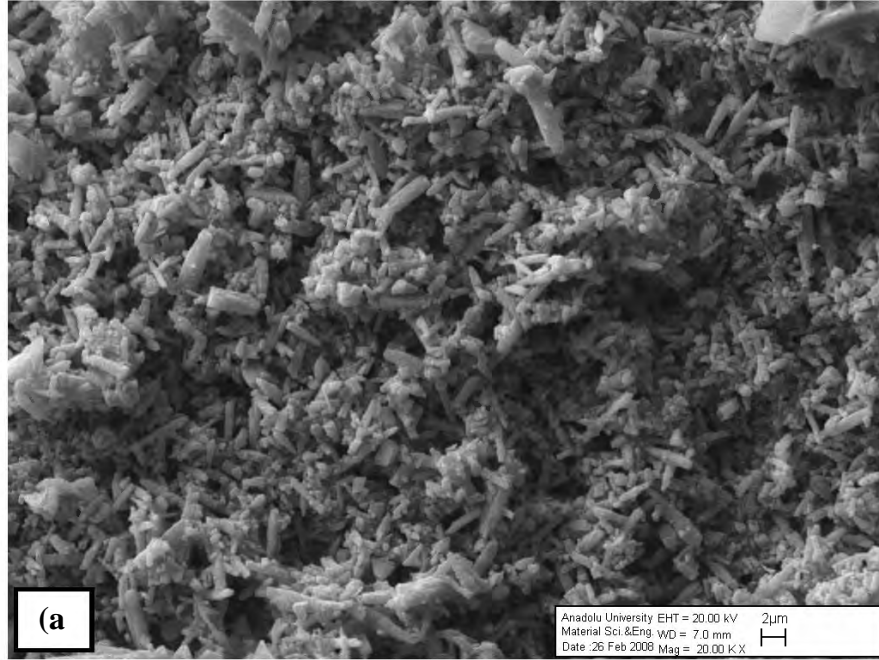
ZnO toz morfolojisinin sıcaklığa bağlı olarak bozunması sonucunda temas açısı değerleri düşmüştür. Spin kaplama yöntemi ile elde edilen ısıl işlem görmemiş ve 200°C tepe sıcaklığında ısıl işlem görmüş ZnO kaplı yüzeylerde sırasıyla yaklaşık 115° ve 120° temas açısı değeri ölçülmüştür. Şekil 5.13’de elde edilen en yüksek temas açısı değerinin elde edildiği morfoloji görülmektedir. Buradan yüzeye homojen bir şekilde kaplanan mikron boyutundaki ZnO tanelerinin yüzey temas açısını 120°’ye kadar artırarak yüzeyi hidrofobik yaptığı belirlenmiştir. ZnO tozlarının cam yüzeylerde tutunması düşük sıcaklıkta mümkün görünmemektedir.

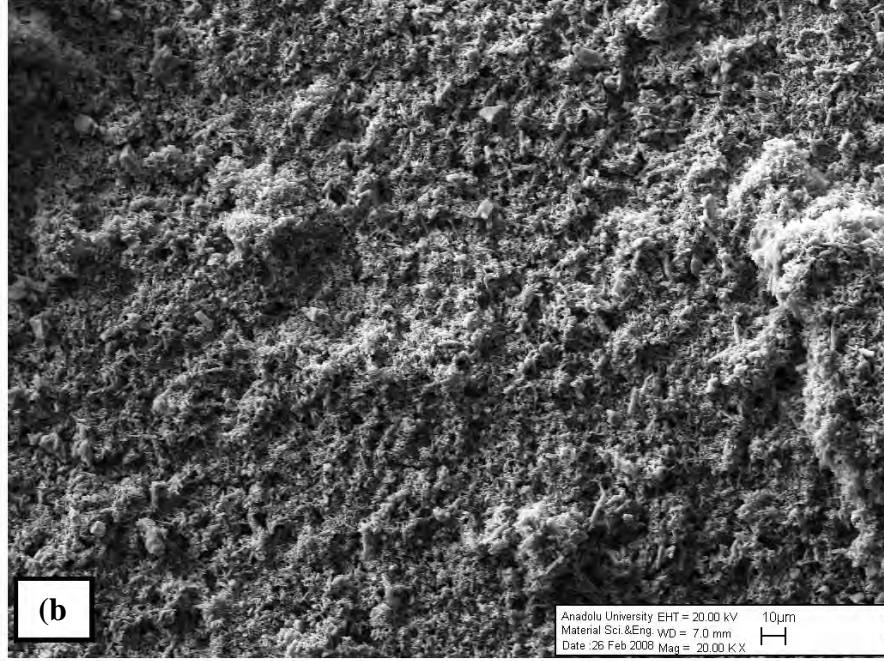


Şekil 5.13. Spin kaplama yöntemi ile kaplanmış yüzey morfolojisi ve temas açısı.

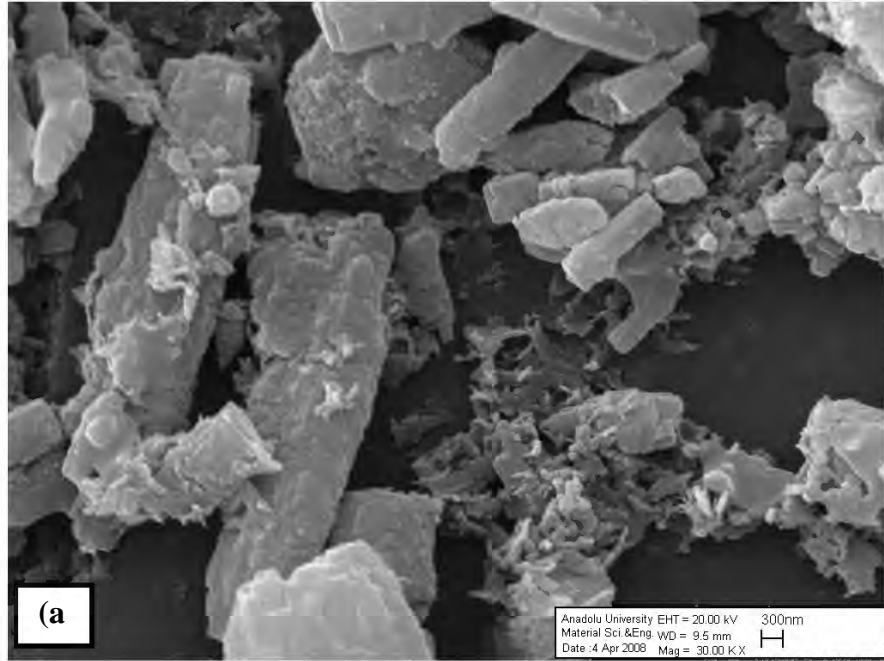
5.5. AlN Hidroliz Reaksiyonu Reaksiyon Ürünleri Morfolojisi

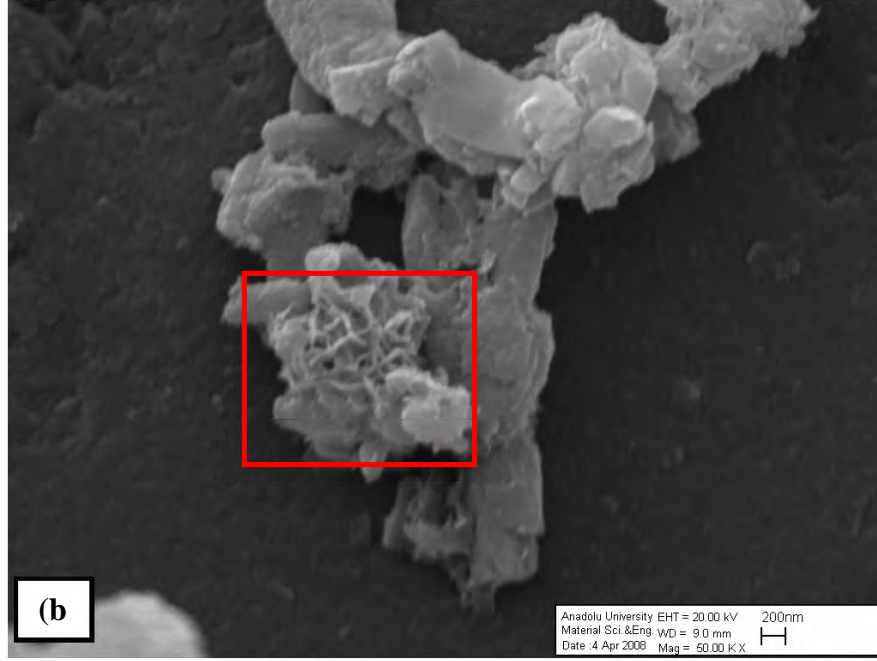
Yapılan ilk denemelerde elde edilen 90°C çözelti sıcaklığında yaklaşık 24 saat bekletilen D ve H toz numunelerinin SEM görüntüleri Şekil 5.14'de verilmektedir. Burada kaplama işlemi karıştırılan çözelti içerisinde damlalıklarla alınan ve yüzeyde kurutulmuş tozların görüntüleridir. Şekil 5.15 ve 5.16'da ise karıştırma işleminden sonra 2 saat bekletilen çözeltide, çökelen tabaka üzerinde kalan sulu süspansiyonu filtreden geçirilip yüzeye damlalıklarla kaplanması ile elde edilen tozların SEM görüntüleri verilmektedir.



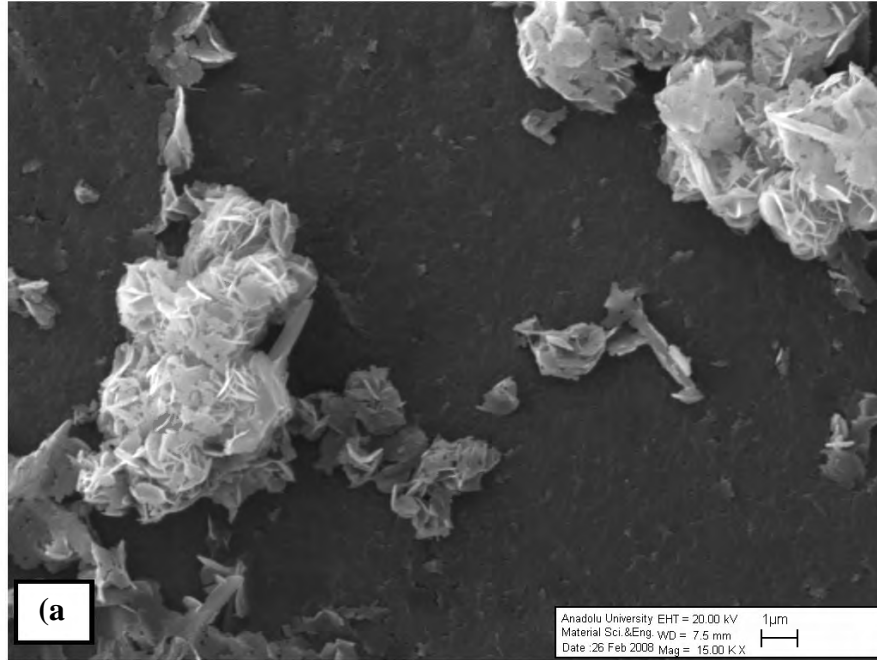


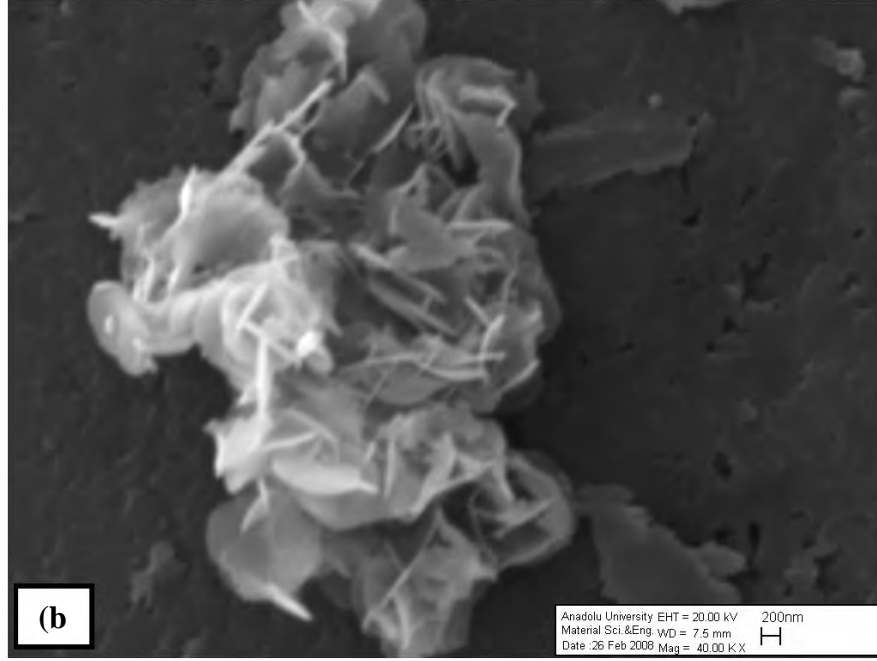
Şekil 5.14. D ve H numunesine ait ikincil elektron görüntüleri: (a) D numunesi, (b) H numunesi (Çözelti içerisinde alınan damla ile kaplanmıştır).





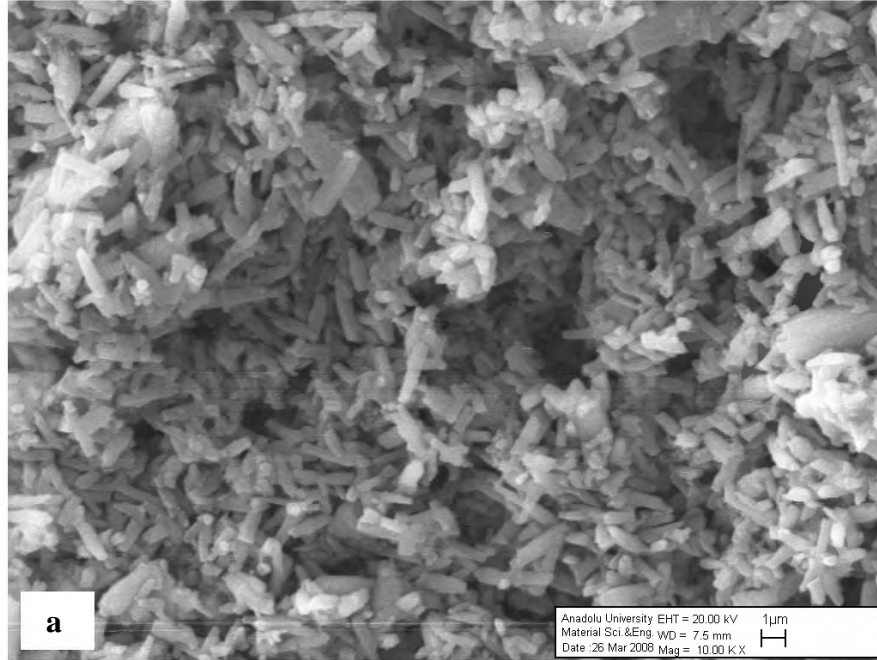
Şekil 5.15. 50°C çözelti sıcaklığında hazırlanan ve filtreden geçirilip üste kalan süspansiyon ile kaplanan D numuneleri: (a) 30KX ve (b) 50KX

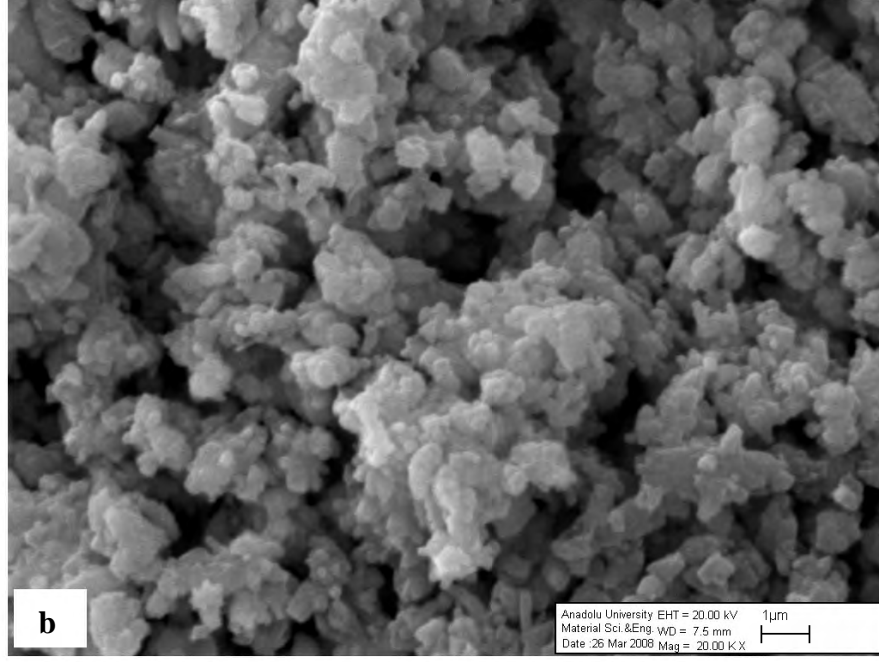




Şekil 5.16. 90°C çözelti sıcaklığında hazırlanan ve filtreden geçirilip üste kalan süspansiyon ile kaplanan D numuneleri: (a) 15KX ve (b) 40KX

%20 AlN konsantrasyonunda çözelti sıcaklığı 50°C ve 90°C olmak üzere hazırlanan D numunelerinin SEM görüntüleri Şekil 5.17’de verilmektedir.

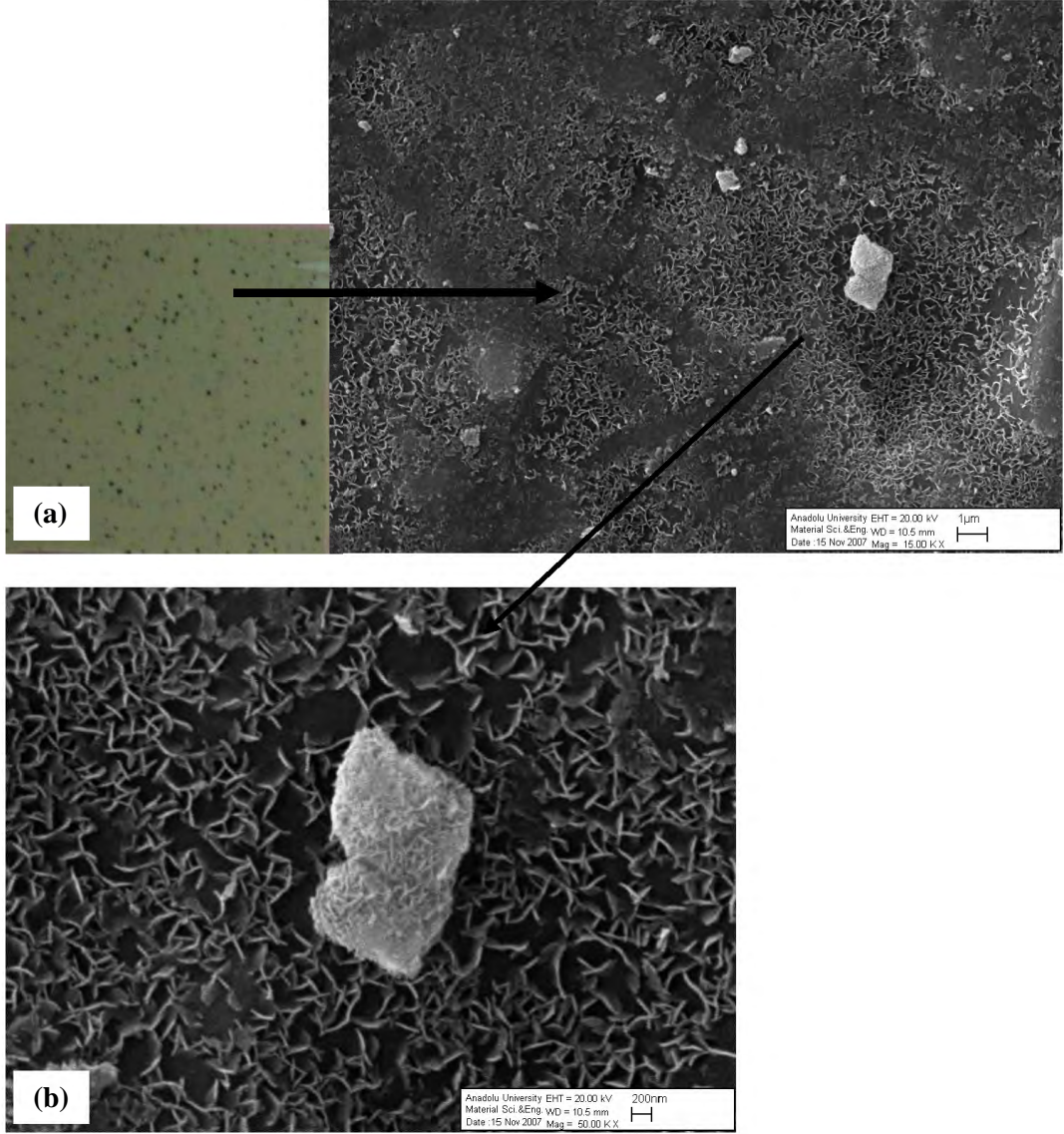




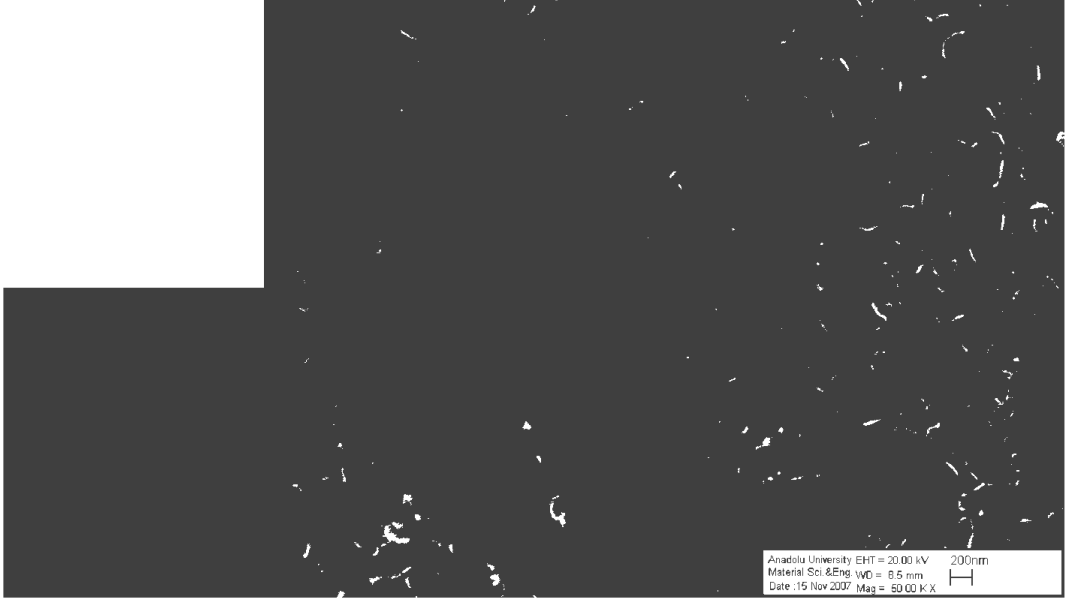
Şekil 5.17. %20 AlN konsantrasyonunda çözelti sıcaklığı: (a) 50°C ve (b) 90°C olmak üzere hazırlanan D numunelerinin SEM görüntüsü.

5.6. Kosmac Tarafından Boehmit Kaplanan Karo Yüzeyleri ve Mikroyapısı

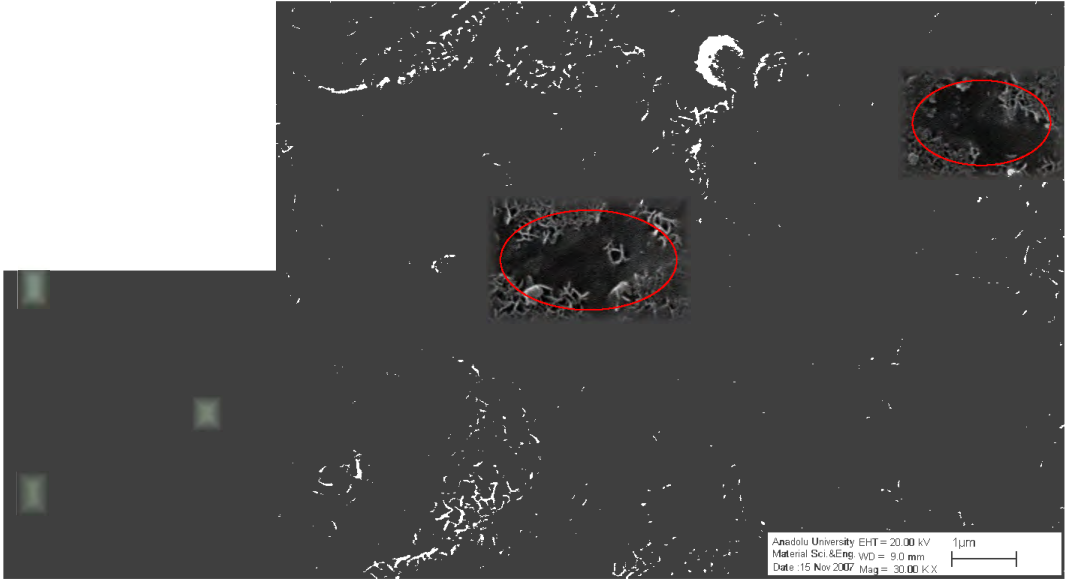
Şekil 5.18-21’de Kosmac ve arkadaşları tarafından AlN hidroliz reaksiyonu sırasında karo yüzeylerine kaplanan boehmit tozlarının SEM görüntüleri verilmektedir. Karolar boehmit tozlarının yüzeye tutunmasını sağlamak amacıyla 700 ve 900°C tepe sıcaklığında 1 saat olmak üzere ısıtılma tabii tutulmuştur.



Şekil 5.18. (a) Boehmit film ile kaplanmış mat porselen karo yüzeyi ve genel mikroyapısı (900°C-1 saat ısıl işlem), (b) 50KX

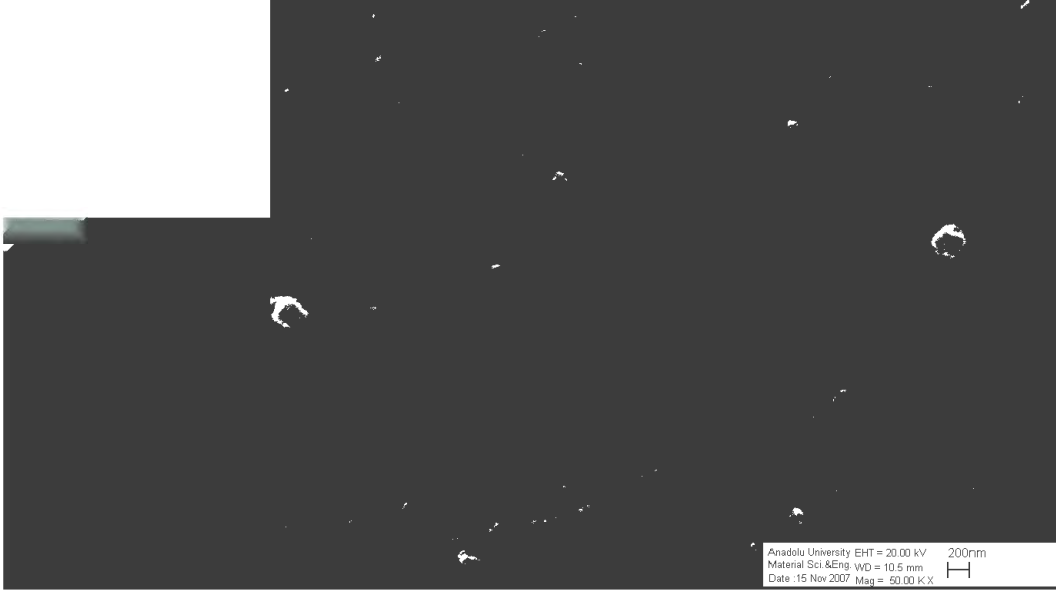


Şekil 5.19. Boehmit film ile kaplanmış parlatılmış porselen karo yüzeyi ve genel mikroyapısı (700°C-1 saat ısıl işlem).



Şekil 5.20. Boehmit film ile kaplanmış mat sırlı porselen karo yüzeyi ve genel mikroyapısı (900°C-1 saat ısıl işlem).

Şekil 5.19’da görülen parlatılmış porselen karo yüzeyindeki boehmit kaplamaların tüm yüzeyde homojen olarak dağılmadığı görülmektedir. Şekil 5.20’de görülen mat sırlı porselen karo yüzeyinde boehmit kristalin daire içine alındıktan bölgeler kaplamanın olmadığı açık alanları göstermektedir.

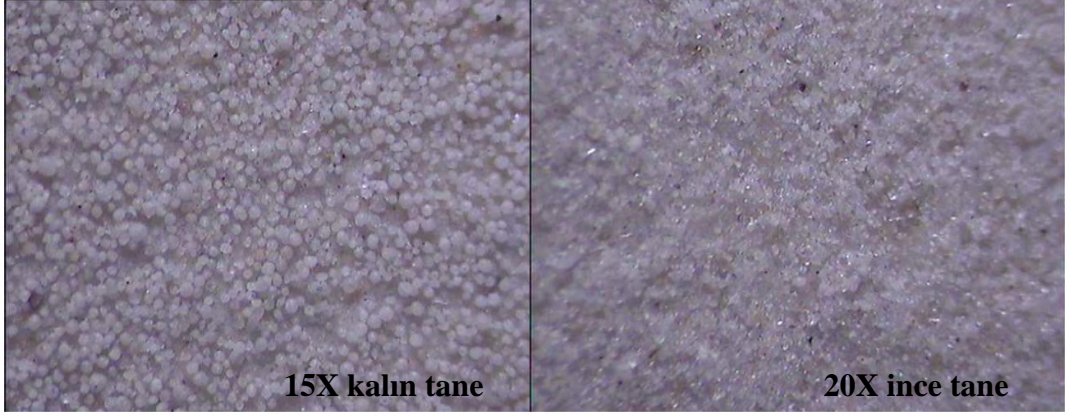


Şekil 5.21. Boehmit film ile kaplanmış parlak sırlı porselen karo yüzeyi ve genel mikroyapısı (700°C-1saat ısıtma işlemi).

Boehmit ile kaplanmış mat, parlatılmış, parlak sırlı ve mat sırlı porselen karo yüzeylerine ait mikroyapılar incelendiğinde genel boehmit kristalin toz morfolojisinin oluştuğu ve sıcaklıkla değişmediği gözlenmiştir [5.18(b)], fakat boehmit kaplamanın çoğu yerde tekrar etmediği ve açık alanların olduğu görülmektedir. Ayrıca, özellikle 900°C'de ısıtma işlemi uygulanan karo yüzeylerindeki boehmit tozlarının sinterlenmeye başlaması nedeniyle biraraya geldiğini söylemek mümkündür (5.19-21). Bu durumun özellikle kaplama sırasında toplanan taneler arasında olduğu ve daha homojen yüzeylerde sıcaklık etkisinin daha düşük olacağı düşünülmektedir.

5.7. Granül Kaplamalı Altık ve Farklı Altıklara Uygulanan Kaplamalar

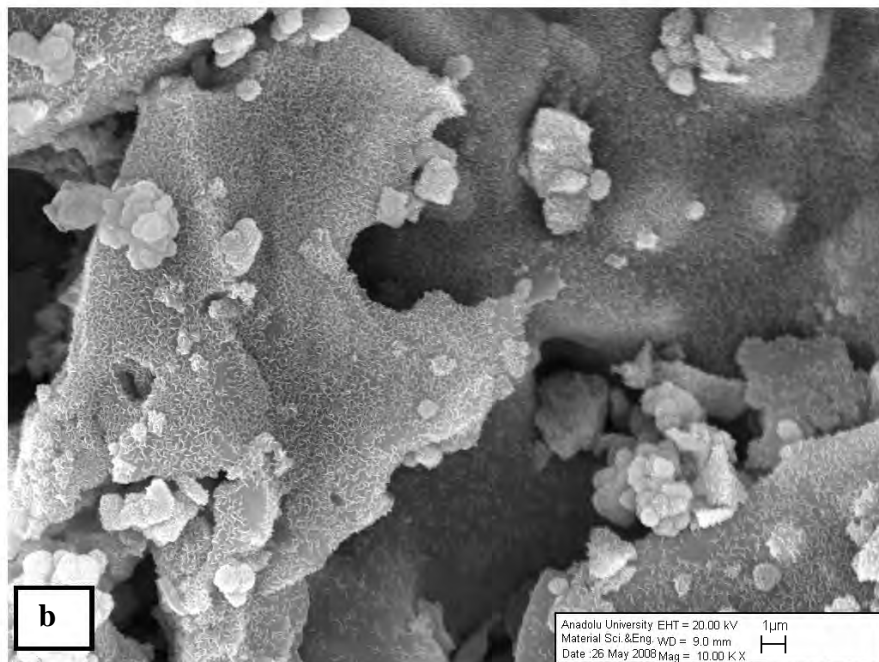
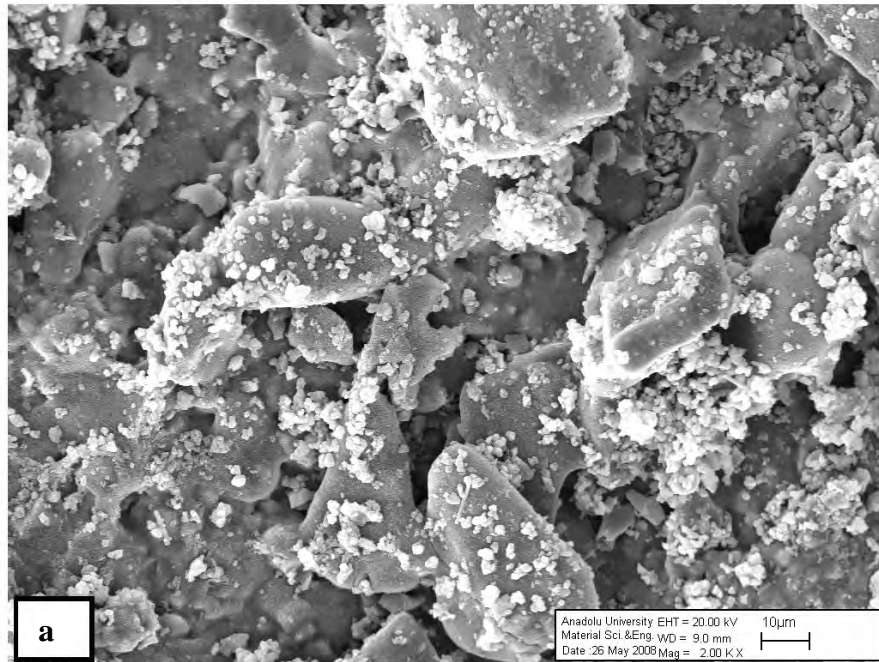
Şekil 5.22'de porselen karo yüzeyinde 150 µm altındaki kendi granüllerinin kaplanması ve sinterlenmesi ile oluşturulan mikron boyutunda pürüzlülük görülmektedir. Elde edilen bu yüzeylerin tamamının nano boyutta boehmit filmler ile kaplanması ile mikron ve nano boyutta pürüzlülük değeri elde edilmeye çalışılmıştır.

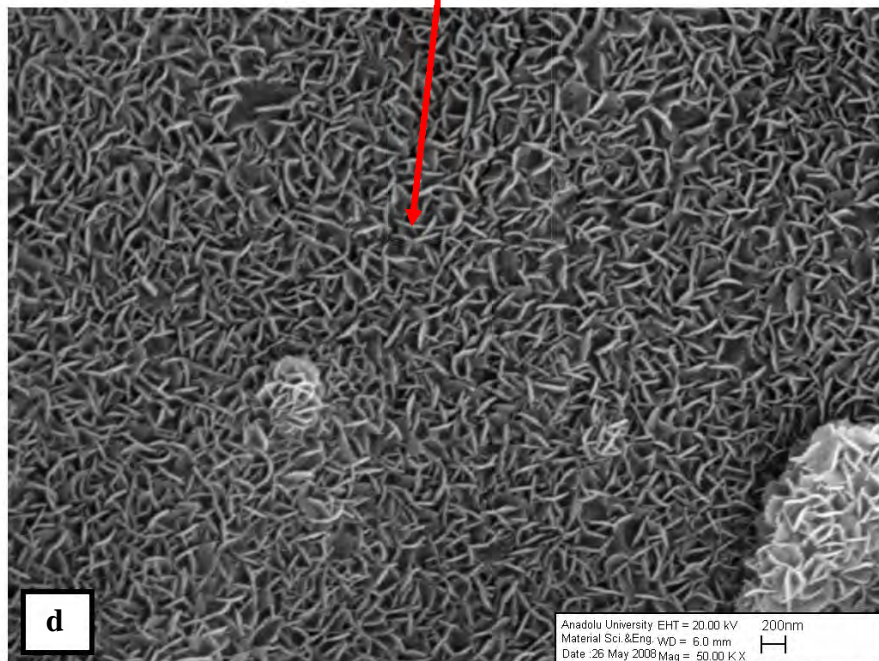
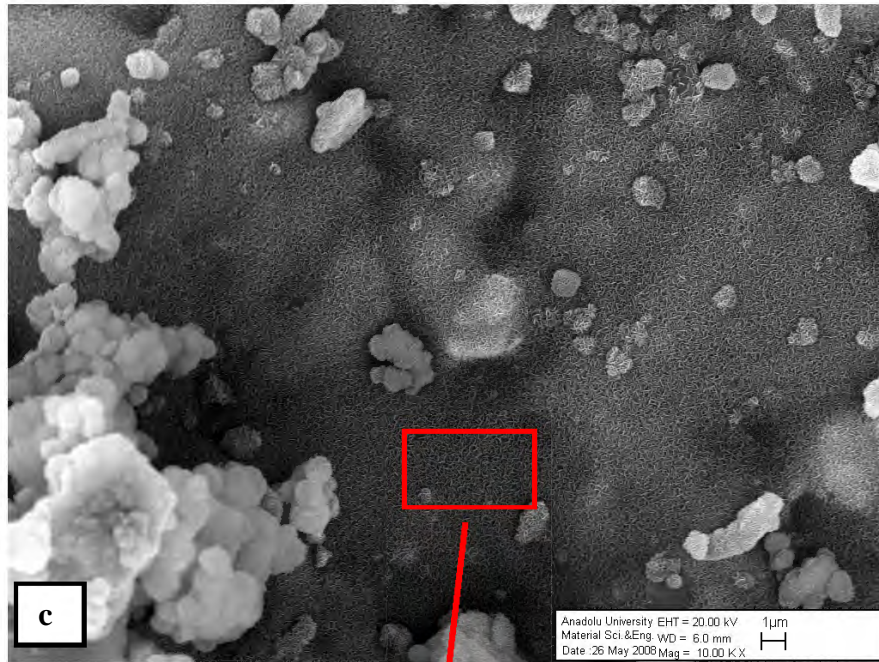


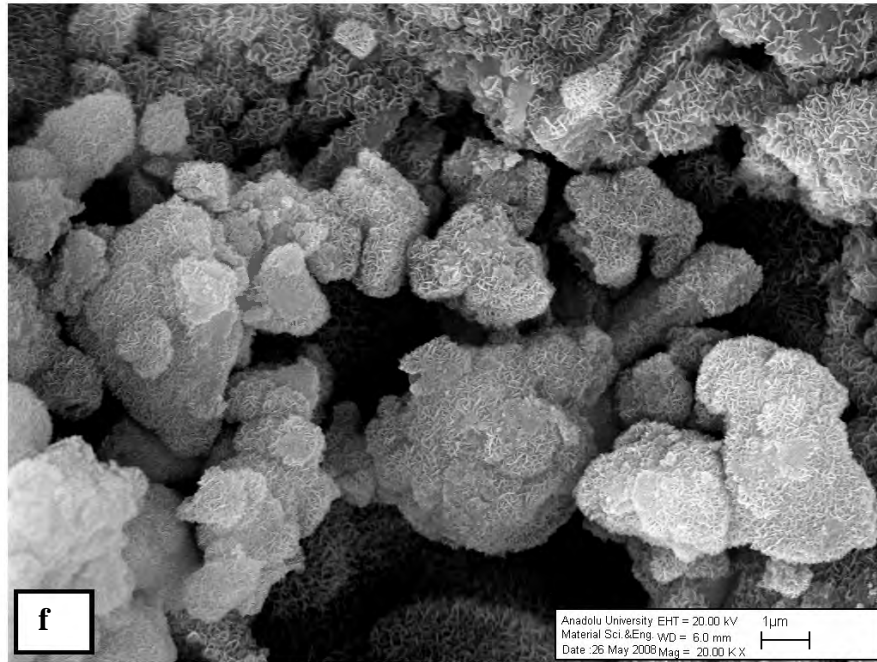
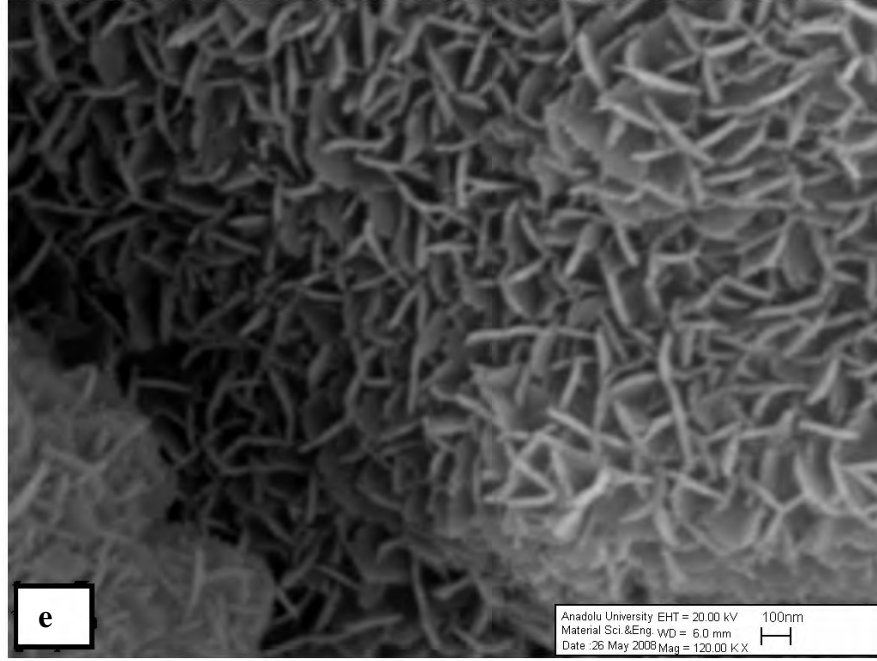
Şekil 5.22. Porselen karo yüzeyinde oluşturulan mikron boyutundaki pürüzlülük.

Elde edilen granül kaplamalı numunelerden bir tanesi Kosmac ve arkadaşları tarafından kaplanmıştır. Kaplanan numunelerin yüzey morfolojileri SEM’de incelenerek laboratuVar şartlarında elde ettiğimiz boehmit kaplamaların morfolojileri ile karşılaştırılmıştır. Şekil 5.23(a-f)’de granül kaplı porselen karo yüzeyinin boehmit film ile kaplanması sonucunda oluşan yüzeylerin morfolojileri görülmektedir.

Şekil 5.23(a)’da düşük büyütmede verilen granül kaplamalı porselen karo mikroyapısı incelendiğinde yaklaşık 1 µm boyutundaki taneler ve üzerinde nano boyutta boehmit tanelerin rastgele bir şekilde yüzeylerde tutunduğu gözlenmektedir. Yüksek büyütmelere çıkıldığında ise bu tanelerin yanında tüm yüzeyin yoğun bir şekilde nano boyutlu ve lamelli yapıdaki boehmit taneleri ile düzenli bir şekilde kaplandığı görülmektedir [Şekil 5.23(b), (c)]. Yüzey üzerinde herhangi bir noktadan 50KX ve 120KX gibi yüksek büyütmelerde alınan görüntülerde lamelli boehmit yapıları görülmektedir [5.23(d), (e)]. Şekil 5.23(f)’de ise AlN tanelerinin etrafını sarmış boehmit filmler görülmektedir.



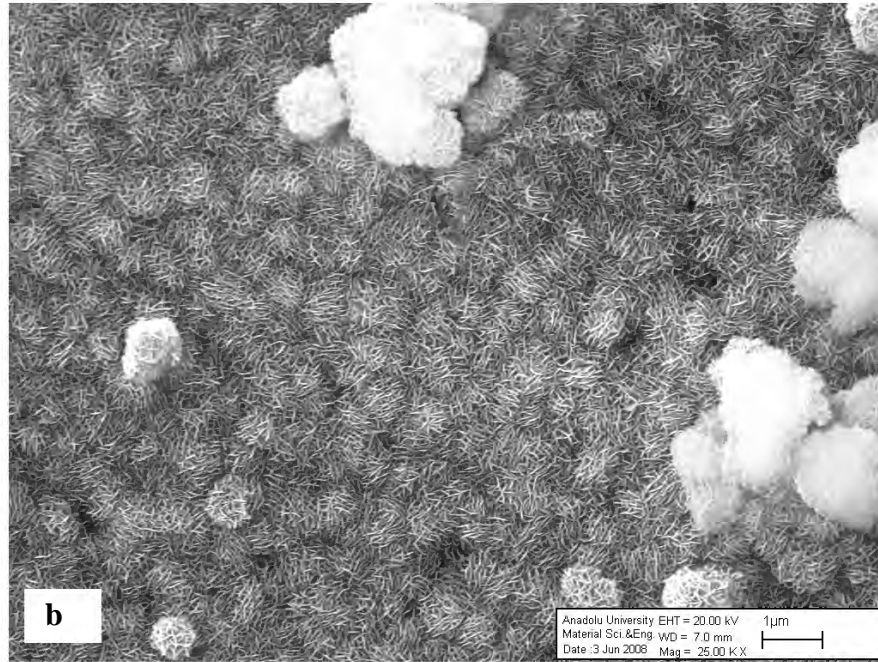
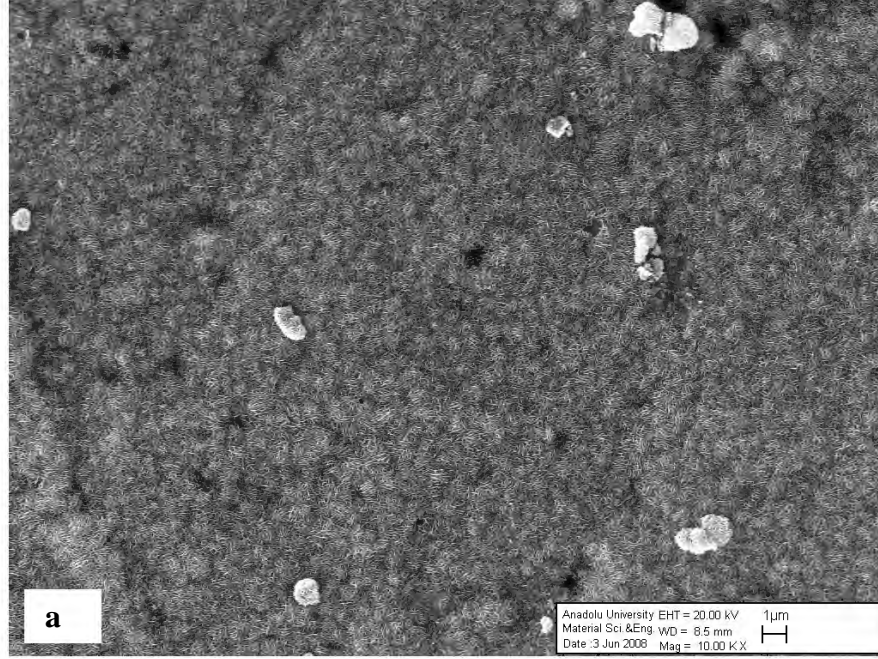


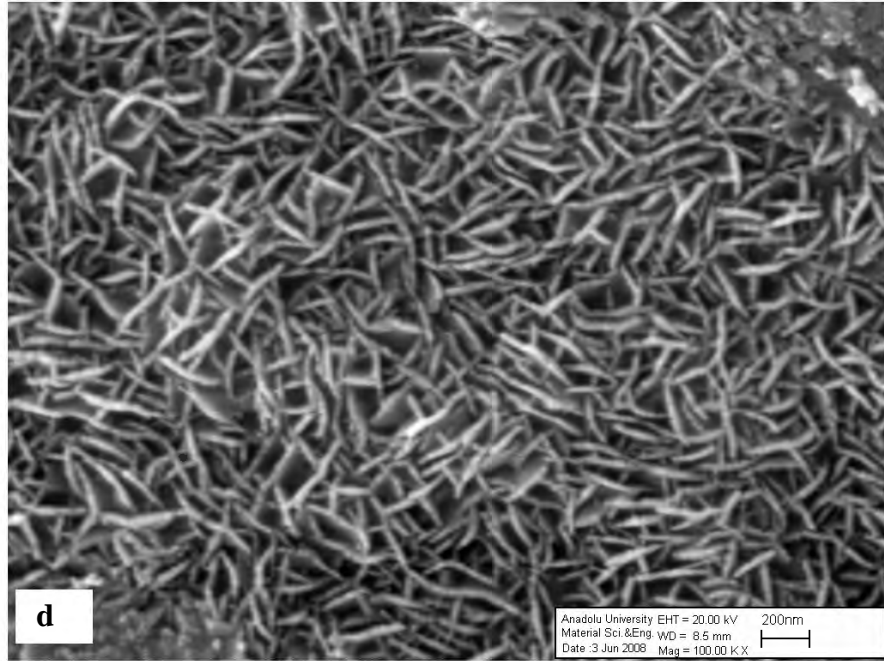
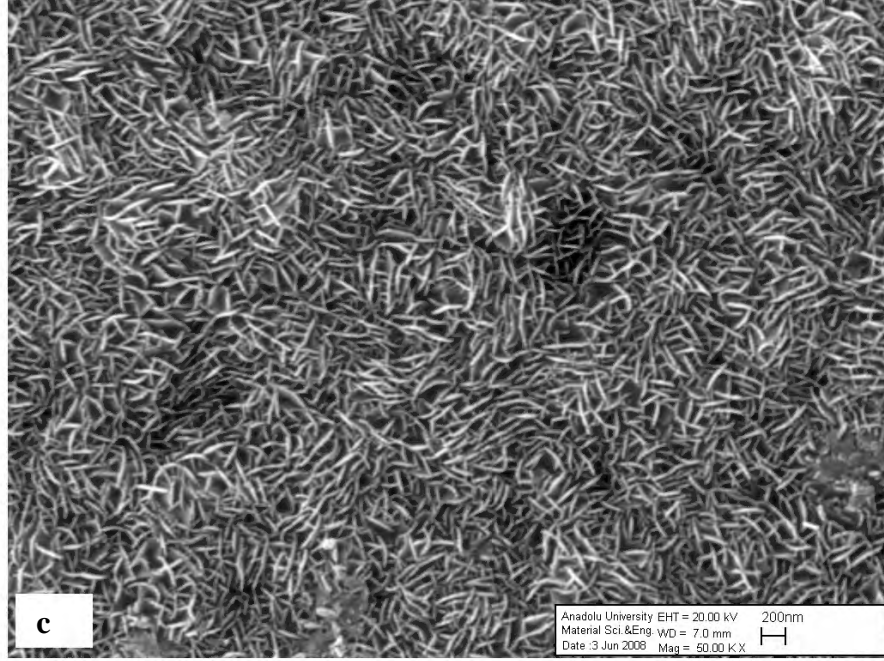


Şekil 5.23. Granül kaplanan porselen karo yüzeyinde elde edilen lamelli yapıda boehmit filmler: (a) 2KX, (b) 10KX, (c) 10KX, (d) 50KX, (e) 120KX, (f) 20KX.

Kosmac ve arkadaşları tarafından zirkon altlık üzerine yapılan boehmit kaplamaların SEM görüntüleri farklı büyütmelerde Şekil 5.24’de verilmektedir. Şekil 5.23’de incelenen porselen karo yüzeyine benzer şekilde zirkon altlık üzerindedeyoğun ve düzenli bir şekilde kaplanmış lamelli yapıda boehmit taneleri

görülmektedir. Zirkon altlık malzemesindeki 1 mikrondan daha düşük boyutdaki taneler üzerine yerleşen boehmit filmler 5.24(b)'de daha net bir şekilde görülmektedir. Şekilde aynı zamanda düşük miktarda da olsa boehmit kaplı AlN taneleri de dikkati çekmektedir.



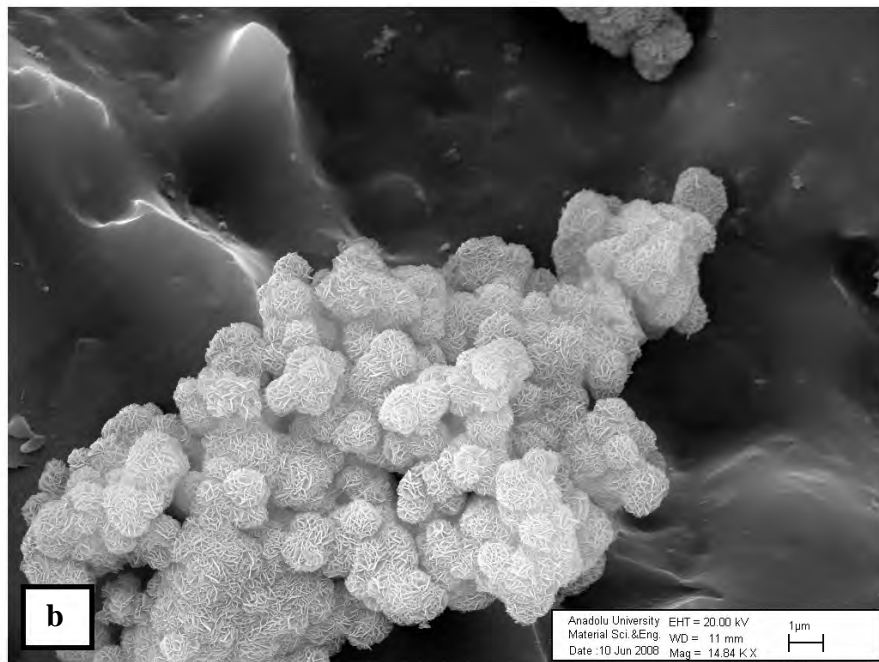
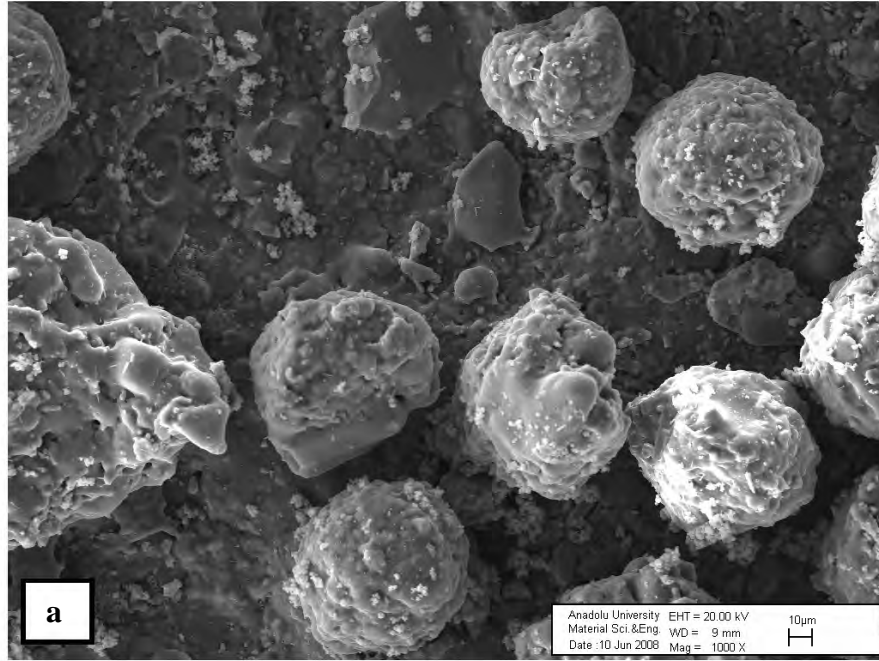


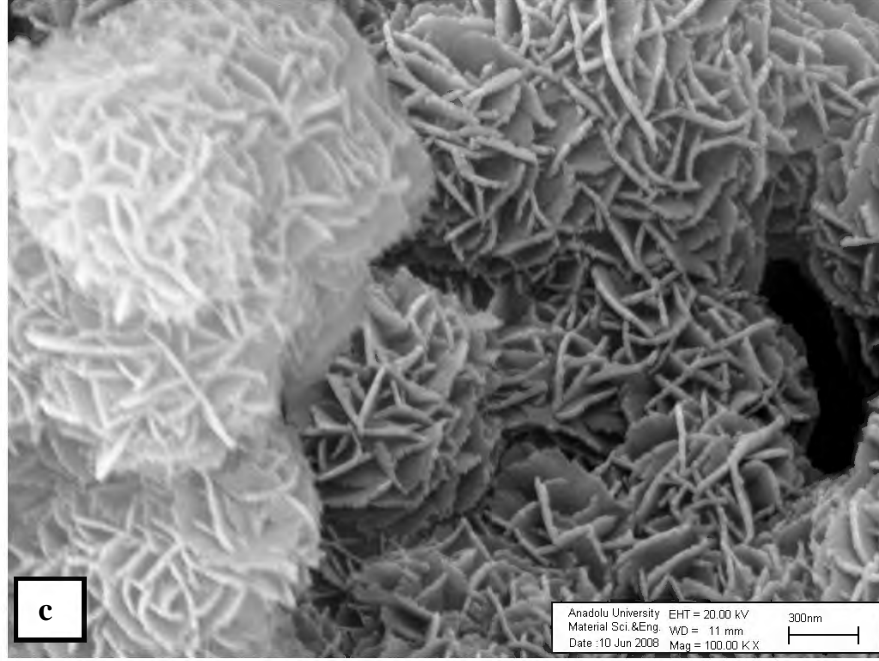
Şekil 5.24. Zirkon altlık üzerine kaplanan boehmit filmleri SEM görüntüleri: (a) 10KX, (b) 25KX, (c) 50KX, (d) 100KX

DeneySEL çalışmalar kısmında verilen deney düzeneği kullanılarak boehmit film kaplamalar granül kaplamalı porselen karo ve mat porselen karo altlıklar üzerine kaplanmıştır. AlN hidroliz reaksiyonunun kısa bir süre içerisinde

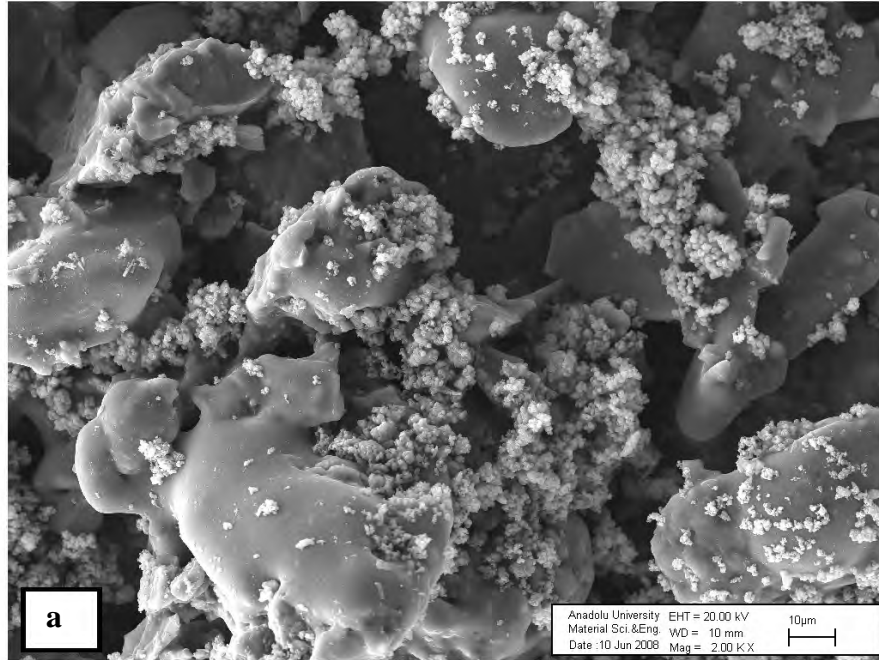
gerçekleştiği dikkate alınarak çözelti içerisine daldırılan altlık malzemeler 10 dk gibi kısa bir süre bekletilip alınarak, yüzeyler etüvde kurutulmaya bırakılmıştır. Hazırlanan numunelere 1000 ve 1100°C’de 10dk bekletilmek suretiyle ısıtma işlemi uygulanmıştır (Şekil 5.25-5.30). Boehmit toz morfolojisinin sıcaklığa bağlı değişimi incelenmiştir. Uygulanan sıcaklıkların tozların yüzeye tutunmasını sağlamak açısından yeterli olduğu görülmüştür.

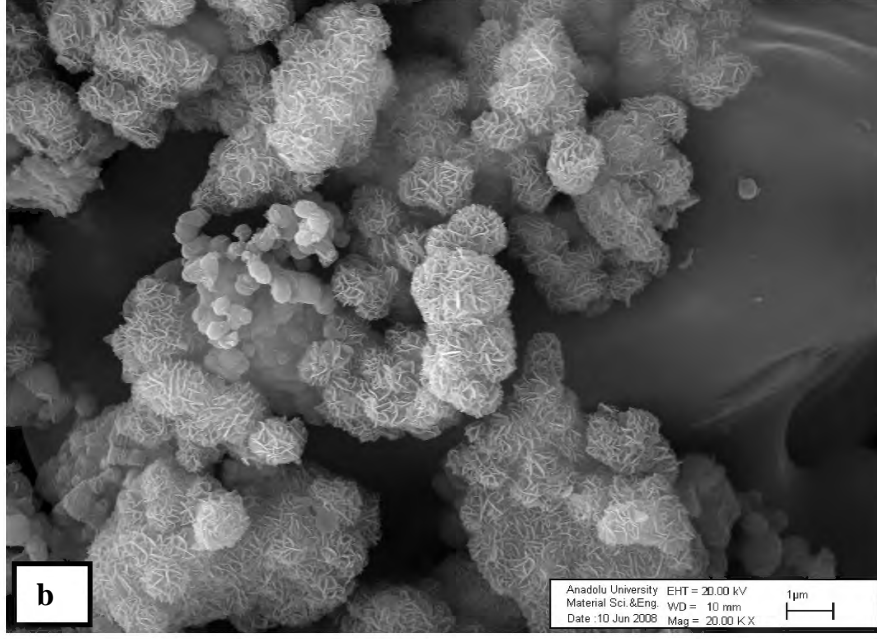
Şekil 5.25’de 1000°C ısıtma işlemi uygulanmış granül kaplamalı porselen karo yüzeylerin 1KX, 15KX, 100KX büyütme oranlarında yüzey morfolojisi görülmektedir. 1KX büyütmede yüzey morfolojisi genel olarak incelendiğinde yüzeyi mikron boyutunda pürüzlendirmek için kullandığımız yaklaşık 30-40 µm boyutundaki porselen karo granülleri görülmektedir. Yüksek büyütme oranlarına çıkıldığında ise AlN taneleri etrafında oluşmuş nano boyutta lamelli yapıdaki boehmit kaplamalarının rastgele bir şekilde yüzeye tutunduğu görülmektedir. Boehmit tanelerinin Şekil 5.23 ve 5.24’de verilen ve Kosmac tarafından kaplanan yüzeylerdeki lamelli yapıdaki boehmit morfolojisi ile aynı yapıda olduğu görülmektedir. Ayrıca 1000°C’de yapılan ısıtma işleminin lamelli boehmit yapısını etkilemediği belirlenmiştir [Şekil 5.25(b)]. Şekil 5.25(b)’de görüldüğü gibi oluşan boehmit kristallerinin AlN etrafına kaplandığı ve birbirinden bağımsız bir şekilde tüm yüzeye yoğun bir şekilde kaplanmadığı görülmüştür. Dolayısıyla homojen bir kaplama elde edilememiştir. Aynı durum Şekil 5.26(a) ve (b)’de verilen mat porselen karo yüzeyine uygulanan kaplamalarda da görülmektedir. Hidrolizasyon esnasında oluşan boehmit kristalleri çözünmeyen AlN taneleri etrafında toplanarak, bu şekilde daldırılan yüzeyler üzerine kaplanmaktadır. İstenilen durum ise oluşan boehmit lamellerinin bağımsız bir şekilde yüzeye tutunması ve yoğun bir şekilde kaplama yapılabilmesidir. AlN taneleri üzerinde oluşan boehmit kristalleri yüzeyde bir bariyer oluşturarak AlN tanelerinin çözünürlüğünü de azaltmaktadır.



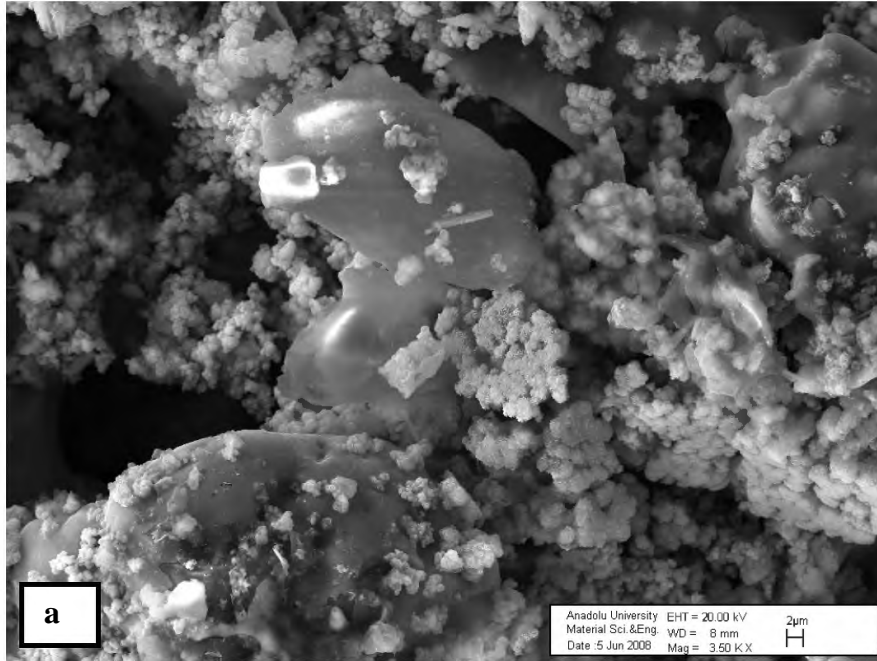


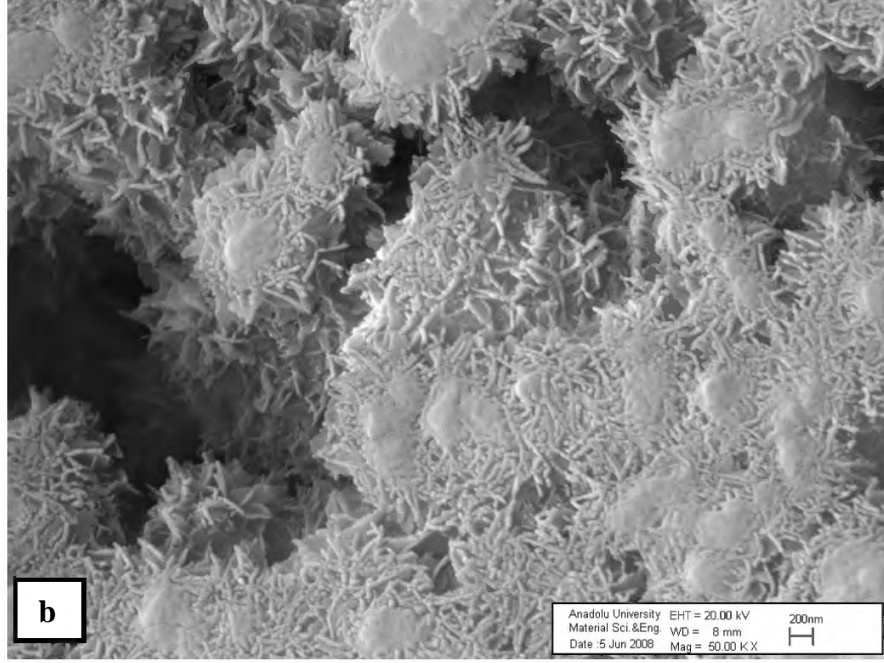
Şekil 5.25. 1000°C ısıl işlem uygulanmış granül kaplamalı yüzeylerin farklı büyütmelerde yüzey morfolojisi: (a) 1KX, (b) 15KX, (c) 100K



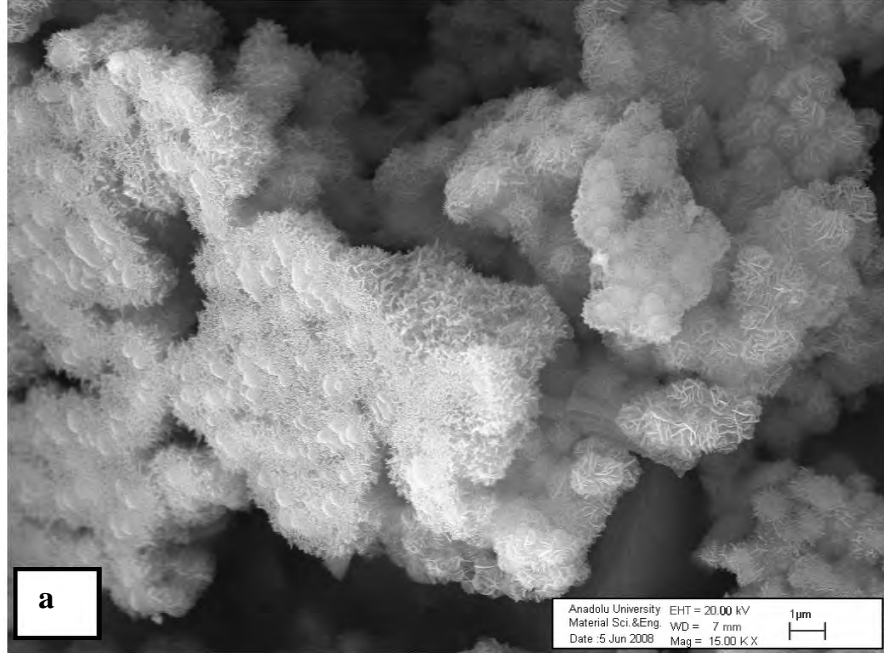


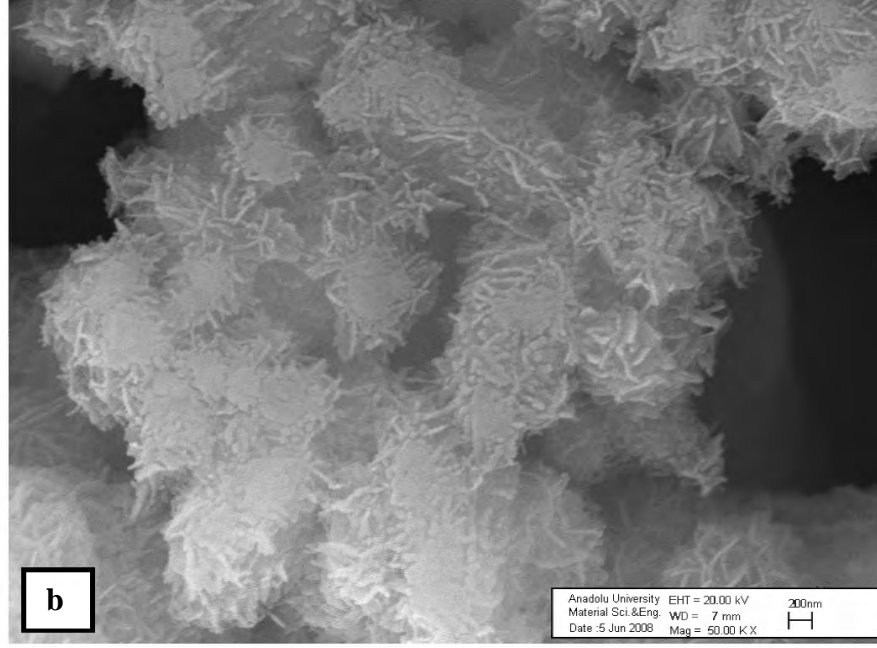
Şekil 5.26. 1000°C ısıtılmış mat porselen karo yüzeylerin farklı büyütmelerde yüzey morfolojisi: (a) 2KX, (b) 20KX





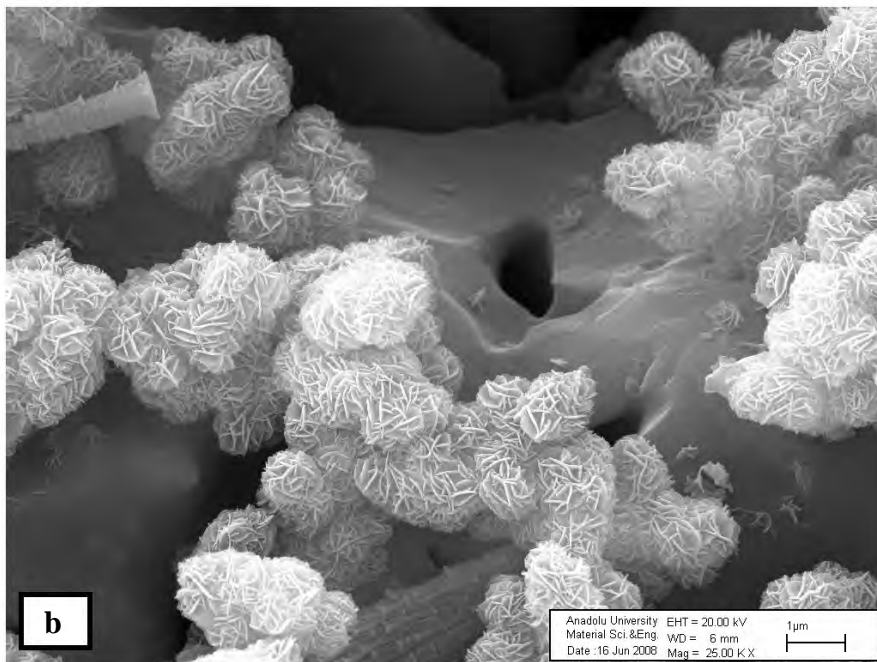
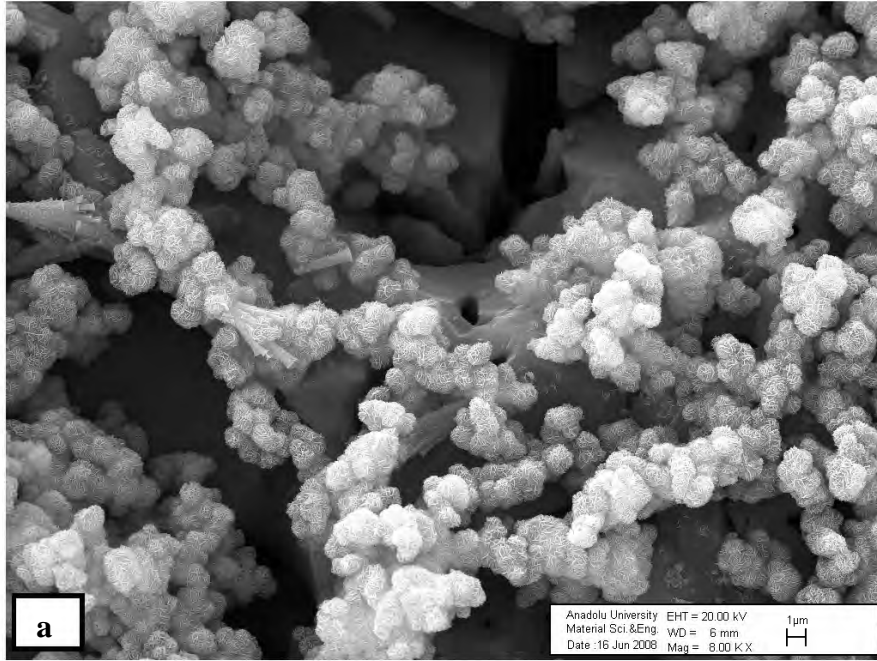
Şekil 5.27. 1100°C ısıl işlem uygulanmış granül kaplamalı yüzeylerin farklı büyütmelerde yüzey morfolojisi: (a) 3.5KX, (b) 50KX

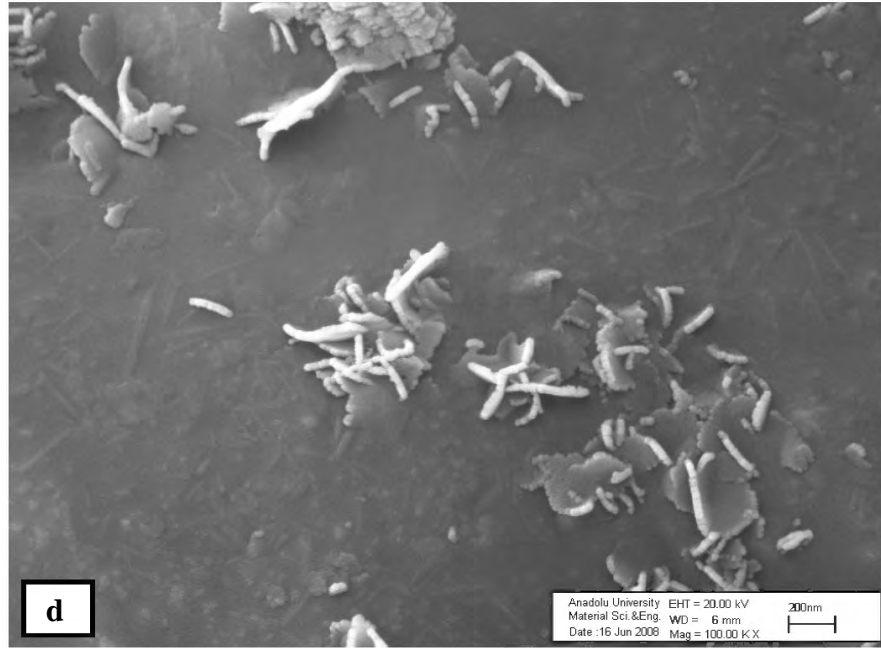
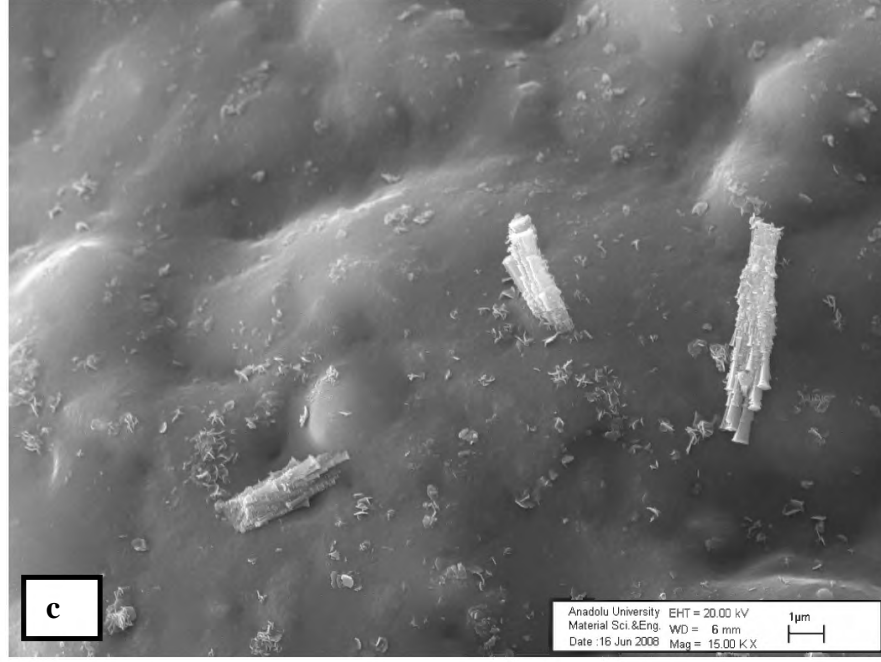




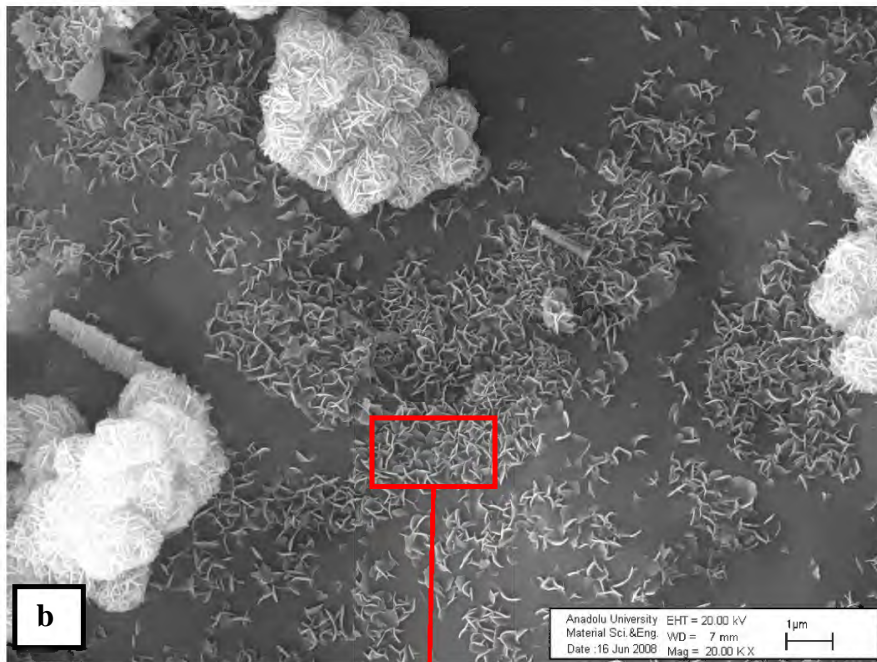
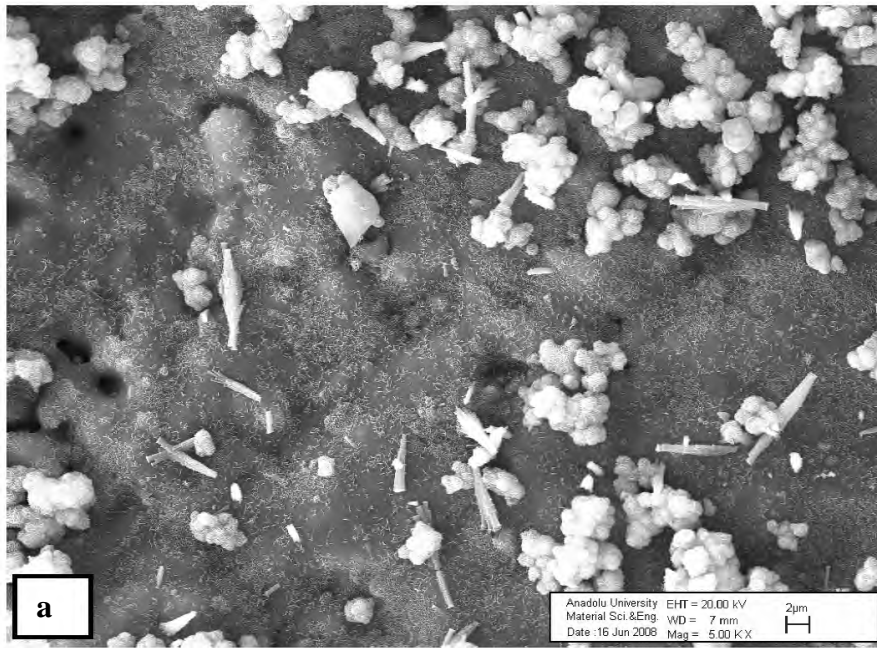
Şekil 5.28. 1100°C ısıtılmış mat porselen karo yüzeylerin farklı büyütme oranlarında yüzey morfolojisi: (a) 15KX, (b) 50KX

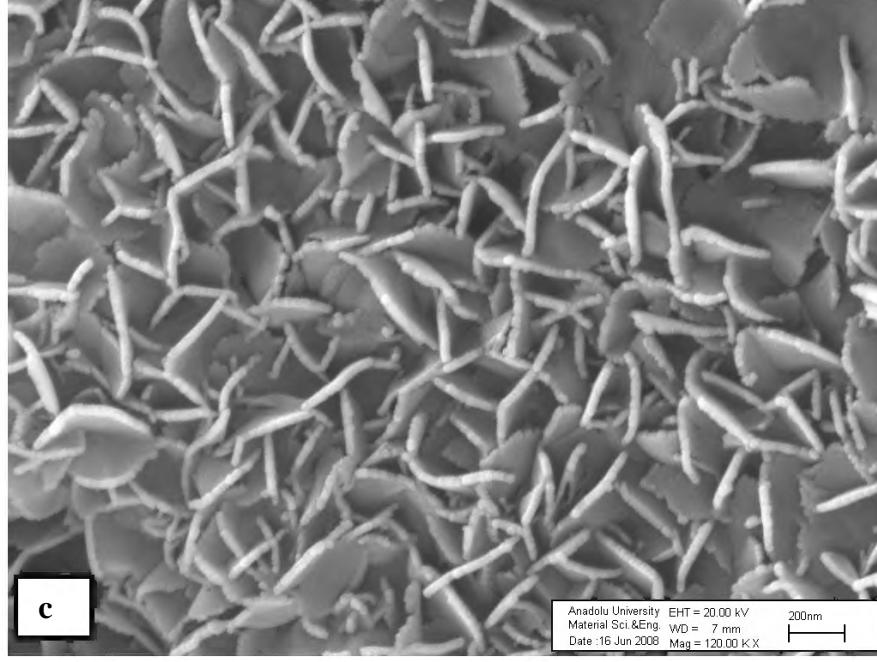
Şekil 5.27 ve 5.28’de granül kaplamalı yüzeylere ve mat porselen karo yüzeylerine kaplanan, 1100°C’de ısıtılmış boehmit kristalleri görülmektedir. Boehmit filmlerinin yüksek büyütmedeki görüntüleri incelendiğinde lamelli yapıdaki morfolojinin bozulduğu görülmektedir. Bu nedenle 1000°C tepe sıcaklığının morfolojiyi bozmadan tutunma sağlayabilecek maksimum sıcaklık olduğu belirlenmiştir. Şekil 5.29’da %6 AlN konsantrasyonunda hazırlanan çözelti içerisine daldırma yöntemi ile 10 dk. kaplama yapılan granül kaplamalı porselen karo yüzeyleri görülmektedir. Konsantrasyondaki artışa paralel olarak yüzey üzerine toplanan lamelli yapıda boehmit kristalleri ile kaplı AlN tanelerinde artış gözlenmektedir [Şekil 5.29(a), (b)]. Tek başına yüzeye tutunan serbest boehmit kristallerinin yoğunluğu ise düşüktür. Boşluk alanlar yüksek büyütmede incelendiğinde görülmektedir.





Şekil 5.29. 1000°C ısıtılmış granül kaplamalı yüzeylerin farklı büyütmelerde yüzey morfolojisi: (a) 8KX, (b) 25KX, (c) 15KX, (d) 100KX.





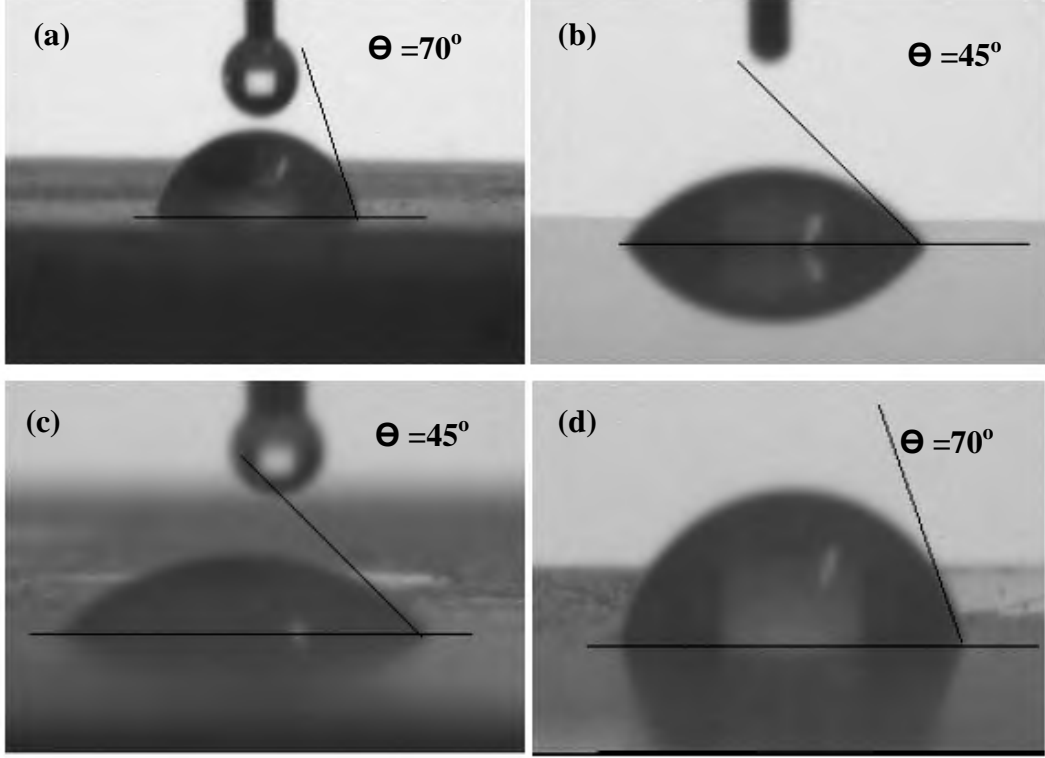
Şekil 5.30. 1000°C ısıtılmış mat porselen karo yüzeylerin farklı büyütme oranlarında yüzey morfolojisi: (a) 5KX, (b) 20KX, (c) 120KX

Şekil 5.30’da görülen mat porselen karo üzerine yapılan kaplamalarda proseste küçük bir değişiklik yapılarak serbest boehmit filmlerin yüzeye tutunması sağlanmıştır. Çözelti sıcaklığını 90°C sıcaklıkta sabit tutmak amacıyla %6 oranında ilave edilecek olan AlN tozları etüvde bekletilerek sisteme ilave edilirken, yapılan denemede bekletme yapmadan doğrudan ilave edilmiştir. Bu sayede AlN tozlarının etüvde sıcaklık ve nem etkisiyle hidrolize olmasına engel olunmuştur. Etüvde hidralizasyon etkisiyle AlN tanelerinin etrafında boehmit kristallerinin oluşmaya başladığı ve bu durumun AlN çözünürlüğünü azalttığı ve bu nedenle yüzeylerde yoğun bir boehmit kaplama sağlanamadığı düşünülmüştür. AlN tozlarının doğrudan ilavesi ile tüm yüzeyde serbest boehmit kristallerini görmek mümkün olmuştur [Şekil 5.30(b)].

5.8. Boehmit kaplanmış karo yüzeylerinin temas açısı ölçümleri

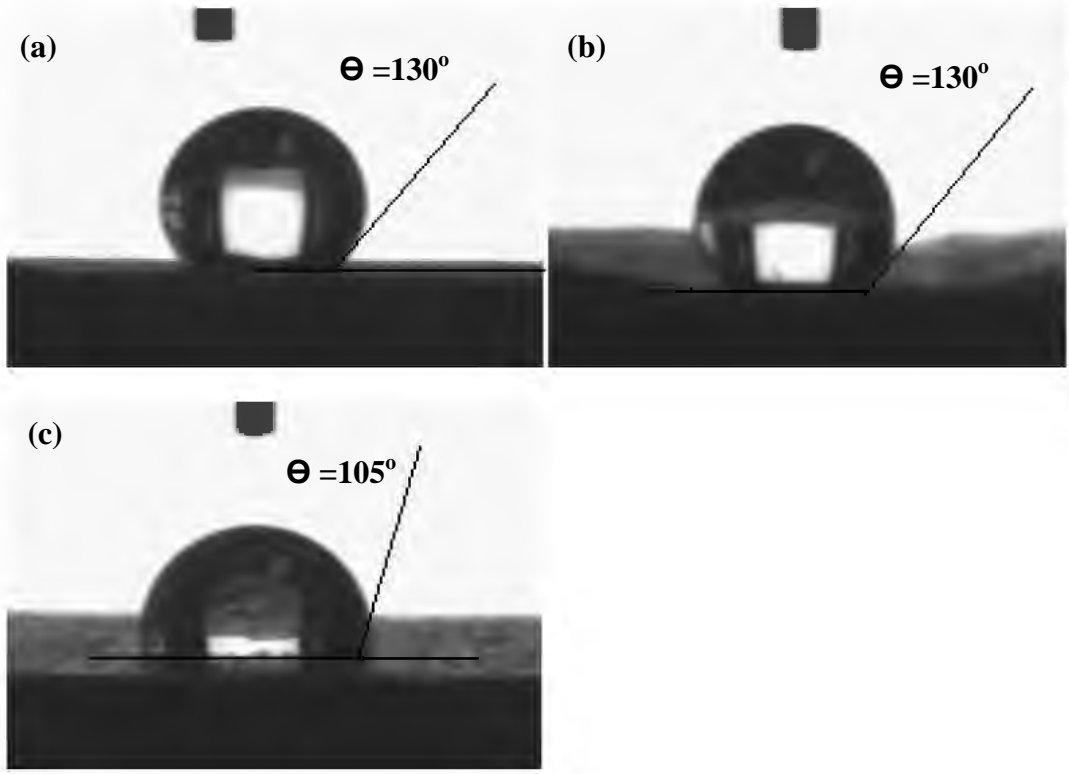
Şekil 5.31 ve 5.32’de yüzey morfolojileri verilen mat, parlatılmış porselen karo ile mat ve parlak sırlı porselen karoların yüzey temas açıları ölçüm sonuçları

gösterilmektedir. Kosmac ve arkadaşları tarafından kaplanan farklı yüzey özelliklerine sahip porselen karolarda istenilen boehmit toz kaplamaların homojen dağılım göstermediği mikroyapı incelemelerinde görülmüştür. SEM görüntüleri paralelinde beklenildiğinden daha düşük temas açısı değerleri ölçülmüştür.

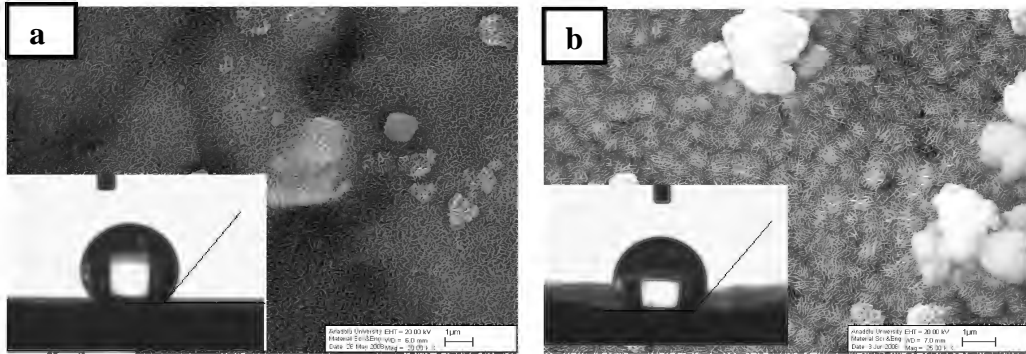


Şekil 5.31. Boehmit kaplı filmlerin temas açısı ölçümleri: (a) Mat sırsız PK, (b) Parlatılmış PK, (c) Mat sırlı PK, (d) Parlak sırlı PK.

Şekil 5.32’de Kosmac ve arkadaşları tarafından granül kaplamalı porselen karo, zirkon ve mat porselen karo altlıklara benzer proses koşullarında uygulanan boehmit film kaplamaların temas açıları sırasıyla 130° , 130° , 135° olarak ölçülmüştür. Dolayısıyla lamelli yapıda boehmit kristallerini yoğun bir şekilde yüzeye kaplanması ile temas açısı 130° ’ye kadar artırılabilir. Nano boyutta sağlanan pürüzlülüğün hidrofobik yüzey eldesi için yeterli görülmektedir. Elde edilen bu yüzeyler yüzey enerjisi düşük bir organik film ile kaplanması ile süperhidrofobik yüzey elde edilebileceği düşünülmektedir. Şekil 5.33’de en yüksek temas açılarının sağlandığı mikroyapılar ve temas açıları gösterilmiştir.



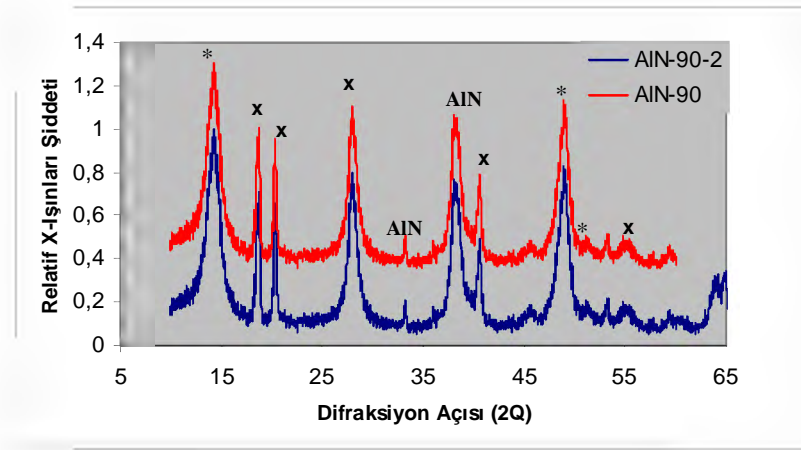
Şekil 5.32. Boehmit kaplı filmlerin temas açısı ölçümleri: (a) Granül kaplamalı porselen karo, (b) Zirkon altlık, (c) Mat porselen karo yüzeyleri.



Şekil 5.33. En yüksek temas açısına sahip yüzey morfolojisi ve temas açısı: (a) Granül kaplamalı altık üzerinde boehmit film, (b) Zirkon altlık üzerinde boehmit film kaplama.

5.9. AlN Tozları XRD Analizleri

Şekil 5.33’de AlN hidroliz reaksiyonu sonrasında elde edilen tozların temsili XRD analizleri verilmektedir. AlN-90 kodlu numune 90°C hidroliz sıcaklığı ve 10dk. bekleme süresi sonrasında elde edilen tozları, AlN-90-2 tozları ise aynı reaksiyon parametrelerinde değirmende öğütme yapılan tozları temsil etmektedir. Her iki tozun minerolojik analizi incelendiğinde, yapıda reaksiyona girmemiş AlN, boehmit, ve bayerit fazları görülmüştür. Pik şiddetleri karşılaştırıldığında reaksiyon ürünleri arasında miktarsal açıdan önemli bir farklılık görülmemektedir. Öğütme işleminin reaksiyon ürünlerini etkilemediği görülmüştür.



x : Bayerit, * : Boehmit

Şekil 5.34. AlN tozları temsili XRD analizleri.

6. GENEL SONUÇLAR

Hidrotermal toz sentezi yöntemi ile üretilen uygun morfolojideki çinko oksit tozlarının ve AlN hidroliz reaksiyonu ürünü olan lamelli yapıdaki boehmit kristallerinin çeşitli inorganik yüzeylere spin kaplama ve daldırma yöntemleri ile kaplanması sonucunda elde edilen mikron ve nano boyuttaki pürüzlü yüzeyler elektron mikroskopunda incelenerek yüzey pürüzlülüğünün süperhidrofobikliğe etkisi incelenmiştir.

Yapılan temas açıları ölçümleri sonucunda boehmit kristalleri ile kaplı yüzeylerde temas açısı 130° , spin kaplama yöntemi ile elde edilen çinko oksit kaplamalı yüzeylerde ise 120° temas açısı elde edilmiştir. Çinko oksit, boehmit ve altlık malzemelerde dahil olmak üzere inorganik yüzeylerin yüzey enerjisinin düşürülmesi de süperhidrofobiklik için gerekli görülmektedir. Elde edilen hidrofobik yüzeylerin yüzey enerjisi düşük organik bileşikler ile yüzey morfolojisini değiştirmeden kaplanmasını sağlayarak süperhidrofobik yüzey elde edilebileceği görülmüştür.

KAYNAKLAR

- [1] Adamson, A.W., “*Physical Chemistry of Surfaces*”, Wiley, New York, 1990.
- [2] Blossey, R., “Self-cleaning surfaces-virtual realities”, *Nature Materials*, **2**, 301-306, 2003.
- [3] Minglin, M. ve Randal, M. H., “Superhydrophobic surfaces”, *Current Opinion in Colloid and Interface Sci.*, **11**, 193-202, 2006.
- [4] Barthlott, W. ve Neinhuis, C., “Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces”, *Planta*, **202**, 1-8, 1997.
- [5] Neinhuis, C. ve Barthlott, W., “Characterization and Distribution of Water-repellent”, *Self-cleaning Plant Surfaces. Annals of Botany*, **79**, 667-677, 1997.
- [6] Otten, A. ve Herminghaus, S., “How Plants Keep Dry: A Physicist’s Point of view”, *Langmuir*, **20**, 2405-2408, 2004.
- [7] Özgür, H., Gemici, Z. ve Bayındır, M., “Akıllı Nanoyüzeyler”, *Bilim ve Teknik*, **53**, 2007.
- [8] De Gennes, P.G., “Wetting: statics and dynamics”, *Reviews of Modern Physics*, **57**, 827-863, 1985.
- [9] Quéré, D., “Rough ideas on wetting”, *Physica A*, **313**, 32-46, 2002.
- [10] Duncan J. Shaw, “*Introduction to colloid and surface chemistry*”. 3.Basım, Butterworth, 1980.
- [11] Coninck, J.D., Ruijter, M.J. ve Voué, M., “Dynamics of wetting”, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, **6**, 49-53, 2001.
- [12] Bonn, D., “Wetting transitions”, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, **6**, 22-27, 2001.
- [13] Hare, E.F., Shafrin, E.G. ve Zisman, W.A., “Properties of Films of Adsorbed Fluorinated Acids”, *Journal of Physical Chemistry*, **58**, 236-239, 1954.
- [14] Patankar, N.A., *Langmuir*, **19**, 1249-1253, 2003.
- [15] Nosonovsky, M. ve Bhushan, B., “Hierarchical Roughness Makes Superhydrophobic States Stable”, *Microelectronic Engineering*, 2006.

- [16] Marmur, A., “Soft Contact : Measurement and Interpretation of Contact Angles”,
- [17] Wenzel, R.N., “Surface roughness and contact angle”, *Industrial and Engineering Chemistry*, , **28**, 988-994, 1466-1467, 1936.
- [18] Cassie, A.B.D. ve Baxter, S., “Wettability of porous surfaces”, *Transactions of the Faraday Society*, **40**, 546-551, 1944.
- [19] Dussan, E.B. ve Chow, R.T., *Journal of Fluid Mechanics*, **137**, 1-29, 1983.
- [20] Mermoud, G., Fakhfouri, V., Martinoli, A. ve Brugger J., “Towards Smart Substrates for Controlling Micrometric Droplet Motion”,
- [21] Johnson , R.E. ve Dettre, R.H., *Advancement in Chemistry Series*, **43**, 12-135, 1964.
- [22] Johnson, R.E.J. ve Dettre, R.H. “ Contact Angle, Wettability, and Adhesion”, *American Chemical Society* (Ed: Gould, R.F.), Washington D.C., 112-135, 1963.
- [23] Patankar, N. A., “On the modeling of hydrophobic contact angle on rough surfaces”, *Langmuir*, **19**, 1249-1253, 2003.
- [24] Lafuma, A. ve Quéré, D., “Superhydrophobic states”, *Nature Materials*, **2**, 457-460, 2003.
- [25] He, B., Patankar, N.A. ve Lee, J., “Multiple equilibrium droplet shapes and design criterion for rough hydrophobic surfaces”, *Langmuir*, **19**, 4999-5003, 2003.
- [26] Marmur, A., “The lotus effect: Superhydrophobicity and metastability”, *Langmuir*, **20**, 3517-3519, 2004.29 ile aynı
- [27] Bico, J., Marzolin, C. ve Quéré, D., “Pearl drops”, *Europhysics Letters*, **47**, 220-226, 1999.
- [28] Acatay, K., Simsek, E., Ow-Yang, C. ve Menciloglu, Y.Z., “Achieving Tunable, Superhydrophobically Stable Polymeric Surfaces by Electrospinning”, *Angewandte Chemie Int. Ed.*
- [29] Parker, A.R. ve Lawrence, C.R., “Water Capture by a Desert Beetle”, *Nature*, 2001.

- [30] Guo Z., ve Liu, W., “Biomimic from the Superhydrophobic Plant Leaves in Nature: Binary Structure and Unitary Structure”, *Plant Science*, **172**, 1103-1112, 2007.
- [31] Cottin-Bizonne, C., Barrat, J.L., Bocquet, L. ve Charlaix, Nature Materials **2** **237**, 2003
- [32] Kim, L., ve Kim, J.G., *IEEE*, 479-482, 2002.
- [33] Zhang, J.L., Li, J.A. ve Han, Y.C., “Superhydrophobic PTFE surfaces by extension”, *Macromol Rapid Commun*, **25**, 1105–1108, 2004.
- [34] Shiu, J.Y., Kuo, C.W. ve Chen, P., “Fabrication of tunable superhydrophobic surfaces”, *Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering*, **5648**, 325–332, 2005.
- [35] Yabu, H., ve Shimomura, M., “Single-step fabrication of transparent superhydrophobic porous polymer films”, *Chem Mater*, **17**, 5231–5234, 2005.
- [36] Khorasani, M.T, Mirzadeh, H. ve Kermani, Z., “Wettability of porous polydimethylsiloxane surface: morphology study”, *Applied Surface Science*, **242**, 339–345, 2005.
- [37] Jin, M.H., Feng, X.J., Xi J.M., Zhai. J., Cho, K.W. ve Feng, L., “Superhydrophobic PDMS surface with ultra-low adhesive force”, *Macromol Rapid Commun*, **26**, 1805–1809, 2005.
- [38] Sun, M.H., Luo, C.X., Xu, L.P., Ji, H., Qi, O.Y. ve Yu, D.P., “Artificial lotus leaf by nanocasting”, *Langmuir*, **21**, 8978–8981, 2005.
- [39] Ma, M., Hill, R.M., Lowery, J.L., Fridrikh, S.V. ve Rutledge, G.C., “Electrospun poly(styrene-block-dimethylsiloxane) block copolymer fibers exhibiting superhydrophobicity”, *Langmuir*, **21**, 5549–5554, 2005.
- [40] Zhao, N., Xie, Q.D., Weng, L.H., Wang, S.Q., Zhang, X.Y. ve Xu, J., “Superhydrophobic surface from vapor-induced phase separation of copolymer micellar solution”, *Macromolecules*, **38**, 8996–8999, 2005.
- [41] Erbil, H.Y., Demirel, L., Avcı, Y. ve Mert, O., “Transformation of simple plastic into a superhydrophobic surface”, *Science*, **299**, 2003.

- [42] Özer, M.O., *Şekil ve Boyut Kontrollü Çinko Oksit Tozunun Solvotermal Yöntemle Sentezlenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2006.
- [43] Berger, J., Englert, B., Zhu, L., ve Wong, C.P., “Formation of tunable Zinc Oxide Structures via Solution Method for use in Self-Cleaning Application”, School of Material Science and Engineering. Georgia Institute of Technology.
- [44] Yin, S., ve Sato, T., “Mild solution synthesis of zinc oxide films with superhydrophobicity and superhydrophilicity”, *Journal of Material Chemistry*, **15**, 4584-4587, 2005.
- [45] Wu, X., Zheng, L. ve Wu, D., “Fabrication of Superhydrophobic Surfaces from Microstructured ZnO-Based Surfaces via a Wet-Chemical Route”, *Langmuir*, **21**, 2665-2667, 2005.
- [46] Li, Y., Cai, W., Duan, G., Cao, B., Sun, F. ve Lu, F., “Süperhydrophobicity of 2D ZnO ordered pore arrays formed by solution-dipping template method” *Journal of Colloid and Interface Science*, **287**, 634-639, 2005.
- [47] Kosmac, T., Novak, S. ve Sajko, M., “Hydrolysis-assisted solidification (HAS): a new setting concept for ceramic net-shaping”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **17**, 427–432, 1997.
- [48] Kosmač, T., Novak, S. ve Krnel, K., “Hydrolysis assisted solidification process and its use in ceramic wet forming”, *Z. Metallkd.*, **92**, 150–157, 2001.
- [49] Kosmač, T., “The densification and microstructure of Y-TZP ceramics formed using the hydrolysis-assisted solidification process”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **88**, 1444–1447, 2005.
- [50] Bowen, P., Highfield, J.G., Mocellin, A. ve Ring, T.A., “Degradation of aluminum nitride powder in an aqueous environment”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 724–728, 1990.
- [51] Kosmač, T., Kocjan, A. ve Krnell, K., “The influence of temperature and time on the AlN powder hydrolysis reaction products”, *Journal of the European Ceramic Society*, **28**, 1003-1008, 2008.

- [52] Bye, G.C. ve Robinson, J.G., “Crystallization processes in aluminium hydroxide gels”, *Kolloid Z.*, **198**, 53–60, 1964.
- [53] Yoldas, B. E., “Hydrolysis of aluminium alkoxides and bayerite conversion”, *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **23**, 803–809, 1973.
- [54] Svedberg, L.M., Arndt, K.C. ve Cima, M.J., “Corrosion of aluminum nitride (AlN) in aqueous cleaning solutions”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 41–46, 2000.
- [55] Fukumoto, S., Hookabe, T. ve Tsubakino, H., “Hydrolysis behavior of aluminum nitride in various solutions”, *J. Mater. Sci.*, **35**, 2743–2748, 2000.
- [56] Kosmac, T., Krnell, K., Kocjan, A., “Use of AlN Powder Hydrolysis in the Formation of Nanostructured Alumina Coatings on Sintered Zirconia (Y-TZP) Substrates Engineering Ceramics Department, Jozef Stefan Institute, Ljubljana, Slovenia.
- [57] Zhang, X., Jarn, M., Peltonen, J., Pore, V., Vuorinen, T., Levanen, E. ve Mantyla, T., “Analysis of Roughness Parameters to Specify Superhydrophobic Antireflective Boehmite Films made by the Sol-gel Process”, *Journal of the European Ceramic Society*, 2008.