

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SOL – JEL YÖNTEMİ İLE HAZIRLANAN TiO₂ – SiO₂
NANOKOMPOZİT İNCE FİLMLEİN FİZİKSEL ve MEKANİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ezgi Deniz BİÇER

Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Fizik Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Esra ÖZKAN ZAYİM

Eş Danışman: Uzm. Dr. Refika BUDAKOĞLU

MAYIS 2015

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SOL – JEL YÖNTEMİ İLE HAZIRLANAN TiO₂ – SiO₂
NANOKOMPOZİT İNCE FİLMLEİN FİZİKSEL ve MEKANİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Ezgi Deniz BİÇER
(509111109)**

Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Fizik Mühendisliği Programı

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Esra ÖZKAN ZAYİM
Eş Danışman: Uzm. Dr. Refika BUDAKOĞLU**

MAYIS 2015

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509111109 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Ezgi Deniz BİÇER**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**SOL – JEL YÖNTEMİ İLE HAZIRLANAN TiO₂ - SiO₂ NANOKOMPOZİT İNCE FİLMLEİN FİZİKSEL ve MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Esra ÖZKAN ZAYİM**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Eş Danışman : **Uzm. Dr. Refika BUDAKOĞLU**

Şişecam Bilim ve Teknoloji Merkezi

Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. Demet AKTAŞ**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Mehmet Şeref SÖNMEZ

İstanbul Teknik Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Safettin YILDIRIM

İstanbul Üniversitesi

Teslim Tarihi : **04 Mayıs 2015**

Savunma Tarihi : **29 Mayıs 2015**

Aileme ve dostlarıma,

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca beni her konuda destekleyen, yardımlarını ve tecrübelerini esirgemeyen, tez çalışmamın tamamlanmasında bana yol gösteren danışmanım Sayın Prof. Dr. Esra ÖZKAN ZAYİM'e, tezimin şekillenmesinde çok emeği geçen, tüm deneysel çalışmalarım sırasında yanımda olan, bana sınırsız imkan sunarak çalışmamın tamamlanmasını hızlandıran, bilgi ve tecrübelerini özveriyle paylaşan, eş danışmanım Sayın Uzm. Dr. Refika BUDAKOĞLU'na en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma, Şişecam Şirketler Grubu tarafından desteklenmiştir. Kullanılan tüm malzeme ve materyaller, Şişecam Bilim ve Teknoloji Merkezi tarafından temin edilmiş olup, tüm deneysel çalışmalar ve ölçümler, Şişecam Bilim ve Teknoloji Merkezi bünyesinde yapılmıştır.

Tez çalışmam için her türlü imkan ve desteği sağlayan, Şişecam Bilim ve Teknoloji Merkezi'ne, özellikle Atmosferik Kaplama Yöneticiliği ve Bilgi Belge Yöneticiliğine, ve tüm çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Bu günlere gelmemi sağlayan ve her zaman yanımda olan anneme ve babama, beni her zaman neşelendiren kardeşim Esin BİÇER'e, varlığı ile hayatıma anlam katan Ömer Faruk KAÇAR'a ve beni her koşul altında destekleyen ve yalnız bırakmayan tüm dostlarıma ayrıca teşekkür ederim.

Mayıs 2015

Ezgi Deniz Biçer

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
SEMBOL LİSTESİ	xvii
ÖZET.....	xxi
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	5
2.1 İnce Film Oluşturma Mekanizmaları	5
2.2 Sol-Jel Yöntemi.....	6
2.3 Sol-Jel Yöntemi Uygulama Teknikleri	9
2.4 Sol-Jel Yönteminin Avantaj ve Dezavantajları	11
2.5 Sol-Jel Yönteminin Uygulama Alanları	12
2.6 İnce Film Optiği	13
2.6.1 Saydam ortamın ışığı yansıtması ve geçirmesi	13
2.6.2 Soğurucu ortamın ışığı yansıtması ve geçirmesi.....	17
2.6.3 Tek kat filmin ışığı yansıtması ve geçirmesi (toplama metodu).....	19
2.7 Nanoindentasyon	23
2.8 Camın Özellikleri	29
2.9 Camın Mukavemeti	30
2.10 Camın Teorik Mukavemeti	31
2.11 Weibull İstatistiksel Dağılımı.....	34
2.12 Camda Mukavemet Arttırma Yöntemleri	35
3. MALZEME VE YÖNTEM	39
3.1 Cam Altlıkların Temini	39
3.2 Cam Yüzeylerinin Temizlenmesi.....	39
3.3 Cam Yüzeylerinde İndentasyon İzinin Oluşturulması	40
3.4 Kaplama Çözeltisinin Hazırlanması.....	40
3.5 Kaplama Yöntem ve Tekniği	40
3.6 Örnek Hazırlama Sistematiği	41
3.7 Karakterizasyon Yöntemleri	42
3.7.1 Çözelti analizleri	42
3.7.2 Mikro yapı incelemesi.....	43
3.7.3 Temas açısı ve yüzey enerjisi.....	43
3.7.4 Kaplama kalınlığı.....	44
3.7.5 Kaplamaların optik özellikleri	45
3.8 Fiziksel Testler	45
3.8.1 Halka üstü halka testi	45
3.8.2 Yüzey tutunma testi	46
3.8.3 Çizilme testi	46
3.8.4 Kalem sertlik testi	47
3.8.5 Nanoindentasyon testi	47
4. SONUÇLAR	49
4.1 Termal Gravimetrik – Diferansiyel Termal Analiz Sonuçları	49

4.2 SEM ile Yüzeylerin İncelenmesi	51
4.3 SEM Yan Kesit Kalınlık Ölçüm Sonuçları	51
4.4 EDX Analiz Sonuçları	53
4.5 Temas Açısı ve Yüzey Enerjisi Sonuçları	55
4.6 Kalınlık Ölçümlerinin Sonuçları	56
4.7 Optik Ölçümlerin Sonuçları	57
4.8 Örneklerin Mukavemet Değerleri.....	62
4.9 Örneklerin Weibull İstatistiksel Dağılımı	68
4.10 Fiziksel Testlerin Sonuçları	71
4.11 Yüzey Pürüzlülüğü ve Püsluluk Ölçümü	71
4.12 Nanoindentasyon Deneyi Sonuçları	73
5. GENEL SONUÇLAR	75
KAYNAKLAR.....	79
EKLER.....	83
ÖZGEÇMİŞ.....	101

KISALTMALAR

AFM	: Atomic Force Microscopy
ASTM	: American Society for Testing and Materials
BOR	: Ball on Ring
CVD	: Chemical Vapor Deposition
DTA	: Differential Thermal Analysis
EDS	: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
EG	: Ethylene Glycol
ETOH	: Ethanol
GLYMO	: Glisidoksiltrimetoksisilan
HM	: Hardness of Martens
HNO₃	: Nitric Acid
HV	: Hardness of Vickers
M	: Metal Katyonu
MEMS	: Micro-Electro-Mechanical Systems
PVD	: Physical Vapor Deposition
R	: Reflectance
ROR	: Ring on Ring
SEM	: Scanning Electron Microscopy
SiO₂	: Silicon Dioxide
T	: Transmittance
TA	: Temas Açısı
TEOS	: Tetraethyl orthosilicate
TGA	: Thermogravimetric Analysis
TiO₂	: Titanium Dioxide
UV	: Ultraviolet
Vis	: Visible
X	: Anyonik Grup

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Nanoindentasyon uçlarının özellikleri.....	23
Çizelge 3.1 : Örneklerin kodlanması.	42
Çizelge 3.2 : Yapışma testi ile kaplamanın sınıflandırılması.	46
Çizelge 3.3 : Deneylerde kullanılan elmas Berkovich uca ait açı değerleri.	48
Çizelge 4.1 : Örneklerin SEM görüntüsünden elde edilen kalınlık değerleri.	52
Çizelge 4.2 : Oksijen dahil bileşen yüzdesi.	53
Çizelge 4.3 : Oksijen dahil elemental yüzde.....	54
Çizelge 4.4 : Örneklerin temas açısı değerleri.	55
Çizelge 4.5 : Örneklerin yüzey enerjileri.	56
Çizelge 4.6 : Örneklerin profilometre ile ölçülen kalınlık değerleri.....	56
Çizelge 4.7 : Profilometre ve SEM ile elde edilen kalınlıkların karşılaştırılması.	57
Çizelge 4.8 : 1,6 mm'lik örnekler içim görünür ve solar ışık bölgelerinde %T ve %R değerleri.....	60
Çizelge 4.9 : 2,2 mm'lik örnekler içim görünür ve solar ışık bölgelerinde %T ve %R değerleri.....	61
Çizelge 4.10 : 1,6 mm kalınlığa sahip örneklerin mukavemet değerleri.	63
Çizelge 4.11 : 2,2 mm kalınlığa sahip örneklerin mukavemet değerleri.	66
Çizelge 4.12 : Tüm örneklerin Weibull güvenilirlik “m” değeri.	68
Çizelge 4.13 : Örneklerin fiziksel test sonuçları.....	71
Çizelge 4.14 : Örneklerin pürüzlülük değerleri.	71
Çizelge 4.15 : Örneklerin püslülük değerleri.	71
Çizelge 4.16 : Nanoindentasyon deneyi sonuçları.....	73

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : İnce film hazırlama teknikleri.....	5
Şekil 2.2 : Sol-jel teknolojisi ürünleri.....	9
Şekil 2.3 : Daldırarak kaplama yöntemi.....	10
Şekil 2.4 : Sınır bölgesinde gelen, geçen ve yansıyan elektromanyetik dalga.....	14
Şekil 2.5 : Bir filme gelen ışığın çoklu yansıma ve geçişleri.....	20
Şekil 2.6 : İndentasyon uçlarının şematik gösterimi.....	23
Şekil 2.7 : Yük altında şekil değiştirme eğrisi.....	25
Şekil 2.8 : Halka üstü halka test aparatın şematik gösterimi.....	30
Şekil 3.1 : K10-16 örneğinin EG ile yapılan temas açısı deneyi.....	43
Şekil 3.2 : Berkovich nanoindentasyon ucunun SEM görüntüsü.....	47
Şekil 3.3 : Berkovich nanoindentasyon ucu açıların gösterimi.....	48
Şekil 4.1 : Hazırlanan kaplama çözeltisine ait DTA grafiği.....	49
Şekil 4.2 : Hazırlanan kaplama çözeltisine ait TG grafiği.....	50
Şekil 4.3 : Kaplamanın küreleştirme sıcaklığı 190 C'ye ait DTA-TG grafiği.....	50
Şekil 4.4 : Örneklerin yüzeylerinin SEM görüntüsü.....	51
Şekil 4.5 : Örneklerin yan kesit SEM görüntüsü.....	52
Şekil 4.6 : 1,6 mm kalınlıktaki referans ve farklı çekiş hızları ile kaplanmış örneklerin geçirgenlik dalga boyu grafiği.....	57
Şekil 4.7 : 1,6 mm kalınlıkta referans ve farklı çekiş hızları ile kaplanmış örneklerin yansıtma dalga boyu grafiği.....	58
Şekil 4.8 : 2,2 mm kalınlıkta referans ve farklı çekiş hızları ile kaplanmış örneklerin geçirgenlik dalga boyu grafiği.....	59
Şekil 4.9 : 2,2 mm kalınlıkta referans ve farklı çekiş hızları ile kaplanmış örneklerin yansıtma dalga boyu grafiği.....	59
Şekil 4.10 : 1,6 mm kalınlığa sahip minimum ve maksimum mukavemet gösteren örnekler.....	62
Şekil 4.11 : 1,6 mm kalınlığa sahip örneklerin mukavemet değerlerinin gauss dağılımı.....	64
Şekil 4.12 : 2,2 mm kalınlığa sahip minimum ve maksimum mukavemet gösteren örnekler.....	65
Şekil 4.13 : 2,2 mm kalınlığa sahip örneklerin mukavemet değerlerinin gauss dağılımı.....	67
Şekil 4.14 : 1,6 mm kalınlığa sahip örneklerin Weibull grafiği.....	69
Şekil 4.15 : 2,2 mm kalınlığa sahip örneklerin Weibull grafiği.....	70
Şekil 4.16 : 1,6 mm kalınlığa sahip kaplanmamış camda nanoindentasyon izlerinin mikroskop altında görüntüsü.....	73

SEMBOL LİSTESİ

E	: Elektrik alan vektörü (2.6)
D	: Elektrik akı yoğunluğu (Deplasman) vektörü
ϵ	: Dielektrik sabiti
H	: Manyetik alan vektörü
B	: Manyetik akı yoğunluğu vektörü
μ	: Manyetik geçirgenlik sabiti
c	: Boşlukta ışık hızı
t	: Zaman
ρ	: Hacim yük yoğunluğu
σ	: Yüzey yük yoğunluğu
E_{0x}	: Gelen dalga için elektrik alanın x bileşeni
E_{0y}	: Gelen dalga için elektrik alanın y bileşeni
E_{0p}^+	: Gelen dalga için p polarize elektrik alan vektörü
E_{0s}^+	: Gelen dalga için s polarize elektrik alan vektörü
E_{0p}^-	: Yansıyan dalga için p polarize elektrik alan vektörü
E_{0s}^-	: Yansıyan dalga için s polarize elektrik alan vektörü
E_{1p}^+	: Geçen dalga için p polarize elektrik alan vektörü
E_{1s}^+	: Geçen dalga için s polarize elektrik alan vektörü
H_{0x}	: Gelen dalga için manyetik alanın x bileşeni
H_{0y}	: Gelen dalga için manyetik alanın y bileşeni
<i>i</i>	: Karmaşık sayı
n_0	: Boşlukta kırılma indisi
n_1	: Ortamın kırılma indisi
φ_0	: Işının geliş açısı
φ_1	: Kırılma açısı
λ	: Dalga boyu
ω	: Açısal hız
r_{1p}, r_{1s}	: Fresnel yansımaya katsayıları
t_{1p}, t_{1s}	: Fresnel geçirme katsayıları
S	: Poynting vektörü
R_p, R_s	: Yansımaya çarpanı
T_p, T_s	: Geçirgenlik çarpanı
α, β	: Geliş açısına bağlı sabitler
k	: Sönüm katsayısı
θ	: Geliş açısı
σ_{1p}, σ_{1s}	: Yansıyan dalganın gerçek genliği
β_{1p}, β_{1s}	: Yüzeydeki faz değişimlerine bağlı sabitler
d	: Film kalınlığı
δ	: Işının faz değişimi
R	: Yansımaya genliği
T	: Geçen dalganın genliği
r	: Yarıçap (2.7)
Ψ	: Koni tepe açısı
β	: Berkovich uç için normal açısı
P	: Yükleme
P_{max}	: Maksimum yükleme

H	: Sertlik
A_r	: İzdüşüm alanı
S	: Malzemenin rijitliği
h	: Derinlik
E_r	: İndirgenmiş young modülü
h_c	: Temas derinliği
A_p(h_c)	: Temas derinliğine bağlı izdüşüm fonksiyonu
E_i	: İndentasyon ucunun young modülü
E_s	: Yüzeyin young modülü
v_i	: İndentasyon ucu için poisson oranı
v_s	: Yüzey için poisson oranı
m	: Akış gerinim duyarlılığı
ε	: İndentasyon ucu altında üretilen gerilme oranı
σ(ε)	: Akış gerinimi
ε_p	: Gerilme oranının plastik bileşeni
h_p	: Plastik deformasyonlar için derinlik
V*	: Aktivasyon hacmi
k_B	: Boltzman sabiti
T	: Sıcaklık
HM	: Martens Sertliği
A_s	: Geometrik olarak hesaplanan izdüşüm alanı
H_{IT}	: Nanoindentasyon sertliği
σ	: Mukavemet (2.9)
σ_{teorik}	: Teorik mukavemet
t	: Örnek kalınlığı
v	: Poisson oranı
a	: Üst halka yarıçapı
b	: Alt halka yarıçapı
R	: Örnek yarıçapı
Reş	: Kare örnekler için eşdeğer yarıçap
L₀	: Kare örneklerin kenar uzunluğu
a₀	: Kristalde atomlar arası mesafe (2.10)
γ	: İş fonksiyonu
γ_p	: Plastik malzemenin iş fonksiyonu
E	: Young modülü
c	: Çatlak boyu
G	: Çatlağın ilerlemesi sonucu şekil değiştirme enerjisi
G_c	: Şekil değiştirme enerjisinin kritik değeri
K_I	: Gerilim şiddet faktörü parametresi
K_{Ic}	: Gerilim şiddet faktörünün kritik değeri
Y	: Çatlak geometrisine bağlı parametre
P_f	: Gerilim altında kırılma olasılığı (2.11)
P_s	: Gerilim altında kırılmama olasılığı
V	: Örneğin hacmi
σ_{0i}	: Birim hacimdeki mukavemet
m	: Weibull parametresi
n	: Örnek sayısı
T_g	: Cam geçiş sıcaklığı
γ_{sg}	: Sıvı-gaz ara yüzeyinin serbest enerjisi (3.7)
γ_{ks}	: Katı-sıvı ara yüzeyinin serbest enerjisi

- γ_{kg} : Katı-gaz ara yüzeyinin serbest enerjisi
 θ : Temas açısı
 γ_s^p : Sıvının serbest enerjisinin polar bileşeni
 γ_s^d : Sıvının serbest enerjisinin dağıtıcı bileşeni
 γ_k^p : Katının serbest enerjisinin polar bileşeni
 γ_k^d : Katının serbest enerjisinin dağıtıcı bileşeni

SOL – JEL YÖNTEMİ İLE HAZIRLANAN TiO₂ - SiO₂ NANOKOMPOZİT İNCE FİMLERİN FİZİKSEL ve MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Cam ve cam ürünleri geniş kullanım alanına sahip olduğundan günlük hayatımızda önemli ölçüde yer almaktadır. Kuşkusuz, saydam ve inert bir malzeme olan cam, aynı özelliklere sahip diğer malzemelerden üstündür. Amorf yapısı nedeniyle kırılğan ve mekanik mukavemet değeri düşük olan camın, teorik mukavemet değeri ise oldukça yüksektir. Teorik ve pratik mukavemet değeri arasındaki fark, 1921 yılında Griffith tarafından ortaya atılan teoriye göre; mikro çatlak olarak tanımlanan yüzey kusurlarından kaynaklanmaktadır. Griffith'in varsayımından günümüze, bu hataların yok edilmesi veya etkilerinin azaltılması yönünde birçok çalışma literatürde yer almaktadır.

Mukavemet, malzemelerde en önemli mekaniksel özelliklerden biri olup kullanım amacına uygunluğu belirleyen temel unsurdur. Mukavemet artışıyla birlikte, camın kullanım alanlarının genişletilmesi, kalınlığının azaltılarak hammadde sarfiyatının ve üretilen ürünlerin ağırlığının düşürülmesi gibi avantajlar elde edilebilir. Daha az hammadde tüketimi, yüksek teknolojik malzemelerin üretiminde daha çevreci çözümler sunar. Mukavemet artırma amacıyla uygulanan birçok başarılı teknik mevcut olmasına rağmen, boyut ve şekil sınırlaması olmayan, çevreye duyarlı, enerji, zaman ve maliyet tasarrufu sağlayan tekniklerin ve alternatif yöntemlerin geliştirilmesi güncelliğini korumaktadır. Cam yüzeyinin ince film tabakası ile kaplanması bu yöntemlerin başında gelir. Son yıllarda yaş kaplama yöntemlerinden sol-jel yöntemi, büyük ölçekli yüzeylerin ekonomik, hızlı ve kolay şekilde kaplanabilmesi nedeniyle tercih edilmektedir.

Mukavemet artırma çalışmaları yapılırken, camın saydamlığından ödün vermemek amacıyla optik özelliklerin değişmemesi ön plandadır. Kaplamanın cam yüzeyine iyi bir şekilde tutunması, çizilmeye karşı dayanıklı olması da kaplamanın cam ile birlikte kullanım ömrünü belirleyen ölçütlerdir. Bu çalışmada, cama mukavemet artışı sağlayan ve cam ile benzer optik özellikler gösteren, çizilmeye dayanıklı, yüzeye iyi bir şekilde tutunan kaplamaların geliştirilmesi hedeflenmiştir.

Deneysel çalışmalar kapsamında, TiO₂ – SiO₂ nanokompozit kaplama çözeltisi hazırlanmış ve DTA-TG analizi yapılarak kaplamalar için optimum kurlaştırma şartları belirlenmiştir. Kaplamaların farklı kalınlıktaki camların mukavemetinde yaratacağı etkinin belirlenebilmesi amacıyla ŞİŞECAM Trakya Fabrikası tarafından üretilen camlardan en ince olan 1,6 mm ve 2,2 mm kalınlıktaki camlar temin edilmiştir. Camlar, iki ayrı set halinde; kontrollü çentik bırakıldıktan sonra (300 gram yük altında 5 saniye) ve çentik bırakılmadan (Fabrika'dan geldiği gibi) hazırlanmıştır. Tüm cam altlıklar, Daldırarak kaplama tekniğiyle üç farklı çekiş hızında (10 mm/dk, 50 mm/dk ve 150 mm/dk) tek kat kaplanarak, 190°C sıcaklıkta 5 dakika süresince ısıl işleminden geçmiştir.

Kaplama yüzeyleri, SEM-EDS, Temas açısı ve Serbest Yüzey enerjisi ölçümleriyle karakterize edilmiştir. Farklı çekiş hızı ile yapılan kaplamaların kalınlıkları hem SEM yan kesit görüntüsü hem de Profilometre ölçümleri ile belirlenmiştir. Kaplanmamış ve farklı çekiş hızları ile kaplanmış camların mukavemet değerleri halka üstü halka

(ROR) düzeneği ile test edilmiştir. Elde edilen sonuçlar ve sonuçların güvenilirliği Weibull istatistiksel dağılımları ile tartışılmıştır. Çentik bırakılıp kaplanan 1,6 mm ve 2,2 mm camların her iki setinde de yaklaşık ortalama %230 mukavemet artışı tespit edilmiştir, Çentik bırakılmamış her iki sette ise, yaklaşık %150 mukavemet artışı olmuştur. En yüksek çekiş hızı ile kaplanan 2,2 mm cam setinde kırılmayan örnekler bulunduğundan, bu sette minimum %330 mukavemet artışı olduğu söylenebilir.

Spektrofotometre ile örneklerin geçirgenlik ve yansıtma değerleri ölçülerek karşılaştırılmış ve kaplamaların cam kadar saydam olmasının yanında camdan daha geçirgen olduğu belirlenmiştir. Kaplamalara, fiziksel testler uygulanmış, ASTM standartlarına göre, yüzey tutunma, çizilme ve kalem sertlik testleri yapılmış ve kaplamaların cama çok iyi bir şekilde tutunduğu ve sertliklerinin maksimum kalem sertlik (9H) değerlerinde çıktığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte, kaplamaların mikro-nano ölçekte mekanik karakterizasyonunu değerlendirebilmek için Nano mekanik test cihazı ile Berkovich elmas indentasyon ucu kullanılarak, nano indentasyon deneyleri yapılmış, hazırlanan kaplamaların ve elde edilen ürünün Nanosertlik, Vickers sertliği ve Elastik modülü değerleri elde edilmiştir.

**INVESTIGATION OF PHYSICAL AND MECHANICAL
PROPERTIES OF TiO₂ - SiO₂ NANOCOMPOSITE THIN FILMS
PREPARED BY SOL – GEL METHOD**

SUMMARY

Glass and product of glass is widely used in our daily life. The glass is unique and qualified of being transparent and inert material and distinguished between any other materials which has the same properties. Fragile, because of its amorphous structure, has non-crystalline characteristics because of cooling quickly from its liquid phase to solid phase. It has low mechanical resistance but, calculated value of the mechanical resistance values are very high, the measured mechanical resistance values are only 1-4% of its theoretical value. The reason of this dramatical difference between theoretical and practical strength is defects at surface and just below the surface called microcracks. This theory suggested by Griffith in 1921.

From the Griffith's theory, the microcracks are originate as a result of variable conditions at manufacturing process, like sudden temperature fluctuations in melting furnace, pressure changes, or different composition of raw materials, contamination because of air pollution. From Griffith's suggestion of the mechanical strength of glass can be improved by removing surface defects, cracks or by creating a counter stress which will prevent the growth of the cracks at glass surfaces. In the past, there are many works about eliminate of these defects or decrease the effects of them.

Mechanical strength is quite important feature for materials to decide suitability at any application area. Mechanical properties affect all design parameters. Therefore, it is important to know or predict behavior of materials before using them in any system. Improving the mechanical properties and increasing the mechanical strength of the glass is, bring about many advantages like, getting utilization field wider, obtaining lightweight products, and decreasing the amount of raw materials used at manufacturing process.

With the development of the technology the need for lighter and stronger materials has become more important. There are many successful techniques for increasing the mechanical strength of the glass but, alternative methods are always preferable because of its advantages like, no limiting at size or shape, sensitive to the environment, providing energy, time, cost and raw material saving.

One of the alternative method is thin film coatings. Thin film technology have been studied extensively because of its ease of use. It consumes less material, thus it is more environmental solution for fabrication of advanced materials. Ultimate strength, wear resistance and chemical resistance are some features that can improved by thin film technology.

Coating techniques should be inexpensive and compatible with batch processes. Sol-Gel coatings is the most preferable one because of its benefits like easy application ways and being economical to coat extensive surfaces. Sol-gel process offers an efficient platform to scientists to coat the glass, because of numerous reasons: it requires relatively simpler laboratory equipment and offers a large portfolio of starting materials and lastly. Moreover, it allows modification of surfaces quite effortlessly.

Having mechanically strengthened samples and same optical properties, to not give up from transparency at the same time is possible with Sol-Gel coatings. Quality of the

coating related to good adhesion of the coating to the surface and, durability in front of scratch. In brief, the targeted result is not only mechanically strengthened glass in addition to have same or has better optical properties than uncoated glass and durable against scratch, highly qualified coated glass. It is possible with sol-gel thin film coatings to gain attribute more than one.

The choice of the material is very important. Toxicity is the biggest problem for various usages. Titanium and its oxide forms are quite popular materials because of their compatibility with human body. The main reason is the chemical inertness of this material. Titanium used for surgeries since 1950s and it is not affected by body fluids. Besides, it withstands external forces very well. TiO_2 - SiO_2 thin film coatings which are prepared by sol gel method had been decided as research topic, as for its ease of application, lower prices and for its modification advantages.

The surface of the flat glass samples coated with nanocomposite coating solution, using dip coating technique. The purpose of this work is increasing the mechanical strength and improve other mechanical properties of the glass while the optical properties of the glass remains the same. As a result of research, using TiO_2 – SiO_2 nanocomposite thin films prepared by sol-gel process was deemed appropriate.

Water based, including TiO_2 – SiO_2 coating solution prepared and flat glass substrates coated single layer with dip coating technique, by various withdrawal speed; 10 mm/min, 50 mm/min and, 150 mm/min then coatings exposed to heat treatment at 190°C for 5 minute. Dip coated flat glass substrates which has two different thickness 1,6 mm and 2,2 mm. The substrates indented with Vickers indenter by under 300 gram for 5 seconds then coated to investigate success of coating solution to fill cracks and improvement at mechanical strength.

At the first part of the study, is introduction and, at the second part is including general informations about thin films, sol-gel method, its advantages and disadvantages and its application field, then thin film optics, nanoindentation and obtained properties with using nanoindentation experiment, glass materials, strength, glasses theoretical strength, ways to increase glass strength and Weibull statistical distribution.

The third part is expressing the materials and methods which are used during the work, like supply flat glass substrates, cleaning procedure of the glass surfaces, indentation at glass surface, preparation of coating solutions, coating method and technique, characterization methods, DTA-TGA, EDX, contact angle and surface energy, measurement of coating thickness, measurement of optical properties, physical tests, ring on ring mechanical tests, surface adhesion tests, scratch tests, pencil scratch tests and nanoindentation and nanohardness tests.

Heat treatment of the samples was decided after a DT analysis. Ring on ring mechanical test system applied at uncoated samples and coated samples with different withdrawal speed to calculate mechanical strength of the samples. The result of mechanical strength of the samples were compared with each other. The coating increased the mechanical strength value for two times. Samples mechanical strength values analyzed with using of a Weibull statistical analyses.

For characterizing the coating surface, contact angle measurement dataset are compared for uncoated and coated samples. Then contact angles with pure water and Ethylene Glycol are measured and used for calculating the surface energy.

The thickness of the coating measured to use for nano mechanical tests. The optical properties of glass is measured with spectrophotometer. Transmittance and reflectance

of uncoated and coated glass were measured, then the results compared, there were no significant changes at reflectance and transmittance value between the coated samples and, the coated samples have nearly the same transmittance and reflectance value with uncoated samples. The optical properties did not effected with thickness of film or with film. The coated samples as transparent as uncoated glass samples.

The physical tests applied on the test samples to get information about quality of the films, from the result of these tests, the film layer has nearly 100% durability against pencil hardness test and has excellent adhesion at glass surface by considering the related ASTM standards.

Nanomechanical tester and Berkovich diamond indenter used for nanoindentation test experiments, nanohardness, Vickers hardness and elastic modulus values measured for films and for the product obtained. The results compared with uncoated glass' results.

1. GİRİŞ

Cam; hayatımızın tamamında yer alır. Dayanıklılık ve kırılma, benzersizlik ve ulaşılabilirlik gibi karşıt özelliklere sahip olan cam, oldukça ilginç ve değerli bir malzemedir. Evimizdeki bardaktan, fiber optik kablolar, fotoğraf makinesi lenslerinden, uzay teleskobu lenslerine, geniş ve çok yönlü bir kullanım alanına sahiptir. İnorganik, viskozitesi olan, geridönüşümü kolay, saydam veya yarı saydam bir malzemedir. Cam amorf bir katıdır, düzenli dizilmiş bir yapısı, makromolekül zincirleri arasında düzenli bağları yoktur. Bu nedenle kırılmandır.

Amorf malzemelerin teorik hesaplamalar sonucu mukavemet değeri, güçlü kovalent bağlar nedeniyle 7000 MPa olarak bulunmaktadır. Silis camı (SiO_2) için; silisyum ve oksijen atomları arasında güçlü tetrahedral bağlar sebebiyle mukavemeti 3500-14000 MPa arasında değişebilmektedir [1]. Cam malzemelerin teorik mukavemet değerinin oldukça yüksek olmasına karşın pratikte mukavemet değeri ise oldukça düşüktür. Deneysel çalışmalar sonucu elde edilen değerler 50 – 150 MPa arasında değişmektedir [2]. Camın pratikteki mukavemet değeri teorik değerinin %1-5'i kadardır. Aynı örnek grubuna ait ölçümlerde standart sapma miktarı da oldukça yüksektir [3].

Camın kırılma ve düşük mekanik dayanıma sahip olması, kullanımını belirli ölçüde kısıtlamaktadır. Kırılma mekanizmasının kavranması ile kırılma azaltacak ve cama mekanik mukavemet kazandıracak yöntemlerin geliştirilerek uygulamaya konması, cam üzerinde yapılan araştırmalarda önemli bir yer tutmaktadır [4]. Mekanik özelliklerin geliştirilmesi için yapılan çalışmalar sonucu, yüzeyde bulunan hataların yok edilmesi veya etkilerinin azaltılması, mukavemet artışını sağlamaktadır. Mukavemet artışı için, kimyasal ve ısıl temperleme gibi yöntemler yaygın olarak kullanılmaktadır. Kimyasal temperleme, yüksek maliyetli bir işlem olup özel camlar için kullanılmaktadır. Isıl temperleme ise işlem sonrası camın kesilmesine imkân sağlamamakla beraber işlem sırasında; şekil boyut ve kalınlık parametrelerinde kısıtlamalar getirmektedir. Dolayısıyla, mukavemet artırma konusunda alternatif yöntemlerin geliştirilmesi güncelliğini korumaktadır. Cam yüzeyinin ince film tabakası ile kaplanması bu yöntemlerin başında gelir. Son yıllarda yaş kaplama yöntemlerinden sol-jel yöntemi, büyük ölçekli yüzeylerin ekonomik, hızlı ve kolay

şekilde kaplanabilmesi nedeniyle tercih edilmektedir. Uygulama açısından kolay ve ekonomik olan sol-jel yöntemiyle, boyut, kalınlık ve şekil gibi parametreler gözetmeksizin tüm cam ürünlere uygulanma potansiyeli bulunmaktadır.

Cam malzemelerde mekanik mukavemet artırılırken, camın eşdeğer malzemelere kıyasla en önemli avantajı olan saydamlığını koruması önem taşımaktadır. Sol-Jel yöntemi sayesinde cam ile aynı optik özelliklere sahip camsı kaplamalar üretilebilmektedir. Sol-Jel yöntemi ile hazırlanan kaplama çözeltileri çeşitli kaplama teknikleriyle (daldırma, püskürtme, rulo, vb.) malzeme yüzeylerine uygulanmaktadır. Bu teknikler arasında en homojen kaplama imkanı sağlayan yöntemin daldırarak kaplama olduğu birçok literatür çalışmasında belirtilmektedir [5].

Kullanılan kaplama yöntemi kadar hazırlanan kaplama çözeltisi de önemlidir ve çözelti içeriğinde kullanılan malzemeler genel özellikleri değerlendirilerek seçilir. Camın mukavemetinin artırılması konusunda yapılan çalışmalar sonucu; tamamen inorganik yapıya sahip çözeltiler mukavemeti yeterince arttıramamaktadır. Bunun nedeni kaplamanın kırılğan olmasıdır. Organik kaplamaların ise aşınma ve çizilme dayanımları oldukça düşüktür. Çalışmada inorganik-organik hibrit yapıda kaplama çözeltisi hazırlanmıştır ve silisyumdioksit, titanyumdioksit ve GLYMO kullanılmıştır. Silisyumdioksit (SiO_2), silika olarak da bilinir. Genellikle doğada kuvars olarak bulunur. SiO_2 birçok özelliğe sahiptir ve bunun sonucunda kullanım alanı oldukça geniştir. Kompozit malzemeler, biyomalzemeler, sensörler ve kaplamalar kullanım alanlarından bazılarıdır. SiO_x porlu yapısı ve adsorpsiyon özellikleri nedeniyle katkı malzemesi olarak kullanılır. SiO_2 son derece yüksek yüzey aktivasyonuna sahiptir ve birçok iyon ve molekülün yüzeyine tutunma eğilimi gösterir [6].

Titanyumdioksit (TiO_2), titanya olarak da adlandırılmaktadır. Doğada TiO_2 rutil, anataz ve brokit yapılarda bulunur. TiO_2 kompozit yapılarda, optik, elektriksel ve mekaniksel özelliklerin iyileştirilmesinde, antimikrobik özellikleri nedeniyle, biyomalzemelerde katkı malzemesi olarak da kullanılır [7,8]. Ayrıca 388 nm den küçük dalga boyuna sahip fotonların varlığında fotokatalitik özellik gösterir[9]. Titanyanın, zehirli olmaması, stabil oluşu, ve bunun gibi birçok özelliği nedeniyle birçok uygulamada tercih edilmektedir. Titanya malzemelerin mekanik özelliklerini geliştirmek amacıyla katkı malzemesi olarak da kullanılmaktadır [10].

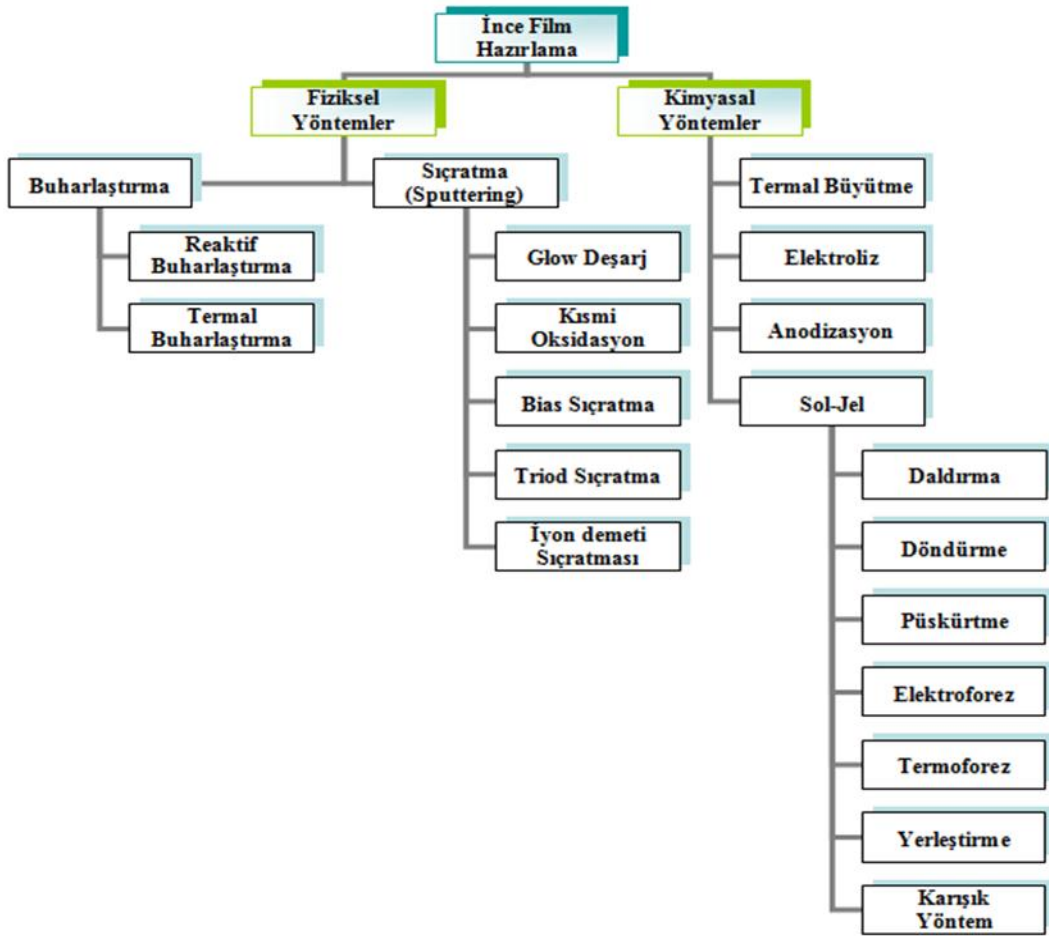
GLYMO bir organofonksiyonel trialkoksi silan bileşimidir. Yapısında bulunan organik grup uzun olduğundan organik polimerizasyon gerçekleştirebilir ve çapraz bağlı bir yapı oluşturabilir. Sol-jel film hazırlanmasında, GLYMO tetrafonksiyonel alkoksi silanlarla (TEOS, TMOS gibi) birlikte kullanılır. Yapısındaki silisyumdan dolayı bir taraftan SiO₂ kaynağı olarak görev yaparak inorganik ağın oluşumuna katkıda bulunurken diğer taraftan yapısındaki organik fonksiyonel gruptaki epoksi halkasının açılmasıyla organik polimerleşmeye uğrar ve böylece organik-inorganik fazlar arasında kovalent bağlı hibrit bir ağ yapı oluşturur [11]. Diğer organofonksiyonel trialkoksi silan monomerleri gibi GLYMO, kaplama ve film yapımında bağlayıcı ajan olarak kullanılır [12]. Epoksi grubu sayesinde filmin uygulandığı yüzeye yapışma özelliğini iyileştirir ve böylece GLYMO içeren filmler daha iyi bir mekanik kararlılık sergiler. Ayrıca, filme gözeneklilik kazandırır ve filmde kırılmaları ve çatlama yapıları önlemede yardımcı olur [13,14]. Mekanik performansı daha iyi olan filmler organik gruplar içeren çıkış maddeleri kullanılarak oluşturulabilir [14].

TiO₂ – SiO₂ inorganik bileşenleri içeren sol-jel kaplama sistemleri son zamanlarda ilgi odağı olmuştur [15]. İnorganik-organik hibrit bileşenleri içeren çözelti ile filmin çatlaksız olarak ve birkaç mikrometre kalınlıkta oluşturulması mümkündür. Kompozisyona silika ile esneklik, titanya ile sertlik ve çizilme direnci, organik bileşen ile yüzeye iyi tutunma ve mekanik kararlılık özelliklerinin bir arada kazandırılması hedeflenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 İnce Film Oluşturma Mekanizmaları

İnce film terimi; çeşitli kaplama yöntemleriye yüzeylerde kalınlığı birkaç mikrometre ile nanometre arasında biriktirilen film tabakalarını kapsar [16]. İnce film; malzemenin kütle hali ile moleküler hali arasında yeni bir yapıyı tanımlar[17]. İnce filmler malzemenin kütle halinden çok farklı fiziksel özellikler gösterebilmektedir. İnce film kaplama yöntemleri genel olarak fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki başlıkta toplanabilir. İnce film hazırlamak için kullanılan başlıca yöntem ve teknikler Şekil 2.1’de verilmektedir.



Şekil 2.1 : İnce film hazırlama teknikleri.

2.2 Sol-Jel Yöntemi

Sol-Jel yöntemi, kısaca; hazırlanan bir çözeltiyle; sol ya da jeli orta basamak olarak kullanarak, klasik hazırlama tekniklerinden daha düşük sıcaklıklarda, katı malzeme hazırlanması esasına dayanır [18,19].

Varlığı 1800'lerin ortalarına kadar uzanan sol- jel teknolojisi, inorganik polimerlerin ve organik-inorganik hibrit materyallerin sentezinde çok yönlü bir yaklaşım sağlamaktadır [20]. İlk sol-jel, metal alkoksit (SiCl_4) ve alkol ile Ebelmen tarafından hazırlanmıştır. Hazırlanan bu bileşik atmosferik koşullarda jelleşmiştir [21]. Geffcken 1930'larda bu yöntemin oksit filmlerin hazırlanmasında kullanılabileceğini farketmiştir [22]. 1970'lerde monolitik inorganik jellerin, yüksek sıcaklıkta erime yöntemi kullanılmadan, düşük sıcaklıklarda oluşturulması ve camlara dönüştürülmesi bu konuya olan ilgiyi yeniden gündeme getirmiştir [21]. Bu yöntem Alman cam firması Schott tarafından geliştirilmiş, Schroeder tarafından yorumlanmıştır [23]. Metal tuzlarından elde edilen inorganik jeller üzerine uzun süre çalışmalar yapılmıştır.

Sol-jel terimi; sol ya da koloidal süspansiyonlardan üretilen jel proseslerinin geniş bir sınıfını tanımlar. "Sol-jel" koloidal süspansiyonun oluşumu yoluyla inorganik matrislerin üretimi jel oluşturmak için solün jelleşmesi ve kurutma sonrası bu jelin kuru jel (xerogel) haline dönüşmesini içerir [24]. Sol-jel prosesi bileşimin, sıvı bir "sol" fazdan katı bir "jel" faza geçişini kapsar [25].

Kolloid, katı maddenin çözücüsü olmayan sıvı bir madde içerisinde dağılmış olduğu süspansiyondur. Sol ise sıvı içindeki koloidal katı partiküllerin stabil süspansiyonu olarak tanımlanır. Eğer tanecikler küçükse, moleküllerin çözelti içerisinde asılı kalması daha muhtemel olmaktadır[21]. Jel, sıvı bileşen içeren, yüksek yoğunlukta sıvı ve katı dağılımına sahip, gözenekli ve 3-boyutlu durumdur. Eğer moleküller çözelti içinde genişleyerek makro boyuta ulaşırsa jel adını alır. Jel, devamlılığı olan sıvı fazı kapsayan ve katı fazı da içeren maddelerin genel adıdır[26].

Bütün sollar jele dönüşmeyebilir. Jel oluşumu için önemli koşul, en küçük çözücü parçacıklar ile çözünen parçacıklar arasında bağ kurulmasıdır. Jeli oluşturan moleküller birbirine zayıf veya kuvvetli bağlarla bağlanarak, aralarındaki boşluklarda sıvı bulunan iskelet şeklinde dokular oluştururlar. Böylece akıcı olmayan ortam; jel oluşur [26].

İnorganik sol ve jeller, genellikle sıvı bir ortamda çözülmüş kimyasal reaktanların senteziyle, doğrudan üretilirler [26,27]. İnorganik sol veya jelde bir metal (M) katyonu içeren reaktan, kimyasal ön başlatıcı olarak adlandırılır. Bu yapının kimyasal dönüşümü oldukça karmaşıktır. Solün jele dönüşümü de benzer şekilde moleküler seviyede çok karmaşık reaksiyonlar içerir. Bu reaksiyonlar sol içindeki yoğun koloidal parçacıkların kontrollü dağılımını veya onların jel içerisinde aglomerasyonunun kontrolünü de sağlarlar.

Sol-jel yönteminde, belirli süre bekletildikten sonra jel haline dönen sol oluşturmak için sıvı içinde ayrışan bir ön başlatıcı madde kullanılır [26]. Sol-jel yönteminde kullanılan bileşenler; ön başlatıcılar, çözücüler ve katalizörler olmak üzere gruplandırılabilir:

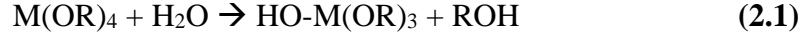
Ön başlatıcılar: Çözünebilen tüm ön başlatıcılar sol-jel işleminde kullanılırlar. Bunlar, iki ana grup altında tanımlanabilirler: Metal tuzları ve alkoksitler [26,28]. Metal tuzlarının genel formülü M_mX_n şeklindedir. Burada M metal, X bir anyonik grup, m ve n de stokiyometrik sabitlerdir. Metal tuzlarına örnek olarak $AlCl_3$ verilebilir. Metal Alkoksitler $M(OR)_n$ genel formülü ile ifade edilirler. Metal alkoksitlere alüminyum etoksit ($Al(OC_2H_5)_3$) örnek verilebilir [26].

Çözücüler: Metal tuzları ve metal alkoksitlerin çözelti kimyası oldukça farklı olduğundan ön başlatıcının türüne göre çözücü seçimi yapılmalıdır. Çözücü, su veya organik çözücü olabilir. Çözücü olarak metal tuzları için su, metal alkoksitler için alkoller kullanılır. CH_3OH (metanol), C_2H_5OH (etanol), C_3H_7OH (propanol), C_4H_9OH (butanol) gibi alkoller sol-jel yönteminde başlangıç malzemesi olarak kullanılırlar ve metal oksitlerle reaksiyona girerler. Su, sol-jel prosesinde önemli bir etkiye sahip olduğundan alkollerden ayrı bir şekilde değerlendirilir. Su, diğer parametrelere (sıcaklık, katalist vb.) kıyasla moleküler yapıyı oluşturan ve kimyasal tepkimelere doğrudan dahil olan bir bileşendir [21]. Stokiyometrik olarak gerekli orandan daha az su verilerek reaksiyonun yavaşlatılabilmesi suyun sol-jel prosesindeki önemini göstermektedir [26,29]. Sol- jel prosesinde su miktarı, su/alkoksi oranı ile ifade edilip, değerlendirilmektedir.

Katalizörler: Sol- jel yönteminde kullanılan katalizörler asit ve baz olmak üzere ikiye ayrılırlar. Yaygın olarak; asetik asit, nitrik asit, hidroklorik asiti hidroflorik asit ve amonyum hidroksit katalizör olarak kullanılmaktadır[28].

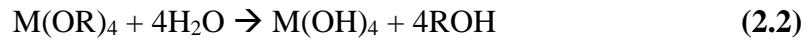
Solün hazırlanmasında iki ana reaksiyon olur. Bunlar hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarıdır.

a) Hidroliz reaksiyonu:



Yukarıdaki şekilde yazılabilir. Burada ROH, bir alkol grubudur. Hidroliz tepkimeleri su ve katalizör alkol miktarına bağlı olarak tüm OR grupları OH olana kadar devam edebilir.

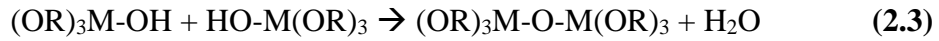
Yeterli alkol ve su olduğunda hidroliz reaksiyonu;



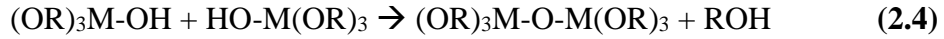
şeklinde ifade edilir.

b) Kondenzasyon reaksiyonu:

Hidrolize uğrayan iki malzeme, oksijen köprüsü ile bağlanır.

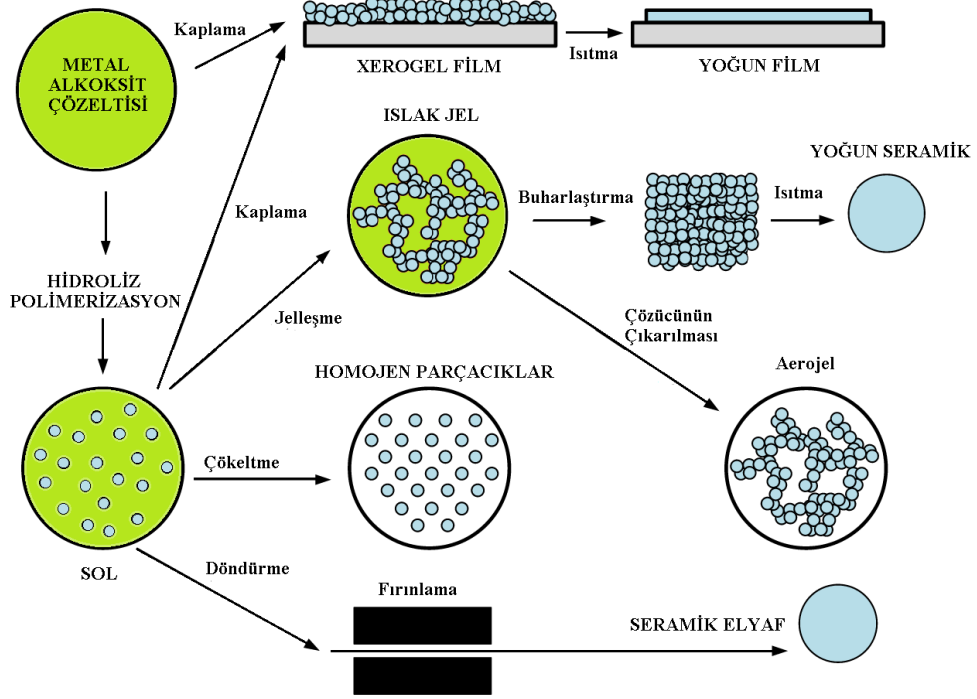


Bileşenlerden biri hidrolize uğramışsa reaksiyon;



şeklinde gerçekleşir. Reaksiyon sonucu çıkan ürünler, hidrolize uğramış olurlar. Bu ürünler tekrar birleşir ve kondenzasyon reaksiyonu meydana gelir[19].

Şekil 2.2 de görüldüğü gibi solün farklı prosesleri ile malzemelerin değişik formları oluşturulabilir.



Şekil 2.2 : Sol-jel teknolojisi ürünleri.

Bu proses sayesinde, istenilen özelliklere (sertlik, optik transparanlık, kimyasal dayanıklılık, gözeneklilik ve kimyasal direnç vb.) sahip camlar, homojen inorganik oksit malzemelerden, yüksek erime sıcaklığına ihtiyaç duyulmadan, oda sıcaklığında elde edilebilmektedir [21]. Sol-jel prosesinin oda sıcaklığında gerçekleşebilmesi, çeşitli şekil ve boyutlara sahip ürünlerin elde edilebilmesi, bu teknolojinin bilimsel ve mühendislik alanlarında giderek artan uygulamalarda kullanılmasını sağlamıştır [20,24].

2.3 Sol-Jel Yöntemi Uygulama Teknikleri

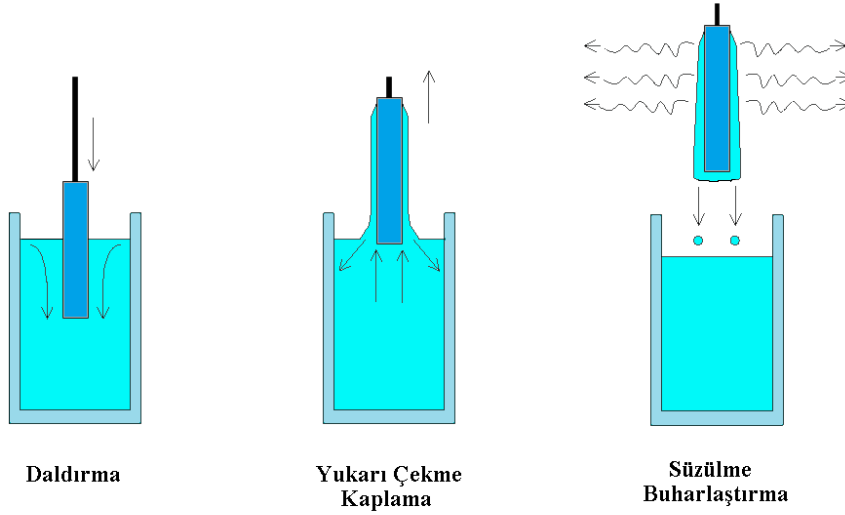
Sol-Jel yöntemi ile ince film kaplanırken kullanılan bir çok uygulama tekniği mevcuttur. Bunlar;

- Daldırma Tekniği
- Döndürme Tekniği
- Püskürtme Tekniği
- Akış Tekniği
- Yazdırma Tekniği
- Rulo Kaplama Tekniği

olarak sayılabilir. Bu çalışmada, kaplama teknikleri arasında en homojen kaplama tekniği olduğu bilinen daldırma tekniği kullanılmıştır[5].

Daldırma yöntemi

Daldırarak kaplama tekniğinde ince film tabakasıyla kaplanacak yüzey (altlık) kaplama çözeltisi içerisine daldırılıp kontrollü hızlarda geri çekilir. Altlık üzerinde ıslak film tabakası oluşur. Çözücünün buharlaşması sonucu ince film yüzeyde birikmiş olur. Görünüşte oldukça kolay olan bu sistemde dikkat edilmesi gereken faktör yüzeyin çözelti içerisine sabit bir hızla daldırılıp ve çıkarılmasıdır. Bunun için sabit hızlarla hareket edebilen mekanik bir sisteme ihtiyaç duyulur. Bunun dışında yüzey temizliği ve kaplamanın yapıldığı ortamın koşulları da kaplama kalitesini etkiler.



Şekil 2.3 : Daldırarak kaplama yöntemi.

Daldırma yöntemi beş aşamadan oluşur.

1. Daldırma
2. Yukarı Çekme
3. Kaplama
4. Süzülme
5. Buharlaştırma

Daldırma yukarı çekme aşamasında, altlığın sol ile temas eden tüm kısımları kaplanmış olur. Süzülme aşamasında sol damlacıkları taşıyıcının kenarlarından süzülerek yüzeyi terk eder. Dış ortam ile etkileşen çözeltinin buharlaşma süreci başlar.

Buharlaşma aşamasında; çözücü kaplamadan uzaklaşır. Kaplamadaki sol parçacıkları jelleşerek, şeffaf bir film oluşturur. Son olarak taşıyıcı üzerinde kalan tabaka, kurutma işlemi sonucu film haline dönüşür [30].Oluşan film ısıll işlem uygulanarak yoğunlaştırılır. Uygulanacak ısıll işlemin sıcaklık değerini çözeltili kompozisyonu belirler [31].

Kaplamanın özelliklerini etkileyen önemli parametrelerden biri olan kaplama kalınlığını etkileyen temel faktörler: kaplamanın çekiiş hızı, kompozisyonda bulunan sol içeriği ve çözeltilinin viskozitesidir[21].

2.4 Sol-Jel Yönteminin Avantaj ve Dezavantajları

Sol-jel yöntemi laboratuvar koşullarında uygulanabilen bir metottur ve büyük ölçekli üretimler için de kullanımı giderek artmaktadır.

Sol-jel yönteminin başlıca avantajları;

- Yöntem hem materyallerin oksit bileşimlerinden inorganik hem de hibrit inorganik-organik materyallerin üretimine izin verir [26].
- Yoğunlaşma dışındaki tüm basamaklarda ihtiyaç duyulan sıcaklıklar düşüktür, çoğunlukla oda sıcaklığına yakındır. Böylece malzemenin termal bozunma riski minimize edilmiş olur ve yüksek saflık ve stokiometri elde edilebilir [32].
- Metal alkoksitler ve karışım alkil, alkoksitler gibi ön başlangıç maddeleri çoğunlukla uçucudur ve mikroelektronik endüstrisi için geliştirilen teknikler kullanılarak, kolayca çok yüksek seviyelerde saflaştırılabilirler. Bu da yüksek saflıkta ürün elde edilmesini sağlar.
- Farklı metaller içeren organometalik ön başlangıç malzemeleri karıştırılabilir, böylece homojen ve kontrollü katkılandırma kolayca yapılır [20,32].
- Bu prosesle yüksek poroziteli materyaller ve nanokristalin materyaller hazırlanabilir.
- Ön başlangıç maddesinin uygun kimyasal modifikasyonuyla hidroliz ve kondenzasyonun hızı, kolloidal partikül, gözenek boyutu ve son ürünün gözenekliliği, yüzey kimyası kontrol edilebilir [26,32]
- Fonksiyonel ön başlangıç malzemeleri kullanılırken, gözenekli silika cam yapılara organik ve biyolojik türlerin kovalent bağlanması mümkün olabilir.
- Yaşlandırma ve kurutma koşulları kontrol edilerek, gözenek boyutu ve mekanik mukavemet kontrol edilebilir.

- Polimerize organik ligandlar ihtiva eden organometalik ön başlangıç maddeleri kullanarak, hem inorganik hem de organik polimer ağları içeren malzemeler üretilebilir.
- Sıvı ön başlangıç maddeleri kullanıldığından özel bir, işleme veya eritmeye ihtiyaç olmaksızın, seramik malzemeleri çeşitli kompleks şekillerde elde etmek ve fiberler ya da ince filmler üretmek mümkündür. [20,32]
- Materyallerin optik kalitesi Optik parça uygulamalarında öncülük edecek kadar iyidir,
- Sol-jel işleminin düşük sıcaklığı, çoğunlukla oksit materyallerin kristalizasyon sıcaklığının altındadır ve bu ürünün nadir amorf malzeme üretimine izin verir [32].

Sol-jel yönteminin dezavantajları;

- Ön başlangıç maddeleri genellikle pahalı ve neme duyarlıdır [26,32]. Bu, optik kaplamalar gibi özel uygulamalar için büyük ölçeklerdeki üretimi sınırlar.
- Proses zaman alıcı ve çok aşamalıdır, dolayısıyla yaşlandırma ve kurutma işlemlerinin dikkatli yapılması gereklidir.
- Literatürde yapılan çalışmalarda çok yakın deneysel koşullar kullanılmasına rağmen oldukça farklı karakteristikte son ürünler elde edildiği görülür. Çünkü sol-jel işleminin her bir adımı son ürün üzerinde önemli etkilere sahiptir. Bu durum sol-jel yönteminde net bir yol çizmeyi ya da tahminler yapmayı imkânsız kıldığı için her bir adımın ayrıntılı olarak analiz edilip, istenen ürünün özelliklerine has bir işlem geliştirmeyi zorunlu hale getirmiştir [32].

2.5 Sol-Jel Yönteminin Uygulama Alanları

Sol-Jel yöntemi; fiberler, filmler, monolitler ve partiküller gibi çeşitli boyut, şekil ve biçimlerde ürün elde etmek için kullanılabilir [33]. Sol-jel teknolojisi, katalizörler, kimyasal sensörler [34], membranlar, fiberler, optik sensörler [35], fotokromik uygulamalar ve katı hal elektrokimyasal cihazlar [27] için yeni materyallerin geliştirilmesinde ve seramik endüstrisi, nükleer endüstrisi ve elektronik endüstrisi [21] gibi bilimsel ve mühendislik alanlarının çeşitli yerlerinde uygulama alanları bulmuştur.

Aynı zamanda kaplama yöntemi olarak da, optik kaplamalarda, optoelektronikte, elektrokromik kaplamalarda, optik hafızalarda, yüksek sıcaklık süperiletkenlerinde,

ferroelektrik katmanlarda, koruyucu kaplamalarda, mukavemet artırıcı kaplamalarda, gözenekli kaplamalarda ve güneş pillerinde olmak üzere oldukça geniş uygulama alanına sahiptir.

2.6 İnce Film Optiği

2.6.1 Saydam ortamın ışığı yansıtması ve geçirmesi

Işık homojen bir ortamdan geçerken doğrusal ve sabit yönde ilerler, farklı bir ortamın yüzeyi ile karşılaştığında veya bulunduğu ortamın optik özellikleri homojen değilse; doğrultusunu değiştirir.

Ortam değiştiren ışın, yeni ortam ile etkileştiğinde yansıma, kırılma, soğurma ve saçılma gibi olaylar meydana gelir. Işın, ikinci ortamın sınırına geldiğinde, ışının bir kısmı geldiği ortama geri yansır. Yansıyan ışının yüzey normali ile yaptığı açı ve gelen ışının yüzey normali ile yaptığı açı aynıdır. Saydam bir ortamda ilerleyen ışın, farklı bir saydam ortamın sınırına çarptığında, ışının bir kısmı yansır, bir kısmı ise ikinci ortama girer. İkinci ortama giren ışın, sınırdaki yön değiştirir ve kırılmış olur. Gelen ışın, yansıyan ışın ve kırılan ışın aynı düzlemedir. Kırılma açısı her iki ortamın da özelliklerine bağlıdır.

Işık bir elektromanyetik dalgadır ve Maxwell Denklemlerini sağlar, bu denklemler uygun sınır koşulları altında çözüldüğünde, dalganın şiddeti ve genliği belirlenebilir.

Lineer ve İzotropik ortam için, Maxwell Denklemleri aşağıdaki formları alır:

$$\text{div}\vec{D} = \varepsilon\text{div}\vec{E} = 4\pi\rho \quad (2.5)$$

$$\text{div}\vec{B} = \mu\text{div}\vec{H} = 0 \quad (2.6)$$

$$\text{curl}\vec{E} = -\frac{\mu}{c} \frac{\partial\vec{H}}{\partial t} \quad (2.7)$$

$$\text{curl}\vec{H} = \frac{4\pi\sigma\vec{E}}{c} + \frac{\varepsilon}{c} \frac{\partial\vec{E}}{\partial t} \quad (2.8)$$

Lineer ve izotropik ortamdaki elektromanyetik dalganın yayılmasını temsil eden Elektromanyetik Dalga Denklemleri;

$$\frac{\varepsilon\mu}{c^2} \frac{\partial^2\vec{E}}{\partial t^2} + \frac{4\pi\mu\sigma}{c^2} \frac{\partial\vec{E}}{\partial t} = \nabla^2\vec{E} \quad (2.9)$$

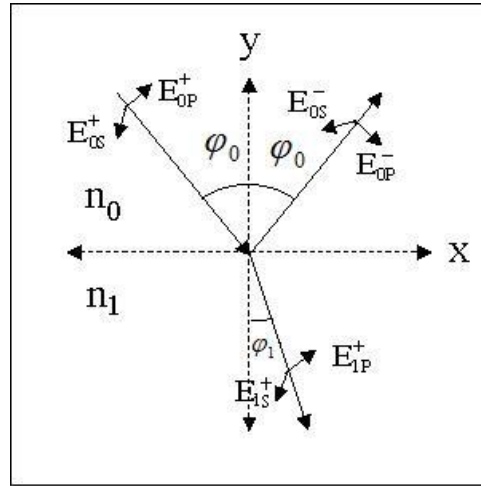
$$\frac{\epsilon\mu}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial t^2} + \frac{4\pi\mu\sigma}{c^2} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} = \nabla^2 \vec{H} \quad (2.10)$$

şeklindedir. İletken olmayan ($\sigma = 0$) ortamdaki yayılma için, bu ifadeler aşağıda şekle indirgenir:

$$\frac{\epsilon\mu}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \nabla^2 \vec{E} \quad (2.11)$$

$$\frac{\epsilon\mu}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial t^2} = \nabla^2 \vec{H} \quad (2.12)$$

Dalganın ortamdaki yayılma hızı $c/\sqrt{(\mu\epsilon)}$ 'dir. Optik frekanslarda tüm malzemeler için μ değeri 1'den farklı ve ϵ dalga frekansındaki dielektrik sabiti olmak üzere $c/\sqrt{\epsilon}$ ışığın yayılma hızıdır. Kırılma indisi ifadesinden, $n = \sqrt{\epsilon}$ sonucu elde edilir. Kırılma indisleri farklı olan ortamlar arası elektromanyetik dalga için bir sınır teşkil eder. Gelen ve yansıyan ışığın genliği Maxwell denklemlerine sınır koşullarının uygulanması ve çözülmesi ile elde edilir. $z=0$ yüzeyine gelen düzlem dalga düşünülürse, $x-y$ düzleminde, φ_0 geliş açısı ve φ_1 kırılma açısı olmak üzere koordinat sistem şekilde gösterilmiştir.



Şekil 2.4 : Sınır bölgesinde gelen, geçen ve yansıyan elektromanyetik dalga.

Şekilde, yüzeye gelen dalganın elektrik alan vektörünün genlikleri, iki bileşen için E_{op}^+ ve E_{os}^+ yansıyan dalga için E_{op}^- ve E_{os}^- , geçen dalga için E_{1p}^+ ve E_{1s}^+ ile gösterilmektedir. Gelen (Denklem 2.13) ve yansıyan (Denklem 2.14) dalgalarla ilgili olan faz açıları şu formlardadır:

$$\exp \left[i \left(\omega t - \frac{2\pi n_0 x \sin \varphi_0}{\lambda} - \frac{2\pi n_0 z \cos \varphi_0}{\lambda} \right) \right] \quad (2.13)$$

$$\exp \left[i \left(\omega t - \frac{2\pi n_0 x \sin \varphi_0}{\lambda} + \frac{2\pi n_0 z \cos \varphi_0}{\lambda} \right) \right] \quad (2.14)$$

λ , ışının vakumdaki dalgaboyu olmak üzere geçen dalğanın faz açısı;

$$\exp \left[i \left(\omega t - \frac{2\pi n_1 x \sin \varphi_1}{\lambda} - \frac{2\pi n_1 z \cos \varphi_1}{\lambda} \right) \right] \quad (2.15)$$

olmaktadır. Sınırdaki $z = 0$ ve gelen dalğanın ikinci ortamla buluştuğu yer orjin kabul edilirse, x ve y yönündeki elektrik ve manyetik alan vektörlerinin toplam bileşenleri:

$$\begin{aligned} E_{0x} &= (E_{0P}^+ + E_{0P}^-) \cos \varphi_0 \\ E_{0y} &= E_{0S}^+ + E_{0S}^- \\ H_{0x} &= n_0 (-E_{0S}^+ + E_{0S}^-) \cos \varphi_0 \\ H_{0y} &= n_0 (E_{0P}^+ - E_{0P}^-) \end{aligned} \quad (2.16)$$

Birinci ortam için;

$$\begin{aligned} E_{1x} &= E_{1P}^+ \cos \varphi_1 \\ E_{1y} &= E_{1S}^+ \\ H_{1x} &= -n_1 E_{1S}^+ \cos \varphi_1 \\ H_{1y} &= n_1 E_{1P}^+ \end{aligned} \quad (2.17)$$

olarak yazılır. Geçen ve yansıyan vektörlerin genliği, sınır koşullarının, gelen dalga vektörüne uygulanması ile elde edilir:

$$\frac{E_{0P}^-}{E_{0P}^+} = \frac{n_0 \cdot \cos \varphi_1 - n_1 \cdot \cos \varphi_0}{n_0 \cdot \cos \varphi_1 + n_1 \cdot \cos \varphi_0} = r_{1P} \quad (2.18)$$

$$\frac{E_{1P}^+}{E_{0P}^+} = \frac{2n_0 \cdot \cos \varphi_0}{n_0 \cdot \cos \varphi_1 + n_1 \cdot \cos \varphi_0} = t_{1P} \quad (2.19)$$

$$\frac{E_{0S}^-}{E_{0S}^+} = \frac{n_0 \cdot \cos \varphi_0 - n_1 \cdot \cos \varphi_1}{n_0 \cdot \cos \varphi_0 + n_1 \cdot \cos \varphi_1} = r_{1S} \quad (2.20)$$

$$\frac{E_{1S}^+}{E_{0S}^+} = \frac{2n_0 \cdot \cos \varphi_0}{n_0 \cdot \cos \varphi_0 + n_1 \cdot \cos \varphi_1} = t_{1S} \quad (2.21)$$

Burada r_{1p} ve r_{1s} Fresnel yansımaya katsayıları, t_{1p} ve t_{1s} ise Fresnel geçirme katsayılarıdır. Çok katmanlı ortamlar, bu katsayılarla rahatlıkla açıklanabilmektedir. 2.18 - 2.21 denklemlerinden $t_{1p} = 1 + r_{1p}$ ve $t_{1s} = 1 + r_{1s}$ olduğu görülmektedir, öyle ki $n_0 > n_1$ durumunda $t_{1p}, t_{1s} > 1$ olmaktadır.

Işık ortam değiştirirken enerjinin korunması gerekir. Her bir ortamdaki enerji ele alındığında enerji korunumu için Poynting teoremi kullanılır. Enerji, S ile belirtilen Poynting vektörü tarafından;

$$S = \frac{c}{4\pi} [E \times H] \quad (2.22)$$

$$S = \frac{c}{4\pi} n |E|^2 \quad (2.23)$$

şeklinde gösterilir.

Yansımaya çarpanı;

$$R_P = \frac{(E_{0P}^-)^2}{(E_{0P}^+)^2} = r_{1P}^2 \quad R_S = \frac{(E_{0S}^-)^2}{(E_{0S}^+)^2} = r_{1S}^2 \quad (2.24)$$

olmak üzere yansıyan ve gelen ışınların enerjilerin oranı olarak tanımlanabilir.

Geçirgenlik çarpanı ise:

$$T_P = \frac{n_1 (E_{1P}^+)^2}{n_0 (E_{0P}^+)^2} = \frac{n_1}{n_0} t_{1P}^2 \quad T_S = \frac{n_1 (E_{1S}^+)^2}{n_0 (E_{0S}^+)^2} = \frac{n_1}{n_0} t_{1S}^2 \quad (2.25)$$

olarak yazılıp, geçen ve gelen ışınların enerjileri oranı olarak tanımlanabilir.

İzotropik ortamda, yüzey normali doğrultusunda gelen ışın için, $\varphi_0 = \varphi_1 = 0$ ve $\cos \varphi_0 = \cos \varphi_1 = 1$ olduğundan yansımaya ve geçirgenlik katsayıları, kırılma indisleri cinsinden yazılabilir:

$$R_P = R_S = \left(\frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1} \right) \quad (2.26)$$

$$T_P = T_S = \frac{4n_0 n_1}{(n_0 + n_1)^2} \quad (2.27)$$

Snell yasası kullanılarak, gelme ve kırılma açıları cinsinden Fresnel katsayıları elde edilir:

$$r_{1P} = \frac{\tan(\varphi_1 - \varphi_0)}{\tan(\varphi_1 + \varphi_0)} \quad (2.28)$$

$$t_{1P} = \frac{2 \sin \varphi_1 \cdot \cos \varphi_0}{\sin(\varphi_1 + \varphi_0) \cdot \cos(\varphi_1 - \varphi_0)} \quad (2.29)$$

$$r_{1S} = \frac{\sin(\varphi_1 - \varphi_0)}{\sin(\varphi_1 + \varphi_0)} \quad (2.30)$$

$$t_{1S} = \frac{2 \sin \varphi_1 \cdot \cos \varphi_0}{\sin(\varphi_1 + \varphi_0)} \quad (2.31)$$

2.6.2 Soğurucu ortamın ışığı yansıtması ve geçirmesi

Işığın saydam ortamda yansımalarını açıklamak için kullanılan denklemlerde yer alan kırılma indisi n 'in imajiner kısmı, ortamın soğurma özelliği ile ilgili kompleks bir sayı ile yer değiştirirse, soğurucu ortamdaki yayılma tanımlanabilir. İzotropik soğurucu bir ortamın düzlem sınırına gelen dalganın eşit yüzey düzlemleri, yayılma doğrultusuna dik ise ortamdaki dalganın genliğinde azalma meydana gelir ve bu azalma ortamda alınan yola doğrudan bağlıdır. Kırılma indisi n olan saydam bir ortamda $(\lambda x, \mu y, \nu z)$ yönünde ilerleyen ω açısal hızına sahip bir dalganın elektrik alan vektörü;

$$E = E_0 \exp \left\{ i\omega \left[t - \frac{n(\lambda x + \mu y + \nu z)}{c} \right] \right\} \quad (2.32)$$

olarak yazılabilir ve burada c boşluktaki ışık hızıdır. Elektrik alan vektörünün, soğurucu ortamdaki ifadesi;

$$E = E_0 \exp \left\{ i\omega \left[t - \frac{\alpha(\lambda x + \mu y + \nu z)}{c} + \frac{i\beta(\lambda' x + \mu' y + \nu' z)}{c} \right] \right\} \quad (2.33)$$

olmaktadır ve burada $(\lambda' x, \mu' y, \nu' z)$ maksimum sönümün yönüdür. Normal geliş için dalga ifadesi

$$E = E_0 \exp \left\{ i\omega \left[t - \frac{(n - ik)(\lambda x + \mu y + \nu z)}{c} \right] \right\} \quad (2.34)$$

olarak yazılır, çünkü bu durumda maksimum azalma yönü ile yayılmanın yönü aynıdır.

Denklem 2.34'te, n dalganın boşluktaki hızının, ortamdaki hızına oranıdır, k ise enerji soğurmasını açıklamaktadır ve bu da ortamdaki dalganın genliğindeki azalmanın $\exp(-2\pi k)$ olduğunu gösterir. Denklem 2.33'de, α ve β değerleri ortamdaki ilerleme yönüne ve bundan dolayı da geliş açısına bağlıdır. Geliş açısı θ ve sabit fazlı düzlemlerle sabit genlikli düzlemler arasındaki açı da φ ise, direk olarak dalga denkleminde

$$\alpha^2 - \beta^2 = n^2 - k^2 \quad (2.35)$$

$$\alpha\beta \cos \varphi = nk \quad (2.36)$$

$$\sin \theta = \alpha \sin \varphi \quad (2.37)$$

yazılabilir. Soğurucu ortama giren dalganın yayılma denklemi; saydam ortamın kırılma indisi n yerine kompleks kırılma indisi $(n - ik)$ yazılarak bulunur.

Fresnel katsayıları için ifadelerin düzenlenmesi amacıyla n_1 yerine $n_1 = n_1 - ik_1$ koyulursa

$$\sin \varphi_1 = \frac{n_0 \cdot \sin \varphi_0}{n_1 - ik_1} \quad (2.38)$$

olduğu görülmektedir. Burada φ_1 kırılma açısını temsil etmektedir ($\varphi_0 = \varphi_1 = 0$ özel durumu hariç). Fresnel yansıtma katsayıları, polarizasyonun her iki bileşen için de aynı olduğu durumda kolayca bulunabilir.

$$r_p = r_s = \frac{n_0 - n_1 + ik_1}{n_0 + n_1 - ik_1} \quad (2.39)$$

Yüzeyin yansıması;

$$R_p = R_s = \frac{(n_0 - n_1)^2 + k_1^2}{(n_0 + n_1)^2 + k_1^2} \quad (2.40)$$

bulunur. Yüzey normaline doğrultusunda geliş hariç, yansıma için kullanılan kesin ifadeler çok karışık olduğundan, bir takım yaklaşımlar kullanılmaktadır. Birçok soğurucu malzeme için, özellikle görünür bölgede metallerde, $n^2 + k^2 \gg 1$ olmaktadır. Bu yaklaşıma göre yansımalar aşağıdaki forma indirgenir:

$$R_p = \frac{(n^2 + k^2) \cos^2 \varphi_0 - 2n \cdot \cos \varphi_0 + 1}{(n^2 + k^2) \cos^2 \varphi_0 + 2n \cdot \cos \varphi_0 + 1} \quad (2.41)$$

$$R_s = \frac{(n^2 + k^2) - 2n \cdot \cos \varphi_0 + \cos^2 \varphi_0}{(n^2 + k^2) + 2n \cdot \cos \varphi_0 + \cos^2 \varphi_0} \quad (2.42)$$

Soğurucu ortama giren dalganın genliğindeki azalma; Fresnel geçirme katsayılarına, doğrudan bağlı değildir fakat alınan mesafeye doğrudan bağlıdır. Kompleks Fresnel katsayıları şu formda yazılabilir:

$$r_{1p} = \sigma_{1p} \cdot e^{i\beta_{1p}} \quad (2.43)$$

$$r_{1s} = \sigma_{1s} \cdot e^{i\beta_{1s}} \quad (2.44)$$

Burada σ_{1p} ve σ_{1s} , yansıyan dalganın (gerçek) genliğini, β_{1p} ve β_{1s} ise yüzeydeki faz değişimlerini temsil ederler. Bu form, polarimetre tarafından optik sabitlerini belirlemede büyük öneme sahiptir çünkü bu ölçümlerde rahatlıkla $\sigma = \sigma_{1p} / \sigma_{1s}$ oranı ve $\beta = \beta_{1p} - \beta_{1s}$ diferansiyel faz değişimi belirlenebilir. α ve β aşağıdaki denklemdeki gibi geliş açısına ve optik sabitlerine bağlıdır.

$$\frac{1 + \sigma \cdot e^{i\beta}}{1 - \sigma \cdot e^{i\beta}} = \frac{\sin \varphi_0 \tan \varphi_0}{\left[(n - ik)^2 - \sin^2 \varphi_0 \right]^{\frac{1}{2}}} \quad (2.45)$$

2.6.3 Tek kat filmin ışığı yansıtması ve geçirmesi (toplama metodu)

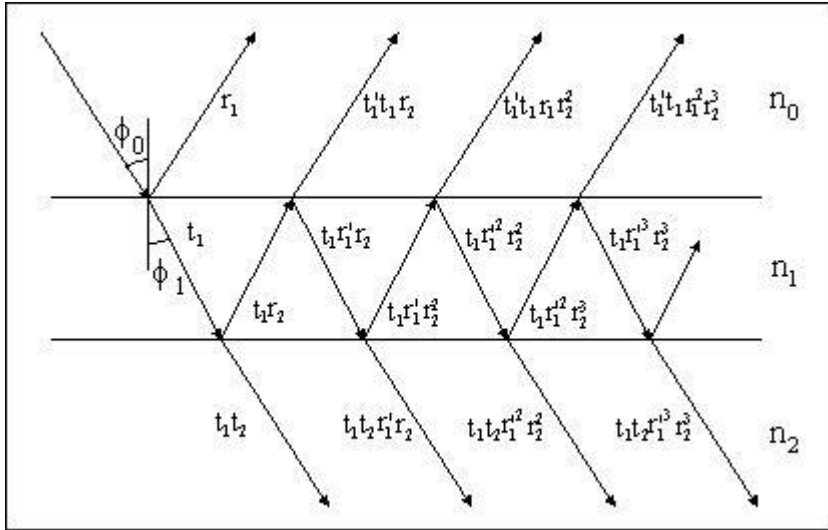
Film yüzeyine gelen ışının, bir kısmı geldiği ortama geri yansır, bir kısmı diğer ortama geçer. Işının, yansıyan ve geçen ışına ayrılmasını göz önüne alırsak, bu ayrılma olayı ışının her yeni ara yüzeyle karşılaşması durumunda meydana gelir. Sonuçta, geçen ve yansıyan ışınlar çoklu-yansıyan ve çoklu-geçen ışınların toplanmasıyla elde edilir. Tek katman olduğu durumda toplama metodu kolayca uygulanabilir. Sonuçlar, Fresnel katsayıları cinsinden rahatlıkla ifade edilebilir.

Tek genlikte ve λ dalga boyuna sahip paralel ışık demetinin, paralel kenarlı, homojen, izotropik, kalınlığı d ve kırılma indisi n_1 olan film, kırılma indisi n_2 olan malzeme tarafından desteklenen bir düzlem üzerine düştüğü düşünülürse, ilk ortamın indisi n_0

ve ortamın kırma açısı φ_0 olmaktadır. Denklem 2.20 - 2.23 denklemlerinde verilen Fresnel katsayıları cinsinden yansıyan ve geçen ışınların genlikleri yazılabilir. Bu katsayıların tanımından, verilen sınır için olan r ve t değerlerinin sınır boyunca ilerleyen ışının doğrultusuna bağlı olduğu oldukça açıktır. Böylece ortamın n_0 ve n_1 kırılma indisleri arasındaki sınırdaki yüzey normali doğrultusunda gelen ışın için Fresnel katsayısı gelen ışının yansıması için n_0 'dan $\frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1}$ olarak bulunurken ters yön için

$\frac{n_1 - n_0}{n_1 + n_0}$ olmaktadır. Geçiş karşılık gelen Fresnel katsayıları; n_0 'dan n_1 'e yayılma

için $\frac{2n_0}{n_0 + n_1}$ ve n_1 'den n_0 'a olan yayılma için ise $\frac{2n_1}{n_0 + n_1}$ olmaktadır.



Şekil 2.5 : Bir filme gelen ışığın çoklu yansıma ve geçişleri.

Denklem 2.20 – 2.23'te de verildiği gibi tek katmanlı durumda, Fresnel katsayıları

n_0 'dan n_1 'e yayılma için r_1 ve t_1 olarak gösterilebilir. Buna karşılık n_1 'den n_0 'a yayılma için olan katsayılar r_1' ve t_1' olarak yazılabilir.

n_0 ortamından yansıyan ışınların genlikleri $r_1, t_1 t_1' r_2, -t_1 t_1' r_1 r_2^2, t_1 t_1' r_1^2 r_2^3, \dots$ ve geçen ışınların genlikleri ise $t_1 t_2, -t_1 t_2 r_1 r_2, t_1 t_2 r_1^2 r_2^2, \dots$ olmaktadır. δ_1 filmin bir yanından diğer yanına geçen ışının fazındaki değişim olmak üzere:

$$\delta_1 = \frac{2\pi}{\lambda} n_1 d_1 \cos \varphi_1 \quad (2.46)$$

şeklinde ifade edilebilir. Yansıyan genlik ise:

$$R = r_1 + t_1 t_1' r_2 e^{-2i\delta_1} - t_1 t_1' r_1 r_2^2 e^{-4i\delta_1} + \dots = r_1 + \frac{t_1 t_1' r_2 e^{-2i\delta_1}}{1 + r_1 r_2 e^{-2i\delta_1}} \quad (2.47)$$

olmaktadır ve burada zamana bağlı terim ihmal edilmiştir. Soğurucu olmayan ortam için bu durum r_1 ve r_2 cinsinden Fresnel geçirme katsayılarını yazarak daha basit bir hale getirilebilir. Enerjinin korunumundan (veya Denklem 2.20 – 2.23'ten)

$$t_1 t_1' = 1 - r_1^2 \quad (2.48)$$

yazılabilir ve böylece Denklem 2.43:

$$R = \frac{r_1 + r_2 e^{-2i\delta_1}}{1 + r_1 r_2 e^{-2i\delta_1}} \quad (2.49)$$

halini almaktadır. Geçen dalganın genliği ise;

$$T = t_1 t_2 e^{-i\delta_1} - t_1 t_2 r_1 r_2 e^{-3i\delta_1} + t_1 t_2 r_1^2 r_2^2 e^{-5i\delta_1} - \dots = \frac{t_1 t_2 e^{-i\delta_1}}{1 + r_1 r_2 e^{-2i\delta_1}} \quad (2.50)$$

şeklinindedir. Denklem 2.45 ve 2.46 genellikle geçerlidir. Normal olmayan geliş için, gelen ışının polarizasyonunun durumuna bağlı olarak iki olası durum söz konusudur. Geliş düzlemine paralel olan elektrik alan vektörü ile polarize olmuş ışın için yansıma ve geçirme genliklerini r_1 , r_2 , t_1 ve t_2 için olan değerleri Denklem 2.20 ve 2.21'de karşılık gelen yerlerine koyarak elde etmek mümkündür. Geliş düzlemine dik olan elektrik alan vektörü ile polarize olmuş ışın için Fresnel katsayıları Denklem 2.22 ve 2.23'te verildiği gibi kullanılır.

Eğer film soğurucuysa veya soğurucu ortam tarafından sınırlanmışsa n_0 , n_1 , n_2 kompleks değerleriyle yer değiştirmelilerdir. Fresnel katsayıları kompleks hale gelir ve hala net bir şekilde çözülebilir olmalarına rağmen R ve T değerleri biraz karışıktır. Bu ifadelerin filmi sınırlayan ortamdaki dalgaların genliklerini verdiği hatırlanmalıdır ve buna karşılık gelen ışınların enerjileri aşağıdaki gibidir.

$$n_0 R R^* = \frac{n_0 (r_1^2 + 2r_1 r_2 \cos(2\delta_1) + r_2^2)}{(1 + 2r_1 r_2 \cos(2\delta_1) + r_1^2 r_2^2)} \quad (2.51)$$

$$n_2 T T^* = \frac{n_2 t_1^2 t_2^2}{(1 + 2r_1 r_2 \cos(2\delta_1) + r_1^2 r_2^2)} \quad (2.52)$$

İlk ortamdaki birim genlikli dalganın yansıma ve geçirgenliği; yansıyan ve geçen enerjinin gelen enerjiye oranı olarak tanımlanabilir. Buradan yansıma ve geçme katsayıları;

$$R = \frac{r_1^2 + 2r_1r_2 \cos(2\delta_1) + r_2^2}{1 + 2r_1r_2 \cos(2\delta_1) + r_1^2r_2^2} \quad (2.53)$$

$$T = \frac{n_2}{n_0} \cdot \frac{t_1^2 t_1^2}{1 + 2r_1r_2 \cos(2\delta_1) + r_1^2r_2^2} \quad (2.54)$$

olarak verilir.

Fresnel katsayıları Denklem 2.20-2.23'ten

$$r_1 = \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1} \quad t_1 = \frac{2n_0}{n_0 + n_1} \quad (2.55)$$

$$r_2 = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \quad t_2 = \frac{2n_1}{n_1 + n_2} \quad (2.56)$$

şekline indirgenebilir. Buradan Denklem 2.45 ve 2.46

$$R = \frac{(n_0 - n_1)(n_1 + n_2)e^{i\delta_1} + (n_0 + n_1)(n_1 - n_2)e^{-i\delta_1}}{(n_0 + n_1)(n_1 + n_2)e^{i\delta_1} + (n_0 - n_1)(n_1 - n_2)e^{-i\delta_1}} \quad (2.57)$$

$$T = \frac{4n_0n_1}{(n_0 + n_1)(n_1 + n_2)e^{i\delta_1} + (n_0 - n_1)(n_1 - n_2)e^{-i\delta_1}} \quad (2.58)$$

olmaktadır. Yansıma ve geçirgenlik de

$$R = \frac{(n_0^2 + n_1^2)(n_1^2 + n_2^2) - 4n_0n_1n_2 + (n_0^2 - n_1^2)(n_1^2 - n_2^2)\cos(2\delta_1)}{(n_0^2 + n_1^2)(n_1^2 + n_2^2) + 4n_0n_1n_2 + (n_0^2 - n_1^2)(n_1^2 - n_2^2)\cos(2\delta_1)} \quad (2.59)$$

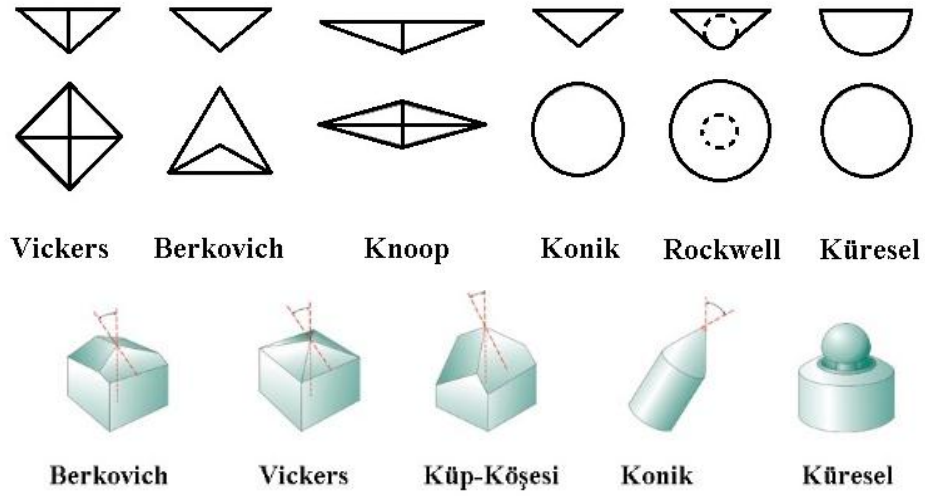
$$T = \frac{8n_0n_1^2n_2}{(n_0^2 + n_1^2)(n_1^2 + n_2^2) + 4n_0n_1^2n_2 + (n_0^2 - n_1^2)(n_1^2 - n_2^2)\cos(2\delta_1)} \quad (2.60)$$

şeklinde olmaktadır.

Daha önce de bahsettiğimiz gibi bu ifadeler, soğurucu olmayan ortamlar için kolayca kullanılabilir. Eğer ki film veya sınırlayıcı ortam soğurucu ise n_0, n_1, n_2 değerlerini, $n = n - ik$ kompleks ifadesi ile değiştirmek gerektiği unutulmamalıdır [36,37].

2.7 Nanoindentasyon

Mekanik testler arasında sıklıkla Brinell, Rockwell, Vickers indentasyon uçları kullanılarak yapılan makro ve mikro indentasyon deneyleri ile, küçük hacimlere sahip malzemeler üzerinde ölçüm alındığında yeterince hassas bilgiler üretilmemektedir. 1970'lerin ortalarında geliştirilen Nano Sertlik Testleri, çok küçük boyutlardaki malzemelerin mekanik özelliklerinin belirlenmesinde yaygın bir şekilde kullanılmaya başlamıştır [38].



Şekil 2.6 : İndentasyon uçlarının şematik gösterimi.

Çizelge 2.1 : Nanoindentasyon uçlarının özellikleri [39].

Özellik	Berkovich	Vickers	Küp-Köşesi	Koni	Küre
Şekil	3-yüzeysel piramit	4-yüzeysel piramit	3-yüzeysel piramit yüzeyler birbirine dik	konik (açı ψ)	küresel (r yarıçaplı)
Kullanım alanları	Bulk Malzemeler, İnce Filmler, Polimerler, Çizilme ve Aşınma Testleri, MEMS	Bulk Malzemeler, Film ve Folyolar, Çizilme ve Aşınma Testleri	İnce Filmler, Kırılma Tokluğu, Çizilme ve Aşınma Testleri, MEMS	Modelleme, Çizilme ve Aşınma Testleri, MEMS	MEMS
Normal açısı (β)	65,30°	68°	35,26°		

Mikro ya da makro indentasyon testlerinde, indentasyon ucu mekanik özellikleri bilinen sert ve dayanıklı malzemeden yapılır, genellikle elmas uçlar kullanılmaktadır. Mekanik özellikleri bilinen uç ile özellikleri bilinmeyen malzeme yüzeyine kuvvet

uygulanır. Kuvvet yüklemesi ile elmas ucun malzeme yüzeyinden içeri girmesi sağlanır. Yükleme yapıldıktan sonra bir süre bekletilebilir veya bekletilmeden tahliye edilebilir. İndentasyon işlemi sonucunda sertlik (H), bırakılan izin alanın hesaplanması ile veya maksimum yüklenmenin (Pmaks), etki ettiği alana (Ar), bölünmesiyle elde edilebilir.

$$H = \frac{P_{\max}}{A_r} \quad (2.61)$$

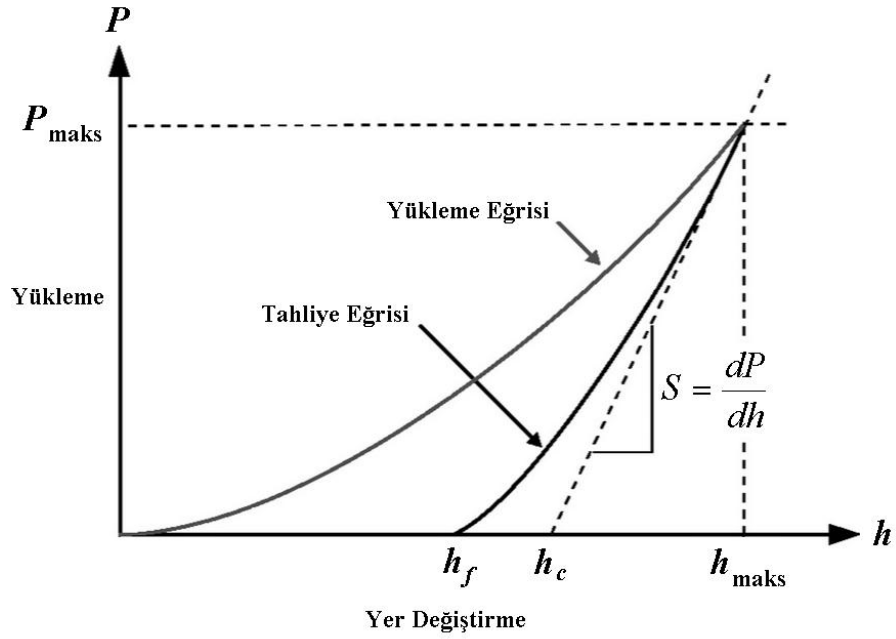
Çoğu yöntemde yükleme alanı doğrudan ışık mikroskobu ile ölçülmektedir. Yukarıdaki ifadeden çıkarılabileceği gibi aynı kuvvet yüklemesi altında yumuşak malzemelerde meydana gelen iz, sert malzemelere göre daha fazla olacaktır.

Bu teknik kullanılan ucun geometrisine bağlı olarak sınırlı bir mekanizmaya sahiptir. İzin uygulandığı alanın tam olarak hesaplanabilmesi oldukça zordur. Özellikle farklı laboratuvarlarda yapılan deneylerin tekrarlanarak benzer sonuçların elde edilmesi oldukça zordur.

Nanoindentasyon yöntemi, mikro ve makro boyutlarda yapılan bu testleri nano boyuta indirgeyerek, oldukça düzgün ve hassas bir uç kullanarak, yükleme ile eş zamanlı olarak yükleme-şekil değiştirme verilerini sağlamaktadır.

Nanoindentasyon yönteminde mN mertebesinde kuvvet değerleri ve mikrometre mertebesinde boyutlara sahip uçlar kullanılır, oluşturulan izin alanı birkaç mikrometrekare ve nanometrekare olabilir. Sertliği ölçebilmek için temas yüzeyini bulmak üzere atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ya da taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile iz resimleri değerlendirilebilir ancak bu aynı zamanda kullanışsız bir yoldur. İşlemi kolaylaştırmak amacıyla geometrisi tam olarak bilinen uçlar kullanılır. Genellikle üç köşeli piramit geometriye sahip Berkovich uç tercih edilir. İzlenen bu yöntemde, iz oluşturma işlemi esnasında izin derinliği kaydedilir ve iz alanı ucun geometrisi kullanılarak tespit edilir ve kaydedilir.

Kaydedilen bu verilerle yükleme-şekil değiştirme eğrisi Şekilde görüldüğü gibi oluşturulmuştur. Bu eğri kullanılarak malzemenin birtakım mekanik özellikleri hakkında bilgi elde edilebilir [40].



Şekil 2.7 : Yük altında şekil değiştirme eğrisi.

Elde edilebilecek mekanik değerler:

Young Modülü: Yük tahliye edilirken ortaya çıkan eğri eğrinin eğimi, (dP/dh) , rijitliği (S) belirtmektedir. Bu değer, genellikle uç ve test edilen yüzey olmak üzere, her iki malzemenin de etkisini içerir. Temas yüzeyinin rijitliğinden İndirgenmiş Young Modülü (E_r) şu şekilde hesaplanır;

$$E_r = \frac{1}{\beta} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A_p(h_c)}} \quad (2.62)$$

$A_p(h_c)$: Temas derinliği, h_c 'ye bağlı olarak hesaplanan iz düşüm alan fonksiyonudur.

β : Geometrik sabit.

Berkovich tipi uçlar için genellikle alan fonksiyonu yaklaşık olarak şu şekilde ifade edilir;

$$A_p(h_c) = C_0 h_c^2 + C_1 h_c^{1/2} + C_3 h_c^{1/4} + \dots + C_8 h_c^{1/28} \quad (2.63)$$

Buradaki C_0 ifadesi Berkovich tipi uçlar için geometrik sabit olarak alınmaktadır.

İndirgenmiş Young Modülü'nün (E_r), Young Modülü ile arasındaki bağıntı ise:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} + \frac{(1-\nu_s^2)}{E_s} \quad (2.64)$$

Buradaki i indisi uç malzemenin özelliğini, s yüzeyin özelliğini, v ise Poisson oranını göstermektedir. Elmas uç için $E_i=1140$ Gpa ve $v_i=0.07$ 'dir. Yüzey için v_s , genellikle 0 ile 0.5 arasında değer almakta ve çoğu malzeme için 0.3 civarında olmaktadır. Bununla beraber negatif değer de alabilmektedir.

Sertlik: Nanoindentasyon cihazından elde edilen iki farklı sertlik değeri vardır. Bir tanesi bilinen makro indentasyon testlerinde olduğu gibi her deney başına elde edilen tekil sertlik değeri, diğeri ise malzemedeki iz derinlik fonksiyonuna bağlı olarak gelişen sertlik değeridir.

$$H = \frac{P_{\max}}{A_p} \quad (2.61)$$

Yukarıda verilen ifadeden görüldüğü gibi maksimum yükleme temas alanı ile ilişkilidir. Temas alanı iz bırakıldıktan sonra AFM veya SEM ile ölçülebilir. Bazı indentasyon cihazları ucun geometrisine bağlı olarak alan fonksiyonunu elastik yükleme boyunca denkleştirir. Alan fonksiyonunun sağladığı teknikte eş zamanlı olarak nanosertlik değerleri grafikten elde edilebilir. İz düşüm alan fonksiyonu $A_p(h_c)$ 'nin, ucun oluşturduğu izin derinliğine (h), bağlı olarak tanımlanan ikinci dereceden bir polinom olduğu bilinmekte ve ucun özelliklerine göre değişmektedir. Alan fonksiyonu uygulamalarında, malzeme hakkında yeterli bilgi birikiminin olmadığı durumlarda, alınan verilerinin yanlış yorumlanmasına neden olabilir. Bu durum, alanın mikroskop ile kontrol edilmesi yöntemini teşvik etmiştir.

Gerinim Duyarlılığı: Akış gerinim duyarlılığı m şu şekilde tanımlanır:

$$m = \frac{\partial \ln \sigma}{\partial \ln \varepsilon} \quad (2.65)$$

Burada; $\sigma=\sigma(\varepsilon)$ akış gerinimi ve ε ise indentasyon ucu altında üretilen gerilme oranıdır. Sabit yük altında bekletilen nanoindentasyon deneyleri için:

$$d \ln H = m d \ln \varepsilon_p + n d \ln h_p \quad (2.66)$$

Buradaki p indisi yalnızca plastik bileşenleri belirtmektedir.

Aktivasyon Hacmi: Genel olarak termal aktivasyon süresince sürüklenen dislokasyonlar sonucu yorumlanan aktivasyon hacmi V^* , şu şekilde ifade edilir:

$$V^* = 9k_B T \frac{\partial \ln \sigma}{\partial \ln \varepsilon} \quad (2.67)$$

Burada T sıcaklık, ve k_B ise Boltzmann sabitidir ve m ile V^* arasında aşağıdaki ilişki kurulabilir.

$$V^* \propto (Hm)^{-1} \quad (2.68)$$

Martens Sertliği: Nanoindentasyon yüklemesine karşılık şekil değiştirme eğrileri, sertlik ve elastik modülün hesaplanmasında en iyi yöntemdir. Martens Sertliği HM, yazılım ile maksimum şekil değiştirme (h_{maks}) noktasını ve maksimum yükleme (P_{maks}) değerinin tespit edilmesi ile hesaplanır.

$$HM = \frac{P_{maks}}{A_s} \quad (2.69)$$

Şekil değiştirme ile indentasyon ucunun geometrisi referans alınarak temas yüzey alanı A_s 'nin hesaplanmasında kullanılır. Berkovich tipi uçlar için bu ilişki $A_s=24,5 \times h_{maks}^2$ şeklinde ifade edilebilir.

Nanoindentasyon Sertliği; H_{IT} ise şu şekilde tanımlanır;

$$H_{IT} = \frac{P_{maks}}{A_p} \quad (2.70)$$

Burada sertlik temas iz düşüm alanı A_p ile ilişkilidir[41].

Elastik Modül yazılım ile hesaplanırken filtreleme teknikleriyle kritik tahliye ile yükleme - şekil değiştirme eğrilerinin birbirlerinden ayrılmaları sağlanır. Başlangıç ve bitiş noktalarında genellikle kullanıcı tarafından tanımlı yüzdelere bulunur. Bu durumda kullanıcıdan kaynaklanabilecek hatalar ölçümler arasında farkları arttırabilir. Daha tutarlı sonuçlar için hesaplama sırasında verilerin otomatik olarak girilmesi en iyi yöntem olacaktır. İyi bir nanoindentasyon cihazı yükleme, tahliye, yükü sabit tutma, yeniden yükleme ve bunun gibi tüm verileri ayrı ayrı başlıklar altında çıktı olarak verebilmelidir. Otomatik yazılım teknikleri tahliye işleminin başlangıcında malzemenin uca uyguladığı kuvvet süresince keskin şekil değişimlerini tespit edebilmektedir. Malzemenin uyguladığı kuvvet süresi, zaman-yükleme-tutma verileri

kullanılarak doğrusal sabitleme işlemi ile de veriler elde edilebilir. Minimum veri tahliye eğrisinin en alt noktasındadır. Bilgisayar yazılımları, elastik modülünü Oliver-Pharr (doğrusal olmayan) metoduna göre hesaplar. Doerner-Nix metodu ise daha kolay bir programdır. Çünkü doğrusal eğri seçilen minimum noktadan maksimum noktaya kadar sabitlenmiştir. Fakat bu işlem sınırlıdır, çünkü hesaplanmış olan elastik modül daha fazla veri kullanıldığı zaman tahliye doğrusu boyunca azalacaktır. Oliver-Paharr doğrusal olmayan metoda göre ise tahliye eğrisi verileri; h derinlik değişken, en son derinlik h_f , k ve m ise sabit değerlerdir. Yazılımlar en uygun tahliye verileri için h_f , k ve m 'yi doğrusal olmayan yaklaşım metodunu kullanarak çözmelidir. Eğim, maksimum şekil değiştirme için türev alınarak (dP/dh) hesaplanır.

$$P = k(h - h_f)^m \quad (2.71)$$

Bir iz resmi ve yazılım kullanılarak da sertlik elastik modülü değerleri hesaplanabilir AFM ile iz taranır, öncelikle indentasyonun en küçük noktası bulunur. Kullanılan doğrusal çizgi boyunca izin merkezinden yüzeye doğru hareket ettirilir. Daha sonra bütün dış noktalar izin dış alanını oluşturmak için birleştirilir.

Nanoindentasyon işlemi için kullanılan cihazlar, iz yapıları derinlik ve çok küçük şekil değiştirme ve yükleme hassasiyetine sahip sistemlerdir. Yük dönüştürücüleri mikroNewton mertebesindeki kuvvetleri ölçebilir ve şekil değiştirme sensörleri nanometre altı düzeyde çözünürlüğe sahip olmalıdır. Deney ortamının çevresel olarak yalıtılması da büyük önem taşımaktadır. Çevresel titreşimler, ortam sıcaklığındaki dalgalanmalar ve basınç değişimi deney sonuçlarını büyük oranda değiştirmektedir. Nanoindentasyon çalışmalarının nano boyuttaki derinliklerde yürütülebilmesi için; AFM nanomekanik çalışmaların yanında özel cihaz gerekmeden topografik analizlerde kullanılmaktadır. Yükleme-Şekil değiştirme eğrileri çeşitli malzemeler için hesaplanıp biriktirilerek mekanik özellikler doğrudan bu eğriler üzerinden hesaplanabilir[41].

Elastik modülü hesaplayabilmek için tahliye eğrisini temel alan nanoindentasyon yöntemleri doğrusal ve izotropik malzemeler için sınırlıdır. Buradaki problem meydana gelen iz oluşturma süresince indentasyon izinin köşelerinde meydana gelen taşma ya da batma olayından kaynaklanmaktadır ve bu problemin ortadan kaldırılması için araştırmalar devam etmektedir [42].

2.8 Camın Özellikleri

Cam olarak adlandırılan malzeme için birçok tanım yapılmıştır. 1949 yılında ASTM (The American Society for Testing and Materials) tarafından yapılan tanım: Ergimiş haldeki, inorganik bileşimin, kristalleşmeden katı hale soğutulması ile elde edilen malzemeye cam adı verilir[43]. Morey tarafından yapılan tanıma göre: Sıvı halinden soğurken, viskozitesi tersinir olarak değişerek, çok yüksek derecelere ulaşan, bu nedenle katılaşıp hali sıvı haline benzerlik gösteren, inorganik bir malzemedir[44]. Bu tanımlamalar günümüzde eksik kalmaktadır. Cam malzemeler, sadece inorganik malzemelerin ergitilip aniden soğutulması ile elde edilmemekte; Sol-Jel, CVD, PVD gibi yöntemler kullanılarak da üretilmektedir[45].

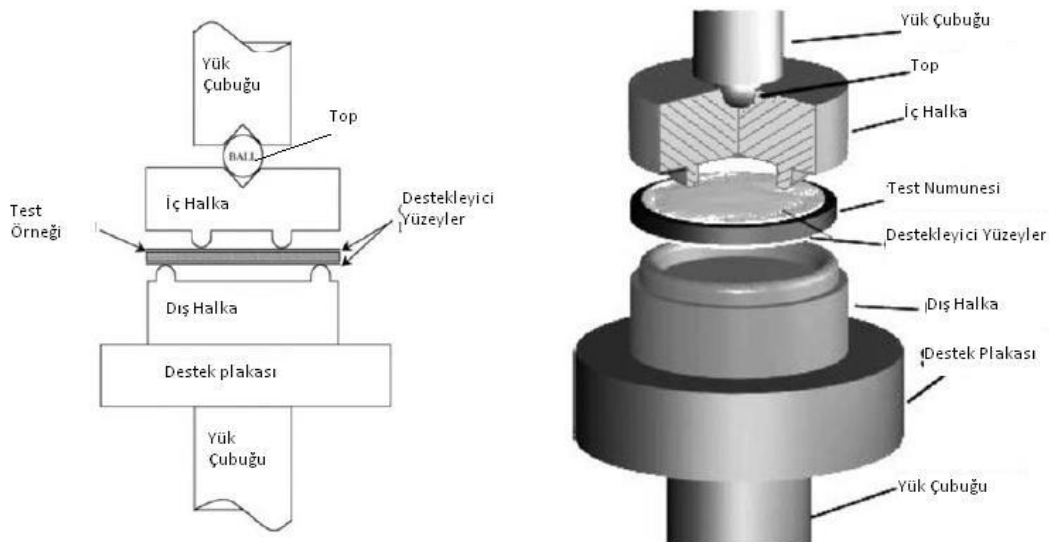
Cam ani soğutulmuş alkali ve toprak alkali metal oksitlerden oluşur. Ana maddesi silisyum SiO_2 'dir. Hızlı soğuma nedeniyle kristal değil, amorf bir yapıya sahiptir. Amorf yapısı nedeniyle sıvı olarak da adlandırılır, sıvılar ile benzerliği viskozitesinin olmasıdır. Üretilen camların ana malzemesi kuvars kumudur. Bunun yanında, eritici olarak sodyum karbonat Na_2CO_3 , erime sıcaklığını düşürmek için soda, sabitleyiciler kullanılır. Sabitleyicilerin eklenmemesi durumunda cam, su ile bir araya geldiğinde sabit durumda kalmaz. Bunlara su camı denir. CaO , BaO , PbO , MgO , ZnO , CaO kireç taşı CaCO_3 , MgO dolomit MgCO_3 karışımı tepkimesi sonucu, karbondioksit gazı çıkar geriye oksitler kalır. Günümüzde, cam bileşimleri ve üretim yöntemleri çok değişiklik göstermemekte, geleneksel yöntemler tercih edilmektedir. Camın kompozisyonu, kimyasal dayanımı, dielektrik özellikleri kırılma indisi, gibi özelliklerini etkiler[46,47].

Camların fiziksel ve mekanik özellikleri; bileşimine bağlı olarak değişim göstermektedir. Yoğunluğu; $2,2-8 \text{ g/cm}^3$ arasında değişir. Silika cam oluşturmak üzere kompozisyona farklı oksitlerin eklenmesi genel olarak yoğunluğu artırır. Cam sert bir malzemedir ve yüzeyinin sert olması aşınma direncini artırır [46]. Oksit camların Vickers sertliği $2-8 \text{ GPa}$ arasında değerler alır. Bütün kırılğan malzemelerde olduğu gibi camların da çekme ve basma gerilimi altındaki mukavemet değerleri arasında büyük farklar vardır. Camlarda basma mukavemeti çekme mukavemetinden 20 kat fazla olabilmektedir. Camların elastik modülü $10-200 \text{ GPa}$ arasında değerler almaktadır[46].

2.9 Camın Mukavemeti

Mukavemet, yük etkisi altındaki malzemenin gerilme ve şekil değiştirme gibi çeşitli dış etkiler sonucu gösterdiği iç kuvvetleri ve davranışları inceleyen uygulamalı mekaniğin bir dalıdır. Bir malzemenin mukavemeti, o malzemenin en önemli mekanik özelliklerinden biridir. Belirli bir uygulama için malzemenin uygunluğunun belirlenmesinde temel faktörlerden biridir[4,47]. Malzemelerde mukavemet ölçümü yapabilmek için çeşitli yöntemler mevcuttur. Malzemenin türüne göre seçilen yöntemler değişiklik göstermektedir. Cam ve seramik gibi kırılğan malzemelerde, mukavemet ölçümü için basma gerilimi kullanan yöntemler tercih edilmektedir. Üç nokta bükme, dört nokta bükme, halka üstü halka (Ring on Ring) ve halka üstü bilye (Ball on ring) yöntemleri yaygın olarak kullanılır. Çekme yöntemi ise esnek malzemeler için uygundur, cam ve seramik için tercih edilmez. İsmi geçen yöntemlerin herbiri benzer prensipler üzerine kurulmuştur. Yöntem seçimi cam örneğin boyut ve şekline göre yapılabilir. Üç ve dört nokta eğme sistemleri, örnek hazırlama kolaylığı ve pratiklik açısından, örnek boyutlarında herhangi bir kısıtlama olmaması ve ölçüm sisteminin örneğin boyutuna uygun biçimde ayarlanabilir olması gibi nedenlerle tercih edilir, genellikle ince uzun örneklerde kullanışlı olduğu söylenebilir. Halka üstü halka ve halka üstü bilye yöntemleri ise, daire ve kare şeklinde örneklerin mukavemet değerlerinin ölçümlerinde kullanılır [48,49].

Yük basma cihazında, örneklerin ölçülen maksimum kırılma yükleri kullanılarak, kırılma gerilmeleri aşağıda belirtilen bağıntılar yardımıyla hesaplanmıştır.



Şekil 2.8 : Halka üstü halka test aparatının şematik gösterimi.

Ring on Ring testi ile mukavemet hesabı formülü:

$$\sigma = \frac{3P}{4\pi t^2} \left[2(1-\nu) \ln \frac{a}{b} + (1-\nu) \left(\frac{a^2 + b^2}{R^2} \right) \right] \quad (2.72)$$

Burada, P; cisme uygulanan yük, t; örneğin kalınlığı, V; poisson oranı, a; üst halka yarıçapı, b; alt halka yarıçapı, R; eşdeğer yarıçap olarak tanımlanır [50].

Kare örnekler için R;

$$R_{es} = \frac{L_0}{4} (1 + \sqrt{2}) \quad (2.73)$$

2.10 Camın Teorik Mukavemeti

Cam amorf yapıda, gevrek bir malzemedir ve aşınmaya dayanıklıdır. Gerilim altında plastik olarak deforme olmasını sağlayacak kristalografik düzlemler içermezler, bu nedenle gerilim altında bağların kırılması ile çatlaklar oluşur. Oluşan çatlak uçlarının ilerlemesi ve gerilimi camın çeşitli bölgelerine iletilmesi sonucu gerilim yoğunluğu giderek artar, bu artış bağların bir yön boyunca kırılarak camın çatlamasına sebebiyet verir, cam çekme gerilmeleri altında yüzeyden kırılır. Camı kırılmaya karşı dirençli hale getirmek için, üretim sürecinde ve daha sonra geçirildiği işlemlerde yüzeyde oluşabilecek hataların, mikroçatlakların azaltılması ve çatlak uçlarının kapatılması gerekmektedir [51]. Bu çatlakların ilerlemesini engelleyerek camı kırılmalara karşı güçlendirme yöntemleri temel olarak iki teoriye dayanır. Birincisi yüzeyde var olan çatlakları yok etmek veya kaplamak, ikincisi ise yüzeyde karşı gerilim oluşturup, oluşabilecek çatlakların ilerlemesini zorlaştırarak camın mukavemetini arttırmak olarak özetlenebilir. Camın mukavemeti, yüzey hataları ile doğrudan ilişkilidir, yüzey hatalarının şekil ve dağılımı üretim süreci ile bağlantılıdır [4,47].

Malzemelerde atomik seviyede bağların kopması durumu makro boyuta geçtiğinde kırılma meydana gelir. Malzemenin mukavemeti, atomlar arası kohezif kuvvetler ile ilgilidir. Her zaman geçerli olmamakla birlikte, yüksek kohezif kuvvet; yüksek elastik modülü, yüksek ergime sıcaklığı ve düşük ısıl genleşme katsayısı ile açıklanabilir.

Malzemelerde teorik mukavemet değerini veren formül:

$$\sigma_{teorik} = \left[\frac{\gamma E}{a_0} \right]^{1/2} \quad (2.74)$$

Denklemden a_0 , kristale herhangi bir gerilim uygulanmadığı durumdaki atomlar arası mesafedir. Kristale gerilim uygulandığında ise atomlar arası mesafe artar. Uygulanan gerilimin dengelenmesi amacıyla, atomlar arası itme kuvvetleri, çekme kuvvetlerine oranla hızla azalır. Gerilim arttırıldığında itme kuvveti azalmaya devam eder ve atomlar arası mesafe de çekme kuvvetinin etkisini sonlandırana kadar artmaya devam eder. Malzemelerin teorik mukavemeti; atomlar arası çekme kuvvetinin etkisinin sonlandığı, uygulanan gerilimin maksimum değer aldığı an için hesaplanır.

Ticari kullanımda olan camlarda denklemdenki değerler $E = 10^5 \text{ N/m}^2$, $a_0 = 2 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ ve $\gamma = 3 \text{ J/m}^2$ 'dir. Bu denklem sonucunda cam için teorik mukavemet değeri hesaplandığında $4 \cdot 10^4 \text{ MPa}$ gibi çok yüksek bir değer elde edilirken literatürde geçen cam mukavemeti değerleri 50-150 MPa arası değişiklik göstermekte, bu değişikliğin sebebinin camın kimyasal kompozisyonundan fazla etkilenmediği gözlenmiştir. Bu sonuçlardan camın mukavemet değerinin yaklaşık olarak teorik değerinin 400'de birine denk geldiğini söyleyebiliriz [46].

Teorik ve gerçek mukavemet arasındaki farkın bu denli yüksek olmasının sebepleri üzerine yapılan araştırmalar sonucunda, gevrek malzemelerde kırılmayı açıklayan Griffith kuralı ortaya çıkmıştır. Griffith, bu duruma camdaki yüzey hatalarının neden olduğunu belirtmiştir. Cam çubuğun boyu uzadıkça yüzeyde hataların bulunma olasılığı artmaktadır ve mukavemeti düşük değerler göstermektedir. Yüzey hataları camlardaki teorik mukavemet ile gerçek mukavemet değeri arasındaki farkın başlıca nedeni olarak yorumlanmış ve bu fark üretim sırasında veya sonrasında oluşan yüzey hatalarına bağlanmıştır. Griffith'in çalışmasına göre camın kırılmadan dayanabileceği gerilmeyi gösteren eşitlik:

$$\sigma_{teorik} = \left(\frac{2\gamma E}{\pi c} \right)^{1/2} \approx \left(\frac{\gamma E}{c} \right) \quad (2.75)$$

Denklemden kırılmaya sebep olan gerilme miktarının, camda bulunan çatlak boyu ile ilişkisi gösterilmektedir. Yapılan çalışmalar camlarda kırılmanın genellikle yüzeyde

bulunan hatalardan kaynaklandığını ortaya koymuştur ve bu hatalar genel olarak mikro çatlaklardır [55,56].

İnglis, teorik mukavemeti çatlağın eğrilik yarıçapı ile çatlak boyu arasındaki ilişkiyi aşağıdaki bağıntı ile göstermiştir.

$$\sigma_{teorik} = 2\sigma \left(\frac{c}{\rho} \right)^{1/2} \quad (2.76)$$

Orowan, Griffith eşitliğine plastik işi ifade eden γ_p terimini ekleyerek;

$$\sigma = \left[\frac{2E(\gamma + \gamma_p)}{\pi c} \right]^{1/2} \quad (2.77)$$

Yukarıdaki eşitliği elde etmiştir. Gevrek malzemeler için γ genellikle γ_p 'den büyüktür.

Irwin, kırılma mekaniği alanında Griffith'in çalışmalarına katkıda bulunarak, çatlak uzunluğu $2c$ olan ve P yükü uygulanan malzemede çatlak ilerleme kuvvetini (G) göz önüne almıştır. G , çatlağın ilerlemesi ile ortaya çıkan elastik şekil değiştirme enerjisidir, yani çatlağın birim yüzeyde ilerlemesi için gerekli enerji miktarının gösterir. Bu enerji kritik bir değere ulaştığında (G_c) çatlak hızla ilerleyecektir. Bu durumda Griffith eşitliği:

$$\sigma = \left(\frac{EG_c}{\pi c} \right)^{1/2} \quad (2.78)$$

şeklini alır. Burada $G_c = 2\gamma$ olup kırılma için gerekli toplam işi göstermektedir. Irwin'in gevrek malzemelerin kırılması üzerine yaptığı çalışmalarda, çatlağın ucundaki gerilme durumunu göz önüne alarak çatlak ucu civarında gerilmelerin hesaplanmasında gerilim şiddet faktörü parametresini (K_I) geliştirmişlerdir. K_I , uygulanan gerilmenin, çatlağın boyutunun, şeklinin ve bir geometrik faktörün fonksiyonudur[57]. Buna göre K_I

$$K_I = (Yc)^{1/2} \quad (2.79)$$

Şeklinde tanımlanır. Burada Y ; numune ve çatlak geometrisine bağlı bir parametredir. Buradan, Griffith eşitliği;

$$\sigma(\pi c)^{1/2} = (EG_c)^{1/2} \quad (2.80)$$

olarak yazıldığında, denklemdeki $\sigma(\pi c)^{1/2}$ terimi gerilim şiddet faktörü (K_I) olarak tanımlanır. Gerilim şiddet faktörü kritik bir değere ulaştığında (K_{IC}) kırılma gerçekleşir. Buna kırılma tokluğu denir.

$$K_{IC} = (EG_c)^{1/2} \quad (2.81)$$

Gerilim şiddet faktörü (K_I) yalnız gerilim durumu ve çatlak geometrisiyle ilgili bir parametre olup, malzemenin özelliğine bağlı değildir. (K_{IC}) ise malzemenin özelliğiyle ilgili bir parametredir. Böylece, malzemede kırılmanın gerçekleşebilmesi için gerekli şart aşağıda verildiği gibidir[58]:

$$K_I \geq K_{IC} \quad (2.82)$$

2.11 Weibull İstatistiksel Dağılımı

Seramik ve cam gibi gevrek malzemelerin mukavemet değerleri çatlak boyutu ve şekli ile değişim göstermektedir. Malzemelerin mukavemet dağılımı mühendislik kullanımı açısından büyük önem taşımaktadır. Özellikle seramik ve cam gibi gevrek malzeme içeren sistemler tasarlanırken güvenlik açısından ortalama mukavemet değerinin altında değerler seçilir. Ayrıca, aynı gerilim altında daha büyük hacimli numunelerin kırılma olasılığı küçük numunelere göre daha yüksektir, bunun nedeni ise büyük hacimli örneklerde hata bulunma olasılığının artması olarak yorumlanabilir. Dolayısıyla bunları kantitatif olarak açıklamak, güvenli kullanım açısından önemlidir. Weibull istatistiksel dağılımı bu gibi durumlarda kullanışlı bir yöntemdir.

Weibull dağılımı iki kısımda incelenir. Bunlardan birincisi en zayıf mukavemet değeri ile ortalama mukavemet değerinin tüm sonuçlara bağımlılığı, ikinci ise dağılım fonksiyonunun tahminidir. Weibull dağılımında, malzeme gerilim altında n tane eşit hacim elemanına bölünür. P_f , malzemenin gerilim altında kırılma olasılığıdır. Malzemenin kırılma ve kırılmama olasılıkları, tüm olasılıkları temsil ettiğinden, toplamı 1 olur. $P_s = 1 - P_f$ kırılmama olasılığı olarak tanımlanmaktadır. Malzemeye uygulanan gerilim, tüm hacim elemanları için aynı ve malzeme homojen kabul edildiğinden malzemenin uygulanan yük altında kırılmaması için tüm hacim elemanlarının da kırılmaması gerekmektedir. Weibull dağılım fonksiyonu:

$$P_s = \exp \left[-V \left(\frac{\sigma_k}{\sigma_{0i}} \right)^m \right] \quad (2.83)$$

olarak verilmektedir [55]. Burada σ_{0i} ve m Weibull parametreleri olarak tanımlanmaktadır. V , V/V_0 alındığında σ_{0i} birim hacimdeki mukavemeti verir. Eşitlik düzenlenip, her iki tarafın logaritması alındığında;

$$\ln \left(\ln \frac{1}{P_s} \right) = m \ln \sigma_k + \ln V - m \ln \sigma_{0i} \quad (2.84)$$

bulunur. Denklemden V ve σ_{0i} sabittir ve i 'nci mukavemet değeri için kırılmama

olasılığı $P_{si} = 1 - \frac{i-0,5}{n}$ olarak tanımlanır. Burada n , örneklerin sayısıdır. $\ln \left(\ln \frac{1}{P_s} \right)$

ile $\ln \sigma_k$ arasında çizilen grafikte eğim Weibull parametresi olarak bilinen m 'yi verir. Weibull parametresinin yüksek değerlerde oluşu istatistiksel olarak malzemenin daha güvenilir olduğunu ifade eder [52].

2.12 Camda Mukavemet Arttırma Yöntemleri

Camın pratikteki mukavemetini arttırmak için yapılan çalışmalar, farklı yazarlar tarafından farklı şekilde isimlendirilmiştir. Bu sınıflandırmaların en temellerinden birisi; Bartholomew tarafından yapılmış çalışmaları iki gruba ayırmıştır. Bunlar; camın yüzey hatası olmadan üretilmesi ya da yüzey hatalarının ilerleme mekanizmalarının durdurulması olarak belirlenmiştir [45]. Ateşle parlatma ve kimyasal dağlama teknikleri cam yüzeyinde bulunan hataları yok ederek ya da azaltarak, geçici bir mukavemet artışı sağlamaktadırlar. Bartholomew tarafından bahsedilen ikinci yaklaşım ise, günümüzde kullanılan ve yüzeyde belirli gerilimler oluşturularak, çatlakların ilerlemesini engelleyen mekanizmalardır. Yüzey gerilimi oluşturmak için ısıtma güçlendirme, iyon değişimi ile kimyasal güçlendirme ve ince film kaplama yöntemleri sıralanabilir. Bu çalışmaya başlarken camın mukavemetini arttırmak için sol jel bazlı kaplamalar kullanarak, camın geçirgenliğinden ödün vermeden, mukavemet artışı sağlamak hedeflenmiştir.

Cam yüzeyindeki çatlaklar, çekme gerilimi ile büyürken, basma gerilimi ile kapanma eğilimi gösterirler. Bu nedenle, cam güçlendirme teknikleri genel olarak cam

yüzeyinde basma gerilimi yaratmak üzerine geliştirilmiştir. Camın dayanımı; kimyasal güçlendirme, ısı güçlendirme ve yüzeyin ince film tabakası ile kaplanması gibi tekniklerle arttırılabilir[51].

Kimyasal Güçlendirme: Yüzeyde bulunan küçük iyonların, daha büyük iyonlar ile yer değiştirmesi ve sonuçta yüzeyde basma gerilimi oluşturması kimyasal güçlendirme tekniği için kullanılan en genel tanımdır. Kimyasal güçlendirme mekanizması, difüzyon odaklı olarak çalışmaktadır ve yüzeyde oluşan yapının kalınlığı birkaç mikrondan, birkaç yüz mikrona kadar değişebilmektedir. Ayrıca, sıcaklık ve iyonların büyüklükleri de bu mekanizmadaki diğer faktörlerdendir. Bu iyon değişimi sonucu oluşan basma gerilimi yüzeyde çatlakların ilerlemesini engelleme işlevi görmektedir[55].

Kimyasal güçlendirme ile iyon değişimi sürecinde; alkali metal içeren bir cam, tavlama noktasının altındaki sıcaklıklara ısıtılır ve daha büyük iyon içeren alkali eriyiğinin içine yerleştirilir. Bu süreçte, camın içinde bulunan alkali iyonları ile eriyik tuzda bulunan alkali iyonları yer değiştirir. Camın yapısına katılan daha büyük iyonlar, camın atomik ağ yapısını sertleştirerek, yüzeyde basma gerilimlerinin oluşmasını sağlayarak, camın mukavemetini arttırmaları. [56] Özetle, alkali iyonlarının kinetik değişimi sonrasında oluşan gerilim yüzeyde bulunan çatlakların büyümesini engeller.

Kimyasal güçlendirmenin avantajları; diğer güçlendirme teknikleri ile kıyaslandığında göreceli olarak daha yüksek basma gerilimine sahiptir. Optik olarak geçirgenliği etkilemeyen bir yöntemdir. Temperleme süreci ile kaplanamayan 2 mm ve altı kalınlığa sahip camların güçlendirilmesinde kullanılabilir. Düzensiz geometriye sahip ürünlerin, yüzeyleri eriyik tuz ile temas ettiği sürece güçlendirme işlemi yapılabilir. Bu yöntemin dezavantajları ise; sadece alkali içeren camlar ile kısıtlı olması, sodalı camlarda sahip olunan düşük tabaka derinliğinin yeterli difüzyona izin vermemesi ve uygulaması maaliyetli ve uzun süren bir yöntem oluşu olarak sıralanabilir.

Isıl güçlendirme, camın cam geçiş sıcaklığının (T_g) üstünde bulunan bir sıcaklıktan hızla soğutulurken, yüzeyin daha hızlı soğuması sonucunda, yüzey ile camın iç tarafı arasındaki sıcaklık farkları sebebiyle oluşan yüzey gerilimi, sonucu camda çatlakların ilerlemesini durduran bir mekanizmadır. Bu yöntemin uygulanması için ısı genleşme oranının uygulamaya izin verecek kadar yüksek olması gerekir.

Yöntemin avantajları arasında; kısa zamanda uygulanabilir olması, genel olarak çoğu camda çalışan bir yöntem olması ve göreceli olarak ucuz olması sayılabilir. Dezavantajları ise uygulandıktan sonra, kesim ve şekillendirmenin mümkün olmaması, her tür geometrik şekle uygulanamaması ve 3 mm kalınlığın altında kalınlığa sahip camlara uygulanamamasıdır.

İnce film ile yüzeyin kaplanması; Cam yüzeyinin ince film ile kaplanması, yüzeydeki küçük çatlakları kapatarak, çatlak uçlarının büyümesini engelleyerek ve yüzeye basma gerilimleri oluşturarak arttırır.

Temel avantajları, ucuz ve kolay uygulanabilir olması, kompleks geometrik şekillerin kaplanabilmesi, mukavemet harici özellikler kazandırabilirken, mühendisliğe açık olması olarak sıralanır. Dezavantajları, tüm ürüne ya da yüzeye uygulama gerekliliği, kalınlıkları arttıkça optik geçirgenliği etkilemeleri ve kimyasal güçlendirme kadar yüksek basma gerilimi oluşturmamaları olarak sayılabilir. Sol jel metodu ince film üretimi için kullanılan en pratik uygulamalardan birisidir. Sol jel kaplamalar ile kaplanan yüzeyin mekanik, optik, elektronik, manyetik özellikleri modifiye edilebilmekle birlikte, koruyucu yüzey oluşturma özelliğinden faydalanarak, aşınma ve oksidasyona dayanıklı yüzeyler üretilebilmektedir [21,57-59].

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1 Cam Altlıkların Temini

Tez çalışmasında kullanılan düzcamlar, Şişecam Bilim ve Teknoloji Merkezi tarafından, Trakya Cam Sanayii A.Ş. Trakya Fabrikası'ndan, temin edilmiştir. Deneysel çalışmalar boyunca; 1,6 mm ve 2,2 mm olmak üzere iki farklı kalınlıkta cam kullanılmıştır. ROR testi için, kenar etkilerinin cam mukavemetine etkisini en az seviyede tutabilmek adına, 8 cm x 8 cm boyutlarında, kare altlık kullanılmıştır. Fabrikadan 300 mm x 400 mm boyutlarında gelmiş olan cam plakalardan, 80 mm x 80 mm boyutlarında kesilerek hazırlanmıştır.

3.2 Cam Yüzeylerinin Temizlenmesi

Cam yüzeyi ile ince film kaplama arasında güçlü bağlar oluşturabilmek için cam yüzeylerin temiz ve hidrofilik bir yapıda olması gereklidir. Bu çalışma süresince, düzcamlar kaplama işlemine başlamadan önce WV-120/90 FinnSonic yıkama cihazı ile yıkanmıştır. Bu cihaz 5 ayrı tanktan oluşmaktadır. Birinci tank %3-10 Sodyum hidroksit (NaOH) içeren bazik (pH: 9) bir çözelti, ikinci tank saf su, üçüncü tank %2-4 Fosforik asit (H₃PO₄) içeren asidik (pH: 1) bir çözelti, dördüncü ve beşinci tanklar ise saf su içermektedir. Tanklar önceden 60°C'ye ısıtılmıştır. Camlar, önce 9 dakika birinci tankta bazik ortamda ultrasonik yıkamaya maruz kaldıktan sonra saf su içeren ikinci tanka alınmış, ikinci tankta durulanıp, üçüncü tankta 9 dakika asidik ortamda ultrasonik yıkama işleminden geçerek sırasıyla ikinci, dördüncü ve beşinci tanklarda saf su ile durulanmıştır. Daha sonra kurutma işlemine geçilmiştir, kurutma işleminde camlar CRD-90 FinnSonic kurutma cihazında 100°C sıcaklıkta 8 - 10 dakika bekletilmiştir.

3.3 Cam Yüzeylerinde İndentasyon İzinin Oluşturulması

Cam malzemelerin üretimi sırasında; yüzeylerinde çizilme, iç kısımlarda habbe gibi hatalar meydana gelebilmekte, yüzey boyunca gerilim farklılıkları, mikro çatlaklar görülebilmektedir. Bu durum; aynı hat üzerinde, aynı zamanda üretilmiş camlarda bile, mukavemet değerlerinde büyük farklılıklar gözlemlenmesine yol açmaktadır. Camda mevcut olan hatalardan kaynaklanan, değişken parametreyi ortadan kaldırmak için camların yüzeylerine çeşitli yöntemler uygulanarak boyutu bilinen hasarlar verildiği ve verilen bu hasarlarla camların mukavemet ölçüm sonuçlarının daha tutarlı hale getirildiği, birçok çalışma literatürde yer almaktadır. Deney setindeki her bir cam örneğe aynı boyutta hasarlar verilmesi sonucu, birbiri ile kıyaslanabilir değerlerde sonuçlar alınabilir ve verilerin dağılımının birbirine yakın olması sağlanabilir.

Bu çalışmada, temizlenmiş cam yüzeylere Shimadzu Mikrosertlik Test Cihazı, Vickers sertlik ucu ile 0,3 kilogramlık yükler 5 saniye süresince uygulanarak hasar verilmiştir.

3.4 Kaplama Çözeltisinin Hazırlanması

Camlarda mukavemet arttırmaya yönelik hazırlanan çözeltilerde başlangıç maddeleri olarak 0,40 mol Glysidoksiltrimetoksisilan (Dynasylan GLYMO, Evonik), 0,15 mol Silisyumtetraetoksit (TEOS, Aldrich reagent grade 98%) ve 0,04 mol Titanyumizopropoksit ($C_{12}H_{28}O_4Ti$, Alfa Aesar 95%) kullanılmıştır. Çözücü olarak Etanol (ETOH, C_2H_6O , Sigma Aldrich reagent grade), katalist olarak ise Nitrik asit (HNO_3 , Merck 65%) kullanılmıştır.

3.5 Kaplama Yöntem ve Tekniği

Kaplama yöntemi olarak Sol-Jel kaplama yöntemi, kaplama tekniği olarak Daldırarak Kaplama tekniği kullanılmıştır. Daldırma yöntemi için KSV NIMA Dip Coater, Single Vessel Medium cihazı kullanılmıştır. Cihazın sahip olduğu en yüksek çekiş hızı; 1000 mm/dk'dir. Kaplama süresince, camlar çözeltiliye dik olarak daldırılmıştır. Daldırarak kaplama işleminde, camların çözelti içerisine giriş hızı ve çözeltilde bekleme süresi sabit tutulmuştur. Kontrollü değişken olarak 3 farklı çekiş hızı seçilerek kaplamaların yüzeyde farklı kalınlıkta birikmesi sağlanmıştır. Kaplama uygulamasında, çekiş hızı olarak; 10 mm/dk 50 mm/dk ve 150 mm/dk olmak üzere üç farklı hız seçilip uygulanmıştır. Camlar temiz odada, tozsuz ortamda, 24°C sıcaklık altında

kaplanmıştır. Temiz camların her birine kaplanmadan hemen önce basınçlı hava uygulanmış ve kaplama uygulaması kapalı kabin içerisinde yapılmıştır. Camlar kaplandıktan sonra, kapalı ortamda oda sıcaklığında 5 dakika bekletilmiş ve kurutma işlemi için Carbolite PN200 etüv kullanılmıştır. Etüvün en çok çıkabildiği sıcaklık değeri, 300°C'dir. Kurutma sıcaklığı, farklı sıcaklık ve süre denemeleri sonrasında, 190°C sıcaklıkta, 5 dakika olarak belirlenmiştir. Kaplamalar önceden 190°C sıcaklığa getirilmiş etüve yerleştirilmiştir, etüvün tekrar 190°C'ye gelmesi beklenmiş, gereken sıcaklığa ulaşıldığında, kaplanan camlar, 5 dakika boyunca kontrollü bir kurutma işlemine maruz kalmıştır. Süre sonunda etüv kapatılmış ve camlar oda sıcaklığına geldiğinde etüvden çıkarılmıştır.

3.6 Örnek Hazırlama Sistematiği

Hazırlanan tüm yüzeyler için örnek hazırlama metodu olarak; 1,6 mm ve 2,2 mm olmak üzere iki farklı kalınlıkta cam seçilmiş ve bu camlardan yarısı indente edilmiş, yarısı ise indente edilmemiştir. İndente edilen ve edilmeyen camlar 10 mm/dk, 50 mm/dk ve 150 mm/dk olmak üzere üç farklı çekiş hızında daldırarak kaplama yöntemiyle kaplanmıştır. Deneysel çalışmalarda; toplam 16 set düzcam hazırlanmıştır. Her bir sette 25 adet örnek bulunmaktadır, bunlardan 22 tanesi mukavemet ölçümü için kullanılmış, kalanlar ise, diğer testler için gerekli boyutlarda kesilerek kullanılmıştır. Testlerde kullanılmak üzere hazırlanan tüm örnekler, aşağıda verilen kodlarla adlandırılmıştır. Çizelgede görüldüğü gibi belirli koşullarda hazırlanan cam örnekler belirtilen kodla temsil edilmektedir. Çalışmada örneklerin test ve ölçüm sonuçları Çizelge 3.2'deki kodlarla birlikte verilmiştir.

Çizelge 3 1 : Örneklerin kodlanması.

Örnek Kodu	Cam Kalınlığı (mm)	İndentasyon 0,3 kg, 5 sn	Kaplama Çekiş Hızı
DC16+	1,6	VAR	Kaplama Yok
K10-16+	1,6	VAR	10 mm/dk
K50-16+	1,6	VAR	50 mm/dk
K150-16+	1,6	VAR	150 mm/dk
DC16	1,6	YOK	Kaplama Yok
K10-16	1,6	YOK	10 mm/dk
K50-16	1,6	YOK	50 mm/dk
K150-16	1,6	YOK	150 mm/dk
DC22+	2,2	VAR	Kaplama Yok
K10-22+	2,2	VAR	10 mm/dk
K50-22+	2,2	VAR	50 mm/dk
K150-22+	2,2	VAR	150 mm/dk
DC22	2,2	YOK	Kaplama Yok
K10-22	2,2	YOK	10 mm/dk
K50-22	2,2	YOK	50 mm/dk
K150-22	2,2	YOK	150 mm/dk

3.7 Karakterizasyon Yöntemleri

3.7.1 Çözelti analizleri

Termogravimetrik – Diferansiyel Termal Analiz (TGA-DTA), artan sıcaklığa veya zamana bağlı olarak organik veya inorganik numunelerin kütle değişimi (TGA) ile referans ve örnek arasındaki sıcaklık farkını (DTA) aynı anda ölçmektedir. TGA/DTA cihazı ile transformasyon, buharlaşma, süblimleşme, dekompozisyon, dekarbonasyon, dehidrosilasyon, dehidrasyon, organik maddelerin, kömür, yağ ve yakıtların yanma ürünleri, metallerin oksidasyonu, redüklenme, sinterizasyon, korozyon gibi uygulamalar yapılabilmektedir. DTA, erime, kaynama, parçalanma noktalarını yüksek bir doğrulukla tayin eder. Ayrıca kristallenme ve faz değişimleri hakkında bilgi vermektedir.

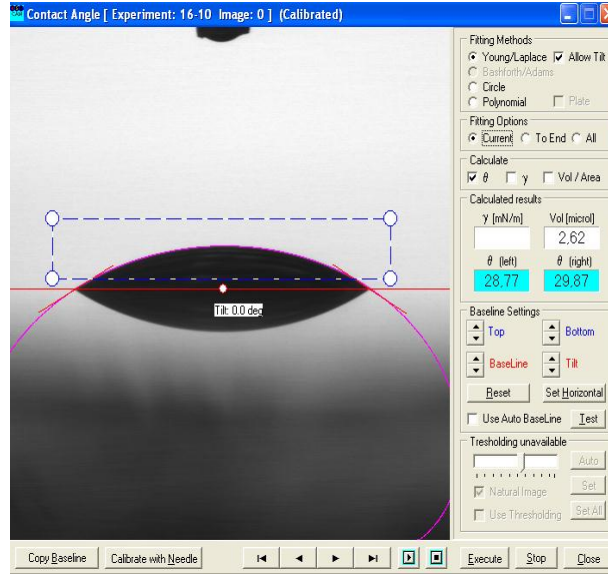
Kaplama çözeltisinin Termogravimetrik ve Diferansiyel Termal Analizi, SII Exstar 6000, TG/DTA 6300 cihazı kullanılarak yapılmıştır. Sıcaklık dakikada 10°C arttırılarak 200°C'ye kadar yükseltilmiş ve egzotermik-endotermik reaksiyonlar kaydedilmiştir.

3.7.2 Mikro yapı incelemesi

Kaplama yüzeylerinin yüzey morfolojisini incelemek amacıyla Jeol JSM-6010LV Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile örneklerin yüzeylerinden ve yan kesitlerinden görüntü alınmıştır. Örnek yan kesitlerinden farklı çekiş hızı ile kaplanan örneklerin kalınlık tespiti yapılmıştır. Enerji saçılımlı X-ışını spektroskop (EDX) analizi SEM'e bağlı Oxford Instruments yazılımı ile yapılmıştır. EDX analiziyle, kaplamada katı haldeki elemental yüzdeler hakkında bilgi sağlanmıştır.

3.7.3 Temas açısı ve yüzey enerjisi

Temas açısı, yüzeye bırakılan sıvı damlasının, yüzeye yaptığı açıdır. Temas açısı yüzeyin suyla ıslanması, yani yüzeyin hidrofobik veya hidrofilik özelliği hakkında bilgi verir. Su damlasının yüzeye yaptığı temas açısı 90° den büyükse yüzey hidrofobiktir, 90° den küçükse yüzey hidrofildir.



Şekil 3.1 : K10-16 örneğinin EG ile yapılan temas açısı deneyi.

Şekilde görüldüğü gibi temas açısı, damlanın katı-sıvı, katı-gaz ve sıvı-gaz ara yüzeylerinin çakıştığı yer ile katı yüzey arasında oluşan açıdır. Temas açısı, malzemelerin termodinamiği açısından dikkate alındığında üç faz arasındaki serbest ara yüzey enerjilerini içeren Young denklemi ile ifade edilebilir.

$$\gamma_{sg} \cos \theta = \gamma_{kg} - \gamma_{ks} \quad (3.1)$$

γ_{sg} , γ_{kg} , γ_{ks} , sırasıyla sıvı/gaz, katı/gaz ve katı/sıvı ara yüzeylerinin serbest enerjileridir.

Yüzey enerjisi birden fazla test sıvısı ile yüzeyin temas açılarının ölçülmesinin ardından çeşitli denklemlerle üretilen parametrelerle katı yüzeyin enerjisinin karakterize edilmesidir. Fowkes Teorisi yaklaşımı, özellikle yüzey enerjisini dağıtıcı (dispersive) ve polar bileşenlere ayırır ve geometrik ortalama yaklaşımıyla bu bileşenlerden gelen katkıları birleştirerek serbest yüzey enerjisini hesaplar.

$$\gamma_s(1 + \cos \theta) = 2 \left[\gamma_s^p \gamma_k^p + \gamma_s^d \gamma_k^d \right]^{1/2} \quad (3.2)$$

p serbest yüzey enerjisinin polar bileşenini, d: dağıtıcı bileşenini, θ temas açısını, γ_k katının serbest enerjisini, γ_s sıvının serbest enerjisini temsil etmektedir.

Kaplanmamış ve farklı çekiş hızları ile kaplanan örneklerin, temas açısı ve yüzey enerjisi değerleri KSV Instruments CAM200 temas açısı ölçüm cihazı (Contact angle meter) ile ölçülmüştür. Örnekler üzerine 4 mikrolitre hacminde saf su damlatılarak, damlanın yüzey ile yaptığı açı cihazın kamerası yardımıyla 1'er saniye aralıklarla 5'er poz alınarak belirlenmiştir. Her bir pozdan ölçülen değerlerin ortalaması alınmış, daha sonra damlanın sağ ve sol tarafından ölçülen iki açının da ortalaması alınarak, ortalama temas açısı değerleri elde edilmiştir.

Kaplamaların serbest yüzey enerjisi hesaplamaları için aynı yüzeylerin 2 mikrolitre Etilen Glikol ($C_2H_6O_2$, Sigma-Aldrich Anhydrous 99,8%) ve 2 mikrolitre saf su ile 1'er saniye aralıklarla alınan 5'er pozdan elde edilen temas açısı ölçümleri yapılmıştır. Saf su ve Etilen Glikol'ün temas açısı değerleri kullanılarak cihaz yazılımı yardımıyla Fowkes Teorisi yaklaşımı kullanılarak serbest yüzey enerjisi değerleri hesaplanmıştır.

3.7.4 Kaplama kalınlığı

Kaplamaların kalınlık ölçümü Veeco Dektak 150 Profilometre ile yapılmıştır. Profilometre ucu kaplanmamış yüzeyden kaplanmış yüzeye geçiş yaparak yüzey profili çıkarılmıştır. Yüzey profilinden yüzey pürüzlülüğü ve kaplama kalınlığı sonuçları elde edilebilir. Kaplama kalınlığı bilgisinin elde edilmesi, Kaplanmamış yüzey ile kaplanmış yüzey arasındaki yükseklik farkından elde edilir. Ölçüm sonuçları, cam örneklerin yan kesit SEM görüntülerinden elde edilen tahmini kalınlık değerleri ile karşılaştırılmıştır.

Nanoindentasyon testinde altcamdan etkilenmeyecek derinliklerde yük bırakabilmek için kaplama kalınlığı bilgisi oldukça önemlidir. Kaplamalar tek kat uygulandığından, cam altlığın kaplanmış ve kaplanmamış bölgeleri arasında net bir sınır bulunmaktadır. Ayrıca daldırarak kaplama işlemi kontrollü bir biçimde, sabit hızla ve basınç ve hava akımı değişimi kontrol edilerek etkisi en az seviyeye indirilmiş ortamda kaplama yapıldığından, kaplama ile kaplanmamış bölge arasındaki sınır çizgisi düz bir hat oluşturabilmektedir. Profilometre ile kaplanmamış bölgeden başlayıp kaplama sınırı ve kaplanmış bölge üzerinden, kaplanmamış bölge ile kaplanmış bölgenin yükseklik farkı ölçülerek kaplama kalınlığı elde edilmiş olur.

3.7.5 Kaplamaların optik özellikleri

Kaplamaların optik özellikleri Perkin Elmer Lambda, UV/Vis spektrofotometre cihazı ile yapılmıştır. Spektrofotometre cihazı ile, 280 – 2500 nm arası dalga boyu arasında, 280 nm’den itibaren dalga boyunu 5 nm arttırıp her 5 nm’de bir ölçüm alarak, 2500 nm dalga boyuna ulaştığında ölçüm sonlandırılmıştır. Her bir dalga boyu değeri için, geçirgenlik ve yansıtma yüzdeleri veri çıktısı olarak alınmıştır. Ayrıca, cihazın EN 410 standardına göre hesaplama yapabilen yazılımı ile Görünür ışık, solar ışık ve UV bölgeleri için %T Geçirgenlik ve %R Yansıtma değerleri ölçülmüştür.

3.8 Fiziksel Testler

3.8.1 Halka üstü halka testi

Örneklerin mukavemet değerini ölçmek için ROR testi örneklere uygulanmıştır. Test Instron – 3366 tek kolonlu elektromekanik test sistemi ile yapılmıştır. Cihazın uyguladığı maksimum kuvvet değeri, 10 kNewton’dur. Cihazdan, örneklerin kırılma dayanımı sonuçları çıktısı alınarak



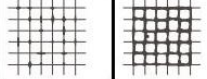
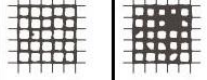
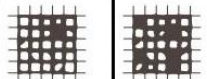

$$\sigma = \frac{3P}{4\pi t^2} \left[2(1-V) \ln \frac{a}{b} + (1-V) \left(\frac{a^2 + b^2}{R^2} \right) \right] \quad (2.72)$$

denklemini ile hesaplayabilen bir yazılım ile mukavemet değerleri hesaplanmıştır.

3.8.2 Yüzey tutunma testi

Yüzey tutunma testi diğer adıyla yapışma testi, kaplamanın uygulanan yüzeye tutunma derecesini tespit etmek için yapılan bir testtir. Test uygulandıktan sonra elde edilen sonuca göre kaplamanın yüzey için uygunluğu ve yüzey ile kurduğu bağ sınıflandırılır. Elcometer 107 Cross Hatch Cutter ve Adhesive Tape ASTM D 3359 kullanılarak yapılan testte, birbirlerinden uzaklıkları 1 mm olan 6 tırnaklı bıçak ile kaplama düz bir şekilde çizilir, buna dik bir çizgi daha çizilir, elde edilen kare ağ üzerinden kaplama tozları basınçlı hava yardımıyla uzaklaştırılır. Adhesive Tape ASTM D 3359, oluşturulan ağ şekli üzerine yapıştırılarak çekilir. Mikroskop altında kaplamanın ne kadarının altlığa tutunduğu, ne kadarının bant ile kaplamadan ayrıldığına bakılır. Aşağıda verilen çizelge ile karşılaştırılarak, kaplamanın yüzeye tutunma değeri not edilir.

Çizelge 3.2 : Yapışma testi ile kaplamanın sınıflandırılması.

Şekil	Açıklama	ISO	ASTM
	Oluşturulan çapraz kesikteki kare şekillerin kenarları tamamen pürüzsüz, kafesteki karelerden hiçbiri kopmamış.	0	5B
	Kaplama, karelerin köşelerinden kopmuş, çapraz kesik alanı en çok %5 etkilenmiş.	1	4B
	Kaplama, karelerin kenarları boyunca ve/veya köşelerden kopmuş, çapraz kesik alanı %5 - %15 arası etkilenmiş.	2	3B
	Kaplama, karelerin kenarları boyunca, kısmen veya tamamen geniş şeritler halinde kopmuş ve/veya karelerin farklı bölgelerinden kopmuş, çapraz kesik alanı %15 - %35 arası etkilenmiş.	3	2B
	Kaplama karelerin kenarları boyunca geniş şeritler halinde kopmuş ve/veya karelerden bazıları kısmen veya tamamen kopmuş, çapraz kesik alanı %35 - %65 arası etkilenmiş.	4	1B
	Kaplamanın kopma miktarı %65 ten daha fazla.	5	0B

3.8.3 Çizilme testi

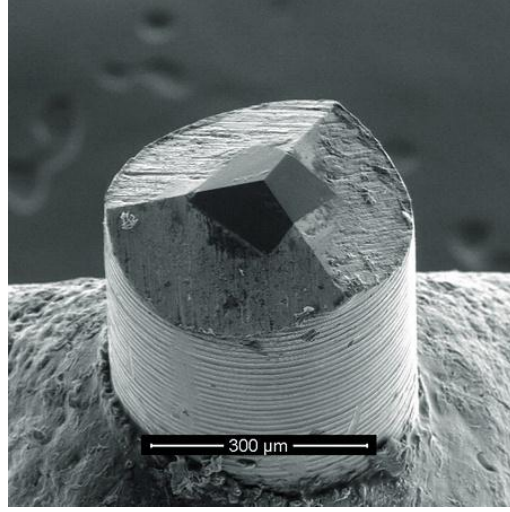
Erichsen Hardness Test Pencil, Model 318 ile 3 numaralı uç (acc. To van Laar; 0,5 mm çapında) ve 1-10 N'luk yay kullanılarak yapılan çizilme testinde, kaplamanın üzerine kalem dik tutulacak şekilde yayın uyguladığı kuvvet eşliğinde düz çizgiler çizilir. Kaplamanın çizilmeden dayandığı kuvvet değeri not edilir.

3.8.4 Kalem sertlik testi

Sertlik değerleri 9B-9H arası değişen kurşun kalemler kullanılarak yapılan bir testtir. Uçları inceltip, zımpara yardımı ile kütleştirilen kurşun kalemler ile kaplamanın üzeri çizilir ve kaplamanın en çok hangi sertlik değeri altında bozulmadan kaldığı not edilir.

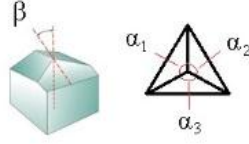
3.8.5 Nanoindentasyon testi

Kaplamaların sertlik değerlerini belirlemek amacıyla, Nanovea mekanik test cihazı üzerinde nano modül takılıyken kullanılmıştır. Deneylede, nanoindentasyon işleminde, bilinen geometrik yapısı nedeniyle kullanılması önerilen Berkovich elmas uç kullanılmıştır.



Şekil 3.2 : Berkovich nanoindentasyon ucunun SEM görüntüsü.

Berkovich uç için açılar aşağıdaki şekilde gösterilmiştir. Deneylede kullanılan Berkovich indentasyon ucu Synton-MDP marka olup, açılarının gösterimi Şekil 3.3'te gösterilmiştir. Rapor edilen değerler Çizelge 3.3'te verilmiştir.



Şekil 3.3 : Berkovich nanoindentasyon ucu açıların gösterimi.

Çizelge 3.3 : Deneylerde kullanılan elmas Berkovich uca ait açı değerleri.

Açılar	Ölçülen Değer	Standart Değer
α_1	119,90°	120°
α_2	120,09°	120°
α_3	120,01°	120°
β_1	65,21°	65,27°
β_2	65,20°	65,27°
β_3	65,19°	65,27°

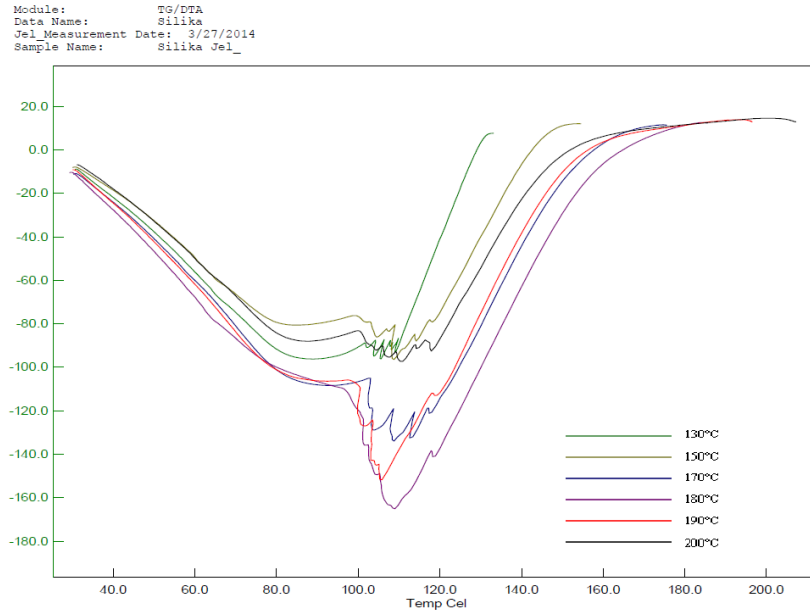
Cihazın uygulayabildiği maksimum kuvvet değeri 40 miliNewton'dur. Nanoindentasyon testinde, kaplamanın kalınlığının bilinmesi gerekmektedir. İndentasyon ucunun, kaplamanın yüzeyinden en çok 1/7'si kadar altına inmesi doğru sonuçlar elde edebilmek açısından önemlidir. Ucu daha derine inmesi, sertlik değerini etkiler. Kaplama yüzeyinden derine fazla inildiğinde elde edilen değerler sadece kaplamaya ait sonuçlar değil, cam yüzeyin de etkisini barındıran sonuçlardır. Bu durumda kaplamanın gerçek sertlik değeri elde edilmiş olmaz. Sertlik değeri cihazın indentasyon işlemini gerçekleştirirken oluşturduğu, yükleme ve tahliye eğrileri grafiği üzerinden, tahliye eğrisinin eğiminin hesaplanması ile elde edilmiştir.

4. SONUÇLAR

Bu bölümde yapılan analiz ve test sonuçları listelenmiş, kaplanmamış örnekler ve farklı çekiş hızlarıyla kaplanmış örnekler için elde edilen sonuçlar karşılaştırılmış ve yorumlanmıştır.

4.1 Termal Gravimetrik – Diferansiyel Termal Analiz Sonuçları

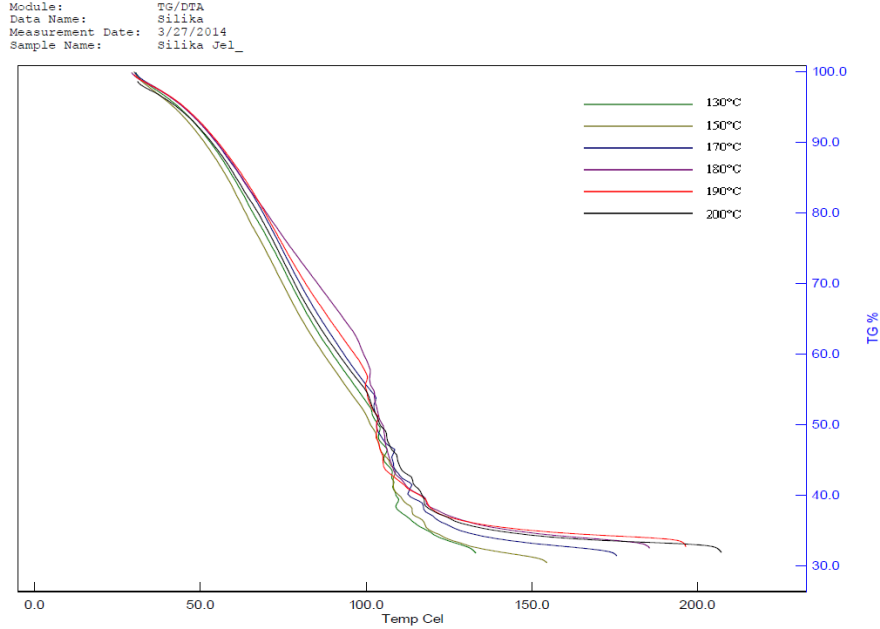
Kaplama işleminden sonra camlara uygulanacak optimum ısıl işlem rejimini belirlemek amacıyla kaplama çözeltisi farklı sıcaklık değerlerinde (130, 150, 170, 180, 190, 200°C) 30 dakika tutularak, DT ve TG analizi yapılmıştır. DTA analizinde 100 – 120°C sıcaklık aralığında bir dizi endotermik reaksiyonların olduğu görülmektedir. Bu endotermik reaksiyonlar fiziksel suyun çözeltilerden uzaklaştığı sıcaklık aralığında meydana gelmiştir. TG analizinde ise, tüm sıcaklıklar için, yaklaşık olarak %30 ağırlık kaybı olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.1 : Hazırlanan kaplama çözeltisine ait DTA grafiği.

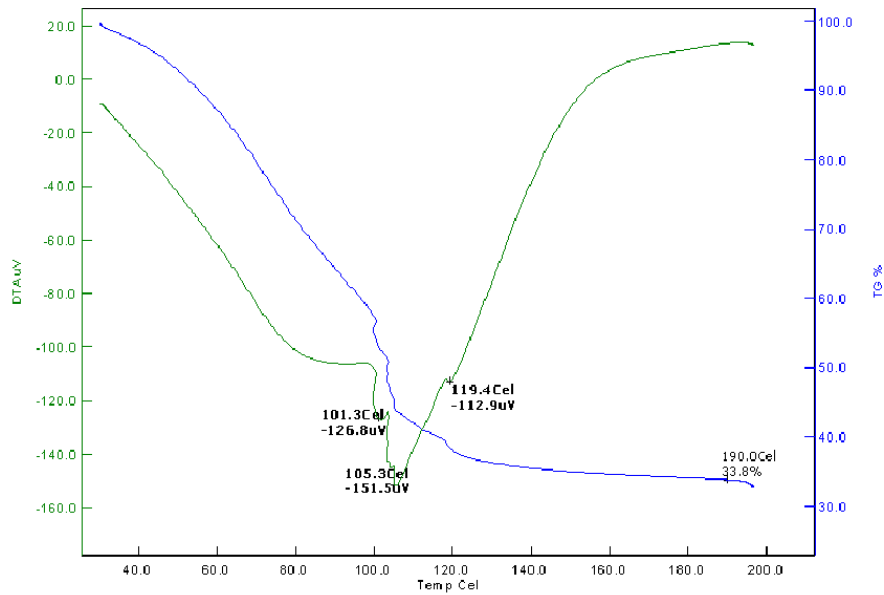
Belirlenen farklı sıcaklıklarda eşit sürede tutulan, kaplama çözeltilerinde benzer reaksiyonlar ve yaklaşık olarak eşit miktarlarda kütle kaybı olduğu görülmektedir.

Yapılan kaplama denemelerinde de 200° C’de etüvde 5 dakika süresince ısıl işlem gören camlarda kaplamanın rengi değişmiş ve yüzeyde bozulmalar gözlemlenmiştir. 190°C’de 5 dakika denemelerinde ise kaplanmış örnekler tamamen renksiz ve homojen görüntüye sahiptir. Bu nedenle, temsili sıcaklık olarak 190° C’de çalışılmaya karar verilmiştir.



Şekil 4.2 : Hazırlanan kaplama çözeltisine ait TG grafiği.

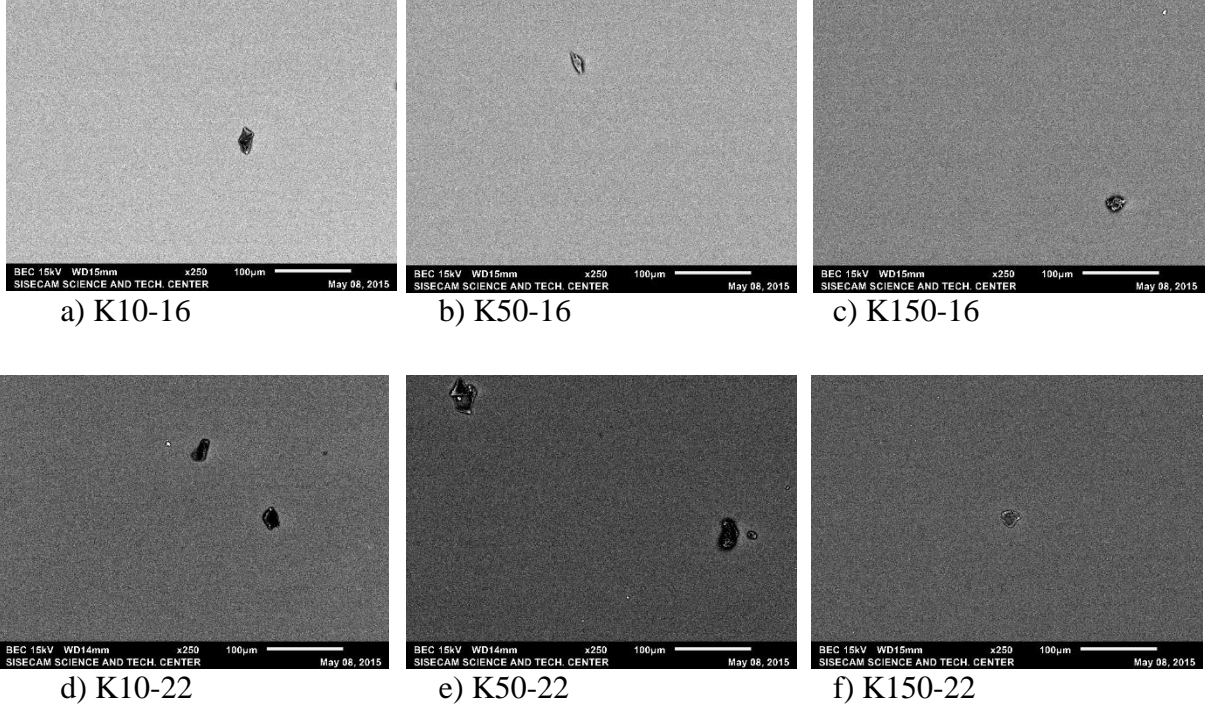
Module: TG/DTA
Data Name: Silika Jel
Measurement Date: 3/25/2014
Sample Name: Silika Jel
Sample Weight: 30.423 mg
Temperature Program:
Cel Cel Cel/min min s
30 190 10 30 0.5



Şekil 4.3 : Kaplamanın kürleştirme sıcaklığı 190 C’ye ait DTA-TG grafiği.

4.2 SEM ile Yüzeylerin İncelenmesi

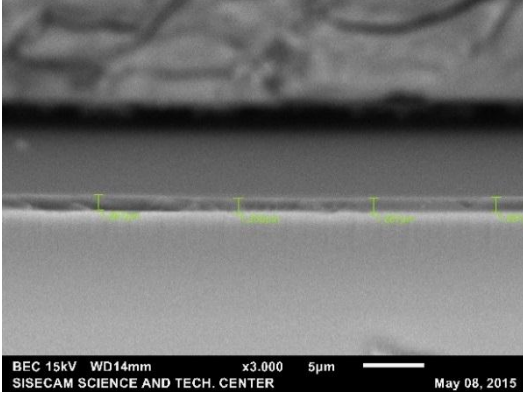
Aşağıda kaplanmış örneklerin yüzeylerinin 250 kat büyütme altında SEM görüntüleri verilmiştir. Kaplamalar oldukça homojen olmakla birlikte, yüzeylerde cam üretiminden ve dış koşullardan kaynaklanan hatalar görülmektedir.



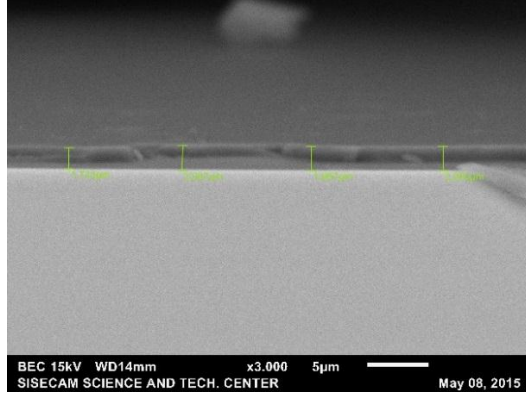
Şekil 4.4 : Örneklerin yüzeylerinin SEM görüntüsü.

4.3 SEM Yan Kesit Kalınlık Ölçüm Sonuçları

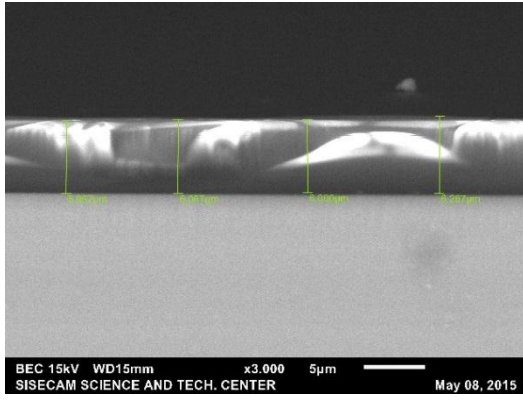
Kaplanan örneklerin yan kesitten SEM görüntüleri alınmıştır. Örneğe kesitten bakıldığında, cam tabakası ve film tabakası kolaylıkla ayırt edilebilmektedir. Yan kesit SEM görüntülerinden kaplama kalınlığı tespit edilebilmektedir. Görüntü üzerinden film yüzeyi ile kesidini ayıran çizgi ile cam ile film tabakasını ayıran çizgi arasındaki mesafeler ölçülerek film kalınlıkları belirlenmiştir.



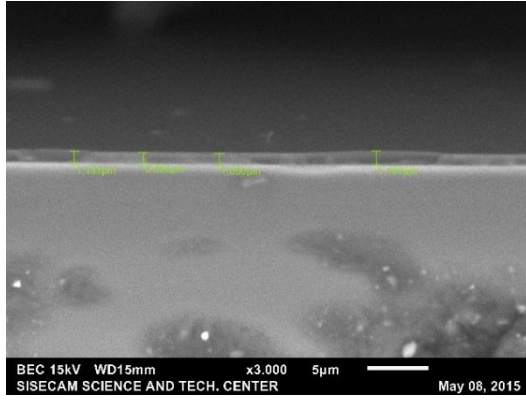
a) K10-16



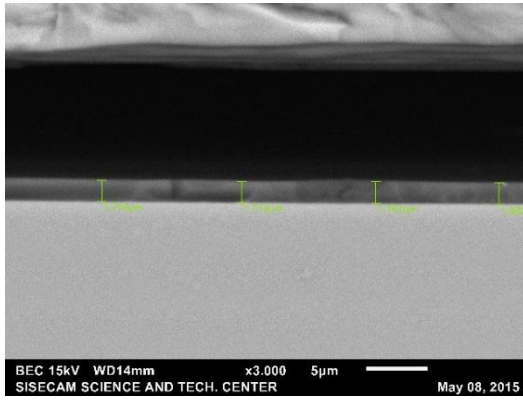
b) K50-16



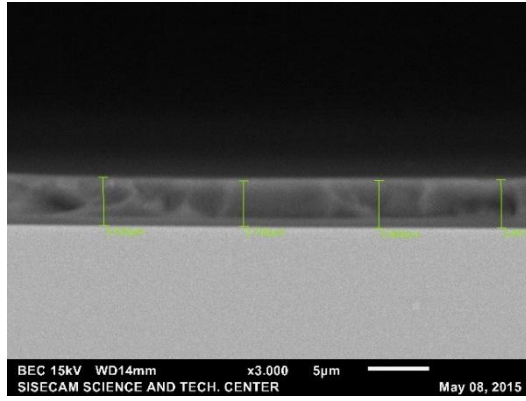
c) K150-16



d) K10-22



e) K50-22



f) K150-22

Şekil 4.5 : Örneklerin yan kesit SEM görüntüsü.

Çizelge 4.1 : Örneklerin SEM görüntüsünden elde edilen kalınlık değerleri.

Ölçüm	Kalınlık (nm)					
	1,6 mm 10mm/dk	1,6 mm 50mm/dk	1,6 mm 150mm/dk	1,6 mm 10mm/dk	1,6 mm 50mm/dk	1,6 mm 150mm/dk
1	1200	1733	5967	900	1733	3760
2	1267	1967	6000	1000	1733	3900
3	1267	2000	6067	1133	1767	3901
4	1267	2067	6267	1167	1800	3934
Ort.	1250	1942	6075	1050	1758	3874

4.4 EDX Analiz Sonuçları

Çizelge 4.2 ve 4.3'teki değerler EDX analizi ile elde edilmiştir. İlk çizelgedeki değerler oksijen dahil, bileşen yüzdesini, ikinci çizelge ise oksijen dahil elemental yüzdeyi içermektedir. SEM'de her bir örnek için yüzeyden seçilen üç ayrı bölgede EDX analizi yapılmıştır. Yapılan analiz sonucunda, belirlenen bölgedeki madde miktarları yüzde üzerinden elde edilmiştir.

Çizelge 4.2 : Oksijen dahil bileşen yüzdesi.

Örnek	Ölçüm	Na	Mg	Al	Si	Ca	Ti	Toplam
1,6 mm 10mm/dk	1	8,15	3,23	0,75	79,87	6,84	1,16	100
	2	8,25	3,24	0,72	79,98	6,87	0,94	100
	3	8,39	3,12	0,84	79,99	6,68	0,98	100
	Ort.	8,26	3,20	0,77	79,95	6,80	1,03	100
1,6 mm 50mm/dk	1	7,36	3,02	0,67	80,90	6,56	1,46	100
	2	7,26	3,05	0,70	81,04	6,51	1,44	100
	3	7,23	2,95	0,71	80,85	6,71	1,40	100
	Ort.	7,28	3,01	0,69	80,93	6,59	1,43	100
1,6 mm 150mm/dk	1	2,30	1,44	-	88,50	3,36	4,40	100
	2	2,46	1,21	-	88,62	3,50	4,14	100
	3	2,49	1,48	-	87,96	3,63	4,43	100
	Ort.	2,42	1,38	0,00	88,36	3,50	4,32	100
2,2 mm 10mm/dk	1	8,81	3,18	0,71	79,21	7,14	0,87	100
	2	8,76	3,14	0,70	79,41	6,93	0,93	100
	3	8,44	3,20	0,65	79,57	6,95	1,10	100
	Ort.	8,67	3,17	0,69	79,40	7,01	0,97	100
2,2 mm 50mm/dk	1	6,29	2,65	0,68	81,87	6,48	1,80	100
	2	6,40	2,57	0,68	82,31	6,27	1,76	100
	3	6,68	2,59	0,59	82,23	6,31	1,60	100
	Ort.	6,46	2,60	0,65	82,14	6,35	1,72	100
2,2 mm 150mm/dk	1	2,27	0,94	-	88,21	3,80	4,79	100
	2	2,82	1,61	-	87,16	4,27	4,14	100
	3	1,57	0,87	-	89,61	2,90	5,05	100
	Ort.	2,22	1,14	0,00	88,33	3,66	4,66	100

Na, Mg, Al, ve Ca elementleri tamamen camın yapısında olan elementlerdir. Kaplama kalınlığı arttıkça oksijen dahil bileşen yüzdeleri azalmaktadır. Al bileşeni ise 150 mm/dk çekiş hızı ile kaplanan yüzeyden tespit edilememiştir. Si bileşeni hem camın hem de kaplamanın içeriğinde olduğundan, oksijen dahil bileşen yüzdesi bilgisi artış

göstermiştir. Ti bileşeni ise sadece kaplamanın içeriğinde mevcuttur ve oksijen dahil bileşen yüzdesi, kaplama kalınlığı ile doğru orantılıdır.

Çizelge 4.3 : Oksijen dahil elemental yüzde.

Örnek	Ölçüm	Na	Mg	Al	Si	Ca	Ti	O	Toplam
1,6 mm 10 mm/dk	1	6,05	1,95	0,40	37,34	4,89	0,69	48,69	100
	2	6,12	1,95	0,38	37,39	4,91	0,56	48,68	100
	3	6,22	1,88	0,44	37,39	4,77	0,59	48,70	100
	Ort.	6,13	1,93	0,41	37,37	4,86	0,61	48,69	100
1,6 mm 50 mm/dk	1	5,46	1,82	0,36	37,82	4,69	0,88	48,96	100
	2	5,39	1,84	0,37	37,88	4,65	0,86	49,01	100
	3	5,36	1,78	0,38	37,79	4,80	0,84	48,92	100
	Ort.	5,40	1,81	0,37	37,83	4,71	0,86	48,96	100
1,6 mm 150mm/dk	1	1,71	0,87	-	41,37	2,40	2,64	51,02	100
	2	1,83	0,73	-	41,42	2,50	2,48	50,97	100
	3	1,85	0,89	-	41,12	2,59	2,66	50,89	100
	Ort.	1,80	0,83	0,00	41,30	2,50	2,59	50,89	100
2,2 mm 10mm/dk	1	6,54	1,92	0,38	37,02	5,11	0,52	48,45	100
	2	6,50	1,89	0,37	37,12	4,95	0,56	48,49	100
	3	6,26	1,93	0,34	37,19	4,97	0,66	48,56	100
	Ort.	6,43	1,91	0,36	37,11	5,01	0,58	48,50	100
2,2 mm 50 mm/dk	1	4,67	1,60	0,36	38,27	4,63	1,08	49,18	100
	2	4,75	1,55	0,36	38,48	4,48	1,06	49,33	100
	3	4,96	1,56	0,31	38,44	4,51	0,96	49,26	100
	Ort.	4,79	1,57	0,34	38,40	4,54	1,03	49,26	100
2,2 mm 150mm/dk	1	1,68	0,57	-	41,23	2,71	2,87	50,93	100
	2	2,09	0,97	-	40,74	3,05	2,48	50,66	100
	3	1,16	0,52	-	41,89	2,07	3,03	51,32	100
	Ort.	1,64	0,69	0,00	41,29	2,61	2,79	50,97	100

Oksijen dahil bileşen yüzdesi ile benzer şekilde elemental yüzdeler için Na, Mg, Al, ve Ca elementleri miktarı kaplama kalınlığı arttıkça azalmaktadır. Al elementi ise 150 mm/dk çekiş hızı ile kaplanan yüzeyden tespit edilememiştir. Si elementi hem camın hem de kaplamanın, Ti elementi de sadece kaplamanın içeriğinde olduğundan, elemental yüzdeleri, kaplama kalınlığı ile doğru orantılı olarak artmıştır.

4.5 Temas Açısı ve Yüzey Enerjisi Sonuçları

Saf su ve EG damlalarının yüzeye yaptığı temas açısı ölçüm sonuçları çizelgede verilmiştir.

Çizelge 4.4 : Örneklerin temas açısı değerleri.

1,6 mm				2,2 mm			
Örnek	Ölçüm	TA (Saf Su)	TA (EG)	Örnek	Ölçüm	TA (Saf Su)	TA (EG)
Kaplama Yok	1	34,86	25,24	Kaplama Yok	1	23,21	17,54
	2	35,9	22,97		2	23,34	15,87
	3	36,58	22,48		3	23,31	17,49
	Ort.	35,78	23,56		Ort.	23,29	16,97
10 mm/dk	1	51,43	29,61	10 mm/dk	1	52,27	30,81
	2	51,25	29,24		2	51,66	30,74
	3	51,76	28,62		3	51,86	31,25
	Ort.	51,48	29,16		Ort.	51,93	30,93
50 mm/dk	1	55,61	35,65	50 mm/dk	1	51,8	31,1
	2	58,39	34,42		2	51	30,7
	3	56,93	35,36		3	50,51	31,15
	Ort.	56,98	35,14		Ort.	51,1	30,98
150 mm/dk	1	52,01	30,97	150 mm/dk	1	51,4	30,12
	2	51,42	30,82		2	51,76	30,37
	3	51,21	30,65		3	51,85	30,37
	Ort.	51,55	30,81		Ort.	51,67	30,29

Kaplanmamış cam tamamen inorganik yapıda ve hidrofilik özelliğe sahip olduğundan temas açısı değeri düşük çıkmıştır. 1,6 mm kalınlığa sahip cam yüzeyinin saf su ile ölçülen temas açısı değeri $35,78^\circ$ 2,2 mm kalınlığa sahip cam yüzeyinin saf su ile ölçülen temas açısı değeri ise $23,29^\circ$ olarak ölçülmüştür. Normal şartlarda bu iki değer birbirine yakın çıkması beklenir. Buradaki farkın sebebi, cam yüzeylerinin aynı ölçüde temiz olmaması, ölçümden kaynaklanan hatalar, yüzey yapısının üretim şartlarından kaynaklanan sebeplerle farklı olması, veya diğer dış etkiler olabilir. Literatürde, temiz düzcam yüzeyi için Saf su ile ölçülen temas açısı değeri, $10-30^\circ$ olmakla beraber, 2,2 mm'lik yüzeyin bu bilgi ile paralellik gösterdiği, 1,6 mm'lik cam için ölçülen sonucun, üst limite yakın olduğu söylenebilir. Kaplamalar, inorganik-organik hibrit yapıda olduğundan kaplanmamış yüzeye göre daha yüksek temas açısı değerleri göstermiştir. Kaplanmış örnekler için ise su ile ölçülen temas açısı değerleri beklendiği gibi birbirine yakın çıkmıştır. Bu sonuçlar doğrultusunda, kaplama

kalınlığının, yüzey temas açısı değerlerini etkilemediği, farklı kalınlıklarda hazırlanan kaplamaların eşdeğer hidrofilik yüzey özellik gösterdiği ortaya çıkmıştır.

Çizelge 4.5 : Örneklerin yüzey enerjileri.

Yüzey Enerjisi (mN/m)								
1,6 mm					2,2 mm			
Ölçüm	Kaplama Yok	10 mm/dk	50 mm/dk	150 mm/dk	Kaplama Yok	10 mm/dk	50 mm/dk	150 mm/dk
1	66,01	48,42	42,57	47,63	66,93	47,39	47,89	47,74
2	66,02	48,48	43,39	48,19	67,23	47,78	48,57	47,84
3	66,16	48,69	44,63	48,4	67,99	47,94	49,2	48,19
Ort.	66,06	48,53	43,53	48,07	67,38	47,7	48,55	47,92

Düzcamın inorganik yapısı ve hidrofilik özellikleri nedeniyle temas açısı değeri düşük, serbest yüzey enerji değerleri yüksek çıkmıştır. Farklı kalınlıklara sahip düzcam yüzeyinin yüzey enerjisi değerleri temas açısı ölçüm sonuçlarında bahsettiğimiz sebeplerden dolayı farklı değerlerde çıkmış olabilir. Kaplamalar, inorganik-organik hibrit yapıda olduğundan kaplanmamış yüzeye göre daha yüksek temas açısı değerleri ve daha düşük serbest yüzey enerjisi değerleri göstermiştir. Kaplama yüzeylerinin, yüzey enerjisi değerleri de birbirine yakın değerler göstermiştir. K50-16 kodu ile temsil edilen örnek yüzeyinin diğer yüzeylerden farklı temas açısı, dolayısıyla farklı yüzey enerjisi değeri göstermesi, örneğin kaplanması veya ısıl işlemler sırasında meydana gelen bir etkiden kaynaklanabilir. Diğer örneklerin ise benzer sonuçlar vermesi sonucunda temas açısı ölçümlerinde tekrarlanabilir sonuçlar elde edilmiştir yorumu yapılabilir.

4.6 Kalınlık Ölçümlerinin Sonuçları

Kaplamaların kalınlık değerleri Çizelge 4.6'da verildiği gibidir.

Çizelge 4.6 : Örneklerin profilometre ile ölçülen kalınlık değerleri.

Kalınlık (nm)						
Ölçüm	1,6 mm 10 mm/dk	1,6 mm 50 mm/dk	1,6 mm 150 mm/dk	1,6 mm 10 mm/dk	1,6 mm 50 mm/dk	1,6 mm 150 mm/dk
1	903,45	1420,32	2248,07	979,23	1603,14	3484,6
2	984,2	1426,45	2334,61	998,94	1629,59	3628,28
3	1031,75	1594,38	2413,54	1139,55	1679,06	3708,76
4	1060,53	1717,04	2774,83	1225,48	1788,52	3890,61
Ort.	994,983	1539,55	2442,76	1085,8	1675,08	3678,06

Çizelge 4.6’da verilen kalınlık değerleri Dektak Profilometre ile ölçülmüştür. Örneklerin profilometre ile ölçülen kalınlık değerleri ile yan kesit SEM görüntülerinden okunan kalınlık değerleri Çizelge 4.7’de karşılaştırılmıştır.

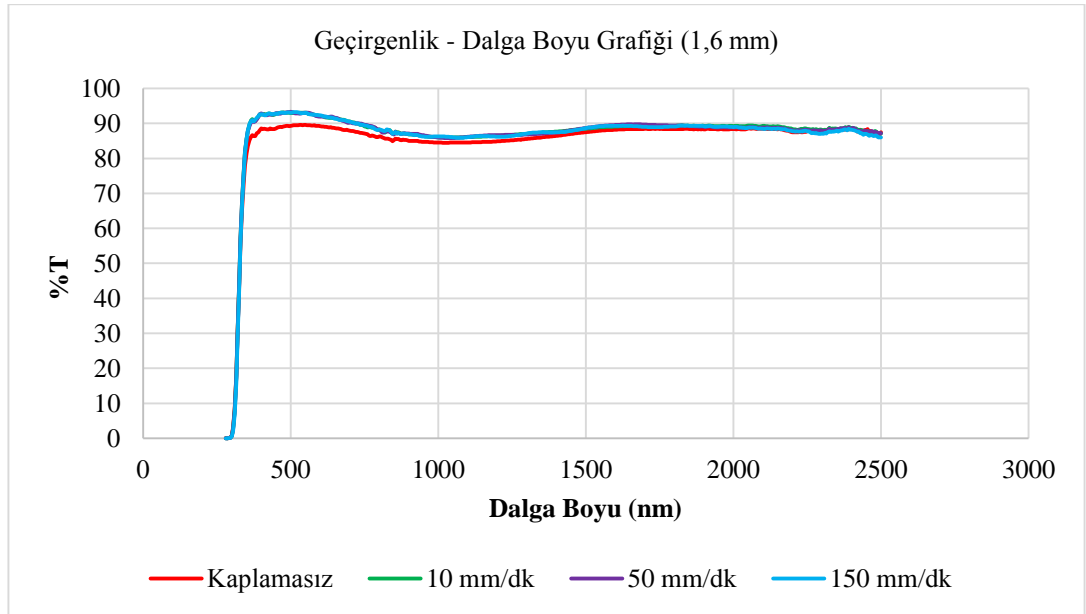
Çizelge 4.7 : Profilometre ve SEM ile elde edilen kalınlıkların karşılaştırılması.

Ölçüm Yöntemi	Kalınlık (μm)					
	1,6 mm 10 mm/dk	1,6 mm 50 mm/dk	1,6 mm 150 mm/dk	1,6 mm 10 mm/dk	1,6 mm 50 mm/dk	1,6 mm 150 mm/dk
Dektak	0,99	1,54	2,44	1,09	1,68	3,68
SEM	1,25	1,94	6,07	1,05	1,76	3,87

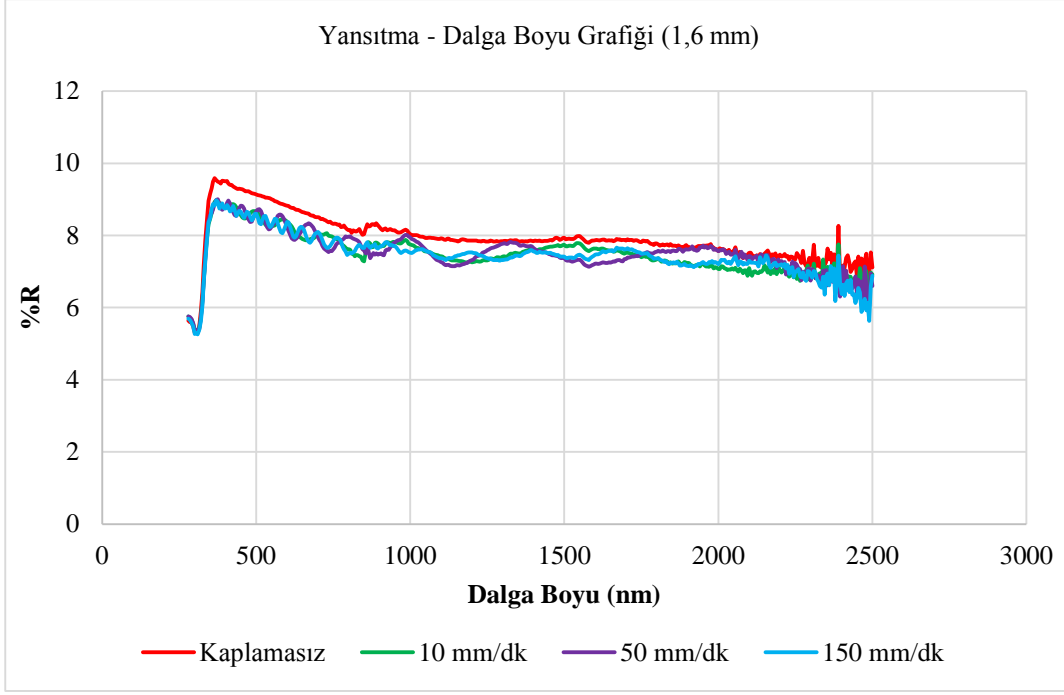
Yan kesit SEM görüntülerinden elde edilen kalınlık değerleri ile profilometre ölçüm sonuçları kıyaslandığında, K150-16 örneği dışında, sonuçlar birbiri ile aynı mertebede çıkmıştır. K150-16 örneğindeki farklılığın sebebi ise SEM görüntüsünün düzgün elde edilememesidir. Literatürden bilindiği üzere; kaplamaların kalınlığı, çekiş hızı arttıkça artmaktadır. Bu çalışmada da kaplamalar benzer yönelim göstermiştir. Genel olarak; 10 mm/dk çekiş hızı ile 1-1,2 μm , 50 mm/dk çekiş hızı ile 1,5-2 μm ve 150 mm/dk çekiş hızı ile 2,5-3,7 μm aralığında kalınlıklara sahip kaplamalar elde edilmiştir.

4.7 Optik Ölçümlerin Sonuçları

Aşağıdaki sonuçlar Spektrofotometre cihazından alınmıştır. Referans cam ve farklı çekiş hızları ile kaplanmış örneklerin optik özellikleri grafiklerde gösterildiği gibidir.



Şekil 4.6 : 1,6 mm kalınlıktaki referans ve farklı çekiş hızları ile kaplanmış örneklerin geçirgenlik dalga boyu grafiği.



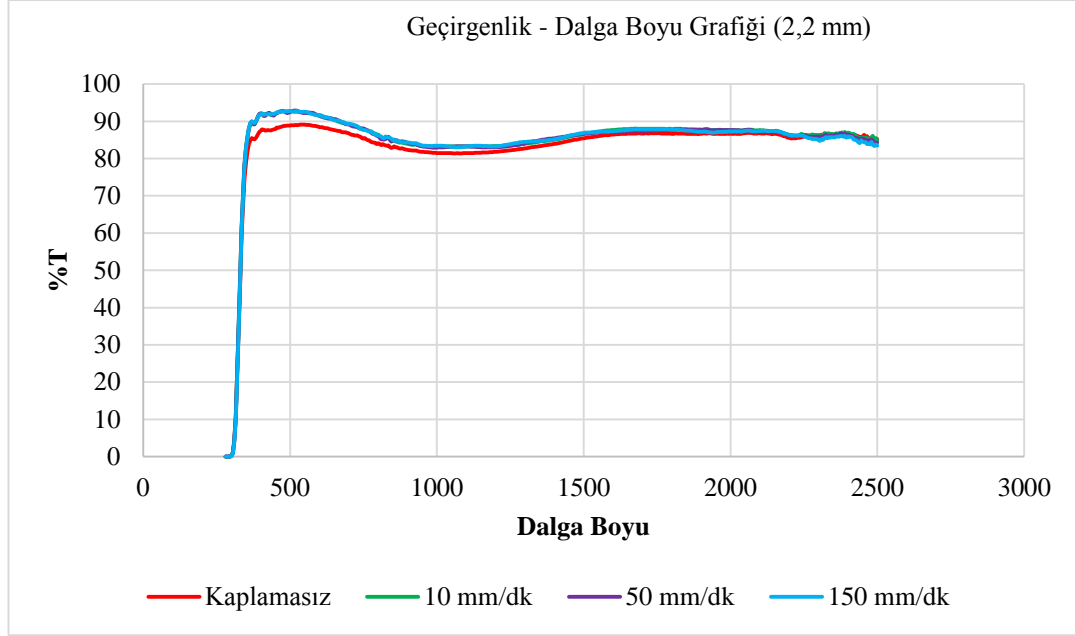
Şekil 4.7 : 1,6 mm kalınlıkta referans ve farklı çekiş hızları ile kaplanmış örneklerin yansıtma dalga boyu grafiği

Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'deki grafikler 1,6 mm kalınlığa sahip düz camların geçirgenlik ve yansıtma yüzdelерinin dalga boyuna göre değişimini göstermektedir.

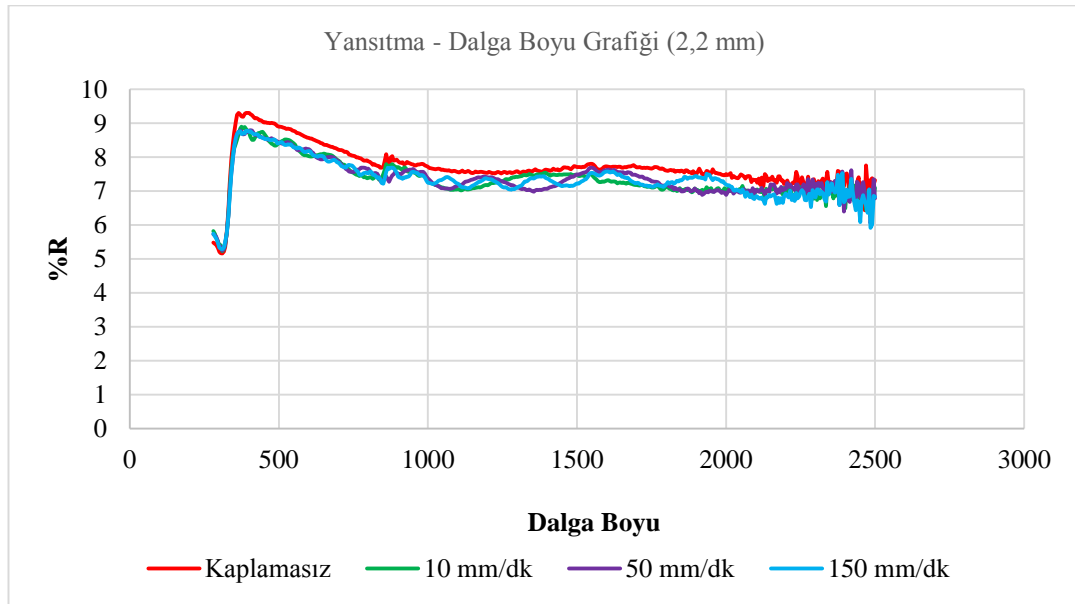
Şekil 4.6'daki grafikten görüldüğü gibi, tüm örneklerin geçirgenlik değerleri; 300-350 nm arası hızla artış göstermiştir. Kaplamasız cam için, 360-2500 nm arası, %85-%89 arası değerler almış, maksimum geçirgenlik değeri olan, %89,59 değerini 530 nm dalga boyunda göstermiştir. Kaplanmış cam örnekler, 350-2500 nm arası, %85-%93 arası değerler almıştır ve kaplanmış camın geçirgenliği, referans cama göre artış göstermiştir. 10 mm/dk çekiş hızı ile kaplanmış örnek maksimum geçirgenlik değeri olan, %93,13 değerini 475 nm dalga boyunda; 50 mm/dk çekiş hızı ile kaplanmış örnek maksimum geçirgenlik değeri olan, %93,28 değerini 500 nm dalga boyunda; 150 mm/dk çekiş hızı ile kaplanmış örnek maksimum geçirgenlik değeri olan, %93,21 değerini 520 nm dalga boyunda göstermiştir.

Şekil 4.7, aynı örneklerin yansıtma değerlerinin dalga boyuna göre değişimini vermektedir. Grafikte görüldüğü gibi kaplanmamış ve kaplamalı örnekler için benzer sonuçlar vermiştir. Kaplamasız cam için, 300 nm'de %5,30 minimum, kaplanmış cam örnekler, hepsi 310 nm'de sırasıyla; 10 mm/dk çekiş hızı ile kaplanmış örnek, %5,29 minimum; 50 mm/dk çekiş hızı ile kaplanmış örnek, %5,32 minimum; 150 mm/dk çekiş hızı ile kaplanmış örnek, %5,26 minimum; kaplanmamış örnek; 370 nm'de

%8,97 maksimum, 10 mm/dk çekiş hızı ile kaplanmış örnek, 370 nm'de %8,97 maksimum; 50 mm/dk çekiş hızı ile kaplanmış örnek, 375 nm'de %8,99 maksimum; 150 mm/dk çekiş hızı ile kaplanmış örnek, 370 nm'de %8,97 maksimum değere sahiptir. 2390 nm de her bir örnek bir pik gözlenmiştir.



Şekil 4.8 : 2,2 mm kalınlıkta referans ve farklı çekiş hızları ile kaplanmış örneklerin geçirgenlik dalga boyu grafiği.



Şekil 4.9 : 2,2 mm kalınlıkta referans ve farklı çekiş hızları ile kaplanmış örneklerin yansıtma dalga boyu grafiği.

Şekil 4.8'deki grafikten görüldüğü gibi, tüm örneklerin geçirgenlik değerleri; 315-350 nm arası hızla artış göstermiştir. Kaplamasız cam için, 370-2500 nm arası, %85-%89

arası değerler almış, maksimum geçirgenlik değeri olan, %89,15 değerini 440 nm dalga boyunda göstermiştir. Kaplanmış cam örnekler, 355-2500 nm arası, %85-%92 arası değerler almıştır ve kaplanmış camın geçirgenliği, referans cama göre artış göstermiştir. 10 mm/dk çekiş hızı ile kaplanmış örnek maksimum geçirgenlik değeri olan, %92,74 değerini 495 nm dalga boyunda; 50 mm/dk çekiş hızı ile kaplanmış örnek maksimum geçirgenlik değeri olan, %92,92 değerini 520 nm dalga boyunda; 150 mm/dk çekiş hızı ile kaplanmış örnek maksimum geçirgenlik değeri olan, %92,76 değerini 525 nm dalga boyunda göstermiştir.

Şekil 4.9, aynı örneklerin yansıtma değerlerinin dalga boyuna göre değişimini vermektedir. Grafikte görüldüğü gibi kaplanmamış ve kaplamalı örnekler için benzer sonuçlar vermiştir. Tüm cam örnekler, hepsi 310 nm’de sırasıyla; kaplamasız örnek %5,16 minimum; 10 mm/dk çekiş hızı ile kaplanmış örnek, %5,22 minimum; 50 mm/dk çekiş hızı ile kaplanmış örnek, %5,25 minimum; 150 mm/dk çekiş hızı ile kaplanmış örnek, %5,28 minimum değere sahipken, kaplanmamış örnek; 400 nm’de %9,31 maksimum, 10 mm/dk çekiş hızı ile kaplanmış örnek, 375 nm’de %8,89 maksimum; 50 mm/dk çekiş hızı ile kaplanmış örnek, 405 nm’de %8,79 maksimum; 150 mm/dk çekiş hızı ile kaplanmış örnek, 395 nm’de %8,78 maksimum değere sahiptir.

Kaplamaların, görünür ışık, güneş ışığı ve ultraviyole ışık bölgelerindeki; geçirgenlik ve yansıtma oranları Çizelge 4.8’de verilmiştir.

Çizelge 4.8 : 1,6 mm’lik örnekler için görünür ve solar ışık bölgelerinde %T ve %R değerleri.

Spektrum	Dalga Boyu Aralığı	%T				%R			
		1,6mm Ref.	1,6mm 10 mm/dk	1,6mm 50 mm/dk	1,6mm 150 mm/dk	1,6mm Ref.	1,6mm 10 mm/dk	1,6mm 50 mm/dk	1,6mm 150 mm/dk
Görünür Spektrum	380 - 700 nm	89,36	92,65	92,65	92,69	8,28	7,69	7,7	7,66
Solar Spektrum	290 - 3200 nm	86,78	89,32	89,34	89,32	7,85	7,34	7,35	7,31

Çizelge 4.8’e göre, 1,6 mm kalınlığa sahip kaplanmamış cam için görünür ışık dalgaboylarında geçirgenlik yüzdesi %89,36 değerine sahip iken, kaplanmış camlarda %92,65 değerine sahiptir. Kaplamanın geçirgenliği %3 arttırdığı sonucu elde edilmiş olup, optik özellikleri önemli ölçüde iyileştirmiştir. Farklı çekiş hızları için kaplanmış

camlarda, geçirgenlik yüzdesinin aynı olduğu tespit edilmiştir. Dolayısıyla; kaplama kalınlığının geçirgenliği etkilemediği yorumu yapılabilir. Kaplanmamış cam için yansıtma yüzdesi %8,28 iken, kaplanmış camda ise %7,68 değerine sahiptir. Buradan da kaplamanın yansıtmayı düşürdüğü görülerek, antireflektif camların elde edilmesinde de kullanılabilceği düşünülmektedir. Sonuçlar karşılaştırıldığında ise benzer şekilde, farklı çekiş hızlarıyla kaplanmış camlar benzer optik değerlere sahiptir.

Çizelge 4.1 : 2,2 mm'lik örnekler için görünür ve solar ışık bölgelerinde %T ve %R değerleri.

Spektrum	Dalga Boyu Aralığı	%T				%R			
		2,2mm Ref.	2,2mm 10 mm/dk	2,2mm 50 mm/dk	2,2mm 150 mm/dk	2,2mm Ref.	2,2mm 10 mm/dk	2,2mm 50 mm/dk	2,2mm 150 mm/dk
Görünür Spektrum	380 - 700 nm	88,8	92,14	92,14	92,17	8,05	7,63	7,64	7,62
Solar Spektrum	290 - 3200 nm	85,15	87,78	87,7	87,77	7,6	7,21	7,23	7,2

2,2 mm kalınlığa sahip cam örnekler için, görünür ışık dalgaboyunda, kaplanmamış cam %88,80 geçirgenliğe sahipken, kaplanmış cam %92,14 geçirgenliğe sahiptir ve 1,6 mm kalınlıklı cam örneklerde olduğu gibi geçirgenlik oranı %3 artış göstermiştir. Kaplanmamış cam %8,05 yansıtmaya sahipken, kaplanmış cam örnekler %7,63 yansıtmaya sahiptir. Solar spektrumda benzer değişimler tespit edilmiştir. Bu değerler ihmal edilebilir oranlarda değişim gösterdiğinden elde edilen kaplamalar, kaplanmamış cam ile aynı optik özelliklere sahiptir.

Yapılan çalışmada hedef, camın mekanik mukavemetini artırırken geçirgenlik ve yansıtma değerlerinin yani optik özelliklerinin etkilenmemesidir. Geçirgenlik ve yansıtma değerlerine bakıldığında hedefe ulaşıldığı söylenebilir. Farklı kalınlıklarda kaplanmış 1,6 ve 2,2 mm camların geçirgenlik ve yansıtma değerlerine bakıldığında ise birbirine çok yakın yüzdeler elde edilmiş ve geçirgenlik ve yansıtmanın kaplama ve cam kalınlığından bağımsız olduğu sonucu elde edilmiştir. Ölçümler sonucunda geçirgenlik değerlerinde artış elde edilmiştir. Bu artış kaplama çözeltisinin içeriğindeki silandan kaynaklanmaktadır. Yansıtma değerleri ise kaplanmış ve kaplanmamış cam için birbirine oldukça yakın değerlerde çıkmıştır.

Kaplamalar optik özellikleri iyileştirmiş, geçirgenlikte artış gözlenmiştir. Bu artış kaplama çözeltisinin içeriğindeki organik bileşen olan silandan kaynaklanmaktadır.

4.8 Örneklerin Mukavemet Değerleri

Aşağıda 1,6 mm kalınlığa sahip örneklerin ROR testi ile kırıldıktan sonraki kırılma paternleri görülmektedir. Fotoğraflarda ilk cam en düşük mukavemet değerine, ikincisi ise en yüksek mukavemet değerine sahip örneğe aittir.



a) DC16+



b) K10-16+



c) K50-16+



d) K150-16+



e) DC-16



f) K10-16



g) K50-16



h) K150-16

Şekil 4.10 : 1,6 mm kalınlığa sahip minimum ve maksimum mukavemet gösteren örnekler.

Fotoğraflardan görüldüğü gibi mukavemet değeri yüksek olan camda daha çok gerilim olduğundan daha çok parçaya ayrılmıştır. Üzerine çentik bırakılan örneklerde kırılma çentiğinin olduğu yerden başlamış ve mukavemeti yüksek olan örneklerde, uygulanan kuvvetin çatlak başlangıcından itibaren yüksek gerilimden dolayı çeşitli yönlerde daha çok parçaya ayrıldığı gözlenmiştir. Çentik bırakılmayan örneklerde ise çok daha yüksek gerilimler olduğu açıkça görülmektedir.

Çizelgede verilen sonuçlar; referans ve kaplanmış örneklere ait olup, Instron Mekanik Mukavemet Test cihazının örneklere uyguladığı maksimum kuvvet değerlerinden bilgisayar yardımı ile hesapladığı mukavemet değerleridir.

Çizelge 4.20 : 1,6 mm kalınlığa sahip örneklerin mukavemet değerleri.

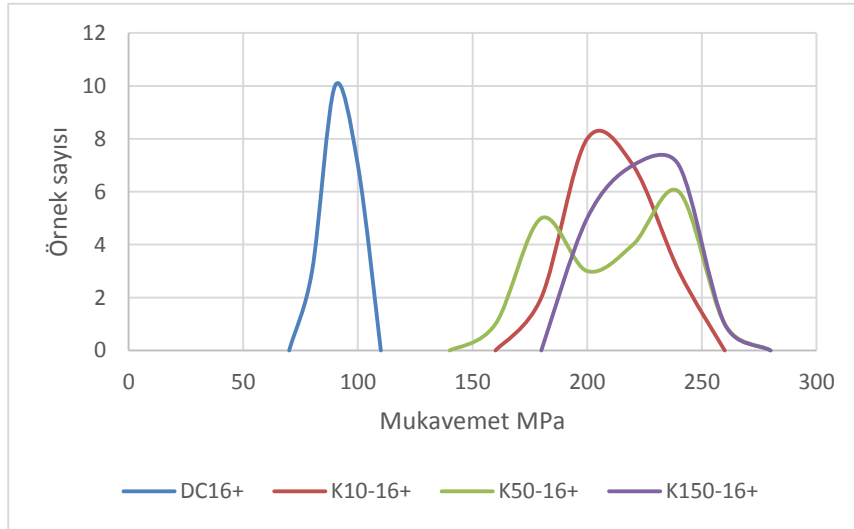
Örnek Kodu	Ortalama (MPa)	Yüzde Artış	Minimum (MPa)	Maksimum (MPa)	Weibull M
DC16+	96,20 ± 6,93	-	84,39	106,38	15,75
K10-16+	219,77 ± 14,62	228,45%	199,06	243,62	16,84
K50-16+	226,72 ± 29,20	235,68%	188,37	290,30	8,69
K150-16+	237,79 ± 26,66	247,18%	195,40	311,13	10,17
DC16	304,79 ± 158,97	-	101,81	611,65	1,94
K10-16	523,36 ± 185,79	171,71%	294,15	908,89	3,24
K50-16	469,74 ± 120,42	154,12%	280,07	710,98	4,38
K150-16	427,51 ± 121,93	140,26%	251,33	609,14	3,74

İndente edilmiş 1,6 mm kalınlığa sahip cam örneklerin mukavemet değerleri incelendiğinde, kaplanmamış cam örnekler, minimum 84 MPa, maksimum 106 MPa ve ortalama 96 MPa değerine sahiptir. 10 mm/dk çekiş hızı ile kaplanmış örnekler, minimum 199 MPa, maksimum 244 MPa ve ortalama 220 MPa değerine sahiptir. En ince kaplama ile mukavemet değeri indente edilen camlarda %230 indente edilmeyen camlarda % 170 arttırılmıştır. DC16+ örnek için sapma miktarı 7 MPa iken, K10-16+ için, 15 MPa'dır. 50 mm/dk çekiş hızı ile kaplanmış örnekler, ortalama 227 MPa değerine sahiptir ve bu değer 29 MPa fazlası değerlere de dayanım göstermiştir. DC16+ örnekleri ile K50-16+ örnekleri kıyaslandığında mukavemet değeri, %236 arttırılmıştır. 150 mm/dk çekiş hızı ile kaplanmış örnekler, ortalama 238 MPa değerine sahiptir ve bu değerden 27 MPa kadar sapma sergilemiştir. DC16+ örnekleri ile K150-16+ örnekleri kıyaslandığında mukavemet değeri, %247 arttırılmıştır.

İndente edilmemiş 1,6 mm kalınlığa sahip cam örneklerin mukavemet değerleri incelendiğinde, kaplanmamış cam örnekler, ortalama 304 MPa değerine sahiptir. 10 mm/dk çekiş hızı ile kaplanmış örnekler, ortalama 523 MPa değerine sahiptir. En ince

kaplama ile mukavemet değerini %172 arttırılmıştır. DC16 örnek için sapma miktarı 159 MPa iken, K10-16 için, 186 MPa'dır. 50 mm/dk çekiş hızı ile kaplanmış örnekler, ortalama 470 MPa değerine sahiptir ve bu değer 120 MPa fazlası değerlere de dayanım göstermiştir. DC16 örnekleri ile K50-16 örnekleri kıyaslandığında mukavemet değeri, %154 arttırılmıştır. 150 mm/dk çekiş hızı ile kaplanmış örnekler, ortalama 428 MPa değerine sahiptir ve bu değerden 122 MPa kadar sapma sergilemiştir. DC16 örnekleri ile K150-16 örnekleri kıyaslandığında mukavemet değeri, %140 arttırılmıştır. Tüm değerlere bakıldığında farklı kalınlıklarda kaplanan camlar birbirine yakın mukavemet artışı sağlamaktadır. Kullanılan çözelti miktarını azaltmak amacıyla en ince kaplama tercih edilebilir. Ayrıca üzerine çentik bırakılmamış camlarda en iyi mukavemeti 10 mm/dk çekiş hızı ile kaplanan örnekler göstermiş olduğundan, ince kaplamalar tercih edilmelidir.

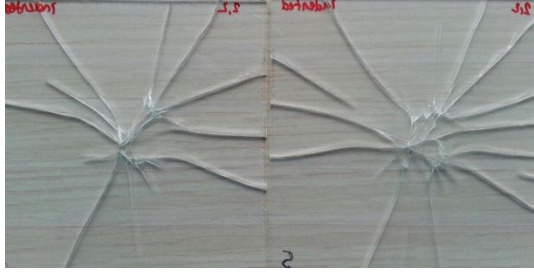
Mukavemet değerlerinin dağılımını görmek amacıyla sonuçların Gauss dağılım grafiği sadece indente edilmiş 1,6 mm kalınlığa sahip örnekler için oluşturulmuştur. İndente edilmemiş örneklerin mukavemet değerleri dağınık olduğundan gauss dağılım grafiğini oluşturmak anlamsızdır.



Şekil 4.1 : 1,6 mm kalınlığa sahip örneklerin mukavemet değerlerinin gauss dağılımı.

Yukarıdaki gauss eğrilerinden de camın kaplanması sonucu mukavemet değerlerinin %200 den fazla arttırılabildiği görülmektedir, bununla beraber eğrilerin genişliğinden sapma değerinin de artış gösterdiği söylenebilir.

Aşağıda 2,2 mm kalınlığa sahip örneklerin ROR testi ile kırıldıktan sonraki kırılma paternleri görülmektedir. Fotoğraflarda ilk cam en düşük mukavemet değerine, ikincisi ise en yüksek mukavemet değerine sahip örneğe aittir.



a) DC22+



b) K10-22+



c) K50-22+



d) K150-22+



e) DC-22



f) K10-22



g) K50-22



h) K150-22

Şekil 4.2 : 2,2 mm kalınlığa sahip minimum ve maksimum mukavemet gösteren örnekler.

K150-22 örneğine ait fotoğrafta, kaplanmış örneğin 10 kN yük altında kırılmadığını görmekteyiz. 150 mm/dk çekiş hızı ile kaplanan üzerine çentik bırakılmayan 22 adet

örnekten 5 tanesi basma cihazının uygulayabildiği maksimum kuvvet olan 10 kN yük altında kırılmadan kalmayı başarmıştır.

Çizelgede verilen sonuçlar; 2,2 mm kalınlığa sahip referans ve kaplanmış örneklere ait olup, Instron Mekanik Test cihazı ile ölçülmüştür.

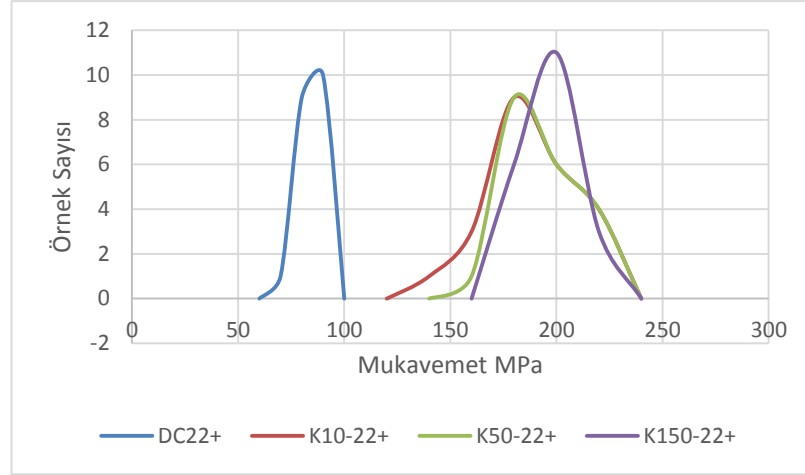
Çizelge 4.11 : 2,2 mm kalınlığa sahip örneklerin mukavemet değerleri.

Örnek Kodu	Ortalama	Yüzde Artış	Minimum (MPa)	Maksimum (MPa)	Weibull m
DC22+	89,89 ± 5,36	-	77,35	96,8	18,99
K10-22+	198,05 ± 21,87	220,32%	152,42	237,82	10,35
K50-22+	202,00 ± 17,54	224,72%	175,89	237,71	12,93
K150-22+	208,41 ± 13,63	231,85%	187,52	230,16	17,22
DC22	243,41 ± 41,93	-	157,22	326,98	6,23
K10-22	371,60 ± 76,08	152,66%	282,6	523,18	5,50
K50-22	392,39 ± 91,51	161,21%	278,01	595,2	4,90
K150-22	807,15 ± 207,24	331,60%	449,51	1019,21	4,08

İndente edilmiş 2,2 mm kalınlığa sahip cam örneklerin mukavemet değerleri incelendiğinde, kaplanmamış cam örnekler, minimum 77 MPa, maksimum 97 MPa ve ortalama 90 MPa değerine sahiptir. 10 mm/dk çekiş hızı ile kaplanmış örnekler, minimum 152 MPa, maksimum 238 MPa ve ortalama 198 MPa değerine sahiptir. En ince kaplama ile mukavemet değeri %220 arttırılmıştır. DC22+ örnek için sapma miktarı 5 MPa iken, K10-22+ için, 22 MPa'dır. 50 mm/dk çekiş hızı ile kaplanmış örnekler, ortalama 202 MPa değerine sahiptir ve bu değer 18 MPa fazlası değerlere de dayanım göstermiştir. DC22+ örnekleri ile K50-22+ örnekleri kıyaslandığında mukavemet değeri, %225 arttırılmıştır. 150 mm/dk çekiş hızı ile kaplanmış örnekler, ortalama 208 MPa değerine sahiptir ve bu değerden 14 MPa kadar sapma sergilemiştir. DC22+ örnekleri ile K150-22+ örnekleri kıyaslandığında mukavemet değeri, %232 arttırılmıştır.

İndente edilmemiş 2,2 mm kalınlığa sahip cam örneklerin mukavemet değerleri incelendiğinde, kaplanmamış cam örnekler, ortalama 243 MPa değerine sahiptir. 10 mm/dk çekiş hızı ile kaplanmış örnekler, ortalama 372 MPa değerine sahiptir. En ince kaplama ile mukavemet değeri %153 arttırılmıştır. DC22 örnek için sapma miktarı 42 MPa iken, K10-22 için, 76 MPa'dır. 50 mm/dk çekiş hızı ile kaplanmış örnekler, ortalama 392 MPa değerine sahiptir ve bu değer 92 MPa fazlası değerlere de dayanım göstermiştir. DC22 örnekleri ile K50-22 örnekleri kıyaslandığında mukavemet değeri, %161 arttırılmıştır. 150 mm/dk çekiş hızı ile kaplanmış örnekler, ortalama 807

MPa değerine sahiptir ve bu değerden 207 MPa kadar sapma sergilemiştir. DC22 örnekleri ile K150-22 örnekleri kıyaslandığında mukavemet değeri, %332 arttırılmıştır. Mukavemet değerlerinin dağılımını görmek amacıyla sonuçların gauss dağılım grafiği sadece indente edilmiş 2,2 mm kalınlığa sahip örnekler için oluşturulmuştur.



Şekil 4.3 : 2,2 mm kalınlığa sahip örneklerin mukavemet değerlerinin gauss dağılımı.

Yukarıdaki gauss eğrilerinden de camın kaplanması sonucu mukavemet değerlerinin %200 arttırıldığı görülmektedir, bununla beraber eğrilerin genişliğinden sapma değerinin de artış gösterdiği söylenebilir.

Mukavemet sonuçları ince kaplama çözeltisinin seçilen iki farklı kalınlıkta, 1,6 mm'lik düzcam için daha anlamlı sonuçlar verdiği görülmektedir ve 1,6 mm kalınlığa sahip örneklerde daha etkili olduğu söylenebilir.

4.9 Örneklerin Weibull İstatistiksel Dağılımı

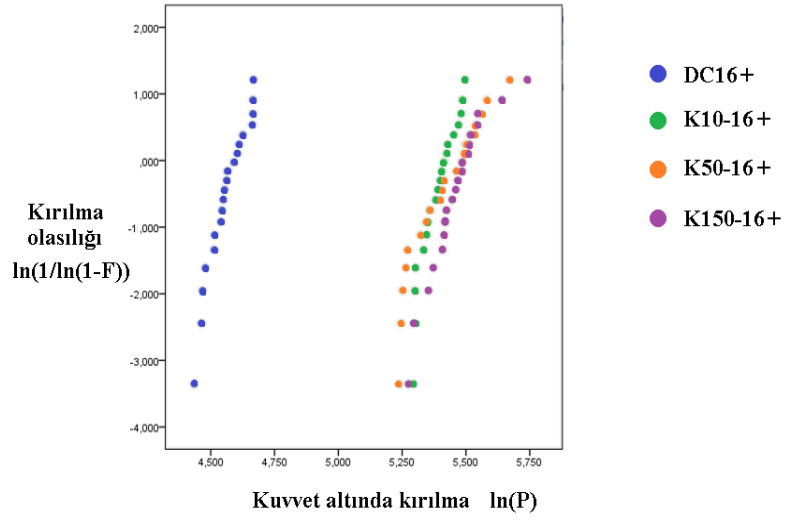
Kaplanmış ve kaplanmamış örneklerin mukavemet değerleri kullanılarak Weibull güvenilirlik değeri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.12, Şekil 4.14 ve Şekil 4.15’te verilmiştir.

Çizelge 4.12 : Tüm örneklerin Weibull güvenilirlik “m” değeri.

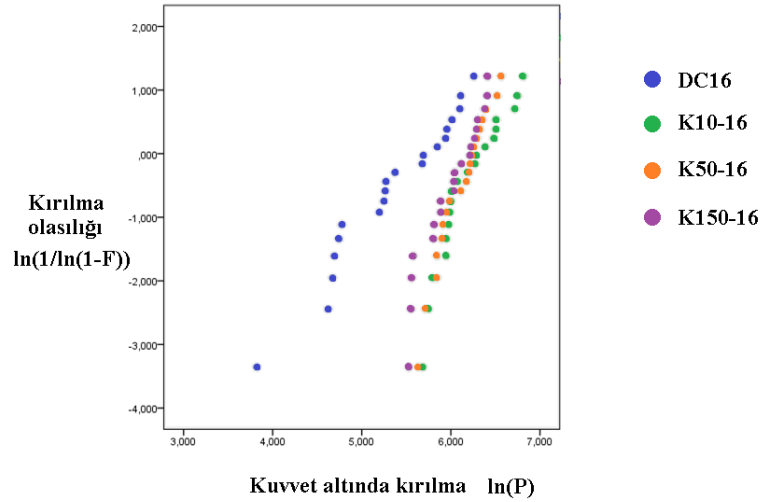
Örnek Adı	Weibull m (eğim)	Örnek Adı	Weibull m (eğim)
DC16+	15,75	DC22+	18,99
K10-16+	16,84	K10-22+	10,35
K50-16+	8,69	K50-22+	12,93
K150-16+	10,17	K150-22+	17,22
DC16	1,76	DC22	6,23
K10-16	3,24	K10-22	5,50
K50-16	4,38	K50-22	4,90
K150-16	3,74	K150-22	4,08

Her bir setteki örneklerin mukavemet değerlerindeki sapma miktarı oldukça yüksektir. Bu nedenle örneklerin güvenilirliği araştırılmıştır. Weibull istatistiksel dağılımı grafiklerinden elde edilen güvenilirlik parametresi “m” değerleri Çizelge 4.12’de verildiği gibidir. Weibull güvenilirlik değerleri incelendiğinde, indente edilmiş örneklerden 1,6 mm kalınlığa sahip 10 mm/dk çekiş hızı ile kaplanmış örneklerde artış gözlemlenerek diğer tüm setler arasında en güvenilir set olarak değerlendirilebilir. İndente edilmemiş örneklerde ise tüm çekiş hızlarında artış elde edilmiştir. Weibull analizleri sonucunda 1,6 mm’lik cam için düşük kaplama kalınlığının güvenilir sonuçlar vermesi ince kaplamaların tercih edilmesini işaret etmektedir. 2,2 mm kalınlığa sahip örnekler için ise Weibull analizi sonucunda anlamlı sonuçlar elde edilememiştir.

Çizelge 4.12'deki değerler, aşağıdaki Weibull istatistiksel dağılım grafikleri yardımıyla ortaya çıkan eğrilerin eğiminin hesaplanması sonucu bulunmuştur.



a) İndente edilmiş (1,6 mm)

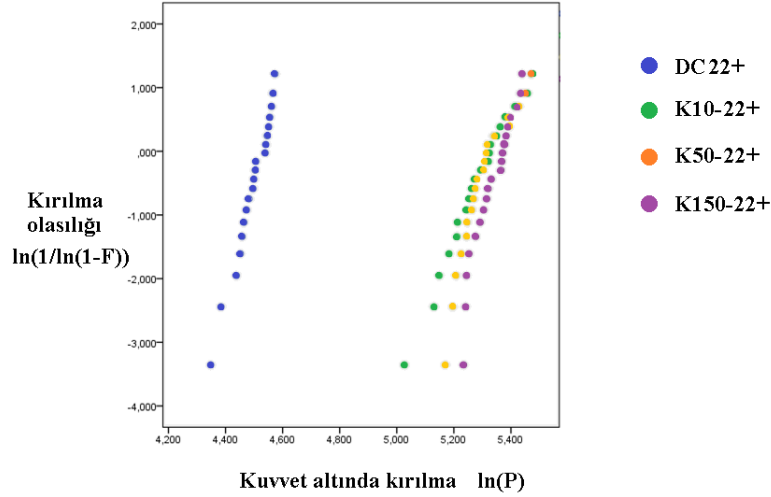


b) İndente edilmemiş (1,6 mm)

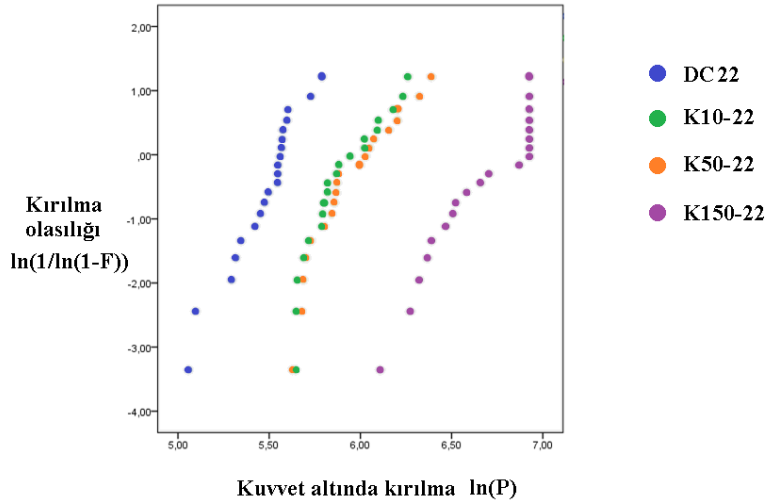
Şekil 4.4 : 1,6 mm kalınlığa sahip örneklerin Weibull grafiği

Elde edilen Weibull güvenilirlik değerleri incelendiğinde 1,6 mm kalınlığa sahip indente edilmiş örnekler için en güvenilir setin 10 mm/dk çekiş hızı ile kaplanmış örneklerin oluşturduğu, indente edilmemiş örnekler için ise 50 mm/dk çekiş hızı ile kaplanmış örneklerin oluşturduğu görülmektedir. Cam üzerinde bilinçli olarak oluşturulan hatanın etkisinin azaltılması bazında, ince kaplamanın daha başarılı olduğunun söyleyebiliriz. Bununla birlikte indente edilmemiş örneklerde de yine ortalama mukavemet değeri göz önüne alındığında yine ince kaplama daha başarılı

sonuçlar vermiştir. Sonuç olarak, 1,6 mm kalınlığa sahip düz camlar için güvenilirlik ve mukavemet artışı sağlama ve daha az kaplama zeltisi içerdiği için ekonomik oluşu nedeniyle 10 mm/dk çekiş hızı ile kaplanan örnekler diğer örneklerin önüne geçmiştir.



a) İndente edilmiş (2,2 mm)



b) İndente edilmemiş (2,2 mm)

şekil 4.5 : 2,2 mm kalınlığa sahip örneklerin Weibull grafiği

Elde edilen Weibull güvenilirlik değerleri incelendiğinde 2,2 mm kalınlığa sahip cam örneklerde, indente edilmiş ve indente edilmemiş örnekler için, kaplanmış örneklerin weibull güvenilirlik değeri, kaplanmamış örneklerle kıyaslandığında dşmştir. Bu kalınlıktaki camlar için deneysel çalışmalarda kullanılan çekiş hızlarının weibull istatistiksel dağılımı açısından başarılı olmadığı söylenebilir. Buna rağmen mukavemet artışı sağlanmıştır.

4.10 Fiziksel Testlerin Sonuçları

Kaplamaların çizilme, kalem sertlik ve yüzey tutunma testleri sonuçları çizelgede verilmiştir.

Çizelge 4.13 : Örneklerin fiziksel test sonuçları.

Cam Kalınlığı	Örnek	Çizilme Testi	Kalem Sertlik Testi	Yapışma Testi (ASTM)
1,6 mm	10 mm/dk	3N	9H	5B
	50 mm/dk	3N	9H	5B
	150 mm/dk	3N	8H	4B
2,2 mm	10 mm/dk	4N	8H	5B
	50 mm/dk	3N	7H	4B
	150 mm/dk	4N	8H	5B

Kalem sertlik değerleri incelendiğinde, 1,6 mm'lik camlardan 10 ve 50 mm/dk çekiş hızı ile kaplanan örnekler, ilgili standartta belirtilen maksimum sertlik (9H) değerine sahiptir. Diğer örnekler ise maksimum değere yakın kalem sertliği değerine sahiptir. Yapışma testi sonuçlarına göre ise, ilgili standarda göre, kaplamanın altlığa tutunma oranının %100'e yakın olduğu tespit edilmiştir. Çizilme testi sonuçları ise, kaplamanın 0,5 mm çapındaki elmas uç ile 3-4 Newton değerine kadar çizilmediğini göstermiştir. Çizelge 4.13'ten görüldüğü gibi, farklı kaplama kalınlığına sahip örnekler benzer çizilme dayanımı göstermiştir. Çizilme dayanımı ve yüzeye tutunma değerlerinin kaplama kalınlığından bağımsız olduğu tespit edilmiştir.

4.11 Yüzey Pürüzlülüğü ve Pusluluk Ölçümü

Kaplanmamış ve farklı çekiş hızları ile kaplanmış örnekler için yüzey pürüzlülüğü ölçüm sonuçları Çizelge 4.14'te verildiği gibidir.

Çizelge 4.14 : Örneklerin pürüzlülük değerleri.

Cam Kalınlığı	Örnek	Ra (µm)	Rz (µm)	Rmax (µm)
1,6 mm	Kaplama Yok	0,005	0,05	0,05
	10 mm/dk	0,054	0,55	1,27
	50 mm/dk	0,028	0,2	0,38
	150 mm/dk	0,011	0,09	0,11
2,2 mm	Kaplama Yok	0,005	0,04	0,04
	10 mm/dk	0,055	0,59	1,59
	50 mm/dk	0,045	0,29	0,74
	150 mm/dk	0,095	0,37	0,67

Kaplanmamış düzcam tamamen inorganik yapıdadır ve yüzey pürüzlülüğü çok düşüktür. Kaplanmış düzcamda ise kaplama, kürleştirme ve ortam koşulları nedeniyle de pürüzlü yüzey elde edilebilir.

Kaplamasız camlarda yüzey pürüzlülük değeri aynı çıkmıştır. Kaplanmamış örnekler ile kaplanmış örnekler kıyaslandığında pürüzlülükte artış gözlenmiştir. 1,6 mm kalınlığa sahip cam örneklerde 10 mm/dk çekiş hızı ile kaplanmış cam, 2,2 mm kalınlığa sahip cam örneklerde ise 150 mm/dk çekiş hızı ile kaplanmış cam maksimum pürüzlülük değerine sahiptir. Camların kaplanması sonucu ortalama 0,05 mikrometre pürüzlülük elde edilmiştir.

Kaplanmış ve kaplanmamış örneklerin tek dalga boyunda (550 nm) % Pusluluk (Haze) değerleri Pusluluk ölçüm cihazı (BYK Guard Dual Hazemeter) ile tespit edilmiştir. Sonuçlar aşağıda verildiği gibidir.

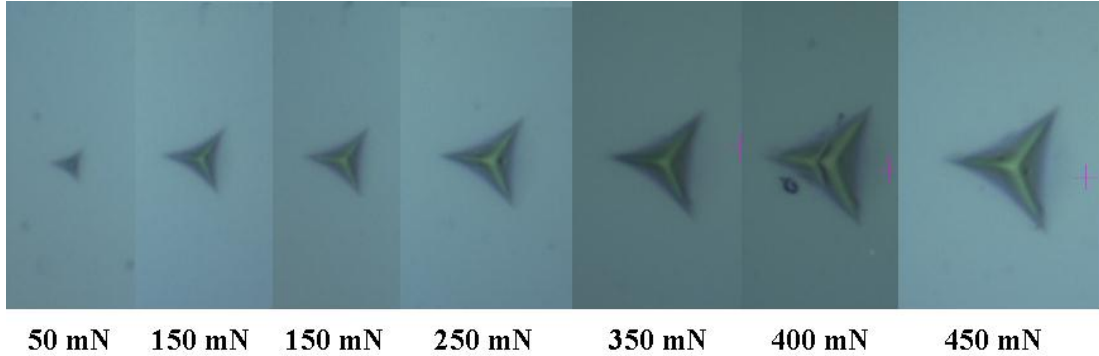
Çizelge 4.15 : Örneklerin pusluluk değerleri.

Cam Kalınlığı	Örnek	%H
1,6 mm	Kaplama Yok	0,05±0,00
	10 mm/dk	0,13±0,02
	50 mm/dk	0,17±0,00
	150 mm/dk	0,18±0,00
2,2 mm	Kaplama Yok	0,04±0,00
	10 mm/dk	0,10±0,00
	50 mm/dk	0,13±0,04
	150 mm/dk	0,15±0,03

Düzcam, gösterdiği optik özellikler, düzgün ve çok düşük pürüzlülük değerine sahip yüzeyi sayesinde, pusluluk yüzdesi oldukça düşüktür. Kaplanmış örneklerde ise kaplama yüzeyinin cam yüzeyi kadar düzgün olmaması ve kaplanmamış yüzeye göre daha pürüzlü olması gibi nedenlerle pusluluk yüzdesi değeri kaplamasız camdan daha yüksek çıkmıştır. Kaplama kalınlığı ile pusluluk değeri de artış göstermiştir.

4.12 Nanoindentasyon Deneyi Sonuçları

Cam örneklerin mekanik özelliklerinin araştırılması amacıyla nanoindentasyon deneyleri yapılmıştır. Aşağıdaki fotoğraf farklı kuvvet yüklemesi altında Berkovich indentasyon ucu ile kaplanmamış cam yüzeyinde bırakılan izleri göstermektedir. Nanoindentasyon deneylerinde kuvvet değeri ile, derinlik parametresi kontrol edilmektedir.



50 mN 150 mN 150 mN 250 mN 350 mN 400 mN 450 mN

Şekil 4.6 : 1,6 mm kalınlığa sahip kaplanmamış camda nanoindentasyon izlerinin mikroskop altında görüntüsü.

Nanoindentasyon deneylerinde, kaplanmamış örneklerde her örnek için önce 50 mN kuvvet değeri ile deneme yapıldı ve bu kuvvet değeri karşısında yükleme eğrisi ve derinlik parametresi incelendi. Kaplanmamış örnekler için 700-800 nm derinlikte ölçümler alındı. Kaplanmış örnekler için ise, kaplama kalınlığının 1/7'si kadar derinliğe inilerek ölçümler alındı. Elde edilen değerler cihazın yazılımı tarafından hesaplanan değerlerdir.

Çizelge 4.16 : Nanoindentasyon deneyi sonuçları.

Cam Kalınlığı	Örnek	Maksimum Derinlik (nm)	Nanosertlik (GPa)	Elastik Modülü (GPa)
1,6 mm	Kaplama Yok	745,35	6,53	61,54
	10 mm/dk	143,06	0,49	2,48
	50 mm/dk	317,88	0,43	2,73
	150 mm/dk	391,38	1,5	6,57
2,2 mm	Kaplama Yok	723,44	7,38	61,68
	10 mm/dk	153,99	0,64	2,96
	50 mm/dk	247,11	0,43	1,78
	150 mm/dk	526,94	0,22	0,97

Çizelgeden görüldüğü gibi, kaplamaların nanosertlik ve elastik modülü değerleri düzcama göre oldukça düşüktür. Kaplama için yükleme ve tahliye eğrileri arasında

kalan bölgenin alanı incelendiğinde esnek bir yapıda olduğu söylenebilir. Kaplama, yük tahliyesi sırasında büyük ölçüde eski halini alma ve oluşturulan izi kapatma eğilimi göstermektedir. Kaplanmamış camların 740 nm derinlikteki nanosertlik değerleri, 1,6 mm'lik cam için 6,53 GPa, 2,2 mm'lik cam için ise 7,38 GPa olarak hesaplanmıştır. Cam kompozisyonu bölgesel olarak değişim gösterebilmekte ve bu da mekanik özelliklerin iki ayrı bölgede farklı olmasına sebep olmaktadır. İki örneğin, nanosertlik değerlerinin farklı olmasının sebebi, cam kompozisyonunun farklılığından kaynaklanmaktadır. Elastik modülü 1,6 mm'lik cam için 61,54 GPa, 2,2 mm'lik cam için 61,68 GPa olarak hesaplanmıştır. İki farklı kalınlıkta da elastik modülü değerleri birbirine yakın çıkmıştır.

K10-16 kodlu örneğin 143 nm derinlikteki nanosertlik değeri; 0,49 GPa, K50-16 kodlu örneğin 318 nm derinlikteki nanosertlik değeri; 0,43 GPa, K150-16 kodlu örneğin 391 nm derinlikteki nanosertlik değeri; 1,49 GPa olarak bulunmuştur. K10-16 ile K50-16 örneklerinin nanosertlik değerleri birbirine oldukça yakın çıkmıştır, K150-16 örneğinin ise sertlik değeri diğer hızlarla kaplanan örneklerin yaklaşık 3 katı çıkmıştır. Örneklerin elastik modülleri için de benzer şekilde K10-16 ile K50-16 örnekleri birbirine çok yakın değerde elastik modül değerine sahipken, K150-16 örneğinin elastik modülü diğer örneklerin 3 katı çıkmıştır. 2,2 mm'lik kaplanmış örneklerin nanoindentasyon deneyi verileri incelendiğinde; üç farklı kalınlık için de birbirinden oldukça farklı sonuçlar elde edilmiştir. K10-22 kodlu örneğin nanosertlik değeri; 0,64 GPa, K50-22 kodlu örneğin; 0,43 GPa ve K150-22 kodlu örneğin ise 0,22 GPa olarak elde edilmiştir. Bu verilerden kaplama kalınlığı arttıkça kaplamanın sertlik değerinin düştüğü söylenebilir, bunun nedeninin kaplama yüzeyinin sabit tutulması, kaplama hacminin artması olabilir. 2,2 mm kalınlığa sahip kaplanmış örneklerin elastik modülü değerleri incelendiğinde ise, kaplama kalınlığı arttıkça, elastik modül değerinin azaldığını göstermektedir. Elde edilen değerler birden çok parametreye bağlı olarak değiştiğinden ölçüm sonuçları tekrar tekrar alınarak doğru sonuçlar elde edilmeye çalışılmıştır.

5. GENEL SONUÇLAR

Yapılan çalışmada; TiO₂ – SiO₂ içeren inorganik – organik hibrit sol-jel kaplamanın, düz camların mekanik, optik ve yüzey özelliklerine olan etkisi incelenmiştir. Her bir sette 22 adet örnek bulunan kaplanmış ve kaplanmamış camların kuvvet yüklemesi altında ortalama kırılma değerleri kullanılarak hesaplanan mukavemet değerleri incelendiğinde, kaplama işlemi ile 1,6 ve 2,2 mm’lik düzcamların mukavemet değerini yaklaşık %160 artırdığı tespit edilmiştir. Üzerine çentik bırakılıp kaplanan camların ise mukavemetleri yaklaşık %230 artış göstermiştir. Çentik bırakma işlemi ile cam yüzeyinde oluşan kırılmaların başlangıcı çentik üzerinden olmuş ve her bir örneğin mukavemet değerindeki standart sapma, çentik bırakılmayan camlara göre oldukça düşük çıkmıştır. Genel olarak, kaplama çözeltisinin çatlakları doldurarak camdaki kırılma mekanizmasının ilerlemesini engellediği ve üzerinde hata bulunmayan veya hatalı camlarda mukavemet değerini arttırdığı sonucu elde edilmiştir.

Üzerine çentik bırakılan örnekler incelendiğinde uygulanan her çekiş hızı için hem 1,6 mm hem de 2,2 mm kalınlığa sahip camlarda elde edilen mukavemet artışı sonuçları birbirine çok yakın çıkmıştır. Buradan kaplamanın, kaplama ve cam kalınlığından bağımsız olarak yüzeydeki çatlak ve hataları doldurmada başarılı olduğu söylenebilir. Mukavemet artışının kaplama kalınlığından bağımsız olması, kaplama kalınlığının düşürülerek, mukavemet artışının ekonomik bir şekilde sağlanabileceğini göstermektedir. Mukavemet artışının cam kalınlığından bağımsız olması ise, kullanılan amaca yönelik cam seçiminde daha ince camların tercih edilmesinin yolunu açmıştır. Cam kalınlığı düşürülerek, cam ürünlerin ve cam ambalajların hafifletilmesi, hammadde sarfiyatının düşürülmesine olanak sağlayacaktır. Elde edilen sonuçlardan yola çıkılarak daha ince camların da benzer etkiler sergileyeceği öngörülmektedir.

Yüzeyine herhangi bir hasar verilmeden kaplanan örnekler incelendiğinde, 1,6 mm kalınlığa sahip cam için mukavemet artışı kaplama kalınlığından bağımsız olmuştur. Seçilen diğer kalınlık olan 2,2 mm’lik camlarda ise, kaplama kalınlığının arttırılması mukavemeti önemli ölçüde arttırmıştır. 150 mm/dk çekiş hızı ile kaplanan camların %25’i ise kırılmamıştır. Bu sonuçlar doğrultusunda, daha kalın camlara kalın

kaplamalar uygulanarak, mukavemeti yüksek dayanıklı camların elde edilebileceği öngörülmektedir.

Her bir setteki örneklerin mukavemet değerlerindeki sapma miktarı oldukça yüksektir. Bu nedenle örneklerin güvenilirliği araştırılmıştır. Weibull istatistiksel dağılımı grafiklerinden elde edilen güvenilirlik parametresi “m” değerleri incelendiğinde, indente edilmiş örneklerden 1,6 mm kalınlığa sahip 10 mm/dk çekiş hızı ile kaplanmış örneklerde artış gözlemlenerek diğer tüm setler arasında en güvenilir set olarak değerlendirilebilir. İndente edilmemiş örneklerde ise tüm çekiş hızlarında artış elde edilmiştir. Weibull analizleri sonucunda 1,6 mm’lik cam için düşük kaplama kalınlığının güvenilir sonuçlar vermesi ince kaplamaların tercih edilmesini işaret etmektedir. 2,2 mm kalınlığa sahip örnekler için ise Weibull analizi sonucunda anlamlı sonuçlar elde edilememiştir. Bunun sonucunda ise 2,2 mm’lik örnekler için uygulanan çekiş hızlarının dışında denemelerin yapılması gereklidir.

Örneklerin optik özellikleri incelendiğinde, kaplamanın camın optik özelliklerini iyileştirdiği sonucu elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, optik özelliklerin; cam ve kaplama kalınlığından bağımsız olduğunu göstermiştir. Kaplama işlemi sonucu, yansıtma değerleri, benzer dalga boyları için benzer sonuçlar vermiştir. Geçirgenlik ise önemli ölçüde arttırılmıştır, kaplanmamış örneklerin maksimum geçirgenliği %89 iken, kaplanmış örneklerin geçirgenliği %93’tür. Kaplamanın geçirgenliği arttırması sonucunda, antireflektif özellikte cam yapımında incelenmeye değer olduğunu göstermektedir. Aynı zamanda kaplamanın, camın saydam özelliğini devam ettirdiği sonucu elde edilmiştir. Referans cam ile kaplanmış cam örneklerin görünür ışık dalga boyu ve solar spektrumda, geçirgenlik ve yansıtma değerleri kıyaslandığında yine yakın sonuçlar elde edilmiştir. Kaplamanın optik özelliklerinin camla aynı olması sonucu solar uygulamalarda, koruyucu katman olarak kullanılabilir olduğunu göstermektedir.

Kaplama yüzeylerinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapılan morfolojik incelemesi sonucunda, kaplamanın yüzeyde homojen dağılımlı bir katman oluşturduğu görülmüştür. SEM’e bağlı yazılım ile yüzeylerin enerji saçılımlı X-ışını spektroskop (EDX) analizi yapılmış ve örneklerdeki bileşen ve element yüzdeleri hakkında bilgi elde edilmiştir. Kaplamanın kalınlığı arttıkça camın kompozisyonunda bulunan element ve bileşen yüzde değerleri azalırken, kaplama çözeltilisinin içeriğinde mevcut olan element ve bileşen yüzde değerleri artmıştır.

Yapılan temas açısı deneyleri sonucunda, su damlasının yüzey ile yaptığı temas açıları ölçülmüş, kaplanmamış cam yüzeyi için 23° kaplama yüzeyleri için ise 51° olarak ölçülmüştür. Ölçülen su damlası ile temas açısı ve EG damlası ile ölçülen temas açısı sonuçları, cihaz yazılımı ile Fowkes teorisi kullanılarak hesaplanmış ve kaplanmamış yüzey için 66 mN/m kaplama yüzeyi için 47 mN/m olarak elde edilmiştir. Ölçüm sonuçları dikkate alındığında, kaplanmamış ve inorganik yapıda olan camın düşük temas açısı ve yüksek serbest enerjisi değeri ile hidrofilik olduğunu göstermektedir. Kaplamalı yüzeyin ise, kaplanmamış cama kıyasla daha yüksek temas açısı ve daha düşük serbest yüzey değerleri vermesi, kaplamanın hibrit (organic-inorganik) bir yapıda olduğunu teyit etmektedir.

Kaplama kalem sertlik değerleri incelendiğinde, 1,6 mm'lik örnekler maksimum kalem sertlik değerine (9H) sahiptir. 2,2 mm'lik örnekler ise maksimum kalem sertlik değerine yakın değerlere (7-8H) sahiptir. Kaplama içeriğinde bulunan inorganik bileşenler kalem sertlik değerinin yüksek olmasını sağlamıştır. Kaplamanın yüzeye tutunma yüzdesini bulmak amacıyla yapılan yapışma testi sonuçlarına göre ise, kaplamanın altlığa yaklaşık olarak %100 tutunduğu gözlemlenmiştir. Kaplamanın organik içeriği yüzeye tutunma özelliklerini iyileştirmiştir. Çizilme testi sonuçları ise, kaplamanın, 0.5 mm elmas uçla 3-4 Newton değerine kadar çizilmediğini göstermektedir. Kaplamanın sert ve ince uç ile çizilmesi de organik bileşenlerin çizilme dayanımlarının düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Elde edilen ürünlerin yüzeyleri kaplanmamış cam yüzeyinden daha pürüzlüdür. Pusluluk yüzdesi ise kaplanmamış cam için yüksek çıkmıştır fakat ihmal edilebilir bir fark söz konusudur.

Yapılan nanoindentasyon deneyleri sonucunda, cihaz yazılımı ile derinliğe bağlı, nanosertlik ve elastik modülü hesaplanmıştır. Kaplamanın yükleme ve tahliye eğrilerinden elastik yapıda olduğu, tahliye işlemi sırasında büyük oranda eski haline döndüğü tespit edilmiştir. 1,6 mm'lik örneklerde 10 ve 50 mm/dk çekiş hızı ile kaplanan yüzeylerin nanosertlik ve elastik modülü değerleri birbirine çok yakın çıkmış, 150 mm/dk çekiş hızı ile kaplanan örneğin ise sonuçları diğer tüm örneklere oranla farklı çıkmıştır. Bunun sebebinin kullanılan örneğin kaplama ve ısıtma işlemi sırasında maruz kaldığı bir dış etkenden veya nanoindentasyon deneyinin gerekli derinlikte gerçekleştirilememesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. 2,2 mm'lik örnekler için ise; kaplama kalınlığı arttıkça, nanosertlik ve elastik modülü değerlerinin azaldığı tespit edilmiştir. Bu azalmanın sebebinin kaplama kalınlığının, alan-hacim

oranını değiştirmesinden kaynaklandığı düşünölmektedir. Sertlik ve elastik modölü değerleri incelendiğinde kaplamanın cama göre sertliğinin oldukça düşük, cama göre esnekliğinin ise oldukça yüksek olduğu belirlenmiştir. Kaplama organik bileşenler iğerdiğinden, esnek yapıdadır. Kaplamanın cam kalınlığına uygun kalınlıkta kaplanması ile elde edilen ürünün de esnek yapıda olması sağlanabilir.

Yapılan çalışmadan elde edilen sonuç ve öngörülerin desteklenmesi ve tekrar edilebilirliğin denenmesi açısından, çalışmanın aynı koşullar altında tekrarı yapılabilir, uygulanan çekii hızları dışında çekii hızlarının uygulanabilir ve farklı kalınlığa sahip camlarla çalışılabilir. Çalışmanın benzer koşullar altında uygulanması, optimum özelliklerin belirlenmesi açısından önem taşımaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] **Wiederhorn S.M.**, 1971. Environmental stress corrosion racking of glass, National Bureau of Standards Report 10865, Washington, D.C.,pp.2–3.
- [2] **Donald I.W.**, 1990. Methods for improving the mechanical properties of oxide glasses, *Journal of Materials Science* Vol 24 No 12 (1989), pp 4177–4280 *Composites* 21(3), 269.
- [3] **Green D.J.**, 2008. Recent Developments in Chemically Strengthened Glasses, 64th Conference on Glass Problems: Ceramic Engineering and Science Proceedings, John Wiley & Sons, Inc.
- [4] **Pepi J.W.**, 2014. *Strength Properties of Glass and Ceramics*, Spie Press, Bellingham, Washington.
- [5] **Aegerter M.A.**, 2004. *Menning M. Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users*. Springer Science, Business Media, New York.
- [6] **Matsunami N., Hosono H.**, 1993. Colloid formation effects on depth profile of implanted Ag in SiO₂ glass. *Appl Phys Lett*, 63:2050–2.
- [7] **Su W., Wei S.S., Hu S.Q., Tang J.X.**, 2009. Preparation of TiO₂/Ag colloids with ultraviolet resistance and antibacterial property using short chain polyethylene glycol. *J Hazard Mater*, 172:716–20.
- [8] **Yao Y., Ohko Y., Sekiguchi Y., Fujishima A., Kubota Y.**, 2008. Self-sterilization using silicone catheters coated with Ag and TiO₂ nanocomposite thin film. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*, 85:453–60.
- [9] **Fonseca S.M., Barker A.L., Ahmed S., Kemp T.J., Unwin P.R.**, 2003. Direct observation of oxygen depletion and product formation during photocatalysis at a TiO₂ surface using scanning electrochemical microscopy. *Chem Commun (Camb)*, 21:1002–3.
- [10] **Byun H.S., Park M.H., Lim G.T., Yoon S.D.**, 2011. Physical properties and characterization of biodegradable films using nano-sized TiO₂/poly(acrylamideco- methyl methacrylate) composite. *J Nanosci Nanotechnol*, 11: 1701–5.
- [11] **Macan J., Ivankovic, H., Ivankovic M., Mencer H.J.**, 2004. Synthesis and characterization of organic-inorganic hybrids based on epoxy resin and 3-glycidyloxypropyltrimethoxysilane. *J. Appl. Poly. Sci.*, 92:498-505.
- [12] **Matejka L., Dukh O., Brus J., Simonssick Jr. WJ., Meissner B.**, 2000. Cage-like structure formation during sol-gel polymerization of glycidyloxypropyltrimethoxy silane. *J. Non-Cryst. Solids*, 270:34-47.

- [13] **Tripathi, V.S., Kandimalla, V.B., Ju, H.**, 2006. Preparation of ormosil and its application in the immobilizing biomolecules. *Sens. Actuators B*, 114:1071-1082.
- [14] **Dash, S., Mishra, S., Patel, S., Mishra, B.K.**, 2008. Organically modified silica: Synthesis and applications due to its surface interaction with organic molecules. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 140:77-94.
- [15] **Fujishima M., Takatori H., Tada H.**, 2011. Interfacial chemical bonding effect on the photocatalytic activity of TiO₂-SiO₂ nanocoupling systems. *J Colloid Interface Sci*, 361:628-31.
- [16] **Eckertova L.**, 1986. *Physics of Thin Films*, 2nd Ed., Plenum Press, New York and London, pp. 11-16.
- [17] **William D.N.**, 2005. *Mechanical Properties of Thin Films*, Department of Materials Science and Engineering Stanford University.
- [18] **Znaidi L.**, 2010. Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review, *Materials Science and Engineering B*, 174, 18-30.
- [19] **Livage J.**, 1997. Sol-gel processes, *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 2, 132-138, 1997.
- [20] **Li W., Fries D.P., Malik A.**, 2004. Sol-gel stationary phases for capillary electro chromatography”, *Journal of Chromatography A*, 1044, 23-52.
- [21] **Brinker C.J., Scherer G.W.**, 1989. *Sol-gel science- the physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic, New York.
- [22] **Uhlmann D.R., Zelinski B.J.J., Wnek G.E.**, 1984. Better ceramics through chemistry. Eds. Brinker C. J., Clark D. E., Ulrich D. R., Elsevier, New York, p.59.
- [23] **Dislich H.**, 1986, Sol-gel: Science, processes and products, *Journal of Non-Crystalline Solids* 80(1-3), 115-121.
- [24] **Aurobind S.V., Amirthalingam K.P., Gomathi H.**, 2006. Sol-gel based surface modification of electrodes for electro analysis”, *Advances in Colloid and Interface Science*, 121, 1-7.
- [25] **Gupta R., Chaudhury N.K.**, 2007. Entrapment of biomolecules in sol-gel matrix for applications in biosensors: Problems and future prospects *Biosensors and Bioelectronics*, 22, 2387-2399.
- [26] **Pierre A.C.**, 1988. *Introduction to Sol-Gel Processing*, Kluwer Academic Publishers, Boston, Dordrecht, London.
- [27] **Locher M., Romano V., Weber H.P.**, 2005. Rare-earth doped sol-gel materials for Optical waveguides, *Optics and Lasers in Engineering*, 43, 341-347.
- [28] **Kloskowski A., Pilarczyk M., Chrzanowski W., et al.**, 2010. Sol-Gel Technique - A Versatile Tool for Adsorbent Preparation, *Analytical Chemistry*, 40, 172-186.
- [29] **Thitinun S., Thanabodeekij N., Jamieson A.M., et al.**, 2003. Sol-gel processing of spiro-silicates, *Journal of the European Ceramic Society*, 23, 417-427.

- [30] **Menning M., Schmidt H.**, 2000. Wet Coating Technologies for Glass Sheet Courses, 3rd International Conference on Coatings on Glass.
- [31] **Puetz J., Aegerter M.A.**, 2004 Dip Coating Technique, Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users. Springer Science, Business Media, New York.
- [32] **Wright J.D., Sommerdijk N.A.J.M.**, 2001 Sol-gel materials: chemistry and applications, Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam.
- [33] **Carmona N., Herrero E., Llopis J., et al.**, 2007. Chemical sol–gel-based sensors for evaluation of environmental humidity”, *Sensors and Actuators B*, 126, 455–460.
- [34] **Oye G., Glomm W.R., Vrålstad T., et al.**, 2006. Synthesis, functionalisation and characterisation of mesoporous materials and sol–gel glasses for applications in catalysis, adsorption and photonics, *Advances in Colloid and Interface Science*, 123–126, 17–32.
- [35] **Jeronimo P.C.A., Ara´ujo A.N., Conceiçao M., et al.**, 2007. Optical sensors and biosensors based on sol–gel films, *Talanta* 72, 13–27.
- [36] **Heavens O.S.**, 1965 ve 1991. *Optical Properties of Thin Solid Films*, Dover Publications, New York.
- [37] **Zayim E.Ö.**, 2002. Tungsten Oksit ve Katkılı Tungsten Oksit İnce Filmlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, İTÜ, İstanbul.
- [38] **Poon B., Rittel D., Ravichandran G.**, 2008. An analysis of nanoindentation in linearly elastic solids". *International Journal of Solids and Structures* 45 (24): 6018. doi:10.1016/j.ijsolstr.2008.07.021.
- [39] How to Select the Correct Indenter Tip Support Note <http://cp.literature.agilent.com/litweb/pdf/5990-4907EN.pdf>
- [40] **Oliver W.C., Pharr G.M.**, 2011. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology, *Journal of Materials Research* 19: 3. doi:10.1557/jmr.2004.19.1.3.
- [41] **Kurland N.E., Drira Z., Yadavalli V.K.**, 2011. Measurement of Nanomechanical properties of biomolecules using atomic force microscopy. *Micron (Oxford, England : 1993)* 43 (2-3): 116–28. doi:10.1016/j.micron.2011.07.017. PMID 21890365.
- [42] **Shuman D.**, 2005. Computerized Image Analysis Software for Measuring Indents by AFM". *Microscopy and Analysis* 107: 21.
- [43] **ASTM C162-71** “Standard Terminology of Glass and Glass Products”, American Society for Testing and Materials,
- [44] **Morey G.W.**, 1954. *The Properties of Glass*, Reinhold.
- [45] **Kirk-Othmer**, 1980. *Encyclopedia of Chemical Technology*, JohnWiley&Sons, Fourth Edition, New York, Vol.22,497-528
- [46] **Shelby J.E.**, 2005. *Introduction to Glass Science and Technology*”, Second Edition, The Royal Society and Chemistry, Cambridge.
- [47] **Bourhis, E. L.**, 2008. *Glass (Mechanics and Technology)*, WILEY-VCG Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim.

- [48] **ISO 6872**, 2006. Dentistry-ceramic materials. Case Postale, Geneva: International Organization for Standardization.
- [49] **Ritter J.E., Jakus K., Batakis A., Bandyopadhyay N.**, 1980. Appraisal of biaxial strength testing. *J Non-Cryst Solids*, 38(39):419–24.
- [50] **Dapeng Z., Jianqiu Z., Shu Z., Lu W., Shuhong D**, 2013. Theoretical analyses and numerical simulations on the mechanical strength of multilayers subjected to ring-on-ring tests.
- [51] **Bartholomew R.F., Garfinkel H.M.**, 1980. Chemical strengthening of glass, Academic Press, Inc.
- [52] **Watchman J.B., Cannon W.R., Matthewson M.J.**, 1996. Mechanical Properties of Ceramics, Wiley, 2nd Edition, 2009 Third Avenue, New York.
- [53] **Chiang Y.M., Birnie D.P., Kingery W.D.**, 1997. Physical Ceramics, John Wiley & Sons Inc. Canada.
- [54] **Barsoum M.W.**, 2003, Fundamental of Ceramics, Taylor&Francis Group LLC, New York.
- [55] **Shoemaker A. F.**, 1969. Strengthening glass and glass-ceramics, Mechanical Engineering Inc.
- [56] **Varshneya A. K.**, 2010. Chemical Strengthening of Glass: Lessons Learned and Yet To Be Learned, *International Journal of Applied Glass Science* 1 (2), 131-142.
- [57] **Jørgensen C.K., Reisfeld R., Emmerling A.**, 1992. Chemistry, spectroscopy, and applications of sol-gel glasses, Springer-Verlag.
- [58] **Chen M., James P.F., Jones F.R., Dalton D.A., Howard B.H., Bedford, S.**, 1992. Strengthening of soda-lime-silica glass by gel-derived zinc borosilicate and sodium alumino-borosilicate glass coatings, *Journal of Non-Crystalline Solids* 139 (0), 185-197.
- [59] **Brzesowsky R.D., DeWith G., WanDer Cruijsem S., Wolter W.A.M.**, 1998. Glass Strengthening by Silica Particle Reinforced Organic-Inorganic Coatings, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 241, 27-37.

EKLER

Ek A: Örneklerin Kırıldığı Maksimum Kuvvet ve Mukavemet Değerleri

Ek B: Örneklerin Weibull İstatistiksel Dağılım Grafikleri

Ek C: Örneklerin Nanoindentasyon Deneyi sonuçları

Ek A: Örneklerin Kırıldığı Maksimum Kuvvet ve Mukavemet Değerleri

Çizelge A.1 : 1,6 mm kalınlığa sahip örneklerin kuvvet değerleri

Örnek	DC16+	K10-16+	K50-16+	K150-16+	DC16	K10-16	K50-16	K150-16
1	449,7	1032	912,2	1002	527,8	1525	1452	1303
2	452,1	1035	976,6	1013	554,8	1627	1576	1338
3	456,8	1039	982,8	1033	565,2	1708	1785	1346
4	473	1041	987,7	1095	595,4	1982	1792	1370
5	473,5	1075	1003	1116	615,6	1989	1893	1721
6	485,3	1087	1007	1157	936,8	2041	1912	1735
7	487,8	1093	1062	1164	986,1	2068	1986	1866
8	490	1099	1084	1169	1002	2095	2054	1868
9	492,8	1127	1101	1176	1009	2106	2339	2136
10	496,7	1138	1147	1202	1115	2255	2490	2160
11	497,8	1147	1151	1219	1516	2537	2557	2185
12	511	1154	1163	1229	1535	2746	2602	2350
13	518	1163	1221	1250	1795	2778	2610	2594
14	521,6	1177	1247	1251	1969	3074	2703	2625
15	529,1	1180	1258	1279	2003	3382	2797	2741
16	549,5	1209	1265	1285	2114	3464	2895	2794
17	550,4	1232	1311	1290	2316	3469	2975	2825
18	550,6	1245	1319	1326	2334	4285	3083	3061
19	551,5	1251	1342	1328	2706	4423	3519	3151
20	559,2	1263	1375	1461	2832	4712	3686	3158
Ort.	504,8	1139,4	1145,8	1202,3	1451,4	2713,3	2435,3	2216,4

Çizelge A.2 : 2,2 mm kalınlığa sahip örneklerin kuvvet değerleri

Örnek	DC22+	K10-22+	K50-22+	K150-22+	DC22	K10-22	K50-22	K150-22
1	758,2	1494	1724	1838	1541	2770	2725	4406
2	785,4	1656	1769	1852	1602	2780	2865	5197
3	829,2	1688	1791	1857	1950	2798	2893	5463
4	841,3	1746	1823	1873	1998	2898	2936	5710
5	846,3	1797	1857	1918	2053	2981	3014	5839
6	851,2	1800	1863	1948	2219	3203	3240	6314
7	858,7	1859	1892	1972	2286	3216	3380	6568
8	866,7	1877	1904	1993	2338	3241	3424	6664
9	878,5	1893	1914	2004	2390	3302	3461	7075
10	881,6	1911	1915	2025	2512	3303	3475	7636
11	886,2	1951	1970	2095	2517	3468	3494	7992
12	888	2006	1989	2101	2519	3514	3938	9444
13	917,5	2013	1997	2109	2546	3736	4061	9990
14	919,2	2021	1999	2123	2566	4042	4157	9990
15	923,5	2065	2041	2133	2575	4045	4256	9990
16	928,1	2090	2154	2146	2585	4337	4621	9990
17	931,9	2128	2157	2155	2642	4363	4842	9990
18	938,2	2198	2232	2211	2658	4728	4847	9990
19	942,6	2300	2277	2246	3014	4993	5458	9990
20	948,8	2331	2330	2256	3205	5128	5834	9990
Ort.	881,1	1941,2	1979,9	2042,8	2385,8	3642,3	3846,1	7911,4

Çizelge A.3 : 1,6 mm kalınlığa sahip örnekleri mukavemet değerleri

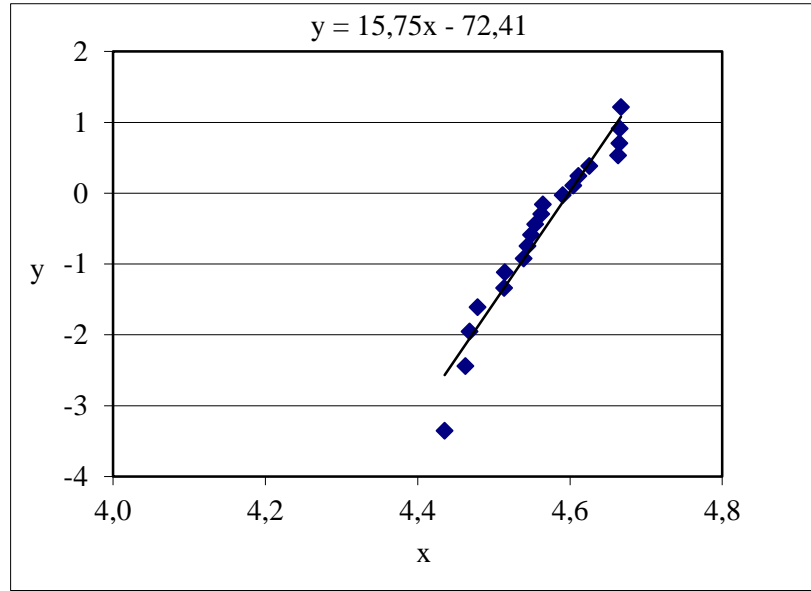
Örnek	DC16+	K10-16+	K50-16+	K150-16+	DC16	K10-16	K50-16	K150-16
1	86,7	199,1	176	193,3	101,8	294,2	280,1	251,3
2	87,2	199,6	188,4	195,4	107	313,8	304	258,1
3	88,1	200,4	189,6	199,3	109	329,5	344,3	259,6
4	91,2	200,8	190,5	211,2	118,7	382,3	345,7	264,3
5	91,3	207,4	193,5	215,3	180,7	383,7	365,1	332
6	93,6	209,7	194,2	223,2	190,2	393,7	368,8	334,7
7	94,1	210,8	204,8	224,5	193,3	398,9	383,1	359,9
8	94,5	212	209,1	225,5	194,6	404,1	396,2	360,3
9	95,1	217,4	212,4	226,8	215,1	406,2	451,2	412
10	95,8	219,5	221,2	231,9	292,4	435	480,3	416,6
11	96	221,2	222	235,1	296,1	489,4	493,2	421,5
12	98,6	222,6	224,3	237,1	346,2	529,7	501,9	453,3
13	99,9	224,3	235,5	241,1	379,8	535,8	503,4	500,4
14	100,6	227	240,5	241,3	386,4	592,9	521,4	506,3
15	102,1	227,6	242,7	246,7	407,8	652,3	539,5	528,7
16	106	233,2	244	247,9	446,7	668,2	558,4	538,9
17	106,2	237,6	252,9	248,8	450,2	669,1	573,8	544,9
18	106,2	240,1	254,4	255,8	522	826,5	594,7	590,4
19	106,4	241,3	258,9	256,2	546,3	853,1	678,8	607,8
20	107,9	243,6	265,2	281,8	611,6	908,9	711	609,1
Ort.	97,4	219,8	221	231,9	304,8	523,4	469,7	427,5

Çizelge A.4 : 2,2 mm kalınlığa sahip örnekleri mukavemet değerleri.

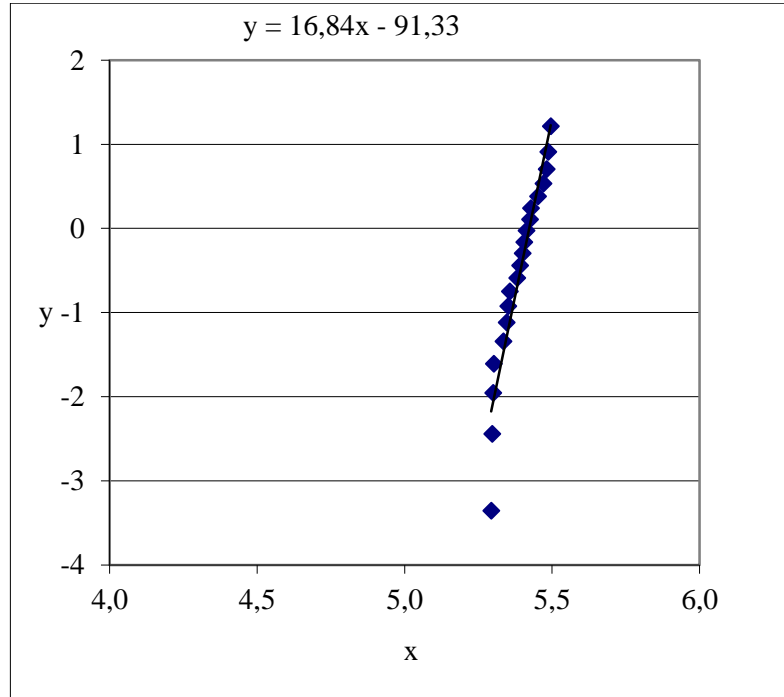
Örnek	DC22+	K10-22+	K50-22+	K150-22+	DC22	K10-22	K50-22	K150-22
1	77,4	152,4	175,9	187,5	157,2	282,6	278	449,5
2	80,1	169	180,5	188,9	163,4	283,6	292,3	530,2
3	84,6	172,2	182,7	189,5	198,9	285,5	295,2	557,4
4	85,8	178,1	186	191,1	203,8	295,7	299,5	582,6
5	86,3	183,3	189,5	195,7	209,5	304,1	307,5	595,7
6	86,8	183,6	190,1	198,7	226,4	326,8	330,6	644,2
7	87,6	189,7	193	201,2	233,2	328,1	344,8	670,1
8	88,4	191,5	194,3	203,3	238,5	330,7	349,3	679,9
9	89,6	193,1	195,3	204,5	243,8	336,9	353,1	721,8
10	89,9	195	195,4	206,6	256,3	337	354,5	779,1
11	90,4	199	201	213,7	256,8	353,8	356,5	815,4
12	90,6	204,7	202,9	214,4	257	358,5	401,8	963,5
13	93,6	205,4	203,7	215,2	259,8	381,2	414,3	1019,2
14	93,8	206,2	203,9	216,6	261,8	412,4	424,1	1019,2
15	94,2	210,7	208,2	217,6	262,7	412,7	434,2	1019,2
16	94,7	213,2	219,8	218,9	263,7	442,5	471,4	1019,2
17	95,1	217,1	220,1	219,9	269,5	445,1	494	1019,2
18	95,7	224,2	227,7	225,6	271,2	482,4	494,5	1019,2
19	96,2	234,7	232,3	229,1	307,5	509,4	556,8	1019,2
20	96,8	237,8	237,7	230,2	327	523,2	595,2	1019,2
Ort.	89,9	198	202	208,4	243,4	371,6	392,4	807,2

Ek B: Örneklerin Weibull İstatistiksel Dağılım Grafikleri

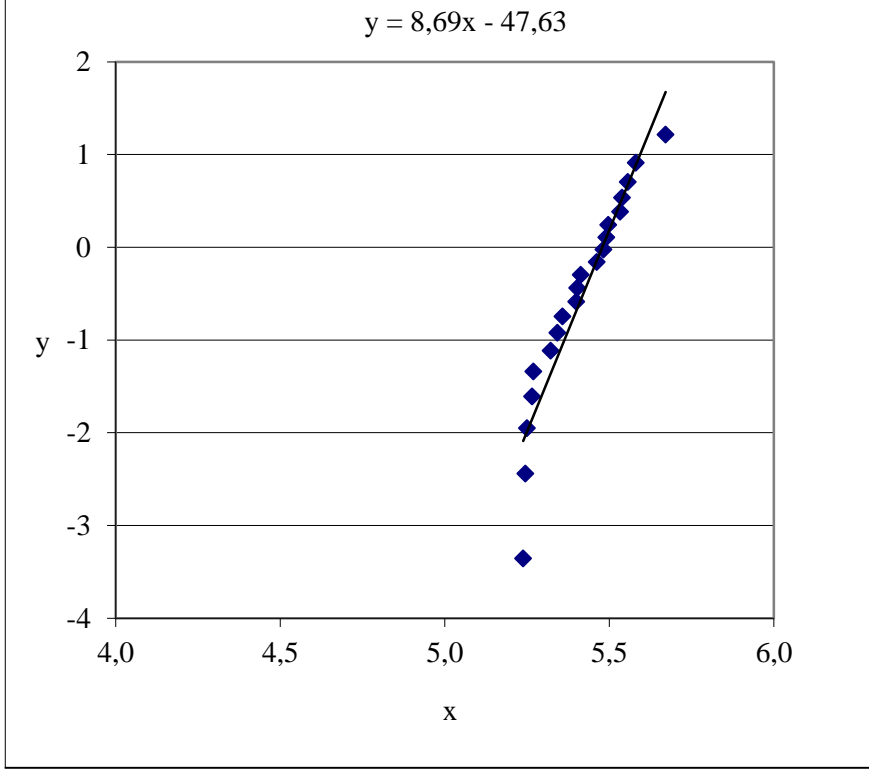
Tüm örneklerin Weibull istatistiksel dağılım grafiği



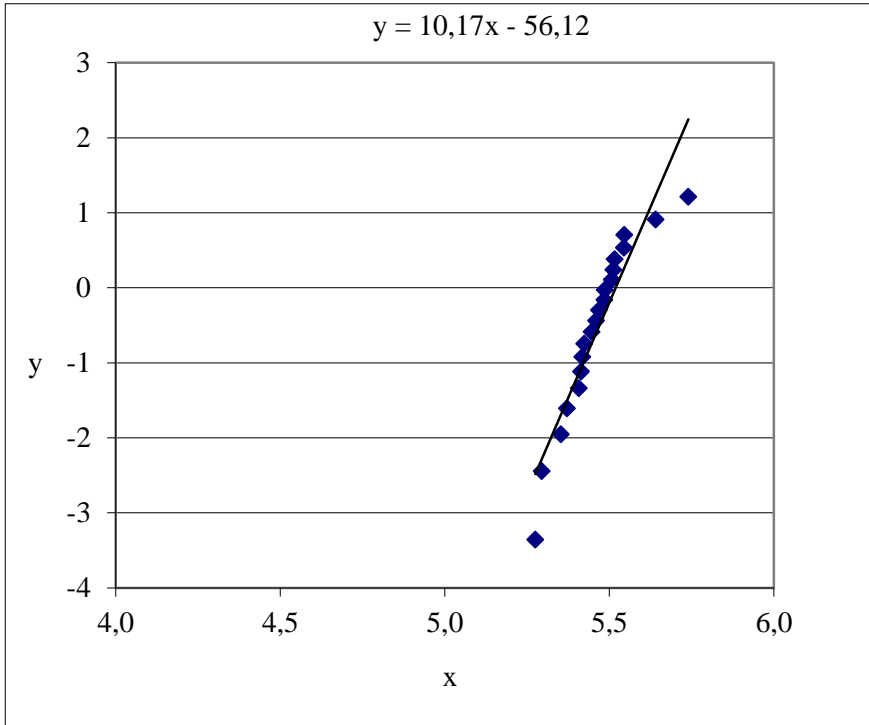
Şekil B.1 : 1,6 mm kalınlığa sahip indente edilmiş kaplanmamış örnekler için Weibull grafiği



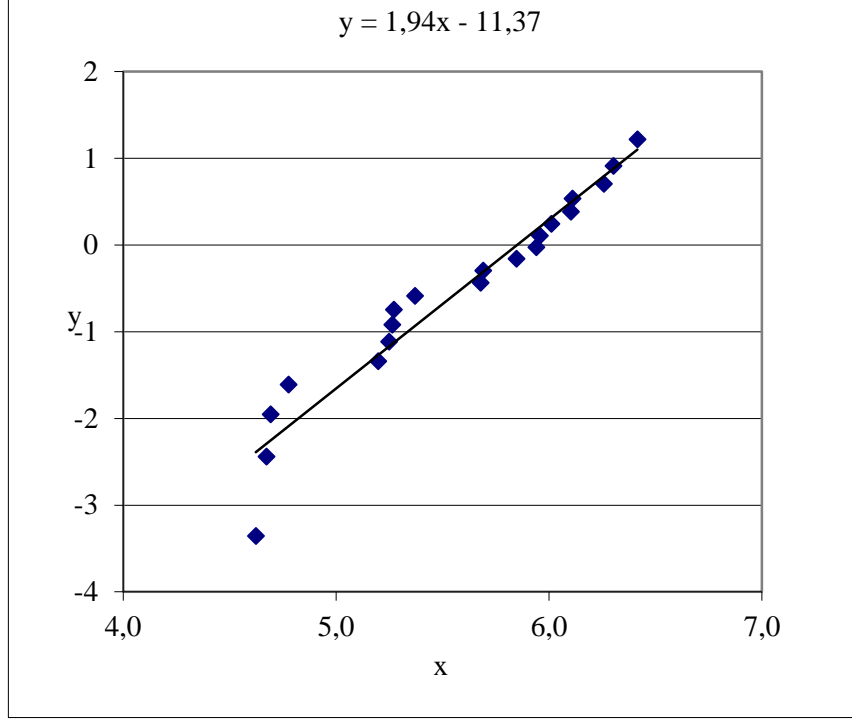
Şekil B.2 : 1,6 mm kalınlığa sahip indente edilmiş 10 mm/dk çekiş hızı ile kaplanmış örnekler için Weibull grafiği



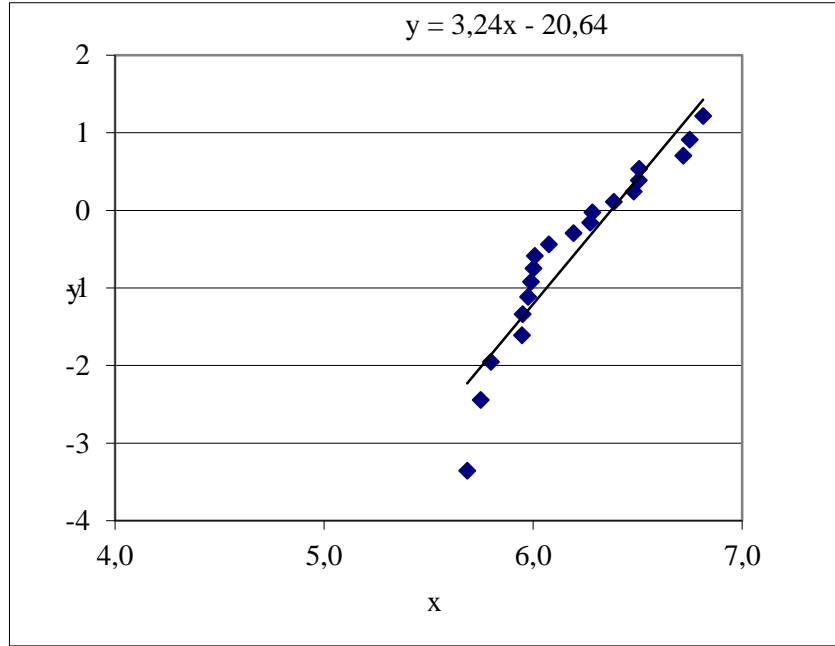
Şekil B.3 : 1,6 mm kalınlığa sahip indente edilmiş 50 mm/dk çekiş hızı ile kaplanmış örnekler için Weibull grafiği



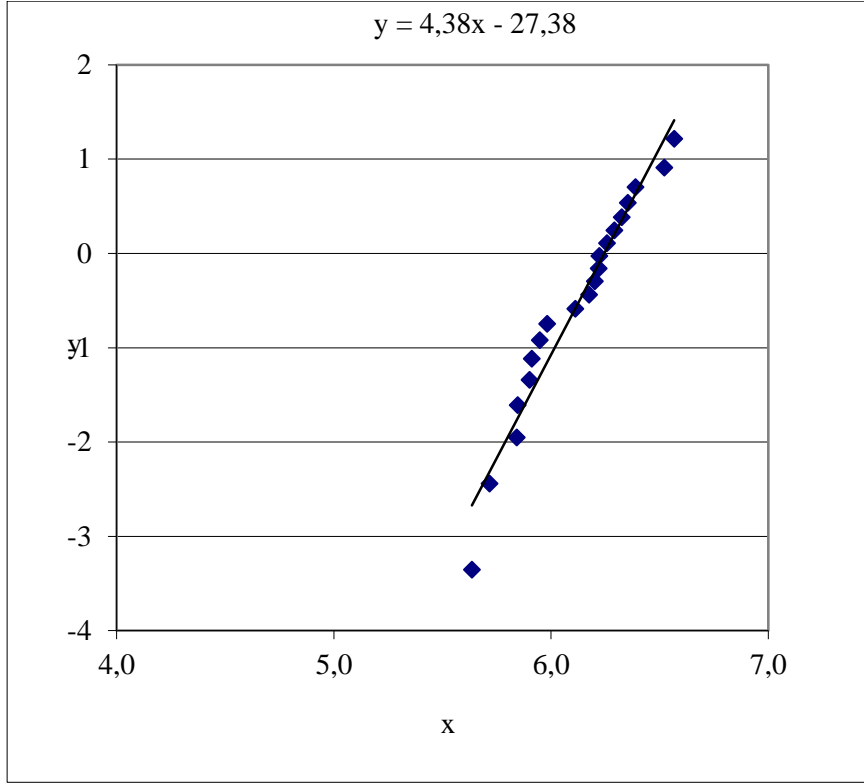
Şekil B.4 : 1,6 mm kalınlığa sahip indente edilmiş 150 mm/dk çekiş hızı ile kaplanmış örnekler için Weibull grafiği



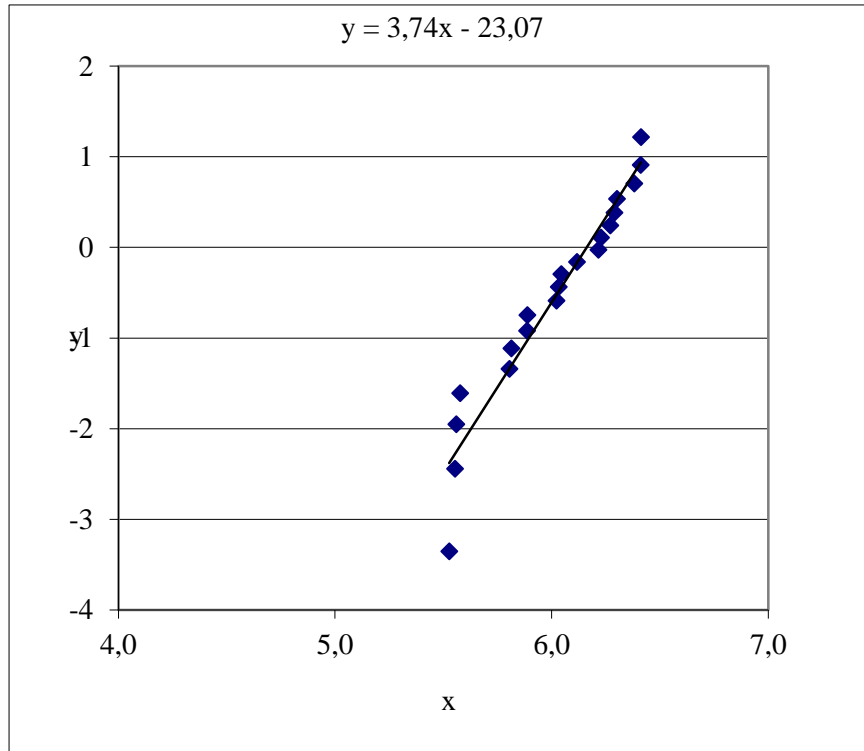
Şekil B.5 : 1,6 mm kalınlığa sahip indente edilmemiş kaplanmamış örnekler için Weibull grafiği



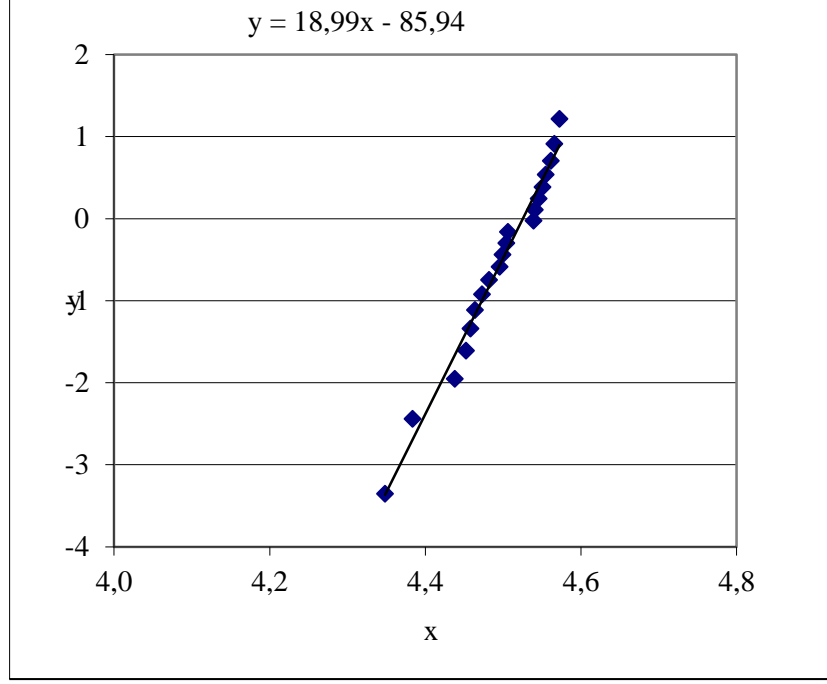
Şekil B.6 : 1,6 mm kalınlığa sahip indente edilmemiş 10 mm/dk çekiş hızı ile kaplanmış örnekler için Weibull grafiği



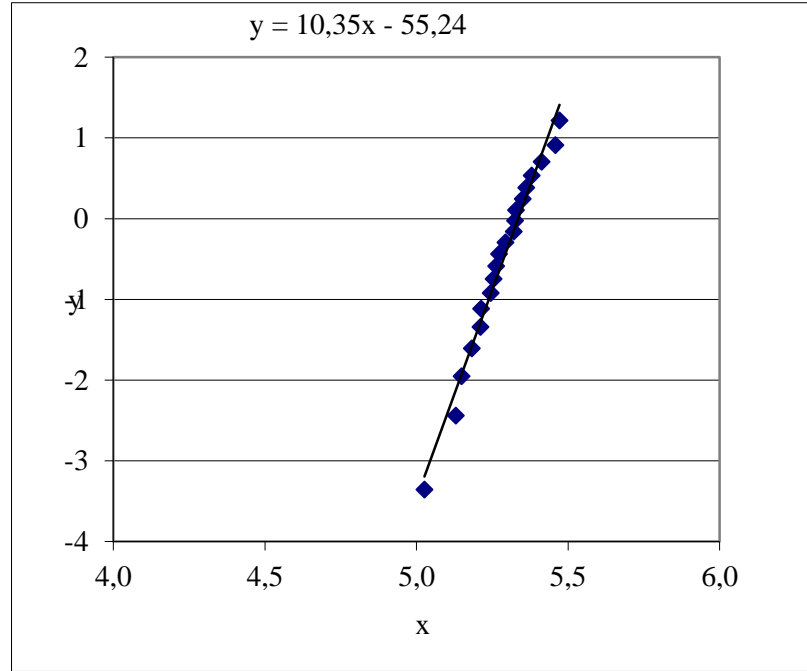
Şekil B.7 : 1,6 mm kalınlığa sahip indente edilmemiş 50 mm/dk çekiş hızı ile kaplanmış örnekler için Weibull grafiği



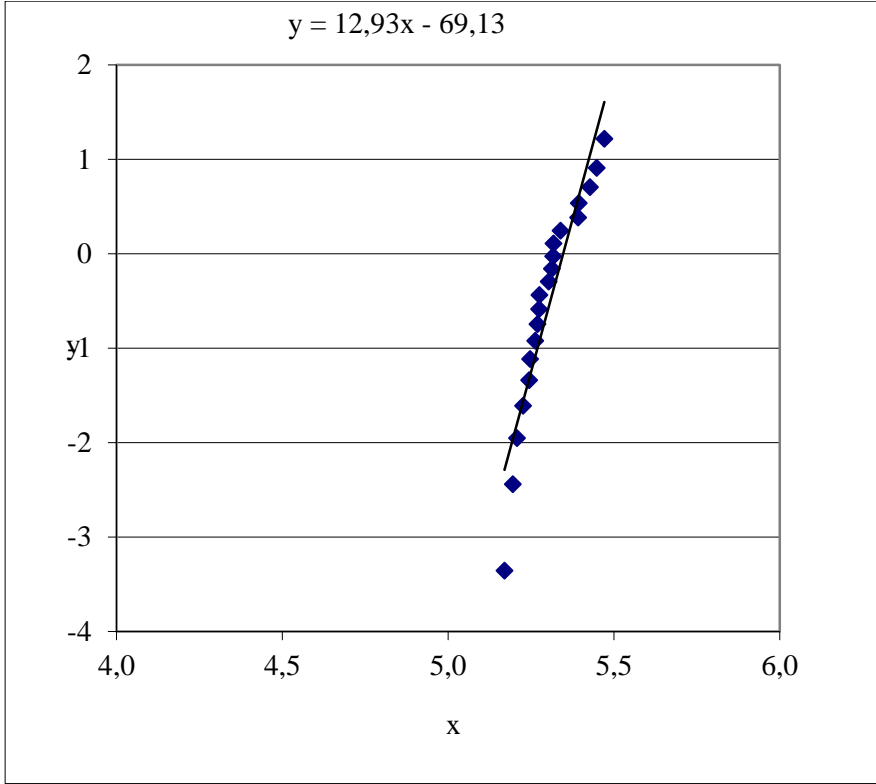
Şekil B.8 : 1,6 mm kalınlığa sahip indente edilmemiş 150 mm/dk çekiş hızı ile kaplanmış örnekler için Weibull grafiği



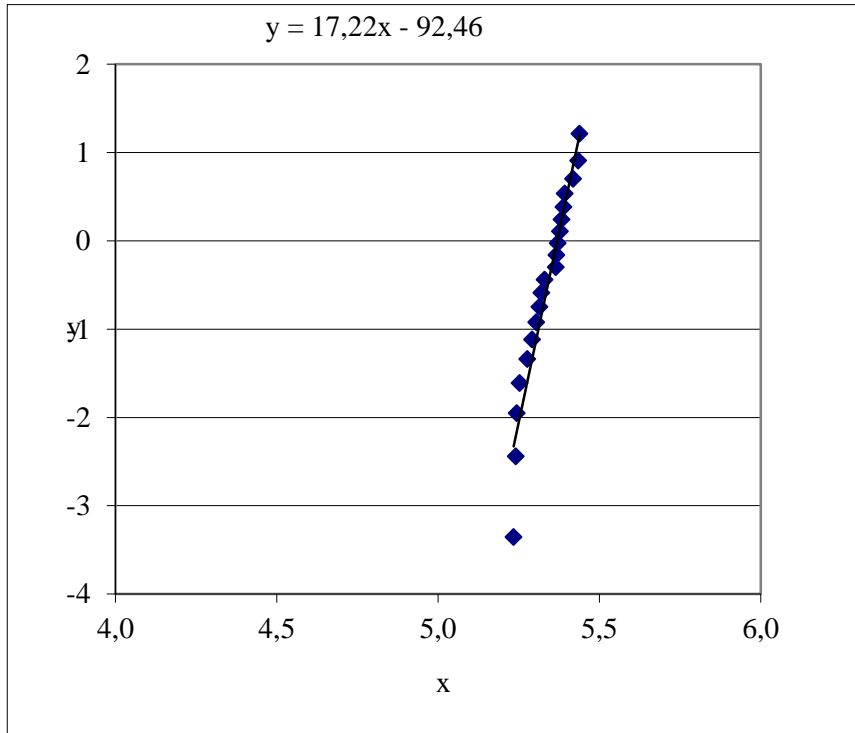
Şekil B.9 : 2,2 mm kalınlığa sahip indente edilmiş kaplanmamış örnekler için Weibull grafiği



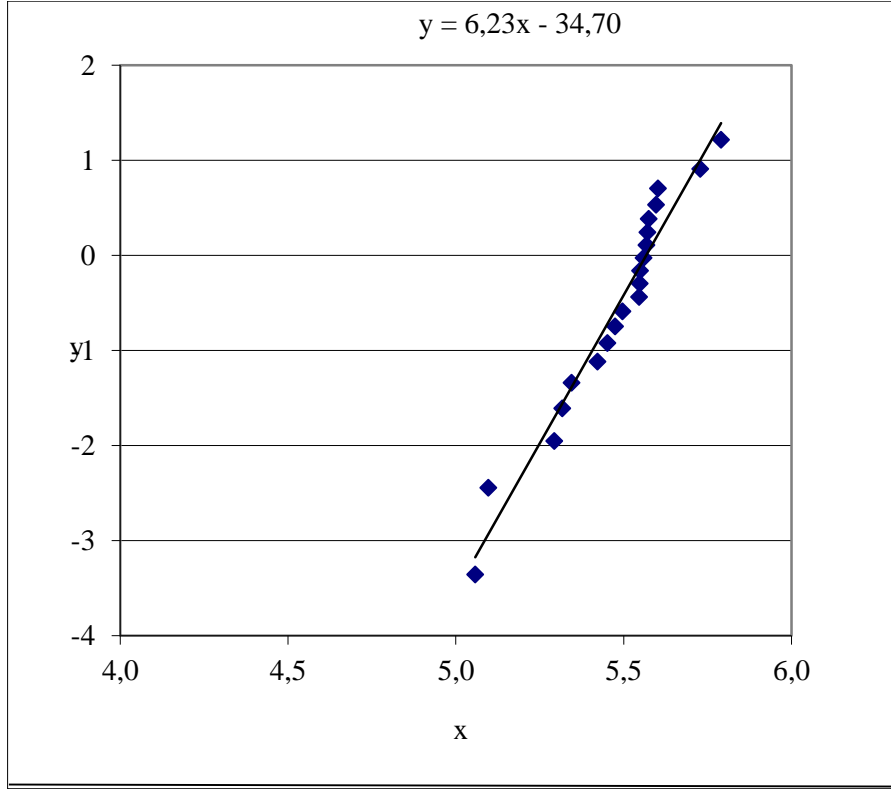
Şekil B.10 : 2,2 mm kalınlığa sahip indente edilmiş 10 mm/dk çekiş hızı ile kaplanmış örnekler için Weibull grafiği



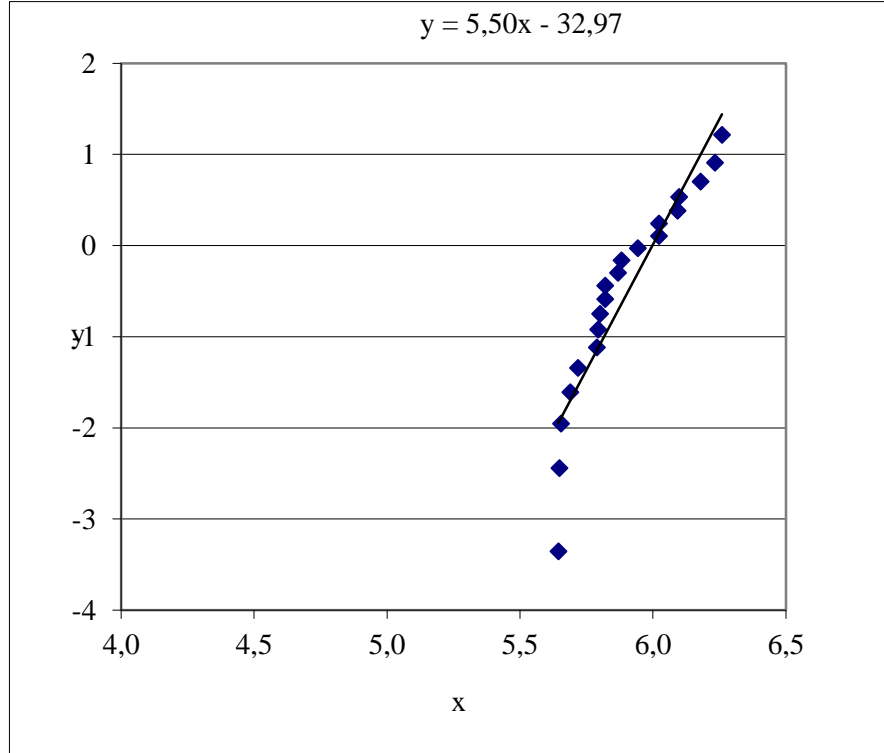
Şekil B.11 : 2,2 mm kalınlıĝa sahip indente edilmiş 50 mm/dk ekiiş hızı ile kaplanmış örnekler için Weibull grafiĝi



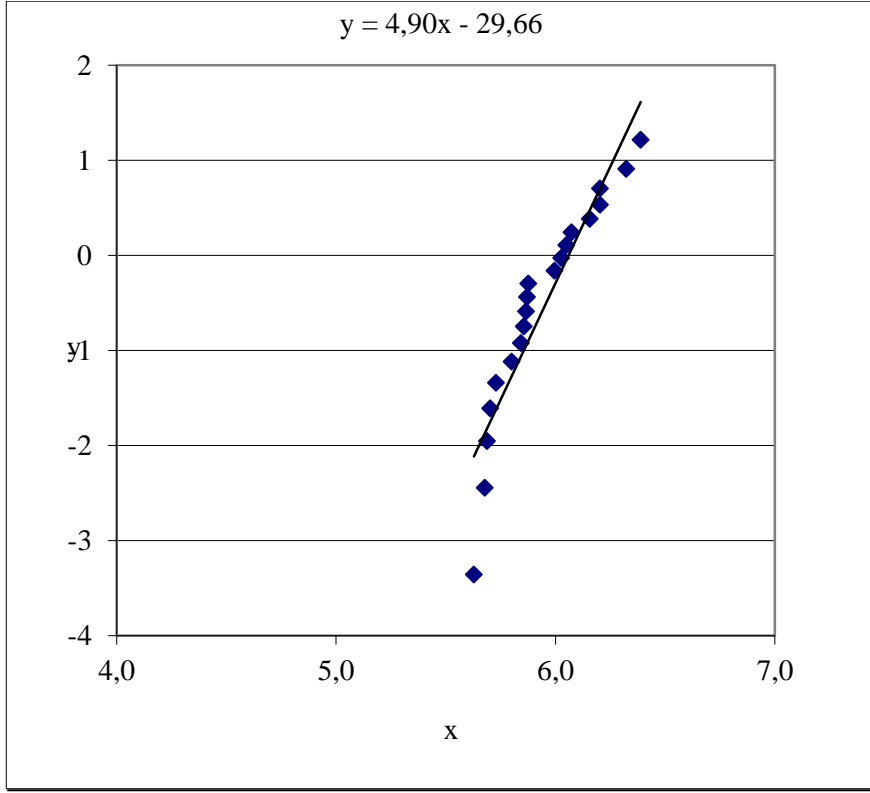
Şekil B.12 : 2,2 mm kalınlıĝa sahip indente edilmiş 150 mm/dk ekiiş hızı ile kaplanmış örnekler için Weibull grafiĝi



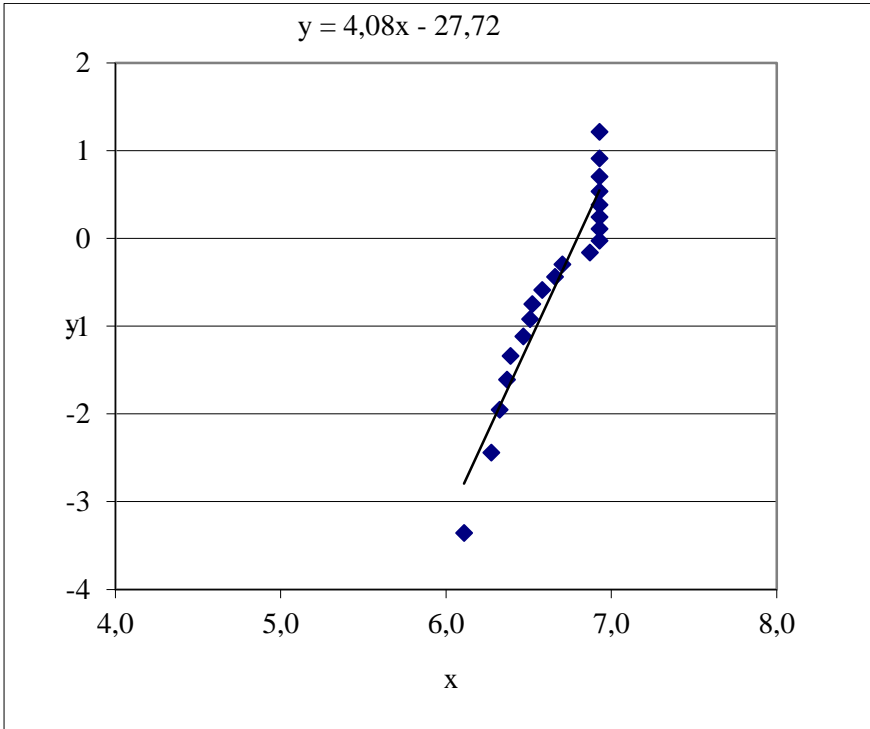
Şekil B.13 : 2,2 mm kalınlığa sahip indente edilmemiş kaplanmamış örnekler için Weibull grafiği



Şekil B.14 : 2,2 mm kalınlığa sahip indente edilmemiş 10 mm/dk çekiş hızı ile kaplanmış örnekler için Weibull grafiği



Şekil B.15 : 2,2 mm kalınlığa sahip indente edilmemiş 50 mm/dk çekiş hızı ile kaplanmış örnekler için Weibull grafiği



Şekil B.16 : 2,2 mm kalınlığa sahip indente edilmemiş 150 mm/dk çekiş hızı ile kaplanmış örnekler için Weibull grafiği

Ek C: Örneklerin Nanoindentasyon Deneyi sonuçları

Örneklerin Nanoindentasyon Deneyi sonuçları

Çizelge C.1 : 1,6 mm kalınlığa sahip kaplanmamış örneklerin nanoindentasyon deneyi sonuçları.

Kuvvet (mN)	Yükleme Hızı mN/dk	Maksimum Derinlik (nm)	Sertlik (GPa)	Vickers Sertliği (HV)	Elastik Modülü (GPa)	Martens Sertliği (GPa)
49,83	100	741,01	6,72	634,57	61,49	3,43
49,82	100	745,37	6,44	608,84	62,60	3,39
49,61	100	749,68	6,44	608,99	60,54	3,34
198,3	400	1499,53	6,95	656,82	56,30	3,33
198,2	400	1512,40	6,72	634,72	56,06	3,28
198,1	400	1513,98	6,74	636,58	55,65	3,27
245,1	500	1712,66	6,27	592,59	55,55	3,16
246,1	500	1776,50	5,82	550,25	51,94	2,95
247,5	500	1785,23	5,71	539,19	52,52	2,94
247,6	500	1786,35	5,81	548,79	51,56	2,93

Çizelge C.2 : 1,6 mm kalınlığa sahip 10 mm/dk çekiş hızı ile kaplanan örneklerin nanoindentasyon deneyi sonuçları.

Kuvvet (mN)	Yükleme Hızı mN/dk	Maksimum Derinlik (nm)	Sertlik (GPa)	Vickers Sertliği (HV)	Elastik Modülü (GPa)	Martens Sertliği (GPa)
0,13	0,3	136,96	0,46	43,21	2,64	0,18
0,14	0,3	141,34	0,43	41,08	2,09	0,15
0,08	0,2	141,60	0,45	42,61	2,09	0,15
0,14	0,3	152,34	0,65	61,25	3,21	0,23
0,14	0,3	152,61	0,61	57,89	3,09	0,22
0,14	0,3	164,11	0,51	48,08	2,76	0,19
0,19	0,4	178,00	0,64	60,52	3,02	0,22
0,19	0,4	196,49	0,74	70,35	3,71	0,27
0,23	0,5	198,79	0,54	50,67	3,19	0,22
0,16	0,3	200,54	0,75	70,74	3,56	0,26

Çizelge C.3 : 1,6 mm kalınlığa sahip 50 mm/dk çekiş hızı ile kaplanan örneklerin nanoindentasyon deneyi sonuçları.

Kuvvet (mN)	Yükleme Hızı mN/dk	Maksimum Derinlik (nm)	Sertlik (GPa)	Vickers Sertliği (HV)	Elastik Modülü (GPa)	Martens Sertliği (GPa)
0,49	1	306,18	0,48	45,18	2,85	0,19
0,49	1	310,25	0,46	43,87	2,79	0,19
0,49	1	337,21	0,35	32,86	2,53	0,16
0,98	2	375,89	0,57	53,67	4,13	0,26
0,99	2	408,97	0,45	42,27	3,73	0,22
1,97	4	464,18	0,64	60,22	6,26	0,35
1,97	4	478,83	0,59	55,98	5,95	0,32
0,98	2	490,78	0,27	25,88	2,89	0,15
1,98	4	493,13	0,55	52,27	5,75	0,31

Çizelge C.4 : 1,6 mm kalınlığa sahip 150 mm/dk çekiş hızı ile kaplanan örneklerin nanoindentasyon deneyi sonuçları.

Kuvvet (mN)	Yükleme Hızı mN/dk	Maksimum Derinlik (nm)	Sertlik (GPa)	Vickers Sertliği (HV)	Elastik Modülü (GPa)	Martens Sertliği (GPa)
1,95	4	366,32	1,74	163,97	7,36	0,55
1,97	4	398,55	1,42	134,25	6,34	0,47
1,97	4	409,29	1,34	126,45	6,02	0,44
4,5	10	532,44	1,57	148,47	8,53	0,60
4,75	10	673,88	0,87	81,96	6,14	0,39
4,76	10	685,06	0,84	79,84	5,94	0,38

Çizelge C.5 : 2,2 mm kalınlığa sahip kaplamasız örneklerin nanoindentasyon deneyi sonuçları.

Kuvvet (mN)	Yükleme Hızı mN/dk	Maksimum Derinlik (nm)	Sertlik (GPa)	Vickers Sertliği (HV)	Elastik Modülü (GPa)	Martens Sertliği (GPa)
49,51	100	721,52	7,36	695,15	61,98	3,59
49,83	100	726,31	7,35	694,61	61,21	3,57
49,81	100	722,50	7,43	702,12	61,84	3,61
99,07	200	1039,76	6,92	653,94	60,91	3,47
99,04	200	1040,39	6,87	649,48	61,12	3,46
99,11	200	1046,57	6,71	634,51	61,13	3,42
99,69	200	1046,70	6,95	657,19	59,78	3,44
198,22	400	1362,52	8,34	787,97	69,52	4,04
198,06	400	1369,29	8,26	780,60	68,65	3,99
198,16	400	1431,17	7,35	694,25	64,18	3,66

Çizelge C.6 : 2,2 mm kalınlığa sahip 10 mm/dk çekiş hızı ile kaplanan örneklerin nanoindentasyon deneyi sonuçları.

Kuvvet (mN)	Yükleme Hızı mN/dk	Maksimum Derinlik (nm)	Sertlik (GPa)	Vickers Sertliği (HV)	Elastik Modülü (GPa)	Martens Sertliği (Gpa)
0,11	0,2	130,35	0,76	72,16	3,27	0,24
0,11	0,2	135,41	0,69	65,05	2,92	0,22
0,08	0,2	137,31	0,45	42,92	2,32	0,17
0,18	0,4	168,39	0,63	59,84	3,26	0,23
0,18	0,4	170,96	0,69	64,93	3,09	0,23
0,18	0,4	181,57	0,62	58,61	2,88	0,21
0,18	0,4	181,60	0,61	57,50	2,87	0,21
0,28	0,6	183,61	0,93	87,61	3,05	0,24
0,23	0,5	185,85	0,72	67,91	3,47	0,25
0,23	0,5	186,75	0,82	77,33	3,38	0,25

Çizelge C.7 : 2,2 mm kalınlığa sahip 50 mm/dk çekiş hızı ile kaplanan örneklerin nanoindentasyon deneyi sonuçları.

Kuvvet (mN)	Yükleme Hızı mN/dk	Maksimum Derinlik (nm)	Sertlik (GPa)	Vickers Sertliği (HV)	Elastik Modülü (GPa)	Martens Sertliği (Gpa)
0,18	0,4	222,51	0,480406	45,396008	1,824315	0,138938
0,18	0,4	232,01	0,413746	39,096941	1,725574	0,129708
0,29	0,6	286,82	0,382086	36,105261	1,781319	0,131082
0,29	0,6	292,21	0,383439	36,233069	1,703393	0,126605
0,48	1	366,16	0,373094	35,255486	1,898157	0,136796
0,49	1	376,20	0,318308	30,078528	1,881595	0,129774
0,58	1,2	391,39	0,380657	35,970222	2,023346	0,144101

Çizelge C.8 : 2,2 mm kalınlığa sahip 150 mm/dk çekiş hızı ile kaplanan örneklerin nanoindentasyon deneyi sonuçları.

Kuvvet (mN)	Yükleme Hızı mN/dk	Maksimum Derinlik (nm)	Sertlik (GPa)	Vickers Sertliği (HV)	Elastik Modülü (GPa)	Martens Sertliği (Gpa)
0,48	1	487,31	0,267482	25,275704	0,997306	0,076165
0,48	1	516,84	0,201276	19,019611	0,920292	0,068046
0,48	1	522,39	0,193383	18,273760	0,909301	0,066831
0,58	1,2	537,15	0,227372	21,485520	1,030103	0,076304
0,59	1,2	542,32	0,225123	21,273017	1,017768	0,075423
0,59	1,2	555,68	0,212080	20,040453	0,974502	0,071977
0,57	1,2	580,24	0,173484	16,393324	0,895805	0,064354
0,98	2	702,04	0,198858	18,791066	1,055849	0,075270
0,99	2	730,26	0,184398	17,424722	0,980387	0,069868
0,98	2	758,88	0,163834	15,481500	0,918115	0,064438

ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : Ezgi Deniz Biçer
Doğum Tarihi ve Yeri : 20.03.1988 - İstanbul
E-posta : edbicer@itu.edu.tr

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2010, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü
- **Yükseklisans** : 2015, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, Fizik Mühendisliği Programı

MESLEKİ DENEYİM:

- **Staj** : 2013, Şişecam, Cam Araştırma Merkezi, Sol-Jel Laboratuvarı
- **Proje Stajı** : 2014, Şişecam, Bilim ve Teknoloji Merkezi, Atmosferik Kaplama Departmanı