KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HAVACILIK BİLİMİ VE TEKNOLOJİLERİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SPREY KAPLAMA YÖNTEMİ İLE ÜRETİLEN SiO_2 TEMELLİ SÜPERHİDROFOBİK KAPLAMALARIN MEKANİK KARARLILIKLARININ İNCELENMESİ

ALİ HAYDAR GÜNEŞ

KOCAELİ 2021

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HAVACILIK BİLİMİ VE TEKNOLOJİLERİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SPREY KAPLAMA YÖNTEMİ İLE ÜRETİLEN SiO_2 TEMELLİ SÜPERHİDROFOBİK KAPLAMALARIN MEKANİK KARARLILIKLARININ İNCELENMESİ

ALİ HAYDAR GÜNEŞ

Doç.Dr. Sinan FİDAN		
Danışman,	**Kocaeli Üniversitesi**	**.....**
Doç.Dr. Şaban Hakan ATAPEK		
Jüri Üyesi,	**Kocaeli Üniversitesi**	**.....**
Dr.Öğr. Üyesi Mert KILINÇEL		
Jüri Üyesi,	**Düzce Üniversitesi**	**.....**

Tezin Savunulduğu Tarih: 05.02.2021

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın başından itibaren bilgi birikim ve deneyimiyle bana yol gösteren, yardımlarını esirgemeyen değerli hocam ve danışmanım Doç. Dr. Sinan FİDAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel ölçümlerdeki katkılarından dolaylı değerli hocam Doç. Dr. Erhan AKMAN'a teşekkür ederim.

Çalışmamın deneysel bölümlerini gerçekleştirmemde altyapı olanaklarını benden esirgemeyen Hamata, Biyopol ve İstanbul Bilgi Üniversitesi'ne, malzeme destekleri dolayısıyla BASF ve EVONIK'e teşekkür ederim.

Eğitim ve çalışma hayatım boyunca her zaman yanımda olan ve beni destekleyen aileme ve arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ocak – 2021 Ali Haydar GÜNEŞ

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
ŞEKİLLER DİZİNİ iv
TABLOLAR DİZİNİ viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ ix
ÖZET x
ABSTRACT xi
GİRİŞ 1
1. SÜPERHİDROFOBİK KAPLAMALAR 3
1.1. Young Eşitliği 4
1.2. Wenzel Eşitliği 5
1.3. Cassie-Baxter Eşitliği 6
1.4. Temas Açısı Histerezisi 8
2. SPREY KAPLAMA YÖNTEMİ 11
2.1. Nano Partikül Türü, Boyutu ve Konsantrasyonu 11
2.2. Farklı Özellikteki Yüzeylerin Etkisi 16
2.3. Uygulama Süresi 16
2.4. Solvent türü 17
3. POTANSİYEL UYGULAMA ALANLARI 18
3.1. Kendi Kendini Temizleme 18
3.2. Korozyonu Önleme 21
3.3. Buzlanmayı Önleme 23
4. MEKANİK DAYANIM 29
4.1. Düşen Kum Aşınma Testi 30
4.2. Doğrusal Abrazif Aşınma Testi 34
5. MALZEME VE YÖNTEM 38
5.1. Epoksi/SiO_2 Kaplamaların Hazırlanması 38
5.2. Poliüretan/SiO_2 Kaplamaların Hazırlanması 41
5.3. Temas Açısı ve Kayma Açısı Ölçüm Değerleri 42
5.4. Yüzey Pürüzlülüğün Ölçülmesi 43
5.5. Düşen Kum Aşınma Testi 44
5.6. Doğrusal Abrazif Aşınma Testi 45
6. DENEYSEL BULGULAR 46
6.1. Temas Açısı ve Kayma Açısı 46
6.1.1. Epoksi/SiO_2 kaplamalar 46
6.1.2. Poliüretan/SiO_2 kaplamalar 52
6.2. Yüzey Morfolojisi 55
6.3. Düşen Kum Aşınma Testi 64
6.3.1. Epoksi/PS/SiO_2 kaplamalar 65
6.3.2. Epoksi/PDMS/SiO_2 kaplamalar 68
6.3.3. Poliüretan/SiO_2 kaplamalar 72
6.4. Doğrusal Abrazif Aşınma Testi 72
6.4.1. EP/PS/SiO_2 kaplamalar 72
6.4.2. EP/PDMS/SiO_2 kaplamalar 75

6.4.3. PU/SiO_2 kaplamalar 80
7. SONUÇ 82
KAYNAKLAR 85
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER 94
ÖZGEÇMİŞ 95

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Katı bir yüzey üzerindeki sıvı damlasına etkiyen kuvvetler 4
Şekil 1.2. Young Eşitliği 4
Şekil 1.3. Young, Wenzel ve Cassie-Bexter modelleri a) Young Modeli b) Wenzel Modeli c) Cassie-Bexter Modeli 5
Şekil 1.4. Yayılma ve çekilme açıları 8
Şekil 1.5. Kayma açısı 9
Şekil 3.1. Atmosferdeki sıvı su miktarı-ortalama efektif damlacık çapı-hava sıcaklığı ilişkisi 24
Şekil 5.1. Çalışmada kullanılan malzemeler: Aseton, THF, etil asetat, hidrofobik SiO_2 nano partikül, izoforondiamin sertleştirici, polisiloksan, polidimetilsiloksan, epoksi reçine ve akrilik poliüretan boya 39
Şekil 5.2. Solüsyonların hazırlanması a) Epoksinin solvent içinde 60°C sıcaklıkta siloksan ile modifiye edilmesi b) SiO_2 nano partikülün homojenleştirilmesi c) Elde edilen solüsyon 40
Şekil 5.3. Epoksi/SiO_2 ve Poliüretan/SiO_2 kaplamaların uygulamasında kullanılan stant, "airbrush" ve hava kompresörü 42
Şekil 5.4. Temas açısının ölçülmesi a) Temas açısı ölçüm cihazı b) ImageJ yazılımı LB_ADSA eklentisi ile temas açısının belirlenmesi 42
Şekil 5.5. Kayma açısı ölçümünde kullanılan eğimli tabla 43
Şekil 5.6. Nanovea PS50 temassız üç boyutlu profilometre 44
Şekil 5.7. Düşen kum aşınma testi için kullanılan düzenek 44
Şekil 5.8. Doğrusal abrazif aşınma testi 45
Şekil 6.1. Epoksinin değişen miktarlarda polisiloksan (PS) ile modifiye edildiği kaplamalarda su temas açısının ve kayma açısının SiO_2 nano partikül miktarına bağlı olarak değişimi 47
Şekil 6.2. 2 gram SiO_2 nano partikül içeren kaplamaların üç boyutlu yüzey topoğrafları a) $EP_2/PS_{0,4}/NP_2/3$ b) $EP_2/PS_{0,6}/NP_2/3$ c) $EP_2/PS_{0,8}/NP_2/3$ 49
Şekil 6.3. EP/PS kaplamalarda temas açısı ve kayma açısının uygulama süresine bağlı olarak değişimi a) $EP_2/PS_{0,4}/3$ ve $EP_2/PS_{0,4}/5$ b) $EP_2/PS_{0,6}/3$ ve $EP_2/PS_{0,6}/5$ c) $EP_2/PS_{0,8}/3$ ve $EP_2/PS_{0,8}/5$ 49
Şekil 6.4. EP-PS kaplamalarda yüksek nano partikül ve polisiloksan miktarının neden olduğu çatlaklar ve kaplamanın yüzeye yapışmaması sorunu a) $EP_2/PS_{0,8}/NP_1/5$ b) $EP_2/PS_{0,8}/NP_{1,5}/5$ c) $EP_2/PS_{0,8}/NP_2/5$ 50
Şekil 6.5. Epoksinin değişen miktarlarda polidimetilsiloksan (PDMS) ile modifiye edildiği kaplamalarda su temas açısının ve kayma açısının SiO_2 nano partikül miktarına bağlı olarak değişimi 51
Şekil 6.6. EP/PDMS kaplamalarda temas açısı ve kayma açısının uygulama süresine bağlı olarak değişimi a) $EP_2/PDMS_{0,4}/3$ ve $EP_2/PDMS_{0,4}/5$ b) $EP_2/PDMS_{0,6}/3$ ve $EP_2/PDMS_{0,6}/5$ c) $EP_2/PDMS_{0,8}/3$ ve $EP_2/PSDM_{0,8}/5$ 52

Şekil 6.7. PU/SiO_2 kaplamalarda temas açısının uygulama sayısına göre değişimi a) PU/20/2 b) PU/20/4 53
Şekil 6.8. PU/SiO_2 kaplamalarda temas açısının uygulama tekrarına göre değişimi a) PU/30/2 b) PU/30/4 53
Şekil 6.9. PU/30/4/10 kodlu numenin farklı noktalarında ölçülen temas açıları 54
Şekil 6.10. PU/30/2/10 kodlu kaplamanın aşındırma öncesi ve sonrasına ait üç boyutlu yüzey topoğrafları a) Aşındırma önce üç boyutlu görüntüsü b) Aşındırma sonrası üç boyutlu görüntüsü c) Aşındırma sonrası iki boyutlu görüntüsü 55
Şekil 6.11. PU/30/2/10 kodlu kaplamada aşınma öncesi ve sonrasında su damlasının kaplama yüzeyinde aldığı form a) Aşınma öncesi b) Aşınma sonrası 55
Şekil 6.12. 0,8 gram siloksan içeren EP-PS kaplamaların üç boyutlu yüzey topoğrafları a) $EP_2/PS_{0,8}/NP_1/3$ b) $EP_2/PS_{0,8}/NP_{1,5}/3$ c) $EP_2/PS_{0,8}/NP_2/3$ 55
Şekil 6.13. 2 gram nano partikül içeren EP-PS kaplamaların üç boyutlu yüzey topoğrafları a) $EP_2/PS_{0,4}/NP_2/3$ b) $EP_2/PS_{0,6}/NP_2/3$ c) $EP_2/PS_{0,8}/NP_2/3$ 57
Şekil 6.14. 2 gram SiO_2 içeren EP-PS kaplamalarda kayma açısının uygulama süresine bağlı olarak değişimi 58
Şekil 6.15. 2 gram nano partikül içeren EP-PS kaplamalarda uygulama süresinin yüzey morfolojisi üzerindeki etkisi a) $EP_2/PS_{0,4}/NP_2/3$ b) $EP_2/PS_{0,4}/NP_2/5$ c) $EP_2/PS_{0,6}/NP_2/3$ d) $EP_2/PS_{0,6}/NP2/5$ e) $EP_2/PS_{0,8}/NP_2/3$ f) $EP_2/PS_{0,4}/NP_2/5$ 58
Şekil 6.16. 2 gram nano partikül içeren EP-PS kaplamalarda uygulama süresi ile yüzey pürüzlülük ortalaması arasındaki ilişki 59
Şekil 6.17. 1 gram nano partikül içeren kaplamalarda kayma açısının uygulama süresine bağlı olarak değişimi 60
Şekil 6.18. $EP_2/PS_{0,8}/NP_1$ kodlu kaplamada uygulama süresine bağlı olarak yüzey morfolojisinin değişimi a) $EP_2/PS_{0,8}/NP_1/3$ b) $EP_2/PS_{0,8}/NP_1/5$ 60
Şekil 6.19. 1,5 gram nano partikül içeren EP-PS kaplamaların üç boyutlu yüzey topoğrafları a) $EP_2/PS_{0,4}/NP_{1,5}/3$ b) $EP_2/PS_{0,6}/NP_{1,5}/3$ c) $EP_2/PS_{0,8}/NP_{1,5}/3$ 61
Şekil 6.20. 0,4 gram siloksan içeren EP-PDMS kaplamaların üç boyutlu yüzey topoğrafları a) $EP_2/PDMS_{0,4}/NP_1/3$ b) $EP_2/PDMS_{0,4}/NP_{1,5}/3$ c) $EP_2/PDMS_{0,4}/NP_2/3$ 61
Şekil 6.21. 1 gram PDMS içeren EP-PDMS kaplamaların üç boyutlu yüzey topoğrafları a) $EP_2/PDMS_{0,4}/NP_1/3$ b) $EP_2/PDMS_{0,6}/NP_1/3$ c) $EP_2/PDMS_{0,8}/NP_1/3$ 62
Şekil 6.22. Aynı üretim parametrelerine sahip EP-PS ve EP-PDMS kaplamaların üç boyutlu yüzey topoğrafları a) $EP_2/PS_{0,8}/NP_2/3$ b) $EP_2/PS_{0,8}/NP_2/5$ c) $EP_2/PDMS_{0,8}/NP_2/3$ d) $EP_2/PDMS_{0,8}/NP_2/5$ 63
Şekil 6.23. Aynı miktarda siloksan ve nano partikül içeren EP-PS ve EP-PDMS kaplamaların karşılaştırılması a) $EP_2/PS_{0,4}/NP_2/3$ b) $EP_2/PDMS_{0,4}/NP_2/3$ 64

Şekil 6.24. 0,6 gram PS içeren EP-PS kaplamaların aşındırıcı kütlesine bağlı olarak temas ve kayma açılarındaki değişim 65
Şekil 6.25. 1,5 gram SiO_2 nano partikül içeren EP-PS kaplamaların aşındırıcı kütlesine bağlı olarak temas ve kayma açılarındaki değişim 66
Şekil 6.26. $EP_2/PS_{0,8}/NP_{1,5}/3$ kodlu numenin aşınma öncesi ve sonrası üç boyutlu yüzey topoğrafı a) Aşınma öncesi b) Aşınma sonrası 66
Şekil 6.27. $EP_2/PS_{0,4}/NP_{1,5}/3$ kodlu numunenin aşınma çevrimleri sonunda temas açısında meydana gelen değişim 67
Şekil 6.28. EP-PS kaplamaların dinamik darbe dayanımlarının uygulama süresine bağlı olarak değişimi a) $EP_2/PS_{0,4}/NP_{1,5}$ b) $EP_2/PS_{0,6}/NP_{1,5}$ c) $EP_2/PS_{0,8}/NP_{1,5}$ 67
Şekil 6.29. 0,6 gram PDMS içeren EP-PDMS kaplamaların aşındırıcı kütlesine bağlı olarak temas ve kayma açılarındaki değişim..... 68
Şekil 6.30. 2 gram nano partikül içeren EP-PDMS kaplamaların aşındırıcı kütlesine bağlı olarak temas ve kayma açılarındaki değişim..... 69
Şekil 6.31. EP-PDMS kaplamaların dinamik darbe dayanımının uygulama süresine bağlı olarak değişimi a) $EP_2/PDMS_{0,4}/NP_{1,5}$ b) $EP_2/PDMS_{0,6}/NP_{1,5}$ c) $EP_2/PDMS_{0,8}/NP_{1,5}$ 70
Şekil 6.32. Her bir aşınma çevriminin ardından, $EP_2/PDMS_{0,8}/NP_{1,5}/5$ kodlu kaplamanın yüzeyinde su damlasının aldığı form ve ölçülen temas ve kayma açıları 70
Şekil 6.33. $EP_2/PDMS_{0,8}/NP_{1,5}/5$ kodlu kaplamanın aşınma sonucunda yüzeyinde meydana gelen morfolojik değişim a) aşınma öncesi b) aşınma sonrası 71
Şekil 6.34. En yüksek aşınma dayanımına sahip EP-PS ve EP-PDMS kaplamaların aşınma öncesi ve sonrası yüzey görüntüleri a) $EP_2/PS_{0,6}/NP_{1,5}/3$ b) $EP_2/PDMS_{0,8}/NP_{1,5}/5$ 71
Şekil 6.35. PU/SiO_2 kaplamaların aşındırıcı kütlesine bağlı olarak temas açısındaki değişim..... 72
Şekil 6.36. 0,6 gram PS içeren EP-PS kaplamaların aşınma çevrimlerine bağlı olarak temas ve kayma açılarındaki değişim 73
Şekil 6.37. 1,5 gram SiO_2 nano partikül içeren EP-PS kaplamaların aşınma çevrimlerine bağlı olarak temas ve kayma açılarındaki değişim..... 74
Şekil 6.38. EP-PS kaplamaların doğrusal abrazif aşınma dayanımının uygulama süresine bağlı olarak değişimi a) $EP_2/PS_{0,4}/NP_{1,5}$ b) $EP_2/PS_{0,6}/NP_{1,5}$ c) $EP_2/PS_{0,8}/NP_{1,5}$ 75
Şekil 6.39. $EP_2/PS_{0,6}/NP_{1,5}/3$ kodlu kaplamanın doğrusal abrazif aşındırma testi öncesi ve sonrasına ait görüntüler a) Aşınma testi öncesi b) Aşınma testi sonrası..... 75
Şekil 6.40. 0,6 gram PDMS içeren EP-PDMS kaplamaların aşınma çevrimlerine bağlı olarak temas ve kayma açılarındaki değişim..... 76
Şekil 6.41. $EP_2/PDMS_{0,6}/NP_{1,5}/3$ kodlu kaplamanın yüzeyinde aşınma sonucunda meydana gelen morfolojik değişim a) aşınma öncesi b) aşınma sonrası 77
Şekil 6.42. 1,5 gram SiO_2 nano partikül içeren EP-PDMS kaplamaların aşınma çevrimlerine bağlı olarak temas ve kayma açılarındaki değişim..... 77

Şekil 6.43. EP-PDMS kaplamaların doğrusal abrazif aşınma dayanımının uygulama süresine bağlı olarak değişimi a) $EP_2/PDMS_{0,4}/NP_{1,5}$ b) $EP_2/PDMS_{0,6}/NP_{1,5}$ c) $EP_2/PDMS_{0,8}/NP_{1,5}$ 78
Şekil 6.44. $EP_2/PDMS_{0,8}/NP_{1,5}/3$ ve $EP_2/PDMS_{0,8}/NP_{1,5}/5$ kodlu kaplamaların yüzeyinde doğrusal aşınma sonucunda meydana gelen morfolojik değişim a) $EP_2/PDMS_{0,8}/NP_{1,5}/3$ aşınma öncesi b) $EP_2/PDMS_{0,8}/NP_{1,5}/3$ aşınma sonrası c) $EP_2/PDMS_{0,8}/NP_{1,5}/5$ aşınma öncesi d) $EP_2/PDMS_{0,8}/NP_{1,5}/5$ aşınma sonrası 79
Şekil 6.45. PU/30/2/10 ve PU/30/4/10 kodlu kaplamaların aşınma çevrimlerine bağlı olarak temas ve kayma açılarındaki değişim 80
Şekil 6.46. PU/30/4/10 kodlu kaplamanın, aşınma çevrimlerinin ardından yüzeyinde su damlasının aldığı form ve ölçülen temas ve kayma açıları 81

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 3.1. Sprey kaplama yöntemi ile üretilmiş süperhidrofobik kaplamaların kendi kendini temizle yeteneği hakkındaki çalışmalar ve sonuçlar 18
Tablo 4.1. Sprey kaplama yöntemi ile üretilen ve mekanik dayanımı düşen kum testi ile ölçülen süperhidrofobik kaplamalar ve test parametreleri 33
Tablo 4.2. Sprey kaplama yöntemi ile üretilen ve mekanik dayanımı katı partikül erozyonu ile ölçülen süperhidrofobik kaplamalar ve test parametreleri 34
Tablo 4.3. Sprey kaplama yöntemi ile üretilen ve mekanik dayanımlarının doğrusal abrazif aşınma testi ile ölçülen süperhidrofobik kaplamalar ve test parametreleri 36
Tablo 6.1. SiO_2 nano partikül miktarının toplam epoksi ve siloksan miktarına ağırlıkça oranı 48
Tablo 6.2. $EP_2/PS_{0,8}/NP_1/3$, $EP_2/PS_{0,8}/NP_{1,5}/3$ ve $EP_2/PS_{0,8}/NP_2/3$ kodlu numunelerde teması açısı, kayma açısı ve yüzey pürüzlülük ortalaması (R_a) 57
Tablo 6.3. 0,4 gram PDMS içeren EP-PDMS kaplamaların temas açısı, kayma açısı ve yüzey pürüzlülük ortalaması değerleri 62

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

θ	: Temas Açısı
γ_{LG}	: Sıvı-Gaz Arayüzey Gerilimi
γ_{SG}	: Katı-Gaz Arayüzey Gerilimi
γ_{SL}	: Katı-Sıvı Arayüzey Gerilimi
r	: Pürüzlülük Faktörü
f	: Yüzey Alanı
H	: Temas Açısı Histerezisi
θa	: Yayılma Temas Açısı
θr	: Çekilme Temas Açısı
m	: Kütle
g	: Yerçekimi İvmesi
w	: Su Damlasının Genişliği
s	: Saniye
kPa	: Kilopaskal
μm	: Mikrometre
nm	: Nanometre
mm	: Milimetre
cm	: Santimetre
°	: Derece
°C	: Santigrat Derece
g	: Gram
g/eq	: Gram/Eşdeğer Ağırlık
cps	: Santipuaz
psi	: Pound per Square
R_a	: Yüzey Pürüzlülük Ortalaması
kHz	: Kilohertz

Kısaltmalar

TA	: Temas Açısı
KA	: Kayma Açısı
SiO_2 NP	: Silikon Dioksit Nano Partikül
PS	: Polisiloksan
PDMS	: Polidimetilsiloksan
EP	: Epoksi
PU	: Poliüretan
THF	: Tetrahidrofuran

SPREY KAPLAMA YÖNTEMİ İLE ÜRETİLEN SiO_2 TEMELLİ SÜPERHİDROFOBİK KAPLAMALARIN MEKANİK KARARLILIKLARININ İNCELENMESİ

ÖZET

Doğada süperhidrofobik özellik gösteren birçok canlı türü bulunmaktadır ve bu türlerin sahip olduğu hiyerarşik mikro ve nano yapıya sahip düşük enerjili biyolojik yüzeyler süperhidrofobik yüzeylerin geliştirilmesinde esin kaynağı olmuştur. Günümüzde süperhidrofobik yüzeylerin çok sayıda yöntem kullanılarak üretilebiliyor olmasına karşın insan yapımı bu yüzeyler dış ortam koşullarında su iticilik özelliğini uzun süre koruyamamaktadır. Bu çalışmada, epoksi ve poliüretan olmak üzere iki farklı polimer ve hidrofobik fumed SiO_2 nano partikül kullanılarak süperhidrofobik yüzeyler üretilmiştir. Elde edilen yüzeyler temassız üç boyutlu profilometre ve statik su temas ve kayma açıları ölçülerek karakterize edilmiştir. Poliüretan yüzeylerde 150 derecenin üzerinde su temas açılarının elde edilmesine karşın süperhidrofobiklik sağlanamazken epoksi kaplamaların önemli bir bölümü süperhidrofobik özellik göstermektedir. Üretilen yüzeylerin dış ortam koşullarında kullanılabilirliğini incelemek amacıyla iki farklı mekanik dayanım testi kullanılmıştır. Yüzeylerin darbe dayanımı düşen kum aşınma testi, teğetsel aşınma dayanımı ise doğrusal abrazif aşınma testi ile incelenmiştir. Yüzeylerin ıslanabilirliği ve mekanik dayanımı üretim parametrelerine bağlı olarak önemli farklılıklar göstermektedir. Bu parametreler: (i) polimer türüne göre seçilen üretim yöntemi, (ii) epoksinin yüzey enerjisinin modifiye edilmesi amacıyla kullanılan siloksan türü, (iii) siloksan miktarı, (iv) nano partikül miktarı ve (v) uygulama (püskürtme) süresidir. Belirli miktarlarda polidimetilsiloksan ve SiO_2 nano partikül içeren Epoksi/Polidimetilsiloksan/SiO_2 yüzeyler üstün su iticilik ve mekanik dayanım özellikleri sergilemektedir. Elde edilen bir diğer önemli sonuç ise; püskürtme süresinin, yüzeylerin mekanik aşınma davranışında önemli bir rol oynadığıdır. Püskürtme süresi kısa kaplamalar yüksek abrazif aşınma dayanımı özelliği sergilemektedirler. Uzun püskürtme süresi ile üretilen kaplamalar ise dinamik darbeler altında uzun süre su iticilik özelliklerini korumaktadırlar.

Anahtar Kelimeler: Mekanik Kararlılık, Polimer, Silika, Sprey Kaplama, Süperhidrofobik.

INVESTIGATION OF THE MECHANICAL DURABILITY OF SiO_2 BASED SUPERHYDROPHOBIC COATINGS PRODUCED WITH SPRAY COATING METHOD

ABSTRACT

Many species in nature show superhydrophobic properties, and the low-energy biological surfaces of these species with micro-nano hierarchical structures have inspired the development of superhydrophobic surfaces. Today, although superhydrophobic surfaces can be produced using many methods, these human-made surfaces cannot maintain their water repellency feature for a long time under outdoor conditions. In this study, superhydrophobic surfaces were produced using two different polymers, epoxy and polyurethane, and hydrophobic fumed SiO_2 (silica) nanoparticles.The resulting surfaces were characterized by measuring the three-dimensional non-contact profilometer and the static water contact and sliding angle shift.Although water contact angles of more than 150 degrees can be obtained on polyurethane surfaces, superhydrophobicity cannot be achieved, while most epoxy coatings show superhydrophobic properties. Two different mechanical durability tests have been used to examine the usability of the produced surfaces in outdoor conditions The impact resistance of the surfaces was examined by the sand impact durability test and the abrasive wear resistance by the linear abrasion stability test. The wettability and mechanical durability of the surfaces differ significantly depending on the production parameters. These parameters are: (i) the production method selected according to the polymer type, (ii) the siloxane type used to modify the surface energy of the epoxy, (iii) the amount of siloxane, (iv) the number of nanoparticles, and (v) the spraying time. Epoxy / Polydimethylsiloxane / SiO_2 surfaces containing certain amounts of polydimethylsiloxane and SiO_2 nanoparticles exhibit superior water repellent and mechanical durability properties. Another important result obtained is; Spraying time plays an important role in the mechanical wear behavior of surfaces. Coatings with short spraying time exhibit high abrasive wear resistance. Coatings produced with a long spraying time retain their water repellency properties for a long time under dynamic impacts.

Keywords: Mechanical Stability, Polymer, Silica, Spray Coating, Superhydrophobic.

GİRİŞ

Islanabilirlik üzerine yapılan çalışmalarda, katı ve sıvı bir madde etkileşime girdiğinde temas açısının ölçülmesi ıslanabilirliğin derecesini gösteren birincil veri olarak değerlendirilmektedir. Küçük temas açıları (<< 90˚) yüksek ıslanabilirliğe (hidrofilik), büyük temas açıları (>>90˚) ise düşük ıslanabilirliğe (hidrofobik) karşılık gelmektedir [1]. Su ile yaptığı temas açısı 150 dereceden büyük ve su kayma açısı (roll-off angle, sliding angle) 10 dereceden küçük olan yüzeyler süperhidrofobik yüzey olarak adlandırılmaktadır [2].

1997 yılında Barthlott ve Neinhuis tarafından içinde lotus yaprağının da yer aldığı çok sayıda bitki incelenmiş ve bu yaprakların yüzey yapısı ile hidrofobik özellikleri ve kendi kendilerini temizleme yetenekleri arasındaki ilişki ayrıntılı olarak açıklanmıştır. Lotus yaprağının süperhidrofobik özelliği, yüzeyinde bulunan mikro boyutta papiller ve bunların üzerinde yer alan nano boyutlu tüy benzeri pürüzlülükler tarafından sağlanmaktadır. Lotus yaprağı yüzeyinin 160,4 ± 0,7 derece temas açısına sahip olduğu kayıt altına alınmıştır. Lotus yaprağına su iticilik özelliğini kazandıran yüzey yapısındaki pürüzlülükler, aynı zamanda kirletici partiküllerin yaprak yüzeyine tutunmasını zayıflatmakta ve su ile bağ kuran kirletici partiküllerin yaprak yüzeyinden kayan su damlacıkları ile birlikte yüzeyi terk etmesini sağlayarak yüzeye kendi kendini temizleme özelliği kazandırmaktadır. Lotus yaprağının sahip olduğu bu özellik lotus etkisi (lotus-effect) olarak anılmaktadır [3, 4]. Bu çalışmanın ardından hidrofobik yüzeylerin anlaşılmasını ve yapay yollarla elde edilmesini içeren araştırmalar ivme kazanmıştır.

Doğada süperhidrofobik özellik gösteren birçok canlı türü bulunmaktadır ve bu türler süperhidrofobik yüzeylerin geliştirilmesinde esin kaynağı olmuşlardır. Suda Koşanlar (Gerridae) olarak isimlendirilen familyadaki böcekler, su itici özellikteki bacak yapıları sayesinde su yüzeyine tutunarak hareket edebilmektedirler [5, 6]. Morpho Aega kelebeğinin kanat yapısı süperhidrofobik özelliktedir ve sulu ortamlarda kendi kendini kolayca temizleme yeteneğine sahiptir [7]. “Stenocara gracilipes” olarak adlandırılan çöl böceği vaks kaplı hidrofobik ve vaks içermeyen hidrofilik bölgelerden

oluşan sırt dokusu sayesinde ihtiyaç duyduğu suyu sis yüklü rüzgarlardan sağlayabilmektedir. Bu sırt yapısı, sisin içindeki birkaç on mikrometre çapa sahip su damlacıklarının hidrofobik bölgeler üzerinde birikmesini sağlamakta ve belirli bir büyüklüğe ulaşan su kütlesi hidrofilik bölgelere doğru akmakta ve bu bölgeler tarafından emilmektedir [8].

Bu canlı türlerinin sahip olduğu mikro ve nano yapıya sahip düşük enerjili biyolojik yüzeylerden esinlenilerek çok sayıda farklı yöntem ile süperhidrofobik yüzeylerin üretilebiliyor olmasına karşın insan yapımı bu yüzeylerin dış ortam koşullarında su iticilik özelliğini uzun süre koruyamadığı görülmektedir. Dış ortam koşullarına dayanıklı su itici yüzeylerin geliştirilmesi sorunu önümüzdeki yılların araştırma ve tartışma konusu olmaya devam edecektir.

1. SÜPERHİDROFOBİK KAPLAMALAR

Bir yüzeyin kimyasal reaktivitesinin ve moleküllerin adsorbsiyon eğilimlerinin yanında yüzeyin dışsal bir özelliği olarak ele alınan önemli bir özelliği ise yüzey gerilimi ya da serbest yüzey enerjisidir. Sıvıların sahip olduğu yüzey gerilimi, sıvının yüzeyindeki atom ya da moleküllerin sıvının içerisindeki atom ve moleküllere göre daha yüksek enerjiye sahip olmalarının sonucudur. Yüzeydeki atom ya da moleküllerin sahip olduğu bu yüksek enerji, yüzey gerilimi ya da yüzey serbest enerjisi olarak adlandırılmaktadır. Yüzey serbest enerjisi; sabit hacim, sıcaklık ve kimyasal potansiyel altında birim alan yaratmak için gerekli işi ifade eden termodinamik bir niceliktir;

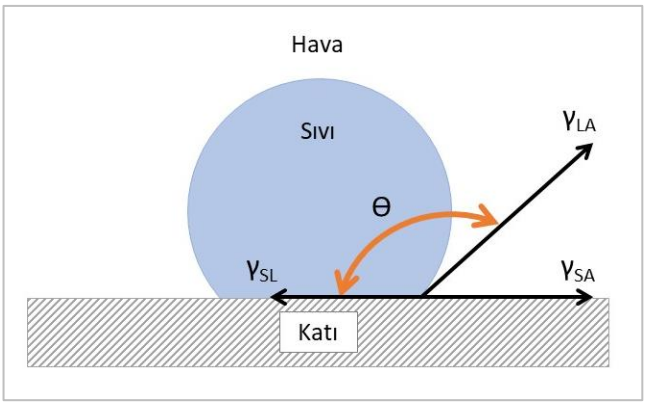
$$\gamma = dW/dA \tag{1.1}$$

Burada; γ, sıvılar için yüzey gerilimi ve katılar için yüzey serbest enerjisini göstermektedir ve birimi mJ/m^2, ergs/cm^2, dyne/cm ya da mN/m'dir.

Bir malzemenin yüzey enerjisinin değeri, malzemenin sınırının içerisinde bulunduğu ortamın ya da bir diğer ifadeyle malzemenin yüzeyinin temas halinde olduğu ortamın doğasına bağlıdır. Örneğin; bir sıvı ya da hava ile etkileşim içinde olan bir katı, her iki durumda farklı yüzey enerjisine sahiptir. Bir katı (S, solid) bir sıvı (L, liquid) ile etkileşime girdiğinde (temas ettiğinde), ara yüzler boyunca oluşan moleküler çekim, birbirinden ayrılmış her iki yüzey için de sistemin enerjisini azaltmaktadır. Bu durum Dupre eşitliği ile açıklanır;

$$WSL = \gamma SA + \gamma LA - \gamma SL \tag{1.2}$$

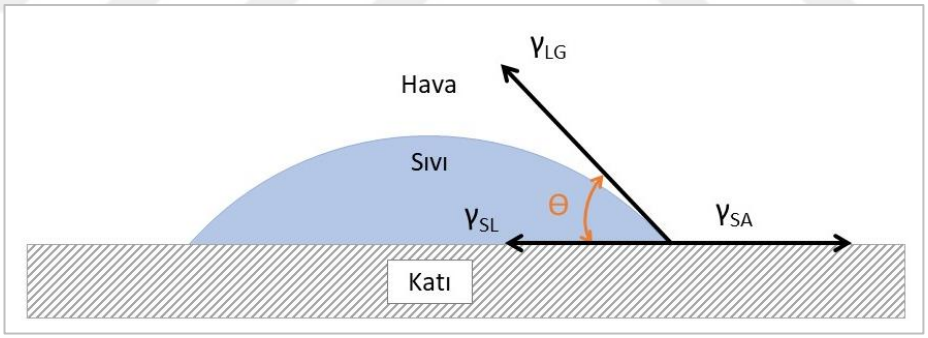
Denklem (1.2)'de W_{SL} iki yüzey arasındaki birim alan için adhezyon işini (work of adhesion) ifade eder ve iki yüzey arasındaki çekimin bir ölçüsüdür. γ_{SA} ve γ_{SL} katı maddenin sırasıyla havaya ve sıvıya karşı yüzey gerilimini, γ_{LA} ise sıvının havaya karşı yüzey gerilimini göstermektedir [9].



Şekil 1.1. Katı bir yüzey üzerindeki sıvı damlasına etkiyen kuvvetler

1.1. Young Eşitliği

Temas açısı ölçümü, katı bir maddenin yüzey özelliklerini ve yüzey enerjisini açıklayabilmek için kullanılan eski ve temel bir yöntemdir [10]. Buna ek olarak, temas açısı ölçümü üç fazlı sistemler (katı-sıvı-gaz) ile yüzey etkileşimini açıklamak için de kullanılan etkin bir metottur. Sıvı-gaz arakesiti ve katı-sıvı arayüzeyi tarafından şekillendirilen açı temas açısı olarak adlandırılmaktadır.



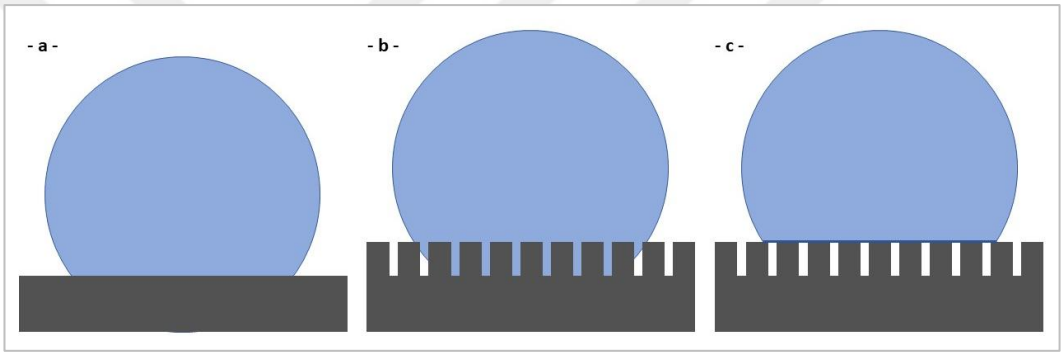
Şekil 1.2. Young Eşitliği

Şekil 1.2'de sıvının yüzey üzerine yayılması sonucu oluşan küçük temas açısı gösterilmektedir. Temas açısının büyüklüğü; ağırlıklı olarak katı, sıvı ve gaz arasında yer alan sınır çizgilerindeki daimi kuvvetlere bağlıdır. Teorik olarak, temas açısı değerinin belirli bir ortamdaki verili bir yüzey için karakteristik bir özellik olması beklenmektedir. Temas açısı ve bu üç arayüzey gerilimi arasındaki ilişki Young Eşitliği olarak bilinmektedir;

$$\cos\theta = (\gamma SA - \gamma SL) / \gamma LA \qquad (1.3)$$

Denklem (1.3)'de θ temas açısını, γ_{LG}, γ_{SG} ve γ_{SL} sırasıyla sıvı-gaz, katı-gaz ve katı-sıvı arayüzey gerilmelerini ifade etmektedir [11]. Young eşitliği pürüzsüz, homojen, izotropik ve deforme olmayan ideal katı yüzeylere uygulanmaktadır [12].

Bir su damlası pürüzlülüğe sahip bir yüzey ile etkileşime girdiğinde iki farklı durum ortaya çıkabilmektedir. Birinci durumda su damlası pürüzlü yüzeyin bütünü ile temas eder ve bu durum arayüzey temas alanını artırır (Wenzel Modeli). İkinci durumda ise su damlası pürüzlülüklerin tepe noktaları ile temas etmektedir (Cassie-Bexter Modeli). Bu ikinci durumda, su damlasının altında kalan alan gaz (hava) ve katıdan meydana gelen homojen olmayan bir yapı oluşturmakta ve su damlasının altında sıvı-katı ve sıvı-gaz arayüzeyleri meydana gelmektedir [13].



Şekil 1.3. Young, Wenzel ve Cassie-Bexter modelleri a) Young Modeli b) Wenzel Modeli c) Cassie-Bexter Modeli

1.2. Wenzel Eşitliği

Young eşitliğinde; pürüzsüz, homojen, izotropik ve deforme olmayan ideal bir katı yüzey kabulüne karşın gerçekte katı yüzeyler mikroskobik pürüzlülüğe sahiptir ve üç faz (katı-sıvı-gaz) arasındaki temas hatları makroskobik olarak gözlemlenen katı yüzeye paralel değildir. Yüzey pürüzlülüğü ile görünür temas açısı arasındaki ilişki, yüzey pürüzlülüğünün bir yüzeyin ıslanabilirlik davranışına süperhidrofobikliğine etkisi teorik olarak ilk kez Wenzel tarafından 1936 yılında ele alınmıştır. Wenzel, homojen bir yüzeyin hidrofobikliğinin yüzey dokusunun (texture) varlığına bağlı olduğunu göstermiş ve malzemenin hidrofobik davranışını etkin yüzey alanındaki artışa bağlamıştır. Bu olguyu, gerçek yüzey alanının geometrik yüzey alanına (projected geometric area) oranı olarak boyutsuz bir "pürüzlülük faktörü" şeklinde ifade etmiştir;

$$\text{r (pürüzlülük faktörü)} = \frac{\text{gerçek yüzey alanı}}{\text{geometrik yüzey alanı}} \quad (1.4)$$

Yüzeye düşen su damlası yüzeydeki pürüzlülükleri tamamen dolduracağından denge durumunda pürüzlülük faktörü dikkate alınmalıdır;

$$\cos \theta W = r * \cos \theta Y \quad (1.5)$$

Denklem (1.5)'de; θ_W görünür su temas açısı (apparent contact angle), θ_Y pürüzsüz bir yüzey için temas açısı (Young temas açısı), r ise pürüzlülük faktörüdür. Pürüzsüz ve düz yüzeyler için r=1'dir ve r=1 durumunda Young eşitliği elde edilmektedir. Yüzey pürüzlülüğünün artması durumunda r>1 olacağından elde edilen temas açısı daha büyük bir değer almaktadır [14, 15].

Wenzel eşitliğine göre pürüzlülük ile yüzeyin hem hifrofilik hem de hidrofobik davranışı artırılabilir:

Yüzey hidrofilik (θ_Y<90) ve aynı zamanda pürüzlülüğe sahip (r>1) ise θ_W<θ_Y elde edilir. Bu, hidrofilik özelliğe sahip bir yüzeyin yüzey pürüzlüğünün artmasının yüzeyi daha hidrofilik hale getireceğini ifade etmektedir.

Yüzey hidrofobik (θ_Y>90) ve aynı zamanda pürüzlülüğe sahip (r>1) ise θ_W>θ_Y elde edilir. Bu, hidrofobik davranış sergileyen bir yüzeyin yüzey pürüzlülüğünün artmasının yüzeyi daha hidrofobik hale getireceğini ifade etmektedir.

1.3. Cassie-Baxter Eşitliği

Wenzel eşitliği, pürüzlü yüzeyin bütün yüzey alanının su ile temas halinde olacağı varsayımına dayanır. Cassie-Baxter modelinde ise su damlası yüzeydeki çıkıntıların üzerinde durmakta ve yüzeydeki çıkıntıların arasında bulunan boşluklara nüfuz etmemektedir. Bu durumda; su damlası çıkıntıların uçları ve çıkıntıların arasında yer alan boşluklarda bulunan gazdan (havadan) oluşan heterojen bir yüzey üzerinde durmaktadır [16].

İki farklı bileşenden oluşan heterojen yüzeyler için temas açısı aşağıdaki eşitlik ile ifade edilmektedir [16];

$$\cos \theta CB = (f1 * \cos \theta 1) + (f2 * \cos \theta 2) \quad (1.6)$$

Denklem (1.6)'da; f_1 ve f_2, heterojen yapıyı meydana getiren iki farklı malzemenin yüzey alanlarını ifade etmekte olup $f_1+f_2=1$'dir. θ_1 ve θ_2, sıvı ile bu farklı iki malzeme arasındaki temas açısını göstermektedir.

Sıvı damlası ile yüzeyin etkileşimi sonucunda yüzeydeki boşlukların hava ile dolu olduğunu göz önünde bulundurularak katı-sıvı kısmı f_{sl} ve tek bir katı malzeme olması nedeniyle temas açısını θ_Y olarak, katı-hava kısmı ise f_{lv} olarak ifade edebiliriz. Yüzeydeki boşlukları dolduran hava nedeniyle katının bu bölümü ıslanmadığından temas açısı 180 derece olur ve denklem aşağıdaki gibi ifade edilebilir [17];

$$\cos\theta CB = (fsl * \cos\theta y) + (flv * \cos 180^{\circ}) = (fsl * \cos\theta y) - flv \quad (1.7a)$$

$$\cos\theta CB = fsl * \cos\theta y - (1 - fsl) \quad (1.7b)$$

$$\cos\theta CB = fsl * (\cos\theta y + 1) - 1 \quad (1.7c)$$

Cassie-Baxter eşitliğine göre yüzeydeki hava keseciklerinin artırılması, katı ile sıvının temas ettiği alanı (f_{sl}) küçülterek temas açısının (θ_{CB}) büyümesine neden olur.

Pürüzlülüğe sahip heterojen yüzeyler için Cassie-Baxter eşitliğini Wenzel eşitliği ile genişlettiğimizde;

$$\cos\theta CBW = r * fsl * \cos\theta y - flv \quad (1.8a)$$

$$\cos\theta CBW = r * fsl * \cos\theta y + fsl - 1 \quad (1.8b)$$

Denklem (1.8b) elde edilir. Eşitlikte f_{sl} ve f_{lv} sırasıyla su damlası altında katı-sıvı ve sıvı-hava fraksiyon alanlarını, r ise yüzeyin su damlası altındaki bölümü için Wenzel pürüzlülük faktörünü göstermektedir [18]. Bu durumda, görünür temas açısı katı-sıvı arayüz fraksiyonu (f_{sl}) ve pürüzlülük faktörüne (r) bağlıdır.

Denklem (1.8b), Wenzel modeline göre ele alınırsa $f_{sl} = 1$ ($f_{sl} + f_{lv} = 1$ olduğundan) olacağından Wenzel eşitliği elde edilir.

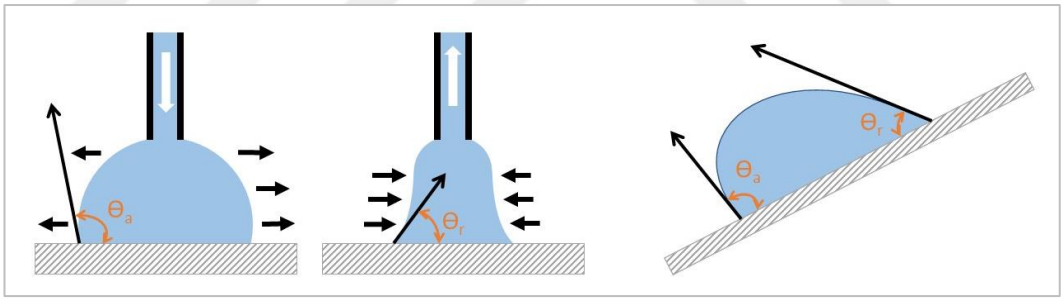
Wenzel pürüzlülük faktörünün (r) büyük bir değer alması f_{sl}'nin sıfıra yaklaşmasına ve dolayısıyla θ_{CBW} görünür temas açısının 180 dereceye yaklaşmasına neden olmaktadır [18].

1.4. Temas Açısı Histerezisi

Katı bir yüzeyin ıslanma davranışını karakterize etmek için statik temas açısının ölçülmesi yeterli olmamaktadır. Eğer katı, sıvı ve gaz fazlarının temas hatları hareketli ise üretilen temas açısı "dinamik" temas açısı olarak adlandırılmaktadır. Özellikle, sıvının genişlemesi ve çekilmesi ile oluşan temas açılarının (yayılma (advancing) temas açısı (θ_a) ve çekilme (receding) temas açısı (θ_r)) ölçülmesi yüzeyin karakterize edilmesi için önemlidir. Bu açılar belirli bir aralık içerisinde yer almaktadır ve yayılma temas açısı maksimum bir değere yaklaşırken çekilme temas açısı minimum bir değere yaklaşmaktadır. Yayılma temas açısı ile çekilme temas açısının farkı temas açısı histerezisi olarak adlandırılır (H) [1];

$$H = \theta a - \theta r \tag{1.9}$$

Benzer şekilde, üzerinde sıvı damlası bulunan bir yüzey belirli bir açıyla eğildiğinde damla yüzeye tutunmaya devam ederken her iki yanında farklı temas açıları (yayılma ve çekilme temas açıları) gözlemlenmektedir [1].



Şekil 1.4. Yayılma ve çekilme açıları

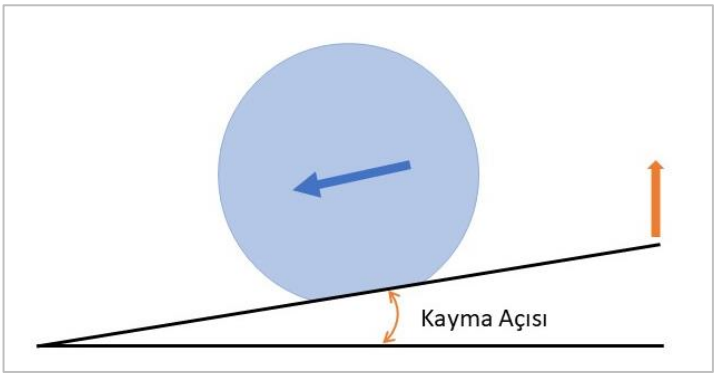
Bir sıvı damlasının katı bir yüzey üzerinde nasıl durduğu ve kaydığı yüzey kimyası ve yüzey pürüzlülüğü tarafından belirlenir. Bir damlanın eğimli süperhidrofobik yüzeylerdeki davranışı farklılık göstermektedir. Sıvı damlası bazı durumlarda yüzey üzerinde kolayca kayarken bazı durumlarda ise büyük eğimlerde dahi yüzeye tutunmaktadır. Damlanın yüzeydeki bu davranışı temas açısı histerezisi tarafından belirlenir. Eğimli bir yüzey üzerinde damlanın her iki tarafındaki birim uzunluk başına kuvvetlerin farkı γ_{LV} ($\cos_L$-$\cos_U$) ile orantılıdır. Burada; γ_{LV} sıvı-buhar yüzey gerilimini, $\cos_L$ ve $\cos_U$ ise sırasıyla damlanın alt ve üst tarafındaki temas açılarını ifade etmektedir. Üst taraftaki açı çekilme açısına, alt taraftaki açı ise yayılma açısına

ulaştığı anda damla yüzey üzerinde hareket etmeye başlamaktadır. Yayılma açısı ve çekilme açısı arasındaki fark temas açısı histerezisine eşittir ve bu değer yüzey üzerindeki damlanın hareketini anlamak için önemli bir veri olarak ele alınmaktadır [19].

Yayılma ve çekilme açılarının ölçümü için en yaygın kullanılan yöntem eğimli tabla (tilting plate) tekniğidir. Bu yöntem, tek bir damlada aynı anda her iki açının da görünmesine olanak sağlar. Damla, yüzey üzerinde belirli bir eğime kadar kaymadan denge durumunda kalmaktadır. Damla yüzey üzerinde kaymaya başladığında damlanın ön tarafında yayılma temas açısı, arka tarafında ise gerileme temas açısı ölçülmektedir. Ağırlık ve arayüz kuvveti arasındaki denge birim uzunluk başına histerezisi vermektedir;

$$H = \frac{\mathrm{m} * \mathrm{g} * \sin\alpha}{\mathrm{w}} = \gamma\,(\cos\theta\mathrm{r} - \cos\theta\mathrm{a}) \qquad (1.10)$$

Denklem (1.10)'da; m damlanın kütlesini, w damlanın genişliğini, α damlanın kayması için gerekli minimum eğim açısını ve γ sıvı/hava yüzey gerilimini göstermektedir. Denklem, damlanın yüzey üzerinde hareket etmeksizin tutunabilmesi için gerekli kuvveti ifade etmektedir. Eğer yüzey pürüzsüz, kusursuz bir şekilde düz ve tamamen homojen ise histerezis olmayacağından yüzey eğilir eğilmez damla kaymaya başlayacaktır. Histerezis damlanın yüzeyde kalmasını sağlamaktadır. Ağırlık kuvveti, histerezise (H) eşit olduğunda damla kaymaya başlamaktadır. Küçük temas açısı histerezisi sağlayan damlalar, yüzeyin çok küçük açılarla eğilmesi sonucunda dahi yüzey üzerinde kolayca kaymaktadır [20].



Şekil 1.5. Kayma açısı

Kayma açısı (sliding, roll-off ya da slip angle) süperhidrofobik yüzeylerin karakterize edilmesindeki diğer önemli parametreden biridir. Kayma açısı, eğimli tabla yöntemi ile ölçülebilmektedir. Üzerinde sıvı damlası bulunan yatay yüzeyin eğimi belirli bir açıya ulaştığında sıvı damlası kaymaya başlamaktadır. Sıvı damlasının yüzey üzerinde kaymaya başladığı andaki minimum açı değeri kayma açısı olarak adlandırılmaktadır. Kayma açısının küçük olması, sıvı ve katı arasındaki yanal adezyonun küçük olduğunu göstermekte ve güçlü sıvı iticilik anlamına gelmektedir [21]. Kayma açısı, Denklem (1.10)'da gösterildiği gibi sıvı-hava yüzey gerilimi, temas açısı histerezisi, sıvı damlacığının hacmi ve yoğunluğu, yer çekimi ivmesi gibi birçok değişkene bağlıdır.

Statik temas açısı, temas açısı histerezisi ve kayma açısının ölçülmesi süperhidrofobik yüzeylerin karakterizasyonunda önemli bir yere sahiptir. Su ile yaptığı temas açısı 150 derecen büyük ve temas açısı histerezisi 10 dereceden küçük yüzeyler süperhidrofobik yüzey olarak adlandırılmaktadır. Literatürde kimyasal kompozisyonu ve yüzey geometrisi kontrol edilerek üretilen, 150 dereceden büyük temas açısına ve 10 dereceden küçük temas açısı histerezisi sahip kaplamaların tartışıldığı çok sayıda çalışma bulunmaktadır.

2. SPREY KAPLAMA YÖNTEMİ

Süperhidrofobik yüzeylerin sahip olduğu düşük yüzey enerjisi ve yüksek yüzey pürüzlülüğü, hem kimyasal bileşim hem de yüzey yapısı kontrol edilerek elde edilmektedir. Nano partikül kullanımı, süperhidrofobik kaplama üretmenin en kolay yollarından bir tanesidir. Nano partiküller, düşük yüzey enerjisine sahip bileşiklerle karıştırılarak süspansiyon formunda katı yüzeylere daldırma, spin kaplama, sprey kaplama vd. yöntemlerle uygulandığında yüzey pürüzlülüğünü artırarak yüzeyin süperhidrofobik özellik kazanmasını sağlamaktadır. Süperhidrofobik kaplamaların sprey kaplama yöntemi ile üretilmesi; farklı kimyasal yapıdaki, büyük ve düz olmayan yüzeylere uygulanabilme, düşük üretim ve uygulama maliyeti, sprey kaplama yönteminin halihazırda kaplama endüstrisinde kullanıyor olması, basit uygulanabilirlik, özel ve yüksek maliyetli ekipman gerektirmemesi, kısa süre içerisinde hazırlanabilme ve uygulanabilme kolaylığı, özel eğitimli personel gerektirmemesi, yarı saydam kaplamaların üretilmesine olanak vermesi ve son kullanıcı açısından kullanıcı dostu olması vb. avantajları nedeniyle çok sayıda araştırmanın konusu haline gelmiştir [22, 23].

Sprey kaplama yönteminde süperhidrofobik kaplama üretmek amacıyla inorganik partikül ve polimer karışımından oluşan kompozit dispersiyon hava tabancası aracılığıyla yüzeye uygulanır. Üretilen süperhidrofobik kaplamanın yüzey enerjisi ve pürüzlülüğü; nano partikül tipi, nano partikül boyutu, dispersiyon içerisindeki nano partikül konsantrasyonu, hava tabancası nozulu ile uygulama yapılan yüzey arasındaki mesafe, hava tabancasının nozul çapı, kompresör basıncı, uygulama süresi, nano partikül ve polimerin yüzey enerjisini azaltmak amacıyla kullanılan kimyasal bileşiklerin özellikleri ve konsantrasyonu, uygulama sayısı vb. çok sayıda parametre ile kontrol edilmektedir [24].

2.1. Nano Partikül Türü, Boyutu ve Konsantrasyonu

SiO_2'nin en yaygın kullanılan nano partikül olmasının yanı sıra literatürde TiO_2, Al_2O_3, CuO, demir oksitler (FeO, Fe_2O_3, Fe_3O_4), bakır, gümüş, altın, karbon, $CaCO_3$, ZnO ve WO_3 nano partiküller kullanılarak sprey kaplama yöntemi ile üretilen

süperhidrofobik kaplamaların özelliklerinin tartışıldığı çok sayıda çalışma bulunmaktadır.

Düşük yüzey enerjisine sahip perfluorooctyltriethoxysilane ile kaplanmış TiO_2 nano partikül ve etanol ile hazırlanan süspansiyon cam ve çelik yüzeylere hava tabancası kullanılarak uygulanmış, yüzey pürüzlülüğüne ve düşük yüzey enerjisine sahip, aynı zamanda mekanik kararlılığı yüksek süperhidrofobik kaplama üretilmiştir [25]. Hu ve arkadaşları, süperhidrofobik özellik sağlamak amacıyla, 0° temas açısına sahip hidrofilik TiO_2 nano partikülleri hidrotermal reaksiyon ve triethoxyoctylsilane ile modifiye ederek sprey kaplama yöntemiyle cam yüzeye uygulamışlardır. Yüzey enerjisini azaltmak amacıyla TiO_2 nano partiküllerin modifiye edilmesinin sonucunda yaklaşık 151° su temas açısı ve yaklaşık 3° kayma açısı ölçülmüştür. Ayrıca nano partiküllerin birbirine bağlanması ve kompozit kaplamanın yüzeye yapışmasını geliştirmek amacıyla bağlayıcı olarak kullanılan küçük bir miktar polisiloksan reçine ile birlikte yüzeye fırça yardımıyla uygulanması sonucunda kaplamanın aşınma dayanımının önemli ölçüde arttığı saptanmıştır [26]. Liu ve arkadaşları florlanmış polimetilhidrosiloksan (PMHS), hidrotermal reaksiyon işlemi ile modifiye edilmiş TiO_2 nano partikül ve bütil asetat kullanarak elde ettikleri homojen süspansiyonu hava tabancası yardımıyla çelik yüzeye uygulayarak süperhidrofobik kaplama üretmişlerdir. Florlanmış PHMS yüzey enerjisini azaltarak kaplamaya hidrofobik özellik kazandırırken, TiO_2 nano partiküller yüzey pürüzlülüğü sağlamaktadır. Kaplama için 161° su temas açısı ve 5° kayma açısı ölçülmüştür ve iyi korozyon direncine sahip olduğu kayıt altına alınmıştır [27]. Benzer bir çalışmada TiO_2 nano partiküller ve elastomer bazlı polidimetilsiloksan (PDMS) dispersiyonu 0,5 mm çapa sahip nozul kullanılarak 20 cm mesafeden 18 psi basınç ile cam yüzeye uygulanmış ve dispersiyondaki TiO_2 nano partikül konsantrasyonunun kaplamanın UV ve güneş ışığına karşı uzun süreli kararlılığı, korozyon, yüksek sıcaklık ve su darbe (water impact) direnci incelenmiştir [28]. Aruna ve arkadaşları nano partikül kullanılarak üretilen süperhidrofobik kaplamaların kararlılığı ile partikül boyutu arasındaki ilişkiyi tartışmışlardır. Yüzey enerjisini azaltarak hidrofobik özellik kazandırmak amacıyla stearik asit ile modifiye edilen ve hidrofobik özellik kazandırılan farklı boyutlardaki hidrofilik Al_2O_3 nano partiküller etanol aracılığıyla ve hava tabancası kullanılarak cam ve alüminyum yüzeylere 20 ± 5 psi basınç ile uygulanarak süperhidrofobik kaplama

elde edilmiştir. Al_2O_3 nano partiküllerin yüzey enerjisini azaltmak amacıyla kullanılan stearik asit miktarının ve nano partikül boyutunun su temas açısı ve kayma açısı üzerinde etkili olduğu rapor edilmiştir [29]. ZnO nano partiküller kolay ulaşılabilirlik, kararlılık ve mekanik dayanımları nedeniyle süperhidrofobik kaplama üretiminde ilgi çekmektedir. ZnO nano partiküller içerdikleri hidroksil grupları nedeniyle hidrofilik yapıdadır ve düşük yüzey enerjisine sahip silan bağlayıcı ajanlar, yağ asiti ve alkanoik asitler ile kimyasal modifikasyona tabi tutularak yüzey enerjilerinin azalması sağlanmakta ve hidrofobik özellik kazanmaktadır. Liu ve arkadaşları, stearik asit ile modifiye ettikleri ZnO nano partikülleri, florin ile işlenmiş silikon (polisiloksan) dispersiyona eklenerek 0,75 mm çapa sahip nozul ile çelik yüzeye uygulanarak süperhidrofobik kaplama üretilmiş ve üretilen kaplamaların korozyon direnci incelenmiştir. Ağırlıkça %65 oranında modifiye edilmiş ZnO nano partikül içeren kaplamalarda 166° su temas açısı ölçülmüştür. Ağırlıkça %3,5 sodyum klorür (NaCl) içeren sulu asidik çözeltide 6 gün süreyle bekletin kaplamalarda su temas açısının 166 dereceden 158 dereceye düştüğü, kayma açısının 4 dereceden 7 dereceye yükseldiği ve kaplamaların asidik ortamlara karşı çelik yüzeylerde iyi korozyon direnci gösterdiği saptanmıştır [30]. Bir diğer çalışmada, stearik asit ve farklı miktarlardaki ZnO nano partiküller ile elde ettikleri homojen dispersiyonu polivinilidin florid (PVDF) solüsyonuna ekleyerek farklı ZnO/PVDF oranlarına sahip solüsyonları sprey kaplama yöntemi ile alüminyum yüzeylere uygulamış ve PVDF/ZnO/stearik asit oranlarının ve sprey mesafesinin kaplamanın süperhidrofobik özelliği üzerindeki etkisini tartışmışlardır. PVDF matris içerisinde dağılmış halde bulunan ZnO nano partiküllerin sahip olduğu farklı morfolojilerin (nano kuleler, deforme olmuş küresel partiküller, uzamış nano boyutlu rodlar ve keskin köşeli bloklar) tamamının süperhidrofobikliğin sağlanmasında önemli rol oynadığı ve ZnO nano partikül konsantrasyonundaki artışın su temas açısının artmasına, temas açısı histerezisinin ve kayma açısının azalmasına neden olduğu saptanmıştır. ZnO konsantrasyonu yüksek kaplamalarda su temas açısı, temas açısı histerezisi ve kayma açısı sırasıyla 159,3 ve 2 derece ölçülmüştür [31]. Düşük maliyetli ve yaygın kullanım alanına sahip olması nedeniyle kalsiyum karbonat ($CaCO_3$) nano partiküller de sprey kaplama yöntemi ile süperhidrofobik yüzey üretiminde kullanılmaktadır. Jafari ve Farzaneh, $CaCO_3$ nano partikül/polimer lateks süspansiyonunu stearik asit solüsyonu ile karıştırarak sprey kaplama yöntemi ile alüminyum yüzeylere uygulamış ve $CaCO_3$/polimer latex oranı, stearik asit oranı ve

uygulama mesafesinin kaplamanın su iticilik özelliği üzerindeki etkisini tartışmışlardır. $CaCO_3$/polimer lateks süspansiyonunun içerdiği $CaCO_3$ nano partikül oranındaki artış ve stearik asit miktarındaki artış, kaplamanın hidrofobik özelliğinde artışa neden olurken hava tabancası ile yüzey arasındaki mesafenin artması kaplamanın hidrofobik özelliğini azaltmaktadır. %20 $CaCO_3$/polimer lateks oranına ağırlıkça %2 oranında stearik asit eklenerek 25 cm mesafeden yüzeye uygulanan kaplamalarda en büyük değer olan yaklaşık 158° temas açısı ölçülmüştür [32]. Benzer bir çalışmada ise kalsiyum hidroksit ($Ca(OH)_2$), amonyum bikarbonat (NH_4HCO_3) ve yüzey modifikasyonun kimyasal yolla sağlanması için kullanılan çeşitli yağ asitlerinin (stearik asit, oleik asit, linoleik asit, linolenik asit, epokside oleik asit) reaksiyonu ile üretilen $CaCO_3$ nano partiküllerin epoksi ile belirli konsantrasyonlarda karıştırılması ile elde edilen süspansiyon cam ve karbon çelik yüzeylere sprey kaplama yöntemi ile uygulanarak 100 µm kalınlığında film oluşturulmuş ve epoksinin oda sıcaklığında kürlenmesi sağlanarak hidrofobik kaplama üretilmiştir. Yağ asiti çeşiti, $CaCO_3$ nano partiküllerin yüzey morfolojisini etkilemekte ve epoksized oleik asit, yüzey pürüzlülüğünü sağlayan nano partikül kümeleri üzerinde rodlar üretmekte ve hidrofobikliğin artmasına neden olmaktadır. Ağırlıkça %5 $CaCO_3$/epokside oleik asit ile modifiye edilen epoksi reçine kaplamada maksimum su temas açısı ve minimum kayma açısı değerleri sırasıyla 160,5° ve 1,3° olarak ölçülmüştür [33].

Manoudis ve Karapanagiotis; boyutları 7-100 nm arasında değişiklik gösteren SiO_2, SnO_2, Al_2O_3 ve ZnO nano partiküller ve polimetil metakrilat (PMMA), polistiren ve poli (alkil siloksan) polimerler kullanarak silikon yüzeyler üzerinde sprey kaplama yöntemi ile ürettikleri süperhidrofobik kaplamaların ıslanabilirliğini nano partikül tipi, nano partikül boyutu ve polimer tipi bağlamında tartışmıştır. Çalışmada kullanılan farklı partikül tipleri ve poli (alkil siloksan) ile üretilen dispersiyonun silikon yüzeye hava tabancası ile uygulanmasıyla üretilen bütün kaplamalarda, partikül konsantrasyonundaki artışla birlikte temas açısı histerezisi önce artış göstermekte ardından maksimum bir değere ulaştıktan sonra azalmaktadır. Her bir partikül tipi için farklı olmak üzere belirli bir partikül konsantrasyonunda temas açısı histerezisi 5 derecenin altında bir değer almakta ve artık partikül konsantrasyonundaki artıştan etkilenmemektedir. Temas açısı histerezisi aynı zamanda partikül boyutunun bir fonksiyonudur. Düşük partikül konsantrasyonlarında, küçük boyutlu partiküller için

histerezis küçüktür ve partikül boyutundaki artışla birlikte histerezis de büyümektedir. Büyük boyutlu partiküller ile üretilen kaplamalarda partikül konsantrasyonundaki artışla birlikte histerezis küçülmektedir. Yüksek partikül konsantrasyonlarında histerezis küçük bir değer alarak sabit kalmakta ve partikül boyutundan bağımsız hale gelmektedir. Nano partiküllerin bir araya gelmesi sonucunda şekillenen mikro boyutlu kümeler mikrometre boyutunda pürüzlülük sağlamakta ve bu kümelerin nano partiküllerden oluşuyor olması ise nano boyutlu pürüzlülüğü indükleyerek iki boyutlu hiyerarşik yapıyı (two-length-scale hierarchical structure) şekillendirmektedir. Mikro boyutlu kümelerin bütün partikül konsantrasyonlarında gözlemlenmiş olmasına karşın partikül konsantrasyondaki artışla birlikte birbirinden ayrı konumlanmış kümeler bütün yüzeyi kaplayarak süreklilik oluşturan bir yüzey pürüzlülüğü sağlamakta ve su damlacıklarının yüzey ile adezyonunun azalmasına neden olmaktadır. Öte taraftan, su temas açısı 72° ve 104° arasında değişiklik gösteren saf ve pürüzsüz polimerlerin SiO_2 nano partikül ile modifiye edilmesiyle hazırlanan ve sprey kaplama yöntemiyle üretilen kaplamaların tamamının 150 dereceden büyük su temas açısı ve 3-5° gibi küçük temas açısı histerezisi ölçülmüştür. Çalışmada kullanılan bütün polimerlerde, süperhidrofobik ve su iticilik özelliklerinin polimerlerin içine gömülen nano partiküller tarafından sağlandığı kayıt altına alınmıştır [34].

Basu ve Paranthaman matris kullanarak cam, metal yüzey, epoksi ile boyanmış yüzey ve epoksi kaplanmış alüminyum levha üzerinde hidrofobik fumed silika (HMFS) ve polivinilidin florür (PVDF) kullanarak sprey kaplama yöntemiyle süperhidrofobik kaplama elde etmişlerdir. Çalışmada silika konsantrasyonunun, HMFS-PVDF kaplamanın su iticiliği üzerindeki etkisi tartışılmıştır. %50 ve daha büyük silika konsantrasyonuna sahip kaplamalarda 150 dereceden büyük su temas açısı ve 3 dereceden küçük kayma açısı saptanmıştır. %67 ve üzerinde silika oranlarında ise 168° su temas açısı ve sıfır dereceye yaklaşan kayma açısı kayıt altına alınmıştır [35].

Karmouch ve Ross silika nano partikül ve epoksi kullanarak basit, düşük maliyetli ve dış ortam koşullarında kullanılmaya uygun süperhidrofobik kaplama üretmiş ve rüzgar türbini pallerini sprey kaplama yöntemi ile kaplamayı başarmışlardır. Çalışmada nano silika konsantrasyonundaki değişimin kaplamanın davranışı üzerindeki etkisi ve optimum nano silika konsantrasyonu tartışılmıştır. Kaplanmış yüzeydeki nano silika konsantrasyonunun %2,5'e kadar artması temas açısının aldığı değerin büyümesine ve

temas açısı histerezisinin küçülerek sıfıra yakın bir değer almasına neden olmaktadır. %2,5 ve daha yüksek nano silika konsantrasyonlarında gerileyen temas açısı küçülürken ilerleyen temas açısı sabit kalmaktadır. Nano silika konsantrasyonu %5'e yaklaştığında ise ilerleyen temas açısı aniden küçülmektedir. Nano silika konsantrasyonu %2,5 değerinin altında olduğunda mikro çukurlar tamamen nano partikül ile dolmadığından mikro boyutlu yüzey pürüzlülüğü ve dolayısıyla optimum temas açısı elde edilememektedir. Ağırlıkça %3 oranında nano silika konsantrasyonuna sahip kaplamalarda 152 derece temas açısı, 2 dereceden daha küçük temas histerezisi ve yaklaşık 0,5 derece kayma açısı ölçülmüştür [36].

2.2. Farklı Özellikteki Yüzeylerin Etkisi

Karapanagiotis ve arkadaşları, değişen SiO_2 nano partikül konsantrasyonuna sahip polimetil metakrilat (PMMA)-SiO_2 ve poli(alkil siloksan)-SiO_2 dispersiyonlarını sprey kaplama yöntemi ile cam, silikon, beton, alüminyum, ipek, ağaç ve mermer olmak üzere farklı özellikteki malzemelerden oluşan yüzeylere uygulayarak ürettikleri kaplamaların hidrofobik karakteri ile uygulanan yüzeyler arasındaki ilişkiyi incelemişledir. Farklı özellikteki yüzeylere uygulanan PMMA-SiO_2 ve siloksan-SiO_2 kaplamalarda sırasıyla 151-154° ve 160-164° olarak ölçülen su temas açılarının yaklaşık olarak yüzey malzemesinden bağımsız olduğu not edilmiştir. PMMA-SiO_2 ve siloksan-SiO_2 kaplamalar için sırasıyla 3-7° ve 4-7° aralığında temas açısı histerezisi değerleri ölçülmüştür [37].

2.3. Uygulama Süresi

Söz, ağırlıkça 1/10 oranında termoplastik silikon-üre (TPSC)-hidrofobik silika içeren izopropil alkol dispersiyonunu cam yüzeylere sprey kaplama yöntemi ile uygulayarak uygulama süresinin kaplamanın yüzey morfolojisi üzerindeki etkisini incelemiştir. Kısa uygulama süreleri süperhidrofobiklik için istenen homojen kaplamanın elde edilmesi için yeterli olmazken uzun uygulama sürelerinde ise silika partiküllerinin oluşturduğu, küresel forma sahip kümelenmelerin yapısı bozularak süperhidrofobiklik ortadan kalkmaktadır. Çalışmada incelenen 2 ve 3 saniyelik optimum uygulama sürelerinde silika partiküllerinden oluşan kümelenmelerin yoğunluğu artmakta, homojen bir yüzey yapısı ortaya çıkmakta ve artan yüzey pürüzlülüğü kaplamaya süperhidrofobik özellik kazandırmaktadır [38].

2.4. Solvent türü

Ogiharo ve arkadaşları, hidrofobik SiO_2 nano partikül içeren alkol süspansiyonlarını sprey kaplama yöntemi ile kağıt yüzeye uygulayarak partikül boyutu ve solvent türünün kaplamanın hidrofobik özelliği üzerindeki etkisini tartışmışlardır. Eşit miktarda SiO_2 nano partikül içeren etanol, 1-Propanol ve 1-Bütanol kullanılarak elde edilen süspansiyonlarda nano partikül kümelenmelerinin ortalama boyutu farklılık göstermektedir. Ethanol-SiO_2 süspansiyonunda, nano partiküller diğer süspansiyonlara nazaran daha büyük kümelenmeler meydana getirmekte ve bu durum kaplamanın hidrofobikliğini doğrudan etkilemektedir. Sprey kaplama yöntemi ile yüzeylere uygulanan süspansiyonların içerdiği alkolün, uygulamanın ardından buharlaşıyor olması nedeniyle alkolün hidrofobikliği kaplamanın hidrofobikliğini doğrudan etkilememektedir. Daha önce de ifade edildiği gibi; kaplamanın hidrofobikliği yüzey enerjisine ve yüzey pürüzlülüğüne bağlıdır. Alkolde bulunan hidrokarbon zincirlerinin uzunluğu arttıkça kaplamanın hidrofobik özelliğinin azalması nedeniyle; süspansiyonlarda kullanılan alkolün tipine bağlı olarak temas açısı ve kayma açısı farklılık göstermektedir. SiO_2 nano partiküller etanol içerisinde daha büyük kümelenmeler meydana getirerek yüzey morfolojisini değiştirmekte, nano ve mikro boyutlu pürüzlülükler üreterek yüzey pürüzlülüğünün artmasına neden olmaktadır [39].

3. POTANSİYEL UYGULAMA ALANLARI

Süperhidrofobik kaplamalar sahip oldukları kendi kendini temizleme, korozyon önleme, buzlanmayı önleme, su-yağ ayırma, sürükleme azaltma vb. özellikler nedeniyle geniş bir potansiyel kullanım alanına sahiptir.

3.1. Kendi Kendini Temizleme

Büyük temas açısı ile birlikte yüzey pürüzlüğünün ve yüzey heterojenliğinin neden olduğu çok küçük su temas açısı histerezisine sahip süperhidrofobik yüzeyler üzerindeki su damlalarının kirletici maddeleri alarak yüzeyden akması "Lotus etkisi" olarak bilinen kendi kendini temizleme özelliğini sağlamaktadır. Temas açısı histerezisi ya da kayma açısı 10 dereceden küçük olan yüzeyler genellikle kendi kendini temizleyen yüzeyler olarak anılmaktadır [40]. Kendi kendini temizleyen süperhidrofobik yüzeyler; taşıt camı ve kaportası, kapı ve pencere camı, gökdelenler, güneş paneli, kumaş, spor ayakkabı, metal, kağıt, sünger ve ahşap gibi günlük hayatımızdaki yapı ve maddelere uygulanabilmektedir [41]. Literatürde SiO_2 nano partikül ve çeşitli polimer matrisler kullanılarak farklı özellikteki yüzeyler üzerinde sprey kaplama yöntemi ile hazırlanan ve kendi kendini temizleme yeteneğine sahip çok sayıda süperhidrofobik kaplama yer almaktadır. Bu çalışmaların önemli bir bölümü Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Sprey kaplama yöntemi ile üretilmiş süperhidrofobik kaplamaların kendi kendini temizle yeteneği hakkındaki çalışmalar ve sonuçlar

Bağlayıcı/nano partikül Partikül çapı	Yüzey	Temas Açısı (TA), Kayma Açısı (KA), Temas Açısı Histerezisi (TAH)	Kirletici	Eğim	Özellikler	Ref.
Organopolisilazan (OPSZ)/florlanmış SiO_2 NP 18 nm	Cam	TA = 158,3° KA = 3°	Hidrofilik metilen mavisi ve hidrofobik grafit nano partikül	~15°	- Mekanik dayanım - Asit ve alkali solüsyonlara karşı dirençli	[42]

Tablo 3.1. (Devam) Sprey kaplama yöntemi ile üretilmiş süperhidrofobik kaplamaların kendi kendini temizle yeteneği hakkındaki çalışmalar ve sonuçlar

Bağlayıcı/nano partikül Partikül çapı	Yüzey	Temas Açısı (TA), Kayma Açısı (KA), Temas Açısı Histerezisi (TAH)	Kirletici	Eğim	Özellikler	Ref.
Hidroksil akrilik reçine/ trietoksisilan ile modifiye edilmiş SiO_2 NP 27 nm	Cam, çelik, kağıt, kumaş, ağaç	TA = 165° KA <10°	Hidrofobik grafit partikül (50 µm) ve hidrofilik silisyum karbür partikül (10 µm)	-	- Düşük maliyet - Zararlı olmayan kimyasallar - Farklı yüzeylere kolayca uygulanabilirlik (cam, çelik, ağaç, kağıt ve kumaş) - Aşınma dayanımı - Korozyon direnci	[43]
Su bazlı poliüretan/ hekzadesil polisiloksan ile modifiye edilmiş SiO_2 NP 10-20 nm	Cam, bakır plaka, Mg-Al alaşımı, silikon plaka, ağaç plaka, polyester kumaş, poliüretan sünger	TA = 159,6°-164,7° KA = 7,5°-1,5°	Kum partikülleri	-	- Flor içermemesi - Yüksek mekanik ve termal kararlılık	[44]
Silikon reçine/hidrofobik SiO_2 NP 10-20 nm	Çelik, ağaç, kağıt, kumaş	TA = 160° KA <3° TAH = 7±1°	Toz	6°	- Transparan - Çevre dostu (flor içermeme) - Düşük maliyet - Yüksek dayanım	[45]
Metilfenil silikon reçine/hidrofobik SiO_2 NP 10 nm	Sentetik deri	TA = 157° KA ≈ 3°	Silisyum karbür (SiC)	10°	- Yüksek sıcaklıkta (70 °C) yüksek mekanik dayanım - Aşınma dayanımı	[46]
Epoksi reçine ve polibenzoksazin/ SiO_2 NP 20 nm	Çelik	TA = 165,2°	Grafit tozu	15°	- Yüksek mekanik dayanım - Yüksek korozyon direnci - Isıl kararlılık (300 ℃'de 1 saat)	[47]
Poliüretan/fumed SiO_2 NP 25 nm	Cam	TA = 158,2° KA <4°	Karbon tozu	-	- Üretim kolaylığı - Çevre dostu (flor içermemesi) - Aşınma dayanımı - Geniş çaplı endüstriyel uygulama alanı potansiyeli	[48]
Silan-siloksan/SiO_2 NP 7 nm	Kağıt	TA = 160° KA <3°	Pigment partikülleri	-	Geniş ph aralığında kararlılık	[23]
Epoksi reçine (EP) ve polidimetilsiloksan (PDMS)/oktadesiltri klorosilan ile modifiye edilmiş SiO_2 NP 20-30 nm	Magnezyum alaşımı, cam, bakır köpük, filtre kağıdı, sünger	TA = 159,5° KA = 3,8°	Kum	-	- Hava ve yağ ortamında kendi kendini temizleme yeteneği - Zorlu ortamlara karşı dirençli - Yüksek mekanik dayanım	[49]
Poliüretan ve epoksi reçine/hidrofobik SiO_2 NP	Cam, kağıt, pamuk, kumaş, kağıt, sünger	TA = 153.5 ± 1,5° KA = 2.35 ± 0,5°	Toz	-	- Yağ ile kirlendikten sonra dahi kendi kendini temizleme yeteneği - UV ve güçlü asit ve bazlara karşı direnç - Mekanik dayanım	[50]

Tablo 3.1. (Devam) Sprey kaplama yöntemi ile üretilmiş süperhidrofobik kaplamaların kendi kendini temizle yeteneği hakkındaki çalışmalar ve sonuçlar

Bağlayıcı/nano partikül Partikül çapı	Yüzey	Temas Açısı (TA), Kayma Açısı (KA), Temas Açısı Histerezisi (TAH)	Kirletici	Eğim	Özellikler	Ref.
Dimetilformamit ile modifiye edilmiş polivinilidin florür (PVDF)/ Perfluorodecyltrieth oxysilane (FAS-17) ile modifiye edilmiş SiO_2 NP 10-20 nm	Cam	TA ≈ 159,16 KA <1°	Yapay solüsyon (ağırlıkça %85 nano kil, %10 silika, %1 karbon karası, %2 yağ ve %2 tuz)	-	Erozif koşullar altında mekanik dayanım ve kararlılık	[51]
Trimethoxypropylsil ane (PTMS)/fumed SiO_2 NP 7 nm	Cam	TA = 158,5° KA = 3,9°	Karbon tozu	-	- Transparan - Donma ya da yüksek sıcaklık durumuna ve nemli ortamlara karşı kararlı - Düşük maliyet - Flor içermemesi - Büyük yüzeylere uygulanabilme - Keskin cisim çiziklerine karşı kararlı - UV ışınlara ve su darbesine karşı sınırlı dayanım	[52]
Methyltrimethoxysil ane (MTMS) ve (3-Glycidyloxypropyl) trimethoxysilane (GLYMO)/Perfluoro octyl-trichlorosilane (PFOTS) ile modifiye edilmiş SiO_2 NP 10-20 nm	Cam	TA = 170° KA = 1° TAH = 6°	Kum partikülleri	10°	- Transparan - Mekanik dayanım - UV direnci - Termal kararlılık (300 °C)	[53]
Kullanılmamış/Tride cafluoro-1,1,2,2-tetrahydrooctyl-trichlorosilane (FDTS) ile modifiye edilmiş SiO_2 NP 12 nm	Cam ve kağıt	TA, sıfır dereceye yakın kayma açısı nedeniyle ölçülememiştir. KA ≈ 0°	Grafit tozu	-	- Su ve çok sayıda organik sıvı itici - Düşük maliyet - Kolay uygulanabilir - Buzlanmayı önleme	[54]
Kullanılmamış/hidro fobik fumed SiO_2 NP	Motosiklet, cam, metal, oyuncak tekne (bot), güneş paneli, ağaç, pamuk kumaş, pencere camı, kağıt, plastik, ayakkabı, mermer, melamin sünger	TA ≈ 160° KA = <6°	Karbon karası partikülleri ve toprak (motosiklet) çamurlu su (duvar) renkli su ve toprak partikülleri (pamuk gömlek, kumaş) renkli su (kağıt) toz partikülleri (güneş paneli)	-	Farklı şekil, boyut ve tipteki yüzeylere uygulanabilme	[55]

Tablo 3.1. (Devam) Sprey kaplama yöntemi ile üretilmiş süperhidrofobik kaplamaların kendi kendini temizle yeteneği hakkındaki çalışmalar ve sonuçlar

Bağlayıcı/nano partikül Partikül çapı	Yüzey	Temas Açısı (TA), Kayma Açısı (KA), Temas Açısı Histerezisi (TAH)	Kirletici	Eğim	Özellikler	Ref.
Siloksan ile modifiye edilmiş su bazlı akrilik kopolimer/SiO_2 NP	Çelik, bakır, alüminyum, cam, PMMA, paslanmaz çelik meş, fiber, kağıt, ağaç	TA = 157,7° KA ≈ 3°	Hidrofobik grafit partikül (50 μm) ve hidrofilik silisyum karbür partikül (10 μm)	-	- Su ve yağ ortamında kendi kendini temizleme yeteneği - Düşük maliyet - Flor içermemesi - Kolay erişilebilir malzemeler - Farklı yüzeylere uygulanabilme - Mekanik dayanım - Yüksek sıcaklık direnci	[56]
Metilfenil silikon reçine/hidrofobik SiO_2 NP 10 nm	Cam, polipropilen (PP), polidimetilsiloksan (PDMS), polietilen tereftalat (PET), naylon 6/6, poliüretan (PU), polimetil metakrilat (PMMA), polietilen (PE), polikarbonat (PC), paslanmaz çelik meş	TA ≈ 164 ± 2 KA ≤ 1	Silisyum karbür (SiC)	-	- Yüksek su ve yağ iticilik - Aşınma dayanımı - Transparan - Sıcaklık direnci (80 °C) - Farklı yüzeylere uygulanabilme	[57]
Poly(perfluoropropylene oxide) glycol (PFPG)/SiO_2 partikül	Pamuk kumaş	Su TA = 155° Metilen iyodür TA = 151° Soya yağı TA = 139° Hekzadekan TA = 107°	Su, kırmızı şarap, soya yağı, kola, süt ve kahve	-	- Mekanik ve kimyasal kararlılık - Çevre dostu - Çok sayıda sıvı ile yüksek temas açısı (su, kırmızı şarap, soya yağı, süt ve kahve) - Aşınma dayanımı	[58]
Poliüretan/hexadecyltrimethoxysilane (HDTM) ve tetraethoxysilane (TEOS) ile modifiye edilmiş SiO_2 NP 15-20 nm	Cam, polyester kumaş, teflon (PTFE) levha, ağaç levha, paslanmaz çelik levha, alüminyum levha, poliüretan sünger	TA >157° KA <8°	Kum partikülleri	-	- Statik ve dinamik buzlanmayı önleme performansı - Korozif sıvılara ve UV ışınlara karşı kimyasal kararlılık - Düşük maliyet - Farklı özellikteki yüzeylere uygulanabilme - Çevre dostu - Mekanik dayanım	[59]

3.2. Korozyonu Önleme

Cassie-Baxter modelinde incelendiği üzere pürüzlülüğe sahip yüzeylerde, sıvı damlası yüzeydeki çıkıntıların üzerinde durmakta ve yüzeydeki çıkıntıların arasında bulunan boşluklara hapsedilen hava nedeniyle bu boşluklara nüfuz etmemektedir. Pürüzlü yüzeydeki boşluklara hapsolan havanın meydana getirdiği bu hava tabakası, korozif

sıvıların yüzeye sızmasını engelleyen bir kalkan işlevi görerek sıvı ile yüzeyin temas etmesini engellemektedir. Ek olarak, modifiye edilmiş yüzeylerde kapiler etki nedeniyle, sıvı yerçekimine kolayca karşı koyarak gözeneklerden dışarı doğru hareket etmektedir. Bu nedenlerle süperhidrofobik kaplamalar yüksek agresifliğe sahip ortamlarda korozyon direnci göstermektedirler.

Wu ve arkadaşları; mikrometre ve nanometre boyutlarında modifiye edilmiş SiO_2 nano partikül kullanarak hazırladıkları karışımı AZ31 B magnezyum alaşımı yüzeylere sprey kaplama yöntemi ile uygulayarak süperhidrofobik kaplama üretmiş ve kaplamanın korozyon direnci ve ıslanma özellikleri arasındaki ilişkiyi tartışmışlardır. Kaplamalar, HCI ve NaOH kullanılarak hazırlanan ve pH değeri 1 ile 14 arasında değişen asidik ve bazik solüsyonlara karşı direnç göstererek süperhidrofobik özelliklerini korumuştur. Kaplamaların su temas açısı ve kayma açısı değerlerinde belirgin bir değişiklik gözlemlenmemiştir. Kaplamalar NaCI, $MgCl_2$, NAI ve CH_3COONa solüsyonlarına karşı direnç gösterirken $C_{17}H_{33}COONa$ ve sodyum dodesil benzen sülfonat ($C_{18}H_{28}SO_3Na$) solüsyonlarında ise kaplamaların su temas açısı ve kayma açısı değerlerinde belirgin bir değişim ortaya çıkmıştır. Kimyasal kararlılıklarının ölçülmesi amacıyla 60 gün açık havaya maruz bırakılan veya 168 saat süreyle ağırlıkça %3,5 NaCI çözeltisine daldırılan kaplamaların su temas açısı ve kayma açısı değerlerinde belirgin bir değişikliğin gözlemlenmediği ve kaplamaların kimyasal ve çevresel kararlılık sergilediği not edilmiştir [60]. Süperhidrofobik kaplamalar korozyon önleyici olarak çelik ve alüminyum yüzeylere de başarılı bir uygulanmıştır. PMMA polimer ve değişen konsantrasyonlarda SiO_2 nano partikül içeren süspansiyonların sprey kaplama yöntemi ile çelik yüzeylere uygulanması ile üretilen süperhidrofobik kaplamalar, ağırlıkça %3,5 NaCl sulu çözeltiye daldırılarak elektrokimyasal korozyon dirençleri incelenmiştir. 79° su temas açısı değerine sahip ve SiO_2 nano partikül içermeyen PMMA kaplamanın kaplanmamış çeliğe göre daha iyi korozyon direncine sahip olduğu, ağırlıkça %3 oranında SiO_2 nano partikül içeren süperhidrofobik kaplamanın ise üstün korozyon direnici gösterdiği rapor edilmiştir [61]. Wang ve arkadaşları, primer olarak hidrokarbon reçine yapıştırıcı ile kapladıkları alüminyum yüzeyler üzerine SiO_2 ve etanol süspansiyonunu sprey kaplama yöntemi ile uygulayarak süperhidrofobik kaplama üretmişlerdir. 153,5 ± 1,5° su temas açısı ve

1,8 ± 0,2° kayma açısı değer ölçülen kaplamalar ağırlıkça %3,5 NaCl sulu çözeltisinde kaplanmamış alüminyuma nazaran oldukça iyi korozyon direnci sağlamışlardır [62].

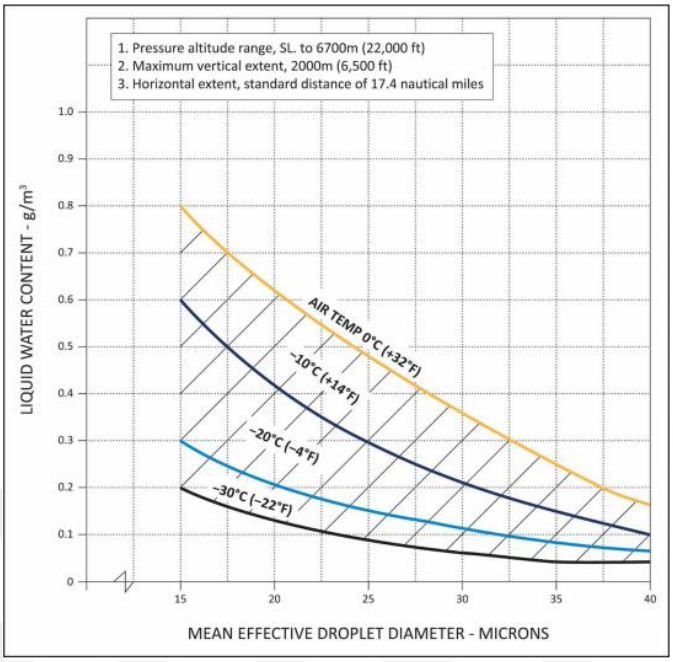
3.3. Buzlanmayı Önleme

Hava araçlarında atmosferik koşullara bağlı olarak ortaya çıkan buzlanma; hava araçlarının aerodinamik konfigürasyonunu değiştirmekte, hava akımını etkilemekte ve sonuç olarak hava aracının aerodinamik verimini azaltarak kontrol ve kararlılığının zayıflamasına sebep olarak uçuş emniyeti için önemli bir tehlike oluşturmaktadır. Buzlanma sonucunda uçağın yüzey pürüzsüzlüğü bozulmakta ve sürükleme kuvvetinde önemli artışlar görülmektedir. Kanatlarda buz oluşumu taşıma kuvvetinin azalmasına, kanatta taşıma kaybının ortaya çıktığı hücum açısının küçülmesine ve stall hızının daha büyük değerler almasına neden olarak kanadın aerodinamik verimliliğini olumsuz etkilemektedir. Yatay ve dikey stabilizede ve kontrol yüzeylerinde oluşan buzlanma ise uçağın statik ve dinamik kararlılığını ve manevra verimliliğini belirgin şekilde olumsuz etkilemektedir [63].

Bulutlar, atmosferdeki görülebilir nemdir ve bu nem sıvı formdaki su damlacıkları veya buz kristalleri şeklinde olabilmektedir. Toplam hava sıcaklığı (TAT, total air temperature), donma noktasının altında ise yüzeye çarpan yarı kararlı durumdaki aşırı soğumuş sıvı formdaki su (supercooled liqued water) uçakta her zaman buzlanmaya neden olabilmektedir [64].

Uçaklarda parlak buzlanma (glaze), mat buzlanma (rime) ve bu iki buzlanma tipinin karışımı görülmektedir. Donma noktasının altında bir sıcaklığa sahip yüzeye çarpan damlacıkların aniden donması ile oluşan mat buzlanma; gevrek ve opak yapıdadır ve hava akımı içinde büyüme yönünde eğilim göstererek hücum kenarından öne doğru mızrak benzeri bir form almaktadır. Parlak buzlanma (“glaze icing” ya da “clear icing”) ise şeffaf yapıdadır ve yumuşak bir yüzeye sahiptir. Sıvı su damlaları donmadan önce aerodinamik kuvvetin etkisi ile deforme olduğunda ve/veya yüzey boyunca aktığında oluşmaktadır. Parlak buzlanma, kanat üzerinde hücum kenarından geriye doğru yayılma ve daha fazla yüzey alanını kaplama yönünde eğilim gösterdiği, genellikle uçak yüzeyine daha güçlü bağlandığı ve özellikle gece görülmesi zor olduğu için mat buzlanmaya göre daha tehlikelidir. Buzlanma tipi; hava sıcaklığı,

atmosferdeki sıvı su miktarı (liquid water content) ve su damlasının boyutu ile bağlantılıdır.



Şekil 3.1. Atmosferdeki sıvı su miktarı-ortalama efektif damlacık çapı-hava sıcaklığı ilişkisi [65]

Atmosferdeki sıvı su miktarı-ortalama efektif damlacık çapı-hava sıcaklığı arasındaki ilişki Şekil 3.1'de verilmiştir. Parlak buzlanma genellikle yüksek sıcaklık, yüksek sıvı su miktarı, büyük damlacık boyutu ve yüksek serbest akım hızlarında oluşurken; mat buzlanma ise düşük sıcaklık, düşük su miktarı, küçük damlacık boyutu ve düşük serbest akım hızlarında oluşmaktadır. Uçaklarda görülen buzlanma ayrıca uçuş hızı ve irtifası, kanat profili, hücum açısı, yüzey sıcaklığı vb. uçak ve uçuşla ilgili değişkenlere de bağlıdır [63, 66]. Özellikle 50 μm'yi aşan çaplara sahip aşırı soğumuş büyük damlalar uçuş için ciddi bir tehlike oluşturmaktadır. Büyük çaplı aşırı doğmuş damlalar, küçük boyutlu damlaların aksine uçak gövdesi üzerinde daha uzak noktalara çarpabilmekte ya da uçak yüzeyi üzerinde donmadan akabilmektedirler. Bu durum, uçakta bulunan buzlanma önleyici sistem tarafından korunmayan alanların buzlanmasına neden olabilmektedir. Özellikle kanat hücum kenarlarına yoğun olarak çarpan büyük çaplı aşırı soğumuş damlalar, donmadan kanat üzerinde akarak buzlanma önleyici sistem tarafından korunmayan kanat yüzeylerine ulaşmakta ve bu bölgelerde buzlanmaya neden olabilmektedir. Literatürde "runback ice" olarak adlandırılan bu durum uçuş emniyeti açısından önemli bir tehlike oluşturmaktadır.

Uçaklarda buzlanmanın olumsuz etkilerini ortadan kaldırmak için buz giderme (de-icing) ve buz önleme (anti-icing) olmak üzere iki farklı ana yaklaşım bulunmaktadır [67]. Buz önleme, uçuş esnasında yüzeydeki buz oluşumunun önlenmesini ifade ederken; buz giderme, yüzeyde oluşmuş buzun uzaklaştırılmasını ifade etmektedir. Buz giderme ve buz önleme sıvıları kullanılarak donma noktasının düşürülmesi, termal eritme ve buzlanmış yüzeyin deforme edilerek buzun sökülmesi havacılıkta kullanılan üç ana grup buz önleme ve giderme yöntemidir [68]. Hava araçlarının büyük bölümünde, motor hava alıklarının ve kanat hücum kenarlarının ısıtılması için bleed havasının kullanılması ve bu sistemin kullanımının mümkün olmadığı kısımlarda elektrik enerjisine ihtiyaç duyan elektrotermal ısıtıcıların kullanılması önemli miktarda güç tüketimine ve motor verimliliğinin azalmasına neden olmaktadır [68]. Hava araçlarında bulunan buz giderme ve buz önleme sistemlerine ek olarak, emniyetli hava ulaşımını kolaylaştırmak için soğuk hava dönemlerinde havaalanlarında buz giderme ve buz önleme sıvıları kullanılmaktadır. Bu sıvılar; uçak yüzeyindeki kar ve buzun uzaklaştırılması ve buzlanmaya karşı koruma sağlaması amacıyla tasarlanmıştır. Bunlar; tipik olarak su ile seyreltilen ve uygulanmadan önce ısıtılan Tip I sıvılar ve seyreltilmeden doğrudan uçak yüzeyine uygulanan, uçuş öncesinde ve kalkış sırasında uçağın ilk buzlanmaya karşı korunması amacıyla kullanılan Tip II ve Tip IV sıvılardır. Bu sıvıların içerdiği etilen glikol, propilen glikol veya dietilen glikol ve bu sıvılarda katkı maddesi olarak kullanılan yüzey aktif maddeler, korozyon önleyiciler, alevlenmeyi geciktirici maddeler, bu sıvıların uçak yüzeyi ile bağ kurmasını sağlayan polimerler, sıvı tipini ayırt etmek amacıyla kullanılan boya maddeleri ve köpüklenmeyi önleyici maddeler çevreye zararlı toksinler içermektedir [69].

Buzlanmayı önleme ve buz giderme yöntemlerinin sahip olduğu bu dezavantajlar dikkate alındığında, süperhidrofobik kaplamalar buz ile yüzey arasında zayıf adhezyon kuvveti oluşumu, buzlanmayı geciktirme ve buzlanmayı azaltma özellikleri nedeniyle son yıllarda çok sayıda çalışmanın konusu haline gelmiştir. Literatürde, bir yüzeyin ıslanabilirliği ve buzlanma mekanizması arasındaki ilişkinin tartışıldığı çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Yeong ve arkadaşları; SiO_2 nano partikül, düşük yüzey enerjili floropolimer ve kauçuk polimer ya da poliüretan kullanarak elde ettikleri karışımları sprey kaplama yöntemi ile yüzeye uygulayarak süperhidrofobik kaplama üretmiş ve

gerçek uçuş koşullarını simule ederek bu kaplamalara buzlanma testi uygulamışlardır. Bir yüzeyin ıslanabilirliği ile buzlanma mekanizması arasındaki ilişkinin tartışıldığı çalışmada; ıslanabilirliğin temel parametreleri olan temas açısı, temas açısı histerezisi, gerileyen temas açısı ve yuvarlanma açısı ile süperhidrofobik kaplamaların buz adhezyonu arasında güçlü bir ilişki olmadığı kayıt edilmiştir [70]. Buna karşın, süperhidrofobik kaplamaların bazı koşullar altında buzfobik özellik sergilediklerinin deneysel olarak ortaya konulduğu çalışmalar da literatürde yer almaktadır. Kulinich ve Farzaneh, hazırladıkları ZrO_2 nano partikül/fluropolimer süspansiyonunu alüminyum yüzeylere sprey kaplama ve spin kaplama yöntemi ile uygulayarak farklı temas açısı ve temas açısı histerezisine sahip kaplamalar elde etmiş ve bu kaplamalar ile buz arasındaki kesme gerilmesini tartışmışlardır. Kaplama ve buz arasındaki adhezyon kuvveti ile temas açısı arasında doğrudan bir bağıntı elde edilemezken, küçük temas açısı histerezisine sahip süperhidrofobik kaplamalar ile buz arasındaki bağın belirgin bir şekilde zayıf olduğu saptanmıştır [71]. Farklı bir çalışmada silikon kauçuk ve değişen konsantrasyonda modifiye edilmiş SiO_2 nano partikül kullanılarak elde edilen kaplamalar sprey kaplama yöntemi ile cam yüzeylere uygulanarak farklı temas açılarına sahip kaplamalar üretilmiş ve bu kaplamalar saf cam ve silikon kauçuk kaplanmış cam ile birlikte buzlanma testine tabi tutulmuştur. -8 °C ve bu değerin üzerindeki sıcaklarda süperhidrofobik kaplamalar su iticilik özelliğini koruyarak buzlanmayı geciktirmiş, fakat bu değerin altındaki sıcaklıklarda hidrofobik hatta hidrofilik davranış sergilemiştir [72]. Amirfazli ve çalışma arkadaşları, süperhidrofobik kaplamaların sağladığı enerji tasarrufunu inceleyerek buzlanma koşulları altındaki sıvı damla-yüzey etkileşiminin mekanizmasını ve hidrofobikliğin buzlanmaya karşı korunan bir yapıda neden pozitif bir etkiye sahip olduğunu açıklamışlardır. Çalışmada hidrofilik özellik gösteren işlem görmemiş alüminyum levha, PMMA ile kaplanmış alüminyum levha ve yüzey pürüzlülüğü asit solüsyonu ile sağlandıktan sonra teflon ile kaplanarak süperhidrofobik özellik kazandırılan alüminyum levha; hücum kenarı elektriksel dirençler yardımıyla ısıtılan kanat profilinde yüzey kaplaması olarak kullanılarak buzlanma testine tabi tutulmuştur. Farklı buzlanma koşullarında yapılan testlerde süperhidrofobik kaplama uygulanan kanat profilinin buzlanmadan korunabilmesi için gerekli elektrik enerjisinde %80 oranında azalma olduğu ve donmamış suyun kanat üzerinde hücum kenarından geriye doğru kayması/akması sonucu hücum kenarının gerisinde meydana gelen buzlanmada

(“runback ice”) ya belirgin bir azalma olduğu ya da bu bölgelerde buzlanma meydana gelmediği kayıt edilmiştir [73]. Benzer bir çalışmada ise küçük boyutlu NACA 0021 simetrik kanat profili ve uçak kanadının hücum kenarında bulunan buz önleme sistemi simule edilerek hidrofilik ve süperhidrofobik kaplamalarda “runback ice” oluşumu FAR 29 Appendix C ile uyumlu buzlanma koşullarının elde edildiği buzlanma tünelinde test edilmiştir. Testte, işlem görmemiş (hidrofilik) ve süperhidrofobik özellik kazandırılmış 6061 T6 alüminyum levhalarla kaplanan kanatların hücum kenarları aynı güç seviyesinde ısıtılmasına rağmen her iki kaplamada farklı buz biçimleri ve buz oluşum mekanizmaları tespit edilmiştir. Süperhidrofobik kaplamada birbirinden bağımsız adacıklar formunda oluşan buzlanma, hidrofobik yüzeyde ise süreklilik oluşturmaktadır. Elde edilen sonuç, bir yüzeyin ıslanabilirliğinin buzlanma mekanizması üzerinde önemli bir role sahip olduğunu göstermektedir. Süperhidrofobik kaplamalarda, buz ile temas eden yüzey alanının küçük olması, bağımsız adacıklar şeklinde görülen buz formları üzerine hava akımı tarafından etkitilen sürüklemenin farklılık göstermesi ve düşük ıslanabilirliğe sahip yüzeyler ile buz arasındaki adhezyon kuvvetinin daha zayıf olması sonucunda; hidrofilik yüzeyin toplam alanının yaklaşık %60’ında buzlanma gözlemlenirken süperhidrofobik yüzeyde bu oran yaklaşık %20 olarak kayıt altına alınmıştır [74]. Farklı bir çalışmada ise doğası gereği hidrofilik özellik gösteren kaplanmamış alüminyum ve süperhidrofobik özellik kazandırılmış alüminyum ile kaplanan küçük boyutlu NACA 0012 kanat profilleri buzlanma testine tabi tutularak değişken buzlanma koşulları altında süperhidrofobik kaplamaların buzlanma karakteristikleri tartışılmıştır. -10 °C ve üzerindeki serbest hava akımı sıcaklıklarında süperhidrofobik kaplamadaki buzlanma belirgin ölçüde daha azdır. Serbest hava akımı sıcaklığı -15 °C olduğunda süperhidrofobik kaplama su ve buz iticilik özelliğini yitirmekte ve alüminyum kanat profili ile eşit ölçüde buzlanmaktadır. Her iki kanat profilindeki buzlanmanın tamamıyla önlenmesi için süperhidrofobik kanat profilinin hücum kenarı sıcaklığının 4 °C olması gerekirken bu değer alüminyum kanat için yaklaşık 70 °C’dir ve bu durum -15 °C serbest hava akımı sıcaklığında % 50 daha fazla güç tüketimi, her iki kanattaki eşit miktardaki buzun giderilmesi için % 75 zaman tasarrufu anlamına gelmektedir [75].

Süperhidrofobik kaplamalar; düşük aşınma dayanımı, buz giderme ve/veya buzlanma önleme çevrimlerinde yüzey mikro ve nano yapısının kademeli olarak hasar görmesinin sonucunda anti-icing performansının azalması, nemli atmosfer ortamında suyun pürüzlü yapının içinde yoğunlaşması sonucunda buz ile yüzey arasındaki adhezyon kuvvetinin çok büyük değerler alması (mekanik kilitlenme) vb. kısıtlılıklara sahip olmasının yanı sıra sağladıkları avantajlar nedeniyle hava araçlarında buzlanmanın azaltılması ve geciktirilmesi amacıyla kullanım potansiyeli taşımaktadırlar [76, 77].

4. MEKANİK DAYANIM

Süperhidrofobik yüzeyler sınırlı mekanik aşınma dayanımına sahiptirler ve uzun süreli dayanım özelliği göstermezler. Kendi kendini temizleme, buzlanmayı geciktirme/önleme, buğu önleme, korozyonu önleme vb. özellikleri nedeniyle geniş bir kullanım potansiyeline sahip olmalarına rağmen bu önemli dezavantaj ticari ve endüstriyel olarak kullanımlarını kısıtlamaktadır.

Süperhidrofobik kaplamaların mekanik dayanımlarının sağlanması konusunda en yaygın strateji; yüzey topolojisi ile ilişkili olan geometrik özellikleri ve hidrofobik kompozisyonu ile ilişkili olan yüzey kimyasını koruyarak yapısal kuvvetlere karşı koyan yüzeyler üretmektir. Süperhidrofobik kaplamaların mekanik dayanım performanslarının birincil kategorileri; yüzeye yapışma derecesi ve teğetsel aşındırıcı kuvvetlere ve dinamik darbelere karşı direnç gösterme kabiliyeti olarak ele alınmaktadır. Bu yüzeylerin, bütün bu kategorilerde ıslanma karşıtı durumunu ve su ile zayıf bağ kurma özelliğini koruması istenmektedir. Bu yüzeylerin dayanım özelliklerinin anlaşılabilmesi için, süperhidrofobik performanslarını kaybetmelerine neden olan mekanizmaların anlaşılması önemlidir. Genel olarak, bütün bu mekanizmalar malzeme kaybı sonucunda yeni bir kimyasal yapının ya da geometrik topolojinin ortaya çıkması olarak kendini göstermektedir [78].

Süperhidrofobik kaplamaların mekanik dayanımları; statik temas açısı, kayma açısı, temas açısı histerezisi, yüzey pürüzlülüğü, yüzey kimyası gibi doğrudan yüzeyin ıslanabilirliği ile ilişkili parametrelerde ortaya çıkan değişimler ölçülerek incelenmektedir.

Bugüne değin yapılan çalışmalarda süperhidrofobik kaplamaların mekanik dayanımını ve özellikle de aşınma dayanımını değerlendirmek için standart testlerin ve kriterlerin oluşturulamamış olması dolayısıyla bu kaplamaların dayanımlarını karşılaştırmak oldukça zordur.

Süperhidrofobik kaplamaların mekanik dayanımını ölçmek amacıyla “finger-wipe” (bare finger), yapıştırıcı bant ile soyma testi (tape peeling), “blade/knife scratching”,

su jeti testi (water jet test), düşen kum aşınma testi (sand impact test), doğrusal abrazif aşınma testi (linear abrasion test), dairesel abrazif aşınma testi (circular abrasion), "oscillating steel ball", kalem tipi sertlik testi (pencil hardness test) vb. çok sayıda metot rapor edilmiştir [79]. Sprey kaplama yöntemi ile üretilen EP/SiO_2 ve PU/SiO_2 süperhidorofobik kaplamaların mekanik dayanımlarının bu metotlarla tartışıldığı çalışmaların önemli bir bölümü aşağıda verilmiştir:

- "Finger-wipe", "bare finger" [80]
- Yapıştırıcı bant ile soyma testi (tape peeling)[81, 82]
- "Blade/knife scratching" [49, 59]
- Su jeti testi (water jet test) [44, 83]
- Dairesel abrazif aşınma testi (circular abrasion) [84]
- Kalem tipi sertlik testi (pencil hardness test) [85]

Bu çalışmada, üretilen kaplamaların mekanik dayanımları düşen kum (sand impact) aşınma testi ve doğrusal abrazif aşınma testi kullanılarak tartışılacaktır.

4.1. Düşen Kum Aşınma Testi

Düşen kum aşınma testi, süperhidrofobik yüzey veya kaplamaların dinamik darbe dayanımını incelemek için yaygın olarak kullanılan tekniklerden bir tanesidir. Kaplamanın, dış ortam koşullarında kullanılmaya uygun olup olmadığı ile ilgili bilgi sağlamaktadır. Genelde 45 derece açıyla yerleştirilen yüzeye belirli bir yükseklikten bırakılan mikrometre boyutlu partiküllerin yüzeye çarpması sonucunda yüzeyde meydana gelen değişimler incelenmektedir. Yüzeyin içine yerleşen partiküller yüzeyde kalarak yüzey kimyasının bozulmasına neden olmakta ya da darbelerin etkisi sonucunda yüzey dokusu kısmi olarak yok olmaktadır [78].

Guo ve arkadaşları tarafından epoksi, haloysit nanotüp ve paslanmaz çelik meş kullanılarak sprey kaplama yöntemi ile süperhidrofobik kaplama üretilmiştir ve su-yağ ayırma özelliğine sahip süperhidrofobik meş yapının mekanik dayanımı düşen kum aşınma testi ile incelenmiştir. 45 derece eğimle yerleştirilen yüzeye 18 cm yükseklikten düşen 180-280 μm çapa sahip 25 gram katı partikülün yüzey üzerinden neden olduğu aşınma sonucundan temas açısı 150° olarak ölçülmüştür. Katı partikül kütlesinin 30 gram olduğu durumda temas açısı 147° olarak kayıt altına alınmış ve katı

partikül kütlesindeki artışa bağlı olarak kaplamanın yağ-su ayırma verimliliğinin kademeli olarak azaldığı bildirilmiştir [86]. Liu ve arkadaşları, alüminyum fosfat ve çinko oksit (ZnO) nano partikül kullanarak ürettikleri süperhidrofobik kaplamanın mekanik dayanımını düşen kum aşınma testi bağlamında tartışmışlardır. Seramik yüzey üzerine sprey kaplama yöntemi ile üretilen süperhidrofobik kaplama 50 cm yükseklikten düşen 2500 gram katı partiküle maruz bırakılmıştır. Katı partiküllerin, yüzey pürüzlülüğünün azalmasına neden olması sonucundan temas açısının 150 dereceden 146 dereceye düştüğü, kayma açısının ise 9 dereceden 20 dereceye yükseldiği kayıt altına alınmıştır. Kaplama aynı zamanda UV, asit/baz ve düşük/yüksek sıcaklık dayanıma sahiptir ve buzlanmayı geciktirme özelliği göstermektedir [87]. Benzer bir çalışmada florosilikon reçine/epoksi reçine karışımı ve SiO_2 nano partikül kullanılarak üretilen, buzlanmayı geciktirme özelliğine sahip süperhidrofobik kaplamanın mekanik dayanımı incelenmiştir. 80 – 200 μm çaplı 10 gram kum tanesi ile yapılan testin sonucunda 153.2 ± 2° temas açısı ölçülmüştür [88].

Süperhidrofobik kaplamaların mekanik dayanımları üretim parametrelerine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. İpekçi ve arkadaşları, sprey kaplama yöntemi ile ürettikleri SiO_2 nano partikül/polistiren süperhidrofobik kaplamanın; kompozisyonu, kürleme sıcaklığı ve polimer matrisin molekül ağırlığı ile kaplamanın mekanik dayanımı arasındaki ilişkiyi; düşen kum aşınma testi ile ayrıntılı olarak incelemişlerdir. Polimer kullanılmadan üretilen kaplamalar yüksek su iticilik özelliği gösterirken az miktarda katı partikül tarafından yüzeyin aşındırılması sonrasında temas açısı çarpıcı biçimde azalmaktadır. Kaplamaya polimer eklenmesi durumunda katı partikül aşındırma testi sonrasında temas açısında belirgin bir fark görülmektedir. Isıl kürleme işlemi uygulanmayan kaplamalar süperhidrofobik özelliklerini çok kolay yitirirken, 190 °C'de 5 dakika süreyle ısıl kürleme işlemi uygulanan kaplamalar aşındırma testi sonrasında en yüksek su temas açısını vermişlerdir. Termal kürleme işlemi, süperhidrofobik kaplamaların su iticilik özelliği ve mekanik dayanımı üzerinde belirgin etkiye sahiptir. Farklı molekül ağırlığına sahip polistiren kullanılarak ve ısıl kürleme işlemi ile hazırlanan kaplamalardan düşük molekül ağırlığına sahip polistiren kaplamanın daha iyi mekanik dayanım özelliği gösterdiği bildirilmiştir [89]. Ren ve arkadaşları sprey kaplama yöntemi ile hazırladıkları, farklı SiO_2 nano partikül konsantrasyonuna sahip epoksi/SiO_2 süperhidrofobik kaplamaların mekanik

dayanımını düşen kum aşınma testi ile ölçmüşlerdir. Ağırlıkça 3:1 oranında hidrofobik silika koloit solüsyonu ve epoksi içeren kaplama daha iyi mekanik dayanım özelliklerine sahiptir. 60 saniye süre ile 80 gram katı partikülün neden olduğu aşınma sonucunda 151° temas açısı ve 5° yuvarlanma açısı kayıt edilmiştir [90]. Benzer bir çalışmada ise; polistiren/SiO_2 çekirdek-kabuk nano partikül dispersiyonu 5, 10, 15 ve 20 kez olmak üzere farklı sayıda katmanlar oluşturacak tarzda sprey kaplama yöntemi ile epoksi kaplanmış cam yüzeylere uygulanmıştır. Son olarak polidimetilsiloksan (PDMS) ile kaplanan yüzeylerde uygulama sayısı ile kaplamanın mekanik dayanımı arasındaki ilişki incelenmiştir. Farklı uygulama tekrarlarına sahip yüzeyler düşen kum aşınma testinde farklı davranışlar sergilemişlerdir. Uygulama sayısı düşük olan kaplamaların yüzey pürüzlülüğü kolayca yıkıma uğramış ve bu kaplamalar süperhidrofobik özelliklerini kaybetmişlerdir. Uygulama sayısı yüksek olan kaplama; yüzey pürüzlülüğünün fazla olması ve en dış katmandaki polidimetilsiloksanın bu yüksek pürüzlü yapıya sızarak sağladığı koruyucu etkinin de katkısıyla, daha iyi mekanik özellikler sergilemiştir. 40 cm yükseklikten 300 - 1000 mm çaplı 500 gram kum tanesine maruz kalmasına rağmen 160° temas açısı ve 10 dereden küçük temas açısı histerezisi ölçülerek kaplamanın süperhidrofobik özelliğini yitirmediği bildirilmiştir [91]. Zhang ve arkadaşlarına göre yüzeydeki mikro çıkıntılar üzerinde bulunan, birbirine bağlı nano partiküller ve bu partiküllerin oluşturduğu kümelenmeler süperhidrofobik yüzeyi korumakta ve mekanik dayanımı belirlemektedir [92].

Sprey kaplama yöntemi ile üretilen ve mekanik dayanımları düşen kum testi ile ölçülen süperhidrofobik kaplamalara Tablo 4.1'de yer verilmiştir.

Son olarak, süperhidrofobik kaplamaların sert ortam koşullarına uygunluğunu test etmek amacıyla mikron boyutlu katı partiküllerin basınçlı hava içerisinde bir nozul yardımıyla yüzeye gönderildiği ve yüzeydeki aşınmanın kaplamada meydana gelen kütle kaybı ile değerlendirilmesine ek olarak kaplamanın süperhidrofobik özelliklerindeki değişimin incelendiği çalışmalar bulunmaktadır. Sprey kaplama yöntemi ile üretilen süperhidrofobik kaplamaların mekanik dayanımlarının bu yolla tartışıldığı çalışmalara ise Tablo 4.2'de yer verilmiştir.

Tablo 4.1. Sprey kaplama yöntemi ile üretilen ve mekanik dayanımı düşen kum testi ile ölçülen süperhidrofobik kaplamalar ve test parametreleri

Matris	Nano partikül (NP)	Yüzey	Aşındırıcı partikül boyutu ve türü	Yüzey eğimi	Yükseklik	Aşındırıcı kütlesi ya da aşındırma süresi	Sonuç (Temas açısı (TA) ve kayma açısındaki (KA) değişim)	Ref.
Epoksi Reçine	Haloysit nanotüp	Paslanmaz çelik meş	180–280 µm çaplı partikül	45°	18 cm	25 g 30 g	25 g için TA>150° 30 g için TA=147° ve su-yağ ayırma verimliliği %98,4	[86]
Alüminyum fosfat (AP)	ZnO	Seramik	-	-	50 cm	2500 g (50 gram, 50 çevrim)	Test öncesi; TA = 150° KA=9° 50 g ve 50 tekrar sonunda; TA=146° KA=20°. Yüzey pürüzlülüğünün önemli oranda ortadan kalkması.	[87]
Florosilikon reçine/epoksi reçine karışımı	SiO_2	Cam İzolatör	80-200 µm çaplı kum tanesi	45°	30 cm	10 g	TA=153.2 ± 2°	[88]
Epoksi reçine	Al_2O_3	Alüminyum	355-710 µm çaplı SiO_2 partikül	45°	30 cm	1100 g (20 gram, 55 çevrim)	1100 g (20 g, 55 çevrim) sonunda hala su itici özelliğini korumuştur.	[93]
Epoksi	SiO_2 NP/ Polisitiren (core/shell)	Cam	300-1000 mm çaplı kum tanesi	45°	40 cm	500 gram (50 g X 10 çevrim)	TA>160° TAH<10°	[91]
Polianilin hidrojel	SiO_2	Cam	100-300 µm yarıçaplı kum tanesi	-	40 cm	100 g (20 g X 5 çevrim)	100 g (20 gram ve 5 tekrar) sonunda süperhidrofobik özelliğini korumuştur.	[94]
Epoksi reçine	SiO_2	Çelik	0.5-1.0 mm	45°	100 cm	80 g 60 s	TA=151° ve KA=5°	[90]
Polidimetilsiloksan (PDMS) Polymethylmethacrylate (PMMA)	-	Cam	300 µm boyutlu kum tanesi	45°	50 cm	50 g 30 s	50 g sonunda süperhidrofobik özelliğini korumaktadır. CA=151,3°	[95]
Cam reçine	SiO_2	Alüminyum alaşımı (AA6061)	10-300 µm çaplı deniz kumu	45°	30 cm	50 g (10 g X 5 çevrim)	50 g sonunda TA=150° ve KA≈19	[92]
Polistiren	SiO_2	Cam	300 µm'den küçük çaplı kum tanesi	45°	10-30 cm	10 g	10 g ve 30 cm sonunda TA=145°	[89]

Tablo 4.2. Sprey kaplama yöntemi ile üretilen ve mekanik dayanımı katı partikül erozyonu ile ölçülen süperhidrofobik kaplamalar ve test parametreleri

Matris	Nano partikül (NP)	Yüzey	Aşındırıcı partikül boyutu	Mesafe	Basınç	Süre	Aşındırılan alan	Sonuç	Ref.
Silikon-epoksi hibrit reçine	SiO_2	Cam fiber takviyeli epoksi	63 µm (220 mesh)	10 cm	200 kPa	10 s	2,43 cm^2	Süperhidrofobik özelliğini yitirmesine karşın su itici ve buzfobik özelliğini korumuştur.	[96]
Tetraetil Ortosilikat (TEOS)-Polidimetilsiloksan (PDMS)	SiO_2	Cam	63 µm (220 mesh)	10 cm	200 kPa	30 s	2,43 cm^2	PDMS:TEOS oranı 70:30 ve ağırlıkça %30 silika içeren kaplama için; TA = 127,7 ± 2,1° KA = 9–10°.	[97]
Polivinilidin Florür (PVDF)	SiO_2	Cam	63 µm (220 mesh)	10 cm	200 kPa	30 s	2,43 cm^2	% 10 oranında PVDF içeren ve PVDF:SiO_2 kütlesel oranı 1:1 olan kaplama süperhidrofobik özelliklerini korumuştur. TA = 150.9 ± 4.13° KA = 3–7°	[51]

4.2. Doğrusal Abrazif Aşınma Testi

İki katı yüzey arasındaki sürtünme, süperhidrofobik kaplamaların günlük kullanımında ortaya çıkabilecek yaygın bir durumdur. Dolayısıyla bu aşınma biçimi kaplamanın mekanik dayanımını karakterize etmek için önemlidir. Genellikle; aşınma dayanımı, test edilen yüzeye teğetsel olarak hareket eden katı bir aşındırıcı ile doğrusal kayma abrazyonu (linear shear abrasion) kullanılarak doğrudan ve yaygın olarak ölçülmektedir. Bu formdaki aşınma; malzeme yüzeyine dik bir kuvvet vektörü ile yüzeye paralel hareket eden temas noktasından kaynaklanmaktadır. Bu teğetsel abrazyon, literatürde çok sayıda farklı test düzeneği kullanılarak ifade edilmesine karşın bu testlerin tamamı katı bir malzemeyi incelenen yüzeye sürtme veya kaydırma gibi temel bir konsepte dayanmaktadır. Teğetsel abrazif aşınma; mekanik aşınmaya ve ardından malzeme kaybına neden olarak nihayetinden yüzey karakteristiğini değiştirmekte ve yüzeyin su iticilik özelliğini yitirmesine yol açmaktadır [78].

Süperhidrofobik kaplamaların teğetsel abrazif aşınma dayanımını ölçmek için kullanılan en yaygın test, doğrusal abrazif aşınma testidir. Doğrusal abrazif aşınma

testi; kumaş, zımpara vb. aşındırıcı bir malzemenin aynı temas hattı üzerinde, verili bir yük altında ve belirli bir mesafe boyunca süperhidrofobik kaplamanın üzerinde ileri-geri hareket ettirilmesi ve aşınma sonucunda kaplamanın ıslanabilirlik parametrelerinde (statik temas açısı, kayma açısı, temas açısı histerezisi, yüzey pürüzlülüğünü, yüzey kimyası vb.) ortaya çıkan değişimin ölçülmesine dayanmaktadır. Testte kullanılan aşındırıcının özellikleri, aşındırıcı malzemenin yüzeye uyguladığı basınç (yük ve yüzey alanı), aşındırıcının yüzey üzerinde hareket ettiği mesafe ve abrazif aşınma çevrim sayısı kaplamaların mekanik dayanımını gösteren önemli veriler olarak ele alınmaktadır. Süperhidrofobik kaplamaların doğrusal aşınma dirençlerinin tartışıldığı çalışmalarda; doğrusal abrazif aşınma testi ve taber abrazif aşınma testi olmak üzere iki farklı test düzeneği ve aşındırıcı malzeme olarak genellikle zımpara kullanılmaktadır.

Li ve arkadaşları, sprey kaplama yöntemi ile ürettikleri benzoksazin/epoksi/SiO_2 süperhidrofobik kaplamaların mekanik dayanımını ve SiO_2 nano partikül konsantrasyonunun kaplamanın mekanik dayanımı üzerindeki etkisini doğrusal abrazif aşınma testi ile incelemişlerdir. Kaplama, üzerine 100 gram ağırlık yerleştirilerek 1.6 kPa basınç altında 120 gritlik silisyum karbür zımpara üzerinde 10 cm ileri hareket ettirildikten sonra 90 derece çevrilerek zıt yönde 10 cm hareket ettirilmiş ve bu hareket bir çevrim olarak tanımlanmıştır. SiO_2 konsantrasyonundaki artışla birlikte kaplamaların mekanik dayanımının iyileştiği ve en iyi mekanik dayanım özelliği gösteren yüksek SiO_2 konsantrasyonuna sahip kaplamanın, 2900 mm doğrusal abrazif aşınma sonucunda 150 dereceden büyük temas açısına sahip olduğu bildirilmiştir [98]. Benzer bir çalışmada, sprey kaplama yöntemi ile üretilen polifenilen sülfit (PPS)- politeirafloroetilen (PTFE)/SiO_2 nano partikül süperhidrofobik kaplamaların abrazif aşınma dayanımı nano partikül konsantrasyonu ile birlikte artış gösterdiği rapor edilmiştir [99]. Yeong ve arkadaşları, sprey kaplama yöntemi ile ürettikleri süperhidrofobik kaplamaların üretim parametreleri ve doğrusal abrazif aşınma testi ile ölçtükleri mekanik dayanımları arasındaki ilişkiyi ortaya koymuşlardır. Florlanmış akrilik kopolimer eklenerek yüzey enerjisi azaltılan poliüretan/kil partikül karışımı farklı mesafelerden ve farklı basınçlarla alüminyum yüzeylere hava tabancası ile uygulanmıştır. Hava tabancası nozulu ile yüzey arasındaki mesafedeki büyük ve uygulama basıncının küçük olması, kaplamaların

süperhidrofobik özelliklerini iyileştirirken aşınma dayanımını azaltmaktadır [100]. Süperhidrofobik kaplamaların mekanik dayanımının, hava tabancası nozulu ile yüzey arasındaki mesafenin artışına bağlı olarak azaldığı benzer bir çalışmayla daha doğrulanmıştır [101]. Li ve arkadaşları, sprey kaplama yöntemi ile ürettikleri poliüretan/SiO_2 süperhidrofobik kaplamaların aşınma dirençlerini; 2000 meşlik zımpara ve değişken basınç değerlerinin (2,3; 4,5 ve 9,8 kPa) kullanıldığı doğrusal abrazif aşınma testi ile incelenmiştir. Abrazif aşındırma işlemi sırasında aşındırıcıya uygulanan basınç değerindeki artıştan statik temas açısı etkilenmezken, kayma açısının düşük oranda arttığı bildirilmiştir [59]. Aşındırıcı malzemeye uygulanan yükteki ve aşındırma mesafesindeki artışla birlikte yüzey pürüzlülüğü tahrip olmakta, statik temas açısı azalmakta, kayma açısı artış göstermekte ve kaplama süperhidrofobik özelliğini yitirmektedir [102].

Epoksi ve poliüretan kullanılarak sprey kaplama yöntemi ile üretilen süperhidrofobik kaplamaların doğrusal abrazif aşınma test parametreleri ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.3'de gösterilmiştir.

Tablo 4.3. Sprey kaplama yöntemi ile üretilen ve mekanik dayanımlarının doğrusal abrazif aşınma testi ile ölçülen süperhidrofobik kaplamalar ve test parametreleri

Matris	Nano Partikül (NP) Ortalama Partikül Çapı	Yüzey	Aşındırıcı	Ağırlık Basınç	Sonuç	Ref.
Benzoksazin/Epoksi reçine	Mezo gözenekli SiO_2 NP	Cam	120 gritlik SiC zımpara	100 g 1,6 kPa	290 cm sonunda TA>150°	[98]
Epoksi reçine/ Polidimetiksiloksan (PDMS)	SiO_2 20–30 nm	Magnezyum alaşımı levha	1000 girtlik zımpara	100 g	900 cm (10 cm x 90 tekrar) sonunda süperhidrofobik özelliğini korumuştur.	[49]
Epoksi reçine	SiO_2 15 nm	Ahşap	1000 meşlik SiC zımpara	5 kPa	1000 cm (10 cm x 100 tekrar) sonunda TA≈150 ve KA<10.	[80]
Epoksi reçine	SiO_2 5-50 nm	Alüminyum	320 gritlik SiC zımpara	200 g ~1 kPa	900 cm (10 cm x 90 tekrar) sonunda süperhidrofobik özelliğini korumuştur. 1200 cm (10 cm x 120 tekrar) sonunda TA>150 ve KA=11.	[82]
Epoksi reçine/polibenzoksazin	SiO_2 20 nm	Orta karbonlu çelik	400 gritlik zımpara	200 g	200 cm sonunda süperhidrofobik özelliğini korumuştur.	[47]
Epoksi reçine	Al_2O_3 30 nm	Alüminyum	80 girtlik zımpara	500 g ~5 kPa	2000 cm (4 cm x 500 tekrar) sonunda süperhidrofobik özelliğini korumuştur.	[93]

Tablo 4.3. (Devam) Sprey kaplama yöntemi ile üretilen ve mekanik dayanımlarının doğrusal abrazif aşınma testi ile ölçülen süperhidrofobik kaplamalar ve test parametreleri

Matris	Nano Partikül (NP) Ortalama Partikül Çapı	Yüzey	Aşındırıcı	Ağırlık Basınç	Sonuç	Ref.
Poliüretan	SiO_2	Cam	1000 meşlik zımpara	200 g	30 cm sonunda TA>150 ve KA<10.	[102]
Akrilik sonlu poliüretan	SiO_2 15–25 nm	Cam	1000 gritlik zımpara	200 g	2500 cm (10 cm x 250 tekrar) sonunda süperhidrofobik özelliğini korumuştur.	[103]
Akrilik poliüretan	SiO_2 100 nm	Cam	2000 meşlik zımpara	100 g 2 kPa	200 tekrar sonunda TA>150.	[81]
Castor yağı temelli poliüretan	SiO_2 NP 25 nm	Cam	Belirtilmemiş	100 g	50 cm (10 cm x 5 tekrar) sonunda TA>150 ve su iticilik özelliğini korumuştur.	[48]
Polieter temellin termoplastik poliüretan	SiO_2 NP 7–40 nm	Alüminyum folyo	CS-10F Calibrase (Taber)	20 kPa	300 cm sonunda TA>150 ve KA<10.	[104]
Poliüretan	Kil	Alüminyum	H-10 Calibrade (Taber)	900 g	Belirtilmemiş.	[100]
Poliüretan	SiO_2 15−20 nm	Cam	2000 meşlik zımpara	9.8 kPa	6000 cm sonuna TA=150,1° ve KA=35,8°.	[59]
Poliüretan ön-polimer	SiO_2	Belirtilmemiş	600 girtlik zımpara	300 g	35 çevrim sonunda TA> 150 ve süperhidrofobik özelliğini korumuş.	[50]

Bu çalışmada; sprey kaplama yöntemi ile üretilen epoksi/silika nano partikül ve poliüretan/silika nano partikül süperhidrofobik kaplamaların mekanik dayanımları düşen kum aşınma testi ve doğrusal abrazif aşınma testi kullanılarak incelenmiş ve kaplamaların üretim parametreleri ile mekanik dayanımları arasındaki ilişki tartışılmıştır.

5. MALZEME VE YÖNTEM

Bu tez çalışmasında epoksi/SiO_2 ve poliüretan/SiO_2 kaplamalar sprey kaplama yöntemi ile üretilmiş ve üretilen kaplamaların mekanik dayanımları doğrusal abrazif aşınma testi ve düşen kum aşınma testi ile karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

Epoksi reçine; Kukdo Chemical'dan tedarik edilen, 184-190 g/eq epoksi eşdeğer ağırlığına ve 11500-13500 cps (25°C) viskoziteye sahip bisfenol a diglisidil eterdir. Epoksi reçinenin mofidiye edilmesi amacıyla amino fonksiyonlu polisiloksan (PS) (TEGO Phobe 1505, Evonik Industries) ve vinil ile sonlandırılmış polidimetilsiloksan (PDMS) (Sylgard 184 Silikon Elastomer, DOW) olmak üzere iki farklı hidrofobik ajan kullanılmıştır. Akrilik reçine esaslı ve alifatik izosiyanat sertleştiricili, ağırlıkça %62±2 katı madde ağırlığına sahip poliüretan son kat boya Polisan'dan temin edilmiştir. Epoksi kaplamalar izoforondiamin (IPA) (%99,8) (Baxxodur EC 201, BASF) sertleştirici kullanılarak kürlenmiştir. Kaplamalarda kullanılan nanopartikül, 230-290 m^2/g spesifik yüzey alanına sahip, yüzeyi hekzametildisilan (HMDS) ile işlenmiş hidrofobik fumed silikadır (Aerosil R 812, Evonik Industries). Kaplamaların üretiminde Paasche Airbrush VL serisi "airbrush", Einhell TC-AC 190/6/8 OF yağsız kompresör ile basınçlandırılmıştır. Epoksi/SiO_2 kaplamaların üretiminde kullanılan aseton (%99,5) Tekkim'den, etil asetat (%99,5) Emboy'dan tedarik edilmiştir. Poliüretan/SiO_2 kaplamaların üretimde Acros Organics'ten temin edilen anhidr THF (%99,9) kullanılmıştır.

5.1. Epoksi/SiO_2 Kaplamaların Hazırlanması

Epoksi/SiO_2 kaplamaların üretimi esnasında izlenen prosedür aşağıda verilmiştir. Epoksinin PS ile modifiye edildiği kaplamaların üretilmesinde solvent olarak aseton kullanılmıştır. PDMS'nin aseton içerisinde çözünmüyor olması nedeniyle epoksi reçinenin PDMS ile modifiye edildiği kaplamalar ise etil asetat kullanılarak üretilmiştir.

15 ml solvente 2 g epoksi eklenmiş ve manyetik karıştırıcı ile 30 dakika karıştırılarak epoksinin aseton içerisinde çözünmesi sağlanmıştır.



Şekil 5.1. Çalışmada kullanılan malzemeler: Aseton, THF, etil asetat, hidrofobik SiO_2 nano partikül, izoforondiamin sertleştirici, polisiloksan, polidimetilsiloksan, epoksi reçine ve akrilik poliüretan boya

Solvent-epoksi karışımına farklı miktarlarda (0,4 g, 0,6 g ve 0,8 g) PS veya PDMS eklenmiş ve karışım 60 °C'de 75 dakika süre ile manyetik karıştırıcıda düşük devirde karıştırılarak epoksi reçine modifiye edilmiştir. İşlem esnasında solventin buharlaşması nedeniyle, PS ya da PDMS ile modifiye edilmiş epoksi reçineye 25 ml solvent ilave edilmiştir.

Karışıma farklı miktarlarda (1 g, 1,5 g ve 2 g) SiO_2 nano partikül eklenerek ultrasonik homojenizatör ile 20 kHz 50 Watt gücünde 60 dakika süre ile homojenize edilmiştir.

Elde edilen homojen solüsyona 0,5 g izoforondiamin (IPA) eklenmiş ve ultrasonik homojenizatör ile 15 dakika homojenleştirilmiştir. PDMS kullanılarak hazırlanan solüsyonlarda IPA ile eşzamanlı olarak, üreticinin talimatları doğrultusunda kullanılan PDMS miktarının %10'u oranında PDMS kürleme ajanı eklenmiştir.

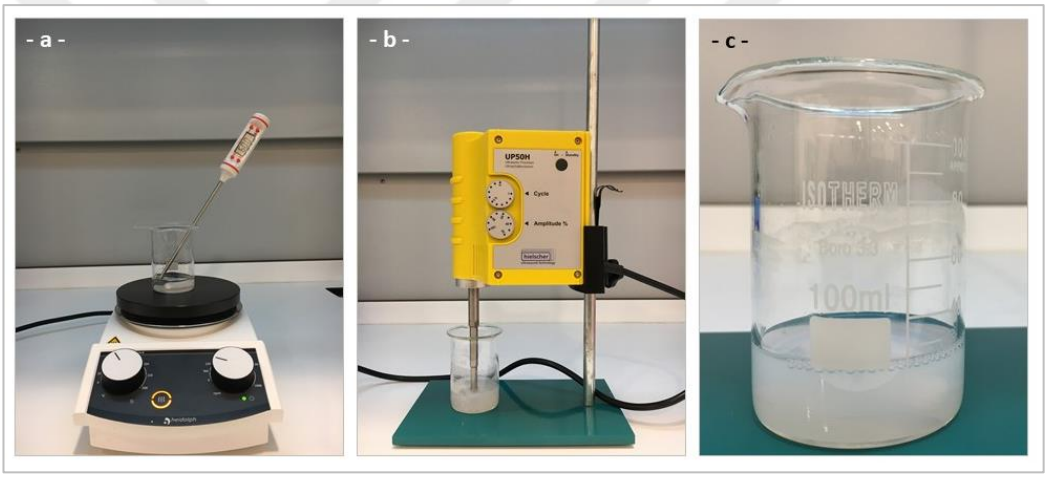
Ultrasonik homojenleştirme işlemi sonucunda solüsyonda oluşan hava kabarcıklarının yok olması için kısa bir süre bekletilen solüsyonlar, aseton ile silinerek temizlenmiş ve 70°C sıcaklıkta kurutulmuş 2,5x7,5 cm boyutundaki cam yüzeylere "airbrush" ile uygulanmıştır.

Sprey kaplama işlemi 0,7 mm çaplı nozul kullanılarak 25 cm mesafeden, 90° açı ve 4 bar basınç ile yapılmıştır. Mesafenin ve açının değişiklik göstermemesi amacıyla cam yüzeylerin ve "airbrush"ın sabitlenebileceği ahşap bir stant hazırlanmış ve kullanılmıştır.

Uygulama süresinin kaplamanın ıslanabilirliği ve mekanik dayanımı üzerindeki etkisinin incelenmesi amacıyla 3 saniye ve 5 saniye olmak üzere iki farklı uygulama süresi belirlenmiştir.

Kaplanmış cam yüzeyler 70 °C'de 12 saat kürlenmiştir.

Sonuç olarak, epoksinin polisiloksan (PS) ve polidimetilsiloksan (PDMS) ile modifiye edildiği iki farklı set kaplama hazırlanmıştır. Her bir sette; hidrofobik ajan miktarı, nano partikül miktarı ve uygulama süresi farklılaştırılarak toplamda 36 farklı kaplama üretilmiştir. Hidrofobik ajan miktarının epoksiye göre ağırlıkça oranı %20, %40 ve %60'dır. Kaplamalarda kullanılan nano partikül miktarının epoksiye göre ağırlıkça oranı ise %50, %75 ve %100'dür.



Şekil 5.2. Solüsyonların hazırlanması a) Epoksinin solvent içinde 60°C sıcaklıkta siloksan ile modifiye edilmesi b) SiO_2 nano partikülün homojenleştirilmesi c) Elde edilen solüsyon

Üretilen kaplamaların kodlanmasında kullanılan sistem aşağıda verilmiştir:

$EP_2/PS_{0,4}/NP_{1,5}/3$ ya da $EP/PDMS_{0,6}/NP_{1,5}/5$

EP_2: Epoksi (2 g)

$PS_{0,4}$: Polisiloksan (0,4 g)

$PDMS_{0,6}$: Polidimetilsiloksan (0,6 g)

$NP_{1,5}$: SiO_2 nano partikül (1,5 g)

3: Sprey kaplama uygulama süresi (3 saniye)

5: Sprey kaplama uygulama süresi (5 saniye)

5.2. Poliüretan/SiO_2 Kaplamaların Hazırlanması

Poliüretan/SiO_2 kaplamalar, epoksi/SiO_2 kaplamalardan farklı olarak iki adımlı sprey kaplama yöntemi ile hazırlanmıştır. Aseton ile silinerek temizlenmiş ve 70°C sıcaklıkta kurutulmuş cam yüzeyler ilk olarak poliüretan ile kaplandıktan sonra farklı sürelerde önkürleme işlemi uygulanmıştır. Ardından SiO_2 ve THF kullanılarak hazırlanan solüsyon önkürlenmiş poliüretan boyanın yüzeyine uygulanmıştır. Kaplamaların hazırlanmasında izlenen prosedür aşağıda verilmiştir.

Akrilik poliüretan, ağırlıkça 1/4 oranında alifatik izosiyanat ile karıştırılmış ve karışımın viskozitesini düşürmek amacıyla toplam karışıma ağırlıkça %30 oranında THF eklenmiştir.

Elde edilen karışım 1 mm nozul çapına sahip "airbrush" ile cam yüzeylere uygulanmıştır.

Poliüretan ile kaplanan cam yüzeyler 10, 20 ve 30 dakika süre ile 70°C sıcaklıkta önkürlenmiştir.

Önkürlenmiş yüzeye uygulanmak üzere, 60 ml THF'ye ağırlıkça %2,5 oranında hidrofobik SiO_2 nano partikül eklenerek ultrasonik homojenizatör ile 20 kHz 50 Watt gücünde 60 dakika süre ile homojenize edilmiştir.

SiO_2/THF solüsyonu, önkürlenmiş poliüretan kaplamaya 2 ve 4 bar basınç değeri kullanılarak, yüzeyde 3, 5 ve 10 katman oluşturacak şekilde uygulanmıştır.

Poliüretanın sertleşmesi ve solventin buharlaşması amacıyla kaplamalar 70°C sıcaklıkta 12 saat bekletilmiş ve hazır hale gelmiştir.

Poliüretan/SiO_2 kaplamaların kodlanmasında kullanılan sistem aşağıda verilmiştir.

PU/a/b/c

a: önkürleme süresi (10, 20 ve 30 dakika)

b: SiO_2/THF solüsyonunun önkürlenmiş yüzeye uygulandığı basınç değeri (2 ve 4 bar)

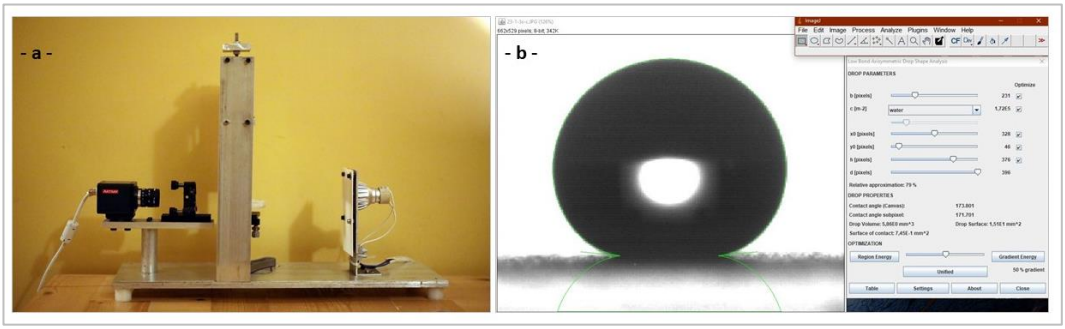
c: SiO_2/THF solüsyonunun önkürlenmiş yüzeye uygulanma sayısı (3, 5 ve 10 kez)



Şekil 5.3. Epoksi/SiO_2 ve Poliüretan/SiO_2 kaplamaların uygulamasında kullanılan stant, "airbrush" ve hava kompresörü

5.3. Temas Açısı ve Kayma Açısı Ölçüm Değerleri

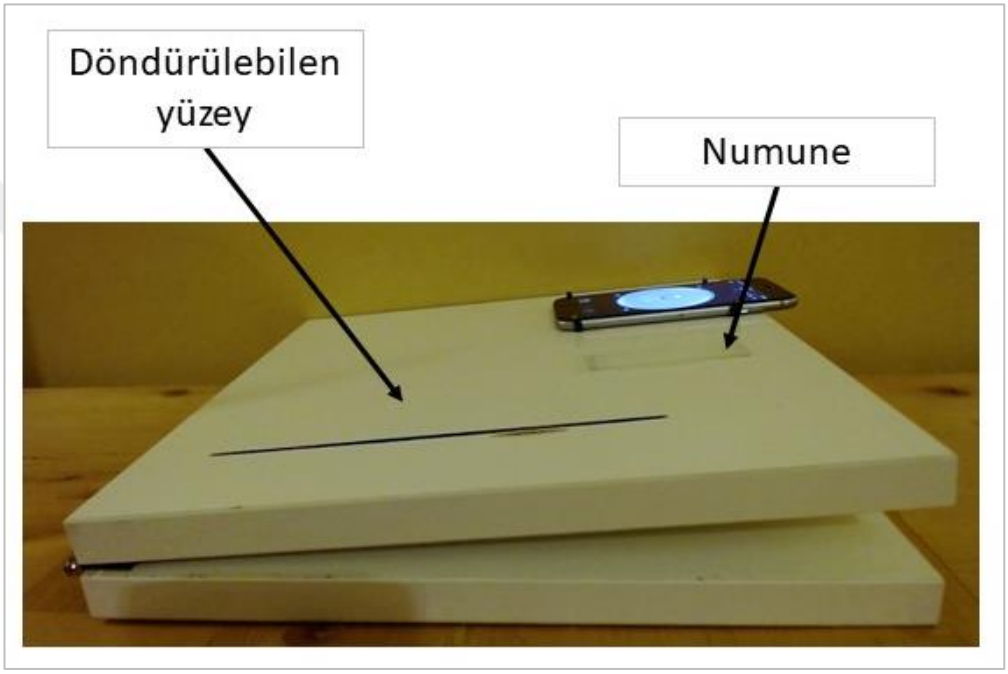
Numunelerin temas açısı ölçümleri ev yapımı temas açısı ölçüm cihazı kullanılarak yapılmıştır. 10 µl mikrolitre şırınga kullanılarak numune yüzeyine 10 µl saf su bırakılmış ve her numunenin üç farklı noktasından görüntü alınmıştır. Görüntüler, açık kaynak kodlu bir yazılım olan ImageJ ve "DropSnake and LB_ADSA (contact angle measurement)" eklentisinin LB_ADSA modülü ile işlenmiş ve statik temas açısı değerleri elde edilmiştir [105, 106].



Şekil 5.4. Temas açısının ölçülmesi a) Temas açısı ölçüm cihazı b) ImageJ yazılımı LB_ADSA eklentisi ile temas açısının belirlenmesi

Numunelerin kayma açılarının ölçülebilmesi amacıyla ev yapımı basit bir sistem kullanılmıştır. İlk olarak; numuneler, bir kenarı yatay bir düzleme sabitlenmiş,

sabitlenmiş bu kenarı etrafından döndürülebilen bir yüzey üzerine yerleştirilmiş ve numunelerin yüzeyine 10 µl saf su bırakılmıştır. Levhanın sabitlenmemiş olan kenarı, numune üzerindeki su damlasının kaymaya başladığı eğime kadar düşük hızla yukarı doğru çekilerek levhanın eğimi kademeli olarak artırılmıştır. Yüzey eğimi, döndürülen yüzeye yatay pozisyonda yerleştirilen bir akıllı telefon ve yüzey eğimini 0,1° hassasiyetle ölçmeye olanak sağlayan "Clinometer" isimli yazılım kullanılarak kayıt altına alınmıştır.



Şekil 5.5. Kayma açısı ölçümünde kullanılan eğimli tabla

5.4. Yüzey Pürüzlülüğün Ölçülmesi

Kaplamaların yüzey pürüzlülüğü Nanovea PS50 temassız üç boyutlu profilometre ile ölçülmüştür. Her bir numunenin yüzeyinde 1 x 1 mm^2 büyüklüğündeki bir alan 5µm hassasiyette taranmış ve elde edilen veriler Digitalsurf Mountains Software 6 yazılımı ile işlenerek numunelerin yüzey pürüzlülükleri hesaplanmış ve yüzey topoğrafı üretilmiştir. Mekanik kararlılık testlerinin, numunelerin yüzey pürüzlülüğünde yarattığı değişimin incelenmesi amacıyla mekanik kararlılık testlerinin ardından numune yüzeyleri profilometre ile tekrar taranmış ve yüzey pürüzlülükleri hesaplanmıştır.



Şekil 5.6. Nanovea PS50 temassız üç boyutlu profilometre

5.5. Düşen Kum Aşınma Testi

Düşen kum aşınma testi, 60 meşlik alümina partikül kullanılarak süperhidrofobik özellik gösteren kaplamalara uygulanmıştır. 50 gram alümina partikül 40 cm yükseklikten, 45° açı ile yerleştirilmiş numunelerin yüzeyine bırakılmış ve partiküllerin neden olduğu aşınma sonucunda kaplamaların hidrofobik özelliklerindeki değişimin incelenmesi amacıyla statik temas açısı ve kayma açısı ölçümleri yapılmıştır.



Şekil 5.7. Düşen kum aşınma testi için kullanılan düzenek

Ölçümlerden önce numunelerin yüzeyi basınçlı hava ile temizlenmiştir. Su temas açısı 150 derecenin altına ininceye kadar test ve ölçüm işlemleri tekrarlanmıştır.

5.6. Doğrusal Abrazif Aşınma Testi

Doğrusal abrazif aşınma testi, 1000 gritlik SiC zımpara ve 200 gram kurşun ağırlık kullanılarak statik temas açısı 150 dereceden büyük ve kayma açısı 10 dereceden küçük olan numunelere uygulanmıştır. Öncelikle, zımpara aşındırıcı yüzeyi üstte olacak şekilde düz bir zemin üzerine yerleştirilmiştir. Numunelerin kaplanmış yüzeyleri, zımpara ile temas edecek şekilde zımparanın üzerine yerleştirilmesinin ardından 200 gramlık ağırlık numunenin üzerine yerleştirilmiştir. Numuneler, bu ağırlık altında 10 cm ileri ve 10 cm geri kaydırılarak kaplamaların aşınması sağlanmış ve işlem 3 kez tekrarlandıktan sonra numune yüzeyleri basınçlı hava ile temizlenerek statik temas açısı ve kayma açısı ölçümleri yapılmıştır. Bu işlem, su temas açısı 150 derecenin altına düşene değin tekrarlanmıştır. Zımpara yüzeyindeki kalıntıların temizlenmesi, her aşındırma işleminden sonra basınçlı hava ile sağlanmıştır.



Şekil 5.8. Doğrusal abrazif aşınma testi

6. DENEYSEL BULGULAR

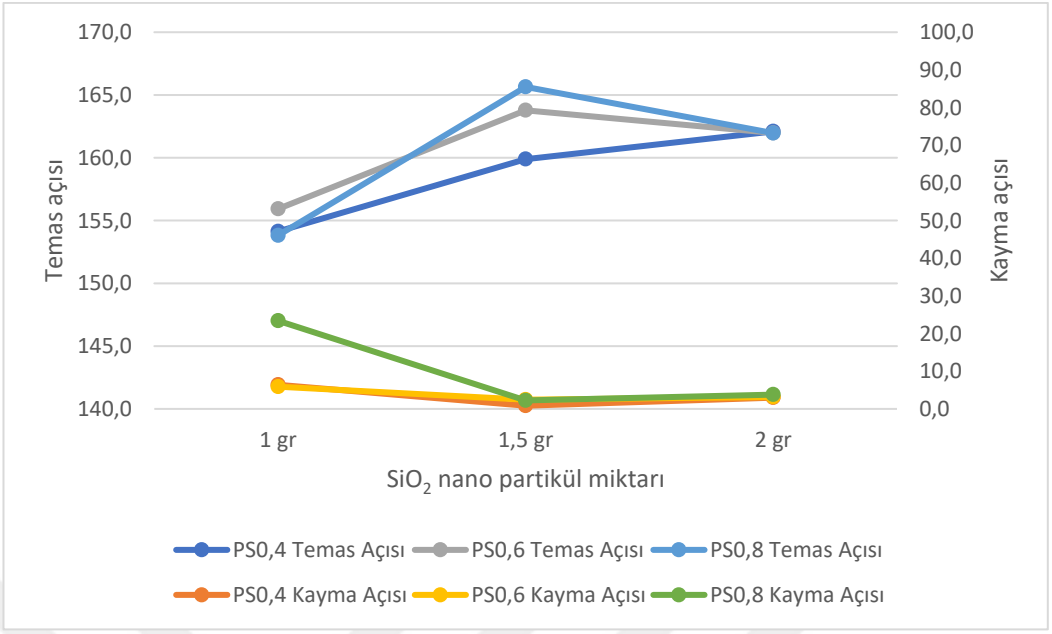
6.1. Temas Açısı ve Kayma Açısı

6.1.1. Epoksi/SiO_2 kaplamalar

Epoksi yapısı gereği hidrofilik özellik göstermektedir. Epoksi reçinenin iki farklı siloksan ile modifiye edilmesi ve SiO_2 nano partikül ile yüzey pürüzlülüğünün sağlanması sonucunda numunelerin tamamında 150 derecenin üzerinde statik su temas açıları elde edilmiştir. Kayma açısı 10 derecenin üzerinde olan iki numune dışındaki bütün numuneler süperhidrofobik özellik göstermektedir. Bu bölümde verilen temas açısı değerleri, aynı kompozisyona sahip iki numunenin üç farklı noktasında yapılan toplam altı ölçümün aritmetik ortalamasıdır. Kayma açısı ise, yine aynı kompozisyona sahip iki numuneden elde edilen değerlerin aritmetik ortalaması alınarak elde edilmiştir.

EP-PS numunelerin su teması açıları incelendiğinde, su temas açısının nano partikül miktarına bağlı olarak değişiklik gösterdiği görülmektedir. Bu değişim, epoksinin (EP) polisiloksan (PS) ile modifiye edildiği kaplamalarda polidimetilsiloksan (PDMS) ile modifiye edildiği numunelere göre daha belirgindir. EP-PS numunelerde su temas açısı; nano partikül konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak, önce önemli oranda artış göstermekte, ardından ise farklı miktarlarda siloksan içeren kaplamalarda artış oranı azalmakta veya düşüş ortaya çıkmaktadır.

Şekil 6.1'de epoksiye göre ağırlıkça %20 ($PS_{0,4}$), %30 ($PS_{0,6}$) ve %40 ($PS_{0,8}$) oranında polisiloksan içeren ve uygulama süresi 3 saniye olan kaplamalarda, nano partikül miktarına bağlı olarak su temas açısı ve kayma açısındaki değişim verilmiştir. SiO_2 nano partikül miktarı 1 gramdan 1,5 grama çıktığında bütün kaplamalarda su temas açısı belirgin bir artış göstermekte ve kayma açıları küçülerek minimum değerini almaktadır. Nano partikül miktarı 1,5 gramdan 2 grama çıktığında ise epoksiye göre ağırlıkça %30 ($PS_{0,6}$) ve %40 ($PS_{0,8}$) oranında polisiloksan içeren kaplamalarda su temas açısı azalmaktadır. Buna karşın %20 oranında polisiloksan içeren kaplamada ($PS_{0,4}$) su temas açısının artmaya devam ettiği görülmektedir.



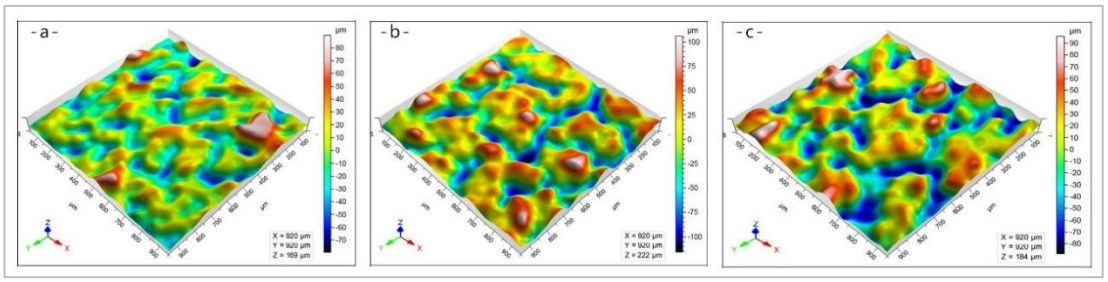
Şekil 6.1. Epoksinin değişen miktarlarda polisiloksan (PS) ile modifiye edildiği kaplamalarda su temas açısının ve kayma açısının SiO_2 nano partikül miktarına bağlı olarak değişimi

Bu durum, kaplamaların içerdiği polisiloksan miktarı ve SiO_2 nano partikül miktarının toplam epoksi ve siloksan miktarına oranı ile açıklanabilir. SiO_2 nano partikül miktarının toplam epoksi ve polisiloksan miktarına ağırlıkça oranı ve bu oranın değişimi Tablo 6.1'de verilmiştir. $EP_2/PS_{0,4}/3$ kodlu kaplamada nano partikül konsantrasyonu diğer kaplamalara göre daha yüksek olduğu halde bu kaplamanın temas açısı nano partikül konsantrasyonu ile sürekli bir artış göstermiştir. $EP_2/PS_{0,6}/3$ ve $EP_2/PS_{0,8}/3$ kodlu kaplamalarda ise nano partikül konsantrasyonundaki artış bir noktadan sonra temas açısının azalmasına neden olmaktadır. 2 gram nano partikül içeren EP-PS kaplamalar incelendiğinde; polisiloksan miktarındaki artışla birlikte temas açısındaki düşüşün küçük bir miktar arttığı görülmektedir. $EP_2/PS_{0,8}/3$ kodlu kaplamada, $EP_2/PS_{0,8}/3$ kodlu kaplamaya göre temas açısındaki düşme oranı daha büyüktür. Yüksek nano partikül içeren kaplamalarda polisiloksan miktarındaki artış, kaplamanın yüzey morfolojisinden önemli değişimlere neden olmakta ve kaplamanın su iticilik özelliğini olumsuz etkilemektedir. Nano partikül ve polisiloksan miktarının kaplama üzerindeki bu birleşik etkisi Bölüm 6.2'de ayrıntılı olacak incelenmektedir.

Tablo 6.1. SiO_2 nano partikül miktarının toplam epoksi ve siloksan miktarına ağırlıkça oranı

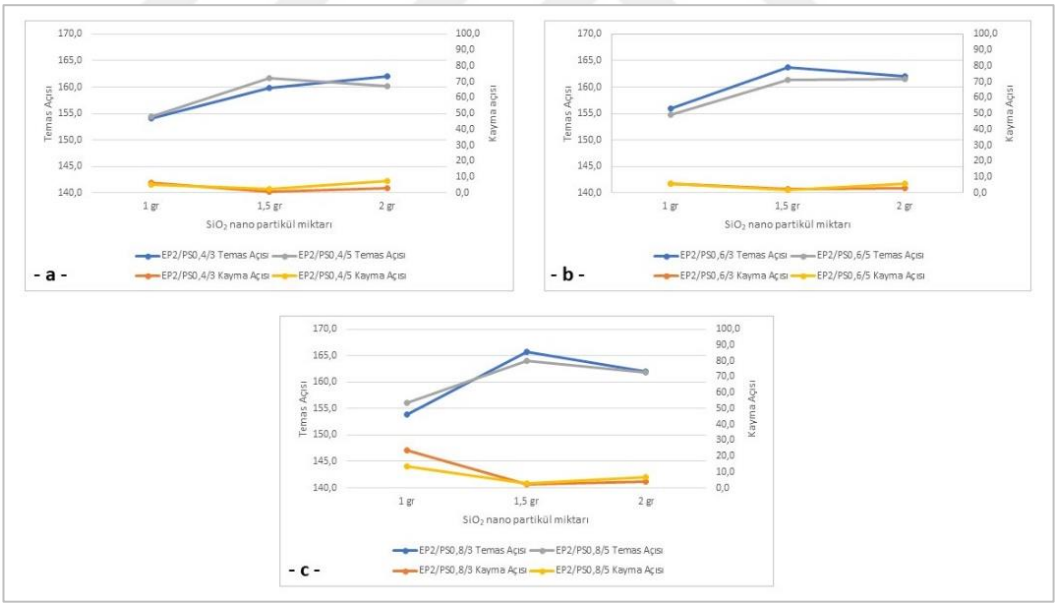
Numune	Epoksi Miktarı	Siloksan Miktarı	Toplam Epoksi ve Siloksan Miktarı	SiO_2 miktarının toplam epoksi ve polisiloksan miktarına ağırlıkça oranı		
				1 g SiO_2	1,5 g SiO_2	2 g SiO_2
$PS_{0,4}$	2 g	0,4 g	2,4 g	%41,6	%62,5	%83,3
$PS_{0,6}$	2 g	0,6 g	2,6 g	%38,5	%57,6	%76,9
$PS_{0,8}$	2 g	0,8 g	2,8 g	%35,7	%53,6	%71,4

Dolayısıyla $PS_{0,6}$ ve $PS_{0,8}$ kaplamalarda en büyük temas açısı 1,5 gram nano partikül ile elde edilirken; $PS_{0,4}$ kaplamalarda, siloksan miktarının düşük olması nedeniyle en büyük temas açısı 2 gram nano partikül miktarında elde edilmiştir. Buna ek olarak, nano partikül miktarının toplam epoksi ve polisiloksan miktarına göre ağırlıkça oranının %35,7 ile en düşük olduğu $EP_2/PS_{0,8}/NP_1/3$ kodlu kaplamanın en büyük kayma açısına sahip kaplama olduğu görülmektedir. EP/PS kaplamalar içerisinde yüzey pürüzlülüğü en düşük ve kayma açısı 10 derecenin üzerinde olan tek kaplama budur. Bu numune dışındaki bütün kaplamalarda 10 derecenin altında kayma açıları kayıt altına alınırken bütün kaplamalarda en küçük kayma açısının 1,5 gram SiO_2 içeren kaplamalarda ortaya çıktığı görülmektedir. 2 gram SiO_2 nano partikül içeren kaplamalar incelendiğinde ise $EP_2/PS_{0,4}/NP_2/3$ kodlu numunede en yüksek temas açısı değerinin elde edildiği, $EP_2/PS_{0,6}/NP_2/3$ ve $EP_2/PS_{0,8}/NP_2/3$ kodlu numunelerde ise aynı nano partikül miktarında temas açısının azaldığı görülmektedir. $EP_2/PS_{0,6}/NP_2/3$ ve $EP_2/PS_{0,8}/NP_2/3$ kodlu kaplamalarda yüzey pürüzlülüğünün artış göstermesine karşın çıplak gözle görülebilen büyüklükte mikro çatlaklar ortaya çıktığı ve kaplamanın cam yüzeye bağlanmadığı gözlemlenmiştir. Çatlaklar, epoksinin gevrek bir yapıya sahip olmasından ve asetonun buharlaşması esnasında kaplamanın maruz kaldığı stresten kaynaklanmaktadır [107, 108]. Ek olarak, kaplamada gözlemlenen çatlakların nano partikül konsantrasyonuna bağlı olduğunu bildiren çalışmalar bulunmaktadır [107, 109]. Çatlaklar pürüzlülük rolü oynayarak yüzey pürüzlülüğünün artmasına neden olurken öte yandan su damlasının bu çatlakların içine girmesi temas açısının azalması ve kayma açısının artması sonucu doğurmaktadır.



Şekil 6.2. 2 gram SiO_2 nano partikül içeren kaplamaların üç boyutlu yüzey topoğrafları a) $EP_2/PS_{0,4}/NP_2/3$ b) $EP_2/PS_{0,6}/NP_2/3$ c) $EP_2/PS_{0,8}/NP_2/3$

Kaplamada çatlak oluşumu nano partikül miktarının yanı sıra siloksan miktarına da bağlıdır. $EP_2/PS_{0,4}/NP_2/3$ kodlu numuneye göre nano partikül konsantrasyonunun daha düşük fakat siloksan miktarının daha yüksek olduğu $EP_2/PS_{0,6}/NP_2/3$ ve $EP_2/PS_{0,8}/NP_2/3$ kodlu kaplamalarda daha belirgin olarak gözlemlenen bu çatlakların temas açısının azalmasına ve kayma açısının artmasına olduğu düşünülmektedir. Bu çatlaklar Şekil 6.2'de verilen, numunelerin üç boyutlu yüzey topoğraflarında görülmektedir.

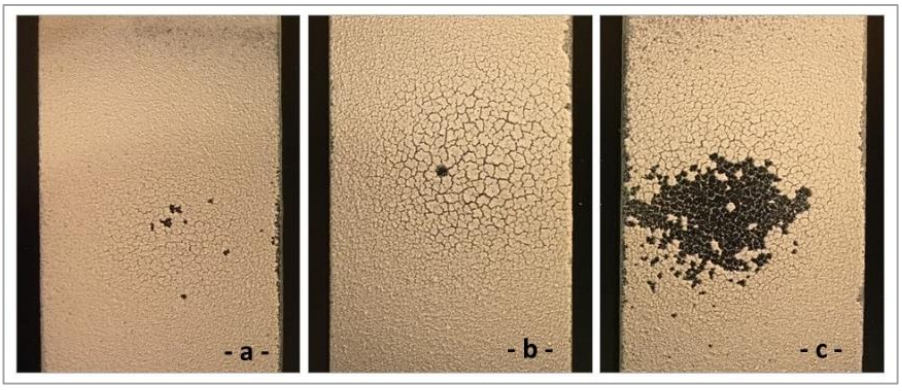


Şekil 6.3. EP/PS kaplamalarda temas açısı ve kayma açısının uygulama süresine bağlı olarak değişimi a) $EP_2/PS_{0,4}/3$ ve $EP_2/PS_{0,4}/5$ b) $EP_2/PS_{0,6}/3$ ve $EP_2/PS_{0,6}/5$ c) $EP_2/PS_{0,8}/3$ ve $EP_2/PS_{0,8}/5$

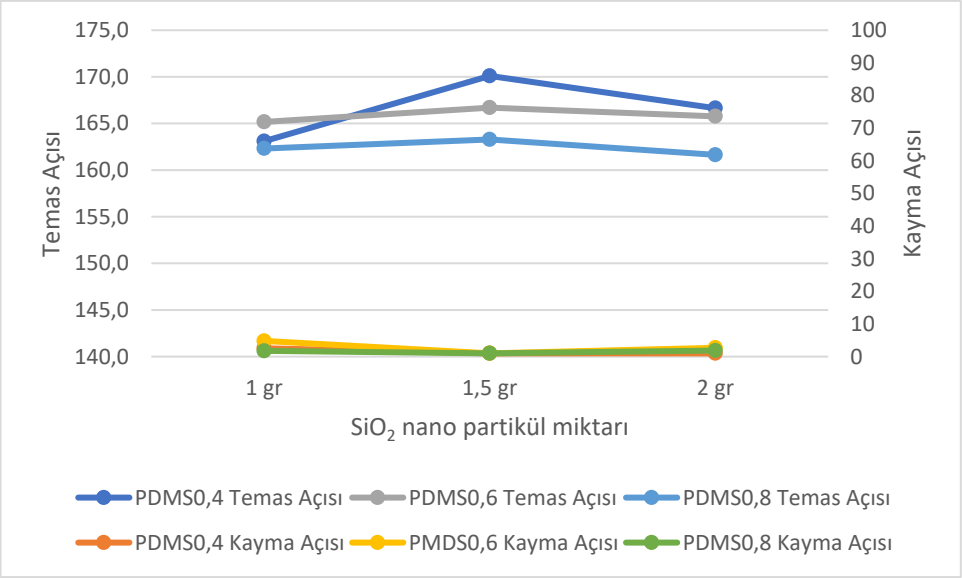
Şekil 6.3'de EP-PS kaplamalarda su temas açısının ve kayma açısının uygulama süresine bağlı olarak değişimi verilmiştir. 3 ve 5 saniye uygulama süresi ile üretilen numunelerin temas açıları arasında önemli bir farklılık bulunmazken kayma açıları küçük bir artış göstermektedir. Uygulama süresi arttığında kaplama kalınlığı ve yüzey

pürüzlülüğü belirgin bir artış göstermektedir. 3 saniye uygulama süresi ile üretilen numunelere benzer şekilde 5 saniye uygulama süresi ile üretilen kaplamalarda da yüksek miktarda nano partikül ve polisiloksan içeren kaplamalarda mikro çatlaklar oluştuğu ve kaplamaların cam yüzeye bağlanmadığı gözlemlenmiştir. Bu kaplamalarda, uygulama süresindeki artışla birlikte mikro çatlaklar büyümekte ve kaplama çok küçük yükler altında dahi yüzeyden soyulmaktadır. Şekil 6.4'de 5 saniye uygulama süresi ile üretilen EP-PS kaplamalarda siloksan miktarındaki artışla birlikte yüzeydeki çatlakların arttığı ve kaplamanın yüzeye bağlanmadığı görülmektedir.

EP-PS kaplamalarda, su temas açısı üzerinde nano partikül ve siloksan miktarının birleşik etkisi bulunmaktadır. PS miktarı düşük olan kaplamada ($EP_2/PS_{0,4}/3$) nano partikül miktarı arttıkça su temas açısı da artış göstermektedir. Siloksan miktarı yüksek olduğu kaplamalarda ($EP_2/PS_{0,6}/3$ ve $EP_2/PS_{0,8}/3$) ise nano partikül miktarındaki artışa bağlı olarak su temas açısı önce artmakta, ardından azalmaktadır. Bu düşüşe, yüksek miktarda nano partikül ve siloksan içeren kaplamaların yüzey morfolojilerinde meydana gelen değişim ve yüzeyde gözlemlenen mikro çatlaklar neden olmaktadır. Uygulama süresinin, kaplamaların hidrofobik özellikleri üzerinde önemli bir etkisinin gözlemlenmemiş olmasına karşın yüksek miktarda nano partikül ve PS içeren kaplamalarda uygulama süresindeki artışla birlikte kaplama yüzeyindeki çatlaklar derinleşmekte ve kaplamaların yüzeye bağlanmama sorunu artmaktadır.



Şekil 6.4. EP-PS kaplamalarda yüksek nano partikül ve polisiloksan miktarının neden olduğu çatlaklar ve kaplamanın yüzeye yapışmaması sorunu a) $EP_2/PS_{0,8}/NP_1/5$ b) $EP_2/PS_{0,8}/NP_{1,5}/5$ c) $EP_2/PS_{0,8}/NP_2/5$

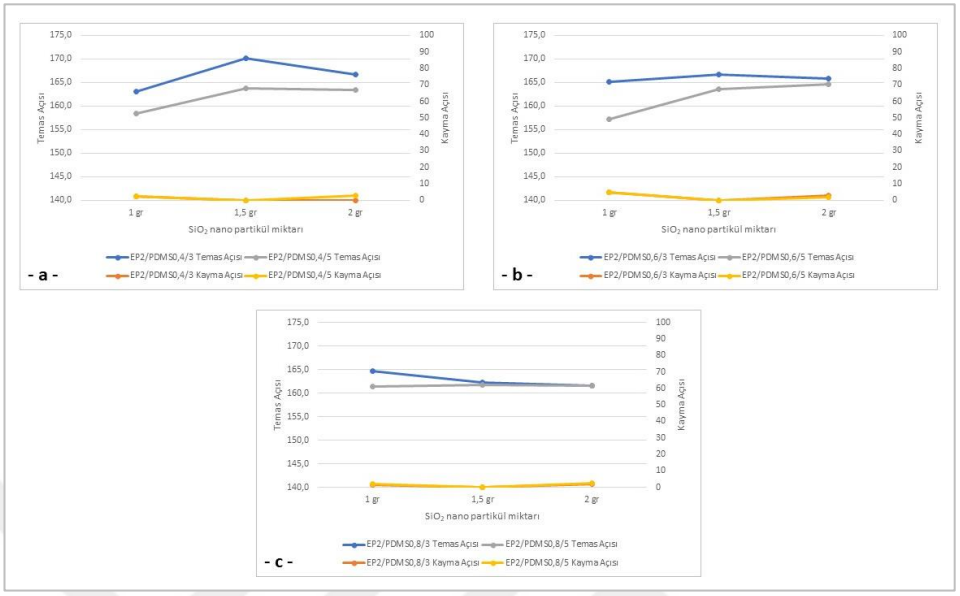


Şekil 6.5. Epoksinin değişen miktarlarda polidimetilsiloksan (PDMS) ile modifiye edildiği kaplamalarda su temas açısının ve kayma açısının SiO_2 nano partikül miktarına bağlı olarak değişimi

Şekil 6.5'de epoksiye göre ağırlıkça %20 ($PDMS_{0,4}$), %30 ($PDMS_{0,6}$) ve %40 ($PDMS_{0,8}$) oranında polidimetilsiloksan içeren ve uygulama süresi 3 saniye olan kaplamalarda, nano partikül miktarına bağlı olarak su temas açısında ve kayma açısındaki değişim verilmiştir. Bu numunelerde, PS ile modifiye edilen numunelere göre nano partikül miktarına bağlı olarak su temas açısında önemli değişimlerin ortaya çıkmadığı görülmektedir. Numunelerin tamamında nano partikül miktarındaki artışa bağlı olarak su temas açısı önce artmakta ve ardından azalmaktadır. 1,5 gram ve 2 gram nano partikül içeren kaplamalarda PDMS miktarındaki artış su temas açısının düşmesine neden olmaktadır. Bu kaplamalarda da EP/PS kaplamalara benzer şekilde nano partikül miktarındaki artışa bağlı olarak; yüzey morfolojisinde önemli değişimlerin ortaya çıktığı, kaplama yüzeyinde gözle görülebilen mikro çatlakların oluştuğu ve kaplamanın cam yüzeye yapışmadığı gözlemlenmiştir. Bu durum, nano partikül ve PDMS miktarının yüksek olduğu $EP_2/PDMS_{0,8}/NP_2/3$ kodlu kaplamada çok daha belirgindir. Kaplamaların tamamında 1,5 gram nano partikül içeren kaplamalarda en büyük temas açıları elde edilmiştir. 1,5 gram nano partikül içeren kaplamalarda sıfıra yaklaşan kayma açıları kaydedilmiştir.

Şekil 6.6'da EP/PDMS numunelerin tamamında 5 saniye uygulama süresi ile birlikte su temas açısının azaldığı, bu değişimin düşük PDMS miktarlarında daha belirgin

olduğu görülmektedir. Kayma açılarında ise uygulama süresine bağlı olarak önemli bir farklılık ortaya çıkmamaktadır.



Şekil 6.6. EP/PDMS kaplamalarda temas açısı ve kayma açısının uygulama süresine bağlı olarak değişimi a) $EP_2/PDMS_{0,4}/3$ ve $EP_2/PDMS_{0,4}/5$ b) $EP_2/PDMS_{0,6}/3$ ve $EP_2/PDMS_{0,6}/5$ c) $EP_2/PDMS_{0,8}/3$ ve $EP_2/PSDM_{0,8}/5$

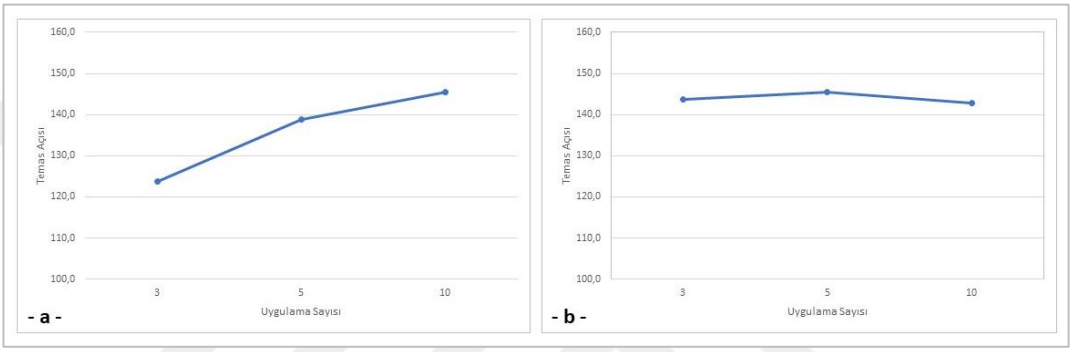
Sprey kaplama yöntemi ile üretilen süperhidrofobik kaplamalarda, uygulama süresinin kaplamanın performansını önemli ölçüde düşürdüğü, temas açısının belirli bir uygulama süresinden sonra azalma yönünde eğilim gösterdiği, uygulama süresinin temas açısı üzerindeki bu etkisinin nano partikül konsantrasyonundan etkilendiği ve yüksek uygulama sürelerinde kaplamanın yüzeye yapışmadığı yönünde çalışmalar rapor edilmiştir [45, 110-112].

Farklı uygulama süreleri ile üretilen kaplamaların ıslanabilirlik parametreleri arasında önemli farklılıkların bulunmamasına karşın uygulama süresinin kaplamanın mekanik dayanımını önemli ölçüde etkilediği tespit edilmiştir. Uygulama süresine ek olarak nano partikül miktarı ve siloksan türü/miktarının kaplamaların mekanik dayanımı üzerindeki etkisi Bölüm 6.3 ve 6.4'de detaylı olacak tartışılacaktır.

6.1.2. Poliüretan/SiO_2 kaplamalar

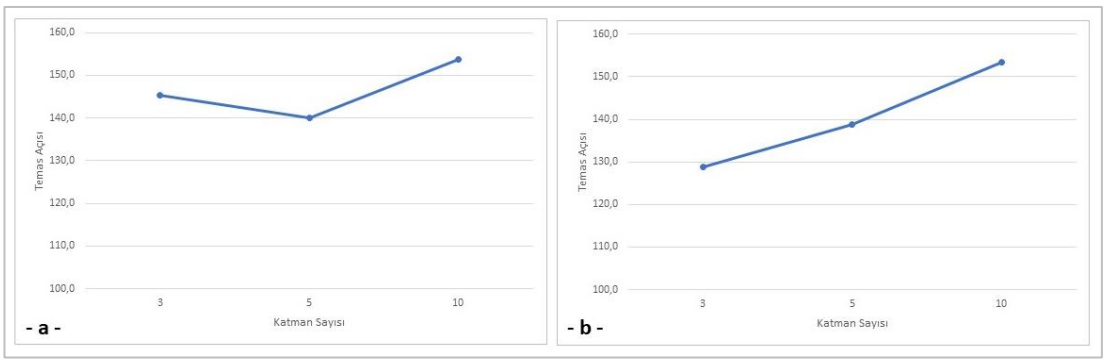
PU/SiO_2 kaplamalar, 20 ve 30 dakika önkürleme süresi; 2 ve 4 bar uygulama basıncı; 3, 5 ve 10 katman uygulama tekrarı ile hazırlanmıştır. 10 dakika önkürleme süresinde poliüretan boya yeterli sertliğe ulaşmadığı için her iki basınç değerinde de yüzeyde

bozulmalar tespit edilmiş ve bu numeneler incelenmemiştir. 20 dakika önkürleme süresinde ise belirtilen basınç ve uygulama tekrarlarında 150 derecenin üzerinde temas açıları elde edilememiştir. 2 bar basınç değerinde yapılan uygulamalarda temas açısı, uygulama tekrarı ile artış gösterirken, 4 bar basınç değerinde görece daha yüksek bir temas açısı ortaya çıkmakta ve uygulama tekrarına bağlı olarak önemli değişiklik göstermemektedir. 20 dakika önkürleme süresi ve iki farklı basınç değeri kullanılarak üretilen PU/SiO_2 kaplamalarda uygulama sayısı ile temas açısındaki değişim Şekil 6.7'de verilmiştir.



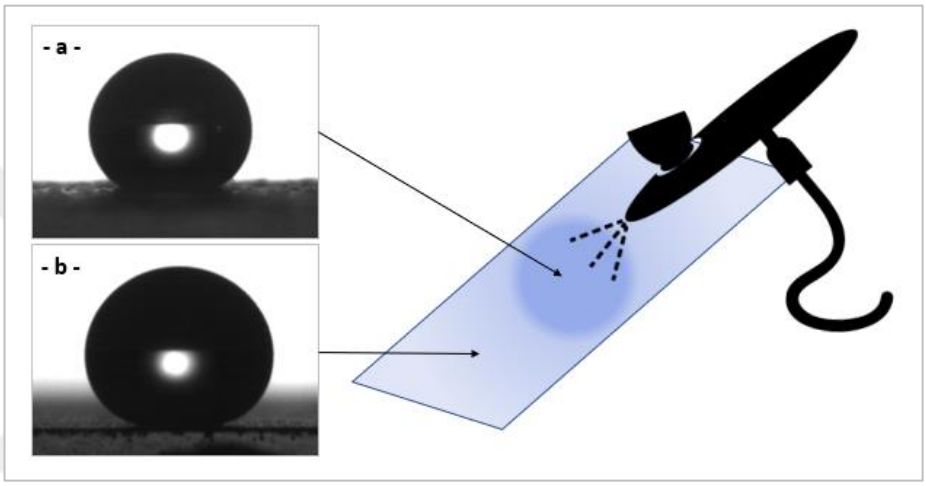
Şekil 6.7. PU/SiO_2 kaplamalarda temas açısının uygulama sayısına göre değişimi a) PU/20/2 b) PU/20/4

Önkürleme süresindeki artışla birlikte her iki basınç değerinde de 10 uygulama tekrarı sonunda 150 derecenin üzerinde temas açılarının elde edilmesine karşın yüzey pürüzlülüğünün sağlanamamış olması nedeniyle su damlası yüzeye yapışmakta ve kaymamaktadır. Dolayısıyla bu kaplamalarda belirli bir kayma açısı ve su iticilik elde edilememiştir. 30 dakika önkürleme süresi ve iki farklı basınç değerinde üretilen PU/SiO_2 kaplamalarda uygulama sayısı ile olarak temas açısındaki değişim Şekil 6.8'de verilmiştir.



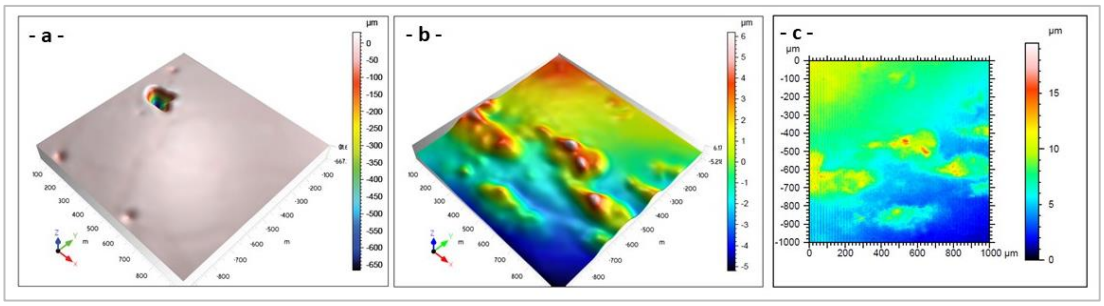
Şekil 6.8. PU/SiO_2 kaplamalarda temas açısının uygulama tekrarına göre değişimi a) PU/30/2 b) PU/30/4

Yüzeye ‘airbrush’ aracılığıyla uygulanan SiO_2/THF solüsyonunun, nano partiküllerin yüzeye saplanarak tutunması amaçlanarak yüksek basınçla uygulanması esnasında yeterince atomize olmaması ve solventin buharlaşmaması nedeniyle nano partiküllerin önkürlenmiş yüzeyde pürüzlülük meydana getirmeden biriktiği düşünülmektedir. “Airbrush” merkez hattının etrafından meydana gelen dairesel paternin dışına çıkıldığında ise 160 derecenin üzerinde temas açısı ve 0 dereceye yaklaşan kayma açısı gözlemlenmektedir. PU/30/4/10 kodlu numunenin farklı noktalarında elde edilen temas açıları Şekil 6.9’da olarak verilmiştir.

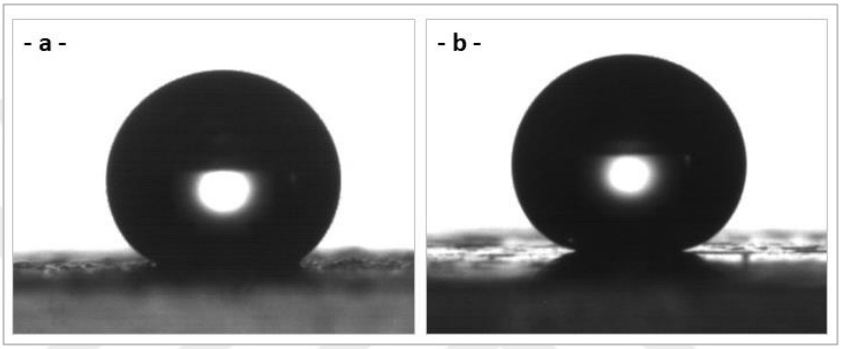


Şekil 6.9. PU/30/4/10 kodlu numenin farklı noktalarında ölçülen temas açıları

PU/SiO_2 kaplamalarda, doğrusal abrazif aşınma testi esnasında beklenmedik bir sonuçla karşılaşılmıştır. Kaplamanın 200 gram yük altında 1000 gritlik SiC zımpara ile 20 cm aşındırılması sonucunda kaplama yüzeyinde oluşan mikro yapılar kaplamaya su iticilik özelliği sağlamıştır. PU/30/2/10 kodlu numunenin aşınma öncesi ve sonrası yüzey topoğrafları Şekil 6.10’da verilmiştir. Aşındırma işlemi öncesinde temas açısı yaklaşık 153° olarak ölçülmüş ve suyun yüzeye yapışması nedeniyle kayma açısı ölçülememiştir. Aşındırma işleminden sonra 170 derecenin üzerine çıkan temas açısı ve sıfıra yaklaşan kayma açısı kayıt altına alınmıştır. Yüzeyin aşındırma işlemi sonrasına ait iki boyutlu görüntüsünde; aşındırıcının yüzeyde oluşturduğu izler ve mikro pürüzlülük dikkat çekmektedir. Şekil 6.11’de ise aşınma öncesi ve sonrasında su damlasının kaplama yüzeyinde aldığı form görülmektedir. Aşındırma işleminin tekrarı ile birlikte temas açısı ve kayma açısındaki değişim Bölüm 6.4’de incelenmiştir.



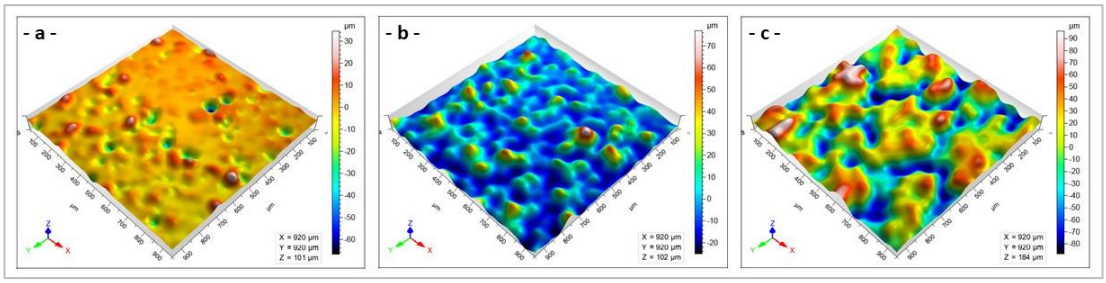
Şekil 6.10. PU/30/2/10 kodlu kaplamanın aşındırma öncesi ve sonrasına ait üç boyutlu yüzey topoğrafları a) Aşındırma önce üç boyutlu görüntüsü b) Aşındırma sonrası üç boyutlu görüntüsü c) Aşındırma sonrası iki boyutlu görüntüsü



Şekil 6.11. PU/30/2/10 kodlu kaplamada aşınma öncesi ve sonrasında su damlasının kaplama yüzeyinde aldığı form a) Aşınma öncesi b) Aşınma sonrası

6.2. Yüzey Morfolojisi

Bu bölümde; üretim parametreleri ile yüzey morfolojisi arasındaki ilişki incelenecek ve nano partikül miktarı, siloksan miktarı, siloksan türü ve uygulama süresinin yüzey morfolojisi üzerindeki etkisi süperhidrofobik kaplamaların ıslanabilirlik parametreleri ile bağlantılı olarak tartışılacaktır.



Şekil 6.12. 0,8 gram siloksan içeren EP-PS kaplamaların üç boyutlu yüzey topoğrafları a) $EP_2/PS_{0,8}/NP_1/3$ b) $EP_2/PS_{0,8}/NP_{1,5}/3$ c) $EP_2/PS_{0,8}/NP_2/3$

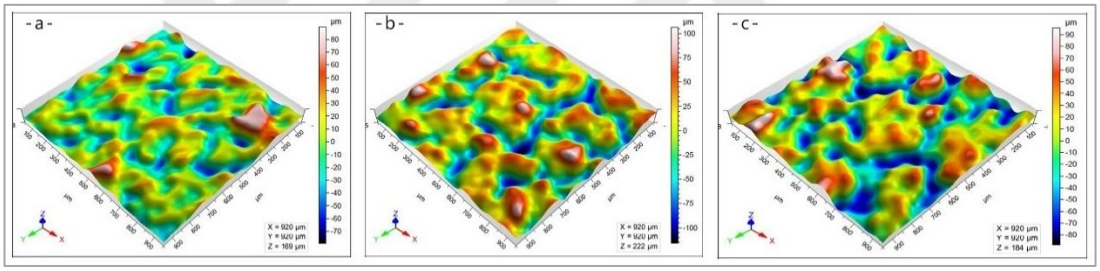
Şekilde 6.12'de 0,8 gram polisiloksan içeren kaplamalarda nano partikül miktarına bağlı olarak yüzey morfolojisindeki değişim verilmiştir. $EP_2/PS_{0,8}/NP_1/3$ kodlu kaplamada nano partiküllerin mikro boyutlu pürüzlülükler meydana getirdiği fakat yüzey pürüzlülüğünü yaratan nano partikül kümelenmelerinin sayıca az olduğu ve kaplama yüzeyinde homojen bir dağılım göstermediği görülmektedir. Bu kümelenmeler yaklaşık 50 µm büyüklüğünde olup yükseklikleri en fazla 20-30 µm aralığındadır. Yüzeyde, az sayıdaki bu mikro pürüzlülüğe ek olarak pürüzsüz alanlar dikkat çekmektedir. Bu numeninin yüzey pürüzlülük ortalaması (R_a) 2,10 µm olarak ölçülmüş ve kayma açısı 24 derece olarak kayıt altına alınmıştır. $EP_2/PS_{0,8}/NP_{1,5}/3$ kodlu kaplamada nano partikül miktarındaki artışa bağlı olarak nano partiküllerin daha büyük boyutlu kümelenmeler meydana getirdiği ve bu kümelenmelerin yüksekliğinin arttığı görülmektedir. $EP_2/PS_{0,8}/NP_1/3$ kodlu kaplamaya göre sayıca fazla olan bu kümelenmeler daha homojen bir dağılım göstermektedir. Nano partikül miktarındaki artışın neden olduğu bu homojen ve pürüzlü yüzey yapısı sonucunda süperhidrofobik özellik sağlanmaktadır. Bu kaplamada kayıt altına alınan kayma açısı yaklaşık 2 derecedir. $EP_2/PS_{0,8}/NP_2/3$ kodlu kaplamada ise yüzey morfolojisinin önemli değişiklikler sergilediği görülmektedir. SiO_2 nano partikül kümelenmeleri önemli ölçüde büyümüş, bu kümelenmelerin yükseklikleri artmış ve küresel formlarını kaybetmişlerdir. Aralarındaki mesafe kısalarak bir araya gelmiş daha büyük mikro boyutlu yapılar meydana getirmişlerdir. Bu kaplamanın, her üç kaplama içinde en yüksek yüzey pürüzlülüğüne sahip kaplama olmasına karşın $EP_2/PS_{0,8}/NP_{1,5}/3$ kodlu kaplama ile kıyaslandığında daha düşük temas açısı ve daha büyük kayma açısına sahip olmasının nedeninin; yüzey morfolojisinde ortaya çıkan bu değişim olduğu düşünülmektedir. Yüzey morfolojisindeki bu değişim 5 saniye uygulama süresi ile üretilen kaplamalarda da görülmekte ve yüzeyin su iticiliğini olumsuz yönde etkilemektedir. Bu üç kaplamaya ait temas açısı, kayma açısı ve yüzey pürüzlülük ortalaması (R_a) değerleri Tablo 6.2'de verilmiştir.

Yüzey morfolojisi üzerinde; nano partikül miktarının belirleyici etkisinin yanı sıra polisiloksan miktarındaki değişim yüksek miktarda nano partikül içeren kaplamalarda kendini daha açık göstermektedir. Eşit miktarda nano partikül ve değişen miktarlarda polisiloksan kullanılarak üretilen kaplamaların yüzey topoğrafları Şekil 6.13'de verilmiştir.

Tablo 6.2. $EP_2/PS_{0,8}/NP_1/3$, $EP_2/PS_{0,8}/NP_{1,5}/3$ ve $EP_2/PS_{0,8}/NP_2/3$ kodlu numunelerde teması açısı, kayma açısı ve yüzey pürüzlülük ortalaması (R_a)

Numune	Temas Açısı	Kayma Açısı	Yüzey Pürüzlülük Ortalaması (R_a)
$EP_2/PS_{0,8}/NP_1/3$	154,6°	24°	2,77 µm
$EP_2/PS_{0,8}/NP_{1,5}/3$	164,9°	~2°	5,83 µm
$EP_2/PS_{0,8}/NP_2/3$	161,1°	~4°	16.22 µm

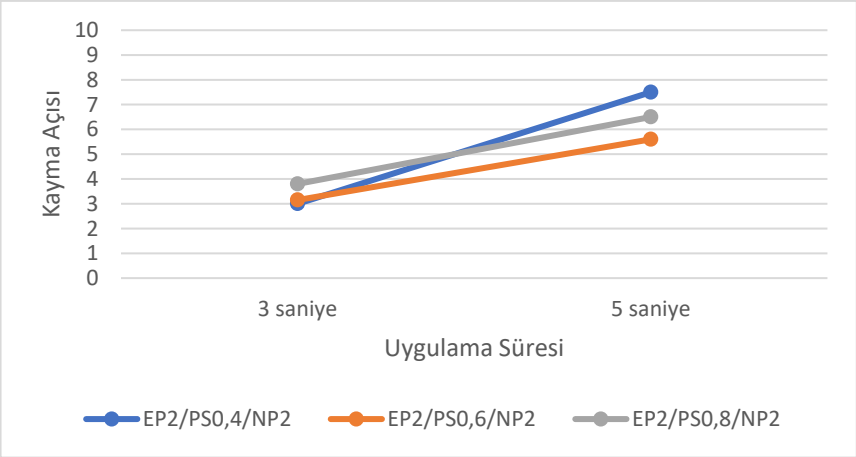
Her üç kaplamada da siloksan miktarındaki artışla birlikte nano partikül kümelenmelerinin boyutlarının büyüdüğü, küresel formlarını yitirdiği ve birbirine yaklaştığı görülmektedir. Bu numunelerde ölçülen temas açısı değerleri arasında 1-2° aralığında küçük farklar bulunmakla birlikte kayma açılarındaki değişim ise önemli seviyede değildir.



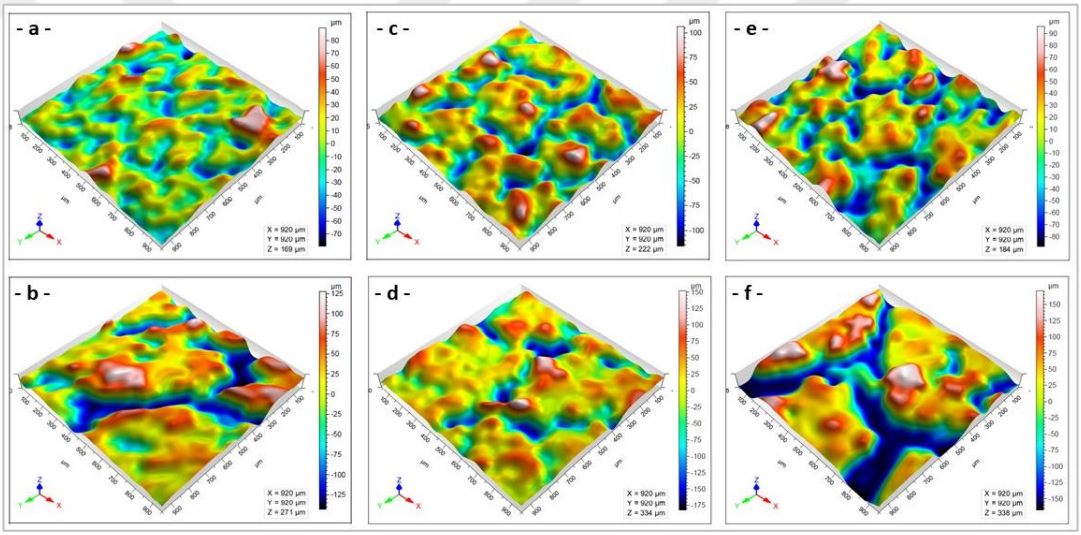
Şekil 6.13. 2 gram nano partikül içeren EP-PS kaplamaların üç boyutlu yüzey topoğrafları a) $EP_2/PS_{0,4}/NP_2/3$ b) $EP_2/PS_{0,6}/NP_2/3$ c) $EP_2/PS_{0,8}/NP_2/3$

5 saniye uygulama süresi ile üretilen EP-PS kaplamaların uygulama süresindeki artışa bağlı olarak beklendiği gibi yüzey pürüzlülük ortalaması (R_a) artış göstermektedir. Bu kaplamaların temas açılarında önemli bir fark ortaya çıkmazken uygulama süresinin yüzey morfolojisinde neden olduğu değişime bağlı olarak 1 ve 2 gram nano partikül içeren kaplamaların kayma açıları arasındaki farklar dikkat çekmektedir.

Şekil 6.14'de 2 gram nano partikül içeren kaplamalarda kayma açısının uygulama süresine göre değişimi verilmiştir. Kayma açısındaki en büyük değişimin $EP_2/PS_{0,4}/NP_2$ kodlu numunede meydana geldiği görülmektedir. Şekil 6.15'de bu kaplamaların üç boyutlu yüzey topoğrafları görülmektedir. Uygulama süresindeki artışla birlikte bu numunelerin yüzey morfolojileri değişiklik göstermekte olup özellikle $EP_2/PS_{0,4}/NP_2$ kodlu kaplamada ortaya çıkan değişim çarpıcıdır.



Şekil 6.14. 2 gram SiO_2 içeren EP-PS kaplamalarda kayma açısının uygulama süresine bağlı olarak değişimi

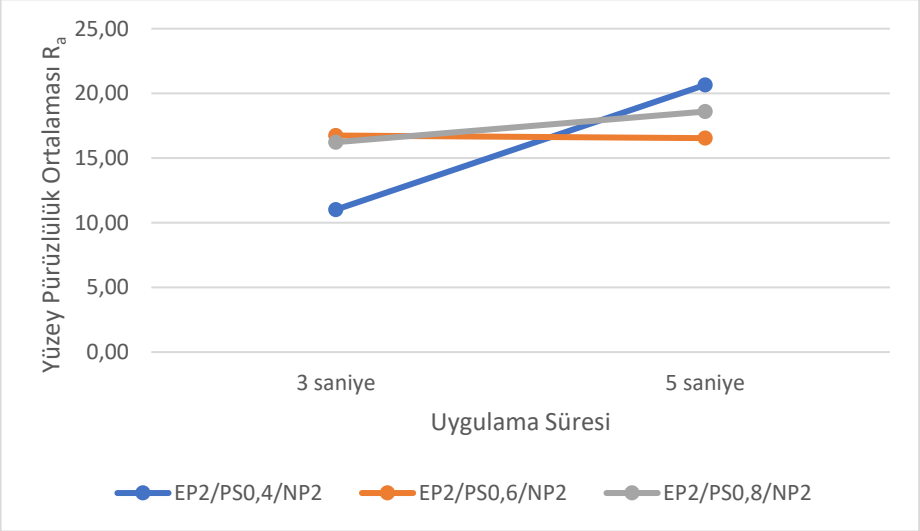


Şekil 6.15. 2 gram nano partikül içeren EP-PS kaplamalarda uygulama süresinin yüzey morfolojisi üzerindeki etkisi a) $EP_2/PS_{0,4}/NP_2/3$ b) $EP_2/PS_{0,4}/NP_2/5$ c) $EP_2/PS_{0,6}/NP_2/3$ d) $EP_2/PS_{0,6}/NP2/5$ e) $EP_2/PS_{0,8}/NP_2/3$ f) $EP_2/PS_{0,4}/NP_2/5$

Şekil 6.16'da ise bu kaplamaların, uygulama süresi ile yüzey pürüzlülük ortalaması (R_a) arasındaki ilişki gösterilmektedir. Kaplama yüzeyinde gözlemlenen mikro çatlaklar pürüzlülük rolü oynayarak ortalama yüzey pürüzlülüğünde (R_a) artışa neden olmaktadır. $EP_2/PS_{0,4}/NP_2$ kodlu kaplamanın uygulama süresine bağlı olarak yüzey morfolojisinde ortaya çıkan çarpıcı değişim, burada yüzey pürüzlülüğünde ani artış olarak kendini göstermektedir.

Uygulama süresinin, düşük nano partikül miktarı içeren kaplamalar üzerindeki etkisi aksi yöndedir. Uygulama süresindeki artış, bu kapmalarda da yüzey pürüzlülüğünün artmasını sağlamakta fakat yüksek nano partikül miktarı içeren kaplamalardakine

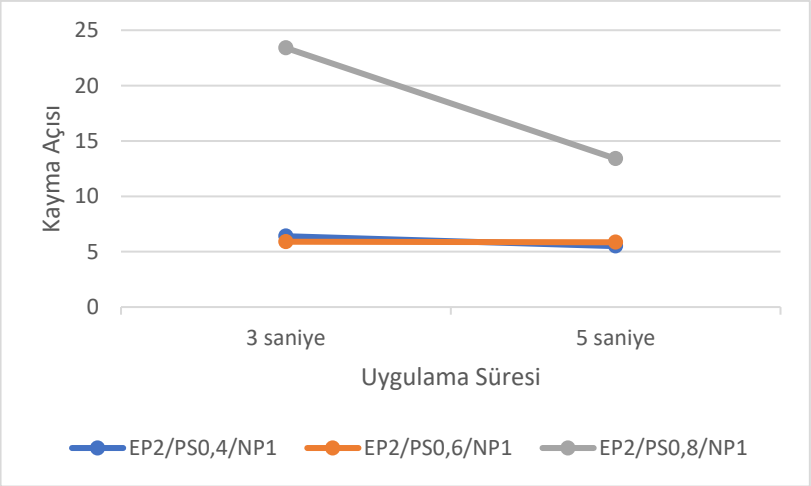
benzer tarzda, kaplamanın performansını olumsuz etkileyen özelliklerin belirmesine neden olmamaktadır.



Şekil 6.16. 2 gram nano partikül içeren EP-PS kaplamalarda uygulama süresi ile yüzey pürüzlülük ortalaması arasındaki ilişki

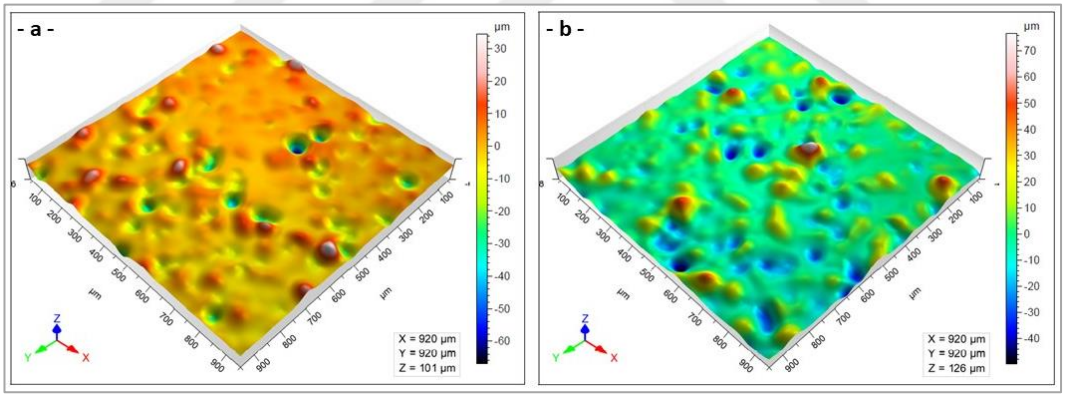
1 gram nano partikül içeren EP/PS kaplamalarda uygulama süresi ile kayma açısı arasındaki ilişki Şekil 6.17'da verilmiştir. $EP_2/PS_{0,4}/NP_1$ kodlu numunelerde gözlemlenen değişim önemlidir. Bu kaplama, nano partikül miktarının EP-PS toplam miktarına oranının en düşük, dolayısıyla nano partikül konsantrasyonunun en düşük ve kayma açısının 10 derecenin üzerinde olduğu tek kaplamadır. Uygulama süresi arttıkça yüzey pürüzlülüğünün artması ve nano partikül konsantrasyonunun düşük olması nedeniyle yukarıda incelenen olumsuz özelliklerin meydana gelmemesinin sonucu olarak, kayma açısı ani bir düşüş göstererek 24 dereceden 14 dereceye inmektedir. Uygulama süresindeki artışa bağlı olarak bu kaplamanın yüzey morfolojisinde ortaya çıkan değişim Şekil 6.18'de görülmektedir.

EP/PS kaplamalarda uygulama süresinin yüzey morfolojisi üzerindeki etkisi; nano partikül ve polisiloksan miktarına bağlı olarak değişim göstermektedir. Yüksek nano partikül ve polisiloksan içeren kaplamalarda uygulama süresindeki artışla birlikte mikro yapıların formu ve dağılımı değişime uğramıştır. Bu değişim kaplamanın su iticilik performansını olumsuz etkileyen yöndedir.



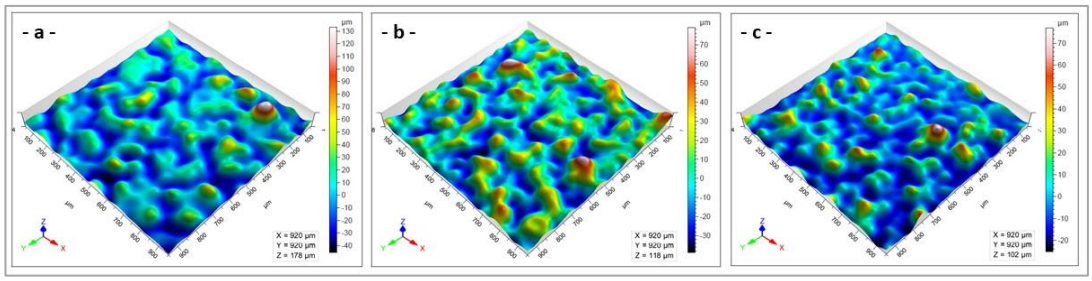
Şekil 6.17. 1 gram nano partikül içeren kaplamalarda kayma açısının uygulama süresine bağlı olarak değişimi

Düşük miktarda nano partikül ve siloksan içeren kaplamalarda ise uygulama süresindeki artışla birlikte mikro yapılar küresel formlarını büyük oradan korumakta, sayıca artmakta ve pürüzlülüğü yüksek homojen bir yüzey görünümü ortaya çıkmasına neden olarak kaplamanın su iticilik performansını olumlu etkilemektedir.



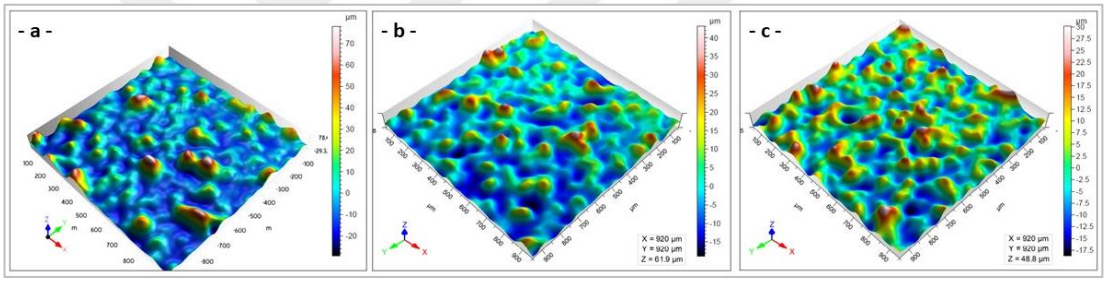
Şekil 6.18. $EP_2/PS_{0,8}/NP_1$ kodlu kaplamada uygulama süresine bağlı olarak yüzey morfolojisinin değişimi a) $EP_2/PS_{0,8}/NP_1/3$ b) $EP_2/PS_{0,8}/NP_1/5$

EP-PS kaplamalarda en küçük kayma açıları 1,5 gram nano partikül içeren numunelerde elde edilmiştir. Yüzey morfolojisinde, yukarıda açıklanan bozulmaların bu kaplamalarda gözlemlenmemiş olması dikkat çekicidir. Bu numunelerin üç boyutlu yüzey görüntüleri Şekil 6.19'de verilmiştir.



Şekil 6.19. 1,5 gram nano partikül içeren EP-PS kaplamaların üç boyutlu yüzey topoğrafları a) $EP_2/PS_{0,4}/NP_{1,5}/3$ b) $EP_2/PS_{0,6}/NP_{1,5}/3$ c) $EP_2/PS_{0,8}/NP_{1,5}/3$

EP-PDMS kaplamaların tamamında, yüzey pürüzlülüğünün sağlanmasının sonucu olarak 150 derecenin üzerinde su temas açısı ve 10 derecenin altında kayma açıları kayıt altına alınmıştır. Kaplamaların önemli bir kısmında kayma açısı 1 derecenin altındadır. EP-PS kaplamalarda olduğu gibi bu kaplamalarda da en büyük temas açıları ve en küçük kayma açıları 1,5 gram nano partikül içeren kaplamalarda ölçülmüştür.



Şekil 6.20. 0,4 gram siloksan içeren EP-PDMS kaplamaların üç boyutlu yüzey topoğrafları a) $EP_2/PDMS_{0,4}/NP_1/3$ b) $EP_2/PDMS_{0,4}/NP_{1,5}/3$ c) $EP_2/PDMS_{0,4}/NP_2/3$

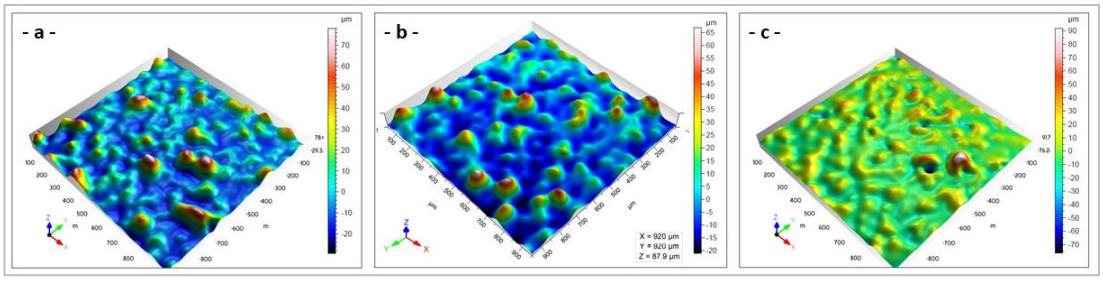
Şekil 6.20'de 3 saniye uygulama süresi ile üretilen ve 0,4 gram PDMS içeren EP-PDMS kaplamaların nano partikül miktarındaki artışla birlikte yüzey morfolojisinde meydana gelen değişim gösterilmektedir. $EP_2/PDMS_{0,4}/NP_1/3$ kodlu kaplamanın yüzeyinde az sayıda, oldukça büyük ve homojen bir dağılım göstermeyen nano partikül kümelenmelerinin bulunduğu dikkat çekmektedir. Bu kümelenmelerin yükseklikleri 50-90 µm aralığında değişiklik göstermektedir. Büyük kümelenmeler nedeniyle bu kaplamada ölçülen yüzey pürüzlülük ortalamasının (R_a) yüksek olmasına karşın az sayıda olmaları ve homojen bir dağılım göstermemeleri kayma açısında artış şekilde kendini göstermektedir. $EP_2/PDMS_{0,4}/NP_{1,5}/3$ ve $EP_2/PDMS_{0,4}/NP_2/3$ kodlu kaplamalar incelendiğinde, görece daha küçük yüksekliğe sahip çok sayıda kümelenmenin yüzeyde daha homojen bir dağılım sergilediği görülmektedir. $EP_2/PDMS_{0,4}/NP_2/3$ kodlu kaplamada ise, nano partikül miktarının yüksek olması

nedeniyle kümelenmelerin dairesel formlarını yitirmeye, bir araya gelerek daha büyük mikro yapılar meydana getirmeye başladığı görülmektedir. Bu kaplamaların yüzey pürüzlülük ortalaması (R_a) ve kayma açısı değerleri Tablo 6.3'de verilmiştir. Kaplamanın performansını olumsuz etkileyen yüzey morfolojisi EP-PS kaplamalarda çok daha belirgin bir tarzda gözlemlenmişti.

Tablo 6.3. 0,4 gram PDMS içeren EP-PDMS kaplamaların temas açısı, kayma açısı ve yüzey pürüzlülük ortalaması değerleri

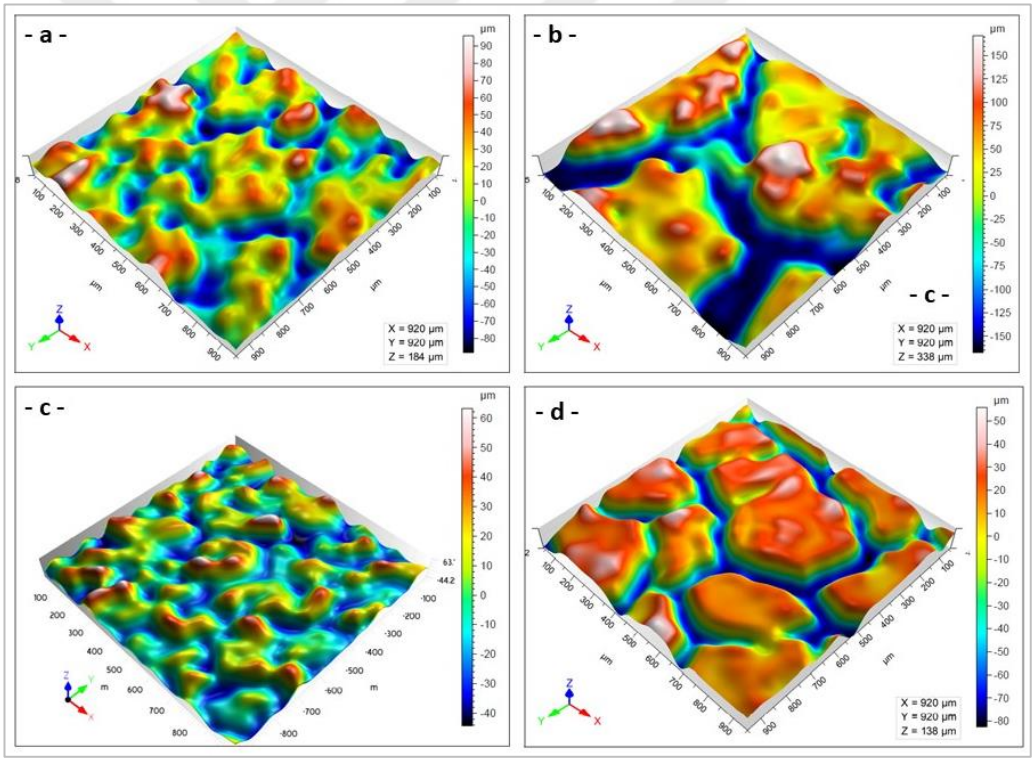
Numune	Temas Açısı	Kayma Açısı	Yüzey Pürüzlülük Ortalaması (R_a)
$EP_2/PDMS_{0,4}/NP_1/3$	162,4°	~ 2°	6,36 µm
$EP_2/PDMS_{0,4}/NP_{1,5}/3$	171,5°	<1	2,87 µm
$EP_2/PDMS_{0,4}/NP_2/3$	167,07°	<1	4,47 µm

$EP_2/PDMS_{0,4}/NP_1/3$ kodlu kaplamanın yüzey morfolojisine benzer bir morfoloji 1 gram nano partikül içeren bütün kaplamalarda kendini göstermektedir. Fakat PDMS miktarındaki artışla birlikte mikro yapıların yoğunluğu ve yükseklikleri azalmaktadır. Bu mikro yapıların yükseklikleri; $EP_2/PDMS_{0,6}/NP_1/3$ kodlu kaplamada 50-60 µm, $EP_2/PDMS_{0,8}/NP_1/3$ kodlu kaplamada ise 40-50 µm aralığındadır. Yüzeyde homojen bir pürüzlülüğün yaratılamamış olması nedeniyle EP-PDMS kaplamalar arasında en düşük temas açıları ve en yüksek kayma açıları bu kaplamalarda ölçülmüştür. Fakat bu kaplamalar yine de su iticilik özelliğine sahiptirler. 1 gram nano partikül içeren EP-PDMS kaplamalarda, PDMS miktarındaki artışla birlikte yüzey morfolojisindeki değişim Şekil 6.21'de verilmiştir.



Şekil 6.21. 1 gram PDMS içeren EP-PDMS kaplamaların üç boyutlu yüzey topoğrafları a) $EP_2/PDMS_{0,4}/NP_1/3$ b) $EP_2/PDMS_{0,6}/NP_1/3$ c) $EP_2/PDMS_{0,8}/NP_1/3$

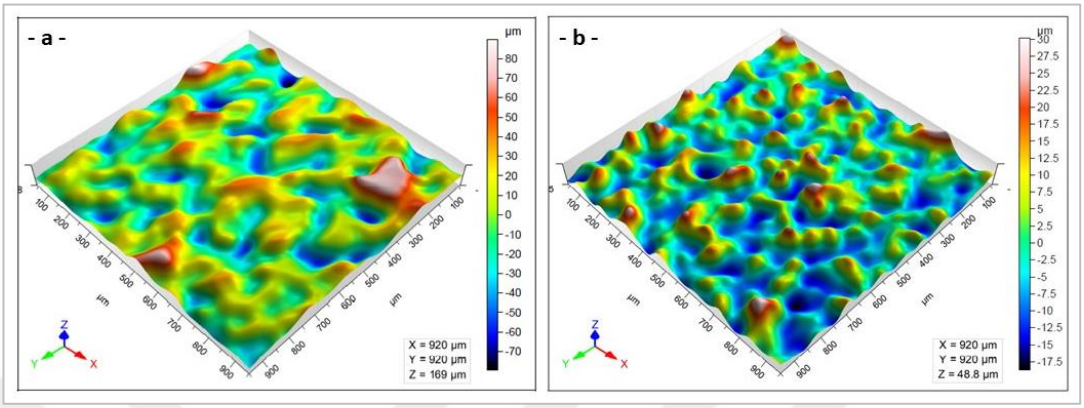
EP-PDMS kaplamalarda, PDMS ve nano partikül miktarı yüksek olan kaplamalarda yüzey morfolojisi tamamen değişime uğramaktadır. Nano partikül miktarındaki artışla birlikte mikro yapıların boyutları büyümekte ve bir araya gelerek daha büyük boyutlu mikro yapılar meydana gelmektedir. Yine EP-PS kaplamalarda olduğu gibi $EP_2/PDMS_{0,8}/NP_2/3$ kodlu kaplamada da yüzeyde çıplak gözle tespit edilebilen mikro çatlaklar mevcuttur ve kaplama yüzeye yapışmamış olup çok küçük yükler altında dahi soyulmaktadır. Bu kaplamada uygulama süresindeki artışla birlikte yüzeydeki çatlaklar ve kaplamanın yüzeye yapışmama sorunu artmıştır. EP-PS ve EP-PDMS kaplamalarda uygulama süresindeki değişime bağlı olarak yüzey morfolojisindeki değişim Şekil 6.22'da gösterilmiştir. Yüksek siloksan ve nano partikül içeren ve 5 saniye uygulama süresi ile hazırlanmış EP-PS ve EP-PDMS kaplamaların yüzey morfolojilerindeki benzerlik dikkat çekmektedir.



Şekil 6.22. Aynı üretim parametrelerine sahip EP-PS ve EP-PDMS kaplamaların üç boyutlu yüzey topoğrafları a) $EP_2/PS_{0,8}/NP_2/3$ b) $EP_2/PS_{0,8}/NP_2/5$ c) $EP_2/PDMS_{0,8}/NP_2/3$ d) $EP_2/PDMS_{0,8}/NP_2/5$

Üretim parametreleri aynı olan EP-PS ve EP-PDMS kaplamalar karşılaştırıldığında; siloksan türü, düşük miktarda siloksan içeren kaplamalarda da yüzey morfolojisi üzerinde rol oymamaktadır. $EP_2/PS_{0,4}/NP_2/3$ ve $EP_2/PDMS_{0,4}/NP_2/3$ kodlu

numunelerin yüzey topoğrafları Şekil 6.23'de verilmiştir. $EP_2/PS_{0,4}/NP_2/3$ kodlu kaplamada kayma açısı yaklaşık 4 derece olarak ölçülürken, $EP_2/PDMS_{0,4}/NP_2/3$ kodlu kaplamada ise 1 derecenin altındadır.



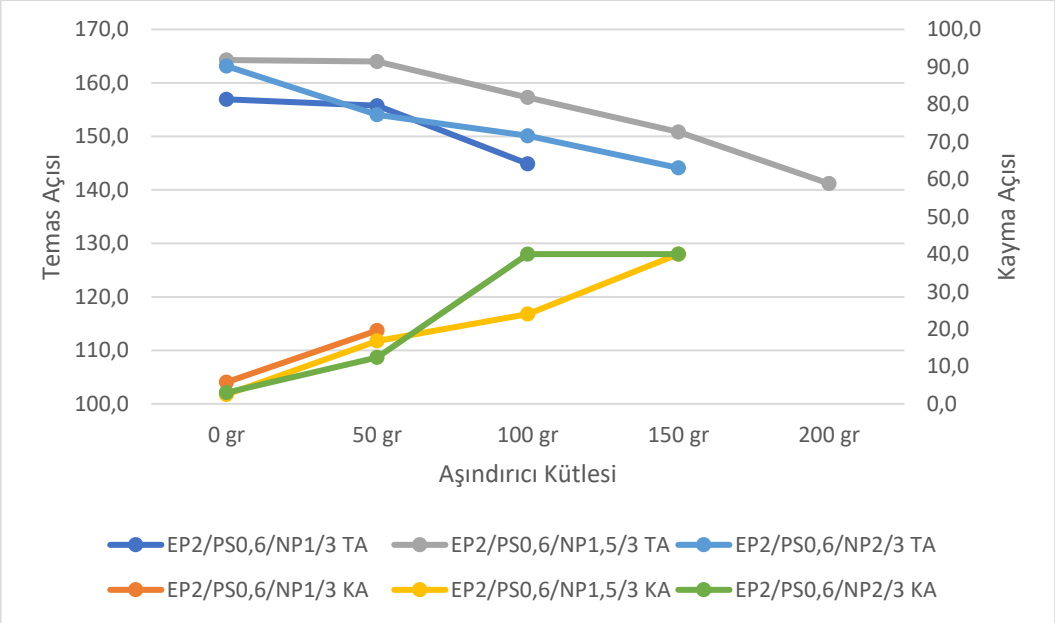
Şekil 6.23. Aynı miktarda siloksan ve nano partikül içeren EP-PS ve EP-PDMS kaplamaların karşılaştırılması a) $EP_2/PS_{0,4}/NP_2/3$ b) $EP_2/PDMS_{0,4}/NP_2/3$

Bu bölümde; nano partikül miktarı, siloksan miktarı, siloksan türü ve uygulama süresinin yüzey morfolojisi üzerindeki etkisi süperhidrofobik kaplamaların ıslanabilirlik parametreleri ile bağlantılı olarak açıklanmıştır. Üretim parametrelerinin kaplamaların mekanik dayanımı üzerinde de belirleyici etkisi vardır. Kaplamaların mekanik dayanımları düşen kum aşınma testi ve doğrusal abrazif aşınma testi bağlamında Bölüm 6.3 ve Bölüm 6.4'de tartışılacaktır.

6.3. Düşen Kum Aşınma Testi

Bu bölümde, çalışmada üretilen kaplamaların dinamik darbe dayanımları üretim parametreleri bağlamında tartışılacak ve aradaki önemli farklılıklar açıklanacaktır. Düşen kum testinde, kaplamalar 50 gram aşındırıcı kullanılarak aşındırıldıktan sonra temas ve kayma açıları ölçülmüş ve 150 derecenin altında temas açısı ölçülene kadar bu işlem tekrarlanmıştır. Tekrar eden her bir işlem bir "çevrim" olarak adlandırılmıştır. Teknik kısıtlılıklar nedeniyle 40 derecenin üzerindeki kayma açıları ölçülememiş olup 40°-90° derece arasındaki kayma açıları grafiklerde 40° olarak gösterilmiştir. Kayma açısı grafiğinin sonlandığı değer ise su damlasının kaplama yüzeyine yapıştığını ve yüzeyde kaymadığını göstermektedir.

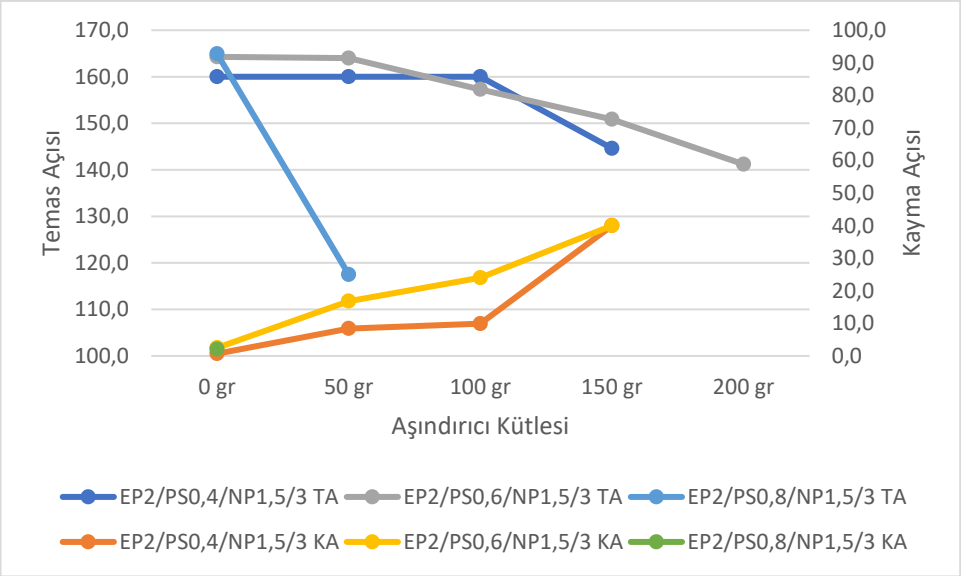
6.3.1. Epoksi/PS/SiO_2 kaplamalar



Şekil 6.24. 0,6 gram PS içeren EP-PS kaplamaların aşındırıcı kütlesine bağlı olarak temas ve kayma açılarındaki değişim

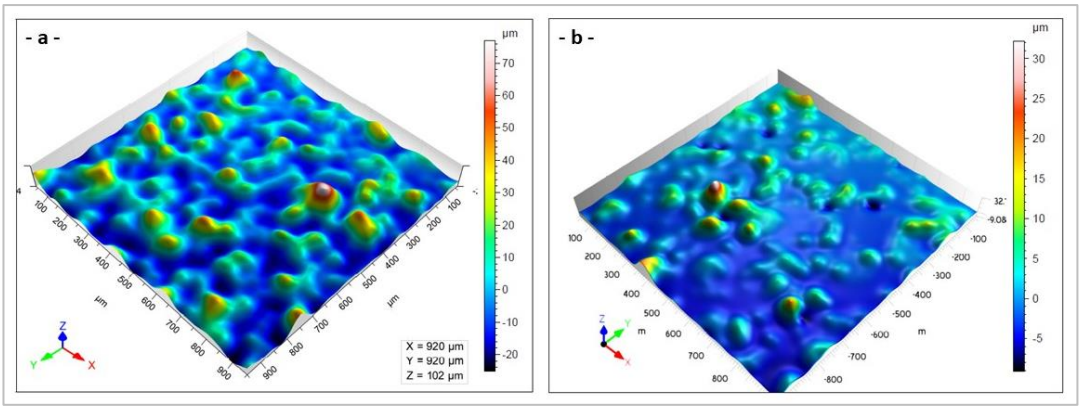
Şekil 6.24'de 0,6 gram polisiloksan içeren ve 3 saniye uygulama süresi ile üretilmiş olan EP-PS kaplamaların aşındırıcı kütlesine bağlı olarak temas ve kayma açılarındaki değişim verilmiştir. İlk çevrimin sonunda $EP_2/PS_{0,4}/NP_1/3$ ve $EP_2/PS_{0,4}/NP_2/3$ kodlu kaplamaların temas açılarında belirgin bir düşüş ortaya çıkarken her üç kaplamanın da kayma açısı 10 derecenin üzerine çıkmaktadır. 2. çevrimin sonunda $EP_2/PS_{0,4}/NP_1/3$ kodlu kaplamada temas açısının yaklaşık 150 derece olmasına karşın su damlasının yüzeye yapışması nedeniyle kayma açısı elde edilememektedir. $EP_2/PS_{0,4}/NP_2/3$ kodlu kaplamada ise teması açısı 150 derecenin altına düşmekte ve kayma açısı 40 derecenin üzerine çıkmaktadır. 1,5 gram nano partikül içeren $EP_2/PS_{0,4}/NP_{1,5}/3$ kodlu kaplamada temas açısı ve kayma açısı değerleri sırasıyla 157 derece ve 24 derecedir. 3. çevrimin sonunda ise bu kaplamada da kayma açısının 40 derecenin üzerine çıkmasına karşın 150 derecenin üzerinde teması açısına sahip tek kaplama olduğu görülmektedir.

Şekil 6.25'de 1,5 gram SiO_2 nano partikül içeren ve 3 saniye uygulama süresi ile hazırlanmış EP-PS kaplamaların aşındırıcı kütlesine bağlı olarak temas ve kayma açılarındaki değişim görülmektedir.



Şekil 6.25. 1,5 gram SiO_2 nano partikül içeren EP-PS kaplamaların aşındırıcı kütlesine bağlı olarak temas ve kayma açılarındaki değişim

Yüksek miktarda polisiloksan içeren $EP_2/PS_{0,8}/NP_{1,5}/3$ kodlu numunenin temas açısındaki ani düşüş ve su damlasının yüzeye yapışması nedeniyle kayma açısının ölçülememiş olması dikkat çekmektedir. Bu kaplamada, ilk çevrimin sonunda kaplama kalınlığı ve kaplama yüzeyindeki mikro yapıların yoğunluğu önemli oranda azalmıştır. Aşınma sonucunda yüzey morfolojisinden meydana gelen değişim Şekil 6.26'de verilmiştir.



Şekil 6.26. $EP_2/PS_{0,8}/NP_{1,5}/3$ kodlu numenin aşınma öncesi ve sonrası üç boyutlu yüzey topoğrafı a) Aşınma öncesi b) Aşınma sonrası

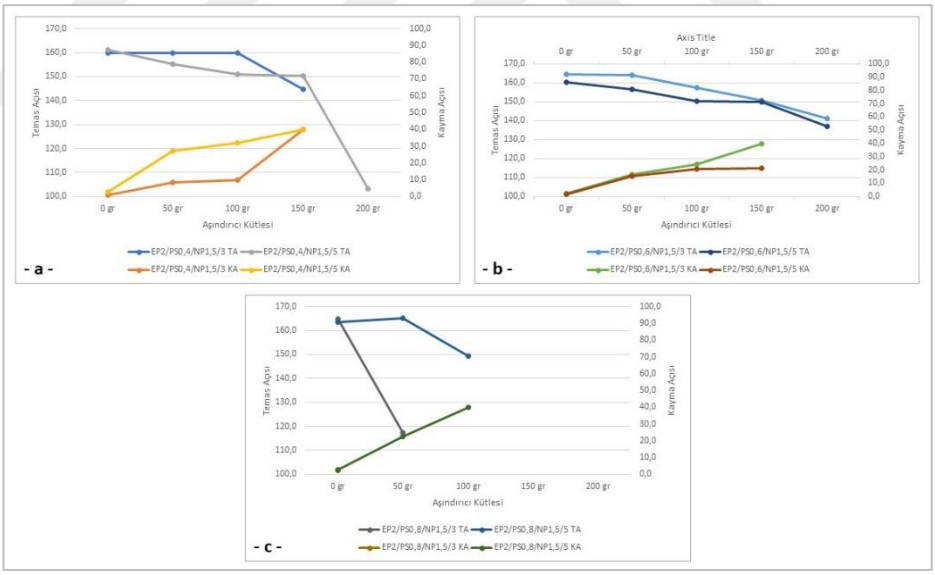
$EP_2/PS_{0,4}/NP_{1,5}/3$ ve $EP_2/PS_{0,6}/NP_{1,5}/3$ kodu numunelerde ise 3. çevrimin sonunda temas açıları 150 derecenin altına düşmekte ve kayma açıları 40 derecenin üzerine çıkmaktadır. 3 saniye uygulama süresi ile üretilen EP-PS kaplamalar içerisinde dinamik darbelere karşı dayanımı en iyi olan kaplamanın $EP_2/PS_{0,4}/NP_{1,5}/3$ kodlu

kaplama olduğu görülmektedir. Bu kaplamada 3. çevrimin sonunda 150,8° temas açısı ölçülmüştür. Her bir aşınma çevriminin sonunda temas açısında meydana gelen değişim Şekil 6.27'da gösterilmektedir.



Şekil 6.27. $EP_2/PS_{0,4}/NP_{1,5}/3$ kodlu numunenin aşınma çevrimleri sonunda temas açısında meydana gelen değişim

Şekil 6.28'de $EP_2/PS_{0,4}/NP_{1,5}$, $EP_2/PS_{0,6}/NP_{1,5}$ ve $EP_2/PS_{0,8}/NP_{1,5}$ kodlu numunelerin dinamik darbe dayanımının uygulama süresine bağlı olarak değişimi verilmiştir. EP-PS kaplamalarda farklı uygulama süreleri kaplamanın dinamik darbe dayanımı üzerinde önemli bir rol oynamamaktadır.

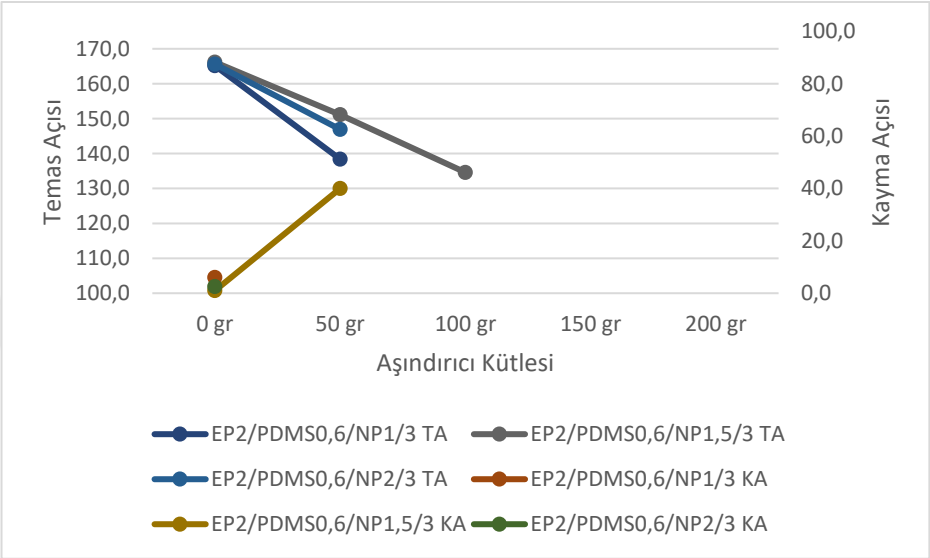


Şekil 6.28. EP-PS kaplamaların dinamik darbe dayanımlarının uygulama süresine bağlı olarak değişimi a) $EP_2/PS_{0,4}/NP_{1,5}$ b) $EP_2/PS_{0,6}/NP_{1,5}$ c) $EP_2/PS_{0,8}/NP_{1,5}$

EP-PS kaplamaların önemli bir kısmı dinamik darbelere direnç gösterememiş olup 50 gram veya 100 gram aşındırıcı partiküle maruz kaldığında yüzeyden tamamen soyulmuştur. Yüksek miktarda nano partikül içeren kaplamaların dinamik darbe dayanımları oldukça düşüktür. En iyi sonuç; 1,5 gram nano partikül ile 0,4 ve 0,6 gram

polisiloksan içeren kaplamalarda elde edilmiştir. Bu kaplamalarda, 150 gram aşındırıcı partiküle maruz kaldıktan sonra 150 derecenin altında temas açıları ölçülmüştür. Uygulama süresinin, EP-PS kaplamaların dinamik darbe dayanımı üzerinde önemli bir rol oynamadığı gözlemlenmiştir.

6.3.2. Epoksi/PDMS/SiO_2 kaplamalar

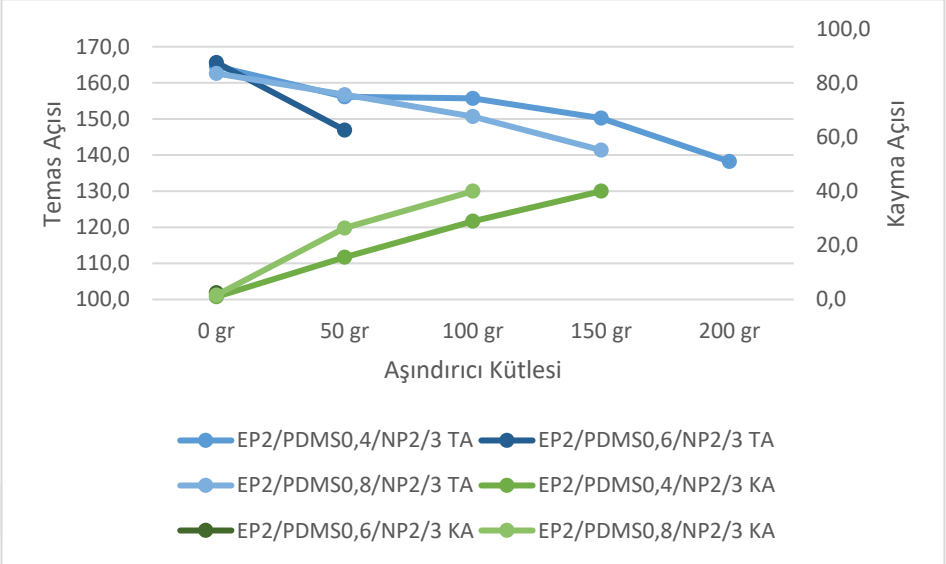


Şekil 6.29. 0,6 gram PDMS içeren EP-PDMS kaplamaların aşındırıcı kütlesine bağlı olarak temas ve kayma açılarındaki değişim

Şekil 6.29'da 0,6 gram PDMS içeren ve 3 saniye uygulama süresi ile hazırlanmış EP-PDMS kaplamaların temas ve kayma açılarındaki değişim aşındırıcı kütlesine bağlı olarak verilmiştir. $EP_2/PDMS_{0,6}/NP_1/3$ ve $EP_2/PDMS_{0,6}/NP_2/3$ kodlu kaplamalarda ilk çevrimin sonunda temas açısı 150 derecenin altına inmiş ve suyun kaplama yüzeyine yapışması nedeniyle kayma açısı değeri elde edilememiştir. $EP_2/PDMS_{0,6}/NP_{1,5}/3$ kodlu kaplamada ise 2. çevrimin sonunda temas açısı 150 derecenin altına inmekte ve kayma açısı 40 derecenin üzerine çıkmaktadır. İncelenen bu kaplamaların dinamik darbe dirençleri arasında önemli bir fark bulunmamaktadır.

3 saniye uygulama süresi ile üretilen EP-PDMS kaplamalar içerisinde en yüksek dinamik darbe dayanımı 2 gram nano partikül içeren kaplamalarda elde edilmiştir. Bu kaplamaların temas ve kayma açılarındaki değişim aşındırıcı kütlesine bağlı olarak Şekil 6.30'da görülmektedir. $EP_2/PDMS_{0,6}/NP_2/3$ kodlu kaplamada ilk çevrimin sonunda temas açısı 150 derecenin altına inmekte ve su damlası yüzeye yapıştığı için kayma açısı ölçülememektedir. $EP_2/PDMS_{0,8}/NP_2/3$ kodlu kaplamada 3. çevrimin

sonunda, $EP_2/PDMS_{0,4}/NP_2/3$ kodlu kaplamada ise 4. çevrimin sonunda 150 derecenin altında temas açılarının ölçüldüğü görülmektedir.

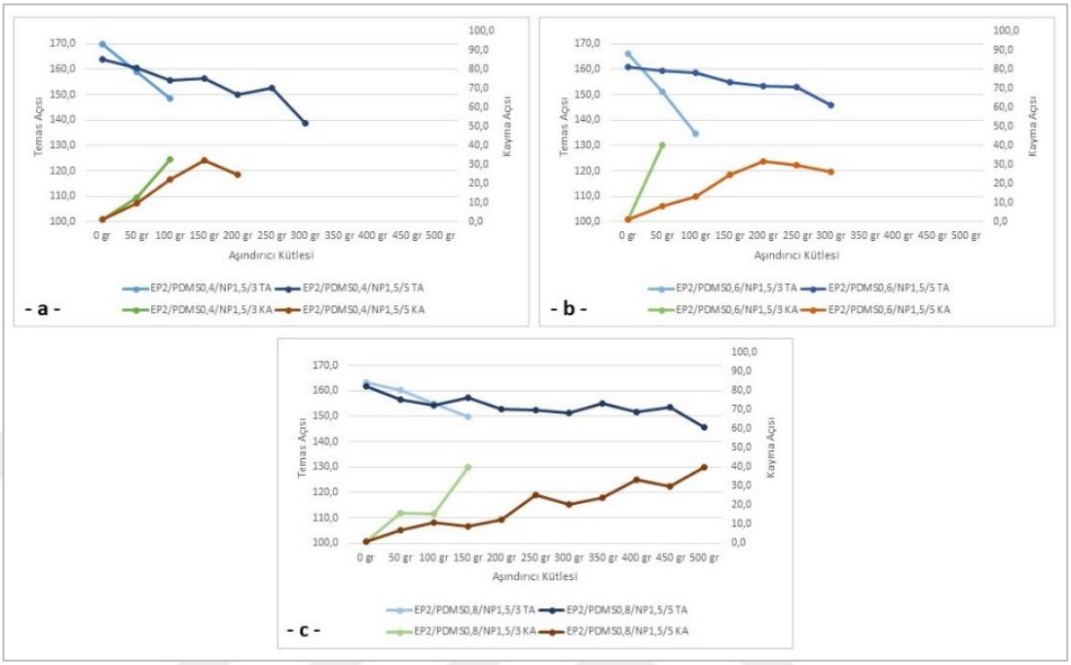


Şekil 6.30. 2 gram nano partikül içeren EP-PDMS kaplamaların aşındırıcı kütlesine bağlı olarak temas ve kayma açılarındaki değişim

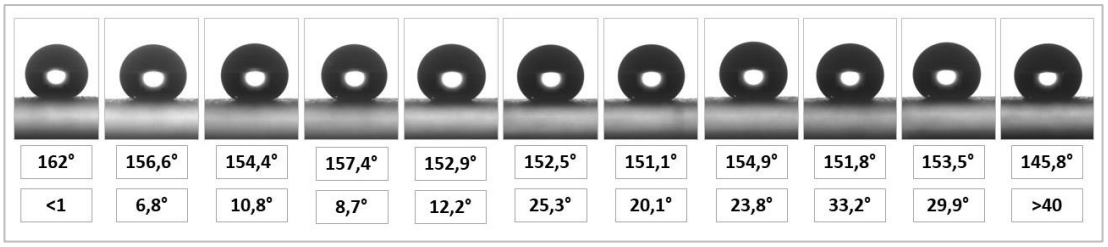
EP-PDMS kaplamalarda uygulama süresi kaplamanın dinamik darbe dayanımı üzerinde önemli bir role sahiptir. En iyi sonuçların elde edildiği 1,5 gram nano partikül içeren kaplamaların temas ve kayma açılarındaki değişim aşındırıcı miktarına bağlı olarak Şekil 6.31'de verilmiştir. 5 saniye uygulama süresi ile üretilen kaplamaların dinamik darbe dayanımının oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Dikkat çeken önemli bir nokta ise 3 saniye uygulama süresi ile üretilen kaplamaların daha büyük temas açısına sahip olmalarına rağmen dinamik darbe testinde temas açısında gözlemlenen ani düşüştür. Bu sonuç, ıslanabilirlik parametreleri ile dinamik darbe dayanımı arasında doğrudan bir ilişki olmadığını ifade etmektedir.

5 saniye uygulama süresi ile üretilen EP-PDMS kaplamalarda PDMS miktarındaki artışa bağlı olarak kaplamanın dinamik darbe dayanımı önemli oranda artmaktadır. En yüksek darbe dayanımı 1,5 gram nano partikül ve 0,8 gram PDMS içeren $EP_2/PDMS_{0,8}/NP_{1,5}/5$ kodlu kaplamada elde edilmiştir. Bu kaplamada, 450 gram aşındırıcı partikülün neden olduğu aşınma sonrasında 153,5° teması açısı ve ~ 30° kayma açısı ölçülmüştür. Her bir aşınma çevriminin ardından $EP_2/PDMS_{0,8}/NP_{1,5}/5$ kodlu kaplamanın yüzeyinde su damlasının aldığı form, ölçülen temas ve kayma açısı

değerleri Şekil 6.32'de; aşınma sonucunda kaplama yüzeyinde meydana gelen morfolojik değişim ise Şekil 6.33'de verilmiştir.



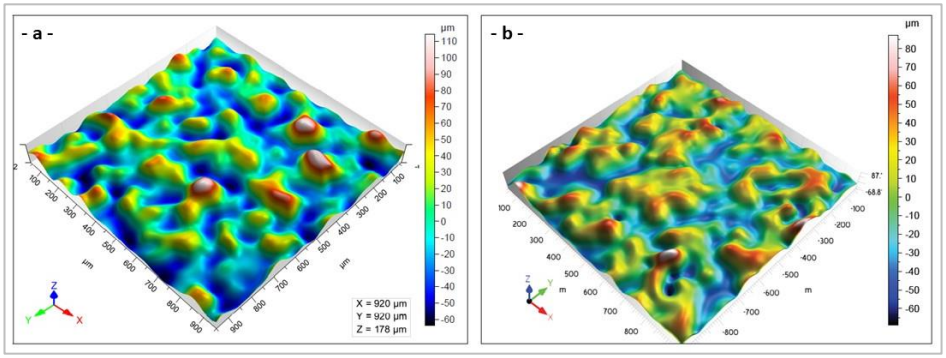
Şekil 6.31. EP-PDMS kaplamaların dinamik darbe dayanımının uygulama süresine bağlı olarak değişimi a) $EP_2/PDMS_{0,4}/NP_{1,5}$ b) $EP_2/PDMS_{0,6}/NP_{1,5}$ c) $EP_2/PDMS_{0,8}/NP_{1,5}$



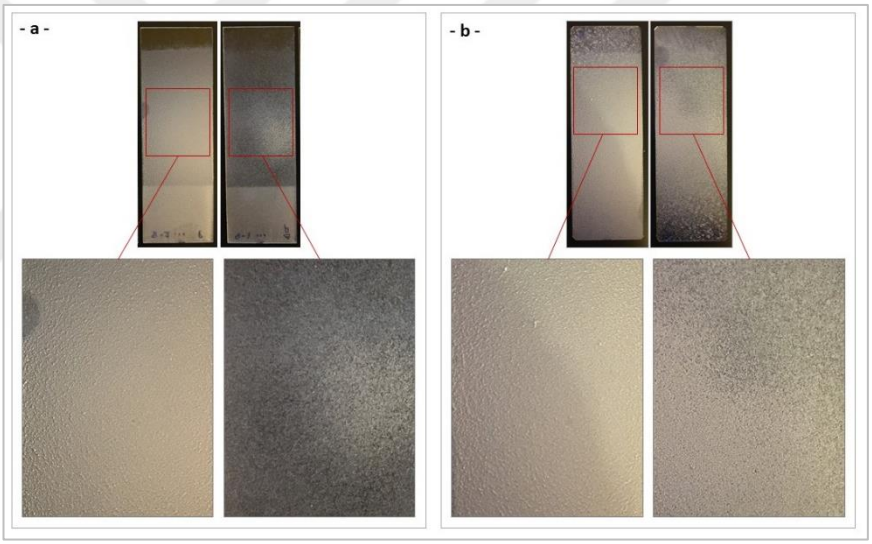
Şekil 6.32. Her bir aşınma çevriminin ardından, $EP_2/PDMS_{0,8}/NP_{1,5}/5$ kodlu kaplamanın yüzeyinde su damlasının aldığı form ve ölçülen temas ve kayma açıları

EP-PS kaplamaların dinamik darbe dayanımı oldukça düşüktür. Bu kaplamalarda üretim parametreleri kaplamanın dayanımı üzerinde önemli bir rol oynamamakla birlikte $EP_2/PS_{0,6}/NP_{1,5}/3$ ve $EP_2/PS_{0,6}/NP_{1,5}/5$ kodlu kaplamalarda dayanımının biraz daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. EP-PS kaplamaların aksine EP-PDMS kaplamalarda üretim parametrelerinin dinamik darbe dayanımı üzerindeki etkisi belirleyicidir. Kaplamaların önemli bir kısmında uygulama süresindeki artış kaplamanın dayanımında belirgin bir artışa neden olmuştur. 1,5 gram nano partikül içeren kaplamaların dayanımı belirgin bir biçimde daha yüksektir. 5 saniye uygulama

süresi ile üretilen ve 1,5 gram nano partikül içeren EP-PDMS kaplamaların dayanımı PDMS miktarı birlikte artmaktadır.



Şekil 6.33. $EP_2/PDMS_{0,8}/NP_{1,5}/5$ kodlu kaplamanın aşınma sonucunda yüzeyinde meydana gelen morfolojik değişim a) aşınma öncesi b) aşınma sonrası

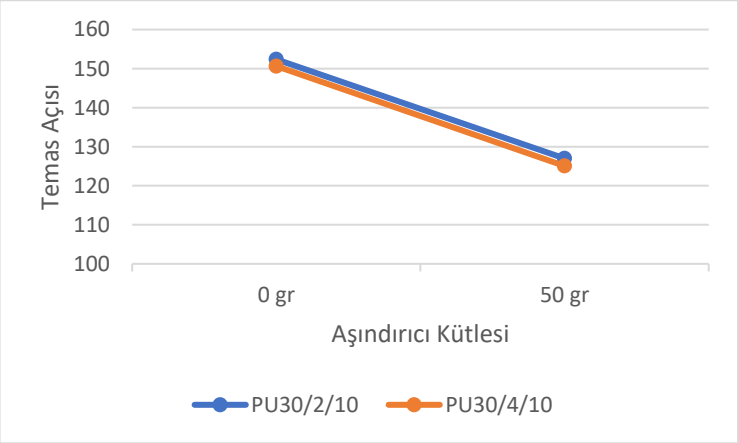


Şekil 6.34. En yüksek aşınma dayanımına sahip EP-PS ve EP-PDMS kaplamaların aşınma öncesi ve sonrası yüzey görüntüleri a) $EP_2/PS_{0,6}/NP_{1,5}/3$ b) $EP_2/PDMS_{0,8}/NP_{1,5}/5$

Bu çalışmada üretilen tüm numuneler arasında en yüksek darbe dayanımı $EP_2/PDMS_{0,8}/NP_{1,5}/5$ kodlu kaplamada elde edilmiştir. Bu kaplama, Tablo 4.1'de verilen, sprey kaplama yöntemi ile üretilen ve mekanik dayanımları düşen kum testi ile ölçülen çalışmaların büyük bölümünden daha iyi dinamik darbe dayanım özelliği sergilemiştir. Son olarak, siloksan türünün karşılaştırabilmesi amacıyla, en yüksek dayanımların elde edildiği $EP_2/PS_{0,6}/NP_{1,5}/3$ ve $EP_2/PDMS_{0,8}/NP_{1,5}/5$ kodlu kaplamaların aşınma öncesi ve sonrası yüzey görüntüleri Şekil 6.34'de verilmiştir.

6.3.3. Poliüretan/SiO_2 kaplamalar

Temas açısı 150 derecenin üzerinde olan PU30/2/10 ve PU30/4/10 kodlu kaplamalarda temas açısının aşındırıcı kütlesine bağlı olarak değişimi Şekil 6.35'de verilmiştir. 50 gram aşındırıcı partikülün kaplama yüzeyinden neden olduğu aşınma sonucunda her iki kaplamada da temas açısı ani olarak düşmektedir. PU/SiO_2 kaplamalarda dinamik darbe kararlılığı sağlanamamıştır.



Şekil 6.35. PU/SiO_2 kaplamaların aşındırıcı kütlesine bağlı olarak temas açısındaki değişim

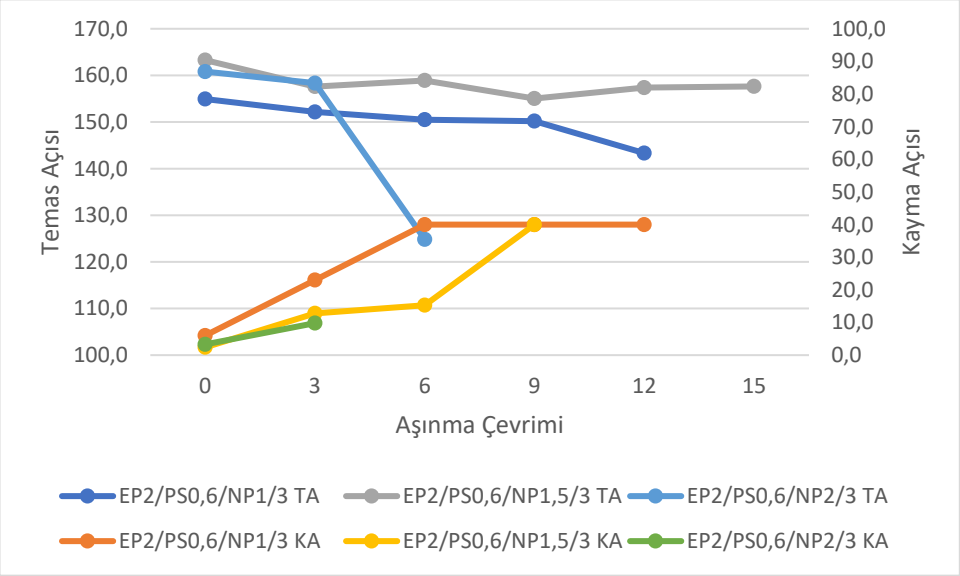
6.4. Doğrusal Abrazif Aşınma Testi

Bu bölümde, kaplamaların teğetsel yük altındaki aşınma dayanımı üretim parametreleri bağlamında tartışılacaktır. Doğrusal abrazif aşınma testinde, kaplamalar 200 gram ağırlık altında 1000 gritlik SiC zımpara ile aşındırılmıştır. Numuneler, zımpara üzerinden 10 cm ileri ve 10 cm geri kaydırılarak yüzeyin aşınması sağlanmış ve bu işlem 3 kez tekrarlandıktan sonra temas ve kayma açıları ölçülmüştür. Bu aşındırma işlemi "çevrim" olarak adlandırılmış ve 150 derecenin altında temas açısı ölçülene değin tekrarlanmıştır. Düşen kum testinde olduğu gibi; 40 derecenin üzerindeki kayma açıları ölçülememiş olup 40-90° derece arasındaki kayma açıları grafiklerde 40° olarak gösterilmiştir. Kayma açısı grafiğinin sonlandığı değer ise su damlasının kaplama yüzeyine yapıştığını ve yüzeyde kaymadığını göstermektedir.

6.4.1. EP/PS/SiO_2 kaplamalar

Şekil 6.36'da 3 saniye uygulama süresi ile üretilen ve 0,6 gram PS içeren EP-PS kaplamaların temas ve kayma açılarındaki değişim aşınma çevrimlerine bağlı olarak

verilmiştir. $EP_2/PS_{0,6}/NP_2/3$ kodlu kaplamanın aşınma dayanımının oldukça zayıf olduğu görülmektedir. 6. çevrimin sonunda temas açısı yaklaşık 125 dereceye düşmekte ve suyun yüzeye yapışması sonucunca kayma açısı ölçülememektedir. 2 gram nano partikül içeren kaplamalarda PS miktarındaki artışla birlikte kaplama yüzeyinde mikro çatlakların oluştuğu ve kaplamanın yüzeye yapışmadığı gözlemlenmişti. Bu durumunun, kaplamanın aşınma dayanımını olumsuz etkilenmektedir.

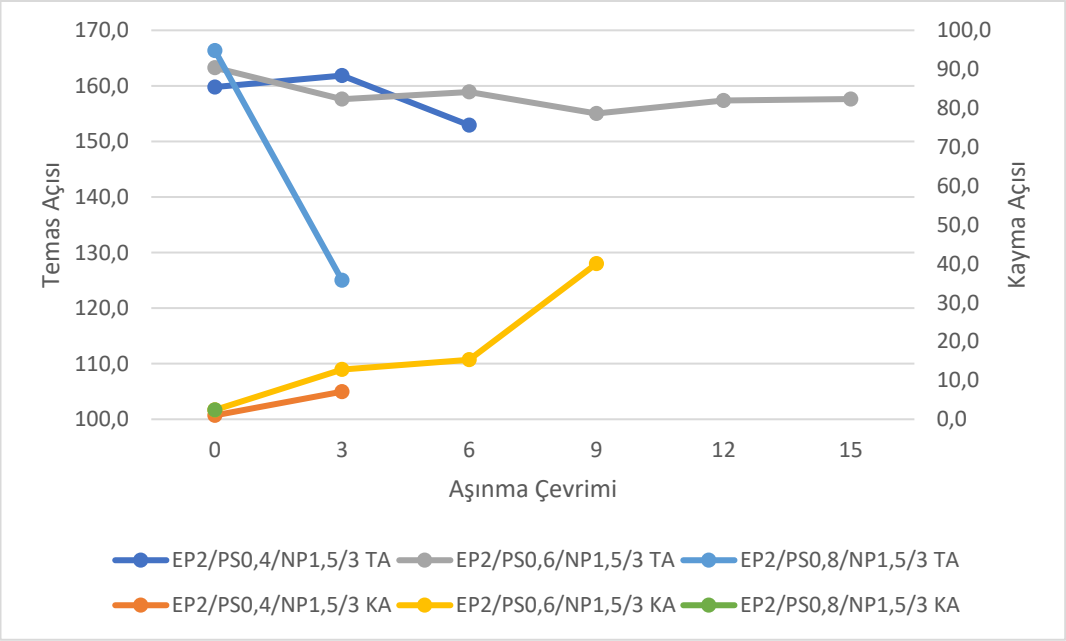


Şekil 6.36. 0,6 gram PS içeren EP-PS kaplamaların aşınma çevrimlerine bağlı olarak temas ve kayma açılarındaki değişim

$EP_2/PS_{0,6}/NP_1/3$ kodlu kaplamada ise 6. çevrimin sonunda kayma açısı 40 derecenin üzerine çıkmış ve 12. çevrimin sonuna kadar 40-90° arasında kayma açısı ölçülmüştür. Bu kaplamada 12. çevrimin sonunda temas açısının 150 derecenin altına düştüğü ve yaklaşık 143° temas açısı ölçüldüğü görülmektedir. $EP_2/PS_{0,6}/NP_{1,5}/3$ kodlu kaplama, bu kaplamalar arasında en yüksek aşınma dayanımına sahiptir. 9. çevrimin sonunda kayma açısının 40 derecenin üzerine çıkmasına karşın temas açısı 15 aşınma çevrimi boyunca 150 derecenin üzerinde kalmaktadır. Bu çevrimin ardından kaplama yüzeyden tamamen soyulduğu için temas açısı ölçülememiştir. 1,5 gram nano partikül içeren EP-PS kaplamalar, aynı zamanda EP-PS kaplamalar içerisinde ıslanabilirlik performansı en yüksek olan kaplamalardır.

Şekil 6.37'de 1,5 gram nano partikül içeren EP-PS kaplamaların aşınma çevrimlerine bağlı olarak temas ve kayma açılarındaki değişim verilmiştir. $EP_2/PS_{0,4}/NP_{1,5}/3$ kodlu

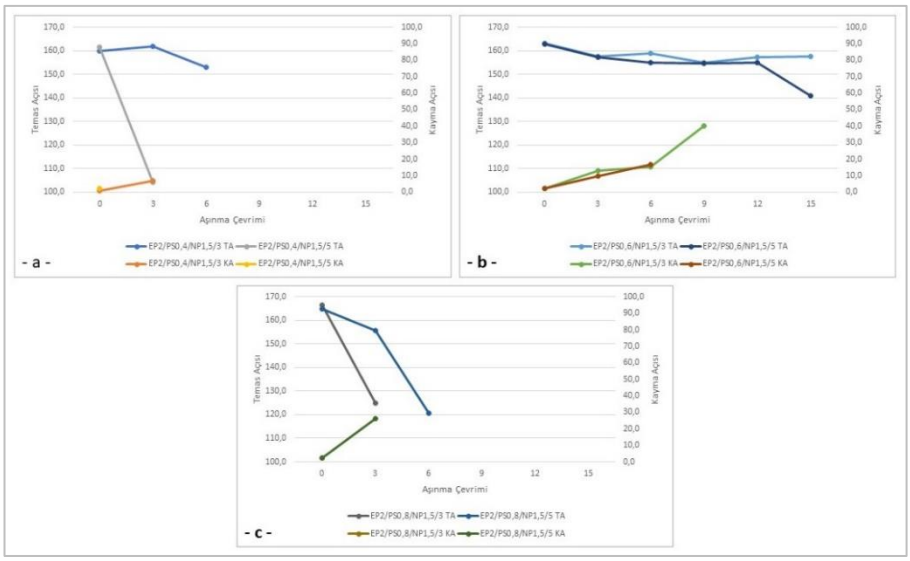
kaplamada 3. çevrimin sonunda temas açısı 125 dereceye düşmüş, $EP_2/PS_{0,8}/NP_{1,5}/3$ kodlu kaplamanın ise 9. çevrimin sonunda yüzeyden tamamen soyulması nedeniyle kontak açısı ölçülememiştir. Farklı miktarda nano partikül içeren bu kaplamalar içinden de en yüksek abrazif aşınma dayanımına sahip olan kaplamanın $EP_2/PS_{0,6}/NP_{1,5}/3$ kodlu kaplama olduğu görülmektedir.



Şekil 6.37. 1,5 gram SiO_2 nano partikül içeren EP-PS kaplamaların aşınma çevrimlerine bağlı olarak temas ve kayma açılarındaki değişim

EP-PS kaplamaların doğrusal aşınma dayanımının uygulama süresine bağlı olarak değişimi Şekil 6.38'de gösterilmektedir. Uygulama süresi, EP-PS kaplamaların abrazif aşınma dayanımı önemli bir rol oynamamaktadır.

EP-PS kaplamaların önemli bir bölümü teğetsel yüklere karşı dayanım gösterememiş ve ilk 3 aşınma çevrimi sonunda yüzeyden tamamen veya büyük oranda soyulmuştur. Bu kaplamalar içerisinde en yüksek aşınma dayanımı 0,6 gram PS ve 1,5 gram SiO_2 nano partikül içeren $EP_2/PS_{0,6}/NP_{1,5}/3$ kodlu kaplamada elde edilmiştir. Bu kaplamada 15. aşınma çevrimi (200 cm) sonunda ölçülen temas açısı 157,6 derecedir. Kaplamanın, doğrusal abrazif aşınma testi öncesi ve sonrasına ait görüntüler Şekil 6.39'da verilmiştir.



Şekil 6.38. EP-PS kaplamaların doğrusal abrazif aşınma dayanımının uygulama süresine bağlı olarak değişimi a) $EP_2/PS_{0,4}/NP_{1,5}$ b) $EP_2/PS_{0,6}/NP_{1,5}$ c) $EP_2/PS_{0,8}/NP_{1,5}$

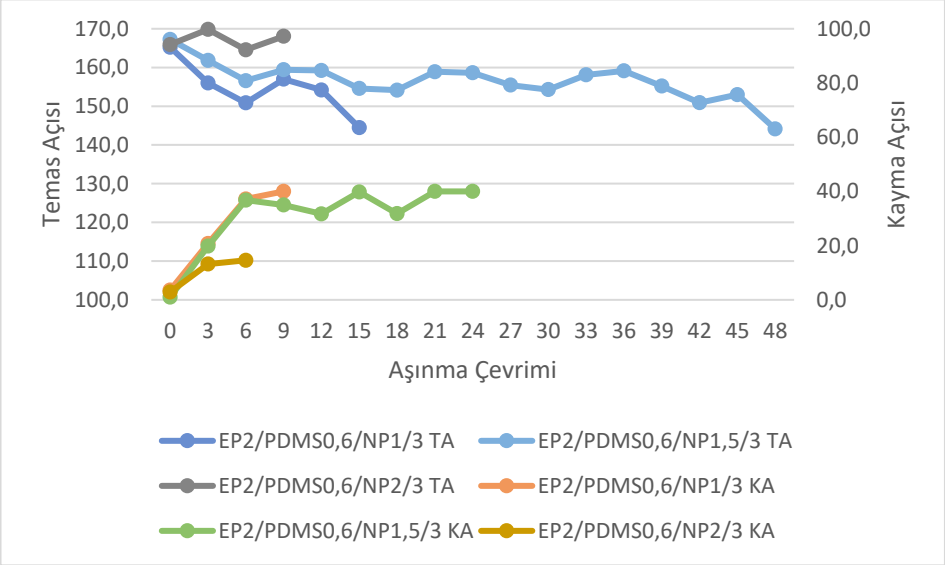


Şekil 6.39. $EP_2/PS_{0,6}/NP_{1,5}$/3 kodlu kaplamanın doğrusal abrazif aşındırma testi öncesi ve sonrasına ait görüntüler a) Aşınma testi öncesi b) Aşınma testi sonrası

6.4.2. EP/PDMS/SiO_2 kaplamalar

Şekil 6.40'da 3 saniye uygulama süresi ile üretilen ve 0,6 gram PDMS içeren EP-PDMS kaplamaların temas ve kayma açılarındaki değişim aşınma çevrimlerine bağlı olarak verilmiştir. Nano partikül miktarı, EP-PDMS kaplamaların aşınma dayanımı üzerinde önemli bir rol oynamaktadır. $EP_2/PDMS_{0,6}/NP_2$/3 kodlu kaplama 12. aşınma çevrimi sonunda yüzeyden tamamen soyulduğu için temas açısı ölçülememiştir.

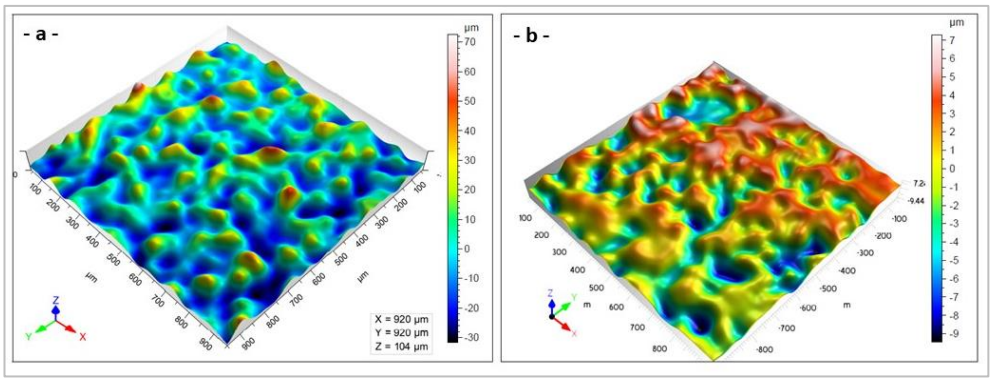
Yüksek miktarda nano partikül ve siloksan EP-PS kaplamalarda da benzer sonuç elde edilmişti. $EP_2/PDMS_{0,6}/NP_1/3$ kodlu kaplamanın aşınma dayanımının biraz daha yüksek olmasına karşın, bu kaplamada 15. aşınma çevrimi sonunda teması açısı 144,5 dereceye düşmektedir. $EP_2/PDMS_{0,6}/NP_{1,5}/3$ kodlu kaplamanın temas ve kayma açıları incelendiğinde; kayma açısının 21. çevrime kadar 40 derecenin altında bir değer aldığı, temas açısının ise 48. çevrimin sonunda 150 derecenin altında düşerek 144,1 derece olduğu görülmektedir.



Şekil 6.40. 0,6 gram PDMS içeren EP-PDMS kaplamaların aşınma çevrimlerine bağlı olarak temas ve kayma açılarındaki değişim

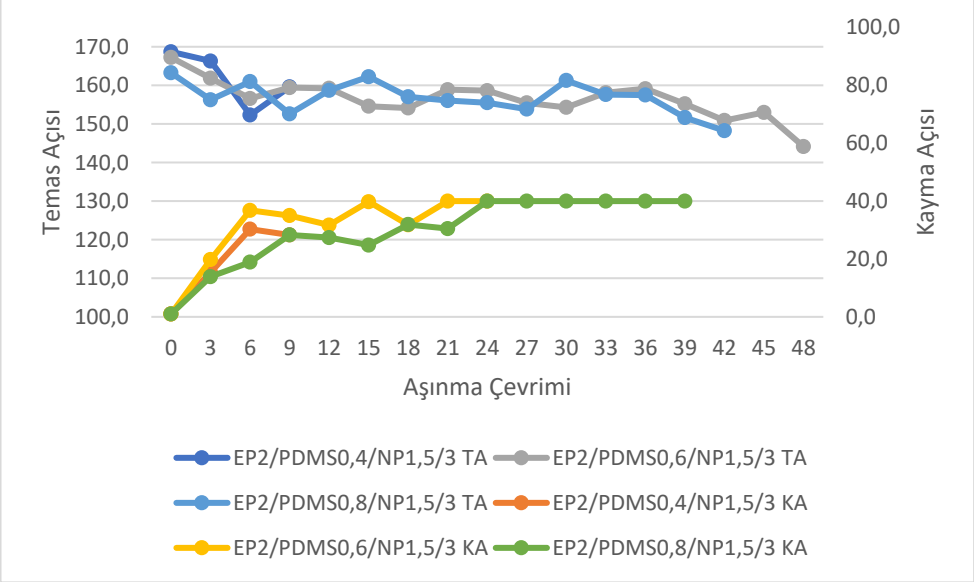
Her iki siloksan türü ile üretilen kaplamalarda da 0,6 gram siloksan ve 1,5 gram nano partikül içeren kaplamalar en iyi aşınma dayanımına sahiptir. EP-PS kaplamalar arasında en yüksek aşınma dayanımına sahip olan $EP_2/PS_{0,6}/NP_{1,5}/3$ kodlu kaplamanın 15. çevrimin sonundan yüzeyden tamamen soyulduğu belirtilmişti. Buna karşın $EP_2/PDMS_{0,6}/NP_{1,5}/3$ kodlu kaplamada 45. çevrimin sonunda dahi 150 derecenin üzerinde temas açısı ölçülmüştür ve kaplama cam yüzeydeki varlığını korumaktadır. Dolayısıyla nano partikül ve siloksan miktarının yanı sıra siloksan türünün de kaplamaların aşınma davranışı üzerinde önemli bir etkisi bulunmaktadır.

$EP_2/PDMS_{0,6}/NP_{1,5}/3$ kodlu kaplamanın aşınma sonucunda yüzey morfolojisinden meydana gelen değişim Şekil 6.41'de görülmektedir. Aşınma sonucunda kaplama kalınlığı ve yüzey pürüzlülüğü önemli oranda azalmıştır.



Şekil 6.41. $EP_2/PDMS_{0,6}/NP_{1,5}/3$ kodlu kaplamanın yüzeyinde aşınma sonucunda meydana gelen morfolojik değişim a) aşınma öncesi b) aşınma sonrası

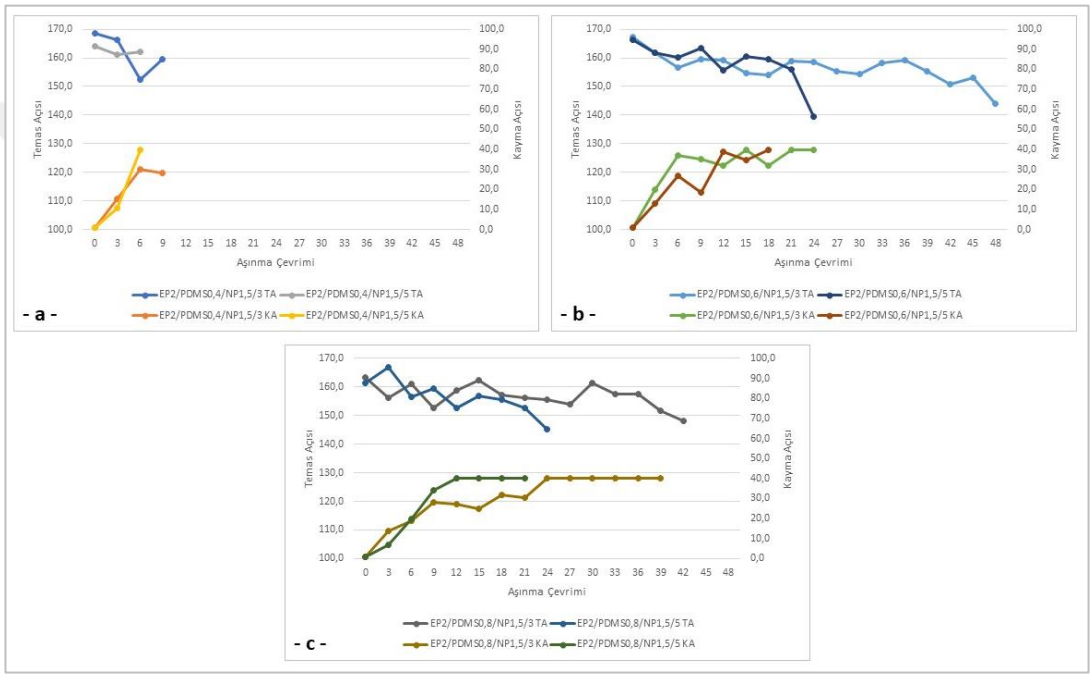
3 saniye uygulama süresi ile üretilen ve 1,5 gram SiO_2 nano partikül içeren EP-PDMS kaplamaların aşınma çevrimlerine bağlı olarak temas ve kayma açılarındaki değişim Şekil 6.42'de verilmiştir.



Şekil 6.42. 1,5 gram SiO_2 nano partikül içeren EP-PDMS kaplamaların aşınma çevrimlerine bağlı olarak temas ve kayma açılarındaki değişim

$EP_2/PDMS_{0,4}/NP_{1,5}/3$ kodlu kaplamanın 12. aşınma çevrimi sonunda yüzeyden büyük oranda soyulmuş olması nedeniyle temas açısı ölçülememiştir. 0,4 gram PDMS içeren bu kaplamanın aşınma dayanımı, 0,6 ve 0,8 gram PDMS içeren kaplamalarda göre oldukça düşüktür. PDMS miktarındaki artışla birlikte kaplamaların aşınma dayanımı önemli oranda artış göstermektedir. $EP_2/PDMS_{0,6}/NP_{1,5}/3$ kodlu kaplamada 48. çevrimin sonunda, $EP_2/PDMS_{0,8}/NP_{1,5}/3$ kodlu kaplamada ise 42. çevrimin sonunda

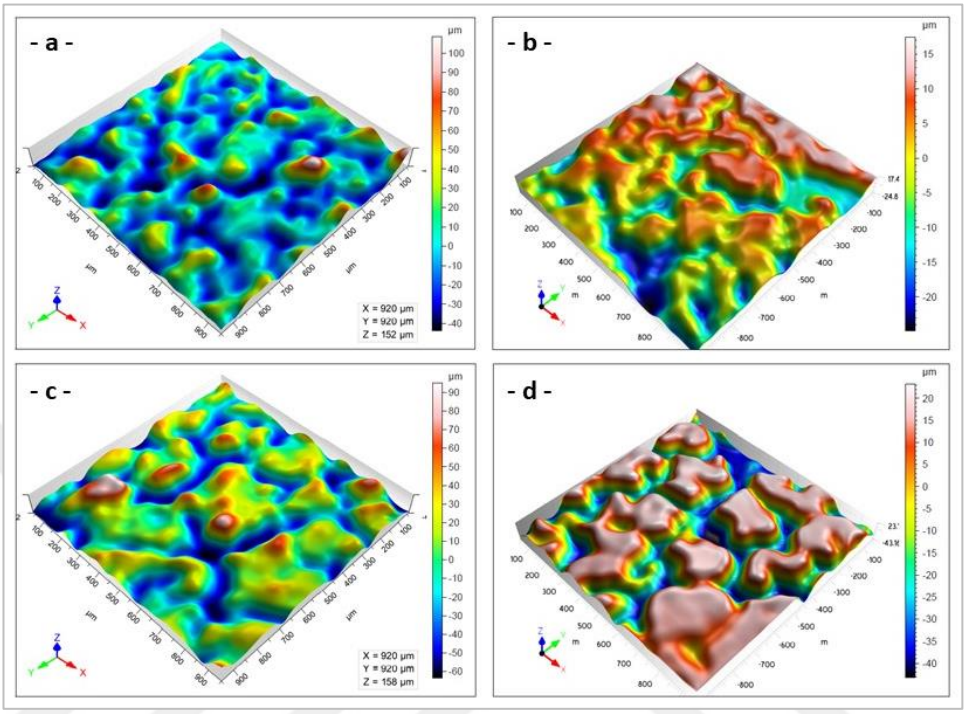
temas açısı 150 derecenin altında inmektedir. Temas açısındaki değişim yönüyle bu iki kaplama arasında önemli bir farklılık bulunmamasına karşın kayma açısındaki farklılıklar dikkat çekmektedir. $EP_2/PDMS_{0,6}/NP_{1,5}/3$ kodlu kaplamada kayma açısı 21. çevrimin sonunda 40 derecenin üzerine çıkmaktadır. 24. çevrimin sonunda ise su yüzeye yapışmakta ve kaymamaktadır. $EP_2/PDMS_{0,8}/NP_{1,5}/3$ kodlu kaplamada ise kayma açısı 24. çevrimin sonunda 40 derecenin üzerine çıkmış ve 39. çevrimin sonuna değin su damlasının hala yüzeyde kayması nedeniyle 40-90° arasında kayma açıları ölçülmüştür.



Şekil 6.43. EP-PDMS kaplamaların doğrusal abrazif aşınma dayanımının uygulama süresine bağlı olarak değişimi a) $EP_2/PDMS_{0,4}/NP_{1,5}$ b) $EP_2/PDMS_{0,6}/NP_{1,5}$ c) $EP_2/PDMS_{0,8}/NP_{1,5}$

Şekil 6.43'de, 1,5 gram SiO_2 nano partikül içeren EP-PDMS kaplamaların doğrusal abrazif aşınma dayanımının uygulama süresine bağlı olarak değişimi verilmiştir. 0,4 gram PDMS içeren kaplamalarda uygulama süresi kaplamının doğrusal aşınma dayanımı üzerinde önemli bir etkiye sahip değildir. Fakat 0,6 ve 0,8 gram PDMS içeren kaplamalarda uygulama süresindeki artış kaplamanın doğrusal aşınma dayanımını olumsuz etkilemektedir. $EP_2/PDMS_{0,6}/NP_{1,5}/5$ ve $EP_2/PDMS_{0,8}/NP_{1,5}/5$ kodlu kaplamaların her ikisinde de 24. aşınma çevriminin sonunda 150 derecenin altında temas açıları ölçülürken, $EP_2/PDMS_{0,6}/NP_{1,5}/3$ ve $EP_2/PDMS_{0,8}/NP_{1,5}/3$ kodlu 3 saniye uygulama süresi üretilen kaplamalarda sırasıyla 48 ve 42. aşındırma

çevrimlerinin sonunda temas açısı 150 derecenin altına inmektedir. $EP_2/PDMS_{0,6}/NP_{1,5}/3$ ve $EP_2/PDMS_{0,8}/NP_{1,5}/5$ kodlu kaplamaların aşınma ile birlikte yüzey morfolojilerinde meydana gelen değişim Şekil 6.44'de görülmektedir.

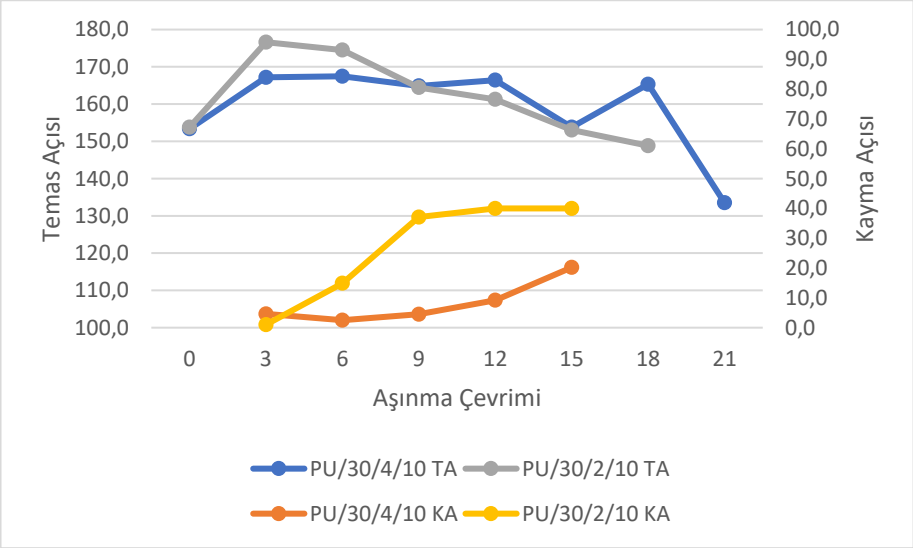


Şekil 6.44. $EP_2/PDMS_{0,8}/NP_{1,5}/3$ ve $EP_2/PDMS_{0,8}/NP_{1,5}/5$ kodlu kaplamaların yüzeyinde doğrusal aşınma sonucunda meydana gelen morfolojik değişim a) $EP_2/PDMS_{0,8}/NP_{1,5}/3$ aşınma öncesi b) $EP_2/PDMS_{0,8}/NP_{1,5}/3$ aşınma sonrası c) $EP_2/PDMS_{0,8}/NP_{1,5}/5$ aşınma öncesi d) $EP_2/PDMS_{0,8}/NP_{1,5}/5$ aşınma sonrası

EP-PDMS kaplamaların doğrusal aşınma dayanımı nano partikül ve siloksan miktarının yanı sıra uygulama süresine de bağlı olarak önemli değişiklikler göstermektedir. En yüksek doğrusal aşınma dayanımı 1,5 gram SiO_2 nano partikül ve 0,6 ile 0,8 gram PDMS içeren kaplamalarda elde edilmiştir. Uygulama süresindeki artış kaplamanın doğrusal aşınma dayanımını olumsuz olarak etkilemektedir. Bir diğer önemli nokta ise 5 saniye uygulama süresi ile üretilen EP-PDMS kaplamaların abrazif aşınma dayanımlarının düşük olmasına rağmen, bu kaplamaların darbe dayanımlarının yüksek olmasıdır. Düşen kum aşınma testinde 5 saniye uygulama süresi ile üretilen EP-PDMS kaplamalarının dayanımının daha yüksek olduğu kaydedilmişti.

6.4.3. PU/SiO_2 kaplamalar

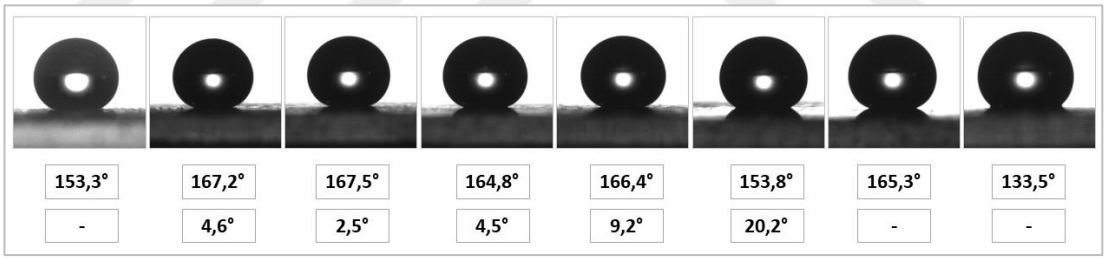
PU/SiO_2 kaplamaların iki adımlı sprey kaplama ile üretilmesi sonucunda bu kaplamalarda 150 derecenin üzerinde temas açısının ölçülmüş olmasına karşın yüzey pürüzlülüğünün sağlanamaması nedeniyle süperhidrofobik özelliğin elde edilemediği ve kaplama yüzeyinin aşındırılmasının ardından kaplamanın süperhidrofobik özellik kazandığı Bölüm 6.1'de açıklanmıştı.



Şekil 6.45. PU/30/2/10 ve PU/30/4/10 kodlu kaplamaların aşınma çevrimlerine bağlı olarak temas ve kayma açılarındaki değişim

Şekil 6.45'de PU/30/4/10 ve PU/30/2/10 kodlu kaplamaların temas ve kayma açılarındaki değişim aşınma çevrimlerine bağlı olarak verilmiştir. İlk aşınma çevriminden önce her iki kaplamada da yaklaşık 150 dereceni biraz üzerinde temas açıları ölçülürken ilk aşınma çevrimin ardından PU/30/2/10 kodlu kaplamada yaklaşık 176°, PU/30/4/10 kodlu kaplamada ise 167° temas açısı ölçülmüştür. Aşınma sonucunda yüzey pürüzlülüğün sağlanması sonucunda bu kaplamalarda sırasıyla yaklaşık 1° ve 4,6° kayma açılarının ortaya çıktığı görülmektedir. PU/30/2/10 kodlu kaplamada temas açısı kademeli bir şekilde azalarak 18. çevrimin sonunda yaklaşık 149 dereceye inmektedir. Bu kaplamanın kayma açısında meydana gelen ani artış dikkat çekmektedir. 6. çevrimin sonunda yaklaşık 15 derece, 12. çevrimin üzerinde ise 40 derecenin üzerinde kayma açısı ölçülmüştür. PU/30/4/10 kodlu kaplamada ise ilk aşınma çevrimlerinde temas açısı önce önemli bir değişim göstermezken, ardından azalma ve artma şekilden bir seyir izlemektedir. Yüzeyin aşındırılması ile birlikte

yüzey pürüzlülüğündeki artışa bağlı olarak temas açısının da artış gösterdiği düşünülmektedir. 21. çevrimin sonunda ise temas açısı 150 derecenin altına inmiş ve yaklaşık 133° olarak ölçülmüştür. Beklenmedik bir diğer sonuç ise bu kaplamanın kayma açısında gözlemlenmiştir. Sahip oldukları mikro ve nano yüzey yapısı süperhidrofobik kaplamaların mekanik dayanımını ve özelliklerini belirlemektedir. Özellikle nano pürüzlülükler dış etkiler altında kolayca zarar görmekte ve kaplamanın su iticilik özelliğini yitirmesine ve kayma açısında hızlı bir artışa neden olmaktadır. Doğrusal aşınma dayanımı en iyi olan epoksi-siloksan kaplamlarda dahi ilk aşınma çevrimlerinden sonra kayma açısı 10 derecenin üzerine çıkmaktadır. PU/30/4/10 kodlu kaplamada yüzeye bağlanmayan ve yüzeyde biriken SiO_2 nano partiküllerin aşınma çevrimleri sonucunda yüzeyde dağılarak pürüzlülük sağladığı ve kaplamanın su iticilik özelliğini koruduğu tahmin edilmektedir. Bu kaplamada kayma açısı 15. çevrimden sonra hızlı bir artış göstermiş, 18. çevrimden sonra ise su damlasının kaplama yüzeyine yapışması nedeniyle bir kayma açısı değeri elde edilememiştir. Her aşınma çevriminin ardından, PU/30/4/10 kodlu kaplamanın yüzeyinde su damlasının aldığı form ve ölçülen temas ve kayma açıları Şekil 6.46'da verilmiştir.



Şekil 6.46. PU/30/4/10 kodlu kaplamanın, aşınma çevrimlerinin ardından yüzeyinde su damlasının aldığı form ve ölçülen temas ve kayma açıları

7. SONUÇ

Bu çalışmada, sprey kaplama yöntemi ile hazırlanan süperhidrofobik kaplamaların üretim parametreleri ile su iticilik ve mekanik aşınma davranışları arasındaki ilişki incelenmiştir. Kaplamalarda epoksi ve akrilik poliüretan olmak üzere iki farklı polimer kullanılmış ve yüzeyler hidrofobik fumed SiO_2 nano partikül ile modifiye edilmiştir.

Epoksi kaplamalar tek adımlı sprey kaplama yöntemi ile üretilmiştir. Doğası gereği hidrofilik özellik gösteren epoksinin yüzey enerjisinin modifiye edilmesi amacıyla polisiloksan ve polidimetilsiloksan kullanılmış ve epoksi/SiO_2 kaplamaların önemli bir bölümünde süperhidrofobik özellik sağlanmıştır. Poliüretan kaplamaların hazırlanmasında iki adımlı sprey kaplama yöntemi kullanılmıştır. Poliüretan ile kaplanan cam yüzeyler farklı sürelerde önkürleme işlemine tabi tutulduktan sonra SiO_2/THF solüsyonu yüzeye püskürtülerek önkürlenmiş poliüretan yüzey nano partiküllerle kaplanmıştır. Poliüretan/SiO_2 kaplamalarda 150°'nin üzerinde temas açıları ölçülmüş olmasına karşın yüzey pürüzlülüğünün sağlanamamış olması nedeniyle süperhidrofobik özellik elde edilememiştir.

Kaplamalar, temas ve kayma açısı ölçümü ve üç boyutlu temassız profilometre ile karakterize edilmiştir.

Epoksi/SiO_2 kaplamalar için belirlenen üretim parametreleri şunlardır: (i) siloksan türü, (ii) siloksan miktarı (iii) nano partikül ve (iv) uygulama (püskürme) süresi. Nano partikül miktarı kaplamaların su iticilik özelliği üzerinden önemli rol oynamaktadır. En küçük kayma açıları, epoksiye göre ağırlıkça %75 oranında SiO_2 içeren kaplamalarda elde edilmiştir. Bu değer %50 olduğunda yeterli yüzey pürüzlülüğünün sağlanamaması nedeniyle kaplamaların su iticilik performansı azalmaktadır. Yüksek miktarda SiO_2 içeren kaplamaların yüzey morfolojisinde, kaplamaların su iticilik performansını olumsuz etkileyen önemli değişiklikler meydana gelmektedir. Nano partikül konsantrasyonundaki artışla birlikte yüzeye homojen olarak yayılmış, hemen hemen küresel forma yakın mikro yapıların yoğunluğu artmaktadır. Daha yüksek nano partikül içeren kaplamalarda ise bu mikro yapılar birbirine yakınlaşarak milimetrik boyutlara yaklaşan yapılar meydana getirmeye başlamaktadırlar. Yüzey

morfolojisinde ortaya çıkan bu değişim yüksek miktarda siloksan içeren kaplamalarda çok daha belirgin hale gelmektedir. Bununla birlikte, nano partikül ve siloksan miktarındaki artışa bağlı olarak kaplamaların yüzeylerinde gözle görülebilen mikro çatlaklar oluşmakta ve kaplamalar cam yüzeye yapışmamaktadır. Uygulama süresindeki artış, düşük nano partikül ve siloksan içeren kaplamaların su iticilik özelliğini olumlu etkilerken, yüksek nano partikül ve siloksan içeren kaplamaların performansını olumsuz etkilemektedir. Epoksiye göre ağırlıkça %75 oranında SiO_2 nano partikül içeren kaplamalar en iyi su iticilik ve mekanik aşınma dayanımı özellikleri sergilemektedir.

Poliüretan/SiO_2 kaplamalar için tartışılan üretim parametreleri şunlardır: (i) önkürleme süresi, (ii) uygulama basıncı (iii) uygulama tekrarı. Bu kaplamalarda önkürleme süresi ve uygulama basıncı yüzeyin su iticiliği üzerinde önemli bir rol oynamamaktadır. 10 uygulama tekrar ile üretilen kaplamalarda 150 derecenin üzerinde temas açıları elde edilmiştir. Uygulanması esnasında SiO_2/THF solüsyonunun yeterince atomize olmaması ve solventin buharlaşmaması nedeniyle nano partiküllerin önkürlenmiş yüzeyde pürüzlülük meydana getirmeden biriktiği düşünülmektedir.

Bu çalışmanın önemli amaçlarından biri ise üretim parametrelerinin kaplamaların aşınma dayanımı üzerindeki etkisinin tartışılmasıdır. Kaplamaların darbe ve teğetsel yükler altındaki dayanımı sırasıyla düşen kum aşınma testi ve doğrusal abrazif aşınma testi ile incelenmiştir. İki adımlı sprey kaplama yöntemi ile poliüretan/SiO_2 kaplamalarda darbe dayanımı sağlamamıştır. Bu kaplamaların su iticilik özellikleri, abrazif aşınma sonucunda yüzey pürüzlülüğünün ortaya çıkması ile önce önemli bir artış göstermekte ardından ise ani olarak azalmaktadır. Epoksi kaplamalarda ise her iki siloksan türünde de epoksiye göre ağırlıkça %75 oranında nano partikül içeren kaplamalarda aşınma dayanımı diğer nano partikül konsantrasyonlarına göre daha yüksektir. EP-PS kaplamalarda epoksiye göre ağırlıkça %30 oranında PS, EP-PDMS kaplamalarda ise %30 ve %40 oranında PDMS içeren kaplamalar yüksek aşınma dayanımına sahiptir. Nano partikül ve siloksan miktarının yanı sıra siloksan türü de aşınma direnci üzerinde belirleyici bir rol oynamaktadır. EP-PDMS kaplamalar uzun aşınma çevrimlerinden sonra dahi su iticiliklerini korumaktadır. Bu çalışmada elde edilen önemli sonuçlardan bir diğeri ise EP-PDMS kaplamaların uygulama süresi ile aşınma direnci arasındaki ilişkidir. 5 saniye uygulama süresi ile üretilen EP-PDMS

kaplamaların darbe dayanımı, 3 saniye uygulama süresi ile üretilen EP-PDMS kaplamaların ise doğrusal aşınma dayanımı belirgin olarak iyidir. Kaplamaların maruz kalacağı dış ortam koşulları dikkate alınarak uygulama süresi belirlenebilir ve kaplamaların farklı ortamlarda daha uzun süre su iticilik özelliğini koruması mümkün kılınabilir.

Süperhidrofobik kaplamalar sahip oldukları birçok avantajın yanı sıra buz ile yüzey arasında zayıf adhezyon kuvveti oluşumu, buzlanmayı geciktirme ve buzlanmayı azaltma özellikleri nedeniyle hava araçlarında kullanım potansiyeli taşımaktadır. Sprey kaplama yöntemi, düz olmayan ve geniş yüzeylere sahip yapılar olan hava araçlarının dış yüzeylerine basit ve hızlı bir şekilde su iticilik özelliği kazandırılmasına olanak sağlayabilmektedir. Süperhidrofobik kaplamaların hava araçlarında kullanımının önündeki en büyük engel; bu kaplamaların dış ortam koşullarında su iticiliklerini uzun süre koruyabilecek mekanik dayanım özelliği göstermemesidir. Bu çalışmada polimer türü, siloksan türü ve miktarı, nano partikül miktarı ve uygulama süresi farklılaştırılarak dış ortam koşullarında su iticilik özelliğini koruyabilecek kaplamalar üretilmiştir. Mekanik dayanım özellikleri çok daha yüksek ve uzun ömürlü su itici kaplamaların üretilebilmesi, hava araçlarında bulunan aktif buz önleme sistemine ek olarak bu pasif yapıların da hava araçlarında kullanımının önünü açacaktır.

KAYNAKLAR

[1] Yuan Y., Lee T.R., *Surface Science Techniques*, 1st ed., Springer Berlin-Verlag Heidelberg, Berlin, 2013.

[2] Wang S., Li Y., Fei X., Sun M., Zhang C., Li Y., Preparation of a Durable Superhydrophobic Membrane by Electrospinning Poly (Vinylidene Fluoride) (PVDF) Mixed with Epoxy–Siloxane Modified SiO_2 Nanoparticles: A Possible Route to Superhydrophobic Surfaces with Low Water Sliding Angle and High Water Contac, *Journal of Colloid And Interface Science*, 2011, **359** 380–388.

[3] Barthlott W., Neinhuis C., Purity of the Sacred Lotus, or Escape from Contamination in Biological Surfaces, *Planta*, 1997, **202**, 1–8.

[4] Neinhuis C., Barthlott W., Characterization and Distribution of Water-Repellent, Self-Cleaning Plant Surfaces, *Annals of Botany*, 1997, **79,** 667–677.

[5] Gao X., Jiang L., Water-Repellent Legs of Water Striders, *Nature*, 2004, **432** (7013), 36–36.

[6] Hu D.L., Chan B., Bush J.W.M., The Hydrodynamics of Water Strider Locomotion, *Nature*, 2003, **424,** 663–666.

[7] Zheng Y., Gao X., Jiang L., Directional Adhesion of Superhydrophobic Butterfly Wings, *Soft Matter*, 2007, **3** (2), 178–182.

[8] Parker A.R., Lawrence C.R., Water Capture by a Desert Beetle, *Nature*, 2001, **414**, 33–34.

[9] Bhushan B., *Principle and Applications of Tribology*, 2nd ed., Wiley, New Delhi, 2013.

[10] Owens D.K., Wendt R.C., Estimation of the Surface Free Energy of Polymers, *Journal of Applied Polymer Science*, 1969, **13**, 1741–1747.

[11] Hebbar R.S., Isloor A.M., Ismail A.F., *Membrane Characterization*, 1st ed., Elsevier, 2017.

[12] Long J., Hyder M.N., Huang R.Y.M., Chen P., Thermodynamic Modeling of Contact Angles on Rough, Heterogeneous Surfaces, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2005, **118,** 173–190.

[13] Shirtcliffe N.J., McHale G., Atherton S., Newton M.I., An Introduction to Superhydrophobicity, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2010, **161** (1–2), 124–138.

[14] Wenzel R.N., Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water, *Industrial and Engineering Chemistry*, 1936, **28** (8)**,** 988–994.

[15] Wenzel R.N., Surface Roughness and Contact Angle, *The Journal of Physical Chemistry*, 1949, **53** (9), 1466–1467.

[16] Cassie A.B.D., Baxter S., Wettability of Porous Surfaces, *Trans. Faraday Soc*, 1944, (5), 546–551.

[17] Kim J., Choi S.-O., *Superhydrophobicity*, 1st ed., Elsevier, Woodhead Publishing, 2018.

[18] Kijlstra J., Reihs K., Klamt A., Roughness and Topology of Ultra-Hydrophobic Surfaces, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2002, **206**, 521–529.

[19] Mchale G., Shirtcliffe N.J., Newton M.I., Contact-Angle Hysteresis on Super-Hydrophobic Surfaces, *Langmuir*, 2004, **20,** 10146–10149.

[20] Carrier O., Bonn D., *Droplet Wetting and Evaporation*, Editor: David Brutin, 1st ed., Academic Press, 2015.

[21] Butt H.-J., Roisman I. V., Brinkmann M., Papadopoulos P., Vollmer D., Semprebon C., Characterization of Super Liquid-Repellent Surfaces, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2014, **19** (4), 343–354.

[22] Hwang H.S., Kim N.H., Lee S.G., Lee D.Y., Cho K., Park I., Facile Fabrication of Transparent Superhydrophobic Surfaces by Spray Deposition, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, **3** (7), 2179–2183.

[23] Karapanagiotis I., Grosu D., Aslanidou D., Aifantis K.E., Facile Method to Prepare Superhydrophobic and Water Repellent Cellulosic Paper, *Journal of Nanomaterials*, 2015, **2015**, 1–9.

[24] Yilgor İ., Yilgor E., Koşak Söz Ç., *Superhydrophobic Polymer Surfaces: Preparation, Properties and Applications Superhydrophobic Polymer Surfaces: Preparation, Properties and Applications*, 1st ed., Smithers Rapra, Shawbury, 2016.

[25] Lu Y., Sathasivam S., Song J., Crick C.R., Carmalt C.J., Parkin I.P., Robust Self-Cleaning Surfaces That Function When Exposed to Either Air or Oil, *Repellent Materials*, 2015, **347** (6626), 1132–1135.

[26] Li C., Sun Y., Cheng M., Sun S., Hu S., Fabrication and Characterization of a TiO_2/Polysiloxane Resin Composite Coating with Full-Thickness Super-Hydrophobicity, *Chemical Engineering Journal*, 2018, **333**, 361–369.

[27] Qing Y.-Q., Yang C.-N., Shang Y., Sun Y.-Z., Liu C.-S., Facile Approach in Fabricating Hybrid Superhydrophobic Fluorinated Polymethylhydrosiloxane/TiO_2 Nanocomposite Coatings, *Colloid and Polymer Science*, 2015, **293**, 1809–1816.

[28] Wang Y., Huang Z., Gurney R.S., Liu D., Superhydrophobic and Photocatalytic PDMS/TiO_2 Coatings with Environmental Stability and Multifunctionality, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, **561**, 101–108.

[29] Richard E., Aruna S.T., Basu B.J., Superhydrophobic Surfaces Fabricated by Surface Modification of Alumina Particles, *Applied Surface Science*, 2012, **258** (24), 10199–10204.

[30] Qing Y., Yang C., Hu C., Zheng Y., Liu C., A Facile Method to Prepare Superhydrophobic Fluorinated Polysiloxane/ZnO Nanocomposite Coatings with Corrosion Resistance, *Applied Surface Science*, 2015, **326**, 48–54.

[31] Mohamed A.M.A., Jafari R., Farzaneh M., An Optimization of Superhydrophobic Polyvinylidene Fluoride/Zinc Oxide Materials Using Taguchi Method, *Applied Surface Science*, 2014, **288**, 229–237.

[32] Jafari R., Farzaneh M., Development a Simple Method to Create the Superhydrophobic Composite Coatings, *Journal of Composite Materials*, 2012, **47** (25), 3125–312.

[33] Atta A.M., Al-Lohedan H.A., Ezzat A.O., Al-Hussain S.A., Characterization of Superhydrophobic Epoxy Coatings Embedded by Modified Calcium Carbonate Nanoparticles, *Progress in Organic Coatings*, 2016, **101**, 577–586.

[34] Manoudis P.N., Karapanagiotis I., Modification of the Wettability of Polymer Surfaces Using Nanoparticles, *Progress in Organic Coatings*, 2014, **77** (2), 331–338.

[35] Basu B.B.J., Paranthaman A.K., A Simple Method for the Preparation of Superhydrophobic PVDF–HMFS Hybrid Composite Coatings, *Applied Surface Science*, 2009, **255** (8), 4479–4483.

[36] Karmouch R., Ross G.G., Superhydrophobic Wind Turbine Blade Surfaces Obtained by a Simple Deposition of Silica Nanoparticles Embedded in Epoxy, *Applied Surface Science*, 2010, **257** (3), 665–669.

[37] Manoudis P.N., Karapanagiotis I., Tsakalof A., Zuburtikudis I., Panayiotou C., Superhydrophobic Composite Films Produced on Various Substrates, *Langmuir*, 2008, **24,** 11225–11232.

[38] Söz Ç., New Processes and Critical Parameters for the Preparation of Superhydrophobic Polymer Surfaces, Doktora Tezi, Koç Üniveritesi, Fen Bilimleri Enstitütüsü, İstanbul, 2015, 397230.

[39] Ogihara H., Xie J., Okagaki J., Saji T., Simple Method for Preparing Superhydrophobic Paper: Spray-Deposited Hydrophobic Silica Nanoparticle Coatings Exhibit High Water-Repellency and Transparency, *Langmuir*, 2012, **28,** 4605−4608.

[40] Bhushan B., Jung Y.C., Natural and Biomimetic Artificial Surfaces for Superhydrophobicity, Self-Cleaning, Low Adhesion, and Drag Reduction, *Progress in Materials Science*, 2011, **56** (1), 1–108.

[41] Vazirinasab E., Jafari R., Momen G., Application of Superhydrophobic Coatings as a Corrosion Barrier: A Review, *Surface and Coatings Technology*, 2018, **341,** 40–56.

[42] Chen Z., Li G., Wang L., Lin Y., Zhou W., A Strategy for Constructing Superhydrophobic Multilayer Coatings with Self-Cleaning Properties and Mechanical Durability Based on the Anchoring Effect of Organopolysilazane, *Materials & Design*, 2018, **141**, 37–47.

[43] Ye H., Zhu L., Li W., Liu H., Chen H., Constructing Fluorine-Free and Cost-Effective Superhydrophobic Surface with Normal-Alcohol-Modified Hydrophobic SiO_2 Nanoparticles, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, **9**, 858–867.

[44] Zhao X., Li Y., Li B., Hu T., Yang Y., Li L., et al., Environmentally Benign and Durable Superhydrophobic Coatings Based on SiO_2 Nanoparticles and Silanes, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, **542**, 8–14.

[45] Zhang C., Kalulu M., Sun S., Jiang P., Zhou X., Wei Y., et al., Environmentally Safe, Durable and Transparent Superhydrophobic Coating Prepared by One-Step Spraying, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, **570**, 147–155.

[46] Gurera D., Bhushan B., Fabrication of Bioinspired Superliquiphobic Synthetic Leather with Self-Cleaning and Low Adhesion, *Colloids and Surfaces A*, 2018, **545**, 130–137.

[47] Lou C., Zhang R., Lu X., Zhou C., Xin Z., Facile Fabrication of Epoxy/Polybenzoxazine Based Superhydrophobic Coating with Enhanced Corrosion Resistance and High Thermal Stability, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, **562**, 8–15.

[48] Wang Q., Chen G., Tian J., Yu Z., Deng Q., Yu M., Facile Fabrication of Fluorine-Free, Transparent and Self-Cleaning Superhydrophobic Coatings Based on Biopolymer Castor Oil, *Materials Letters*, 2018, **230**, 84–87.

[49] Li D.-W., Wang H.-Y., Liu Y., Wei D.-S., Zhao Z.-X., Large-Scale Fabrication of Durable and Robust Super-Hydrophobic Spray Coatings with Excellent Repairable and Anti-Corrosion Performance, *Chemical Engineering Journal*, 2019, **367**, 169–179.

[50] Zhi D., Lu Y., Sathasivam S., Parkin I.P., Zhang X., Large-Scale Fabrication of Translucent and Repairable Superhydrophobic Spray Coatings with Remarkable Mechanical, Chemical Durability and UV Resistance, *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, **5** (21), 10622–10631.

[51] Kumar D., Li L., Chen Z., Mechanically Robust Polyvinylidene Fluoride (PVDF) Based Superhydrophobic Coatings for Self-Cleaning Applications, *Progress in Organic Coatings*, 2016, **101**, 385–390.

[52] Li Y., Men X., Zhu X., Ge B., Chu F., Zhang Z., One-Step Spraying to Fabricate Nonfluorinated Superhydrophobic Coatings with High Transparency, *Journal of Materials Science*, 2016, **51**, 2411–2419.

[53] Bake A., Merah N., Matin A., Gondal M., Qahtan T., Abu-Dheir N., Preparation of Transparent and Robust Superhydrophobic Surfaces for Self-Cleaning Applications, *Progress in Organic Coatings*, 2018, **122**, 170–179.

[54] Torun I., Onses M.S., Robust Superhydrophobicity on Paper: Protection of Spray-Coated Nanoparticles against Mechanical Wear by the Microstructure of Paper, *Surface and Coatings Technology*, 2017, **319**, 301–308.

[55] Latthe S.S., Sutar R.S., Kodag V.S., Bhosale A.K., Kumar A.M., Kumar Sadasivuni K., et al., Self – Cleaning Superhydrophobic Coatings: Potential Industrial Applications, *Progress in Organic Coatings*, 2019, **128**, 52–58.

[56] Ye H., Zhu L., Li W., Liu H., Chen H., Simple Spray Deposition of a Water-Based Superhydrophobic Coating with High Stability for Flexible Applications, *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, **5** (20), 9882–9890.

[57] Bhushan B., Martin S., Substrate-Independent Superliquiphobic Coatings for Water, Oil, and Surfactant Repellency: An Overview, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, **526**, 90–105.

[58] Chen J., Zhong X., Lin J., Wyman I., Zhang G., Yang H., et al., The Facile Preparation of Self-Cleaning Fabrics, *Composites Science and Technology*, 2016, **122**, 1–9.

[59] Li Y., Li B., Zhao X., Tian N., Zhang J., Totally Waterborne, Nonfluorinated, Mechanically Robust, and Self-Healing Superhydrophobic Coatings for Actual Anti-Icing, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, **10** (45), 39391–39399.

[60] Qian Z., Wang S., Ye X., Liu Z., Wu Z., Corrosion Resistance and Wetting Properties of Silica-Based Superhydrophobic Coatings on AZ31B Mg Alloy Surfaces, *Applied Surface Science*, 2018, **453**, 1–10.

[61] Pan S., Wang N., Xiong D., Deng Y., Shi Y., Fabrication of Superhydrophobic Coating via Spraying Method and Its Applications in Anti-Icing and Anti-Corrosion, *Applied Surface Science*, 2016, **389**, 547–553.

[62] Wang C., Tang F., Li Q., Zhang Y., Wang X., Spray-Coated Superhydrophobic Surfaces with Wear-Resistance, Drag-Reduction and Anti-Corrosion Properties, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, **514**, 236–242.

[63] Cao Y., Tan W., Wu Z., Aircraft Icing: An Ongoing Threat to Aviation Safety, *Aerospace Science and Technology*, 2018, **75**, 353–385.

[64] Czernkovich N., Understanding In-Flight Icing, Transport Canada Aviation Safety Seminar, 2004, 1–21.

[65] EASA, European Aviation Safety Agency, Certification specifications and acceptable means of compliance for Large Aeroplanes CS-25, 2018.

[66] Politovich M.K., Aircraft Icing, *Encyclopedia of Atmospheric Sciences*, 2nd ed., Academic Press, 2015.

[67] http://www.aopa.org/-/media/Files/AOPA/Home/Pilot%20Resources/ASI/Safety%20Advisors/sa22.pdf (Ziyaret Tarihi: 7 Haziran 2020).

[68] Thomas S.K., Cassoni R.P., MacArthur C.D., Aircraft Anti-Icing and de-Icing Techniques and Modeling, *Journal of Aircraft*, 1996, **33** (5), 841–854.

[69] Corsi S.R., Geis S.W., Loyo-Rosales J.E., Rice C.P., Sheesley R.J., Failey G.G., et al., Characterization of Aircraft Deicer and Anti-Icer Components and Toxicity in Airport Snowbanks and Snowmelt Runoff, *Environmental Science & Technology*, 2006, **40** (10), 3195–3202.

[70] Yeong Y.H., Sokhey J., Loth E., *Contamination Mitigating Polymeric Coatings for Extreme Environments*, 1st ed., Springer, 2018.

[71] Kulinich S.A., Farzaneh M., How Wetting Hysteresis Influences Ice Adhesion Strength on Superhydrophobic Surfaces, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2009, **25** (16), 8854–8856.

[72] Lei S., Wang F., Fang X., Ou J., Li W., Icing Behavior of Water Droplets Impinging on Cold Superhydrophobic Surface, *Surface and Coatings Technology*, 2019, **363**, 362–368.

[73] Antonini C., Innocenti M., Horn T., Marengo M., Amirfazli A., Understanding the Effect of Superhydrophobic Coatings on Energy Reduction in Anti-Icing Systems, *Cold Regions Science and Technology*, 2011, **67** (1–2), 58–67.

[74] Mangini D., Antonini C., Marengo M., Amirfazli A., Runback Ice Formation Mechanism on Hydrophilic and Superhydrophobic Surfaces, *Cold Regions Science and Technology*, 2015, **109**, 53–60.

[75] De Pauw D., Dolatabadi A., Effect of Superhydrophobic Coating on the Anti-Icing and Deicing of an Airfoil, *Journal of Aircraft*, 2017, **54** (2), 1–10.

[76] Kulinich S.A., Farhadi S., Nose K., Du X.W., Superhydrophobic Surfaces: Are They Really Ice-Repellent?, *Langmuir*, 2011, **27** (1), 25–29.

[77] Lazauskas A., Guobienė A., Prosyčevas I., Baltrušaitis V., Grigaliūnas V., Narmontas P., et al., Water Droplet Behavior on Superhydrophobic SiO2 Nanocomposite Films during Icing/Deicing Cycles, *Materials Characterization*, 2013, **82**, 9–16.

[78] Milionis A., Loth E., Bayer I.S., Recent Advances in the Mechanical Durability of Superhydrophobic Materials, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2016, **229**, 57–79.

[79] Tian X., Verho T., Ras R.H.A., Moving Superhydrophobic Surfaces toward Real-World Applications, *Science*, 2016, **352** (6282), 142–143.

[80] Wu Y., Jia S., Wang S., Qing Y., Yan N., Wang Q., et al., A Facile and Novel Emulsion for Efficient and Convenient Fabrication of Durable Superhydrophobic Materials, *Chemical Engineering Journal*, 2017, **328**, 186–196.

[81] Xue F., Jia D., Li Y., Jing X., Facile Preparation of a Mechanically Robust Superhydrophobic Acrylic Polyurethane Coating, *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3**, 13856–13863.

[82] Elzaabalawy A., Meguid S.A., Development of Novel Superhydrophobic Coatings Using Siloxane-Modified Epoxy Nanocomposites, *Chemical Engineering Journal*, 2020, **398**, 125403.

[83] Ebert D., Bhushan B., Durable Lotus-Effect Surfaces with Hierarchical Structure Using Micro- and Nanosized Hydrophobic Silica Particles, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, **368** (1), 584–591.

[84] Zheng H., Pan M., Wen J., Yuan J., Zhu L., Yu H., Robust, Transparent, and Superhydrophobic Coating Fabricated with Waterborne Polyurethane and Inorganic Nanoparticle Composites, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, **58** (19), 8050–8060.

[85] Simovich T., Wu A.H., Lamb R.N., Hierarchically Rough, Mechanically Durable and Superhydrophobic Epoxy Coatings through Rapid Evaporation Spray Method, *Thin Solid Films*, 2015, **589**, 472–478.

[86] Guo D., Chen J., Hou K., Xu S., Cheng J., Wen X., et al., A Facile Preparation of Superhydrophobic Halloysite-Based Meshes for Efficient Oil–Water Separation, *Applied Clay Science*, 2018, **156**, 195–201.

[87] Liu M., Hou Y., Li J., Tie L., Guo Z., An All-Water-Based System for Robust Superhydrophobic Surfaces, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, **519**, 130–136.

[88] Liao R., Zuo Z., Guo C., Zhuang A., Yuan Y., Zhao X., et al., Ice Accretion on Superhydrophobic Insulators under Freezing Condition, *Cold Regions Science and Technology*, 2015, **112**, 87–94.

[89] Ipekci H.H., Arkaz H.H., Onses M.S., Hancer M., Superhydrophobic Coatings with Improved Mechanical Robustness Based on Polymer Brushes, *Surface and Coatings Technology*, 2016, **299**, 162–168.

[90] Ren T., Tang G., Yuan B., Yan Z., Ma L., Huang X., One-Step Fabrication of Robust Superhydrophobic Coatings with Corrosion Resistance by a Self-Curing Epoxy-Resin-Based Adhesive, *Surface and Coatings Technology*, 2019, **380**.

[91] Xue C.H., Zhang Z.D., Zhang J., Jia S.T., Lasting and Self-Healing Superhydrophobic Surfaces by Coating of Polystyrene/SiO_2 Nanoparticles and Polydimethylsiloxane, *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2** (36), 15001–15007.

[92] Zhang Y., Ge D., Yang S., Spray-Coating of Superhydrophobic Aluminum Alloys with Enhanced Mechanical Robustness, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014, **423**, 101–107.

[93] Wu B., Lyu J., Peng C., Jiang D., Yang J., Yang J., et al., Inverse Infusion Processed Hierarchical Structure towards Superhydrophobic Coatings with Ultrahigh Mechanical Robustness, *Chemical Engineering Journal*, 2020, **387,** 124066.

[94] Wang Y., Shi Y., Pan L., Yang M., Peng L., Zong S., et al., Multifunctional Superhydrophobic Surfaces Templated from Innately Microstructured Hydrogel Matrix, *Nano Letters*, 2014, **14** (8), 4803–4809.

[95] Liu H., Huang J., Chen Z., Chen G., Zhang K.Q., Al-Deyab S.S., et al., Robust Translucent Superhydrophobic PDMS/PMMA Film by Facile One-Step Spray for Self-Cleaning and Efficient Emulsion Separation, *Chemical Engineering Journal*, 2017, **330**, 26–35.

[96] Wu X., Zhao X., Ho J.W.C., Chen Z., Design and Durability Study of Environmental-Friendly Room-Temperature Processable Icephobic Coatings, *Chemical Engineering Journal*, 2019, **355**, 901–909.

[97] Kumar D., Wu X., Fu Q., Ho J.W.C., Kanhere P.D., Li L., et al., Hydrophobic Sol-Gel Coatings Based on Polydimethylsiloxane for Self-Cleaning Applications, *Materials and Design*, 2015, **86**, 855–862.

[98] Li X., Zhao S., Hu W., Zhang X., Pei L., Wang Z., Robust Superhydrophobic Surface with Excellent Adhesive Properties Based on Benzoxazine/Epoxy/Mesoporous SiO_2, *Applied Surface Science*, 2019, **481**, 374–378.

[99] Shi L., Hu J., Lin X., Fang L., Wu F., Xie J., et al., A Robust Superhydrophobic PPS-PTFE/SiO_2 Composite Coating on AZ31 Mg Alloy with Excellent Wear and Corrosion Resistance Properties, *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, **721**, 157–163.

[100] Yeong Y.H., Davis A., Steele A., Loth E., Bayer I.S., Spray Deposition Effects on Superhydrophobicity and Durability of Nanocoatings, *Surface Innovations*, 2014, **2** (2), 70–78.

[101] Sasaki K., Tenjimbayashi M., Manabe K., Shiratori S., Asymmetric Superhydrophobic/Superhydrophilic Cotton Fabrics Designed by Spraying Polymer and Nanoparticles, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, **8** (8), 1.

[102] Guo J., Wang C., Yu H., Li X., Preparation of a Wear-Resistant, Superhydrophobic SiO_2/Silicone-Modified Polyurethane Composite Coating through a Two-Step Spraying Method, *Progress in Organic Coatings*, 2020, **146**, 105710.

[103] Liu M., Luo Y., Jia D., Synthesis of Mechanically Durable Superhydrophobic Polymer Materials with Roughness-Regeneration Performance, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2020, **133**, 105861.

[104] Naderizadeh S., Athanassiou A., Bayer I.S., Interfacing Superhydrophobic Silica Nanoparticle Films with Graphene and Thermoplastic Polyurethane for Wear/Abrasion Resistance, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, **519**, 285–295.

[105] https://imagej.nih.gov/ij/ (Ziyaret Tarihi: 8 Kasım 2020).

[106] http://bigwww.epfl.ch/demo/dropanalysis/ (Ziyaret Tarihi: 8 Kasım 2020).

[107] Li K., Zeng X., Li H., Lai X., Ye C., Xie H., Study on the Wetting Behavior and Theoretical Models of Polydimethylsiloxane/Silica Coating, *Applied Surface Science*, 2013, **279**, 458–463.

[108] Wang H., Liu Z., Wang E., Zhang X., Yuan R., Wu S., et al., Facile Preparation of Superamphiphobic Epoxy Resin/Modified Poly(Vinylidene Fluoride)/ Fluorinated Ethylene Propylene Composite Coating with Corrosion/Wear-Resistance, *Applied Surface Science*, 2015, **357**, 229–235.

[109] Zhu B., Liu J., Chen Y., Liu Y., Yang Z., Zhang Z., Superhydrophobic Coating with Multiscale Structure Based on Crosslinked Silanized Polyacrylate and Nanoparticles, *Surface and Coatings Technology*, 2017, **331**, 40–47.

[110] Kim H.K., Cho Y.S., Fabrication of a Superhydrophobic Surface via Spraying with Polystyrene and Multi-Walled Carbon Nanotubes, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2015, **465**, 77–86.

[111] Nahvi A., Sadoughi M.K., Arabzadeh A., Sassani A., Hu C., Ceylan H., et al., Multi-Objective Bayesian Optimization of Super Hydrophobic Coatings on Asphalt Concrete Surfaces, *Journal of Computational Design and Engineering*, 2019, **6** (4), 693–704.

[112] Wang G., Weng D., Chen C., Chen L., Wang J., Influence of TiO_2 Nanostructure Size and Surface Modification on Surface Wettability and Bacterial Adhesion, *Colloids and Interface Science Communications*, 2020, **34,** 100220.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

[1] **Güneş A.H.**, Fidan S., Epoksi-SiO_2 Süperhidrofobik Kaplamaların Sprey Kaplama Yöntemi ile Üretilmesi ve Islanabilirliğini Belirleyen Üretim Parametrelerinin İncelenmesi, Diyarbakır, Türkiye, *Anadolu 5. Uluslararası Uygulamalı Bilimler Kongresi*, 26-27 Aralık 2020.

[2] **Güneş A.H**., Fidan S., Poliüretan-SiO_2 Süperhidrofobik Kaplamaların İki Adımlı Sprey Kaplama Yöntemi ile Üretilmesi ve Üretim Parametrelerinin İncelenmesi, Diyarbakır, Türkiye, *Anadolu 5. Uluslararası Uygulamalı Bilimler Kongresi*, 26-27 Aralık 2020.

ÖZGEÇMİŞ

İlk, orta ve lise eğitimini Ankara'da tamamladı. Anadolu Üniversitesi Sivil Havacılık Yüksekokulu Uçak Gövde-Motor Bakım bölümünden 2008 yılında mezun oldu. 2018 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Havacılık Bilimi ve Teknolojileri Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı. 2015 yılından itibaren İstanbul Bilgi Üniversitesi Meslek Yüksekokulu'nda öğretim görevlisi olarak görev yapmaktadır.