

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**CAMLARIN SOL-JEL YÖNTEMİYLE SİLİKA (SiO₂)
KAPLANMASI**

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Met. Müh. Ebru Devrim ŞAM
506981099**

104037

104037

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 11 Haziran 2001
Tezin Savunulduğu Tarih : 25 Haziran 2001**

Tez Danışmanı :

Doç.Dr. Onuralp YÜCEL

Diğer Jüri Üyeleri

Prof.Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU (Y.T.Ü.)

Prof.Dr. Ö. Serdar ÖZGEN

HAZİRAN 2001

ÖNSÖZ

Düzcamların üretimi, çok oturmuş bir proses olup, üretim parametreleri ve cam kompozisyonunda değişiklik yapmak mümkün değildir. Camlardan istenilen ekstra özellikler ancak kaplama gibi ikincil yöntemlerle yapılmaktadır. Bu tez çalışmasında, düzcamların optik özelliklerini geliştirmek amacıyla sol-jel yöntemiyle silika (SiO_2) kaplamalar yapılmıştır.

Bu tez çalışmasının hazırlanmasında, destek ve yardımını esirgemeyen danışman hocam sayın Doç. Dr. Onuralp YÜCEL'e, çalışmanın yürütülmesi ve sonuçlandırılmasında, değerli fikir ve tecrübeleriyle beni yönlendiren saygıdeğer hocam Doç. Dr. Volkan GÜNAY'a, çalışmanın gelişimindeki büyük katkılarından dolayı Prof. Dr. Bülent YOLDAŞ'a, Şişecam Araştırma Merkezi' nin imkanlarını açan Araştırma ve Teknoloji Genel Müdür Yardımcısı Dr. Yıldırım TEOMAN' a ve çalışmalarını destekleyen Araştırma ve Mühendislik Müdürü Jülide BAYRAM, Müdür Yardımcısı Gülçin ALBAYRAK ve Projeler Müdürü Nedim ERİNÇ'e teşekkür ederim. Ayrıca, desteklerinden dolayı Analitik Destek Hizmetleri Müdürü Dr. Eşref AYDIN ve Dr. Hakan SESİGÜR' e, yardımını esirgemeyen Sebahattin KIRTAY, Arca İYİEL, Özgü GÜMÜŞ, Ateş PARLAR, Semih İŞLEVİ ve Didem KAŞLILAR' a, maddi ve manevi desteğini esirgemeyen aileme, ayrıca tüm Şişecam Araştırma Merkezi çalışanlarına teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Haziran, 2001

Ebru Devrim ŞAM

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
İÇİNDEKİLER	iii
TABLO LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÖZET	xii
SUMMARY	x
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI	5
2.1. Sol-Jel Prosesinin Tarihçesi	6
2.2. Sol-Jel Prosesi	9
2.2.1. Kolloidal Jellerin Oluştığı Sistemler	9
2.2.2. Polimerik Jellerin Oluştığı Sistemler	11
2.2.2.1. Başlangıç Malzemeleri	11
2.2.2.2. Hidroliz ve Kondensasyon	12
2.2.2.3. Jelleşme	15
2.3. Sol-Jel Prosesinin Uygulamaları	16
2.3.1. Optik kaplamalar	16
2.3.2. Elektronik Filmler	17
2.3.3. Koruyucu Kaplamalar	17
2.3.4. Gözenekli Filmler	18
2.3.5. Renkli Kaplamalar	18
2.4. Sol-Jel Kaplama Prosesi	18
2.4.1. Kaplama Prosesi	20
2.4.2. Daldırma Prosesi	20
2.5. Optik Kavramlar	24
2.5.1. Radyasyon	24
2.5.2. Gün Işığı	24
2.5.3. Gün Işığı Geçirgenliği	24
2.5.4. Gün Işığı Yansıtma	24
2.5.5. Güneş Enerjisi	25
2.5.6. Güneş Enerjisi Toplam Geçirgenlik	26
2.5.7. Kırılma	26
2.6. Yansıtmayan (Antireflective – AR) Kaplamalar	27

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	30
3.1. Numune Hazırlama	30
3.2. Başlangıç Malzemeleri	30
3.3. Çözeltilerin Hazırlanması	31
3.4. Daldırma Prosesi	31
3.5. pH Ölçümü	31
3.6. Kurutma İşlemi	31
3.7. Sinterleme İşlemi	32
3.8. Optik Özelliklerin Ölçülmesi	32
3.9. Tuz Testi	32
3.10. Nem Testi	32
3.11. Kaplama Kalınlıkların Ölçülmesi	33
3.12. Yapışma Testi	33
3.13. Aşınma Testi	33
3.14. Jellerde Yüzey Alanı Ölçümü	34
3.15. Gözenek Boyut ve Dağılımının Ölçülmesi	34
3.16. Termal Analizler (DTA/TG)	34
4. DENEY SONUÇLARI	35
4.1. Jellerin Karakterizasyonu	35
4.1.1. Termal Analizler (DTA/TG)	35
4.1.2. Yüzey Alanı	35
4.1.3. Gözenek Boyut ve Dağılımı	37
4.2. Kaplamaların Karakterizasyonu	37
4.2.1. Kaplama Kalınlığı	37
4.2.2. Aşınma Testi	38
4.2.3. Yapışma Testi	38
4.2.4. Nem Testi	40
4.2.5. Tuz Testi	40
4.3. Optik Özelliklerin Karakterizasyonu	40
5. DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ	60
5.1. Jel Analiz Sonuçlarının İrdelenmesi	60
5.2. Optik Özelliklerin İrdelenmesi	60
6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	66
6.1. Genel sonuçlar	66
6.2. Öneriler	67
KAYNAKLAR	68
EKLER	72
ÖZGEÇMİŞ	81

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1.1. Sol-jel kaplamanın avantajları	1
Tablo 2.1. Filmlerin ve kaplamaların uygulamaları	16
Tablo 3.1. Çözelti bileşimi	31
Tablo 4.1. Yüzey alanının sıcaklığa bağlı olarak değişimi	35
Tablo 4.2. Sıcaklığa bağlı ortalama gözenek yarıçapı değerleri	37
Tablo 4.3. Çekme hızına bağlı olarak kaplama kalınlık değerleri	38
Tablo 4.4. Yapışma testi kıyaslama tablosu	39
Tablo 4.5. Çözeltinin hazırlanmasından 472 saat sonra kaplanan ve 500 °C'de sinterlenen numunelerin tuz testi uygulanmadan önce ve uygulandıktan sonraki ışık geçirgenliği ile ışık yansıtma değerleri.....	40
Tablo 4.6. Çözeltinin hazırlanmasından 88 saat sonra kaplanan, 400 ve 450 °C'de sinterlenen numunelerin ışık geçirgenliği ve ışık yansıtma değerleri.....	41
Tablo 4.7. Çözeltinin hazırlanmasından 88 saat sonra kaplanan, 500 ve 550 °C'de sinterlenen numunelerin ışık geçirgenliği ve ışık yansıtma değerleri.....	41
Tablo 4.8. Çözeltinin hazırlanmasından 88 saat sonra kaplanan ve 400, 450, 500, 550 °C' de sinterlenen numunelerin çekme hızına bağlı olarak kaplama kalınlığı değerleri.....	44
Tablo 4.9. Çözeltinin hazırlanmasından 160 saat sonra kaplanan, 400 ve 450 °C'de sinterlenen numunelerin ışık geçirgenliği ve ışık yansıtma değerleri.....	45
Tablo 4.10. Çözeltinin hazırlanmasından 160 saat sonra kaplanan, 500 ve 550 °C'de sinterlenen numunelerin ışık geçirgenliği ve ışık yansıtma değerleri.....	45
Tablo 4.11. Çözeltinin hazırlanmasından 160 saat sonra kaplanan ve 400, 450, 500, 550 °C' de sinterlenen numunelerin çekme hızına bağlı olarak kaplama kalınlık değerleri.....	48

Tablo 4.12.	Çözeltinin hazırlanmasından 232 saat sonra kaplanan, 400 ve 450 °C'de sinterlenen numunelerin ışık geçirgenliği ve ışık yansıtma değerleri.....	49
Tablo 4.13.	Çözeltinin hazırlanmasından 232 saat sonra kaplanan, 500 ve 550 °C'de sinterlenen numunelerin ışık geçirgenliği ve ışık yansıtma değerleri.....	49
Tablo 4.14.	Çözeltinin hazırlanmasından 352 saat sonra kaplanan, 400 ve 450 °C'de sinterlenen numunelerin ışık geçirgenliği ve ışık yansıtma değerleri.....	51
Tablo 4.15.	Çözeltinin hazırlanmasından 352 saat sonra kaplanan, 400 ve 450 °C'de sinterlenen numunelerin ışık geçirgenliği ve ışık yansıtma değerleri.....	52
Tablo 4.16.	Çözeltinin hazırlanmasından 472 saat sonra kaplanan, 400 ve 450 °C'de sinterlenen numunelerin ışık geçirgenliği ve ışık yansıtma değerleri.....	54
Tablo 4.17.	Çözeltinin hazırlanmasından 472 saat sonra kaplanan, 500 ve 550 °C'de sinterlenen numunelerin ışık geçirgenliği ve ışık yansıtma değerleri.....	55
Tablo 4.18.	Çözeltinin hazırlanmasından 520 saat sonra kaplanan, 400 ve 450°C'de sinterlenen numunelerin ışık geçirgenliği ve ışık yansıtma değerleri.....	57
Tablo 4.19.	Çözeltinin hazırlanmasından 520 saat sonra kaplanan, 500 ve 550°C'de sinterlenen numunelerin ışık geçirgenliği ve ışık yansıtma değerleri.....	57
Tablo A.1.	Çözeltinin hazırlanmasından 232 saat sonra kaplanan ve 400, 450, 500, 550°C' de sinterlenen numunelerin çekme hızına bağlı olarak kaplama kalınlığı değerleri.....	77
Tablo A.2.	Çözeltinin hazırlanmasından 352 saat sonra kaplanan ve 400, 450, 500, 550°C' de sinterlenen numunelerin çekme hızına bağlı olarak kaplama kalınlığı değerleri.....	78
Tablo A.3.	Çözeltinin hazırlanmasından 472 saat sonra kaplanan ve 400, 450, 500, 550°C' de sinterlenen numunelerin çekme hızına bağlı olarak kaplama kalınlığı değerleri.....	79
Tablo A.4.	Çözeltinin hazırlanmasından 520 saat sonra kaplanan ve 400, 450, 500, 550°C' de sinterlenen numunelerin çekme hızına bağlı olarak kaplama kalınlığı değerleri.....	80

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 : Sol-jel prosesi ve sol-jel ürünlerinin mikroyapıları	7
Şekil 2.2 : Cam üretmek için sol-jel yöntemi	10
Şekil 2.3 : Sol ve jel oluşumuna sebep olan polimerizasyon basamakları	11
Şekil 2.4 : Alkoksitlerin hidrolitik polikondensasyonu ile oksit ağ oluşumunun şematik gösterimi.....	14
Şekil 2.5 : Jelleşmede oluşan mekanizmalar	15
Şekil 2.6 : Bir metal oksit filminin cama yapışması	19
Şekil 2.7 : Temel daldırma cihazı	21
Şekil 2.8 : Çözelti buharlaşması ve sürekli kondensasyon reaksiyonları ile eşlik edilen kurumadan sonuçlanan yapısal gelişmenin ardışık aşamalarını gösteren, sol-jel daldırma kaplama prosesinin kararlı durum şeması.....	22
Şekil 2.9 : Elektromanyetik dalgalarla taşınan enerjinin genel dağılımı	25
Şekil 2.10 : Parry-Moon eğrisi	25
Şekil 2.11 : Bir yüzeyde yansıtma, soğurma ve geçirgenliğin şematik gösterimi.....	26
Şekil 4.1 : DTA/ TG grafiği	36
Şekil 4.2 : Yüzey alanının sıcaklığa bağlı olarak değişimi.....	37
Şekil 4.3 : Çözeltinin hazırlanmasından 88 saat sonra 27,94 cm/dk çekme hızıyla kaplanan ve 500 ⁰ C’de sinterlenen numunenin optik mikroskopla görüntülenen aşınma sınırının görünümü.....	39
Şekil 4.4 : Çözeltinin hazırlanmasından 88 saat sonra kaplanan ve 400, 450, 500, 550 ⁰ C’de sinterlenen numunelerin çekme hızına bağlı ışık geçirgenlik değerleri.....	42
Şekil 4.5 : Çözeltinin hazırlanmasından 88 saat sonra kaplanan ve 400, 450, 500, 550 ⁰ C’de sinterlenen numunelerin çekme hızına bağlı ışık yansıtma değerleri.....	42

Şekil 4.6	: Çözeltinin hazırlanmasından 88 saat sonra kaplanan ve 22.86, 25.40, 27.94 ve 30.48 cm/dak çekme hızıyla kaplanan numunelerin sıcaklığa bağlı olarak ışık yansıtma değerleri.....	43
Şekil 4.7	: Çözeltinin hazırlanmasından 88 saat sonra kaplanan ve 400, 450, 500 ve 550 °C' de sinterlenen numunelerin çekme hızına bağlı olarak kaplama kalınlığı değerleri.....	44
Şekil 4.8	: Çözeltinin hazırlanmasından 160 saat sonra kaplanan ve 400, 450, 500, 550 °C'de sinterlenen numunelerin çekme hızına bağlı ışık geçirgenlik değerleri.....	46
Şekil 4.9	: Çözeltinin hazırlanmasından 160 saat sonra kaplanan ve 400, 450, 500, 550 °C'de sinterlenen numunelerin çekme hızına bağlı ışık yansıtma değerleri.....	46
Şekil 4.10	: Çözeltinin hazırlanmasından 160 saat sonra kaplanan ve 22.86, 25.40, 27.94 ve 30.48 cm/dak çekme hızıyla kaplanan numunelerin sıcaklığa bağlı olarak ışık yansıtma değerleri.....	47
Şekil 4.11	: Çözeltinin hazırlanmasından 160 saat sonra kaplanan ve 400, 450, 500 ve 550°C' de sinterlenen numunelerin çekme hızına bağlı olarak kaplama kalınlığı değerleri.....	48
Şekil 4.12	: Çözeltinin hazırlanmasından 232 saat sonra kaplanan ve 400, 450, 500, 550°C'de sinterlenen numunelerin çekme hızına bağlı ışık geçirgenlik değerleri.....	50
Şekil 4.13	: Çözeltinin hazırlanmasından 232 saat sonra kaplanan ve 400, 450, 500, 550°C'de sinterlenen numunelerin çekme hızına bağlı ışık yansıtma değerleri.....	50
Şekil 4.14	: Çözeltinin hazırlanmasından 232 saat sonra kaplanan ve 22.86, 25.40, 27.94 ve 30.48 cm/dak çekme hızıyla kaplanan numunelerin sıcaklığa bağlı olarak ışık yansıtma değerleri.....	51
Şekil 4.15	: Çözeltinin hazırlanmasından 352 saat sonra kaplanan ve 400, 450, 500, 550°C'de sinterlenen numunelerin çekme hızına bağlı ışık geçirgenlik değerleri.....	52
Şekil 4.16	: Çözeltinin hazırlanmasından 352 saat sonra kaplanan ve 400, 450, 500, 550°C'de sinterlenen numunelerin çekme hızına bağlı ışık yansıtma değerleri.....	53

Şekil 4.17	: Çözeltinin hazırlanmasından 352 saat sonra kaplanan ve 22.86, 25.40, 27.94 ve 30.48 cm/dak çekme hızıyla kaplanan numunelerin sıcaklığa bağlı olarak ışık yansıtma değerleri.....	54
Şekil 4.18	: Çözeltinin hazırlanmasından 472 saat sonra kaplanan ve 400, 450, 500, 550 ⁰ C’de sinterlenen numunelerin çekme hızına bağlı ışık geçirgenlik değerleri.....	55
Şekil 4.19	: Çözeltinin hazırlanmasından 472 saat sonra kaplanan ve 400, 450, 500, 550 ⁰ C’de sinterlenen numunelerin çekme hızına bağlı ışık yansıtma değerleri.....	56
Şekil 4.20	: Çözeltinin hazırlanmasından 472 saat sonra kaplanan ve 22.86, 25.40, 27.94 ve 30.48 cm/dak çekme hızıyla kaplanan numunelerin sıcaklığa bağlı olarak ışık yansıtma değerleri.....	56
Şekil 4.21	: Çözeltinin hazırlanmasından 520 saat sonra kaplanan ve 400, 450, 500, 550 ⁰ C’de sinterlenen numunelerin çekme hızına bağlı ışık geçirgenlik değerleri.....	58
Şekil 4.22	: Çözeltinin hazırlanmasından 520 saat sonra kaplanan ve 400, 450, 500, 550 ⁰ C’de sinterlenen numunelerin çekme hızına bağlı ışık yansıtma değerleri.....	58
Şekil 4.23	: Çözeltinin hazırlanmasından 520 saat sonra kaplanan ve 17.78, 20.32, 22.86, 25.40, 27.94 ve 30.48 cm/dak çekme hızıyla kaplanan numunelerin sıcaklığa bağlı olarak ışık yansıtma değerleri.....	59
Şekil 5.1	: 22.86, 25.40, 27.94 ve 30.48 cm/dak çekme hızıyla kaplanan ve 400 ⁰ C’ de sinterlenen numunelerin yaşlanma süresine bağlı olarak kaplama kalınlık değerleri.....	61
Şekil 5.2	: 22.86, 25.40, 27.94 ve 30.48 cm/dak çekme hızıyla kaplanan ve 450 ⁰ C’ de sinterlenen numunelerin yaşlanma süresine bağlı olarak kaplama kalınlık değerleri.....	62
Şekil 5.3	: 22.86, 25.40, 27.94 ve 30.48 cm/dak çekme hızıyla kaplanan ve 500 ⁰ C’ de sinterlenen numunelerin yaşlanma süresine bağlı olarak kaplama kalınlık değerleri.....	62

Şekil 5.4	: 22.86, 25.40, 27.94 ve 30.48 cm/dak çekme hızıyla kaplanan ve 550 ⁰ C' de sinterlenen numunelerin yaşlanma süresine bağlı olarak kaplama kalınlık değerleri.....	63
Şekil 5.5	: 17.78, 20.32, 22.86, 25.40, 27.94 ve 30.48 cm/dak çekme hızıyla kaplanan ve 400 ⁰ C' de sinterlenen numunelerin yaşlanma süresine bağlı olarak ışık yansıtma değerlerinin değişimleri.....	63
Şekil 5.6	: 17.78, 20.32, 22.86, 25.40, 27.94 ve 30.48 cm/dak çekme hızıyla kaplanan ve 450 ⁰ C' de sinterlenen numunelerin yaşlanma süresine bağlı olarak ışık yansıtma değerlerinin değişimleri.....	64
Şekil 5.7	: 17.78, 20.32, 22.86, 25.40, 27.94 ve 30.48 cm/dak çekme hızıyla kaplanan ve 500 ⁰ C' de sinterlenen numunelerin yaşlanma süresine bağlı olarak ışık yansıtma değerlerinin değişimleri.....	64
Şekil 5.8	: 17.78, 20.32, 22.86, 25.40, 27.94 ve 30.48 cm/dak kaplanan ve 550 ⁰ C' de sinterlenen numunelerin yaşlanma süresine bağlı olarak ışık yansıtma değerlerinin değişimleri.....	65
Şekil A.1	: Çözeltinin hazırlanmasından 88 saat sonra kaplanan ve 400 ⁰ C' de sinterlenen numunelerin spektrumda 300 nm ile 800 nm arasında çekme hızına bağlı ışık geçirgenlik değişimi.....	72
Şekil A.2	: Çözeltinin hazırlanmasından 88 saat sonra kaplanan ve 400 ⁰ C' de sinterlenen numunelerin spektrumda 300 nm ile 800 nm arasında çekme hızına bağlı ışık yansıtma değişimi.....	73
Şekil A.3	: Çözeltinin hazırlanmasından 88 saat sonra kaplanan numunelerin spektrumda 300 nm ile 800 nm arasında sıcaklığa bağlı ışık yansıtma değişimi.....	74
Şekil A.4	: Çözeltinin hazırlanmasından 520 saat sonra kaplanan ve 400 ⁰ C' de sinterlenen numunelerin spektrumda 300 nm ile 800 nm arasında çekme hızına bağlı ışık geçirgenliği değişimi.....	75
Şekil A.5	: Çözeltinin hazırlanmasından 520 saat sonra kaplanan ve 400 ⁰ C' de sinterlenen numunelerin spektrumda 300 nm ile 800 nm arasında çekme hızına bağlı ışık yansıtma değişimi.....	76
Şekil A.6	: Çözeltinin hazırlanmasından 232 saat sonra kaplanan ve 400, 450, 500 ve 550 ⁰ C' de sinterlenen numunelerin çekme hızına bağlı olarak kaplama kalınlığı değerleri.....	77
Şekil A.7	: Çözeltinin hazırlanmasından 352 saat sonra kaplanan ve 400, 450, 500 ve 550 ⁰ C' de sinterlenen numunelerin çekme hızına	

	bağlı olarak kaplama kalınlığı değerleri.....	78
Şekil A.8	: Çözeltinin hazırlanmasından 472 saat sonra kaplanan ve 400, 450, 500 ve 550 ⁰ C' de sinterlenen numunelerin çekme hızına bağlı olarak kaplama kalınlığı değerleri.....	79
Şekil A.9	: Çözeltinin hazırlanmasından 520 saat sonra kaplanan ve 400, 450, 500 ve 550 ⁰ C' de sinterlenen numunelerin çekme hızına bağlı olarak kaplama kalınlığı değerleri.....	80



CAMLARIN SOL-JEL YÖNTEMİYLE SİLİKA (SiO₂) KAPLANMASI

ÖZET

Cam, sertliği, kimyasal dayanımı ve ışık geçirgenliği özelliğinden dolayı olağanüstü bir malzeme olarak düşünülmektedir. Cam, kaplama ve filmlerle geliştirilerek ambalaj (şişe, kavanoz vb.), sofraya eşyaları, optik kablolar, ulaşım (otomotiv camları, aynalar) ve barınak (mimari uygulama için) toplumun temel ihtiyaçlarına hizmet veren daha çok yönlü bir malzeme haline gelmektedir.

Yansıtmayan (antireflective-AR) kaplamalar, camlarda ışık geçirgenliğini arttıran ve dolayısıyla düzcamlarda teorik olarak %8 olan yansıtmayı düşüren optik kaplamalardır. Yansıtmayan camlar için, camın yüzeyinin daha düşük kırılma indisine sahip filmlerle kaplanması veya yüzeyde bir tabaka oluşturulması gerekmektedir. Bu, sadece özel cam kompozisyonlarına uygulanabilen ayrılmış fazlı bir camın liçi ile veya nötr çözelti prosesiyle oluşturulabilir. Prosesin uzun zaman alması ve proste kullanılan asidin çevreye zarar vermesinden dolayı, liç prosesi tercih edilmeyen bir yöntemdir. Sol-jel yöntemini ve daldırma işlemini kullanarak düzcamların iki yüzeyini kaplamak ve ince filmin kaplama kalınlığını ve kırılma indisini kontrol etmek mümkündür. Genelde, kalınlığı ve kırılma indisi kontrol edilerek üretilen kaplamalar SiO₂ ve TiO₂ esastır ve en az üç tabakalıdır. Bu prosesin dezavantajları, uzun zaman gereksinimi ve üç katlı kaplama üretiminin zorluğudur.

Soda-kireç camları için tek katlı yansıtmayan kaplamaların düşük kırılma indisi gereksinimini karşılayan bir inorganik malzeme yoktur. Cam ve çeşitli kaplar için kullanılan pek çok soda – kireç camının kırılma indisi yaklaşık 1.52'dir. Bu gelen ışığın yaklaşık % 4.3'ünün her bir cam yüzeyinden yansıdığı anlamına gelir. Yüzeye kaplanan uygun filmlerle, camın geçirgenliğinde etkin bir gelişim sağlayarak yansıtma azaltılabilir.

Yoldaş'ın öncülüğünde başlayan ve tek bir katmanla yapılan yansıtmayan kaplamalar hem ekonomik hem de kolay kullanımından dolayı üzerinde yoğun çalışılan bir konudur. Genelde bu kaplama filmleri SiO₂ esastır ve proste en önemli parametreler; çözeltinin kompozisyonu, daldırma-çekme hızı ve uygulanan ısı işlemlerdir. SiO₂ çözeltisinde kullanılan alkoksit ve alkolün cinsi çözelti içindeki hidroliz ve kondensasyon reaksiyonlarını etkilediğinden incelenmesi gerekmektedir. Kaplanmış cama uygulanan ısı işlem hem gözenek miktar ve boyutlarını hem de kaplamanın mekanik özelliklerini etkilemektedir. Tek katmanlı SiO₂ filmlerinde düşük kırılma indisi gözenek miktar ve boyutlarıyla sağlanmaktadır.

Bu çalışmanın amacı, sol-jel yöntemiyle yapılacak olan kaplamaların daldırma prosesinde daldırma-çekme hızının kaplama kalınlığı ve optik özelliklere etkisinin incelenmesidir. Bu amaç için, hammadde olarak TEOS (tetraetilortosilikat) alkoksiti kullanılarak bir çözelti hazırlanmış ve daldırma-çekme hızları değiştirilerek kaplamalar yapılmıştır. Kaplanmış camlar farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş ve uygulanan farklı sıcaklıkların kaplanmış cama etkisi incelenmiştir. İnce SiO₂

filmlerin optik özellikleri incelenmiştir ve filmlerde yapılamayan karakterizasyon çalışmalarında jeller kullanılarak yapılmıştır.

Kaplama solüsyonunun yaşlandırma süresi ve daldırmadaki çekme hızı, kaplama kalınlıkları ve buna bağlı olarak optik özelliklerin kontrolünde en önemli parametreler olarak ortaya çıkmıştır.

Işık geçirgenlik değerleri %99.5' a ulaşan ve yansıtma değerleri %0.2'ye kadar düşen homojen kaplanmış yansıtmayan camlar elde edilmiş ve optimum üretim parametreleri tespit edilmiştir.



SILICA (SiO₂) COATING ON GLASS BY SOL-GEL METHOD

SUMMARY

Glass is already considered a miracle material for its hardness, chemical durability and light transmitting qualities. Enhanced with coatings and films, glass becomes an even more versatile material that serves the basic needs of our society for food (as containers), transportation (as otomotive parts), and shelter (as architectural glazing).

Antireflective coatings are the optical coatings that increase the light transmission and therefore reducing the 8% theoretical reflection of ordinary glass. For antireflective glass, the surface of glass should be coated with a film that has smaller refractive index or a layer should be formed on the surface. This, have been formed by chemical leaching of a phase seperated glass or by neutral solution processing, both of which are applicable only to specific glass compositions. Because of the long time requirement and the negative effect on environment of the acid used in the process, (leach process) is not desirable.

By using sol-gel process and dip-coating process it is possible to coat two surface of the float glass and control the thickness and the refractive index of the thin film. In genarally, antireflective coating which are produced by controlling the thickness and the refractive index of the thin film are based on SiO₂ and TiO₂ and have at least three layers. The disadvantages of this process is, the long time requirement and the difficulty in producing three layers coatings.

There is no inorganic material that would satisfy the low index requirement of a single-layer antireflective coating for commercial soda-lime glasses. Most soda-lime glasses used for windows and various containers have an index of refraction ~1.52. This means ~4.3% of the incident light is reflected from each glass surface. If appropriate thin films, are deposited on the surfaces, these reflection can be reduced, resulting in an effective improvement in the transmission of the glass.

Pioneered by Yoldaş, antireflective coatings which are made by one layer are economical and also a subject that is worked on since it is easier to use. Generally, this coating films are based on SiO₂ and in the process the important parameters are; composition of the solution, the dipping-withdrawing rate and heat tratment applied. Since the alkoxide and alcohol type which are used in the SiO₂ solution affect the hidrolysis and condensation reactions in the solution. These parameters should be investigated. Heat treatment applied on coated glass affects both the amount and size of the porosity and the mechanical properties of the film. On the single-layer SiO₂ films, low refractive index is obtained by th amount of porosity and porosity size.

The aim of this study is, to investigate the effect of dipping-withdrawing rate in dip-coating process on the thickness and optical properties of the film. For this aim, a solution based on TEOS (tetraethylortosilicate) alkoxide has been prepared and by changing dipping-withdrawing rates thin films have been deposited. Coated glasses have been sintered at various temperatures and the effects of these temperatures on the coated surface have been investigated. The optical properties of SiO₂ thin films

have been investigated, and the characterization studies which cannot be made on the films have been made by using gels.

The aging time of the coating solution and withdrawing rate in the dip coating process are appeared as the most important parameters in controlling the optical properties which depends on the tickness of the film.

Homogenous antireflective coated glasses obtained that light transmissions reach to 99.5 % and light reflection values reduced to 0.2 % and the optimum production parameters identified.



1. GİRİŞ VE AMAÇ

Son yıllarda, ileri teknolojiler, klasik şekillendirme yöntemleriyle verilemeyen malzeme fonksiyonları ve özellikleri gerektirmektedir. Sonuç olarak birçok yeni malzeme şekillendirme yöntemi ortaya çıkmıştır. Seramik alanında ortaya çıkan yöntemlerden bir tanesi de kimyasal polimerizasyonla yani polimerik sol-jel metoduyla seramik ve camların üretilmeleridir [1].

Sol-jel prosesi kabaca, sistemden çözücünün uzaklaştırılmasıyla başlangıç malzemelerinin bir çözelti veya süspansiyonundan kullanışlı katı bir ürün hazırlanması olarak tanımlanabilir. Kaplamalar, özellikle optik kaplamalar, bu kullanışlı ürünlerden biridir ve sıvı başlangıç malzemeleriyle basit sıvı kaplama ekipmanlarını kullanarak kolayca elde edilebilirler [2].

Sol- jel kaplama yönteminin avantajları aşağıdaki tabloda verilmiştir:

Tablo 1.1. Sol-jel kaplamanın avantajları [3].

Koşullar	Açıklamalar
Düşük sıcaklık prosesi	Camların, yarı iletkenlerin ve tümleşik elektronik ve optik aygıtların kaplanması mümkündür.
Geniş yada küçük yüzeylerin kolay kaplanması	Ekran ve tümleşik devrelere uygulanabilir.
Değişebilir kalınlık	Çok ince ve kalın kaplama filmleri yapmak mümkündür.
Yüksek optik kalite	Şeffaf filmler yapmak mümkündür.

Silika (SiO_2), dünyada en bol olan silisyum ve oksijen elementlerinin en genel ikili bileşimidir. Silika (SiO_2), yalnız veya silikat içerisindeki başka bir oksitle birleşik halde oluşarak yer kabuğunun yaklaşık % 60'ını oluşturmaktadır [4]. SiO_2 ince film uygulamalarına uygun olan pek çok fiziksel özelliğe sahiptir. Görünür bölgedeki iyi geçirgenliği ve kimyasal kararlılığından dolayı SiO_2 filmleri çeşitli yansıtmayan ve koruyucu kaplamalarda geniş uygulama alanları bulmuşlardır. Aynı zamanda, SiO_2 filmlerinin dielektrik özellikleri onları farklı mikroelektronik yapılar için ilginç kılmaktadır [5].

Yansıtmayan kaplamalar, sol-jel metodunun ilk uygulamalarından biridir. Tek katlı, çok katlı ve dereceli indisli yansıtmayan kaplamalar ıslak kimyasal metotlarla hazırlanırlar. Birinci yaklaşımda, altlık (kırılma indisi = n_s) ile hava arasındaki filmin kırılma indisi (n), optik yolla dalga boyunun (λ) dörtte biri olarak eklenir. Bundan dolayı, kırılma indisinin 1.3'ten küçük olması tercih edilir. MgF_2 en küçük kırılma indisine sahip olduğu için ($n = 1.38$) gözenekli veya hibrit kaplamalar gerekmektedir. İlk olarak, gözenek boyutu dalga boyundan daha küçük olmalıdır ve saçılmayı azaltmak için gözenek dağılımının homojen olması gerekmektedir. Küçük kırılma indisi (n_s) gözenekli sol-jel filmlerle kolayca elde edilebilir [6].

Tek katlı yansıtmayan kaplamalar, sadece bir dalga boyunda etkilidir; fakat, birkaç tabaka, düşük yansıma kaybının elde edilebileceği bant genişliğini artırır. Sol-jel yöntemiyle yapılan yansıtmayan kaplamalar, camı da içeren pek çok altlık üzerinde yapılmaktadır. Geniş bantta yansıtmayan kaplamalar elde etmek için alternatif bir metod, yansıma kaybını azaltarak, film vasıtasıyla kırılma indisinde kademeli bir değişimle sonuçlanan dereceli poroziteli tek tabakalı bir kaplamanın kullanımıdır [6].

Sol-jel yöntemiyle yapılan yansıtmayan kaplamalar, hem alkoksit hem de kolloidal başlangıç malzemeleriyle hazırlanırlar. Kolloidal çözeltiler, gözenekli kaplamalar için başlangıç malzemesi olarak geniş bir şekilde araştırılmaktadır ve bu tür kaplamalar, yüksek enerjili optikler için geniş olarak araştırılmaktadır. Kolloidal başlangıç malzemelerinin kullanılmasının, çatlama olmaksızın çok katmanlıların hazırlanabilmesi, düşük maliyet, mükemmel optik performans, düşük hasar ve geniş altlıklara oda sıcaklığında uygulama kolaylıklarını içeren birçok avantajı vardır [6].

Kolloidal esaslı kaplamaların aşınma direnci, amonyak işlemiyle veya bir siloksan bağlayıcıyla artırılabilir. Thomas, koloidal SiO_2 ve polisiloksandan oluşan

çözeltileri kullanarak kırılma indisi 1.22'den büyük ve eşit, 1.44'ten küçük ve eşit filmler hazırlamıştır. Polisiloksan, kolloidal partiküller için hem bağlayıcı hem de doldurucu gibi davranır. Siloksan miktarının artması hem kırılma indisini hemde aşınma direncini arttırarak daha az gözenekli kaplamalar verir. Kolloidler aynı zamanda, yüksek enerjili lazer uygulamaları için oldukça yüksek yansıtma (yansıtma > %99) kaplamalar hazırlamak için kullanılmıştır. Bu kaplamalar, TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 ve HfO_2 gibi oksit esasludur. Süreksiz faz olarak kolloidal SiO_2 ve sürekli faz olarak bir florid içeren polimer (Teflon AF 2400) kullanılan yeni, $\lambda/4$ dar bantlı yansıtmayan kaplamaların kırılma indisi 1.30'dur ve yüksek lazer hasar eşiğine sahiptirler [6].

Dereceli indisli yansıtmayan kaplamalar için, önce gözenekli bir tabaka kaplanır ve daha sonra kimyasal olarak liç edilir [7]. Liç çözeltileri kompozisyonel bir derece ve bundan dolayı kırılma indisinde bir derece üretir. SiO_2 -BaO ve SiO_2 - B_2O_3 - Na_2O çok bileşenli jel filmlerinin kimyasal liçi, 1.06 μm de %0.15'ten %0.7'ye değişen yansıtma aralığıyla yüksek enerji uygulamalarında kullanmak için hazırlanır [7]. Dereceli indisli kaplamalar, farklı zamanlarda yaşlandırılan Si (OMe)₄ esaslı bir seri SiO_2 çözeltisi kullanılarak yapılır. Bu metod, liç çözeltileriyle ilgili problemlerin üstesinden gelebilecek potansiyele sahiptir [8-9].

Sol-jel'le yapılan kaplamalar, katot ışın tüpleri (Cathode Ray Tube – CRT) için tasarlanmıştır [10]. Dereceli indisli yapılar, altlık yüzeyinden kaplamanın dışındaki yüzeye kadar çapraz-zincir derecesinin azaldığı tabakaları kullanarak hazırlanırlar [6].

Sol-jel çözeltilerinin kullanımı geniş ölçüde, kolloidal partiküller için araç bağlayıcı olarak yapılmıştır. Yansıtmayan ışık saçan kaplamalar, kolloidal SiO_2 partiküllerinin ve bir Si alkoksit çözeltisinin püskürtülmesiyle hazırlanmıştır. Bu kaplamalar, asitle liç edilen camlarla benzer kalitededir [11]. Alternatif olarak, Ta_2O_5 , TiO_2 , ZrO_2 veya ZnS kolloidal partiküllerini içeren Si alkoksit çözeltisi geniş bir indis, aynı çözeltiye dayanan fakat MgF_2 içeren küçük indisli bir kaplama yansıtmayan kaplama üretmek için kaplanabilir. Düşük yansıtma filmler aynı zamanda, MgF_2 , Si alkoksiti ve Zr alkoksit esaslı bir çözeltiyle hazırlanabilir ve aynı zamanda Si alkoksit esaslı bir çözeltinin içerisine MgF_2 partiküllerini (5-1000 nm) dağıtarak hazırlanabilir [6].

Statik olmayan (anti-static) / yansıtmayan kaplamalar, yüksek indise sahip, şeffaf, elektriksel olarak iletken bir tabaka oluşturmak için ince In_2O_3 partikülleri içeren bir Si alkoksit çözeltisi ve bunu takiben küçük indisli bir kaplama vermesi için Si alkoksit esaslı bir çözeltiyle hazırlanırlar. Benzer kaplamalar aynı zamanda, çok partiküllü bir tabaka vermesi için Sb-SnO₂ çözeltisinin daldırılmasıyla ve bunu takiben tek partiküllü düşük yansıtmalı bir kaplama vermesi için Si(OEt)₄ esaslı bir çözelti içerisindeki SiO₂ çözeltisiyle hazırlanırlar. CRT üzerine kaplanan tek tabakalı alkoksit matriksi içerisindeki SiO₂ partikülleri, yüksek çözünürlük (resolution) ve yüksek kontrast verirken oluşan difüz yansıtmayı önlemek için kullanılır [6].

İnce yüzey pürüzlülüğüne sahip filmler (< 0.01 μm) aynı zamanda CRT'lerin yansıtmasını azaltmak için kullanılır [12]. Bunlar, iki farklı özellikte çözelti kullanılarak elde edilir. Isıtmada, fazla miktarda mikro-çukurlar oluşur. Bu tür filmler altlık olarak veya cam üzerinde çok katlı yığınlar içerisindeki ara tabakalarda kullanışlıdır. Doğrusal yansıtmayı azaltmak için kontrollü pürüzlülüğe sahip kaplamalar, cam yüzeyine alkoksit çözeltilerinin (yani SiO₂-TiO₂) püskürtülmesiyle hazırlanırlar [13]. Işık saçılmasını azaltan kaplamalar, aynı zamanda Li'la stabilize edilmiş silika çözeltisi kullanılarak yapılır [14].

Sol-jel prosesi, yansıtmayan kaplamaları hazırlamak için çekici bir prosestir ve ticari olarak yüksek enerji lazerlerinden CRT'lere kadar olan uygulamalarda kullanılır [6].

Bu çalışmada amaç, cam üzerine sol-jel daldırma yöntemiyle silika (SiO₂) kaplamalar yaparak camların optik özelliklerini geliştirmektir. Bu çalışmada en önemli parametreler, çekme hızı, çözeltinin yaşlandırma süresi ve sıcaklıktır. Bu parametreleri değiştirerek daldırma yöntemiyle kaplamalar yapılmış ve yapılan kaplamaların optik özellikleri spektrofotometre kullanılarak ölçülmüştür. Ayrıca kaplamanın kendisine yönelik çalışmalarda çözeltinin yaşlandırılmasıyla elde edilen jellerin karakterizasyonları çeşitli yöntemlerle yapılmıştır.

2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI

Sol-jel teknolojisi, çözeltinin hazırlanması, jelleşmesi ve çözücünün sistemden uzaklaştırılmasıyla seramik, cam veya kompozit malzemelerin hazırlanmasıdır.

Çözeltiler, bir sıvı içerisinde kolloidal partiküllerin dispersiyonudur. Çözelti partikülleri, tipik olarak Brownian hareketiyle bir sıvı içerisinde asılı (süspanse) halde kalacak kadar küçüktürler.

Kolloidler, bir akışkan içerisine homojen olarak dağıtılmış nano boyuttaki partiküllerdir.

Jeller, mikron boyutunda (submicrometric) birbirine bağlı olan gözeneklere sahip vizkoelastik maddelerdir [15].

Şekil 2.1' de görüldüğü gibi, birçok sol-jel prosesinde, hedef malzeme için, kaynak bileşikleri içeren bir çözeltiyle başlanır. Polimerlerin veya ince kolloidal partiküllerin oluşması sonucunda çözelti sol' e dönüşür ve daha sonra reaksiyonlar jel yani ıslak jel oluşumuna sebep olurlar. Düşük sıcaklıklarda yer alan sol' ün jel' e dönüşümüyle, kaplama, fiber çekme ve hacimli şekillerin şekillendirilmesi yapılabilir. Pek çok durumda, hedef malzeme, şekillendirilmiş jel' in yüksek sıcaklıklarda ısıtılmasıyla elde edilir [3].

Sol-jel yöntemini kullanarak camların hazırlanmasıyla ilişkili birçok avantaj vardır. Bunlar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- a. Homojen camlar, daha düşük ergime sıcaklıklarında ve daha kısa ergime sürelerinde elde edilebilirler.
- b. Düşük sıcaklıkta yapılan cam kaplamalar için oldukça esnektir [16].
- c. Teknik, çeşitli kompozisyonlara uygulanabilir; buna ek olarak, yöntem geleneksel cam ergitmede kullanılan sıcaklıklardan daha düşük sıcaklıklar içerdiğinden, kristalizasyon veya buharlaşmadan dolayı kullanılamayan kompozisyonları kullanmak mümkün olabilir.

- d. Sol-jel prosesiyle çok yüksek saflıkta camlar elde edilebilir. Çünkü alkoksit hammaddeleri destilasyon veya yeniden kristalleşme kullanılarak etkili biçimde saflaştırılırlar ve düşük proses sıcaklıkları kirliliği minimize eder [17].
- e. Cam bileşenlerinin karıştırılması, solüsyonda atomik seviyededir [18].
- f. Jelin mikroyapısı kontrol edilebilir. Kuru jeller, geniş yoğunluk, yüzey alanı ve gözenek boyutu aralıklarında yapılabilir. Bu, katalist dizaynında, saydam izolasyon ve emdirme (impregnation) uygulamalarında kullanılabilir [19].

Sol- jel prosesinin dezavantajları ise aşağıdaki gibi özetlenebilir:

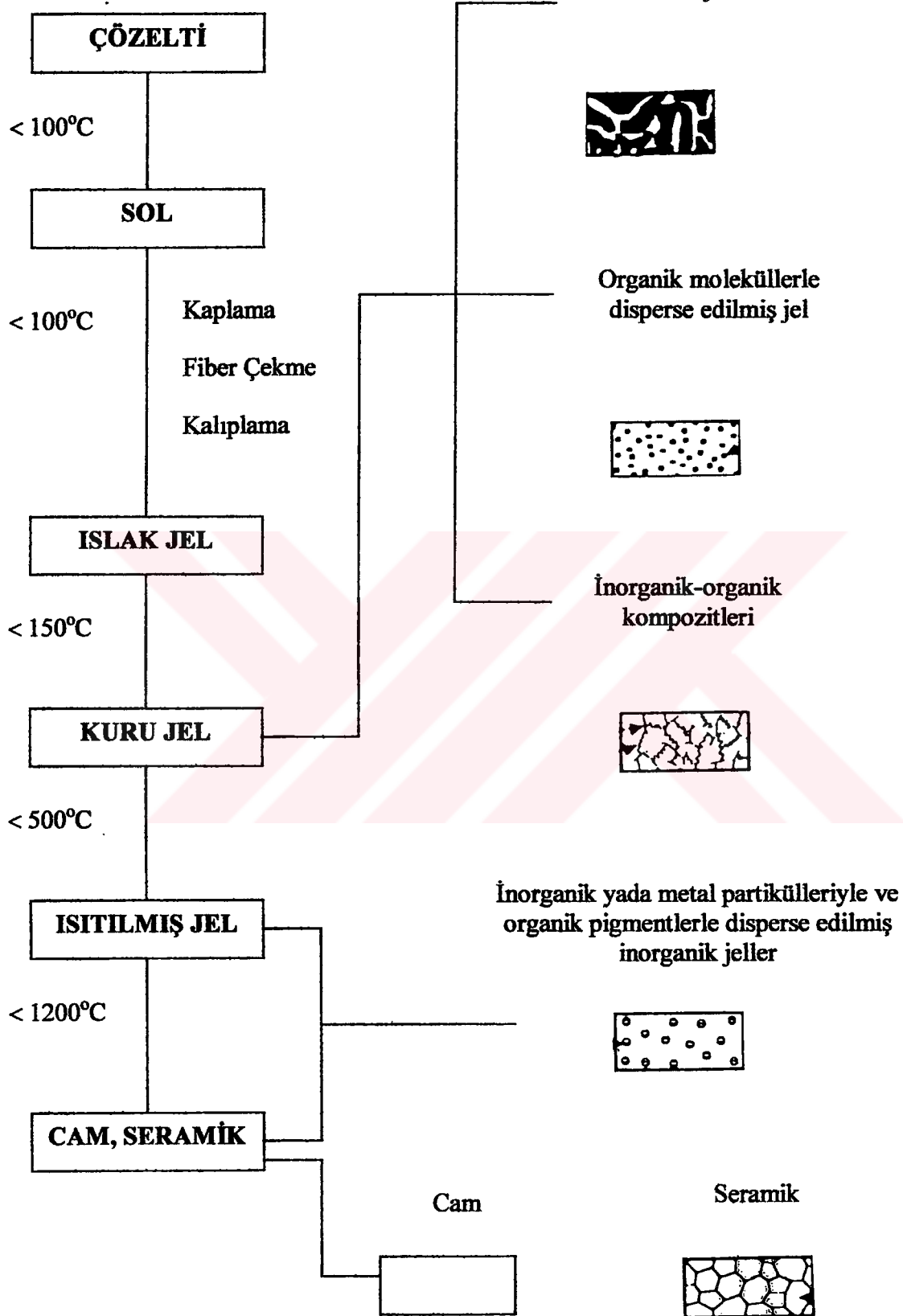
- a. Hammaddelerin göreceli pahalılığı [19],
- b. Proses süresinin uzunluğu,
- c. Çözeltiyi, jelleşme gelişimi sürecine bağlı olarak sabit vizkozitede tutmada zorluklar,
- d. Çözücünün sistemden uzaklaşmasıyla oluşan gerilme farklılıklarına bağlı olarak ıslak bir jeli monolitik kuru bir jele dönüştürmekteki zorluklar,
- e. Geniş büzülme ve gözenek, gaz, su ve organik malzeme kalıntılarına bağlı olarak kuru monolitik bir jeli yoğun monolitik bir cama sinterleme zorluğu [20].

2.1. Sol-Jel Prosesinin Tarihçesi

İlk metal alkoksit, SiCl_4 ve alkol karışımının atmosfere maruz kaldığında jelleştiğini bulan Ebelmen tarafından hazırlanmıştır. Bununla birlikte, bu malzemeler hemen hemen bir yüzyıl boyunca sadece kimyagerlerin ilgi alanında kalmıştır. Sonunda, 1930' larda Geffcken tarafından alkoksitlerin, oksit filmlerin hazırlanmasında kullanılabileceği gösterilmiştir [21]. Geffcken ve Bergen sol-jel prosesiyle tek katlı oksit kaplamalar hazırlamışlar ve Schroeder bu proses için birçok tek ve karışık oksit tabakalar kullanarak ince film fiziğini geliştirmiştir. İlk ürün 1953 yılında ortaya çıkmıştır [22].

Sulu tuzlardan elde edilen inorganik jeller uzun zamandır çalışılmaktadır. Graham, jelin sürekli gözenekli bir katı ağdan oluştuğunu savunan teoride ileri sürüldüğü gibi silika jel içerisinde suyla organik çözeltilerin yer değiştirebileceğini göstermiştir. Jel

PROSES ÜRÜNLERİ



Şekil 2.1. Sol-jel prosesi ve sol-jel ürünlerinin mikroyapıları.

yapısıyla ilgili rakip teoriler, jelle her bir partiküllü su bağı tabakasıyla çevrili pıhtılaşmış bir sol veya bir emülsiyon olarak bakmışlardır. Silika jellerin ağ yapısı 1930'larda daha ziyade yapının sürekli sıvı bir fazla çevrili polimerik silisli asit iskeletinden oluştuğunu gösteren Hurd' ın çalışmasıyla geniş anlamda kabul edilmiştir. Aerojel üretmek için süperkritik kurutma prosesi, jelin katı iskelet yapısının varlığını ispat etmekle ve yapısını çalışmakla ilgilenen Kistler tarafından 1932 yılında keşfedilmiştir [21].

Solüsyon metoduyla amorf SiO_2 kaplamaların üretimi her ne kadar 2. Dünya Savaşı sırasında geliştirilmiş olsa da, yüksek sıcaklıkta eriyen moleküler düzeydeki homojen oksitlerin karışımını hazırlamak için düşük sıcaklıkta kimyasal karıştırma prosesini kullanma fikri Roy (1952) ve Roy ve arkadaşları (1953) tarafından verilmiştir. Oksitlerin cama eritilmesinden oluşan faz çalışmaları için geleneksel karışım hazırlama metodu, sonradan yüksek homojenlikte camlar üretmek için yeniden eritilen birlikte çökelmiş jellerin hazırlanmasıyla, öğütme, yeniden karıştırma ve yeniden eritme yöntemleri yer değiştirmiştir. Bu yolla, çok çeşitli silikalar ve alüminasilikat sistemleri hazırlanmıştır [23]. 1956 yılında Roy [24] faz denge çalışmaları için çeşitli karışım hazırlama metodları tanımlamıştır. Roy [25] 1969 yılında kurutulmuş " H_2SiO_3 " veya silika çözeltilerle, silika camının 1200°C kadar düşük bir sıcaklıkta ve $1350^\circ\text{C} - 1400^\circ\text{C}$ 'de kolayca yapılabileceğini göstermiştir. 1960'ta Hamilton ve Mackenzie, 1965'te Luth ve Ingamells, 1968'de Hamilton ve Henderson ve 1969'da Biggar ve O' Hara aynı prosesin değişimlerini faz denge çalışmaları için öncelikle silika karışımı hazırlanmasına yönelik tanımlamışlardır [26].

Seramik endüstrisi jellere 60'ların sonlarında ve 70'lerin başlarında ilgi göstermeye başlamıştır [21]. 1972 yılında Levene ve Thomas [27] kısmen hidrolize olmuş bir ürün sağlamak için stokiometrik miktardan daha az bir suyla silika alkoksitin hidroliziyle yüksek saflıkta oksit ürünler hazırlamışlardır. Kısmen hidrolize olmuş ürün öncelikle, sonradan temiz bir jelle dönüşecek olan temiz bir solüsyon oluşturmak için, bir metal alkoksitle ve/veya bir metal tuzuyla yeterli su ile reaksiyona sokulmuştur.

Dislich eritme yoluna gitmeden çok bileşenli camların nasıl hazırlanabileceğini göstermiştir. $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$ sisteminden oluşan borosilikat camı, metal alkoksitlerden elde edilen jellerden hazırlanmıştır. Kurumuş kırık jel

parçaları 1600 °C' de tekrar ergitilmiş veya 100 ton basınç altında 650 -700 °C' de sıcak preslenmiştir. Diğer deneylerde:

$\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{BaO} - \text{As}_2\text{O}_3$,

$\text{SiO}_2 - \text{PbO} - \text{Na}_2\text{O}$ ve $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$ sistemlerinde ince cam tabakaları elde edilmiştir [23].

Cam yüzeylerine yansıtmayan kaplamaların üretimiyle sonuçlanan [28,29] gözenekli Al_2O_3 filmlerin oluşumu Yoldaş tarafından çalışılmıştır [30].

Bağımsız olarak Brinker ve Mukherjee güneş pilleri için yansıtmayan kaplamaların hazırlanmasını ve Mukherjee ve Lowdermilk [7] lazerler için jelle yapılan tek tabakalı yansıtmayan kaplamaların kararlılığını çalışmışlardır.

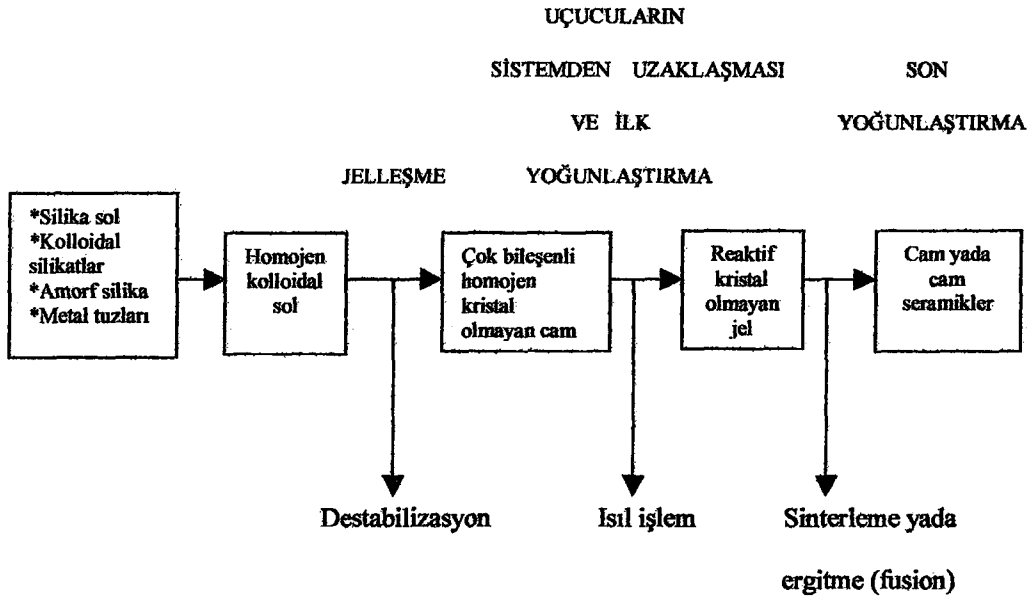
2.2. Sol-Jel Prosesi

Genel olarak başlangıç malzemelerine bağlı olarak sol-jel yöntemi iki temel gruba ayrılmaktadır:

1. Kolloidal jellerin oluştuğu sistemler
2. Polimerik jellerin oluştuğu sistemler [31].

2.2.1. Kolloidal Jellerin Oluştugu Sistemler

Bu yöntem, kolloidal boyuttaki kristal olmayan partikülleri kullanarak sulu veya susuz bir ortamda, metal oksitlerin kararlı çözeltilerinin hazırlanmasına dayanır [32]. Kolloidal olarak kullanılan partiküller 500 nm ve daha altındaki boyutlara sahip partiküllerdir. Bu partiküller optik mikroskopta görülemezler. Çünkü maksimum boyutları ışığın dalga boyuna eşittir [33]. Temel özellik, sulu bir çözücü içerisinde metal bileşiklerini, kendi başlangıç birimlerine disperse etmektir [16]. Kolloidal dispersiyon yapmak için kullanılan partiküller, metal halidlerin/organometallerin buhar faz oksidasyonu veya metal alkoksitleri kullanarak sol-jel tekniğiyle hazırlanabilirler [32]. “Çözelti” adı verilen bu disperse edilmiş faz sonradan destabilizasyon prosesiyle katı bir jele dönüşür. Jelleşme esnasında ortam baştan başa viskoz olur ve yapışık bir partikül ağıyla katılaştırılır. Bu, çökelmeden tamamen farklıdır. Şekil 2.2 bu yöntemle, silikat sisteminde cam hazırlama prosesini göstermektedir [16].



Şekil 2.2. Cam üretmek için sol-jel yöntemi [16].

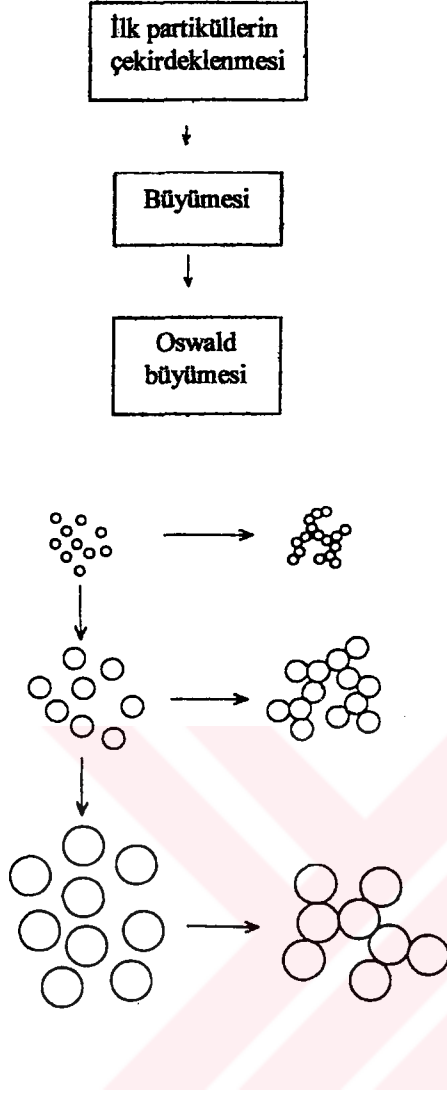
Jelleşme prosesi üç safhadan oluşur:

- Partikül oluşturmak için monomerin (silisli asit) polimerizasyonu
- Partiküllerin büyümesi ve dallı zincir şeklinde birbirlerine bağlanmaları
- Daha sonra, sıvı ortam içinde genişleyen ağların sıvıyı jel haline getirmesi.

Bununla birlikte, partiküllerin oluşumuna ve büyümesine sebep olan koşullar agregasyon veya jelleşmeye sebep olanlardan farklıdır. Jelleşme prosesini etkileyen faktörler: ortamın pH' ı ve katalistin varlığı, elektrolitler ve pıhtılaştırıcılar (coagulant), partikül boyutu ve konsantrasyon, sıcaklık.

Silika çözeltinin jelleşme hızında pH'ın rolü oldukça büyüktür. Bazı pH bölgelerinde, sol oldukça kararlıdır. Saf silika çözeltinin jelleşme hızı pH=5 civarında maksimumdur. Bununla birlikte, baştan başa ağırlık itme etkisini düşüren metal tuzlarının eklenmesi, jelleşmeyi ve pıhtılaşmayı artırır [16].

Düşük pH' ta, partiküller az iyonik yüke sahiptirler; çarpışabilirler ve agregasyonla jelleşmeye sebep olan sürekli ağlar oluştururlar (Şekil 2.3) [23].



Şekil 2.3. Sol ve jel oluşumuna sebep olan polimerizasyon basamakları [34].

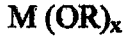
Kararlı bir çözeltiden jel elde etmek için sonuncusu ya sıcaklığı artırarak yada bir elektrolitin eklenmesiyle destabilize edilir. Daha sonraki basamakta partiküllerin kısmen birleşmesini içeren bir mekanizmayla partikül ağlarının mukavemetlendirilmesidir [23].

2.2.2. Polimerik Jellerin Oluştugu Sistemler

2.2.2.1. Başlangıç Malzemeleri

Muhtemelen sol-jel hazırlamada kullanılan en iyi başlangıç malzemeleri metal alkoksit olarak bilinen malzeme sınıfıdır [26]. Metal alkoksitler en popüler

olanlarıdır çünkü kolayca suyla reaksiyona girebilirler [21]. Bütün metaller alkoksit oluşturur ve aşağıdaki genel formüle sahiptirler:



Burada;

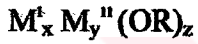
M = Metal (Al, Zr, Ti yada Si, P vb.)

R = Alkil grup (CH₃, C₂H₅, C₃H₇ vb.)

x = Metalin valans değeridir.

En çok kullanılan alkoksitler tetrametoksisilan (TMOS) ve tetraetoksisilan (TEOS) gibi alkoksisilanlardır.

Aynı zamanda çift alkoksit olarak bilinen sınırlı bir bileşik sınıfı vardır. Bunlar, aynı bileşik içerisinde iki farklı metal içerirler ve aşağıdaki genel formüle sahiptirler:



Burada;

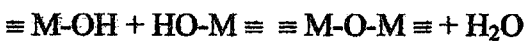
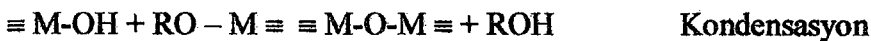
M' ve M'' : metaller

Metal alkoksitlerin fiziksel özellikleri alkil grubu değiştirilerek değiştirilebilir ve birçok çözünebilen metal için ve hatta bazı durumlarda sıvılar için ürünler elde edilebilir. Buna ek olarak, pek çok alkoksit uçucudur ve destilasyonla kolayca saflaştırılabilir; bu, çok saf oksit ürünlerinin elde edilmesini sağlayabilir [26].

2.2.2.2. Hidroliz ve Kondensasyon

Metal alkoksitlerin hidroliz ve polikondensasyon reaksiyonları jel üretiminde kimyasal temeli oluşturur. Jel noktasında farklı polimer yapılarına, jelleşme esnasında hidroliz ve kondensasyon hızlarındaki farklar sebep olur. Hidroliz ve kondensasyon hızları; su miktarı, katalist tipi, çözücü konsantrasyonu ve sıcaklığı içeren çeşitli faktörlerden etkilenir [35].

Sol – jel prosesi esnasında oluşan reaksiyonlar çok basit olarak [31],



Gerçekte, metal alkoksitlerin hidrolitik polikondensasyon reaksiyonları, birbirini etkileyen türlerin moleküler ayrışımından, bunların oranlarından, reaksiyon ortamından, katalistten (pH), reaksiyon uzunluğundan ve sıcaklıktan güçlü bir biçimde etkilenirler. Bu parametrelerden herbiri, farklı terminal bağlı boyutlu, lineer, tekrar tekrar oluşan yada oldukça dallanmış yapılara sahip polimerler üreterek önemli bir biçimde ağ yapısını etkilerler [1]. Bu faktörlerden en önemlisi $R_w = [\text{su/alkoksit}]$ mol oranıyla ifade edilen su konsantrasyonudur [36].

Kondenselerin kimyasal kompozisyonları sürekli olarak moleküler morfolojileri ve boyutlarıyla değişirler. Şekil 2.4 bu sistem içerisinde oksit ağ oluşumuna sebep olan hidrolitik polikondensasyon reaksiyonlarını şematik olarak göstermektedir. Şekilde açıkça görüldüğü gibi kondense hiçbir zaman saf bir oksit olamaz [1].

TEOS' un hidroliz ve kondensasyon reaksiyonları aşağıdaki eşitliklerde tanımlandığı gibidir:



Bununla birlikte, tek bileşenli bir sistem için bile, bu tanım çok sadeleştirilmiştir ve birçok faktörü ihmal etmektedir. İlk olarak, su ve TEOS birbirleriyle karışmazlar ve bir çözelti oluşturmak için alkol ilavesi gerektirirler. İkincisi, reaksiyon hızı, alkol ve su miktarlarına ve pH' a çok bağlıdır. $\text{pH} < 7$ ve su/TEOS molar oranı 2-4 olduğunda, 2. reaksiyon yavaş ilerlerken 1. reaksiyonun önemli bir ısı değişimiyle (evolution) birkaç dakika içerisinde tamamlandığı gösterilmiştir. Eğer bu oran 2 ile 4 arasında ise, her iki reaksiyonda aynı zamanda ilerlemektedir çünkü 2. reaksiyon esnasında eklenen su bırakılmadan önce 1. reaksiyonun tamamlanması için yeterli su yoktur. Eğer oran < 2 ise hidroliz tamamlanamaz, fakat jel hala, kendi yapısı içerisinde hidrolize olmamış organik radikalleri içererek oluşabilir. Genelde, $\text{pH} < 7$ olduğunda, 2. reaksiyonun hızı, mevcut OH gruplarının eksikliğiyle sınırlandırılır ve yakınındaki boşluklarda bir su-alkol çözeltisi barındıran üç boyutlu bir ağın büyümesiyle polimerizasyon yavaş ilerler [37].

Oksit Ağların Kimyasal Polimerizasyonu

Başlangıç malzemeleri

$M(OR)_m$

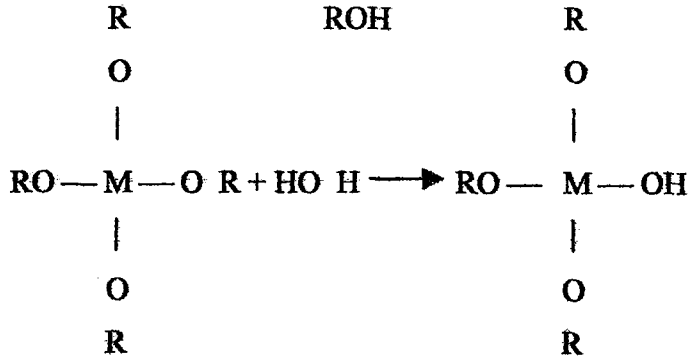
M: Metal (Al, Zr, Ti yada Si, P, v.b)

m: Metalin valans değeri

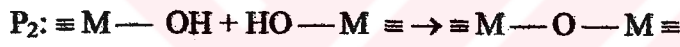
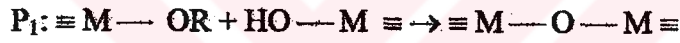
R: Alkil (CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 v.b)

Kondensasyon

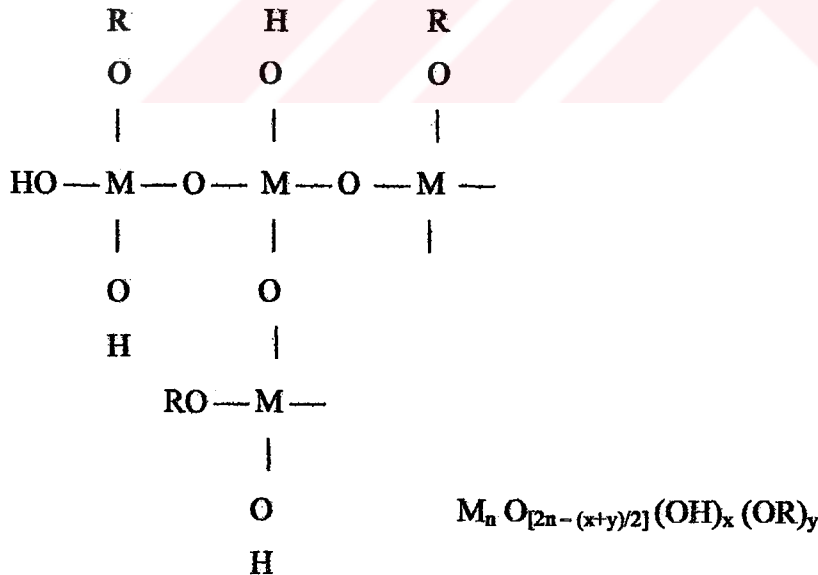
Hidroliz:



Polimerizasyon:



Ürün:

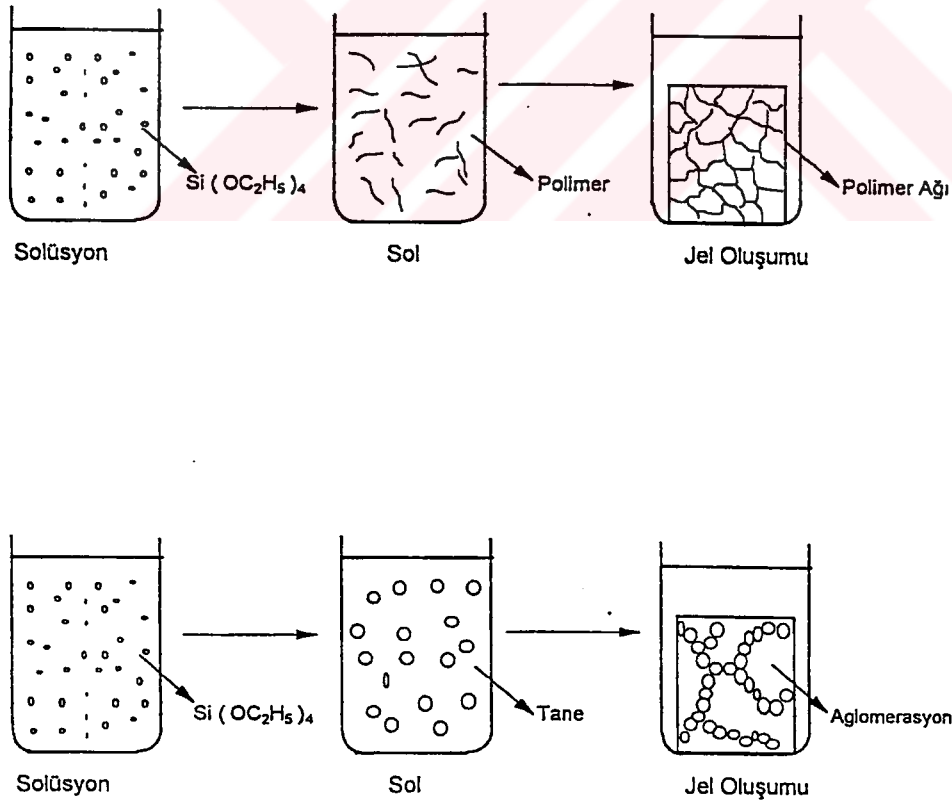


Şekil 2.4. Alkoksitlerin hidrolitik polikondensasyonu ile oksit ağı oluşumunun şematik gösterimi. Ana oksit zincirlerinin her zaman terminal OH ve OR gruplarıyla çevrelenmesi gerektiğine dikkat edilmelidir [1].

2.2.2.3. Jelleşme

Çözeltideki polimerler, kondensasyon reaksiyonlarıyla büyüdükçe, bir demet bütün çözeltiyi kaplayana kadar, geniş demetler şeklinde birbirlerine bağlanırlar. Bu nokta, çözeltinin jele geçişini gösterir ve çözeltinin vizkozitesindeki ani artışla kolayca farkedilir [35].

Sol-jel yönteminde jelleşmenin oluşması Şekil 2.5' te gösterilmektedir. Jelleşme olayı, hidroliz ve kondensasyon reaksiyonlarının oluşması ile olmaktadır. Genelde sistemde oluşan reaksiyonlar daha kompleks olup, aynı anda çeşitli reaksiyonlar oluşmaktadır. Sol-jel prosesinde oluşan reaksiyonların kontrol edilmesiyle, jelleşme olayının kontrolü mümkün olmaktadır. Ayrıca reaksiyon parametrelerinin kontrolü ile jelleşme olayı olmadan sistemde toz çöktürme işlemi yapılabilmektedir. Reaksiyon hızına ve şekline bağlı olarak oluşan jellerin ve dolayısıyla da son ürünün mikroyapısı kontrol edilebilmektedir. Sol-jel yöntemi kullanılarak ve reaksiyon parametrelerinin kontrolü ile; monolitik cam ve seramikler, cam veya seramik fiberler, kaplamalar ve toz üretimi mümkündür [38].



Şekil 2.5. Jelleşmede oluşan mekanizmalar [38].

2.3. Sol-Jel Prosesinin Uygulamaları

Sol-jel prosesini uygulayarak cam yada seramik malzemeleri çok değişik şekillerde üretmek mümkündür. Sol-jel' le yapılan malzemelerin film, fiber, monolit, toz, kompozit ve gözenekli ortamlar şeklinde birçok potansiyel uygulamaları vardır.

Sol-jel prosesinin en geniş uygulama alanı, filmler ve kaplamalardır. Filmlerin ve kaplamaların uygulamaları Tablo 2.1' de verilmiştir [21].

Tablo 2.1. Filmlerin ve kaplamaların uygulamaları [21].

Kaplamalar	Uygulamaları	
Optik kaplamalar	Renkli	
	Yansıtmayan	
	Optoelektronik	
	Optik hafızalı	
Elektronik kaplamalar	Foto anotlar	
	Yüksek sıcaklık süper iletkenleri	
	İletken	
	Ferroelektrik-elektro-optik	
Koruyucu kaplamalar	Korozyona karşı dirençli	
	Mekanik	Planarization
		Çizilmeye ve aşınmaya dirençli
		Mukavemet artırıcı
		Yapışmayı artırıcı
	Pasifleştirme (elektronik)	
Gözenekli kaplamalar	Membran, yansıtmayan	
Çok yönlü kaplamalar		

2.3.1. Optik kaplamalar

Optik kaplamalar altlığın yansıtmasını, geçirgenliğini yada absorpsiyonunu değiştirir. IROX® (TiO₂/Pd) kaplanmış mimari cam, bu ürünlere en iyi örneklerden biridir: TiO₂ yansıtmayı kontrol eder ve Pd içeriği istenilen absorpsiyonu sağlar. Shott Glaswerke, her yıl, cam üzerine optik kaplamalardan milyonlarca metrekaşe üretmektedir. Bu kaplamalardan çoğu, SiO₂ içeriğiyle 500 °C'de birleşen filmlerin kırılma indisi 2.2'den 1.4' e sürekli düşen SiO₂- TiO₂ ikili sisteminde tek yada çok katlı filmlerin karışımıyla üretilir. Kontrollü gözenekle SiO₂ filmlerin kırılma indisi, ya üniform olarak yada dereceli yolla 1.2' nin altına düşürülebilir [21]. İnce filmlerin

absorpsiyonu, aynı zamanda çeşitli altlıklar üzerine değişik renkli kaplamalar yapmak için geçiş metallerinin birleştirilmesiyle modifiye edilir [39,40].

Yansıtıcı yada renkli kaplamalara ek olarak, cam ve silikon altlıklar üzerine oksit kaplamalar (tek katlı, çok katlı ve gözenekli tabakalar) aygıt verimliliğini arttırmak için solar bağlantılı uygulamalarda yansıtmayan (AR) yüzeyler olarak ve lazer optikleri özellikle hapsetme füzyon uygulamaları için lazer-hasar-dirençli yansıtmayan kaplamalar olarak geniş bir biçimde kullanılırlar [21].

Yansıtıcı, renkli ve yansıtmayan kaplamalara ek olarak, son zamanlarda optik uygulamalar kontrast artırma filtrelerini, soğuk aynaları, difraksiyon kafesleri için modellenebilen (patternable) kalın filmleri ve optik hafıza disklerini ve optoelektronik ve tımlleşik optik uygulamalar için ferroelektrik filmleri (PLZT, KnbO_3 yada LiNbO_3) içermektedir [21].

2.3.2. Elektronik Filmler

Aktif elektronik ince filmler, yüksek sıcaklık süperiletkenlerini, iletken indiyum kalay oksit (ITO) ve vanadyum pentaoksitleri, ferroelektrik baryum ve kurşun titanat ve PLZT' leri, elektrokromik tungsten oksitleri ve foto anot olarak kullanılan titanyum filmlerini içerir [21]. Almanya' daki Shott firması, uzun yıllardan beri ticari olarak, pencere camları üzerine güneş enerjisini yansıtan indiyum-titanyum oksit (ITO) kaplamalarını üretmektedir [41].

2.3.3. Koruyucu Kaplamalar

Koruyucu filmler, korozyon yada aşınma direnci verir, yapışmayı artırır, mukavemeti artırır yada pasivasyon veya planarization sağlar. Schmidt ve arkadaşları, seramiklerin sertliğini organik polimerlerin tokluğuyla potansiyel olarak birleştirebilen, düşük sıcaklıklarda ($\sim 120^\circ\text{C}$), çatlaksız, kalın yoğun tabakalar yapabilmektedirler. Organiksel olarak modifiye edilmiş silikat filmler (organically modified silicate-ORMOSIL) akıcı olarak, akrilik ve polikarbonat camları ve lensleri üzerine çizilmeye karşı dirençli kaplamalar olarak ve antik camları korozyondan korumak için koruyucu kaplamalar olarak kullanılmaktadır [21].

2.3.4. Gözenekli Filmler

Gözenekli filmlerin gözenek hacmi, gözenek boyutu, yüzey alanı yada yüzey reaktivitesi özel amaçlar elde etmek için değiştirilebilir. Brinker ve arkadaşları tarafından geliştirilen yöntemi kullanarak başlangıç çözeltilerini yaşlandırarak ve/veya nispi buharlaşma ve kondensasyon hızlarının kontrolüyle bu özellikleri değiştirmek mümkündür. Gözenek hacminin kontrolü, yansıtmayan kaplama uygulamaları için kırılma indisinin optimize edilmesine imkan verir. Gözenek boyut ve yüzey alanının kontrolü, sensör yada katalitik yüzey olarak uygulamalar sağlar [21].

2.3.5. Renkli Kaplamalar

Normalde renklendirilmiş cam, bulk cam malzemesinin metal oksitlerle renklendirilmesiyle üretilir.

Ormoglass adı verilen özel olarak dizayn edilmiş bir sol-jel kaplama malzemesiyle parlak, renkli kaplamalar üretmek mümkündür. Kaplama malzemesi, klasik inorganik sol-jel prosesinin organik ilaveli modifikasyonudur [42-44].

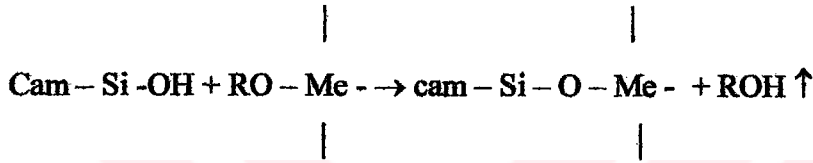
2.4. Sol-Jel Kaplama Prosesi

Cam, seramik, metal ve plastik altlıkların sol-jel metoduyla kaplanması, altlıkların özelliklerini modifiye etmek için yada optik, elektronik ve kimyasal aygıtları geliştirmek için gerekli olan yeni aktif özelliklere sahip altlıklar sağlayan çok kullanışlı bir metottur. Sol-jel metoduyla elde edilebilen düşük sıcaklık prosesi özellikle önemlidir çünkü ısıtmaya dirençli olmayan altlıklara film uygulanabilmesine ve altlıklara sıcaklığa dirençli olmayan filmlerin yapılabilmesine imkan vermektedir. Altlığın kaplama amaçlı kullanılacağı düşünüldüğünde, düşük sıcaklık prosesi, optik ve elektronik aygıtların uygulamalarında özellikle önemlidir çünkü altlık ve altlık üzerindeki aktif elementler gerektiği kadar yüksek sıcaklık direncine sahip değildir [3].

Geniş ve küçük yüzeylerin kaplanma kolaylığı, küçük tümleşik devre parçalarına olduğu gibi, geniş ekran panellerine ve camlarına sol-jel kaplamanın uygulanmasını mümkün kılmaktadır. Bazı optik ve elektronik aygıtlar için kalınlığı değiştirebilme imkanı kaplama filmleri için avantaj olabilmektedir. Bu avantajlar, sol-jel prosesinin toz prosesi gerektirmemesinden kaynaklanmaktadır [3].

Sol-jel prosesinin kaplamalar alanındaki imkanlarını anlamının en iyi yolu ürün ve proses için gereksinimleri düşündürmektir [45,46]:

- **Kaplama, althğı kimyasal ve mekaniksel olarak etkilemeyen sıcaklıklarda mümkün olmalıdır.** Bu pekçok çok bileşenli oksit kaplamalarda 500 °C’ de camlarla, seramiklerle ve pekçok metalle işlemektedir. Düzcam tercih edilen altlıktır.
- **Kaplama, althğa yapışmalıdır.** Camlar ve seramik malzemeler her zaman ve metaller çoğu zaman oksit tabakalarına bağlı olarak yüzey OH gruplarını taşırlar, buradaki bağlanma idealdir.



Şekil 2.6. Bir metal oksit filminin cama yapışması.

Tek katlı oksit tabakaların (yani TiO₂ IROX[®], cam panelleri) uzun süreli kullanımı, burada cam ağ yapısının TiO₂ tabakası içerisinde devam ettiğini göstermiştir.

- **Kaplama kimyasal ve termal olarak kararlı olmalıdır.** Bu, tek katlı oksit filmlerde; yıkanabilirlik, endüstriyel atmosfere direnç v.b. bağlamlarda kanıtlanmıştır.
- **Kaplama arzu edilen dalga boyunda radyasyonu geçirmeli, yansıtmalı yada absorplamalıdır fakat her durumda radyasyona karşı kararlı olmalıdır.** Çoğu durumda, bozulmaya karşı kararlılık probleme yol açmamaktadır. Geçirgenlik, absorpsiyon ve çoğu zaman yansıtma ayarlanabilmektedir.
- **Kaplama aşınmaya karşı dayanıklı olmalıdır.** Bu, güçlü bir şekilde kaplama hazırlama prosesine bağlı olarak pekçok sol-jel kaplamayla mümkündür. Burada önemli bir faktör sıcaklıktır fakat suyun etkisinde önemlidir.
- **Kaplamanın hazırlanması ekonomik olmalıdır.** Tercih edilen sol-jel kaplama prosesi daldırma prosesidir. bu, tüpler ve düzcamlar gibi basit geometriler

için uygun, küçük lensler, prizmalar ve daha komplike şekiller için uygun değildir.

- **Kaplama**, her iki yönde de bariyer özelliklere sahip olmalıdır. Bu prosesle bu çoğu zaman mümkün olmaktadır. Düzcama SiO_2 kaplanması durumunda yani camın içerisinden yüzeyine alkali göçü (kaplamaya) başka bir yolla uygulanan kaplama yönteminden daha etkin olarak önlenmektedir. Bu tür kaplamalar çoğu zaman altlığı çevresel etkilerden korur.

Daldırma yönteminin dezavantajları ise aşağıdaki gibidir:

- a. Özellikle geniş altlıklar için nispeten geniş miktarlarda çözelti gerekmektedir. Bu özellikle çözelti pahalı yada kararsız olduğunda istenmeyen bir durumdur.
- b. Çapraz kirlenmesinden dolayı (cross-contamination) çok katlı sistemler için iyi bir metod değildir.
- c. Altlığın iki yüzeyinin kaplanması, eğer sadece bir yüzeyde kaplamaya ihtiyaç varsa karışıklığa sebep olabilir [2].

2.4.1. Kaplama Prosesi

Kaplama için çözeltiler kullanılır. Altlığa çözeltilerin uygulanabilmesi için 3 türlü metod vardır: daldırma prosesi, döndürme prosesi ve menisküs kaplama prosesi. Bunların dışında püskürtme yöntemi ve baskılama yöntemide vardır.

Daldırma prosesinde, altlık daldırma çözeltisine daldırılır ve dikey olarak çekilir. Altlıkla çekilen çözelti jel bir filme katılaştırılır [3].

Döndürme prosesinde, bir miktar çözelti dönen altlık üzerine damlatılır ve altlığın dışına yayılan çözelti ile kaplanır (çevrelenir, sarılır). Oluşan sol filmi jel filmi olarak katılaştır. Menisküs metodu, Floch ve Belleville tarafından son zamanlarda geliştirilmiştir. Bu metotta altlık ters pozisyonda kaplanır (alt yüzey kaplanır) [3].

2.4.2. Daldırma Prosesi

Daldırma yöntemi, daha çok optik kaplamalarda kullanılır ve sadece bazıları koruyucu fonksiyona sahiptirler [47]. Sol-jel daldırma yöntemiyle hazırlanan kaplamalar, doğal olarak tek bir işlemle camın her iki yüzeyine uygulanır [45].

Daldırma prosesinin tarihçesine baktığımızda [47,48]:

1939: W. Geffken ve E. Berger, ilk sol-jel patenti ile SiO_2 ve TiO_2 tabakalarının oluşumunu gösterdiler.

1952-1979: H. Schroeder daldırma yöntemiyle ince film fiziğini.

1959: Dikiz aynaları (car rear-view mirrors)

TiO_2 - SiO_2 - TiO_2

Schott üretimi

1964: Yansıtmayan kaplamalar

$\text{TiO}_2 / \text{SiO}_2$ - TiO_2 - SiO_2

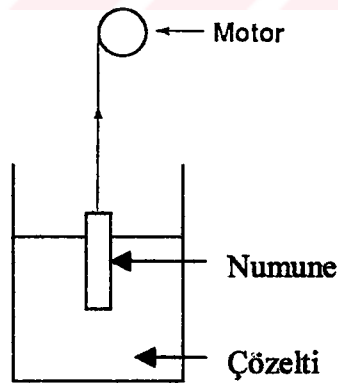
Schott üretimi (Mirogard®)

1969: Güneş koruyucu kaplamalar

TiO_2

Schott üretimi, (IROX®)

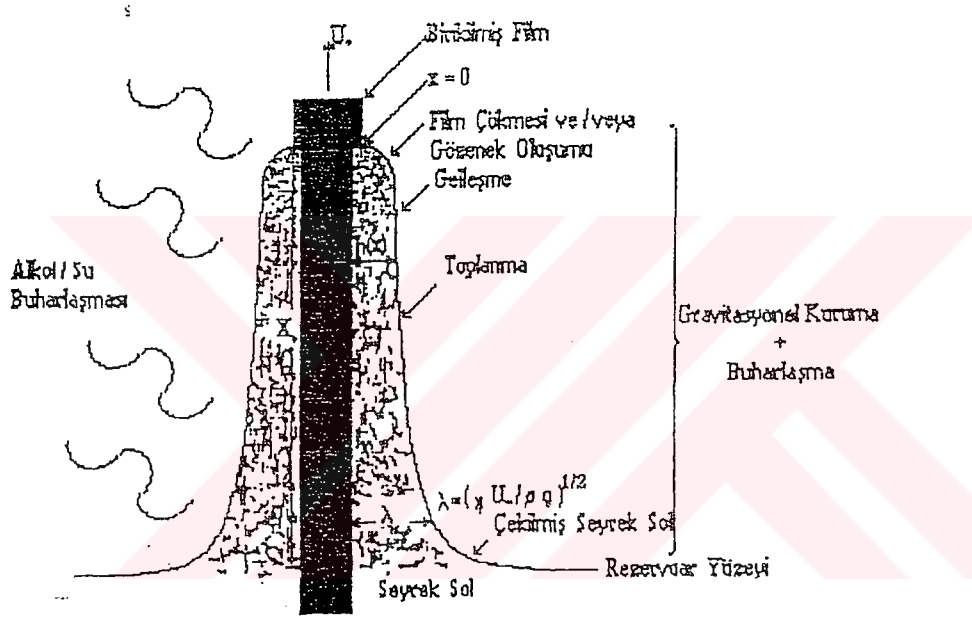
Daldırma tekniği, kontrollü sıcaklık ve atmosferik koşullar altında, kaplanacak numunenin sıvıya daldırılması ve belirli bir çekme hızıyla çekilmesi olarak tanımlanabilen bir prosestir [49]. Daldırma prosesi çok basit olarak Şekil 2.7' de görüldüğü gibidir:



Şekil 2.7. Temel daldırma cihazı [2].

Şekil 2.8' de ise şematik olarak daldırma ile kaplama yönteminin aşamalarını göstermektedir. Seyreltik, etkileşmeyen ve polimerik örneklerden hazırlanmış olan kaplama banyosundaki malzeme gravitasyonel aşışa etki eden kuvvetli buharlaşma ve ilaveten birikim reaksiyonları ile taşıyıcı üzerine kaplanır. Çözelti konsantrasyonu

başlangıca göre hemen hemen 20-30 kat artar. Artan konsantrasyon ve birikim reaksiyonları sonucunda vizkozite giderek büyür. Buharlaşmanın neden olduğu en son adımda Brownian'dan balistik hale geçiş olur ve bu adımda polimer büyümesinin küme küme oluşması oalsıdır. Hala çözücü ile dolu olmasına rağmen gravitasyonel akışa karşı koyan yeterli bir sertlikteki yapı jel olarak tanımlanır. Bu noktada buharlaşmayı arttırmak çökmeye neden olur veya film içerisinde gözenekler oluşabilir [50].



Şekil 2.8. Çözelti buharlaşması ve sürekli kondensasyon reaksiyonları ile eşlik edilen kurumadan sonuçlanan yapısal gelişmenin ardışık aşamalarını gösteren, sol-jel daldırma kaplama prosesinin kararlı durum şeması [50].

Kaplama kalınlığı, temel olarak çekme hızı, katı içeriği ve sıvının vizkozitesiyle tanımlanır [49]. Solüsyonun vizkozitesini arttırarak ve çekme hızını arttırarak altlıkla çekilen solüsyon miktarının artacağı kolayca anlaşılabilir [3]. Yüzey geriliminin (σ) etkisini hesaba katarak Landau ve Levich kalınlık (t) için Strawbridge ve James [51] tarafından aşağıdaki şekliyle tekrar düzenlenen bir formül türetmişlerdir:

$$t = 0,944 (\eta v / \sigma)^{1/6} \cdot (\eta v / \rho g)^{1/2} \quad (2.1)$$

Burada;

v: Çekme hızı

η : Vizkozite

ρ : Yoğunluk

g: Yerçekimidir.

Sol-jel kaplamada, çözeltinin vizkozitesini değiştiren, solventin buharlaşması ve film-oluşum türlerinin kondensasyonu hemen çekme işleminden sonra yer alır. Bununla birlikte, temelde filmin kalınlığı aşağıdaki eşitlikle ifade edilir [3]:

$$t = (\eta v)^{2/3} \quad (2.2)$$

η ve v birçok sol-jel daldırma yönteminde olduğu kadar küçükse bu ilişki doğrudur. η ve v geniş olduğunda kalınlık aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$t \propto (\eta v)^{1/2} \quad (2.3)$$

Genelde:

$$t \propto \eta^m v^n \quad (2.4)$$

Si (OC₂H₅)₄ çözeltilerinden yapılan SiO₂ filmler için t 'nin η ' e olan bağımlılığı ile ilişkili datalar $m = 0,5-0,6$ olduğunu göstermiştir. T ' nin v ' ye olan bağımlılığına gelince, deneysel araştırmalar n ' nin $1/2-2/3$ aralığında değiştiğini göstermiştir. Guglielmi ve Zenezini' ye göre [52], pekçok durumda n $1/2$ ' ye yakın ise de farklı araştırmacılar farklı n değerleri rapor etmişlerdir.

James ve Strawbridge [51] tarafından gösterildiği gibi, asit katalizörlü bir silika çözeltisi, kalınlıkları deneysel olarak çok iyi olarak hesaplananbilenlerden biridir. Daldırma prosesinin ilginç tarafı, uygun bir vizkozite seçimiyle kaplama kalınlıklarının yüksek doğrulukla 20 nm'den 50 μ m' nin üstünde yüksek optik kalitesini sürdürerek değişebilmesidir [49].

Optik kaplamalar için tabaka kalınlığının kontrolü önemlidir ve yüksek doğrulukla Landau-levich eşitliğiyle yapılabilir. Kaplama kalınlığı, altlıkla sıvı yüzey arasındaki açıya bağlıdır. Tabaka kalınlığı daldırma açısını dahil ederek hesaplanabilir ve altlığın alt ve üst tarafında farklı tabaka kalınlıkları elde edilebilir [49].

Hesaplamalar aynı zamanda, tek tabakayla elde edilen optik özelliklere benzer özelliklerin tabaka sayılarını bariz bir şekilde azaltarak aynı kalınlıkta elde edilebileceğini göstermiştir. Daldırma prosesi aynı zamanda, daha çok plastik altlıklar için çizilmeye karşı dirençli kaplamalar kullanmak için, göz lensleri gibi yuvarlak yüzeyler için geliştirilmiştir [49].

Geniş boyuttaki daldırmanın dezavantajları, geniş panellerin tutulmasındaki zorluklar ve daldırma banyosunun atmosferik koşullar altında kararlı halde tutulamamasıdır [49].

2.5. Optik Kavramlar

2.5.1. Radyasyon

Işık, güneş enerjisi ve ısı geçirgenlikleri gibi optik ve termik verilerin anlaşılabilmesinde radyasyon yolu ile enerji aktarımı anahtar bir kavramdır. -273°C (0 K) üzerindeki sıcaklıklarda bütün cisimler elektromanyetik dalgalar halinde enerji neşrederler. Buna radyasyon denir. Radyasyon 10^{-14} m dalga boyu uzunluklarındaki kozmik ışınlardan 10^4 m 'yi geçen uzunluklardaki radyo dalgalarına kadar çok geniş bir dalga boyu aralığını kapsar.

Güneşten $200\text{-}2200\text{ nm}$ dalga boyları aralığında dünyamıza ulaşan etkili elektromanyetik enerji insan tarafından genelde aydınlık ve sıcaklık duyusu olarak algılanmaktadır [53].

2.5.2. Gün Işığı

Gün ışığı $380\text{ ile }780\text{ nm}$ dalga uzunluklarındaki “görünür bölge” elektromanyetik radyasyonun sağladığı toplam “aydınlık duyusu” olarak tanımlanabilir [53].

2.5.3. Gün Işığı Geçirgenliği

Cam yüzeyine 90° dik açıyla geldiği kabul edilen toplam ışığın cam veya camlar kombinasyonu tarafından içe geçirilen yüzdesidir [53].

2.5.4. Gün Işığı Yansıtma

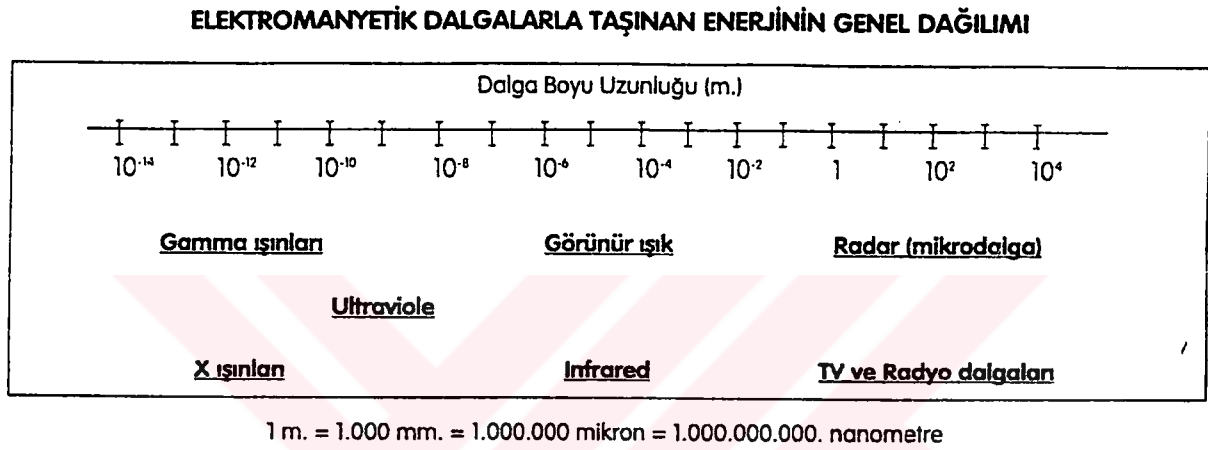
Cam yüzeyine 90° dik açıyla geldiği kabul edilen toplam ışığın cam veya camlar kombinasyonu tarafından geri yansıtılan bölümüdür.

Yansıtma yapı içine ve yapı dışına olmak üzere iki türlü değerlendirilmektedir [53].

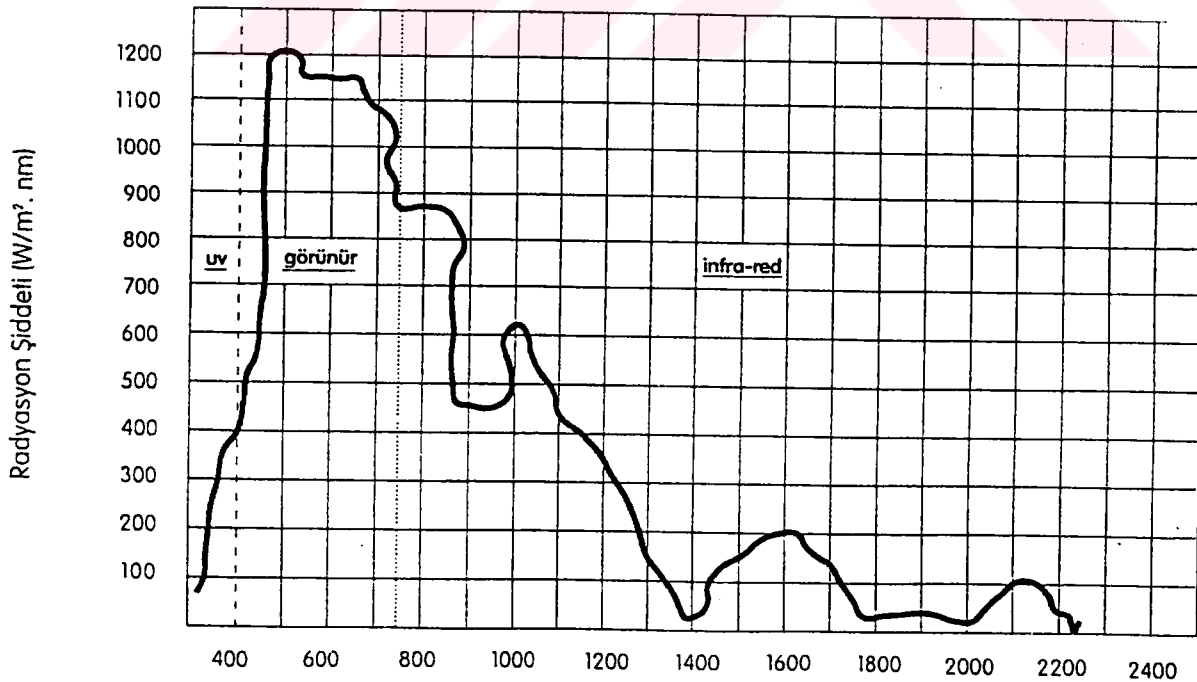
2.5.5. Güneş Enerjisi

Güneş enerjisi toplam güneş tayfı tarafından taşınmaktadır. 380 nm'nin altındaki mor ötesi (UV) aralığı toplam enerjinin %1'ini; 380-780 nm görünür ışık aralığı %53'ünü; 780-2150 nm kızılötesi (IR) aralığı ise %46'sını taşımaktadır. Şekil 2.9'da elektromanyetik dalgalarla taşınan enerjinin genel dağılımı gösterilmiştir.

Parry-Moon eğrisi (Şekil 2.10) ile de ifade edilen bu dağılım deniz seviyesinde, ufuk çizgisinin 30° üzerindeki bir açıyla bulutsuz bir havada dünyaya ulaşan güneş enerjisinin analizi sonucunda elde edilmiştir.

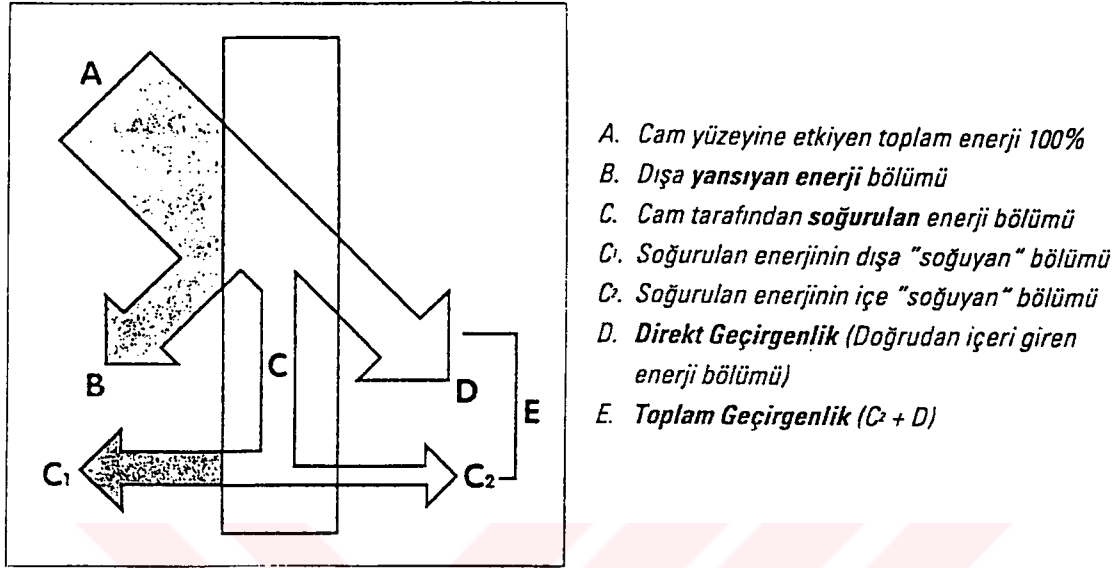


Şekil 2.9. Elektromanyetik dalgalarla taşınan enerjinin genel dağılımı.



Şekil 2.10. Parry moon eğrisi.

Enerji geçirgenliği, yansıtma ve soğurma değerleri cam veya camlı ünite üzerine etkiyen toplam enerjinin yüzdesi cinsinden ifade edilmektedir [53]. Şekil 2.11' de bir yüzeyde yansıtma, soğurma ve geçirgenlik şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.11. Bir yüzeyde yansıtma, soğurma ve geçirgenliğin şematik gösterimi.

2.5.6. Güneş Enerjisi Toplam Geçirgenlik

Cam yüzeyine ulaşan toplam enerjinin bir bölümü hemen dışa yansıtılırken bir bölümü doğrudan içeri girmekte; bir bölümü de cam tarafından soğurulmaktadır. Daha sonra soğurulan enerjinin bir bölümü de içe "soğumaktadır". Toplam geçirgenlik, cam yüzeyine etkiyen toplam güneş enerjisinin içeriye ısı olarak giren yüzdesidir. Toplam geçirgenlik bu anlamada direkt geçirgenlik ile cam bünyesinde soğurulan enerjinin içeriye "soğuyan" bölümünün toplamına eşittir. Toplam geçirgenlikle yansıtma ters orantılıdır [53].

2.5.7. Kırılma

Işık bir malzemeden diğer bir malzemeye farklı bir kırılma indisiyle geçerken ışığın hızı değişir. Gelenin normalle yaptığı açı haricinde, bu, sınırda ışık ışınında bükülmeye sebep olur [54].

2.6. Yansıtmayan (Antireflective – AR) Kaplamalar

Havada yol alan bir ışık demeti (kırılma indisi, $n_0 = 1$) bir cam plakadan geçtiği zaman (kırılma indisi, n_2) gelen ışığın bir bölümü yüzeyin önünden ve arkasından yansır. Cam/hava arayüzeyinin yansımaları (R), ortamın kırılma indisindeki değişimin bir fonksiyonu olan gelen ışığın şiddetinin yansıyan ışığın şiddetine oranı olarak tanımlanır ve normal gelen ışın için aşağıdaki (2.1) eşitliğiyle tarif edilebilir [55]:

$$R = \left(\frac{n_0 - n_2}{n_0 + n_2} \right)^2 \quad (2.5)$$

Fraunhofer ve Lord Rayleigh, yüzeyin kimyasal işlemiyle camın yüzey yansıtmasının azaltılabileceğini hemen hemen bir yüzyıl önce gözlemlemişlerdir. Daha sonra, cam yüzeyinin asit işlemiyle yansıtmayan film oluşturma metodu geliştirilmiştir. Kırılma indisi, camın kırılma indisinin kareköküne eşit olan transparant bir malzeme, cam üzerine dalgaboyunun dörtte bir kalınlığında bir film olarak kaplandığında, seçilen dalga boyunda minimum yansıtmayı sağlar. Bu fikir, ilk önce, Bauer tarafından ifade edilmiş ve cam üzerine yansıtmayan benzer filmler çeşitli araştırmacılar tarafından yapılmıştır [56].

Cam ve çeşitli kaplar için kullanılan pekçok soda – kireç camının kırılma indisi yaklaşık 1.52'dir. Bu, camın her bir yüzeyinden gelen ışığın yaklaşık % 4.3 yansıdığı anlamına gelmektedir. Kaplanmış bir yüzey için minimum yansıtma aşağıdaki eşitlikle verilebilir [30]:

$$R_m = \left(\frac{n_c^2 - n_1 n_2}{n_c^2 + n_1 n_2} \right)^2 \quad (2.6)$$

n_c = Kaplamanın indisi

n_1 = Ortamın indisi

n_2 = Aklığın indisi

(2.6) Eşitliğinden hava ortamında minimum yansıtmanın sıfır olması için altlık ve kaplama indisleri arasındaki bağlantının

$$n_c = \sqrt{n_2} \quad (2.7)$$

şeklinde olması gerektiği ve film kalınlığının (t) aynı zamanda gereken optik kalınlığın dörtte bir dalga boyuna tekabül ettiği hesaplanabilir.

$$t = \lambda_m / (4 n_c) \quad (2.8)$$

λ_m = Minimum yansıtmanın dalga boyu

(2.7) eşitliğinden, kırılma indisi 1.52 olan camın üzerindeki yansıtmayan filmin kırılma indisinin ~1.23 olması gerektiği anlaşılmaktadır. Bu düşük kırılma indisi gereksinimi, pratikte cam için, (2.6) eşitliğinden en düşük yansıtmayı ~%1.2' ye azaltan 1.38 ile en düşük kırılma indisine sahip inorganik malzeme MgF_2 olduğundan, tek-katlı yansıtmayan bir film dizayn etmeyi imkansız kılmaktadır.

Bir malzemenin kırılma indisi poroziteyle azaltılabilen yoğunluğuna bağlı olduğundan indiste azaltılabilir. Bununla birlikte, porozite boyutlarının önemli ölçüde ışığın dalga boyundan daha küçük olması ve ışık geçirgenliğini etkilememek ve saçılmaya sebep olmamak için porozite dağılımının homojen olması gerekmektedir [30].

Bu tür bir malzemenin kırılma indisi ve yoğunluğu aşağıdaki (2.9) eşitliğiyle bağlantılıdır:

$$(n_p^2 - 1) / (n^2 - 1) = d_p / d \quad (2.9)$$

Burada;

n = Gözenekli olmayan malzemenin kırılma indisi

d = Gözenekli olmayan malzemenin yoğunluğu

n_p = Gözenekli malzemenin kırılma indisi

d_p = Gözenekli malzemenin yoğunluğu

gözenek olarak aşağıda ki eşitlikler yazılabilir:

$$(n_p - 1) / (n^2 - 1) = 1 - P/100 \quad (2.10)$$

yada

$$n_p^2 = (n^2 - 1) (1 - P/100) + 1 \quad (2.11)$$

P = Gözenek yüzdesi

1.23 kırılma indisine sahip bir film yapmak için, örneğin, yoğun malzeme 1.52 kırılma indisli bir camsa yukarıdaki eşitliklere göre ~% 60 gözeneğe ihtiyaç vardır. Metal organik bileşiklerinin polimer çözeltilerinden her türlü kompozisyondaki oksit

filmler kaplanabilir. Bu metod, kaplamanın gerçekte altlık kompozisyonundan bağımsız olması avantajına sahiptir ve gözenek ayarlanabilir [56].



3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalarda, silika esaslı bir çözelti hazırlanmış ve bu çözeltiyle düz cam üzerine daldırma yöntemi (Dip Coating) kullanılarak 12 farklı hızda kaplamalar yapılmıştır. Kaplanmış camlar dört farklı sıcaklıkta sinterlenmiş ve optik özellikleri ölçülmüştür.

3.1. Numune Hazırlama

Numune olarak 2.2 mm kalınlığında Trakya Cam A.Ş.' de üretilen düzcamlar (float glass) kullanılmıştır. Camlar 10×10 cm boyutlarında kesilmiş, yıkama ve kurutma işlemine tabi tutulmuşlardır.

Yıkama işlemi, WV – 120 / 90 FinnSonic yıkama cihazında yapılmıştır. Bu cihaz beş ayrı tanktan oluşmaktadır. Tanklar 60°C ' ye ısıtılmıştır.

1. tankta, konsantrasyonu % 3-10 arasında değişen sodyum hidroksit içeren bazik bir çözelti bulunmaktadır. Camlar bu tankta 10 dakika kaldıktan sonra saf su içeren 2. tanka alınmaktadır. 2. tanktan alınan camlar, 3.tankta konsantrasyonu % 2-4 fosforik asit içeren çözeltiye alınır. Camlar, bu asidik çözeltide 10 dakika kaldıktan sonra tekrar 2. tanka alınır ve son olarak sırasıyla saf su içeren 4. ve 5. tanklarda son durulama işlemi yapılmıştır.

Kurutma işlemi ise maksimum 120°C 'ye çıkabilen CRD-90 FinnSonic kurutma cihazında 100°C 'de, 8-10 dakika süreyle yapılmıştır.

3.2. Başlangıç Malzemeleri

Silika esaslı kaplama için sol-jel çözeltisi hazırlanırken kullanılan başlangıç malzemeleri; alkoksit, çözücü, katalizör ve sudur. Çözeltide hammadde olarak TEOS [tetraetilortosilikat, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$], çözücü olarak metanol (CH_3OH), katalizör olarak amonyum hidroksit (NH_4OH) ve metal alkoksitlerin hidrolizi için de su (H_2O) kullanılmıştır.

Çözeltiler, oda sıcaklığında manyetik bir karıştırıcıda, cam beher ve manyetik balık kullanılarak hazırlanmıştır.

3.3. Çözeltilerin Hazırlanması

Çözeltinin hazırlanmasında ilk olarak alkol ve alkoksit yaklaşık 30 dakika karıştırılmışlardır. Destile su ve amonyum hidroksit ilave edilerek karıştırma işlemine devam edilmiştir. Hazırlanan kaplama çözeltisinin bileşimi Tablo 3.1’de verilmektedir.

Tablo 3.1. Çözelti Bileşimi

Malzeme	Miktar (% Ağı.)
TEOS	6.98
MeOH	87.2
Su	5.80
NH ₄ OH	0.02

3.4. Daldırma Prosesi

Daldırma işlemi Chemat Dip Master 201 cihazında gerçekleştirilmiştir. Bu cihazda maksimum daldırma hızı 30.48 cm/dak (12 inç/dak) ve maksimum kurutma sıcaklığı 100 °C’ dir. Bu çalışmada, çekme hızları 2.54 (1 inç/dak) – 30.48 cm/dak arasında her 2.54 cm/dak olarak seçilmiş ve kurutma sıcaklığı da 25 °C olarak uygulanmıştır.

3.5. pH Ölçümü

Her kaplama işleminden önce çözeltilerin pH değerleri WTW Inolab pH-metre cihazında ölçülmüştür.

3.6. Kurutma İşlemi

Kaplamalar sinterleme işlemine tabi tutulmadan önce 40°C’ de WTB Binder markalı (maksimum 300°C’ye çıkabilen) etüvde kurutulmuştur ve sinterleme işlemine kadar etüvde tutulmuşlardır.

Yüzey alanı, gözenek boyut ve dağılım ölçümlerinde kullanılacak olan jeller de sinterleme işlemi uygulanmadan önce 40°C’ de kurutulmuşlardır. Ayrıca ölçümler yapılmadan önce jeller 100°C’ de tekrar kurutulmuşlardır.

3.7. Sinterleme İşlemi

Sinterleme işlemi maksimum 1200⁰C' ye çıkabilen ve programlanabilen ECF&AWF tipi LENTON elektrikli fırında gerçekleştirilmiştir. Sinterleme işlemi, 10⁰C/dak ısıtma hızıyla, 400, 450, 500, 550⁰C sıcaklıklarda 1 saat süreyle gerçekleştirilmiştir.

3.8. Optik Özelliklerin Ölçülmesi

Numunelerin optik özellikleri PERKIN ELMER UV/VIS/NIR LAMBDA 900 spektrofotometresinde ölçülmüştür. Bu cihaz 200-2500 nm dalga boyları arasında camların ışık geçirgenliğini, solar geçirgenliğini, ışık yansıtmasını ve solar yansıtmasını ölçebilmektedir. Işık geçirgenliği ve ışık yansıtması 380-780 nm dalga boyları arasında, ISO 9050 standardına bağlı olarak hesaplanmıştır. Elektromanyetik radyasyonun ışıksal etkisinin verimliliği, her renge tekabül eden dalga uzunluklarındaki bileşmelerin birim verimliliklerine bağlı olduğu için spektral dağılım Uluslararası Aydınlatma Komitesi tarafından gün ışığına en yakın değerleri sağlayacak biçimde D 65 lambasıyla standartlaştırılmıştır. Bütün numunelerin optik özelliklerinin ölçümlerinde D65 aydınlatıcısı kullanılmıştır.

3.9. Tuz Testi

Kaplamaların kimyasal dayanımını ölçmek için Ascott (S 450 t) tuz kabini EN 1096 standardına bağlı olarak ağırlıkça %5 sodyum klorür içeren çözelti püskürtülerek numunelerin tuzlu ortama dayanımları ölçülmüştür. Deney süresi kaplamalı camın kullanılacağı alana bağlı olarak 5 ile 21 gün arasında değişmektedir. Bu çalışmada tuz testi ortam sıcaklığı 40 ⁰C nem oranı %95 veya üstüdür. Çözelti hazırlandıktan 472 saat sonra kaplanan ve çekme hızları 25.40, 27.94 ve 30.48 cm/dak, sinterleme sıcaklığı 500 ⁰C olan numuneler tuz kabini 21 gün boyunca test edilmiştir. Numuneler test edildikten sonra tekrar optik özellikleri ölçülmüştür ve görsel olarak incelenmiştir.

3.10. Nem Testi

Ascott (H 450 t) nem kabini EN 1096 standardına uygun olarak 40 ⁰C ve %95 ve üzeri göreceli nem ortamında 20 gün süreyle numuneler test edilmiş olup, testlerden

sonra numuneler görsel olarak incelenmiştir. Burada, kaplamalarda bozulma olup olmadığı incelenmiştir.

3.11. Kaplama Kalınlıklarının Ölçülmesi

Kaplama kalınlıkları, Tencor Alpha Step 500 kalınlık ölçme cihazı ile 5 ardışık okumanın ortalaması olarak ölçülmüştür. Bu cihaz yaklaşık 10 A^0 hassasiyetindedir. Cihaz numune üzerinde $1000 \mu\text{m}$ uzunluğundaki bölgeyi $100 \mu\text{m/s}$ hızla 10 saniyede tarayabilmektedir. Bu cihazla, numune üzerindeki kaplanmış bölge ve kaplanmamış bölge arasında oluşan basamak yardımıyla ölçüm alınır.

Bazı numunelere ait kaplama kalınlıkları aynı zamanda SEM cihazında da ölçülmüştür. Ancak çok ince oldukları için kaliteli fotoğraf çekme yapılamamıştır.

Optik filmlerin kaplama kalınlıkları, spektrofotometre ölçümlerindeki en düşük yansıtmanın olduğu dalga boyu (λ) esas alınarak hesaplanabilmektedir. $\lambda/4$ kuralı uygulanarak kaplamaların kalınlıkları hesaplanmıştır.

3.12. Yapışma Testi

Kaplamanın cama yapışmasına ait standart test (BS EN ISO 2409, ASTM D 3359 - B) cross-hutch cutter testidir. Bu çalışmada, ELCOMER 107 cross-hutch cutter yapışma test seti kullanılmış ve kıyaslama tablosu ile sonuçlar irdelenmiştir. Kaplanmış numunelerin yüzeyi, standart bir çizici yardımıyla (cutter) dikey ve yatay şekilde çizilmektedir. Bu işlemden sonra, özel bir bant çizilen bölge üzerine yapıştırılmış ve bant hızla yüzeyden uzaklaştırılmıştır. Son olarak, çizilen yüzey büyüteç ile incelenmiştir. İncelenen yüzeylerde oluşan görüntü referans tablolar ile karşılaştırılmak suretiyle sonuçlar elde edilmiştir.

3.13. Aşınma Testi

Numuneler, Taber 5151 Abraser çift başlıklı aşınma test cihazı ve CS – 10 F diskler kullanılarak her başlıktan 500 g yük uygulanarak kuru ortamda ve $10 \times 10 \text{ cm}$ boyutlarındaki numuneler kullanılarak 1 devir/s hızla aşındırılmıştır. Bu çalışmada aşınan bölge optik mikroskop yardımıyla incelenmiştir.

3.14. Jellerde Yüzey Alanı Ölçümü

Kaplamayı oluşturan silika (SiO_2) jellerdeki yüzey alanı değerleri uygulanan ısıtma işlemine bağlı olarak QUANTACHROME AUTOSORB-1 BET cihazı kullanılarak ölçülmüştür.

3.15. Gözenek Boyut ve Dağılımının Ölçülmesi

Kaplamalardaki gözeneklerin boyut ve dağılımları, ısıtma işlemine tabi tutulan jeller kullanılarak QUANTACHROME AUTOSORB-1 BET cihazında ölçülmüştür.

3.16. Termal Analizler (DTA/TG)

40 °C’ de kurutulmuş jeller, Netzsch STA 409 DTA/TG cihazı kullanılarak 1000 °C’ ye kadar olan termal davranışları incelenmiştir. Referans tozu olarak $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ kullanılmıştır.

4. DENEY SONUÇLARI

4.1. Jellerin Karakterizasyonu

4.1.1. Termal Analizler (DTA/TG)

Yapılan termal analizlerin sonuçları Şekil 4.1' de gösterilmektedir.

TG eğrisine bakıldığında toplam ağırlık kaybının % 10 olarak gerçekleştiği görülmektedir. Bu ağırlık kaybının % 6' sı 300°C' ye kadar, geri kalan % 4' ü ise 550°C' ye kadar tamamlanmıştır. 550°C' nin üzerinde ağırlık kaybı gözlenmemiştir. TG eğrisi incelendiğinde 450°C' den sonra çok az ağırlık kaybı gözlenmekte olup, kaplanmış camların ısı işlemini bu sıcaklığa yakın olması açısından 400°C' de başlatılıp 550°C' ye kadar yapılmıştır.

DTA eğrisi incelendiğinde çok keskin reaksiyon pikleri olmayıp sistemdeki fiziksel suyun, hidroksil gruplarının ve alkolden kaynaklanan organik grupların sistemden uzaklaştığı sıcaklıkları gösterebilecek ufak değişimler gözlenmiştir.

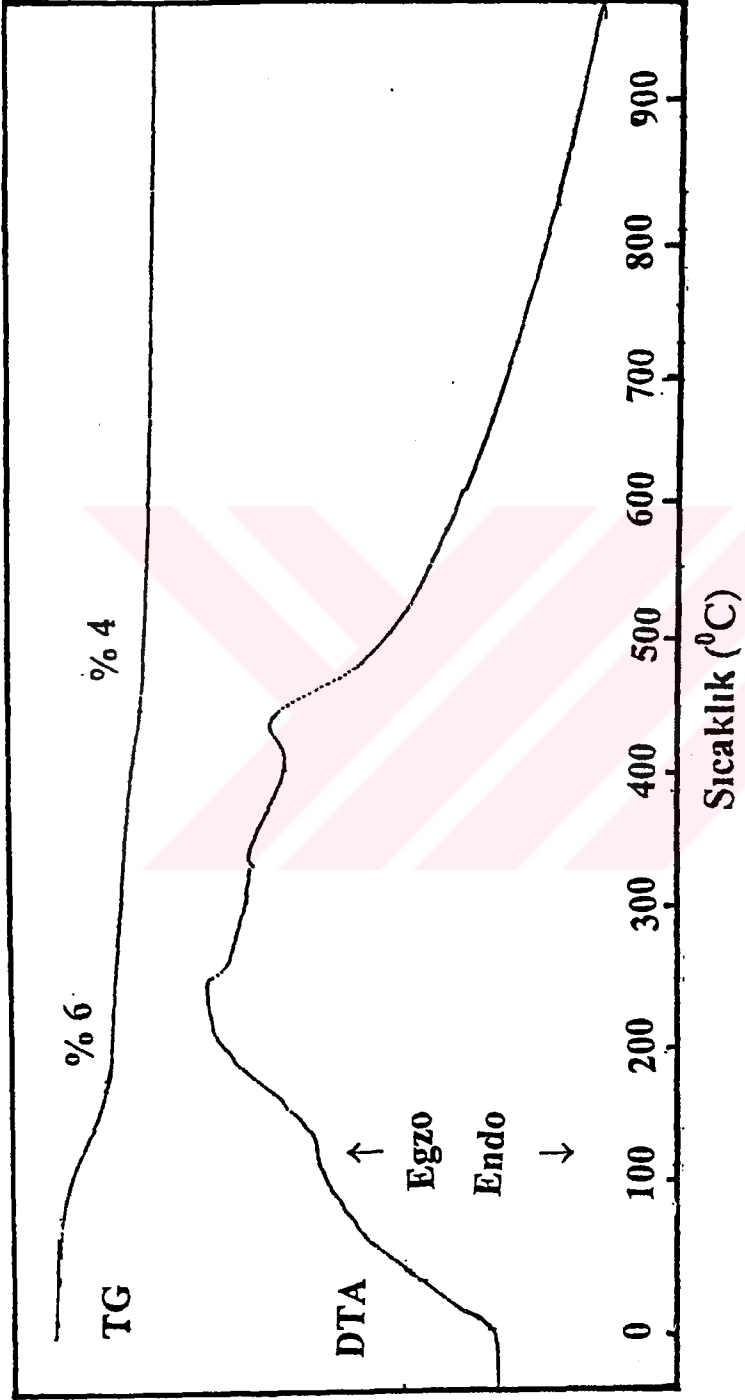
4.1.2. Yüzey Alanı

BET analizinden elde edilen sonuçlar Tablo 4.1' de verilmektedir. Sonuçların daha iyi anlaşılabilmesi açısından Şekil 4.2' de eğri olarak gösterilmiştir.

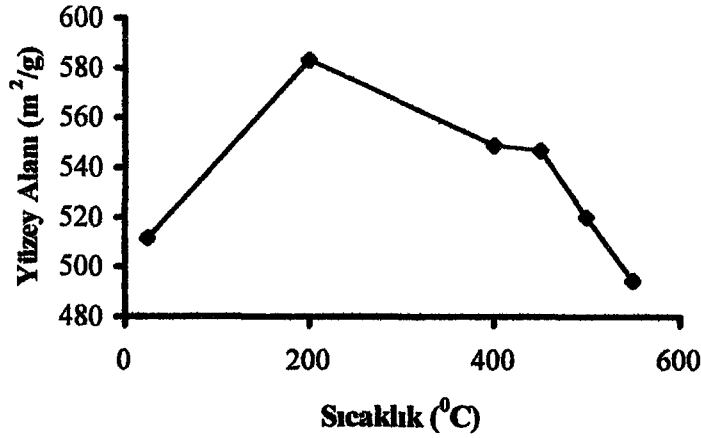
Tablo 4.1. Yüzey alanının sıcaklığa bağlı olarak değişimi.

Sıcaklık (°C)	Yüzey Alanı (m ² /g)
25	511.5
200	583.2
400	549.0
450	546.9
500	520.1
550	494.4

Şekil 4.2 incelendiğinde, oda sıcaklığında jelin yapısında su ihtiva etmesinden dolayı yüzey alanı, 200°C' ye oranla düşük çıkmıştır. 200°C' de gözeneklerdeki nem uzaklaştığından yüzey alanı artmıştır. Sıcaklığın artmasıyla gözeneklerde az miktarda kapanma oluşmuş ve yüzey alanı azalmıştır.



Şekil 4.1. DTA/ TG grafiği



Şekil 4.2. Yüzey alanının sıcaklığa bağlı olarak değişimi.

4.1.3. Gözenek Boyut ve Dağılımı

400, 450 ve 550°C'de sinterlenmiş jellere uygulanan BET analizinin sonuçları Tablo 4.2' de verilmektedir.

Tablo 4.2. Sıcaklığa bağlı ortalama gözenek yarıçapı değerleri.

Sıcaklık (°C)	Ortalama Gözenek Yarıçapı (Å)
400	38.36
450	41.40
550	40.66

Tablo 4.2' deki değerler incelendiğinde ortalama gözenek yarıçapının sıcaklığa bağlı olarak çok fazla değişmediği gözlenmektedir.

4.2. Kaplamaların Karakterizasyonu

4.2.1. Kaplama Kalınlığı

Çözeltinin hazırlanmasından 88 saat sonra ve 520 saat sonra 5.08, 10.16, 15.24, 20.32, 25.40 ve 30.48 cm/dak çekme hızıyla kaplanan ve 500°C' de sinterlenen numunelerin kalınlık ölçümleri Tencor kalınlık ölçme cihazında alınmış ve $t = \lambda/4$ formülünden elde edilen sonuçlarla kıyaslanmıştır ve Tablo 4.3' te verilmiştir.

Tablo 4.3. Çekme hızına bağlı olarak kaplama kalınlık değerleri.

Çekme Hızı (cm/dak)	Ölçülen Kalınlık (nm)	Formülden Hesaplanan Kalınlık (nm)
5.08	69.0	70.0
10.16	69.5	72.5
15.24	67.2	80.0
20.32	97.6	100
25.40	104.7	105
30.48	117.4	125

Kıyaslama tablosu incelendiğinde sonuçların birbirlerine çok yakın olduğu görülmüş, diğer bütün kalınlık ölçümleri $t = \lambda/4$ formülünden yararlanarak hesaplanmıştır.

4.2.2. Aşınma Testi

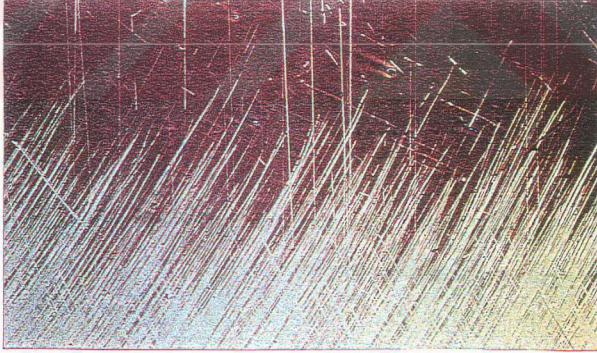
500°C’de sinterlenen ve çözeltinin hazırlanmasından 88, 400, 472 ve 520 saat sonra, 27,94 cm/dak çekme hızıyla kaplanan numuneler aşınma deneyine tabi tutulmuşlardır. Aşınma deneyi, kaplanmış numuneler her devirden sonra optik mikroskopta numunenin aşınıp aşınmadığı kontrol edilmiştir. 8 devir sonunda kaplamanın aşındığı görülmüştür. Şekil 4.3’ te 88 saat yaşlandırılmış çözeltiyle 27,94 cm/dak çekme hızıyla kaplanan ve 500°C’de sinterlenen numunenin optik mikroskopla görüntülenen aşınma sınırı görülmektedir. Optik mikroskop fotoğrafında, kaplamanın çok gözenekli olmasından dolayı kolayca aşındığı görülmektedir.

4.2.3. Yapışma Testi

ELCOMER 107 cross-hutch cutter testi sonucunda oluşan yapı, standartta verilen kıyaslama tablosunda ki yapılarla kıyaslanmış ve üretilen kaplamaların, kıyaslama tablosunda ki ISO standardına göre 2 ve ASTM standardına göre 3B kategorisinde bulunduğu gözlenmiştir. ISO 2 ve ASTM 3B standardına göre çizilen alan %5 ten fazla %15’ten az etkilenmiştir. Bu test, BS EN ISO 2409 ve ASTM D3359-B standartlarına bağlı olarak yapılmıştır.

Tablo 4.4. Yapışma testi kıyaslama tablosu.

Tanımlama	Yüzey	ISO	ASTM
Çizilen köşelerin tamamı düzgün; latisin hiç bir karesi etkilenmemektedir.	Yok	0	5B
Çizilen alan %5'ten fazla etkilenmemektedir.		1	4B
Çizilen alan %5 ile %15 arasında etkilenmektedir.		2	3B
Çizilen alan %15 ile %35 arasında etkilenmektedir.		3	2B
Çizilen alan %35 ile %65 arasında etkilenmektedir.		4	1B
Kaplamanın yüzeyden kalmasının bir derecesi olmadığı için 4 sınıflandırılmasıyla bile sınıflandırılmamaktadır.		5	0B



Şekil 4.3. Çözeltinin hazırlanmasından 88 saat sonra 27,94 cm/dak çekme hızıyla kaplanan ve 500°C'de sinterlenen numunenin optik mikroskopla görüntülenene aşınma sınırının görünümü.

4.2.4. Nem Testi

Nem testine tabi tutulan numuneler, gözle incelenmiştir. Bu inceleme sonucunda, numuneler üzerindeki kaplamaların bozulmadığı ortaya çıkmıştır.

4.2.5. Tuz Testi

Optik özellikleri bilinen numuneler tuz testine tabi tutulduktan sonra tekrar optik özellikleri ölçülmüş ve aşağıdaki tablolarla kıyaslanmıştır. Optik özellikler kıyaslandığında kaplamanın optik özelliklerinin bozulduğu ve düzcamın optik özelliklerine yaklaştığı görülmektedir. Tablo 4.5' te, numunelerin tuz testine tabi tutulmadan önce ve sonraki optik özellikleri verilmektedir.

Tablo 4.5. Çözeltinin hazırlanmasından 472 saat sonra kaplanan ve 500°C'de sinterlenen numunelerin tuz testi uygulanmadan önce ve uygulandıktan sonraki ışık geçirgenliği ile ışık yansıtma değerleri.

Çekme Hızı (cm/dak)	Tuz Testinden Önce		Tuz Testinden Sonra	
	Işık Geçirgenliği (%)	Işık Yansıtma (%)	Işık Geçirgenliği (%)	Işık Yansıtma (%)
25.40	98.7	0.2	93.9	4.7
27.94	98.5	0.4	94.6	4.3
30.48	98.2	0.8	91.4	5.7

4.3. Optik Özelliklerin Karakterizasyonu

Çözeltinin yaşlandırılmasının kaplamanın optik özelliklerine olan etkisini incelemek amacıyla çözeltiler 88, 160, 232, 352, 472 ve 520 saat yaşlandırılmışlardır. Bu yaşlandırma süresince, deneysel çalışmalar bölümünde belirtildiği gibi, sürekli pH ölçümleri yapılmıştır ve değerler 8.42 ile 9.09 arasında bulunmuştur. Yaşlandırma süresince pH değerlerinde fazla değişim olmadığı gözlenmiştir. Çözeltinin hazırlanmasından 88 saat sonra kaplanan, 400 ve 450°C'de sinterlenen numunelerin optik değerleri Tablo 4.6' da, 500 ve 550°C' de sinterlenen numunelerin ise Tablo 4.7' de verilmiştir.

Tablo 4.6. Çözeltinin hazırlanmasından 88 saat sonra kaplanan, 400 ve 450°C’de sinterlenen numunelerin ışık geçirgenliği ve ışık yansıtma değerleri.

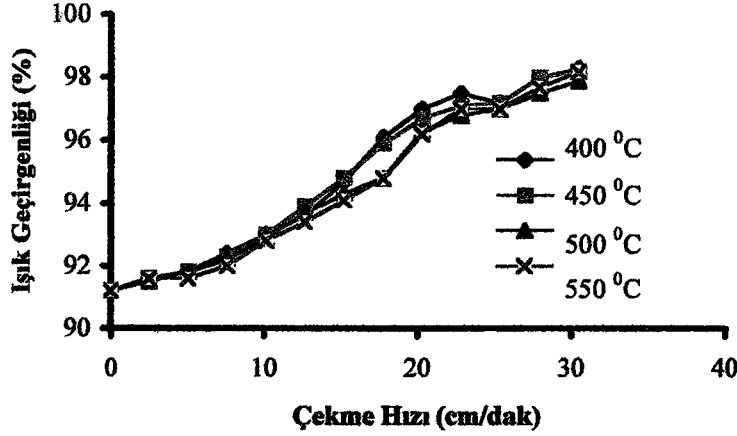
Çekme Hızı (cm/dak)	Işık Geçirgenliği (%)		Işık Yansıtma (%)	
	400°C	450°C	400°C	450°C
0	91.2	91.2	8.9	8.9
2.54	91.6	91.6	7.6	7.7
5.08	91.8	91.8	7.5	7.4
7.62	92.4	92.3	7.0	6.9
10.16	93.0	93.0	6.2	6.1
12.70	93.6	93.9	5.7	5.1
15.24	94.7	94.8	4.2	4.1
17.78	96.1	95.9	2.8	2.9
20.32	97.0	96.7	1.9	2.2
22.86	97.5	97.1	1.4	1.4
25.40	97.2	97.2	1.7	1.8
27.94	98.0	98.0	0.6	0.9
30.48	98.3	98.2	0.4	0.6

Tablo 4.7. Çözeltinin hazırlanmasından 88 saat sonra kaplanan, 500 ve 550°C’de sinterlenen numunelerin ışık geçirgenliği ve ışık yansıtma değerleri.

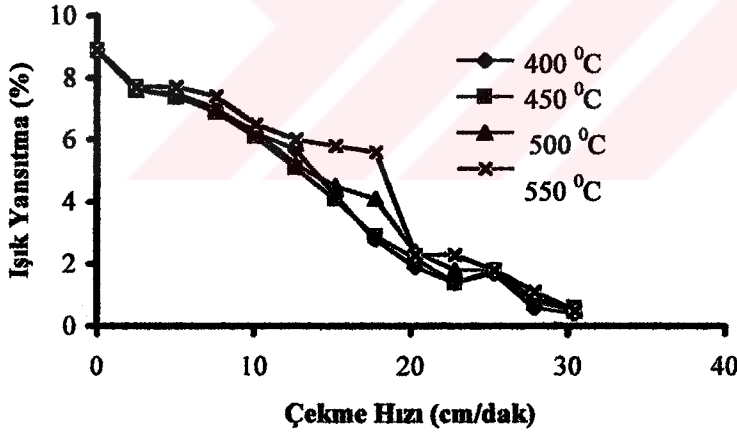
Çekme Hızı (cm/dak)	Işık Geçirgenliği (%)		Işık Yansıtma (%)	
	500°C	550°C	500°C	550°C
0	91.2	91.2	8.9	8.9
2.54	91.5	91.6	7.6	7.7
5.08	91.8	91.6	7.4	7.7
7.62	92.2	92.0	6.9	7.4
10.16	92.9	92.8	6.3	6.5
12.70	93.7	93.4	5.2	6.0
15.24	94.3	94.1	4.5	5.8
17.78	94.8	94.8	4.1	5.6
20.32	96.3	96.2	2.4	2.3
22.86	96.8	97.0	1.8	2.3
25.40	97.0	97.0	1.8	1.8
27.94	97.5	97.7	0.8	1.1
30.48	97.9	98.2	0.5	0.5

Sonuçların daha iyi incelenebilmesi açısından Tablo 4.6 ve 4.7’ den elde edilen değerlerle Şekil 4.4 ve 4.5 çizilmiştir. Şekil 4.4 ve 4.5 incelendiğinde en düşük ışık yansıtma ve en yüksek ışık geçirgenlik değerlerinin 27.94 ve 30.48 cm/dk gibi yüksek çekme hızlarında gerçekleştiği görülmektedir. Bu durum, kaplama çözeltisinin çok seyreltik olmasından kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla düşük çekme hızlarında kaplama kalınlığının çok ince olması camın optik özelliklerini çok fazla etkilememektedir. 400°C’de 30.48 cm/dak çekme hızıyla kaplanan bir camın hiç

kaplanmamış bir cama oranla ışık geçirgenliği % 91.2' den % 98.3' e artarken ışık yansıtması % 8.9' dan % 0.4' e azalmıştır. 550⁰C'de ise camın ışık geçirgenlik artışı %7 ve ışık yansıtmasındaki azalma % 8.4'tür.



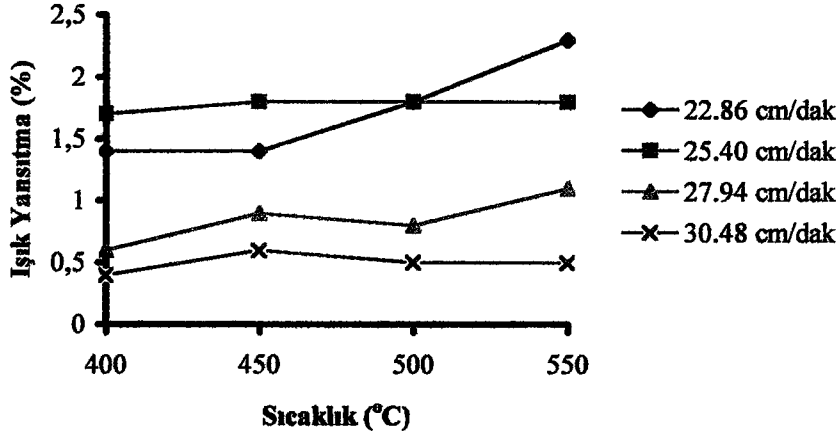
Şekil 4.4. Çözeltinin hazırlanmasından 88 saat sonra kaplanan ve 400, 450, 500, 550⁰C'de sinterlenen numunelerin çekme hızına bağlı ışık geçirgenlik değerleri.



Şekil 4.5. Çözeltinin hazırlanmasından 88 saat sonra kaplanan ve 400, 450, 500, 550⁰C'de sinterlenen numunelerin çekme hızına bağlı ışık yansıtma değerleri.

Sıcaklığın, kaplamanın optik özelliklerine olan etkisini incelemek amacıyla Tablo 4.6 ve 4.7' den alınan değerlerle Şekil 4.6 çizilmiştir. Şekil 4.7 incelendiğinde, en düşük ışık yansıtma değerlerinin 400⁰C'de elde edilmesiyle birlikte 400⁰C ile kıyasladığımızda 450, 500 ve 550⁰C' de ışık yansıtma değerlerinde çok büyük farklılıklar oluşmadığı gözlenmektedir. 22.86 cm/dak çekme hızıyla kaplanan

numunenin ışık yansıtma değerindeki aşırı farklılığın, diğer çekme hızlarında olmamasından dolayı, bu durumun ölçüm veya numunedeki herhangi bir hatadan kaynaklandığı düşünülmektedir.



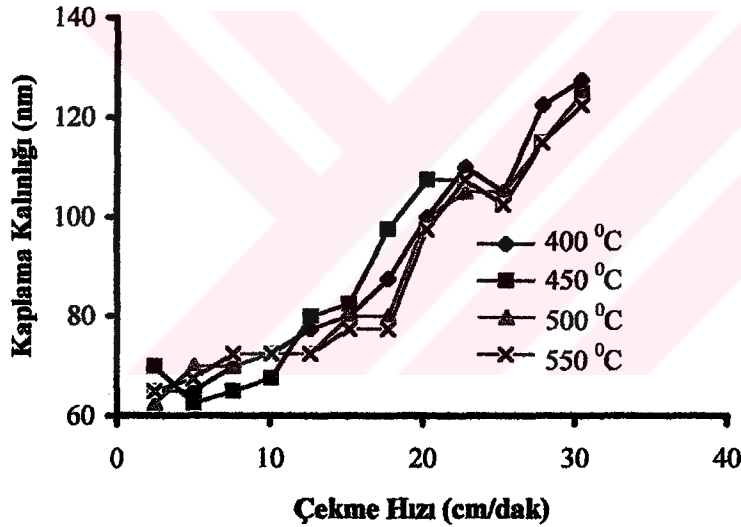
Şekil 4.6. Çözeltinin hazırlanmasından 88 saat sonra kaplanan ve 22.86, 25.40, 27.94 ve 30.48 cm/dak çekme hızıyla kaplanan numunelerin sıcaklığa bağlı olarak ışık yansıtma değerleri.

$t = \lambda/4$ formülünden hesaplanan kaplama kalınlık değerleri Tablo 4.8’de verilmektedir. Buradaki λ spektrofotometreden alınan ölçümlerde minimum ışık yansıtmasının olduğu dalgaboyudur.

Tablo 4.8’ deki değerlerle çizilen Şekil 4.7 incelendiğinde kaplama kalınlığının çekme hızıyla arttığı görülmektedir. Örneğin, 2.54 cm/dak çekme hızıyla kaplanan ve 400°C’ de sinterlenen numunenin kaplama kalınlığı 65 nm iken bu değer 10.16 cm/dak çekme hızıyla kaplanan ve 400°C’de sinterlenen numunede 72.5 nm’ ye ulaşmıştır. Aynı şekilde, 2.54 cm/dak çekme hızıyla kaplanan ve 450°C’de sinterlenen numunenin kaplama kalınlığı 70 nm iken aynı sıcaklıkta sinterlenen ve 17.78 cm/dak çekme hızıyla kaplanan numunenin kaplama kalınlığı 97.5 olarak bulunmuştur. Şekil 4.7 incelendiğinde grafikte bazı sapmalar görülmektedir. Bu sapmaların sebebinin ölçüm hatalarından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Maksimum kaplama kalınlığı değeri, 30.48 cm/dak çekme hızıyla kaplanan ve 400°C’de sinterlenen numunede 127.5 nm olarak tespit edilmiştir.

Tablo 4.8. Çözeltinin hazırlanmasından 88 saat sonra kaplanan ve 400, 450, 500, 550°C' de sinterlenen numunelerin çekme hızına bağlı olarak kaplama kalınlığı değerleri.

Çekme Hızı (cm/dak)	Kaplama Kalınlığı (nm)			
	400°C	450°C	500°C	550°C
2.54	65.0	70.0	62.5	65.0
5.08	65.0	62.5	70.0	67.5
7.62	70.0	65.0	70.0	72.5
10.16	72.5	67.5	72.5	72.5
12.70	77.5	80.0	72.5	72.5
15.24	80.0	82.5	80.0	77.5
17.78	87.5	97.5	80.0	77.5
20.32	100	107.5	100	97.5
22.86	110	107.5	105	107.5
25.40	105	102.5	105	102.5
27.94	122.5	115	115	115
30.48	127.5	125	125	122.5



Şekil 4.7. Çözeltinin hazırlanmasından 88 saat sonra kaplanan ve 400, 450, 500 ve 550°C' de sinterlenen numunelerin çekme hızına bağlı olarak kaplama kalınlığı değerleri.

160 saat yaşlandırılmış çözeltiyle yapılan kaplamaların 400, 450, 500 ve 550°C' de sinterlenme işlemine tabi tutulmasından sonra elde edilen ışık geçirgenliği ve ışık yansıtma Tablo 4.9 ve 4.10' da değerleri verilmiştir.

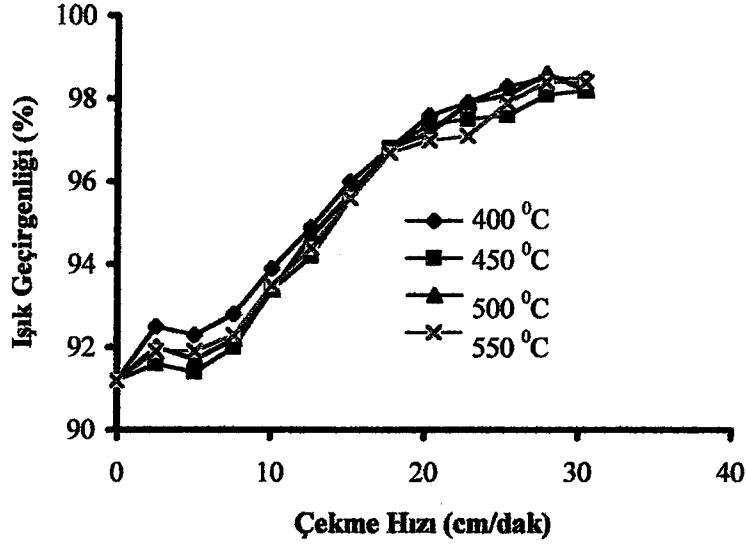
Tablo 4.9. Çözeltinin hazırlanmasından 160 saat sonra kaplanan, 400 ve 450⁰C'de sinterlenen numunelerin ışık geçirgenliği ve ışık yansıtma değerleri.

Çekme Hızı (cm/dak)	Işık Geçirgenliği (%)		Işık Yansıtma (%)	
	400 ⁰ C	450 ⁰ C	400 ⁰ C	450 ⁰ C
0	91.2	91.2	8.9	8.9
2.54	92.5	91.6	6.9	7.4
5.08	92.3	91.4	7.2	7.8
7.62	92.8	92.0	6.5	6.9
10.16	93.9	93.4	5.6	5.6
12.70	94.9	94.2	4.2	4.6
15.24	96.0	95.6	3.1	3.1
17.78	96.8	96.8	1.9	2.2
20.32	97.6	97.4	1.3	1.6
22.86	97.9	97.5	1.0	1.1
25.40	98.3	97.6	0.4	1.1
27.94	98.5	98.1	0.5	0.5
30.48	98.5	98.2	0.5	0.4

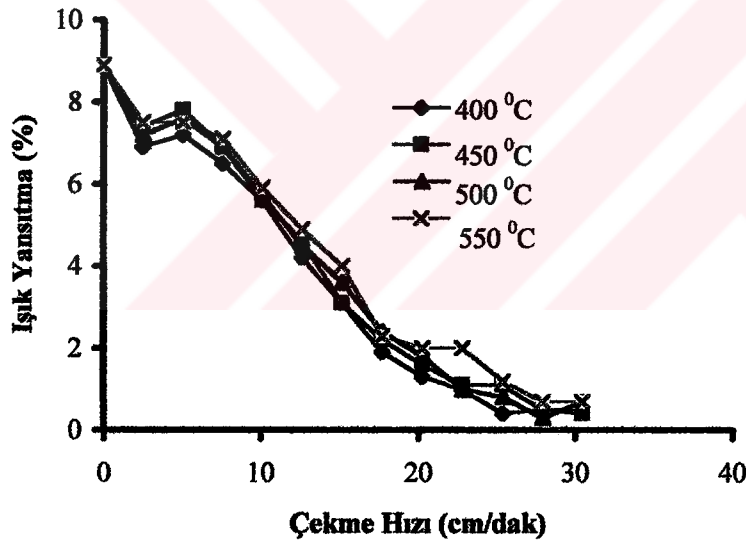
Tablo 4.10. Çözeltinin hazırlanmasından 160 saat sonra kaplanan, 500 ve 550⁰C'de sinterlenen numunelerin ışık geçirgenliği ve ışık yansıtma değerleri.

Çekme Hızı (cm/dak)	Işık Geçirgenliği (%)		Işık Yansıtma (%)	
	500 ⁰ C	550 ⁰ C	500 ⁰ C	550 ⁰ C
0	91,2	91,2	8,9	8,9
2,54	92,0	91,9	7,2	7,5
5,08	91,7	91,9	7,6	7,5
7,62	92,2	92,3	6,9	7,1
10,16	93,4	93,5	5,7	5,9
12,70	94,7	94,4	4,5	4,9
15,24	95,7	95,6	3,6	4,0
17,78	96,8	96,7	2,4	2,3
20,32	97,2	97,0	1,8	2,0
22,86	97,9	97,1	1,0	2,0
25,40	98,1	97,9	0,8	1,2
27,94	98,6	98,4	0,3	0,7
30,48	98,2	98,4	0,7	0,7

Tablo 4.9 ve 4.10' dan alınan ışık geçirgenliği ve ışık yansıtma değerleriyle çizilen Şekil 4.8 ve Şekil 4.9 incelendiğinde, çekme hızının artmasıyla ışık geçirgenliğinin arttığı ve ışık yansıtmasının azaldığını görülmektedir. Yüksek çekme hızlarında ışık geçirgenliği yaklaşık %7.4-7.2 miktarlarında artmıştır. Aynı şekilde yüksek çekme hızıyla kaplanan numunelerin ışık yansıtma değerleri hiç kaplanmamış bir cama oranla % 8.4-8.6 miktarlarında azalmıştır.



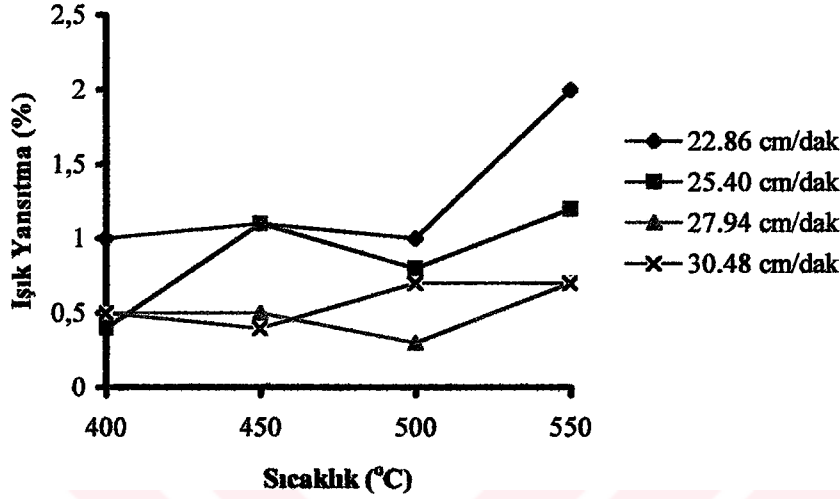
Şekil 4.8. Çözeltinin hazırlanmasından 160 saat sonra kaplanan ve 400, 450, 500, 550°C'de sinterlenen numunelerin çekme hızına bağlı ışık geçirgenlik değerleri.



Şekil 4.9: Çözeltinin hazırlanmasından 160 saat sonra kaplanan ve 400, 450, 500, 550°C'de sinterlenen numunelerin çekme hızına bağlı ışık yansıtma değerleri.

Sinterleme sıcaklığının, kaplamaların ışık yansıtmasına olan etkisini incelemek amacıyla Tablo 4.9 ve 4.10' dan 22.86, 25.40, 27.94 ve 30.48 cm/dak çekme hızları için alınan değerlerle çizilen Şekil 4.10' da, 400°C'de sinterlenen ve 22.86 cm/dak çekme hızıyla kaplanan numunenin ışık yansıtması % 1 iken 550°C'de % 2' ye yükseldiği görülmektedir. Bu artışın ölçümden yada camdaki bir hatadan

kaynaklandığı düşünülmektedir. 25.40 cm/dak çekme hızıyla kaplanan numune % 0.4' ten % 1.2' ye, 27.94 cm/dak çekme hızıyla kaplanan numune % 0.5' ten 0.7' ye ve 30.48 cm/dak çekme hızıyla kaplanan numune ise aynı şekilde % 0.5' ten 0.7' ye yükselmiştir.



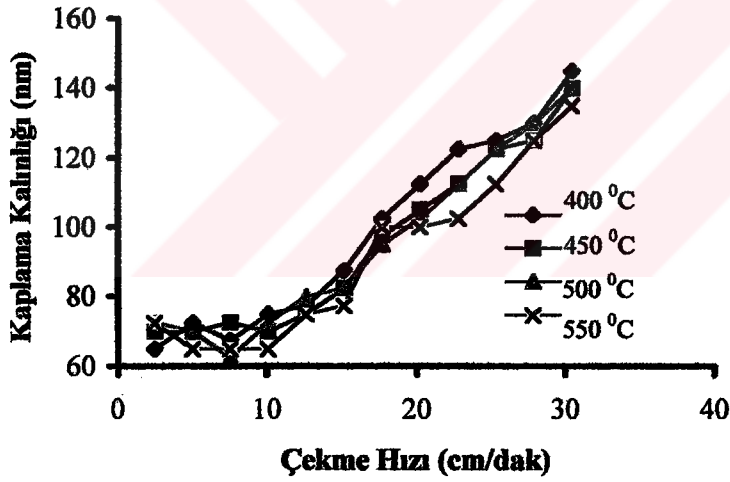
Şekil 4.10. Çözeltinin hazırlanmasından 160 saat sonra kaplanan ve 22.86, 25.40, 27.94 ve 30.48 cm/dak çekme hızıyla kaplanan numunelerin sıcaklığa bağlı olarak ışık yansıtma değerleri.

160 saat yaşlandırılmış çözeltiyle kaplanan ve 400, 450, 500, 550°C' de sinterlenen numunelerin çekme hızına bağlı olarak kaplama kalınlık değerleri Tablo 4.11' de verilmiş ve bu tablodan elde edilen değerlerle sonuçların daha iyi anlaşılabilmesi açısından Şekil 4.11 çizilmiştir.

Şekil 4.11 incelendiğinde, çözeltinin yaşlanmasıyla çekme hızına bağlı olarak kaplama kalınlığının arttığı görülmektedir. 88 saat yaşlandırılmış çözeltiyle yapılan kaplamalarda maksimum kalınlık 30.48 cm/dak çekme hızıyla kaplanan numunede 127.5 nm iken aynı çekme hızıyla 160 saat sonra kaplanan numunenin kaplama kalınlığı 145 nm' ye ulaşmıştır. Bu durum gözönüne alınarak, 232, 352, 472 ve 520 saat yaşlandırılan çözeltilerle yapılan kaplamaların kaplama kalınlıklarının artacağı düşünülerek çekme hızına ve sıcaklığa bağlı olarak kaplama kalınlık değerlerini içeren tablolar ve şekiller ekte sunulmuştur.

Tablo 4.11. Çözeltinin hazırlanmasından 160 saat sonra kaplanan ve 400, 450, 500, 550°C’ de sinterlenen numunelerin çekme hızına bağlı olarak kaplama kalınlık değerleri.

Çekme Hızı (cm/dak)	Kaplama Kalınlığı (nm)			
	400°C	450°C	500°C	550°C
2.54	65.0	70.0	72.5	72.5
5.08	72.5	70.0	70.0	65.0
7.62	67.5	72.5	62.5	65.0
10.16	75.0	70.0	72.5	65.0
12.70	77.5	75.0	80.0	75.0
15.24	87.5	82.5	82.5	77.5
17.78	102.5	97.5	95.0	100
20.32	112.5	105	102.5	100
22.86	122.5	112.5	112.5	102.5
25.40	125	122.5	122.5	112.5
27.94	130	125	130	125
30.48	145	140	140	135



Şekil 4.11. Çözeltinin hazırlanmasından 160 saat sonra kaplanan ve 400, 450, 500 ve 550°C’ de sinterlenen numunelerin çekme hızına bağlı olarak kaplama kalınlığı değerleri.

232 saat yaşlandırılmış bir çözeltiyle kaplanan numunelerin 400, 450, 500, 550°C’de sinterlendikten sonraki ışık geçirgenliği ve ışık yansıtma değerleri Tablo 4.12 ve 4.13’ te verilmektedir. Bu tablolarda ki verilerden yararlanılarak Şekil 4.12 ve 4.13 çizilmiştir.

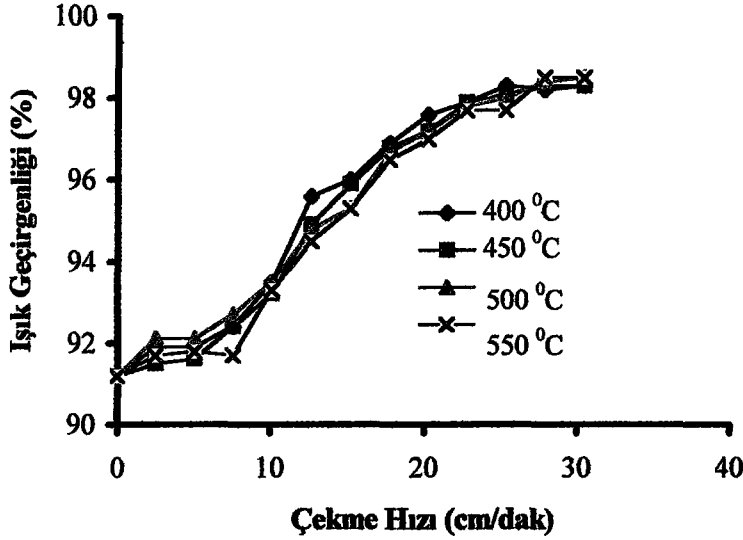
Tablo 4.12. Çözeltinin hazırlanmasından 232 saat sonra kaplanan, 400 ve 450°C’de sinterlenen numunelerin ışık geçirgenliği ve ışık yansıtma değerleri.

Çekme Hızı (cm/dak)	Işık Geçirgenliği (%)		Işık Yansıtma (%)	
	400°C	450°C	400°C	450°C
0	91.2	91.2	8.9	8.9
2.54	91.9	91.5	7.0	7.8
5.08	91.9	91.6	7.4	7.5
7.62	92.4	92.4	6.7	6.7
10.16	93.5	93.2	5.8	5.8
12.70	95.6	94.9	2.1	4.3
15.24	96.0	95.9	3.0	3.2
17.78	96.9	96.8	2.0	2.1
20.32	97.6	97.2	1.2	1.7
22.86	97.9	97.9	0.8	1.0
25.40	98.3	98.1	0.5	0.6
27.94	98.2	98.3	0.6	0.7
30.48	98.3	98.3	0.6	0.3

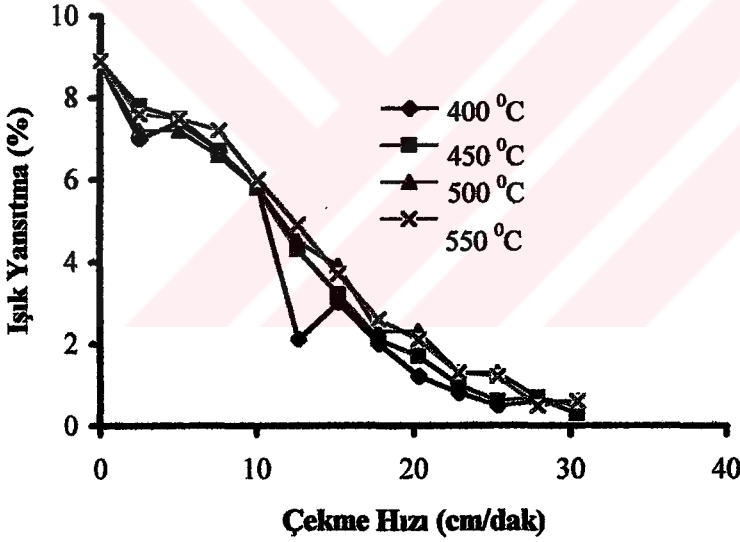
Tablo 4.13. Çözeltinin hazırlanmasından 232 saat sonra kaplanan, 500 ve 550°C’de sinterlenen numunelerin ışık geçirgenliği ve ışık yansıtma değerleri.

Çekme Hızı (cm/dak)	Işık Geçirgenliği (%)		Işık Yansıtma (%)	
	500°C	550°C	500°C	550°C
0	91.2	91.2	8.9	8.9
2.54	92.1	91.7	7.2	7.6
5.08	92.1	91.8	7.2	7.5
7.62	92.7	91.7	6.6	7.2
10.16	93.5	93.3	5.8	6.0
12.70	94.8	94.5	4.5	4.9
15.24	95.3	95.3	3.9	3.7
17.78	96.7	96.5	2.3	2.6
20.32	97.2	97.0	2.3	2.1
22.86	97.8	97.7	1.3	1.3
25.40	98.0	97.7	1.3	1.2
27.94	98.4	98.5	0.7	0.5
30.48	98.5	98.5	0.5	0.6

Şekil 4.12 ve Şekil 4.13 incelendiğinde çekme hızının artmasıyla ışık geçirgenliğinin arttığı ve ışık yansıtmasının azaldığı görülmektedir. Çözeltinin yaşlanma süresinin artmasından dolayı 22.86 cm/dak çekme hızıyla 88 saat yaşlandırılmış bir çözeltiyle kaplanan numunenin ışık yansıtma değeri % 1.4’ ken 160 saat sonra % 1.0’ a düşmüş ve 232 saat sonra % 0.8’ e kadar azalmıştır.



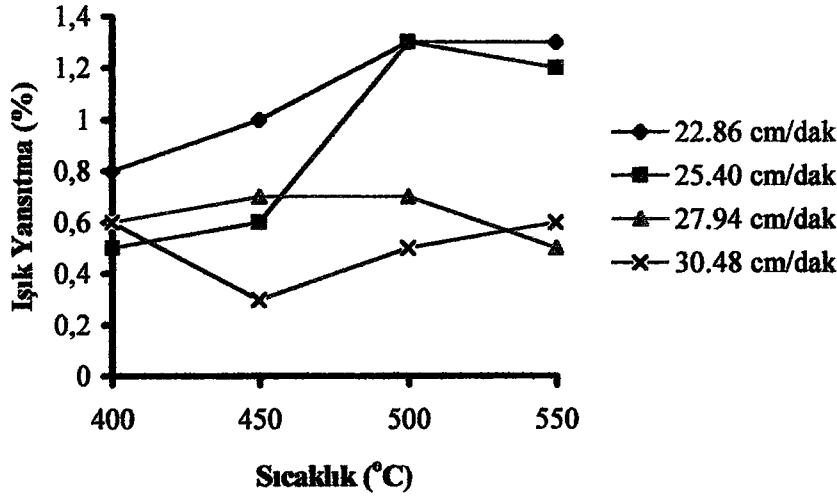
Şekil 4.12. Çözeltinin hazırlanmasından 232 saat sonra kaplanan ve 400, 450, 500, 550°C'de sinterlenen numunelerin çekme hızına bağlı ışık geçirgenlik değerleri.



Şekil 4.13: Çözeltinin hazırlanmasından 232 saat sonra kaplanan ve 400, 450, 500, 550°C'de sinterlenen numunelerin çekme hızına bağlı ışık yansıtma değerleri.

Sıcaklığın kaplamaların optik özelliklerine etkisini gözlemlemek amacıyla Tablo 4.12 ve 4.13' ten elde edilen verilerle 22.86, 25.40, 27.94 ve 30.48 cm/dak çekme hızıyla kaplanan numunelerin sıcaklığa bağlı ışık yansıtma değişimi Şekil 4.14' te gösterilmiştir. Şekil 4.14 incelendiğinde genel olarak, sıcaklığın artmasıyla optik özelliklerde çok önemli değişikliklerin meydana gelmediği ancak bir miktar azaldığı gözlenmiştir. Örneğin, 22.86 cm/dak hızla kaplanan numune 400°C'de

sinterlendiğinde ışık yansıtma değeri 0.8 iken 550⁰C'de sinterlendiğinde bu değer % 1.3' e yükselmiştir.



Şekil 4.14. Çözeltinin hazırlanmasından 232 saat sonra kaplanan ve 22.86, 25.40, 27.94 ve 30.48 cm/dak çekme hızıyla kaplanan numunelerin sıcaklığa bağlı olarak ışık yansıtma değerleri.

352 saat yaşlandırılmış bir çözeltiyle kaplanan numunelerin 400, 450, 500 ve 550⁰C'de sinterlendikten sonraki ışık geçirgenliği ve ışık yansıtma değerleri Tablo 4.14 ve 4.15' te verilmiştir.

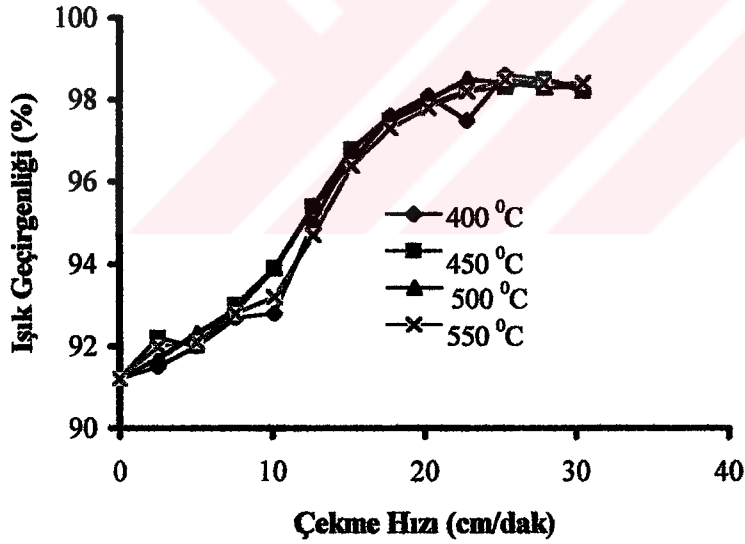
Tablo 4.14. Çözeltinin hazırlanmasından 352 saat sonra kaplanan, 400 ve 450⁰C'de sinterlenen numunelerin ışık geçirgenliği ve ışık yansıtma değerleri.

Çekme Hızı (cm/dak)	Işık Geçirgenliği (%)		Işık Yansıtma (%)	
	400 ⁰ C	450 ⁰ C	400 ⁰ C	450 ⁰ C
0	91.2	91.2	8.9	8.9
2.54	91.5	92.2	7.5	7.0
5.08	92.0	92.0	6.8	6.9
7.62	92.7	93.0	6.1	5.9
10.16	92.8	93.9	6.0	4.9
12.70	95.0	95.4	3.3	3.3
15.24	96.8	96.8	2.0	2.0
17.78	97.6	97.5	1.4	1.3
20.32	98.1	97.9	0.8	0.8
22.86	97.5	98.2	0.4	0.5
25.40	98.6	98.3	0.2	0.4
27.94	98.5	98.5	0.6	0.5
30.48	98.3	98.2	0.5	0.8

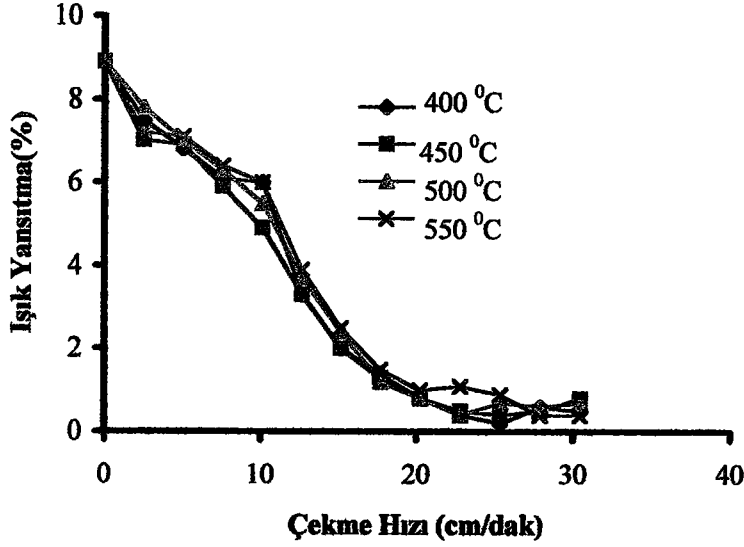
Tablo 4.15. Çözeltinin hazırlanmasından 352 saat sonra kaplanan, 400 ve 450°C'de sinterlenen numunelerin ışık geçirgenliği ve ışık yansıtma değerleri.

Çekme Hızı (cm/dak)	Işık Geçirgenliği (%)		Işık Yansıtma (%)	
	500 ⁰ C	550 ⁰ C	500 ⁰ C	550 ⁰ C
0	91.2	91.2	8.9	8.9
2.54	91.7	92.0	7.8	7.2
5.08	92.3	92.1	7.0	7.1
7.62	92.9	92.8	6.3	6.4
10.16	93.9	93.2	5.5	6.0
12.70	95.4	94.7	3.7	3.9
15.24	96.5	96.4	2.4	2.5
17.78	97.6	97.3	1.2	1.5
20.32	98.0	97.8	0.8	1.0
22.86	98.5	98.2	0.4	1.1
25.40	98.4	98.5	0.7	0.9
27.94	98.3	98.4	0.6	0.4
30.48	98.3	98.4	0.7	0.4

Tablo 4.14 ve 4.15' ten elde edilen verilerle kaplamaların çekme hızına bağlı ışık geçirgenlik ve ışık yansıtma grafikleri Şekil 4.15 ve 4.16' de gösterilmektedir.



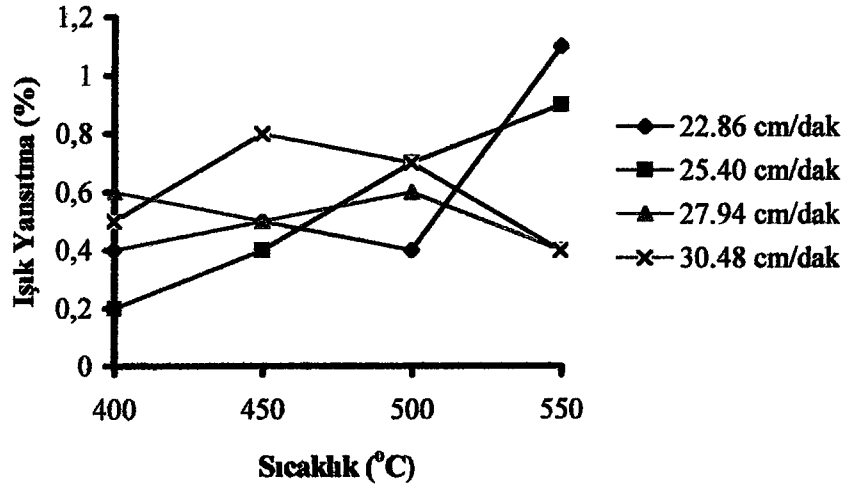
Şekil 4.15. Çözeltinin hazırlanmasından 352 saat sonra kaplanan ve 400, 450, 500, 550°C'de sinterlenen numunelerin çekme hızına bağlı ışık geçirgenlik değerleri.



Şekil 4.16: Çözeltinin hazırlanmasından 352 saat sonra kaplanan ve 400, 450, 500, 550°C'de sinterlenen numunelerin çekme hızına bağlı ışık yansıtma değerleri.

Şekil 4.15 ve Şekil 4.16 incelendiğinde çözeltinin yaşlanma süresinin artmasından dolayı daha düşük çekme hızlarında da ışık geçirgenliğinin arttığı ve ışık yansıtmasının azaldığı görülmektedir. Bu farkın anlaşılabilmesi için Şekil 4.4 ve 4.5' te verilen ve 88 saat yaşlandırılan numunelerin optik özellikleri gözönüne alınmalıdır. Örneğin, 352 saatlik çözeltiyle 20.32 cm/dak çekme hızıyla kaplanan ve 500°C' de sinterlenen numunenin ışık yansıtması 0.8 iken aynı şartlarda kaplanan 88 saat yaşlandırılmış çözeltiye ait numunede ışık yansıtması 2.4' tür.

Tablo 4.14 ve 4.15' ten alınan değerlerle çizilen Şekil 4.17' de sıcaklığın, kaplamaların ışık yansıtma değerlerine etkisinin incelenebilmesi açısından 22.86, 25.40, 27.94 ve 30.48 cm/dak çekme hızıyla kaplanan numunelerin sıcaklığa bağlı olarak ışık yansıtma değişimi gösterilmiştir. 25.4 cm/dak çekme hızıyla kaplanan ve 400 °C'de sinterlenen numunenin ışık yansıtması % 0.2 iken 450°C'de 0.4' e, 500°C'de 0.7' ye ve 550°C'de 0.9' a yükselmiştir. 27.94 cm/dak çekme hızıyla kaplanan numuneye baktığımızda ise en düşük yansıtma değerinin 550°C'de yapılan sinterleme işleminden sonra elde edildiği görülmüştür. Çözeltinin yaşlandırma süresinin artması ve çekme hızının yüksek olması sistemden çözücülerin ve suyun uzaklaşması için 400°C'den daha yüksek bir sıcaklık gerektiğini göstermektedir.



Şekil 4.17. Çözeltinin hazırlanmasından 352 saat sonra kaplanan ve 22.86, 25.40, 27.94 ve 30.48 cm/dak çekme hızıyla kaplanan numunelerin sıcaklığa bağlı olarak ışık yansıtma değerleri.

472 saat yaşlandırılan bir çözeltiyle kaplanan numunelerin 400, 450, 500, 550°C'de sinterlendikten sonraki ışık geçirgenliği ve ışık yansıtma Tablo 4.16 ve 4.17' de değerleri verilmiştir.

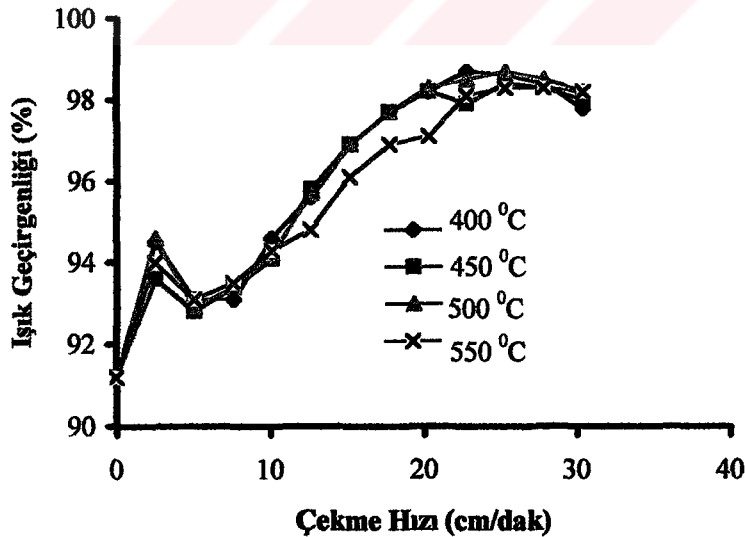
Tablo 4.16. Çözeltinin hazırlanmasından 472 saat sonra kaplanan, 400 ve 450°C'de sinterlenen numunelerin ışık geçirgenliği ve ışık yansıtma değerleri.

Çekme Hızı (cm/dak)	Işık Geçirgenliği (%)		Işık Yansıtma (%)	
	400°C	450°C	400°C	450°C
0	91.2	91.2	8.9	8.9
2.54	94.5	93.6	5.0	5.4
5.08	93.1	92.8	6.1	6.3
7.62	93.1	93.4	6.1	5.6
10.16	94.6	94.1	4.7	4.7
12.70	95.6	95.8	3.2	3.2
15.24	96.9	96.9	2.0	2.2
17.78	97.7	97.7	1.2	1.1
20.32	98.2	98.2	0.6	0.6
22.86	98.7	97.9	0.2	0.9
25.40	98.6	98.4	0.3	0.4
27.94	98.4	98.3	0.5	0.4
30.48	97.8	98.0	1.0	0.8

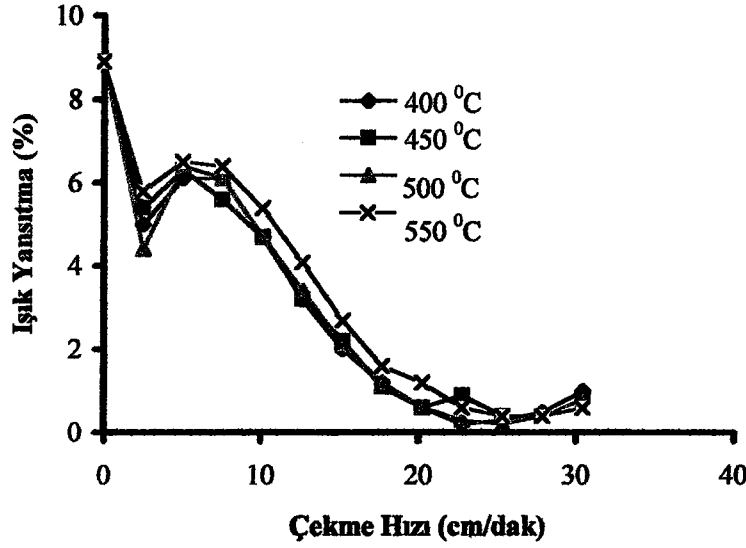
Tablo 4.17. Çözeltinin hazırlanmasından 472 saat sonra kaplanan, 500 ve 550⁰C'de sinterlenen numunelerin ışık geçirgenliği ve ışık yansıtma değerleri.

Çekme Hızı (cm/dak)	Işık Geçirgenliği (%)		Işık Yansıtma (%)	
	500 ⁰ C	550 ⁰ C	500 ⁰ C	550 ⁰ C
0	91.2	91.2	8.9	8.9
2.54	94.6	94.0	4.4	5.8
5.08	92.9	93.1	6.4	6.5
7.62	93.4	93.5	6.1	6.4
10.16	94.2	94.3	4.7	5.4
12.70	95.7	94.8	3.4	4.1
15.24	96.9	96.1	2.1	2.7
17.78	97.7	96.9	1.2	1.6
20.32	98.3	97.1	0.6	1.2
22.86	98.5	98.1	0.3	0.6
25.40	98.7	98.3	0.2	0.4
27.94	98.5	98.3	0.4	0.4
30.48	98.2	98.2	0.8	0.6

Tablo 4.16 ve 4.17' dan alınan değerlerle çizilen Şekil 4.18 ve 4.19 çekme hızının artmasıyla ışık geçirgenliğinin arttığını ve ışık yansıtmasının azaldığını göstermektedir. Ancak çözeltinin çok uzun süre yaşlandırılmış olması ve dolayısıyla kaplama kalınlığının artmasından dolayı belli bir kaplama hızını geçtikten sonra optik özelliklerin bozulduğunu göstermektedir.

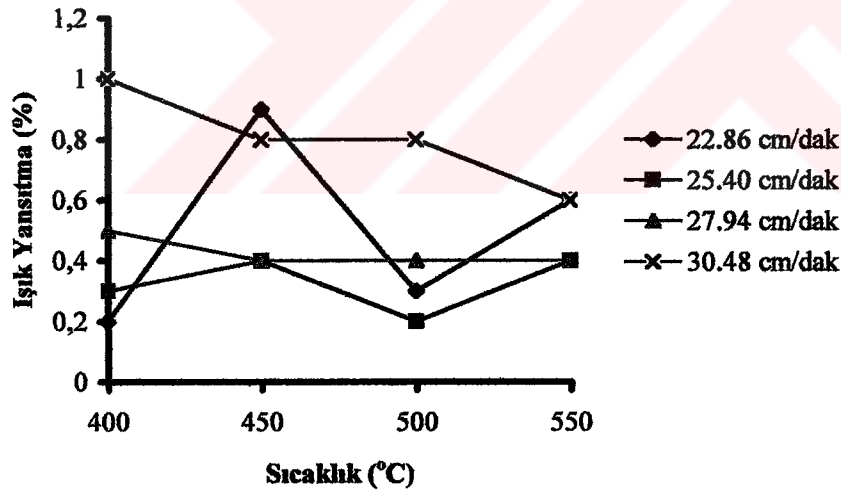


Şekil 4.18. Çözeltinin hazırlanmasından 472 saat sonra kaplanan ve 400, 450, 500, 550⁰C'de sinterlenen numunelerin çekme hızına bağlı ışık geçirgenlik değerleri.



Şekil 4.19. Çözeltinin hazırlanmasından 472 saat sonra kaplanan ve 400, 450, 500, 550°C'de sinterlenen numunelerin çekme hızına bağlı ışık yansıtma değerleri.

Tablo 4.16 ve 4.17' den alınan değerlerle çizilen Şekil 4.20' de son dört kaplama hızı için sıcaklığa bağlı ışık yansıtma değişimi gösterilmektedir.



Şekil 4.20. Çözeltinin hazırlanmasından 472 saat sonra kaplanan ve 22.86, 25.40, 27.94 ve 30.48 cm/dak çekme hızıyla kaplanan numunelerin sıcaklığa bağlı olarak ışık yansıtma değerleri.

Şekil 4.20 incelendiğinde 30.48 cm/dak çekme hızıyla kaplanan numunenin 400°C'de sinterleme işlemine tabi tutulduğunda ışık yansıtması % 1, 450°C'de 0.8, 500°C'de 0.8 ve 550°C'de 0.6 olarak bulunmuştur. Çekme hızının ve çözeltinin

yaşlandırma süresinin yüksek olması ancak 550⁰C’de gibi yüksek bir sıcaklıkta optik özelliklerin iyileştiğini göstermektedir.

520 saat yaşlandırılmış bir çözeltiyle kaplanan numunelerin çekme hızına bağlı olarak ışık geçirgenliği ve ışık yansıtma değerleri Tablo 4.18 ve 4.19’ de verilmiştir.

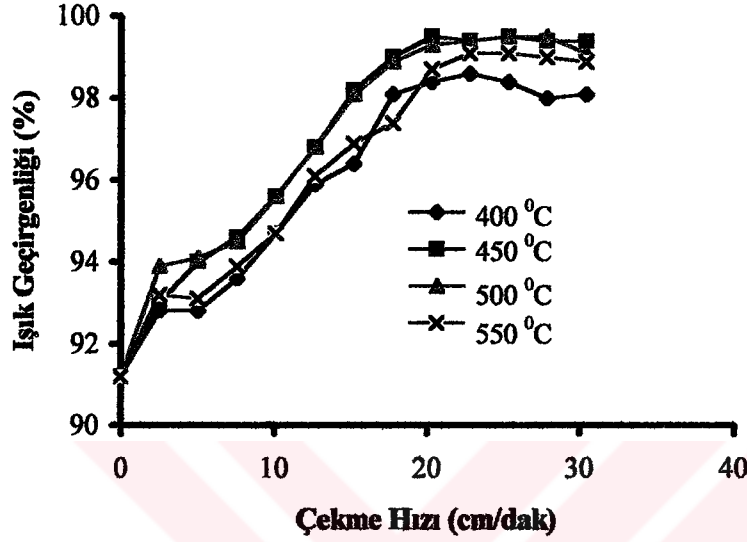
Tablo 4.18. Çözeltinin hazırlanmasından 520 saat sonra kaplanan, 400 ve 450⁰C’de sinterlenen numunelerin ışık geçirgenliği ve ışık yansıtma değerleri.

Çekme Hızı (cm/dak)	Işık Geçirgenliği (%)		Işık Yansıtma (%)	
	400 ⁰ C	450 ⁰ C	400 ⁰ C	450 ⁰ C
0	91,2	91,2	8,9	8,9
2,54	92,8	93,0	6,2	6,4
5,08	92,8	94,0	6,2	6,0
7,62	93,6	94,6	5,3	5,1
10,16	94,7	95,6	4,4	4,5
12,70	95,9	96,8	3,0	3,1
15,24	96,4	98,2	2,1	1,6
17,78	98,1	99,0	0,8	0,8
20,32	98,4	99,5	0,4	0,5
22,86	98,6	99,4	0,3	0,4
25,40	98,4	99,5	0,4	0,3
27,94	98,0	99,4	0,8	0,7
30,48	98,1	99,4	0,8	0,6

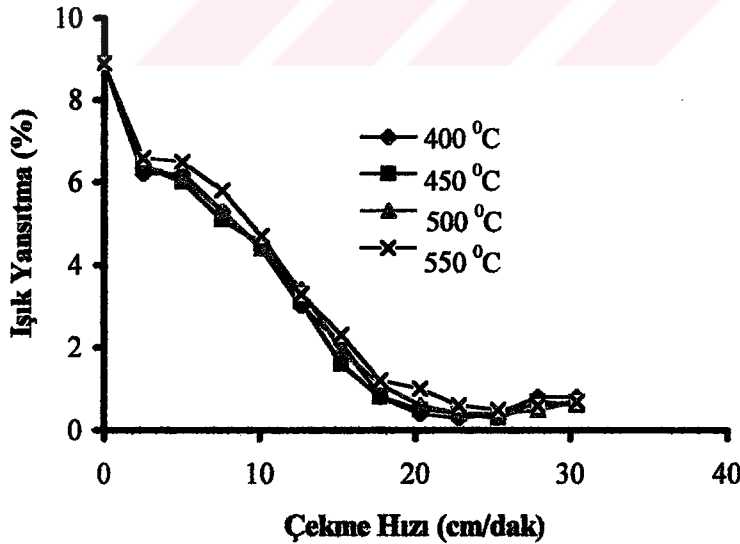
Tablo 4.19. Çözeltinin hazırlanmasından 520 saat sonra kaplanan, 500 ve 550⁰C’de sinterlenen numunelerin ışık geçirgenliği ve ışık yansıtma değerleri.

Çekme Hızı (cm/dak)	Işık Geçirgenliği (%)		Işık Yansıtma (%)	
	500 ⁰ C	550 ⁰ C	500 ⁰ C	550 ⁰ C
0	91.2	91.2	8.9	8.9
2.54	93.9	93.2	6.4	6.6
5.08	94.1	93.1	6.1	6.5
7.62	94.5	93.9	5.3	5.8
10.16	95.6	94.7	4.4	4.7
12.70	96.8	96.1	3.4	3.3
15.24	98.1	96.9	1.9	2.3
17.78	98.9	97.4	1.1	1.2
20.32	99.3	98.7	0.6	1.0
22.86	99.4	99.1	0.4	0.6
25.40	99.5	99.1	0.4	0.5
27.94	99.5	99.0	0.5	0.6
30.48	99.1	98.9	0.7	0.7

Tablo 4.18 ve 4.19' dan alınan değerlerle çizilen Şekil 4.21 ve 4.22' de ışık geçirgenliğinin % 99.5' e kadar yükseldiğini, ışık yansıtmasının ise % 0.3' e kadar düştüğü görülmektedir. Çözeltinin çok uzun süre yaşlandırılmış olmasından dolayı yüksek çekme hızlarında kalınlık çok yükselmiş ve buna bağlı olarak optik özelliklerde bir bozulma meydana gelmiştir.

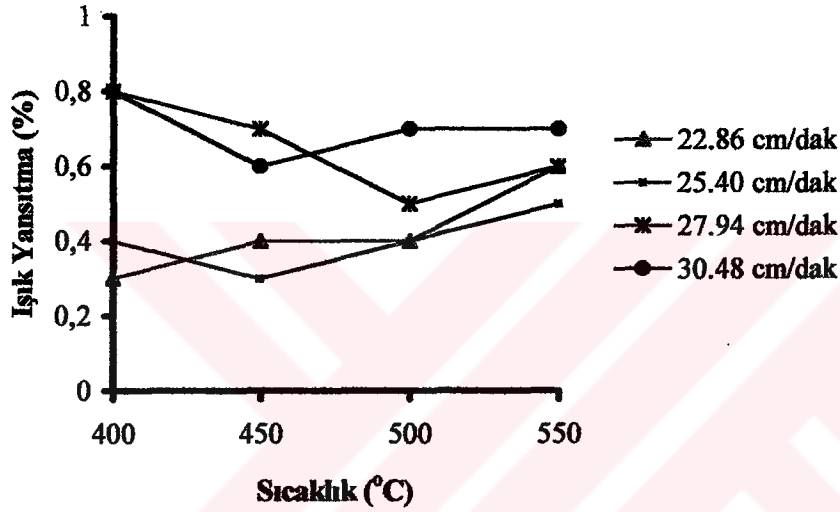


Şekil 4.21. Çözeltinin hazırlanmasından 520 saat sonra kaplanan ve 400, 450, 500, 550°C'de sinterlenen numunelerin çekme hızına bağlı ışık geçirgenlik değerleri.



Şekil 4.22. Çözeltinin hazırlanmasından 520 saat sonra kaplanan ve 400, 450, 500, 550°C'de sinterlenen numunelerin çekme hızına bağlı ışık yansıtma değerleri.

Sıcaklığın kaplamaların ışık yansıtma özelliğine olan etkisini incelemek amacıyla son dört çekme hızı için Tablo 4.18 ve 4.19' den elde edilen verilerle Şekil 4.23 çizilmiştir. Şekil 4.23'te 22.86 cm/dak çekme hızıyla kaplanan numuneye baktığımızda, ışık yansıtmasının sıcaklıkla arttığı gözlenmektedir. 25.40 cm/dak çekme hızıyla kaplanan numuneye bakıldığında ışık yansıtmasının 450⁰C'de düştüğü ancak daha yüksek sıcaklıklarda tekrar arttığı görülmektedir. 27.94 cm/dak çekme hızıyla kaplanan numunede ise 500⁰C' ye kadar ışık yansıtması azalmış daha sonra tekrar yükselmiştir. 30.48 cm/dak çekme hızıyla kaplanan numunede sıcaklıkla çok büyük bir değişim meydana gelmemiştir.



Şekil 4.23. Çözeltinin hazırlanmasından 520 saat sonra kaplanan ve 17.78, 20.32, 22.86, 25.40, 27.94 ve 30.48 cm/dak çekme hızıyla kaplanan numunelerin sıcaklığa bağlı olarak ışık yansıtma değerleri.

5. DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ

5.1. Jel Analiz Sonuçlarının İrdelenmesi

DTA/TG analizleri sonucunda ağırlık kaybının 450°C civarında tamamlandığı ortaya çıkmıştır. Bu sonuç gözönüne alınarak kaplanmış camlara uygulanan sinterleme sıcaklığı 400°C ' den başlatılmıştır. Kaplama kalınlığı fazla olan bazı numunelerde 400°C 'lik sinterleme sıcaklığının yeterli olmadığı görüşü ağırlık kazanmıştır. En yüksek sıcaklık olarak 550°C ' nin seçilmesinin nedeni, altlık olarak kullanılan soda-kireç düzcamının bu sıcaklık üzerinde deformasyona uğramasıdır.

Jellerde yüzey alanı ve gözenek boyutlarındaki sinterleme sıcaklıklarının çok etkili olmadığı tespit edilmiştir. Yüzey alanı değerlerinde sıcaklıkla gözlenen az miktardaki düşüşün nedeninin çok küçük olan bazı gözeneklerin kapanması olduğu düşünülmektedir. Ortalama gözenek boyutlarında sıcaklıkla değişim gözlenmemiştir. Bu sonuçlar optik özelliklerde de kendini göstermiştir.

Oluşturulan jellerin çok gözenekli oluşları ve kaplamalarında aynı olmasından dolayı, aşınma dayanımları çok düşüktür. Bu beklenen bir özellik olup, gözenekli SiO_2 esaslı yansıtmayan kaplamalar genellikle, optik sistemlerde korumalı ortamlarda, uygulama bulmaktadır.

Kaplamaların kimyasal dayanımını ölçmek amacıyla yapılan nem ve tuz testinden sonra, kaplamaların neme karşı dayanıklı olduğu ancak tuzlu ortama karşı dayanıksız olduğu gözlenmiştir.

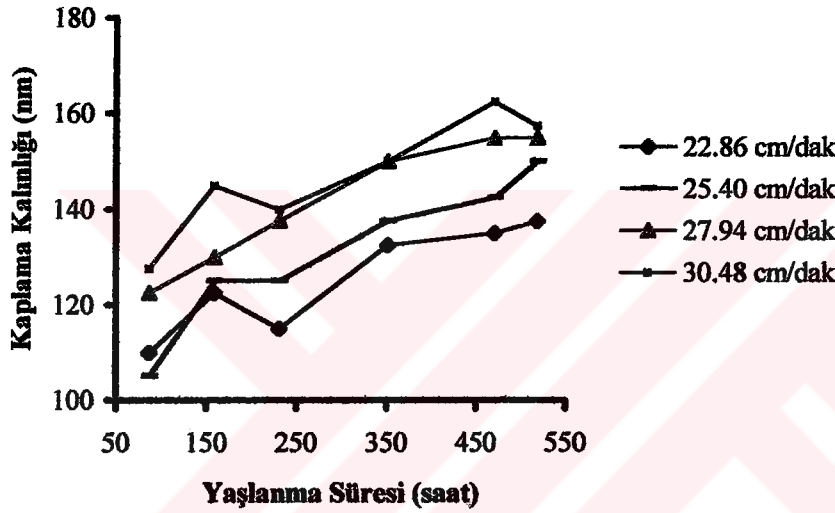
5.2. Optik Özelliklerin İrdelenmesi

Optik özelliklerin incelenmesinde ki en önemli parametreler; çözeltinin yaşılandırılması, kaplama kalınlığı ve çekme hızıdır. Çözeltinin yaşlanmasıyla kaplamaların optik özelliklerinde meydana gelen değişimleri incelemek amacıyla 6 farklı günde kaplamalar yapılmıştır. İlk kaplamaların çözeltinin 88 saat yaşılandırılmasından sonra yapılmasının sebebi, çözeltinin TEOS esaslı olmasından dolayı hidroliz ve kondensasyon reaksiyonlarının yavaş olmasındandır. Kaplama

çözeltisi, kaplamalar yapılmadan önce 50°C’de etüvde 88 saat bekletilmiştir. 88 saat önce yapılan kaplama denemelerinde çözeltinin camı ıslatmadığı yada bölgesel olarak kapladığı gözlemlenmiştir.

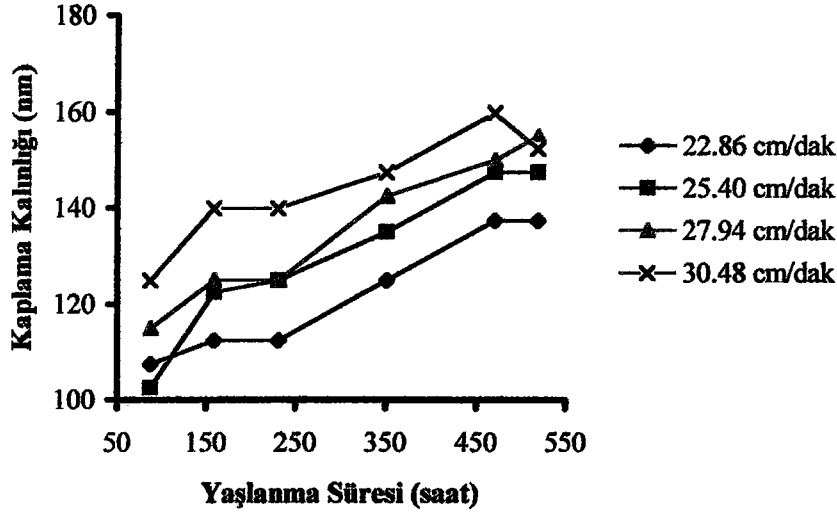
Çekme hızının kaplama kalınlığına olan etkisi incelendiğinde, çekme hızının artmasıyla kaplama kalınlığının arttığı görülmektedir.

Çözeltinin yaşlandırılmasının etkisinin incelenebilmesi açısından, Şekil 5.1, 5.2, 5.3 ve 5.4’ te 22.86, 25.40, 27.94 ve 30.48 cm/dak çekme hızıyla kaplanan ve 400, 450, 500 ve 550°C’de ısıtma işlemine tabi tutulan numunelerin çözeltinin yaşlanma süresine bağlı olarak kaplama kalınlıklarındaki değişim gösterilmektedir.

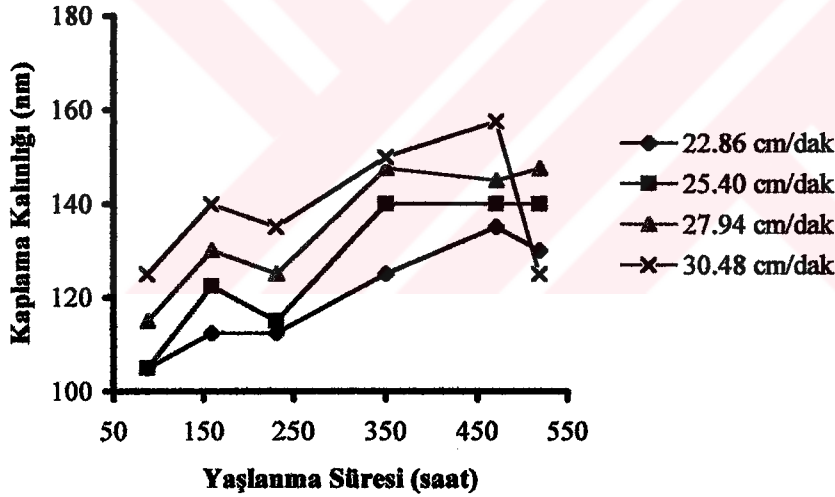


Şekil 5.1. 22.86, 25.40, 27.94 ve 30.48 cm/dak çekme hızıyla kaplanan ve 400°C’de sinterlenen numunelerin yaşlanma süresine bağlı olarak kaplama kalınlık değerleri.

Şekil 5.1 incelendiğinde, 88 saat yaşlandırılmış çözeltiyle 22.86 cm/dak çekme hızıyla kaplanan numunenin kaplama kalınlığı 110 nm iken 520 saat yaşlandırılan ve aynı hızda çekilen numunenin kaplama kalınlığı 137.5 nm’ye çıkmıştır. 25.40 cm/dak hızla çözeltinin hazırlanmasından 88 saat sonra kaplanan numunenin kalınlığı 105 nm iken aynı hızla 520 saat sonra kaplandığında kalınlık 150 nm’ye yükselmiştir. Aynı şekilde 30.48 cm/dak hızla çekilerek 88 saat sonra kaplanan numune 127.5 nm kaplama kalınlığına sahipken aynı hızda 520 saat sonra kaplanan numune 157.5 nm’lik bir kaplama kalınlığına ulaşmıştır.

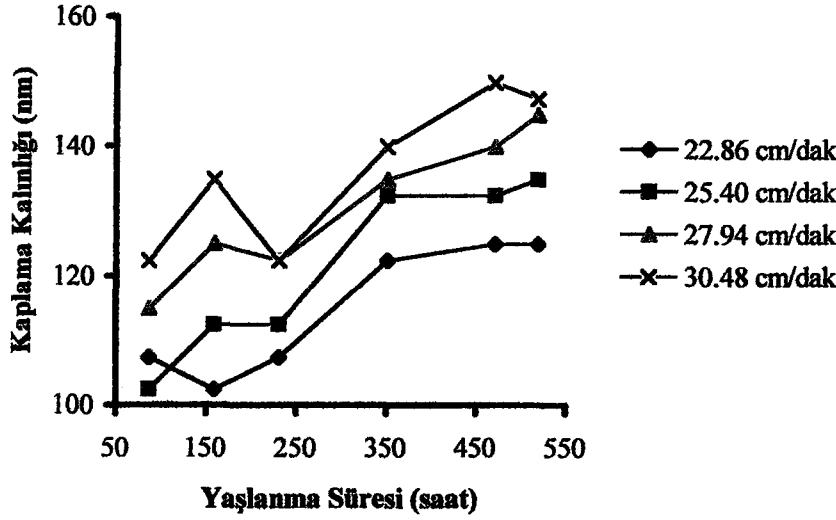


Şekil 5.2. 22.86, 25.40, 27.94 ve 30.48 cm/dak çekme hızıyla kaplanan ve 450°C' de sinterlenen numunelerin yaşlanma süresine bağlı olarak kaplama kalınlık değerleri.



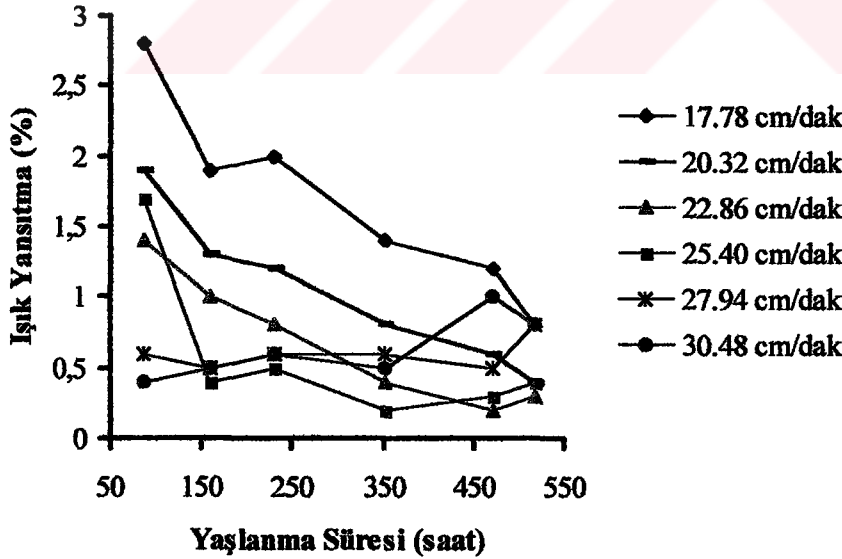
Şekil 5.3. 22.86, 25.40, 27.94 ve 30.48 cm/dak çekme hızıyla kaplanan ve 500°C' de sinterlenen numunelerin yaşlanma süresine bağlı olarak kaplama kalınlık değerleri.

Şekil 5.2, 5.3 ve 5.4 incelendiğinde aynı şekilde çözeltinin yaşlanma süresinin artmasıyla kaplama kalınlığının arttığı gözlemlenmektedir. Sıcaklığın artmasıyla kaplama kalınlığı bir miktar azaldığı ancak çok fazla değişmediği anlaşılmaktadır. Bunun sebebi kaplamalardaki ortalama gözenek yarıçaplarının uygulanan ısı işlem sıcaklıklarında birbirine yakın olmasıdır.

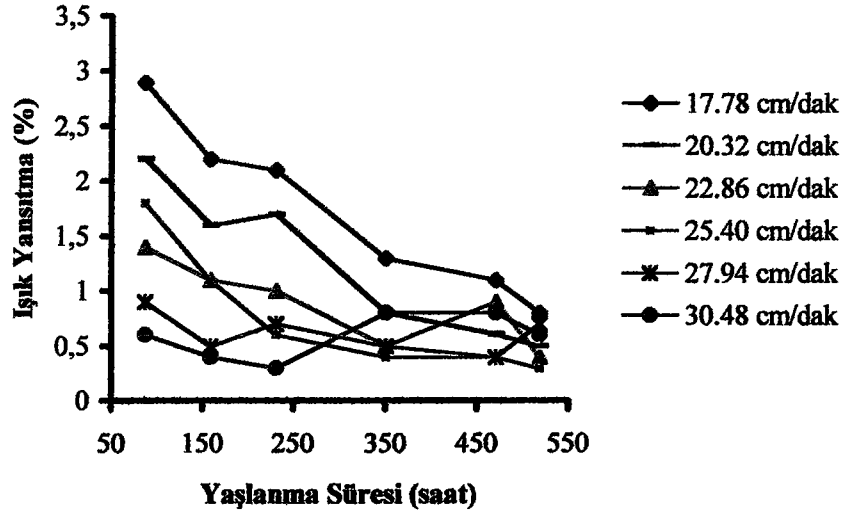


Şekil 5.4. 22.86, 25.40, 27.94 ve 30.48 cm/dak çekme hızıyla kaplanan ve 550°C' de sinterlenen numunelerin yaşlanma süresine bağlı olarak kaplama kalınlık değerleri.

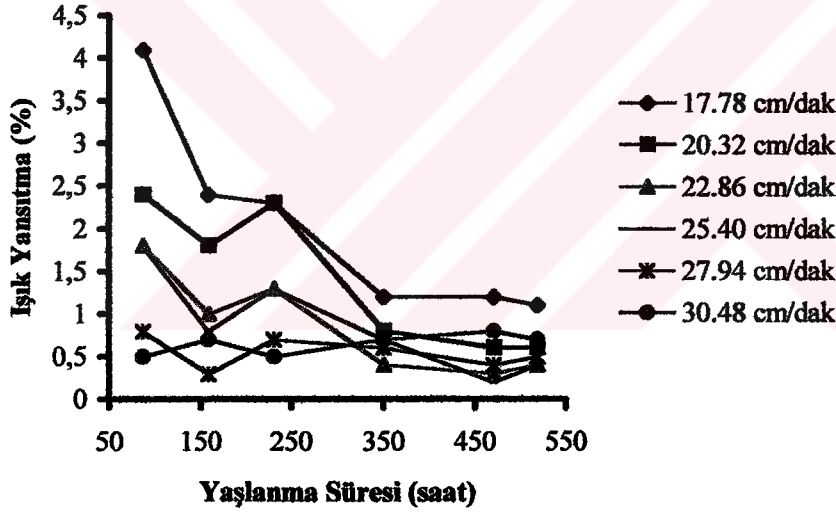
Şekil 5.5, 5.6, 5.7 ve 5.8, 17.78, 20.32, 22.86, 25.40, 27.94 ve 30.48 cm/dak çekme hızıyla kaplanan ve 400, 450, 500 ve 550°C' de sinterlenen numunelerin yaşlanma süresine bağlı olarak ışık yansıtma değerlerinin değişimlerini göstermektedir.



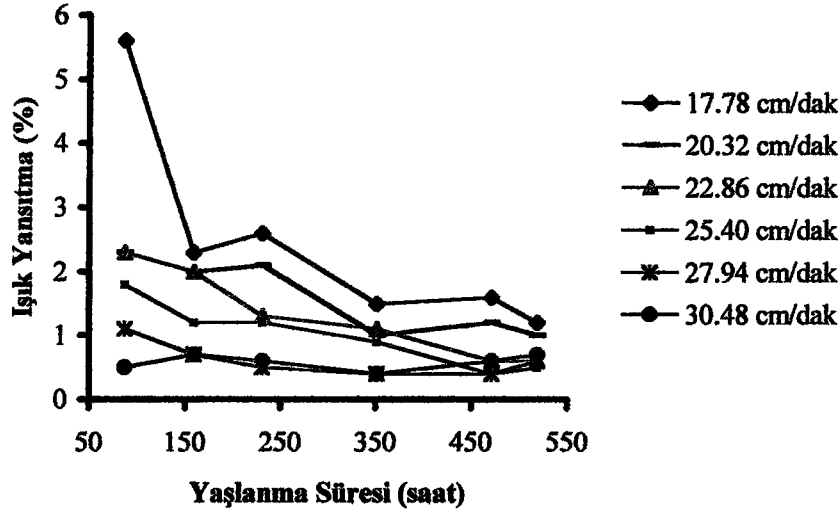
Şekil 5.5. 17.78, 20.32, 22.86, 25.40, 27.94 ve 30.48 cm/dak çekme hızıyla kaplanan ve 400°C' de sinterlenen numunelerin yaşlanma süresine bağlı olarak ışık yansıtma değerlerinin değişimleri.



Şekil 5.6. 17.78, 20.32, 22.86, 25.40, 27.94 ve 30.48 cm/dak çekme hızıyla kaplanan ve 450°C’ de sinterlenen numunelerin yaşlanma süresine bağlı olarak ışık yansıtma değerlerinin değişimleri.



Şekil 5.7. 17.78, 20.32, 22.86, 25.40, 27.94 ve 30.48 cm/dak çekme hızıyla kaplanan ve 500°C’ de sinterlenen numunelerin yaşlanma süresine bağlı olarak ışık yansıtma değerlerinin değişimleri.



Şekil 5.8: 17.78, 20.32, 22.86, 25.40, 27.94 ve 30.48 cm/dak çekme hızıyla kaplanan ve 550⁰C’ de sinterlenen numunelerin yaşlanma süresine bağlı olarak ışık yansıtma değerlerinin değişimleri.

Şekil 5.5, 5.6, 5.7 ve 5.8 incelendiğinde 17.78, 20.32, 22.86 ve 25.4 cm/dak hızla çözeltinin hazırlanmasından 88 saat sonra kaplanan numunelerin ışık yansıtma değerleri 520 saat sonra aynı hızla kaplanan numunelerle kıyaslandığında ışık yansıtma değerlerinin oldukça yüksek olduğu görülmüştür. 27.94 ve 30.48 cm/dak çekme hızıyla kaplanan numunelerde ise yaşlanma süresinin artmasıyla ışık yansıtma değerleri azalmış ancak belli bir noktadan sonra ışık yansıtma değerleri tekrar artmaya başlamıştır. Bu durum optimum bir kaplama kalınlığı değeri olduğunu göstermektedir. Kaplama kalınlığının çok yüksek olması durumunda sistemdeki uçucuların uzaklaştırılabilmesi için daha yüksek sinterleme sıcaklıkları gerektiği gözlenmektedir.

6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1. Genel Sonuçlar

Gözenekli SiO₂ esaslı yansıtmayan optik kaplamaların üretiminde ki parametreleri ve bunların etkilerini incelemek amacıyla yapılan bu tez çalışmasında;

- Kaplama çözeltisinin hazırlanmasında genelde yaygın olarak kullanılan TMOS [Tetrametilortosilikat – Si(OCH₃)₄] yerine daha ucuz ve kullanımı daha kolay olan TEOS kullanılmış olup, başarılı sonuçlar elde edilmiştir.
- Kaplama çözeltisinin yaşlandırılmasının en önemli parametrelerden biri olduğu gözlenmiş olup, yaşlandırma süresine bağlı olarak kaplama kalınlıklarının arttığı ortaya çıkmıştır. Bunun nedeni, bu tez çalışmasında ölçülememelerine rağmen, zamana bağlı olarak çözelti vizkozitesinin artmasıdır.
- Çekme hızının çok önemli bir parametre olduğu çalışmalarda ortaya çıkmış olup, artan çekme hızıyla kaplama kalınlıklarında artış gözlenmiştir. Bu sonuçlar daldırma prosesinin teorisi gözönüne alındığında beklenen bir sonuçtur.
- Tez çalışmasında seçilen sinterleme sıcaklıklarının jel yapısı dolayısıyla kaplama kalınlıkları ve optik özellikler üzerinde fazla etkili olmadığı gözlenmiştir. Bu gözlem sadece 400-550⁰C aralığı için geçerlidir.

Yukarıda verilen parametreler gözönüne alındığında, optimum bir kaplama için;

1. Eğer çekme hızı kontrolü zor ise, en uygun olan, kaplama çözeltisinin uzun süre yaşlandırılması ve düşük çekme hızlarının kullanılmasıdır.

2. Eğer çekme hızı kontrolü varsa ve üretim için uzun süre beklenmek istenmiyorsa, nispeten taze sayılacak çözelti kullanılarak, yüksek çekme hızlarıyla kaplamalar yapılarak optimum ürünler elde edilebilecektir.
3. Özellikle düzcam kaplamalarda, sinterleme sıcaklıklarının 400-500°C aralığında olması yeterli gözükmemektedir.
4. Kaplamanın oldukça gözenekli olması istenilen düşük kırılma indisini ve dolayısıyla yansıtma özelliğini vermektedir ancak aşınma dayanımı düşük kaplamalar üretilmektedir.

6.2. Öneriler

Bu tez çalışmasının sonucunda ortaya çıkan sonuçlar doğrultusunda aşağıdaki çalışmaların yapılmasının faydalı olacağı tahmin edilmektedir;

- Kaplama çözeltisinin seçimi değiştirilerek yansıtmayan kaplamalar yapılabilir,
- Döndürme yönteminin kullanılması, özellikle optik amaçlı küçük parçalar için yararlı olacaktır,
- Düzcamlarda sadece bir yüzey ölçülerek optik özellikler ölçülebilir.
- Uzun süreli atmosferik şartlarda kaplamaların zaman içindeki optik performansına olan etkilerinin incelenmesi kullanım açısından yararlı olacaktır.
- Optik özellikleri bozmayacak şekilde uygulanabilecek olan koruyucu (su veya kir tutmayan) bir kaplama çalışması önem arz etmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Yoldaş, B.E., 1993. Technological Significance of Sol-Gel Process and Process-Induced Variations in Sol-Gel Materials and Coatings, *Journal of Sol-Gel Science&Technology*, 1, 65-77.
- [2] Thomas, I.M., 1994. Optical Coating Fabrication in Sol-Gel Optics Processing and Applications, Klein, L.C., Kluwer Academic Publishers, London, pp. 141-158.
- [3] Sakka, S., 1996. Sol-Gel Coating for Optical and Electronic Application in Structure and Bonding 85, Optical and Electronic Phenomena in Sol-Gel Glasses and Modern Application, Jorgensen, R. and Reisfeld, R., Springer Publication, New York, pp. 1-49.
- [4] Patterson, R.E., 1997. Silica in: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology. 21, 977-1005.
- [5] Guillen, C., Gandia, J., Morales, A. and Herrero, J., 1999. SiO₂ Sol-Gel-Coated Conducting Substrates for CuInSe₂ Electrodeposition, *Surface and Coatings Technology*, 115, 45-51.
- [6] Uhlmann, D.R., Suratwala, T., Davidson, K., Boulton, J., M. and Teowee, G., 1997. Sol-Gel Derived Coatings On Glass, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 218, 113-122.
- [7] Mukherjee, S.P. and Lowdermilk, W.H., 1982. Gel-Derived Single Layer Antireflection films, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 48, 177-184.
- [8] Debsikdar, J.C., 1987. Deposition of Gradient-Index Antireflective Coatings: an Approach Based on Ultrastructure Processing , *Journal of Non-Crystalline Solids*, 91, 262-270.
- [9] Debsikdar, J.C., 1989. US Patent 4830879, Broadband Antireflective Coating Composition and Method.
- [10] Kinoshita, T., Takahashi, K., Yanagisawa, T., Uehara, M. and Kimata, H., 1995. US Patent 5446339, Cathode Ray Tube Having Antistatic/Antireflection Film-Covered Transparent Material Laminated Body.
- [11] Hinz, P. and Dislich, H., Antireflecting Light-Scattering Coatings via The Sol-Gel-Procedure, 1986. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 82, 411-416.
- [12] Takahashi, O., Arai, H. and Yamasaki, S., 1995. US Patent 5403368, Metal Oxide Film Having Minutely Roughed Surface and Method of Forming Same on Glass Substrate.
- [13] Chao, P., 1986. US Patent 4596745, Non-Glare Coating.
- [14] Deal, S.B. and Bartch, D.W., 1985. US Patent 4560581, Method For Preparing Lithium-Silicate Glare Reducing Coating.

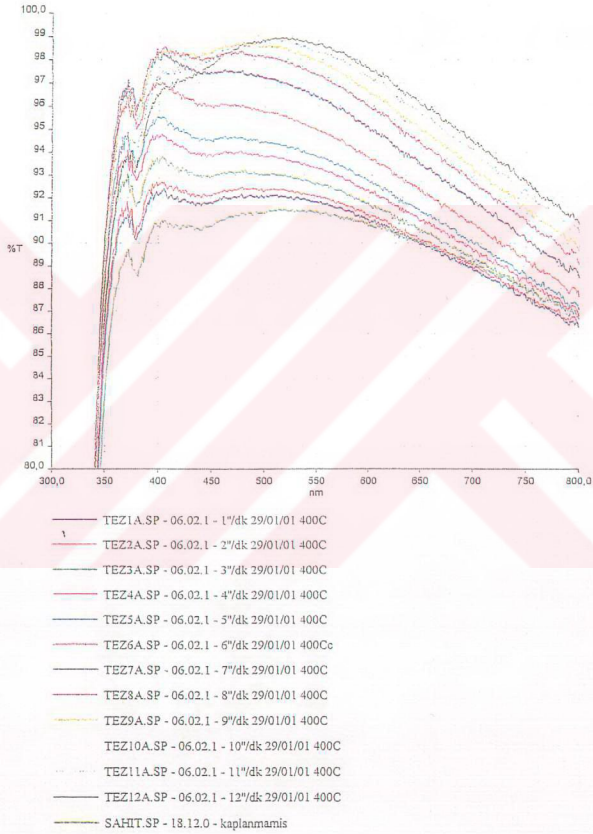
- [15] **Hench, L.L.**, 1997. Sol-Gel Technology in: Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology, 22, 497-528.
- [16] **Mukherjee, S.P.**, 1980. Sol-Gel Processes in Glass Science and Technology. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 42, 477-488.
- [17] **Klein, R.M.**, 1984. Optical Fiber Waveguides in: Glass Science and Technology 2, Uhlmann, D.R. and Kreidl, N.J., Academic Press, New York, pp. 285-339.
- [18] **Klein, L.C.**, 1981. Sol-Gel Glass Technology A Review. *Glass Industry*, 62 (1), 14-17.
- [19] **Wenzel, J.**, 1985. Trend in Sol-Gel Processing: Towards 2004, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 73, 693-699.
- [20] **Mackenzie, J.D.**, 1982. Glasses from Melts and Glasses From Gels, a Comparison, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 48, 1.
- [21] **Brinker, C., J. and Scherer, G., W.**, 1990. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, New York.
- [22] **Dislich, H., Hinz, P.**, 1982. History and Principles of the Sol-Gel Process, and Some New Multicomponent Oxide Coatings, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 48, 11-16.
- [23] **Zarzycki, J.**, 1984. Processing of Gel Glasses in: Glass Science and Technology 2, Uhlmann, D.R. and Kreidl, N.J., Academic Press, New York, pp. 209-249.
- [24] **Roy, R.**, 1956. Aids in Hydrothermal Experimentation: II, Methods of Making Mixtures for Both "Dry" and "Wet" Phase Equilibrium Studies, *Journal of The American Ceramic Society*, 39, 145-146.
- [25] **Roy, R.**, 1969. Gel Route to Homogeneous Glass Preparation, *Journal of The American Ceramic Society*, 52, 344.
- [26] **Thomas, L.M.**, 1988. Multicomponent Glasses from the Sol-Gel Process in: Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Speciality Shapes, Klein, L.C., Noyes Publications, U.S.A. pp. 2-15.
- [27] **Levene, L. and Thomas, L.M.**, 1972. US Patent 3640093, Process of Converting Metalorganic Compounds and High Purity Products Obtained Therefrom.
- [28] **Yoldaş, B.E.**, 1975. a Transparent Porous Alumina, *The American Ceramic Society*, 54, 286-288.
- [29] **Yoldaş, B.E.**, 1975. Alumina sol preparation from alkoxides, *The American Ceramic Society*, 54, 289-290.
- [30] **Yoldaş B.E.**, 1980. Investigation of Porous Oxides as an Antireflective Coating for Glass Surfaces, *Applied Optics*, 19, 1425-1429.
- [31] **Günay, V.**, Seramik Üretiminde Sol-Jel Yöntemi, *Metalurji Dergisi*, 82, 47-48.
- [32] **Mukherjee, S.P.**, 1988. Ultrapure Glasses from Sol-Gel Processes in: Klein, L., C., Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Speciality Shapes, Noyes Publications, U.S.A. pp. 247-258.

- [33] Tarar, S.S., 1993. Sol-Jel Yöntemi ile Alümina Jel ve Toz Üretimi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [34] Zarzycki, J., 1982. Gel –Glass Transformation, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 48, 105-116.
- [35] Günay, V., 1990. Sol-Gel Processing of Fibre Reinforced Glass and Glass-Ceramic Matrix Composites, *Phd Thesis*, University of Sheffield.
- [36] Sakka, S., 1982. Gel Method for Making Glass, *Treatise on Materials and Technology*, 22, 129-167.
- [37] Rabinovich, E.M., 1994. Sol-Gel Processing-General Principles in Sol-Gel Optics Processing and Applications, Klein, L.C., Kluwer Academic Publishers, London, pp.1-37.
- [38] Gültekin, M., 1997. Silika Jellerde Sıcaklığın ve Su Oranının Fiziksel Özelliklere Etkisi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [39] Duran, A., Navarro, J.M., F., Mazon, P. and Joglar, A., 1986. Optical Properties Of Glass Coatings Containing Fe And Co, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 82, 391-399.
- [40] Orgaz, F. and Rawson, H., 1986. Coloured Coatings Prepared by The Sol-Gel Process, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 82, 378.
- [41] Akıncı, V.H., 1995. Nadir Element Katkılı Seramik Malzemenin Sol-Jel Daldırma Yöntemiyle Cam Üzerine Kaplanmasının İncelenmesi, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [42] Ormoglass-a New System for Colored Sol-Gel Coatings, 2000. Pearly Design, Information Sheet, Netherland.
- [43] Kron, J., Schottner, G. and Deichmann, K-J., 1995. Colouration of Crystal Glass Through The Application of Decorative, Coloured Coatings Based on Organic-Inorganic Hybrid Materials, *Fundamentals of Glass Science & Technology – 3rd ESG Conference*.
- [44] Schottner, G., Kron, J. and Deichmann, K-J., 1997. Colouration of Glass Surfaces via Hybrid Sol-Gel Coatings, *Fraunhofer ISC Annual Report*.
- [45] Dislich, H., 1983. Glassy and Crystalline Systems from Gels: Chemical Basis and Technical Application, *Journal Of Non-Crystalline Solids*, 57, 371-388.
- [46] Dislich, H., 1984. Glassy and Crystalline Systems from Gels, Chemical Basis and Technical Application, *Journal Of Non-Crystalline Solids*, 63, 237-241.
- [47] Dislich, H., 1984. Coatings on Glass in: *Glass Science and Technology 2*, Uhlmann, D.R. and Kreidl, N.J., Academic Press, New York, pp. 252-282.
- [48] Dislich, H., Hinz, P., Arfsten, N-J. and HußMann, 1989. Sol-Gel Yesterday, Today and Tomorrow, *Glastech. Ber.*, 62 (2), 46-51.

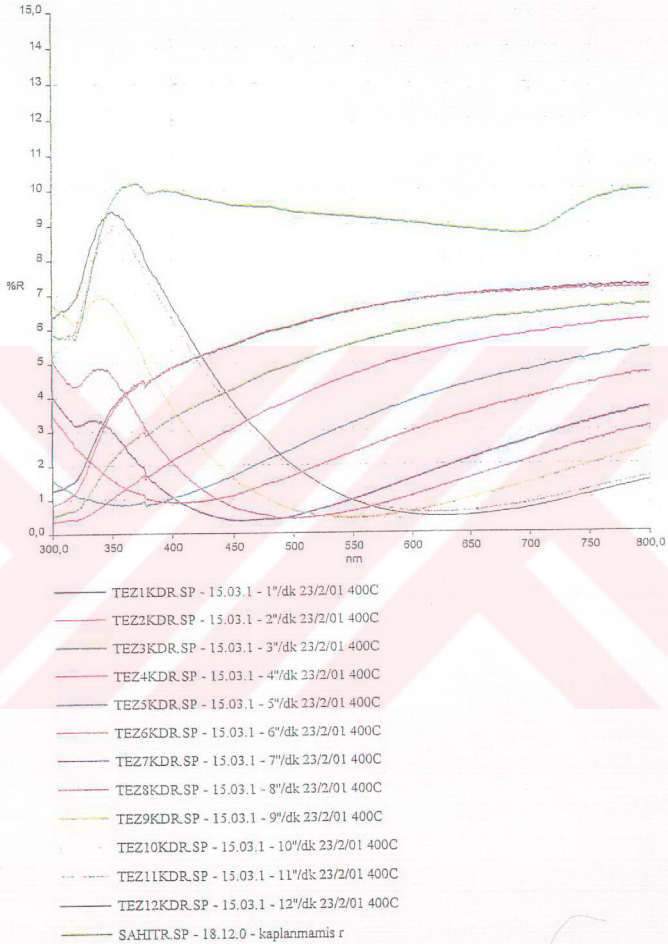
- [49] Mennig, M., Schmidt, H., November 2000. Wet Coating Technology for Glass, Short Course, 3rd International Conference On Coatings On Glass, Maastricht.
- [50] Ghodsi, F.E., 1995. Sol-Jel Ta₂O₅ Filmlerinin Optik ve Yapısal Özellikleri, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [51] Strawbridge, I. and James, P.F., 1986. Thin Silica Films Prepared by Dip Coating, *Journal Of Non-Crystalline Solids*, 82, 366-372.
- [52] Guglielmi, M., Zenezini, S., 1990. *Journal Of Non-Crystalline Solids*, 121, 303.
- [53] Akyürek, Y., 1994. Şişecam-İntercam Ürünleri ve Çevre.
- [54] Gobain, S., 1987. Introduction to Heat and Light, Glass in Building, pp 46.
- [55] Pulker H.K., 1984, Thin Films Science and Technology 6, Coatings on Glass, Elsevier, New York.
- [56] Yoldaş, B.E. and Partlow, D.P., 1984. Wide Spectrum Antireflective Coating for Fused Silica and Other Glasses, *Applied Optics*, 23, 1418-1424.



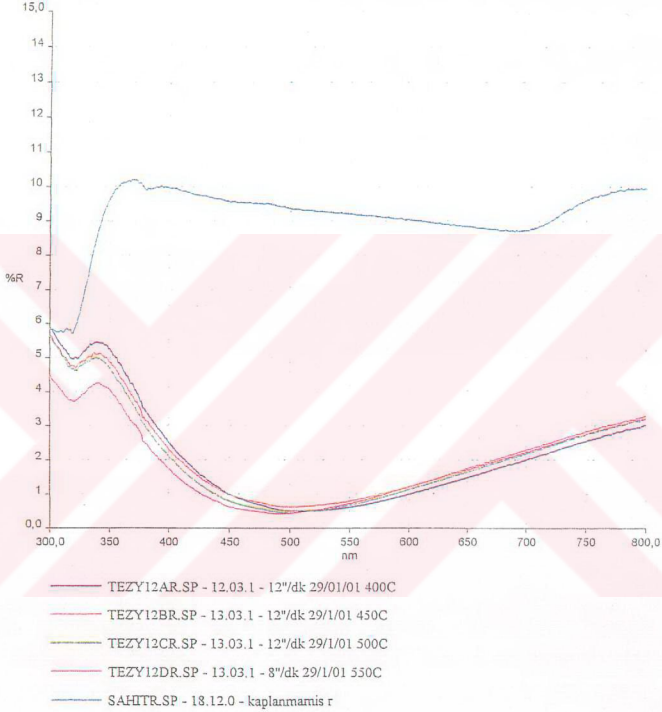
EKLER



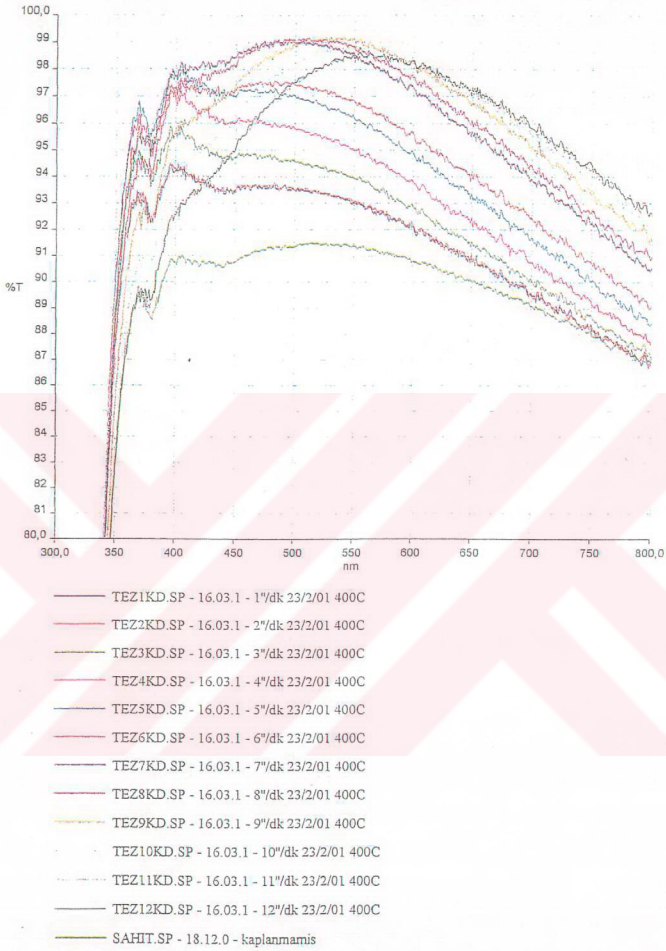
Şekil A.1. Çözeltilerin hazırlanmasından 88 saat sonra kaplanan ve 400°C' de sintirlenen numunelerin spektrumda 300 nm ile 800 nm arasında çekme hızına bağlı ışık geçirgenlik değişimi.



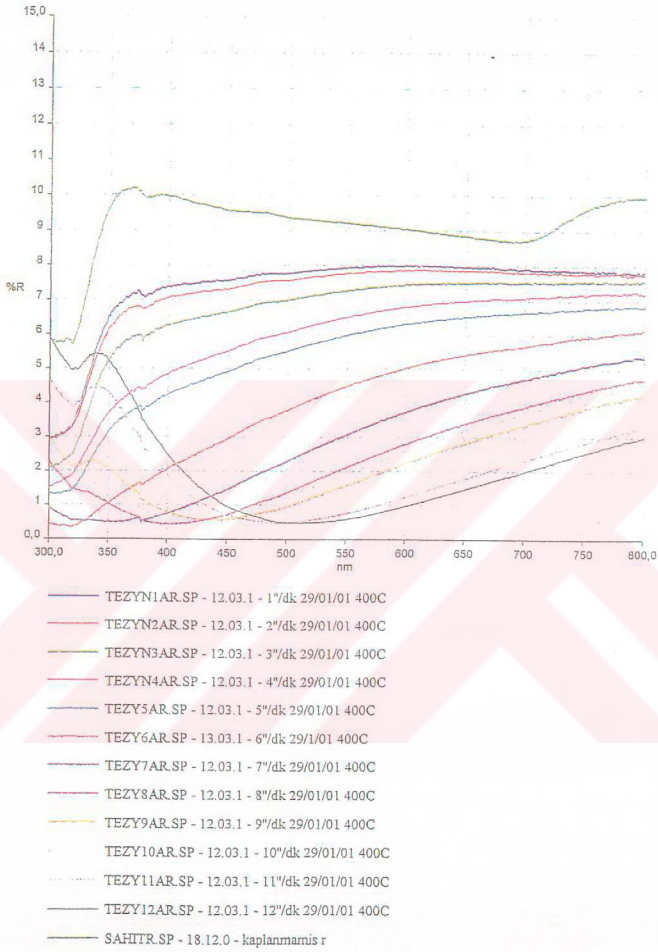
Şekil A.2. Çözeltinin hazırlanmasından 88 saat sonra kaplanan ve 400°C' de sinterlenen numunelerin spektrumda 300 nm ile 800 nm arasında çekme hızına bağlı ışık yansıtma değişimi.



Şekil A.3. Çözeltilerin hazırlanmasından 88 saat sonra kaplanan numunelerin spektrumunda 300 nm ile 800 nm arasında sıcaklığa bağlı ışık yansıtma değişimi.



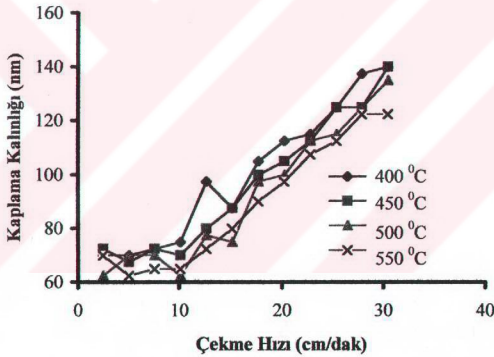
Şekil A.4. Çözeltilerin hazırlanmasından 520 saat sonra kaplanan ve 400°C' de sinterlenen numunelerin spektrumda 300 nm ile 800 nm arasında çekme hızına bağlı ışık geçirgenliği değişimi.



Şekil A.5. Çözeltinin hazırlanmasından 520 saat sonra kaplanan ve 400°C' de sinterlenen numunelerin spektrumda 300 nm ile 800 nm arasında çekme hızına bağlı ışık yansıtma değişimi.

Tablo A.1. Çözeltinin hazırlanmasından 232 saat sonra kaplanan ve 400, 450, 500, 550°C' de sinterlenen numunelerin çekme hızına bağlı olarak kaplama kalınlığı değerleri.

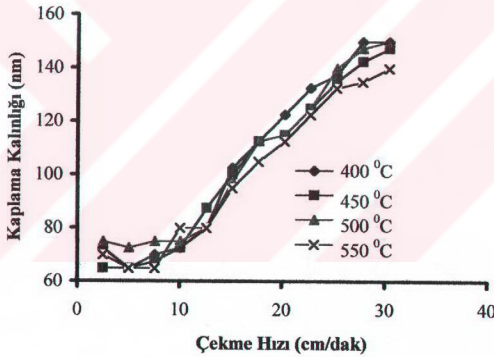
Çekme Hızı (cm/dak)	Kaplama Kalınlığı (nm)			
	400°C	450°C	500°C	550°C
2.54	70.0	72.5	62.5	70.0
5.08	70.0	67.5	70.0	62.5
7.62	72.5	72.5	70.0	65.0
10.16	75.0	70.0	62.5	65.0
12.70	97.5	80.0	77.5	72.5
15.24	87.5	87.5	75.0	80.0
17.78	105	100	97.5	90.0
20.32	112.5	105	100	97.5
22.86	115	112.5	112.5	107.5
25.40	125	125	115	112.5
27.94	137.5	125	125	122.5
30.48	140	140	135	122.5



Şekil A.6. Çözeltinin hazırlanmasından 232 saat sonra kaplanan ve 400, 450, 500 ve 550°C' de sinterlenen numunelerin çekme hızına bağlı olarak kaplama kalınlığı değerleri.

Tablo A.2. Çözeltinin hazırlanmasından 352 saat sonra kaplanan ve 400, 450, 500, 550°C' de sinterlenen numunelerin çekme hızına bağlı olarak kaplama kalınlığı değerleri.

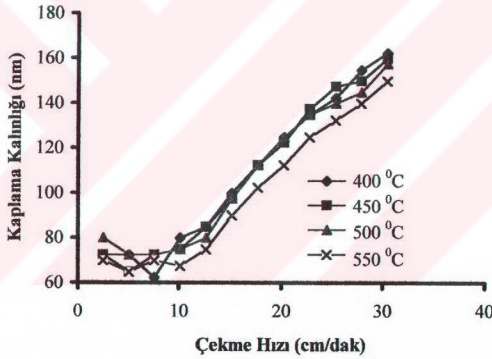
Çekme Hızı (cm/dak)	Kaplama Kalınlığı (nm)			
	400°C	450°C	500°C	550°C
2.54	72.5	65.0	75.0	70.0
5.08	65.0	65.0	72.5	65.0
7.62	70.0	67.5	75.0	65.0
10.16	72.5	72.5	75.0	80.0
12.70	80.0	87.5	80.0	80.0
15.24	102.5	100	97.5	95.0
17.78	112.5	112.5	112.5	105
20.32	122.5	115	115	112.5
22.86	132.5	125	125	122.5
25.40	137.5	135	140	132.5
27.94	150	142.5	147.5	135
30.48	150	147.5	150	140



Şekil A.7. Çözeltinin hazırlanmasından 352 saat sonra kaplanan ve 400, 450, 500 ve 550°C' de sinterlenen numunelerin çekme hızına bağlı olarak kaplama kalınlığı değerleri.

Tablo A.3. Çözeltinin hazırlanmasından 472 saat sonra kaplanan ve 400, 450, 500, 550°C' de sinterlenen numunelerin çekme hızına bağlı olarak kaplama kalınlığı değerleri.

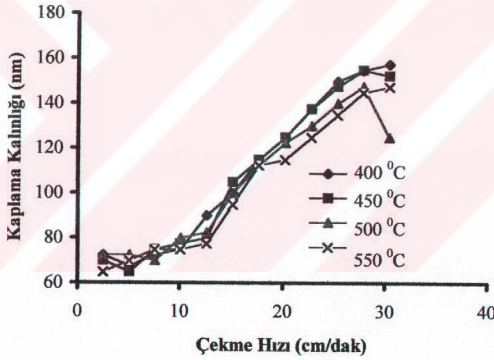
Çekme Hızı (cm/dak)	Kaplama Kalınlığı (nm)			
	400°C	450°C	500°C	550°C
2.54	72.5	72.5	80.0	70.0
5.08	72.5	65.0	72.5	65.0
7.62	62.5	72.5	72.5	70.0
10.16	80.0	75.0	75.0	67.5
12.70	85.0	85.0	80.0	75.0
15.24	100	97.5	97.5	90.0
17.78	112.5	112.5	112.5	102.5
20.32	125	122.5	125	112.5
22.86	135	137.5	135	125
25.40	142.5	147.5	140	132.5
27.94	155	150	145	140
30.48	162.5	160	157.5	150



Şekil A.8. Çözeltinin hazırlanmasından 472 saat sonra kaplanan ve 400, 450, 500 ve 550°C' de sinterlenen numunelerin çekme hızına bağlı olarak kaplama kalınlığı değerleri.

Tablo A.4. Çözeltinin hazırlanmasından 520 saat sonra kaplanan ve 400, 450, 500, 550°C' de sinterlenen numunelerin çekme hızına bağlı olarak kaplama kalınlığı değerleri.

Çekme Hızı (cm/dak)	Kaplama Kalınlığı (nm)			
	400°C	450°C	500°C	550°C
2.54	72.5	70.0	72.5	65.0
5.08	67.5	65.0	72.5	70.0
7.62	72.5	75.0	70.0	75.0
10.16	75.0	77.5	80.0	75.0
12.70	90.0	80.0	82.5	77.5
15.24	100	105	100	95.0
17.78	115	115	112.5	112.5
20.32	125	125	122.5	115
22.86	137.5	137.5	130	125
25.40	150	147.5	140	135
27.94	155	155	147.5	145
30.48	157.5	152.5	125	147.5



Şekil A.9. Çözeltinin hazırlanmasından 520 saat sonra kaplanan ve 400, 450, 500 ve 550°C' de sinterlenen numunelerin çekme hızına bağlı olarak kaplama kalınlığı değerleri.

ÖZGEÇMİŞ

1975 yılında İzmir'de doğdu. Orta okulu ve liseyi 1986-1992 yılları arasında Erenköy Kız Lisesinde okudu. 1993 yılında girdiği Sakarya Üniversitesi Metalurji Mühendisliği bölümünden 1998 de mezun olup aynı yıl İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsünde Metalurji Ana Bilim Dalı, Üretim programı yüksek lisansına başladı. Halen aynı programda tez aşamasında öğrenimini sürdürmektedir.