

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYASAL TEMPERLENMİŞ SODA KİREÇ SİLİKA
CAMLARINA FONKSİYONELLİK KAZANDIRILMASI

BAYBARS SARICA
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2020

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYASAL TEMPERLENMİŞ SODA KİREÇ
SİLİKA CAMLARINA FONKSİYONELLİK
KAZANDIRILMASI

BAYBARS SARICA
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. METİN USTA
II. DANIŞMANI
DR. MERYEM SARIGÜZEL

GEBZE
2020

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**FUNCTIONALIZATION OF CHEMICAL
TEMPERED SODA LIME SILICA GLASSES**

BAYBARS SARICA
A THESIS SUBMITTED FOR THE
DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF MATERIAL SCIENCE ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. METİN USTA
II. THESIS SUPERVISOR
DR. MERYEM SARIGÜZEL

GEBZE

2020

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 19/12/2019 tarih ve 2019/55 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 24/12/2019 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Baybars Sarıca'nın tez çalışması Nöbetçi Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI)

: Prof. Dr. Metin Usta

[Signature]

ÜYE

: Doç. Dr. Kemal Korkmaz

[Signature]

ÜYE

: Dr. Öğretim Üyesi Kıl Kurtbay

[Signature]

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

ÖZET

Bu çalışmada, 1,1 mm kalınlığındaki ince soda kireç silika camına iyon yer değiştirme işlemiyle mukavemet ve fonksiyonellik kazandırılması amaçlanmıştır. Kimyasal temperlemeyle mukavemetlendirme 400°C-425°C-450°C-475°C-500°C sıcaklıklarında 8-10-12 saat boyunca macun tekniğiyle iyon yer değiştirme uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Tek aşamalı iyon yer değiştirmeyle mukavemet ve fonksiyonellik kazandırma prosesi için gümüş nitrat ve potasyum nitrat tuz macun karışımları kullanılmış, 425 ve 450°C sıcaklıklarda 10 saat süresince iyon yer değiştirme işlemi yapılmıştır. Mukavemet ve fonksiyonellik kazandırma çalışmaları için aynı zamanda iki aşamalı iyon yer değiştirme yapılmıştır. 1. iyon yer değiştirme işlemi 435°C'de 8 saat boyunca tuz banyosunda gerçekleştirilmiş olup, 2. iyon yer değiştirme $\text{AgNO}_3\text{-KNO}_3$ 'ün farklı kompozisyonlarda olduğu tuz banyosunda 2 farklı sıcaklık ve süre ile (420°C-20dk ve 360°C-1s) gerçekleştirilmiştir. Macun tekniğinde farklı Ag^+ iyon kaynaklarının etkisinin incelenmesi amacıyla $\text{AgNO}_3\text{-AgCl-AgSO}_4\text{-Ag}_2\text{CO}_3$ tuzlarının kaolen ve KNO_3 tuzlarıyla karıştırılarak iyon yer değiştirme uygulanmıştır. İyon yer değiştirmenin camların ağırlık değişimi, kırılma yükü, sertlik, basma gerilmesi, basma gerilmesi tabaka derinlikleri, absorpsiyon-geçirgenlik değerleri, potasyum iyonu yüzey konsantrasyonları ve penetrasyon derinlikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Ag^+ tuzları kullanılarak iyon yer değiştirme uygulanmış camlarda ayrıca antibakteriyellik testi yapılmıştır. Karakterizasyon çalışmaları sonucunda, macun tekniğiyle yapılan tek aşamalı iyon yer değiştirme için en etkin mukavemetlendirmenin ağırlık %100 KNO_3 tuzuyla 435°C'de ve 8 saat boyunca gerçekleştirilen proses olduğu belirlenmiştir. İlk iyon yer değiştirmenin ağırlık %100 KNO_3 tuz banyosunda 435°C'de 8 saat, ikinci iyon yer değiştirmenin ise ağırlık %0,25 AgNO_3 + 99,75 KNO_3 tuz banyosunda 360°C'de 1 saat uygulanmasıyla elde edilen camların en etkin şekilde mukavemetlendirildiği, antibakteriyel özellik göstermeleri ve nano taneler içermeleri açısından da camlara fonksiyonellik kazandırıldığı belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: İyon yer değiştirme, kimyasal temperleme, antibakteriyel, mukavemet, sertlik, basma tabakası, macun

ABSTRACT

In this study, it was aimed to improve the mechanical properties and functionalize 1.1 mm thick soda-lime-silica glasses by the ion exchange process. Strengthening by chemical tempering was performed by applying ion exchange by salt paste technique for 8-10-12 hours at 400°C-425°C-450°C-475°C-500°C. The single stage ion exchange processes for strengthening and functionalizing was realized with silver nitrate and potassium nitrate salt paste mixture at 425°C and 450°C for 10 h. Also, double stage ion exchange was performed for strengthening and functionalizing studies. First ion exchange was carried out at 435°C for 8 h in KNO₃ salt bath, and the second ion exchange was performed in salt baths with 2 different temperatures and times (420°C-20 min. and 360°C-1h.) in which AgNO₃-KNO₃ was in different concentrations. In order to investigate the effect of different Ag⁺ ion sources in paste technique, ion exchange was applied by mixing AgNO₃-AgCl-AgSO₄-Ag₂CO₃ salts with kaolin and KNO₃ salts. The effect of ion exchange on weight change, fracture load, hardness, compression stress, compression stress layer depths, absorbance-transmittance values, potassium ion surface concentrations and potassium penetration depths of the glasses were examined. In addition, antibacterial activity test was performed on glasses that were ion exchanged with Ag⁺ salts. As a result of the characterization studies, it was determined that the most effective strengthening for one-stage ion exchange using paste technique was carried out for 8 hours at 435°C with 100% KNO₃ salt. The most effectively strengthened glasses' first ion exchange was performed with 100wt.% KNO₃ salt bath at 435°C for 8 h. and the second ion exchange was carried out by 0.25wt.%AgNO₃+99.75wt.%KNO₃ salt bath at 360°C for 1h. Besides it was determined that these glasses were functionalized in terms of showing antibacterial properties.

Key Words: Ion exchange, chemical tempering, antibacterial, strengthening, hardness, compressive surface layer, paste.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam sırasında bana her konuda yardımcı olan ve engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalışmamı bilimsel temeller ışığında şekillendiren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Metin USTA'ya teşekkürlerimi sunarım.

Bilimsel veya kişisel her konuda ilgi, tecrübe ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen Sayın Dr. Esin GÜNAY'a şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmam sırasında bilgi ve deneyimlerini, deneysel çalışmalarında yardımcı olan ve her konuda yardımını gördüğüm Sayın Dr. Meryem SARIGÜZEL'e teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışma ve uygulamalarında yardımlarını esirgemeyen Sayın Dr. Yusuf ÖZTÜRK'e, Sayın Yük.Kim.Müh Melis Can ÖZDEMİR YANIK'a, Sayın Başteknisyen Bilal ALCAN'a ve Sayın Uzman Teknisyen Emre KARABEYOĞLU'na teşekkür ederim.

Hayatım boyunca maddi, manevi her zaman yanımda olan, aldığım kararlara saygı duyan ve beni her daim destekleyen aileme teşekkür ederim.

Bu tez çalışması, "215M127 numaralı Üçüncü Nesil Cam Güçlendirme: Geniş Alan Uygulamalarda Yüksek Mekanik Mukavemetli Cam Eldesi İçin Yüksek Verimli Yüzey-Seçici İyon Yer Değiştirme" isimli BMBF-TÜBİTAK 2+2 Programı kapsamındaki TÜBİTAK ARDEB destekli proje kapsamında hazırlanmıştır. Finansal desteğinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
TABLolar DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. SODA KİREÇ SİLİKA CAMLARININ YAPILARI VE GENEL ÖZELLİKLERİ	3
2.1. Camın Tanımı ve Yapıları	3
2.2. Soda Kireç Silika Camlarının Özellikleri	5
2.3. Soda Kireç Silika Camlarının Üretimi	8
3. CAMLARDA İYON YER DEĞİŞTİRME İŞLEMİ	10
3.1. İyon Yer Değiştirme Teknikleri	13
3.2. Difüzyon	15
4. İYON YER DEĞİŞTİRME İLE CAM ÖZELLİKLERİNİN DEĞİŞTİRİLMESİ	18
4.1. Kimyasal Mukavemetlendirme	18
4.1.1. İyon Yer Değiştirme Kinetiği	22
4.1.2. Gerilme ve Gerilme Gevşemesi	23
4.1.3. Hasar Değerlendirmesi	26
4.2. Gümüş İyonları ile İyon Yer Değiştirme ve Fonksiyonellik Kazandırma	26
5. LİTERATÜR ARAŞTIRMALARI	28
5.1. Potasyum Tuzlarıyla Yapılan Mukavemetlendirme Çalışmaları	28
5.2. Gümüş ile Yapılan İyon Yer Değiştirme Çalışmaları	30
5.3. Potasyum ve Gümüş Tuzlarıyla Yapılan İyon Yer Değiştirme Çalışmaları	34
5.4. Çift/İki Aşamalı İyon yer Değiştirme Çalışmaları	35
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	38
6.1. Hammaddeler	38

6.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Yöntem	39
6.3. Karakterizasyon ve Analiz	44
6.3.1. X-Işını Floresan Spektrometre ile Element Analizleri	44
6.3.2. X-Işını Difraktometre ile mineralojik analizler	44
6.3.3. Camların Ağırlık Değişimleri	44
6.3.4. UV-Visible Spektrometre Ölçümleri ve Kırılma İndisleri	45
6.3.5. Ring-on ring Testi ile Ölçülen Kırılma Yükleri	45
6.3.6. Basma Gerilmesi ve Basma Gerilmesi Tabaka Derinliklerinin Belirlenmesi	46
6.3.7. Sertlik Ölçümleri	46
6.3.8. SEM-EDS Analizleri	46
6.3.9. Antibakteriyel Aktivite Testleri	47
7. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELENMESİ	50
7.1. Hammade Karakterizasyonu	50
7.2. İyon Yer Değiştirme Prosesinin Ağırlık Artışına Etkisi	51
7.3. İyon Yer Değiştirme Prosesinin Camın Geçirgenlik, Absorbsiyon ve Kırılma İndisine Etkisine Etkisi	58
7.4. İyon Yer Değiştirme Prosesinin Camın Kırılma Yüküne Etkisi	71
7.5. İyon Yer Değiştirme Prosesinin Yüzey Basma Gerilmesi ve Basma Gerilmesi Tabaka Derinliklerine Etkisi	81
7.6. İyon Yer Değiştirme Prosesinin Camın Sertlik Değerlerine Etkisi	95
7.7. İyon Yer Değiştirme Prosesinin Potasyum Difüzyonuna Etkisi	100
7.8. İyon Yer Değiştirme Prosesinin Etkin Difüzyon Katsayısına Etkisi	105
7.9. Çift İyon Yer Değiştirme Yapılmış Camlarda Antibakteriyellik Testi	107
7.10. Genel Değerlendirme ve İrdeleme	109
7.10.1. Mukavemetlendirme Amacıyla Potasyum Tuzları ile Macun Tekniğiyle Gerçekleştirilen İyon Yer Değiştirme Uygulamalarının Değerlendirilmesi	110
7.10.2. Mukavemetlendirme ve Fonksiyonellik Kazandırma Amacıyla Potasyum Nitrat ve Gümüş Nitrat Tuz Karışımı ile Macun Tekniğiyle Yapılan İyon Yer Değiştirme Değerlendirmeleri	112
7.10.3. Mukavemetlendirme ve Fonksiyonellik Kazandırılması Amacıyla Potasyum ve Gümüş Tuz Karışımlarıyla Tek ve Çift Aşamalı İyon Yer Değiştirme Değerlendirmeleri	112

KAYNAKLAR

116

ÖZGEÇMİŞ

118

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u> <u>Kisaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
x	: Yüzeyden derinlik miktarı
Δn	: Kırılma indisi değişimi
$\Delta\lambda$	: FWHM (optik absorpsiyon pikinin maksimum şiddetinin yarısının genişliği)
λ_p	: SPR (Surface plasmon resonance) (Yüzey plazmon rezonans) maksimum pik şiddeti
n :	: Kırılma indisi
∂ :	: Difüzyon katsayısı
T_{max} :	: Geçirgenlik değeri
C	: Difüzyon katsayısı
D	: Elastik Modülü
E	: Konsantrasyon miktarı
$\text{\AA}$	: İyonik yarıçap
aw_k	: Potasyumun atom ağırlığı
aw_{na}	: Sodyumun atom ağırlığı
C	: Işık hızı
CS	: Basma gerilmesi
CT	: Merkezi çekme gerilmesi
D	: Öz difüzyon katsayısı
dB/cm	: Yayılım kaybı
DOL	: Basma gerilmesi tabakası derinliği
E	: Aktivasyon enerjisi
EDS	: Enerji Dispersif Spektrometresi
GPa	: Gigapascal
Hv	: Vickers sertliği
IR	: Kızılötesi geçirgenlik değeri
J_x :	: İyon akışı
MPa	: Megapaskal
N	:Newton

N_a, N_b :	: Bölgesel iyonik kesir sayıları
N_m	: Dalga boyu
R	: Ortalama tane yarıçapı (nm)
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
T	: Sıcaklık
t	: Süre
T_g	: Cam geçiş sıcaklığı
UV	: Mor ötesi geçirgenlik değeri
V_f	: Elektronların Fermi hızı
$W_{gönce}$	: İyon değişim işlemi öncesi camın ağırlığı
W_{gsonra}	: İyon değişim işlemi sonrası camın ağırlığı
W_k	: Yapıya katılan teorik potasyum iyonu miktarı

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Camlaşma özelliği gösteren bir malzemenin hacim sıcaklık ilişkisi.	3
2.2: Si-O tetrahedra yapısı.	5
2.3: SiO ₂ 'nin a) kristal yapısı b) amorf yapısı.	5
2.4: a) Silika camının ve b) soda-kireç camının yapısı.	6
2.5: Float (yüzdürme) prosesi şematik gösterimi.	9
3.1: Eriyik cam arayüzü şematik gösterimi.	11
3.2: Bağlı itici güç, iyon değişiminde alkali iyonların konsantrasyonu.	16
4.1: Isıl ve kimyasal mukavemetlendirilmiş karşılaştırılması.	21
4.2: Borosilikat camı için interdifüzyon katsayısının konsantrasyona göre değişimi.	22
6.1: İyon yer değiştirme (Macun) işlemi iş-akış planı.	40
6.2: Deneysel çalışma iş akış planı.	41
6.3: Ergimiş tuz banyosu kullanılarak iyon yer değiştirme prosesine ait iş akış planı.	43
6.4: Antibakteriyellik özellik testi şematik gösterimi.	47
6.5: Test numunesi üzerine aşılama ve film ile kaplama aşamaları.	48
7.1: %100 KNO ₃ tuz macunun atmosfer yüzeyine sıcaklık ve sürenin etkisi.	52
7.3: Gümüş ve potasyum tuzlarıyla gerçekleştirilen tek aşamalı ve çift aşamalı iyon yer değiştirme prosesinin ağırlık artışına etkisi.	56
7.4: Farklı tuz kompozisyonlarıyla macun tekniğiyle gerçekleştirilen iyon yer değiştirme prosesi sonrası elde edilen cam örnekleri.	59
7.5: Potasyum ve gümüş iyonlarıyla tek ve çift aşamalı iyon yer değiştirme uygulanmış camlar.	66
7.6: Potasyum ve gümüş iyonlarıyla 435°C'de 8 saat tek aşamalı iyon yer değiştirme uygulanmış camların a) atmosfer, b) kalay yüzeylerinin absorbands grafikleri.	67
7.7: KNO ₃ tuzuna ağ.%0,25-1-5 oranında AgNO ₃ ilavesiyle banyo tekniğiyle farklı sıcaklık ve sürelerde gerçekleştirilen ikinci iyon yer değiştirme prosesinin camların a) atmosfer ve b) kalay yüzeylerinin absorbands değerlerine etkisi.	68

7.8:	425°C’de 10 saat sabit proses şartlarında macun tekniğiyle gerçekleştirilen ikinci iyon yer değiştirme prosesinde farklı gümüş tuzlarının kullanımının camların atmosfer yüzeylerinin absorbands değerlerine etkisi.	68
7.9:	%100 KNO ₃ tuz macunu atmosfer yüzeyi a) 8-10-12 saat sabit bekleme süresinde iyon yer değiştirme sıcaklığının, b) 400°C, 425°C, 435°C,450°C’e 475°C sıcaklıklarda iyon yer değiştirme süresinin etkisi.	71
7.10:	%100 KNO ₃ tuz macunu kalay yüzeyine a) 8-10-12 saat sabit bekleme süresinde iyon yer değiştirme sıcaklığının, b) 400°C, 425°C,435°C,450°C ve 475°C sıcaklıklarda iyon yer değiştirme süresinin etkisi.	72
7.11:	435°C 8 saat sabit sıcaklık ve süre proses koşullarında KNO ₃ tuzuna ağ.%0,25-1-5 oranında AgNO ₃ ilavesiyle banyo tekniğiyle tek aşamalı olarak gerçekleştirilen iyon yer değiştirme prosesinin camların kırılma yüküne etkisi.	76
7.12:	KNO ₃ tuzuna ağ.%0,25-1-5 oranında AgNO ₃ ilavesiyle banyo tekniğiyle farklı sıcaklık ve sürelerde gerçekleştirilen ikinci iyon yer değiştirme prosesinin camların kırılma yüküne etkisi.	78
7.13:	425°C’de 10 saat sabit proses şartlarında macun tekniğiyle gerçekleştirilen ikinci iyon yer değiştirme prosesinde farklı gümüş tuzlarının kullanımının camların kırılma yüküne etkisi.	79
7.14:	%100 KNO ₃ tuz macununda 8-10-12 saat sabit bekleme süresinde iyon yer değiştirme sıcaklığının camın atmosfer yüzeyindeki a) basma gerilmesi ve b) basma gerilmesi tabaka derinliği üzerine etkisi.	81
7.15:	%100 KNO ₃ tuz macununda 8-10-12 saat sabit bekleme süresinde iyon yer değiştirme sıcaklığının camın kalay yüzeyindeki a) basma gerilmesi ve b) basma gerilmesi tabaka derinliği üzerine etkisi.	82
7.16:	%100 KNO ₃ tuz macunuyla 400°C, 425°C, 435°C, 450°C ve 475°C sıcaklıklarda iyon yer değiştirme süresinin camın atmosfer yüzeyindeki a) basma gerilmesi ve b) basma gerilmesi tabaka derinliği üzerine etkisi.	83
7.17:	%100 KNO ₃ tuz macunuyla 400°C, 425°C, 435°C, 450°C ve 475°C sıcaklıklarda iyon yer değiştirme süresinin camın atmosfer yüzeyindeki a) basma gerilmesi ve b) basma gerilmesi tabaka derinliği üzerine etkisi.	84

7.18: İyon yer değiştirme tuz cinsinin camların atmosfer yüzeylerindeki a) basma gerilmesi ve b) basma gerilmesi tabaka derinliği üzerine etkisi.	86
7.19: İyon yer değiştirme tuz cinsinin camların kalay yüzeylerindeki a) basma gerilmesi ve b) basma gerilmesi tabaka derinliği üzerine etkisi.	87
7.20: Banyo ve macun tekniğiyle farklı koşullarda iki aşamalı iyon yer değiştirme uygulanmış camların a) basma gerilmesi ve b) basma gerilmesi tabaka derinlikleri.	90
7.21: KNO_3 tuzu ile iyon yer değiştirilmiş camdan elde edilen FSM görüntüsü	91
7.22: Gümüş ve potasyum tuzlarının karışımıyla çift iyon yer değiştirme uygulanmış camdan elde edilen FSM görüntüsü.	92
7.23: %100 KNO_3 tuz macunuyla ve 8 saat sabit bekleme süresinde iyon yer değiştirme uygulanmış camların atmosfer yüzeylerinde iyon yer değiştirme sıcaklığına bağlı olarak a) potasyum derinlik profili ve b) potasyum penetrasyon derinliği.	101
7.24: %100 KNO_3 tuz macunuyla ve 400-425-435-450-470°C sabit sıcaklıklarda 4-8-12 saat iyon yer değiştirme uygulanmış camların atmosfer yüzeylerinde iyon yer değiştirme süresine bağlı olarak penetrasyon derinliğine etkisi a) potasyum derinlik profili ve b) potasyum penetrasyon derinliği.	102
7.25: Tuz macun cinsinin camların atmosfer yüzeyindeki a) potasyum derinlik profili ve b) potasyum penetrasyon derinliği.	103

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Soda kireç silika camlarının mekanik, termal ve elektriksel özellikleri.	7
2.2: Soda-kireç silika camlarının karakteristik bileşimi.	7
3.1: Camda iyon yer değiştirilmede kullanılan iyonlarla ilgili parametreler.	13
4.1: Değiştirilen iyonlara bağlı olarak camda mukavemet değişimi.	19
4.2: Termal ve kimyasal mukavemetlendirmenin karşılaştırılması.	20
6.1: Macun tekniğiyle yapılan iyon yer değiştirme proses şartları.	39
6.2: Tek aşamalı iyon yer değiştirme proses şartları.	42
6.3: Çift aşamalı iyon yer değiştirme proses şartları.	42
7.1: Tuzların WDXRF spektrometre ile yarı kantitatif element analizleri (%ağırlık).	49
7.2: Deneysel çalışmalarda kullanılan hammaddelerin kalitatif faz (mineralojik) analizleri.	49
7.3: Gümüş hammaddelerinin WDXRF spektrometre ile yarı kantitatif element analizleri (%ağırlık).	50
7.4: Gümüş hammaddelerinin kalitatif faz (mineralojik) analizleri.	50
7.5: ŞİŞECAM tarafından float yöntemiyle üretilen 1,1 mm kalınlığındaki soda kireç silika (SLS) düz camına ait kimyasal kompozisyonu.	50
7.6: İyon yer değiştirme prosesinin(sıcaklık, süre ve tuz bileşimi) camın ağırlık artışına etkisi.	51
7.7: Macun tekniğiyle, potasyum nitrat ve gümüş nitrat tuz karışımı ile gerçekleştirilen iyon yer değiştirme prosesinin cam ağırlığına etkisi.	54
7.8: Tek aşamalı iyon yer değiştirme prosesinin camın ağırlık artışına etkisi.	55
7.9: Çift aşamalı iyon yer değiştirme prosesinin camın ağırlık artışına etkisi.	55
7.10: İyon yer değiştirme uygulanmış camların atmosfer ve kalay yüzeylerindeki geçirgenlik değerleri.	58
7.11: Macun tekniğiyle iyon yer değiştirme uygulanmış camların 550 nm'deki geçirgenlik değerlerinden hesaplanan kırılma indisleri.	60
7.12: Macun tekniğiyle ve potasyum tuzlarıyla iyon yer değiştirme uygulanmış camların 635 nm'deki geçirgenlik değerlerinden hesaplanan kırılma indisleri.	61

7.13: KNO ₃ ve AgNO ₃ tuz karışımı ile macun tekniğiyle iyon yer değiştirme yapılmış camların atmosfer yüzeylerine ait geçirgenlik değerleri.	62
7.14: KNO ₃ ve AgNO ₃ tuz karışımı ile macun tekniğiyle iyon yer değiştirme yapılmış camların atmosfer yüzeylerine ait geçirgenlik değerleri.	63
7.15: AgNO ₃ ve KNO ₃ tuz karışımlarıyla tek aşamalı iyon yer değiştirme uygulanmış camların atmosfer ve kalay yüzeylerindeki geçirgenlik değerleri.	64
7.16: Çift yon yer değiştirme uygulanmış camların atmosfer ve kalay yüzeylerindeki geçirgenlik değerleri.	64
7.17: Farklı oranlarda KNO ₃ ve AgNO ₃ tuz banyolarında tek aşamalı iyon yer değiştirme gerçekleştirilmiş camların atmosfer ve kalay yüzeylerindeki absorpsiyon ölçümlerinden hesaplanan gümüş nanokümlerinin ortalama tane yarıçapı.	69
7.18: Macun tekniğiyle ve potasyum tuzlarıyla iyon yer değiştirme uygulanmış camların kırılma yükü değerleri ve değişim oranları.	70
7.19 Referans camın, KNO ₃ ve AgNO ₃ tuz karışımı ile macun tekniğiyle iyon yer değiştirme uygulanmış camların kırılma yükü değerleri ve değişim oranları.	75
7.20: Tek aşamalı iyon yer değiştirme uygulanmış camların kırılma yükü değerleri ve değişim oranları.	76
7.21: Çift iyon yer değiştirme uygulanmış camların kırılma yükü değerleri ve değişim oranları.	78
7.22: Macun tekniğiyle ve potasyum tuzlarıyla iyon yer değiştirme uygulanmış camların yüzey basma gerilmesi, basma gerilmesi tabaka derinliği ve merkezi çekme gerilmesi değerleri.	80
7.23: KNO ₃ ve AgNO ₃ tuz karışımı ile macun tekniğiyle iyon yer değiştirme yapılmış camların basma gerilmesi, basma gerilmesi tabaka derinliği ve merkezi çekme gerilmesi değerleri.	88
7.24: Çift iyon yer değiştirme uygulanmış camların yüzey basma gerilmesi, basma gerilmesi tabaka derinliği ve merkezi çekme gerilmesi değerleri.	89
7.25: Macun tekniğiyle farklı potasyum tuzlarıyla mukavemetlendirilen camların mikro sertlik değerleri.	93

7.26: KNO_3 ve AgNO_3 tuz karışımı ile macun tekniğiyle iyon yer değiştirme yapılmış camların mikro sertlik değerleri değerleri.	95
7.27: Tek aşamalı iyon yer değiştirme sonrası camların mikro sertlik değerleri.	96
7.28: Çift aşamalı iyon yer değiştirme sonrası camların mikro sertlik değerleri.	97
7.29: %100 KNO_3 tuzuyla 400-425-435-450-475°C sıcaklıklarda 8-10-12 saat iyon yer değiştirme uygulanmış camların atmosfer yüzeylerinin elementel derinlik profil değerleri.	99
7.30: Karışım tuzlarıyla farklı sıcaklık ve sürelerde iyon yer değiştirme uygulanmış camların atmosfer yüzeylerinin elementel derinlik profil değerleri.	100
7.31: Green's Fonksiyonu ile hesaplanan etkin difüzyon katsayısı değerleri.	105
7.32: JIS Z 2801 Standardına göre yapılan antibakteriyel özellik test sonuçları.	107

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Cam, dünyada kullanım alanı en geniş olan önemli ve stratejik bir malzemedir. Şeffaflığı, sertliği, kimyasal ve şekilsel kararlılığı, şekillendirilebilirliği ve düşük fiyatı sebebiyle binlerce yıldır insanlığın en çok kullandığı malzemeler arasında yerini almıştır. İnşaattan gıdaya, otomotivden eczacılığa, denizcilikten mobilya ve elektronik sektörüne kadar çok farklı sektörlerde kullanılabilen cam, aynı zamanda farklı formlarda şekillendirilebilir. Ekran teknolojileri, fotovoltaiik paneller, optik uygulamalar, savunma ve ambalaj sektörü başta olmak üzere birçok sektörde ince cama olan ilgi ve ihtiyaç giderek artmaktadır. Cam, yapısı nedeni ile metaller gibi kalıcı deformasyona izin vermeyen mekanik özelliklere sahiptir. Bu özellik nedeni ile cam; kırılma tokluğu düşük, kütleli mekanik dayanımı yüksek olmakla birlikte yüzey hatalarına aşırı derecede duyarlı, kırılmalı ve kırıldığında yaralanmalara yol açabilen bir malzemedir. Camların yüzeyinde oluşan bu hatalar ise günlük yaşamımızda sıkça karşılaşılan mekanik, kimyasal ve ısı etkililerle ortaya çıkar. Camın yüzeyinde hemen her zaman bulunan mikro çatlaklar, gerilim uygulandığında plastik deformasyon engeliyle karşılaşmadan hızla ilerler. Camın iç yapısında ve yüzeyinde oluşan bu kusurları gidermede ve cama mukavemet kazandırarak camın mekanik özelliklerini geliştirmede kimyasal temperleme yöntemi ön plana çıkmaktadır. Cama mukavemet kazandırılması için halihazırda uygulanan termal mukavemetlendirme yöntemi, cam kalınlığı azaldıkça geçerliliğini yitirmekte ve özellikle 2 mm altı kalınlıklardaki camlarda kimyasal temperleme yöntemi önerilmektedir. Camın kimyasal mukavemetlendirmesi, yüksek alkali içeren silikat camlar ile farklı alkali konsantrasyonundaki tuz banyoları arasında gerçekleşen iyon değişim prosesi temelli bir uygulamadır. Kimyasal mukavemetlendirme camın darbe ve çizilme gibi dayanımlarını arttırmakta, aynı zamanda çok farklı şekil ve boyutlardaki camlara uygulanabilmektedir.

Bu çalışmanın amacı; 1,1 mm kalınlıktaki ince camların mukavemetlendirilmesi için zorunlu olan iyon yer değiştirmeyle kimyasal temperleme prosesinde sıcaklık ve süre gibi farklı proses parametrelerinin camların özelliklerine olan etkisinin incelenmesi ile optimum mukavemetlendirme prosesinin belirlenmesi, tek ve çift aşamalı olmak üzere Ag^+ iyonları ile yapılan iyon yer değiştirme işlemleri ile ince cama antibakteriyel özellik ve iyon yer değiştirme prosesiyle yapıda oluşturulan

nanotanelerin camı renklendirilmesiyle de fonksiyonellik kazandırılmasıdır. Bu çalışmada elde edilen bilgi birikiminin, gelecekte sofraya eşyalarından, askeri ve sivil uygulamalara, fotovoltaik teknolojilerdeki örtücü camlardan, ekran teknolojilerine kadar, ülkemizde ince, ultra ince (1 mm altı kalınlık) ve esnek camların üretimi sonrasında gerçekleştirilen kimyasal mukavemetlendirme prosesine katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

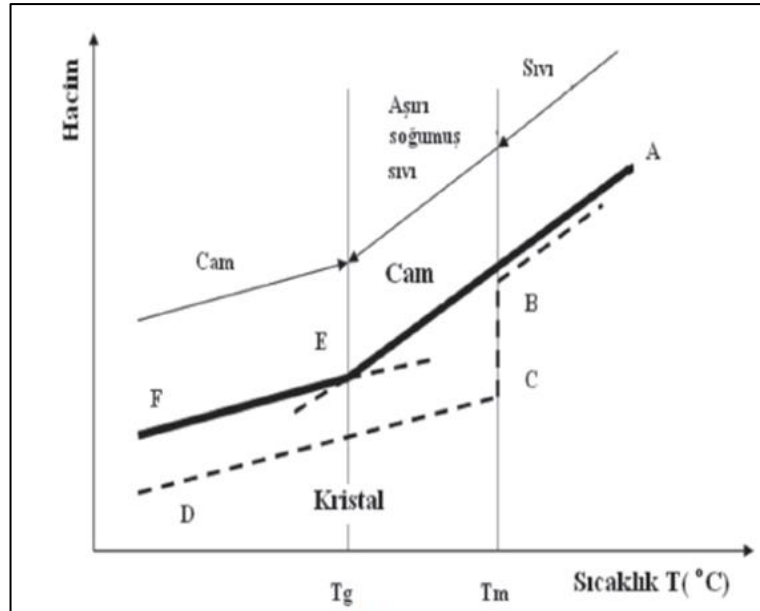
2. SODA KİREÇ SİLİKA CAMLARININ YAPILARI VE GENEL ÖZELLİKLERİ

2.1. Camın Tanımı ve Yapıları

Camlar “kristal olmayan katılar”, “kristallenme olmaksızın bir sıvının katılaşması ile elde edilen malzemeler” ve “kimyasal bileşime bakılmaksızın bir sıvının aşırı soğutulması ile elde edilen bütün amorf katılar” olarak ifade edilmektedir. ASTM (American Society for Testing Materials) tarafından cam, “kristallenme olmaksızın rijit koşullara soğutulmuş inorganik ergime ürünü” olarak belirtilmiş ve camla ilgili resmi bir tanımlama yapılmıştır [Günay ve Yılmaz, 2010].

Cam, silikanın basit oksitlerle ergitilmesi sonucu elde edilen amorf bir katıdır. Camlar genelde belirli bir bileşimdeki ergimiş viskoz karışımın, düzenli kristal yapıyı oluşturmaya zaman bırakmayacak bir şekilde çok hızlı olarak cam geçiş sıcaklığının altına soğutulması ile üretilir [Vogel, 1994].

Camlar kristalin malzemelerden farklı olarak kesin bir ergime noktası göstermezler. Camlaşma özelliği taşıyan bir malzemenin kristalin, amorf ve sıvı durumda hacim sıcaklık ilişkisi Şekil 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.2: Camlaşma özelliği gösteren bir malzemenin hacim sıcaklık ilişkisi.

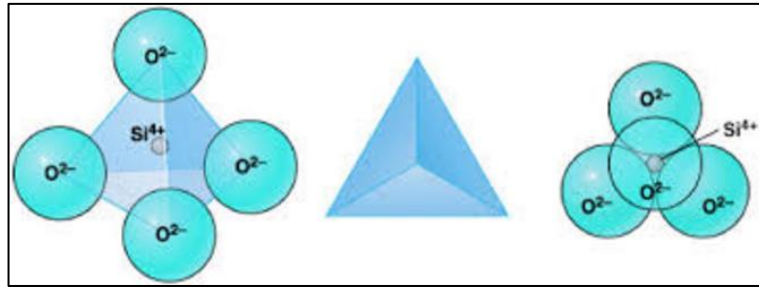
Sıvının başlangıçtaki A konumundan itibaren soğutulması sırasında sıcaklığın düz ve sürekli olarak (A-B) azalması ile hacminde de sürekli bir küçülme görülür. Bu hacim küçülmesi kristallenmenin başladığı T_m ile temsil edilen katılaşma noktasına kadar devam eder. Soğutma sırasında hacimdeki bu küçülme, hem sıcaklığın düşmesiyle daha kompakt olan sıvının yapısındaki değişikliklerden, hem de atomik titreşimlerin genişliğinin azalmasından dolayıdır. T_m sıcaklığında sıvıdan daha yoğun olan kristal fazın ortaya çıkması ile (ortamda çekirdekler mevcut ise) hacim, B-C hattı boyunca çok belirgin bir şekilde küçülür ve yoğunluk artışı meydana gelir. T_m sıcaklığının altında soğutmaya devam edildiğinde, düz bir hat boyunca (C-D) hacimsel küçülme daha düşük bir hızda devam eder. Eğer soğuma hızı yeterince yüksek ise ve sıvı aşırı soğutulursa T_m sıcaklığında kristallenme meydana gelmez, B-E aralığında aşırı soğumuş sıvı oluşur. Aşırı soğumuş sıvının hacmi B-E hattı boyunca azalmaya devam eder ve aynı zamanda viskozite E noktasına (T_g sıcaklığına) erişilene dek artar. Hacim sıcaklık eğrisinin eğiminde değişimin meydana geldiği bu sıcaklık (T_g) “cam geçiş sıcaklığı” veya “dönüşüm sıcaklığı” olarak isimlendirilir. Malzeme yalnızca T_g sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda cam özelliği taşır. T_g sıcaklığındaki viskozite çok yüksek olup yaklaşık olarak 1013 poise mertebesinde. Bu viskozite değeri aşırı soğumuş sıvıdaki çekirdeklerin kristal şekline dönüşümünü sağlayacak yeniden düzenlenme için çok yüksektir. T_g sıcaklığından sonra sıcaklığın azalması ile hacimsel değişim yaklaşık olarak kristalin malzemelerde olduğu gibidir. T_g sıcaklığına karşılık gelen E noktasının konumu soğuma hızına bağlı olarak değişir. Bu nedenle, E noktasını (veya T_g sıcaklığını) sabit bir nokta olarak değil, “dönüşüm aralığı” olarak tanımlamak daha doğrudur [Günay ve Yılmaz, 2010].

Camların yapıları “amorfl bir malzemenin üç boyutlu yerleşimini açıklayan gelişmiş güzel şebeke modelidir” tanımıyla açıklanmaktadır. Bu modele göre camlar, belirli bir simetrisi ve tekrarı olmayan üç boyutlu şebekeler olarak görülür. Oksit esaslı camlarda bu tekrarı olmayan şebekeler oksijen polihedralarından oluşur. Genelde cam yapıcı oksijen polihedrası üçgen veya tetrahedradır ve bu tür polihedrayı oluşturan katyonlar “cam veya şebeke yapıcı katyonlar” olarak isimlendirilir. Mükemmel bir cam yapıcı olan SiO_2 ’in yanı sıra B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 , As_2O_5 gibi oksitler en önemli cam yapıcılarıdır. Alkali silikatlar camları kolayca oluşturur ve alkali iyonları yapı içerisinde gelişigüzel konumlara dağılırlar. Bu dağılım için en önemli teori elektriksel olarak toplam yükün sıfır olması koşuludur. Cam malzemelerde bir başka grup oksitler ise şebeke ağ yapısını bozarak daha yoğun dizilmiş bir düzen oluştururlar. Bu tür

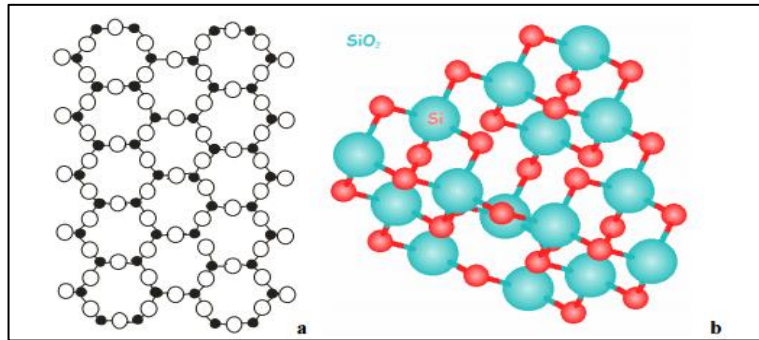
oksitlere “modifiye edici oksitler” adı verilmektedir. Modifiye edici oksitlerin iyonları gelişigüzel şebeke yapısındaki tetrahedraların birleştikleri noktalardan içeri girerek şebeke yapısını koparıp, ara yer boşluklarında rastgele biçimde yer alırlar. Bu tür modifiye edici oksitlerin başında Na₂O, CaO, K₂O gibi alkali oksitler gelmektedir. Bunların yanı sıra MgO, BaO, Li₂O de bu gruba girmektedir. Camların yapılarında yer alan diğer bir oksit grubuna da “ara oksitler” veya “şartlı cam yapıcılar” adı verilir. Tek başlarına cam yapma özellikleri olmayan bu oksitler cam şebekesinin oluşumunda yer alabilirler. Al₂O₃, PbO, BeO, TiO₂, ZrO₂ gibi oksitlerin yer aldığı ara oksitler grubu hem şebeke yapıcı hem de modifiye edici oksit görevini görmektedir [American Society for Testing and Materials, 2010].

2.2. Soda Kireç Silika Camlarının Özellikleri

Silika camlarının yapısı amorf olup; ana bileşen, merkezde silisyum atomu ve köşelerdeki 4 oksijen atomundan oluşan tetrahedradır. Yapıyı kristal yapıdan ayıran, belirli açılar ile oluşan tetrahedral kafeslerin (Şekil 2.2) birbirlerine düzensiz bir biçimde bağlanarak meydana getirdiği ağ yapısıdır (Şekil 2.3).



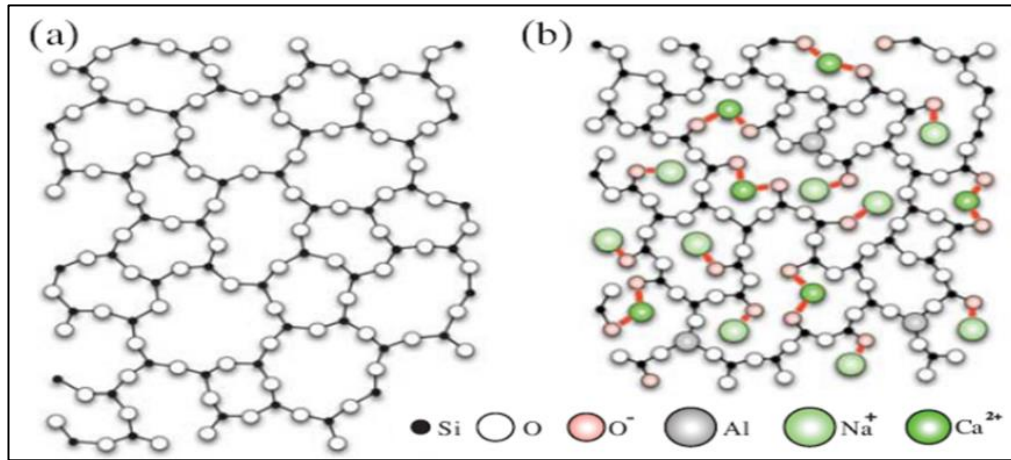
Şekil 2.3: Si-O tetrahedra yapısı.



Şekil 2.4: SiO₂'nin a) kristal yapısı b) amorf yapısı.

Her silisyum atomu çifti, “köprü yapıcı (ağ yapıcı) oksijen (BO)” olarak adlandırılan, bir oksijen atomu ile birbirine bağlıdır (Şekil 2.4). Soda-kireç camlarında da SiO_2 amorf şebeke yapısı vardır, ancak silika camlarının tersine, ilave bileşenler (modifiye edici oksitler) ağırlıkça %25’e kadar çıkabilmektedir. Modifiye edici oksitler Si-O bağlarını belirli oranlarda kırarak ergime sıcaklığını düşürmektedir. Soda-kireç camındaki ana modifiye edici oksit, sodyum oksittir (Na_2O). Şekil 2.4’te görüldüğü gibi, sodyum atomları, “köprü yapıcı olmayan (NBO)” olarak adlandırılan oksijen iyonları ile bağlıdır ve yükü +1’dir. Ca atomları köprü yapıcı olmayan iki oksijen atomuna bağlıdır ve +2 yüklüdür. Bunlarla beraber yapıda az miktarda bulunan farklı metal oksitler (ara oksitler) (Örn. Al_2O_3) köprü yapıcı olmayan oksijen iyonu sayısını azaltmaktadır [Salh, 2011].

Kistler 1962 yılında iyon difüzyonu konusunda yaptığı çalışmalarda, camın Si-O bağlarından oluşan ağ yapısındaki boşluklardan kaynaklı yollar barındırdığını ve bu yollar aracılığıyla camın yapısına zarar vermeden, kolaylıkla Na^+ , K^+ vb. iyonların difüze olabildiğini belirtmiştir.



Şekil 2.5: a) Silika camının ve b) soda-kireç camının yapısı.

Soda kireç silika camlarının öne çıkan özellikleri kolay şekillendirilebilirliği, yüksek ışık geçirgenliği, üretim kolaylığı, düşük erime noktası ve ucuz olmasıdır. Soda kireç silika camlarının mekanik, termal, elektriksel özellikleri Tablo 2.1’de verilmiştir. [Ashby, 2013].

Tablo 2.1: Soda kireç silika camlarının mekanik, termal ve elektriksel özellikleri.

Özellik	Değer
Mekanik özellikleri	
Yoğunluk	2,440 - 2,490 kg/m ³
Young's Modülü	68 - 72 GPa
Akma dayanımı (Yield strength)	30 - 35 MPa
Gerilme direnci (Tensile strength)	31 - 35 MPa
Sertlik (Vickers)	439 - 484 HV
Kırılma tokluğu	0,55 – 0,7 MPa.m ^{1/2}
Termal özellikler	
Maksimum çalışma sıcaklığı	443 - 673 K
Termal iletkenlik	0,7 – 1,3 W/m.K
Özgül ısı kapasitesi	850 - 950 J/kg.K
Termal genleşme katsayısı	9.1 - 9.5 μ strain/ °C
Elektriksel özellikler	
Elektrik direnci	7,94x10 ¹⁷ – 7,94x10 ¹⁸ μ ohm.cm
Dielektrik sabiti	7 – 7,6
Dielektrik gücü	12 – 14 x10 ⁶ V/m

Soda-kireç-silika camının kullanım yerleri:

- Bütün cam kap çeşitleri
- Dalga kılavuzları
- Enerji (fotovoltaik paneller, yüksek güç bataryaları)
- Medikal (mikroskop lam/lamelleri, lensler)
- Güvenlik /yüksek balistik dayanımlı hafif camlar)
- Ulaşım (kokpit camları, hızlı tren ön camları, yat camları)
- Düz cam
- Sofra eşyası
- Bazı elyaf camları
- Bazı elektriksel camlar, örneğin ampul camıdır.

Soda-kireç silika camlarının karakteristik bileşimi Tablo 2.2'de verilmiştir.

Tablo 2.2: Soda-kireç silika camlarının karakteristik bileşimi.

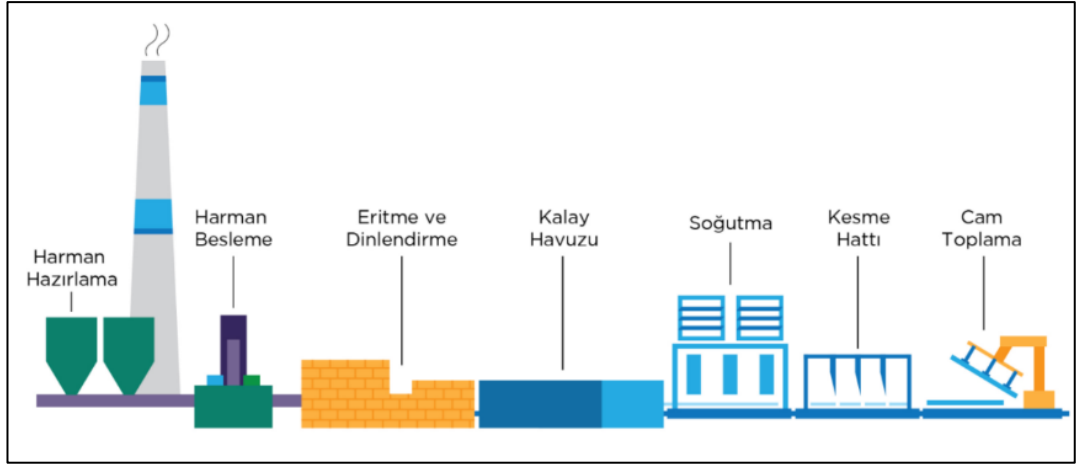
Oksit	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	SiO ₂
% Ağırlık	13,5-14,5	0,5-1,5	3,5-4,5	8-10	71-73

Soda-kireç silika camlarında bileşen oranlarının farklılığının etkileri aşağıda sıralanmıştır;

- Silis miktarındaki artış ile camın ergime sıcaklığını yükselmekte, sağlamlığı artmakta ve ısı genleşmesi düşmektedir.
- Soda (sodyum oksit- Na_2O) miktarının artırılması ile camın ergime sıcaklığı düşmekte, sağlamlığı azalmakta ve camın ısı genleşmesi artmaktadır.
- Kalsiyum oksit miktarı arttırılırsa, kimyasal dayanıklılığı daha yüksek cam elde edilir. Yüksek seviyelerdeki kalsiyum oksit devitrifikasyon problemine yol açmaktadır. Bu yüzden, kalsiyum oksit seviyesinin yükseltildiği kompozisyonların takibinde çok dikkatli olunması gerekmektedir.
- Alüminyum oksit (Al_2O_3) miktarının artırılması, camın ergime sıcaklığını ve sağlamlığını artırmaktadır.

2.3. Soda Kireç Silika Camlarının Üretimi

Float prosesi Sir Alastair Pilkington tarafından 1950 yılında geliştirilmiştir. Genellikle mimari camlar, otomotiv ön camları gibi bilinen uygulamaları vardır. Birbirine paralel, düzgün ve parlak yüzeylerin elde edilmesini sağlamaktadır. Float (yüzdürme) yöntemi ile düz (float) cam elde edilmesinde; havuz tipi fırında eritilen ana bileşenler buradan yatay olarak çekildikten sonra, içinde eritilmiş kalay bulunan ikinci bir havuzdan geçirilir. Erimiş cam, erimiş kalaydan daha az yoğun olduğu için cam erimiş kalayın üzerinden adeta yüzerek çekilir. Kalay üzerinde yüzdürülürken sıcaklığı 500°C 'ye kadar düşer ve viskozitesi aşırı derecede artarken, cam elastik katı malzeme gibi davranır ve kalay üzerinde dalgasız ve pürüzsüz bir yapı haline gelir. Erimiş kalay üzerinden geçtikten sonra cam levha tekrar ısıtılmakta (tavlama) ve standart boyutlarda kesilerek üretim tamamlanmaktadır (Şekil 2.5).



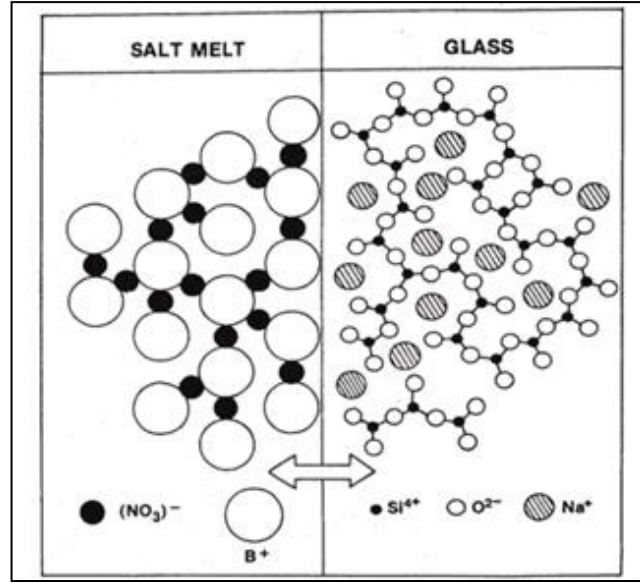
Şekil 2.6: Float (yüzdürme) prosesi şematik gösterimi.

Son yıllarda mevcut float prosesi, cam üreticileri tarafından ince camların yüksek kalite standartlarını karşılayabilmek için geliştirilmiştir. Bazı cam üreticileri ekran teknolojilerinde kullanılmak üzere (TFT-LCD (İnce film transistör sıvı kristal ekran), STN-LCD (Süper bükülmüş nematik sıvı kristal ekran), plazma destekli LCD gibi, cep telefonları, bilgisayar ekranları, esnek ekran gibi) camlar üretebilmek için proseste yenilikler yapmıştır. Prosesin avantajı büyük boyutlu üretime uygun oluşudur. Ergimiş kalay banyosu üzerine dökülen eriyik camın hızını girişte kontrol etmeye dayalı veya kalay banyo tankının yan yüzeylerinde cama temas etmeyecek biçimde akış yönünün tersine konumlandırılan bariyerler ile geliştirilen yeni float prosesi ile kalınlık kontrol altına alınmaya çalışılmıştır. Prosesin çıkışında bulunan merdaneler bir anlamda camı çekerek hızlandırmaktadır. Float prosesindeki bu yenilikler ile 1,5mm altı kalınlıkta 1800mm x 1800mm boyutlarında; kalınlık farkı 50 μ m'yi geçmeyecek biçimde yüksek kalitede camların üretimi sağlanabilmektedir. Float yöntemi ile ince alkali alümina silikat, borosilikat ve sodyum silikat (soda kireç silika) ekran camları üretilmektedir [Matsunami Glass, 2017].

3. CAMLARDA İYON YER DEĞİŞTİRME İŞLEMİ

İyon yer değiştirme, 6. yüzyılda Mısırlılar tarafından kap ve çömlek süslemek için kullanılan çok eski bir tekniktir. Orta Çağda ve daha sonra Rönesans sırasında, cam boyama, renkli kilise pencereleri imal etmek için yaygın olarak kullanılan teknikle elde edilen en bilinen renkler sarı (Jaune d'Argent) ve amber gümüş, kırmızı bakır (bakır yakut) veya mor altındır (Purple of Cassius). İyon yer değiştirmenin ilk endüstriyel uygulaması, 20. yüzyılın başlarında ortaya çıkmış olan cam yüzeyinin kimyasal temperlenmesidir (aynı zamanda iyon doldurma ya da cam mukavemetlendirme olarak da adlandırılır). Bu uygulamada, bir alkali tuz eriyiğinden gelen büyük bir iyonun (örneğin K^+), camda bulunan daha küçük bir iyon ile (örneğin Na^+) yer değiştirmesiyle cam yüzeyinde basma gerilmesi oluşturulur. 1918'de Schott tarafından yapılan çalışmalarda, iyon yer değiştirmeyle cam yüzeyinde oluşan tabakanın camın kırılma indisinde değişikliğe neden olduğu tespit edilmiştir. 1960'ların sonunda entegre optik döneminin başlamasıyla, araştırmalar güç dağıtıcı, kuplör, modülatör gibi optik bileşenlerin geliştirilmesi üzerine odaklanmıştır. İyon yer değiştirmeyle optik dalga kılavuzlarının üretimi de mümkündür. Son yıllarda, nadir toprak elementleri (Örn, Er^{+3} , Yb^{+3}) katkılı silikat cam altlıkların üretiminin yanı sıra silikat esaslı olmayan, optik cihazlarda kullanılan cam altlıkların üretimi konusunda yoğun olarak çalışılmaktadır.

Cam yüzeyinin bileşimini değiştirmede kullanılan modifikasyon yöntemlerinden biri olan, cam içerisinde bulunan serbest alkali iyonları ile tuz banyosu/tuz banyosu buharı/tuz macun karışımı içerisinde yer alan gümüş, bakır gibi metal iyonların ya da potasyum, lityum gibi alkali iyonların, cam geçiş sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda belirli sürelerde yer değiştirmesi esasına dayanan iyon yer değiştirme işlemi kontrol edilebilir bir difüzyon prosesidir (Şekil 2.6). Difüzyon için gerekli olan itici güç, çoğunlukla sıcaklık etkisi ile sağlanırken, elektrik alan, ultrasonik etki, mikrodalga veya radyasyon gibi kaynaklar da difüzyona itici güç olarak kullanılabilir [Varshneya, 2010a; Sglavo vd., 2014; Varshneya, 2010b; Karlsson, 2012; Ramaswamy vd., 1988; Gy, 2008].



Şekil 3.1: Eriyik cam arayüzü şematik gösterimi ($A^+=Na^+$). B^+ eriyikte bulunan, camda bulunan katyon ile yer değiştirecek katyonlar (Ag^+ , K^+ , Tl^+). Eriyikler genellikle nitrat, klor ve sülfattan oluşur.

İyon yer değiştirme ile camlarda renk değişimi sonucu optik özelliklerin değiştirilmesi, kimyasal, fiziksel özelliklerinin değiştirilmesi, mekanik özelliklerin geliştirilmesi ve camlara antibakteriyel özellik kazandırılması sağlanabilmektedir [Karlsson, 2012].

İyon yer değiştirme cam yüzeyinin bileşimini değiştirmeye yarayan modifikasyon yöntemlerinden biri olup, uygulaması kolay ve hızlıdır. Prosesin esası, 1884'te camda sodyum iyonlarının difüzyonunu gözlemleyen Warburg'un da belirttiği gibi difüzyona dayanmakta ve iyon yer değiştirme metoduyla cam yüzeyinde mekanik, optik, elektrik ve kimyasal özellikleri modifiye etmek mümkün olmaktadır. Cam yüzeyinde iyon yer değiştirmenin uygulanması konusunda son yıllardaki en yaygın araştırmalar; genellikle camın kimyasal mukavemetlendirilmesi, optik dalga kılavuzlarının üretimi ve cam yüzeyinin renklendirilmesi konularında yoğunlaşmıştır [Wackerow, 2014; Chen vd., 2010].

İyon yer değiştirme tekniğinin uygulanabileceği ideal camlar;

- Görünür ve yakın kızıl ötesi bölgede mümkün olduğu kadar yüksek geçirgenliğe sahip olmalı,
- Homojen olmalı ve içyapılarında hata bulunmamalı,
- Kimyasal ve termal olarak kararlı olmalı,

- 300-500°C sıcaklık aralığında iyon yer değiştirme yapabilmek için cam geçiş sıcaklıkları yüksek olmalı,
- Yüksek sıcaklıklarda (200-500°C) elektrik iletkenlik özelliğine sahip olmalı,
- İyon yer değişimine uygun elementleri bünyesinde bulunduracak bir kimyasal kompozisyona sahip olmalıdır.

Bu özelliklere sahip camlar; alkali içeren camlar, silika ve soda kireç silika camlarıdır. Sodyum, potasyum, sezyum, lityum, rubidyum ve gümüş ile talyum gibi tek değerlikli iyonlar, iyon yer değiştirme için en uygun iyonlardır. Bunun dışında kalsiyum iyonlarının çinko, kalay, kadmiyum ve kurşun gibi iki değerlikli iyonlar ile yer değiştirmesi üzerine çalışmalar bulunmaktadır. İyon yer değiştirme işlemi; pasta/macun yöntemi, yer değiştirme yapılacak iyonları içeren tuzların ergitilerek tuz banyosu kullanımı, cam yüzeyine püskürtme ve ergimiş tuz banyosu buharına tutma şeklinde farklı yöntemlerle yapılabilmektedir. İyon yer değiştirme, cam geçiş sıcaklığının altında bir sıcaklıkta yapıldığından, cam yüzeyine morfolojik olarak bir zarar vermemektedir.

Silikat camları esas olarak ağ yapısında düzensiz olarak bulunan silisyum ve oksijen atomlarından oluşur. Silisyum ve oksijen atomları arasındaki bağlar çok kuvvetli ve çok yönlüdür. Elastik Si-O ağ yapısında bulunan tek değerlikli ve iki değerlikli iyonlar camın mekanik mukavemetinde azalmaya neden olur. Bu iyonlardan özellikle alkali ve tek değerlikli olanlar difüzyon ya da elektrik alan etkisiyle hareket etmektedir. Si-O ağı çok güçlü ve yüksek düzeyde yönlendirilmiş bağlar nedeniyle tüm difüzyon süreçlerinde (camsı geçiş sıcaklığı altında, T_g) nispeten kararlı kabul edilebilir.

Tablo 2.3'te, iyon yer değiştirme süreçleri için yaygın olarak kullanılan iyonlara ait iyonik yarıçap, elektronik polarize edilebilirlik, yaygın olarak kullanılan tuzlar, tuzların erime veya bozunma sıcaklıkları, iyon yer değişiminden sonra kırılma indisindeki değişim, çift kırılma ve iyon yer değiştirme sonrası yayılım kaybı değerleri verilmiştir.

Tablo 3.1: Camda iyon yer değiştirmede kullanılan iyonlarla ilgili parametreler.

İyon	İyonik yarıçap [Å]	Elektronik polarize edilebilirlik α ($\text{\AA}^3$)	Tuz	Erime (bozunma) noktası ($^{\circ}\text{C}$)	Kırılma indisi değişimi, Δn	Çift kırılma $\gamma \times 10^4$	Yayılm kayıbı [dB/cm]	Yorumlar
Li^+	0,65	0,03 (0,029)	LiNO_3	264(600)	0,012	2	>1	Çekme gerilmeleri ve yüzey kristalizasyonu
Na^+	0,95	0,41(0,24)	NaNO_3	307(380)	0,02	-	-	-
K^+	1,33	1,33 (0,9)	KNO_3	334(400)	0,009	2-20	<0,2	Basma gerilmesi
Rb^+	1,49	1,98 (1,4)	RbNO_3	310 (-)	0,015	2-10	>1	Pahalı
Cs^+	1,65	3,34 (2,44)	CsNO_3	414 (-)	0,04	2	0,1	Yavaş difüzyon
Ag^+	1,26	2,4 (1,89)	AgNO_3	212(444)	0,1-0,22	0-10	<0,2	Düşük termal denge ve fotostabilite
TI^+	1,49	5,2 (3,88)	TINO_3	206(430)	0,1-0,2	0-50	<0,1	Yüksek toksisite
Cu^+	0,93	1,73 (1,22)	CuCl	430 (-)	0,06	-	-	Renklenme riski (Cu^{+2})

3.1. İyon Yer Değiştirme Teknikleri

İyon yer değiştirme işlemi için yaygın olarak eriyik tuz banyosu kullanılmaktadır. Eriyik tuzların yanı sıra; katı haldeki tuzlar, macun kıvamına getirilen tuzlar, buhar fazındaki tuzlar veya inert killerin ilave edildiği tuzlar da iyon yer değiştirme işlemlerinde kullanılabilir.

Camlarda iyon yer değiştirme; eriyik tuz banyosu, macun ve buhar yöntemi olmak üzere 3 farklı teknikte uygulanmaktadır. Bu tekniklerin ayrıntıları aşağıda verilmiştir:

Cam ile eriyik tuz banyosu arasında iyon yer değiştirme işleminin gerçekleşebilmesi için iyonik tuzların ve reaksiyon hızlarının artması içinse değiştirilen katyon kaynağı olarak eriyik tuz banyosu kullanılmaktadır.

İyon değiştirme işlemi için tuzun seçimi, birçok faktöre bağlıdır; bunlardan en önemlisi, değişim çiftinin dikkate alınmasıdır. Değişim koşullarının seçimi (süre ve sıcaklık), mukavemete, basma gerilmesi tabaka derinliğine ve kırılma özelliklerine bağlıdır.

İyon yer değiştirme için ergimiş tuz çözeltisinde bekletme veya ergimiş tuz buharına tutma teknikleri seçildiğinde;

- Metalik tuzların cinsi,
- Tuz çözeltisinin konsantrasyonu ve bileşimi,
- Tuz çözeltisinin sıcaklığı,
- Cam numunenin tuz çözeltisi içinde veya buharında tutulma süresi,
- Uygulanan ısıl işlemin sıcaklığı ve süresi,
- Kullanılan camın kompozisyonu önemli süreç parametreleridir.

İyon yer değiştirmede; erimiş tuz banyosuna alternatif olarak kullanılan tekniklerden biri de macun tekniğidir. Gerekli alkali iyonları içeren tuz karışımı inert bir taşıyıcı malzeme ile karıştırılır ve elde edilen macun, spatula, fırça, püskürtme ya da uygun kaplama cihazı (örneğin ipek baskı) kullanılarak cam yüzeyine uygulanmaktadır. Çeşitli taşıyıcıların macun yapımında etkili olduğu görülmüştür. Örneğin; demir oksit-kil karışımı (okr) kurutulduğunda küçülür, macun ve cam yüzeyi arasında iyi bir bağ oluşturur. Macun kaplanmış camın atmosfer ortamında kurumasına izin verilmektedir. Na^+ ve K^+ iyonlarıyla uygulanan iyon yer değiştirme işlemlerinde, nitratin ve demir oksit-kil karışımının (okr) saf su ile macun haline getirilmiş hali cam üzerinde eşit olarak dağılmaktadır.

Macun tekniği, erimiş tuz banyosu tekniğine alternatif olarak sunulsa da ticari olarak pek tercih edilmemektedir. Çünkü macunu cama uygulama ve camdan ayırma işlemleri gibi birçok adımdan oluşmaktadır. Ayrıca, macun tekniğinin tercih edilmeme sebeplerinden birisi de macun kaplamasının cam yüzeyine düzgün temas etmemesi durumunda, değişim yüzeyinde delikli (pinhole) bir yapı oluşmasına sebep olmasıdır (Barthomolew, 1980).

Tuzların katı (macun) formda olması durumunda difüzyon hızı sıvıya (eriyik tuz banyosu) göre daha yavaştır. Macun tekniğinde kullanılacak tuzun suda çözünürlüğünün yüksek olması gereklidir ve sıcaklık artışıyla beraber çözünürlüğünde yüksek miktarda artış olmalıdır. KNO_3 ve K_3PO_4 , macun tekniğiyle iyon yer değiştirmede kullanım için uygun tuzlardır ancak K_3PO_4 kullanımının cam yüzeyinde lekelerle neden olduğu bildirilmiştir. KCl ve K_2SO_4 tuzlarının sudaki çözünürlükleri nispeten düşüktür, bu nedenle, istenen yeterli iyon değişiminin gerçekleşebilmesi için prosesin yüksek sıcaklıklarda uygulanması gereklidir. Uygun difüzyon hızı elde etmek için erime sıcaklıkları, camın yumuşama sıcaklıklarından düşük olan tuz karışımları kullanılabilir. Tuz karışımında, iyon yer değiştirme sıcaklığında, sıvı halde bir tuzun

bulunması iyon yer değişimine yardımcı olur ve difüzyonu destekler. Farklı oranlardaki KCl ve KNO₃ tuz karışımları, macun tekniğiyle iyon yer değiştirme için ideal tuz karışımıdır. Camların mekanik mukavemeti, iyon yer değiştirme sistemindeki katı fazın miktarının bir fonksiyonu olarak azalır [Karlsson ve Jonson, 2010].

Katı fazda KCl tuzuyla iyon yer değiştirme uygulanmış camın K⁺ konsantrasyon dağılımı eğrisi, KNO₃ tuz banyosunda iyon yer değiştirme uygulanmış camınki ile benzer olup her iki durumda da K⁺ iyonu difüzyon mekanizmasının benzer olduğunun göstergesidir. Katı hal iyon değişimi ile camda elde edilen gerilme sınırlıdır. Örneğin, 450°C’de 24 saat iyon yer değiştirmeye aynı camda katı faz iyon yer değiştirmeye 140 MPa basma gerilmesi, 15µm difüzyon tabakası elde edilirken, erimiş tuz banyosuyla iyon yer değiştirme sonrası 400 MPa basma gerilmesi ve 30µm’a kadar difüzyon tabakası elde edilebilmektedir [Karlsson ve Jonson, 2010].

İyon yer değiştirme için kullanılan buhar tekniği uygulama olarak eriyik tuz banyosuna benzerlik göstermektedir. Bu uygulamada, iyon yer değiştirme kaynağı olarak kullanılan tuz yüksek sıcaklıklara maruz bırakılarak eritilir ve cam eriyik tuz buharının, cam yüzeyine birikimi takiben yüzeye difüzyonu ile gerçekleştirilmektedir.

Shoneberger; soda kireç silika camlarına, CuCl, CuBr veya CuI buharına maruz bırakarak iyon yer değiştirme uygulamış ve mukavemetlerinde artış gözlemlemiştir [Shoneberger, 2005].

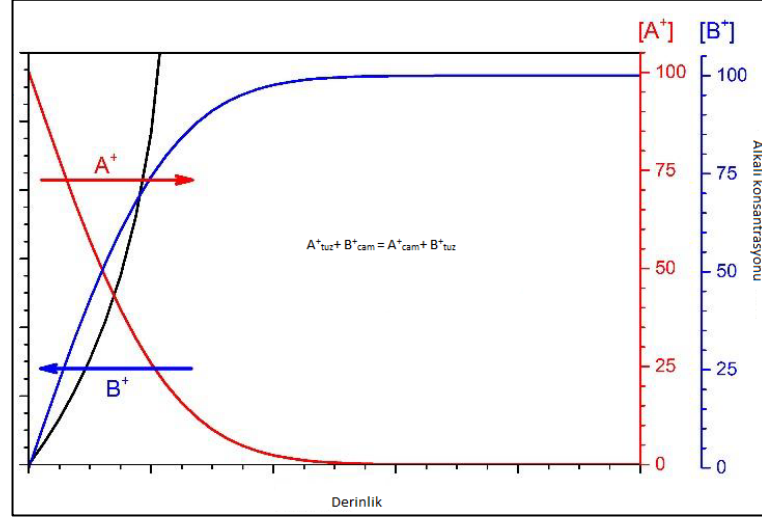
CuI ile görülen mukavemet artışı, CuBr ile elde edilene göre daha azdır. Cu⁺ iyonunun yarıçapı, Na⁺ iyonunun yarıçapına neredeyse eşit olduğu için, mukavemette artışa neden olan mekanizmanın, değiştirilen yüzey tabakası ile iç kısım arasındaki termal genişleme farkından kaynaklandığı öngörülmektedir [Karlsson ve Strand, 2010].

3.2. Difüzyon

Cam alkali iyonlara izotropik geçirgen bir malzeme olarak kabul edilmekte olup, cam yapısındaki iyonların akışını tanımlamak için Fick yasası (Eşitlik 3.1) esas alınmıştır. Difüze olan iyonların akışı camdaki kimyasal potansiyel gradyan yönüne karşıdır (Şekil 3.1).

$$J_x = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (3.1)$$

Eşitlikte; J_x iyonların akısını, c iyon konsantrasyonunu, D ise öz difüzyon katsayısını temsil etmektedir. Difüzyon süreci genellikle kimyasal konsantrasyonda denge kurmaya eğilimlidir.



Şekil 3.2: Bağlı itici güç, kimyasal potansiyel ve iyon değişiminde yer alan alkali iyonların konsantrasyonu.

$\tilde{D}$ karşılıklı difüzyon oranı, D_a ve D_b öz difüzyon katsayılarını, N_a ve N_b ise bölgesel iyonik kesir sayılarını temsil etmektedir. Karşılıklı difüzyon iyon yer değişimi yapan hareketli iyonların oranının bir fonksiyonudur (Eşitlik 3.2). Bu nedenle iyon yer değişimi ile elde edilen bir konsantrasyon profilinde, karşılıklı difüzyon aynı zamanda yüzeye olan mesafenin de bir fonksiyonudur [Leboeuf, 2013].

$$\tilde{D} = \frac{D_a D_b}{N_a D_a + N_b D_b} \quad (3.2)$$

Zamana ve yere göre konsantrasyon değişimleri Fick'in 2.kuramında (Eşitlik 3.3) konsantrasyondan ve difüzyon katsayısı sabitinden bağımsız düşünülür. Bununla birlikte, D 'nin uzun süreli işlemlerde bileşime bağlı olduğu gözlemlenmiştir. Pratikte, yapılan kısa süreli uygulamalarda difüzyon katsayısı sabit kabul edilir.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} \quad (3.3)$$

Genellikle sodyum, daha büyük ve daha ağır potasyum iyonları ile yer değiştirir ve potasyum iyonları cam yapısında daha az hareketlidir. Sonuç olarak, değişen iyon

karakteristiğinden dolayı öz difüzyon hızı farklılaşır. Bu, difüzyon denklemi, tipik formdan değiştirilerek aşağıdaki eşitlik (Eşitlik 3.4) ile açıklanabilir;

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{Dk}{1-\alpha c} \left[\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)^2 \right] \quad (3.4)$$

Eşitlikte yer alan ∂ iyonların difüzyon katsayısı oranını göstermektedir ve $\partial = 1 - (D_k/D_{Na})$ ' dır. Önceden de belirtildiği gibi difüzyon sıcaklığa bağlıdır ve sıcaklık artışı difüzyon katsayıları farkını daha büyük hale getirir ve uzun süreli iyon yer değiştirmeler camda karmaşık konsantrasyon profilleri üretir [Gy, 2008].

Difüzyon katsayısını hesaplamak için kullanılan çeşitli yöntemlere diğer iki örnek ise Green ve Boltzmann-Matano yaklaşımlarıdır. Ergimiş tuz banyosuna daldırma şeklinde uygulanan işlemlerde genel olarak Boltzmann-Matano yöntemi kullanılmaktadır. Camın tek yüzeyine tuz tabakası şeklinde uygulanan iyon değişim işlemlerinde ise koşullar değiştiğinden, İkinci Fick Kanununa Green'in getirdiği çözüm daha tutarlı sonuçlar vermektedir. Difüzyon katsayısı hesaplamak için kullanılan, İkinci Fick kanununa bir çözüm yolu olan Green fonksiyonu Eşitlik 3.5'te verilmiştir:

$$c = \frac{A}{\sqrt{t}} \exp(-x^2/4Dt) \quad (3.5)$$

Eşitlikte; A sabit, C bileşenin konsantrasyonu, t süre ve x yüzeyden olan derinliği ifade etmektedir. Matematiksel açıdan tuz tabakasının sonsuz incelikte olduğu ve iyonların difüzyon katsayısının tuzda ve camda aynı olduğu kabul edilmektedir. Green fonksiyonu, difüzyon katsayısının beklendiği gibi konsantrasyona bağımlı olduğu bir ifade kullanılarak geliştirilebilir [Karlsson vd., 2016].

Soda kireç ve sodyum alümina silikat camlarında sodyum ile potasyum yer değiştirme interdifüzyon katsayısı neredeyse sabit olup, konsantrasyon ve iyon yer değiştirme süresinden bağımsızdırlar.

4. İYON YER DEĞİŞTİRME İLE CAM ÖZELLİKLERİNİN DEĞİŞTİRİLMESİ

4.1. Kimyasal Mukavemetlendirme

İyon yer değiştirme esnasında cam yüzeyindeki küçük iyonlarla (örneğin Na^+) daha büyük iyonların (örneğin K^+) yer değiştirmesi ile cam yüzeyinde, camın iç kısmındaki çekme gerilmesini dengeleyecek basma gerilmesi oluşturulur. Ortaya çıkan basma gerilmesinin, iyon değişiminin meydana geldiği cam hacmiyle doğru orantılı olduğu gözlemlenmiş ve işlem süresinin kareköküyle ilişkilendirilmiştir. İyon yer değiştirme cam geçiş sıcaklığının (T_g) altında ise, yüzeyde herhangi bir bozulma olmadığı gözlemlenmiştir. T_g sıcaklığının altında gerçekleştirilen bir iyon yer değiştirme işlemi sonrasında camların genleşme katsayısında artış gözlenirse de bu artış oldukça azdır. İyon yer değiştirme ile camın mukavemetinin ve termal şok direncinin arttığı ve yüzeyde bulunan mikro hataların kapatıldığı gözlenmiştir.

Gerilme gevşemesi veya diğer ilgili etkiler yok sayılırsa, teorik olarak iyon yer değişimi ile çok yüksek basma gerilmeleri elde etmek mümkündür. Yüzeydeki basma gerilmesi, iyon yer değiştirme ile yüzeye nüfuz eden büyük iyonlarla artmaktadır. Artan sıcaklıkla birlikte camdaki gerilme gevşemesi nedeniyle uygulamada mümkün olmasa da teorik olarak; Li^+ iyonu Na^+ ile yer değiştirdiği zaman basma gerilmesinin ~620 MPa, Li^+ iyonunun Cs^+ iyonu ile yer değiştirmesi sonrası ise ~4000 MPa olması beklenmektedir.

İyon yer değiştirme ile camın mukavemeti 3-4 kat arttırılır. İyon yer değiştirmeye camın mukavemetinin yanı sıra yoğunluğunun da arttığını gözlemlenmiştir [Burgraaf, 2014]. İyon yer değiştirmede ana camın bileşimi etkili bir faktör olup, şimdiye kadar en yaygın olarak sodyumun potasyum ile yer değiştirildiği soda-kireç silika camları, lityumun sodyum iyonlarıyla yer değiştirildiği lityum-silika camları ve alümina silikat camlarında çalışılmıştır. Düşük alkali içeren camlar, iyon yer değiştirmeye mukavetlendirmeye uygun olmazken, soda kireç silika camları; hızlı gerilme gevşemesi nedeniyle iyon yer değiştirmede yüksek mukavemetlere ulaşamazlar. Alümina silikat camlarındaki alümina oranı, camın alkali oranına erişinceye kadar mukavemette artış devam etmektedir. Soda kireç silika camlarında yer değiştiren iyonların miktarı cam yapısında artan kalsiyum oksit miktarına bağlı

olarak düşer. Bu camlarda alüminanın etkisi yok denecek kadar azdır. Cam bileşiminde ZnO, P₂O₅ oksitleri iyon yer değiştirmeye kimyasal mukavemetlendirmeye pozitif etki yaparken, bor ve kurşun ise negatif etkiler. Camdaki alkali oranı arttıkça iyon yer değiştirme oranı ve iyon yer değiştirilmiş tabakanın derinliği artar. Öte yandan potasyum oksit ile oluşan basma gerilmesi tabakasının derinliği/kalınlığı artarken, elde edilecek basma mukavemeti değeri düşmektedir.

Yüzdürme yöntemiyle üretilen düz (float) camların mekanik davranışları camın her iki yüzeyinde farklılık göstermektedir. Kalay yüzeyinin mukavemeti atmosfer yüzeyine göre daha düşüktür. Yapılan araştırmalarda kalay yüzeyinde iyon yer değişiminin daha az olduğu, bunun sebebinin ise kalayın iyon yer değişimini engelleme davranışı olduğu belirtilmiştir.

Değiştirilen iyonlara bağlı olarak camda mukavemet değişimleri farklılık Tablo 4.1’de gösterilmektedir [Karlsson, 2010].

Tablo 4.1: Değiştirilen iyonlara bağlı olarak, camda mukavemet.

Cam türü	Mukavemet (MPa)
Düzcam maksimum mukavemet	100
Dağlanmış	200
Isıl temperlenmiş cam, pratikte	175
Isıl temperlenmiş cam, teoride	400
Na-Li yer değiştirilmiş cam, pratikte	565
Na-Li yer değiştirilmiş cam, teoride	620
K-Na yer değiştirilmiş cam-pratikte	850
K-Na yer değiştirilmiş cam, teoride	1450
K-Li iyon yer değiştirilmiş cam, teoride	2000
Rb-Li iyon yer değiştirilmiş cam, teoride	2210
Cs-Li iyon yer değiştirilmiş cam, teoride	3965

Termal mukavemetlendirme, uygulama kolaylığı ve maliyetinin daha düşük olması nedeniyle daha sık kullanılmakta, öte yandan kimyasal temperleme yapılarak, camın kırılma davranışı modifiye edilebilmektedir. Benzer yöntem kullanılarak, çok ince camların içerisinde çok fazla miktarlarda iç gerilme oluşturularak, özel uygulamalara yönelik kolay kırılabilir camlar da elde edilebilmektedir.

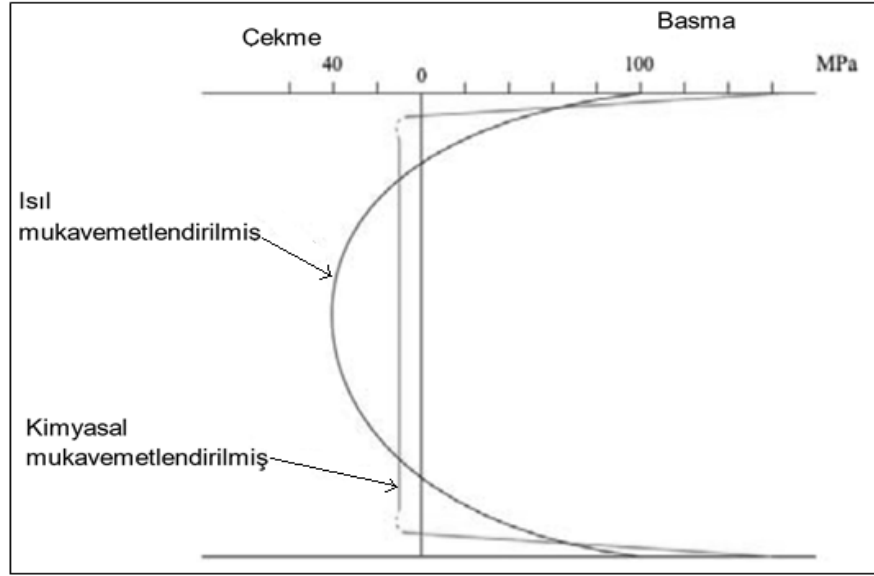
Kimyasal temperlemede yüzeydeki basma gerilmesi tabaka kalınlığı maksimum $\leq 100 \mu\text{m}$ iken, termal mukavemetlendirmede daha fazladır. Yüzeydeki bu tabakanın kalınlığı, camda çatlağın başlama davranışında etkili olup, iyon yer değiştirmeye kimyasal temperlemede yüzeyde çatlak direnci oluşturmaktadır. Kimyasal ve termal

mukavemetlendirmede mekanik özelliklerdeki degregasyon, gerilme gevşemesinin etkisiyle benzer sıcaklıklarda olur.

Cam kalınlığı 1 mm'nin altına düşmedikçe termal mukavemetlendirmenin aksine, kimyasal temperlemede optik distorsiyon olmaz [Karlsson, 2010]. Termal ve kimyasal mukavemetlendirilmiş camların kalıntı gerilmesi dağılımlarının karşılaştırılması Tablo 4.2 ve Şekil 4.1'de verilmiştir [Karlsson, 2010].

Tablo 4.2: Termal ve kimyasal mukavemetlendirmenin karşılaştırılması.

Özellik	Termal mukavemetlendirme	Kimyasal mukavemetlendirme
Maksimum mukavemet	145, 200, 300-400 MPa	700 750 800 850 100-1000 MPa
Gerilme dağılım profili	Parabolik	Daha düz, daha kare
Yüzey basıncı	Nispeten kalın yüzey basma gerilmesi tabakası	İşlem süresi uzatılmadığı sürece ince yüzey basma gerilmesi tabakası
Mukavemetlendirme sonrası mekanik işlem	Kesme ya da delme mümkün değil	İç gerilmeye bağlı olarak kesilebilir, delinebilir ya da taşlanabilir
Fiyat	Daha az pahalı	Daha çok pahalı
Camın termal genleşmesi	Nispeten yüksek değerler gerekli	Önemli değil
Optik distorsiyon (hata)	Hata olmaması için ısıtma ve soğutma kontrollü olmalıdır	Belirgin bir optik hata olmaz
Kendiliğinden kırılma	Evet	Hayır
İşlem süresi	Kısa süre gerekli (dakikalar)	Uzun süre gerekli (saatler)
Numune kalınlığı	Minimum 2-3 mm	0,5-15 mm
Şekil	Tüm yüzeylerin soğutma ortamına ulaşamadığı şekiller için uygun değil	Farklı şekiller için uygun
Cam kompozisyonu	Çoğu cama uygulanabilir	Özel cam kompozisyonları için uygun
Aşınmış numunelerin mukavemetlendirilmesi	Hayır	Evet



Şekil 4.1: Termal (ısıl) ve kimyasal mukavemetlendirilmiş camların kalıntı gerilmesi dağılımlarının karşılaştırılması.

Camın iyon yer değiştirme ve sonrasında oluşabilecek mukavemetini başlıca şu faktörler etkilemektedir;

- İyon mobilitesinde sıcaklığın etkisi
- Optimum süre kontrolü
- Tuz ve cam arasındaki ara yüzey
- Camın kompozisyonu
- Yer değiştiren iyonlar
- Sıcaklığın viskozite üzerindeki etkisi
- Yapının gevşemesi [Karlsson ve Strand, 2010].

Kimyasal temperlemenin bilimsel temeli aşağıdaki bileşenlerden oluşmaktadır:

- Alkali iyon yer değiştirme kinetiği: Derine inebilmek için iyon difüzyonu mümkün olduğunca hızlı yapılmalı.
- Basma gerilmesi oluşumu/oluşturulması: Camın dış yüzeyinde basma, iç yüzeyde (camın iç kısımlarında) çekme. Başarılı bir uygulama için, yüzeydeki basma gerilmesi tabakası mümkün olduğunca büyük olmalı, gerilme gevşemesi mümkün olduğunca az olmalı.

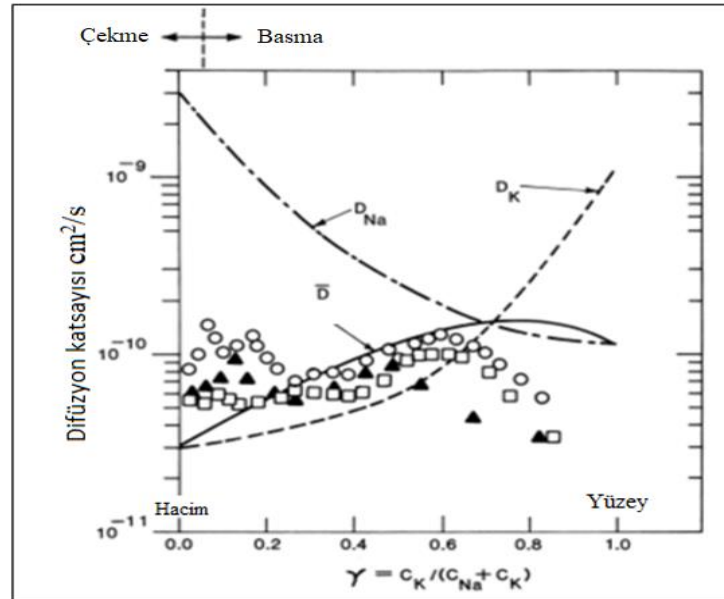
- Hasar oluşumu: Yüzeyde oluşturulan basma tabakasının uygulama alanına yönelik olarak anlamlı bir mukavemet oluşturmamasının irdelenmesi. Bu durum; sertlik, tokluk, kırılmalık ve tüm bunların mukavemetle ilişkisini anlamayı gerektirir [Varshneya, 2010].

4.1.1. İyon Yer Değiştirme Kinetiği

Penetre eden iyonun konsantrasyon profili, Eşitlik 4.1'deki Nernst-Planck denkleminde verildiği gibi bir interdifüzyon katsayısı “D” ile tarif edilir.

$$D = \frac{D_k.DNa}{D_k.Nk + DNa.NNa} \quad (4.1)$$

Eşitlik 4.1'de, N_a alkali iyonunun fraksiyonel konsantrasyonunu ve D_k ise karışık alkali cam kompozisyonlarındaki öz-difüzyon katsayısını göstermektedir. Karışık alkali cam kompozisyonlarında öz-difüzyon katsayıları (self-diffusion coefficient) birkaç değişkene bağlı olarak değişirken, interdifüzyon katsayısı konsantrasyona bağlıdır ve esas olarak daha yavaş hareket eden iyon tarafından kontrol edilir. Bu durum, elektrik ya da sonik alan etkisi olmaması durumunda mukavemetlendirme sürecini yavaşlatır. Ek bir engelleyici mekanizma, oluşan gerilmelerin kinetik üzerindeki etkisidir. Gerilmeler, ortalama arayer iyon bölgesini genişletmekte ya da daraltmaktadır [Varshneya, 2010].



Şekil 4.2: Bir borosilikat camı için interdifüzyon katsayısının konsantrasyona bağlı olarak değişimi.

İyon yer değiştirme hızının arttırılması için yapılması gerekenler aşağıda sıralanmıştır;

- Karışık alkali içeren cam kompozisyonları kullanmak
- Daha az boyut eşitirliğine sahip alkali çifti kullanma; rneğin, Na^+/Li^+ değişimi K^+/Na^+ değişimine göre çok daha hızlıdır.
- Yüksek cam geçiş sıcaklığına ve daha az köprü yapmayan oksijene sahip olan alkali/alümina oranı $\sim\%1$ olan alümina silikat camlarında difüzyon daha hızlı olup, iyonlar daha derine nüfuz eder.
- Karışık tuzlardan oluşan banyolar kullanmak
- Elektrik alan kullanmak
- Sonik etki kullanmak
- Cam bileşimine az miktarda MgO eklemek [Varshneya, 2001; Varshneya, 2010].

Karışık alkali içeren camlar kullanılması ve boyutları birbirine daha yakın alkali çifti kullanımı penetrasyon derinliğini arttırmakta ancak yüzeydeki basma gerilmesinin azalabilmesine neden olmaktadır. Yukarıda bahsedilen yüksek cam geçiş sıcaklığına ve daha az köprü yapmayan oksijene sahip olan alkali/alümina oranı $\sim\%1$ olan camlarının kullanılmasıyla iyon yer değiştirme hızının arttırılması sadece alümina silikat esaslı camlar ile sınırlıdır. Yapısında $\text{Li}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ olan camlara karışık $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$ tuz banyosunda iyon yer değiştirme uygulanması işlem hızını arttırmaktadır.

4.1.2. Gerilme ve Gerilme Gevşemesi

Yüzeyi değiştirilmiş camların gerilme profili, malzemenin sadece yüksek mukavemetini değil, aynı zamanda kırılma paternini de kontrol eden önemli bir özelliktir. Stres oluşumu, interdifüzyon kinetiği ve değişim iyonlarının büyüklüğü ile yakından ilgilidir. Difüzyon hızları sıcaklık ile artsa da cam geçiş sıcaklığına yaklaştıkça gerilme gevşemesi artacağından dolayı difüzyon hızı azalır. Stres profili, viskoz akış veya termal değişikliklerden etkilenmektedir. Cam geçiş sıcaklığına yakın ya da üzerinde yapılan iyon yer değiştirmenin camın mukavemetini çok az arttıracakı bildirilmiştir. Kimyasal temperlemede elde edilen yüzey basma gerilmesi termal

temperlemeye göre daha yüksektir ancak oluşan basma tabakası camın yüzeyinde ve daha ince bir tabakadır. Düşük sıcaklıklarda yapılan iyon yer değiştirmelerde basma gerilmesi cam yüzeyinde maksimum iken, daha yüksek sıcaklıklarda ise basma gerilmesi yüzeyden birkaç mikron derinde maksimum değerdedir. Bunun sebebi, artan sıcaklığa bağlı olarak yüzeyde meydana gelen gerilme gevşemesidir. Kimyasal mukavemetlendirme prosesinde çekme gerilmesinin maksimum olduğu yer kesin olmamakla birlikte, soda kireç camlarında genellikle hemen basma gerilmesi bölgesinin altındaki bölgededir. Camın iç kısmında meydana gelen çekme gerilmelerinin büyüklüğü zaman ve numune kalınlığına bağlı olarak değişmektedir. Örneğin, 6 saat boyunca 500°C’de 2,2mm kalınlığındaki bir cama uygulanan K^+-Na^+ iyon yer değiştirmede çekme gerilmesi 30 MPa iken, aynı işlem 24 saat boyunca uygulandığında merkezi çekme gerilmesi yaklaşık 60 MPa olmaktadır. İç kısımlarda yüksek çekme gerilmesine sahip termal mukavemetlendirilmiş camların kırılma davranışı uzun süreli kimyasal mukavemetlendirme uygulanmış camlar ile benzerdir. Camın kırılma davranışının merkezi çekme gerilmesinin bir fonksiyonu olduğu bildirilmektedir [US 3445316]. Ingram vd. [2000] tarafından yapılan çalışmada; cama daha büyük iyonların girmesiyle yapıda boşlukların meydana geldiği, meydana gelen değişimle beraber, camın yapısında büyük iyonlar için alanlar oluştuğu belirtilmektedir. Camın yapısında meydana gelen bu gevşeme CIRON (Cation Induced Relaxation of The Network-Yapıda Katyon Kaynaklı Oluşan Gevşeme) olarak isimlendirilmektedir. Cam yapısında daha büyük iyonlar için alanlar azaldığında, difüzyon katsayısı azalır ve cam yapısında daha yavaş gevşeme başlar.

Varshneya tarafından yapılan çalışmada [2010], cam yapısının gevşemesiyle ilgili varılan sonuçlar aşağıda verilmiştir:

- Daha küçük iyonlar, büyük iyonlarla ile yer değiştirdiğinde, yapıda elastik deformasyon meydana gelir,
- Sonrasında köprü yapmayan oksijenlerin yeniden düzenlenmesi sonucunda plastik deformasyon meydana gelir ve köprü yapan oksijenlerin bağlarında eğilmeler oluşur.

Camın ağ yapısındaki gevşemeden kaynaklanan plastik deformasyon nedeniyle, camda yüksek çekme gerilmelerinin oluştuğu belirlenmiştir. İyon yer değiştirme

camın katılaşma sıcaklığının altında gerçekleştirildiğinde, gerilme gevşemesinin ihmal edilebilir düzeyde olduğu bildirilmiştir [Varshneya, 2010].

Gerilme profili ölçümleri sonucunda iyon yer değiştirme sıcaklığının artmasıyla birlikte yüzeydeki basma gerilmesinin arttığı ve iyon yer değiştirme süresinin arttırılmasıyla ise basma gerilmesi tabaka derinliğinde artış meydana geldiği görülmüştür. Tabaka derinliğinin artmasıyla daha fazla yüzey hatası giderilebilmektedir. Her iyon yer değiştirme sıcaklığı için en yüksek eğilme dayanımının elde edileceği bir iyon yer değiştirme süresi mevcuttur. Genellikle maksimum eğilme dayanımının elde edilmesi için iyon yer değiştirme sıcaklığı arttırılırken, süresinin ise azaltılması gereklidir. Ancak sıcaklığın arttırılmasıyla beraber maksimum mukavemet değerinde azalma oluşur. Yüzeyde oluşan basma gerilmesi iyon yer değiştirme ve viskoz rahatlamanın bir fonksiyonudur. Cam geçiş sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda, ölçülen yüzey gerilmeleri iyon yer değiştirme süresinden bağımsızdır ancak hem tek, hem de çift aşamalı iyon yer değiştirme proseslerinde iyon yer değiştirme sıcaklığının düşürülmesiyle artış sergiler. Yüzeyde gerçekleşen modifikasyonun derinliği arttıkça (basma gerilmesi tabakası derinliği arttıkça) gerilme gevşemesi miktarı da artar. Bu nedenle, gevşeme miktarı sadece camda yer değiştiren iyonların konsantrasyonuna değil, aynı zamanda camın tüm gevşeme geçmişiyse de alakalı olduğu sonucuna varılır. Alümina içeren camlarda yapılan iyon yer değiştirmeyele camdaki gevşeme miktarının azaltılabileceği bildirilmiştir [US5674790]. Alüminanın gevşemeyi azaltıcı etkisinin alüminanın koordinasyon ve köprü yapmayan oksijen atomlarından kaynaklandığı belirtilmiştir [Burggraaf ve Cornelissen, 1964].

Optik olarak saydam malzemelerdeki gerilme profilleri, geleneksel fotoelastik yöntemlerle, dağınık ışık tekniği ile veya aşındırma yüzey tabakalarının kademeli olarak çıkarılması sonucunda ortaya çıkan boyutsal değişimlerin ölçülmesiyle belirlenebilmektedir. Ayrıca hem tek, hem de iki aşamalı iyon yer değiştirme yapılmış camlardaki stres profillerinin hesaplanması da mümkündür ve ölçülen profiller arasında yakın bir ilişki vardır. Sonlu eleman analizi iyon yer değiştirme yapılmış camlardaki gerilme profilinin belirlenmesinde kullanılan yöntemlerden biridir.

4.1.3. Hasar Değerlendirmesi

İyon yer değiştirme ile yüzeyde oluşturulan basma gerilmesiyle camda mevcut olan kusurların büyümesi ve yeni kusurların oluşumu engellenir ve dolayısıyla cam mukavemetlendirilir. Aynı zamanda camın aşınma direnci de arttırılmış olur. Camın tokluğunda da meydana gelen artışla beraber, gerilme-şekil değiştirme eğrisi altında kalan alan da artar. Bununla birlikte, sertlik ve tokluktaki artış mukavemet ile kıyaslandığında çok düşük olduğundan, kimyasal mukavemetlendirme yerine kimyasal sertleştirme ya da kimyasal toklaştırma gibi terimlerin kullanılmasından kaçınılması gereklidir. Gevreklik terimi (sertlik/tokluk) genellikle gevrek kırılmaya karşı duyarlılığı belirtmek için kullanılır. İyon yer değiştirmenin ilk aşamasında cam yapısına giren iyonlar önce elastik değişime ve sonrasında cam yapısında plastik değişime neden olur. Dolayısıyla, gerilme oluşumu ve gevşemesi iyon yer değiştirme esnasında cam ağ yapısında meydana gelen elastik ve plastik deformasyonlarla ilişkilidir. Optimize edilmiş ağ yapılarına sahip camların sertlik değerlerinin daha yüksek olması beklenir. İyon yer değiştirmeye mukavemetlendirme sonucunda optimum ağ bağlantısına sahip bir cam yapısına ulaşılması durumunda; kırılma direnci en düşük seviyede olur, çizilme direnci arttırılır ve en yüksek değerde yüzey basma gerilmesi elde edilir.

4.2. Gümüş İyonları ile İyon Yer Değiştirme ve Fonksiyonellik Kazandırma

Gümüş, altın ve bakır gibi nanoboyutlu metal taneler, dekoratif camların renklendirilmesinde ve cama lineer ve lineer olmayan optik özellikler kazandırmada, düzlemsel dalga kılavuzu, pasif tümleşik optik cihazlar ve değişim indeksleme rodları gibi fotonik ve opto-elektronik cihazların üretiminde kullanılmaktadır. Cam içinde metal nano kümelerden oluşan kompozit malzemeler gibi lineer olmayan optik malzemeler, optik anahtarlama teknolojilerinde kullanılan önemli malzemelerdir. Cam içerisindeki metal nanotanelerinin boyutu, şekli, taneler arası mesafesi, tanelerin dağılımı, kimyasal konsantrasyonu, camın dielektrik sabiti bu kompozitlerin lineer olmayan optik özelliklerini belirlemektedir [Petrov, 2013; Tervonen vd., 2011; Karmakar, 2010].

Ag^+ ve Na^+ iyon yer değiştirme işlemi sonrasında camlarda renklenme meydana gelmektedir ve bu renklenmenin sebebi Ag^0 nanokümelerinin oluşmasıdır. Metalik gümüş, demirle redoks reaksiyon sonucunda ya da kalay ile reaksiyon sonucunda oluşur. Ayrıca, camda köprü yapmayan oksijen ile kimyasal etkileşim nedeniyle metalik gümüş oluşabilir.

Gümüşün iyonik yarıçapı (1,26  ) ile sodyumun iyonik yarıçapı (0,95  ) birbirine yakındır ve bu durum nispeten düşük sıcaklıklarda (200-350 C) kolay difüzyona olanak sağlar.

Gümüş, camın renklendirilmesi, opto-elektronik ve dalga kılavuzu teknolojisi için gerekli camların üretimi ve antibakteriyel cam üretimi için en çok bilinen ve en çok kullanılan metal iyonudur. Gümüş iyonları, iyonik ortam olarak farklı tuzlar (AgNO_3 , AgCl , Ag_2SO_4 vb.) kullanarak cam yüzeyine dahil edilmelerini sağlayan yüksek mobiliteleri ile iyon değiştirme için idealdir. Camda gümüş iyon değişimi genellikle camın optik özelliklerinin değiştirilmesi için yapılmaktadır.

Cama antibakteriyel özellik ve yüksek basma mukavemeti özelliklerinin ikisinin birden kazandırılması için iki aşamalı iyon yer değişim yöntemi kullanılmaktadır. Birinci aşama iyon yer değişirmede Na^+ ve K^+ iyonları arasında gerçekleşmektedir. Bu iyon yer değişimi sonrasında K^+ iyon yarıçapı (223pm) Na^+ iyonunun yarıçapından (180pm) daha büyük olduğu için camın yüzey tabakaları arasında basma gerilmesi oluşturur ve mukavemet artışı sağlanır. İkinci aşamada gerçekleşen K^+ Ag^+ iyon yer değişiminin ardından basma gerilmesinde bir miktar azalma görülse de birinci aşamada elde edilen mukavemetin %80'i korunmaktadır. Böylece cama mukavemet kazandırıldığı gibi antibakteriyel özellik kazandırılmış olmaktadır.

5. LİTERATÜR ARAŞTIRMALARI

Kimyasal temperleme işlemi, camın yüzeyinde bulunan küçük yarıçaplı iyonların (Na^+) yerini, tuz banyosu veya macun tekniğiyle yapılan iyon yer değiştirme ile daha büyük iyon yarıçaplı (K^+) iyonların alması prensibine dayanmaktadır. Kimyasal temperleme sonucunda camın mekanik özelliklerinin geliştirilmesinin yanı sıra farklı iyonlarla yapılan (Ag^+) tek aşamalı veya çift aşamalı iyon yer değiştirme işlemleri ile birlikte cama antibakteriyel özellikler de kazandırılabilir.

5.1. Potasyum Tuzlarıyla Yapılan Mukavemetlendirme Çalışmaları

1,9 mm kalınlığındaki soda kireç silika camlarına 450°C - 500°C - 550°C 'de 1-50 saate kadar iyon yer değiştirme uygulanmıştır. Yapılan çalışmalarda, 450°C 'de 15 saatlik bir süreye kadar basma gerilmelerinin arttığı gözlemlenmiştir. 500°C 'de ise 15 saate kadar basma gerilmelerinin arttığı, 15 saatin üzerindeki çalışmalarda ise basma gerilmelerinin sıfır noktasına kadar azaldığı, 550°C 'de 2 saat boyunca basma gerilmelerinin azaldığı hatta çekme gerilmelerinin ortaya çıktığı görülmüştür. SEM sonuçları incelendiğinde ise 450°C 'de yapılan çalışmalarda cam yüzeyindeki K^+ iyon konsantrasyonunun arttığı, Na^+ iyon konsantrasyonunun azaldığı, Ca^+ iyon konsantrasyonunun ise değişmediği fakat 550°C 'lik çalışmalarda Na^+ - K^+ iyon yer değiştirme oranının orantısız değiştiği ve K^+ konsantrasyonunun cam yüzeyinde azaldığı gözlemlenmiştir. 20 ve 50 saatlik çalışmalarda K^+ konsantrasyonun çok değişmediği, Na^+ konsantrasyonunun ise 60 nm civarındaki derinliklerinde keskin bir değişim gösterdiği, Ca^+ konsantrasyonunun ise camın 2 ila 6nm derinliklerinde değiştiği görülmüştür. Çalışmada, cam yüzeyinde meydana gelen iyon yer değiştirme sonucunda oluşan basma gerilmelerinin sıcaklık ve süreye bağlı olarak değiştiği, cam geçiş sıcaklığına yakın sıcaklıklarda çekme gerilmelerinin oluştuğu gözlemlenmiştir [Takamure vd. 2003].

Soda kireç silika camına %99 saflıktaki erimiş tuz banyosunda 72 saat süresince 300°C 'de kalsine edilmiş %0,001-0,003 oranında $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ eklenerek 420 - 450 - 460°C 'lerde 24-96 saat boyunca iyon yer değiştirme işlemi uygulanmıştır. Ca iyonlarının konsantrasyonunun ve iyon yer değiştirme sıcaklığının artmasıyla birlikte

cam yüzeyinde meydana gelen basma gerilme değerinin azaldığı gözlemlenmiştir. Basma gerilmesinde meydana gelen azalma ile birlikte camın mekanik özelliklerinin düştüğü, Ca iyonlarının K^+-Na^+ iyon yer değişimine engel olduğu ve etkin difüzyonu azalttığı belirlenmiştir [Sglavo vd., 2016].

4 mm kalınlığındaki ticari soda kireç silika düzcamlara farklı saflıklardaki potasyum nitrat tuzlarıyla 450°C’de 4 saat ve 24 saat iyon yer değiştirme yapılmış ve K^+ iyonu difüzyonuna ve camın mekanik özelliklerine etkisi incelenmiştir. Elde edilen mukavemet ve basma gerilmesi değerleri incelendiğinde, potasyum nitrat tuz kompozisyonlarındaki çok küçük farklılıkların dahi camın mukavemetlendirilmesinde etkisinin fazla olduğu belirlenmiştir. Tuz kompozisyonundaki ana safsızlık olan Na miktarının ağırlıkça %0,5’e kadar olmasının mukavemet üzerinde etkisinin olmadığı belirlenmiştir. Ancak, Ca ve Mg gibi toprak alkali iyonların 100ppm’den az olmaları durumunda dahi iyon yer değiştirme prosesinin verimi düşürdüğü, bloklayıcı etki yaparak K^+-Na^+ iyon değişimini engellediği görülmüştür [Sglavo vd., 2015]

İyon yer değiştirme prosesinde kullanılan farklı saflıklardaki KNO_3 tuzlarının prosese ve silikat camlarının özelliklerine etkisi incelenmiştir. Çalışmada; 50x50 mm boyutlarında kesilmiş, 4 mm kalınlığında, ağırlıkça %72 SiO_2 , %1 Al_2O_3 , %13 Na_2O , %9 CaO ve %4 MgO içeren soda kireç silika camları kullanılmıştır. İyon yer değiştirme 3 farklı potasyum nitrat tuz banyosunda gerçekleştirilmiştir. Banyolar: A) >99,9 saflıkta KNO_3 , B) %99 saflıkta KNO_3 ve C) kimyasal mukavemetlendirme işleminde en az 1000 saat kullanılmış KNO_3 ’tan oluşmaktadır ve C tuzu safsızlık olarak ağırlıkça yaklaşık %0,5 Na içermektedir. İyon yer değiştirme işlemi 450°C’de 4 saat ve 24 saat süre boyunca yapılmıştır. C tuzu kullanılarak 4 ve 24 saat yapılan iyon yer değiştirme sonrası camların mukavemet değerlerinin, A ve B tuzları ile yapılan iyon yer değiştirmeyle elde edilen camlarınkinden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. C tuzuyla yapılan iyon yer değiştirmeyle cam yüzeyindeki potasyum konsantrasyonunun en yüksek olduğu, yani daha etkin Na^+-K^+ difüzyonun gerçekleştiği görülmüştür. Çalışma sonucunda kimyasal güçlendirme kullanılan tuzun safsızlık olarak ağırlıkça %0,5’e Na içermesinin soda kireç silika camının mukavemetlendirilmesinde olumlu etkisinin olduğu belirlenmiştir [Sglavo, 2012].

Ağırlıkça 2:1 $KNO_3:KCl$ ve 1:2 $KNO_3:KCl$ tuz macunlarının düz camın atmosfer yüzeyine uygulama sonrası K^+ iyon konsantrasyon profili ve K^+ ve Na^+ iyonlarının iyon yer değiştirme aktivasyon enerjileri incelenmiştir. İyon yer değiştirme işlemleri, 5x5 cm boyutunda, 4 mm kalınlığında, ağırlıkça %72,5 SiO_2 , %13,7 Na_2O ,

%9,12 CaO, %4,14 MgO, %0,247 SO₃, %0,13 Al₂O₃, %0,103 Fe₂O₃, %0,04 K₂O, %0,01 TiO₂ içeren Pilkington Float Glass camında cam geçiş sıcaklığının altında olan 460°C, 480°C, 500°C, 520°C’lerde gerçekleştirilmiştir. K⁺ iyonun camdaki difüzyon derinlik profiline bakıldığında, her iki macun karışımında da 500°C’de 10 saat boyunca uygulanan iyon yer değiştirme sonrasında K⁺ derinliğinin 40 µm olduğu gözlemlenmiştir. Aktivasyon enerjisi Green tarafından açıklanan difüzyon katsayı fonksiyonu kullanılarak hesaplanmış, 2:1 KNO₃:KCl macunu uygulaması için 111.0 kJ /mol, 1:2 KNO₃:KCl macun uygulaması için ise 99,8 kJ /mol olarak hesaplanmıştır [Karlsson ve Jonson, 2009].

Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ sisteminde potasyum tuz banyosunda yapılan iyon yer değiştirmede farklı anyon ve anyon gruplarının (tek değerlikli: OH⁻, Cl⁻, NO₃⁻, çift değerlikli: SO₄⁻² ve üç değerlikli: PO₄⁻³) camın mukavemetlendirilmesi üzerindeki etkisi incelenmiştir. İyon yer değiştirme molce %60-68 SiO₂, %8-14 Al₂O₃, %7-15 Na₂O ve %3-25 diğer bileşiklerden oluşan, 5 mm kalınlığındaki camlarda 1,5 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. En yüksek difüzyon katsayısı değeri (8,20 x 10⁻¹¹ cm² s⁻¹) OH⁻ anyonu içeren banyoda iyon yer değiştirme yapılan camlarda elde edilmiş olup, PO₄⁻³ anyonu ile yapılan iyon yer değiştirmedeki difüzyon katsayısı değerinin (2,26 x 10⁻¹¹ cm² s⁻¹) yaklaşık 3,6 katıdır. Tuz banyosundaki OH⁻ iyonlarının potasyum-sodyum iyonlarının yer değiştirme prosesini hızlandırdığı ve cam yüzeyinde en yüksek gerilme tabakası değerinin OH⁻ iyonları ile yapılan işlem sonrası elde edildiği görülmüştür. OH⁻ iyonlarının iyonik yarıçapının ve polarize edilebilirliğinin diğer anyonlardan düşük olması sebebiyle iyon yer değiştirmenin yapıldığı sıcaklıklarda cam yüzeyindeki Si-O-Si ve Si-O-Al bağlarının koptuğu ve böylece cam yüzeyindeki bağların azaldığı belirtilmiştir. Bağ sayısındaki azalmanın cam yapısını gevşettiği, K⁺ iyonlarının difüzyon hızını, basma gerilme tabakası kalınlığını ve camın mukavemetini arttırdığı belirlenmiştir. Tuz banyosundaki anyonların mukavemetlendirme sırasının OH⁻ > PO₄⁻³ > SO₄⁻² > Cl⁻ > NO₃⁻ şeklinde olduğu, en yüksek Weibull modülü değerinin de yine OH⁻ anyonu ile elde edildiği görülmüştür [Youmei ve Linge, 1985].

5.2. Gümüş ile Yapılan İyon Yer Değiştirme Çalışmaları

Gümüş-çinko ve gümüş-bakır iyonlarının birlikte kullanıldığı iki tuzdan oluşan tuz banyolarında iyon yer değiştirmenin camların iyon salınımı ve antimikrobiyal

aktivitesi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Çalışmada Corning®2947 soda kireç camları (ağırlıkça %70,56 SiO₂, %14,54 Na₂O, %8,93 CaO, %3,41 MgO, %0,87 K₂O, %0,59 Al₂O₃ ve %1,1 diğerleri) toz haline getirilerek kullanılmıştır. Tuz banyosunda çinko ve bakır miktarı ağırlıkça %3 olarak sabit tutulmuş, gümüş ise ağırlıkça %1, 3 ve 7 oranında kullanılmıştır. İyon yer değiştirme 420°C'de 1 saat süresince gerçekleştirilmiştir. Tuz banyosunda Ag⁺ iyonu arttıkça iyon yer değiştirme sonrasında camdaki Ag⁺ konsantrasyonu artmakla birlikte Zn⁺² ve Cu⁺² iyonlarının Ag⁺ iyon yoğunluğuna etkisinin olmadığı gözlemlenmiştir. Sadece gümüş iyonları ile yapılan iyon yer değişme sonrası camlarda amorf yapı elde edilirken, gümüş ve çinko iyonları ile yapılan iyon yer değiştirmede amorf fazın yanı sıra amorf faz ile birlikte bakır oksit fazı tespit edilmiştir. Antimikrobiyal aktivite, iyon salınımı ile ilişkili olduğundan iyon yer değiştirme yapılmış camların iyon salınımları incelenmiştir. Gümüş iyon salınımının 48-72 saat suda bekleme sürelerine kadar artış gösterdiği, sonrasında ise yavaşladığı ve sabitlendiği görülmüştür. Banyoda artan gümüş nitrat ile birlikte gümüş salınımının arttığı, banyoda gümüş-çinko ve gümüş-bakır iyon çiftleri kullanıldığında ise azaldığı tespit edilmiştir. Çinko ve bakır iyonlarının salınımının tüm konsantrasyonlarda gümüş iyonundan daha düşük olduğu belirlenmiştir. Çinko ve bakır iyonlarının düşük konsantrasyonda salınımlarının, camların suda çözünürlüğü düşük olan ZnO ve CuO fazları içermesinden kaynaklı olduğu düşünülmüştür. Sadece gümüş iyonlarının seçilen bakteri ve mantarlara karşı antimikrobiyal etkinlik gösterdiği (≥%99,9 yüzde azalma), banyoya çinko ve bakır iyonları ilave edilmesinin antimikrobiyal etkinlikte azalmaya sebep olduğu görülmüştür. Ağırlıkça %1Ag - %3Cu ve %1Ag - %3Zn içeren camlarda antimikrobiyal etkinlik sağlanamamıştır. %3Ag - %3Cu içeren camda %99 ve üzerinde etkinlik ve %3Ag - %3Zn içeren camda ise %97 oranında antimikrobiyal etkinlik sağlanmıştır. Gümüş oranının ağırlıkça %7'ye çıkarıldığı camlarda ise (%7Ag-%3Zn ve %7Ag-%3Cu>%99,9) antimikrobiyal etkinlik sağlanmış olup, sadece gümüş içeren camlarınkine oldukça yakın bir sonuçtur. Yeterli oranda gümüş iyonu içeren camlarda çinko ve bakır iyonlarının ilavesiyle yeterli antimikrobiyal etkiyi sağlayacak iyon salınımının gerçekleşebildiği ve salınan gümüşün olumsuz etkilerinin azaltılmasının sağlanabileceği görülmüştür [Güldiren ve Aydın, 2017].

Silikat camlarında molce 10:90 oranında AgNO₃:NaNO₃ tuz banyosunda 320°C, 400°C ve 500°C'de 60 dakika boyunca iyon yer değiştirme uygulanmıştır. İyon yer değiştirme sonrasında camların bazılarında 500°C'de 60 dakika boyunca ısıtılma işlemi

uygulanmış, bazıları ise 120 MeV Ag⁺ dozunda hızlı ağır iyon ışınlamaya (SHI-Swift heavy ion beam) maruz bırakılmıştır. 500°C’de yapılan iyon yer değiştirme sonrasında başka bir işlem yapılmadan camda gümüş nanotanelerinin oluştuğu gözlemlenirken, 320°C ve 400°C’de yapılan iyon yer değiştirmeler sonrasında ısıtma işlemi ya da ışınlama uygulanması ile gümüş nanotanelerinin oluştuğu tespit edilmiştir. 500°C’de yapılan iyon yer değiştirme ve sonrasında yapılan ışınlama uygulaması ile Ag nanotanelerinin yoğunluğunun arttığı görülmüştür. İyon yer değiştirilmiş numunelerde gümüş derinlik profilleri elde etmek için RBS (Rutherford geriye dağılım spektrometresi) analizi yapılmıştır. 500°C gibi yüksek sıcaklıkta yapılan iyon yer değiştirme ya da SHI ışınlama maruz bırakılan camlarda Ag atomlarının yüzeye yakın yerlerde kümелendiği ve Ag nanotanelerinin oluştuğu gözlemlenmiştir. UV-Vis. ve TEM incelemeleri sonucunda elde edilen Ag nanotane boyutlarının benzer olduğu tespit edilmiştir. Nanotane içermeyen iyon yer değiştirme yapılmış camların çok modlu düzlemsel dalga kılavuzlarında kullanım alanına sahip olduğu belirtilmiştir. İyon yer değiştirme sonrasında işleme tabii tutulan camların ise dalga kılavuzu özelliklerini kaybettiği ancak lineer olmayan optik özellikler sergilediklerinden dolayı optik anahtarlama kullanılabilecekleri düşünülmüştür [Varma vd., 2009].

CuCl, AgCl, RbCl ve NaCl tuzları su ile karıştırılarak macun haline getirilmiş ve soda kireç silika camlarının yüzeylerine uygulanarak iyon yer değiştirme 460-540°C sıcaklık aralığında ve 10 saat süresince gerçekleştirilmiştir. AgCl tuzu camların hem atmosfer, hem kalay yüzeylerine uygulanmış olup, diğer tuzlar sadece atmosfer yüzeyine uygulanmıştır. İyon yer değişimi uygulanmış camlarda SAC-AAS ve SEM-EDS analizleri ile elde edilen penetrasyon derinliklerinden efektif difüzyon katsayıları hesaplanmıştır. İyon yer değiştirme sıcaklık ve süresine bağlı olarak Cu⁺ iyonunun penetrasyon derinliğinin 20-30µm, Rb⁺ ve Cs⁺ iyonlarının 5-10µm ve Ag⁺ iyonunun ise 100 µm olduğu belirlenmiştir. 520°C ve 540°C’de yapılan iyon yer değiştirme sonucunda yüzeydeki Na⁺ iyonlarının tamamının Cu⁺ ve Rb⁺ iyonları ile yer değiştirdiği tespit edilmiştir. Difüzyon hızının Ag⁺ >K⁺ >Cu⁺ > Rb⁺ > Cs⁺ şeklinde olduğu belirtilmiştir. Bu sıralamanın alkali iyonların iyonik yarıçapları ile uyumlu olduğu (K⁺<Rb⁺<Cs⁺); ancak Cu⁺ ve Ag⁺ (Cu⁺<Ag⁺) soy metalleri ile uyumlu olmadığı görülmüştür [Karlsson vd., 2012].

Silika camına, ağırlıkça %10 AgNO₃- %90 NaNO₃ olan tuz banyosunda 1, 3, 10, 30, 60, 120, 240 ve 390 dk boyunca 310°C’de iyon yer değiştirmenin ardından, 1 saat boyunca 450°C’de ısıtma işlemi uygulanmıştır. Yapılan işlemler sonrasında cam

renginin iyon yer değiştirme süresine bağlı olarak düşük sıcaklıklarda sarı, sıcaklık arttıkça cam renginin sarıdan koyu kahverengiye doğru geçiş yaptığı gözlemlenmiştir. Camın yapısında bulunan Ag^+ konsantrasyonu 1-10 dakika aralığında yapılan iyon yer değiştirme sonrasında 5 μm derinliğe sahip iken, 390 dakika süresince yapılan işlemde 20 μm derinliğe ulaştığı gözlemlenmiştir. Düşük sıcaklıklarda iyon yer değiştirme yapılan camların UV-visible ölçümlerinde SPR piki gözlemlenmezken, ısıtılma işlem sonrasında yüzeyde oluşan Ag_0 iyonlarından dolayı 410 nm’de SPR piki gözlemlenmiştir. Isıl işlem süresi arttıkça, yüzeyde artan Ag_0 iyonları ile birlikte SPR pikinin dalga boyu artmakla birlikte bant genişliğinin değişmediği gözlemlenmiştir. SEM sonuçları incelendiğinde artan süre ile birlikte Ag^+ iyonlarının yüzey derinliği artmakla birlikte yapılan ısıtılma işlem sonrasında kopan Ag-O bağlarından sonra oluşan Ag-Ag bağlarının yüzeye mobilize olduğu ve Ag^+ iyonlarının yüzeyde toplanmaya başladığı gözlemlenmiştir [Veron vd., 2010].

Ticari soda kireç silika camlarına; alümina bir küvet içerisinde molce %98 $NaNO_3$ ve %2 $AgNO_3$ kompozisyonuna sahip tuz banyosunda 320°C’de 10 dk.’dan 1 saate varan sürelerde iyon yer değiştirme işlemi, ardından iyon yer değiştirilmiş camlara 500-600°C de 2-45 saat arasında ısıtılma işlem uygulanmış ve Ag^+ iyonlarının penetrasyon davranışları ve görünür bölgedeki ışık geçirgenliği incelenmiştir. 10 dk.’lık iyon yer değiştirme işlemi sonucunda cam yüzeyinde Ag^+ iyonlarının gözlemlenemediği ve UV-Vis. ile yapılan ölçümler sonucunda ise SPR pikinin oluşmadığı belirlenmiştir. İyon yer değiştirme süresi 1 saate yükseltildiğinde, Ag^+ iyonlarının cam yüzeyinde toplandığı ve SPR piklerinin oluştuğu gözlemlenmiştir. 550°C’de 2 saat boyunca uygulanan ısıtılma işlemin ardından, Ag^+ iyonlarının cam yüzeyinde toplanmadığı ve UV-Vis. spektrometrede SPR piki vermediği görülmekle birlikte, süre sabit tutularak ısıtılma işlem sıcaklığı 600°C’ye çıkartıldığında Ag^+ iyonlarının yüzeyde görüldüğü ve SPR pik düzeyinde çok az bir değişim olduğu görülmüştür. Isıl işlem süresinin uzatılmasıyla Ag^+ iyonlarının yüzeyde daha çok toplandığı gözlemlenmiş ve işlem süresinin iyon difüzyon hızı ile paralel olduğu gözlemlenmiştir. Ag^+ ile iyon yer değiştirmiş camlara uygulanan ısıtılma sürelerinin ve sıcaklıklarının, cam yüzeyinde toplanan Ag^+ iyon yoğunluğuna doğrudan etki ettiği, Tg sıcaklığının üzerinde yapılan ısıtılma işlemlerde meydana gelen gerilme gevşemesi ile birlikte yapıda bulunan Ag-O bağlarının koptuğu, cam yüzeyinde daha çok Ag^+ iyonu gözlemlendiği ve basma gerilme değerinin azaldığı gözlemlenmiştir [Sheng vd., 2006].

5.3. Potasyum ve Gümüş Tuzlarıyla Yapılan İyon Yer Değiştirme Çalışmaları

Soda kireç silika camlarına (Corning, 2947) ağırlıkça %1, 2 ve 3 oranında AgNO_3 içeren $\text{AgNO}_3\text{-KNO}_3$ tuz banyosunda 60-120-240 dakika boyunca 380°C , 400°C ve 420°C 'de iyon yer değiştirme işlemi uygulanmıştır. İyon yer değiştirme yapılmış camlardaki EDS analizleri cam yapısına giren potasyum ve gümüş miktarının artan sıcaklık ve süreyle beraber arttığı, tuz karışımındaki AgNO_3 artışıyla cam yapısına giren gümüş miktarı artarken potasyum miktarının ise azaldığı tespit edilmiştir. İyon yer değiştirme sıcaklık ve süresi arttıkça camdaki renk değişiminin sarıdan koyu kahverengiye doğru değiştiği ve camların görünür bölge geçirgenlik değerlerinde azalma olduğu belirlenmiştir. Cam yoğunluklarının, banyodaki AgNO_3 miktarının, iyon yer değiştirme sıcaklık ve süresinin yükseltilmesiyle yer değiştiren K^+/Na^+ ve Ag^+/Na^+ iyonlarının artmasıyla beraber artış gösterdiği tespit edilmiştir. İyon yer değiştirme işleminden sonra cam yüzeyinin hidrofiliğinde azalma görülmüş olup, cam yüzeyinin ıslanabilirliği azalmıştır. Vickers indentasyonu ile yapılan sertlik testlerinin ardından işlem görmemiş cama göre sertlik değerlerinin %20 oranında arttığı, 9,8N'da yapılan çizilme testinde işlem görmemiş camda çizilme derinliği 169 nm iken, gümüş ile iyon yer değiştirilmiş camda 87nm derinliğe kadar düştüğü, dört nokta eğme testinde ise gümüş ile iyon yer değiştirilmiş camın mukavemetinin 3,5-4 kat arttığı gözlemlenmiştir. Tuz karışımındaki AgNO_3 miktarı arttıkça camların mekanik özelliklerinde az miktarda azalma görülmüştür. Bunun sebebi, camın mukavemetlendirilmesinde etkin olan yer değiştiren potasyum iyonu miktarının, tuz karışımındaki AgNO_3 miktarının artması ile azalmasından kaynaklı olduğu belirlenmiştir [Güldiren ve Aydın, 2016].

Mikroskop camlarına % molce oranı 49:49:2 NaNO_3 , KNO_3 , AgNO_3 'tan oluşan ergimiş tuz banyosunda iyon yer değiştirme uygulanmıştır. İyon yer değiştirme $300\text{-}380^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında, 10 ile 240 dakika boyunca uygulanmıştır. Gümüş iyon yer değiştirme yapılmış camlara redükleyici ajan olarak formaldehit kullanılarak solvotermal yöntem ile ikinci redükleme uygulanmıştır. Bu reaksiyon $160\text{-}200^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında 3 ile 24 saat arasında değişen sürelerde gerçekleştirilmiştir. İyon yer değiştirme sonrasında camlar neredeyse şeffaf iken, solvotermal yöntem ile redükleme sonrasında, artan süreye bağlı olarak, sarı, sarımsı kahverengi, kahverengi ve siyah renk almıştır. Solvotermal yöntem ile redüklenmemiş, sadece iyon yer

değişimi yapılmış camlarda absorbsiyon piki gözlemlenmezken, redükleme sonrasında gümüş nanotanelerinin karakteristik yüzey plazmon rezonans piki 400 nm'de elde edilmiştir. İyon yer değiştirme süresi arttıkça absorbsiyon pikinin önce kırmızıya kaydığı ve sonra çok az maviye kaydığı görülmüştür. İyon yer değiştirme ile redükleme sıcaklığının ve süresinin artmasıyla ise absorbsiyon pikinin daha küçük dalga boylarına kaydığı gözlemlenmiştir. 400 nm dalga boyunda uyarım ile tüm numunelerde 530 nm'de geniş bir emisyon bandı olduğu gözlemlenmiş olup artan iyon yer değiştirme süresi, redükleme süresi ve sıcaklığı ile lüminesans şiddetinin azaldığı tespit edilmiştir [Guina, 2015].

2mm soda kireç silika camına 370°C ile 480°C arasında 0,5-24 saat boyunca sadece KNO₃ (KN), sadece NaNO₃ (NN), %98 KNO₃- %2 AgNO₃ (K2A), %95 KNO₃- %5 AgNO₃ (K5A), %98 NaNO₃- %2 AgNO₃ (N2A) tuz banyolarında iyon yer değiştirme işlemleri uygulanmıştır. EDS analizleri incelendiğinde K2A grubunda Ag⁺ oranının sıcaklıkla arttığı ve Na⁺ oranının azaldığı gözlemlenmiştir. N2A grubuna bakıldığında; hem K⁺, hem de Na⁺ karışımları birbiriyle iyon yer değişimi yaptığından yapıda alkali iyon zenginliği arttığı için yapıya Ag⁺ iyonlarının daha rahat girdiği ve Ag⁺ iyon pikinin daha yoğun olduğu gözlemlenmiştir. NN, K2A, N2A gruplarının 6 saatlik iyon yer değiştirmeleri sonucunda Na⁺ iyonu azaldıkça K⁺ ve Ag⁺ iyon konsantrasyonunun sıcaklıkla arttığı, K2A grubundaki Ag⁺ iyon derinliğinin daha fazla olduğu görülmüştür. Eğilme mukavemetinde K2A ve K5A 3-3,5 kat, N2A grubunda 2,5-3 kat, KN grubunda ise 10 kata kadar artış sağlandığı gözlemlenmiş olup, K⁺ iyonlarının mukavemet artışına etkisinin, Ag⁺ iyonundan daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. Aynı zamanda bu çalışma ile Ag⁺ iyonlarının camın fiziksel özelliklerini iyileştirmesinin yanısıra, Ag⁰ iyonu, Fe²⁺, Sn²⁺ iyonu tarafından indirgenerek, camın renginin sarıdan kırmızımsı kahverengine dönüştüğü gözlemlenmiştir [Lee vd.2011].

5.4. Çift/İki Aşamalı İyon yer Değiştirme Çalışmaları

Cama mukavemet ve antibakteriyel özellik kazandıran iki aşamalı iyon yer değiştirme her kalınlıkta cama uygulanabilmektedir. Bu camlar; genellikle 0,2 mm – 2 mm kalınlıktaki cep telefonu, diz üstü bilgisayar, ATM gibi elektronik cihazların dokunmatik ekranlarında kullanılabilmektedir. İyon yer değiştirme uygulanabilen

camlar içerisindeki Na ve Li gibi küçük alkali metal iyonlar, daha büyük iyonlar olan K, Rb ve Cs iyonları ya da Ag iyonları ile yer değiştirebilmektedir.

US8973401 patentinde, birinci iyon yer değiştirme %100 KNO₃ ile 450°C’de 5,5 saat süresince gerçekleştirilmiştir. İkinci iyon yer değiştirme, KNO₃ tuzuna konsantrasyonu ağırlıkça %0,1-10 arasında AgNO₃ ilave edilerek, 370-450°C arasında, 1 dakika ile 30 dakika arasında sürelerde gerçekleştirilmiştir. İki aşamalı iyon yer değiştirme sonrası camların mukavemet değerlerinin en az 250 MPa, en fazla ise 600 MPa’a ulaştığı tespit edilmiştir. Yüzeydeki Ag⁺ konsantrasyonunun ise 0,015-0,033 µg/cm² arasında değiştiği belirlenmiştir. İki aşamalı iyon yer değiştirme ile cam yüzeyinde yüksek konsantrasyonda Ag⁺ elde edilebildiği ve bakteri yok etme süresinin de azaltılabildiği görülmüştür. Bu sürenin azalması, bu camların elle temas eden uygulamalarda kullanımı için çok önemlidir. İki aşamalı iyon yer değiştirme sonrasında camların bakteri yükündeki logatirmik azalma değeri >5 olarak ölçülmüş, yani %99,999 oranında bakteri ya da virüsün öldürüldüğü tespit edilmiştir. Antibakteriyel ve kimyasal mukavemetlendirilmiş camların yüzeylerinin farklı fonksiyonel kaplamalarla kaplanması (örneğin cep telefonu, bilgisayar ve ATM ekranlarının camları, parmak izlerinin kolay temizlenebilmesi için kaplanır) ardından antibakteriyel davranışının değişmediği de belirtilmiştir [US8973401, 2015].

Corning 0211 soda kireç silika camına %5 AgNO₃, %50-50 KNO₃ ve NaNO₃ tuz banyosunda camın üzerinde Al film tabakası bulunan ve Al film tabakası bulunmayan camlar kullanılarak, 6 saat boyunca 300°C’de iyon yer değiştirme uygulanmıştır. İyon yer değiştirme işlemi sonrasında cam üzerinde bulunan Al film elektron buhar uzaklaştırıcı yardımıyla uzaklaştırılmıştır. Sonrasında cama 2 saat boyunca 400°C KNO₃ banyosunda iyon yer değiştirme uygulanmıştır. Camlardaki absorbans değerleri incelendiğinde yüzeyinde Al tabakası bulunan camların Ag⁺ iyon yer değiştirme işlemi sonucunda yüzey plazmon rezonans piki, yüzeyinde Al tabakası bulunmayan camlara göre daha yüksek olup, sebebi ise Al tabakasının Ag⁺ iyonlarını cam yüzeyinde daha kolay indirgenmesine yardımcı olması olarak açıklanmıştır. Ag⁺ iyonlarının TEM görüntüleri incelendiğinde ise cam yüzeyinden yaklaşık 50 nm derinlikte yüksek yoğunlukta olduğu ve parçacıkların 5-10 nm çapında küresel şekilde olduğu gözlemlenmiştir [Chen vd., 2015].

3 farklı iyon yer değiştirmenin yapıldığı çalışmada, ilkinde iyon yer değiştirme KNO₃ tuz banyosunda ikincisinde AgNO₃ tuz banyosu ile ve son olarak da iki aşamalı iyon yer değiştirme ile önce KNO₃ sonrasında ise AgNO₃ tuz banyosunda 240°C-

340°C’lerde 120 dakika süre ile gerçekleştirilmiştir. Ag^+ ile yapılan iyon yer değiştirme işlemlerinde tuz banyosu çubuk yardımıyla karıştırılmamış ve belirlenen sıcaklıklarda camlar yalnızca 5 dk süre ile tuz banyosunda bekletilmiştir. EDS karakterizasyonu ile farklı tuz banyolarında farklı sıcaklık ve sürelerdeki, K^+ , Na^+ , Ag^+ iyonlarının cam yapısındaki davranışları incelenmiştir. İyon yer değiştirme sonrasında camın yapısındaki K^+ ve Ag^+ konsantrasyonlarının zamana bağlı olarak arttığı ve çift aşamalı olarak yapılan iyon yer değiştirme işleminde ise camın yapısına giren Ag^+ konsantrasyonunun daha fazla olduğu gözlemlenmiştir [Lavers vd., 2007].

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Tez çalışmasının ilk kısmında 60×60×1,1 mm boyutlarındaki soda kireç silika camlarına iyon yer değişimi geleneksel banyo tekniğine alternatif olarak literatürlerde yer alan macun tekniği kullanılarak uygulanmış ve camın mekanik özelliklerinin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Sıcaklık ve sürenin etkisini irdelemek için 6 farklı sıcaklıkta (400-425-435-450-475-500°C) ve 3 farklı süre (8-10-12 saat) ile iyon yer değiştirme işlemi uygulanmıştır. Sıcaklık-süre parametrelerine ek olarak alkali iyon kaynaklarının etkisini incelemek için 4 farklı tuz cinsi (KNO₃, KCl, K₂SO₄, K₂CO₃) ve bunların ağırlıkça farklı oranlarda karışımları kullanılmıştır.

Tez çalışmasının ikinci aşamasında; camın mekanik özelliklerinin geliştirilmesinin yanı sıra fonksiyonellik kazandırılması amaçlanmış olup, iyon yer değiştirme macun ve banyo teknikleri kullanılarak hem tek hem de çift aşamalı olarak uygulanmıştır.

İşlem uygulanmamış cam numunelerinde (referans) ve iyon yer değişimi gerçekleştirilen cam numunelerinde, SEM ile mikroyapısal analiz, SEM/EDS ile elementel derinlik profili, UV-VIS-NIR spektrometre cihazı ile 250-2500 nm dalga boyu aralığında geçirgenlik ve absorpsiyon ölçümleri, ring on ring testi ile kırılma yükü, hassas terazi ile ağırlık değişim ölçümleri gerçekleştirilerek, sonuçlar karşılaştırılmıştır. İyon yer değiştirme prosesi ile K⁺ iyonlarının penetrasyon derinlikleri ve konsantrasyon bilgileri kullanılarak, Green's fonksiyonu ile difüzyon katsayıları hesaplanmıştır. Basma gerilmeleri (CS), çekme gerilmeleri (CT) ve basma gerilmesi tabakası derinlik (DOL) ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca fonksiyonellik kazandırılması kapsamında yapılan çalışmalarda, farklı gümüş iyonu kullanılan camlarda antibakteriyellik testi yapılmıştır.

6.1. Hammaddeler

İyon yer değiştirme çalışmalarında Sigma Aldrich firmasından alınmış >%99 saflıkta KNO₃ tuzu, Zag Kimya'dan alınmış >%94 saflığında KCl, K₂CO₃ ve K₂SO₄ tuzu ve Sigma Aldrich firmasından alınmış, >%99 saflıkta AgNO₃, AgCl, Ag₂CO₃ ve Ag₂SO₄ tuzları kullanılmıştır. Macun hazırlama çalışmalarında taşıyıcı olarak kullanılan kaolen Matel firmasından tedarik edilmiştir. Gümüş tuzları içeren macun reçetelerinde kullanılan kaolene

kullanım öncesi 5°C/dakika ısıtma hızı ile 700°C’de 1 saat süreyle kalsinasyon işlemi yapılmıştır.

6.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Yöntem

1,1mm kalınlıktaki SLS camlarının kimyasal mukavemetlendirilmesi amacıyla macun tekniğiyle, ağırlık %100KNO₃ tuzuyla 400°C-425°C-435°C-450°C-475°C-500°C’de 8-10-12 saat, ağırlık 2:1 oranındaki KNO₃:KCl tuz karışımıyla 425°C-435°C-450°C-500°C’de 10 saat, ağırlık %100KCl tuzuyla 450°C-475°C-500°C’de 10 saat, ağırlık 1:2 KNO₃:KCl tuz karışımıyla 450°C’de 10 saat, ağırlık %100 K₂SO₄, ağırlık %100 K₂CO₃, 2:1 KNO₃:K₂SO₄, 2:1KNO₃:K₂CO₃ tuzlarıyla ise 435°C’de 8 saat iyon yer değiştirme uygulanmıştır. İkinci olarak ise, camların renklendirilmesi ve cam içerisinde nanotanelerin oluşturulması sonucu fonksiyonellik kazandırılması amacıyla ağırlık %1 AgNO₃ + %49 kaolen + %50 KNO₃ macun karışımı ile 425°C ve 450°C sıcaklıklarda 10 saat iyon yer değiştirme uygulanmıştır (Tablo 6.1).

Tablo 6.1: Macun tekniğiyle yapılan iyon yer değiştirme proses şartları.

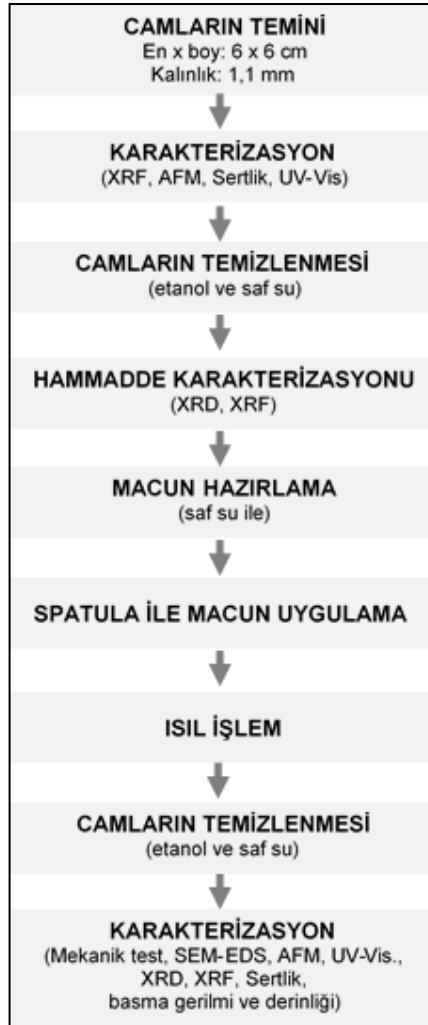
Tuz kompozisyonu (ağırlık %)	İyon yer değiştirme koşulları		Macun karışımı (ağırlık)		Numune kodu
	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	Tuz miktarı (gr)	Su (gr)	
%100 KNO ₃	400	8	6	1,5	100K-400-8
%100 KNO ₃	400	10	6	1,5	100K-400-10
%100 KNO ₃	400	12	6	1,5	100K-400-12
%100 KNO ₃	425	8	6	1,5	100K-425-8
%100 KNO ₃	425	10	6	1,5	100K-425-10
%100 KNO ₃	425	12	6	1,5	100K-425-12
%100 KNO ₃	435	8	6	1,5	100K-435-8
%100 KNO ₃	435	10	6	1,5	100K-435-10
%100 KNO ₃	435	12	6	1,5	100K-435-12
%100 KNO ₃	450	8	6	1,5	100K-450-8
%100 KNO ₃	450	10	6	1,5	100K-450-10
%100 KNO ₃	450	12	6	1,5	100K-450-12
%100 KNO ₃	475	8	6	1,5	100K-475-8
%100 KNO ₃	475	10	6	1,5	10K-475-10
%100 KNO ₃	475	12	6	1,5	10K-475-12
%100 KCl	450	10	6	1,5	100C-450-10
%100 KCl	475	10	6	1,5	100C-475-10
%100 KCl	500	10	6	1,5	100C-500-10
2:1 KNO ₃ :KCl	425	10	6	1,5	2K:1C-425-10
2:1 KNO ₃ :KCl	435	8	6	1,5	2K:1C-435-8
2:1 KNO ₃ :KCl	450	10	6	1,5	2K:1C-450-10
2:1 KNO ₃ :KCl	500	10	6	1,5	2K:1C-500-10
1:2 KNO ₃ :KCl	450	10	6	1,5	1C:2K-450-10
%100 K ₂ CO ₃	435	8	6	2	100CO-435-8
%100 K ₂ SO ₄	435	8	6	1,5	100S-435-8
2:1KNO ₃ :K ₂ CO ₃	435	8	KNO ₃ :4 K ₂ CO ₃ : 2	1,5	2K:1CO-435-8
2:1 KNO ₃ :K ₂ SO ₄	435	8	KNO ₃ :4 K ₂ SO ₄ : 2	1,5	2K:1S-435-8
Ağırlık %1 AgNO ₃ + %49 kaolen + %50 KNO ₃	425	10	AgNO ₃ :0,6 Kaolen:2,94 KNO ₃ :3	2,5	1 AgNO ₃ -425-10-M
Ağırlık %1 AgNO ₃ + %49 kaolen + %50 KNO ₃	450	10	AgNO ₃ :0,6 Kaolen:2,94 KNO ₃ :3	2,5	1 AgNO ₃ -425-10-M

Macun tekniğiyle uygulanan iyon yer değiştirme prosesi ve yapılan deneysel çalışmalara ait iş-akış planları şekil 6.1’de verilmiştir. Deneylere başlamadan önce her bir cam, yüzeylerinde olabilecek kirliliklerin giderilmesi için ultrasonik banyo içerisinde sırasıyla etanol ve saf su ile beşer dakika süre ile temizlenmiş ve kurumaya bırakılmıştır. Tablo 6.1’de verilen oranlarda tartımları yapılan tuz ve saf su karışımları agat havanda karıştırılmış, macun karışımına ilave edilmeden önce de agat havanda 5 dakika boyunca gtlmştr. Agat havanda hazırlanan macun karışımı spatula ile tüm cam yüzeyine homojen dağılacak şekilde camların hem atmosfer, hem de kalay yüzeylerine uygulanmıştır. İyon yer değiştirme oksitleyici atmosferde cam geçiş sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda (400-500°C) gerçekleştirilmiştir. İyon yer değiştirme sonrasında cam numuneler saf su ve etanol ile beşer dakika süre ile ultrasonik banyoda temizlenmiş ve kurumaya bırakılmıştır.



şekil 6.1: İyon yer değiştirme (Macun) işlemi iş-akış planı.

(a-macun karışımı hazırlama, b-spatula ile cam yüzeyine uygulama, c-macun uygulama sonrası cam, d-oda sıcaklığında kurutulmuş, iyon yer değiştirme öncesi cam, e-iyon yer değiştirme, f-iyon yer değiştirme sonrası cam, g-ultrasonik banyoda temizleme, h- iyon yer değiştirmiş cam numune)



Şekil 6.2: Deneysel çalışma iş akış planı.

Tek aşamalı mukavemet ve fonksiyonellik kazandırma çalışmaları kapsamında banyo tekniğiyle de iyon yer değiştirme yapılmıştır. Ağ.%0,25 AgNO_3 + %99,75 KNO_3 , ağ.%1 AgNO_3 + %99 KNO_3 ve ağ.%5 AgNO_3 + %95 KNO_3 eriyik tuz banyolarında 435°C’de 8 saat (ağ.%100 KNO_3 eriyik tuz banyosunda en yüksek mukavemet artışının sağlandığı optimum iyon yer değiştirme koşulları olarak bursiyeri olunan 215M127 numaralı proje kapsamında belirlenmiştir) tek aşamalı iyon yer değiştirme yapılmıştır (Tablo 6.2). Mukavemet ve fonksiyonellik kazandırma kapsamında gerçekleştirilen çift aşamalı iyon yer değiştirme çalışmalarında birinci

iyon değişimi ağ.%100 KNO₃ eriyik tuz banyosunda 435°C’de 8 saat süresince geręekleřtirilmiřtir. İkinci iyon değişimi; ağ.%0,25 AgNO₃ +%99,75 KNO₃, ağ.%1 AgNO₃ +%99 KNO₃ ve ağ.%5 AgNO₃ +%95 KNO₃ eriyik tuz banyolarında artan gümüş oranının etkisinin incelenmesi amacıyla 360°C’de (AgNO₃-KNO₃ ikili faz diyagramında %5 AgNO₃ +%95 KNO₃ tuz karışımının eriyik halde bulunduğu sıcaklık) 1 saat ve 420°C 20 dakika (Tablo 6.3) (US8793401B2 numaralı “Coated, Antimicrobial, Chemically Strengthened Glass and Method of Making” başlıklı patentten alınmıştır) süresince geręekleřtirilmiřtir. Farklı gümüş tuzlarının etkisinin belirlenmesi amacıyla ağ.%100 KNO₃ tuz banyosunda 435°C’de 8 saat iyon yer değiştirmenin ardından, ikinci iyon yer değiştirme 425°C’de 10 saat süresince ağ.%1 AgNO₃ + %49 kaolen + %50 KNO₃, ağ.%1 AgCl + %49 kaolen + %50 KNO₃, ağ.%1 Ag₂CO₃ + %49 kaolen + %50 KNO₃ ve ağ.%1 Ag₂SO₄ + %49 kaolen + %50 KNO₃ tuz karışımlarından oluşan macun uygulamasıyla geręekleřtirilmiřtir (Tablo 6.3).

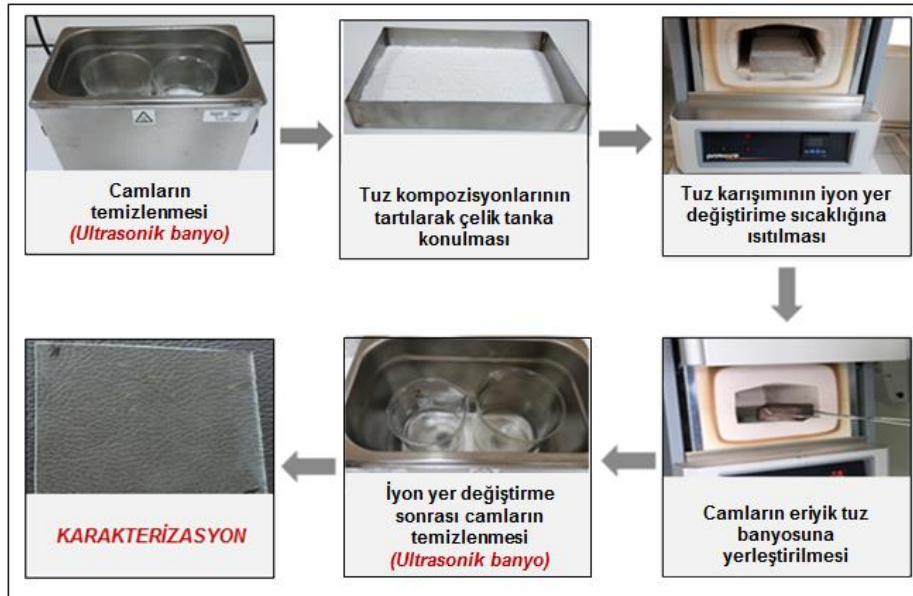
Tablo 6.2: Tek aşamalı iyon yer değiştirme proses şartları.

Tuz kompozisyonu (%ağırlık)	Uyg. Tekn.	İyon yer değiştirme koşulları		Numune kodu
		Sıcaklık, °C	Süre, saat	
0,25 AgNO ₃ + 99,75 KNO ₃	Banyo	435	8	0,25Ag-435-8-B
1 AgNO ₃ + 99 KNO ₃	Banyo	435	8	1Ag-435-8-B
5 AgNO ₃ + 95 KNO ₃	Banyo	435	8	5Ag-435-8-B

Tablo 6.3: Çift aşamalı iyon yer değiştirme proses şartları.

1. iyon yer değiştirme			2. iyon yer değiştirme			Numune kodu
Tuz kompozisyonu (%ağırlık)	Uygulama tekniği	Sıcaklık ve süre	Tuz kompozisyonu (%ağırlık)	Uygulama tekniği	Sıcaklık ve süre	
100 KNO ₃	Banyo	435°C 8 saat	5 AgNO ₃ +95 KNO ₃	Banyo	420°C 20dk	5Ag-420-20-B
					360°C 1s	5Ag-360-1-B
			1 AgNO ₃ +99 KNO ₃		420°C 20dk.	1Ag-420-20-B
					360°C 1 saat	1Ag-360-1-B
			0,25 AgNO ₃ +99,75 KNO ₃		420°C 20dk.	0,25Ag-420-20-B
					360°C 1s	0,25Ag-360-1-B
			1 AgNO ₃ + 49 kaolen + 50 KNO ₃	Macun	425°C 10s	1 AgNO ₃ -425-10-M
			1 AgCl + 49 kaolen + 50 KNO ₃			1 AgCl-425-10-M
			1 Ag ₂ CO ₃ + 49 kaolen + 50 KNO ₃			1 Ag ₂ CO ₃ -425-10-M
			1 Ag ₂ SO ₄ + 49 kaolen + 50 KNO ₃			1 Ag ₂ SO ₄ -425-10-M

Ergimiş tuz banyosu kullanılarak iyon yer değiştirme prosesine ve gerçekleştirilen deneysel çalışmaların tamamına ait iş-akış planı Şekil 6.3'te verilmiştir.



Şekil 6.3: Ergimiş tuz banyosu kullanılarak iyon yer değiştirme prosesine ait iş akış planı.

Banyo tekniğiyle iyon yer değiştirme işleminin gerçekleştirildiği elik tankın boyutu 25x15x4 cm olup, bir çevrimde 6x6x0,11 cm boyutlarında 6 adet cam yerleştirilebilmektedir. Kullanılan tuz içeriğinin proses üzerindeki etkisini ortadan kaldırmak için, her iyon yer değişim çevrimi sonrasında tank boşaltılmış ve bir sonraki proses için yeniden hazırlanmıştır. Camlar, kalaylı yüzeyleri tanka temas edecek, atmosfer yüzeyi ise yukarıya bakacak şekilde tankın içerisine konulmuştur. Tuz miktarındaki değişikliğin sonucu etkilememesi için her seferinde, cam /tuz ağırlığı oranı 1/5 olarak sabit tutulmuştur.

6.3. Karakterizasyon ve Analiz

6.3.1. X-Işını Floresan Spektrometre ile Element Analizleri

İyon yer değiştirme çalışmalarında kullanılan hammaddelerin ve soda kireç silika esaslı camların yarı kantitatif element analizleri şişecam BTTM’de dalgaboyu dağılımlı X-ışını floresan spektrometre (WDXRF) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Bu analiz ile periyodik cetvelde Oksijen ile Uranyum arasındaki elementler tanımlanabilmektedir.

6.3.2. X-Işını Difraktometre ile mineralojik analizler

İyon yer değiştirme çalışmalarında kullanılan hammaddelerin mineralojik analizleri Shimadzu XRD-6000 X-Işını difraktometre cihazı ile Cu X-Işını tüpü ($\lambda=1,5405$ Angstrom) kullanılarak mineralojik analiz gerçekleştirilmiştir.

6.3.3. Camların Ağırlık Değişimleri

İyon yer değişimi prosesi öncesi ve sonrası, ultrasonik banyoda 5’er dakika süresince sırasıyla etanol ve destile suda temizlenen camların ağırlıkları ± 1 mg hassasiyetindeki terazide tartılmış ve iyon yer değiştirme prosesi ile cam ağırlığındaki artış miktarları/oranları belirlenmiştir. İyonik ağırlıkları arasındaki (potasyum iyonik ağırlığı: 39,0983 gr/mol, sodyum iyonik ağırlığı: 22,9898 g/mol) fark nedeniyle tuz macun karışımlarındaki potasyum iyonları ile cam yüzeyindeki sodyum arasında gerçekleşen iyon yer değiştirme sonucunda camın ağırlığında artış meydana gelmiştir.

Ağırlık değişim ölçümlerinde Ohaus marka 410 gr ölçüm kapasitesine sahip ve $\pm 0,001$ gr hassasiyette terazi kullanılmıştır.

$$W_K = [(W_{\text{gönce}} - W_{\text{gsonra}}) / (a_{WK} - a_{WNa})] \cdot a_{WK} \quad (6.1)$$

W_K , yapıya katılan teorik potasyum iyonu miktarı, $W_{\text{gönce}}$ ve W_{gsonra} iyon değişim işlemi öncesi ve sonrasındaki ağırlıklar, a_{WK} ve a_{WNa} sırasıyla potasyum ve sodyumun atom ağırlıklarıdır.

6.3.4. UV-Visible Spektrometre Ölçümleri ve Kırılma İndisleri

Camların geçirgenlik ve absorbans ölçümleri Perkin Elmer Lambda 750S model UV-Visible-NIR Spektrometre cihazında, 2nm/s tarama hızında ve 250-2500nm dalga boyu aralığında gerçekleştirilmiştir.

Cama kimyasal mukavemetlendirme uygulandığında cam yüzeyinde bulunan Na^+ iyonlarının, atom ağırlığı daha yüksek olan K^+ iyonlarıyla yer değiştirmesi sonucunda ışığın cam yapısında ilerlemesinin zorlaşmasından dolayı cam yüzeyinin kırılma indisinde artış meydana gelir. Bu nedenle; işlem görmemiş referans camların ve iyon yer değiştirme sonrası elde edilen camların kırılma indisleri Eşitlik 6.2'den yararlanılarak hesaplanmıştır.

$$n_s = \frac{1 + \sqrt{1 - T_{max}^2}}{T_{max}} \quad (6.2)$$

Burada;

- n_s : Kırılma indisi
- T_{max} : Geçirgenlik değeri (550 nm ve 635 nm için ayrı ayrı hesaplanmıştır) ifade etmektedir.

6.3.5. Ring-on ring Testi ile Ölçülen Kırılma Yükleri

Camların kırılma yükleri ŞİŞECAM BTTM'de ring-on-ring testi ile "EN1288-5 Coaxial double ring test on flat specimens with small test surface areas" standardına göre belirlenmiştir. Testler 25°C ve %20-50 bağıl nemde, 1,3 mm/dakika hız ile 10

numune üzerinde gerçekleştirilmiştir. Referans ve iyon yer değiştirme işlemi uygulanmış camların kırılma yükleri ring on ring (halka üstü halka) testi ile belirlenmiştir. Testler, her grup için 10 adet numunenin yüzeyinden gerçekleştirilmiştir.

6.3.6. Basma Gerilmesi ve Basma Gerilmesi Tabaka Derinliklerinin Belirlenmesi

İyon yer değiştirme yapılmış camlarda basma gerilmesi, basma gerilmesi tabaka derinliği ve merkezi çekme gerilmesi değerleri FSM-6000LE model Yüzey Stres Metre cihazı ile ölçülmüştür. Ölçüm cam yüzeyine “Bromo Naftalin- $C_{10}H_7Br$ ” damlatılarak, numune cihazdan gelen ışık kaynağının üzerine konularak gerçekleştirilmiştir. Cihaz ışığın kırılma prensibine dayanarak çalışmakta olup, camda kimyasal temperleme sonucunda meydana gelen kırılma indisi gradyanından basma gerilmesi, basma gerilmesi tabakası derinliği ve merkezi çekme gerilmesi değerleri elde edilmektedir.

6.3.7. Sertlik Ölçümleri

İyon yer değiştirmenin camların mikro sertlik değerlerine olan etkisinin incelenmesi amacıyla camlarda iyon yer değiştirme öncesi ve sonrasında Vickers sertlik ölçümleri gerçekleştirilmiştir. İzler; 0,025 kg (0,245 N) ile 1 kg (9,8 N) arasında değişen yüklerin camlara CSM Instrument Nikon MB 10 model Vickers mikro sertlik cihazıyla yaklaşık 7 sn. boyunca uygulanarak oluşturulmuştur.

6.3.8. SEM-EDS Analizleri

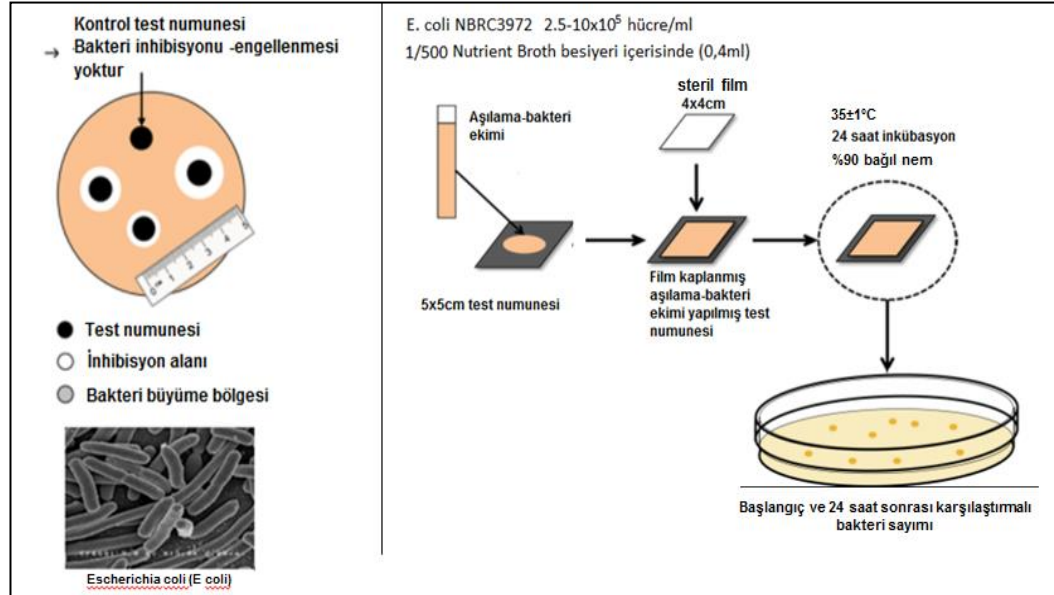
Potasyum iyonlarının derinlik/konsantrasyon profilinin çıkarılması ve iyon yer değişim prosesinin potasyumunun cam içerisindeki penetrasyon derinliğine etkisinin belirlenmesi amacıyla iyon yer değişimi uygulanmış camların kesit yüzeyinden alınan SEM/EDS analizlerinde Jeol 6335F model Taramalı Elektron Mikroskop (FEG-SEM) ve buna bağlı Aztek Enerji Dağılımlı Spektrometre (EDS) sistemi kullanılmıştır.

6.3.9. Antibakteriyel Aktivite Testleri

Bu tez çalışmasında; geliştirilen gümüş taneleri içeren cam örneklerinden üretilen camlar arasından seçilen farklı gümüş oranlarında iyon yer değiştirme yapılmış üç adet cama antibakteriyel aktivite testi uygulanmıştır. Testlerde; TÜBİTAK MAM Gıda Enstitüsü Mikrobiyoloji Laboratuvarında modifiye edilmiş “JIS Z 2801” metodu uygulanmış ve;

- Analizde bakteri kültürü olarak E. coli IFO3972 kullanılmış,
- Antibakteriyel etki için LOG Azalma değeri >2 olması gerektiği kabul edilmiş,
- Numunelerin test öncesinde %70’lik etil alkol ile yüzeyi silinmiş ve otoklava konulmuştur.

“JIS Z 2801 Antibacterial products” Test for antibacterial activity and efficacy (Japanese standards association for antimicrobial products-Test for Antimicrobial Activity and Efficacy olarak da geçmektedir)” standardına göre uygulanan testin genel adımları, E. coli bakteri görüntüsü ve inhibisyon alanı ile ilgili şematik görünümü içeren bilgilendirme şeması Şekil 6.3’te verilmiştir.

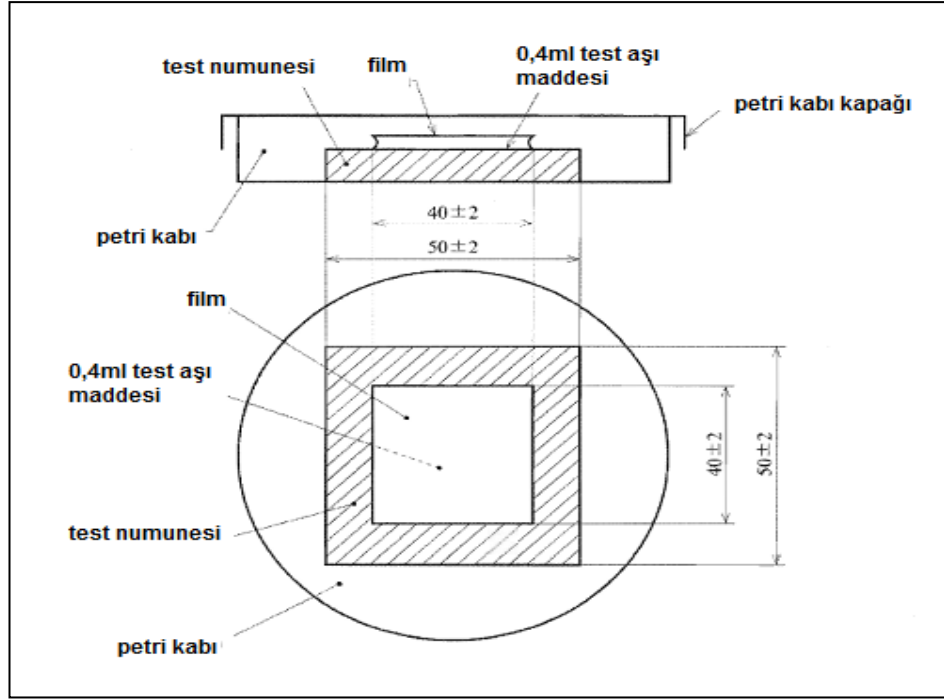


Şekil 6.4: Antibakteriyellik özellik testi şematik gösterimi.

Antibakteriyellik testlerinde genel olarak; Escherichiacoli (E. coli) (çeşitli serotipler), Staphylococcus aureus (çeşitli serotipler), Klebsiella pneumoniae (çeşitli

serotipler), *Aspergillus niger*, *Candida albicans* gibi mikroorganizmalar kullanılmakta olup, tezde gram (-) negatif mikroorganizmaları temsil eden *E.Coli* bakterisi, yaygın karşılaşılan bir bakteri türü olduğu için tercih edilmiştir [Ayodeji vd., 2011], [Balouiri vd., 2016].

Antimikrobiyal duyarlılık testleri sıvı besiyeri (nutrient broth) ortamında her cam örneği için 3 set numune üzerinde gerçekleştirilmiştir. Besiyeri, belirli bileşimde et suyu, pepton, sodyum klorür ve saf su içeriklidir. Besiyerinin pH'ı (pH =6,8-7,2) sodyum hidroksit veya hidroklorik asit çözeltisi ile pH metre kullanılarak ayarlanmakta ve yüksek basınçlı buharla sterilize edilmektedir. Bakteri kolonisi besiyere yerleştirildikten sonra, 35°C±1°C'de 16–24 saat inkübe edilmektedir. Aşı maddesi, besiyeri içerisinde 2,5x10³-10x10⁵ hücre/ml bakteri konsantrasyonu içerecek biçimde (1/500 NB-besiyeri ile seyreltilerek) hazırlanmaktadır. Deneyler öncesinde; test numuneleri etil alkolde temizlenerek, 50mm±2 mm boyutlarındaki her bir test numunesi, bir petri kabına konulmuştur. Numunelerin üzerine 0,4ml aşılama (bakteri ekimi) yapıldıktan sonra, petri kabı 40mm±2mm steril film ile kaplanmıştır (Şekil 6.4). İçerisinde aşılınmış ve film kaplanmış numune bulunan petri kabı, %90 bağıl nem içeren ortamda 35°C±1°C'de, 24 ±1 saat inkübe edilmiştir. İşlem sonunda mikroskop altında bakteri sayımı gerçekleştirilmiş ve Tablo 7.34'ün altında verilen LOG azalma formülleri ile bakteri sayısındaki logaritmik değişim hesaplanmıştır. Standarda göre; logaritmik azalma değeri 2'nin üzerinde olan numuneler “antibakteriyel etki gösterir” olarak kabul edilmiştir [JIS Z 2801, 2010].



Şekil 6.5: Test numunesi üzerine aşılama ve film ile kaplama aşamaları.

7. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELENMESİ

7.1. Hammade Karakterizasyonu

Tuzların yarı kantitatif element analizleri Tablo 7.1’de, kalitatif faz (mineralojik) analiz sonuçları ise Tablo 7.2’de verilmiştir.

Tablo 7.1: Tuzların WDXRF spektrometre ile yarı kantitatif element analizleri (%ağırlık).

Element	İçerik, %ağ						
	Potasyum Nitrat	Potasyum Klorür	Sodyum Nitrat	Potasyum Nitrat	Potasyum Klorür	Potasyum Sülfat	Potasyum Karbonat
O	17,130	10,394	26,312	-	-	-	-
Na	0,700	1,066	64,735	0,606	1,917	0,219	1,559
Mg	0,037	1,073	1,326	0,039	2,902	0,030	0,114
Al	0,005	0,062	0,319	0,006	0,050	0,133	0,110
Si	0,010	0,110	0,910	0,014	0,044	0,086	0,123
S	0,043	0,379	0,907	0,066	0,063	0,314	-
Cl	0,272	45,150	4,388	0,163	-	0,031	0,122
K	81,610	41,313	1,028	99,013	94,910	97,411	99,074
Cr	-	0,195	-	-	-	-	-
Ca	-	0,060	-	-	0,084	-	0,046
Fe	0,192	0,006	0,038	0,092	0,017	0,033	0,060
Zn	-	0,097	0,038	-	-	-	-
Br	-	0,155	-	-	-	0,079	-

WDXRF Spektrometre ile periyodik cetvelde Oksijen ile Uranyum arasındaki elementler tanımlanabilmektedir.

Tablo 7.2: Deneysel çalışmalarda kullanılan hammaddelerin kalitatif faz (mineralojik) analizleri.

Numune Kodu	Fazlar		
	Bileşik Adı	Kimyasal Formül	PDF No
Potasyum Nitrat	Potasyum Nitrat	KNO ₃	5-377
Potasyum Klorür	Potasyum Klorür	KCl	41-1476
Potasyum Sülfat	Potasyum Sülfat	K ₂ SO ₄	27-1348
Potasyum Karbonat	Potasyum Karbonat	K ₂ CO ₃	25-681
PDF: Toz difraksiyon kart numarasıdır.			

Tablo 7.3: Gümüş hammaddelerinin WDXRF spektrometre ile yarı kantitatif element analizleri (%ağırlık).

Numune Kodu	% Ağırlık
Gümüş Sülfat	Ag=72.796
	Fe =0.015
	O=20.627
	S=6.562
Gümüş Karbonat	Ag=87.062
	Fe =0.017
	O=12.921
Gümüş Klorür	Ag=71.326
	Al=0.016
	Cl=17.594
	O =10.844
	Si=18.384

Tablo 7.4: Gümüş hammaddelerinin kalitatif faz (mineralojik) analizleri.

Numune Kodu	Fazlar		
	Bileşik Adı	Kimyasal Formül	PDF No
Gümüş Sülfat	Gümüş Sülfat	Ag ₂ SO ₄	27-1403
Gümüş Karbonat	Gümüş Karbonat	Ag ₂ CO ₃	26-339
Gümüş Klorür	Klorarjirit	AgCl	31-1208

ŞİŞECAM tarafından float prosesiyle üretilen soda kireç silika düzcam numunelerine ait kimyasal analiz sonucu Tablo 7.5’te verilmiştir.

Tablo 7.5: ŞİŞECAM tarafından float yöntemiyle üretilen 1,1 mm kalınlığındaki soda kireç silika (SLS) düz camına ait kimyasal kompozisyon.

Oksit	İçerik
SiO ₂	72,33
Al ₂ O ₃	0,99
Fe ₂ O ₃	0,09
TiO ₂	0,054
CaO	8,43
MgO	4,40
Na ₂ O	13,45
K ₂ O	0,06
SO ₂	0,20

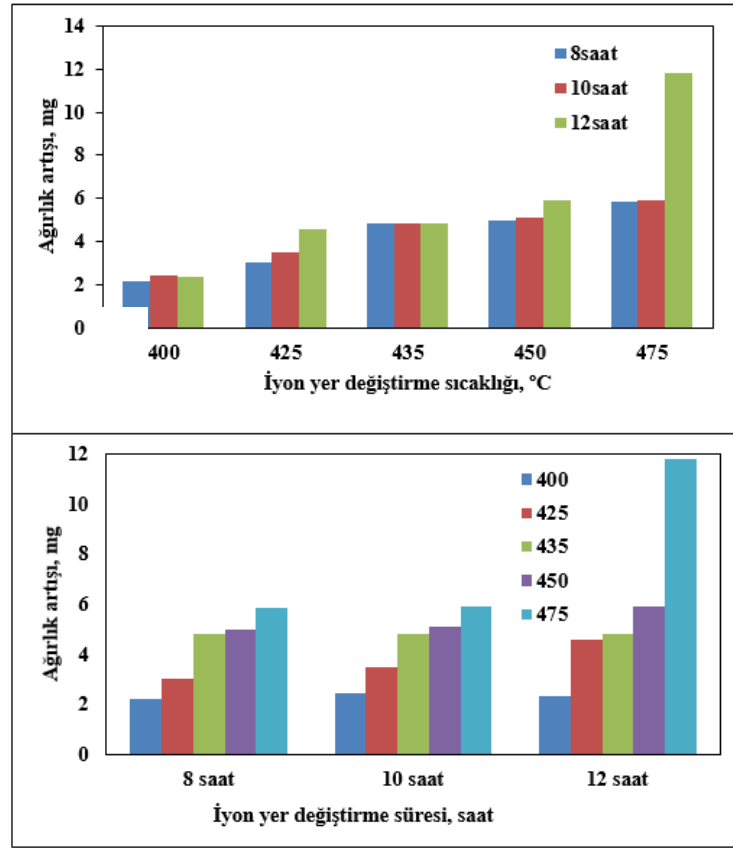
7.2. İyon Yer Değiştirme Prosesinin Ağırlık Artışına Etkisi

Macun tekniğiyle ve potasyum tuzları kullanılarak mukavemetlendirilen camların atmosfer ve kalay yüzeylerine uygulamayla yapılan iyon yer değiştirme

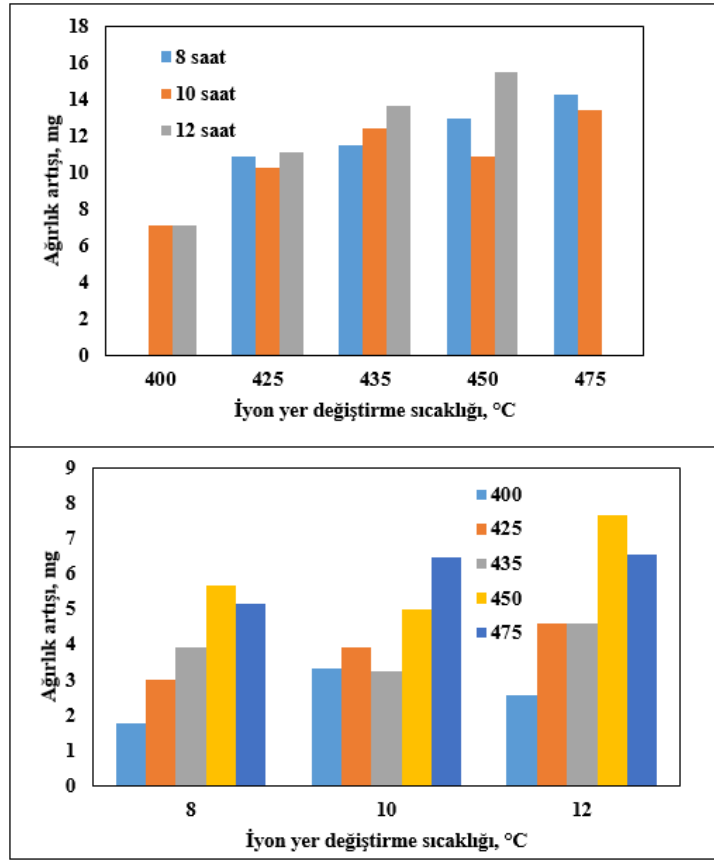
sonrasında camların ağırlıklarında meydana gelen ağırlık artışları ve oranları Tablo 7.6’da ve Şekil 7.1’de verilmiştir.

Tablo 7.6: İyon yer değiştirme prosesinin (sıcaklık, süre ve tuz bileşimi) camın ağırlık artışına etkisi.

Tuz kompozisyonu (%Ağ.)	İyon yer değiştirme sıcaklığı, °C	İyon yer değiştirme süresi, saat	Ağırlık artışı (mg)		Ağırlık artış oranı (%)	
			Atm.	Kalay	Atm.	Kalay
%100 KNO ₃	400	8	2,181	1,750	0,022	0,017
	400	10	2,440	3,330	0,024	0,034
	400	12	2,330	2,580	0,023	0,026
	425	8	4,583	3,000	0,046	0,030
	425	10	3,500	3,917	0,031	0,507
	425	12	4,583	4,583	0,051	0,046
	435	8	4,834	3,916	0,049	0,040
	435	10	4,834	3,250	0,028	0,032
	435	12	4,833	4,600	0,049	0,045
	450	8	5,000	5,670	0,044	0,056
	450	10	5,083	5,000	0,057	0,044
	450	12	5,916	7,667	0,060	0,077
	475	8	5,833	5,163	0,059	0,052
	475	10	5,909	6,545	0,063	0,067
	475	12	11,830	11,180	0,118	0,113
%100 KCl	450	10	1,364	0	0,016	0
	475	10	3,364	0	0,036	0
	500	10	3,250	2,250	0,033	0,023
2:1 KNO ₃ :KCl	425	10	2,000	3,727	0,020	0,039
2:1 KNO ₃ :KCl	435	8	3,917	3,253	0,041	0,033
2:1 KNO ₃ :KCl	450	10	3,364	3,167	0,035	0,034
2:1 KNO ₃ :KCl	500	10	4,636	1,545	0,048	0,016
1:2 KNO ₃ :KCl	450	10	2,000	1,909	0,021	0,019
%100 K ₂ CO ₃	435	8	0	0,800	0	0,008
%100 K ₂ SO ₄	435	8	0,817	1,000	0,008	0,010
2:1 KNO ₃ :K ₂ CO ₃	435	8	3,250	1,273	0,037	0,012
2:1 KNO ₃ :K ₂ SO ₄	435	8	5,416	4,500	0,056	0,045



şekil 7.1: %100 KNO₃ tuz macunun atmosfer yũzeyine a) 8-10-12 saat sabit bekleme sũresinde iyon yer değiştirme sıcaklığının, b) 400°C, 425°C, 435°C, 450°C ve 475°C sıcaklıklarda iyon yer değiştirme sũresinin ve cam ağırlığına etkisi.



Şekil 7.2: %100 KNO₃ tuz macunun kalay yüzeyine a) 8-10-12 saat sabit bekleme süresinde iyon yer değiştirme sıcaklığının, b) 400°C, 425°C, 435°C, 450°C ve 475°C sıcaklıklarda iyon yer değiştirme süresinin ve cam ağırlığına etkisi.

Camın atmosfer yüzeyinde meydana gelen ağırlık değişimleri incelendiğinde, ağ.%100 KNO₃ tuzlarıyla tüm proses parametrelerinde gerçekleştirilen iyon yer değiştirme sonrasında camların ağırlıklarında artış olduğu görülmektedir. İyon yer değiştirme sıcaklığındaki değişimin ağırlık artışına etkisinin gösterildiği Şekil 7.1 'de yer alan grafikte %100 KNO₃ tuz macunuyla 8-10-12 saat sabit sürede gerçekleştirilen çalışmalarda, artan iyon yer değiştirme sıcaklığıyla camın ağırlığının arttığı gözlenmiştir. Artan iyon yer değiştirme sıcaklığıyla birlikte cam yüzeyindeki potasyum konsantrasyonundaki artış ve dolayısıyla camın ağırlığındaki artış, sıcaklık etkisiyle gevşeyen yüzeydeki yapının daha büyük potasyum iyonlarının yerleşmesi için elverişli alanın oluşmasından kaynaklıdır. Ağ.%100KNO₃ tuz macunuyla gerçekleştirilen iyon yer değiştirmelerde sıcaklıktaki artışın, bekleme süresindeki artışa göre ağırlık değişiminde daha etkin olduğu tespit edilmiştir. En fazla ağırlık artışı ağ. 2:1 KNO₃:K₂SO₄ tuz macun karışımıyla iyon yer değiştirme yapılmış camlarda elde edilmiştir. Ağ. 2:1 KNO₃:KCl ve ağ.2:1 KNO₃:K₂CO₃ tuz karışımlarıyla

işlem gören camların ağırlık artışları ağırlık %100 KNO₃ tuzuyla yapılan işlem sonrası elde edilen cama göre daha düşüktür. Farklı potasyum tuz kaynaklarıyla ve macun tekniğiyle yapılan iyon yer değiştirme sonuçları, KNO₃ tuzuna yapılan K₂SO₄ ilavesinin potasyum difüzyonunu arttırdığı, KCl ve K₂CO₃ tuzlarının ise difüzyonu yavaşlattığı şeklinde değerlendirilebilir.

Camın kalay yüzeyinde de %100 KNO₃ tuz macunuyla yapılan iyon yer değiştirme işlemlerinde sıcaklık ve süre arttıkça, yapıya daha fazla K⁺ girmesinden dolayı ağırlık artışları yükselmiştir. Atmosfer yüzeyinde meydana gelen ağırlık artışları sıcaklık-süre parametreleri ile doğru orantılı bir artış gösterirken, kalay yüzeyinde her sıcaklık-süre artışında ağırlık değişimlerinin doğru orantılı olarak arttığı gözlemlenememiştir. Bunun sebebi, camın kalay yüzeyinde bulunan Sn⁺ iyonlarının iyon yer değiştirmeyi durdurucu etki yapmasıdır.

Macun tekniğiyle, potasyum ve gümüş nitrat tuzları ve kaolen karışımı kullanılarak mukavemet ve fonksiyonellik kazandırılması hedeflenen camların atmosfer yüzeylerine uygulamayla yapılan iyon yer değiştirme sonrasında camların ağırlıklarında meydana gelen ağırlık artışları ve oranları Tablo 7.7’de verilmiştir.

Tablo 7.7: Macun tekniğiyle, potasyum nitrat ve gümüş nitrat tuz karışımı ile gerçekleştirilen iyon yer değiştirme prosesinin cam ağırlığına etkisi.

Macun reçetesi (% ağırlık)	İyon yer değiştirme sıcaklık ve süresi	Ağırlık artışı (mg)	Ağırlık artış oranı (%)
%1 AgNO ₃ + %49 kaolen + %50 KNO ₃	425°C 10 s	5,833	0,060
	450°C 10 s	6,818	0,069
%100 KNO ₃	425°C 10 s	3,000	0,031
	450°C 10 s	5,083	0,057

İyon yer değiştirme sonrası camlardaki ağırlık artışı iyonların moleküler ağırlıklarının farklı olmasından kaynaklıdır. Aynı proses koşullarında KNO₃ ve AgNO₃ tuz karışımı ile iyon yer değiştirme sonrasındaki ağırlık artışının, KNO₃ tuzu ile yapılan iyon yer değiştirmeden daha fazla olduğu görülmüştür. Bunun sebebi, KNO₃ ve AgNO₃ tuz karışımı ile iyonik yarıçapı daha küçük olan sodyum iyonlarının (102pm), iyonik yarıçapı daha büyük olan gümüş (115pm) ve potasyum (138pm) yer değiştirmiş olmasıdır. Ayrıca, yüzeyden yapılan EDS analizlerinde her iki tuz için benzer K⁺ konsantrasyonu elde edilmiş olup, KNO₃ ve AgNO₃ tuz karışımı ile iyon

yer değiştirme yapılmış camlarda ilave olarak Ag⁺ iyonlarının da olması daha fazla ağırlık artışına neden olmuştur [Hornschuch vd., 2004].

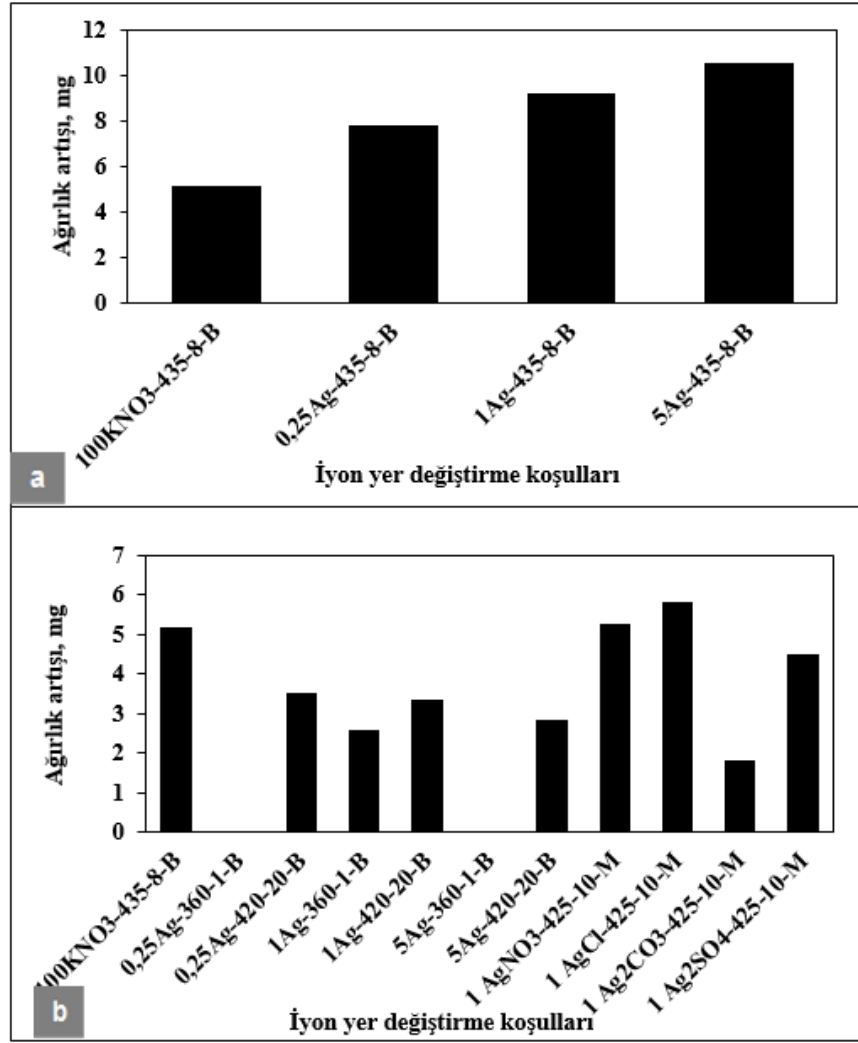
Mukavemetlendirme ve fonksiyonellik kazandırma yöntemiyle tek ve çift aşamalı iyon yer değiştirme uygulanmış camların ağırlıklarındaki artış miktarları ve oranları Tablo 7.8-7.9’da verilmiştir.

Tablo 7.8: Tek aşamalı iyon yer değiştirme prosesinin camın ağırlık artışına etkisi.

Tuz kompozisyonu (%ağırlık)	Uygulama tekniği	İşlem sıcaklığı, °C	İşlem süresi, saat	Ağırlık artışı, mg	Ağırlık artış oranı, %
100 KNO ₃	Banyo	435	8	5,167	0,0523
0,25 AgNO ₃ + 99,75KNO ₃				7,833	0,079
1 AgNO ₃ + 99 KNO ₃				9,250	0,095
5 AgNO ₃ + 95 KNO ₃				10,583	0,117

Tablo 7.9: Çift aşamalı iyon yer değiştirme prosesinin camın ağırlık artışına etkisi.

1.iyon değişimi				2.iyon değişimi				Ağırlık artışı, mg	Ağırlık artış oranı, %
Tuz komp. (%ağ.)	Uygulama tekniği	İşlem sıcaklığı, °C	İşlem süresi	Tuz komp. (%ağ.)	Uygulama tekniği	İşlem sıcaklığı, °C	İşlem süresi		
100 KNO ₃	Banyo	435	8 saat	5 AgNO ₃ + 95 KNO ₃	Banyo	420	20 dakika	2,830	0,027
						360	1 saat	0	0
						420	20 dakika	3,338	0,038
						360	1 saat	2,583	0,026
						420	20 dakika	3,514	0,052
						360	1 saat	0	0
				1 AgNO ₃ + 99 KNO ₃	Macun	425	10 saat	5,250	0,053
								5,818	0,059
								1,833	0,019
								4,50	0,047



Şekil 7.3: Gümüş ve potasyum tuzlarıyla gerçekleştirilen a) tek aşamalı ve b) çift aşamalı iyon yer değiştirme prosesinin camların ağırlık artışına etkisi.

Tek aşamalı iyon yer değiştirme uygulanmış camlardaki ağırlık artışı değerlerinin bulunduğu Tablo 7.8 ve incelendiğinde KNO₃ ve AgNO₃ tuz karışımı ile iyon yer değiştirme sonrasındaki ağırlık artışının, KNO₃ tuzu ile yapılan iyon yer değiştirmeden daha fazla olduğu görülmüştür. Banyo tekniğiyle 360°C’de 1 saat süresince gerçekleştirilen ikinci iyon yer değiştirme sonrasında tuz banyolarında ağırlık artışı olmadığı, ancak 420°C’de 20 dakika gerçekleştirilen ikinci iyon yer değiştirme prosesinde sırasıyla 3,514mg ve 2,830mg ağırlık artışı gözlenmiştir. İkinci iyon yer değiştirme sıcaklık ve süresinin sabit tutulduğu (425°C 10 saat), sadece tuz macun karışımındaki gümüş tuzu cinsinin değiştirildiği çalışmalarda en fazla ağırlık artışı ağ.%1 AgCl + %49 kaolen + %50 KNO₃ tuz macunuyla elde edilmiştir. Ağ.%1 AgNO₃ + %49 kaolen + %50 KNO₃ ve ağ.%1 Ag₂SO₄ + %49 kaolen + %50 KNO₃ tuz macun karışımlarının ağırlık artışı üzerine etkisinin ise ağ.%1 Ag₂CO₃ + %49 kaolen

+ %50 KNO₃ tuz macun karışımıyla gerçekleştirilen iyon yer değiştirme prosesindekinden daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar çerçevesinde, aynı sıcaklık ve süre koşullarında gerçekleştirilen iyon yer değiştirme proseslerinden elde edilen ağırlık artışları incelendiğinde; ağırlık %1Ag₂CO₃ ilavesinin Na⁺-K⁺ ve Na⁺-Ag⁺ yer değiştirme difüzyonunu yavaşlattığı, ağırlık %1AgNO₃ ve ağırlık %KCl ilavelerinin ise hızlandırdığı görülmüştür.

7.3. İyon Yer Değiştirme Prosesinin Camın Geçirgenlik, Absorbsiyon ve Kırılma İndisine Etkisine Etkisi

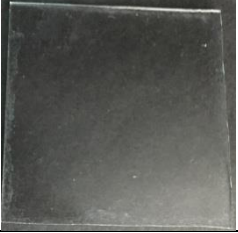
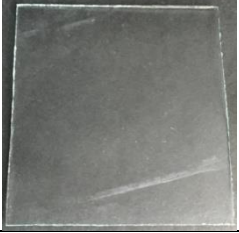
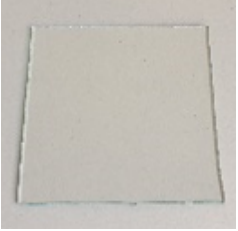
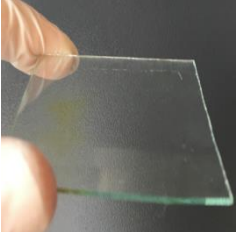
İşlem görmemiş referans camların ve farklı konsantrasyonlardaki potasyum tuzları ve tuz karışımlarıyla (ağırlık %100 KNO₃, ağırlık %100KCl, ağırlık %100 K₂CO₃, ağırlık %100 K₂SO₄, ağırlık 2:1 KNO₃:KCl, ağırlık 2:1 KNO₃:K₂CO₃, ağırlık 2:1 KNO₃:K₂SO₄, ağırlık 1:2 KNO₃:KCl) 400-475°C sıcaklık aralıklarında 8-10-12 saat bekleme sürelerinde macun tekniğiyle iyon yer değiştirme uygulanmış camların, geçirgenlik ölçümlerinden elde edilen veriler kullanılarak iyon yer değişimi sonrası tüm numunelerin gün ışığı, güneş enerjisi, kızılötesi (IR) ve morötesi (UV) geçirgenlik değerleri hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 7.10 'da verilmiştir.

Tablo 7.10: İyon yer değiştirme uygulanmış camların atmosfer ve kalay yüzeylerindeki geçirgenlik değerleri.

Tuz kompozisyonu (%Ağ.)	İşlem sıcaklığı, °C	İşlem süresi, saat	Atmosfer yüzeyi				Kalay yüzeyi			
			Gün ışığı	Güneş enerjisi	UV	IR	Gün ışığı	Güneş enerjisi	UV	IR
Referans cam	-		91,59	90,02	79,89	89,57	91,60	89,81	79,86	89,62
%100 KNO ₃	400°C	8	90,72	88,96	78,90	89,13	91,09	89,36	79,40	88,77
	400°C	10	90,41	88,69	78,70	88,13	90,95	89,22	79,20	89,22
	400°C	12	91,13	89,36	79,20	88,76	91,18	89,42	79,30	89,42
	425°C	8	91,48	89,43	79,40	88,90	91,02	89,23	79,10	88,61
	425°C	10	91,05	89,31	79,00	88,75	91,01	89,25	79,00	88,75
	425°C	12	91,25	89,43	79,10	88,78	91,23	89,45	79,30	88,83
	435°C	8	90,95	89,20	78,60	88,65	90,78	89,11	78,60	88,62
	435°C	10	91,07	89,36	79,40	88,82	91,07	89,25	79,00	88,60
	435°C	12	91,15	89,38	79,50	88,82	91,18	89,37	79,20	88,68
	450°C	8	91,03	89,26	78,80	88,54	91,16	89,31	79,10	88,61
	450°C	10	91,28	89,62	80,00	89,09	91,31	89,76	80,33	89,44
	450°C	12	91,28	89,45	79,10	88,87	91,10	89,32	79,20	88,72
	475°C	8	90,77	89,06	78,80	88,54	90,81	89,07	78,60	88,51
	475°C	10	91,09	89,37	79,12	88,80	91,37	89,66	79,53	89,11
	475°C	12	91,33	89,62	79,70	89,05	91,29	89,54	79,70	88,87
%100 KCl	450°C	10	91,30	89,63	80,00	89,09	91,59	90,03	80,40	89,59
	475°C	10	91,40	89,73	80,10	89,19	91,49	89,95	80,40	89,50
	500°C	10	90,88	89,16	79,00	88,59	91,08	89,34	79,16	88,81
2:1 KNO ₃ :KCl	425°C	10	90,50	88,87	78,60	88,49	90,99	89,29	79,10	88,75
	435°C	8	91,27	89,52	79,30	88,96	91,07	89,35	79,10	88,85
	450°C	10	89,77	88,17	78,00	87,78	91,83	90,07	79,90	89,45
	500°C	10	90,85	89,26	79,77	88,73	91,39	89,69	79,66	89,11
1:2 KNO ₃ :KCl	450°C	10	90,93	89,20	78,80	88,68	91,38	89,62	79,13	89,03
%100 K ₂ CO ₃	435°C	8	90,50	89,02	76,90	89,22	90,68	89,20	76,70	89,31
%100 K ₂ SO ₄	435°C	8	91,19	89,45	79,60	88,88	90,80	89,21	79,00	88,83
2:1KNO ₃ :K ₂ CO ₃	435°C	8	91,39	89,61	79,10	89,11	90,71	89,11	76,90	89,20
2:1KNO ₃ :K ₂ SO ₄	435°C	8	91,46	89,72	79,10	89,26	91,29	89,54	78,50	89,13

Tablo 7.10 incelendiğinde KNO₃, KCl, K₂SO₄, KNO₃+KCl, KNO₃+K₂CO₃ ve KNO₃+K₂SO₄ tuz kompozisyonlarında farklı sıcaklık ve sürelerde gerçekleştirilen iyon yer değiştirme sonrasında camların gün ışığı, güneş enerjisi, UV ve IR geçirgenliklerinin referans cama göre belirgin bir farklılık sergilemediği görölmektedir. Ağ. %100 K₂CO₃ tuzu ile 435°C’de 8 saat gerçekleştirilen iyon yer değiştirme sonrası elde edilen camlarda, diğer tuzlarla benzer şekilde gün ışığı, güneş enerjisi ve IR geçirgenliklerinde değişim gözlenmezken, UV geçirgenlik değerinin

~%4 oranında düştüğü görülmüştür. Macun tekniğiyle kimyasal mukavemetlendirmede potasyum kaynağı olarak K_2CO_3 haricinde farklı tuzların kullanılmasının camların geçirgenlik değerlerini etkilemediği tespit edilmiştir. Farklı tuz kompozisyonlarıyla macun tekniğiyle gerçekleştirilen iyon yer değiştirme prosesi sonrası elde edilen camların fotoğrafları Şekil 7.3 'de verilmiştir.

			
Ağ.%100 KNO_3	Ağ.%100 KCl	Ağ.2:1 $KNO_3:KCl$	Ağ.1:2 $KNO_3:KCl$
			
Ağ.%100 K_2CO_3	Ağ.%100 K_2SO_4	Ağ.2:1 $KNO_3:K_2CO_3$	Ağ.2:1 $KNO_3:K_2SO_4$
			
	Ağ.%47,67 K_2CO_3 +%52,33 KNO_3	Ağ.%87,91 K_2CO_3 +%12,09 KNO_3	

Şekil 7.4: Farklı tuz kompozisyonlarıyla macun tekniğiyle gerçekleştirilen iyon yer değiştirme prosesi sonrası elde edilen cam örnekleri.

Şekil 7.4'de yer alan fotoğraflardan görüldüğü gibi K_2CO_3 içeren tuz karışımları ile macun uygulaması yapılan cam numunelerin yüzeylerinde bölgesel olarak sararmalara rastlanmıştır. Geçirgenlik değerlerinde belirgin azalmaya neden olmasa da, kimyasal mukavemetlendirme sonrası camda renk değişimi istenmemektedir.

550 nm ve 635 nm dalga boyundaki geçirgenlik değerleri kullanılarak kırılma indisi değerleri hesaplanmış ve iyon yer değişimi uygulanmış camların kırılma indislerinin referans cama göre artış miktarı ve oranı, atmosfer ve kalay yüzeyleri için Tablo 7.11-7.12'de verilmiştir.

Tablo 7.11: Macun tekniğiyle iyon yer değiştirme uygulanmış camların 550 nm’deki geçirgenlik değerlerinden hesaplanan kırılma indisleri.

Tuz kompozisyonu	İyon yer değiştirme		Atmosfer yüzeyi			Kalay yüzeyi		
	Sıcaklık, °C	Süre, saat	Kırılma indisi (n)	Δn	Kırılma indisindeki artış (%)	Kırılma indisi (n)	Δn	Kırılma indisindeki artış (%)
Referans cam	-		1,5253	-	-	1,5253	-	-
%100 KNO ₃	400	8	1,5494	0,024	1,578	1,5452	0,019	1,305
		10	1,5729	0,047	3,119	1,5516	0,026	1,724
		12	1,5435	0,018	1,195	1,5408	0,015	1,017
	425	8	1,5439	0,018	1,220	1,5486	0,023	1,525
		10	1,5469	0,021	1,416	1,5478	0,022	1,472
		12	1,5384	0,013	0,856	1,5403	0,014	0,982
	435	8	1,5440	0,018	1,223	1,55863	0,033	2,182
		10	1,5721	0,021	1,434	1,54577	0,020	1,339
		12	1,5451	0,019	1,298	1,54223	0,016	1,110
	450	8	1,5487	0,023	1,532	1,54168	0,016	1,071
		10	1,5344	0,009	0,595	1,5373	0,011	0,786
		12	1,5388	0,013	0,887	1,5451	0,019	1,295
	475	8	1,5600	0,034	2,278	1,55674	0,031	2,058
		10	1,5483	0,023	1,511	1,5520	0,030	1,971
		12	1,5375	0,012	0,685	1,53844	0,013	0,085
%100 KCl	450	10	1,5331	0,007	0,513	1,5267	0,001	0,091
	475	10	1,5303	0,004	0,327	1,5351	0,009	0,644
	500	10	1,5514	0,026	1,710	1,5591	0,033	2,217
2:1 KNO ₃ :KCl	425	10	1,5680	0,042	2,798	1,5478	0,022	1,474
	435	8	1,5347	0,011	0,614	1,5586	0,033	2,182
	450	10	1,5983	0,073	4,789	1,5335	0,008	0,537
	500	10	1,5692	0,043	2,878	1,5614	0,036	2,364
1:2 KNO ₃ :KCl	450	10	1,5507	0,025	1,663	1,5414	0,016	1,057
%100K ₂ CO ₃	435	8	1,5696	0,044	2,904	1,5630	0,037	2,471
%100 K ₂ SO ₄	435	8	1,5408	0,015	1,490	1,5583	0,033	2,165
2:1 KNO ₃ :K ₂ CO ₃	435	8	1,5323	0,007	0,460	1,5375	0,01	0,068
2:1 KNO ₃ :K ₂ SO ₄	435	8	1,5294	0,004	0,270	1,5364	0,011	0,731

Tablo 7.12: Macun tekniğiyle ve potasyum tuzlarıyla iyon yer değiştirme uygulanmış camların 635 nm’deki geçirgenlik değerlerinden hesaplanan kırılma indisleri.

Tuz kompozisyonu	İyon yer değiştirme		Atmosfer yüzeyi			Kalay yüzeyi		
	Sıcaklık, °C	Süre, saat	Kırılma indisi (n)	Δn	Kırılma indisindeki artış (%)	Kırılma indisi (n)	Δn	Kırılma indisindeki artış (%)
Referans cam	-		1,5447	-	-	1,5447	-	-
%100 KNO ₃	400	8	1,5745	0,029	1,928	1,5750	0,030	1,961
		10	1,6000	0,055	3,579	1,5774	0,032	2,116
		12	1,5702	0,025	1,650	1,5687	0,024	1,557
	425	8	1,5680	0,023	1,506	1,5751	0,030	1,971
		10	1,5725	0,027	1,795	1,5753	0,030	1,984
		12	1,5668	0,022	1,424	1,5672	0,022	1,458
	435	8	1,5494	0,020	1,304	1,5814	0,036	2,375
		10	1,5719	0,027	1,755	1,5736	0,028	1,870
		12	1,5690	0,024	1,573	1,5680	0,023	1,510
	450	8	1,5721	0,027	1,771	1,5689	0,024	1,569
		10	1,5590	0,014	0,923	1,5643	0,019	1,270
		12	1,5619	0,017	1,109	1,5712	0,026	1,715
	475	8	1,5811	0,036	2,353	1,5814	0,036	2,375
		10	1,5721	0,027	1,767	1,5714	0,036	2,375
		12	1,5596	0,014	0,009	1,5590	0,014	0,925
%100 KCl	450	10	1,55964	0,014	0,961	1,5534	0,008	0,563
	475	10	1,5531	0,008	0,539	1,5577	0,013	0,846
	500	10	1,5735	0,028	1,859	1,5813	0,036	2,368
2:1 KNO ₃ :KCl	425	10	1,5941	0,049	3,196	1,5769	0,032	2,084
	435	8	1,5640	0,019	1,247	1,5814	0,036	2,375
	450	10	1,6224	0,077	5,029	1,5584	0,013	0,891
	500	10	1,5935	0,048	3,154	1,5840	0,039	2,548
1:2 KNO ₃ :KCl	450	10	1,5734	0,028	1,853	1,5654	0,020	1,339
%100 K ₂ CO ₃	435	8	1,5776	0,032	2,126	1,5981	0,023	1,518
%100 K ₂ SO ₄	435	8	1,5679	0,023	1,500	1,5781	0,033	2,613
2:1 KNO ₃ :K ₂ CO ₃	435	8	1,5570	0,012	0,791	1,5558	0,011	0,719
2:1 KNO ₃ :K ₂ SO ₄	435	8	1,5657	0,020	1,357	1,5596	0,014	0,096

Macun tekniğiyle yapılan kimyasal mukavemetlendirmelerde, potasyum ve sodyum iyonları arasındaki iyon yer değiştirme ile cam yapısına daha yüksek polarize edilebilirliğe sahip K⁺ iyonunun girmesi (1,33 Å³) ve daha düşük polarize edilebilirlik değerine sahip Na⁺ iyonunun (0,43 Å³) ıkması neticesinde, iyonik polarize edilebilirliğin artması dolayısıyla daha fazla ışık yansıtılır ve kırılma indisi artar. Bu nedenle tüm proses şartlarında kırılma indisi referans cam göre artış göstermektedir (Tablo 7.11-7.12). Ağ.%100KNO₃ tuz macunuyla 400-475°C sıcaklık aralığında ve 8-10-12 saat bekleme sürelerinde gerçekleştirilen iyon yer değişimi ile camların atmosfer yüzeylerindeki kırılma indisi artışı 550nm için 0,012-0,047 ve 635nm için 0,014-0,055 aralığında olup, farklı dalga boylarındaki geçirgenlik değerlerinden hesaplanan kırılma indisleri arasında belirgin bir fark olmadığı gözlenmiştir. İyon yer değiştirme sıcaklığının ve süresinin

değiştirilmesinin, kırılma indisini etkilediği görülmekle beraber aralarında bir orantı olmadığı belirlenmiştir. Tuz bileşimlerinin kırılma indisine etkisi incelendiğinde, ağ.%100KNO₃, ağ.2:1 KNO₃:KCl, ağ.%100K₂CO₃, ağ.%100K₂SO₄, ağ.2:1 KNO₃:K₂CO₃ ve ağ.2:1 KNO₃:K₂SO₄ tuzlarıyla 435°C’de 8 saatlik iyon yer değiştirme işlemlerinde camın atmosfer yüzeylerinde kırılma indisi artışının sırayla 0,018-0,011-0,044-0,015-0,007-0,015 olarak belirlenmiş olup, en fazla artış %100 K₂CO₃ tuzuyla elde edilmiştir. Geçirgenlik ve kırılma indisi değerleri birlikte değerlendirildiğinde, tuz macununda K₂CO₃ kullanılmasının geçirgenlik değerinde az da olsa azalmaya ve kırılma indisinde ise artmaya neden olduğu, bu nedenle kimyasal mukavemetlendirme kullanılan tuzlar arasında camın optik özellikleri açısından en olumsuz etkiye sahip tuz olduğu belirlenmiştir.

KNO₃ ve AgNO₃ tuz karışımının atmosfer yüzeylerine uygulama ile macun tekniğiyle iyon yer değiştirme gerçekleştirilen camların gün ışığı, güneş enerjisi, UV ve IR geçirgenlik değerleri Tablo 7.13’de verilmiştir. Tablodan tüm geçirgenlik değerlerinin referans cama kıyasla azaldığı görülmektedir. UV geçirgenlik değerlerindeki azalma %7-9 oranında iken, diğer geçirgenlik değerlerindeki azalma ~%0,9-1,8 oranındadır. KNO₃ ve AgNO₃ tuz karışımı ile yapılan iyon yer değiştirme sonrasında gün ışığı, güneş enerjisi ve IR geçirgenlik değerlerindeki azalma, KNO₃ tuzu ile yapılan iyon yer değiştirme sonrası elde edilen geçirgenlik değerleri ile benzer oranda iken, UV bölgesi geçirgenliğindeki azalma gümüş iyonlarından kaynaklanmaktadır.

Tablo 7.13: KNO₃ ve AgNO₃ tuz karışımı ile macun tekniğiyle iyon yer değiştirme yapılmış camların atmosfer yüzeylerine ait geçirgenlik değerleri.

Macun reçetesi (% ağırlık)	İyon yer değiştirme sıcaklık ve süresi	Gün ışığı geçirgenlik (%)	Güneş enerjisi/ Direkt geçirgenlik (%)	UV Geçirgenlik (%)	IR Geçirgenlik (%)	Absorbans piki dalga boyu (nm)	Ortalama tane yarıçapı (nm)
Referans cam	-	91,59	90,02	79,89	89,57	-	-
%1 AgNO ₃ +%49kaolen+ %50 KNO ₃	425°C 10s	90,52	88,60	72,40	88,86	-	-
	450°C 10s	90,55	88,37	74,20	88,69	40,0	2,95
%100 KNO ₃	425°C 10s	91,05	89,31	79,00	88,75	-	-
	450°C 10s	91,28	89,62	80,00	89,09	-	-

KNO_3 ve AgNO_3 tuz karışımı ile macun tekniğiyle iyon yer değiştirme gerçekleştirilen camların 550 nm ve 635 nm dalga boyundaki geçirgenlik değerleri kullanılarak hesaplanmış kırılma indisi değerleri ve referans cama göre değişim miktarları ve oranları Tablo 7.14'te verilmiştir.

Tablo 7.14: KNO_3 ve AgNO_3 tuz karışımı ile gerçekleştirilen iyon yer değiştirme sonrası camların 550 nm ve 635 nm'deki geçirgenlik değerlerinden hesaplanan kırılma indisleri.

Macun reçetesi (% ağırlık)	İyon yer değiştirme sıcaklık ve süresi	Kırılma indisi					
		550 nm	Δn	Kırılma indisindeki artış (%)	635 nm	Δn	Kırılma indisindeki artış (%)
Referans cam	-	1,52533	-	-	1,54479	-	-
%1 AgNO_3 + %49 kaolen + %50 KNO_3	425°C 10s	1,56086	0,035	2,330	1,57452	0,029	1,924
	450°C 10s	1,57384	0,048	3,180	1,58257	0,037	2,445
%100 KNO_3	425°C 10s	1,54694	0,021	1,416	1,57253	0,027	1,795
	450°C 10s	1,53442	0,009	0,595	1,55905	0,014	0,923

Literatürde Na^+ / K^+ iyonlarının yer değiştirmesi ile kırılma indisi değişiminin (Δn) 0,01, Na^+ / Ag^+ iyonlarının yer değiştirmesi ile kırılma indisi değişiminin ise 0,1 olacağı belirtilmiştir. Bu çalışmada, KNO_3 ve AgNO_3 tuz macunu ile 425°C ve 450°C'de 10 saat iyon yer değiştirme işlemi sonrasında elde edilen camların kırılma indisi artış miktarlarının literatür ile uyumlu olduğu görülmektedir. Kırılma indislerindeki artışın sebebi iyon yer değiştirme yapan iyonların farklı elektronik polarize edilebilirlik özelliğine ve iyonik yarıçapa sahip olmasıdır [Roponzinski, 2012].

AgNO_3 ve KNO_3 tuz karışımlarıyla tek aşamalı tek aşamalı iyon yer değiştirme uygulanmış camların gün ışığı, güneş enerjisi, kızılötesi (IR) ve morötesi (UV) geçirgenlik değerleri Tablo 7.15'te, çift aşamalı iyon yer değiştirme uygulanmış camların geçirgenlik değerleri ise Tablo 7.16'da verilmiştir.

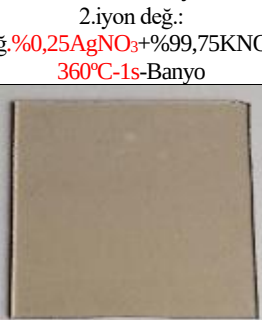
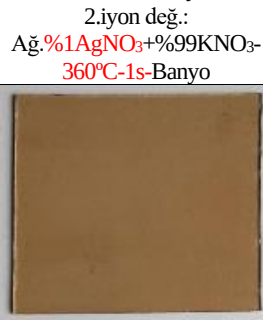
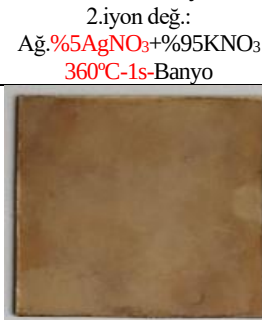
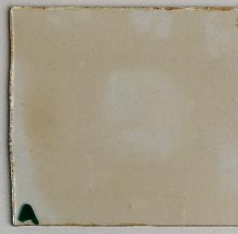
Tablo 7.15: AgNO₃ ve KNO₃ tuz karışımlarıyla tek aşamalı iyon yer değiştirme uygulanmış camların atmosfer ve kalay yüzeylerindeki geçirgenlik değerleri.

Tuz kompozisyonu (%ağırlık)	Uygulama tekniki	İşlem sıcaklığı, °C	İşlem süresi, saat	Atmosfer yüzeyi				Kalay yüzeyi			
				Gün ışığı	Güneş enerjisi	IR	UV	Gün ışığı	Güneş enerjisi	IR	UV
Referans	-	-	-	91,59	90,02	89,57	79,89	91,60	89,81	89,62	79,86
100 KNO ₃	Banyo	435	8	91,38	89,63	89,01	79,25	91,43	89,67	89,04	79,32
0,25 AgNO ₃ + 99,75 KNO ₃				73,90	75,63	87,03	40,50	73,79	75,55	87,04	40,20
1 AgNO ₃ + 99 KNO ₃				26,79	51,02	81,71	1,30	27,39	51,21	81,76	1,20
5 AgNO ₃ + 95 KNO ₃				26,31	50,95	81,72	0,50	26,37	51,08	81,97	0,30

Tablo 7.16: Çift yon yer değiştirme uygulanmış camların atmosfer ve kalay yüzeylerindeki geçirgenlik değerleri.

1.iyon değişimi				2.iyon değişimi				Atmosfer yüzeyi				Kalay yüzeyi			
Tuz komp. (%ağ.)	Uygulama tekniki	İşlem sıcaklığı, °C	İşlem süresi	Tuz komp. (%ağ.)	Uygulama tekniki	İşlem sıcaklığı, °C	İşlem süresi	Gün ışığı	Güneş enerjisi	IR	UV	Gün ışığı	Güneş enerjisi	IR	UV
Referans	-	-	-	-	-	-	-	91,59	90,02	79,89	89,57	91,60	89,81	79,86	89,62
100 KNO ₃	Banyo	435	8 saat	-	-	-	-	91,38	89,63	89,01	79,25	91,43	89,67	89,04	79,32
100 KNO ₃	Banyo	435	8 saat	5 AgNO ₃ + 95 KNO ₃	Banyo	420	20 dakika	57,34	66,34	85,03	15,60	59,06	67,20	84,99	16,30
						360	1 saat	75,59	78,16	86,14	47,40	75,67	78,28	86,29	47,60
				1 AgNO ₃ + 99 KNO ₃		420	20 dakika	64,91	71,51	85,08	35,20	64,83	71,46	85,10	35,00
						360	1 saat	84,84	85,03	87,75	69,60	86,83	86,39	88,13	72,30
				0,25 AgNO ₃ +99,75 KNO ₃	Macun	420	20 dakika	80,97	81,76	87,08	57,70	80,68	81,93	87,36	59,30
						360	1 saat	88,57	87,50	88,27	74,80	88,43	87,37	88,17	74,70
				1 AgNO ₃ + 49 kaolen +50 KNO ₃		425	10 saat	88,53	86,80	88,54	64,90	x	x	x	x
				1 AgCl + 49 kaolen +50 KNO ₃				82,20	87,38	88,90	66,30	x	x	x	x
				1 Ag ₂ CO ₃ + 49 kaolen + 50 KNO ₃				90,42	88,44	89,13	69,90	x	x	x	x
				1 Ag ₂ SO ₄ + 49 kaolen + 50 KNO ₃				89,48	87,66	88,84	68,20	x	x	x	x

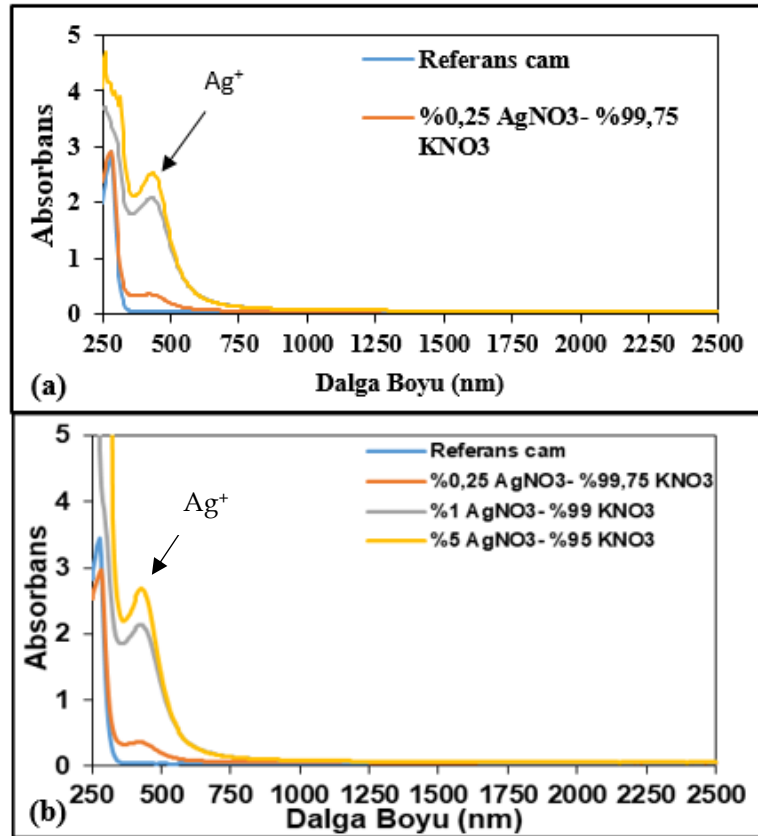
Tablo 7.15 ve Tablo 7.16’da yer alan geçirgenlik değerlerinden anlaşıldığı üzere, $\text{KNO}_3+\text{AgNO}_3$, KNO_3+AgCl , $\text{KNO}_3+\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ve $\text{KNO}_3+\text{Ag}_2\text{SO}_4$ eriyik tuz kompozisyonlarında ve tuz macunlarında farklı sıcaklık ve sürelerde gerçekleştirilen iyon yer değiştirme prosesinin camların gün ışığı, güneş enerjisi, UV ve IR geçirgenlik değerlerinde azalmaya neden olduğu görülmektedir. 435°C ’de 8 saat süresince tek aşamalı iyon yer değiştirmede tuz banyosundaki gümüş nitrat oranının ağırlık %0,25’te %5’e çıkarılması camların atmosfer yüzeylerinin gün ışığı geçirgenliklerinde referans cama göre ~%19-71 oranında, güneş enerjisi geçirgenliklerinde ~%16-43 oranında, IR geçirgenliklerinde ~%3-9 oranında ve UV geçirgenliklerinde ~%49-99 oranında azalmaya sebep olmuştur. Benzer azalma oranları camların kalay yüzeyi geçirgenlik değerleri için de geçerlidir. 435°C ’de 8 saat iyon yer değiştirme proses şartları özelinde camın optik geçirgenliğinin önemli olduğu uygulamalarda tuz banyosundaki AgNO_3 miktarının ağırlık %0,25’in üzerinde olmaması gerektiği belirlenmiştir. Çift aşamalı iyon yer değiştirme uygulanan camlarda banyo tekniğiyle uygulanan 2. iyon yer değiştirme işleminde artan AgNO_3 oranı ve sıcaklıkla beraber camların atmosfer ve kalay yüzeylerinin geçirgenlik değerlerinde düşüş tespit edilmiştir. Farklı gümüş tuzlarının etkilerinin belirlenmesi amacıyla, ikinci iyon yer değiştirmenin macun tekniğiyle 425°C ’de 10 saat sabit proses şartlarında ağırlık %49 kaolen ve %50 KNO_3 tuz karışımına ağırlık %1 AgNO_3 , %1 AgCl , %1 Ag_2CO_3 ve %1 Ag_2SO_4 ilavesiyle hazırlanan macun karışımlarıyla gerçekleştirilmesi durumunda camların atmosfer yüzeylerinin gün ışığı, güneş enerjisi ve IR geçirgenlik değerlerinin referans cama göre belirgin bir değişiklik olmamıştır. UV geçirgenlik değerlerinde ise AgNO_3 , AgCl , Ag_2CO_3 ve Ag_2SO_4 tuzları için sırasıyla ~%27, %26, %22 ve %24 oranlarında düşüşler gözlenmiştir. Tek ve çift aşamalı iyon yer değiştirme prosesi sonrası elde edilen cam numunelerin fotoğrafları Şekil 7.5’te verilmiştir.

			
Ağ.%0,25 AgNO ₃ - %99,75 KNO ₃ 435°C 8s-Banyo	Ağ.%1AgNO ₃ -%99KNO ₃ 435°C 8s-Banyo	Ağ.%5 AgNO ₃ - %95 KNO ₃ 435°C 8s-Banyo	
			
Ağ.%0,25 AgNO ₃ - %99,75 KNO ₃ 435°C 8s-Banyo	Ağ.%1AgNO ₃ -%99KNO ₃ 435°C 8s-Banyo	Ağ.%5 AgNO ₃ - %95 KNO ₃ 435°C 8s- Banyo	
			
1.iyon değ.: Ağ.%100 KNO ₃ - 435°C 8s-Banyo 2.iyon değ.: Ağ.%0,25AgNO ₃ +%99,75KNO ₃ - 360°C-1s-Banyo	1.iyon değ.: Ağ.%100 KNO ₃ - 435°C 8s-Banyo 2.iyon değ.: Ağ.%1AgNO ₃ +%99KNO ₃ - 360°C-1s-Banyo	1.iyon değ.: Ağ.%100 KNO ₃ 435°C 8s-Banyo 2.iyon değ.: Ağ.%5AgNO ₃ +%95KNO ₃ 360°C-1s-Banyo	
			
1.iyon değ.: Ağ.%100 KNO ₃ - 435°C 8s-Banyo 2.iyon değ.: Ağ.%0,25AgNO ₃ +%99,75KNO ₃ - 420°C-20dk-Banyo	1.iyon değ.: Ağ.%100 KNO ₃ - 435°C 8s-Banyo 2.iyon değ.: Ağ.%1AgNO ₃ +%99KNO ₃ - 420°C-20dk-Banyo	1.iyon değ.: Ağ.%100 KNO ₃ - 435°C 8s-Banyo 2.iyon değ.: Ağ.%5AgNO ₃ +%95KNO ₃ - 420°C-20dk-Banyo	
			
1.iyon değ.: Ağ.%100 KNO ₃ -435°C 8s-Banyo 2.iyon değ.: Ağ.%1AgNO ₃ +%49 kaolen+%50KNO ₃ -Macun	1.iyon değ.: Ağ.%100 KNO ₃ -435°C 8s-Banyo 2.iyon değ.: Ağ.%1AgCl+%49 kaolen +%50KNO ₃ -Macun	1.iyon değ.: Ağ.%100 KNO ₃ -435°C 8s-Banyo 2.iyon değ.: Ağ.%1Ag ₂ CO ₃ +%49 kaolen +%50KNO ₃ -Macun	1.iyon değ.: Ağ.%100 KNO ₃ - 435°C 8s-Banyo 2.iyon değ.: Ağ.%1Ag ₂ SO ₄ +%49 kaolen +%50KNO ₃ -Macun

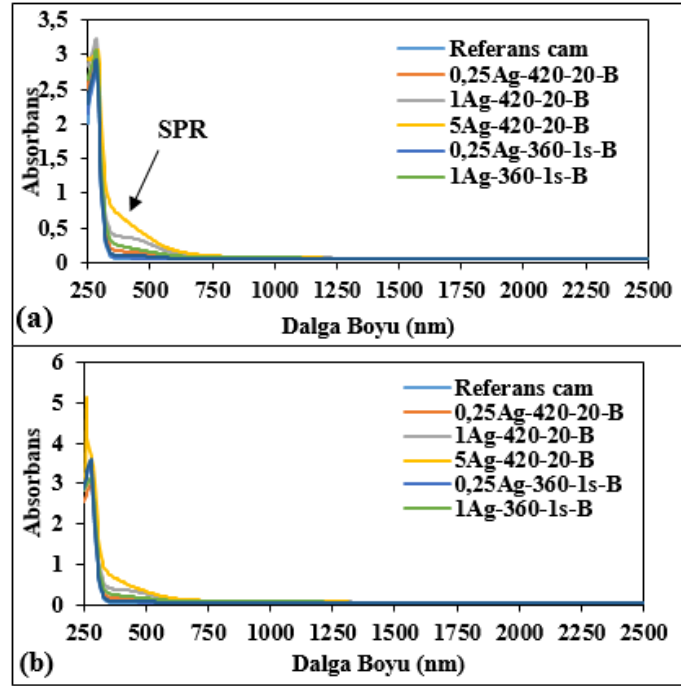
Şekil 7.5: Potasyum ve gümüş iyonlarıyla tek ve çift aşamalı iyon yer değiştirme uygulanmış camlar.

Şekil 7.4'den de görüleceği üzere, tuz karışımlarında artan gümüş tuzu konsantrasyonuyla gümüş iyonlarının renklendirici etkisinden dolayı camların renklerinin sarıdan kahverengiye değişim gösterdiği belirlenmiştir. Tuz banyosunda gerçekleştirilen iyon yer değiştirmeyle camların tüm yüzeylerinde rengin homojen olduğu, ancak tuz karışımlarının macun tekniğiyle uygulanması durumunda cam yüzeylerinin renginin homojen olmadığı, bazı bölgelerde sararmaların daha fazla olduğu görülmüştür.

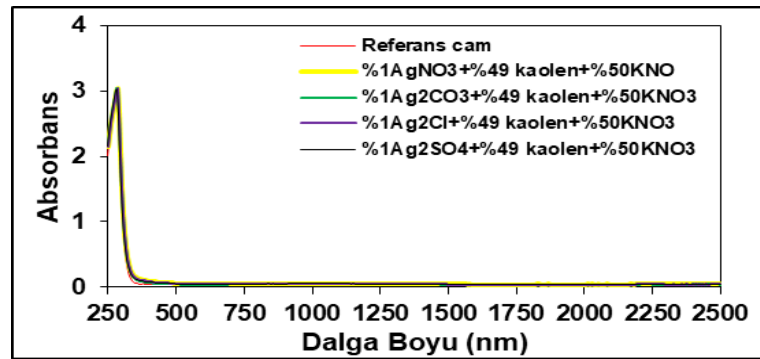
Gümüş ve potasyum tuz karışımlarıyla tek ve çift aşamalı iyon yer değiştirme uygulanmış camların absorbans grafikleri Şekil 7.6- 7.8'de verilmiştir.



Şekil 7.6: Potasyum ve gümüş iyonlarıyla 435°C'de 8 saat tek aşamalı iyon yer değiştirme uygulanmış camların a) atmosfer, b) kalay yüzeylerinin absorbans grafikleri.



Şekil 7.7: KNO_3 tuzuna ağ.%0,25-1-5 oranında AgNO_3 ilavesiyle banyo tekniğiyle farklı sıcaklık ve sürelerde gerçekleştirilen ikinci iyon yer değiştirme prosesinin camların a) atmosfer ve b) kalay yüzeylerinin absorbands değerlerine etkisi.



Şekil 7.8: 425°C 'de 10 saat sabit proses şartlarında macun tekniğiyle gerçekleştirilen ikinci iyon yer değiştirme prosesinde farklı gümüş tuzlarının kullanımının camların atmosfer yüzeylerinin absorbands değerlerine etkisi.

Şekil 7.5'te yer alan, gümüş ve potasyum tuzlarıyla 435°C 'de 8 saat süresince tek aşamalı iyon yer değiştirme yapılmış camların absorbands grafiklerinde gümüşe ait absorbands (SPR-yüzey plazmon rezonans) piki görülmektedir. İyon yer değiştirme sonrası nanoboyutlarda metallerin cam içerisinde bulunması durumunda UV-visible absorpsiyon spektrumlarında yüzey plazmon rezonans (SPR) pikleri görülür. SPR; bir yüzeyde bulunan nanoboyuttaki metal parçacıkların, UV-visible bandında elektromanyetik dalgalarla uyarılması sonucu, yüzeydeki tüm atomların elektronlarının belli bir frekans (ya da dalga boyu) değerinde rezonansa girerek, maksimum enerji absorblaması durumudur.

SPR absorpsiyon pikleri; nanotanelerin şekil, yapı ve boyutuna, camsı ortamın yapısına göre bir dalgaboyunda görülen karakteristik piktir. Absorbsiyon pikinin genişliği, nanotanelerin boyutları ile direkt olarak ilişkilidir. Eşitlik 7.1'deki formülde belirtildiği gibi gömülerek kümelenen nano boyutlu malzemenin ortalama yarıçapı bulunurken, her element için özel olarak tanımlanmış bir Fermi hızı (gümüş için, $V_f=1,39 \times 10^8$ cm/s) ile bu malzemenin deneysel olarak ölçülen yüzey plazmon titreşim değerinin (dalga boyu) karesi çarpılır. Bu değerler ışık hızı, deneysel olarak ölçülen rezonans titreşimi gibi formülde bulunan değişkenlerin çarpımına bölünerek, ortalama bir yarıçap elde edilir. Eşitlik 7.1 kullanılarak hesaplanan ortalama gümüş tane yarıçapı Tablo 7.17'de verilmiştir [Manikandan vd., 2003].

$$R = \frac{V_f * \lambda_p^2}{2\pi * C * \Delta\lambda} \quad (7.1)$$

- R= Ortalama tane yarıçapı (nm)
- V_f = Elektronların Fermi Hızı (Bakır: $1,57 \times 10^8$ cm/s, Gümüş: $1,39 \times 10^8$ cm/s)
- λ_p = SPR maksimum pik şiddeti
- C = Işık hızı
- $\Delta\lambda$ = FWHM (optik absorpsiyon pikinin maksimum şiddetinin yarısının genişliği)

Tablo 7.17: Farklı oranlarda KNO₃ ve AgNO₃ tuz banyolarında tek aşamalı iyon yer değiştirme gerçekleştirilmiş camların atmosfer ve kalay yüzeylerindeki absorbans ölçümlerinden hesaplanan gümüş nanokümelerinin ortalama tane yarıçapı.

Tuz kompozisyonu (%ağırlık)	Uygulama tekniği	İşlem sıcaklığı, °C	İşlem süresi, saat	Atmosfer yüzeyi		Kalay yüzeyi	
				Absorbans pik dalgı	Ortalama tane yarıçapı (nm)	Absorbans pik dalgı boyu (nm)	Ortalama tane yarıçapı (nm)
0,25 AgNO ₃ + 99,75 KNO ₃	Banyo	435	8	440	1,443	440	1,553
1 AgNO ₃ + 99 KNO ₃				448	1,481	442	1,471
5 AgNO ₃ + 95 KNO ₃				442	1,602	442	1,486

İyon yer değiştirme ile cam matriks içerisine giren Ag⁺ iyonları yapıda yer alan bağ yapmamış oksijen atomlarına bağlanmakta ve sıcaklık etkisi ile bağlar kırılarak Si-O ve Ag-Ag bağlarına dönüşmektedir. KNO₃ tuzuna ağırlık %0,25-1 ve 5 oranında AgNO₃

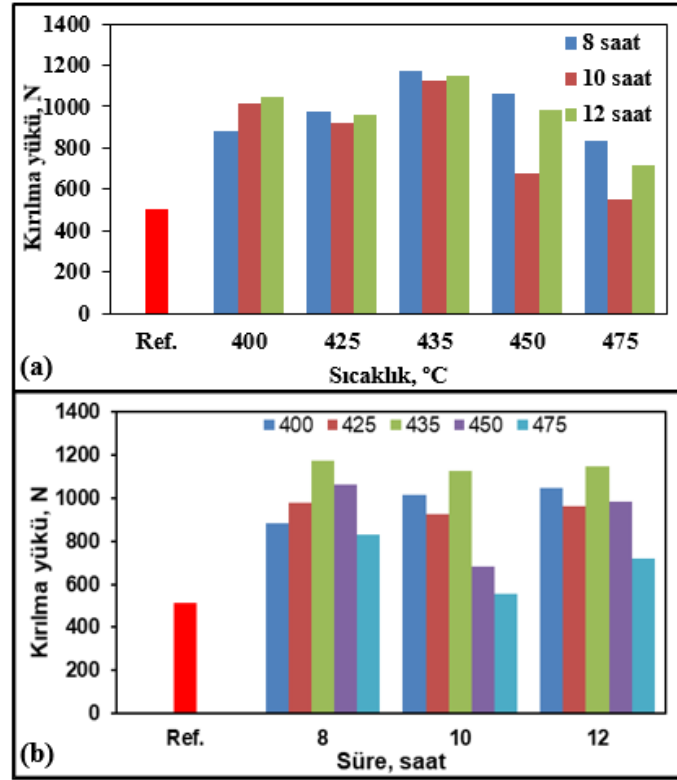
ilavesiyle hazırlanan tuz banyolarının her birinde 435°C’de 8 iyon yer değiştirme uygulanmış camların her birinde SPR pikinin elde edilmiş olması, bu bağların kırılması için 435°C sıcaklığın yeterli olduğu göstermektedir. Tuz banyosunda artan AgNO_3 miktarıyla absorbans piklerinden hesaplanan gümüş nanotane yarıçaplarının artış gösterdiği görülmektedir (atmosfer ve kalay yüzeylerinin her ikisinde de).

7.4. İyon Yer Değiştirme Prosesinin Camın Kırılma Yüküne Etkisi

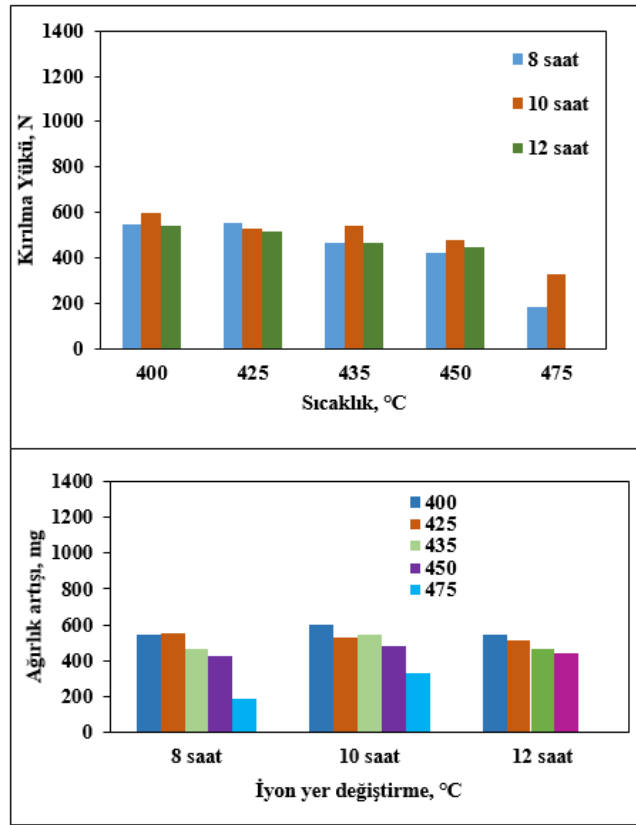
Macun tekniğiyle potasyum tuzları kullanılarak mukavemetlendirme amacıyla iyon yer değiştirme uygulanmış camların kırılma yüklerine iyon yer değiştirme sıcaklığı, süresi ve tuz cinsinin etkisi Tablo 7.18 ve Şekil 7.8’de verilmiştir.

Tablo 7.18: Macun tekniğiyle ve potasyum tuzlarıyla iyon yer değiştirme uygulanmış camların kırılma yükü değerleri ve değişim oranları.

Tuz kompozisyonu	İşlem sıcaklığı, °C	İşlem süresi, saat	Kırılma yükü, N		Kırılma yükü artış oranı, %	
			Atm.	Kalay	Atm.	Kalay
Referans	-	-	502,51	241,50	-	-
%100 KNO_3	400	8	883,99	1005,0	75,91	316,14
		10	1013,90	1049,1	101,77	334,40
		12	1044,90	1128,9	107,94	367,45
	425	8	977,88	1071,38	94,60	343,63
		10	923,05	945,44	83,69	291,49
		12	963,70	1114,8	91,77	461,61
	435	8	1172,75	1069,13	133,38	342,70
		10	1127,13	959,75	124,30	297,41
		12	1146,13	1026,88	128,08	325,20
	450	8	1062,59	1018,75	111,46	321,84
		10	681,59	668,26	35,64	176,71
		12	985,60	1003,8	96,14	315,65
%100 KCl	475	8	832,51	666,33	65,67	175,93
		10	555,50	582,50	10,54	141,20
		12	718,73	713,11	43,03	195,28
	450	10	128,66	102,24	-74,39	-57,65
2:1 KNO_3 : KCl	475	10	249,75	291,00	-56,68	20,49
	500	10	217,71	152,71	-50,29	-36,78
	425	10	1078,7	997,00	214,66	412,83
	435	8	935,96	544,78	86,26	125,58
1:2 KNO_3 : KCl	450	10	449,45	495,05	-10,55	105,01
	500	10	220,15	174,63	-56,19	-27,69
%100 K_2CO_3	435	8	338,18	356,06	-32,70	47,45
%100 K_2SO_4	435	8	802,38	851,64	59,67	252,64
2:1 KNO_3 : K_2CO_3	435	8	514,15	384,4	2,32	159,17
2:1 KNO_3 : K_2SO_4	435	8	840,00	1671,75	67,16	592,24
	435	8	1099,63	1138,25	118,83	371,32



Şekil 7.9: %100 KNO₃ tuz macunu atmosfer yüzeyi a) 8-10-12 saat sabit bekleme süresinde iyon yer değiştirme sıcaklığının, b) 400°C, 425°C, 435°C, 450°C ve 475°C sıcaklıklarda iyon yer değiştirme süresinin etkisi.



Şekil 7.10: %100 KNO₃ tuz macunu kalay yüzeyine a) 8-10-12 saat sabit bekleme süresinde iyon yer değiştirme sıcaklığının, b) 400°C, 425°C, 435°C, 450°C ve 475°C sıcaklıklarda iyon yer değiştirme süresinin etkisi.

Macun tekniğiyle mukavemetlendirme çalışmalarında en yüksek kırılma yüküne %100 KNO₃ macun tuzu ile iyon yer değiştirme prosesiyle elde edilen ve optimum kırılma yükü değeri, 435°C’de 8 saatlik işlem koşullarında 1172,75N olduğu gözlemlenmiştir.

Kırılma yüküne atmosfer yüzeyinde meydana gelen iyon yer değiştirme sıcaklığının etkisinin incelendiği Şekil 7.9a’da yer alan sıcaklık-kırılma yükü grafiğinde, ağ.%100KNO₃ tuz macunuyla 8-10-12 saatlik iyon yer değiştirme proseslerinin her birinde en yüksek kırılma yükü değerlerine 435°C’de ulaşılmıştır. Ağ. %100 KNO₃ tuzuyla iyon yer değiştirme sıcaklığının 400°C’den 435°C’ye kadar artırılmasıyla kırılma yükü değerlerinin arttığı, 435°C’den 475°C’ye çıkmasıyla ise kırılma yükü değerlerinde azalma olduğu görülmüştür. Tüm bekleme sürelerinde (8-10-12saat) gözlemlenen kırılma yükündeki bu düşüşün nedeni, çalışmada kullanılan SLS camının 450°C ve üzerindeki sıcaklıklarda yapısal gevşeme sergilemesidir.

Şekil 7.10’da görüleceği üzere ağ.%100 KNO₃ tuz macununda, iyon yer değiştirme sıcaklığı ile süresinin birlikte değerlendirilmesi amacıyla 400°C, 425°C,

435°C, 450°C ve 475°C’lerde farklı sürelerde (8, 10 ve 12 saat) iyon yer değiştirme prosesi uygulanmıştır. Artan bekleme süresi 400°C ve 425°C gibi nispeten düşük sıcaklıklarda iyon yer değiştirme uygulanmış camların kırılma yükü değerlerinde artışa neden olurken, 450°C ve 475°C’lerdeki işlemler sonrasında kırılma yüklerinde düşüş gözlenmiştir. Bu sonuç, 450°C iyon yer değiştirme sıcaklığına kadar etkin olmayan gerilme gevşemesinin, 450°C’nin üzerinde sıcaklıklarda ve 8 saatin üzerindeki bekleme sürelerinde etkinlik kazandığı ve camın kırılma yükünü düşürdüğünü göstermiştir. Ayrıca, 425°C ve 435°C’de gerçekleştirilen çalışmalarda artan bekleme süresinin kırılma yük değerini önemli miktarda etkilemediği görülmüştür. Bu sonuçlar, 425°C ve 435°C’deki iyon yer değiştirme proseslerinde 12 saatlik bekleme süresi yerine 8 saatlik bekleme süresinin yeterli olacağını göstermiştir. Sonuç olarak, maksimum kırılma yüküne ağ.%100KNO₃ tuz macunuyla 435°C’de 8 saatte ulaşılmış ve işlem görmemiş referans cama kıyasla %133,38 oranında mukavemet artışı sağlanmıştır. Bu işlem koşulları ağ %100KNO₃ tuzuyla macun tekniğiyle mukavemetlendirme çalışmaları için optimum proses şartları olarak kabul edilmiştir.

Macun tekniğiyle %100 KCl tuzu ile gerçekleştirilen iyon yer değiştirme ile hem atmosfer, hem de kalay yüzeylerde kırılma yükü değerleri referans cama kıyasla %50-70 oranında azalma göstermiş olup, en düşük kırılma yükü değerleri elde edilmiştir. Bunun sebebinin; hem kesitten yapılan SEM-EDS analizlerinde, hem de FSM-6000LE cihazı ile yapılan basma gerilmesi ve basma gerilmesi tabaka derinliği ölçümlerinden görüldüğü üzere yüzeydeki K⁺ iyonu miktarının çok düşük olması ve etkin bir difüzyonun gerçekleşmemiş olmasından kaynaklı olabileceği düşünülmüştür. Saf KCl tuzunun ergime sıcaklığı 771°C olup, çalışmalarda kullandığımız soda kireç silika camının cam geçiş sıcaklığından (560°C) çok yüksektir. Daha etkin bir difüzyon sağlanabilmesi için iyon yer değiştirme sıcaklığının 475°C’nin üzerine çıkarılması ile cam geçiş sıcaklığına çok yaklaşılabileceğinden camda gerilme gevşemesine neden olarak kırılma yükü değerinde azalmaya neden olacağı düşünülmektedir. Bu nedenle, %100 KCl tuzu ile ergimiş tuz banyosunda olduğu gibi macun yönteminde de etkin bir mukavemetlendirme yapılabilmesinin ihtimalinin düşük olduğu sonucuna varılmıştır.

Tablo 7.18 incelendiğinde ağ.%100KCl, KCl tuzu oranının fazla olduğu ağ.1:2 KNO₃:KCl tuz karışımında tüm proses şartlarında ve KNO₃ oranının fazla olduğu ağ.2:1 KNO₃:KCl tuzuyla 435°C sıcaklıkta gerçekleştirilen iyon yer değiştirmeler sonrası camların kırılma yüklerinde referans cama kıyasla azalma olmuştur. Tuz

kompozisyonunun etkisinin belirlenmesi amacıyla, KNO_3 tuzuna farklı oranlarda KCl , K_2CO_3 , K_2SO_4 tuzları ilave edilerek ve tek başına K_2CO_3 , K_2SO_4 tuzları kullanılarak hazırlanan macunlarla iyon yer değiştirme uygulanmış camların kırılma yükü değerleri incelenmiştir. 435°C 'de 8 saatlik iyon yer değiştirme işleminde ağırlık %100 KNO_3 tuzu kullanıldığında 1172,75N kırılma yük değerine ulaşılırken, ağırlık 2:1 KNO_3 : KCl ve ağırlık 2:1 KNO_3 : K_2CO_3 tuzlarıyla sırasıyla 935,96N ve 840,00N kırılma yükleri elde edilmiştir. KCl ve K_2CO_3 tuz ilavelerinden farklı olarak K_2SO_4 tuzu ilavesiyle (Ağırlık 2:1 KNO_3 : K_2SO_4) 435°C 'de 8 saat uygulanan iyon yer değiştirme işleminde 1099,63N'luk kırılma yükü ile ağırlık %100 KNO_3 tuzuna en yakın değere ulaşılmıştır. Ağırlık %100 K_2CO_3 ve %100 K_2SO_4 tuz macunlarıyla 435°C 'de 8 saatlik iyon yer değiştirme işleminde ise sırasıyla ulaşılan kırılma yükü değerleri 802,38N ve 514,15N'dur. Bu değerler, K_2CO_3 ve K_2SO_4 tuzlarının tek başına kullanılmasıyla etkin mukavemetlendirme gerçekleştirilemeyeceğini göstermektedir. 435°C 'de 8 saatlik iyon yer değiştirme proses şartların özelinde KNO_3 tuzuna 2:1 oranında (2 KNO_3 :1 tuz katkısı) ilave edilen tuz katkılarının kendi aralarında karşılaştırması yapıldığında, K_2SO_4 ilavesinin KCl ilavesine kıyasla, KCl ilavesinin ise K_2CO_3 ilavesine kıyasla camın kırılma yükünü daha fazla artırdığı belirlenmiştir.

Kırılma yüküne kalay yüzeyinde meydana gelen iyon yer değiştirme sıcaklığının etkisi incelendiğinde; ağırlık %100 KNO_3 macun tuzuyla 8-10-12 saatlik çalışmalar sonucunda referans cama göre camlarda %461,61'a varan kırılma yük artışları meydana gelmiştir. Kalay yüzeyinde yapılan çalışmalarda optimum değere 425°C 'de 12 saatte ulaşılmıştır. Atmosfer yüzeyinde meydana gelen kırılma yük değişimlerindeki korelasyon kalay yüzeyinde gözlemlenememiştir.

Macun tekniğiyle gerçekleştirilen iyon yer değiştirmeler neticesinde difüzyon katsayılarında herhangi bir korelasyon kurulamaması sebebi olarak, ortamda bulunan su ve su buharının iyon yer değiştirme sırasında fırın ortamındaki nemi yükseltmesi, bunun da camlarda gerilme gevşemesine ve camın iç yapısında bulunan Si-O bağlarını kopararak, camların mukavemetinde azalmaya neden olduğu düşünülmüştür [Mognato vd., 2016].

KNO_3 ve AgNO_3 tuz karışımı ile macun tekniğiyle iyon yer değiştirme uygulanmış camların kırılma yükü değerleri Tablo 7.19'da verilmiştir.

Tablo 7.19: Referans camın, KNO₃ ve AgNO₃ tuz karışımı ile macun tekniğiyle iyon yer değiştirme uygulanmış camların kırılma yükü değerleri ve değişim oranları.

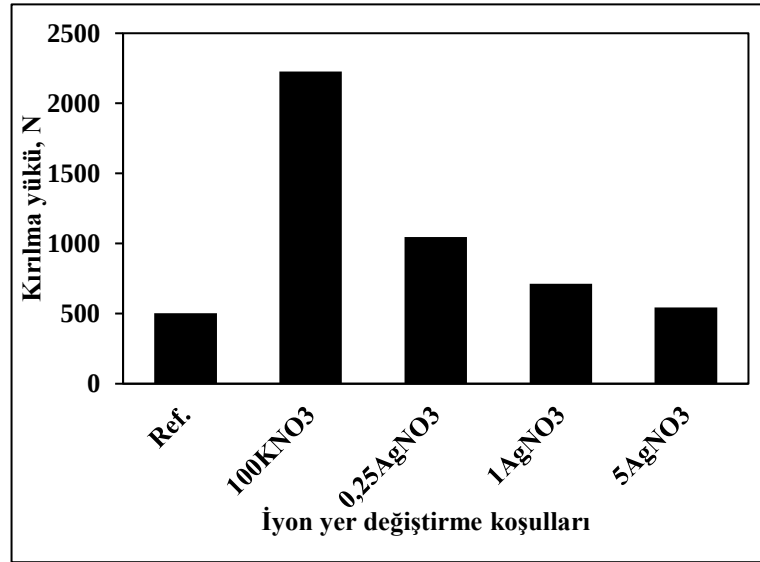
Macun reçetesi (% ağırlık)	İyon yer değiştirme sıcaklık ve süresi	Kırılma yükü (N)	Artış oranı (%)
Referans	-	502,51	-
%1 AgNO ₃ + %49 kaolen + %50 KNO ₃	425°C 10s	934,75	86,01
	450°C 10s	672,02	33,73
%100 KNO ₃	425°C 10s	923,05	83,68
	450°C 10s	681,59	35,64

Tablo 7.19 incelendiğinde, KNO₃ ve AgNO₃ tuz macun karışımı ile iyon yer değiştirme sonrası camların kırılma yüklerinin referans cama kıyasla artış gösterdiği gözlenmiştir. 425°C'deki iyon yer değiştirme sonrası 934,75N olan kırılma yükü değerinin, iyon yer değiştirme sıcaklığının 450°C'ye yükselmesi ile 672,02N'a düştüğü görülmüştür. Kırılma yükünde meydana gelen bu düşüşün nedeninin iyon yer değiştirmeden çok camın kendisinin yapısal gevşemeye uğraması olduğu düşünülmektedir. KNO₃ ve AgNO₃ tuz macun karışımıyla 425°C'de 10 saat iyon yer değiştirme sonrası camın kırılma yükü değerinde referans cama kıyasla %86,01, %100 KNO₃ tuzu ile ise %83,68 oranında artış olmuştur. 10 saat sabit iyon yer değiştirme süresinde, sıcaklığın 450°C'ye artırılması sonucu her iki tuz ile de camdaki yapısal gevşemeden dolayı kırılma yükü değerlerinin düştüğü gözlenmiştir. KNO₃ ve AgNO₃ tuz karışımıyla 450°C'de 10 saat iyon yer değişimi sonucunda 672,02N, %100KNO₃ tuzu ile ise aynı koşullarda 681,59N kırılma yükü değeri elde edilmiş olup, referans cama kıyasla %33,73 ve %35,64 oranında artış olduğu belirlenmiştir. Sonuçlar değerlendirildiğinde, iyon yer değiştirmede kullanılan KNO₃ tuzuna %1 oranındaki AgNO₃ ilavesinin kırılma yükü değerlerine belirgin bir etkisinin olmadığı görülmüştür.

Mukavemetlendirme ve fonksiyonellik kazandırılması amacıyla potasyum ve gümüş tuz banyolarında 435°C'de 8 saat tek aşamalı iyon yer değiştirme uygulanmış camların atmosfer yüzeylerine ait kırılma yükü değerleri Tablo 7.20'de ve Şekil 7.11'de verilmiştir.

Tablo 7.20: Tek aşamalı iyon yer değiştirme uygulanmış camların kırılma yükü değerleri ve değişim oranları.

Tuz kompozisyonu (%ağırlık)	Uygulama tekniği	İşlem sıcaklığı, °C	İşlem süresi, saat	Kırılma yükü, N	Kırılma yükü artış oranı, %
Referans	-	-	-	502,51	-
100 KNO ₃	Banyo	435	8	2226,5	343
0,25 AgNO ₃ + 99,75 KNO ₃				1045,64	108,08
1 AgNO ₃ + 99 KNO ₃				713,21	41,93
5 AgNO ₃ + 95 KNO ₃				543,77	8,21



Şekil 7.11: 435°C 8 saat sabit sıcaklık ve süre proses koşullarında KNO₃ tuzuna ağırlık oranında AgNO₃ ilavesiyle banyo tekniğiyle tek aşamalı olarak gerçekleştirilen iyon yer değiştirme prosesinin camların kırılma yüküne etkisi.

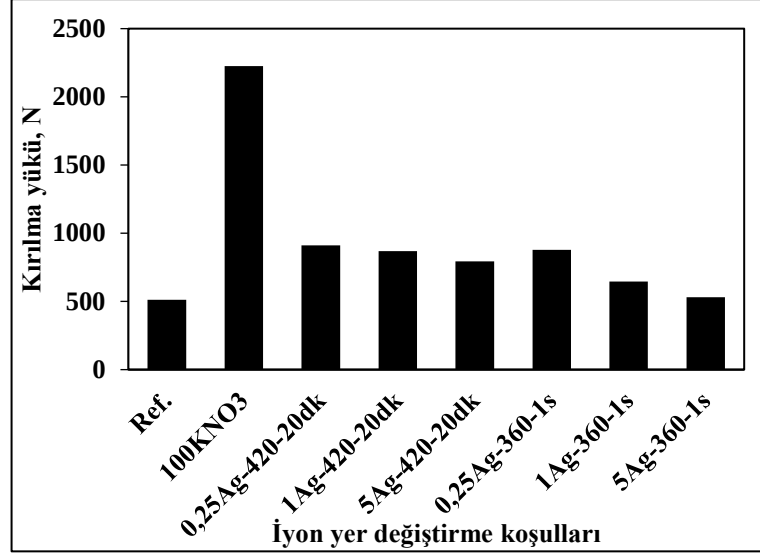
Şekil 7.11’de 435°C’de 8 saat tek aşamalı iyon yer değiştirme işleminde KNO₃ eriyik tuz çözeltisine ağırlık oranlarında AgNO₃ ilavesinin cam mukavemetine etkisi görülmektedir. En yüksek kırılma yükü değerine ağırlık oranında 0,25AgNO₃+%99,75 KNO₃ tuz çözeltisiyle ulaşılmıştır. AgNO₃ ilavesiyle camların kırılma yükü değerleri referans cama göre artış göstermekte olup, %100KNO₃ tuz çözeltisiyle gerçekleştirilen iyon yer değiştirme prosesiyle üretilen camlarınkine göre düşüktür. Tuz banyosundaki AgNO₃ konsantrasyondaki artış ile camların kırılma yükü değerlerinde düşüş görülmüştür. Cam yüzeyinde basma gerilmesi oluşturulmasında K⁺ iyonları Ag⁺ iyonlarına göre daha etkilidir, bu nedenle camların mekanik özelliklerindeki

iyileştirmeler iyon yer değiştirme prosesiyle cam yapısına giren K^+ ve Ag^+ iyonları miktarlarıyla ilişkilidir. Tuz banyosundaki $AgNO_3$ konsantrasyonu arttıkça K^+ iyonlarıyla beraber, daha fazla Ag^+ iyonu cam yapısına difüze olmakta, cam yapısındaki K^+ iyonu miktarı azalmakta, Ag^+ iyonu miktarı ise artmakta ve sonuç olarak cam yüzeyindeki basma gerilmesindeki azalmayla beraber mukavemet değeri de azalmaktadır. Bu durumun Ag^+ iyon yarıçapının K^+ iyonundan büyük olması difüzyon hızına etki ettiği, yapıya K^+ iyonlarına oranla daha az Ag^+ iyonu girdiğinden dolayı olduğu düşünülmektedir.

Ağ. %100 KNO_3 tuz banyosunda $435^\circ C$ 'de 8 saat iyon yer değiştirmenin ardından cama fonksiyonel kazandırılmasıyla amacıyla ikinci iyon yer değiştirmede tuz bileşiminin etkisinin değerlendirilmesi amacıyla % KNO_3 tuzuna ağ.%0,25-1-5 oranında $AgNO_3$ ilaveleri yapılmış, bu banyolarda farklı sıcaklık ve sürelerde gerçekleştirilen iyon yer değiştirme proseslerinden geçirilen camların kırılma yük değerleri incelenmiştir (Tablo 7.21 ve Şekil 7.12). Benzer sıcaklık ve süre şartlarında işlem görmüş camlar arasında karşılaştırma yapıldığında, $420^\circ C$ 'de 20 dakikalık iyon yer değiştirme işleminde tüm $AgNO_3$ ilavelerinde kırılma yükü değerinin ağ.%100 KNO_3 tuzuyla tek aşamada gerçekleştirilen iyon yer değiştirme prosesine göre azaldığı, ancak referans cama kıyasla arttığı görülmüştür. $360^\circ C$ 'de 1 saatlik iyon yer değiştirme prosesinde de benzer değişimler tespit edilmiştir. Tüm oranlarda $AgNO_3$ ilavelerinde, $420^\circ C$ 'de 20 dakika boyunca iyon yer değiştirme gerçekleştirilen camların kırılma yüklerinin $360^\circ C$ 'de 1 saatteki iyon yer değiştirme uygulanmış camlarınkine göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. KNO_3 tuzuna ağ.%0,25 $AgNO_3$ ilavesinin üzerine çıkılması durumunda etkin bir mukavemetlendirmenin mümkün olmadığı sonucunda varılmıştır.

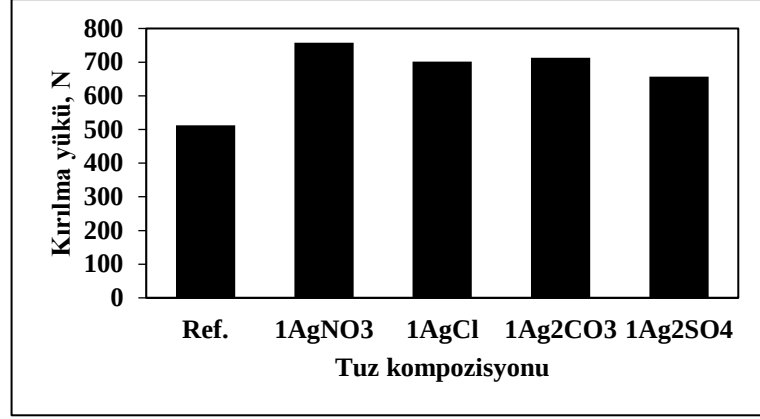
Tablo 7.21: Çift iyon yer değiştirme uygulanmış camların kırılma yükü değerleri ve değişim oranları.

1.iyon değişimi				2.iyon değişimi				Kırılma yükü, N	Kırılma yükü artış oranı, %
Tuz komp. (%ağ.)	Uygulama tekniği	İşlem sıcaklığı, °C	İşlem süresi	Tuz komp. (%ağ.)	Uygulama tekniği	İşlem sıcaklığı, °C	İşlem süresi		
Referans	-	-	-	-	-	-	-	502,51	-
100 KNO ₃	Banyo	435	8 saat	-	-	-	-	2226,5	343
100 KNO ₃	Banyo	435	8 saat	5 AgNO ₃ + 95 KNO ₃	Banyo	420	20 dakika	793,64	57,94
						360	1 saat	531,39	5,75
						420	20 dakika	868,91	72,91
						360	1 saat	645,23	28,4
						420	20 dakika	910,79	81,25
						360	1 saat	878,60	74,84
				1 AgNO ₃ +49 kaolen + 50 KNO ₃ 1 AgCl +49 kaolen + 50 KNO ₃ 1Ag ₂ CO ₃ + 49 kaolen + 50 KNO ₃ 1 Ag ₂ SO ₄ + 49 kaolen + 50 KNO ₃	Macun	425	10 saat	757,66	50,77
								701,5	39,60
								713,39	41,96
								657,2	30,78



Şekil 7.12: KNO_3 tuzuna ağırlık oranında AgNO_3 ilavesiyle banyo tekniğiyle farklı sıcaklık ve sürelerde gerçekleştirilen ikinci iyon yer değiştirme prosesinin camların kırılma yüküne etkisi.

Ağırlık %100 KNO_3 tuz banyosunda 435°C 'de 8 saat iyon yer değiştirmenin ardından cama fonksiyonel kazandırılmasıyla amacıyla macun tekniğiyle 425°C 'de 10 saatlik ikinci iyon yer değiştirme prosesinde tuz bileşiminin etkisinin değerlendirilmesi amacıyla %100 KNO_3 tuzuna ağırlık oranında AgNO_3 , AgCl , Ag_2CO_3 ve Ag_2SO_4 tuzları ilave edilmiş ve camların kırılma yük değerleri incelenmiştir (Şekil 7.13). Tüm gümüş tuzu katkılarıyla referans cama kıyasla kırılma yüklerinde artış gözlenmiştir. En yüksek kırılma yüküne ağırlık %1 AgNO_3 içeren tuz macunuyla 425°C 'de 10 saatlik iyon yer değiştirmeye ulaşılmıştır. Ağırlık %1 Ag_2CO_3 , %1 AgCl ve %1 Ag_2SO_4 ilavesiyle sırasıyla 713,39N-701,50N-657,20N kırılma yük değerleri elde edilmiştir. Yapılan gümüş tuzu katkılarının kendi aralarında değerlendirmesi yapıldığında, camın kırılma yükünü arttırma sıralamasının $\text{AgNO}_3 > \text{Ag}_2\text{CO}_3 > \text{AgCl} > \text{Ag}_2\text{SO}_4$ şeklinde olduğu belirlenmiştir.



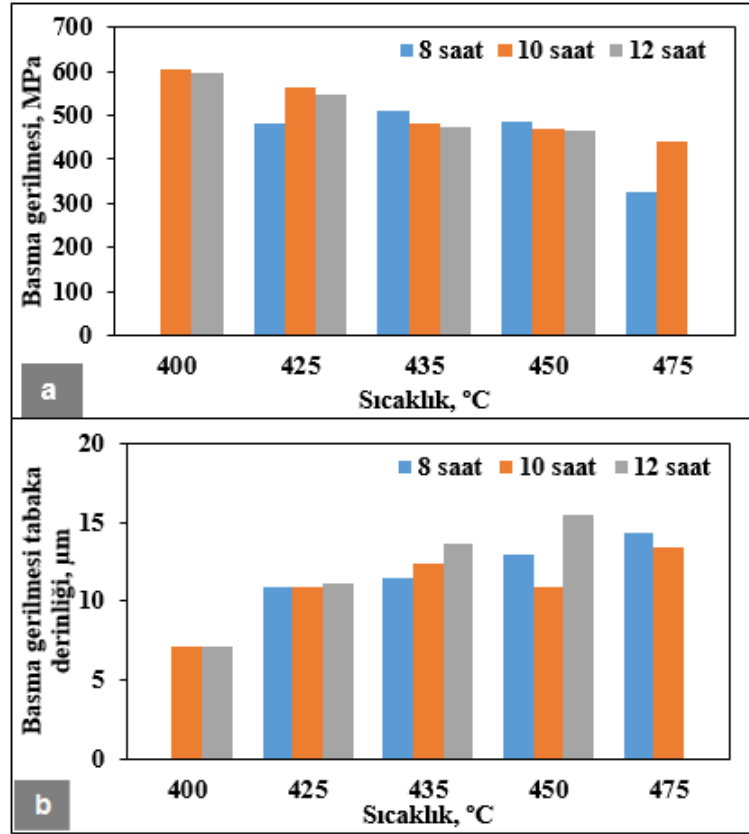
Şekil 7.13: 425°C’de 10 saat sabit proses şartlarında macun tekniğiyle gerçekleştirilen ikinci iyon yer değiştirme prosesinde farklı gümüş tuzlarının kullanımının camların kırılma yüküne etkisi.

7.5. İyon Yer Değiştirme Prosesinin Yüzey Basma Gerilmesi ve Basma Gerilmesi Tabaka Derinliklerine Etkisi

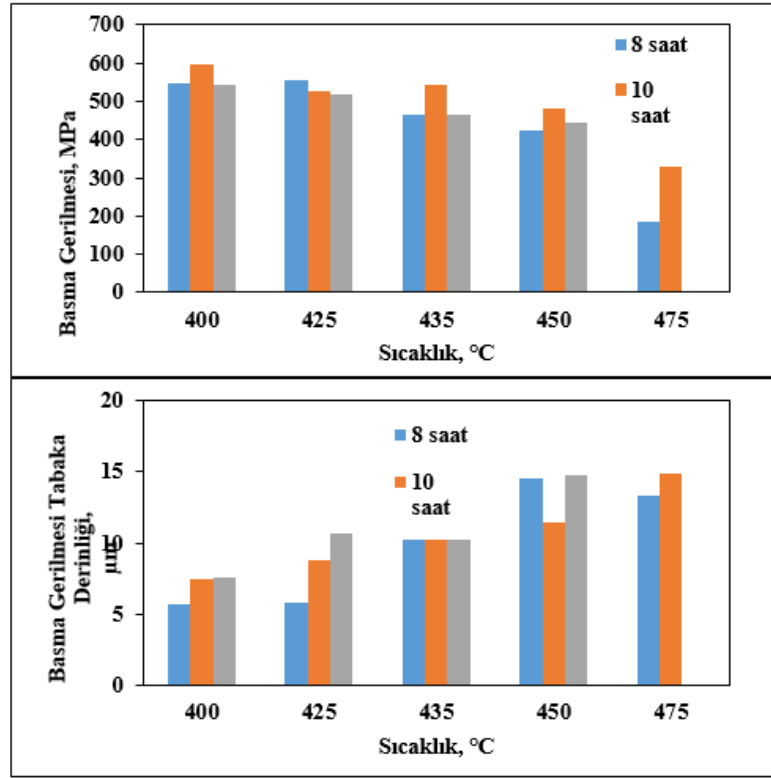
Macun tekniğiyle potasyum tuzları kullanılarak mukavemetlendirme amacıyla iyon yer değiştirme uygulanmış camların basma gerilmesi ve basma gerilmesi tabaka derinlikleri Tablo 7.22’de ve Şekil 7.14’de verilmiştir.

Tablo 7.22: Macun tekniğiyle ve potasyum tuzlarıyla iyon yer değiştirme uygulanmış camların yüzey basma gerilmesi, basma gerilmesi tabaka derinliği ve merkezi çekme gerilmesi değerleri.

Tuz kompozisyonu	İşlem sıcaklığı, °C	İşlem süresi, saat	Atmosfer yüzeyi			Kalay yüzeyi		
			Basma gerilmesi-CS (MPa)	Basma gerilmesi tabaka derinliği-DOL (µm)	Merkez çekme gerilmesi -CT (MPa)	Basma gerilmesi-CS (MPa)	Basma gerilmesi tabaka derinliği-DOL (µm)	Merkez çekme gerilmesi-CT (MPa)
%100KNO ₃	400	8	Ölçüm yapılamadı.			548,17	5,69	2,42
	400	10	603,43	7,12	4,14	598,40	7,42	3,70
	400	12	594,96	7,14	5,26	542,06	7,59	4,18
	425	8	481,52	10,89	5,84	553,71	5,81	2,58
	425	10	562,80	10,29	6,33	526,46	8,82	5,40
	425	12	546,66	11,08	6,43	516,65	10,64	6,12
	435	8	512,04	11,51	6,66	463,91	10,19	5,48
	435	10	480,49	12,42	6,63	542,01	10,27	3,63
	435	12	473,63	13,67	6,93	463,91	10,19	5,48
	450	8	487,97	13,00	7,97	425,20	14,54	3,95
	450	10	468,39	10,87	5,32	480,64	11,44	5,71
	450	12	466,13	15,50	8,25	444,30	14,80	7,50
	475	8	324,41	14,29	5,52	183,48	13,27	1,64
	475	10	440,97	13,41	7,62	328,95	14,89	5,51
	475	12	Ölçüm yapılamadı.			Ölçüm yapılamadı.		
%100KCl	450	10	169,88	8,96	1,99	39,28	12,35	0,56
	475	10	149,05	8,64	1,43	83,63	16,11	4,49
	500	10	168,07	24,62	6,85	189,16	22,76	6,75
2:1 KNO ₃ :KCl	425	10	526,71	12,07	5,90	456,88	11,14	4,72
	435	8	409,77	12,24	5,40	436,86	10,05	3,18
	450	10	410,10	15,72	9,50	377,42	11,01	5,15
	500	10	292,74	15,72	5,84	171,27	21,65	5,27
1:2 KNO ₃ :KCl	450	10	306,40	14,11	8,25	208,25	10,85	2,93
%100 K ₂ CO ₃	435	8	Ölçüm yapılamadı.			Ölçüm yapılamadı.		
%100 K ₂ SO ₄	435	8	Ölçüm yapılamadı.			Ölçüm yapılamadı.		
2:1 KNO ₃ :K ₂ CO ₃	435	8	458,70	12,77	6,78	625,12	7,73	3,90
2:1 KNO ₃ :K ₂ SO ₄	435	8	589,38	13,95	9,18	411,29	10,22	2,79



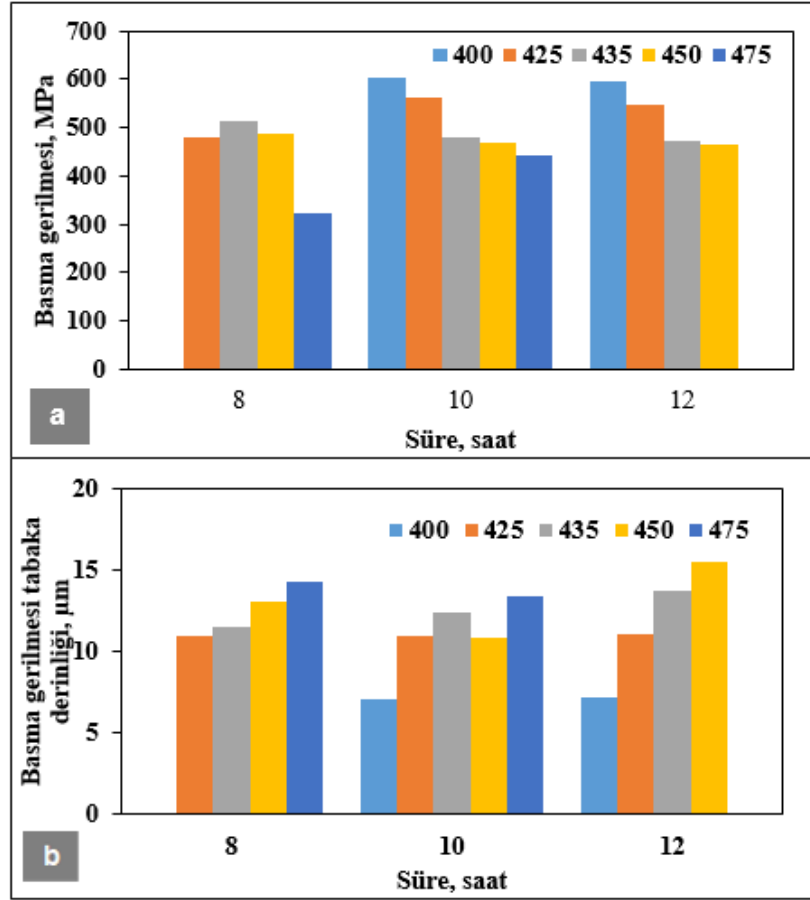
Şekil 7.14: %100 KNO₃ tuz macununda 8-10-12 saat sabit bekleme süresinde iyon yer değiştirme sıcaklığının camın atmosfer yüzeyindeki a) basma gerilmesi ve b) basma gerilmesi tabaka derinliği üzerine etkisi (400°C’de 8 saat ve 475°C’de 12 saat iyon yer değiştirme uygulanmış camda ölçüm yapılamadığından grafiklerde yoktur).



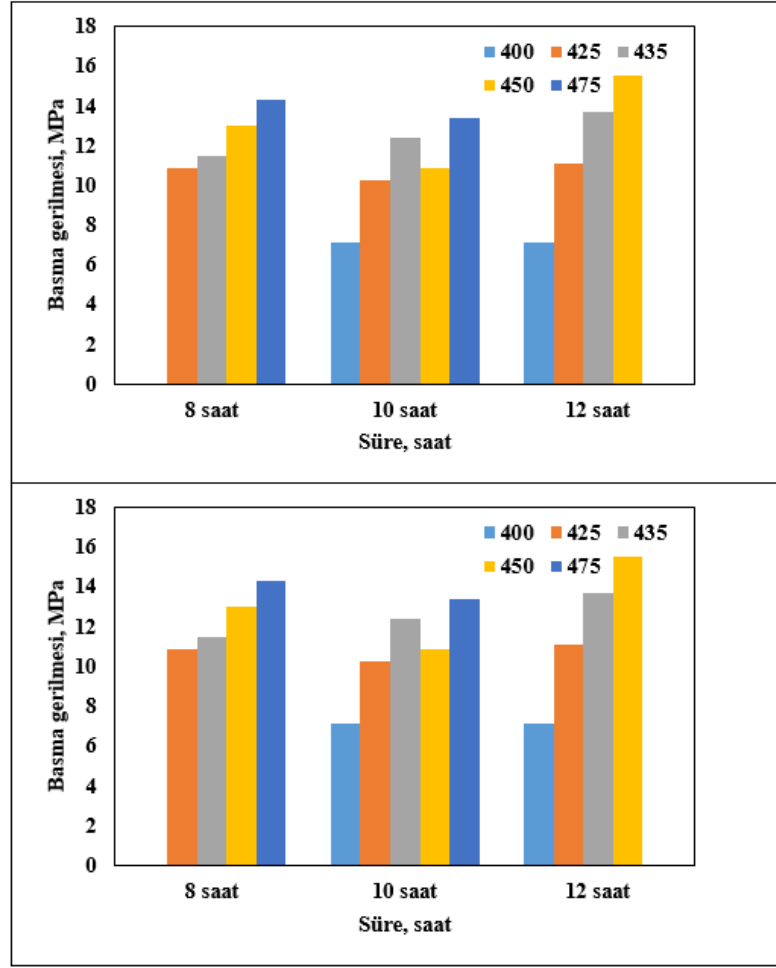
Şekil 7.15: %100 KNO₃ tuz macununda 8-10-12 saat sabit bekleme süresinde iyon yer değiştirme sıcaklığının camın kalay yüzeyindeki a) basma gerilmesi ve b) basma gerilmesi tabaka derinliği üzerine etkisi (475°C’de 12 saat iyon yer değiştirme uygulanmış camda ölçüm yapılamadığından grafiklerde yoktur).

Ağ.%100 KNO₃ tuz macunuyla 8-10-12 saat bekleme sürelerinin sabit tutulduğu proses şartlarında artan iyon yer değiştirme sıcaklığıyla birlikte basma gerilmesi değerinin azaldığı görülmektedir. 400°C’de 8 saatlik iyon yer değiştirme uygulanmış camda ölçüm gerçekleştirilememiştir. Çalışmada basma gerilmesi ve basma gerilmesi tabaka derinliği ölçümleri için kullanılan FSM-6000LE cihazı ile basma gerilmesi ölçümü yapılabilmesi için camdaki iyon yer değiştirme sonrası potasyum iyonu penetrasyon derinliğinin 5μm üzerinde olması gerekmektedir. Ancak Tablo 7.21’de yer alan, kesitten gerçekleştirilen SEM-EDS sonuçlarından görüldüğü gibi ağ.%100 KNO₃ tuz macunuyla 400°C’de 8 saat iyon yer değiştirme sonrası K⁺ penetrasyon derinliği 5μm’dur, bu nedenle ölçüm yapılamamıştır. Basma gerilmesi tabaka derinliğinin, basma gerilmesinin tersi olarak iyon yer değiştirme sıcaklığındaki artış ile arttığı görülmektedir (Şekil 7.15). 10 saat bekleme süresinin sabit tutulduğu proses şartlarında iyon yer değiştirme sıcaklığının 400°C’den 475°C’ye çıkarılmasıyla basma gerilmesi tabaka derinliği 7,12μm’dan 13,41μm’ye yükselmiştir. İyon yer değiştirme sıcaklığındaki artışla birlikte basma gerilmesi tabaka derinliğinde de artış

olması proses sıcaklığının artmasıyla potasyumun camın yüzeyinden daha derinlere doğru difüzyonunun gerçekleşmesi nedeniyledir.



Şekil 7.16: %100 KNO₃ tuz macunuyla 400°C, 425°C, 435°C, 450°C ve 475°C sıcaklıklarda iyon yer değiştirme süresinin camın atmosfer yüzeyindeki a) basma gerilmesi ve b) basma gerilmesi tabaka derinliği üzerine etkisi (400°C’de 8 saat ve 475°C’de 12 saat iyon yer değiştirme uygulanmış camda ölçüm yapılamadığından grafiklerde yoktur).



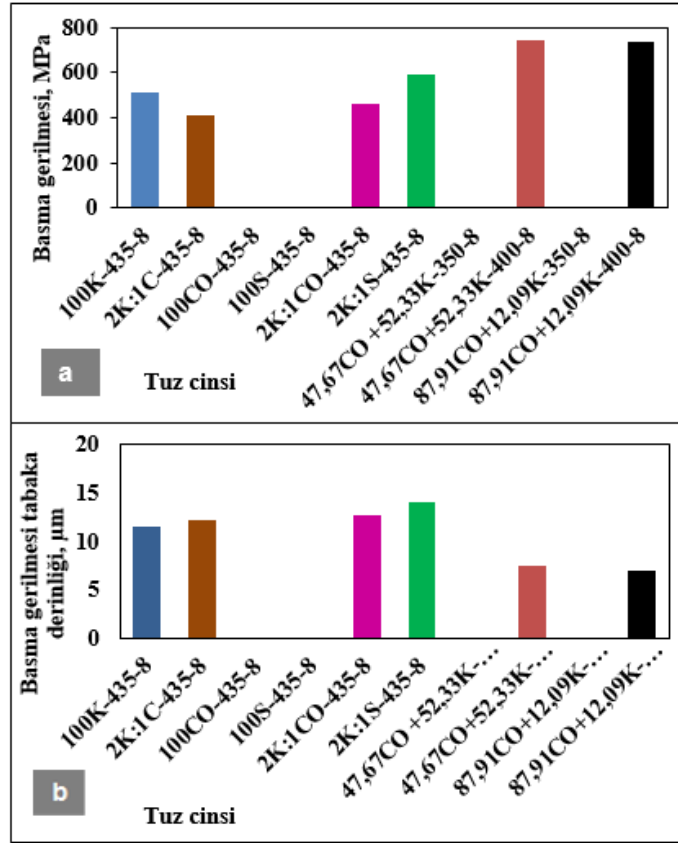
Şekil 7.17: %100 KNO₃ tuz macunuyla 400°C, 425°C, 435°C, 450°C ve 475°C sıcaklıklarda iyon yer değiştirme süresinin camın atmosfer yüzeyindeki a) basma gerilmesi ve b) basma gerilmesi tabaka derinliği üzerine etkisi

Ağ.%100KNO₃ tuzuyla 400°C, 425°C, 435°C, 450°C ve 475°C sıcaklıklarda 8-10-12 saat sabit bekleme sürelerinde gerçekleştirilen iyon yer değiştirme proseslerinde, artan bekleme süresiyle birlikte basma gerilmesi değerlerinde azalma olduğu, basma gerilmesi tabaka derinliklerindeki değişimin ise 1-3µm civarında olduğu, artma ya da azalma şeklinde bir genellenmenin ise yapılamayacağı görülmüştür (Şekil 7.17 a-b). 10 saat sabit bekleme süresinde sıcaklığın 400°C'den 475°C'ye çıkarılmasıyla basma gerilmesi 603,43MPa'dan 440,97 MPa'a düşerken, 400°C'de bekleme süresinin 10 saatten 12 saate yükseltilmesi durumunda ise 603,43 MPa olan basma gerilmesi 594,96 MPa'a düşmüştür. Bu durum, sıcaklık artışıyla basma gerilmesinde meydana gelen düşüşün, bekleme süresindeki artışa kıyasla daha yüksek olduğunu, basma gerilmesi değeri üzerinde sıcaklık değişimin etkisinin daha fazla olduğunu göstermektedir. Basma gerilmesi tabaka derinlikleri incelendiğinde,

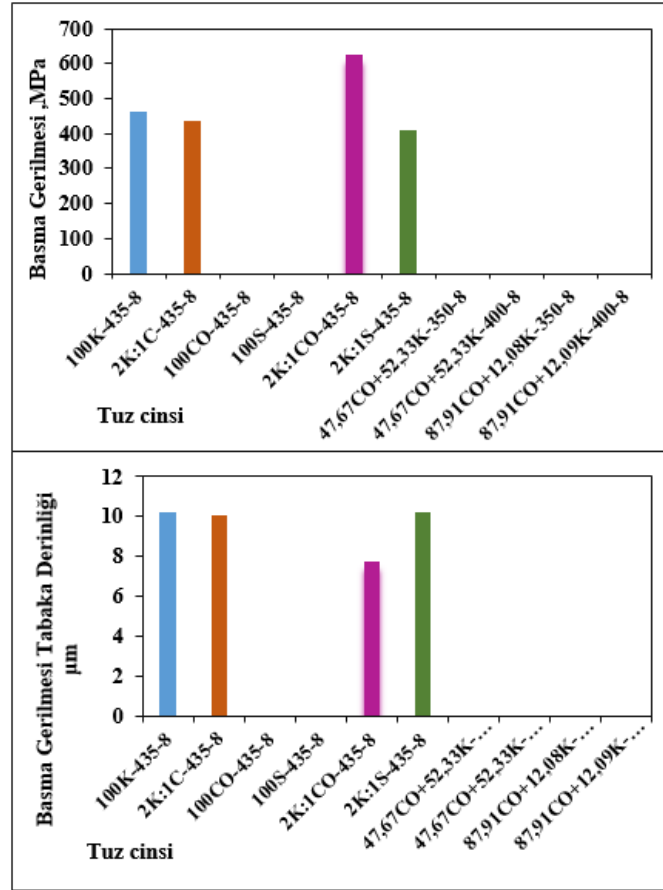
ağ.%100KNO₃ tuzuyla 10 saat sabit bekleme süresinde iyon yer değiştirme sıcaklığının 400°C'den 475°C'ye çıkarılmasıyla sırasıyla tabaka derinliği 7,12µm'den 13,41µm'ye yükselmiştir. 400°C sabit iyon yer değiştirme sıcaklığında ise 10 saat ve 12 saat bekleme sürelerinde sırasıyla 7,12µm ve 7,14µm basma gerilmesi tabaka derinlikleri elde edilmiştir. Basma gerilmesi tabaka derinliği üzerinde sıcaklık artışının etkisinin bekleme süresindeki artışa göre daha fazla olduğu tespit edilmiştir.

Sonuç olarak; 400°C ile 475°C sıcaklıklarda (75°C'lik artış) 10 ve 12 saatlik (2 saatlik artış) iyon yer değiştirme prosesleri üzerinden değerlendirme yapıldığında, basma gerilmesi ve basma gerilmesi tabaka derinliği üzerinde artan sıcaklığın, K⁺ iyonunun difüzyon hızını arttırdığı, N⁺-K⁺ yer değiştirmesini de hızlandırdığı düşünülmüş, artan bekleme süresine göre daha etkili bir proses parametresi olduğu belirlenmiştir.

Farklı potasyum tuzlarının macun karışımında kullanılmasının camların basma gerilmesi (Şekil 7.18a) ve basma gerilmesi tabaka derinliği (Şekil 7.18b) üzerine etkisi incelenmiştir. 435°C'de 8 saatlik iyon yer değiştirme proses koşullarında en yüksek basma gerilmesi (589,38MPa) ve basma gerilmesi tabaka derinliği (13,95µm) KNO₃ tuzuna K₂SO₄ tuz ilavesiyle (ağ.2:1 KNO₃:K₂SO₄) hazırlanan macun karışımı uygulanmış camda elde edilmiştir. KNO₃ tuzuna K₂CO₃ ilavesi ise basma gerilmesi tabaka derinliğinde artışa neden olmuştur ancak basma gerilmesi değeri ise ağ.%100KNO₃ tuzuyla iyon yer değiştirme yapılmış cama göre azalmıştır. En düşük basma gerilmesi (409,77MPa) ve en düşük basma gerilmesi tabaka derinliği (12,24µm) KNO₃ tuzuna KCl tuzu ilavesiyle elde edilmiştir.



Şekil 7.18: İyon yer değiştirme tuz cinsinin camların atmosfer yüzeylerindeki a) basma gerilmesi ve b) basma gerilmesi tabaka derinliği üzerine etkisi.



Şekil 7.19: İyon yer değiştirme tuz cinsinin camların kalay yüzeylerindeki a) basma gerilmesi ve b) basma gerilmesi tabaka derinliği üzerine etkisi.

KNO_3 ve AgNO_3 tuz karışımı ile macun tekniğiyle iyon yer değiştirme yapılmış camların yüzey basma gerilmesi, basma gerilmesi tabaka derinliği ve merkezi çekme gerilmesi değerleri Tablo 7.23'te verilmiştir. İyon yer değiştirmede kullanılan ağırlık%100 KNO_3 tuzuna AgNO_3 ilave edilmesi ile hem 425°C hem de 450°C'de saat işlem sonrasında ağırlık%100 KNO_3 tuzunun kullanılması durumuna göre daha düşük basma gerilmesi değerleri elde edildiği görülmüştür. KNO_3 ve AgNO_3 tuz karışımıyla iyon yer değiştirme esnasında daha büyük iyonik yarıçapa sahip potasyum iyonları ile daha küçük yarıçapa sahip gümüş iyonlarının da yapıya girmesi nedeniyle daha düşük basma gerilmesi elde edilmesi beklenen bir sonuçtur. İyon yer değiştirme sıcaklığının artmasıyla birlikte basma gerilmesindeki bu azalma eğilimi, literatür bilgileri ile de örtüşmekte olup kırılma yükü değerleri ile eğiliminin benzerlik gösterdiği anlaşılmıştır. FSM-6000LE cihazıyla ölçülen basma gerilmesi tabaka derinlikleri ile kesitten gerçekleştirilen SEM/EDS analizleriyle belirlenen K^+ difüzyon derinlikleri karşılaştırıldığında, yakın değerler elde edilmiştir. Basma gerilmesi tabaka derinlikleri

açısından karşılaştırma yapıldığında ise 425°C iyon yer değiştirme sıcaklığında benzer derinlikler elde edildiği, 450°C’de ise KNO₃ ve AgNO₃ tuz karışımıyla daha yüksek gerilmesi basma tabaka derinliği elde edilmiştir.

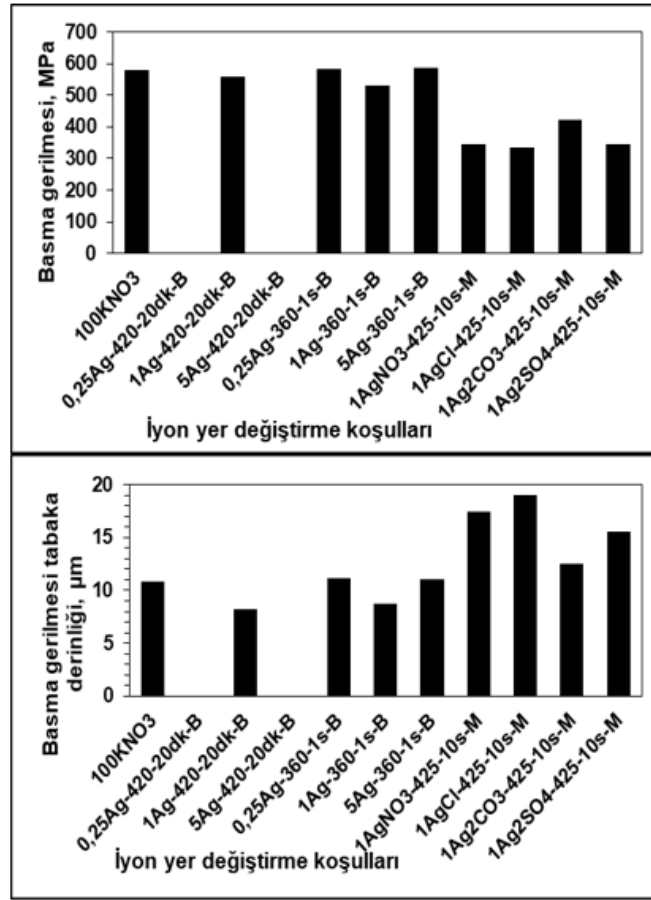
Tablo 7.23: KNO₃ ve AgNO₃ tuz karışımı ile macun tekniğiyle iyon yer değiştirme yapılmış camların basma gerilmesi, basma gerilmesi tabaka derinliği ve merkezi çekme gerilmesi değerleri.

Macun reçetesi (% ağırlık)	İyon yer değiştirme sıcaklık ve süresi	Basma gerilmesi (MPa)	Basma gerilmesi tabaka derinliği (µm)	Merkezi çekme gerilmesi (MPa)
%1 AgNO ₃ + %49 kaolen+ %50 KNO ₃	425°C 10s	483,89	10,85	4,87
	450°C 10s	177,03	16,06	2,66
%100 KNO ₃	425°C 10s	562,80	10,29	6,33
	450°C 10s	468,39	10,87	5,32

KNO₃ ve AgNO₃ eriyik tuz çözeltilerinde tek aşamalı iyon yer değiştirme uygulanmış camlarda basma gerilmesi ve basma gerilmesi tabaka derinlik değerleri ölçülememiştir. KNO₃ ve farklı gümüş tuzlarıyla çift aşamalı iyon yer değiştirme işlemi sonrasında elde edilen camların atmosfer ve kalay yüzeylerindeki basma gerilmesi, basma gerilmesi tabaka derinliği ve merkezi çekme gerilmesi değerleri Tablo 7.24 ile Şekil 7.20’de verilmiştir.

Tablo 7.24: Çift iyon yer değiştirme uygulanmış camların yüzey basma gerilmesi, basma gerilmesi tabaka derinliği ve merkezi çekme gerilmesi değerleri.

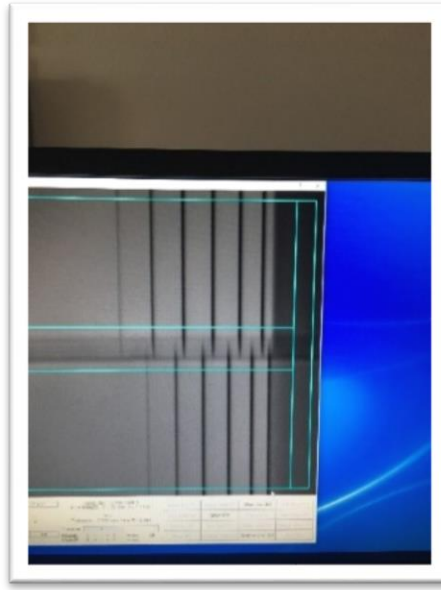
1.iyon değişimi				2.iyon değişimi				Atmosfer yüzeyi			Kalay yüzeyi		
Tuz komp. (%ağ.)	Uygulama tekniği	İşlem sıcaklığı, °C	İşlem süresi	Tuz komp. (%ağ.)	Uygulama tekniği	İşlem sıcaklığı, °C	İşlem süresi	Basma gerilmesi-CS (MPa)	Basma gerilmesi tabaka derinliği-DOL (µm)	Merkezi çekme gerilmesi-CT (MPa)	Basma gerilmesi-CS (MPa)	Basma gerilmesi tabaka derinliği-DOL (µm)	Merkezi çekme gerilmesi -CT (MPa)
100 KNO ₃	Banyo	435	8 saat	-	-	-	-	579,64	10,88	6,98	535,6	9,63	5,82
100 KNO ₃	Banyo	435	8 saat	5AgNO ₃ +95KNO ₃	Banyo	420	20 dakika	Ölçüm yapılamadı.			Ölçüm yapılamadı.		
				360		1 saat	585,87	11,09	7,14	Ölçüm yapılamadı.			
				1AgNO ₃ +99 KNO ₃		420	20 dakika	559,84	8,25	5,61	Ölçüm yapılamadı.		
				360		1 saat	530,08	8,78	5,78	Ölçüm yapılamadı.			
				0,25AgNO ₃ +99,75KNO ₃	Macun	420	20 dakika	Ölçüm yapılamadı.			Ölçüm yapılamadı.		
				360		1 saat	584,60	11,15	7,10	Ölçüm yapılamadı.			
				1 AgNO ₃ + 49 kaolen + 50 KNO ₃		425°C	10 saat	346,17	17,44	6,88	x	x	x
				1 AgCl + 49 kaolen + 50 KNO ₃				333,91	19,05	5,18	x	x	x
				1 Ag ₂ CO ₃ + 49 kaolen + 50 KNO ₃				421,87	12,48	5,18	x	x	x
				1 Ag ₂ SO ₄ + 49 kaolen + 50 KNO ₃				345,90	15,62	7,50	x	x	x



Şekil 7.20: Banyo ve macun tekniğiyle farklı koşullarda iki aşamalı iyon yer değiştirme uygulanmış camların a) basma gerilmesi ve b) basma gerilmesi tabaka derinlikleri.

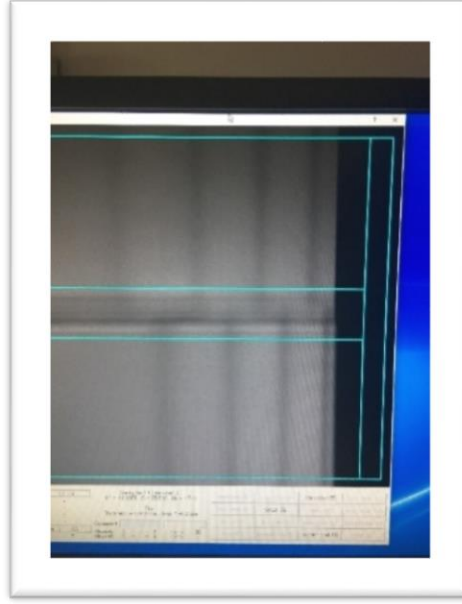
Ağ.%100KNO₃ tuz banyosunda 435°C’de 8 saat iyon yer değiştirmenin ardından cama fonksiyonel kazandırılmasıyla amacıyla ikinci iyon yer değiştirmede tuz bileşiminin etkisinin değerlendirilmesi amacıyla ağ.%KNO₃ tuzuna ağ.%0,25-1-5 oranında AgNO₃ ilaveleri yapılmış, bu banyolarda farklı sıcaklık ve sürelerde gerçekleştirilen iyon yer değiştirme proseslerinden geçirilen camların basma gerilmesi ve basma gerilmesi tabakası derinlik değerleri incelenmiştir (Şekil 7.20). %100KNO₃ tuz çözeltisinde 435°C’de 8 saatlik iyon yer değiştirmenin ardından camlara fonksiyonellik kazandırılması amacıyla ağ.%0,25 AgNO₃ +%99,75 KNO₃ ve ağ.%5 AgNO₃ + %95 KNO₃ tuz banyolarında 420°C’de 20dakika süresince iyon yer değiştirme uygulanan camlarda basma gerilmesi ölçümleri yapılamamıştır (Tablo 7.23 ve Şekil 7.21). FSM cihazında, kaynaktan gelen ışığın camın yüzeyinde kırınımı gerçekleştikten sonra kimyasal temperlenmiş camdan elde edilen “fringeler” sayesinde basma gerilmesi, basma gerilmesi tabaka derinliği ve merkezi çekme gerilmesi

değerleri ölçülebilmektedir. Düşük kırılma indisi ve yüksek ışık geçirgenliğine sahip camlarda yeterli basma gerilmesi oluşturulur ise belirgin fringeler elde edilebilmektedir (Şekil 7.16). KNO_3 tuzuyla gerçekleştirilen iyon yer değiştirmeyle elde edilen camlar, düşük kırılma indisi ($\approx 1,5\text{nm}$) ve yüksek ışık geçirgenliğine ($\approx \%90\text{-}91$) sahip camlardır. Bu camlarda meydana gelen iyon yer değiştirme işlemi sonucunda yeterli basma gerilmesi de elde edilebildiğinden dolayı fringeler belirgindir.



Şekil 7.21: KNO_3 tuzu ile iyon yer değiştirilmiş camdan elde edilen FSM görüntüsü.

Işık geçirgenliği KNO_3 tuzuyla iyon yer değiştirme uygulaması yapılmış camlara göre daha düşük ve kırılma indisi daha yüksek olan gümüş tuzlarının kullanıldığı iyon yer değiştirmelerle elde edilen camlardaki fringeler Şekil 7.22'deki gibidir. Bu camlarda, FSM kaynağından gelen ışık her tabakada farklı kırınımalar gerçekleştirdiği için sıralı fringeler gözlemlenmektedir. Bu nedenle, yüksek kırılma indisi ve düşük ışık geçirgenliğine sahip, renklenmenin net bir şekilde gözlemlendiği, gümüş nitrat ve potasyum nitrat tuz karışımlarıyla tek aşama ve yüksek sıcaklıklarda çift aşama iyon yer değişimi işleminin uygulandığı camlarda, ışık tabakalar arasından geçemediği için FSM cihazında yalnızca siyah bir görüntü oluşmuş olup, fringeler gözlemlenmemiştir.



Şekil 7.22: Gümüş ve potasyum tuzlarının karışımıyla çift iyon yer değiştirme uygulanmış camdan elde edilen FSM görüntüsü.

Benzer sıcaklık ve süre şartlarında işlem görmüş camlar arasında karşılaştırma yapıldığında, 360°C’de 1 saatlik iyon yer değiştirme işleminde camlarda KNO₃ tuzuna ağ.%0,25-1-5 oranında AgNO₃ tuzu ilavesinin camların basma gerilmesi ve basma gerilmesi tabakası değerlerinde değişime neden olmadığı, farklı AgNO₃ oranları için benzer değerler elde edildiği görülmüştür. Ağ.%1AgNO₃+%99KNO₃ tuz çözeltisinde iyon yer değiştirme sıcaklığının 360°C’den 420°C’ye çıkarılmasıyla basma gerilmesi değerinin arttığı, basma gerilmesi tabaka derinliğinin ise değişmediği tespit edilmiştir.

%100KNO₃ tuz banyosunda 435°C’de 8 saat iyon yer değiştirmenin ardından cama fonksiyonel kazandırılmasıyla amacıyla macun tekniğiyle 425°C’de 10 saatlik ikinci iyon yer değiştirme prosesinde tuz bileşiminin etkisinin değerlendirilmesi amacıyla %KNO₃ tuzuna ağ.%1 oranında AgNO₃, AgCl, Ag₂CO₃ ve Ag₂SO₄ tuzları ilave edilmiş ve camların basma gerilmesi ile basma gerilmesi tabaka derinlikleri incelenmiştir (Şekil 7.20). En yüksek basma gerilmesi (421,87MPa) ağ.%1Ag₂CO₃ ilavesiyle elde edilirken %1AgCl, %1AgNO₃ ve %1 Ag₂SO₄ ilavesiyle benzer basma gerilmesi (sırasıyla 333,91 MPa, 346,17MPa, 345,90MPa) değerleri elde edilmiştir. Basma gerilmesi tabaka derinlikleri sıralaması ise AgCl>AgNO₃>Ag₂SO₄>Ag₂CO₃ şeklindedir.

7.6. İyon Yer Değiştirme Prosesinin Camın Sertlik Değerlerine Etkisi

Macun tekniğiyle potasyum tuzları kullanılarak mukavemetlendirme amacıyla iyon yer değiştirme uygulanmış camlara 7 sn boyunca 0,49 N sabit yük altında gerçekleştirilen mikrosertlik ölçümlerine ait sonuçlar Tablo 7.25'te verilmiştir.

Tablo 7.25: Macun tekniğiyle farklı potasyum tuzlarıyla mukavemetlendirilen camların mikro sertlik değerleri.

Macun reçetesi	İyon yer değiştirme proses koşulları	Sertlik (GPa)	
		Atmosfer	Kalay
Referans	-	7,02	7,26
%100 KNO ₃	400°C 8s	7,47	7,36
	400°C 10s	6,93	7,18
	400°C 12s	6,59	7,11
	425°C 8s	6,86	7,36
	425°C 10s	6,85	7,13
	425°C 12s	7,13	7,43
	435°C 8s	7,50	7,52
	435°C 10s	7,10	6,50
	435°C 12s	7,74	6,50
	450°C 8s	6,88	7,47
	450°C 10s	7,33	7,47
	450°C 12s	7,24	7,29
	475°C 8s	6,84	7,37
	475°C 10s	7,85	7,27
	475°C 12s	6,79	6,92
% 100 KCl	450°C 10s	7,82	7,46
	475°C 10s	7,22	7,28
	500°C 10s	7,38	7,11
2:1 KNO ₃ :KCl	425°C 10s	7,45	6,99
	435°C 8s	7,10	7,02
	450°C 10s	7,40	7,20
	500°C 10s	7,52	7,56
1:2 KNO ₃ :KCl	450°C 10s	7,11	7,16
%100 K ₂ CO ₃	435°C 8s	5,87	6,85
%100 K ₂ SO ₄	435°C 8s	6,72	7,44
2:1KNO ₃ :K ₂ CO ₃	435°C 8s	6,77	7,48
2:1KNO ₃ :K ₂ SO ₄	435°C 8s	5,63	7,10

Tablo 7.25'teki değerler incelendiğinde, %100KNO₃ tuzu ile 10 saat sabit bekleme süresinde atmosfer yüzeylerinde sertlik değerlerinin artan sıcaklık ile arttığı gözlemlenmiştir. Diğer sıcaklık-süre parametreleri incelendiğinde ise herhangi bir korelasyon kurulamamakla birlikte düşük sıcaklık ve sürede yapılan iyon yer değiştirme işlemleri sonucunda sertlik değerlerinin düştüğü gözlemlenmiştir. Kalay yüzeyi incelendiğinde ise 8 saat süre ile yapılan iyon yer değiştirme işlemlerinin

hepsinde sertlik değerlerinin arttığı ve elde edilen değerlerin yaklaşık aynı değerlerde olduğu gözlemlenmiştir. İyon yer değiştirme sıcaklığının ve bekleme süresinin yüksek olması durumunda camın yapısına daha fazla potasyum iyonunun girmesi ve penetrasyon derinliğinin artmasından kaynaklı olarak cam yüzey sertlikleri de artmıştır [Gy, 2008; Toth vd., 2004; Shen vd., 2004]. Ayrıca iyon yer değiştirme ile Na^{+} 'a göre daha büyük olan K^{+} iyonlarının camın yapısına girmesi ve cam yapısındaki boşlukların doldurulması sonucunda, camda meydana gelen yoğunluk artışı sebebi ile camların yüzey sertliğinin arttığı görülmüştür [Li vd., 2014; Houerou vd., 2003]. Maksimum sertlik değeri atmosfer yüzeyi için referans cama göre $\sim 12\%$ 'lik artışla 475°C 'de 7,85 GPa olarak elde edilmiştir. Atmosfer yüzeyindeki sertlik artışının $\sim 1,5-12$ oranında, kalay yüzeylerindeki sertlik artışının ise $\sim 0,5-3$ arasında olduğu ve atmosfer yüzeylerindeki sertlik artışının kalay yüzeylerine göre daha fazla olduğu belirlenmiştir. Camın kalay yüzeylerinde indirgenmiş ve yükseltgenmiş (Sn^{+2} ve Sn^{+4}) iyonların her ikisi de bulunmaktadır. İyon yer değiştirme sonrasında camların kalay yüzeylerindeki sertlik artışının sebebi Saggiaro ve Ziemath'a (2006) göre, atmosferik oksijenin cam yüzeyine difüzyonu ile Sn^{+2} 'nin Sn^{+4} 'e yükseltgenmesi sonucu cam yüzeyinde Sn^{+4} konsantrasyonunun artması, cam yüzeyinin termal genleşme katsayısında azalmaya neden olması ve bu azalma nedeniyle, soğuma esnasında cam yüzeyinde K^{+} iyonu difüzyonundan bağımsız olarak meydana gelen basma gerilmesidir. $\%100$ KNO_3 tuz macunu ile gerçekleştirilen iyon yer değişim prosesinde bekleme sürelerinin etkisi incelendiğinde ise hem atmosfer hem de kalay yüzeylerindeki sertlik değerinde belirgin bir değişiklik olmadığı anlaşılmaktadır. $\%100$ KCl tuz macunu ile gerçekleştirilen iyon yer değiştirme proseslerinde ise atmosfer yüzeyi uygulamalarında sertlik değerlerinin arttığı, yalnızca kalay yüzeyi uygulamasının 500°C 10 saatlik çalışmasında sertlik değerinin azaldığı gözlemlenmiştir. KNO_3 tuzuna KCl , K_2SO_4 ve K_2CO_3 tuzlarının eklemesiyle hazırlanan macun karışımlarıyla iyon yer değiştirme uygulanan camların sertlik değerleri incelendiğinde ise KCl karışımları dışındaki uygulamalarda sertlik değerlerinin düştüğü gözlemlenmiştir. Ağırlıkça $\%100$ K_2SO_4 ve $\%100$ K_2CO_3 tuz macunu uygulamalarının atmosfer yüzeylerinde ise sertlik değerlerinin azaldığı gözlemlenmiştir. Macun tekniği ile yapılan iyon yer değiştirmede sıcaklığın sertlik değerlerini etkilediği, bekleme süresinin sertlik değeri üzerindeki etkisinin sıcaklığa göre nispeten daha düşük olduğu belirlenmiştir. Tüm sertlik değerlerindeki iyon yer değiştirme sonrasında meydana gelen değişimin çok düşük oranlarda olduğu

görülmüştür. Tuz cinsinin etkisinin karşılaştırıldığı sertlik değerlerinde hem atmosfer, hem de kalay yüzeyi için en fazla artışın %100KCl içeren tuz macunu ile gerçekleştirilen iyon yer değiştirme sonrası elde edildiği, diğer tuzlarda ise nispeten daha düşük olduğu görülmektedir.

Camların atmosfer yüzeylerinde macun tekniğiyle, potasyum ve gümüş nitrat tuzları ve kaolen karışımı kullanılarak mukavemet ve fonksiyonellik kazandırılması hedeflenen yapılan iyon yer değiştirme sonrasında elde edilen sertlik değerleri Tablo 7.26'da verilmiştir.

Tablo 7.26: KNO_3 ve AgNO_3 tuz karışımı ile macun tekniğiyle iyon yer değiştirme yapılmış camların mikro sertlik değerleri değerleri.

Macun reçetesi (% ağırlık)	İyon yer değiştirme sıcaklık ve süresi	Sertlik (GPa)
Referans	-	7,02
%1 AgNO_3 + %49 kaolen + %50 KNO_3	425°C 10s	6,86
	450°C 10s	6,93
%100 KNO_3	425°C 10s	6,85
	450°C 10s	7,33

Tablo 7.26'da verilen değerlerden potasyum nitrat ve gümüş nitrat tuz karışımı ile macun tekniğiyle iyon yer değiştirme yapılmış camların sertlik değerlerinin referans cama göre azaldığı görülmektedir. K^+ ve Na^+ iyonları arasında gerçekleşen yer değiştirme sonrasında camların yüzeylerinin daha büyük iyonik yarıçapa sahip olan K^+ iyonlarının Na^+ iyonlarının yerini alması sonucunda yüzeyde meydana gelen basma gerilmesi nedeniyle sertliğin artması beklenmektedir. Aynı şekilde, soda kireç silika camlarında gümüş iyon yer değiştirmede camın yüzeyinde bulunan Na^+ iyonları ile tuz banyosunda yer alan Ag^+ iyonlarının yer değiştirmesi sonucu, cam yapısına difüze olan Ag^+ iyonları, köprü yapmayan oksijen atomlarına bağlanır. Bu sayede cam matriste yer alan köprü yapmayan oksijen atomlarının sayısı azalır ve camların tokluk değeri ve dolayısıyla çizilmeye karşı dirençleri artar. İyon yer değiştirme sonrasındaki ısıtma işlemi esnasında Ag-O bağları parçalanarak Si-O ve Ag-Ag bağları oluşturulur. Nano gümüş tanelerinin cam yapısında dağılması ile cam yapısında köprü yapmayan oksijen sayısı azalır ve cam yapısı polarize olur. Sonuç olarak, Ag^+/Na^+ iyon değişimi ile camın sertlik, elastisite modülü ve tokluk değerlerinde artış olması beklenir. Ancak,

potasyum nitrat ve gümüş nitrat tuzlarıyla iyon yer değiştirme sonrası sertlik değerleri referans cama göre %1-2 oranında azalmıştır. Bunun sebebinin, iyon yer değiştirme sonrası camların yüzeyinde, basma gerilmesi oluşturan potasyum iyonlarının yanı sıra potasyuma göre daha küçük iyonik yarıçapa sahip olan gümüş iyonlarının da olması sebebiyle yüzeydeki basma gerilmesindeki azalma olduğu düşünülmektedir. İyon yer değiştirme sıcaklığının 425°C'den 450°C'ye artırılması ile daha fazla miktarda ve daha derine potasyum iyonu difüzyonu gerçekleşmesi ile sertlik değerleri artmıştır.

Mukavemetlendirme ve fonksiyonellik kazandırılması amacıyla tek ve çift aşamalı iyon yer değiştirme işlemi sonrasında elde edilen camların atmosfer ve kalay yüzeylerinin Vickers sertlik ölçümleri Tablo 7.27-7.28'de verilmiştir.

Tablo 7.27. Tek aşamalı iyon yer değiştirme sonrası camların mikro sertlik değerleri.

İyon değişimi			Sertlik (GPa)	
Tuz komp. (%ağ.)	Uygulam a tekniği	İşlem sıcaklığı ve süresi, °C	Atmosfer yüzeyi	Kalay yüzeyi
Referans	-	-	7,02	7,39
5AgNO ₃ +95KNO ₃	Banyo	435°C - 8saat	6,46	6,88
1AgNO ₃ + 99 KNO ₃			6,42	6,70
0,25AgNO ₃ +99,75KNO ₃			6,76	7,32

Tablo 7.28: Çift aşamalı iyon yer değiştirme sonrası camların mikro sertlik değerleri.

1.iyon değişimi			2.iyon değişimi			Sertlik (GPa)	
Tuz komp. (%ağ.)	Uygulam a tekniği	İşlem sıcaklığı ve süresi, °C	Tuz komp. (%ağ.)	Uygulam a tekniği	İşlem sıcaklığı ve süresi ve süresi , °C	Atmosfer yüzeyi	Kalay yüzeyi
100 KNO ₃	Banyo	435 - 8 saat	-	-	-	7,02	7,39
100 KNO ₃	Banyo	435 - 8 saat	5AgNO ₃ +95KNO ₃	Banyo	420 20 dakika	6,72	6,49
					360 1 saat	7,18	6,47
			1AgNO ₃ + 99 KNO ₃		420 20 dakika	6,80	6,71
					360 1 saat	6,91	6,69
			0,25AgNO ₃ +99,75KNO ₃		420 20 dakika	7,34	7,09
					360 1 saat	6,95	7,01
		1 AgNO ₃ + 49 kaolen + 50 KNO ₃	Macun	425 10 saat	6,63	-	
					1 AgCl + 49 kaolen + 50 KNO ₃	6,62	-
					1 Ag ₂ CO ₃ + 49 kaolen + 50 KNO ₃	6,61	-
					1 Ag ₂ SO ₄ + 49 kaolen + 50 KNO ₃	6,91	-

Çift aşamalı iyon yer değiştirme çalışmasının ardından yapılan mikro sertlik sonuçları irdelendiğinde, ikinci aşama iyon yer değiştirmede banyo yönteminin kullanıldığı camlarda kalay yüzeyi sertlik değerlerinin referans cama göre azaldığı gözlemlenmiştir. 420°C’de 20 dk. iyon yer değiştirmede, atmosfer ve kalay yüzeyi sertlik değerleri incelendiğinde, tuz banyosundaki Ag⁺ iyon konsantrasyonu arttıkça sertlik değerlerinin azaldığı gözlemlenmiştir. 360°C’de 1s. iyon yer değiştirmede, sertlik değerleri ile tuz banyosundaki artan gümüş konsantrasyonu arasında doğrusal bir ilişki kurulamamıştır. %100KNO₃ tuz banyosunda yapılan mukavemetlendirmenin ardından ikinci aşama iyon yer değiştirmenin macun yöntemiyle uygulandığı camların atmosfer yüzeyi sertlik değerlerinin ise referans cama göre azaldığı gözlemlenmiştir.

7.7. İyon Yer Değiştirme Prosesinin Potasyum Difüzyonuna Etkisi

Potasyum iyonlarının derinlik/konsantrasyon profilinin çıkarılması ve iyon yer değişim prosesinin potasyumunun cam içerisindeki penetrasyon derinliğine etkisinin belirlenmesi amacıyla farklı potasyum tuzlarının ve tuz karışımlarının macun uygulamasıyla iyon yer değişimi uygulanmış camların kesit yüzeyinden alınan SEM/EDS analizlerine ait sonuçlar Tablo 7.29- 7.30'da verilmiştir. Tablolarda sadece yüzeyden kesit boyunca derine doğru ilerledikçe değişiklik gösteren elementler olan potasyum ve sodyum miktarları verilmiştir, magnezyum, alüminyum, kalsiyum, silisyum ve oksijen elementlerinin miktarları verilmemiştir.

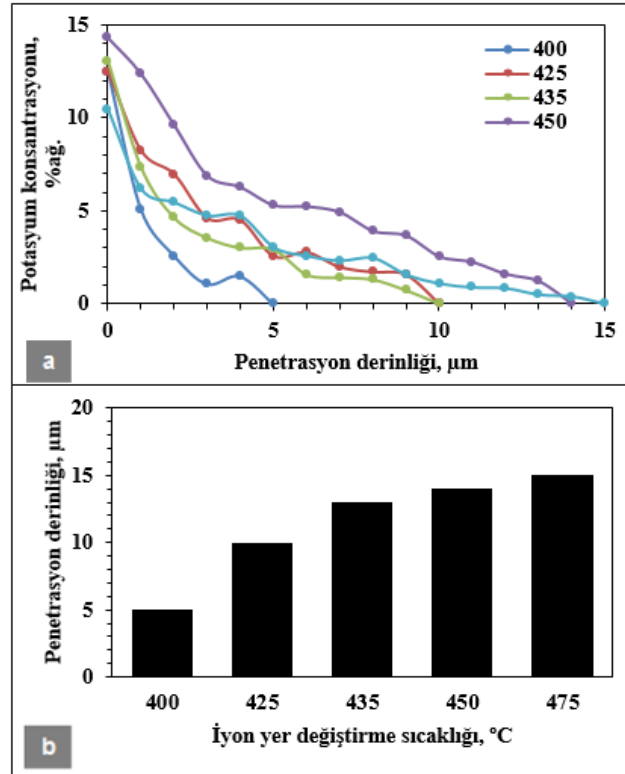
Tablo 7.29: %100 KNO₃ tuzuyla 400-425-435-450-475°C sıcaklıklarda 8-10-12 saat iyon yer değiştirme uygulanmış camların atmosfer yüzeylerinin elementel derinlik profil değerleri.

Numune	Element	Derinlik, µm																						
		Yüzey	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
%100KNO ₃ 400°C-8s	Na	1,92	2,8	4,67	6,65	6,6	8,68	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	K	12,48	5,07	2,59	1,06	1,48	0	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
%100KNO ₃ 400°C-10s	Na	3,46	4,22	5,25	6,18	6,54	7,46	7,65	7,76	7,93	7,91	7,66	7,91	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	K	9,19	8,52	5,67	3,72	2,43	1,1	0,66	0,32	0,25	0,22	0,1	0	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
%100KNO ₃ 400°C-12s	Na	2,45	3,81	4,64	5,65	6,37	7,16	7,69	7,87	8,14	8,21	8,39	8,33	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	K	10,66	9,47	7,63	5,5	3,79	2,41	1,73	0,84	0,45	0,26	0,15	0	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
%100KNO ₃ 425°C-8s	Na	1,92	1,81	2,22	3,26	4,42	5,21	6,17	6,44	6,51	7,69	8,23	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	K	12,48	8,23	6,96	4,6	4,5	2,56	2,77	1,98	1,71	1,57	0	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
%100KNO ₃ 425°C-10s	Na	2,23	3,54	3,73	4,97	6,08	7	7,41	7,96	8,04	8,2	8,57	8,8	8,96	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	K	12,74	10,17	9,42	6,62	4,37	3,24	2,29	1,55	1,02	0,55	0,39	0,14	0	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
%100KNO ₃ 425°C-12s	Na		2,02	2,76	3,61	4,63	5,26	5,51	6,41	6,81	7,13	7,56	7,84	7,84	8,43	9,01	8,75	8,7	9,1	x	x	x	x	x
	K	12,3	9,94	9,03	7,85	6,7	6,2	5,34	4,35	3,82	3,25	2,68	1,89	1,2	0,96	0,34	0,2	0,1	0	x	x	x	x	x
%100KNO ₃ 435°C-8s	Na	2,18	4,69	6,1	6,75	8,04	8,19	8,94	8,79	8,69	8,63	8,80	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	K	13,06	7,34	4,63	3,54	3	2,92	1,57	1,41	1,3	0,73	0	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
%100KNO ₃ 435°C-10s	Na	1,68	1,41	2,59	4,66	5,47	6,46	6,43	7,57	7,73	8,27	8,09	8,33	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	K	12,45	12,22	7,87	5,55	4,73	3,19	3,12	2,73	2,13	1,88	0,76	0,67	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
%100KNO ₃ 435°C-12s	Na	1,59	2,89	3,53	4,2	4,84	5,31	5,83	6,65	6,87	6,92	7,39	7,47	8,34	8,84	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	K	13,76	11,61	11,01	10,79	10,66	9,03	8,2	6,31	5,01	4,95	3,68	2,12	1,17	0,8	x	x	x	x	x	x	x	x	x
%100KNO ₃ 450°C-8s	Na	1,51	1,23	1,28	2,37	3,22	3,93	5,03	5,8	6,72	7,13	6,95	8,37	7,76	8,13	8,33	x	x	x	x	x	x	x	x
	K	14,31	12,37	9,61	6,89	6,28	5,31	5,24	4,93	3,92	3,67	2,55	2,25	1,61	1,22	0,98	x	x	x	x	x	x	x	x
%100KNO ₃ 450°C-10s	Na	1,87	2,45	3,27	4,09	4,97	5,76	6,17	6,84	7,41	8,04	8,18	8,21	8,18	8,48	8,45	x	x	x	x	x	x	x	x
	K	11,33	11,37	9,74	8,06	6,49	5,27	4,43	3,22	2,61	1,65	1,19	0,59	0,26	0,17	0	x	x	x	x	x	x	x	x
%100KNO ₃ 450°C-12s	Na	1,5	1,79	2,21	3,16	3,74	4,58	5,52	5,95	6,63	6,85	7,51	7,78	8,29	8,34	8,33	8,18	8,84	x	x	x	x	x	x
	K	13,1	11,46	10,47	9,09	8,49	6,98	5,62	4,81	4,15	3,33	2,71	2,33	1,81	1,33	1,08	0,70	0	x	x	x	x	x	x
%100KNO ₃ 475°C-8s	Na	3,99	4,86	5,27	6,17	6,29	7,15	7,91	7,99	8,83	8,52	9,67	9,19	8,29	9,50	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	K	10,46	6,18	5,45	4,74	4,73	3,04	2,57	2,32	2,46	1,57	1,09	0,89	0,84	0,50	x	x	x	x	x	x	x	x	x
%100KNO ₃ 475°C-10s	Na	4	3,83	4,29	4,77	5,25	5,69	5,98	6,34	7,02	6,96	7,33	7,49	7,86	7,95	8,45	8,47	8,54	8,62	x	x	x	x	x
	K	9	8,34	7,26	6,97	5,97	5,52	4,70	4,25	3,75	3,10	2,48	2,39	1,8	1,46	1,29	0,82	0,56	0	x	x	x	x	x
%100KNO ₃ 475°C-12s	Na	1,61	1,63	1,67	1,75	2,20	2,49	2,98	3,14	3,56	3,99	4,16	4,59	5,05	5,10	5,62	6,06	6,19	6,81	7,21	7,25	7,57	7,83	7,02
	K	14,44	14,18	13,58	13,29	13,3	12,91	12,06	11,59	10,58	9,17	8,68	7,76	7,16	6,41	4,90	4,77	4,44	2,97	2,84	2,58	2,37	1,37	0,90

Tablo 7.30: Karışım tuzlarıyla farklı sıcaklık ve sürelerde iyon yer değiştirme uygulanmış camların atmosfer yüzeylerinin elementel derinlik profil değerleri.

Numune	Element	Derinlik, μm																											
		Yüzey	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	
2:1 KNO ₃ :KCl-425°C-10s	Na	2,26	3,19	4,16	4,92	5,63	6,47	6,9	7,05	7,51	8,15	7,91	8,44	8,74	8,87	9,09	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	K	10,68	9,59	8,63	7,18	5,97	4,76	3,99	2,87	2,28	1,25	0,87	0,57	0,33	0,26	0	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
2:1 KNO ₃ :KCl-435°C-8s	Na	3,12	4,42	4,91	5,66	5,84	6,68	7,95	8,41	8,78	8,93	9,07	9,64	9,81	9,83	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	K	4,54	3,34	2,78	2,38	2,2	2,09	1,77	1,58	1,35	1,13	0,92	0,86	0,55	0	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
2:1 KNO ₃ :KCl-450°C-10s	Na	3,42	3,8	4,47	5,08	5,8	6,09	6,58	6,79	7,45	7,61	7,62	8,09	8,3	8,41	8,4	8,54	8,6	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	K	8,55	7,8	6,76	6,03	5,36	4,47	3,81	3,22	2,61	2,08	1,34	0,94	0,62	0,45	0,33	0,14	0	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
2:1 KNO ₃ :KCl-500°C-10s	Na	1,8	1,81	2,18	2,53	2,75	3,09	3,33	3,73	4,16	4,51	4,91	5,23	5,54	5,83	6,18	6,36	6,51	6,89	7,07	7,3	7,61	7,82	7,6	7,92	7,79	8,02	8,08	
	K	11,87	11,6	11,12	10,61	10,05	9,36	9,01	8,68	7,79	7,52	6,77	5,96	5,48	5	4,28	3,73	3,29	2,79	2,35	1,83	1,62	1,27	1,06	0,77	0,62	0,45	0	
%100K ₂ CO ₃ -435°C-8s	Na	4,05	4,97	6,38	6,72	8,07	8,52	8,68	8,58	8,97	8,89	9,17	9,91	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
	K	9,89	8,05	6,53	6,2	4,98	3,85	3,74	3,52	3,13	2,87	1,18	0	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
%100K ₂ SO ₄ -435°C-8s	Na	4,52	5,65	5,27	5,31	5,98	7,54	8,74	9,19	9,2	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
	K	5,68	5,09	4,81	4,59	3,09	2,38	1,49	0,71	0	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
2:1 KNO ₃ :K ₂ CO ₃ -435°C-8s	Na	2,55	3,36	3,02	3,35	4,24	5,94	5,49	7,07	7,78	8,38	8,73	9,06	9,26	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
	K	9,06	8,25	7,36	6,67	6,17	4,66	4,47	3	1,86	1,28	0,92	0,51	0	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
2:1 KNO ₃ :K ₂ SO ₄ -435°C-8s	Na	1,23	2,29	2,73	3,61	4,13	5,39	5,73	5,95	7,14	8,38	8,54	8,57	8,64	9,1	9,3	9,2	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
	K	14,38	12,71	11,22	9,14	9,25	8,25	7,86	7,24	5,29	6,67	4,53	4,24	4,09	3,12	1,89	0	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	

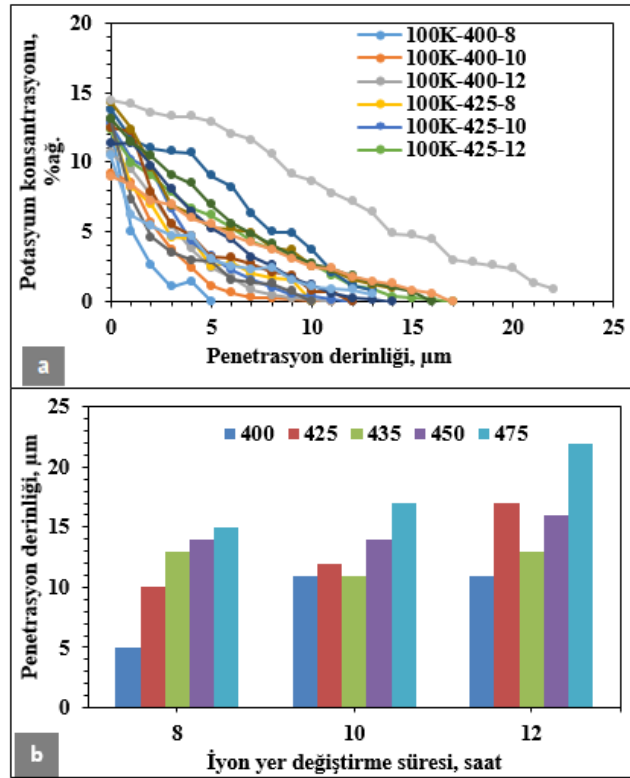
Tablo 7.29- 7.30 incelendiğinde cam yüzeyinden, camın iç kısmına gidildikçe potasyum miktarının azaldığı ve sodyum miktarının arttığı anlaşılmaktadır. Potasyum konsantrasyonunun derinliğe bağlı değişimi, potasyum iyonlarının difüzyon hızı ve yer değiştiren iyonların miktarı hakkında bilgi vermekte ve iyon yer değiştirme proses şartlarına bağlı olarak değişmektedir. Şekil 7.23-7.24 ve 7.25’de iyon yer değişim sıcaklık, süre ve tuz cinsinin potasyum derinlik/konsantrasyon ilişkisine ve maksimum penetrasyon derinliklerine etkisi karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir.



Şekil 7.23: %100 KNO₃ tuz macunuyla ve 8 saat sabit bekleme süresinde iyon yer değiştirme uygulanmış camların atmosfer yüzeylerinde iyon yer değiştirme sıcaklığına bağlı olarak a) potasyum derinlik profili ve b) potasyum penetrasyon derinliği.

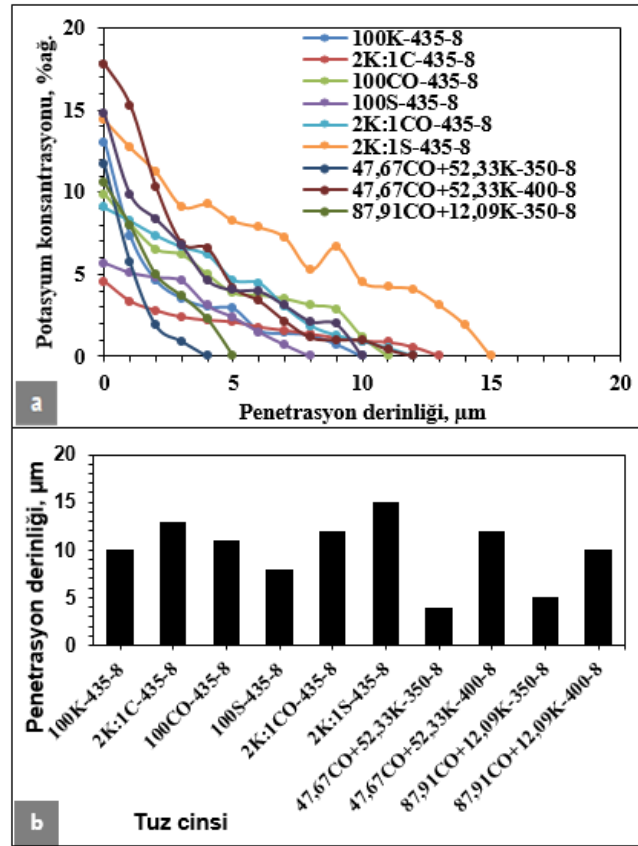
Şekil 7.18’de %100 KNO₃ tuz macunuyla 400°C-475°C arası sıcaklıklarda 8 saat süresince uygulanan iyon yer değişim prosesi sonucunda, artan sıcaklık ile birlikte potasyum iyonunun camın atmosfer yüzeyindeki penetrasyon derinliğinin ve konsantrasyonunun arttığı görülmektedir. Sıcaklık arttıkça potasyum iyonu penetrasyonundaki artışın yanı sıra camların ağırlıkları da artmıştır. Penetrasyon derinliği ile sıcaklık arasındaki ilişki, ağırlık artışı ile sıcaklık arasındaki ilişkiyle

benzerdir. Bu durum, artan sıcaklıkla beraber iyon yer değiştirme esnasında cam matrikse difüze olan potasyum iyonu sayısının arttığı ve sıcaklıkla orantılı olarak daha derinlere penetre olduğu belirlenmiştir. Mukavemet değerlerinde ise en yüksek değer 435°C’de, en düşük değer ise 475°C’de elde edilmiş olup, cam mukavemetindeki azalmanın ise cam geçiş sıcaklığına yaklaşılması ile camda oluşan gerilme gevşemesinden kaynaklı olduğu dūřünülmüř olup, penetrasyon derinliği arttıkça cam yüzeyinde meydana gelen basma gerilmesinin azaldığı gözlemlenmiştir.



şekil 7.24: %100 KNO₃ tuz macunuyla ve 400-425-435-450-470°C sabit sıcaklıklarda 4-8-12 saat iyon yer değiştirme uygulanmış camların atmosfer yüzeylerinde iyon yer değiştirme süresine bağlı olarak penetrasyon derinliğine etkisi a) potasyum derinlik profili ve b) potasyum penetrasyon derinliği.

şekil 7.19’deki grafiklerden, potasyum iyonlarının camın atmosfer yüzeyindeki penetrasyon derinliklerinin artan sıcaklık ve bekleme süresine bağlı olarak arttığı görülmüştür.



Şekil 7.25: Tuz macun cinsinin camların atmosfer yüzeyindeki a) potasyum derinlik profili ve b) potasyum penetrasyon derinliği.

Bu sonuçlar, K_2SO_4 tuzunun, macun tekniğiyle mukavemetlendirme işlemlerinde kullanılmak üzere uygun bir katkı olduğunu göstermektedir. Ağ.%100 K_2CO_3 ve ağ.%100 K_2SO_4 tuzlarıyla yapılan iyon yer değiştirmelerde K^+ iyonu penetrasyon değerlerinin ağ.%100 KNO_3 tuzuna oranla düşük olduğu görülmektedir.

7.8. İyon Yer Değiştirme Prosesinin Etkin Difüzyon Katsayısına Etkisi

Difüzyon katsayısını hesaplamak için kullanılan çeşitli yöntemlere örnek Green ve Boltzmann-Matano yaklaşımlarıdır. Ergimiş tuz banyosuna daldırma şeklinde uygulanan işlemlerde genel olarak Boltzmann-Matano yöntemi kullanılmaktadır. Camın tek yüzeyine macun şeklinde uygulanan iyon değişim işlemlerinde ise koşullar değiştiğinden İkinci Fick Kanununa Green'in getirdiği çözüm daha tutarlı sonuçlar vermektedir [Karlsson vd., 2010]. Difüzyon katsayısı hesaplamak için kullanılan, İkinci Fick kanununa bir çözüm yolu olan Green's fonksiyonu Eşitlik 7.3'te verilmiştir. Green's fonksiyon modelinde hesaplamalar, difüzyon katsayısının,

difüzyon iyonlarının konsantrasyonundan ve iyon yer değişim süresinden bağımsız olduğu varsayımına dayanmaktadır. Ayrıca; $t=0$ 'da, camın yüzeyindeki tuz tabakasında sınırlı miktarda fakat maksimum konsantrasyonda difüzyon iyonlarının bulunduğu varsayılmaktadır. Matematiksel açıdan ayrıca, cam yüzeyine uygulanan tuz sonsuz ince ve tuzdaki difüzyon katsayısı camdaki difüzyon katsayısına eşittir. Bu nedenle, macun uygulamaları ile iyon yer değiştirme işlemi gerçekleştirilen çalışmalarda ise Green's fonksiyon modelinin uygulanması gerekmektedir [Karlsson vd., 2010].

$$C = \frac{A}{\sqrt{t}} \times e^{-x^2/4\bar{D}t} \quad (7.3)$$

Burada;

- C : Difüze olan türlerin konsantrasyonu
- A : Sabit
- t : Süre (s)
- x : Difüzyon mesafesi (cm).
- $\bar{D}$: Etkin difüzyon katsayısı (cm²/s)

Green's fonksiyonunda, eşitliğin her iki tarafının logaritması alınarak, $\ln C$ ile difüzyon mesafesinin karesi (x^2) arasında çizilen grafiğin eğimi ($-1/4\bar{D}t$) değerini vermektedir. Bu hesaplama, etkili difüzyon katsayısının, difüzyon iyonlarının konsantrasyonu ve zamandan bağımsız olduğu matematiksel varsayımına dayanmaktadır. Ayrıca; tuz içerisindeki etkin difüzyon katsayısının, camdaki etkin difüzyon katsayısına eşit olduğu kabul edilmektedir. İyon yer değiştirme proses şartlarına bağlı olarak hesaplanan etkin difüzyon katsayıları Tablo 7.31'de verilmiştir.

Tablo 7.31: Green's Fonksiyonu ile hesaplanan etkin difüzyon katsayısı değerleri.

Tuz kompozisyonu	İşlem sıcaklığı, °C	İşlem süresi, saat	Etkin difüzyon katsayısı, cm ² /s	
			Atmosfer yüzeyi	Kalay yüzey
%100KNO ₃	400	8	7,16x10 ⁻¹³	1,48x10 ⁻¹³
		10	1,38x10 ⁻¹²	3,90x10 ⁻¹²
		12	1,15x10 ⁻¹²	1,54x10 ⁻¹²
	425	8	3,79x10 ⁻¹²	2,15x10 ⁻¹²
		10	2,00x10 ⁻¹²	2,81x10 ⁻¹²
		12	3,57x10 ⁻¹²	3,03x10 ⁻¹²
	435	8	5,54x10 ⁻¹²	3,11x10 ⁻¹²
		10	3,14x10 ⁻¹²	2,66x10 ⁻¹²
		12	2,04x10 ⁻¹²	2,42x10 ⁻¹²
	450	8	7,17x10 ⁻¹²	3,67x10 ⁻¹²
		10	2,84x10 ⁻¹²	2,31x10 ⁻¹²
		12	4,78x10 ⁻¹²	2,35x10 ⁻¹²
%100KCl	475	8	5,75x10 ⁻¹²	2,60x10 ⁻¹²
		10	7,08x10 ⁻¹²	5,22x10 ⁻¹²
		12	1,41x10 ⁻¹⁰	1,07x10 ⁻¹²
%100KCl	450	10	1,11x10 ⁻¹²	*
	475	10	3,11x10 ⁻¹²	4,92x10 ⁻¹²
	500	10	9,25x10 ⁻¹²	2,80x10 ⁻¹²
2:1 KNO ₃ :KCl	425	10	3,11x10 ⁻¹²	1,99x10 ⁻¹²
	435	8	7,28x10 ⁻¹²	2,07x10 ⁻¹²
	450	10	4,11x10 ⁻¹²	3,03x10 ⁻¹²
	500	10	1,30x10 ⁻¹¹	1,20x10 ⁻¹¹
1:2 KNO ₃ :KCl	450	10	4,18x10 ⁻¹²	2,34x10 ⁻¹²
%100 K ₂ CO ₃	435	8	5,43x10 ⁻¹²	2,64x10 ⁻¹²
%100 K ₂ SO ₄	435	8	2,14x10 ⁻¹²	2,01x10 ⁻¹²
2:1 KNO ₃ :K ₂ CO ₃	435	8	3,76x10 ⁻¹²	2,93x10 ⁻¹²
2:1 KNO ₃ :K ₂ SO ₄	435	8	1,04x10 ⁻¹¹	3,92x10 ⁻¹¹

*: Potasyum penetrasyonu 1 µm olduğundan hesaplanamamıştır.

7.9. Çift İyon Yer Değiştirme Yapılmış Camlarda Antibakteriyellik Testi

Bu tez çalışmasında geliştirilen gümüş taneleri içeren cam örneklerinden üretilen numuneler arasından seçilen farklı gümüş oranlarında iyon yer değiştirme yapılmış üç numuneye antibakteriyel aktivite testi uygulanmıştır. Yapılan testlerde işlem görmemiş SLS camları kontrol numunesi olarak kullanılmıştır. Her test için 3 kontrol numunesi hazırlanmıştır. Kontrol ve test numunelerindeki mikrobiyal büyümenin değerlendirilmesi başlangıç ve 24 saat sonunda gerçekleştirilmiştir. Numunelerin başlangıç yükü (bakteri aşı solüsyonu plaka yüzeyine yayıldıktan sonra yaklaşık 10 dk. içerisindeki bakteri miktarı) ve 24. saat sonrası bakteri yükü karşılaştırıldığında,

bakteri yükündeki Log azalma değeri 2'den büyük olduğunda antibakteriyel özellik göstermektedir.

Tablo 7.32'de test edilen numunelere ait sonuçlar verilmiş olup, teste tabi tutulan numunelerde (ikinci iyon değişimi 360°C'de 1 saat boyunca ağı.%0,25 AgNO₃+%99,75 KNO₃, ağı.%1AgNO₃+%99KNO₃, ağı.%5AgNO₃+%95KNO₃ tuz banyolarında gerçekleştirilen camlar) antibakteriyel etki gözlemlenmiştir.

%5 gümüş nitrat içeren banyoda işlem görmüş camlarda bakteri ekimi sonrası ilk anlardan itibaren bakteri sayısı $3,45 \times 10^5$ değerlerinden, $4,87 \times 10^4$ değerlerine düşmüş, numune çok hızlı bir şekilde antibakteriyel etki göstermeye başlamıştır. %0,25 gümüş nitrat içeren banyoda iyon yer değiştirilmiş ve ardından yapıdaki Ag⁺ iyonlarının bir kısmı ısıtılma işlemi ile metalik hale getirilmiş numunede, gümüş miktarı düşük olmasına karşın antibakteriyel özellik göstermiştir. Bunun sebebinin, literatürde de açıklandığı gibi yapıda bulunan nanotanelerin, gümüş iyonlarının hücre yapısına taşınmasını kolaylaştırması ve aynı zamanda hücre zarına ulaşan nanotanelerin, yapılarından hücreye gümüş iyonu salmaları olarak düşünülmüştür.

Üretilen bu camların, bankamatik, cep telefonu, tablet, bilgisayar vb. ekranlarında, temiz oda-steril kalması istenen laboratuvar ekipmanlarında (cam içeren kısımlar), halka açık metro-tuvalet vb. mekanlarda, bakteri oluşumu istenmeyen araç camlarında, beyaz eşya dış yüzeylerinde, çeşitli züccaciye ve dekorasyon ürünlerinde kullanım alanı bulabileceği düşünülmektedir.

Tablo 7.32: JIS Z 2801 Standardına göre yapılan antibakteriyel özellik test sonuçları.

Numune Adı	<i>E.coli</i>		LOG AZALMA**	NUMUNE (6cmx6cm)
	Mikrobiyal yük (kob/ml)*			
	Başlangıç	24.saat		
1.iyon değişimi: %100KNO ₃ 435°C 8s İkinci iyon değişimi: %5 AgNO ₃ + %95 KNO ₃ 360°C 1s	4,87x10 ⁴	<10	>3,6	
Kontrol Numunesi (ŞİŞECAM SLS- 1,1mm)	3,45x10 ⁵	6,00x10 ⁵	-0,3	
Bakteri Kontrol	2,77x10 ⁵	2,92x10 ⁵		
1.iyon değişimi: %100KNO ₃ 435°C 8s İkinci iyon değişimi: %0,25 AgNO ₃ + %95 KNO ₃ 360°C 1s	3,95x10 ⁵	<10	>4,07	
1.iyon değişimi: %100KNO ₃ 435°C 8s İkinci iyon değişimi: %1 AgNO ₃ + %95 KNO ₃ 360°C 1s	4,40x10 ⁵	<10	>4,12	
Kontrol Numunesi (Şişecam SLS- 1,1mm)	4,85x10 ⁵	5,60x10 ⁵	-0,59	
Bakteri Kontrol	3,10x10 ⁵	9,20x10 ⁴		

*kob: Koloni oluşturan birim, **LOG azalma= [Log Başlangıç yük(kob/ml)-Log 24.saat yük(kob/ml)]-Log değişim Bakteri Kontrol

7.10. Genel Değerlendirme ve İrdeleme

Tez çalışmasında ilk olarak mukavemetlendirme, potasyum tuzlarıyla macun tekniğiyle yapılan iyon yer değiştirmeler ile gerçekleştirilmiştir. İkinci olarak mukavemetlendirme ve fonksiyonellik kazandırma çalışmaları tek aşamalı potasyum nitrat ve gümüş nitrat tuz karışımlarıyla macun tekniğiyle ve banyo tekniğiyle uygulanmıştır. Son olarak ise mekanik özelliklerinin geliştirilmesi ile birlikte fonksiyonellik kazandırma çalışmaları iki aşamalı iyon yer değiştirme yöntemiyle uygulanmıştır. Bu nedenle, genel değerlendirme ve sonuçlar bölümü üç aşamada incelenmiştir.

7.10.1. Mukavemetlendirme Amacıyla Potasyum Tuzları ile Macun Tekniğiyle Gerçekleştirilen İyon Yer Değiştirme Uygulamalarının Değerlendirilmesi

Tez çalışmasında tuz macunları ile:

- Tuz macun bileşimi ve bekleme süresi sabit tutularak, 400°C-500°C aralığındaki 6 farklı sıcaklıkta,
- Tuz macunu ve sıcaklık sabit tutularak, 3 farklı bekleme süresinde (8, 10 ve 12 saat),
- Sıcaklık ve bekleme süresi sabit tutularak; a) 435°C 8 saat için 6 farklı tuz macun bileşiminde (ağ.%100KNO₃, ağ.2:1 KNO₃:KCl, ağ.%100K₂CO₃, ağ.2:1 KNO₃:K₂CO₃, ağ.%100K₂SO₄, ağ.2:1 KNO₃:K₂SO₄, b) 350°C ve 400°C 8 saat için 2 farklı tuz macun karışımında (ağ.%47,67 K₂CO₃+%52,33KNO₃, ağ.%87,91K₂CO₃+%12,09KNO₃)

iyon yer değiştirme denemeleri yapılarak sıcaklığın, sürenin ve tuz bileşiminin camın yüzey özelliklerine etkisi incelenmiştir.

İyon yer değiştirme süresinin etkisi değerlendirildiğinde;

- 435°C-8 saat üzeri sıcaklık ve sürelerde cam yüzeyinde meydana gelen gerilme gevşemesinden dolayı kırılma yükleri azalmıştır.
- Sabit sıcaklıklarda artan iyon yer değiştirme süresiyle basma gerilmesi değerlerinin azaldığı, basma gerilmesi tabakalarındaki değişim için ise artma ya da azalma şeklinde bir genellenmenin yapılamayacağı görülmüştür.
- İyon yer değiştirme süresinin arttırılması, gün ışığı, güneş enerjisi, UV ve IR geçirgenliklerinde referans cama kıyasla belirgin bir değişikliğe neden olmamıştır.
- Sabit iyon yer değiştirme sıcaklığında artan süreyle beraber, camdaki ağırlık artış miktarının yükseldiği izlenmiştir. Bununla birlikte; sıcaklıktaki artışın, bekleme süresindeki artışa göre ağırlık değişiminde daha etkin olduğu belirlenmiş olup, bu durum K⁺ iyonu difüzyonunda sıcaklığın daha etkin bir proses parametresi olmasından kaynaklıdır.

- İyon yer değiştirme sıcaklık ve süresinin cam özelliklerine etkisi beraber değerlendirildiğinde, KNO_3 tuzuyla macun tekniğiyle mukavemetlendirme için optimum proses koşulları 435°C 8 saat olarak belirlenmiştir.

Tuz bileşiminin etkisi değerlendirildiğinde;

- KNO_3 tuzuna ilave edilen tuz katkılarının camın kırılma yükünü arttırma sıralaması $\text{K}_2\text{SO}_4 > \text{KCl} > \text{K}_2\text{CO}_3$ şeklinededir. Bunun sebebinin; difüzyon katsayısı sıralamasının $\text{SO}_4^- > \text{Cl}^- > \text{CO}_3^-$ şeklinde olması dolayısıyla SO_4^{2-} anyonlarının $\text{K}^+ \rightleftharpoons \text{Na}^+$ değişim sürecini hızlandırması olduğu düşünölmüştür. Bu durum, en yüksek basma gerilmesi ve basma gerilmesi tabaka derinliklerinin K_2SO_4 içeren macun karışımlarıyla iyon yer değiştirme işlemi uygulanmış camlarda görölmesine neden olmuştur.
- Aynı proses koşullarında sadece K_2CO_3 ve K_2SO_4 tuzlarıyla iyon yer değiştirme uygulanan camların kırılma yükleri, KNO_3 ile yapılan işleme göre oldukça düşüktür. Bunun sebebinin, erime sıcaklıkları (K_2CO_3 : 891°C ve K_2SO_4 : 1069°C) yüksek olan bu tuzlar için 435°C iyon yer değiştirme sıcaklığının K^+ iyonlarının mobilitesinin artması için yeterli gelmemesi olarak düşünölmüştür. K_2CO_3 ve K_2SO_4 tuzlarıyla yapılan iyon yer değiştirmelerde sıcaklığın 435°C 'nin üzerine çıkarılması gereklidir ancak artan sıcaklığın çalışmada kullanılan SLS camlarında yapısal gevşemeye neden olması, bu tuzların tek başlarına (ör. %100 K_2SO_4) mukavemetlendirme için uygun olmadığını göstermiştir.
- KNO_3 tuzuna K_2SO_4 , KNO_3 ve KCl tuzlarının ilavesiyle hazırlanan karışımlarla gerçekteştirilen iyon yer değiştirme sonucunda ASTM C1422/C1422M standardına göre, SEVİYE 3-4 aralığında yüzey basma gerilmesi (Standartta; Seviye 3—Yüzey basma tabakası gerilimi, $>345 \text{ MPa} \leq 517 \text{ MPa}$ aralığında, Seviye 4—Yüzey basma tabakası gerilimi, $>517 \text{ MPa} \leq 690 \text{ MPa}$ aralığındadır) ve SEVİYE A (Seviye A—Basma tabakası derinliği, $\leq 50 \mu\text{m}$ 'dur) basma gerilmesi tabaka derinlikleri elde edilmiştir.
- K_2CO_3 tuzunun cam numunelerin geçirgenlik değerinde az da olsa azalmaya ve kırılma indisinde ise artmaya neden olduğundan ve cam yüzeyinde sarı lekeler oluşturduğundan, kimyasal mukavemetlendirme için kullanılan tuzlar

arasında camın optik özellikleri açısından en olumsuz etkiye sahip tuz olduğu görülmüştür.

Macun tekniğiyle mukavemetlendirme sonuçları irdelendiğinde, çalışmada kullanılan ince soda kireç silika camı için optimum iyon yer değiştirme koşullarının 435°C 8 saat olduğu, KNO₃ tuzuna yapılacak en uygun tuz katkısının ise K₂SO₄ olduğu belirlenmiştir. Uygulama şekli nedeniyle macun tekniğinin seçili bölgelerin mukavemetlendirilmesinde kullanılabileceği, cam yüzeyini özelliklerinin istenen paternde modifiye edilebileceği ve macun tekniğinin kullanım alanını genişletilebileceği öngörülmektedir.

7.10.2. Mukavemetlendirme ve Fonksiyonellik Kazandırma Amacıyla Potasyum Nitrat ve Gümüş Nitrat Tuz Karışımı ile Macun Tekniğiyle Yapılan İyon Yer Değiştirme Değerlendirmeleri

Ağ.%1 AgNO₃ + %49 kaolen + %50 KNO₃ karışımının macun tekniğiyle tüm yüzeye homojen uygulanamamasından dolayıyla, referans cama kıyasla kırılma yükünde artış olması, yüzeyde basma gerilmesi oluşturulabilmesi, absorbans grafiklerinde gümüş nanotanelerin varlığını gösteren SPR pikleri elde edilebilmiş olmasına rağmen, iyon yer değiştirme sonrası cam yüzeyinde homojen sarı renk elde edilememesinden dolayı camlara mukavemet ve fonksiyonellik kazandırmada etkili bir teknik olmadığı görülmüştür.

7.10.3. Mukavemetlendirme ve Fonksiyonellik Kazandırılması Amacıyla Potasyum ve Gümüş Tuz Karışımlarıyla Tek ve Çift Aşamalı İyon Yer Değiştirme Değerlendirmeleri

Tek ve çift aşamalı mukavemet ve fonksiyonellik kazandırma amaçlı iyon yer değiştirme deneyleriyle,

- Sıcaklık ve bekleme süresi sabit tutularak (435°C 8 saat) tek aşamalı iyon yer değiştirme prosesinde KNO₃ tuz banyosuna katkı olarak ilave edilen farklı oranlarda (ağ.%0,25-1-5) AgNO₃ tuzunun etkisi,
- Birinci iyon yer değiştirmenin ağ.%100KNO₃ tuz çözeltisinde 435°C’de 8 saat süresince gerçekleştirilen camlarda, fonksiyonellik kazandırılması amacıyla ve banyo tekniğiyle gerçekleştirilen ikinci iyon yer değiştirme işleminde AgNO₃

katkısı (ağ.%0,25-1-5), artan sıcaklık (360-420°C) ve sürenin (20 dakika ve 1 saat) etkisi,

- Birinci iyon yer değiştirmenin ağ.%100KNO₃ tuz çözeltisinde 435°C’de 8 saat süresince gerçekleştirilen camlarda, fonksiyonellik kazandırılması amacıyla ve macun tekniğiyle gerçekleştirilen ikinci iyon yer değiştirme işleminde sıcaklık ve bekleme süresi sabit tutularak farklı gümüş tuzlarının (AgNO₃, AgCl, Ag₂CO₃, Ag₂SO₄) etkisi incelenmiştir.

Tek aşamalı iyon yer değiştirme prosesinde artan AgNO₃ katkısıyla, iyon yer değiştirme esnasında iyonik yarıçapı daha büyük olan K⁺ iyonu (138pm) beraber, daha küçük iyonik yarıçapa sahip Ag⁺ iyonlarının da (115pm) cam yapısına girmesi nedeniyle camların kırılma yükü azalmıştır. Bunun sebeplerinin; silikat camlarda tek değerlikli diğer iyonlara göre nispeten daha yüksek difüzyon hızına sahip olan Ag⁺ iyonlarının, cam yapısına, K⁺ iyonuna göre daha hızlı ve daha fazla miktarda girmesi olarak öngörülmüştür. Tuz çözeltisinde artan AgNO₃ miktarına bağlı olarak camların rengi sarıdan kahverengiye değişim göstermiştir. Bu renklenmeden dolayı camların geçirgenlik değerleri azalmıştır. Camların her birinin absorbans grafiklerinde nanoboyutlu gümüşe ait absorbans pikleri belirlenmiştir. Bu pikler kullanılarak Mie formülü yardımıyla nano gümüş tanelerinin boyutları hesaplanmıştır. Tuz banyosunda artan AgNO₃ miktarıyla absorbans pikleri daha yüksek dalga boylarına kaymış ve gümüş nanotanelerinin yarıçapı artmıştır.

Optimum proses koşullarında (birinci aşama iyon yer değiştirme yöntemi ile KNO₃ tuzu ile 435°C 8 saat) mukavemetlendirilmiş camlara fonksiyonellik kazandırmak için yapılan ikinci iyon yer değiştirmede kullanılan tuz banyosundaki AgNO₃ miktarındaki artış sonucu camların kırılma yüklerinde azalma olmuştur. Sabit iyon yer değiştirme ve sıcaklık koşullarında, KNO₃ tuz çözeltisine, AgNO₃ tuzu ilavesinin camların basma gerilmesi ve basma gerilmesi tabakası değerlerinde değişime neden olmadığı görülmüştür. Tuz çözeltisindeki artan AgNO₃ miktarı ve artan proses sıcaklığıyla beraber, atmosfer ve kalay yüzeylerinin geçirgenlik değerlerinde düşüş tespit edilmiştir. Absorbans grafiklerinde ise gümüşe ait SPR piki tespit edilememiştir. 360°C ve 420°C iyon yer değiştirme sıcaklıklarının, cam matriks içerisine giren Ag⁺ iyonlarının yapıda yer alan bağ yapmamış oksijen atomlarına bağlanması ve sıcaklık etkisi ile bu bağların kırılarak Si-O ve Ag-Ag bağlarına dönüşmesi için yeterli olmadığı belirlenmiştir.

Optimum proses koşullarında mukavemetlendirilmiş camlara fonksiyonellik kazandırmak için farklı gümüş tuzları kullanılarak macun tekniğiyle yapılan ikinci iyon yer değiştirilmede Ag_2SO_4 tuzuyla en düşük kırılma yükü değerine ulaşılmış, diğer tuzlar ile birbirine yakın kırılma yükü elde edilmiştir. Bunun sebebi olarak, erime sıcaklığı 660°C olan Ag_2SO_4 tuzunun, 425°C iyon yer değiştirme sıcaklığında difüzyon için yeterli mobiliteye ulaşamadığı olarak öngörülmüştür. Diğer gümüş tuzlarının erime sıcaklıkları; AgNO_3 için 212°C , Ag_2CO_3 için 218°C , AgCl için 455°C 'dir. 425°C iyon yer değiştirme sıcaklığı bu tuzların difüzyon için yeterli mobiliteye ulaşabilmesine yeterli gelmiş, cam yapısına iyonik yarıçapı 138pm olan K^+ iyonları ile beraber iyonik yarıçapı 115pm olan Ag^+ iyonlarının girmesine olanak sağlamıştır. İyonik yarıçapı Na^+ iyonuna (102pm) göre daha büyük olan iyonların difüze olmasıyla işlem görmemiş cama göre camın kırılma yükünde artış meydana gelmiştir. Camların gün ışığı, güneş enerjisi ve IR geçirgenlik değerlerinde referans cama kıyasla artış olmazken, UV geçirgenliklerinde ise azalma olması, cam yüzeylerinin hafif sararmasından kaynaklıdır.

Macun tekniğiyle gümüş tuzu içeren karışımlarla iyon yer değiştirmeye cam yüzeylerinde renklenme dağılımının homojen olmaması tuz macun karışımının spatula kullanılarak elle yapılmasından kaynaklanmaktadır. Endüstriyel uygulamalara geçildiğinde, macun uygulamalarında elek baskı kullanılmasıyla bu sorunun önüne geçilebileceği düşünülmektedir.

Gümüş taneleri içeren cam örneklerinden üretilen farklı gümüş oranlarında iyon yer değiştirme yapılmış üç numunede "JIS Z 2801" metodu uygulanmıştır. Teste tabi tutulan camlarda antibakteriyel etki gözlemlenmiştir.

Yüksek basma gerilmesi, antibakteriyel özellik, yüksek kırılma yükü ve yüksek gün ışığı geçirgenlik değerlerine sahip olması nedeniyle mukavemetlendirme ve fonksiyonellik kazandırma çalışmaları için optimum ikinci aşama iyon yer değiştirme proses şartları 360°C 1 saat ve tuz çözeltisi ise ağırlıkça %0,25 AgNO_3 +%99,75 KNO_3 olarak belirlenmiştir.

Bu tez çalışmasında, KNO_3 eriyik tuz banyosunda güçlendirilmiş camlara, ikinci bir iyon yer değiştirme prosesiyle Ag içeren eriyik tuz banyosunda fonksiyonellik kazandırılması sırasında;

- Birinci prosesle K^+ - Na^+ iyonlarının yer değiştirdiği ve cam matriste sınırlı bir derinliğe kadar K^+ iyonlarının difüze olması,

- İkinci proseste ise, sıcaklığın ve sürenin etkisiyle birlikte cam matrisin iç kısımlarındaki Na^+ iyonlarının konsantrasyon farkı kaynaklı olarak, önce cam yüzeyine taşınması (buna paralel olarak K^+ iyonlarının difüzyonunun devam ettiği) ve sonrasında tuz banyosuna geçmesi,
- Na^+ iyonlarının tuz banyosuna geçmesiyle birlikte eş zamanlı olarak tuz banyosundaki Ag^+ iyonlarının cam yüzeyine difüzyonuyla Na^+ - Ag^+ iyonlarının yer değiştirmesi adımlarıyla gerçekleştiği öngörülmektedir.

Çift aşamalı iyon yer değiştirme işlemlerinde camlara banyo yöntemiyle fonksiyonellik kazandırılması çalışmalarında camlarda homojen renklenmeler, güneş ve UV ışık geçirgenliğinde farklılıklar AgNO_3 oranına bağlı olarak meydana gelmiştir. Bu durum endüstriyel alanda kullanım oranına göre çeşitlilik kazandırabileceği düşünülmektedir.

Macun yöntemi kullanılarak yapılan çift aşamalı iyon yer değiştirme işlemlerinde homojen bir macun tabakası oluşturulamadığından dolayı AgNO_3 kullanımına bağlı değişen tüm parametrelerde homojen sonuçlar alınamamıştır. Tüm bu sonuçların ardından hem homojen sonuçların elde edilebilmesi hemde endüstriyel anlamda hızlı üretim sağlanabilmesi adına iki aşamalı iyon yer değiştirme işlemlerinde her iki aşamanın banyo yöntemiyle yapılması gerektiği öngörülmektedir.

Bu tez çalışmasında, çift aşamalı iyon yer değiştirme ile camlara hem mukavemet hemde fonksiyonellik (antibakteriyel özellik) kazandırılmıştır. Çalışma sonucunda elde edilen ince camlar; özel tasarım sofraya eşyalarına mukavemet ve fonksiyonellik kazandırılmasında ve iki aşamalı iyon yer değiştirme sonucunda elde edilen camlar optik dalga kılavuzu olarak kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- Bartholomew R., Garfinkel F., (1980), “Chemical strengthening of glass. In Glass Science and Technology”, Vol. 5. Elasticity and Strength in Glasses Academic Press, 225–28.
- Braunger M., Escanhoela J., Ziemath E., (2014), “Electrical conductivity of Ag–Na ion exchanged soda-lime glass”, Solid State Ionics 265, 55–60.
- Burggraaf A., Cornelissen J., (1964), “The strengthening of glass by ionexchange. Stress formation by ion diffusion in alkali aluminosilicate glass”, Phys.Chem. Glasses, 123-12.
- Donald, I.W., Hill M.J.C., (1988), “Preparation and Mechanical Behavior of Some Chemically Strengthened Lithium Magnesium Aluminosilicate Glasses”, J. Mater. Sci, 2797–2809.
- Doremus R. H, (1994), “Glass Science: Second Edition”, John Wiley & Sons Inc. 14-16.
- Güldiren D., Aydın S., (2017), “Antimicrobial property of silver, silver-zinc and silver-copper incorporated soda lime glass prepared by ion exchange”, Material Science and Engineering, 826-832.
- Güldiren S., Erdem İ., Aydın S., (2016), “Influence of silver and potassium ion exchange on physical and mechanical properties of soda lime glass”, Journal of Non-Crystalline Solids, 1–9.
- Günay V.,Yılmaz Ş., (2010), “Cam-Seramikler Bilim ve Teknolojisi”, 1.Baskı, Kocaeli: TÜBİTAK-MAM Malzeme Enstitüsü.
- Gyu-In Shima., Seong-Hwan Kima., Hyung-Woo Eoma., Kwang-Mahn Kimb., Se-Young Choi., (2015), “Development of a transparent, non-cytotoxic, silver ion-exchanged glass with antimicrobial activity and low ion elution” , Elsevier Inc., 65-71.
- Ingram M., Davidson D., M Kamitsos., Kapoutsis E., (2010), “Origins of anomalous mixed-alkali effects in ion-exchanged glasses”, Glass Science Technologies, 73-89.
- Karlsson S., Manikandan D., Sglavo M., (2010), “The technology of chemical glass strengthening - a review Glass Technology: European Journal of Glass Science and Technology Part A”, Volume 51, 78-81.

Karlsson S., Ali S., Strand M., (2014), “Chemical strengthening of flat glass by vapour deposition and in-line alkali metal ion exchange”, Glafo Glass Research Institute. 154-162

Kistler S.S., (1962), “Stresses in Glass Produced by Nonuniform Exchange of Monovalent Ions,” J. Am. Ceram. Soc. 59–68.

Manikandan D., Mohan S., Nair K., (2003), “Absorption and luminescence of silver nanocomposite soda-lime glass formed by Ag^+ - Na^+ ion-exchange”. Material Research Bulletin, 1545-1550.

McSwiney D. J., (1983), “The use of Barite in sodalime Filint glasses, In Raw Materials in the glass industry”, Ashlee Publ. Co. N.Y.s, 153-154.

Sglavo M., Quaranta A., Mariotto V., (2014), “Analysis of the surface structure of soda lime silicate glass after chemical strengthening in different KNO_3 salt baths”, Department of Industrial Engineering, University of Trento, 105–109.

Shelby J. E., (2005), “Introduction to glass science and technology”, Royal Society of Chemistry, 125-127.

Sheng J., Li J., Yu J., (2006), ”The development of silver nanoclusters in ion-exchanged soda-lime silicate glasses”, International Journal of Hydrogen Energy, 2598-2601.

Solinov F., (2015), “Ways to strengthen glass: toughening, ion-exchange”, Journal of Non-Crystalline Solids, 5 – 8,

Roger J. Araujo., 1995, “Strengthening glass by ion Exchange”, U.S. Patent 5674790.

Nicholas Bo., David M., Wageesha S., Florence V., Ying W, 2011, “B2/Coated, Antimicrobial, Chemically Strengthened Glass and Method of Making”, U.S. Patent 8973401

Varma R., Kothari C., Tewari R., (2009), ‘Nano-composite soda lime silicate glass prepared using silver ion Exchange’, Journal of Non-Crystalline Solids, 1246-1251.

Varshneya A. K., (2001), “Ion exchange: physical properties of ion-exchanged and melt-processed glasses differ”, Glass Res., 21–51.

Varshneya K., (2010), “Chemical Strengthening of Glass: Lessons Learned and Yet To Be Learned”, International Journal of Applied Glass Science, 131-142.

ÖZGEÇMİŞ

Baybars SARICA 1992 yılında Erzurum’da doğdu. 2011 yılında başladığı Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği (%100 İng.) Bölümünü 2017 yılında başarıyla tamamladı. 2017-2019 yılları arasında yüksek lisans eğitimini Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı’nda yapmıştır. Aynı yıllar arasında TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü’nde “Third-Generation Glass Toughening: Ultra Strong Sheet Glass For Large-Area Applications Through Super-Efficient Side Selective Ion Exchange (Üçüncü Nesil Cam Güçlendirme: Geniş Alan Uygulamalarda Yüksek Mekanik Mukavemetli Cam Eldesi İçin Yüksek Verimli Yüzey-Seçici İyon-Yer Değiştirme” projesinde bursiyer olarak çalışmıştır. Nisan 2019 tarihinden itibaren ASAŞ Alüminyum Sanayi ve Ticaret A.Ş.’ de Ar-Ge Mühendisi olarak çalışmaktadır.