

- Alkoksitler
- Sol oluşturmak için başlangıç maddesi olarak kullanılırlar.
Genel gösterimi $M(OR)_n$ formülüyle ifade edilir.
- M ; kaplanacak metal malzemeyi,
- R ; CH_3 (metil), C_2H_5 (etil) gibi alkil grubunu,
- n ; metalin değerine göre değişen değerliğini gösterir.
İçerdikleri yüksek elektro negatif OR grubu sebebiyle, metal alkoksitlerin reaksiyona katılımları yüksektir. OR 'deki alkil grupları değiştirmekle fiziksel özelliklerde farklılıklar sağlanır.
- (metal) OCH_3 (metoksil), OC_2H_5 (etoksil) filmlerdeki C (karbon) fazlalığı buradan kaynaklanmaktadır.

- **Alkoller**
- Metal alkoksit'i çözmek için kullanılır. Çözücü alkoksit'in özelliğine göre seçilir. Bir alkil (R) ya da başka bir moleküle OH grubu ekleyerek oluşturulan moleküllerdir.
- CH_3OH metil alkol (metanol),
- C_2H_5OH etil alkol (etanol),
- C_3H_7OH propil alkol (propanol),
- C_4H_9OH butil alkol (butanol) gibi.
- Sol-gel yönteminde genelde başlangıç malzemesi olarak kullanılır ve metal oksitler ile tepkimeye girer.
- **Katalizörler**
Reaksiyonu hızlandırmak için karışımın içine katılırlar. Asidik ve bazik olmak üzere iki çeşit katalizör vardır.

• Sol - Gel Oluşumu

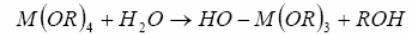
Sol-jel sentezlenmesi zamana bağlı bir dizi işlem adımı ile oluşur. İlk adım çözelti oluşturma adımıdır. Bu adımda çeşitli başlangıç maddeleri uygun çözücülerle reaksiyonu neticesinde homojen çözelti hazırlanır.

Tipik olarak çözelti hazırlamadan sonra nihai yoğun ürüne kadar ki sol-jel adımları ; hidroliz, polimerizasyon, yoğunlaşma, jelleşme, yıkama ve yaşlandırma şeklindedir.

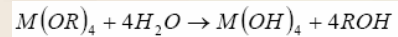
Normal olarak alkoksitler alkolde çözünür ve asidik/bazik yada nötr şartlarda su ilavesiyle hidroliz olur.

• Hidroliz Reaksiyonu

Hidroliz reaksiyonunun formülü aşağıdaki gibi verilir.

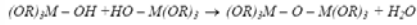


Burada ROH , bir alkol grubudur. Hidroliz tepkimeleri su ve katalizör (alkol) miktarına bağlı olarak tüm OR grupları OH olana kadar devam edebilir. Alkol ve su yeterli seviyede olursa hidroliz reaksiyonu aşağıdaki gibi olur.

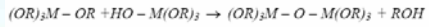


• Yoğunlaştırma Reaksiyonu

Yoğunlaştırma reaksiyonunda, hidrolize uğrayan iki malzeme, oksijen köprüsü ile bağlanırlar.



Bileşenlerden herhangi birisi hidrolize uğramamışsa reaksiyon,



şeklinde gerçekleşir. Bu durumda, reaksiyon ürünleri hidrolize uğrarlar. Bu hidrolize uğramış ürünler tekrar birleşerek yoğunlaşma reaksiyonu gerçekleştirirler. Yoğunlaştırma tepkimesi ile büyük silikon bazlı moleküller elde etmek mümkündür. Bu olaya **polimerizasyon** denilir. Polimer; genel olarak büyük çaplı bir moleküldür ve monomerlerden oluşur.

Yoğunlaştırma süresinde ilk olarak karışım çözeltisi sol'e dönüşür. Sol ; sıvı içerisinde koloidal katı taneciklerinin kararlı bir süspansiyonudur.

Yoğunlaşmanın devam etmesiyle oluşan ilk bağlanmalar (mer), diğer taneciklere de bağlanarak polimerleri oluştururlar.

Bu oluşum tüm çözeltideki büyük polimerlerin oluşması ve tüm çözeltinin katı polimer ağı ile kaplanmasına kadar devam eder. Buna da jel denir.


• Sol-jel yönteminde polimerizasyon üç adımda oluşur ;

1. Monomerlerin polimerizasyonu ile taneciklerin oluşması
2. Taneciklerin büyümesi
3. Taneciklerin bir zincir içerisinde bağlanması ve sonra sıvı içerisinde ağ yapısı oluşması yoluyla kalınlaşarak jelleşmesidir.

• Sol-jelde polimerizasyon adımlarının oluşmasında birçok faktör etkilidir ;

1. pH
2. Sıcaklık
3. Reaksiyon süresi
4. Konsantrasyon
5. Katalizör ve miktarı
6. H₂O/Si molar oranı
7. Yaşlandırma sıcaklığı
8. Yaşlandırma süresi

- **Acid-catalyzed**
Çizgisel veya rastgele dallanmış polimer
- **Base-catalyzed**
Yüksek oranda dallanmış kümeler



- Polimerlerin kümeleşerek yoğunlaşmasıyla (condensation-kondenzasyon) jel salkımlarının büyümesine jelleşme denir.
- Jeller zayıf ve kuvvetli bağlardan oluştuğu gibi, mikron boyutunda birbirine bağlı olan gözeneklere sahip viskoelastik maddelerdir.
- Düşük sıcaklıklarda yer alan sol'un jel'e dönüşmesiyle; kaplama, fiber ve hacimli şekillerin şekillendirilmesi yapılabilir.

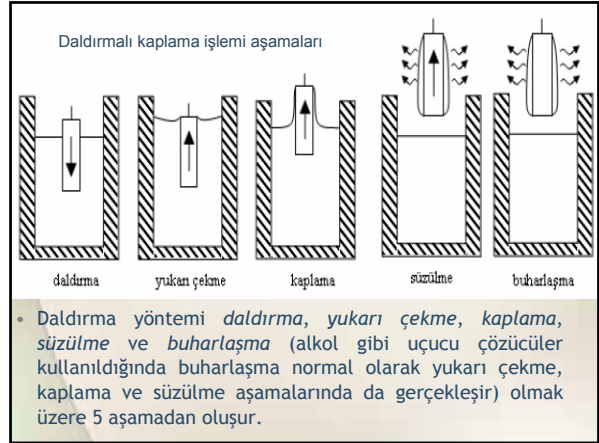
- Kurutma, sol-jel prosesinde en kritik adımlardan birisidir. Gözeneklerdeki sıvıların uzaklaştırılması jellerin kurumasını oluşturur ve kserojel (xerogel) adını alır.
- Hacimsel değişimler, gözeneklerdeki sıvı miktarının buharlaşması ile orantılı olarak gerçekleşir. Gözeneklerdeki sıvı, jel yüzeyinden buharlaşarak oluşan kılcal gerilmelerle katı jel ağ yapısı geri çekilir ve büzülme oluşur.
- Gözenekte kalan sıvılar buharlaşırken kılcal gerilmeler artar. Bu jel yapısının kırılmasına veya çatlamasına neden olur.

Sol-jel Kaplama Prosesi

- Sol-jel yöntemi, cam, seramik, metal ve plastik altlıkların kaplanarak yüzey özelliklerini iyileştirmek, yeni özellikler kazandırmak (optik, elektronik, kimyasal ve mekanik gibi) amacıyla uygulanan bir kaplama tekniğidir.

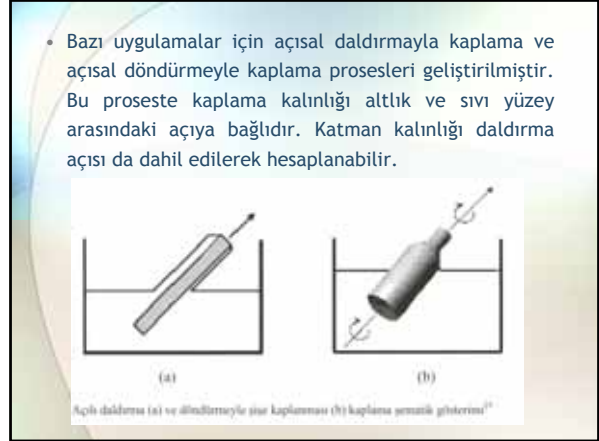
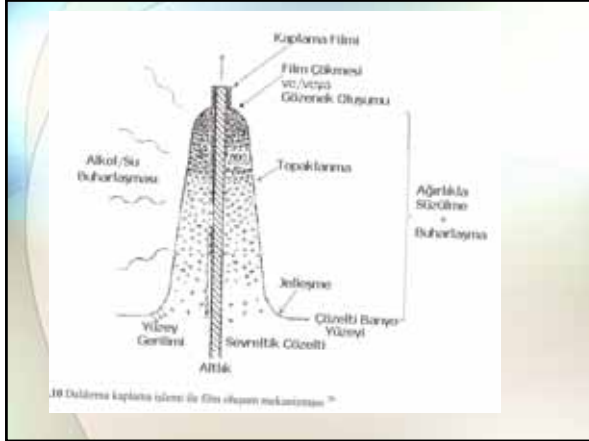
Daldırma Kaplama Tekniği (Dip coating)

- Bu yöntem sol - gel ile kaplama yöntemlerinin en önemlilerinden birisidir. Hemen hemen saydam iletken tabakaların üretiminde kullanılır.
- Yöntem, bir cam taşıyıcının hazırlanan sol içerisine belli bir hızda daldırılıp aynı hızda geri çıkarılması yoluyla film kaplanması işlemidir.
- Bu yöntemle kaplama yapıldığı zaman film kalınlığı, taşıyıcı sole daldırılıp çıkarıldığı esnada, zamanla değişmez



- Daldırma aşamasında taşıyıcı sabit bir hızla solün içine daldırılır ve yukarı çekme aşamasında, daldırıldığı hızla (10-107 mm/dak) beklenmeden yukarı çekilir.
- Kaplama aşamasında, taşıyıcının sol ile temasa giren kısımları kaplanmış olur.
- Bu aşamada etkili olan kuvvetler:
 - yerçekimi kuvveti,
 - sol ile taşıyıcı arasında ki sürtünme kuvveti ve
 - solün taşıyıcıya tutunmasından oluşan yüzey gerilimi kuvvetidir.

- Süzülme aşamasında yukarıda saydığımız kuvvetlerin etkisi altında bazı sol damlacıkları taşıyıcının kenarlarından süzülerek yüzeyi terk eder.
- Buharlaşma aşamasında; süzülme aşamasında süzülmemeyen sol damlacıkları buharlaşarak uçar. En son olarak taşıyıcı üzerinde kalan sol, fırınlama işlemi sonucu film haline dönüşür.



- Daldırma yönteminde kaplanan filmin kalınlığı; geri çekme hızı, sistemi Newtonyan rejiminde tutacak şekilde seçildiğinde aşağıdaki Landau - Levich şekilde tarafından türetilen bağıntısı ile hesaplanır.

$$h = 0.94 \frac{(\eta U)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2}}$$

- Burada;
- h : filmin kalınlığı
- η : sıvının viskozitesi
- U : daldırma hızı
- γ_{LV} : sıvı - buhar yüzey gerilimi
- ρ : solün yoğunluğu
- g : yerçekimi ivmesi

$$h = 0.94 \frac{(\eta U)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2}}$$

- Bağıntı incelendiğinde, taşıyıcının sole daldırılıp çıkarılma süresi film kalınlığını etkilememektedir. Ancak, daldırma hızı U 'nun film kalınlığı h ile doğru orantılı olduğu görülmektedir.
- Bunun sonucu olarak taşıyıcı sole ne kadar hızlı (veya yavaş) daldırılıp çıkarılırsa film o kadar kalın (veya ince) olacaktır.

- Bu yöntemin avantajları şunlardır:
- 1. Her şekilde ve boyutta numune kaplaması yapılabilir (Tüp, boru çubuk gibi farklı geometriye sahip numuneler kolaylıkla kaplanabilir).
- 2. Düzgün kalınlık elde edilir.
- 3. Kalınlık kontrol edilebilir.
- 4. Katkı miktarını minimum düzeyde tutmak bu yöntem ile daha kolaydır.
- 5. Çözücü veya çözeltilerin özelliklerine çok duyarlı değildir.
- 6. Fazla miktarda numune aynı anda ekonomik bir şekilde kaplanabilir.
- 7. Kolay bir yöntem olduğundan maliyeti daha ucuz olabilir.

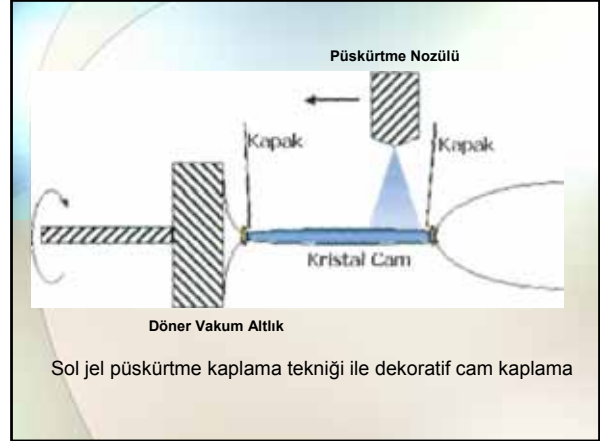
- Bu yöntemin olumsuz yönleri ise şunlardır:
- 1. Özellikle büyük taşıyıcılar için büyük miktarda çözeltili gereklidir. Çözeltili pahalı ise veya çözeltili sabit değilse bu yöntem elverişli değildir.
- 2. Çapraz katkısından dolayı çok katmanlı sistemler için çok iyi bir yöntem değildir (fakat kullanılabilir).
- 3. İşlem sırasında taşıyıcının her iki tarafı kaplandığından sadece bir tarafına kaplama yapmak istendiğinde diğer yüze maskeleme yapmak gereklidir.

Püskürtme Kaplama Tekniği (Spray Coating)

- Bu yöntemde çözeltilinin basınçlı şekilde nozülünden püskürtülmesiyle atomizasyona benzer şekilde ince damlacıklar üretilir.
- Üretilen damlacıklar bir altlık yüzeyine püskürtülmek suretiyle kaplama yapılır. Altlık yüzeyi sıcak yada soğuk olabilir.
- Altlık yüzeyine ulaşan sıvı damlacıkların yüksek reaktiviteleri nedeniyle sürekli bir film oluşur. Oluşan film çözücü buharlaşması ile kurumaya başlar ve son olarak ısı parçalanma ile kaplama elde edilir.

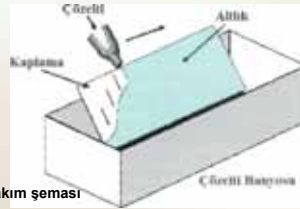
- Bu tür kaplama işleminde altlık yüzeyine sıvı damlacıklar olarak değil de nanometre boyutlarındaki kuru küçük tanecikler şeklinde kaplama gerçekleşir. Kaplama proses hızı 1 m/dak'dır.
- Püskürtme Kaplama tekniği yüksek üretim hızı, karmaşık şekil kaplama kolaylığı, düşük maliyet , ucuz ekipman maliyeti ve sürekli proses olması gibi avantajlarının yanında kalınlığın her zaman homojen olamaması ve tekrarlanabilir kalınlık problemleri nedeniyle kısıtlamalara da sahiptir

- Bu teknik endüstride genellikle organik vernikler için kullanılmaktadır. Preslenmiş cam, lamba veya cam kaplar gibi gelişigüzel şekillendirilmiş cam formların kaplanmasında da geçerli bir tekniktir.
- TV ekranlarının sol-jel yöntemiyle kaplanmasını sağlamak için Philips birleştirilmiş döndürme (spin) ve püskürtme prosesleri de geliştirmiştir. Şekilde püskürtme tekniği ile dekoratif cam kaplama uygulaması gösterilmiştir



• Akış Kaplama Tekniği (Flow Coating)

- Akış kaplama tekniğinde kaplanacak parça askıda tutulur ve kaplama çözeltisi üzerinde dökülür. Fazla çözelti malzeme üzerinden akarak bir tankta toplanarak tekrar kullanılır. Bu teknik, şekilde gösterilmiştir.

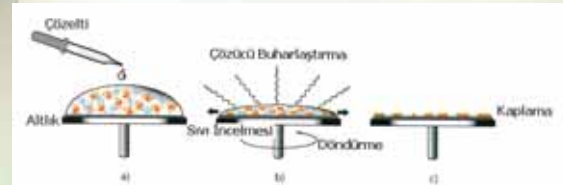


- Kaplama kalınlığı altlığın eğimine, kaplama sıvısının viskozitesine ve solvent buharlaşma oranına bağlıdır. Bu tür kaplamalar daldırma kaplamaya uygun olmayan çok geniş yüzey alanlı parçalar için kullanılır.
- Kaplama döndürülemediği için kaplama yüzeyinde homojen kalınlık elde zordur. Kaplama kalınlığı tepeden tabana doğru artar ve görünüm kalitesi de düşüktür.
- Akış kaplama hızlı ve kolay bir tekniktir. Çok düşük yatırım, teçhizat, işçilik ve bakım maliyeti gerektirir. Bu tür kaplama tekniği boru hatlarında yaygın kullanılır

Döndürme Kaplama Tekniği (Spin Coating)

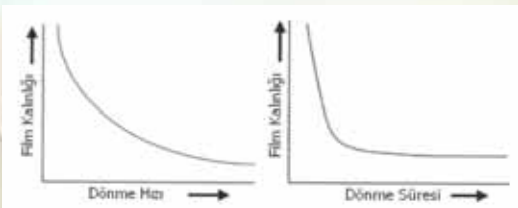
- Döndürme Kaplama ince filmlerin üretiminde uzun yıllardır kullanılmaktadır. Tipik olarak proses bir çözelti damlasının bir altlığın merkezine damlatılması ve sonra altlığın yüksek dönme hızlarında (tipik olarak 3000 dev/dak) döndürülmesi esasına dayanır.
- Merkezi hızlandırma fazla çözeltinin uzaklaştırılmasına ve kalan çözeltinin ise altlık yüzeyine ince film şeklinde yayılmasına neden olur.
- Nihai film kalınlığı ve diğer özellikler çözelti özellikleri (viskozitesine, kuruma hızına, katı oranına ve yüzey gerilimleri) ile işlem şartlarına (devir, hızlandırma) bağlıdır.

- Tipik olarak kaplama işlemi üç adımdan oluşur. Şekilde şematik olarak gösterilmiştir. Hazırlanan altlık üzerine çözelti damlatılması ile başlayan işlem yüksek hızlı döndürme ile fazla çözücünün uzaklaşması ve çözeltinin yayılması ve sonra kurutma ile çözeltinin buharlaştırma ile jelleştirme ile kaplama işlemi tamamlanır



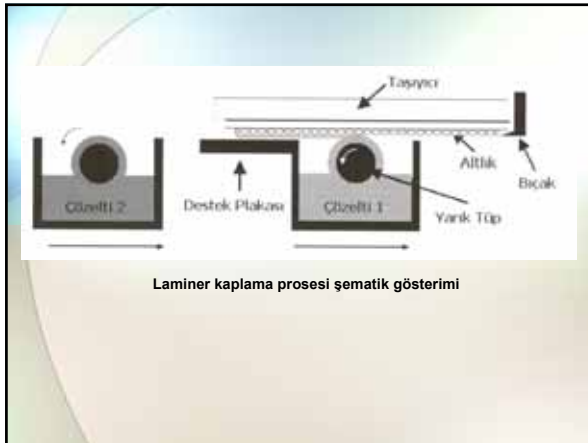
- Çözeltinin dağıtılmasında dinamik ve statik olarak iki yaygın yöntem vardır. Statik dağıtım, çözelti damlasını altlığın merkezine veya merkezine yakın bölgeye damlatılmasıdır.
- Altlığın boyutlarına ve çözelti viskozitesine bağlı olarak gerekli çözelti miktarı 1-10 mikron arasında değişir.
- Yüksek viskozitelerde veya büyük altlıklarda yüksek dönme hızlarında altlığın yüzeyini tamamen kaplaması için daha fazla çözelti damlatılması gerekir.
- Dinamik dağıtım ise altlık düşük hızlarda dönerken çözeltinin damlatılmasıdır.

- Bu proseste yaklaşık 500 dev/dak dönüş hızları kullanılır. Bu hızlar sıvının tüm altlık boyunca dağılmasını ve daha az çözelti kullanılmasını sağlar. Altlık veya çözelti zayıf ıslatma özelliğine sahip olduğunda ve bir avantaj sağlar ve filmde boşluk oluşmasını engeller.



Laminer Kaplama Yöntemi (Laminar Coating)

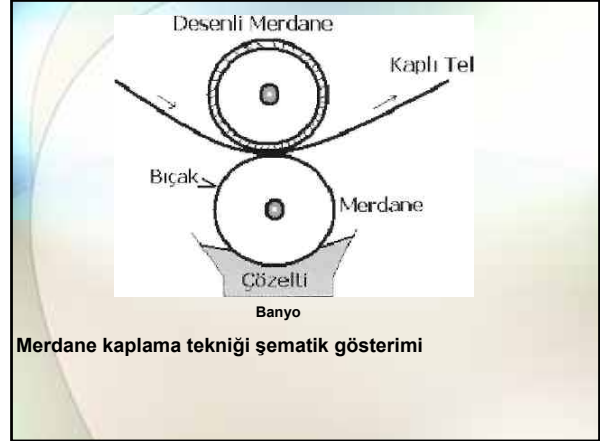
- Spin ve spray kaplama tekniklerinde kaplanan miktardan daha fazla kaplama malzemesi kullanılmaktadır.
- Daldırma ve akış (flow) kaplama teknikleri genellikle kaplama malzemesinin raf ömrüne bağlı olup, optik uygulamalarda daldırma kaplama tekniğinde kaplama sıvısının sadece % 10-20 kısmı kaplama üretimi için kullanılabilir.
- Tüm bu problemlerin çözülebilmesi için kılcal (kapilar veya laminer) akış prosesi Floch ve CONVAC Co. tarafından geliştirilmiştir.



- Boru şeklindeki dağıtım ünitesi altlığın yüzeyinin altında fiziksel temas olmadan hareket ettirilir. Gözenekli silindir merdane ve altlık yüzeyi arasında bulunan çözelti kendi kendine meydana gelen bir menisküs yaratılır ve kılcal yığılma koşulları gerçekleştirildiğinde yüksek derecede tek düze bir kaplama oluşturulur.
- Şekilde şematik olarak gösterilmiştir. Bu tür kaplamalarda çok katmanlı kaplama uygulamaları yapmak da mümkündür. Şekilde gösterildiği gibi biri diğerini takip eden iki ayrı hat kullanılarak çok katmanlı kaplamalar üretilebilir.

Merdaneli Kaplama Yöntemi (Roll Coating)

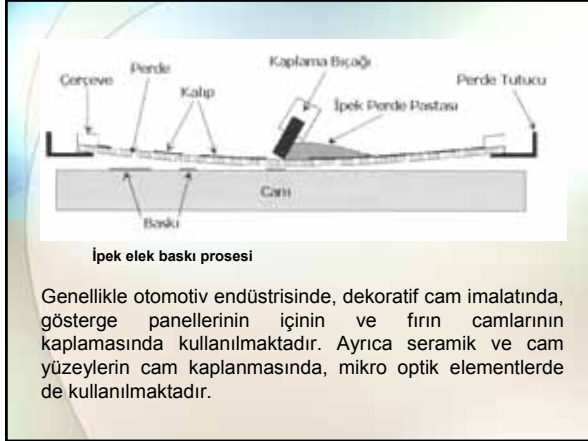
- Merdaneli kaplama prosesi sürekli dönen bir yada birden fazla sayıdaki merdane kullanarak sürekli hareketli bir altlık yada ağ üzerine ince sıvı film kaplama işlemidir.
- En yaygın uygulama türü gravür kaplamadır. Gravür kaplama bir merdaneli kaplama tekniğidir ve baskı sanayiinde yaygın olarak kullanılır.
- Bu teknik, düşük viskoziteli sıvılar kullanılarak yüksek hızlarda ince kaplamalar uygulanmasını kapsar. Bu yöntemler 15 m/s kaplama hızlarında 1 -50 mm kalınlıklarında kaplamalar elde edilebilir



- Gravür kaplamada desenler krom merdane yüzeyine kimyasal dağlama, mekanik yada elektromekanik olarak kazınarak hazırlanırlar.
- Fazla kaplama çözeltisi esnek bıçaklar ile sıyrılır. Bu tür kaplamaların en önemli avantajları yüksek hızlarda üretim yapılabilmesidir. Kaplama kalınlıkları ve homojenliği merdane yüzeylerindeki doku hacmi ve homojenliği ile kontrol edilmektedir. Ancak bu yöntemde proses parametrelerinin değiştirmenin uzun zaman alması ve merdanelerin aşınması problem oluşturmaktadır. Bu yöntem plastik şeritler üzerine anti-reflektif kaplamalar uygulanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır

Baskı Kaplama (Printing)

- Yaygın olarak dekor camlar için kullanılan baskı tekniğidir. Bu teknikte, belirli bir dokuya sahip ipekten yapılmış taslak tabakasına çözelti emdirildikten sonra malzeme yüzeyine baskı uygulanması ile kaplama gerçekleşir. Tipik film kalınlığı 10-100 µm aralıklarındadır. Kaplama malzemeleri organik polimer kökenlidir.
- Bu kaplama işleminde seramik boyalı emaye kaplamalar ve uygun ergime sıcaklıklı flitler kullanılabilir. Bu tür kaplamalarda düşük sıcaklık pirolizi veya UV (ultra viole) pirolizi kullanılmalıdır. Inkjet baskı gibi çeşitli türde baskı teknikleri de yaygın olarak kullanılmaktadır.



Sol-jel Uygulamaları

- Gelişen teknolojiye paralel olarak malzeme teknolojileri de gelişmiştir. Cam üretimi ile ivmelenen sol jel tekniği günümüzde film, fiber, monolit, toz, kompozit ve gözenekli ortamlar gibi çok farklı alanlarda kendine uygulama alan bulmuştur.
- Çelik yüzeylerinin sol-jel tekniği ile kaplaması yaygın olarak yüzeylerin paslanmaya, çizilmeye ve oksidasyona karşı koruyucu kaplamalarında kullanılmaktadır.
- Bu amaçla sol jel yöntemiyle hazırlanmış seramik (SiO_2 , ZrO_2) esaslı kaplama uygulamaları yaygın olarak kullanılmaktadır.

Kaplama Uygulamaları			
Optik Özellikler	Elektrik ve Elektronik Özellikler	Mekanik ve Yapısal Özellikler	Fiziko-Kimyasal Özellikler
Anti-reflektif Elektrokromik Filtre Anti-Difüzyon Nano toz Foto kromik Termo kromik Dalga yansıtıcı Renklendirici Seyreklik	İletken Seyrek İletken Süperiletken Antistatik Dielektrik Ferroelektrik Pasyasyon Piezoelektrik Piezoelektrik Yalıtkan Opto-elektronik	Ajırma Yapıştırma Anti-yapıştırma Sert Kaplama Düzleştirme Çizilmeye Direnç Havaya Direnç Darbeyle Direnç Gözeneklilik Pürüzlülük Yağlayıcılık	Yapıştırma Anti kayganlık Islak Bariyer Nem Alkali Dirençli Bağlama Katalizör Koruyucu İnhibitör Membran Anti leke Anti yağ Sensörler Anti nem Pasyasyon