

46401

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NADİR ELEMENT KATKILI SERAMİK MALZEMENİN SOL-JEL DALDIRMA

YÖNTEMİYLE CAM ÜZERİNE KAPLANMASININ İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Y. Müh. V. Hilmi AKINCI

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 22 Haziran 1995

Tezin Savunulduğu Tarih : 24 Ağustos 1995

Tez Danışmanı : Doç.Dr. Tülay TULUN

Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr. Gönül KUNT

Prof.Dr. Adnan TEKİN

TEZ KURULU

AĞUSTOS 1995

ÖNSÖZ

Sol-jel yöntemi yakın bir geçmişe sahip olmasına rağmen, günlük yaşamımızın vazgeçilmez unsurlarından olan cam ve seramiklerin elde edilmesinde ve yeni özellikler kazandırılmasında büyük katkılar sağlamaktadır. Bu çalışmada Sol-jel yöntemiyle cam üzerine nadir element katkılı seramik malzemelerin kaplanabilmesi ve bununla ilgili parametrelerin incelenmesiyle optik ve mekanik alanda özelliklerin geliştirilmesi amaçlanmıştır.

Endüstride çalışıyor olmam nedeniyle oldukça uzun bir sürede tamamlayabildiğim bu çalışmamın her aşamasında bilimsel katkılarıyla ve olağanüstü ilgi, anlayış ve destekle çalışmamı yöneten değerli hocam sayın Doç. Dr. Tülay TULUN'a, sonsuz anlayış ve sabırla beni destekleyen eşime en derin teşekkürlerimi sunarım.

Araştırma laboratuvarları olanaklarından faydalanmama izin veren sayın hocalarım Prof. Dr. Sezai SARAÇ'a, Prof. Dr. Adnan TEKİN'e, Prof. Dr. Erman TULGAR'a, Prof. Dr. Mahir VARDAR'a, Doç. Dr. Işık ECE'ye, Yrd. Doç. Dr. Serdar ORAN'a, Araştırma Görevlileri Esma SEZER ve Filiz ŞENKAL'a, Teknisyen Turgay GÖNÜL'e, ayrıca Şişecam Araştırma Merkezi'nden sayın Bülent ARMAN ve Akif ÖZCAN'a teşekkürlerimi sunarım.

AĞUSTOS 1995

V. Hilmi AKINCI

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	x
ÖZET	xi
SUMMARY	xii
BÖLÜM 1. GİRİŞ	1
BÖLÜM 2. SOL-JEL YÖNTEMİ	6
2.1. Alkoksit Yöntemi	6
2.2. Alkoksit-Tuz Yöntemi	10
2.3. Diğer Yöntemler	12
BÖLÜM 3. JEL YAPISINI ETKİLEYEN FAKTÖRLER	13
3.1. Başlangıç Bileşiklerinin Seçimi ve Reaksiyon Ortamının Etkisi	14
3.2. Su/Alkoksit Oranının Etkisi	14
3.3. Konsantrasyon Etkisi	15
3.4. Katalitik Etki	17
3.4.1. Asit Katalizörler	17
3.4.2. Bazik Katalizörler	17
3.5. Reaksiyon Sıcaklığı ve Süresinin Etkisi	18
BÖLÜM 4. SOL-JEL YÖNTEMİNİN ÖZELLİKLERİ VE UYGULAMALARI	19
4.1. Sol-Jel Yönteminin Avantajları	19
4.2. Yöntemin Dezavantajları	20
4.3. Sol-Jel Yönteminin Uygulamaları	21
BÖLÜM 5. CAM YÜZEYLERİNİN KAPLANMASI	24
5.1. Kaplamanın Amacı	24
5.2. Kaplama Yöntemleri	24
5.2.1. Çıkarma Yöntemi (Leaching Process)	25
5.2.2. Fiziksel Buhar Yöntemi (Vacuum Process)	25
5.2.3. Sıvı Püskürtme Yöntemi (Spray Process)	25

5.2.4. Kimyasal Buhar Yöntemi (Chemical Vapoor Deposition)	26
5.2.5. Döndürerek Kaplama (Spin Coating)	27
5.2.6. Daldırma Yöntemi (Dip Coating Process)	27
5.2.6.1. Sol-Jel Daldırma Yönteminin Kimyası	28
5.2.6.2. Daldırma Yönteminin Avantajları	30
5.2.6.3. Daldırma Yönteminin Diğer Uygulamaları	31
BÖLÜM 6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	32
6.1. Cihazlar	32
6.2. Kimyasal Maddeler	33
6.3. Deneysel İşlemler	33
6.3.1. Yüzeylerin Temizlenmesi	33
6.3.2. Kaplama	34
BÖLÜM 7. SEM FOTOĞRAFLARI, KİMYASAL ANALİZLERİ, TRANSMİTANS GRAFİKLERİ VE ÇİZİLME DENEYİ FOTOĞRAFLARI	53
BÖLÜM 8. SONUÇLAR VE YORUM	119
KAYNAKLAR	127
ÖZGEÇMİŞ	131

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Sol-Jel Yöntemi Genel Şeması	7
Şekil 3.1	Polimer Silika Jel'in Oksit İçeriğine H ₂ O/TEOS Mol Oranının Etkisi	16
Şekil 3.2	Alkol İle Seyreltmenin Polimer Jel'in Oksit İçeriğine Etkisi	16
Şekil 3.3	Asidik ve Bazik Katalizörlü Sistemlerde Polimer ve Jel Oluşumu	18
Şekil 5.1	SiO ₂ ve TiO ₂ Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Kırılma İndisinin Değişimi	29
Şekil 6.1	Kaplama Cihazı	31
Şekil 6.2	Farklı Bileşimli Taze Çözeltiden Hazırlanmış Kaplamalarda Kalınlık-Çekme Hızı Değişimi (H ₂ O/TEOS=2.2)	36
Şekil 6.3	Farklı Bileşimli Taze Çözeltiden Hazırlanmış Kaplamalarda Kalınlık-Çekme Hızı Değişimi (H ₂ O/TEOS=7.4)	37
Şekil 6.4	Farklı Bileşimli Taze Çözeltiden Hazırlanmış Kaplamalarda Kalınlık-Çekme Hızı Değişimi (H ₂ O/TEOS=7.4)	38
Şekil 6.5	Farklı Bileşimli Taze Çözeltiden Hazırlanmış Kaplamalarda Kalınlık-Çekme Hızı Değişimi (H ₂ O/TEOS=2.2)	39
Şekil 6.6	Transmitansın Çözelti Konsantrasyonu ve Çekme Hızıyla Değişimi (H ₂ O/TEOS=2.2)	43
Şekil 6.7	Absorbansın Çözelti Konsantrasyonu ve Çekme Hızıyla Değişimi (H ₂ O/TEOS=7.4)	44
Şekil 6.8	Kırılma İndisinin Kaplama Çözeltilerinin Bileşimi ve Çekme Hızıyla Değişimi	46
Şekil 6.9	İki Katlı Kaplamalarda Bileşim-Kalınlık Grafiki	47
Şekil 6.10	X Işını Difraksiyon Grafikleri	48
Şekil 7.1.	SiO ₂ , 5 cm.dak ⁻¹ , H ₂ O/TEOS=7.4, Taze Çözelti	53

Şekil 7.2.	SiO_2 , 5 cm.dak ⁻¹ ., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=7.4$, 1 Gün Sonra Çözeltisi	54
Şekil 7.3.	SiO_2 , 5 cm.dak ⁻¹ ., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=7.4$, 1 Gün Sonra Çözeltisi	55
Şekil 7.4.	SiO_2 , 5 cm.dak ⁻¹ ., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=2.2$, Taze Çözelti	56
Şekil 7.5.	SiO_2 , 5 cm.dak ⁻¹ ., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=2.2$, Taze Çözelti	57
Şekil 7.6.	SiO_2 , 5 cm.dak ⁻¹ ., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=2.2$, 1 Gün Sonra Çözeltisi	58
Şekil 7.7.	SiO_2 , 5 cm.dak ⁻¹ ., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=2.2$, 1 Gün Sonra Çözeltisi	59
Şekil 7.8.	SiO_2 , 15 cm.dak ⁻¹ ., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=7.4$, Taze Çözelti	60
Şekil 7.9.	SiO_2 , 15 cm.dak ⁻¹ ., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=7.4$, Taze Çözelti	61
Şekil 7.10.	SiO_2 , 15 cm.dak ⁻¹ ., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=7.4$, 1 Gün Sonra	62
Şekil 7.11.	SiO_2 , 15 cm.dak ⁻¹ ., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=2.2$, Taze Çözelti	63
Şekil 7.12.	SiO_2 , 15 cm.dak ⁻¹ ., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=2.2$, Taze Çözelti	64
Şekil 7.13.	SiO_2 , 15 cm.dak ⁻¹ ., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=2.2$, 1 Gün Sonra	65
Şekil 7.14.	SiO_2 , 15 cm.dak ⁻¹ ., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=2.2$, 1 Gün Sonra	66
Şekil 7.15.	SiO_2 , 23 cm.dak ⁻¹ ., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=7.4$, Taze Çözelti	67
Şekil 7.16.	SiO_2 , 23 cm.dak ⁻¹ ., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=7.4$, Taze Çözelti	68
Şekil 7.17.	SiO_2 , 23 cm.dak ⁻¹ ., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=7.4$, 1 Gün Sonra	69
Şekil 7.18.	SiO_2 , 23 cm.dak ⁻¹ ., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=7.4$, 1 Gün Sonra70	
Şekil 7.19.	SiO_2 , 23 cm.dak ⁻¹ ., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=2.2$, Taze Çözelti	71

Şekil 7.20.	SiO_2 , 23 cm.dak ⁻¹ ., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=2.2$, Taze Çözelti	72
Şekil 7.21.	SiO_2 , 23 cm.dak ⁻¹ ., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=2.2$, 1 Gün Sonra	73
Şekil 7.22.	SiO_2 , 23 cm.dak ⁻¹ ., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=2.2$, 1 Gün Sonra	74
Şekil 7.23.	$\text{SiO}_2.\text{CeO}_2$, 5 cm.dak ⁻¹ ., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=7.4$, Taze Çözelti	75
Şekil 7.24.	$\text{SiO}_2.\text{CeO}_2$, 5 cm.dak ⁻¹ ., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=7.4$, Taze Çözelti	76
Şekil 7.25.	$\text{SiO}_2.\text{CeO}_2$, 5 cm.dak ⁻¹ ., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=7.4$, 1 Gün Sonra	77
Şekil 7.26.	$\text{SiO}_2.\text{CeO}_2$, 5 cm.dak ⁻¹ ., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=7.4$, 1 Gün Sonra	78
Şekil 7.27.	$\text{SiO}_2.\text{CeO}_2$, 5 cm.dak ⁻¹ ., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=2.2$, Taze Çözelti	79
Şekil 7.28.	$\text{SiO}_2.\text{CeO}_2$, 5 cm.dak ⁻¹ ., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=2.2$, 1 Gün Sonra	80
Şekil 7.29.	$\text{SiO}_2.\text{CeO}_2$, 5 cm.dak ⁻¹ ., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=2.2$, 1 Gün Sonra	81
Şekil 7.30.	$\text{SiO}_2.\text{CeO}_2$, 15 cm.dak ⁻¹ ., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=7.4$, Taze Çözelti	82
Şekil 7.31.	$\text{SiO}_2.\text{CeO}_2$, 15 cm.dak ⁻¹ ., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=7.4$, 1 Gün Sonra	83
Şekil 7.32.	$\text{SiO}_2.\text{CeO}_2$, 15 cm.dak ⁻¹ ., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=7.4$, 1 Gün Sonra	84
Şekil 7.33.	$\text{SiO}_2.\text{CeO}_2$, 15 cm.dak ⁻¹ ., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=2.2$, Taze Çözelti	85
Şekil 7.34.	$\text{SiO}_2.\text{CeO}_2$, 15 cm.dak ⁻¹ ., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=2.2$, Taze Çözelti	86
Şekil 7.35.	$\text{SiO}_2.\text{CeO}_2$, 15 cm.dak ⁻¹ ., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=2.2$, 1 Gün Sonra	87
Şekil 7.36.	$\text{SiO}_2.\text{CeO}_2$, 15 cm.dak ⁻¹ ., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=2.2$, 1 Gün Sonra	88
Şekil 7.37.	$\text{SiO}_2.\text{CeO}_2$, 23 cm.dak ⁻¹ ., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=7.4$, Taze Çözelti	89

Şekil 7.38.	$\text{SiO}_2.\text{CeO}_2$, 23 cm.dak ⁻¹ ., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=7.4$, 1 Gün Sonra	90
Şekil 7.39.	$\text{SiO}_2.\text{CeO}_2$, 23 cm.dak ⁻¹ ., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=7.4$, 1 Gün Sonra	91
Şekil 7.40.	$\text{SiO}_2.\text{CeO}_2$, 23 cm.dak ⁻¹ ., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=2.2$, Taze Çözelti	91
Şekil 7.41.	$\text{SiO}_2.\text{CeO}_2$, 23 cm.dak ⁻¹ ., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=2.2$, Taze Çözelti	92
Şekil 7.42.	$\text{SiO}_2.2\text{CeO}_2$, 5 cm.dak ⁻¹ ., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=7.4$, Taze Çözelti	93
Şekil 7.43.	$\text{SiO}_2.2\text{CeO}_2$, 5 cm.dak ⁻¹ ., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=7.4$, 1 Gün Sonra	94
Şekil 7.44.	$\text{SiO}_2.2\text{CeO}_2$, 5 cm.dak ⁻¹ ., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=7.4$, 1 Gün Sonra	95
Şekil 7.45.	$\text{SiO}_2.2\text{CeO}_2$, 5 cm.dak ⁻¹ ., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=2.2$, Taze Çözelti	96
Şekil 7.46.	$\text{SiO}_2.2\text{CeO}_2$, 5 cm.dak ⁻¹ ., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=2.2$, Taze Çözelti	97
Şekil 7.47.	$\text{SiO}_2.2\text{CeO}_2$, 5 cm.dak ⁻¹ ., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=2.2$, 1 Gün Sonra	98
Şekil 7.48.	$\text{SiO}_2.2\text{CeO}_2$, 5 cm.dak ⁻¹ ., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=2.2$, 1 Gün Sonra	99
Şekil 7.49.	$\text{SiO}_2.2\text{CeO}_2$, 15 cm.dak ⁻¹ ., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=7.4$, Taze Çözelti	100
Şekil 7.50.	$\text{SiO}_2.2\text{CeO}_2$, 15 cm.dak ⁻¹ ., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=7.4$, 1 Gün Sonra	101
Şekil 7.51.	$\text{SiO}_2.2\text{CeO}_2$, 15 cm.dak ⁻¹ ., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=7.4$, 1 Gün Sonra	102
Şekil 7.52.	$\text{SiO}_2.2\text{CeO}_2$, 15 cm.dak ⁻¹ ., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=2.2$, Taze Çözelti	103
Şekil 7.53.	$\text{SiO}_2.2\text{CeO}_2$, 15 cm.dak ⁻¹ ., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=2.2$, Taze Çözelti	104
Şekil 7.54.	$\text{SiO}_2.2\text{CeO}_2$, 15 cm.dak ⁻¹ ., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=2.2$, 1 Gün Sonra	105
Şekil 7.55.	$\text{SiO}_2.2\text{CeO}_2$, 23 cm.dak ⁻¹ ., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=7.4$, Taze Çözelti	106

Şekil 7.56.	$\text{SiO}_2.2\text{CeO}_2$, 23 cm.dak ⁻¹ ., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=7.4$, 1 Gün Sonra	107
Şekil 7.57.	$\text{SiO}_2.2\text{CeO}_2$, 23 cm.dak ⁻¹ ., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=7.4$, 1 Gün Sonra	108
Şekil 7.58.	$\text{SiO}_2.2\text{CeO}_2$, 23 cm.dak ⁻¹ ., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=2.2$, Taze Çözelti	109
Şekil 7.59.	$\text{SiO}_2.2\text{CeO}_2$, 23 cm.dak ⁻¹ ., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=2.2$, Taze Çözelti	110
Şekil 7.60.	$\text{SiO}_2.2\text{CeO}_2$, 23 cm.dak ⁻¹ ., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=2.2$, 1 Gün Sonra	111
Şekil 7.61.	$\text{SiO}_2.2\text{CeO}_2$, 23 cm.dak ⁻¹ ., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=2.2$, 1 Gün Sonra	112
Şekil 7.62.	$\text{SiO}_2, \text{SiO}_2$, 5 cm.dak ⁻¹ ., 5 cm.dak ⁻¹ ., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=7.4$, Taze Çözelti	113
Şekil 7.63.	$\text{SiO}_2, \text{SiO}_2.\text{CeO}_2$, 5 cm.dak ⁻¹ ., 5 cm.dak ⁻¹ ., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=7.4$, Taze Çözelti	114
Şekil 7.64.	SiO_2 , 5 cm.dak ⁻¹ ., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=2.2$, Taze Çözelti	115
Şekil 7.65.	SiO_2 , 15 cm/dak ⁻¹ ., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=2.2$, Taze Çözelti	116
Şekil 7.66.	$\text{SiO}_2.\text{CeO}_2$, 5 cm.dak ⁻¹ ., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=2.2$, Taze Çözelti	117
Şekil 7.67.	$\text{SiO}_2.\text{CeO}_2$, 15 cm.dak ⁻¹ ., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=2.2$, Taze Çözelti	118
Şekil 7.68.	SiO_2 , SiO_2 , 5 cm.dak ⁻¹ ., 5 cm.dak ⁻¹ ., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=2.2$, Taze Çözelti	119
Şekil 7.69.	SiO_2 , $\text{SiO}_2.\text{CeO}_2$, 5 cm.dak ⁻¹ ., 5 cm.dak ⁻¹ ., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=7.4$, taze çözelti	120
Şekil 7.70.	Düzcam	121

TABLO LİSTESİ

Tablo 6.1	Kaplama Çözeltileri	35
Tablo 6.2	Kaplama Kalınlıkları	36
Tablo 6.3	Transmitans Değerleri	42
Tablo 6.4	Absorbans Değerleri	43
Tablo 6.5	Kırılma İndisleri	46
Tablo 6.6	Dayanıklılık Testi	51
Tablo 6.7	Mekanik Dayanıklılık Deneyi	52
Tablo 8.1	İki Katlı Kaplamalarda Kalınlık	121

ÖZET

Sol-jel, tek ve çok komponentli metal alkoksit çözeltilerinin oluşturduğu jel sistemlerden cam, cam-seramik ve seramik üretimine olanak veren, son otuz yılda üzerinde yoğun çalışmalar yapılan bir yöntemi kapsamaktadır. Sol-jel'in kimyasal reaksiyonu henüz tam olarak aydınlatılmamış olmakla beraber geniş deneysel çalışmalara dayanılarak cam ve cam-seramiklerin kütle (bulk), fiber, düzcam (sheet) ve ince film şeklinde cam, metal, plastik ve oksitlenmemesi gereken seramik yüzeylere kaplanması mümkün olmuştur. Kaplamalar, kaplandıkları malzemenin optik, mekanik ve kimyasal özelliklerini önemli ölçüde modifiye ederek yeni kullanım alanları sağlarlar. Kaplama şekilleri arasında en yeni geliştirilen sınıf, 500 °C sıcaklığında elde edilen ve yapıları hakkında henüz kesin tanımlamaların verilmediği camsı filmlerdir. Camsı filmler, kimyasal bileşime ve termik işleme bağlı olarak tamamen amorf (cam) ve amorf-kristal yapı gösterebilirler.

Bu çalışmada, soda-silis camının yüzeyi, sol-jel daldırma yöntemi uygulanarak, nadir element tuzu ($\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) katkılı ve katkısız silisyum alkoksit çözeltilerinden 500 °C sıcaklıkta elde edilen SiO_2 , $\text{SiO}_2 \cdot \text{CeO}_2$ ve $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CeO}_2$ filmleriyle kaplanmış ve başlıca çözelti bileşimi, konsantrasyonu, çekme hızı gibi deneysel parametrelere bağlı olan kaplama filmi karakteristikleri tayin edilmiştir. Kaplanan filmlerin yapısı ve yüzey mikroyapısı sırasıyla XRD ve SEM yöntemleriyle incelenmiş, geçirgenlik, absorban, kırılma indisi gibi optik özellikleri ve kimyasal dayanıklılığı saptanmıştır.

En iyi kaplama filmleri $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ mol oranı 2.2 olan düşük viskoziteli, taze çözeltilerden 5 cm.dak⁻¹ çekme hızıyla elde edilmiş ve çeşitli filmlerin kalınlıkları 300-1000 nm arasında değiştiği saptanmıştır. Kaplama filmleri amorf ve amorf-kristal yapı göstermiştir. Kırılma indisi değerleri, kaplama filmlerinin renk çevirme filtreleri ve yansıtma yapmayan sistemlerde kullanılabileceği düşüncesini vermektedir.

SUMMARY

INVESTIGATION OF COATING OF CERAMIC MATERIAL MIXED WITH RARE EARTH ELEMENT ON GLASS SUBSTRATE BY SOL-GEL DIPPING PROCESS

In the present work, the preparation of SiO_2 , $\text{SiO}_2\cdot\text{CeO}_2$ and $\text{SiO}_2\cdot 2\text{CeO}_2$ films by sol-gel process was carried out and coated on glass substrates using dip-coating technique. Experimental parameters such as different concentration and viscosity of alkoxide solution and withdrawal speed affecting the film properties were studied. Film thickness, optical and structural characteristics, chemical and mechanical durability of coating films were investigated.

INTRODUCTION

Coating glasses, ceramics, plastics and metals with oxide films in order to gain new functions or improve the surface characteristics of substrates have been progressed in a very productive way since the work of Dislich in 1971. Now, it is well known that, amorphous and crystalline coatings can be prepared at relatively low temperature using the metal alkoxide sol-gel process. The deposition of these glassy films greatly modifies the optical, mechanical, chemical or electrical properties of the substrates. Coatings prepared by sol-gel dipping process (dip-coating) have some advantages compared to other coating techniques. It is easily applicable and amenable to coating complex shapes and also it improves chemical durability and abrasion resistance. Besides, in the case of thin coatings, both the in-diffusion of the water required by hydrolysis and out-diffusion of the condensation products can be well controlled and extremely uniform, homogeneous and dense coatings can be obtained on large area surfaces. The process by which to obtain several types of coatings from metal-alkoxide solutions as well as their characterization and applications have been given in several publication [13,14,18,45,46,47].

Cerium is an important element in glass and ceramic industry and its oxide-film which is obtained with different mole ratio of cerium to other elements (mostly titanium) by sol-gel process have been studied widely though, conclusions done about the functions of cerium element in the alkoxide solutions reveal some disagreement [14]. In fact, there is very few words about $\text{SiO}_2\text{-CeO}_2$

binary system which is therefore the objective of the present work.

EXPERIMENTAL

1. Apparatus and Chemicals

Shimadzu UV 160 A model of UV-Visible Spectrometer, Jeol, JSM-T330 model of Scanning Electron Microscope (SEM) and special designed dip-coating instrument, and Micro-Ostwald U-tube viscometer were used in this research.

All chemicals used were of reagent grade quality.

2. Methods

In the sol-gel process a metal alkoxide solution is gelled through hydrolysis-polymerization reactions and converted to an oxide film by heating at relatively low temperatures. Glasses and glass-ceramics are possible to be prepared in the form of bulk, fiber sheet and coating films by sol-gel process.

The sol-gel advantages are founded quite generally both on basic chemistry and practical procedure, and the combination of both turns out to be even more advantageous. The sol-gel procedure may prove to be preferred procedure for the manufacture of defined network polymers at rather low temperature [10].

In the dip-coating technique, the substrate is dipped into the metal alkoxide solution, withdrawn vertically, evaporated at room temperature, and heated to several hundred degrees celcius. This technique was extensively investigated by Schroeder around 1970 to provide glasses and plastics with suitable optical characteristics.

The transmittance and absorbance of the coated glass slides were determined by UV and visible spectroscopy.

Composition and the micro structure of oxide films were determined by X-Ray Diffraction And SEM methods respectively and the results were evaluated from the XRD diagrams and SEM photographs.

3. Coating Solutions

Different solutions containing H₂O to TEOS mole ratio of 7.4 and 2.2 were prepared with acid (HCl) catalyst by aging at room temperature. Each solution contained Silicon to Cerium mole ratio 1 to 1 and 1 to 2 respectively. Coating solutions are given in Table 1.

4. Coating Procedures

The glass slide after cleaned ultrasonically with alcohol is dipped into the coating solution and withdrawn vertically at three different withdrawal speed of 5 cm.min^{-1} , 15 cm.min^{-1} , and 23 cm.min^{-1} . Coatings are dried in an oven at 60°C and then sintered at 500°C . The same procedure is repeated with 24 hours old solutions.

RESULTS AND DISCUSSION

In order to prepare thin film in good quality, short gelation time, low viscosity, a rapid hydrolysis reaction with well aging of coating solutions are required. While the gelation time is short, a high water content and if an acid is catalyst, less amount of acid must be used. Therefore, many of the unknown are in question for the study of new coating compositions. Sol-gel process itself still carry uncertainties in chemical nature. In the present study, to use acid catalyst in coating solutions give better results than ammonium hydroxide catalyst. The use of ammonium hydroxide cause the hydrolysis reaction to proceed more rapid than condensation reaction giving stable hydrolysis species which of those give rise to inhomogeneity in the resultant films.

The thickness of the coating films increase with increasing withdrawal speed (Table 2) and varied exponentially with withdrawal speed. Film thickness is also increased with the increasing number of component and concentration of solution (Figure 1,2). In some cases, film thickness of double layer coatings give lower thickness than unilayer coatings probably because of the inadequate withdrawal speed applied for double coatings.

The results of transmittance measurements show that, transmittance decreases with the increase of withdrawal speed and with cerium concentration. Yellow colour and opalescence appear when cerium concentration increases. SiO_2 coatings give higher transmittance than $\text{SiO}_2.\text{CeO}_2$ coatings. There is no distinct changes in the transmittance value of the films obtained from 24 hours old solutions. The results are shown in Table 3 and Figure 3.

The refractive index of the coating films increased with increasing withdrawal speed and thickness.

X ray analysis of coating films show that a partly crystalline coating films are obtained in the case of $\text{SiO}_2.2\text{CeO}_2$ composition due to the occurrence of cerianite (CeO_2). This might be originated by the contamination of sodium ion from glass substrate during thermal process, so that, sodium ions may provide the crystallization temperature for cerianite formation.

The micro structure of coating films obtained by SEM method show that, coatings prepared from fresh solution give thin and dense structure. Coatings obtained from old solution and solution of high cerium concentration exhibit non-homogen structure due to the products which are originated from the hydrolysis reaction and phase separation phenomenon during the thermal process.

The results of chemical analysis of coating films show that, there is not distinct differences in the chemical compositions of films obtained from fresh and old coating solution.

The chemical durability of coatings against acid, base, and detergent are found to be pretty good. The result of scratch test shows that, hardness of coated slides increase in one mho degree.

CONCLUSIONS

The best coatings are obtained from the fresh solutions containing H_2O to TEOS ratio of 2.2 with 5 cm.min^{-1} withdrawal speed. Film thicknesses are found to be 300 nm for SiO_2 , 350 nm for $SiO_2.CeO_2$ and 410 nm for $SiO_2.2CeO_2$. The values of refractive index and transmittance of $SiO_2.CeO_2$ and $SiO_2.2CeO_2$ films in amorphous and amorphous-crystalline structures suggest that, the present coating films can be used as anti reflection layers and colour conversion filters.

Table 1 Coating Solutions

Fresh Solution			1 Day Old Solution		
H ₂ O/TEOS (mol) with HCl	Oxide Content	Viscosity (cst)	H ₂ O/TEOS (mol) with HCl	Oxide Content	Viscosity (cst)
7.4 Double Layer Coating 7.4	SiO ₂	3.1	7.4	SiO ₂	3.3
	SiO ₂ .CeO ₂	3.3		SiO ₂ .CeO ₂	3.7
	SiO ₂ .2CeO ₂	3.7		SiO ₂ .2CeO ₂	4.4
	SiO ₂ , SiO ₂	3.1, 3.1			
	SiO ₂ SiO ₂ .CeO ₂	3.1, 3.3			
	SiO ₂ SiO ₂ .2CeO ₂	3.3, 3.7			
2.2	SiO ₂	2.9	2.2	SiO ₂	3.1
	SiO ₂ .CeO ₂	3.0		SiO ₂ .CeO ₂	3.3
	SiO ₂ .2CeO ₂	3.2		SiO ₂ .2CeO ₂	3.5
7.4 with NH ₃ catalyst	SiO ₂	3.0			
	SiO ₂ .CeO ₂	3.2			

Table 2 Coating Thickness

	$H_2O/TEOS$ (mol)	Oxide Coating	Withdrawal Speed (cm.min ⁻¹)		
			5	15	23
			Thickness (nm)		
Fresh Solution	7.4	SiO_2	100	650	700
		$SiO_2.CeO_2$	350	660	700
		$SiO_2.2CeO_2$	550	670	740
	2.2	SiO_2	300	410	550
		$SiO_2.CeO_2$	350	450	600
		$SiO_2.2CeO_2$	410	500	640
1 Day Old Solution	7.4	SiO_2	390	410	560
		$SiO_2.CeO_2$	510	760	1170
		$SiO_2.2CeO_2$	650	820	1200
	2.2	SiO_2	100	240	640
		SiO_2, CeO_2	590	690	700
		$SiO_2, 2CeO_2$	540	720	900

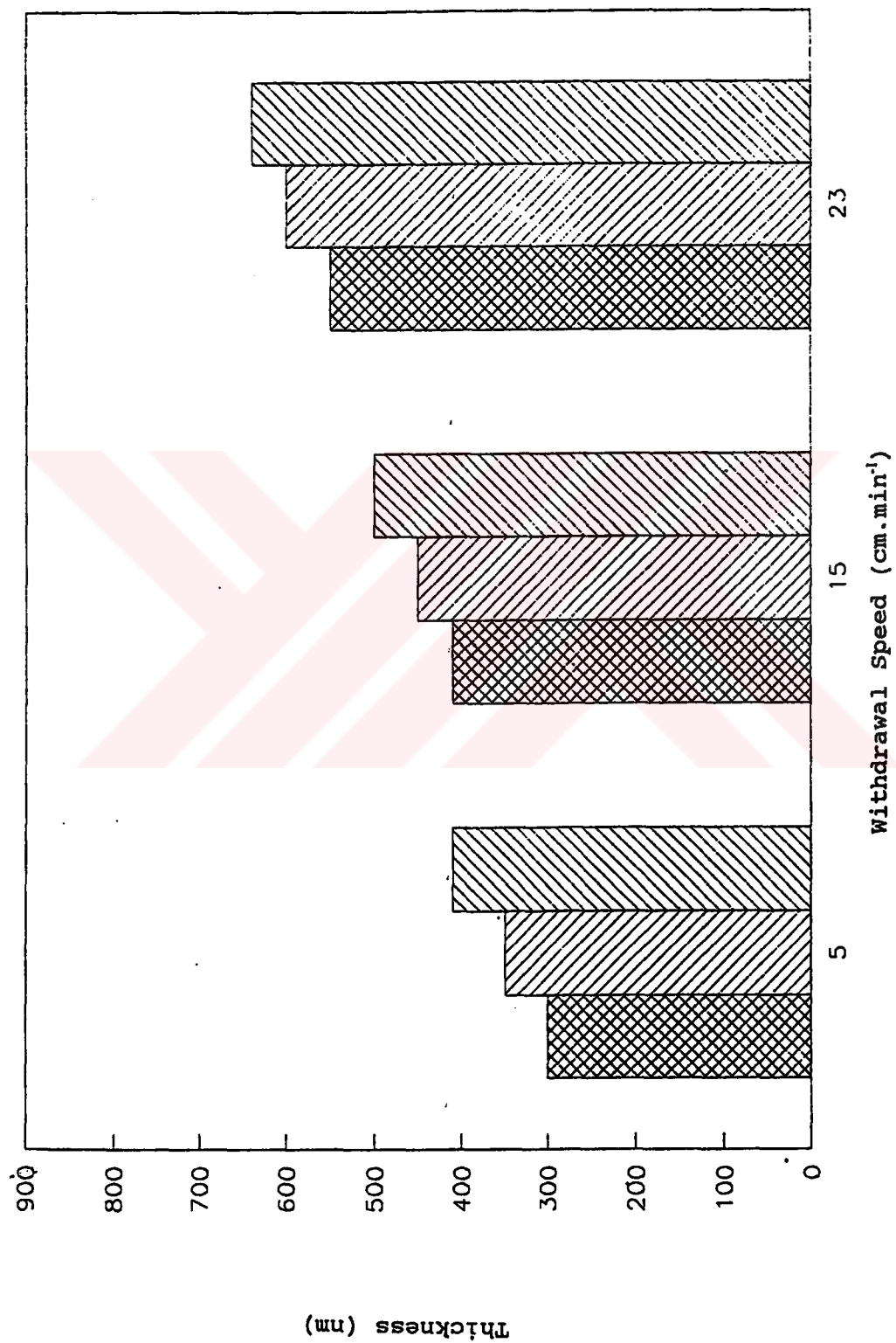


Figure 1 Thickness vs. withdrawal speed of coatings freshly prepared from different compositions ($\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=2.2$)

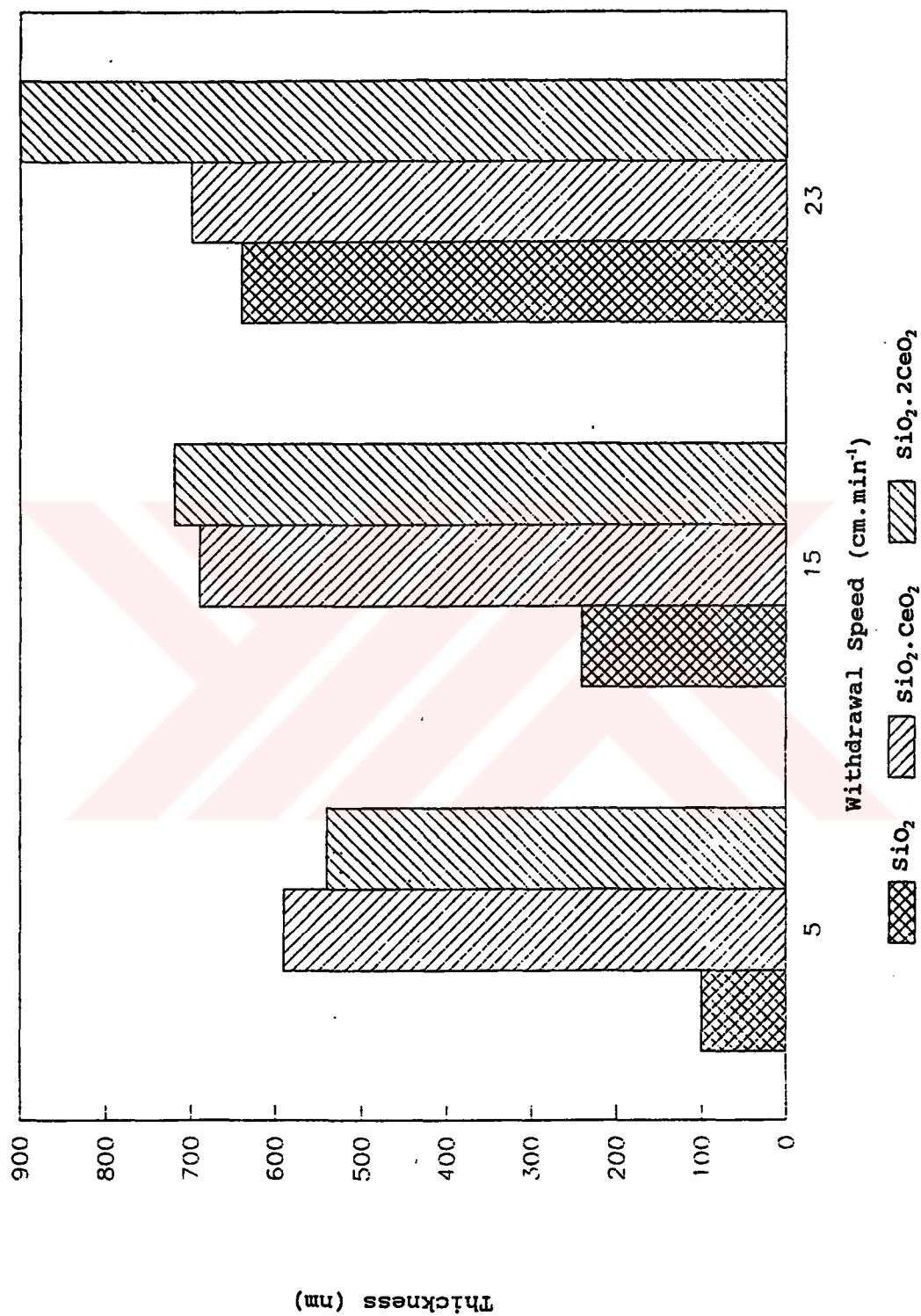


Figure 2 Thickness vs. withdrawal speed of coatings freshly prepared from different compositions H₂O/TEOS=7/4

Table 3 Transmittance Values

	H ₂ O/TEOS (mol)	Oxide Coating	Withdrawal Speed (cm.min ⁻¹)		
			5	15	23
			Transmittance Values		
Fresh Solution	7.4	SiO ₂	92	93.7	93.2
		SiO ₂ .CeO ₂	92.7	91.5	88.9
		SiO ₂ .2CeO ₂	87.3	76.5	55.2
	2.2	SiO ₂	91.4	87.1	84.9
		SiO ₂ .CeO ₂	92.5	83	78.3
		SiO ₂ .2CeO ₂	77	74.6	66.3
1 Day Old Solution	7.4	SiO ₂	92.6	92.5	90.5
		SiO ₂ .CeO ₂	92.5	91.9	85.7
		SiO ₂ .2CeO ₂	89.1	85.1	73
	2.2	SiO ₂	93.4	89.2	88
		SiO ₂ .CeO ₂	91.3	87	83.3
		SiO ₂ .2CeO ₂	73.6	81.2	82.6

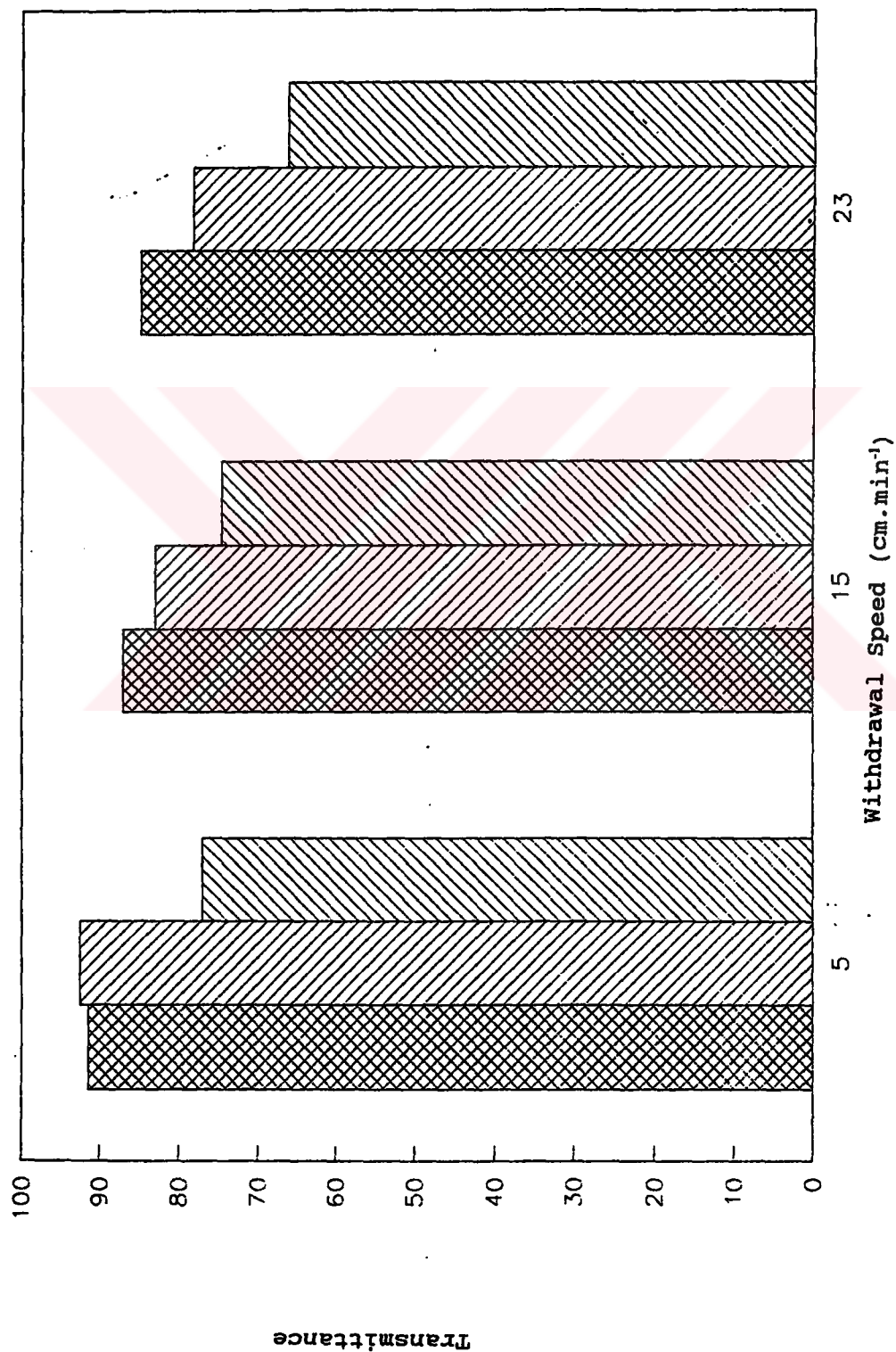


Figure 3 Transmittance vs. withdrawal speed of coatings freshly prepared from different compositions $H_2O/TEOS=2/2$

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Son yıllarda, malzeme bilimi ve seramik alanında yapılan geniş çalışmalarda, cam, seramik ve cam-seramiklerin sol-jel yöntemiyle elde edilmesi en önemli araştırma konularını oluşturmaktadır. Bu araştırmaların kısa sürede uygulanmaya başlanması, çalışmaların güncelliğini korumasına ve özellikle gelişmiş ülkeler arasında yeni özellikli malzemeler üretimi açısından yarışa neden olmaktadır. Ülkemizde ise, bu konudaki çalışmalar 90'lı yıllardan başlayarak henüz laboratuvar aşamasında sürmektedir.

Seramikler polikristal yapıda inorganik katılardır. Seramiğin kristal olmayan analogları adi camlardır. Cam-seramikler inorganik camların kontrollü kristalizasyonu ile elde edilen polikristallerdir. Doğal olan ve sentetik üretilen katılar büyük bir çoğunlukla kristal yapıda olmakla beraber, kristal olmayan malzemeler yeni geliştirilen seramikler için oldukça önemli olmaktadır. Örneğin, kristal olmayan likit-silikatların özellikleri, seramik bilgisinin temelini oluşturur. Benzer şekilde, katı silikat camların özellikleri de teknolojik bilgilerin kazanılmasında en temel bilgileri sağlar. Katı silikat camlar kendilerini oluşturan likit silikatlardan çok daha kompleks bir yapı gösterirler. Bu camların geniş aralıkta değişen yapısal karakteristikleri belirli ölçüde açıklanmış olmakla beraber, yapıları tam olarak aydınlatılamamıştır. Yukarıda belirtilen malzemeler içinde en yeni olarak geliştirilmekte olan sınıf kristal katı olmayan ince filmlerdir. Bu filmlerin yapıları üzerinde de henüz çok az bilgi vardır.

Seramik, cam ve cam-seramiklerin çok bileşenli oksit karışımları olarak elde edilmesi, sol-jel yönteminin gelişmesiyle büyük bir hız kazanmaktadır. Sol-jel yönteminin temel kimyasının ve jelleşme prosesinin kimyacılar, teorisyenler ve seramikçilerin birlikte çalışmalarıyla, tam olarak anlaşılmasından sonra i) yüksek temperatur ortamları için monolitik ve matriks malzemeleri eldesi, ii) ultra yapısal bölgede cam içermeyen seramik eldesi, iii) oksit ve oksit olmayan bileşimli ürün eldesi, iv) katı-hal malzemeleri için stokiyometrik kontrol gerektiren çok bileşenli oksit sistemleri eldesi mümkün olacaktır.

Sol-jel yöntemiyle elde edilen cam, ASTM'nin cam tanımından farklı olarak, son zamanlarda, Mackenzie'nin "Cam, kristal olmayan katıdır" şeklindeki geniş anlamalı ifadesiyle tanımlanmaktadır. Cam ve cam-seramikler, kütle, elyaf, düzcam ve film şeklinde amorf, yarı amorf, yarı kristal (camsı) ve polikristal yapıda, çeşitli yöntemlerle adi cam, seramik, metal ve plastik yüzeylere kaplanmak suretiyle çok geniş aralıkta değişen özellikler gösteren sistemler elde edilmektedir. Örneğin bu çalışmada uygulanan daldırma (dip-coating) yöntemi ile çok geniş aralıklarda optik özellikler gösteren "multi-interference-layer" sistemler elde edilir. Bu sistemler kaplandıkları malzemelerde koruyucu ve hassas yüzeyler sağlarlar.

Bu çalışmada ülkemizin endüstriyel kalkınma yönünde, yeni malzemelerin sistematik olarak geliştirilmesi ihtiyacının hissedildiği bir ortamda, sol-jel yöntemiyle literatürde verilmeyen kimyasal bileşimde elde edilen yeni malzemenin soda-silis camı üzerine ince film olarak kaplanma karakteristiklerinin araştırılması ve elde edilen filmin özelliklerinin incelenmesi ve özellikle temel bilgileri de henüz kesin olmayan yeni bir alanda katkı sağlamak amaçlanmıştır.

Cam, seramik ve cam-seramik ürünlerin elde edilmesinde önemli bir proses olan sol-jel yöntemi üzerindeki ilk çalışmalar 19. yüzyıl ortalarında başlamış, 1846 yılında yayınlanan ilk makalede silisik asitten nemli bir ortamda hidroliz ve polikondensasyon yoluyla silikat camı elde edildiği bildirilmiştir [1]. 1939 yılında yayınlanan ikinci makalede silikat tabakaları üzerinde çalışılmış [2], bu tabakaların otomobil aynaları için geliştirilmesi sonucu ilk ticari oksit kaplama üretimi 1953 yılında başlamıştır [3]. Daha sonra anti-reflektif [4], solar reflektif [5] ve diğer çeşitli amaçlı kaplamaların üretimine de başlanmıştır.

Çözeltilerden çok bileşenli oksitler elde edilmesi çalışmalarına da 1950'li yıllarda başlanmış, D. ve R. Roy homojen bir yapının gerekli olduğu faz dengesi çalışmaları için TEOS (tetraetilortosilikat) ve metal nitrat tuzlarından çeşitli bileşimler hazırlamışlardır. Bu çözeltilerden elde edilen oksit ürünlerin eritilmesiyle klasik ergitme yoluyla elde edilen ürünlerden daha homojen bir yapıya ulaşılmıştır. Hamilton ve Mackenzie 1960'ta, Luth ve Ingamels 1965'te, Hamilton ve Henderson 1968'de ve Biggar ve O'hara 1969'da faz dengesi çalışmaları için, silikat karışımlarının hazırlanmasına yönelik [6] çalışmalarında, bu yöntemin parametrelerini incelemişlerdir

Sol-jel yöntemiyle kütle (bulk) camı sistemleri üzerinde çalışan Levene ve Thomas [7] 1967 yılında oksit kaynağı olarak metal alkoksit ve metal asetat karışımı kullanarak homojenliğin yanı sıra yüksek oranda saflığa da bu yöntemle ulaşılabilceğini açıklamışlardır. Çok bileşenli oksit kaplamaların uygulamadaki ilk örneği laser koruyucu filtrelerinde kullanılan optik camların hidrolitik stabilitesinin geliştirilmesinde kullanılan silikat fosfat kaplamalardır [8].

Jel sistemlerinden camsı ve kristal yapıların elde edilmesinin kimyasal temelleri ve teknolojik uygulamaları Dislich, Hussmann [9], Dislich [10] ve Jones [11] tarafından incelenmiştir.

Kamiya ve Sakka, oksit kaplamaların alkalilere karşı dayanıklılığının ZrO_2 içeriğinin artmasıyla arttığını ifade etmişlerdir [6].

Dislich ve Hinz, Kadmiyum asetat ve Kalay alkoksit'ten iletken Kadmiyum Stannat kaplamalar üretmişlerdir [12].

% 22 ZrO_2 ve % 78 SiO_2 içeren iki oksitli kaplamaların borosilikat camlarının kimyasal dayanıklılığını artırdığı Lione ve Mizuike tarafından ifade edilmiştir [6].

Sakka, Kamiya, Makita ve Yamamoto, SiO_2 , $BaTiO_3$ ve SiO_2 -geçiş metalleri oksitleri kaplama filmlerinin kalınlıklarını ve diğer özelliklerini etkileyen faktörleri incelemişlerdir [13].

Soda camı, kurşun oksit içeren cam ve alüminyum foil üzerine CeO_2 - TiO_2 kaplayarak sarı renkli kaplamalar elde edilmiştir [14].

Sol-jel yöntemi kullanılarak geçiş elementleriyle renkli kaplamalar elde edilebilmektedir [15,16].

Jel yapısının özellikleri, jelden meydana gelen üründe ortaya çıkmaktadır. Brinker ve Mukherjee [17], Sakka ve Kamiya [18], Brinker, Keefer, Schaefer ve Ashley [19], Guglielmi ve Principi [20], Brinker ve Scherer [21] çeşitli sistemler için sol-jel reaksiyonlarını incelemişlerdir.

Mackenzie, sol-jel yöntemi uygulamalarında jel yapısını etkileyen faktörleri incelemiştir [22].

Silikatların hidroliz ve polikondensasyonu ve moleköl yapılarını etkileyen parametreler Brinker [23] ve Yoldaş [24-27], Chen, Tsuchiya ve Mackenzie [28] ve Pope ve Mackenzie [29] tarafından incelenmiştir.

Monolitik jellerin kurutulması sırasında oluşacak çatlamaları önlemek için kurutma kontrolu sağlayan kimyasal maddeler (Drying Control Chemical Agents, DCCA) çözeltilere ilave edilebilmektedir [30-31].

Sol-jel yöntemiyle yüksek saflıkta camlar ve seramik ürünler elde edilebilmektedir [32-35].

Sol-jel yöntemiyle değişik özellikte camlar üretilmiş ve klasik ergitme yöntemine göre özellikleri karşılaştırılmıştır [36]. Bundan başka sol-jel yöntemi ile $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ içeren çok bileşenli camlar elde edilmiştir [37].

Çözeltilerden elyaf çekilmesi su içeriğinin az olmasıyla mümkündür. Su içeriğinin fazla olması kütle camı oluşumuna yol açmaktadır [18].

Sol-jel yöntemiyle üretilen seramik ürünlerden biri olan sinterlenmiş titanat tozu yüksek sıcaklığa karşı çok dayanıklıdır ve termal genleşmesi sıfıra yakındır. Nükleer mühendislikte kullanılan bu malzeme $\text{Al}(\text{OR})_3$ ve $\text{Ti}(\text{OR})_4$ ten üretilmektedir [38].

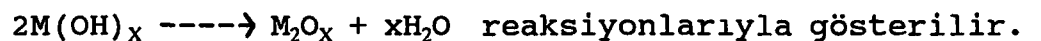
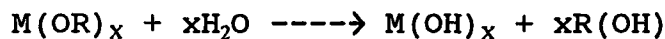
BÖLÜM 2. SOL-JEL YÖNTEMİ

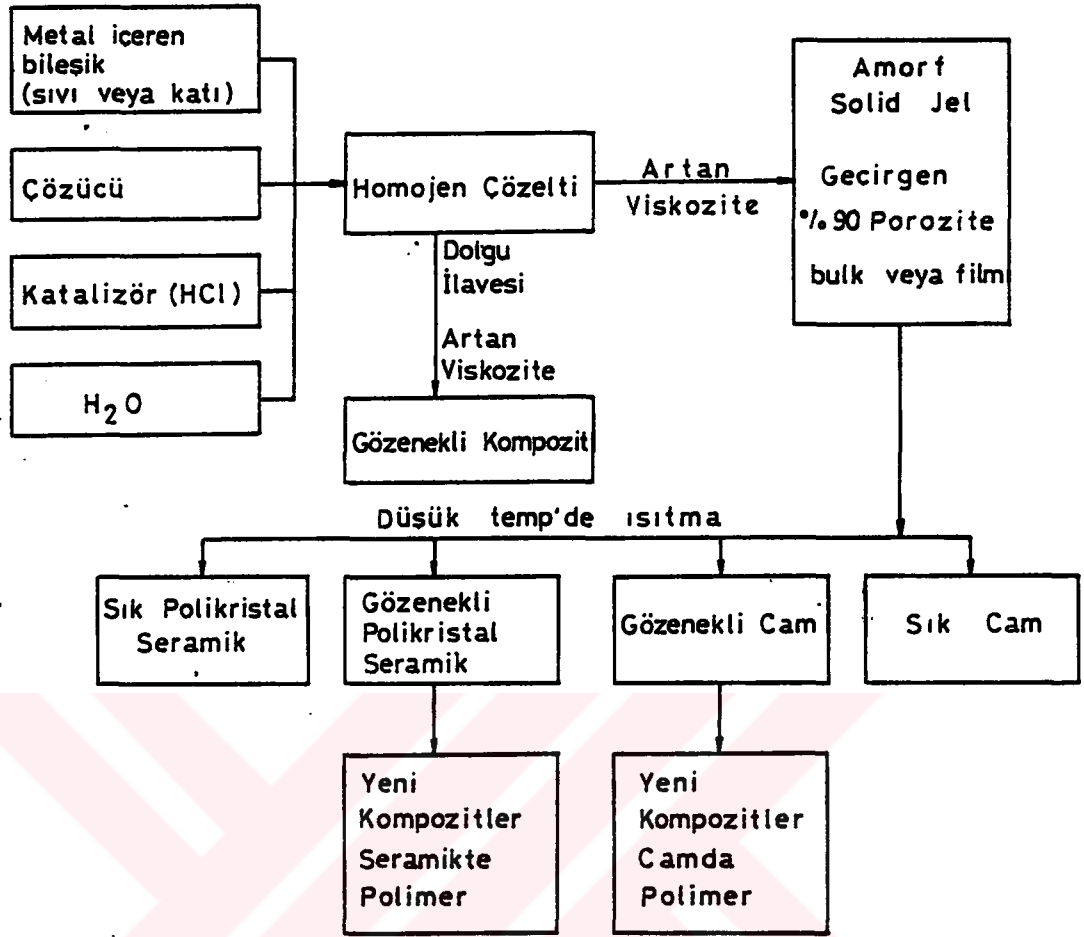
Bu yöntemde, elementlerin alkoksit veya tuzları kullanılarak cam, seramik ve cam-seramikleri, çok bileşenli oksit karışımları şeklinde elde etmek mümkündür. Yöntem basit olarak kompleks oluşturma, hidroliz ve polikondensasyon olarak üç kimyasal reaksiyon kademesinden meydana gelir. İlk kademede oksit karışımını oluşturacak olan bileşiklerin başlangıç maddeleriyle bir çözelti hazırlanır, daha sonra, çözeltide gelişen hidroliz ve polikondensasyon reaksiyonları sonucunda elde edilen ürüne ısıtma işlemi uygulayarak oksit yapıya ulaşılır. Ürün, kütle (bulk), ince film (coating film), elyaf, düzcam (sheet) vb. yapılarından biri olabilir. Bu yöntemle hazırlanan ürünler çok homojen ve saf olmaktadır. Başlangıç maddeleri çözelti oluşturan bütün maddeler bu yöntemde kullanılabilir. Şekil 2.1 'de sol-jel yönteminin genel şeması görülmektedir. Başlangıç maddelerinin özelliğine göre jel elde etmede çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. .

2.1. Alkoksit Yöntemi

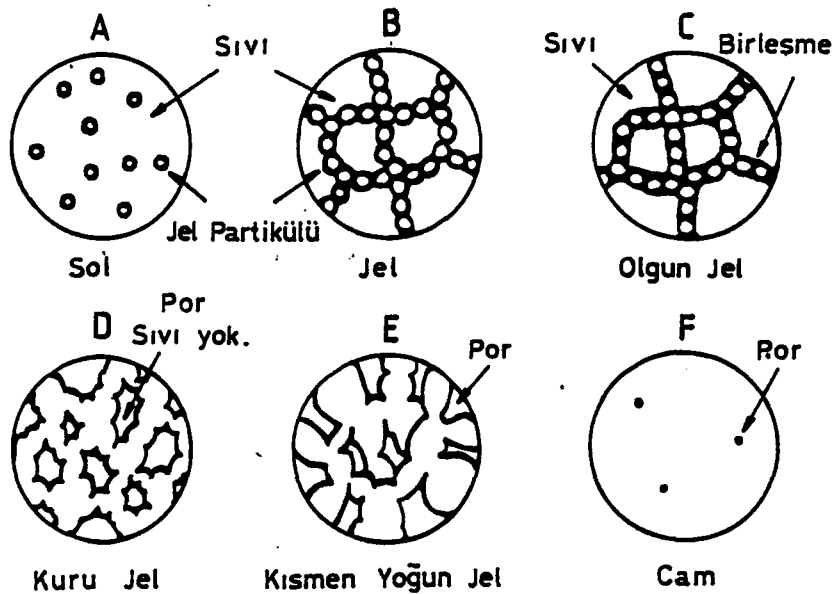
Metal alkoksitleri olarak bilinen maddeler sol-jel bileşimlerini hazırlamada en iyi başlangıç maddeleri olarak düşünülmektedir. Teorik olarak bütün metallerin alkoksitleri hazırlanabilir. Metal alkoksitler kısaca $Me(OR)_x$ olarak gösterilirler (M: Metal, R: Alkil grup, x: Metalin değerlik sayısı).

Hidroliz reaksiyonu genel olarak





a) Yöntemin şematik gösterilişi



b) Jelleşmenin gelişimi

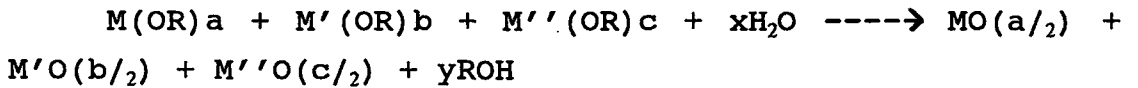
Şekil 2.1. Sol-jel Yöntemi Genel Şeması

Buradaki yan ürün ROH alifatik alkoldür ve buharlaştırılarak ortamdan kolayca uzaklaştırılabilir.

Silisyum ve Fosfor dışındaki bütün alkoksitlerin hidroliz reaksiyonu hızlıdır. Silisyum alkoksit kullanıldığında ortama asit veya baz katalizör ilavesi reaksiyon hızını artırmaktadır.

Bazı metal bileşikler çift alkoksit olarak bilinir. Bunlar aynı bileşikte iki farklı metal içerir ve $M'xM''y(OR)_z$ şeklinde gösterilir. Burada M' ve M'' iki farklı metaldir.

Metal alkoksitlerin fiziksel özellikleri alkil grubunu veya çözünebilen metali değiştirmekle değiştirilebilir. Alkoksitlerin çoğu uçucudur ve distilasyon yoluyla kolayca saflığı artırılabilir. Çift alkoksitler uçucu olmakla beraber distilasyon sonucunda da içerdiği metalleri arasındaki stokiometrik oranı muhafaza ederler. Metal alkoksitlerle ilgili genel bilgiler Bradley ve arkadaşları tarafından yayınlanmıştır [39]. Çok bileşenli sistemler oluşturmak için de bütün bileşenlerin alkoksit bileşikleri önce uygun organik çözücü içinde çözelti olarak hazırlanmalı, daha sonra ortama su ilavesiyle oksit karışımları elde edilmelidir. 3 bileşenli bir sistem için hidroliz reaksiyonu aşağıdaki gibi gösterilebilir;



Reaksiyon basit hidroliz reaksiyonlarından daha komplekstir. Önce metal alkoksitler hidroksitlere dönüşmekte ve daha sonra bu grupların birbirleriyle veya hidroliz olmamış alkoksit gruplarıyla kondensasyonu sonucu M-O-M bağları oluşmaktadır (Metallometalloxane polymers),



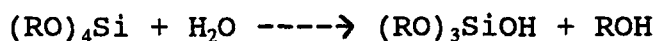
Başlangıç maddesi olarak kullanılan alkoksitlerin sayısına bağlı olarak kompleks polimerler elde edilir. Bu polimerler reaksiyonun son aşamasında çapraz bağlanmalar (cross-link), jelleşme ve çökelme sonucu katılaşır.

Homojen bir ürün elde edilmesi reaksiyon parametrelerinden biri olan reaksiyon hızının kontrol edilmesiyle mümkün olmaktadır. Özellikle hidroliz aşamasında reaksiyon hızında oluşabilecek bir farklılık ürünün homojenliğinin bozulmasına neden olur. Örneğin, silisyum içeren sistemlerde silisyum alkoksitin hidroliz hızı düşük olduğundan ortama su katılarak reaksiyon hızı artırıldığında diğer maddeler çökmeye başladığı zaman silisyum reaksiyona girmemiş şekilde ortamda bulunur ve ürün homojenliğini kaybeder. Bu durumu önlemek için,

i) alkoksit karışımı uygun bir çözücü içinde hazırlanır ve ortamdaki nem ile jelleşmesi beklenir, bu şekilde hidroliz hızı yavaşlatılmış olur,

ii) Asidik veya bazik katalizör içeren sulu alkol çözeltisi yavaşça alkoksit çözeltisine ilave edilir. Her iki durumda da çözünebilen ve hidroliz olmuş ürünler oluşur ve daha sonra viskozite artışıyla birlikte jelleşme görülür.

Bunlardan başka, hidroliz hızı farklılığından doğan problemleri önlemek için diğer bir yöntemde, önce silisyum alkoksit (genellikle etoksit) ekivalent miktarda su ile asit katalizörlüğünde kısmi reaksiyona sokularak bir çözelti elde edilir,



Daha sonra diğer alkoksitlerin ilave edilmesiyle silanol gurupları reaksiyona girer ve çözünebilen metalosiloksan gurupları oluşur,



Bu reaksiyonlar ayrıca, sol-jel uygulaması içinde olmayan birçok siloksi-metal monomerleri ve polimerlerinin hazırlanmasında kullanılmaktadır.

Bütün metal alkoksitler metalosiloksan ürünleri vermek üzere silanol guruplarıyla reaksiyona girerler. Bu nedenle bütün alkoksitler kısmen hidroliz olmuş ve reaksiyon için yeterli silanol grubu içeren silikat karışımlarına ilave edilir. Ancak, birden fazla alkoksit ilavesi sonucu kompleks reaksiyon söz konusu olunca kısmen hidroliz olmuş silanol türevleri, daha ileri hidrolize meyilli olduklarından, aynı bileşikte birden fazla metal içermeyen tek bir alkoksit gibi gözönüne alınırlar. Bu durumda daha fazla su ilavesi homojen oksit ürünleri elde edilmesini sağlar. Bu yöntem, reaktif hidroksil grubu içeren, çözünebilen ve kısmen hidroliz olmuş ürünler veren bütün metal alkoksitleri için uygulanabilir.

2.2. Alkoksit-Tuz Yöntemi

Bazı metallerin alkoksitlerini elde etmek güç olduğundan bunları sol-jel reaksiyonlarında kullanmak uygun değildir. Örneğin, I. ve II. grup elementlerinin alkoksitleri katı, uçuculuğu az ve çözünürlükleri düşüktür. Dolayısıyla bunların saf olarak elde edilmeleri de güçtür. Böyle elementlerin metal tuzları ise termal yolla veya oksitlenme yoluyla kolayca oksitlerine dönüşebildiklerinden ve organik çözücülerde çözünebildiklerinden bu reaksiyonlar için daha uygundur. Bu tuzlar yüksek saflıkta elde edilebilirler. Organik asit tuzları olarak özellikle asetatlar, formatlar, sitratlar ve tartratlar, anorganik

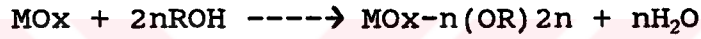
asit tuzu olarak özellikle nitratlar bu amaçla kullanılabilir. Klorür ve sülfatlar gibi diğer anorganik tuzlar termal olarak daha kararlı olduklarından anyonlarını uzaklaştırmak zordur. Tuz kullanarak sol-jel bileşimi hazırlamak için önce, alkoksitleri olan bileşiklerden bir çözelti elde edilir, daha sonra bir veya birden fazla tuzun mümkünse alkoldeki, değilse sudaki çözeltileri ilk çözeltiliye ilave edilir, karıştırılır ve daha sonra jelleşme elde edilir.

Bu yöntemle ilk sol-jel çalışması, silisyum tetraetoksit çözeltisi ve I. ve II. grup elementlerinin nitrat çözeltileriyle (Al, Fe, Pb, La, Ti, Th, Ni ve Ga gibi) Roy [6] tarafından yapılmıştır. Roy ve Mc Carty Na, Pb ve Ba gibi bazı nitratların dehidratasyon sırasında kristalleşme eğilimi gösterdiklerini belirlemişlerdir. Bu durum homojenliği olumsuz yönde etkilemektedir. Bunu önlemek için çözelti jelleşmeden önce pH düşürülerek suyun büyük kısmı buharlaştırma yoluyla uzaklaştırılmalıdır. Bu yöntemde önemli olan diğer bir husus, nitrat miktarı ve kullanımına dikkat etmektir. Nitratlar kuvvetli oksidasyon malzemesidir ve sistem içinde de birçok oksitlenebilen madde olabileceğinden olası patlamalardan korunulmalıdır.

Tuz olarak nitrat yerine asetatların kullanılması durumunda, bazı asetatlar örneğin, Na, K ve Ba asetatları nitratlara göre daha kolay çözünebilir. Bu durum kristallenme, dolayısıyla patlama tehlikesini azaltır. Termal işlem sonucu ortamda karbon bileşikleri kalması istenmeyen bir durumdur. Bundan başka, asetat çözeltileri bazik olduğundan yüksek pH'dan dolayı silikat sistemlerinde hızlı jelleşmeye neden olur. Ancak bu durum asetik asit tamponuyla kısmen azaltılabilir.

2.3. Diğer Yöntemler

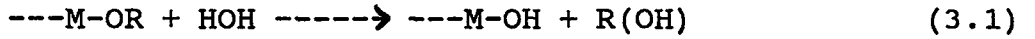
Sol-jel uygulamalarında kolloidal süspansiyon sistemleri de kullanılabilir. Bu sistemlerde en küçük partiküllere ulaşılabildiğinden çok iyi bir homojenlik sağlanır. Bu çözeltileri kalıba dökerek kurutma işlemi sonrası büyük ürünler elde etmek mümkün olmaktadır. Ayrıca, bazı metal oksitleri ve hidroksitleri kısmi alkoksit vermek üzere alkolde çözülebilir. Bu bileşikler alkoksitler gibi sol-jel reaksiyonlarında kullanılabilir. Alkolle olan reaksiyonlar reversibildir ve suyun ortamdan uzaklaştırılmasıyla çözünürlük artar,



Suyun uzaklaştırılmasıyla alkoksit oluşması tamamlanır. Bu şekilde I. grup metallerinin oksitleri ve hidroksitleri, borik asit ve oksiti, fosforik asit ve oksiti, kurşun monoksit ve vanadyum pentoksit sol-jel reaksiyonlarında kullanılabilir. Bunlar içinde borik asit, %10 luk metanol içinde kısmi alkoksit oluşturarak tamamen çözünebildiğinden ve yüksek saflıkta elde edilebildiğinden en uygundur, fakat, oluşan trimetilborat oldukça uçucu olduğundan kurutma işlemi sırasında sistemden fazla miktarda bor kayıpları olmaktadır.

BÖLÜM 3. JEL YAPISINI ETKİLEYEN FAKTÖRLER

Jelleşme, kolloidal sistemlerde partiküllerin birbiriyle etkileşimiyle meydana gelir ve bu etkileşim ürünün temel özelliklerini belirler [24]. Metal-organik sistemlerde ise jelleşme ardışık kimyasal reaksiyonlarla polimerik yapının oluşması sonucu meydana gelir. Oluşan son polimerik ürün hidroksil ve organik gruplarla çevrilen ve oksit camlarına benzeyen anorganik bir yapı içerir. Polimerik şebekenin büyüklüğü hidroliz ve polimerizasyon reaksiyonlarıyla belirlenir. Bu reaksiyonların kinetiğini kontrol ederek jellerin polimerik yapılarını değiştirmek mümkündür. Jel içindeki moleküler-yapısal değişmelerin etkisi, oluşturulan cam veya seramiklerde sürdürülerek bileşim değişikliği yapmadan, elde edilen malzemelerin özellikleri (örn.: sinterlenme, kristalizasyon, viskozite gibi) değiştirilebilir. Hidroliz ve polimerizasyon sırasıyla basit olarak,



reaksiyonları ile gösterilir. Hidroliz ve polimerizasyon reaksiyonlarının kinetiğini etkileyen faktörler:

- Başlangıç bileşiklerinin seçimi ve reaksiyon ortamı,
- Su / alkoksit oranı,
- Seyreltmeyle moleküllerin ayrılması (konsantrasyon etkisi),
- Katalitik etki,
- Reaksiyon sıcaklığı ve süresinin etkisi olarak açıklanır.

3.1. Başlangıç Bileşiklerinin Seçimi ve Reaksiyon Ortamının Etkisi

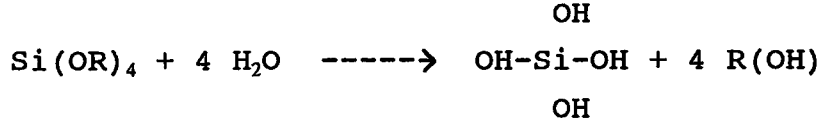
Yukarıda (3.2) ile gösterilen polimerizasyon reaksiyonu (3.1) reaksiyonu sonucu oluşan kısmen hidroliz olmuş ürünlerle oluşur. (3.1) reaksiyonunun tamamlanması alkoksit bileşiğinin taşıdığı alkil grubunun büyüklüğüne bağlıdır. $M(OR)_n$ şeklinde verilen bir metal alkoksit için hidroliz hızı, alkil grubunun $CxH(2x+1)$ şeklinde gösterilen sterik özelliğinden etkilenir. Örneğin, $Al(OC_4H_9)_3$ ve $Al(OC_3H_7)_3$ bileşiklerinin hidroliz hızı farklı olduğundan bunlardan oluşan jeller de farklı yapıdadır. Düşük alkil grubu içeren alkoksitler genellikle büyük polimer yapılar oluştururlar ve jellerinin oksit içerikleri yüksek olur.

Reaksiyon ortamı suyun ve kısmi hidroliz olmuş türlerin diffüzyon hızlarını etkiler. Bu nedenle düşük alkol içerikli ortamda hidroliz olmuş ürünler, yüksek değerlikli oksit içerdiklerinden polimerizasyon sonunda dallanmış zincirler elde edilir. Örneğin, $Ti(OC_2H_5)_4$ etanol (C_2H_5OH) içinde hidrolizlenip $100\text{ }^{\circ}C$ 'de kurutulduğunda oksit içeriği ağırlıkça % 83-84'tür. Bu oran hidroliz reaksiyonu bütanol (C_4H_9OH) içinde gerçekleştiğinde % 73'e düşmektedir. Polimer yapı, ayrıca, reaktanların içerdikleri fonksiyonel grup sayısına da bağlıdır. Örneğin tek fonksiyonlu R_3SiOR ve iki fonksiyonlu $R_2Si(OR)_2$ reaktanlar durumunda sadece lineer polimerler elde edilebilir. Daha fazla fonksiyonel grup içeren $RSi(OR)_3$ durumunda ise polimer yapıda dallanma görülür.

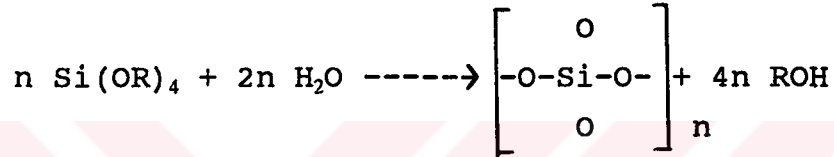
3.2. Su / Alkoksit Oranının Etkisi

Polimer jellerde ve bu jellerden elde edilen cam ve seramiklerde su/alkoksit oranı kimyasal bileşimi, morfolojiyi ve boyut dağılımını etkileyen önemli bir faktördür [25]. Sıcaklık ve katalizör gibi diğer

parametrelerden farklı olarak, su, moleküler yapıyı oluşturan kimyasal reaksiyonlara doğrudan katılır. Örneğin, Si(OR)_4 bileşiğinin tamamen hidrolizi için 2 ile 4 mol arasında suya ihtiyaç vardır. Si(OH)_4 monomeri 4 mol suyla olduğu durumda, reaksiyon ürünü polimerizasyon reaksiyonu için aktif gruplarını kaybeder,



Diğer taraftan, sonsuz polimer uzunluğu isteniyorsa her Si(OR)_4 molekülü için 2 mol su gereklidir,

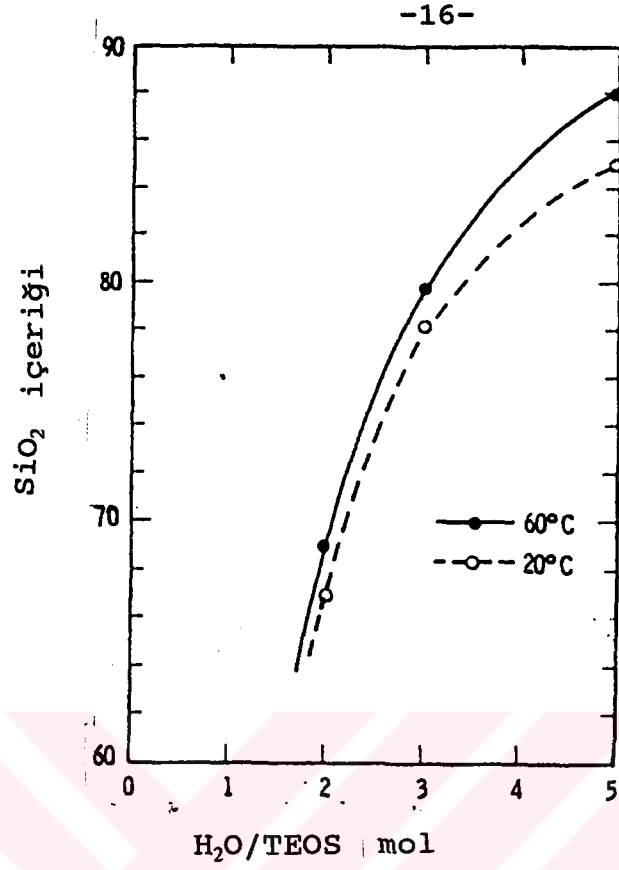


Gerçek reaksiyon için gerekli olan su miktarı bu iki aşırı durum arasındadır. Eğer polimer uzunluğunun fazla olması isteniyorsa su/alkoksit oranı 2'den biraz fazla olmalıdır. Şekil 3.1'de su/alkoksit oranının silika jelin oksit içeriğine etkisi görülmektedir [24].

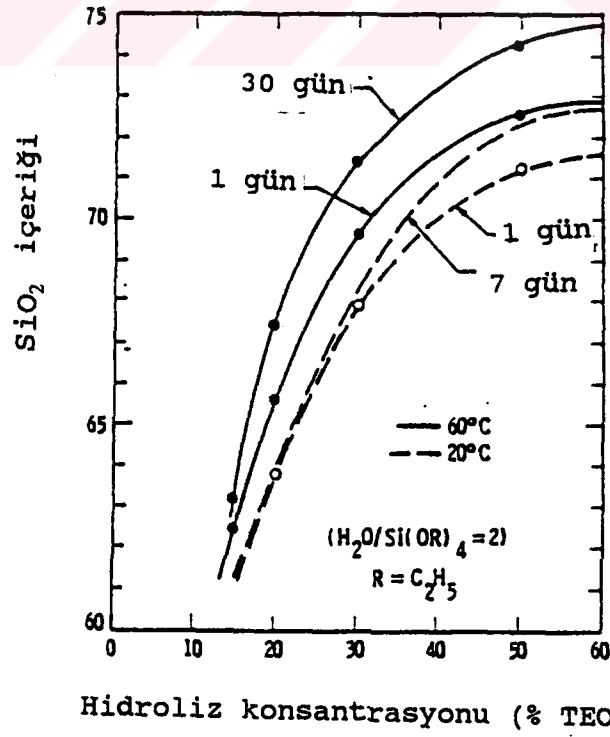
3.3. Konsantrasyon Etkisi

Su/alkoksit oranı sabit tutulup reaksiyon ortamı nötral bir maddeyle, örneğin, alkolle seyreltilebilir. Bu durumda reaksiyona girecek maddeler birbirinden uzaklaşır ve bu etki, hidroliz reaksiyonunu polimerizasyon reaksiyonuna göre daha çok kolaylaştırır. Sonuç olarak, konsantrasyondaki azalmayla polimer büyüklüğünde azalmaya yönelik bir etki ortaya çıkar. Düşük konsantrasyonda üretilen jellerin oksit içerikleri de düşük olur.

Şekil 3.2'de su/alkoksit oranı sabit tutulup reaksiyon ortamının alkolle seyreltilmesinin polimer jelin oksit içeriğine etkisi görülmektedir [30].



Şekil 3.1 Polimer Silika Jel'in Oksit İçeriğine H₂O/TEOS Mol Oranının Etkisi



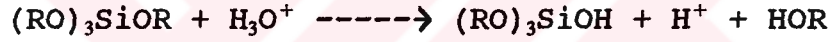
Şekil 3.2 Alkol İle Seyreltmenin Polimer Jelin Oksit İçeriğine Etkisi

3.4. Katalitik Etki

Birçok metal alkoksit şiddetli bir şekilde hidroliz olur. Hidroliz hızı düşük olan alkoksisilan gibi bileşiklerde kullanılan katalizörler hidroliz ve polimerizasyon reaksiyonlarının hızlarını etkiler. Sol-jel yönteminde kullanılan katalizörler iki grupta toplanır.

3.4.1. Asit Katalizörler

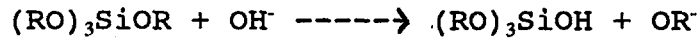
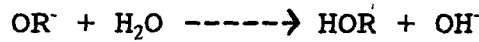
HCl, HNO₃, HAc ve HF gibi asitler elektrofilyk bir reaksiyonla hidroliz reaksiyonunu kataliz ederler,



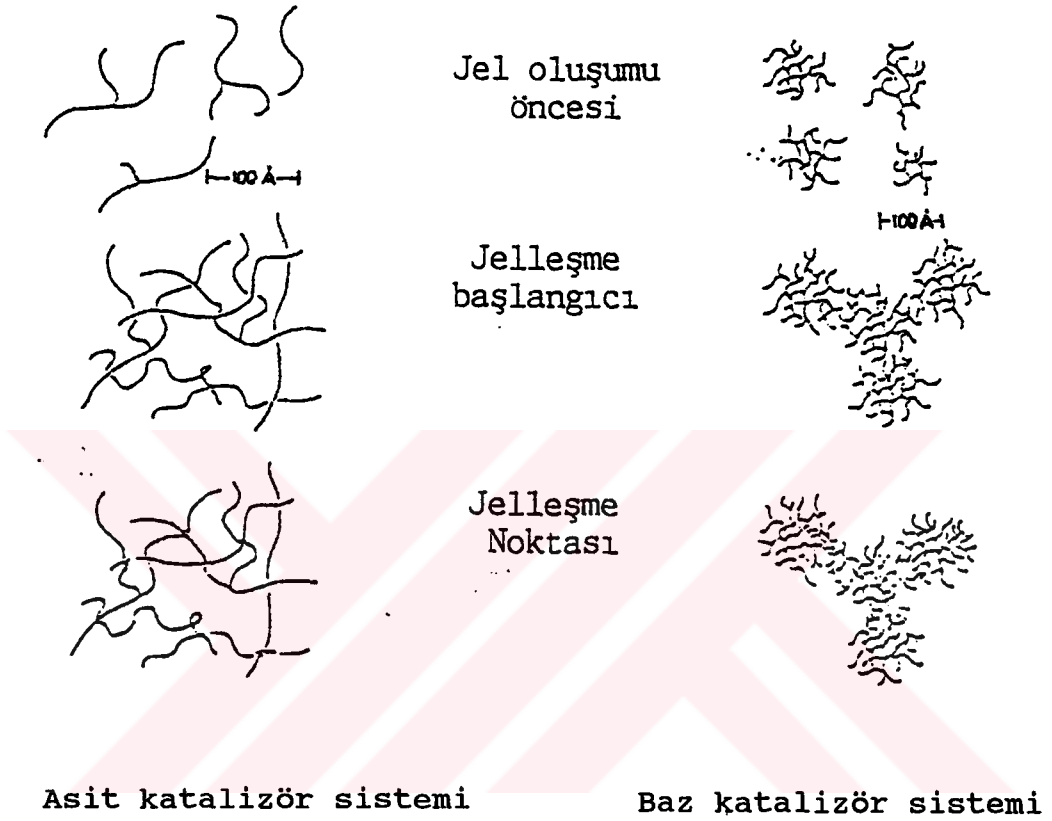
Bu reaksiyonlar ekso termik olduğundan reaksiyon ortamının sıcaklığını da yükseltirler.

3.4.2. Bazik Katalizörler

NaOH, NH₄OH gibi bazik bileşikler nükleofilyk bir reaksiyonla katalizör özelliği gösterirler,



Asidik katalizörlerle elde edilen polimerik jellerde daha az dallanma görülen gevşek bir yapıya, bazik katalizörlerle elde edilen polimer jellerinde ise yüksek oranda dallanma görülen sık bir yapıya ulaşılmaktadır (Şekil 3.3).



Şekil 3.3 Asidik ve bazik katalizörlü sistemlerde polimer ve jel oluşumu.

3.5. Reaksiyon Sıcaklığı ve Süresinin Etkisi

Yüksek reaksiyon sıcaklığı ve uzun reaksiyon süresi diffüzyonu hızlandırır ve yüksek oksit içerikli uzun polimerlerin oluşmasına neden olur (Bkz. Şekil 3.1).

BÖLÜM 4. SOL-JEL YÖNTEMİNİN ÖZELLİKLERİ VE UYGULAMALARI

Tüm yöntemlerin olduğu gibi sol-jel yönteminin de avantajları ve dezavantajları vardır [40]

4.1. Sol-jel Yönteminin Avantajları

1) Klasik eritmeyle üretimi zor olan, erime sıcaklıkları yüksek ve soğuma sırasında kristallenme eğilimi gösteren maddelerden düşük sıcaklıklarda camlar elde edilir.

2) Çok çeşitli elementlerin katılımıyla yeni ve değişik türde seramik ve camlar yapılır.

3) Ürünler yüksek saflıkta elde edilir. Ortamdan gelen safsızlıklar ve reaksiyon kabıyla etkileşim oldukça düşüktür. Bu özellikten dolayı optik ürünlerde önemli avantajlar sağlar.

4) Proses sırasındaki karıştırma moleküler düzeyde olduğundan üretilen seramik ve camlar homojen bir yapıya sahiptir. Bu özellikten yine optik malzemeler üretiminde faydalanılır.

5) Polimerizasyon sırasında jel içinde değişik zincir uzunluğunda polimer moleküllerinin bulunması ve ısı işlem sırasında bunların kısmen faz ayrımına uğramaları nedeniyle seramik yapıda bileşim farklılığı göstermeden yapısal değişiklikler gösteren bölgelerin oluşabilmesi mümkündür.

6) Proses için gerekli ısı işlem sıcaklıkları genellikle 1000 °C'nin altında olduğundan önemli ölçüde enerji tasarrufu sağlanır.

7) Eritme prosesinde buharlaşmadan kaynaklanan kayıplar bu yöntemde en aza indirilir.

8) Jel yapısındaki porların büyüklük ve dağılımı kurutma işleminin kontrollu bir şekilde yapılmasıyla, asit veya baz katalizör kullanılmasıyla veya ısıtma işlem sıcaklığı gibi proses parametrelerinin değiştirilebilmesiyle ayarlanabilir. Bu şekilde istenilen porozitede ürünler üretilebilmektedir.

9) Camların ve yüksek sıcaklığa dayanıklı olmayan plastik gibi maddelerin yüzeyleri seramikle kaplanarak bu maddelerin çizilme, sürtünme, aşınma, mukavemet gibi fiziksel, optik ve kimyasal özellikleri geliştirilir.

10) Çözeltilerin reolojik özellikleri nedeniyle daldırma, enjeksiyon, döküm gibi yöntemlerle elyaf, film ve kompozit malzemeler üretilir.

11) Sol-jel prosesi ile organik-anorganik malzemelerin sentezi, seramik ile plastik malzeme özelliklerinin birleştiği yeni malzeme türlerinin üretilmesine olanak sağlar.

4.2. Yöntemin Dezavantajları

1) Hammadde fiyatları yüksek olduğundan uygulamalar bazı özel seramikler ve kaplama üretimi ile sınırlıdır.

2) Proses süresinin uzunluğu üretim miktarını kısıtlayıcı bir faktördür. Yürüyen hat üzerinde kaplama mümkün değildir.

3) Kullanılan organik hammaddelerin sağlığa zararlı olmaları uygulamalarda özel koruyucu tedbirler alınmasına neden olduğundan maliyet artar.

4) Sinterleştirme sırasında görülen yüksek daralma şekillendirmeyi zorlaştırır.

5) Jel içinde kalan porlar, hidroksil iyonları ve karbon atomları bazı özel amaçlı seramiklerde hataya neden olur.

4.3. Sol-jel Yönteminin Uygulamaları

Sol-jel yönteminin günümüzdeki en önemli uygulaması kaplanmış camlar üretilmesine yöneliktir. Almanya'da Schott firması uzun yıllardan beri ticari olarak Indiyum-Titanyum oksit (ITO) kaplamalar üretmektedir. Bu uygulamadan başka bazı özel camlar bu yöntemle üretilmekte ya da yüzeyleri kaplanmaktadır. Aşağıda bu yöntemin uygulamalarından örnekler verilmektedir:

-Otomobil ayna camlarının yüzeylerinin $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ sistemi ile kaplanması (1959)

-Yansıtma amaçlı kaplamalar (antireflecting coating)

-ITO kaplamaları ile güneş enerjisini yansıtan pencere camları üretimi (1969)

-Laser koruyucu filtreler için silika-fosfat camları üretimi

-Demir, Kobalt, Nikel, Mangan ve Krom gibi geçiş elementleri kullanarak renkli kaplama malzemeleri üretimi

- TiO_2 film elektrotlarının yüzeylerinin $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ile kaplanarak modifikasyonu

-Laserlerin osilasyon verimliliğinin artırılması amacıyla metil radikali içeren silikat kaplama filmleri uygulaması

-Radyasyona dayanıklı ve hızlı ölçümlere olanak sağlayan sintilasyon dedektörlerinin üretimi

-Optik difraksiyon ızgaraları ve optik hafıza diskleri için düz cam üzerine mikro desen uygulamaları

-Kırılma indisi radyal olarak değişken cam çubukların üretimi

-Soda-kireç camının organik modifikasyonlu silikatlar (ormosil) ile kaplanması yoluyla aside ve suya dayanıklılığının arttırılması

-Osmoz, filtrasyon vb. proseslerde kullanılan membranların ısıya ve organik çözeltilerin etkilerine dayanıklılığını yükseltmek amacıyla poröz SiO_2 ile kaplanması

-Cam bilyaların poröz alkoksitlerle kaplanması ile yüzeyleri artırılarak katalizör taşıyıcı maddeler olarak kullanılması

-Silisyum ve Titanyum alkoksitler ile kontakt lens malzemeleri üretimi

-Çimento bazlı kompozit malzemelerin üretiminde kullanılan ve % 20 ZrO_2 içeren elyaflar yerine daha ucuz olan ZrO_2 - SiO_2 kaplanmış elyafların kullanılması

-Antik camların organik laklar yerine sol-jel yöntemiyle aşınmaya dirençli maddelerle kaplanması sonucu çevre etkilerinden korunması

-Optik filtre ve dekoratif amaçlı camların renklendirilmesinde Orasol, Macrolex gibi organik renk pigmentleriyle modifiye edilmiş anorganik sodyum-bor-silikat, Potasyum-titan-silikat, titan-silikat ve silika bazlı kaplamaların üretimi

-Piezo-elektriksel özellikleri olan Kurşun-Zirkon-Titanat seramik malzemenin üretiminde 1200 °C'de uygulanan sinterleştirme sırasındaki kurşun kayıplarının önlenmesine olanak veren malzeme üretimi

-Neme karşı dayanıklılık ile kimyasal ve özellikle elektriksel dayanıklılığı artırmak amacıyla metal nüvelerin 50 micrometre kalınlığında organik-anorganik heteropolisiloksan filmlerle kaplanması

-Polimetilmetakrilat (PMMA) vb. plastiklerin optik endüstrisinde kullanımında, yüzeylerin çizilme mukavemetini artırmak ve ışığın yüzeyden saçılmasını önlemek amacıyla epoksisilan bazlı organik-anorganik filmlerle kaplanması

-Kimyasal bileşim tesbitinde kullanılmak üzere, elektriksel geçirgenliği ve dielektrik sabiti gaz konsantrasyonuna göre değişen ORMOSİL bazında poröz sensör materyalleri geliştirilmesi

-Absorban veya katalizör olarak kullanılmak üzere yüzey alanı büyük alümina malzemelerin geliştirilmesi

BÖLÜM 5. CAM YÜZEYLERİNİN KAPLANMASI

5.1. Kaplamanın Amacı

Değişik bileşimlerde hazırlanan jellerden kütle camları elde edilebildiği gibi cam yüzeyine çeşitli proseslerle seramik kaplamalar yapılarak kaplanan yüzeyin özellikleri geliştirilebilir ya da değişik özellikler kazandırılabilir [41-44]. Cam yüzeylerinin kaplanmasıyla;

-Antikorozyon kaplamalarla kaplama yüzeyinin kimyasal maddelere karşı dayanıklılığı artırılabilir.

-Cam yüzeyinin hidrofik maddelerle kaplanmasıyla buğulanma önlenir.

- SnO_2 , TiO_2 gibi kaplamalarla cam yüzeyinin mekanik dayanıklılığı artırılabilir.

-Yarı iletken kaplamalarla yüzey iletkenliği değiştirilebilir ve statik yük önlenir.

-Değişik kaplamalarla camın, yansıma, kırılma, geçirgenlik gibi optik özellikleri değiştirilebilir.

5.2. Kaplama Yöntemleri

Cam yüzeylerinin kaplanmasında; Çıkarma Yöntemi (LP), Fiziksel Buhar Yöntemi (PVD), Sıvı Püskürtme Yöntemi (LSD), Kimyasal Buhar Yöntemi (CVD), Döndürerek Kaplama Yöntemi (SCD) ve Daldırma Yöntemi (DCD) uygulanmaktadır. Bunlardan PVD dışındaki yöntemler kimyasal bileşikler içerir. PVD, ve LP yöntemleri yüksek sıcaklıklarda uygulanabildikleri gibi düşük sıcaklıklarda, hatta, oda sıcaklığı altında bile uygulanabilir. LSD, CVD ve DCD yöntemleri için eğer oksit

yapısı oluşuyorsa yaklaşık 500 °C'lik sıcaklık gereklidir. Çıkarma yönteminde bazı moleküller yüzeyden sökülerek, diğer yöntemlerde ise yüzeye molekül ilave edilmek suretiyle kaplama yapılmaktadır. Bütün bu kaplama yöntemlerinin uygulanabilmesi için kaplama yüzeyinin çok iyi temizlenmiş olması gerekir. Yüzey temizleme yöntemleri ve cam yüzeyinin yapısı Holland [42] ve Guenther [43] tarafından incelenmiştir.

5.2.1. Çıkarma Yöntemi (Leaching Process)

Kimyasal maddeler kullanılarak cam yüzeyinden bazı moleküllerin sökülmesiyle camın yüzey özellikleri değiştirilebilir. Yüzey çözücü olarak genellikle asit ve nötral çözeltiler kullanılır. Yüzeyden bazı moleküllerin çıkartılmasıyla porozite artmakta, yoğunluk azalmakta ve sonuç olarak düşük kırılma indisinden dolayı antirefleksiyon özelliği artırılmaktadır.

5.2.2. Fiziksel Buhar Yöntemi (Vacuum Process)

Bu yöntemde kaplama maddesi önce buhar fazına geçirilir, daha sonra vakum ortamında kaplanacak cam yüzeyine ulaştırılır. Uçucu hale getirilmiş kaplama maddeleri çeşitli yollarla uyarılır veya iyonize hale getirilir ve gerekirse elektrik alanda hızlandırılır. Cam yüzeyinde yoğunlaşmadan sonra heterojen çekirdeklenme ile kaplama elde edilir. Bu yöntem, kaplama esnasında kalınlığın ölçülebildiği tek yöntemdir. Malzemenin buhar fazına geçirilmesi yönünden Isıyla Buharlaştırma, Saçılma (Sputtering) ve Plazma Polimerizasyonu olarak sınıflara ayrılmaktadır.

5.2.3. Sıvı Püskürtme Yöntemi (Spray Process)

Hareketli nozüller yardımıyla, kaplama çözeltisinden elde edilen ince damlacıklar bulutu önceden ısıtılmış cam yüzeyine püskürtülerek kaplama yapılır. Kaplamalar çoğunlukla halojenür ve asetilasetonatlardan hidrolitik veya pirolitik yöntemlerle elde edilen oksit kaplamalardır. Taşıyıcı olarak organik çözücüler veya alkol kullanılır. Kaplanacak yüzey sıcaklığı genellikle 400-700 °C'ler arasında değişir. Bu yöntemle tekdüze bir kaplama kalınlığına ve rengine ulaşmak zordur.

Sıvı püskürtme yönteminin diğer bir şeklinde (Wet Reduction Process - WRD) kaplama malzemesi olarak bir metal tuzu çözeltisi kaplanacak cam yüzeyine püskürtülür. Daha sonra indirgeme çözeltisi aynı şekilde püskürtülerek oda sıcaklığında veya daha yüksek sıcaklıklarda metalin yüzeyde çökmesi sağlanır. İndirgeme reaksiyonu kendiliğinden devam eder. Ancak bu yöntemde tekdüze bir kaplama kalınlığı elde etmek güçtür.

5.2.4. Kimyasal Buhar Yöntemi (Chemical Vapoor Deposition)

Kaplama malzemesi yüksek sıcaklıklarda gaz veya buhar fazına geçirilir ve bir taşıyıcı gaz ile reaksiyon odasına taşınır. Kaplanacak yüzey önceden ısıtılır. Reaktanlar buhar fazında kimyasal reaksiyona girerek ince bir film şeklinde cam yüzeyinde yoğunlaşırlar. Reaksiyon cam yüzeyine çok yakın ya da camın üzerinde olmalıdır. Reaksiyonun gerçekleşmesi için kaplama yüzeyine, ısı, yüksek frekanslı elektriksel alan, X ışınları, elektrik arkı, elektron bombardımanı uygulanabilir. Kaplanacak yüzey sıcaklığı, gaz basıncı, reaktanların konsantrasyonu, ve akış hızı kaplama kalitesini etkilemektedir. Cam yüzeyine kaplanamayan buhar fazındaki reaksiyon ürünleri kontinü bir prosesle ortamdan uzaklaştırılır.

5.2.5. Döndürerek Kaplama (Spin Coating)

Bu yöntemde kaplama malzemesi çözelti olarak hazırlanır ve döner bir diskin ortasından kaplanacak yüzeye damlatılır. Dönmenin etkisiyle çözelti yüzeyde eşit olarak dağılır. Oksit şeklinde bir çözelti durumunda nemli bir atmosferde hidrojenasyon ve polimerizasyon reaksiyonları sonucunda kurutma ve sinterleme işlemleri de yapılarak kaplama elde edilir. Bu yöntemle oldukça tekdüze bir kaplama elde edilir. Ayrıca kenarlardaki bozukluklar da oldukça azdır. Optik özellikteki kaplamaların kalitesi yüksek olmaktadır. Ancak ekonomik yönden genellikle tercih edilmeyen bir yöntemdir.

5.2.6. Daldırma Yöntemi (Dip-Coating Process)

Sol-jel daldırma yöntemiyle özellikle float camı gibi pürüzsüz yüzey plakaları saydam oksit tabakalarıyla kaplanabilir. Proses sıcaklığı olan 500 °C'ye dayanıklı diğer pürüzsüz yüzeyler de kaplama için kullanılabilir. Yüzeyde 1000 nm ye kadar film kalınlığına ulaşılır. Bu yöntemin temelini alkollü çözeltide kolayca hidroliz olabilen metal bileşiklerinin reaksiyonları oluşturmaktadır.

Yüzeyi kaplanacak olan cam temizleme çözeltileriyle iyi bir şekilde temizlenir, kurutulur, metal bileşikleri içeren çözeltiye daldırılır ve sabit bir hızla nem içeren bir atmosfere çekilir. Likid filmin bir kısmı cam yüzeyinden akar, diğer kısmı yüzeyde kalır ve çözücünün buharlaşmasıyla katılaşır. Kaplanmış yüzey daha sonra fırında 400-500 °C'ye ısıtılarak şeffaf oksit tabakası elde edilir.

Daldırma işlemi sırasında yüzey ve çözelti sıcaklığı sabit tutulmalıdır. Bu durumda kaplama kalınlığı çözelti konsantrasyonuna, viskozitesine, camın çözeltiden çekiliş

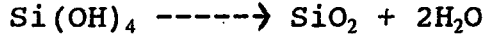
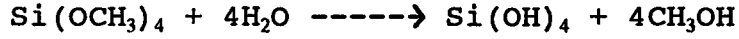
hızına ve açısına bağlıdır. Çekiş açısı genellikle 90° dir. Diğer açılarda kaplama kalınlığı plakanın iki yüzeyinde farklı olmaktadır. Kaplama kalınlığını etkileyen diğer faktörler çözeltinin yüzey gerilimi, kaplama banyosu üzerindeki kısmi nem ve buhar basıncıdır. Reaksiyon ortamının temizliğine ve hava akımlarına dikkat edilmelidir. Kaplanacak plakaları tutan klepeler çözeltiye dalmamalıdır. Daldırma işleminden sonra plaka kenarlarında oluşan dalgalanmalar kesilerek atılabilir.

5.2.6.1.Sol-Jel Daldırma Yönteminin Kimyası

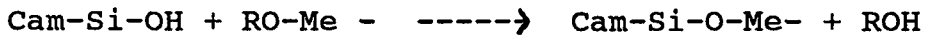
Kaplama prosesinin temeli alkollü çözelti içindeki metal bileşiklerinin hidrolizine dayanır. Kaplanacak yüzeyin kaplama çözeltisiyle temasıyla metal bileşikleri hidroliz ve polikondensasyon reaksiyonları sonucu oksitlerine dönüşürler. İyi bir jel oluşumu için hidroliz ve polikondensasyon reaksiyonları hızı çözeltinin kristallenme hızından yüksek olmalıdır. Bu şekilde tekdüze ve şeffaf bir kaplama elde edilebilir. Bu amaçla reaksiyonlarda alkoksit karışımları tercih edilmektedir. Kaplanacak yüzeyin çözeltiyle iyi bir şekilde ıslatılması kaplama kalitesi açısından çok önemlidir. Bu nedenle çözücü olarak etanol tercih edilir. Alkoksit içindeki alkil radikali çözücünün alkil radikaliyle aynı olabildiği gibi farklı da olabilir. Reaksiyonlarda esterifikasyon reaksiyonları önemlidir. Oksit oluşumundan sonra alkil radikalleri ısıtma işlemi sırasında parçalanır.

Hidroliz reaksiyonu için gerekli olan su miktarı istenen hidroliz hızına bağlı olarak daha önceden kaplama çözeltisine ilave edilir. Bu çözeltilerde reaksiyonlar sürekli olduğundan su ilavesi çözelti ömrünü azaltır. Kaplama çözeltisi su ilave edilmeden birkaç ay aktif olarak muhafaza edilebilir. Su ilave edilmediği durumda film oluşumu sırasında çözücü buharlaşırken su buharı reaksiyon ortamına diffüze olur ve hidrolizi devam ettirir. Aynı

zamanda polikondensasyon reaksiyonu da yüksek sıcaklıkta oksit tabakası oluşumuna kadar devam eder. Tek oksit tabakası oluşumunu içeren reaksiyonlar genel olarak aşağıdaki gibidir;



Film oluşturan başlıca oksitler periyodik cetvelin 3. grubundan 8. grubuna kadar olan elementler ile (Al, In, Si, Zr, Ti, Sn, Pb, Ta, Cr, Fe, Ni) bazı nadir toprak elementleridir. Bu elementler amorf veya kristal şeklinde filmler oluşturabilir. Örneğin SiO_2 filmi camsı yapıda amorftur. TiO_2 filmi ise anataz, brokit veya rutil yapısında olabilir. Film yapısı uygulanan ısı işlem sıcaklığına ve kaplanacak yüzeydeki alkali iyon konsantrasyonuna bağlı olarak değişir. İyi temizlenmiş bir cam yüzeyine kaplama filminin bağlanması aşağıdaki reaksiyonla gösterilir;

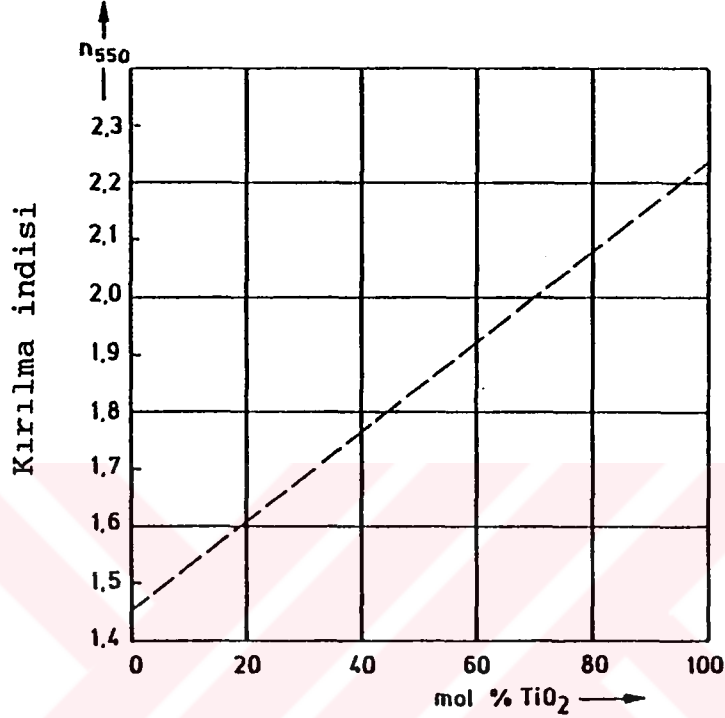


Burada Me Metal'dir.

Reaksiyon, cam yüzeyindeki SiOH guruplarıyla kaplama çözeltisindeki Me-OH veya -OR gurupları arasında gelişir.

En çok kullanılan filmler düşük kırılma indisine sahip SiO_2 ($n=1.45$) ile yüksek kırılma indisine sahip TiO_2 dir ($n=2.2$). Bu iki bileşiğin çeşitli kombinasyonlarıyla yansıma ve geçirgenlik özelliğinin değiştirilebildiği kaplamalar elde edilebilir. Kırılma indisinden başka absorbsiyon katsayısı da oksit seçiminde önemli bir faktördür. Örneğin, UV bölgesinde düşük absorbsiyon istenirse ZrO_2 kullanılır. ThO_2 de aynı özellikte olmasına rağmen yüksek radyoaktivitesinden dolayı tercih edilmez.

Şekil 5.1'de kırılma indisinin SiO_2 ve TiO_2 konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi görülmektedir [6].



Şekil 5.1. SiO_2 ve TiO_2 Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Kırılma İndisinin Değişimi

5.2.6.2. Daldırma Yönteminin Avantajları

Bu yöntemle yüksek homojenlikte değişik kaplama kalınlıkları elde edilebilir ve kalınlık kontrolu kolayca yapılabilir. Ayrıca, aynı işlemi tekrarlayarak cam üzerine birden fazla kaplama yapılabilir. Bu şekilde birçok metal oksit tabakaları birbiri üzerine kaplanabilir. Bu durum geçirgenlik ve yansıtma gibi optik özelliklerin geliştirilmesine olanak sağlar. Bu yöntemin diğer bir avantajı 12 m^2 gibi büyük cam plakaların kaplanabilmesidir. Boyutlar büyüdükçe kaplama maliyeti azalmaktadır. Daldırma yöntemi tüp, boru ve çubukların kaplanmasına olanak sağlar. Bu yöntemle elyaf kaplama da yapılabilir.

Yöntemin belli başlı dezavantajı, likidin kaplanmış yüzeyden akış hızını değiştiren kübik veya prizma gibi şekilli yüzeyler için elverişli olmamasıdır. Ayrıca yatırım maliyeti de yüksektir.

5.2.6.3. Daldırma Yönteminin Diğer Uygulamaları:

Daldırma yöntemi aşağıdaki üç farklı şekilde uygulanabilmektedir:

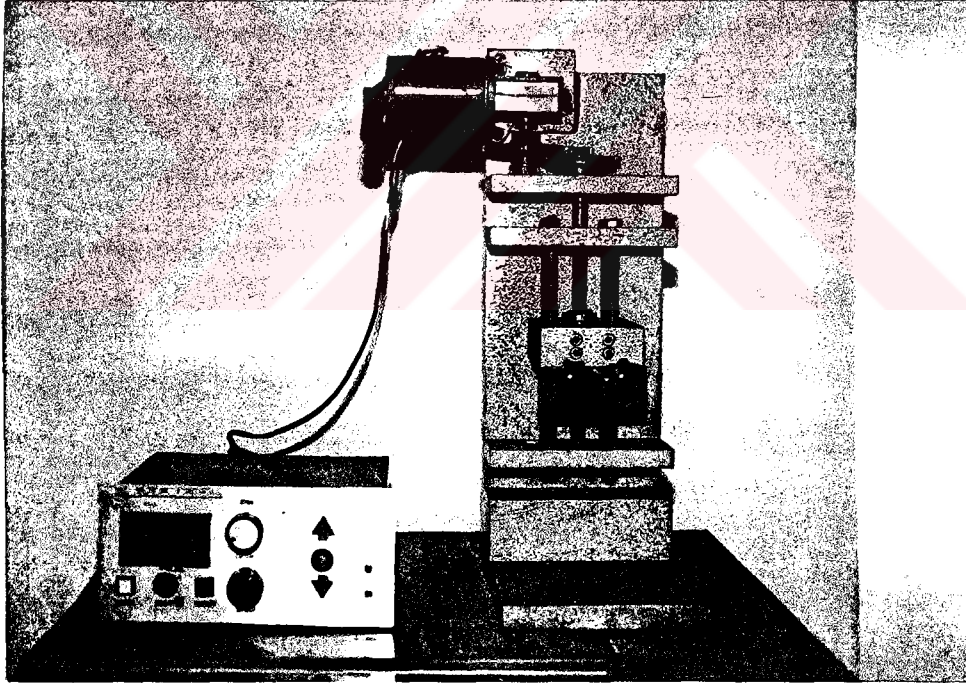
- 1) Kaplanacak malzeme çözelti içine daldırılır ve yukarı çekilir (Dipping).
- 2) Kaplanacak malzeme çözelti kabı içinde sabit tutulur, çözelti alttan akıtılarak boşaltılır (Draining).
- 3) Çözelti dönen yüzeydeki kaplanacak malzeme üzerine damlatılır ve dönmenin etkisiyle yüzeyde eşit olarak dağıtılır (Spinning).

BÖLÜM 6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1. Cihazlar

Ultrasonik Banyo : Kaplanacak camların temizlenmesi zaman ayarlı ultrasonik temizleyicide yapılmıştır.

Kaplama Cihazı : Bu çalışmada uygulanan daldırma yöntemi için işlemin sarsıntısız gerçekleştirilebilmesini sağlamak amacıyla, ağır metalden Şekil 6.1'de görülen cihaz dizayn edilerek üniversitemiz dışında bir atölyede özel olarak yaptırılmıştır.



Şekil 6.1. Kaplama Cihazı

Isıl İşlem Fırını : 1200 °C'ye kadar kontrollü ısıtma sağlanabilen Electro (Alman) marka fırın kullanılmıştır.

Viskometre : Viskozite ölçümleri 0.4-6 ve 4-60 cst ölçekli Micro-Ostwald tipi (Alman) viskozimetrede yapılmıştır.

Spektrofotometre : Fiziksel Kimya Laboratuvarındaki double-

beam Shimadzu UV-160 A modeli (Japon) cihaz kullanılmıştır. (referans olarak düzcam kullanılmıştır).

Taramalı Electron Mikroskobu (SEM) : İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi'nde bulunan JEOL JSM-T 330 modeli (Japon) cihaz kullanılmıştır. Analizör EDAX, Model TN-5500, Tracor-Noran, Hollanda. Çalışma voltajı 15 kV dır.

X Işınları Difraktometresi : İTÜ Maden Fakültesi'ndeki cihaz kullanılmıştır. Philips 1040 model, Cu K α radyasyon, Ni filtre, Çalışma voltajı 40 kV, 20 mA.

Mikroskop : 1000 büyütmeli Vickers (İngiliz) model kullanılmıştır.

6.2. Kimyasal Maddeler

Tetraetilortosilikat [TEOS, Si(OC₂H₅)₄] , Merck, % 98 saflıkta, d=0.93 g.ml⁻¹ , Mw=208.33 g

Seryum (3) Klorür Heptahidrat (CeCl₃.7H₂O), Merck, % 98.5 saflıkta, Mw=372.59 g

Etil Alkol (C₂H₅OH), Delta, mutlak alkol, d=0.79 g.ml⁻¹, Mw=46.07 g

Hidroklorik Asit (HCl), Merck, %37.5, d=1.19 g.ml⁻¹ , Mw=36.46 g

Amonyak (NH₃), Merck

Saf Su, bi-destile

Soda-silis camı, 2.5 cm * 7.5 cm * 0.1 cm boyutlarındadır.

6.3. Deneysel İşlemler

6.3.1. Yüzeylerin Temizlenmesi

Kaplama camı tebeşir tozu ve etanol ile ovulur, bazik deterjan ile yıkandıktan sonra ultrasonik banyoda 30 dakika etanol ile temizlenir. Saf su ile ultrasonik banyoda 15 dakika yıkanır, daha sonra kurutulur.

6.3.2. Kaplama

Kaplama Çözeltileri Tablo 6.1'de görüldüğü gibi $H_2O/TEOS$ mol oranı 7.4 ve 2.2 olarak ve her bir $H_2O/TEOS$ mol oranında sadece Seryum/Silisyum=1 ve Seryum/Silisyum=2 mol oranını içeren çözeltiler, HCl katalizliğinde, oda sıcaklığında karıştırılarak hazırlandıktan ve viskoziteleri tayin edildikten sonra, kaplama işlemi yapılmıştır. Temizlenmiş soda-silis camı cihazdaki özel yerine yerleştirilir ve daldırma yöntemiyle kaplama çözeltisi ile temas ettirilerek 5, 15 ve 23 cm.dk⁻¹ gibi farklı çekme hızlarında çalışılarak kaplamalar elde edilir. Kaplama işlemi, önce yeni hazırlanmış kaplama çözeltileriyle yapılmış, daha sonra 1 gün yaşlandırılmış çözeltilerle tekrarlanmıştır. Kaplamalar, etüvde 60 °C'de 1 saat tutulduktan sonra fırında 3 °C.dak⁻¹ hızla 500 °C'ye ısıtılmıştır. Amonyak katalizörlüğünde hazırlanan kaplama çözeltileriyle iyi kalitede kaplama sağlanamadığından katalizör olarak HCl kullanılmıştır. Kimyasal madde içeriği, çözelti konsantrasyonu ve çekme hızı gibi farklı deneysel parametreler uygulanarak yapılan kaplama işlemi tamamlandıktan sonra elde edilen tüm kaplamaların mikro yapısı, kimyasal bileşimi, kalınlıkları, ışık geçirgenliği, asit ve bazlara karşı direnç ve sertlik gibi özellikleri aşağıda verilen yöntemlerle tayin edilmiştir.

Kaplama Kalınlıkları

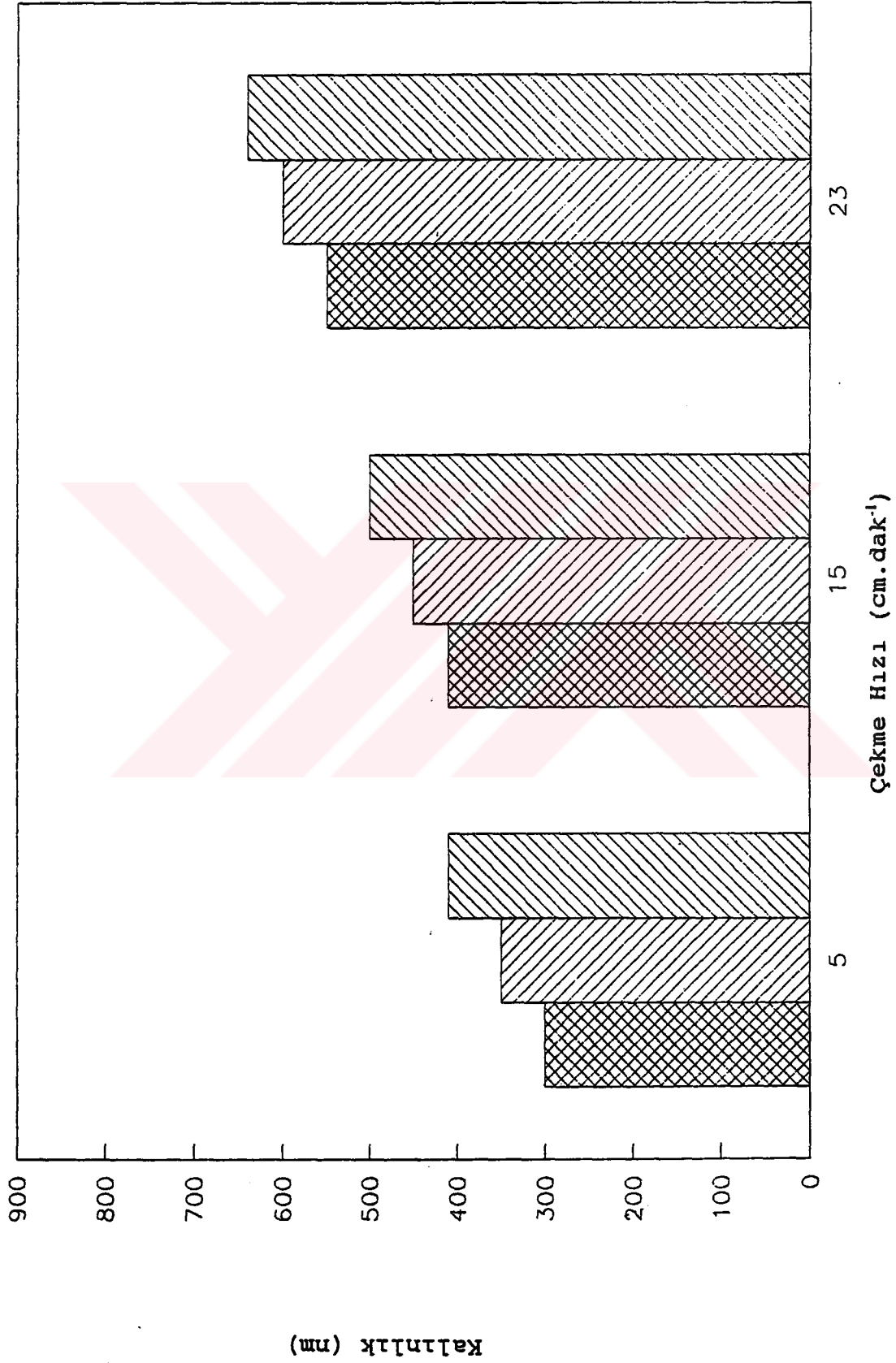
Kaplamayı etkileyen parametrelere bağlı olarak değişen kaplama (film) kalınlıkları SEM cihazında 40° açı altında ölçülerek $\cos 40 = y(\text{okunan})/x$ bağıntısından hesaplanmıştır. Sonuçlar, Tablo 6.2 ve Şekil 6.2, 6.3, 6.4, 6.5'de görülmektedir.

Tablo 6.1 Kaplama Çözeltileri

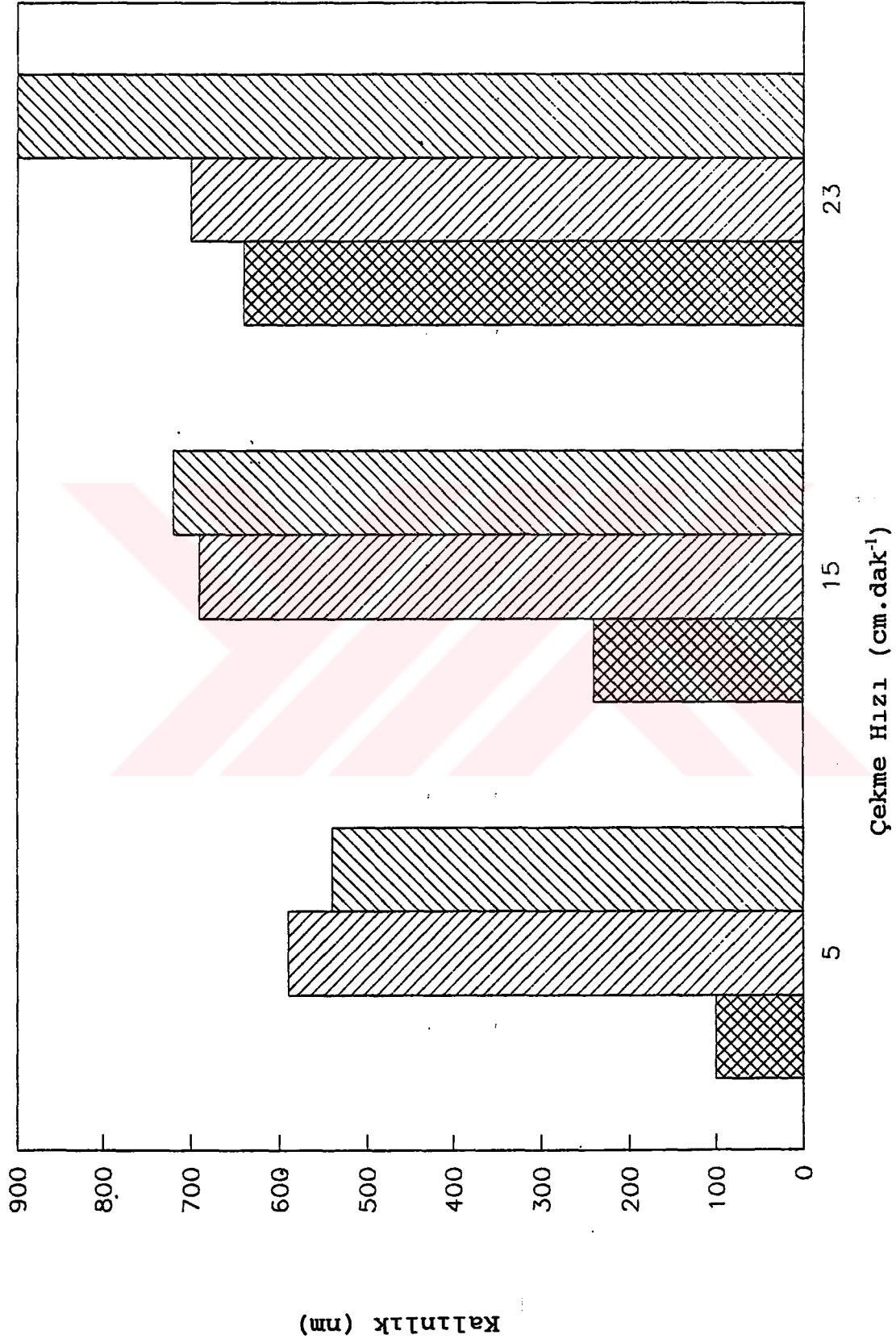
Taze Çözelti			1 Gün Sonraki Çözelti		
H ₂ O/TEOS (mol) HCL'li	Oksit İçeriği	Viskozite (cst)	H ₂ O/TEOS (mol) HCL'li	Oksit İçeriği	Viskozite (cst)
7.4	SiO ₂	3.1	7.4	SiO ₂	3.3
	SiO ₂ .CeO ₂	3.3		SiO ₂ .CeO ₂	3.7
	SiO ₂ .2CeO ₂	3.7		SiO ₂ .2CeO ₂	4.4
İki Kat Kaplama 7.4	SiO ₂ , SiO ₂	3.1, 3.1			
	SiO ₂ , SiO ₂ .CeO ₂	3.1, 3.3			
	SiO ₂ , SiO ₂ .2CeO ₂	3.3, 3.7			
2.2	SiO ₂	2.9	2.2	SiO ₂	3.1
	SiO ₂ .CeO ₂	3.0		SiO ₂ .CeO ₂	3.3
	SiO ₂ .2CeO ₂	3.2		SiO ₂ .2CeO ₂	3.5
7.4	SiO ₂	3.0			
NH ₃ 'li	SiO ₂ , CeO ₂	3.2			

Tablo 6.2 Kaplama Kalınlıkları

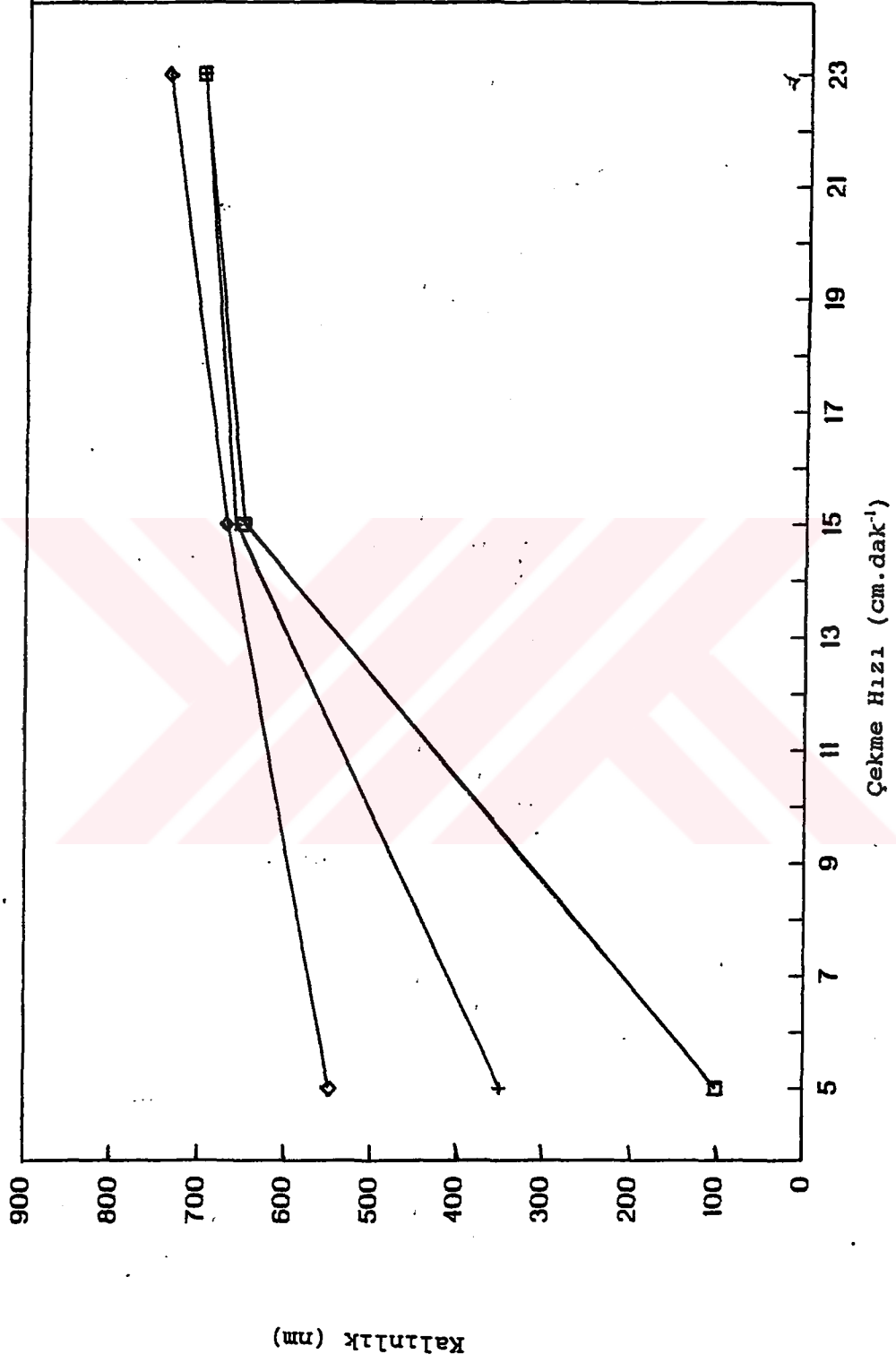
	$H_2O/TEOS$ (mol)	Kaplana Oksit	$\check{C}ekme\ h\ddot{u}z\ddot{u}$ (cm.dak ⁻¹)		
			5	15	23
			Kalınlıklar (nm)		
Taze $\check{C}özelti$	7.4	SiO_2	100	650	700
		$SiO_2.CeO_2$	350	660	700
		$SiO_2.2CeO_2$	550	670	740
	2.2	SiO_2	300	410	550
		$SiO_2.CeO_2$	350	450	600
		$SiO_2.2CeO_2$	410	500	640
1 $\check{G}ün\ Sonra$ $\check{C}özeltisi$	7.4	SiO_2	390	410	560
		$SiO_2.CeO_2$	510	760	1170
		$SiO_2.2CeO_2$	650	820	1200
	2.2	SiO_2	100	240	640
		$SiO_2.CeO_2$	590	690	700
		$SiO_2.2CeO_2$	540	720	900



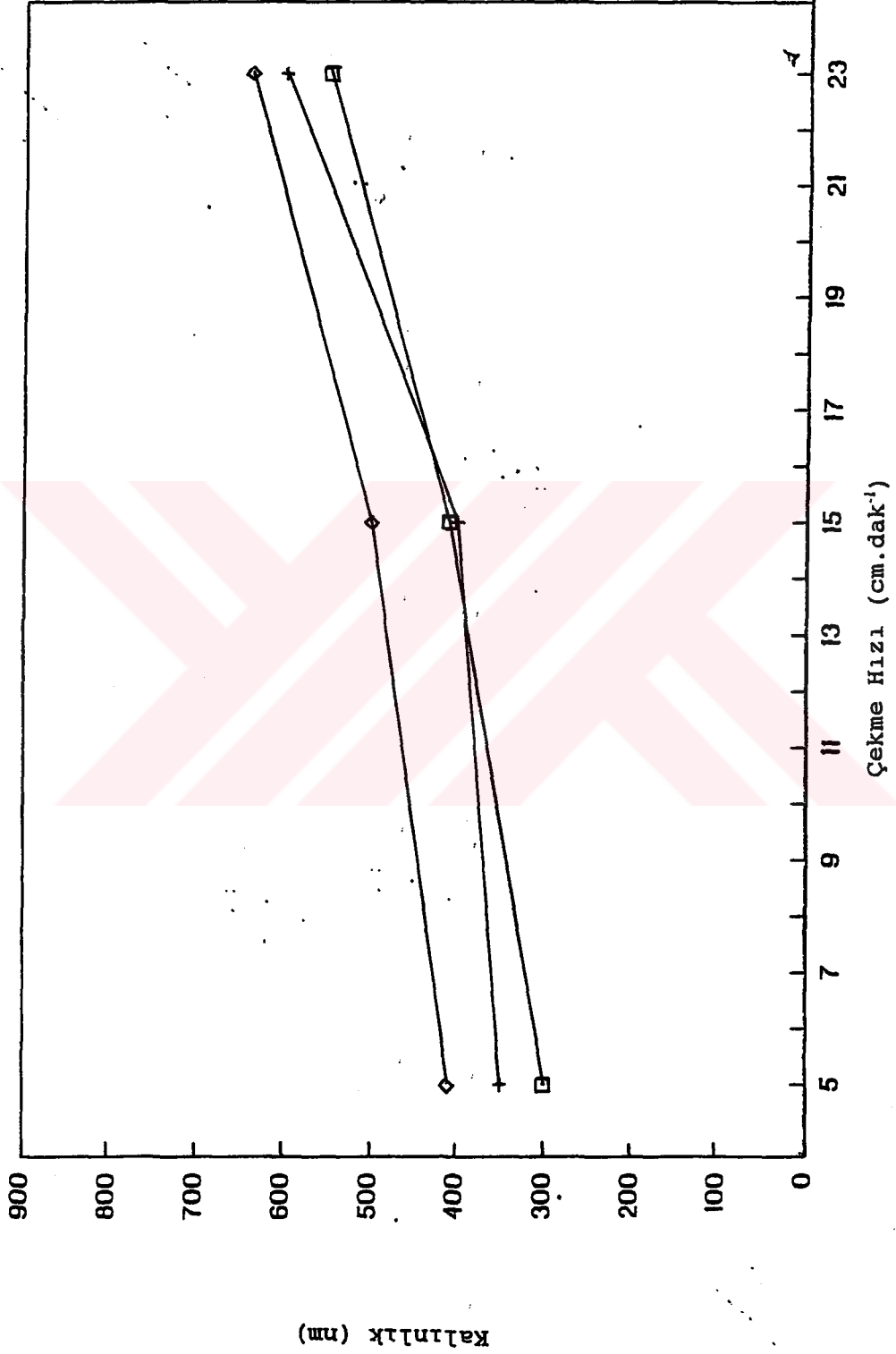
Şekil 6.2 Farklı Bileşimli Taze Çözeltilerden Hazırlanmış Kaplamalarda Kalınlık-Çekme Hızı Değişimi (H₂O/TEOS=2.2)



Şekil 6.3 Farklı Bileşimli Taze Çözeltilerden Hazırlanmış Kaplamalarda Kalınlık-Çekme Hızı Değişimi (H₂O/TEOS=7.4)



Şekil 6.4 Farklı Bileşimli Taze Çözeltilerden Hazırlanmış Kaplamalarda Kalınlık-Çekme Hızı Değişimi (H₂O/TEOS=7.4)



Şekil 6.5 Farklı Bileşimli Taze Çözeltiden Hazırlanmış Kaplamalarda Kalınlık-Çekme Hızı Değişimi (H₂O/TEOS=2.2)

Absorbsiyon ve Transmisyon

Kaplamaların çözelti konsantrasyonuna ve çekme hızına bağlı olarak değişen absorbsiyon ve transmisyon değerleri Tablo 6.3, 6.4 ve Şekil 6.6, 6.7 de görülmekte ve transmisyon grafikleri sayfa 53-114'de verilmektedir.

Kırılma İndisi

Kaplamaların kırılma indisleri paralel yüzlü levha özelliğinden faydalanılarak mikroskop yardımıyla ve aşağıdaki bağıntı vasıtasıyla tayin edilmiştir.

$$n = e / (e - PP')$$

Burada, n ; ölçülecek levhanın kırılma indisi, e ; levhanın kalınlığı, PP' ; ölçülecek ve referans levhalar arasında mikroskopta okunan farktır.

Kırılma indisinin kaplama çözeltilerinin bileşimi ve çekme hızıyla olan değişimi Tablo 6.5 ve Şekil 6.8 de görülmektedir.

Kimyasal Bileşim

Kaplamaların kalitatif ve semi-kantitatif analizleri SEM yöntemiyle yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 6.9 ve sayfa 53-114 de verilmektedir.

Yapısal Analiz

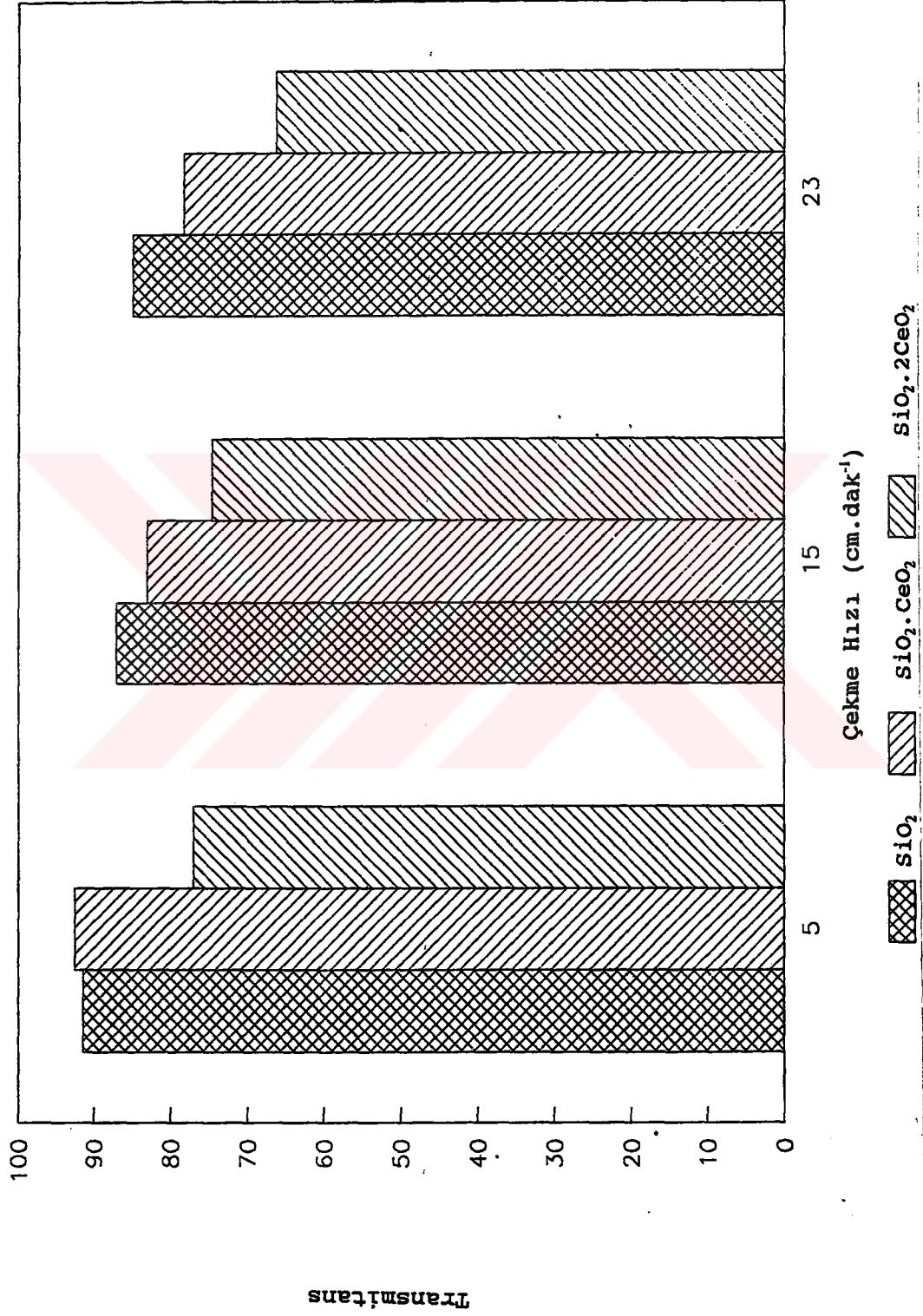
Kaplamaların yapısı X ışınları difraksiyonu ve SEM yöntemi ile incelenmiştir. X ışınları difraksiyonu analizi için en iyi kaplamaları veren kaplama çözeltilerinden ısıtılma işlem sonucu elde edilen malzemeler ince toz haline getirilmiş ve Cu K α radyasyonu kullanılarak XRD diyagramları alınmıştır (Şekil 6.10).

Tablo 6.3 Transmittans Değerleri

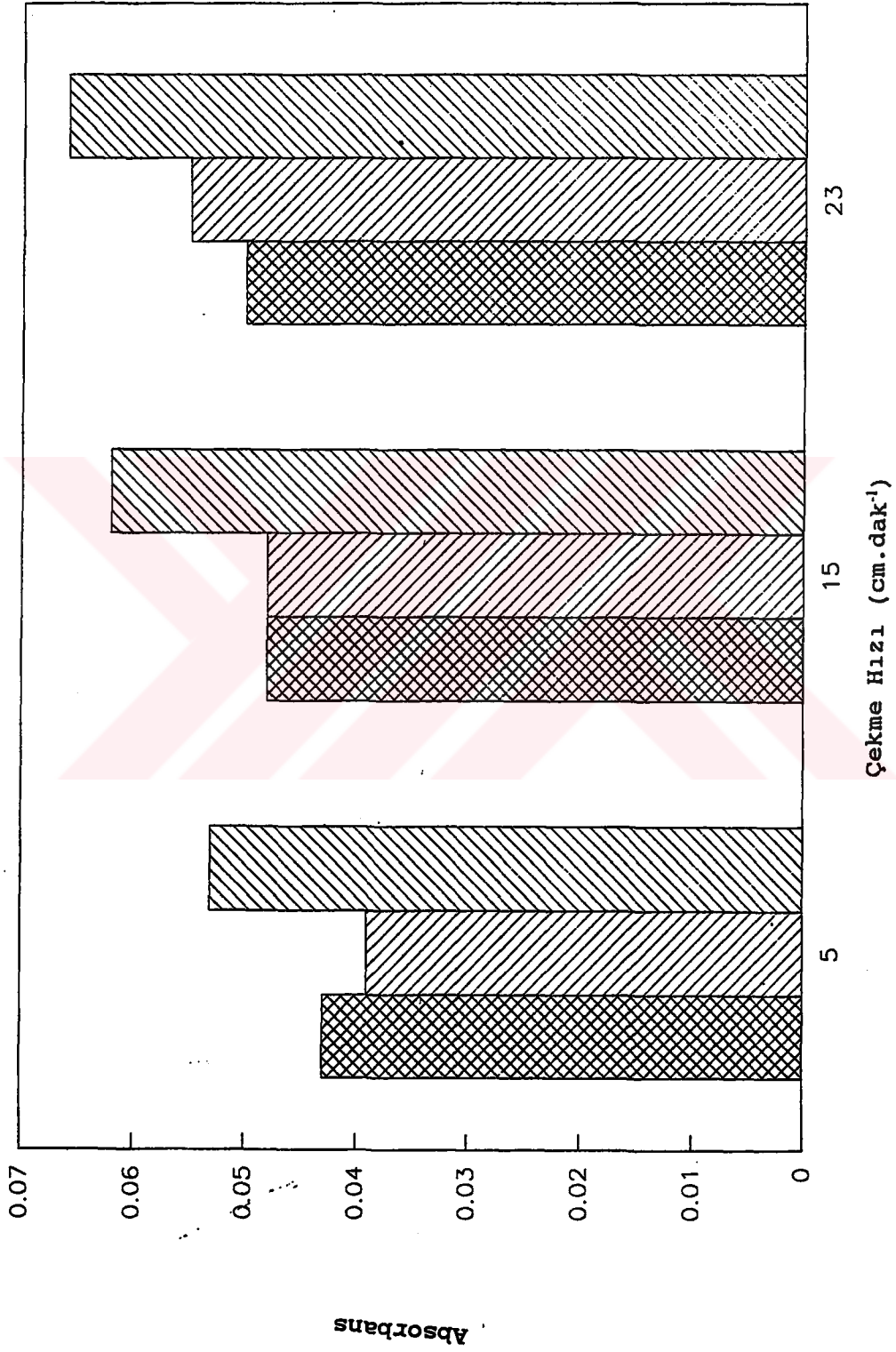
	$H_2O/TEOS$ (mol)	Kıplanan Oksit	Çekme Hızı (cm.dak ⁻¹)		
			5	15	23
			Transmittans Değerleri		
Taze Çözelti	7.4	SiO ₂	92	93.7	93.2
		SiO ₂ .CeO ₂	92.7	91.5	88.9
		SiO ₂ .2CeO ₂	87.3	76.5	55.2
	2.2	SiO ₂	91.4	87.1	84.9
		SiO ₂ .CeO ₂	92.5	83	78.3
		SiO ₂ .2CeO ₂	77	74.6	66.3
	7.4	SiO ₂	92.6	92.5	90.5
		SiO ₂ .CeO ₂	92.5	91.9	85.7
		SiO ₂ .2CeO ₂	89.1	85.1	73
1 Gün Sonra Çözeltisi	2.2	SiO ₂	93.4	89.2	88
		SiO ₂ .CeO ₂	91.3	87	83.3
		SiO ₂ .2CeO ₂	73.6	81.2	82.6

Tablo 6.4 Absorbans Değerleri

	H ₂ O/TEOS (mol)	Kaplanan Oksit	Çekme Hızı (cm.dak ⁻¹)		
			5	15	23
			Absorbans Değerleri		
Taze Çözelti	7.4	SiO ₂	0.043	0.048	0.05
		SiO ₂ .CeO ₂	0.039	0.048	0.055
		SiO ₂ .2CeO ₂	0.053	0.062	0.066
	2.2	SiO ₂	0.044	0.061	0.072
		SiO ₂ .CeO ₂	0.054	0.092	0.138
		SiO ₂ .2CeO ₂	0.131	0.15	0.154
1 Gün Sonra Çözeltisi	7.4	SiO ₂	0.047	0.051	0.052
		SiO ₂ .CeO ₂	0.061	0.064	0.067
		SiO ₂ .2CeO ₂	0.074	0.122	0.14
	2.2	SiO ₂	0.039	0.086	0.113
		SiO ₂ .CeO ₂	0.074	0.088	0.119
		SiO ₂ .2CeO ₂	0.099	0.094	0.131



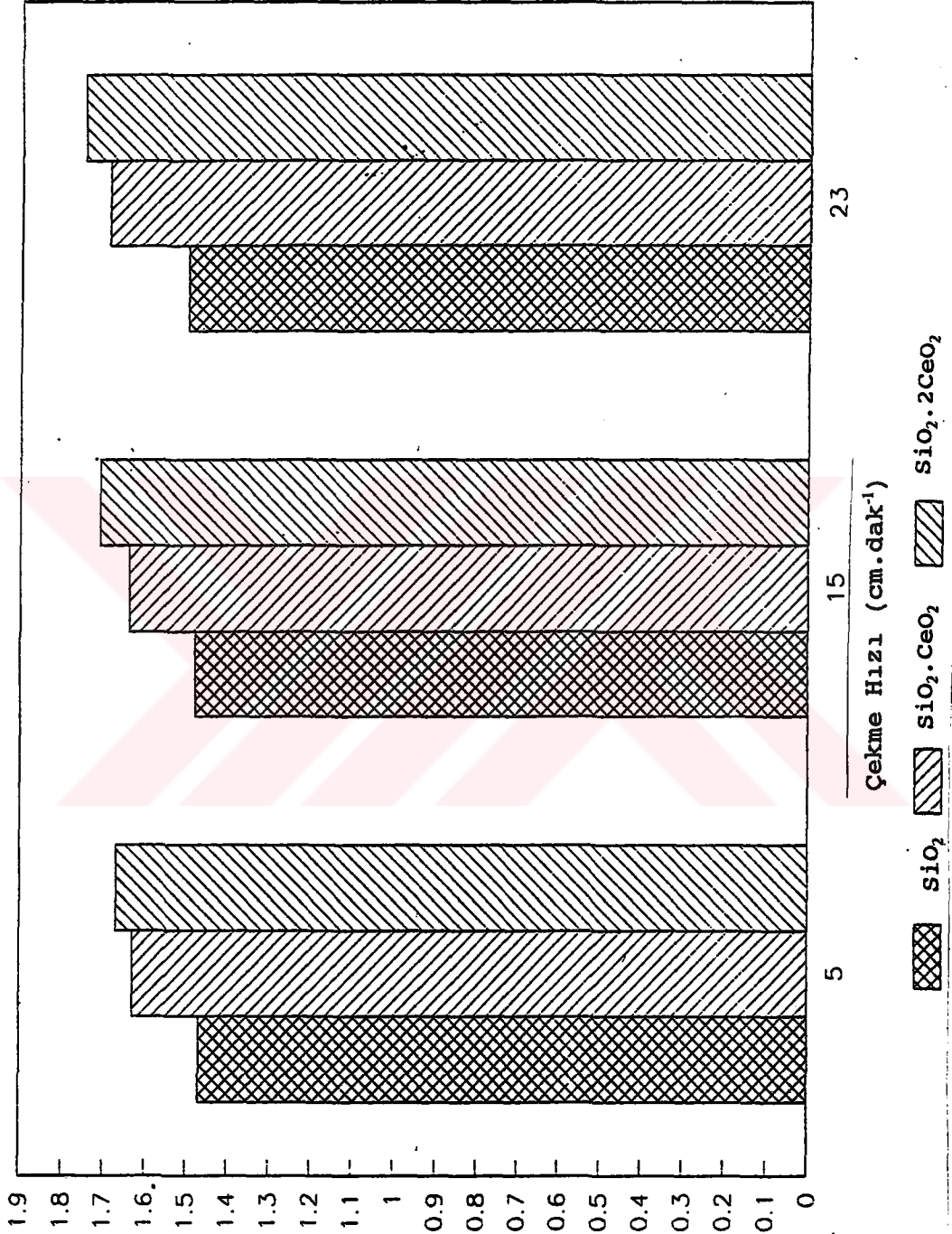
Şekil 6.6 Transmittansın Çözeltili Konsantrasyonu ve Çekme Hızıyla Değişimi (H₂O/TEOS=2.2)



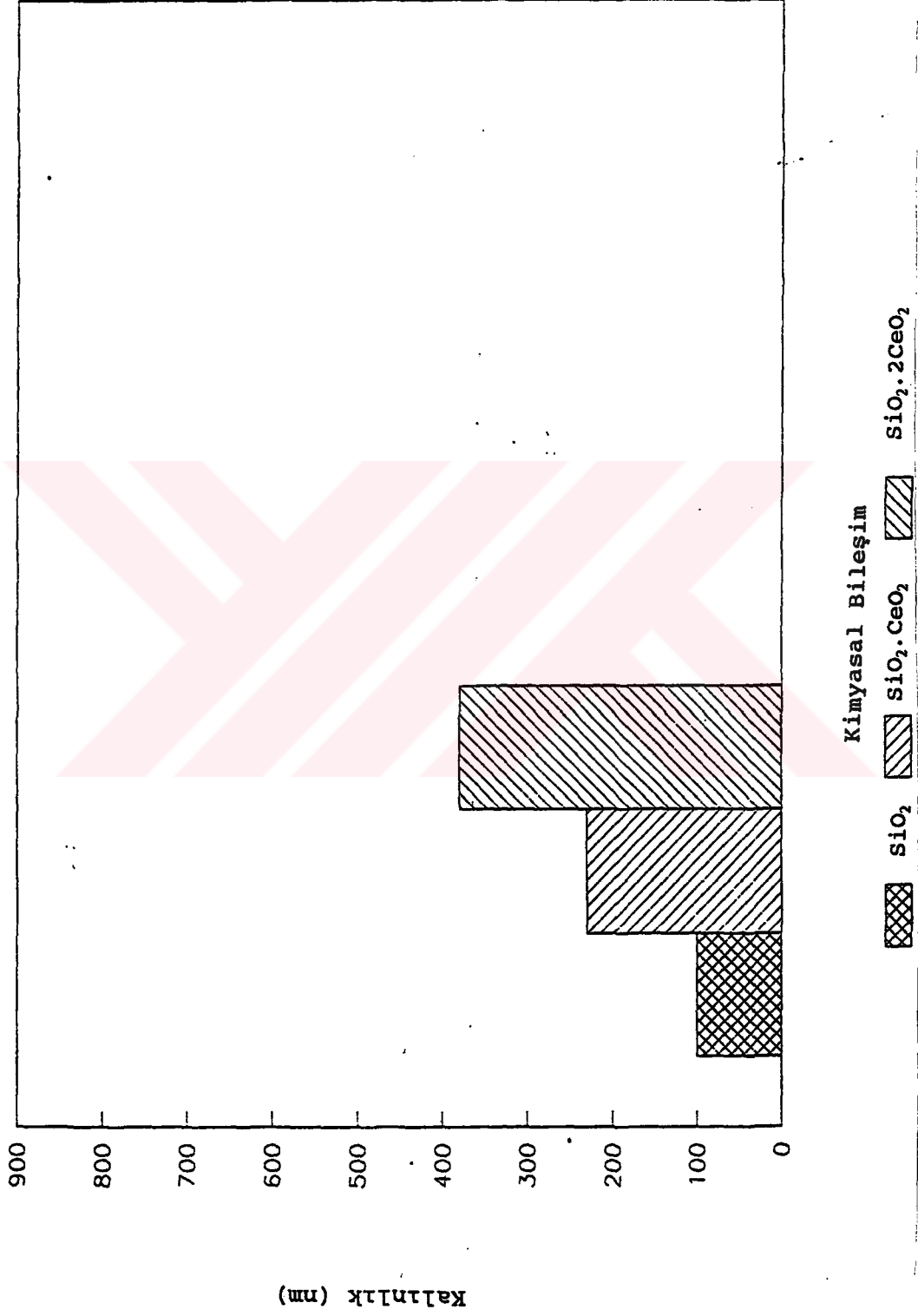
Şekil 6.7 Absorbansın Çözültü Konsantrasyonu ve Çekme Hızıyla Değişimi (H₂O/TEOS=7.4)

Tablo 6.5 Kırılma İndisleri

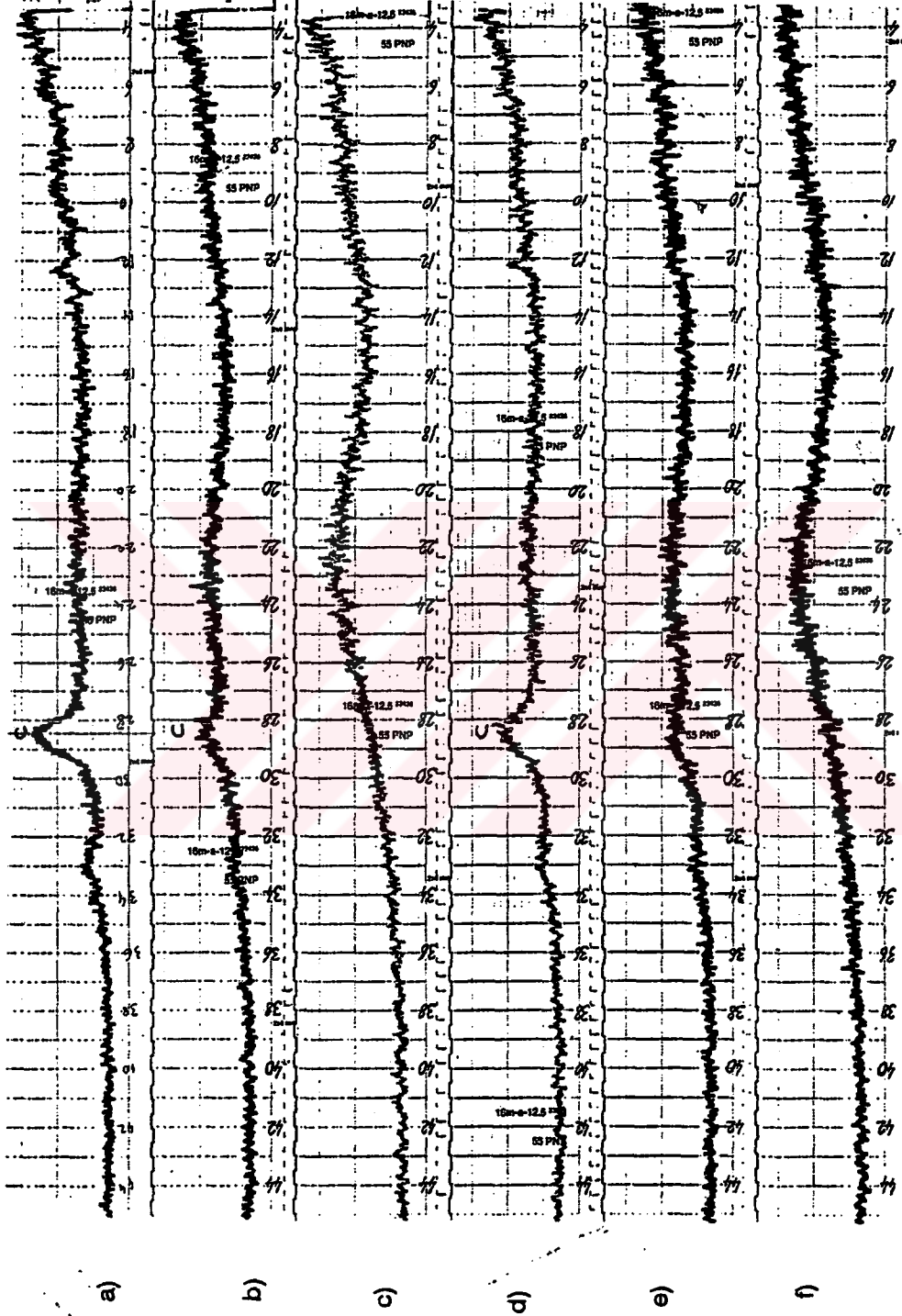
	Kaplanan Oksit	Çekme Hızı (cm.dak ⁻¹)			Yapı
		5	15	23	
Taze çözelti H ₂ O/TEOS=2.2	SiO ₂	1.47	1.48	1.5	Amorf
	SiO ₂ CeO ₂	1.63	1.64	1.69	Amorf ve Amorf-kristal
	SiO ₂ 2CeO ₂	1.67	1.71	1.75	Amorf-kristal
1 Gün Sonra Çözeltisi H ₂ O/TEOS=2.2	SiO ₂	1.7	1.74	1.76	Amorf
	SiO ₂ CeO ₂	1.64	1.65	1.67	Amorf ve Amorf-kristal
	SiO ₂ 2CeO ₂	1.6	1.62	1.67	Amorf-kristal



Şekil 6.8 Kırılma İndisinin Kaplama Çözeltilerinin Bileşimi ve Çekme Hızıyla Değişimi



Şekil 6.9 İki Katlı Kaplamalarda Bileşim-Kalınlık Grafiği



Şekil 6.10 X Işını Difraksiyon Grafikleri

a,b,c şekilleri H₂O/TEOS=7.4 sırasıyla SiO₂.2CeO₂, SiO₂.CeO₂, SiO₂ filmleri;
d,e,f şekilleri H₂O/TEOS=2.2 sırasıyla SiO₂.2CeO₂, SiO₂.CeO₂, SiO₂ filmleridir

SEM analizi için incelenecek yüzeylerin altınla kaplanması gerektiğinden analizlerin maliyeti oldukça yüksektir. Üniversitemiz mali olanaklarının imkan vermediği bu işlem dışarıda bir laboratuvarda gerçekleştirilmiş ancak daha sonraki tüm ölçmeler üniversitemizdeki SEM cihazıyla yapılmıştır. Yüzeyler altınla kaplandıktan sonra 15 KV'da çalışılarak kaplamalar 40° açı altında incelenmiştir. Bazı yüzeylerde daha iyi bir görüntü elde etmek için 20000 büyötmeye kadar gidilmiştir. Tüm kaplamaların çok sayıdaki belirli yerlerinden alınan SEM fotoğraflarının bir kısmı tez hacmi dikkate alınarak sayfa 52-114'de verilmektedir.

Kimyasallara Karşı Dayanıklılık

Kaplamaların kimyasal maddelere karşı direnci, asit, baz ve deterjan çözeltileriyle test edilerek incelenmiştir. Kaplamalar, hazırlanan 1 M HCl, 1 M NaOH ve % 5 'lik deterjan çözeltileri içinde 1 saat süreyle kaynatılmış daha sonra yıkanan ve kurutulan örnekler 1000 büyötmeli mikroskop altında incelenmiştir. Çevre koşullarının etkilerini belirlemek üzere uzun süre laboratuvar atmosferinde bırakılan kaplamalar mikroskop altında gözlenmiştir. En iyi kaplamalarla yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar Tablo 6.6'da görölmektedir.

Mekanik Dayanıklılık

Kaplamaların talk, jips, kalsit, florit, apatit, ortoz, kuvars, topaz, korunt ve elmas minerallerinin doğal ağırlığı verilerek yapılan çizilme deneyi sonuçları Tablo 6.7'de ve çizilen örneklerin polarize mikroskopta 72 büyötmeye ile çekilen fotoğrafları sayfa 115-118'de verilmektedir.

Tablo 6.6 Dayanıklılık Testi

Kaplama	Kimyasal Madde			Süre
	HCL	NaOH	Dtj	
1-SiO ₂ 5 cm.dak, H ₂ O/TEOS=7.4 Taze	b	a	a	60 dak.
2- " " " 1 g.s	b	a	a	"
3- " " " =2/2 Taze	b	a	a	"
4- " " " " 1 g.s	b	a	a	"
5- SiO ₂ .CeO ₂ " " =7.4 Taze	a	a	a	"
6- " " " " 1 g.s	a	a	a	"
7- " " " =2/2 Taze	a	a	a	"
8- " " " 1 g.s	a	a	a	"
9- SiO ₂ .2CeO ₂ " =7.4 Taze	a	a	a	"
10- " " " " 1 g.s	a	a	a	"
11- " " " =2.2 Taze	a	a	a	"
12- " " " " 1 g.s	a	a	a	"

a : Değişme olmadı

b : Hafif değişme gözlemlendi

c : Belirgin değişme gözlemlendi

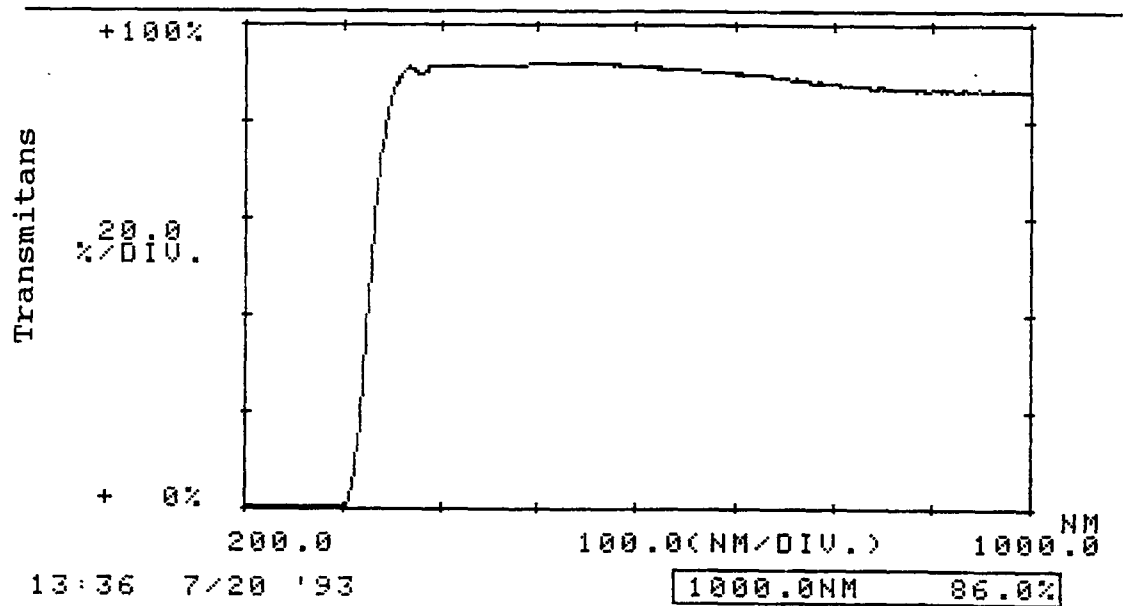
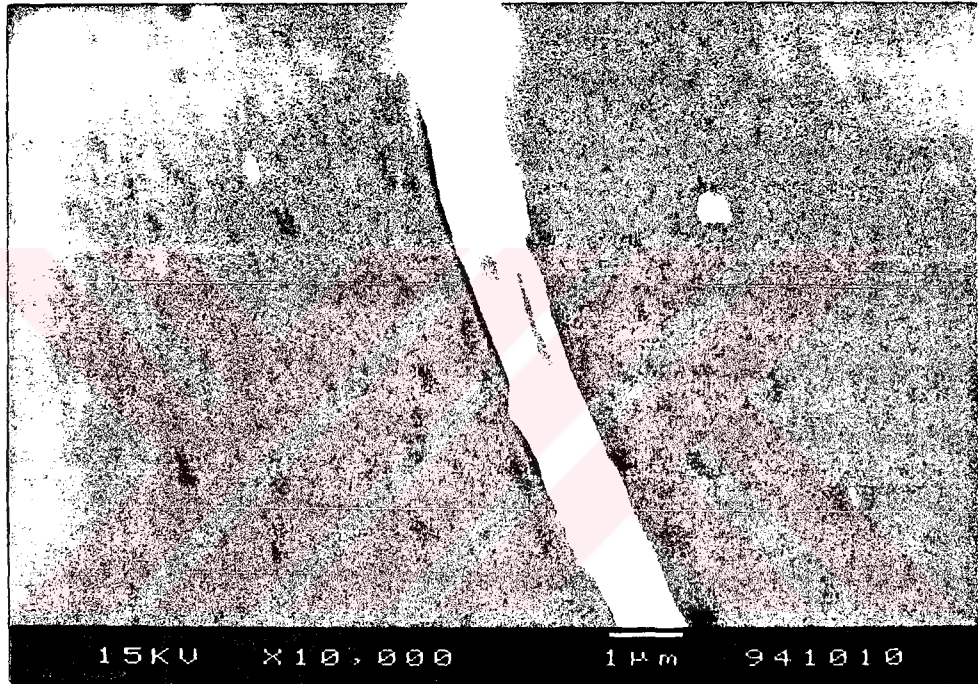
dtj : Deterjan

Tablo 6.7 Mekanik Dayanıklılık Deneyi

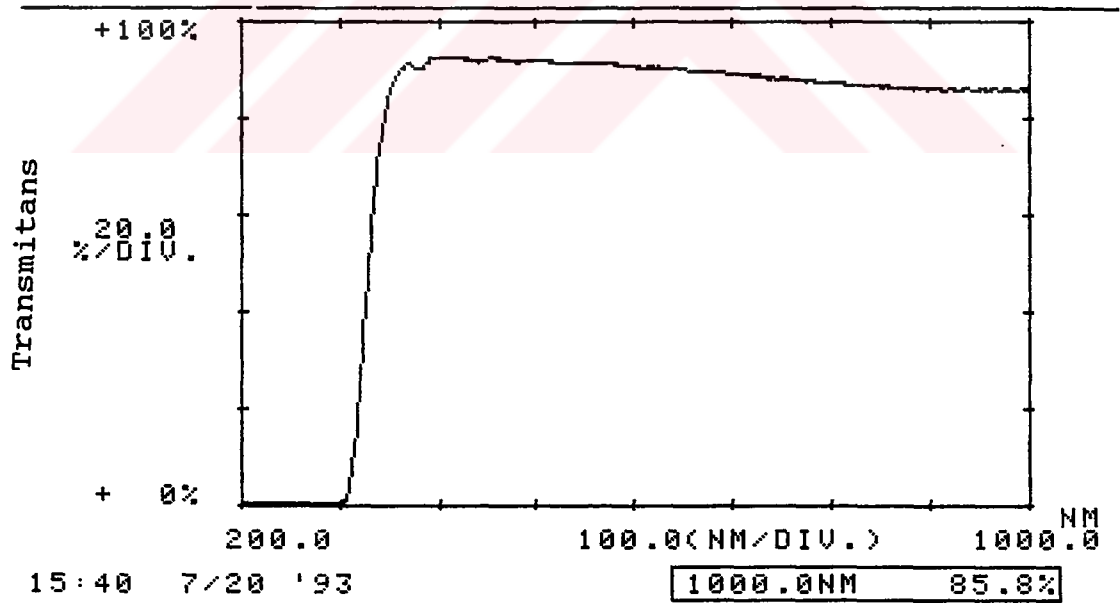
Örnek	Çekme Hızı (cm.dak ⁻¹)	Sertlik (Mhos)
Cam		5
SiO ₂	5	6
SiO ₂	15	6
SiO ₂ .CeO ₂	5	6
SiO ₂ .CeO ₂	15	5-6
SiO ₂ .2CeO ₂	15	5-6
SiO ₂ ve SiO ₂ iki kat	5 ve 5	6
SiO ₂ ve SiO ₂ .CeO ₂ iki kat	5 ve 5	5-6

BÖLÜM 7. SEM FOTOĞRAFLARI, KİMYASAL ANALİZLERİ TRANSMİTANS GRAFİKLERİ VE ÇİZİLME DENEYİ FOTOĞRAFLARI

Bu Bölümde kaplamaların SEM cihazından elde edilen fotoğrafları, kimyasal analiz sonuçları ve çizilme deneyi fotoğrafları yer almaktadır.



Şekil 7.1. SiO_2 , 5 cm.dak⁻¹, $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=7.4$, taze çözelti



-- Pik --

λ T%

400.0 92.6

370.0 91.4

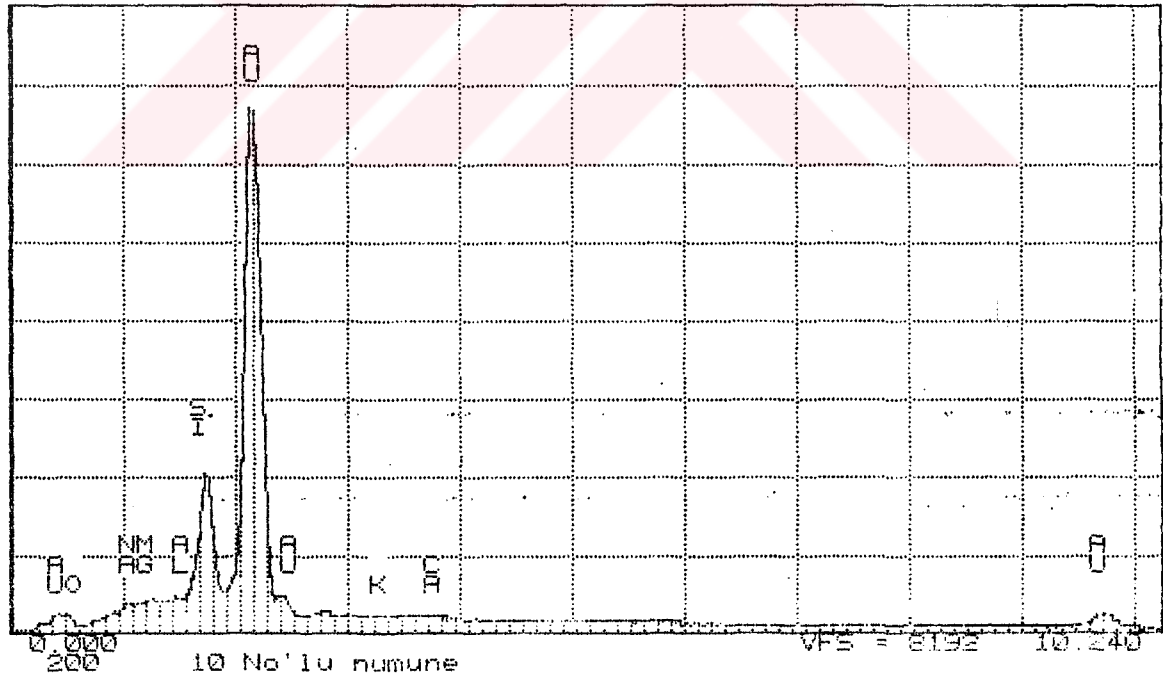
Şekil 7.2. SiO₂, 5 cm.dak⁻¹, H₂O/TEOS=7.4, 1 gün sonra çözeltisi

Element	Rel. K-ratio	Net Counts
Na-K	0.00378 +/- 0.00079	1035 +/- 216
Mg-K	0.00297 +/- 0.00050	1121 +/- 190
Al-K	0.01770 +/- 0.00124	6733 +/- 472
Si-K	0.09887 +/- 0.00136	39163 +/- 538
Cl-K	0.00000 +/- 0.00000	0 +/- 0
K -K	0.00048 +/- 0.00044	117 +/- 108
Ca-K	0.00439 +/- 0.00058	876 +/- 116
Au-L	0.87181 +/- 0.03129	6910 +/- 248
Ce-L	0.00000 +/- 0.00000	0 +/- 0

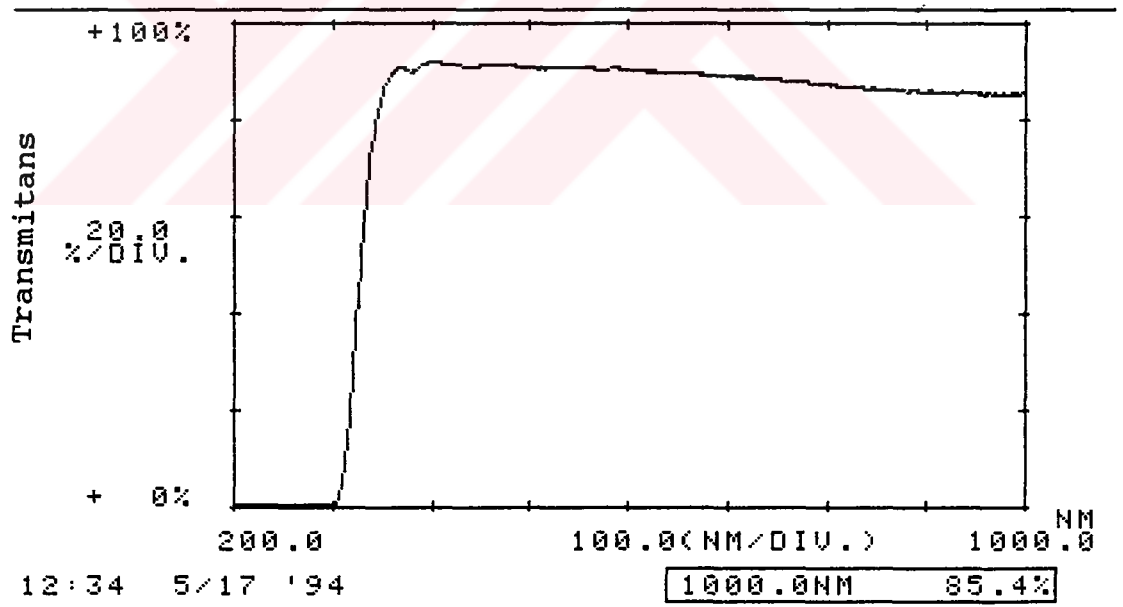
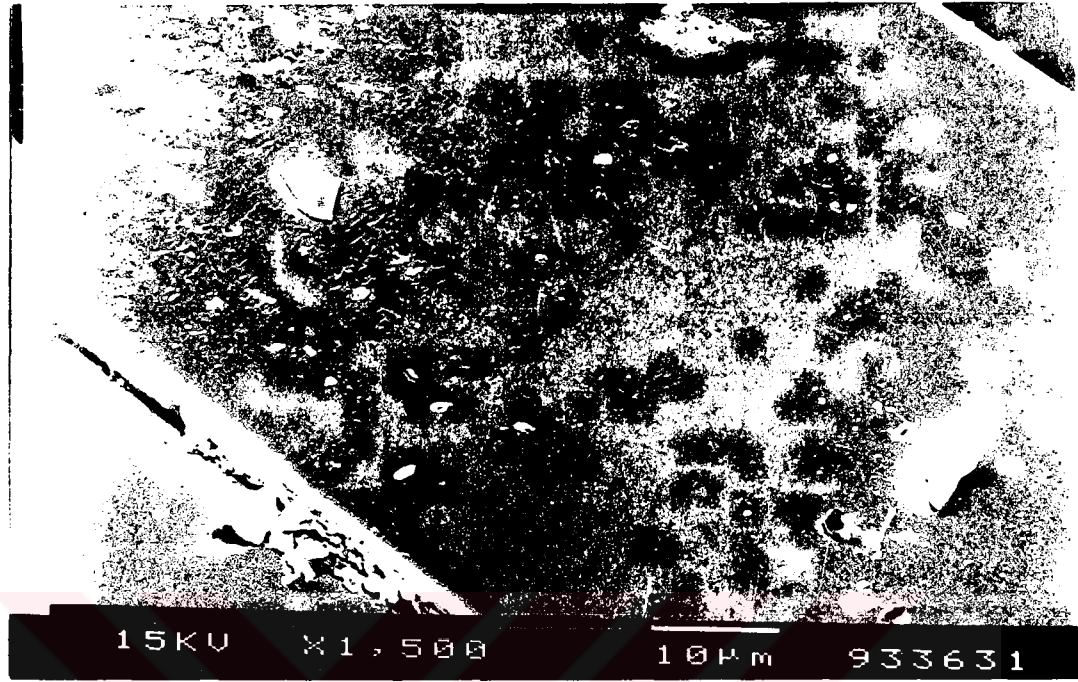
ZAF Correction 15.00 kV 41.00 deg
No. of Iterations = 3

Element	K-ratio	Z	A	F	ZAF	Atom%	Wt%
Na-K	0.003	0.775	1.995	0.997	1.541	2.64	0.53
Mg-K	0.003	0.755	1.674	0.994	1.255	1.60	0.34
Al-K	0.016	0.776	1.464	0.988	1.123	7.69	1.82
Si-K	0.091	0.753	1.328	0.983	0.982	36.07	8.92
Cl-K	0.000	0.787	1.580	1.000	1.244	0.00	0.00
K -K	0.000	0.778	1.410	1.000	1.096	0.14	0.05
Ca-K	0.004	0.757	1.329	0.999	1.005	1.15	0.40
Au-L	0.802	1.098	0.999	1.000	1.097	50.72	87.93
Ce-L	0.000	0.993	1.096	0.998	1.085	0.00	0.00
Total= 100.00%							

TN-5500 TECHNICAL UNIVERSITY OF ISTANBUL WED 24-NOV-93 16:43
Cursor: 0.000keV = 0



Şekil 7.3. SiO₂, 5 cm.dak⁻¹, H₂O/TEOS=7.4, 1 gün sonra çözeltisi

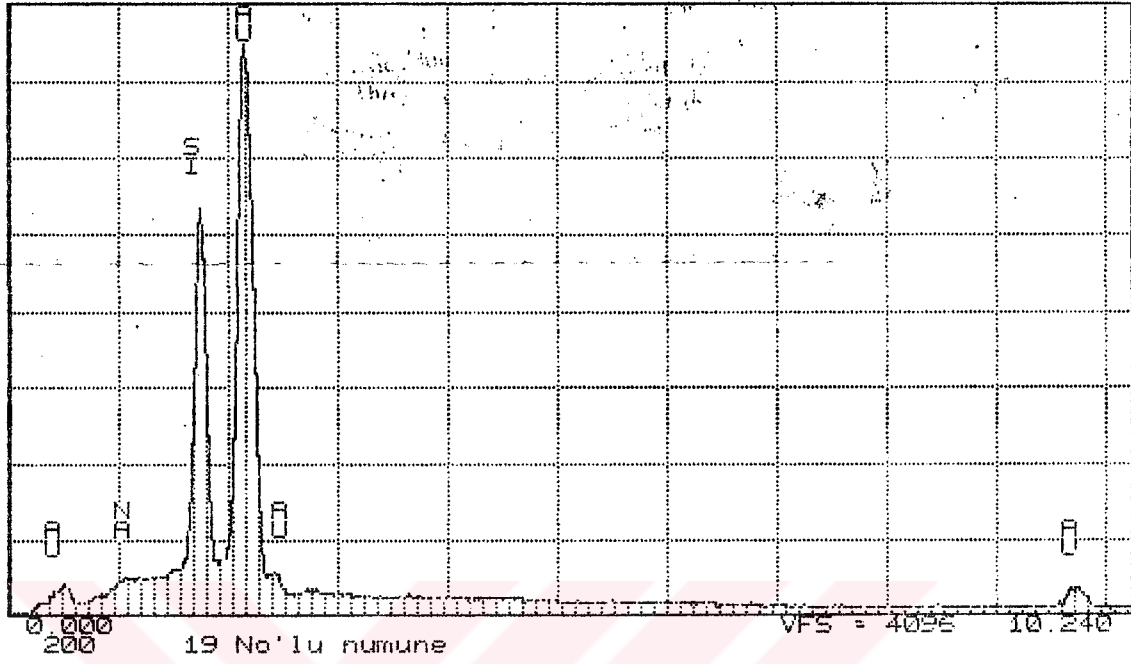


-- Pik --

λ	T%
610.0	90.4
480.0	91.4
368.0	90.8

Şekil 7.4. SiO₂, 5 cm.dak⁻¹., H₂O/TEOS=2.2, taze çözelti

TN-5500 TECHNICAL UNIVERSITY OF ISTANBUL WED 24-NOV-93 10:41
Cursor: 0.000keV = 0

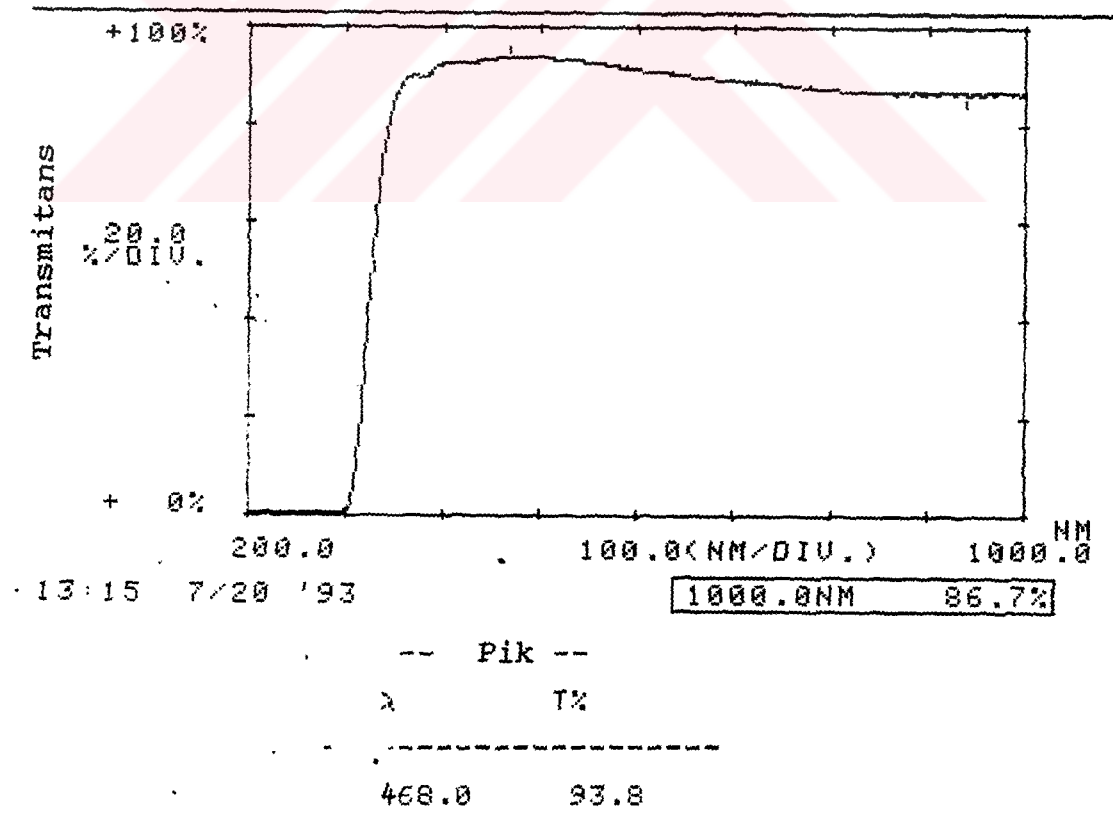


Element	Rel. K-ratio	Net Counts
Si-K	0.14417 +/- 0.00130	39372 +/- 356
Na-K	0.00282 +/- 0.00075	533 +/- 142
Au-L	0.85301 +/- 0.05655	4661 +/- 309

ZAF Correction 15.00 kV 41.00 deg
No.of Iterations = 7

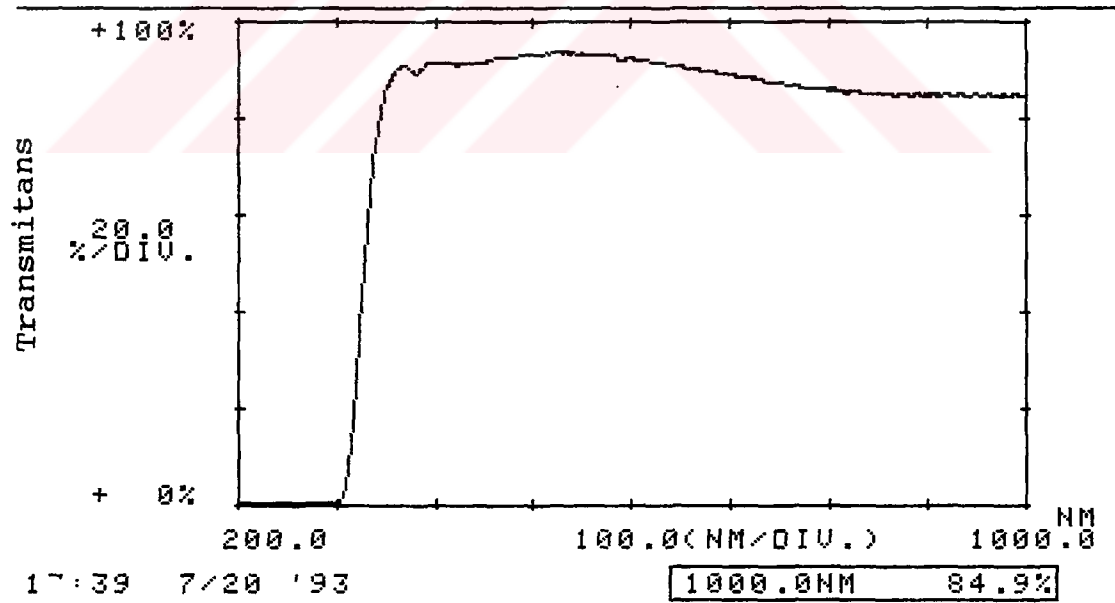
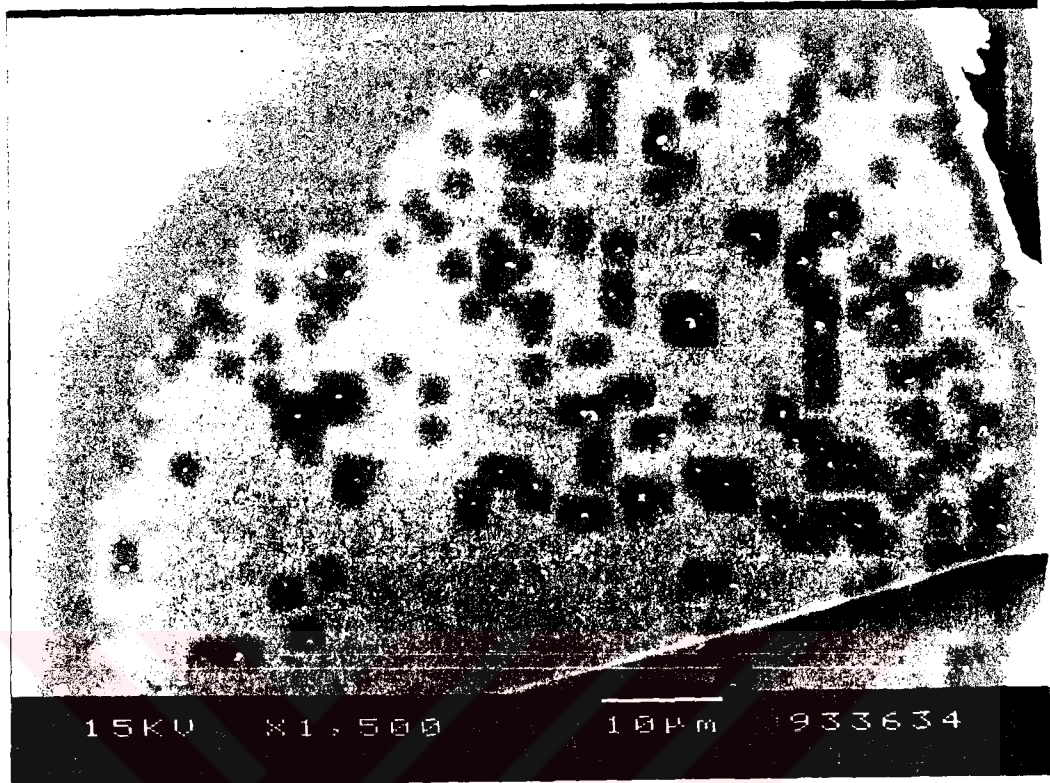
Element	K-ratio	Z	A	F	ZAF	Atom%	Wt%
Si-K	0.132	0.760	1.303	0.983	0.974	50.09	12.90
Na-K	0.003	0.782	1.982	0.997	1.545	1.90	0.40
Au-L	0.783	1.109	0.999	1.000	1.108	48.01	86.70
Total=							100.00%

Şekil 7.5. SiO₂, 5 cm.dak⁻¹., H₂O/TEOS=2.2, taze çözelti



Şekil 7.6. SiO₂, 5 cm.dak⁻¹., H₂O/TEOS=2.2, 1 gün sonra çözeltisi

Element	Rel. K-ratio	Net Counts
Na-K	0.00773 +/- 0.00097	1991 +/- 250
Mg-K	0.00320 +/- 0.00115	1134 +/- 407
Al-K	0.01885 +/- 0.00152	6734 +/- 544
Si-K	0.14217 +/- 0.00149	52902 +/- 554
Cl-K	0.00000 +/- 0.00000	0 +/- 0
K -K	0.00202 +/- 0.00043	460 +/- 99
Ca-K	0.00797 +/- 0.00058	1495 +/- 109
Au-L	0.81807 +/- 0.04835	6091 +/- 360
Ce-L	0.00000 +/- 0.00000	0 +/- 0



-- Pik --	
λ	T%

537.0	93.7
367.0	90.8

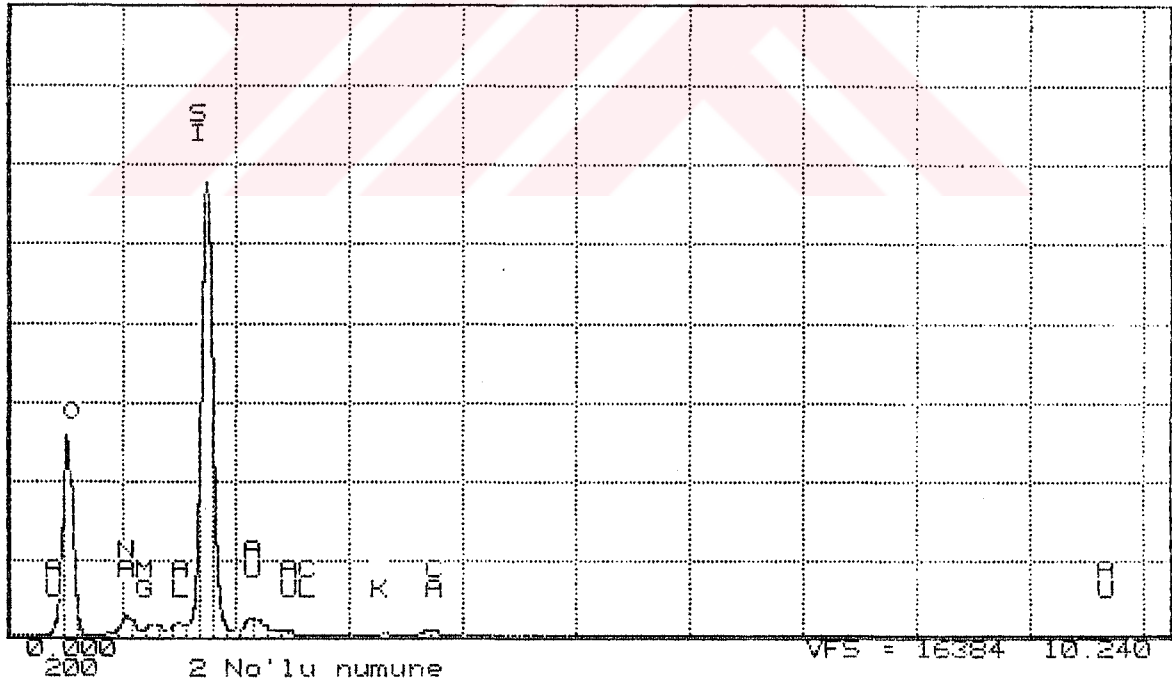
Şekil 7.8. SiO_2 , 15 cm.dak⁻¹., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=7.4$, taze çözelti

Element	Rel. K-ratio	Net Counts
Na-K	0.03510 +/- 0.00169	4822 +/- 232
Mg-K	0.00928 +/- 0.00199	1756 +/- 376
Al-K	0.01359 +/- 0.00284	2590 +/- 542
Si-K	0.74587 +/- 0.00336	148103 +/- 667
Cl-K	0.00201 +/- 0.00121	273 +/- 165
K -K	0.00438 +/- 0.00140	532 +/- 170
Ca-K	0.02281 +/- 0.00191	2284 +/- 191
Au-L	0.16698 +/- 0.04052	663 +/- 161

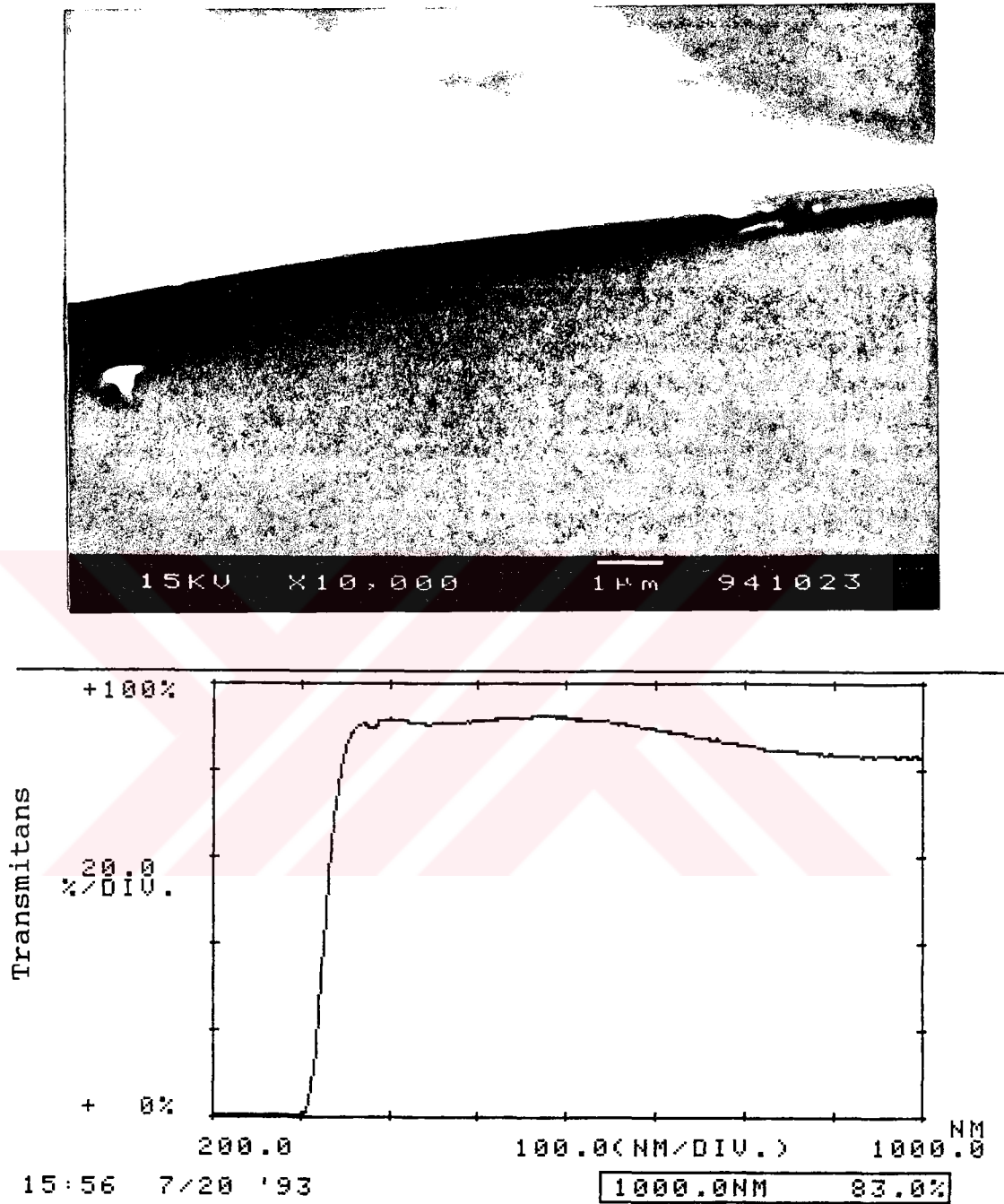
ZAF Correction 15.00 kV 41.00 deg
No.of Iterations = 4

Element	K-ratio	Z	A	F	ZAF	Atom%	Wt%
Na-K	0.030	0.969	1.469	0.993	1.414	6.37	4.22
Mg-K	0.008	0.957	1.313	0.984	1.237	1.39	0.98
Al-K	0.012	0.986	1.199	0.970	1.147	1.71	1.32
Si-K	0.634	0.947	1.135	0.996	1.071	83.97	67.90
Cl-K	0.002	1.011	1.408	0.999	1.422	0.24	0.24
K -K	0.004	1.006	1.225	0.998	1.230	0.41	0.46
Ca-K	0.019	0.971	1.179	1.000	1.144	1.92	2.22
Au-L	0.142	1.607	0.994	1.000	1.597	4.00	22.66
Total= 100.00%							

IN-5500 TECHNICAL UNIVERSITY OF ISTANBUL WED 24-NOV-93 11:39
Cursor: 0.000kev = 0



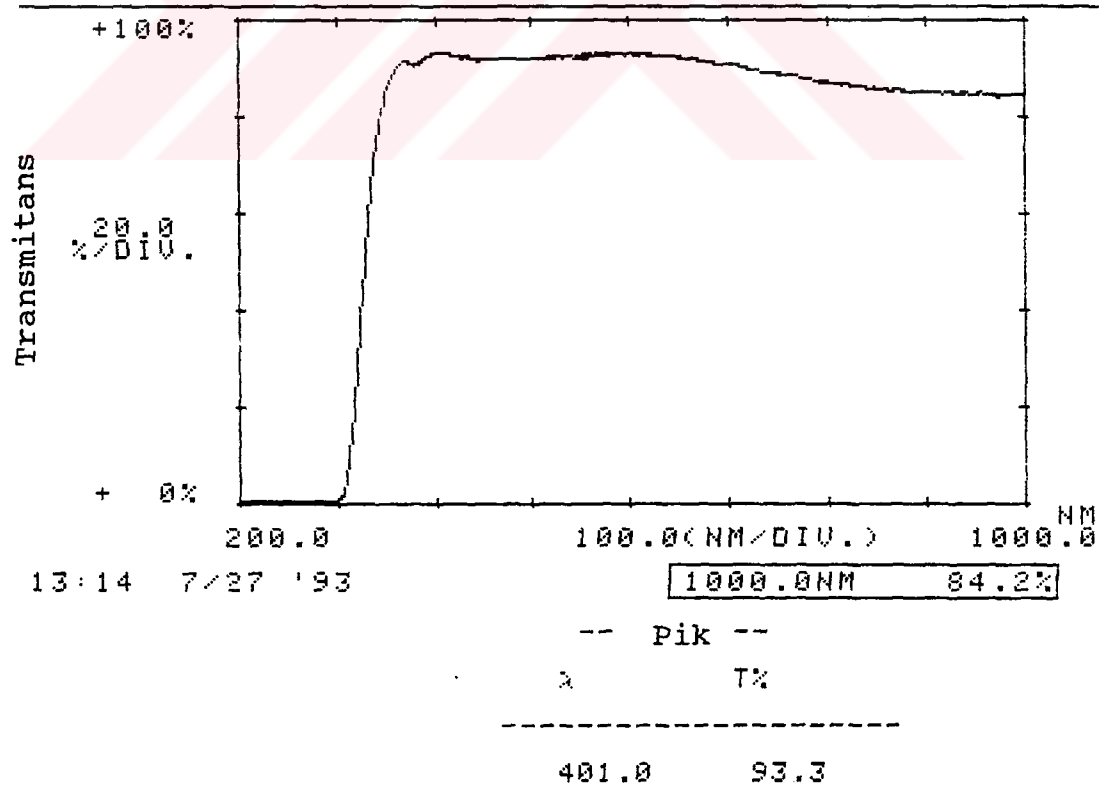
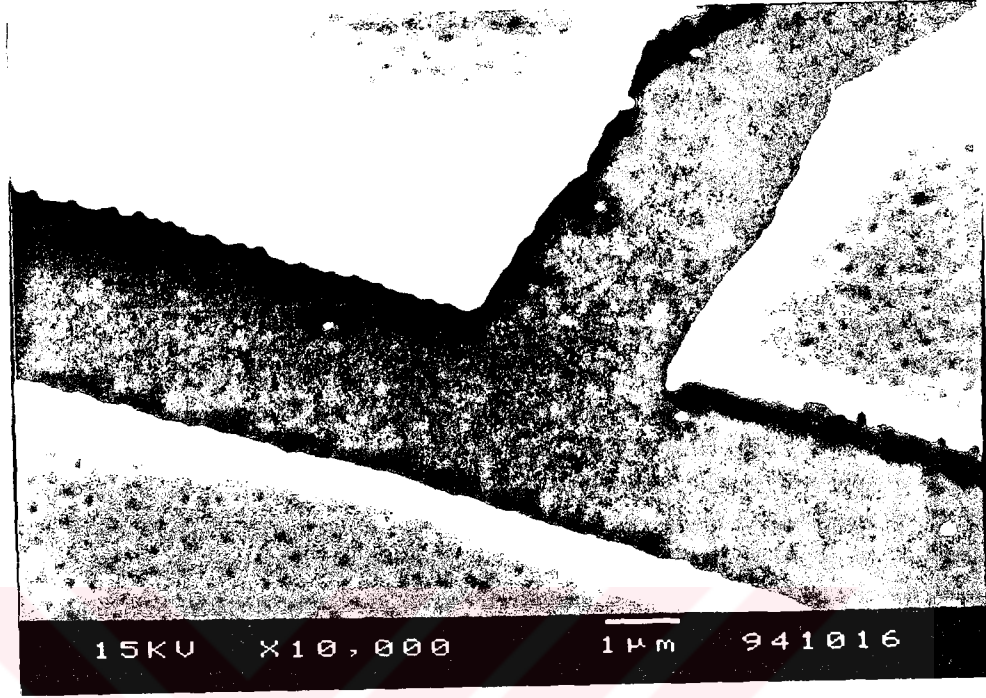
Şekil 7.9. SiO₂, 15 cm.dak⁻¹., H₂O/TEOS=7.4, taze çözelti



-- Pik --

λ	T%
585.0	92.5
481.0	91.8
370.0	90.6

Şekil 7.10. SiO₂, 15 cm.dak⁻¹., H₂O/TEOS=7.4, 1 gün sonra



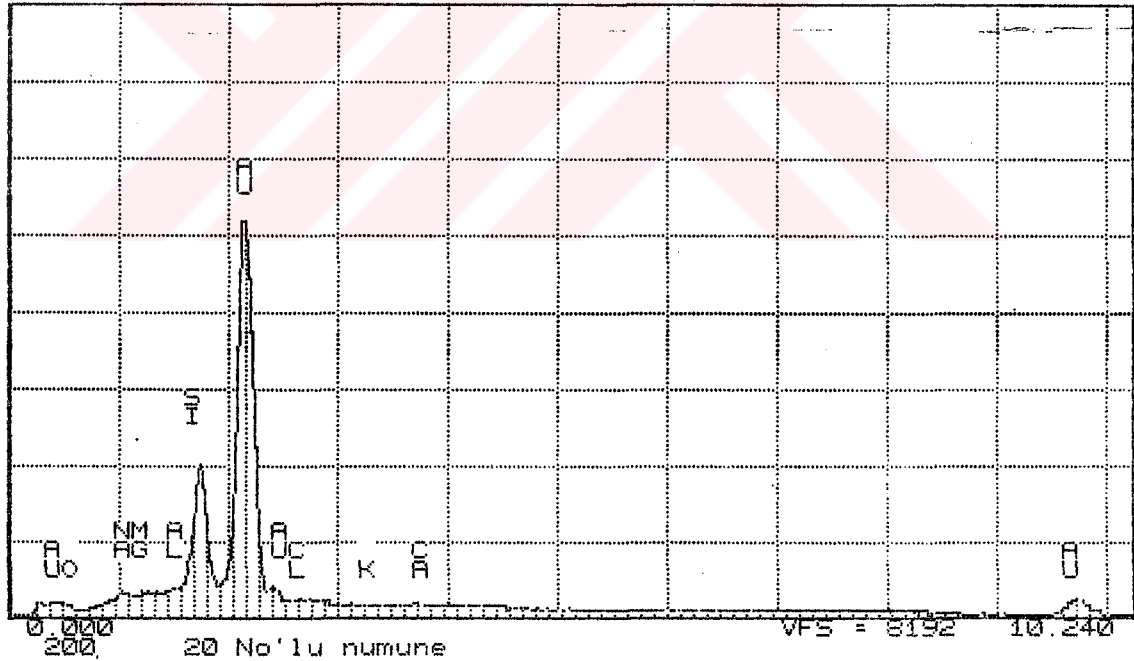
Şekil 7.11. SiO_2 , 15 cm.dak⁻¹., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=2.2$, taze çözelti

Element	Rel. K-ratio	Net Counts
Na-K	0.00371 +/- 0.00036	941 +/- 92
Mg-K	0.00244 +/- 0.00042	851 +/- 147
Al-K	0.01523 +/- 0.00120	5352 +/- 422
Si-K	0.09835 +/- 0.00136	36001 +/- 498
Cl-K	0.00068 +/- 0.00047	172 +/- 119
K -K	0.00164 +/- 0.00045	369 +/- 100
Ca-K	0.00247 +/- 0.00118	456 +/- 218
Au-L	0.87547 +/- 0.03168	6412 +/- 232

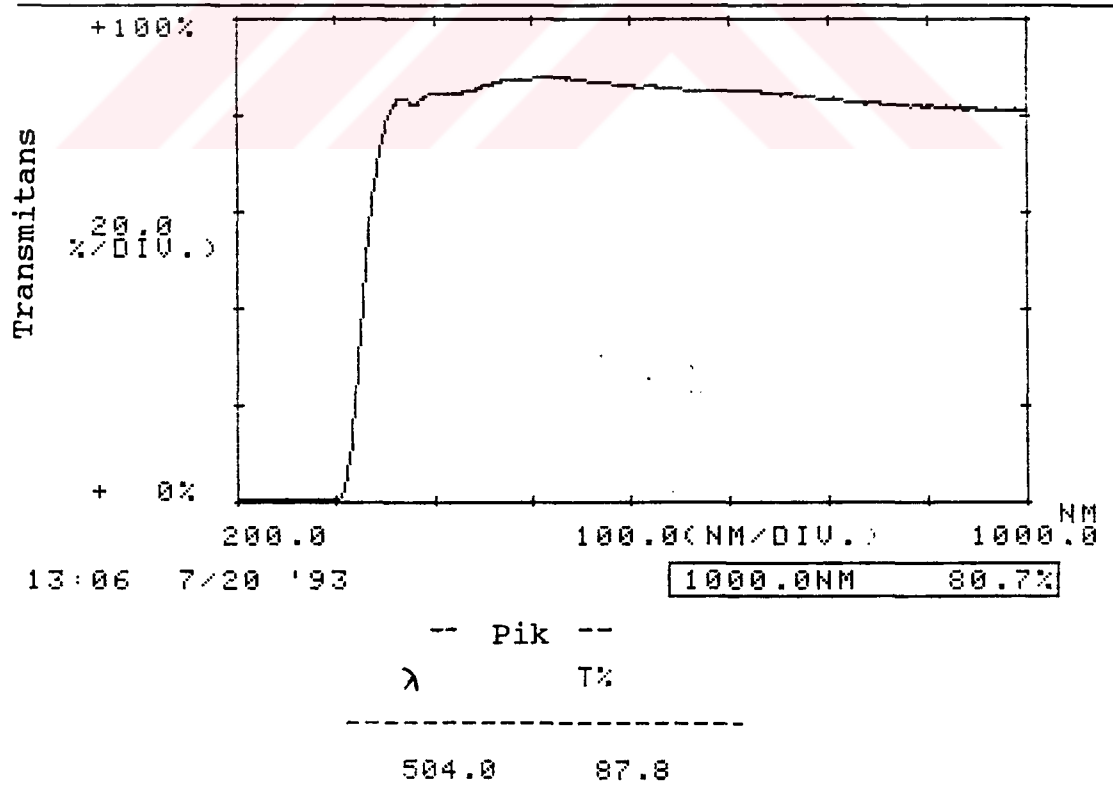
ZAF Correction 15.00 kV 41.00 deg
No.of Iterations = 7

Element	K-ratio	Z	A	F	ZAF	Atom%	Wt%
Na-K	0.003	0.775	1.994	0.997	1.541	2.64	0.53
Mg-K	0.002	0.756	1.669	0.994	1.255	1.33	0.28
Al-K	0.014	0.777	1.463	0.988	1.123	6.72	1.58
Si-K	0.091	0.753	1.325	0.983	0.981	36.41	8.90
Cl-K	0.001	0.789	1.580	1.000	1.246	0.26	0.08
K -K	0.002	0.779	1.410	1.000	1.098	0.49	0.17
Ca-K	0.002	0.758	1.329	1.000	1.007	0.66	0.23
Au-L	0.806	1.095	0.999	1.000	1.094	51.49	88.24
Total= 100.00%							

TN-5500 TECHNICAL UNIVERSITY OF ISTANBUL WED 24-NOV-93 11:22
Cursor: 0.000keV = 0



Şekil 7.12. SiO₂, 15 cm.dak⁻¹., H₂O/TEOS=2.2, taze çözelti



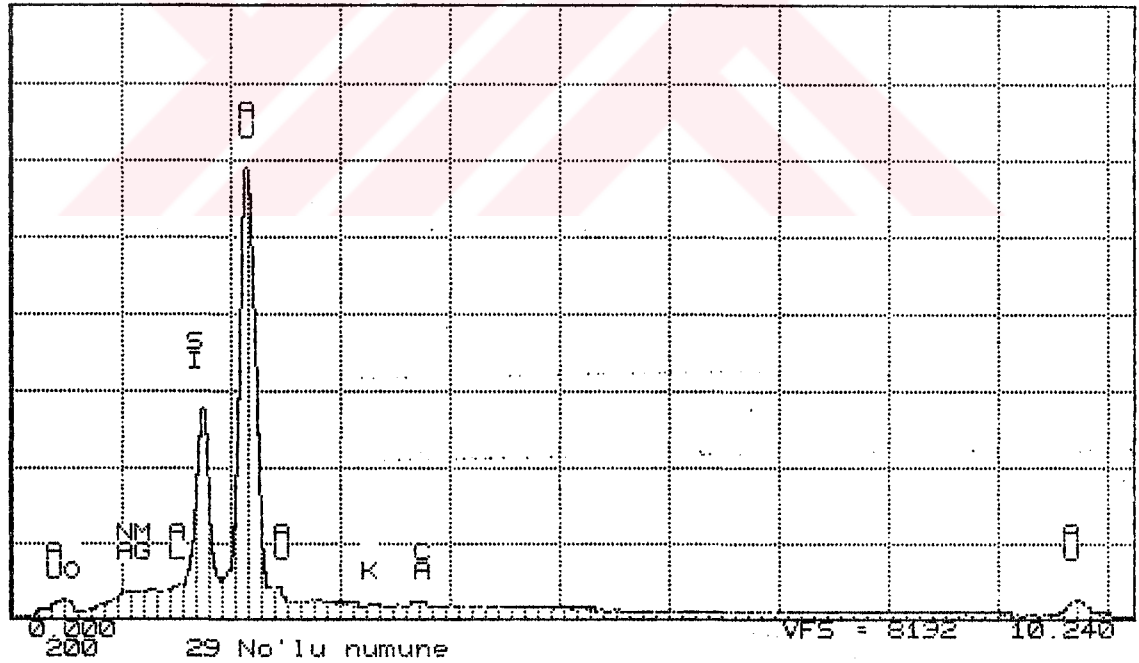
Şekil 7.13. SiO_2 , 15 cm.dak⁻¹., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=2.2$, 1 gün sonra

Element	Rel. K-ratio	Net Counts
Na-K	0.00465 +/- 0.00090	1250 +/- 241
Mg-K	0.00330 +/- 0.00065	1222 +/- 242
Al-K	0.01790 +/- 0.00134	6678 +/- 500
Si-K	0.12769 +/- 0.00142	49608 +/- 552
Cl-K	0.00000 +/- 0.00000	0 +/- 0
K -K	0.00129 +/- 0.00043	306 +/- 103
Ca-K	0.00495 +/- 0.00056	969 +/- 110
Au-L	0.84023 +/- 0.03049	6532 +/- 237
Ce-L	0.00000 +/- 0.00000	0 +/- 0

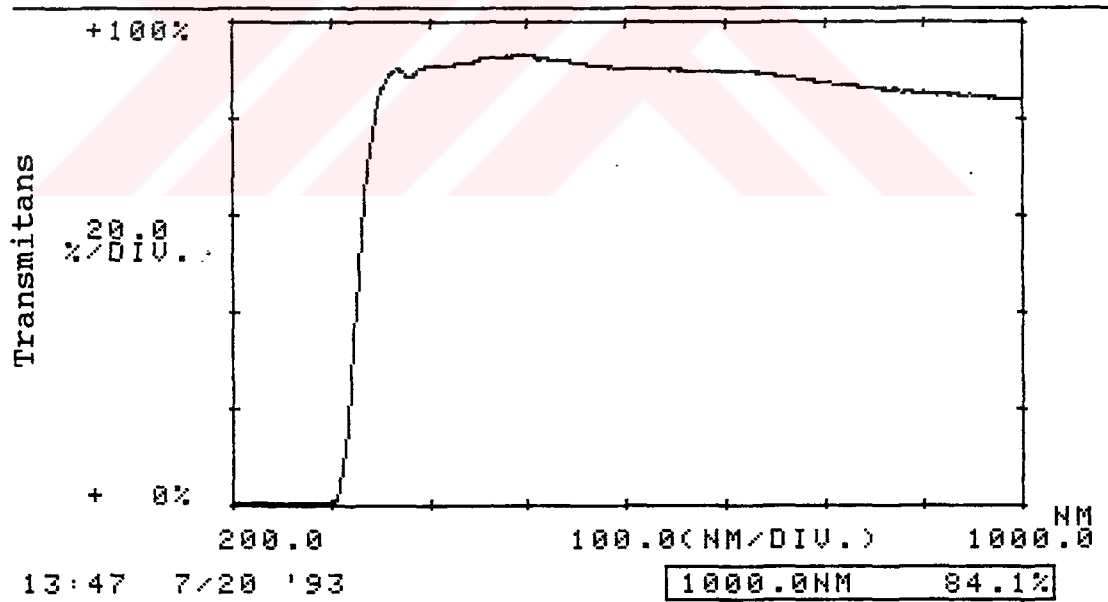
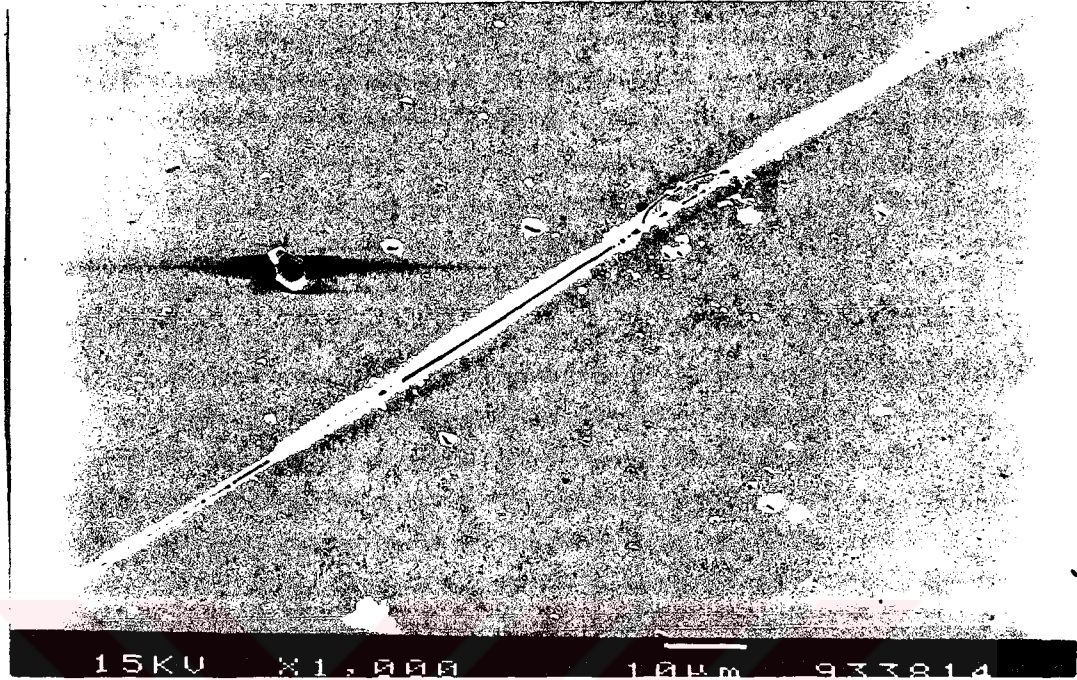
ZAF Correction 15.00 kV 41.00 deg
No.of Iterations = 5

Element	K-ratio	Z	A	F	ZAF	Atom%	Wt%
Na-K	0.004	0.785	1.977	0.997	1.547	2.93	0.65
Mg-K	0.003	0.765	1.661	0.994	1.262	1.60	0.38
Al-K	0.016	0.787	1.454	0.988	1.131	7.03	1.83
Si-K	0.115	0.763	1.320	0.983	0.991	42.17	11.44
Cl-K	0.000	0.798	1.574	1.000	1.257	0.00	0.00
K -K	0.001	0.789	1.404	1.000	1.107	0.34	0.13
Ca-K	0.004	0.768	1.323	1.000	1.015	1.17	0.45
Au-L	0.761	1.120	0.999	1.000	1.119	44.76	85.12
Ce-L	0.000	1.008	1.093	0.998	1.100	0.00	0.00
Total= 100.00%							

TN-5500 TECHNICAL UNIVERSITY OF ISTANBUL WED 24-NOV-93 16:04
Cursor: 0.000keV = 0



Şekil 7.14. SiO₂, 15 cm.dak⁻¹, H₂O/TEOS=2.2, 1 gün sonra



-- Pik --	
λ	T%
887.0	85.7
496.0	93.2
368.0	90.0

Şekil 7.15. SiO_2 , 23 cm.dak⁻¹., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=7.4$, taze çözelti

3 No'lu numune
Standardless Analysis
15.0 kV 41.1 Degrees

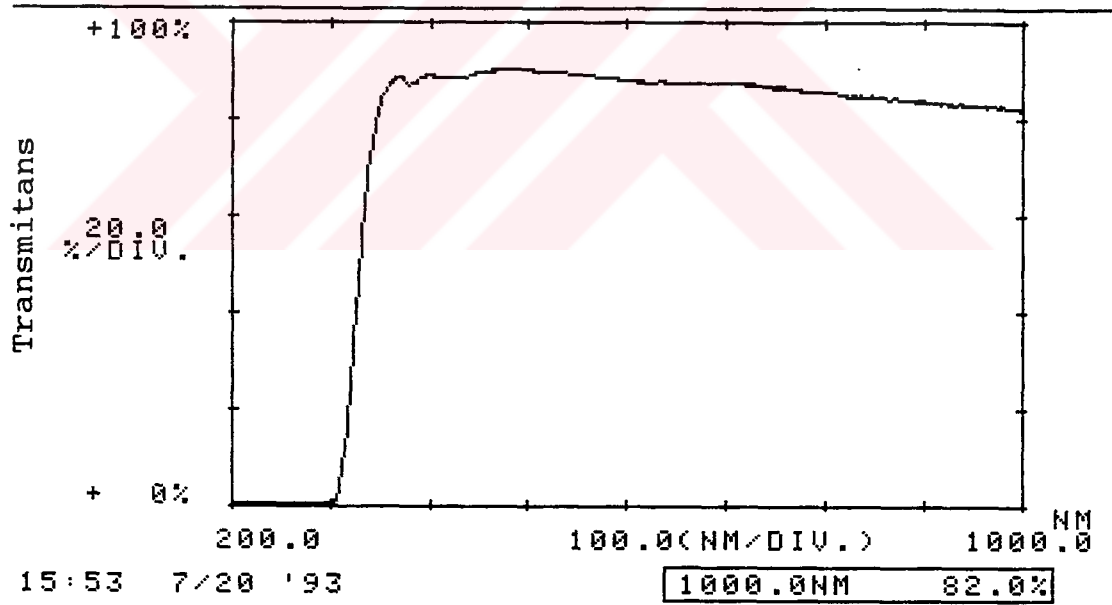
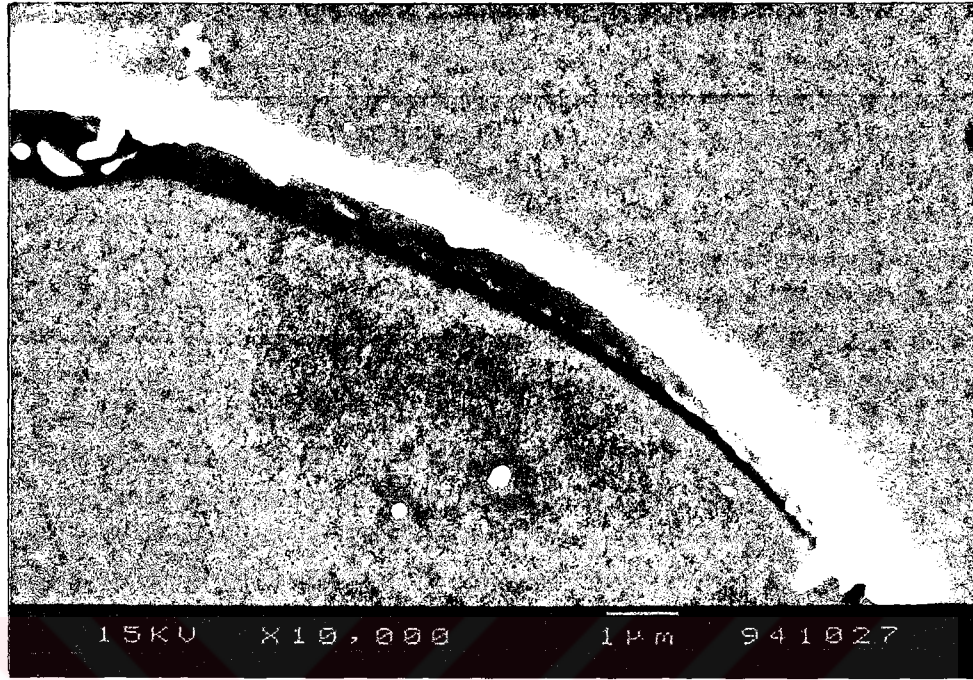
Refit _CEL' _CEL"
Refit _NAK' _NAK" _CEL
Chi-sqd = 637.26

Element	Rel. K-ratio	Net Counts
Si-K	0.09856 +/- 0.00106	36512 +/- 391
Na-K	0.00143 +/- 0.00036	366 +/- 93
Ce-L	0.00000 +/- 0.00000	0 +/- 0
Au-L	0.90001 +/- 0.04978	6671 +/- 369

ZAF Correction 15.00 kV 41.09 deg
No.of Iterations = 2

Element	K-ratio	Z	A	F	ZAF	Atom%	Wt%
Si-K	0.093	0.743	1.315	0.982	0.959	40.18	8.88
Na-K	0.001	0.764	2.010	0.997	1.532	1.13	0.21
Ce-L	0.000	0.977	1.099	0.998	1.071	0.00	0.00
Au-L	0.847	1.074	0.999	1.000	1.074	58.68	90.92
Total=							100.00%

Şekil 7.16. SiO₂, 23 cm.dak⁻¹., H₂O/TEOS=7.4, taze çözelti



-- Pik --	
λ	T%
671.0	87.6
486.0	90.5
367.0	88.5

Şekil 7.17. SiO_2 , 23 cm.dak^{-1} ., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=7.4$, 1 gün sonra

SO: QUANTIFY

12 No.10 numune

Standardless Analysis

15.0 kV 41.1 Degrees

Refit _CEL' _CEL"

Refit _CEL _AUL"

Chi-sqr = 493.42

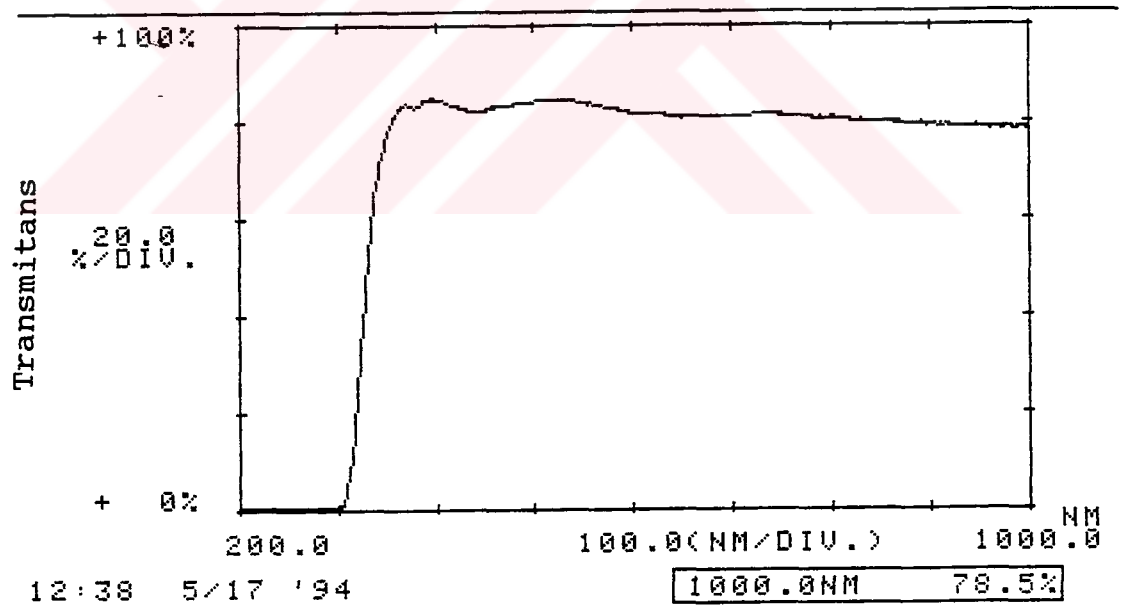
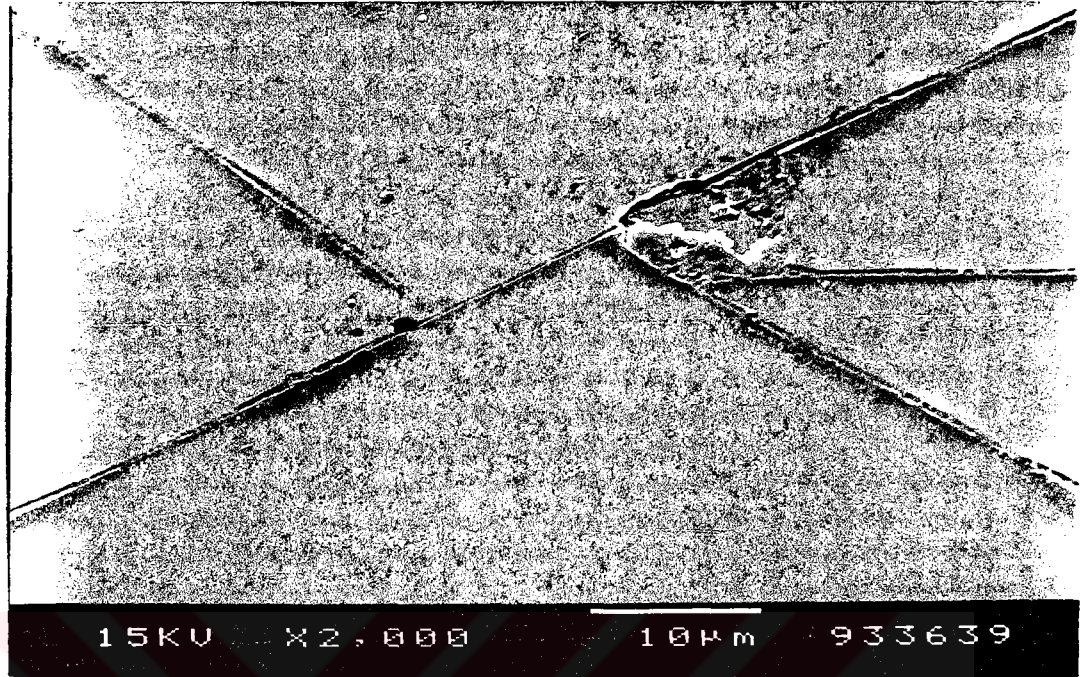
Element	Rel. K-ratio	Net Counts
Si-K	0.09634 +/- 0.00110	34057 +/- 390
Na-K	0.00083 +/- 0.00072	203 +/- 177
Ce-L	0.00000 +/- 0.00000	0 +/- 0
Au-L	0.90284 +/- 0.03293	6086 +/- 240

ZAF Correction 15.00 kV 41.09 deg

No. of Iterations = 1

Element	K-ratio	Z	A	F	ZAF	Atom%	Wt%
Si-K	0.091	0.742	1.316	0.982	0.958	29.81	6.70
Na-K	0.001	0.763	2.012	0.997	1.531	0.67	0.12
Ce-L	0.000	0.976	1.099	0.998	1.070	0.00	0.00
Au-L	0.851	1.072	0.999	1.000	1.072	59.52	91.18
Total=							100.00%

1



-- Pik --

λ T%

724.0 81.7

522.0 84.6

395.0 84.9

371.0 83.9

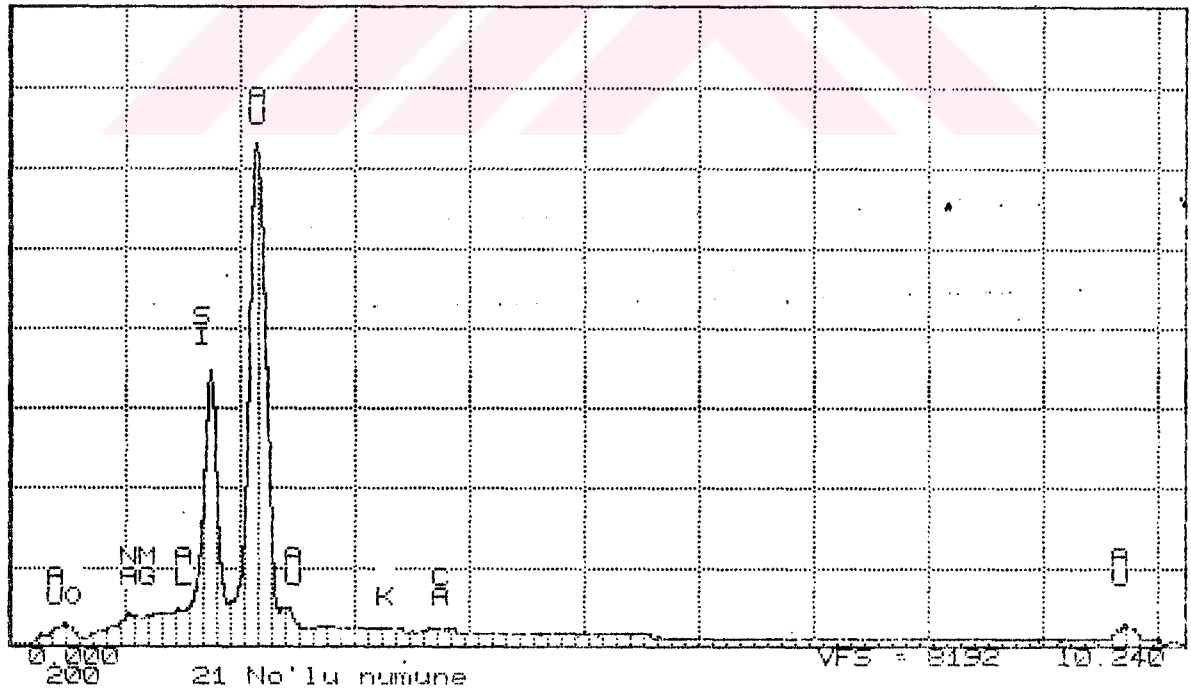
Şekil 7.19. SiO_2 , 23 cm.dak⁻¹., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=2.2$, taze çözelti

Element	Rel. K-ratio	Net Counts
Na-K	0.00503 +/- 0.00084	1515 +/- 252
Mg-K	0.00323 +/- 0.00061	1340 +/- 254
Al-K	0.01729 +/- 0.00126	7228 +/- 526
Si-K	0.13282 +/- 0.00135	57838 +/- 587
Cl-K	0.00000 +/- 0.00000	0 +/- 0
K -K	0.00304 +/- 0.00087	811 +/- 233
Ca-K	0.00602 +/- 0.00111	1323 +/- 244
Au-L	0.83257 +/- 0.02869	7254 +/- 250
Ce-L	0.00000 +/- 0.00000	0 +/- 0

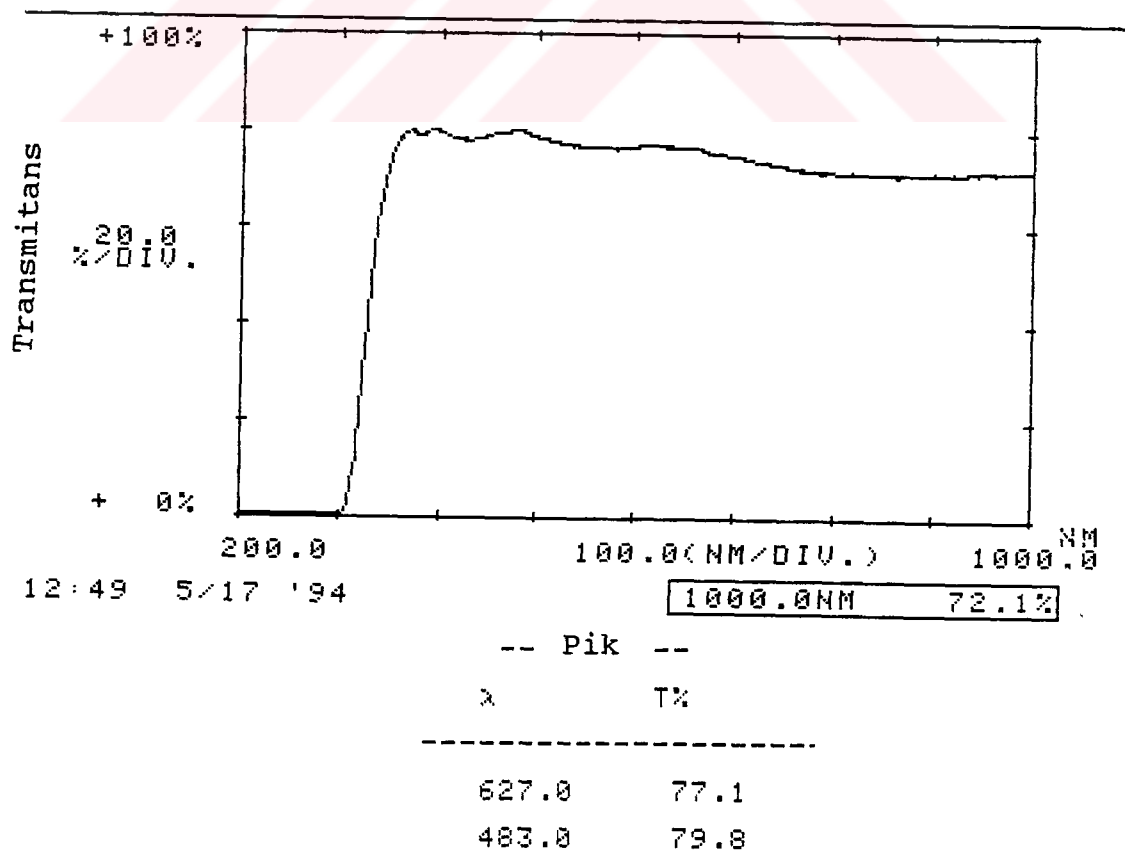
ZAF Correction 15.00 kV 41.00 deg
No.of Iterations = 4

Element	K-ratio	Z	A	F	ZAF	Atom%	Wt%
Na-K	0.005	0.788	1.972	0.997	1.550	3.10	0.70
Mg-K	0.003	0.768	1.658	0.994	1.265	1.54	0.37
Al-K	0.016	0.790	1.452	0.988	1.134	6.65	1.77
Si-K	0.120	0.766	1.318	0.983	0.994	43.04	11.91
Cl-K	0.000	0.802	1.572	1.000	1.260	0.00	0.00
K -K	0.003	0.792	1.401	0.999	1.109	0.79	0.30
Ca-K	0.005	0.771	1.322	1.000	1.019	1.40	0.55
Au-L	0.750	1.126	0.999	1.000	1.125	43.47	64.39
Ce-L	0.000	1.013	1.093	0.998	1.104	0.00	0.00
Total= 100.00%							

TN-5500 TECHNICAL UNIVERSITY OF ISTANBUL WED 24-NOV-93 14:15
Cursor: 0.000keV = 0



Şekil 7.20. SiO₂, 23 cm.dak⁻¹., H₂O/TEOS=2.2, taze çözelti



Şekil 7.21. SiO_2 , 23 cm.dak^{-1} , $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=2.2$, 1 gün sonra

Element	Rel. K-ratio	Net Counts
Na-K	0.00209 +/- 0.00035	573 +/- 96
Mg-K	0.00134 +/- 0.00041	505 +/- 154
Al-K	0.01624 +/- 0.00119	6167 +/- 450
Si-K	0.11332 +/- 0.00137	44819 +/- 542
Cl-K	0.00000 +/- 0.00000	0 +/- 0
K -K	0.00224 +/- 0.00093	542 +/- 226
Ca-K	0.00344 +/- 0.00057	685 +/- 113
Au-L	0.86133 +/- 0.03033	6816 +/- 240
Ce-L	0.00000 +/- 0.00000	0 +/- 0

ZAF Correction 15.00 kV 41.00 deg

No.of Iterations = 5

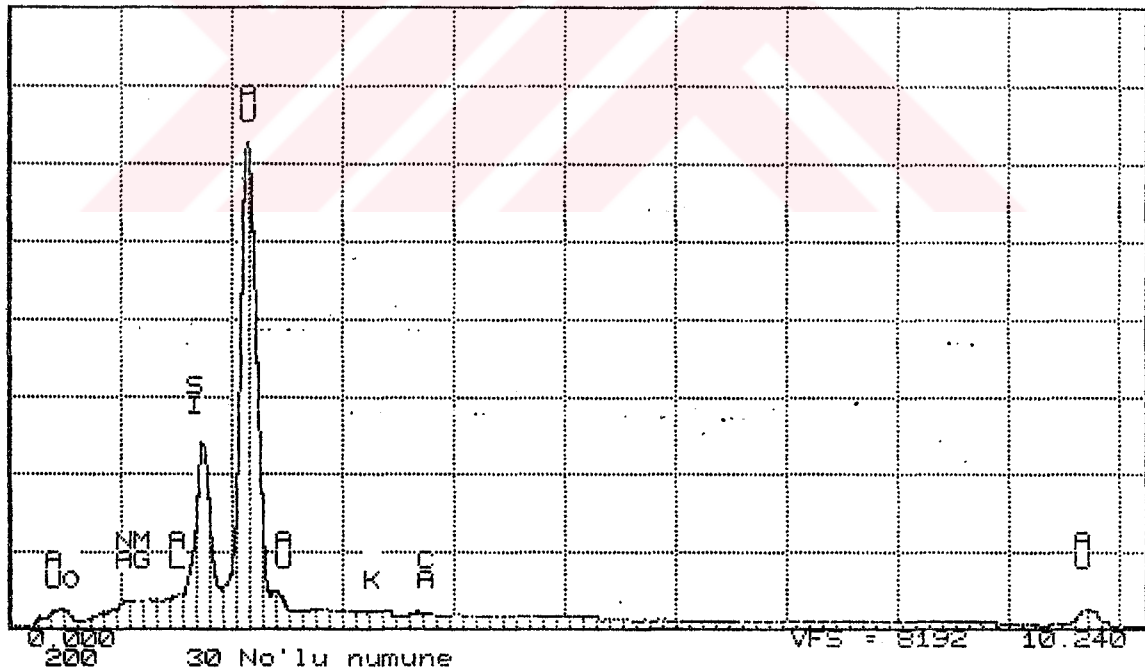
Element	K-ratio	Z	A	F	ZAF	Atom%	Wt%
Na-K	0.002	0.778	1.990	0.997	1.543	1.43	0.30
Mg-K	0.001	0.758	1.667	0.994	1.255	0.70	0.15
Al-K	0.015	0.779	1.457	0.988	1.122	6.88	1.67
Si-K	0.104	0.756	1.321	0.983	0.981	40.30	10.19
Cl-K	0.000	0.791	1.579	1.000	1.248	0.00	0.00
K -K	0.002	0.781	1.409	1.000	1.099	0.64	0.23
Ca-K	0.003	0.760	1.328	1.000	1.009	0.88	0.32
Au-L	0.790	1.104	0.999	1.000	1.103	49.17	87.15
Ce-L	0.000	0.997	1.095	0.998	1.090	0.00	0.00

Total= 100.00%

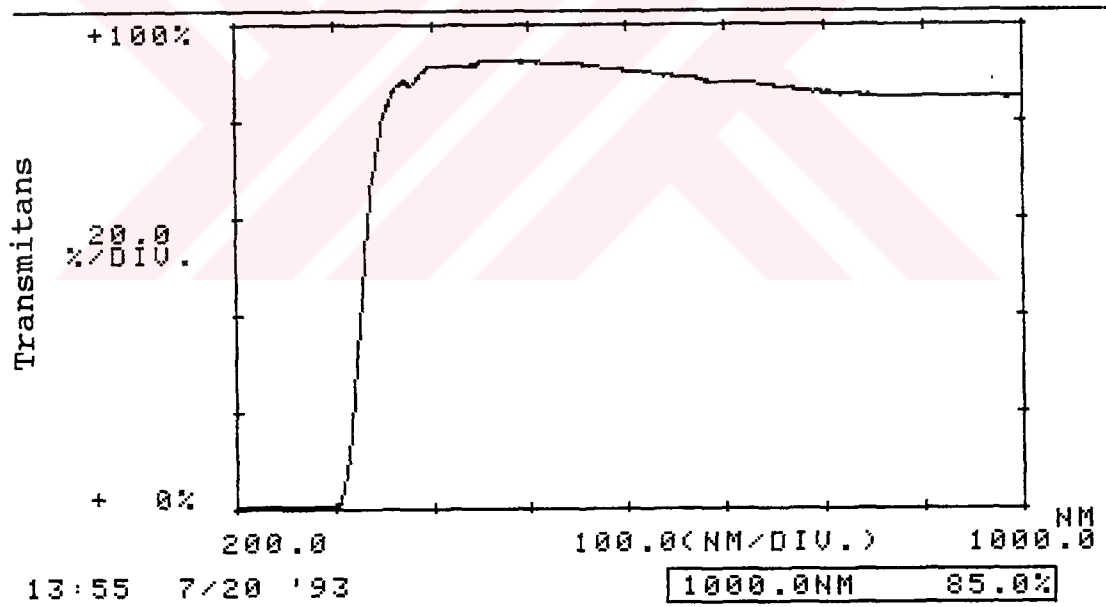
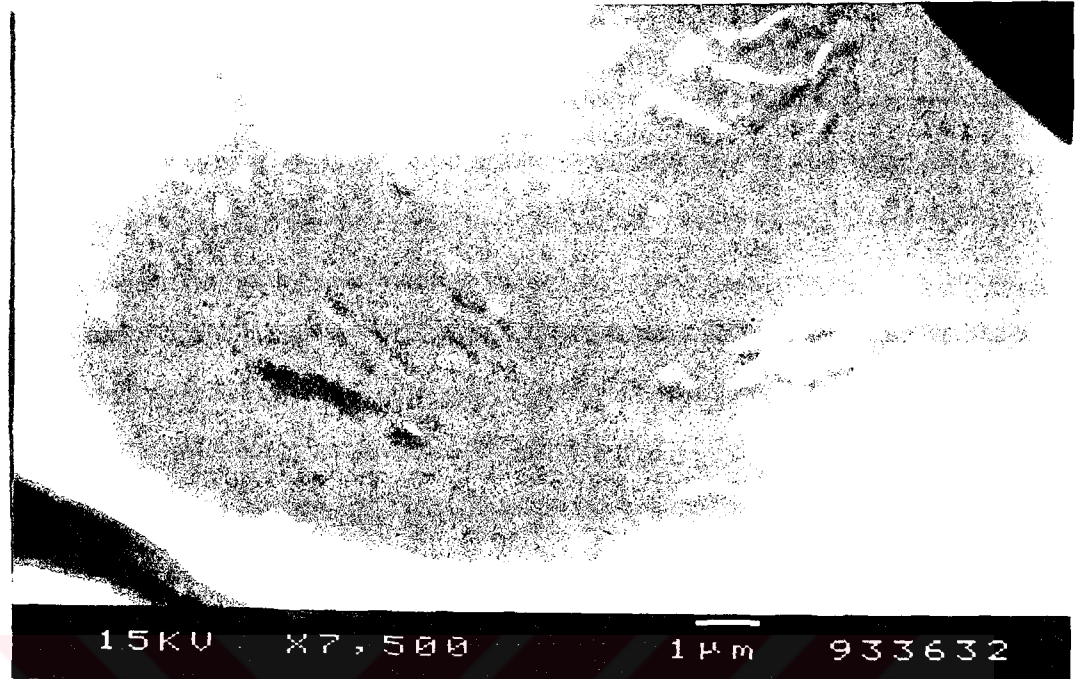
TN-5500 TECHNICAL UNIVERSITY OF ISTANBUL

WED 24-NOV-93 16:31

Cursor: 0.000KeV = 0



şekil 7.22. SiO₂, 23 cm.dak⁻¹., H₂O/TEOS=2.2, 1 gün sonra



-- Pik --	
λ	T%
488.0	92.7
371.0	88.4

Şekil 7.23. $\text{SiO}_2.\text{CeO}_2$, 5 cm.dak.₁., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=7.4$, taze çözelti

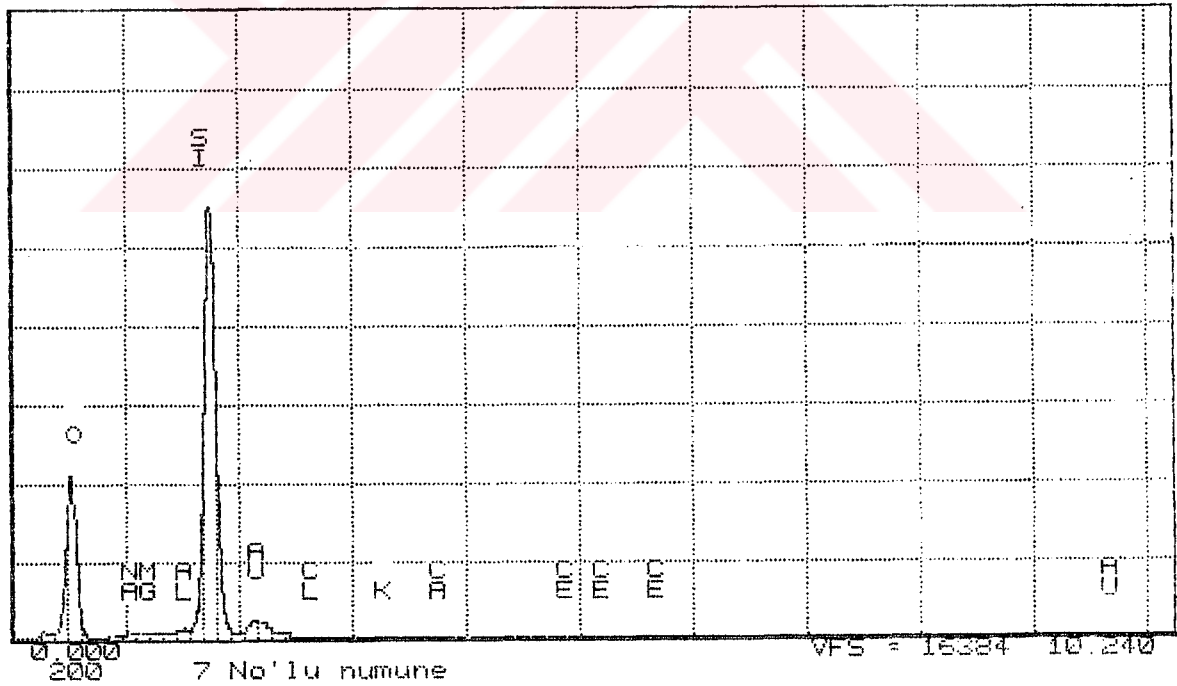
Element	Rel. K-ratio	Net Counts
Na-K	0.00974 +/- 0.00149	1263 +/- 193
Mg-K	0.00222 +/- 0.00180	397 +/- 322
Al-K	0.00852 +/- 0.00270	1532 +/- 486
Si-K	0.76152 +/- 0.00342	142673 +/- 640
Cl-K	0.00359 +/- 0.00125	461 +/- 161
K -K	0.00244 +/- 0.00137	281 +/- 157
Ca-K	0.00751 +/- 0.00169	709 +/- 160
Ce-L	0.00702 +/- 0.00418	304 +/- 181
Au-L	0.19744 +/- 0.04321	740 +/- 162

ZAF Correction 15.00 kV 41.00 deg
No.of Iterations = 4

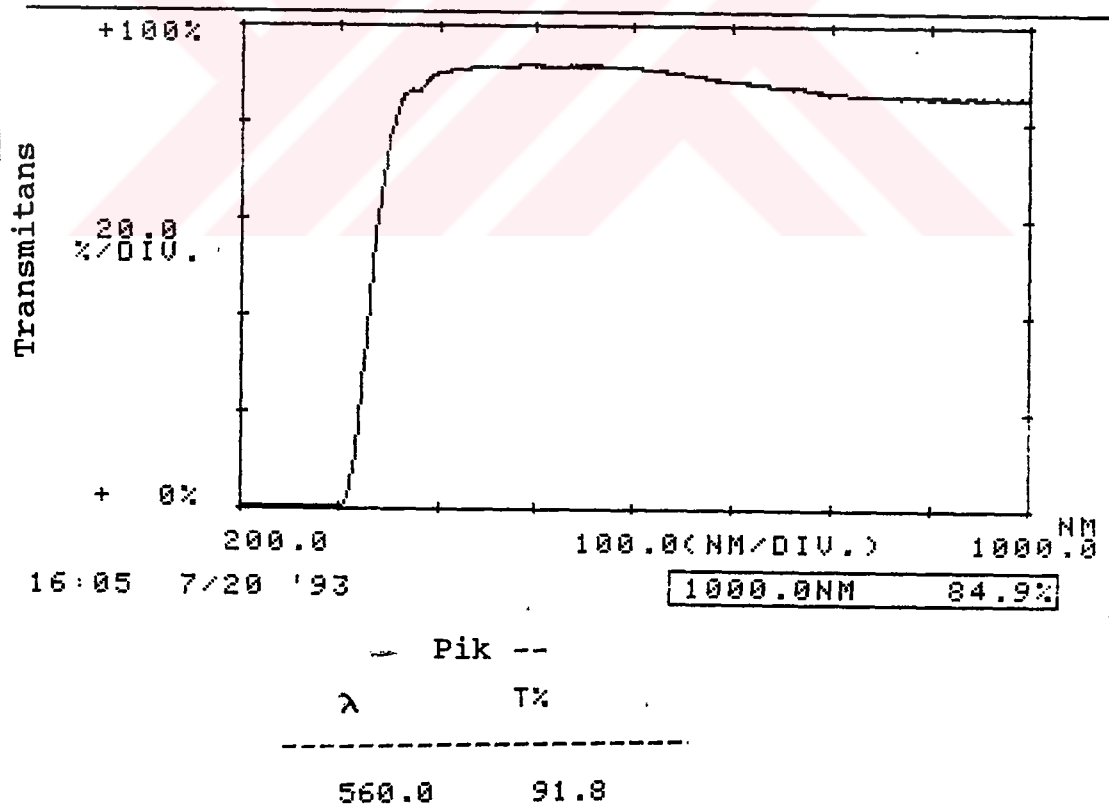
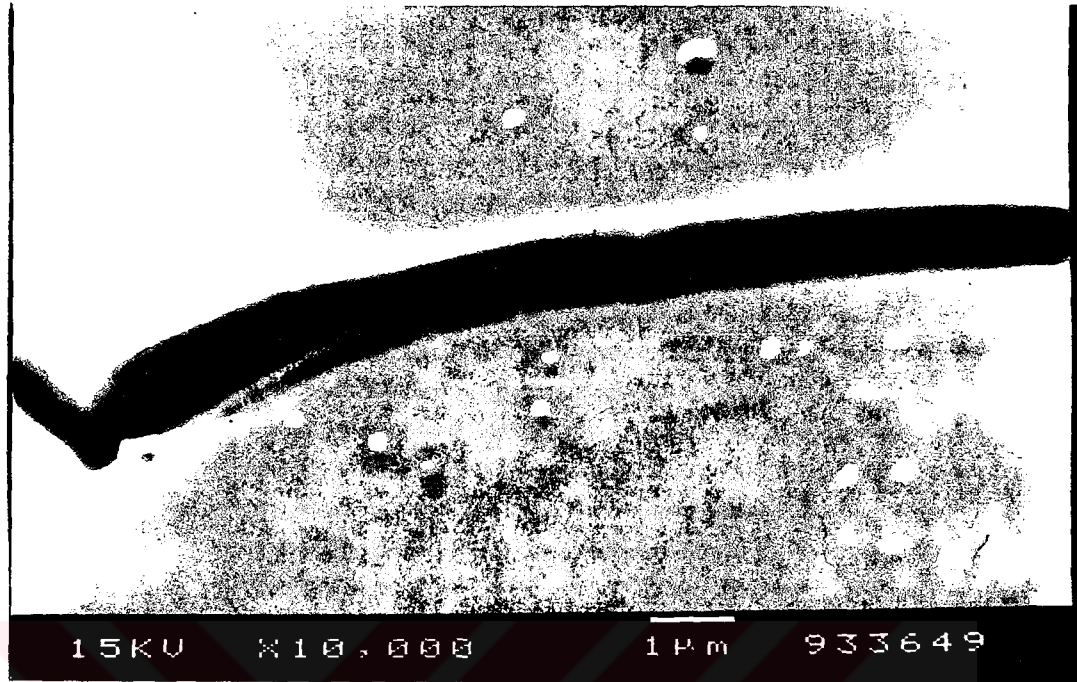
Element	K-ratio	Z	A	F	ZAF	Atom%	Wt%
Na-K	0.008	0.960	1.516	0.993	1.444	1.94	1.21
Mg-K	0.002	0.952	1.274	0.982	1.191	0.34	0.23
Al-K	0.007	0.982	1.166	0.965	1.105	1.10	0.81
Si-K	0.656	0.937	1.126	0.996	1.051	90.07	68.91
Cl-K	0.003	0.988	1.444	1.000	1.426	0.46	0.44
K -K	0.002	1.001	1.239	0.999	1.238	0.24	0.26
Ca-K	0.006	0.959	1.193	0.999	1.144	0.68	0.74
Ce-L	0.006	1.282	1.031	0.999	1.321	0.21	0.80
Au-L	0.170	1.574	0.994	1.000	1.565	4.96	26.60

Total= 100.00%

TN-5500 TECHNICAL UNIVERSITY OF ISTANBUL WED 24-NOV-93 11:14
Cursor: 0.000keV = 0



Şekil 7.24. $\text{SiO}_2.\text{CeO}_2$, 5 cm.dak₁., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=7.4$, taze çözelti



Şekil 7.25. $\text{SiO}_2\text{.CeO}_2$, 5 cm.dak⁻¹., $\text{H}_2\text{O/TEOS}$ =7.4, 1 gün sonra

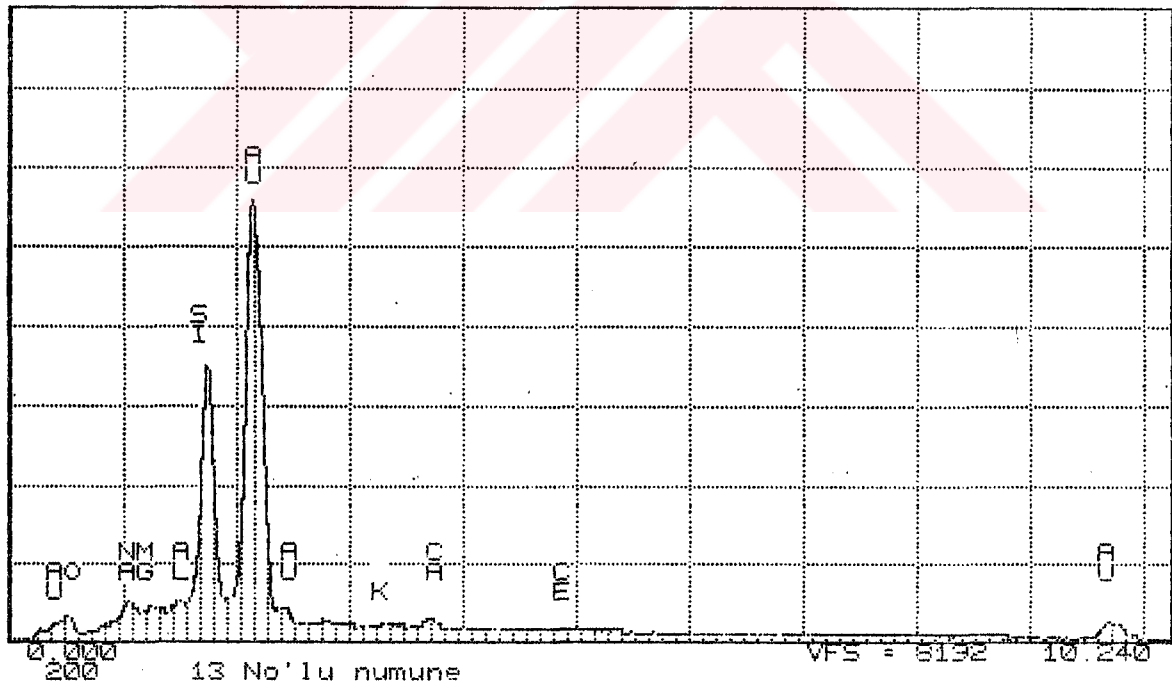
Element	Rel. K-ratio	Net Counts
Na-K	0.00774 +/- 0.00085	2108 +/- 232
Mg-K	0.00107 +/- 0.00104	401 +/- 391
Al-K	0.01870 +/- 0.00130	7063 +/- 491
Si-K	0.15146 +/- 0.00148	59592 +/- 583
Cl-K	0.00000 +/- 0.00000	0 +/- 0
K -K	0.00176 +/- 0.00095	424 +/- 229
Ca-K	0.01070 +/- 0.00061	2123 +/- 121
Au-L	0.80389 +/- 0.03036	6329 +/- 239
Ce-L	0.00469 +/- 0.00174	427 +/- 158

ZAF Correction 15.00 kV 41.00 deg
No. of Iterations = 6

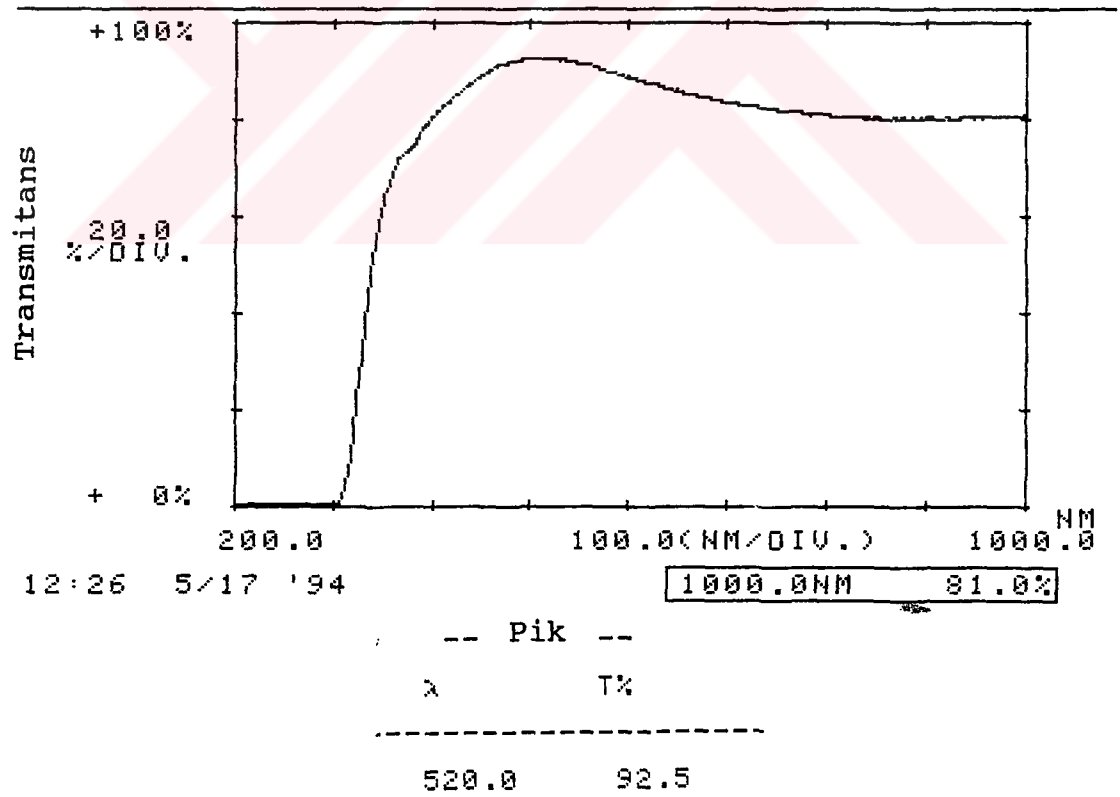
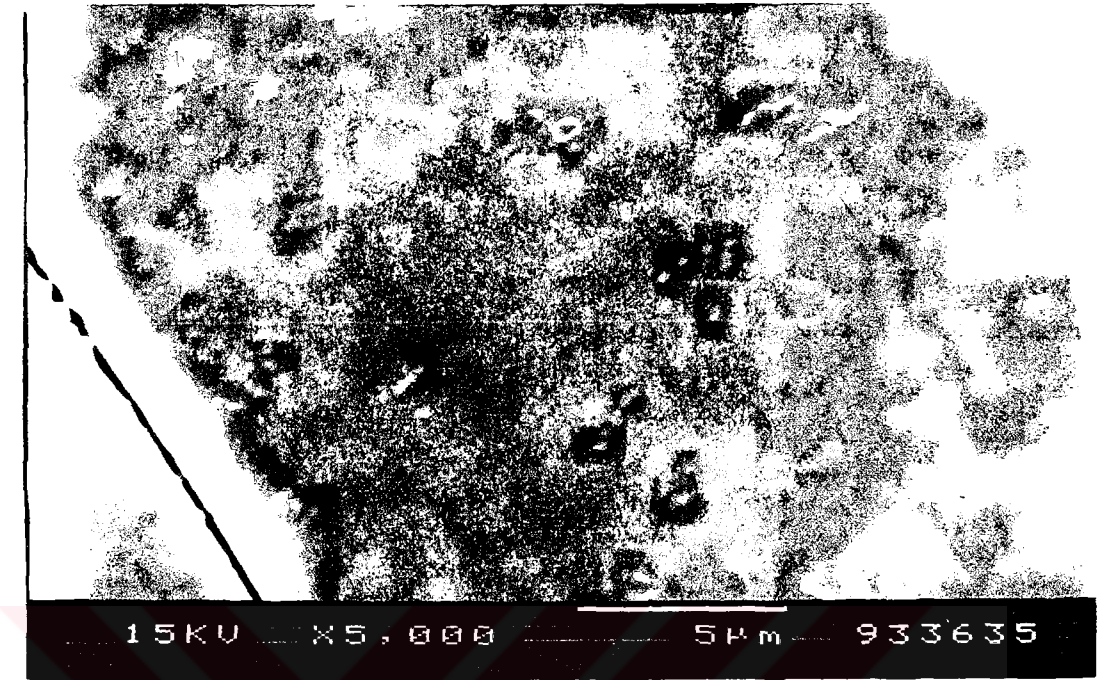
Element	K-ratio	Z	A	F	ZAF	Atom%	Wt%
Na-K	0.007	0.797	1.964	0.997	1.560	4.45	1.08
Mg-K	0.001	0.776	1.657	0.994	1.278	0.48	0.12
Al-K	0.017	0.799	1.448	0.988	1.143	6.71	1.90
Si-K	0.135	0.775	1.316	0.984	1.004	45.85	13.54
Cl-K	0.000	0.811	1.565	1.000	1.269	0.00	0.00
K -K	0.002	0.801	1.394	0.999	1.116	0.43	0.17
Ca-K	0.010	0.780	1.315	0.999	1.025	2.32	0.95
Au-L	0.715	1.144	0.999	1.000	1.142	39.46	81.74
Ce-L	0.004	1.025	1.090	0.998	1.115	0.32	0.47

Total= 100.00%

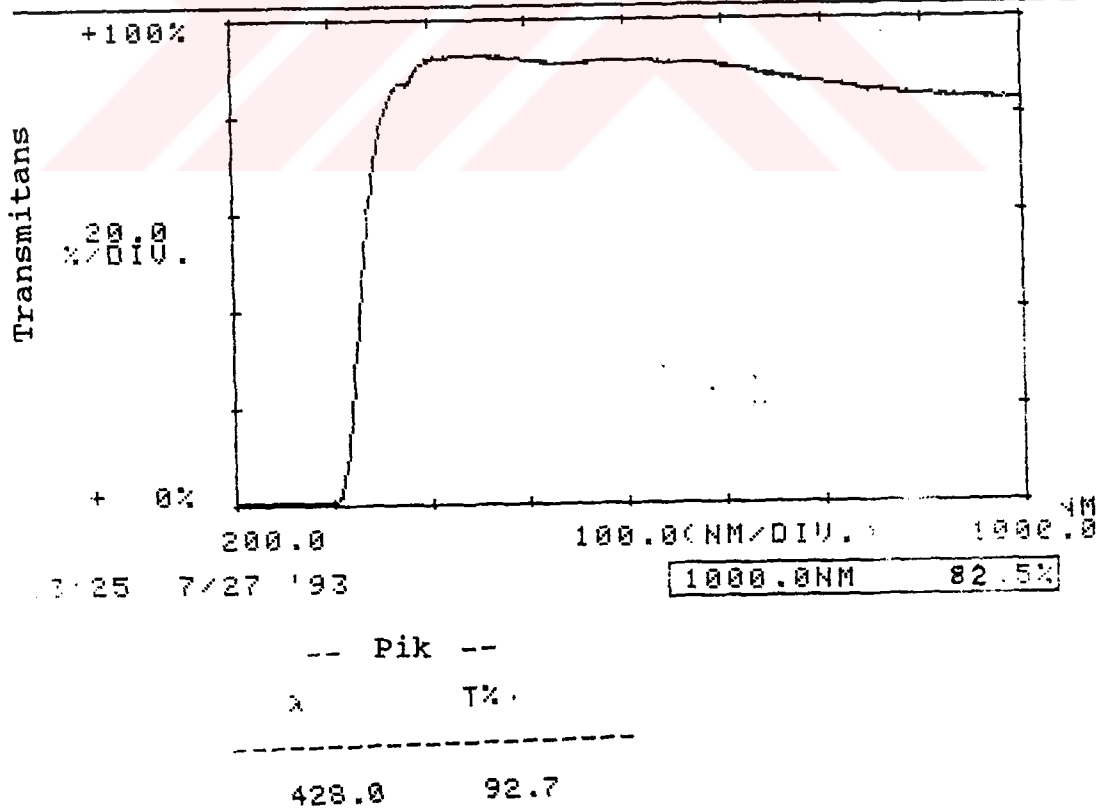
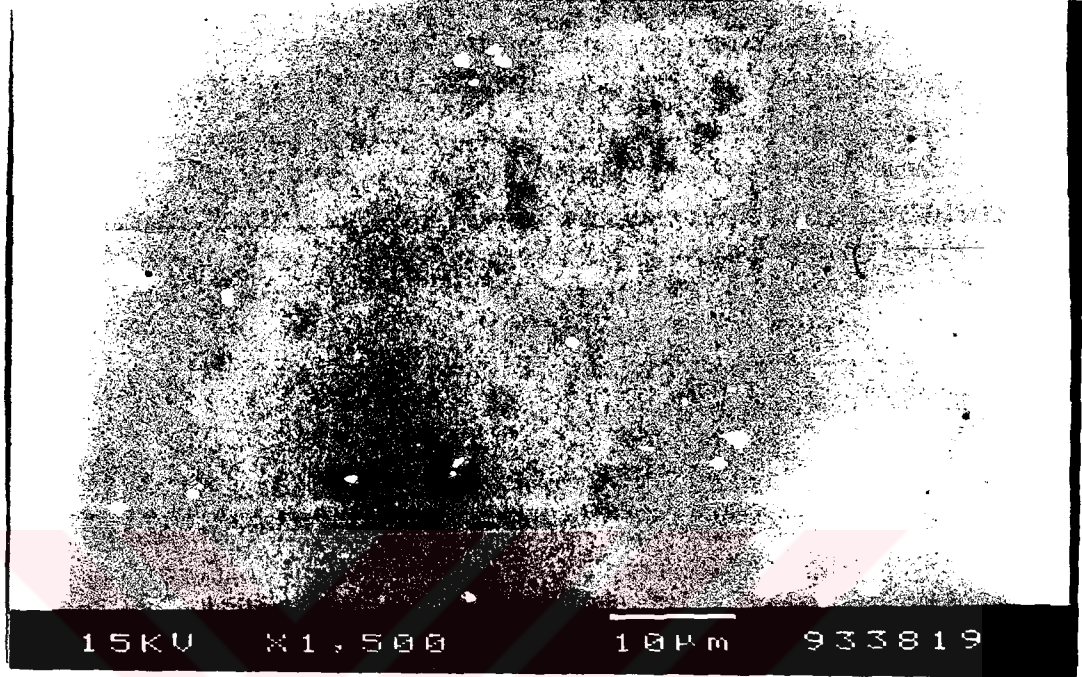
TN-5500 TECHNICAL UNIVERSITY OF ISTANBUL WED 24-NOV-93 16:50
Cursor: 0.000keV = 0



Şekil 7.26. $\text{SiO}_2.\text{CeO}_2$, 5 cm.dak⁻¹., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=7.4$, 1 gün sonra



Şekil 7.27. $\text{SiO}_2.\text{CeO}_2$, 5 cm.dak⁻¹., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=2.2$, taze çözelti



Şekil 7.28. $\text{SiO}_2.\text{CeO}_2$, 5 cm.dak⁻¹., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=2.2$, 1 gün sonra

SO: QUANTIFY

31 No'lun numune
Standardless Analysis
15.0 kV 41.1 Degrees

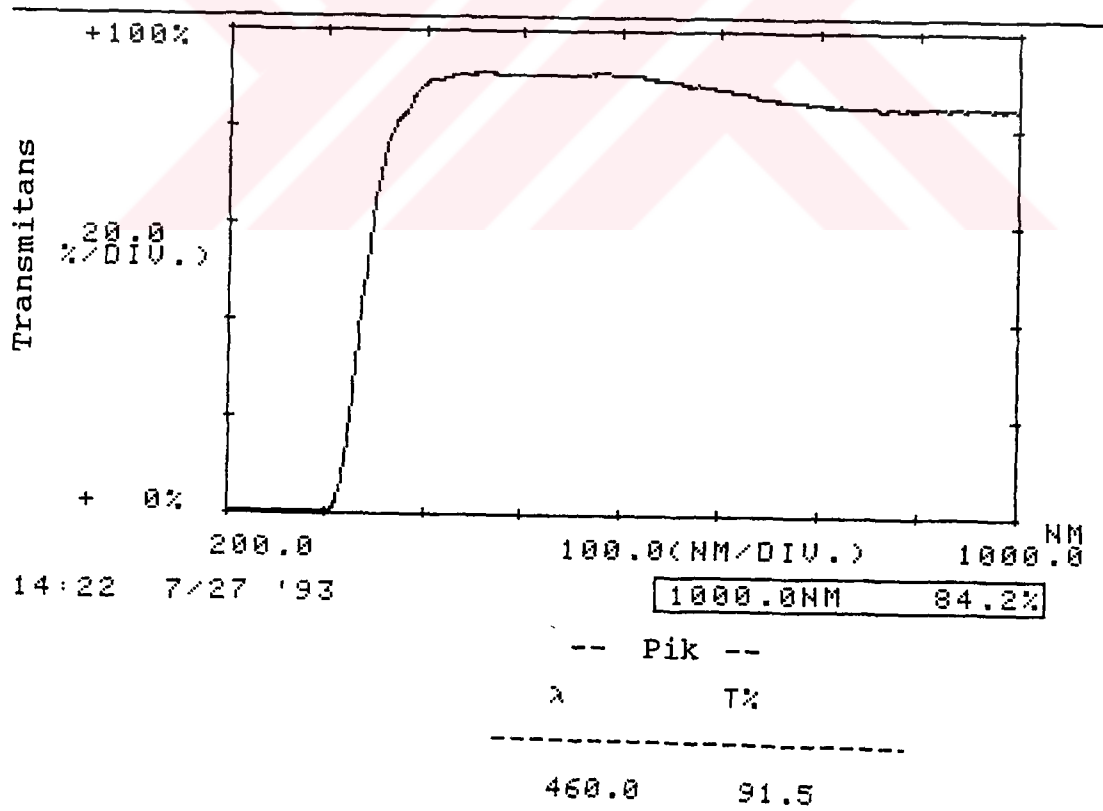
Chi-sqd = 383.70

Element	Rel. K-ratio	Net Counts
Si-K	0.12095 +/- 0.00099	56179 +/- 461
Na-K	0.00410 +/- 0.00062	1317 +/- 200
Ce-L	0.00676 +/- 0.00298	726 +/- 320
Au-L	0.86819 +/- 0.04433	8069 +/- 412

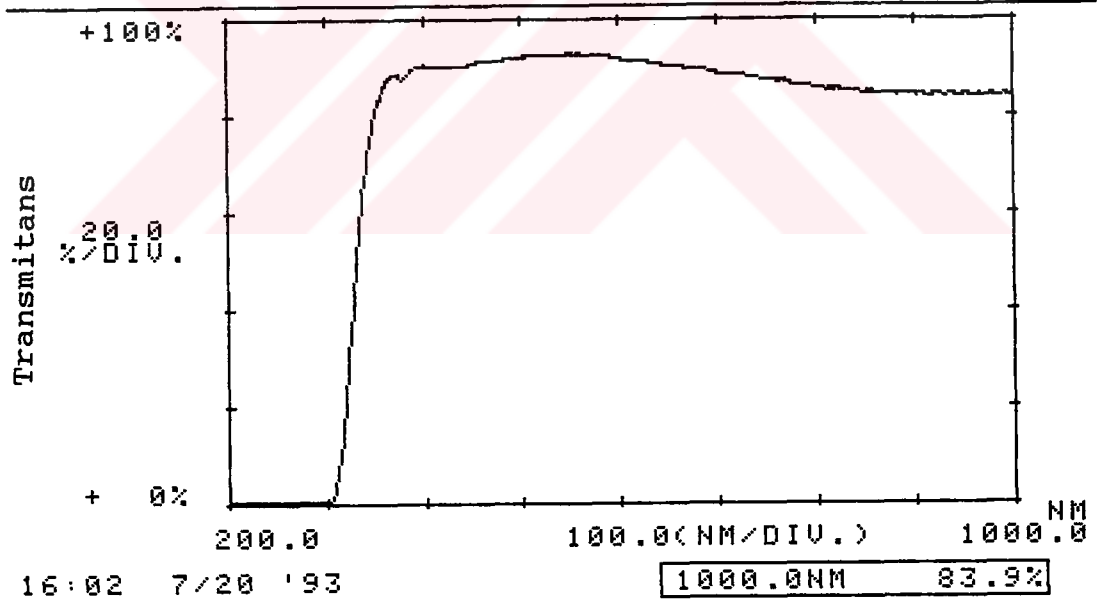
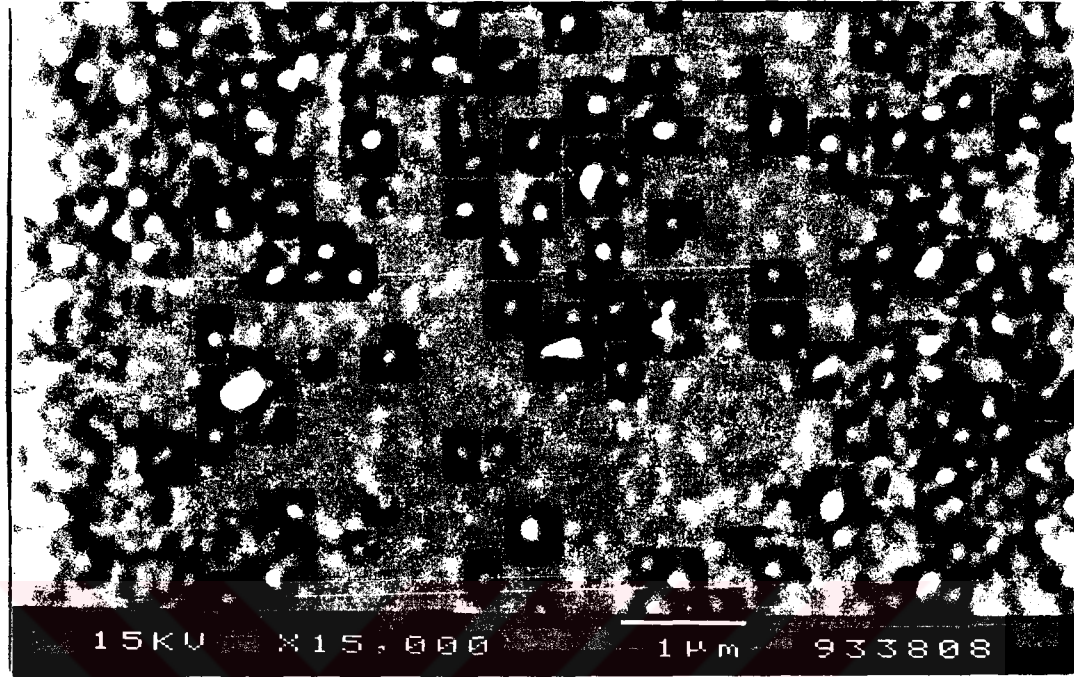
ZAF Correction 15.00 kV 41.09 deg
No. of Iterations = 4

Element	K-ratio	Z	A	F	ZAF	Atom%	Wt%
Si-K	0.112	0.752	1.315	0.983	0.972	44.86	10.88
Na-K	0.004	0.774	2.002	0.997	1.545	2.95	0.59
Ce-L	0.006	0.991	1.096	0.998	1.083	0.56	0.68
Au-L	0.803	1.095	0.999	1.000	1.094	51.63	87.85

Şekil 7.29. SiO₂.CeO₂, 5 cm.dak⁻¹., H₂O/TEOS=2.2, 1 gün sonra



Şekil 7.30. $\text{SiO}_2.\text{CeO}_2$, 15 cm.dak^{-1} , $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=7.4$, taze çözelti



-- Pik --	
λ	T%
552.0	92.9
372.0	88.5

Şekil 7.31. $\text{SiO}_2.\text{CeO}_2$, 15 cm.dak⁻¹., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=7.4$, 1 gün sonra

SO: QUANTIFY

14 No'lu numune
Standardless Analysis
15.0 kV 41.1 Degrees

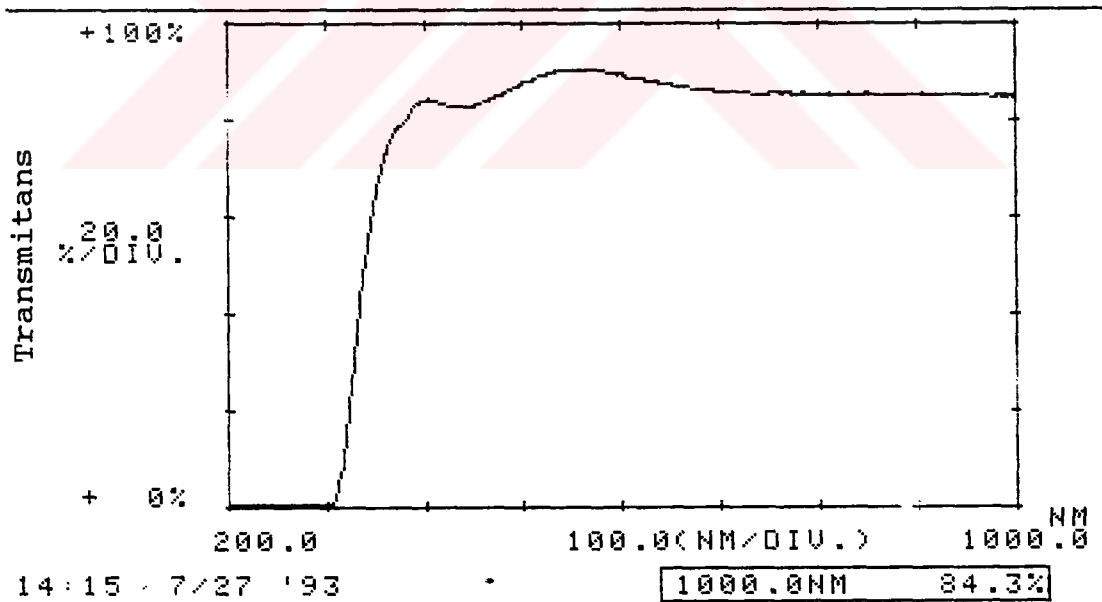
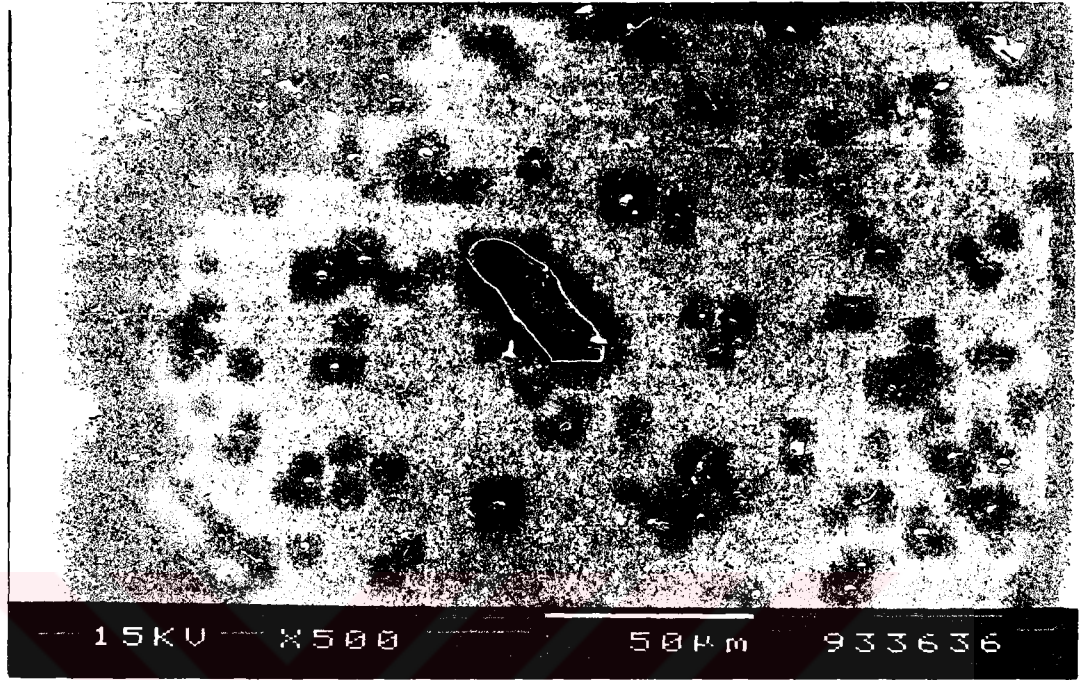
Chi-sqd = 323.68

Element	Rel. K-ratio	Net Counts
Si-K	0.14107 +/- 0.00105	61488 +/- 459
Na-K	0.00359 +/- 0.00062	1082 +/- 190
Ce-L	0.00787 +/- 0.00303	794 +/- 306
Au-L	0.84748 +/- 0.04414	7391 +/- 385

ZAF Correction 15.00 kV 41.09 deg
No. of Iterations = 5

Element	K-ratio	Z	A	F	ZAF	Atom%	Wt%
Si-K	0.129	0.759	1.309	0.983	0.977	49.22	12.65
Na-K	0.003	0.781	1.991	0.997	1.550	2.42	0.51
Ce-L	0.007	1.002	1.094	0.998	1.093	0.62	0.79
Au-L	0.777	1.109	0.959	1.000	1.108	47.74	86.05
						Total=	100.00%

Şekil 7.32. $\text{SiO}_2.\text{CeO}_2$, 15 cm.dak^{-1} , $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=7.4$, 1 gün sonra



-- Pik --

λ	T%
905.0	85.5
574.0	90.5
403.0	84.3

Şekil 7.33. $\text{SiO}_2.\text{CeO}_2$, 15 cm.dak⁻¹, $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=2.2$, taze çözelti

Element	Rel. K-ratio	Net Counts
Na-K	0.00506 +/- 0.00079	1342 +/- 209
Mg-K	0.00355 +/- 0.00050	1298 +/- 183
Al-K	0.01780 +/- 0.00125	6544 +/- 461
Si-K	0.12503 +/- 0.00142	47873 +/- 545
Cl-K	0.00000 +/- 0.00000	0 +/- 0
K -K	0.00163 +/- 0.00095	384 +/- 224
Ca-K	0.00502 +/- 0.00059	970 +/- 113
Au-L	0.83615 +/- 0.03106	6406 +/- 238
Ce-L	0.00575 +/- 0.00182	509 +/- 161

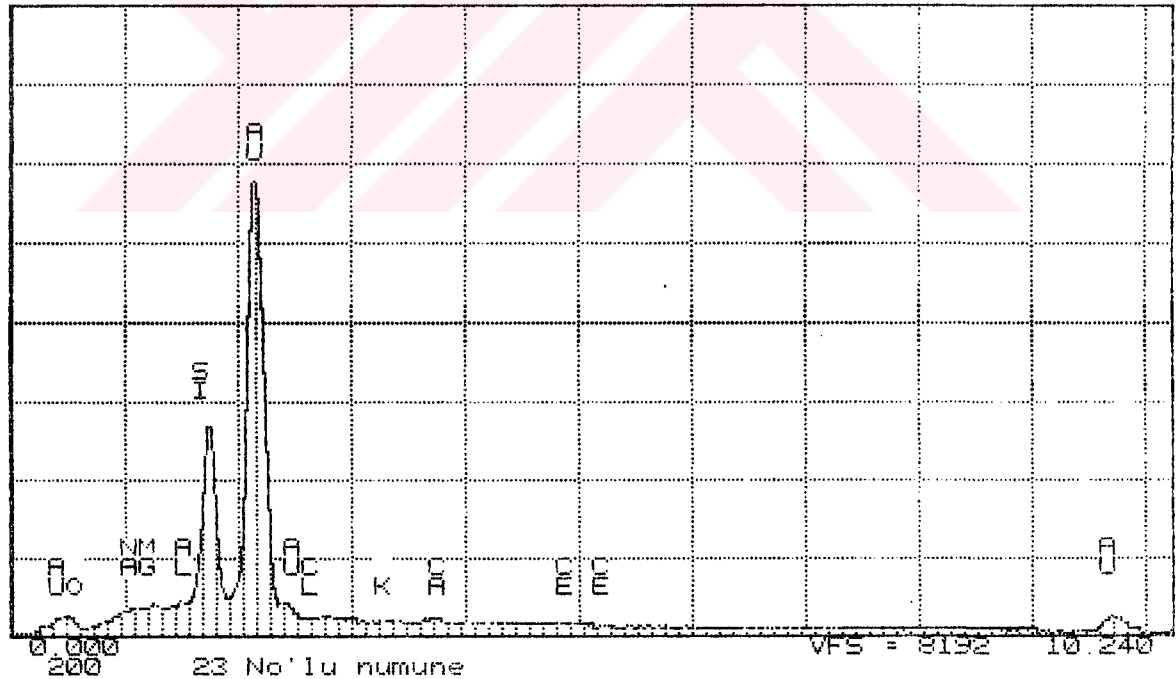
ZAF Correction 15.00 kV 41.00 deg
No.of Iterations = 7

Element	K-ratio	Z	A	F	ZAF	Atom%	Wt%
Na-K	0.005	0.787	1.980	0.997	1.554	3.20	0.71
Mg-K	0.003	0.769	1.660	0.994	1.268	1.74	0.41
Al-K	0.016	0.789	1.459	0.988	1.138	7.03	1.83
Si-K	0.113	0.767	1.320	0.984	0.996	41.52	11.26
Cl-K	0.000	0.803	1.571	1.000	1.261	0.00	0.00
K -K	0.001	0.793	1.400	0.999	1.110	0.43	0.16
Ca-K	0.005	0.772	1.320	0.999	1.018	1.19	0.46
Au-L	0.756	1.121	0.999	1.000	1.120	44.46	84.58
Ce-L	0.005	1.014	1.092	0.998	1.104	0.42	0.57

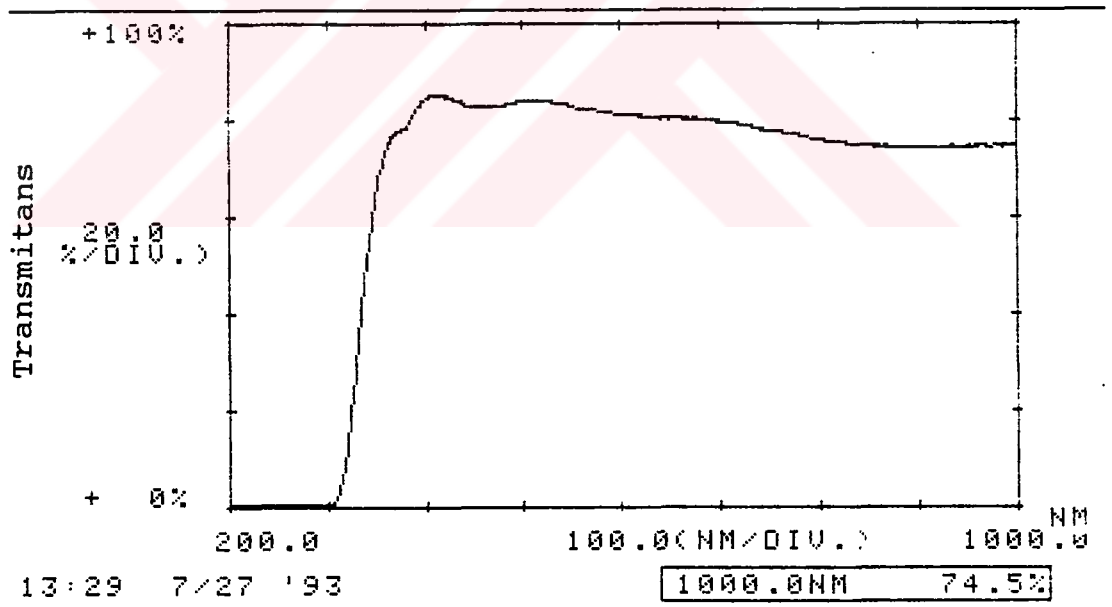
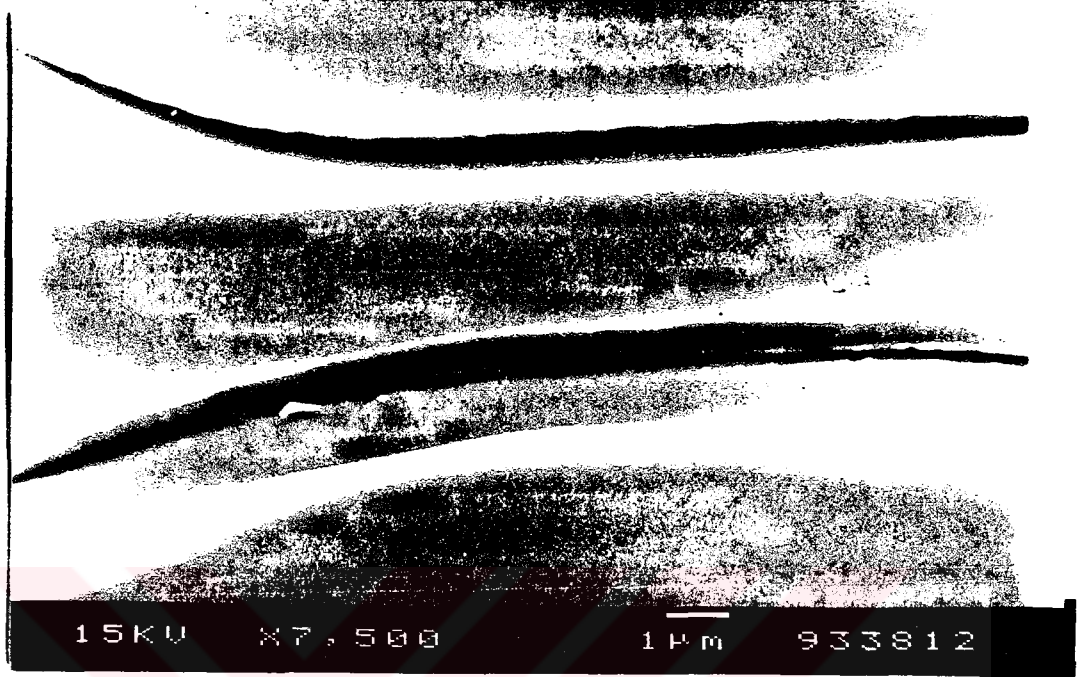
Total= 100.00%

TN-5500 TECHNICAL UNIVERSITY OF ISTANBUL
Cursor: 0.000keV = 0

WED 24-NOV-93 12:30



Şekil 7.34. SiO₂.CeO₂, 15 cm.dak⁻¹, H₂O/TEOS=2.2, taze çözelti



- Pik --
T%

510.0	84.2
412.0	85.1

Şekil 7.35. $\text{SiO}_2.\text{CeO}_2$, 15 cm.dak⁻¹., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=2.2$, 1 gün sonra

SO: QUANTIFY

32 No'lu numune

Standardless Analysis

15.0 kV 41.1 Degrees

Chi-sqd = 323.32

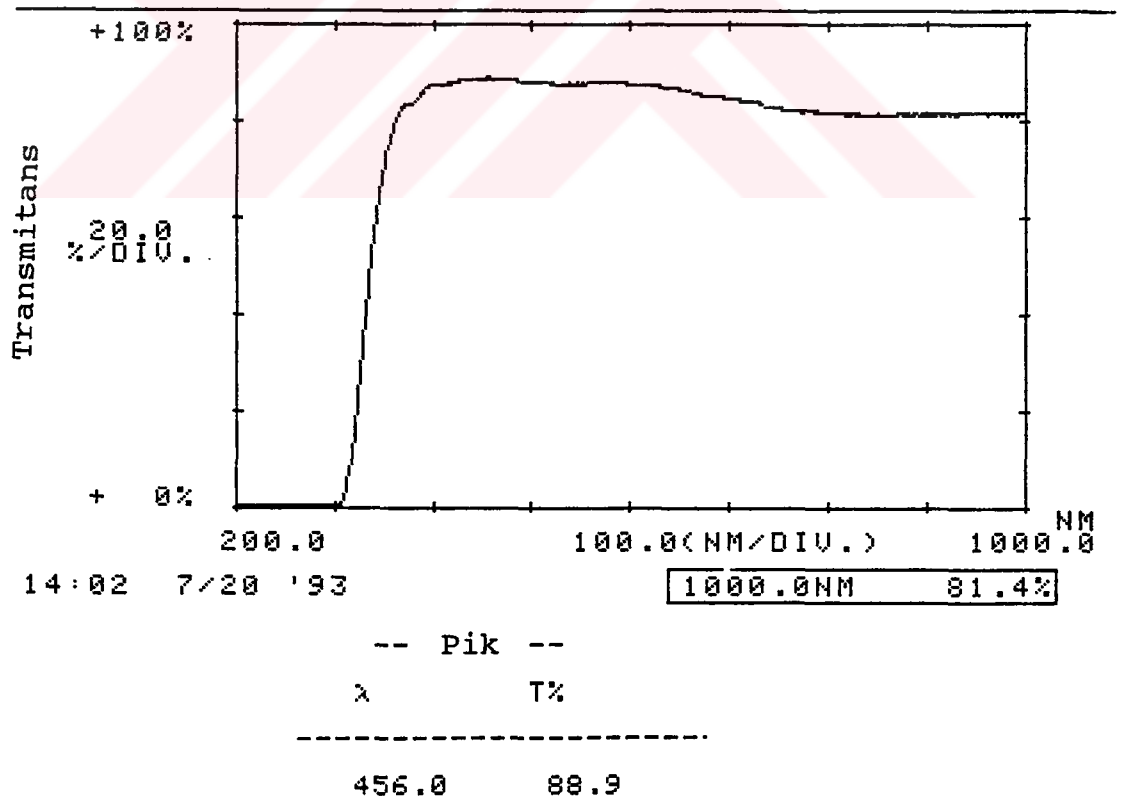
Element	Rel. K-ratio	Net Counts
Si-K	0.13576 +/- 0.00109	54677 +/- 441
Na-K	0.00260 +/- 0.00067	725 +/- 187
Ce-L	0.00942 +/- 0.00327	877 +/- 305
Au-L	0.85222 +/- 0.04765	6868 +/- 384

ZAF Correction 15.00 kV 41.09 deg

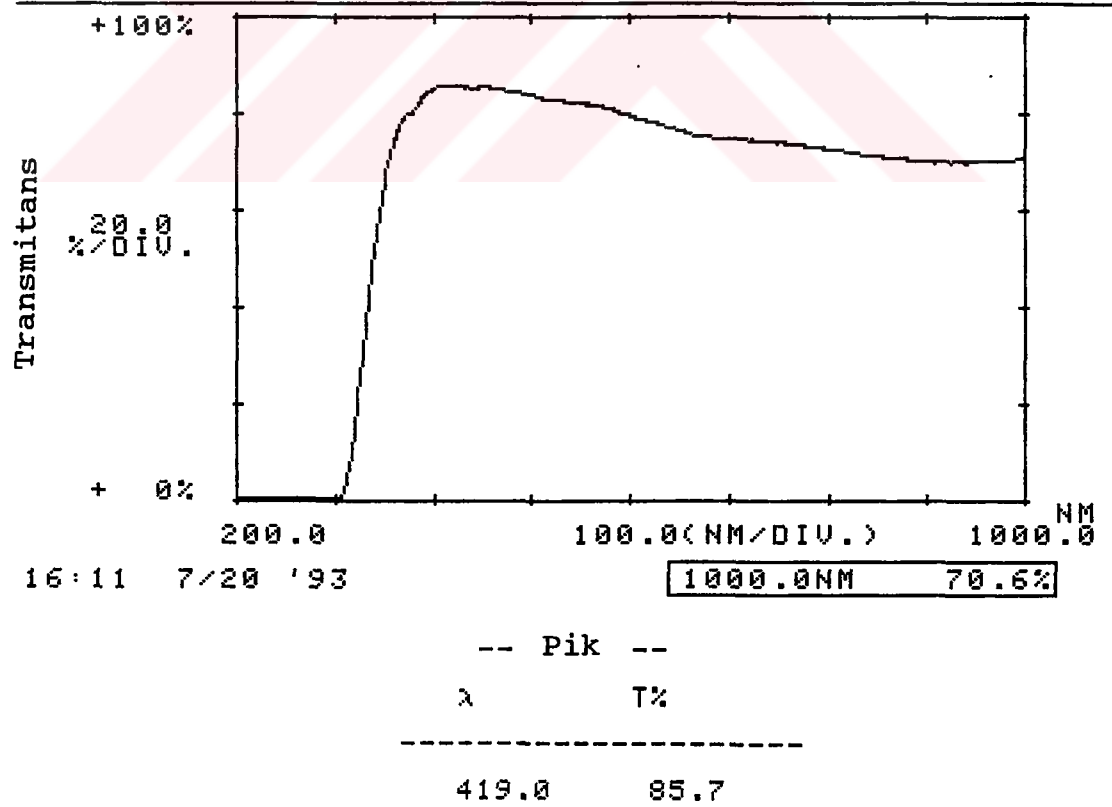
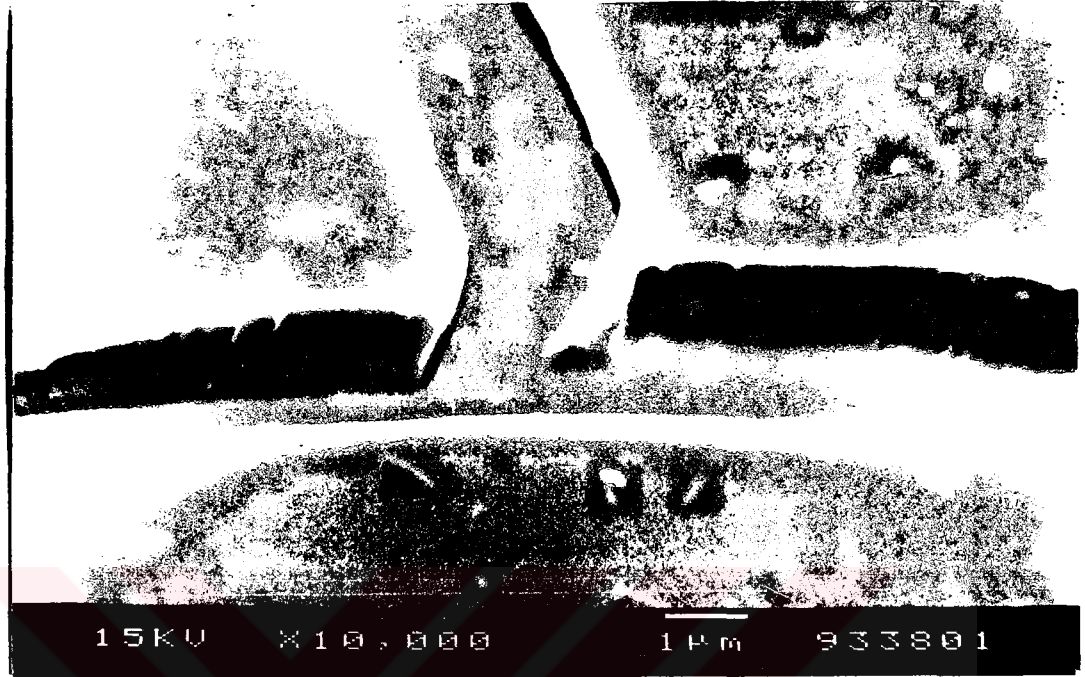
No.of Iterations = 5

Element	K-ratio	Z	A	F	ZAF	Atom%	Wt%
Si-K	0.125	0.757	1.311	0.983	0.976	48.46	12.20
Na-K	0.002	0.779	1.997	0.997	1.551	1.80	0.37
Ce-L	0.009	0.999	1.094	0.998	1.090	0.75	0.95
Au-L	0.784	1.104	0.999	1.000	1.103	48.98	86.48
Total=							100.00%

şekil 7.36. $\text{SiO}_2.\text{CeO}_2$, 15 cm.dak⁻¹., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=2.2$, 1 gün sonra



Şekil 7.37. $\text{SiO}_2.\text{CeO}_2$, 23 cm.dak⁻¹., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=7.4$, taze çözelti



Şekil 7.38. $\text{SiO}_2.\text{CeO}_2$, 23 cm.dak^{-1} , $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=7.4$, 1 gün sonra

15 No'lu numune
Standardless Analysis
15.0 kV 41.1 Degrees

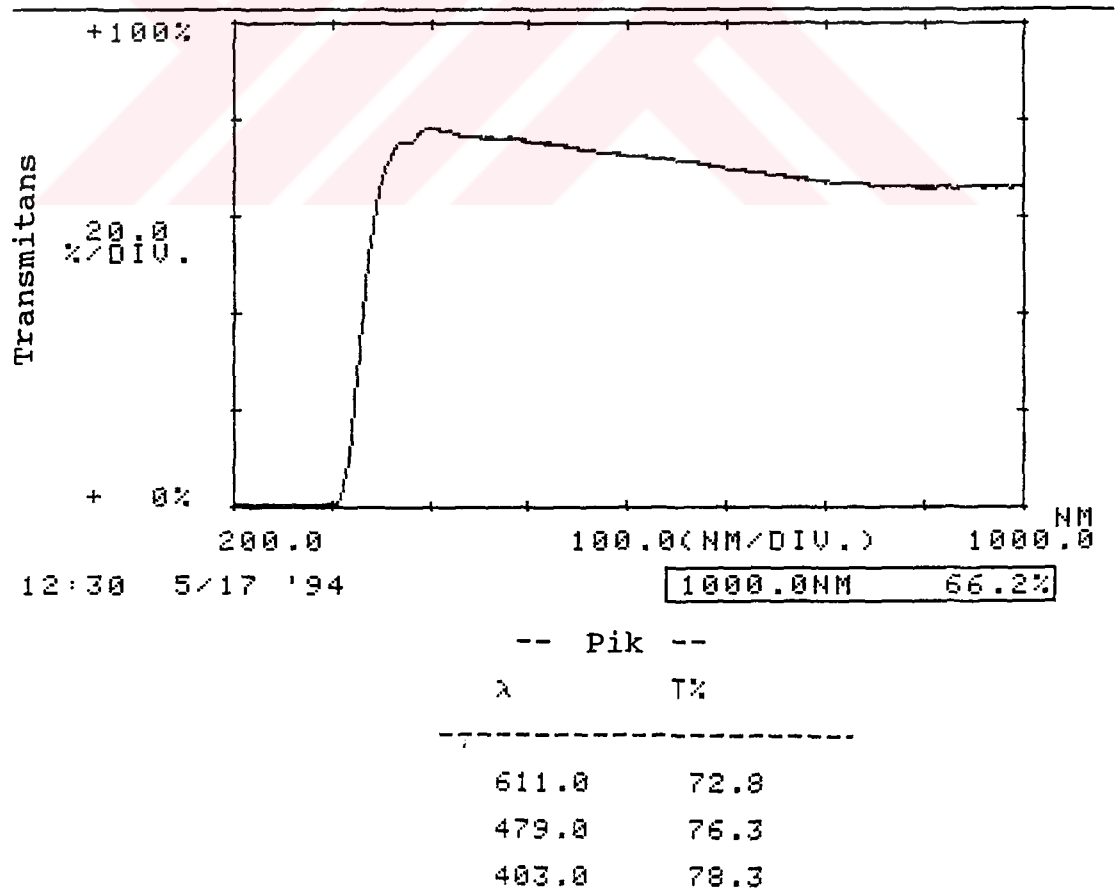
Refit _CEL' _CEL"
Refit _NAK' _NAK"
Chi-sqd = 273.95

Element	Rel. K-ratio	Net Counts
Si-K	0.09617 +/- 0.00121	27588 +/- 347
Na-K	0.00124 +/- 0.00042	247 +/- 84
Ce-L	0.00573 +/- 0.00219	380 +/- 143
Au-L	0.89686 +/- 0.05819	5148 +/- 334

ZAF Correction 15.00 kV 41.09 deg
No. of Iterations = 1

Element	K-ratio	Z	A	F	ZAF	Atom%	Wt%
Si-K	0.090	0.742	1.319	0.982	0.961	39.64	8.70
Na-K	0.001	0.764	2.018	0.997	1.537	1.00	0.18
Ce-L	0.005	0.976	1.098	0.998	1.070	0.53	0.58
Au-L	0.844	1.074	0.999	1.000	1.073	58.83	90.54
Total=							100.00%

Şekil 7.39. $\text{SiO}_2\cdot\text{CeO}_2$, 23 $\text{cm}\cdot\text{dak}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=7.4$, 1 gün sonra



Şekil 7.40. $\text{SiO}_2.\text{CeO}_2$, 23 cm.dak⁻¹., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=2.2$, taze çözelti

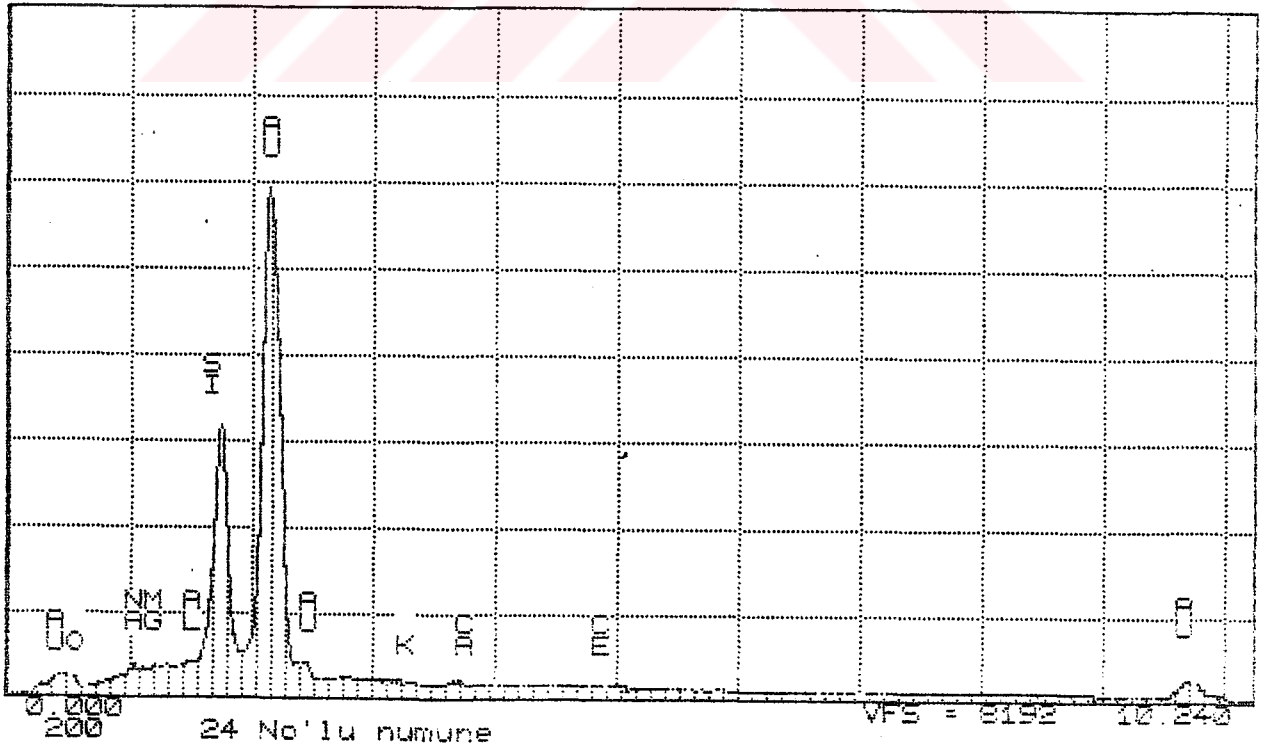
Element	Rel. K-ratio	Net Counts
Na-K	0.00267 +/- 0.00034	758 +/- 97
Mg-K	0.00197 +/- 0.00040	773 +/- 156
Al-K	0.01576 +/- 0.00116	6211 +/- 458
Si-K	0.13226 +/- 0.00138	54285 +/- 565
Cl-K	0.00000 +/- 0.00000	0 +/- 0
K -K	0.00094 +/- 0.00041	235 +/- 103
Ca-K	0.00390 +/- 0.00053	807 +/- 110
Au-L	0.83066 +/- 0.02947	6822 +/- 242
Ce-L	0.01184 +/- 0.00320	1124 +/- 304

ZAF Correction 15.00 kV 41.00 deg
No. of Iterations = 3

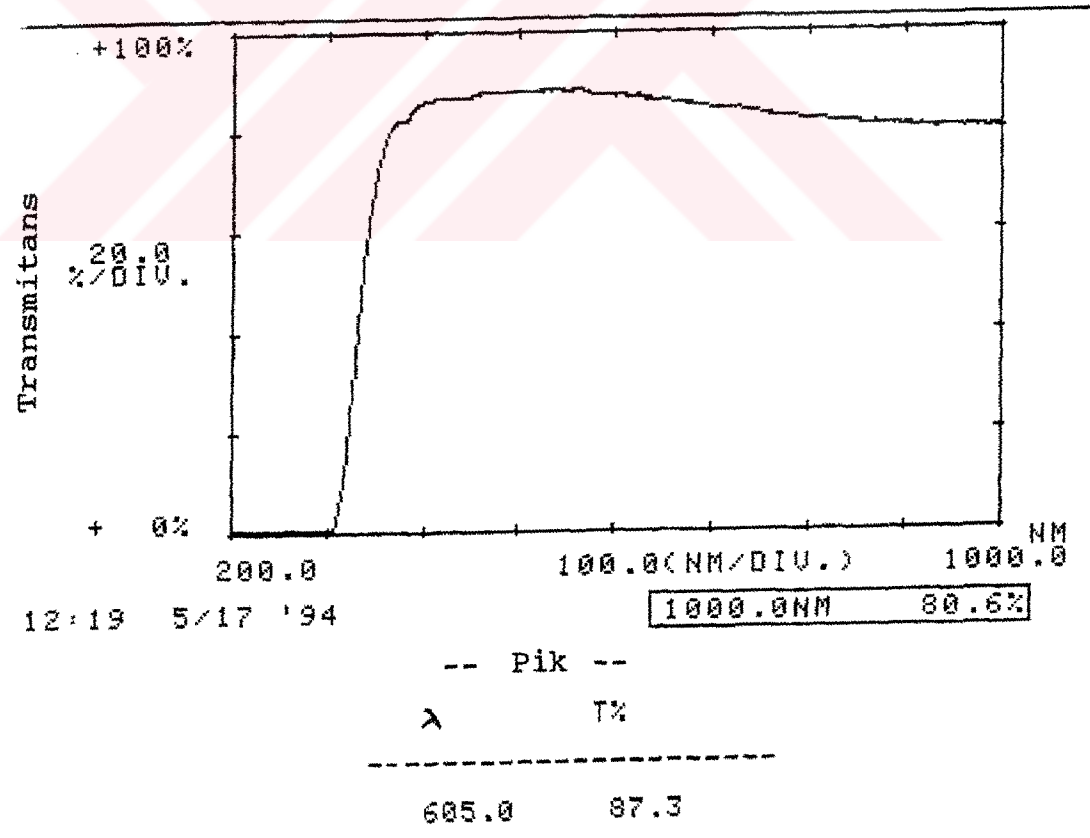
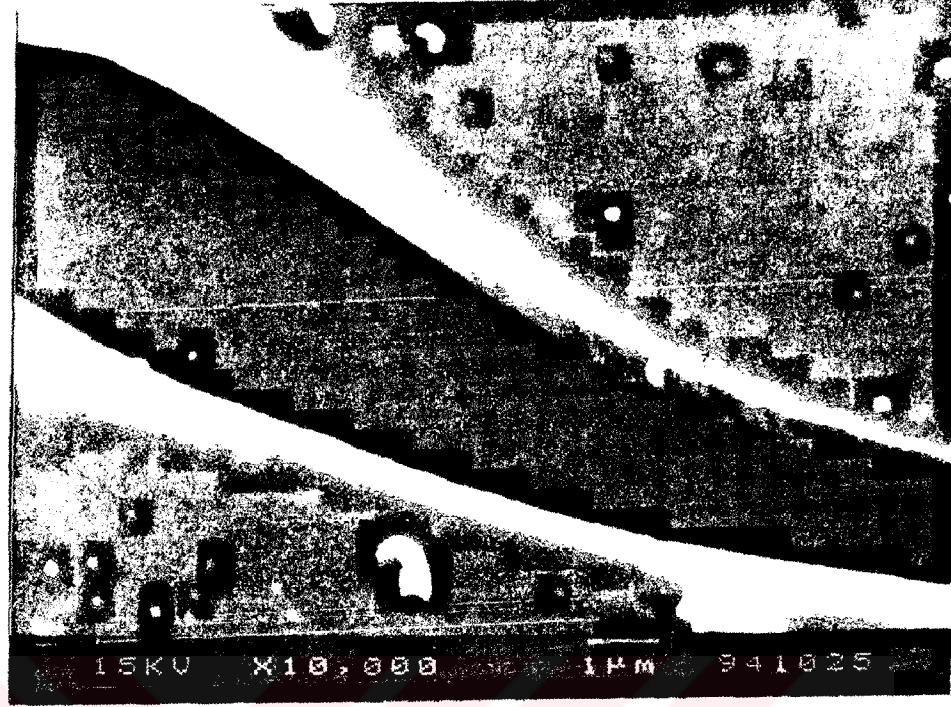
Element	K-ratio	Z	A	F	ZAF	Atom%	Wt%
Na-K	0.002	0.785	1.991	0.997	1.558	1.71	0.38
Mg-K	0.002	0.765	1.670	0.994	1.269	0.98	0.23
Al-K	0.014	0.787	1.462	0.988	1.136	6.28	1.62
Si-K	0.120	0.763	1.324	0.984	0.993	44.28	11.90
Cl-K	0.000	0.798	1.573	1.000	1.255	0.00	0.00
K -K	0.001	0.788	1.402	0.999	1.104	0.25	0.09
Ca-K	0.004	0.767	1.322	0.999	1.013	0.93	0.36
Au-L	0.753	1.119	0.999	1.000	1.118	44.69	84.24
Ce-L	0.011	1.007	1.092	0.998	1.098	0.88	1.12
Total= 100.00%							

IN-5500 TECHNICAL UNIVERSITY OF ISTANBUL
Cursor: 0.000keV = 0

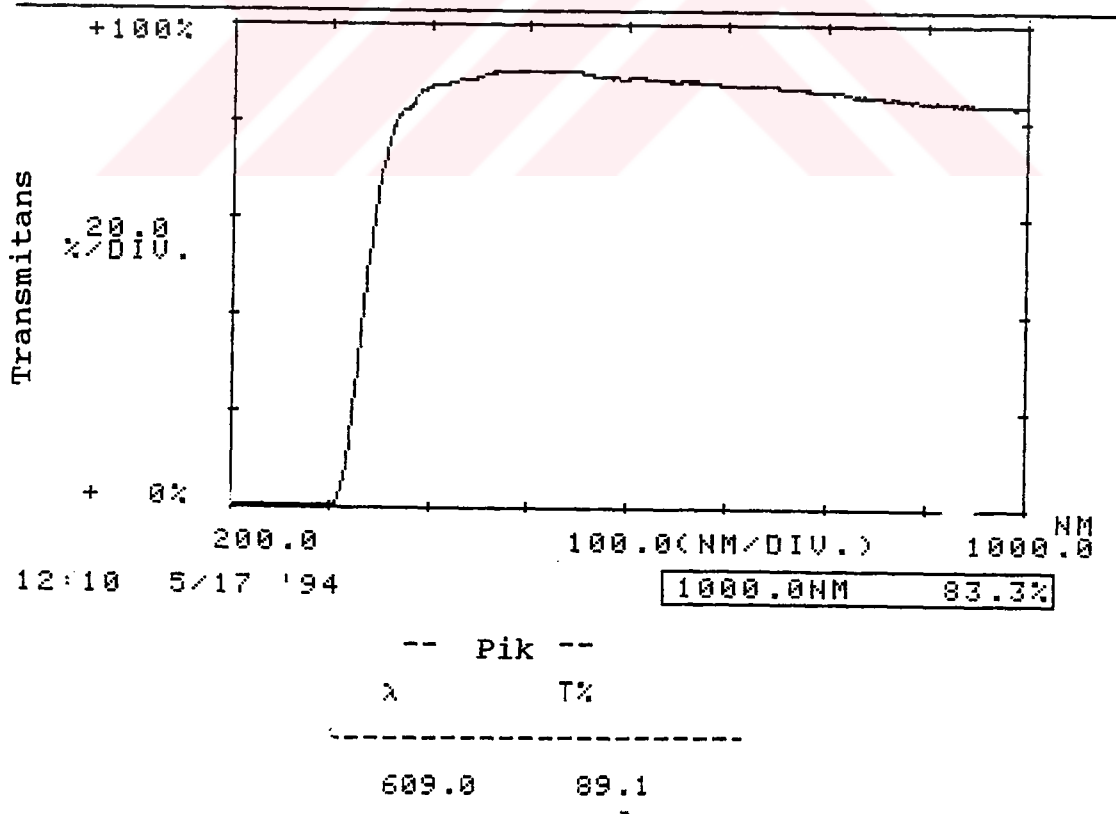
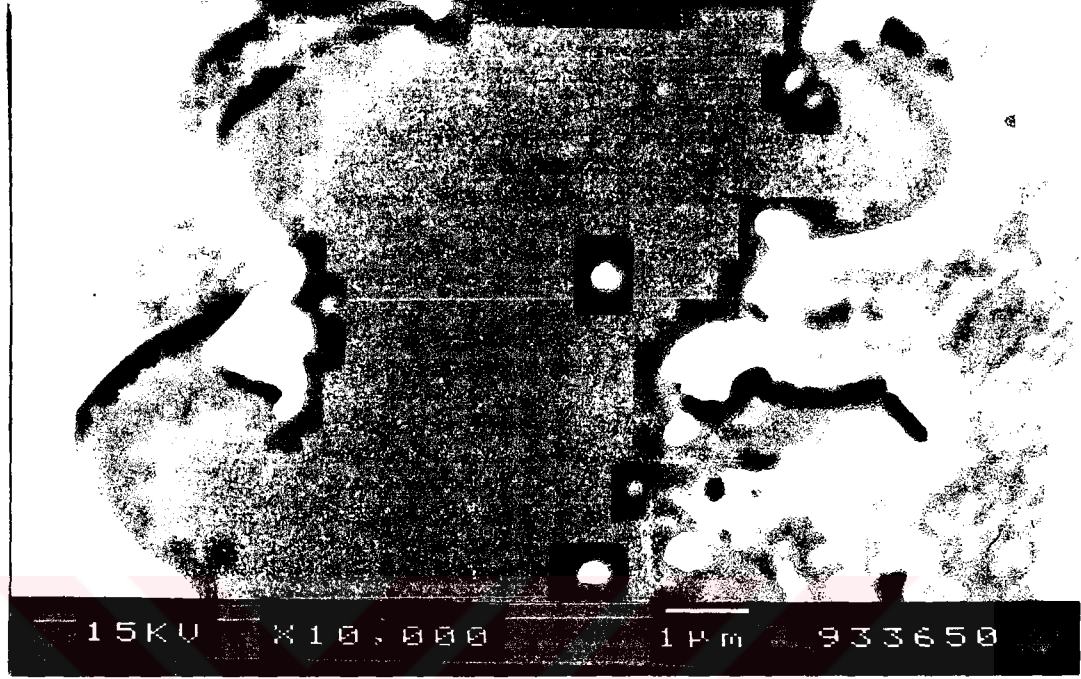
WED 24-NOV-93 15:00



Şekil 7.41. SiO₂.CeO₂, 23 cm.dak⁻¹, H₂O/TEOS=2.2, taze çözelti



Şekil 7.42. $\text{SiO}_2.2\text{CeO}_2$, 5 cm.dak⁻¹, $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=7.4$, taze çözelti



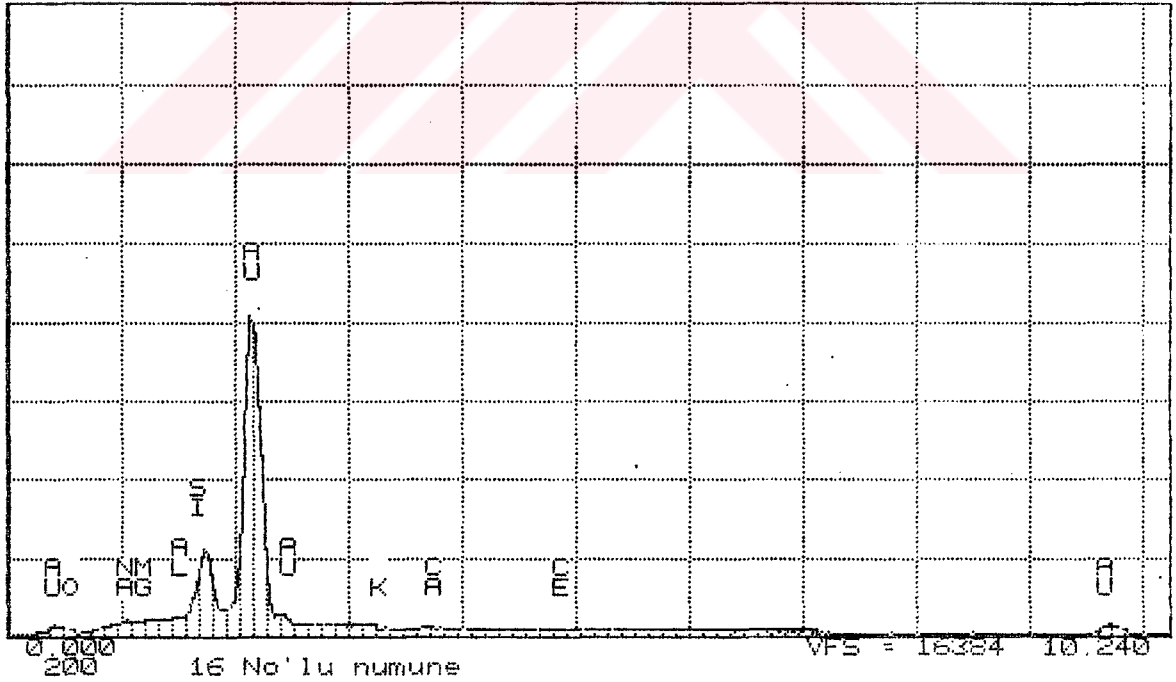
Şekil 7.43. $\text{SiO}_2.2\text{CeO}_2$, 5 cm.dak⁻¹., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=7.4$, 1 gün sonra

Element	Rel. K-ratio	Net Counts
Na-K	0.00264 +/- 0.00067	913 +/- 233
Mg-K	0.00184 +/- 0.00043	875 +/- 204
Al-K	0.01574 +/- 0.00106	7550 +/- 507
Si-K	0.08829 +/- 0.00116	44109 +/- 580
Cl-K	0.00000 +/- 0.00000	0 +/- 0
K -K	0.00000 +/- 0.00000	0 +/- 0
Ca-K	0.00285 +/- 0.00049	717 +/- 124
Au-L	0.88062 +/- 0.04332	8803 +/- 433
Ce-L	0.00802 +/- 0.00164	927 +/- 189

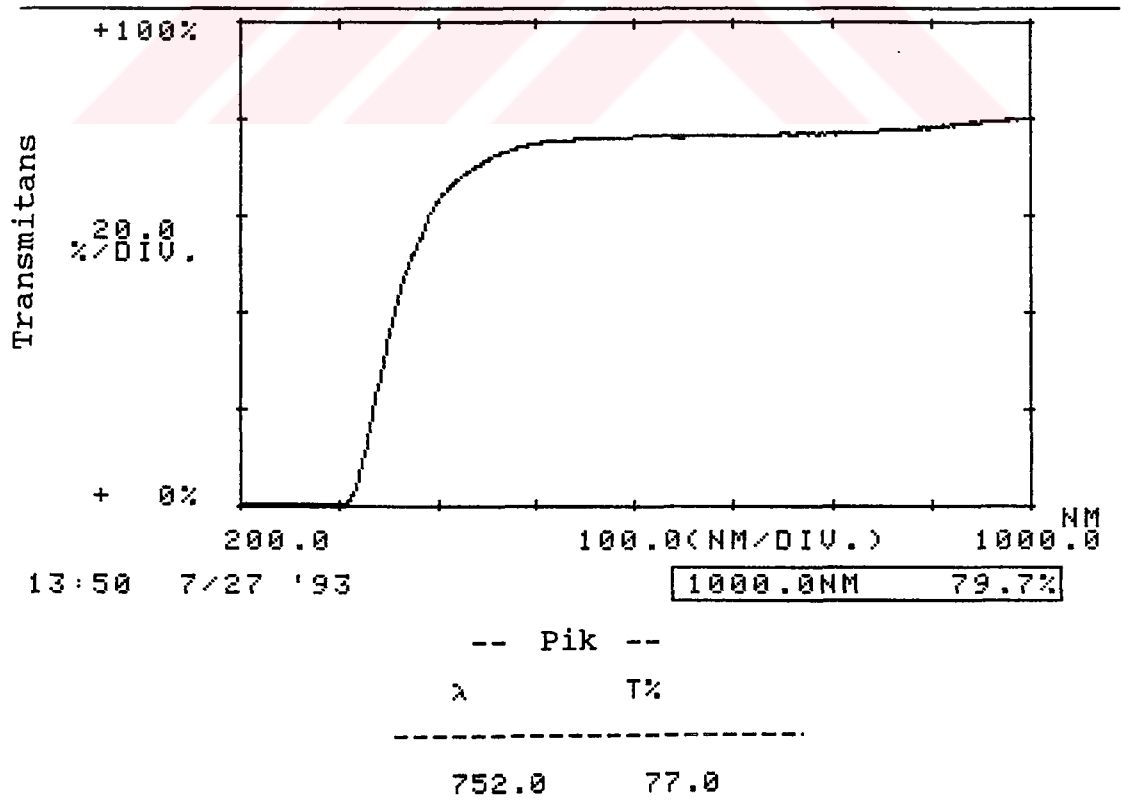
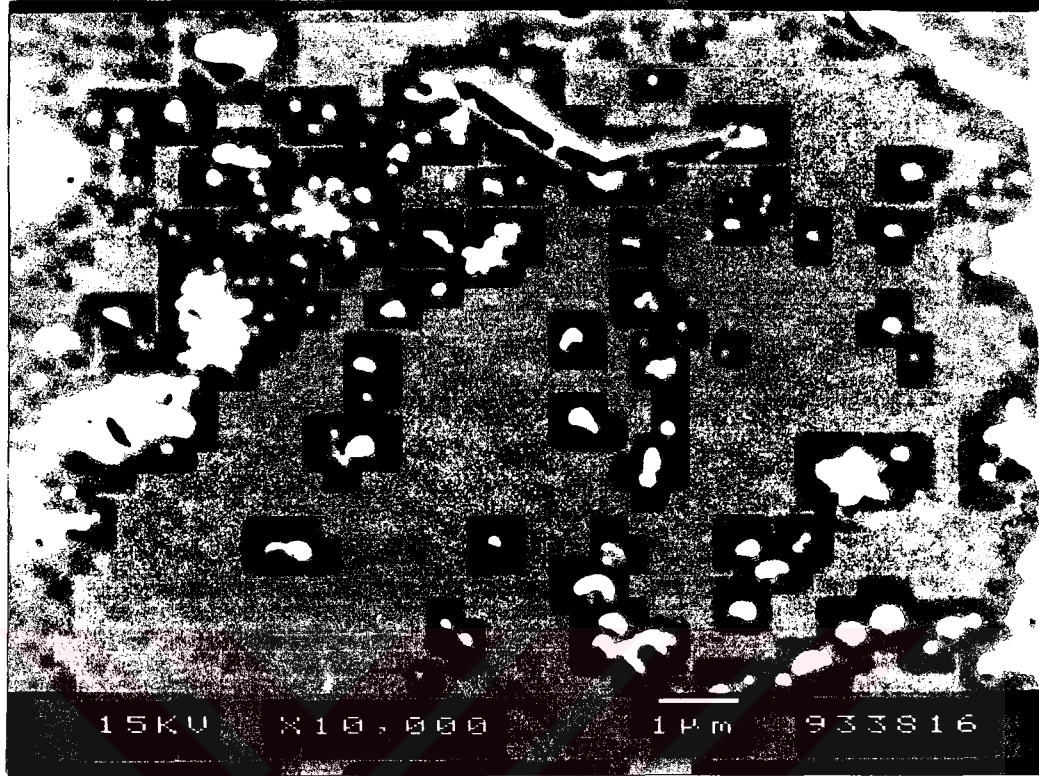
ZAF Correction 15.00 kV 41.00 deg
No. of Iterations = 1

Element	K-ratio	Z	A	F	ZAF	Atom%	Wt%
Na-K	0.002	0.769	2.012	0.997	1.544	1.97	0.38
Mg-K	0.002	0.749	1.687	0.994	1.256	1.06	0.21
Al-K	0.015	0.771	1.474	0.989	1.123	7.29	1.64
Si-K	0.082	0.748	1.333	0.982	0.979	34.25	8.03
Cl-K	0.000	0.782	1.582	1.000	1.236	0.00	0.00
K -K	0.000	0.772	1.412	0.999	1.089	0.00	0.00
Ca-K	0.003	0.751	1.330	0.999	0.998	0.79	0.26
Au-L	0.817	1.086	0.999	1.000	1.085	53.96	88.68
Ce-L	0.007	0.985	1.097	0.998	1.077	0.69	0.80
Total= 100.00%							

IN-5500 TECHNICAL UNIVERSITY OF ISTANBUL WED 24-NOV-93 17:10
Cursor: 0.000keV = 0



Şekil 7.44. $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CeO}_2$, 5 cm.dak^{-1} , $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=7.4$, 1 gün sonra



Şekil 7.45. $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CeO}_2$, 5 cm.dak⁻¹., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=2.2$, taze çözelti

25 No'lu numune
Standardless Analysis
15.0 kV 41.1 Degrees

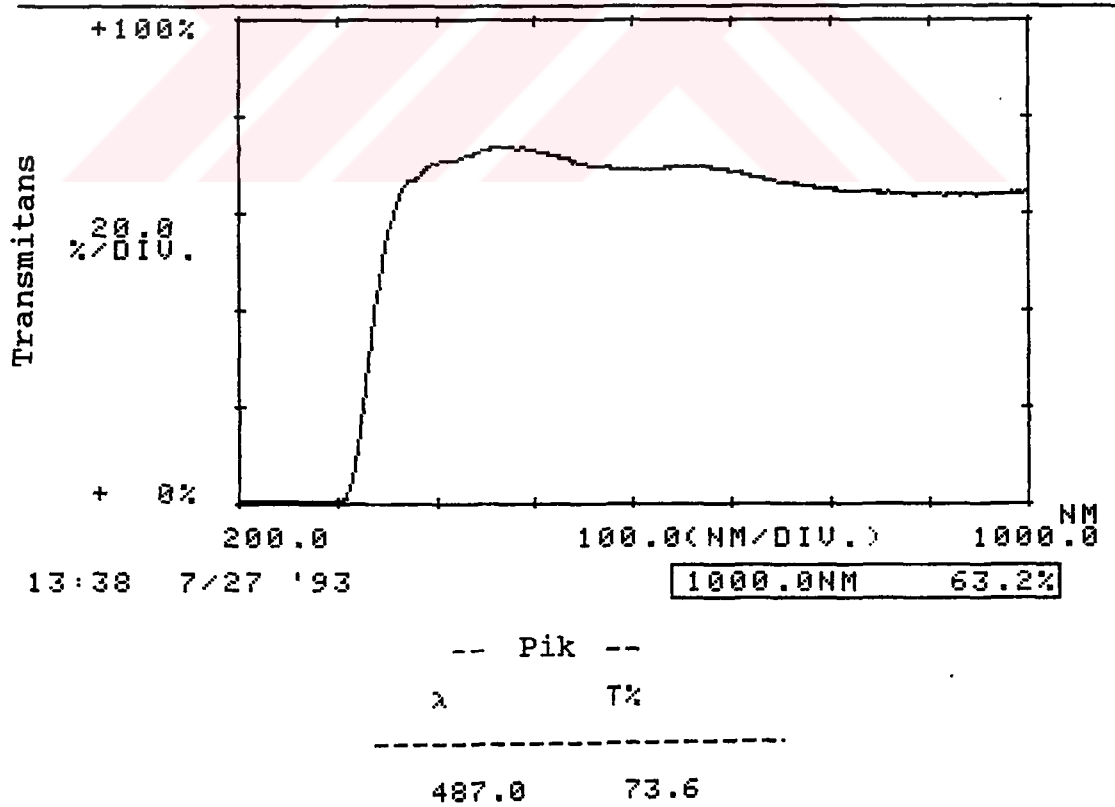
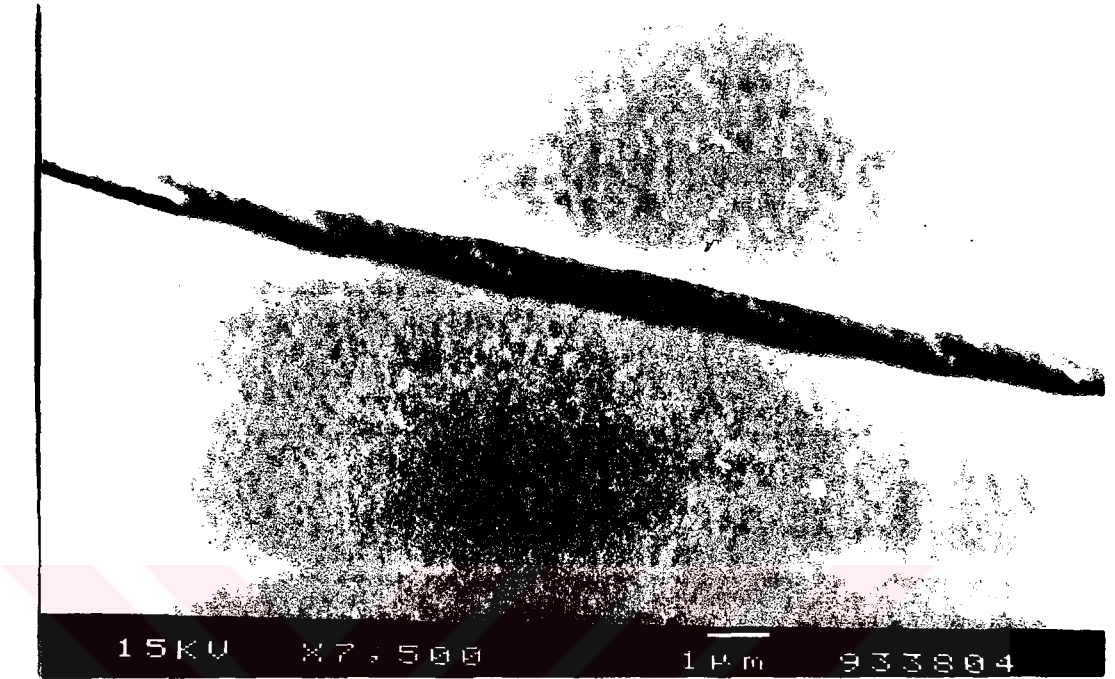
Chi-sqd = 334.33

Element	Rel. K-ratio	Net Counts
Si-K	0.12109 +/- 0.00109	47485 +/- 429
Na-K	0.00437 +/- 0.00069	1186 +/- 168
Ce-L	0.01353 +/- 0.00334	1227 +/- 303
Au-L	0.86102 +/- 0.04881	6756 +/- 383

ZAF Correction 15.00 kV 41.09 deg
No.of Iterations = 5

Element	K-ratio	Z	A	F	ZAF	Atom%	Wt%
Si-K	0.112	0.753	1.319	0.983	0.976	44.80	10.92
Na-K	0.004	0.774	2.009	0.997	1.551	3.14	0.63
Ce-L	0.013	0.992	1.095	0.998	1.084	1.11	1.35
Au-L	0.795	1.096	0.999	1.000	1.096	50.95	87.10
						Total=	100.00%

Şekil 7.46. $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CeO}_2$, 5 cm.dak⁻¹., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=2.2$, taze çözelti



Şekil 7.47. $\text{SiO}_2.2\text{CeO}_2$, 5 cm.dak⁻¹., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=2.2$, 1 gün sonra

34 No'lu numune
Standardless Analysis
15.0 kV 41.1 Degrees

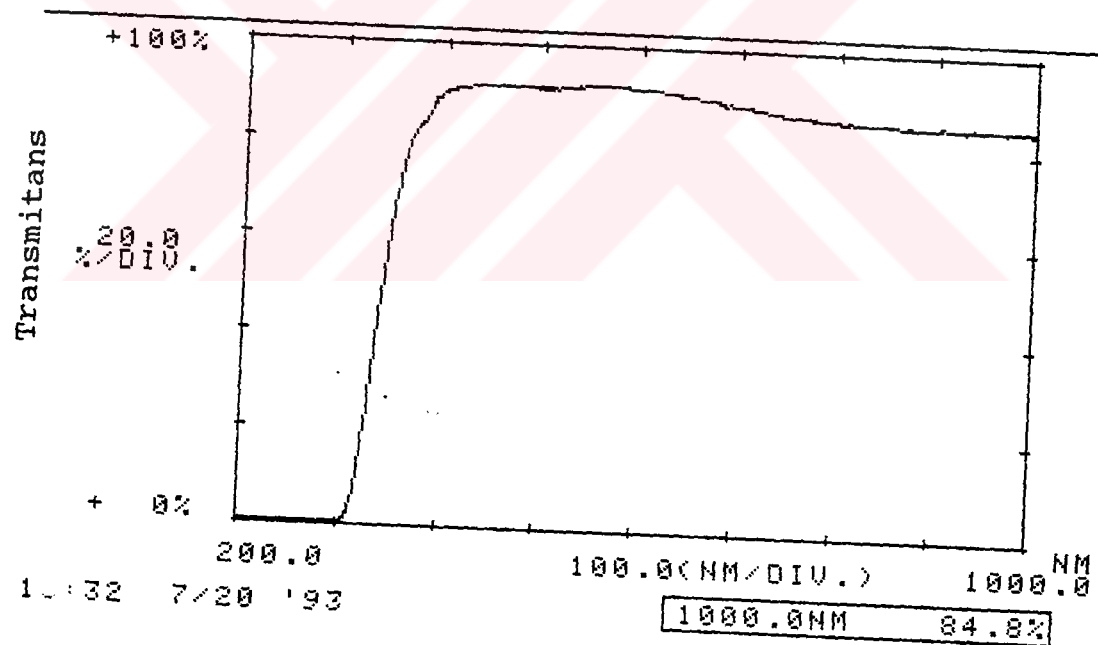
Chi-sqd = 177.02

Element	Rel. K-ratio	Net Counts
Si-K	0.10761 +/- 0.00147	21013 +/- 288
Na-K	0.00126 +/- 0.00095	171 +/- 129
Ce-L	0.02470 +/- 0.00489	1116 +/- 221
Au-L	0.86643 +/- 0.07038	3385 +/- 275

ZAF Correction 15.00 kV 41.09 deg
No.of Iterations = 4

Element	K-ratio	Z	A	F	ZAF	Atom%	Wt%
Si-K	0.100	0.747	1.328	0.983	0.975	42.57	9.79
Na-K	0.001	0.769	2.032	0.997	1.558	0.97	0.18
Ce-L	0.023	0.984	1.095	0.998	1.075	2.16	2.48
Au-L	0.807	1.085	1.000	1.000	1.084	54.30	87.55
						Total=	100.00%

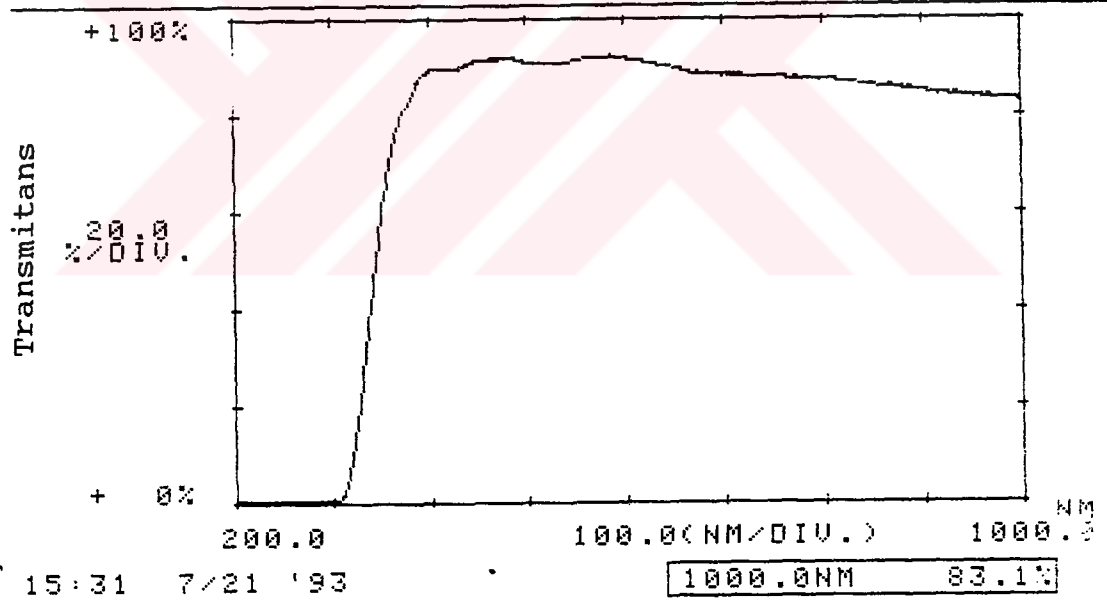
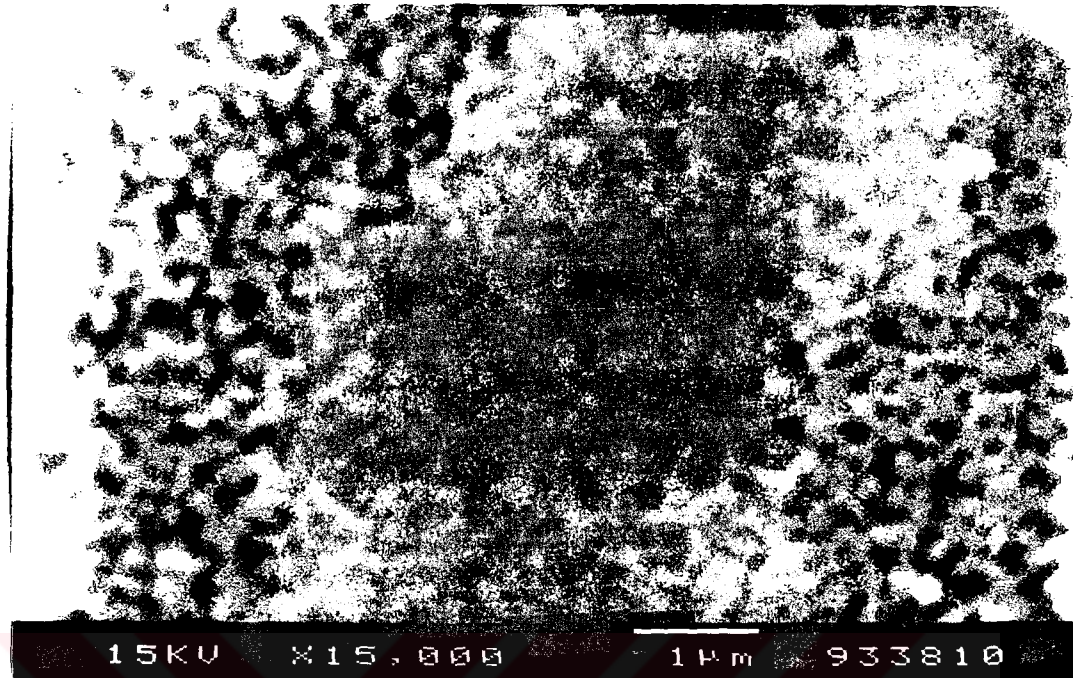
Şekil 7.48. $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CeO}_2$, 5 cm.dak⁻¹., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=2.2$, 1 gün sonra



-- Pik --	
λ	T%
937.0	85.4
562.0	92.2

Şekil 7.49. $\text{SiO}_2.2\text{CeO}_2$, 15 cm.dak⁻¹., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=7.4$, taze çözelti

P.O. BOX 100000
 FORT WORTH, TEXAS 76101-0000



-- Pik --

λ T%

924.0 84.6

586.0 92.3

Şekil 7.50. $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CeO}_2$, 15 cm.dak⁻¹., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=7.4$, 1 gün sonra

17 No'lu numune
Standardless Analysis
15.0 kV 41.1 Degrees

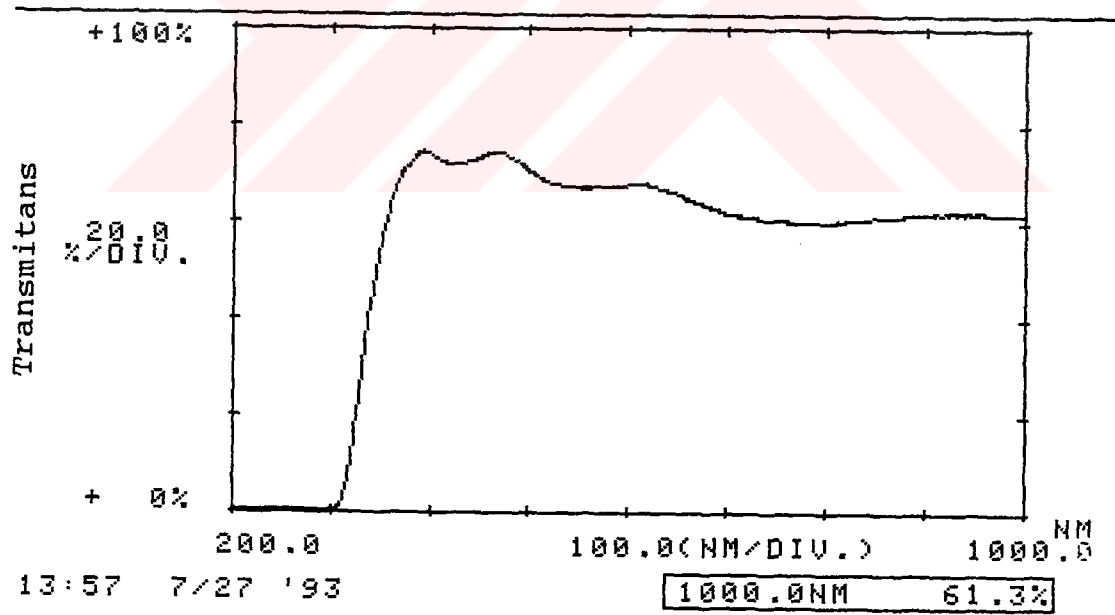
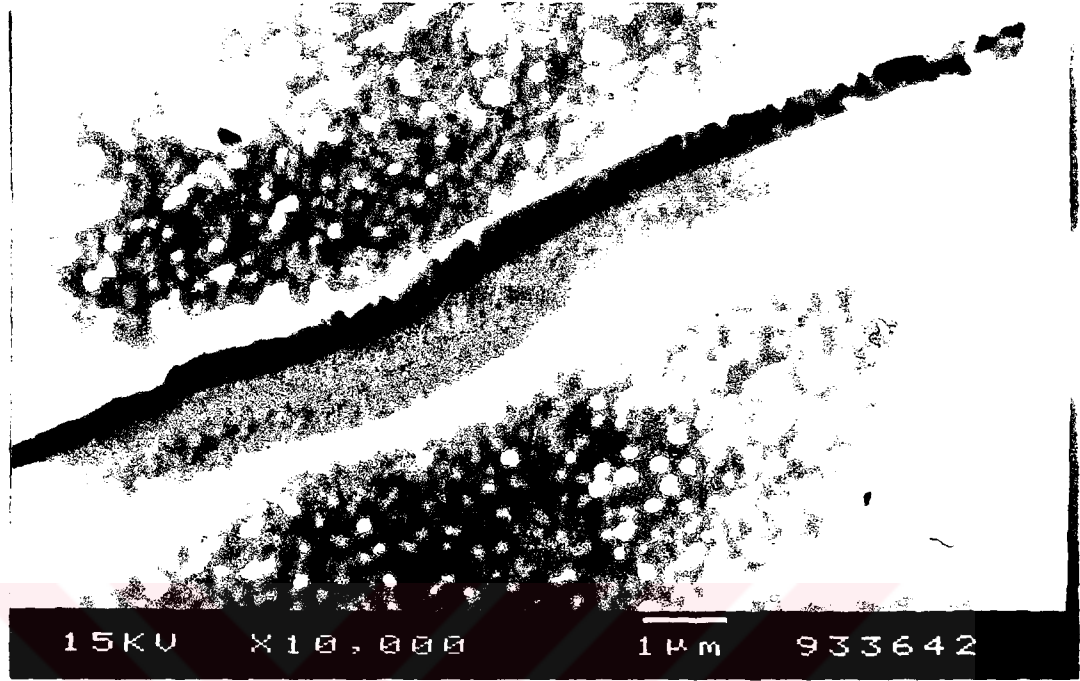
Chi-sqd = 295.94

Element	Rel. K-ratio	Net Counts
Si-K	0.14947 +/- 0.00116	56536 +/- 440
Na-K	0.00344 +/- 0.00070	900 +/- 183
Ce-L	0.02576 +/- 0.00350	2253 +/- 306
Au-L	0.82133 +/- 0.04849	6216 +/- 367

ZAF Correction 15.00 kV 41.09 deg
No.of Iterations = 3

Element	K-ratio	Z	A	F	ZAF	Atom%	Wt%
Si-K	0.136	0.762	1.318	0.984	0.989	50.85	13.47
Na-K	0.003	0.784	2.007	0.997	1.569	2.27	0.49
Ce-L	0.023	1.006	1.091	0.998	1.095	1.95	2.57
Au-L	0.747	1.118	0.999	1.000	1.117	44.94	83.47
Total=							100.00%

Şekil 7.51. $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CeO}_2$, 15 cm.dak⁻¹., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=7.4$, 1 gün sonra



-- Pik --

λ T%

619.0 67.8

471.0 74.2

392.0 74.6

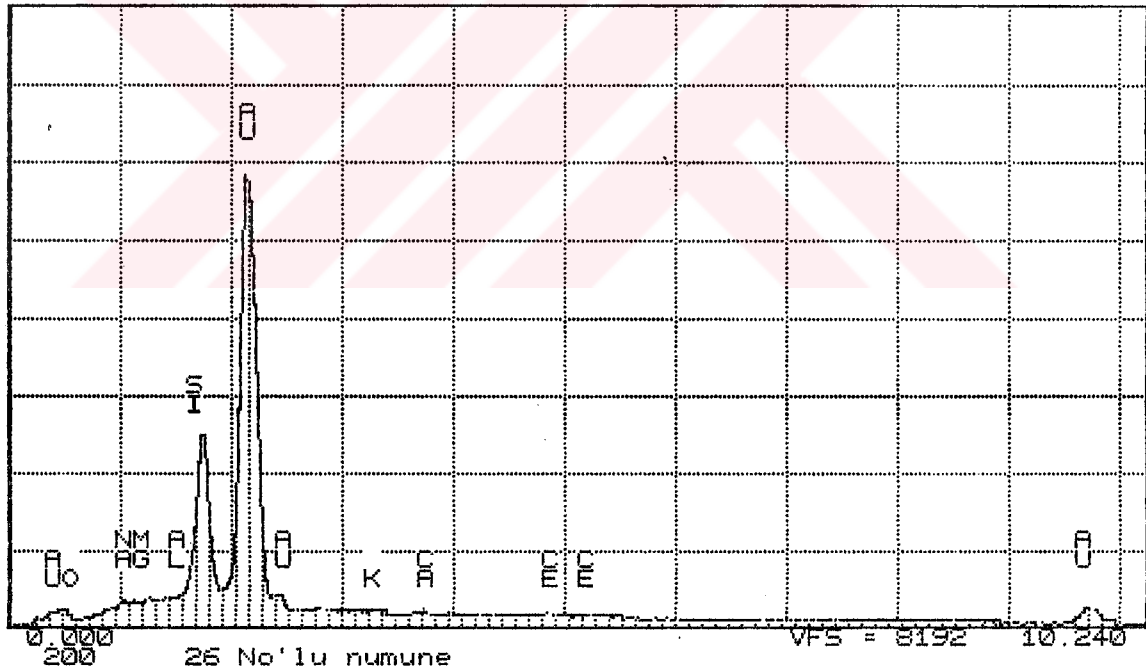
Şekil 7.52. $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CeO}_2$, 15 cm.dak⁻¹., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=2.2$, taze çözelti

Element	Rel. K-ratio	Net Counts
Na-K	0.00347 +/- 0.00091	909 +/- 237
Mg-K	0.00208 +/- 0.00066	751 +/- 238
Al-K	0.01613 +/- 0.00134	5852 +/- 487
Si-K	0.11849 +/- 0.00142	44778 +/- 536
Cl-K	0.00000 +/- 0.00000	0 +/- 0
K -K	0.00046 +/- 0.00045	107 +/- 105
Ca-K	0.00207 +/- 0.00121	394 +/- 231
Au-L	0.83593 +/- 0.04920	6321 +/- 372
Ce-L	0.02136 +/- 0.00347	1867 +/- 303

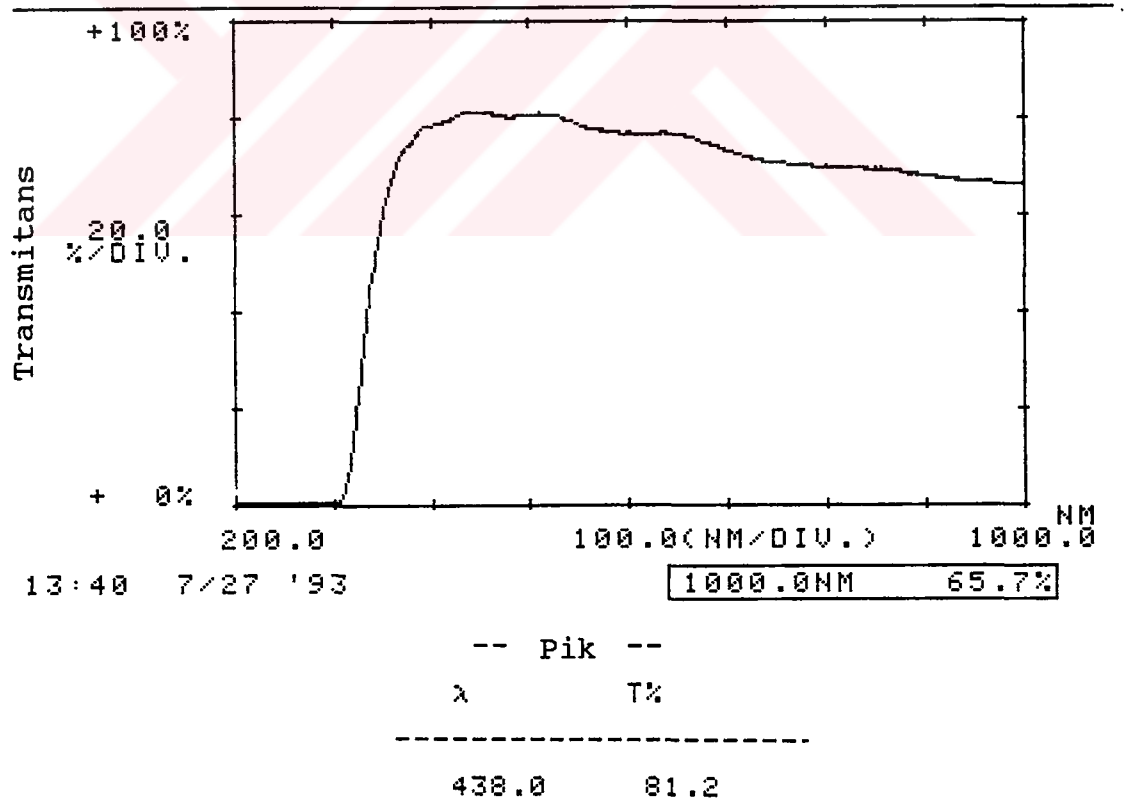
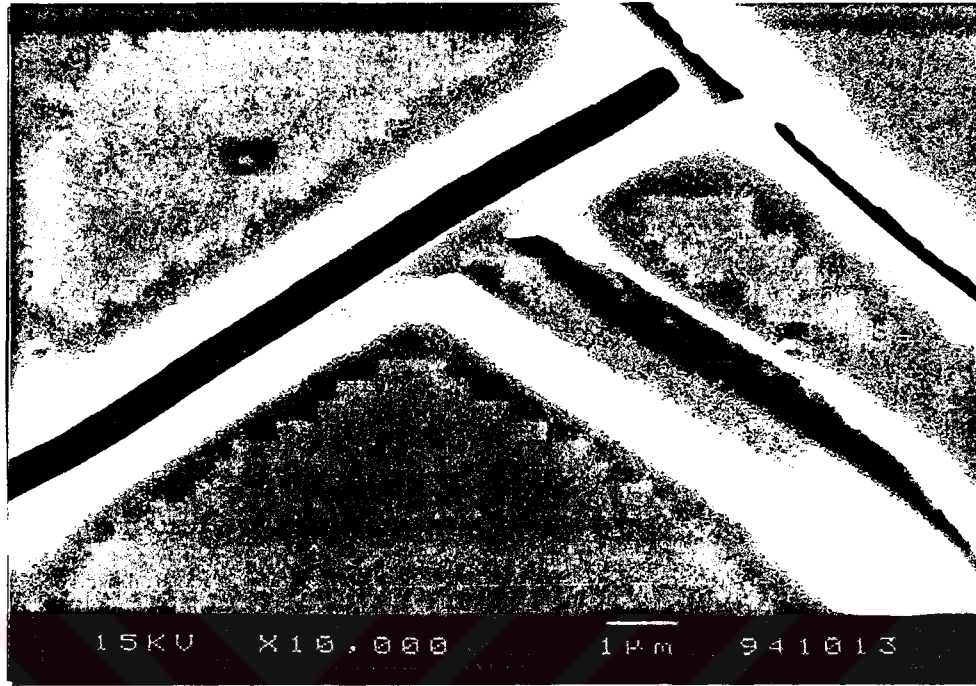
ZAF Correction 15.00 kV 41.00 deg
No.of Iterations = 3

Element	K-ratio	Z	A	F	ZAF	Atom%	Wt%
Na-K	0.003	0.781	2.008	0.997	1.563	2.32	0.49
Mg-K	0.002	0.760	1.686	0.994	1.274	1.07	0.24
Al-K	0.015	0.782	1.475	0.989	1.141	6.70	1.67
Si-K	0.108	0.759	1.334	0.984	0.996	41.28	10.73
Cl-K	0.000	0.794	1.573	1.000	1.248	0.00	0.00
K -K	0.000	0.784	1.402	0.999	1.099	0.13	0.05
Ca-K	0.002	0.763	1.322	0.999	1.007	0.51	0.19
Au-L	0.761	1.111	0.999	1.000	1.110	46.35	84.51
Ce-L	0.019	1.001	1.092	0.998	1.091	1.63	2.12
Total= 100.00							

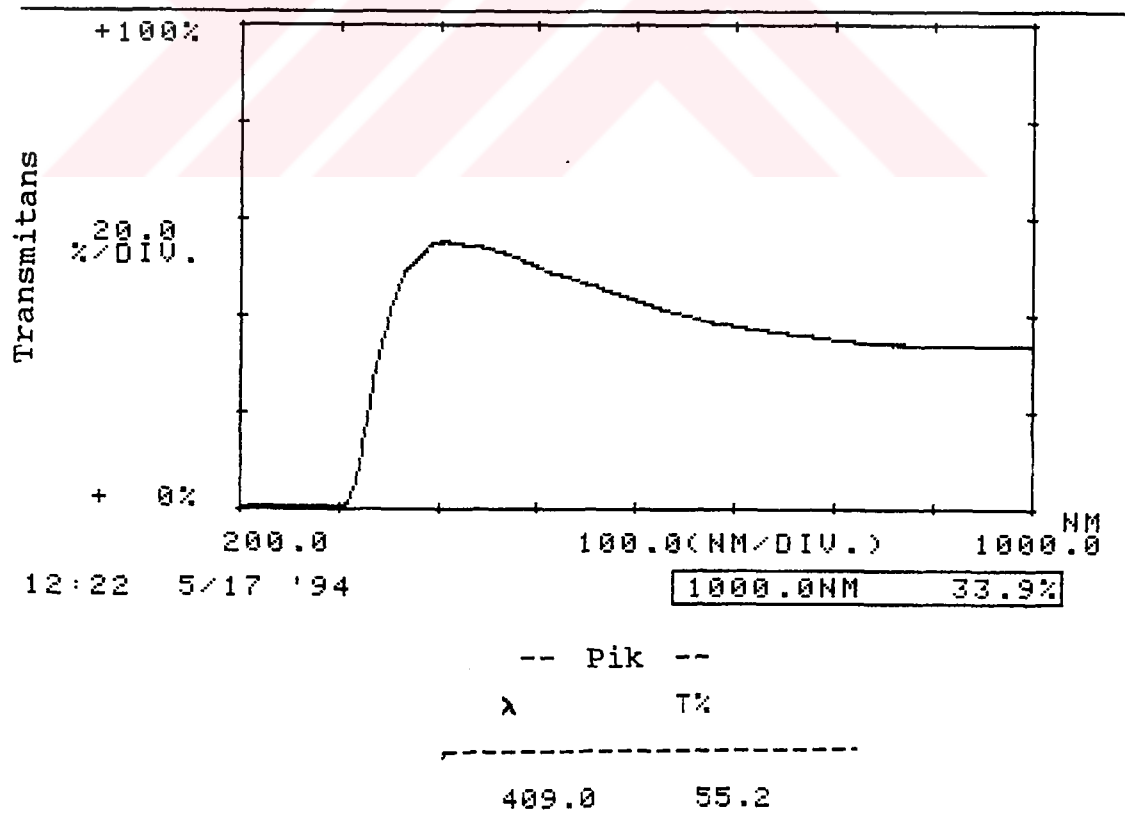
TN-5500 TECHNICAL UNIVERSITY OF ISTANBUL WED 24-NOV-93 15:13
Cursor: 0.000keV = 0



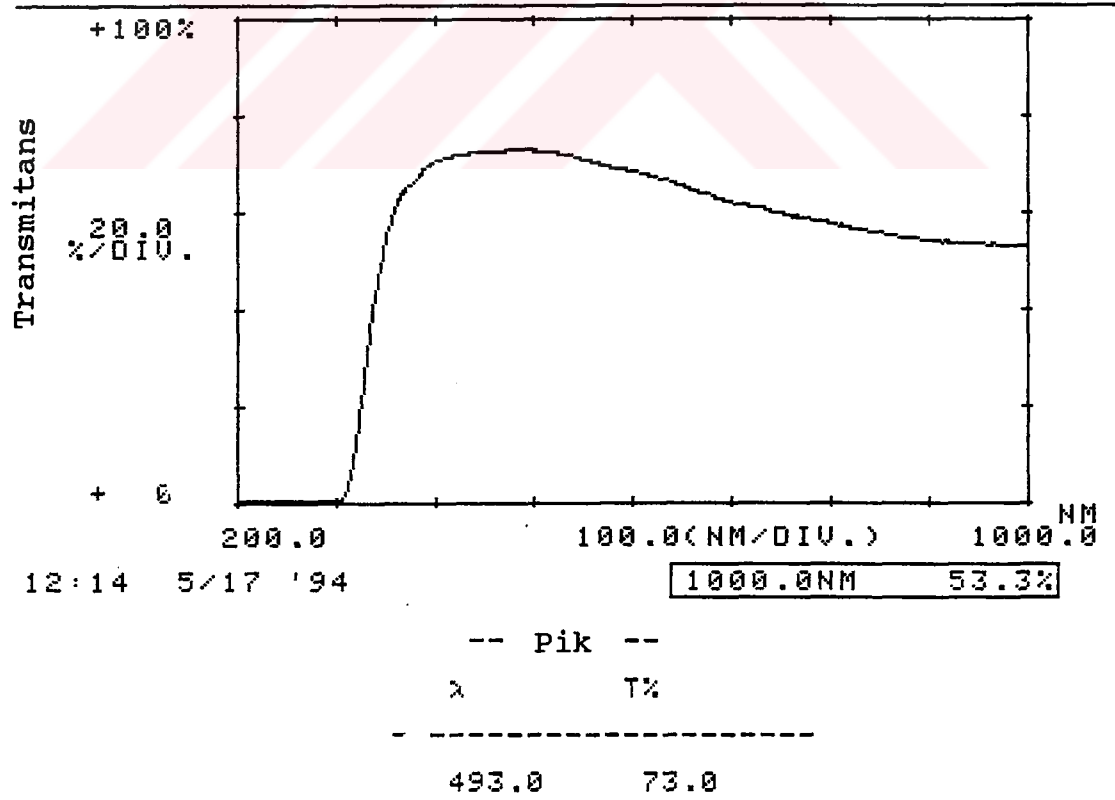
şekil 7.53. $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CeO}_2$, 15 cm.dak⁻¹., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=2.2$, taze çözelti



Şekil 7.54. $\text{SiO}_2.2\text{CeO}_2$, 15 cm.dak⁻¹., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=2.2$, 1 gün sonra



Şekil 7.55. $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CeO}_2$, 23 cm.dak^{-1} , $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=7.4$, taze çözelti



Şekil 7.56. $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CeO}_2$, 23 $\text{cm} \cdot \text{dak}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=7.4$, 1 gün sonra

18 No'lu numune
Standardless Analysis
15.0 kV 41.1 Degrees

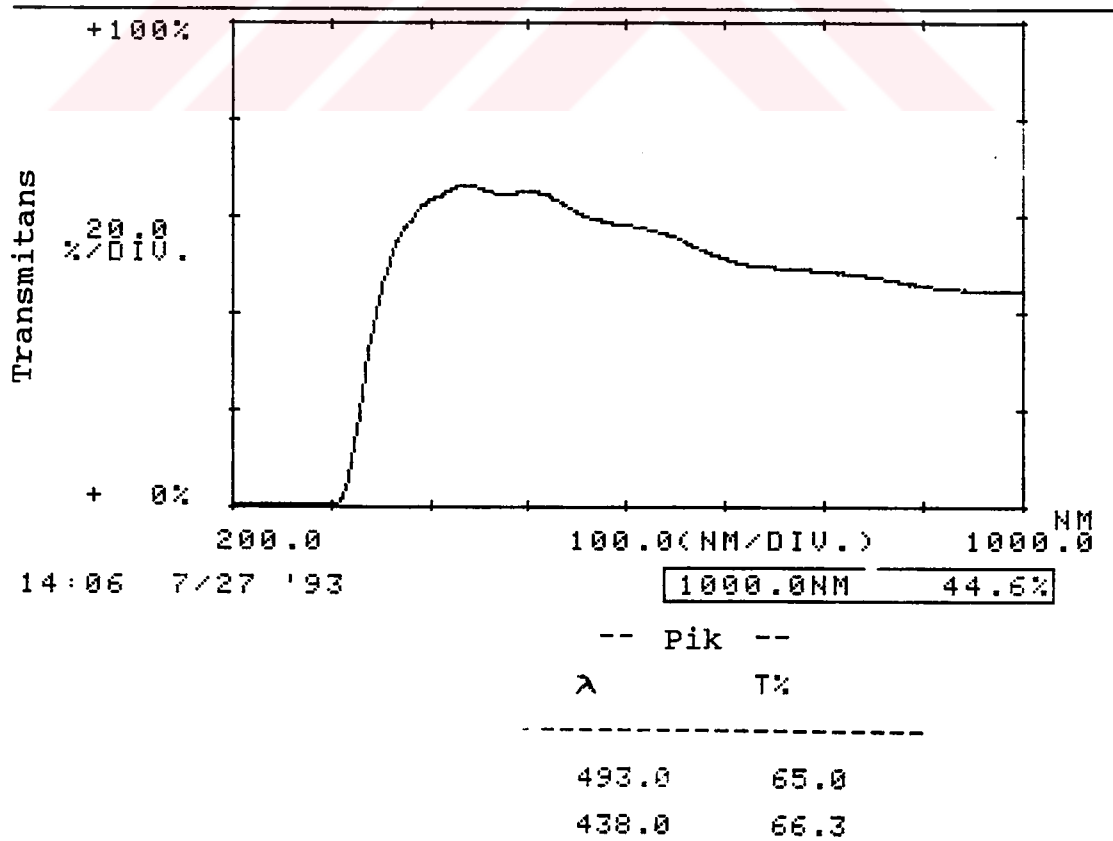
Chi-sqd = 437.95

Element	Rel. K-ratio	Net Counts
Si-K	0.09722 +/- 0.00029	49429 +/- 453
Na-K	0.00118 +/- 0.00057	416 +/- 200
Ce-L	0.01934 +/- 0.00298	2275 +/- 350
Au-L	0.88225 +/- 0.04227	8975 +/- 430

ZAF Correction 15.00 kV 41.09 deg
No. of Iterations = 1

Element	K-ratio	Z	A	F	ZAF	Atom%	Wt%
Si-K	0.091	0.743	1.327	0.982	0.969	39.91	8.83
Na-K	0.001	0.765	2.032	0.997	1.550	0.95	0.17
Ce-L	0.018	0.978	1.097	0.998	1.070	1.76	1.94
Au-L	0.828	1.076	1.000	1.000	1.076	57.39	89.06
Total=							100.00%

Şekil 7.57. $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CeO}_2$, 23 cm.dak^{-1} , $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=7.4$, 1 gün sonra



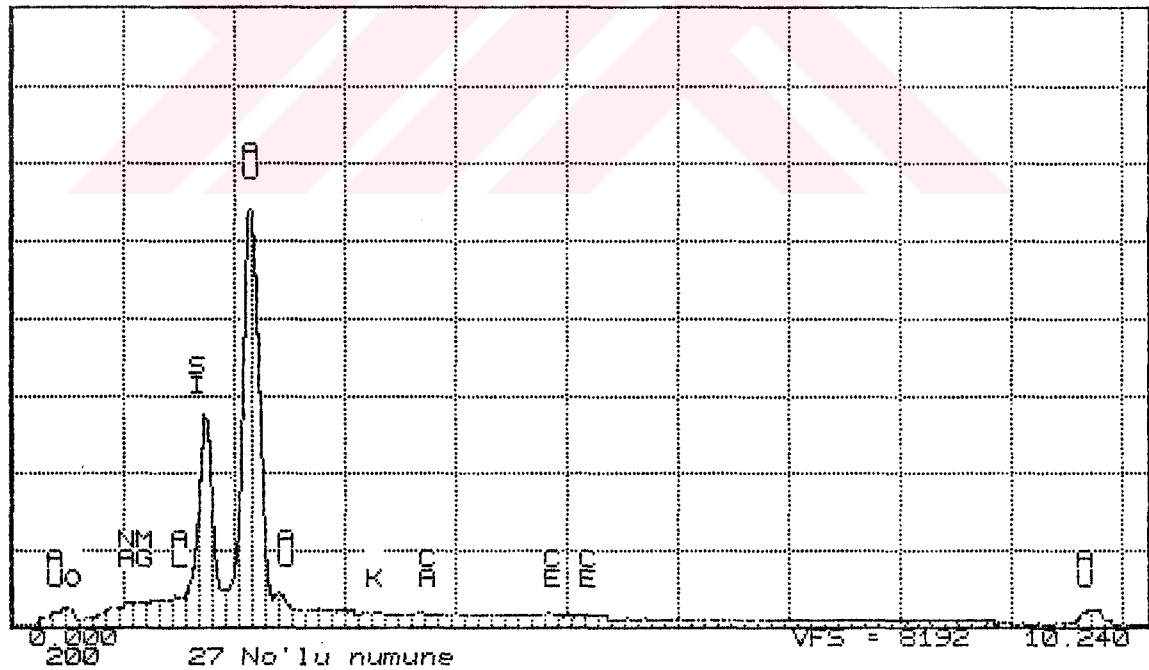
Şekil 7.58. $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CeO}_2$, 23 cm.dak^{-1} , $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=2.2$, taze çözelti

Element	Rel. K-ratio	Net Counts
Na-K	0.00207 +/- 0.00035	567 +/- 95
Mg-K	0.00243 +/- 0.00046	919 +/- 174
Al-K	0.01553 +/- 0.00120	5907 +/- 456
Si-K	0.12282 +/- 0.00136	48644 +/- 540
Cl-K	0.00000 +/- 0.00000	0 +/- 0
K -K	0.00190 +/- 0.00089	460 +/- 217
Ca-K	0.00262 +/- 0.00054	524 +/- 107
Au-L	0.83847 +/- 0.04568	6645 +/- 362
Ce-L	0.01416 +/- 0.00324	1297 +/- 297

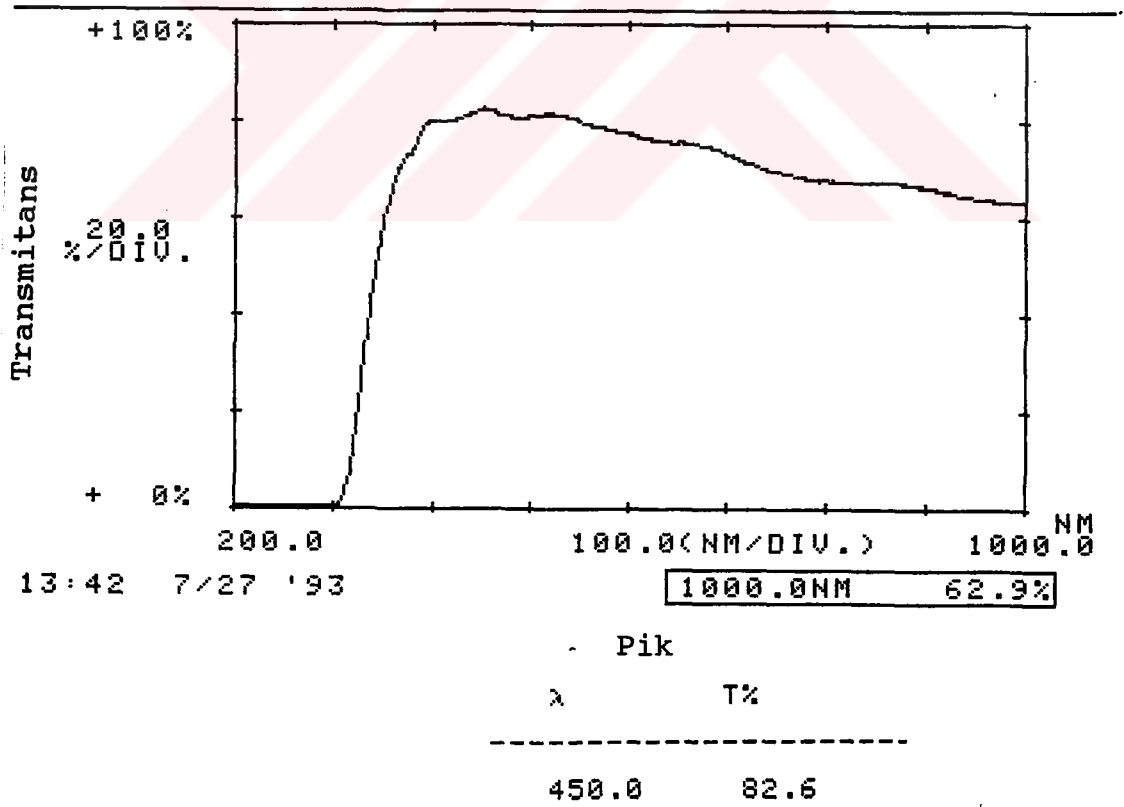
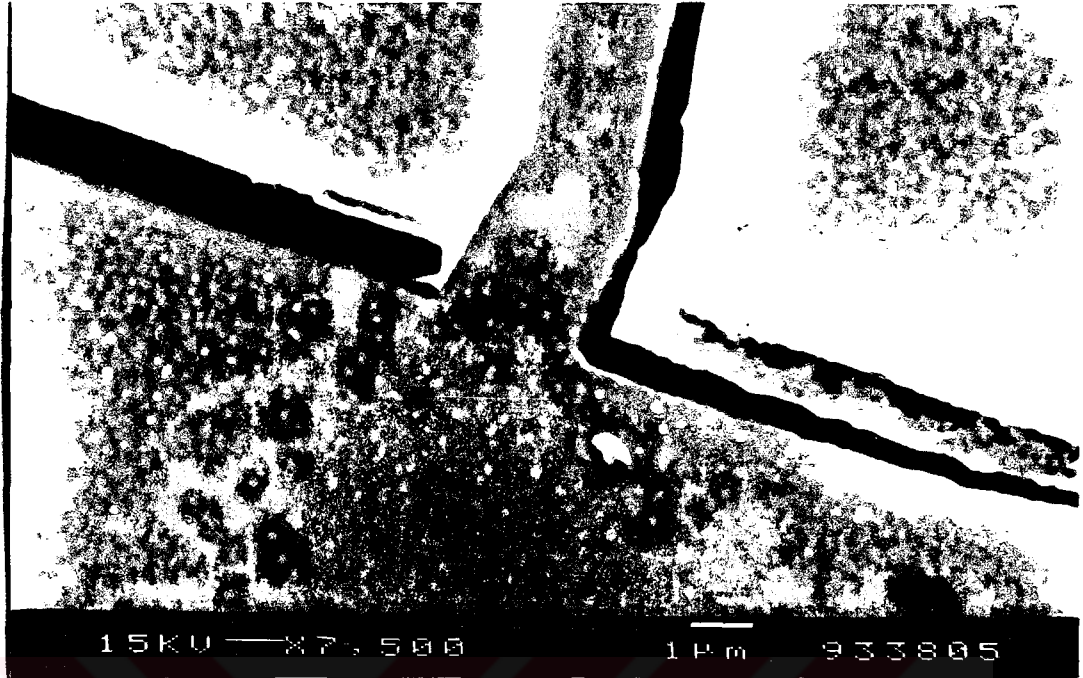
ZAF Correction 15.00 kV 41.00 deg
No.of Iterations = 1

Element	K-ratio	Z	A	F	ZAF	Atom%	Wt%
Na-K	0.002	0.782	1.999	0.997	1.558	1.37	0.29
Mg-K	0.002	0.762	1.675	0.994	1.268	1.24	0.28
Al-K	0.014	0.784	1.467	0.988	1.136	6.40	1.61
Si-K	0.112	0.760	1.328	0.984	0.992	42.45	11.10
Cl-K	0.000	0.795	1.574	1.000	1.251	0.00	0.00
K -K	0.002	0.785	1.403	0.999	1.101	0.52	0.19
Ca-K	0.002	0.764	1.323	0.999	1.010	0.65	0.24
Au-L	0.763	1.113	0.999	1.000	1.112	46.28	84.87
Ce-L	0.013	1.003	1.093	0.998	1.094	1.08	1.41
Total= 100.00%							

TN-5500 TECHNICAL UNIVERSITY OF ISTANBUL WED 24-NOV-93 15:30
Cursor: 0.000keV = 0



Şekil 7.59. $\text{SiO}_2.2\text{CeO}_2$, 23 cm.dak⁻¹, $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=2.2$, taze çözelti



Şekil 7.60. $\text{SiO}_2.2\text{CeO}_2$, 23 cm.dak⁻¹., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=2.2$, 1 gün sonra

36 No'lu numune
Standardless Analysis
15.0 kV 41.1 Degrees

Chi-sqd = 389.84

Element	Rel. K-ratio	Net Counts
Si-K	0.11226 +/- 0.00102	48316 +/- 441
Na-K	0.00181 +/- 0.00064	540 +/- 192
Ce-L	0.02531 +/- 0.00339	2520 +/- 337
Au-L	0.86062 +/- 0.04715	7411 +/- 406

ZAF Correction 15.00 kV 41.09 deg
No.of Iterations = 2

Element	K-ratio	Z	A	F	ZAF	Atom%	Wt%
Si-K	0.104	0.749	1.327	0.983	0.977	43.53	10.20
Na-K	0.002	0.771	2.029	0.997	1.560	1.37	0.26
Ce-L	0.024	0.987	1.095	0.998	1.078	2.17	2.54
Au-L	0.799	1.089	0.999	1.000	1.089	52.94	87.00
Total= 100.00%							

Şekil 7.61. $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CeO}_2$, 23 cm.dak⁻¹., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=2.2$, 1 gün
sonra

İKİ KAT KAPLAMALAR

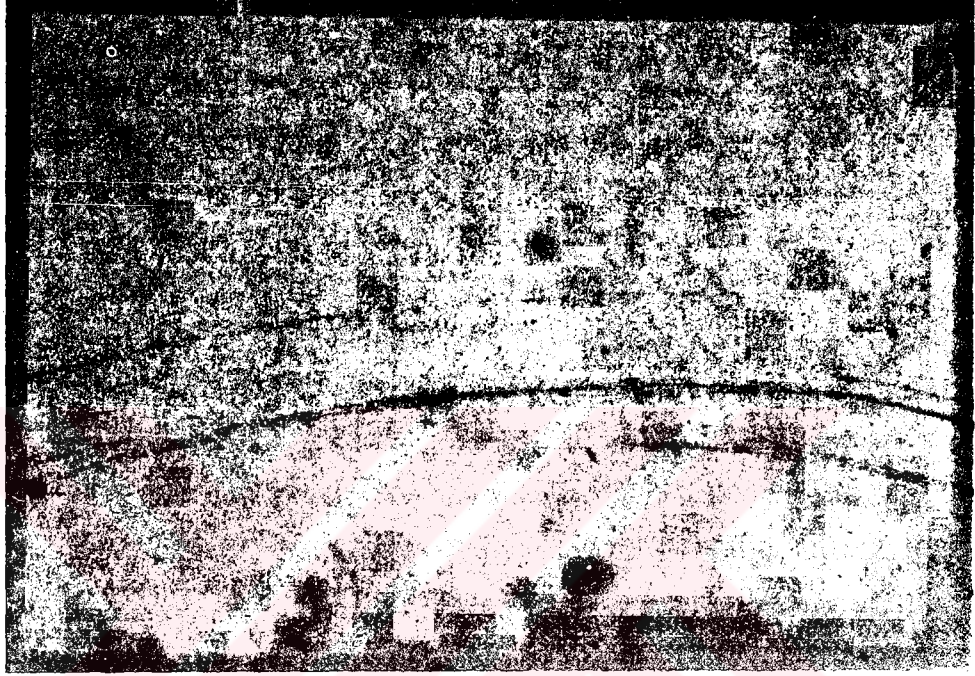


Şekil 7.62. SiO₂/SiO₂ , 5 cm.dak⁻¹. , 5 cm.dak⁻¹. , H₂O/TEOS=7.4 ,
taze çözelti



Şekil 7.63. SiO₂/SiO₂.CeO₂ , 5 cm.dak⁻¹. , 5 cm.dak⁻¹. ,
H₂O/TEOS=7.4 , taze çözelti

ÇİZİLME DENEYİ FOTOĞRAFLARI



Şekil 7.64. SiO_2 , 5 cm.dak⁻¹., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=2.2$, taze çözelti



Şekil 7.65. SiO_2 , 15 cm/dak⁻¹., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=2.2$, taze çözelti



Şekil 7.66. $\text{SiO}_2.\text{CeO}_2$, 5 cm.dak⁻¹, $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=2.2$, taze çözelti



Şekil 7.67. $\text{SiO}_2.\text{CeO}_2$, 15 cm.dak⁻¹, $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=2.2$, taze çözelti

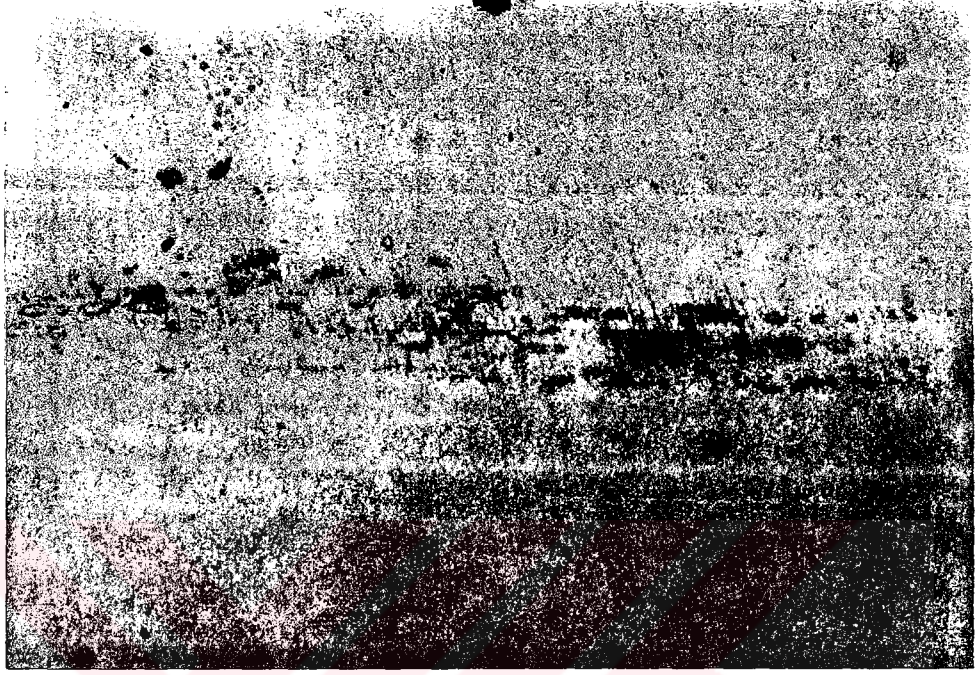
İKİ KAT KAPLAMALAR



Şekil 7.68. SiO_2 , SiO_2 , 5 cm.dak⁻¹., 5 cm.dak⁻¹., $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=2.2$,
taze çözelti



Şekil 7.69. SiO_2 , $\text{SiO}_2.\text{CeO}_2$, 5 cm.dak⁻¹., 5 cm.dak⁻¹.,
 $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=7.4$, taze çözelti



Şekil 7.70. Düzcamlar

BÖLÜM 8. SONUÇLAR VE YORUM

Kaplama çözeltilerinin başlangıçtaki kimyasal bileşimleri ve çözelti karakteristikleri ince film elde edilmesine etki eden en önemli özelliklerdir. Sakka ve arkadaşları [13], cam ve cam-seramiklerin, kütle, elyaf, düzcam ve ince film şeklinde üretilmesinde kullanılan başlangıç çözeltilerinin özelliklerini açıklamışlardır. Elyaf oluşumunda çözeltinin su içeriğinin az olması ve döndürülebilme özelliği göstermesi istenirken, kütle oluşumunda yüksek su konsantrasyonu, düzcam elde edilmesinde viskoz çözelti, ince filmde seyreltik çözelti uygun olmaktadır. İyi bir ince film elde edebilmek için çözelti jelleşme zamanının kısa olması, hidroliz reaksiyonunun hızlı olmaması, çözelti viskozitesinin düşük olması ve çok iyi karıştırılması gerekir. Jelleşme zamanının kısa olması için, yüksek su miktarı ve asit katalizör kullanıldığında ise asit miktarının az olması gerekmektedir. Bu çalışmada, uygun çözelti hazırlanmasında başarısızlığa düşmemek için literatür verileri dikkatle değerlendirilmiştir. Çeşitli çözelti bileşimleriyle çok sayıda deneyler yapılarak en uygun bileşimler saptanmıştır. Çözelti, katalizör olarak HCl kullanıldığında zaman iyi kaplamalar elde edilmiş, NH_4OH kullanıldığında ise, hidroliz reaksiyonunun kondensasyon reaksiyonundan daha hızlı gelişmesi ve muhtemelen stabil hidroliz ara ürünlerinin ortaya çıkması nedeniyle homojen filmler elde edilememiştir.

Farklı özellikteki kaplama filmlerinin üretiminde, özellikle optik uygulamalarda kullanılacak filmlerde, en önemli konu kaplama kalınlığının kontrolüdür. Çeşitli bileşimdeki çözelti daldırma yöntemiyle film elde edilmesinde kaplama sonucunu etkileyen başlıca faktör çekme hızıdır. Tablo 6.2'de çeşitli kaplama çözelti, katalizör ve çözelti jelleşme zamanı ile kaplama kalınlığı arasındaki ilişki verilmektedir.

SiO_2 , $\text{SiO}_2.\text{CeO}_2$ ve $\text{SiO}_2.2\text{CeO}_2$ filmlerini elde etmek için, 5, 15 ve 23 cm.dak^{-1} çekme hızlarıyla yapılan tek katlı kaplamalardaki kaplama kalınlıklarının çözelti konsantrasyonuna ve çekme hızına bağlı olarak değiştiği görülmektedir. Belirli konsantrasyondaki çözeltiden elde edilen film kalınlığı çekme hızı arttıkça artmaktadır (Şekil 6.2 ve 6.3). Sabit çekme hızında ise, kaplama kalınlığı bileşim konsantrasyonunun, bileşimdeki bileşen sayısının artması ve çözeltinin yaşlanmasıyla artış göstermektedir (Tablo 6.2).

Literatür verileri [45] kalınlığın, çekme hızının $2/3$ 'üncü kuvvetiyle ($d \propto v^{2/3}$) üstel olarak arttığını göstermektedir. Benzer sistemlerde elde edilen sonuçlara göre üstel değerler 0.1-1 arasında, daha çok 0.5 değerinde yoğunlaşmaktadır. Bazı sistemlerde ise kaplama kalınlığı ile çekme hızı arasındaki ilgi lineer artmaktadır [14, 18, 46]. Bu çalışmada, kalınlık-çekme hızı ilişkisi tüm kaplamalarda üstel artma göstermektedir (Şekil 6.4, 6.5). Kaplama kalınlıkları SiO_2 filmlerde 100-700 nm, $\text{SiO}_2.\text{CeO}_2$ filmlerde 350-1170 nm, $\text{SiO}_2.2\text{CeO}_2$ filmlerde ise 410-1200 nm arasında değişmektedir.

Kaplama kalınlığının kimyasal bileşime göre değişimi Şekil 6.3'de görülmektedir. Genel olarak çözeltilerdeki su oranının düşmesi ile ($\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=2.2$) kaplama kalınlıkları düşmektedir. Tek katlı, iyi kaplama koşulları saptandıktan sonra bu koşullara göre yapılan 2 katlı kaplamalarda da konsantrasyon, çekme hızı ve bileşen sayısının artması ile kaplama kalınlığı artmaktadır (Tablo 8.1). Ancak 2 katlı kaplama kalınlıklarının tek katlı kaplamalara göre düşük bulunması, çalışılan çekme hızlarının 2 katlı kaplamalar için uygun olmadığını göstermektedir.

Tablo 8.1 İki Katlı Kaplamalarda Kalınlık

H ₂ O/TEOS (mol)	Kaplanan Oksit	Kaplama Hızı (cm.dak ⁻¹)	Kalınlık (nm)
7.4	SiO ₂	5	100
	SiO ₂	5	
	SiO ₂	5	230
	SiO ₂ .CeO ₂	5	
	SiO ₂	5	380
	SiO ₂ .2CeO ₂	5	

Kaplamaların 200-1000 nm arasında elde edilen Geçirgenlik (% T) ve Absorbans değerleri sırasıyla Tablo 6.3, Şekil 6.6 ve Tablo 6.4, Şekil 6.7'de görülmektedir. Soda-silis camının maksimum geçirgenliği 570 nm'de % 91.2 ve ortalama geçirgenliği % 84 olarak belirlenmiştir. Kaplamaların geçirgenlik değerleri çekme hızı ve konsantrasyon artışıyla azalma göstermektedir. SiO₂ kaplamaların geçirgenliği SiO₂.CeO₂ 1:1 ve 1:2 kaplamalarına kıyasla yüksek olmakta, 2 bileşenli kaplamada ise Seryum oranı arttıkça geçirgenlik azalmaktadır. Bundan başka 1 günlük çözeltilerden elde edilen kaplamalarda seyreltik çözeltiden 5 cm.dak⁻¹ çekme hızı ile yapılan SiO₂ kaplamada geçirgenlik artmakta fakat artan çekme hızlarında düşmektedir. 2 bileşenli 5 cm.dak⁻¹ çekme hızı ile yapılan kaplamada, geçirgenlik düşmekte ve artan çekme hızlarında artmaktadır. SiO₂ kaplamalarda geçirgenlik değerleri 370-750 nm arasında % 79-93.4 olarak değişmekte, 1 gün sonraki çözeltiden yapılan SiO₂ kaplamalarda ise çekme hızı arttıkça geçirgenlik % 70-80 'e düşmektedir. SiO₂.CeO₂

kaplamada 530-590 nm arasında % 90-91.3 arasında deęişen geçirgenlik çekme hızı arttıkça %70-80 'e dūşmektedir. 1 gūn sonraki özeltielerden elde edilen kaplamaların geçirgenlik deęerlerinde keskin deęişme olmamaktadır. $\text{SiO}_2.2\text{CeO}_2$ kaplamalarda ise maksimum geçirgenlik 605 nm'de % 87.3 olmakta, çekme hızı arttıkça geçirgenlik % 55'e dūşmektedir (409 nm).

Kaplama filmlerinin kırılma indisleri gerek tek gerekse çok bileşenli "interference layer" sistemlerde çok önemlidir. Bu sistemlerde kullanılan kaplama filmlerinin yapısındaki oksitlerin kırılma indisleri arasındaki fark büyük olabilir. Daldırma yönteminde kaplama filmleri için uygun kırılma indisi değerlerini elde etmek mümkündür. Aslında daldırma yöntemiyle yapılan kaplamalarda sağlanan optik özellikleri incelemede, tek katlı kaplamaların kırılma indisinin dalga boyu ile değişimi önemli bilgilerin elde edilmesine olanak verir. Ultraviyole bölgesinde en dūşük kırılma indisi değerini SiO_2 (ūst sınır 205 nm), en yüksek kırılma indisi değerini TiO_2 (ūst sınır 380 nm) gösterir. İkili ve çoklu oksit sistemleri için kırılma indisi bu u değerler arasında değişir. CeO_2 'nin kırılma indisi 2.11 dir (ūst sınır 400 nm). Çalışmada, nispeten iyi elde edilen kaplama filmlerinin kırılma indisleri mikroskop yöntemi ile tayin edilmiş, çekme hızı ve kalınlık arttıkça kırılma indisinin arttığı saptanmıştır (Tablo 6.5, şekil 6.8). Kalınlık arttıkça film bileşimini oluşturan bileşenler sıkı şekilde bir araya geldiğinden kırılma indisi artmaktadır. Dięer taraftan kırılma indisi, kaplamaların amorf, kristal ve amorf-kristal oluşuna göre değişir. Taze özeltielerden elde edilen amorf-kristal yapılarda kırılma indisinin arttığı grūlmūřtur (Tablo 6.5).

Kaplama filmlerinin semi-kantitatif kimyasal analiz sonuçları (sayfa 53-114) kaplanan soda-silis camı seryum içermediği için kaplama bileşimindeki seryumun ağırlık

yüzdesi dikkate alınarak değerlendirilmiştir. Taze ve 1 gün sonraki çözeltilerden farklı çekme hızlarında hazırlanan kaplamaların kimyasal bileşimlerinde belirli farklılıklar görülmektedir. $\text{SiO}_2.\text{CeO}_2$ ve $\text{SiO}_2.2\text{CeO}_2$ bileşimlerindeki seryum miktarı sırasıyla % 0.4-1.2 ve % 0.3-3.0 arasında değişmektedir.

En iyi kaplamaları veren çözeltilerden hazırlanan örneklerin X-ışını difraksiyon analizi bazı kaplama filmlerinin kısmen kristalize olduğunu göstermektedir (Şekil 6.10 a,b,d ve Tablo 6.5). $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ 7.4 ve 2.2 mol oranını içeren taze çözeltilerden elde edilen $\text{SiO}_2.2\text{CeO}_2$ bileşimli kaplamalarda CeO_2 (Cerianit) kristalleri oluşmakta ($2\theta = 28.5$) ve elde edilen film kısmen kristalize (amorf-kristal) yapı göstermekte ve sarı renklenme artmaktadır. Sarı renk, Ce^{4+} iyonlarından ileri gelmektedir. Az miktarda CeO_2 oluşumu $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ mol oranı 7.4 olan $\text{SiO}_2.\text{CeO}_2$ kaplamalarında da görülmektedir (Şekil 6.10 b). CeO_2 oluşumu, film malzemesinin CeO_2 oluşumuna olanak veren kristalizasyon sıcaklığını sağlayan bir safsızlık içermesinden ileri gelebilir. Alkali ve toprak alkali iyonlarının özellikle sodyum iyonunun konsantrasyonu bu duruma neden olabilir. Film malzemesinin soda-silis camı üzerine kaplanmasıyla ısıtılma sırasında, sodyum iyonunun camdan filme geçmesi sonucu CeO_2 meydana gelmesi olasılığı yüksektir. Bu nedenle, $\text{SiO}_2.\text{CeO}_2$ kaplama filmlerinin yapısı belirli kaplama çözeltilerinin özelliklerine bağlı olarak kristal-amorf yapı gösterebilir. Diğer taraftan CeO_2 oluşumu film yapısında ilave bir absorpsiyona neden olarak optik kaliteyi etkileyebilir.

Kaplamaların mikroyapısı, filmlerin belli kesitlerinden 1000 ve 20000 arasında büyütme ile elde edilen, sayfa 53-114'de verilen SEM fotoğraflarından görülmektedir. $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ mol oranı 7.4 ve 2.2 olan taze çözeltilerden hazırlanan filmlerin mikro yapıları, 1 gün

sonraki çözeltilere nazaran daha ince yapı göstermektedir. 1 gün sonraki çözeltilerden elde edilen filmlerin nispeten kaba olan yapısı, bekleme sürecinde çözeltilerde meydana gelen hidroliz reaksiyonunun daha ileri gitmesi nedeniyle yan ürünlerin oluşması sonucu homojenliğin bozulmasından ileri gelebilir. Bundan başka kaplama filmlerindeki Seryum miktarı arttıkça ısıtma işlemi sırasında beyaz toz halinde CeO_2 çökerek faz ayrılması meydana gelebilir. Foto 18,30,32 de görülen küçük ve büyük kümeler halindeki beyaz tozlar olası CeO_2 çökeltisidir. Faz ayrılmasının nedeni, kuruma sırasında film viskozitesinin hızla yükselmesiyle polimerizasyon derecesinin artması ve oluşan polimerlerin çözücü ile girişiminin kritik bir değerin altına düşmesidir [47]. SEM fotoğraflarında görülen kırılmaların bir kısmı filmlerin kaplama kalınlığını ölçmek için yarık açmak üzere yapılan mekanik işlemde kaynaklanmıştır. Bunun dışında, kaplanan soda-silis camının ısıtma genleşme katsayısı kaplama filminin ısıtma genleşme katsayısından büyük olursa soğuma sırasında kaplanan cam kaplama filmi üzerinde gerilim oluşturarak çatlama ve kırılmalara neden olabilir. Kaplama kalınlığı arttıkça kırılma olasılığı da artar. İyi filmler elde edilmesindeki önemli faktör kaplanan cam yüzeyinde Si-OH gruplarının bulunmasıdır. Isıtma işlemin başlangıcında, 100 °C sıcaklıkta, kaplama filmi henüz hidroksil içermektedir. Hidroksil gruplarının Si-OH 'ın hidrojeni ile birleşmesiyle kaplanan cam ile kaplama filmi arasında bağlanma meydana gelir. Ancak iyi bir kaplama için kaplanan camın kaplama filmiyle iyice ıslanması ve bağlanmanın kaplama filmini oluşturan bileşenler arasındaki bağların kuvvetlenmesinden önce meydana gelmesi gerekir. Ayrıca, kaplanan cam yüzeyi temiz olmazsa kaplanan yüzey kaplama filmiyle yeterli ıslanamaz ve tam olarak bağlanma sağlanamadığından ısıtma işlemi sırasında kırılmalar meydana gelir. Bazı SEM fotoğraflarında görülen yaprak şeklindeki kalkmaların nedeni muhtemelen kaplanan cam yüzeyinin iyi temizlenememesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Kaplamaların 1 M HCl, 1 M NaOH ve % 5 'lik deterjan çözeltileri içinde belirli süre çalkalanmasıyla mikroskop altında gözlemlenen dayanıklılık deneyi taze ve 1 gün sonraki çözeltilerden yapılan $\text{SiO}_2\cdot\text{CeO}_2$ kaplamalarda bir değişiklik olmadığını, SiO_2 'den oluşan kaplamalarda ise çok hafif bir aşınma olduğunu göstermektedir. Ayrıca, öğrenci laboratuvarı atmosferinde uzun süre açıkta bırakılan kaplamaların kirlilikleri deterjanlı suyla ultrasonik banyoda temizlendikten sonra mikroskop altında incelendiğinde benzer sonuçlar elde edilmiştir (Tablo 6.6).

Kaplamaların çizilme testleri, kaplanan camların sertliğinin 1 mhos ölçüsünde arttığını göstermektedir (Tablo 6.7).

En iyi kaplamalar $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ mol oranı 2.2 olan taze ve nispeten düşük viskoziteli (2.9-3.2 cp) çözeltilerden 5 cm.dak⁻¹ çekme hızı ile hazırlanmış, kaplama kalınlıkları SiO_2 film için 300 nm, $\text{SiO}_2\cdot\text{CeO}_2$ film için 410 nm olarak literatürde iyi kaplamalar için tanınan sınırlara uyum göstermiştir. M. Guglielmi [20], kaplama kalınlığının orta çekme hızlarında (5-20 cm.dak⁻¹) yaklaşık olarak $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ oranından bağımsız olduğunu belirtmekle beraber bu çalışmada 5 cm.dak⁻¹ çekme hızında yapılan kaplama kalınlıklarının $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ mol oranına bağlı oldukları bulunmuştur. $\text{SiO}_2\cdot\text{CeO}_2$ 1:1 ve 1:2 oranındaki kaplama filmlerinin kırılma indisleri amorf-kristal yapılarda nispeten yüksek elde edilerek düşük yansıma özelliğine olanak vermekte, böylece renk çevirme filtreleri ve az yansıtıcı sistemler olarak uygulanabilirlik vadetmektedir. Bundan başka $\text{SiO}_2\cdot\text{CeO}_2$ filmlerinin ultraviyole ışınların istenmediği, görünür ışık geçirgenliğinin azaltılması gereken ortamlarda kullanılması olasıdır.

Kaplama filmlerinde, dış mekanik etkiyle meydana gelmiş olanlar dışındaki hasarların önemli bölümü ısısal

işlem sırasında fırından kaynaklanan teknik olanaksızlıklardan ileri gelmiştir. Bileşime bağlı olan çatlama, kırılma gibi bozulmalar ise daha çok $\text{SiO}_2\text{-CeO}_2$ kaplamalarda, seryum miktarının artmasıyla CeO_2 'nin ayrı faz şeklinde çökmesinden kaynaklanmıştır. Daha iyi kaplama filmlerinin eldesi termik işlemin kontrol edilmesiyle mümkün olabilir. Son zamanlarda bu konuda yapılan çalışmalarda, film bileşimine kurumayı kontrol edici kimyasallar ilave edilerek termik işlem sırasındaki hasarlar önlenmeye çalışılmaktadır. $\text{SiO}_2\text{-CeO}_2$ filmleri içinde bu tip kimyasal katkıların araştırılması daha ileri çalışma konuları olarak düşünülmektedir. Bundan başka, sol-jel yönteminin kimyasal kinetiğinin tam olarak anlaşılması ve halen ileri ülkelerde bile geçerli olan deneme-yanılma yönteminin aşılmasıyla daha iyi kalitede kaplama filmleri elde edilmesi mümkün olacaktır.

Bu araştırmanın endüstriyel uygulama için ümit veren diğer bir sonucu da, oda sıcaklığında yüksek verim alınabilen kolay bir yöntemle (dip-coating) ve maliyetleri yüksek olmayan basit cihazlarla çalışılabilmesi olanağıdır. Ancak en önemli handikap kullanılan kimyasalların pahalılığından ve seri üretimin yapılamamasından kaynaklanmaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] EBELMEN, Annales De Chimie Et De Physique, Ser.3, Bd 57:319-55 (1846).
- [2] GEFFCKEN, W. and BERGER, E., Deutsches Reichspatent 736411, May 6, 1939.
- [3] Prospect Rückspiegel Auf Interferenzoptischer Basis. Deutsche Uhrglasfabrik GmbH, Grunenplan, FRG. (1953).
- [4] Prospect Glas Ohne Reflexe. Deutsche Spezialglas AG, Grünenplan, FRG. (1955).
- [5] Prospect Calorex. Das Absolut Farbneutrale Sonnenreflexionsglas Von Schott Glaswerke, Mainz, FRG, (1983).
- [6] KLEIN, L.C., Sol-Gel Technology For Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, And Specialty Shapes, (1988).
- [7] LEVENE, L. And THOMAS, I.M., U.S. Patent 3,640,093; February 8, (1972).
- [8] DISLICH, H. And HINZ, P., History And Principles Of The Sol-Gel Process, And Some New Multicomponent Oxide Coatings, J. Non-Crystalline Solids, 48, 11-16, (1982).
- [9] DISLICH, H., HUSSMANN, E., Amorphous And Crystalline Dip Coatings Obtained From Organometallic Solutions: Procedures, Chemical Process And Products, Thin Solid Films, 77, 129-139, (1981).
- [10] DISLICH, H., Glassy And Crystalline Systems From Gels: Chemical Basis And Technical Application, J. Non-Crystalline Solids, 57, 371-388, (1983).
- [11] JONES, R.W., Sol-Gel Preparation of Ceramics and Glasses, Chemtech, 748-751, (1988).
- [12] DISLICH, H., HINZ, P., And WOLF, G., Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Mainz, FRG, US-Patent, 4 228 491 (1978).
- [13] SAKKA, S., KAMIYA, K., MAKITA, K., And YAMAMOTA, Y., Formation of Sheets, and Coating Films From Alkoxide Solutions, J. Non-Crystalline Solids, 63, 223-235, (1984).

- [14] MAKISHIMA, A., KUBO, H., WADA, K., KITAMI, Y., And SHIMOHIRA, T., Yellow Coatings Produced On Glasses And Aluminum By The Sol-Gel Process, J. Am. Ceram. Soc. 69(6), 127-129, (1986).
- [15] ORGAZ, F., And RAWSON, H., Coloured Coatings Prepared By The Sol-Gel Process, J.Non-Crystalline Solids, 82, 378-390, (1986).
- [16] DURAN, A., NAVARRO, J.M.F., CASARIEGO, P., And JOGLAR, A., Optical Properties Of Glass Coatings Containing Fe And Co, J.Non-Crystalline Solids, 82, 391-399, (1986).
- [17] BRINKER, C.J., And MUKHERJEE, S.P., Conf. Glass Through Chemical Processing, Rutgers University, USA, (1980).
- [18] SAKKA, S., And KAMIYA, K., The Sol-Gel Transition In The Hydrolysis Of Metal Alkoxides In Relation To The Formation Of Glass Fibers And Films, J. Non-Crystalline Solids, 48, 31-46, (1982).
- [19] BRINKER, C.J., KEEFER, K.D., SCHAEFER, D.W., And ASHLEY, C.S., Sol-Gel Transition Of Simple Silicates, J. Non-Crystalline Solids, 48, 47-64, (1982).
- [20] GUGLIELMI, M., and PRINCIPI, G., Gel-Glass Transformation In The SiO_2 - Fe_2O_3 System, J. Non-Crystalline Solids, 48, 161-175, (1982).
- [21] BRINKER, C.J., SCHERER, G.W., Sol-Gel-Glass: I. Gelation and Gel Structure, J. Non-Crystalline Solids, 70, 301-322, (1985).
- [22] MACKENZIE, J.D., Applications Of The Sol-Gel Process, J.Non-Crystalline Solids, 100, 162-168, (1988).
- [23] BRINKER, C.J., Hydrolysis Condensation Of Silicates: Effects On Structures, J.Non-Crystalline Solids, 100, 31-50, (1988).
- [24] YOLDAS, B.E., Modification Of Polymer-Gel Structures, J.Non-Crystalline Solids, 63, 145-154, (1984).
- [25] YOLDAS, B.E., Hydrolytic Polycondensation Of $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ And Effect Of Reaction Parameters, J.Non-Crystalline Solids, 83, 375-390, (1986).

- [26] YOLDAS, B.E., Introduction And Effect Of Structural Variations In Inorganic Polymers And Glass Networks, J.Non-Crystalline Solids, 51, 105-121, (1982).
- [27] YOLDAS, B.E., Effect Of Molecular Separation On The Hydrolytic Polycondensation Of $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, J.Non-Crystalline Solids, 82, 11-23, (1986).
- [28] CHEN, K.C., TSUCHIYA, T., and MACKENZIE, J.D., Sol-Gel Processing Of Silica I. The Role Of The Starting Compounds, J.Non-Crystalline Solids, 227-237, (1986).
- [29] POPE, E.J.A., and MACKENZIE, J.D., Sol-Gel Processing Of Silica, II. The Role Of The Catalyst, J.Non-Crystalline Solids, 185-198, (1986).
- [30] ULRICH, D.R., Sol-Gel Processing, Chemtech, 242-249, April, (1988).
- [31] BEIER, W., WELBROCK, U., FRISCHAT, G.H., Preparation Of $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ Gels And Glasses By Sol-Gel Methods, Glastechn. Ber., 63, Nr.6, 163-171, (1990).
- [32] MATSUYAMA, I., SUSAKI, K., SATOH, S., and SUGANUMA, T., Synthesis Of High-Purity Silica Glass By The Sol-Gel Method, Ceramic Bulletin, Vol.63, No.11, 1408-1411, (1984).
- [33] SAKKA, S., Sol-Gel Synthesis Of Glasses: Present And Future, Am. Ceram. Soc. Bull., 64(11), 1463-66, (1985).
- [34] DISLICH, H., Sol-Gel 1984-2004, J.Non-Crystalline Solids, 73, 599-612, (1985).
- [35] WENZEL, J., Trends In Sol-Gel Processing: Toward 2004, J.Non-Crystalline Solids, 73, 693-699, (1985).
- [36] MACKENZIE, J.D., Glasses From Melts And Glasses From Gels, A Comparison, J.Non-Crystalline Solids, 48, 1-10, (1982).
- [37] KWON, S.H., and CHUNG, S.J., Synthesis Of Glasses In The $\text{Na}_2\text{O-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ System By A Sol-Gel Process, Physics and Chemistry of Glasses, Vol.28, No.1, 28-33, February, (1987).
- [38] DUERKSEN, W.K., HOLCOMBE, C.E., and MORROW, M.K., United States Atomic Energy Commission, Washington D.C. USA, DOS 2345778, (1972).

- [39] BRADLEY, D.C., MEHROTRA, R.C., and GAUR, D.P., Metal Alkoxides, Academic Press, (1978).
- [40] Sol-Jel Yöntemiyle Cam Üretimi Gelişme Raporu, Şişecam (Hizmete Özel), No:315, (1989)
- [41] DISLICH, H., Coatins On Glass, Glass Science and Technology, Vol.2, 251-283, (1984).
- [42] HOLLAND, L., The Properties of Glass Surfaces, Chapman & Hall, London, (1964).
- [43] GUENTHER, K.H., Thin Solid Films, 77, 239-251, (1981).
- [44] PULKER, H.K., Coatings on Glass, Elsevier, (1987).
- [45] GUGLIELMI, M., and ZENEZINI, S., The Thickness Of Sol-Gel Silica Coatings Obtained By Dipping, J. Non-Crystalline Solids, 121, 303-309, (1990).
- [46] MAKISHIMA, A., ASAMI, M., WADA, K., Preparation And Properties Of TiO_2 - CeO_2 Coatings By The Sol-Gel Process, J. Non-Crystalline Solids, 100, 321-324, (1988).
- [47] STRAWBRIDGE, I., and JAMES, P.F., The Silica Films Prepared By Dip-Coating, J.Non-Crystalline Solids, 82, 366, (1986).

ÖZGEÇMİŞ

1960 yılında Aydın'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Aydın'da tamamladı. 1977 yılında girdiği İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden 1982 yılında mezun oldu. 1 yıl süreyle bir çelik döküm fabrikasında çalıştı. Askerlik hizmetini 1984-1985 yıllarında tamamladı. 1985 'de İTÜ'de master sınavını kazanarak 1 yıl süreyle ingilizce hazırlık sınıfında okudu. Analitik kimya anabilim dalındaki master çalışmasını 1988 yılında tamamlayarak doktora çalışmasına başladı. 1986-1988 yılları içinde aynı anabilim dalında Araştırma Görevlisi olarak çalıştı. 1988 yılından beri T. Şişe ve Cam Fabrikaları A.Ş.'nde Proje Mühendisi olarak çalışmaktadır.

Y. C. Y. M. ÖĞRETTİ
M. C. Y. M. ÖĞRETTİ