KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ELEKTRO-OPTİK SİSTEM MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

LAZERLE İŞLENEN 316L ÇELİK ALAŞIM YÜZEYİNİN ISLANABİLİRLİK DAVRANIŞININ İNCELENMESİ

DAMLA MERAY

KOCAELİ 2023

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ELEKTRO-OPTİK SİSTEM MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LÍSANS TEZÍ

LAZERLE İŞLENEN 316L ÇELİK ALAŞIM YÜZEYİNİN ISLANABİLİRLİK DAVRANIŞININ İNCELENMESİ

DAMLA MERAY

Doç. Dr. Belgin GENÇ TOPRAK Danışman, Kocaeli Üniversitesi

Doç.Dr. Erhan AKMAN Kocaeli Üniversitesi Jüri Üyesi,

.....

.....

Dr. Öğr. Üyesi Sinem SİPAHİOĞLU KARA Jüri Üyesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi

.....

Projenin Savunulduğu Tarih: 19.01.2023

ETİK BEYAN VE ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ

Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez/proje çalışmasında,

- Bu tezin/projenin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu,
- Çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı,
- Bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi,
- Bu çalışmanın Kocaeli Üniversitesi'nin abone olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun olduğunu,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Tezin/Projenin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez/proje çalışması olarak sunmadığımı,

beyan ederim.

Bu tez çalışmasının herhangi bir aşaması hiçbir kurum/kuruluş tarafından maddi/alt yapı desteği ile desteklenmemiştir.

Bu proje çalışması kapsamında üretilen veri ve bilgiler Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından FYL-2021-2557 no'lu proje kapsamında maddi/alt yapı desteği alınarak gerçekleştirilmiştir.

Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

(İmza)

Damla MERAY

YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI

Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin/projemin tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda belirtilen koşullarla kullanıma açma izninin Kocaeli Üniversitesi'ne verdiğimi beyan ederim. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin/projemin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanımı bana ait olacaktır.

Tezin/projenin kendi özgün çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin/projenin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanılması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

Yükseköğretim kurulu tarafından yayınlanan "*Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge*" kapsamında tezim aşağıda belirtilen koşullar haricinde YÖK Ulusal Tez Merkezi/ Kocaeli Üniversitesi Kütüphaneleri Açık Erişim Sisteminde erişime açılır.

Enstitü yönetim kurulu kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihinden itibaren 2 yıl ertelenmiştir.

- Enstitü yönetim kurulu gerekçeli kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihinden itibaren 6 ay ertelenmiştir.
- Itezim ile ilgili gizlilik kararı verilmemiştir.

(İmza)

Damla MERAY

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitim sürecimde tez çalışmalarım boyunca, bilgi, tecrübe, fikir ve görüşleriyle bana her daim yol gösteren, değerli danışman hocam Doç. Dr. Belgin GENÇ ÖZTOPRAK'a en içten dileklerimle teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımda gerekli olan laboratuvar imkanlarına olanak sağlayan ve kullanmama izin veren Lazer Teknolojileri Araştırma ve Uygulama Merkezi (LATARUM), Havacılık Malzemeleri Araştırma Geliştirme Laboratuvarı (HAMAG) yönetici ve çalışanlarına desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Bu çalışma Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından FYL-2021-2557 kodlu Yüksek Lisans projesi ile desteklenmiştir. Yüzey pürüzlülüğü ölçümlerinde sağladığı desteklerden dolayı Doç. Dr. Sinan Fidan'a ve yüksek lisans tez deneylerime katkılarından dolayı Doç. Dr. Erhan AKMAN'a teşekkür ederim.

Okul hayatım boyunca benden maddi manevi hiçbir desteğini esirgemeyen, her koşulda tüm fedakârlığı gösteren ve engin bilgileri ile her daim yanımda olan babam Sermet MERAY'a ve annem İmge MERAY'a minnettarım. Tez sürecimde, bilgi birikimleri ile beni sürekli destekleyen Makine Mühendisi sevgili Fatih Başoğlu'na teşekkürlerimi sunarım. Bu tezi, şu an hayatta olmasa da beni kendi ayaklarım üstünde durabilecek şekilde yetiştiren babama ithaf ediyorum.

Şubat – 2023

DAMLA MERAY

İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN VE ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ	i
YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI	ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞÉKİLLER DİZİNİ	v
TABLOLAR DİZİNİ	. vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ÖZET	ix
ABSTRACT	X
1. GİRİŞ	1
2. ISLANABİLİRLİK	2
2.1. Pürüzlü Yüzeylerde Islatma Teorileri	3
2.2. Süperhidrofobik Yüzeyler	5
2.2.1. Doğal Süperhidrofobik Yüzeyler	6
2.2.2. Yapay Süperhidrofobik Yüzeyler	9
2.2.3. Lotus Efekti	10
2.2.4. Gül Yaprağı Efekti	11
2.2.5. Süperhidrofobik Yüzeylerin Kullanım Alanları	12
2.2.6. Süperhidrofobik Yüzey Oluşturma Yöntemleri	12
3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	15
4. MALZEME, YÖNTEM VE YÜZEY KARAKTERİZASYONU	25
4.1. Çelik Alaşımı Numunelerinin Hazırlanması	25
4.2. Lazer Yüzey İşleme Tekniği ile Malzeme Yüzeylerinin İşlenmesi	26
4.3. Deney Tasarımı Metodu ile Kullanılacak Olan Parametrelerin	
Belirlenmesi	28
4.4. Yüzeylerin Karakterizasyonunda Kullanılan Cihazlar	29
5. BULGULAR VE ANALİZLER	33
5.1. Lazer ile Yüzey İşlemeden Sonra Islanma Davranışının İncelenmesi	33
5.2. Taguchi Deney Tasarımı Yöntemi ile En Etkili Parametrelerin Belirlenmesi	34
5.3. Lazer ile İşlenen Numunelerin Yüzey Yapılarının Morfolojik Özellikleri	
Bakımından İncelenmesi	36
5.4. Taguchi Yöntemi ile Belirlenen Optimum Parametrelerle İşlenen Kontrol	
Numunesinin İncelenmesi	40
5.5. Yüzeyin Çizilmeye Karşı Dayanıklılığının İncelenmesi	41
5.6. Yüzeylerin Kimyasal Analizleri	42
6. SONUÇ	51
KAYNAKLAR	54
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER	59
ÖZGEÇMİŞ	60

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Temas açısına (θ w) göre ıslatmanın sınıflandırılması: (a) hidrofilik davranış, (b) süperhidrofilik davranış, (c) süper ıslatma (d)	
	hidrofobik; (e) süperhidrofobik (lotus yaprağı etkisi); (f) yüksek	
	yapışma özelliğine sahip süperhidrofobik (gül yaprağı etkisi)	2
Şekil 2.2.	Islatma modları, a) Young Modeli, b) Wenzel Modeli, c) Cassie-	
	Baxter Modeli	3
Şekil 2.3.	Malzeme yüzey yapılarına göre ıslanma davranışının şematik gösterimi	5
Şekil 2.4.	Doğadan bazı örneklerin kolajı: (a) Lotus etkisi, (b) etobur bitki	
	bezleri böcekleri tuzağa düşürmek için yapışkan salgılar, (c) su	
	üzerinde yürüyen gölet patencisi, (d) geko ayağı sergileme tersinir	
	yapışma, (e) sürtünmeyi azaltan köpekbalığının pul yapısı, (f) inişe	
	yaklaşan bir kuşun kanatları, (g) ipek malzemeden yapılmış	
~ 1 11 0 1	örümcek ağı ve (h) yansıma önleyici güve gözü	8
Şekil 3.1.	Yüzey morfolojisi (a) ve hem statik temas açısı (b) hem de C ve O	
	içeriğinin (c) değişiminin CI, C4, C7 ve C9 numuneleri için	1.5
G al-:1 2 2	Zamanla karşılaştırılması	15
Şekil 3.2.	Lazer ile 5 farkli işleme atmosferinin 304 paslanmaz çelik üzerinde	16
Salvil 3 3	Istaliaolillilik uavrallışılluaki etkisi	10
Şekii 5.5.	sıralamasının sematik gösterimi	17
Sekil 3 4	Ortam koşulları altında bir vil saklanan numunelerin günlere bağlı	1/
Şenn 5. n	olarak değisen temas acısı değerleri	
Şekil 3.5.	Inconel 718 alaşımı yüzeyinde oluklar veya delikler oluşturmak	
,	için lazer performansının sırasıyla çizgi deseni (a), ızgara deseni (b)	
	ve nokta deseni (c) şematik olarak gösterimi	20
Şekil 3.6.	Lazer gaz nitrürleme prosesinin deneysel olarak şematik gösterimi	21
Şekil 3.7.	Malzeme üzerine işlenen lazer makinesinin bilgisayar kısmında	
	tasarlanan desenlerin SEM görüntüleri (a) ters kanca yapısı, (b) at	
	nalı, (c) mikro meme uçları, (d) gül yaprağı (Song ve diğ., 2017)	23
Şekil 3.8.	(a) Farklı tarama hızlarına sahip lazer ışınlı yüzeylerde bir su	
	damlasının temas açıları ve kayma açıları. (b) Yüksek tarama	
	hızıyla (100-200 mm/s) lazerle ışınlanmış yüzeyler üzerindeki bir	
a 1 11 4 1	su damlasının temas açıları	24
Şek1l 4.1.	Numunelerin temizlenmesi için kullanılan ultrasonik yıkama	24
G 1 1 4 0		
Şekil 4.2.	Y uzey işlemede kullanılan fiber lazer cihazi	
Şekil 4.3.	Lazer deney duzenegi ve oluşturulan izgara (kares) yapısının	20
Salvil 1 1	Seman gosterimi. Tomos ostar ölgüm gibezt	
Şekii 4.4. Solail 4.5	Olympus BV51 merke optik mikroskop gihazi	
Şekii 4.5. Səlcil 4.6	VDS cibozi	
Şekil 4 7	Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR ATR cibazı	
Sekil 5 1	Lazerle islenen vüzevlerin haftalık temas acısı ölcüm sonucları	34
Sekil 5.2.	Taguchi denev tasarımı vöntemi ile parametrelerin optimizasvonu	
, - - -		

Şekil 5.3.	Lazer ile işlenen numune yüzeylerinin 5x büyütme altındaki optik mikroskop görüntüleri a) referans numune DM(0 b) DM(1 c) DM2
	d)DM3, e) DM4, f) DM5, g) DM6, h) DM7, i) DM8 j) DM9
Şekil 5.4.	Lazerle yüzeyi işlenmiş a) DM4 numunesinin 20x büyütme b) DM8
3	numunesinin 20x büyütme altında optik mikroskop görüntüleri
Şekil 5.5.	Lazerle işlenmiş malzeme yüzeyinde su damlacığının ıslanma
	davranışı a) Süperhidrofobik olup malzeme yüzeyinde
	yapışmayarak lotus davranış gösteren DM4 numunesi b) DM8
	numunesi yüzeyindeki su damlacığın görüntüsü c) DM8
	numunesinin 180° baş aşağı çevrilmiş haldeki su damlacığının
	görüntüsü
Şekil 5.6.	Çizilme sertliğinin, uygulanan yardımcı gaz ve tarama hızına göre
	grafiği
Şekil 5.7.	a) DM0, b) DM4, c) DM8 numunelerinin genel atomik tarama
a 1 1 a 0	grafiği
Şekil 5.8.	a) hava ile işlenmiş kontrol numunesi DMT-Hava ve b) azot ile
0.1.1.5.0	işlenmiş DM1-Azot numunelerinin genel atomik tarama grafigi
Şekil 5.9.	a) DM0 (referans numune), b) DM4 ve c) DM8 numunelerinin C1s
Salvil 5 10	a) Hava va b) azatla islanmia kantral numunasi alan DMT
Şekii 5.10.	a) Hava ve b) azotta işieniniş kontrol numunesi olan Divil
Sabil 5 11	DM0 DM4 ve DM8 numunelerinin ETIP ATP snektrumleri 40
Şekii 5.11.	Divid, Divid ve Divid humanelerinin PTIK – ATK spektruman

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 5.1. Taguchi metodunda kullanılan deney setleri	35
Tablo 5.2. Numunelerin ortalama yüzey pürüzlülük değerleri	39
Tablo 5.3. Numunelerin % atomik değerleri	44
Tablo 5.4. Numunelerin apolar/polar oranları	



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

С	: Karbon
Ca	: Kalsiyum
cm	: Santimetre
eV	: Elektronvolt
Fe	: Demir
fs	: Femtosaniye
Н	: Hidrojen
Не	: Helyum
J	: Joule
kHz	: Kilohertz
kW	: Kilowatt
mm	: Milimetre
N	: Azot
nm	: Nanometre
ns	: Nanosaniye
0	: Oksijen
ps	: Pikosaniye
s	: Saniye
Si	: Silisyum
Ti	: Titanyum
W	: Watt
Yb	: Ytterbium
μm	: Mikrometre
μW	: Mikrowatt

Kısaltmalar

CA	: Contact Angle (Temas Açısı)
CAH	: Contact Angle Hysteresis (Temas Açısı Histerisizi)
IPA	: İzopropil Alkol
Nd:YAG	: Neodyum Yitriyum Alüminyum Garnet
PMMA	: Polimetil Metakrilat
Ra	: Ortalama Pürüzlülük
Rf	: Pürüzlülük Faktörü
Rz	: Ortalama Derinlik
SA	: Slip Angle (Kayma Açısı)
SEM	: Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron
	Mikroskobu)
XPS	: X-Ray Photoelectron Spectroscopy (X-Işını Fotoelektron
	Spektroskopisi)
θw	: Statik Su Temas Açısı

LAZERLE İŞLENEN 316L ÇELİK ALAŞIM YÜZEYİNİN ISLANABİLİRLİK DAVRANIŞININ İNCELENMESİ

ÖZET

Son yıllarda mühendislik alaşımlarının yüzey topografyasının ve kimyasının değiştirilmesi ile malzeme yüzeyinin ıslanma davranışının fonksiyonelleştirilmesi havacılık malzemeleri, biyomedikal, ve mikroakışkan cihazları gibi endüstriyel uygulama alanlarında ilgi görmüştür. Hidrofobik özellik gösteren gül yaprağı, kelebek kanatları ve nilüfer yaprakları gibi doğal yapıların tümü incelendiğinde yüzeylerinin mikrometre ve nanometre mertebesinde yüzey yapılarına ve belirli bir yüzey kimyasına sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Malzemelerin yüzeylerinin islenmesi ile oluşturulan bu ıslatma yüzeyleri, doğada var olan yapılardan ilham almaktadır. Metal alaşımlarına da yeni fonksiyonların kazandırılmasını sağlayan ıslanabilirlik davranışını elde etmek için yüzey topografyası ve yüzey kimyasının kombinasyonlu bir sekilde değismesi gerekmektedir. Bu çalışmada 316L paslanmaz çelik malzeme yüzeyi nanosaniye atımlı bir fiber lazer kullanılarak lazer gücü (10, 20 ve 30 W), tarama hızı (500, 1000 ve 1500 mm/s), tarama mesafesi (50, 100 ve 150 µm) ve yardımcı gaz (azot, argon ve hava) parametreleri kullanılarak malzemenin yüzeyine hiyerarşik yapılar oluşturulmuştur. Yüzeyde lazerle oluşturulan yapıların 316L paslanmaz çelik malzeme yüzeyindeki ıslanma davranışının etkileri incelenmiştir. Yüzey işlemede kullanılacak her bir parametrenin etkisi MiniTab yazılımı kullanılarak Taguchi yöntemiyle belirlenmiştir. Optimum işleme parametreleri ile yeni bir numune üzerinde deney yapılmış ve literatürde haftalarca süren süperhidrofobikliğe geçiş süresi kısaltılarak 6. günde süperhidrofobik gül yaprağı etkisi gösteren malzeme yüzeyi elde edilmiştir. Yüzeyi işlenmiş malzemelerin yüzeylerinin davanıklılığını karakterize etmek için mikro çizilme testi uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde farklı gaz ortamlarında tarama hızının 500 mm/s olduğunda çizilme sertliğinin maksimum değerine ulaştığı tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: 316L Çelik, Lazerle Yüzey İşleme, Mikro Çizilme Testi, Süperhidrofobik, Taguchi Yöntemi.

INVESTIGATION OF WETTABILITY BEHAVIOUR OF LASER TEXTURED 316L STEEL ALLOY SURFACE

ABSTRACT

In recent years, functionalization of the wetting behavior of the material surface by changing the surface topography and chemistry of engineering alloys has attracted attention in industrial application areas such as aerospace materials, biomedical, and microfluidic devices. When all natural structures such as rose petals, butterfly wings and lotus leaves, which show hydrophobic properties, are examined, it is concluded that they have surface structures in the micrometer and nanometer range and a certain surface chemistry. These wetting surfaces, created by processing the surfaces of the materials, are inspired by the structures existing in nature. In order to obtain the wettability behavior that provides new functions to metal alloys, the surface topography and surface chemistry should be changed in combination. In this study, hierarchical surface structures were created on the surface of the 316L stainless steel material using a nanosecond pulsed fiber laser using laser power (10, 20 and 30 W), scanning speed (500, 1000 and 1500 mm/s), scanning distance (50, 100 and 150 µm) and shielding gas (nitrogen, argon and air) parameters. The effects of the wetting behavior on the surface of the 316L stainless steel material of the laser-produced structures on the surface were investigated. In recent years, functionalization of the wetting behavior of the material surface by changing the surface topography and chemistry of engineering alloys has attracted attention in industrial application areas such as aerospace materials, biomedical, and microfluidic devices. When all natural structures such as rose petals, butterfly wings and lotus leaves, which show hydrophobic properties, are examined, it is concluded that they have surface structures in the micrometer and nanometer range and a certain surface chemistry. These wetting surfaces, created by processing the surfaces of the materials, are inspired by the structures existing in nature. In order to obtain the wettability behavior that provides new functions to metal alloys, the surface topography and surface chemistry should be changed in combination. In this study, hierarchical surface structures were created on the surface of the 316L stainless steel material using a nanosecond pulsed fiber laser using laser power (10, 20 and 30 W), scanning speed (500, 1000 and 1500 mm/s), scanning distance (50, 100 and 150 µm) and shielding gas (nitrogen, argon and air) parameters. The effects of the wetting behavior on the surface of the 316L stainless steel material of the laser-produced structures on the surface were investigated. The effect of each parameter to be used in surface treatment was determined by Taguchi method using MiniTab software. An experiment was carried out on a new sample with optimum processing parameters and the material surface showing the effect of superhydrophobic rose petals was obtained on the 6th day by shortening the transition time to superhydrophobicity, which lasted for weeks in the literature. Micro scratch test was applied to characterize the surface durability of the laser treated materials. When the obtained results were evaluated, it was determined that the scratch hardness reached its maximum value when the scanning speed was 500 mm/s in different gas environments.

Keywords: 316L steel, Laser Surface Texturing, Micro Scratch Test, Superhydrophobic, Taguchi Method.

1. GİRİŞ

Malzeme yüzeyinde mikro/nano boyutlarda oluşturulan pürüzlülük ve uygun yüzey kimyası ile malzeme yüzeyinin ıslanma koşullarının değiştirilmesi özellikle mühendislerin kullandığı metal alaşımları için araştırmacılar tarafından son on yıl boyunca yoğun ilgi görmüştür. Malzeme yüzeylerine oluşturulmaya çalışılan bu yüzey, genelde doğada var olan yapılardan ilham alınarak tasarlanmıştır. Ana fikri doğadan öğrenmeyi temel alan, doğadaki sistemleri ve/veya malzemeleri taklit ederek yeni ürünler geliştirme veya tasarımlar yapma işi biyomimetik/biyomimikri olarak adlandırılmaktadır. Doğada ıslanabilirlik özellikleri ile dikkat çeken yapılar arasında bulunan; gül yaprakları, lotus yaprakları ve su eğrelti otları su itme özelliğine sahip süperhidrofobik davranış gösteren doğal yapılardır. Tüm bu yapılar, uygun mikro/nano pürüzlülüğe ve yüzey kimyasına sahip olmasının kombinasyonuyla farklı ıslanma durumları sergiler. Malzeme yüzeyinde tasarlanan mikro ve nano pürüzlülükler sıvı ve yüzey arasındaki etkileşimi değiştirerek farklı ıslatma durumlarına yol açar (Samanta ve diğ., 2020). Bu sebeple, malzemenin yüzey ıslanabilirliğini değiştirmek için, yüzey pürüzlülüğü modifikasyonu ve yüzey kimyasal bileşenini değiştirmek gerekir.

Bu tez çalışmasında biyomedikal ve havacılık gibi endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılan 316L paslanmaz çelik yüzeylerinin lazer ile işlenerek ıslanabilirlik davranışı üretilmiştir. Lazer ile yüzey işlemede farklı lazer parametreleri (lazer gücü, tarama hızı ve tarama mesafesi) ve farklı işleme atmosferinin etkisini incelemek için farklı yardımcı gazlar (argon, nitrojen, hava) kullanılmıştır. Her bir parametrenin etkisini az sayıda deney yoluyla incelemek için maliyet ve zamandan tasarruf sağlayan deneysel tasarım metodu Taguchi kullanılmıştır. Yüzey işlemede kullanılan her bir parametrenin 3 seviyesi kullanılarak MiniTab yazılımında Taguchi yöntemi ile deney tasarımı yapılmıştır. Yüzeyleri işlenmiş örneklerin ıslanma davranışını analiz etmek için temas açısı ölçüm cihazı kullanılmıştır. Yüzeylerin morfolojisinin değişimi optik mikroskop ve profilometre cihazlarıı ile incelenerek ıslanabilirlik üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir. İşlenmiş yüzeylerin çizilme sertlik değerlerini belirlemek için numuneler üzerinde mikro çizilme testleri gerçekleştirilmiştir. Bu tez çalışmasında farklı lazer işleme parametreleri ve koruyucu gaz ortamında 316L çeliklerin süperhidrofobikliğe geçiş süresinin azaltılması amaçlanmıştır.

2. ISLANABİLİRLİK

Islanabilirlik, sıvı bir ortam ile katı bir ortam bir araya getirildiklerinde moleküller arası etkileşime bağlı olarak temas sürdürme kabiliyeti olarak tanımlanmaktadır. Katı bir yüzeyin ıslanabilirliğinin ölçüsü, yüzeyin bir sıvı ile ıslanabileceği ıslatma derecesidir. Statik temas açısı (θ) katı-sıvı arayüzeyde ıslanabilirliği ölçmenin nicel yollarından biridir (Samanta ve diğ., 2020). Statik temas açısı (CA), katı bir yüzeyin hidrofobikliğini veya hidrofilikliğini analiz etmek amacıyla kullanılan bir parametredir. Temas açısı dengede katı bir yüzey üzerinde duran üç fazlı sıvının çizgisinde oluşan açı olarak tanımlanır ve sıvı ile katı ve gaz arasında ölçülür. Sıvıdan kastımız eğer su kullanılıyorsa, bahsedilen θ statik su temas açısı (θ_w) olarak tanımlanır. θ_w 90°'nin altında olduğunda yüzey hidrofilik davranış gösterir. Temas açısı, 90°'den 180°'ye yükseldikçe, yüzey ıslanmama özelliği yani hidrofobik davranış gösterir (Bhushan ve Nosonovsky, 2010; Koch ve Barthlott, 2009). Şekil 2.1. incelendiğinde $\theta = 0^{\circ}$ ise tamamen hidrofiliktir, referans damlacık tamamen katı yüzey üzerinde yayılır. $0^{\circ} < \theta < 90^{\circ}$ ise yüzey hidrofiliktir, daha küçük θ değeri daha yüksek hidrofilikliği indükler. $90^{\circ} < \theta < 180^{\circ}$ ise yüzey hidrofobik, katı yüzey referans damlacıkları tarafından kısmen ıslatılır. $\theta > 150^\circ$ ise yüzey süperhidrofobik olarak kabul edilir, $\theta = 180^{\circ}$ ise yüzey tamamen hidrofobiktir, sıvı katı yüzey üzerinde küreseldir (Samanta ve diğ., 2020).



Şekil 2.1. Temas açısına (θw) göre ıslatmanın sınıflandırılması: (a) hidrofilik davranış, (b) süperhidrofilik davranış, (c) süper ıslatma (d) hidrofobik; (e) süperhidrofobik (lotus yaprağı etkisi); (f) yüksek yapışma özelliğine sahip süperhidrofobik (gül yaprağı etkisi) (Samanta ve diğ., 2020)

2.1. Pürüzlü Yüzeylerde Islatma Teorileri

Katı bir yüzey, pürüzlü ise ıslanabilirlik davranışı Wenzel ve Cassie Baxter bağıntıları ile açıklanabilmektedir. Pürüzlü bir yüzeyin birden çok ıslatma durumları söz konusudur ve bundan dolayı ıslatma kavramı CA gibi tek bir sayı ile karakterize edilemez. Katı bir yüzeye sıvı damlacık yerleştirilirse, sıvı ve katı yüzeyler denge altında Young denklemi tarafından verilen statik CA, θ_0 olarak adlandırılan karakteristik bir açıyla bir araya gelir. Şekil 2.2a'da gösterildiği gibi ideal bir katı yüzey üzerindeki bir sıvı damlacığının denge durumu Young Denklemi kullanılarak basit bir modelle açıklanabilir (Yeh ve diğ., 2014).

$$\cos\theta 0 = \frac{\gamma SV - \gamma SL}{\gamma LV}$$
(2.1)

Burada γ, arayüzün birim yüzey alanı başına enerjiyi gösteren yüzey gerilimi olup, sv, lv ve sl alt birimleri sırasıyla katı gaz, sıvı gaz ve katı-sıvı arayüzlerini belirtir. Bu denklemin geçerliliği pürüzsüz, kimyasal olarak homojen, katı, çözünmez, reaktif olmayan sonsuz düz bir yüzeyle sınırlıdır. Tüm gerçek yüzeyler ideal olmasa da Young denklemi statik temas açısı ve arayüzey yüzey gerilimleri arasındaki ilişkinin temel bir anlayışını sağlar. Kaba gerçek dünya yüzeyi için, literatürde iki ana ıslatma rejimi, yani Wenzel (Şekil 2.2b) ve Cassie-Baxter (Şekil 2.2c) ıslatma rejimi göz önünde bulundurulur. Wenzel rejiminde, sıvı damlacık yüzey pürüzlülüğünün içinde hareket eder ve gerçek yüzey alanı, Şekil 2.2b'de gösterildiği gibi pürüzlülük nedeniyle artar. Sonuç olarak, katı ve sıvı ortam arasındaki gerçek arayüzey alanı, görünür geometrik temas alanından çok daha yüksektir, bu da yüzey hidrofobiklik seviyesini pürüzsüz bir yüzeye kıyasla arttırır (Samanta ve diğ., 2020).



Şekil 2.2. Islatma modları, a) Young Modeli, b) Wenzel Modeli, c) Cassie-Baxter Modeli (Samanta ve diğ., 2020)

Sıvı damlacığı $R_f > 1$ pürüzlülük faktörüne sahip katı bir yüzeyle temas ettiğinde katı-sıvı ve katı-hava yüzey enerjilerinin etkin değerleri $R_f \gamma_{SL}$ ve $R_f \gamma_{SV}$ olur. Bu pürüzlü bir

yüzeye sahip temas açısı (CA) için Wenzel denklemine yol açar. Wenzel modelinde, pürüzlü yüzeyde var olan oluklara sıvı damlacığının tamamen nüfuz ettiği varsayılmaktadır. Sonuç olarak katı ve sıvı ortam arasındaki gerçek yüzey alanı, görünür geometrik temas alanından çok daha yüksek olacağı için yüzey hidrofobiklik seviyesi pürüzsüz bir yüzeye kıyasla artar (Samanta ve diğ., 2020; Neinhuis ve Barthlott, 1997). Bu durumda temas açısı θ denklem (2.2) ile değiştirilebilir.

(2.2)

$\cos \theta = R_f \cos \theta_0$

Eğer pürüzlü katı yüzey ile sıvı arasında bir miktar hava sıkışırsa, katı-sıvı temas arayüzeyini sadece $0 < f_{SL} < 1$ fraksiyonu oluşturur. Katı-sıvı arayüzeyinin alanı artık birim alan başına düşen $R_{f}f_{SL}$ 'dir ve ek olarak damlacık altında sıvı-hava arayüzeyinin (1-f_{SL}) fraksiyonu vardır. Katı-sıvı ve katı hava yüzey enerjilerinin etkin değerleri $R_{f}f_{SL}\gamma_{SV}$ + (1- f_{SL}) γ_{LV} olur. Yani temas açısı hidrofilik bir yüzeyin pürüzlülüğünün artmasıyla azalacakken, hidrofobik bir yüzeyin pürüzlülüğü arttığında temas açısı artacaktır. Bununla birlikte, gerçekte bulunan çoğu durumda, bir damlacık ve pürüzlü bir yüzey arasındaki temas asla tamamlanmaz. Aslında, hava cepleri oluklarda sıkışır, bu da kompozit bir arayüzde Cassie-Baxter modeline yol açar. Bu tür yüzeylerdeki temas açısı denklemi Cassie-Baxter denklemi ile verilir (Bhushan ve Nosonovsky, 2010).

$$\cos\theta = Rf f_{SL} \cos\theta_0 - l + f_{SL} \tag{2.3}$$

Bir yüzey su ile doldurulmuş (sıvı emdirilmiş) deliklerle kaplanmışsa, temas açısı (CA);

$$\cos\theta = 1 + f_{SL}(\cos\theta_0 - 1) \tag{2.4}$$

Cassie-Baxter modeli için temas açısı değerini etkileyen temel faktörler, Rf ıslatılmış alanın pürüzlülük parametresi, fSL sıvının ıslattığı yüzeyin bir kısmı ve θ ile ilişkili yüzey tabakasının kimyasal bileşimleridir. Bu nedenle denklem (2.4) sadece yüzey morfolojisini ve ıslat katı alan f kısmını değiştirerek pürüzlü yüzeydeki temas açısını modifiye edebilir. Teorik açıdan, herhangi bir doğal hidrofilik malzeme üzerinde süperhidrofobik bir yüzey elde edilebilir (Samanta ve diğ., 2020; Bhushan ve Nosonovsky, 2010; Neinhuis ve Barthlott, 1997). Özetle Cassie-Baxter modeli, Wenzel modelinden geliştirilmiştir, pürüzlü yüzeyde var olan sıvı damlacığı boşluklara dolamaz çünkü boşluklardaki hava paketleri sıvıyı yukarı doğru iterek kompozit bir yapı oluşturur.

2.2. Süperhidrofobik Yüzeyler

Süperhidrofobiklik eski zamanlardan beri bilinmesine rağmen 1997 yılında Neinhuis ve Barthlott tarafından başta nilüfer yaprağı da dahil olmak üzere çeşitli doğal bitki yapraklarının yüzeylerini ayrıntılı olarak inceleyip fonksiyonel yönlerinin tanımlanmasından sonra süperhidrofobik yüzeylere olan ilgi artmıştır. Malzeme yüzeylerinin nano ölçekte incelenmesini sağlayan mikroskobik yöntemlerin geliştirilmesi de doğal yapıların karakterizasyonunun incelenmesine katkıda bulunmuştur (Neinhuis ve Barthlott, 1997).

Süperhidrofobik yüzeyler, 150°'den büyük temas açısına (CA) ve 10°'den küçük kayma açısına (SA) sahiptir. Süperhidrofobik yüzeyler genellikle düşük yüzey enerjili malzemeye ve nano-mikro hiyerarşik yüzey yapılarına veya havayı kolayca yakalayabilen ve su temas alanını en aza indirgeyen mikro yapıya sahiptir (Samanta ve diğ., 2020; Koch ve Barthlott, 2009). Bir yüzeyin ıslanma davranışının hem kimyasal yapısı hem de yüzey topografyasındaki pürüzlülüğü tarafından kontrol edildiği tespit edilmiştir (Samanta ve diğ., 2020; Bhushan ve Nosonovsky, 2010; Tran ve Chun, 2020). Süperhidrofobik yüzeylerin düşük yüzey enerjisine ve uygun kimyasal yapıya sahip olması gerekmektedir. Malzemenin düşük yüzey enerjisine sahip olması doğal hidrofobikliğe neden olmaktadır. Literatürde yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar malzeme yüzeyinin fiziksel yapı bakımından çift ölçekli mikro-nano pürüzlülüğe sahip olması gerektiği belirtilmektedir. Bu şekildeki yüzey morfolojisi, hem mikro hem de nano ölçekli yapılardan oluştuğu için genellikle hiyerarşik yüzey yapısı olarak tanımlanır (Koch ve Barthlott, 2009).



Şekil 2.3. Malzeme yüzey yapılarına göre ıslanma davranışının şematik gösterimi (Bhushan ve Jung, 2011).

Şekil 2.3'te gösterildiği gibi malzeme yüzeyi tamamen düz ise malzeme hidrofilik ıslanma davranışı göstermektedir. Eğer malzeme yüzey topografyası sadece nanopürüzlülükten oluşuyorsa malzemenin temas açısı biraz daha artacaktır. Bu yüzeye sadece mikro pürüzlü bir yüzey ise yine benzer ıslanma davranışı gösterecektir. Her iki yüzey durumunda da malzeme süperhidrofobik davranış gösteremeyecektir. Ancak malzeme yüzeyine hem mikro hem de nano pürüzlülük kazandırılırsa temas açısında (CA) önemli bir artışa neden olur. Bunun nedeni de çift ölçekli mikro ve nano yapılar arasında oluşan hava ceplerinin su damlacığının aralara girmesini engellemesinden kaynaklanmaktadır (Samanta ve diğ., 2020; Tran ve Chun, 2020; Yang ve diğ., 2017; Bhushan ve Jung, 2011).

2.2.1. Doğal Süperhidrofobik Yüzeyler

Süperhidrofobiklik kavramı onlarca yıl önce Wenzel, Cassie ve Baxter tarafından geliştirilmişti (Samanta ve diğ., 2020; Neinhuis ve Barthlott, 1997). Birçok bitki yaprağının hidrofobik ve su itici özellikleri uzun zamandır bilinmektedir. 1970'lerden bu yana taramalı elektron mikroskobu (SEM) çalışmaları, yaprak yüzeyinin hidrofobikliğinin mikroyapısıyla ilişkili olduğunu ortaya koymuştur.

Bir bitkiyi, özellikle yaprağı kaplayan dış hücrelere epidermis hücreleri denir. Tüm bitki yüzeylerindeki epidermis, kütikül adı verilen ince bir hücre dışı zarla kaplıdır. Bitki kütikülü, esas olarak bir kütin ağı ve hidrofobik mumlardan oluşan kompozit bir malzemedir.

Epikütikülar mumlar, 2 boyutlu yapı ile ince veya 3 boyutlu yapı ile kalın veya bunların bir kombinasyonu olabilir. Yaprakların hidrofobikliği, bir başka önemli etkiyle, kendi kendini temizleme olarak bilinen, kirli suya daldırıldıktan sonra temiz kalma yeteneğiyle ilgilidir. Bu yetenek en iyi, bazı Asya kültürleri tarafından saflığı nedeniyle "kutsal" kabul edilen Lotus (Nelumbo nucifera) yaprağı ile tanınır. Şaşırtıcı olmayan bir şekilde, Lotus benzeri yüzeylerin kendi kendini temizleme ve su tutmama (itme) kabiliyetine "Lotus etkisi" adı verilmiştir.

Şekil 2.4, doğal süperhidrofobik örneklerin bir kolajını göstermektedir. Bazı bitki yapraklarının yüzeyinde var olan hiyerarşik pürüzlülük (nano yapılar ve üst üste binmiş

mikro çıkıntılar) ve üzerlerindeki mum kaplamanın varlığı nedeniyle süperhidrofobik davranış göstermekte ve kendi kendini temizlediği bilinmektedir. Mikro çıkıntılar arasındaki vadiler, hava kabarcıkları tarafından doldurulduğundan su damlacıkları giremeyerek nano yapıların üzerinde kalır. Bu nedenle bu tipteki bitki yaprakları önemli ölçüde süperhidrofobiklik sergilemektedir (Şekil 2.4a).

Bitkilerde var olan kayan veya yapışkan yapılar, böcekleri yakalamak için kullanılır. Örnek olarak, yapışkan yüzeyler kullanarak böcekleri yakalamak için, Pinguicula (butterworts) ve Drosera (sundew) cinsinin etçil bitkilerinin bezleri (Şekil 2.4b), sivrisinekler ve meyve sinekleri gibi küçük böcekleri yakalamak ve sindirmek için yapıştırıcılar ve enzimler salgılar. Gölet patencileri (Gerris remigis) ıslanmadan su yüzeyinde ayakta durma ve yürüme yeteneğine sahiptir (Şekil 2.4c).

Bacaklarındaki ince nano oluklara sahip çok sayıda yönlendirilmiş minik tüyler ve kütikül mumu ile kaplı olması süperhidrofobik davranış göstermesine neden olarak su yüzeyinde durup yürümelerini sağlamaktadır. Bir geko, ağırlığını yüksek bir güvenlik faktörü ile desteklemek için yüksek (kuru) yapışma üretebilen en büyük hayvandır. Geko derisi, lamel, kıl, dal ve spatuladan oluşan karmaşık bir hiyerarşik yapıdan oluşur (Şekil 2.4d).

Ayak parmaklarındaki yaklaşık 3x106 kıl, yaklaşık 20 N'lik bir tutunma yeteneği üretebilir ve dikey yüzeylerde tırmanmalarına izin vermektedir. Düşük sürüklenme yüzeyi için doğadan bir model olan köpekbalığı derisi, suyun yerel akış yönüne paralel olarak hizalanmış ve dermal dişler adı verilen çok küçük diş benzeri pullarla kaplıdır (Şekil 2.4e). Kuşların kanatlarındaki esnek, birkaç ardışık tüyün varlığı sürtünmeyi azaltarak rahatça uçmasına neden olmaktadır (Şekil 2.4f).

Örümcek ağı, tek boyutlu bir elyaftan yapılmış bir yapıdır (Şekil 2.4g). Lif çok güçlü ve süreklidir ve suda çözünmez. Örümcek ağı bu yapısı nedeniyle önemli miktarda su damlacığı tutabilmekte; yağmura, rüzgara ve güneş ışığına karşı dayanıklılık göstermektedir. Güvelerin gözleri görünür ışığı yansıtmaz ve her biri yaklaşık 200 nm çapında ve yüksekliğinde altıgen olarak düzenlenmiş yüzlerce nanoskopik sütundan oluşur, bu da görünür ışık için çok düşük bir yansıtma ile sonuçlanır (Şekil 2.4h). Bu nanoyapıların optik yüzeyleri, göz yüzeyini herhangi bir yönde neredeyse yansıma önleyici hale getirmektedir (Bhushan ve Jung, 2011).



Şekil 2.4. Doğadan bazı örneklerin kolajı: (a) Lotus etkisi, (b) etobur bitki bezleri böcekleri tuzağa düşürmek için yapışkan salgılar, (c) su üzerinde yürüyen gölet patencisi, (d) geko ayağı sergileme tersinir yapışma, (e) sürtünmeyi azaltan köpekbalığının pul yapısı, (f) inişe yaklaşan bir kuşun kanatları, (g) ipek malzemeden yapılmış örümcek ağı ve (h) yansıma önleyici güve gözü (Bhushan ve Jung, 2011)

Bununla birlikte, süperhidrofobiklik Alman araştırmacılar Barthlott ve Neinhuis tarafından doğada var olan yapılardan olan nilüfer yaprağına süper su iticiliği yani süperhidrofobiklik ve kendi kendini temizleme yeteneği kazandırmak için yaptıkları araştırmalar sayesinde popüler hale gelmiştir (Neinhuis ve Barthlott, 1997). Bitki yaprakları ve taç yaprakları yüksek temas açısı ve düşük veya yüksek temas açısı histerisizine (CAH) sahip yüzeylere örnek sağlamaktadır. Bhushan ve Her tarafından yapılan araştırmada, iki çeşit gül yaprağının yüzeyindeki mikro ve nanoyapıların etkilerini incelemek için bir dizi deney gerçekleştirdi. Deneysel çalışmalar sonucunda iki tür gül yaprağının yüzeylerindeki hiyerarşik yapılardan dolayı yüksek temas açısı

göstererek hem suyun yüzeye yapıştığı hem de suyun yüzeyden akıp giden özelliklere sahip olabileceğini vurgulamışlardır (Her ve Bhushan, 2010).

2.2.2. Yapay Süperhidrofobik Yüzeyler

Malzeme yüzeyinde mikro/nano pürüzlülük oluşturulması ve uygun yüzey kimyası ile malzeme yüzeyinin ıslanma koşullarının değiştirilmesi özellikle mühendislik alaşımları için araştırmacılar tarafından yoğun ilgi görmektedir. Malzemelere oluşturulmaya çalışılan bu yüzey, genelde doğada var olan yapılardan ilham alınarak tasarlanmıştır. Doğada ıslanabilirlik özellikleri ile dikkat çeken yapılar arasında bulunan; gül yaprakları, lotus yaprakları, su eğrelti otları su itme özelliğine sahip süperhidrofobik davranış gösteren doğal yapılardır (Bhushan ve Jung, 2011; Gu ve diğ., 2017). Tüm bu yapılar, uygun mikro/nano pürüzlülüğe ve yüzey kimyasına sahip olmasının kombinasyonuyla farklı ıslanma durumları sergiler. Malzemeye tasarlanan mikro ve nano pürüzlülük sıvı ve malzeme arasındaki etkileşimi değiştirerek farklı ıslatma durumlarına yol açar. Bu sebeple, malzemenin yüzey ıslanabilirliğini değiştirmek için, yüzey pürüzlülüğü modifikasyonu ve yüzey kimyasal bileşenini değiştirmek gerekir.

Bu zamana kadar yapay süperhidrofobik yüzey oluşturmak için araştırmacılar tarafından birçok araştırmalar yapılmış ve buna göre deneyler tasarlanmıştır. Doğada var olan yapılardan ilham alınarak tasarlanan bu yüzeylerde genellikle malzeme yüzeyinin pürüzlü hale getirilmesi amaçlanarak ıslanma davranışındaki değişim incelenmiştir. Metal alaşımlarında istenilen ıslanabilirlik davranışını elde etmek için yüzey topografyası ve yüzey kimyasının ikili bir kombinasyonu gereklidir. Katı yüzeyler bilindiği üzere pürüzlüdür. Ancak, yüzey pürüzlülüğünün istenilen özelliklerde olması yüzey ıslanabilirliği açısından önemlidir, bu nedenle yüzeyde kontrollü (yönetilebilir) pürüzlülük oluşturmak önemlidir. Bunun yanında, ıslanabilirlik davranışı için katı bir yüzeyde istenilen topografya üretildikten sonra ana substrat malzemeye uygun kimyayı uygulamak da önemlidir. Günümüze kadar yapılan çalışmalara bakıldığında, üretilen yüzey topografyası sonrasında ana substrat malzeme yüzeyine, yüzey kimyası ikinci bir prosesle malzeme üzerine yapılan sol-gel yöntemi, kimyasal buhar biriktirme, kimyasal daldırma yöntemleri ile film ve kaplamalarla oluşturulur. Yapılan çalışmalar incelendiğinde sadece kimyasal olarak organik ve inorganik farklı özellikli pek çok malzeme kullanılarak süperhidrofobik yüzeyler oluşturulmaya çalışılmıştır (Vercillo ve

diğ., 2019; Long ve diğ., 2018; Exir ve Weck, 2019; Song ve diğ., 2017). Bunlar içinde en çok polimer türevi malzemeler kullanılmıştır. Genelde film ve kaplama olarak, nano ve mikro topografya oluşturulan yüzeye perfloro-alkan gibi florlanmış gruplar sabitlenir. Bunun amacı uzun zincirli floro-silan (-CF₂, -CF₃) moleküllerinin malzemenin yüzey serbest enerjisini düşürerek hidrofobikliğe katkıda bulunmasındandır. Ancak, kaplama ile yapılan çalışmalarda, düz bir katı yüzeyde, yüzey enerjisini düşürerek elde edilebilecek maksimum CA'nın 120° olduğu gösterilmiştir (Jafari ve Farzaneh, 2012). Malzeme yüzeyine yapılan kaplamaların asetoksi (CH₃-C-(=O)-O-R), karbonil (C(=O)-), karboksil (-COOH), nitril (R-CN) gibi grupları içermesi ise malzemenin yüzey serbest enerjisini artırarak hidrofilikliğe katkıda bulunur. Fakat ikincil bir prosesle malzeme üzerine yapılan bu film ve kaplamaların dayanıklılığı ve kararlılığı sınırlıdır. Çünkü aşınmaya, çizilmeye ve kopmaya karşı dirençleri düşüktür. Aynı zamanda malzeme üzerine ekstra kimyasal kullanımı hem maliyetli hem de çevre açısından bakılacak olduğunda zarar teşkil etmektedir. Yüzeye kimyasal uygulamak yerine yüzeyde farklı teknikler (plazma, lazer vb.) ile kontrollü topografyalar yani hiyerarşik yapılar oluşturarak CA'nın arttırılabileceği gösterilmiştir (Jaworski ve diğ., 2008; Akkan ve diğ., 2013).

Bu sorunları ortadan kaldırmak veya en aza indirmek için farklı yöntemler araştırılmıştır. Bu yöntemlerden biri de kısa lazer atımlarıyla malzemeye neredeyse ihmal edilebilir bir ısı transferi sağlayan, tekrarlanabilirliği ve üretim süreci kolay olan aynı zamanda çevre dostu olan ve kontrol edilebilirliği olan lazer teknolojileridir (Samanta ve diğ., 2020; Tran ve Chun, 2020; Yang ve diğ., 2017).

2.2.3. Lotus Efekti

Sıvı ve katı arasındaki temas açısı 0°'den 180°'ye yükseldikçe, malzemenin ıslanma davranışı değişir, yüzey hidrofilik davranış gösteren ıslanan yüzeyden hidrofobik davranış gösteren, ıslanmayan yüzeye dönüşür. Sıvı temas açısı 90°'nin altında olduğu zaman hidrofilik, 90°'nin üzerinde olduğu zaman ise hidrofobik davranış sergiler. Yüzey davranışı, sıvı temas açısı 10°'nin altında olduğunda süperhidrofilik, 150°'nin üzerinde olduğunda ise süperhidrofobik olarak nitelendirilir. Malzeme süperhidrofobik ve sıvı damlacığın yuvarlanma açısı 10°'nin altında ise damlacık malzemeye tutunamayacak ve kayacaktır. Bu tür yüzeyler Lotus etkisi olarak adlandırılır ve sıvı yüzeye düşük yapışma

göstererek yüzeyde tutunamaz ve yüzeyden kendiliğinden yuvarlanarak yüzeydeki toz partiküllerini de temizler (Volchetskaya ve diğ., 2019).

Malzeme yüzeyi, zengin ve derin mikro yapılarla tasarlandığında malzemenin yüksek çift pürüzlülüğe sahip olmasından kaynaklı olarak sıvı damlacık ve pürüzlü yüzey arasına giren hava ceplerinin varlığı yüksek bir temas açısı, düşük yuvarlanma açısı ve düşük temas açısı histerezisine yani lotus etkisine yol açmaktadır.

2.2.4. Gül Yaprağı Efekti

Pürüzlü yüzeylerin çeşitli ıslatma durumları söz konusudur. Bunlardan biri de gül yaprağı etkisi ile malzemenin suya güçlü bir yapışma sağlamasıdır. Doğada var olan gül yaprağının yüzeyinde farklı mikro / nano hiyerarşik yapılar bulunmaktadır. Mikro ve nano yapıların yüksekliği ve aralarındaki mesafe ıslatma durumunu değiştirmede önemli etkenlerdendir. Mikro yapı temas açısı histerezisini değiştirirken, yüzeyde oluşturulan nano yapılar ise yüksek temas açısı sağlamaktadır. Sonuç olarak bu yapıların oluşturma şekline bağlı olarak, ıslanabilirlik davranışı tipik lotus etkisi özellikleri (yüksek temas açısı ve düşük temas açısı histerezisi) veya petal etkisi özellikleri (yüksek temas açısı ve yüksek temas açısı histerezisi) gösterebilir. Bu yapıların her ikisi de yüksek su temas açılarına (CA'lar) sahiptir, ancak su yapışması için oldukça farklı yetenekler gösterir. Lotus yaprakları, "lotus etkisi" veya kendi kendini temizleme etkisi olarak adlandırılan, su damlacıklarının yüzeyden kolayca yuvarlanabildiği Cassie-Baxter durumundadır. Öte yandan, gül yaprakları süperhidrofobiktir ancak "gül yaprağı etkisi (rose petal etki)" olarak adlandırılan su damlacıklarına (Cassie emprenye durumu) yüksek yapışma gösterir. Islatma davranışlarındaki farklılıklar, temel olarak mikro yapıları ve morfolojilerindeki farklılıklardan kaynaklanmaktadır. Çok ölçekli yapılar ve yüzey kimyasal bileşimleri, su damlacıklarının yüzeylere yapışmasını etkileyen ana faktörlerdir (Wang ve diğ., 2021). Su damlacıklarının gül yaprağı yüzeylerine yapışması ile ilgili olarak Feng ve diğerleri gül yaprağı yüzeyindeki mikro yapılar (mikropapiller) arasındaki olukların ölçeğin su yapışmasında etkili olduğunu bulmuşlardır (Feng ve diğ., 2008). Gül yaprağı yüzeyindeki nano yapılar, yüzeyin hidrofobikliğini artırmak için hava cepleri oluşturuyorken, su damlacıklarının gül yaprağı yüzeyine sabitlenmesini sağlamak için daha büyük ölçekli (mikro ölçekli) oyukları doldurabilir. Sonuç olarak, süperhidrofobik yüzeyler, sırasıyla nilüfer yaprakları ve gül yaprağı yüzeylerini temsil edecek şekilde

kaygan ve yapışkan süperhidrofobik yüzeyler olarak sınıflandırılabilir (Chen ve Lin, 2021).

2.2.5. Süperhidrofobik Yüzeylerin Kullanım Alanları

Yapay olarak üretilen süperhidrofobik malzemelerin düşük veya yüksek yapışkanlı olması biyosensörler, mikro akışkanlar, hücre mühendisliği gibi birçok uygulama alanlarında kendine yer buldu. Bu özelliklere sahip malzemeleri üretmek için farklı teknolojiler geliştirilmiştir. Önceki çalışmalara bakıldığında geleneksel yöntem olan zımparalama, sol-gel, mekanik veya kimyasal aşındırma ya da yüzeyin kaplanması gibi yöntemlerle malzemenin yüzeyi pürüzlü hale getirilmiştir (Yong ve diğ., 2018). Fakat bu yöntemler, malzemeye istenen özelliklerin kazandırılması için genellikle iki veya daha fazla adımdan oluşarak, uzun sürelerde karmaşık bir işleyişte çalışmakta ve büyük ölçekli imalatta, düşük maliyet gerektiren aynı zamanda çevre dostu olması istenilen yerlerde pek uygun olmamaktadır. Süperhidrofobik yüzeylerin üretimini zorlaştıran ve kontrollü üretime engel olan bu nedenler araştırmacıları lazerlerin kullanılmasına itmiştir. Son yıllarda oldukça yaygın kullanılan lazer teknolojileri malzemeye neredeyse yok denecek kadar az ihmal edilebilir ısıdan etkilenen bölge oluşturması, temassız ve karmaşık olmayan işleme imkân sunması, aynı zamanda çevre dostu olması ve kontrol edilebilir parametreleriyle malzeme üstünde avantaj sağlamaktadır. Literatür incelendiğinde genelde nanosaniye, pikosaniye, femtosaniye atımlı lazerler gibi kısa atıma sahip olan lazerler kullanılarak malzeme yüzeyine mikro / nano hiyerarşik yapılar oluşturup malzemenin yüzeyinin ıslanma davranışı değiştirilmiştir (Vercillo ve diğ., 2019; Long ve diğ., 2015; Rukosuyev ve diğ., 2014).

2.2.6. Süperhidrofobik Yüzey Oluşturma Yöntemleri

Günümüze kadar hidrofobik (su tutmayan) veya süperhidrofobik yüzeylerin imal edilmesi için çok fazla farklı yöntemler kullanılmıştır. Tüm bu yöntemlerdeki ana amaç malzeme yüzeyindeki pürüzlülüğün artırılması ve malzeme yüzeyinin düşük yüzey enerjisine sahip olabilmesi için farklı bir malzeme ile modifiye edilmesine dayanmaktadır. Bu yöntemlerin; genellikle kolay uygulanabilmesi, az adım içererek ekonomik yönden ucuz olması ve basit işlemlerden ibaret olması avantajları arasında sayılırken, düşük yüzey enerjili malzemelerin sınırlı olması ve çevre dostu olmaması dezavantaj olarak karşımıza çıkmaktadır.

Yüzeylerde süperhidrofobik davranış oluşturulması için kullanılan malzemeler genel olarak düşük yüzey enerjisine sahip flor içeren bileşiklerdir (Gong ve diğ., 2021). Flor içeren bileşikler dışında, düşük yüzey enerjişine şahip genelde polimerler kullanılmaktadır. Poliamid, polikarbonat, silikon yapıdaki polidimetilsiloksanlar, silanlar bunlara örnek olarak gösterilebilir. Bu düşük yüzey enerjisine sahip malzemeleri pürüzlü hale getirerek süperhidrofobik yüzeyler kolaylıkla elde edilebilmektedir. Organik malzemeler dışında inorganik malzemeler (titanyum dioksit, çinko oksit) ile de süperhidrofobik yüzeyler elde edilebilmektedir. Bu yöntemde ilk olarak malzeme yüzeyi pürüzlü hale getirilir, daha sonra düşük yüzey enerjisine sahip malzemeler ile yüzey modifiye edilir. Malzeme yüzeyini pürüzlü hale getirmek için kimyasal aşındırma, plazma ile aşındırma, lazer ile yüzey işleme, kimyasal buhar çöktürme (CVD), sol-jel yöntemi, katmanlı yüzey işleme gibi birbirinden farklı birçok yöntem kullanılmaktadır (Mina ve diğ., 2020; Hashjin ve diğ., 2022; Tekin, 2020; Akkan ve diğ., 2013). Bu yöntemler kullanılarak pürüzlü hale getirilen malzeme yüzeyleri, düşük yüzey enerjisine sahip malzeme ile absorpsiyon veya kaplama gibi yöntemler ile birleştirilerek modifiye edilip süperhidrofobik yüzey oluşturulmaktadır.

Kimyasal aşındırma yönteminde, aşındırıcı olarak asidik ya da alkalin bir çözelti ile malzeme yüzeyi korozyona uğratılarak yüzeyinde aşınma meydana getirilir. Aşındırılmış malzeme yüzeyi bu şekilde pürüzlü hale getirilmiş olur. Kimyasal aşındırma yöntemi, bilinen en eski yöntemdir. Aşındırılacak olan malzeme yüzeyi ilk olarak yağ, kir veya oksit gibi yabancı maddelerden arındırılır. Daha sonra kimyasal aşındırma işlemine geçilir. Uygulanacak malzeme yüzeyine uygun bir aşındırıcının belirlenmesi en önemli adımdır. Malzemeye göre kullanılacak aşındırıcı farklılık göstermektedir. Kullanılacak olan aşındırıcı belirlendikten sonra daldırma veya püskürtme yöntemleri ile malzeme yüzeyi ile temas ettirilmesi ile gerçekleşen reaksiyon, malzeme yüzeyinde aşınma meydana getirerek yüzeyi pürüzlü hale dönüştürür. Kimyasal aşındırma yöntemi zamanla doğru orantılı bir şekilde artar. Kimyasal aşındırma işlemi bittikten sonra aşındırıcıyı nötr duruma getiren sıvılar kullanılarak, aşındırıcı malzeme yüzeyinden uzaklaştırılır. Düşük yüzey enerjisi ve pürüzlülüğün uygun bir kombinasyonu ile süperhidrofobik yüzey oluşturulabilmektedir. Sol-jel yöntemi ile bu kombinasyonu elde etmek mümkündür. Sol-jel işlemi, başlıca iki adım içermektedir. Öncül maddelerden (alkoloksitler) ilk sol oluşumu ve ikinci olarak jel oluşumudur. Eşzamanlı hidroliz ve yoğuşma reaksiyonları bu adımları yönlendirmektedir. Hidroliz ve yoğuşma reaksiyonlarını etkileyen en önemli parametrelerden bazıları öncü maddenin türünü, her bir bileşenin konsantrasyonunu, su/alkoksit oranını ve pH'ı içermektedir. Her bir parametrenin belirlenmesi için sol-jel kimyasının ve reaksiyon koşullarının bilinmesi zorunludur (Hashjin ve diğ., 2022). Sol-jel yöntemi ile malzeme yüzeyinde ince film kaplamalar oluşturulabilir. Oluşturulan inorganik bileşen kaplamaya kimyasal direnç ve ısıl kararlılık sağlarken polimerik organik bileşen de kaplamaya hidrofobiklik sağlamaktadır. Nano tozlar da kaplama yüzeylerinde yarattıkları mikro-nano pürüzlülük nedeniyle kaplamaların hidrofobikliğini arttırmaktadır (Tekin, 2020).

Lazer ile yüzey işleme, yüksek derecede kontrol edilebilir bir prosese ve uygulama esnekliğine sahip olması, malzemelerin ıslanma özelliklerini değiştirmede yaygın olarak kullanılan bir yöntem olarak bilinmektedir. Lippert ve diğerleri polimetil metakrilat (PMMA) malzeme yüzeyini bir excimer lazer kullanarak nanosaniye morötesi (ultraviyole) lazer ışınına maruz bırakarak ıslanma davranışındaki değişikliği incelemişlerdir. Yaptıkları deney sonucunda su temas açısında (76°'den 25°'ye) önemli bir değişiklik elde etmişlerdir (Lippert ve Dickinson, 2003). Akkan ve diğerleri polietereterketon malzeme yüzeyini plazma dağlama işlemi ve lazer yüzey işleme yöntemi kullanarak aşındırma meydana getirmişlerdir. Plazma aşındırma işlemi malzeme yüzeyinde nano yapılar oluştururken, kullandıkları Q- anahtarlı bir Nd:YAG lazer ile periyodik mikro yapılar elde etmişlerdir. Hiyerarşik yapıdaki yüzeyleri elde etmek için iki yöntemi birleştirmişlerdir. İkili modelleme yaklaşımı ile, 124°'lik bir su temas açısı ile son derece hidrofobik yüzeyler elde etmişlerdir (Akkan ve diğ., 2013).

3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Bu bölümde çeşitli metal alaşımlarının yüzey ıslanabilirliğini değiştirmek için farklı lazerler kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalar kapsamında literatür incelemesi yapılacaktır.

C. Sciancalepore ve diğerleri, 1030 nm dalga boyuna sahip femtosaniye (fs) atımlı bir lazer kullanarak 316L paslanmaz çelik üzerine değişen enerji dozlarında farklı yüzey mikro yapıları elde ederek malzemenin ıslanma davranışının (lotus etkisi ya da gül yaprağı etkisi) değişimini incelemişlerdir. Malzemeyi lazerle işledikten yaklaşık 30 gün sonra çok yüksek statik temas açısına sahip paslanmaz çelik yüzeyleri elde etmişler ve farklı nano / mikro yapılarla aynı zamanda lazer parametrelerini (tekrarlama oranı, tarama hızı ve enerji dozu) değiştirerek yüksek temas açısına, düşük histerezis (lotus etkisi) kendi kendini temizleyen yüzeyler ya da yüksek temas açısına, yüksek histerezise (gül yaprağı etkisi) sahip yüzeyler elde edilebileceğini gözlemlemişlerdir (Şekil 3.1). En iyi kendi kendini temizleyen yüzey özelliğini enerji dozu 423 J/cm2 ile elde etmişlerdir. Ayrıca yüzey kimyasının (C içeriğinin zamanla artması) malzemenin ıslanabilirlik davranışını etkileyeceğinin ve belirli yüzey morfolojisinin lazer işleminden sonraki 10 gün içinde gelişeceğinin sonucuna varılmıştır (Sciancaleporea ve diğ, 2018).



Şekil 3.1. Yüzey morfolojisi (a) ve hem statik temas açısı (b) hem de C ve O içeriğinin (c) değişiminin C1, C4, C7 ve C9 numuneleri için zamanla karşılaştırılması (Sciancaleporea ve diğ, 2018)

Pou ve diğerleri, 532 nm dalga boyuna sahip bir Nd:YVO₄ nanosaniye (ns) atımlı lazer kullanarak 304 paslanmaz çeliğin ıslanabilirliğini kontrol etmede 5 farklı işleme atmosferinin (O₂, hava, CO₂, N₂ ve Ar) etkisini incelemişlerdir. Çalışmada herhangi bir kaplama kullanmadan tek adımlı yöntem ile süperhidrofilik ve süperhidrofobik yüzeylerin nasıl üretileceği araştırılmıştır. Deney sonuçlarına bakıldığında sadece işleme ortamına bağlı olarak malzemenin ıslanabilirlik davranışında hidrofilikten (temas açısı 31°) hidrofobikliğe (temas açısı 125°) kadar farklılık gözlemlenmiştir ve bu durumun nedeninin farklı gazlar altında işlenen malzemenin yüzey kimyasındaki değişikliğin bir sonucu olduğu kanısına varılmıştır. 304 paslanmaz çelik alaşımının geçiş metallerinin nitrürlerinin ve oksitlerinin polaritesi, işleme atmosferinin reaktivitesi ile ortak olarak oksijen ve nitrojen oranının artmasıyla ıslanabilirliğin (hidrofilik davranışın) de artacağı bildirilmiştir. Şekil 3.2'de çalışmada kullanılan 5 farklı işleme atmosferi ile malzeme yüzeyinde meydana gelen temas açısı artışının bir özet görseli yer almaktadır (Pou ve diğ, 2018). Hava atmosferinde yapılan deneylerde daha fazla enerji verildiğinde, malzemenin çevre ile reaktivitesinde bir artış olduğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak, işleme parametreleri ile yüzey kimyasındaki değişikliklerin genel ıslanabilirlik eğilimlerine de katkıda bulunduğu görülmüştür.



Şekil 3.2. Lazer ile 5 farklı işleme atmosferinin 304 paslanmaz çelik üzerinde ıslanabilirlik davranışındaki etkisi (Pou ve diğ, 2018)

Süperhidrofobik yüzeylerin toksik olan kimyasal kaplama, havada uzun süreli yaşlanma ve birkaç saat ısıl işlem önündeki engellerdendir. Ngoc Giang Tran ve diğerleri, bu soruna çözüm önererek, paslanmaz çelik üzerine sağlam, güçlü bir süperhidrofobik yüzey üretmek için nanosaniye gibi kısa atımlı lazer kullanarak basit ve hızlı bir yüzey modifikasyonu gerçekleştirmişlerdir. Lazer ile yüzey işleme ve yüzey modifikasyon

işlemlerinin sıralı şematik gösterimi Şekil 3.3'te görülmektedir Yöntemlerinde toksik olmayan silikon yağı ve sadece 10 dakikalık ısıl işlem kullanarak paslanmaz çelik yüzeyinde süperhidrofobiklik elde etmişlerdir ve bu süperhidrofobiklik mekanizmasını, oluşturulan nano / mikro yapılarla ve işlem sonrası sırasında organik absorpsiyonla düşük enerji yüzeyi ile açıklamışlardır. Yöntemlerinde 10 dakikalık ısıl işlem kullanarak da organik moleküllerin absorpsiyonunu hızlandırarak düşük enerjili yüzey sağlayarak malzemenin süperhidrofobik hala gelmesinin süresini kısaltmışlardır. Süperhidrofobik yüzeylerin yaygın kullanımı için önemli olan etkenlerden olan yüzeyin kararlılığı ve dayanıklılığı için de deneyler yapılmış ve silikon yağı ile ısıl işlem görmüş numunelerin, silikon yağı olmadan ısıl işlem görmüş numunelerden daha iyi dayanıklılık gösterdiğini bildirmişlerdir. Sonuç olarak paslanmaz çelik üzerine ürettikleri süperhidrofobik alan, iyi su damlası sıçraması ve iyi kendi kendine temizleme (lotus etkisi) özelliği göstermiştir (Tran ve Chun, 2020).



Şekil 3.3. Lazer ile yüzey işleme ve yüzey modifikasyon işlemlerinin sıralamasının şematik gösterimi (Tran ve Chun, 2020)

Hourieh Exir ve diğerleri, titanyum üzerine 1030 nanometre (nm) dalga boyuna sahip Ybkatkılı bir fs lazer ile periyodik yüzey yapıları oluşturarak, ortam koşullarında süperhidrofilik ve süperhidrofobik ıslanma durumları arasındaki geçişin altında yatan mekanizmayı araştırmışlardır. Numuneler lazerle işlendikten hemen sonra ilk olarak süperhidrofilik davranış sergilemişler ve zamanla süperhidrofobik hale gelmişlerdir. Ortam koşulları altında bir yıl saklanan numunelerin günlere (0, 1, 3, 4, 7, 17, 45, ve 365) bağlı olarak değişen temas açısı değerleri Şekil 3.4.'de görülmektedir. İlk gün 0° süperhidrofilik ıslanma davranışı gösteren yüzeyler, 365. günde 153° süperhidrofobik davranış sergilemektedir. Araştırmacılar bu durumu XPS ile detaylı yüzey kimyasal analizlerine bakarak Ti₂O₃ ve TiO₂'in benzersiz elektronik yapılarının sırasıyla hidrofilik ve hidrofobik hidrasyon yapıları ile açıklamışlardır. Wenzel ve Cassie & Baxter durumlarına göre, lazer ile malzeme yüzeyine oluşturulan lazer kaynaklı periyodik yapıları titanyum yüzeylerin pürüzlülüğünü artırmış, hem süperhidrofiliklik ve süperhidrofobiklik üzerinde bir amplifikasyon etkisine sahip olmuştur. Yüzey kimyasal analizlerinin sonuçlarına bakıldığında lazerle işlenmiş yüzey üzerinde zamanla organik molekül birikiminin daha polar olmayan (apolar) bir yüzeye katkıda bulunduğunu ve böylece hidrofobikliğe kadar ıslanabilirlik geçişi sürecine yol açtığı sonucuna varılmıştır. Malzemenin lazerle işlendikten hemen sonra süperhidrofilik olmasının nedenini ise titanyum yüzeyini hidrofilik hale getiren Ti₂O₃ konsantrasyonunun daha yüksek olmasıyla açıklamışlardır. Böylelikle sıvı damlacağı oluşturulan yüzey yapılarına nüfuz ederek Wenzel durumuyla açıklanan yüzeyi tamamen ıslatır. Zamanla çevre koşullarınının etkisiyle süperhidrofobik olmasını ise Ti₂O₃ konsantrasyonunun azalarak hidrofobiklik gösteren hidrasyon yapılarına sahip olan TiO₂ kansantrasyonunun artmasıyla açıklamışlarıdır. Böylelikle Cassie & Baxter durumuyla açıklanan bir katı hava kompozit yüzeyi oluşmuş ve lazerle oluşturulmuş yüzey yapıları arasına sıvı nüfuz ederemiştir (Exir ve Weck, 2019).



Şekil 3.4. Ortam koşulları altında bir yıl saklanan numunelerin günlere bağlı olarak değişen temas açısı değerleri (Exir ve Weck, 2019)

Literatürde, fonksiyonel gruplardan olan hidrokarbon zincirleri (C-C (H)), apolar olarak kabul edilir ve hidrofobikliğe katkıda bulunur. Alkoller / eterler (C=O), aldehidler / ketonlar (C = O) ve karboksil / ester (O-C = O) fonksiyonel grupları ise yüksek oranda

hidrofilik özelliğe katkıda bulunan polar gruplardır. Bu nedenle yüzeydeki hidrokarbon zincirlerinin varlığı yüzey ıslanabilirliği geçişini açıklamada önemli bir göstergedir. Yüzey kimyasal analiz sonuçlarına bakıldığında titanyum yüzey üzerindeki C-C(H) konsantrasyonunu 17. gün, 45. gün ve 365. günde sırasıyla %79.46, %78.52 ve %80.75'tir ki bu da grafikteki değişimin tutarlı olduğunu ve bu durumun ıslanabilirlik geçişinde önemli bir faktör olduğunu göstermektedir.

Yang ve diğerleri, 1064 nm dalga boyuna sahip ns atımlı, Ytterbium katkılı bir fiber lazer (atım süresi=50 ns, tekrarlama oranı 20 kHz, ışın çapı 60 µm) kullanarak Inconel 718 alaşımı üzerinde çizgi deseni, ızgara deseni ve nokta deseni dahil üç çeşit mikro yapı oluşturmuşlardır, oluşturulan oluk veya deliklerin şematik gösterimi Şekil 3.5'te görülmektedir, bu yüzeylerin topografik ve ıslatma davranışını araştırmışlardır. Aynı zamanda lazer tarama hızı ve lazer gücü gibi lazer parametrelerinin malzemenin yüzey özellikleri üzerindeki etkisini de tartışmışlardır.

Malzeme lazer ile işlendikten sonra yüzey morfolojisi açısından bakıldığında işlenmemiş yüzeylere göre yüzey pürüzlülüğünün önemli derecede değiştiği gözlemlenmiştir. Diğer çalışmalarda da olduğu gibi yüzey lazerle işlendikten hemen sonra hidrofilik davranış göstermiştir. Numunelerin havaya maruz kalma süresiyle birlikte havadaki hidrokarbonların malzeme yüzeyine difüze etmesi (dağılması) ile Inconel 718 alaşımını yaklaşık 20 gün sonra çok yüksek hidrofobikliğe dönüştürmüştür. Bu durum malzemenin yüzey kimyası değişiklikleri özellikle malzemedeki C içeriğine bağlı olarak gerçekleşmiştir. Numunelerin temas açılarının yanı sıra yuvarlanma açıları da ölçülmüş ve çizgi desen için yuvarlanma açısı $8,8 \pm 1,1^{\circ}$ ile temas açısı $152,3 \pm 1,2^{\circ}$ 'ye yükselmiştir. Izgara deseni için yuvarlanma açısı $6,5 \pm 0,8^{\circ}$ ile temas açısı $156,8 \pm 1,1^{\circ}$ 'ye yükselmiştir. En düşük temas açısına sahip nokta desen için ise yuvarlanma açısı 10°'nin üzerinde olmasıyla temas açısı $140.8 \pm 2.8^{\circ}$ 'ye yükselmiştir. Böylelikle en yüksek modifikasyon ızgara desende gözlenmiştir ve optimum lazer parametreleri tarama hızı 50 mm/s, ortalama güç 10 W, en yüksek pürüzlülük için izler arasındaki mesafe 100 µm olarak belirlenmiştir. Böylelikle yüzeyin ıslanma davranışının lazerle oluşturulan yüzey modifikasyonuna, yüzey morfolojisine ve yüzeyin kimyasal bileşimine bağlı olarak değişebileceğinin sonucuna varılmıştır (Yang ve diğ., 2017).



Şekil 3.5. Inconel 718 alaşımı yüzeyinde oluklar veya delikler oluşturmak için lazer performansının sırasıyla çizgi deseni (a), ızgara deseni (b) ve nokta deseni (c) şematik olarak gösterimi (Yang ve diğ., 2017)

Yardımcı gazın lazer işleme sırasında kullanılması, malzemenin ergime, katılaşma, ışınlanan bölgedeki mikroyapısını ve dolayısıyla malzemenin mekanik özelliklerini değiştirir. Aynı zamanda lazerle ışınlanan bölgede yüksek sıcaklık artışı meydana gelirken yardımcı gaz o bölgede yüksek soğutma hızı sağlayarak lokal bölgede metalürjik açıdan tane incelmesine ve yüzey sertliğinin iyileşmesine katkıda bulunur. Fakat bu durumlardan dolayı ısı iletimi ve soğutma, ani sıcaklık değişimlerine neden olarak malzemede termal gerilmeler oluşturur ve malzemelerin lazerle işlem uygulamalarını sınırlayabilir. Yilbas ve diğerleri, İnconel 718 alaşımının yüzey dokusunu 2 kW çıkış gücüne sahip atımlı bir CO₂ lazer ve yardımcı gaz olarak yüksek basınçlı azot kullanarak değiştirmişlerdir. Elde edilen sonuçları işlem gören yüzeydeki morfolojik ve metalürjik değişimler açısından analiz etmişlerdir. İşlem gören Inconel 718 alaşımının yüzeyinin temas açısı 70°'den 115°'ye çıkmıştır. Lazerle işlem gören yüzeyin büyük boyutta olan deliklerden, çatlak ve boşluklardan arındırıldığı bulunmuştur. Aynı zamanda lazerle işlem sırasında 600 kPa basınç değerine sahip yardımcı gaz azot kullanılması soğutma hızından dolayı malzemede Laves fazının çözünmesine ve ayrıca yüzeyde nitrür türlerinin varlığından mikrosertlikte önemli derecede bir artışa neden olmuştur. Yukarıda bahsedilen malzemedeki ani sıcaklık değişimlerinden kaynaklı oluşan artık gerilmeler ise yüzeyde basınçlıdır ve lazer işleminden sonra yüzeydeki sürtünme katsayısının azalacağı sonucuna varılmıştır. Özetle lazerle yüzey işlemeden sonra malzemenin hidrofobik davranışı artmış ve bu yüzeyde oluşturulan mikro / nano boyuttaki sütun ve yapıların oluşumuna atfedilerek yardımcı gazdan kaynaklanan yüzeydeki nitrür oluşumunun yüzey

enerjisinin azalttığına bağlanmıştır (Yilbas ve diğ., 2016). Yüksek sıcaklık uygulamalarında yaygın olarak kullanılan ve iyi mekanik özelliklere sahip bir süperalaşım olan Inconel 718 alaşımının işlenmesi zorunludur. Çünkü içeriğindeki Nb, bir süre sonra malzemenin yüzeyinde ayrışarak büyük ölçekli faz kümeleşmesine neden olarak malzemede mikroçatlak denilen hatalara neden olarak malzemenin uygulama ve kullanım alanlarını sınırlar. Araştırmacılar da lazer kontrollü ergitme ile malzeme yüzeyinde ince yapılar oluşturarak bu ayrışmanın önlenebileceğinin bildirmişlerdir. Aynı zamanda lazer ile yüzeyde kontrollü yapılar oluşturarak alaşım yüzeyinin sertliği ve aşınma direncinin de geliştirilebileceğini savunmuşlardır.

Akhtar ve Yilbas, Ni ve Cr bazlı süperalaşımların yüzeyindeki Nb ayrışmasını önlemek için lazer kontrollü ergitme yöntemini kullanarak ve aynı zamanda yüksek basınçlı (550 kPa) yardımcı gaz olarak nitrojen kullanarak termal difüzyon sürecini modellemek ve simüle etmek istemişlerdir. Ayrıca lazer yoğunluğunun malzeme üzerinde oluşturulan nitrür tabakası üzerine etkisi de araştırılmıştır. Şekil 3.6'da lazer gaz nitrürleme prosesinin şematik gösterimi yer almaktadır. Deney sonuçlarına bakıldığında malzeme yüzeyine oluşturulan ilk izden sonuncu ize kadar nitrojen konsantrasyonunda önemli bir artış gözlemlenmiştir. Bu da zamanla kademeli olarak artan difüzyon reaksiyonlarıyla açıklanmıştır. Aynı zamanda yüksek lazer yoğunluğu yüzeyde daha hızlı bir difüzyon hızı ile ilişkili olup sıcaklık gradyanlarının ve ısıtma süresinin artması ile artan nitrür tabakası kalınlığına neden olmaktadır. Ancak alaşımın nitrüre doyma sınırı vardır ve bu da malzemenin yüzey bölgesindeki nitrür tabakasının derinliği ile sınırlıdır (Akhtar ve Yilbas, 2015).



Şekil 3.6. Lazer gaz nitrürleme prosesinin deneysel olarak şematik gösterimi (Akhtar ve Yilbas, 2015)

Gül yaprakları, süperhidrofobiklik göstererek aynı zamanda yüksek yapışma özelliği de sergilemektedir. Bir gül yaprağının yüzeyi incelendiğinde yüzeyinde birçok mikro ve nano ölçekli papillalardan oluşan hiyerarşik yapılar olduğu gözlemlenmiştir.

Yüzeydeki bu iki yapının da varlığı katı ve sıvı arasındaki temas alanını artırarak hem yüzeyin süperhidrofobik davranış sergilemesini hem de güçlü bir yapışma göstermesini sağlar. Yunyun Song ve diğerleri, doğadaki var olan süperhidrofobik ve yüksek yapışma (gül yaprağı, petal etki) özelliği gösteren yapılardan ilham alarak lazer teknolojisi ile kontrollü bir şekilde bilgisayar tarafından oluşturulan desenlerle paslanmaz çelik üzerine mikro kolon yapısını oluşturmuşlardır. Eş zamanlı olarak işlenmiş paslanmaz çelik üzerine, süperhidrofobik ve yüksek yapışma özelliğine sahip olan grafen filmi CVD yöntemi ile aktarılmıştır. Dolayısıyla kompozit bir yüzey elde etmişler ve bu kompozit yüzeyin temas açısını ölçtüklerinde (154,3°) süperhidrofobiklik göstermiştir.

Ayrıca malzeme yüzeyine yapılandırılmış bu film sadece süperhidrofobiklik özelliği ile kalmamış tüm pH koşullarında (hem asidik hem de bazik) su için yüksek yapışma özelliği sergilemiştir. Araştırmacılar da yaptıkları bu çalışmadan yola çıkarak bu yöntemin mikro damlacıkları mekanik bir el olarak kullanılabileceğini bu nedenle işlevsel olacağını söylemişlerdir (Song ve diğ., 2017).

Katı malzeme yüzeyinin ıslanabilirlik davranışı, yüzey kimyası ve pürüzlülüğe göre belirlenir. Araştırmacılar, farklı yüzey yapılarına sahip paslanmaz çeliğin süperhidrofobik özelliğini incelemek için Şekil 3.7'de gösterildiği gibi lazer cihazının bilgisayar programında farklı desenler tasarlamışlardır. İlk olarak paslanmaz çelik üzerine bilgisayar ile ters kanca yapısını tasarlamışlar daha sonra at nalı şekline sahip yapı, mikro meme uçları ve gül yaprağı benzeri şekillerde paslanmaz çelik üzerinde farklı yüzeyler üretmişler ve temas açılarını ölçmüşlerdir.

Oluşturulan diğer yapılara göre en yüksek pürüzlülüğe sahip ters çevrilmiş kanca yapısı en yüksek temas açısı değerini (141°) vermiştir. Fakat dört farklı desen işlenmiş paslanmaz çelik yüzeyine grafen film aktarıldıktan sonra en yüksek temas açısı değerini gül yaprağı deseni (154,3°) verdiği için araştırmacılar tarafından en iyi desen seçilmiştir (Song ve diğ., 2017).



Şekil 3.7. Malzeme üzerine işlenen lazer makinesinin bilgisayar kısmında tasarlanan desenlerin SEM görüntüleri (a) ters kanca yapısı, (b) at nalı, (c) mikro meme uçları, (d) gül yaprağı (Song ve diğ., 2017)

Long ve diğerleri, 1030 nm dalga boyuna sahip fs atımlı bir lazer kullanarak bakır yüzeyine ayarlanabilen su yapışmasına sahip süperhidrofobik yüzeyler imal etmek istemişlerdir. Belirli lazer parametreleriyle (tekrarlama oranı=400 kHz, atım süresi=800 fs, lazer çıkış gücü=4 W, lazer ışının odaklanmış çapı=30 μm) bakır yüzeyine periyodik mikro yapılar üretmişlerdir ve üretilen bu mikro yapıların topografyasını lazer ışınının tarama hızını değiştirerek kontrol edilebileceğini söylemişlerdir. Farklı tarama hızlarına sahip lazer ışınlı yüzeylerde bir su damlasının temas açıları ve kayma açılarının değişimi Şekil 3.8.a'da, yüksek tarama hızlarında (100-200 mm/s) lazerle ışınlanmış yüzeyler üzerindeki bir su damlasının temas açı değişimleri Şekil 3.8.b'de görülmektedir. Derin mikro yapıya sahip yüzeyler son derece düsük su yapışması ile kendi kendini temizleme özelliği göstermişlerdir. Yüzeydeki mikro yapılar daha düz ve sığ hale geldiğinde ise su yapışması artmıştır. Bu değişimi Cassie & Baxter durumundan Wenzel durumuna geçişle ilişkilendirmişlerdir. Tarama hızı yüksek olduğunda mikro ölçekli yapılar düz ve sığ hale gelmiştir, tarama hızı azaldığında ise mikro çıkıntıların yüksekliği ve mikro olukların derinliği artmıştır. Şekil 3.8'de de gösterildiği gibi tarama hızının 100 mm/s'den düşük olması 150° üstü temas açısı değeri vermiştir. Çünkü tarama hızının artması temas açısını azaltarak yuvarlanma açısını artırır. Tarama hızı 30 mm/s'den düşük olduğunda ise yuvarlanma açısı 10°'den küçük olarak malzeme kendi kendini temizleme etkisi gösterir.

Tarama hızı 120 mm/s olduğunda ise yüzeyde nano yapı gözlenmemiştir ve mikro yapılar daha düz ve sığ hala gelerek ve temas açısı oldukça azalarak malzeme Wenzel modeli göstermiştir. Tüm bu sonuçlara bakıldığında en iyi optimum tarama hızı 100 mm/s'de yuvarlanma açısı 90° olarak yüksek yapışma özelliği sergilemiştir (Long ve diğ., 2015).



Şekil 3.8. (a) Farklı tarama hızlarına sahip lazer ışınlı yüzeylerde bir su damlasının temas açıları ve kayma açıları. (b) Yüksek tarama hızıyla (100-200 mm/s) lazerle ışınlanmış yüzeyler üzerindeki bir su damlasının temas açıları (Long ve diğ., 2015)

Çeşitli metal alaşımların değişik lazerlerle işlenmesi ile ilgili gerçekleştirilen tüm bu literatür taraması sonucunda süperhidrofobik ve yüksek yapışma özelliği gösteren yüzeylerle ilgili eksiklikler tespit edilmiş ve bu eksikliklerin giderilmesi için farklı proses adımları planlanmıştır. Literatüre göre farklı çelik alaşımlarının yüzey ıslanabilirliği ve yapışma davranışlarının ya da kendi kendini temizleme özelliğinin üzerinde çok az bilimsel rapor yoğunlaşmıştır. Ayrıca lotus etkisi ve rose petal (gül yaprağı) etki arasındaki kimyasal fark tam olarak netleştirilememiştir. Bu nedenlerden dolayı bu çalışmada, farklı lazer parametreleri ve yardımcı gazın lotus etkisi ve rose petal etkisi üzerindeki ıslanabilirlik davranışı araştırılarak morfolojik açıdan mekanizma açıklanması hedeflenmiştir. Her ne kadar literatürde lotus etkisi ile ilgili çalışmalar bulunsa da paslanmaz çelik alaşımlarının yapışma davranışlarının iyileştirilmesi hakkında yeterli bilimsel araştırma bulunmamaktadır. Diğer taraftan malzeme üzerindeki ıslanma davranışlarının (lotus etkisi ve rose petal etki) malzemenin mekanik özelliklerine olan etkisi de detaylı bir şekilde araştırılacak ve gerekli deneysel çalışmaların yapılması planlanmıştır.
4. MALZEME, YÖNTEM VE YÜZEY KARAKTERİZASYONU

Bu bölümde deneyde kullanılan malzeme ve hazırlığı, yüzey işleme yöntemi ve numunelerin yüzey karakterizasyonunu incelemek için yapılan deneyler yer almaktadır.

4.1. Çelik Alaşımı Numunelerinin Hazırlanması

Bu tez çalışmasında, biyomedikal uygulamalar, otomotiv, savunma sanayi gibi farklı uygulama alanlarında yaygın olarak kullanılan 316L çelik alaşımının yüzey özellikleri farklı lazer parametreleri ile değiştirilerek malzemeye; yüzeyinde su tutmama, kendi kendini temizleme ve yapışma davranışını iyileştirilmesi gibi özellikler kazandırmak amaçlanmıştır.

Çelik alaşımları, lazer ışınına maruz kalan bölgede yüksek sıcaklık ve enerji, ekzotermik reaksiyonların gerçekleşmesine neden olur. Lazerle yüzey işleme sırasında yardımcı gaz kullanılması ile oluşacak bu ekzotermik reaksiyonların önlenmesini sağlamaktadır. Aynı zamanda yardımcı gaz kullanılmasından kaynaklı gerçekleşen hızlı soğuma, malzemede tavlama etkisi yaratarak ince yapılar oluşturur ve malzemenin mikrosertliğini artırarak mekanik özelliklerin geliştirilmesine de katkıda bulunur (Yilbas ve diğ., 2016).

Doğada var olan lotus yaprağının yüzeylerindeki hiyerarşik yapılar nedeniyle mükemmel kendi kendini temizleme özelliklerine sahip olduğu düşünülmektedir. Ayrıca farklı hiyerarşik yapılara sahip gül yaprakları da yüzeyinin ters çevrilmesi ile bile su damlacıklarını yapraklarının yüzeylerine sıkıca tutturan güçlü bir yapışma sergiler. Bu süperhidrofobik yapıların kendi kendini temizleme, antibakteriyel tedaviler ve mikroakışkan cihazlarda umut verici uygulamaları geliştirilmiştir.

Bu tez çalışmasında 90x140x3mm kalınlığında östenitik paslanmaz çelik olan AISI316L kodlu plakalar kullanılmıştır. Malzeme temini Nikel Paslanmaz Çelik firmasından olup, istenilen boyutlara Tufan Demir Çelik firmasında fiber lazer ile kesilerek getirilmiştir. Numuneler lazer ile işlenmeden önce, deiyonize su ile 5 dakika ultrasonik banyoda temizlenmiştir. Şekil 4.1'de temizleme aşamasına ilişkin bir görüntü yer almaktadır.



Şekil 4.1. Numunelerin temizlenmesi için kullanılan ultrasonik yıkama makinesi

4.2. Lazer Yüzey İşleme Tekniği ile Malzeme Yüzeylerinin İşlenmesi

Lazerle yüzey işleme, lazerle işlenen bölgede yüksek sıcaklık artışıyla ilgilidir. Bu da ışınlanan bölgede yüksek sıcaklık gradyanları ve yüksek termal gerilimlerin oluşmasına neden olur. Lazer demeti uzaysal dağılımı, malzeme yüzeyinde Gauss fonksiyonuna sahip bir dağılım izler. Bu, ışınlanmış spot merkezinde yüzeyin kısmi buharlaşmasına neden olmaktadır. Sonuç olarak lazer atımlarının tekrarı sırasında yüzeyde ergitme ve buharlaşma kombinasyonu, yüzeyde mikro ve nano yapılar oluşması ile sonuçlanmaktadır (Yilbas ve diğ., 2016; Jia ve Gu, 2014; Akhtar ve diğ., 2015). Bu sebeple malzeme üzerinde elde etmek istediğimiz sonuç açısından lazer parametrelerinin uygun bir şekilde belirlenmesi son derece önem arz etmektedir.

Bu tez çalışmasında paslanmaz çelik malzeme yüzeylerinin işlenmesi için Kocaeli Üniversitesi Havacılık ve Uzay Bilimleri Fakültesi HAMAG (Havacılık Malzemeleri Araştırma ve Geliştirme) laboratuvarı alt yapısında bulunan dalgaboyu 1064 nm, maksimum çıkış gücü 50 W, 80 kHz frekansa sahip nanosaniye atımlı bir fiber lazer kullanılarak işlemler gerçekleştirilmiştir. Malzeme yüzeylerinin işlenmesi sırasında 900 L/dak ve 200 bar üfleme basıncında azot, hava ve argon gazları yardımcı gaz olarak kullanılmıştır. Yüzey işleme tekniğinde kullanılan fiber lazer Şekil 4.2'de gösterilmektedir.



Şekil 4.2. Yüzey işlemede kullanılan fiber lazer cihazı

Şekil 4.3'te kullanılan fiber lazer deney düzeneğinin ve malzeme yüzeylerinde oluşturulan ızgara (kafes) yapısının bir şematik gösterimi yer almaktadır. Kullanılan fiber lazer bilgisayar kontrollü bir hareket sistemine sahiptir. Bu şekilde malzeme yüzeylerinde oluşturulmak istenen ızgara (kafes) yapısı, lazerin y yönünde bir tarama ile çizgi şeklindeki yapılar oluşturularak daha sonra 90° döndürülerek x yönünde yapılan bir tarama ile elde edilmiştir.



Şekil 4.3. Lazer deney düzeneği ve oluşturulan ızgara (kafes) yapısının şematik gösterimi.

4.3. Deney Tasarımı Metodu ile Kullanılacak Olan Parametrelerin Belirlenmesi

Deneysel çalışmalarda sonuca doğru bir şekilde ulaşmak için parametrelerin doğru olarak belirlenerek, ulaşılması istenen sonucun doğru bir şekilde bilinmesi gerekir. Bu da doğru bir deney tasarımından geçer. Tüm bu koşullar yerine getirildiği zaman bile doğru bir sonuca ulaşmak için aynı numuneden ya da aynı deneyden çok sayıda tekrarlanması gerekebilir. Bu da hem uzun zamanlar, hem maliyet hem de harcanan çabanın artması demektir (Yilmaz ve Keskin, 2019).

Yapılan çalışmaların çoğunda deneyde kullanılan parametreler ayrı ayrı incelenir ve etkilerini anlamak için parametrelerin her biri sabit tutularak deneyler yapılır. Bu yüzden bu tez çalışmasında her bir parametrenin etkisini az sayıda deney yoluyla incelemek için maliyet ve zamandan tasarruf sağlayan deneysel tasarım metodu Taguchi yöntemi kullanılmıştır. Yüzey işlemede kullanılan her bir parametrenin 3 seviyesi kullanılarak MiniTab yazılımında Taguchi yöntemi ile deney tasarımı yapılmıştır. Lazer işleme parametrelerinin hidrofobikliğe göre optimizasyonu ve her birinin etkisini belirlemek için 4 faktör için 3 seviye belirlenmiştir. Taguchi metodunda sinyal (S) çıkış karakteristiği için istenen değeri ortalama olarak, gürültü (N) çıkış karakteristiğinde istenmeyen değeri temsil etmektedir. Yöntemde 3 tür kalite özelliği vardır; nominal en iyi, en büyük en iyi, en küçük en iyi (Yilmaz ve Keskin, 2019). Amacımız süperhidrofobik lotus/petal yüzeyler ve maximum temas açısını elde etmek olduğu için deneyde en büyük en iyi kalite özelliği temel alınmıştır.

4.4. Yüzeylerin Karakterizasyonunda Kullanılan Cihazlar

Belirlenen deney parametrelerinde işlenen numuneler açık hava atmosferinde oda koşullarında yaşlandırılması ile paslanmaz çelik malzeme yüzeyindeki ıslanma davranışının zamana bağlı hidrofilikten-hidrofobikliğe geçiş süreci ve lotus ve petal davranış etkileri incelenmiştir. Lazerle işlenen numunelerin yüzeylerinde meydana gelen ıslanma davranışlarının değişimini incelemek için temas açısı değerlerine bakılmıştır. Sessile damla tekniği kullanılarak lazerle işlenen numunelerin temas açısı (CA) değerlerini incelemek için Kocaeli Üniversitesi Havacılık ve Uzay Bilimleri Fakültesi HAMAG laboratuvarında bulunan ve Şekil 4.4'te gösterilen temas açısı ölçüm cihazı kullanılmıştır.



Şekil 4.4. Temas açısı ölçüm cihazı

Malzeme yüzeyindeki pürüzlülük analizlerini yapmak için Kocaeli Üniversitesi Havacılık ve Uzay Bilimleri Fakültesi Aşınma laboratuvarı altyapısında bulunan NANOVEA

marka PD50 modeli 3D optik profilometre cihazı kullanılmıştır. Her bir numunede 1mm x 1 mm'lik alan 0,1 µm yanal yönde, 0,02 µm yükseklik hassasiyetinde topografik ölçüm gerçekleştirilmiştir. Optik profilometre cihazı numune yüzeyinde işlem yaparken yüzeyle herhangi bir temas gerçekleştirmeden ve numune üzerinde aşınma meydana getirmeden ölçüm yapmaktadır. Sayısal veriler ve ilgili grafikler Digitalsurf Mountains Software 6 yazılımı ile işlenerek numunelerin yüzey pürüzlülükleri hesaplanmış ve yüzey topografları görüntülenmiştir. Numunelerin yüzey morfolojileri, Kocaeli Üniversitesi Lazer Teknolojileri Araştırma ve Uygulama Merkezi (LATARUM) altyapısında bulunan Olympus BX51 marka optik mikroskop cihazı ile incelenmiştir. Kullanılan optik mikroskop cihazı Şekil 4.5'te gösterilmektedir. Mikro ve nano hiyerarşik yapıya sahip yüzeylerin ıslanma özellikleri hem statik temas açıları hem de petal ve lotus etkileri değerlendirilmiştir. İşlenmiş yüzeylerin çizilme sertlik değerlerini belirlemek için TÜBİTAK MAM'da mikro çizilme testleri gerçekleştirilmiştir. Yüzeylerin çizilme direnci CSM Micro Scratch Tester kullanılarak belirlenmiştir. Rockwell M-054 tipi girinti, küresel bir elmas ve 50 µm temas yarıçapı ile kullanılmıştır. Yüzey pürüzlülüğü etkisini ortadan kaldırmak için 0,03 N yük altında bir ön çizik gerçekleştirilmiştir. Daha sonra 6 mm/dk'lık bir çizik hızı ve 10 mm'lik bir çizik uzunluğu ile 5 N'lik yükler kullanılarak numunelerin yüzeyinde çizik şeklinde yüzey hasarları uygulanmıştır. Scratch testi her numune için üçer kez tekrarlanarak çizilme değerleri belirlenmiştir.



Şekil 4.5. Olympus BX51 marka optik mikroskop cihazı

Yüzey kimyasal bileşimi ve yapısı ıslanma davranışı arasındaki geçişleri analiz etmek önemlidir. Lazer ile yüzey işleme prosesinde yüzey tabakasının kalınlığı nm mertebesinde olduğundan, nano ölçekli yüzey tabakalarını inceleyen araçlar kullanılmaktadır. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), malzeme yüzeyindeki kimyasal bileşimi 10 nm içinde H ve He dışındaki tüm element bilgilerini hassasiyetle elde etmemizi sağlayan çok fazla tercih edilen cihazlardandır (Krishna ve Philip, 2022). Deneyde Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (DAYTAM) altyapısında bulunan XPS cihazı kullanılarak numunelerin yüzey kimyasal analizleri gerçekleştirilmiştir. Al Kα (1486.71 eV) ışını kullanılarak numunelerin XPS değerleri çıkartılmıştır. Genel taramada geçiş enerjisi 100 eV, kısmi taramada ise geçiş enerjisi 40 eV olarak kullanılarak ölçümler yapılmıştır. XPS cihazının görseli Şekil 4.6'da yer almaktadır.



Şekil 4.6. XPS cihazı

FTIR – ATR (Fourier dönüşümlü Kızılötesi-Azaltılmış Toplam Yansıma Spektroskopisi), numunelerin kızılötesi (infrared) spektrumlarını ölçerek yüzeylerin moleküler analizini gerçekleştirir. Bu teknik ile numune yüzeyindeki molekül veya bileşiklerin oluşturduğu bağlar belirlenerek malzeme yüzeylerinin kimyasal durumuyla ilgili bilgiler elde edilebilmektedir. ATR ünitesi kullanılan FTIR cihazlarında yansıtıcı kristal kullanılmaktadır. Bu kristal sayesinde, normalde katı malzemelerin analizlerinin yapılması için toz haline getirilmesi ve ardından Potasyum Bromür (KBr) ile karıştırılıp

tablet numune haline getirilmesi gerekirken, doğrudan katı malzeme yüzeyinden toplam iç yansıma özelliği kullanılarak diğer zorlu numune hazırlama yöntemi süreci ortadan kaldırılmıştır. Katı bir malzemenin yüzeyinin kimyasal durumu FTIR-ATR metodu ile kolaylıkla analiz edilebilmektedir.

İşlenmemiş referans numunesinin ve lazer ile yüzeyi işlenmiş numunelerin moleküler yüzey analizleri Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünde bulunan Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR – ATR cihazı kullanılarak yapılmıştır. 4000-700 cm⁻¹ spektral aralığı ATR kristali olarak Germanyum kullanılarak numunelerin yüzey analizleri gerçekleştirilmiştir. İşlenmemiş referans numuneye göre, lazer ile yüzeyi işlenmiş ve farklı yardımcı gazlar kullanılarak işlenmiş numune yüzeylerindeki kimyasal durumundaki farklılıkların malzemelerin ıslanma davranışı üzerindeki etkileri incelenmiştir. FTIR ATR cihazı temelde 4000 ile 500 cm⁻¹ spektrum aralığındaki moleküllerin ve bileşiklerin belirlenmesinde kullanılır. Malzeme yüzeyinde oluşan yeni bağların veya bileşiklerin hepsinin kendine özgü bir spektrum aralığı bulunmaktadır. FTIR ATR yöntemi ile malzeme yüzeyinde bulunan organik bileşikler tarafından gönderilen kızılaltı (infrared) ışını soğurularak, bu organik bileşiklerin yoğunluğu belirlenmektedir. Şekil 4.7'de FTIR ATR cihazı yer almaktadır.



Şekil 4.7. Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR ATR cihazı

5. BULGULAR VE ANALİZLER

Bu tez çalışmasında biyomedikal ve havacılık gibi endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılan 316L paslanmaz çelik üzerinde ıslanabilirlik davranışının değişimi incelenmiştir. Lazer yüzey işlemede farklı lazer parametreleri (lazer gücü, tarama hızı ve tarama mesafesi) ve farklı işleme atmosferinin etkisini incelemek için farklı yardımcı gazlar (argon, nitrojen, hava) kullanılmıştır. Lazer işleme yüzey modifikasyonu ile yüzeyin sıvı yapışma davranışlarının (gül yaprağı etkisi) iyileştirilmesi ve malzemenin süperhidrofobikliğe geçiş süresinin azaltılması incelenerek analiz edilmiştir.

5.1. Lazer ile Yüzey İşlemeden Sonra Islanma Davranışının İncelenmesi

Her bir 316L paslanmaz çelik malzeme yüzeyi fiber lazer ile farklı lazer parametreleri ve farklı yardımcı gazlar kullanılarak ızgara (kafes) desen yapısı şeklinde işlenmiştir. Nanosaniye atımlı fiber lazerin lazer gücü (10, 20 ve 30 W), tarama hızı (500, 1000 ve 1500 mm/s), tarama mesafesi (50, 100 ve 150 µm) ve yardımcı gaz (azot, argon ve hava) parametreleri değiştirilerek malzemenin yüzeyinde farklı boyutta yapılar oluşturulmuştur. Taguchi yönteminde L9 ortogonal dizisine göre toplamda 9 set deney gerçekleştirilmiş (Tablo 5.1) ve 10 haftalık temas açısı ölçümlerinin ortalaması alınarak hidrofobik yüzey koşulunu sağlayan optimum deney parametreleri belirlenmiştir.

Sessile damla tekniği kullanılarak lazerle işlenen numunelerin temas açısı (CA) değerleri ölçülmüştür. Her bir numune için CA ölçümleri 10 haftalık bir süreç boyunca haftalık ölçümde 3 temas açısı ortalaması alınarak ölçülmüştür.

Temas açısı ölçümlerinin sonucu Şekil 5.1'de sunulmuştur. Şekil 5.1'de görüldüğü gibi lazerle işlenen DM2, DM4 ve DM8 numuneleri ilk haftalarda süperhidrofilik davranış göstermiştir. Bunun nedeni lazerle yüzey işleme sırasında yüksek enerjiden dolayı malzeme yüzeylerinde oluşan metal oksittir (Ma ve diğ., 2019). Metal oksitler, hidrojen bağlarından oluştuğu için yüksek yüzey enerjisine sahiptirler bu da yüzeyin süperhidrofilik davranışını açıklamaktadır. Numuneler birkaç hafta boyunca havaya maruz kaldıkça apolar fonksiyonel grup içinde bulunan karbon bileşiklerini (C-C(H) vb.) yüzeye emerek düşük yüzey enerjili bir yapı oluşturmuşlardır bu da malzeme yüzeyinin süperhidrofobik davranış göstermesine neden olur (Demir ve diğ., 2014).





Azot ortamında, tarama hızı 1000 mm/s, tarama mesafesi 100 µm ve 30 W lazer gücü kullanılarak işlenen DM4 numunesi 158,4° CA ile lotus davranış sergilemiştir.

Yardımcı gaz olarak hava ile işlenen tarama hızı 1500 mm/s, tarama mesafesi 150 µm ve 30 W lazer gücü kullanılarak işlenen DM8 numunesi ise 160,2° CA ile en yüksek süperhidrofobik temas açısına sahip olarak rose petal (gül yaprağı) davranış sergilemiştir. Aynı zamanda DM4 numunesi 145,3° ile, DM8 numunesi 129,6° ile 3. haftada ilk süperhidrofobikliği yakalayan numuneler olmuştur.

5.2. Taguchi Deney Tasarımı Yöntemi ile En Etkili Parametrelerin Belirlenmesi

Hidrofobik yüzeyleri oluşturmak için belirlenecek optimum deney parametreleri lazer ile farklı parametrelerde işlenen yüzeylerin ıslanabilirlik performansı 70 günlük su temas açısı değerlerinin ortalaması alınarak değerlendirilmiştir.

Yüzeyin hidrofobiklik durumu temas açısının en yüksek değerine bağlıdır, bu nedenle ölçülen su temas açılarının ortalaması alınır ve buna bağlı olarak elde edilen verilerin S / N oranı analizinde "daha büyük-daha iyi" kalite özelliği dikkate alınmıştır.

Deney No	Gaz	Tarama Mesafesi (µm)	Tarama Hızı (mm/s)	Güç (W)	Ortalama Temas Açısı (°)
DM1	Azot	50	500	10	82,031 ±11,05
DM2	Hava	50	1000	20	82,421±54,69
DM3	Argon	50	1500	30	91,088±15,13
DM4	Azot	100	1000	30	122,325±60,83
DM5	Hava	100	1500	10	88,241±11,6
DM6	Argon	100	500	20	79,973±9,45
DM7	Azot	150	1500	20	82,361±8,14
DM8	Hava	150	500	30	115,872±59,19
DM9	Argon	150	1000	10	83,499±11,38

Tablo 5.1. Taguchi metodunda kullanılan deney setleri

Şekil 5.2'de verilen grafikte en büyük Sinyal – Gürültü (S / N) değerleri en ideal parametrelerin oluştuğu kombinasyonu göstermektedir. Bu deney için tarama mesafesi 1. seviyedeki değer yani 50 μ m tarama mesafesine sahip parametre en iyi sonucu vermektedir. Deneyde kullanılan gazlardan ise 2. seviyedeki hava gazı en iyi sonucu vermiştir. Tarama hızında en yüksek değer 2. seviyeye denk gelen değerde (1000 mm/s) elde edilmiştir. Yüzey işlemede kullanılan lazer gücü en yüksek değeri 3. seviye olarak seçilen 30W'da elde edilmiştir.

Tablonun grafiği Şekil 5.2'de gösterilmektedir. Şekil 5.2 incelendiğinde her bir parametre için çizilen grafiklerde en yüksek değeri gösteren en ideal parametreyi vermektedir. Sinyal – Gürültü grafiğinde çizilen eğrilerdeki en yüksek değerler ile tekrar bir deney yapılarak deneyin doğruluğu ispatlanabilir. Tarama mesafesi için 50 µm, gaz için hava, tarama hızı için 1000 mm/s ve güç için 30 W olarak seçilen parametreler en optimum parametreleri söylemektedir.



Larger	is better			
Level	Tarama Mesafesi (um)	Gaz	Tarama Hızı (mm/s)	Güc (W)
1	41,38	40,96	40,98	39,69
2	40,99	42,26	42,10	40,37
3	40,90	40,05	40,19	43,22
Delta	0,48	2,21	1,91	3,53
Rank	4	2	3	1

Şekil 5.2. Taguchi deney tasarımı yöntemi ile parametrelerin optimizasyonu

Ana etki grafikleri daha büyük-daha iyi kalite özelliğine göre incelendiğinde, ortalama su temas açısı için S / N oranının değişken analizi ve yanıt tablosu zamanın bir fonksiyonu olarak Şekil 5.2'de görülmektedir. Taguchi metodunda Analysis of Variance (ANOVA), seçilen parametreler arasında en etkili parametreyi söylemektedir. Yapılan deney tasarımı sonucunda parametreler arasında katkı payı (contrubution) değerleri incelenerek en etkili parametre belirlenmiştir. Lazer gücünün üç seviyesi arasındaki fark 3,53 delta değeridir, bu da deney sonucuna en fazla etki eden ana parametrenin lazer gücü olduğu anlamına gelmektedir, Şekil 5.2'deki yanıt tablosu verilerinden yardımcı gaz havanın ıslanabilirlik değişimi üzerine etki eden 2. parametre olduğunu göstermektedir.

5.3. Lazer ile İşlenen Numunelerin Yüzey Yapılarının Morfolojik Özellikleri Bakımından İncelenmesi

Lazer ile yüzeyi işlenmiş numunelerin morfolojik özelliklerinin incelenmesi için yüzeylerin optik mikroskop altında görüntüleri 5x ve 20x büyütmeler ile alınmıştır. Yüzey morfolojisinin ıslanma davranışına büyük bir etkisi olduğundan lazer ile işlenmiş numunelerindeki yapıların detaylı incelenmesi gerekmektedir. Bu nedenle, bu bölümde, lazer ile yüzeyde oluşturulan yapılar optik mikroskop altında incelenmiş ve profilometre cihazı ile alınan pürüzlülük değerleri ile aradaki bağlantı kurularak yorumlanmıştır.

Lazer ile işlenen numune yüzeylerinde oluşan çift ölçekli mikro ve nano yapıların 5x büyütmedeki görüntüleri Şekil 5.3'te gösterilmektedir. Şekil 5.3 incelendiğinde lazer ile

işlenen tüm yüzeylerde ızgara deseni hiyerarşik yapılar elde edilmiştir. Yüzeylerde oluşturulan yapılar kafes şeklinde olup hiyerarşik bir düzen göstermektedir. Tarama mesafesi 50 µm olduğu DM1, DM2 ve DM3 numunelerinde oluşan bu hiyerarşik kafes yapıları diğer işlenen numunelere göre daha az belirgin özellik göstermektedir. Lazer ablasyon, malzeme yüzeyinde yüksek bir ısı aktarımı söz konusu olduğundan tarama çizgileri boyunca malzemeyi ergiterek çizgi kısımlarına bir kısmını biriktirip bir kısmını da derin oluklar halinde bırakmıştır. Bu da oluşan bu kafes yapılarını açıklamaktadır.



Şekil 5.3. Lazer ile işlenen numune yüzeylerinin 5x büyütme altındaki optik mikroskop görüntüleri a) referans numune DM0, b) DM1, c) DM2, d)DM3, e) DM4, f) DM5, g) DM6, h) DM7, i) DM8 j) DM9.

Aynı lazer gücünde (30 W) işlenen 2 numunede, DM4 numunesinde tarama mesafesi 100 µm, tarama hızı 1000 mm/s ve azot gazı kullanılmış iken DM8 numunesinde tarama mesafesi 150 µm, tarama hızı 500 mm/s ve koruyucu gaz olarak hava kullanılan yüzeylerin optik mikroskop görüntüleri Şekil 5.4'te verilmiştir. DM4 numunesinde oluşan oluklar lazer ışının tarama hattı boyunca ergimiş malzemenin geri tepme basıncı ile elde edilmiştir. Görülebileceği gibi farklı atmosferler altında işlenen farklı ıslanma davranışı gösteren yüzeylerin topografyaları da oldukça farklıdır. Lotus davranış gösteren DM4 numunesi derin mikro çıkıntılara ve derin oluklara sahiptir. Buna göre daha sığ yapıya sahip DM8 numunesinin gül yaprağı (rose petal) etkisi göstermesi optik mikroskop görüntüleri ile de desteklenmektedir.



Şekil 5.4. Lazerle yüzeyi işlenmiş a) DM4 numunesinin 20x büyütme b) DM8 numunesinin 20x büyütme altında optik mikroskop görüntüleri

Şekil 5.5'te su damlacığının lazer ile işlenen DM4 ve DM8 numunesi üzerindeki davranışı gösterilmektedir. DM4 numunesi yüzeyinde su damlacığı süperhidrofobik özellik göstermiştir fakat numune 1° dahi yan çevrildiğinde su damlacığı süperhidrofobik özelliğini koruyarak yüzey üzerinden akıp giderek lotus davranış göstermiştir. DM8 numunesine baktığımızda malzeme yüzeyinde su damlacığı DM4 numunesi gibi süperhidrofobik özellik göstermiştir. DM8 numunesini 180° baş aşağı çevirdiğimizde bile su damlacığı hareket etmeyerek lazer ile işlenmiş bölgede yapışarak kalmıştır. Bu da DM8 numunesi yüzeyindeki su damlacığının gül yaprağı etkisi göstermesi demektir.



Şekil 5.5. Lazerle işlenmiş malzeme yüzeyinde su damlacığının ıslanma davranışı a) Süperhidrofobik olup malzeme yüzeyinde yapışmayarak lotus davranış gösteren DM4 numunesi b) DM8 numunesi yüzeyindeki su damlacığın görüntüsü c) DM8 numunesinin 180° baş aşağı çevrilmiş haldeki su damlacığının görüntüsü

Yüzey morfolojisi aynı zamanda optik profilometre cihazı ile de incelenerek optik mikroskop görüntüleri ile karşılaştırılmıştır. Tablo 5.2 farklı lazer parametre kombinasyonları ile yüzeyi işlenmiş 316L paslanmaz çelik malzemelerinin ortalama pürüzlülük (R_a) ve ortalama derinlik (R_z) değerlerini göstermektedir.

	DM1	DM2	DM3	DM4	DM5
$R_a(\mu m)$	0,41±0,10	0,86±0,14	0,88±0,09	20,33±4,85	0,88±0,12
$R_{z}\left(\mu m ight)$	2,72±0,87	5,48±2,69	5,83±1,44	464,65±69,56	6,16±0,85
	DM6	DM7	DM8	DM9	
R _a (µm)	DM6 0,42±0,07	DM7 0,38±0,04	DM8 2,99±0,49	DM9 0,81±0,05	

Tablo 5.2. Numunelerin ortalama yüzey pürüzlülük değerleri

En yüksek pürüzlülük değeri 20,33 µm ile DM4 numunesine aittir. En düşük pürüzlülük ise 0,379 µm ile DM7 numunesine aittir. Cassie Baxter modeline göre malzemenin yüzey pürüzlülüğünün artması katı sıvı temas alanında artışa neden olacağından temas açısını da artıracaktır. Malzeme yüzeyinde oluşturulan bu mikro kolon yapılarının yüksekliği ve aralığı yeteri kadar büyük olduğunda damlacığın temas edeceği yüzeyin altında hava

cepleri oluşacak ve ardından damlacığın tüm hiyerarşik yüzeyi ıslatması önlenecektir (Ma ve diğ., 2019). Bu da DM4 numunesinin en yüksek pürüzlülük ile 158,4° CA ile lotus davranış göstermesini açıklamaktadır.

DM8 numunesi ise 2,99 µm ortalama R_a pürüzlülük ile diğer numunelere göre daha yüksek pürüzlülük değeri gösteren ikinci numunedir ve 160,2° CA ile en yüksek süperhidrofobik davranış sergileyerek gül yaprağı etkisi (rose petal) davranışı göstermiştir. Rose petal davranıştaki yapışmanın nedeni yüzeydeki daha büyük yapılara atfedilir bu da su damlasının mikro ölçekli oluklara nüfus etmesine izin verir ancak nano ölçekli yapılara temasına izin vermemesinden kaynaklanmaktadır. Özetle yüzey yapıları daha sığ hale geldiğinde su damlacıklarının bazı kısımları kısmen mikroyapıya girebilir ve malzemenin ıslanma durumu orta seviyede yarı kararlı bir hal alır. Artan sıvı katı temas alanı suya daha fazla yapışma sağlar (Samanta ve diğ., 2020).

5.4. Taguchi Yöntemi ile Belirlenen Optimum Parametrelerle İşlenen Kontrol Numunesinin İncelenmesi

MiniTab yazılımı kullanılarak yapılan Taguchi metodu sonuçlarına göre en optimum parametreleri belirlemiştik. %95 güven seviyesinde olan bu yöntem ile elde edilen sonuçlara göre aynı özelliklere sahip fiber lazer ile tarama mesafesi 50 µm, yardımcı gaz hava, tarama hızı 1000 mm/s ve lazer gücü 30W optimum parametreleri kullanarak bir kontrol numunesi yüzeyi işlenmiştir. İşlenen bu kontrol numunesinin 10 hafta boyunca aynı şekilde temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Literatürde haftalarca süren süperhidrofobikliğe geçiş süreci kontrol numunesinde 6. günde 145,2° ile gül yaprağı etkisi göstermiştir. 10 haftanın sonucunda temas açısı yaklaşık olarak sabit kalmış 149,4° temas açısına ulaşmış ve gül yaprağı etkisi göstermeye devam etmiştir. DMT numunesinin pürüzlülük sonucu ise 2,97 μ m R_a ile 2,99 μ m R_a pürüzlülüğe sahip olan DM8 numunesine yakın olması da bu sonucu desteklemektedir. Sonuç olarak Taguchi deney tasarımı yöntemi ile daha az deney sayısı ve zamandan tasarruf sağlayarak uzun uğraşlar sonucu ulaşabileceğimiz deney sonucuna daha kısa sürede başarı ile ulaşılmıştır.

5.5. Yüzeyin Çizilmeye Karşı Dayanıklılığının İncelenmesi

Yüzeyi işlenmiş malzemelerin çizilmeye karşı dayanıklılığını karakterize etmek için mikro çizilme testi uygulanmıştır. Her bir numunede oluşturulan mikro çiziklerin genişliği optik mikroskop kullanılarak belirlenmiştir. Mikro-scratch (mikro çizik) testi, malzeme yüzeyine elmas bir uç ile çizik oluşturulması esasına dayanır. Bu şekilde yüzeyde meydana gelen morfolojik değişim, akustik emisyonun ve oluşan geçici sürtünmenin mekanik olarak açıklanmaktadır.

Malzeme yüzeyinde çizilme mekanizması, aşındırma sırasında meydana gelen hasar mekanizması ile ilişkilidir. Numunelerin çizilme sertliği, uygulanan kuvvet ve çizik genişliği değerleri kullanılarak hesaplanmıştır (Ma ve diğ., 2019; Pou ve diğ., 2019; Jaworski ve diğ., 2008; Upadhyay ve Kumar, 2020), farklı gaz ortamlarında işlenen numunelerin tarama hızına göre değişimi Şekil 5.6'da görülmektedir.



Şekil 5.6. Çizilme sertliğinin, uygulanan yardımcı gaz ve tarama hızına göre grafiği Şekil 5.6'da işlenmemiş ve yüzeyleri lazer ile işlenmiş numunelerin çizilme sertliği grafiği yer almaktadır. Şekil 5.6 incelendiğinde işlenmemiş referans DM0 numunesine ait çizilme sertliği 1,476 GPa değerinde olup en düşük dirence sahip numunedir. Yüzeylerin fiber lazer ile işlenmesi malzemede bir ısıl işlem etkisi yarattığından lazer ile işlenen tüm numunelerde işlenmemiş referans numuneye göre mikrosertlik artışı meydana gelmiştir. Aynı gaz grupları için tarama hızının azalması ile malzemenin çizilme sertliği değeri artmıştır. Maksimum çizilme sertliği direnci DMT ve DM8 numunelerinde sırasıyla 3,967 GPa ve 3,947 GPa olarak ölçülmüştür. Lazerle yüzey işleme sırasında tarama hızının azalması birim alana etki edecek lazer ışınının oluşturacağı lokal ısı aktarımını artırmaktadır. Malzeme yüzeyinde lazer ışınının oluşturduğu bu enerji aktarımı numune yüzeylerinde ısıl işlem etkisi yarattığından dolayısıyla malzemenin çizilmeye karşı direncinin artmasına neden olmuştur.

5.6. Yüzeylerin Kimyasal Analizleri

Bir malzemenin ıslanabilirlik davranışını analiz etmek için temas açısı ve kayma açısı değerleri ölçülmektedir. Temas açısı ve kayma açısına etki eden en etkili parametrenin malzemenin morfolojisi olduğundan daha önceki bölümlerde bahsetmiştik. Fakat malzemenin ıslanma davranışını sadece morfoloji etkilemez, bunun en iyi göstergesi lazerle işlenen yüzeylerin yaşlanması sonucu yüzey morfolojisi aynı kalmasına rağmen yüzeylerin zamanla hidrofobik özellik kazanmasıdır, bu nedenle yüzeye hidrofobik özellik kazandıran kimyasal değişikliklerin belirlenmesi için yüzeyin kimyasal durumunun incelenmesi gerekmektedir.

XPS (X-ışını fotoelektron spektroskopisi), katı malzeme yüzeyini x-ışını demeti ile uyararak, fotoelektron saçılmasına neden olmaktadır. Bu şekilde de malzeme yüzeyinde elemental analiz yaparak malzemenin kimyasal durumuyla ilgili bilgi verir. Bundan dolayı lazer ile malzeme yüzeyinde oluşan nano mertebedeki yüzeyin elemental analizi için XPS cihazı kullanılarak yüzey analizleri yapılmıştır.

Şekil 5.7 işlenmemiş referans numunesi DM0, yardımcı gaz azot kullanılarak işlenmiş DM4 numunesi ve yardımcı gaz hava kullanılarak işlenmiş DM8 numunelerinin ve Şekil 5.8 hava ve azot ile işlenmiş kontrol numunelerinin (DMT) genel atomik tarama grafiklerini göstermektedir. DM0, DM4, DM8, DMT-Hava ve DMT-Azot numunelerinin genel tarama grafiklerinden hesaplanan elementlerin yüzde atomik oranları Tablo 5.3'te görülmektedir.



Şekil 5.7. a) DM0, b) DM4, c) DM8 numunelerinin genel atomik tarama grafiği



Şekil 5.8. a) hava ile işlenmiş kontrol numunesi DMT-Hava ve b) azot ile işlenmiş DMT-Azot numunelerinin genel atomik tarama grafiği

		DM4	DM8		
	DM0	%	%	DMT-Hava	DMT-Azot
	% Atomik	Atomik	Atomik	% Atomik	% Atomik
	Değer	Değer	Değer	Değer	Değer
O1s	36,389	46,445	60,7	52,282	35,766
C1s	35,341	31,847	25,372	34,797	49,133
Mg 2s	5,066	/		-	4,928
Mn 2p3/2		2,258		1,041	_
Fe 2p	5,334	-	-	-	-
Fe2p3/2	-	4,557	9,594	8,252	5,153
Al 2p	15,605	-	-	-	-
Ca 2p	2,265	-	-	-	-
Si 2p	-	10,918	-	-	-
Cr2p3/2	-	3,975	4,334	3,629	2,521
Co2p3/2	-	-	-	-	1,494
N 2p3/2	-	_	_	_	1,006
O/Fe	6,822	10,192	6,327	6,336	6,941
C/Fe	6,626	6,989	2,645	4,217	9,535
C/O	0,971	0,686	0,418	0,666	1,374

Tablo 5.3. Numunelerin % atomik değerleri

DM0 referans numunesinin O1s spektral çizgisinin % atomik değeri 36,38 iken DM4 ve DM8 numunelerinde sırasıyla 46,44 ve 60,70 değer alarak artış gözlemlenmiştir. Metalin lazerle işlenmesi yüksek enerji gerektiren bir işlem olduğundan yüksek sıcaklık malzemeye empoze olur. İşlenmiş numune yüzeyindeki metal atomlarının afinitesi yüksek olduğundan atmosferdeki oksijen ile reaksiyona girer. Böylelikle işlenmiş yüzey

üzerinde metaloksit oluşur. Bu da oksijende artış meydana getirir. Tablo 5.3 incelendiğinde işlenmemiş DM0 referans numunesinin Fe elementinin % atomik değeri, işlenmiş DM4, DM8, DMT numunelerine göre 2p spektrumunda gözükmektedir. Daha sonra Fe_{2p} spektral çizgisi, lazer ile yüzeyi işlenmiş DM4, DM8, DMT numunelerinde yerini Fe_{2p3/2} spektral çizgisine bırakmıştır. Malzeme içeriğindeki Fe'in Fe_{2p} formundan Fe_{2p3/2} formuna evrilmesi demiroksit oluşumunu ifade etmektedir (Hood ve diğ., 2018). Genel olarak lazer ile yüzey işleme sırasında yüksek enerjili metaloksitlerin üretildiği ve başlangıçta yüzeye hidrofilik davranış göstermesine neden olduğu kabul edilir. Bu oluşan metaloksitler oldukça aktiftir ve zamanla çevreleyen moleküller ile reaksiyona girme eğilimindedirler. Bu da yüzey enerjisine etkide bulunarak ıslanbilirliği azaltır. Sonuç olarak oluşan bu demiroksit yapısı tek başına hidrofilik özellik gösterirken lazer ablasyon ile yüzeye difüze olan karbonun varlığı hidrofobikliğe sebep olmaktadır. İşlenmemiş DM0 referans numunesindeki Al ve Ca elementleri malzemenin ana kimyasal içeriğinden veya yüzey kontaminasyonundan geldiği düşünülmektedir. Lazer ile yüzeyi işlenen DM4, DM8 ve DMT numuneleriyle karşılaştırıldığında lazer tarama işlemi sonrasında bu elementlerin yüzeyden kaybolduğu gözlemlenmektedir. Numunelerin C/O oranları karşılaştırıldığında ise yüzeyi işlenmemiş DM0 referans numunesine göre yardımcı gaz azot kullanılarak işlenen DMT-Azot numunesi hariç diğer numunelerde azalma meydana geldiği görülmüştür. Bu da C elementinin C, H veya O elementleri ile bağ yaparak C-C, C-H veya oksitlenerek C=O bağlarını oluşturduğu anlamına gelir. O1s spektrumları sadece karbon türleri ile değil aynı zamanda OH veya H2O ile bağ yapmış olabilir. Yardımcı gaz azot kullanılarak işlenen DMT kontrol numunesi hava ile işlenen kontrol numunesine göre azot elementinde nispi bir artışı söz konusudur. Aynı zamanda yardımcı gaz hava kullanılarak işleme yapıldığında DMT-Hava numune yüzeyi azotla işlemeye göre daha fazla C difüze olduğu söylenebilir. DM0 referans numunesinin, yüksek temas açısına sahip süperhidrofobik ve lotus davranış gösteren DM4 numunesi ile yine yüksek temas açısına sahip süperhidrofobik gül yaprağı etkisi gösteren DM8 numunesinin C1s yüksek çözünürlük (high resolution) analizleri yapılmıştır. Karbon (C) ve oksijen (O) elementinin hangi elementlerle bağ yaparak malzemenin ıslanma davranışına etkisi analiz edilerek, incelenmesi sağlanmıştır. Şekil 5.9'da referans numunemiz olan DM0 ve yüzeyi işlenmiş DM4, DM8 numunelerinin C1s kısmi tarama yüksek çözünürlük (high resolution) analizi yer almaktadır.



Şekil 5.9. a) DM0 (referans numune), b) DM4 ve c) DM8 numunelerinin C1s kısmi tarama yüksek çözünürlük analizi

Elde edilen kısmi tarama yüksek çözünürlük (high resolution) grafikleri ile karbonun (C) hangi elementlerle bağ yaptığı gösterilmektedir. C1s piki yapılan analizler sonucu dört bileşene ayrılmış olarak gözükmektedir. Grafiklerde C-C(H) olarak gösterilen hidrokarbon bileşeni 284,8 eV civarındadır. C-O, C=O ve O-C=O olarak gösterilen diğer üç fonsiyonel grup ise sırasıyla 285.6, 287.5 ve 289.6 eV civarında bulunmaktadır. İşlenmiş numunelerde bağlanma enerjisi değerleri, oksitlenmeye bağlı olarak C=O ve O-C=O moleküllerinde yüksek enerjilere doğru kaymıştır. Yüzey polaritesi ıslanabilirliği belirlemede önemli bir role sahiptir. Bu oksitlenmiş C-O ve O-C=O fonksiyonel grupları yüksek polariteye sahip olduklarından dolayı hidrofilik davranış gösterir. C=O fonksiyonel grubu diğer iki gruba göre daha az hidrofilik davranış gösterir. C-C(H) hidrokarbon bağı ise diğerlerinden farklı olarak apolar (polar olmayan) davranış göstererek hidrofobikliğe katkıda bulunan fonksiyonel gruptur.

Şekil 5.10'da yardımcı gaz hava kullanılarak işlenmiş DMT-Hava kontrol numunesi ve yardımcı gaz olarak azot ile işlenmiş DMT-Azot numunelerinin XPS C1s kısmi tarama yüksek çözünürlük (high resolution) analizleri yer almaktadır.



Şekil 5.10. a) Hava ve b) azotla işlenmiş kontrol numunesi olan DMT numunelerinin C1s high resolution analizi

XPS grafiğinden elde edilen fonksiyonel grupların polarite özelliklerine bağlı oran hesapları yapılarak numune yüzeylerinde hidrofobikliğe katkıları incelenmiştir. Tablo 5.4'te her bir numunenin C-C(H) apolar bağının, hidrofilik davranış gösteren C-O, C=O ve O-C=O polar bağlarına oranı yer almaktadır.

	C-C(H)	C-0	C=O	0-C=0	Apolar/Polar Oranı
DM0	14226,2	17938	2912,9	559,1	0,66
DM4	19667	12942,1	525,9	4134,5	1,12
DM8	14799,7	2082,9	1872,1	2418,9	2,32
DMT - HAVA	11554,9	8488,3	2859,4	280,5	0,99
DMT - AZOT	19285,5	14547	7360	68,3	0,88

Tablo 5.4. Numunelerin apolar/polar oranları

Referans numune olan DM0 işlenmemiş numunedeki C-C(H) bağı, yüzeyi lazer ile işlenmiş DM4 ve DM8 numunelerine göre daha düşük bir değer almaktadır. Yüzeyleri lazer ile işlenmiş DM4 ve DM8 numunelerinde C-C(H) bağında artış gözlemlenmiştir. Lazer ile yüzey işleme sırasında karbonizasyon ve oksidasyon reaksiyonları kaçınılmaz olduğundan numune yüzeyleri oksitlenmiş ve buna bağlı olarak O-C=O fonksiyonel grubunun şiddeti artmıştır. DM4 ve DM8 numunelerindeki apolar/polar oranı da süperhidrofobik davranış göstermesini açıklamaktadır. Sonuç olarak lazerle işlenen yüzeylerin hemen süperhidrofiliklik sergilemesinin ana nedeni yüzeyin yüksek derecede enerjiye sahip olmasıdır, aynı zamanda yüzey işlemeye bağlı çok fazla yüzey kusuru içerdiğinden yüksek yüzey enerjisine sahip olmasıdır (Yang ve diğ., 2017). Zamanla süperhidrofobikliğe geçmesinin nedeni ise atmosfer ortamında havaya maruz kalma süresiyle ilişkilidir. DM4, DM8, DMT-Hava ve DMT- Azot numuneleri için yüksek çözünürlüklü XPS yüzey analizleri yüzey işleminden 4 hafta sonra gerçekleştirilmiştir. Lazer yüzey işleminden hemen sonra numune yüzeylerinin yüksek oksit yapısı literatürde gösterilmiştir, yüzeyin polaritesine bağlı hidrofilik özellik göstermesi de bu sonucu desteklemektedir. Havadaki hidrokarbonlar numune yüzeyine difüze olduğundan lazer ile işlenmiş DM4 ve DM8 numuneleri, işlenmemiş referans numuneye göre süperhidrofobik davranış sergiler. Bu da DM4 ve DM8 numunelerindeki C-C(H) bağının artmasıyla ilişkilidir. Çünkü yüzey lazer ile işlendikten sonra ne kadar fazla oksitlenmiş olursa havaya maruz kalma süresi ile o kadar fazla yüzeye hidrokarbonlar difüze olmaktadır.

Yardımcı gaz azot kullanılarak işlenmiş DMT-Azot numunesindeki C-C(H) hidrokarbon bağının yoğunluğu hava ile işlenen numuneye göre daha yüksek bir değere sahiptir. Lazer işleminden sonra yüzey ıslanabilirliğinin zamana bağımlılığı, yüzey kimyasal bileşenlerinin özellikle C içeriğinin değişmesi kanıtlar. Hava ile işlenen DMT-Hava numunesinin C-O bağı, azot ile işlenen DMT-Azot numunesine göre daha yüksek bir değer almaktadır. Çünkü numunenin hava ile işlenmesi, yüzeyin daha fazla oksitlenmesine neden olmaktadır. Lazer işleme sırasında yüzeyde karbonizasyon ve oksidasyon reaksiyonu meydana gelir. Yüzeyde oluşan bu hidrokarbonlar zayıf Van der Waals ve hidrojen bağlarına sahip olduğundan dolayı düşük yüzey enerjisi yaratarak süperhidrofobik davranış göstermelerine neden olur. Koruyucu gaz olarak Azot kullanılan DM4 ve DMT-Azot numunelerinde yüzeyin apolar/polar oranı hava ile işlenen DM8 ve DMT-Hava numunelerine göre daha düşük orana sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca, yalnızca kullanılan koruyucu gaz farklı olan DMT numuneleri incelendiğinde; DMT-Azot yüzeyinde oluşan O-C=O bağının diğer numunelere göre düşük değerde olduğu dikkat çekmektedir.

Şekil 5.11 işlem görmemiş referans DM0 numunesinin, yardımcı gaz azot kullanılarak yüzeyi işlenmiş DM4 numunesinin ve yardımcı gaz hava kullanılarak işlenmiş DM8 numunesinin FTIR ATR spektrumlarını göstermektedir.



Şekil 5.11. DM0, DM4 ve DM8 numunelerinin FTIR – ATR spektrumları

Her spektrum yaklaşık olarak 1160 cm⁻¹'de absorbsiyon bandını içeren C-O-C eter grubunu sergiler. 2930 cm⁻¹ ve 2870 cm⁻¹ spektrumları ise esneyen C-H (hidrokarbon) bantlarına denk gelmektedir. Lazer ile yüzeyi işlenmiş numunelerde C-H hidrokarbon bantları, yüzeyi işlenmemiş numuneye göre pik yoğunluğu oluşmuştur. Bu da lazer ile yüzey işlemede absorbsiyon etkisi ile malzemeye hidrokarbon bağlarının empoze olduğunu söyler. Yine lazerle işlem görmüş numunelerde, oksitlenmiş C-O-C bandındaki pik şiddeti işlem görmemiş referans numuneye göre artmıştır. Bu oksitlenmiş C=O ve C-O-C bağları metaloksit bağlarının oluştuğunu temsil eder. Metal alaşımları, lazer ile yüzey isleme prosesinden hemen sonra süperhidrofilik bir ıslanma davranısı gösterir. Çünkü lazer ile işlenmiş yüzeylerde yüksek enerjiden dolayı metaloksit oluşumu gözlenir. Metaloksitler tipik olarak hidrofiliktir. Çünkü elektronik yapıları hidrojen bağlarının oluşumunu destekler. Bu yüzden de metaloksitler yüksek yüzey enerjisine sahiptirler. İşlenmemiş DM0 referans numunesinde 1720 cm⁻¹ civarında C=O bağının varlığı malzeme yüzeyindeki kirliliği temsil etmektedir. Lazer ile yüzeyi işlenmiş DM4 ve DM8 numuneleriyle karşılaştırıldığında C=O bağının azalması yüzey kontaminasyonunun yani kirlililiğin azaldığı, ortadan kalktığı anlamına gelebilir. Malzeme yüzeyleri ortam havasına uzun süre maruz kaldıkça havadaki organik molekülleri (-CH₂,- CH₃) kendi bünyelerine emerek hidrofobik davranış göstermeye başlarlar. Şekil 5.11'deki grafikte gösterilen DM0 numunesine ait spektrum çizgilerinde yaklaşık olarak 2960 cm⁻¹ ve 2850 cm⁻¹'deki aşağı doğru gösterilen pikler CH₂ bağını temsil eder. DM4 ve DM8 numunelerinde bu piklerin kaybolarak yukarı doğru pik oluşturması, lazer ile malzeme yüzeyi işlendiğinde hidrokarbonların malzeme yüzeyine tutunduğu anlamına gelir. Lazer işleminden sonra yüzey ıslanabilirliğinin zamana bağımlılığı, yüzey kimyasal bileşimlerinin özellikle C içeriğinin değişmesi kanıtlar (Chang ve Hsiao, 2017; Bai ve diğ., 2021; Emelyanenko ve diğ., 2023). Sonuç olarak FTIR - ATR analizi sonuçları, yüzeydeki yüksek polariteye sahip C=O ve O-C=O fonksiyonel gruplarının yoğunluğunda azalma gösterdi. C-C(H) hidrokarbon spektrum yoğunluğundaki artış ise malzemenin süperhidrofobik davranış göstermesini açıklar.

6. SONUÇ

Bu tez çalışmasında 316L paslanmaz çelik malzeme yüzeyinde nanosaniye atımlı bir fiber lazer kullanılarak farklı boyutta ızgara (kafes deseni) şeklinde yapılar oluşturulmuştur. Oluşturulan bu yapıların derin mikro çıkıntılara ve derin oluklara sahip olması lotus etkisine yol açarken, daha sığ yapıların varlığı malzemenin gül yaprağı (rose petal) etkisi göstermesine neden olmuştur. Lotus etkisine sahip yüzeyler, çok küçük eğme açılarında (<10°) bile suyu iter. Su damlacıkları bu tür yüzeylerde sabit kalamaz, kendiliğinden yuvarlanarak yüzeyden akıp gider. Gül yaprağı etkisine sahip yüzeyler ise suya çok yüksek yapışma gösterir. Su damlacıkları çok yüksek eğimli yüzeylerde (180°) bile sabitlenerek kalır. Azotla işlenen tarama hızı 1000 mm/s, tarama mesafesi 100 µm ve 30 W lazer gücü kullanılarak işlenen DM4 numunesi 158,4° CA ile lotus davranış sergilemiştir. Yardımcı gaz olarak kullanılan hava ile işlenen tarama hızı 1500 mm/s, tarama mesafesi 150 µm ve 30 W lazer gücü kullanılarak işlenen DM8 numunesi ise 160,2° CA ile en yüksek süperhidrofobik temas açısına sahip olarak gül yaprağı davranışı sergilemiştir. DM8 numunesi 129,6° ile 3. haftada ilk süperhidrofobikliği yakalayan numune olmuştur. Optimum parametrelerle (tarama mesafesi 50 µm, yardımcı gaz hava, tarama hızı 1000 mm/s, lazer gücü 30 W) işlenen DMT kontrol numunesi, literatürde haftalarca süren süperhidrofobikliğe geçiş süreci 6. günde 145,2° ile gül yaprağı etkisi göstermiştir. 10 haftanın sonucunda temas açısı yaklaşık olarak sabit kalmış 149,4° temas açısına ulaşmış ve gül yaprağı etkisi göstermeye devam etmiştir.

Elde edilen yüzey morfolojisi sonuçları değerlendirildiğinde; yüzeyin hidrofobikliğine etki eden ana parametrenin lazer gücü olduğu belirlenmiştir. Ancak eşit lazer gücü ve farklı tarama hızları uygulanan DM4 ve DM8 numunelerinde her iki yüzey de hidrofobik olmasına rağmen lotus ve petal gibi 2 farklı yüzey fonksiyonu gösterdiği görülmüştür. Aynı gaz ortamında, farklı parametrelerde işlenen yüzeylerin hesaplanan çizilme sertlik değerleri analiz edildiğinde tarama hızı 500 mm/s ile işlenen tüm numunelerde maksimum çizilme sertlik değerine ulaşılmıştır. Lazer ile yüzey işleme sırasında ani sıcaklık değişimlerinden kaynaklanan gerilmeleri azaltmak için yardımcı gaz kullanıldı. Lazer ile işlenmiş bölgede, gazdan kaynaklanan malzeme yüzeyinde ince taneli yoğun bir tabaka oluşur. Bu yüzeye gönderilen gazın yüksek soğutma oranlarıyla ilgilidir. Yüzeye gönderilen azot nitrür türlerinin oluşmasına, malzeme yüzeyine difüze olmasına yol açar.

Yüzeyde tüy şeklinde yapılar oluşturarak malzeme yüzeyindeki çift ölçekli mikro nano yapıya katkıda bulunduğu düşünülmektedir. Ayrıca oluşan bu nitrür türleri malzemedeki mikrosertlik artışını açıklamaktadır. Referans numunenin apolar/polar oranı (0,66) lazerle işlenen numunelere göre daha düşüktür, yani DM0 numunesinin yüzey enerjisi daha yüksektir, dolayısı ile yüzey hidrofilik davranış sergilemektedir. Lazerle işlenmiş numunelerin apolar/polar oranı daha yüksek olduğu (DMT-Azot: 0,88, DMT-Hava:0,99, DM4: 1,12 ve DM8:2,32) dolayısı ile numunelerin yüzey enerjisi referans numuneye göre daha düşüktür, bu sonuç yüzeylerin hidrofobik davranış göstermesini açıklamaktadır. Lazer ile yüzey işleme sırasında karbonizasyon ve oksidasyon reaksiyonları meydana geldiğinden dolayı numune yüzeyleri oksitlenerek O-C-O fonksiyonel grubunun şiddeti artmıştır. Zamanla numunelerin süperhidrofobikliğe geçmesinin ana nedeni, işlenmiş yüzeylerin atmosfer ortamında havadaki hidrokarbonların yüzeye difüze etme süresiyle ilişkilidir. Numuneler havaya maruz kaldıkça polar olmayan (apolar) karbonu yüzeye emerek yüzeyin hidrofobik olmasına neden olmuştur. Dolayısıyla malzeme yüzeyinin süperhidrofobikliğe geçiş süreci havaya maruz kalma süresiyle ilişkili olduğu bulunmuştur. Malzeme yüzeyi topografyası değişmeden kaldığından bunun zaman içinde polardan (hidrofil), apolar (hidrofob) geçişe neden olan sebep yüzey kimyasındaki değişiklikten kaynaklanmaktadır. Özetle bu tez çalışmasında herhangi bir kimyasal işlem uygulamadan 316L malzeme yüzeyleri fiber lazer ile farklı yardımcı gazlar kullanılarak işlenmiş ve bunun sonucunda malzeme yüzeyinde sadece parametrelerin değiştirilmesi ile iki farklı ıslanma davranışı elde edilebilmiştir. Aynı zamanda malzemelerin lazer ile işlemeden sonra süperhidrofobikliğe geçiş süresi azaltılmıştır. Herhangi bir yüzeye hidrofobik veya süperhidrofobik özellik kazandırabilmek ve aynı zamanda iki farklı ıslanma davranışını (lotus etkisi ve gül yaprağı etkisi) elde edebilmek için malzeme yüzeyine çift ölçekli hiyerarşik yapıların varlığı, buna bağlı olarak malzeme yüzeyinin pürüzlülük değeri ve malzemenin havaya maruz kalma süresi ile ilişkili olduğu görülmüştür. Belirtilen parametrelerin optimizasyonu ile farklı çelik alaşımları için lotus etkisi veya gül yaprağı etkisi gösteren süperhidrofobik yüzeyler elde etmek mümkündür. Malzeme yüzeylerinin bu iki farklı ıslanma davranışına sahip olabilmesi için yüzey kimyası ve yüzey morfolojisinin uygun bir kombinasyonu gerekmektedir. Böylelikle nanosaniye atımlı bir fiber lazer, ihmal edilebilir ısıdan etkilenir bölge yaratması, herhangi bir temas gerektirmeyen işlem, hassas ablasyon eşiği ve yüksek uzamsal

çözünürlüğü ile süperhidrofobik yüzeyleri başarıyla üretebilmektedir. Bu da gelecek çalışmalarda alternatif malzemeler üretilmesine olanak sağlar.



KAYNAKLAR

- Akhtar S. S., Yilbas B. S., Karatas C. (2015). Laser Assisted Nitriding of Nickel– Chromium-Based Superalloy Surface: Heating and Diffusion Analysis. *Journal of Laser Applications*, 27, 022006, DOI: 10.2351/1.4908190.
- Akhtar S.S., Yilbas B.S. (2015). Laser Assisted Nitriding of Nickel–Chromium-Based Superalloy Surface: Heating and Diffusion Analysis. *Journal of Laser Applications*, 27, 022006, DOI: 10.2351/1.4908190.
- Akkan C. K., Hammadeh M., Brück S., Park H. W., Veith M., Abdul-Khaliq H., Aktas C. (2013). Plasma and Short Pulse Laser Treatment of Medical Grade PEEK Surfaces for Controlled Wetting, *Materials Letters*, 109, 261-264.
- Bai Y., Zhang H., Shao Y., Zhang H., Zhu J. (2021). Recent Progresses of Superhydrophobic Coatings in Different Application Fields: An Overview. *Coatings*, 11, 116.
- Bhushan B., Jung Y. C. (2011). Natural and Biomimetic Artificial Surfaces for Superhydrophobicity, Self-Cleaning, Low Adhesion, and Drag Reduction. *Progress in Materials Science*, 56, 1-108.
- Bhushan B., Nosonovsky M. (2010). The Rose Petal Effect and the Modes of Superhydrophobicity. *Phil. Trans. R. Soc. A*, *368*, 4713-4728.
- Chang S., Hsiao Y. (2017). Surface and Protein Adsorption Properties of 316L Stainless Steel Modified with Polycaprolactone Film. *Polymers*, 9, 545.
- Chen L., Lin H. (2021). Direct Observation of Wetting Behavior of Water Drops on Single Micro-Scale Roughness Surfaces of Rose Petal Effect. *Journal of Colloid and Interface Science*, 603, 539-549.
- Demir A. G., Furlan V., Lecis N., Previtali B. (2014). Laser Surface Structuring of AZ31 Mg Alloy for Controlled Wettability. *Biointerphases*, 9, 029009, DOI: 10.1116/1.4868240.
- Emelyanenko K. A., Emelyanenko A., M., Boinovich L. B. (2023). Laser Obtained Superhydrophobic State for Stainless Steel Corrosion Protection, a Review. *Coatings*, 13, 194.
- Exir H., Weck A. (2019). Mechanism of Superhydrophilic to Superhydrophobic Transition of Femtosecond Laser-Induced Periodic Surface Structures on Titanium. *Surface & Coatings Technology*, DOI:10.1016/j.surfcoat.2019.124931.
- Feng L., Zhang Y., Xi J., Zhu Y., Wang N., Xia F., Jiang L. (2008). Petal Effect: a Superhydrophobic State with High Adhesive Force, *Langmuir*, 24, 4114-4119.
- Gong C., He Y., Tang Y., Hu R., Zhang Q., Lv Y., Tardy B. L., Richardson J. J., He Q., Guo J., Chi Y. (2021) Biofilms in Plant-Based Fermented Foods: Formation

Mechanisms, Benefits and Drawbacks on Quality and Safety, and Functionalization Strategies. *Trends in Food Science & Technology*, *116*, 940-953.

- Gu Y., Zhang W., Mou J., Zheng S., Jiang L., Sun Z., Wang E. (2017). Research Progress of Biomimetic Superhydrophobic Surface Characteristics, Fabrication and Application. *Advances in Mechanical Engineering*, *9*(12), 1-13.
- Hashjin R. R., Ranjbar Z., Yari H., Momen G. (2022). Tuning up Sol-Gel Process to Achieve Highly Durable Superhydrophobic Coating. *Surfaces and Interfaces*, 33, 102282.
- Her E. K., Bhushan B. (2010). Fabrication of Superhydrophobic Surfaces with High and Low Adhesion Inspired from Rose Petal. *Langmuir*, *26*, 8207–8217.
- Hood Z. D., Adhikari S. P., Evans S. F., Wang H., Li y., Naskar A. K., Chi M., Lachgar A., Paranthaman M. P. (2018). Tire-Derived Carbon for Catalytic Preparation of Biofuels from Fedstocks Containing Free Fatty Acids. *Carbon Resources Conversion*, DOI:10.1016/j.crcon.2018.07.007.
- Jafari R., Farzaneh M. (2012). Development a Simple Method to Create the Superhydrophobic Composite Coatings, *Journal of Composite Materials*, 47, 3125-3129.
- Jafari R., Farzaneh M. (2013). Development a Simple Method to Create the Superhydrophobic Composite Coatings. *Journal of Composite Materials*,47, 3125.
- Jaworski R., Pawlowski L., Roudet F., Kozerski S., Petit F. (2008). Characterization of Mechanical Properties of Suspension Plasma Sprayed TiO₂ Coatings Using Scratch Test. Surface & Coatings Technology, 202, 2644-2653.
- Jia Q., Gu D. (2014). Selective Laser Melting Additive Manufactured Inconel 718 Superalloy Parts: High-Temperature Oxidation Property And İts Mechanism, *Optics &LaserTechnology*, 62,161-171.
- Koch K., Barthlott W. (2009). Superhydrophobic and Superhydrophilic Plant Surfaces: an Inspiration for Biomimetic Materials. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, *367* 1487-1509.
- Krishna D. N. G., Philip J. (2022). Review on Surface-Characterization Applications of X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS): Recent Developments and Challenges. *Applied Surface Science Advances*, 100332.
- Lin Y., Chen H., Wang G., Liu A. (2018). Recent Progress in Preparation and Anti-Icing Applications of Superhydrophobic Coatings. *Coatings*, 8(6), 208.
- Lippert T, Dickinson J. T. (2003). Chemical and Spectroscopic Aspects of Polymer Ablation: Special Features and Novel Directions. *Chem Rev*, *103*, 453-85.
- Long J., Fan P., Gong D., Jiang D., Zhang H., Li L., Zhong M. (2015). Superhydrophobic Surfaces Fabricated by Femtosecond Laser with Tunable Water Adhesion: From

Lotus Leaf to Rose Petal, ACS Appl. Mater. Interfaces, Just Accepted Manuscript, DOI: 10.1021/acsami.5b01870.

- Long J., Fan P., Gong D., Jiang D., Zhang H., Li L., Zhong M. (2015). Superhydrophobic Surfaces Fabricated by Femtosecond Laser with Tunable Water Adhesion From Lotus Leaf to Rose Petal. ACS Appl. Mater. Interfaces, DOI: 10.1021/acsami.5b01870.
- Long J., Zhong M., Fan P., Gong D., Zhang H. (2015). Wettability Conversion of Ultrafast Laser Structured Copper Surface. J. Laser Appl. 27, S29107.
- Ma C., Kang M., Wang X., et al. (2019). Fabrication of Regular Hierarchical Structures with Superhydrophobic and High Adhesion Performances on a 304 Stainless Steel Surface via Picosecond Laser. *J Bionic Eng*, *16*, 806-813.
- Mina J., Wana H., Carlsonb B. E., Lina J., Suna C. (2020). Application of Laser Ablation in Adhesive Bonding of Metallic Materials: A Review. Optics and Laser Technology, 128, 106188.
- Neinhuis C., Barthlott W. (1997). Characterization and Distribution of Water-Repellent, Self-Cleaning Plant Surfaces. *Annals of Botany*, 79(6), 667-677.
- Nielsen P. V., Wargocki P., Yüce B. (2022). The use of Taguchi, ANOVA, and GRA Methods to Optimize CFD Analyses of Ventilation Performance in Buildings. *Building and Environment*, 225, 109587.
- Pou P., del Val J., Riveiro A., Comesaña R., Arias-González F., Lusquiños F., Bountinguiza M., Quintero F., Pou J. (2019). Laser Texturing of Stainless Steel Under Different Processing Atmospheres: From Superhydrophilic to Superhydrophobic Surfaces. Applied Surface Science, 475, 896-975.
- Pou P., del Val J., Riveiro A., Comesaña R., Arias-González F., Lusquiños F., Bountinguiza M., Quintero F., Pou J. (2018). Laser Texturing of Stainless Steel Under Different Processing Atmospheres: From Superhydrophilic to Superhydrophobic Surfaces. *Applied Surface Science*, DOI: 10.1016/ j.apsusc.2018.12.248.
- Rukosuyev M. V., Lee J., Cho S. J., Lim G., Jun M. B. G. (2014). One-Step Fabrication of Superhydrophobic Hierarchical Structures by Femtosecond Laser Ablation. *Appl. Surf. Sci.* 313, 411-417.
- Samanta A., Wang Q., Shaw S. K. (2020). Roles of Chemistry Modification for Laser Textured Metal Alloys to Achieve Extreme Surface Wetting Behaviors. *Materials* and Design, 192, 108744.
- Sciancaleporea C., Geminib L., Romolic L., Bondioli F. (2018). Study of the Wettability Behavior of Stainless Steel Surfaces After Ultrafast Laser Texturing. Surface and Coatings Technology, 352, 370-377.

- Song Y., Liu Y., Jiang H., Zhang Y., Han Z., Ren L. (2017). Biomimetic Superhydrophobic Structured Graphene on Stainless Steel Surface by Laser Processing and Transfer Technology. Surface & Coatings Technology, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2017.08.031.
- Soz C. (2015). New Processes and Critical Parameters for the Preparation of Superhydrophobic Polymer Surfaces. Doctoral Thesis, Koc University, Graduate School of Sciences and Engineering, Istanbul, 397230.
- Tekin G. (2020). Doğal Taşlara Yüzey Koruyucu Olarak Sol-Jel Yöntemiyle Nano Katkılı Kaplama Geliştirilmesi. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 643023.
- Tran N. G., Chun D. (2020). Simple and Fast Surface Modification of Nanosecond-Pulse Laser-Textured Stainless Steel for Robust Superhydrophobic Surfaces. CIRP Annals - Manufacturing Technology, 1-4.
- Upadhyay R. K., Kumar A. (2020) Scratch and Wear Resistance of Additive Manufactured 316L Stainless Steel Sample Fabricated by Laser Powder Bed Fusion Technique, *Wear*, 458-459, 203437.
- Vercillo V., Cardoso J.T., Huerta-Murillo D., Tonnicchia S., Laroche A., Guillén J.A., Ocaña J.L., Lasagni A.F., Bonaccurso E. (2019). Durability of Superhydrophobic Laser-Treated Metal Surfaces Under Icing Conditions. *Materials Letters*, 3, 100021.
- Volchetskaya K.V., Kuznetsov D. K., Ya Shur V. (2019). Fabrication of Superhydrophobic and Superoleophilic Teflon Surfaces Using Irradiation by Nanosecond Infrared Laser. *Materials Science and Engineering*, 699, 012057.
- Wang C., Shao R., Wang G., Sun S. (2021). Hierarchical Hydrophobic Surfaces with Controlled Dual Transition Between Rose Petal Effect and Lotus Effect via Structure Tailoring or Chemical Modification. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 622*, 126661.
- Yang Z., Tian Y.L., Yang C.J., Wang F.J., Liu X.P. (2017). Modification of Wetting Property of Inconel 718 Surface by Nanosecond Laser Texturing. *Applied Surface Science*, 414, 313–324.
- Yang Z., Yang C. J., Wang F. J., Liuc X. P. (2017). Modification of Wetting Property of Inconel 718 Surface by Nanosecond Laser Texturing. *Applied Surface Science*, 414, 313-324.
- Yeh K., Cho K., Yeh Y., Promraksa A., Huang C., Hsu C., Chen L. (2014). Observation of the Rose Retal Effect Over Single and Dual-Scale Roughness Surfaces. *Nanotechnology*, *25*, 345303.
- Yilbas B. S., Ali H., Al-Aqeeli N., Karatas C. (2016). Laser Treatment of Inconel 718 Alloy and Surface Characteristics. *Optics &LaserTechnology*, 78,153-158.

- Yilbas B.S., Ali H., Al-Aqeeli N., Karatas C. (2016). Laser Treatment of Inconel 718 Alloy and Surface Characteristics. *Optics & Laser Technology*, 78, 153-158.
- Yılmaz M., Keskin M. E. (2019). Optimal Okuma Şartlarının Taguchi Yöntemiyle Belirlenmesi. Academic Platform Journal of Engineering and Science 7(1), 25-32.

Yong J., Chen F., Yang Q., Jiang Z., Hou X. (2018). Adv. Mater. Interfaces, 5, 1701370.



KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

Meray D., Genc Oztoprak B., Akman E., Bora M. O., Akagündüz E. (2022). Lazerle İşlenen AISI316L Kodlu Paslanmaz Çelik Malzeme Yüzeylerinin Fonksiyonelleştirilmesi, 9th International Congress on Engineering Architecture and Design, 96-103.



ÖZGEÇMİŞ

Damla MERAY, Ankara ilinin Keçiören ilçesinde Yalçın Eskiyapan İlkokulu'nda başladığı ilköğretim eğitimini Kocaeli'nin Gölcük ilçesindeki Değirmendere Donanma İlköğretim Okulu'nda tamamladı. Lise eğitimini Şehit Özcan Kan Anadolu Öğretmen Lisesi'nde tamamladı. 2019 yılında Kocaeli Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nden mezun oldu. Lisans eğitim süreci boyunca Toz Metalurjisi laboratuvarında çeşitli metal alaşımlar üzerine çalışmalar yaptı. Aynı zamanda Kocaeli Teknopark içerisinde bulunan Lazer Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde birçok projenin alt yapısında bulunarak çeşitli deneyimler elde etti. Yüksek lisans eğitimini Kocaeli Üniversitesi Elektro-Optik Sistem Mühendisliği Anabilim Dalı'nda tamamladı. Yüksek lisans eğitimi sürecinde Tufan Demir Çelik A.Ş. firmasında Proses Tasarım Mühendisi olarak çalışmaya başladı. 2022 yılının Ocak ayından itibaren Durazer Metal Sanayi ve Tic. A.Ş. firmasında Üretim ve Planlama Mühendisi olarak çalışmaya devam etmektedir.