

**T.C.
NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SOL-JEL YÖNTEMİYLE HAZIRLANAN SERAMİK
KAROLARIN YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Tezi Hazırlayan
Melek GÜNER**

**Tez Danışmanı
Doç. Dr. Zahide BAYER ÖZTÜRK**

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

**Ağustos 2017
NEVŞEHİR**

**T.C.
NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SOL-JEL YÖNTEMİYLE HAZIRLANAN SERAMİK
KAROLARIN YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Tezi Hazırlayan
Melek GÜNER**

**Tez Danışmanı
Doç. Dr. Zahide BAYER ÖZTÜRK**

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

Bu çalışma Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Bilimsel Araştırmaları destek birimi (BAP) NEUBAP15/2F11 Nolu proje ile desteklenmiştir

**Ağustos 2017
NEVŞEHİR**

Doç.Dr.Zahide BAYER ÖZTÜRK danışmanlığında **Melek GÜNER** tarafından hazırlanan” **Sol-jel Yöntemiyle Hazırlanan Seramik Karoların Yüzey Özelliklerinin İncelenmesi**” başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

05/09/2017

JÜRİ

Başkan: Doç.Dr. Bilal DEMİREL

Üye : Yrd.Doç.Dr. Cemal ÇARBOĞA

Üye : Doç. Dr Zahide BAYER ÖZTÜRK

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun **05.09.2017**..tarih ve **40-38**.....sayılı kararı ile onaylanmıştır.

05/09/2017

Prof.Dr.Şahlan ÖZTÜRK
Enstitü Müdürü
Enstitü Müdürü



TEZ BİLDİRİM SAYFASI

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada yer alan bütün bilgilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu ve bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.



Melek GÜNER

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince desteğini esirgemeyen danışman hocam Doç.Dr.Zahide BAYER ÖZTÜRK başta olmak üzere; değerli zamanlarını esirgemeyerek bana yardımcı olan, Doç.Dr.Tacettin YILDIRIM'a ve Batman Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünün değerli öğretim üyelerine,

Maddi ve manevi olarak her zaman yanımda olduklarını daima hissettiren, sabır ve anlayışlarını hiçbir zaman esirgemeyen değerli AİLEME,

Eğitim hayatımın bana kazandırdığı en önemli armağan, arkadaşlığın değerini kimsenin anlamayacağı kadar hissettiren hayatımın manevi destekçisi canım arkadaşım Araş.Gör.Dr. Hilal İNCEBAY'a

TÜBİTAK Bilim İnsanı Destekleme Daire Başkanlığı (BİDEB)'e 2210-D Sanayiye yönelik Yurtiçi Yüksek Lisans Burs Programı kapsamında sağladığı destek için,

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde NEUBAP15/2F11 Nolu proje ile Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Bilimsel Araştırmaları destek birimi (BAP)'a, araştırma sonuçlarının endüstriyel koşullara uygulanmasında sağladıkları destekleri için de Yurtbay Seramik A.Ş. yönetici ve çalışanlarına teşekkür ederim.

SOL-JEL YÖNTEMİYLE HAZIRLANAN SERAMİK KAROLARIN YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Melek GÜNER

NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ağustos 2017

ÖZET

Yapılan çalışmada sol-jel yöntemi kullanılarak hazırlanmış olan TiO₂ kaplamalar, seramik karoların üzerine solün püskürtülmesiyle uygulanmıştır. Yüzeylerin yapısal ve morfolojik özelliklerinin karakterize edilmesi için X-ışını kırınımı (XRD) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX) teknikleri kullanılmıştır. XRD analizleri ile kristal yapıları, araştırılmış olup, tüm yüzeylerde rutil, zirkon ve anortit faz oluşumları belirlenmiştir. SEM ile seramik karo yüzeylere kaplanmış TiO₂ partiküllerin şekilleri, büyüklükleri ve yüzey dağılımları incelenmiş ve elementel EDX analiziyle desteklenmiştir. Kaplanmış yüzeylerin çeşitli fiziksel ve kimyasal etkilere karşı dayanıklılıkları arasındaki farkları incelemek için sırlı karo yüzeylerinin lekelenme direnci (kromik asit, iyot ve zeytin yağı kullanılarak) ve temizlenebilirliği TS EN ISO-10545-14 standardına uygun olarak ölçülmüş, TiO₂ kaplanmış yüzeylerin lekelenme direncinin yüksek olduğu belirlenmiştir. Spektrofotometre ile renk ölçümü (L*a*b* (L*: açıklık; -a:yeşil, +a:kırmızı; - b:mavi, +b:sarı)) ve glossmetre ile parlaklık ölçümü yapılarak kaplanmış seramik karoların yüzey özellikleri araştırılmıştır. Farklı sol jel karışımlarının hazırlanarak, farklı pişirme sıcaklığı (700-1126°C) ile seramik karo yüzeylere fonksiyonel özellikler (kolay temizlenebilirlik, lekelenme direnci, aşınma direnci vb.) kazandırılabilmiştir.

Anahtar kelimeler: Seramik karo, Sol jel, Uygulamalar, Titanyum dioksit.

Tez Danışman: Doç. Dr. Zahide BAYER ÖZTÜRK

Sayfa Adeti: 67

INVESTIGATION OF THE SURFACE PROPERTIES OF CERAMIC TILES PREPARED BY SOL-GEL METHOD

(M. Sc. Thesis)

Melek GÜNER

NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİUNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

August 2017

ABSTRACT

In this study, TiO₂ coatings prepared using the sol-gel method were applied to the ceramic tiles by spraying them with air. X-ray diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM-EDX) techniques were used to characterize the structural and morphological properties of the surfaces. Crystal structures by XRD analysis were investigated and rutile, zircon and anorthite phase occurrences were determined on all surfaces. The shapes, sizes and surface distributions of TiO₂ particles coated with ceramic tile surfaces by SEM were investigated and supported by elemental EDX analysis. In order to investigate the differences in the resistance of the coated surfaces to various physical and chemical effects, it was determined that the glazed surfaces were measured with staining resistance (using chromic acid, iodine and olive oil) and cleanability in accordance with TS EN ISO-10545-14 standard and the staining resistance of TiO₂ coated surfaces was high. The surface properties of the coated ceramic tiles were investigated by means of spectrophotometer (L* a* b* (L*: whiteness, -a: green, + a: red, -b: blue, + b: yellow) .Different sol gel mixture were prepared and the functional properties (easy cleanability, staining resistance, abrasion resistance etc.) were provided to the ceramic tile surfaces with different temperature (700-1126°C).

Keywords: *Ceramic tile, Sol gel, Applications, Titanium dioxide.*

Thesis Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Zahide BAYER ÖZTÜRK

Page Number: 67

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY SAYFASI	i
TEZ BİLDİRİM SAYFASI	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER	vi
TABLolar LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ	x
RESİMLER LİSTESİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	xiii
1.BÖLÜM	
GİRİŞ	1
2. BÖLÜM	
GENEL BİLGİLER	8
2.1. Sol-Jel Prosesi	8
2.1.1. Sol-Jel Prosesinde Kullanılan Komponentler	8
2.1.1.1. Ön Başlatıcılar.....	9
2.1.1.2. Çözücüler	9
2.1.1.3. Katalizörler.....	10
2.1.2. Sol-Jel Prosesinde Oluşan Yapılar	10

2.1.3. Sol-Jel Prosesinde Gerçekleşen Reaksiyonlar	12
2.1.3.1. Hidroliz ve Kondenzasyon Reaksiyonları.....	13
2.1.3.2. Jelleşme	15
2.1 3.3. Yaşlanma.....	16
2.1.3.4. Kurutma	17
2.1.3.5. Sinterleme	19
2.2. Sol-Jel Kaplama Yöntemleri	20
2.2.1. Daldırma Metodu ile Kaplama Yöntemi.....	20
2.2.2. Döndürme Metodu ile Kaplama Yöntemi.....	21
2.2.3. Püskürtme Metodu ile Kaplama Yöntemi.....	22
2.2.4. Akış Metodu ile Kaplama Yöntemi	23
2.2.5. Laminer Metodu ile Kaplama Yöntemi	24
2.2.6. Merdaneli Metodu ile Kaplama Yöntemi	25
2.2.7. Baskı Metodu ile Kaplama Yöntemi.....	26
2.2. Sol-Jel Yönteminin Avantajları ve Dezavantajları	26
2.3. TiO ₂ 'nin Temel Özellikleri	27
3. BÖLÜM	
MATERYAL VE METOT	29
3.1. Sol-Jel Yöntemi İle Örneklerin Hazırlanması.....	29
3.1.1. Çözeltilerin Hazırlanması.....	29
3.1.2. Yüzeylerin Kaplanması.....	30

3.2.	X-Işını Kırınımı Ölçümü.....	32	
3.3.	Taramalı Elektron Mikroskobu ve Enerji Saçınımlı X –Işını Ölçümü	33	
3.4.	Yüzeyle Uygulanan Standart Testler	34	
3.4.1.	Lekelenme Testi	34	
3.4.2.	Aşınma Testi	35	
3.4.3.	Renk Ölçümü	36	
3.4.4.	Parlaklık Ölçümü	38	
4. BÖLÜM			
BULGULAR.....			39
4.1.	X-Işını Kırınım Analizi.....	39	
4.2.	Taramalı Elektron Mikroskobu ve Enerji Saçınımlı X –Işını Analizi	44	
4.3.	Yüzeyle Uygulanan Standart Testler	52	
4.3.1.	Lekelenme Testi	52	
4.3.2.	Aşınma Testi	53	
4.3.3.	Renk ve Parlaklık Ölçümü	53	
5. BÖLÜM			
TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER.....			55
KAYNAKLAR			58
ÖZGEÇMİŞ			64

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 3.1.	Örnek kodları ve hazırlanma koşulları.....	32
Tablo 3.2.	P.E.I. sınıflandırması ve aşınma devir ve süreleri.....	36
Tablo 4.1.	P.I.E. sınıflandırmasına göre aşınma testine ait aşınma devirleri, süreleri ve lekelenme sınıfı değerleri.....	52
Tablo 4.2.	Seramik karoların ölçülen renk (Lab) ve parlaklık değerleri.....	52

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Sol-jel prosesinde kullanılan bazı katalizörler.....	10
Şekil 2.2.	Sol-jel yöntemi ile elde edilen yapılar [30].....	12
Şekil 2.3.	pH' a karşı hidroliz ve kondenzasyon reaksiyon grafiği [44].....	14
Şekil 2.4.	(a) Asit, (b) Baz katalizörle oluşmuş yapı [2].....	14
Şekil 2.5.	Daldırma yöntemi ile kaplama prosesinin şematik gösterimi.....	21
Şekil 2.6.	Döndürme yöntemi ile kaplama prosesinin şematik gösterimi.....	22
Şekil 2.7.	Püskürtme yöntemi ile kaplama prosesinin şematik gösterimi.....	23
Şekil 2.8.	Akış kaplama prosesinin şematik gösterimi.....	24
Şekil 2.9.	Laminer kaplama prosesinin şematik gösterimi.....	24
Şekil 2.10.	TiO ₂ 'ye ait kafes yapıları.....	27
Şekil 2.11.	TiO ₂ 'nin kafes yapıları a) anataz, b) rutil, c) brokit.....	28
Şekil 3.1.	Deneysel prosedürü gösteren şematik diyagram.....	30
Şekil 3.2.	CIE Lab renk uzayı.....	37
Şekil 4.1.	3T koduyla hazırlanmış a) 500 °C ,b) 600 °C'de 1 saat süreyle tüp fırında kurutularak toz haline getirilen TiO ₂ toz örneklerin x-ışını kırınımı spektrumu (A:Anataz, R:Rutil).....	39
Şekil 4.2.	a) 3T koduyla hazırlanmış 600 °C'de 1 saat süreyle fırında kurutularak toz haline getirilen TiO ₂ toz örneklerin, b)7A700, c) 5A700 d) 3A700, e) standart(altlık) örneklere ait x-ışını kırınımı spektrumu (An: Anortit, R:Rutil, Z:Zirkon).....	41
Şekil 4.3.	a) 3T koduyla hazırlanmış 600 °C'de 1 saat süreyle fırında kurutularak toz haline getirilen TiO ₂ toz örneklerin, b) 7T700, c) 5T700 d) 3T700, e)	

	standart(altlık) örneklere ait x-ışını kırınımı spektrumu (An: Anortit, R:Rutil, Z:Zirkon).....	42
Şekil 4.4.	a)3T koduyla hazırlanmış 600 °C’de 1 saat süreyle fırında kurutularak toz haline getirilen TiO ₂ toz örneklerin, b)7A1126, c) 5A1126 d) 3A1126, e) standart (altlık) örneklere ait x-ışını kırınımı spektrumu (An: Anortit, R:Rutil, Z:Zirkon).....	43
Şekil 4.5.	Hazırlanan a) 3A700, b) 5A700, c) 7A700 örneklerine ait SEM görüntüleri.....	45
Şekil 4.6.	Hazırlanan a) 3T700, b) 5T700, c) 7T700örneklerine ait SEM görüntüleri.....	46
Şekil 4.7.	Hazırlanan a) 3A1126, b) 5A1126, c) 7A1126 örneklerine ait SEM görüntüleri.....	47
Şekil 4.8.	a) Standart (altlık) kaplanmadan önce SEM görüntüsü, b) EDX analiz sonuçları.....	48
Şekil 4.9.	a) 3T700 örneğinin SEM görüntüsü, b) EDX analiz sonuçları.....	50
Şekil 4.10.	a) 5A1126 örneğinin SEM görüntüsü, b) EDX analiz sonuçları.....	51
Şekil 4.11.	a) 7A1126 örneğinin SEM görüntüsü, b) EDX analiz sonuçları.....	52

RESİMLER LİSTESİ

Resim 3.1.	Sol hazırlanışı ve uygulanması.....	30
Resim 3.2.	Endüstriyel Roller fırın a) giriş b) çıkışı.....	31
Resim 3.3.	a) Kül fırını (düşük sıcaklıklar için), b) yüzeyi kaplanmış seramik karoların fırınlanmadan önceki, c) 700 °C’de sinterlendikten sonraki görüntüsü.....	31
Resim 3.4.	Rigaku Miniflex 600 X-Işını Difraktometresi.....	34
Resim 3.5.	Lekelenme testi yapılmış örneklerin görüntüsü.....	35
Resim 3.6.	a) Aşınma testi cihazı, b) görünüm karşılaştırma düzeneği ve c) aşınma testi uygulanmış granit karo örneklerinin görüntüsü.....	35
Resim 3.7.	a) X-Rite SP62 spektrofotometre b) Tronic TRO60 glossmetre.....	37

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Å	Angström
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
CuK _α	Bakır K _α radyasyonu
eV	Elektronvolt
EDX	Enerji saçılımlı X-ışını spektrometre
FTIR	Fourier dönüşümlü infrared
2θ	Bragg kırınım açısı
λ	X-ışınları dalga boyu
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
P.E.I.	Porcelain Enamel Institute
TiO ₂	Titanyum dioksit
TTIP	Titanyum tetra izopropoksit
UV	Ultra viyole
kV	Kilovolt
nm	Nanometre
mA	Miliamper
XRD	X-ışını Kırınımı
Zn	Çinko
Fe	Demir
Ni	Nikel
SiO ₂	Silisyum dioksit
Ca	Kalsiyum
ZrSiO ₄	Zirkon
CaAl ₂ (SiO ₄) ₂	Anortit

1.BÖLÜM

GİRİŞ

Sol-jel prosesi, bir sol ya da jeli orta basamak olarak kullanıp geleneksel hazırlama metotlarından daha düşük sıcaklıklarda, çözeltiden katı bir materyalin hazırlanması esasına dayanan bir yöntemdir [1-3],. Bu yöntem sayesinde inorganik camlara dönüşüm için gerekli olan yüksek erime sıcaklığına ihtiyaç duyulmadan sertlik, optik transparanlık, kimyasal dayanıklılık, gözeneklilik ve kimyasal direnç gibi özelliklere sahip homojen inorganik oksit malzemeler, oda sıcaklığında elde edilebilmektedirler [4-6]. Sol-jel prosesinin normal koşullarda (sıklıkla oda sıcaklığında) gerçekleşebilmesi ve çeşitli şekil, boyut ve formatlarda ürünlerin elde edilebilmesi, bu teknolojinin çeşitli bilimsel ve mühendislik alanlarında giderek artan uygulamalarda yer almasını sağlamıştır [3,7].

Sol-jel yöntemi seramik malzemelere (karo, cam, dekoratif ürünler) fonksiyonel özellikler kazandırmada son zamanlarda özellikle yurtdışında kullanılan yeni bir teknik olup, solün sentezlenmesi ve ürüne uygulanması süreci zor ve zahmetli olduğu için Türkiye’de geleneksel üretimde çok kullanılmayan bir tekniktir. Sol-jel yönteminin de seramik karolara kazandırdığı fonksiyonel özellikler ile ilgili çalışmalar çok sınırlıdır.Yöntemle üretilen pek çok ürün mevcuttur. Çok hafif materyaller,seramik ve cam malzemeler yapmak için oldukça kullanışlı bir yöntem olmasına rağmen en geniş uygulama alanlarından biri kaplamalardır. Bu yöntemle üretilen birçok seramik ve cam malzemeler bunlar; oldukça saf ve küresel biçimli tozlar, ince film kaplamalar, seramik fiberler, mikro gözenekli inorganik zarlar, monolitik seramik ve camlar ya da aşırı gözenekli arojel malzemelerdir.

Sol-jel yöntemiyle kaplama, cam, seramik, metal, yarıiletken ve plastik gibi altlıkların kaplanarak yüzey özelliklerini iyileştirmek, yüzeylere optik, elektronik, kimyasal ve mekanik gibi özellikler kazandırmak amacıyla kullanılan bir yöntemdir. Ticari olarak TiO₂ tozları su ve hava arındırmada kullanılırken, TiO₂ ince filmler şu anda mevcut kendi kendini temizleyen cam ve seramik karolar dahil olmak üzere kendinden temizlemeli çeşitli yüzeyler için kullanılmaktadır [8].

Murugan ve arkadaşları, sırlı seramik karolar ve cam pencereler gibi yapı malzemeleri üzerindeki kendini temizleyen kaplamaların performansını göstermek için değil aynı zamanda fotokatalizasyonu temel alan kendi kendini temizleyen yüzeylerde hala yaşanan temel sorunları çözmeyi amaçlamışlardır. Daldırma, sprey ve akış kaplama yöntemi ile nano TiO₂ şeffaf ince filmler üretmişlerdir. Kendi kendini temizleyen yüzey çalışmalarındaki tutarsız sonuçların, TiO₂ yüzeyi üzerindeki model kirletici (metilen mavisi) boyanın toplanmasının etkisinden kaynaklanabileceğini gözlemlemişlerdir. TiO₂ filminin faz oluşumunu, polimorfik geçiş, gözle görülebilir ışık absorpsiyonu ve optik şeffaflığı üzerinde metal iyonu (Ni²⁺, Fe³⁺, Nb⁵⁺) katkısının etkisi X-ışını kırınımı (XRD), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve UV görünür absorpsiyon spektroskopisi kullanarak araştırmışlardır. Katkılı TiO₂ ince filmin geliştirilmiş görünür ışık aktivitesi, Ti(Ni/Fe)O₃ fazı oluşumu, UV ve görünür ışık absorpsiyonu, optik enerji band aralığındaki değişim ve tane boyutu ile ilgili muhtemel ışık saçılımı ile ilişkili olduğunu ileri sürmüşlerdir [9].

Bondioli ve arkadaşları, sol-jel tekniği ile endüstriyel seramik karolar için sırsız yüzeylerin temizlenebilirliğini arttırmayı hedeflemişlerdir. Boya tabancası ile parlatılmış sırsız karolar üzerinde ağırlıkça %1, %2 ya da %5 TiO₂ ve TiO₂-SiO₂ nanopartikülleri tetraetoksilan kullanarak hazırlamışlardır. Elde ettikleri parlatılmış karolara çizik testi, kaplamalarda ısıl işlemin (100-600 °C) fotokatalitik etkisini değerlendirmek için temas açısı ölçümleri ve UV ışınları altında temizlenebilirlik testi uygulamışlardır [10].

Sciancalepore ve Bondioli, sol-jel tekniği ile hazırladığı endüstriyel seramik karo üzerine biriktirilen fotokatalitik kaplamanın dayanıklılığını değerlendirmişlerdir. Substrat pürüzlülüğünün (mikro ölçekli) ve kaplama pürüzlülüğünün (nano ölçekli) TiO₂-SiO₂ ikili filmlerinin fotokatalitik etkinliği üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Özellikle, farklı yaşlandırma testleri öncesi ve sonrası substrat pürüzlülüğünün fotokatalitik performans üzerindeki etkisini, fotodegradasyon işleminin substratın yüzey pürüzlülüğünden açıkça etkilendiğini belirlemişlerdir. Pürüzsüz yüzeyin, daha yüksek bir fotokatalitik etkinliğe, daha hızlı hidrofiliteye sahip olmasına rağmen mat yüzeye göre aşınmaya karşı daha düşük dayanıklılığa sahip olduğunu gözlemlemişlerdir [11].

Ke ve arkadaşları, sol-jel yöntemiyle ısı muamelesi ile sırlı seramik bir fotokatalitik $\text{TiO}_2/\text{ZnTiO}_3$ kaplama sentezlenmesi yapmışlardır. Yapısal ve morfolojik özellikleri, X-ışını kırınımı (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile inceleyerek fotokatalitik kaplama anataz TiO_2 ve altıgen ZnTiO_3 oluştuğunu ortaya koymuşlardır. Ortalama parçacık boyutu anataz $\text{TiO}_2/\text{ZnTiO}_3$ için yaklaşık 50 nm'dir. Çalışmalarında saf anataz TiO_2 kaplama ve rutil $\text{TiO}_2/\text{ZnTiO}_3$ kaplamanın anataz $\text{TiO}_2/\text{ZnTiO}_3$ kaplamadan daha yüksek bir fotokatalitik aktivite sergilediğini göstermişlerdir [12].

Zhongkuan Luo ve arkadaşları, titanyum dioksit kaplamalar için hidrofilitik özelliğini incelemişlerdir. Titanyum oksit ve silika çözeltileri ile bir solü, sol-jel kaplama için elde edilmişlerdir. pH değeri 8,0 olan saydam titanyum oksit sol, ısıtılmış bir alt-tabaka üzerine püskürterek uygulamışlardır. Titanyum oksit çözeltisini inorganik titanyum tuzu kullanılarak hazırlanmış ve silika çözeltisini titanyum oksit çözeltisi ile karıştırarak sol elde etmişlerdir. Kaplama kalınlığı 20 ile 80 nm arasında değişmiştir. IR spektroskopisi ve AFM ile karakterize etmişlerdir. Karıştırılmış oksitler için kaplama yüzeylerinin kristal boyutunun saf titanyum oksit boyutundan daha büyük olduğunu tespit etmişlerdir. Kristal fazını X-ışını kırınımı, kaplamaların hidrofilitliği su damlacıklarının temas açısı değişimlerinin ölçülmesiyle incelemişlerdir. Silika kaplamaların saf titanyum oksitten daha iyi hidrofiliteye sahip olduğu sonucuna varmış ve bu etki sayesinde kendi kendini temizleyen bir kaplama elde edebileceğini ileri sürmüşlerdir [13].

Meher ve Balakrishnan, anataz TiO_2 filmleri sol-jel spin kaplama yöntemi ile hazırlamışlardır. Filmlerin yapısal ve optik özellikleri farklı tavlama sıcaklıklarında çalışmış ve filmlerin fotokatalitik aktivitesi ve elektrokromik performansı incelemişlerdir. 400°C 'de tavlanan filmlerin yüksek fotokatalitik aktivite sergilediğini ileri sürmüşlerdir [14].

Gürbüz ve arkadaşları, fotokatalitik yüzey elde etmek amacıyla ticari ve Si ile modifiye edilmiş TiO_2 nanopartükülleri seramik karoların üzerine spreyle kaplama yöntemi kullanarak kaplamışlardır. Tozların faz analizleri ve fotokatalitik yüzeylerin mikroyapıları XRD ve SEM tekniklerini kullanarak karakterize etmişlerdir. Yüzeylerin fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi amacıyla organik bir kirletici olan metilen mavisini fotokatalitik deneylerde kullanmışlardır. Bu amaçla konsantrasyonu 5 mg/L,

15 mg/L ve 30 mg/L olacak şekilde metilen mavisi solüsyonlar hazırlayarak tüm kirletilmiş karoları direk gün ışığı altında 120 dakika ışımaya bırakmışlardır. Karoların renk değerlerini ışımaya öncesi, kirletme sonrası ve ışımaya sonrasında renk değerleri CIE (L,a,b) standardına göre incelemişlerdir. Çalışmalarında Si ile modifiye edilmiş TiO₂ kaplı karoların kaplanmamış ve modifiye edilmemiş TiO₂ kaplı karolara göre daha yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olduğunu tespit etmişlerdir. Si ile modifiye edilmiş tozla kaplı karoların 5 mg/L, 15 mg/L ve 30 mg/L metilen mavisi konsantrasyonlarında sırasıyla 80-100 ve 120 dakika bekleme süreleri için neredeyse 100% temizleme derecesine sahip olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca kaplanmamış ve modifiye edilmemiş TiO₂ ile kaplı karoların her bir metilen mavisi konsantrasyonlarında tamamen temizleme sağlamadığını da tespit etmişlerdir [15].

Hofer ve Penner, termal olarak kararlı TiO₂ tozları, silika ve böhmit nano parçacıklarıyla hazırlanmış ve korindon substratları ve kurşunsuz sırlar üzerine biriktirmişlerdir. Tozları ve kaplamaları artan sıcaklıklarda pişirerek anataz fazının stabilizasyonu için 1200 °C'ye kadar ısıtmışlardır. Genel olarak termal kararlılığın düşük olmasını silika ve titanyum arasındaki zayıf etkileşimleri gösteren titanyum elektronik yapısının yalnızca hafif bir modifikasyonundan kaynaklandığını ileri sürmüşlerdir. Bu sonuçlara dayanarak amorf bir silika ve alümina kabuğunun titanyum parçacıklarını kapladığını ve bunun da tanenin büyümesini ve anatazın rutil faz dönüşümüne neden olduğu varsaymışlardır [16].

Zhang ve arkadaşları, TiO₂ filminin yüzey özelliklerini geliştirmek için yeni, basit ve düşük maliyetli bir yöntem geliştirmişlerdir. Degussa P25-TiO₂ nanopartiküller ile sırlı seramik karoların üzerinde tetraetil ortosilikat (TEOS) elde etmişlerdir. Tetraetil ortosilikat modifikasyonunun mikroyapısı, kristal yapısı, hidrofilitiklik, fotokatalitik etkinliği ve filmin stabilitesi üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Çalışmalarında-TiO₂/TEOS parçacıklarının, saf P25-TiO₂ parçacıklarına kıyasla daha iyi dispersiyon, daha yüksek yüzey alanı, daha büyük yüzey pürüzlülüğü ve daha küçük parçacık boyutu sergilediğini tespit etmişlerdir. Kaplamaların karanlık bir yerde 10 gün bekletilmesiyle daha iyi hidrofiliteye ve görünür ışık ışınlaması altında daha yüksek fotokatalitik etkinliğe sahip olduğunu gözlemlemiş ve P25-TiO₂/TEOS filmin pratik uygulamalar için umut verici olduğu sonucuna varmışlardır [17].

Lyubenova ve arkadaşları, Cr katkılı CaTiSiO_5 seramik pigmentini geleneksel seramik püskürterek kurutma yöntemi ile sentezlemişlerdir. Faz kompozisyonunun termal olarak değişimini XRD ve DTA-TGA-EGA ile karakterize etmişlerdir. Toz morfolojisi ve parçacık büyüklüğü dağılımını SEM ve lazer kırınımı teknikleri ile analiz etmişlerdir. Pigmentlerin renk verimini ise UV-vis-NIR ve CIE Lab teknikleri ile değerlendirmişlerdir. Çalışmalarında elde ettikleri sonuçlarla püskürterek kurutma işleminin yüksek reaktif pigment öncülleri hazırlamak için etkin bir prosedür olduğunu kanıtlamışlardır. Püskürtülerek kurutulmuş toz topakların boyutunun 1-10 μm aralığında kahverengi bir renklendirme geliştirdiğini ve bunun Cr(III) ve Cr(IV)'ten ileri geldiğini varsamışlardır [18].

Nakajima ve arkadaşları, vakum ultraviyole (VUV) ışık aydınlatması ile sol-jel esaslı TiO_2 öncü filmlerinin kristalleşme davranışını araştırmışlardır. Yapılan çalışma sonucunda 300 °C'de son tavlama polikristal anataz filmleri elde etmişlerdir [19].

Määttä ve arkadaşları, seramik sol-jel kaynaklı TiO_2 ile kaplanmış üç sırlı karonun UV radyasyonun temizlenebilirlik üzerindeki etkilerini değerlendirmişlerdir. Kantitatif radyokimyasal belirleme yöntemini yüzey üzerindeki yağ ve organik parçacıkların kalıntılarını ölçmek için kullanmışlardır. Yüzeyleri topografya ve temas açısı ölçümleriyle karakterize etmişlerdir. Çalışmalarında UV ışınlamanın organik parçacıkların uzaklaştırılmasında etkili olmasına rağmen yağ parçacıkların uzaklaştırılmasında etkili olmadığı ve UV radyasyondan sonra kontak açısının önemli ölçüde azaldığı sonucuna varmışlardır [20].

Ducman ve arkadaşları, dış yüzeylere nano titanyum uygulayarak kendi kendini temizleyen yapı ürünleri elde etmeyi amaçlamışlardır. Çalışmalarında dış mekan uygulamalarında kendi kendini temizleme veriminin yüksek olabilmesi için nano titanyumun anataz formunda ve büyük bir yüzey alanı aktif hale getirilebilmesi için tanecik boyutunun nano aralığında olmasının önemli olduğunu vurgulamışlardır. Fotokatalitik katmanların tanecik büyüklüğü ve mineralojisi SEM ve Raman spektroskopisi ile belirlemişlerdir. Metilen mavisinin renginin bozulmasına dayanan yöntem laboratuarda hazırlanan bazı örneklerde hem de piyasada bulunan ürünlerin örnekleri üzerinde (ticari olarak temin edilebilen TiO_2 solüsyonunun bir seramik alt-tabakaya uygulanması yoluyla) doğrulamışlardır [21].

Raimondo ve arkadaşları, büyük boyutlu fotokatalitik yapı malzemelerinin endüstriyel uygulanabilirliği, uygun, hızlı ve çevre dostu teknolojik çözümlerin benimsenmesi değerlendirmişlerdir. Nanoyapılı TiO₂ kaplamaları, ürünlerin kimyasını ve mikro yapısal özelliklerini tek bir adımda değiştirerek nano-anataz süspansiyonlarının mürekkep püskürtme veya merdane baskısı ile elde etmişlerdir. Fonksiyonel kaplama elde edebilmek için mevcut seramik karo üretim döngüleri modifikasyonunu gerektiren ek termal adımlarla birleştirilmesi gerektiğini ve sebep olarak da ısıtılmamış seramiklerin doğrudan işlevselleştirilmesinin fotokatalitik performans için zararlı olabileceğini söylemişlerdir. Kaplamaların mikroyapısının kaplama teknolojilerine ve işleme koşullarına bağlı olduğunu ve süperhidrofilik davranış sergileyen fotoaktif maddelerin, 1,0 g/m²'den daha düşük TiO₂ miktarı kullanılarak ve 400-500°C gibi düşük bir sıcaklıkta tavlama ile elde edilebileceğini tespit etmişlerdir [22].

Teixeira ve Bernardin, karo kaplamalarda seramik sırların beyaz opaklığı artırmak için ana bileşen olarak zirkonyum yerine titanyum polimorfları (rutil ve anataz) kullanmışlardır. Standart frit içerisindeki toplam zirkonyumu (%12), rutil ve anataz ile %5, %10 ve %15 kütle fraksiyonlarında değiştirerek seramik sırlar için işlenmiş iki frit grubu oluşturmuşlardır. Sır rengi spektrofotometri ve sır mikroyapısını XRD ve SEM teknikleri ile karakterize etmişlerdir. Çalışmalarında %10'luk anataz içeren fritin mükemmel bir kaplama kapasitesi sunan tamamen beyaz bir sır oluşturduğunu göstermişlerdir. Ayrıca rutil içeren fritlerin sarı renkte opaklık ürettiğini de gözlemlemişlerdir. Mikroskopi ve X ışınları kırınımının sonuçları ile opaklığa, anataz fritlerde küçük rutil kristallerin ve rutil fritlerde titanit kristallerinin neden olduğunu tespit etmişlerdir [23].

Hasmaliza ve arkadaşları, sırla karıştırılmış ve seramik karo üzerine uygulanan anatazın dip coating yöntemi ile kaplanmasını çalışmışlardır. Anataz tozu farklı boyutlarda (mikron ve nano boyut) antibakteriyel olarak performanslarını gözlemek için kullanmışlardır. Mikron boyutundaki anatas tozun ağırlıkça %5, %10 ve %15 oranında değişirken nano boyutlu anatazın ağırlıkça %10 oranında sabitlendiğini gözlemlemişlerdir. Anataz tozları sır bileşiği ile karıştırıp daha sonra karo yüzeyine kaplamışlardır. Elde ettikleri filmleri SEM ve antibakteriyel test teknikleri ile karakterize etmişlerdir. Karolar üzerinde E.Coli bakterisini kullanarak antibakteriyel test yapılmışlar ve 0, 2, 4 ve 8 saat içinde bakteri gelişme kolonilerinin sayılmasıyla

gözlemlemişlerdir. Anataz ilavesi ile elde ettikleri karoların renk değişimi ve anataz bileşiminin artmasıyla da antibakteriyel özelliklerin arttığını gözlemlemişlerdir [24].

Sol-jel yönteminin seramik karolara kazandırdığı fonksiyonel özellikler ile ilgili çalışmalar sınırlıdır. Bu nedenle bu çalışmada; sol-jel yöntemi ve özellikleri incelenerek seramik karo malzemelerdeki uygulanabilirliği ile bu malzemelere kazandırılan özellikler incelenmiştir. Sol-jel yöntemiyle asit veya baz katalizör kullanılarak hazırlanmış olan TiO₂ kaplama seramik karo üzerine solün püskürtülmesiyle uygulanmıştır [9]. Basit, ekonomik ve endüstriyel uygulamaya uygun bir yöntem olmasından dolayı püskürtme yöntemi kullanılmıştır. Yüzeylerin yapısal karakterizasyonunun incelenmesi için X-ışını kırınımı (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDX) teknikleri kullanılmıştır. Kaplanmış yüzeylerin çeşitli fiziksel ve kimyasal etkilere karşı dayanıklılıkları incelenmiştir. Sırlı karo yüzeyinin lekelenme direnci (kromik asit, iyot ve zeytin yağı kullanılarak) ve temizlenebilirliği ISO-10545-14 standardına uygun olarak yapılmış ve TiO₂ kaplanmış yüzeylerin lekelenme direncinin yüksek olduğu saptanmıştır. Spektrofotometre ile renk ölçümü (L*a*b* (L*: açıklık; -a:yeşil, +a:kırmızı; - b:mavi, +b:sarı)) [25], [26] ve glossmetre ile parlaklık ölçümü yapılarak karo yüzeylerin yapısı incelenmiştir. Bu tez çalışması, seramik karo sektöründe daha önce fazla kullanılmayan bu yöntem ve ürüne kazandıracığı fonksiyonel özellik ile kullanım alanının genişletilmesi ve tanıtılması açısından önemli bir çalışma olma özelliği taşımaktadır. Farklı sol jel karışımlarının hazırlanması, farklı pişirme sıcaklığı ile seramik karo yüzeylerde fonksiyonel bir özellik (kolay temizlenebilirlik, lekelenme direnci, kimyasallara dayanım vb.) kazandırılabilirliği değerlendirilmiştir. Bu çalışma, hem seramik karo üzerine sol jel uygulama ile standarda kıyasla daha iyi performans gösteren bir yüzeyin elde edilebilirliği açısından, hem de seramik karo sektöründe çok kullanılmayan ve bilinmeyen yöntemin kullanılmaya başlanması açısından önemli bir araştırma niteliği taşımaktadır.

2. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

2.1.Sol-Jel Prosesi

İlk olarak 1846 yılında Ebelmen tarafından rastlantı sonucu keşfedilen sol-jel yöntemi dönemin fizikçileri tarafından yeterli ilgiyi göremese de 1953 yılından sonra yaygın şekilde kullanılmaya başlamıştır [27].

Sol-jel terimi sol veya koloidal süspansiyonlardan üretilen jellerin proseslerinin geniş bir sınıfını tanımlar. “Sol-jel” bu proses koloidal süspansiyonun oluşumu yoluyla metal olmayan inorganik matrislerin üretimi ve bir grup jeli oluşturmak için solün jelleşmesi ve kurutma sonrası bu jelin gözenekli bir yapı olan xerogel (kuru jel) şekline dönüşmesini içerir [6]. Labaratuvar koşullarında rahatlıkla uygulanabilen yöntemin büyük ölçekli malzemelerin üretimi için de kullanımı giderek artmaktadır [28].

Sol-jel prosesi genel olarak şu temel basamaklardan oluşur:

- 1- Ön başlatıcının hidrolizi
- 2- Sol-jel aktif türlerinin alkol ya da su kondenzasyonu
- 3- Jelleşme
- 4- Yaşlanma
- 5- Kurutma
- 6- Yüksek sıcaklık işlemi

2.1.1.Sol-Jel Prosesinde Kullanılan Komponentler

Sol-jel yöntemi sol bileşiminin sıvı olan “sol” fazdan katı olan “jel” faza geçişi olarak ifade edilir [29]. İnorganik sol ve jeller, sıvı ortamda çözülmüş kimyasal reaktanlardan sentezi sonucunda üretilirler [28], [30]. Ön başlatıcı, inorganik sol veya jelde bir metal (M) katyonu içeren reaktan bileşendir. Bu yapının kimyasal dönüşümü oldukça karmaşıktır. Moleküler seviyedeki bu karmaşık reaksiyonlar sayesinde sol içindeki yoğun koloidal parçacıkların kontrollü dağılımı veya onların jel içerisinde bir arada kompakt hale getirilmesinin kontrolü de sağlanır [31]. Yöntemin uygulanmasında kullanılan komponentler aşağıda verildiği gibi gruplandırılabilir:

2.1.1.1.Ön Başlatıcılar

Sol-jel yönteminde kullanılan tüm ön başlatıcılar metal tuzları ve metal alkoksitler olarak iki grupta sınıflandırılırlar: [32].

a.) Metal Tuzları : Metal tuzları M_mX_n (M:metal, X:anyonik grup, m ve n:stokiyometrik sabit) genel formülü ile ifade edilir. [33].

b.) Metal Alkoksitler : Metal alkoksitler $M(OR)_n$ genel formülü ile ifade edilirler. [2], [3], [34]. Metal alkoksitler yapılarında buldukları yüksek elektronegatif -OR grubu sayesinde reaksiyonlara aktif olarak katılırlar ayrıca nem, ısı ya da ışık ortamında reaktiflikleri artar. Metal tuzlarının aksine, oluşturdıkları safsızlıklar temel olarak organik gruplardan kaynaklanmaktadır [35].

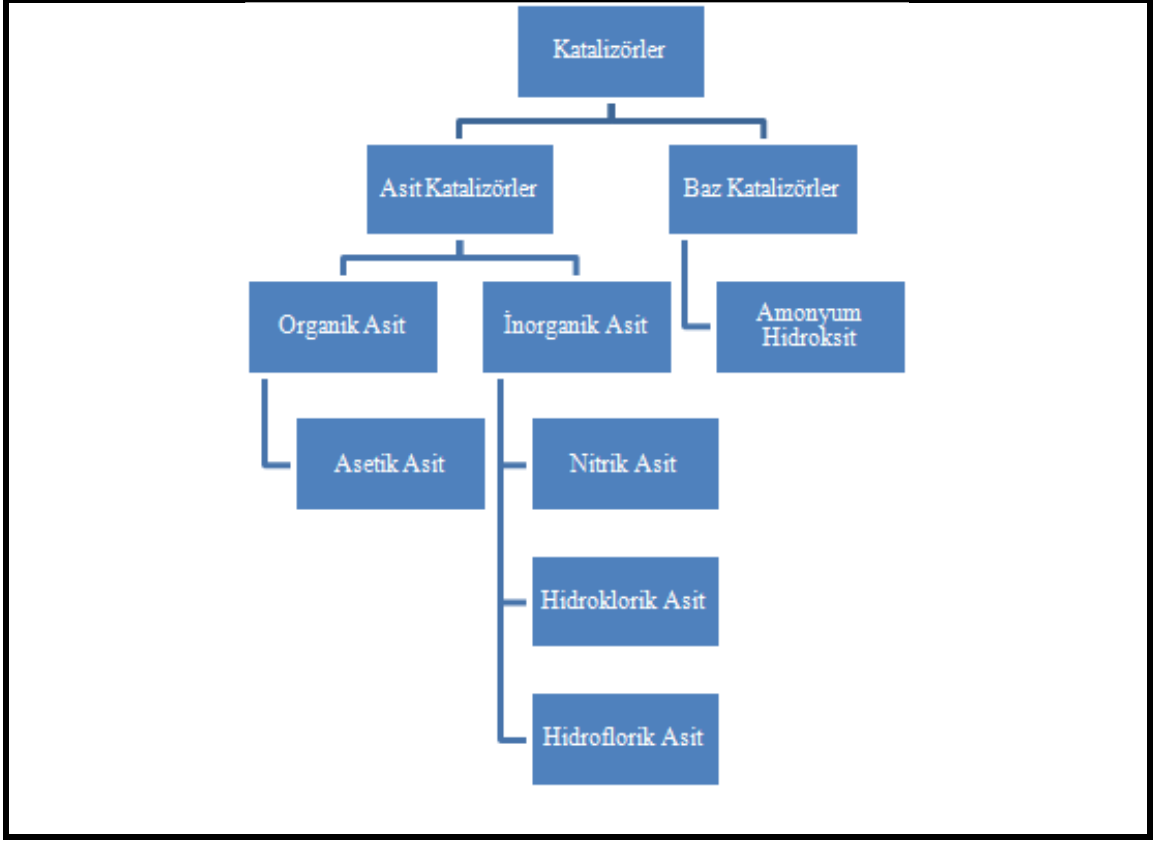
2.1.1.2.Çözücüler

Çözücü seçimi, metal tuzları ve metal alkoksitlerin kimyasal özellikleri oldukça farklı olduğundan ön başlatıcı malzemenin türüne göre yapılmalıdır. Çözücü, su veya bir organik çözücü olabilir. Sol-jel yönteminde alkoksit ve su birbiri ile karışmadığından reaksiyonların gerçekleşebilmesi için uygun bir çözücü seçilmesi gerekir. Metal tuzları için su, metal alkoksitler için alkoller çözücü olarak kullanılır [36].

Alkoller $C_nH_{2n+1}OH$ (n sayısı değiştirilerek farklı alkoller oluşturulur; CH_3OH (metanol), C_2H_5OH (etanol), C_3H_7OH (propanol), C_4H_9OH (butanol) gibi) genel formülü ile ifade edilirler. Sol-jel prosesinde alkoller başlangıç malzemesi olarak kullanılırlar ve metal oksitlerle reaksiyona girerler. Su, sıcaklık, katalizör etkisi gibi değişkenlere oranla moleküler yapıyı oluşturan ve kimyasal tepkimelere doğrudan dahil olan bir bileşen olduğundan alkollerden ayrı olarak değerlendirilmesi gereken önemli bir etkidir [37]. Yöntemin uygulanmasında stokiyometrik olarak gerekli orandan daha az su verilerek reaksiyonun yavaşlatılabilmesi suyun önemini göstermektedir [38-39]. Sol-jel prosesinde su miktarı, su/ alkoksit oranı ile ifade edilip değerlendirme bu şekilde yapılmaktadır.

2.1.1.3.Katalizörler

Sol-jel yönteminde katalizör bileşen olarak asit ve bazlar kullanılmaktadır. Şekil 2.1’de yaygın olarak kullanılan bazı katalizörler verilmektedir [40-41].



Şekil 2.1. Sol-jel prosesinde kullanılan bazı katalizörler

2.1.2. Sol-Jel Prosesinde Oluşan Yapılar

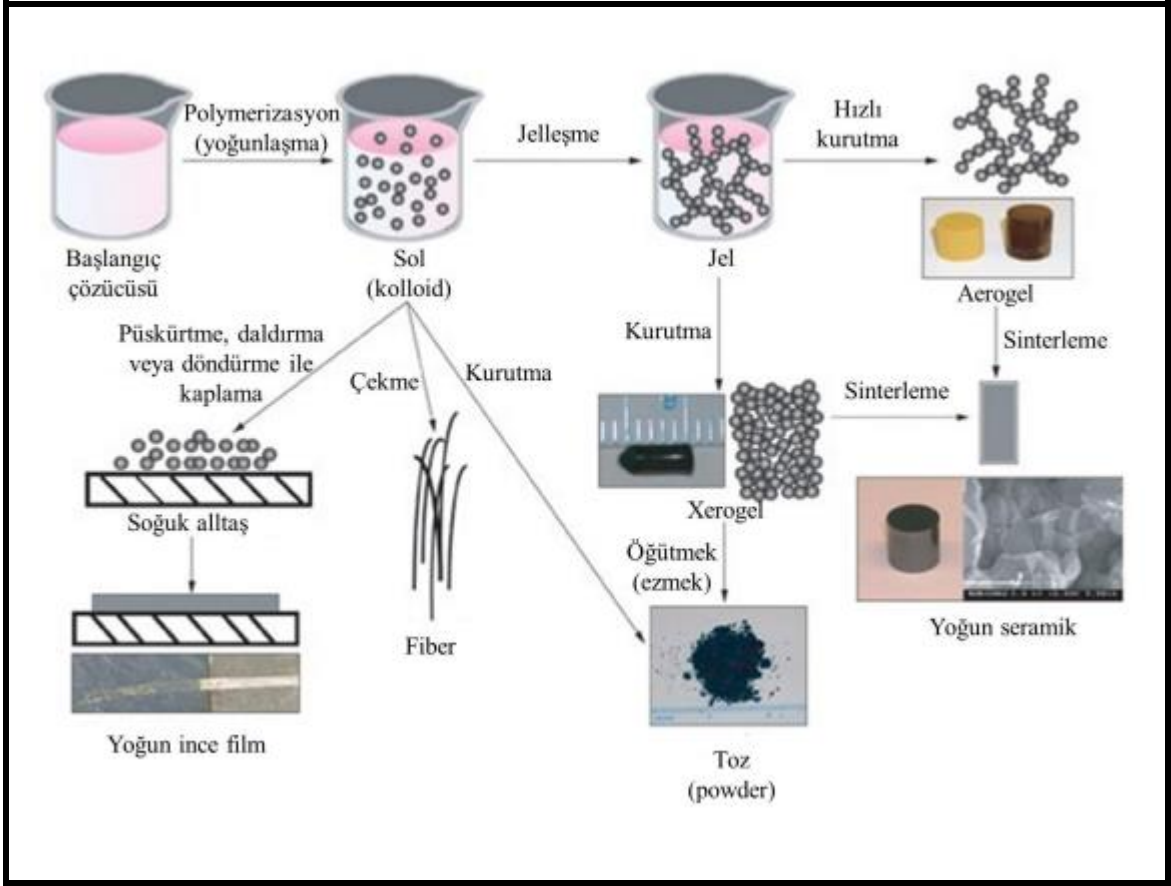
Sol, oda koşullarında bir alkoksit ön başlatıcının su, bir eş-çözücü ve katalizör (asit veya baz olabilir) ile karışımından oluşan ilk yapıdır [30], [3]. Sol yapının oluşabilmesi için katı parçacıklar, sıvının sardığı moleküllerden daha yoğun, fakat sıvı içerisinde yayılmayı sağlayan kuvvetlerden daha küçük kuvvette olmalı ve makroskopik olarak belirgin atomları içermelidirler. Tanecikler küçükse, çözelti içerisinde asılı kalmaları olasılıklar dahilindedir. 2 nm ve 0,2 µm arasındaki boyutlarda olan gözle görülemeyecek kadar küçük bu tanecikler koloidal olarak adlandırılır. Bu, her tanecik için 10^3 - 10^9 atoma karşılık gelir [42].

Jel, iç yapısında sıvı bileşenleri olan ve katı dağılımın yüksek yoğunlukta olduğu, gözenekli ve 3-boyutlu yapıdır. En küçük çözücü parçacıkları ile çözünen parçacıklar arasında bağ kurulmasıyla jel oluşumu gerçekleşir. Jeli oluşturan moleküller birbirine zayıf veya kuvvetli bağlarla bağlanarak aralarındaki boşluklarda sıvı bulunan iskelet şeklinde dokular oluştururlar. Böylece sıvı bağlarıyla sıvı ortamının birleşmesiyle oluşan akıcı olmayan ortam, jel oluşur [43].

Sol-jel prosesinde ilk aşama solün oluşumudur. Sol, sıvı içerisinde katı taneciklerin (koloidal) bir heterojen karışımıdır [44]. Hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları sırasında gerçekleşen peptizasyon, çökeltilerin bir çözücü yardımı ile dağılması olarak tanımlanabilen birde koagülasyon olayıdır. Koagülasyon (kimyasal yumaklaştırma) ise koloidal taneciklerin elektrik yükünün sıfır olması sonucu büyüyerek çökelmeleridir. Sol yapı peptizasyon sonucu oluşur. Hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları solün viskozitesini jel yapı oluşana kadar düşürür. Daha sonra sol üzerinde yoğunlaşma reaksiyonları oluşur [45]. Ve jelleşme işlemi parçalı kümelerde polimer ya da partiküllerin topaklaşmasıyla başlar, sonrasında kümeler bir yere kadar birbirlerinin içine geçerler. Sonuçta son ağ yapısını oluşturmak üzere birbirlerine bağlanırlar [46]. Polimerizasyon boyutu ve polimerik moleküllerin çapraz bağlantıları uzayınca tüm çözelti katılaştır ve çapraz yapı oluşur (Şekil 2.2.) [2], [28].

Jel sıvı tabakası, katı gibi görünmesine rağmen ıslak bir çözeltilidir. Islak jelde alkol, su gibi maddeler de mevcuttur. Jel ısıtılarak su, organik çözücüler gibi maddelerden uzaklaştırılabilir. Bu prosesin en önemli adımı, bu jelin çatlak oluşumuna imkân vermeden kurutulmasıdır. Jel yapılarında kurutma işleminde çözücü fazlalığının (alkol, su) giderilmesiyle jel büzülür ve yüksek gözenekliliğe sahip xerogel (katı yapı) oluşur. Bu ısı işlemler sayesinde tasarlanan malzemeye ulaşılır. Bu aşamada jel miktarında oldukça büyük bir azalma meydana gelir [47].

Şekil 2.2' de görüldüğü gibi sollere uygulanan farklı prosesler ile değişik formlarda yapılar oluşturulabilir.



Şekil 2.2. Sol-jel yöntemi ile elde edilen yapılar [30].

2.1.3. Sol-jel Yönteminde Gerçekleşen Reaksiyonlar

İstenilen yüzey tabakanın üretimi ve uygun tasarımı için, başlangıç materyalinden son ürüne tüm prosesin kontrolüne imkân verdiği için sol-jel prosesindeki genel kimyasal reaksiyonların anlaşılması önemlidir [48-49]. Sol-jel prosesinde gerçekleşen reaksiyonlarla homojen çözeltideki moleküller ön başlatıcı birbirini izleyen dönüşümler geçirir;

- ✓ Moleküller ön başlatıcının hidrolizi
- ✓ İyonların birbirini izleyen bimoleküler eklenmelerle polimerleşmesi, oluşan okso-,hidroksil ya da aqua- köprüleri
- ✓ Dehidrasyon yoluyla kondenzasyon
- ✓ Çekirdeklenme
- ✓ Büyüme [27]

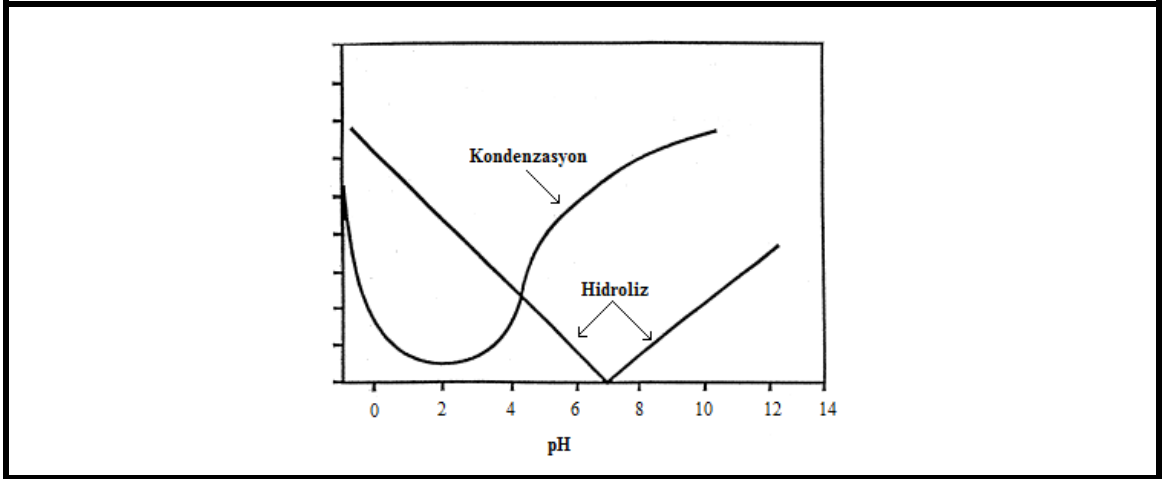
2.1.3.1. Hidroliz ve Kondenzasyon Reaksiyonları

Sol-jel prosesinde başlangıçta, çok saf olan başlangıç maddelerinin homojen çözeltileri hazırlanır. Bu işlem sonrasında alkoksit su eklenmesi ve karıştırılmasıyla hidroliz işlemi gerçekleşir. Ortama asit ya da baz eklenmesi yani çözeltinin pH'ının 7'den farklı olması hidroliz reaksiyonu önemli ölçüde hızlandırır. Hidrolizden sonra solün asitlik oranı yaklaşık pH=7'ye doğru çekilmesi jelleşmeyi hızlandırır. Bu durum neticesinde mekanik olarak kararlı olmayan ıslak jel oluşur. Islak jelin kurutulmasıyla da stabil, şeffaf ve birçok organik çözücüde ve suda çözünmeyen xerogel meydana gelir [50].

Sol-jel prosesinin oluşumunu; ön başlatıcının doğası ve derişimi, çözücünün türü ve ortamın pH değeri, çözücüdeki tepkimeye giren elementlerin derişimi, katkıların türü ve derişimi, çözeltinin yaşlanma zamanı, sıcaklık, uygulanan ısıl işlemler önemli ölçüde etkiler [27-28,3].

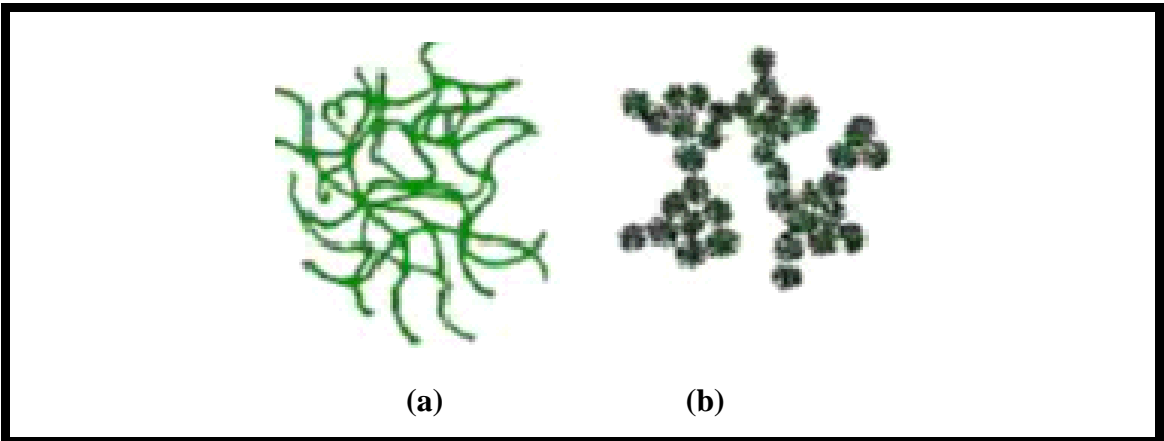
Hidroliz reaksiyonu katalizör kullanılmadan da meydana gelebilir. Ancak katalizör kullanılması reaksiyonun çok daha hızlı ve eksiksiz tamamlanabilmesini sağlar. Bu durum, hidroliz ve yoğunlaşma olaylarının çözeltilerin pH'ından ve kullanılan katalizörün yapısından ve derişiminden önemli ölçüde etkilendiğini göstermektedir. Sol yapı hidroliz sırasında gerçekleşen peptizasyon sonucu oluşur. Peptizasyonda kullanılan en uygun maddeler elektrolitlerdir. Elektrolitler taneciklere belli bir yük vererek koloidlerin kararlı olmalarını sağlarlar. Bir çökelti, negatif yüklü bir koloidal çözelti oluşturuyorsa OH⁻ iyonlarıyla (bazlarla), pozitif yüklü bir koloidal çözelti oluşturuyorsa H⁺ iyonlarıyla (asitlerle) peptitleştirilebilir. Çözeltinin pH değeri çözeltiliye eklenecek asit miktarı ile değiştirilebilir. Çözeltiye konulan elektrolit verilmesi gereken miktardan az veya çok olursa peptitleşme gerçekleşmez [51].

Baz katalizör kullanılarak sol içerisinde aynı yapıya sahip partiküllerin bir ağını oluşturmak kolaydır ve sonuçtaki gözenek hacmi de oldukça büyüktür. Baz katalizörü kullanıldığında kondenzasyon kinetiği hidroliz kinetiğinden daha hızlı oluşur (Şekil 2.3.) [44], [52].



Şekil 2.3.pH' a karşı hidroliz ve kondenzasyon reaksiyon grafiği [44].

Hidroliz reaksiyonunun hızını etkileyen en büyük etkenin asit veya baz katalizörü kullanılmasıdır. Ayrıca solün pH'ının düşük olmasının jelleşme süresini arttırdığı da bilinir [44]. Asit katalizörlü tepkimeler lineer dallanmış (hafif bağlarla bağlı) polimer üretirken, baz katalizörlü tepkimelerde ise yüksek yoğunluklu (kuvvetli bağlarla bağlı) tanecik yapısı ürettiği kabul edilmektedir [49,53]. Eşit katalizör derişiminde, baz katalizörlü reaksiyonlar asit katalizörlü reaksiyonlara göre daha yavaş oluşmakta ve gruplanmış yapıda ürün oluşturmaktadır (Şekil 2.4.) [32]. Bunun sebebi bazik katalizör kullanılması sonucunda kondenzasyon reaksiyonunun daha hızlı olması ve tüm sol-jel prosesinin hızının kısmen yavaş olan hidroliz adımıyla belirlenmesidir. Bu şu şekilde de ifade edilebilir asidik koşullar altında alkoksit ön başlatıcısının hidrolizi kondenzasyon prosesinden daha hızlı meydana gelir [49].



Şekil 2.4. (a) Asit, (b) Baz katalizörle oluşmuş yapı [2].

Asit katalizörlü sol-jel prosesinde en az pozitif yüklü tür en hızlı reaksiyonun oluşmasını sağlayacaktır. Buna göre zincir sonu bölgesi zincir merkezi bölgesine göre daha reaktif olacak ve küçük dallanmalarla uzun zincirler üretilmesine sebep olacaktır. Diğer taraftan baz katalizörlü reaksiyonlar için ise daha pozitif yüklü türler daha hızlı reaksiyonun oluşmasını sağlayacaktır. Buna göre zincir merkez bölgesi enreaktiftir ve bu yüksek dallanmalı zincirlerin oluşmasına yol açar. Böylece gelişen oksit yapıların kontrolü sağlanmış olur [54].

Alkoksit-su oranı (R) da hidroliz ve yoğunlaşma hızını etkileyen faktörlerden birisidir. Alkoksit-su oranının (R) artan değerinin hidroliz reaksiyonunu teşvik etmesi beklenmektedir. Genellikle, suyun stokiyometrik oranda eklenmesinde ($R < 2$), alkol üreten kondenzasyon prosesi etkilidir, halbuki $R \geq 2$ 'de su oluşturan kondenzasyon reaksiyonu tercih edilir [55].

2.1.3.2. Jelleşme

Jelleşme basit olarak kümeler çarpışınca kadar partiküllerin topaklaşması ya da polimerlerin kondenzasyonu ile kümelerin büyümesi, sonrasında ise tek bir büyük kümeyi meydana getirmek için kümeler arasında bağların oluşumu olarak açıklanabilir. Bunların sonucunda oluşan yapıya ise “jel” adı verilir. Hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları sonucunda kümeler büyüyerek bağlanıp jeli meydana getirirler. Bu büyük yayılmış kümeler buldukları kabın genişliğinde uzanır böylece kap devrildiğinde sol dökülmez. Bu anda jel oluşur; yayılmış fakat birbirine bağlanmamış birçok küme sol fazında olacaktır; zamanla bunlar kademe kademe ağ ile bağlantılı hale gelecek ve jelin kıvamı artacaktır. Buna göre dallanmış kümeyi oluşturmak için son bağ iki büyük küme arasında olduğu zaman jel meydana gelir. Bu bağ sürekli bir katı ağ oluşturarak elastikiyetin ilk adımından sorumlu olması hariç jel noktasının öncesinde ya da sonrasında oluşan diğer sayısız bağdan farklı değildir. Oluşan ağ örgüsü gözenekli sıvının akışını sınırlandırmaktadır[56].

Polimerizasyonun başlangıç aşamasında tüm katı kütlelerin bağlantılı hale geldiği nokta jel olarak da tanımlanır. Yoğunlaşma ile gerçekleşen bu durum çözeltinin viskozitesinin artışından belli olur. Jelleşme süresi düşük yoğunlukta ve gözenekli ürünün elde edilmesi önemli bir parametredir jelleşme süresinin artmasıyla partikül yoğunluğu

artmaktadır. Jelleşme, hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarının gerçekleşmesiyle meydana gelir ve bu reaksiyonları etkileyen her parametreden doğrudan etkilenir [57], [58].

2.1 3.3. Yaşlanma

Hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarıyla sol yapıdan jelin oluşmasını izleyen adım olan yaşlandırma, jelin uzun süre saklanıp içinde bulunan kimyasalların gerçekleştirdiği reaksiyonlarla kararlı yapıya dönüşmesi için beklenen süre olarak adlandırılır [59]. Yaşlanma süresi boyunca malzemenin yapısı ve özellikleri değişir. Bu aşamada polimerleşme, sineriz, kabalaşma ve çeşitli faz dönüşümleri meydana gelebilir. Polimerleşme ve sineriz jelin büzülmesiyle yapıdan sıvının atılması olarak tanımlanabilir. Sinerizin kondenzasyon reaksiyonlarından kaynaklandığı ve tanecikli jel oluşumunda Van-der Waals kuvvetleriyle yürüdüğüne inanılır.

Mikrosineriz polimer zincirlerinin bir araya gelerek faz ayrımını oluşturduğu serbest sıvı bölgelerini oluşturduğu bir aşamadır. Sol-jel prosesinde TiO₂ sentezinde genellikle mikrosineriz oluşmaktadır.

Yaşlandırma aşamasında faz dönüşümü olarak mikrosinerizin (katı fazdan sıvının ayrışması) yanısıra sıvının iki ya da daha fazla faza ayrıştığı durumlar da ortaya çıkabilmektedir. Yaşlandırma kristalizasyonun oluşumunu da etkileyen bir aşamadır. Yaşlandırmada yapının ayrışıp tekrar çökmesiyle yapı tekrar organize olarak kristal formda ürünler oluştururken, jel yaşlandırılmadığında yapı amorf formda kalmaktadır.

Yaşlandırma kristalizasyonu sağladığı gibi sol-jel prosesinin kurutma aşamasına da etki etmektedir. Kurutma aşamasında meydana gelen kapiler basınç jelin ara yüz alanı ile orantılıdır. Bu ara yüz alanı olgunlaşma ile azalırsa kurutma aşamasında oluşacak basınç azalır. Bu sayede daha güçlü jel ağları oluşur ve kurutmada oluşabilecek çatlamanın önüne geçilir [60].

Yaşlandırma aşamasında meydana gelen faz dönüşümü maddenin kalsinasyon aşamasına da etki etmektedir. Yaşlandırma zamanı, faz kristalizasyonu, faz transformasyonu ve kristal boyutuna buna bağlı olarak da yüzey alanı üzerinde önemli etkilere sahiptir. Aynı zamanda yaşlandırma süresi boyunca yapıdan uzaklaşan bazı

maddeler de son oluşan ürünün özelliklerini oldukça değiştirmektedir. Yaşlandırma hızlandırılması için katalizör ilavesi yapılabilir. Katalizör ilavesi yapılarak yaşlandırma süreci hızlandırılabilir. Jelleşme karışımına bir katalizör ilavesi uygulama zamanı içerisinde stabil özelliklerde matrisin elde edilmesine imkan verebilir. Jelleşmenin son aşamasında cam boşluklarından su ve organik çözücü buharlaşır ve katı yapı hacmi giderek büzülür. Kurutma aşamasında, daha küçük gözenekler çözücü ile ıslanmış kalırken bazı büyük gözenekler boştur. Son ürün olarak gözenekli cam benzeri “ xerogel” denilen bir katı elde edilir [61].

2.1.3.4. Kurutma

Gözenekli bir materyalin kurutma prosesi kapiler basınçla kontrol edilir bir kaç aşamaya bölünebilir. İlk olarak; gövde buharlaşan sıvı hacmiyle eşit bir miktarda büzülür ve sıvı-buhar ara yüzeyi gövdenin dış yüzeyinde kalır. Büzülme kapiler basınç nedeniyle meydana gelir ve basınçtaki değişim, mekaniksel zarara yol açabilir. Gövde büzülmek için çok fazla katılaştığında ikinci aşama başlar ve sıvı yüzeye yakın hava dolu gözenekleri terk ederek içe doğru geri çekilir. Havanın gözenekleri ele geçirmesi sırasında sürekli bir sıvı filmi dıştaki akışı destekler böylece buharlaşma gövdenin yüzeyinden oluşmaya devam eder. Sonuç olarak, sıvı ceplere izole olur ve kuruma sadece dışarıdaki buharın difüzyonuyla ve gövde içerisindeki sıvının buharlaşmasıyla devam edebilir. Jelin kurutulması sol-jel prosesinin kritik aşamalarından biridir. Kurutma işlemi büzülme ve çatlama ile sonuçlanabilir. Oluşan jel malzeme hidroksil ve organik kalıntılar içermektedir. Gerçek bir inorganik sistem hazırlamak için bu kalıntıların yok edilmesi gerekir. Oluşan gözenekleri yok edebilmek için gözenek içindeki uçucu maddelerin dışarı atıldığı sırada jel şişmeye başlar ve bu da jelin yapısının bozulmasına neden olur.

Ortam basıncında kurutmada sıvı ve buhar arasındaki yüzey gerilmesinden kaçınılamaz. Jel içindeki gerilim, kurutma hızı ve gözenek sıvısının viskozitesiyle orantılı ıslak jelin geçirgenliğiyle de ters orantılıdır. Kurutma aşamasında en önemli değişkenler ilk haldeki jel mukavemeti, ıslak jelin gözenek boyutu ve kurutmada kullanılan çözücüdür. Küçük gözenek boyutu çok büyük miktardaki kapiler kuvvetten dolayı kurutma sırasında çatlama sebebi olabilir. Gözenek boyutu 200 Å'tan küçük olduğunda gözenek sıvısı çok büyük bir gerilim altındadır. Buna karşılık gözenek boyutu

200 Å'tan daha büyük olduğunda büzülme daha az meydana gelecek ve çatlamanın meydana gelme olasılığı daha az olacaktır. Buna karşın kavitasyon teorisiyle açıklanan bazı durumlarda küçük gözenek boyutlu jeller (40 Å) büyük gözenek boyutlu olanlardan daha kolay kurutulurlar. Bu gözenek boyut dağılımında müdahale kurutma çözücüsüyle yapılabilir.

Jelde oluşan gözenekleri nanometre mertebesinde kılcal tüp olarak düşünürsek içindeki sıvı hidrostatik basınç altındadır. Kılcal bir tüpün çapı ne kadar küçükse sıvı, sıvı basıncından dolayı tüpte o kadar yükselir. Jeldeki gözenek çapları nanometre boyutunda ise içerdikleri sıvının hidrostatik basıncı çok yüksek olacaktır. Dolayısıyla küçük gözeneklere sahip jeller daha çabuk kırılacaktır. Ayrıca bitişik olan iki farklı boyuttaki gözenek basınç farkının artmasına ve çatlakların oluşmasına sebep olabilir. Bu kırılmaları önlemek için çok yavaş kurutma yapılarak meydana gelecek gerilmeler giderilebilir. Bunun yanı sıra çatlama ve kırılmaları önlemek için jelleşme, kurutma ve ısıtma hızı, solün katı madde içeriği ve bileşim geometrisi (örneğin, film kalınlığı) gibi birçok faktör hesaba katılmalıdır.

Katalizör olarak kullanılan asit jelde küçük gözeneklerin, baz ise büyük gözeneklerin oluşmasına neden olur. Dolayısıyla katalizör kullanımıyla da jellerdeki çatlaklar önlenabilir.

Jelin kurutma hızını ayarlamak için alkoksit çözeltilerin içine bazı kimyasal katkıları eklenmektedir. Eklenen bu kimyasallar gözenekler içindeki buhar basıncını, gözenek boyutlarının dağılımını ve kurutma sırasındaki zorlanmayı ayarlarlar. Bunlar formamid (NH_2CHO), gliserol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$), oksalik asit ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) olarak sayılabilir ve çözeltiliye eklendiklerinde gözeneklerin daralmasını, jel oluşumu esnasında jel yoğunluğunun ve jel dayanıklılığının artmasını sağlarlar.

Sol-jel prosesinde kritik öneme sahip olan kurutma aşamasının gerçekleştirilme yöntemine bağlı olarak jel; aerogel, xerogel ve criogel şeklinde temelde 3 farklı ara ürün olarak ortaya çıkar. Süperkritik kurutma ile elde edilen aerogeller genelde düşük yoğunluklu ve monolitik yapıdaki materyallerdir. Xerogeller ise yaklaşık olarak ortam sıcaklığında ve atmosferik basınçlarda kurutma ile elde edilirler [31,62].

2.1.3.5. Sinterleme

Sinterleme ara yüzey enerjisi ile yürüyen bir yoğunlaşma prosesidir. Materyal, katı-buhar arayüzey alanı azalarak ve gözeneklilik ortadan kalkacak şekilde viskoz akış ya da difüzyonla hareket eder. Jellerde bu alan çok büyüktür bu nedenle itici güç son derece düşük sıcaklıklarda (taşıma prosesi nispeten yavaş olan) sinterleme üretmek için yeterince büyüktür. Jellerin yoğunlaşma kinetikleri yapısal gevşeme ve dehidroksilasyon proseslerinin eş zamanlığıyla komplikedir. Bu, hızlı ısıtmanın düşük bir sıcaklıkta tamamlanan yoğunlaşmaya izin vermesi olarak dikkate değer sonuçlara neden olur. Kristalin jeller için faz transformasyonu ve tanecik büyümesi karışıklıklarından daha başkaları da söz konusudur. Bilgilerden ortaya çıkan genel bir sonuç jelin kristalizasyonundan önce sinterlemenin tamamlanmasının bir avantaj olmasıdır. Bu, özellikle eğer jel bir kompozitin matrisi ise doğrudur.

Alkoksit türevli xerogellerde sinterleme prosesi hidroksil-hidroksil içeriği ve yapıdaki değişikliklerle eş zamanlı olduğu için kinetikleri çok daha karmaşıktır. Xerogellerin yapıları hidroliz sırasında hâkim olan koşullara son derece bağlıdır. Baz katalizörlü yapılar daha az organik materyal tutan ve tanecikli tekstürde jeller üretirler. Asit katalizörü tanecikli olmayan yoğun yapıda fakat nispeten çizgisel, hafif çapraz bağlanmış polimerik kümeler içeren ince jellere neden olur. Asit katalizörlü jellerin çözeltide tamamen hidrolize olmasına rağmen kuru jeller kurutma işlemi sırasındaki re-esterleşmeden dolayı kimyasal olarak bağlı alkoksi gruplarını büyük bir sayıda içerebilirler. Jeller ısıtıldığı zaman alkoksi ve hidroksil grupları kondenzasyon reaksiyonlarıyla uzaklaşırlar, bu büyük bir ağırlık kaybına neden olur. Bu reaksiyonlar yeni çapraz bağlanmış ve sertleşmiş yapı üretirler.

Bir xerogeli ısıtma sırasında meydana gelen kondenzasyon ve piroliz reaksiyonları büyük bir hacimdeki gazı serbest bırakır. Bu durum ağdaki küçük gözeneklerin düşük geçirgenliğinden dolayı yüksek bir basınç oluşturabilir. Sonuç olarak xerogeller oda sıcaklığı ve ~400°C arasında ısıtıldığı zaman çatlayabilir, genellikle bu zarar yavaş ısıtma hızı ya da birkaç basamakta ısıtmayla önlenir. Aerogel ve dumanlı silikadan meydana gelmiş partiküllü jellerin ısıtılmasında daha az sorunla karşılaşılır. Çünkü daha küçük hacimde gaz üretilir ve daha büyük gözeneklerde akış göreceli olarak daha

kolaydır. Sinterleme sıcaklığı, hızı ve ortamı son ürünün yapısı üzerinde önemli etkilere sahiptir [63].

2.2. Sol-jel Kaplama Yöntemleri

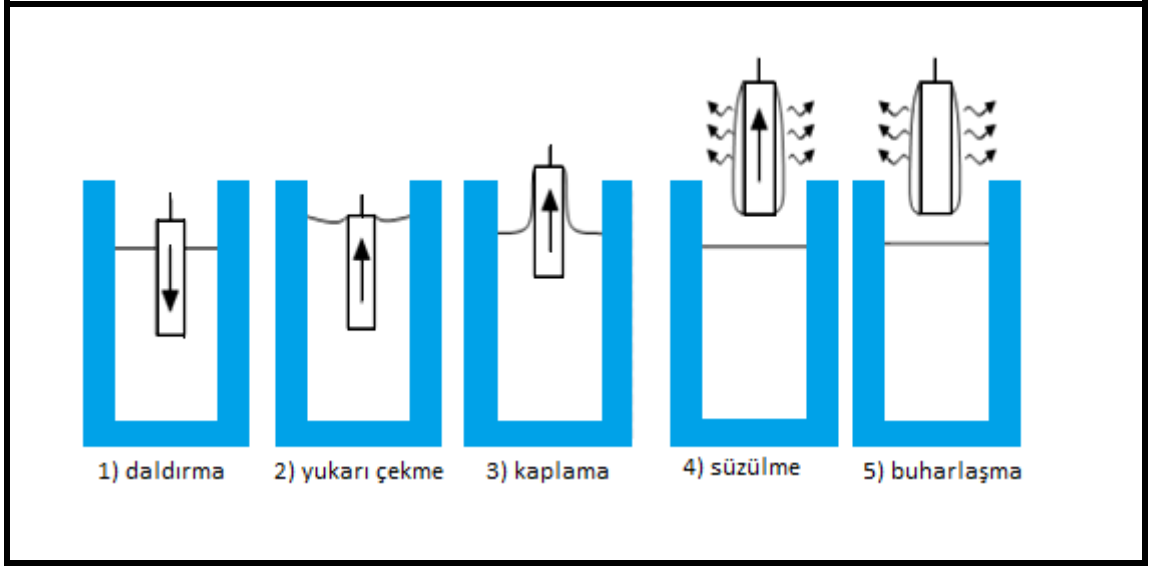
Sol jel yöntemi cam, seramik, metal ve plastik gibi altlıkların (taban) kaplanarak yüzey özelliklerini iyileştirmek, yeni özellikler kazandırmak (optik, elektronik, kimyasal ve mekanik gibi) amacıyla uygulanan bir kaplama tekniğidir. Sol-jel kaplama yöntemleri şu şekilde sıralanabilir [64].

- 1- Daldırma metodu ile kaplama yöntemi
- 2 - Döndürme metodu ile kaplama yöntemi
- 3- Püskürtme metodu ile kaplama yöntemi
- 4 - Akış metodu ile kaplama yöntemi
- 5- Laminer metodu ile kaplama yöntemi
- 6- Merdaneli metodu ile kaplama yöntemi
- 7- Baskı metodu ile kaplama yöntemi

2.2.1. Daldırma Metodu ile Kaplama Yöntemi

Saydam iletken tabakaların üretiminde kullanılır. Bu yöntem, kontrol altındaki sıcaklıklarda bir altlık, hazırlanan sol içerisinde belirlenmiş bir hızda daldırılıp dikey olarak aynı hızda geri çekilmesi yoluyla film kaplanması işlemidir. Bu yöntemle kaplama yapıldığı zaman film kalınlığı, taşıyıcı sole daldırılıp çıkarıldığı esnada, zamanla değişmez. Daldırma yöntemiyle hazırlanan kaplamalar, tek bir işlem sonucunda camın her iki yüzeyine uygulanır.

Daldırma yöntemi beş aşamadan meydana gelmektedir bunlar;1) daldırma, 2) yukarı çekme, 3) kaplama, 4) süzülme ve 5) buharlaşma (çözelti içerisinde alkol gibi uçucu çözücüler kullanılması durumunda buharlaşma yukarı çekme, kaplama ve süzülme aşamalarında da gerçekleşir). Daldırma yöntemi Şekil 2.5'te şematik olarak gösterilmiştir [65].

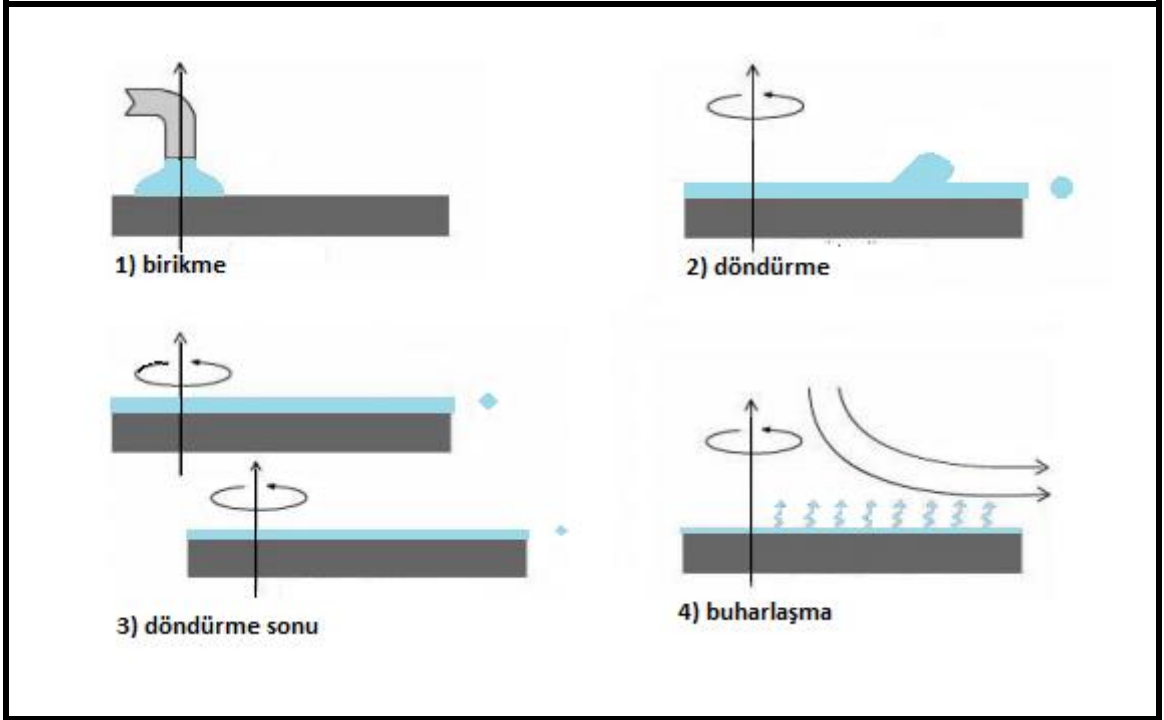


Şekil 2.5. Daldırma yöntemi ile kaplama prosesinin şematik gösterimi

2.2.2. Döndürme Metodu ile Kaplama Yöntemi

Döndürerek kaplama yöntemi, ince filmlerin üretiminde uzun yıllardır kullanılan bir yöntem olup bir çözelti damlasının bir altlığın (metal, plastik, cam ve yarı iletken altlık) merkezine damlatılması ve sonra altlığın yüksek dönme hızlarında döndürülmesi esasına dayanır. Çözeltinin altlığın yüzeyine düzgün olarak dağılması sağlanır.

Altlığın çok yüksek açısal hızlarla (300 devir/dak –10000 devir/dak) döndürülmesiyle fazla çözeltinin uzaklaştırılması ve kalan çözeltinin altlık yüzeyine ince film şeklinde yayılması sağlanır. Oluşan filmin kalınlığı ve diğer özellikler çözelti özellikleri (viskozitesine, kuruma hızına, katı oranına ve yüzey gerilimleri) ile işlem şartlarına (devir, hızlandırma) bağlıdır. Döndürme kaplama yöntemi; 1) kaplama, 2) döndürme, 3) döndürme sonu ve 4) buharlaşma olmak üzere dört aşamada meydana gelir (Şekil 2.6.). Motor yardımıyla döndürülen bir platformda tutulan altlık üzerine çözeltinin damlatılmasının ardından yüksek hızlı döndürme ile fazla çözeltinin uzaklaştırılması, çözeltinin yayılması ve buharlaşması ile çözeltinin jelleştirilmesinin ardından kaplama işlemi tamamlanır. Filmin homojen bir şekilde büyümesi ve film kalınlığının tüm yüzey boyunca aynı kalması yöntemin en önemli avantajlarından [66].



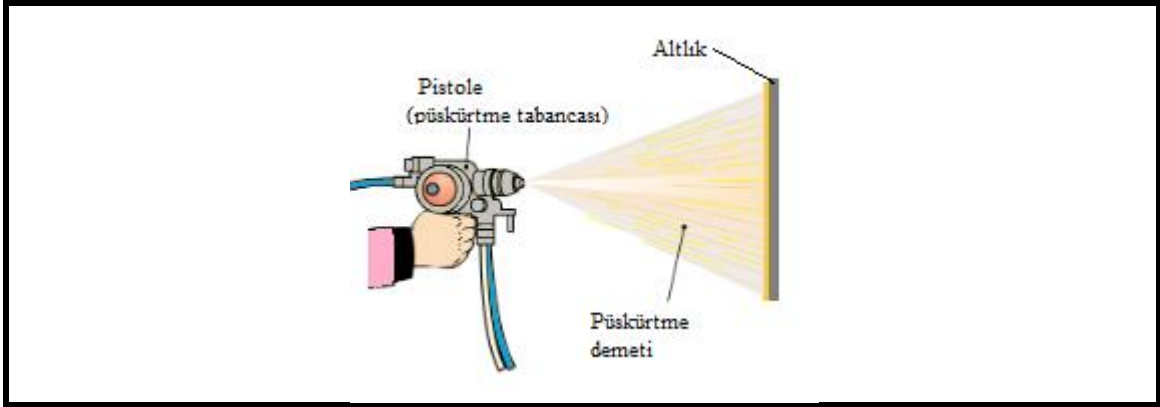
Şekil 2.6. Döndürme yöntemi ile kaplama prosesinin şematik gösterimi

2.2.3. Püskürtme Metodu ile Kaplama Yöntemi

Püskürtme kaplama yöntemi, hazırlanan çözeltinin basınçlı şekilde nozülden püskürtülmesiyle üretilen ince damlacıkların bir altlık (altlık yüzeyi sıcak ya da soğuk olabilir) yüzeyine püskürtülmek suretiyle kaplama yapılması esasına dayanan bir yöntemdir. Bu yöntemde kaplama çözeltisinden püskürtücüler ve nebulizerler kullanarak çok iyi damlacıklar oluşturulur. Altlık yüzeyine ulaşan sıvı damlacıkların yüksek reaktiviteleri nedeniyle sürekli bir film oluşur. Çözücünün buharlaşması ile oluşan film kurumaya başlar ve ısıl parçalanma ile kaplama işlemi tamamlanır. Bu kaplama işleminde kaplama işlem hızı 1 m/dak ve altlık yüzeyine çözelti sıvı damlacıklar olarak değil de nanometre boyutlarındaki kuru küçük tanecikler şeklinde ulaşır. Püskürtme kaplama tekniği yüksek üretim hızı, karmaşık şekil kaplama kolaylığı, düşük maliyet, ucuz ekipman maliyeti ve sürekli proses olması gibi avantajlarının yanında kalınlığın her zaman homojen olamaması ve tekrarlanabilir kalınlık problemleri nedeniyle kısıtlamalara da sahiptir. Daldırma kaplama ve döndürme kaplama yöntemleriyle karşılaştırıldığında, iyi damlacıklar oluşturmak için ve iyi spray işlemi çözelti viskozitesinin önemli miktarda azaltılması gerekir. Ayrıca bu yöntemlerle karşılaştırıldığında malzeme boyutunun büyük olduğu seramik endüstrisinde

uygulanabilirlik açısından önem taşır. Püskürtme yöntemi, endüstriyel uygulamalar için büyük ölçekli kaplamaların seri üretimi için kolayca uygulanabilen nispeten basit ve ucuz bir yöntemdir. Fakat püskürtme yönteminin ekonomik, basit, film büyüme hızının yüksek olması, kolaylıkla katkı yapılması, yüksek biriktirme oranları ve malzeme kaybının düşük olması gibi avantajları vardır [67].

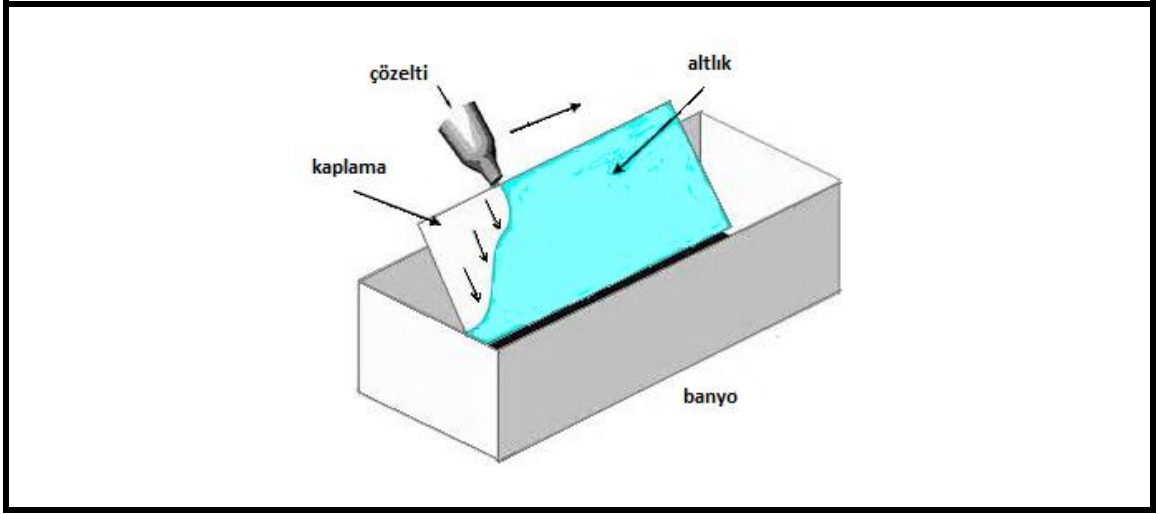
Endüstride genellikle organik vernikler için kullanılan yöntem, preslenmiş cam, lamba veya gelişigüzel şekillendirilmiş cam formundaki kapların kaplanması da sıklıkla tercih edilir. Püskürtme tekniği teknolojik engeller olmaksızın, basitliği ve güncelliği nedeniyle seramik karo endüstrisinde kullanılabilir [18]. Püskürtme yöntemi Şekil 2.7'de gösterilmiştir.



Şekil 2.7. Püskürtme yöntemiyle kaplama prosesinin şematik gösterimi

2.2.4. Akış Metodu ile Kaplama Yöntemi

Akış kaplama yönteminde, hazırlanan çözeltiler kaplama yapılacak altlık (askıda veya sabitlenmiş) üzerine dökülür (Şekil 2.8.). Altlık üzerinden akan fazla çözeltiler bir tankta toplanarak tekrar kullanılır. Akış kaplama işleminde kaplama kalınlığı, altlığın eğimine, çözeltilerin akışkanlığına ve çözücünün buharlaşma oranına bağlıdır. Bu yöntemle üretilen kaplamalar daldırma ve döndürme kaplama yöntemlerinin uygun olmadığı çok geniş yüzey alanlı parçalar için kullanılır. Akış kaplama prosesinin avantajı, düzlemsel olmayan büyük altlıkların kolayca kaplanabilmesidir.

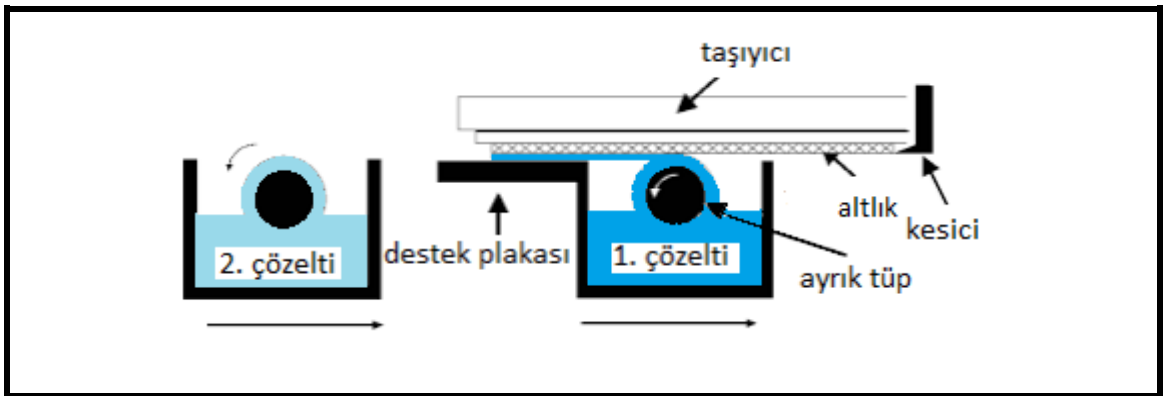


Şekil 2.8. Akış kaplama prosesinin şematik gösterimi

Kaplama kalınlığı tepeden tabana doğru artış gösterdiği için kaplama yüzeyinde homojen kalınlık elde edilmesi zordur. Bu yüzden görünüm kalitesi düşüktür. Akış kaplama uygulanması hızlı ve kolay bir yöntemdir. Özellikle boru hatlarında yaygın olarak kullanılır. Ekonomik bakımdan çok düşük yatırım, teçhizat, işçilik ve bakım maliyeti gerektirir [68].

2.2.5. Laminer Metodu ile Kaplama Yöntemi

Döndürme ve püskürtme kaplama yöntemleriyle kıyaslandığında kaplanan miktardan daha fazla kaplama malzemesi kullanılmaktadır. Daldırma ve akış kaplama yöntemleri ise kaplama malzemesinin raf ömrüne bağlı yöntemler olup optik uygulamalarda daldırma kaplama yönteminde kaplama çözeltisinin sadece %10-20'lik kısmı kaplama yapılabilmesi için kullanılabilir.

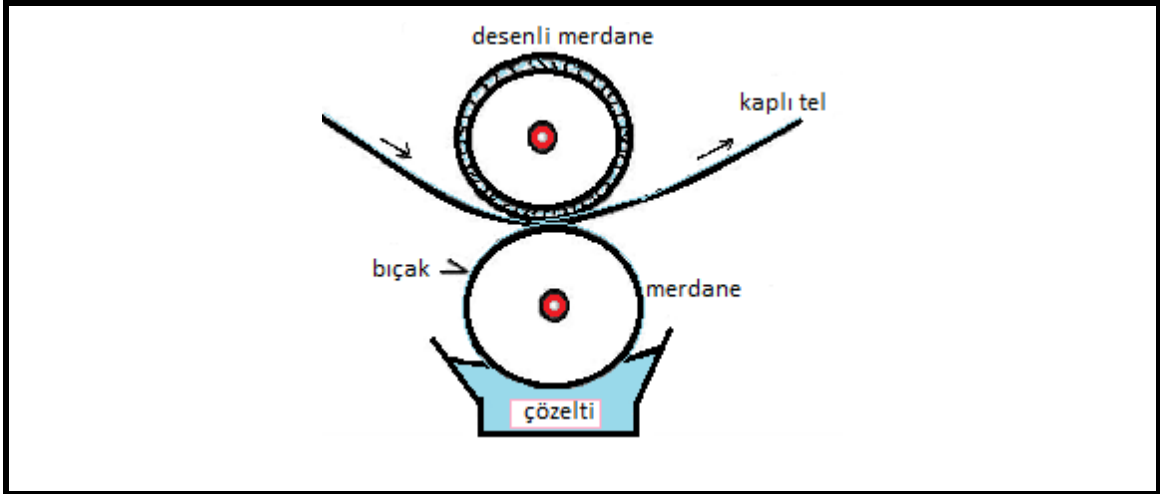


Şekil 2.9. Laminer kaplama prosesinin şematik gösterimi

Altlık yüzeyinin altında bulunan boru şeklindeki dağıtım ünitesi fiziksel temas olmadan hareket ettirilir. Çözelti gözenekli silindir merdane ve altlık yüzeyi arasında kendi kendine meydana gelen bir baskı yapar ve kılcal yığıma koşulları gerçekleştirildiğinden yüksek derecede tek düze bir kaplama oluşturulur. Laminer kaplama yöntemi Şekil 2.9.'da şematik olarak gösterilmiştir. Şekil 2.9.'da görüldüğü gibi biri diğerini takip eden iki ayrı hat kullanılarak çok katmanlı kaplamalar üretilebilir. Bu şekilde birden fazla katmanlı kaplama uygulamaları yapmak da mümkündür [69].

2.2.6. Merdaneli Metodu ile Kaplama Yöntemi

Merdaneli kaplama yöntemi, hareketli bir altlık veya ağ üzerine sürekli dönen bir veya birden fazla merdane kullanılmasıyla ince film kaplama yöntemidir. Yöntem en yaygın merdaneli kaplama uygulaması olan gravür kaplama ve baskı sanayisinde kullanılır. Bu yöntemin amacı düşük akışkanlığa sahip sıvılar kullanılarak yüksek hızlarda ince kaplamalar elde edilmesini sağlamaktır. Bu yöntem sayesinde 15 m/s kaplama hızlarında 1 -50 mm kalınlıklarında kaplamalar elde edilebilir (Şekil 2.10.).



Şekil 2.10. Merdane kaplama yöntemi şematik gösterimi

Bu yöntemle gravür kaplama yapılırken hazırlanan desenler krom merdane yüzeyin kimyasal dağlama, mekanik ya da elektro mekanik olarak kazınarak oluşturulur. Kaplamada kullanılan merdane üzerinde oluşan fazla kaplama çözeltisi esnek bıçaklar yardımıyla ile sıyrılır. En önemli avantajları; yüksek hızlarda üretim yapılabilmesi, kaplama kalınlıkları ve homojenliği merdane yüzeylerindeki doku hacmi ve homojenliği ile kontrol edilebilmesidir. Ancak bu yöntemde merdanelerin aşınması ve işlem

parametrelerinin değiştirilmesinin uzun zaman alması hem ekonomik açıdan hem de zaman açısından problem oluşturmaktadır. Bu yöntem plastik şeritler üzerine anti-reflektif kaplamalar yapılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır [70].

2.2.7. Baskı Metodu ile Kaplama Yöntemi

Baskı kaplama yöntemi dekor camlar için yaygın olarak kullanılır. Bu yöntemde kaplama belirli bir dokuya sahip ipekten yapılmış taslak tabakasına zelti emdirildikten sonra malzeme yüzeyine baskı uygulanması ile gerçekleşir. Organik polimer kökenli malzemeler kaplama malzemesi olarak kullanılıp oluşan film kalınlığı 10-100 μm aralıklarındadır. Kaplama işleminde seramik boyalı emaye kaplamalar ve uygun ergime sıcaklıklı flitler kullanılabilir. Kaplamaların uygulanmasında düşük sıcaklık pirolizi ya da ultra viole (UV) pirolizi tercih edilmelidir.

Bu yöntem genellikle otomotiv sanayisinde, dekoratif cam imalatında, gösterge panellerinin iinin ve fırın camlarının kaplamasında ve ayrıca seramik ve cam yüzeylerin cam kaplanmasında, mikro optik elementlerde de kullanılmaktadır [71].

2.2. Sol-jel Yönteminin Avantajları ve Dezavantajları

Sol-jel yöntemi, kullanılan diğer kaplama yöntemlerine göre birçok avantajının olması nedeniyle teknolojide oldukça tercih edilen bir yöntemdir. Yöntemin bazı avantajlarını şöyle sıralayabiliriz;

- ✓ Düşük sıcaklıklarda saf ve homojen yapıda filmlerin elde edilebilmesi,
- ✓ çok katlı kaplama yapılabilmesi
- ✓ Kaplanan filmin mikro yapısının kolaylıkla kontrol edilebilir olması
- ✓ Değişik geometrilere sahip cisimlerin homojen olarak kaplanabilmesine olanak sağlaması,
- ✓ Yeni malzemeler ve özellikler elde etmenin mümkün olması,
- ✓ Tehlikesiz olması.

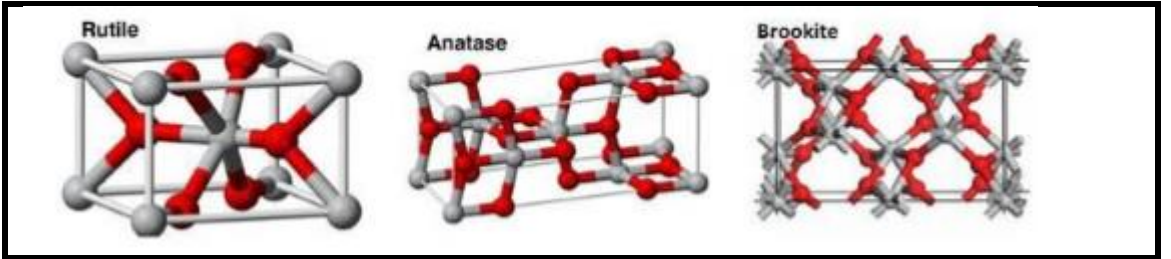
Bunlarla birlikte sol-jel yönteminin bazı dezavantajlarını şöyle sıralayabiliriz;

- ✓ Kaplama işlemi sırasında malzeme kaybının çok fazla olması,
- ✓ Filmlerde kalıntı hidroksil ve karbon zeltisinin kalması,
- ✓ Kullanılan kimyasal zeltelerin sağlığa zararlı olması,
- ✓ Yöntemde kullanılan hammadde maliyetinin yüksek olması,

- ✓ Oluşan yapı içerisinde küçük gözeneklerin kalması,
- ✓ Tercih edilen yöntemle göre kaplama işleminin uzun sürmesi [4,27].

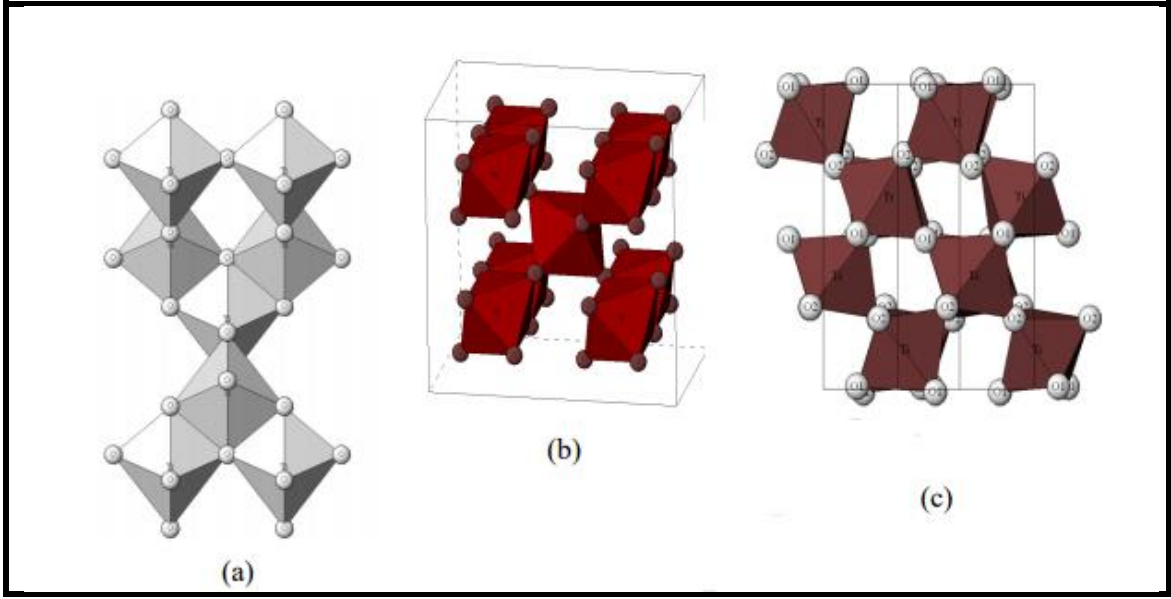
2.3. TiO₂'nin Temel Özellikleri

TiO₂ doğada rutil, anataz ve brokit olmak üzere üç farklı kristal kafes yapısına sahiptir [72]. TiO₂, 3,84 g/cm³ yoğunluğundaki anataz tetragonalı, 4,065 g/cm³ olan ortorombik brokit, rutil tetragonal (4,235 g/cm³) ve yoğunluğu 4,35 g/cm³ olan yüksek basınç ortorombik TiO₂ modifikasyonu olmak üzere dört polimorfı meydana gelmektedir [73]. TiO₂ sadece rutil halde en kararlı haldedir. Rutil, anataz ve brokitten daha yaygındır. Anataz ve rutil TiO₂ kristalleri tetragonalıdır. ±1858 °C gibi çok yüksek erime sıcaklığına sahip olduğundan kaplama malzemesi olarak kullanılır. Anataz fazdaki TiO₂ kristalleri daha düşük sıcaklıklarda meydana gelmekte ve yüksek sıcaklıklara çıktıkça rutil kristal yapıya dönüşmektedir. Erime sıcaklığı ±1858 °C'den yüksek olan rutil ise yüksek sıcaklıklarda kararlı bir fazdır. Brokit ise sadece minerallerde bulunan ortorombik faz yapısına sahiptir [74]. Anataz fazı 550-600 °C'den sonraki sıcaklıklarda rutil fazına dönüşmeye başlamaktadır.



Şekil 2.11. TiO₂'ye ait kafes yapıları.

Anataz geri dönüşümsüz olarak molekül değişikliği ile rutil modifikasyonunu değiştirir. Rutil anatazdan kayarak (kayma mekanizması) ile oluşur. Her iki modifikasyon da 6 oksijen atomu ile oktahedral olarak çevrelenmiş olan titanyum atomlarıyla tetrahedraldır. İki modifikasyon arasındaki farklılıklar latis sabitlerindeki farklılığa bağlıdır. Rutilin latis sabitlerinden a=4,59, c=2,96 iken anatazda a=3,79 ve c=9,51'dir. Brokitte ise a=5,43, b=9,16 ve c=5,13 olmaktadır [75].



Şekil 2.12. TiO₂'nin kafes yapıları a) anataz, b) rutil, c) brokit.

Literatürde şimdiye kadar rutil, anataz ve amorf yapılar ayrıntılı olarak incelenmiştir [76]. TiO₂'in anataz ve rutil fazları Şekil. 2.11.'de görüldüğü gibidir. Anataz ve rutil yapının her ikisi de tetragonal, brokit ise ortorombik kristal yapıdadır. Anataz yapı birim hücre başına 12 ve rutil yapı birim hücre başına 6 atom içerir. İki yapının komşu atomlar arasındaki uzaklıkları farklıdır. Ti-Ti arasındaki uzaklık, anataz yapıda rutil yapıdan daha kısa iken, Ti-O arasındaki uzaklık rutil yapıdan daha uzundur [77]. Bir Ti atomunun oksijen atomlarıyla yaptığı 6 bağdan iki tanesinin uzunluğu daha büyüktür. Her iki yapıda da Ti-O ve O-Ti-O arasında iki farklı bağ açısı vardır [78]. Anataz ve rutil fazları TiO₆ oktahedral temel yapılarında oluşan ve ikisi de tetragonal kristal yapılara sahiptir. Anataz ve rutil fazlarını birbirinden ayıran temel özellik oktahedronların dizilimlerini etkileyen oktahedron yapılarındaki kristal faz dizilimi farklılığıdır. Anataz ve rutil yapıları her biri Ti⁺⁴ iyonu oktahedronda bulunan 6 O²⁻ iyonu ile çevrilidir. Rutil fazı anataza göre daha simetrik bir yapı göstermektedir. Bu simetri farkı bant aralığını etkilemektedir. Anataz fazın yasak enerji bant aralığı 3,2 eV, rutil fazın yasak enerji bant aralığı 3,0 eV'dır. Bu yasak enerji bant aralığı farkı fotokatalitik aktiviteyi etkilemektedir. Anataz faz yapısı 388 nm dalga boylarındaki ışınları, rutil faz ise 413 nm ve daha düşük dalga boylarındaki ışınları absorbe etmektedir. [74].

3. BÖLÜM

MATERYAL VE METOT

Bu bölümde, sol-jel yöntemiyle TiO₂ nanokristallerinin hazırlanması ve deneysel aşamaları, hazırlanan jelin seramik karo üzerine kaplanması (uygulanması) ve elde edilen yüzeylerin XRD ve SEM-EDX teknikleri ile karakterize edilmesi ve sırlı seramik karolara uygulanan standart testlerin (aşınma, lekelenme testi, renk ve parlaklık ölçümleri) deneysel süreçleri hakkında bilgi verilmektedir.

3.1. Sol-Jel Yöntemi İle Örneklerin Hazırlanması

3.1.1. Çözeltilerin Hazırlanması

Kaplamalar için hazırlanan sol-jel çözeltileri için başlangıç malzemeleri olarak metal alkoksit, çözücü ve katalizör kullanılmıştır. Çözeltiler başlangıç malzemelerinin metal alkoksit:çözücü:katalizörün hacimce oranları; 1:5:x (x= 0.3, 0.5, 0.7) şeklindedir. Çözeltiler iki farklı katalizör (diethanolamin ve asetik asit) kullanılarak iki grup olarak katalizör oranları değiştirilerek hazırlanmıştır.

Solü hazırlamak için metal alkoksit (ön başlatıcı) olarak titanyum(IV) izopropoksit (TTIP), çözücü olarak etanol ve katalizör olarak diethanolamin veya asetik asit kullanılmıştır. Çözeltiler TTIP: etanol: diethanolamin veya asetik asitin 1:5:x hacim oranı (x = 0,3, 0,5, 0,7) karıştırılarak hazırlanmıştır. İlk olarak cam behere alınan 10 mL TTIP içerisine 50 mL etanol eklenmiş daha sonra 3,5,7 mL diethanolamin ayrı ayrı konularak 3 farklı sol hazırlanmıştır. Aynı şekilde diethanolamin katalizör yerine asetik asit katalizör kullanılarak 10 mL TTIP içerisine 50 mL etanol eklenmiş daha sonra 3,5,7 mL asetik asit ayrı ayrı konularak 3 farklı sol hazırlanmıştır. Soller diethanolamin ve TTIP arasındaki reaksiyon oranını arttırmak için veya asetik asit ve TTIP arasındaki reaksiyon oranını arttırmak için oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda (80 rpm karıştırma hızında) 2 saat karıştırılmıştır. Hazırlanan soller 24 saat süreyle karıştırılmadan (buharlaştırmanın minimuma indirgenmesi ve ortamdaki tozlardan etkilenmemesi için beherin üstüne streç film çekilerek) yaşlandırma için oda koşullarında bekletilmiştir. Sollerin hazırlanışından kaplanmasına kadar yapılan deneysel akış diyagramı Şekil 3.1. 'de verilmiştir. Sonuç olarak şeffaf ve berrak soller elde edilmiştir. TiO₂ sollerin oluşup

oluşmadığının anlaşılabilmesi için bir kısmı tüp fırında 500 ve 600°C’de kurutularak toz haline getirilmiş ve XRD spektrumları alınmıştır (Şekil 4.1.).



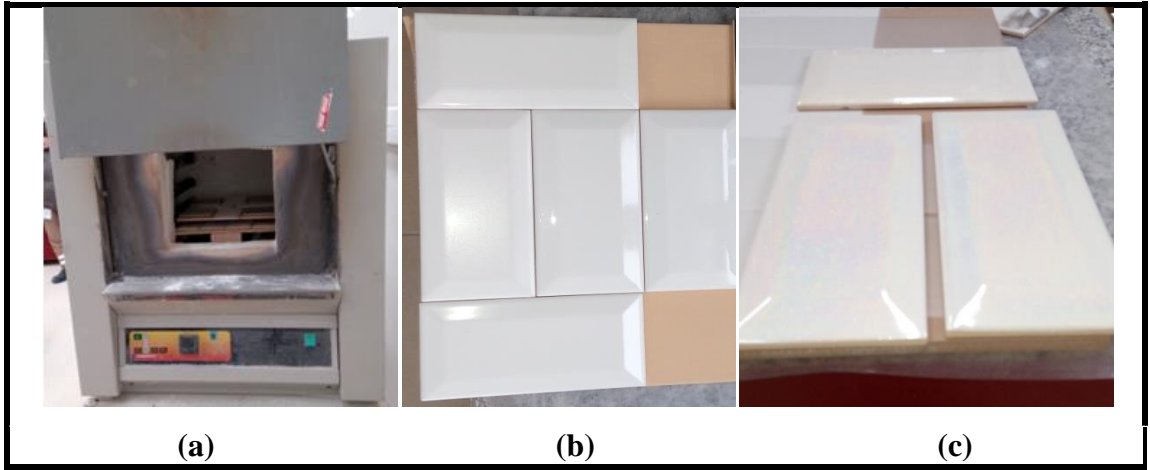
Resim 3.1. Sol hazırlanışı ve uygulanması.

3.1.2. Yüzeylerin Kaplanması

Altlık olarak Yurtbay Seramik A.Ş.’den sağlanan yer ve duvar karoları (monoporoz:preslenerek şekillendirilmiş ve sırlanmış ham karonun bir defada yüksek sıcaklıkta pişirilmesi ile üretilen karolardır) kullanılmıştır. Solü uygulamadan önce sırlı karolar kullanıldı. TiO_2 solü seramik karo altlık üzerine pistole adı verilen SATA minijet marka özel püskürtme tabancası ile kaplanmıştır. Pistole tabancasının püskürtme ağız açıklığı, püskürtme basıncı, solün kıvamı, püskürtme mesafesi, kaplanan yüzeyin kalitesini artırmada rol oynayan önemli faktörlerdendir. Seramik karo altlık üzerine basıncı 3 bara ayarlanmış ve nozül büyüklüğü 0,8 mm olan pistole yardımı ile ≈ 30 cm uzaklıktan püskürtme yapılarak kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Kaplama yapılan örnekler farklı sıcaklıklarda (700 ve 1126 °C) sinterlenmiştir. 1126 °C sıcaklıkta sinterlenen örnekler 44 dk süreyle endüstriyel Roller fırında bekletilmiştir (Resim3.2.). 700 °C sıcaklık için 1 saat süreyle kül fırınında bekletilmiştir. Kül fırının sıcaklık rejimi; 10 °C/dk’lık sıcaklık artışıyla 550 °C’ye çıkarılmış ve ardından 5 °C/dk’lık sıcaklık artışıyla 700 °C’ye çıkarılmıştır (Resim3.2.).



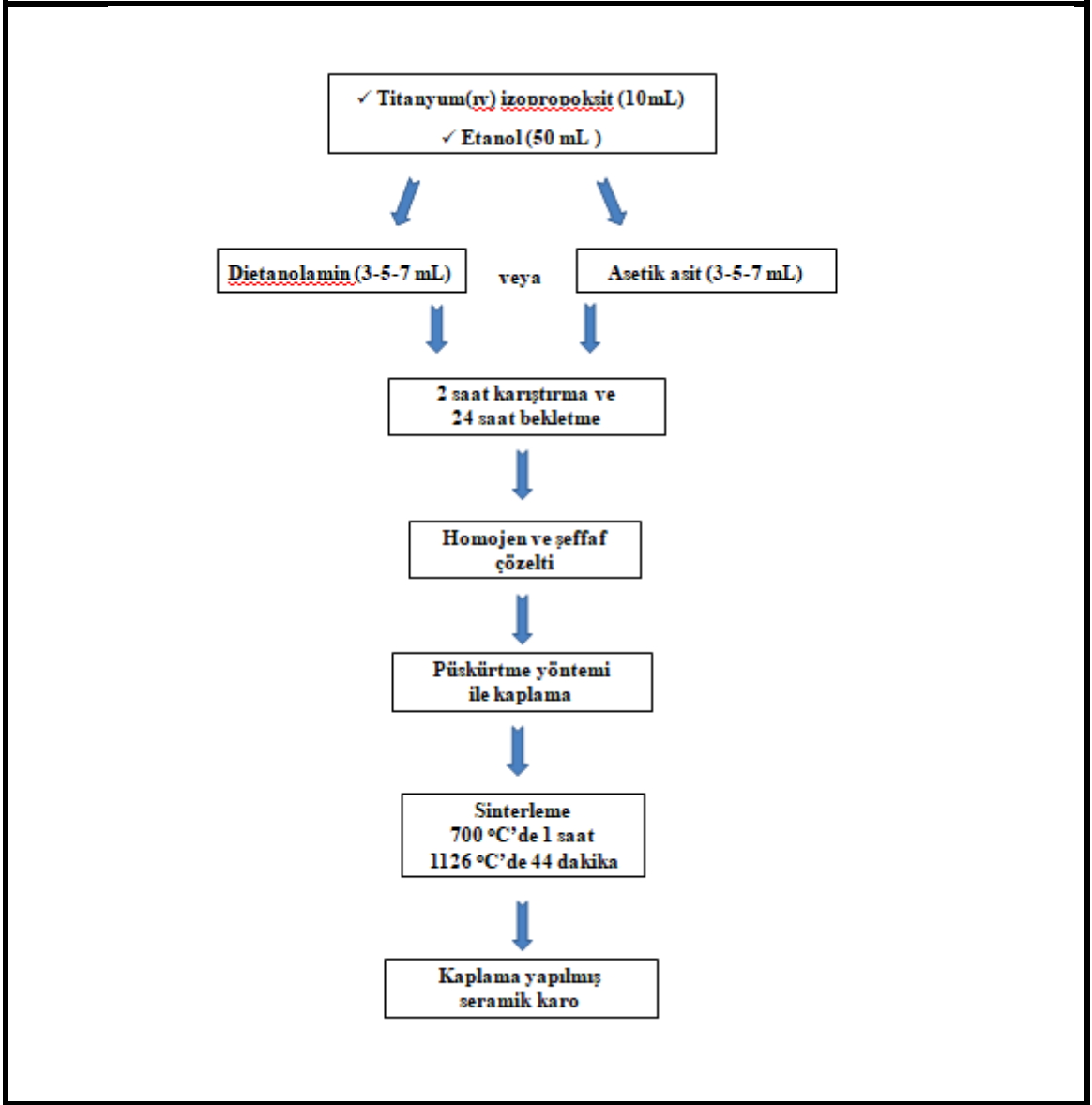
Resim 3.2. Endüstriyel Roller fırın a) giriş b) çıkışı.



Resim 3.3. a) Kül fırını (düşük sıcaklıklar için), b) yüzeyi kaplanmış seramik karoların fırınlanmadan önceki, c) 700 °C'de sinterlendikten sonraki görüntüsü.

Tablo 3.1. Örnek kodları ve hazırlanma koşulları

Örnek kodu	Katalizör	Katalizör oranı (hacimce)	Sıcaklık (°C)	Sıcaklık süresi	Fırın
3A700	Asetik asit	0,3	700	1 saat	Kül
5A700		0,5			
7A700		0,7			
3A1126	Asetik asit	0,3	1126	44 dakika	Endüstriyel Roller
5A1126		0,5			
7A1126		0,7			
3T700	Diethanolamin	0,3	700	1 saat	Kül
5T700		0,5			
7T700		0,7			



Şekil 3.1. Deneysel prosedürü gösteren şematik diyagram

3.2. X-Işını Kırınımı Ölçümü

Kristal malzemelerdeki farklı kristal yapılar (fazlar) ve kristal yapı parametrelerinin tespit edilebilmesi için X-ışını kırınım yöntemi kullanılmaktadır. Bu yöntemde, kristal yapıdaki tanecikler üzerine X-ışınları gönderilir. Kristal yapısında bulunan düzlemlere çarpan X-ışınları düzenli kristal düzlemleri arasında kırınıma uğrayarak saçılır. Saçılan veya yansıyan bu ışınlar bir dedektör tarafından algılanarak bilgisayara aktarılır ve yazılım programı ile yansıyan ışının şiddetinin 2θ değerine karşı grafiği oluşturulur.

X-ışını kırınım ölçümleri, Nevşehir Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (BTUAM)'nde yapılmıştır. TiO₂ kaplanmış seramik yüzeylerin X-ışını kırınımı ölçümleri Rigaku Miniflex 600 X-ışını Difraktometresi'nde (Resim 3.4.) $\lambda=0,154049$ nm dalga boylu CuK _{α} (40kV/15mA) ışığı kullanılarak alınmıştır. Her bir ölçüm için, 0-90°'lik 2 θ tarama açısı aralığında, tarama hızı 0.02 %/s olarak seçilmiştir. Elde edilen X-ışını kırınımı spektrumu, Rigaku PDXL software 2.0 programı ile analiz edilmiştir. Örneklerin X-ışını kırınım deseni elde edildikten sonra yapılan kalitatif analizlerde cihaz kütüphanesinden ICDD kartlarında bulunan maddelerle karşılaştırma yapılarak fazlar belirlenmiştir. Bu sayede yüzeylerdeki faz değişimleri incelenmiş ve literatürdeki faz değişimleri ile karşılaştırılmıştır.



Resim 3.4. Rigaku Miniflex 600 X-ışını Difraktometresi.

3.3. Taramalı Elektron Mikroskobu ve Enerji Saçınımlı X –ışını Ölçümü

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), malzemelerin yüzey özellikleri, aşınma dayanımları, kaplama kalınlığı, tanecik boyutu ve morfolojisi gibi özelliklerin belirlenmesinde kullanılır. Örneklerin mikroyapı incelemeleri için Anadolu Üniversitesi Seramik Araştırma Merkezi (SAM)'nde bulunan Zeiss EVO 50 EP taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. SEM (ZEISS EVO 50 EP ve Zeiss SUPRA 50 VP) ile 20 kV hızlandırma voltajı ve 7-10 mm aralığında çalışma mesafesinde örneklerin

mikroyapıları incelenmiştir. SEM araştırmaları elemental analiz sağlayan enerji saçılımlı X-ışınları spektrometre (EDX) analizleri ile de desteklenmiştir. Ayrıca oluşan kristallerin ve camsı faz kompozisyonunun kimyasal bileşimini belirlemek için EDX (Enerji Saçınımlı Spektrometre) analizi uygulanmıştır.

3.4. Yüzeylere Uygulanan Standart Testler

Seramik karo yüzeylere sol-jel uygulaması, sinterleme ve standart testler endüstriyel koşullar altında (Yurtbay Seramik A.ř. 'de) geręekleřtirilmiştir.

3.4.1. Lekelenme Testi

Sırlı yüzeyleri TiO₂ kaplanmış seramik karolarının lekelenmelere karşı dayanıklılığını belirleyebilmek için hazırlanan lekelenme testine tabi tutulmuştur. TiO₂ kaplanmış yüzeylere TS EN ISO 10545-14 standardına göre leke direnci ve temizlenebilirlik testi uygulanmıştır. Testlerde kromik asit, iyot ve zeytinyağı kullanılmıştır. Yüzeylere bu çözeltilerden (kromik asit, iyot ve zeytinyağı) birkaç damla damlatılarak saat camı ile karo yüzeyinde dairesel olarak yayılmaları sağlandıktan sonra 24 saat bekletilmiştir. Süre tamamlandıktan sonra saat camı alınarak yüzey temizleme işlemine geçilmiştir. Süre sonunda yüzeyler suyla yıkanarak kurutulmuştur. Leke miktarı belirtilen basamaklara göre sınıflandırılmıştır: Karo yüzeyindeki lekeler, su ile temizlenir ve leke çıktıysa Sınıf 5 olarak sınıflandırılır. Leke devam ediyorsa aşındırıcı olmayan zayıf temizleyiciler ile temizlenerek suyla yıkanır, leke çıktıysa Sınıf 4 olarak sınıflandırılır. Leke devam ediyorsa, aşındırıcı etkisi olan güçlü temizleyiciler ile fırça yardımıyla mekanik olarak temizlenerek suyla durulanır, leke çıktıysa Sınıf 3 olarak sınıflandırılır. Leke hala devam ediyorsa lekelerin çıkarılması için çözücü (HCl, KOH, aseton vb.) madde lekelenmenin olduğu yerde 24 saat bekletildikten sonra suyla durulanır, leke çıktıysa Sınıf 2 olarak sınıflandırılır. Leke hala çıkmıyorsa Sınıf 1 olarak sınıflandırılır. Lekelenme testi sonuçları Tablo 4.1.'de verilmiştir.

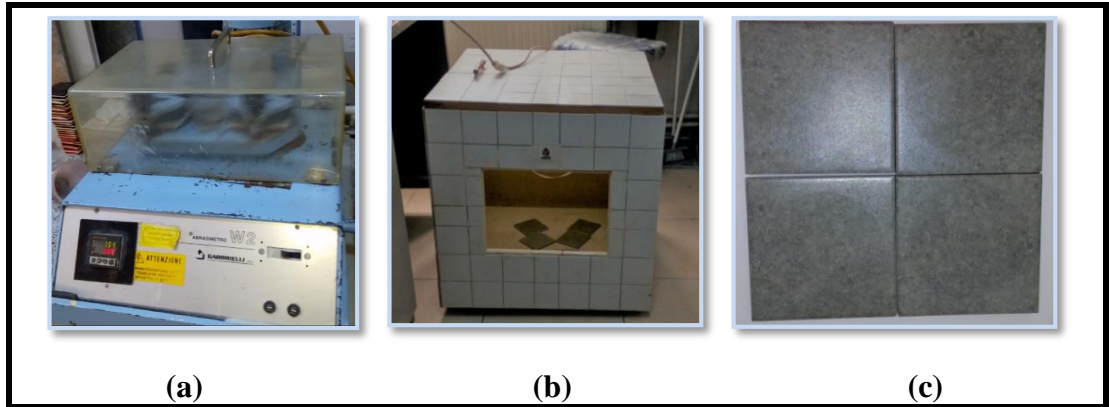


Resim 3.5. Lekelenme testi yapılmış örneklerin görüntüsü.

3.4.2. Aşınma Testi

Aşınma testi Gabbrielli Abrasimetro W2 aşınma cihazı kullanılarak yapılmıştır. Karo örnekler test haznesinin iki haznesine de yerleştirilmiştir. Cihaz haznesine yerleştirilen karonun üzerine ilgili malzemeler (70 g 5 mm çapında, 52,5 g 3 mm çapında, 43,75 g 2 mm çapında, 8,75 g 1 mm çapında çelik bilye, 3 g 80 meşlik korund, 20 mL saf su) konularak, cihazın devri sırasıyla 150, 600 ve 750 devire ayarlanmıştır. Numune karolar işlem sonunda yıkanarak 105-110 °C'ye ayarlanmış etüvde kurutulmuştur. Görünüm karşılaştırması için aşınma testi düzeneğinde 300 lükslük aydınlatma altında aşındırılmış deney numunesi çevresine tamamen aynı numuneler dizilerek aşınma direnci tespit edilmiştir.

Yüzeylerin aşınma dayanımını sınıflandırılması için P.E.I sınıflaması uygulanmıştır (Tablo 3.3.). Resim 3.6'da aşınma testi cihazı, görünüm karşılaştırma düzeneği ve aşınma testi uygulanmış karo örnekleri görülmektedir.



Resim 3.6. a) Aşınma testi cihazı, b) görünüm karşılaştırma düzeneği ve c) aşınma testi uygulanmış granit karo örneklerinin görüntüsü.

Tablo 3.2. P.E.I. sınıflandırması, aşınma devir ve süreleri.

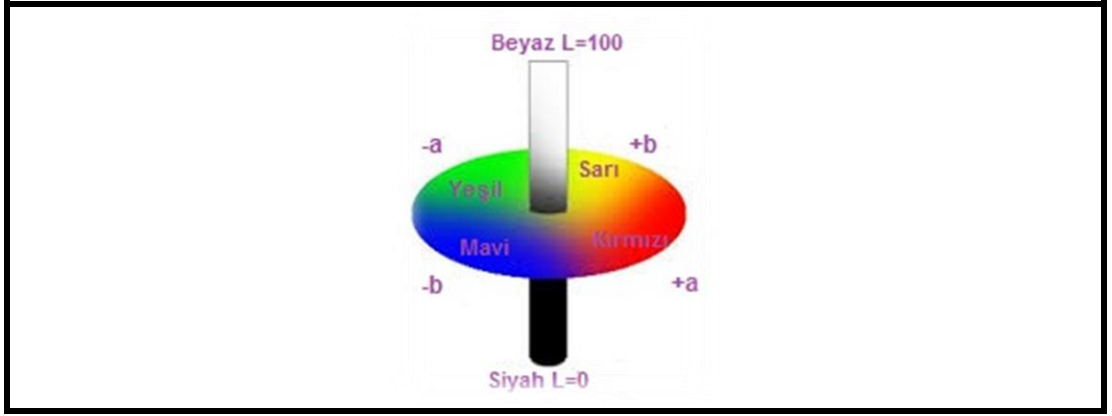
P.E.I. Sınıfı	Devir	Süre(dakika)	Kullanım Alanları
I	150	0,5	Çıplak ayak veya yumuşak tabanlı ayakkabılar ile dolaşılan zeminlerde kullanılabilir.
II	600	2	Yumuşak veya normal tabanlı ayakkabılar ile dolaşılan (banyo, WC gibi) zeminlerde kullanılabilir.
III III	750 1500	2,5 5	Normal tabanlı ayakkabılar ile dolaşılan zeminlerde (konutlarda daire içinde) kullanılabilir.
IV IV	2100 5000	7 20	Trafiğin yoğun olduğu (banka, okul, otel, restoran gibi) zeminlerde kullanılabilir.
V	12000	40	Yük ve yaya trafiğinin yoğun olduğu zeminlerde (hastane, müze, havaalanı ve tren istasyonu, işyeri – iş hanı gibi) kullanılabilir..

Yukarıdaki sınıflandırmalar göz önüne alınarak, P.E.I.-I sınıfından olan seramik karoların aşınmaya karşı en az dayanıklı olan seramikler, P.E.I. -V sınıfı olan seramik karoların ise aşınmaya karşı en çok dayanıklı seramikler olduğu kabul edilecektir.

3.4.3. Renk Ölçümü

Seramik karo sektöründe elde edilen tasarımların sürdürülebilirliğinin sağlanması amacıyla kullanılan teknik değişkenlerin yanında malzemelerin veya bileşenlerin yüzey yapısını belirlemede renk ve parlaklık ölçümü çok önemli değişkenlerdir ve kalite kontrol sürecinde kontrol edilmesi gereklidir.

Sinterlenen örneklerin renk ölçümü için Yurtbay Seramik Fabrikaları Ar-Ge Laboratuvarlarında bulunan X-Rite SP62 spektrofotometresi kullanılmıştır (Resim 3.7.a)). Kaplamanın karo rengi üzerindeki etkisi $L^*a^*b^*$ (L^* : beyaz; -a:yeşil, +a:kırmızı; b:mavi, +b:sarı) CIE (Commission Internationale de L.Eclairage: Uluslararası Aydınlatma Komisyonu) Lab yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Hem kaplanmamış (standart karo) hem de kaplanmış yüzeylere yapılan renk ölçümleri sonucunda elde edilen CIE Lab uzayına ait ölçülen değerler Tablo 4.2’de verilmiştir. Burada ölçülen L, a ve b değerleri aşağıdaki renkleri ifade etmektedir (Şekil 3.2.).



Şekil 3.2. CIE Lab renk uzayı

L*: Siyah ile beyaz arasındaki renk dengesini belirler, “0” değeri siyahı verirken, “100” değeri dağılmış beyaz rengi verir.

a*: Kırmızı ile yeşil arasındaki renk dengesini belirtir, eksi değerler yeşili gösterirken artı değerler kırmızıyı gösterir.

b*: Sarı ile mavi arasındaki renk dengesini belirtir, eksi değerler maviyi gösterirken artı değerler sarıyı gösterir [25,75,79].

Standart karo ve numuneler arasındaki toplam renk farklılığı (ΔE^*) Eşitlik 3.1’de verilmiştir:

$$\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (3.1)$$

ΔL^* , Δa^* ve Δb^* standart karo ile yeni tasarlanmış seramik karoların L^* , a^* ve b^* parametreleri arasındaki farktır. Lekesiz standart numunesi ile asetik asit veya diethanolamin katalizör kullanılarak hazırlanan TiO_2 kaplanmış ve farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş numunelerin yüzeyleri arasındaki renk farklılığı ΔE^* olarak ifade edilmiştir.



Resim 3.7. a) X-Rite SP62 spektrofotometre b) Tronic TRO60 glossmetre

3.4.4. Parlaklık Ölçümü

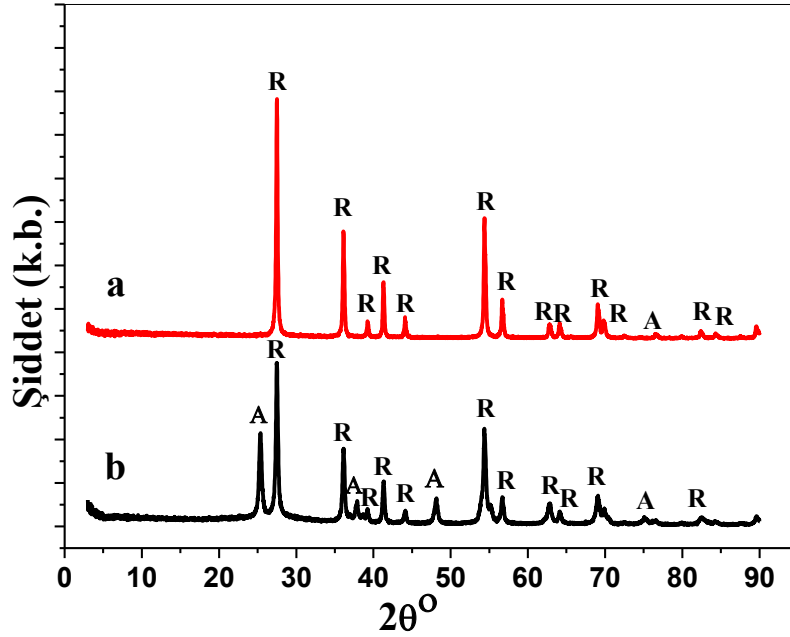
Yüzeylerin parlaklık ölçümü için Yurtbay Seramik Fabrikaları Ar-Ge Laboratuvarlarında bulunan Tronic TRO60 glossmetre kullanılmıştır (Resim.3.7.b)). Cihaz parlaklık standardının üstüne tutularak kalibre edildikten sonra test edilecek seramik karo düz bir zemine konulmuştur. Yüzeyin normali 60° olacak şekilde ışın kaynağı sabitlenerek ölçüm sonuçları kaydedilmiştir. Ölçülen parlaklık değerleri Tablo 4.2.'de verilmiştir.

4. BÖLÜM

BULGULAR

4.1. X-Işını Kırınım Analizi

X-Işını Kırınım spektrumu (XRD) sayesinde kaplama içerisindeki fazlar, kristal yapıları ve büyüme düzlemleri tayin edilmiştir. Yüzeylerdeki faz değişimleri incelenmiş ve literatürdeki faz değişimleri ile karşılaştırılmıştır. Elde edilen kırınım spektrumlarında farklı şiddet ve genişliklerdeki çeşitli piklere karşılık gelen 2θ değerlerine ait grafikler Şekil 4.1-4.4' de verilmiştir.

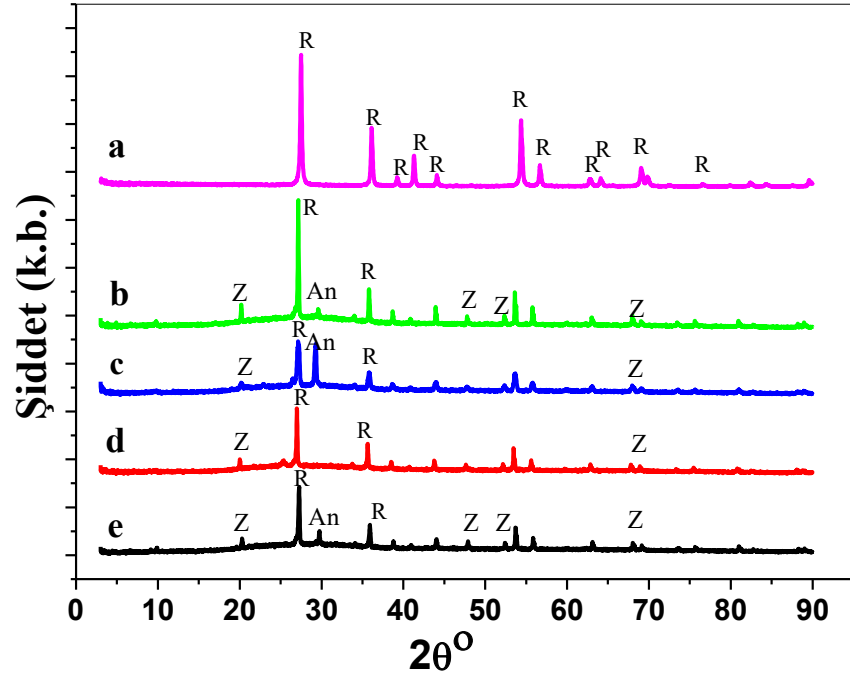


Şekil 4.1. 3T koduyla hazırlanmış a) 500 °C ,b) 600 °C'de 1 saat süreyle tüp fırında kurularak toz haline getirilen TiO₂ toz örneklerin X-ışını kırınımı spektrumu (A:Anataz, R:Rutil).

Çalışmada XRD spektrumuna ilk kez sol-jel yöntemi ile TiO₂ solların üretimi gerçekleştirildikten sonra elde edilen yapının literatürdeki TiO₂ sol yapılarına uyup uymadığının anlaşılması esnasında ihtiyaç duyulmuştur. Bu amaçla Bölüm 3.5.1'de hazırlanmış anlatılan TiO₂ sol 500 ve 600 °C'de tüp fırında kurutulup toz haline getirildikten sonra Şekil 4.1'de görülen XRD spektrumu alınmıştır. Bu aşamada XRD spektrumunun alınması ve yapının oluştuğunun gözlenmesi yöntemin doğruluğu açısından önemlidir. Şekil 4.1'de 3T solünden alınarak 500 °C ve 600 °C sıcaklıkta

1 saat kurutularak toz halinde elde edilmiş örneklerin XRD spektrumları görülmektedir. Elde edilen spektrumda 500 °C’de 1 saat sinterlenmiş örnekte TiO₂’nin anataz fazına ait olduğu belirlenen $2\theta = 25,3^\circ, 37,8^\circ, 38,6^\circ, 48,1^\circ, 55,05^\circ$ ve rutil fazına ait $2\theta = 27,4^\circ, 36,1^\circ, 39,2^\circ, 41,3^\circ$ depikler gözlenmiştir. 600 °C’de sinterlenmiş örnekte ise TiO₂’nin rutil fazına ait olduğu belirlenen; $2\theta = 27,4^\circ, 36,1^\circ, 39,2^\circ, 41,2^\circ, 44,1^\circ, 54,3^\circ, 56,6^\circ, 62,7^\circ, 64,1^\circ, 69,03^\circ, 69,8^\circ, 72,4^\circ, 76,5^\circ, 82,3^\circ, 84,2^\circ, 89,5^\circ$ de pikler gözlenirken, anataz fazına ait piklerin kaybolduğu gözlenmiştir [80], [8], [81]. Anataz fazı 550-600 °C’den sonra rutil fazına dönüşmeye başlamaktadır. Literatürde yer aldığı gibi kristalizasyon tavlama sıcaklığındaki artışın rutil fazına geçişe neden olacağı, geçiş sıcaklığının 550-600 °C arasında olduğu bilinmektedir [82]. 600 °C’de sinterlenmiş toz TiO₂’nin rutil fazına dönüştüğü gözlemlenmiştir. Elde edilen XRD spektrum sonuçlarının literatür ile uyumlu olduğu görülmektedir [83-85]. Ayrıca cihaz kütüphanesinde yapılan tarama sonucunda elde edilen piklerin de TiO₂ yapının pikleri ile uyumlu olduğu görülmüştür. Şekil 4.1’ de görülen spektrumda TiO₂ yapısının oluştuğu açıkça belirlendiğinden üretim yönteminin doğru olduğu söylenebilir.

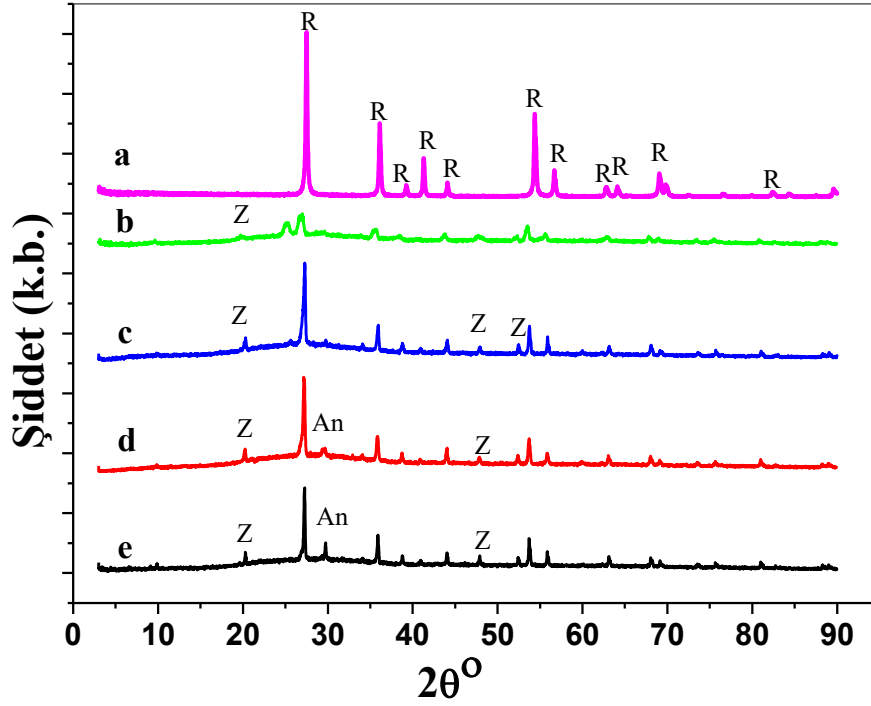
Şekil.4.2’de Katalizör olarak asetik asit kullanılarak, 700 °C’de 1 saat kül fırında sinterlenerek hazırlanmış seramik karo örneklerine ait XRD spektrumu karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Şekil 4.2’de elde edilmiş örneklerin XRD spektrumları görülmektedir.



Şekil.4.2. a) 3T koduyla hazırlanmış 600 °C’de 1 saat süreyle fırında kurutularak toz haline getirilen TiO₂ toz örneklerin, b) 7A700, c) 5A700 d) 3A700, e) standart(altlık) örneklere ait X-ışını kırınımı spektrumu (An: Anortit, R:Rutil, Z:Zirkon).

Şekil.4.2.’de elde edilen spektrumda 7A700, 5A700 ve 3A700 örneklerinde TiO₂’nin rutil fazına ait olduğu belirlenen $2\theta=27,4^\circ$, $36,1^\circ$, $54,3^\circ$, $55,1^\circ$ pikler gözlenmiştir. Ayrıca altlık olarak kullanılan seramik karo yapı içerisinde bulunan zirkon (ZrSiO₄) ve anortit (CaAl₂(SiO₄)₂) fazlarına ait pikler de gözlenmiştir [23,86-87]. TiO₂ kaplanmış karo örneklerinin yüzey özelliklerini etkileyen en önemli faktör altlık olarak kullanılan seramik karo sıırı içerisinde bulunan fazların yüzeye kaplanan TiO₂ tabaka ile etkileşime girerek kristal yapı içine yerleşmesinden dolayı XRD spektrumunda altlık içindeki fazlar ile TiO₂ pikleri birlikte görülmektedir (Şekil.4.2.) [88].

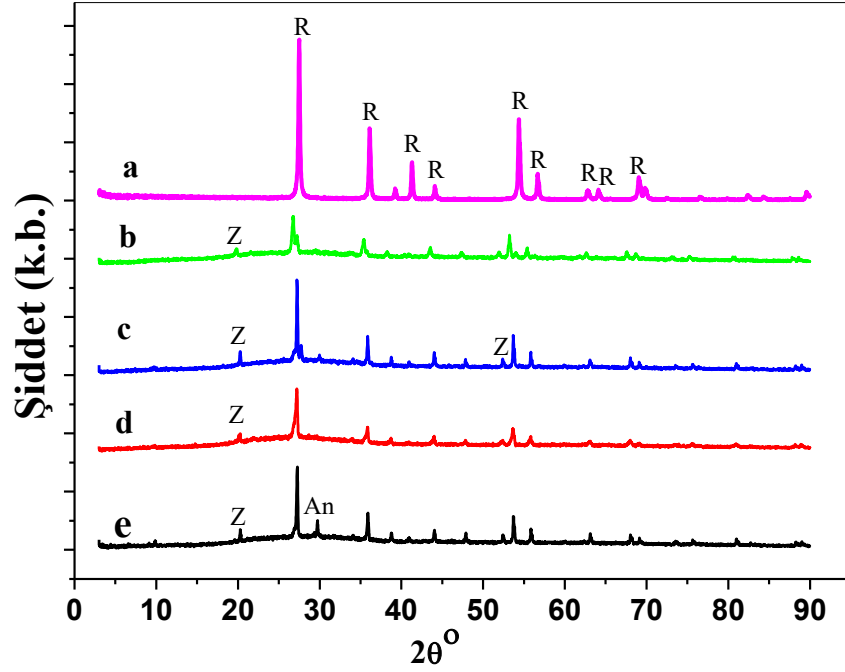
Şekil.4.3’te katalizör olarak dietanolamin kullanılarak, 700 °C’de 1 saat kül fırında sinterlenerek hazırlanmış seramik karo örneklere ait XRD spektrumu karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Şekil 4.3’te elde edilmiş örneklerin XRD spektrumları görülmektedir.



Şekil 4.3. a) 3T koduyla hazırlanmış 600 °C’de 1 saat süreyle fırında kurutulmuş toz haline getirilen TiO₂ toz örneklerin, b) 7T700, c) 5T700 d) 3T700, e) standart(altlık) örneklere ait X-ışını kırınımı spektrumu (An: Anortit, R:Rutil, Z:Zirkon).

Şekil.4.3’de elde edilen spektrumda 7T700, 5T700 ve 3T700 örneklerinde TiO₂’nin rutil fazına ait olduğu belirlenen $2\theta=27,5^\circ$, $35,9^\circ$, $38,8^\circ$, $53,7^\circ$, $55,8^\circ$, $68,09^\circ$, $69,1^\circ$ pikleri gözlenmiştir. Ayrıca altlık olarak kullanılan seramik karo yapı içerisinde bulunan ZrSiO₄ ve CaAl₂(SiO₄)₂ fazlarına ait pikler de gözlenmiştir (Şekil4.3.b-e). TiO₂ kaplanmış karo örneklerinin yüzey özelliklerini etkileyen en önemli faktör altlık olarak kullanılan seramik karo sırası içerisinde bulunan fazların yüzeye kaplanan TiO₂ tabaka ile etkileşime girerek kristal yapı içine yerleşmesinden dolayı XRD spektrumunda altlık içindeki fazlar ile TiO₂ pikleri birlikte görülmektedir (Şekil.4.3.b,c,d). Elde edilen sonuçların literatür ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir [81-92].

Şekil.4.4’de asetik asit kullanılarak 1126 °C’de 44 dk endüstriyel fırında sinterlenerek hazırlanmış seramik karo örneklere 600°C’de sinterlenmiş TiO₂ toz örneğe ve altlık olarak kullanılan seramik karoya ait XRD spektrumu karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

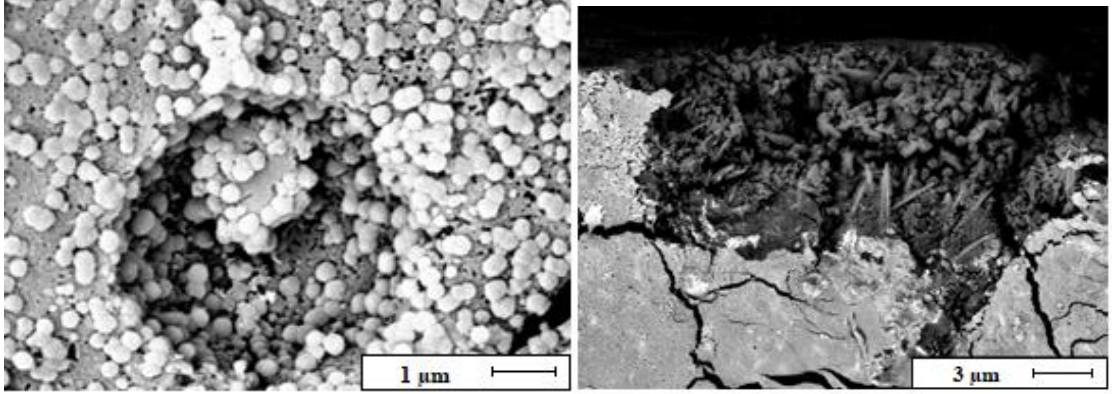


Şekil 4.4. a) 3T koduyla hazırlanmış 600 °C’de 1 saat süreyle fırında kurutulmuş toz haline getirilen TiO₂ toz örneklerin, b) 7A1126, c) 5A1126 d) 3A1126, e) standart(altlık) örneklere ait X-ışını kırınımı spektrumu (An: Anortit, R:Rutil, Z:Zirkon).

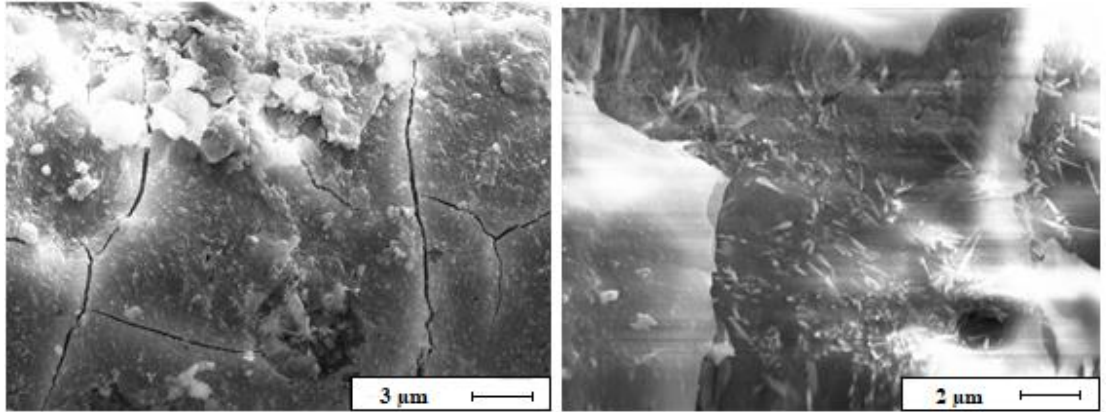
Şekil.4.4’de elde edilen spektrumda 7A1126, 5A1126 ve 3A1126 örneklerinde TiO₂’nin rutil fazına ait olduğu belirlenen $2\theta = 27,5^\circ, 35,9^\circ, 38,8^\circ, 53,7^\circ, 55,8^\circ, 68,09^\circ, 69,1^\circ$ pikleri gözlenmiştir. Elde edilen XRD spektrumu incelendiğinde farklı şiddet ve genişliklere sahip olan pikler görülmektedir ve bu piklerin varlığı yüzeylerin birden fazla faz yapısını içerdiğini göstermektedir. Bu fazların altlık olarak kullanılan seramik karo yapı içerisinde bulunan ZrSiO₄ ve CaAl₂(SiO₄)₂ fazlarına ait pikler olduğu düşünülmektedir (Şekil 4.4.b-e). TiO₂ kaplanmış karo örneklerinin yüzey özelliklerini etkileyen en önemli faktör altlık olarak kullanılan seramik karo içerisinde bulunan fazların yüzeye kaplanan TiO₂ tabaka ile etkileşime girerek kristal yapı içine yerleşmesinden dolayı XRD spektrumunda altlık içindeki fazlar ile TiO₂ pikleri birlikte görülmektedir (Şekil.4.4.b,c,d). Elde edilen sonuçlar literatür ile karşılaştırılmış ve uyum içinde olduğu tespit edilmiştir [92-96].

4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu ve Enerji Saçınımlı X –Işını Analizi

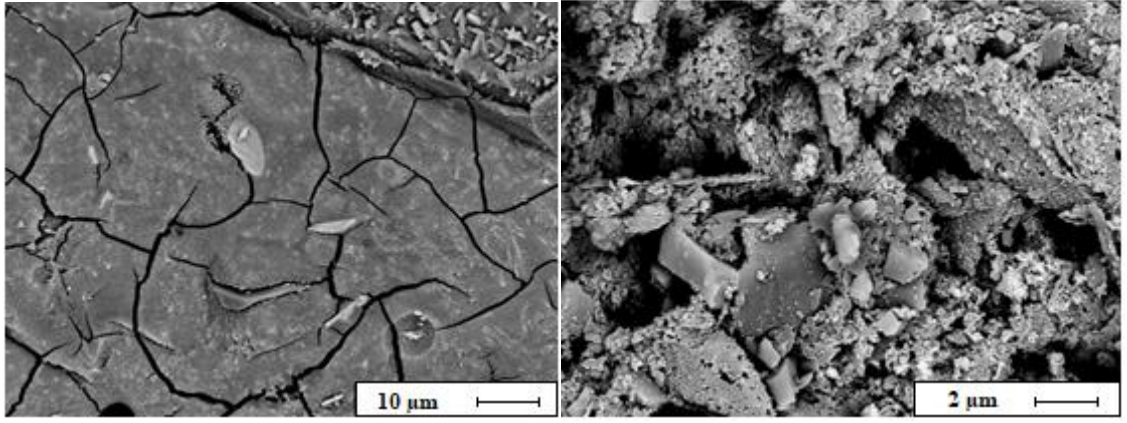
Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizleri malzemelerde ısıl işlem süresince meydana gelen değişiklikleri yani kristal büyümesi, atomik oranlar ve kristal yapısı gibi özellikler hakkında bilgi sağlamaktadır. Seramik karo altlık üzerine hazırlanan ve 700°C hava ortamında bir saat süreyle sinterleme işlemi yapılmış TiO₂ kaplanmış seramik karoların farklı büyütme oranlarında alınmış SEM görüntüleri Şekil 4.5-4.7.'de gösterilmiştir. Geleneksel seramikler düzensiz şekilli topaklanmaların olduğu yapılardan oluşur [18]. Belirli sinterleme işlemleri eşliğinde gerçekleştirilen kaplama sonucunda parçacıklar çok küçük kristallerle (1 µm'den daha az) oluşturulmuştur [97]. SEM görüntülerinde yuvarlak ve iğne gibi parçacıklar titanyum rutil parçacıklarını göstermektedir.



(a)

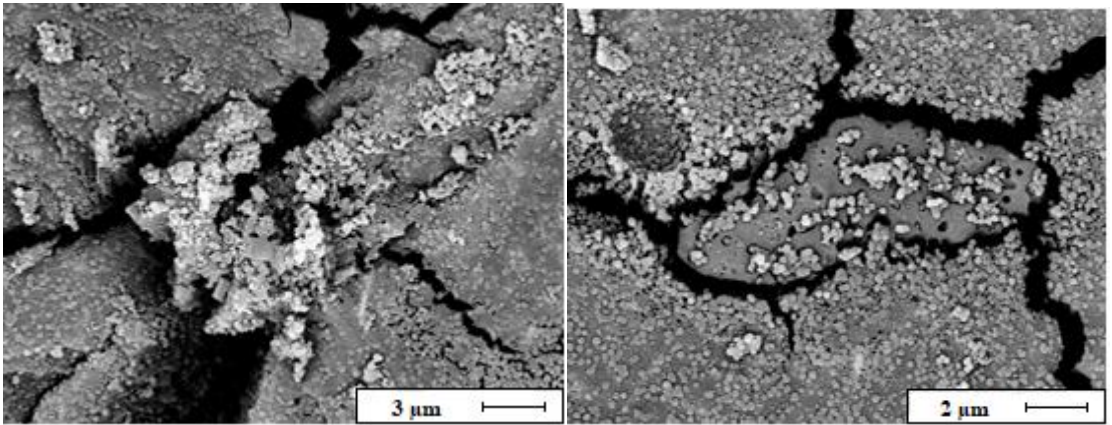


(b)

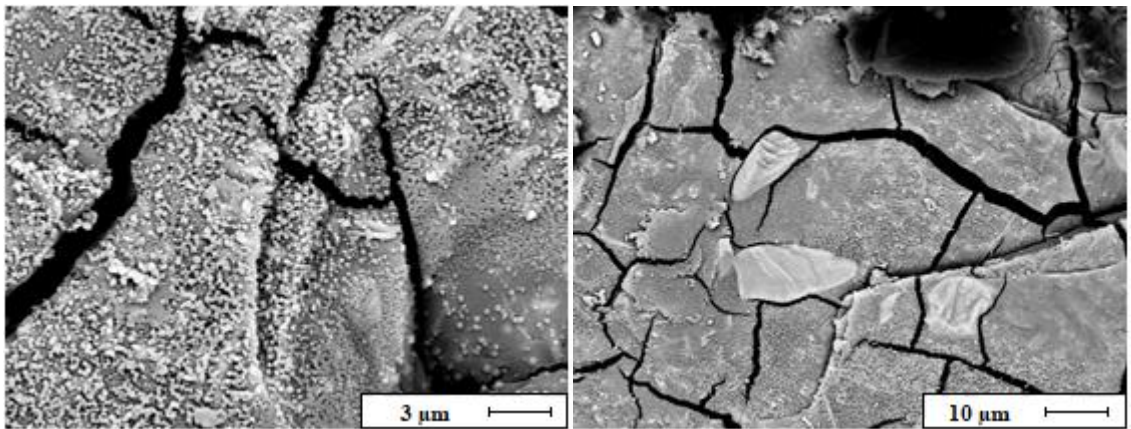


(c)

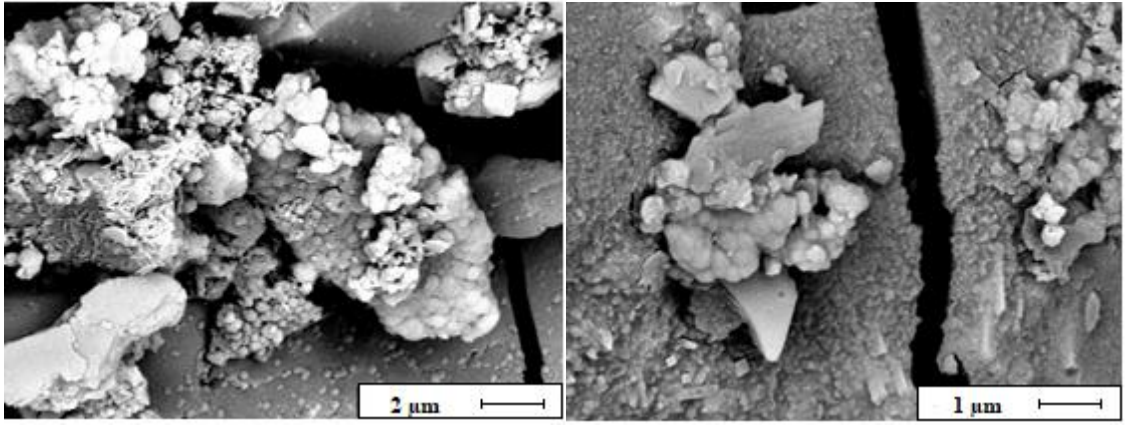
Şekil 4.5. Hazırlanan a) 3A700, b) 5A700, c) 7A700 örneklerine ait SEM görüntüleri.



(a)

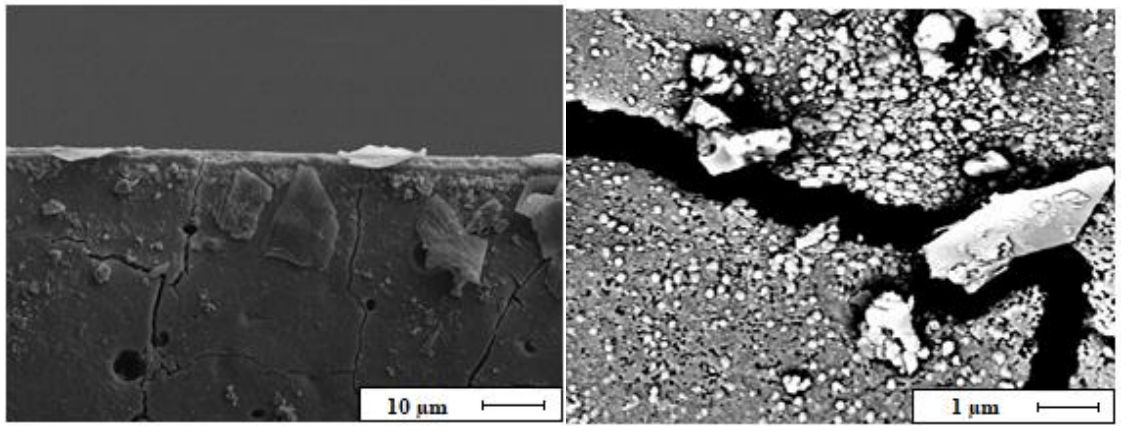


(b)

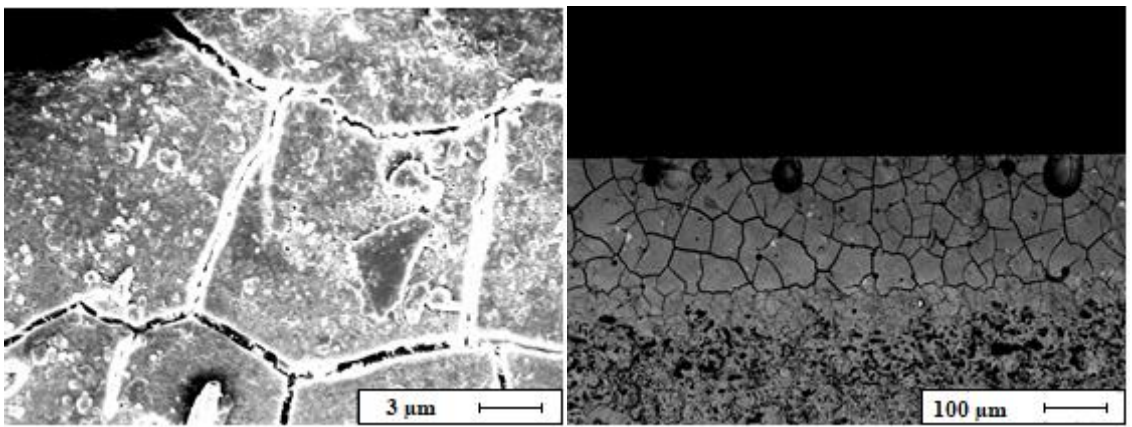


(c)

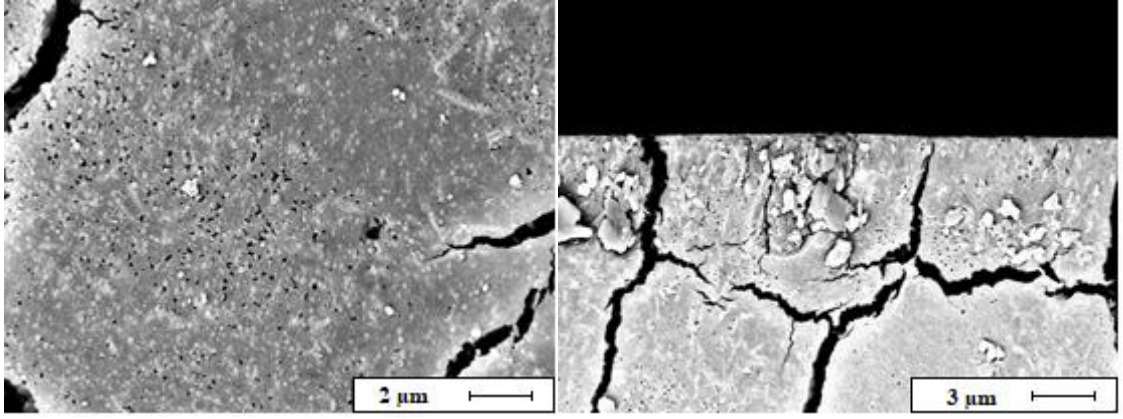
Şekil 4.6. Hazırlanan a) 3T700, b) 5T700, c) 7T700 örneklerine ait SEM görüntüleri.



(a)



(b)



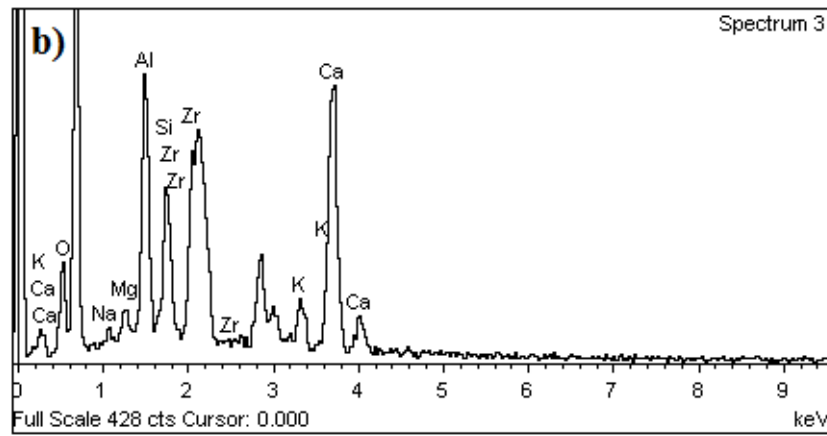
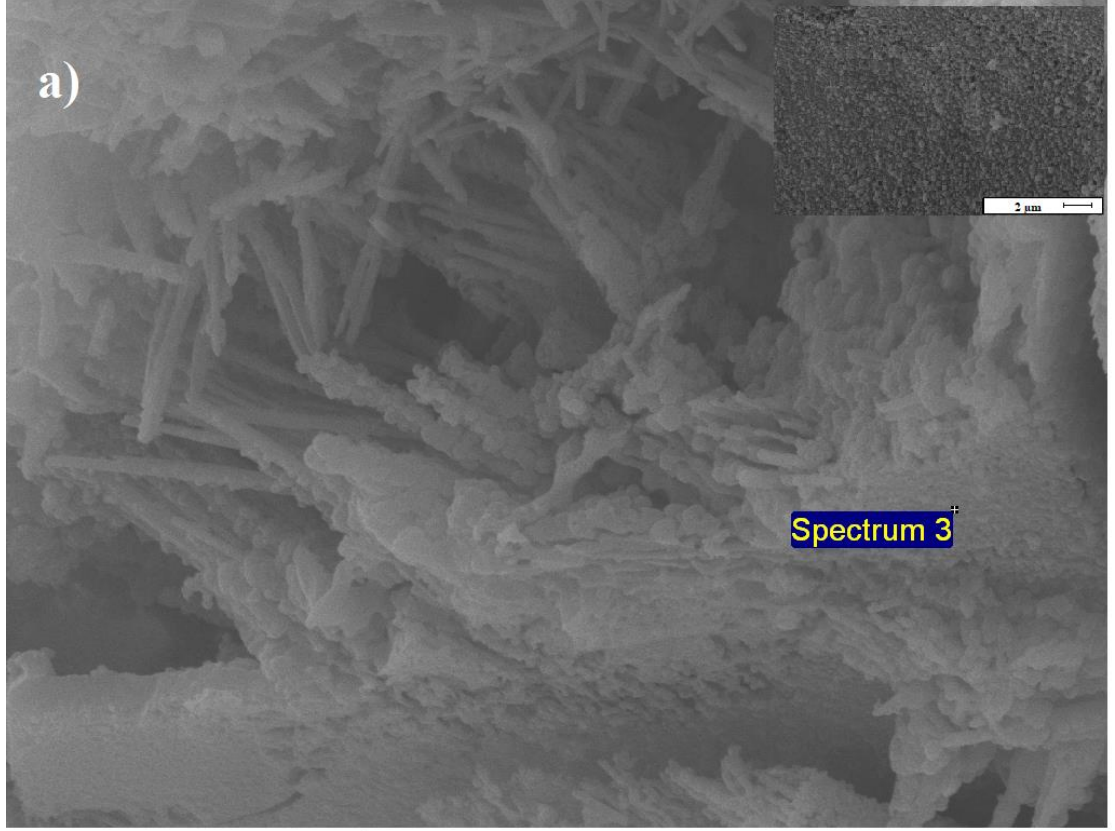
(c)

Şekil 4.7. Hazırlanan a) 3A1126, b) 5A126, c) 7A1126 örneklerine ait SEM görüntüleri.

Küresel toprakların boyutu ve şekli, dağılımın neredeyse düzensiz ve rasgele olduğunu göstermektedir. Mikroyapılarda küresel anortit kristalleri, nispeten büyük yuvarlak ve iğnemsiz açık gri zirkon kristalleri göze çarpmaktadır. Bunlar sırdan gelmektedir. Bazı örneklerde yüzeye yakın kısımlarda rutil kristali görülebilmektedir. Ancak kaplama kalınlığının ince olması ve çok küçük tane boyutlu kaplama kullanılması nedeniyle bünye ve sırdaki kristallere kıyasla rutil kristallerine az rastlanmaktadır.

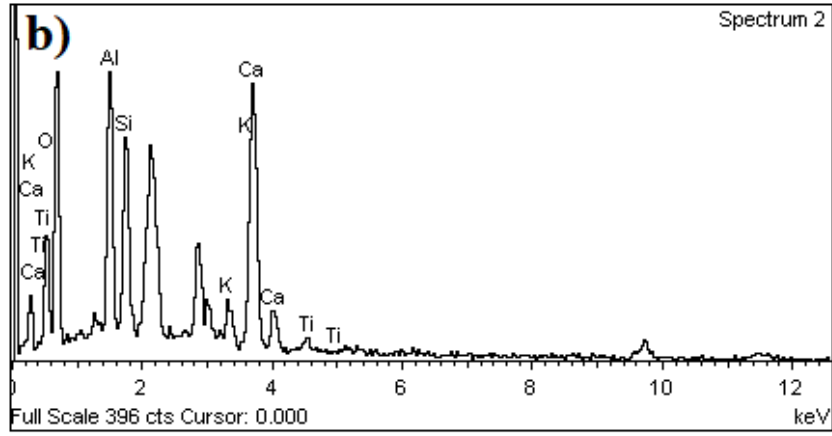
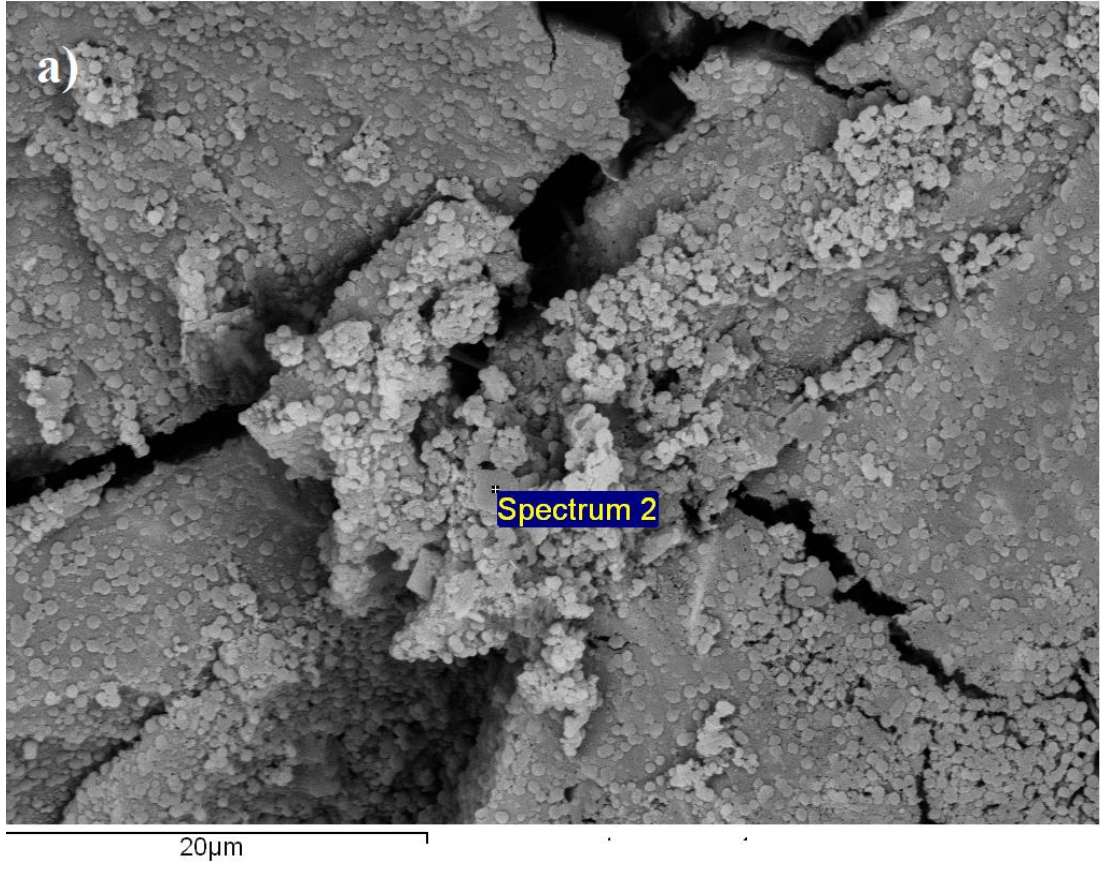
Yüzeyde tutulan TiO_2 miktarı, kaba olan seramik karo yüzeylere TiO_2 'nin daha fazla tutulmasını sağlayarak, daha fazla birikmesine ve daha fazla kalınlığa neden olmasına yol açan yüzey morfolojisinin bir fonksiyonudur [98]. TiO_2 miktarı ne kadar yüksekse, yüzeyde görülen çatlak sayısı o kadar yüksek olur [99]. Yüzeylerin genel morfolojisi sinterleme sıcaklığı ve zamanı açısından da önemli bir fark olmadığını göstermektedir [100-101]. SEM araştırmaları elemental analiz sağlayan enerji saçılımlı X-ışınları spektrometre (EDX) analizleri ile de desteklenmiştir. Şekil 4.8'de altlık olarak kullanılan sırlı seramik karoya ait SEM görüntüleri ve EDX spektrumları verilmiştir. Seramik sırları çeşitli ham madde bileşenlerinden oluşur. Bu sırların temel özelliği cam olmaları ve camsı fazı oluşturan oksitlerin bileşimde önemli yer tutmasıdır [102]. Sırlar $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$, $MgO-Al_2O_3-SiO_2$, $MgO-CaO-SiO_2$ denge diyagramına göre hazırlanır [103]. Belli bir formül yapıya sahiptir ve bu yapıda yer alan oksitlerin cinsi ve oranı sırların özelliklerini belirler. EDX spektrumlarında TiO_2 kaplanmamış sırlı seramik karonun sırlar yapısı içerisinde Al_2O_3 (%10,84), SiO_2 (%6,38), K_2O (%2,95), CaO (%19,74), ZrO_2 (%17,62) ve Na_2O (%0,70) bileşenlerinin olduğu tespit edilmiştir. Şekil

4.8.a'daki SEM görüntüsünde yüzeyde camsı bir yapı ve bünyenin çubuksu kristallerden oluştuğu görülmektedir. EDX analizinde de görüldüğü gibi yapı içerisinde temel seramik bileşenine ait bileşenler bulunmaktadır.



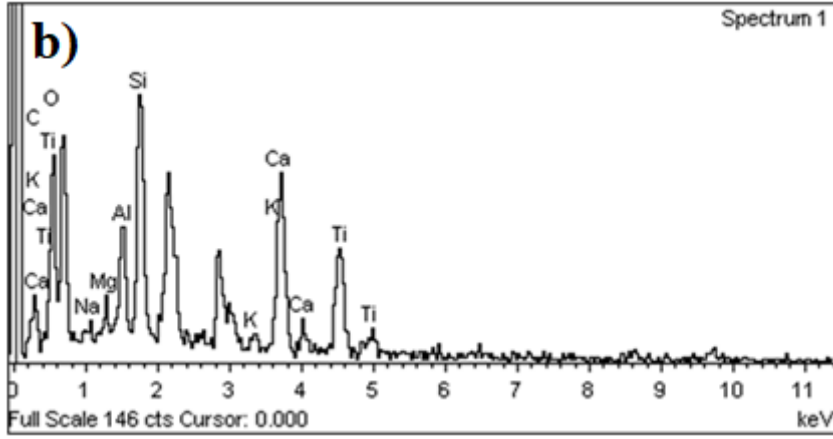
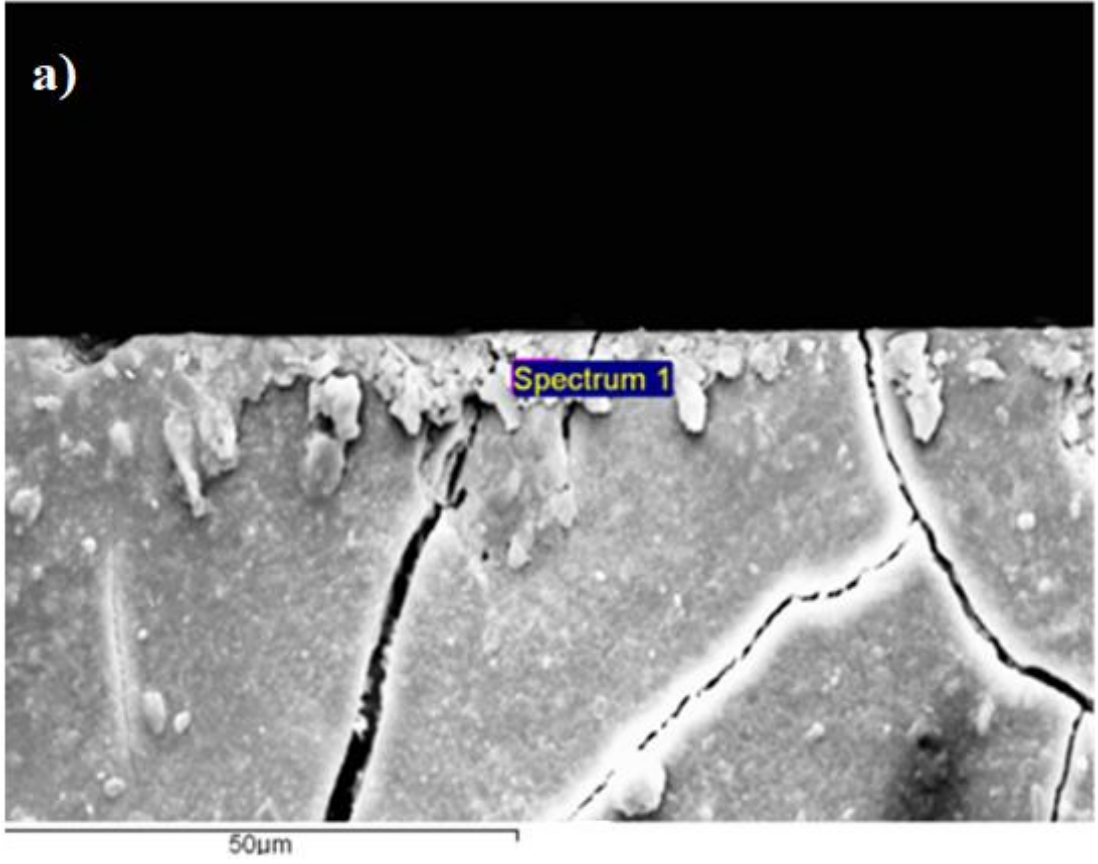
Oksit	Oksit (% Ağ.)
Al ₂ O ₃	10,84
SiO ₂	6,38
K ₂ O	2,95
CaO	19,74
ZrO ₂	17,62
Na ₂ O	0,70

Şekil 4.8. a) Standart (altlık) kaplanmadan önce SEM görüntüsü b) EDX analiz sonuçları



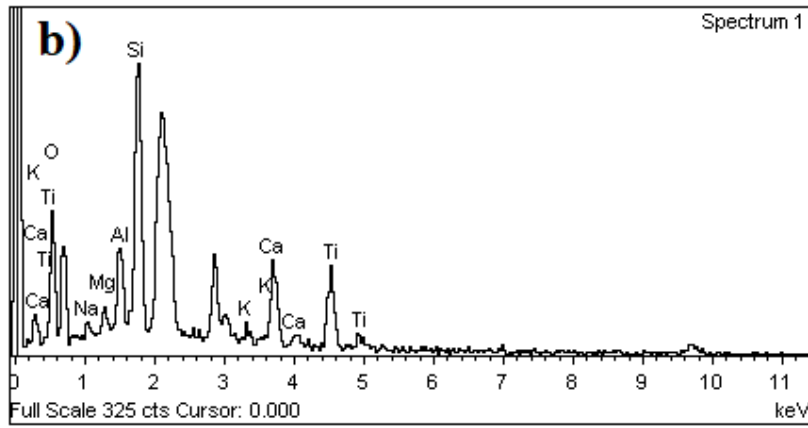
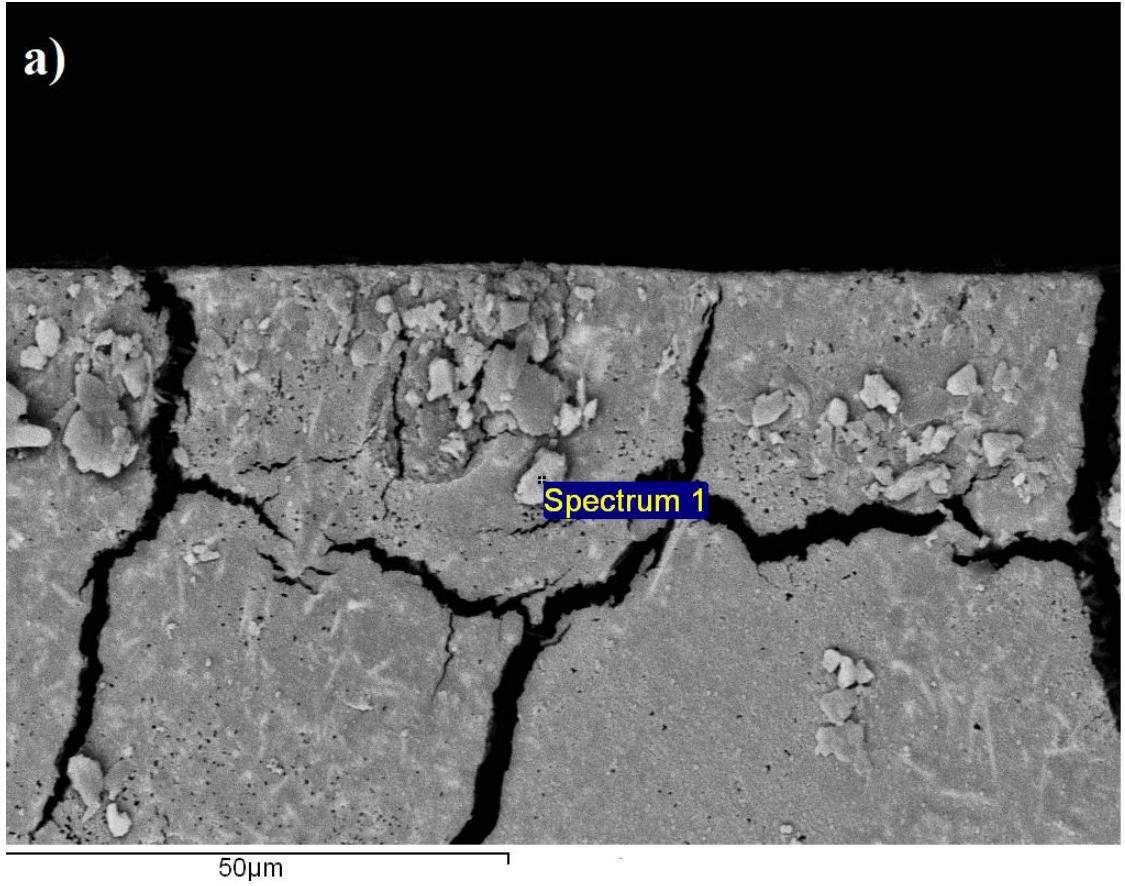
Oksit	Oksit (% Ağ.)
Al ₂ O ₃	15,41
SiO ₂	12,99
K ₂ O	3,31
CaO	26,11
TiO ₂	1,54

Şekil 4.9. a) 3T700 örneğinin SEM görüntüsü, b) EDX analiz sonuçları.



Oksit	Oksit (% Ağ.)
MgO	1,18
Al ₂ O ₃	7,54
SiO ₂	15,79
K ₂ O	1,21
CaO	16,82
TiO ₂	15,00

Şekil 4.10. a) 5A1126 örneğinin SEM görüntüsü, b) EDX analiz sonuçları.



Oksit	Oksit (%Ağ.)
Na ₂ O	1,08
MgO	2,11
Al ₂ O ₃	6,56
SiO ₂	21,36
K ₂ O	1,12
CaO	8,99
TiO ₂	13,81

Şekil 4.11. a) 7A1126 örneğinin SEM görüntüsü, b) EDX analiz sonuçları

3T700 örneğine ait yapılan EDX analizlerinde TiO₂ kaplama içerisinde düşük oranda TiO₂'e rastlanmıştır. Nedeninin TiO₂'in seramik karo üzerinde bulunan sırlı yapıya girmesiyle belirgin fazlar oluşturamaması ve tane sınırlarında nano boyutlu kristaller olduğu düşünülmüştür. TiO₂'in yüksek olduğu yer rutil kristalini göstermektedir. Yüzeğe yakın kısımlarda rutil kristalleri ile karşılaşmıştır. Şekil 4.3'de bu örneğe

yapılan XRD analizi sonucunda tespit edilen $\text{CaAl}_2(\text{SiO}_4)_2$ fazı görüntüsü olduğu düşünülen kristaller görülmektedir. Bu durum EDX analiziyle Al_2O_3 (%15,41), SiO_2 (%12,99) ve CaO (%26,11) değerleri ile de doğrulanmıştır. Bu kristallerin yüzeylerde porlar içerisinde gelişerek büyüdüğü tespit edilmiştir. SEM görüntülerinden de görüldüğü gibi yüzeylerde porların içerisinde yeni kristal oluşumları gözlemlenmiştir. Bu küresel kristaller sırda oluşmuş anortit kristallerini göstermektedir. 5A1126 ve 7A1126 örneklerine ait yapılan EDX analizlerinde ise TiO_2 kaplamalar içerisinde %15,00 ve %13,81 oranında TiO_2 'e rastlanmıştır. Şekil 4.4'de bu örneklere yapılan XRD analizi sonucunda da tespit edilen bu küresel kristaller sırda oluşmuş $\text{CaAl}_2(\text{SiO}_4)_2$ ve TiO_2 rutil fazına ait olduğu düşünülen kristalleri göstermektedir. Bu durum EDX analiziyle sırasıyla Al_2O_3 (%7,54), SiO_2 (%15,79) ve CaO (%16,82) ve Al_2O_3 (%6,56), SiO_2 (%21,36) ve CaO (%8,99) değerleri ile de doğrulanmıştır. SEM ve EDX sonuçlarından seramik karolara kaplanmış TiO_2 rutil yapı ile seramik karo üzerindeki sır yapısının birlikte görüldüğü tespit edilmiştir.

4.3. Yüzeyle Uygulanan Standart Testler

4.3.1. Lekelenme Testi

TS EN ISO 10545-14 standardına göre hazırlanan örneklerin lekelenme direncine olan etkilerini belirlemek üzere standart 700 ve 1126 °C'de sinterlenerek hazırlanmış TiO_2 kaplanmış seramik karo örneklerin yüzeylerine leke direnci ve temizlenebilirlik testi uygulanmıştır. Testlerde kromik asit, iyot ve zeytinyağı kullanılarak oluşturulan lekelerin sınıflandırma prosedürüne göre yüzeylerden uzaklaştırılmıştır. Lekelenme testi sonuçları Tablo 4.1'de verilmiştir. Karo yüzeyindeki lekeler, su ile temizlenebilmiş ve Sınıf 5 olarak tespit edilmiştir.

Lekelenme testi yapılırken, en düşük ΔE^* değeri en yüksek leke direnci olarak da ifade edilir [104]. Tablo 4.2. incelendiğinde; en düşük ΔE^* değeri hesaplanmış örneğin 5T700 olduğu tespit edilmiştir. Bu durumda 5T700 örneğinin leke direncinin en yüksek olduğu söylenebilir.

4.3.2. Aşınma Testi

Gabrielli Abrasimetro W2 aşınma cihazı kullanılarak yapılan aşınma testine ait aşınma devirleri ve süreleri Tablo 4.1.'de verilmiştir. Standart karonun P.I.E. sınıfı II, 3A700 5A700, 7A 700, 3A1126, 5A1126, 7A1 126, 3T700, 5T700, 7T 700 karoların P.I.E. sınıfı ise III olarak tespit edilmiştir.

Tablo 4.1. P.I.E. sınıflandırmasına göre aşınma testine ait aşınma devirleri, süreleri ve lekelenme sınıfı değerleri.

Örnek Adı	150 Devir (0,5 dakika)	600 Devir (2 dakika)	750 Devir (2,5 dakika)	P.I.E. Sınıfı	Lekelenme Sınıfı
Standart	+	+	-	II	5
3A700	+	+	+	III	5
5A700	+	+	+		
7A 700	+	+	+		
3A1126	+	+	+	III	5
5A1126	+	+	+		
7A1 126	+	+	+		
3T700	+	+	+	III	5
5T700	+	+	+		
7T 700	+	+	+		

4.3.3. Renk ve Parlaklık Ölçümü

Seramik karoların rengi kaplama yapılmasıyla değişmiş, gözle rahatlıkla ayırt edilebilen renk ve parlaklık farklılığı meydana gelmiştir. Spektrometre ile ölçülen renk ve glosmetre ile ölçülen parlaklık değerleri Tablo 4.2.'de verilmiştir. Standart örnek ile kaplama yapılmış örneklerin yüzeyleri arasındaki renk farklılığı hesaplanan değerler (ΔE^*) Tablo 4.2.'de verilmiştir. Tablo 4.2. incelendiğinde; asetik asit kullanılarak 700 ve 1126 °C'de sinterlenerek hazırlanmış örneklerin (3A700, 5A1126, 3A1126, 5A700, 7A11226, 7A700) ΔE^* değerlerinin diethanolamin kullanılarak 700 °C'de sinterlenerek hazırlanmış örneklere (7T700, 3T700, 5T700) göre daha yüksek değerler aldığı fakat en yüksek parlaklık değerinin 5T700 örneğinde ölçüldüğü ve bu örneği sırasıyla 7T700, 3A700, 3T700, 7A700 ve 3A1126 örneklerinin izlediği tespit edilmiştir.

Tablo 4.2. Seramik karoların ölçülen renk (L a b) ve parlaklık değerleri.

Örnek	L*	a*	b*	ΔE	Parlaklık (60°)
Standart	94,79	-0,21	1,85	-	87,9
3A700	86,36	0,45	0,95	8,448	143
5A700	91,73	-0,10	2,94	3,038	87,4
7A 700	92,09	-0,03	3,01	2,669	93,4
3A1126	91,64	-0,64	2,49	3,138	92,6
5A1126	91,58	-0,25	3,35	3,168	84,9
7A1126	91,69	-0,71	5,77	2,938	73,7
3T700	93,64	-0,19	2,48	1,137	108
5T700	93,77	-0,17	2,56	0,998	216
7T700	93,22	-0,16	3,24	1,528	213

Tüm örneklerde L* ve a* değerlerinde küçük bir azalma (3A700 örneği hariç) ve kaplamada titanyum nanopartiküllerinin varlığına bağlı olarak b* değerlerinde artış olduğu gözlemlenmiştir [99].

5. BÖLÜM

TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER

Tartışma-Sonuçlar

Sol-jel kaplama yöntemleri, altlıkların (cam, seramik, metal, yarıiletken ve plastik gibi) kaplanarak yüzey özelliklerini iyileştirmek, kaplanmış yüzeylere optik, elektronik, kimyasal ve mekanik gibi özellikler amacıyla uygulanan kaplama yöntemleri olmasına rağmen sol-jel sentezlenmesi ve ürüne uygulanması süreci zor ve zahmetli olduğu için geleneksel üretimde çok kullanılmamaktadır. Bu yüzden sol-jel yönteminin seramik karolara kazandırdığı fonksiyonel özellikler ile ilgili çalışmalar çok sınırlıdır. Bu çalışmada, sol-jel yöntemiyle farklı katalizör kullanılarak hem toz hem de seramik karolara kaplanması sağlanan TiO₂ sentezlenmiştir. TiO₂'nin hem asit hem de baz katalizörle sentezlenebildiği belirlenmiştir. Seramik karolar altlık olarak kullanılarak sol-jel kaplama yöntemleri denenmiş ve endüstriyel olarak kolay, uygulanabilir ve ucuz olması nedeniyle püskürtme yöntemi kullanılmıştır.

X-ışını kırınım spektrumları TiO₂'nin anataz fazına ait olduğu belirlenen $2\theta=25,3^\circ$, $37,8^\circ$, $38,63^\circ$, $48,1^\circ$, $55,05^\circ$ ve rutil fazına ait $2\theta=27,4^\circ$, $36,1^\circ$, $39,2^\circ$, $41,3^\circ$ de, 600°C 'de sinterlenmiş örnekte ise TiO₂'nin rutil fazına ait olduğu belirlenen; $2\theta = 27,4^\circ$, $36,1^\circ$, $39,2^\circ$, $41,2^\circ$, $44,09^\circ$, $54,3^\circ$, $56,6^\circ$, $62,7^\circ$, $64,1^\circ$, $69,03^\circ$, $69,814^\circ$, $72,4^\circ$, $76,55^\circ$, $82,3^\circ$, $84,2^\circ$, $89,5^\circ$ de pikler üretim yönteminin doğru olduğu göstermektedir. Farklı sıcaklıklarda ve farklı katalizörlerle hazırlanan seramik karoların XRD spektrumlarında elde edilen 2θ değerlerinin (7T700, 5T700 ve 3T700 örnekleri için $2\theta=27,5^\circ$, $35,9^\circ$, $38,8^\circ$, $53,7^\circ$, $55,8^\circ$, $68,09^\circ$, $69,1^\circ$; 7A700, 5A700 ve 3A700 örnekleri için $2\theta=27,4^\circ$, $36,1^\circ$, $54,3^\circ$, $55,1^\circ$; 7A1126, 5A1126 ve 3A1126 için $2\theta = 27,5^\circ$, $35,9^\circ$, $38,8^\circ$, $53,7^\circ$, $55,8^\circ$, $68,09^\circ$, $69,1^\circ$) birbirlerine çok yakın olması yapı içinde TiO₂ rutil, ZrSiO₄ ve CaAl₂(SiO₄)₂ fazlarının olduğunu göstermektedir. Sonuçlar literatür ve ICDD kartıyla karşılaştırılmış ve uyum içinde olduğu tespit edilmiştir.

SEM görüntüleri alınan 7T700, 5T700 ve 3T700; 7A700, 5A700 ve 3A700; 7A1126, 5A1126 ve 3A1126 örneklerinde yuvarlak ve iğne şeklinde parçacıkların görüntülenmesi TiO₂ rutil varlığını morfolojik olarak doğrulamaktadır.

EDX spektrumlarında TiO₂ kaplanmamış sırlı seramik karo için Al₂O₃ (%10,84), SiO₂ (%6,38), K₂O (%2,95), CaO (%19,74), ZrO₂ (%17,62) ve Na₂O (%0,70); 3T700 örneği için Al₂O₃ (%15,41), SiO₂ (%12,99) ve CaO (%26,11); 5A1126 örneği için Al₂O₃ (%7,54), SiO₂ (%15,79) CaO (%16,82); 7A1126 örneği için Al₂O₃ (%6,56), SiO₂ (%21,36) ve CaO (%8,99 bileşenlere sahip olması seramik karolara kaplanmış TiO₂ yapı ile seramik karo üzerindeki sır yapısının birlikte olduğunu göstermektedir. EDX spektrumlarında görüldüğü gibi yapıda temel seramik bileşenine ait elementler bulunmaktadır.

Aşınma direnci uygulanan standart karonun P.I.E. sınıfı II, 3A700 5A700, 7A 700, 3A1126, 5A1126, 7A1 126, 3T700, 5T700, 7T700 karoların P.I.E. sınıfı ise III olarak tespit edilmiştir. Renk ve parlaklık testleri uygulanan seramik karoların renk ve parlaklığında fark edilebilir bir değişiklik gözlemlenmiştir. TS EN ISO 10545-14 standardına göre seramik karo örneklerin yüzeylerine leke direnci ve temizlenebilirlik testleri tüm örnekler için “Sınıf 5” olarak belirlenmiştir. En düşük ΔE* değerine sahip 5T700 örneğinin leke direncinin en yüksek olduğu söylenebilir.

Öneriler

Ülkemizde ve dünyada genellikle sol-jel üretimi ve karakterizasyonu üzerine çalışmalar yürütülmektedir. Ancak sol-jelin seramik karo kaplamalar üzerine uygulanması üzerine yapılan çalışmalar çok sınırlıdır. Farklı türde jellerin üretilebilir olması (jel içine farklı ilavelerin yapılması, farklı çözücülerin kullanılması), üretilen jellerin en uygun metotla (sprey uygulama, baskı yöntemi, daldırma kaplama, püskürtme ile kaplama, döndürme kaplama tekniği, akış ve merdaneli kaplama tekniği vb.) yüzeye kaplanması, kaplama sürecinden sonra farklı sinterleme sıcaklık-sürelerine tabii tutulması ile yüzey üzerinde farklı özelliklerin oluşması ile ilgili çalışmalar desteklenmelidir. Bu çalışma ile genellikle fizik kimya alanlarında karakterizasyonu yapılan sol-jelin sırlı seramik karo yüzey üzerine kaplanmasıyla uygulamaya yönelik bir çalışma hem sektöre hem literatüre kazandırılmıştır. Özellikle büyük boyutlu ögeler söz konusu olduğunda, ürünlerin maliyetinin sınırlı bir şekilde artması söz konusudur. Nanoyapılı TiO₂ kaplamaların püskürtme yöntemiyle kaplanabilmesi böylece yüzeylerin kimyasal ve mikroyapısal parametrelerinin tek bir adımda değiştirilebilmesi zaman ve maliyeti önemli derece düşürecektir. Bu tez çalışması ile sentezlenen sol-jel kaplamanın seramik

karo sektöründe değerlendirildiği takdirde endüstriyel bakımdan farklı bir metodun kazandırılmasının yanısıra performans anlamında da farklı fonksiyonel özelliklerin kazandırılmasına ışık tutacak, yaygınlaştığı takdirde ülke ekonomisine faydalı bir çalışma olanağı sağlayacağını düşünmekteyiz. Nano yapılu TiO₂ kaplamalarla farklı bileşimler hazırlanarak kaplama kalınlığının artırılması, düşük sıcaklıkta çalışılması, farklı renk efektleri ve antibakteriyel özelliklerinin de incelenmesini önermekteyiz.

KAYNAKLAR

1. Znaidi, L., "Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review", *Materials Science and Engineering: B*, 174, 18-30, 2010.
2. Niederberger, M., Pinna, N., "Metal oxide nanoparticles in organic solvents: synthesis, formation, assembly and application", *Springer Science & Business Media*, 2009.
3. Livage, J., "Sol-gel processes", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2, 132-138, 1997.
4. Brinker, C.J., Scherer, G.W., "Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing", *Academic press*, 2013.
5. Metroke, T.L., Parkhill, R.L., Knobbe, E.T., "Passivation of metal alloys using sol-gel-derived materials—a review", *Progress in Organic Coatings*, 41, 233-238, 2001.
6. Maruszewski, K., Stręk, W., Jasiorski, M., Ucyk, A., "Technology and applications of sol-gel materials", *Radiation effects and defects in solids*, 158, 439-450, 2003.
7. Aurobind, S., Amirthalingam, K., Gomathi, H., "Sol-gel based surface modification of electrodes for electro analysis", *Advances in colloid and interface science*, 121, 1-7, 2006.
- 8.) Wren, A., Adams, B., Pradhan, D., Towler, M., Mellott, N., "Titanium-vanadium oxide nanocomposite thin films: synthesis, characterization and antibacterial activity", *Materials Chemistry and Physics*, 144, 538-546, 2014.
9. Murugan, K., Subasri, R., Rao, T., Gandhi, A.S., Murty, B., "Synthesis, characterization and demonstration of self-cleaning TiO₂ coatings on glass and glazed ceramic tiles", *Progress in Organic Coatings*, 76, 1756-1760, 2013.
10. Bondioli, F., Taurino, R., Ferrari, A., "Functionalization of ceramic tile surface by sol-gel technique", *Journal of colloid and interface science*, 334, 195-201, 2009.
11. Sciancalepore, C., Bondioli, F., "Durability of SiO₂-TiO₂ photocatalytic coatings on ceramic tiles", *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 12, 679-684, 2015.
12. Ke, S., Cheng, X., Wang, Q., Wang, Y., Pan, Z., "Preparation of a photocatalytic TiO₂/ZnTiO₃ coating on glazed ceramic tiles", *Ceramics International*, 40, 8891-8895, 2014.

13. Luo, Z., Cai, H., Ren, X., Liu, J., Hong, W., Zhang, P., "Hydrophilicity of titanium oxide coatings with the addition of silica", *Materials Science and Engineering: B*, 138 151-156, 2007.
14. Meher, S., Balakrishnan, L., "Sol-gel derived nanocrystalline TiO₂ thin films: A promising candidate for self-cleaning smart window applications", *Materials Science in Semiconductor Processing*, 26, 251-258, 2014.
15. Gürbüz, M., Burçak, A., Doğan, A., "Photocatalytic Performance of TiO₂ Coated Ceramic Tiles", *Anadolu University Journal of Science and Technology-A Applied Sciences and Engineering*, 13, 89-94, 2012.
16. Hofer, M., Penner, D., "Thermally stable and photocatalytically active titania for ceramic surfaces", *Journal of the European Ceramic Society*, 31, 2887-2896, 2011.
17. Zhang, P., Tian, J., Xu, R., Ma, G., "Hydrophilicity, photocatalytic activity and stability of tetraethyl orthosilicate modified TiO₂ film on glazed ceramic surface", *Applied Surface Science*, 266, 141-147, 2013.
18. Lyubenova, T.S., Matteucci, F., Costa, A.L., Dondi, M., Ocaña, M., Carda, J., "Synthesis of Cr-doped CaTiSiO₅ ceramic pigments by spray drying", *Materials Research Bulletin*, 44, 918-924, 2009.
19. Nakajima, A., Hayashi, N., Taniguchi, Y., Kameshima, Y., Okada, K., "Effect of vacuum ultraviolet light illumination on the crystallization of sol-gel-derived titanium dioxide precursor films", *Surface and Coatings Technology*, 192, 112-116, 2005.
20. Määttä, J., Piispanen, M., Kymäläinen, H.-R., Uusi-Rauva, A., Hurme, K.-R., Areva, S., Sjöberg, A.-M., Hupa, L., "Effects of UV-radiation on the cleanability of titanium dioxide-coated glazed ceramic tiles", *Journal of the European Ceramic Society*, 27, 4569-4574, 2007.
21. Ducman, V., Petrovič, V., Škapin, S.D., "Photo-catalytic efficiency of laboratory made and commercially available ceramic building products", *Ceramics International*, 39, 2981-2987, 2013.
22. Raimondo, M., Guarini, G., Zanelli, C., Marani, F., Fossa, L., Dondi, M., "Printing nano TiO₂ on large-sized building materials: technologies, surface modifications and functional behaviour", *Ceramics International*, 38, 4685-4693, 2012.
23. Teixeira, S., Bernardin, A.M., "Development of TiO₂ white glazes for ceramic tiles", *Dyes and Pigments*, 80, 292-296, 2009.

24. Hasmaliza, M., Foo, H., Mohd, K., "Anatase as antibacterial material in ceramic tiles", *Procedia Chemistry*, 19, 828-834, 2016.
25. Dondi, M., Ercolani, G., Guarini, G., Melandri, C., Raimondo, M., e Almendra, E.R., Cavalcante, P.T., "The role of surface microstructure on the resistance to stains of porcelain stoneware tiles", *Journal of the European Ceramic Society*, 25, 357-365, 2005.
26. Özel, E., Bayazit, A., "Petalit ve Nefelinli Siyanitin Porselen Karo Lekelenme Direncine Etkisi", *Journal of Engineering and Architecture Faculty of Eskişehir Osmangazi University*, 24, 2011.
27. Klein, L.C., "Sol-gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics, and specialty shapes", *William Andrew Publishing*, 1988.
28. Machida, M., Norimoto, K., Watanabe, T., Hashimoto, K., Fujishima, A., "The effect of SiO₂ addition in super-hydrophilic property of TiO₂ photocatalyst", *Journal of Materials science*, 34, 2569-2574, 1999.
29. Mackenzie, J.D., Bescher, E.P., "Chemical routes in the synthesis of nanomaterials using the sol-gel process", *Accounts of chemical research*, 40, 810-818, 2007.
30. Pierre, A., "Introduction to Sol Gel Processing", *Boston: Kluwer*, 1998.
31. Hench, L.L., West, J.K., "The sol-gel process", *Chemical reviews*, 90, 33-72, 1990.
32. Gupta, R., Chaudhury, N., "Entrapment of biomolecules in sol-gel matrix for applications in biosensors: Problems and future prospects", *Biosensors and Bioelectronics*, 22, 2387-2399, 2007.
33. Gash, A.E., Tillotson, T.M., Satcher Jr, J.H., Hrubesh, L.W., Simpson, R.L., "New sol-gel synthetic route to transition and main-group metal oxide aerogels using inorganic salt precursors", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 285, 22-28, 2001.
34. Locher, M., Romano, V., Weber, H.P., "Rare-earth doped sol-gel materials for optical waveguides", *Optics and lasers in engineering*, 43, 341-347, 2005.
35. Schubert, U., Huesing, N., Lorenz, A., "Hybrid inorganic-organic materials by sol-gel processing of organofunctional metal alkoxides", *Chemistry of materials*, 7, 2010-2027, 1995.
36. Toygun, Ş., Köneçoğlu, G., Kalpaklı, Y., "General Principles of Sol-Gel", *Sigma: Journal of Engineering & Natural Sciences/Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 31, 2013.

37. Banger, K., Yamashita, Y., Mori, K., Peterson, R., Leedham, T., Rickard, J., Siringhaus, H., "Low-temperature, high-performance solution-processed metal oxide thin-film transistors formed by a sol-gel on chip process", *Nature materials*, 10, 45, 2011.
38. Antonelli, D.M., Ying, J.Y., "Synthesis of hexagonally packed mesoporous TiO₂ by a modified sol-gel method", *Angewandte Chemie International Edition*, 34, 2014-2017, 1995.
39. Kloskowski, A., Pilarczyk, M., Chrzanowski, W., Namieśnik, J., "Sol-gel technique—a versatile tool for adsorbent preparation", *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 40, 172-186, 2010.
40. Klein, L.C., "Sol-gel optics: processing and applications", *Springer Science & Business Media*, 2013.
41. Wang, W., Serp, P., Kalck, P., Faria, J.L., "Visible light photodegradation of phenol on MWNT-TiO₂ composite catalysts prepared by a modified sol-gel method", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 235, 194-199, 2005.
42. Su, C., Hong, B.-Y., Tseng, C.-M., "Sol-gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide", *Catalysis Today*, 96, 119-126, 2004.
43. Yano, S., Iwata, K., Kurita, K., "Physical properties and structure of organic-inorganic hybrid materials produced by sol-gel process", *Materials Science and Engineering: C*, 6, 75-90, 1998.
44. Thitinun, S., Thanabodeekij, N., Jamieson, A.M., Wongkasemjit, S., "Sol-gel processing of spiro-silicates", *Journal of the European Ceramic Society*, 23, 417-427, 2003.
45. Pope, E., Mackenzie, J., "Sol-gel processing of silica: II. The role of the catalyst", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 87, 185-198, 1986.
46. Wu, D., Fu, R., Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., "Fabrication and nano-structure control of carbon aerogels via a microemulsion-templated sol-gel polymerization method", *Carbon*, 44, 675-681, 2006.
47. Wei, T.Y., Chen, C.H., Chien, H.C., Lu, S.Y., Hu, C.C., "A cost-effective supercapacitor material of ultrahigh specific capacitances: spinel nickel cobaltite aerogels from an epoxide-driven sol-gel process", *Advanced materials*, 22, 347-351, 2010.

48. Yu, J., Zhao, X., Zhao, Q., "Effect of surface structure on photocatalytic activity of TiO₂ thin films prepared by sol-gel method", *Thin solid films*, 379, 7-14, 2000.
49. You, X., Chen, F., Zhang, J., "Effects of calcination on the physical and photocatalytic properties of TiO₂ powders prepared by sol-gel template method", *Journal of sol-gel science and technology*, 34, 181-187, 2005.
50. Kaufman, V.R., Avnir, D., "Structural changes along the sol-gel-xerogel transition in silica as probed by pyrene excited-state emission", *Langmuir*, 2, 717-722, 1986.
51. Luis, A., Neves, M., Mendonça, M., Monteiro, O., "Influence of calcination parameters on the TiO₂ photocatalytic properties", *Materials Chemistry and Physics*, 125, 20-25, 2011.
52. Andy, H., Ben-Nissan, B., "Advancement of sol-gel technology and nanocoatings in Australia", *Journal of the Australian Ceramics Society*, 50-1, 121-136, 2014.
53. Bayrakçeken, A., "Platinum and Platinum-Ruthenium Based Catalysts on Various Carbon Supports Prepared by Different Methods for Pem Fuel Cell Applications", Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Doctor of Philosophy in Chemical Engineering, *Middle East Technical University*, 2008.
54. Brennan, A., Wilkes, G., "Structure-property behaviour of sol-gel derived hybrid materials: effect of a polymeric acid catalyst", *Polymer*, 32, 733-739, 1991.
55. Zheludkevich, M., Salvado, I.M., Ferreira, M., "Sol-gel coatings for corrosion protection of metals", *Journal of Materials Chemistry*, 15, 5099-5111, 2005.
56. Brinker, C.J., Scherer, G.W., "Sol→ gel→ glass: I. Gelation and gel structure", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 70, 301-322, 1985.
57. Jeong, B., Kim, S.W., Bae, Y.H., "Thermosensitive sol-gel reversible hydrogels", *Advanced drug delivery reviews*, 64, 154-162, 2012.
58. Djabourov, M., Leblond, J., Papon, P., "Gelation of aqueous gelatin solutions. II. Rheology of the sol-gel transition", *Journal de Physique*, 49, 333-343, 1988.
59. Ghodsı, F.E., "CeO₂-TiO₂ (CeO₂-ZrO₂) İnce Filmlerinin Oluşturulması, Optik, Yapısal Ve Bazı Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi", *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, 1999.
60. Ergün, Y., Başpınar, M.S., Taktak, Ş., Evcin, A., "Titanium Yüzeyine Sol-Jel Yöntemiyle Hidroksiapatit Kaplanması", *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 9, 15-21, 2009.

61. Philipp, G., Schmidt, H., "New materials for contact lenses prepared from Si-and Ti-alkoxides by the sol-gel process", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 63, 283-292, 1984.
62. Dutoit, D., Schneider, M., Baiker, A., "Titania-silica mixed oxides: I. Influence of sol-gel and drying conditions on structural properties", *Journal of Catalysis*, 153, 165-176, 1995.
63. Kumagai, M., Messing, G.L., "Controlled transformation and sintering of a boehmite sol-gel by α -alumina seeding", *Journal of the American Ceramic Society*, 68 500-505, 1985.
64. Armbrust, M., Bremser, W., Hintze-Brüning, H., Stübbe, W., Betz, P., Ehlig, C., "Sol-gel coating", *U.S. Patent No. 6,828,381*, Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office, 2004.
65. Armbrust, M., Hintze-Brüning, H., Stübbe, W., Betz, P., Ehlig, C., "Sol-gel coating", *U.S. Patent No. 6,713,559*, Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office, 2004.
66. Caruso, R.A., Schattka, J.H., Greiner, A., "Titanium dioxide tubes from sol-gel coating of electrospun polymer fibers", *Advanced Materials*, 13, 1577-1579, 2001.
67. Goyal, D., Agashe, C., Takwale, M., Marathe, B., Bhide, V., "Development of transparent and conductive ZnO films by spray pyrolysis", *Journal of materials science*, 27, 4705-4708, 1992.
68. Chen, D., "Anti-reflection (AR) coatings made by sol-gel processes: a review", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 68, 313-336, 2001.
69. Belleville, P., Bonnin, C., Priotton, J.-J., "Room-temperature mirror preparation using sol-gel chemistry and laminar-flow coating technique", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 19, 223-226, 2000.
70. Kron, J., Schottner, G., Deichmann, K.-J., "Glass design via hybrid sol-gel materials", *Thin Solid Films*, 392, 236-242, 2001.
71. Evcin, A., "Kaplama Teknikleri Ders Notları", Kocatepe Üniversitesi, Afyon, 2006.
72. Rino, J.-P., Studart, N., "Structural correlations in titanium dioxide", *Physical Review B*, 59, 6643, 1999.
73. Linsebigler, A.L., Lu, G., Yates Jr, J.T., "Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results", *Chemical reviews*, 95, 735-758, 1995.

74. Fujishima, A., Rao, T.N., Tryk, D.A., "Titanium dioxide photocatalysis", *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 1, 1-21, 2000.
75. Bischoff, B.L., Anderson, M.A., "Peptization process in the sol-gel preparation of porous anatase (TiO₂)", *Chemistry of materials*, 7, 1772-1778, 1995.
76. Hou, Y.-Q., Zhuang, D.-M., Zhang, G., Zhao, M., Wu, M.-S., "Influence of annealing temperature on the properties of titanium oxide thin film", *Applied Surface Science*, 218, 98-106, 2003.
77. Fahmi, A., Minot, C., Silvi, B., Causá, M., "Theoretical analysis of the structures of titanium dioxide crystals", *Physical Review B*, 47, 11717, 1993.
78. Mo, S.-D., Ching, W., "Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite", *Physical Review B*, 51, 13023, 1995.
79. Cheng, X., Ke, S., Wang, Q., Wang, H., Shui, A., Liu, P., "Fabrication and characterization of anorthite-based ceramic using mineral raw materials", *Ceramics International*, 38, 3227-3235, 2012.
80. Kaelble, E.F., *Handbook of X-rays: for diffraction, emission, absorption, and microscopy*, 1967.
81. Speer, J.A., Gibbs, G., "The crystal structure of synthetic titanite, CaTiOSiO₄, and the domain textures of natural titanites", *American Mineralogist*, 61, 238-247, 1976.
82. Koç, M., "Sol-jel yöntemiyle elde edilen alüminyum, antimon ve bakır katkılı nano tanecikli TiO₂ ince filmlerinin optiksel, yapısal ve morfolojik özelliklerinin incelenmesi", *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, Konya, 2012.
83. Yoon, K.H., Noh, J.S., Kwon, C.H., Muhammed, M., "Photocatalytic behavior of TiO₂ thin films prepared by sol-gel process", *Materials Chemistry and Physics*, 95, 79-83, 2006.
84. Bessekhoud, Y., Robert, D., Weber, J., "Preparation of TiO₂ nanoparticles by sol-gel route", *International journal of photoenergy*, 5, 153-158, 2003.
85. Wu, G., Nishikawa, T., Ohtani, B., Chen, A., "Synthesis and characterization of carbon-doped TiO₂ nanostructures with enhanced visible light response", *Chemistry of Materials*, 19, 4530-4537, 2007.
86. Guglielmi, M., Carturan, G., "Precursors for sol-gel preparations", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100, 16-30, 1988.

87. Kim, S.W., Khan, R., Kim, T., Kim, W., "Synthesis, Characterization, and Application of Zr, S Co-doped TiO₂ as Visible-light Active Photocatalyst", *Bulletin-Korean Chemical Society*, 29, 1217, 2008.
88. Dhabbe, R., Kadam, A., Korake, P., Kokate, M., Waghmare, P., Garadkar, K., "Synthesis and enhanced photocatalytic activity of Zr-doped N-TiO₂ nanostructures", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26, 554-563, 2015.
89. Swope, R.J., Smyth, J.R., Larson, A.C., "H in rutile-type compounds: I. Single-crystal neutron and X-ray diffraction study of H in rutile", *American Mineralogist*, 80, 448-453, 1995.
90. Miao, L., Tanemura, S., Toh, S., Kaneko, K., Tanemura, M., "Heating-sol-gel template process for the growth of TiO₂ nanorods with rutile and anatase structure", *Applied Surface Science*, 238, 175-179, 2004.
91. Prasad, K., Pinjari, D., Pandit, A., Mhaske, S., "Phase transformation of nanostructured titanium dioxide from anatase-to-rutile via combined ultrasound assisted sol-gel technique", *Ultrasonics Sonochemistry*, 17, 409-415, 2010.
92. Harikishore, M., Sandhyarani, M., Venkateswarlu, K., Nellaippan, T., Rameshbabu, N., "Effect of Ag doping on antibacterial and photocatalytic activity of nanocrystalline TiO₂", *Procedia Materials Science*, 6, 557-566, 2014.
93. Huang, X., Meng, L., Du, M., Li, Y., "TiO₂ nanorods: hydrothermal fabrication and photocatalytic activities", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27, 7222-7226, 2016.
- 94.) Kadam, A., Dhabbe, R., Shin, D.-S., Garadkar, K., Park, J., "Sunlight driven high photocatalytic activity of Sn doped N-TiO₂ nanoparticles synthesized by a microwave assisted method", *Ceramics International*, 43 5164-5172, 2017.
95. Zhang, Z., Li, J., Wang, X., Qin, J., Shi, W., Liu, Y., Gao, H., Mao, Y., "Growth of Zr/N-codoped TiO₂ nanorod arrays for enhanced photovoltaic performance of perovskite solar cells", *RSC Advances*, 7, 13325-13330, 2017.
96. Jiang, X., Lin, Q., Zhang, Y., Dong, K., Zhang, Y., Shi, Y., "TiO₂ nanotube arrays: hydrothermal fabrication and photocatalytic activities", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 1-5, 2017.

97. Kim, W., Charinpanitkul, T., "Application of TiO₂ photocatalysts to NO and SO₂ removal in the dielectric barrier discharge process", *Journal of the Korean Physical Society*, 54, 2009.
98. Dutta, D.P., Singh, A., Tyagi, A., "Ag doped and Ag dispersed nano ZnTiO₃: improved photocatalytic organic pollutant degradation under solar irradiation and antibacterial activity", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2, 2177-2187, 2014.
99. Taurino, R., Barbieri, L., Bondioli, F., "Surface properties of new green building material after TiO₂-SiO₂ coatings deposition", *Ceramics International*, 42, 4866-4874, 2016.
100. Toma, F.-L., Bertrand, G., Begin, S., Meunier, C., Barres, O., Klein, D., Coddet, C., "Microstructure and environmental functionalities of TiO₂-supported photocatalysts obtained by suspension plasma spraying", *Applied Catalysis B: Environmental*, 68, 74-84, 2006.
101. da Silva, A.L., Dondi, M., Hotza, D., "Self-cleaning ceramic tiles coated with Nb₂O₅ doped-TiO₂ nanoparticles", *Ceramics International*, 43, 11986-11991, 2017.
102. Acarlar, İ., Çatma, A.Ç., "Sırlama", *TMMOB Kimya Mühendisleri Odası*, Ankara, NA 1980.
103. Taçyıldız, E., "Alümina-Silis Miktar ve Oraninin Sır Özelliklerine Etkileri", *Yıldız Journal of Art and Design*, 2, 19-25, 2014.
104. Akarsu, M., Burunkaya, E., Tunalı, A., Selli, N.T., Arpaç, E., "Enhancement of hybrid sol-gel coating and industrial application on polished porcelain stoneware tiles and investigation of the performance", *Ceramics International*, 40, 6533-6540, 2014.

ÖZGEÇMİŞ

Melek GÜNER 1981 yılında Batman’da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Batman’da tamamladı. 2004 yılında Harran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü’nü kazandı. 2013 yılında Nevşehir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında yüksek lisansını tamamladı. 2014 yılında Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisansa başladı.

e-posta : : mgunermelek@gmail.com