

169909

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SOL – JEL YÖNTEMİ İLE MAT CAM ÜRETİMİ

Nadir KİRAZ

2005
ANTALYA

SOL-JEL YÖNTEMİ İLE MAT CAM ÜRETİMİ

Nadir KİRAZ



**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

2005

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SOL – JEL YÖNTEMİ İLE MAT CAM ÜRETİMİ

Nadir KIRAZ

Bu tez 13/01/2005 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından (95) not takdir edilerek oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ.....
(Danışman)

Yrd. Doç. Dr. Birsen BÜYÜKTAŞ.....

Prof. Dr. Suphi KORMALI.....

ÖZET

SOL-JEL YÖNTEMİ İLE MAT CAM ÜRETİMİ

Nadir KIRAZ

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ

Bu çalışmada düz camlar kaplama yöntemi kullanılarak mat cam haline dönüştürülmüştür. Bu amaçla temeli anorganik kondenzasyona dayanan sol-jel yöntemi seçilmiştir. Başlangıç maddesi olarak organik modifiye edilmiş bir silan olan metiltrietoksisilan (MTEOS) ve tetraetoksisilan (TEOS) kullanılmıştır. Oluşturulan anorganik polimerik ağı güçlendirmek ve matlık kazandırmak için stabilize SiO_2 partikülleri kullanılmıştır. Ayrıca oluşturulan kaplamanın matlık etkisini artırmak için bir matlaştırma ajanından yararlanılmıştır. Yapılan tüm kaplamalar $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'deki cam yüzeylerine uygulanarak, ısısal ve IR lambaları ile sertleştirilmiştir.

Cam yüzeyine uygulanan kaplamaların yüzey sertliği, matlık derecesi, yüzey pürüzlülüğü, çizilmeye karşı dayanıklılığı ve yüzeye tutunma özellikleri incelenmiştir. Sonuç olarak geleneksel yöntemlerden gelen uygulama zorluğu, kaba yüzey pürüzlülüğü ve çevre kirliliği gibi dezavantajlar ortadan kaldırılarak aşınma dayanımı yüksek, çizilmeye karşı dayanıklı, satenimsi dokunuş hissi veren mat camın kolay ve ucuz bir yöntemle elde edilebileceği gösterilmiştir.

ANAHTAR KELİMELELER: Sol-jel, Kaplama, Mat cam, TEOS, MTEOS, Matlaştırma ajanı

JÜRİ : Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ

Yrd. Doç. Dr. Birsen BÜYÜKTAŞ

Prof. Dr. Suphi KORMALI

ABSTRACT

PRODUCTION OF FROSTED GLASS WITH SOL-GEL METHOD

Nadir KİRAZ

M.S. Thesis, Department of Chemistry

Advisor: Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ

In this study, float glass substrates were transformed into frosted glasses by using coating technique. For this aim, sol-gel method, which based upon inorganic polymerization reactions, was chosen. As a precursors tetraethoxysilane (TEOS) and organically modified silane (MTEOS) were used. For the strengthening inorganic polymer network and for obtain matting effect, stabilized SiO₂ particles were used. Additionally for the improvement matting effect of the coating, a matting agent was used. All coatings were applied on to the both glass surfaces, which were 25 °C and 200 °C, and cured with IR lamps and thermal method.

Surface hardness, abrasion resistance, haze properties, roughness, resistance against to scratch and adhesion of coatings on to the glass surfaces, were investigated. As a conclusion, disadvantages, which like environmental pollution, coarse roughness and application difficulties were eliminated. Also coatings having high abrasion resistance, good touch feeling and scratch resistance, were produced by cheaper and easier method.

KEYWORDS: Sol-gel, coating, frosted glass, TEOS, MTEOS, Matting agent

COMMITTEE : Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ

Yrd. Doç. Dr. Birsen BÜYÜKTAŞ

Prof. Dr. Suphi KORMALI

ÖNSÖZ

Teknolojik gelişmeler yeni kullanım alanlarına sahip ürünlerin geliştirilmesine ek olarak mevcut sistemlerin eksikliklerinin giderilmesini amaçlamaktadır. Mat cam üretiminde de karşılaşılan uygulama zorlukları, yüksek maliyet, oluşan çevresel atıklar vb. gibi sorunlara çözüm olarak geliştirilen kaplama yöntemi ile mat cam oluşumu önem kazanmıştır. Bu çalışmada, temelini anorganik polimerizasyon reaksiyonlarının oluşturduğu sol-jel yöntemi kullanılarak, yüksek mekanik dayanıma ve çok düşük yüzey pürüzlülüğüne sahip kaplama ile mat cam oluşturulması sağlanmıştır.

Bu çalışmada beni yönlendiren ve destekleyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ'a, çalışmalar esnasında yardımlarını gördüğüm Arş. Gör. Mehmet UYANIK, Arş. Gör. Osman ARSLAN ve Aytekin AKKAYA'ya, çalışma arkadaşlarıma ve hocalarıma, tezimde büyük emeği bulunan arkadaşım Arş. Gör. Pınar TATAR'a, desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ablam Selda, ağabeyim Nida, annem Nezahat ve babam Hidayet KİRAZ'a çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
SİMGELER VE KISALTMLAR DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Cam.....	3
1.1.1. Camın yapısı.....	4
1.1.2. Camın kimyasal bileşimi ve türevleri.....	7
1.1.2.1. Oksit camlar.....	7
1.1.2.2. Oksit olmayan camlar.....	8
1.1.2.3. Metalik camlar.....	9
1.1.3. Mat Cam.....	10
1.1.3.1. Kum püskürtme ile yüzeyin aşındırılması.....	11
1.1.3.2. Asit ile aşındırma.....	12
1.1.3.3. Kaplama ile mat cam üretimi.....	14
1.2. Sol - Jel Yöntemi.....	16
1.2.1. Sol-jel Tepkimeleri.....	18
2. MATERYAL ve METOD.....	23
2.1. Kullanılan Kimyasallar.....	23
2.2. Kullanılan Cihazlar.....	23
2.3. Metot.....	24
2.4. Kaplama Çözeltilerinin Hazırlanması.....	25
2.5. Oluşturulan Polimerik Ağ Yapısı.....	27
2.6. Kullanılan Primer Çözeltisi ve İşlevi.....	30
2.7. Kaplama Çözeltilerinin Substrata Uygulanması ve Kaplamaların Sertleştirilmesi.....	31
2.8. Kullanılan Matlaştırma Ajanı ve Özellikleri.....	32

3. BULGULAR.....	33
3.1. Aşınma Testi.....	33
3.2. Mathk Ölçümleri.....	35
3.3. Yüzey Pürüzlülüğü Ölçümü.....	37
3.4. Kaplama Yüzey Sertliğinin Ölçülmesi.....	39
3.5. Çizme ve Tutunma Testi.....	39
3.6. Yaşlandırma Testi.....	41
3.7. Yapısal Özellikler.....	41
3.8. Elementel Analiz.....	43
3.9. Termal analiz.....	44
4. TARTIŞMA.....	45
5. SONUÇ.....	48
6. KAYNAKLAR.....	49



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Kısaltmalar

MTEOS	Metiltrietoksilan
TEOS	Tetraetoksisilan
AMEO	3-Aminopropiltrimetoksisilan
EGA	Etil Glikol Asetat
BG	Bütil Glikol
PG	Propilen Glikol
IR	İnfrared
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopi
TGA	Termal Gravimetrik Analiz
NMR	Nükleer Mağnetik Rezonans
Tg	Camsı geçiş sıcaklığı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Sıvı-katı arasındaki ilişki ve CAM oluşumu.....	5
Şekil 1.2. Q ₄ , Q ₃ , Q ₂ , Q ₁ ve Q ₀ yapıları.....	6
Şekil 1.3. Mat ve parlak görünümdeki farklılık.....	10
Şekil 1.4. Matlaştırma ajanı içeren bir kaplamanın oluşumu.....	14
Şekil 1.5. Sol-gel’de gerçekleşen temel reaksiyonlar.....	19
Şekil 1.6. Asit katalizli hidroliz mekanizması.....	20
Şekil 1.7. Baz katalizli hidroliz mekanizması.....	21
Şekil 2.1. Kaplama için kullanılan sprey tabanca şekli.....	24
Şekil 2.2. MTEOS / TEOS /SiO ₂ karışımından oluşan polimer-kollaidal karışımın yapısı.....	29
Şekil 2.3. Modifiye ve modifiye edilmemiş kaplamaların karşılaştırılması.....	30
Şekil 2.4. Kullanılan primer çözeltisinin fonksiyonunu.....	31
Şekil 3.1. Kaplamaların çizilme ve tutunma testlerinde kullanılan ASTM D 3359 standardı.....	40
Şekil 3.2. MTEOS/TEOS (3/1 mol oranı) sistemin SEM fotoğrafı.....	41
Şekil 3.3. MTEOS/TEOS (3/1 mol oranı) sistemin SEM fotoğrafı.....	42
Şekil 3.4. MTEOS/TEOS (3/1 mol oranı) sistemin SEM fotoğrafı.....	42
Şekil 3.5. MTEOS/TEOS (3/1 mol oranı) için elementel analiz sonuçları.....	43
Şekil 3.6. MTEOS/TEOS (3/1 mol oranı) için TGA ölçümü.....	44

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Çeşitli maddelerin erime noktaları ve bu sıcaklıklardaki viskozite değerleri.....	4
Çizelge 1.2. Cam üretimde kullanılan bazı bileşikler.....	7
Çizelge 1.3. Cam üretimde kullanılan bazı oksitlerin işlevlerine göre sınıflandırılması.....	8
Çizelge 1.4. Çeşitli ticari camların % bileşimi.....	9
Çizelge 3.1. 25 °C sıcaklıktaki cam yüzeylerine uygulanan ve IR 1 dakikada sertleştirilen kaplamalar için aşınma testi sonuçları.....	33
Çizelge 3.2. 25 °C sıcaklıktaki cam yüzeylerine uygulanan ve 150 °C’de 10 dakikada sertleştirilen kaplamalar için aşınma testi sonuçları.....	34
Çizelge 3.3. 200 °C sıcaklıktaki cam yüzeylerine uygulanan ve IR 1 dakikada sertleştirilen kaplamalar için aşınma testi sonuçları.....	34
Çizelge 3.4. 200 °C sıcaklıktaki cam yüzeylerine uygulanan ve 180 °C’de 10 dakikada sertleştirilen kaplamalar için aşınma testi sonuçları.....	34
Çizelge 3.5. 25 °C sıcaklıktaki cam yüzeylerine uygulanan ve IR 1 dakikada sertleştirilen kaplamalar için matlık ölçüm sonuçları.....	35
Çizelge 3.6. 25 °C sıcaklıktaki cam yüzeylerine uygulanan ve 150 °C’de 10 dakikada sertleştirilen kaplamalar için matlık ölçüm sonuçları.....	36
Çizelge 3.7. 200 °C sıcaklıktaki cam yüzeylerine uygulanan ve IR 1 dakikada sertleştirilen kaplamalar için matlık ölçüm sonuçları.....	36
Çizelge 3.8. 200 °C sıcaklıktaki cam yüzeylerine uygulanan ve 180 °C 10 dakikada sertleştirilen kaplamalar için matlık ölçüm sonuçları.....	37
Çizelge 3.9. 25 °C sıcaklıktaki cam yüzeylerine uygulanan ve IR 1 dakikada sertleştirilen kaplamalar için yüzey pürüzlülüğü ölçüm sonuçları.....	37
Çizelge 3.10. 25 °C sıcaklıktaki cam yüzeylerine uygulanan ve 150 °C’de 10 dakikada sertleştirilen kaplamalar için yüzey pürüzlülüğü ölçüm sonuçları.....	38
Çizelge 3.11. 200 °C sıcaklıktaki cam yüzeylerine uygulanan ve IR 1 dakikada sertleştirilen kaplamalar için yüzey pürüzlülüğü ölçüm sonuçları.....	38
Çizelge 3.12. 200 °C sıcaklıktaki cam yüzeylerine uygulanan ve 180 °C’de 10 dakikada sertleştirilen kaplamalar için yüzey pürüzlülüğü ölçüm sonuçları.....	38

1. GİRİŞ

Teknolojik gelişmeler, kullanılan malzemelerin istenilen özellikte olmasını, kullanım süresinin artmasını ve üretim maliyetini düşürmeyi amaçlamaktadır. Her malzeme kendine özgü özellikler taşır. Fakat bu özellikler her zaman ihtiyaçlara cevap verememektedir. Örneğin metaller iletkenlik, sertlik vb. gibi özellikler taşırken korozyona karşı dayanıksızdır. Polimerler esnek, hafif, ucuz, kimyasal olarak inert ve korozyona uğramayan maddeler olmasına karşın mekanik dayanımları oldukça düşüktür. Ayrıca seramik ve cam malzemeler ısıya dayanıklı, sert olmalarına karşın, kırılırlardır. Bu nedenle metal, cam-seramik ve polimer malzemelerin ortak özelliklerini bir arada toplayan kompozit (hibrit) yapılar geliştirilmiştir.

Kompozitler, organik ve anorganik yapıların bir araya getirildiği hem organik hem de anorganik özellikleri bir arada taşıyan yapılardır. Bu yapılar ilk kez 1980'li yıllarda H. Schmidt ve araştırma grubu tarafından çalışılmıştır (Schmidt 1984). Hibrit yapılar ORMOCER (Organically Modified Ceramics), ORMOSİL (Organically Modified silicates), CERAMER (Ceramic Polymers) ve POLYCERAM (Polymeric Ceramics) olarak adlandırılmıştır (Livage 1997).

Son yıllarda bu yapıların sentezlenmesinde sol-jel yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır. Sol-jel yönteminin temelini anorganik kondenzasyon reaksiyonları oluşturur (Sanchez and Livage). Ebelman'ın 1845 yılında silisilik esterlerin hidrolizi ile saydam bir malzeme elde etmesinden bugüne pek çok anorganik yapı sentezlenmiştir. Bunun yanı sıra anorganik polimer ağına organik yapıların da dahil edilmesi çok farklı özelliklere sahip yeni malzemelerin elde edilmesine olanak sağlamıştır.

Hibrit malzemelerin sağladığı bu avantajlar yanında maliyet açısından bakıldığında oldukça büyük bir dezavantaj içermektedir. Bu nedenle malzemenin bir bütün şeklinde sentezlenmesi yerine sadece kullanılacak yüzeyinin kaplanması bu dezavantajı ortadan kaldırmaktadır. Örneğin tamamen hidrofob özellik gösteren bir malzeme sentezlemek yerine yüzeyde oluşturulan hidrofob bir kaplama ile aynı özellik yüzeye kazandırılabilir.

Cam ve cam ürünleri günlük hayatta yaygın olarak kullanılır. Camın içeriğinin değiştirilmesi ile de farklı özellikler gösteren cam ürünleri elde edilmektedir. Ayrıca cam yüzeyinde oluşturulan değişik fonksiyonel kaplamalarla istenilen özelliklerde cam ürünleri elde edilebilir. Gözlük camlarında uygulanan yansımayı ve buğulanmayı önleyici kaplamalar örnek olarak verilebilir.

Dekoratif amaçlı olarak mat camlar yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Mat camlar geleneksel yöntemlerden asit veya toz partikülleri ile yüzeyin aşındırılmasıyla hazırlanır. Bu yöntemlerde karşılaşılan dezavantajlar (uygulama zorlukları, yüzey özellikleri vb.) camların aşındırılması yerine yüzeylerinin kaplanarak mat cam haline dönüştürülmesi ile ortadan kaldırılmıştır. Yüzey aşındırma yöntemlerinde renkli mat cam oluşturulması sadece camın bileşimi ile sağlanırken, kaplama yönteminde kullanılan pigmentler yardımıyla renklendirme çalışmaları çok daha kolaydır. Ayrıca oluşturulan kaplamada istenilen özellikler; uygulama kolaylığı, düşük maliyet ve yüksek mekanik dayanımdır. Bu özelliklere sahip kaplamaları sentezlemek için bu çalışmada sol-jel yöntemi kullanılmıştır.

1.1. Cam

Cam, bundan 15 bin yıl önce killi toprağın pişirilerek üretildiği insan yapımı ilk sentetik malzeme olan seramik çömlekten bu yana, sürekli geliştirilen ve yaşam biçimini önemli derecede etkileyen bir sentetik malzemedir.

Çoğu erimiş materyaller erime sıcaklığının altına soğutulmasıyla kristallenmezler. Böyle eriyikler hacim ve entropide büyük bir değişim olmaksızın erime sıcaklığının altına hızlıca soğutulduklarında oluşan, tüm özellikleri izotropik olan katılar cam olarak bilinir (Ulmann 2002).

Morey tarafından yapılan tanıma göre “ cam, bileşiğin sıvı halinin de devam ettiği bir anorganik bileşiğin yapısıdır. Fakat soğuma sırasında yapının sert olabilmesi için viskozite değerinin çok yüksek olması gerekir (Morey 1938).

Elementlerin ve bileşiklerin büyük çoğunluğu eritildikleri zaman viskoziteleri su ile aynı olan sıvılar oluştururlar ve erime sıcaklığı altına soğutuldukları zaman kristallenirler. Fakat SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 vb. gibi bileşikler eritildikleri zaman viskozitesi oldukça yüksek sıvılar oluşturur. Bu sıvılar soğutuldukları zaman ise belli oranda kristallenseler de genellikle kristallenme hızları çok düşük olup soğutma yardımıyla kristallenmeden amorf yapıya dönüşür. Kalsiyum ve potasyum nitrat veya çinko ve potasyum sülfat gibi karışımlarda, cam oluşumu için erime sıcaklığı altına hızlıca soğutulması gerekmektedir (Rawson 1980). Bazı sıvılara ait erime noktası ve viskozite değerine ait tablo aşağıda verilmiştir.

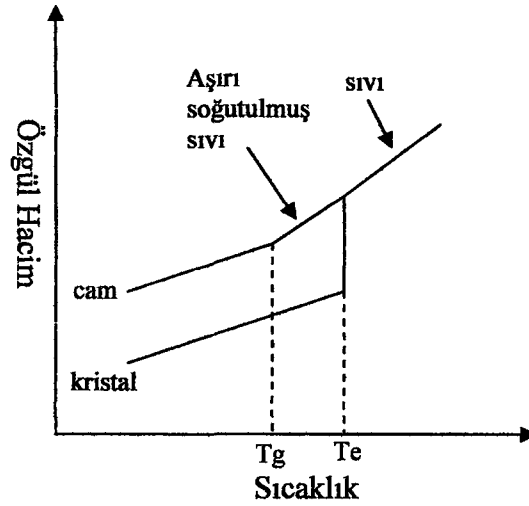
Çizelge 1.1. Çeşitli maddelerin erime noktaları ve bu sıcaklıklardaki viskozite değerleri

Madde	Erime noktası (° C)	Vizkozite (Poise)
H ₂ O	0	0,02
LiCl	613	0,02
CdBr ₂	567	0,03
Na	98	0,01
Zn	420	0,03
Fe	1535	0,07
As ₂ O ₃	309	10 ⁶
B ₂ O ₃	405	10 ⁵
GeO ₂	1115	10 ⁷
SiO ₂	1710	10 ⁷
BeF ₂	540	10 ⁶

1.1.1. Camın yapısı

Kristallenme olayında eriyiği oluşturan iyon ve moleküller, yapı içinde yeniden düzenlenir. Viskozitenin yüksek ve kristallenme hızının düşük olması, iyon ve moleküllerin hareketine karşı yüksek bir direncin olduğunu gösterir. Yüksek viskozite değerine sahip eriyiklerde, sıcaklık azalmasıyla viskozite değeri artar ve sonuç olarak mekanik özellikler bakımından katıya benzeyen camsı yapı oluşur.

Sıvı-katı hal dönüşümünü ve amorf camsı yapıya dönüşümü gösteren özgül hacim-sıcaklık grafiği aşağıdaki gibidir.



Şekil 1.1. Sıvı-katı arasındaki ilişki ve cam oluşumu

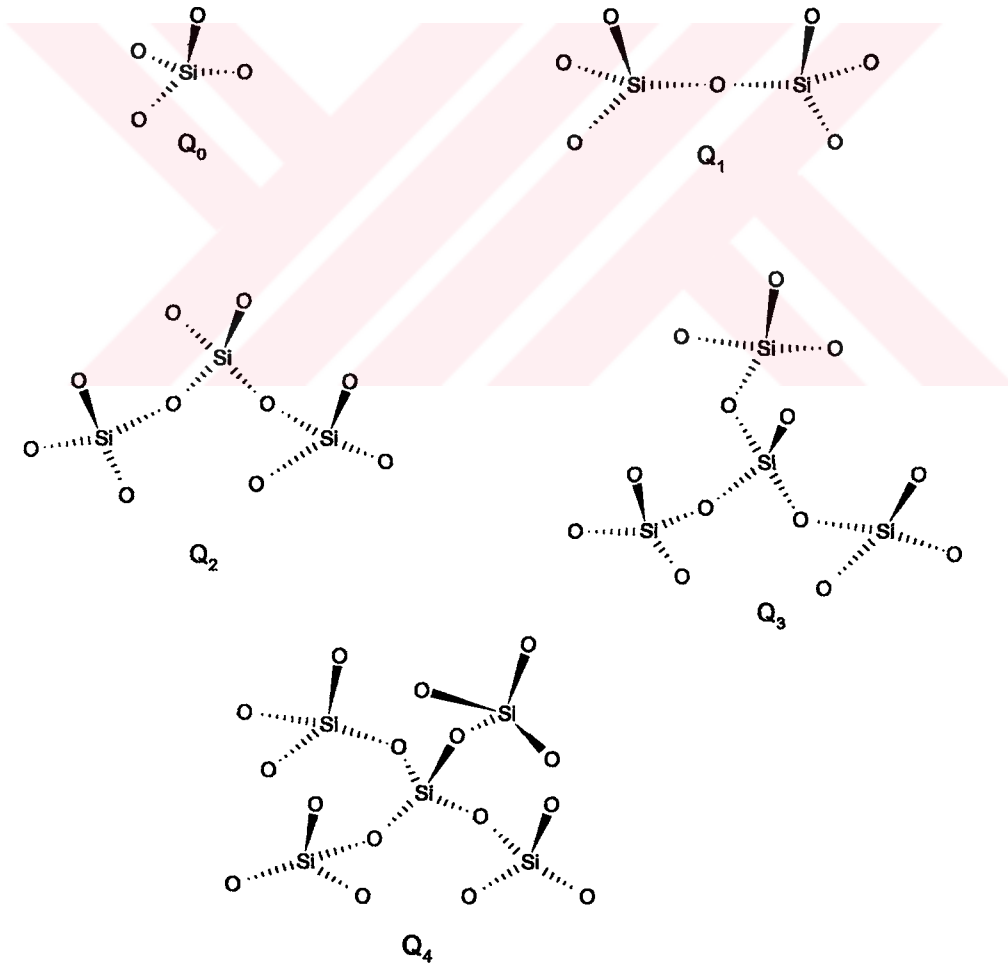
Grafikte de görüldüğü gibi bir eriyik, erime sıcaklığında kristallenmeye başlarsa özgül hacimde önemli bir düşüş olurken yoğunluk artar. Eriyik kristallenmeden soğumaya devam ederse, özgül hacimde ani bir değişiklik gözlemlenmez ve amorf camsı yapıya dönüşür. Yukarıdaki grafikte cama ait olan eğri incelendiğinde, sıcaklığın azalmasıyla bir noktadan sonra grafiğin eğimi ve dolayısıyla özgül hacim değişimi azalır. Bu noktadaki sıcaklık camsı geçiş sıcaklığı “ T_g ” olarak tanımlanır ve sadece camsı geçiş sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda malzemeyi cam olarak tanımlamak daha doğrudur.

Sıvının soğutulması sırasında kristallenme gerçekleşiyorsa, moleküller düzensiz bir yapıdan düzenli bir yapıya geçeceğinden sistemin serbest enerjisi azalır ve ısı açığa çıkar. Sıvının cama dönüşümü sırasında ise böyle bir ısı açığa çıkmamaktadır. Hem sıvıdan katıya dönüşümün sürekliliği hem de ısının açığa çıkmaması camın molekül düzenlenmesinin sıvılara benzer olabileceğini düşündürmekte olduğundan cam, sıklıkla “aşırı soğutulmuş sıvı” olarak da nitelendirilmektedir.

Cam yapısı kuvars (Q) dağılımı ve dizilimine dayanan bir modelle açıklanır. Bu model, katıda ve sulu çözeltiler de silisyum bileşiklerindeki silisyum atomunun çevresel dağılımının tanımlanmasında kullanılır ve NMR spektroskopisi ile sonuçlar verilmektedir. Bu modele göre;

- 1- Her silisyum atomu tetrahedral olarak oksijen atomlarına bağlanmıştır.
- 2- Tetrahedral yapıdaki her bir oksijen atomu iki silisyum atomuna birden bağlanıyorsa yapı Q_4 ile gösterilir. Bu durumda 4 tane Si–O bağı köprü konumundadır .
- 3- Tetrahedral yapıda iki silisyum atomuna birden bağlanan oksijen atomu sayısı 3 ise yapı Q_3 , 2 ise yapı Q_2 , 1 ise yapı Q_1 ve sıfır ise yapı Q_0 ile gösterilir. Q_3 yapısında 3 tane köprü konumunda Si–O varken 1 tane köprü konumunda olmayan Si–O bağı vardır. Benzer şekilde Q_2 , Q_1 ve Q_0 yapıları da açıklanabilir.

Yüksek çözünürlüklü katı NMR spektrofotometresi yardımıyla Q yapıları ve dağılımları belirlenerek amorf camsı yapı aydınlatılabilir (Ulmann 2002).



Şekil 1.2. Q_4 , Q_3 , Q_2 , Q_1 ve Q_0 yapıları

Camın yapısı ile ilgili yapılan araştırmalar, cam içinde bileşim ve sıcaklığa bağlı olarak değişik büyüklükte polimerik zincir ve halkalar bulunduğunu göstermiştir. Ayrıca elektron mikroskobu incelemeleri, cam içerisinde tamamen homojen bir dağılımının olmadığını ve mikroheterojen bölgelerin bulunduğunu göstermiştir.

1.1.2. Camın kimyasal bileşimi ve türevleri

Çok farklı kimyasal sistemlerle cam oluşturmak mümkünse de ticari olarak en önemli grubu oksit camlar oluşturur. Basit olarak cam yapımında kullanılan maddeler aşağıdaki tabloda gösterilebilir (Rawson 1980).

Çizelge 1.2. Cam  retimde kullanılan bazı bileşikler

Madde tipi	�rnekler
Elementler	S, Se, P
Oksitler	B ₂ O ₃ , SiO ₂ , P ₂ O ₅ , As ₂ O ₃ , Sb ₂ O ₃ , In ₂ O ₃ , Tl ₂ O ₃ , SnO ₂ , PbO, SeO ₂ , GeO ₂ , V ₂ O ₅ , Al ₂ O ₃ , MgO, Li ₂ O, BaO, CaO, SrO, Na ₂ O, K ₂ O
S�lf�rler	As ₂ S ₃ , Sb ₂ S ₃
Halojen�rler	BeF ₂ , AlF ₃ , ZnCl ₂ , AgCl(Br, I), PbCl ₂ (Br, I)

1.1.2.1. Oksit camlar

Oksit cam yapımında en yaygın kullanılan oksitler SiO₂, B₂O₃, P₂O₅ ve GeO₂'dir. Bu oksitler tek başlarına cam oluşturabildikleri gibi, bileşime başka oksitlerin ilavesi ile çeşitli amaçlara uygun ve ticari değeri olan camlar da elde edilebilir. Oksit camların bileşimine giren oksitler, camın oluşumdaki işlevine göre 3 gruba ayrılır.

- **Ağ yapıcılar:** camın oluşumu için zorunlu olup, camın ağ yapısını oluşturur.
- **Ağ düzenleyiciler:** cam içerisindeki ağ yapısında değişiklikler yaparak ağ yapısının daha düzenli oluşmasını sağlarlar.
- **Ara maddeler:** yapı içerisinde ağ oluşturucu ve modifiye edici olarak davranırlar (Ulman 2002).

Cam üretiminde yaygın olarak kullanılan bazı oksitlerin camın oluşumundaki işlevlerine göre sınıflandırılmasına ait bir çizelge aşağıdaki gibidir:

Çizelge 1.3. Cam üretimde kullanılan bazı oksitlerin işlevlerine göre sınıflandırılması

Cam yapıcılar	Ara maddeler	Ağ düzenleyiciler
B_2O_3	Al_2O_3	MgO
SiO_2	Sb_2O_3	Li_2O
GeO_2	ZrO_2	BaO
P_2O_5	TiO_2	CaO
V_2O_5	PbO	SrO
As_2O_3	BeO	Na_2O
	ZnO	K_2O

1.1.2.2. Oksit olmayan camlar

Metal oksitler dışında bir çok bileşik kullanılarak da cam oluşturulması mümkündür. Oksit olmayan camlar basitçe aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir:

- **Halojen camları:** Yapısını BeF_2 , $ZnCl_2$, ZrF_4 ve HfF_4 gibi çeşitli halojenlerin oluşturduğu camlardır. En büyük dezavantajları, kristallenme yatkınlıkları ve neme karşı duyarlı oluşudur. Yüksek IR geçirgenliklerinden dolayı verimli fiber optik kablo yapımı için kullanılmaktadır.
- **Kalkojen camları:** Kalkojenler olarak bilinen S, Se, Te'den biri veya birkaçı ile Ge, Si, As, Sb vb. elementlerden bir veya daha fazlasından oluşan camlardır. Optik ve elektriksel özellikleri açısından önemlidir.

1.1.2.3. Metalik camlar

Metal alaşımları kullanılarak hazırlanan camlardır. Hazırlanan eriyiklerin kristallenmesini önlemek için, oksit camı eriyiklerine göre çok daha hızlı soğutulmaları gerektiğinden ısıнын hızlı uzaklaşabilmesini sağlamak için çok ince tabaka veya bant şeklinde üretilirler. Fiziksel özellikleri açısından, çok yumuşak ve çekilebilir olma özelliklerinin yanında yüksek çekme dayanıma sahip olmamaları ve iletkenliğinden dolayı elektrik ve elektronik alanında (transformatör çekirdeği, ses ve görüntü kayıt cihazlarında vb.) uygulama alanı bulmuştur.

Bazı ticari camların kimyasal bileşimine ait bir çizelge aşağıdaki gibi verilebilir.

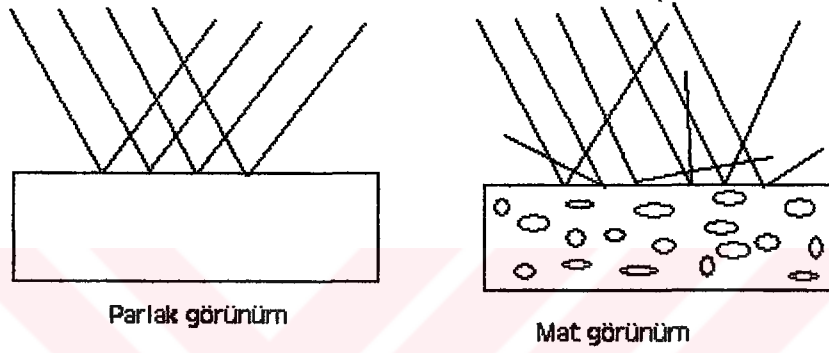
Çizelge 1.4. Çeşitli ticari camların % bileşimi

Cam tipi	Bileşim % Ağırlık									
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Diğerleri
Düz cam	72,5		1,0	0,1	3,6	7,1	14,8	0,2	0,5	
Renksiz şişe camı	72,4		1,7	0,05	1,7	9,6	13,8	0,6	0,13	
Yeşil şişe camı	72,0		2,0	0,22	3,0	8,0	13,0	0,4	0,2	0,2 BaO 0,1 Cr ₂ O ₃
Pyrex	80,8	12,0	2,2		0,3	0,3	4,2	0,6		
Yüksek silika camı	94	5					0,5			
Kurşun kristal camı	59,0						2,0	12,0	25,0	1,5 ZnO 25 PbO
Sod-Pot. Kristal camı	75,0	0,4				6,7	6,1	11,4		

İstenilen amaçlara göre hazırlanmış ve işlenmiş camlar günlük yaşamımızda çok geniş kullanım alanına sahiptir. Gözlük mercekleri, aynalar, fiber optik kablolar, laboratuvar malzemeleri, dekoratif cam eşyalar gibi bir çok örnek hayatımızda büyük öneme sahiptir. Mat camlar iç mimaride kapı ve pencere camı olarak, duş kabin, ayna, biblo, ampül, takı, hediyelik cam eşya ve mobilya sektöründe kullanım alanlarına sahiptir.

1.1.3. Mat Cam

Işık ve madde etkileşiminin bir sonucu olarak ortaya çıkan matlık, camın yüzey yapısı ile ilgili bir olaydır. Yüzeye gelen ışık tek yönlü olarak yüzeyden yansıdığı zaman parlak bir görünüm oluşurken çok farklı yön ve açılara doğru olan saçılma camın mat bir görünüm almasına neden olur. Saçılma yalnızca yüzeyden değil aynı zamanda malzeme içinden de olabilir. Işık ve madde etkileşiminde parlak ve mat görünüm aşağıdaki gibi şematize edilebilir.



Şekil 1.3. Mat ve parlak görünümdeki farklılık

Ayna yüzeyine gelen ışık mükemmel bir şekilde yansıtılırken, cam yüzeyinde oluşturulan mikro boyuttaki pürüzlülük ile ışığın yüzeyden dağılarak saçılması sağlanarak mat cam oluşturulur.

Mat cam üretim proseslerinde, yüzeyde pürüzlülük oluşturmak ve ışığın saçılmasını sağlamak için değişik yöntemler kullanılır. Bu yöntemler:

- Kum püskürtme ile yüzeyin aşındırılması
- Asit ile yüzeyin aşındırılması
- Kaplama ile mat cam üretimi

1.1.3.1. Kum püskürtme ile yüzeyin aşındırılması

Çöl yerleşim bölgelerdeki kum fırtınalarının pencere camlarına olan etkisinin gözlenmesiyle ortaya çıkan ve geliştirilen bir yöntemdir (Bousboaa vd. 1999). Yöntemin temelini, cam yüzeyine yüksek basınçla aşındırıcı tozların püskürtülmesi oluşturur. Yüzeye basınçla çarpan aşındırıcılar, yüzeyde mikro-çatlaklar oluşturarak pürüzlülüğe neden olur. Aşındırıcı olarak SiC ve Al₂O₃ kullanımını yaygın olmasının yanında, çelik ve cam parçacıkları da kullanılabilir. Kullanılan aşındırıcıların ortalama partikül boyutu 25-80 µm arasında değişir. Aşındırıcı tozun partikül boyutu arttıkça, aşındırma prosesi sonrasında oluşan mikro-çatlakların büyüklüğü artarak kaba bir pürüzlülük oluşur ve kötü bir dokunma hissi verir. Çok küçük partiküller kullanıldığı zaman, mat bir görünüm kazdırmak için yüzeyi yeteri kadar aşındırabilmek için prosesin uygulama süresinin uzatılması gerekmektedir. Bu aşındırma yönteminde, son ürünün özelliklerini etkileyen parametreler aşağıdaki gibi sıralanabilir (Bouzid 2000).

- Aşındırıcı tozun sertliği
- Aşındırıcı tozun ortalama boyutu ve dağılımı
- Aşındırıcı tozun partikül şekli
- Camın kimyasal bileşimi ve sertliği
- Aşındırıcı tozun püskürtülme basıncı ve yüzeye olan uzaklığı
- Püskürtme açısı
- Uygulanan süre

Prosesin uygulanması sırasında işlenecek olan cam düz bir zemin üzerine sabitlenerek uygun bir aşındırıcı toz veya karışımı, yüksek basınçla cam yüzeyine püskürtülür. Yeterli süre uygulanan işlemde sonra yüzeydeki partikülleri uzaklaştırmak için cam, temizleme işlemine tabi tutulur.

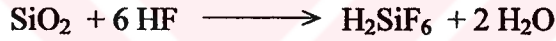
Bu yöntem bazı dezavantajlar içermektedir. Bunlar:

- Prosesin uygulanması sırasında yöntem için özel olarak dizayn edilmiş makineler olmasına karşın, sağlıksız çalışma ortamı doğmaktadır.

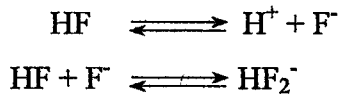
- Prosesde sıklıkla homojen bir görünüm oluşturma sorunu ile karşılaşılır.
- Bu yöntemle hazırlanan ürünler genelde kaba bir yüzey pürüzlülüğüne sahiptir. Bunun sonucu olarak yüzeyde kötü bir dokunma hissi oluşur.
- Yüzeyde oluşan kaba pürüzlülük, ikinci bir kuru veya ıslak fırçalama işlemine tabii tutularak kısmen giderilmekte olup ek bir maliyet oluşturur.

1.1.3.2. Asit ile aşındırma

Hidroflorik asit (HF) kullanılarak yapılan bu aşındırma “ıslak kimyasal aşındırma” olarak da bilinir. Yönteme ait ilk çalışmalar Scheele tarafından yayınlanmış olup, günümüzde hala en çok tercih edilen yöntemdir. Silikat camlarının hidroflorik asit ile aşındırılmasında gerçekleşen reaksiyon genel olarak aşağıdaki gibi gösterilebilir (Spierinc 1993).



Hidroflorik asit 25 °C de $7,1 \times 10^{-4}$ mol/L değerinde iyonlaşma sabitine sahip zayıf bir asittir. Hidroflorik asidin sulu çözeltileri H^+ , F^- , HF_2^- iyonlarının yanı sıra, ayrışmamış HF molekülünü de içerebilir. Hidroflorik asidin seyreltik çözeltilerinde aşağıdaki dengeler mevcuttur (Monk ve Soane 1993).



Derişik çözeltilerde yapılan çalışmalarda $\text{H}_n\text{F}_{n+1}^-$ yapısındaki florlu polimerik bileşikler tespit edilmiştir.

Camın ağ yapısı içerisinde siloksan bağları mevcuttur. Hidroflorik asit ile SiO_2 'nin reaksiyona girebilmesi için bu bağların kırılması gerekir. Prokopowicz ve Prigogine tarafından yapılan çalışmada IR spektrumlarında HF ve HF_2^- moleküllerinin yüzeydeki silanol grupları tarafından adsorplandığının ve köprü konumundaki oksijenleri kırılarak

-SiF ve - Si-O-SiF₃ yapıların oluştuğu bulunmuştur. Çeşitli HF ve HF₂⁻ derişimlerdeki çözeltiler ile yapılan deneyler, HF₂⁻'nin HF'ye kıyasla daha reaktif olduğunu göstermiştir (Prokopowicz ve Prigogine 1989).

Camların asit ile aşındırılmasında, HF ve NH₄F karışımı yaygın olarak kullanılmaktadır. Hidroflorik asit çözeltilisine amonyum florür eklenmesi pH'ın yanı sıra HF₂⁻ derişiminin de artmasına neden olur. Proses sırasında köpük oluşumunu ve yeteri kadar ıslanmayı sağlamak için, asit dayanımı olan yüzey aktif maddeler kullanılır (Niedeprum vd 1977).

Prosesin uygulanması sırasında işlenecek cam malzeme, asit banyosu içerisinde yüzdürülür. Aşınmayı etkileyen temel parametreler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Camın kimyasal bileşimi
- Asit çözeltilisindeki florür bileşiklerinin derişimi
- Çözeltilinin pH'ı
- Sıcaklık
- Etkileşme süresi
- Camın yüzey kalitesi

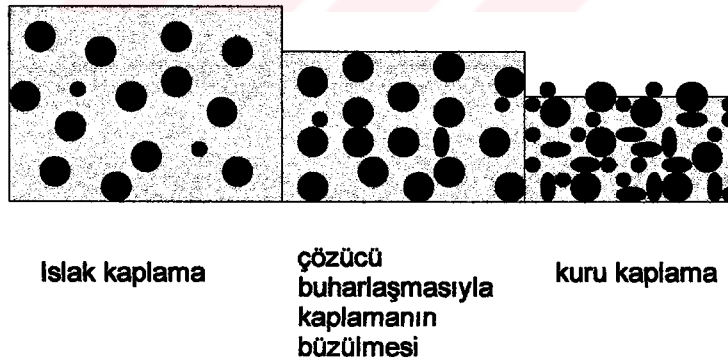
Bu yöntem kum püskürtme ile kıyaslandığında oldukça iyi yüzey pürüzlülüğüne sahip olmasına karşın bazı önemli dezavantajlara sahiptir. Bunlar:

- İki değerlikli katyon içeren camlar asit çözeltilisi ile etkileştiği zaman, toprak alkali metallerin ve kurşunun, silisyum florürlü bileşiklerinin çözünürlükleri düşük olduğundan dolayı cam yüzeyinde çöker ve aşınmayı etkiler.
- Cam yüzeyinde bulunan kir partikülleri (toz, yağ filmleri vb.) aşınmayı büyük ölçüde etkiler.
- Asit çözeltilisinin bileşiminin sabit kalması için sürekli yenilenmesi gerekir. Bu da maliyet ve çevresel atık olarak karşımıza çıkar.

- Proseste, asite dayanaklı olacak biçimde üretilmiş makineler kullanılmalıdır.
- Çalışma sırasında doğabilecek iş kazaları ve buharlaşan asit çözeltisi insan sağlığını tehdit eder.
- Proses, ortamın sıcaklığı ve nem miktarından büyük ölçüde etkilenir.

1.1.3.3. Kaplama ile mat cam üretimi

Mat cam üretiminde yaygın olarak kullanılan kum püskürtme ve asit ile aşındırma proseslerinin yukarıda anlatıldığı gibi bir çok dezavantaja sahip olması, yeni bir yöntem arayışını ortaya çıkarmıştır. Cam yüzeyinin aşındırılarak pürüzlendirilmesi yerine, yüzeye uygulanan bir kaplama ile ışığın saçılması sağlanarak da mat cam oluşturulabilir. Yüzeyde oluşturulan bir kaplama ile ışığın saçılmasını sağlamak için çoğunlukla matlaştırma ajanlarından yararlanılır. Matlaştırma ajanı, kaplama çözeltisi içerisinde homojen olarak dağıtıldıktan sonra cam yüzeyine uygulanır. Kaplama içerisindeki çözücünün uzaklaştırılmasıyla film kalınlığı azalır ve büzüşme meydana gelirken, film içerisindeki partiküller yüzeyde pürüzlülük oluşumuna neden olur. Bu olay aşağıdaki gibi şematize edilebilir.



Şekil 1.4. Matlaştırma ajanı içeren bir kaplamanın oluşumu

Bu yöntemde kullanılan matlaştırma ajanının miktarı değiştirilerek, istenilen matlık derecesine sahip malzeme oluşturulabilir. Matlık derecesi yalnızca matlık ajanı miktarına bağlı olmayıp bir çok faktörden etkilenir. Bunlar:

Kaplama kalınlığı: Yüzeydeki kaplamanın kalınlığı artıkça içindeki katı madde miktarı sabit kalırsa matlık derecesi düşer. Kaplama kalınlığının artışıyla yüzeyde pürüzlülük oluşturan madde miktarı, kaplama içerisinde de dağılacığından dolayı yeteri kadar pürüzlülük ve matlık sağlanamaz. Yani artan kaplama kalınlığı ile birlikte matlaştırma ajanı miktarı da artmalıdır.

Çözücü etkisi: Kaplama çözeltisi içindeki çözücünün türü de matlığı etkiler. Düşük kaynama noktasına sahip çözücüler kurutma sırasında kolaylıkla buharlaşabildiği için istenilen pürüzlülük daha kolay elde edilir.

Kurutma sıcaklığı: Uygulanan sıcaklık ile çözgenin hızlı veya yavaş uzaklaştırılması yüzeyde oluşan mikro-çatlak büyüklüğünü etkilediğinden mat görünüm değişir. Kısa sürede yapılan buharlaştırma daha fazla çatlak oluşumunu sağladığı için matlığın artmasına neden olur. Fakat çözgenin çok hızlı uzaklaşması, kaba bir yüzey pürüzlülüğüne neden olduğu için kontrollü bir uzaklaştırma tercih edilir.

Kaplama oluşturma yöntemi: Kaplama yöntemine göre de yüzey pürüzlülüğü değişeceğinden mat görünüm değişir. Sprey yöntemi ile uygulanan kaplamada pürüzlülük daha fazla olacağından genellikle tercih edilen yöntemdir.

Kum ve asit ile aşındırma yöntemlerinde renkli mat cam oluşumu yalnızca renkli cam kullanıldığında mümkün olurken, bu yöntemde kaplama çözeltisi içerisine eklenebilecek pigmentler yardımıyla sınırsız renk seçeneğine kolaylıkla ulaşılabilir.

Ferro firması tarafından üretilen termoplastik özelliğe sahip ve çeşitli matlaştırma ajanları içeren bir kaplama ile de mat cam oluşturmak mümkündür. Kaplama uygulanan cam örneği, 500-600 °C'ye ısıtılarak cam yumuşama noktasına getirilir ve matlaştırma ajanlarının cam yapısı içerisine girmesi sağlanır. Böylece mat cam oluşumu sağlanır fakat yöntemin uygulanabilmesi için 500-600 °C gibi yüksek sıcaklığa gereksinim duyulması yöntemin en büyük dezavantajıdır.

Organik bir reçineye matlaştırma ajanlarının eklenmesiyle hazırlanan kaplamanın cama uygulanmasıyla da mat cam oluşturulabilir. Kimyasal, mekanik ve ısı dayanımının

oldukça düşük olması nedeniyle bu tür kaplamalar geniş bir kullanım alanına sahip değildir.

Bu tür dezavantajları ortadan kaldırmak amacıyla sadece organik bazlı bir kaplama yerine, hem organik hem de anorganik özellikleri içeren hibrit yapılar kullanılabilir. Bu hibrit yapıların sentezlenmesinde de son yıllarda sol-jel yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır.

1.2. Sol - Jel Yöntemi

1846 yılında Ebelman'ın tetraetoksisilanın atmosferdeki nem ile yavaş hidrolizi sonucu camsı jelle dönüşümünü gözlemlemesi, yöntemin başlangıcını oluşturur ve $\text{Si}(\text{OEt})_4$ camsı bileşikler için ilk başlangıç maddesi olarak bilinir. Seramik ve cam yapımı için uygun başlangıç maddelerinin kullanımı 1940'lı yıllarda bulunmuştur.

Sol-jel terimi, kolloidal süspansiyonların jelleştirilmesi ile katı bir fazın oluşumunu tanımlar (Sanchez vd. 1997). Brownian hareketlerle süspanse halde kalabilecek kadar yeterli büyüklüğe sahip partiküllerin bir sıvı faz içerisindeki disperizasyon karışımına "sol" denir. Sol'ler çözücü-partikül etkileşimlerine göre liyofobik (zayıf çözücü-partikül etkileşimi) ve liyofilik (güçlü çözücü-partikül etkileşimi) olmak üzere iki sınıfa ayrılır. Jel; sıvı içeren bir katıdır ve katı ile sıvının oldukça iyi karıştığı bir ağ yapısıdır. Tüm sol'ler jel'e dönüştürülemez. Jel oluşumu için güçlü çözücü-partikül etkileşimi olması önemli bir kriterdir (Turner 1991).

Sol-jel yöntemi diğer yöntemlere göre bazı üstünlükler taşır. Bunlar;

- Sol-jel kimyasında çıkış maddelerinin ilk çözeltileri kullanılır. Bu çözeltilerin viskoziteleri düşük olduğundan homojenlik kısa bir süre içinde moleküler seviyede sağlanabilmektedir. Tepkenler, moleküler düzeyde homojen olduğundan elde edilen jel de homojen olacaktır (Mackenzie 1998).

- Bağ oluşunu çözeltili içerisinde gerçekleştiği için tam bir stokiyometri oluşur (Dislich 1985).
- Tepkimenin dūřuk sıcaklıklarda (oda sıcaklıęı) gerçekleřtirilmesi bir kolaylıktır. Dūřuk reaksiyon sıcaklıkları anorganik matriksin organik gruplarla modifiye edilmesine olanak vermektedir. Bu ise yeni tūr malzemelerin (hibrit malzemelerin) ۆretilmesini saęlar. Bۆylece malzemenin hem anorganik hem de organik malzemelerin ۆzelliklerine sahip olması saęlanır (Schubert vd. 1995).
- Çözeltilerin kullanılabilmesi, ince film ve fiberlerin ۆretilmesine olanak verir (Mackenzie 1998). Bu çözeltilerin viskozitesinin dūřuk olması nedeniyle daldırma, pūskürtme gibi basit yۆntemlerle istenilen kalınlıkta filmler hazırlanabilmektedir (Sanchez ve Ribot 1994).
- Elde edilen jelden, kontrollū ısıtma sonucu gۆzenekli seramik ve amorf yapılar elde edilebilir. Bu malzemenin gۆzenek boyutu, çıkış maddelerinin bileşimleri değiştirilerek ayarlanabilir ve farklı gۆzenek boyutuna sahip malzemeler her zaman sentezlenebilir (Mackenzie 1998).
- Oldukça saf başlangıç maddeleri kullanılabil-diği için yۆksek saflıkta malzemeler sentezlenebilir (Dislich 1985).

Her yۆntemde olduğu gibi sol-jel yۆntemi de bazı dezavantajlara sahiptir. Bunlar:

- jelleşme ve ısıtıl işlemler sırasında malzemedeki bۆzölme oluşması yۆntemin en ۆnemli dezavantajıdır.
- Zamanla viskozitenin değişmesi
- ıkış malzemelerinin pahalı olması
- Proses sۆresinin bazen çok uzun olması
- Oluşan malzemedeki kalan, istenmeyen hidroksil grupları ve organik maddelerin kalıntılarını uzaklaştırma zorluğu

Yۆntemin temel reaksiyon ve mekanizmaları ۆzerine yapılan çalışmalar, karşılaşılan sorunları çözmeyi ve daha geniş bir uygulama alanı oluşturmayı amaçlamaktadır.

1.2.1. Sol-jel Tepkimeleri

Yöntemin temelini, anorganik polimerizasyon tepkimeleri ile sol'ün jel fazına dönüşümü oluşturur (Sanchez ve Livage 1990). Bu yöntem aşağıdaki basamaklar üzerinden gerçekleşir;

- İstenilen özellikleri sağlayabilecek uygun başlangıç maddelerinin homojen bir şekilde karıştırılması
- Hidroliz ve kondenzasyon tepkimeleri sonucu karışımın önce sol'e ardından jele dönüştürülmesi
- Elde edilen jel'in istenilen malzemeye göre uygun işlem veya işlemlere (film oluşturma, toz üretme vb.) tabi tutulması

Sol-jel yönteminde başlangıç maddesi olarak hidrolize olabilen tuzlar ve metal alkoksitler kullanılabilir. Çıkış maddesi olarak hidrolize olabilen bir tuz kullanıldığında metal katyonunun hidrolizi;



şeklindedir. Çoğu durumda ortama bir baz ilavesi ile tepkimenin ürünler yönüne ilerlemesi sağlanır.

Metal alkoksitler, başta hidroliz ve kondenzasyon tepkimeleri olmak üzere bir çok nükleofilik yer değiştirme ve katılma tepkimelerini verirler. Metal alkoksitlerin reaktivitesi, metal atomunun elektronegatifliğine ve doymamışlığına bağlıdır. Düşük elektronegatifliği ve koordinasyon sayısının tamamen dolu alması nedeniyle silisyum alkoksitler, yaygın olarak kullanılan diğer tetravalent metal alkoksitlerle kıyaslandığında oldukça düşük reaktiviteye sahiptir (Sanchez ve Ribot 1994). Bazı tetravalent alkoksitlerin reaktivite sıralaması aşağıdaki gibidir;



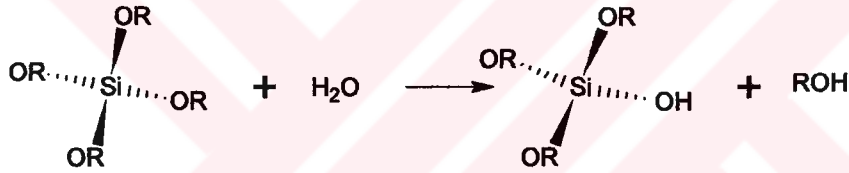
Diğer metal alkoksitler çok reaktif olduklarından daha kontrollü çalışmalar için silisyum alkoksit kullanımı oldukça yaygındır. Silisyum dışındaki diğer metal alkoksitler ile çalışılırken reaktivliğini azaltan kimyasal maddeler kullanılarak reaksiyon kontrol altına alınabilir.

Sol-jel yöntemi temelde 3 reaksiyon üzerinde gerçekleşir.

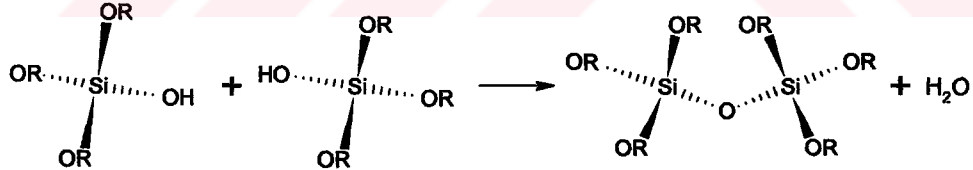
- Hidroliz
- Su kondenzasyonu
- Alkol kondenzasyonu

Bu 3 reaksiyon eş zamanlı olarak başlar ve yarışmalı bir şekilde devam eder. Si(OR)_4 şeklinde ki bir metal alkoksit için bu 3 temel reaksiyon aşağıdaki gibidir:

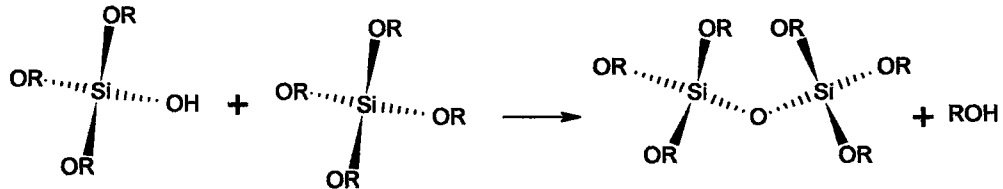
Hidroliz;



su kondenzasyonu;



alkol kondenzasyonu;



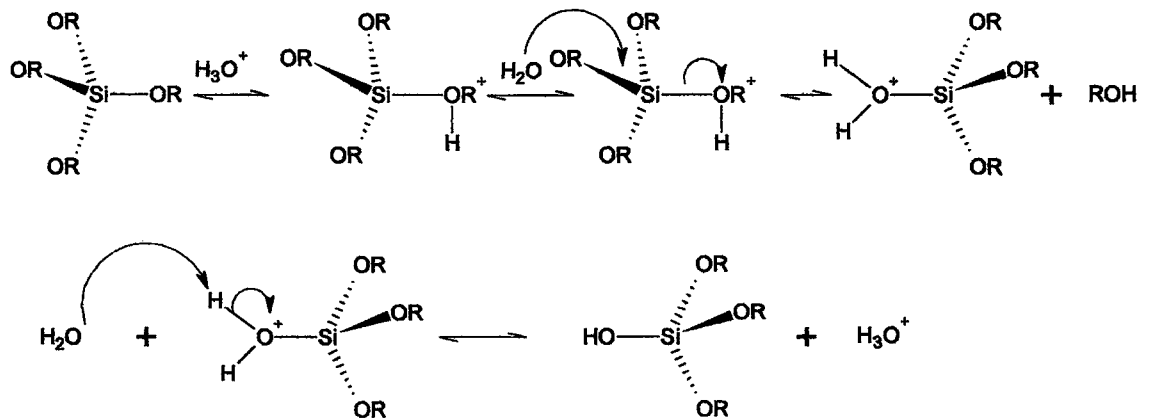
Şekil 1.5. Sol-jel’de gerçekleşen temel reaksiyonlar

Metal alkoksitler, M-O-C bağının yüksek polariteye sahip olması nedeniyle su ile kolaylıkla hidroliz olur. Hidroliz reaksiyonu su molekülündeki oksijen atomunun metal atomuna nükleofilik saldırısı ile S_N2 reaksiyon mekanizması üzerinden gerçekleşir. Hidroliz reaksiyonun hızı;

- Metal atomunun kısmi yükü artıkça artar
- Ayrılan molekülün nükleofilik özelliği artıkça artar
- Metalin doymamışlık derecesi artıkça azalır
- Metal merkezi etrafındaki hacimli gruplar artıkça azalır.

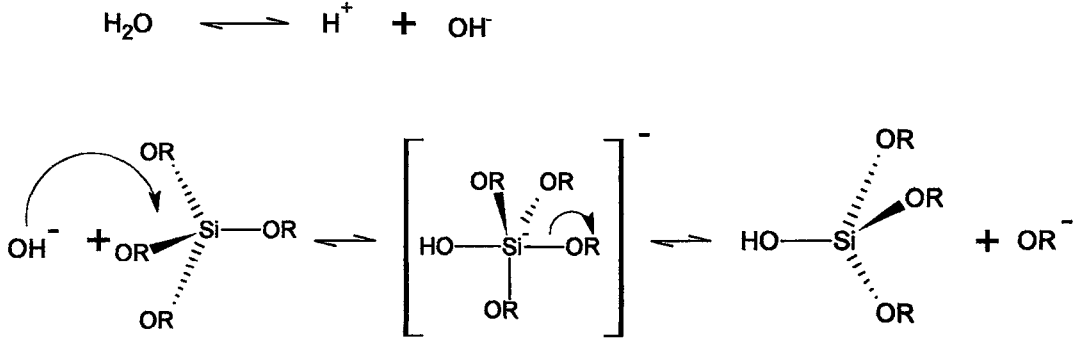
Metal alkoksitler içerisinde yaygın olarak kullanılan ve hidrolize karşı tepkinliği düşük olan silisyum alkoksitin hidroliz reaksiyonu için çoğu zaman bir katalizöre ihtiyaç duyulur. Katalizör olarak mineral asitler ve amonyağın yaygın olarak kullanılması yanında asetik asit, KOH, aminler, KF ve HF'de kullanılır. Seçilen katalizörün asit veya baz olması hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonunu, dolayısıyla oluşan ağın özelliklerini etkiler.

Asit katalizli mekanizma : Asidik koşullar altında OR grubunun protonlanması gerçekleşir ve bu basamak oldukça hızlıdır. Protonlanmış OR grubu merkez metal atomunun elektron yoğunluğunu düşüreceğinden elektrofilik karakterini artırarak su molekülündeki oksijen atomunun nükleofilik saldırısını kolaylaştırır.



Şekil 1.6. Asit katalizli hidroliz mekanizması

Baz katalizli mekanizma : Bazik koşullarda su molekülü ayrışması artarak hidroksil anyonu oluşur. Oluşan bu hidroksil anyonu nükleofilik olarak silisyum metaline saldırarak OR grubunun ayrılmasını sağlar.



Şekil 1.7. Baz katalizli hidroliz mekanizması

Yapılan bir çalışmada silisyum alkoksitlerin asidik hidrolizinde, hidroliz reaksiyonu kondenzasyona oranla hızlı gerçekleşirken baz katalizli hidrolizde; hidroliz reaksiyonu yavaş ilerlerken kondenzasyonun oldukça hızlı gerçekleştiği belirlenmiştir. Bunun sonucu olarak da asit katalizli hidrolizde az dallanmış uzun polimer zincirler oluşurken, baz katalizli hidrolizde çok dallanmış kısa polimer zincirleri oluşur (Brinker 1985).

İstenilen özellikte bir ağın sentezlenmesi için hidroliz ve kondenzasyon reaksiyon hızı ayarlanabilir. Örneğin modifiye silisyum alkoksit kullanımı hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonunun hızını değiştirmektedir. Hidroliz ve kondenzasyon sonucunda oluşan jel, herhangi bir kaplama tekniği uygulanarak film haline getirilebilir. Kaplama tekniklerinde, döndürerek kaplama, daldırma ile kaplama, akıtma ile kaplama ve spreyle kaplama yöntemleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Kullanılacak olan amaca göre kaplama oluşturma tekniği seçimi yapılır. Işık saçılmasını artırmak için pürüzlü bir yüzey oluşturmak gerektiğinden, kaplama ile mat cam üretimi için spreyle yöntemi daha uygundur.

Yüzeyde oluşturulan yaş filmde kurutma işlemi ile çözücü uzaklaşmakta ve kondenzasyon devam etmekte olup filmde büzüşme meydana gelmektedir. Çözücünün tamamen uzaklaştırılması ve kondenzasyonun tamamlanmasıyla kuru film oluşur.

Bu çalışmada kaplama yöntemi kullanarak mat cam oluşumu amaçlanmıştır. Böylece cam yüzeylerinin aşındırılması yöntemlerinde karşılan dezavantajların giderileceği düşünülmüştür. Kaplama yöntemlerinde karşılaşılan düşük mekanik dayanım ve uygulama zorluklarının çözümü bu çalışmanın temel amacıdır. Bu nedenle sol-jel yöntemi seçilerek uygulama kolaylığı ve yüksek mekanik dayanım gücüne sahip kaplamaların oluşturulması hedeflenmiştir.



2. MATERYAL ve METOD

2.1. Kullanılan Kimyasallar

MTEOS : Metiltrietoksilan , Fluka, > % 98 MA : 178 g/mol

TEOS : Tetraetoksisilan, Fluka, > % 98 MA : 208 g/mol

Levasil 300/30 : Su bazlı ağırlıkça % 30'luk stabilize SiO₂, Bayer. % 30

AMEO : 3-Aminopropiltrimetoksisilan, Aldrich, % 97

TiO₂ : 14 nm boyutlu rutil-titanyumdioksit, Kemira P 170

OK 607 : SiO₂ bazlı matlaştırma ajanı, Degussa Acemattt

PrⁱOH : isopropil alkol

EGA : Etil Glikol Asetat, Kimetsan KN :156 °C

BG : Bütil Glikol, Fluka KN :170 °C

PG : Propilen Glikol, Kimetsan KN :187 °C

2.2. Kullanılan Cihazlar

Kaplama çözeltisinde, matlaştırma ajanı ve TiO₂ disperze etme işlemi Yokeş-Vario 6000 markalı mekanik karıştırıcı ile yapılmıştır. Kaplama karışımları, ABC firmasına ait kompresör ile desteklenen 0,7 µm çapında uca sahip sprey tabanca ile cam yüzeyine uygulanmıştır. Kaplamaların sertleştirilmesi için Heraus markalı etüv ve FEKET firmasına ait IR lambaları bulunan cihaz kullanılmıştır. Aşınma sonrası kütle kaybı için Chyo markalı (okuma hassasiyeti: 0,1 mg) hassas tartı kullanılmıştır.

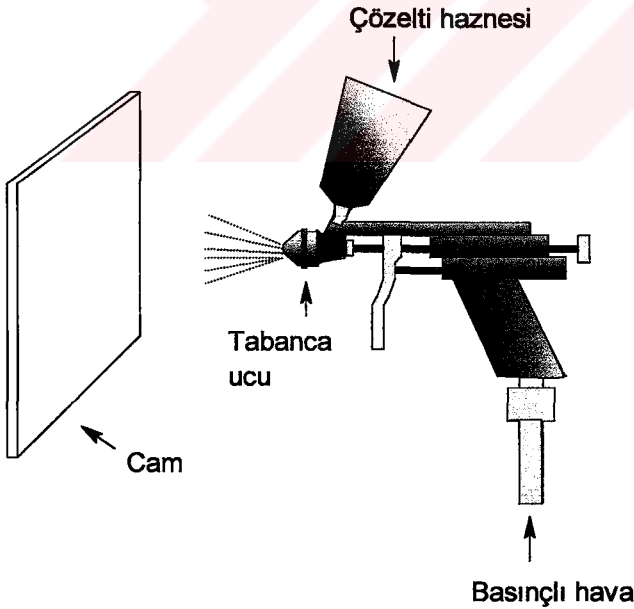
Kaplamaların yüzey pürüzlülüğünün ölçülmesinde Mahr firmasına ait Perthometer, yüzey sertlikleri için Erichsen Hardness Test pencil 318, aşınma testi için Taber Abreser 5131 özelliklerine sahip aşınma cihazı, tutunma ve çizilme özelliklerinin test edilmesi için, ASTM D 3359 standartlarına uygun olarak, Multi Cross Cutter (Erichsen, type 295), yaşlanma testi için solarbox cihazı kullanılmıştır.

Kaplamaların matlık ölçümleri için BYK Gardner firmasına ait Haze-gard Dual cihazı, Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ölçümleri için JEOL 6360LV, TGA analizi için Netzsch Gerätebau GmbH cihazı, elementel analiz için NORAN System six cihazı kullanılmış , bu testler Türkiye Şişe ve Cam Fabrikaları Cam Araştırma Merkezi Laboratuvarında yapılmıştır.

2.3. Metot

Çalışmalarda 10x10 boyutundaki 3 mm'lik camlar, 70 °C de % 30 NaOH çözeltisinde 15-20 dakika ultrasonik su banyosunda bekletildikten sonra saf su ile yıkanıp % 10'luk HNO₃ çözeltisinde nötralize edildikten sonra tamamen temizleninceye kadar saf su ile yıkanıp 150 °C'de 1 saat süre ile kurutuldu.

Kaplamaların yüzeye uygulanması için spre y yöntemi tercih edildi. Bu yöntemde kompresör yardımıyla 5 bar'lık bir basınç oluşturulup, 0,7 µm çapında uca sahip bir spre y tabanca yardımıyla manuel olarak cam yüzeyleri kaplandı.



Şekil 2.1. Kaplama için kullanılan spre y tabanca şekli

2.4. Kaplama Çözeltilerinin Hazırlanması

Yapılan çalışmada farklı MTEOS / TEOS mol oranlarına, toplam katı oranının % 10 ve % 20'si olacak şekilde stabilize SiO₂ eklenerek kaplama karışımları hazırlanmıştır.

MTEOS / TEOS (3:1) + % 10 SiO₂, 36,55 gr MTEOS (0,205 mol), 14,14 gr TEOS (0,068 mol) ve 8,51 gr Levasil 300/30 (0,042 mol SiO₂ içerir) 5 dakika süre ile karıştırıldı. Daha sonra karışıma hidroliz reaksiyonunu katalizlemesi için 0,24 gr HCl (0,007 mol) ve hidrolizin tamamlanması için 6,21 gr H₂O (0,345 mol) eklenerek 15 dakika karıştırıldı. Daha sonra çözeltiye matlaştırma ajanı olarak toplam çözelti ağırlığının % 5'i oranında (3,28 gr) OK 607 ve % 0,5 oranında (0,33 gr) TiO₂ eklenerek bilyalı değirmende 2 saat disperze edildi. Bilyalarından arındırılan karışımdan, tutunma artırıcı primer çözeltisi ile kaplanmış cam örnekler üzerine spre y yöntemi ile kaplama yapıldı.

MTEOS / TEOS (5:1) + % 10 SiO₂, 41,90 gr MTEOS (0,235 mol), 9,78 gr TEOS (0,047 mol) ve 8,68 gr Levasil 300/30 (0,043 mol SiO₂ içerir) 5 dakika süre ile karıştırıldı. Daha sonra karışıma hidroliz reaksiyonunu katalizlemesi için 0,25 gr HCl (0,007 mol) ve hidrolizin tamamlanması için 6,09 gr H₂O (0,338 mol) eklenerek 15 dakika karıştırıldı. Daha sonra çözeltiye matlaştırma ajanı olarak toplam çözelti ağırlığının % 5'i oranında (3,33 gr) OK 607 ve % 0,5 oranında (0,33 gr) TiO₂ eklenerek bilyalı değirmende 2 saat disperze edildi. Bilyalarından arındırılan karışımdan, tutunma artırıcı primer çözeltisi ile kaplanmış cam örnekler üzerine spre y yöntemi ile kaplama yapıldı.

MTEOS / TEOS (7:1) + % 10 SiO₂, 44,93 gr MTEOS(0,252 mol), 7,49 gr TEOS (0,036 mol) ve 8,81 gr Levasil 300/30 (0,043 mol SiO₂ içerir) 5 dakika süre ile karıştırıldı. Daha sonra karışıma hidroliz reaksiyonunu katalizlemesi için 0,25 gr HCl (0,007 mol) ve hidrolizin tamamlanması için 6,00 gr H₂O (0,333 mol) eklenerek 15 dakika karıştırıldı. Daha sonra çözeltiye matlaştırma ajanı olarak toplam çözelti ağırlığının % 5'i oranında (3,37 gr) OK 607 ve % 0,5 oranında (0,34 gr) TiO₂ eklenerek bilyalı değirmende 2 saat disperze edildi. Bilyalarından arındırılan karışımdan, tutunma

artırıcı primer çözeltisi ile kaplanmış cam örnekler üzerine sprej yöntemi ile kaplama yapıldı.

MTEOS / TEOS (9:1) +% 10 SiO₂, 46,54 gr MTEOS (0,261 mol), 6,03 gr TEOS (0,029 mol) ve 8,83 gr Levasil 300/30 (0,043 mol SiO₂ içerir) 5 dakika süre ile karıştırıldı. Daha sonra karışıma hidroliz reaksiyonunu katalizlemesi için 0,25 gr HCl (0,007 mol) ve hidrolizin tamamlanması için 6,00 gr H₂O (0,333 mol) eklenerek 15 dakika karıştırıldı. Daha sonra çözeltiye matlaştırma ajanı olarak toplam çözelti ağırlığının % 5'i oranında (3,38 gr) OK 607 ve % 0,5 oranında (0,34 gr) TiO₂ eklenerek bilyalı değirmende 2 saat disperze edildi. Bilyalarından arındırılan karışımdan, tutunma artırıcı primer çözeltisi ile kaplanmış cam örnekler üzerine sprej yöntemi ile kaplama yapıldı.

MTEOS / TEOS (3:1) +% 20 SiO₂, 34,59 gr MTEOS (0,194 mol), 13,52 gr TEOS (0,065 mol) ve 20,4 gr Levasil 300/30 (0,100 mol SiO₂ içerir) 5 dakika süre ile karıştırıldı. Daha sonra karışıma hidroliz reaksiyonunu katalizlemesi için 0,37 gr HCl (0,010 mol) eklenerek 15 dakika karıştırıldı. Daha sonra çözeltiye matlaştırma ajanı olarak toplam çözelti ağırlığının % 5'i oranında (3,44 gr) OK 607 ve % 0,5 oranında (0,34 gr) TiO₂ eklenerek bilyalı değirmende 2 saat disperze edildi. Bilyalarından arındırılan karışımdan, tutunma artırıcı primer çözeltisi ile kaplanmış cam örnekler üzerine sprej yöntemi ile kaplama yapıldı.

MTEOS / TEOS (5:1) +% 20 SiO₂, 39,58 gr MTEOS (0,222 mol), 9,15 gr TEOS (0,044 mol) ve 20,4 gr Levasil 300/30 (0,100 mol SiO₂ içerir) 5 dakika süre ile karıştırıldı. Daha sonra karışıma hidroliz reaksiyonunu katalizlemesi için 0,37 gr HCl (0,010 mol) eklenerek 15 dakika karıştırıldı. Daha sonra çözeltiye matlaştırma ajanı olarak toplam çözelti ağırlığının % 5'i oranında (3,48 gr) OK 607 ve % 0,5 oranında (0,35 gr) TiO₂ eklenerek bilyalı değirmende 2 saat disperze edildi. Bilyalarından arındırılan karışımdan, tutunma artırıcı primer çözeltisi ile kaplanmış cam örnekler üzerine sprej yöntemi ile kaplama yapıldı.

MTEOS / TEOS (7:1) + % 20 SiO₂, 41,90 gr MTEOS (0,235 mol), 7,28 gr TEOS (0,035 mol) ve 20,4 gr Levasil 300/30 (0,100 mol SiO₂ içerir) 5 dakika süre ile karıştırıldı. Daha sonra karışıma hidroliz reaksiyonunu katalizlemesi için 0,37 gr HCl (0,010 mol) eklenerek 15 dakika karıştırıldı. Daha sonra çözeltiye matlaştırma ajanı olarak toplam çözelti ağırlığının % 5'i oranında (3,50 gr) OK 607 ve % 0,5 oranında (0,35 gr) TiO₂ eklenerek bilyalı değirmende 2 saat disperze edildi. Bilyalarından arındırılan karışımdan, tutunma artırıcı primer çözeltisi ile kaplanmış cam örnekler üzerine sprey yöntemi ile kaplama yapıldı.

MTEOS / TEOS (9:1) + % 20 SiO₂, 43,33 gr MTEOS (0,243 mol), 5,62 gr TEOS (0,027 mol) ve 20,4 gr Levasil 300/30 (0,100 mol SiO₂ içerir) 5 dakika süre ile karıştırıldı. Daha sonra karışıma hidroliz reaksiyonunu katalizlemesi için 0,37 gr HCl (0,010 mol) eklenerek 15 dakika karıştırıldı. Daha sonra çözeltiye matlaştırma ajanı olarak toplam çözelti ağırlığının % 5'i oranında (3,49 gr) OK 607 ve % 0,5 oranında (0,35 gr) TiO₂ eklenerek bilyalı değirmende 2 saat disperze edildi. Bilyalarından arındırılan karışımdan, tutunma artırıcı primer çözeltisi ile kaplanmış cam örnekler üzerine sprey yöntemi ile kaplama yapıldı.

2.5. Oluşturulan Polimerik Ağ Yapısı

Yapılan çalışmada başlangıç maddesi olarak TEOS ve MTEOS seçilmiştir. Bu silisyum alkoksitlerin hidroliz ve polikondenzasyon tepkimeleri sonucunda temel yapı Si-O-Si olan bir polimerik ağ sentezlenmiştir. Oluşturulan polimerik ağ yapısı içerisine SiO₂ partiküllerinin eklenmesiyle yapının katı oranı artırılarak yapıya dayanıklılık kazandırılır.

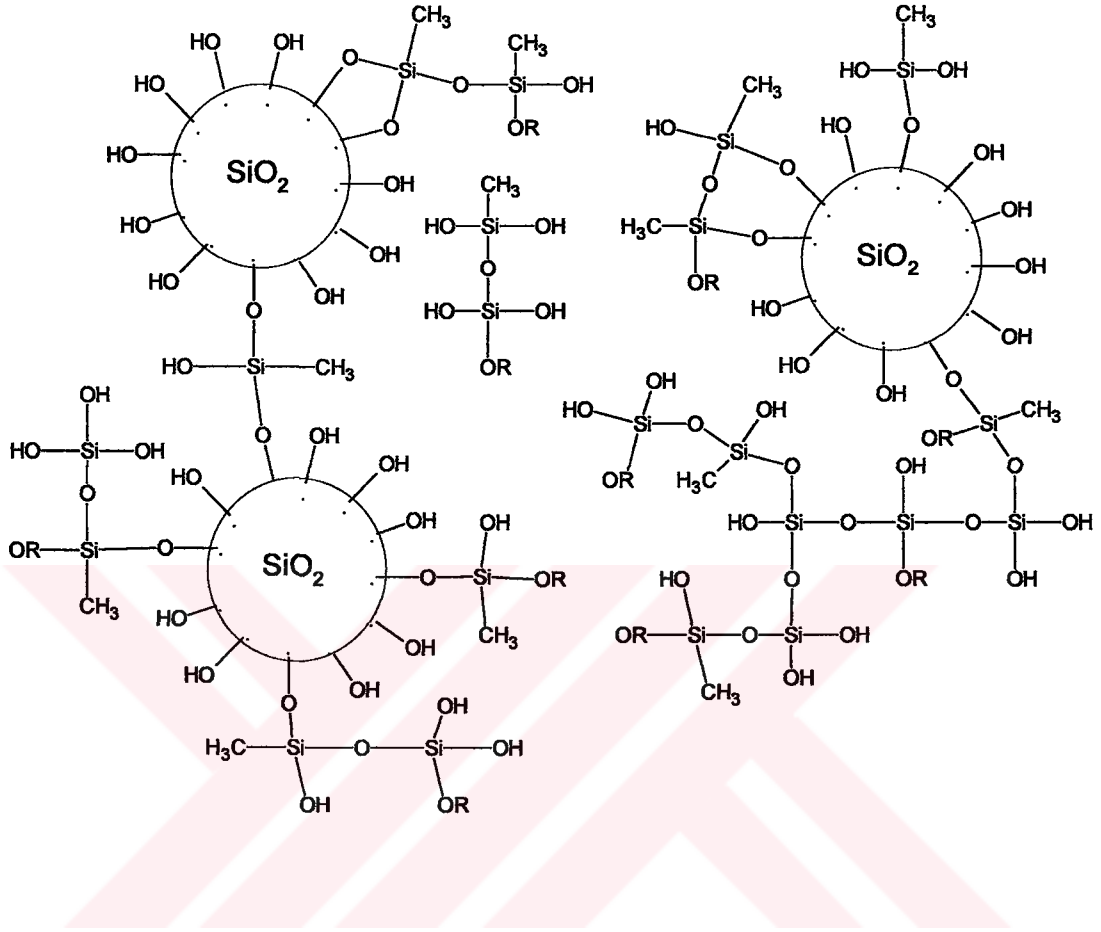
Jitianu ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada IR ve NMR spektroskopileri ile, MTEOS bileşiğinin TEOS'a oranla daha hızlı hidroliz olduğu bulunmuştur. Organik substituentlerle sarılı silisyum atomunun indüktif etkisi ile gözlemlenen hızlı hidroliz tepkimesinin açıklanabilir. Metil grubunun etoksit grubuna göre zayıf elektron sunucu olması silisyum atomunun elektron almasının kolaylaştırır. Yani etoksi grubu yerine metil grubunun bulunması silisyum atomunun kısmi pozitif

yükünü azaltırken, oksijen atomunun kısmi negatif yükünü artırır. Bu durum oksijen atomunun protonlanmasının kolaylaştırarak MTEOS'un TEOS'a oranla daha hızlı hidroliz olmasını sağlar (Jitianu vd 2003). Buda MTEOS ve TEOS'dan oluşan bir sistemde SiO₂ partiküllerine daha çok MTEOS bağlanmasını açıklar.

Yapılan bu çalışmada yapı içerisine SiO₂ partiküllerinin eklenmesinde Levasil 300/30'dan yararlanılmıştır. Levasil 300/30, bazik ortamda elektrostatik olarak stabilize edilmiş ortalama 7 nm yarıçapa sahip su bazlı SiO₂ çözeltisidir. Jellerde mekaniksel özellik kolloidal partiküllerin Van-der-Waals etkileşiminden kaynaklandığı gibi esas olarak partiküller arasında güçlü bir bağ oluşumuna neden olan kimyasal kondenzasyondan kaynaklanır. Stabilizasyon bozulduktan sonra partikül-partikül etkileşimini azaltmak için MTEOS'tan yararlanılır. Hidroliz tepkimesinin asidik ortamda gerçekleştirilmesi partiküllerin stabilizasyonunu da etkilemektedir. MTEOS ile yapılan kaplamalarda SiO₂ partikülleri metil grupları ile sarılmıştır. Partikül yüzeyinin metil grupları ile kaplanması iki önemli sonucu doğurur:

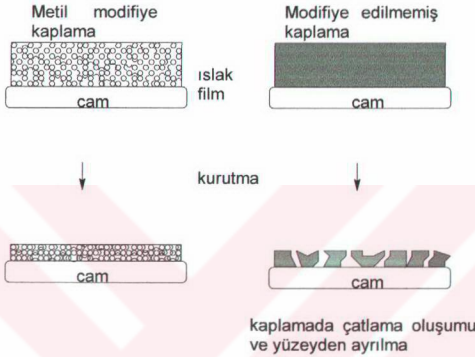
- 1- OH grubunun azlığı partiküllerin kendi arasında kondenze olmasını engeller.
- 2- Partiküller arasındaki itme kuvveti elektrostatik itme kuvvetlerinden daha düşük olduğundan düşük viskozitede jelleşme gerçekleşmeden yüksek katı oranına sahip sol'ler hazırlanabilir (Mennig 1994).

MTEOS /TEOS /SiO₂ dan oluşan bir polimer –kolloidal karışımının yapısı aşağıdaki gibi şematize edilebilir.



Şekil 2.2. MTEOS / TEOS /SiO₂ karışımından oluşan polimer-kolloidal karışımın yapısı

MTEOS ile modifiye edilmiş SiO_2 partikülleri içeren kaplamada kurutma işlemi sırasında herhangi bir sorun oluşmaz iken modifiye edilmemiş kaplamada kuruma işlemi sonucunda çatlamlar oluşur ve cam yüzeyinden ayrılma gözlemlenir (Mennig 1994). Bu durum aşağıdaki gibi şematize edilebilir:



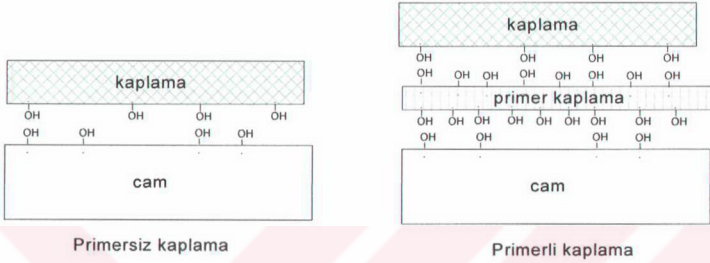
Şekil 2.3. Modifiye ve modifiye edilmemiş kaplamaların karşılaştırılması.

2.6. Kullanılan Primer Çözeltisi ve İşlevi

Yapılan kaplamaların cam yüzeyine tutunmalarını artırmak için AMEO çözeltisi (primer çözeltisi) hazırlanmıştır. Primer çözeltisi; ağırlıkça % 98,5 İPA, %1 AMEO ve % 0,5 H_2O karışımından oluşur.

Yapılan bir çalışma AMEO'nun hidrolize karşı çok duyarlı olduğunu hatta havanın nemi ile kolayca hidroliz olduğunu göstermiştir. Aynı çalışmada yapılan kütle spektroskopisi sonuçları AMEO'nun tamamen hidroliz olduğunu göstermiştir (Zhud 1996). Kaplamaların cam yüzeyine tutunması, kaplama karışımındaki OH gruplarının cam yüzeyi ile etkileşerek bağlanması esasına dayanır. AMEO çözeltisinin hidrolizi ile oluşan çok sayıda OH grubu cam yüzeyi ve kaplamadaki OH grubu ile daha kolay etkileşebilmekte ve kimyasal bağ sayısını artırdığından dolayı tutunma artmaktadır.

Primer çözeltisi çok seyreltik hazırlandığından kendi arasındaki kondenzasyonu engellenerek serbest OH sayısı artırılmıştır.



Şekil 2.4. Kullanılan primer çözeltisinin fonksiyonunu

2.7. Kaplama Çözeltilerinin Substrata Uygulanması ve Kaplamaların Sertleştirilmesi

Yapılan çalışmada iki farklı katı oranındaki farklı MTEOS/TEOS mol oranlarına sahip sistemler incelendi. Hazırlanan tüm kaplamalarda primer çözeltisi kullanılmıştır. Kaplamalar yapılırken 25 $^{\circ}\text{C}$ ve 200 $^{\circ}\text{C}$ 'deki cam substratlar kaplanmıştır. 25 $^{\circ}\text{C}$ 'deki cam yüzeyleri ince bir primer çözeltisi ile kaplandıktan sonra kaplama çözeltisi ile kaplanıp 150 $^{\circ}\text{C}$ 'de 10 dakika veya IR lambaları (1000 watt gücünde) altında 1 dakika bekletilerek kaplamalar sertleştirilmiştir. Cam üretildikten sonra soğuma aşamasında iken kaplanabilmesi düşüncesiyle 200 $^{\circ}\text{C}$ 'deki camlar, substrat olarak seçilmiştir. Çözgenin ani buharlaşması ile kaba yüzey pürüzlülüğü ve fazla gözenekli yapı oluşumuna engel olmak amacıyla, kaplama çözeltisi yüksek kaynama noktalarına sahip çözgen sistemi ile 1:1 oranında seyreltilmiştir. Çözgen karışımı olarak en olumlu sonuç EGA:PG:BG (4:1:1) oranında gözlemlendiğinden tüm sıcak yüzey kaplamalarında kullanılmıştır. Cam substrat yine ince bir primer çözeltisi ile kaplandıktan sonra bu kaplama karışımı ile kaplanarak, 180 $^{\circ}\text{C}$ 'de 10 dakika veya IR lambaları altında 1 dakika bekletilerek kaplamalar sertleştirilmiştir.

2.8. Kullanılan Matlaştırma Ajanı ve Özellikleri

Kaplamalara matlık kazandırmak için % 98'nin ortalama partikül büyüklüğü 4.5 µm olan SiO₂'den oluşan bir matlaştırma ajanı kullanılmıştır. Kaplama çözeltisi içerisine eklenen matlaştırma ajanı film kuruması sonucu oluşan büzülme ve partiküllerin biri birine daha çok yaklaşmasından dolayı gelen ışığın yüzeyden saçılmasına ve mat görünüm oluşmasına neden olacaktır. Bu olay sayfa 14 de şekil.1.4. de gösterilmiştir.



3. BULGULAR

Yapılan çalışmada farklı katı oranı ve farklı MTEOS/TEOS mol oranlarında hazırlanan kaplamalara aşınma testi, yüzey pürüzlülüğü ölçümü, matlık ölçümleri, kaplamanın yüzey sertliğinin ölçülmesi, çizme ve tutunma testi, sem analizi, TGA analizi ve yaşlandırma testi uygulanmıştır. Çizelgelerde boş bırakılan alanlara ait örneklerde aşırı çatlama ve yüzeyden ayrılma gerçekleşmiştir.

3.1. Aşınma Testi

Hazırlanan kaplama örneklerinde aşınma testinde Taber Abraser kullanılarak tüm örneklerdeki 500 çevrim sonucu kütle kaybı incelenmiştir. Kütle kaybı ölçümleri 3 paralel örnekle yapılarak ortalama alınmıştır.

25 °C sıcaklıktaki cam yüzeylerine uygulan ve IR 1 dakikada sertleştirilen kaplamalar için aşınma testi sonuçları aşağıdaki gibidir;

Çizelge 3.1. 25 °C sıcaklıktaki cam yüzeylerine uygulan ve IR 1 dakikada sertleştirilen kaplamalar için aşınma testi sonuçları

Kaplama sitemleri	% 10 SiO ₂ 3/1	% 10 SiO ₂ 5/1	% 10 SiO ₂ 7/1	% 10 SiO ₂ 9/1	% 20 SiO ₂ 3/1	% 20 SiO ₂ 5/1	% 20 SiO ₂ 7/1	% 20 SiO ₂ 9/1
500 çevrimdeki kayıp (mg)	-	1,6	1,8	6,3	-	2,1	5,4	10,2

25 °C sıcaklıktaki cam yüzeylerine uygulan ve 150 °C'de 10 dakikada sertleştirilen kaplamalar için aşınma testi sonuçları aşağıdaki gibidir;

Çizelge 3.2. 25 °C sıcaklıktaki cam yüzeylerine uygulan ve 150 °C'de 10 dakikada sertleştirilen kaplamalar için aşınma testi sonuçları

Kaplama sitemleri	% 10 SiO ₂ 3/1	% 10 SiO ₂ 5/1	% 10 SiO ₂ 7/1	% 10 SiO ₂ 9/1	% 20 SiO ₂ 3/1	% 20 SiO ₂ 5/1	% 20 SiO ₂ 7/1	% 20 SiO ₂ 9/1
500 çevrimdeki kayıp(mg)	-	0,6	1,2	1,1	0,5	1,2	1,1	1,7

200 °C sıcaklıktaki cam yüzeylerine uygulan ve IR 1 dakikada sertleştirilen kaplamalar için aşınma testi sonuçları aşağıdaki gibidir;

Çizelge 3.3. 200 °C sıcaklıktaki cam yüzeylerine uygulan ve IR 1 dakikada sertleştirilen kaplamalar için aşınma testi sonuçları

Kaplama sitemleri	% 10 SiO ₂ 3/1	% 10 SiO ₂ 5/1	% 10 SiO ₂ 7/1	% 10 SiO ₂ 9/1	% 20 SiO ₂ 3/1	% 20 SiO ₂ 5/1	% 20 SiO ₂ 7/1	% 20 SiO ₂ 9/1
500 çevrimdeki kayıp(mg)	3,1	0,5	1,2	2,6	-	0,5	1,4	2,4

200 °C sıcaklıktaki cam yüzeylerine uygulan ve 180 °C 10 dakikada sertleştirilen kaplamalar için aşınma testi sonuçları aşağıdaki gibidir;

Çizelge 3.4. 200 °C sıcaklıktaki cam yüzeylerine uygulan ve 180 °C 10 dakikada sertleştirilen kaplamalar için aşınma testi sonuçları

Kaplama sitemleri	% 10 SiO ₂ 3/1	% 10 SiO ₂ 5/1	% 10 SiO ₂ 7/1	% 10 SiO ₂ 9/1	% 20 SiO ₂ 3/1	% 20 SiO ₂ 5/1	% 20 SiO ₂ 7/1	% 20 SiO ₂ 9/1
500 çevrimdeki kayıp(mg)	-	0,5	1,4	4,4	-	0,7	1,2	4,9

3.2. Matlık Ölçümleri

Kaplamaların matlık derecesinin ölçülmesinde Hazemeter kullanılmıştır. Ölçümde düzlemsel bir substratdan geniş bir aralıkta saçılan ışık miktarı belirlenerek sonuç % cinsinden ifade edilir. Hazırlanan kaplamaların aşınma öncesi, aşınma sonrası ve 500 çevrimdeki matlık azalması ait bulgular aşağıdaki çizelgelerde verilmiştir;

25 °C sıcaklıktaki cam yüzeylerine uygulanan ve IR 1 dakikada sertleştirilen kaplamalar için matlık ölçüm sonuçları aşağıdaki gibidir;

Çizelge 3.5. 25 °C sıcaklıktaki cam yüzeylerine uygulanan ve IR 1 dakikada sertleştirilen kaplamalar için matlık ölçüm sonuçları

Kaplama sitemleri	% 10 SiO ₂ 3/1	% 10 SiO ₂ 5/1	% 10 SiO ₂ 7/1	% 10 SiO ₂ 9/1	% 20 SiO ₂ 3/1	% 20 SiO ₂ 5/1	% 20 SiO ₂ 7/1	% 20 SiO ₂ 9/1
Aşınma Öncesi Matlık (%)	--	52,8	55,6	64,2	--	68,4	68,9	79,5
Aşınma Sonrası Matlık (%)	--	52,7	45,3	46,4	--	55,3	52,9	47,7
500 çevrimdeki matlık değişimi (%)	--	0,1	10,3	17,8	--	13,1	16	31,8

25 °C sıcaklıktaki cam yüzeylerine uygulanan ve 150 °C'de 10 dakikada sertleştirilen kaplamalar için matlık ölçüm sonuçları aşağıdaki gibidir;

Çizelge 3.6. 25 °C sıcaklıktaki cam yüzeylerine uygulanan ve 150 °C'de 10 dakikada sertleştirilen kaplamalar için matlık ölçüm sonuçları

Kaplama sitemleri	% 10 SiO ₂ 3/1	% 10 SiO ₂ 5/1	% 10 SiO ₂ 7/1	% 10 SiO ₂ 9/1	% 20 SiO ₂ 3/1	% 20 SiO ₂ 5/1	% 20 SiO ₂ 7/1	% 20 SiO ₂ 9/1
Aşınma Öncesi Matlık (%)	--	53,6	57,2	65,2	68,3	87,5	78,3	91,7
Aşınma Sonrası Matlık (%)	--	51,2	50,1	50,7	64,4	76,9	63,0	67,0
500 çevrimdeki matlık değişimi (%)	--	2,4	7,1	14,5	4,6	10,6	15,3	24,7

200 °C sıcaklıktaki cam yüzeylerine uygulanan ve IR 1 dakikada sertleştirilen kaplamalar için matlık ölçüm sonuçları aşağıdaki gibidir;

Çizelge 3.7. 200 °C sıcaklıktaki cam yüzeylerine uygulanan ve IR 1 dakikada sertleştirilen kaplamalar için matlık ölçüm sonuçları

Kaplama sitemleri	% 10 SiO ₂ 3/1	% 10 SiO ₂ 5/1	% 10 SiO ₂ 7/1	% 10 SiO ₂ 9/1	% 20 SiO ₂ 3/1	% 20 SiO ₂ 5/1	% 20 SiO ₂ 7/1	% 20 SiO ₂ 9/1
Aşınma Öncesi Matlık (%)	67,2	67,2	64,8	50,3	--	60,9	58,9	59,0
Aşınma Sonrası Matlık (%)	53,7	65,0	61,1	42,9	--	60,1	52,7	51,2
500 çevrimdeki matlık değişimi (%)	13,5	2,2	3,7	7,4	--	0,8	6,2	7,8

200 °C sıcaklıktaki cam yüzeylerine uygulanan ve 180 °C 10 dakikada sertleştirilen kaplamalar için matlık ölçüm sonuçları aşağıdaki gibidir;

Çizelge 3.8. 200 °C sıcaklıktaki cam yüzeylerine uygulanan ve 180 °C 10 dakikada sertleştirilen kaplamalar için matlık ölçüm sonuçları

Kaplama sitemleri	% 10 SiO ₂ 3/1	% 10 SiO ₂ 5/1	% 10 SiO ₂ 7/1	% 10 SiO ₂ 9/1	% 20 SiO ₂ 3/1	% 20 SiO ₂ 5/1	% 20 SiO ₂ 7/1	% 20 SiO ₂ 9/1
Aşınma Öncesi Matlık (%)	--	57,6	57,3	56,7	--	47,8	48,1	50,0
Aşınma Sonrası Matlık (%)	--	55,9	53,1	50,2	--	46,7	43,3	42,8
500 çevrimdeki matlık değişimi (%)	--	1,7	4,2	6,5	--	1,1	4,8	7,2

3.3. Yüzey Pürüzlülüğü Ölçümü

Yüzeyden ışık saçılmasını büyük oranda etkileyen, kaplamanın yüzey pürüzlülüğüdür. Kaplamaların yüzey pürüzlülüğü ölçümü Mahr firmasına ait Perthometer ile yapılarak sonuçlar ortalama yüzey pürüzlülüğü (Ra) ve maksimum yüzey pürüzlülüğü (Rmax) olarak ifade edilmiştir. Ölçüm sonuçları 4 farklı bölgeden yapılan ölçümlerin ortalaması olarak verilmiştir.

25 °C sıcaklıktaki cam yüzeylerine uygulanan ve IR 1 dakikada sertleştirilen kaplamalar için yüzey pürüzlülüğü ölçüm sonuçları aşağıdaki gibidir;

Çizelge 3.9. 25 °C sıcaklıktaki cam yüzeylerine uygulanan ve IR 1 dakikada sertleştirilen kaplamalar için yüzey pürüzlülüğü ölçüm sonuçları

Kaplama sitemleri	% 10 SiO ₂ 3/1	% 10 SiO ₂ 5/1	% 10 SiO ₂ 7/1	% 10 SiO ₂ 9/1	% 20 SiO ₂ 3/1	% 20 SiO ₂ 5/1	% 20 SiO ₂ 7/1	% 20 SiO ₂ 9/1
Ra (µm)	--	0,442	0,478	0,433	--	0,393	0,461	0,382
Rmax (µm)	--	3,70	3,97	3,43	--	2,94	3,37	3,22

25 °C sıcaklıktaki cam yüzeylerine uygulanan ve 150 °C'de 10 dakikada sertleştirilen kaplamalar için yüzey pürüzlülüğü ölçüm sonuçları aşağıdaki gibidir;

Çizelge 3.10. 25 °C sıcaklıktaki cam yüzeylerine uygulanan ve 150 °C'de 10 dakikada sertleştirilen kaplamalar için yüzey pürüzlülüğü ölçüm sonuçları

Kaplama sitemleri	% 10 SiO ₂ 3/1	% 10 SiO ₂ 5/1	% 10 SiO ₂ 7/1	% 10 SiO ₂ 9/1	% 20 SiO ₂ 3/1	% 20 SiO ₂ 5/1	% 20 SiO ₂ 7/1	% 20 SiO ₂ 9/1
Ra (µm)	--	0,479	0,455	0,432	0,384	0,370	0,398	0,416
Rmax (µm)	--	3,54	3,42	3,21	2,86	2,97	3,12	3,35

200 °C sıcaklıktaki cam yüzeylerine uygulanan ve IR 1 dakikada sertleştirilen kaplamalar için yüzey pürüzlülüğü ölçüm sonuçları aşağıdaki gibidir;

Çizelge 3.11. 200 °C sıcaklıktaki cam yüzeylerine uygulanan ve IR 1 dakikada sertleştirilen kaplamalar için yüzey pürüzlülüğü ölçüm sonuçları

Kaplama sitemleri	% 10 SiO ₂ 3/1	% 10 SiO ₂ 5/1	% 10 SiO ₂ 7/1	% 10 SiO ₂ 9/1	% 20 SiO ₂ 3/1	% 20 SiO ₂ 5/1	% 20 SiO ₂ 7/1	% 20 SiO ₂ 9/1
Ra (µm)	0,939	0,990	1,115	1,147	--	0,597	0,424	0,599
Rmax (µm)	7,31	8,52	9,08	9,55	--	5,57	3,2	5,35

200 °C sıcaklıktaki cam yüzeylerine uygulanan ve 180 °C'de 10 dakikada sertleştirilen kaplamalar için yüzey pürüzlülüğü ölçüm sonuçları aşağıdaki gibidir;

Çizelge 3.12. 200 °C sıcaklıktaki cam yüzeylerine uygulanan ve 180 °C'de 10 dakikada sertleştirilen kaplamalar için yüzey pürüzlülüğü ölçüm sonuçları

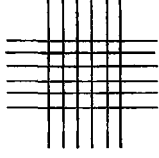
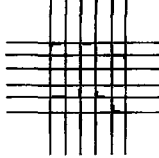
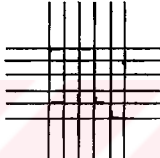
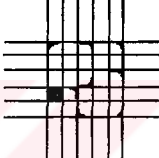
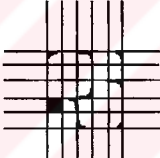
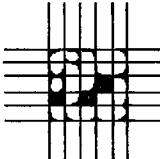
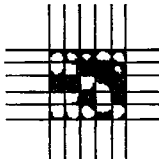
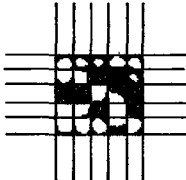
Kaplama sitemleri	% 10 SiO ₂ 3/1	% 10 SiO ₂ 5/1	% 10 SiO ₂ 7/1	% 10 SiO ₂ 9/1	% 20 SiO ₂ 3/1	% 20 SiO ₂ 5/1	% 20 SiO ₂ 7/1	% 20 SiO ₂ 9/1
Ra (µm)	--	0,641	0,712	0,628	--	0,441	0,368	0,813
Rmax (µm)	--	5,88	5,81	5,11	--	3,28	2,89	7,16

3.4. Kaplama Yüzey Sertliğinin Ölçülmesi

Kaplamaların yüzey sertliğinin ölçülmesinde Hardness Test pencil 318 kullanılarak kaplamanın ilk çizilmeye başladığı kuvvet (N değerinde) belirlenmiştir. Tüm kaplamalara uygulanan test sonucunda kaplama yüzey sertliğinin 4-6 N arasında değiştiği bulunmuştur.

3.5. Çizme ve Tutunma Testi

Çizme testi, Erichsen Multi-Cross cutter Model 295 kullanılarak yapıldı. Bu test yapılırken bu alet kullanılarak kaplama yüzeyine bastırılarak çapraz bölgeler oluşturulur. Bu test sonucunda şekil 3.1.'de görüldüğü gibi, çizme ve çizdikten sonra özel bir bantla çekme sonucunda kaplamada meydana gelebilecek görüntüler verilmiştir. Yapılan kaplamalarda çizme-tutunma testlerinin ASTM D 3359 standardına göre; 25 °C'deki cam üzerine uygulanan örneklerin 4B (% 5 den daha düşük sökölme) ve 200 °C'deki cam üzerine uygulanan örneklerin 5B (% 0 sökölme) olduğu görülmüştür.

TUTUNMA TEST SONUÇLARININ SINIFLANDIRILMASI		
SINIFLANDIRMA	SÖKÜLEN YÜZDE ALAN	ÇAPRAZ ÇİZİLMİŞ YÜZEYDE OLUŞAN SÖKÜLME
5B	% 0	
4B	5%'den az	
3B	% 5 – 15	 
2B	% 15 – 35	 
1B	% 35 – 65	 
0B	65%'	

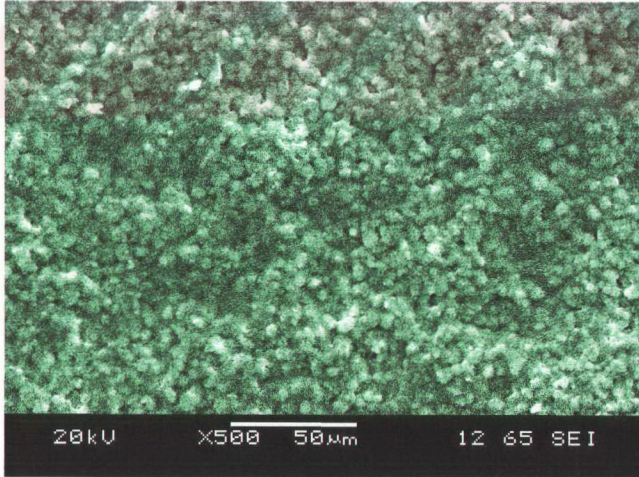
Şekil 3.1. Kaplamaların çizilme ve tutunma testlerinde kullanılan ASTM D 3359 standardı.

3.6.Yaşlandırma Testi

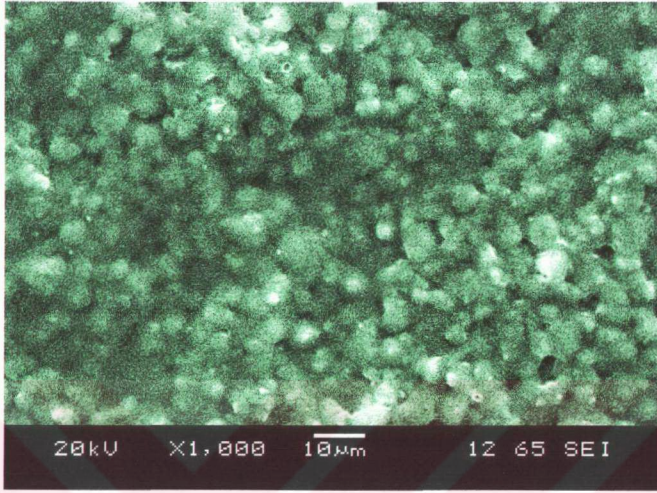
Yapılan kaplamalarda güneş ışınlarından doğabilecek bozulmaları test etmek için Solarbox cihazı kullanılmıştır. Test hızlandırılmış olarak güneş ışınlarının kaplama üzerine etkisini inceler. 7 şiddetinde 1 gün yapılan test güneş olan bir ortamdaki 77 güne karşılık gelir. 114 saat uygulanan (1 yıl) testde kaplamalarda herhangi bir sararma ve bozunma gözlenmemiştir.

3.7. Yapısal Özellikler

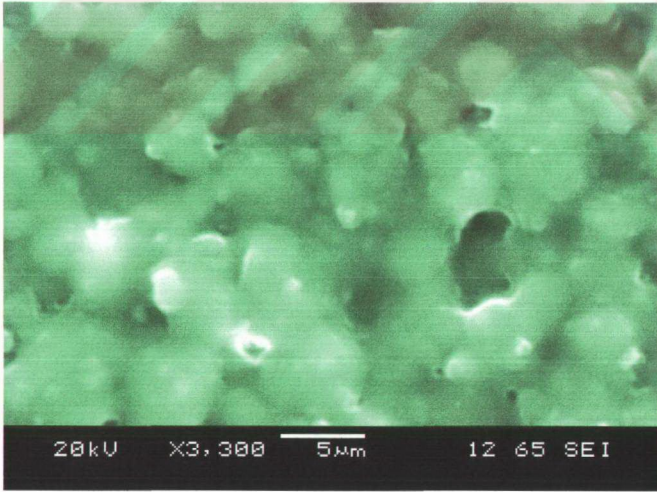
Kaplamalardan MTEOS / TEOS (3:1) +% 20 SiO₂ seçilerek JEOL 6360LV taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapısı incelenmiştir.



Şekil 3.2. MTEOS/TEOS (3/1 mol oranı) sisteminin SEM fotoğrafı



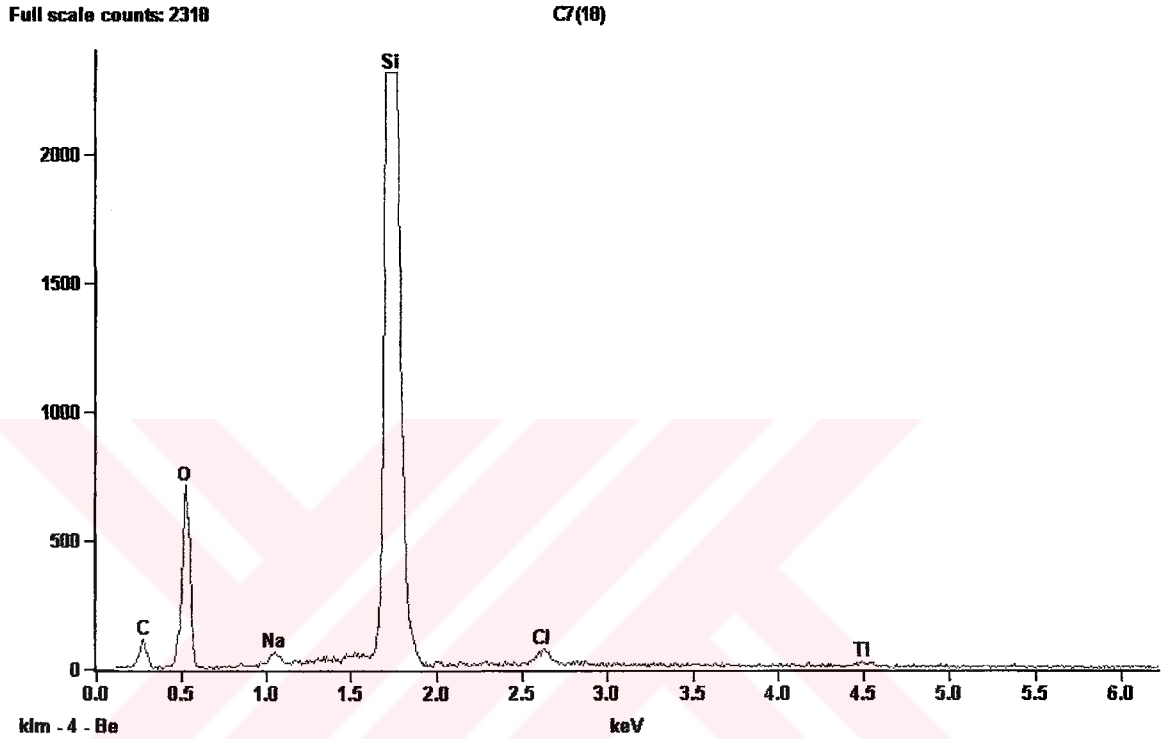
Şekil 3.3. MTEOS/TEOS (3/1 mol oranı) sisteminin SEM fotoğrafı



Şekil 3.4. MTEOS/TEOS (3/1 mol oranı) sisteminin SEM fotoğrafı

3.8. Elementel Analiz

MTEOS / TEOS (3:1) +% 20 SiO₂ örneği için NORAN System six cihazı ile yapılan elementel analiz dağılımı aşağıdaki gibidir.



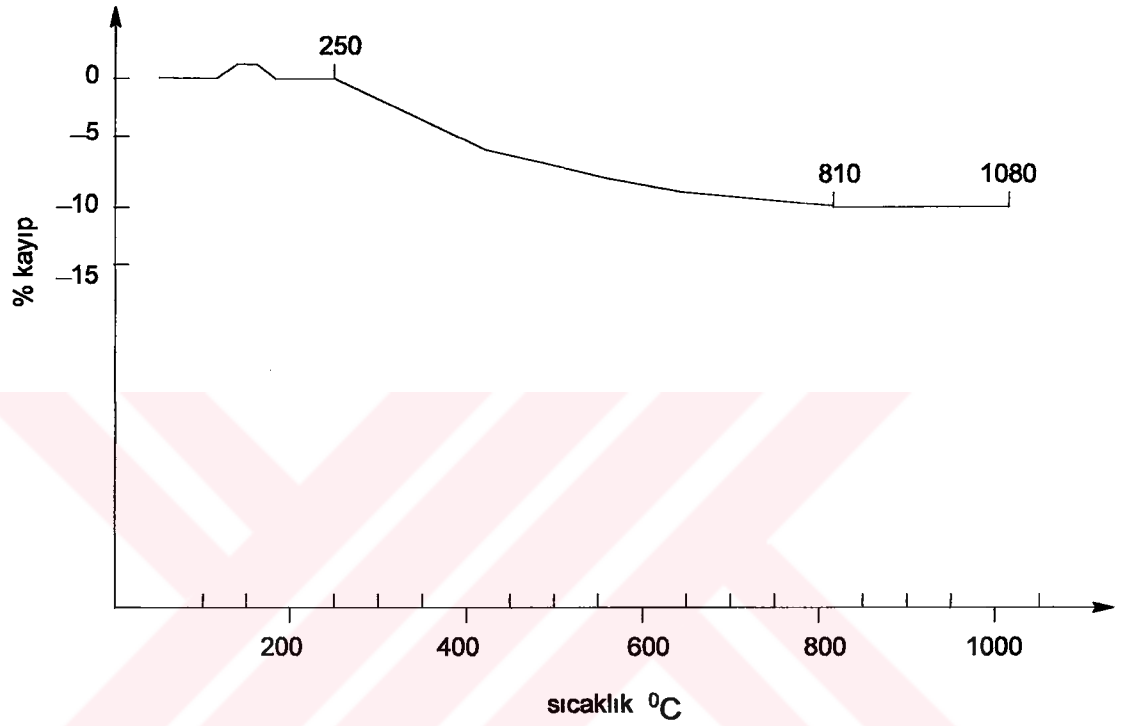
Element	Ağırlık konsantrasyonu %	Bileşik konsantrasyonu %	formül
<i>C</i>	10.28	37.66	CO ₂
<i>O</i>	59.90	0.00	
<i>Na</i>	0.75	1.01	Na ₂ O
<i>Si</i>	28.12	60.17	SiO ₂
<i>Cl</i>	0.63	0.63	
<i>Ti</i>	0.31	0.52	TiO ₂

Şekil 3.5. MTEOS/TEOS (3/1 mol oranı) için elementel analiz sonuçları

Yapılan bölgesel elementel analizde, tablodan da görüldüğü gibi Si; kullanılan MTEOS, TEOS ve eklenen SiO₂'den, Ti; TiO₂'den, Cl; hidroliz için kullanılan HCl'den, Na; camdan geldiği düşünülmektedir.

3.9. Termal analiz

MTEOS / TEOS (3:1) +% 20 SiO₂ sistemi için Netzsch Gerätebau GmbH cihazı ile yapılan TGA ölçüm sonucu aşağıda verilmiştir.



Şekil 3.6. MTEOS/TEOS (3/1 mol oranı) için TGA ölçümü

Yapılan TGA ölçümünde yüksek sıcaklıklara kadar % 10 kütle kaybı gözlenmiştir. Gözlenen bu kayıp karışımdaki organik grupların uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır.

4. TARTIŞMA

Kaplama ile mat cam oluşturulması için sol-gel yöntemi seçilerek, farklı MTEOS/TEOS mol oranlarına 2 farklı oranda su bazlı stabilize SiO_2 eklendi. Her bir kaplama karışımı 25°C ve 200°C 'deki cam örnekler üzerine uygulanarak her bir kaplama örneği IR ve ısısal olarak sertleştirildi. Sentezlenen kaplamaların mekanik ve yapısal özellikleri incelendi.

Kaplamalar, uygulandıkları cam sıcaklığı ve sertleştirme yöntemine göre 4 farklı sınıfa ayrıldı. Sistemler incelenirken kütle kaybı ile kesin yargılara varılamadığından matlık değişim sonuçları ile birlikte yorumlanmaya çalışıldı.

25°C sıcaklıktaki cam yüzeyine uygulanan ve IR lambaları ile sertleştirilen kaplamalar incelendiğinde % 10 $\text{SiO}_2 + 3/1$ (MTEOS/TEOS mol oranı) ve % 20 $\text{SiO}_2 + 3/1$ (MTEOS/TEOS mol oranı) içeren kaplamalarda çatlama oluşumu ve cam yüzeyinden ayrılma gözlenmiştir. Bunun nedeni, MTEOS miktarının az olmasından dolayı SiO_2 partiküllerinin kendi aralarında çok fazla kondense olmasıdır. Ayrıca IR lambaları kullanılarak yapılan sertleştirmede şok ısıtma uygulaması çözgen çıkışının çok hızlı olmasına ve daha düzensiz kondenzasyona neden olmuştur. Ayrıca eklenen SiO_2 partikül miktarı arttıkça anorganik kısmın artmasından dolayı kaplamanın sertliği artarak esnekliği azaldı. Bunun sonucu olarak da aşınma değerleri artmıştır. Sonuç olarak % 10 SiO_2 içeren kaplamalar incelendiğinde, kütle kaybı ve matlık değişimi sonuçlarına göre en iyi örneğin MTEOS / TEOS mol oranının 5/1 olduğu sistem bulunmuştur. Sistemdeki MTEOS oranı arttıkça partiküller arasındaki etkileşim ve tozların polimerik ağ içerisine girmesi zorlaşır. MTEOS miktarının artması, yapının çapraz bağlanma olasılığını ve aşınma direncini düşürür. Bu nedenle MTEOS miktarı, partiküllerin kendi arasında aşırı kondense olmasını engelleyecek kadar fazla, partikül etkileşimlerin tamamen ortadan kalkmayacağı kadarda az olmalıdır.

IR lambaları ile yapılan sertleştirme ile ısısal sertleştirme kıyaslandığında, ani ısı uygulanması çözgen uzaklaşma hızını arttıracak ve kontrolsüz kondenzasyon oluşumuna neden olacaktır.

25 °C sıcaklıktaki cam yüzeyine uygulanan ve 150 °C'de sertleştirilen kaplamalar incelendiğinde; % 20 SiO₂ içeren sistemlerde yine MTEOS mol oranının artmasıyla SiO₂ partikülleri daha fazla metil grubu ile sarılacak ve partikülün polimerik ağ içerisinde daha kararlı bağlanması engellenecektir. Ayrıca çapraz bağlanma olasılığı düşeceği için aşınmaya karşı dayanıklılığın azalması beklenir ve bu durum deneysel olarakda gözlenmiştir. Bu sistemde aşınma kaybı ve matlık değişim sonuçları dikkate alındığında, en iyi sonucun 5/1 mol oranında MTEOS/TEOS ve % 10 SiO₂ içeren kaplama olduğu bulunmuştur.

200 °C sıcaklıktaki cam yüzeyine uygulanan ve IR lambaları ile sertleştirilen kaplamalar incelendiğinde, kütle kaybı değerleri dikkate alınarak yapılan değerlendirmede en iyi sistemlerin %10 SiO₂'li 5/1 ve % 20 SiO₂'li 5/1 olduğu gözlenmiştir. Matlık değişim değerleri dikkate alındığında ise IR lambaları ile sertleştirme ve yüksek oranda SiO₂ eklenmesine rağmen, % 20 SiO₂'li 5/1 sistemi daha iyidir. Bunun sebebinin sıcak yüzeylere uygulanan kaplamalarda, kaplama karışımının 1:1 oranında EGA/BG/PG çözen karışımı ile seyreltilmesi olduğu düşünülmektedir. Sistemin katı oranı fazla olmasına rağmen çözen ilavesi ile partiküllerin kendi aralarında kondense olma ihtimali azalmaktadır ve böylece kaplama daha iyi çıkmaktadır. Seyreltmede kullanılan çözenler, farklı kaynama noktalarına sahip ve kaynama noktaları basamaklı olarak artacak şekilde (156-170-187 °C) seçilmiştir. Bu seçim, sertleştirme işlemi sırasında çözen buharlaşmasının daha düzgün, dolayısıyla kondenzasyonun daha kontrollü olmasını sağlamıştır. Seyreltmenin etkisiyle, daha yüksek katı oranına sahip ve yeteri kadar MTEOS ile modifiye olduğu düşünülen kaplama sistemlerinden, % 20 SiO₂'li 5/1 en iyi aşınma ve matlık değişim sonuçlarını vermiştir.

Benzer şekilde 200 °C sıcaklıktaki cam yüzeylerine uygulanan ve ısısal olarak sertleştirilen kaplamalar incelendiğinde, kütle kaybı ve matlık değişimi sonuçları dikkate alınırsa, en iyi sonucun yukarıda anlatılan nedenlerden dolayı % 20 SiO₂'li 5/1 olması beklenmiş ve deneysel olarak da gözlenmiştir.

Asit ile aşındırma yöntemi ile oluşturulan mat camlarda ortalama yüzey pürüzlülüğü (Ra) 0,3-1,2 μm arasında değişmekte olup, daha yüksek değerlerde kaba yüzey pürüzlülüğüne sahip olmaktadır (Yuuzi 2003). Bu aralıktaki yüzey pürüzlülüğünde satenimsi bir dokunma hissi oluşmaktadır. 25 $^{\circ}\text{C}$ 'deki cam yüzeylere uygulanan kaplamalara ait yüzey pürüzlülüğü değerleri incelendiğinde Ra değeri 0,37-0,47 μm arasında değişmektedir. 200 $^{\circ}\text{C}$ 'deki cam yüzeylere uygulanan kaplamalarda çözgen buharlaşması daha hızlı olduğunda Ra değerleri 0,37-1,15 μm arasında değişmektedir. Yapılan tüm kaplamalarda asit ile aşınma ile elde edilen mat camlara eşdeğer yüzey pürüzlülüğü gözlenmiştir.

MTEOS/TEOS/SiO₂ oluşan kaplamanın SEM fotoğrafları incelendiğinde, kaplamada çok fazla yüzey pürüzlülüğü ve çatlakların oluşmadığı gözlenmiştir. Kaplamanın anorganik bir kaplama olması ve çok az organik grup içermesinden dolayı TGA ölçümünde 1080 $^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar toplam kütle kaybı % 10 olarak bulunmuştur. Ayrıca yapılan elementel analiz sonucunda yapıda SiO₂'den kaynaklanan silisyuma ait şiddetli bir pik ve yapıdaki metil gruplardan kaynaklanan karbon piki açıkça görülmektedir.

5. SONUÇ

Yapılan kaplamalar için elde edilen bulgular incelendiğinde; 25 °C'deki cam yüzeyine uygulanan, IR lambaları altında 1 dakika ve 150 °C de 10 dakika sertleştirilen kaplamalar içinde kütle kaybı ve aşınma sonrası matlık değişimi sonuçlarında, % 10 SiO₂ içeren ve MTEOS/TEOS mol oranının 5/1 olduğu kaplama karışımı en iyi sistem olarak belirlenmiştir. Bu kaplamaların tümünde çizme ve tutunma testlerinde toplam sökülme miktarının % 5'den düşük olduğu belirlenmiştir.

200 °C'deki cam yüzeyine uygulanan, IR lambaları altında 1 dakika ve 180 °C'de 10 dakika sertleştirilen kaplamalar içinde kütle kaybı ve aşınma sonrası matlık değişimi sonuçlarına göre, % 20 SiO₂ içeren ve MTEOS/TEOS mol oranının 5/1 olduğu kaplama karışımı en iyi sistem olarak belirlenmiştir. Bu kaplamaların tümünde çizme ve tutunma testlerinde toplam sökülme miktarı % 0 olarak belirlenmiştir.

Tüm kaplama sistemleri incelendiğinde, uygulanan testlerden elde edilen sonuçlardan yararlanılarak % 20 SiO₂ içeren ve MTEOS/TEOS mol oranının 5/1 olduğu kaplama karışımının 200 °C'deki cam yüzeyine uygulanması ve IR lambaları altında 1 dakika sertleştirilmesi ile elde edilen kaplamanın bu çalışmada en olumlu örnek olduğu bulunmuştur. Bu sonuçtan yola çıkılarak, camın üretim aşamasından sonra soğurken 200 °C'deyken bu sistemle kaplanması ve IR lambaları ile 1 dakika gibi kısa bir sürede sertleştirilmesi ile mat cam üretilmesi mümkün görülmektedir.

6. KAYNAKLAR

- BOUSBOAA C. MADJOUBİ A. HAMİDOUCHE M. and BOUAOUADJA N. 2002. Effect of annealing and chemical strengthening on soda lime glass erosion wear by sand blasting. *Journal of the European Ceramic Society*, 23: 331-343
- BOUZID, S. and BOUAOUADJA, N. 2000. Effect of impact angle on glass surface eroded by sand blasting. *Journal of the European Ceramic Society*, 20: 481-488
- BRINKER, C. S. and SCHERER, G. W. 1985. Sol-gel-glass: I. Gelatin and gel structure. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 70: 301-322
- BRINKER, C. J. 1988. Hydrolysis and condensation of silicate: effects on structure. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100: 31-50
- DE JONG, B. H. W. S. BEERKENS, R. G. C. and VAN NIJNATTEN, P. A. 2002. Glass. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Electronic Release Wiley-VCH, Sixth Edition, Germany
- DISHLICH, H. 1985. Sol-gel 1984-2004. *Journal of Non-Crystalline solids*, 73: 599-12
- JITIANU, A. BRITCHI, A. DELEANU, C. BADESCU, V. and ZAHARESCU, M. 2003. Comparative study of the the sol-gel processes starting with different substituted Si-alkoxides. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 319: 263-279
- LIVAGE, J. 1997. Sol-gel processes. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 2: 132-138
- LIVAGE, J. and SANCHEZ C. 1992. Sol-Gel Chemistry. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 145: 11-19
- MACKENZIE J.D. 1982. State of art and prospects of glass science. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 52: 1-8
- MACKENZIE, J. D. 1998. Applications of sol-gel process. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100: 162-168
- MENNİG, M. JONSCHKER, G. and SCHMİDT, H. 1994. Flame retardent coatings on glass. *Glass-Ingenieur*, 3:54-60.
- MONK, D. J. and SOANE, D.S. 1993. A review of chemical reaction mechanism and kinetics for hydrofluoric acid etching of silicon dioxide for syrface micromachining applications. *Thin Solid Films*, 232: 1-12
- MOREY, G.W. 1938. The properties of glass. *ACS Monogr*, 77: 561

- NIEDERPRUM, H. KLEIN, H. G. and MEUSSDOERFFER, J. N. 1997. US Patent 4055458
- PRIGOGINE M. and PROKOPOWICZ M. 1989. *Glasstech., Ber.* 62: 249
- RAWSON, H., 1980. Properties and Applications of Glass. *Elsevier Scientific Publ. Co.*, 661-704
- SANCHEZ, C. and RIBOT, F. 1994. Design of hybrid organic-inorganic materials synthesised via sol-gel chemistry. *New journal of Chemistry*, 18: 1007-1047
- SANCHEZ, C. and LIVAGE, J. 1990. Sol-gel chemistry from metal alkoxide precursors. *New Journal of Chemistry*, 18: 1007-1047
- SCHMIDT, H. SCHOLZE, and H. KAISER A. 1984. Principle of Hydrolysis and condensation reaction of alkoxysilanes. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 63: 1-11
- SCHUBERT, U. HUSING, N. and LORENZ, A. 1995. Hybrid inorganic-organic materials by metal alkoxides. *Chemistry of Materials*, 2010-2027
- SPIERINGS, G. A. C. M. 1993. Wet chemical etching of silicate glasses in hydrofluoric acid based solution. *Journal of Materials Science*, 28: 6261-6273
- TURNER, C. W. 1991. Sol-gel process principle and applications. *Ceramic Bulletin*, 70: 9
- ZARZYCKI, J. 1982. Glass Structure. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 52: 31-43
- ZHMUD, B.V. and SONNEFELD, J. 1996. Aminopolysiloxane gels: production and properties. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 195: 16-27

ÖZGEÇMİŞ

Nadir KİRAZ 1980 yılında Almanya’da doğdu. İlkokul, orta ve lise eğitimini Malatya’da tamamladı. 1997 yılında girdiği İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nden 2001 yılında mezun oldu. 2002 yılında Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalında araştırma görevlisi olarak göreve başladı. Halen aynı üniversitede araştırma görevlisi olarak görevine devam etmektedir.

