

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FARKLI KİMYASAL TEMPERLEME TEKNOLOJİLERİYLE
SODA KİREÇ SİLİKAT CAMININ
MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

NAHİDE ÖZBEN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
CAM BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ PROGRAMI

GEBZE
2019

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FARKLI KİMYASAL TEMPERLEME
TEKNOLOJİLERİYLE SODA KİREÇ SİLİKAT
CAMININ MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN
GELİŞTİRİLMESİ

NAHİDE ÖZBEN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
CAM BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ PROGRAMI

DANIŞMANI
DOÇ. DR. ERDEM ATAR

GEBZE
2019

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

**IMPROVEMENT OF MECHANICAL PROPERTIES
OF SODA LIME SILICATE GLASS
BY DIFFERENT CHEMICAL TEMPERING
TECHNOLOGIES**

NAHİDE ÖZBEN
**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE DEPARTMENT OF
MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING
GLASS SCIENCE AND TECHNOLOGY PROGRAM**

THESIS SUPERVISOR
ASSOC. PROF. DR. ERDEM ATAR

GEBZE
2019

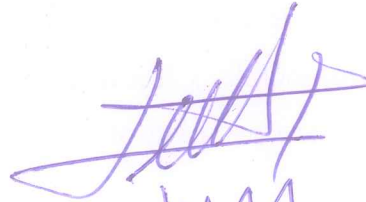
GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 03/07/2019 tarih ve 2019/30 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 16/07/2019 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Nahide Özben'in tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI)

:Doç Dr. Erdem ATAR



ÜYE

:Prof.Dr. Hüseyin ÇİMENOG̃LU



ÜYE

:Doç Dr. Koray ÖZTÜRK



ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

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

ÖZET

Günümüzde daha çok sofra eşyaları ve mimari camlar olarak karşımıza çıkan cam malzemeler, bu kullanım alanlarının dışında; optik haberleşme sistemlerinde, solar enerji uygulamaları ve düz ekran teknolojilerinde giderek artan oranlarda talep edilmektedir. Camın kullanımının kısıtlanmasının en önemli sebeplerinden biri yapısında üretimden ya da kullanımdan kaynaklanan çatlakların varlığından dolayı teorik mukavemetinin oldukça altında mekanik mukavemete sahip olmasıdır. Bu nedenle yapılan deneysel çalışmalar camın mukavemetini artırma yönündedir.

Mekanik mukavemeti artırma yöntemlerinden biri olan kimyasal temperleme işlemi, cam yüzeyine yakın olan bölgede camın ağ yapısında bulunan sodyum gibi küçük çaplı iyonların ergimiş olan tuz içerisindeki sodyuma göre daha büyük çapa sahip potasyum gibi iyonlarla yer değiştirmesi işlemidir. Küçük çaplı iyonların yerini dolduran daha büyük çaplı iyonlar camın yüzeyinde sıkıştırma etkisi yaratarak camın mekanik mukavemetini arttırmaktadır.

Bu tez çalışmasında soda kireç silikat camının mekanik özelliklerinin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Birbirini takip eden üç grup çalışmasının ilk aşamasında numunelere farklı sıcaklık ve sürelerde KNO_3 tuzu kullanılarak banyo teknolojisi ile kimyasal temperleme işlemi uygulanmış, optik ve mekanik testlerin sonuçlarına göre en uygun kimyasal temperleme işlem koşulları (süre ve sıcaklık) belirlenmiştir. İkinci aşamada, banyo teknolojisinde belirlenen en uygun işlem koşulları kullanılarak püskürtme teknolojisi tekniği ile numunelerin KNO_3 tuzu kullanılarak kimyasal temperleme işlemleri gerçekleştirilmiş, numunelerin optik ve mekanik testleri yapılmıştır ve iki farklı tekniğin sonuçları karşılaştırılmıştır. Karşılaştırma sonucunda püskürtme teknolojisinin banyo teknolojisi kadar iyi sonuçlar vermediği tespit edilmiş, son aşamada farklı tuzlarla KNO_3 tuzu desteklenerek prosesin verimliliğinin artırılması hedeflenmiştir. Sonuç olarak, $40KNO_3-60K_2SO_4$ ve $95KNO_3-5Na_2SO_4$ mol oranlarındaki tuz çözeltileri püskürtülerek kimyasal temperlenen camın mekanik özelliklerinin geliştirildiği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Kimyasal Temperleme, İyon Değişimi, Banyo Teknolojisi, Püskürtme Teknolojisi, Soda Kireç Silikat Camı.

SUMMARY

Nowadays, glass materials are used outside the fields that we encounter as household goods and architectural glasses. Glass is increasingly being demanded in optical communications systems, solar energy applications and flat screen technologies. One of the most important reasons for the restriction of the use of glass is the presence of defects in the glass structure resulting from production or use. Defects in the glass structure cause the glass to have mechanical strength well below its theoretical strength. Therefore, it is aimed to improve the mechanical strength of glass with experimental studies.

One of the methods of increasing mechanical strength is chemical tempering; It is the process of replacing small-scale ions such as sodium in the network structure of glass near the surface of the glass with ions such as potassium having a larger diameter than the sodium in the molten salt. The larger ions that replace small ions increase the mechanical strength of the glass by creating compression stress on the glass surface.

In this thesis, it is aimed to improve the mechanical properties of soda lime silicate glass in this study. In the first stage of three consecutive studies, chemical tempering process was realized to the samples with bath technology by using KNO_3 salt at different temperatures and times. The optimum chemical tempering process conditions (time and temperature) were determined according to the results of optical and mechanical mechanical tests. In the second stage, chemical tempering processes of the samples were carried out by using KNO_3 salt by spraying technique using the most appropriate process conditions determined in bath technology. Optical and mechanical tests of the samples which is strengthened with spraying technique were performed and the results of two different techniques were compared. In the last stage, different salt mixtures were tried by spraying technique. Then, mechanical tests were performed. As a result of the studies, it was observed that the mechanical properties of the glass were improved with salt solutions of $40\text{KNO}_3\text{-}60\text{K}_2\text{SO}_4$ and $95\text{KNO}_3\text{-}5\text{Na}_2\text{SO}_4$ certain molar ratios.

Key Words: Chemical Tempering, Ion Exchange, Bath Technology, Spraying Technology, Soda Lime Silicate Glass.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca bilgisi ve tecrübesiyle bana ışık olan, tezimin yazılması aşamasında desteklerini esirgemeyen, öğrencisi olmaktan dolayı kendimi şanslı ve gururlu hissettiğim değerli hocam Doç. Dr. Erdem Atar'a,

Yüksek lisans eğitimim boyunca birlikte saatlerce aynı laboratuvarı paylaştığım ve takım arkadaşı olmaktan büyük mutluluk duyduğum, her konuda desteklerini yanımda hissettiğim, camları güçlendirmemizin yanında aramızdaki bağları da güçlendirdiğimiz sevgili arkadaşlarım Caner Kayaalp ve Berkel Kayacan'a,

Deneyisel çalışmalarımın gerçekleşmesini sağlayan, içinden çıkamadığım durumlarda bilgi ve tecrübesiyle beni aydınlatan, hiç yorulmadan bilgiyi arayan ve bunu bizlerle paylaşan, güler yüzüyle her zaman ışık saçan ve her alanda beni motive eden, hayatım boyunca örnek alacağım Şişecam Kaplama Teknolojileri Direktörü Dr. İlkay Sökmen'e, ve Yüzey Teknolojileri grubunun değerli çalışanları Dr. Burcu Ögüt'e, Ezgi Deniz Kaçar'a, Dr. Lukas Simurka'ya ve Emel Mercan'a,

Deneyisel çalışmalarım boyunca akılcı ve çözüm odaklı yaklaşımlarıyla karşılaştığım sorunları daha kolay atlatmamı sağlayan, neşesiyle çalışma ortamını şenlendiren, tezimin yazım aşamasında desteğini esirgemeyen Şişecam Malzeme Analiz ve Karakterizasyon Müdürlüğü'nün değerli çalışanı Semin Atılğan'a,

Hem lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca hem de hayatımda bana her konuda destek olan, birlikte çalışmaktan ve vakit geçirmekten mutluluk duyduğum, hayatımda hep olmasını istediğim çok sevgili dostlarım Bengü Güldalı ve Gülcan Terzi'ye,

Bana olan inancı sayesinde yaptığım her işte motive olmamı sağlayan, varlığıyla hayatıma anlam katan sevgili Ali Baran Kaya'ya,

Eğitim öğretim hayatım boyunca desteklerini esirgemeyen, bugünlere gelmemi sağlayan, bana olan sevgilerini ve güvenlerini daima hissettiğim, çok değerli aileme teşekkürü borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	2
2. TEORİK BİLGİ	3
2.1. Cam	3
2.2. Silika Esaslı Camlar	4
2.3. Camın Genel Özellikleri	6
2.3.1. Kimyasal Özellikler	6
2.3.2. Isıl Özellikler	7
2.3.3. Elektriksel Özellikler	8
2.3.4. Optik Özellikler	8
2.3.5. Fiziksel Özellikler	8
2.3.6. Mekanik Özellikler	9
2.4. Camın Mekanik Güçlendirilmesi	11
2.4.1. Isıl Temperleme	12
2.4.2. Kimyasal Temperleme	13
2.4.2.1. İyon Yer Değiştirme	15
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	20
3.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Malzeme	20
3.2. Kimyasal Temperleme İşlemi	21
3.2.1. Banyo Teknolojisi İle Kimyasal Temperleme	21
3.2.2. Püskürtme Teknolojisi İle Kimyasal Temperleme	22
3.3. Kimyasal Temperlenmiş Camların Karakterizasyonu	26

3.4. Mekanik Testler	28
3.4.1. Sertlik Ölçümleri	28
3.4.2. Eğme Mukavemeti Testleri	29
4. DENEYSEL SONUÇLAR	31
4.1. Referans Soda Kireç Silikat Camına Ait Sonuçları	31
4.2. Banyo Teknolojisiyle Yapılan Kimyasal Temperleme İşleminin Sonuçları	32
4.2.1. Basma Gerilmesi Sonuçları	35
4.2.2. Basma Gerilmesi Derinliği Sonuçları	37
4.2.3. Mikrosertlik Analiz Sonuçları	40
4.2.4. Eğme Mukavemeti Sonuçları	41
4.2.5. Banyo Teknolojisiyle Yapılan Sonuçların İrdelenmesi	42
4.3. Püskürtme Teknolojisi Uygulanarak KNO ₃ Tuz Çözeltisi ile Yapılan İyon Değişim İşleminin Sonuçları ve Sonuçların İrdelenmesi	43
4.4. KNO ₃ -K ₂ SO ₄ Tuz Çözeltisi Kullanılarak Yapılan Çalışmalar	45
4.5. KNO ₃ -Na ₂ SO ₄ Tuz Çözeltisi Kullanılarak Yapılan Çalışmalar	47
5. GENEL SONUÇLAR	50
 KAYNAKLAR	 52
ÖZGEÇMİŞ	55
EKLER	56

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Açıklamalar Kisaltmalar

T_e	: Ergime sıcaklığı
T_g	: Cam geçiş sıcaklığı
E	: Elastik modül
γ	: Yüzey enerjisi
cm	: Santimetre
mm	: Milimetre
GPa	: Gigapascal
MPa	: Megapascal
Σ	: Gerilim
g	: Gram
°C	: Santigrat derece
a	: Çatlak derinliği
Π	: Pi sayısı
μm	: Mikrometre
Å	: Angstrom
nm	: Nanometre
C	: Fotoelastik sabiti
n	: Kırılma indisi
F_o	: Basma gerilmesi
T_e	: Boyuna elektriksel alan biçimli dalga
T_m	: Boyuna manyetik alan biçimli dalga
ν	: Poisson oranı
D_d	: Halka üstü halka testinde alt destek halkasının yarıçapı
D_y	: Halka üstü halka testinde üst yükleme halkasının yarıçapı
D	: Numune boyutunu
F	: Kırılma yükünü
h	: Numune kalınlığı
TSL11	: 1,1 mm kalınlığındaki soda-kireç-silikat camı

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: a) Kristalin, b) Amorf yapının atomsal dizilişi.	3
2.2: Cam ve kristalin yapılar için spesifik hacim – sıcaklık ilişkisi grafiği.	4
2.3: Silika dörtyüzlü yapısı.	5
2.4: Soda kireç silikat camının yapısı.	6
2.5: Yüzey hatası ve yüzey hatasının derinliği.	10
2.6: Camın mukavemeti - çatlak boyu ilişkisi.	11
2.7: Sodyum ve potasyum iyonlarının yarıçapı.	14
2.8: İyon yer-değiştirme sürecinin şematik gösterimi.	15
2.9: Isıl ve kimyasal güçlendirilmiş camların stres profili.	15
3.1: LEMA TC 804A kimyasal temperleme fırını.	22
3.2: Numunelerin daldırma işlemi öncesi ve sonrası fotoğrafları.	22
3.3: Tuz çözeltilerinin hazırlanış aşaması.	23
3.4: Camların sıralandığı a) sepet ve b) etüv.	23
3.5: Sprey tabanca ile cama tuz çözeltisinin püskürtülmesi.	24
3.6: Protherm marka fırın.	24
3.7: $\text{KNO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ tuz çözeltisinin püskürtülmesi ile kaplanan camın kimyasal temperleme a) öncesi ve b) sonrası yüzey görünümü.	26
3.8: UV/VIS/NIR spektrofotometresi.	27
3.9: JEOL JSM 6010 LV taramalı elektron mikroskobu.	27
3.10: FSM-6000LE yüzey stres ölçer cihazı.	28
3.11: Schimadzu Model-M vickers Mikrosertlik cihazı.	29
3.12: a) INSTRON 3366 marka bilgisayar kontrollü eğme cihazı b) halka üstü halka test düzeneği.	30
4.1: Referans camın % optik geçirgenlik grafiği.	32
4.2: Referans numunenin halka üstü halka testinde kırılması sonrası görüntüsü.	32
4.3: Banyo teknolojisi ile temperleme işlemi öncesi ve sonrası yüzeylerin görüntüsü.	33
4.4: Referans numunenin ve banyo teknolojisi ile 450°C’de 8 saat kimyasal temperlenen numunelerin optik geçirgenlik grafiği.	34

4.5:	a) 400°C, b) 425°C ve c) 450°C’de 8 saat kimyasal temperlenen numunelerin element ağırlık yüzdesi cinsinden SEM-EDS analizi sonuçları.	35
4.6:	a) 400°C, b) 425°C ve c) 450°C’de banyo teknolojisiyle kimyasal temperlenen numunelerin basma gerilmesi analiz grafikleri.	37
4.7:	a) 400°C, b) 425°C ve c) 450°C’de banyo teknolojisiyle kimyasal temperlenen numunelerin basma gerilmesi derinliği analiz grafikleri.	39
4.8:	a) 400°C, b) 425°C ve c) 450°C’de banyo teknolojisiyle kimyasal temperlenen numunelerin mikrosertlik testi sonuçları.	40
4.9:	a) 400°C, b) 425°C ve c) 450°C’de banyo teknolojisiyle kimyasal temperlenen numunelerin eğme mukavemeti sonuçları.	41
4.10:	Banyo teknolojisiyle kimyasal temperlenmiş numunenin halka üstü halka testinde kırılması sonrası görüntüleri.	42
4.11:	Püskürtme teknolojisi uygulanarak KNO ₃ tuzu 450°C’de 8 saat süre ile kimyasal temperleme işlemine tabi tutulan numunelerin temperleme öncesi (a), temperleme sonrası (b) yüzeylerinin görüntüsü.	43
4.12:	Referans numunenin, banyo teknolojisi ile 450°C’de 8 saat kimyasal temperlenen ve püskürtme teknolojisi uygulanarak KNO ₃ tuzuyla 450°C’de 8 saat temperlenen numunelerin optik geçirgenlik grafiği.	44

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Isıl temperleme-kimyasal temperleme karşılaştırması.	14
2.2: Cam kompozisyonuna göre cam yüzeyinde oluşan basma gerilmesi değerleri.	17
3.1: Soda kireç silikat numunesinin kompozisyon içeriği ve kalınlığı.	21
3.2: Ön çalışması yapılan tuz çözeltileri.	25
4.1: Soda kireç silikat numunesine uygulanan termal analiz sonuçları.	31
4.2: Püskürtme ve banyo teknolojisi ile 450°C’de 8 saat kimyasal temperlenen numunelerin basma gerilmesi ve basma gerilmesi derinlikleri, sertlik ölçümleri ve eğme mukavemeti değerleri.	45
4.3: KNO ₃ - K ₂ SO ₄ tuz karışımı ile hazırlanan sulu çözeltiler.	46
4.4: KNO ₃ -K ₂ SO ₄ tuz çözeltileri kullanılarak kimyasal temperleme işlemi gerçekleştirilen numunelerin test sonuçları.	47
4.5: KNO ₃ -Na ₂ SO ₄ tuz karışımı ile hazırlanan sulu çözeltiler.	47
4.6: KNO ₃ -Na ₂ SO ₄ tuz çözeltileri kullanılarak kimyasal temperleme işlemi gerçekleştirilen numunelerin test sonuçları.	48
4.7: Püskürtme teknolojisi ve banyo teknolojisi ile gerçekleştirilen kimyasal temperlenen numunelerin test sonuçları.	49

1. GİRİŞ

Gelişen teknoloji ile birlikte daha çok ev eşyası olarak kullanılan cam malzemeler kullanım alanını otomotiv, mimarlık, inşaat, uçak, optik ve havacılık endüstrisi, enerji üretimi gibi birçok alanda genişletmiştir. Camın şeffaf ve estetik olması kullanım alanının artmasında önemli bir etkidir. Endüstride zamanla kalın camların kullanıldığı alanlarda daha ince camların kullanımı da tercih konusu olmuştur. Camın sahip olduğu geniş kullanım alanını arttırmak ve kullanıldığı alanlarda ince camların güvenli kullanabilmesi için mekanik mukavemetlerinin de güçlü olması gerekmektedir. Bu sebepten dolayı camın mekanik özelliklerini geliştirme konusu önem taşımaktadır ve bu alandaki çalışmalar yoğun olarak devam etmektedir.

Camın mekanik özelliklerini geliştirmek amacıyla laminasyon, kaplama, alev ve asit uygulamaları, ısı ve kimyasal temperleme işlemleri yaygın olarak geliştirilen yöntemlerdir. Bu yöntemler arasında ısı ve kimyasal temperleme uygulamaları üzerine yapılan çalışmalar yoğunluktadır. Isı temperleme işlemi düz camlar için yaygın kullanılan bir yöntemdir. Kompleks şekilli camlara yapılamaması ve güçlendirilme işleminden sonra şekillendirilememesi, bu camların dünyadaki öncü cam şirketlerinin camın kimyasal olarak güçlendirilmesi prosesini geliştirme çalışmalarına ağırlık vermesine neden olmuştur. Kimyasal temperleme işlemi sayesinde düz, kompleks şekilli camların güçlendirilmesi mümkün olup, güçlendirme sonrası cam şekillendirmeye elverişlidir.

Kimyasal temperleme işlemi adına yapılan çalışmalar daha çok camın ergimiş tuz banyosuna daldırılması ve bir süre bekletilmesiyle gerçekleşmiştir. Camı banyoya daldırarak güçlendirme işlemi çok eski bir teknik olup, birçok şirket tarafından da kullanılmaktadır. Kimyasal temperleme işlemi belirli süre ve sıcaklıklarda gerçekleşmekte ve camın yüzeye yakın bölgesinde bulunan sodyum iyonlarıyla tuz banyosundaki potasyum iyonları yer değiştirmektedir. Büyük çaplı potasyum iyonunun daha küçük çaplı sodyum iyonu ile yer değiştirmesiyle yüzeyde basma gerilmesi oluşturulmaktadır. Oluşan bu basma gerilmesiyle camın mukavemeti 2-3 kat arasında artmaktadır.

Bugüne kadar üzerinde yoğun çalışılan banyoya daldırma yönteminin avantajlarının yanında bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Endüstride, tuza

camdan, temas etmiş olduğu malzemelerden ve çevreden kirlilik gelme olasılığı vardır. Tuz içerisinde kirliliklerin oluştuğu durumlarda ergiyik tuzun yenilenmesi çok önemlidir. Tuz yenileme işleminin maliyetli olup, yapılacak harcamalar endüstriyel düzeyde önemlidir. Bunun yanı sıra ergiyik tuza proses esnasında müdahale etmenin mümkün olmaması, üretimin kesintisiz/sürekli gerçekleşmek zorunda olması sebebiyle tüketilen enerjinin fazla olması gibi sebepler araştırmacıları farklı teknik arayışına itmiştir.

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Bu tez çalışmasının amacı banyo teknolojisi ve püskürtme teknolojisi ile kimyasal temperleme işlemi gerçekleştirilerek camların mekanik özelliklerinin geliştirmektir. Aynı zamanda püskürtme teknolojisi ile gerçekleştirilen kimyasal temperleme yönteminde kullanılan KNO_3 tuzuna farklı tuzlar da eklenerek iyon değişim işlem performansına etkileri de incelenecektir.

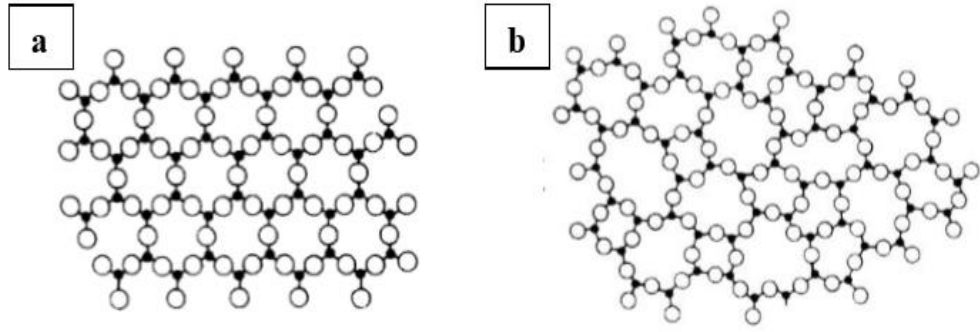
Eski ve geleneksel banyo teknolojisinin yerine önerilecek olan püskürtme teknolojisiyle her cam taze tuz çözeltisiyle kaplanacak olup, tuz kirliliği sorunu ortadan kaldırılacaktır. Dolayısıyla yatırım ve enerji maliyetlerinin düşürülmesine büyük bir katkısı olacaktır. Banyo teknolojisinde kompozisyona olan bağlılık püskürtme teknolojisiyle ortadan kalkacak olup, camın kimyasal temperlenmesinde farklı tuzların kullanımına olanak sağlayacaktır. Bunun yanı sıra tuza eklenecek eklentilerle cama fonksiyonellik kazandırılması, camın her iki tarafına farklı tuz çözeltilerinin uygulanması gibi konuların da araştırmaya ve geliştirmeye açık hale gelmesine katkıda bulunulacaktır.

Literatür araştırmaları süresince, banyo ve püskürtme teknolojisiyle gerçekleştirilen kimyasal temperleme sonuçlarını karşılaştırmak adına herhangi bir kaynak tespit edilememiştir. Bu nedenle bu tezin ileride bu alanla ilgili yapılacak çalışmalara yol gösterici olacağı düşünülmektedir.

2. TEORİK BİLGİ

2.1. Cam

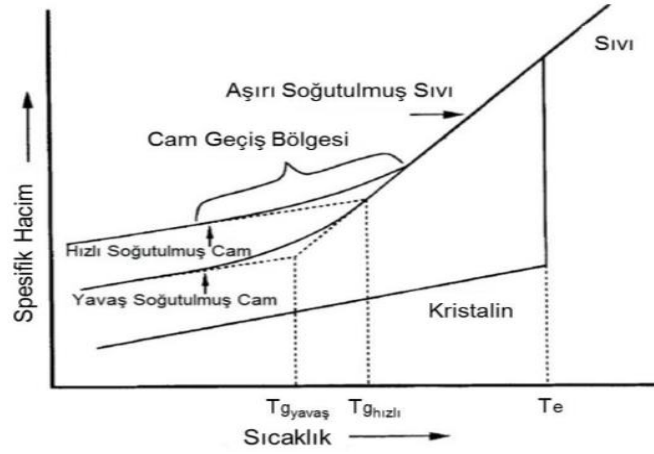
Ergiyik halden katı hale kristalizasyona uğramadan soğuyabilen, yüksek viskoziteye sahip, kırılğan ve amorf yapıya sahip malzemeler cam olarak adlandırılır [1, 2, 3]. Cam malzemelerin kristalin yapıya sahip malzemeler gibi sürekli tekrarlayan düzenli yapıları yoktur. Aksine kısa mesafeli yapılara sahiptir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1: a) Kristalin, b) Amorf yapının atomsal dizilişi.

Ergiyik haldeki cam kristalleşme olmadan soğumaya devam ederse hacimde ani bir düşüş gözlenmez, fakat hacmi azalmaya devam eder (Şekil 2.2). Bu durumda madde aşırı soğutulmuş sıvı olarak adlandırılır.

Cam ergitme sıcaklığında yüksek viskoziteye sahiptir. Sıcaklık düştükçe viskozite daha da artar ve bir aşamadan sonra yapısal değişimin mümkün olmadığı viskozite seviyesine yükselir ve hacim sıcaklık eğrisinin eğimi azalarak ergime noktasında (T_e) kristallenen maddenin hacim sıcaklık eğrisine paralel hale gelir. Eğimin farklılaştığı bölgedeki sıcaklığa cam geçiş sıcaklığı (T_g) denir. Sadece T_g 'nin altındaki sıcaklıklarda malzeme cam olarak adlandırılabilir [4].



Şekil 2.2: Cam ve kristalin yapılar için spesifik hacim – sıcaklık ilişkisi grafiği.

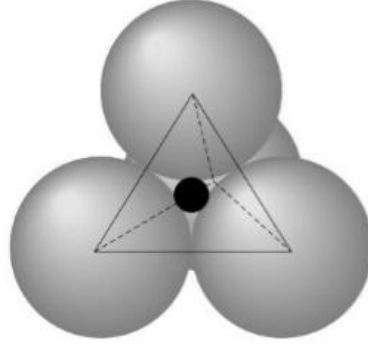
Cam oluşumu farklı kişilerce araştırılmış, öncelik olarak cam yapısı ve cam kinetiğini sınıflandırabilecek teoriler ortaya atılarak bu teoriler üzerlerinde incelemeler yapılmıştır. Ortaya atılan teoriler genel olarak cam yapıcı oksitler esas alınarak incelenmiştir. Cam kinetiğini esas alan teoride, hızlı soğutma ortamında hızlı şekilde artış gösteren viskozitenin atom dizilimini engellediğini ve dolayısıyla cam yapısının oluşmasına ortam hazırladığını açıklamıştır. Cam yapısını esas alan farklı cam teorilerinde ise, cam yapıcı oksitlerin katyon anyon yarıçap oranları (Goldschmidt), alan mukavemetleri (Dietzel), elektronegativite değerleri (Stanworth), karışık bağlanma (Smekal), bağ mukavemetleri (Sun) ve bağlanma veya koordinasyon sayıları (Zachariasen) gibi çeşitli faktörler esas alınmıştır [5].

2.2. Silika Esaslı Camlar

Camın elde edilmesinde cam yapıcı oksit olarak SiO₂'nin kullanıldığı camlara silika esaslı cam denilmektedir. SiO₂ 'nin iyi bir cam yapıcı oksit olması ve kolay bulunabilmesi, camı oluşturan oksitler arasında en yaygın kullanılan cam yapıcı oksit olmasına sebep olmuştur.

SiO₂ silisyum ve oksijen atomlarından oluşan tetrahedral bir yapıdır. Yapının merkezinde bulunan Si⁴⁺'ün O²⁻ iyonlarıyla çevrenmesiyle SiO₄⁴⁻ tetrahedronu oluşur ve SiO₄⁴⁻ tetrahedronu silika esaslı cam malzemenin temel yapı birimini oluşturur. (Şekil 2.3). İki Si⁴⁺ iyonu bir O²⁻ iyonunu paylaşarak köşelerden bağlanmış

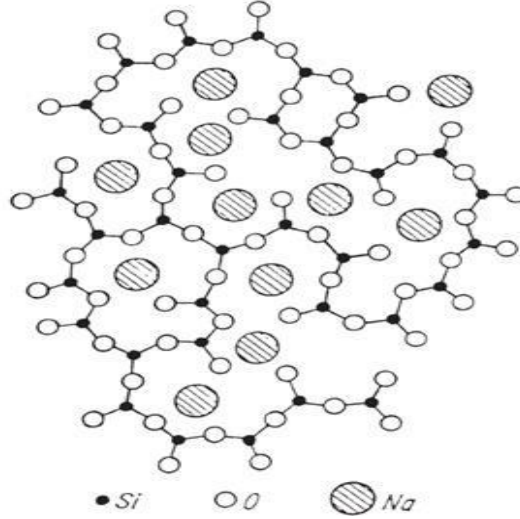
şekilde üç boyutlu şebeke yapısı oluşturur. Tetrahedronları birbirine bağlayan bu oksijene köprü yapıcı oksijen adı verilir [3, 5, 6].



Şekil 2.3: Silika dörtyüzlü yapısı.

Si^{4+} ve O^{2-} iyonları arasındaki bağın kuvvetli olması sebebiyle iyonların hareket kabiliyetleri oldukça sınırlıdır. Ergimiş durumda oldukça yüksek viskoziteye sahip olan SiO_2 'nin ergime sıcaklığının altına hızla soğutulması sonucu iyonlar düzene girmek için yeterli süreyi bulamaz ve tetrahedronların yapı içinde tekrarlanabilirliği olmaksızın rastgele dağılması sonucu camsı yapı oluşur. Cam yapıdaki tetrahedronların bağ açılarının sabit olmaması, yapı içerisinde düzensiz şekilde ve farklı boyutta ara yer boşluklarının oluşmasına neden olur. SiO_2 yapısına katılan diğer iyonlar genellikle bu boşluklarda serbest şekilde yer alırlar.

İyi bir cam yapıcı olan SiO_2 , camın viskozitesi ve ergime sıcaklığının yanı sıra kimyasal dayanımını ve ısı şok direncini artırır. Na_2O , K_2O , CaO gibi şebeke yapısını modifiye edici oksitler, camlarda istenen fiziksel ve kimyasal özelliklere veya camın üretim koşullarının gerektirdiği bazı faktörlere göre bileşime belirli oranlarda ilave edilirler. Yapıya katılan çok sayıda modifiye edici oksit iyonları, genel olarak Si-O bağlarının kopmasına ve yapıda köprü yapmayan oksijen iyonlarının oluşmasına sebep olarak elektriksel yükün dengelenmesini sağlayacak şekilde şebeke yapısındaki boşluklarda yer alırlar [5]. Silika esaslı camlara Na_2O ilavesiyle oluşan şebeke yapısı Şekil 2.4'te gösterildiği gibidir. Örnek olarak, Na^+ iyonları, köprü yapmayan oksijen iyonlarıyla zayıf bağlandığı için cam yapı içinde kolaylıkla hareket edebilmektedir. Dolayısıyla, yapıya katılan modifiye edici oksitler, ara oksitler ve bu oksitlerin oranlarına göre SiO_2 şebeke yapısı bozularak, çeşitli uygulama alanlarında kullanılmak üzere farklı bileşimlerde silika esaslı camlar geliştirilmiştir.



Şekil 2.4: Soda kireç camının yapısı.

Soda-kireç-silikat camlarında bileşenlerin cam özelliklerine etkileri aşağıda verilmiştir:

- Silika miktarındaki artış ile camın ergime sıcaklığı yükselmekte, sağlamlığı artmakta ve genişmesi düşmektedir.
- Soda (Na_2O) miktarının artırılması ile camın ergime sıcaklığı düşmekte, sağlamlığı azalmakta ve camın ısı genleşmesi artmaktadır.
- CaO miktarı artırılırsa, kimyasal dayanıklılığı daha yüksek cam elde edilmekte, yüksek seviyelerdeki kalsiyum oksit devitrifikasyon problemine yol açmaktadır. Bu yüzden, CaO seviyesinin yükseltildiği kompozisyonların takibinde çok dikkatli olunması gerekmektedir.
- Alüminyum oksit (Al_2O_3) miktarının artırılması, camın ergime sıcaklığını ve sağlamlığını artırmaktadır [7].

2.3. Camların Genel Özellikleri

2.3.1. Kimyasal Özellikleri

Camın başka maddelerle (özellikle sıvı ve gazlarla) reaksiyon verme direncine camın kimyasal dayanımı denir. Cam çok çeşitli alanlarda kullanıldığı için bu özellik önemlidir. Laboratuvarlarda kullanılan araç ve gereçlerin, endüstriyel kimyasal

işlemlerde kullanılan camların, ilaç kapları ve aparatlarında kullanılan camların, içine konulan kimyasal maddelere karşı dayanıklı olması gerekmektedir.

Silika camları en çok kullanılan camlar olması sebebiyle kimyasal dayanımı özel olarak araştırılmıştır. Silika camı, su ve benzeri nötr çözeltilerden yüksek sıcaklıklarda olmamaları kaydıyla etkilenmez. Amorf silikanın 25°C'deki sudaki çözünürlüğü % 0,012'dir ve sıcaklıkla birlikte çözünürlük artarak Si(OH)_4 oluşur. Çözünürlük pH 8.5'in altındaki koşullarda sabit iken pH'ın artmasıyla birlikte artar. Hidroflorik asit ve yüksek sıcaklıkta (200°C) fosforik asit hariç silika camı asitlere karşı dirençlidir. Laboratuvarlarda kullanılan cam kaplar ve güçlü asidik ortamda kullanılacak olan camlar genellikle % 12 oranında Ba_2O_3 içermektedir.

İklim şartlarına maruz kalan camlar hasar görebilir. Bu atmosfer etkisine dayanma olarak tanımlanır [8]. Camların genel kimyasal içeriği şu şekildedir : 68 – 72 % SiO_2 ; 9 – 16 % Na_2O ; 0 – 7 % K_2O ; 0 – 11 % CaO ; 0 – 4 % MgO ; 0 – 11 % BaO ve 1 – 5,5% Al_2O_3 .

2.3.2. Isıl Özellikler

Cam ısı için iyi bir iletken değildir. Bu nedenle camın izolasyon olarak ya da düşük ısı geçirgenliği için en yaygın kullanma şekli; cam elyaf izolasyon yünü ve çift kat pencere camıdır. Her iki halde de, izolasyon özelliği veren; camların arasındaki mesafe ya da hava boşluklarıdır. Birçok madde için, ısı ile ilgili önemli bir özellik, ısı genleşmedir. Isıl genleşme, bir madde ısıtıldığında, boyutlarında meydana gelen büyümeyi ifade eder. Bir cam parçasının bir tarafını ısıtırsanız ya da soğutursanız bir taraf diğer taraftan daha uzun olma eğilimi gösterecektir. Bu ise camın içinde gerilmeler meydana getirecektir. Gerilmeler aşırı olduğu zaman camın kırılmasına sebep olacaktır. Bu ısı genilmeler nedeni ile kırılma direnci, termal şok direnci olarak adlandırılır. Laboratuvar kapları, fırın kapları ve benzer kaplar için termik şoka dayanıklılığın iyi olması gerekir. Düşük ısı genleşme ya da yüksek termal şok direnci bu tip camlarda arzulanan niteliklerdir [9, 10].

2.3.3. Elektriksel Özellikler

Cam malzemeler elektriği iletmez. Yani camın, yüksek bir elektriksel dirence sahip olduğu söylenebilir. Çelik telgraf direklerindeki fincanlar, ampullerinde telin sarılı olduğu parçalar camın elektriksel direncinin kullanıldığı noktalardır.

2.3.4. Optik Özellikler

Camın bilinen en önemli optik özelliği kırma indisidir. Değişik camlar için bu değer 1,45-1,90 sınırları arasında değişmektedir. Yansıtma özelliği, cam yüzeyinin durumu ile yüzeye düşen ışığın dalga boyu ve yönüne bağlıdır. Silikat camları için ortalama yansıtma yüzdesi % 4 olup, tamamen saydam bir cam gelen ışığın % 92'sini geçirmektedir. Yansıtma kayıpları cam yüzeyine konulacak özel kaplama malzemeleri ile azaltılabilmektedir.

Camın ışık geçirgenliği, yansıtma ve absorpsiyon özelliklerini azaltmaktadır. Dalga boyu uzunluğuna göre de büyük farklılıklar göstermektedir. Değişik renkler, camın geçirgenliğini etkilediği gibi, camın kimyasal bileşimi de, özellikle kısa dalga boylarındaki ışınların geçmesinde etkili olmaktadır.

Camların ışık geçirgenlik sınırları, karışımın içinden ayrılmayan maddeler ile daha da daraltılabilmekte veya genişletilebilmektedir. Camın kimyasal bileşimi, cam kalitesini çok etkilemektedir. Camın kimyasal analizinin nitelik ve nicelik olarak bilinmesinde büyük fayda olmakla birlikte, bu analiz zaman alıcı ve pahalı bir işlemdir. Her ne kadar bu analizi kolaylaştıran alev spektrometre tekniği ve otomatik nicelik emisyon spektrografi yöntemleri geliştirilmişse de cam üretiminde, genellikle camın fiziksel özelliklerinin saptanması ile denetlenmesi yolu kullanılmaktadır [9, 10].

2.3.5. Fiziksel Özellikleri

Camın şekillendirilmesindeki en önemli etkenlerden biri viskozitedir. Viskozite camın kimyasal özelliğine bağlı olduğu kadar camın üretim sıcaklığına da bağlı olarak değişme gösteren bir özelliktir.

Camın şekillendirilmesi, birbirini takip eden bir işlemler zinciridir. Her işlemin başında ve sonunda camın istenilen viskozitede olması ve işlemlerin sonunda da verilmiş olan şekli muhafaza edebilecek yüksek bir viskozitede olması önemlidir. Camın şekillendirilmesinde diğer bir önemli etkende yüzey gerilimidir. Bu özellik, camın çok ince gözeneklere girmesini ve bunları doldurmasını sağlamaktadır.

Camın özgül ağırlığı, kimyasal bileşimine bağlı olarak 2,2-7,2 g/cm³ arasında değişmekle birlikte genel kullanımda olan pencere ve şişe camlarının yoğunluk değerleri 2,3-2,6 g/cm³ arasındadır. Sıcaklıkta genleşme, camın ısı-sıcaklık şoklarına dayanıklılığını ve ısıtma ile soğutma arasında camda oluşan gerilmeleri tespit etmede önemli bir özelliktir. Genellikle 5.6×10^{-7} ilâ 140×10^{-7} cm/cm x°C değerlerindedir. Sıcaklıkta genleşme, mekanik mukavemet, camın boyutları ve ısının camda yayılması, bütün olarak camın sıcaklığa mukavemetini etkilemektedir. Camlar, genellikle 100-350°C sıcaklıklarındayken, soğuk su içerisine atıldıklarında, sıcaklık şoklarına dayanabilmektedirler. Camın ısı iletkenliği, genel olarak kimyasal bileşiminde mevcut olan soda, potasyum ve kurşun oksitli karışımların oranına bağlı olarak yükselmektedir. Camın ısı sığası, camın sıcaklığı arttıkça yükselmektedir. Her cam çeşidinin değişik sıcaklıklardaki ısı sığaları farklı olabilmektedir [10].

2.3.6. Mekanik Özellikleri

Cam molekül yapısından ötürü kalıcı deformasyona izin vermez. Bu özellik, camın kırılma tokluğu düşük, kütsel mekanik dayanımı yüksek olmakla birlikte yüzey hatalarına aşırı derece bağlı, kırılğan, kırıldığında yaralanmalara neden olan malzeme olmasına neden oluşturur. Camın basma gerilmesine karşı direnci yüksek olmakla birlikte çekme gerilmesine karşı direnci oldukça düşüktür. Cam yüzeyinde oluşan çekme gerilmesi, çatlakların camın merkezine doğru hızla büyümesine, var olan çatlaklar ilerlemesine ve yeni çatlakların meydana gelmesine sebep olmaktadır. Ve bu durum camın kırılmasıyla sonuçlanır.

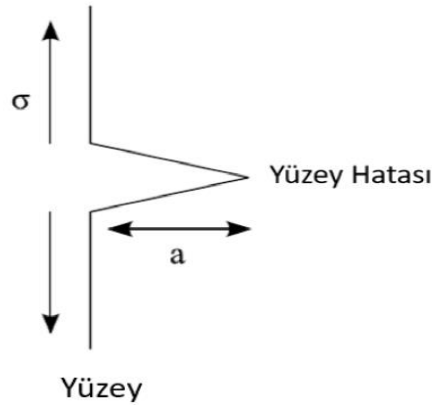
Camın mekanik dayanımını yüzey özellikleri belirler. Camın yüzeyinde her zaman mikro çatlaklar bulunur. Bu çatlaklar gerilme uygulandığında plastik deformasyon engeliyle karşılaşmadan hızla ilerler. Cam içerisindeki çatlaklar esnek deformasyonlar neticesinde ilerler. Cam içindeki kırılma, deformasyonla birlikte artan potansiyel enerjinin birden bire kırık yüzeyi oluşturması şeklinde açığa çıkar.

Camdaki çatlak ilerlemesi o çatlağı oluşturacak olan enerjiden daha az enerjiye gerek duyduğu için kırılma genellikle orta yerde durmaz ve cismin sınırı boyunca ilerler [8].

Camın mukavemeti, camın yapısında bulunan küçük çatlaklar nedeni ile büyük değişiklikler göstermesi Griffith tarafından açıklanmıştır. Griffith, camdaki hataları da göz önünde bulundurarak gevrek malzemelerde dayanımı ve kırılmayı açıklamaktadır. Teoriye göre, camın yüzey alanı arttıkça dayanımı düşmektedir. Yüzey alanı artan camda yüzey hatalarının bulunma olasılığı artmakta, bu durum camın dayanım değerini aşağıya çekmektedir. Griffith'in teorisine göre camın kırılmadan dayanabileceği en yüksek gerilme değeri Denklem 2.1 aracılığı ile hesaplanabilir [11].

$$\sigma = \sqrt{\frac{2E\gamma}{\pi a}} \quad (2.1)$$

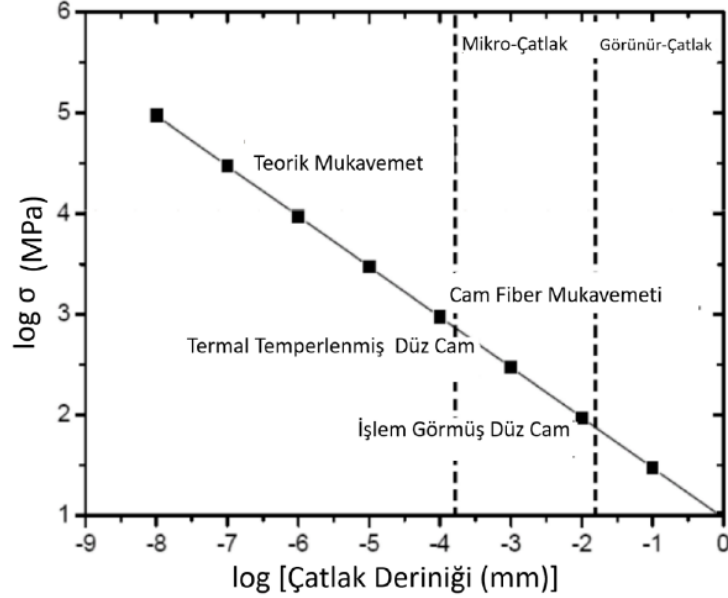
Denklem 2.1'e göre, σ camın kırılmadan dayanabileceği en yüksek gerilmeyi, E malzemenin elastik modülünü, γ yüzey enerjisini, a yüzeyde kullanım veya üretim kaynaklı oluşmuş çatlağın hatanın derinliğini ifade etmektedir. Şekil 2.5'de yüzey hatası ve yüzey hatasının derinliği gösterilmektedir [12].



Şekil 2.5: Yüzey hatası ve yüzey hatasının derinliği.

Griffith'in kırılmaya yaklaşımı malzemelerin her zaman daha önceden çatlak içereceği yönündedir. Bu nedenle bu çatlaklara Griffith çatlakları adı verilmiştir. Griffith çatlakları camın fiziksel özellikleri ve mekanik özellikleri üzerinde büyük etkiye sahiptirler [11].

Camdaki yapısal hatalar, cam ergitme sırasında oluşan hatalar, bu hataların derinliği ve boyutu camın mukavemet değerini belirlemektedir [2]. Camdaki çatlak derinliğinin artışıyla camın mukavemeti ters orantılıdır (Şekil 2.6).



Şekil 2.6: Camın mukavemeti - çatlak boyu ilişkisi.

Camın mekanik dayanımı teorik olarak hesaplandığında yaklaşık olarak 7000 MPa değerindedir. Gerçekte elde edilen değerler ise bu değer çok altındadır. [13, 14, 15].

2.4. Camın Mekanik Güçlendirilmesi

Cam yüzeyinde dış etkenlerden dolayı oluşan veya doğası gereği cam yapısında bulunan çatlakların, Bölüm 2.3.6'da da anlatıldığı üzere camın mukavemetini düşürdüğü bilinmektedir. Camın mukavemetini arttırmanın en önemli yollarından biri çatlağın ilerlemesinin önüne geçmek ve/veya çatlak ilerlemesini (çatlak ilerlemesi çatlak ucunda çekme tipinde oluşan gerilmeye bağlı olduğundan) zorlaştırmaktır. Bartholomew, camın gücünü artırmak için iki yaklaşım belirledi. Birincisi alevle parlatma ve aşındırma işlemi olup, bu yöntem cam üretim prosesini iyileştirerek camda kusur sayılabilecek oluşumların önüne geçmek veya ortadan kaldırmaktır. Bu yöntem kısa kullanım sürelerinde cam mukavemetinde göreceli olarak bir iyileştirme sağlamakta ise de uzun kullanım sürelerinde (kullanım şartları ve ortamına bağlı olarak

camda kusur oluşumu hızlı bir şekilde meydana geldiğinden) kusurlarının oluşumunun önüne geçememektedir. İkincisi ise cam yüzeyinin koruyucu kaplamalar ile korunmasıdır [16]. Bartholomew'in ikinci yaklaşımına uygun olarak yüzey sıkıştırma gerilmelerini oluşturmak için bir takım yöntemler geliştirilmiştir. Bunlar ısıtma güçlendirme, iyon yer değiştirme ve ısıtma genleşme katsayısı düşük bir malzeme ile kaplama gibi yöntemlerdir [17].

Cam bileşiminin ve camın ergiyik haldeki koşullarının cam mukavemeti üzerindeki etkileri LaCourse tarafından tartışılmıştır. Cam güçlendirme yöntemlerini üç genel kategoriye ayırdı:

- i) Yüzey hatası oluşumunu önleyen işlemler
- ii) Önceden oluşan yüzey kusurlarını gideren işlemler ve
- iii) Yüzey kusurları içeren camın gücünü artıran işlemler [18].

Donald, potansiyel güçlendirme tekniklerini yüzey veya kütsel modifikasyonları olarak sınıflandırır. Yüzey modifikasyonları, dağlama, [20] termal güçlendirme, kimyasal güçlendirme, yüzey kristalizasyonu, ince kaplama ve giydirmeye gibi teknikler olurken, kütsel modifikasyonlar arasında, kütsel kristalleşme, partikül güçlendirme, dönüşüm sertleşmesi, fiber güçlendirme ve laminasyon bulunmaktadır [19].

Mukavemet artışı yüzeyde oluşturulan basma tabakasının yarattığı basma gerilmesinin camın iç yüzeyindeki hatalar nedeniyle oluşan çekme gerilmesine karşı durmasıyla oluşur. İyi bir mukavemet elde edebilmek için, yüzeydeki basma tabakasının derinliği, cam yüzeyindeki hataların derinliğinden büyük olmalıdır. Camda pek çok hatanın 1-10 µm boyutlarında olduğu kabul edilmektedir [21]. Etkili bir mukavemetlendirme için oluşturulacak basma tabakasının derinliği hata boyutundan fazla olmalıdır.

Varshneya cam mukavemetlendirme için sıcak parlatma ve dağlama gibi yöntemlerin geçici bir çözüm sunduğunu, cam mukavemetlendirmenin en etkili çözümünün yüzeyde basma tabakası oluşturmayla olacağını öne sürmüştür. Yüzeyde basma tabakası oluşturmaya yönelik ısıtma temperleme, kimyasal temperleme ve/veya yüzeyde basma tarzında koruyucu film uygulanması veya oluşturulması gibi uygulamalar yapılmakla birlikte bu yöntemler arasında, ekonomik ve uygulanma kolaylığı açısından ısıtma (termal) ve kimyasal (iyon yer değiştirme) temperleme yöntemleri oldukça ön plana çıkmaktadır.

2.4.1. Isıl Temperleme

Isıl temperleme, camın cam geçiş sıcaklığının (T_g) üstünde bulunan bir sıcaklıktan hızla soğutulması sırasında, camın iç kısmının ve yüzeyinin farklı soğuma hızına sahip olmasından dolayı yüzeyde basma gerilmesi oluşumuna yol açmaktadır. Isıl temperleme yöntemi ile cam yüzeyinde oluşturulacak olan basma tabakasının özellikleri (gerilme değeri ve kalınlığı) camın soğutulma hızından, kalınlığından ve termal genleşme katsayısından etkilenmektedir.

Isıl olarak güçlendirilmiş cam, keskin ve tehlikeli olmayan parçalara ayrıldığı için emniyet camı olarak da adlandırılır. Isıl güçlendirmeye camın iç kısmında bir dengeleme gerilmesi oluşur. Kırılma meydana geldiğinde, ısıl olarak güçlendirilmiş cam, yüksek gerilme enerjisine sahiptir, bunun serbest bırakılması birçok yeni yüzeyin oluşturulmasını sağlar böylece cam zararsız küçük parçalara parçalanır [22, 23].

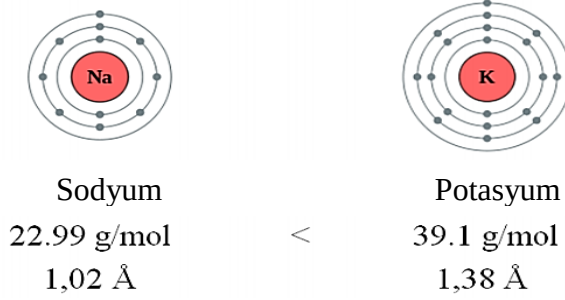
Literatürden oldukça iyi bilindiği üzere cam yüzeyinde oluşturulan basma gerilmesiyle çatlak oluşumunun ve ilerlemesinin önüne geçilmektedir. Isıl temperleme yönteminin kısa zaman içerisinde yapılabilmesi, birçok cama uygulanabiliyor olması ve diğer yöntemlere kıyasla ucuz olması camlara mukavemet kazandırmada tercih edilen bir yöntem yapmıştır.

Isıl olarak güçlendirilmiş camın yüksek bir iç gerilme enerjisine sahip olması nedeniyle, güçlendirmeden sonra hiçbir mekanik işlem yapılamaz. Isıl güçlendirme için cam numunenin kalınlığının kritik bir sınırı vardır. Son zamanlarda yapılan araştırmalar, gelişmiş soğutma işlemi kullanılarak sadece 2 mm kalınlıkta cam plakaların güçlendirilmesiyle ilgili olmasına rağmen, genellikle 3 mm minimum kalınlık olarak kabul edilir [15, 16, 24, 26].

2.4.2. Kimyasal Temperleme

Camın bir tuz ergiyiği içine batırılıp, cam yüzeyinde bulunan küçük çaplı iyonun tuzdaki daha büyük çaplı iyonlarla yer değiştirmeleri sağlanması, yüzeyde basma gerilmelerinin oluşturulması işlemidir. Difüzyon kontrollü bir işlem olduğundan, basma tabakasının kalınlığı, cam bileşimine, başlangıçtaki cam kalınlığına ve proses parametrelerine bağlı olarak, birkaç mikrondan birkaç yüz mikrona kadar değişebilir [17, 26, 27].

Ticari olarak gerçekleştirilen ve en çok bilinen iyon yer değiştirme süreci ile kimyasal güçlendirme, cam yapısında bulunan sodyum iyonlarının (1,02Å) ergiyik tuz banyosu içinde potasyum iyonları (1,38Å) ile yer-değiştirmesidir. Nedeni, her iki alkalinin de diğer alkalilere göre daha ucuz olması ve sodyum-potasyum çiftinin avantajlı interdifüzyon katsayısına sahip olmasıdır.



Şekil 2.7: Sodyum ve potasyum iyonlarının yarıçapı.

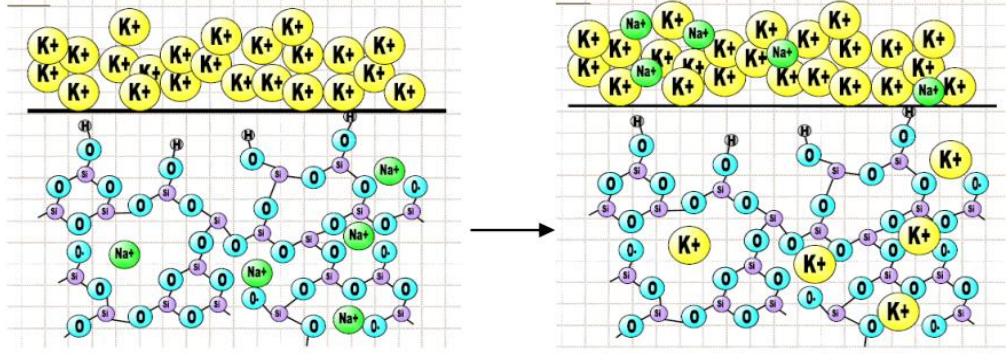
Kimyasal temperleme sürecinde iyon yer-değiştirme işlemi difüzyon kontrollü bir süreçtir. Camdan alkali ve toprak alkali iyonlarının difüzyonu iyonik yarıçap ve değerlik başta olmak üzere birçok parametreye bağlıdır. Genellikle, daha küçük iyonik yarıçap ve değerlik, daha hızlı difüzyon demektir [28]. Tablo 2.1’de, ısı ve kimyasal temperlemeyle mukavemetlendirme yöntemlerinin karşılaştırması verilmiştir.

Tablo 2.1: Isıl temperleme-kimyasal temperleme karşılaştırması.

	Isıl temperleme	Kimyasal temperleme
Kolaylık	Kolay	Zor
Üretim maliyeti	Ucuz	Pahalı
Max mukavemet, Sc	175-400 MPa	250-1000 MPa
Basma gerilmesinin derinliği	Kalın	Süreye bağlı
Süreç sıcaklığı	> T _g	< T _g
Süreç süresi	Çok hızlı	Uzun
Optik kalite	Distorsiyon	Çok iyi (işlemsiz cam yüzeyi gibi)
Cam kalınlığı	>2 mm	0,3 - 15 mm
Şekil	Kompleks şekilli camlar için çok zor	Düz ve kompleks şekilli camlara yapılabilir
Güçlendirme sonrası şekillendirme	Yapılamaz	Kesme, işleme yapılabilir
Ani kırılma	Olabilir	Olmaz
Parçalanma	Küçük parçalar	Büyük parçalar

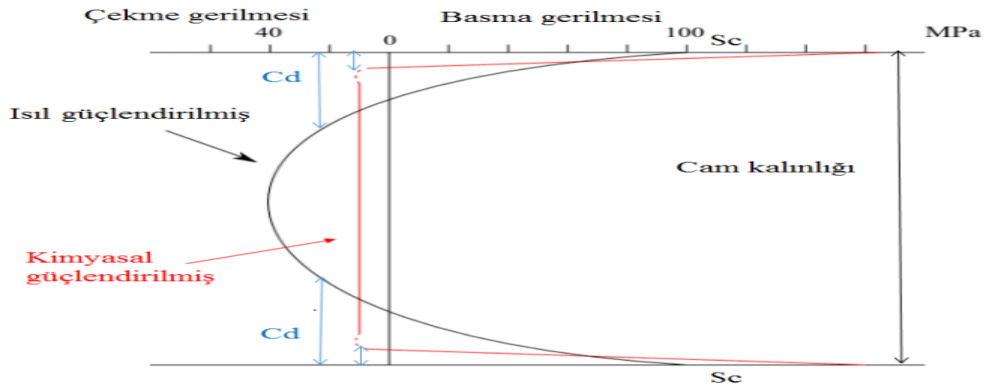
2.4.2.1. İyon Yer-Değiştirme

İyon değişimi, camda bulunan iyonların ergiyik tuzda bulunan farklı boyuttaki iyonlarla değişimi prensibine dayanır (Şekil 2.8). Camdaki küçük bir iyon daha büyük bir iyon ile yer değiştirdiğinde, daha büyük olan iyon tam anlamıyla yüzeyi doldurur, basma gerilmesi iç kısımda gerçekleşen çekme gerilmesiyle dengelenir [26, 29, 30].



Şekil 2.8: İyon yer-değiştirme sürecinin şematik gösterimi.

Derişim gradienti tarafından yönlendirilen bir kütle transfer sürecidir. Maruz kaldığı ortam ise ara yüzeyde iyi bir temas sağlayan ergiyik tuz çözeltisidir. Camdaki alkali iyonlarının ergiyik tuzdaki alkali iyonlarıyla yer değiştirmesinin amacı camı güçlendirmektir. İyon yer değiştirme işlemiyle cam yüzeyine yakın bir bölgede basma tabakası oluşur. Süreç cam geçiş sıcaklığının (T_g) altında bir sıcaklıkta gerçekleştirilir. Cam yapısında bulunan iyonun, daha büyük bir iyon ile yer-değiştirmesi, yer-değiştirmenin gerçekleştiği bölgede (yüzeyde) basma gerilmesinin oluşmasını (iç bölgede çekme gerilmesi ile dengeli olarak) sağlar (Şekil 2.9) [2].



Şekil 2.9: Isıl ve kimyasal güçlendirilmiş camların stres profili.

Güçlendirme ile yüzeyde bulunan mikro çatlakların ilerlemesinin önüne geçilir. Çatlakların ilerlemesi, büyümesi çatlak ucunda çekme gerilmesinin varlığını gerektirdiği için yüzeye yakın olan bölgede basma katmanının oluşturulması çatlakların büyümesini engeller. Uygulanan stres, çatlak ucunda basma gerilmesini aşacak kadar büyük değilse ve çekme gerilmesi oluşturmadığı sürece çatlak ilerlemez.

Reaksiyon, T_g 'nin altında gerçekleştiği için cam deformasyon riski yoktur. Yüzey genleşme katsayısında bir değişiklik olabilir. Fakat bu etkinin, nispeten küçük olduğu kabul edilmektedir. Fakat yine de özellikle soda kireç silikat cam kompozisyonu için göz önüne alınması gereken bir parametredir. Süreç, mekanik mukavemeti arttırmanın yanı sıra camın termal şok dayanımını, sertliğini ve çizilme dayanımını da arttırır [31]. K^+ 'un mobilitesi Na^+ 'a göre daha az olması özdirencin artmasına neden olur. Daha önce de belirtildiği gibi iyon yer-değiştirme, difüzyon kontrollü bir süreçtir, dolayısıyla interdifüzyon kinetiği (yer-değiştiren iyonların boyutları, sıcaklık ve süre) oldukça önemlidir. Sıcaklık arttıkça difüzyon hızı ekponansiyel olarak artsa da sürecin T_g 'ye yakın veya T_g 'yi aşan sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi durumunda oluşturulan basma gerilmesi rahatlar (relaxation) ve camın vizkozitesinin azalması nedeniyle yok olur [19].

İyon yer-değiştirme interdifüzyonu camın kimyasal kompozisyonuna bağlıdır. En yüksek difüzyon, Al ve Zr içeren cam kompozisyonlarında gözlenir [32]. Alumina silikat camlarında yüksek difüzyon olmasının nedeni alüminyumun koordinasyonunun 4 olması ve bu nedenle sodyum iyonlarının ağ yapısı içinde bağlanmalarının zayıf olmasıdır. Soda kireç silikat camlarında ise difüzyon, alümina silikat camları kadar iyi değildir. Nedeni, daha yüksek alkali içeren kompozisyon olmasına rağmen süreç esnasında yapıda hızlı rahatlama (relaxation) olmasıdır. Ayrıca CaO miktarı arttıkça iyon yer-değiştirme süreci olumsuz etkilenir. Al_2O_3 'ün olumlu etkisi bu kompozisyon için yok denecek kadar azdır. Sonuç olarak Na_2O içeren camları K ile yer-değiştirme yolu ile güçlendirme sürecinde cam kompozisyonunun yüksek alkali (% 10-18 Na_2O , %ağ.) ve alümina miktarına (% 5-15 Al_2O_3 , % ağ.) sahip olması faydalıdır. Aşağıdaki tabloda cam kompozisyonuna göre basma gerilme değerleri verilmiştir.

,

Tablo 2.2: Cam kompozisyonuna göre cam yüzeyinde oluşan basma gerilme değerleri.

Cam Kompozisyonu	Güçlendirme	Basma Gerilmesi (MPa)
Silika camı	Yapılamaz	-
Kurşun içeren kristal	Zayıf	50-150
Borosilikat cam (düşük-genleşme)	Zayıf	50-150
Borosilikat cam, tip 1 (orta-genleşme)	Orta	300
Soda kireç silikat	İyi	400-700
Alkali alümina silikat	Çok iyi	300-1000

Kimyasal temperleme prosesi bu zamana kadar daha çok banyo teknolojisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bunun için de en çok ergiyik KNO_3 tuzu kullanılmıştır. K_3PO_4 tuzunun cam yüzeyinde leke bırakma problemi vardır. KCl ve K_2SO_4 tuzlarının suda çözünürlükleri nispeten daha düşüktür, bu nedenle sulu çözelti işlem sırasında yüksek bir sıcaklıkta tutulmadıkça cam yüzeyinde yeterli bir kaplama elde etmek zordur. Farklı oranlarda kullanılan $\text{KCl}+\text{KNO}_3$ tuz karışımları ile özellikle hem Li hem Na içeren cam kompozisyonları için verimli sonuçlar elde edilmiştir [33, 34, 35].

Sulu çözeltilerle gerçekleştirilen iyon değişimi sonunda camdaki gerilmelerin oluşumu daha sınırlıdır ve optimum parametreler kullanılsa bile, elde edilen kuvvetler, 15 μm difüzyon derinliği ile 140 MPa'dan nispeten daha düşük değerlere ulaşır. Erimiş fazdaki bir değişim için, 450°C'de 24 saat boyunca ısıtılma işleminden geçirildikten sonra 30 mm derinliğe sahip 400 MPa'lık gerilme dayanımı değerleri elde edilebilir [36].

İyon yer-değiştirme sürecinin verimliliğini etkileyen faktörler şu şekildedir:

- Sıcaklık
- Süre
- Cam ve tuz çözeltisi arasındaki ara yüzey [30, 32]
- Tuz banyosu içinde bulunan safsızlıklar [37]
- Cam kompozisyonu
- Tuz kompozisyonu
- Tuz banyosunun pH'sı

- Yapısal rahatlama (relaxation) [38]

İyon yer-değiştirme uygulanmış cam, uygulama sonrası Tg'nin üstünde bir sıcaklığa ısıtılması durumunda iyon yer-değiştirme yolu ile yaratılan etki tamamen kaybolur. Banyo içinde bulunan safsızlıklar (genellikle iyonik halde bulunanlar) yer-değiştirme reaksiyonunun verimini engelleme etkisiyle iyon yer-değiştirme hızını ve nihai mukavemet değerini azaltarak, cam yüzeyinde lekeler bırakarak etkiler. Bu nedenle ergiyik tuzun kirlilikler açısından kalitesinin kontrolü sıklıkla yapılmalıdır. Kirlilik kaynakları şu şekilde olabilir:

- Başlangıç maddesinde (orijinal tuz) bulunan safsızlıklar,
- Kazara banyoya düşen kirlilikler,
- Banyo malzemesinin korozyona uğraması ile ergiyik tuza karışan kirlilikler,
- Cam yapısından açığa çıkan ve banyoya karışan iyonların oluşturduğu bileşikler.

Banyo teknolojisinin yanı sıra macun, püskürtme teknolojisi gibi farklı teknolojiler ile kimyasal temperleme ile ilgili Ar-Ge çalışmaları mevcuttur [12, 39].

Yüzeye macun uygulama teknolojisinde alkali iyonu içeren tuz, ochre (demiroksit ve kil karışımı) gibi inert taşıyıcı malzeme ile karışık haldedir. Cam yüzeyine çok iyi bir şekilde kaplandığı (ara yüzeyde boşluk kalmamalı) sürece ergiyik tuz banyosunda elde edilen mukavemet ile benzer mukavemet elde edilir. Diğer yandan macunun yüzeyden temizlenmesi çok kolay değildir.

Püskürtme teknolojisinde cam yüzeyi kapalı bir ortamda püskürtme yöntemi kullanılarak tuz çözeltisi yüzeye uygulanmaktadır. Tuz ile kaplanmış örnekler fırın içerisinde belirli bir süre sıcaklığa maruz bırakılmakta ve daha sonra oda sıcaklığına soğutulmaktadır. Tuz temizleme işlemi demineralize su ile gerçekleştirilmektedir.

Bu tez kapsamında soda kireç silikat camlarının banyo ve püskürtme teknolojisiyle kimyasal temperleme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu iki teknolojinin birbirlerine göre bir takım avantaj ve dezavantajları vardır.

Banyo teknolojisiyle kimyasal temperleme işleminin gerçekleştirilmesinin avantaj ve dezavantajları şunlardır;

- Cam yüzeyinde çok daha yüksek basma gerilmelerinin elde edilmesi,
- Cam yapısındaki iyonların zamanla tuzu kirleterek cam yüzeyinin morfolojisini bozabilmesi,
- Tuz banyosuna dışarıdan gelebilecek kirlilik karşısında banyo içerisindeki tuzun tamamen değiştirilmesi gerektiğinden, tuz değişim maliyetinin fazla olması,
- Ergiyik tuza proses esnasında müdahale etmenin mümkün olmaması,
- Üretimin kesintisiz/sürekli gerçekleşmek zorunda olması sebebiyle tüketilen enerjinin fazla olması

Püskürtme teknolojisiyle kimyasal temperleme işleminin gerçekleştirilmesinin avantaj ve deavantajları şunlardır;

- Kontrollü iyon değiştirme işleminin gerçekleştirilebilmesi,
- Devam eden prosese anlık müdahalenin edilebilir olması,
- Üretim gerek duyulduğu zaman yapılacağı için ürün başına düşen ekipman yatırımı ve enerji maliyetinin az olması,
- Her zaman temiz tuz ile prosesin yapılabilir olması (tuzun zamanla kirlenmesinin önüne geçilmesi),
- Camın belirli bölgelerine kimyasal temperleme uygulama ya da düzcamın her iki yüzeyine de farklı özelliklerde kimyasal temperleme uygulayabilme olanağı sağlayabilme,
- Banyo teknolojisinde kullanılamayan farklı tuz çözeltilerinin püskürtme teknolojisiyle uygulanabilir olması,
- Yüzeyde daha düşük basma gerilmesi elde edilmesi

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu tez çalışmasında Şişecam topluluğu bünyesinde yer alan Düzcamlar Grubu tarafından üretilen ve TSLS11 şeklinde kodlanan soda kireç silikat camının mekanik özelliklerini geliştirmek amacıyla, camlara banyo ve püskürtme teknolojisi uygulanarak tek aşamalı kimyasal temperleme (iyon değişim) işlemi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca bu tez çalışması kapsamında püskürtme teknolojisi ile gerçekleştirilen kimyasal temperleme yönteminde kullanılan KNO_3 tuzuna farklı tuzlar da eklenerek iyon değişim işlem performansına etkileri de incelenmiş olup, deneysel çalışmaların uygulanış sırası aşağıda maddeler halinde verilmiştir;

- Cam numunelerine banyo teknolojisi ile kimyasal temperleme işleminin farklı sıcaklık ve sürelerde uygulanması,
- Banyo teknolojisi tekniği ile güçlendirilen numunelere uygulanan optik ve mekanik testlerin sonuçlarına göre en uygun (optimum) kimyasal temperleme işlem koşullarının (süre ve sıcaklık) belirlenmesi,
- Banyo teknolojisi kullanılarak belirlenen en uygun işlem koşulları kullanılarak püskürtme teknolojisi tekniği ile numunelerin kimyasal temperleme işlemlerinin yapılması,
- Püskürtme teknolojisi tekniği ile güçlendirilen numunelerin optik ve mekanik testlerinin yapılması,
- Banyo ve püskürtme teknolojisi ile aynı koşullarda kimyasal temperleme işlemine tabi tutulan camların sonuçlarının karşılaştırılması,
- Püskürtme teknolojisi tekniği ile farklı tuz karışımları denenerek yapılan kimyasal temperleme işlem sonuçlarının incelenmesi.

3.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Malzeme

Banyo ve püskürtme teknolojileri ile kimyasal güçlendirme işlemine tabi tutulan 6cmx6cm boyutlarındaki soda kireç silikat camının kimyasal kompozisyonu ve kalınlığı Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1: Soda kireç silikat numunesinin kompozisyon içeriği ve kalınlığı.

Cam Kompozisyonu (% ağırlık)						Numune Kalınlığı (mm)
SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	
70-72	0-1	7-9	3-4	13-14	0-1	1,1

Banyo ve püskürtme teknolojisi kullanılarak gerçekleştirilecek kimyasal temperleme işlemleri için camlar 5 dakika demineralize su ve 5 dakika izopropil alkolle ultrasonik banyoda yıkanıp, azot gazı ile kurutularak iyon değişim işlemine uygun hale getirilmiştir.

3.2. Kimyasal Temperleme İşlemleri

3.2.1. Banyo Teknolojisi İle Kimyasal Temperleme

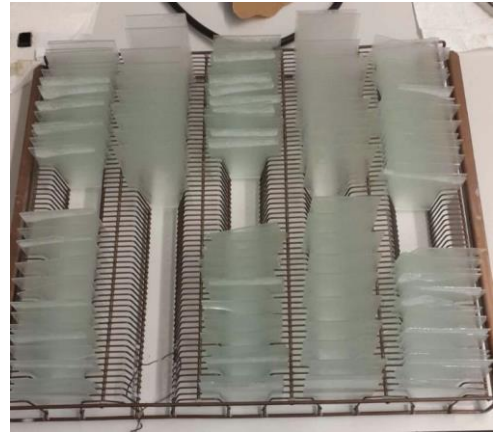
Banyo teknolojisi ile kimyasal temperleme işlemi için yüksek saflıkta (% 99,9) Merck marka KNO₃ tuzu kullanılmıştır. Katı formdaki KNO₃ tuzu LEMA TC 804A kimyasal temperleme fırınına (Şekil 3.1) ilave edilerek proses sıcaklığına getirilip, ergiyik hale gelmesi sağlanmıştır. Temizlenip, sepetlere dizilen numuneler temper fırınına verilerek ergiyik KNO₃ tuz banyosuna daldırılmıştır. Banyo teknolojisi ile kimyasal temperleme işlemleri 400, 425 ve 450°C’de 2, 4, 8, 12 ve 36 saat süre ile gerçekleştirilmiş olup söz konusu cam kompozisyonu için kimyasal temperleme işlem sıcaklıkları, işlemsiz soda kireç silikat camında yapılan düşük sıcaklık viskozitesi ölçüm tekniği ile belirlenmiştir. Cam numunelerin banyoya daldırma işlemi öncesi ve sonrası fotoğrafları Şekil 3.2’de verilmiştir. Daldırma işlemi sonrasında camların tuz ile kaplandığı görülmektedir.



Şekil 3.1: LEMA TC 804A kimyasal temperleme fırını.



(a)



(b)

Şekil 3.2: Numunelerin a) daldırma işlemi öncesi ve b) sonrası fotoğrafları.

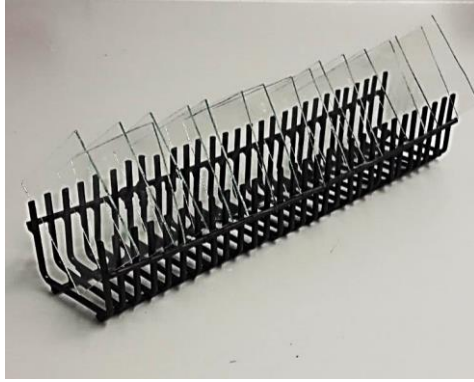
3.2.2. Püskürtme Teknolojisi İle Kimyasal Temperleme

Banyo teknolojisi kullanılarak belirlenen en uygun işlem koşullarında (sıcaklık ve süre) gerçekleştirilen püskürtme işleminde kullanılacak tuz çözeltileri, suda çözülme oranları dikkate alınarak Şekil 3.3'te gösterildiği gibi bir beher içerisinde hazırlanarak püskürtme işlemine hazır hale getirilmiştir. Tablo 3.2'de püskürtme işleminde kullanılan KNO_3 tuzu ve bu tuza farklı mol oranlarında ilave edilen farklı tuz karışımları verilmiştir.



Şekil 3.3: Tuz çözeltilerinin hazırlanış aşaması.

Püskürtme işlemleri öncesinde, temizlenmiş camlar etüvde paslanmaz çelik sepet içerisinde konularak 150°C’de bir dakika süre ön ısıtma işlemine tabi tutulmuştur (Şekil 3.4).



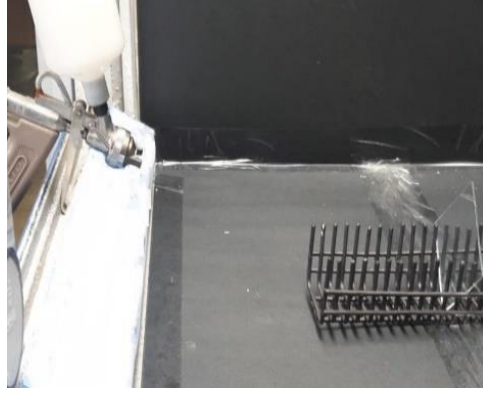
(a)



(b)

3.4: Camların sıralandığı a) sepet ve b) etüv.

Isınan camlar etüvden tek tek alınarak, 0,5 mm nozul çapındaki spreyl tabanca (Astura marka spreyl tabanca) yardımıyla hazırlanmış tuz çözeltisi camın her iki tarafına cam ile nozul arasındaki mesafe 20 cm olacak şekilde 10’ar saniye süre ile püskürtülmüştür. Püskürtme işlemi her numune için (ön ve arka yüzey için) dört defa tekrarlanmıştır (Şekil 3.5).



Şekil 3.5: Sprey tabanca ile cama tuz çözeltisinin püskürtülmesi.

Tuz ile kaplanan camlar Protherm marka fırına (Şekil 3.6) yerleştirilerek, numunelerin iyon değişim işlemleri gerçekleştirilmiştir.



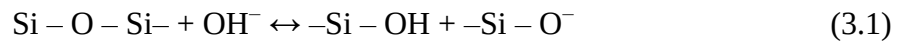
Şekil 3.6: Protherm marka fırın.

Çalışmanın başında kullanılması planlanan tuz karışımlarıyla, belirlenen en düşük mol oranında (% 0,05) ön çalışmalar gerçekleştirilmiştir (Tablo 3.2). Bazı tuzların kimyasal temperleme işleminden sonra cam yüzeyinde olumsuz bir etki yarattığı tespit edilmiştir.

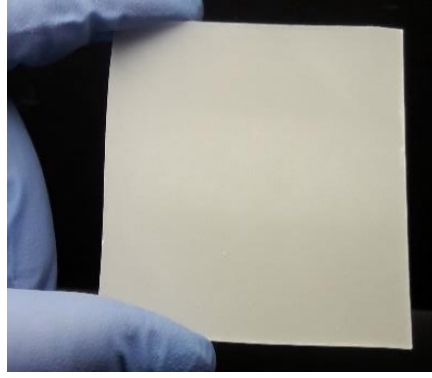
Tablo 3.2: Ön çalışması yapılan tuz çözeltileri.

	Ön Çalışması Yapılan Tuz Çözeltileri
1	KNO ₃
2	KNO ₃ -K ₂ SO ₄
3	KNO ₃ -Na ₂ SO ₄
4	KNO ₃ - K ₂ CO ₃
5	KNO ₃ -Na ₂ CO ₃
6	KNO ₃ -Zn(NO ₃) ₂
7	KNO ₃ -K ₃ PO ₄

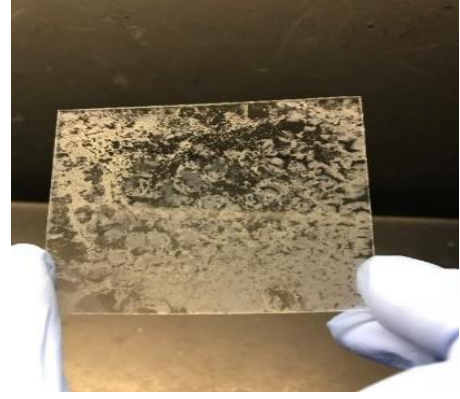
Yapılan ön çalışmalar sonucunda KNO₃ tuzuna sırası ile K₂CO₃, Na₂CO₃, Zn(NO₃)₂ ve K₃PO₄ tuzlarının % 0,05 mol oranında ilave edilmesi ile hazırlanmış tuz çözeltilerinin püskürtülmesi ve akabinde camların temperlenmesi işlemleri sonrasında elde edilen cam yüzeylerinin korozyona uğradığı tespit edilmiştir (Şekil 3.7). Silika ağ yapısına sahip cam yüzeyi, pH değeri 9 ve üzeri olan bir ortama maruz bırakıldığı durumlarda denklem 3.1'deki korozyon reaksiyonunda da görüldüğü üzere ortamda bulunan OH⁻ grupları silika ağ yapısını çözmeye başlar ve cam yüzeyinde yüksek pH değerine sahip bir tabaka oluşur. pH'ın artışıyla birlikte korozyondan dolayı çukurlar meydana gelmeye başlar [40].



Söz konusu tuz karışımlarının % 5'lik sulu çözeltilerinin pH değerlerinin >9 olmasından dolayı camların korozyona uğradığı düşünülmüş ve bu çözeltiler değerlendirme dışı bırakılmıştır.



(a)



(b)

Şekil 3.7: $\text{KNO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ tuz çözeltisinin püskürtülmesi ile kaplanan camın kimyasal temperleme a) öncesi ve b) sonrası yüzey görünümü.

Hem daldırma hem de püskürtme teknolojileri kullanılarak gerçekleştirilen kimyasal temperleme işlemleri sonrasında cam numuneler demineralize su ile 5 dakika yıkanıp azot gazı ile kurutularak, yüzeydeki kalıntılardan arındırılmış ve karakterizasyon çalışmalarına hazır hale getirilmiştir.

3.3. Kimyasal Temperlenmiş Camların Karakterizasyonu

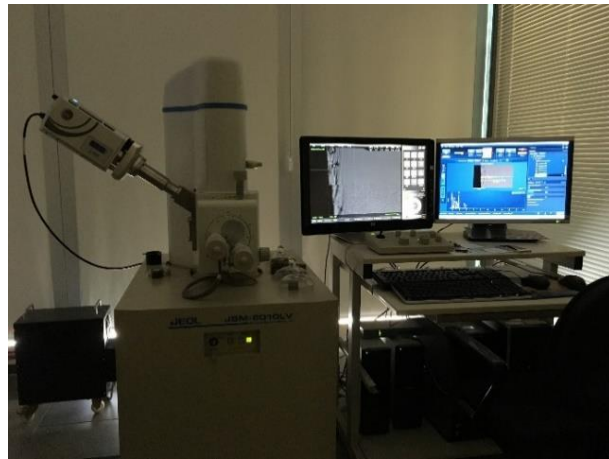
Daldırma ve püskürtme teknolojileri ile kimyasal temperleme (iyon değişimi) işlemine tabi tutulmuş camların karakterizasyonu, iyon değişimini belirlemeye yönelik taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDX) incelemeleri, optik geçirgenlik, yüzeyde oluşan basma gerilmesi, basma gerilmesi derinlik analizi ve eğme mukavemeti testi yapılarak gerçekleştirilmiştir.

Kimyasal güçlendirme işlemleri sonrası numunelerin optik geçirgenlik değişimlerinin incelenmesi için Şekil 3.8’de verilen Perkin Elmer marka Lambda 950 model UV/VIS/NIR spektrofotometresi kullanılmış olup analizler 250-2500 nm dalga boyları arasındaki görünür bölgede gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.8: UV/VIS/NIR spektrofotometresi.

Kimyasal temperleme işlemleri sonrası numunelerin yüzeylerinde gerçekleşen iyon değişiminin (sodyum ve potasyum elementi konsantrasyon profilleri % ağırlıkça) ve potasyumun yüzeyden ne kadar derine difüze olduklarını belirlemek amacıyla camların kesitlerinden taramalı elektron mikroskop (SEM) çalışmaları gerçekleştirilmiştir. SEM çalışmaları çizgisel elementel analiz yapabilme yeteneğine sahip enerji dağılım X-ışın spektrometrelili (EDX) JEOL marka JSM 6010 LV model tarama elektron mikroskopunda (Şekil 3.9) gerçekleştirilmiş olup cam numuneler SEM incelemeleri öncesinde 10mmx10mm boyutlarında kesilerek, polyester reçineye gömülmüş, CeO₂ ile parlatılmış ve Au ile kaplama işlemleri yapılmıştır.



Şekil 3.9: JEOL JSM 6010 LV taramalı elektron mikroskobu.

Kimyasal güçlendirme işlemleri sonrasında cam yüzeyinden mesafeye bağlı olarak içeriye doğru oluşan basma gerilmelerinin büyüklüğü FSM-6000LE cihazı ile ölçülmüştür (Şekil 3.10).



Şekil 3.10: FSM-6000LE yüzey stres ölçer cihazı.

Kimyasal güçlendirme işlemi cam yüzeyinde kademeli olarak kırınım indisinin değişmesine sebep olmakta ve bu değişim gerilmeyle ilişkilendirilmektedir. Malzemeye gönderilen ve lazer kaynağından çıkan farklı polarize ışınlar (TE ve TM) malzemede farklı şekilde ilerlemektedir. Gönderilen ışınlar cam içerisinde prizma yardımıyla detektöre yönlendirilir, toplanan görüntü ile matematiksel hesaplamalar yapılarak kademeli değişen kırılma indisi değerinden yararlanılarak basma gerilmesi (F_0) hesaplanır. Fotoelastik sabiti (c) ve kırılma indisi değeri (n_0) ölçüm parametrelerindendir.

$$F_0 = \frac{\Delta n_0}{\Delta c} = \frac{(TM \text{ ışınının kırılma indisi}) - (TE \text{ ışınının kırılma indisi})}{c} \quad (3.2)$$

Bu yöntemle basma gerilmesi ölçüldüğü gibi basma gerilmesinin derinliği de ölçülebilmektedir. Dürbün ağı veya mikrometre kullanılarak siyah saçığın merkezinden en yakın üretim yüzeyine kadar derinlik ölçümü yapılır. Testin yapılacağı alana 1 damla sıvı 1-Bromo naftalin damlatılır, bu alana numune yerleştirilir ve ölçüm gerçekleştirilir

3.4. Mekanik Testler

3.4.1. Sertlik Ölçümleri

Kimyasal temperleme işlem öncesi ve sonrası cam numuneler, kare tabanlı elmas piramit batıcı uç (Vickers) kullanılarak Schimadzu Model-M Mikrosertlik cihazında sertlik ölçümlerine tabi tutulmuştur (Şekil 3.11). İncelenen numunelerin

sertlikleri 50 gr sabit batma yükünün 15 saniye süre ile numune yüzeyine uygulanması ile elde edilmiş olup numunelere ait sertlikler farklı bölgelerden alınan 15 başarılı sertlik ölçümünün ortalaması olarak verilmiştir.



Şekil 3.11: Schimadzu Model-M vickers mikrosertlik cihazı.

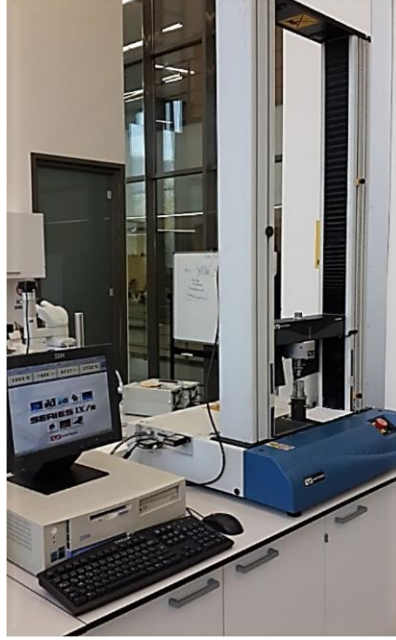
3.4.2. Eğme Mukavemet Testleri

Kimyasal temperleme öncesi ve sonrası cam numunelerin eğme mukavemetlerinin ölçülmesi EN 1288-5 standartına göre halka üstü halka eğme testi uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Halka üstü halka eğme testlerinde INSTRON 3366 marka bilgisayar kontrollü eğme cihazı (Şekil 3.12) kullanılmıştır. Cihazın alt destek halkasının çapı 30 mm, üst yükleme halkasının çapı ise 10 mm olarak ayarlanmış ve cam kırılıncaya kadar yük uygulanmıştır. İncelenen numunelerin eğme mukavemetleri aşağıda verilen denklem 3.3 ve 3.4'e göre hesaplanmıştır. Denklemdaki ν poisson oranının, D_d alt destek halkasının yarıçapını, D_y üst yükleme halkasının yarıçapını, D numune boyutunu, F kırılma yükünü, h numunenin kalınlık değerini göstermektedir.

$$K = \frac{3(1+\nu)}{2\pi} \left(\ln \frac{D_d}{D_y} + \left(\frac{(1-\nu)(D_d^2 - D_y^2)}{0,72D^2(1+\nu)} \right) \right) \quad (3.3)$$

$$\sigma F = K \frac{F}{h^2} \quad (3.4)$$

Kimyasal temperleme koşullarına bağlı olarak camlara ait eğme mukavemet değerleri 20 adet eğme testinin ortalaması olarak verilmiş olup karşılaştırma açısından kimyasal temperleme öncesi incelenen camın eğme mukavemeti referans olarak alınmıştır.



(a)



(b)

Şekil 3.12: a) INSTRON 3366 marka bilgisayar kontrollü eğme cihazı b) halka üstü halka test düzeneği.

4. DENEYSEL SONUÇLAR

Bu yüksek lisans tez çalışması kapsamında yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar ve irdelenmesi Bölüm 3'te verilen deneysel çalışmaların uygulanış sırasına göre gerçekleştirilmiş olup farklı sıcaklık ve süreler kullanılarak gerçekleştirilen kimyasal temperleme işlemlerinin sonuçlarının karşılaştırılmasında işlemsiz soda kireç silikat camı referans olarak alınmıştır.

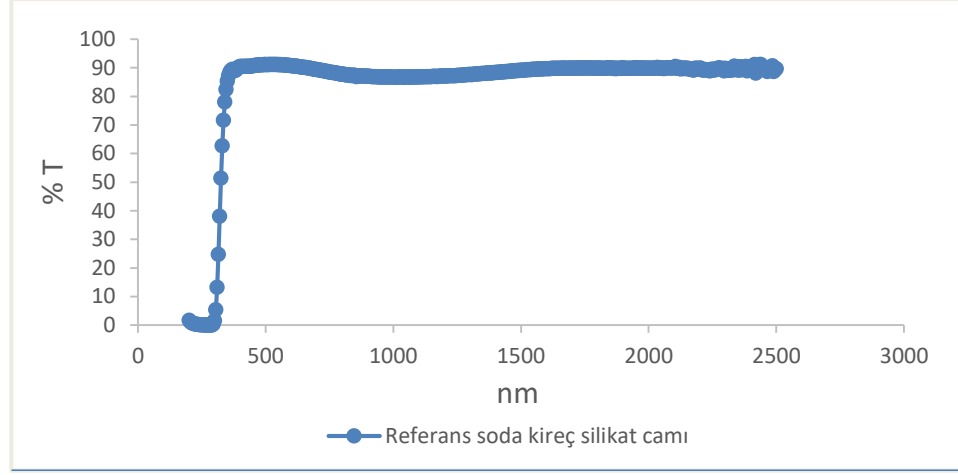
4.1. Referans Soda Kireç Silikat Camına Ait Sonuçlar

İncelenen soda kireç silikat camının kimyasal olarak güçlendirme işlem sıcaklıklarının belirlenmesinde önemli bir parametre olan cam geçiş (transformasyon) sıcaklığının yanı sıra söz konusu cama ait deformasyon sıcaklığı, gerilme ve tavlama sıcaklıkları düşük sıcaklık viskozitesi ölçüm tekniği ile belirlenmiş olup değerler Tablo 4.1'de verilmiştir. Tablo 4.1' den de görüleceği gibi incelenen işlemsiz camın geçiş sıcaklığı 559°C olarak belirlenmiş olup söz konusu cama uygulanacak olan maksimum kimyasal temperleme işlem sıcaklığı, bu alandaki açık literatürde önerilen 400, 425 ve 450°C olarak seçilmiştir. Diğer yandan özellikle daldırma teknolojisi uygulanarak gerçekleştirilecek kimyasal temperleme işlem süreleri literatürde mevcut olan çalışmalar dikkate alınarak minimum 2 saat, maksimum 36 saat olacak şekilde belirlenmiştir [31, 41, 42, 43].

Tablo 4.1: Soda kireç silikat numunesine uygulanan termal analiz sonuçları.

Cam Geçiş Sıcaklığı	559°C
Deformasyon Sıcaklığı	613°C
Gerilme Noktası Sıcaklığı	521°C
Tavlama Noktası Sıcaklığı	560°C

Referans olarak kullanılan soda kireç silikat camının görünür bölgedeki % optik geçirgenlik değeri % 91 olarak ölçülmüş olup, ilgili grafik Şekil 4.1' de verilmiştir.



Şekil 4.1: Referans camın % optik geçirgenlik grafiği.

Yapılan mekanik testler sonucunda referans soda kireç silikat camının sertlik değeri 5,78 GPa olarak ölçülürken, eğme mukavemet değeri 373 MPa olarak tespit edilmiştir. Referans numunenin halka üstü halka testinde kırılması sonrası görüntüsü Şekil 4.2’de verilmiştir.



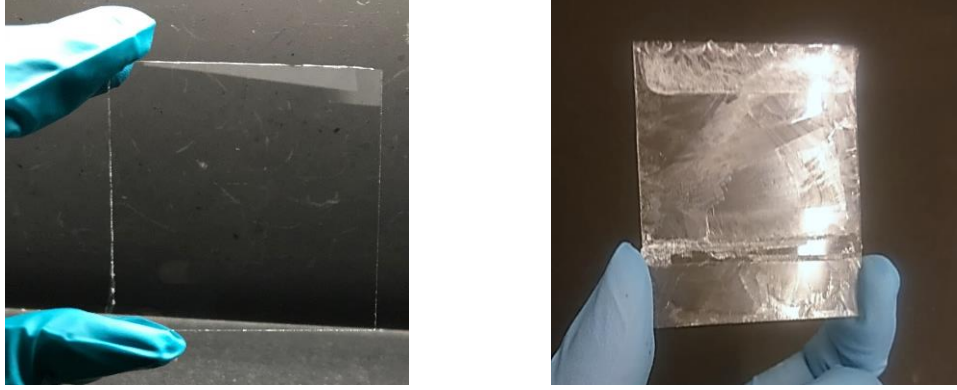
Şekil 4.2: Referans numunenin halka üstü halka testinde kırılması sonrası görüntüsü.

4.2. Banyo Teknolojisiyle Yapılan Kimyasal Temperleme İşleminin Sonuçları

Banyo teknolojisi ile 400°C, 425°C ve 450°C’de 2, 4, 8, 12 ve 36 saat süre ile kimyasal temperleme işlemine tabi tutulan numunelerin makro yüzey incelemeleri, optik geçirgenlik ve SEM-EDX çalışmaları yapılmıştır. Banyo teknolojisi ile kimyasal temperleme işlemlerinde kullanılan parametrelerin (sıcaklık ve süre açısından) çokluğu dikkate alındığında çok fazla sayıda deney gerçekleştirilmiş olup, tezin kolay

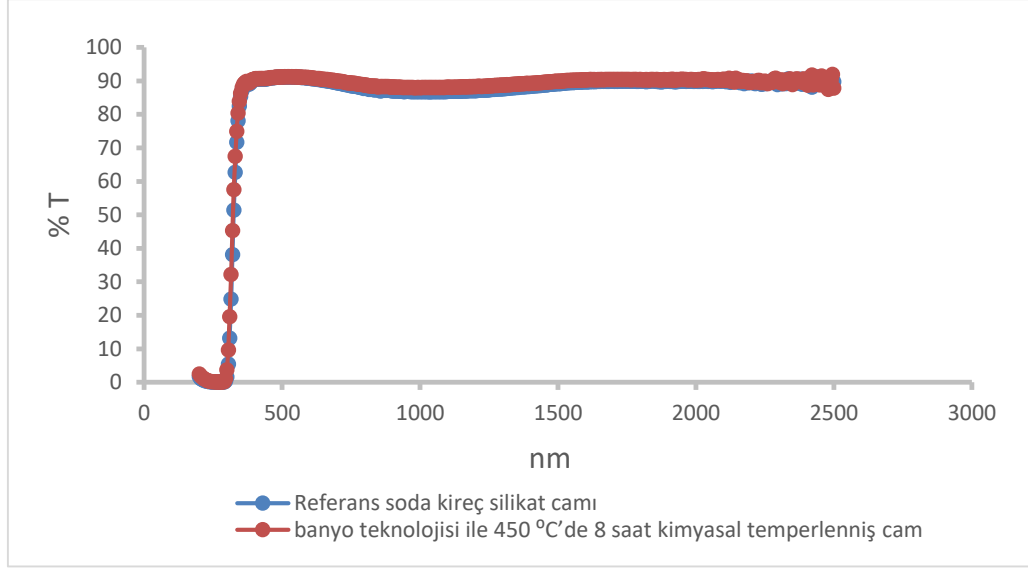
takip edilebilmesi ve anlaşılabilmesi açılarından yapılan deneysel çalışmalarda incelenen numunelerin genel davranışlarını temsil eden örnekler verilmiştir.

Cam numunelerin banyo teknolojisi ile temperleme işlemi öncesi ve sonrası temizlenmiş yüzeylerin makro görünimleri ait bir örnek Şekil 4.3’de verilmiştir. Şekillerden de görüldüğü üzere kimyasal temperleme sonrası cam yüzeyinin tuz ile kaplandığı görülmektedir.



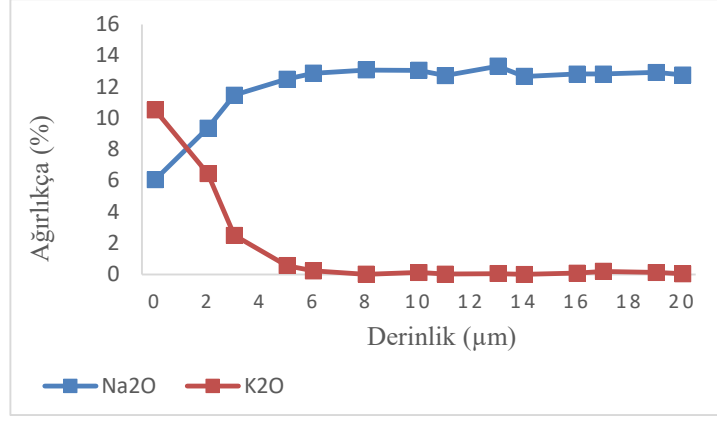
Şekil 4.3: Banyo teknolojisi ile temperleme işlemi öncesi ve sonrası yüzeylerin görüntüsü.

Banyo teknolojisi ile temperlenmiş cam numuneler üzerinde UV-Vis spektrofotometresi ile yapılan optik geçirgenlik ölçüm sonuçlarına ait bir örnek Şekil 4.4’de verilmiş olup ölçümler sonucunda temperlenmiş camların optik geçirgenlik değerlerinin % 90-92 arasında olduğu tespit edilmiştir. Temperlenmiş camlarda elde edilen optik geçirgenlik değerin Bölüm 4.1’ de verilen referans soda kireç silikat camının optik geçirgenlik değerine (% 91) oldukça yakın olduğu belirlenmiş olup daldırma teknoloji uygulanarak yapılan temperleme işleminin camın optik geçirgenliği üzerinde olumsuz bir etki yapmadığı belirlenmiştir.

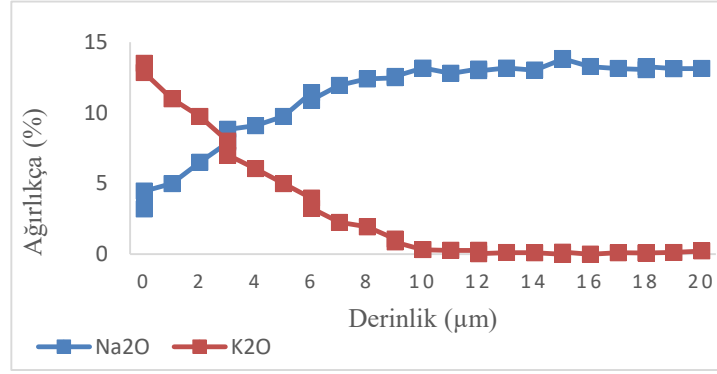


Şekil 4.4: Referans numunenin ve banyo teknolojisi ile 450°C’de 8 saat kimyasal temperlenen numunelerin optik geçirgenlik grafiği.

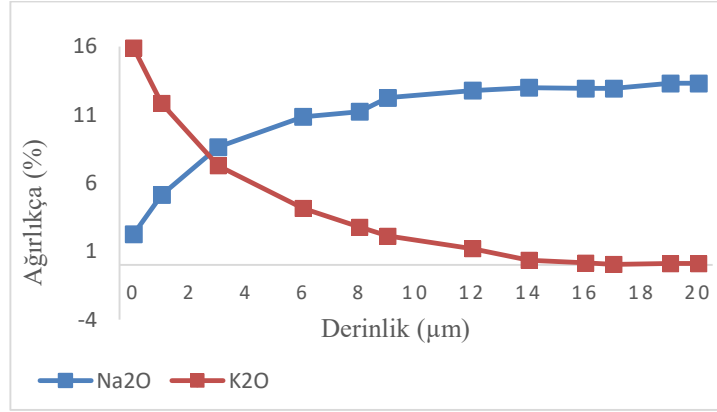
Banyo teknolojisiyle kimyasal temperlenen cam numunelerde tuz banyosundan cama geçen potasyum iyon difüzyon derinliğinin belirlenmesine yönelik olarak temperlenmiş camların enine kesitinde gerçekleştirilen taramalı elektron mikroskop çizgisel elementel analiz çalışmalarının sonuçlarına ait bir örnek 400°C, 425°C ve 450°C’de 8 saat süre ile kimyasal temperlenen cam numuneler için Şekil 4.5’de verilmiştir. Genel olarak daldırma teknolojisi ile kimyasal temperlenmiş camlarda artan işlem sıcaklık ve sürelerine bağlı olarak potasyumun iyonunun daha derinlere difüze olduğu belirlenmiştir. Şekil 4.5’den de görüleceği 8 saat süre ile 400°C, 425°C, ve 450°C’de kimyasal temperlenen camlarda potasyum difüzyon derinliği artan sıcaklığa bağlı olarak sırası ile ~7 µm, ~12 µm ve ~15 µm olarak ölçülmüştür.



(a)



(b)



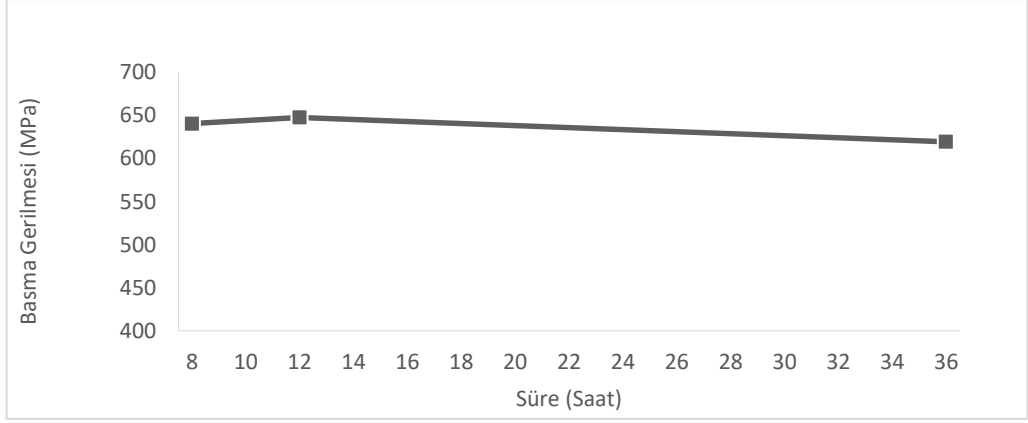
(c)

Şekil 4.5: a) 400°C, b) 425°C ve c) 450°C’de 8 saat kimyasal temperlenen numunelerin element ağırlık yüzdesi cinsinden SEM-EDS analizi sonuçları.

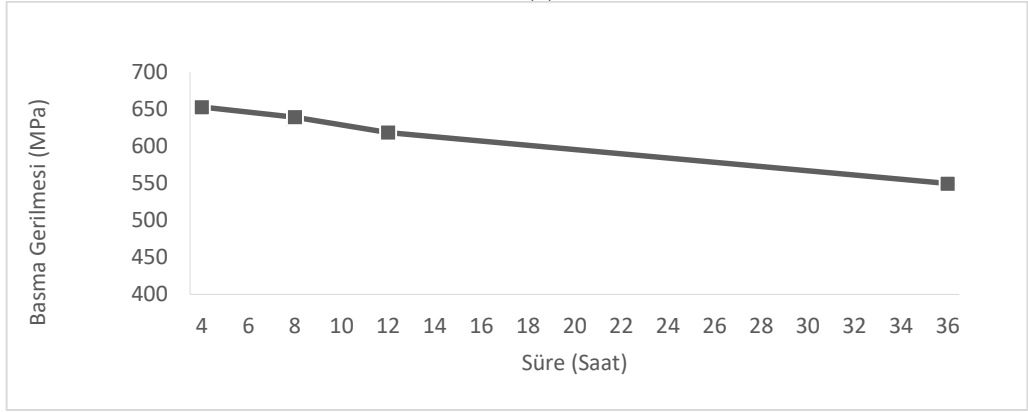
4.2.1. Basma Gerilmesi Sonuçları

Banyo teknolojisiyle kimyasal temperlenen numunelerin basma gerilmesi analizi sonuçları Şekil 4.6’da verilmiştir. Genel olarak artan kimyasal temperleme işlem sıcaklık ve süresine bağlı olarak cam yüzeylerinde ölçülen basma gerilme

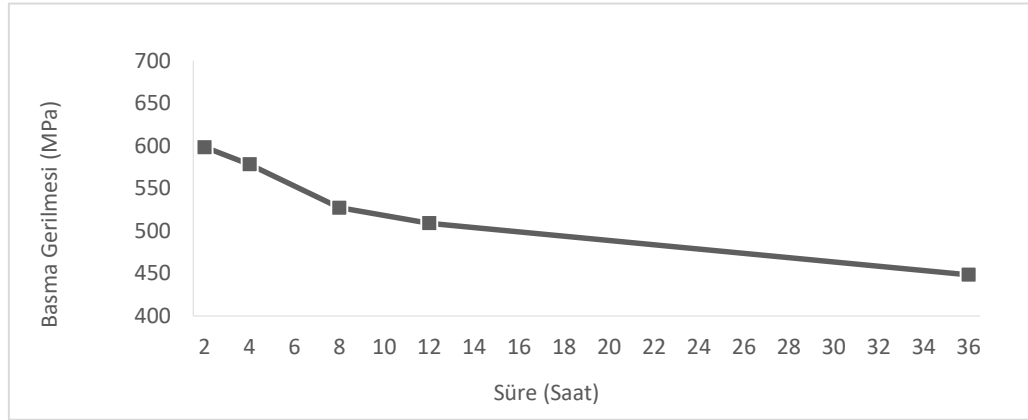
değerlerinin azaldığı belirlenmiştir. Şekil 4.6'dan da görüleceği gibi 400°C'de 2 ve 4 saat, 425°C'de 2 saat kimyasal temperlenmiş cam numunelerde basma gerilmesi ölçümü yapılamamış olup bu durum FSM 6000LE yüzey gerilmesi analiz cihazının hassasiyet sınırlarından kaynaklandığı belirlenmiştir. Uygulanan işlem parametreleri dikkate alındığında soda kireç silikat cam numunesi için en yüksek basma gerilme değeri 400°C ve 12 saatte 648 MPa olarak, 425°C ve 4 saatte 653 MPa olarak ve 450 °C ve 2 saatte 598 MPa olarak ölçülürken en düşük basma gerilme değerleri her üç sıcaklık içinde 36 saat süre ile gerçekleştirilen kimyasal temperleme işlemleri sonrasında elde edilmiş olup sırası ile 620, 550 ve 450 MPa olarak ölçülmüştür. Sabit kimyasal temperleme işlem sıcaklığı dikkate alındığında ölçülen en yüksek ve en düşük basma gerilme değerleri arasındaki fark 450°C'de gerçekleştirilen kimyasal temperleme işleminde görülmüştür. Bu durum literatürde kimyasal temperleme esnasında cam yüzeyinde gerçekleşen gevşeme davranışı ile açıklanmakta olup yüksek sıcaklıklarda ve/veya uzun sürelerde kimyasal temperlenen camlarda yüzey ağ yapısı genişleyerek, oluşan basma gerilmesinin azalmasına sebebiyet vermesi şeklinde açıklanmaktadır [32].



(a)



(b)



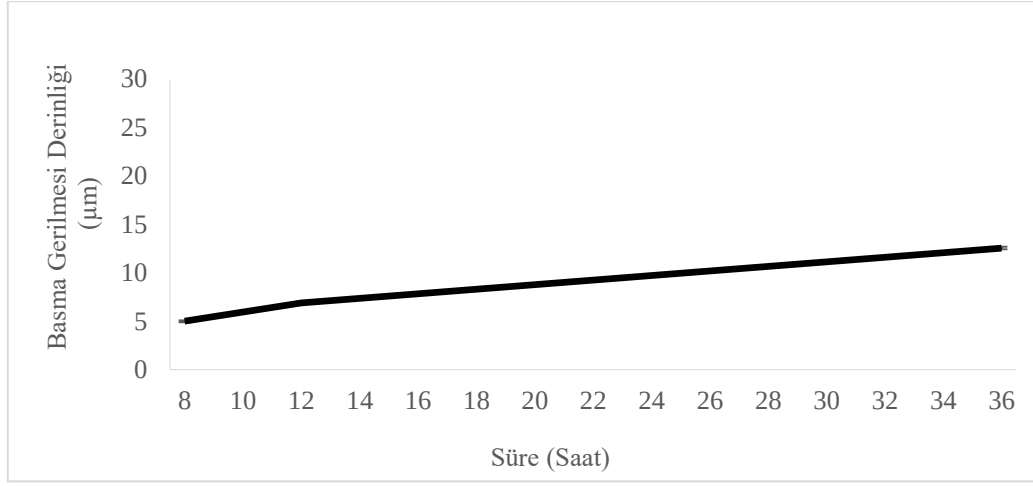
(c)

Şekil 4.6: a) 400°C, b) 425°C ve c) 450°C’de banyo teknolojisiyle kimyasal temperlenen numunelerin basma gerilmesi analiz grafikleri.

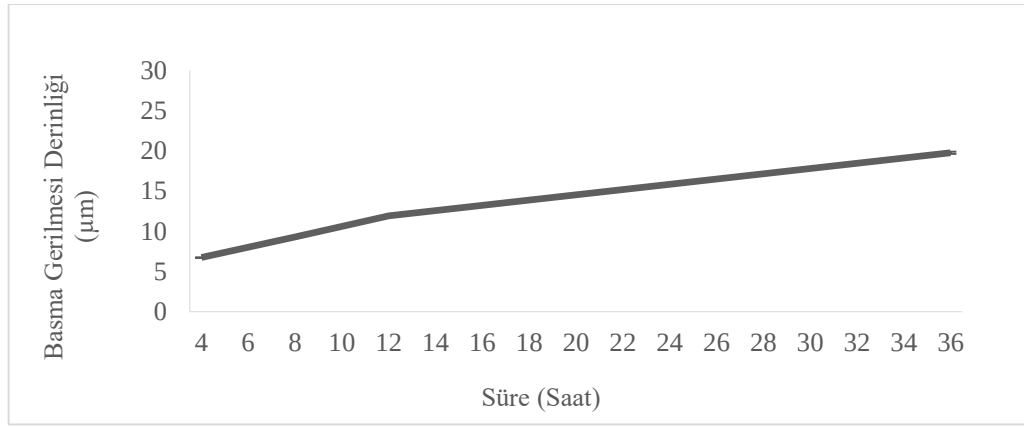
4.2.2. Basma Gerilmesi Derinliği Sonuçları

Banyo teknolojisiyle kimyasal temperlenen numunelerin basma gerilmesi derinliği analizi sonuçları Şekil 4.7’de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde genel

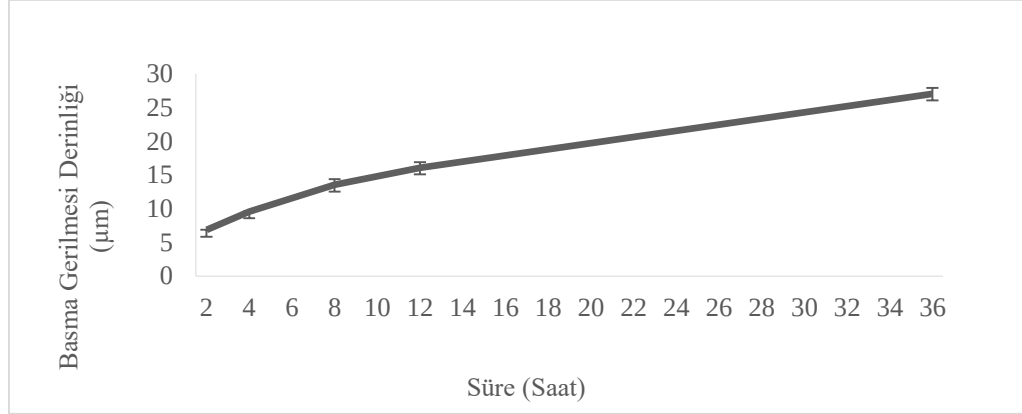
olarak, artan kimyasal temperleme işlem sıcaklık ve süresine bağlı olarak cam yüzeyinde oluşan basma gerilmelerinin derinlik değerlerinin arttığı tespit edilmiştir. Bir önceki bölümde de görülen benzer durumdan dolayı 400°C’de 2 ve 4 saat, 425°C’de 2 saat kimyasal temperlenmiş cam numunelerde basma gerilme derinlik ölçümü yapılamamıştır. Daldırma işlem parametreleri dikkate alındığında soda kireç silikat cam numunesi için en yüksek basma gerilme derinlik değeri 400°C ve 36 saatte 13 µm olarak, 425°C ve 36 saatte 20 µm olarak ve 450°C ve 36 saatte 27 µm olarak ölçülmüştür.



(a)



(b)



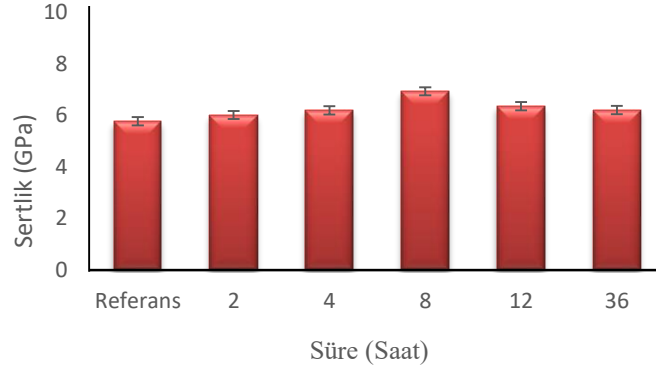
(c)

Şekil 4.7: a) 400°C, b) 425°C ve c) 450°C’de banyo teknolojisiyle kimyasal temperlenen numunelerin basma gerilmesi derinliği analiz grafikleri

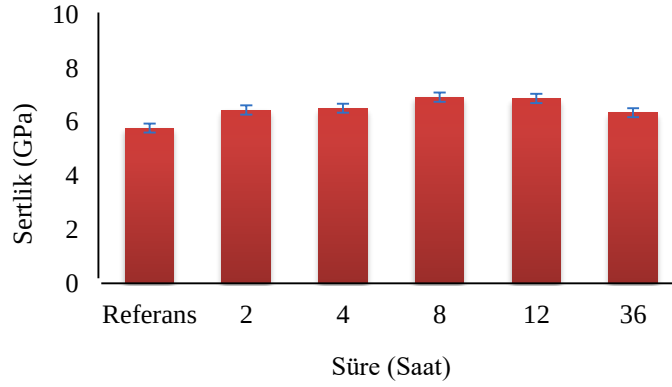
Basma gerilme derinliği sonuçlarının SEM/EDS analizlerinde tespit ettiğimiz potasyum difüzyon derinlik sonuçlarıyla uyumlu olduğu tespit edilmiştir.

4.2.3. Mikrosertlik Analiz Sonuçları

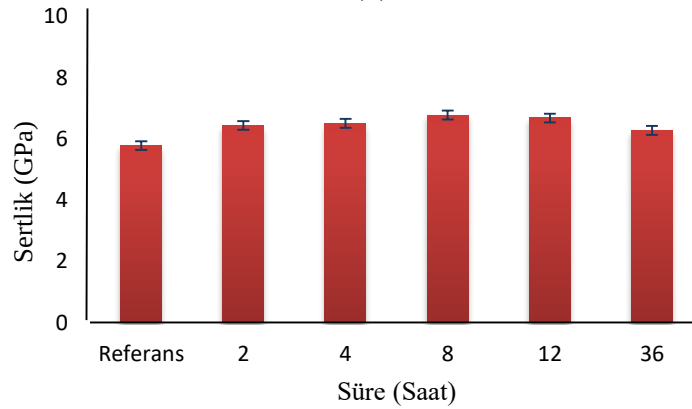
Banyo teknolojisiyle kimyasal temperlenen numunelerin sertlik testi sonuçları Şekil 4.8’de verilmiştir. Bu ölçüm sonucunda elde edilen en yüksek sertlik değerleri her sıcaklık için 8 saat boyunca kimyasal temperlenen numunelerde görülmüştür.



(a)



(b)

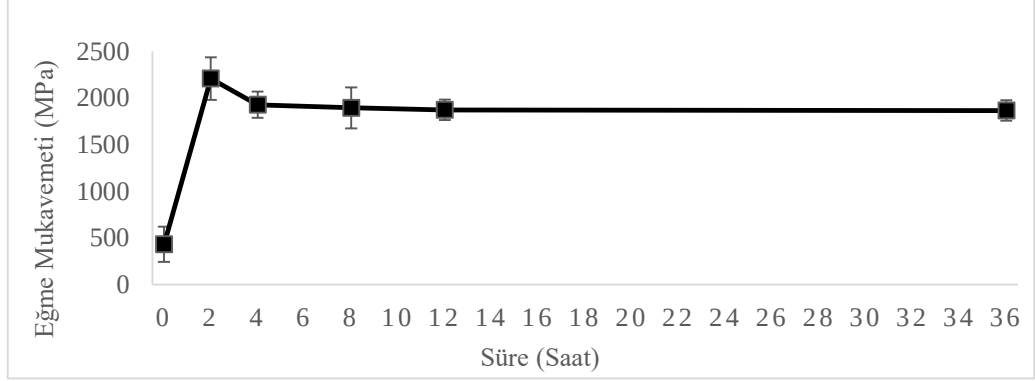


(c)

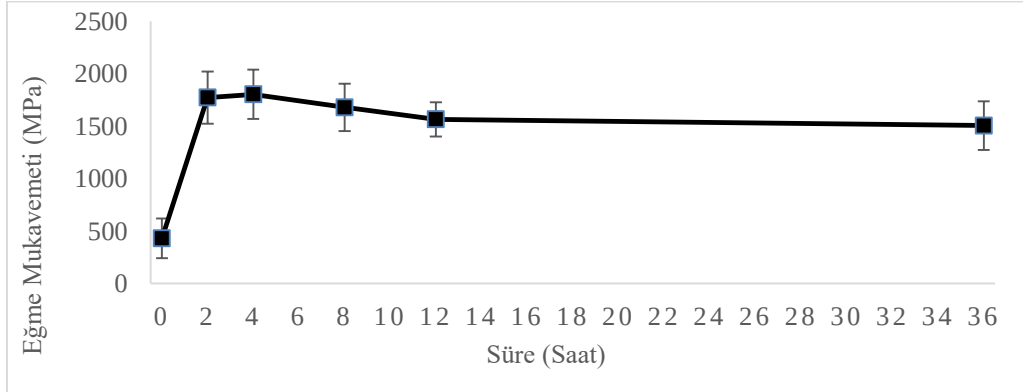
Şekil 4.8: a) 400°C, b) 425°C ve c) 450°C’de banyo teknolojisiyle kimyasal temperlenen numunelerin mikrosertlik testi sonuçları

4.2.4. Eğme Mukavemeti Sonuçları

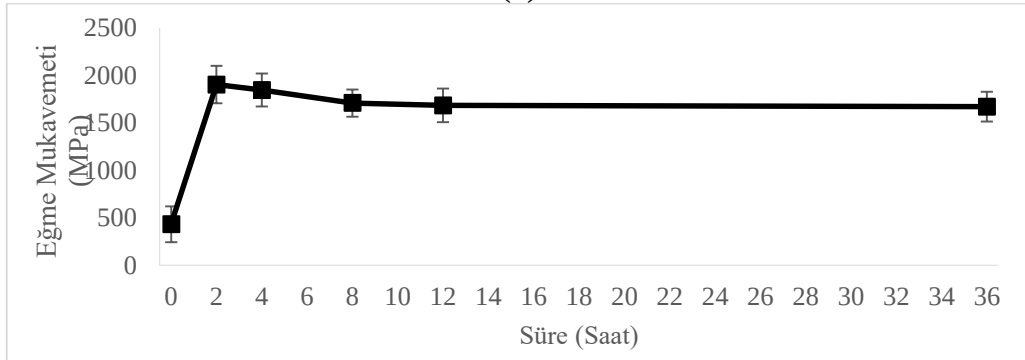
Banyo teknolojisiyle kimyasal temperlenen numunelere uygulanan halka üstü halka test testinin sonuçları Şekil 4.9’da verilmiştir. Buna göre soda kireç silikat numunesi için en yüksek eğme mukavemeti 400°C ve 2 saatte 2207 MPa olarak, 425°C ve 4 saatte 1803 MPa olarak ve 450°C ve 2 saatte 1902 MPa olarak ölçülmüştür.



(a)



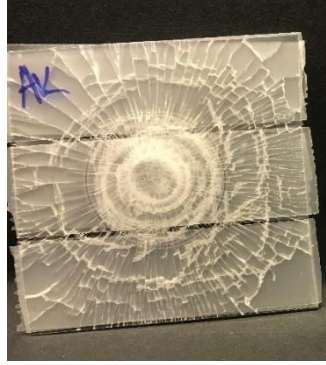
(b)



(c)

Şekil 4.9: a) 400°C, b) 425°C ve c) 450°C’de banyo teknolojisiyle kimyasal temperlenen numunelerin eğme mukavemeti sonuçları

Banyo teknolojisiyle kimyasal temperlenmiş numunenin halka üstü halka testinde kırılması sonrası görüntüleri Şekil 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.10: Banyo teknolojisiyle kimyasal temperlenmiş numunenin halka üstü halka testinde kırılması sonrası görüntüleri.

En yüksek eğme mukavemeti değerleri 400°C'de 2 saat temperlenmiş numuneye aittir. Tüm numunelerde artan süre ve sıcaklık ile birlikte eğme mukavemetinde meydana gelen azalış camların uzun süre ve yüksek sıcaklıkta gevşeme davranışına maruz kaldığını göstermiştir [32].

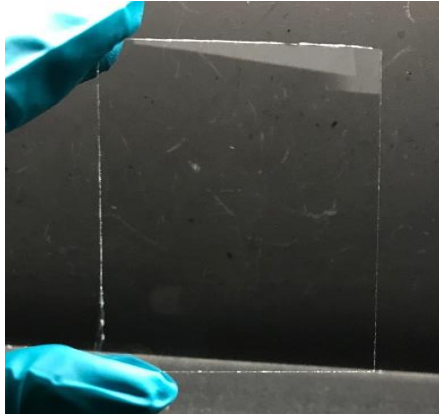
4.2.5. Banyo Teknolojisiyle Yapılan Sonuçların İrdelenmesi

Bölüm 4.2'deki sonuçları değerlendirdiğimizde, basma gerilmesi ve eğme mukavemeti değerlerinin sürenin artışıyla birlikte azaldığı ve bu durumun sebebi de zamanla cam yapısında oluşan gevşemeden meydana geldiği tespit edilmiştir. Bu nedenle 12 ve 36 saat süren kimyasal temperleme sürelerinde yapıda daha fazla gevşeme olduğu ve bu durumun mekanik özellikler açısından olumsuz etkisi olduğundan dolayı 12 ve 36 saat çalışma koşulları püskürtme teknolojisiyle kimyasal temperleme işlemi için uygun görülmemiştir. Aynı zamanda Bölüm 2.4'te de belirtildiği gibi iyi bir mukavemet kazandırmak amacıyla basma gerilme derinliğinin cam yüzeyinde bulunan hatanın derinliğinden daha fazla olması gereklidir [60]. 400°C'de 2, 4, 8 saat ve 425°C 2, 4, 8 saat ve 450°C'de 2 ve 4 saatte kimyasal temperlenen numunelerin basma gerilme derinliği ≤ 10 μm olduğundan ve hata derinliğini kapatmak için yetersiz bulunduğundan dolayı bu süre ve saatler de çalışma koşulları için uygun bulunmamıştır. 450°C'de 8 saat kimyasal temperlenen numunelerin sonuçları incelediğinde, basma gerilme derinliğinin cam yüzeyindeki

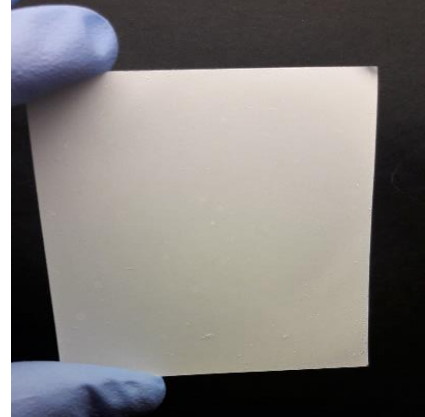
hataların derinliğinden daha fazla elde edildiğini ve kimyasal temperleme işlemiyle bu hataların kapatılma oranlarının artacağı ve cama daha iyi bir mukavemet kazandırılacağı anlaşılmıştır. Aynı zamanda 8 saat kimyasal temperleme süresinde cam yapısındaki gevşemenin 12 ve 36 saate göre daha az olduğu tespit edilmiştir. Tüm değerlendirmeler sonucunda 450°C ve 8 saat parametreleriyle püskürtme teknolojisi çalışmalarına devam etme kararı verilmiştir.

4.3. Püskürtme Teknolojisi Uygulanarak KNO₃ Tuz Çözeltisi ile Yapılan İyon Değişim İşleminin Sonuçları ve Sonuçların İrdelenmesi

Püskürtme teknolojisi uygulanarak KNO₃ tuzuyla 450°C’de 8 saat süre ile kimyasal temperleme işlemine tabi tutulan numunelerin makro yüzey incelemeleri, optik geçirgenlik çalışmaları yapılmıştır. Cam numunelerin banyo teknolojisi ile temperleme işlemi öncesi ve sonrası temizlenmiş yüzeylerin makro görüntüleri ait bir örnek Şekil 4.11’de verilmiştir. Şekillerden de görüldüğü üzere kimyasal temperleme sonrası cam yüzeyinin tuz ile kaplandığı görülmektedir.



(a)

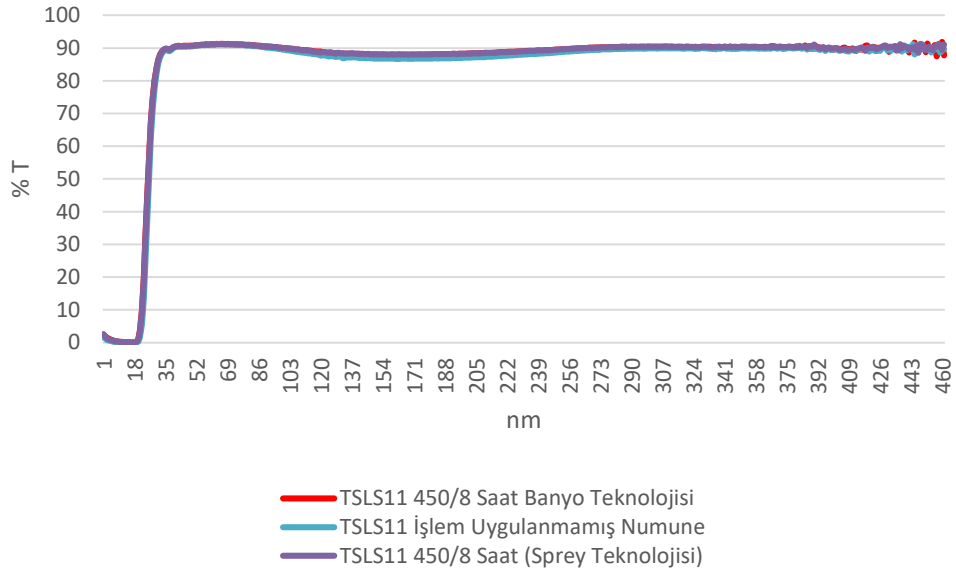


(b)

Şekil 4.11: Püskürtme teknolojisi uygulanarak KNO₃ tuzuyla 450°C’de 8 saat süre ile kimyasal temperleme işlemine tabi tutulan numunelerin a) temperleme öncesi, b) temperleme sonrası yüzeylerinin görüntüsü.

Püskürtme teknolojisi ile temperlenmiş cam numuneler üzerinde UV-Vis spektrofotometresi ile yapılan optik geçirgenlik ölçüm sonuçlarına ait bir örnek Şekil 4.12’de verilmiş olup ölçümler sonucunda temperlenmiş camların optik geçirgenlik değerlerinin % 90-92 arasında olduğu tespit edilmiştir. Temperlenmiş camlarda elde

edilen optik geçirgenlik değerin Bölüm 4.1’de verilen referans soda kireç silikat camının optik geçirgenlik değerine (% 91) oldukça yakın olduğu belirlenmiş olup püskürtme teknolojisi uygulanarak yapılan temperleme işleminin camın optik geçirgenliği üzerinde olumsuz bir etki yapmadığı belirlenmiştir.



Şekil 4.12: Referans numunenin, banyo teknolojisi ile 450°C’de 8 saat kimyasal temperlenen ve püskürtme teknolojisi uygulanarak KNO₃ tuzuyla 450°C’de 8 saat temperlenen numunelerin optik geçirgenlik grafiği.

Püskürtme teknolojisi uygulanarak KNO₃ tuzuyla 450°C’de 8 saat süre ile kimyasal temperleme işlemine tabi tutulan numunelerin basma gerilmesi ve basma gerilme derinliğinin analiz sonuçları ve söz konusu camlara uygulanan mekanik test sonuçları Tablo 4.2’de verilmiştir. Genel olarak artan kimyasal temperleme işlem sıcaklık ve süresine bağlı olarak cam yüzeylerinde ölçülen basma gerilme değerlerinin azaldığı belirlenmiştir.

Tablo 4.2: Püskürtme ve banyo teknolojisi ile 450°C’de 8 saat kimyasal temperlenen numunelerin basma gerilmesi ve basma gerilme derinlikleri, sertlik ölçümleri ve eğme mukavemet değerleri.

Numune	Basma Gerilmesi (MPa)	Basma Gerilmesinin Derinliği (μm)	Sertlik (GPa)	Eğme Mukavemeti (MPa)
Referans	-	-	5,78	373±173
Püskürtme				
Teknolojisi	188±3	11±0,2	5,93±0,2	1158±172
(KNO₃)				
450°C-8 Saat				
Banyo Teknolojisi				
(KNO₃)	527±3	14±0,9	6,8±0,2	1411±119
450°C-8 Saat				

Sonuçlar incelendiğinde, püskürtme teknolojisiyle kimyasal temperlenen numunelerin basma gerilmesi, basma gerilmesinin derinliği, sertlik değeri ve eğme mukavemeti banyo teknolojisiyle ile kimyasal temperlenen numunelerin sonuçlarıyla kıyaslandığında, püskürtme teknolojisiyle kimyasal temperlenen numunelerin sonuçlarının daha düşük olduğu görülmüştür. Kimyasal temperleme işleminde kullanılan KNO₃ tuzunun ergime sıcaklığının 337-339°C arasında olması ve dolayısıyla numune yüzeyindeki tuzun 450°C’de uygulanan iyon değişim prosesi esnasında eriyerek yüzeyden akması sebebi ile bu durumun prosesin verimini düşürdüğü tespit edilmiştir. KNO₃ tuzunun cam yüzeyinden akmasını önlemek ve KNO₃ tuzunu destekleyerek kimyasal temperleme verimini arttırmak amacıyla, Bölüm 3.2.2’de de belirtilen ergime derecesi yüksek olan tuzlar ile KNO₃ tuzunun karışımının sulu çözeltileri hazırlanmıştır

4.4. KNO₃-K₂SO₄ Tuz Çözeltisi Kullanılarak Yapılan Çalışmalar

KNO₃- K₂SO₄ tuzları ile 3 farklı sulu çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler Tablo 4.3’de verilmiştir.

Tablo 4.3: KNO₃- K₂SO₄ tuz karışımı ile hazırlanan sulu çözeltiler.

Tuz Çözeltileri	1.Bileşen (% mol)	2.Bileşen (%mol)	Su(g) : Tuz (g)
95KNO ₃ -5K ₂ SO ₄	0,95	0,05	3,1
40KNO ₃ -60K ₂ SO ₄	0,40	0,60	6,7
5KNO ₃ -95K ₂ SO ₄	0,05	0,95	8,2

Püskürtme teknolojisiyle KNO₃-K₂SO₄ tuz çözeltileri kullanılarak kimyasal temperleme işlemi gerçekleştirilen numunelerin mekanik test sonuçları Tablo 4.4’de verilmiştir.

Tablo 4.4’te verilen değerler incelendiğinde, basma gerilme değeri K₂SO₄ mol oranının artışıyla artarken, basma gerilmesi derinliği ve eğme testi değerlerinde benzer bir durum görülmemiştir. Çözeltideki % 0,60 mol oranına kadar K₂SO₄ miktarının artırılması ile bu değerlerin artış gösterdiği, % 0,95 mol oranında ilave edildiğinde ise bu değerlerin düştüğü görülmektedir. Bu durumun nedeni olarak yüksek ergime noktasına sahip olan K₂SO₄’ün çözeltideki miktarının artmasıyla tuz karışımının ergime sıcaklığı yükselmekte ve kimyasal temperleme işlemi sırasında, tuzdaki potasyum iyonlarının difüzyon açısından yeterli mobiliteye sahip olmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Farklı mol oranlarına sahip K₂SO₄ çözeltileriyle kimyasal temperlenen numunelerin sertlik sonuçları, referans numunenin sertlik sonuçlarıyla karşılaştırıldığında, tüm camların sertlik değerlerinde artış olduğu tespit edilmekle birlikte artan K₂SO₄ mol oranlarının kimyasal temperlenen numunelerin sertlik değerlerinde dikkat değer bir farklılık görülmemiştir.

Sonuç olarak, 40KNO₃-60K₂SO₄ tuz çözeltisi püskürtülerek kimyasal temperlenen numunelerinin >10 µm basma gerilmesi derinliğine sahip olması ve diğer çözeltilerle kıyaslandığında en yüksek eğme mukavemet değerine ulaşması bu tuz çözeltisini ön plana çıkarmıştır.

Tablo 4.4: $\text{KNO}_3\text{-K}_2\text{SO}_4$ tuz çözeltileri kullanılarak kimyasal temperleme işlemi gerçekleştirilen numunelerin test sonuçları.

Numune	Basma Gerilmesi (MPa)	Basma Gerilmesinin Derinliği (μm)	Sertlik (GPa)	Eğme Mukavemeti (MPa)
95 $\text{KNO}_3\text{-5K}_2\text{SO}_4$	219 $\pm$ 12	10 $\pm$ 0,2	6,0 $\pm$ 0,2	946 $\pm$ 167
40 $\text{KNO}_3\text{-60K}_2\text{SO}_4$	302 $\pm$ 3	13 $\pm$ 0,4	6,3 $\pm$ 0,2	1668 $\pm$ 156
5 $\text{KNO}_3\text{-95K}_2\text{SO}_4$	336 $\pm$ 10	9 $\pm$ 0,3	6,6 $\pm$ 0,2	1103 $\pm$ 121

4.5. $\text{KNO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4$ Tuz Çözeltisi Kullanılarak Yapılan Çalışmalar

$\text{KNO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4$ tuzları ile 3 farklı sulu çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler Tablo 4.5’de verilmiştir.

Tablo 4.5: $\text{KNO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4$ tuz karışımı ile hazırlanan sulu çözeltiler.

Tuz Çözeltileri	1.Bileşen (% mol)	2.Bileşen (%mol)	Su(g) : Tuz (g)
95 $\text{KNO}_3\text{-5Na}_2\text{SO}_4$	0,95	0,05	2,7
60 $\text{KNO}_3\text{-40Na}_2\text{SO}_4$	0,60	0,40	3,1
5 $\text{KNO}_3\text{-95Na}_2\text{SO}_4$	0,05	0,95	3,5

Püskürtme teknolojisiyle $\text{KNO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4$ tuz çözeltileri kullanılarak kimyasal temperleme işlemi gerçekleştirilen numunelerin mekanik test sonuçları Tablo 4.6’de verilmiştir.

Tablo 4.6’da verilen değerler incelendiğinde, % 0,05 mol oranlarında Na_2SO_4 içeren çalışmada en yüksek basma gerilmesi ve eğme mukavemet değerleri elde edilmiştir. Na_2SO_4 mol oranının artışıyla birlikte bu değerlerde düşüş tespit edilmiştir. Bu durumun nedeni tuz çözelti içerisindeki Na_2SO_4 miktarının artışı ile potasyum kaynağının azalmasının yanı sıra artan Na_2SO_4 miktarının tuz karışımının ergime sıcaklığını yükseltip potasyum iyonunun cam içerisine olan difüzyonunu zorlaştırmasıdır. Basma gerilmesi derinliği değerlerine bakıldığında % 0,05 ve % 0,4 mol oranlarında Na_2SO_4 içeren çalışmaların sonuçları arasında dikkate değer bir farklılık görülmemekle birlikte, % 0,95 mol oranında Na_2SO_4 içeren çalışma sonucunda cam yüzeyinde yeterli basma gerilmesi derinliği elde edilememiştir.

Sonuç olarak, 95KNO₃-5Na₂SO₄ tuz çözeltisi püskürtülerek kimyasal temperlenen numunelerin >10 µm basma gerilmesi derinliğine sahip olması ve diğer tuz çözeltilerine göre en yüksek eğme mukavemet değerine ulaşması bu tuz çözeltisini ön plana çıkarmıştır.

Tablo 4.6: KNO₃-Na₂SO₄ tuz çözeltileri kullanılarak kimyasal temperleme işlemi gerçekleştirilen numunelerin test sonuçları.

Numune	Basma Gerilmesi (MPa)	Basma Gerilmesinin Derinliği (µm)	Sertlik (GPa)	Eğme Mukavemeti (MPa)
95KNO ₃ -5Na ₂ SO ₄	215±6	11±1	6,1±0,2	1761±362
60KNO ₃ -40Na ₂ SO ₄	173±3	12±1	6,4±0,1	887±262
5KNO ₃ -95 Na ₂ SO ₄	-	-	6,2±0,2	734±88

Püskürtme teknolojisi ve banyo teknolojisi ile kimyasal temperlenen numunelerin test sonuçları Tablo 4.7’de gösterilmektedir.

Tablo 4.7’deki sonuçlar incelendiğinde, tekli ve ikili tuzların çözeltileri kullanılarak püskürtme teknolojisiyle kimyasal temperlenen numunelerin test sonuçlarının, banyo teknolojisi ile kimyasal temperlenen numunelerin test sonuçlarından düşük olduğu görülmektedir. Bu durumun sebebi püskürtme işlemi sırasında cam kenarlarının tuz ile kaplanamaması dolayısıyla camın banyo teknolojisine göre daha az homojen bir şekilde kaplanması, banyo teknolojisinde işlem potasyum konsantrasyonu yüksek ergiyik tuz ile kimyasal temperleme gerçekleştirilirken, püskürtme teknolojisinde daha az potasyum konsantrasyonuna sahip tuz çözeltisiyle gerçekleştirilmesi olarak görülmektedir.

Püskürtme teknolojisinde, sadece KNO₃ tuzu ile gerçekleştirilen çalışmanın sonuçlarını 40KNO₃-60K₂SO₄ ve 95KNO₃-5Na₂SO₄ tuz karışımlarının sonuçlarıyla karşılaştırdığımızda basma gerilmesinin, basma gerilme derinliğinin, sertlik değerlerinin ve eğme mukavemetlerinin arttığı görülmüştür.

Tablo 4.7: Püskürtme teknolojisi ve banyo teknolojisi ile kimyasal temperlenen numunelerin test sonuçları.

Numune	Basma Gerilmesi (MPa)	Basma Gerilmesinin Derinliği (μm)	Sertlik (GPa)	Eğme Mukavemeti (MPa)
Referans	-	-	5,8 $\pm$ 0,3	373 $\pm$ 173
Banyo Teknolojisi (KNO₃) 450°C-8 Saat	527 $\pm$ 3	14 $\pm$ 0,9	6,8 $\pm$ 0,2	1707 $\pm$ 144
Püskürtme Teknolojisi (KNO₃) 450°C-8 Saat	188 $\pm$ 3	11 $\pm$ 0,2	5,9 $\pm$ 0,2	1158 $\pm$ 172
40KNO₃-60K₂SO₄	302 $\pm$ 3	13 $\pm$ 0,4	6,3 $\pm$ 0,2	1668 $\pm$ 156
95KNO₃-5Na₂SO₄	215 $\pm$ 6	11 $\pm$ 1	6,1 $\pm$ 0,2	1761 $\pm$ 362

5. GENEL SONUÇLAR

Bu tez çalışması kapsamında, soda kireç silikat camının mekanik özelliklerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla camlara banyo ve püskürtme teknolojisi uygulanarak kimyasal temperleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca bu tez çalışması kapsamında püskürtme teknolojisi ile gerçekleştirilen kimyasal temperleme yönteminde kullanılan KNO_3 tuzuna farklı tuzlar da eklenerek, bu tuzların kimyasal temperleme prosesine olan verimi incelenmiştir. Bu doğrultuda test ve analiz sonuçları aşağıdaki gibi değerlendirilmiştir.

- Banyo teknolojisi kullanılarak 400°C , 425°C ve 450°C 'de 2, 4, 8, 12 ve 36 saat süre ile kimyasal temperlenen camlardan elde edilen sonuçlara göre artan sıcaklık ve/veya süreye bağlı olarak camların basma gerilmesi ve eğme mukavemet değerlerinin azaldığı, basma gerilmesi derinlik değerlerinin ise arttığı belirlenmiştir. Bu durumun uzun süre ve yüksek sıcaklıklarda cam yapısında meydana gelen gevşemeden kaynaklandığı tespit edilmiştir. Banyo teknolojisi kullanılarak kimyasal temperlenen tüm camların sertlik ve eğme mukavemeti değerleri referans numunenin sertlik ve eğme mukavemeti değerine göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir.
- Banyo teknolojisiyle kimyasal temperlenen numunelerin sonuçları incelendiğinde, basma gerilmesi, basma gerilmesi derinliği, sertlik ve eğme mukavemet değerleri incelendiğinde en iyi sonuçlar 450°C 'de 8 saatte görülmüştür.
- Banyo teknolojisi kullanılarak optimize edilen 450°C 'de 8 saat süreyle KNO_3 tuzu kullanılarak püskürtme teknolojisiyle kimyasal temperlenen camların basma gerilmesi, basma gerilmesi derinliği, sertlik değeri ve eğme mukavemeti, 450°C 'de 8 saat süreyle banyo teknolojisiyle ile kimyasal temperlenen camlarda ölçülen değerlerden daha düşük olduğu görülmüştür. Bu durumun kimyasal temperleme işleminde kullanılan KNO_3 tuzunun ergime sıcaklığının $337\text{-}339^\circ\text{C}$ arasında olması ve dolayısıyla numune yüzeyindeki tuzun 450°C 'de uygulanan iyon değişim prosesi esnasında eriyerek yüzeyden akmasından kaynaklandığı tespit edilmiştir.

- KNO_3 tuzuna sırası ile farklı mol oranlarında ilave edilen K_2SO_4 ve Na_2SO_4 tuzların püskürtme teknolojisi kullanılarak, 450°C 'de 8 saat süreyle kimyasal temperlenen camların basma gerilmesi, basma gerilmesi derinlikleri, sertlik ve eğme mukavemet değerleri, KNO_3 tuzu kullanılarak yapılan kimyasal temperlenmiş camların sonuçlarından daha yüksek bulunmuştur. İlaveleri tek tek ele aldığımızda en iyi sonuçların $40\text{KNO}_3\text{-}60\text{K}_2\text{SO}_4$ ve $95\text{KNO}_3\text{-}5\text{Na}_2\text{SO}_4$ tuz çözeltileri püskürtülerek gerçekleştirilen kimyasal temperleme işlemi sonrasında elde edilmiştir.
- Püskürtme teknolojisiyle 450°C 8 saatte kimyasal temperlenen numunelerin basma gerilmesi derinlikleri, sertlik ve eğme mukavemet değerleri, geleneksel ve yaygın olarak kullanılan banyo teknolojisinin sonuçlarına yakinken, basma gerilmesi değerleri biraz daha düşük elde edilmiştir. Bu durumun sebebi püskürtme işlemi sırasında cam kenarlarının tamamen tuz ile kaplanamaması dolayısıyla da camın banyo teknolojisine göre daha az homojen bir şekilde kaplanması ve banyo teknolojisinde potasyum konsantrasyonu yüksek ergiyik tuz ile kimyasal temperleme işlemi gerçekleştirilirken, püskürtme teknolojisinde daha az potasyum konsantrasyonuna sahip tuz çözeltisiyle gerçekleştirilmesi olarak görülmektedir.
- Literatürde banyo ve püskürtme teknolojisi kullanılarak gerçekleştirilen kimyasal temperleme çalışmalarını karşılaştıran kaynağa rastlanılmamıştır. Bu çalışmanın bundan sonra bu konuda yapılacak çalışmalar için yön verici olacağı ve aynı zamanda yeni bir teknoloji olmasından kaynaklı çalışmanın eksik taraflarının geliştirileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Vogel W., (1985), “Glass Chemistry”, 2. Basım, Springer-Verlag.
- [2] Shelby J. E., (2005), “Introduction to Glass Science and Technology”, 2. Basım, The Royal Society of Chemistry.
- [3] Rao K. J., (2002), “Structural Chemistry of Glasses”, 1. Basım, Elsevier.
- [4] Varshneya A., (1994), “Fundamentals of Inorganic Glasses”, 2. Basım, Academia Press.
- [5] Kahnt H., (1996), “Ionic transport in glasses ”, Journal of Non-Crystalline Solids, 203, 203-225.
- [6] Mitchell B.S., (2004), “An Introduction to Materials Engineering and Science for Chemical and Materials Engineers”, 1.Basım, John Wiley & Sons.
- [7] Petrov M., (2013), “Glass-metal nanocomposites for photonics applications”, Akademik Tez, University of Eastern Finland.
- [8] Richards R.G., Farmer A.D., “The processing of silica sand for the production of glassmaking feedstock”. 2. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 117, İzmir/Türkiye, 16-17 Ekim 1997.
- [9] Engelleitner W. H., (1978), “Agglomeration in the glass industry”, 2.Basım, Wiley-VCH.
- [10] Borchardt-Ott W., “Kristallographie”, 2.Basım, Springer Verlag.
- [11] Griffith A.A, Eng M., (1921), "VI. The Phenomena of Rupture and Flow in Solids", Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 221, 163-198.
- [12] Karlsson S., (2012), “Modification of Float Glass Surfaces by Ion Exchange”, Doktora Tezi, School of Engineering,Linnaeus University.
- [13] Macrelli G., Spa I., (2015), "Glass chemical strengthening by ion exchange", GPD Finlandiya, 59, Tampere/Finlandiya, 23-26 Haziran 2015.
- [14] Ernsberger F. M., (1966), “Techniques of Strengthening Glasses”, Glass Science and Technology, 5, 133-134.
- [15] Garfinkel H. M., (1969), “Strengthening glass by ion exchange”, Journal of the American Ceramic Society, 47, 215-219.
- [16] Bartholomew R. F., Garfinkel H. M., (1980), “Chemical strengthening of glass”, Glass Science and Technology, 5, 217–270.

- [17] Bousbaa C., Madjoubi A., Hamidouche M. Bouaouadja N. (2003), "Effect of annealing and chemical strengthening on soda lime glass erosion wear by sand blasting", *Journal of the European Ceramic Society*, 23, 331-343.
- [18] Lacourse W. C., (1987), "How surface flaws affect glass strength", *Glass Ind.*, 68, 14-23.
- [19] Donald I. W., (1989), "Methods for improving the mechanical properties of oxide glasses", *Journal of Materials Science*, 24, 4177-4208.
- [20] D'yachkov I. I., (1979), "Influence of local strengthening on increasing the supporting capacity of built-up glass shells", *Strength of Materials*, 11, 471-476.
- [21] Varshneya A.K., (2001), "Ion exchange: physical properties of ion-exchanged and melt-processed glasses differ", *Glass Researcher*, 10, 21-26.
- [22] Gardon R., (1980), "Thermal tempering of glass", In *Glass Science and Technology*, 5, 145-216.
- [23] Gulati S. T., (1997), "Frangibility of tempered soda-lime glass sheet", *GPD Finlandiya*, 59, Tampere/Finlandiya.
- [24] Hessenkemper H., (2008), "How to open the door for thin thermal strengthened glasses", In *Conference on Thin Thermal Toughened and Chemically Resistant Glass Panes for Architecture and Solar Applications*, 26, Freiberg/Almanya.
- [25] Hennig M., (2008), "Production of thin thermally strengthened AES-glass by utilisation of an improved cooling process", In *Conference on Thin Thermal Toughened and Chemically Resistant Glass Panes for Architecture and Solar Applications*, 43, Freiberg/Almanya.
- [26] Hill M. J. C., Donald I. W., (1989), "Stress profile characteristics and mechanical behaviour of chemically strengthened lithium magnesium aluminosilicate glasses", *European Journal of Glass Science and Technology*, 30, 123-127.
- [27] Poole J. P., Snyder H. C., (1975), "Chemically strengthened glass containers by ion exchange", *European Journal of Glass Science and Technology*, 16, 109-113.
- [28] Hermans J.M., (2004), "Diffusion in Multicomponent Silicate Glass Melts", *Doktora Tezi*, RWTH Aachen University.
- [29] Fine G. J., Danielson P. S., (1988), "Chemical strengthening by the ion exchange of lithium for sodium", *Physics and Chemistry of Glasses*, 29, 134-140.
- [30] Kellman C., (1993), "The how and why of chemically strengthened glass", *Glass Industry*, 74, 23-24.

- [31] Tyagi V., Varshneya A.K., (1998), "Measurement of progressive stress buildup during ion exchange in alkali aluminosilicate glass", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 238, 186- 192.
- [32] Varshneya A.K., LaCourse W.C., (1992), "Technology of ion exchange strengthening of glass", *A Review. Ceram.Trans.*, 29, 365-376.
- [33] Yunqiu H., Duvigneaud P.H., Plumet E., (1984), "Mechanical strength improvement of glass by ion exchange in the solid state", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 80, 283-291.
- [34] Ono H., (1983), "The production of chemically strengthened glass containers", *Glass*, 60, 380–383.
- [35] Ono H., (1981), "Production of chemically strengthened bottles in the Japanese Market", *Glass Technology*, 22, 173–181.
- [36] Sil'vestrovich S. I., Samkova L. G., Sobolev E. V., Gorbachev V. V., Bystrikov A. S., Grigorova E. K. A., (1986), "Ion-exchange modification of the surface of a glass by an aerosol method", *The Soviet journal of glass physics and chemistry*, 12, 94-100.
- [37] Web1,(2012),
http://www.lehigh.edu/imi/teched/GlassProcess/Lectures/Lecture27_Varshneya.pdf (Erişim Tarihi: 14/06/2018).
- [38] Ingram M. D., Davidson J. E., Coats A.M., Kamitsos E. I., Kapout-sis J.A., (2000), "Origins of anomalous mixed-alkali effects in ion-exchanged glasses", *Glastech. Ber., Glass Sci. Technol.*, 73, 89.
- [39] Patschger M., (2013), "Process optimization for chemical strengthening thin glasses", *23rd International Congress on Glass (ICG)*, 56, Prague, Czech Republic.
- [40] Tournie A., Ricciardi P., Colomban P., (2008), "Glass corrosion mechanisms: A multiscale analysis", *Solid State Ion.*, 179, 2142–2154.
- [41] Seaman J.H., Lezzi P.J., Blanchet T.A., Tomozawa M., (2014), "Degradation of ion-exchange strengthened glasses due to surface stress relaxation", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 403, 113–123.
- [42] Varshneya A.K., (2015), "Mechanical model to simulate buildup and relaxation of stress during glass chemical strengthening", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 433, 28–30.
- [43] Fu A., Mauro J., (2012), "Mutual diffusivity, network dilation, and salt bath poisoning effects in ion-exchanged glass", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 363, 199–204.

ÖZGEÇMİŞ

Nahide Özben 1993 yılında İstanbul’da doğdu. 2012 yılında başladığı Yıldız Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Bilimi Mühendisliği Bölümü’nü 2016 yılında başarıyla tamamlayarak aynı yıl yüksek lisans eğitime Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı Cam Bilimi ve Teknolojisi Yüksek Lisans Programı’nda yüksek lisans eğitime başladı. 01.10.2018 tarihinden bu yana Şişecam Bilim, Teknoloji ve Tasarım Merkezi’nde Yardımcı Araştırmacı olarak çalışmaktadır.

EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Özben N., Kayacan B., Kayaalp A. C., Akkaya P., Tol C., Okan B., Güldiren D., Atılğan S., Ögüt B., Simurka L., Atar E., Çelikkbilek Ersundu M., Sökmen İ., (2017), "Ion exchange strengthening of glasses: Influence of glass composition and glass thickness", 2017 ICG Annual Meeting, İstanbul, Türkiye.

Kayaalp A. C., Kayacan B., Özben N., Atılğan S., Ögüt B., Simurka L., Güldiren D., Okan B., Kaçar E. Dr., Çelikkbilek Ersundu M., Sökmen İ.,(2018), "Ion Exchange Strengthening of Silicate Glasses", Glass and Optical Materials Division 2018 Annual Meeting, San Antonio, Texas, Amerika Birleşik Devletleri.

Kayacan B., Kayaalp A. C., Özben N., Sökmen İ., Ersundu A. E., Çelikkbilek Ersundu M., (2018), "The Effect of Glass Thickness on Chemical Tempering Efficiency", 15th International Conference on the Physics Non-Crystalline Solids & 14th ESG Conference, Saint-Malo, Fransa.

Kayaalp A. C., Kayacan B., Özben N., Sökmen İ., Ersundu A. E., Çelikkbilek Ersundu M., (2018), "Comparaison on Chemical Tempering Behavior of Commercial Aluminosilicate and Soda Lime Silicate Glasses", 15th International Conference on the Physics Non-Crystalline Solids & 14th ESG Conference, Saint-Malo, Fransa.