

**T.C.  
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**PENCERE CAM YÜZEYİ ÜZERİNE UYGULANACAK  
BUZLANMAYI ENGELLEYİCİ KAPLAMALARIN  
GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU**

**NESLİHAN BAŞARAN  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**GEBZE  
2015**

**T.C.  
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**PENCERE CAM YÜZEYİ ÜZERİNE  
UYGULANACAK BUZLANMAYI  
ENGELLEYİCİ KAPLAMALARIN  
GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU**

**NESLİHAN BAŞARAN  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMANI  
PROF. DR. AHMET ÇAPOĞLU**

**GEBZE**

**2015**

**T.R.**  
**GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY**  
**GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES**

**DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION  
OF ANTI-ICING COATINGS ON WINDOW  
GLASSES**

**NESLİHAN BAŞARAN**  
**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF  
MASTER OF SCIENCE**  
**DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING**

**THESIS SUPERVISOR**  
**PROF. DR. AHMET ÇAPOĞLU**

**GEBZE**

**2015**



GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 29 / 06 / 2015 tarih ve 2015 / 41 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 24 / 07 / 2015 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Neslihan BAŞARAN'ın tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

**JÜRİ**

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Ahmet ÇAPOĞLU

ÜYE

: Doç. Dr. Mehmet TARAKÇI

ÜYE

: Doç. Dr. Osman ÖZTÜRK

**ONAY**

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve ...../..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

## ÖZET

Bu çalışmada, hidrofobik özelliğe sahip demir oksit parçacıkları ile hidrofobik davranışa sahip PVDF polimerinin birleştirilerek kaplama şeklinde cam yüzeyine uygulanması ile süperhidrofobik bir yüzeyin elde edilmesi ve daha sonra bu süperhidrofobik yüzeyin buzlanma karşıtı özelliğinin incelenmesi amaçlanmıştır. Ucuz bir demir oksit kaynağı olan demir nitrat kullanılarak çiçeksi morfolojiye sahip olacak şekilde hematit,  $\alpha - Fe_2O_3$ , mikron altı boyutta üretilmiştir. Daha sonra polivinilidin florid polimeri (PVDF), dimetil formamid (DMF) ve tetrahidrofuran (THF) çözücülerinde tamamen çözündürülmüştür. Hematit formdaki çiçeksi demir oksit tozları, çözündürülen PVDF polimeri ile 1:3 oranında karıştırılıp, cam yüzeye kaplama yapılmıştır. Camlar, daldırmalı kaplama cihazı ve döndürmeli kaplama cihazı kullanılarak kaplanmıştır. Demir oksit tozları, X-ışınları kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) teknikleri ile PVDF polimeri ise FT-IR, SEM teknikleriyle analiz edilirken, kaplanan camların temas açısı “durağan damla metodu” ile ölçülmüştür. Kaplanan yüzeyler AFM, SEM, EDX teknikleri ile incelenmiştir.

Sadece PVDF ile kaplanan camların su temas açısı  $101^\circ \pm 3$  bulunurken (hidrofobik davranış), PVDF ve demir oksit tozlarının birleştirilmesiyle elde edilen karışımla kaplanan camların su temas açısı  $158^\circ \pm 5$  (süperhidrofobik davranış) bulunmuştur. Süperhidrofobiklik için gereken temel iki şart olan; çok düşük yüzey enerjisi ve nano-mikron boyutunda yüzey pürüzlülüğü sağlandıktan sonra elde edilen süperhidrofobik yüzeylerin buzlanma karşıtı özellikleri incelenmiştir. Düşük yüzey enerjisi PVDF, nano boyuttaki yüzey pürüzlülüğü de çiçeksi demir oksit parçacıklarıyla elde edilmiştir. Süperhidrofobik yüzeyler, çok yüksek temas açıları sayesinde yüzeye daha az temas ederler. Bu özelliklerinden dolayı; süperhidrofobiklik elde edilen yüzeylerin, buzlanmalar bile buzdan 3 saniye gibi çok kısa bir sürede kurtuldukları görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler: Süperhidrofobik, Buzlanma Karşıtı Kaplama, Çiçeksi Demir Oksit Parçacıkları, PVDF (polivinilidin florid).**

## SUMMARY

In this study, it was aimed to put together hydrophobic iron oxide particles and hydrophobic PVDF (polyvinylidene fluoride) polymer on a glass surface as a coating to obtain a superhydrophobic surface and investigate the anti-icing properties of that superhydrophobic surface. Submicron size hematite particles, ( $\alpha - Fe_2O_3$ ) which had flowerlike morphology was produced by using iron nitrate which was a cheap resources of iron oxide. Then, polyvinylidene fluoride (PVDF) polymer was completely solved in dimethyl formamide (DMF) and tetrahydrofuran (THF) solvents. Hematite particles and solubilized PVDF polymer were mixed at a ratio of 1:3 and this mixture was then applied to the glass surfaces as a coating by using dip coater and spin coater, individually. While iron oxide particles were examined X-Ray and SEM, PVDF was analyzed by FT-IR and SEM. Also, surfaces of coated glasses were investigated by using AFM, SEM, EDX studies and the water contact angle and water contact hysteresis of coated surfaces were measured with sessile drop method.

While the water contact angle of glasses which was coated by pure PVDF was found to be  $101^\circ \pm 3$  (hydrophobic behavior), the water contact angle of glasses coated by solution that was obtained by combining iron oxide particles and PVDF was measured to be  $158^\circ \pm 5$  (superhydrophobic behavior). Superhydrophobic behavior can be achieved by ensuring two conditions together: a surface with a low surface energy and nano-micron scale surface roughness. When these conditions were met, the anti-icing behavior of that surface was examined. In this study, PVDF polymer provided the low surface energy condition and the flowerlike morphology of iron oxide particles provided the nano scale surface roughness condition. Süperhidrofobik yüzeyler, çok yüksek temas açıları sayesinde yüzeyle daha az temas ederler. Due to their very high water contact angle, the superhydrophobic surfaces have very limited contact area with water droplets. This fact was witnessed in this study by observing the removal of the ice gob that was formed on the superhydrophobic surfaces within 3 seconds of applying the air blast.

**Key Words: Superhydrophobic, Anti-Icing Coatings, Flowerlike Iron Oxide Particles, PVDF (Polyvinylidene fluoride).**

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimimde ve akademik hayatımda benden desteğini, bilgilerini, tecrübelerini ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen değerli danışmanım Prof. Dr. Ahmet ÇAPOĞLU'na,

Bütün çalışmam boyunca yanımda olan, bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan değerli çalışma arkadaşım Ali Sabri BERKEM'e,

Laboratuvar imkanlarını kullanmama izin verip çalışmama katkıda bulunan saygıdeğer hocalarım Yrd. Doç. Dr. İlke ANAÇ, Prof. Dr. Ahmet Yavuz ORAL ve Prof. Dr. Yıldırım ERBİL'e,

Laboratuvar çalışmalarımnda verdikleri destekler için bölümümüz teknikeri Adem ŞEN ve Uzman Ahmet NAZIM ile beraber tüm çalışma arkadaşlarıma,

Hayatıma girdikleri ilk günden beri beni hep destekleyen, her zaman benim yanımda olan annem Aynur BAŞARAN ve babam Emre BAŞARAN'a,

Bu günlere gelmemi sağlayan, her zaman yanımda olan, bana akademik sevgiyi aşılayan ve desteklerini hiçbir zaman benden esirgemeyen sevgili annem Emel ENGİN ve babam Vahdettin ENGİN'e,

Ve son olarak her zaman her şartta yanımda olan ve göstermiş olduğu desteklerinden ve anlayışından dolayı sevgili eşim Umut BAŞARAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

# İÇİNDEKİLER

	<b><u>Sayfa</u></b>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xv
TABLolar DİZİNİ	xx
1.GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	1
2.TEORİK BİLGİ	3
2.1. Literatür Çalışması	3
2.2. Süperhidrofobiklik	6
2.2.1. Süperhidrofobikliğin Basit Prensipleri	7
2.2.2. Yüzey Gerilimi ve Temas Açısı	7
2.2.3. Wenzel Durumu	10
2.2.4. Cassie-Baxter Durumu	12
2.2.5. Wenzel ve Cassie-Baxter Arasındaki Anlaşmazlıklar	14
2.2.6. Kayma Davranışı	16
2.2.7. Süperhidrofobiklik İçin Şartlar	19
2.3. Cassie-Baxter Durumunun Kararlılığı	21
2.3.1. Damlacık Boyutunun Etkisi	22
2.4. Buzlanma	23
2.4.1. Buzun Çökmesi	23
2.4.2. Bulutta (In-cloud) Buzlanma	24
2.5. Hidrofobiklik ve Buzfobiklik Arasındaki İlişki	25
2.5.1. Gecikmiş Statik Buzlanma	26
2.5.2. Dinamik Buzlanmayı Azaltmak	28
2.5.3. Nano Ölçekteki Pürüzlülüğün Donma Gecikmesine Etkileri	32
2.5.4. Buz Yapışabilirliğini Azaltmak	33



2.6. Süperhidrofobik ve Buzfobik Özellik Gösteren Malzemelerin Karakterizasyonu	33
2.6.1. Kimyasal Kompozisyon ve Morfolojik Karakterizasyonu	33
2.6.2. Islatılabilirliği Ölçme	34
2.6.3. Buz Yapışabilirliğini Ölçme	35
2.7. Süperhidrofobik Özelliğe Sahip Yüzeyleyler Neden Her Zaman Buzlanma Önleyici Gruplar Değildir?	36
2.8. Buzlanmanın Etkileri	42
2.8.1. Uçaklarda Buzlanma	42
2.8.2. Uçaklarda Buzlanmanın Oluşumu	43
2.8.3. Buzlanmayı Oluşturan Hava Şartları	44
2.8.4. Donmaya Karşı En Hassas Bölgeler	46
2.8.5. Buzlanmanın Uçaklarda Yaratacağı Zararlar	47
2.8.6. Uçaklarda Anti-icing ve De-icing İşlemleri	52
2.9. Buzlanmanın Diğer Cihazlarda Yaratacağı Zararlar	53
2.10. Gemilerde Buzlanma	54
2.11. Elektrik Tellerinde Buzlanma	55
2.12. Buz Oluşumunu Engelleyen Yöntemler	56
2.13. Süper Hidrofobiklik Sağlayan Hammaddeler	61
2.13.1. Demir Oksit	61
2.13.2. Üre	63
2.13.3. Etilen Glikol	64
2.13.4. PVDF (Polyvinylidene Fluoride)	65
3.DENEYSEL ÇALIŞMALAR	67
3.1. Giriş	67
3.2. Numune Hazırlanması	67
3.2.1. Demir Oksit Üretimi	67
3.2.2. PVDF Üretimi	69
3.2.3. Demir Oksit ve PVDF'in karıştırılması	70
3.2.4. Camların Hazırlanması	70
3.2.5. Camların Kaplanması	71
3.3. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Ekipmanlar	72
3.3.1. Tüp Fırın	72
3.3.2. Ultrasonik Karıştırıcı (Ultrasonic Processor)	72

3.3.3. Döndürmeli Kaplama Cihazı (Spin Coater)	73
3.3.4. Daldırmalı Kaplama Cihazı (Dip Coater)	74
3.3.5. Vakum Etüvü	75
3.3.6. X-Işınları Kırınımı (XRD)	76
3.3.7. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	77
3.3.8. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR)	78
3.3.9. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)	79
3.3.10. Su Temas Açısı Ölçümü	80
4. SONUÇLAR	81
4.1. Demir Oksit X-Ray Sonuçları	81
4.2. Demir Oksit SEM Görüntüleri	84
4.3. FT-IR Sonuçları	89
4.4. Kaplama Yapılmamış Düz Camın SEM Görüntüleri	91
4.5. Kaplamaların SEM Görüntüleri	92
4.5.1.Döndürmeli Kaplama Cihazı İle Yapılan Süperhidrofobik Kaplamaların SEM Görüntüleri	92
4.5.2.Daldırmalı Kaplama Cihazı İle Yapılan Süperhidrofobik Kaplamaların SEM Görüntüleri	96
4.5.3.Döndürmeli Kaplama Cihazı İle Yapılan Hidrofobik Kaplamaların SEM Görüntüleri	99
4.5.4.Döndürmeli Kaplama Cihazı İle Yapılan Hidrofobik Saf PVDF Kaplamaasının SEM Görüntüleri	100
4.5.5.Döndürmeli Kaplama Cihazı İle Yapılan Süperhidrofobik Kaplamaların EDX ve Elementel Haritalama Sonuçları	101
4.5.6.Daldırmalı Kaplama Cihazı İle Yapılan Süperhidrofobik Kaplamaların EDX ve Elementel Haritalama Sonuçları	103
4.6. Atomik Kuvvet Mikroskobu Sonuçları	105
4.7. Temas Açısı Ölçüm Sonuçları	106
4.8. Buz Tutma Testi	112
5. GENEL SONUÇLAR	118
KAYNAKLAR	123
ÖZGEÇMİŞ	130

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Açıklamalar</u>
<u>Kısaltmalar</u>	
$r_c$	: Kritik çekirdek yarıçapı
$\Delta G_c$	: Gibbs serbest enerji farkı
$A_{LV}$	: Sıvı-hava arayüzey alanı
$A_{SL}$	: Katı-sıvı arayüzey alanı
$Fe_3O_4$	: Magnetit formülü demir oksit
$F_x$	: Kayma kuvveti
$H_{erime}$	: Erime durumundaki karın yüksekliği
$H_{sıfırmaltı}$	: Donma derecesinin altındaki kar yüksekliği
$K_c$	: Kapilari uzunluğu
$N_2$	: Azot
$OH^-$	: Hidroksit iyonu
$R_f$	: Toplam pürüzlülük faktörü
$R_w$	: Su için gaz sabiti
$T_{max}$	: Maksimum sıcaklık
$T_{yüzey}$	: Yüzey sıcaklığı
$V_2O_5$	: Vanadyum pentoksit
$W_{SL}$	: Birim katı-sıvı arayüzey alanı başına yapışma işi
$f_1$	: Bir damlacık yüzeyde dururken sıvı-katı kısmi alanı
$f_2$	: Bir damlacık yüzeyde dururken sıvı-hava kısmi alanı
$f_x$	: Kuvvetin sapması
$r_f$	: Cassie-Baxter durumundaki ıslak alan için pürüzlülük faktörü
$\gamma_{IW}$	: Buz-su arayüzeyi
$\gamma_{LV}$	: Sıvı-hava arayüzey gerilimi
$\gamma_{SL}$	: Katı-sıvı arayüzey gerilimi
$\gamma_{SV}$	: Katı-hava arayüzey gerilimi
$\gamma_{SW}$	: Katı- su arayüzey gerilimi
$\gamma_{WA}$	: Su- hava arayüzey gerilimi
$\theta_0$	: Young'ın temas açısı
$\theta_A$	: Artan temas açısı

$\theta_{CB}$	: Cassie-Baxter temas açısı
$\theta_R$	: Azalan temas açısı
$\theta_W$	: Wenzel'in temas açısı
$\theta_Y$	: Young'ın temas açısı
$\rho_b$	: Buhar basıncı
$\rho_{sl}$	: Yüzey sıcaklığı (T) ile ilgili olan doymuş buhar basıncı
$\sigma_{lv}$	: Sıvı-gaz arasındaki yüzey gerilimi
$\sigma_{sl}$	: Katı-sıvı arasındaki yüzey gerilimi
$\sigma_{sv}$	: Katı-gaz arasındaki yüzey gerilimi
$\tau_{xy}$	: Kayma gerilmesi
$\Delta G_{f,v}$	: Katı yük ve sıvı yük arasındaki hacimsel serbest enerji farkı
2D	: 2 boyutlu
3D	: 3 boyutlu
$\gamma-Fe_2O_3$	: Maghemit formulu demir oksit
A	: Karenin kenar uzunluğu
A	: Sütunun kesit alanı
B	: Periyodik dikmeler arası mesafe
C	: Karbon
$CaCO_3$	: Kalsiyum karbonat
E	: Young modülü
F	: Kuvvet
F	: Flor
Fe	: Demir
$FeCl_3$	: Demir klorür
G	: Çatlağın yüzey enerjisi
GPa	: Gigapascal
H	: Sütun uzunluğu
HCl	: Hidroklorür asit
Hz	: Hertz
K	: Kelvin
N	: Newton
N/m	: Newton/metre
O	: Oksijen

$Pa$	: Pascal
$R$	: Damlacığın eğrilik yarıçapı
$CuO_2$	: Bakır dioksit
$T$	: Yüzey sıcaklığı
$W$	: Kayma yönüne dik damlacığın genişliği
$cm$	: Santimetre
$d$	: Damlacığın kütle merkezinin pozisyonu
$f$	: Mikro-tümsekli damlacığın temas açısının toplam temas açısına oranı
$g$	: Yer çekimi ivmesi
$gr$	: Gram
$kPa$	: Kilopascal
$km$	: Kilometre
$m$	: Metre
$mJ$	: Milijoule
$ml$	: Mililitre
$mm$	: Milimetre
$nm$	: Nanometre
$p$	: Laplace basıncı
$sn$	: Saniye
$\alpha$	: Kritik eğim açısı
$\alpha - Fe_2O_3$	: Hematit formulu demir oksit
$\alpha$ -fazı	: Alfa fazı
$\beta$ -fazı	: Beta fazı
$\gamma$	: Wenzel düzeltme faktörü
$\theta$	: Temas açısı
$\theta'$	: Gerçek yüzeyler için temas açısı
$\mu L$	: Mikrolitre
$\mu N$	: Mikronewton
$\mu m$	: Mikrometre
$\pi$	: Pi sayısı
$\rho$	: Sıvı yoğunluğu
ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu

Cos	: Cosinüs
DMF	: Dimetilformamid
EDX	: Enerji ayırmalı x-ışınları analizi
EG	: Etilen glikol
FT-IR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
HRTEM	: Yüksek Çözünürlüklü Geçirmeli Elektron Mikroskobu
JCPDS	: Joint Committee on Powder Diffraction Standards
MEK	: Metil etil keton
PVDF	: Polyvinilidiflorid
SAED	: Seçilmiş Alan Elektron Difraksiyonu
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SI	: Uluslararası Birimler Sistemi
sin	: Sinüs
TA	: Temas açısı
TAH	: Temas açısı histerisizi
TEM	: Geçirmeli Elektron Mikroskobu
THF	: Tetrahidrafuran
X-Ray	: X-ışınları
XRD	: X-ışını kırınım yöntemi

# ŞEKİLLER DİZİNİ

<b><u>Sekil No:</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
2.1: Katı bir yüzeydeki sıvı damlacığın üçlü faz temas çizgisindeki kuvvetlerini gösteren diyagram.	6
2.2: Pürüzsüz yüzeyde duran bir su damlacığından meydana gelen sistemdeki temas açısı $\theta_\gamma$ ve bütün yüzey gerilimleri.	8
2.3: Wenzel Durumunun şematik gösterimi.	10
2.4: Bir yüzeydeki pürüzlülüğün üç boyutlu modeli.	11
2.5: Cassie-Baxter durumunun şematik gösterimi.	12
2.6: Yüzey pürüzlülüklerinin yuvarlatıldığı Cassie-Baxter durumunda bir damlacığın şematik gösterimi.	13
2.7: Wenzel ve Cassie-Baxter modellerine göre su ile doldurulan pürüzlülüğün şematik çizimi.	14
2.8: Eşitlikteki üç fazlı sistemin yüzey gerilimleri.	15
2.9: Pürüzlü ve pürüzsüz yüzeyin şematik gösterimi.	15
2.10: Video kayıtları.	16
2.11: Yüzeyi kritik açıda, $\alpha$ , eğerek elde edilen artan ( $\theta_A$ ) ve azalan ( $\theta_R$ ) temas açıları.	17
2.12: Bir damlacığın bir pozisyondan diğer pozisyona yayılması.	18
2.13: Lotus yaprağı.	19
2.14: Bir su damlacığının hareketi.	20
2.15: Doğadan örnekler.	20
2.16: Pürüzlü yüzey.	21
2.17: Desenli Si yüzeyi.	23
2.18: Düşük trofosferde dikey sıcaklık dağılımına örnek.	24
2.19: Hava olayları.	25
2.20: Cassie-Baxter durumundaki bir su damlacığı.	26
2.21: Süperhidrofobik ve düz bakır yüzeylerinin üzerindeki su damlacıklarının donması.	27
2.22: Bakır yüzeyde ve süperhidrofobik bakır yüzeyde depolanan aynı yüzey alanının damlacıkları için damlacık yüksekliğinin, $h$ , fonksiyonu olarak donma zamanı $\tau$ .	27

2.23:	Üç farklı alüminyum yüzeyde buz birikmesi.	28
2.24:	Üç farklı yüzeyde buz birikmesi.	29
2.25:	Sıfırın altındaki sıcaklıkta eğimli yüzeylere çarpan su damlacıklarının dinamik davranışı.	30
2.26:	40° eğimli soğuk (-8°C) bakır altlıklarda biriken su damlacık kenarlarının önceki ve onu takip eden pozisyonu.	31
2.27:	Buzlanma zamanı.	32
2.28:	Peltier cihazı.	34
2.29:	Buzlanma deneyi sistemi.	35
2.30:	Buz yapışabilirliğini ölçebilmek için yapılan olası bir yöntemin şematik anlatımı.	36
2.31:	Su damlacığının ucundaki yüzey gerilim kuvvetleri.	37
2.32:	Normal ve kayma kuvvetleri.	40
2.33:	Dağ üzerinde buzlanma oluşumu.	44
2.34:	Dağ silsilesi üzerinde buzlanma.	45
2.35:	Uçakta oluşan buzlanmalar.	48
2.36:	Kanat yüzeyi.	48
2.37:	Buzlanma ile oluşan kuyruk stolu.	49
2.38:	Buzlanma olayına maruz kalan uçak bölümleri.	50
2.39:	Uçuş göstergeleri.	50
2.40:	Buz tutmuş uçak bölümleri.	51
2.41:	Buzlanma çeşitleri.	51
2.42:	Uçaklarda buzlanma.	52
2.43:	Camında buz önleyici kaplama olan tarafı buzlanmayan fakat kaplama olmayan tarafı buzlanan araba.	53
2.44:	Gemilerde buzlanma.	55
2.45:	Elektrik tellerinde buzlanma.	55
2.46:	Hazırlanmış demir oksitlerin XRD paternleri.	62
2.47:	Elde edilen $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> yapısının görüntüleri.	62
2.48:	Değişik üre miktarları.	64
2.49:	50°C’de, (THF/DMF) oranları; 9/1, 8/2, 5/5 olan dökme filmlerin SEM görüntüleri.	66
2.50:	Saf PVDF’in SEM görüntüsü.	66



3.1:	Demir oksit tozları.	68
3.2:	100 ml çözelti için THF/DMF oranı 8/2 olan PVDF + THF/DMF çözeltisi.	70
3.3:	Üretim akış şeması.	71
3.4:	Carbolite HST model tüp fırın.	72
3.5:	Sonics Vibra-Cell VC 750 model ultrasonik karıştırıcı.	73
3.6:	Laurell WS-650-23B model döndürmeli kaplama cihazı.	74
3.7:	Terralab model daldırmalı kaplama cihazı.	75
3.8:	Binder VD 53 model vakumlu etüv.	75
3.9:	Rigaku™ Dmax 2200 model XRD cihazı.	76
3.10:	Philips marka XL30-SFEG model taramalı elektron mikroskobu.	77
3.11:	Perkin Elmer Spectrum 100 model FT-IR spektrometresi.	78
3.12:	Digital Instruments NanoScope IV model atomik kuvvet mikroskobu	79
3.13:	4 KSV CAM 200 model temas açısı cihazı.	80
4.1:	Reaksiyona girdikten sonra 2 dakika sonra toplanan demir oksitin X-Ray grafiği.	81
4.2:	Reaksiyona girdikten sonra 10 dakika sonra toplanan demir oksitin X-Ray grafiği.	82
4.3:	Reaksiyona girdikten sonra 2 saat sonra çıkartılan demir oksitin X-Ray grafiği.	82
4.4:	Farklı toplanma sürelerinde elde edilen tozların X-Ray grafiklerinin karşılaştırılması.	83
4.5:	Etanol ile hazırlanan reaksiyona girdikten 1 saat sonra toplanan karışımın X-Ray grafiği.	84
4.6:	Demir oksitlerin 20000 büyütmede SEM görüntüleri.	86
4.7:	Demir oksitlerin 1000 büyütmedeki SEM görüntüleri.	87
4.8:	Elde edilen demir oksit taneciklerinin boyutu.	87
4.9:	Çiçeksiz morfoloji.	88
4.10:	Etanol ile hazırlanan karışımın SEM görüntüleri.	88
4.11:	Saf PVDF ve PVDF + demir oksit karışımının FT-IR grafiklerinin karşılaştırılması.	89
4.12:	100 ml'de 8:2, THF:DMF oranına sahip olan karışım ve 100 ml'de 5:5, THF:DMF oranına sahip olan karışımın FT-IR grafikleri.	90

4.13:	Kaplama yapılmamış düz camın SEM görüntüleri.	92
4.14:	Döndürmeli kaplama cihazıyla cam altlığı yapılan süperhidrofobik kaplamaların SEM görüntüleri.	93
4.15:	Döndürmeli kaplama cihazıyla cam altlığı yapılan süperhidrofobik kaplamaların yüksek büyütmede SEM görüntüleri.	94
4.16:	Döndürmeli kaplama cihazıyla cam altlığı yapılan süperhidrofobik kaplamaların yüksek büyütmede diğer SEM görüntüleri.	95
4.17:	Daldırmalı kaplama cihazıyla cam altlığı yapılan süperhidrofobik kaplamaların SEM görüntüleri.	96
4.18:	Daldırma kaplama cihazıyla cam altlığı yapılan süperhidrofobik kaplamaların yüksek büyütmede SEM görüntüleri.	97
4.19:	Döndürmeli kaplama cihazıyla cam altlığı yapılan süperhidrofobik kaplamaların yüksek büyütmede diğer SEM görüntüleri.	98
4.20:	Döndürmeli kaplama cihazıyla cam altlığı yapılan hidrofobik kaplamanın SEM görüntüleri.	100
4.21:	Döndürmeli kaplama cihazıyla cam altlığı yapılan saf PVDF kaplamanın SEM görüntüleri.	101
4.22:	Döndürmeli kaplama cihazı ile yapılan kaplamanın EDX sonuçları.	102
4.23:	Döndürmeli kaplama cihazı ile yapılan kaplamanın elementel ve EDX analizi ve SEM görüntüleri	103
4.24:	Daldırmalı kaplama cihazı ile yapılan kaplamanın EDX sonuçları.	104
4.25:	Döndürmeli kaplama cihazı ile yapılan kaplamanın elementel ve EDX analizi ve SEM görüntüleri.	105
4.26:	AFM görüntüleri.	106
4.27:	Temas açısı $157^{\circ} \pm 7$ olarak ölçülen cam.	107
4.28:	Değişik yüzeylerin temas açıları.	107
4.29:	Aynı kompozisyon kullanılarak farklı yöntemle kaplanan camların temas açıları.	109
4.30:	Aynı kompozisyon kullanılarak farklı yüzeylere yapılan kaplamanın temas açıları.	110
4.31:	Başarısız kaplamalar.	110
4.32:	Döndürmeli kaplama cihazı ile kaplanmış, süperhidrofobik kaplama	111
4.33:	Süperhidrofobik yüzeydeki ve düz camdaki damlalar.	111

4.34: Buz yapışabilirliğinin ölçüldüğü sistem.	112
4.35: Camların buzlanma süreçleri.	114
4.36: Düz camın buz yapışabilirliği testi.	115
4.37: Daldırmalı kaplama cihazıyla kaplanan camın buz yapışabilirliği testi.	116
4.38: Döndürmeli kaplama cihazıyla kaplanan camın buz yapışabilirliği testi.	117

# TABLolar DİZİNİ

<b><u>Tablo No:</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
3.1: Birinci kompozisyon hammadde miktarları.	66
3.2: $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> tozları için hazırlanan ikinci kompozisyonun hammadde ve miktarları.	68
3.3: PVDF ve çözücü miktarları.	69
4.1: Daldırma ve döndürmeli kaplama cihazı ile kaplanan numunelerin su temas açıları.	107

# 1.GİRİŞ

En bilinenleri lotus çiçeği olan doğadaki süperhidrofobik yüzeyler son zamanlarda çok dikkat çekmektedir ve bilimsel çalışmalarda taklit edilmektedir. İslanmama, dolayısıyla kendi kendini temizleme özelliği olan lotus çiçeği, malzemelerin bu özelliğine de “lotus etkisi” ismini vermiştir.

Yüzey enerjisi ve yüzey pürüzlülüğüyle alakalı olan ıslatabilirlik ve su geçirmezlik katı yüzeyler için çok önemli parametrelerdir. 150°C’den yüksek temas açısı ve 10°C’den küçük kayma açısı olan yüzeyler süperhidrofobik özellik taşımaktadır. Bu tip malzemeler kendi kendini temizlemede, anti-buzlanmada, anti-bioyapışmada, sürüklenme azalmasında, mikroakışkan cihazlar gibi önemli uygulamalarda büyük dikkat çekmektedir.

Süperhidrofobik malzemelerin buzlanmaya karşı direnç gösterebileceği literatürde tartışılmaktadır. Biz çalışmamızda ikisi de hidrofobik özellik gösteren demir oksit parçacıkları ve PVDF polimerinden yararlandık. Hidrofobik olmasına rağmen buz tutma kuvveti düşük olan demir oksitlere florlu PVDF’i ekleyerek, hidrofobik iki yüzeyi kullanarak buz tutmama özelliğini güçlendirmeye çalıştık.

Süper soğumuş su damlacıklarının yüzeye temasıyla oluşan atmosferik buzlanma, malzeme hasarına sebep olmaktadır ve dağıtım, telekomünikasyon ağı, hava araçları, deniz araçları gibi çoğu sektörde zarara yol açmaktadır. Amacımız, buz tutmayan kaplamayı uçaklar, ameliyathaneler, soğuk hava depoları gibi düşük sıcaklıktan dolayı buzlanmaya maruz kalan ve ısıtmak için ekstra masraflar yapılan yerlerde kullanmaktır.

## 1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Literatürde, süperhidrofobiklik ve buz tutmama arasında bir ilişki olup olmadığıyla ilgili birçok çalışma yer almaktadır, fakat bu konuda mutabık olunamamıştır [1]-[4]. Bu tez çalışmasında, bu konuya açıklık getirmeye çalışılmıştır.

Hidrofobik demir oksit tozu ile hidrofobik PVDF (Polyvinylidene fluoride) polimeri karıştırılarak süperhidrofobik bir yüzey oluşturmak ve bu yüzeyin buz tutmama özelliğinin incelenmesi amaçlanmıştır. Literatürde hem PVDF, hem de

demir oksit tozu üretilmiş ve süperhidrofobiklikleri incelenmiştir. Fakat bu ikisinin birleşiminin süperhidrofobikliği çalışılmamıştır. Kaplamalar hem döndürmeli kaplama cihazı ile hem de daldırmalı kaplama cihazıyla kaplanmıştır. Böylece, bu iki kaplamanın arasındaki fark da incelenmiştir. Son olarak; elde edilen süperhidrofobik yüzeyin, buz tutma özelliği incelenmiştir.

Bu tez kapsamında, öncelikle ikinci bölümde süperhidrofobiklik ve buzfobiklik hakkında geniş bilgiler verilmiştir. Buzlanma karşıtı kaplamanın nerelerde gerekli olduğundan bahsedilmiştir. Üçüncü bölümde, deneylerde kullanılan cihazlar ve deneysel yöntemler anlatılmıştır. Dördüncü bölümde ise, deneylerde yapılan testlerin ve analizlerin sonuçları verilmiştir. Beşinci ve son bölümde de, verilen sonuçlar yorumlanmıştır.

## 2. TEORİK BİLGİ

### 2.1. Literatür Çalışması

Akira Nakajima ve arkadaşları mikrometre ve nanometre skalasında pürüzlülüğü olan, düşük yüzey enerjisinden dolayı yaklaşık su temas açısı  $>150^\circ$  olan, düşük kayma açısı ve kendi kendini temizleme yeteneği olan yüzeylere süperhidrofobik denildiğini söylemişlerdir [5].

Bharathi Bai J. Basu ve arkadaşları çoğu süperhidrofobik yüzeyin çok düşük yüzey enerjisi ve çok yüksek pürüzlülük karakterinin kombine edilmesiyle yapılmakta olduğunu söylemişlerdir [6].

Süperhidrofobikliğin hem mikro-nanoyapılı hidrofobik yüzeyler yaratarak hem de düşük yüzey enerjili mikro-nano yapılı yüzeyleri kimyasal olarak modifiye ederek üretilebileceği Minglin Ma ve arkadaşları ispatlanmıştır [7].

H. Yıldırım Erbil ve arkadaşları, süperhidrofobikliğin yüzey enerjisini azaltan kimyasal bir modifikasyon ile arttırabileceğini ve  $150^\circ$ 'den yüksek su temas açısı olan süperhidrofobik yüzeylerin çeşitli proseslerle hidrofobik malzemelerin yüzey topografisini kontrol edilerek oluşturduğunu bildirmişlerdir [8].

Abraham Marmur, süperhidrofobik modelli bir sistemin Lotus etkisini nasıl taklit ettiğini öğrenmek için sistemin nasıl Lotus yaprağına benzediğini teorik olarak incelemiştir. Hidrofobik bir yüzeyi süperhidrofobiğe çevirmek için, ilk başta yüzeyinin pürüzlü yapılması gerektiğini söylemiştir. Süperhidrofobikliğin iki kriterle açıklandığını anlatmıştır; çok yüksek bir su temas açısı ve çok düşük bir yuvarlanma açısı [9].

Elena Celia ve arkadaşları, en bilenenleri Lotus yaprakları olan doğada bulunan süperhidrofobik yüzeyleri incelemişlerdir ve son zamanlardaki süperhidrofobiklikle ilgili yapılan çalışmaları anlatmışlardır [10].

Elena Martines ve arkadaşları bir hidrofilik/hidrofobik ormanında ince sütunların en etkili süper-ıslatma/su-tutmama şekli olduğunu bildirmişlerdir. Pürüzlülüklerin köşelerinin şekil ve eğriliğinin maksimum açıları belirlemede çok önemli bir rol oynadığını belirtmişlerdir [11].

Temas açısı  $150^{\circ}$ 'nin üstünde olan düşük temas açısı histerisizli süperhidrofobik yüzeyler ilk kez Saito ve arkadaşları tarafından test edilmiştir ve gelecek vaat eden bir anti-buzlanma performansı göstermiştir [12].

Liangliang Cao ve arkadaşları, nanoparçacık-polimer kompoziti kullanarak süperhidrofobik yüzeylerin anti-buzlanma yeteneklerini göstermişlerdir ve bu tarz yüzeylerin hem laboratuvar koşullarında hem de doğada aşırı donmuş su çarptığı zaman buz oluşumunu önleyebileceğinin direk deneysel kanıtını raporlamışlardır [13].

Kullinich ve arkadaşları pürüzlü nano- ölçekli topografili iki süperhidrofobik yüzeyin buz yapışabilme özelliklerini incelemişlerdir. Süperhidrofobik yüzeylerin, düşük buz yapışma kuvveti göstermelerine rağmen; buz bırakma performanslarının dereceli olarak azaldığı gözlemlenmiştir. Ayrıca, kaplamanın dinamik hidrofobikliğinin etkisi incelenmiş ve düşük dinamik hidrofobikliğe sahip yüzeyin; çok yüksek su temas açısı göstermesine rağmen, buz fobik olmadığını ispat etmişlerdir [14].

S.Farhadi ve arkadaşları, doğa koşullarına benzer şartlarda hazırlanmış camsı buz kullanarak; farklı malzemelerle hazırlanmış, çeşitli süperhidrofobik kaplamaların buz tutmama özelliğini çalışmışlardır. Buz yapışma kuvveti ölçümlerinin sonucuna göre, on bire yakın tekrardan sonra anti-buzlanma performansının oldukça kötüleştiğini gözlemlemişlerdir [15].

Buz yapışabilirliği araştırmalarında genel kanı buz yapışma kuvvetinin ve suyun ıslatabilirliğinin (yüzey hidrofobikliği) karşılaştırılmasıdır [1], [2], [16]-[21].

Literatürde bir kısım buzun yapışmasının su temas açısının artmasıyla azaldığını raporlarken [19], [21], [22], diğer bir kısım da iki parametre arasında az bir ilişki olduğunu söylemişlerdir [2], [16]-[18]. Murase ve arkadaşları, test ettikleri süperhidrofobik yüzeyin kar birikmesini engellerken, buz yapışabilirliğini engelleyemediğini raporlamışlardır. Diğer bir yandan; organopolisiloksan ile modifiye edilmiş lityum bileşiği, çok düşük buz yapışma mukavemeti gösterirken, karı itme yeteneği çok zayıftır [18].

Petrenko ve Whitworth buz yapışmasını ve su temas açısı verilerini çeşitli araştırma gruplarından toplayarak tek bir özet halinde derlemişlerdir ve buz yapışma kuvvetinin genelde artan su temas açısıyla düştüğünü bulmuşlardır [20].

Demir oksitlerin; kataliz, çevre koruma, sensörler, manyetik depolama ortamları ve klinik tanı ve tedavi gibi geniş kullanım alanları vardır. Demir oksit



üretimi için Xing Zhou ve arkadaşları etilen-glikol ile desteklenmiş bir metot kullanarak tek tip hiyerarşik hematit ( $\alpha - Fe_2O_3$ ) mikroçiçekleri başarılı bir şekilde sentezlemişlerdir [23]. Aynı şekilde Liang-Shu Zhongve arkadaşları da, etilen-glikollü metot kullanarak kendi kendine oluşan değişik kalsinasyon ortamlarında çiçeksi demir oksit yapıları üretmişlerdir; hematit ( $\alpha - Fe_2O_3$ ), magnetite ( $Fe_3O_4$ ), maghemite ( $\gamma - Fe_2O_3$ ) [24]. Hanfeng Liang ve arkadaşları da üre ile desteklenmiş hidrotermal sentetik yolla çiçeksi hematit ( $\alpha - Fe_2O_3$ ) yapılar oluşturmuşlardır [25].

PVDF (Poliviniliden florid) yüksek ısıl kararlılık, iyi kimyasal ve korozyon dayanıklılığı, yüksek saflık gibi özellikleriyle bilimsel çalışmalarda ve endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Su uygulamaları, kaplama damıtması (membrane distillation), gaz ayırma, çevre kirletici maddelerden arındırma, biyoethanol geri kazanımı, lityum iyon pilleri için sınırlayıcı, kompozit kaplamalar hazırlamak için destek gibi çeşitli kullanım alanları vardır [26].

PVDF'i, floroalkilsilanla modifiye eden F.J. Wang ve arkadaşları, pürüzlü PVDF yüzeyinin  $160^\circ$ 'den yüksek temas açısıyla ve  $5^\circ$ 'den düşük kayma açısıyla sadece saf su için değil hem asidik hem bazik ortamlarda olan sulu asıtlarda da süperhidrofobik olduğunu ispatlamışlardır [27].

Wenzhong Ma ve arkadaşları PVDF zincirlerinin ve çözücü moleküllerinin PVDF'in yapı ve kristalleşme davranışı üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. THF (tetrahidrofuran), MEK (metiletilketon) ve DMF (dimetilformamid) gibi çözücüler ve bunların karışımlarını kullanarak PVDF'in çözünürlüğünü ölçmüş ve aradaki dipolar etkileşim ve hidrojen bağlarından dolayı DMF'in PVDF için en uygun çözücü olduğunu belirtmişlerdir [28].

PVDF ile ve  $CaCO_3$  parçacıklarını birleştiren Liling Yan ve arkadaşları karışımın süperhidrofobikliğini araştırmışlardır ve farklı boyutlardaki mikro küreciklerin kombinasyonuyla oldukça pürüzlü ve mikroskobik skalada gözenekli,  $153^\circ$  yüksek temas açılı bir kaplama elde etmişlerdir [29].

Önceki çalışmalara göre, pürüzlü yüzey mikroyapısı süperhidrofobik yüzeyler için gereklidir. Chaoyi Peng ve arkadaşlarına göre, süper-soğutulmuş su damlacıkları rüzgar türbin bıçaklarının üzerindeki poroziteli süperhidrofobik PVDF kaplamaya spreylendiğinde, su damlacıklarının kaplamanın üzerinde durması zordur ve düşük yapışabilirlik; su damlacıkları ve poroziteli süperhidrofobik PVDF kaplama arasındaki sınırlı temas alanından dolayı çabucak yüzeyden yuvarlanırlar [30].

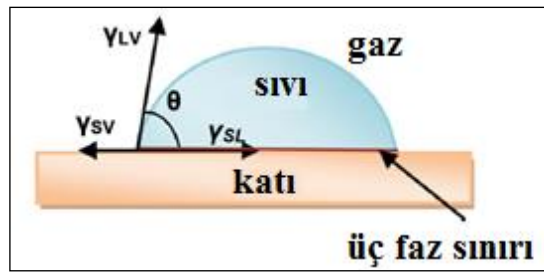
## 2.2. Süperhidrofobiklik

Doğa işlevsel yüzeyler için tükenmez bir kaynaktır. Bin yıldan beri özel ıslanabilirlik özelliklerine sahip bitkiler ve hayvanlar keşfedilmiştir. Yüzey ıslanabilirliği, su ile ilgili olarak, bir su damlasının bir yüzeye konduğundaki şekil değiştirmesi olan temas açısı ile ölçülür. Doğada olan ilgi çekici onca olayın arasında, süperhidrofobiklik bilim insanlarının dikkatini çekmiştir. Süperhidrofobikliğe olan ilgi lotus yapraklarının hiyerarşik pürüzlülüğünden kaynaklanan kendi kendini temizleme özelliğinin keşfinden sonra artmıştır [27].

Lotus yaprağından esinlendiği gibi, temas açısı  $150^\circ$ 'den büyük olan ve kayma açısı  $10^\circ$ 'den küçük olan malzemeler kendi kendini temizlemede [27], [31]-[33], anti-buzlanmada [13], [34], anti-bioyapışmada [35]-[37], sürüklenme azalmasında [38], [39] ve mikroakışkan cihazlar gibi önemli uygulamalarda büyük dikkat çekmektedir.

Süperhidrofobikliğin hem mikro-nanoyapılı hidrofobik yüzeyler yaratarak hem de düşük yüzey enerjili mikro-nano yapılı yüzeyleri kimyasal olarak modifiye ederek üretilebileceği ispatlanmıştır [40]-[48].

Literatürde rapor edilen çoğu süperhidrofobik yüzey çok düşük yüzey enerjisi ve çok yüksek pürüzlülük karakterinin kombine edilmesiyle yapılmaktadır [6]. Şekil 2.1'de bir sıvı damlacığının, katı yüzey üzerindeki yüzey enerjileri gösterilmektedir.



Şekil 2.1: Katı bir yüzeydeki sıvı damlacığının üçlü faz temas çizgisindeki kuvvetlerini gösteren diyagram.

Kaygan bir yüzeyde, su damlacıkları yüzeyin pürüzlerinin içine nüfuz etmez ve yüzeyle olan etkileşimler azalır. Diğer yandan, yüksek yapışkanlık gösteren süperhidrofobik yüzeyler bilim insanlarını büyülemiştir. Bu yüzeyler yüksek su temas açısı ve yüksek pürüzlülük göstermektedir ve su damlacıkları yüzeyin

üstünden kayma eğilimindedir. Bu durumda, su damlacıkları yüzeyin boşluklarının içine nüfuz eder, yüksek pürüzlülük temas açısını arttırır ve sonuç olarak, sıvı-katı etkileşimleri artar. Doğayı taklit ederek, bilim insanları süperhidrofobik yüzey üretmek için birçok yöntem keşfetmişlerdir [10].

Su damlacıkları, yüzeyden yuvarlanırken kolayca bazı şeyleri yakalayabilir ve kirli parçacıkları yüzeyden ayırır. Bu yüzden, yuvarlanan su damlacıkları yüzeyi temiz tuttuğu için bir süperhidrofobik yüzey sıklıkla “kendi kendini temizleyen” diye adlandırılır [49].

### **2.2.1. Süperhidrofobikliğin Basit Prensipleri**

Superhidrofobik yüzeyler çok büyük su geçirmezlik özellikleriyle karakterize edilirler. Bu yüzeyler son zamanlarda havaya dayanıklı örtüler, kısıtlı dirençli akışkan sistemler, kendi kendini temizleyen camlar, çatı karoları, güneş panelleri, ve gördüğümüz gibi buzlanma karşıtı kaplamalar gibi potansiyel uygulamalarda çok dikkat çekmektedir. 2006 ve 2007 arasında yayınlanan süperhidrofobiklikle ilgili makalelerde çok fazla artış olmuştur [50].

### **2.2.2. Yüzey Gerilimi ve Temas Açısı**

Her malzemenin yüzeyi; yüzey atomlarının arasında olduğundan daha fazla, bünyenin içinde bulunan atomların arasında olan kırılmış bağların enerjisinden oluşan fazla enerji ile ilişkilidir. Bu fazla enerji; genelde yüzey gerilimi olarak bilinir. Yüzey gerilimi; sabit basınç ve sıcaklıkta, birim alan başına yüzey alanının artmasını gerektirmektedir [51]. SI birimlerinde yüzey gerilimi; ya her birim alanda enerji ya da her birim uzunlukta kuvvet olarak ölçülür. Verilen metalin yüzey gerilimi kimyasal olarak modifiye edilebilir, örneğin flörlendirme [52].

Gaz fazında askıda duran bir damlacık şeklini belirleyen iki kuvvetin etkisi altındadır. Bunlardan birincisi; yüzey alanı azaltmaya çalışan yüzey enerjisi, örneğin; damlacığı küresel yapması. İkinci kuvvet ise damlacığı düzleştirmeye çalışan yerçekimi kuvvetidir. Yerçekiminin etkisi; damlanın büyüklüğü, kapılar uzunluktan küçükse ihmal edilebilir [49].

$$K_c = \sqrt{\frac{\gamma_{LV}}{\rho g}} \quad (2.1)$$

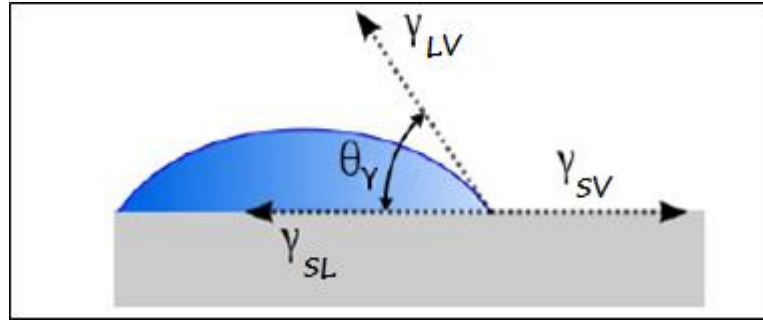
Burada,  $\gamma_{LV}$  sıvı-hava arayüzeyinin yüzey gerilimi,  $\rho$  sıvı yoğunluğu,  $g$  ise yer çekiminin ivmelenmesidir. Çevre koşullarında, temiz suyun kapilari uzunluğu yaklaşık 2.7 mm'dir.

Bir su damlacığı tamamen pürüzsüz ve kimyasal olarak homojen olan bir yüzeye temas ettiğinde, katı-hava arayüzeyinin bir parçası aynı alanın katı-sıvı arayüzeyiyle yer değiştirir. Katı-sıvı-hava sisteminin enerjisi Dupré denkleminde verilen enerji tarafından azaltılmıştır.

$$W_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (2.2)$$

Bu denklemden,  $W_{SL}$  birim katı sıvı arayüzey alanı başına yapışma işi,  $\gamma_{SV}$ ,  $\gamma_{LV}$  ve  $\gamma_{SL}$  sırasıyla katı-hava, sıvı-hava ve katı-sıvı arayüzey enerjisidir. Damlacığın şekli yeni arayüzeyin başlangıcına göre değişir. Katı-sıvı arayüzey enerjisinin katı-gaz arayüzey enerjisinden düşük olduğu durumda, kendiliğinden olan dağılım gerçekleşmeyecektir. Aksine, damlacık damlar ve daha küresel bir şekil alır.

Üç faz temas çizgisindeki yüzeyi yaratan damlacığın ana hattının tanjant açısı sistemin temas açısı olarak bilinir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2: Pürüzsüz yüzeyde duran bir su damlacığından meydana gelen sistemdeki temas açısı  $\theta_Y$  ve bütün yüzey gerilimleri.

Pürüzsüz ve kimyasal olarak homojen yüzeyde, bu temas açısı Young'ın temas açısı olarak isimlendirilir ve genelde  $\theta_Y$  ya da  $\theta_0$  ile ifade edilir. Damlacığın büyüklüğü kılcal uzunluktan küçük olduğu ve hacim ile basıncın sabit olduğu zamanlar,  $\theta_Y$  sistemin üç arayüzeyinin net yüzey gerilimleri azaltılarak belirlenebilir:

$$E_{tot} = \gamma_{LV}(A_{LV} + A_{SL}) - W_{SL}A_{SL} \quad (2.3)$$

$A_{LV}$  ve  $A_{SL}$  sırasıyla sıvı-hava ve katı-sıvı arayüzey alanlarıdır. Eşitlikte;

$$dE_{tot} = \gamma_{LV}(dA_{LV} + dA_{SL}) - W_{SL}dA_{SL} = 0 \quad (2.4)$$

Geometrik eşitlik  $dA_{LV} / dA_{SL} = \cos \theta_Y$  ve Eşitlik 2.2 ve 2.4'ün kombinasyonunu kullanarak, düz ve kimyasal olarak homojen yüzeylerdeki temas açısı için iyi bilinen Young denklemi bulunmuştur [53].

$$\cos \theta_Y = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (2.5)$$

Bu eşitlik bize  $\gamma_{SV} - \gamma_{SL} \geq \gamma_{LV}$  ( $\cos \theta_Y \geq 1, \theta_Y = 0$ ) olduğu zaman sıvı bir damlacığın yüzeyden saçılacağını,  $\gamma_{SV} = \gamma_{SL}$  ( $\cos \theta_Y = 0$ ) olduğunda  $90^\circ$  temas açısına şekilleneceğini,  $\gamma_{SV} < \gamma_{SL}$  ( $\cos \theta_Y < 0$ ) olduğunda ise  $90^\circ$ 'den yüksek bit temas açısına şekilleneceğini göstermektedir.

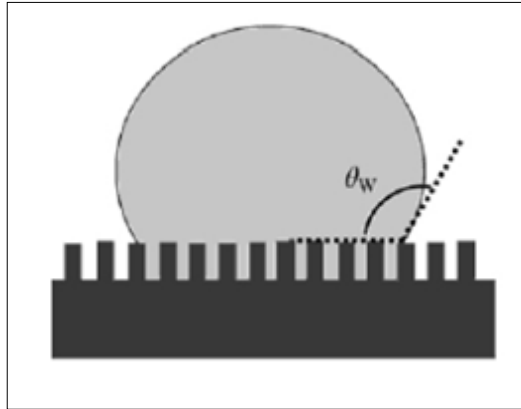
Düşük  $\gamma_{SV}$  gösteren yüzeyler genelde çok az polar yüzey gruplarına sahip olarak karakterize edilir [33]. Temas açısı sıklıkla bir yüzeyin hidrofobikliğin göreceli ölçümü olarak kullanılır. Bir temas açısının  $0^\circ$  olmasının anlamı yüzeyin tamamen ıslatıldığı,  $180^\circ$  olmasının anlamı ise tamamen ıslanmayan bir yüzey olduğudur. Genel olarak, yüzey enerjisi,  $\gamma_{SV}$ , ne kadar düşükse, yüzeyin temas açısı,  $\theta_Y$ , o kadar büyüktür. Temas açısı  $90^\circ$ 'den yüksek olan yüzeyler hidrofobik,  $90^\circ$ 'den küçük olan yüzeyler ise hidrofilik olarak adlandırılır [54]. Temas açısı  $150^\circ$ 'den yüksek olduğunda yüzeye süperhidrofobik denebilir. Süperhidrofobikliğin bazı tanımları ayrıca düşük temas açısı histerisizine sahip olmayı da gerektirmektedir.

Düz yüzeylerde, en yüksek su temas açısı poli (tetrafloroetilen) ya da florinle biten organik yüzeyler için  $115 - 120^\circ$  elde edilebilir. Bu yüzeyleri pürüzlü hale getirmek onları süperhidrofobiklik yapar [49]. Diğer sözcüklerle yüzey kimyası tek başına süperhidrofobik yüzey oluşturmak için yeterli değildir. Süperhidrofobikliğe doğası itibariyle hidrofobik malzemelerin, uygun yüzey yapısı ya da pürüzlülükle bir araya gelmesiyle ulaşılabilir [50].

Basit bir geometri analiz ile eğer sıvı bir damlacığın sabit eşitlik durumuna denk gelen statik görünür temas açısı düşükse ( $<140^\circ$ ), temas açısı histerisizi çok küçük olmadıkça ( $4 - 5^\circ$ ) sıvı damlacığı yüzeyden yuvarlamasının zor olduğunu tahmin edilebilir [55].

### 2.2.3. Wenzel Durumu

Young eşitliği pürüzsüz yüzey pürüzlü bir yüzeye değiştiği zaman uygulanamaz. Bu durumda yüzey gerilimi su damlasının ıslatabilirliğini etkileyen tek faktör değildir, yüzey pürüzlülüğü de işin içine girer. Pürüzlü bir yüzeyde, su damlaları damlanın iki farklı eşitlik durumuna bağlı olarak iki ana durumla karşılaşır. İlk olasılık; damlacığın katı yüzeyinin sınırlarına uygunluğudur, örneğin “ıslatma” yüzeyin olukları. Bu durum Wenzel durumu olarak adlandırılır, Robert N. Wenzel tarafından 1936’da bu model bulunduğundan sonra isimlendirilmiştir [56]. Model; şematik olarak iki boyutlu gösterim halinde Şekil 2.3’te gösterilmiştir. Şekilde, yüzey pürüzlülüğü; düzenli olarak aranje edilmiş kare dikmelerden oluşmaktadır.



Şekil 2.3: Wenzel Durumunun şematik gösterimi.

Pürüzlü yüzeyde; damlanın altında kalan gerçek sıvı-katı temas yüzeyi daha fazladır. Bu nedenle, pürüzlü yüzeyin pürüzsüz yüzeye göre kendiliğinden ıslatması daha hızlı gerçekleşir. ıslatma hızları arasındaki fark; net enerjinin pürüzlü yüzeyde daha fazla olmasından kaynaklanır ve pürüzlülüğün etkilediği ıslatmada azalmaya sebep olmaktadır. Aynı şekilde, katı-sıvı arayüzey enerjisinin, katı-hava arayüzey enerjisinden daha fazla olduğu yüzeylerde- örneğin, doğası gereği suyu sevmeyen yüzeyler bile yüzey pürüzlü olduğunda, ıslatma zordur.

Wenzel eşitliği burada,

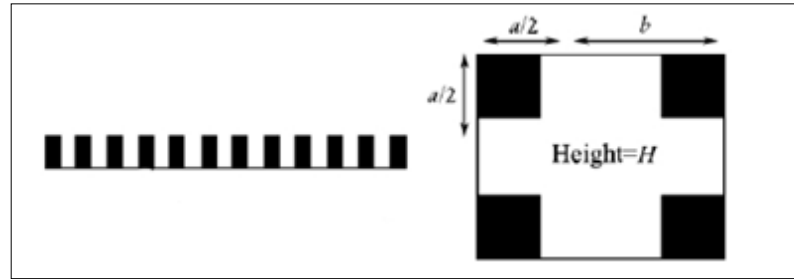
$$\cos \theta_W = R_f \cos \theta_Y \quad (2.6)$$

- $\theta_W$ = Wenzel eşitliğindeki görünür temas açısı
- $\theta_Y$ = Aynı malzemenin düz yüzeyi için Young temas açısı
- $R_f$ = pürüzlülük faktörü
- ( $R_f$  pürüzlü bir yüzeyde 1'den daha büyük olmalıdır).

Yüzey pürüzlülüğünün belirlenmesi için, uzunluğu  $a$  olan kare kesitli dikmeler ve periyodik dikmeler arası mesafesi  $b$ , uzunluğu  $H$  olan düzenli bir şekilde oluşmuş bir yüzey düşünelim (Şekil 2.4). Böyle bir yüzey için, pürüzlülük;  $R_f = 1 + (4aH)/(a + b)^2$  ile verilmiştir. Wenzel eşitliği de;

$$\cos \theta_W = \left(1 + \frac{4A}{a/H}\right) \cos \theta_Y \quad (2.7)$$

Burada  $A$  parametresi  $A = 1/((b/a) + 1)^2$ 'dir.



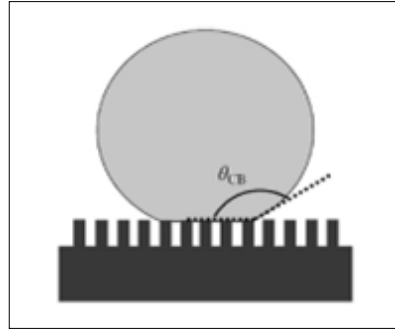
Şekil 2.4: Bir yüzeydeki pürüzlülüğün üç boyutlu modeli.

Üstte belirtildiği gibi, Wenzel durumundaki damlacıkların Wenzel eşitliğinden dolayı yüzeyin gerçek davranışını arttırmaya yatkın olması beklenir. Hidrofilik yüzeyler yani;  $\theta_Y < 90^\circ$ , daha hidrofilik olurlar, bu da temas açısının azalması anlamına gelir. Hidrofobik yüzeyler yani;  $\theta_Y > 90^\circ$  ise daha hidrofobik olurlar, bu da artan temas açısı anlamına gelir. Düz bir yüzey için ( $R_f = 1$ ), Wenzel eşitliği Young eşitliği ile uyum sağlar.

PMMA (Polymethyl methacrylate)'dan yapılmış hem hidrofilik hem de hidrofobik yüzeylerin üzerinde, temas açısı yaklaşık 5 mikrolitre olan su damlaları, geniş bir alana birikmiştir. PMMA, polar (hidrofilik) grupları olan yüksek enerjili polimerlerdir. Fakat yüzeyleri; hidrofobik özellikli ve kendiliğinden oluşan tek katmanlı PFDTES ile kaplanarak hidrofobik hale getirilmiştir.

#### 2.2.4. Cassie-Baxter Durumu

Damlacığın, pürüzlü bir yüzeydeki bulunma şeklinin ikinci ihtimali, yüzey pürüzlülüklerine tutunarak, altındaki izole boşluklara havayı hapsetmesidir. Bu durum; Cassie ve Baxter bu teoriyi 1944'te bulduğundan beri, Cassie-Baxter eşitliği olarak bilinir [57]. Bazen “fakir hal” olarak da bilinir, çünkü damlacık mikroçivilerin yatağında kalır (Şekil 2.5).



Şekil 2.5: Cassie-Baxter durumunun şematik gösterimi.

Bir damlacık; Cassie-Baxter durumunda, ne zaman yüzeye çıkarsa katı-hava alanı, katı-sıvı alanıyla yer değiştirir. Cassie ve Baxter, damlacığın altındaki sıvı-katı alanını  $f_1$  ve katı-hava alanını da  $f_2$  olarak ifade etmişlerdir ( $f_1 + f_2 = 1$ ). Bir su damlacığının bu yüzeye sıçramasıyla, katı-hava arayüzeyini tahrip ederek  $f_1 \gamma_{LS}$  enerjisi kazanılır. Bu sırada  $f_1 \gamma_{LS}$  ve  $f_2 \gamma_{LA}$  enerjileri de sırasıyla katı-sıvı ve sıvı-hava arayüzeylerini şekillendirmek için harcanır. Net enerji prosete harcanır.

$$E_{net} = f_1 (\gamma_{LS} - \gamma_{SA}) + f_2 \gamma_{LA} \quad (2.8)$$

Eşitlik 2.5, Eşitlik 2.8'de yerine konulursa,



$$E_{net} = \gamma_{LA}(f_2 - f_1 \cos \theta_Y) \quad (2.9)$$

$\gamma_{LS} - \gamma_{SA}$  düz bir yüzey ve bir su damlacığı arasındaki yeni katı-sıvı arayüzeyinde şekillenen kullanılmış enerji,  $E$ , olduğu için, Eşitlik 2.5 ayrıca şu şekilde de yazılabilir:

$$\cos \theta_Y = \frac{-E}{\gamma_{LA}} \quad (2.10)$$

Pürüzlü bir yüzeydeki Cassie-Baxter damlacığı için, 2.11 eşitliğindeki benzerlik kullanılabilir:

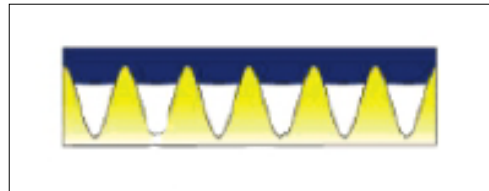
$$\cos \theta_{CB} = \frac{-E_{net}}{\gamma_{LA}} = f_1 \cos \theta_Y - f_2 \quad (2.11)$$

Burada,  $\theta_{CB}$ , Cassie-Baxter temas açısı ve  $\theta_Y$ , örneğin Young'ın temas açısı ile aynı yapılı, düz bir yüzeyde gerçek temas açısıdır. Eşitlik 2.11 Cassie-Baxter eşitliği olarak bilinir ve  $f_2 = 0$  olduğunda, hava yüzey pürüzlülükleri arasındaki çukurlarda hapsedilmediğinde, Wenzel eşitliğine dönüşür.

Cassie Baxter eşitliği biraz daha karmaşık bir şekilde Eşitlik 2.12'deki gibi yazılabilir.

$$\cos \theta_{CB} = r_f f_1 \cos \theta_Y - f_2 \quad (2.12)$$

Bu eşitlik, yüzey pürüzlülüklerinin tepeleri yuvarlatıldığında uygulanır. Yeni faktör,  $r_f$ , ıslak alandaki pürüzlülük değerlerini gösterir (Şekil 2.6).



Şekil 2.6: Yüzey pürüzlülüklerinin yuvarlatıldığı Cassie-Baxter durumunda bir damlacığın şematik gösterimi.

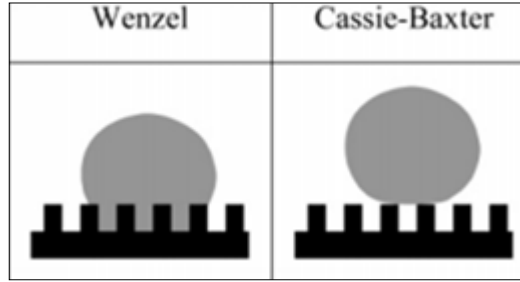
Bir su damlacığı yüzey pürüzlülüklerinin üstünde durduğunda, yüzey gerilimi azalır ve bu temas açısının artmasına sebep olur. Bir su damlacığının altındaki alanın sıvı-hava kısmı,  $f_2$ , ne kadar yüksekse, Cassie-Baxter modeline göre temas açısı da o kadar yüksektir. Bu doğası gereği hidrofobik olan yüzeyler için de doğrudur.

Wenzel modeli gibi, Cassie-Baxter modeli de üç boyutlu sütunlu yüzeyi (Şekil 2.4) tanımlamak için modifiye edilebilir.  $f_1 = a^2 / (a + b)^2$  ve  $A = 1 / ((b/a) + 1)^2$  eşitlikleri kullanılarak, modifiye edilmiş eşitlik:

$$\cos \theta_{CB} = A(1 + \cos \theta_Y) - 1 \quad (2.13)$$

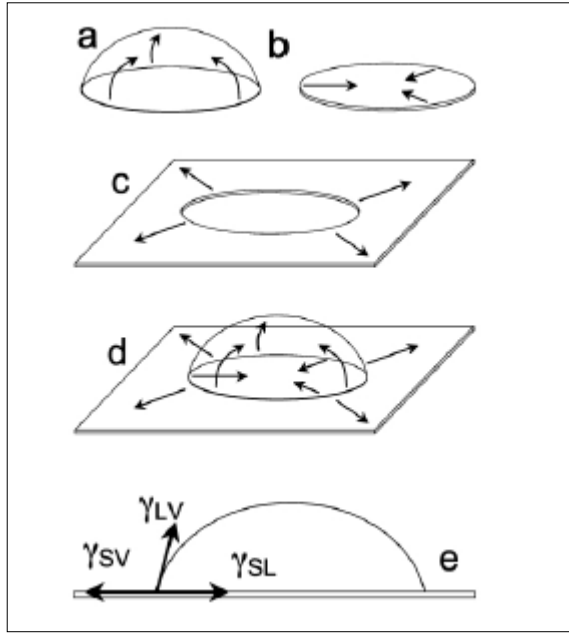
Bu eşitlik, boy/en oranı yüksek olan sütunların, yüksek temas açılarına ulaşabilmek için yararlı olduğunu gösterir.

### 2.2.5. Wenzel ve Cassie-Baxter Arasındaki Anlaşmazlıklar



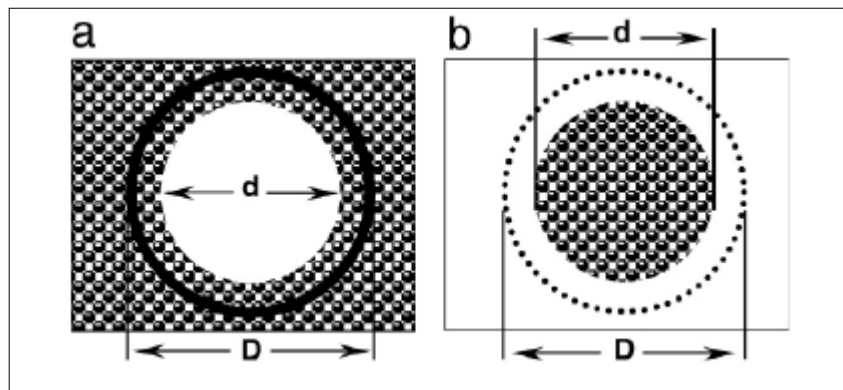
Şekil 2.7: Wenzel ve Cassie-Baxter modellerine göre su ile doldurulan pürüzlülüğün şematik çizimi.

Şekil 2.7’de, Wenzel ve Cassie-Baxter modellerinin farkını anlatmak için bir şematik çizimi verilmiştir. Temas açısının bir yüzeydeki davranışlarının tanımlanmasında bazı tartışmalar olmuştur. Temas açısı; bilindiği gibi sıvı-gaz, sıvı-katı ve katı-gaz arayüzeylerinin dengesinin bir sonucu olarak tanımlanır (Şekil 2.8). Bu düşünce doğrultusunda; katı-sıvı temas açısı ıslatmayı etkileyen ana faktördür. Wenzel, Cassie ve Baxtere göre, teoriler; bu üç arayüzeyden bir ya da daha fazlasının değişmesinin, temas açısını değiştirdiğini göstermiştir.



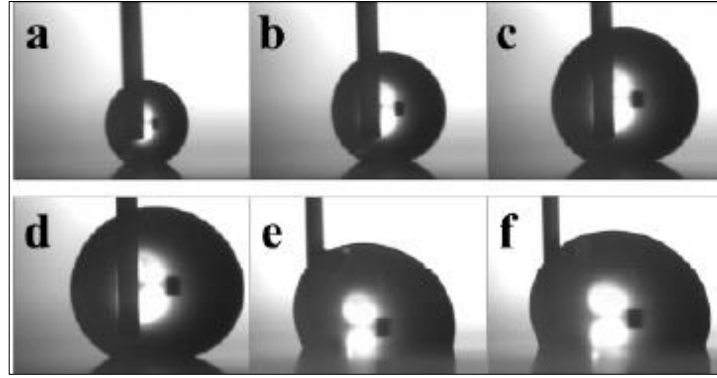
Şekil 2.8: Eşitlikteki üç fazlı sistemin yüzey gerilimleri. a) Sıvı-gaz, b) Katı-sıvı ve c) Katı-gaz arayüzey gerilimleridir. Dengeleri d)'de gösterilmiştir ve e) Temas açısı  $\gamma_{LV}$  ve  $\gamma_{SL}$  arasındaki açıdır.

Gao ve McCarthy [58] ise durumun gerçekte bu şekilde olmadığını gösterecek, basit bir deney gerçekleştirmişlerdir ve ıslatma davranışını etkileyen bu önemli faktörün, üç fazın temas noktasındaki katı-sıvı etkileşimi olduğunu iddia etmişlerdir. Bunu desteklemek için de, hem daha pürüzlü ve daha pürüzsüz hem de çevredeki alandan kimyasal özellikleri farklı olan işaretli yüzeyler üretmişlerdir (Şekil 2.9). Su damlacıkları; daha sonra, işaretli yüzeylerle yer değiştirmişlerdir ve bir şırıngadan ilave su eklenerek genişlemesine izin verilmiştir.



Şekil 2.9: Pürüzlü ve pürüzsüz yüzeyin şematik gösterimi. a) Pürüzlü bir alandaki pürüzsüz nokta ve b) Pürüzsüz bir alandaki pürüzlü bir noktanın tasviri.

Şekil 2.10'daki fotoğraf kareleri, su damlacıklarının superhidrofobik işaretin üzerinde olduğunu, aksi takdirde superhidrofobik olmayan yüzeyde olacağını göstermektedir. Gelişen temas açısı, damlacık noktadayken Fotoğraf a)'dan d)'ye gözüktüğü gibi 168° olarak ölçülmüştür, fakat çevre uzunluğunu geçip pürüzsüz bölgeyle çevrili yere geldiğinde, fotoğraf e) ve f)'de görüldüğü gibi 117°'ye hızlıca düşer. Deney pürüzlü bir yüzeyde, pürüzsüz bir noktayla yapıldığında tam tersi bir sonuç gözlenir; temas açısı, damlacık çevrenin karşı tarafına geçtiğinde aniden daha yüksek bir değere çıkmadan önce düşük bir değerdedir. Bu deney; damlacık altındaki yüzey yapısı, üç fazın temas çizgisinden yansıdığı sürece geçerlidir. Durum genelde budur, yine de en pratik uygulamalarda Wenzel, Cassie ve Baxter'a ait teoriler hala kullanılabilir.

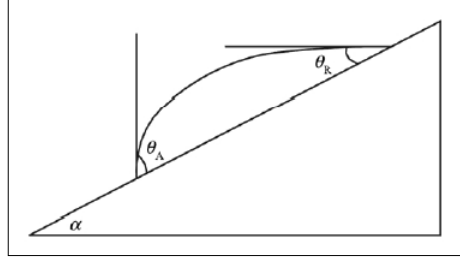


Şekil 2.10: Video kayıtları, bir su damlacığının süperhidrofobik bir noktadan pürüzsüz bir alana genişlemesini gösterilmektedir.

## 2.2.6. Kayma Davranışı

### 2.2.6.1. Temas Açısı Histerisizi ve Kritik Eğim Açısı

Su damlasının durduğu yüzey eğimlendirilirse; sırasıyla iniş kenarında temas açısı artacaktır ve çıkış kenarında temas açısı azalacaktır. İniş kenarındaki temas açısı artan temas açısı ( $\theta_A$ ) diye adlandırılır. Çıkış kenarındaki temas açısı ise azalan temas açısı ( $\theta_R$ ) diye adlandırılmaktadır (Şekil 2.11) [50]. Eğim açısı, kritik açıya ulaşırsa; damlacık tutunabilirliğini kaybedecektir ve aşağı doğru hareket etmeye başlayacaktır. Damlacık harekete başlamadan hemen önceki  $\theta_A$  ve  $\theta_R$  arasındaki fark; temas açısı histerisi (TAH) olarak belirlenmiştir.

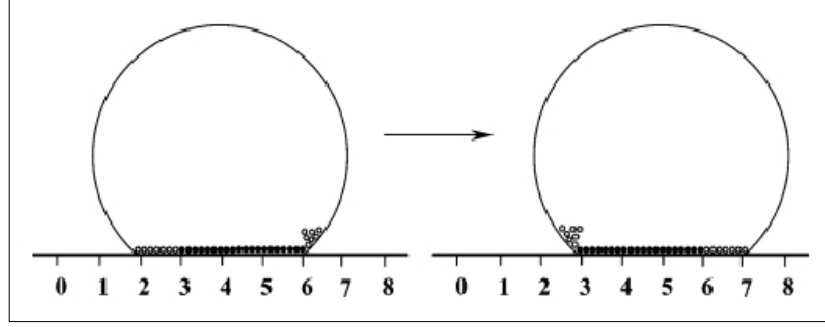


Şekil 2.11: Yüzeyi kritik açıda,  $\alpha$ , eğerek elde edilen artan ( $\theta_A$ ) ve azalan ( $\theta_R$ ) temas açıları.

Bu değer; yüzeyin ne kadar yapışkan olduğunun ölçüsünü verir. Temas açısı histerisizi ne kadar yüksekse su damlası yüzeye o kadar kolay tutunur. Bu durum; akış için direnç olarak daha yüksek bir enerji bariyeri olduğunu gösterir. Damlanın harekete başladığı eğim açısı; kritik açı olarak adlandırılır ( $\alpha$ ). Eşitlik 2.14'teki eğim açısı ve temas açısı histerisizi arasındaki ilişki 1962'de Furmidge tarafından ileri sürülmüştür [59].

$$mg \frac{\sin \alpha}{w} = \gamma_{LV}(\cos \theta_R - \cos \theta_A) \quad (2.14)$$

Burada m; damlacığın kütlesi, w; damlacığın hareket yönüne dik genişliğidir. Su damlacıkları yüzeyde hem kayma ve yuvarlanma hem de ikisinin karışımı olarak hareket edebilir. Bir damlacık yuvarlandığında, hareket eden tek arayüzey su molekülleri; üç faz çevresinin etrafındadır. Bu hem damlanın önündeki yeni yüzeyi ıslatır hem de arkadaki önceden ıslanan yüzeyi yeniden ıslatır (Şekil 2.12'de açık dairelerde gösterildiği gibi) [58]. Akışkan mekanizmanın kaymayan sınır mekanizmasıyla birbirini tutan bu yayılmanın mekanizması, enerji bariyerinin artan ve azalan durumlarda olduğundan daha düşük olduğu anlamına gelir.



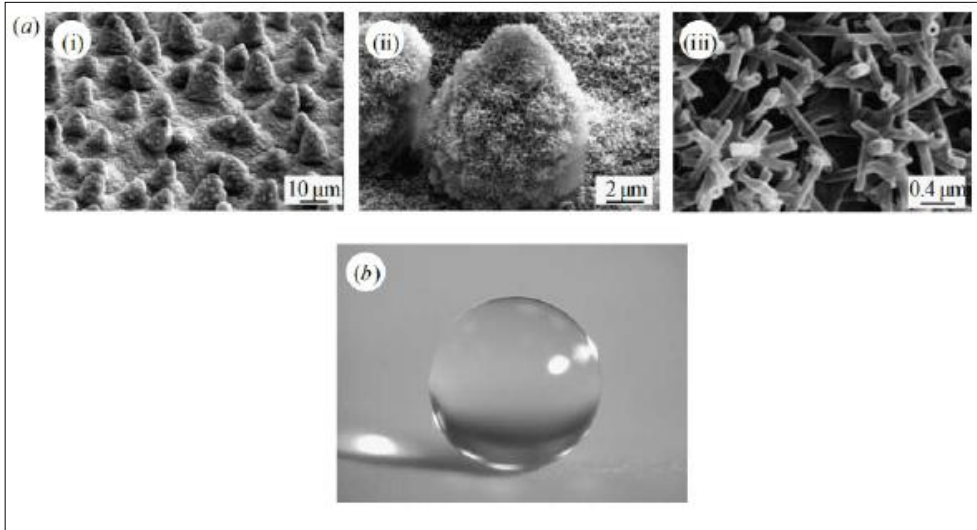
Şekil 2.12: Bir damlacığın bir pozisyondan diğer pozisyona yayılması. Gölgeyi yerler proses boyunca aynı pozisyondaki su moleküllerini temsil eder.

İlerlemek için, damlacığın öndeki moleküller; basit bir şekilde söylemek gerekirse, önündeki yakın yüzeye inmeli. İndirmek için, diğer bir yandan, arkadaki moleküller çok daha fazla enerji gerektiren yüzeyden bağlarını kopartmalıdırlar. Bu enerjinin dengesizliği; Cassie-Baxter durumundaki damlacıkların temas açısı histerisizini açıkladığına inanılır. Ayrıca, pürüzlü yüzeydeki Cassie-Baxter durumundaki damlacıkların, neden pürüzsüz yüzeyde yaptıklarından daha düşük temas açısı histerisizi yaptığını da açıklar. Çünkü Cassie-Baxter durumunda; katı-sıvı temas alanı daha küçüktür ve bu yüzden azalma (receding) için enerji bariyeri daha düşüktür. Wenzel durumundaki su damlacıkları genelde daha yüksek bir su temas açısı histerisizine sahiptirler. Bu; su damlacıklarının yüzey dokusunda hapsolmesiyle açıklanabilir. Bu yüzden su damlacıkları; Cassie-Baxter durumunda damlacıkların yüzeye yapıştığından daha iyi yüzeye yapışırlar. Genel olarak, yüzey pürüzlülüğündeki ( $R_f$ ) düşüş Wenzel durumunda damlacıklar için temas açısı histerisizini düşürür. Aynı zamanda, Cassie-Baxter durumunda kısmi sıvı-katı arayüzeyini minimize ederek daha küçük bir temas açısı histerisizi değeri sağlanabilir. Su geçirmeyen yüzeyler için temas açısı histerisizini değeri ve eğim açısının olabildiğince düşük olmasını isteriz. Teoride, eğer hiç temas açısı histerisizi yoksa yüzey azıcık bir eğimlendirildiğinde damlacık enerjisi yaymadan sadece kayacaktır. Pratikte, oysa her zaman yüzey pürüzlülüğü ve heterojeniteden kaynaklanan sürtünmenin sebep olduğu histerisizler olacaktır. Fakat pürüzlülük mikro ve nano skalalarla dikkatlice kontrol edilirse; temas açısı histerisizinin  $1^\circ$  ye kadar düşürülmesi mümkün olabilecektir.

## 2.2.7. Süperhidrofobiklik İçin Şartlar

Çoğu malzemenin pürüzsüz yüzeylerinin, yüksek temas açılarıyla “asıl” hidrofobikliği gösterdiği bilinmektedir. Örneğin; florlu polimerler ve silikon reçineler. Fakat önceden de bahsedildiği gibi, temas açısını  $120^{\circ}$ 'nin üstüne arttırmak ve temas açısı histerisizini çok düşük değerlere düşürmek yüzey pürüzlülüğü için gereklidir. Neyse ki doğa işi kolaylaştırmış ve bize öğrenmemiz için süperhidrofobik özelliğe sahip birçok malzeme sağlamıştır.

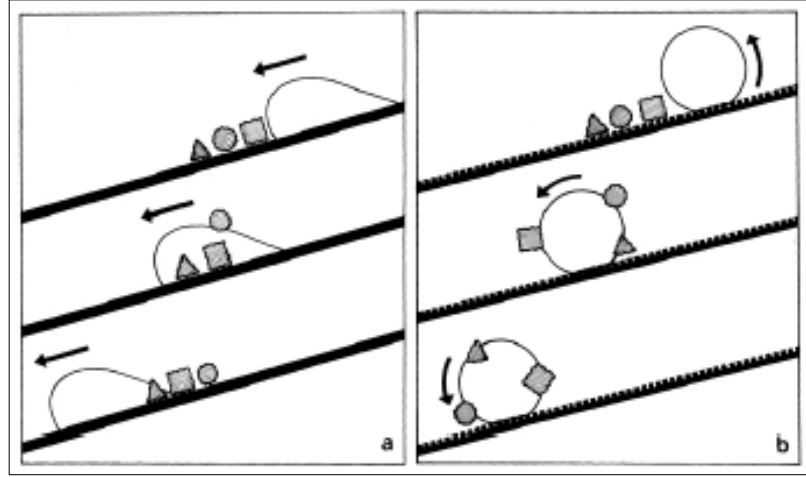
Doğada su geçirmez özelliği sağlayabilenlerin arasında, büyük ihtimalle en meşhuru, kendi kendini temizleyebilen lotus çiçeğidir. Neinhuis ve Barthlott 1997'de lotus yapraklarının çift-skallı yüzeyiyle nasıl süperhidrofobikliğe sahip olduğunu açıklamışlardır [33]. Bu yüzey; düşük enerjili (hidrofobik) borumsu yüzey mumu tarafından başlatılan nano-çıkıntılara ek olarak kabarcığımsı, epidermal hücreler diye adlandırılan yapılardan şekillenen mikro-pürüzlerden oluşmaktadır (Şekil 2.13) [60].



Şekil 2.13: Lotus yaprağı. a) Bir lotus yaprağının üç farklı büyütmelerde taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri, b) Lotus yaprağının üzerinde duran bir su damlacığı.

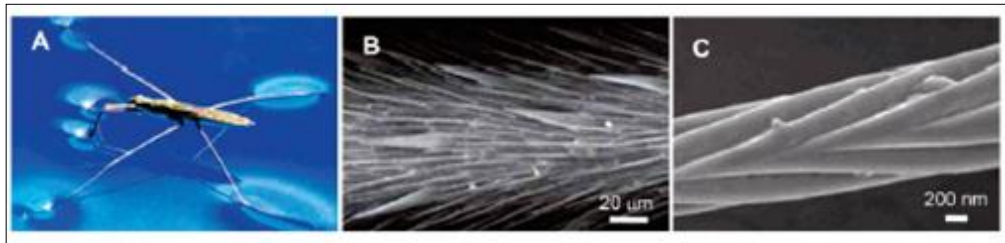
Lotus yapraklarındaki su damlacıkları;  $164^{\circ}$  kadar yüksek bir değerde ölçülen statik temas açısıyla, açıkça ispat edilen Cassie-Baxter durumundadırlar. Lotus yapraklarındaki su damlacıkları; yuvarlanırlar ve küresel damlacıklara dönüşürler ve hafifçe eğimli yapraktan kolayca yuvarlanırlar. Su damlacığı yapraktan aşağı yuvarlanırken, pislikleri, böcekleri atık partikülleri de kendisiyle birlikte sürüklemeye

eğilimindedirler. Arkalarında temiz ve kuru bir yüzey bırakırlar (Şekil 2.14). Bu eşsiz özellik, kendi kendini temizleme olarak anılır. Bulanık göletlerde temiz kalabilme yeteneğinden dolayı, çoğu kültürde lotus çiçekleri; temizliğin ve saflığın sembolü olarak düşünülür [33].



Şekil 2.14: Bir su damlacığının hareketi. Eğimli, a) Pürüzsüz ve b) Pürüzlü yüzeyden hareketi. Pürüzsüz yüzeyde, damlacık parçacıkları yeniden dağıtır. Pürüzlü yüzeyde, parçacıklar su damlacığının yüzeyine yapışır ve tümüyle yüzeyden ayrılırlar.

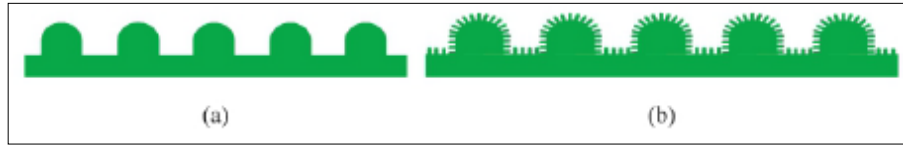
Su böcekleri, fark edilebilir süperhidrofobik özelliklere sahip olan diğer bir cinstir. Yağmurlu ve çok sert havalarda dahi suyun üstünde durup düşmeden sabitçe yürüyebilme yetenekleri vardır. Bu tatlı su böceklerin üzerinde gerçekleştirilen dikkatli bir araştırma; bacaklarında ince saç gibi yapıların üstünde, ince nano-oluklarla birleştirilmiş micro-nano hiyerarşik yapılar olduğunu ortaya çıkarmıştır. Mikroyapısının ve nanoyapısının Şekil 2.15.b ve 2.15.c’de sırasıyla SEM görüntüleri verilmiştir [61].



Şekil 2.15: Doğadan örnekler. a) Suyun üzerinde duran bir su böceği, b) Mikro-boyutlu saçlarla kaplı olan su böceğinin bacağına SEM görüntüsü, c) Saçlardaki nano-oluklu yapı.



Bitkiler, böcekler ve hayvanlar gibi doğadaki diğer superhidrofobik özellikli malzemeler araştırıldığında aynı sonuçlar ortaya çıkabilir. En iyi su tutmazlık, hidrofobik kimyası ve nanoyapılı pürüzlülüğün mikroyapıda birleştirildiği hiyerarşik topografinin kombinasyonudur. Temas açısı  $150^\circ$ 'den büyük olanlar; sadece mikro ölçek ve sadece nano ölçek yapılarını kapsayan yüzeylerde uyarılmış olabilirler. Fakat bu durumlarda temas açısı histerisizi (ve kritik kayma açısı) oldukça büyük olur (sıklıkla  $30^\circ$ 'den büyük). Düşük temas açısı histerisizi elde etmek üzere hem  $\theta_A$  hem de  $\theta_B$ 'si  $150^\circ$ 'den büyük olan bir yüzey sağlamak için, Şekil 2.16'da gösterildiği gibi kompleks hiyerarşik bir yapı gereklidir. Bu tarz bir yüzey aynı boyutlu damlacıkların kritik kayma açısını on kat düşürebilir [62].



Şekil 2.16: Pürüzlü yüzey. a) Basit mikroyapılı pürüzlü yüzey, b) Karmaşık nano-mikro yapılı pürüzlü yüzey.

Sonuçların da gösterdiği gibi, üç yapılandırılmış yüzey de Cassie-Baxter durumundadır; hem en yüksek temas açısıyla hem de en düşük temas açısı histerisizine (TAH) sahiptir. Temas açısının  $169^\circ$  ve temas açısı histerisizinin  $2^\circ$  ölçülmesi, bunun süper hidrofobikliğin gerekliliklerini sağlayan tek yüzey olduğunu gösterir. Bu değerler lotus yaprağında ölçülen temas açısı ve temas açısı histerisizi değerlerinden üstündür. Bu “yarışın” ikinci geleni, mikroyapı tarafından takip edilen nanoyapıdır. Düz yüzey ise yarışın sonuncu bitirir. Eğim açısı ve yapışma kuvveti de hiyerarşik olarak yapılandırılmış yüzeyde daha düşük çıkmıştır.

### 2.3. Cassie-Baxter Durumunun Kararlılığı

Hem Cassie-Baxter durumu hem de Wenzel durumu enerji eşitlik durumlarını gösterir, fakat bu durumlardan biri (genellikle Wenzel durumu) genel bir minimum enerji gösterirken, diğer durum; bölgesel bir minimumluk gösterir ve ikincisi bu yüzden sadece yarı-kararlı bir durumdur.

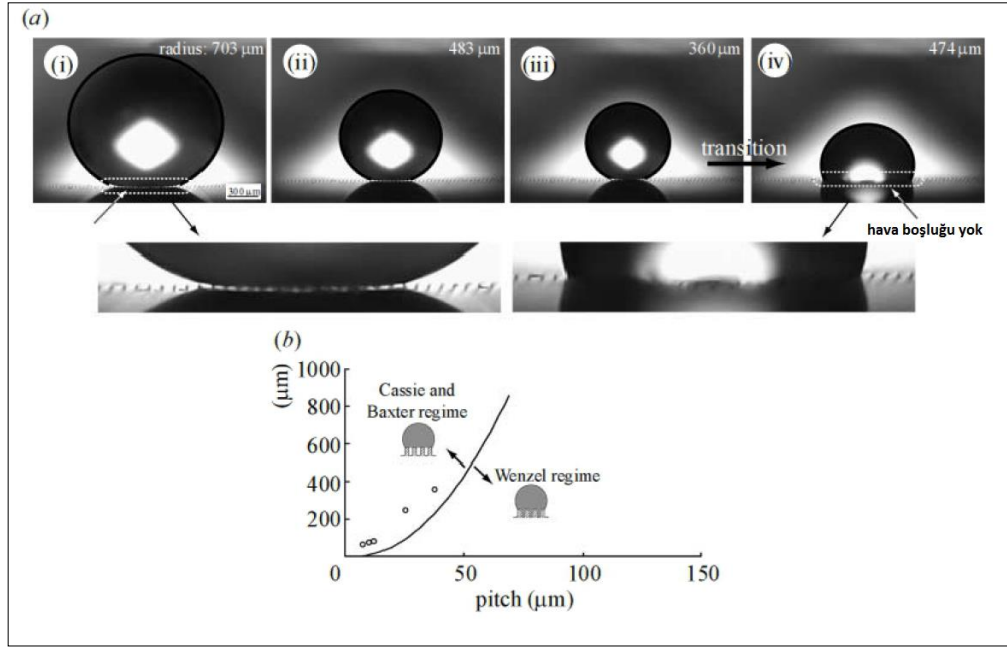
Farklı enerji minimaları arasındaki bütün dönüşümlerde, su damlası ve yüzey arasındaki arayüzey bir enerji bariyerini aşmalıdır. Kazanılan bu iki durumdan biri

(ya da muhtemel bir ara (orta) durum) basınç, titreşim, nem, yönlenme, damla büyüklüğü ve damlanın yüzeye nasıl transfer edildiği gibi yüzey pürüzlülüğünü sağlamak için yapılan birçok faktöre bağlıdır. Mesela; su damlacıkları, süper hidrofobik yüzeyin sütunlarının tepelerinde hafifçe depolandığında, enerji bariyeri aşılma için çok yüksektir ve bu durumda yüzey; Cassie-Baxter durumunda kalacaktır (bölgesel enerji minimum durumu). Eğer, su damlası buhar yoğunlaşması tarafından üretilirse, diğer bir yandan, ya da su damlası yapılandırılmış yüzeyi kinetik enerjiyle etkilerse ve/veya titreşime ya da elektrik enerjisine tabi tutulursa, Wenzel durumunun gerçekleşmesi daha olasıdır.

Amaç; Cassie-Baxter durumundan Wenzel durumuna geçişi önleyecek yollar bulmaktır. Son yıllarda, değişik ıslatma modu dönüşümü mekanizmaları belirlemek için geniş araştırmalar yürütülmüştür.

### **2.3.1. Damlacık Boyutunun Etkisi**

Su damlacıklarının boyutunun da ayrıca, Cassie-Baxter durumu üzerinde etkisi vardır. Dikmelerin çapı ve uzunluğu sırasıyla sürekli 5 ve 10 mikron olarak tutulmaktadır. İlk üç başarılı fotoğraf Cassie-Baxter durumundaki damlacıkları göstermektedir. iv. fotoğrafta Wenzel durumundaki dönüşüm gerçekleşmiştir (Şekil 2.17). İlk üç birbirini izleyen fotoğraf Cassie-Baxter durumundaki damlacığı göstermektedir (Şekil 2.17.a). Fotoğraf (iv)'te Wenzel durumuna dönüşüm meydana gelmiştir. Dönüşüm mesafe 37,5 mikronken ve damlanın yarıçapı 360 mikronken gelişmiştir. Rejim değişimi hem azalan temas açısına uyumlu olarak damlacık şeklindeki değişiklik hem de damlacığın altında gözlenen hava boşlukları tarafından gösterilir. i)'den iii)'e kadar olan fotoğraflarda bu durum gözlenir. Şekil 2.17.b ise damlacık yarı çapının aralık boyutunun fonksiyonu olarak çizilmiş grafiğini gösterir [63].



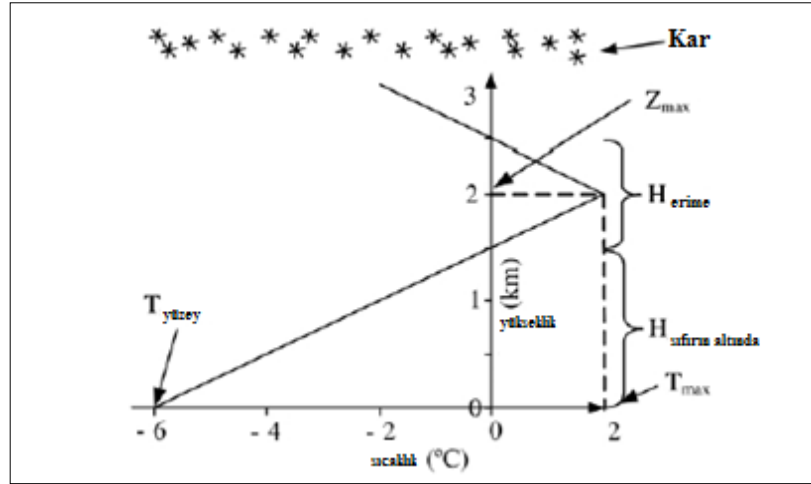
Şekil 2.17: Desenli Si yüzeyi. a) Desenli Si yüzeyindeki bir su damlacığının buharlaşması. Wenzel rejimine geçiş fotoğraf iii)'ten iv)'e kadar gösterilmiştir. b) Dönüşüm anında aralık boyutunun fonksiyonu olarak damlacık yarıçapı.

## 2.4. Buzlanma

### 2.4.1. Buzun Çökmesi

Dünya atmosferinin en alttaki bölümü troposfer olarak adlandırılır. Bu katman çoğu bulutun bulunduğu yerdir. Troposferdeki sıcaklık; yüksekliğin artmasına bağlı olarak artar. Bununla birlikte; belirli koşullar altında, sıcaklık gradyanı; troposferin en alt tabakasında tersine döner. Bu yüzden Dünyanın yakınında hava soğuk olur. Troposferdeki sıcaklığın tersine dönmesinin en yaygın tipi, radyasyonun tersine dönmesidir. Bu mesela; kış aylarında günbatımından sonra, dünya yüzeyine çok yakın olan bir tabakadaki ısı, uzaya yansıdığında gerçekleşebilir.

Hava ısıyı az iletmediğinden dolayı bunun üstündeki soğuk hava neredeyse hiç etkilenmemiştir ve bunun sonucu olarak; soğuk tabakanın üstündeki sıcak tabakayla, sıcaklığın ters dönmesidir. Eğer yüzeydeki sıcaklık  $0^{\circ}$ 'nin altındaysa ve ters dönme tabakasının en üst noktasındaki sıcaklık  $0^{\circ}\text{C}$ 'nin üstündeyse; kar tanelerinin düştüğü, buz partiküllerinin eridiği ve su damlacıklarının toprağa gittiği bir bölge oluşur (Şekil 2.18).



Şekil 2.18: Düşük trofosferde dikey sıcaklık dağılımına örnek.

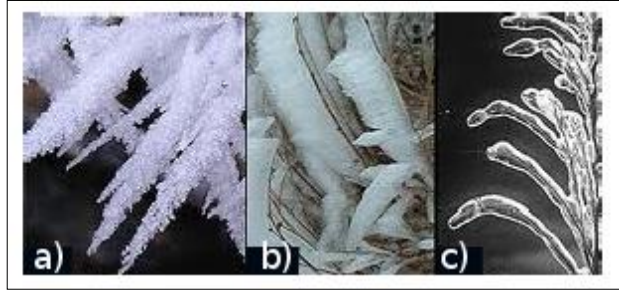
Şekilde  $T_{max}$ , maksimum sıcaklık,  $T_{yuzey}$  yüzeyin sıcaklığı,  $H_{sifiraltında}$  donma derecesinin altındaki kar yüksekliği,  $H_{erime}$  ise erime durumundaki karın yüksekliğidir. Su damlacıkları; tersine dönen tabakanın içine girdiğinde ve sıcaklık düştüğünde; su damlacıkları aşırı soğumuş olur ve yere çarpıp donana ya da kristalleşmesi için atmosferdeki parçacıklara çarpana kadar bu seviyede (termodinamik olarak kararsız) kalırlar. Çökeltmenin tipi; sıcaklık gradyanı ve  $H_{erime}$  tabakasının kalınlığı gibi spesifik atmosfer koşullarına göre yere ulaştığında yağmur, buz taneleri, sulu kar, ıslak kar ya da kar olabilir.

Çökelen su damlacıkları nadiren, aşırı soğumuş olsalar bile çıplak bir yüzeye temas ettiklerinde anında donarlar. Bu yüzden, donmadan önce yüzeyi ıslatmak için yeterli zamanı bulurlar. Sonuç; berrak, katı şeffaf buzun pürüzsüz, yüksek yoğunluklu tabakasını geliştirmektir. Çökelen su damlacıklarından oluşan şeffaf buz, diğer buz tiplerine göre daha hızlı birikir. Ayrıca, daha yoğundur. Bu yüzden, biriktiği yüzeye büyük bir kuvvet uygular. Bu tip buz; ayrıca, elektriği daha iyi iletir ve bu yüzden elektrik ağlarına çok daha büyük bir tehdit oluşturur.

#### 2.4.2. Bulutta (In-cloud) Buzlanma

Bulutta buzlanma; genelde hava sıcaklığı, nemlilik, su damlacıklarının boyut dağılımı ve maruz kalan yüzeye gelen dik rüzgarın hızı gibi koşullara bağlı olarak ya hafif kırağı ile ya da ağır bir kırağı oluşumu ile sonuçlanır. Kırağının Şekil 2.19.a ve 2.19.b'de görüldüğü gibi opak ve pürüzlü bir görünüşü vardır. Bu tip buzlanmalar;

yüksek rakımlarda ve düşük sıcaklıklarda yaygındır ve serbestçe maruz kalmış dağda bulunan yapı için ilk ve en önde gelen problemdir.



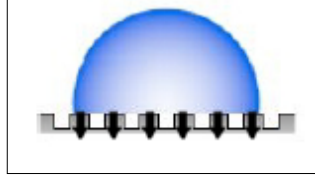
Şekil 2.19: Hava olayları. a) Yumuşak kırağı, b) Sert kırağı ve c) Cam buz.

Yüzeğe çarpan su damlacıkları erime gizli ısıyı yüzeğe iletiği gibi donarlar. Donma hızı çarpan su damlacıklarının akışından daha hızlı olduğunda, hava kabarcıkları buz yapısında hapis kalırlar. Eğer su damlacıklarının akışının hızı donma hızından yüksekse, su damlacıkları donmadan önce yüzeği ıslatma eğiliminde olacaktır ve berrak ve katı kabarcıksız şeffaf buz oluşacaktır.

Isı transferi, yüzeğe ve sıvı arasındaki sıcaklık gradyanına bağlı olduğundan, kırağı şekillenmesi genelde daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşir. Bu sırada buz; daha sıklıkla, donma meydana gelmeden suyun yüzeği ıslatması için çok zamanı olduğu buzlanma noktasının altındaki sıcaklıklarda meydana gelir. Rüzgar hızı da ayrıca rol oynar. Yumuşak ve sert kırağı daha çok durgun koşullar altında meydana gelir, aynı zamanda cam gibi buzun oluşma ihtimali artan rüzgarın hızıyla artar. Bu rüzgarın suyu yüzeğe dağıtmasından dolayıdır. Çok düşük sıcaklıklarda ( $-20^{\circ}$ 'nin altında), havadaki sıvı su içeriği o kadar düşüktür ki hemen hemen hiç in-cloud oluşumu meydana gelmez [50].

## 2.5. Hidrofobiklik ve Buzfobiklik Arasındaki İlişki

Su damlacıklarının heterojen olarak donması mekanizmaların çeşitliliğine göre meydana gelebilir. Fakat sıklıkla damlacıktan su-katı arayüzeyine doğru yayılan ısı transferini içerir ve yüzeğe nano pürüzlülüğü ya da yüzeğdeki çok ufak parçacıklar daha sonraki bir heterojen çekirdeklenme prosesinde çekirdeklenme merkezi gibi davranırlar. Cassie-Baxter durumunda; bir damlacığın katı-sıvı arayüzeyi boyunca olan ısı transferi Şekil 2.20'de gösterilmiştir.



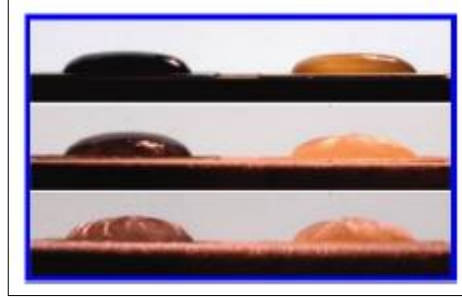
Şekil 2.20: Cassie-Baxter durumundaki bir su damlacığı. Ok işaretleri su-katı arayüzüne doğru olan ısı transferini belirtir.

Hava ısıyı az iletmediği için, büyük ihtimalle bir su damlacığının altında sıkıştırılmış havanın gecikebilecek bir termal bariyer oluşturabileceği ve hatta buzun birikmesini ve yapışmasını önleyebileceği öngörülmektedir. “Buzfobik” terimi bu tarz yüzeyleri anlatmak için bulunmuştur. Bu tahminin doğruluğu buzun yüzey enerjisinin suyunkıyla karşılaştırılabilmesi gerçeği ile kuvvetlendirilmiştir (Buz için 80.2 mJ/m, su için 75.6 mJ/m).

### 2.5.1. Gecikmiş Statik Buzlanma

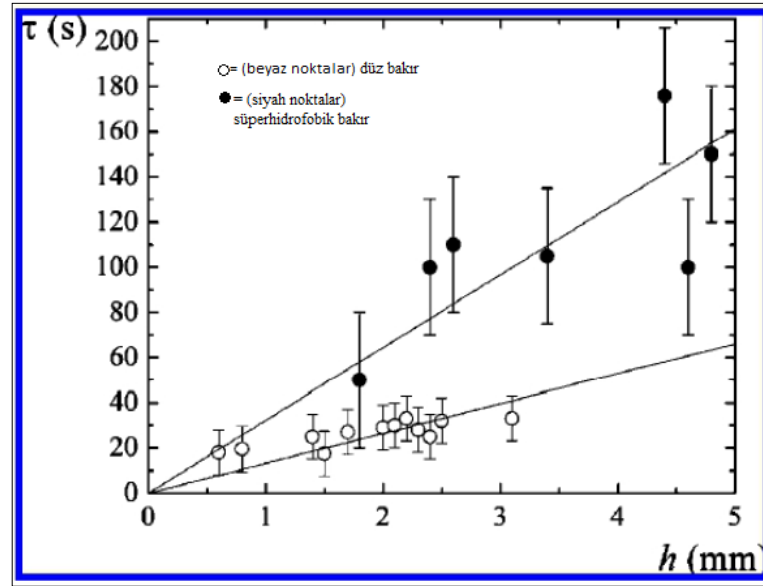
Tourkine ve arkadaşları [64], superhidrofobiklik tarafından tetiklenen, statik donma gecikmesini incelemek için bir deney gerçekleştirmişlerdir. Bu deneyde, işlem görmemiş ve superhidrofobik bir bakır plaka kullanılmıştır. Superhidrofobik yüzey galvanik birikmeye bağlı olan basit bir metotla üretilmiştir. Artan ve azalan temas açısı sırasıyla 165° ve 155°'dir (Temas açısı histerisizi=10°). Bu durum, açıkça Cassie-Baxter durumunun göstergesidir.

Yüzey, tabakayı  $-8^{\circ}$  sabit tutan dondurucu sıvı ile temasa geçer. Daha sonra, suyun havadan yoğunlaşmasını engellemek için baş aşağı bir Petri kabıyla kapatılırlar. Eğer, yoğunlaşırsa; hava yastığıyla yer değiştirip, buz birikmesine sebep olur. Şekil 2.21, mikropürüzlü bir süperhidrofobik ve düz bir bakır yüzeyin üzerinde biriken iki su damlasının karşılaştırılmasını göstermektedir[64].



Şekil 2.21: Süperhidrofobik (sol) ve düz (sağ) bakır yüzeylerinin üzerindeki su damlacıklarının donması (ikisi de  $-7^{\circ}$ ).

Birikmeden hemen sonra ilk fotoğraflar çekildiğinde, damlaların renkleri altlığın rengini yansıtmaktadır. İkinci fotoğraflar çekildiğinde, süperhidrofobik yüzeydeki damla hala sıvı haldeyken düz yüzeydeki damlanın buzlandığı görülmektedir. Son fotoğraflar çekildiğinde, soldaki damla da çoktan buzlanmıştır. Araştırmacılar, yaptıkları deney serilerinin sonucunda, damla boyutunun fonksiyonu olarak donma zamanını gösteren grafik çizmişlerdir (Şekil 2.22). Bu durumda; damlacık yüksekliği, damlacık hacminin direkt fonksiyonudur.



Şekil 2.22: Bakır yüzeyde (beyaz noktalar) ve süperhidrofobik bakır yüzeyde (siyah noktalar) depolanmış aynı yüzey alanının damlacıkları için damlacık yüksekliğinin,  $h$ , fonksiyonu olarak donma zamanı  $\tau$ .

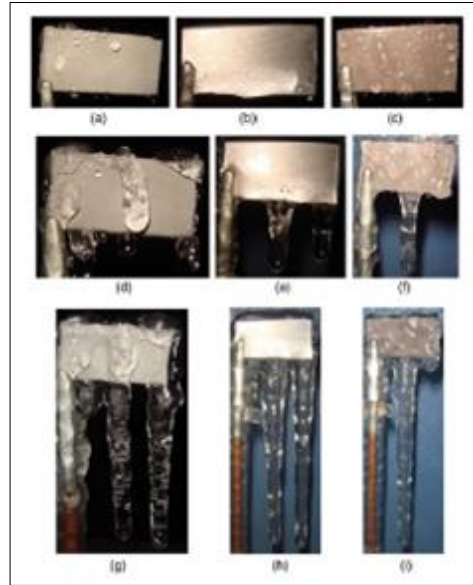
Grafik donma zamanının süperhidrofobik yüzeyde önemli bir derecede geciktiğini göstermektedir. Süperhidrofobik yüzeyin eğimi düz yüzeyin eğiminden

yaklaşık iki kat diktir. Buradan çıkarılacak geçerli bir sonuç, azalan sıvı-katı temas açısının donmayı ertelediğidir.

### 2.5.2. Dinamik Buzlanmayı Azaltmak

Süper soğumuş yüzeylerdeki statik su damlacıklarının soğumasına daha fazla önem veriliyor. Aslında, atmosferik buzlanma dinamik bir prosestir. Wang ve arkadaşları [65], farklı hidrofobikliğe sahip alüminyum numuneleri üzerindeki buz birikmesini karşılaştırmışlardır.

Yüzeylerden biri hidrofilik, temizlenmiş ve kurulanmış bir Alüminyum numunesi, diğeri oda sıcaklığında sertleştirilmiş silikon kauçukla kaplanmış hidrofobik Alüminyum yüzeydir. Buz birikmesinin resimleri Şekil 2.23'te verilmiştir [65].



Şekil 2.23: Üç farklı alüminyum yüzeyde buz birikmesi: Bir süperhidrofobik a), d) ve g), bir hidrofilik b), e) ve h) ve bir hidrofobik c), f) ve i) yüzey. İlk sıradaki fotoğraflar su püskürtmenin başlamasından 1 dakika sonra, ikinci sıradaki fotoğraflar 10 dakika sonra.

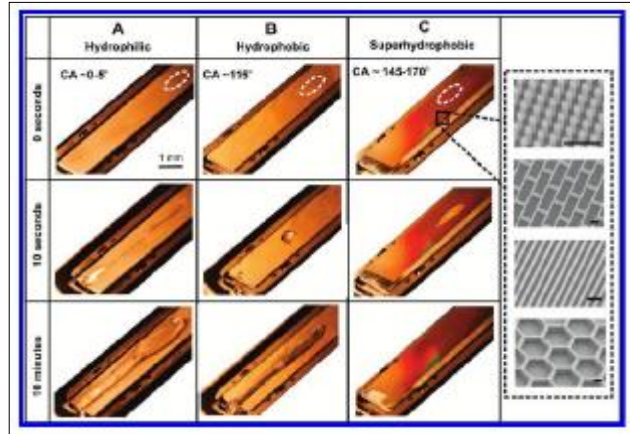
Resimler hidrofilik yüzeyin buza dönüşen su tabakasıyla çabukça kaplandığını göstermektedir. Su hidrofobik yüzeyi kaplamada daha fazla zorluk çekmiştir, fakat 10 dakikadan sonra bu yüzey de tamamen kaplanmıştır. Diğer bir yandan süperhidrofobik yüzeyde, su damlacıkları sadece küçük bir bölgeye yapışmıştır ve



yeni buz bu bölgede toplanmıştır. 30 dakikadan sonra bile, yüzeyin çoğu bölgesi buzsuzdur. Alüminyum tabakalar yerine alüminyum çubuklar kullanıldığında da aynı gelişmeler gözlemlenmiştir.

Mishchenko ve arkadaşları [66], 10 cm yükseklikten altlığa çarpan süper soğutulmuş su damlacıklarına maruz kalan süper soğutulmuş nano ve mikroyapılı kaplamalardaki buz birikmesini test etmişlerdir. Altlık sıcaklığı  $-35^{\circ}\text{C}$  ve  $20^{\circ}\text{C}$  arasında ve damlacık sıcaklığı da  $-5$  ile  $60^{\circ}\text{C}$  arasında çeşitlilik göstermektedir. Üç farklı eğim açısı uygulanmıştır ( $0,30$  ve  $60^{\circ}$ ). Şekil 2.24, a) pürüzsüz Al, b) hidrofobik pürüzsüz florlanmış Si, c) süperhidrofobik florlanmış Si yüzeylerinin fotoğraflarını göstermektedir. Bu üç durumda da altlık  $-10^{\circ}\text{C}$ 'dir ve altlık  $30^{\circ}$  eğimlidir.

Ekli küçük resim, test edilen numunelerin yüksek boyut oranlarının mikroyapısını göstermektedir; kolonlar, tuğlalar, ince uzun yapraklar ve bal petekleri [66].



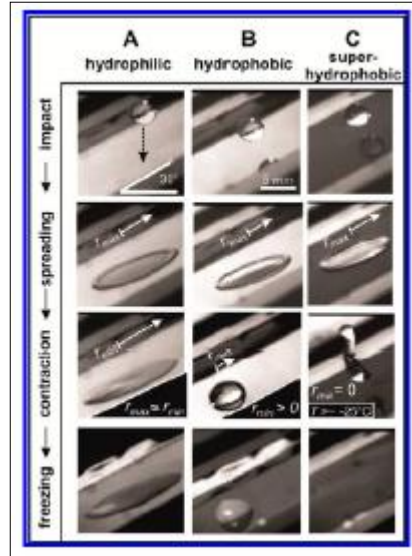
Şekil 2.24: Üç farklı yüzeyde buz birikmesi. a) Hidrofilik bir düz alüminyum yüzeyde buz birikmesi, b) Hidrofobik bir florlanmış pürüzsüz Silisyum yüzey ve c) Süperhidrofobik mikroyapılı bir florlanmış Silisyum yüzey.

Verilen temas açısı değerleri her bir yüzeyde ölçülen su damlacıklarının artan temas açılarıdır. Ekli küçük resimlerdeki mikro grafikler süperhidrofobik yüzeylerdeki değişik yüzey yapılarını gösterir. Ölçek çubuğu  $10\mu\text{m}$ 'dir.

Araştırma grubu, hidrofilik yüzeyle alakalı olan düz hidrofobik yüzeydeki donma gecikmesinin yaklaşık bir dakika olduğunu bulmuşlardır. Süperhidrofobik yüzey, diğer bir yandan, deney sonlanana kadar 10 dakika boyunca gerçekten de buzlanmadan kalmıştır. Buz itme özelliği, değişik çoğu geometride, eğim açısında ve

altlık ve damlacık sıcaklığında vardır, fakat en iyi sonuçlar kapalı hüce yapılarında ve özellikle bal peteği yapısında elde edilmiştir.

Dinamik buzlanma prosesinin arkasındaki mekanizmayı daha iyi anlamak için, tek bir damlacığın hem eğimli hem de düz yüzeye çarparken ki davranışları yüksek hızlı video kamera ile kaydedilmiştir (ikisinde de  $T < 0^{\circ}$ ). Fotoğraflar, Şekil 2.25'te gösterildiği gibi, düşük sürtünmeli süperhidrofobik yüzeyde yüzey gerilimi, yayılmadan sonra damlacığı tamamen geri çekebiliyor. Damlacık çarpmadan sonra buzlanma başlamadan önce yaklaşık 20 milisaniye sekmiştir. Bu, bütün saçılmalardan sonra zorla geri çekilinen yüksek sürtünmeli hidrofobik yüzeyin olayı değildir ve yüksek bir temas alanıyla birlikte yüzeyde donar. Hidrofobik yüzeyde, bazı geri çekilmeler meydana gelir fakat donmadan önce yüzeyde sekecek kadar yeterli değildir. Geri çekme hızı, viskoz kaymasının artmasından dolayı azalan altlığın sıcaklığıyla birlikte azalır. Fakat süperhidrofobik yüzeyler  $-25^{\circ}\text{C}$ 'ye düşene kadar buzsuz kalırlar.

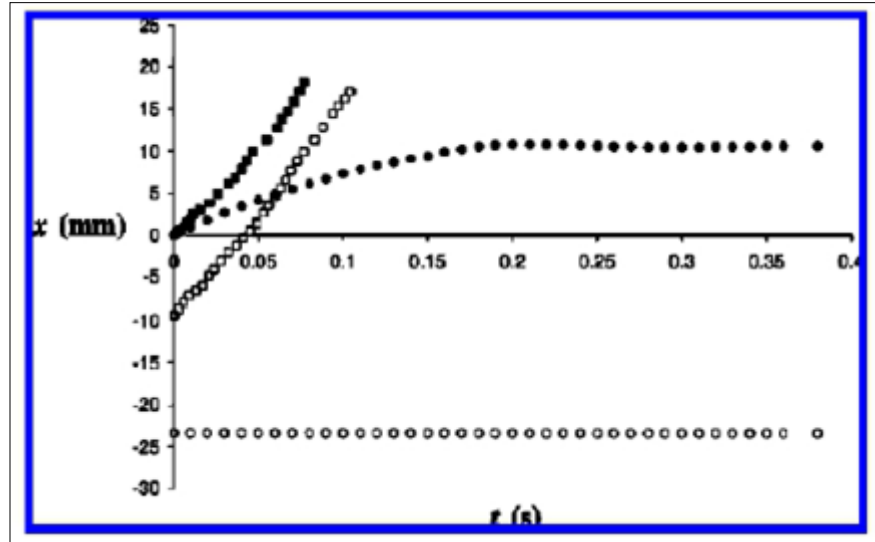


Şekil 2.25: Sıfırın altındaki sıcaklıkta eğimli yüzeylere çarpan su damlacıklarının dinamik davranışı.

Tekrardan, kapalı hücreli yapıların en iyi özellikleri gösterdiği kanıtlanmıştır. Havanın kapalı hücrelere hapsedilmesinden dolayı, Wenzel durumuna süregelen değişim olmadan yüksek basınçlardaki süperhidrofobik özelliklerini koruyabilirler. Yüksek basınçlı test haznesinde yapılan deneyler, damlacıklar  $90 - 135 \text{ ms}^{-1}$  hızla çarpma bile kapalı hücreli yapı bir yüzeyin süperhidrofobikliği koruyabileceğini

göstermiştir.  $-25^{\circ}\text{C}$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda, Cassie-Baxter durumunda buz donar ve yapışkanlık yeteri kadar düşük olduğundan sıcaklığı  $0^{\circ}\text{C}$ 'nin üstüne yükselterek kolayca ayrılabilir.

Tourkine ve arkadaşları [64], hem süperhidrofobik hem de düz bakır yüzeylerdeki su damlacıklarının dinamik davranışlarını incelemişlerdir. Hacmi yaklaşık  $100\mu\text{L}$  olan su damlacıkları  $40^{\circ}$  eğimli yüzeyde depolanmıştır ve önde olan ve onu izleyen köşelerin pozisyonu damlacık yüzeye doğru düşerken zamanın fonksiyonu olarak kayıt edilmiştir. Pozisyon-zaman ilişkisi grafik olarak Şekil 2.26'da gösterilmiştir. Süperhidrofobik yüzeyde, damlacık aşağı düşerken de tamamen yekpare kalır ve buzlanma gerçekleşmeden yüzeye kayar. Arkasında temiz ve kuru bir yüzey bırakır. Düz bakır yüzeyinde, diğer bir yandan ilk çap daha küçük temas açısından dolayı daha da büyüktür ve takip eden köşe donmadan önce zorla hareket eder. Önde olan köşe donmadan önce dibe doğru gidemedi ve altlık uzun bir buz parçası tarafından kaplı olarak kalmıştır. Bu deneyden, süperhidrofobik yüzeylerin soğuk katı yüzeylerdeki buzlanmayı dinamik yağmur damlacıklarından önleyebildiği sonucunu çıkartmak mantıklı olacaktır.

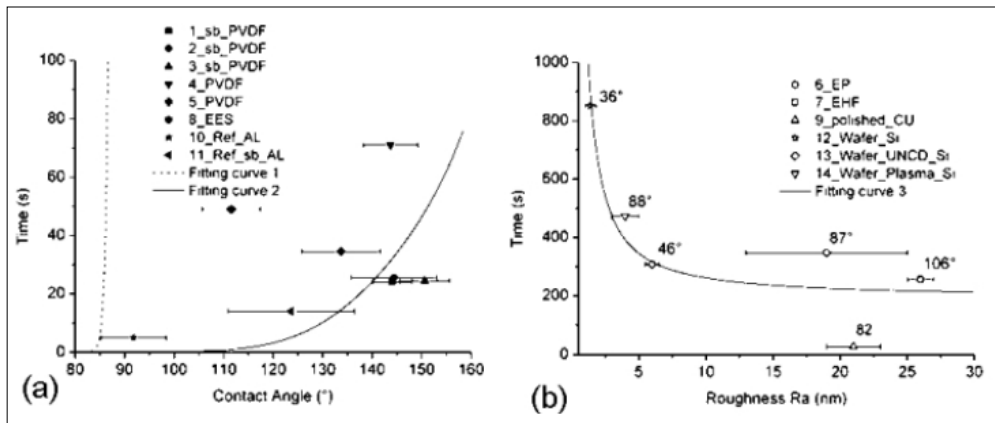


Şekil 2.26:  $40^{\circ}$  eğimli soğuk ( $-8^{\circ}\text{C}$ ) bakır altlıklarda biriken su damlacık kenarlarının önceki (siyah) ve onu takip eden (beyaz) pozisyonu. Kareler ve daireler sırasıyla, süperhidrofobik ve düz bir yüzeyde ölçülen değerleri temsil eder.

### 2.5.3 .Nano Ölçekteki Pürüzlülüğün Donma Gecikmesine Etkileri

Jung ve arkadaşları [67], mürekkep püskürtmeli üretilen süper soğutulmuş mikro damlacıkların hidrofiliten, süperhidrofobiğe değişen çeşitli yüzeylerdeki buz birikmesinin gecikmesini incelemişlerdir. Damlacıklar;80Hz hızla üretilmişlerdir ve devamlı olarak aynı numune lokasyonuna vurmışlardır. Tamamen donmadan önce artan bir durağan damlacık şekillenmiştir. Donmanın başlaması su hacminin spontane kristalleşmeden dolayı aniden buğulanmasıyla fark edilmiştir. Hem yüzey hem de düşen damla  $-20^{\circ}\text{C}$ 'de tutulmuştur.

Beklendiği gibi, sonuçlarda; pürüzlü yüzeyler için temas açısı değerlerinin artmasıyla artan bir buzlanma gecikmesi görülmüştür (Şekil 2.27.a). Buna rağmen, kritik çekirdeklenme yarıçapına yakın olan pürüzlü hidrofilik yüzeyler; aynı malzemenin hiyerarşik olarak pürüzlü, tipik süperhidrofobik yüzeylerinden önemli seviyede daha iyi bir buzobiklik sergiler. Ayrıca, buz gecikmesi zamanları da en az iki kat fazladır.  $-20^{\circ}\text{C}$  su sıcaklığı ile kritik çekirdek yarıçapı;  $r_c = 2\gamma_{IW}/\Delta G_{f,v}$  formülünden hesaplanır. Burada;  $\gamma_{IW}$ , buz-su arayüzey gerilimidir ve  $\Delta G_{f,v}$ , katı yük ve sıvı yük arasındaki hacimsel serbest enerji farkıdır.  $-20^{\circ}$ 'de kritik yarıçapın,  $r_c$ , değeri 2.2 nm'dir. Pürüzsüz yüzeylerde, nanometre rejiminde yüzey pürüzlülüğü  $r_c$ 'ye yaklaştığında, buz gecikmesi artar. Yüzey pürüzlülüğü  $r_c$ 'ye yakın olan yüzeyler, buzlanmaya tipik pürüzlü süperhidrofobik yüzeylere göre oldukça daha uzun süre dayanırlar (Şekil 1.27.b) [67].



Şekil 2.27: Buzlanma zamanı. a) Oldukça pürüzlü yüzeyler için artan temas açısının fonksiyonu olarak geciken buzlanma zamanı. b) Pürüzsüz yüzeyler için yüzey pürüzlülüğünün fonksiyonu olarak geciken buzlanma zamanı. Veri noktalarına etiketlenen değerler, ayrı ayrı yüzeylerdeki ölçülen temas açısını temsil etmektedir.

Bu sonuçlar; bir yüzeyin buzfobikliğinin, onun hidrofobikliğiyle doğrudan ilişkisi olmadığını açıkça göstermektedir. Detaylı yüzey morfolojisi, donma prosesinin kinetiğinde önemli bir etkiye sahiptir. Nano-ölçekteki pürüzsüz yüzeylerin; donma prosesini geciktirmede en iyi olması, katı-sıvı temas açısının azalmasının buzfobik uygulamalar için en iyi sonuç olmadığını göstergesidir. Bu nano-ölçekli yüzeylerin pürüzlülüğünün, donma gecikmesi zamanlarında büyük bir etkisi vardır [67].

#### **2.5.4. Buz Yapışabilirliğini Azaltmak**

Su damlacıkları Cassie-Baxter durumunda donduğunda; azalan temas alanından dolayı pürüzsüz yüzeye karşılaştırıldığında, buz yapışabilirliğinin azalacağı, sezgisel olarak görülür. Bazı araştırmacılar buz yapışabilirlik kuvveti ve hidrofobiklik arasında ölçülmüş buz yapışabilirliği değerleri ve statik temas açılarını grafik haline getirerek bir ilişki bulmaya çalışmıştır. Bu çaba, uyumsuz sonuçlara yol açmıştır.

Kulinich ve Farzaneh [2], değişik temas açılı ve temas açısı histerisizli polimer bazlı hidrofobik yüzeyler için ortalama buz yapışma kuvveti ve su temas açısı histerisizi arasında neredeyse lineer bir ilişki bulmuşlardır.

Meuler ve arkadaşları, bu hipotezi daha sonra modifiye etmişlerdir [3].Yaptıkları deneyler, minimum temas açısının maksimuma çıkartılmasıyla buz yapışabilirliğinin minimuma inebileceğini göstermektedir [3].

### **2.6. Süperhidrofobik ve Buzfobik Özellik Gösteren Malzemelerin Karakterizasyonu**

#### **2.6.1. Kimyasal Kompozisyon ve Morfolojik Karakterizasyonu**

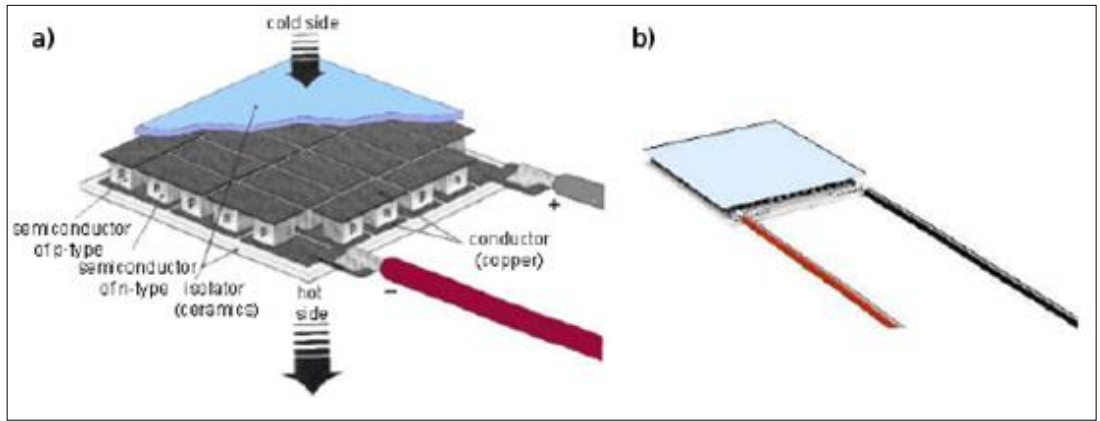
Morfoloji karakterizasyonu; profilometre ve taramalı elektron mikroskobu (SEM/EDX) kullanılarak yapılabilir. Bu cihazlardan ilki, pürüzlülüğü ölçmek için iyi bir cihazken, ikincisi yüzeyin kimyasal kompozisyonu hakkında bilgi vermek için iyi bir cihaz olabilir. Eğer yüzey pürüzsüzse atomik güç mikroskobu (AFM), profilometre yerine kullanılabilir.

## 2.6.2. Islatılabilirliği Ölçme

Hazırlanan superhidrofobik yüzeyin ıslatılabilirliğini ölçmek için modern damla şekillendirme analiz cihazı kullanılabilir. “Durağan-damla” metodu denilen uygulamada bir su damlası (kapiler uzunluktan daha küçük); bilgisayar kontrollü sıvı-dağıtıcı sistem, açıölçer optikler ve iğne ayrıldıktan sonra statik temas açısını ölçmek için kullanılan özel yazılıma sahip bilgisayar kullanılarak, hafifçe yüzeye bırakılmaktadır.

Uzun-sürelili yarı-kararlı durumların varlığından dolayı, ayrı ölçümler büyük ölçüde ortalama değerden sapabilirler. Bu yüzden, belirsizliği ortadan kaldırmak için numunenin farklı bölümlerinden birçok ölçüm alınmalıdır. Bazıları ayrıca, damla yüzeyde durduktan sonra bir kaç saniye sabitlenmesi için beklenmelidirler. Bazı gruplar ayrıca, yüzeyi hafifçe titretmenin damlanın eşitliğe ulaşmasını sağladığını ifade etmişlerdir.

Temas açısını sıfırın altındaki sıcaklıklarda ölçmek için, Peltier cihazı (Şekil 2.28) kullanılabilir. Peltier cihazı, elektrik uygulandığı zaman ısıyı bir köşesinden diğer köşesine hareket ettiren termoelektrik bir cihazdır. Soğuk kısım sonra altlıkla temasa geçer ve su damlası üzerine yerleşmeden önce seçilen sıcaklığa soğutulur [50].

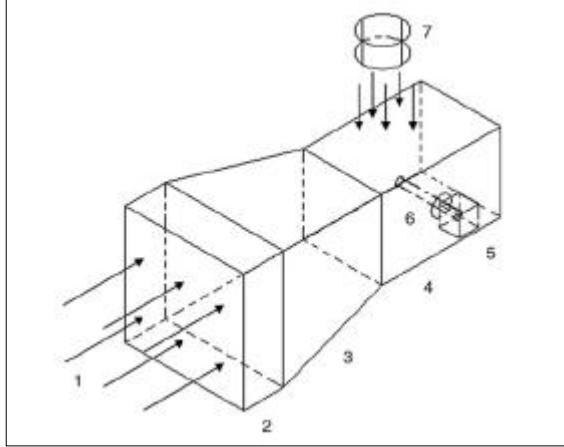


Şekil 2.28: Peltier cihazı. a) Peltier cihazının yapısı, b) Peltier cihazının görünüşü .

### 2.6.3. Buz Yapışabilirliğini Ölçme

Katı-katı yapışma kuvvetlerini ölçmek için dizayn edilmiş, standartlaşmış ve ticari olarak ulaşılabilen hiçbir cihaz olmadığı için, buz yapışabilirliğinin ölçülmesi; su temas açısının ölçümü kadar kolay değildir [3]. O yüzden farklı gruplar kendi çözüm yollarını bulmuşlardır.

Bir olasılık, atmosferik buz yapışabilirliğini taklit etmek üzere; aşırı soğumuş su damlacıklarının, rüzgar tünelineki ya da buzlanma haznesindeki borunun ağzından, hava akımına doğru spreyleneceği ve sonra buz ayrılana kadar artan hızlarla döndürerek biriken buzun yapışabilirliğinin ölçülmesi için santrifüj kullanılmasıdır. Buzlanmayı; doğal çevre koşullarına simüle edebilmek için, hava sıcaklığı, su sıcaklığı, su içeriği ve hava hızı gibi parametreler ayarlanmalıdır. Şematik rüzgar tüneli Şekil 2.29'da gösterilmiştir [3].

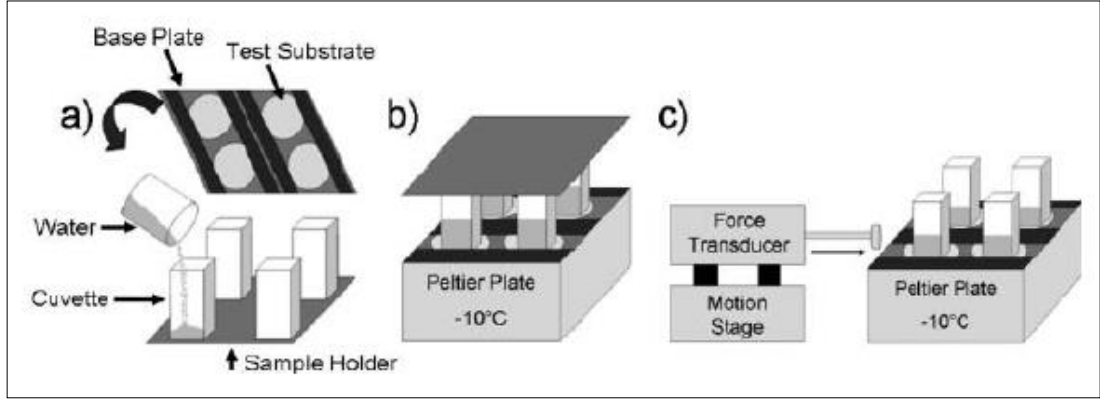


Şekil 2.29: Buzlanma deneyi sistemi.

1) fan, 2) rüzgar tüneline sabit bölümü, 3) rüzgar tüneline daralan bölümü, 4) rüzgar tüneline test bölümü, 5) iletken motor, 6) deneysel iletken ve 7) sprej borusunu göstermektedir.

Buzlanma hazneleri ve kompleks santrifüj ekipmanları çoğu laboratuvarında var olmadığı için, diğer gruplar daha az elverişli çözümler bulmuşlardır. Mesela, Meuler ve arkadaşları [3], suyu basitçe; enine kesitli kare küvetlere dökmüşlerdir. Küvetleri kendi numuneleriyle doldurup (kaplı çelik diskler), montajı ters çevirip, suyu bir gece dondurup, sabit hızda itici güç transformatörü kullanarak buz kalıplarının yüzeyden ayrılması için gerekli ortalama gerilimi ölçmüşlerdir (Şekil 2.30) [3].Sıvı

soğutmalı Peltier soğutma levhası numune yüzeyini soğutmak için kullanılmıştır. Buz şekillenmesinden, deney düşük nemli  $N_2$  ortamında gerçekleştirilirse kaçınılabilir. Yapışma mukavemeti daha sonra ölçülen kuvveti buz-altlık arayüzeyinin enine kesitli alanını bölerek ölçülür [50].



Şekil 2.30: Buz yapışabilirliğini ölçmek için yapılan olası bir yöntemin şematik anlatımı.

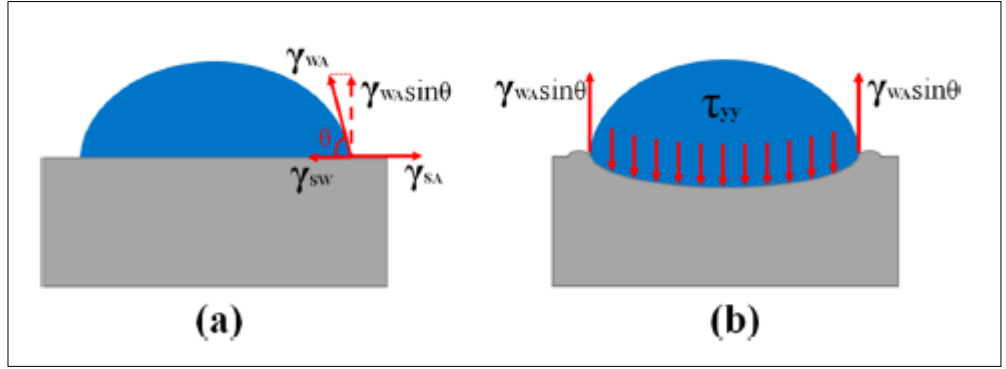
## 2.7. Süperhidrofobik Özelliğe Sahip Yüzeyler Neden Her Zaman Buzlanma Önleyici Gruplar Değildir?

ACS Nano, ACS Applied Materials and Interfaces, Langmuir ve diğer dergiler, yüzey-pürüzlülüğü-yapılmış süperhidrofobiklerin buz sevmeyen ya da buz-karşıtı kaplamalar yapmak için kullanılabilirliğini inceleyen bilimsel yayınları içerirler. Bu yayınlarda ileri sürülen tahminlerin arkasındaki çıkarım; buz ve suyun yapışma mekanizmalarının benzer olması ve bununla beraber düşük enerjili bir yüzey (yüksek su temas açısı) dizayn edilerek, yüzey ve buz arasında zayıf bir yapışma elde edilebileceği düşüncesidir. Yine de, su ve buzun yapışmasının mekanizması farklıdır. Su basınca dayanabilir, hem pozitif (itme) hem negatif (çekme), fakat kayma mukavemetini desteklemez. Çünkü sıvının gerilim tensörü statik limitte küreseldir ( $\tau_{xy} = 0$ ).

Süperhidrofobik yüzeylerin, neden buzobik olmasının şart olmadığına anlaşılabilmesi için, sıvı damlacık ve buza uygun olarak hareket eden mekanik kuvvetlerin araştırılması gerekir. Temas yarıçapı  $r = R \sin \theta$  olan, katı yüzeyin üstündeki su damlacığının; üçlü noktasında bazı kuvvetler vardır. R, damlacığın eğrilik yarıçapıdır ve  $\theta$  da temas açısıdır. Önce, arayüzey gerilim kuvvetlerinin  $\gamma_{SW}$ ,



$\gamma_{SA}$  ve  $\gamma_{WA}$ , x-bileşenleri Young eşitliğinde belirlendiği gibi  $\gamma_{WA} \cos \theta + \gamma_{SW} = \gamma_{SA}$  (Şekil 2.31.a) dengelenir. y-bileşeni (normal bileşen) Laplace basıncıyla  $p_L = 2\gamma_{WA}/R = 2\gamma_{WA} \sin \theta/r$  damlacığın içine doğru dengelenir. Bu yüzden, katı altlığa üçlü noktada çok güçlü bir normal kuvvet  $\gamma_{WA} \sin \theta$  ve herbirini dengeleyen ve altlığı deforme edebilecek temas alanı  $\pi r^2$ 'deki dağıtılmış basınç  $p = 2\gamma_{WA} \sin \theta/r$  uygulanır (Şekil 2.31.b). İki boyutlu damlacık için(2D), temas bölgesi  $2r$  iken Laplace basıncı  $p = \gamma_{WA}/R = \gamma_{WA} \sin \theta/r$ . Bu yüzden  $2\gamma_{WA} \sin \theta$ 'nin dağıtılmış kuvveti damlacıkların uçlarındaki  $\gamma_{WA} \sin \theta$ 'nin iki kuvveti ile dengelenir [4].



Şekil 2.31: Su damlacığının ucundaki yüzey gerilim kuvvetleri. (a)  $\gamma_{WA}$ 'nin tanjant bileşenleri arayüzey gerilimleriyle dengelenmişken (b) Normal bileşenler Laplace basıncıyla dengelenmiştir.

Eğer, damlacığa kayma ya da normal kuvvet  $F$  uygulanırsa (örneğin, tepesi kesilmiş bir küre için damlacığın ağırlığı  $F = \rho g (\pi/3) R^3 (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta)$  olsun, sonra damlacık şekil değiştirir ve temas açısı histerisizi  $\Delta \theta = \theta_{adv} - \theta_{rec}$  meydana gelir. Bu yüzden uygulanan kuvvet, temas açısı histerisizinden dolayı maximum ve minimum uçlardaki temas açılarının farkı tarafından dengelenir. Damlacığa uygulanan kuvvetlerin x-bileşenlerinin dengesi kuvvetin tanjant bileşeni ( $\gamma_{WA} \cos \theta_{adv}$ ) artan uç ve ( $\gamma_{WA} \cos \theta_{rec}$ ) azalan uç ile damlacık  $2r$ 'nin genişliğinin çarpımı olarak verilmiştir [54].

$$F_x = 2r\gamma_{WA}(\cos \theta_{rec} - \cos \theta_{adv}) \quad (2.15)$$

Benzer olarak, y-bileşeni şu şekilde gösterilebilir:

$$F_y = 2r\gamma_{WA}(\sin \theta_{adv} + \sin \theta_{rec}) - \pi r^2 \rho_L \quad (2.16)$$

Kayma mukavemeti ayrıca arayüz boyunca hidrostatik basınçta gradyant oluşturur,  $p(x) = p_L + \rho g x$  damlacığın tepesinden sonuna kadar. Damlacık kararlı halde olduğu için, damlacık boyunca etki gösteren kuvvetlerin momenti sıfıra eşittir. İki boyutlu bir damlacık için, moment (birim uzunluk başına) olarak hesaplanmıştır:

$$M = \gamma_{WA}r(\sin \theta_{adv} - \sin \theta_{rec}) + \int_{-r}^r \rho g x dx - f_x d = 0 \quad (2.17)$$

Birim uzunluktaki  $f_x$  kuvvetinin sapması,  $d$ , (üç boyutlu damlacık için  $F_x$  benzerdir) uygulanır. Örneğin,  $d$  damlacığın kütle merkezinin pozisyonudur. 3 boyutlu bir damlacık için, hesaplama daha karışıktır; bununla beraber aynı prensibi içerir.

Matematiksel olarak, eşitliğin üç denklemi  $\Delta\theta$ 'nın verilen değeri için  $F_x, F_y$  ve  $F_x d$  değerlerini öngörür. Buna rağmen, fiziksel olarak uygulanan kuvvetler damlacığın deformasyonunu açıklar ve bu yüzden  $\Delta\theta$ 'dır. Mekanik bakış açısından, sayısız kısıtlayıcı denklemlerle bir sistemin bilinmeyenlerin sayısından fazla olması statik olarak bilinmeyen bir sistemdir. Bu engellenen sistemin paradoksunu çözmek için, şunu anlamalıyız ki, dışarıdan bir yük uygulandığında, damlacık şekil değiştirir ve bu yüzden sapmanın değeri ve ortalama eğrilik Laplace basınç değerini değiştirebilir. Sonuç olarak, üç denge denkleminin sistemi üç bilinmeyen gösterir:  $\Delta\theta, p_L$  ve  $d$ .

Uygulanan kuvvet bu maksimum değeri aşan  $\Delta\theta$  ile sonuçlanınca, topaklanma meydana gelir. Eşitlik 2.15-2.17, trigonometrik özdeşlikler kullanılarak sadeleştirilebilir:

$$\begin{aligned} F &= 2r\gamma_{WA}(\cos \theta_{adv} - \cos \theta_{rec}) \\ &= 4r\gamma_{WA} \sin \theta_0 \sin \frac{\theta_{adv} - \theta_{rec}}{2} \approx 2R\gamma_{WA}(\sin \theta_0)^2 \Delta\theta \end{aligned} \quad (2.18)$$

Bu denklemde,  $\theta_0 = (\theta_{adv} + \theta_{rec})/2$  (Küçük histerisizler için  $\theta_0 = 0^\circ$  dir).

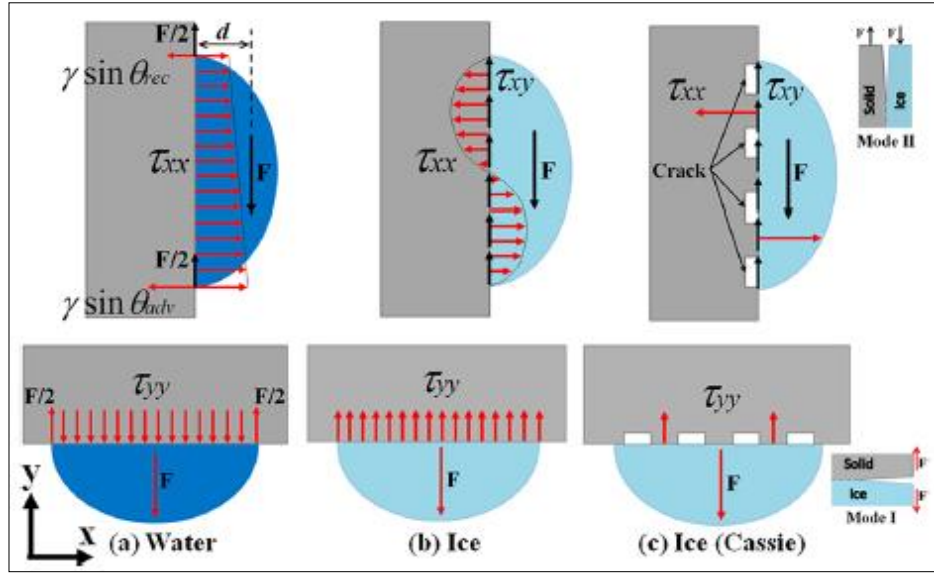
Temas yarıçapı  $R = 1$  mm,  $\sin^2 \theta_0 = 0.5$ ,  $\gamma_{WA} = 0.07$  N/m, ve temas açısı histeresizi  $\Delta\theta = 0.1$  rad olan tipik bir damlacık için, damlacığı hareket ettirmek için

gerekli olan kayma mukavemeti  $F = 7\mu N$  dur. Süperhidrofobikliğin etkisi iki tür göstermektedir:  $\sin \theta_0$  'in düşmesi ve  $\Delta\theta$  'nin azalması. Çünkü süperhidrofobiklik hem yüksek temas açısı hem de düşük temas açısı histerisizi içerir.

Damlacık donduğunda durum değişir. Buz kayma gerilimi  $\tau_{xy}$ , ve kayma değeri  $d$ 'de uygulanan kayma kuvveti,  $F_x$ , tarafından yaratılan torku dengeleyen normal gerilimi,  $\tau_{yy}$ , destekleyebilir. Buna rağmen; katı yüzeyden buz ayırma, çatlak boyunca gerçekleşir ve bu yüzden, topaklanma mekanizmasından farklıdır. Çatlak; alt tabakalı arayüzey kuvvetliyse ya da kusurlar bulunuyorsa alt tabaka ve buz arayüzeyindedir. Buzun içinde kendiliğinden oluşur. Çatlak; mod 1 (açılma)' ya da mod 2 (köşeden kayma) normal ve kayma yüklerine karşılık gelen çatlama senaryolarına göre meydana gelir. Mod 1'de çatlağın oluştuğu kritik mukavemet Eşitlik 2.17'de verilmiştir.

$$\tau_{yy} = \sqrt{\frac{EG}{\pi a}} \quad (2.19)$$

Burada;  $E$ , Young modülüsü,  $G$ , çatlağın yüzey enerjisi,  $a$ , ise çatlak uzunluğudur. Mod 2 çatlağının analizi için yapılan kırılma benzerdir. Tipik olarak, yüzey enerjisinin sabit bir değere sahip olduğu kabul edilir.  $\gamma_{IA}$  ve  $\gamma_{SI}$ , sırasıyla buz-hava ve katı-buz arayüzey enerjileriyken, bu değer;  $G = \gamma_{SA} + \gamma_{IA} - \gamma_{SI}$ 'dir. Mod 1 ve Mod 2'de, su ve donmuş buz damlacıklarının kayma yükü boyunca normal ve kayma kuvvetleri şematik olarak çizilmiştir (Şekil 2.32). Şekil 2.32.c'de ise tanjant ve normal kuvvet rejimindeki pürüzlü yüzey gösterilmiştir [4].



Şekil 2.32: Normal ve kayma kuvvetleri. Düz bir yüzeydeki, a) Su damlacığının ve b) Donmuş buz damlacığının, kayma yükü boyunca olan normal (kırmızı) ve kayma (siyah) kuvvetleri ve c) Tanjant ve normal kuvvet rejimindeki pürüzlü (Cassie durumu) yüzey.

Bununla beraber; daha detaylı bir araştırma; yüzey enerjisinin değerinin iki yüzeyin yaklaşması sırasında ölçülen değere mi yoksa uzaklaşması sırasında ölçülen değere mi bağlı olduğunu gösterir. Bu; yapışma histerisizi diye adlandırılan olaydan dolayıdır. Yüzeyleri dağıtması gereken enerji; yüzeyleri bir araya getirmek için kazanılandan daha büyüktür. Yapışma histerisizi, temas açısı histerisizi ile ilişkilidir. Bu yüzden; önceki, sonrakinin temel sebeplerinden biridir. Katı yüzeylerin ayrılması ya da çatlakların açılması boyunca, minimum (azalan) temas açısıyla ilgili olan ayrılma olaylarının enerjisi; maksimum (artan) temas açısıyla ilgili olan yüzeyleri bir araya getiren enerjiye karşıdır.

Benzeşim; Young denklemi ile yazılırsa;

$$G = \gamma_{IA}(1 + \cos \theta) \quad (2.20)$$

şeklinde ifade edilir.

Burada,  $\cos \theta = (\gamma_{SA} - \gamma_{SI}) / \gamma_{IA}$  'dır. Eğer suyun iki fazının arayüzey enerjileri birbirine yakınsa  $\gamma_{IA} \approx \gamma_{WA}$  ve  $\gamma_{SI} \approx \gamma_{WI}$ , su ve buz için  $\theta$ 'nın değerleri de karşılaştırılabilir ve bu yüzden, süperhidrofobiklik buz için yüksek  $\theta$  değerine karşılık gelir. Katı yüzeyin ayrılması ya da çatlakların açılması boyunca; maksimum temas enerjisiyle ilişkili olan, yüzeyleri bir araya getiren enerjinin tersine olan

minimum temas açısıyla ilişkili, dağılma enerjisi oluşur. Bu yüzden; çatlak açılırken sadece minimum değer konusu,  $G_{rec} = \gamma_{IA}(1 + \cos \theta_{rec})$ 'dır ve kritik gerilim minimum temas açısıyla ilgilidir.

$$\tau_{yy} = \sqrt{\frac{EG_{rec}}{\pi a}} = \sqrt{\frac{E\gamma_{IA}(1 + \cos \theta_{rec})}{\pi a}} \quad (2.21)$$

Eşitlik 2.21'den,

- Kayma mukavemeti minimum temas açısı ile ilgilidir,
- Süperhidrofobik yüzey düşük kayma mukavemetine sahiptir; çünkü yüksek temas açısı,  $\theta_{rec} \rightarrow 180^\circ$ ,  $1 + \cos \theta_{rec}$  eşitliğinin küçük değerleriyle uyumludur ve
- İlk çatlak boyutunun etkisi oldukça önemlidir.

sonuçlarına varabiliriz. Bu yüzden,  $E = 9,7GPa$ ,  $\gamma_{IA} = 0.109$  N/m,  $\cos \theta_{rec} = 0.9$  ve  $a = 100$   $\mu m$  değerleri için, kayma mukavemeti  $\tau_{yy} = 58$  kPa'dir. Temas alanı 1  $mm^2$  olan bir buz parçası için 58 mN kayma kuvvetine karşılık gelir. Bu değer; bir damlacık için yaklaşık 4 kat daha büyüktür. Aynı özellikteki fakat  $a = 1$   $\mu m$  çatlak boylu daha küçük süperhidrofobik yüzeyler için kuvvet 580 mN olacaktır. Hidrofilik yüzeyler için yüzeyin pürüzleştirilmesi; pürüzler arasındaki çukurlara penetre olduğu için buza yapışmasını arttırabilir. Yine de; Cassie durumu diye adlandırılan durumda olan çoğu süperhidrofobik yüzeyde, hava paketleri; katı ve sıvı damlacık arasına hapsolmüştür. Su donduğu zaman, paketler; hava boşluğuna dönüşür ve gerilim yoğunlaştırıcı olarak görev yapar. Süperhidrofobik yüzeyler, su damlacıklarının yoğunlaşmasıyla meydana gelen buz oluşumunu engellemek için yararlı olabilirken; buzun yüzeyden ayrılması güçlü bir buzfobik özellik için hedeflenmelidir. Bu yüzden, hem Cassie süperhidrofobik rejimiyle hem de buzdaki çatlak oluşumuyla desteklenen bir yüzey olması istenir. Ek olarak; çoğu süperhidrofobik yüzey iki katmanlı pürüzlülüğe sahiptir.

Süperhidrofobik durum kendisinin çatlak açılım enerjisini etkileyebileceği sonucuna varılmıştır. Bununla beraber; Cassie ıslatma durumu, mikroçatlak olarak görev yapan (gerilim yoğunlaştırıcı) katı yüzey ve su/buz arasındaki boşlukları ortaya çıkartarak kayma mukavemetini düşürebilir ve almayı arttırabilir. Buzfobiklik

özellikleri; yüksek minimum temas açısı ile ilişkili olmasına rağmen, katı-buz arayüzündeki mikroçatlakların boyutu, hidrofobik katıya yapışabilmesini kontrol eden kritik parametredir. Sonuç olarak; bazı süperhidrofobik yüzeyler eğer, yüzeyde yeteri kadar büyük boşluklar sağlayamıyorsa güçlü buz yapışabilirliğine sahip olabilir [4].

## **2.8. Buzlanmanın Etkileri**

### **2.8.1. Uçaklarda Buzlanma**

Uçağın dış yüzeyinin sıcaklığı donma derecesinin altında olabileceğinden buzlanma oluşur ve yüzeye yapışabilir. Uçakların gövde, kanat, pervane veya motorlarında oluşabilecek buzlanma uçuş emniyeti bakımından çok önemlidir. Buzlanma uçuş öncesinde ve uçuş esnasında uçağın uçuş performansını azaltmasıyla uçağı uçamayacak duruma getiren çok tehlikeli bir hava hadisesidir. Buzlanma bir anda uçağın tüm yüzeyini kaplayabilir. Kanat ve gövdede oluştuğunda uçağın performansını düşürür. Aerodinamik açıdan bozulmalara neden olur. Buz tabakası sürtünmeyi artırırken uçağın havada tutunması için daha fazla motor gücünü gerektirir, yakıt sarfiyatını artırır. Buzlanma hareketli kumanda yüzeylerinde oluştuğunda uçağı kontrol edilemez duruma sokar. Özellikle pervaneli uçaklarda görülen buzlanma, motorun hızını düşürürken bir yandan da pervane gibi dönen parçaların asimetrisini bozarak şiddetli sarsıntılara sebep olarak kontrolü zorlaştırır. Fiziksel ve görsel engellemeye neden olur. Birikmiş buzların kırılması; gövde hasarlarına, motor arızalanma ve susmalarına neden olur. Uçaklarda buzlanmanın incelenmesinde bazı temel nedenler vardır:

- Ülkemizin bulunduğu coğrafyada uçuş yapan pilotlar yılın 9 ayında buzlanma ile karşılaşmaktadır.
- Pervaneli uçakların süratlerinin düşük olması; sürtünmeden meydana gelen ısı enerjisinin, kanat ve diğer aerodinamik yüzeylerde yeteri kadar oluşmamasını sağlamaktadır.

- Bu uçaklar jet ya da diğer pervanesiz uçaklara göre düşük performansa sahip olmaları nedeniyle buzlanma irtifalarını kat etmede fazla zaman harcamaktadırlar.
- Performans değerleri dikkate alındığında; pervaneli uçakların uçuşu, çoğunlukla deniz seviyesinden itibaren 10 000 ile 20 000 feet (3-7 km) arasındaki irtifalardadır. Yine bu irtifalar, en çok buzlanma ile karşılaşılan irtifalardır.
- Pervaneli uçaklarda, özellikle kanat ve kuyruk kısmında kullanılan sistemler, buzdan korunma ya da önlemeye yönelik değil, oluşan buzları gidermeye dönüktür.
- Buzlanma, gerek dünyada gerekse ülkemizde yaşanan pervaneli uçak kazalarına sebep olan ana faktörler arasındadır [68].

### **2.8.2. Uçaklarda Buzlanmanın Oluşumu**

Buzlanma koşulları; hava sıcaklığı donma noktasının altına düştüğünde, nemin yağış şekline dönüştüğü veya yoğunlaştığı zaman gerçekleşebilir. Bu yağış, yağmur, sulu kar veya kar şeklinde olabilir. Aynı zamanda buzlanma; sisin yoğunlaşması sonucu da meydana gelebilir. Buzlanma olayları genellikle sert hava koşullarında oluşur. Bununla beraber, dış ortam sıcaklığı; donma noktasının üzerinde bile olsa eğer, uçak yüzeyi donma noktasının altındaysa ve havada nem varsa buzlanma meydana gelebilir. Çiseleyen yağmur, 0°C altında bulunan uçak yüzeyine düştüğü zaman, kanat üzerlerinde saydam buz tabakası oluşur. Uçağın performansında, kirlenmemiş ve temiz uçak yüzeyleri oldukça önemlidir. Uçak yüzeyinde buz, don ve kar toplanması; uçağın ağırlığını arttırarak, uçağın havalanması esnasında ve çekme kuvvetlerinde önemli bir rol oynar. Aksi takdirde, emniyetli bir uçuş mümkün değildir. Kısacası uçuşa hazır bir uçağın yüzeylerinde kesinlikle buz, kar, don ve sulu kar (tam erimemiş buz veya kar) bulunmamalıdır [69].

## 2.8.3. Buzlanmayı Oluşturan Hava Şartları

### 2.8.3.1. Ön Cephe Oluşumları

Sıcak hava, soğuk hava üzerine doğru zorlanırsa ön cephe oluşmuş demektir. Cephenin alt kısımlarında kış aylarında buzlanma şartları mevcuttur. Ön cephedeki havanın genişlemesi sonucu kalın bulutlar ve nem oluşur. Sıcak havadan gelen yağmur damlalarının ısısı, alt taraftaki soğuk hava tarafından 0°C'ye kadar düşürülür. Damlaların şekilleri değişmediği sürece, sıvı halde kalırlar. Soğuk yağmur damlaları uçağa çarpınca şekli bozulur ve donar. Kısa zamanda buz tabakası meydana getirirler. Cephe, ısı artışı, rüzgar hızı ve şiddetindeki değişiklik ile belli olur. Donma noktasının altına alçalma, problemi çözmeyebilir. Çünkü donma noktası yeryüzüne kadar uzanıyor olabilir.

### 2.8.3.2. Bulutlar

- Stratüform bulutlar

İçinde su damlacıklarının ve/veya buz kristallerinin bulunduğu kararlı havayı ifade etmektedir. Buz kristalleri, sıvı haldeki su damlacıkları ile hareket edip hava aracına çarpmadığı sürece tehlike oluşturmazlar. Buzlanma yağmurlu stratüform bulutlarda meydana gelmektedir. Stratüform bulunduğu bölgelerde uçuş; ya sıcaklığın donma sıcaklığının üstünde olduğu düşük irtifalarda yada sadece buz kristallerinin bulunduğu yüksek irtifalarda yapılmaktadır.

- Kümülüform bulutlar

İçinde büyük soğuk su zerreciklerinin bulunduğu, dikine hareketlerin yoğun olduğu kararsız havadır. Büyük su zerrecikleri hava aracı ile temas edince, buz haline dönüşmeden önce parçalanır ve hava aracının yüzeyine yapışır. Sonuç olarak; şiddetli buzlanma oluşur.



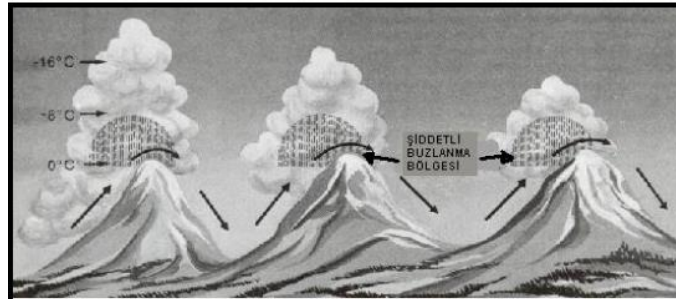
### 2.8.3.3. Dağlık Arazi

Kış aylarında dağlık arazideki nemli havanın yükselmesi buz oluşumunun ana nedenidir. Yüksek dağlardaki hava yükseldiğinde donma seviyesine kadar soğur (Şekil 2.33). Bu bölgelerde uçuşlar tehlikelidir. Aynı şekilde, kutupsal hava alt kısımda önemli miktarda nem taşır [68].



Şekil 2.33: Dağ üzerinde buzlanma oluşumu.

Dağ silsilesi boyunca sürüklenen hava şiddetli buzlanma bölgeleri oluşturur. Şekil 2.34'te dağ silsileleri boyunca buzlanma gösterilmektedir. Genellikle buzlanma bölgesi doruktan itibaren 400 feet (121.92 metre) yüksekliğe kadar uzanır. Batı Amerika'daki buzlanma araştırmaları en şiddetli buzlanmaların dağların rüzgar alan kısımlarında oluştuğunu göstermiştir. Değişik atmosferik hava ve çalışma şartları altında uçağın yerde veya havada buzlanması söz konusudur. Uçuşta uçağın muhtelif yerlerinde buzlanmaya sebep olabilecek ortam olabilir [68].



Şekil 2.34: Dağ silsilesi üzerinde buzlanma.

Yerde uzun süreli depolama veya park esnasında uçaklar; havada uçuş esnasında karşılaştıklarına benzer durumlarla karşılaşabilirler. Bunlar;

- Aşırı soğumuş sis ve buz bulutları,
- Nem, sulu kar veya kar bulunan apronlarda (havaalanlarında uçakların park pozisyonlarını aldıkları, yakıt aldıkları ve uçaklara yüklemenin yapıldığı alanlar), meydan içi bağlantı yollarında ve pistlerde yapılan faaliyetler,
- Diğer uçaklardan, yer destek araçlarından veya tipi yoluyla savrulan karlar,
- Rüzgarlar sebebi ile savrulan karlar,
- Motorların çalışmasında, pervane pallerinin hareketi sonucu havalanarak aynı alana düşen karlar. Jet motorların çalışmasındaki ters etki ters yunuslama yapan pervane palleri kar hareketine sebep olan belli başlı etkenlerdir.
- Yüksek nispi nem şartlarında, sıfır derecede veya sıfırın altında uçak yüzeyleri üzerinde kırağı birikmelerine sebep olabilir. Gece yerde, dışarıda park edilmelerde ve yüksek irtifalardan (daha uçak yüzeyleri soğuk iken) yapılan inişlerden sonra kırağılaşma oluşması sık görülen bir durumdur. Kırağı birikimi; özellikle kanadın üst yüzeyleri ve kanat alt bölümlerinde soğuk yakıt ile temasta olan bölgelerde oluşabilir [70].

#### **2.8.4. Donmaya Karşı En Hassas Bölgeler**

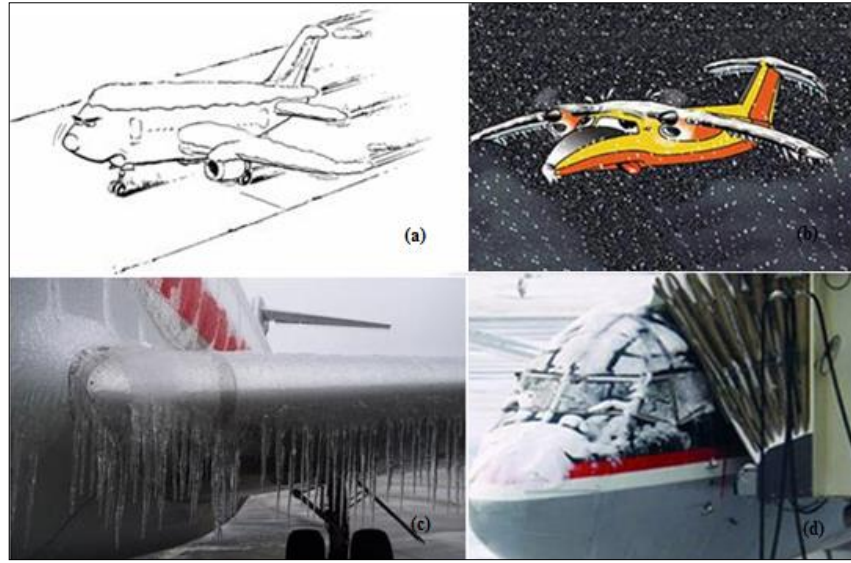
- Kanat ve kuyruk yüzeyleri: Kanat ve kuyruk yüzeyleri üzerindeki yapısal buz; düzenli hava akımını bozar, kaldırıcı kuvvet kaybına ve geri sürükleyici kuvvetin artmasına sebep olur. Bu da; motorlar durmuş halde iken normalden daha yüksek bir inme sürati neticesini doğurur.
- Pervane: Yapısal buzun pervane göbeklerine ve pervane pallerine toplanması, ciddi bir titreşim meydana getirerek dengesizliğe sebep olur. Pervane palleri üzerinde biriken buz, kesitin aerodinamik özelliğini bozar ve çekici kuvvetin kaybına sebep olur. Buna karşın, düşen uçuş hızını muhafaza edebilmek için motora fazla gaz vererek ya da güç artırarak yeterli çekici kuvvet meydana getirilmelidir [71].
- Pitot tüpü: Bir pitot tüpünde oluşan buz, deliğin büyüklüğünü azaltarak içinde ve etrafında hava akımını değiştirir. Sonuç olarak, pilot statik sistem ile çalışan uçuş aletleri [örnek olarak; hava hızı göstercisi, varyometre, (tırmanma ve alçalma oranını gösteren saat) altimetre (yükseklik saati)] güvenilemez hale gelecektir [72].

- Pilot mahalli ön camı: Uçağın ön camı üzerinde buz veya kırağı toplanması kalkış ve inişlerde sık olur. Kalkıştan önce, ön cam üzerinde önemsiz kırağı parçacıkları, kalkış esnasında sublimasyon çekirdekleri olarak iş görebilir ve uçak pisti terk etmeden önce görüşü sıfıra indirebilir. Alçalışta da ön cam üzerinde buz toplanması pist görüşünü zorlaştırır [70].
- Kontrol yüzeyleri: Uçak kontrol yüzeyleri üzerinde buzlanma (kanatçık, irtifa ve istikamet dümeni); onların aerodinamik karakteristiklerine engel olur. Bağlantılar (menteşeler) üzerinde oluşan buz, özellikle kumandaların hareketine karşı engel teşkil eder [68].
- Yakıt havalandırma deliği: Uçak yüzeyleri üzerinde buz oluşumu yakıt havalandırma deliklerini kapatabilir. Kapalı bir havalandırma deliği, motora giden yakıt akışını önleyebilecek ya da yakıt tankı içinde oluşan vakum etkisiyle yakıt tankına ciddi hasarlar meydana getirebilecektir.
- Motor hava girişi: Emme sistemi buzu; motor hava girişi, emme sistemi içindeki kavisli/dar bölgelerde ve ana yakıt memesi veya gaz kolu (kelebek) valfi gibi yerlerde teşekkül edebilir. Emme sisteminin etkinliğini yitirmesinin en iyi belirtilerinden biri ise manifold basınç kaybıdır [70].

### **2.8.5. Buzlanmanın Uçaklarda Yaratacağı Zararlar**

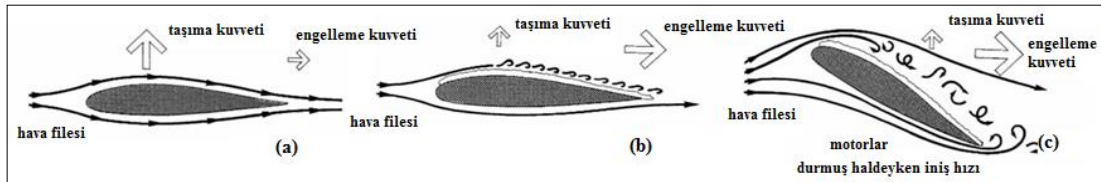
- Uçağın Aerodinamik Performans Kaybı

Yapılan testler; uçak kanat hücum kenarlarının (kanatların ön tarafı) orta kalınlıkta bir zımpara kağıdının sahip olduğu pürüzlülükte bir buz veya kar ile kaplı olduğu durumlarda; kanatların kaldırma gücünde %30'luk bir kayıp ile birlikte uçağın sürtünme değerinde %40 miktarında bir artışı neden olduğunu göstermektedir.



Şekil 2.35: Uçakta oluşan buzlanmalar. a) ve b) uçağın aerodinamik performans kaybını gösteren çizimler, c) ve d) buzlanma olayına maruz kalmış uçaklar.

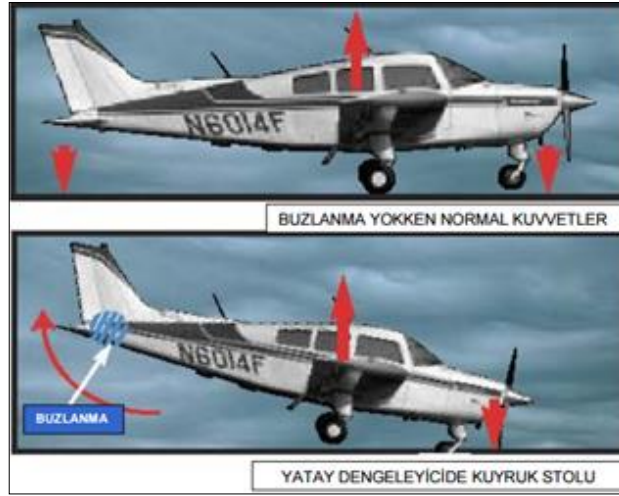
Kanatların kaldırma gücündeki azalma; (lift) ile birlikte artan sürtünme (drag), pilota önceden hiç bir uyarı vermeden uçağın aerodinamik yapısının ve dolayısıyla dengesinin bozulmasına veya stall denilen kanatların kaldırma gücünün tamamen kaybolarak uçağın kontrol dışı kalmasına sebep olabilmektedir. Şekil 2.35.a ve 2.35.b, buzlanmadan dolayı oluşan bu durumu gösteren çizimlerdir. Şekil 2.35.c ve 2.35.d ise buzlanma olayına maruz kalmış uçakların fotoğraflarıdır.



Şekil 2.36: Kanat yüzeyi. a) Pürüzsüz kanat yüzeyi, b) Kar veya buz toplanan kanat yüzeyi.

Pürüzsüz kanat yüzeyleri üzerinde seyahat eden hava fileleri, kanatların kaldırma gücünü ve dolayısıyla uçağın uçuşunu sağlar (Şekil 2.36.a). Kanat ve kuyruk yüzeylerinde (üst veya alt) toplanan kar veya buz; çok ince bir kalınlıkta dahi olsa, üzerinden seyahat eden ve kanadın kaldırma gücünü (lift) oluşturan hava filelerinin, kusursuz akımını engelleyerek, kanadın kaldırma gücünü azaltacak ve sürtünmenin (drag) artmasına sebep olacaktır (Şekil 2.36.b).

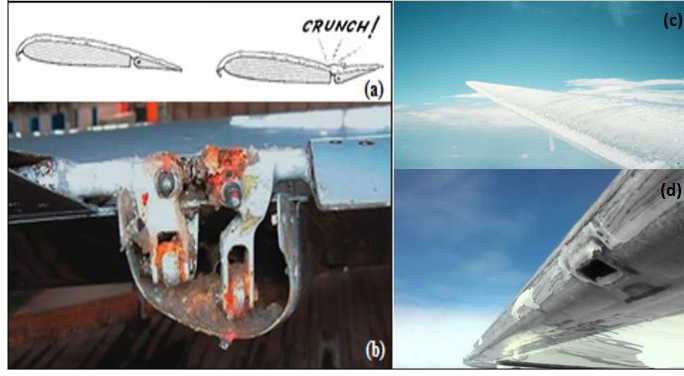
Kanat yüzeylerinde biriken kar ve buzun miktarına bağlı olarak da kanatların kaldırma gücünün tamamen yok olması; uçağın kanatlarının kaldırma gücünün tamamen kaybolarak, uçağın kontrol dışı kalmasına sebep olacaktır. Havadaki dengenin korunabileceği minimum hızdan yavaş gitmesi durumunda kaldığında ise uçak düşebilir (Şekil 2.36.c). Şekil 2.37 ise, buzlanma yokken uçak üzerindeki normal kuvvetleri ve buzlanma varken yatay dengeleyicideki kuyruk stolünü göstermektedir.



Şekil 2.37: Buzlanma ile oluşan kuyruk stolu (şiddetli irtifa kaybı).

- Uçak Kontrol Yüzeylerinde Hareket Kabiliyeti Azalması

Kanat ve kuyruktaki flap, slat (uçağın hücum kenarındaki hareketli kumanda yüzeyi) ve kanatçık gibi uçuş kontrol yüzeylerinin arasına yerleşen buz, kumanda hareket kabiliyetinin azalmasına veya tamamen yok olmasına neden olabilir (Şekil 2.38).



Şekil 2.38: Buzlanma olayına maruz kalan uçak bölümleri. a) Buzlanma sonucu flaplarda meydana gelen zararı gösteren temsili çizim, b) Kontrol yüzeyinde, oluşan buz oluşumu sonucu meydana gelen zarar, c) ve d) Uçağın kanadında meydana gelen buzlanma.

- Yükseklik ve Sürat Göstergelerini Besleyen Sensörlerin Tıkanması ve Dolayısıyla Aletlerde Yanlış Değerlerin Okunması

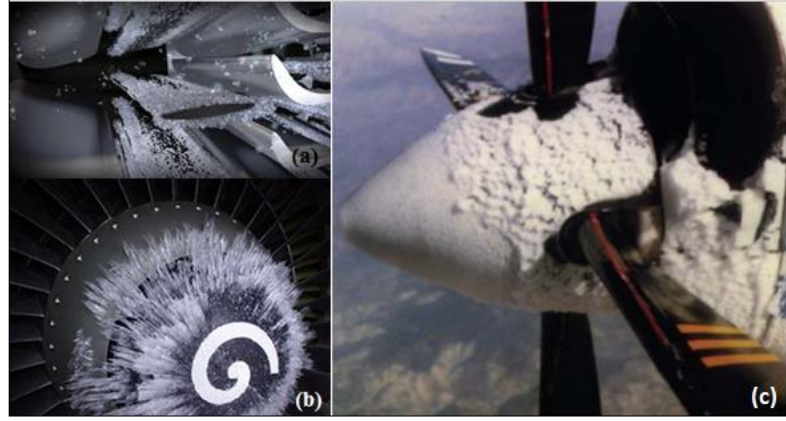
Buzlanmanın sebep olduğu durumlardan biri de, uçuş göstergelerine (Şekil 2.39) giden sensörlerin buz parçacıkları tarafından tıkanmasıdır. Bu durumda, tıkanan sensörler doğru ölçüm yapamaz ve yanlış değerler pilotu yanıltır.



Şekil 2.39: Uçuş göstergeleri.

- Kalkış ya da Uçuş Sırasında Buz Parçalarının Motorlara Girip Güç Kaybına veya Motor Arızasına Sebep Olması

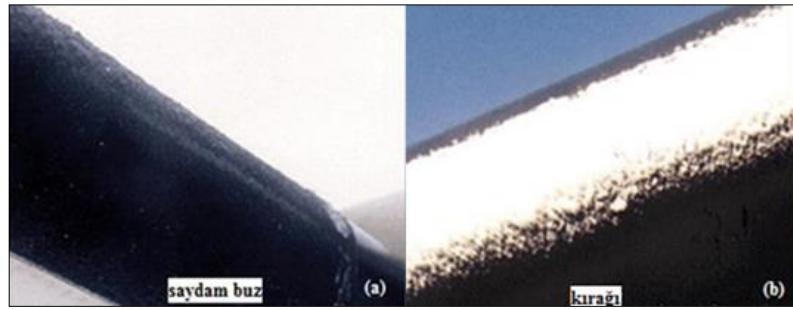
Şekil 2.40'da görüldüğü gibi, motorun türbinlerinde ya da dış kısımlarda oluşan buzlanmalar kalkış sırasında ya da uçuş sırasında motorun içine girebilir. Bu da motorda güç kaybına ya da motorun arızalanmasına sebep olur.



Şekil 2.40: Buz tutmuş uçak bölümleri. a) Uçak motor türbinindeki buzlanma, b) Jet motorunun ön kısmındaki buz birikmesi, c) Motoru ve pervanesi buzlanmış uçak.

- Kanat Üzerindeki Şeffaf Buz Tabakasının Kalkış Sırasında Koparak Uçağın Kuyruk ve Yön Dümenine Hasar Vermesi ve Uçağın Kontrolünün Kaybolması

Soğuk yakıt nedeniyle soğuyan kanat üzerinde veya altında oluşan ve çıplak gözle fark edilmesi çok zor olan şeffaf buz tabakasının kalkış sırasında kanat üzerinden parça halinde koparak uçağın kuyruk veya yön dümenine hasar vermesi. Şekil 2.41’de de görüldüğü gibi, uçak üzerindeki kırağı oluşumu gözle görülebilirken, saydam buz oluşumu fark edilememektedir. Bu da buzlanmanın anlaşılmayıp, tehlikeli sonuçlar ortaya çıkarmasına sebep olur [73].



Şekil 2.41: Buzlanma çeşitleri. a) Saydam buz ve b) Kırağı.

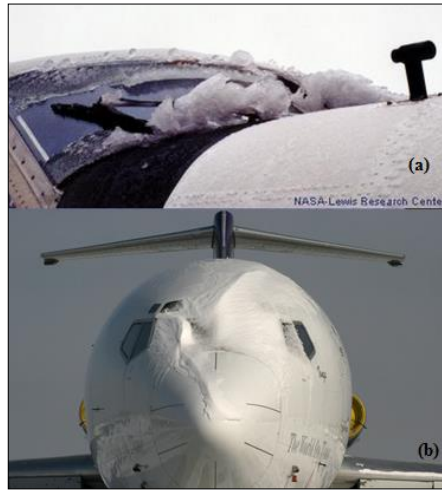
- Uçak Üzerinde Toplanan Buz ve Karların Uçağın Ağırlığını Arttırarak Performans ve / veya Hesaplanmış Denge Değerlerini Bozması

Kanat ve kuyruk üzerinde toplanan kar ve buz uçağın ağırlığını da artıracığından, bu ağırlık ve performans kaybı nedeni ile uçak pist üzerinde kalkış hızına ulaşamaz. Buna ek olarak kar ve buzların ağırlığı uçağın önceden hesaplanmış performans ve denge değerlerini bozar. Kanat üzerinde rastgele dağılmış buz ya da

buz parçaları, uçağın yanal eksen kararlılığını bozarak ani yatış ile anormal duruma girmesine sebebiyet verebilir [68].

- Ön Camda Buzlanmaya Karşı Koyacak Sistemin Olmamasından Dolayı İleri Görüşün Kaybolması veya Önemli Ölçüde Azalması

Uçağın ön camında oluşan buzlanma da tehlikeli sonuçlara yol açabileceğinden, çok önemlidir. Pilotun ileri görüşünü kaybetmesi, uçağın kontrolünü kaybetmesine sebep olabilir (Şekil 2.42).



Şekil 2.42: Uçaklarda buzlanma. a) ve b) Uçağın ön camında oluşan buzlanmanın fotoğrafları.

### 2.8.6. Uçaklarda Anti-icing ve De-icing İşlemleri

Uçaklarda buzlanmanın önlenmesi için yerde anti-icing ve de-icing işlemleri yapılıyor. Uçağın gövde ve kanatlarında biriken karın temizlenmesi, buzun çözülmesi işlemine ‘de-icing’, koruma işlemi de ‘anti icing’ olarak adlandırılıyor. Kullanılan sıvının özelliğine göre uçağın 15 – 30 dakika içinde kalkışını yapması gerekiyor. Eğer bu süre içinde kalkamazsa, işlemin buzlanma oluşumunu önlemesi için tekrarlanması gerekiyor. İşlemin fiyatı kullanılan sıvının tipi ve miktarına göre 350 Euro’ dan başlayıp 500 Euro’ya kadar çıkıyor.



## 2.9. Buzlanmanın Diğer Cihazlarda Yaratacağı Zararlar

Camlarda buzlanma soğuk havalarda bütün arabaların karşılaştığı bir sorundur. Basit bir sorun gibi gözükse de hem buzu temizlemeye çalışırken camın çizilme ihtimali vardır; hem de zaman kaybına neden olur. Şekil 2.43'te buz tutmayan kaplamalı camın normal camla arasındaki buzlanma farkı gösterilmiştir.



Şekil 2.43: Camında buz önleyici kaplama olan tarafı buzlanmayan fakat kaplama olmayan tarafı buzlanan araba.

Soğuk ve donmuş muhafaza odalarında, ısı pompalarında hava soğutucu olarak çalışan evaporatörlerin yüzey sıcaklıklarının  $0^{\circ}\text{C}$ 'nin altına düştüğü durumlarda, havadaki nemin yüzey üzerinde kar ve buz halinde toplanması, havadan yüzeye ısı transferini yavaşlatır. Tedbir alınmayan durumlarda, uzun süre sonra soğutma kapasitesinin ve hava geçişinin kesit daralması nedeniyle azalması gibi sorunlar meydana gelir. Soğutucu yüzeyler üzerinde kar-buz birikimi hem ısı transferini yavaşlatır hem de hava akış kesitlerini daraltarak hava debisinin düşmesine neden olur [74]. Soğutma sistemleri üreten bir firma müşterilerini buzlanma konusunda uyarmaktadır.

*“Depolarda ki soğutma sisteminin sağlıklı ve verimli çalışabilmesi için belli periyotlarla ve belirli sürelerde evaporatör yüzeyinde oluşan karlanma ve buzlanmayı eriten sistemlerin (Defrost) doğru zamanlamalarda çalışması gerekir. İki Defrost periyodu arasında ki sürenin fazla olması veya defrost süresinin kısa olması durumunda yeterli eritme oluşamaz ve hem cihazlarda teknik sorunlar hem de gereğinden fazla enerji tüketen verimsiz bir çalışma ile karşı karşıya kalınabilir. Yine defrost periyotları arasında ki sürenin kısa ve defrost süresinin uzun olması*

*durumunda da depo ii sıcaklıklar gereksiz yere yükselerek ısı dalgalanmalarının gereğinden fazla olmasına ve ürünlerin kalitesine olumsuz etki edebilmektedir”[75].*

## **2.10. Gemilerde Buzlanma**

Uçaklarda olduğu gibi gemilerde soğuk hava koşullarına dayanamaz ve buzlanırlar. Gemilerdeki buz birikimi, gemiler için suyun diğer ciddi bir sorundur. Buzlanma gemi gövdesinde ve st güvertede olduğu zaman; gemi, yk ve mürettebat için bir tehdit olabilir. Gemilerde buz birikimine sebep olan olaylar;

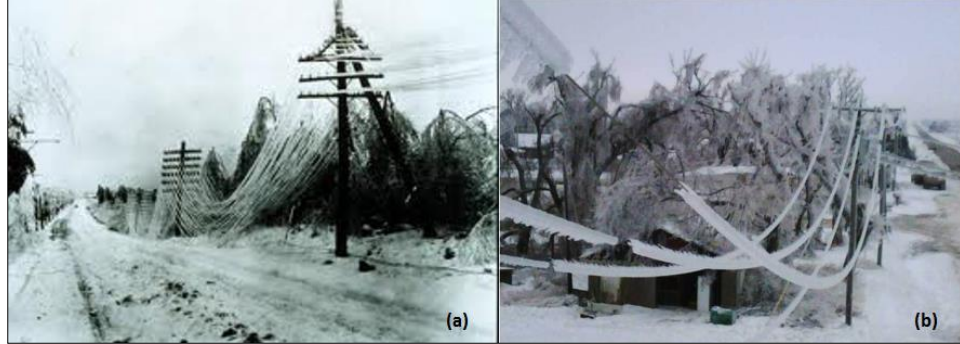
- sis,
- donan isenti, yağmur veya kar,
- spreya da tuzlu suyun verdiėi zarardan dolayı dalgalardan geminin zarar görmesi.

Şekil 2.44’te gemilerde meydana gelen buzlanma gösterilmiştir. Kaptanlar bu tarz bir olayla karŐılaŐtıklarında, buzun yarattığı kuvvet, dayanıklılık, sertlik ve çeşitli zararlardan dolayı gemiyi kontrol etmekte zorlanırlar. Özellikle kutuplara daha yakın olan bölgelerde soğuk su akımlarından dolayı buz birikmesi olaylarıyla karŐılaŐılmaktadır [76].



Şekil 2.44: Gemilerde buzlanma.

## 2.11. Elektrik Tellerinde Buzlanma



Şekil 2.45: a) ve b) Elektrik tellerinde buzlanma.

Uçaklarda olduğu gibi, elektrik tellerinde de de-icing (buzlanma giderici) ve anti-icing (buzlanmayı önleyici) kaplamalar yapılmaktadır. De-icing terimi, direklerde ve elektriği ileten tellerde, buz fırtınasından sonra oluşan buzlanmayı gidermek için yapılan kaplama için kullanılır. Anti-icing terimi ise, buz fırtınası olmadan, olası bir fırtınaya önlem amaçlı yapılan kaplama için kullanılır [77].

Yağmurun donmasıyla meydana gelen bir çeşit fırtına olan buz fırtınasında yağmur; temas ettiği yüzeyleri yarım santimetreden daha kalın bir buz tabakasıyla kaplar. Bu yüzeylere; elektrik iletim hatlarında kullanılan tellerden (Şekil 2.45) yollara, evlerden arabalara kadar her şey dahildir. ABD’de 1961’de yaşanan bir buz

fırtınasında yüzeylerde 30 santimetrelük buz tabakası oluşmuş, Kanada'da 1998'de yaşanan bir kar fırtınası 3 milyon insanı 1,5 ay elektriksiz bırakacak kadar hasar vermiştir.

*“Şimdiye dek görülen buz kalınlığının neredeyse iki katı kalınlığa ulaşmasının gözlemlendiği bu fırtına, 1997-98 yıllarındaki El Nino kasırgasının sunucusudur. El Nino ise, iklim değişiminin bir sonucu olarak oluşmuştur. El Nino, Güney Amerika'da sıradışı kuvvette bir jet akımının oluşmasına sebep olmuştur ve büyük, sıcak, nemli hava kütesini Kanada'ya sürüklemiştir. Aynı anda, Labrador'dan alçak bir soğuk hava dalgası yukarı tırmanıp, St.Lawrence Vadisi'nde birikmiştir. Daha sonra sıcak hava, bu soğuk havanın üzerine çıkıp, soğuk hava kütesinin içinden geçerek yeryüzüne yağmur yağdırmıştır. Dolayısıyla bu yağmur, toprağa değer değmez buza dönüşmüştür. Global hava modelleri değişmeye devam ettikçe, sıradışı hava olayları -Kanada'daki buz fırtınası gibi- ile karşılaşmak kaçınılmaz olacaktır. Bu yeni hava modelleri, diğer iklim değişimi etkileri (deniz seviyesinin yükselmesi ve buz kütlelerinin erimesi gibi) ile birleşerek, farklı ve beklenmeyen büyük felaketlere sebep olabilecektir. Felaketler büyüdükçe, sebep oldukları ekonomik zararlar da artacaktır”[78].*

## **2.12. Buz Oluşumunu Engelleyen Yöntemler**

Buz şekillenmesi olayı, yoğunlaşma noktasının altında bir sıcaklıktaki soğuk bir yüzey nemli bir havayla karşılaştığında görülür. Buzlanma ayrıca, yüzey donma noktasının altındaysa da olur. Bu olay, ısı transferindeki azalma ve basınç kaybının artmasından oluşan ısı akış alanıyla birlikte buz tabakasının yalıtkanlık etkisinden dolayı istenmeyen bir durumdur. Bu yüzden, çoğu araştırmacı buz oluşumunu engellemek için etkili metotlar denemişlerdir. Bu metotlar arasında, buz parçalarının yüzeye yapışmasını engelleyen yenilikçi yüzey teknolojisi, buz depolama problemlerini azalttığı için oldukça istenen bir projedir. Forest [79], polimer kaplamaların yüzey enerjilerini dolayısıyla yapışma kuvvetini azalttığını test etmiştir. Amacına ulaşmak için “sıfır yüzey enerjili” bir kaplama gerektiği sonucuna varmıştır. Eğer yüzey enerjisi sıfırsa, temas açısı 180° olur. Teflon genellikle düşük yüzey enerjili kaplama olarak bilinir, fakat temas açısı buzun yapışmasını engelleyecek kadar büyük değildir [80].

Son zamanlarda, ileri malzeme bilimi ve teknolojisindeki hızlı gelişme ile birlikte, biyonomik süper-hidrofobik yüzey teknolojisi gelişmiştir. Bu teknolojinin kullanılmasıyla, ekstra-büyük temas açısı üretilebilmektedir. Oldukça çeşitli mikro-nano-sınırlı yapının son yüzeyi doğal lotus yaprağının yüzeyine benzerdir. Bu

yüzeydeki suyun temas açısı  $150^{\circ}$ 'den büyüktür ve yuvarlanma açısı  $5^{\circ}$ 'den küçüktür. Bu tarz yüzeylerde yapılan araştırmalar doğal lotus yaprağının kendi kendini temizleme özelliğiyle açıklanır. Bu olay ilk, Bonn Üniversitesinde botanikçi olan Barthlott [33], tarafından ortaya konmuştur ve Barthlott bu olaya “lotus etkisi” adını vermiştir. Bundan sonra, birçok araştırma yapılmıştır ve yüzeylerin üretimi ve kendi-kendini temizleme özelliği üzerine odaklanılmıştır. Son zamanlarda, süper-hidrofobik yüzeyler nano-yapılı polimerlerle başarılı bir şekilde üretilmiştir. Bilim adamları, bu tarz biyoteknolojik kaplamaları çeşitli metallerin üzerine uygulamışlardır. Bilindiği üzere, soğuk katı bir yüzeyde buz birikmesi tipik bir arayüzey olayıdır ve bu yüzden yüzey karakteristiklerinin buz biriktirme prosesinde güçlü bir etkisi vardır. Aslında çoğu araştırma; katı yüzeydeki su damlasının temas açısının, buz birikim prosesinde, direkt etkisi olduğunu ve büyük temas açılı yüzeylerin ilk buz kristalinin oluşumunu büyük ölçüde geciktirme ve engelleme etkisi olduğunu ortaya çıkartmıştır.

DeneySEL olarak gözlemlenen bu olaylar; çeşitli yüzeylerin ıslanabilirliğiyle ve süper-hidrofobik yüzeylerin mikron-altı ölçekli yapılarıyla ilgilidir. Yüzey ıslanabilirliği temas açısıyla ölçülür. Eğer sulu yüzeyin temas açısı  $90^{\circ}$ 'den küçükse ve yüzey ıslatma eğilimindeyse yüzey genelde, hidrofilik olarak sınıflandırılır. Tam tersi olarak, sulu bir yüzeyin temas açısı  $90^{\circ}$ 'den büyükse ve yüzey ıslatmama eğilimindeyse, hidrofobik diye sınıflandırılır. Temas açısı  $150^{\circ}$ 'den büyük olan yüzeyler ise süper-hidrofobik olarak adlandırılır. Suyun bir yüzeydeki temas açısı esas olarak katı yüzeyin karakteristik özellikleriyle belirlenir. Tamamen pürüzsüz olan ideal bir yüzey için, temas açısı  $\theta$  ve yüzey gerilimi,  $\sigma$ , Eşitlik 2.22'de verilen ünlü Young denklemiyle tanımlanabilir:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{sv} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lv}} \quad (2.22)$$

$\sigma_{sv}$ ,  $\sigma_{sl}$  ve  $\sigma_{lv}$  sırasıyla katı ve gaz, katı ve sıvı, katı ve sıvı arasındaki yüzey gerilimleridir. Gerçek ya da tamamen pürüzsüz olmayan ideal olmayan yüzeyler için Wenzel eşitliği, yüzey pürüzlülüğünün önemi ile düzeltme faktörünü kullanarak aşağıdaki eşitliği önermiştir:

$$\cos \theta' = \gamma \cos \theta' = \gamma \frac{\sigma_{sv} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lv}} \quad (2.23)$$

$\gamma$ , Wenzel düzeltme faktörüdür ve her zaman birim sayıdan büyüktür. Wenzel düzeltme faktörü, aynı koşullar altında sıvı damlası ve katı yüzey arasında gerçek temas açısının oranına eşittir.

Wenzel modeli, gerçek hidrofobik yüzeydeki temas açısının,  $\theta'$ , her zaman onun eşi olan pürüzsüz yüzeydeki temas açısından büyük olduğunu açıklar. Fakat gerçek hidrofilik yüzeydeki temas açısı  $\theta'$  onun yerini tutan mükemmel pürüzsüz yüzeyden daha iyi olabilmesi olayını anlatmaktadır.

Daha sonra, Cassie ve Baxter doğadaki çok çeşitli hidrofobik yüzeyler üzerine çalışmıştır ve yüzey ıslanabilirliği için gaz çöküntüsü modeli sunulmuştur. Sıvı damla katı bir yüzeyle temas ettiği zaman, kaçınılmaz bir şekilde yüzeyde oluşan mikro oluklar sıvı yüzey geriliminin etkisinden dolayı sıvı ile doldurulamazlar, buna karşılık hava ile doludurlar. Bu yüzden, sıvı damlacığı ve katı yüzey arasındaki temas açısı iki kısımdan oluşur; damla ve katı yüzeyin küçük mikro-şişlikleri arasındaki temas açısı ve katı yüzeyin mikro-şişliklerinin içindeki hava ve damlacık arasındaki alan. Bu etkenler temel alınarak, gerçek yüzey temas açısı için aşağıdaki eşitliği geliştirdiler:

$$\cos \theta' = f \cos \theta + f - 1 \quad (2.24)$$

Burada  $\theta'$  gerçek yüzeyler için temas açısıdır ve  $\theta$  ideal yüzeyler için temas açısıdır,  $f$  ise mikro- tümsekli damlacığın temas açısının toplam temas açısına oranıdır.  $f$  her zaman birim değerden küçük olacağından, aynı koşullar altında gerçek yüzeylerin temas açısı bu yüzden her zaman ideal yüzeylerden büyüktür. Bu eşitlik bize aynı zamanda mikro-tümsekli sıvı damlacığın kısmi temas açısını azaltarak ya da mikro-tümseklerin kısmi alanını arttırarak sıvının temas açısını arttırabileceğimizi gösterir.

Lotus yaprakları çok katmanlı mikro-nano sınırlı (100 – 200 nm) pürüzlü yüzeylerin ve yaprakların yüzeyinin üzerindeki ince mumsu filminden dolayı süperhidrofobiktir. Çoğu mikro-tümsekler lotus yapraklarının yüzeyinde ve bu tümseklerin yüzeyine dağılmış birçok ince vilositelerinde gözlemlenir. Her tümseğin tepesinde bir uç vardır. Bu tümsekler boyunca olan mikro-oluklar hava ile

doldurulmuştur ve bu yüzden yaprak yüzeyinde çok fazla oldukça küçük nano boyutta hacimli gaz boşlukları oluşmuştur. Sıvı damlalar sadece lotus yaprağındaki bu mikro- tümseklerle temas kurabilir. Bu yüzden,  $f$  değeri çok küçüktür, genelde 0.02 ve 0.03 arasındadır. Dolayısıyla temas açısı çok büyüktür, olağanüstü bir örnekte,  $172^\circ$  kadar büyük olabilir.

Bildiğimiz gibi, temas açısının çeşitli faz dönüşüm olaylarında direkt ve güçlü etkisi vardır. Genelde buz depolanma prosesinin aslında çoğu durumda buharın yoğunlaşmasıyla başlar, örneğin buhar önce soğuk yüzeyde yoğunlaşıp çeşitli boyutlarda su damlacıklarına dönüşmek için gevşer ve bir süre sonra soğuk yüzeydeki su damlacıkları donar ve buz birikmesi başlar. Bu yüzden, temas açısı soğuk yüzeyde buharın yoğunlaşmasından etkilenerek buz oluşum prosesini muhakkak etkiler. Faz dönüşüm teorisinin bize söylediği gibi, eğer bir su damlacığının çapı kritik çapından büyükse, bir su damlacığı ve bu yüzden de bir buz kristali belirebilir, var olabilir ve bir yüzeyde büyüyebilir. Faz değişimi, sistemin Gibbs serbest enerjisinde bir azalma olursa gerçekleşebilir. Eğer ilk su damlacığı boyutu kritik yarıçapından büyükse, su damlacığı büyürken Gibbs serbest enerjisi düşer. Havadaki aşırı doymuş buhar yarı kararlı bir fazdır ve su damlacığı buz oluşum prosesinin ilk periyodu boyunca kararlı bir fazdır. Aşırı doymuş buhar için kararsız fazını kararlı bir faza (sıvı su) dönüştürmek için potansiyel bariyeri diye anılan bariyer- örneğin Gibbs serbest enerji farkı  $\Delta G_c$  aşılmalıdır. Sadece potansiyel bariyer aşıldığında, yeni sıvı damlacık çekirdekleri oluşabilir ve büyüyebilir. Eğer bir su damlacığı farz edilen küresel kapağın şekli soğuk düz bir yüzeyde şekillenirse, sonra, potansiyel bariyerin üstesinden gelinmelidir:

$$\Delta G_c = \frac{4\pi}{3} \left[ \frac{2\sigma_{vl}}{\rho_1 R_w T \ln \left( \frac{\rho_b}{\rho_{sl}} \right)} \right]^2 \sigma_{vl} f(\theta) \quad (2.25)$$

$$f(\theta) = \frac{1}{4} (2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2 \quad (2.26)$$

$\rho_1$  sıvı fazın yoğunluğudur ( $kg/m^3$ );  $T$  yüzey sıcaklığı ( $K$ ),  $\rho_b$  buhar basıncı ( $Pa$ );  $\rho_{sl}$  yüzey sıcaklığı ( $T$ ) ile ilgili olan doymuş buhar basıncı,  $P_a$  ve  $R_w$  su için gaz sabitleridir ( $J/(kgK)$ ). Eşitlik 2.25'ten fonksiyonun  $f(\theta)$  değerinin direk

potansiyel bariyerini belirlediğini görebiliriz. Eşitlik 2.26'dan  $f(\theta)$ 'in temas açısının monoton olarak artan fonksiyonu olduğu görülebilir.  $f(\theta), \theta = 180^\circ$ 'de maksimum değerini elde eder. Bu yüzden, yüzeyin temas açısının artması potansiyel bariyeri arttıracaktır ve bu da buz kristalin çekirdeklenmesini engelleyecektir. Sıradan hidrofobik yüzeyler için, temas açısı genelde  $110^\circ$ 'den küçüktür ve bu tarz yüzeylerde potansiyel bariyer temas açısı  $50^\circ$  olan genel metalik yüzeylerden 8.8 kat büyüktür. Şu anki teste kullanılan bizim süper-hidrofobik yüzeyimiz  $162^\circ$  temas açısına sahiptir, potansiyel bariyeri 11.8 kat normal metalik yüzeylerden büyüktür. Bu bizim süper-hidrofobik yüzeyimizin neden buz oluşumunu engellemek için güçlü bir yeteneğe sahip olduğunu gösteriyor. Düz bakır yüzeyle karşılaştırıldığında bu buz oluşumunu 55 dakika erteleyebilir.

Su damlacıklarının donma prosesinden, süper-hidrofobik yüzeye damlamış olan donmuş damlalar üzerindeki buz kristallerinin oluşumunu gözlemledik ve bakır yüzeyi çok büyük bir değişim gösterdi. Buz kristalleri superhidrofobik yüzey üzerinde donmuş su damlacıklarının düz bakır yüzeyinde olduğundan daha geniş parçasında büyür ve süperhidrofobik yüzeydeki buz kristali gelişimi daha fazla dentritik büyüme meydana getirir.

Ayrıca, buz kristalleri büyürken buzun çözünebileceğini gözlemledik. Bu hava akımının yolundaki küçük sapmadan meydana gelir. Superhidrofobik yüzeydeki damlacığın en üst kısmında çözünme olayı alt kısmına göre daha kolay oluşur. Bu sadece alt kısımdaki buz kristallerin daha düşük sıcaklıkta olduğundan değil ayrıca hava akımıyla temasa geçebilmek için küçük bir şansları olduğu içindir. Bu yüzden üst kısımdaki donmuş buz kristalleri bile çözünür ve damlacığın alt kısmının üstündeki buz kristallerinin üstüne düşer, alt kısımdaki buz kristalleri belki çözünmemiş olarak kalabilir. Sonuç olarak, alt kısımdaki buz oluşumu daha hızlı büyür ve daha güçlü olur. Bu sıra ile buz kristallerinin yatay büyümesini arttırır. Eğer buz biriktirme deneyimizde gözlemlediğimiz gibi süperhidrofobik yüzeyde çok fazla damlacık varsa, damlacığın alt kısmındaki buz kristalleri birbirleriyle temas edeceklerdir ve damlacığın alt kısmındaki buz kristallerinin oluşumunu hızlandıracaktır. Bu durum neden süperhidrofobik yüzeyde kendine özgü buz katmanlı yapı gözlemlediğimizi açıklar [80].

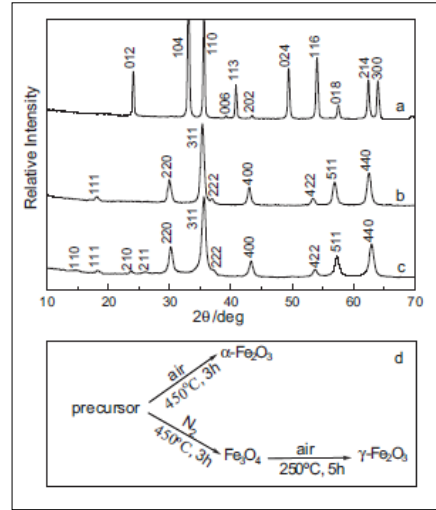


## 2.13. Süper Hidrofobiklik Sağlayan Hammaddeler

### 2.13.1. Demir Oksit

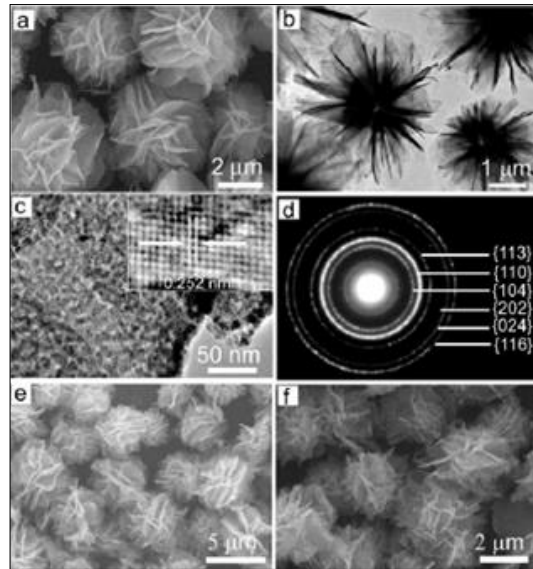
3 boyutlu nano yapılar benzersiz yapıları ve potansiyel kullanım alanlarından dolayı oldukça ilgi görüyorlar. 3 boyutlu nano-yapılara giden en basit suni yol büyük ihtimalle düzgün topakların spontane bir proseste gerçekleştiği kendiliğinden gerçekleşen bir yöntemdir. Demir oksitler çok geniş çalışma alanlarında kullanılmışlardır; nanokristaller, parçacıklar, küpler, çubuklar, teller, tüpler, ince parçalar [24].

Bu çalışmada, 3 boyutlu çiçeksi demir oksit nano yapılarının etilen glikol ortamında kendiliğinden sentezlenmesini bekliyoruz. Bu metot önceden  $V_2O_5$  (vanadyum pentoksit) mikroküreleri [81],  $SnO_2$  (bakır dioksit) nanoteller [82], [83] ve kobalt oksit disk şekilli parçacıkların [84] üretiminde kullanılmıştır. Önceden yapılan çalışmalarda asetat, oksalatlar, asetila asetonlar metal-iyon kaynağı olarak kullanılan pahalı metal organik bileşimlerdir. Bu çalışmada demir kaynağı olarak ucuz ve toksit içermeyen demir kloride kullanılmıştır. Yüksek sıcaklıklardaki kalsinasyonlarda, demir oksite dönüşür. Son ürünün fazının  $\alpha - Fe_2O_3$ ,  $\gamma - Fe_2O_3$  ya da  $Fe_3O_4$  (en yaygın demir oksitler) olup olmayacağı kalsinasyon koşulları ayarlanarak kolayca kontrol edilebilir. Bütün bu son ürünlerin hepsi kendi çiçeksi morfolojisini korur. Çökeltileri  $450^\circ C$ 'de hava ortamında 3 saat kalsine ettiğimizde difraksiyon piklerinin veri kartlarına göre  $\alpha - Fe_2O_3$  (hematit) tozuyla bir uyum içinde olduğu görülmüştür (International Center of Diffraction Data Card-Hematite, Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) 80-2377). Çökeltileri  $450^\circ C$ 'de  $N_2$  gazı altında 3 saat sinterlersek, kalsine edilen ürünle uyuşan bütün difraksiyon pikleri,  $Fe_3O_4$  (magnetit) ile eşleşmektedir (Magnetite, JCPDS 85-1436). SAED paternleri de ayrıca  $Fe_3O_4$ 'ün varlığını göstermektedir. Elde edilen  $Fe_3O_4$ 'leri havada  $250^\circ C$ 'de 5 saat ısıtırsak, renk siyahtan kırmızı kahverengiye dönüşür. Kırmızı-kahverengi ürünün XRD paterni  $\gamma - Fe_2O_3$  (Maghemite, JCPDS 39-1346) ile uyuşmaktadır [25].



Şekil 2.46: Hazırlanmış demir oksitlerin XRD paternleri. a)  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ve c)  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , d) Çeşitli demir oksit tozları elde etmek için yapılan kalsinasyonun şematik gösterimi.

Önceki bir çalışmaya göre, demirin oksitlenme aşamaları arasındaki farklılıklar, anyon, oksitleyici ya da indirgeyici eklenmesiyle kontrol edilebilir [85]. Şekil 2.46'da gösterildiği gibi basit bir kalsinasyon prosesi uygulayarak aynı demir oksit çökeltisinden bütün bu iç temel demir oksiti üretebiliriz [25].



Şekil 2.47: Elde edilen  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  yapısının görüntüleri. a) Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve b) Geçirmeli Elektron Mikroskobu (TEM) görüntüleri, c) Elde edilen  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  çiçeksi yapısının yapraklarının Yüksek Çözünürlüklü Geçirmeli Elektron Mikroskobu (HRTEM), d) Elde edilen  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  yapısının Seçilmiş Alan Elektron Difraksiyonu (SAED) paterni, e) Elde edilen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  yapısının SEM görüntüleri.

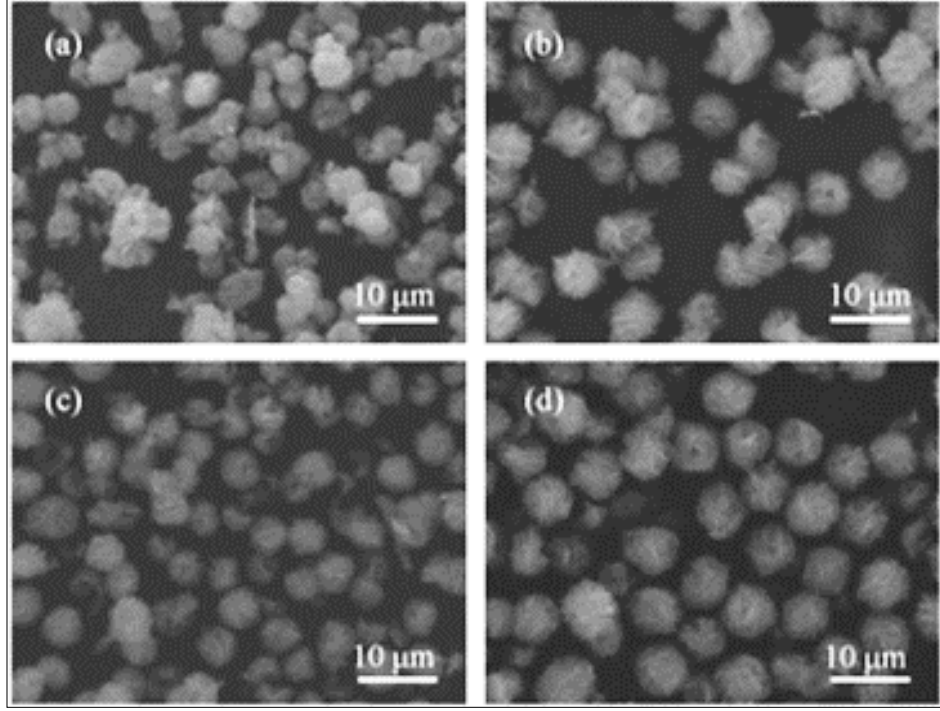
Şekil 2.47’de gösterildiği gibi kalsinasyon, bu demir oksit çökeltilerinin bütün morfolojisini değiştirmemiştir. Bununlar beraber, yüksek büyümedeki TEM görüntüleri, kalsinasyondan sonra çiçeksi yapının her bir yaprağının pürüzsüz yüzeyli yoğun yapıdan birbiriyle bağlantılı nanopartiküller içeren oldukça yüksek gözenekli pürüzsüz bir yüzeye dönüşmüştür. Bunun sebebi, ısı etkisiyle erimeden dolayı çökeltilerdeki organiklerin giderilmesidir. Bu nanoparçacıkların boyutu XRD sonuçlarından SCHERRER formülüyle hesaplandığında 15 ve 25 nm arasında bulunmuştur.  $\alpha - Fe_2O_3$  nanoaparçacığının HRTEM görüntülerinde kafes kenarlarının 0,251 nm aralıkta olduğu görülmüştür [24].

### 2.13.2. Üre

Ürenin rolü kullandığımız bu sentez metodunda çok kritik bulunmuştur. Kontrol deneyinde, aynı koşullar altında üre eklenmediği zaman gözle görülür bir çökelti toplanamamıştır. Üre sık sık üre hidrolizi ile sabit  $OH^-$  (hidroksit) iyonu sağlamak için kullanılır. Bu çalışmada, etilen glikol  $FeCl_3$ (demir klorür)ile uyum sağlayıp demir alkoksit'e dönüştüğünde,  $HCl$  (hidroklorür asit) yan ürün olur.  $HCl$  birikmesi daha fazla demir alkoksit oluşumunu engeller. Üre eklendiği zaman,  $OH^-$  'ın üre hidrolizi ile üretilmesi  $HCl$ 'yi nötralize eder ve koordinasyonlu reaksiyon tamamlanır [24].

Çiçeksi  $\alpha - Fe_2O_3$  mikro küreciklerinin şekillenmesi prosesinde, ürenin miktarı morfoloji için çok önemli bir rol oynar. Şekil 2.48 değişik üre miktarlarıyla elde edilen numunelerin SEM görüntülerini göstermektedir. Üre miktarı diğer sentez parametrelerinin sabit tutulması şartıyla 0.04 mole çıktığı zaman, çapı  $4 \mu m$  olan yaklaşık  $450 nm$  boyutundaki parçacıklardan oluşan düzensiz çiçekler oluşur. (Şekil 2.48.a, 2.48.b ve 2.48.c. Üre miktarı 0.06 mole yükseltildiğinde ise 3 boyutlu nanoyapılar Şekil 2.48.d’de gösterildiği gibi dereceli olarak olgunlaşır ve en sonunda tamamen 3 boyutlu çiçeksi mikroyapıya dönüşür.

Morfoloji, parçacık boyutu ve boyutlar malzemenin özelliklerini etkileyen faktörlerdir. Araştırmalar değişen üre miktarının ve reaksiyon zamanının çiçeksi  $\alpha - Fe_2O_3$ 'ün oluşumunda önemli rol oynadığını göstermiştir [23].



Şekil 2.48: Değişik üre miktarları. Üre miktarları a) 0.02, b) 0.03, c) 0.04 ve d) 0.06 mol olan numunelerin SEM görüntüleri.

### 2.13.3. Etilen Glikol

Etilen glikol (EG) renksiz ve kokusuz bir sıvıdır.  $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$  kimyasal gösterimi olan bir poli-alkoldür. Birçok organikte çözünür ve suda tamamen çözünür. Uçakların buzlanma önleyici sıvıları etilen glikol, su, korozyon önleyiciler, ıslatma ajanları ve boya ile karışımından elde edilir [86]. Uçaklarda kullanılan buzlanma önleyici sıvının ana bileşeni olmasının sebebi fiyatının ucuz olmasıdır.

Kaynama noktası  $198^\circ\text{C}$  olan viskoz (kıvamlı) tatlımsı bir yağdır. Donma noktası  $-13^\circ\text{C}$ 'dir ve suyun donma sıcaklığını  $-50^\circ\text{C}$ 'ye düşürebilir. Su ve alkolde her oranda karışır ve 1,2-glikollerin kimyasal özellikleri mono alkollerinkine benzer. Etilen glikolün; biraz derişik sülfürik asitle veya derişik fosforik asitle ısıtılmasıyla, kıymetli bir çözücü olan dioksan elde edilir [87].

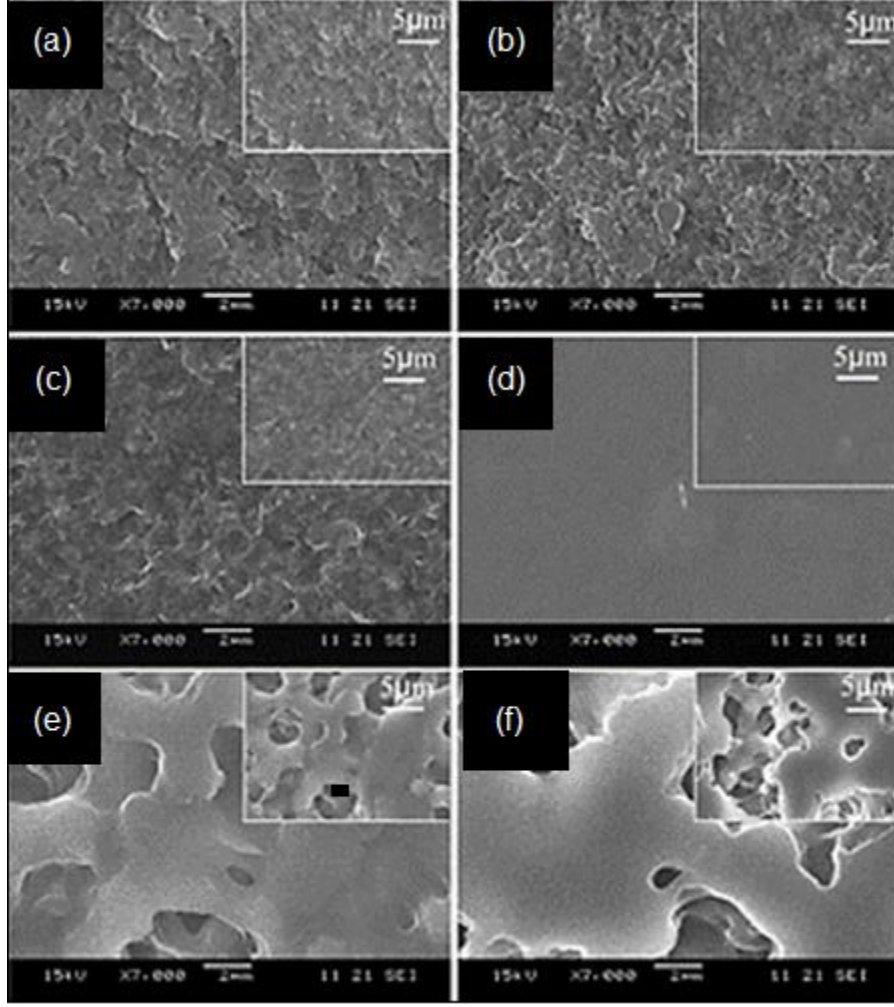
Bu çalışmada, etilen glikol  $\text{FeCl}_3$  ile uyum sağlayıp demir alkoksit'e dönüşür [24]. Antifriz, poliester elyaf, tekstil ürünleri, pet şişe üretiminde kullanılmaktadır.

#### 2.13.4. PVDF (Polyvinylidene Fluoride)

Florlanmış polimerler oldukça düşük yüzey enerjilerinden dolayı süperhidrofobik yüzey üretmek isteyenlerin özel ilgi alanındadır. Bu yüzeyleri değişik yollarla pürüzlü hale getirmek direkt süperhidrofobikliğe neden olur.  $-(C_2H_2F_2)_n$  kimyasal formülüne sahip PVDF, düşük yüzey enerjisi (25 *dynes/cm*), iyi fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleriyle ticari olarak elde edilebilen bir floropolimerdir. Ayrıca, mühendislik termoplastığı olmasından dolayı çoğu flor içeren polimere göre daha sert ve dayanıklıdır. Çok iyi kimyasal kararlılık ve yaşlanma ve mukavemet direnci vardır [6].

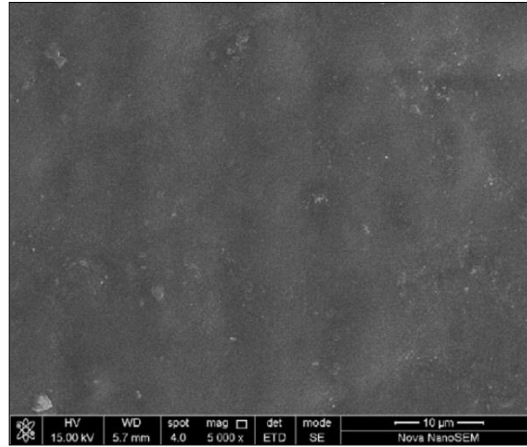
PVDF, her biri hem latis tipinde hem de latisteki zincir yapısında değişiklik gösteren en az 4 kristalin fazlı,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  ve  $\delta$ , semikristalin bir polimerdir. Hiçbir işlem uygulanmamış orijinal PVDF reçinesi metil etil keton (MEK) ve tetrahidrafuran (THF) gibi iyi şişirme malzemelerinde 60°C'de 24 saat karıştırma ile kısmen çözünür; tamamen çözünmemiş orijinal PVDF parçacıklarından dolayı beyazımsı, opak asıtlılar elde edilir. İyi bir çözücü olan dimetilformamid (DMF) ve değişik kütle oranlarında karışık çözeltileri 100 ml'de THF/DMF=9:1, 8:2 ve 5:5, 50°C'de orijinal PVDF'i çözmek için kullanılır (Şekil 2.49). 24 saat karıştırdıktan sonra, şeffaf asıtlılar cam altlığa dökülürler, sonra 50°C'de asıltı buharlaşması gerçekleşir. Asıltı tamamen buharlaştırıldığında sonunda bağımsız düz filmler oluşur. Asıltının ilk PVDF konsantrasyonu %10'dur.

Sonuçlar, THF ve MEK'in sadece şişirdiğini ve PVDF reçinesinde kısmi çözüldüğünü göstermiştir. Fakat DMF PVDF'in içinde tamamen çözünür ve büyük bir çoğunlukla  $\beta$  fazı elde edilir. Karışık çözücü sisteminde (THF/DMF), DMF'in az bir miktar eklenmesi PVDF çözünürlüğünü arttırabilir. DMF içeriğinin PVDF'in kristalin fazında ve filmlerin son morfolojisinde kesin bir etkisi olduğu görülmüştür. Bu PVDF zincirleri ve DMF molekülleri arasındaki dipolar etkileşim ve hidrojen bağlarından [28].



Şekil 2.49: 50°C’de, (THF/DMF) oranları; (a,d) 9/1, (b,e) 8/2, (c,f) 5/5 olan dökme filmlerin SEM görüntüleri. a) , b), c) filmin üst yüzeyi ve d), e), f) alt yüzeyidir.

Şekil 2.50’de saf PVDF’in SEM görüntüsü verilmiştir. Saf PVDF, bütün yüzeyi homojen bir şekilde kaplamıştır ve pürüzsüz bir yüzeye sahiptir [27].



Şekil 2. 50: Saf PVDF’in SEM görüntüsü.

## 3.DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 3.1. Giriş

Bu çalışmaya, ilk olarak çiçeksi morfolojiye sahip mikron altı boyutta ve alfa formundaki demir oksit tozlarının üretilmesi ile başlandı. Daha sonra toz halindeki PVDF polimeri çözündürülerek hidrofobik davranışa sahip demir oksit tozu ile belirli oranda karıştırıldı. Bu karışım daha sonra güzelce temizlenen camların üzerine kaplandı ve temas açıları ölçüldü. İki tane hidrofobik malzemedен, süperhidrofobik yüzey elde edilmesine çalışıldı. Süperhidrofobik özellik gösteren camların buzfobik özellikleri incelendi. Bu bölümde başlangıç tozların ve çözeltilerin hazırlanmasından kaplama yüzeylerinin karakterizasyonuna kadar süren aşamalarda uygulanan deneysel metotlar hakkında açıklayıcı bilgiler verilecektir.

### 3.2. Numune Hazırlanması

#### 3.2.1. Demir Oksit Üretimi

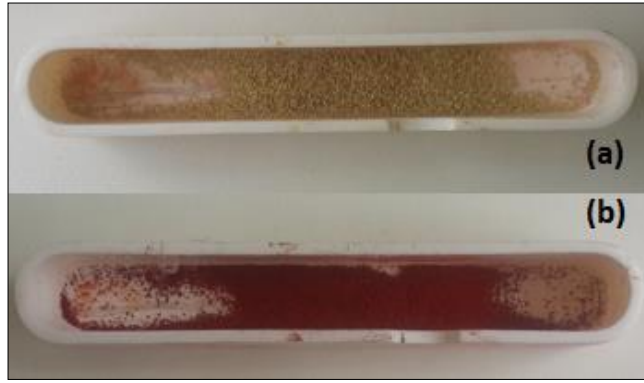
Deneysel çalışmalarda kullanılan tüm reaktifler analitik derecededir ve daha fazla arıtma olmaksızın kullanılmışlardır. Mikron altı boyutta çiçeksi yapılı  $\alpha - Fe_2O_3$  tozları etilen glikol ile desteklenmiş proses ile üretilmiştir. Bu süreçte kullanılan hammaddeler ve miktarları Tablo 3.1’de listelenmiştir.

Tablo 3.1: Birinci kompozisyon hammadde miktarları.

Hammadde	Miktar
$(Fe(NO_3)_3) \cdot 9H_2O$	1,4 gram
Üre	1,4 gram
Etilen Glikol	120 ml

Tablo 3.1’deki hammaddeler, bir balonun içerisine konularak manyetik karıştırıcıyla karıştırıldı. Üre ve demir nitrat, etilen glikolün içinde tamamen çözüldü. Su gibi akışkan bir halde olan ve homojen hale gelen kırmızı renkli

karışım, silikon yağının içinde 190°C'ye ısıtıldı ve bu şartlarda yaklaşık 30 dakika beklendi. Akışkan olan karışım viskoz, yoğun bir hale gelirken rengi de kızılımsı bir hal aldı. Daha sonra ise renk sarı-yeşil bir renge döndü ve karışım reaksiyona girmiş oldu. Bu renk değişimi gerçekleştikten sonra 2, 8, 10, 20, 30, 60, 120 dakika gibi değişik reaksiyon sürelerinde ısıtıcı manyetik karıştırıcı durdurulup balon silikon yağından çıkartıldı. Yüksek sıcaklıktaki karışımın sıcaklığı, kısa bir sürede buz banyosuyla oda sıcaklığına indirildi. Uygun sıcaklığa gelen karışım, vakum pompası, Bühner hunisi ve 2 – 3 µm tane boyutundaki parçacıkları tutma özelliğine sahip filtre kağıdı yardımıyla süzüldü. Filtre kağıdındaki kalıntı etilen glikolleri çözmek için etanolla 4 – 5 defa durulandı. Son olarak, filtre kağıdı petri kabının içerisinde, 100°C'de ısıtmalı manyetik karıştırıcı ile ısıtılarak Şekil 3.1.a'da gösterilen yeşil-sarı renkli toz elde edildi.



Şekil 3.1: Demir oksit tozları. a) Kalsine edilmemiş öncü demir oksit tozu, b) Hava ortamında 450°C'de 3 saat kalsine edilmiş demir oksit tozu.

Hazırlanan öncüler; tüp fırında, hava ortamında 450°C'de 3 saat süresince kalsine edildi. Kalsine edilen toz sarı-yeşil renkten, kan kırmızısı renge dönmüştür (Şekil 3.1.b). Hava ortamında kalsine edildiği için, elde edilen demir oksit ürünün hematit formunda olması ( $\alpha - Fe_2O_3$ ) beklenir.

Etilen glikolün kompozisyondaki önemini anlamak için, ikinci bir kompozisyon hazırlanmıştır. Bu kompozisyonda etilen glikol yerine etanol kullanılmıştır. Hazırlanan ikinci kompozisyon için kullanılan hammaddeler ve miktarları Tablo 3.2'de listelenmiştir.

Tablo 3.2'de listelenen hammaddeler karıştırılarak balonun içerisine konuldu. Etanolün kaynama noktası, etilen glikolden düşük olduğu için karışım, silikon yağının içerisinde 190°C'ye değil de 120°C'ye ısıtıldı. Üre ve demir nitrat, etanolda



de tamamen çözüldü, fakat etilen glükolde olduğu gibi zaman geçtikçe bir renk değişimi gözlenmedi. Karışım 1 saat sonra silikon yağından çıkartıldı ve etanol, ısıtmalı manyetik karıştırıcı ile buharlaştırılıp toz elde edildi. Demir oksitin manyetit formunda ( $Fe_3O_4$ ), gri- siyah bir toz elde edildi.

Tablo 3.2:  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  tozları için hazırlanan ikinci kompozisyonun hammadde ve miktarları.

Hammadde	Miktar
$(Fe(NO_3)_3) \cdot 9H_2O$	1,4 gram
Üre	1,4 gram
Etanol	240 ml

### 3.2.2. PVDF Üretimi

Dimetil formamid (DMF) ve tetrahidrafuran (THF), polivinilidinflorid (PVDF) için iyi birer çözücüdürler. DMF, PVDF zincirleriyle arasındaki dipolar etkileşim ve hidrojen bağlarından dolayı daha iyi bir çözücüdür. THF daha az zararlı bir kimyasal olduğundan, PVDF önce saf DMF’te çözdürülmüştür. Fakat kısmi bir çözünme gerçekleşmiştir. Çözünmeyen PVDF parçacıkları gözle görülecek şekilde aşıkardı. DMF; PVDF için çok daha iyi bir çözücü olduğundan, daha sonra 100 ml çözücü için THF/DMF oranı 8/2 olacak şekilde DMF eklenmiştir. Az miktarda DMF’in eklenmesi de PVDF’in tamamen çözünmesini sağlayamamıştır. Yapıda gözle görülecek şekilde PVDF parçaları kalmıştır (Şekil 3.2). O yüzden DMF oranı kademeli olarak arttırılmıştır. Denemeler sonucunda, yapılan testler göz önüne alındığında; PVDF’i 100 ml çözücüde çözdürmek için THF/DMF=5/5 oranı en ideal oran olarak bulunmuştur. 50 ml THF ve 50 ml DMF karışımına, sırasıyla 1 gr ve 5 gr PVDF eklenmiştir (Tablo 3.3). PVDF hepsinde tamamen çözünmüştür. Fakat 100 ml çözücüde 5/5 gr oranıyla çözünen karışımla süperhidrofobikliğe ulaşılmıştır.



Şekil 3. 2: 100 ml çözelti için THF/DMF oranı 8/2 olan PVDF + THF/DMF çözeltisi.

Tablo 3.3: PVDF ve çözücü miktarları.

	Çözücü	1.deneme	2.deneme
<b>Seri 1</b>	DMF(100 ml)	+1 gr PVDF	+5 gr PVDF
<b>Seri 2</b>	THF/DMF=8/2 (100 ml)	+1 gr PVDF	+5 gr PVDF
<b>Seri 3</b>	THF/DMF=5/5 (100 ml)	+1 gr PVDF	+5 gr PVDF

### 3.2.3. Demir Oksit ve PVDF'in karıştırılması

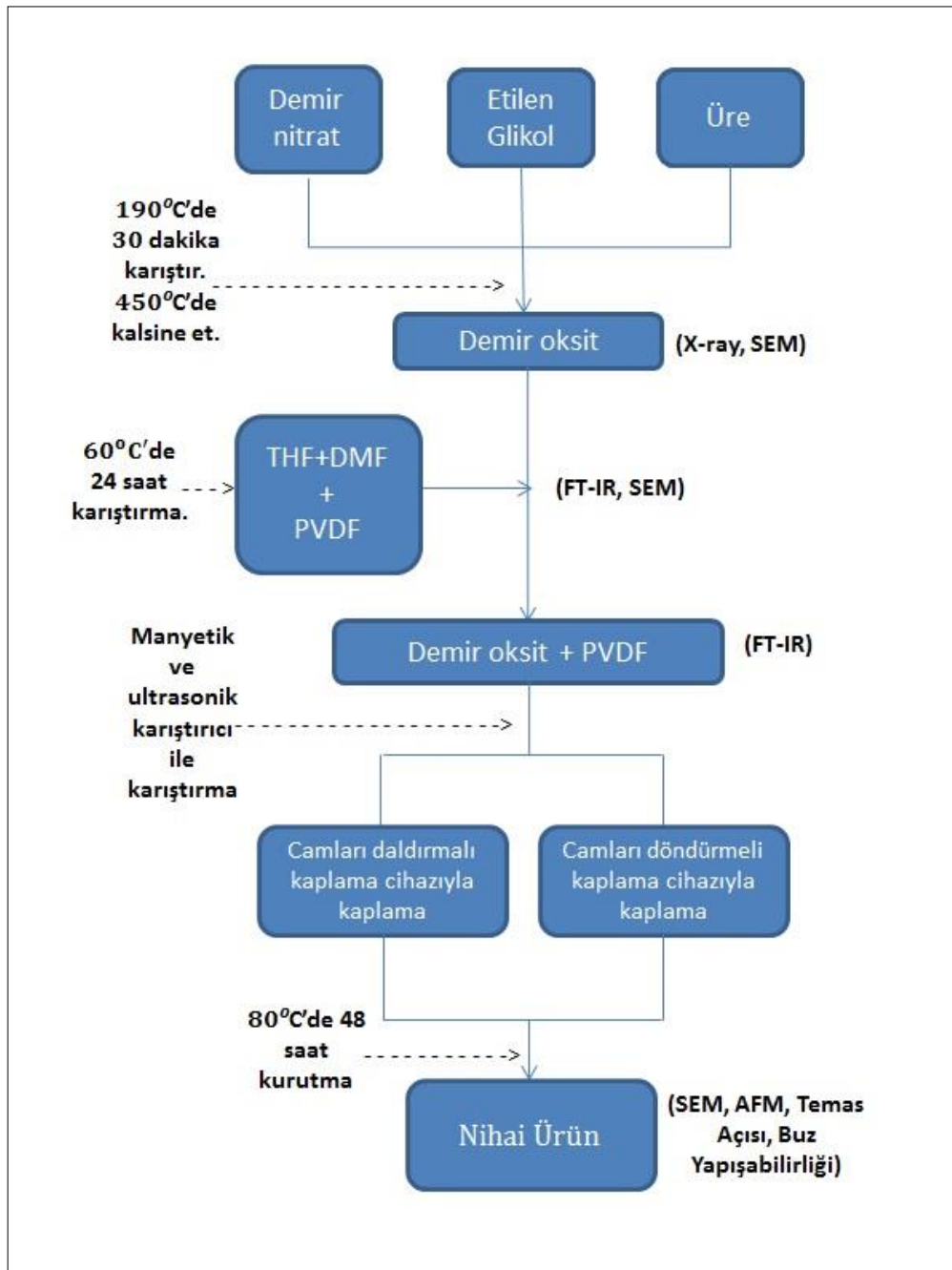
Cam yüzeylerine uygulanmak üzere polimer ve metal oksit tozları karıştırılarak kompozit bir yapı elde edilmiştir. Demir oksit ve PVDF 1:3 (Demir oksit:PVDF) oranında eklenmiştir ve manyetik karıştırıcıyla 16 saat karıştırılmıştır. Daha sonra, karışım 10 dakika ultrasonik cihazda karıştırılmıştır ve kaplamaya hazır hale getirilmiştir.

### 3.2.4. Camların Hazırlanması

2x4 cm uzunluğundaki camlar kromik asitte 16 saat bekletilmiştir. Daha sonra ultrasonik cihazda sırasıyla 10 dakika cam temizleme solüsyonuyla, 10 dakika saf suyla, 10 dakika da etanolla titreşime maruz bırakılmışlardır. Temizlenen camlar vakumlu etüvde 2 saat boyunca 60°C'de vakum altında kurutulmuşlardır.

### 3.2.5. Camların Kaplanması

Etüvden alınan camlar döndürmeli kaplama cihazında 2000 rpm’ de 30 saniye boyunca döndürülerek kaplanmışlardır. Kaplanan camlar petri kabına yerleştirilip, vakumlu etüve konmuştur. İki gün boyunca vakum altında 80°C’de kurutulmuşlardır. Başlangıç hammaddelerinden kaplamaların elde edilmesine kadar yapılan işlemleri gösteren akış şeması Şekil 3.3’te verilmiştir.

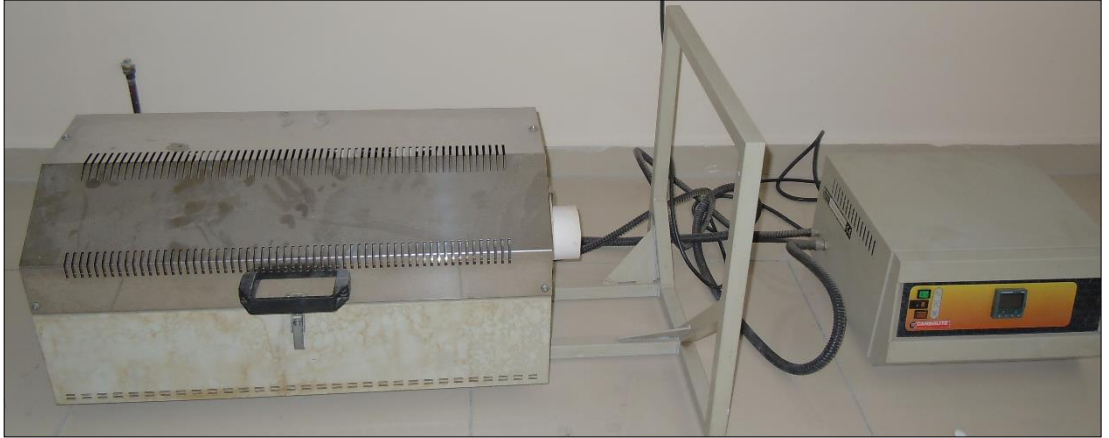


Şekil 3.3: Üretim akış şeması.

### 3.3. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Ekipmanlar

#### 3.3.1. Tüp Fırın

Üretilen tozların kalsinasyon çalışmaları, Gebze Teknik Üniversitesi bünyesinde bulunan Carbolite HST model, Şekil 3.4, tüp fırın kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.4: Carbolite HST model tüp fırın.

Bu tüp fırın, açılır kapanır ve kendi boyutunda, ikiye bölünen bir fırın bünyesi içermektedir. Maksimum  $1200^{\circ}C$ 'ye kadar çıkabilmektedir [88].

Demir oksitler, tüp fırın kullanılarak  $450^{\circ}C$ 'de, 3 saat, hava ortamında kalsine edilmiştir.

#### 3.3.2. Ultrasonik Karıştırıcı (Ultrasonic Processor)

Numunelerin karıştırma işlemleri, Gebze Teknik Üniversitesi bünyesinde bulunan Sonics Vibra-Cell VC 750 model, Şekil 3.5, ultrasonik karıştırıcı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Sonikatörler ultrasonik titreşimler kullanırlar. Ünite çeşitli, çok sayıda proba sahiptir. Homojenize etmek, parçacık boyutu düşürme, köpük giderme, yağlardaki polimerleri azaltma gibi kullanım amacı vardır. Ultrasonik güç kaynağı, 50/60 Hz voltajı yüksek frekanslı elektrik enerjisine dönüştürür. Bu elektrik enerjisi, mikroskobik baloncuklar oluşturan mekanik titreşimlere dönüşür. Baloncuklar, şok

dalgaları (kabarcık) oluşturur ve sıvıda açığa çıkan yüksek seviyeli enerjiye sebep olur [89].

Ultrasonik karıştırıcı, demir tozu ve DMF ve THF çözücüleri içinde çözdürülmüş PVDF polimerini karıştırmak ve homojenize etmek için kullanılmıştır.



Şekil 3.5: Sonics Vibra-Cell VC 750 model ultrasonik karıştırıcı.

### 3.3.3. Döndürmeli Kaplama Cihazı (Spin Coater)

Numunelerin kaplama işlemleri, Gebze Teknik Üniversitesi bünyesinde bulunan Laurell WS-650-23B model, Şekil 3.6, döndürmeli kaplama cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Döndürme kaplama; ince filmlerin üretiminde uzun yıllardır kullanılmaktadır. Tipik olarak proses, bir çözelti damlasının bir altlığın merkezine damlatılması ve sonra altlığın yüksek dönme hızlarında (tipik olarak 3000 devir/dakika) döndürülmesi esasına dayanır. Merkezi hızlandırma fazla çözeltinin uzaklaştırılmasına ve kalan çözeltinin ise altlık yüzeyine ince film şeklinde yayılmasına neden olur. Nihai film kalınlığı ve diğer özellikler çözelti özellikleri (viskozitesine, kuruma hızına, katı oranına ve yüzey gerilimleri) ile işlem şartlarına (devir, hızlandırma) bağlıdır.

Çözeltinin dağıtılmasında dinamik ve statik olarak iki yaygın yöntem vardır. Statik dağıtım, çözelti damlasının altlığın merkezine veya merkezine yakın bölgeye damlatılmasıdır. Altlığın boyutlarına ve çözelti viskozitesine bağlı olarak gerekli

çözelti miktarı 1 – 10 mikron arasında değişir. Yüksek viskozitelerde veya büyük altlıklarda yüksek dönme hızlarında altlığın yüzeyini tamamen kaplaması için daha fazla çözelti damlatılması gerekir. Dinamik dağıtım ise altlık düşük hızlarda dönerken çözeltinin damlatılmasıdır [90].



Şekil 3.6: Laurell WS-650-23B model döndürmeli kaplama cihazı.

Döndürmeli kaplama cihazı, 2x4 cm boyutundaki camları kaplamak için kullanılmıştır. Statik dağıtım kullanılarak, altlığın merkezine çözelti damlatılmıştır. Düşük dönme hızıyla başlayıp, ivmelenerek artan hızlarda camlar kaplanmıştır.

### 3.3.4. Daldırmalı Kaplama Cihazı (Dip Coater)

Cam numunelerin yüzeylerinin hazırlanan karışım ile kaplama işlemleri, Gebze Teknik Üniversitesi bünyesinde bulunan Terralab model, Şekil 3.7, daldırmalı kaplama cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Yöntem, bir cam taşıyıcının hazırlanan sol içerisine belli bir hızda daldırılıp aynı hızda geri çıkarılması yoluyla film kaplanması işlemidir. Bu yöntemle kaplama yapıldığı zaman film kalınlığı, taşıyıcı karışıma daldırılıp çıkarıldığı esnada, zamanla değişmez. Daldırma yöntemi daldırma, yukarı çekme, kaplama, süzülme ve buharlaşma (alkol gibi uçucu çözücüler kullanıldığında buharlaşma normal olarak yukarı çekme, kaplama ve süzülme aşamalarında da gerçekleşir) olmak üzere 5

aşamadan oluşur. Daldırma aşamasında taşıyıcı sabit bir hızla karşımın içine daldırılır ve yukarı çekme aşamasında, daldırıldığı hızla yukarı çekilir. Kaplama aşamasında, taşıyıcının karışım ile temasa giren kısımları kaplanmış olur [90].



Şekil 3.7: Terralab model daldırmalı kaplama cihazı.

Daldırmalı kaplama cihazı, 2x4 cm boyutundaki camları kaplamak için kullanılmıştır.

### 3.3.5. Vakum Etüvü

Camların kurutulması, Gebze Teknik Üniversitesi bünyesinde bulunan Binder VD 53 model, Şekil 3.8, vakumlu etüv kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.8: Binder VD 53 model vakumlu etüv.

Vakumlu etüvler, kurutma işlemlerinin gerçekleştirilmesinde kullanılır. Homojen sıcaklık dağılımı sağlar ve nemden eser kalmayan bir kurutma işlemini garanti eder.

Temizlenen camlar  $60^{\circ}C$ 'de 3 saat, kaplanan camlar ise  $80^{\circ}C$ 'de 48 saat vakumlu etüvde, vakum altında kurutulmuşlardır.

### 3.3.6. X-Işınları Kırınımı (XRD)

Üretilen metal oksit tozlarının hangi kristal formunda olduklarının tespiti, Gebze Teknik Üniversitesi bünyesinde bulunan Rigaku™ Dmax 2200 model, Şekil 3.9, XRD cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.9: Rigaku™ Dmax 2200 model XRD cihazı.

X-Işını Kırınım yöntemi (XRD), her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak, X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Her bir kristalin faz için bu kırınım profilleri bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlar. X-Işını kırınım analiz metodu, analiz sırasında numuneyi tahrip etmez ve çok az miktardaki numunelerin dahi analizlerinin yapılmasını sağlar. İlk kez Max Van Laue tarafından kristal yapı ve yapı içerisindeki atomların dizilişleri X-ışını kırınım desenleri kullanılarak incelenmiştir.

XRD yöntemi ile hazırlanan demir tozları analiz edilmiştir.



### 3.3.7. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Numunelerin mikroyapısal karakterizasyon çalışmaları, Gebze Teknik Üniversitesi bünyesinde bulunan Philips XL30-SFEG model, Şekil 3.10, taramalı elektron mikroskobu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.10: Philips marka XL30-SFEG model taramalı elektron mikroskobu.

Elektronları kullanarak örnek yüzeyinden yüksek çözünürlüklü görüntü alınmasını sağlayan sistemlerdir. SEM, örnek yüzeyinin üç boyutlu görüntülerinin belirlenmesinde son derece kullanışlı bir yöntemdir. Çok küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektronlarla yüzeyin taranması prensibiyle çalışır. En sık kullanıldığı biçimiyle, yüzeyden yayılan ikincil elektronlarla yapılan ölçüm, özellikle yüzeyin engebeli (topografik) yapısıyla ilişkili bir görüntü oluşturur. Gerek ayırım gücü, gerek odak derinliği gerekse görüntü ve analizi birleştirebilme özelliği, taramalı elektron mikroskobunun kullanım alanını genişletmektedir. Büyütme gücü çok yüksektir [91].

SEM cihazı kullanılarak, hazırlanan demir oksit tozlarının ve kaplanan cam yüzeylerin morfolojisi incelenmiştir.

Taramalı Elektron mikroskobunda (SEM) bulunan EDX analizi, örnek üzerine taramalı bir elektron demeti düşürülerek gerçekleştirilir. Bu elektronların bazıları numune içindeki elektronlar ile çarpışarak elektronların yörüngelerinden çıkması

sağlanır. Boşalan pozisyonlar x-ışınları yayan yüksek enerjili elektron tarafından doldurulur. Yayılan x-ışınları analiz edilerek, numunenin elementel kompozisyonu tespit edilebilmektedir.

Kaplanan camların bazılarında, EDX yapılarak elementel yapı analizleri gerçekleştirilmiştir.

### 3.3.8. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR)

Kullanılan polimerin analizi, Gebze Teknik Üniversitesi bünyesinde bulunan Perkin Elmer Spectrum 100 model, Şekil 3.11, FT-IR spektrometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.11: Perkin Elmer Spectrum 100 model FT-IR spektrometresi.

FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) katı, sıvı veya gaz numunelerden, kızılötesi (infrared) spektrumu elde edilen bir tekniktir. FT-IR spektrometre cihazları ile aynı anda geniş bir spektrum aralığında spektral veriler almak mümkündür. Bu teknik ile organik veya inorganik yapıdaki katı, sıvı ve gaz örneklerin, IR aktif molekül özellikleri kullanılarak kalitatif ve kantitatif analizlerini çok hızlı bir şekilde yapmak mümkündür. Oldukça hızlı bir teknik olmasının sağladığı avantajın yanında, organik malzemelerde olduğu gibi mineraloji uygulamalarında da büyük faydalar sağlamakta, H ve C gibi hafif elementleri içeren inorganik maddelerin (minerallerin) çalışılmasında, mineral yapı içerisindeki uçucu bileşenlerin konsantrasyonlarının belirlenmesinde, doğal ve sentetik mineraller arasındaki izotropik değişimlerin belirlenmesinde kullanılmaktadır [92].

FT-IR spektrometresi kullanılarak, hem demir oksit ile karıştırılmış PVDF polimeri, hem de aradaki farkı görebilmek için sadece PVDF polimeri incelenmiştir.

### 3.3.9. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Kaplanan camların yüzey analizi, Gebze Teknik Üniversitesi bünyesinde bulunan Digital Instruments NanoScope IV model, Şekil 3.12, atomik kuvvet mikroskobu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.12: Digital Instruments NanoScope IV model atomik kuvvet mikroskobu.

Atomik boyutlara kadar sivriltilmiş bir iğne ucu yardımıyla, yüzeyin yüksek çözünürlükte, üç boyutlu görüntülenmesi sağlanır. Görüntüleme, iğne ucunun yüzey ile etkileşiminin incelenmesi sonucunda gerçekleştirilir. Değişik amaçlar için farklı iğne uçları kullanılır. Atomik kuvvet mikroskobu, üç farklı teknik ile kullanabilmektedir. Bunlar; iğnenin yüzeye temas ettirilerek uygulandığı temas yöntemi, iğnenin yüzeye temas etmediği temassız yöntem ve iğnenin yüzeye vurularak uygulandığı vurma yöntemidir. Örnek yüzeylerinin görüntülenmesi yanı sıra faz, elektrik iletkenlik ve manyetik farklılıklar da saptanabilmektedir. İnce film kaplamaların yüzey incelemeleri, organik ve inorganik malzemelerin yüzey incelemeleri, yüzey düzgünlüğü, faz farklılıkları, elektrik iletkenlik farklılıkları ve manyetik alan yönü farklılıkları inceleme gibi uygulama alanları vardır.

Atomik kuvvet mikroskobu kullanılarak, kaplanmış camların yüzeyleri incelenmiştir.

### 3.3.10. Su Temas Açısı Ölçümü

Camların su temas açısı analizi için, Gebze Teknik Üniversitesi bünyesinde bulunan 4 KSV CAM 200 model, Şekil 3.13, temas açısı cihazı kullanılmıştır.



Şekil 3.13: 4 KSV CAM 200 model temas açısı cihazı.

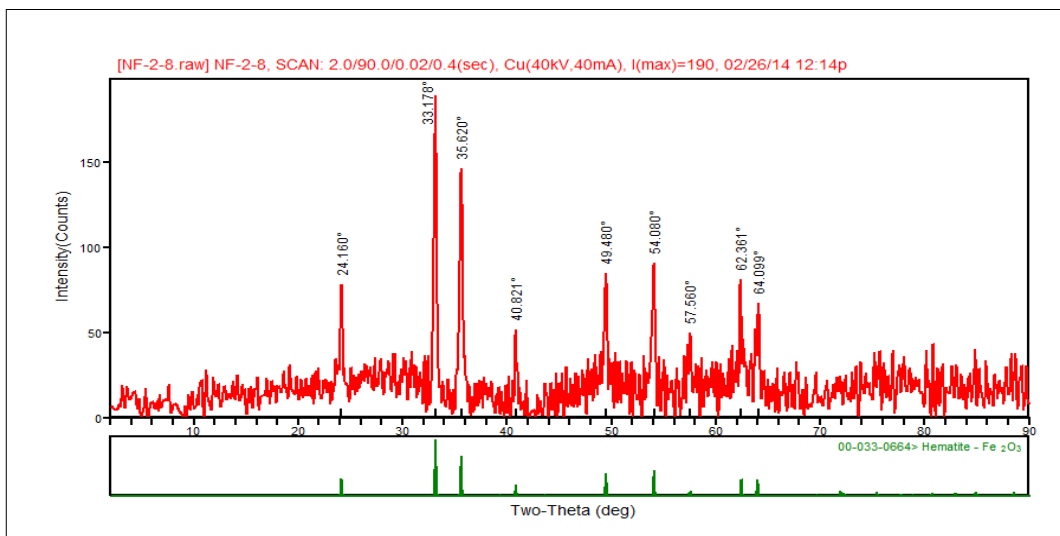
Şekil 3.13'te görülen Yüzey Gerilimi-Temas Açısı Ölçüm Cihazı; damla görüntülerini kaydederek zamana bağlı damla şeklini otomatik olarak analiz eder. Damla şekli, sıvının yüzey geriliminin, sıvı ile sıvıyı çevreleyen ortam arasındaki yoğunluk farkının bir fonksiyonudur. Katı yüzeylerde, damla şekli ve temas açısı katının serbest yüzey enerjisine bağlıdır. Temas açısı, yüzey gerilimi, arayüzey gerilimi ve serbest yüzey enerjisi ölçümleri; ıslanabilirlik, sıvı emilimi, sıvıyı yüzeyde tutma, sıvı yayılması, yüzey temizliği, yüzey heterojenliği, emülsiyon kararlılığı vb. gibi malzeme özellikleri hakkında bilgi sağlar.

Bu cihaz kullanılarak, camların temas açıları ve temas açısı histerisizleri 5 $\mu$ l damla boyutuyla ve 2 $\mu$ l/sn damla hızıyla ölçülmüştür.

## 4. SONUÇLAR

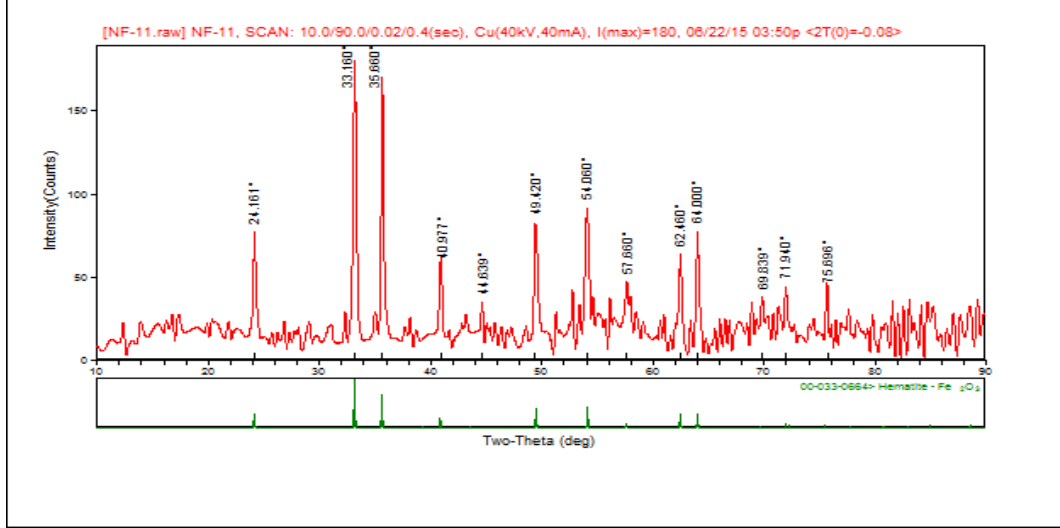
### 4.1. Demir Oksit X-Ray Sonuçları

Demir nitrat, üre ve etilen glikol karışımından demir oksit elde edilmesine çalışılmıştır. Bir balonda, 190°C'lik silikon yağının içerisinde, ısıtmalı manyetik karıştırıcıda karıştırılan karışımın rengi, kırmızı renkten sarı-yeşil renge döndükten sonra değişik reaksiyon sürelerinde balon silikon yağının içerisinden çıkartılmıştır. Silikon yağının içerisinden çıkartılarak filtrasyon ile tozun elde edilmesi tozun toplanması olarak adlandırılmaktadır. Karışım, elde edilen reaksiyon ürününün karşılaştırması yapabilmesi için hammaddeler reaksiyona girdikten sonra değişik reaksiyon sürelerinde toplanmıştır. 2, 10, 20, 30, 60 ve 120 dakika gibi değişik sürelerde elde edilen tozların X-ışını kırınım analizleri yapılmıştır. 2, 10 ve 120 dakika sürelerinde toplanan tozlardan elde edilen x-ışını kırınım indis desenleri ve çözümleri Şekil 4.1-4.3'te ayrı ayrı ve karşılaştırmalı olarak da Şekil 4.4'te verilmiştir. Şekil 4.1'de görüldüğü üzere karışım reaksiyona girdikten; yani kırmızı renkten sarı-yeşil renge döndükten 2 dakika sonra toplanan öncü tozdan, 450°C'de hava ortamında 3 saat aynı koşullarda kalsine edildiğinde hematit oluştuğu tespit edilmiştir (International Center of Diffraction Data Card-Hematite, Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) 80-2377).



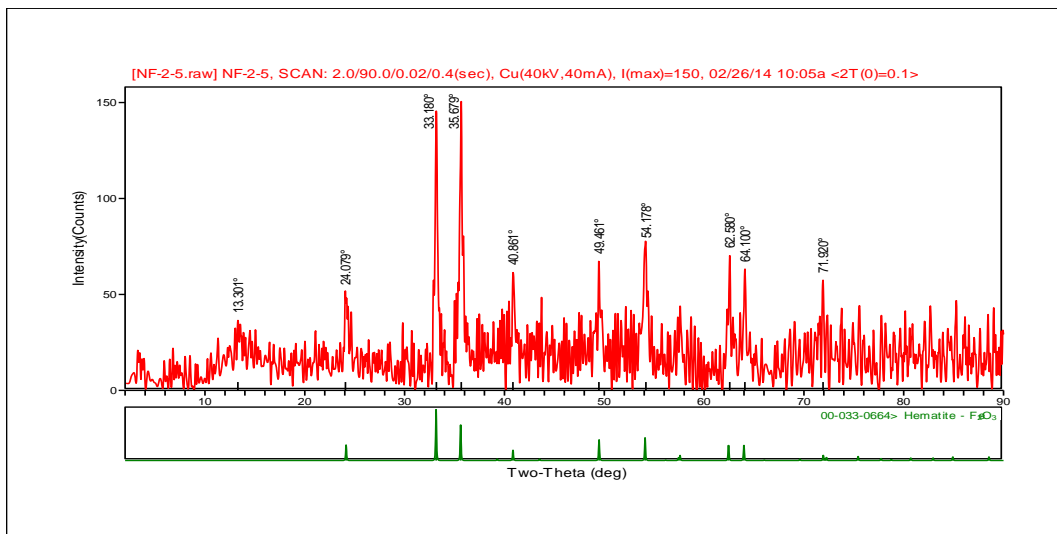
Şekil 4.1: Reaksiyona girdikten sonra 2 dakika sonra toplanan demir oksitin X-Ray grafiği.

Şekil 4.2’de görüldüğü üzere karışım kırmızı renkten sarı-yeşil renge döndükten 10 dakika sonra toplanan öncü tozdan, 450°C’de hava ortamında 3 saat aynı koşullarda kalsine edildiğinde hematit oluştuğu tespit edilmiştir.



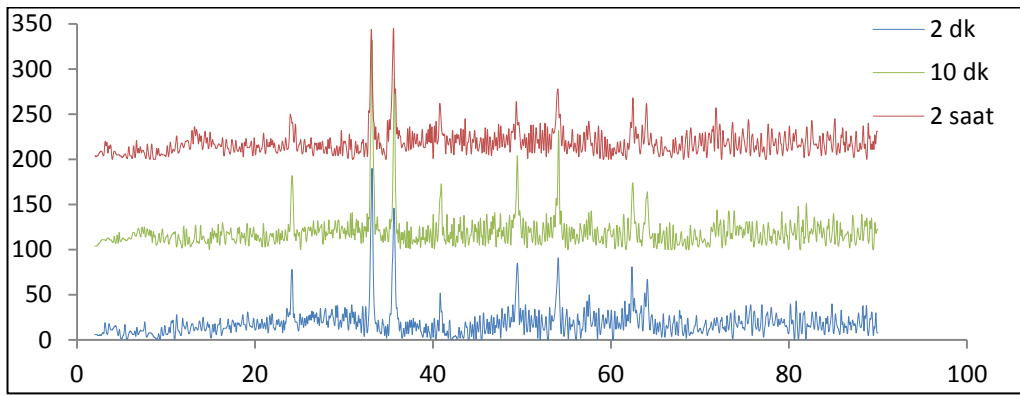
Şekil 4.2: Reaksiyona girdikten sonra 10 dakika sonra toplanan demir oksitin X-Ray grafiği.

Şekil 4.3’te görüldüğü üzere Şekil 4.3’te görüldüğü üzere eklenen hammaddeler reaksiyona girdikten 2 saat sonra toplanan öncü tozdan, 450°C’de hava ortamında 3 saat aynı koşullarda kalsine edilen tozdan da hematit elde edilmiştir.



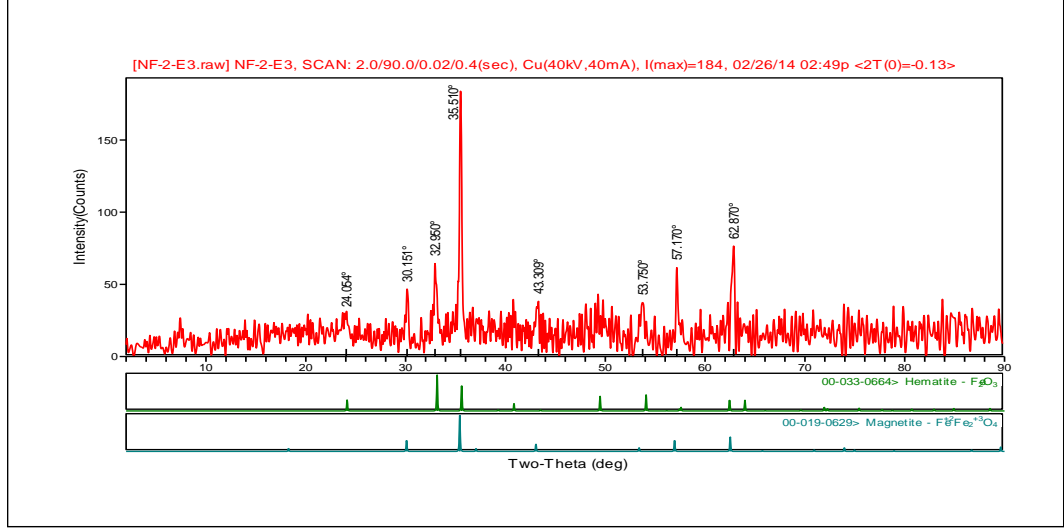
Şekil 4.3: Reaksiyona girdikten sonra 2 saat sonra çıkartılan demir oksitin X-Ray grafiği.

Şekil 4.4'te, farklı toplanma sürelerinde elde edilen tozların X-ışını kırınım indis desenlerinin karşılaştırılması verilmiş ve ana piklerde birebir bir benzerlik görülmüş ve hepsinde hematit elde edilmiştir. Bu grafikten, hammaddeler reaksiyona girdikten sonra 2 dakika da beklense 2 saat süresince de beklense elde edilen demir oksitin formunun değişmeyeceği sonucu çıkartılmıştır. Literatürde,  $450^{\circ}\text{C}$ 'de hava ortamında 3 saat kalsine edilen öncü tozlardan hematit elde edildiği rapor edilmiştir [24]. Bu çalışmada da benzer şekilde, aynı şartlarda hazırlanan ve kalsine edilen kompozisyondan hematit elde edildiği Şekil 4.4'te verilen x-ışını kırınım indis desenlerinin çözümünden anlaşılmaktadır.



Şekil 4.4: Farklı toplanma sürelerinde elde edilen tozların X-Ray grafiklerinin karşılaştırılması.

Etilen glikolün, karışımdaki önemini anlamak için etilen glikolün yerine etanolla hazırlanan karışımın X-ışını kırınım indis deseni Şekil 4.5'te verilmiştir. Bu karışımdan tozlar, karışım reaksiyona girdikten 1 saat sonra toplanmıştır ve etilen glikollü karışımla aynı şartlarda,  $450^{\circ}\text{C}$ 'de hava ortamında 3 saat kalsine edilmiştir.



Şekil 4.5: Etanol ile hazırlanan reaksiyona girdikten 1 saat sonra toplanan karışımın X-Ray grafiği.

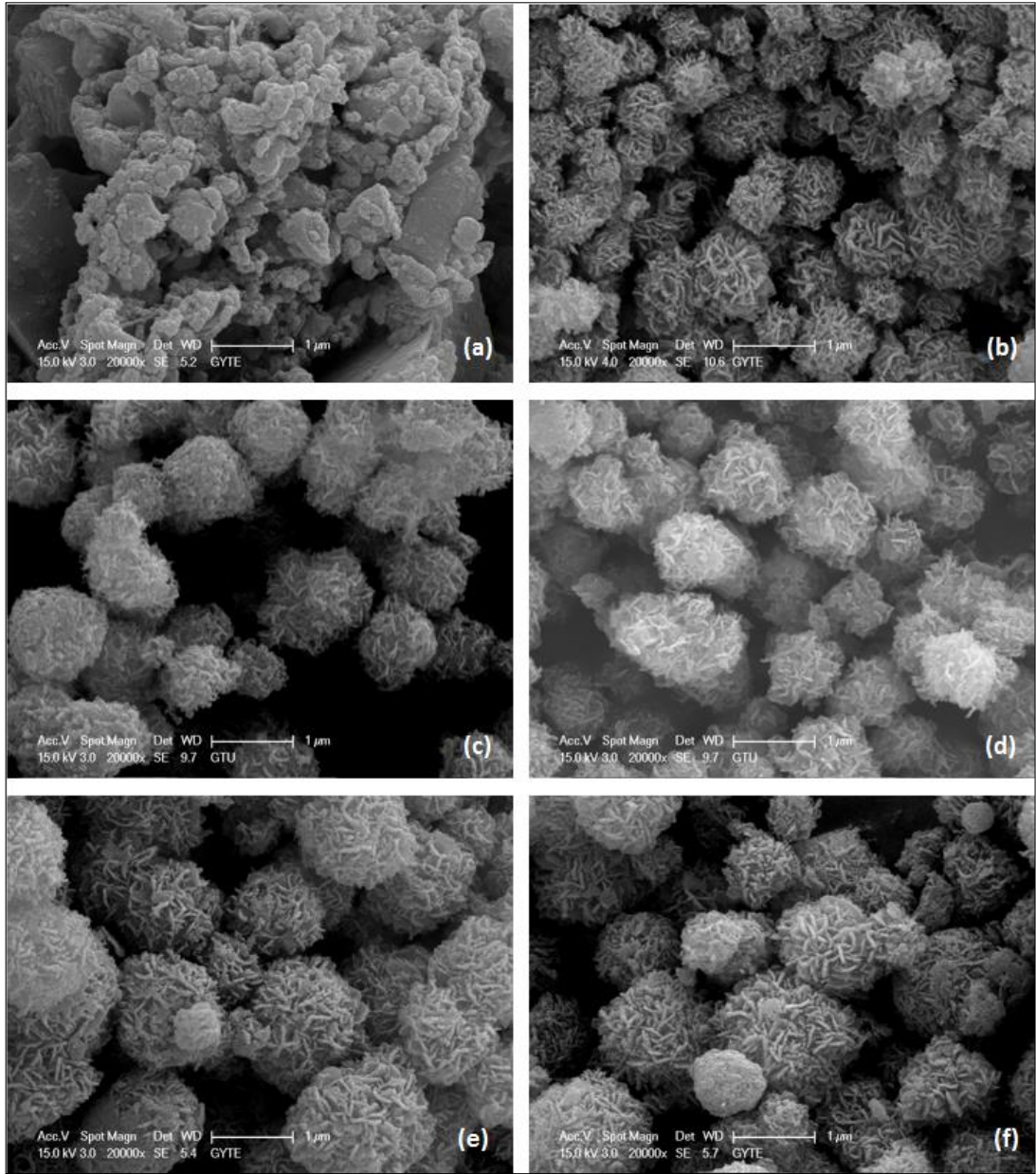
X-ışını desenlerin çözümünden, bu karışımda, hematitin ( $\alpha - Fe_2O_3$ ) yanında neredeyse aynı şiddetlerde manyetit ( $Fe_3O_4$ ) piklerinin de olduğu ve dolayısıyla tozun sadece hematitten oluşmadığı beraberinde manyetit formunu da içerdiği tespit edilmiştir (Magnetite, JCPDS 85-1436). X-ışını kırınımı sonuçlarından faydalanarak, etilen glikolle hazırlanan karışımın kan kırmızısı renkte olması sadece hematit içerdiğinden dolayı, etanollü karışımın da siyah renkte elde edilmesi yüksek oranda manyetit içermesinden dolayı olduğu düşünülmüştür. İkisi de demir oksitin doğada en fazla bulunduğu halleridir. Oktohedral kristal yapısına sahip olan manyetit manyetiklik özelliği gösterirken, rombohedral kristal yapılı hematit manyetite göre daha az manyetiklik özellik göstermektedir.

## 4.2. Demir Oksit SEM Görüntüleri

Demir oksit taneciklerinin boyutlarının büyüme aşaması için daha detaylı bilgi edinmek için zamana bağlı morfoloji değişimi deneyleri yürütülmüştür. Farklı sürelerde elde edilen tozların morfolojisi taramalı elektron mikroskopunda incelenerek tespit edilmiştir. Bir balonda,  $190^\circ C$ 'lik silikon yağının içerisinde, ısıtmalı manyetik karıştırıcıda karıştırılan karışımın rengi, kırmızı renkten sarı-yeşil renge döndükten sonra değişik reaksiyon sürelerinde balon silikon yağının içerisinden çıkartılmıştır. Silikon yağının içerisinden çıkartılarak filtrasyon ile tozun elde edilmesi tozun toplanması olarak adlandırılmaktadır. Şekil 4.6.a'dan da

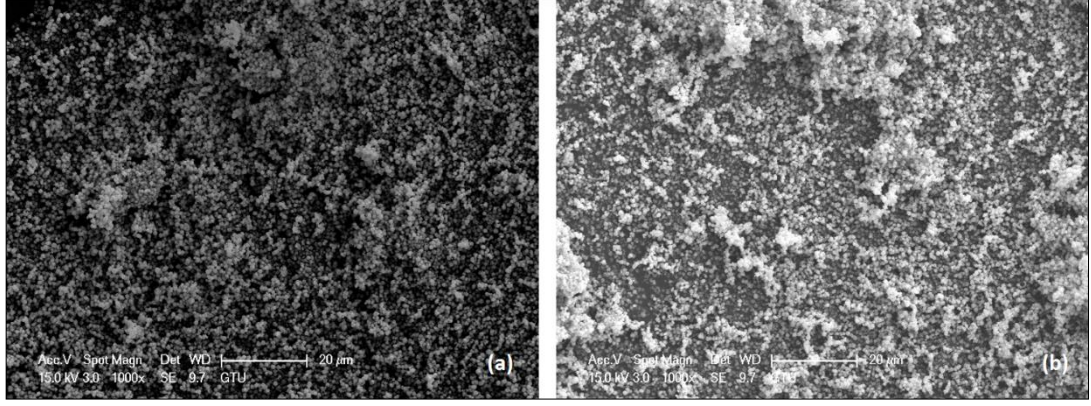


görülebileceği üzere karışım kırmızı renkten sarı-yeşil renge dönüşmeden önce, erken aşamada toplanan demir oksitlerde, istenilen çiçeksi yapı oluşmamıştır. Şekil 4.1.b’de görülen, karışım kırmızı renkten sarı-yeşil renge döndükten 2 dakika sonra toplanan demir oksitlerde çiçeksi yapı oluşmuştur. Çiçeksi yapının oluşabilmesi için renk değişiminin gözlemlenmesi gerektiği anlaşılmıştır. Reaksiyon devam ettikçe, tozlar 10 dakika sonra toplandığında 3 boyutlu çiçeksi yapının ana morfoloji olduğu gözükmemektedir (Şekil 4.1.c). Tozlar reaksiyon olduktan 20 dakika sonra toplandığında, ana morfoloji olan çiçeksi yapının ilerleyen toplama saatlerinde devam etmekte ve dereceli olarak artmakta olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 4.1.d). Belli bir reaksiyon zamanından sonra, sırasıyla 30 dakika, 1 saat ve 2 saatte toplanan tozlar incelendiğinde, ürünün boyutu ve morfolojisinin aynı kaldığı görülmektedir (Şekil 4.1.d-4.1.e-4.1.f).



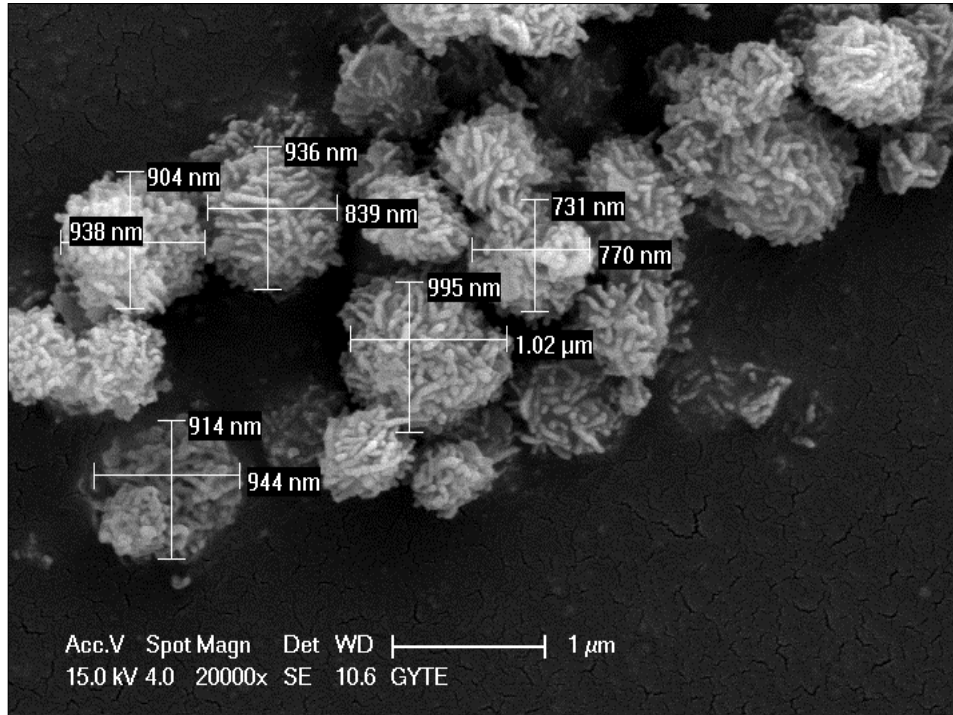
Şekil 4.6: Demir oksitlerin 20000 büyütmede SEM görüntüleri.  
a)erken aşamada, b) 2 dakika sonra, c)10 dakika sonra, d) 20 dakika sonra, e) 1 saat sonra ve f) 2 saat sonra.

Şekil 4.7’de görüldüğü gibi gerek 10 dakikada gerekse 20 dakikada toplanan tozların tümünde arzu edilen çiçeksi morfoloji elde edilmesine rağmen, onuncu dakikadan sonra toplanan taneciklerde topaklanma oluşma eğilimi başlamıştır. Bu nedenle, taneciklerin 10 dakika sonrasında toplanmasına karar verilmiştir.



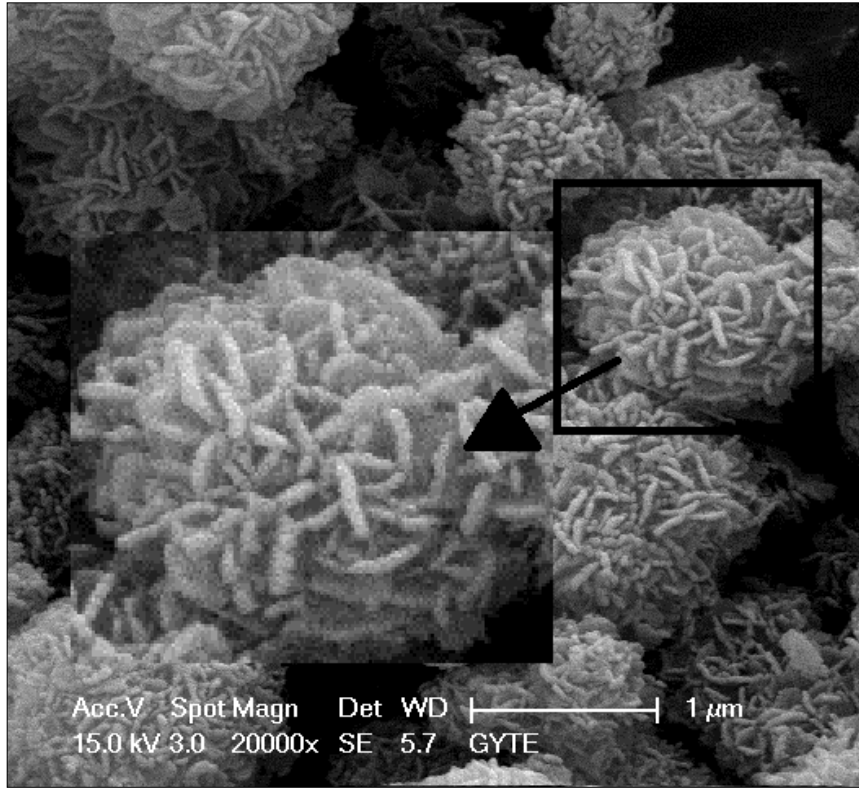
Şekil 4.7: Demir oksitlerin 1000 büyütmedeki SEM görüntüleri.  
a)10 dakika sonra ve b) 20 dakika sonra.

SEM görüntülerinde, çiçeksi taneciklerin boyutları da ölçülmüş ve taneciklerin 700 nm ve 1 µm arasında olduğu görülmüştür (Şekil 4.8). Bu görüntülerden, istenilen tane boyutunun elde edildiği sonucuna varılmıştır.



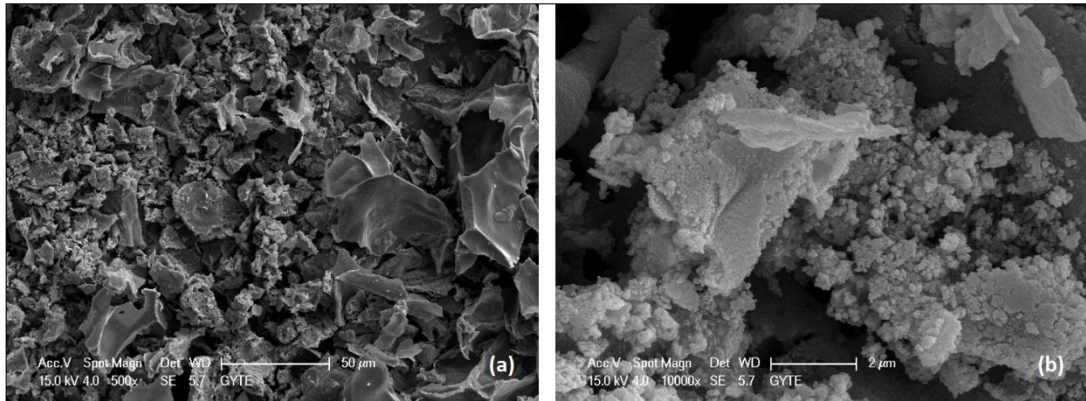
Şekil 4.8: Elde edilen demir oksit taneciklerinin boyutu.

Çözücü olarak etilen glikol kullanılan karışımlarda çiçeksi morfolojiye ulaşılmıştır. Şekil 4.9'da elde edilen çiçeklerin yaprakları açıkça görülmektedir.



Şekil 4.9: Çiçeksi morfoloji.

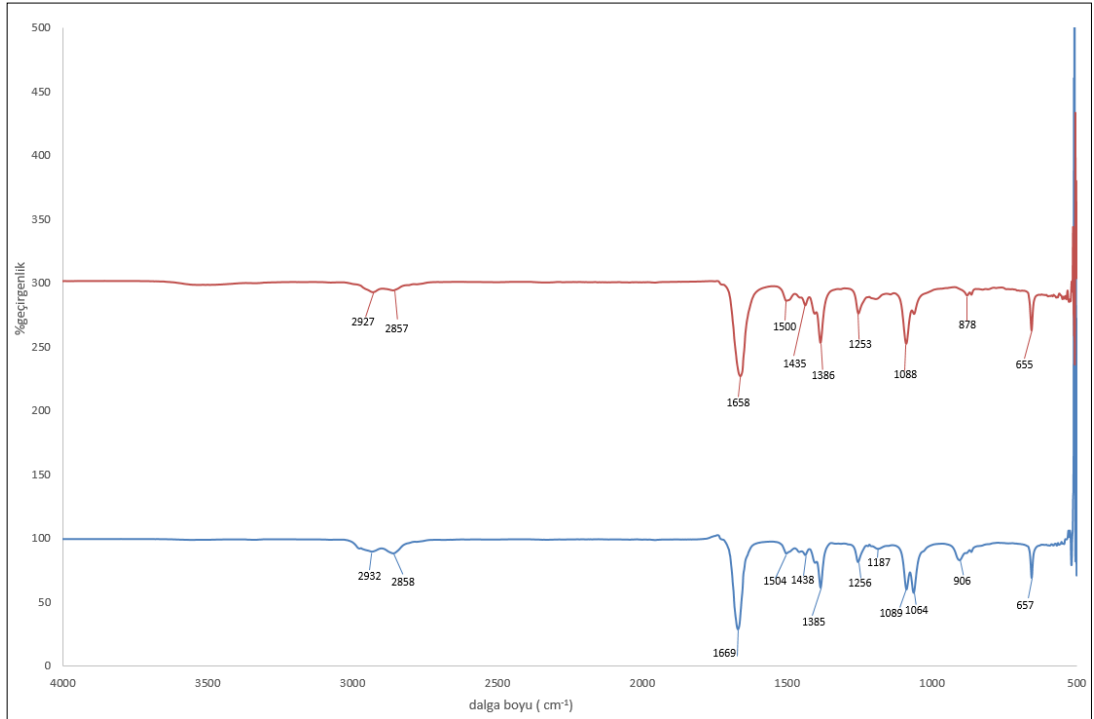
Çözücü olarak etilen glikol yerine etanol kullanılarak hazırlanan karışımlarda; demir oksit elde edilmiş, fakat istenilen çiçeksi mikroyapıya ulaşılamamıştır (Şekil 4.10). Bu sonuç, etilen glikolün kompozisyondaki önemini göstermiştir.



Şekil 4.10: Etanol ile hazırlanan karışımın SEM görüntüleri, a) 500 büyütme ve b) 10000 büyütme.

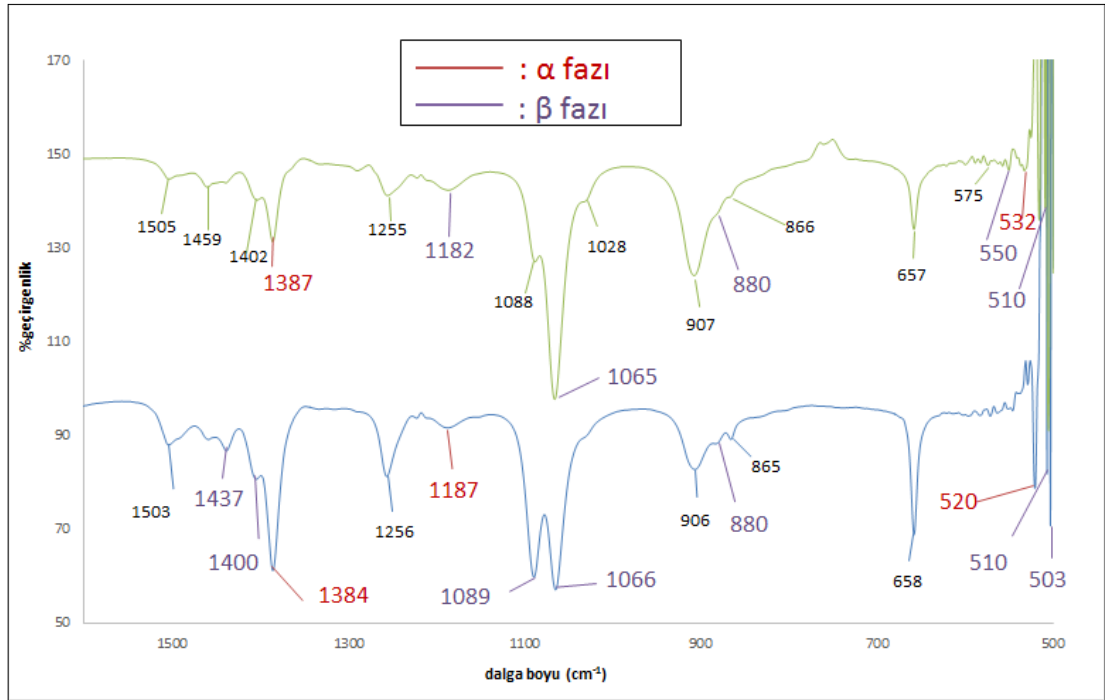
### 4.3. FT-IR Sonuçları

5 gr PVDF polimeri 100 ml tetrahidrafuran (THF) ve dimetilformamid (DMF) çözücülerinde, 5:5 (THF: DMF) oranında tamamen çözülmemiştir. Şekil 4.11’de verilen FT-IR grafiklerinden mavi renkli olan grafik çözündürülmüş saf PVDF polimerine aittir. Aynı şartlarda ve aynı oranlarda çözündürülen PVDF polimeri, (demir oksit: PVDF) 1:3 oranında demir oksit tanecikleri ile karıştırılmıştır. Bu karışım ile yapılan kaplamalarda süperhidrofobik yüzeyler elde edilmiştir. Şekil 4.11’deki kırmızı renkli grafik de bu karışımın FT-IR grafiğidir. FT-IR cihazı, organik bileşiklerin tanımlanmasında kullanılır. Bu yüzden, cihaz PVDF polimerini algılayarak, inorganik demir oksit parçacıklarını algılayamayacaktır. İki grafiğin karşılaştırılmasının amacı, PVDF ile karıştırılan demir oksit taneciklerinin PVDF’in yapısını bozup bozmadığını görmektir. Kırmızı ve mavi grafiklere ait pikler incelendiğinde, demir oksit eklenmiş karışımı temsil eden kırmızı piklerin çok hafif sağa kaydığı görülmüştür. Bu gözlemden, polimere demir oksit tanelerinin eklenmesinin, PVDF’in yapısını bozmadığı sonucuna varılabilir.



Şekil 4.11: Saf PVDF ve PVDF+demir oksit karışımının FT-IR grafiklerinin karşılaştırılması.

5 gr PVDF polimeri, PVDF için iyi birer çözücü olan 100 ml dimetilformamid (DMF) ve tetrahidrafuran (THF) karışımı içerisinde çözündürülmüştür. 100 ml’de 8:2, THF:DMF oranına sahip olan karışım Şekil 4.12’de yeşil grafik ile gösterilmiştir. THF, iyi bir çözücü olmasına rağmen PVDF’i, DMF kadar iyi çözemediğinden, çözültide az da olsa çözünmemiş katı halde PVDF kalmıştır. FT-IR için alınan numune; çözünen kısımdan alınmıştır. 5 gr PVDF’i çözdürmek için kullanılan 100 ml’de 8:2, THF:DMF oranına sahip olan karışım ise Şekil 4.12’de mavi grafik ile gösterilmiştir. Grafiğin x-ekseni dalga boyunu, y-ekseni ise % geçirgenliği temsil etmektedir. Grafikteki PVDF’in varlığı, dalga boyuna bakılarak yorumlanmıştır. Grafiklerde elde edilen pikler literatürde yer alan PVDF pikleriyle karşılaştırılmıştır ve literatürle paralellik gösteren pikler grafik üzerinde işaretlenmiştir. PVDF’in ana iki fazı  $\alpha$  ve  $\beta$  fazı incelenmiştir. Bu iki fazın piklerinin bulunması, karışımda PVDF’in var olduğunu gösterir.



Şekil 4.12: 100 ml’de 8:2, THF:DMF oranına sahip olan karışım ve 100 ml’de 5:5, THF:DMF oranına sahip olan karışımın FT-IR grafikleri.

$880\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{CH}_2$  salınıminin titreşimiyle oluşan pik ve  $510\text{ cm}^{-1}$   $\text{CF}_2$  kırılması ile oluşan pik PVDF’in karakteristik pikleridir [93]. Bu iki pik, her iki PVDF karışımında da vardır. Yani her iki karışımda da PVDF’in var olduğunu kanıtlar.

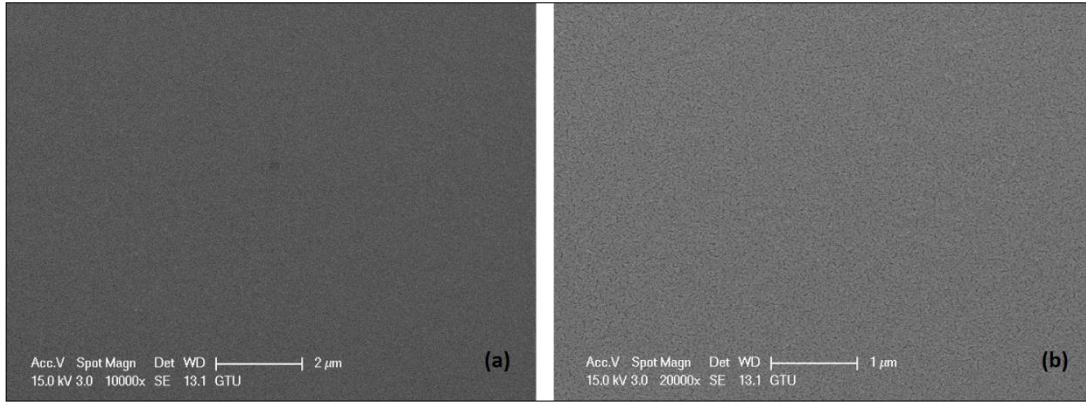
100 ml'de 8:2, THF:DMF oranına sahip karışımın Şekil 4.12'de verilen yeşil renkli grafiği incelendiğinde;  $1387\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$  bağının kırılması) ve  $532\text{ cm}^{-1}$ 'deki ( $\text{CF}_2$  kırılması) titreşimsel bantların  $\alpha$  fazına işaret ettiği tespit edilmiştir.  $1182\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$  sallanması),  $1065\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$  eğilmesi),  $880\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$  eğilmesi),  $550\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CF}_2$  kırılması) ve  $510\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CF}_2$  kırılması)'deki titreşimsel bantlar ise  $\beta$  fazıyla uyumlu bulunmuştur.

100 ml'de 5:5, THF:DMF oranına sahip karışımın Şekil 4.12'de verilen mavi renkteki grafiği incelendiğinde;  $1384\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$  bağının kırılması),  $1187\text{ cm}^{-1}$  ve  $520\text{ cm}^{-1}$ 'deki ( $\text{CF}_2$  kırılması) titreşimsel bantlar  $\alpha$  fazına işaret ettiği düşünülmektedir.  $1437\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CF}_2$  eğilmesi),  $1400\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$  sallanması),  $1089\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$  sallanması),  $1066\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$  eğilmesi),  $880\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$  eğilmesi),  $510\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CF}_2$  kırılması) ve  $503\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CF}_2$  kırılması)'deki titreşimsel bantlar  $\beta$  fazıyla uyumlu bulunmuştur.

PVDF'in iki karışımında da  $\alpha$  ve  $\beta$  fazlarının bulunması PVDF'in THF ve DMF'te çözündürüldükten sonra da karışımın içinde kaybolmadığını, varlığını sürdürdüğünü göstermektedir. FT-IR sonuçlarına bakıldığında, iki karışım da kaplama yapmak için uygun görülürken, 100 ml'de 5:5, THF:DMF oranına sahip olan karışımın seçilmesinin sebebi, PVDF'in 100 ml'de 8:2, THF:DMF oranına sahip olan karışımında kısmi çözünürken, bu karışımında tamamen çözünmesidir.

#### **4.4. Kaplama Yapılmamış Düz Camın SEM Görüntüleri**

Kaplamalar özel solüsyonlarla temizlenmiş cam yüzeylerine yapılmıştır. Kaplama yapılmamış düz camın SEM görüntüleri Şekil 4.13'te verilmiştir. Cam yüzeyinde belirgin bir kusur veya pürüzlülük görülmemektedir.



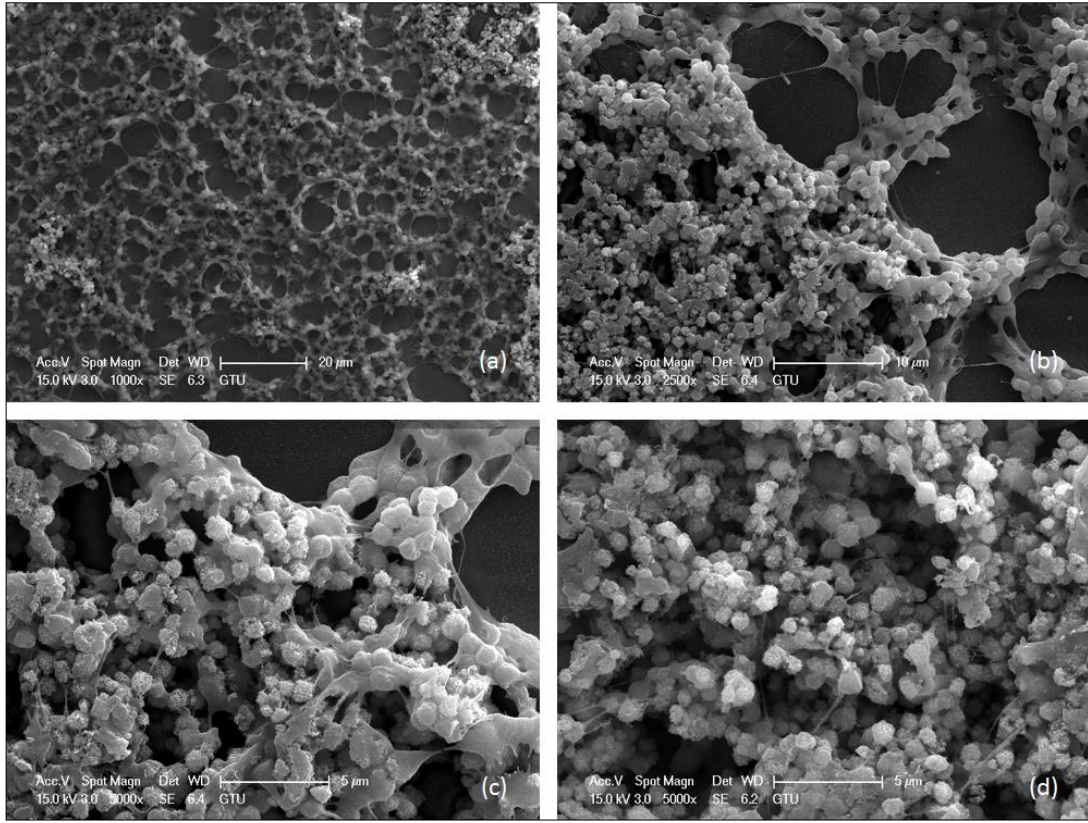
Şekil 4. 13: Kaplama yapılmamış düz camın SEM görüntüleri. a)10000 büyütme ve b) 20000 büyütme.

## 4.5. Kaplamaların SEM Görüntüleri

### 4.5.1. Döndürmeli Kaplama Cihazı İle Yapılan Süperhidrofobik Kaplamaların SEM Görüntüleri

Demir oksit + PVDF karışımı kullanılarak döndürmeli kaplama cihazıyla, cam altlık üzerine yapılan kaplamanın, durumunu gösteren farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri Şekil 4.14'te verilmiştir. Şekil 4.14.a'daki görüntüde PVDF polimerinin cam üzerinde bir ağ yapısı oluşturduğu açıkça görülmektedir. Ağ yapısının aralardaki kümelenmeler içinde yuvarlak olarak görülen yapılar ise demir oksit tanecikleridir. PVDF polimeri ve demir oksit parçacıkları birleşerek ağ örgü yapısı oluşturarak cam yüzeyini kaplamışlardır. PVDF polimeri demir oksit tanelerini çevreleyip, bir arada tutmaktadır (Şekil 4.14.b ve 4.14.c). PVDF polimerinin ve demir oksit tanelerinin arzu edildiği gibi kaplama yapısı içerisinde mevcut olduğu ve cam yüzeyi ile birleştikten sonra ikisinin de yapıdan ayrılmadığı görülmektedir. Şekil 4.14.d'de görüldüğü gibi, demir oksit tanecikleri çiçeksi morfolojilerini korumaktadırlar.

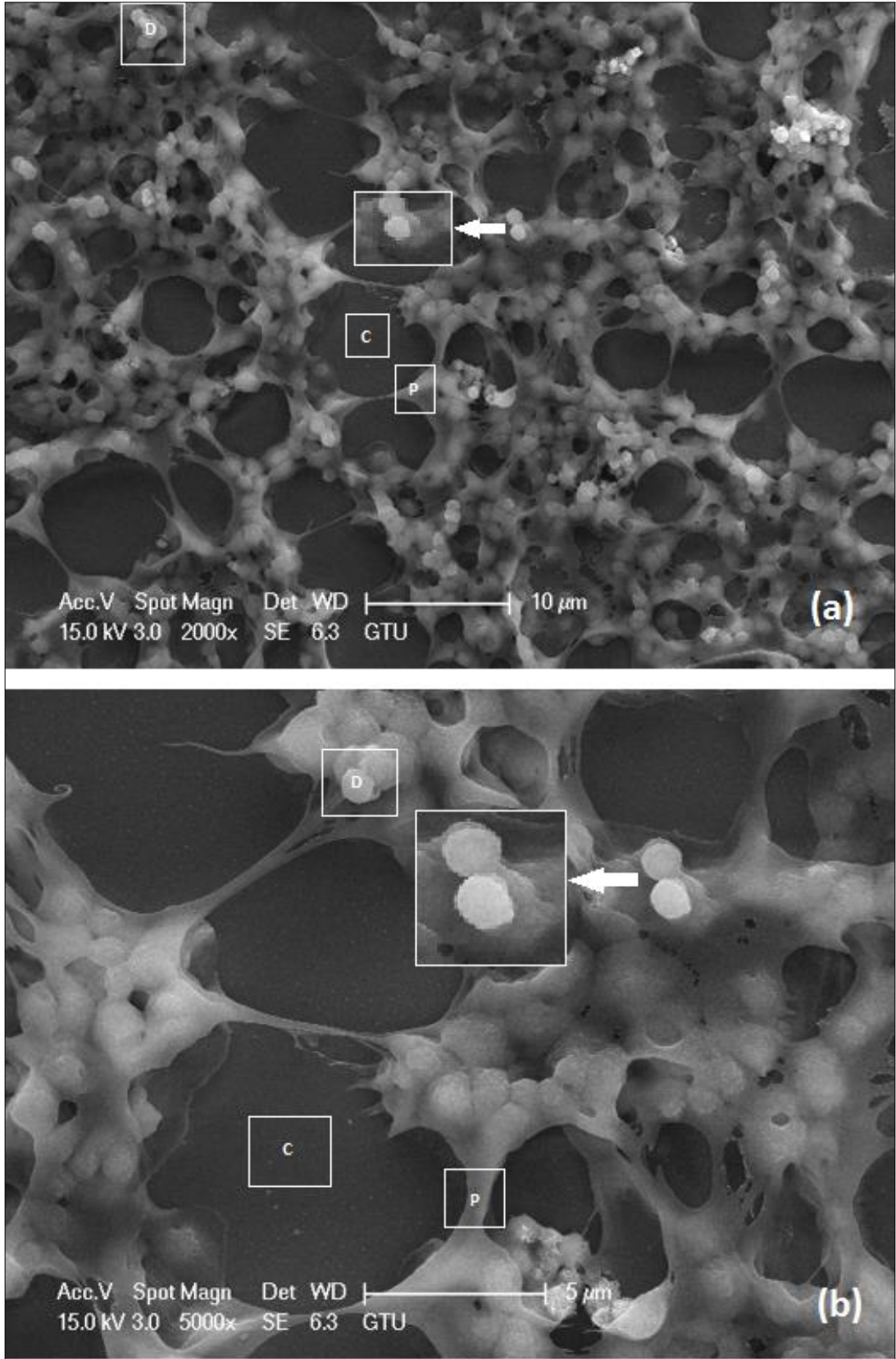




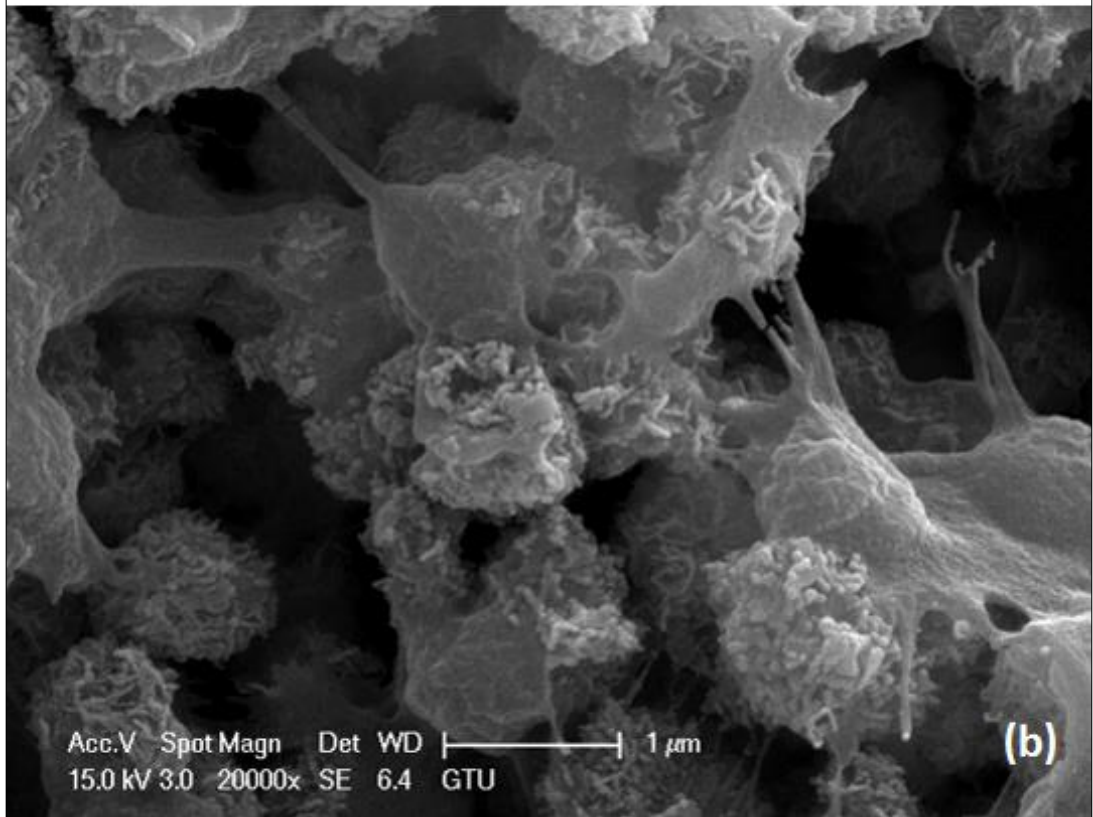
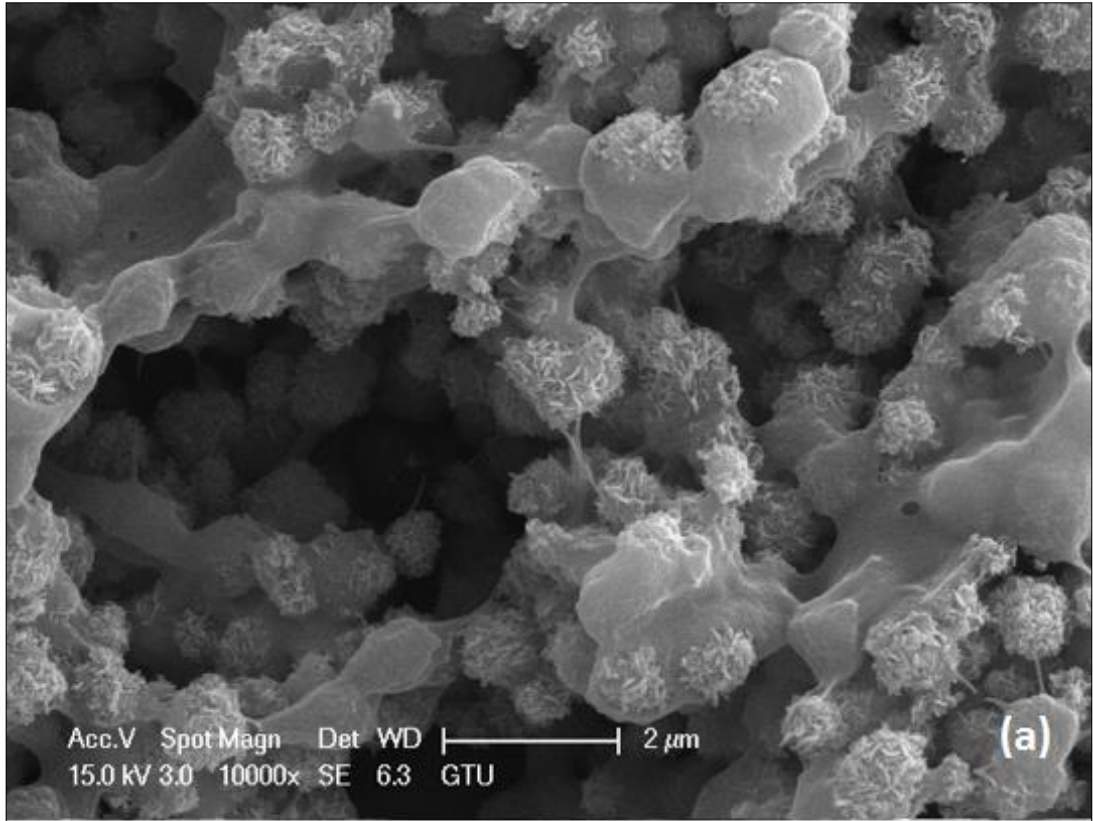
Şekil 4.14: Döndürmeli kaplama cihazıyla cam altlığa yapılan süperhidrofobik kaplamaların SEM görüntüleri. a)1000 büyütme, b)2500 büyütme, c) ve d) 5000 büyütme.

Şekil 4.15.a ve 4.15.b’de, döndürmeli kaplama cihazıyla yapılan kaplamaların sırasıyla 2000 ve 5000 büyütmedeki SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntülerde, ‘C’ harfiyle simgelenen cam yüzey, ‘D’ harfiyle simgelenen demir oksit tanecikleri ve ‘P’ harfiyle simgelenen de PVDF polimeridir. Her ikisinde de demir oksit taneciklerini çevreleyen PVDF polimerinin ağsı örgü yapı oluşturduğu açıkça görülmektedir. Siyah olarak görülen boşluklar cam yüzeyidir. Okla işaret edilen ekli resimler ise, demir oksit tanecikleri gösteren bölgenin yakınlaştırılmış halidir.

Demir oksit taneciklerinin kaplama işlemi sırasında çiçeksi morfolojilerini koruyup korumadığını gözlemlemek için, daha yüksek büyütmede görüntüler alınmıştır (Şekil 4.16). Şekil 4.8’deki saf demir oksit taneciklerinin, PVDF ile karıştırıldıktan sonra da hala aynı çiçeksi yapıda olduğu görülmüştür. Demir oksit taneciklerinin boyutu bu görüntülerde de  $1\mu\text{m}$ ’nin altındadır.



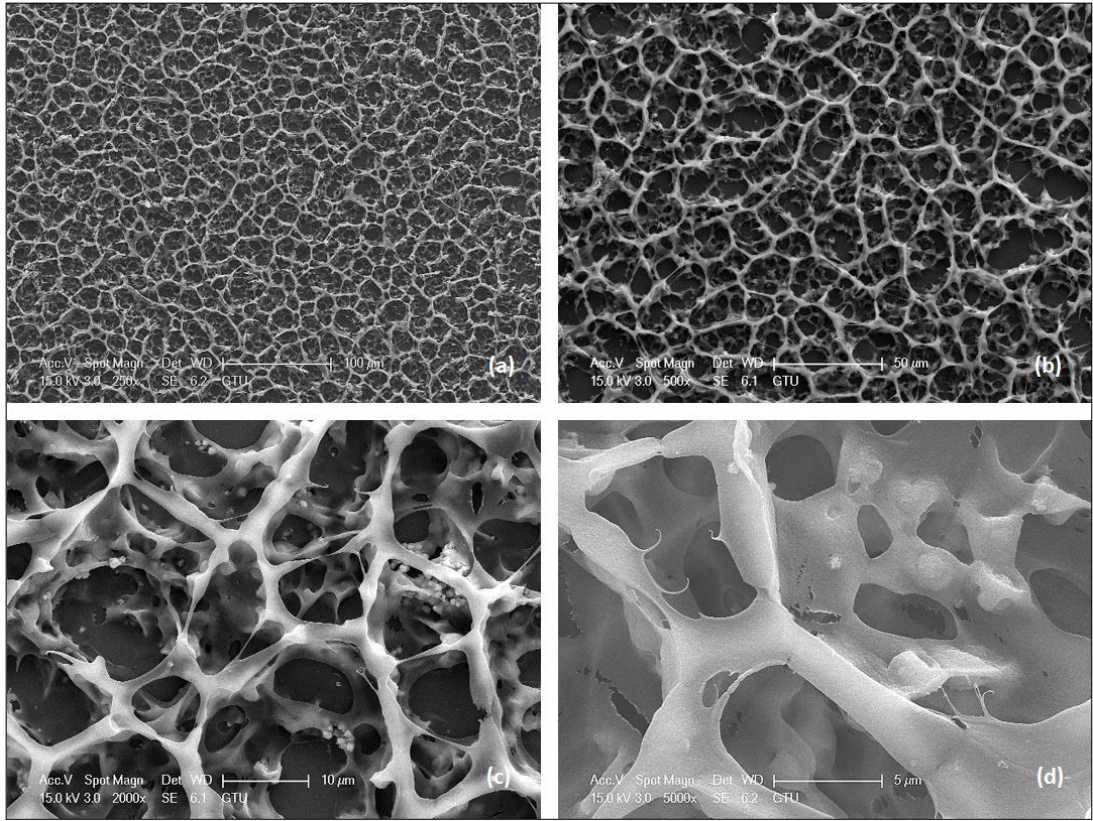
Şekil 4.15: Döndürmeli kaplama cihazıyla cam altlığa yapılan süperhidrofobik kaplamanın yüksek büyütmedeki SEM görüntüleri. a)2000 büyütmede b)10000 büyütme



Şekil 4.16: Döndürmeli kaplama cihazıyla cam altlığa yapılan süperhidrofobik kaplamaların yüksek büyütmedeki diğer SEM görüntüleri. a)10000 büyütme ve b)20000 büyütme.

#### 4.5.2. Daldırmalı Kaplama Cihazı İle Yapılan Süperhidrofobik Kaplamaların SEM Görüntüleri

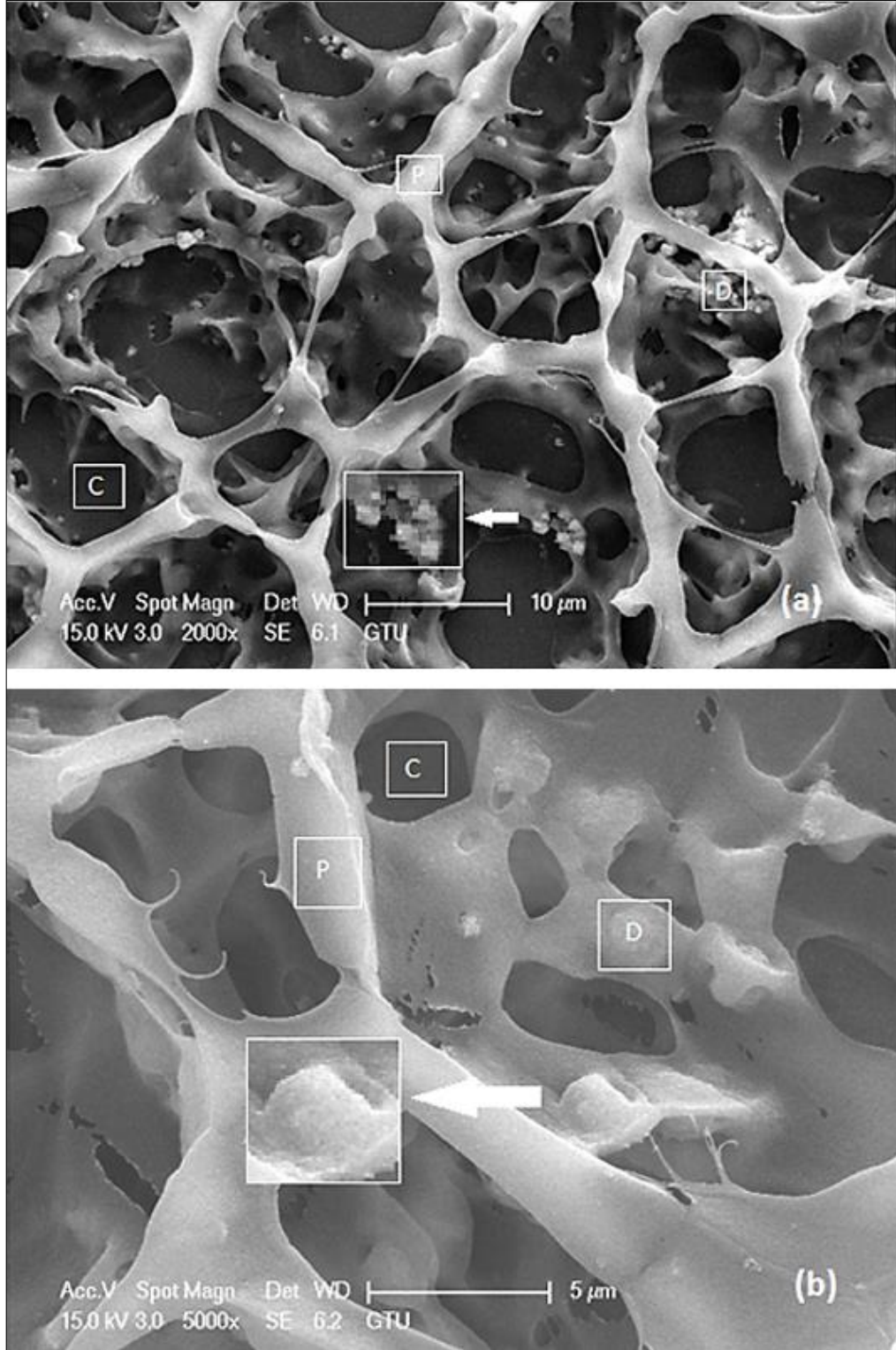
Daldırmalı kaplama cihazıyla cam altlık üzerine yapılan demir oksit + PVDF kaplamasının farklı büyütmelerde elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.17’de verilmiştir. Şekil 4.17.a’da kaplamayı oluşturan PVDF polimerinin ve demir oksit taneciklerinin oluşturduğu ağsı örgü yapısı görülmektedir. Daha yüksek büyütmeli görüntülerde (Şekil 4.17.b, 4.17.c ve 4.17.d), PVDF polimerinin arasındaki demir oksit tanecikleri daha net anlaşılmaktadır. Döndürmeli kaplama cihazında olduğu gibi PVDF polimeri, demir oksit taneciklerini sarmıştır.



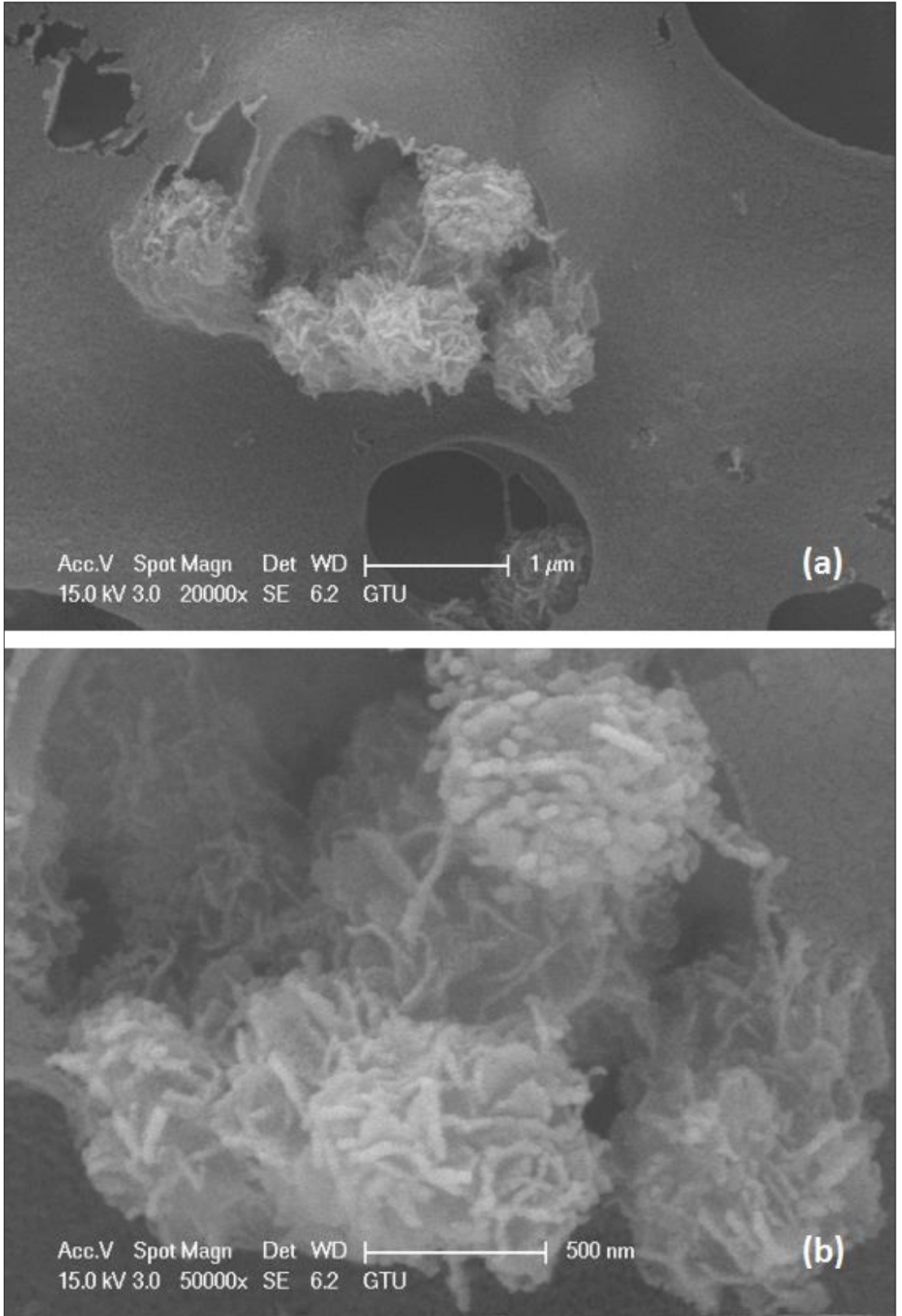
Şekil 4.17: Daldırmalı kaplama cihazıyla cam altlığa yapılan süperhidrofobik kaplamaların SEM görüntüleri. a) 250 büyütme, b) 500 büyütme, c) 2000 büyütme ve d) 5000 büyütme

Şekil 4.18’de daldırmalı kaplama cihazıyla yapılan PVDF + demir oksit kaplamasının 2000 ve 5000 büyütmedeki SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntülerde; ‘C’ harfiyle simgelenen cam yüzey, ‘D’ harfiyle simgelenen demir oksit tanecikleri ve ‘P’ harfiyle simgelenen de PVDF polimeridir. Siyah olarak

görülen boşluklar cam yüzeyidir. Ekli resimler ise, demir oksit taneciklerinin yakınlaştırılmış halidir.



Şekil 4.18: Daldırmalı kaplama cihazıyla cam altlığa yapılan süperhidrofobik kaplamaların yüksek büyütmedeki SEM görüntüleri. a) 2000 büyütme ve b)5000 büyütme.

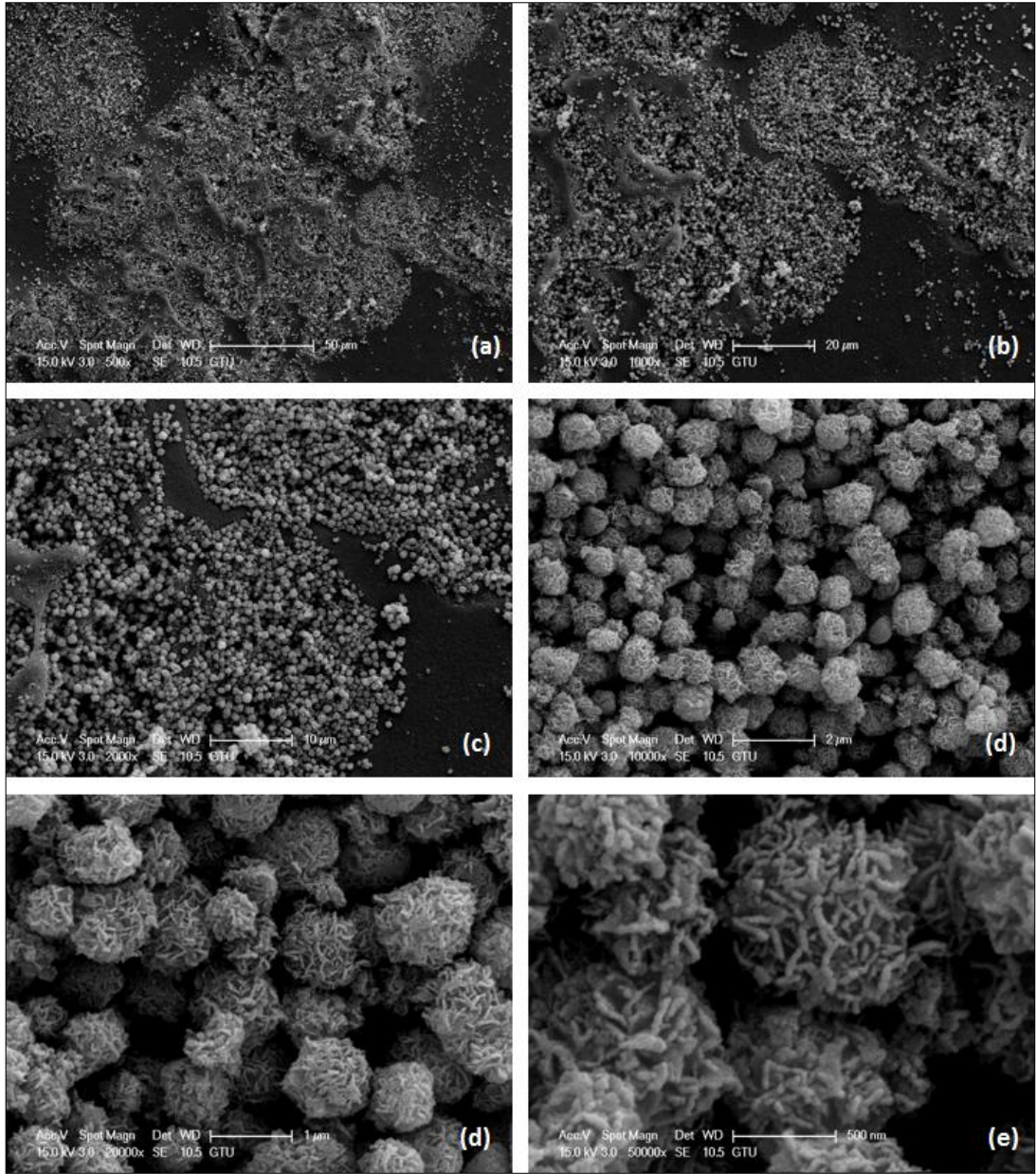


Şekil 4.19: Daldırmalı kaplama cihazıyla cam altlığa yapılan süperhidrofobik kaplamaların yüksek büyütmedeki diğer SEM görüntüleri. a) 20000 büyütme, b) 50000 büyütme.

Daldırmalı kaplama cihazında yapılan kaplamada da demir oksit taneciklerinin çiçeksi yapısını koruyup korumadığını gözlemlemek için daha yüksek büyütmelerde SEM görüntüsü alınmıştır. Şekil 4.19.a, 20000 büyütme yapılmış SEM görüntüsüdür. 1µm'den küçük tane boyutuna sahip taneciklerin çiçeksi morfolojisini koruduğu görülmüştür. Çiçeksi demir oksit taneciklerini PVDF polimeri çevrelemiştir. Şekil 4.19.b'de ise çiçeksi yapıya sahip demir oksit taneciklerinin 50000 büyütmedeki, daha yakından görüntülerinde tane boyutlarının 500 – 800 nm arasında olduğu açıkça görülmektedir.

### **4.5.3. Döndürmeli Kaplama Cihazı İle Yapılan Hidrofobik Kaplamaların SEM Görüntüleri**

Hidrofobik yüzey ile süperhidrofobik yüzey arasındaki farkın anlaşılması için, PVDF + demir oksit karışımı kullanılmış fakat süperhidrofobiklik elde edilememiş, hidrofobik kaplamanın mikroyapısının görüntüleri Şekil 4.20'de verilmiştir. Bu karışımda ideal kompozisyon olan 100 ml çözelti için (THF/DMF=5/5)5 gr PVDF değil, 100 ml çözelti için (THF/DMF=5/5), 1 gr PVDF kullanılmıştır. Bu yüzden PVDF miktarı az gelmiş ve süperhidrofobik yapılarda olduğu gibi demir oksitleri çevreleyememiştir (Şekil 4.20). Şekil 4.18.a'da ve 4.18.b'de sırasıyla kaplamanın 500 ve 1000 büyütmedeki SEM görüntüleri verilmiştir. Süperhidrofobik kaplamalarda olan ağsı yapı (Şekil 4.17) burada görülmemektedir. Şekil 4.20.c'de demir oksit yapıları baskındır, fakat PVDF yapısı sadece resmin sol tarafında çok az miktarda yer almaktadır. Şekil 4.20.c, 4.20.d ve 4.20.e'de, daha büyük büyütmelerde, demir oksit parçacıklarının çiçeksi yapısını kaybetmediği görülmektedir. Fakat bu çiçeksi özelliğin kaybedilmemiş olması tek başına yüzeyi süperhidrofobik yapmaya yetmemiştir. Çiçeksi yapısıyla yüzeyi pürüzlü yaparak hidrofobiklik sağlayan demir oksit yapıları, yüzey enerjisini azaltarak hidrofobiklik sağlayan PVDF polimerine ihtiyaç duymaktadır. Bu yapıda PVDF az miktarda eklendiğinden süperhidrofobik bir yüzey elde edilememiştir.



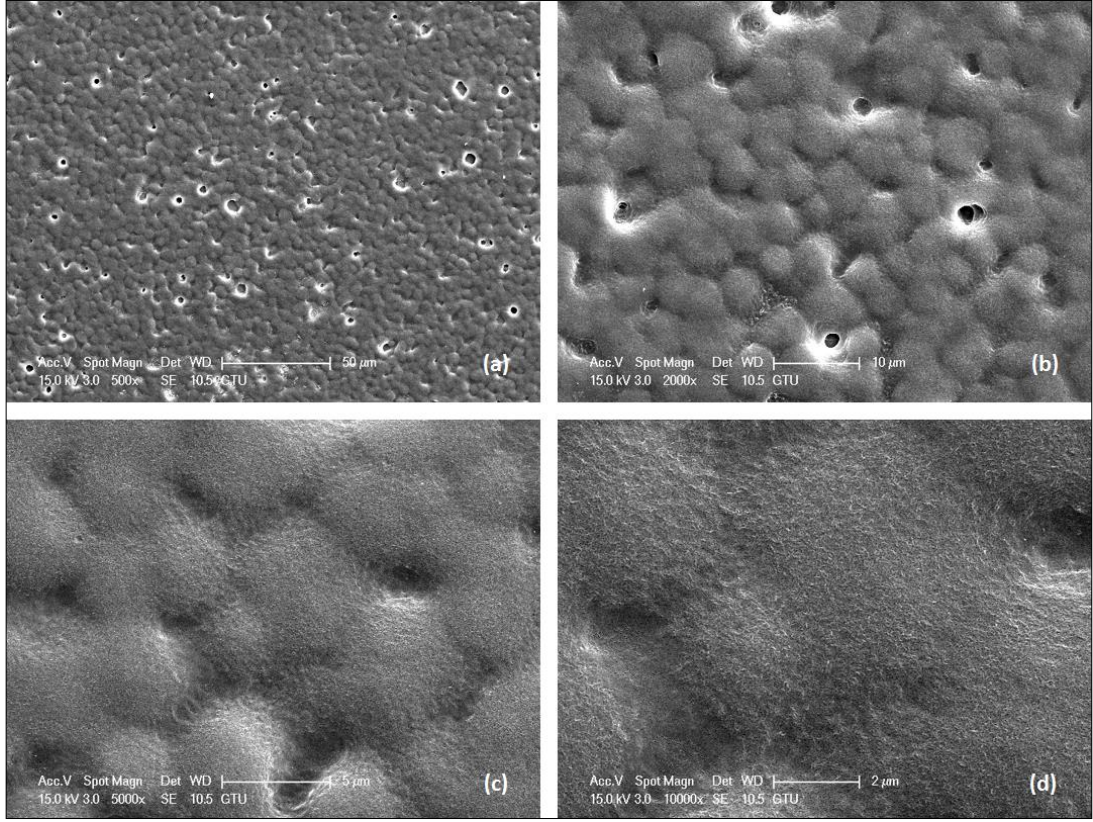
Şekil 4.20: Döndürmeli kaplama cihazıyla cam altlığa yapılan hidrofobik kaplaların SEM görüntüleri. a) 500 büyütme, b)1000 büyütme, c)2000 büyütme, d)10000 büyütme, e)20000 büyütme ve f)50000 büyütme.

#### 4.5.4. Döndürmeli Kaplama Cihazı İle Yapılan Hidrofobik Saf PVDF Kaplamasının SEM Görüntüleri

Demir oksit + PVDF kaplamalarında elde edilen mikroyapıların farkının anlaşılması için saf PVDF kullanılarak döndürmeli kaplama cihazı ile kaplama yapılmış ve SEM görüntüleri incelenmiştir (Şekil 4.21). İdeal karışım olan 100ml çözelti için (THF/DMF=5/5), 5 gr PVDF kullanılmıştır. Şekil 4.21.a ve 4.21.b'de gözenekli PVDF yapısı görülmektedir. PVDF camı tamamen kaplamıştır ve pürüzsüz



bir yapıya sahiptir (Şekil 4.21.c ve 4.21.d). Saf PVDF ile kaplanmış yüzey hidrofobik davranış göstermektedir.

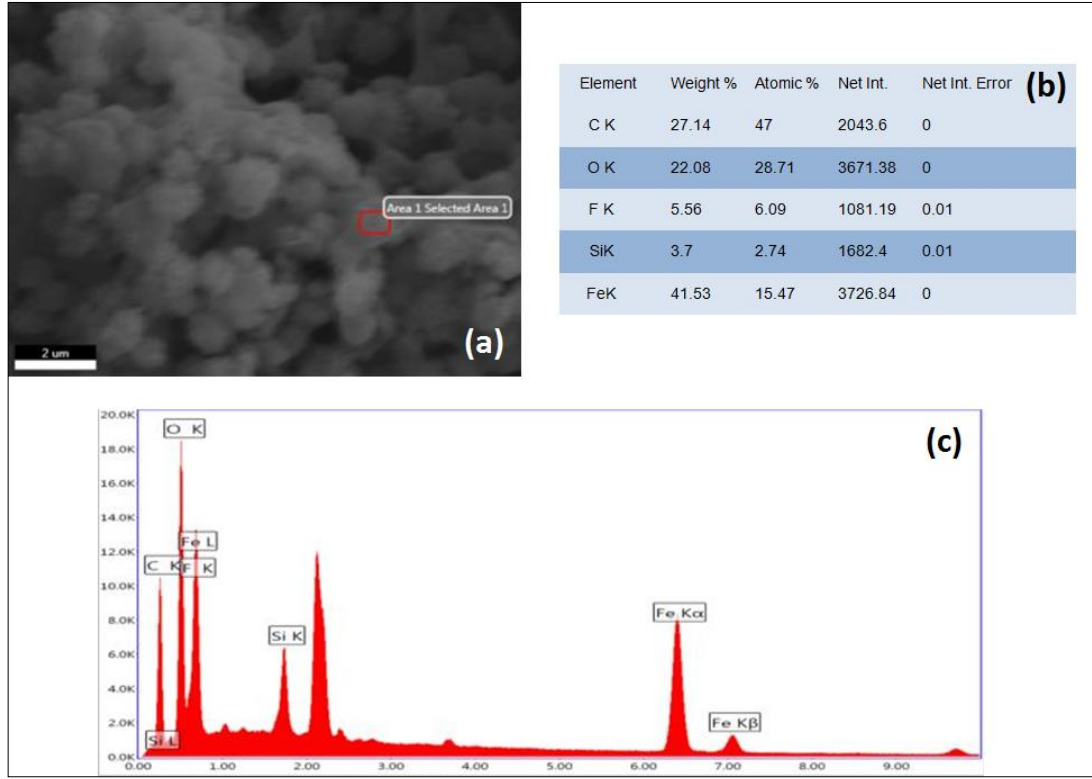


Şekil 4.21: Döndürmeli kaplama cihazıyla cam altlığa yapılan saf PVDF kaplamanın SEM görüntüleri. a)500 büyütme, b)2000 büyütme, c)5000 büyütme, d)10000 büyütme.

#### 4.5.5. Döndürmeli Kaplama Cihazı İle Yapılan Süperhidrofobik Kaplamaların EDX ve Elementel Haritalama Sonuçları

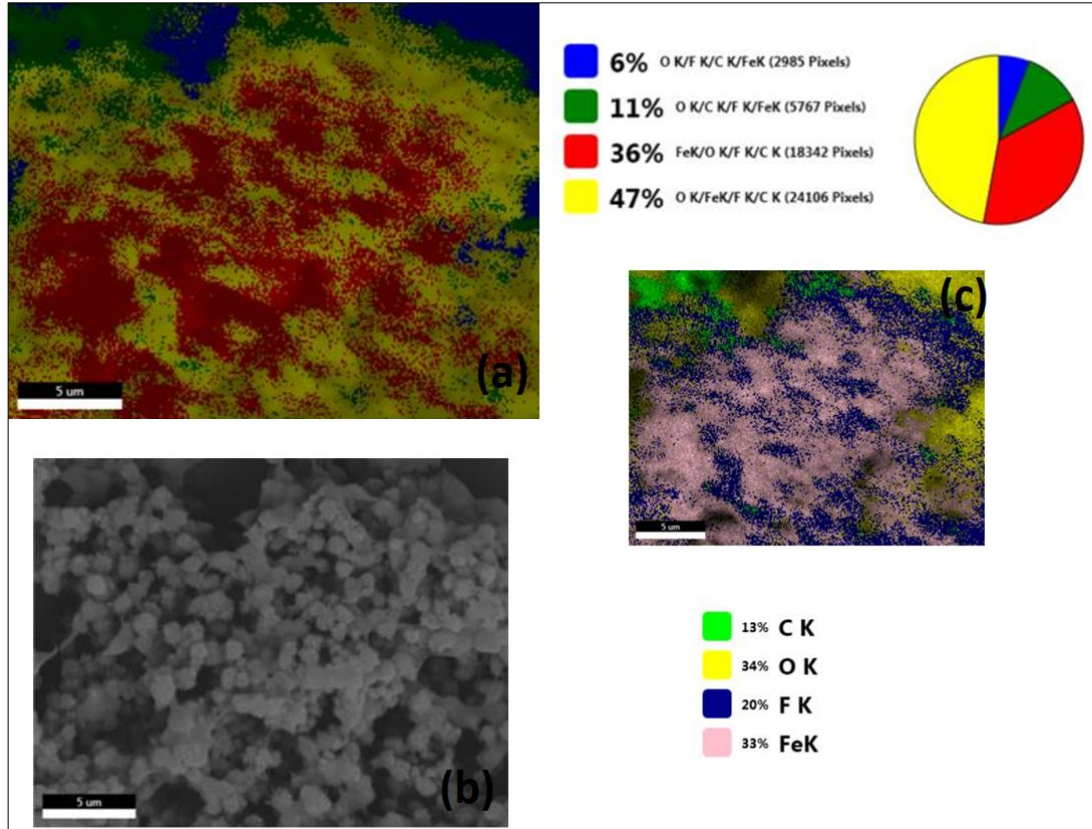
Döndürmeli kaplama cihazı ile yapılan kaplamanın EDX sonuçları Şekil 4.22'de verilmiştir. Hematit formundaki demir oksit taneciklerinden alınan SEM görüntüsü Şekil 4.22.a'da verilmiştir. Bu bölgenin gerçekten de demir oksit içerip içermediğini incelemek için yüzey üzerinde seçilen bir bölgeye gönderilen X-ışınlarıyla, bölgedeki elementlerin ne oldukları ve miktarları hakkında bilgi alınmıştır (Şekil 4.22.b-4.22.c). Demir (Fe) ve oksijen (O) elementleri, kaplamada demir oksitin varlığını gösterirken; karbon (C) ve flor (F) elementleri,  $-CH_2 - CF_2 -$ , yapısına sahip PVDF polimerinin varlığına işaret etmektedir. Az miktarda bulunan

silisyum (Si) elementi ise, altlık olarak kullanılan cam yüzeyinden gelmektedir. Bölgede en fazla PVDF polimerinden gelen karbon bulunmaktadır.



Şekil 4. 22: Döndürmeli kaplama cihazı ile yapılan kaplamanın EDX sonuçları.

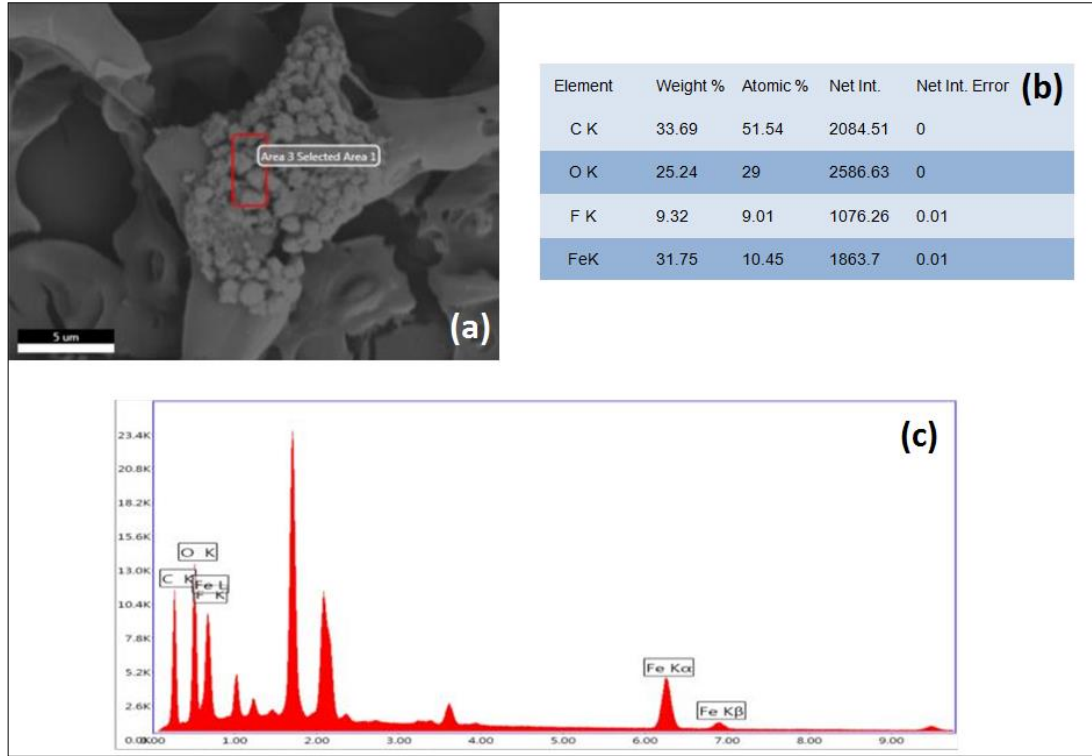
Şekil 4.23'te döndürmeli kaplama cihazıyla yapılan kaplamanın başka bir bölgesinden alınan elementel haritalama ve EDX sonuçları verilmiştir. Elementel haritalama yapılarak, seçilen bölge komple taranmış ve bölgede elementlerin nasıl dağılıma sahip olduğunu gösteren harita çıkartılmıştır. Haritanın sağ tarafında verilen yüzdelerle, bölgedeki elementlerin ne olduğu ve miktarları görülebilmektedir (Şekil 4.23.a). Şekil 4.23.b, haritalama yapılan bölgenin SEM görüntüsüdür. Şekil 4.23.c ise, aynı bölgenin EDX analizidir. Kaplama; %34 oksijen (O), %33 demir (Fe), %20 flor (F) ve %13 karbon (C) içermektedir. Demir ve oksitin bulunduğu yerler demir oksit taneciklerinin yoğunlukta olduğu, flor ve karbon elementinin olduğu bölgeler ise  $-CH_2 - CF_2 -$ , yapısına sahip PVDF polimerinin yoğunlukta olduğu bölgelerdir.



Şekil 4.23: Döndürmeli kaplama cihazı ile yapılan kaplamanın elementel ve EDX analizi ve SEM görüntüleri.

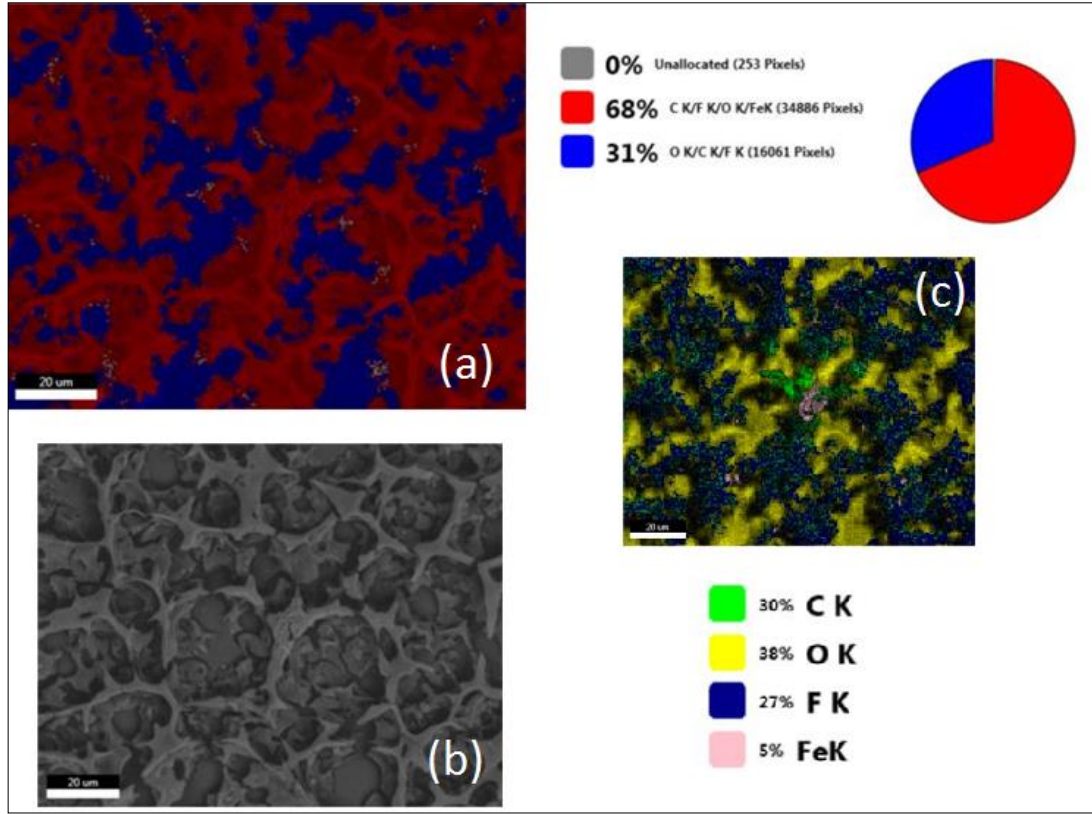
#### 4.5.6. Daldırmalı Kaplama Cihazı İle Yapılan Süperhidrofobik Kaplamaların EDX ve Elementel Haritalama Sonuçları

Daldırmalı kaplama cihazı ile yapılan kaplamanın EDX sonuçları Şekil 4.24'te verilmiştir. Hematit formundaki demir oksit taneciklerinden alınan SEM görüntüsü Şekil 4.24.a'da verilmiştir. Bu bölgenin gerçekten de demir oksit içerip içermediğine bakmak için de seçilen bölgeye gönderilen X-ışınlarıyla, bölgedeki elementlerin ne oldukları ve miktarları hakkında bilgi alınmıştır (Şekil 4.24.b-4.24.c). Demir (Fe) ve oksijen (O) elementleri, kaplamada demir oksitin varlığını gösterirken; karbon (C) ve flor (F) elementleri,  $-CH_2-CF_2-$ , yapısına sahip PVDF polimerinden gelmektedir. Bölgede en fazla PVDF polimerinden gelen karbon bulunmaktadır.



Şekil 4.24: Daldırmalı kaplama cihazı ile yapılan kaplamanın EDX sonuçları.

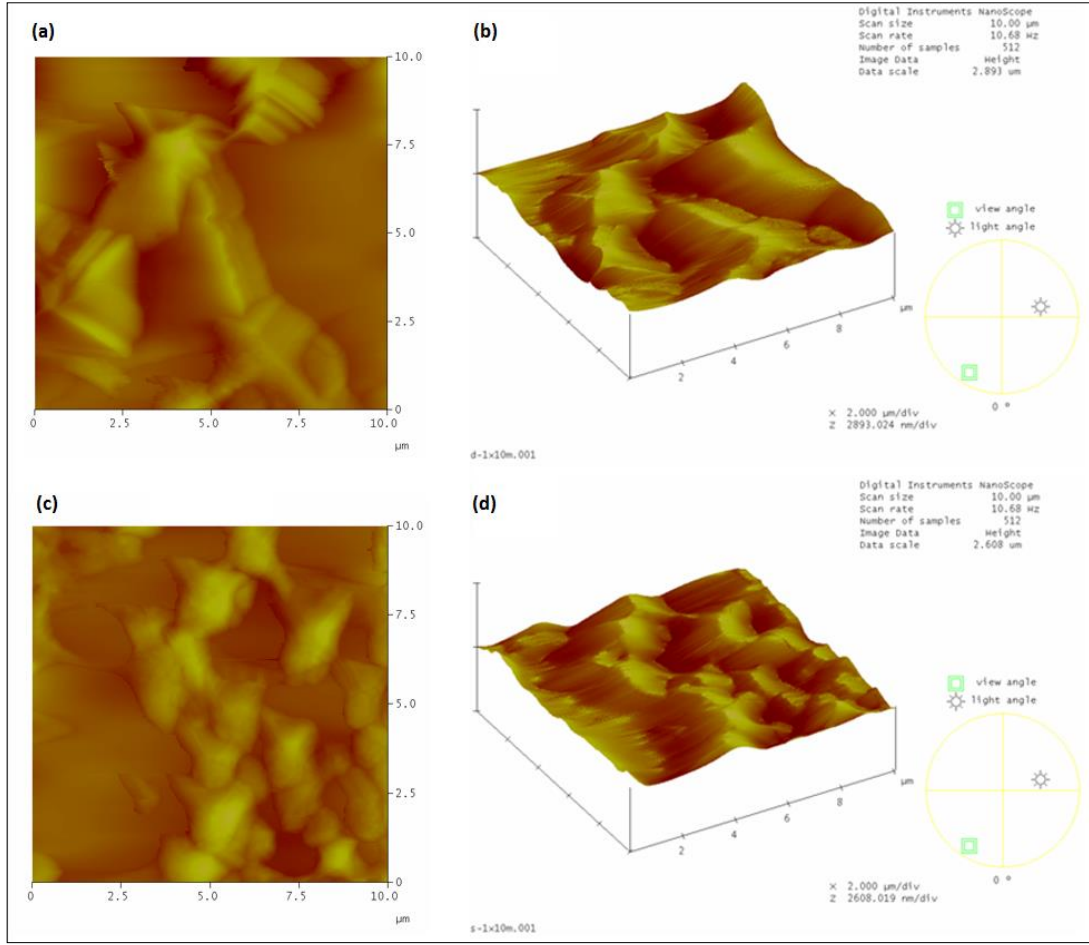
Şekil 4.25'te daldırmalı kaplama cihazıyla yapılan kaplamanın başka bir bölgesinden alınan elementel haritalama ve EDX sonuçları verilmiştir. Elementel haritalama yapılarak, seçilen bölge komple taranmış ve bölgenin haritası çıkartılmıştır. Haritanın sağ tarafında verilen yüzdelerle, bölgedeki elementlerin ne olduğu ve miktarları görülebilmektedir (Şekil 4.25.a). Şekil 4.25.b, haritalama yapılan bölgenin SEM görüntüsüdür. Şekil 4.25.c ise, aynı bölgenin EDX analizidir. Kaplama, %38 oksijen (O), %5 demir (Fe), %27 flor (F) ve %30 karbon (C) içermektedir. Demir ve oksitin bulunduğu yerler demir oksit taneciklerinin yoğunlukta olduğu, flor ve karbon elementinin olduğu bölgeler ise  $-CH_2 - CF_2 -$ , yapısına sahip PVDF polimerinin yoğunlukta olduğu bölgelerdir. Döndürmeli kaplama cihazıyla yapılan kaplamanın haritalama bölgesinde; demir oksitler yoğunlukta iken, daldırmalı kaplama cihazıyla yapılan kaplamanın haritalama bölgesinde PVDF yoğunlukta iken.



Şekil 4.25: Döndürmeli kaplama cihazı ile yapılan kaplamanın elementel ve EDX analizi ve SEM görüntüleri.

#### 4.6. Atomik Kuvvet Mikroskobu Sonuçları

Demir oksit ve PVDF polimerinin karıştırılmasıyla cam yüzeyinde oluşturulan kaplamaların yüzey pürüzlülüklerini ölçmek için, atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanılmıştır. Şekil 4.26.a ve 4.26.b daldırmalı kaplama cihazıyla yapılan kaplamaların atomik güç mikroskobundan elde edilen sırasıyla, iki boyutlu ve üç boyutlu görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.26.c ve 4.26.d ise döndürmeli kaplama cihazıyla yapılan kaplamaların atomik güç mikroskobundan elde edilen sırasıyla, iki boyutlu ve üç boyutlu görüntüleridir. Daldırmalı ve döndürmeli kaplama cihazlarıyla yapılan her iki kaplamada da arzu edildiği üzere pürüzlü bir yüzey elde edilmiştir. Hem daldırmalı kaplama cihazıyla yapılan kaplamada hem de döndürmeli kaplama cihazıyla yapılan kaplamada maksimum pürüzlülük miktarı 2,3 mikron olarak tespit edilmiştir.

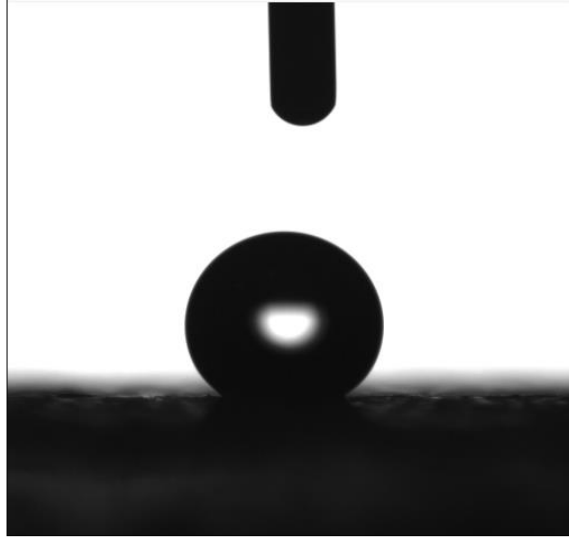


Şekil 4.26: AFM görüntüleri. Daldırmalı kaplama cihazı ile kaplanan camın a) İki boyutlu AFM görüntüsü, b) Üç boyutlu AFM görüntüsü. Döndürmeli kaplama cihazı ile kaplanan camın c) İki boyutlu AFM görüntüsü, d) Üç boyutlu AFM görüntüsü.

## 4.7. Temas Açısı Ölçüm Sonuçları

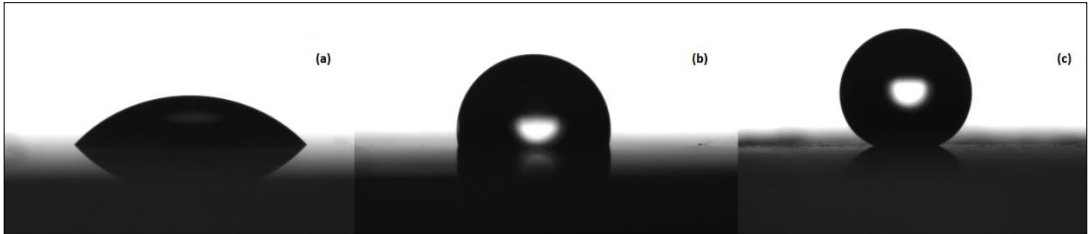
Döndürmeli kaplama cihazıyla cam altlık üzerinde oluşturulan PVDF + demir oksit karışım kaplamasının, temas açısı ölçüm cihazında alınan görüntüsü Şekil 4.27'de gösterilmektedir. Damlacık küresele yakın bir şekil almıştır. Kaplamanın temas açısı  $157^{\circ} \pm 7$  olarak ölçülmüştür. Temas açısı  $150^{\circ}$ 'nin üstünde olduğundan süperhidrofobik bir yüzey elde edilmiştir. Artan temas açısı ( $\theta_{rec}$ )  $143^{\circ}$ , azalan temas açısı ( $\theta_{adv}$ ) ise  $159^{\circ}$  olarak ölçülmüştür. Temas açısı histerisizi (TAH);

$$TAH = \theta_{adv} - \theta_{rec} = 159 - 143 = 15^{\circ} \text{ olarak belirlenmiştir.}$$



Şekil 4.27: Temas açısı  $157^{\circ} \mp 7$  olarak ölçülen cam.

Şekil 4.28'da, üç farklı numune üzerindeki su damlacıkları gösterilmektedir. Tüm camlar aynı şartlarda temizlenmiştir. İlk görüntü kaplanmamış düz cama (Şekil 4.28.a), diğer iki görüntü ise sırasıyla, döndürmeli kaplama cihazıyla kaplanmış saf PVDF (Şekil 4.28.b) ve PVDF + demir oksit (Şekil 4.28.c) kaplamalarına aittir.



Şekil 4.28: Değişik yüzeylerin temas açıları. a) Düz cam yüzeyde su damlası ( $54^{\circ} \mp 4$ ), Döndürmeli kaplama cihazıyla kaplanmış, b) Saf PVDF kaplı yüzeyde su damlası ( $101^{\circ} \mp 3$ ), (c) PVDF+ $Fe_2O_3$  kaplı yüzeyde su damlası ( $158^{\circ} \mp 5$ ).

Her iki kaplama da aynı şartlar altında, aynı hızda, fakat farklı kompozisyonlarda kaplanmış numunelerdir. Numunelerin temas açıları; beş farklı noktadan ölçülen temas açılarının ortalamaları alınarak hesaplanmıştır. Kaplanmamış düz camın temas açısı  $54^{\circ} \mp 4$  olarak bulunmuştur (Şekil 4.28.a). Döndürmeli kaplama cihazında kaplanan, saf PVDF'in temas açısı  $101^{\circ} \pm 3$ 'dir (Şekil 4.28.b). PVDF; yüzeyin temas açısını artırıp yüzeyi hidrofobik yapmıştır, fakat tek başına yüzeyi süperhidrofobik yapmaya yetmemiştir. Döndürmeli kaplama cihazıyla kaplanan, PVDF + demir oksitin temas açısı ise  $158^{\circ} \mp 5$ 'dir (Şekil

4.28.c). PVDF çözeltisine eklenen demir oksit tanecikleri yüzeyi süperhidrofobik haline getirmişlerdir.

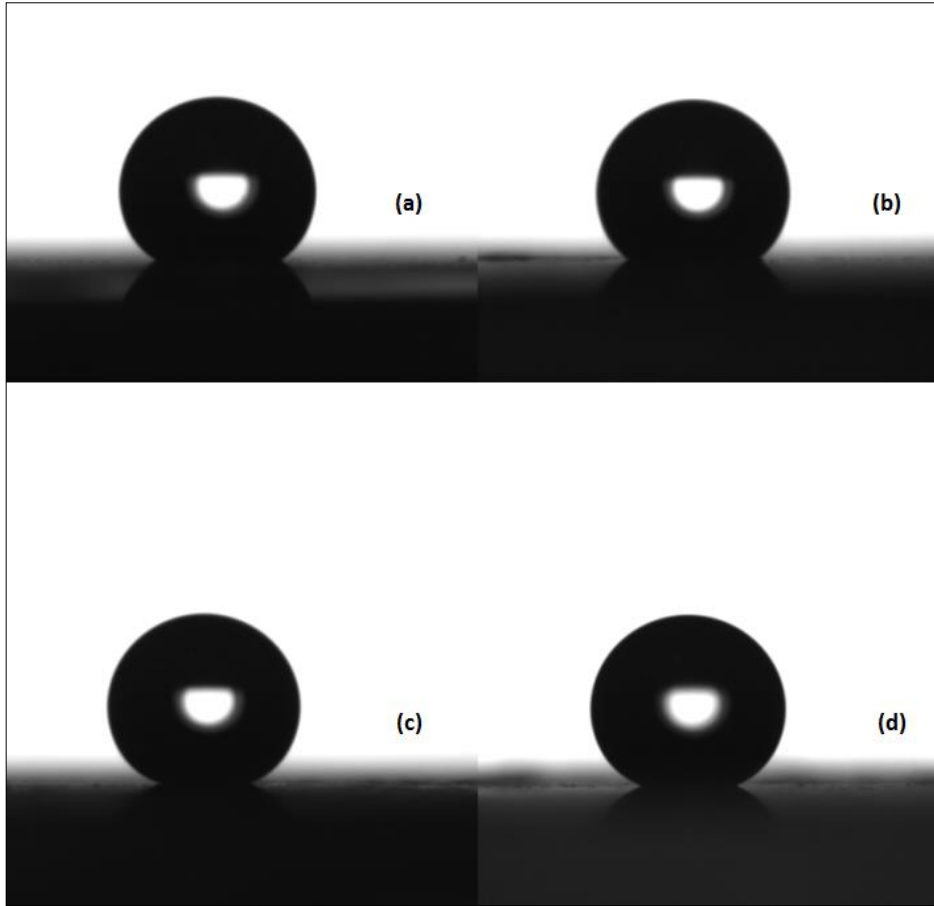
Kaplamanın cam yüzeyine uygulanış metodunun temas açısı üzerine etkisini görmek için PVDF + demir oksit karışımı kompozisyonu değiştirilmeden hem daldırmalı kaplama cihazı hem de döndürmeli kaplama cihazı ile cam üzerine kaplanmıştır. Bu kaplamaların temas açısı ölçümlerinden elde edilen sonuçlar Tablo 4.1’de listelenmiştir.

Tablo 4.1: Daldırmalı ve döndürmeli kaplama cihazı ile kaplanan numunelerin su temas açıları.

	<b>1.Numune Temas Açısı</b>	<b>2. Numune Temas Açısı</b>
<b>Daldırmalı Kaplama Cihazı</b>	$145^{\circ} \mp 2$	$142^{\circ} \mp 2$
<b>Döndürmeli Kaplama Cihazı</b>	$155^{\circ} \mp 4$	$158^{\circ} \mp 5$

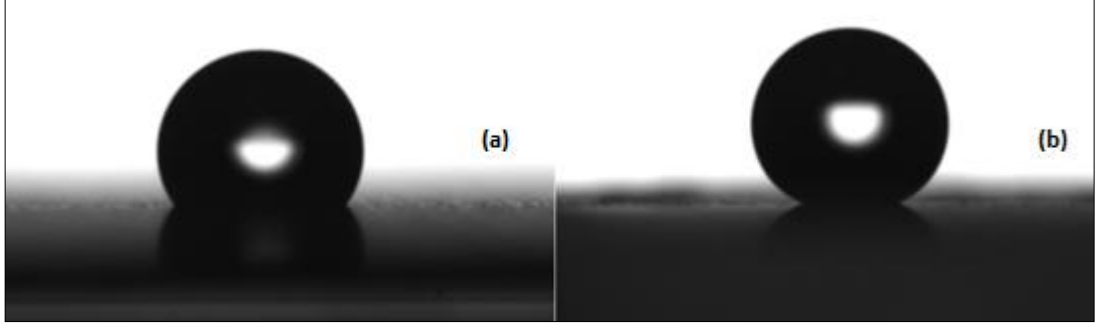
Şekil 4.29’da aynı PVDF + demir oksit karışım kompozisyonu kullanılarak, hem döndürmeli kaplama cihazıyla hem de daldırmalı kaplama cihazıyla hazırlanan kaplamalar gösterilmektedir. Aynı karışım kompozisyonu kullanılarak daldırmalı kaplama cihazıyla yapılan ilk kaplamanın temas açısı  $145^{\circ} \mp 2$ , ikinci kaplamanın temas açısı  $142^{\circ} \mp 2$  olarak bulunmuştur (Şekil 4.29.a ve 4.29.b). Buna karşın, döndürmeli kaplama cihazıyla yapılan ilk kaplamanın temas açısı  $155^{\circ} \mp 4$ , ikinci kaplamanın temas açısı  $158^{\circ} \mp 5$  bulunmuştur (Şekil 4.29.c ve 4.29.d). Su temas açıları arasındaki fark, damlacıkların şekillerinden açıkça anlaşılmaktadır. Döndürmeli kaplama cihazı ile yapılan kaplamalar,  $150^{\circ}$ ’den yüksek temas açısına sahip oldukları için süperhidrofobik özelliğe sahiptir; fakat daha yüksek standart sapma göstermektedirler. Çünkü döndürmeli kaplama cihazıyla yapılan kaplamalar daldırmalı kaplama cihazıyla yapılan kaplamalar kadar homojen değildir. Daldırmalı kaplama cihazıyla yapılan kaplamalar daha homojen olmalarına ve daha düşük standart sapma göstermelerine rağmen daha düşük temas açısına sahiplerdir. Bunun sebebi ise daldırmalı kaplama cihazıyla yapılan kaplamanın döndürmeli kaplama cihazıyla yapılan kaplamaya göre daha kalın olmasıdır.





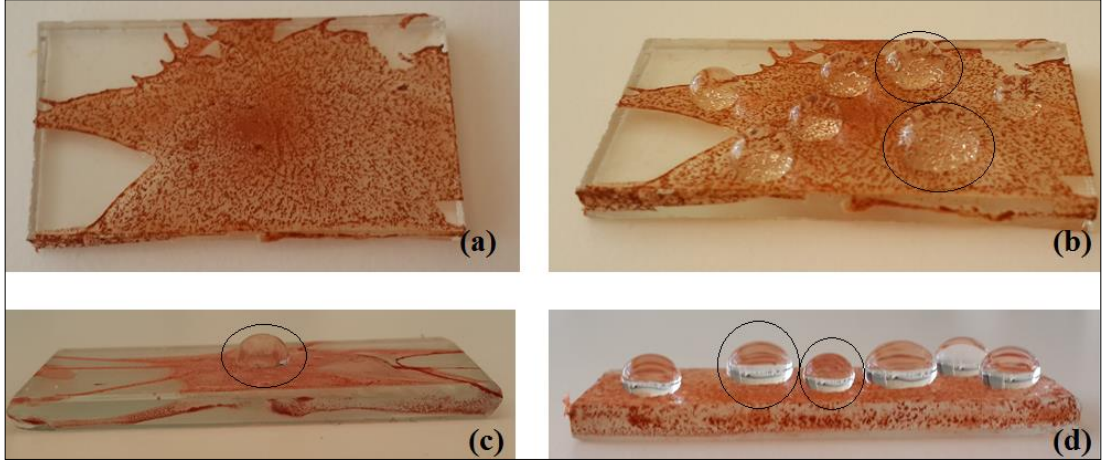
Şekil 4.29: Aynı kompozisyon kullanılarak farklı yöntemle kaplanan camların temas açıları. a) Daldırmalı kaplama cihazıyla kaplanan ilk numune (temas açısı ( $145^{\circ} \pm 2$ )), b) Daldırmalı kaplama cihazıyla kaplanan ikinci numune (temas açısı ( $142^{\circ} \pm 2$ )), c) Döndürmeli kaplama cihazıyla kaplanan ilk numune (temas açısı ( $155^{\circ} \pm 4$ )), d) Döndürmeli kaplama cihazıyla kaplanan ikinci numune (temas açısı ( $158^{\circ} \pm 5$ )).

Cam yüzeyine yapılan PVDF + demir oksit karışım kaplamasının, diğer malzeme yüzeylerini de süperhidrofobik yapıp yapmayacağını incelemek için, aynı kompozisyon kullanılarak alüminyum yüzeyi de kaplanmıştır (Şekil 4.30). Yapılan bu kaplama sonunda, temas açısı  $124^{\circ} \pm 3$  bulunmuştur (Şekil 4.30.a). Aynı kompozisyon ile cam yüzeye yapılan kaplama sonucunda temas açısı  $158 \pm 5$ 'dir (Şekil 4.30.b).



Şekil 4.30:Aynı kompozisyon kullanılarak farklı yüzeylere yapılan kaplamaların temas açıları. a) alüminyum yüzey (temas açısı ( $124^{\circ} \pm 3$ )) ve b) cam yüzey (temas açısı ( $158^{\circ} \pm 5$ )).

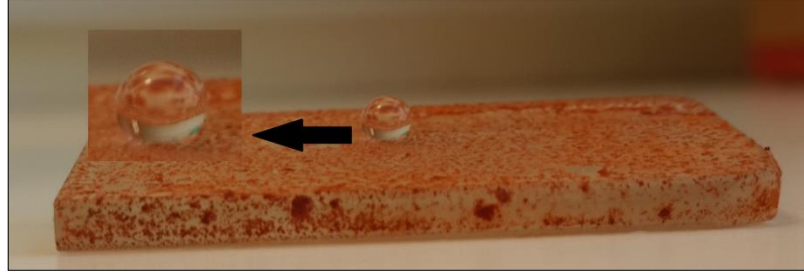
Bir başka deneme serisinde, Şekil 4.29’da gösterilen kaplama ile aynı olmak üzere hazırlanan PVDF + demir oksit karışım kompozisyonu döndürmeli kaplama cihazı kullanılarak 100’den fazla cam yüzeyi kaplanmıştır. Fakat döndürmeli kaplama cihazında kaplama hızını ayarlamak zor olduğu için her kaplamada aynı başarı elde edilememiş ya yüzeyin tamamı kaplanamamış ya da homojen bir kaplama elde edilememiştir. Yüzeyin bir kısmı süperhidrofobikken, diğer kısmı hidrofobik olmuştur. Bu durum cam yüzeyinde heterojen bir yapı meydana getirmiş ve bu tarz yüzeyler ölçüme alınamamıştır (Şekil 4.31).



Şekil 4.31: a), b), c) ve d) Başarısız kaplamalar.

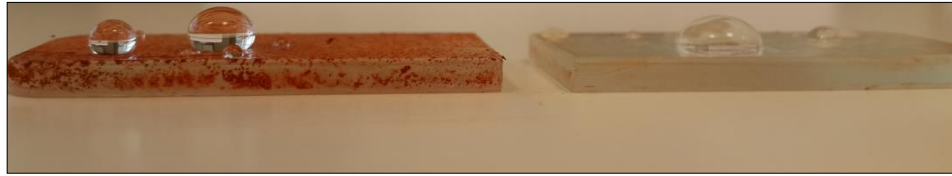
Tamamı süperhidrofobik olmuş, döndürmeli kaplama cihazıyla, cam yüzeye kaplanmış PVDF + demir oksit kaplamasının görüntüsü Şekil 4.32’dedir. Kaplamanın 5 farklı yerinden alınan temas açıları ile ölçülen su temas açısı  $157^{\circ} \pm$

7'dir. Yüzey tamamen süperhidrofobiktir. Ekli resimde görüldüğü gibi damlacık küresele çok yakın bir hal almıştır.



Şekil 4.32: Döndürmeli kaplama cihazı ile kaplanmış, süperhidrofobik kaplama (Temas açısı  $157^{\circ}\pm 7$ ).

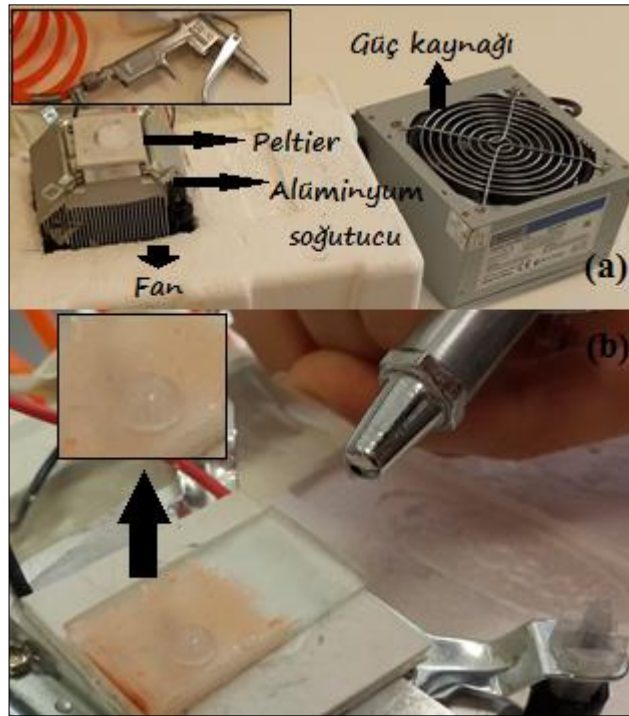
Şekil 4.33'te ise PVDF+ demir oksit ile kaplanmış cam yüzeyi ile kaplama yapılmamış cam yüzeyini karşılaştırmak için, üzerlerine damlatılan damlacıkların resmi verilmiştir. Soldaki kaplama yapılan cam yüzeydeki damlacıklar küresele yakın bir hal almıştır ve yüzey süperhidrofobiktir. Sağdaki kaplama yapılmamış cam yüzey ise  $90^{\circ}$ 'nin altında bir su temas açısı göstermiştir ve hidrofilik bir yüzeydir.



Şekil 4.33: Süperhidrofobik yüzeydeki ve düz camdaki damlalar.

## 4.8. Buz Tutma Testi

Katı-katı yapışma kuvvetlerini ölçmek için dizayn edilmiş, standartlaşmış ve ticari olarak ulaşılabilen her hangi bir cihaz olmadığı için, buz yapışabilirliğinin ölçülmesi; su temas açısının ölçümü kadar kolay değildir [3]. Bu yüzden kendi imkanlarımızla minik bir buzdolabı oluşturulmuştur. Bu düzenek Şekil 4.34'te görülmektedir.



Şekil 4.34: a) Buz yapışabilirliğinin ölçüldüğü sistem (Ekteki resim de hava verilen alettir), b) Buz tutan cama hava verilirken çekilen bir resim.

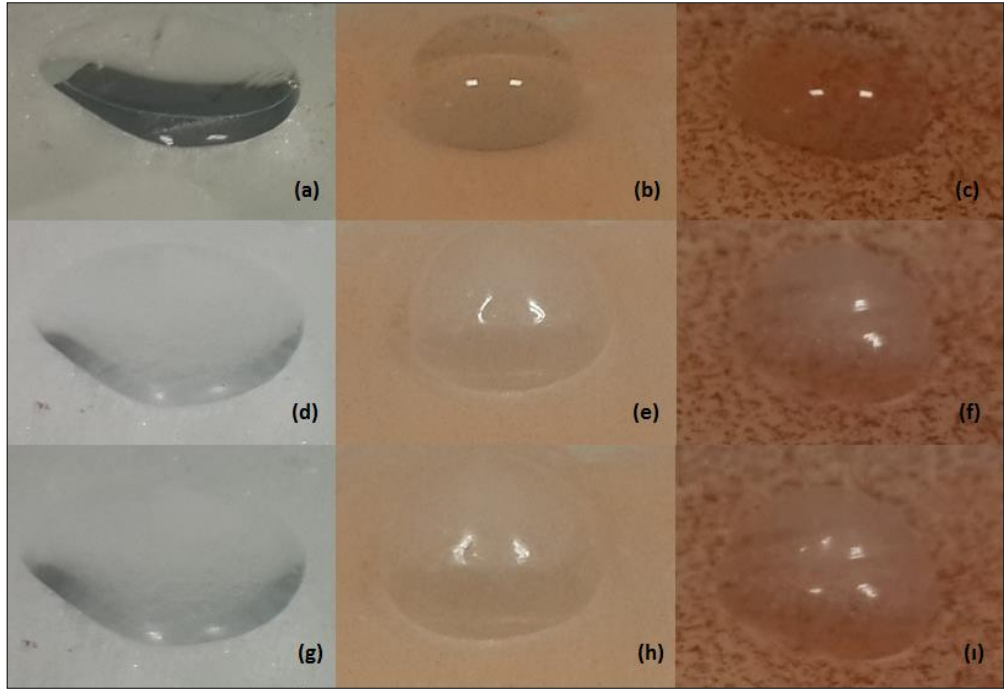
Minik buzdolabı için kullanılan malzemeler (Şekil 4.34):

- Peltier: Peltier etkisi p-n eklemlerinin seri olarak bağlanmasıyla TEC termo elektrik soğutucu modül oluşturmasıdır. Bağlantı uçlarına DC akım uyguladığı zaman, bir yüzey soğurken diğer yüzey ısınır. Peltier alüminyum levhanın üzerine yerleştirilir.
- Güç kaynağı: Peltierin ve fanın beslenmesi için gerekli güç kaynağıdır.

- Alüminyum soğutucu levha: Peltierin sıcak yüzeyine alüminyum soğutucu monte edilir. Peltierden çıkan ısının yüzey alanını arttırarak fanların peltierin sıcak yüzeyini daha iyi soğutmasını sağlar.
- Fan: Alüminyum levhanın alt tarafına takılarak sıcak olan tarafın daha çabuk soğumasına yardım eder ve peltierin soğuk tarafının daha çabuk soğumasına yardımcı olur.

Güç kaynağına bağlanan Peltier cihazının bir tarafı ısınırken diğer tarafı da soğumaktadır. Amaç soğuk kısmı eksi derecenin altına indirip buzlanmayı sağlamaktır. Bu yüzden, ısının sıcak kısımdan uzaklaştırılması istenmiştir ve Peltier cihazının sıcak kısmına alüminyum soğutucu ve onun da altına ısıyı dışarı üflemesi için bilgisayar fanı konulmuştur. Tek başına eksi derecelere inemeyen Peltier cihazının, bu şekilde eksi derecelere inmesi sağlanmıştır. Cam altlığa su damlacığı damlatılıp dondurulmuştur. Daha sonra Şekil 4.34.a'da ekli resimde gösterilen hava tabancası kullanılarak buzlanan yüzeye hava tutulmuştur. Burada amaç, uçak ortamını simule etmektir. Çünkü uçuş halinde olan uçaklar, karşıdan şiddetli rüzgar almaktadırlar.

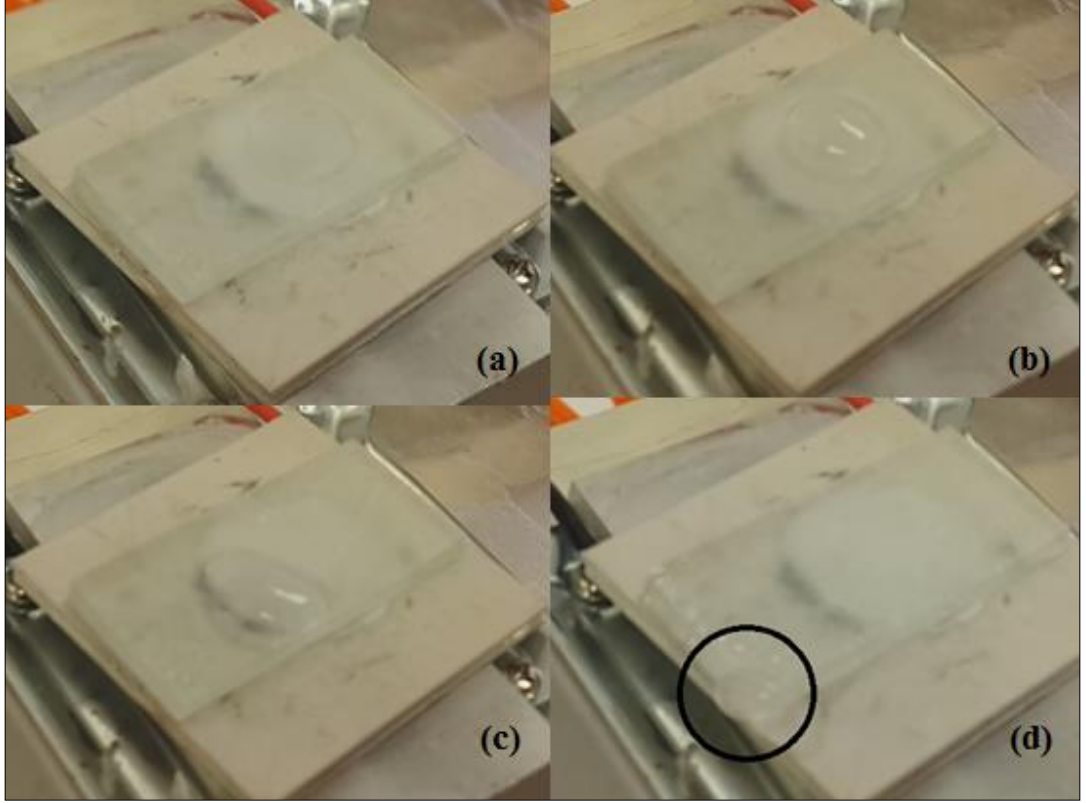
Bu düzenek kullanılarak kaplama yapılan ve yapılmayan yüzeyler üzerinde su damlacığı konarak buzlanması ve çözünmesi denemeleri gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalardan elde edilen görüntüler Şekil 4.35. a-g'de verilmiştir. Karşılaştırma yapabilmek amacıyla, kaplama olmayan düz cam (Şekil 4.35.a, 4.35.d ve 4.35.g), daldırmalı kaplama cihazıyla kaplanan cam (Şekil 4.35.b, 4.35.e ve 4.35.h) ve döndürmeli kaplama cihazıyla kaplanan camın (Şekil 4.35.c, 4.35.f ve 4.35.ı) üzerine aynı noktaya dörder damla su damlatılmıştır. Şekil 4.35.a, 4.35.b ve 4.35.c'de damlacıkların buzlandırılmadan önceki ilk halleri görülmektedir. Şekil 4.35.d, 4.35.e ve 4.35.f, camların 10 dakika süreyle dondurulduktan sonraki hallerini göstermektedir. Şekil 4.35.g, 4.35.h ve 4.35.ı ise camların 30 dakika dondurulduktan sonraki halleridir. Damlacıklar ilk damlatıldıklarında hangi halde iseler o şekilde buzlanmışlardır. Bu da süperhidrofobik yüzeylerde su damlacığının yüzeye olan temasının az olmasından dolayı, damlacık donduktan sonra da temasın az olmasını sağlamaktadır. Döndürmeli kaplama cihazıyla yapılan kaplamada da, daldırmalı kaplama cihazıyla yapılan kaplamada da çok benzer küresel bir buz oluşurken, hidrofilik olan düz camdaki su yüzeye yayıldığı için buz da o şekilde yüzeye dağılmış halde kalmıştır.



Şekil 4.35: Camların buzlanma süreçleri. Başlangıçta; a) düz cam, b) daldırmalı kaplama ile kaplanan cam, c) döndürmeli kaplama ile kaplanan cam. 10 dakika sonra; d) düz cam, e) daldırmalı kaplama ile kaplanan cam, f) döndürmeli kaplama ile kaplanan cam. 30 dakika sonra; g) düz cam, h) daldırmalı kaplama ile kaplanan cam, ı) döndürmeli kaplama ile kaplanan cam.

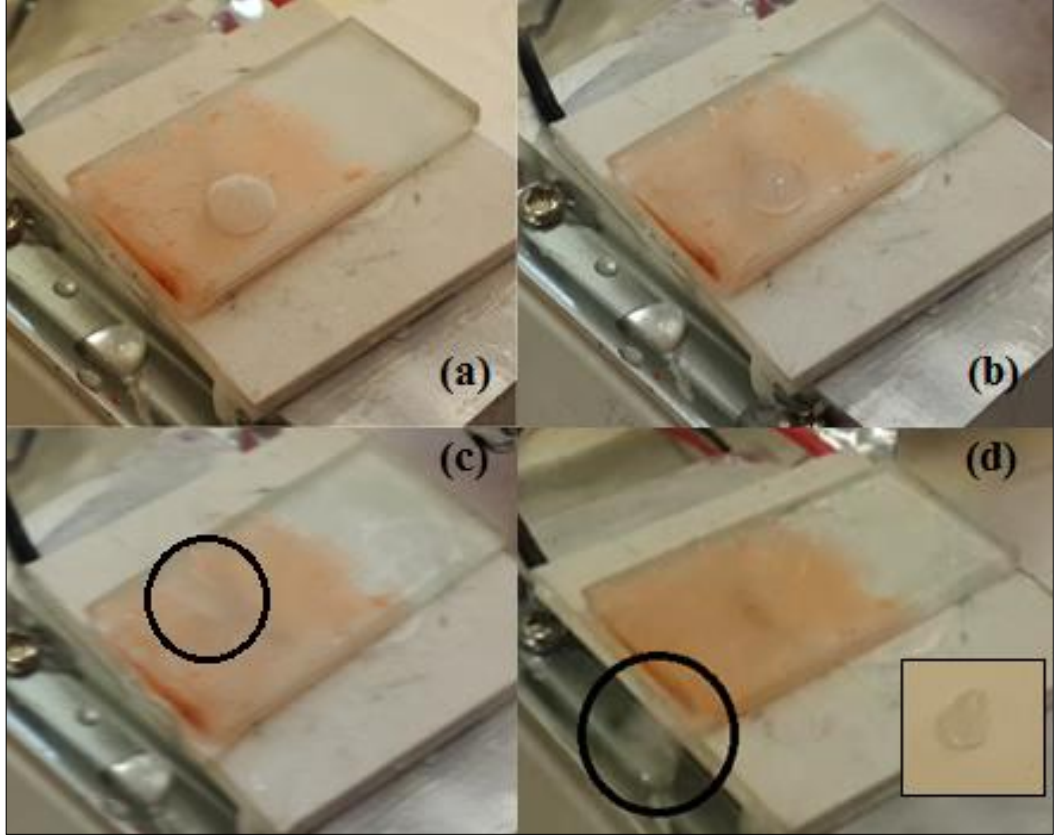
Daha sonra buzlandırılan bu camlara, Peltier cihazının üzerindeyken hava tabancasıyla hava sıkılmıştır. Şekil 4.34.b bu düzeneği göstermektedir. Soğuk Peltier cihazının üzerinde olmasının sebebi alt yüzeyden ısı almamasıdır. Eğer alt yüzeyden ısı alırsa buz kendiliğinden eriyebilir ve deneyden verimli bir sonuç alınamaz. Buradaki amaç, hava akımıyla birlikte buzun yüzeye tutunmasını incelemektir.

Kaplama yapılmamış düz camdaki buzlanmanın ilk hali Şekil 4.36.a'da gösterilmiştir. Hava tabancasıyla 10 saniye hava verildikten sonra buz olduğu yerde tamamen eriyip su damlacığına dönüşmüştür fakat hala aynı yerindedir (Şekil 4.36.b). Bu saniyeden sonra damlacık yavaşça hareket etmeye başlamıştır ve 14. saniyedeki konumu Şekil 4.36.c'de gösterilmiştir. Yavaşça cam yüzeyinden uzaklaşmaya devam eden damlacık 37. saniyenin sonunda ise camın en uç noktasına gelmiş ve bir saniye sonra uzaklaşmıştır (Şekil 4.36.d).



Şekil 4.36: Düz camın buz yapışabilirliği testi. a)başlangıç, b)10. saniye, c)14. saniye ve d) 37. saniye.

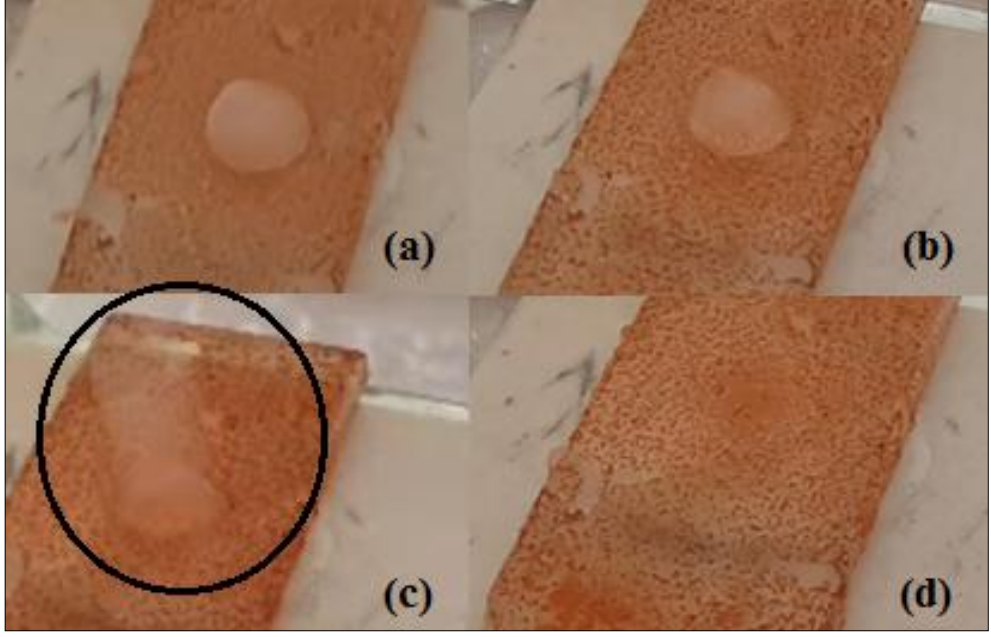
Kaplama yapılmamış düz cama uygulanan işlemler, daldırmalı kaplama cihazıyla kaplama (Kaplama nedir sadece PVDF mi yoksa karışım mı bunu ifade etmekte fayda var) yapılan yüzeye de uygulanmıştır (Şekil 4.37). Kaplama yapılan camın ilk hali Şekil 4.37.a'da verilmiştir. Hava tabancasıyla hava uygulandıktan 2 saniye sonra damlacıkta çok az bir erime görüldükten sonra, 3. saniyede (Şekil 4.37.c ve 4.37.d) buz uçarak camdan uzaklaşmıştır. Şekil 4.37.d'deki ekli resimde gösterildiği gibi buz formunu korumuştur. Buzun uzaklaşması 1 saniyenin içerisinde olduğu için, çekilen video görüntüleri yavaşlatılarak Şekil 4.37.c ve Şekil 4.37.d'deki görüntüler elde edilebilmiştir.



Şekil 4.37: Daldırmalı kaplama cihazıyla kaplanan camın buz yapışabilirliği testi, a) başlangıçtaki, b) 2. saniye, c) ve d) 3. saniyedeki fotoğraflar.

Kaplanma yapılmamış düz cama ve daldırmalı kaplama cihazıyla kaplanan cama uygulanan aynı işlemler, döndürmeli kaplama cihazıyla kaplanan cam yüzeye de yapılmıştır (Şekil 4.38). Şekil 4.38.a; döndürmeli kaplama cihazıyla kaplanıp, buzlandırılan camın ilk halidir. Hava uygulanmaya başladıktan 3 saniye sonra buz çok hafif erimiştir (Şekil 4.38b). 5 saniye sonunda ise erimeden buz halinde uçmuştur (Şekil 4.38.c). Buz yüzeyden uçtuktan sonraki camın hali Şekil 4.38.d'de gösterilmiştir.





Şekil 4.38: Döndüremeli kaplama cihazıyla kaplanan camın buz yapışabilirliği testi, a) başlangıçtaki, b) 3. saniye, c) 5. saniye ve d) 6. saniyedeki fotoğraflar.

## 5. GENEL SONUÇLAR

Yapılan çalışma ile iki hidrofobik malzeme olan demir oksit ve polivinilidın florid (PVDF) polimerinin karışımı oluşturularak cam yüzeylerine uygulanması ve süperhidrofobik davranışlı bir yüzey oluşturulması ve bu süperhidrofobik yüzeyin de buz tutmama özelliğinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Süperhidrofobiklik için iki temel prensip vardır. Bunlardan biri çok düşük yüzey enerjili yüzey, diğeri de nano-mikron boyutunda pürüzlülüğe sahip yüzey oluşturmaktır. Bu çalışmada başlangıç hammaddeleri olarak seçilen; çok düşük yüzey gerilimine sahip PVDF polimeri ile düşük yüzey enerjisi şartının ve çiçeksi morfolojiye sahip demir oksit tanecikleri ile de nano-ölçekteki pürüzlülük şartlarının sağlanması hedeflenmiştir. Malzemelerin bu özelliklerinden faydalanarak cam yüzeylerinde süperhidrofobik özelliğın temin edilmesi doğrultusunda çalışmalar yürütülmüştür.

Öncelikle, demir oksit üretmek için, ucuz bir demir oksit kaynağı olan demir nitrat, üre ve etilen glikol kullanılmıştır [23]. Deneyde kullanılan ürenin fonksiyonu, solüsyon halindeki hammaddelerden çökelti oluşturularak, toz halinde demir oksit tanelerini oluşturmaktır. Etilen glikol, üreyi ve demir nitratı çözüp homojen bir karışım meydana getirmektedir. İlk başta kıvılcımsı, homojen ve akışkan olan karışım; 190°C’de 30 dakika ısıtıldıktan sonra, yeşil-sarı ve viskoz bir hal almaktadır. Karışım bu duruma gelmeden önce ve geldikten sonra 2, 10, 20, 30, 60, 120 dakika gibi değişik reaksiyon sürelerinde karışıma verilen ısı durdurulmuştur. Yüksek sıcaklıktaki karışımın sıcaklığı, buz banyosu kullanılmasıyla kısa sürede oda sıcaklığına indirilmiş ve vakum pompası yardımıyla yeşil-sarı renkli öncü toz elde edilmiştir. Farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen tozların tümü aynı şartlarda, tüp fırın kullanılarak, 450°C’de 3 saat hava ortamında kalsine edilmiştir.

Öncü tozların hangi faza sahip olduklarının belirlenmesi için XRD analizleri ve tanelerin morfolojilerini öğrenmek amacıyla da SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Karışım; yeşil-sarı renge dönmeden reaksiyon durdurulduğunda, istenilen mikron altı boyuttaki çiçeksi yapı elde edilememiştir. Sarı-yeşil renge döndükten sonra durdurulan reaksiyonların hepsinde de çiçeksi morfoloji gözlemlenmiş ve yapıda hematit formulu demir oksit oluşmuştur. Bu sonuçlar SEM görüntüleri ve XRD analizleri ile desteklenmiştir. Reaksiyon 2 dakika sonra durdurulduğunda da çiçeksi

morfoloji elde edilirken, 10 dakika sonra durdurulan karışımın boyutları daha ideal bulunmuştur. 10 dakikadan sonra ise demir oksit tanecikleri arasında topaklanmalar başlamıştır. Bu yöntem ile mikron altı boyutta çiçeksi yapılı, kırmızı,  $\alpha - Fe_2O_3$  tozları etilen glikol ile desteklenmiş proses ile üretilmiştir.

Proseste etilen glikolün önemini anlayabilmek için, kompozisyondaki oranlar aynı şekilde tutularak etilen glikol yerine etanol eklenerek yeni bir kompozisyon hazırlanmıştır. Diğer proses şartlarında herhangi bir değişiklik yapılmadan, aynı şekilde üretilen demir oksit tozunun formu hematit yerine magnetit olmuştur ve siyah renkli, çiçeksi morfolojiye sahip olmayan bir toz üretilmiştir. Bu sonuçlar SEM görüntüleri ve XRD analizleri ile desteklenmiştir. Pürüzlü bir yapı elde etmek için istenilen çiçeksi morfoloji elde edilemediği için de etanol kullanılmaktan vazgeçilmiştir.

Toz halindeki PVDF polimerini çözdürmek için, PVDF için iyi birer çözücü olan tetrahidrafuran (THF) ve dimetilformamid (DMF) kullanılmıştır. 100 ml çözeltilde önce 1 gram daha sonra 5 gram PVDF çözdürülmüştür. Fakat yapılan kaplamalar sonucunda 1 gram PVDF ile süperhidrofobik bir yüzey elde edilemediğinden ideal çözelti 100 ml çözücü için 5 gr PVDF olarak bulunmuştur. THF daha zararsız bir kimyasal olduğundan ilk başta 100 ml'de %100 THF kullanılmış, fakat PVDF'i tamamen çözdürememiştir. Bu yüzden, karışıma 100 ml için 8: 2 (THF:DMF) olacak şekilde DMF eklenmiştir. Bu çözücü de PVDF'i kısmen çözmüştür. 100 ml için 5: 5 (THF:DMF) oranı PVDF'i tamamen çözdürmüştür ve ideal çözücü miktarı olarak belirlenmiştir. Organik bir yapı olan PVDF'i incelemek için FT-IR analizi yapılmıştır. 100 ml için (THF:DMF) 8:2 ve 5:5 oranındaki karışımlarda çözdürülen PVDF'in FT-IR sonuçları incelendiğinde her ikisinde de PVDF'in çözüldükten sonra karışımda kaybolmadığı görülmüştür.

Elde edilen hematit formulu demir oksit tanecikleri ile çözdürülmüş PVDF polimeri 1:3 (demir oksit:PVDF) oranında manyetik karıştırıcıyla, daha sonra da ultrasonik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Demir oksit eklenen PVDF'in karışımda çözülüp çözülmediğine bakmak için demir oksit+PVDF karışımına da FT-IR analizi yapılmıştır. Bu analizde, demir oksit+PVDF içeren karışım; FT-IR grafiğini, saf PVDF olan karışıma göre dikkate alınmayacak kadar az kaydırmıştır. Bu sonuçla, demir oksitin PVDF'in yapısını bozmadığı anlaşılmıştır.

5 gr PVDF'in, 8:2 (THF:DMF) oranında 100 ml çözücüde çözdürülerek hazırlanan karışım; önceden güzel bir şekilde temizlenmiş cam yüzeylerine hem döndürmeli kaplama cihazı, hem de daldırmalı kaplama cihazı kullanılarak kaplanmıştır. Durağan damla metodu kullanılarak su temas açısı ölçüldüğünde döndürmeli kaplama cihazı ile yapılan kaplamaların su temas açıları  $158^{\circ} \pm 5$  (süperhidrofobik davranış), daldırmalı kaplama cihazıyla yapılan kaplamaların da  $145^{\circ} \mp 2$  (hidrofobik davranış) olarak bulunmuştur. İki arasında temel fark, döndürmeli kaplama cihazıyla yapılan kaplamaların çok ince olması, fakat daldırmalı kaplama cihazıyla yapılan kaplamaların görece daha kalın olmasıdır. Daha kalın olan yüzeyde süperhidrofobiklik sağlanamamıştır.

Döndürmeli ve daldırmalı kaplama cihazları kullanılarak yapılan kaplamaların yüzeyinden SEM görüntüleri alınmıştır. İkisinde de PVDF polimeri ve demir oksit parçacıklarının birleşerek bir ağ örgü yapısı oluşturduğu ve bu şekilde cam yüzeyini kapladığı görülmüştür. PVDF polimeri demir oksit tanelerini çevreleyip, bir arada tutmaktadır. PVDF polimerinin ve çiçeksi morfolojiye sahip demir oksit tanelerinin arzu edildiği gibi kaplama yapısı içerisinde mevcut olduğu ve cam yüzeyi ile birleştikten sonra ikisinin de yapıdan ayrılmadığı SEM görüntülerinde açıkça görülmektedir.

1 gr PVDF'in, 8:2 (THF:DMF) oranında 100 ml çözücüde çözdürülerek hazırlanan karışım önceden güzel bir şekilde temizlenmiş cam yüzeylere kaplanmıştır. Bu şartlarda oluşturulan kaplamalardan süperhidrofobik bir yüzeyden ziyade hidrofobik davranış sergileyen bir yüzey elde edilmiştir. Bu yüzeyin SEM görüntüleri incelenmiş ve PVDF'in demir oksite göre yapıda görece çok daha az olduğu görülmüştür. Çiçeksi yapıdaki demir oksit tanecikleri nano boyutta pürüzlülüğe sahiptir. Fakat bu çiçeksi özelliğinin olması tek başına yüzeyi süperhidrofobik yapmaya yetmemiştir. Çiçeksi yapısıyla yüzeyi pürüzlü yaparak hidrofobiklik sağlayan demir oksit yapıları, yüzey enerjisini azaltarak hidrofobiklik sağlayacak PVDF polimerine ihtiyaç duymaktadır. Bu yapıda, gerekli miktardan daha az PVDF eklendiğinden süperhidrofobik bir yüzey elde edilememiştir.

Demir oksit yapılarının da karışımdaki önemini göstermek için, 100 ml çözelti için 5:5 (THF:DMF) oranında, 5 gr PVDF çözdürülerek hazırlanan karışım demir oksit katılmadan cam yüzeye döndürmeli kaplama cihazı kullanılarak kaplanmıştır. Yüzeyin su temas açısı,  $101^{\circ} \pm 3$  olarak ölçülmüştür. Benzer şekilde, sadece PVDF kullanmanın da yüzeyi tek başına süperhidrofobik yapmak için yeterli olmadığı

görülmüştür. Yüzey enerjisi ne kadar azaltılırsa azaltılsın tamamen pürüzsüz bir yüzeyde elde edilebilecek en yüksek temas açısı  $120^{\circ}$ 'dir. Yok denilecek kadar az pürüzlülüğe sahip olan saf PVDF ile yapılan kaplamada hidrofobik bir yüzey elde edilmiştir. Pürüzsüz PVDF yüzeyi, süperhidrofobik olabilmek için pürüzlülüğe ihtiyaç duymaktadır. Bu nedenle PVDF polimeri, nano boyutta pürüzlülük sağlayan çiçeksi morfolojiye sahip demir oksit tanecikleri ile birlikte kullanılmaktadır. Hava, bu pürüzlülüklerin arasına hapsolür ve yüzey ile su damlacığının etkileşimini azaltarak, temas açısını yükseltir ve malzemeye süperhidrofobik davranış kazandırır.

Kaplama yapılan camların pürüzlülüğünü ölçmek için atomik kuvvet mikroskobu kullanılmış ve arzu edildiği gibi nano-mikron ölçeğinde pürüzlülük elde edildiği görülmüştür.

Çalışmanın ilk aşaması olan süperhidrofobiklik elde edildikten sonra yüzeylerin buz tutma özellikleri incelenmiştir. Pürüzlü yüzeylerde, pürüzlülük ile su damlacığı arasına hava paketleri hapsolür. Hava ısıyı az iletmediği için, bir su damlacığının atında sıkıştırılmış havanın, gecikebilecek bir termal bariyer oluşturabileceği ve hatta buzun birikmesini ve yapışmasını önleyebileceği öngörülmektedir. Daldırmalı kaplama cihazıyla oluşturulan kaplamalardan tam süperhidrofobiklik sağlanamasa da her iki yöntemle kaplama oluşturulan yüzeylerde buzlanmayla ilgili benzer bir sonuç elde edilmiştir. Kaplama yapılmamış düz cam ve daldırmalı ve döndürmeli kaplama cihazlarıyla kaplanan cam üzerlerine damla damlatılarak dondurulmuştur. Su temas açısı ( $54^{\circ} \mp 4$ ) olan kaplanmamış düz camda su damlası yüzeye yayılıp o şekilde donarken, kaplama yapılan camlarda küresele yakın bir şekilde duran su damlası, yine küresele yakın bir şekilde donmuştur ve yüzeye teması çok daha azdır. Donan damlacıklara uçakların havadaki ortamını simüle eder şekilde, tazyikli hava uygulandığında, kaplanmamış camdaki buzun önce eriyip daha sonra 37 saniye gibi uzun bir sürede camdan uzaklaştığı görülürken, kaplama yapılan iki camda da, camın üzerindeki kaplama nedeniyle yüzeye çok az teması olan buz, erimeden buz formunu koruyarak 4 – 5 saniye gibi çok kısa sürede uçarak camın yüzeyinden uzaklaşmıştır. Böylelikle, hematit demir oksit + PVDF karışımının cam yüzeyine uygulanmasıyla yüzeye kazandırılan süperhidrofobik özellik suyun cam yüzeyinde buzlanmasını engelleyemediğini amaazalan sıvı-katı temas açısından dolayı. yüzeyden kolaylıkla uzaklaştırılabileceği gösterilmiştir. Yapılacak ileriki çalışmalar kapsamında camın süperhidrofobiklik

derecesi arttırılarak suyun cam yüzeyinde buzlanmasının da engellenebileceği potansiyel olarak mümkün gözükmeKtedir.

## KAYNAKLAR

- [1] Dotan A., Dodiuk H., Laforte C., Kenig S., (2009), "The Relationship Between Water Wetting and Ice Adhesion", *Journal of Adhesion Science and Technology*, 23 (15), 1907-1915.
- [2] Kulinich S. A., Farzaneh M., (2009), "How Wetting Hysteresis Influences Ice Adhesion Strength on Superhydrophobic Surfaces", *Langmuir*, 25 (16), 8854-8856.
- [3] Meuler A. J., Smith J. D., Varanasi K. K., Mabry J. M., McKinley G. H., Cohen R. E. ,(2010), "Relationships Between Water Wettability and Ice Adhesion", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2 (11), 3100-3110.
- [4] Nosonovsky M., Hejazi V., (2012), "Why Superhydrophobic Surfaces Are Not Always Icephobic", *ACS Nano*, 6 (10), 8488-8491.
- [5] Nakajima A., Hashimoto K., Watanabe T., (2001), "Recent Studies on Super-Hydrophobic Films", *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly*, 132 (1), 31-41.
- [6] Basu B. B. J., Paranthaman A. K., (2009), "A Simple Method for The Preparation of Superhydrophobic PVDF–HMFS Hybrid Composite Coatings", *Applied Surface Science*, 255 (8), 4479-4483.
- [7] Ma M., Hill R. M., (2006), "Superhydrophobic surfaces", *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 11(4), 193-202.
- [8] Erbil H. Y., Demirel A. L., Avcı Y., Mert O., (2003), "Transformation of a Simple Plastic into a Superhydrophobic Surface", *Science*, 299 (5611), 1377-1380.
- [9] Marmur A., (2004), "The Lotus Effect: Superhydrophobicity and Metastability" *Langmuir*, 20 (9), 3517-3519.
- [10] Celia E., Darmanin T., Taffin de Givenchy E., Amigoni S., Guittard F., (2013), "Recent advances in designing superhydrophobic surfaces", *Journal of Colloid and Interface Science*, 402 (0), 1-18.
- [11] Martines E., Seunarine K., Morgan H., Gadegaard N., Wilkinson C. D. W., Riehle M. O., (2005), "Superhydrophobicity and Superhydrophilicity of Regular Nanopatterns", *Nano Letters*, 5 (10), 2097-2103.
- [12] Saito H., Takai K., Yamauchi G., (1997), "Water- and Ice-repellent Coatings", *Surface Coatings International*, 80 (4), 168-171.
- [13] Cao L., Jones A. K., Sikka V. K., Wu J., Gao D., (2009), "Anti-Icing Superhydrophobic Coatings", *Langmuir*, 25 (21), 12444-12448.

- [14] Kulinich S.A., Farzaneh M., (2011), "On Ice-releasing Properties of Rough Hydrophobic Coatings", *Cold Regions Science and Technology*, 65 (1), 60-64.
- [15] Farhadi S., Farzaneh M., Kulinich S. A., (2011), "Anti-icing Performance of Superhydrophobic Surfaces", *Applied Surface Science*, 257 (14), 6264-6269.
- [16] Bascom W. D., Cottingham. R. L., Singleterry C. R., 1966 , Naval Research Laboratory Report, 6350.
- [17] Landy M., Freiberger A., (1967), "Studies of Ice Adhesion: I. Adhesion of Ice to Plastics", *Journal of Colloid and Interface Science*, 25 (2), 231-244.
- [18] Murase H., Nanishi K., Kogure H., Fujibayashi T., Tamura K., Haruta N., (1994), "Interactions Between Heterogeneous Surfaces of Polymers and Water", *Journal of Applied Polymer Science*, 54 (13), 2051-2062.
- [19] Croutch V. K., Hartley R. A., (1992), "Adhesion of Ice to Coatings and the Performance of Ice Release Coatings", *Journal of Coatings Technology*, 64, 41-53.
- [20] Petrenko V. F., Whitworth R.W, (1999), "Physics of Ice", 1st Edition, Oxford University Press, Oxford.
- [21] Petrenko V. F., Peng S., (2003), "Reduction of Ice Adhesion to Metal by Using Self Assembling Monolayers (SAMs)", *Canadian Journal of Physics*, 81 (1-2), 387-393.
- [22] Kulinich S. A., Farzaneh M., (2009), "Ice adhesion on Super-hydrophobic Surfaces", *Applied Surface Science*, 255 (18), 8153-8157.
- [23] Zhou X., Zhao G., Liu Y., (2013), "Fabrication of Magnetic Hematite Flowers via Ethylene Glycol-Assisted Method", *Materials Letters*, 95 (0), 33-36.
- [24] Zhong L. S., Hu J. S., Liang H. P., Cao A. M., Song W. G., Wan L. J., (2006), "Self-Assembled 3D Flowerlike Iron Oxide Nanostructures and Their Application in Water Treatment", *Advanced Materials*, 18 (18), 2426-2431.
- [25] Liang H., Xu B., Wang Z., (2013), "Self-assembled 3D Flower-like  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Microstructures and Their Superior Capability for Heavy Metal Ion Removal", *Materials Chemistry and Physics*, 141 (2-3), 727-734.
- [26] Kang G.-d., Cao Y.-m., (2014), "Application and Modification of Poly (vinylidene fluoride) (PVDF) Membranes – A review", *Journal of Membrane Science*, 463 (0), 145-165.
- [27] Wang F. J., Li C. Q., Tan Z. S., Li W., Ou J. F., Xue M. S., (2013), "PVDF Surfaces with Stable Superhydrophobicity", *Surface and Coatings Technology*, 222 (0), 55-61.



- [28] Ma W., Zhang J., Chen S., Wang X., (2008), "Crystalline Phase Formation of Poly (vinylidene fluoride) from Tetrahydrofuran/N,N-dimethylformamide Mixed Solutions", *Journal of Macromolecular Science*, 47(3), 434-449.
- [29] Yan L., Wang K., Ye L., (2003), "Superhydrophobic Property of PVDF/CaCO<sub>3</sub> Nanocomposite Coatings", *Journal of Materials Science Letters*, 22 (23), 1713-1717.
- [30] Peng C., Xing S., Yuan Z., Xiao J., Wang C., Zeng J., (2012), "Preparation and Anti-icing of Superhydrophobic PVDF Coating on a Wind Turbine Blade", *Applied Surface Science*, 259 (0), 764-768.
- [31] Nyström D., Lindqvist J., Östmark E., Antoni P., Carlmark A., Hult A., Malmström E., (2009), "Superhydrophobic and Self-Cleaning Bio-Fiber Surfaces via ATRP and Subsequent Postfunctionalization", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 1 (4), 816-823.
- [32] Bhushan B., Jung Y. C., (2011), "Natural and Biomimetic Artificial Surfaces for Superhydrophobicity, Self-cleaning, Low Adhesion, and Drag Reduction", *Progress in Materials Science*, 56 (1), 1-108.
- [33] Barthlott W., Neinhuis C., (1997), "Purity of the Sacred Lotus, or Escape from Contamination in Biological Surfaces", *Planta*, 202 (1), 1-8.
- [34] Antonini C., Innocenti M., Horn T., Marengo M., Amirfazli A., (2011), "Understanding the Effect of Superhydrophobic Coatings on Energy Reduction in Anti-icing Systems", *Cold Regions Science and Technology*, 67 (1-2), 58-67.
- [35] Scardino A. J., Zhang H., Cookson D. J., Lamb R. N., Nys R. D., (2009), "The Role of Nano-roughness in Antifouling, Biofouling", 25 (8), 757-767.
- [36] Liu H., Szunerits S., Xu W., Boukherroub R., (2009), "Preparation of Superhydrophobic Coatings on Zinc as Effective Corrosion Barriers", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 1 (6), 1150-1153.
- [37] Ishizaki T., Masuda Y., Sakamoto M., (2011), "Corrosion Resistance and Durability of Superhydrophobic Surface Formed on Magnesium Alloy Coated with Nanostructured Cerium Oxide Film and Fluoroalkylsilane Molecules in Corrosive, NaCl Aqueous Solution ", *Langmuir*, 27 (8), 4780-4788.
- [38] Daniello R. J., Waterhouse N. E., Rothstein J. P., (2009), "Drag Reduction in Turbulent Flows Over Superhydrophobic Surfaces", *Physics of Fluids*, 21(8), 085103.
- [39] Mumm F., van Helvoort A. T. J., Sikorski P., (2009), "Easy Route to Superhydrophobic Copper-Based Wire-Guided Droplet Microfluidic Systems", *ACS Nano*, 3 (9), 2647-2652.

- [40] Cheng Z., Feng L., Jiang L., (2008), "Tunable Adhesive Superhydrophobic Surfaces for Superparamagnetic Microdroplets", *Advanced Functional Materials*, 18 (20), 3219-3225.
- [41] Qu M., Zhang B., Song S., Chen L., Zhang J., Cao X., (2007), "Fabrication of Superhydrophobic Surfaces on Engineering Materials by a Solution-Immersion Process", *Advanced Functional Materials*, 17 (4), 593-596.
- [42] Jin M., Feng X., Xi J., Zhai J., Cho K., Feng L., Jiang L., (2005), "Super-Hydrophobic PDMS Surface with Ultra-Low Adhesive Force", *Macromolecular Rapid Communications*, 26 (22), 1805-1809.
- [43] Huang L., Lau S. P., Yang H. Y., Leong E. S. P., Yu S. F., Prawer S., (2005), "Stable Superhydrophobic Surface via Carbon Nanotubes Coated with a ZnO Thin Film", *The Journal of Physical Chemistry B*, 109 (16), 7746-7748.
- [44] Narita M., Kasuga, T., Kiyotani A., (2000), "Super Water-repellent Aluminum by Electrolytic Etching and Chemical Adsorption", *Journal of Japan Institute of Light Metals*, 50 (11), 594-597.
- [45] Zhang X., Shi F., Yu X., Liu H., Fu Y., Wang Z., Li X., (2004), "Polyelectrolyte Multilayer as Matrix for Electrochemical Deposition of Gold Clusters: Toward Super-Hydrophobic Surface", *Journal of the American Chemical Society*, 126 (10), 3064-3065.
- [46] Feng X., Feng L., Jin M., Zhai J., Jiang L., Zhu D., (2004), "Reversible Superhydrophobicity to Superhydrophilicity Transition of Aligned ZnO Nanorod Films", *Journal of the American Chemical Society*, 126 (1), 62-63.
- [47] Ma M., Hill R. M., Lowery J. L., Fridrikh S. V., Rutledge G. C., (2005), "Electrospun Poly (Styrene-block-dimethylsiloxane) Block Copolymer Fibers Exhibiting Superhydrophobicity", *Langmuir*, 21 (12), 5549-5554.
- [48] Shi F., Wang Z., Zhang X., (2005), "Combining a Layer-by-Layer Assembling Technique with Electrochemical Deposition of Gold Aggregates to Mimic the Legs of Water Striders", *Advanced Materials*, 17 (8), 1005-1009.
- [49] Kim S.H., (2008), "Fabrication of Superhydrophobic Surfaces", *Journal of Adhesion Science and Technology*, 22 (3-4), 235-250.
- [50] Knausgård K. , (2012), "Superhydrophobic Anti-Ice Nanocoatings", Master Thesis, Norwegian University of Science and Technology.
- [51] Sharma, R.K., (2007), "Elementary Chemistry", 1st Edition, Discovery Publishing House.
- [52] He B., Patankar N. A., Lee J., (2003), "Multiple Equilibrium Droplet Shapes and Design Criterion for Rough Hydrophobic Surfaces", *Langmuir*, 19 (12), 4999-5003.

- [53] Bhushan B.,(2011), “Nanotribology and Nanomechanics II”, 3rd Edition, Springer.
- [54] De Gennes P.G., Brochard-Wyart F., David Q., (2004), “Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves”, 1st Edition, Springer.
- [55] Quéré D., (2005), “Non-sticking drops”, Reports on Progress in Physics, 68 (11), 2495-2532.
- [56] Wenzel R. N., (1936), “Resistance of Solid Surfaces To Wetting by Water”, Industrial & Engineering Chemistry, 28 (8), 988-994.
- [57] Cassie A. B. D., Baxter S., (1944), “Wettability of Porous Surfaces” Transactions of the Faraday Society, 40 (0), 546-551.
- [58] Gao L., McCarthy T. J., (2009), “Wetting 101<sup>o</sup>”, Langmuir, 25 (24), 14105-14115.
- [59] Furmidge C. G. L., (1962), “Studies at Phase Interfaces. I. The Sliding of Liquid Drops on Solid Surfaces and a Theory for Spray Retention”, Journal of Colloid Science ,17 (4), 309-324.
- [60] Koch K., Barthlott W, (2009), “Superhydrophobic and Superhydrophilic Plant Surfaces: An Inspiration for Biomimetic Materials”, Philosophical Transactions. Series A, Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 367 (1893), 1487-1509.
- [61] Feng X.-Q., Gao X., Wu Z., Jiang L., Zheng Q.-S, (2007), “Superior Water Repellency of Water Strider Legs with Hierarchical Structures: Experiments and Analysis”, Langmuir, 23 (9), 4892-4896.
- [62] Feng L. J. L., (2010), “Bioinspired Intelligent Nanostructured Interfacial Materials” 1st Edition, World Scientific Publishing Company.
- [63] Bhushan B., Jung Y. C., Koch K., (2009), “Micro-, nano- and Hierarchical Structures for Superhydrophobicity, Self-cleaning and Low Adhesion”, 367 (1894), 1631-1672.
- [64] Tourkine P., Le Merrer M., Quéré D., (2009), “Delayed Freezing on Water Repellent Materials”, Langmuir, 25 (13), 7214-7216.
- [65] Wang F., Li C., Lv Y., Lv F., Du Y., (2010), “Ice Accretion on Superhydrophobic Aluminum Surfaces under Low-temperature Conditions”, Cold Regions Science and Technology, 62 (1), 29-33.
- [66] Mishchenko L., Hatton B., Bahadur V., Taylor J. A., Krupenkin T., Aizenberg J., (2010), “Design of Ice-free Nanostructured Surfaces Based on Repulsion of Impacting Water Droplets”, ACS Nano, 4 (12), 7699-7707.

- [67] Jung S., Dorrestijn M., Raps D., Das A., Megaridis C. M., Poulidakos D., (2011), "Are Superhydrophobic Surfaces Best for Icephobicity?", *Langmuir*, 27 (6), 3059-3066.
- [68] Çakıcı A., (2005), "Uçaklarda Buzlanma ve Pervaneli Uçaklarda Buz Giderme Sisteminin Değerlendirilmesi Üzerine Bir Araştırma", Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi.
- [69] Web 1, (2015), [https://www.regional-services.com/Files/Pdf/pwk\\_0161-Think-Ice.pdf](https://www.regional-services.com/Files/Pdf/pwk_0161-Think-Ice.pdf), (Erişim Tarihi: 20/03/2015).
- [70] Civil Aviation Authority, (2001), "JAA Airline Transport Pilot's Licence", First Edition, 6,1: 1-22, 6,2: 1-26.
- [71] Center N. L. R., (1996), "Icing for Regional and Corporate Pilots", 4-40, 50-70.
- [72] Brandon J., (2000), "Airframe and Engine Icing", 1-4.
- [73] Czernkovich N., (2003), "Understanding aircraft icing", 48.
- [74] Ertaş E., (2011), "Soğutma Sistemlerinde Defrost Kayıplarının Kontrolü Yolu ile Enerji Tasarrufu", X. Ulusal Tesisat Mühendisliği Kongresi, 1111-1119, İzmir, Türkiye, 13-16 Nisan.
- [75] Web 2, (2015), <http://www.myso.com.tr/TR/belge/1-5/faydali-bilgiler.html>. (Erişim Tarihi: 01.05.2015).
- [76] Schröder T., (2003), "The Hazards of Ice", *The Swedish Club Letter* 2.
- [77] Laforte J. L., Allaire M. A., Laflamme J., (1998), "State-of-the-art on power line de-icing", *Atmospheric Research*, 46 (1-2), 143-158.
- [78] Web 3, (2015), <https://merichrd.wordpress.com/2006/12/22/kuresel-isinmanin-gozlemlenen-sonuclari/>, (Erişim Tarihi: 01.05.2015).
- [79] Forest T.W., 1980, "The adhesion of ice to low energy solids", *ASME Winter Annual Meeting on Heat Transfer*, 80, Chicago.
- [80] Liu Z., Gou Y., Wang J., Cheng S., (2008), "Frost Formation on a Superhydrophobic Surface under Natural Convection Conditions", *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 51 (25-26), 5975-5982.
- [81] Cao A. M., Hu J. S., Liang H. P., Wan L. J., (2005), "Self-Assembled Vanadium Pentoxide (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) Hollow Microspheres from Nanorods and Their Application in Lithium-Ion Batteries", *Angewandte Chemie International Edition*, 44 (28), 4391-4395.
- [82] Wang Y., Jiang X, Xia Y., (2003), "A Solution-Phase, Precursor Route to Polycrystalline SnO<sub>2</sub> Nanowires That Can Be Used for Gas Sensing under

- Ambient Conditions”, Journal of the American Chemical Society, 125 (52), 16176-16177.
- [83] Jiang X., Wang Y., Herricks T., Xia Y., (2004), “Ethylene Glycol-mediated Synthesis of Metal Oxide Nanowires”, Journal of Materials Chemistry, 14 (4), 695-703.
- [84] Chakroune N., Viau G., Ammar S., Jouini N., Gredin P., Vaalay M. J., Fievet F., (2005), “Synthesis, Characterization and Magnetic Properties of Disk-shaped Particles of a Cobalt Alkoxide:  $\text{Co}^{\text{I}}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)$ ”, New Journal of Chemistry, 29 (2), 355-361.
- [85] Sapiieszko R.S., Matijević E., (1980), “Preparation of Well-defined Colloidal Particles by Thermal Decomposition of Metal Chelates. I. Iron Oxides”, Journal of Colloid and Interface Science, 74 (2), 405-422.
- [86] Web 4, (2015), <http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9927167>, (Erişim Tarihi: 22.05.2015)
- [87] Ritter S., (2001), “Aircraft deicers”, What's that stuff?, 79 (1), 30.
- [88] Web 5, (2015), <http://www.carbolite.com/products/furnaces/laboratory-tube-furnaces/hst-horizontal-split-tube-furnaces/function-features/>, (Erişim Tarihi: 04/06/2015)
- [89] Web 6, (2015), <http://www.sonics.com/lp-vibra.htm>, (Erişim Tarihi: 04/06/2015).
- [90] Web 7, (2015), <http://www.kimmuh.com/evcin/coating/coating8.pdf>, (Erişim Tarihi: 04/06/2015).
- [91] Web 8, (2015), <http://kisi.deu.edu.tr/umit.erdogan/SEM.pdf>, (Erişim Tarihi: 18/06/2015).
- [92] Web 9, (2015), <http://www.mta.gov.tr/v2.0/birimler/laboratuvarlar/index.php?id=FTIR>, (Erişim Tarihi: 18/06/2015).
- [93] Gomes A.L., Zakia M. B. P., Filho J. G., Armelin E., Aleman C., Campos J. S. C., (2012), “Preparation and Characterization of Semiconducting Polymeric Blends. Photochemical Synthesis of Poly (3-alkylthiophenes) Using Host Microporous Matrices of Poly (vinylidene fluoride)”, Polymer Chemistry, 3 (5), 1334-1343.

## ÖZGEÇMİŞ

1989 yılında İstanbul'da doğdu. 2007 yılında Burak Bora Anadolu Lisesi'ni bitirdikten sonra, aynı yıl Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü'nde Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümünde lisans eğitimine başladı. 2009 yılında aynı üniversitede, İşletme bölümü yandal programına başladı. 2012 yılında bölüm üçüncülüğü ile Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümünden mezun olurken, İşletme Yandalı'nı bitirip, yandal sertifikası almaya hak kazandı. 2012 yılı güz döneminde, Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı. 2013 yılı Şubat ayından itibaren aynı bölümde Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya devam etmektedir. 2015 yılı Mart ayında evlenmiştir.