

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

128777

**CAMLARIN SOL-JEL YÖNTEMİ İLE YANSITICI TiO<sub>2</sub>  
KAPLANMASI**

**Metallurji Mühendisi B. Didem KAŞLILAR**

**F.B.E Metallurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Üretim Programında  
Hazırlanan**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU**

128777

Prof. Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU

Prof. Dr. Cemalettin Yaman

Prof. Dr. Sabriye Pişkin

İzmir

Sey

**İSTANBUL, 2002**

**Y.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU  
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

## İÇİNDEKİLER

|                                                                  | Sayfa |
|------------------------------------------------------------------|-------|
| SİMGE LİSTESİ.....                                               | iv    |
| KISALTIMA LİSTESİ.....                                           | v     |
| ŞEKİL LİSTESİ.....                                               | vi    |
| ÇİZELGE LİSTESİ.....                                             | viii  |
| ÖNSÖZ.....                                                       | ix    |
| ÖZET.....                                                        | x     |
| ABSTRACT.....                                                    | xi    |
| 1 GİRİŞ .....                                                    | 1     |
| 1.1 Sol-jel Yöntemleri.....                                      | 3     |
| 1.1.1 Jel Oluşumu .....                                          | 5     |
| 1.1.1.1 Jellerin Sınıflandırılması .....                         | 7     |
| 1.1.1.1.1 Kolloidal Jeller .....                                 | 7     |
| 1.1.1.1.2 Polimerik Jeller .....                                 | 8     |
| 1.1.2 Sol-jel Yönteminin Uygulama Alanları .....                 | 10    |
| 1.2 Kaplamalar.....                                              | 11    |
| 1.2.1 Kaplama Çözeltileri.....                                   | 12    |
| 1.2.2 Kaplama İşlemi.....                                        | 13    |
| 1.2.3 İşlem Parametrelerinin Kaplama Özelliklerine Etkileri..... | 14    |
| 1.2.3.1 Yıkama İşlemi.....                                       | 14    |
| 1.2.3.2 Kurutma.....                                             | 15    |
| 1.2.3.3 Daldırma Çözeltisi .....                                 | 15    |
| 1.2.3.4 Atmosfer .....                                           | 15    |
| 1.2.3.5 Altlık.....                                              | 15    |
| 1.2.3.6 Sinterleme İşlemi .....                                  | 16    |
| 1.2.3.7 Çekme Sistemi .....                                      | 16    |
| 1.3 Daldırma Prosesi.....                                        | 16    |
| 1.3.1 Daldırma Yönteminin Özellikleri .....                      | 17    |
| 1.3.2 Daldırma Yöntemi.....                                      | 20    |
| 1.4 Optik Kavramlar .....                                        | 22    |
| 1.4.1 Radyasyon .....                                            | 22    |
| 1.4.2 Gün Işığı .....                                            | 22    |
| 1.4.3 Gün Işığı Geçirgenliği .....                               | 22    |
| 1.4.4 Gün Işığı Yansıtma .....                                   | 22    |
| 1.4.5 Güneş Enerjisi.....                                        | 22    |
| 1.4.6 Güneş Enerjisi Toplam Geçirgenlik.....                     | 24    |
| 1.4.7 Kırılma.....                                               | 24    |

|                 |                                                                          |    |
|-----------------|--------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.5             | Yansıtıcı Kaplamalar .....                                               | 24 |
| 1.5.1           | TiO <sub>2</sub> 'nin Yapısı ve Kristalizasyon Davranışı .....           | 26 |
| 1.5.1.1         | Optik Özellikler .....                                                   | 29 |
| 1.5.1.2         | TiO <sub>2</sub> 'nin İnce Film Kaplamalara Etkisi .....                 | 29 |
| 1.5.1.3         | TiO <sub>2</sub> İçeriği ve Yapısal Dönüşüm .....                        | 30 |
| 1.5.2           | Güneş Kontrollü Kaplamalar .....                                         | 31 |
| 2               | DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....                                                | 37 |
| 2.1             | Numune Hazırlama .....                                                   | 37 |
| 2.2             | Çözeltilerin Hazırlanması .....                                          | 37 |
| 2.3             | Daldırma Prosesi .....                                                   | 38 |
| 2.4             | pH Ölçümü .....                                                          | 38 |
| 2.5             | Kurutma İşlemi .....                                                     | 39 |
| 2.6             | Sinterleme İşlemi .....                                                  | 39 |
| 2.7             | Optik Özelliklerin Ölçülmesi .....                                       | 39 |
| 2.8             | Tuz Testi .....                                                          | 40 |
| 2.9             | Nem Testi .....                                                          | 40 |
| 2.10            | Kaplama Kalınlıklarının Ölçülmesi .....                                  | 40 |
| 2.11            | Yapışma Testi .....                                                      | 41 |
| 2.12            | Aşınma Testi .....                                                       | 41 |
| 2.13            | Termal Analizler .....                                                   | 41 |
| 2.14            | X-Işını Analizi .....                                                    | 42 |
| 3               | DENEY SONUÇLARI .....                                                    | 44 |
| 3.1             | Optik Özelliklerin İncelenmesi .....                                     | 44 |
| 3.2             | Nem ve Tuz Testi Sonuçları .....                                         | 56 |
| 3.3             | Kaplama Kalınlığı Ölçümü .....                                           | 58 |
| 3.4             | Yapışma Testi .....                                                      | 60 |
| 3.5             | Aşınma Testi .....                                                       | 60 |
| 3.6             | Termal Analiz Sonuçları .....                                            | 62 |
| 3.7             | X-Işını Analiz Sonuçları .....                                           | 65 |
| 4               | GENEL SONUÇLAR VE İRDELEMELER .....                                      | 67 |
| KAYNAKLAR ..... |                                                                          | 70 |
| EKLER           |                                                                          |    |
| Ek1             | 500°C Sıcaklıkta Sinterlenen TPS Numunelerinin Yansıtma Grafiği .....    | 72 |
| Ek2             | 500°C Sıcaklıkta Sinterlenen TBS Numunelerinin Yansıtma Grafiği .....    | 73 |
| Ek3             | 500°C Sıcaklıkta Sinterlenen TBS Numunelerinin Geçirgenlik Grafiği ..... | 74 |
| Ek4             | 400°C Sıcaklıkta Sinterlenen TPS Numunelerinin Yansıtma Grafiği .....    | 75 |
| Ek5             | 400°C Sıcaklıkta Sinterlenen TPS Numunelerinin Geçirgenlik Grafiği ..... | 76 |
| ÖZGEÇMİŞ .....  |                                                                          | 77 |

## SİMGE LİSTESİ

|               |                                              |
|---------------|----------------------------------------------|
| $b$           | Gerçek yarı-pik genişliği                    |
| $D, d$        | Kaplama kalınlığı                            |
| $n, \Delta n$ | Kırılma indisi                               |
| $v$           | Çekiş hızı                                   |
| $\lambda$     | Dalga boyu                                   |
| $\theta$      | Pik kitle merkezinin yarım difraksiyon açısı |



## KISALTMA LİSTESİ

|      |                                         |
|------|-----------------------------------------|
| ASTM | American Standards for Testing Material |
| CVD  | Chemical Vapour Deposition              |
| IR   | Infrared (mor ötesi)                    |
| R    | Yansıtma (%)                            |
| T    | Geçirgenlik (%)                         |
| TEOS | Tetraetilortosilikat                    |
| TMOS | Tetrametilortosilikat                   |
| UV   | Ultraviyole                             |
| XRD  | X-Ray Diffractometer                    |



## ŞEKİL LİSTESİ

|             |                                                                                                          |    |
|-------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 1.1   | Sol- jel yönteminin sınıflandırılması.....                                                               | 3  |
| Şekil 1.2   | Sol-jel yönteminde jelleşme mekanizmaları.....                                                           | 5  |
| Şekil 1.3   | Daldırma yöntemi ile üretim.....                                                                         | 18 |
| Şekil 1.4   | SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> filmlerinde TiO <sub>2</sub> 'nin kırılma indisinin kıyaslanması..... | 19 |
| Şekil 1.5   | Daldırma yöntemi ile kaplama tekniğinin üretim kademeleri.....                                           | 20 |
| Şekil 1.6   | Elektromanyetik dalgalarla taşınan enerjinin genel dağılımı.....                                         | 23 |
| Şekil 1.7   | Parry moon eğrisi.....                                                                                   | 23 |
| Şekil 1.8   | Bir yüzeyde yansıtma, soğurma ve geçirgenliğin şematik gösterimi.....                                    | 24 |
| Şekil 1.9   | Rutil'in kristal yapısı.....                                                                             | 27 |
| Şekil 1.10  | Anatas'ın kristal yapısı.....                                                                            | 27 |
| Şekil 1.11a | IROX® A0, parlak özellikte, yüksek ışık geçirgenliği.....                                                | 32 |
| Şekil 1.11b | IROX® A0. Yansıtma, geçirgenlik ve absorpsiyon değerleri<br>(2x6 mm ve $\alpha=0^0$ ).....               | 33 |
| Şekil 1.12a | IROX® A1'in yansıtma R, geçirgenlik T grafiği.....                                                       | 34 |
| Şekil 1.12b | IROX® A1'in yansıtma, geçirgenlik ve absorpsiyon değerleri<br>(2x6 mm ve $\alpha=0^0$ ).....             | 34 |
| Şekil 1.13a | IROX® A2'nin yansıtma R, geçirgenlik T grafiği.....                                                      | 35 |
| Şekil 1.13b | IROX® A2'nin yansıtma, geçirgenlik ve absorpsiyon değerleri<br>(2x6 mm ve $\alpha=0^0$ ).....            | 35 |
| Şekil 2.1   | Daldırma cihazı.....                                                                                     | 38 |
| Şekil 2.2   | Spektrofotometre.....                                                                                    | 39 |
| Şekil 2.3   | Tuz ve nem testi cihazları.....                                                                          | 40 |
| Şekil 2.4   | Aşınma testi cihazı.....                                                                                 | 41 |
| Şekil 2.5   | X-ışını difraktometre cihazı.....                                                                        | 42 |
| Şekil 2.6   | 90nm kalınlığındaki TiO <sub>2</sub> filminin X-ışını difraksiyon paterni.....                           | 43 |
| Şekil 3.1   | 400°C ve 500°C'de sinterlenen TP numunelerinin yansıtma grafiği.....                                     | 45 |
| Şekil 3.2   | 400°C ve 500°C'de sinterlenen TP numunelerinin geçirgenlik<br>grafiği.....                               | 45 |
| Şekil 3.3   | 400°C'de sinterlenen TPS ve TBS numunelerinin geçirgenlik grafiği.....                                   | 46 |
| Şekil 3.4   | 400°C'de sinterlenen TPS ve TBS numunelerinin yansıtma grafiği.....                                      | 47 |
| Şekil 3.5   | 400°C'de sinterlenen TPS1 ve TBS1 numunelerinin geçirgenlik<br>grafiği.....                              | 48 |
| Şekil 3.6   | 400°C'de sinterlenen TPS1 ve TBS1 numunelerinin yansıtma<br>grafiği.....                                 | 48 |
| Şekil 3.7   | 400°C'de sinterlenen TPS2 ve TBS2 numunelerinin yansıtma<br>grafiği.....                                 | 49 |
| Şekil 3.8   | 400°C'de sinterlenen TPS2 ve TBS2 numunelerinin geçirgenlik<br>grafiği.....                              | 50 |
| Şekil 3.9   | 400°C ve 500°C'de sinterlenen TPM numunelerinin geçirgenlik<br>grafiği.....                              | 51 |
| Şekil 3.10  | 400°C ve 500°C'de sinterlenen TPM numunelerinin yansıtma<br>grafiği.....                                 | 51 |
| Şekil 3.11  | 500°C'deki TPS ve TBS numunelerinin geçirgenlik grafiği.....                                             | 53 |
| Şekil 3.12  | 500°C'deki TPS ve TBS numunelerinin yansıtma grafiği.....                                                | 53 |
| Şekil 3.13  | 500°C'deki TPS1 ve TBS1 numunelerinin geçirgenlik grafiği.....                                           | 54 |
| Şekil 3.14  | 500°C'deki TPS1 ve TPS1 numunelerinin yansıtma grafiği.....                                              | 55 |
| Şekil 3.15  | 500°C'deki TPS2 ve TBS2 numunelerinin geçirgenlik grafiği.....                                           | 56 |

|            |                                                                                                           |    |
|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 3.16 | 500°C'deki TPS2 ve TBS2 numunelerinin yansıtma grafiği.....                                               | 56 |
| Şekil 3.17 | Artan çekme hızına göre oluşan kaplama kalınlığı dağılımları.....                                         | 59 |
| Şekil 3.18 | 500°C sıcaklıkta sinterlenen TP numunesinin optik mikroskopla görüntülenen aşınma sınırının görünümü..... | 62 |
| Şekil 3.19 | 500°C sıcaklıkta sinterlenen TB numunesinin optik mikroskopla görüntülenen aşınma sınırının görünümü..... | 62 |
| Şekil 3.20 | DTA/TG grafiği.....                                                                                       | 64 |
| Şekil 3.21 | TP ve TB jellerinin XRD sonuçları.....                                                                    | 66 |



## ÇİZELGE LİSTESİ

|              |                                                                                                         |    |
|--------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Çizelge 1.1  | Schott'un ürettiği sol-jel daldırma yöntemi ile yapılan kaplamalar.....                                 | 12 |
| Çizelge 1.2  | Farklı IROX® tiplerinin ışık geçirgenliği, toplam biriken ısı ve renk değişimi.....                     | 32 |
| Çizelge 2.1  | Çözeltinin bileşim aralığı.....                                                                         | 38 |
| Çizelge 3.1  | 400°C ve 500°C'de sinterlenen TP numunelerinin geçirgenlik ve yansıtma değerleri.....                   | 44 |
| Çizelge 3.2  | 400°C'de sinterlenen TPS ve TBS numunelerinin geçirgenlik ve yansıtma değerleri.....                    | 46 |
| Çizelge 3.3  | 400°C'de sinterlenen TPS1 ve TBS1 numunelerinin geçirgenlik ve yansıtma değerleri.....                  | 47 |
| Çizelge 3.4  | 400°C'de sinterlenen TPS2 ve TBS2 numunelerinin geçirgenlik ve yansıtma değerleri.....                  | 49 |
| Çizelge 3.5  | 400°C ve 500°C'de sinterlenen TPM numunelerinin geçirgenlik ve yansıtma değerleri.....                  | 50 |
| Çizelge 3.6  | 500°C'de sinterlenen TB numunelerinin geçirgenlik ve yansıtma değerleri.....                            | 52 |
| Çizelge 3.7  | 500°C'de sinterlenen TPS ve TBS numunelerinin geçirgenlik ve yansıtma değerleri.....                    | 52 |
| Çizelge 3.8  | 500°C'de sinterlenen TPS1 ve TBS1 numunelerinin geçirgenlik ve yansıtma değerleri.....                  | 54 |
| Çizelge 3.9  | 500°C'de sinterlenen TPS2 ve TBS2 numunelerinin geçirgenlik ve yansıtma değerleri.....                  | 55 |
| Çizelge 3.10 | 500°C'de sinterlenen numunelerin nem testi uygulandıktan sonraki geçirgenlik ve yansıtma değerleri..... | 57 |
| Çizelge 3.11 | 400°C'de sinterlenen numunelerin nem testi uygulandıktan sonraki geçirgenlik ve yansıtma değerleri..... | 57 |
| Çizelge 3.12 | 500°C'de sinterlenen numunelerin tuz testi uygulandıktan sonraki geçirgenlik ve yansıtma değerleri..... | 58 |
| Çizelge 3.13 | 400°C'de sinterlenen numunelerin tuz testi uygulandıktan sonraki geçirgenlik ve yansıtma değerleri..... | 58 |
| Çizelge 3.14 | 2.54cm/dak- 30.48cm/dak çekme hızları ile kaplanan TP numunesinin kaplama kalınlıkları.....             | 59 |
| Çizelge 3.15 | Yapışma testi kıyaslama tablosu.....                                                                    | 60 |
| Çizelge 3.16 | 400°C ve 500°C sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin aşındıktan sonraki optik değerleri.....            | 61 |
| Çizelge 3.17 | TP ve TB jellerinin X-ışını analizi sonucundaki kristalleşme davranışları.....                          | 65 |



## ÖNSÖZ

Mimari camlarda istenen güneş kontrol özellikleri cam yüzeylerini yansıtıcı hale getirilmesini gerektirmektedir. Düzcamlara bu özelliğin kazandırılması için uygulanan pirolitik kaplama, sputter (dönme) kaplama vb. yöntemlerde camların sadece bir yüzeyi kaplanabilmektedir. Örneğin sputter kaplamalarda en az üç katmanlı kaplamalar uygulanmaktadır.

Sol-jel yöntemi ile hem camların iki yüzeyi aynı anda kaplanabilmekte hem de genellikle oksit esaslı tek katmanlı kaplamaların mekanik ve kimyasal donanımları yüksek olmaktadır. Bu tez çalışmasında; farklı başlangıç  $TiO_2$  kaynakları kullanılarak sol-jel yöntemi ile hazırlanan çözeltilerle ve daldırma yöntemi ile kaplamalar yapılmış, bunların optik, mekanik ve fiziksel özellikleri incelenmiştir.

Bu tez çalışmasının hazırlanmasında destek ve yardımlarından dolayı danışman hocam Sayın Prof. Dr. Müzeyyen Marşoğlu'na ve Sayın Prof. Dr. Ahmet Topuz'a teşekkür ederim. Çalışma süresince tecrübeleri ile bana yön veren ve desteğini esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Volkan Günay'a teşekkür ederim. Şişecam Araştırma Merkezi'nin imkanlarını açan Araştırma ve Teknoloji Müdür Yardımcısı Dr. Yıldırım Teoman, Araştırma ve Mühendislik Müdürü Jülide Bayram, Müdür Yardımcısı Gülçin Albayrak, Projeler Müdürü Nedim Erinç, Dr. Eşref Aydın, Orhan Çorumluoğlu ve Hande Sengel'e teşekkür ederim. Arkadaşlıklarını ve yardımlarını esirgemeyen Fehiman Akmaz, Esra Akmoran, Dr. Hakan Sesigür, Bülent Arman, Ateş Parlar, Ayşe Ersoy, Sebahattin Kırtay, Burak İzmirlioğlu, Arca İyiel, Devrim Şam, Semih İşevi, Refika Oktekin, Ceylan Zafer ve tüm Şişecam Araştırma Merkezi çalışanlarına teşekkür ederim. Yardımlarından dolayı sevgili Zeynep Kabil, Tuba Karahan, Dr. Tanla Abkan ve Nuhmehmet Simitçioğlu'na, desteklerini hep yanımda hissettiğim Hasibe Eren, Togay Kılıçoğlu, Ayşe-Erdem Özcan'a, aileme, özellikle anneme ve eşim Tansu Kaşlılar'a teşekkürü bir borç bilirim.

## ÖZET

Cam, ışığı geçirir, pek çok kimyasal etkiye ve hava şartlarına dayanıklıdır. Cam günümüz üretim endüstrisinde çok önemli bir malzemedir. Otomotiv endüstrisinde, ambalaj ve mimari uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bu çalışmanın amacı; farklı  $TiO_2$  kaynakları kullanılarak hazırlanan ve sol-jel yöntemi ile yapılan kaplamaların; optik, mekanik ve fiziksel özelliklerinin incelenmesidir. Bu işlem için Ti-isopropoksit ve Ti-butoksit kullanılarak iki çözelti hazırlanmıştır. Bu iki çözelti ile değişik çekme hızları denenerek daldırma yöntemi ile kaplama yapılmıştır. Ayrıca birer hafta ara ile yaşlandırılan çözeltiler ayrı ayrı camlara kaplanmıştır. Kaplanan camlar  $400^{\circ}C$  ve  $500^{\circ}C$  sıcaklıklarda sinterlendikten sonra optik özellikleri karşılaştırılmıştır. Mekanik ve fiziksel test uygulanan camların yansıtma ve geçirgenlik değerlerine bakılmıştır. Çözeltilerden elde edilen jellerin X-ışını analizi ile her sıcaklık değeri için içerdiği fazlar incelenmiştir.

Ti-isopropoksit ile yapılan kaplamaların yansıtma değeri %20-30 arasında bulunmuştur. IROX® ürünlerinde bu değerin %30 civarında olduğu bilindiğine göre; Ti-isopropoksit çözeltisinin yansıtıcı kaplama yapabilmek için uygun olduğu söylenebilir.

**Anahtar Kelimeler:** Sol-jel, cam, yansıtma, IROX®, optik, mekanik ve fiziksel özellikler.

## **ABSTRACT**

Glass transmits light and it is resistant to so many chemical effects and atmospheric conditions. Today glass is a very important engineering material in production industry. It is used so widely from automotive industry to package industry and also in architectural applications.

TiO<sub>2</sub> coatings are obtained by sol-gel method, and the aim of this study is to examine the optical, mechanical and physical properties of the coatings which are obtained by using solutions from different TiO<sub>2</sub> sources. For this process two solutions are prepared from Ti-isopropoxide and Ti-butoxide. Different withdraw velocities are used with these two solutions and then by dip-coating process depositions are made. In addition to this every one week the aged solutions are deposited to glasses separately. After sintering the coated glasses at 400°C-500°C, their optical properties are compared. The reflection and transmission values of the glasses to which mechanical and physical test were applied are investigated. By the help of the X-ray analysis of the gel obtained from solutions, for all the temperature values the phases are examined.

The reflection value of the coating which were made from Ti-isopropoxide solution is found between %20-30. As we know that this value is nearly %30 in IROX<sup>®</sup> product, so we can say that Ti-isopropoxide solution is convenient to be used for obtaining reflective coatings.

**Keywords:** Sol-gel, glass, reflection, IROX<sup>®</sup>, optical, mechanical and physical properties.

## 1. GİRİŞ

Son yıllarda gelişen teknolojinin ihtiyaç duyduğu malzeme özelliklerini karşılayamayan klasik metodların yerine yeni malzeme-üretim prosesleri geliştirilmiştir. Bu proseslerden biri seramik alanındaki, kimyasal polimerizasyon ile seramik yapıların termal olmayan oluşumu, polimerik sol-jel metodudur.

Sol-jel teknolojisinin en önemli özelliği, kimyasal reaksiyonların doğasını ve kinetiğini kontrol ederek malzemelerin temel yapısını etkileyebilme kapasitesine sahip olmasıdır. Bu özellik sayesinde yeni malzemelerin üretimi, tek moleküler ve poroziteli morfolojilerin dizaynı, yüksek-sıcaklık reaksiyonlarının oluşumu ve malzeme özelliklerinin değiştirilmesi mümkün olmuştur. Değişimler (modifikasyonlar), cam ve seramik malzemelerde sinterleme, kristalizasyon ve viskozite gibi tamamı ile termodinamiğe bağımlı yüksek sıcaklık özelliklerini içerir.

Sol-jel prosesinin kronolojik gelişimi üç aşamada anlatılabilir:

1. Başlangıç malzemeleri olarak kolloidlerin ve metal-organik bileşiklerin kullanımı,
2. Jellerden monolitik malzemelerin oluşumu,
3. Moleküler yapısal değişiklikler ile malzeme özelliklerinin değişimi.

En son aşama, şu teknolojik avantajları sağladığı için bu alandaki en önemli gelişmedir;

- Yüksek sıcaklık reaksiyonları olmadığından kararlı dengesiz malzemelerin oluşumu,
- Moleküler dizayn (morfolojide ve organik-inorganik polimerizasyonda),
- Yapıların düşük sıcaklıkta kararlılaştırılması,
- Nano-ölçekli kompozitler,
- Moleküler ve mikroporozitenin dizayn ve oluşumu,örneğin arojeller ve zarlar,
- Oda sıcaklığında sıvı hal (optik ve elektronik kaplamalar için),

Cam ve seramiklerin özellikleri ve performansları mikroyapıya tamamı ile bağlıdır. Klasik termal proseslerde, termodinamik (zaman, sıcaklık), belli bir bileşim ve mikroyapı için belirleyici bir faktördür. Bu malzemelerin düşük sıcaklıklarda kimyasal polimerizasyon ile sentezi ayrıca ultrayapının kompozisyona bağlı olmayan modifikasyonuna neden olur (Yoldaş, 1993).

Sol-jel yöntemi 145 yıl önce çözelti içerisinde kolloidal faz üzerinden, seramik veya cam gibi inorganik polimerlerin sentezinde kullanılan kimyasal bir kural olarak tanımlanmıştır (Avcı, 1994). Sol-jel yöntemi, çeşitli oksit camlarının veya oksitlerin cam yüzeyine kaplanmasında çok uygun ve ekonomik bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır (Günay, 1998). Sol-jel yöntemi, seramik tozları, cam, katalizör ve membran yapımı, kaplamalar, fiberler için kullanılmaktadır. Sol-jel yöntemi prensipte basit bir teknolojidir. Malzemelerin moleküler düzeydeki karışımını esas alır (Sevinçtav Tarar ve Günay, 1994).

Reaksiyon su ya da organik çözücü ortamında yapılır. Etken parametrelerin kontrolü ile istenen özellikte ürün elde edilebilir. Sol-jel yöntemi nanometre (nm) büyüklüğünde makro molekülleri veya partikülleri içeren kolloidal çözelti, yani sol üzerinden, iki fazlı jel konumuna geçmeyi içerir (Avcı, 1994).

Sol-jel yönteminin pekçok avantaj ve dezavantajları vardır. Farklı kaplama tekniklerinin (daldırma, püskürtme, döndürme vb.) kullanılabilmesi, kaplama malzemesindeki kimyasal kontrolün kolay olması, film kalınlığının solüsyon kontrolü veya tekrarlı kaplamalarla kolay ayarlanabilmesi, normal atmosferde ve oda sıcaklığında yapılabilmesi, pahalı ekipmanlar gerektirmemesi sol-jel yöntemine avantaj sağlamaktadır (Günay, 1998).

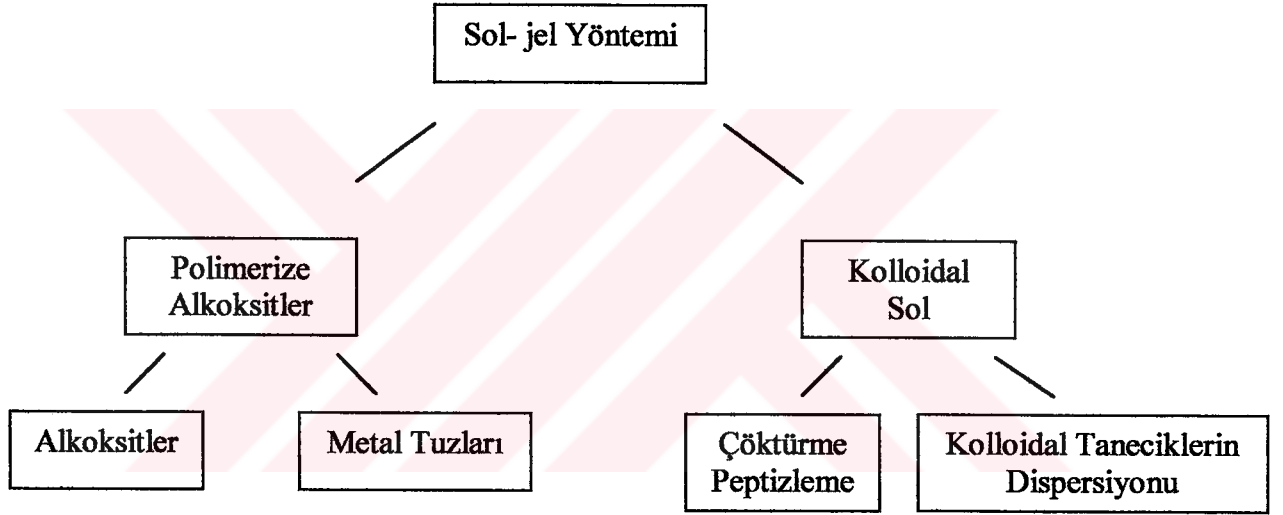
Sol-jel yönteminde reaksiyonlar küçük hacimlerde yapılabilmektedir. Düşük viskoziteli sıvılar karıştırıldığından moleküler düzeyde homojen karışımlar kısa zamanda elde edilebilir. Çözeltideki karışımın çok iyi olması, jelin de oluşumunu etkiler. Mineraller yerine sentetik kimyasalların kullanımı yüksek saflıkta ürünler oluşmasını sağlar. Bu şekilde oluşturulan jele ısı işlem uygulandığında kimyasal reaksiyon daha kolay yürür ve daha düşük sıcaklıkta gerçekleşir. Düşük sıcaklıklarda oluşan reaksiyonların buharlaşma kayıpları az olur ve yüksek sıcaklıklarda görülen faz değişimleri önlenir. Sıvı fazda kimyasalların kullanımı ince film ve fiberlerin hazırlanmasına imkan tanır.

Sol-jel yönteminde reaksiyonlar sonucu oluşan jelin gözenekli olması, istenmeyen hidroksil ve organik grupların uzaklaştırılması işlemi (Avcı, 1994), hammaddelerinin pahalılığı, proses süresinin uzunluğu, çözeltiyi jelleşme gelişimi sürecine bağlı olarak sabit viskozitede tutmadaki zorluklar (Mackenzie, 1982) yöntemin dezavantajlarından sayılabilir. Ayrıca jelin kuruması ile beraber oluşan büzülme de yöntemin dezavantajlarından (Avcı, 1994).

## 1.1 Sol-jel Yöntemleri

Kolloidal sol ve alkoksit yöntemi olmak üzere iki önemli sol-jel yöntemi vardır. Kolloidal yöntemde kolloid olarak kullanılan partiküller 500 nm ve daha altındaki boyutlara sahip partiküllerdir. Maksimum boyutları ışığın dalga boyuna eşit olan bu partiküller optik mikroskopta görülmezler.

Kolloidal solları elde edilen sol-jeller, bir sıvı içinde dağıtılmış kolloidal parçacıklar olması nedeni ile sol'un tarifine tam olarak uyar. Bu yöntem çöktürme-peptizleme mekanizması ile hazırlanan kolloidal jeller ve çok ince küçük taneciklerin dağıtılması ile hazırlanan kolloidal sollar olmak üzere sınıflandırılabilir. Dağıtılmış kolloidal parçacıklar sol- jel yönteminde ise, daha önce hazırlanmış çok ince taneciklerin sıvı içinde stabil bir sol oluşturmak üzere dağıtılmasıdır.



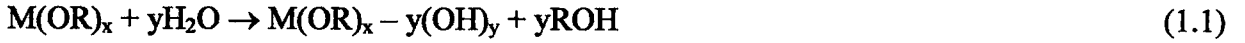
Şekil 1.1 Sol- jel yönteminin sınıflandırılması (Avcı, 1994).

Alkoksit yöntemi ise alkoksitlerin kimyasına dayanmaktadır. Metal alkoksitler (alkolatlar), organik solventlerdeki çözünürlük, kolay saflaştırılabilme ve kolay hidroliz sonucu saf oksitlerin hazırlanabilmesi nedeni ile sol-jel yöntemi ile üretilen malzemelerin önemli başlangıç maddeleri olmuşlardır.

Hidroliz edilen modifiye alkoksitler kullanılarak hazırlanan oligomerler, jel ya da kolloidleri oluşturur, kurutularak amorf xerojeller elde edilir. Isıl işlem sonucunda ise oksitler hazırlanır.

Alkoksitlerde metal, organik gruba oksijen atomu üzerinden bağlanmıştır. Genel formülleri  $M(OX)_n$  olarak gösterilebilen alkoksitler, alkoller, metal hidroksitler ve inorganik asitlerin türevleri olabilir. Metal alkoksit terimi alkolün hidroksil hidrojeninin bir metal ile yer değiştirmesi sonucu elde edilen bileşikler için kullanılır. Alkoksit yönteminde, metal

alkoksitler önce kısmen hidroliz edilir:



R=Alkol

M= TiO<sub>2</sub>

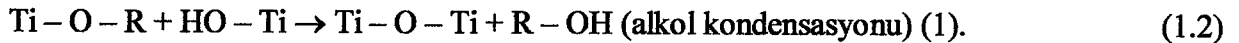
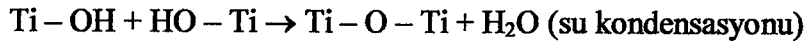
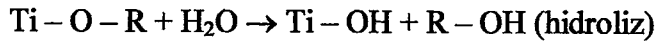
daha sonra kondensasyon ya da polimerizasyon reaksiyonu ile kısmen hidroliz olmuş ürün M-O-M bağı oluşturur.

Alkoksit yöntemi ile elde edilen sol-jel ürünleri içinde en önemlilerinden biri kaplamalardır (Avcı, 1994).

Sol- jel prosesi geleneksel proseslerden farklı tekniklerle hazırlanan yüksek saflık ve homojenitedeki seramik malzemelerin sentezine imkan tanır. Bu proses, TMOS (tetrametilortosilikat) ve TEOS (tetraetilortosilikat) gibi organometalik başlangıç malzemelerinin sıvı çözeltilerinden hidroliz ve kondensasyon reaksiyonları yolu ile oluşur ve yeni sol fazının oluşumuna eğilim gösterir. Sol, bir sıvı fazda birkaç yüz nm ertelenen çaptaki katı partiküllerden oluşur. Daha sonra jel yeni fazında partiküller sıvı fazda daldırılmış katı makromoleküle koyulaşır (1).

Hidroliz reaksiyonu reaktif monomer ve oligomer kaynağı olarak düşünülebilir. Çözücü, ısı, pH değeri gibi termodinamik parametrelerin hidroliz prosesi üzerine etkileri vardır. Ayrıca bileşiklerin ilave edilme sırası ya da suyun ilave hızı da etkili olur. Hidroliz hızı, sol ve jel özelliklerini etkileyen en önemli basamaktır.

Kondensasyon, ROH ve H<sub>2</sub>O'nun hidroliz olmuş alkoksit grubu ile polimerizasyon reaksiyonudur. Kondensasyon reaksiyonu üç kademede ilerler ( Avcı, 1994):



Sol-jel yöntemi ile monolitik seramik ve kaplama üretiminde en çok kullanılan hammaddelerden biri metal-alkoksitlerdir. Bunların kullanılmasındaki sebepler:

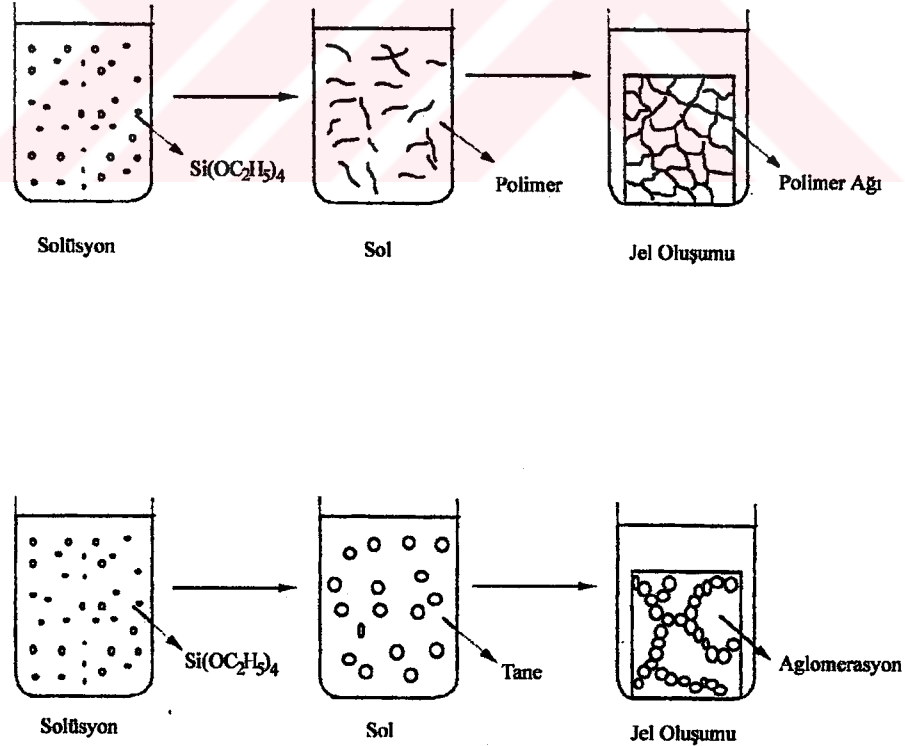
- Distilasyon ve süblimasyon ile safsızlıklarından ayrılabilmeleri,
- Alkol gibi organik çözücülerde çözünmeleri,



- Isıtma veya hidroliz ile oksitlenmeleridir.

### 1.1.1 Jel Oluşumu

Jeller; katı ve sıvı olmak üzere iki bileşenden oluşur. Jel, sıvısı çok fazla olan, katı ve sıvı faz arası bir sistemdir. Jelleşme olayı, kolloid taneciklerin şekilleriyle yakından ilgilidir. Jeli oluşturan moleküller, birbirlerine zayıf veya kuvvetli bağlarla tutunarak, aralarındaki boşluklarda sıvı bulunan çatı şeklinde dokular oluştururlar (Sevinçtav Tarar ve Günay, 1994). Jeller, mikron boyutunda birbirine bağlı olan gözeneklere sahip viskoelastik maddelerdir (Hench, 1997). Sol-jel yönteminde jelleşmenin oluşması Şekil 1.2’de gösterilmektedir. Jelleşme olayı, hidroliz ve kondensasyon reaksiyonlarının oluşması ile olmaktadır. Sol-jel prosesinde oluşan reaksiyonların kontrol edilmesi ile jelleşme olayının kontrolü mümkündür. Ayrıca reaksiyon parametrelerinin kontrolü ile jelleşme olayı olmadan sistemde toz çöktürme işlemi yapılabilmektedir. Reaksiyon hızına ve şekline bağlı olarak oluşan jellerin ve dolayısı ile son ürünün mikroyapısı kontrol edilebilmektedir. Sol-jel yöntemi kullanılarak ve reaksiyon parametrelerinin kontrolü ile; monolitik cam ve seramikler, cam veya seramik fiberler, kaplamalar ve toz üretimi mümkündür (Şam, 2001).



Şekil 1.2 Sol-jel yönteminde jelleşme mekanizmaları (ŞAM, 2001).

Jeller yapılarına göre üç gruba ayrılırlar:

- Kararlı olmayan



- Az kararlı
- Kararlı (Sevinçtav Tarar ve Günay, 1994).

Metal alkoksitlerin hidroliz ve polikondensasyon reaksiyonları jel üretiminde kimyasal temeli oluşturur. Jel noktasında farklı polimer yapılarına, jelleşme esnasında hidroliz ve kondensasyon hızlarındaki farklar sebep olur (Günay, 1990). Jelleşme, çıkış çözeltilerinden başlayarak farklı yollardan kolloidal ya da polimerik jelin oluşmasıdır. Kolloidal jellerde, başlangıç çözeltisi ya da sol'un, elektrolitik veya sterik özellikleri jelin oluşumunda etkili olur. Polimerik jellerde ise reaksiyon hızı ve derecesi etkilidir. Kolloidal jeller, metalik tuz çözeltileri (klorür, nitrat, sülfat gibi) veya oksit/hidroksit sollarından oluşmaktadır.

Polimerik oksit jeller, metal alkoksitlerden elde edilir. Suyun katılması ile metal alkoksit hidroliz olur. Hidroliz ve kondensasyon tepkimelerinin kontrolü ile polimerik oksit ağ yapısı oluşur. Polimerik jel oluşturmak için, metal alkoksitler susuz organik çözücülerde çözülür ve stokiometrik miktardan daha az su kullanılarak kısmen hidroliz edilir. Su/alkoksit oranı, katalizör konsantrasyonu, seyreltme miktarı ayarlanarak lineer ya da zayıf çapraz bağlı polimerler elde edilir (Avcı, 1994).

Jel oluşumundan sonra en önemli adım, bu jelin çatlak oluşumuna imkan vermeden kurutulmasıdır. Monolitik jel üretiminde, kurutma işleminde hacim değişimi sonucu oluşacak gerilimlerin ve jel gözenekleri içindeki kapiler kuvvetlerin minimuma indirilmesi gerekir.

Jellerde kurutma, çözücünün (alkol, su) fazlalığının giderilmesi olarak açıklanabilir (Sevinçtav Tarar ve Günay, 1994) ve hacim küçülmesi ile bağlantılıdır (Avcı, 1994). Kurutmada jel büzülür ve meydana gelen katı yüksek miktarda gözeneklilik içerir. Bu katıya 'xerojel' denir (Sevinçtav Tarar ve Günay, 1994).

Sol-jel yöntemi ile çeşitli kompozitler oluşturmak mümkündür. Toz ya da fiber dolgu maddesi jelleşme çözeltisinde dağıtılabilir. Daha sonra katı jelden gözenekli kompozit oluşur. Karbon elyafı içeren cam matriks kompozitler ile silika-jel matriks kompozitler bu yöntemle üretilmişlerdir. Gözenekli jellere polimetilmetakrilat gibi organik polimerler katılarak şeffaf, renksiz, yoğunluğu yüksek, mekanik ve optik özellikleri üstün kompozitler oluşturulur.

Oksit jeller yüksek sıcaklıkta ısı işleme tabi tutulmalarına rağmen çoğu zaman gözenekli yapılarını korurlar. Bu tip jeller membran ve filtre amaçlı kullanım alanı bulurlar. Kimyasal dayanıklılığın yüksek oluşu, mekanik dayanım, yüksek ısıda kullanılabilme gibi nedenlerle oksit membranlar polimerik membranlardan daha üstün özellikler gösterirler. Işık geçiren

yapışkan özellikte küçük gözenekli membranlar da camlarda buz tutmasını engellemek üzere üretilmiştir.

Aerojeller hiperkritik kurutma ile hazırlanan gözenekliliği yüksek jellerdir. Bunlar %95 gözenekli, şeffaf ve ısı iletkenliği çok düşük malzemelerdir.

Sol-jel yöntemi ile hazırlanan kolloidal jellerde gözenekler içinde bulunan sıvı nedeni ile gerilimler oluşur. Kuruma sırasında bu sıvı gözenekleri terk eder. Jelin gözenek çapları nanometre boyutunda ise içerideki sıvının hidrostatik basıncı çok yüksektir. Bu nedenle küçük gözenekli jeller daha çabuk kırılırlar. Kırılmaları önlemek için; kurutma işlemi çok yavaş yapılarak oluşacak stresler giderilebilir ve jelin gözenek boyutu artırılıp kuvvetler azaltılabilir (Avcı, 1994).

#### **1.1.1.1 Jellerin Sınıflandırılması**

Sol-jel uygulamalarında ‘sol’ kelimesi sıvı içindeki katı kolloidal parçacıkları, ‘jel’ ise katı ve sıvı faz arasındaki fazı sembolize eder. Bu nedenle sol-jel yöntemiyle hazırlanan jeller kolloidal jeller ve polimerik jeller olmak üzere ikiye ayrılır:

##### **1.1.1.1.1 Kolloidal jeller**

Kolloidal olarak isimlendirilen partiküller 500 nanometre ve daha altındaki boyutlara sahip partiküllerdir. Bu partiküller normal optik mikroskopta görülemezler. Çünkü maksimum boyutları ışığın dalga boyuna eşittir. Ancak ‘Işık Saçma’, ‘Sedimentasyon Analiz’ veya ‘Osmosis’ yöntemleri ile görülebilirler.

Kolloidlere günlük yaşamda yemek, kozmetik, boya, renkli camlarda rastlanır ve iki sınıfta toplanırlar:

- Monodispers kolloidler,
- Polidispers kolloidler.

Monodispers kolloidler; aynı şekil ve boyuta sahip tanelerden oluşur. Bu solların aglomerasyona eğilimleri olduğu için hazırlanmaları zordur. Fakat kontrollü şartlarda çalışılması ve doymuş çözeltilerin aşısı olarak kullanılması ile istenen sol elde edilebilir. Polidispers kolloidler; düzensiz şekil ve boyuta sahip tanelerden oluşur. Bu nedenle, polidispers kolloidlerde ancak ortalama boyut ve miktarlardan söz edilebilir.

Kolloidal jeller, metalik tuz çözeltileri veya oksit/hidroksit sollarından oluşmaktadır.

Oksit/hidroksit sistemlerinde potansiyel yükü belirleyen iyonlar, sıfır noktasından düşük pH'daki çözeltiler için  $H^+$  iken, sıfır noktasından yüksek pH'daki çözeltiler için  $OH^-$  iyonudur. Bütün oksit ve hidroksitler, aynı katyona sahip olsalar dahi sol oluşturmazlar. Ayrıca peptizasyonda kullanılan asit türünün de hazırlanan solde etkisi vardır. Non-kompleks veya zayıf kompleks asitler sol oluşumunda etkilidirler.

Dell'e göre konsantre sollarıdan jel oluşturmak için üç metod vardır. Bunlar:

- Suyun uzaklaştırılması,
- Dengeyi sağlayan anyonun nötralizasyonu,
- Asitin uzaklaştırılmasıdır.

Jelleşme noktasındaki sol konsantrasyonu ve jelleşme hacmi, solü peptize etmesi için eklenen asit miktarına bağlıdır. Peptizleşme terimi, anlam olarak çökeltilerin bir çözücü etkisiyle dağılmasıdır. Bu çökeltilerin dağıtılması ile bir sol hazırlanmış olur.

#### 1.1.1.1.2 Polimerik jeller

Polimerik oksit jeller, metal alkoksitlerinden elde edilirler. Alkoksitlerin genel formülleri  $M(OR)_n$ 'dir. Burada M metal grubunu, R ise alkil grubunu sembolize eder.

Polimerik jellerin eldesinde yararlanılan metal alkoksitlere suyun eklenmesi ile bunlar hidrolize olurlar. Hidrolizasyon ve kondenzasyon reaksiyonları ile polimerik oksit oluşur. Çözeltideki polimerler kondenzasyon reaksiyonu ile büyürler. Bir süre sonra büyük ve tek bir polimer kütlesi bütün çözeltiyi kaplar. Bu, solden jele geçiş noktasıdır ve çözeltinin viskozitesindeki artış ile belli olur (jelleşme noktası) .

Hidroliz ve kondenzasyon hızının kontrolü ile iyi bir polimerik jel elde edilebilir. Bunun yanı sıra su/alkoksit molar oranı, çözücünün seçimi, pH değerleri, ortam sıcaklığı da önemlidir.

Sol-jel yöntemi ile hazırlanan jellerden,

- Monolitik şekiller,
- Fiberler,
- Kaplamalar,
- Tozlar üretilir.

Hidroliz işlemi, alkoksitlerin suya beslenmesi ve kuvvetli karıştırma ile gerçekleşir. Destile su ile sıcak ortamda ( $>80^{\circ}\text{C}$ ) yapılan çalışmada kullanılan su miktarının alkoksite göre bir hayli fazla olması gerekir ki kararlı bir kolloid yapı elde edilebilsin.

Hidroliz hızını etkileyen faktörler:

- Su miktarı,
- Katalizör tipi,
- Çözücü konsantrasyonu,
- Sıcaklıktır.

Hidroliz ve polikondenzasyon reaksiyonlarının hızı, jelleşme noktasında değişik polimer yapıların oluşumunu sağlar. Asit katalizörler polimerleri hafif bağlarla bağlarken, baz katalizörler kuvvetli bağlarla bağlarlar ve “yoğun tane” oluşumuna eğimli olmayı sağlarlar (Sevinçtav Tarar ve Günay, 1994).

Kalsinasyon işlemi kurutma sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda yapılır. Kalıntı OH ve OR grupları, fiziksel olarak adsorplanmış alkol ve su uzaklaşır. Jelin yapısına ve oluşum şartlarına göre şu reaksiyonlar meydana gelir:

1. Tuzların dekompozisyonu,
2. Karbonizasyon veya organik grupların yanması,
3. Gözeneklerdeki adsorplanmış çözeltinin desorplanması,
4. Kimyasal suyun uzaklaştırılması,
5. Gaz çıkışı nedeni ile mikrogözeneklerin ya da köpük oluşumu,
6. Mikrogözeneklerin çöküşü,
7. Sinterleme ve yoğunlaşma.

Metal alkoksitler (alkolatlar), organik bir çözücüde çözüldükleri zaman kolloidal bir çözelti elde edilir. Bu çözelti su ile reaksiyona sokulduğunda çözelti jele dönüşür. Daha sonra ısı etkisiyle metal oksitler elde edilir.

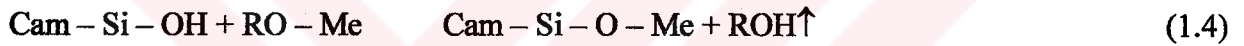


Sol-jel yöntemi üç basamaktan oluşmaktadır:

1. İnorganik-organik çıkış maddelerinin uygun bir çözücünde çözülerek homojen kolloidal sol oluşturulması
2. Kolloidal sol'un jelleştirilmesi
3. Jelleşmeden sonra, jelin gözeneklerine girmiş olan çözücü molekülü veya alkolden kaynaklanan eser organik maddenin veya fazla suyun ısı ile uzaklaştırılarak metal oksidin oluşturulmasıdır ( Avcı, 1994).

### 1.1.2 Sol-jel Yönteminin Uygulama Alanları

Sol-jel yöntemi hemen hemen tüm tek veya çok bileşenli cam kompozisyonlarının kaplanmasına olanak vermektedir. Cam yüzeyi ile kaplama çözeltisi arasında oluşan reaksiyonlardan dolayı sol-jel kaplamada arayüzey mukavemeti çok iyi olmaktadır. Bu reaksiyonlar şöyle gösterilmektedir:



Me= Ti, Si, vb.

Sol- jel yönteminin ticari uygulama bulduğu ilk alan ince film kaplamalar olup, özellikle Almanya'da Schott firmasının yoğun çalışmaları ve piyasada satılan ürünleri bulunmaktadır. Piyasada bulunan optik özelliklerin öne çıkarıldığı ürünlerin yanında; renk verici, yansıtmayan, seçici yansıtan, elektro-kromik veya foto-kromik, seçici absorplayıcı, kimyasal direnci arttıran, sürtünme direncini arttıran, mukavemet arttıran, hidrofobik veya hidrofilik, camdan göçü önleyici kaplamalar da bulunmaktadır (Günay, 1998).

Sol-jel yöntemi ince oksit tabakaların kaplanmasında; kompleks şekillerin kolaylıkla kaplanmasını sağlar ve çok az miktarda başlangıç maddesine gerek duyulur. Yüzey hazırlaması iyi yapılmışsa bu tip ince kaplamalarda kurutma sırasında büyük oranda oluşan büzülme görülmez.

Al, Ti, Zr, Si ve bunun gibi metal alkoksitler kullanılarak camların mekanik şiddete karşı direnç kazanmalarını sağlayacak kaplama malzemeleri, çelik yüzeyleri yüksek ısıya ve korozyona karşı koruyacak kaplama malzemeleri sentezlenmiştir. Tarihi eserlerin, cam ve seramiklerin kaplanması amacıyla amorf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tozları, cam yüzeylerin nemden korunması için organik gruplarla modifiye edilmiş silikat polimerlerden kaplama maddeleri, dişçilikte ve tıp alanında, kemik onarımında kullanılan çok ince yüzey kaplama maddeleri üretilmiştir.

Sol- jel yönteminin çok yaygın kullanıldığı alanlardan bir diğeri de çok ince ve gözenekli kontrol edilebilen tozların hazırlanabilmesidir. Patentli olan bu çalışmalar; homojen ve çok küçük gözeneğe sahip karışık metal oksit, karbon içermeyen ve yüksek basınç uygulamadan elde edilen  $\text{Si}_3\text{N}_4$  nitrür seramiklerin, metal alkoksit organik türevlerinin hidrolizi ile yüzey alanı ve gözenek boyutu kontrol edilebilen tozların üretilmesi ve hazırlanması şeklinde sıralanabilir.

Organoalkoksisilanların polimerizasyonu ile asit ve baza, UV ışığına, mikroorganizmalara, organik çözücülere dirençli kontakt lensler üretilmiştir.

Organik olarak modifiye edilmiş silikatların yüzeyi, yapışma özelliği olan maddeler ile kaplanarak, daha esnek cam yüzeyleri oluşması sağlanmıştır (Avcı, 1994).

Sol-jel yöntemi kullanılarak ve reaksiyon parametrelerinin kontrolü ile; monolitik cam ve seramikler, cam veya seramik fiberler, kaplamalar ve toz üretimi mümkündür (Gültekin, 1997).

Tüm örneklerden de görüldüğü gibi metal alkoksitler çıkış maddesi olarak çok önemli bir yer tutmaktadır (Avcı, 1994).

## 1.2 Kaplamalar

Yansımanın hava-cam arayüzeyinden şiddeti camın kırılma indisine, ışığın geliş açısına ve ışığın polarizasyonuna bağlıdır. Bununla birlikte, dalga boyunun kırılma indisindeki herhangi bir değişiklikle yansımanın bağımlı olduğu spektrum birleştirilmiştir.

Normal pencere camı ya da cam kaplarda dalga boyu ile kırılma indisi değişimi önemsizdir ve yansımaya renk efekti veremeyecek kadar küçüktür. Özel olarak indis değişimine sahip olacak şekilde dizayn edilmiş optik camlarda bile değişim normal olarak yansımanın renk efektini verebilmek için dereceli ve sürekli. İstenilen efektler metallerin ince film kaplamalara ya da farklı kırılma indisli dielektrik malzemelerin cama eklenmesi ile elde edilebilir.

Normalde cam yüzeyinden yansıma, spektruma bağlı olmadığı halde arka ve ön yüzeyden gelen camın toplam yansımasından hatırlanmalıdır. İster hava-cam ister cam-hava arayüzeyleri dikkate alınsın, yansıma katsayısı aynıdır. Bununla beraber yansıma şiddeti gelen ışının şiddeti ve yansıma katsayısının ürünüdür ve iki arayüzey için farklı olacaktır (Bamford,1977).



50 yıldan daha uzun bir süreden beri, Schott metal ve diyaetik filmi geliştiren teknikler üzerinde çalışmaktadır. Pek çok teknik Schott tarafından geliştirilmiştir. Vakumda buharlaştırma yöntemi ve kimyasal buhar teknikleri ve özellikle sol-jel daldırmalı kaplama teknikleri uygulanmıştır. Bu araştırma genel olarak Geffeken ve Schroder tarafından yapılmıştır ve Dislich, Arfsten, Hurfmann tarafından geliştirilmiştir. Geffeken ayrıca üç katlı yansımaz sistemleri keşfetmiştir. 1953 yılında Schott, çok katmanlı sistemleri, daldırmalı kaplamaları, pek çok alanda kullanım için satmaya başlamıştır. Çizelge 1.2 en önemli uygulama alanlarını listelemektedir (Hussmann, 1997).

1953 yılında Schott daldırma yöntemi ile kaplanmış tabaka sistemlerini satmıştır. Bu rnlerin ısı (heat) aynaları, soğuk aynalar (cold mirror), ışın ayırıcılar ve dielektrik filtreler gibi optik uygulamaları vardır (2). Ayrıca Schott firması, uzun yıllardan beri ticari olarak, pencere camları üzerine güneş enerjisini yansıtan indiyum-titanyum oksit (ITO) kaplamalarını üretmektedir (Akıncı, 1995).

1969'da daldırma yöntemi ile kaplanmış geniş pencere camları güneş yansıtmalı cam olarak piyasaya sunulmuştur. Bunlar ticari olarak CALOREX® ve IROX® olarak adlandırılır. Mimari kaplamalar için yapılan en son rn AMIRAN adı altında üç yıl önce başlayan yansıtmayan vitrin camlarıdır (2).

Çizelge 1.2 Schott'un ürettiği sol-jel daldırma yöntemi ile yapılan kaplamalar.

|           |                                                                                                                       |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1959      | Otomobil dikiz aynaları                                                                                               |
| 1961      | Yansımaz mirogard kaplamalar                                                                                          |
| 1969      | Calorex güneş önleyici kaplamaları                                                                                    |
| 1985      | Conturan yansımaz kaplamaları                                                                                         |
| 1987      | Amiran yansımaz kaplamalar                                                                                            |
| 1987      | Geniş yüzeyler için dikroik filtreler                                                                                 |
| 1965-1992 | ok katmanlı etkileşimli filtreler: Soğuk/sıcak aynalar, ışın dağıtıcıları, dikroik filtreler (1m <sup>2</sup> kadar) |

### 1.2.1 Kaplama zelteleri

Kaplama zelteleri daha sonra saydam oksit filmleri oluşturan element bileşiklerini içerir. Bu organometalik bileşikler yeterli bir çözücünün içinde hemen çözünmeye başlar ve polimoleklleri oluştururlar. Çözücü buharlaştığında, bileşik kristalize olur olmayan jel

benzeri bir karışım meydana getirir. Bu jel ısıtılıp kurutulduğunda katı ve homojen saydam bir oksit film oluşturur. Böylece sıkı bağlara sahip bir yan ürüne ulaşılır. Çatlaklara ve türbiditeye rastlanmaz. Çözüm, ürün ile küçük bir açıda temas ettirilmelidir ki iyi derecede ıslaklığa ulaşılabilir. Bunun ötesinde çözüm uzun süre kalıcı olmalıdır. Oksit katmanları oluşturan pek çok element vardır: Al, In, Si, Ti, Zr, Sn, Pb, Ta, Cr, Fe, Ni, Co ve diğer az bulunan elementlerle  $TiO_2$  ve  $SiO_2$  gibi karışık oksitler elde edilebilir. 1.45 ile 2.30 arasında herhangi bir kırılma indisi görülebilir. Amorf ve kristali brukit ve rutil ile camın bileşimi ve pişirme süresi oldukça etkilidir.  $SiO_2$  ve  $TiO_2$  matrislerinin içerisine metal kolloidlerin katılmasıyla bu filmlerin absorbe etme kabiliyeti oldukça artabilir. Bu oksit filmlerin özellikleri; sinterleme esnasındaki atmosferin bileşimiyle oldukça değişiklik gösterebilir. Havada veya indirgeyici gaz atmosferi altında yapılan sinterleme işlemi farklı oksidasyon kademelerinin oluşumuna neden olabilir. Saydam özellik göstermelerinden ötürü, UV bölgede  $SiO_2$ ,  $ZrO_2$  ve  $ThO_2$  interferans filtreleri olarak kullanılabilir. Radyoaktif oluşundan ötürü,  $TrO_2$  Schott'ta artık kullanılmamaktadır.

### 1.2.2 Kaplama İşlemi

Sol-jel kaplamalar; “Spinning” (döndürme), “Dipping” (daldırma) metodlarıyla uygulanırlar. Mimari kaplamalarda sadece “Dipping” tekniği kullanılır. Daldırma yöntemi büyük parçaların kaplanmasında kullanılan oldukça etkili bir yöntemdir. Malzemenin yüzeyinde oluşan sıvı film, malzeme yukarı doğru çekildikçe akar ve hazneye dökülür. Aynı anda bu akış bölgesinde çözelti buharlaşır. Bu döngü bir dengeye ulaştıktan sonra parçanın çözülden çıkarılması esnasında yüzeyde oluşan bu film sabit bir kalınlık düzeyine ulaşır.

Bu filmlerin kalınlığı, malzemenin çözülden çıkarılma hızına ve haznedeki çözeltinin akışkanlığına bağlıdır. Akışkanlığın sıcaklıktaki değişimi iyi bilindiğinden, işlem esnasında sıcaklık sabit tutulmalıdır. Malzemenin kalınlığı ve yüzeye yapışan sıvı ile malzeme yüzeyi arasındaki açı yüzeydeki kaplama kalınlığına küçük de olsa etki eder. Daldırma yöntemiyle yapılan kaplamalarda plakaların özellikle kenara yakın bölgelerinde 5-10 mm. genişliğinde kaplama hataları görülür. Bu bölgeler ‘problemli bölgeler’ olarak adlandırılır ve kesilerek atılmalıdır.

Kaplama işleminden sonra parçalar  $100^{\circ}C$ - $180^{\circ}C$  sıcaklığa kadar ısıtılırlar. Pek çok kaplama için kaplamanın kararlılığının sağlanması için yapılan işlem sıcaklığı yeterli olmakla birlikte büyük ve özel malzemeler elektrik fırınlarında  $400^{\circ}C$ - $500^{\circ}C$  kadar ısı işlem görebilirler.

Farklı kaplama malzemeleri ile kaplanan malzeme arasındaki bağlayıcı kuvvet genellikle cam



malzemelerdekine benzemekle birlikte bazı durumlarda daha da yüksek olabilir. Daldırma yöntemi ile yapılan kaplama işlemleri çok katlı kaplamalar için de kullanılabilirler.

Çeşitli oksit filmleri farklı oranlarda birbirlerinin içine difüzyon yoluyla geçebilirler. Bunun yanı sıra katmanlar arasındaki sınırlar birbirlerinden kesin bir hatla ayrı dururlar. Yüzeydeki filmin pürüzsüzlüğü diğer filmlerin etkisine bağlı değildir.

### 1.2.3 İşlem Parametrelerinin Kaplama Özelliklerine Etkileri

Çok katmanlı bir sistemde herbir katmanın kalınlığı; kırılma indisi, absorpsiyon ve saçılma karakteristikleri gibi özellikler spektral yansıma, geçirgenlik ve soğurmayı doğrudan etkiler. Bu özellikler küçük toleranslar çerçevesinde arzu edilen belirliliklere uymak zorundadırlar. Bütün sistem baz alındığında mekanik dayanım, kimyasal kararlılık, kaplama hataları (noktasal boşluklar ve yüzey hataları) ve iç gerilmeler gözardı edilemez.

Sol-jel kaplama işlemi çözelti içerisindeki malzemenin optik özelliklerinin direkt olarak gözlemlenmesine olanak tanımaz. Bu özellikler kaplamanın sinterlenmesinden sonra değerlendirilir ve işlem esnasında optik ölçüm sistemleri kullanılır. Bununla beraber çok katmanlı kaplamalarda kaliteli bir üretim yapabilmek için daldırma ile yapılan kaplamanın özelliklerine etki eden bütün parametrelerin sabit tutulması gerekmektedir.

Kırılma indisinin yanı sıra kaplamanın kalınlığı da oldukça önemlidir. Bununla beraber bu özelliklere etki eden diğer parametreler kısaca şöyle sıralanmalıdır;

- Çözeltinin konsantrasyonu, vizkozitesi ve sıcaklığı,
- Çekme hızı,
- Malzemenin kalınlığı,
- Havanın nemi,
- Yüzey ile sıvı temas açısı,
- Sinterleme işlemi

#### 1.2.3.1 Yıkama İşlemi

Camın tipine ya da çeşidine göre (düz, optik, pyrex, tampax gibi borosilikat camlar) yıkama işlemi değişir. Örneğin; düz camlarda imalat aşamasında bazen yüzeyde küçük parçacıklar kalabilir. Bu malzemeye daldırma yöntemiyle kaplama yapıldığında düzgün bir kaplama yüzeyi elde edilemez.

Bu küçük parçacıkların etrafında kaplanmamış bir satıh oluşur ve sıvı film bu bölgelerde kopmalar gösterir. Bununla beraber düz camlarda bu tür hataların giderilmesi için bir ön yıkama işlemi yapılması gerekir. Bazı yıkama işlemleri sırasında sodyum iyonları cam yüzeyine doğru hareket eder. Pişirme işlemi sırasında kaplama ile cam arasında kimyasal bir reaksiyon olur. Bu nedenle kaplanacak malzemenin her iki yüzeyi de aynı kalitede hazırlanmalı ve dolayısıyla yıkama işlemleri düzgün yapılmalıdır.

#### **1.2.3.2 Kurutma**

Yıkanmış malzemelerin kurutulması kızılötesi ısıtma ya da sıcak hava üfleme yoluyla yapılır. Yani temizlenmiş yüzeylerde toz toplanması kesinlikle önlenmelidir. Bazen bu işlem sonrasında yüzeyleri statik elektrikten de korumak gerekebilir (Hussmann, 1997).

#### **1.2.3.3 Daldırma Çözeltisi**

İyi bir çözelti kaplamanın uzun süreli olmasını sağlayacak uygun konsantrasyonda, uygun ıslatılabilirlik özelliğine sahip, gerekli optik ve kararlılık parametrelerini sağlayan ve maliyeti ekonomik olan çözeltidir. Büyük parçalar 2000 litre gibi büyük çözelti miktarlarına ihtiyaç duyarlar. Bu çözeltilerin her hafta yeniden hazırlanması ve atılması yüksek maliyetlidir. Çözeltilerin ortalama ömrü bir aydır. Çözelti konsantrasyonu malzemenin hazneden çıkartılması esnasında oluşan film kalınlığının istenilen miktarda olmasına etki eder ve böylece üretim hızı artar. Çözeltinin vizkozitesi sıcaklığa bağlı olduğundan sıcaklığı sabit tutmak gerekir. Üretim esnasında bir miktar çözelti mutlaka yenilenmelidir. Her bir kaplama işlemi, kaplanacak malzemenin ebadına göre belirli bir miktarda çözeltiye ihtiyaç duyar. Buna ilave olarak işlem esnasında bir miktar çözelti de buharlaşır. Pek çok çözelti, hazneyi çeviren havadaki suya karşı hassastır ve reaksiyona girme eğilimi yüksektir. Bu durumun üzerinde çok dikkatli olmak gerekir. Her bir çözeltinin belirli bir oranda su içermesi gerekmektedir.

#### **1.2.3.4 Atmosfer**

Çekme ünitesindeki hava sürekli olarak değiştirilerek kaplama çözeltisinin buharlaşma nedeniyle yüzeyinde oluşan değişimlerin önüne geçilmelidir. Havanın nemi ve sıcaklığı mutlaka belirlenen değerlerde tutulmalıdır. Çözeltinin türüne göre  $4-15\text{mg/m}^3$  oranında neme ihtiyaç vardır. Sadece toz içermeyen ve bir ön filtreleme işleminden geçirilmiş hava kullanılır ve düzgün bir yapıya ulaşmak için hava akışı laminar olarak sağlanır.

#### **1.2.3.5 Altık**

Düzcamlarda olduğu gibi bazı camların yüzeyleri önemsiz farklı özelliklere sahiptir. Bunun

sonucu altlığın her iki yüzeyine direkt yapışan kaplamaların optik özelliklerinde küçük farklılıklar olabilir (2). Temizlenmiş parçanın sıcaklığı çözelti sıcaklığıyla aynı olmalıdır. Böylelikle çözeltide herhangi bir türbülans veya sıcaklık değişimi olmaz. Çözelti içinde bir süre tutulan malzeme sonra dışarıya alınır. Bu işlem esnasında çözeltideki çeşitli hava kabarcıklarının parça yüzeyine yapışması engellenmelidir. Bazı camlarda (düz camlar) kaplama sonrası yüzey özellikleri optik özelliklerine az da olsa etki edebilir.

#### 1.2.3.6 Sinterleme İşlemi

200°C kurutmaya ve 400°C-500°C sıcaklıklar arasındaki sinterleme işlemine pek çok parametre etki eder. Bu işlemler esnasındaki son sıcaklık değerinin bir önemi yoktur. Cam ile ilk kaplama katmanı arasındaki kimyasal reaksiyonlar difüzyon tabanlı işlemlerdir. Bununla beraber kaplamanın kalınlığı ve kırılma indisi gibi özellikler ısıtma hızı ve maksimum sıcaklıklar sinterleme süresiyle doğrudan ilişkilidir. Bir başka parametre ise fırın içindeki atmosferin bileşimidir. Atmosferdeki redükleyici bileşikler gaz oluşturarak alt oksitler veya metalik bileşikler oluşturmaya oldukça meyillidir. Özellikle 200°C sıcaklıkta yapılan kurutma işlemleri sırasında atmosferin nemi kaplama özelliklerini etkiler.

#### 1.2.3.7 Çekme Sistemi

Çözeltinin içerisinden malzemeleri kaldıracak olan sistem, işlem esnasında kesinlikle titrememeli veya osilasyona girmemelidir. Ortalama çekme hızı 2-15 mm/sn dir (Hussmann, 1997).

### 1.3 Daldırma Prosesi

Düz camlarda ince kaplamaların oluşturulması deneysel ve teorik olarak Schroeder tarafından araştırılmıştır. Araştırmacı pekçok oksit sistemini kullanmış ancak  $\text{SiO}_2$  ve  $\text{TiO}_2$  sistemleri ile daha çok ilgilenmiştir.

Yeni oluşmuş daldırma kaplama filmleri, kullanılan alkoksit çözeltisinin reaksiyona girmemiş filmleridir, yüksek miktarda çözücü içerirler. Ayrıca yüzey/hacim oranı sayesinde bütün organik bileşikler dışa difüz ederek kolayca buharlaşırlar ve filmin ince olması su moleküllerinin her noktaya difüz etmesine olanak sağlar.

Prosesin oluşumu birkaç saniye sürer, aynı çözeltilerden santimetre boyutlu jel monolitlerin oluşumu günler hatta aylar sürmektedir. Bu prosesler; hidroliz, yoğunlaşma, ilk kaplamanın oluşumu, agregasyon ile daha büyük partiküllerin oluşumu, jelleşme ve ürünlerinin dışa

difüzyonudur.

Yüksek çözücü konsantrasyonu bölgesi sadece birkaç milimetrelik bir alandır. Bunun üzerindeki bölge, kaplamanın son mikroyapısını etkileyen içe ve dışa difüzyon proseslerini içerdiğinden daha önemlidir. Bu bölgede, altlık yüzeyinde olabilecek hataların film üzerine geçmemesi için sıvı akışı durmalıdır. İhtiyat çözeltisi yüzeyinin 15-25 cm üstündeki bölgede, sol-jel film görünür hale gelir (Beier,1997).

Daldırma ile kaplama yöntemindeki araştırma başlıkları şunlardır:

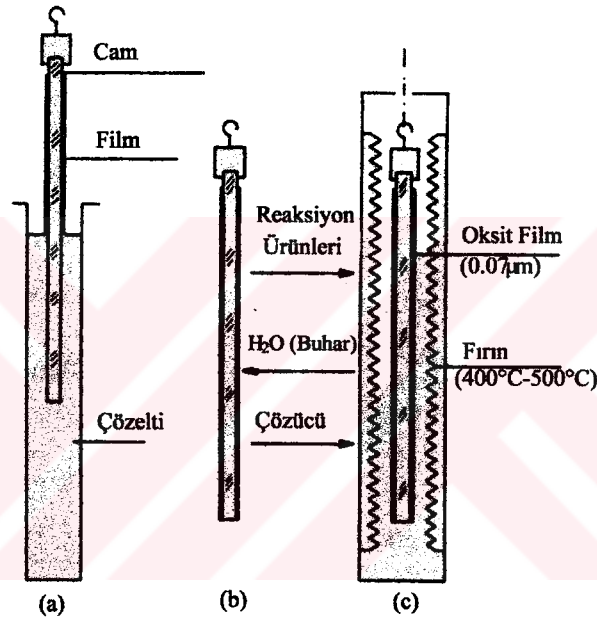
- Teknik çözeltilerdeki ve atmosferdeki su miktarı,
- Yaşlandırılmış çözeltilerin kullanılması,
- İlaveler ( $TiO_2$ 'nin kristalizasyonunu etkilemek için),
- Kalın filmler ile kaplama (veya çift katlı filmler),
- Yeni bileşimler ile özellikle çok bileşenli karışımlar ile yapılan kaplamalar,
- Kaplama ve altlık arasındaki etkileşim.

### 1.3.1 Daldırma Yönteminin Özellikleri

Daldırma yönteminde, daldırılan plakanın her iki yüzeyi de eş zamanlı olarak kaplanır. Tek bir yüzeyin kaplanmasına kıyasla iki yüzeyin kaplanması daha kolaydır. Çeşitli vakum yöntemleriyle kaplama işlemi tek yüzeyli olarak yapılabilir. Son zamanlarda geliştirilen bir metod ile geniş yüzeylerin tek taraflı kaplaması yapılabilmektedir (Hussmann, 1997). Bu prosesin avantajı olarak kaplama etkisini güçlendirmesi ve kaplama sayısını azaltması sayılabilir. Genellikle geniş alanların oksitle kaplanması kullanılan bir prosestir. Bu yöntemle oluşturulan tabakanın özellikleri sol-jel prosesine bağlıdır.

Geniş (3x4m) pencere camları dikkatlice temizlenir. Bu aşama, uygulanacak çözeltinin yüzeyi üniform şekilde ıslatmasını sağlayacağından önemlidir. Cam yüzeyi değişik durumlarda olabilir, bu temizleme operasyonu cam yüzeyinin standartlaşmasına yardımcı olur. Temizleme sonrası Şekil 1.3'de görüldüğü gibi, pencere camları hidrolize edilebilir metal bileşikleri içeren bir çözeltiliye daldırılır. Daha sonra pencere camları düzgün bir şekilde çekilir. Bu esnada kaplama prosesi, jel oluşumunu içeren yoğunlaşma ile başlamış olur. Camlar daha sonra 400°C-500°C aralığında ısıtılırken, saydam metal oksit kaplama oluşana kadar reaksiyonlar devam eder (Dislich, 1984).

Daldırma yöntemiyle yapılan kaplamaların bir avantajı da iyi bir homojen yapının sağlanmasıdır. Gerek küçük gerekse büyük parçaların kaplanması büyük farklılıklara rastlanmaz. Daldırma yöntemi hem iç hem de dış yüzey gerektiren farklı boy ve et kalınlıklarına sahip borular için en yaygın yöntemdir. Bu tür kaplamalar çeşitli dış etkilere karşı oldukça dayanıklı olabildiği gibi sert ve aşınmaya karşı dayanıklıdır. Kaplama kalınlığı ve kırılma indisi direkt olarak izlenemez. Kaplama kalınlığı özellikle sinterleme işleminden sonra kaplanmış katman üzerinden ölçülür. Bu noktada vakum işlemleri tercih edilir (Hussmann, 1997). Kaplama kalınlığı 'd' öncelikle çözeltinin konsantrasyonu ve vizkozitesinden aynı zamanda da çekiş hızından  $v$  etkilenir ( $d \sim v^{2/3}$ ) (Dislich, 1984).



Şekil 1.3 Daldırma yöntemi ile üretim: a) Çekme, b) Kimyasal Reaksiyon, c) Fırına verme (Dislich, 1984).

Film öncelikle sıvı haldedir, cam üzerinde akar ve yukarıda belirtilen reaksiyonlar sonunda katılır. Bu kaplama prosedürü, çok katmanlı yapıyı elde etmek için birkaç defa tekrarlanabilir. Proseste, Schott Glass Works'un camı gibi, otomasyona uyum sağlanabilir. Prensip olarak, küçük altlıklarda veya özel durumlarda, döndürme veya çözelti kaplama kullanılabilir.

Proses ve elde edilen ürünlerin tipik avantajları aşağıdaki gibidir:

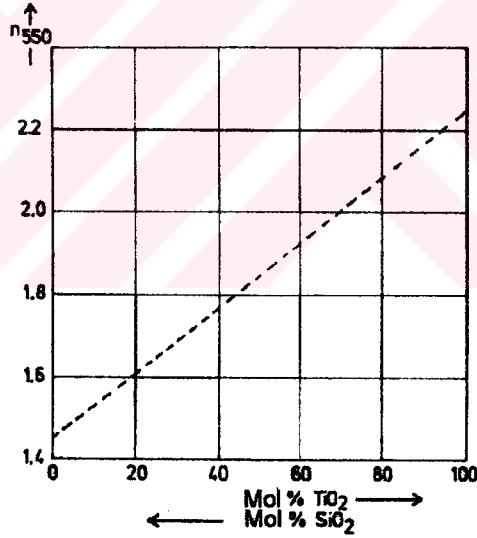
- Tek uygulamada iki taraflı kaplama elde edilmesi,
- İyi homojenlik,
- Ortama karşı kararlılık (dışarıda kullanmak gerekebilir),

- Oksitlerde daha çok kimyasal çeşitlilik sağlanması.

Bu avantajlar, bir seri birbirine bağlı parametrenin bilinmesi ve kontrolü ile mümkündür, katmanlar oluşumları esnasında kontrol edilmezler. Bu da, bu prosesin ticari olarak sadece Schott Glaswerke'de kullanılma sebebini açıklamaktadır. Büyük ölçekli üretimlerde, oksitlere uygulanması sınırlıdır (yasaktır). Metal katmanlar bu şekilde üretilemezler ama metaller koloidal olarak oksit matris içine gömülebilir.

Düz camlara ek olarak, tüpler de avantajlı bir şekilde kaplanabilir. Çok küçük altlıkların veya birçok köşe ve kenara sahip olanların daldırma prosesi ile kaplanması uygun değildir.

Daldırma kaplamaları daha çok optik arayüzey kaplamalarında ve az miktarda da koruyucu kaplamalarda (Dislich ve Hussmann,1981) kullanılmaktadır. Elde edilebilen kırılma indisleri  $n_D=1.45$  ( $\text{SiO}_2$ ) ile  $2.25$  ( $\text{TiO}_2$ ) arasında değişir. Başlangıç çözeltisi karıştırılarak, belirtilen kırılma indisleri aralığında istenen bir indis elde edilebilir (Şekil 1.4), bu da daldırma prosesinin başka bir avantajıdır.



Şekil 1.4  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$  filmlerinde  $\text{TiO}_2$ 'nin kırılma indisinin kıyaslanması

(Dislich ve Hussmann,1981).

Sonuçta elde edilen optik olasılıklar Schroeder (1969) tarafından incelenmiştir. Firmenprospekt Schott Glaswerke (1981) çeşitli ürünleri şu şekilde sıralanmıştır; resim ve enstrümanların sırlanıp cilalanması için, yansıtıcı olmayan kaplamalar, tungsten halojen lambaları için ısıtıcı ayna filmleri, soğuk ışık aynaları, seçici yansıtıcı aynalar, akromatik ışık kırıcıları, radyasyon sönümleyici filtreler, renk efektli filtreler ve renk değiştirici filtreler. Bütün durumlarda, kaplama metodu aynen yukarıda anlatıldığı gibidir, fakat camlar çok

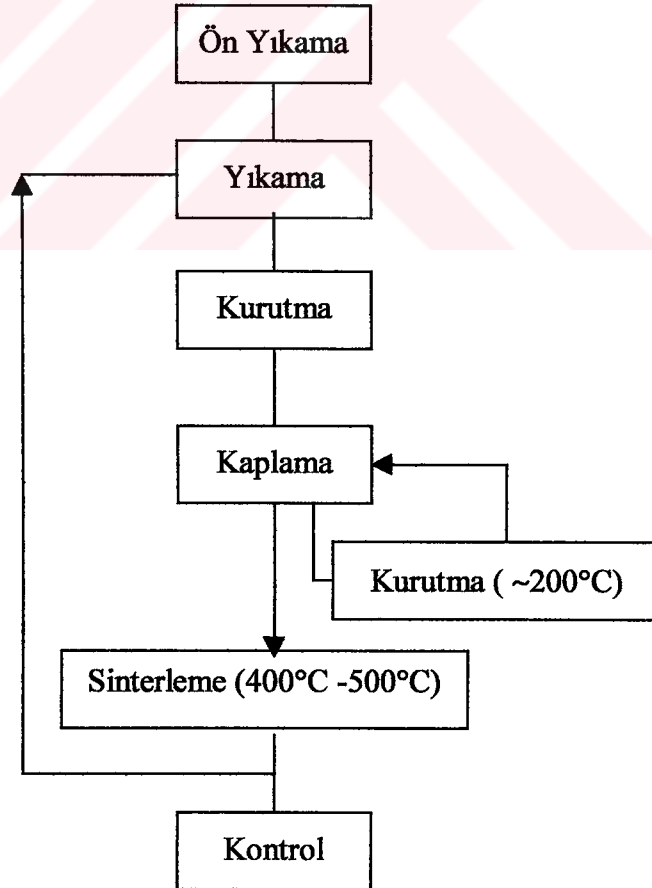


büyük değildir ve çoğu durumda  $\text{TiO}_2$  ve  $\text{SiO}_2$  birbirleri üstüne kaplanırlar (Dislich, 1984).

### 1.3.2 Daldırma Yöntemi

Schott'ta sol-jel kaplamalar genellikle daldırma yöntemiyle yapılmaktadır. Schott'ta mimari kaplamalar için  $30 \times 50 \text{ cm}^2$ 'den  $3.21 \times 3.75 \text{ m}^2$ 'ye kadar farklı sistemler kullanılmaktadır. Camın türüne göre (düzcam, optik cam, borosilikat cam) yıkama işlemi farklılık gösterir. Küçük parçalar ultrasonik yıkama işlemine tabi tutulurken büyük parçalar çeşitli temizleyici maddelerle birlikte döner fırçalarla temizlenirler. Kaplamalar  $400^\circ\text{C}$ - $500^\circ\text{C}$ 'ye kadar ısıtılarak saydam oksitlerin oluşumu sağlanır.

Şekil 1.5'de farklı üretim kademeleri gösterilmektedir. Çok katlı kaplamalarda bu işlem gerektikçe tekrar edilmelidir. Genellikle her bir kaplama katmanı için sinterleme işlemi ayrı ayrı yapılır. Bazı kaplama çeşitleri  $200^\circ\text{C}$  kurutulduktan sonra üzerine diğer kaplama yapılır ve bu işlem sonrasında  $400^\circ\text{C}$ - $500^\circ\text{C}$  sıcaklıkta sinterleme işlemine tabi tutulur. Böylelikle bütün sistem içerisinde en çok zaman alan sinterleme işlemi bir seferde yapılarak genel işlem süresi de kısaltılmış olur.



Şekil 1.5 Daldırma yöntemi ile kaplama tekniğinin üretim kademeleri (Hussmann, 1997).



Büyük parçaların kaplanması için kullanılan fırın ( $3.21 \times 3.75 \text{m}^2$ ) birbirinden bağımsız altı üniteyi içermektedir. Üniteler arasında kapılar bulunur. Parçalar birinden diğerinde her birinde belli bir süre kalarak geçiş yaparlar. Üç ünite parçaların istenilen sıcaklıkta tutulması için çalışırken kalan üç ünite ise sıcaklık değişimlerinden oluşan iç gerilmelerden dolayı oluşabilecek kırılmaları önlemek amacıyla soğutma işlemi yaparlar.

Yukarıda belirtildiği üzere çok katmanlı kaplamalar özellikle optik özellikler üzerinde pek çok parametreye etki eder. Bu parametrelerin belli limitlerde kalmasının sağlanmasıyla oldukça yüksek kararlılığa sahip çok katmanlı kaplamalar elde edilir. Büyük parçalarda dahi bütün yüzey boyunca optik özellikler homojen olarak dağıtılabilir.

Bir üründen diğerine geçiş oldukça kolaydır. Diğer katmanların kalınlığı ve oluşumu sistemi yöneten operatör tarafından kolaylıkla görülebilir (Hussmann, 1997).

Kaplamalar, özellikle de çok katlı kaplamalar istenen özellikleri gerçekleştirmek için kapalı sınırlar içinde koruyabilmesi gereken pekçok özelliklere sahiptir. Spektral yansıma, geçirgenlik ve absorpsiyon, çok katlı sistemde tek tabakanın özelliğine bağlıdır. Bunlar:

- Kalınlık
- Kırılma indisi
- Absorpsiyon
- Yayılma Özellikleri

Bütün sistem için tamamlayıcı özellikler esastır:

- Mekanik dayanım
- Kimyasal kararlılık
- Kaplama hataları
- İç gerilimler

Çözüldüğü kaplama ortaya çıktığı zaman sol-jel daldırma prosesi optik özelliklerin direkt olarak aydınlatılmasına izin vermez. Bu özellikler sadece film tabakası sinterlendiği zaman kontrol altına alınabilir (2).

## 1.4 Optik Kavramlar

### 1.4.1 Radyasyon

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

Güneşten 200-2200 nm dalga boyları aralığında dünyamıza ulaşan etkili elektromanyetik enerji, insan tarafından genelde aydınlık ve sıcaklık duyusu olarak algılanmaktadır.

### 1.4.2 Gün Işığı

Gün ışığı, 380 ile 780 nm dalga uzunluklarındaki 'görünür bölge' elektromanyetik radyasyonun sağladığı toplam 'aydınlık duyusu' olarak tanımlanabilir.

### 1.4.3 Gün Işığı Geçirgenliği

Cam yüzeyine  $90^{\circ}$  dik açıyla geldiği kabul edilen toplam ışığın, cam veya camlar kombinasyonu tarafından içe geçirilen yüzdesidir.

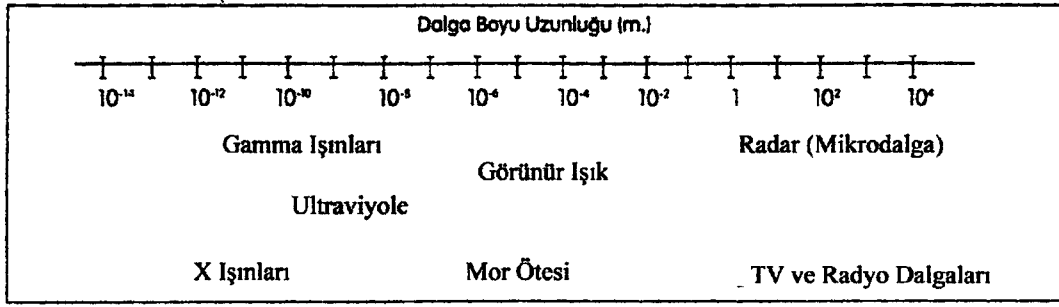
### 1.4.4 Gün Işığı Yansıtma

Cam yüzeyine  $90^{\circ}$  dik açıyla geldiği kabul edilen toplam ışığın, cam veya camlar kombinasyonu tarafından yansıtılan bölümüdür.

Yansıtma yapı içine ve yapı dışına olmak üzere iki türlü değerlendirilmektedir.

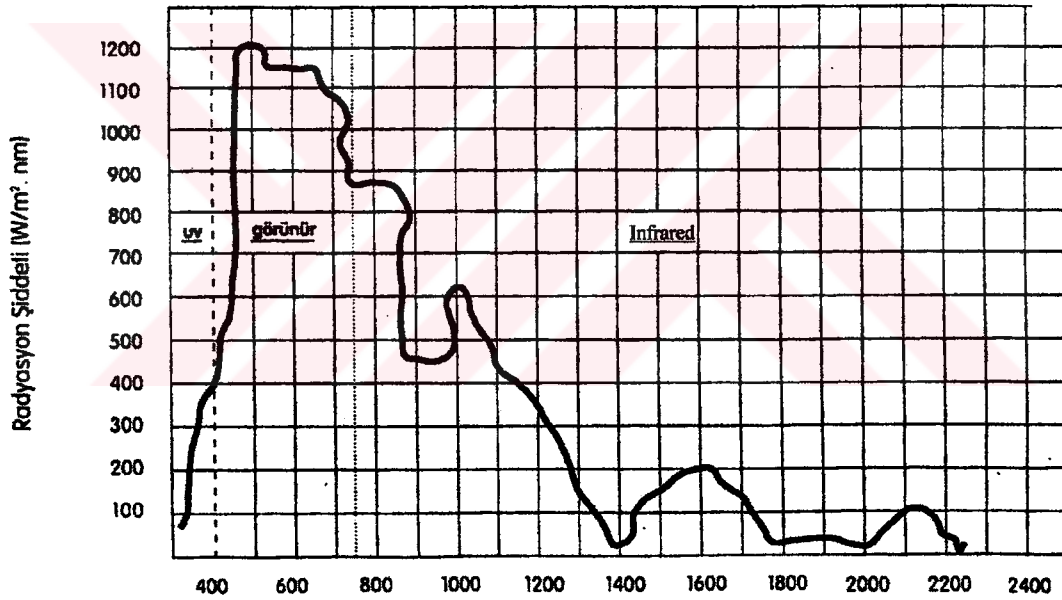
### 1.4.5 Güneş Enerjisi

Güneş enerjisi toplam güneş tayfı tarafından taşınmaktadır. 380 nm'nin altındaki mor ötesi (UV) aralığı, toplam enerjinin %1'ini; 380-780 nm görünür ışık aralığı %53'ünü; 780-2150 nm kızılötesi (IR) aralığı ise %46'sını taşımaktadır. Şekil 1.6'da elektromanyetik dalgalarla taşınan enerjinin genel dağılımı gösterilmiştir.



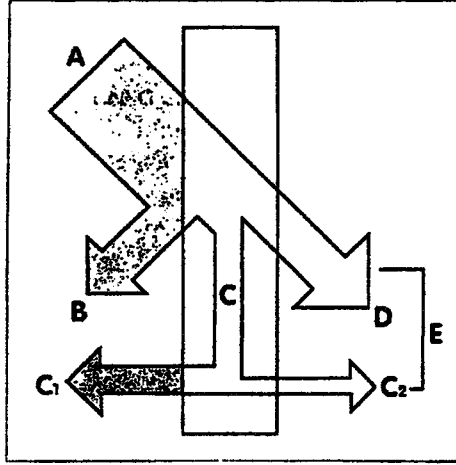
Şekil 1.6 Elektromanyetik dalgalarla taşınan enerjinin genel dağılımı (Akyürek, 1994).

Parry-Moon eğrisi (Şekil 1.7) ile de ifade edilen bu dağılım deniz seviyesinde, ufuk çizgisinin 30° üzerindeki bir açıyla, bulutsuz bir havada, dünyaya ulaşan güneş enerjisinin analizi sonucunda elde edilmiştir.



Şekil 1.7 Parry moon eğrisi (Akyürek, 1994).

Enerji geçirgenliği, yansıtma ve soğurma değerleri cam veya camlı ünite üzerine etkiyen toplam enerjinin yüzdesi cinsinden ifade edilmektedir. Şekil 1.8'de bir yüzeyde yansıtma, soğurma ve geçirgenlik şematik olarak gösterilmiştir.



- A. Cam yüzeyine etkiyen toplam enerji 100%
- B. Dışa yansıyan enerji bölümü
- C. Cam tarafından soğurulan enerji bölümü
- C<sub>1</sub>. Soğurulan enerjinin dışa "soğuyan" bölümü
- C<sub>2</sub>. Soğurulan enerjinin içe "soğuyan" bölümü
- D. Direkt Geçirgenlik (Doğrudan içeri giren enerji bölümü)
- E. Toplam Geçirgenlik (C + D)

Şekil 1.8 Bir yüzeyde yansıtma, soğurma ve geçirgenliğin şematik gösterimi (Akyürek, 1994).

#### 1.4.6 Güneş Enerjisi Toplam Geçirgenlik

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

#### 1.4.7 Kırılma

Işık bir malzemeden diğer bir malzemeye farklı bir kırılma indisiyle geçerken, ışığın hızı değişir. Gelenin normalle yaptığı açı haricinde, bu, sınırda ışık ışınında bükülmeye sebep olur (Akyürek, 1994).

#### 1.5 Yansıtıcı Kaplamalar

Titanyum-oksijen sisteminin bilinen birkaç oksitleri arasında son derece sağlam olan titanyumdioksit teknik açıdan önemlidir.  $TiO_2$  doğada rutil, brukit ve anataz olarak bulunur. Bununla beraber endüstriyel amaç için başta ilmenit ( $FeTiO_3$ )'den imal edilmektedir, temel volkanik kayaların yaygın bir mineralidir. İlmenit, sülfürik asitle liç edilmiştir ve hidroksit sonradan kalsine edilmiş  $TiO_2$  çözeltisinden çöktürülmüştür. Titanyumca zengin cüfur  $TiO_2$  üretimi için hammadde olarak kullanılabilir. Ticari olarak elde edilebilen  $TiO_2$ 'nin büyük bir kısmı yüksek verimli beyaz pigment gibidir.

$TiO_2$ ,  $3.84 \text{ g/cm}^3$  yoğunluğundaki anatase tetragonalı,  $4.065 \text{ g/cm}^3$  olan ortorombik brukit, rutil tetragonal ( $4.235 \text{ g/cm}^3$ ) ve yoğunluğu  $4.35 \text{ g/cm}^3$  olan yüksek- basınç ortorombik  $TiO_2$

modifikasyonu olmak üzere dört polimorfdan meydana gelmektedir.  $\text{TiO}_2$  sadece rutil halde kararlıdır. Değişim sırasıyla şu şekilde olur:



Anatazdan rutil dönüşümünün kinetiği izlendiğinde, Shamon ve Pask çevre atmosferinde ve ilave maddeler bulunmasına rağmen  $400^\circ\text{C}$ - $1200^\circ\text{C}$  arasında  $\text{TiO}_2$ 'nin hazırlanabildiğini bulmuşlardır.  $\text{TiO}_2$ 'nin erime sıcaklığı hava atmosferinde  $1843 \pm 15^\circ\text{C}$  ve oksijen atmosferinde  $1900^\circ\text{C}$ 'dir. Rutilin havada ısıtılması, aniyonik boşlukların oluşumunu içeren redüksiyona sebep olur, bu da n tipinde yarı iletken ve  $1500^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde koyu renkli olduğunu gösterir.  $800^\circ\text{C}$  'de reokside olabilen ve koyu mavi renkteki  $\text{TiO}_2$  monokristalleri Verneuil Metodu ile hazırlanmıştır. Böylece ağırlığı %0.01'e yükseltilmiş ve rengi saman sarısına değiştirilmiştir. Rutil tozunun  $1700^\circ\text{C}$ 'nin üzerine ısıtılması monokristal halden daha yoğun redüksiyona sebep olur ( Hlavac, 1983).

Rutil, anatas ve brukitten daha yaygındır. İnce kesitlerde rutil genellikle karakteristik kırmızı kahverengine sahiptir. Mineral tipik bir yüksek sıcaklık ürünüdür. Gnays ve şistlerde yayılmıştır ve hem kayaç içeriği hem de özellikle Alp Tipi diye adlandırılan damarlarda kristaller halinde bulunur. Rutilin mikroskopik iğne şekilli kristalleri yeniden oluşum ürünü olarak kil ve şeyller içinde yaygındır. Rutil detritik kayaçlarda sık sık rastlanan ayrıca alüvyonları zenginleştiren bir plaser mineraldir. Saf rutilde yaklaşık %98.96  $\text{TiO}_2$  ile birlikte % 0.78 ilmenit ve diğer bazı karışımları içermektedir.

Görünümü genellikle ince iğne şeklinde kristaller halindedir. Kristaller uzunlamasına çizgilidir. Bazen kitleler şeklinde bulunur. Safir, kuars, manyetit, hematit, ilmenit ve flogopit içinde yönlü rutil kristallerine rastlanır. Gevrektiler, dispersiyondan dolayı parlaklık kazanır, kırmızımsı kahverengi, bazen sarı veya siyah, nadiren mavi, yeşil renktedir. Saydamdır, çift kırılma çok büyüktür, saçılma yüksektir ( $n_{kr}-n_{mor} \approx 0.10$ ).

Rutil, yüksek dayanıklılık gösteren çelik imalinde kullanılan ferrotitanyum kaynağıdır. Seramik imali, kahverengi boya, radyo dedektörü, titanyum beyazının yapımında kullanılır.

Anatas kristalleri dik piramid veya yassı şekillerdedir. Saydam, kırmızımsı ve sarımsı kahverenginde, kuvvetli saçılma sahiptir. Saf anatas %99.75  $\text{TiO}_2$  içerir, geri kalanı ilmenittir. Brukit ve rutil ile polimorftur. Kırmızılaşmaya kadar ısıtıldığında ise rutile dönüşür. Anatas sık sık paramorfizm ile tamamıyla rutile dönüşmüş olarak bulunur. Anatas, brukit gibi tipik olarak damarlarda veya Alpin Tip diye adlandırılan gnays ve şistler içindeki

çatlaklarda yer alır. Bu yataklardaki  $\text{TiO}_2$ , yan kayacın içinden geçen hidrotermal sular ile yıkanarak ayrılması sonucu türemiştir.

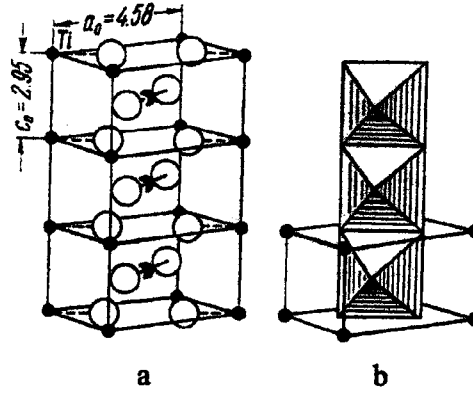
Brukit, tipik olarak ve sık sık, ince kristaller halinde gnayslardaki damarlarda ve şistlerdeki damarlarda bulunur. Bunlar Alpin tipi olarak anılır ve buralarda anatas, sfen, adularia, kuars, rutil, hematit, albit, muskovit, kalsit, klorit ile birlikte bulunur. Gevrek, kahverenginin çeşitli tonlarında ve siyah renktedir. Yarı saydamdır, %98.78  $\text{TiO}_2$  ile %1.43 ilmenit içerir. Rutil ve anatas'ın polimorfudur. Kır haline gelene kadar ısıtıldığında rutil'e dönüşür (Kumbasar ve Aykor, 1993).

$\text{TiO}_2$  ince filmleri silica camlara sol- jel prosesi ile kaplanmıştır.  $\text{TiO}_2$  filmlerinin daldırma yöntemi ile sentezinden sonra filmler havada farklı sıcaklıklarda tavlammıştır. X-ışını difraksiyon patern sonuçları  $\text{TiO}_2$  jellerinin  $400^\circ\text{C}$  civarında kristalleşmeye başladığını göstermiştir, anatas fazı gözlemlenmiştir. Artan sıcaklıklarla kristal yapı anatasdan rutile dönüşür. Artan tavlama sıcaklığı ile kristalin boyutu artar. Filmlerin kırılma indisi ve kaplama kalınlığı 550 nm. dalga boyunda ellipsometre kullanılarak ölçülmüştür. Artan tavlama sıcaklıkları ile yoğunluk  $2.83 \text{ g/cm}^3$ 'den  $3.73$ 'e yükselmiştir. Porozite, artan tavlama sıcaklığı ile  $0.23$ 'ten  $0.122$ 'ye düşmüştür. Geçirgenlik ve yansıma spektrası spektrumun UV-VIS bölgesinde kaydedilmiştir. Optik enerji aralığı ile kırılma indisi hesaplanmış ve incelenmiştir. Optik enerji aralığı sıcaklığın artması ile  $3.25$ 'ten  $3.5 \text{ eV}$ 'a yükselir (Attia vd. 2000).

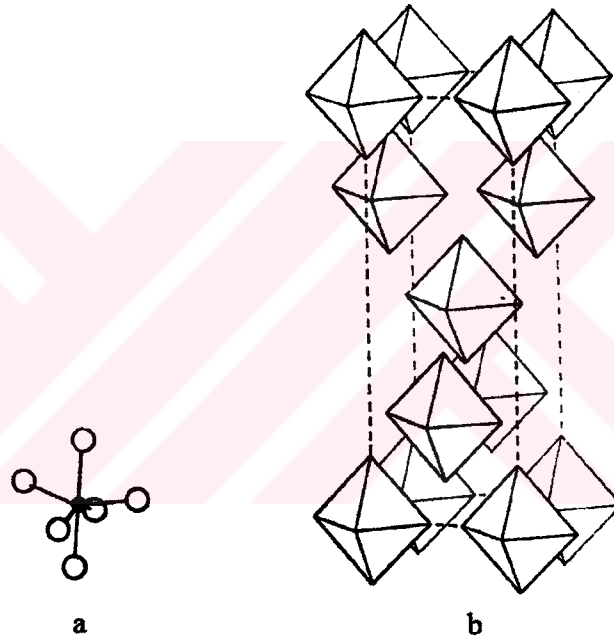
### 1.5.1 $\text{TiO}_2$ 'nin Yapısı ve Kristalizasyon Davranışı

Kristalize olmuş  $\text{TiO}_2$ 'de brukit, anatas ve rutil olarak adlandırılan üç faz bilinmektedir. Ortorombik modifikasyonu sadece özel hidrotermal şartlar altında ve/veya tanımlanmış sodyum miktarının varlığında ince filmlerde oluşur. Soda-kireç camlarında bu yapı sol-jel metoduyla üretilebilir.  $\text{TiO}_2$ 'nin en kararlı termodinamik yapısı rutil modifikasyonudur. Anatas geri dönüşümsüz şekilde moleköl değişikliği ile rutile modifikasyonunu değiştirir (Anderson vd., 1996). Rutil, anatasdan kayarak (kayma mekanizması ile) oluşur (Gouma ve Mills, 2001). Her iki modifikasyon da 6 oksijen atomu ile oktahedral olarak çevrelenmiş olan titanyum atomlarıyla tetrahedraldır. İki modifikasyon arasındaki farklılıklar latis sabitlerindeki farklılıklara bağlıdır (Anderson vd., 1996). Rutilin latis sabitlerinden  $a=4.59$ ,  $c=2.96$  iken anatasda  $a=3.79$  ve  $c=9.51$ 'dir. Brukitte ise  $a=5.43$ ,  $b=9.16$  ve  $c=5.13$  olmaktadır. Rutil ve Anatasın kristal yapıları sırasıyla Şekil 1.9 ve Şekil 1.10'da gösterilmiştir (Kumbasar ve Aykor, 1993).





Şekil 1.9 Rutil'in kristal yapısı. a) İyon merkezleri: titanyum-siyah daireler, oksijen-beyaz daireler. b) TiO<sub>6</sub> sekizyüzlüleri (merkez kolon) (Kumbasar ve Aykor, 1993).



Şekil 1.10 Anatas'ın kristal yapısı. a) Çarpık TiO<sub>6</sub> sekizyüzlü. b) Sekizyüzlülerin düzeni (Kumbasar ve Aykor, 1993).

İnce tabakalarda ( $d < 350$  nm) TiO<sub>2</sub>, kompleks ve bir dereceye kadar birçok parametreye bağlı olarak kristalizasyon davranışı gösterir. Farklı kaplama metodlarına ek olarak birçok parametre filmlerin morfolojisini ve yapısını etkiler. Kaplama çözeltinin kimyası ve tabakaların hidrolizi esnasında çevresel koşulları, sol-jel metodu için en önemli parametrelerdir. Bütün kaplama prosedürlerinde filmlerin davranışı, TiO<sub>2</sub> tabakalarının diğer malzemelerle karışımıyla, tabakaların kalınlığı ve kaplamadan sonra termal tavlama ile belirlenir. TiO<sub>2</sub> tabakalarının tek tabaka ile karşılaştırıldığında çok katlılarda farklı davrandığı düşünülmektedir. Kırılma indisi, absorpsiyon ve optik kayıp gibi özellikler geniş bir aralıkta kontrol edilebilir ve diğer nicelikler değişkendir (yüzey pürüzlülüğü ve arayüzeyler, fiziksel



yoğunluk, kimyasal direnç, elektriksel özellikler ve gerilme). Bu ölçülebilir mikroskopik özellikler kuvvetli biçimde tabakalar içerisindeki mikroskopik özelliklere mesela morfoloji ve kristal yapıya bağlıdır.

Organik çözeltilerden çöken  $\text{TiO}_2$  filmlerinin kristallografik özellikleri kaplanan cam malzemenin tipine bağlıdır. Anatas yapı her zaman serbest alkali kaplama malzemelerinde oluşmuştur. Bununla beraber çeşitli tipte bozunmuş  $\text{TiO}_2$  yapıları meydana gelir ve ısıtma oranına ve eğer cam yapısı kolay göç eden soydum iyonları (pencere camı ya da fotoğraf camı gibi) içeriyorsa başlangıç bileşiminin derecesine bağlıdır.

Elde edilen genel sonuçlarda;

- Amorf bir tabakanın yoğunluğu arttırılarak kristalizasyon sıcaklığı düşürülür.
- Film kalınlığı arttırılarak kristalizasyon sıcaklığı azaltılır. Yaklaşık 50 nm. film kalınlığı altında kristalizasyon sıcaklığı güçlü bir şekilde artar. Bu özellik yüzey enerjisinin etkisini arttırır. 12 nm.'nin altında film kalınlığına sahip tabakalar için  $600^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde kristalizasyon bulunmaz.
- Empüriteler ya da (bilerek konan ) katkılar güçlü bir biçimde kristalizasyon sıcaklığını arttırır.
- Yüksek yoğunluklu amorf tabakalar çok hızlı bir şekilde kristalize olurlar. Halbuki düşük yoğunluklu tabakalar daha yüksek sıcaklık üstünde yavaşça kristalize olurlar. Yüksek yoğunluklu tabakalarda sadece atomik durumlar kristalizasyon sırasında yeniden düzenlenmiştir. Halbuki düşük yoğunluklu tabakalarda rutilin meydana gelmesi genellikle  $800^\circ\text{C}$ - $900^\circ\text{C}$  sıcaklıklarında olur. Bu faz değişimi için doğru sıcaklık kaplama sırasındaki parametrelere ve diğer ön işlemlere bağlıdır. Empüriteler ya da (bilerek konan) katkılar faz değişimini engelleyebilir ya da ilerletebilir. Özel durumlar altında rutil faz değişiminin oluşumu yaklaşık  $350^\circ\text{C}$ 'de gözlemlenmiştir.

Endüstride kaplanan oksit filmlerin ölçüsü genellikle oksijen ve metal gibi beklenen bileşenlerin yanı sıra diğer çeşitli elementler içermesidir. Kasıtlı olarak konulan katkılarla özel film malzemeleri elde edilmektedir. Fakat bu filmler bir de çok farklı konsantrasyonlarda istenmeyen komponentler içerir. Filmdeki özel empüriteler kaplama tekniği ile film kompozisyonunun etkilenmediğini gösterir. Fakat test prosedürleri ya da uygulamaları sırasında değişebilir. Sol-jel tekniği de  $\text{TiO}_2$  filminin kaplanması tekniklerinden biridir.

### 1.5.1.1 Optik Özellikler

Titanyum dioksit, görülebilir spektral bölgede optik uygulamalar için yüksek kırılma indisli malzemelerle genişçe kullanılır. Bir başka avantajı da  $TiO_2$  tabakalarındaki azalma, absorpsiyon ve saçılma kayıpları azdır. Tabakaların optik özellikleri güçlü bir biçimde üretim tekniklerine ve bunların koşullarına bağlıdır.

Çeşitli kaplama metodları istenilen optik, mekanik ve kimyasal özelliklerde  $TiO_2$  kaplamaları üretebilmektedir. Optik geçirgenlik ve yansıma değerleri genellikle ince film malzemesinin optik parametrelerini kararlaştırmak için kullanılır. Örneğin, farklı kaplama teknikleri ile hazırlanan  $TiO_2$ 'nin kırılma indisinin  $\Delta n=0.4$ 'ün üzerinde değişebildiği bilinmektedir. Bundan dolayı bu tür  $TiO_2$  tabakalarda çeşitli mikroskobik özelliklerin geniş olarak değiştiği farzedilmektedir (Anderson vd.,1996).

### 1.5.1.2 $TiO_2$ 'nin İnce Film Kaplamalara Etkisi

Yapılan ürünün başarılı performansı kaplama malzemesinin özelliklerini belirler. Tabakaların kaplama kıvamının kuvvetli olduğu farzedilir. Kaplanmış ince film malzemelerin, ayrı ayrı hacim malzemeleri gibi, genellikle ne fiziksel ne de kimyasal özellikleri aynıdır. Film meydana getiren kaplama prosesleri termodinamik dengeden uzaktadır (düşük altlık sıcaklığı ya da yüksek enerjili partikül bombardımanı). Yüksek hacim-yüzey sebebinden dolayı fiziksel özellikler {kırılma indis, azalma katsayısı (extinction coefficient) homojenite, yoğunluk, sertlik, iç gerilim, altlık adhezyonu} ve kimyasal özellikler (stokiyometri, kristal yapı, reaktivite, saflık, gaz geçirgenliği, çözünürlük ) değişir. Bu farklılıklar kaplama prosesinde ve parametrelerinde (kaplama sıcaklığı, kaplama çeşiti, gaz basıncı, kaplama malzemesinin hazırlanması, kaplama işlemi, kaplanan malzemenin geometrisi ve ön hazırlık gibi) hacim ile ince film malzemesi arasında kuvvetli bağ oluşturur.

$TiO_2$  kullanılmasının sebebi, değişik kaplama teknikleri veya proses parametrelerinin değiştirilmesi ile  $TiO_2$  özelliklerinin geniş bir aralıkta değişmesidir.

Schott, optik, elektriksel, mekanik ve kimyasal uygulamarda cam yüzeyini korumak ve özelliklerini geliştirmek için kaplamalar üretmiş ve geliştirmiştir.

Oksitler ( $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $Zn_2O_3$ ,  $ZnO$ ) uygulamalarda karşılaşılabilecek termal ve kimyasal yüklemelere karşı mukavemetli sert kaplamaların yapımında kullanılmaktadır. Katkı malzemelerinin ilavesi veya karıştırma, özelliklerin gelişmesini sağlar (Danizielzik vd.,1997).

İnce film teknolojisi, yaygın olarak döküm malzemelerinde elde edilemeyen mekanik, optik ve elektriksel özellikleri iyileştirmek için kullanılır. Metal oksitlerin ince filme geçişi CVD, MOCVD, dönme, püskürtme, termal buharlaşma, iyon kaplama, daldırma vb. gibi iyi kalite ve uygulama imkanı olan pekçok teknik ve metodlarla sağlanmaktadır. Daldırma metodu çok basit, ucuz ve geniş altlıklara kaplanabilen, kolay temin edilebilen başlangıç malzemeleri, filmlerin düzgün yapıda olması, mükemmel kalınlık ve çok unsurlu filmlerin kolay hazırlanması, iyi şekilde mikroyapısal kontrolü gibi avantajları olan bir metoddur.

X-ışını analizi saf  $\text{TiO}_2$  filminin bulunduğunu kanıtlamıştır.  $\text{TiO}_2$ 'nin ortalama tane boyutu (D) artan film kalınlığı ile çoğalır. Devamlı film oluşumundan sonra tane büyümesi  $n=20$ 'den ( $n$ , tane boyutu) itibaren artmaya başlar.  $\text{TiO}_2$ 'nin  $D$ 'si  $723^\circ\text{K}$ 'de bulunmuştur. Bu daima  $823^\circ\text{K}$ 'de işlem görmüş,  $\text{TiO}_2$ 'nin  $D$  değerinden daha küçüktür.  $\text{TiO}_2$ 'nin ( $n=20$  ve  $30$ ) geniş tanelerinde aglomerasyonların derin çatlaklar olarak ayrıldığı bulunmuştur (Ignjatovic vd., 1998).

#### 1.5.1.3 $\text{TiO}_2$ İçeriği ve Yapısal Dönüşüm

Scherrer formülü kullanılarak X- ışını difraksiyonu enleme çizgisinden  $\text{TiO}_2$ 'nin tane boyutu bulunur;

$$d=0.94\lambda*\cos\theta/b \quad (1.6)$$

$d$ :  $\text{TiO}_2$ 'nin tane boyutu

$\lambda$ : X- ışınının dalga boyu ( $1.54 \text{ \AA}$ )

$b$ : Gerçek yarı- pik genişliği

$\theta$ : Pik kitle merkezinin yarı difraksiyon açısı

$\text{TiO}_2$  piki (101), kristal tane boyutu hesaplamalarında kullanılabilir.  $\text{TiO}_2$  içeriğinin artışı ile  $\text{TiO}_2$  tanecik boyutu artar ve ısı işlem sıcaklığı ile beraber kaba skala da  $\text{TiO}_2$  kristallerinin boyutları lineerleşir.

Filmler X-ışınında %10 molar ve %20  $\text{TiO}_2$  içeriğinde biçimlenmemiştir. %30 molar  $\text{TiO}_2$  içeriğinde anatas ve rutil evreleri incelenebilir.  $660^\circ\text{C}$ 'de 30 dakika süre ile sinterleme yapıldığında  $50\text{TiO}_2/50\text{SiO}_2$  ince filmlerinin X-ışını difraksiyon paterninde anatas kristalleri ortaya çıkar.  $900^\circ\text{C}$ 'de anatasın oluşumu, rutil ve M-tridimit kristali oluşur.  $950^\circ\text{C}$ 'de anatas kristali rutil kristaline dönüşür. Bu dönüşüm ilk baştaki film kompozisyonuna bağlıdır. Dönüşüm ayrıca yüksek konsantrasyonlu  $\text{TiO}_2$  bileşimlerinde daha hızlı gerçekleşir. Hem ısı

işlem sıcaklığı hem de bileşim  $\text{TiO}_2$ 'nin kristalizasyonuna kuvvetli etki eder (Zhai vd.,1999).

### 1.5.2 Güneş Kontrollü Kaplamalar

Günümüzde cam pek çok yapıda ve bina dışı kaplamalarda kullanılmaktadır. Yeni enerji yöntemi teknikleri bu tür binalarda özellikle pencerelerde enerji kaybını minimumda tutacak malzeme talebi içerisindeyler (Hussman, 1997). Yansıtıcı film kaplamanın en önemli uygulaması bina içine güneş ışığı ve ısı yayılımını engelleyen pencere camı hazırlanmasıdır (Sakka, 1996). Pek çok yüksek bina ısıtma ya da soğutma amaçlı olarak ve temiz hava girişi için klimalarla donatılmıştır. Bu noktada pencereler gibi ısı yalıtımı, iyi ışık geçirgenliği ve güneşi filtre edici özellikler göstermektedir. Pek çok pencere iki veya daha fazla camdan oluşmakta ve böylelikle iyi bir yalıtım sağlanmaktadır.

Bu cam panolar içten dışa doğru numaralandırılır. Genellikle 1. ve/veya 2. cam ince birer katmanla kaplanmıştır. Bu katman güneşin radyasyonunu ya yansıtarak ya da dizayn kriterleri çerçevesinde bir kısmını absorbe eder. Absorbe edilen radyasyon ısıya dönüşür ve binanın iç ve dış kısmındaki hareketinden dolayı binayı ısıtır. Isıl yalıtım özelliklerinin artırılması amacıyla 2. ve 3. yüzeylerde ısı transfer katsayısı düşürülür. Isı transferinin daha da azaltılması 2 cam arasına havadan daha düşük ısı yalıtım özelliği olan argon, kripton ve xenon gibi gazların doldurulmasıyla sağlanabilir.

1., 2. veya 3. camdaki kaplama çeşidi güneş radyasyonunun farklı spektrum bölgelerine denk gelecek şekilde seçilerek farklı etkileşimlerin olması sağlanabilir. Diğer bir deyişle görünür bölgede ultraviyole alanda oluşan yansıma, taşınma ve soğurma ile kızılötesi bölgedeki spektrum birbirinden farklı olabilir. DIN 67567'ye ise bu bileşenler arasındaki bağlantıları tanımlanmaktadır. Benzer bir şekilde Avrupa Standartlar Enstitüsü (CEN) bu konuda EN410 koduyla benzer bir standart duyurmuştur. 1969'dan beri Schott ticari olarak Calorex® adı altında (Inox) olan güneşten koruyucu camların üretimini ve satışını yapmaktadır. Cam panolar her iki yüzeyi de  $\text{TiO}_2$  ile (genellikle 1. ve 2. camlar yalıtıcı camlar olarak kabul edildiğinde) sol-jel yöntemi kullanılarak daldırma yöntemi ile kaplanmaktadır.  $\text{TiO}_2$ 'nin yüksek kırılma indisi malzemede yüksek yansıtma kabiliyetini ortaya çıkarmaktadır.  $\text{TiO}_2$  katmanlarının içine ince bir şekilde yayılmış paladyum (Pd) partikülleri ilave edilerek absorplama özelliği kontrol edilebilir. Işığın dalga boyundan daha küçük olan bu parçacıklar herhangi bir yayılmaya neden olmaz (Hussmann, (1997). Güneş yansıtıcı camın (IROX®) her iki tarafına da  $\text{TiO}_2$  kaplanmıştır. IROX®'un en önemli avantajı; geçirme ve yansıtma rengin aynen korunmasıdır (Dislich H., 1984). Kaplamalar farklı renklerde yapılabilir.

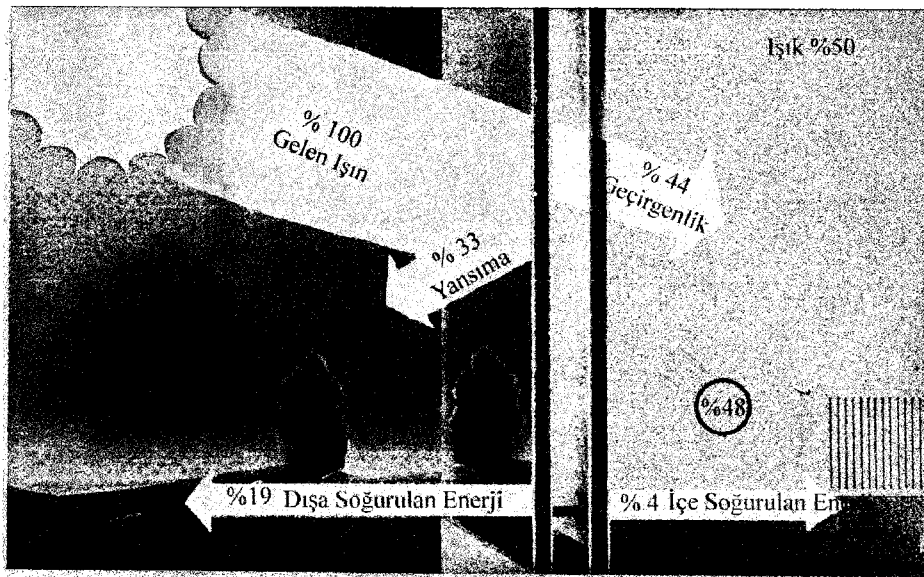
Çizelge 1.3 çeşitli tiplerdeki IROX® ürünleri hakkında genel bir bilgi vermektedir (Hussmann, 1997).

Schott tarafından üretilen IROX® camları üç tip olup kullanılacak iklim şartlarına göre özellikler ayarlanmaktadır. Şekil 1.11'de bu üç farklı üründen A0'a ait özellikler gösterilmekte ve kullanım yerleri tarif edilmektedir. Bu camlar vakum altında yapılan kaplamaların çoğunda sorun olan atmosferik şartlardaki kimyasal kararlılık konusunda çok iyi performansa sahip ürünlerdir (Günay, 1998).

Çizelge 1.2 Farklı IROX® tiplerinin ısı geçirgenliği, toplam biriken ısı ve renk değişim katsayısı değerleri (Hussmann, (1997).

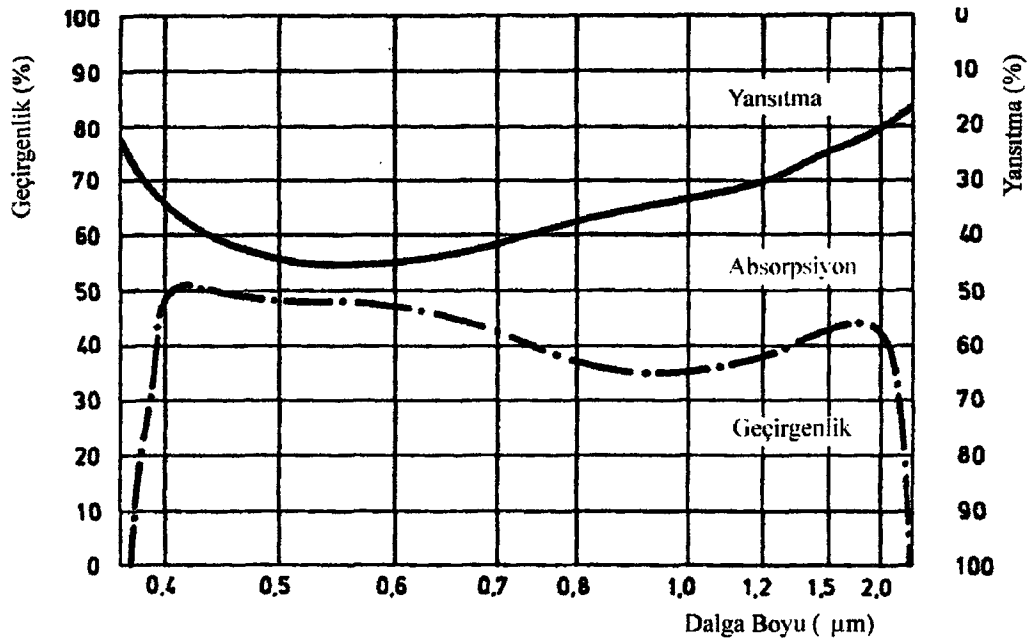
|                                      | IROX® tipi | % Işık Geçirgenliği | Biriken Toplam Isı | Renk Değişim Katsayısı |
|--------------------------------------|------------|---------------------|--------------------|------------------------|
| 6mm dış IROX® camı                   | A0         | 55                  | 57                 | 0.66                   |
| 6mm iç düz cam                       | A1         | 42                  | 50                 | 0.57                   |
|                                      | BZ         | 57                  | 63                 | 0.73                   |
|                                      | B1         | 45                  | 55                 | 0.63                   |
| 6mm dış IROX® camı                   | A0         | 45                  | 41                 | 0.47                   |
| 6mm düşük emisyonlu* iç pencere camı | A1         | 34                  | 32                 | 0.37                   |
|                                      | BZ         | 49                  | 44                 | 0.51                   |
|                                      | B1         | 38                  | 36                 | 0.41                   |

\*Gümüş kaplı, tek ve düşük emisyonlu cam. Biriken toplam ısı; ikincil ısı transferinin ve solar radyasyonun direkt geçişidir. Renk değişim katsayısı; 3mm inceliğindeki tek düz camın ölçümüdür (Hussmann, (1997).



Şekil 1.11a IROX® A0, parlak özellikte, yüksek ışık geçirgenliği. Küçük camlar ve odalar için (Günay, 1998).



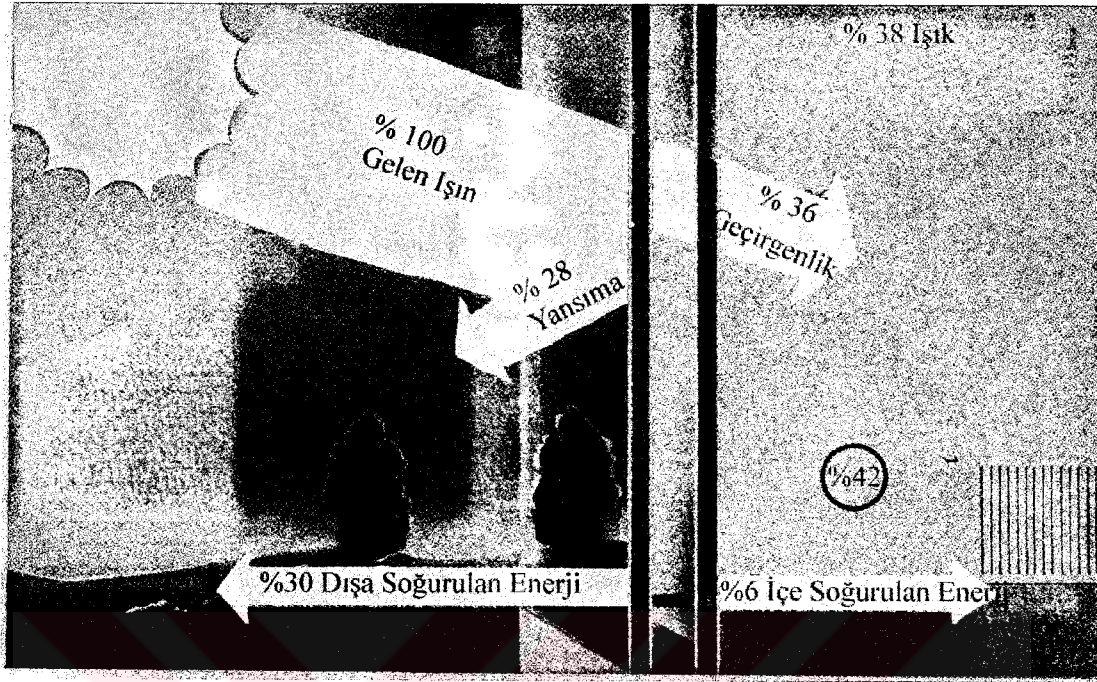


Şekil 1.11b IROX® A0. Yansıtma, geçirgenlik ve absorpsiyon değerleri (2x6 mm ve  $\alpha=0^\circ$ ) (Günay, 1998).

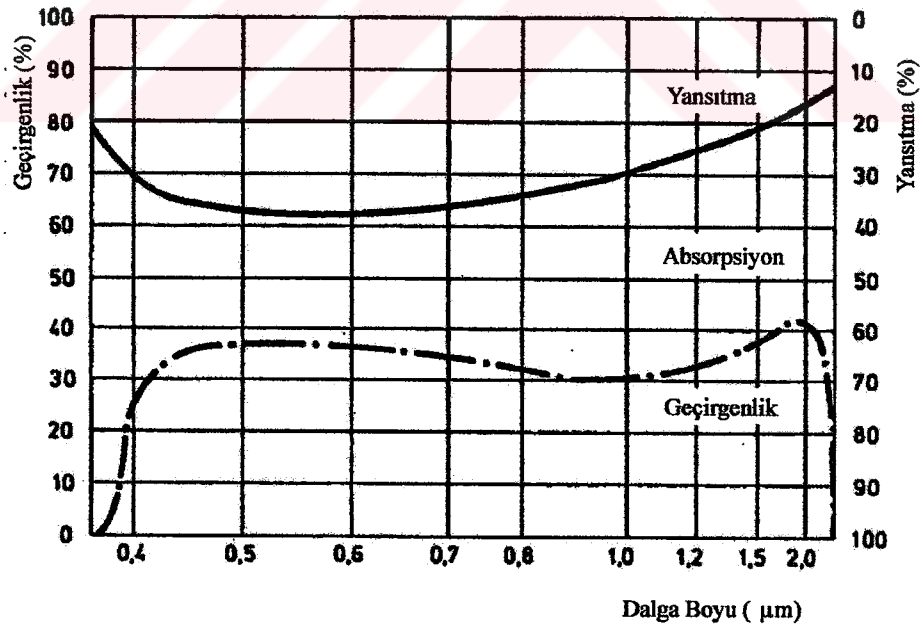
Yüksek aşınma direnci ve ortam kararlılığı yüzünden, daha sıcak iklimlere sahip bölgelerde tek camlar güneşten korunma amacı ile bu şekilde kaplanabilir. Ayrıca kaplama artan bir IR yansımasına sahip değildir ve daha soğuk iklimlere sahip bölgelerde, arası çok az iletken olan bir gazla dolu yalıtım amaçlı iki veya üç cam birarada kullanılabilir (Dislich, 1984).

TiO<sub>2</sub> katmanının kalınlığı değiştirilerek yansımanın spektral pozisyonu değiştirilebilir. Yansıyan ışığın rengi maviye (B tipi) veya altın rengine (NG tipi) dönebilir. Şekil 1.12 IRA1 tipindeki IROX®'un geçirgenlik T ve yansıma R arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Dalga boyundaki değişim geçirgenlik eğrisinin altındaki güneş enerjisi miktarıyla doğru orantılıdır. Benzer şekilde yansıyan enerji miktarı da yansıma eğrisinin üstünde kalan bölgedir. Absorbe edilen enerji ise R ve T eğrilerinin arasında kalan bölgedir.

Yukarıda belirtildiği üzere IROX<sup>®</sup> tabanlı oksit kaplamalar camın yüksek ısıl yalıtım özelliklerini sağlayan düşük emisiteye sahip değillerdir (Hussmann, 1997).



Şekil 1.12a IROX<sup>®</sup> A1'in yansıtma R, geçirgenlik T grafiği (Klein, 1986) .

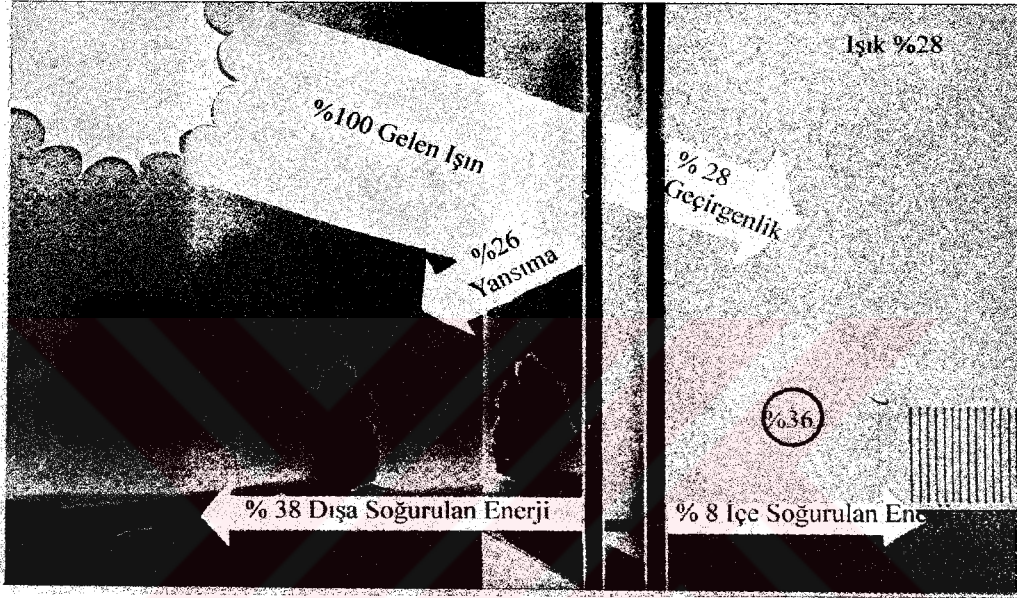


Şekil 1.12b IROX<sup>®</sup> A1'in yansıtma, geçirgenlik ve absorpsiyon değerleri (2x6 mm ve  $\alpha=0^0$ ) (Klein, 1986).

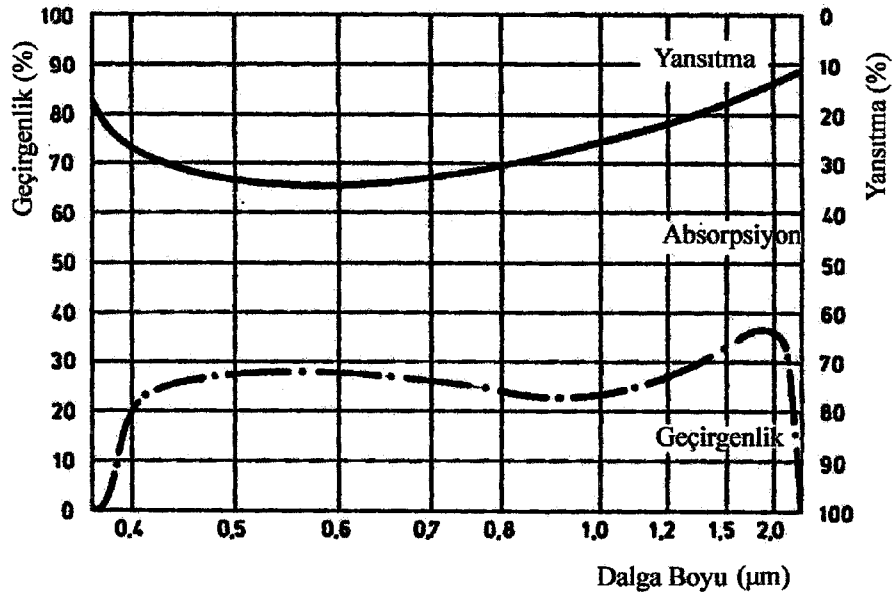
Sputtered kaplamalar yarı transpan metal katmanlar içerirler. Düşük emisiteli camlarla birleştirilmelidir. Günümüzde bu tür camlar oldukça düşük maliyetlerle üretilmektedir.



IROX®'la yapılan sol-jel kaplamalar sert, aşınmaya dayanıklı ve çevresel etkilere karşı dayanıklıdır. Bunun nedeni ise Sputtered kaplama sistemlerindeki metal katmanları sadece iki ya da üç camın iç kısmında bulunmasıdır. Bu tür kaplamalar çevresel ve mekanik etkenlere karşı kararlı değildir. IROX® A1 camdaki kaplamasıyla parlak ve pekçok binada kullanılan bir üründür. Doğal renginin getirdiği yansıma sayesinde bina tasarımlarında mimarlar Inox'u tercih etmektedirler (Hussmann, 1997). Şekil 1.13 IROX® A2 tipine ait optik özellikleri göstermektedir.



Şekil 1.13a IROX® A2'nin yansıtma R, geçirgenlik T grafiği (Klein, 1986) .



Şekil 1.13b IROX® A2'nin yansıtma, geçirgenlik ve absorpsiyon değerleri (2x6 mm ve  $\alpha=0^\circ$ ) (Klein, 1986).

IROX<sup>®</sup>, kaplama işleminden sonra dahi tamamen temperlenebilir, ısıyla sertleştirilebilir ve hatta bükülebilir ve bütün bunlara ilave olarak kaplamanın kararlılığı değişmez. Bu özellikleri nedeniyle IROX<sup>®</sup> dış cam kaplamalarında en ideal seçimdir.

Her bir cam yüzeyindeki yansımali kaplama sayesinde malzeme silisyum ile oldukça uyumlu olup yapı kaplamalarında ideal bir cam olarak karşımıza çıkmaktadır (Hussmann, 1997).



## 2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalarda,  $\text{TiO}_2$  (titanya) esaslı çözelti (solüsyon)  $10 \times 10$  boyutundaki düzcam numunelerine daldırma yöntemi (Dip Coating) ile kaplanmıştır. Kaplamalar üç farklı kalınlıkta yapıp  $400^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$  ' de bir saat süre ile sinterlenmiştir.

### 2.1 Numune Hazırlama

Trakya Cam A.Ş.' de üretilen 2.2 mm kalınlığındaki düzcamlar (float glass) altlık olarak kullanılmıştır. Camlar  $10 \times 10$  cm boyutlarında kesilip, yıkanmıştır.

Yıkama işlemi, WV – 120 / 90 FinnSonic yıkama cihazında yapılmıştır. Bu cihaz  $60^\circ\text{C}$ ' ye ısıtılan beş tanktan oluşmaktadır. 1. tankta, konsantrasyonu % 3-10 arasında değişen sodyum hidroksit içeren bazik bir çözelti bulunmaktadır.  $10 \times 10$  cm boyutlarındaki camlar 1. tankta 10 dakika kaldıktan sonra saf su içeren 2. tanka, oradan da 3. tanka alınmaktadır. 3.tankın konsantrasyonu % 2-4 olan fosforik asit çözeltisi içerir. Camlar, 3. tankta 10 dakika kaldıktan sonra önce 2. tanka sonra saf su içeren 4. ve 5. tanklara alınarak son durulama işlemi yapılmıştır.

Yıkama işlemi sonunda numuneler FinnSonic CRD-90 cihazında  $100^\circ\text{C}$ 'de 10 dakika bekletilerek kurutulmuştur.

### 2.2 Çözeltilerin Hazırlanması

TP olarak kodlanan sol-jel çözeltisi için başlangıç malzemeleri; alkoksit, çözücü, katalizör ve sudur.  $\text{TiO}_2$  çözeltisi için alkoksit olarak  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  (tetrakisopropil titanat), çözücü olarak  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$  (propanol), katalizör olarak nitrik asit ( $\text{HNO}_3$ ) ve su kullanılmıştır. Çözelti oda sıcaklığında cam beher ve manyetik balık kullanılarak manyetik karıştırıcıda hazırlanmıştır.

TB olarak kodlanan bir diğer çözelti için  $\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$  (titanyum-4-butoksit) ve butanol ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ) kullanılmıştır. İlk olarak alkoksit ve alkoller 30 dakika karıştırılıp, daha sonra saf su ve nitrik asit ilave edilmiştir. Her iki çözelti de 300 ml. olarak hazırlanmıştır. Çözeltinin bileşim aralığı Çizelge 2.1'de verilmiştir.

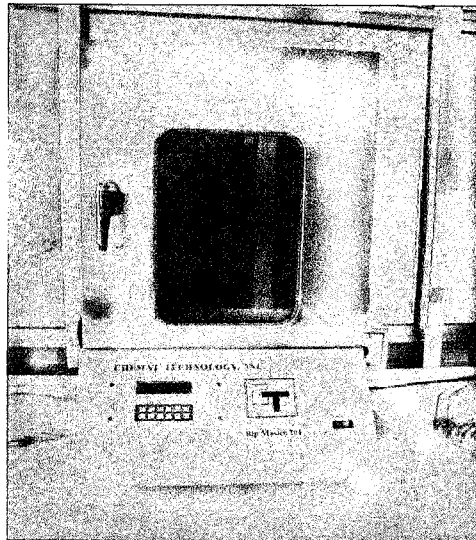
Çizelge 2.1 Çözeltinin Bileşim Aralığı.

| TP              |                    | TB                    |                    |
|-----------------|--------------------|-----------------------|--------------------|
| Malzeme         | Miktar (% Ağırlık) | Malzeme               | Miktar (% Ağırlık) |
| $Ti(OC_3H_7)_4$ | 30-34 g            | $Ti[O(CH_2)_3CH_3]_4$ | 35-40 g            |
| $C_3H_7OH$      | 260-270 g          | $C_4H_9OH$            | 250-260 g          |
| $H_2O$          | 3.5-4.5 g          | $H_2O$                | 3-4 g              |
| $HNO_3$         | 1-5 g              | $HNO_3$               | 1-5 g              |

Her iki çözelti de hacimce 1/1 oranında seyreltilmiştir. Seyreltilen çözeltiler TPS ve TBS olarak adlandırılmıştır. Çözeltilerin yaşlanma etkisi incelendiğinden birer hafta süreyle çözelti jelleşene kadar kaplama işlemine devam edilmiştir. Bir hafta sonraki TP çözeltisi TPS1, iki hafta sonraki çözelti TPS2, 3. haftanın sonundaki çözelti TPM şeklinde adlandırılmıştır. TB çözeltisi de aynı şekilde adlandırılmıştır.

### 2.3 Daldırma Prosesi

Kaplama işlemi Chemat Dip Master 201 daldırma cihazında gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.1). Cihaz, 2.54 cm/dak'dan 30.48 cm/dak çekme hızına sahip olup, işlemi otomatik olarak yapmaktadır. Kurutma işlemi aynı cihaz içinde 100°C'ye kadar IR kurutma ile yapılmaktadır.  $TiO_2$  çözeltileri her 5.08 cm/dak çekme hızı ile kaplanmış ve 25°C'de kurutulmuştur.



Şekil 2.1 Daldırma cihazı.

### 2.4 pH Ölçümü

Çözeltilerin pH değerleri WTW Inolab pH-metre cihazıyla ölçülmüştür.

## 2.5 Kurutma İşlemi

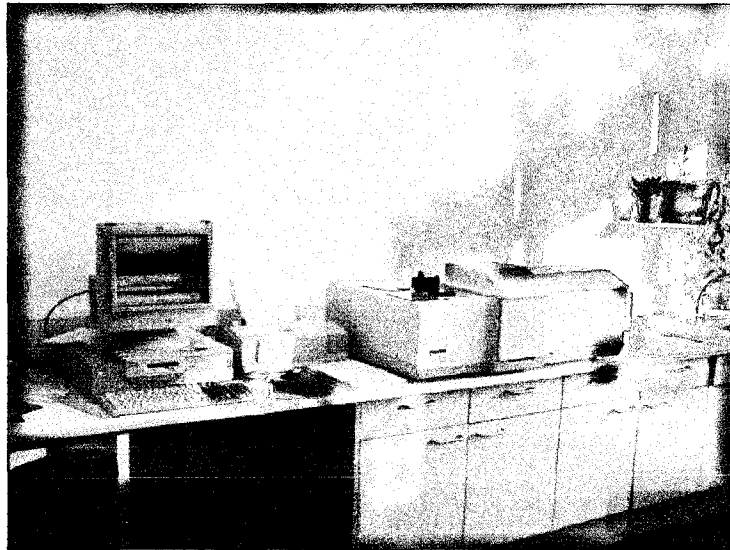
Kaplanmış numuneler sinterleme işlemine kadar maksimum 300°C'ye çıkabilen WTB Binder etüvünde 40°C'de kurutulmuşlardır. Çözeltiler de jelleşmeleri için bu etüvde tutulmuşlardır.

## 2.6 Sinterleme İşlemi

Sinterleme işlemi 1200°C'ye çıkabilen ECF&AWF tipi LENTON elektrikli fırında yapılmıştır. Kaplanan numuneler 10°C/dak ısıtma hızıyla, 400°C, 500°C ve 600°C sıcaklıklarda 1 saat sinterlenmiştir ve 10°C/dak soğutma hızıyla soğutulmuştur.

## 2.7 Optik Özelliklerin Ölçülmesi

Sol-jel yöntemi ile kaplanan, nem ve tuz testine tabi tutulan, aşındırılan numunelerin optik özellikleri Perkin Elmer UV/VIS/NIR Lambda 900 spektrofotometresinde ölçülmüştür (Şekil 2.2). Bu cihaz 200-2500 nm dalga boyları arasında camların ışık geçirgenliğini, solar geçirgenliğini, ışık yansıtmasını ve solar yansıtmasını ölçebilmektedir. Işık geçirgenliği ve ışık yansıtması 380-780 nm dalga boyları arasında, ISO 9050 standardına bağlı olarak hesaplanmıştır. Elektromanyetik radyasyonun ışıksal etkisinin verimliliği, her renge karşılık gelen dalga uzunluklarındaki bileşmelerin birim verimliliklerine bağlı olduğu için spektral dağılım Uluslararası Aydınlatma Komitesi tarafından gün ışığına en yakın değerleri sağlayacak biçimde D65 lambasıyla standartlaştırılmıştır. Bütün numunelerin optik özelliklerinin ölçümünde D65 aydınlatıcısı kullanılmıştır. Optik özelliklerin incelenmesinde 10x10 boyutlarındaki numuneler kullanılmıştır.



Şekil 2.2 Spektrofotometre cihazı.



## 2.8 Tuz Testi

Kaplanmış numunelerin tuzlu ortamda kimyasal dayanımını ölçmek için Ascott (S 450 t) tuz kabini kullanılmıştır. Tuz kabini EN 1096 standardına bağlı olarak ağırlıkça %5 sodyum klorür içeren çözeltiyi numunelere püskürtmektedir. Camın kullanılacağı alana göre bu işlem 5 gün ya da 21 gün arasında değişmektedir. Tuz testinde ortam sıcaklığı 40°C, püskürtülen tuz sıcaklığı 55°C, nem oranı %95 veya üstüdür. 200°C, 400°C ve 500°C’de sinterlenen numuneler 20 gün süre ile test edilmiştir. 20 gün sonunda optik özellikleri ölçülmüştür.

## 2.9 Nem Testi

Nem testi Ascott (H 450 t) nem kabininde yapılmıştır. Numuneler EN 1096 standardına uygun olarak ortam sıcaklığı 40°C, %95 ve daha fazla nem içeren ortamda 20 gün süre ile test edilmişlerdir. Test sonucu numuneler görsel olarak incelenmiştir. Şekil 2.3’de nem ve tuz testi cihazları görülmektedir.



Şekil 2.3 Tuz ve nem testi cihazları

## 2.10 Kaplama Kalınlıklarının Ölçülmesi

Kaplama kalınlıkları, Tencor Alpha Step 500 kalınlık ölçüm cihazı ile ölçülmüştür. Alpha Step 500 Profil cihazı; bilgisayar kontrollu, yüksek hassaslıkta yüzey profil cihazıdır. Değişik uygulamalara yönelik olarak; yüzey pürüzlülüğünü, yüzeydeki dalgalanmaları, kaplamalı ve kaplamasız yüzey arasındaki adım yüksekliğinin ölçümünde kullanılabilir. Sistemin çalışma prensibi iğne şeklindeki probun yüzey üzerinde yatay hareket ederek yüzeyi mekanik olarak izlemesidir. Bu cihaz yaklaşık 10 Å hassasiyetindedir. Cihaz numune üzerinde 1000 µm



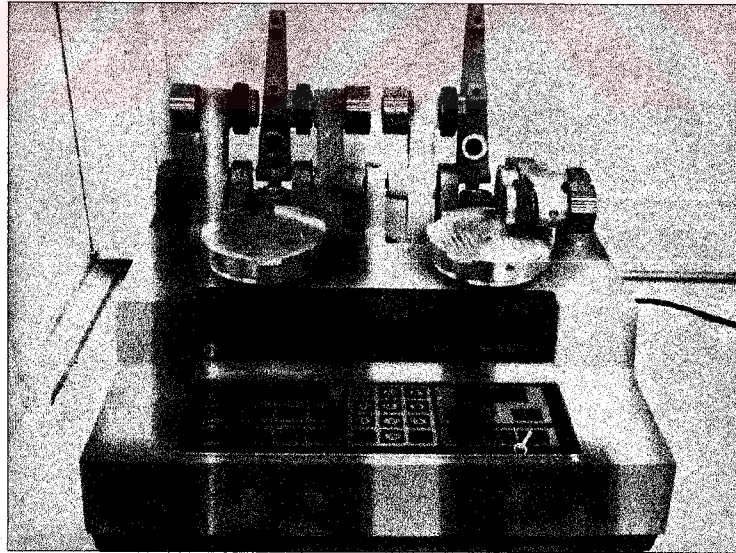
uzunluğundaki bölgeyi 100  $\mu\text{m/s}$  hızla 10 saniyede tarayabilmektedir. Optik filmlerin kaplama kalınlıkları, spektrofotometre ölçümlerindeki en yüksek yansıtmanın olduğu dalga boyu ( $\lambda$ ) esas alınarak hesaplanabilmektedir.

### 2.11 Yapışma Testi

Kaplamanın cama yapışmasını inceleyen standart test (BS EN ISO 2409, ASTM D 3359 - B) cross-hutch cutter testidir. Yapışma testinde, ELCOMER 107 cross-hutch cutter seti kullanılmıştır. Kaplanmış numuneler standart bir çizici (cutter) ile yatay ve dikey olarak çizilmiştir. Özel bir bant, çizilen bölge üzerine yapıştırılıp hızla yüzeyden uzaklaştırılmıştır. Çizilen bölge büyüteç ile incelenip, referans tablolar ile kıyaslanmıştır.

### 2.12 Aşınma Testi

Aşınma testi, Taber 5151 Abraser çift başlıklı aşınma cihazı ve CS – 10 F diskleri kullanılarak yapılmıştır. 500 g ağırlık uygulanan diskler  $10 \times 10$  cm boyutlarındaki kaplanmış numuneleri 100 tur aşındırmıştır. Numune üzerinde aynı anda iki disk döndüğü için buradaki aşındırma turu sayısı 200 turdur. Aşındırma kuru ortamda yapılıp her tur 1 devir/saniye şeklindedir. Numunelerin belirli turlarda optik mikroskop kullanılarak aşınmaları incelenmiş, optik fotoğrafları alınmıştır. Şekil 2.4’de aşınma testi cihazı görülmektedir.



Şekil 2.4 Aşınma testi cihazı.

### 2.13 Termal Analizler

Netzsch STA 409 DTA/TG cihazında 100 mg ağırlığındaki toz numunelerin termal davranışları incelenmiştir.  $20^{\circ}\text{C}$ - $1000^{\circ}\text{C}$  sıcaklık aralığında, dakikada  $10^{\circ}\text{C}$  sıcaklık artışıyla

ölçüm alınmıştır. Referans tozu olarak  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  kullanılmıştır. Oda sıcaklığında kurutulan TPS ve TBS numunelerinin DTA ve TG analizleri yapılmıştır.

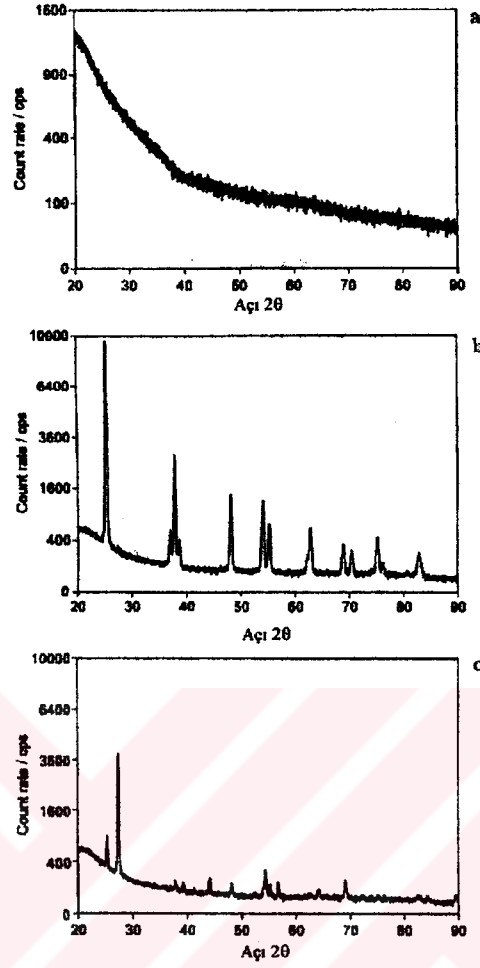
#### 2.14 X- Işını Analizi

Çözeltiden oluşan jeller  $300^\circ\text{C}$ 'den  $1000^\circ\text{C}$ 'ye kadar sinterlenerek her  $100^\circ\text{C}$ 'de X-ışını analizine tabi tutulmuştur. Analiz, Rigaku X-ray Diffractometer Dmax modelinde yapılmıştır (Şekil 2.5).  $\text{TiO}_2$  jellerinde artan sıcaklıklarda oluşan kristalleşme ve kristal dönüşümleri incelenmiştir.



Şekil 2.5 X-ışını difraktometre cihazı.

Silika altlıklara sol-jel yöntemi ile kaplanan 90nm kalınlığındaki  $\text{TiO}_2$  filminin X-ışını difraksiyon paterni Şekil 2.6'da görülmektedir. Şekil 2.6.b.c'de görüldüğü gibi Anatase ve Rutile yapılarının oluşumu gözlenmektedir. Düzcam altlıklarda (silika altlıklar hariç), zaman-sıcaklık programına bağlı olarak Brookite yapısı da gözlenebilir. Altlıktan (kaplamaya göç eden Na konsantrasyonu)  $\text{TiO}_2$  filmlerde kısmen gözlenen Brookite faz dönüşümü için önem taşımaktadır (Danizielzik vd., 1997).



Şekil 2.6 90nm kalınlığındaki  $\text{TiO}_2$  filminin X-ışını difraksiyon paterni (Danizielzik vd., 1997).

Şekil 2.6a'da kaplandıktan sonra  $200^\circ\text{C}$  sıcaklığın altında kurutulmuş numunenin analizi sonucu elde edilen amorf yapı görülmektedir. Şekil 2.6b'deki numune  $900^\circ\text{C}$ 'de bir saat sinterlenmiştir.  $400^\circ\text{C}$  civarında anatase yapısı oluşmaya başlamıştır. Şekil 2.6c'de  $1100^\circ\text{C}$  sıcaklıkta bir saat sinterlenen numune görülmektedir. Bu işlem sonucunda  $900^\circ\text{C}$  sıcaklıkta rutil oluşmaya başlamıştır.

### 3. DENEY SONUÇLARI

#### 3.1 Optik Özelliklerin İncelenmesi

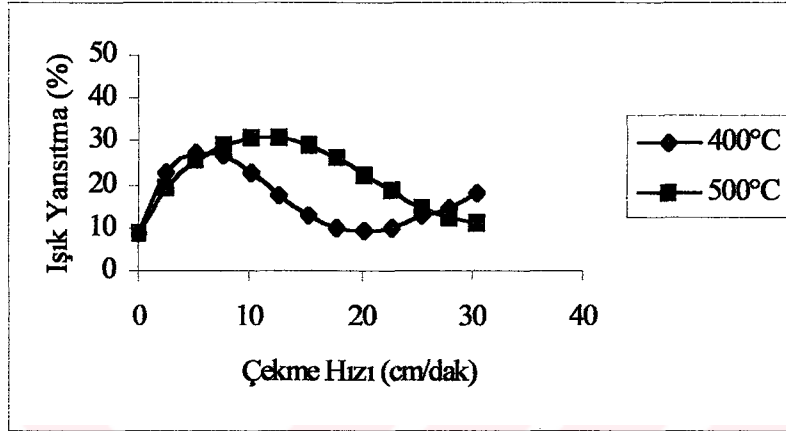
Farklı alkoksitler kullanılarak hazırlanan çözeltiler üç hafta yaşlandırılmıştır. Birer hafta ara ile farklı çekme hızlarında kaplama işlemi yapılmıştır. Kaplanan numuneler 400°C, 500°C ve 600°C’de sinterlenmiştir. 600°C’de sinterlenen numuneler deformasyona uğradığı için aşağıda 400°C ve 500°C’de sinterlenmiş olan numunelerin yansıtma ve geçirgenlik değerleri verilmiştir. İlk önce hazırlanan çözeltiler TP ve TB, seyreltikten sonra TPS ve TBS, bir hafta bekletildikten sonra TP1 ve TB1, iki hafta bekletildikten sonra TP2 ve TB2, üç hafta bekletildikten sonra TPM ve TBM olarak adlandırılmışlardır.

Çizelge 3.1’de 2.54 cm/dak ile 30.48 cm/dak çekme hızı arasında kaplanan TP numunelerine ait geçirgenlik ve yansıtma değerleri verilmiştir.

Çizelge 3.1 400°C ve 500°C’de sinterlenen TP numunelerinin geçirgenlik ve yansıtma değerleri.

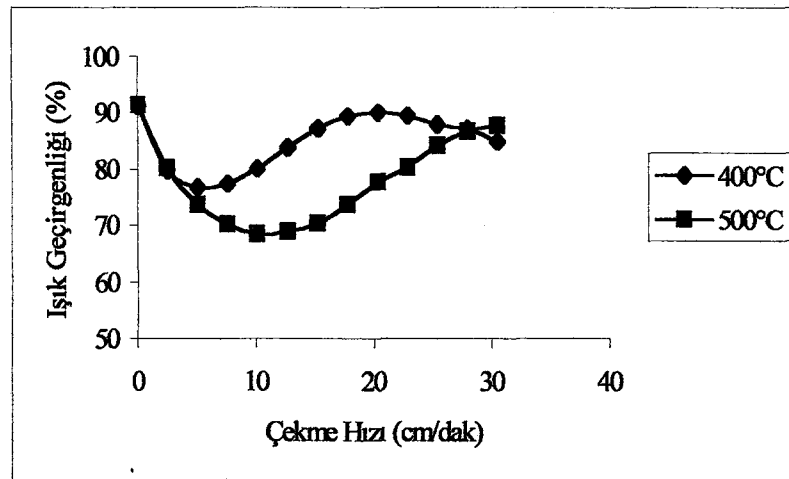
| Çekme Hızı<br>(cm/dak) | Işık Geçirgenliği (%) |       | Işık Yansıtma (%) |       |
|------------------------|-----------------------|-------|-------------------|-------|
|                        | 400°C                 | 500°C | 400°C             | 500°C |
| 0                      | 91.2                  | 91.2  | 8.9               | 8.9   |
| 2.54                   | 79.9                  | 80.2  | 22.5              | 18.9  |
| 5.08                   | 76.8                  | 73.7  | 27.4              | 25.8  |
| 7.62                   | 77.4                  | 70.3  | 26.5              | 29.2  |
| 10.16                  | 80.1                  | 68.4  | 22.4              | 30.6  |
| 12.70                  | 83.8                  | 68.9  | 17.2              | 31.1  |
| 15.24                  | 87.3                  | 70.4  | 12.7              | 29.3  |
| 17.78                  | 89.4                  | 73.8  | 10.1              | 25.9  |
| 20.32                  | 90.1                  | 77.7  | 9.2               | 22.0  |
| 22.86                  | 89.5                  | 80.4  | 9.9               | 18.8  |
| 25.40                  | 87.9                  | 84.2  | 12.7              | 14.8  |
| 27.94                  | 87.2                  | 86.8  | 14.7              | 12.0  |
| 30.48                  | 84.9                  | 87.8  | 18.3              | 10.9  |

Çizelge 3.1'den görüldüğü gibi 400°C'deki en yüksek yansıtma değerine sahip olan kaplama 5.08 cm/dak'da yapılan TP numunesidir. TP numunesinin % 27.4 olan bu yansıtma değerinin 500°C'de % 25.8'e düştüğü görülmektedir. Çizelge 3.1'in yardımıyla çizilen Şekil 3.1 ve Şekil 3.2'de TP numunelerinin 400°C ve 500°C'deki yansıtma ve geçirgenlik grafikleri görülmektedir.



Şekil 3.1 400°C ve 500°C'de sinterlenen TP numunelerinin yansıtma grafiği.

400°C'deki kaplama kalınlığı arttıkça yansıtma değerlerinde düzensizlik gözlenmektedir. 500°C'de ise 12.70 cm/dak. çekme hızına kadar bir artış gözlenmektedir. Sonraki çekme hızlarında ise düşüş olmaktadır. Şekil 3.1'den de görüldüğü gibi kaplama kalınlığı ile yansıtma değeri doğru orantılıdır denemez. Kapsama kalınlığının artması optik özellikleri pek fazla etkilememektedir. Şekil 3.2'de TP numunelerine ait geçirgenlik grafiği görülmektedir.



Şekil 3.2 400°C ve 500°C'de sinterlenen TP numunelerinin geçirgenlik grafiği.

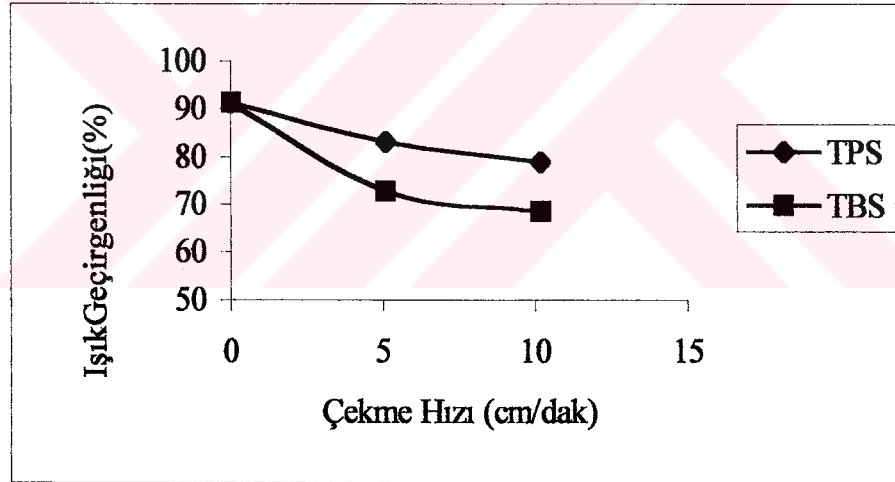
En yüksek geçirgenlik değeri 400°C'de sinterlenen 20.32 cm/dak çekme hızına sahip olan numuneye aittir.

Hazırlanan TP ve TB numunelerinin 1/1 oranında seyreltilmesi sonucu elde edilen TPS ve TBS numunelerinin geçirgenlik ve yansıtma değerleri Çizelge 3.2’de gösterilmektedir.

Çizelge 3.2 400°C’de sinterlenen TPS ve TBS numunelerinin geçirgenlik ve yansıtma değerleri.

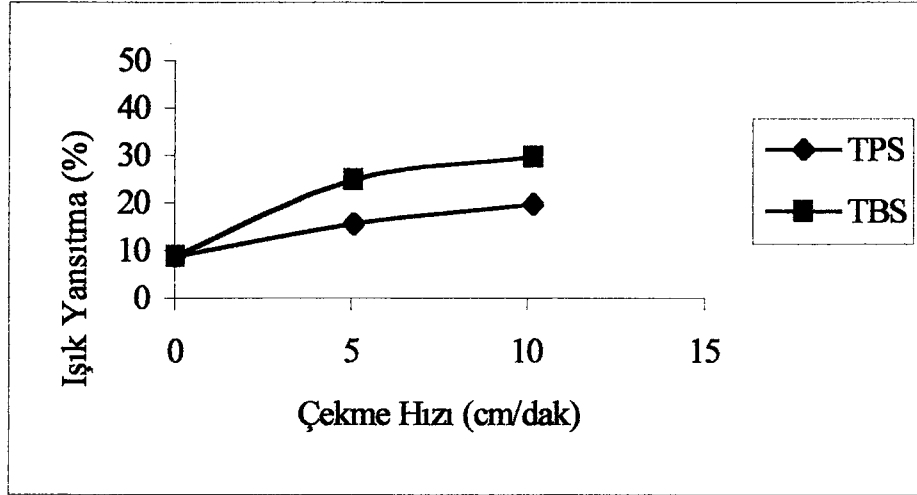
| Çekme Hızı<br>(cm/dak) | 400°C                 |      |                   |      |
|------------------------|-----------------------|------|-------------------|------|
|                        | Işık Geçirgenliği (%) |      | Işık Yansıtma (%) |      |
|                        | TPS                   | TBS  | TPS               | TBS  |
| 0                      | 91.2                  | 91.2 | 8.9               | 8.9  |
| 5.08                   | 83.2                  | 72.7 | 15.7              | 24.9 |
| 10.16                  | 79.0                  | 68.5 | 19.9              | 29.9 |

400°C’de TBS numunesinin 5.08 ve 10.16 cm/dak. çekme hızındaki yansıtma değeri, TPS numunesine göre daha fazladır. Bu grafikten faydalanarak Şekil 3.3 ve Şekil 3.4 çizilmiştir.



Şekil 3.3 400°C’de sinterlenen TPS ve TBS numunelerinin geçirgenlik grafiği.





Şekil 3.4 400°C’de sinterlenen TPS ve TBS numunelerinin yansıtma grafiği.

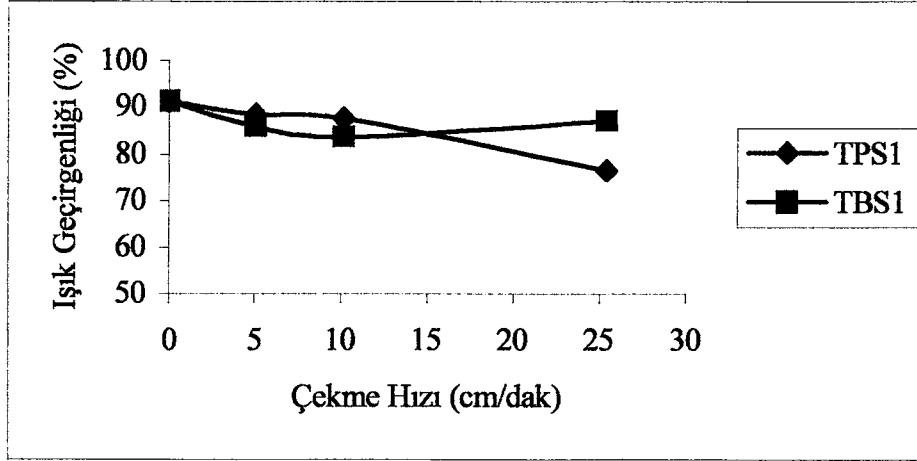
TPS numunelerinin yansıtma değerleri düzcama göre yüksektir ancak TBS numunelerinin yansıtma değerlerine göre düşüktür.

TPS ve TBS numuneleri bir hafta bekletildikten sonra kaplanarak, TPS1 ve TBS1 olarak adlandırılmışlardır. Çizelge 3.3’de TPS1 ve TBS1 numunelerine ait geçirgenlik ve yansıtma değerleri görülmektedir.

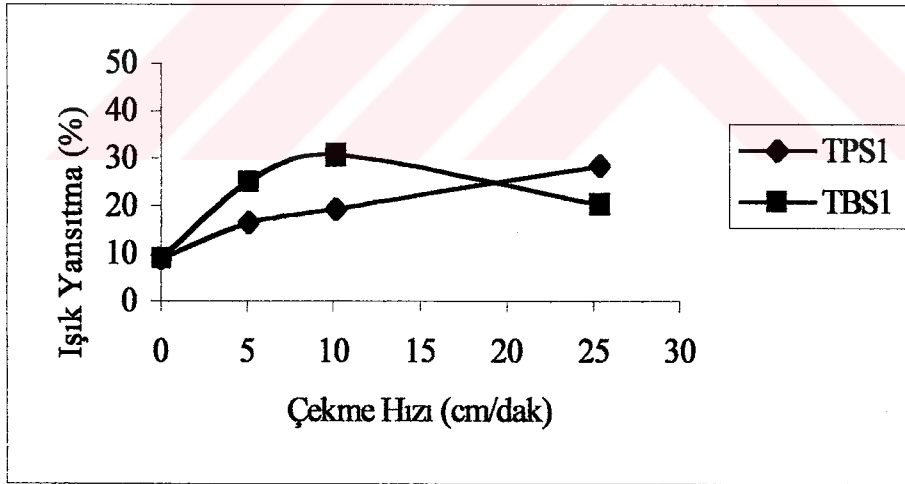
Çizelge 3.3 400°C’de sinterlenen TPS1 ve TBS1 numunelerinin geçirgenlik ve yansıtma değerleri.

| Çekme Hızı<br>(cm/dak) | 400°C                 |      |                   |      |
|------------------------|-----------------------|------|-------------------|------|
|                        | Işık Geçirgenliği (%) |      | Işık Yansıtma (%) |      |
|                        | TPS1                  | TBS1 | TPS1              | TBS1 |
| 0                      | 91.2                  | 91.2 | 8.9               | 8.9  |
| 5.08                   | 88.5                  | 85.9 | 16.5              | 25.1 |
| 10.16                  | 87.7                  | 83.6 | 19.4              | 30.9 |
| 25.40                  | 76.5                  | 87.1 | 28.6              | 20.4 |

Çizelge 3.3’de TBS1 numunelerinde 5.08 ve 10.16 cm/dak. çekme hızında geçirgenlik değerlerinin TPS1’e göre daha düşük olduğu dolayısı ile de yansıtma değerlerinin yüksek olduğu görülmektedir. Çekme hızı 25.40 cm/dak. olduğunda ise geçirgenliğin arttığı ve yansıtmanın azaldığı görülmektedir. Çizelge yardımı ile Şekil 3.5 ve Şekil 3.6 çizilmiştir.



Şekil 3.5 400°C’de sinterlenen TPS1 ve TBS1 numunelerinin geçirgenlik grafiği.



Şekil 3.6 400°C’de sinterlenen TPS1 ve TBS1 numunelerinin yansıtma grafiği.

Şekil 3.6’ya göre en yüksek yansıtma değeri TBS1 numunesine aittir. Ancak çekme hızına bağlı olarak TBS1 numunesi düzensizlik gösterirken, TPS1 numunesinde sürekli artış gözlenmektedir.

Seyreltilen TPS ve TBS numunelerinin iki hafta yaşlandırıldıktan sonraki geçirgenlik ve

yansıtma değerleri Çizelge 3.4’de görülmektedir.

Çizelge 3.4 400°C’de sinterlenen TPS2 ve TBS2 numunelerinin geçirgenlik ve yansıtma değerleri.

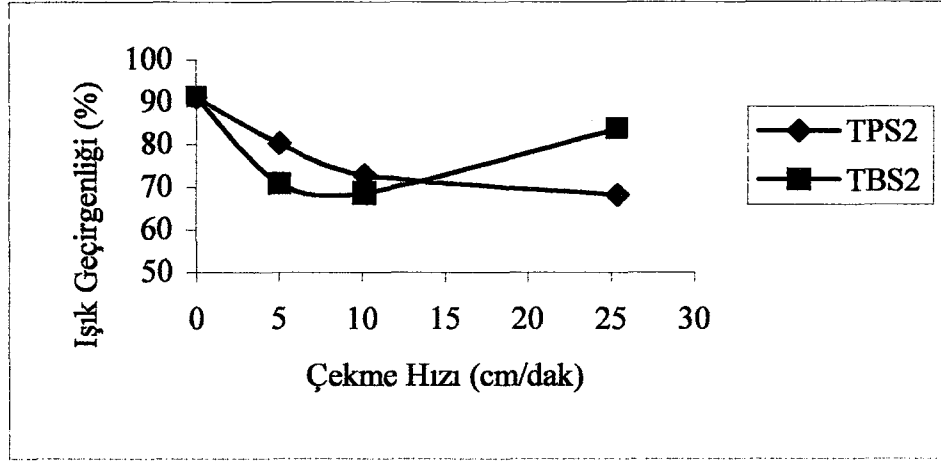
| Çekme Hızı<br>(cm/dak) | 400°C                 |      |                   |      |
|------------------------|-----------------------|------|-------------------|------|
|                        | Işık Geçirgenliği (%) |      | Işık Yansıtma (%) |      |
|                        | TPS2                  | TBS2 | TPS2              | TBS2 |
| 0                      | 91.2                  | 91.2 | 8.9               | 8.9  |
| 5.08                   | 80.3                  | 70.7 | 17.8              | 28.3 |
| 10.16                  | 72.8                  | 68.6 | 29.1              | 30.6 |
| 25.40                  | 68.2                  | 83.6 | 30.6              | 15.7 |

TPS2 numunesinin artan çekme hızı ile geçirgenlik değerlerinin düşerek, yansıtma değerlerinin arttığı gözlemlenmektedir. Çizelge 3.4’den yararlanılarak Şekil 3.7 ve Şekil 3.8 çizilmiştir.



Şekil 3.7 400°C’de sinterlenen TPS2 ve TBS2 numunelerinin yansıtma grafiği.

Şekil 3.7’den de görüldüğü gibi TPS2’nin yansıtma değerleri artış gösterirken TBS2 numunesinin yansıtma değerlerinde düşüş kaydedilmiştir.



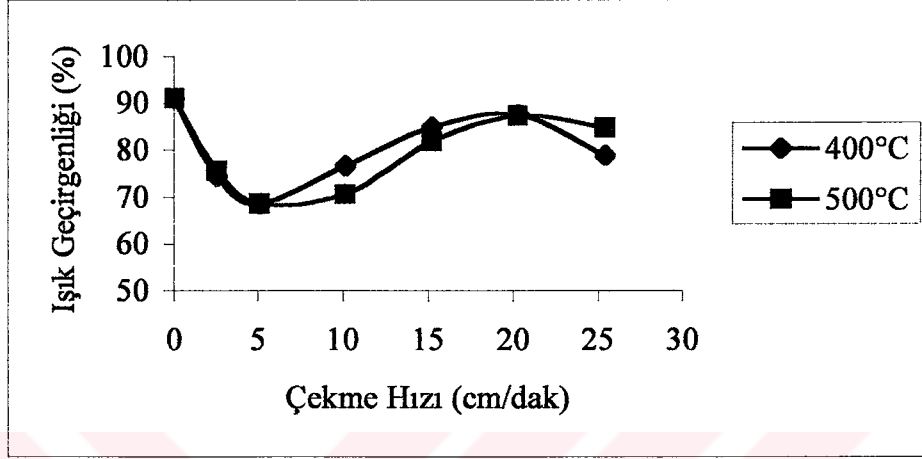
Şekil 3.8 400°C’de sinterlenen TPS2 ve TBS2 numunelerinin geçirgenlik grafiği.

TB adı verilen çözelti üç haftaya yaklaşırken jelleşmeye başladığından üç hafta sonunda kaplanamamıştır. TP çözeltisi üç hafta sonunda kaplanarak TPM olarak adlandırılmıştır. TPM numunelerinin 400°C ve 500°C’deki geçirgenlik ve yansıtma değerleri Çizelge 3.5’de verilmiştir.

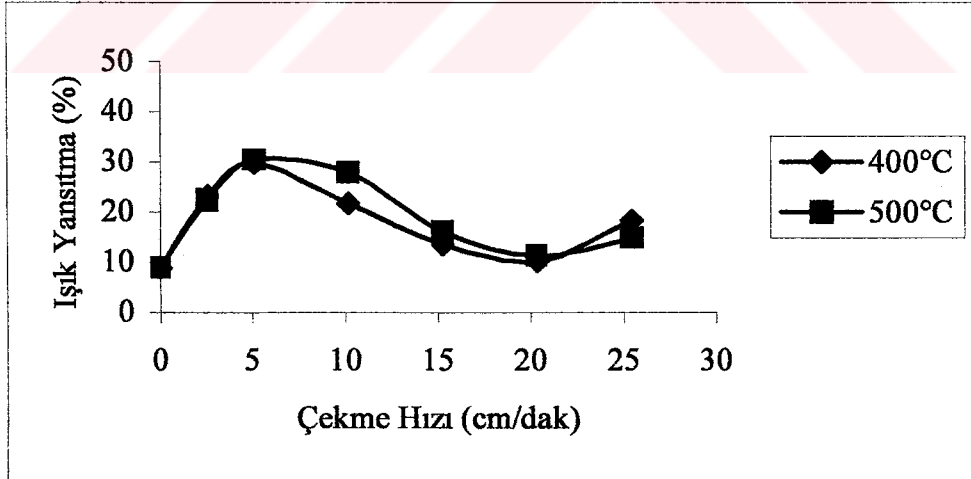
Çizelge 3.5 400°C ve 500°C’de sinterlenen TPM numunelerinin geçirgenlik ve yansıtma değerleri.

| Çekme Hızı<br>(cm/dak) | Işık Geçirgenliği (%) |       | Işık Yansıtma (%) |       |
|------------------------|-----------------------|-------|-------------------|-------|
|                        | 400°C                 | 500°C | 400°C             | 500°C |
| 0                      | 91.2                  | 91.2  | 8.9               | 8.9   |
| 2.54                   | 74.5                  | 75.6  | 23.3              | 22.4  |
| 5.08                   | 68.6                  | 68.7  | 29.9              | 30.4  |
| 10.16                  | 76.8                  | 70.7  | 21.7              | 27.9  |
| 15.24                  | 85.1                  | 81.9  | 13.6              | 16.1  |
| 20.32                  | 87.6                  | 87.4  | 10.2              | 11.4  |
| 25.40                  | 79.0                  | 84.9  | 18.3              | 14.7  |

TPM çözeltisinin 400°C’de sinterlenen numunelerinin 2.54, 10.16 ve 10.16 cm/dak. çekme hızları ile kaplananlarının geçirgenlikleri diğer çekme hızlarına göre daha düşüktür. 500°C’deki geçirgenlik değerlerinin ise daha yüksek olduğu görülmektedir. Şekil 3.9 ve Şekil 3.10’da TPM numunelerinin 400°C ve 500°C’deki geçirgenlik ve yansıtma grafikleri görülmektedir.



Şekil 3.9 400°C ve 500°C’de sinterlenen TPM numunelerinin geçirgenlik grafiği.



Şekil 3.10 400°C ve 500°C’de sinterlenen TPM numunelerinin yansıtma grafiği.

400°C ve 500°C’deki ilk üç çekme hızlarının yansıtma değerleri oldukça iyi sayılabilir. 500°C’deki 5.08 cm/dak çekme hızı ile kaplanan numunenin yansıtma değerinin daha iyi olduğu görülmektedir.

TB çözeltisi ile kaplanan numunelerin 500°C'deki geçirgenlik ve yansıtma değerleri Çizelge 3.6'da verilmiştir.

Çizelge 3.6 500°C'de sinterlenen TB numunelerinin geçirgenlik ve yansıtma değerleri

| Çekme Hızı<br>(cm/dak) | 500°C                 |                     |
|------------------------|-----------------------|---------------------|
|                        | Işık Geçirgenliği (%) | Işık Yansıtması (%) |
| 0                      | 91.2                  | 8.9                 |
| TB10.16 cm/dak.        | 78.9                  | 19.7                |
| TB25.40 cm/dak.        | 84.0                  | 16.4                |

Çizelgeden de görüldüğü gibi TB numunelerinin yansıtma değerleri düşüktür.

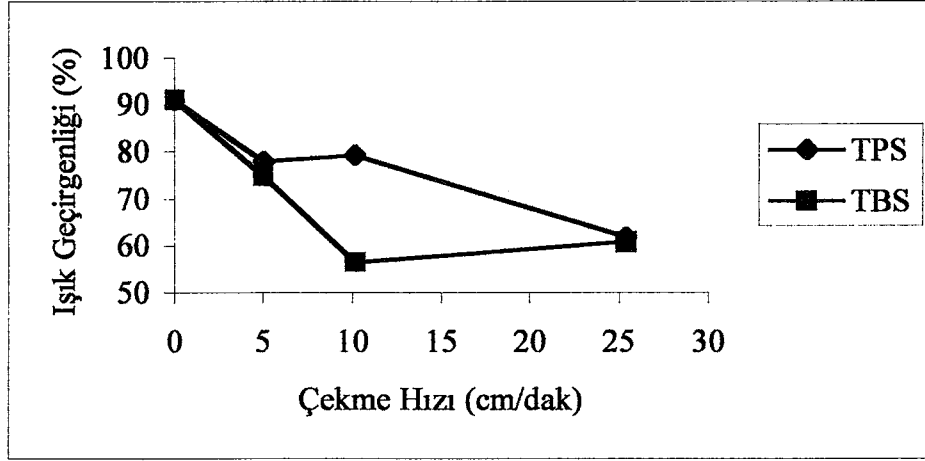
1/1 oranında seyreltilen 500°C sıcaklıkta sinterlenen numunelerin geçirgenlik ve yansıtma değerleri Çizelge 3.7'de verilmiştir.

Çizelge 3.7 500°C'de sinterlenen TPS ve TBS numunelerinin geçirgenlik ve yansıtma değerleri

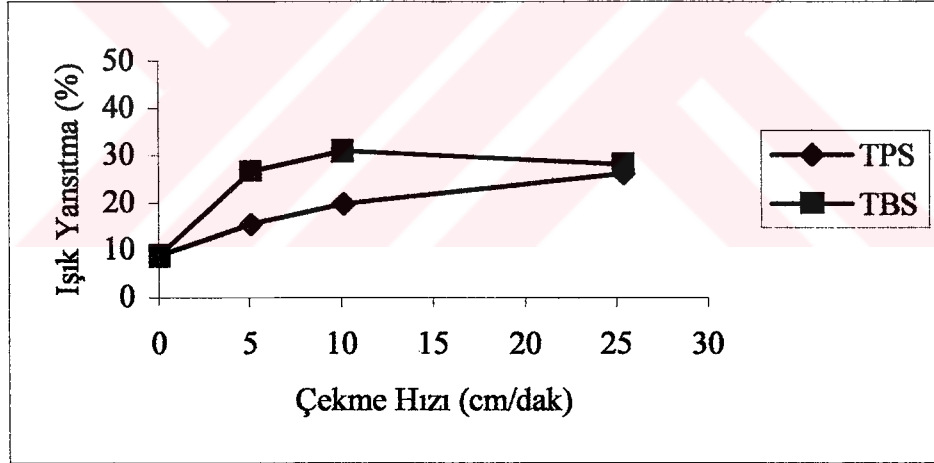
| Çekme Hızı<br>(cm/dak) | 500°C                 |      |                   |      |
|------------------------|-----------------------|------|-------------------|------|
|                        | Işık Geçirgenliği (%) |      | Işık Yansıtma (%) |      |
|                        | TPS                   | TBS  | TPS               | TBS  |
| 0                      | 91.2                  | 91.2 | 8.9               | 8.9  |
| 5.08                   | 78.1                  | 75.0 | 15.5              | 26.7 |
| 10.16                  | 79.4                  | 56.5 | 19.9              | 31.1 |
| 25.40                  | 61.8                  | 60.9 | 26.3              | 28.3 |

Seyreltilen çözeltiler içinde en yüksek değer, 10.16cm/dak çekme hızı ile kaplanan TBS numunesinin yansıtma değeridir. Şekil 3.11 ve Şekil 3.12'de çizelgede görülen değerler ile çizilen grafikler görülmektedir.





Şekil 3.11 500°C'deki TPS ve TBS numunelerinin geçirgenlik grafiği.



Şekil 3.12 500°C'deki TPS ve TBS numunelerinin yansıtma grafiği.

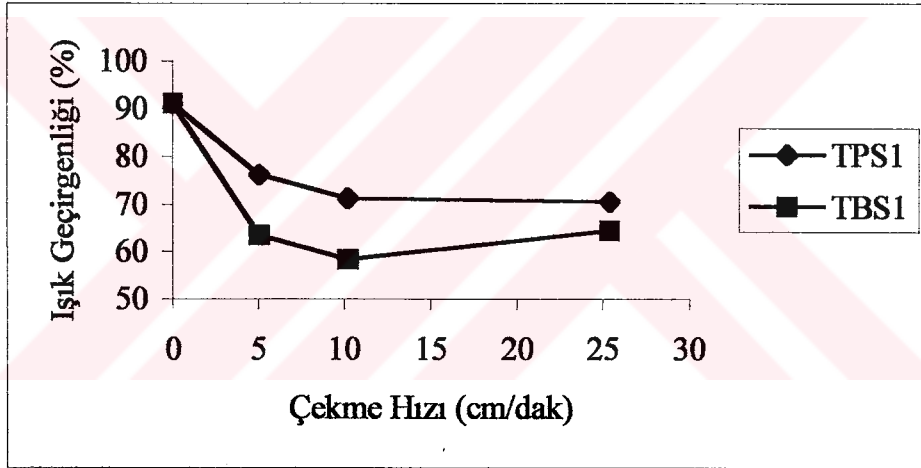
10.16 cm/dak çekme hızı ile kaplanan TBS numunesinin %31.1 olan yansıtması, 25.40cm/dak çekme hızında %28.3'e düşmüştür. Yine de bu değer camın iyi yansıttığını göstermektedir.

Seyreltilen çözeltilerin bir hafta yaşlandırılması ile optik özelliklerdeki değişikliklerin izlenebilmesi için Çizelge 3.8'de çekme hızlarına bağlı olarak geçirgenlik ve yansıtma değerleri verilmiştir.

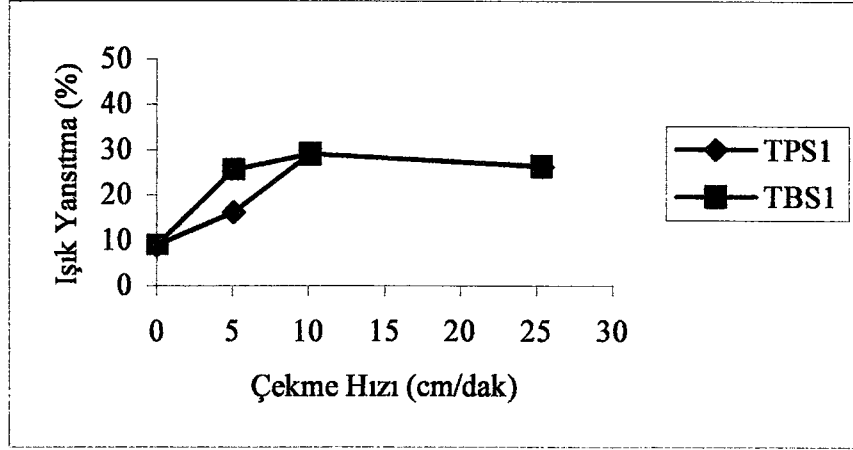
Çizelge 3.8 500°C’de sinterlenen TPS1 ve TBS1 numunelerinin geçirgenlik ve yansıtma değerleri.

| Çekme Hızı<br>(cm/dak) | 500°C                 |      |                   |      |
|------------------------|-----------------------|------|-------------------|------|
|                        | Işık Geçirgenliği (%) |      | Işık Yansıtma (%) |      |
|                        | TPS1                  | TBS1 | TPS1              | TBS1 |
| 0                      | 91.2                  | 91.2 | 8.9               | 8.9  |
| 5.08                   | 76.2                  | 63.4 | 16.2              | 25.6 |
| 10.16                  | 71.3                  | 58.3 | 29.1              | 29.2 |
| 25.40                  | 70.4                  | 64.4 | 26.3              | 26.5 |

Çizelge 3.8’e göre 500°C’de sinterlenen, 10.16cm/dak çekme hızı ile kaplanan TPS1 ve TBS1 numunelerinin yansıtma değerleri birbirlerine çok yakın ve oldukça yüksektir.



Şekil 3.13 500°C’deki TPS1 ve TBS1 numunelerinin geçirgenlik grafiği.



Şekil 3.14 500°C'deki TPS1 ve TPS1 numunelerinin yansıtma grafiği.

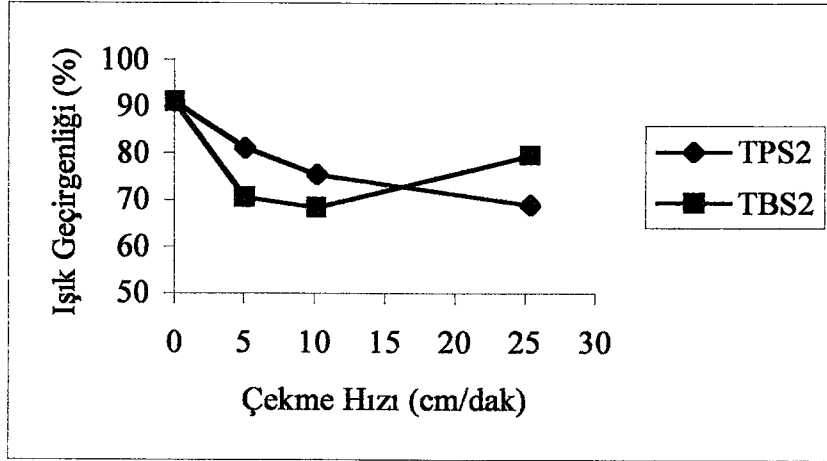
Her iki çözeltinin de 5.08, 10.16 ve 25.40cm/dak çekme hızı ile kaplanan numunelerinde iyi yansıtma değerleri gözlenmektedir. TBS1 numunesinin yansıtma değeri yaşlanmanın etkisi ile çok az azalma görmüş, TPS1 numunesinin yansıtma değeri ise yaşlanma ile artmıştır.

İki hafta bekletilen çözelti ile kaplanan numunelerin optik özellikleri Çizelge 3.9'da verilmiştir.

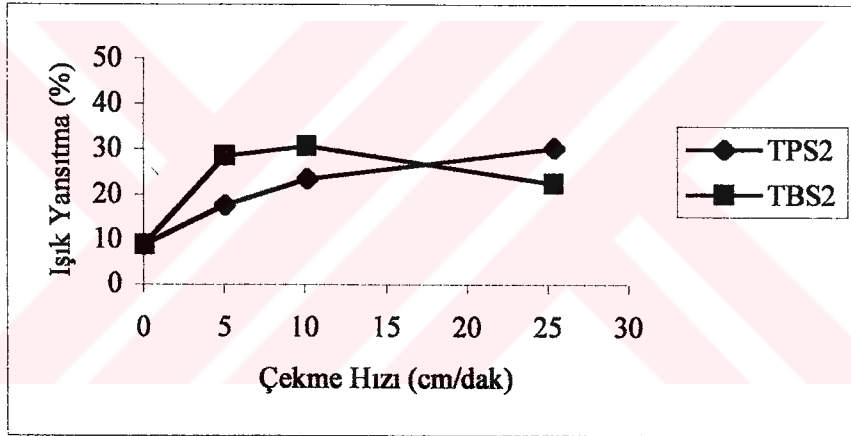
Çizelge 3.9 500°C'de sinterlenen TPS2 ve TBS2 numunelerinin geçirgenlik ve yansıtma değerleri

| Çekme Hızı<br>(cm/dak) | 500°C                 |      |                  |      |
|------------------------|-----------------------|------|------------------|------|
|                        | Işık Geçirgenliği (%) |      | Işık Yansıma (%) |      |
|                        | TPS2                  | TBS2 | TPS2             | TBS2 |
| 0                      | 91.2                  | 91.2 | 8.9              | 8.9  |
| 5.08                   | 81.2                  | 70.5 | 17.6             | 28.5 |
| 10.16                  | 75.4                  | 68.3 | 23.3             | 30.6 |
| 25.40                  | 68.8                  | 79.5 | 30.3             | 22.5 |

İki hafta yaşlanma sonucu TBS2 numunesinin 25.40cm/dak çekme hızında %28.3 olan yansıtma değeri %22.5'e düşmüştür. TPS2 numunesinde ise %26.3 olan değer %30.3'e çıkmıştır. Sonuçların daha iyi gözlenmesi için Şekil 3.15 ve Şekil 3.16 çizilmiştir.



Şekil 3.15 500°C'deki TPS2 ve TBS2 numunelerinin geçirgenlik grafiği.



Şekil 3.16 500°C'deki TPS2 ve TBS2 numunelerinin yansıtma grafiği.

Düzcamin yansıtma değerine göre her iki numunenin yansıtma değeri de oldukça iyidir. Ancak TPS2 numunesinde çekme hızına bağlı olarak artış gözlenmektedir.

Görsel olarak incelenmesi açısından bazı numunelerin spektrofotometre cihazından alınan optik değerlerine ait grafikleri verilmiştir.

### 3.2 Nem ve Tuz Testi Sonuçları

400°C ve 500°C'de sinterlenen numunelerin nem ve tuz dayanımları ölçülmüş, alınan değerler Çizelge 3.10'da verilmiştir.

**Çizelge 3.10 500°C’de sinterlenen numunelerin nem testi uygulandıktan sonraki geçirgenlik ve yansıtma değerleri**

| Numune            | Nem Testinden Önce    |                   | Nem Testinden Sonra   |                   |
|-------------------|-----------------------|-------------------|-----------------------|-------------------|
|                   | Işık Geçirgenliği (%) | Işık Yansıtma (%) | Işık Geçirgenliği (%) | Işık Yansıtma (%) |
| 0                 | 91.2                  | 8.9               | 91.2                  | 8.9               |
| TB 25.40 cm/dak   | 84.0                  | 16.4              | 90.7                  | 9.7               |
| TPS1 25.40 cm/dak | 70.4                  | 26.3              | 70.8                  | 29.4              |

Nem testi uygulanan TB numunesinin yansıtma değerinde düzcamın yansıtmasına yakın bir düşüş görülmektedir. TPS1 numunesinde ise %26.3’ten %29.4’e yükselme olmuştur.

**Çizelge 3.11 400°C’de sinterlenen numunelerin nem testi uygulandıktan sonraki geçirgenlik ve yansıtma değerleri**

| Numune            | Nem Testinden Önce    |                   | Nem Testinden Sonra   |                   |
|-------------------|-----------------------|-------------------|-----------------------|-------------------|
|                   | Işık Geçirgenliği (%) | Işık Yansıtma (%) | Işık Geçirgenliği (%) | Işık Yansıtma (%) |
| 0                 | 91.2                  | 8.9               | 91.2                  | 8.9               |
| TP 25.40 cm/dak   | 87.9                  | 12.7              | 88.9                  | 16.2              |
| TPS 25.40 cm/dak  | 68.7                  | 30.5              | 84.0                  | 29.0              |
| TBS 10.16 cm/dak  | 68.5                  | 29.9              | 84.0                  | 29.3              |
| TPS1 25.40 cm/dak | 76.5                  | 28.6              | 83.1                  | 31.8              |

Çizelge 3.12 500°C’de sinterlenen numunelerin tuz testi uygulandıktan sonraki geçirgenlik ve yansıtma değerleri

| Numune            | Tuz Testinden Önce    |                   | Tuz Testinden Sonra   |                   |
|-------------------|-----------------------|-------------------|-----------------------|-------------------|
|                   | Işık Geçirgenliği (%) | Işık Yansıtma (%) | Işık Geçirgenliği (%) | Işık Yansıtma (%) |
| 0                 | 91.2                  | 8.9               | 91.2                  | 8.9               |
| TP 25.40 cm/dak   | 84.2                  | 14.8              | 84.6                  | 15.0              |
| TBS 10.16 cm/dak  | 56.5                  | 31.1              | 68.2                  | 31.9              |
| TPS1 10.16 cm/dak | 71.3                  | 29.1              | 78.3                  | 21.4              |
| TBS1 25.40 cm/dak | 64.4                  | 26.5              | 75.0                  | 24.2              |

Çizelge 3.13 400°C’de sinterlenen numunelerin tuz testi uygulandıktan sonraki geçirgenlik ve yansıtma değerleri

| Numune            | Tuz Testinden Önce    |                   | Tuz Testinden Sonra   |                   |
|-------------------|-----------------------|-------------------|-----------------------|-------------------|
|                   | Işık Geçirgenliği (%) | Işık Yansıtma (%) | Işık Geçirgenliği (%) | Işık Yansıtma (%) |
| 0                 | 91.2                  | 8.9               | 91.2                  | 8.9               |
| TPS1 10.16 cm/dak | 87.7                  | 19.4              | 81.7                  | 17.6              |

### 3.3 Kaplama Kalınlığı Ölçümü

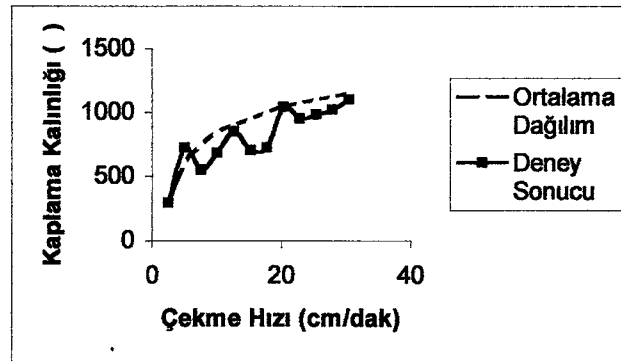
500°C’de sinterlenen 2.54cm/dak-30.48cm/dak çekme hızları ile kaplanan TP numunelerinin kalınlıklarının ölçümleri Tencor kalınlık ölçme cihazında yapılmıştır. Ölçülen değerler Å cinsinden alınmıştır. Alınan değerler Çizelge 3.14’de gösterilmektedir.



Çizelge 3.14 2.54cm/dak- 30.48cm/dak çekme hızları ile kaplanan TP numunesinin kaplama kalınlıkları.

| Çekme Hızı<br>(cm/dak) | Ölçülen Kalınlık<br>(Å) |
|------------------------|-------------------------|
| 2.54                   | 300                     |
| 5.08                   | 720                     |
| 7.62                   | 550                     |
| 10.16                  | 680                     |
| 12.70                  | 850                     |
| 15.24                  | 700                     |
| 17.78                  | 720                     |
| 20.32                  | 1040                    |
| 22.86                  | 950                     |
| 25.40                  | 980                     |
| 27.94                  | 1020                    |
| 30.48                  | 1100                    |

Çizelge 3.14’de verilen kaplama değerleri artan çekme hızına bağlı olarak düzenli bir şekilde artmamaktadır. Şekil 3.17’de çekme hızına bağlı olarak beklenen kaplama kalınlığı ile deney sonuçları karşılaştırılmaktadır.

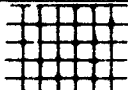
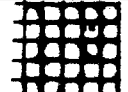
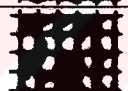


Şekil 3.17 Artan çekme hızına göre oluşan kaplama kalınlığı dağılımları.

### 3.4 Yapışma Testi

Elcomer 107 cross-hatch cutter testi uygulandıktan sonra elde edilen yapı Çizelge 3.15’de verilen standart tablodaki yapılar ile kıyaslanmıştır. Elde edilen kaplamaların ISO standardına göre1, ASTM standardına göre 4B formasyonunda yer almaktadır. Her iki standarda göre çizilen alan %5’ten fazla etkilenmemektedir.

Çizelge 3.15 Yapışma testi kıyaslama tablosu.

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

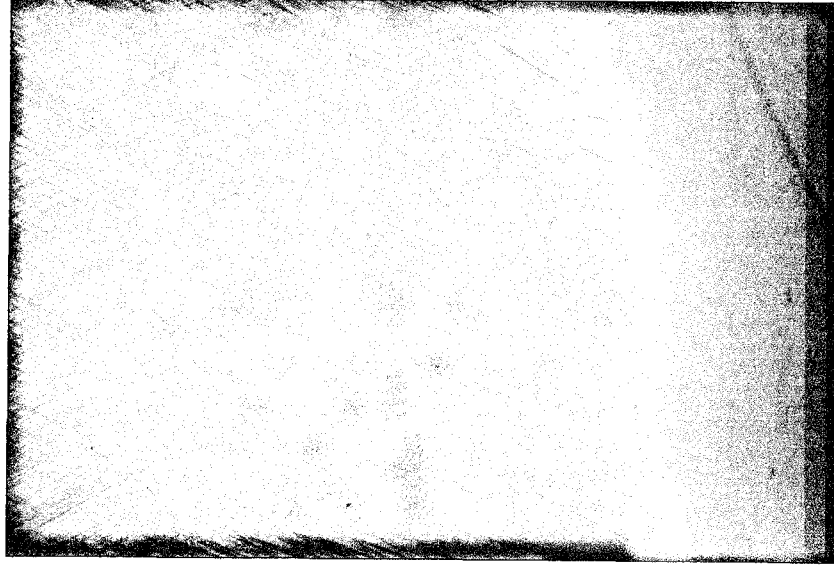
### 3.5 Aşınma Testi

Taber 5151 Abraser çift başlıklı aşınma cihazı ve CS – 10 F diskleri kullanılarak yapılan aşınma testi sonucunda optik özellikler incelenmiş ve alınan değerler Çizelge 3.16’da gösterilmiştir.

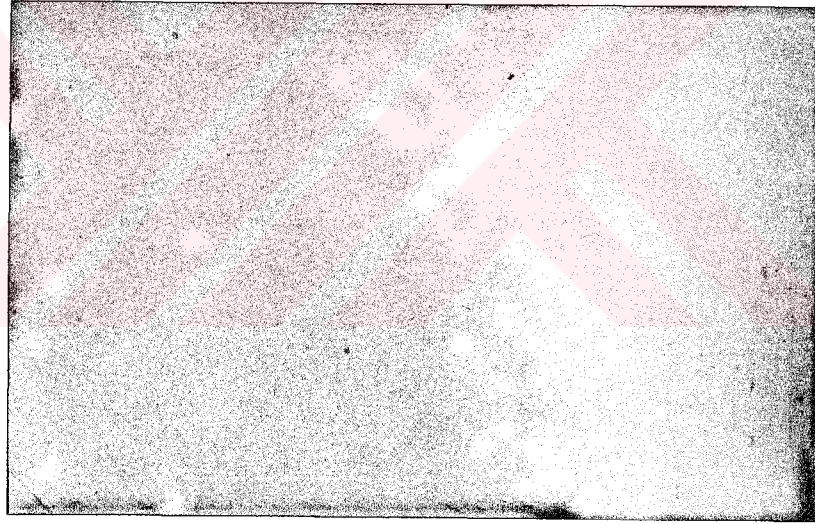
Çizelge 3.16 400°C ve 500°C sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin aşındıktan sonraki optik değerleri.

| Numune            | Sıcaklık | Aşınmadan Önce        |                   | Aşındıktan Sonra      |                   |
|-------------------|----------|-----------------------|-------------------|-----------------------|-------------------|
|                   |          | Işık Geçirgenliği (%) | Işık Yansıtma (%) | Işık Geçirgenliği (%) | Işık Yansıtma (%) |
| 0                 | 500°C    | 91.2                  | 8.9               | 91.2                  | 8.9               |
| TP 10.16 cm/dak   | 500°C    | 68.4                  | 30.6              | 65.6                  | 34.3              |
| TB 10.16 cm/dak   | 500°C    | 78.9                  | 19.7              | 80.0                  | 20.0              |
| TP 25.40 cm/dak   | 500°C    | 84.2                  | 14.8              | 79.6                  | 20.4              |
| TB 25.40 cm/dak   | 500°C    | 84.0                  | 16.4              | 81.2                  | 18.8              |
| TPS 10.16 cm/dak  | 500°C    | 79.4                  | 19.9              | 77.09                 | 22.9              |
| TBS 10.16 cm/dak  | 500°C    | 56.5                  | 31.1              | 73.09                 | 26.9              |
| TPS1 10.16 cm/dak | 500°C    | 71.3                  | 29.1              | 78.8                  | 21.2              |
| TBS1 10.16 cm/dak | 500°C    | 58.3                  | 29.2              | 67.3                  | 32.7              |
| 0                 | 400°C    | 91.2                  | 8.9               | 91.2                  | 8.9               |
| TP 10.16 cm/dak   | 400°C    | 80.1                  | 22.4              | 70.4                  | 29.6              |
| TPS 10.16 cm/dak  | 400°C    | 79.0                  | 19.9              | 77.9                  | 22.1              |
| TBS 10.16 cm/dak  | 400°C    | 68.5                  | 29.9              | 68.9                  | 31.1              |
| TPS 25.40 /dak    | 400°C    | 68.7                  | 30.5              | 67.2                  | 32.8              |
| TPS1 10.16 cm/dak | 400°C    | 87.7                  | 19.4              | 77.64                 | 22.36             |

Numunelerin yüzeyi aşındırıldığında yansıma için daha fazla alan oluşmuş olur. Bu yüzden bazı numunelerin aşındırıldıktan sonraki yansıtma değerlerinde artış görülmektedir. Şekil 3.18 ve Şekil 3.19'da 500°C sıcaklıkta sinterlenen TP ve TB numunelerinin WILD Heerbrugg Stereo Leitz (5X10) optik mikroskobunda çekilen fotoğrafları verilmiştir.



Şekil 3.18 500°C sıcaklıkta sinterlenen TP numunesinin optik mikroskopla görüntülenen aşınma sınırının görünümü.



Şekil 3.19 500°C sıcaklıkta sinterlenen TB numunesinin optik mikroskopla görüntülenen aşınma sınırının görünümü.

Şekil 3.18’de 500°C sıcaklıkta sinterlenen ve 10.16cm/dak çekme hızı ile kaplanan, 200 tur aşındırılan TP numunesinin aşınma sınırı görülmektedir. TP numunesinin 10.16cm/dak çekme hızı ile kaplanan TB numunesine göre daha temiz olduğu iki fotoğrafın karşılaştırılması ile anlaşılabilir. Aşınma sonrasında her iki numunenin de yansıtma değerinde artış görülmüş ancak TP numunesinin artışı daha fazla olduğu için TB numunesine tercih edilmiştir.

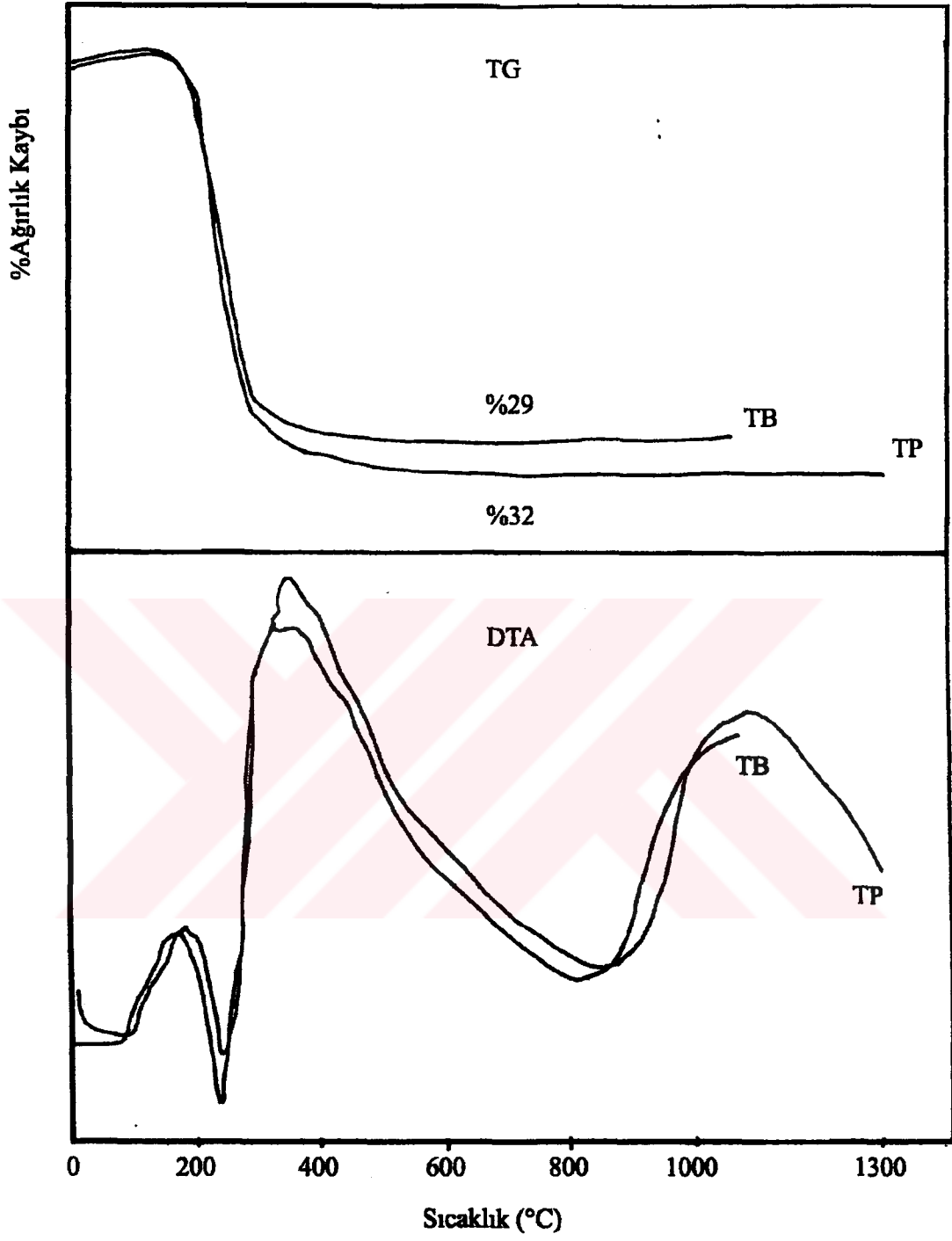
### 3.6 Termal Analiz Sonuçları

Yapılan termal analiz sonuçları Şekil 3.20’de gösterilmektedir. TP jelinin TG eğrisi

incelendiğinde %32 toplam ağırlık kaybı olduğu görülmektedir. Ağırlık kaybı 500°C'ye kadar hızla artmış, 550°C'de tamamlanmıştır. TB jelinin TG eğrisinden de %29 olan ağırlık kaybının 550°C'de tamamlandığı görülmektedir.

DTA eğrisinde fiziksel suyun, hidroksil gruplarının ve alkolden kaynaklanan organik grupların sistemden uzaklaştığı sıcaklıkları gösterebilecek değişiklikler gözlemlenmiştir.





Şekil 3.20 DTA/TG grafiği.

### 3.7 X-Işını Analizi Sonuçları

300°C ve 1100°C sıcaklıkları arasında ısıtılma tabi tutulan TP ve TB jellerinde yapılan XRD analizleri sonucunda gözlenen kristalleşme davranışları özet olarak Çizelge 3.17’de verilmektedir.

Çizelge 3.17 TP ve TB jellerinin X-ışını analizi sonucundaki kristalleşme davranışları.

| Numune | Sıcaklık (°C) |     |     |     |     |      |     |      |      |      |
|--------|---------------|-----|-----|-----|-----|------|-----|------|------|------|
|        | 300           | 350 | 400 | 500 | 600 | 700  | 800 | 900  | 1000 | 1100 |
| TP     | Amorf         | A   | A   | A   | A   | A    | A   | R, A | R    | R    |
| TB     | A             | A   | A   | A   | A   | A, R | R   | R    | R    | R    |

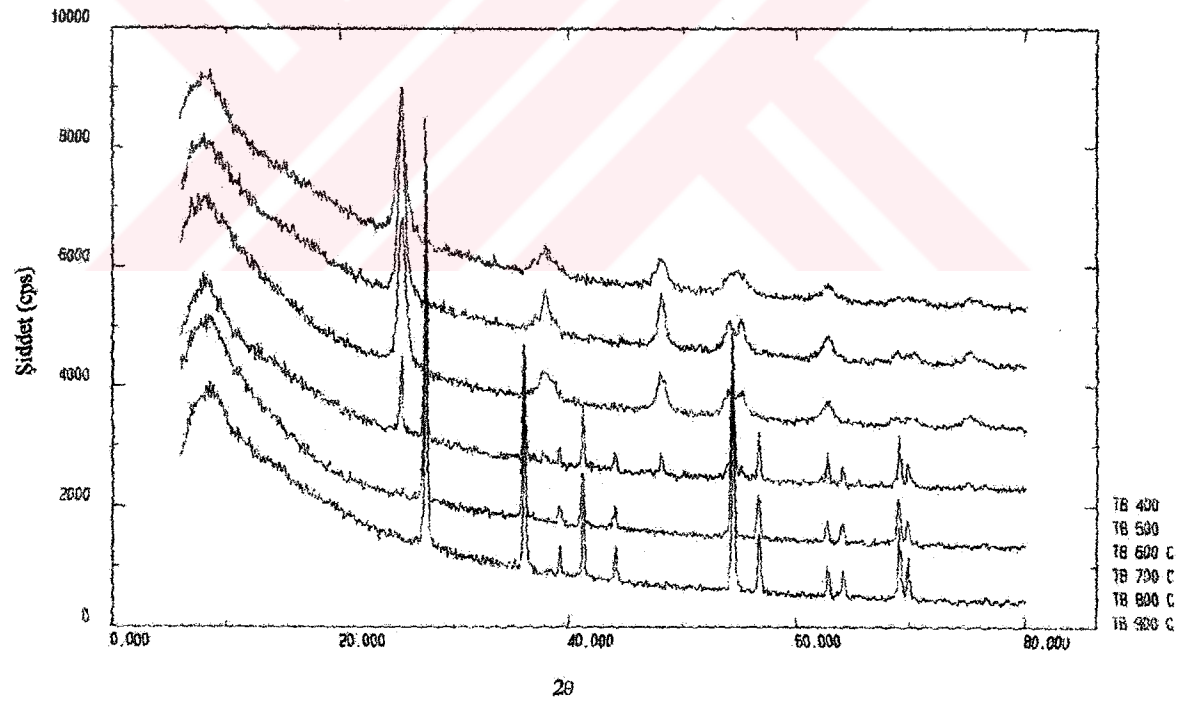
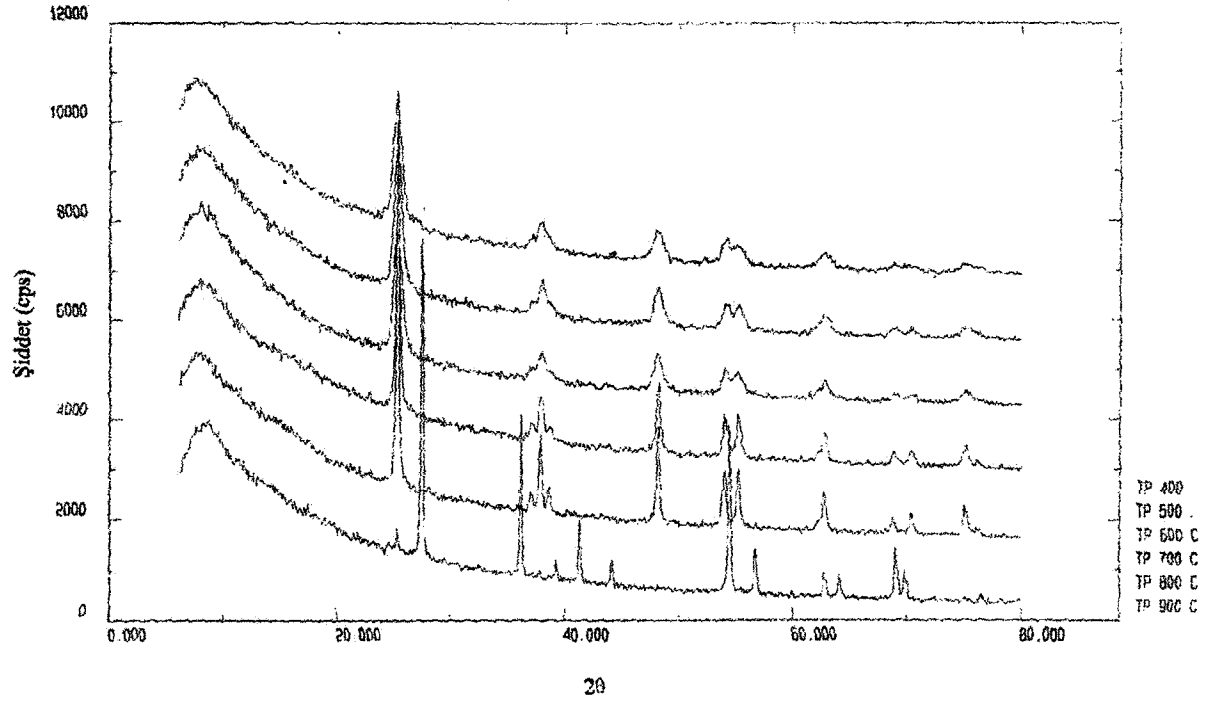
A= Anatas

B= Rutil

Farklı başlangıç alkoksiti kullanılarak hazırlanan jellerin farklı kristalleşme davranışı gösterdiği açıkça görülmektedir. TB jellerinde hem Anatas kristalleşmesi hem de Anatas’dan Rutile dönüş TP jeline göre daha düşük sıcaklıklarda oluşmaktadır. TP’de amorf jelin ilk kristalleştiği sıcaklık 350°C iken bu TB’de 300°C’dir. TP’de Rutile dönüşüm 900°C sıcaklıkta gözlenirken, bu sıcaklık TB için 700°C’a düşmektedir. İki jelin kristalleşmeleri arasındaki farkın nedeni oluşan jellerin yapılarının farklılaşmasından olacağı varsayılmaktadır.

XRD sonuçları ayrıca görsel amaçlı olarak Şekil 3.21’de TP ve TB jelleri için (farklı sıcaklıklardaki) verilmektedir. XRD piklerinden de Anatas-Rutil dönüşümü rahatlıkla izlenebilmektedir.





Şekil 3.21 TP ve TB jellerinin XRD sonuçları.

#### 4. GENEL SONUÇLAR VE İRDELEMELER

Sol-jel çözeltilislerinden alkoksit olarak  $Ti(OC_3H_7)_4$  (tetraisopropil titanat), çözücü olarak  $C_3H_7OH$  (propanol) kullanılan çözelti TP olarak kodlanmıştır. Diğer  $TiO_2$  çözeltisi için  $Ti[O(CH_2)_3CH_3]_4$  (titanyum-4-butoksit) ve butanol ( $C_4H_9OH$ ) kullanılmış, TB olarak kodlandırılmıştır..

Her iki çözelti de hacimce 1/1 oranında seyreltilmiştir. Seyreltilen çözeltiler TPS ve TBS olarak adlandırılmıştır. Çözeltilerin yaşlanma etkisi incelendiğinden birer hafta süreyle çözelti jelleşene kadar kaplama işlemine devam edilmiştir. Bir hafta sonraki TP çözeltisi TPS1, iki hafta sonraki çözelti TPS2, 3. haftanın sonundaki çözelti TPM şeklinde adlandırılmıştır. TB çözeltisi de aynı şekilde adlandırılmıştır. Üçüncü haftanın sonunda TB çözeltisi jelleşmeye başladığından kaplama yapılamamıştır.

Kaplanan numuneler  $10^\circ C/dak$  ısıtma hızıyla,  $400^\circ C$  ve  $500^\circ C$  sıcaklıklarda bir saat sinterlenmiştir ve  $10^\circ C/dak$  soğutma hızıyla soğutulmuştur.

Bu çalışmada alınan sonuçlar aşağıda açıklanmıştır:

- $500^\circ C$  sıcaklıkta sinterlenmiş TP numunesinin yansıtma değeri,  $400^\circ C$  sıcaklıkta sinterlenmiş numunenin yansıtma değerinden daha yüksek bulunmuştur.  $400^\circ C$  ve  $500^\circ C$  sinterleme sıcaklıklarında TP numunesinin yansıtma değerinin artan sıcaklık ile arttığı gözlenmiştir.
- Seyreltilmiş çözelti ile kaplanan TBS numunesinin yansıtma değeri TPS numunelerine göre daha yüksek bulunmuştur.  $500^\circ C$  sıcaklıkta sinterlenen TBS numunesinin yansıtma değerinin  $400^\circ C$  sıcaklıktaki numuneden daha yüksek olduğu görülmüştür. Seyreltilen Ti-butoksit çözeltisinin Ti-isopropoksit göre daha iyi yansıtma özelliği olduğu söylenebilir.
- $500^\circ C$  sıcaklıkta sinterlenen, bir hafta yaşlandırılmış çözeltilerin yansıtma değerleri  $400^\circ C$  sıcaklıkta sinterlenen numunelerin yansıtma değerinden daha yüksektir. TBS1 numunesinin belirli çekme hızlarındaki yansıtma değerleri TPS1 numunesine göre yüksektir. Ancak artan çekme hızına göre TPS1 numunesinin yansıtma değeri düzenli olarak artmaktadır.
- İki hafta yaşlandırılan çözelti ile kaplanan numunelerde de TPS2 numunelerinin artan çekme hızına göre yansıtma değerinde artış görülmektedir. Ti-isopropoksit ile yapılan kaplamaların Ti-butoksit kaplamalara göre daha istikrarlı yansıttığı görülmektedir.

- Nem testi sonuçlarına göre TP numunelerinin 500°C sıcaklıkta sinterlenmeleri sonucu yansıtma değerlerinde düşüş görülmemektedir. TB numunelerinde ise az da olsa düşüş gözlenmiştir. TP çözeltisinin seyreltilmiş, bir hafta yaşlandırılmış ve 500°C sıcaklıkta sinterlenmiş numunenin yansıtma değerinde düşüş olmasına rağmen 400°C sıcaklıktaki yansıtma değerinde artış görülmüştür. Buradan da yaşlanmanın ve 400°C sıcaklığın etkisi ile numunelerin nem testine dayanıklı olduğu sonucu çıkarılabilir.
- Nem testine dayanıklı olan numunelerin tuz testinde yansıtma değerlerinin düştüğü görülmüştür.
- TB numunelerinin 200 devir/dak aşındırıldıktan sonraki yansıtma değerlerinde düşüş olmasına rağmen bu değerler yine de yüksek sayılabilir. TP numunesinin yansıtma değerleri TB numunesine göre daha iyidir, bu TP'nin aşınma direncinin daha iyi olduğunu göstermektedir.
- Bu çalışmada yapılan tüm kaplamalar içinde Ti-isopropoksit kullanılarak hazırlanan ve TP olarak kodlanan çözelti ile 10,16 cm/dak çekme hızı ve 500°C sıcaklıkta bir saat ısıtılma işlemine tabi tutulan kaplamaların, soda-kireç düzcamlardan yansıtıcı amaçlı kaplama üretimi için en uygun olduğu saptanmıştır.
- TiO<sub>2</sub> jellerinde, çözeltinin hazırlandığı metal alkoksit cinsi, kristalleşmede etken olup, Ti-butoksit ile hazırlanan jellerin kristallenmesi Ti-isopropoksit ile hazırlanan jellerden daha hızlıdır. Bu sonuç, başlangıç maddelerinin sol-jel çalışmalarındaki etkinliğini göstermektedir.
- Butoksit ve isopropoksit çözeltileri arasındaki önemli farklılıklardan bir tanesi jelleşme sürelerinde ortaya çıkmakta olup, butoksit çözeltileri daha hızlı jelleşmektedir. Bu da bu çözeltilerin kontrolünde ve kullanımında zorluklar yaratmaktadır. Bundan dolayı isopropoksit çözeltilerinin kaplama çalışmaları için daha uygun olduğu gözlenmiştir.
- Çalışmada kullanılan ve float (yüzdürme) yöntemi ile üretilen soda-kireç düzcamlarının sol-jel yöntemi ile yansıtıcı TiO<sub>2</sub> kaplanması herhangi bir sorun yaşanmamıştır. Daha sonraki sinterleme işlemlerinde de kaplamaların kalkması vb bozulma problemleri ile karşılaşılmamıştır.
- Bu çalışmada yapılan yansıtıcı TiO<sub>2</sub> kaplamalar ile yine sol-jel yöntemi ile üretilen ve Schott tarafından IROX® adı ile pazarlanan yansıtıcı TiO<sub>2</sub> kaplamalı camlar kabaca kıyaslanacak olursa; literatürde IROX® için verilen yansıtma değerleri %30 civarında

olup, bu çalışmada bu değer %20-30 arasında kaplama cinsi ve kalınlığına göre değişiklik göstermektedir. Esas fark ışık geçirgenlik değerlerinde ortaya çıkmaktadır (%50 ve %80). Ancak IROX® için kullanılan camın kalınlığı ve özellikleri belirtilmediği için rakamlarda gözüken farklılığın nedeni tam olarak açıklanamamaktadır.



## KAYNAKLAR

- Akıncı V. H., (1995), 'Nadir Element Katkılı Seramik Malzemenin Sol-Jel Daldırma Yöntemiyle Cam Üzerine Kaplanması'nın İncelenmesi', Doktora Tezi, İTÜ, İstanbul.
- Akyürek Y., (1994), 'Şişecam- Intercam Ürünleri ve Çevre', İstanbul.
- Anderson O., Bange K., Otterm C., (1997), Thin Films on Glass, Titanium Oxide, p.137.
- Attia S. M., Wang J., Wu G. M., Shen J., Zhang Q. Y., (2000), 3<sup>rd</sup> International Conference on Coatings on Glass, 'Physical and Optical Properties of Sol- Gel Derived TiO<sub>2</sub> Thin Films', Netherland.
- Avcı G. G., (1994), Al- Butoksit'in Sol-Jel Yöntemi ile Modifikasyonu ve Oluşan Ürünün Kaplamada Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, İstanbul.
- Bamford C. R., (1977), 'Colour Generation and Control in Glass', 'Glass Science and Tecnology 2', New York.
- Beier W., (1997), 'Sol-Gel Coating Processes', 'Thin films on Glass', New York.
- Danizielzik B., Heming M., Krause D., Thelen A., (1997) 'Overview-Thin Films on Glass:an Established Technology', New York.
- Dislich H., (1984), 'Coating on Glass', 'Glass: Science and Technology', Volume 2, New York, 252-282.
- Gouma P. I., Mill M. J., (2001), 'Anatase-to-Rutile Transformation in Titania Powders', 'Journal of The American Ceramık Society', 84,619-622.
- Günay V., (1998), "Cam Yüzeylerinin Sol-Jel Yöntemiyle Kaplanması", 13. Cam Problemleri Sempozyumu, 132, İstanbul.
- Günay V., (1990), Sol-Gel Processing of Fibre Reinforced Glass and Glass-Ceramic Matrix Composites, PhD Thesis, University of Sheffield.
- Gültekin M., (1997), 'Silika Jellerde Sıcaklığın ve Su Oranının Fiziksel Özelliklere Etkisi', Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, İstanbul.
- Hench L. L., (1997), 'Sol-Gel Technology in: Kirk-Othmer', 'Encyclopedia of Chemical Technology', 22, 497-528.
- Hlavac J., (1983), 'The Technology of Glass and Ceramics', 'Department of Silicates', 'Institute of Chemical Technology', Prague.
- Hussmann E. K., (1997), , 'Large Area Sol-Gel Dip Coatings', 'Thin films on Glass', New York.
- Ignjatovic N., Brankovic Z., Dramicanin M., Nedeljkovic J. M., ve Uskokovic D.P, (1998), Prerparation of TiO<sub>2</sub> and ZnO Thin Films by Dip-Coating Method, Materials Science Forum Vols.282-283, 147-152.
- Klein, L. C. (1986), Sol-Gel Technology for Thin Films, Fiber, Preforms, Electronics and Specialty Shapes, New Jersey.
- Kumbasar, I. ve Aykor, A. (1993), Mineraloji, İTÜ, İstanbul.
- Mackenzie, J. D., (1982), 'Glasses from Melts and Glasses From Gels, a Comparison',

'Journal of Non-Crystalline Solids', 48,1.

Sakka S., (1996), Optical and Electronic Phenomena in Sol-Gel Glasses and Modern Application, New York.

Sevinçtav Tarar, S.ve Günay, V. (1994), 'Metal –Alkoksit Kullanarak Sol-Jel Yöntemi ile  $Al_2O_3$  Jel Üretimi', Marmara Araştırma Merkezi, Kocaeli.

ŞAM, E. D. (2001), 'Camların Sol-jel Yöntemiyle Silika ( $SiO_2$ ) Kaplanması'. 'Yüksek Lisans Tezi', İTÜ, İstanbul.

Yoldaş, B. E. (1993), 'Technological Significance of Sol-Gel Process and Process-Induced Variations in Sol-Gel Materials and Coatings', 'Journal of Sol-Gel Science and Technology 1', 65-77.

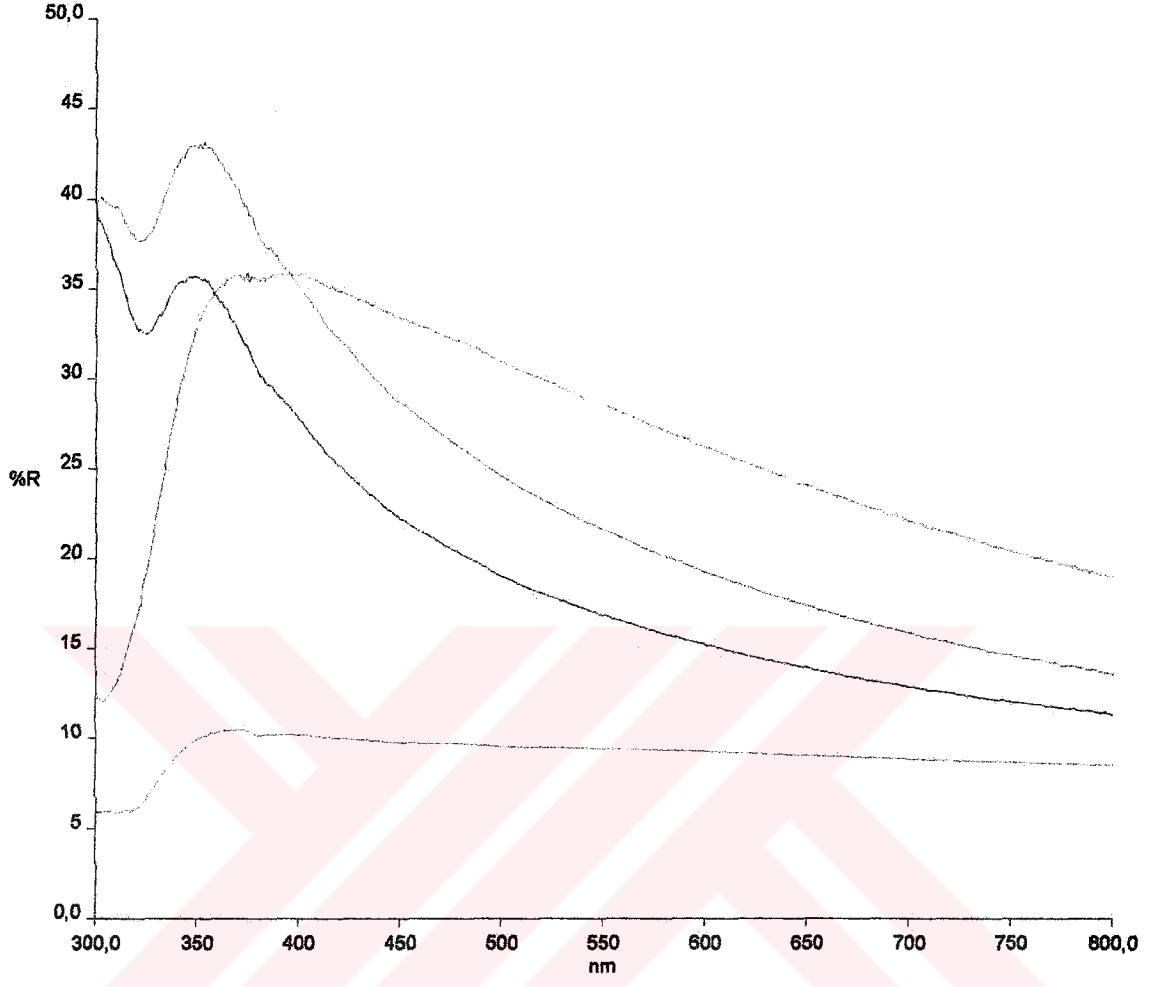
Zhai, J., Zhang, L. ve Yao, X., (1999), 'Effects of composition and temperature on gel-formed  $TiO_2/SiO_2$  films', 'Journal of Non-Crystalline Solids', 260, 160-163.

#### **Internet Kaynakları**

(1) <http://optoweb.fis.uniroma2.it/opto/ormosil>

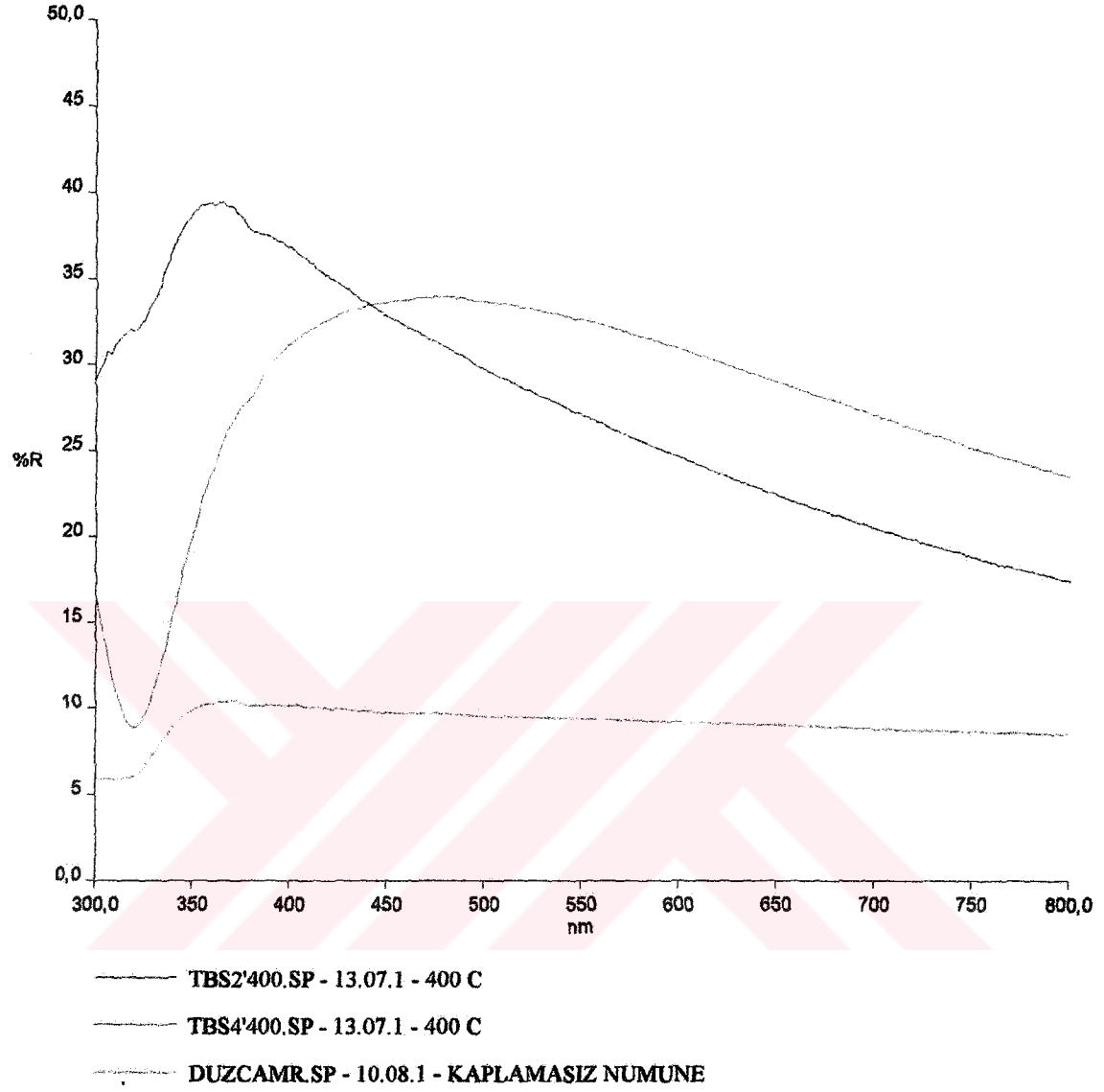
(2) <http://www.scientific.net>

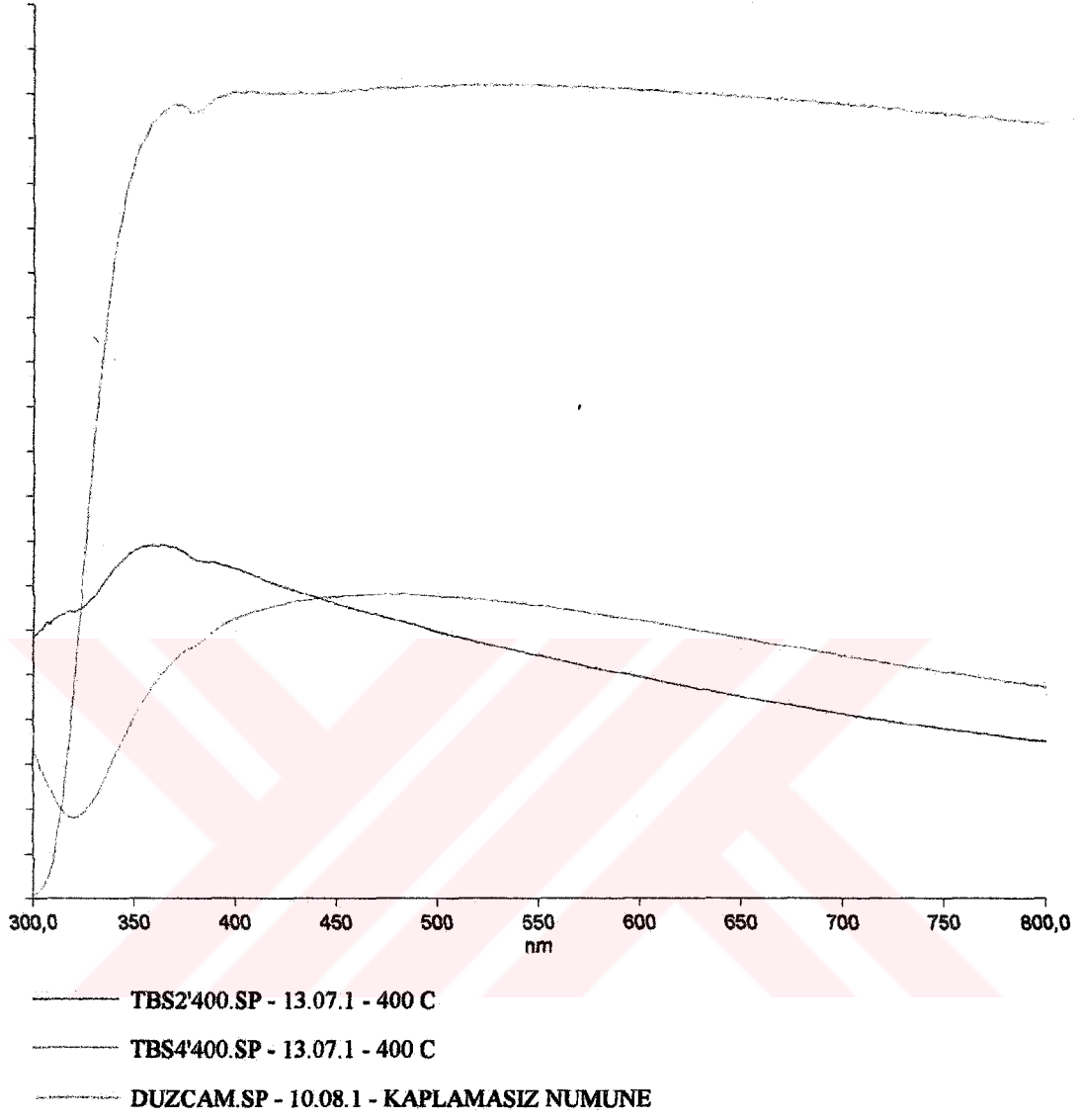


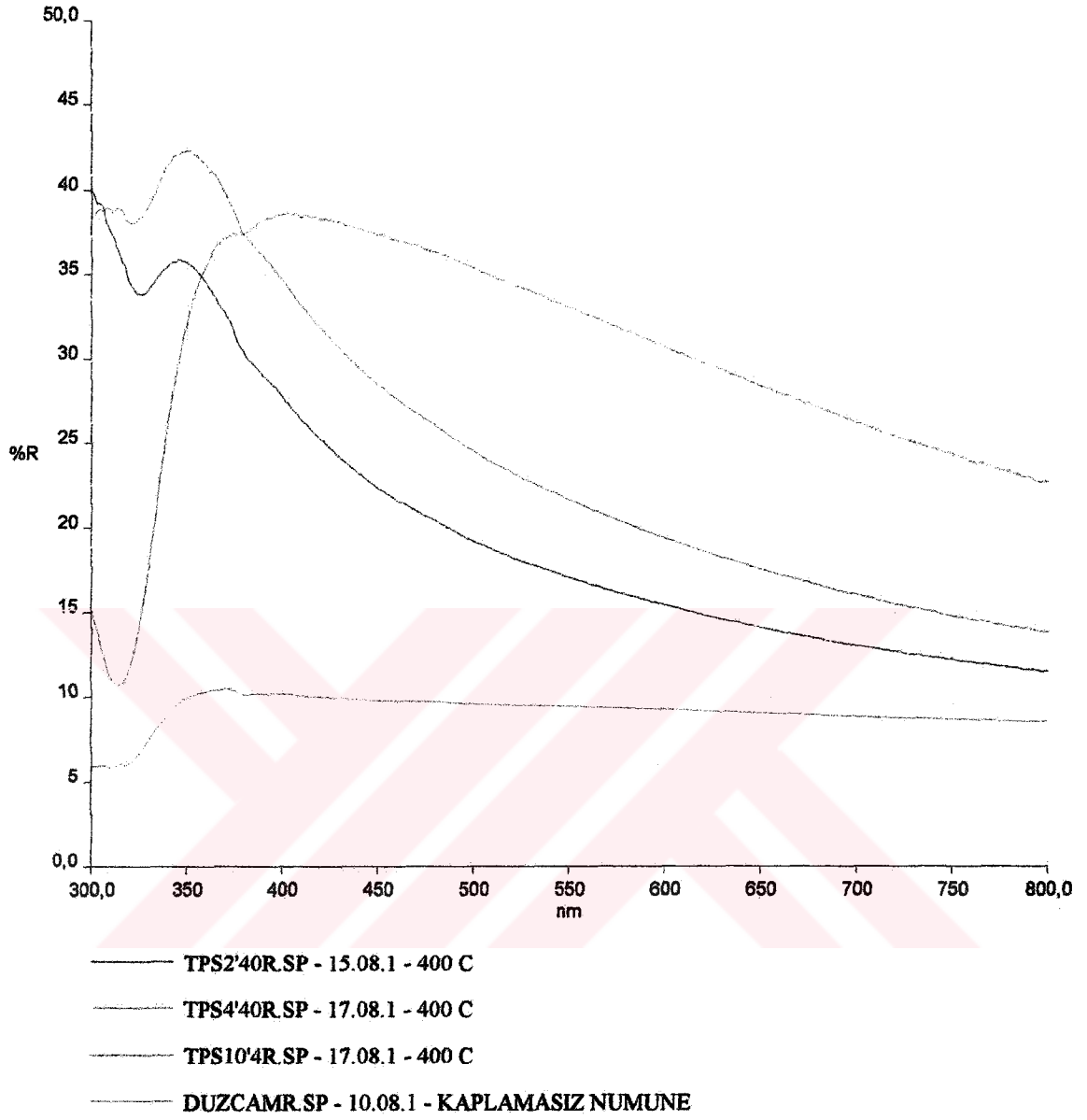
**Ek 1 500°C Sıcaklıkta Sinterlenen TPS Numunelerinin Yansıtma Grafiği**

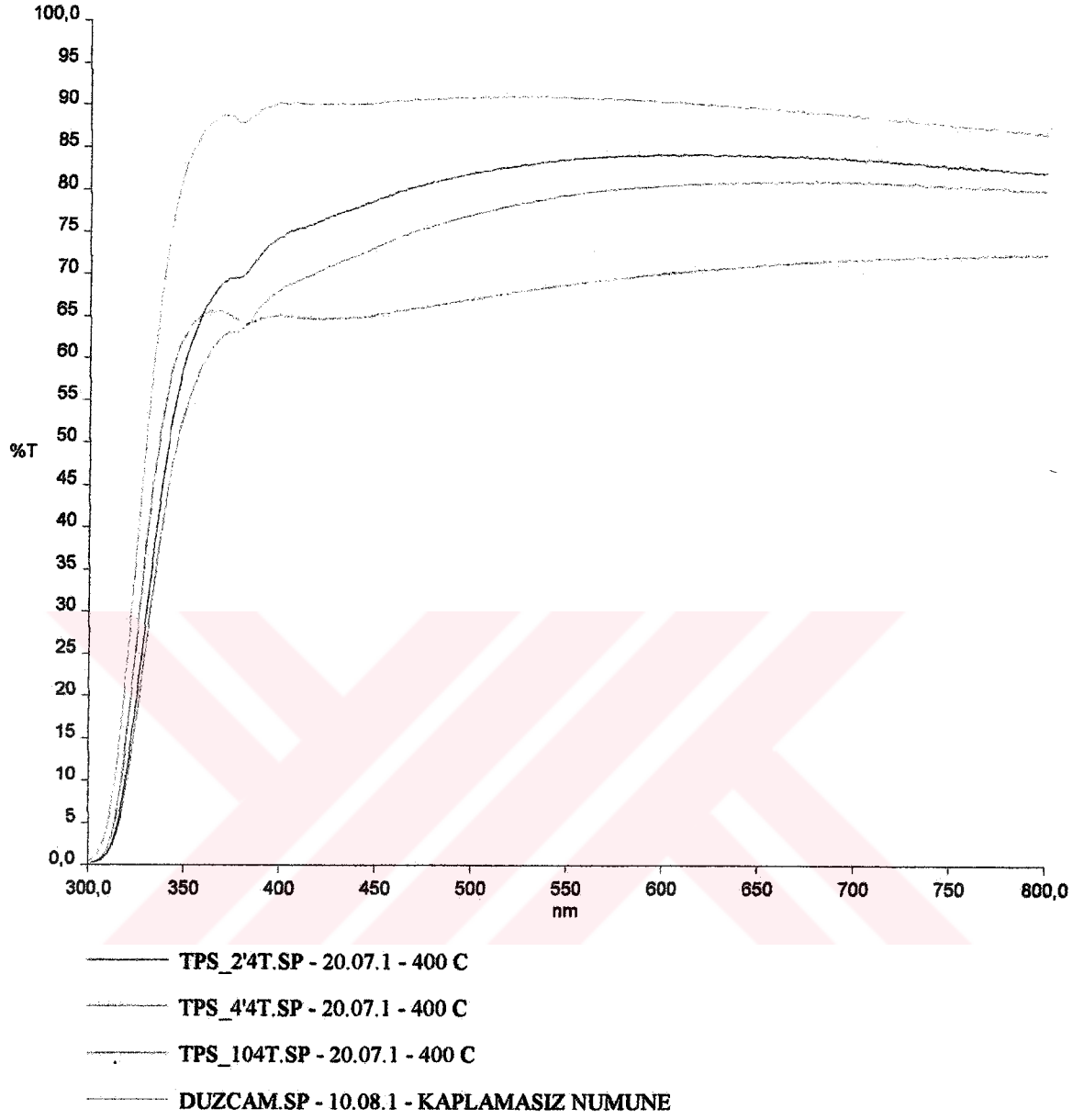
- TPS2"R.SP - 19.06.1 - 500 C
- TPS4"R.SP - 19.06.1 - 500 C
- TPS10"R.SP - 19.06.1 - 500 C
- DUZCAMR.SP - 10.08.1 - KAPLAMASIZ NUMUNE



**Ek 2 500°C Sıcaklıkta Sinterlenen TBS Numunelerinin Yansıtma Grafiği**

**Ek 3 500°C Sıcaklıkta Sinterlenen TBS Numunelerinin Geçirgenlik Grafiği**

**Ek 4 400°C Sıcaklıkta Sinterlenen TPS Numunelerinin Yansıtma Grafiği**

**Ek 5 400°C Sıcaklıkta Sinterlenen TPS Numunelerinin Geçirgenlik Grafiği**

**ÖZGEÇMİŞ**

|               |            |                                                                                                                   |
|---------------|------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Doğum tarihi  | 20.04.1976 |                                                                                                                   |
| Doğum yeri    | İstanbul   |                                                                                                                   |
| Lise          | 1990-1993  | Pendik Lisesi                                                                                                     |
| Lisans        | 1994-1998  | Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi<br>Metalurji Mühendisliği Bölümü                                       |
| Yüksek Lisans | 1999-2002  | Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü<br>Metalurji ve Malzeme Müh. Anabilim Dalı, Üretim<br>Programı |

**Çalıştığı kurum(lar)**

|                   |                                                                                                  |
|-------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 04-07.1999        | Gorbon Işıl Seramik A.Ş                                                                          |
| 2001-Devam ediyor | YTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi<br>Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü<br>Araştırma Görevlisi |