

Formation of Superhydrophobic Character on Ceramic Surfaces

¹Gökhan Açıkbaş, ^{2*}Selçuk Özcan and ³Nurcan Çalış Açıkbaş

¹ Vocational School, Metallurgy Program, Bilecik S.E. University, Turkey

^{2*}Faculty of Engineering, Department of Chemical and Process Engineering, Bilecik S.E. University, Turkey

³Faculty of Engineering, Department of Mechanical and Manufacturing Engineering, Bilecik S.E. University, Turkey

Abstract

The superhydrophobicity of surfaces is important in an increasing variety of technological areas including self-cleaning surfaces, antifogging surfaces, resistance to oxidation, drag reduction, and more. In nature a superhydrophobic character is common to many plants, such as lotus leaves. A superhydrophobic surface are taken as the basis of a self-cleaning mechanism in which water drops completely roll off and carry undesirable particles. This self-cleaning or lotus effect is caused by both the texture of the leaf surface and the intrinsic chemistry of the surface. The roughness of the surface leads to very large contact angles close to 180° for a liquid drop on the surface. Beyond the existence of large contact angles, very low adhesion, characterized by a small contact angle hysteresis, is a prerequisite for many applications. Recently the functionalisation of surfaces has received significant attention in ceramic sector. However either applied techniques are expensive or durability of surfaces is not sufficient. For this reason it is necessary to develop economical production routes and more durable surfaces. In order to solve this problem, micron scale roughness was formed on glazed tile surfaces by using economical organic materials and nano-sized inorganic powders. These special organic additives was applied on the surfaces by using different processing techniques in order to modify surface energy. Morphological evolution of the surfaces was examined by scanning electron microscopy and stereo microscope. Contact angle of surfaces were measured by contact angle goniometer after the surfaces were coated with an organic solution in order to make the surface chemistry effects same for all of the surfaces.

Key words: superhydrophobic surfaces; organic additives; inorganic additives; contact angle; microstructure

Özet

Süperhidrofobik yüzeyler, kendi kendini temizleyen, buhar yapmayan yüzeyler, oksidasyona dirençli, akışkan sürtünmesini azaltıcı yüzeyler ve birçok teknolojik uygulamaya alanlarında önemlidir. Doğada, lotus yaprakları gibi birçok bitkide süperhidrofobik karakter yaygındır. Süperhidrofobik bir yüzey, su damlalarının yüzey üzerinde yuvarlanıp istenmeyen partikülleri taşıdığı kendi kendini temizleme mekanizmasının temelini oluşturur. Bu kendini temizleme veya lotus etkisi, yaprak yüzeyinin fiziksel yapısı ve özgün kimyası ile oluşur. Yüzey pürüzlülüğü, yüzeydeki bir damlanın 180° ye yakın temas açıları oluşturmasına yol açar. Birçok uygulama için, yüksek temas açılarının ötesinde, küçük temas açısı histerisisi ile karakterize olan çok düşük adhezyon bir ön şart oluşturmaktadır. Son zamanlarda, seramik endüstrisinde yüzeylerin fonksiyonel özellik kazanması oldukça büyük bir ilgi çekmiştir. Bununla birlikte uygulamalı teknikler pahalı ve yüzey ömürleri yetersizdir. Bu sebeple ekonomik üretim yolları ve dayanıklı yüzeyler geliştirmek gereklidir. Bu problemi çözmek için sırlı karo yüzeylerinde ekonomik organik malzemeler ve nano-boyutlu inorganik tozlar kullanılarak mikro skalada yüzey pürüzlülüğü oluşturulmuştur. Bu özel organik ilaveler yüzey enerjisini değiştirmek için yüzeylere farklı tekniklerle uygulanmıştır. Yüzeylerin morfolojik gelişimi taramalı elektron mikroskopu ve stereo mikroskop ile incelenmiştir. Yüzeylerin temas açısı, yüzeylerdeki, kimyasal etkinin bütün yüzeyler için aynı olması amacı ile bir organik çözelti ile kaplandıktan sonra temas açısı goniometresi ile ölçülmüştür.

*Corresponding author: Address: Faculty of Engineering, Department of Chemical and Process Engineering, Bilecik S.E. University, Bilecik, TURKEY. E-mail address: selcuk.ozcan@bilecik.edu.tr, Phone: +90228 214 1233; Fax: +90228 214 14 27

1. Giriş

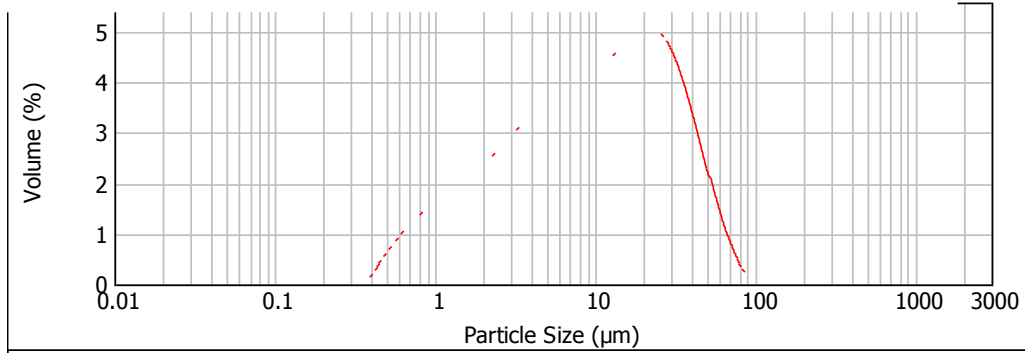
Son yıllarda süperhidrofobik yüzeylerle ilgili birçok makale yayınlanmıştır. Nakajima ve arkadaşlarının [1] yaptıkları bir çalışmada *ultra* ve *itici* kelimeleri önem taşımaktadır. Ancak bu çalışmada, bir yüzeyin süperhidrofobik olma durumu çok iyi tanımlanmamıştır. “Süper” ön adı bir yüzeyin normal hidrofobik bir yüzeye göre suyu daha az çektiğini ifade eder. Bu ise ‘su çekiminin en iyi ölçümü nedir?’ sorusunu gerekli kılmaktadır. Torkkeli [2]’nin, yapmış olduğu çalışmada, yüzeydeki su damlasının hareketini sağlamak için gerekli kuvveti ortaya çıkarmaya çalışmıştır. Yüzeyden suyu uzaklaştırmak için gerekli olan enerjiyle bağlantılı olarak, damlanın hareket etme kuvveti pratik olarak hidrofobikliğin iyi bir ölçüsüdür. Bu durum temas açısı histerisisi ile ilgilidir. Ancak bu durum bilimsel makalelerde bile gözden kaçmaktadır. Süperhidrofobiklik veya hidrofobiklik üzerine 1960’lardaki ilk temel çalışmalarda bu durum belirtilmesine rağmen daha sonra gözden kaçmıştır. Bu durum ilk defa Chen, Öner ve arkadaşlarının birlikte yaptığı iki çalışmada ortaya konmuştur [3,4]. Birçok makalede yüzeyin hidrofobik kalitesi tek bir elemana (ilerleme yönü temas açısına) indirgenir. Ancak temas açısı değeri yeterince yüksek ise ($\theta > 150^\circ$) yüzey süperhidrofobik denir. Bununla birlikte böyle bir yüzey çok büyük bir temas açısı histerisisine sahip ve normal bir yüzeyden daha az hidrofobiktir. Bundan dolayı bir yüzeyin su itici özelliklerinden bahsedebilmek için hem ilerleme yönü temas açısı hem de ayrılma yönü temas açısı verilmelidir. Alternatif olarak, Miva’nın yapmış olduğu gibi, damla hareket gücü veya tilt açısı verilebilir [5]. Johnson ve Dettre’nin [6,7] makaleleri, süperhidrofobik yüzeyler hakkında yapılmış ilk çalışmalar olarak sayılabilir. Her ne kadar süperhidrofobik terimi kullanılsa da, süperhidrofobik durumun prensipleri ortaya konulmuştur. Bu varsayımın temeli, yüzey pürüzlülüğüne bağlı, temas açısı histerisisinin damlanın yarı kararlı durumlardaki enerji bariyerlerinin yüksekliği ve makroskopik titreşimsel enerji arasındaki bir denge tarafından belirlendiğini ortaya koymaktadır. Süperhidrofobik yüzey eldesi ile ilgili seramik yüzeylerin polimerik malzemeler ile kaplanmasına yönelik çok sayıda çalışma olmasına rağmen [8-22], maliyeti düşürecek polimer kaplama olmaksızın direkt inorganik yüzeylerin yüzey morfolojisi nedeniyle süperhidrofobik özellik göstermesi ile ilgili çalışmaların sayısı sınırlıdır.

Gerçekleştirilen bu çalışmada yapılan diğer çalışmalardan farklı olarak pahalı üretim teknikleri yerine inorganik yüzey morfolojisinin ekonomik organik ve inorganiklerle modifikasyonu ile süperhidrofobik özelliğin eldesidir. Çalışmanın diğer özgün yönü ise polimer kaplamalarda olduğu gibi yüzeye mekanik kilitlenme ile bağlanmanın yerine kovalent bağ ile bağlı yüksek adhezyon mukavemeti göstererek, mevcuda göre daha uzun süre özelliğini koruyacak yüzey gelişimini sağlamaktır.

2. Malzemeler ve Metod

Bilecik'te yerleşik olarak bulunan Bien Seramik Fabrikası'ndan duvar karosu ve duvar karosu sırtı temin edilmiştir. Sırın ortalama partikül boyutu 10 μm olarak lazer difraksiyon ile partikül boyutu ölçüm cihazı kullanılarak tespit edilmiştir (Şekil 1). Ticari sırtın içerisine hacimce %60-75 değişen oranlarda organikler (mısır nişastası, wax, CMC (Karboksi metil selüloz), kağıt hamuru, PVB (polivinil bütrol polimer boncuk) ve inorganik (Zn metali) ilave edilerek yeni sırt kompozisyonları oluşturulmuştur. İlavelerin özelliğini kaybetmemesi için 15 dakika mikserde karıştırma işlemi yapılmıştır. Organik ilavelerin sırt içinde homojen dağılması için izopropil alkolde süspansiyon oluşturulduktan sonra sırt içine ilave edilmiştir. Kağıt hamurunun homojenizasyonu için karıştırma işlemi uzun tutulmuş (1 saat) ve sonrasında ultrasonik içerisinde bekletilerek homojen hale getirilmeye çalışılmıştır. Ancak yine de tam anlamıyla parçalanma işlemi gerçekleştirilememiştir. CMC ise manyetik karıştırıcıda sıcak su içerisinde karıştırma işlemi yapılmış sonrasında sırt içine ilave edilerek mikser ile karıştırma işlemi yapılmıştır. Zn metali ise direk sırt kompozisyonu içine katılarak mikserde karıştırma işlemi uygulanmıştır.

d10: 1.42 μm , d50: 10.05 μm , d90: 37.2 μm



Şekil 1: Ticari duvar karosu sırtının ortalama partikül boyut dağılım grafiği

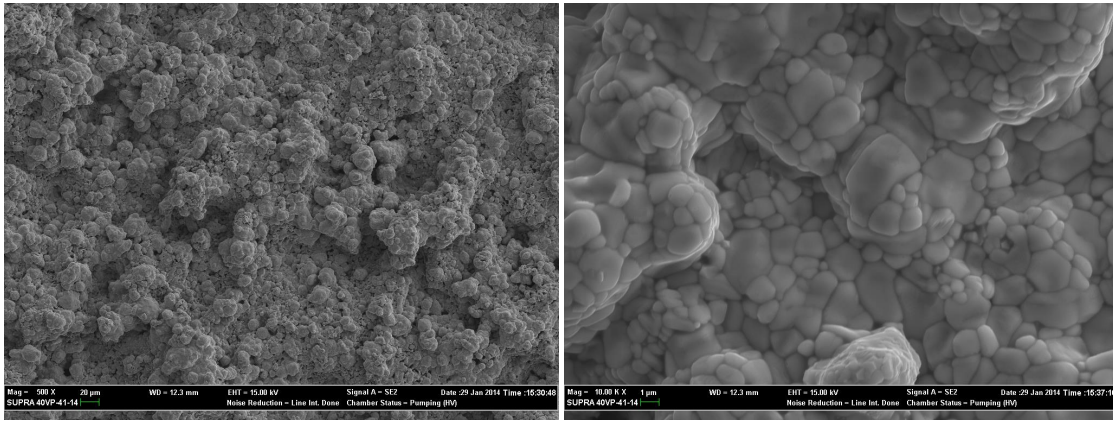
Organiklerle ve inorganik Zn metali tozu modifiye edilmiş sırt kompozisyonları karo yüzeyine spreyleme yöntemleriyle uygulanmıştır. Süspansiyonlar hazırlanırken spreyle atılacak şekilde su, deflokulant ve bazı uygulamalarda süspansiyonun daha iyi yayılma sağlaması amacıyla izopropil alkol kullanılmıştır. Uygun yüzey morfolojisinin eldesi için farklı sıcaklıklarda (850- 1150°C) ve sürelerde (5 dakika - 120 dakika) sinterleme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Pişirim işlemlerinde sırtın ısı mikroskobu analizi ve ilavelerin TG/DTA analizi sonuçları göz önüne alınmıştır. TG grafiğinden tüm organik malzemelerin sırt yumuşama sıcaklığından önce tamamen yandıkları görülmüştür. Bu da sırtın yayılma sıcaklığından önce ısıl işlemin bitirilmesi gerektiği aksi taktirde organiklerin yarattığı boşlukların sırt tarafından doldurulacağı anlamına gelmektedir.

Sinterleme sonrası yüzey morfolojisi elde edildikten sonra yüzeyler taramalı elektron mikroskobunda ikincil elektron dedektörü ile incelenmiştir. Morfoloji oluşturulmuş yüzeyler özel bir polimerik solüsyon ile kaplanmıştır. Yüzeyi kaplanmış numunelerin temas açısı ölçülmüştür.

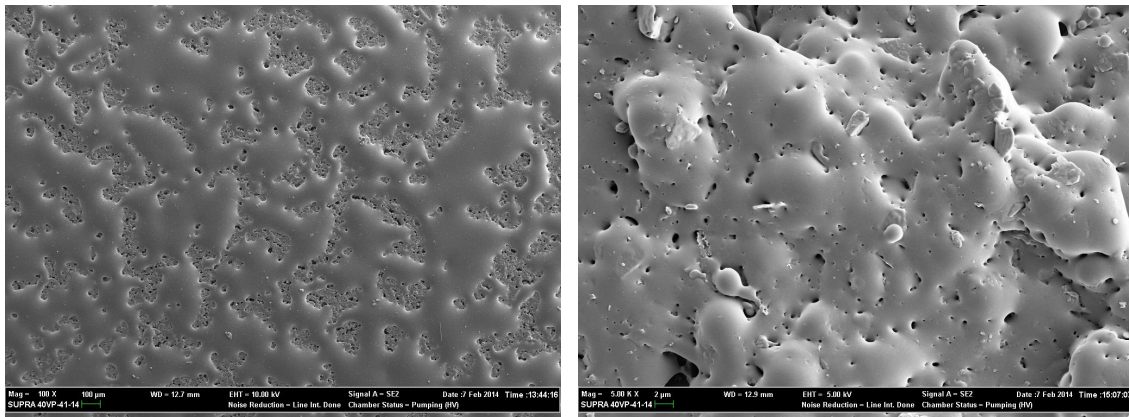
3. Sonuçlar ve Tartışma

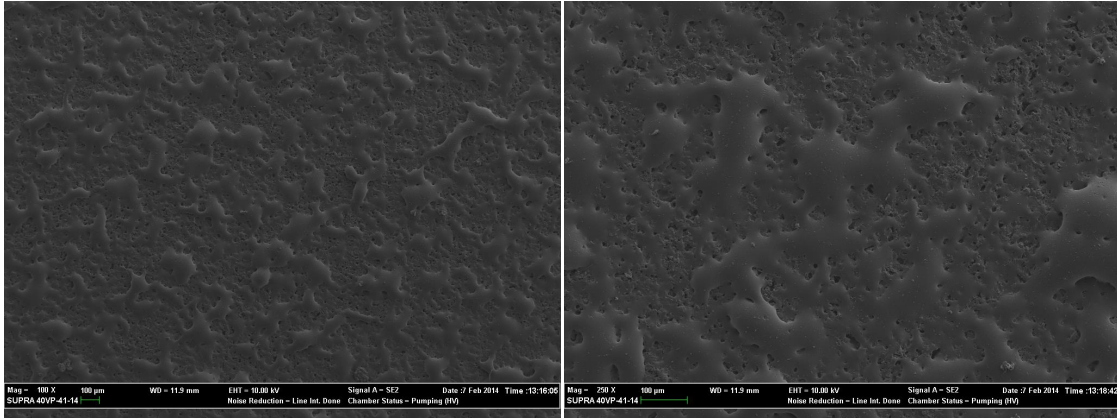
3.1. Sinterleme Sonrası Yüzey İncelemeleri

Ticari sırın içerisine hacimce %60-75 değişen oranlarda organikler (mısır nişastası, wax, CMC (Karboksi metil selüloz), kağıt hamuru, PVB (polivinil bütral polimer boncuk) ve inorganik (Zn metali) ilave edilerek hazırlanan yeni sır kompozisyonları yüzeye uygulanıp sinterlendikten sonra en iyi sonuç inorganik Zn metali ile modifiye edilmiş kompozisyonda elde edilmiştir. Sonrasında vaks ve nişasta ile modifiye edilmiş sır kompozisyonlarının uygun yüzey morfolojilerine sahip oldukları tespit edilmiştir. İyi sonuç elde edilen yüzeylere ait yüzey morfolojileri Şekil 3.1-3.3'de görülmektedir. Bu yüzeylerde homojen bir morfoloji oluşumu sağlanmıştır. Fakat sıcaklığın düşük olmasından dolayı yüzeyler damlatılan suyu emdiği için pürüzlü inorganik yüzeyin temas açısı ölçülemez. Yüzeyler temas açısı ölçümü öncesi polimerle kaplanıp hem yüzeyin geçirgenliği engellenmiş hemde yüzey kimyası değiştirilerek yüzey temas açısı artırılmıştır.



Şekil 3.1. Zn metali ile modifiye edilmiş sırın seramik yüzeyine uygulanıp sinterlendikten sonra elde edilen yüzey morfolojileri





Şekil 3.3. Nişasta ile modifiye edilmiş sırn seramik yüzeyine uygulanıp sinterlendikten sonra elde edilen yüzey morfolojileri

3.2. Yüzey Pürüzlülüğü

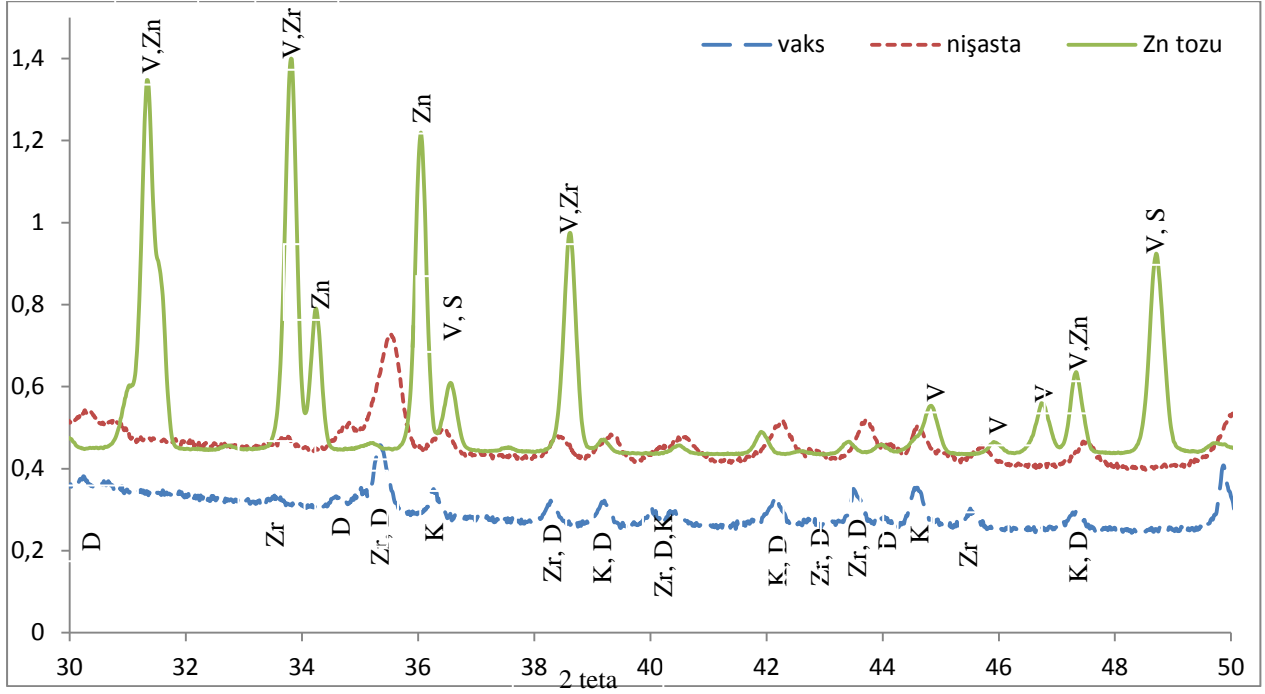
Zn metali, nişasta ve vaks ile modifiye edilmiş yüzeylerin yüzey pürüzlülüğü değerleri ölçülmüştür. Zn metali ile modifiye edilmiş yüzeyin ortalama Ra değeri 452, nişasta ile modifiye edilmiş yüzeyin Ra değeri 496 ve vaks ile modifiye edilmiş yüzeyin Ra değeri 163 olarak ölçülmüştür.

3.3. Faz Gelişimi

Yüzeyi modifiye edilmiş seramiklerin faz analizi sonrasında Zn tozu ilavesiyle yüzeyde şiddetli Vilmenit (SiZn_2O_4) kristallerinin gelişimi elde edilmiştir. Vilmenit kristallerinin yanısıra ZnO , SiO_2 , ZrSiO_4 ve MgAl_2O_4 fazları tespit edilmiştir (Şekil 3.4). Vaks ile modifiye edilmiş seramik yüzeylerde ZrSiO_4 (zirkon) ana faz olup, SiO_2 (kristobalit) ve $\text{Ca}_{0.8}\text{Mg}_{1.2}\text{O}_6\text{Si}_2$ (diopsit) fazları gözlenmiştir. Nişasta ile modifiye edilmiş yüzeylerde ise benzer miktarlarda ZrSiO_4 (zirkon) ve SiO_2 (kristobalit) fazları olup bunun yanısıra $\text{Ca}_{0.8}\text{Mg}_{1.2}\text{O}_6\text{Si}_2$ (diopsit) faz gelişimi gözlenmiştir.

3.4. Temas Açısı Ölçümü

Zn metali ile modifiye edilmiş yüzeyin temas açısı ölçümü yapılmış ve temas açısının 147° olduğu tespit edilmiştir (Şekil 3.5). Sonuç olarak yüzeyde yaratılan mikron mertebesindeki morfolojinin (Şekil 3.1) seramik yüzeyindeki su-yüzey temas açısını ticari hidrofobik yüzeylere göre arttırdığı görülmüştür. Yüzeyin süperhidrofobik özelliğe sahip olduğu görülmüştür.



Şekil 3.4. Modifiye edilmiş yüzeylere ait faz analizi
(D: diopsit, Zr: Zirkon, K: kristobalit, V: Vilmenit, Zn:Zinsit, S: Spinel)



Şekil 3.5. Zn metali ile modifiye edilmiş yüzeyin temas açısı (147°)

Sonuçlar

Bu çalışmada iyi temas açısı 147° olarak Zn metali ile modifiye edilmiş seramik yüzeyinde elde edilmiştir. Zn metali ile modifiye edilmiş yüzeyin ortalama Ra değeri 452, nişasta ile modifiye edilmiş yüzeyin Ra değeri 496 ve vaks ile modifiye edilmiş yüzeyin Ra değeri 163 olarak ölçülmüştür. Zn metali ile modifiye edilmiş seramik yüzeyinde kristal faz gelişiminin temas açısını arttırdığı sonucuna varılmıştır.

Teşekkür

Bu çalışma Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından 2012-01-BİL.03-03 nolu proje kapsamında desteklenmiştir. Temas Açısı ölçümleri Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Temas Açısı ölçümünde destek veren Müfide Banar ve Zerrin Çokaygil'e ve yüzey pürüzlülüğü ölçümlerini gerçekleştiren Harun Mindivan'a teşekkür ederiz.

Referanslar

- [1] Nakajima, A., Hashimoto, K. and Watanabe, T., "Recent Studies on Superhydrophobic Films," *Monatshefte für chemia*, 132, 31-41, 2001.
- [2] Torkeli, A., Droplet microfluidics on a planer surface, Doctor of Science, Helsinki University, Espoo, 2003.
- [3] Chen, W., Fadeev, Y.A., Hsieh, C.M., Öner, D., Youngblood, J. And McCarthy, T., "Ultrahydrophobic and Ultralyophobic Surfaces: Some Comments and Examples," *Langmuir*, 15, 3395-3399, 1999.
- [4] Öner D. and McCarthy, T., "Ultrahydrophobic surfaces: Effects of topography length scales on wettability," *Langmuir*, 16, 7777-7782, 2000.
- [5] Miwa, M., Nakajima, A., Fujisima, A., Hashimoto K. and Watanabe, T., "Effects of the surface roughness on sliding angles of water droplets on superhydrophobic surfaces," *Langmuir*, 16, 5754-5760, 2000.
- [6] Johnson, E.R. and Dettre, H.R., "Contact angle hysteresis I. Study of and idealized rough surface," *Advances in Chemistry Series*, 43, 112-135, 1964.
- [7] Johnson, E.R. and Dettre, H.R., "Contact angle hysteresis II. Study of and idealized rough surface," *Advances in Chemistry Series*, 43, 136-144, 1964.
- [8] Kuisma, R., Fröberg, L., Kymalainen, H, R., Pesonen-Leinonen, E., Piispanen, M., Melamies, P., Hautala, M., Sjöberg, M, A., Hupa, L., "Microstructure and cleanability of uncoated and fluoropolymer, zirconia and titania coated ceramic glazed ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27, 101-108, 2007.
- [9] Hupa, L., Bergman, R., Fröberg, L., Vane-Tempest, S., Hupa, M., Kronberg, T. et all., "Chemical resistance and cleanability of glazed surfaces," *Surf. Sci.*, 584(1), 113-118, 2005.
- [10] Dondi, M., Ercolani, G., Guarini, G., Melandri, C., Raimondo, M., Rochae Almendra, E. et all., "The role of surface microstructure on the resistance to stains of porcelain stoneware tiles," *J. Eur.Ceram.Soc.*, 25, 357-365, 2005. 100
- [11] Esposito, L., Tucci, A., Rastelli, E., Palmonari, C. and Selli, S., "Stain resistance of porcelain stoneware tiles," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 81(10), 38-42, 2002.
- [12] Kronberg, T., Ritschkoff, C, A., Mahlberg, R., Manila, J., Kallio, M., Vesa, A. and Hupa, L., "Soil-resistant surfaces for traditional ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27, 1775-1780, 2007.

- [13] Klein, R. J., Biesheuvel, P. M., Yu, B. C., Meinhart, C. D. and Lange, F. F., "Producing super-hydrophobic surfaces with nano-silika spheres," *Zeitschrift für Metallkunde*, 94, 377-380, 2003.
- [14] Tretheway, D. C. and Meinhart, C. D., "Apparent fluid slip at hydrophobic microchannel walls," *Physics of Fluids*, 14, L9-L12, 2002.
- [15] Green, A. K. and Bauer, E. "Formation, structure and orientation of gold silicide on gold surfaces," *Journal of Applied Physics*, 47, 1284-1291 1976.
- [16] Okuno, K., Ito, T., Iwami, M. and Hiraki, A., "Presence of critical Au film thickness for room temperature. Interfacial reaction between Au(film) and Si(crystal substrate)," *Solid State Communications*, 34, 493-497, 1980.
- [17] Chang, C. A. and Ottaviani, G., "Outdiffusion of Si through gold films, the effects of Si orientation, gold deposition techniques and rates and annealing ambients," *Applied Physics Letters*, 44, 901-903, 1984.
- [18] Yeh, J.J., "Growth of the room temperature Au/Si(111)-(7X7) Interface," *Physical Review Letters*, 70, 3768-3771, 1993.
- [19] Popovic, N., Nenadovic, T., Bogdanov, Z., Milic, M. and Petrovic, R., "Low temperature diffusion effects on microstructural changes in thick gold films on silicon," *Thin Solid Films*, 193, 453-462, 1990.
- [20] Pasa, A. A., Paes, H. and Losch, W., "Au/Si Interface - Experiments on Substrate Influence," *Journal of Vacuum Science & Technology Vacuum Surfaces and Films*, 10, 374-380, 1992.
- [21] Shabtai, K., Cohen, S. R., Cohen, H. and Rubinstein, I., "A composite gold silicon oxide surface for mesoscopic
- [22] Acikbas, G, Kara, F and Suvaci, E., "Sır Yüzeyinde Uçucu Organik İlavelerle Morfoloji Eldesi", *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi* , 280-287, 2008.