

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SODA KİREÇ CAMLARIN ERGİMİŞ TUZ BANYOSU VE TUZ PASTASI
UYGULAMALARI KULLANILARAK İYON DEĞİŞİMİYLE
MUKAVEMETLENDİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Salih ERSERİN

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

HAZİRAN 2016

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SODA KİREÇ CAMLARIN ERGİMİŞ TUZ BANYOSU VE TUZ PASTASI
UYGULAMALARI KULLANILARAK İYON DEĞİŞİMİYLE
MUKAVEMETLENDİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Salih ERSERİN
(506141421)**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Süheyla Aydın

HAZİRAN 2016

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506141421 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Salih ERSERİN, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “SODA KİREÇ CAMLARIN ERGİMİŞ TUZ BANYOSU VE TUZ PASTASI UYGULAMALARI KULLANILARAK İYON DEĞİŞİMİYLE MUKAVEMETLENDİRİLMESİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Süheyla AYDIN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. Murat BAYDOĞAN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Yard. Doç. Dr. Aliye ARABACI**
İstanbul Üniversitesi

Teslim Tarihi : 9 Mayıs 2016
Savunma Tarihi : 7 Haziran 2016



ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmamın planlanmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, görüş ve eleştirileri ile bana yol gösteren saygı değer hocam Sn. Prof. Dr. Süheyla AYDIN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Arçelik A.Ş. Merkez Ar-Ge Malzeme Teknolojileri Yöneticiliği'nde birlikte çalışma fırsatı yakaladığım bilgi ve tecrübeleri ile deneysel çalışmalarım boyunca destek olan, güler yüzlü ve samimiyeti ile beni her zaman motive eden Sn. Ar-Ge Kıdemli Uzmanı Aslı ÖZEL'e teşekkürü borç bilirim.

Yüksek lisans öğrenimim süresince Arçelik A.Ş. Merkez Ar-Ge Malzeme Teknolojileri Yöneticiliği'nde hem tezimi yürütme hem de çalışma imkanı sağladığı için Arçelik Malzeme Teknolojileri Ar-Ge Yöneticisi Sn. Dr. Mustafa SEZER'e teşekkür ederim.

Arçelik A.Ş. Ar-Ge laboratuvar çalışmalarında göstermiş oldukları yakın ilgi, içtenlik ve yardımlarından dolayı Sn. Sinan KARASU, Sn. Sezgin ŞAHİN, Sn. Hasan BOZKURT ve Sn. Yaşar Serdar ÖZDEMİR'e çok teşekkür ederim.

Yüksek lisans tez çalışmalarım boyunca hiçbir zaman desteklerini ve yardımlarını benden esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerini paylaşarak her daim bana yol gösteren, sabır ve anlayışla yanımda olan Yük. Müh. Duygu GÜLDİREN ve Ar. Gör. Yük. Müh. İpek ERDEM'e teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarımda yardımlarını esirgemeyen, hem teknik hem manevi desteklerinden dolayı Arçelik A.Ş.'deki çalışma arkadaşlarım Gizem KADAKAL, Nisa SIYIN, Zeynep ERPOLAT, Merve UYSAL'a çok teşekkür ederim.

Hayatımın her anında, her koşulda bana inanan ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme sevgilerimi sunar ve bu tez çalışmasını onlara ithaf ederim.

Haziran 2016

Salih Erserin
(Metalurji ve Malzeme Mühendisi)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR VE SEMBOLLER.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. TEORİK İNCELEME	5
2.1 Cam ve Camlaşma.....	5
2.2 Cam Yapıları	6
2.3 Silikat Camlar.....	8
2.3.1 Alümina silikat camlar	11
2.3.2 Borosilikat camlar	11
2.3.3 Soda kireç camlar	11
2.4 Cam Mukavemetlendirme Yöntemleri.....	12
2.4.1 Isıl mukavemetlendirme.....	15
2.4.2 Kimyasal mukavemetlendirme	16
2.4.2.1 Isıl genleşme farkı etkisi	17
2.4.2.2 İyonik çap farkı etkisi.....	18
2.5 Pratik Uygulamaları	20
2.5.1 Ergimiş tuz banyosuna daldırma.....	20
2.5.2 Tuz pastası ile kaplama	21
2.5.3 Tuz buharı uygulaması.....	21
2.6 Kimyasal Mukavemetlendirmeyi Etkileyen Parametreler	22
2.6.1 Proses sıcaklığı ve süresi.....	22
2.6.2 Camın kimyasal bileşimi.....	22
2.6.3 Uygulamada kullanılan tuzların bileşimi	23
2.6.4 Cam yüzey özellikleri	24
2.7 Kimyasal Mukavemetlendirilen Camlarla İlgili Literatürdeki Çalışmalar.....	24
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	29
3.1 Numunelerin Hazırlanması	29
3.1.1 Ergimiş tuz banyosu.....	29
3.1.2 Tuz pastası.....	31
3.2 Isıl Analiz	33
3.3 Eş İki Eksenli Eğme Mukaveti (Ring-on-ring) Testi	34
3.4 Sertlik Ölçümleri	34
3.5 SEM/EDS Kesit Analizi.....	35
4. DENEYSEL SONUÇLAR.....	37
4.1 Ergimiş Tuz Banyosu	37

4.1.1 Kalınlığı 3 mm olan numuneler	37
4.1.2 Kalınlığı 6 mm olan numuneler	39
4.2 Tuz Pastası	41
4.2.1 Kalınlığı 3 mm olan numuneler	41
4.2.1.1 % Ağırlıkça KNO ₃ :KCl (2:1) tuz pastası uygulaması.....	41
4.2.1.2 % Ağırlıkça KNO ₃ :KCl (1:2) tuz pastası uygulaması.....	42
4.2.2 Kalınlığı 6 mm olan numuneler	43
4.2.2.1 % Ağırlıkça KNO ₃ :KCl (2:1) tuz pastası uygulaması.....	43
4.2.2.2 % Ağırlıkça KNO ₃ :KCl (2:1) içeren bileşime kaolin katkılı tuz pastası uygulaması	44
4.2.2.3 Ağırlıkça % KNO ₃ :KCl (1:2) tuz pastası uygulaması.....	45
4.2.2.4 % Ağırlıkça KNO ₃ :KCl (1:2) içeren bileşime kaolin katkılı tuz pastası uygulaması	46
5. DENEYSEL SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	49
5.1 Ergimiş Tuz Banyosu Uygulaması	49
5.1.1 Eş iki eksenli eğme mukavemeti (Ring-on-ring) testi.....	49
5.1.2 Sertlik ölçümleri.....	50
5.1.3 SEM/EDS kesit analizi.....	50
5.2 Tuz Pastası Uygulaması	51
5.2.1 Eş iki eksenli eğme mukavemeti (Ring-on-ring) testi.....	51
5.2.2 Sertlik ölçümleri.....	56
5.2.3 SEM/EDS kesit analizi.....	58
6. PROTOTİP ÇALIŞMALARI	63
6.1 Numunelerin Hazırlanması.....	63
6.2 Polariskop Analizi	64
6.3 Isıl Şok Testi.....	64
6.4 Ball-Drop Testi.....	65
7. GENEL SONUÇLAR	67
7.1 Ergimiş Tuz Banyosu Uygulaması	67
7.2 Tuz Pastası Uygulaması	67
7.2.1 Prototip çalışması	68
KAYNAKLAR.....	69
ÖZGEÇMİŞ.....	73

KISALTMALAR VE SEMBOLLER

SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
EDS	: Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
MPa	: Megapascal
HV	: Vickers sertlik
μm	: Mikrometre
Tf	: Denge katılma sıcaklığı
Tg	: Cam geçiş sıcaklığı



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Cam yapıcı sistemler	7
Çizelge 2.2 : Cam üretiminde yaygın olarak kullanılan bazı oksitlerin işlevsel sınıflandırılması	7
Çizelge 2.3 : Farklı iyon değişim çiftleri ile gerçekleştirilen kimyasal mukavemetlendirme prosesi sonucu mukavemet değerleri	18
Çizelge 2.4 : Ergimiş tuz banyosunda kullanılan nitrat tuzları.....	20
Çizelge 2.5 : Tuz pastası uygulamalarında kullanılan tuzlar.....	21
Çizelge 2.6 : İşlem görmemiş ve kimyasal mukavemetlendirilmiş camların sertlik değerleri	24
Çizelge 4.1 : Ergimiş tuz banyosu uygulamasıyla mukavemetlendirilen 3 mm kalınlıktaki numunelerin süreye bağlı mukavemet değerleri.....	37
Çizelge 4.2 : Ergimiş tuz banyosu uygulamasıyla mukavemetlendirilen 3 mm kalınlıktaki numunelerin süreye bağlı sertlik değerleri	37
Çizelge 4.3 : Ergimiş KNO_3 banyosu uygulamasıyla mukavemetlendirilen 3 mm kalınlıktaki numunelerin süreye bağlı difüzyon derinlikleri.....	39
Çizelge 4.4 : Ergimiş tuz banyosu uygulamasıyla mukavemetlendirilen 6 mm kalınlıktaki numunelerin süreye bağlı mukavemet değerleri.....	39
Çizelge 4.5 : Ergimiş tuz banyosu uygulamasıyla mukavemetlendirilen 6 mm kalınlıktaki numunelerin süreye bağlı sertlik değerleri	39
Çizelge 4.6 : Ergimiş KNO_3 banyosu uygulamasıyla mukavemetlendirilen 6 mm kalınlıktaki numunelerin süreye bağlı difüzyon derinlikleri.....	41
Çizelge 4.7 : % Ağırlıkça $KNO_3:KCl$ (2:1) içeren tuz pastası uygulamasıyla mukavemetlendirilen 3 mm kalınlıktaki numunelerin süreye bağlı mukavemet değerleri.....	41
Çizelge 4.8 : % Ağırlıkça $KNO_3:KCl$ (2:1) içeren tuz pastası uygulamasıyla mukavemetlendirilen 3 mm kalınlıktaki numunelerin süreye bağlı mukavemet değerleri.....	41
Çizelge 4.9 : % Ağırlıkça $KNO_3:KCl$ (2:1) içeren tuz pastası uygulamasıyla mukavemetlendirilen 3 mm kalınlıktaki numunelerin süreye bağlı difüzyon derinlikleri	42
Çizelge 4.10 : % Ağırlıkça $KNO_3:KCl$ (1:2) içeren tuz pastası uygulamasıyla mukavemetlendirilen 3 mm kalınlıktaki numunelerin süreye bağlı mukavemet değerleri.....	42
Çizelge 4.11 : % Ağırlıkça $KNO_3:KCl$ (1:2) içeren tuz pastası uygulamasıyla mukavemetlendirilen 3 mm kalınlıktaki numunelerin süreye bağlı sertlik değerleri	42
Çizelge 4.12 : % Ağırlıkça $KNO_3:KCl$ (1:2) içeren tuz pastası uygulamasıyla mukavemetlendirilen 3 mm kalınlıktaki numunelerin süreye bağlı difüzyon derinlikleri	43

- Çizelge 4.13** : % Ağırlıkça $KNO_3:KCl$ (2:1) içeren tuz pastası uygulamasıyla mukavemetlendirilen 6 mm kalınlıktaki numunelerin süreye bağlı mukavemet değerleri..... **43**
- Çizelge 4.14** : % Ağırlıkça $KNO_3:KCl$ (2:1) içeren tuz pastası uygulamasıyla mukavemetlendirilen 6 mm kalınlıktaki numunelerin süreye bağlı sertlik değerleri **43**
- Çizelge 4.15** : % Ağırlıkça $KNO_3:KCl$ (2:1) içeren tuz pastası uygulamasıyla mukavemetlendirilen 6 mm kalınlıktaki numunelerin süreye bağlı difüzyon derinlikleri..... **44**
- Çizelge 4.16** : % Ağırlıkça $KNO_3:KCl$ (2:1) içeren tuz bileşimine % ağırlıkça 5-10-20 oranında kaolin katkısı sonucu tuz pastası uygulamasıyla mukavemetlendirilen 6 mm kalınlıktaki numunelerin süreye bağlı mukavemet (MPa) değerleri..... **44**
- Çizelge 4.17** : % Ağırlıkça $KNO_3:KCl$ (2:1) içeren tuz bileşimine % ağırlıkça 5-10-20 oranında kaolin katkısı sonucu tuz pastası uygulamasıyla mukavemetlendirilen 6 mm kalınlıktaki numunelerin süreye bağlı sertlik (HV) değerleri **45**
- Çizelge 4.18** : % Ağırlıkça $KNO_3:KCl$ (2:1) içeren tuz bileşimine % ağırlıkça 5-10-20 oranında kaolin katkısı sonucu tuz pastası uygulamasıyla mukavemetlendirilen 6 mm kalınlıktaki numunelerin süreye bağlı difüzyon derinlikleri..... **45**
- Çizelge 4.19** : % Ağırlıkça $KNO_3:KCl$ (1:2) içeren tuz pastası uygulamasıyla mukavemetlendirilen 6 mm kalınlıktaki numunelerin süreye bağlı mukavemet değerleri..... **46**
- Çizelge 4.20** : % Ağırlıkça $KNO_3:KCl$ (1:2) içeren tuz pastası uygulamasıyla mukavemetlendirilen 6 mm kalınlıktaki numunelerin süreye bağlı sertlik değerleri **46**
- Çizelge 4.21** : % Ağırlıkça $KNO_3:KCl$ (1:2) içeren tuz pastası uygulamasıyla mukavemetlendirilen 6 mm kalınlıktaki numunelerin süreye bağlı difüzyon derinlikleri..... **46**
- Çizelge 4.22** : % Ağırlıkça $KNO_3:KCl$ (1:2) içeren tuz bileşimine % ağırlıkça 10 kaolin katkısı sonucu tuz pastası uygulamasıyla mukavemetlendirilen 6 mm kalınlıktaki numunelerin süreye bağlı mukavemet değerleri..... **47**
- Çizelge 4.23** : % Ağırlıkça $KNO_3:KCl$ (1:2) içeren tuz bileşimine % ağırlıkça 10 kaolin katkısı sonucu tuz pastası uygulamasıyla mukavemetlendirilen 6 mm kalınlıktaki numunelerin süreye bağlı sertlik değerleri **47**
- Çizelge 4.24** : % Ağırlıkça $KNO_3:KCl$ (1:2) içeren tuz bileşimine % ağırlıkça 10 kaolin katkısı sonucu tuz pastası uygulamasıyla mukavemetlendirilen 6 mm kalınlıktaki numunelerin süreye bağlı difüzyon derinlikleri..... **47**

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : a) Kristal yapı b) amorf yapı	5
Şekil 2.2 : Sıvı, cam ve kristalin durumlarda özgül hacim-sıcaklık ilişkisi grafiği.....	6
Şekil 2.3 : Kuvars kumu	8
Şekil 2.4 : SiO ₂ ağ yapısı	9
Şekil 2.5 : SiO ₄ ⁻ tetrahedral yapısı.....	9
Şekil 2.6 : Silikat cama şebeke yapısını modifiye eden oksit olarak CaO (a) ve Na ₂ O (b) ilave edildiğinde oluşan yapı.....	10
Şekil 2.7 : Soda kireç camların ağ yapısı.....	11
Şekil 2.8 : Camlarda görülen kusurlar.	13
Şekil 2.9 : Cam mukavemetlendirme yöntemleri	14
Şekil 2.10 : Camlarda yüzey çatlağı	14
Şekil 2.11 : Camda meydana gelen gerilmeler	15
Şekil 2.12 : Isıl ve kimyasal mukavemetlendirilmiş camlarda meydana gelen gerilmeler	17
Şekil 2.13 : İyon değişimine katılan iyonların çapları.....	18
Şekil 2.14 : Na ⁺ - K ⁺ iyon değişimi	19
Şekil 2.15 : İyon değişim mekanizması.....	19
Şekil 2.16 : Cam geçiş sıcaklığına yakın sıcaklıklarda meydana gelen yüzey gerilim gevşemesi.....	22
Şekil 2.17 : a) İşlem görmemiş b) kimyasal mukavemetlendirilmiş	24
Şekil 3.1 : Soda kireç cam numuneler	29
Şekil 3.2 : Ultrasonik banyo	30
Şekil 3.3 : Kimyasal mukavemetlendirmede kullanılan fırın	30
Şekil 3.4 : a) % Ağırlıkça KNO ₃ :KCl (2:1) ve b) % ağırlıkça KNO ₃ :KCl (1:2) bileşimindeki tuzlar.....	31
Şekil 3.5 : 80°C sıcaklığa ısıtılan tuz pastaları.	31
Şekil 3.6 : a) % Ağırlıkça KNO ₃ :KCl (2:1) ve b) % ağırlıkça KNO ₃ :KCl (1:2) tuz bileşimlerini içeren pastaların cam yüzeyine kaplanması.....	32
Şekil 3.7 : Fırına şarj edilen tuz pastası kaplı cam numuneler	32
Şekil 3.8 : Tuz pastası uygulamasıyla kimyasal mukavemetlendirilen camlar	32
Şekil 3.9 : PerkinElmer™ Diamond TG/DTA cihazı.....	33
Şekil 3.10 : Referans numunenin DTA termogramı.....	33
Şekil 3.11 : Eş iki eksenli eğme mukavemeti testi	34
Şekil 3.12 : Shimadzu HMV-G micro vickers sertlik cihazı.....	35
Şekil 3.13 : Zeiss Supra™ 55VP taramalı elektron mikroskobu	35
Şekil 4.1 : 450°C sıcaklıkta 6 saat süre ile ergimiş KNO ₃ banyosu uygulamasıyla mukavemetlendirilen 3 mm kalınlıktaki numunenin SEM/EDS kesit analizi.....	38

- Şekil 4.2** : 450°C sıcaklıkta 12 saat süre ile ergimiş KNO_3 banyosu uygulamasıyla mukavemetlendirilen 3 mm kalınlıktaki numunenin SEM/EDS kesit analizi. **38**
- Şekil 4.3** : 450°C sıcaklıkta 24 saat süre ile ergimiş KNO_3 banyosu uygulamasıyla mukavemetlendirilen 3 mm kalınlıktaki numunenin SEM/EDS kesit analizi. **38**
- Şekil 4.4** : 450°C sıcaklıkta 6 saat süre ile ergimiş KNO_3 banyosu uygulamasıyla mukavemetlendirilen 6 mm kalınlıktaki numunenin SEM/EDS kesit analizi. **40**
- Şekil 4.5** : 450°C sıcaklıkta 12 saat süre ile ergimiş KNO_3 banyosu uygulamasıyla mukavemetlendirilen 6 mm kalınlıktaki numunenin SEM/EDS kesit analizi. **40**
- Şekil 4.6** : 450°C sıcaklıkta 24 saat süre ile ergimiş KNO_3 banyosu uygulamasıyla mukavemetlendirilen 6 mm kalınlıktaki numunenin SEM/EDS kesit analizi. **40**
- Şekil 5.1** : Ergimiş KNO_3 banyosu uygulaması sonucu 3 ve 6 mm kalınlığındaki cam numunelerin süreye bağlı a) mukavemet b) % mukavemet artış değerlerinin karşılaştırılması. **49**
- Şekil 5.2** : Ergimiş KNO_3 banyosu uygulaması sonucu 3 ve 6 mm kalınlığındaki cam numunelerin süreye bağlı sertlik değerlerinin karşılaştırılması. **50**
- Şekil 5.3** : Ergimiş KNO_3 banyosu uygulaması sonucu 3 ve 6 mm kalınlığındaki cam numunelerin süreye bağlı difüzyon derinliklerinin karşılaştırılması. ... **51**
- Şekil 5.4** : % Ağırlıkça $KNO_3:KCl$ (2:1) bileşimindeki tuz pastası uygulaması ile 3 ve 6 mm kalınlığındaki cam numunelerin süreye bağlı a) mukavemet b) % mukavemet artış değerlerinin karşılaştırılması. **51**
- Şekil 5.5** : % Ağırlıkça $KNO_3:KCl$ (1:2) bileşimindeki tuz pastası uygulaması ile 3 ve 6 mm kalınlığındaki cam numunelerin süreye bağlı a) mukavemet b) % mukavemet artış değerlerinin karşılaştırılması. **52**
- Şekil 5.6** : % Ağırlıkça $KNO_3:KCl$ (2:1) ve % ağırlıkça $KNO_3:KCl$ (1:2) bileşimleri ile tuz pastası uygulaması sonucu a) 3 mm ve b) 6 mm kalınlığındaki cam numunelerin süreye bağlı mukavemet değerlerinin karşılaştırılması. **53**
- Şekil 5.7** : % Ağırlıkça $KNO_3:KCl$ (2:1) bileşime % ağırlıkça 5-10-20 oranında kaolin katkılanması ile tuz pastası uygulaması sonucu 6 mm kalınlığındaki cam numunelerin süreye bağlı mukavemet değerlerinin karşılaştırılması. **54**
- Şekil 5.8** : % Ağırlıkça $KNO_3:KCl$ (2:1) bileşimine a) ağ. % 5 kaolin b) ağ. % 10 kaolin c) ağ. % 20 kaolin katkılanması, tuz pastası uygulama sonrası pasta kaplı cam yüzeyler. **54**
- Şekil 5.9** : % Ağırlıkça $KNO_3:KCl$ (1:2) bileşimine % ağırlıkça 10 oranında kaolin katkılanması ile tuz pastası uygulaması sonucu 6 mm kalınlığındaki cam numunelerin süreye bağlı mukavemet değerlerinin karşılaştırılması. **55**
- Şekil 5.10** : a) % Ağırlıkça $KNO_3:KCl$ (2:1) b) % ağırlıkça $KNO_3:KCl$ (1:2) bileşimindeki tuz pastası uygulamaları ile 3 ve 6 mm kalınlığındaki cam numunelerin süreye bağlı sertlik değerlerinin karşılaştırılması. **56**
- Şekil 5.11** : % Ağırlıkça $KNO_3:KCl$ (2:1) ve ağırlıkça $KNO_3:KCl$ (1:2) bileşimindeki tuz pastası uygulaması ile a) 3 ve b) 6 mm kalınlığındaki cam numunelerin süreye bağlı sertlik değerlerinin karşılaştırılması. **57**

Şekil 5.12 : % Ağırlıkça $KNO_3:KCl$ (2:1) bileşime % ağırlıkça 5-10-20 oranında kaolin katkılandırılması ile tuz pastası uygulaması sonucu 6 mm kalınlığındaki cam numunelerin süreye bağlı sertlik değerlerinin karşılaştırılması.....	57
Şekil 5.13 : % Ağırlıkça $KNO_3:KCl$ (1:2) bileşimine % ağırlıkça 10 oranında kaolin katkılandırılması ile tuz pastası uygulaması sonucu 6 mm kalınlığındaki cam numunelerin süreye bağlı sertlik değerlerinin karşılaştırılması. ...	58
Şekil 5.14 : a) % ağı. $KNO_3:KCl$ (2:1) b) % ağı. $KNO_3:KCl$ (1:2) bileşimindeki tuz pastası uygulaması ile 3 ve 6 mm kalınlığındaki cam numunelerin süreye bağlı difüzyon derinliklerinin karşılaştırılması	59
Şekil 5.15 : % Ağırlıkça $KNO_3:KCl$ (2:1) ve % ağırlıkça $KNO_3:KCl$ (1:2) bileşimleri ile tuz pastası uygulaması sonucu a) 3 mm ve b) 6 mm kalınlığındaki cam numunelerin süreye bağlı difüzyon derinliklerinin karşılaştırılması.....	59
Şekil 5.16 : % Ağırlıkça $KNO_3:KCl$ (2:1) bileşimine % ağırlıkça 5-10-20 oranında kaolin katkılandırılması ile tuz pastası uygulaması sonucu 6 mm kalınlığındaki cam numunelerin süreye bağlı difüzyon derinliklerinin karşılaştırılması.....	60
Şekil 5.17 : % Ağırlıkça $KNO_3:KCl$ (1:2) bileşimine % ağırlıkça 10 oranında kaolin katkısı ile tuz pastası uygulaması sonucu 6 mm kalınlığındaki cam numunelerin süreye bağlı difüzyon derinliklerinin karşılaştırılması ..	61
Şekil 6.1 : Çamaşır makinesi ön kapak camı.....	63
Şekil 6.2 : Cam kapakların tuz pastasıyla kaplanması.....	63
Şekil 6.3 : Fırına şarj edilen cam kapaklar.	64
Şekil 6.4 : a) Isıl mukavemetlendirilmiş b) kimyasal mukavemetlendirilmiş camların polariskop görüntüleri.....	64



SODA KİREÇ CAMLARIN ERGİMİŞ TUZ BANYOSU VE TUZ PASTASI UYGULAMALARI KULLANILARAK İYON DEĞİŞİMİYLE MUKAVEMETLENDİRİLMESİ

ÖZET

Cam malzemelerin günlük yaşamda kullanım alanları gün geçtikçe genişlemekte ve önemi artmaktadır. İnsan hayatının önemli bir parçası haline gelmesinin doğal bir sonucu olarak, cam malzemeler üzerinde yapılan çalışmalar artmış ve cama farklı özellikler kazandırılması konuları önem kazanmıştır. Cam bilimi ve cam endüstrisinde en önemli problemlerden bir tanesi, yapısı gereği kırılğan ve mekanik tokluğu düşük olan camın mekanik mukavemetinin artırılmasıdır. Kusursuz camların ağ yapılarındaki güçlü kovalent bağlar sebebiyle teorik mukavemetleri yüksek olması gerekirken, camın üretimi ve endüstriyel olarak işlenmesi aşamalarında camlarda meydana gelen kusurlardan dolayı mukavemetleri teorik mukavemetin çok fazla altına düşmektedir. Bu yüzden yapılan çalışmalar teorik ve gerçek mukavemet değerleri arasındaki farkı azaltma yönündedir.

Camların mekanik mukavemetlerinin iyileştirilmesi adına uygulanan yöntemler kısaca cam üretim prosesinin geliştirilmesi, cam yapısındaki kusurların giderilmesi, cam yüzeyinde koruyucu kaplama tabakasının oluşturulması ve yüzeyde basma gerilmesi meydana getirilmesi bu teknolojiler arasındadır. Bu teknolojik yöntemler arasında en çok yapılan çalışmalar yüzeyde basma gerilmesi oluşturarak camların mukavemetlendirilmesidir. Yöntemin amacı yüzeyde basma gerilmeleri oluşturarak yüzeyde bulunan mikro çatlakları etkisiz hale getirmek veya kontrol altına almaktır. Cam yüzeyinde basma gerilmeleri ısı mukavemetlendirme ve kimyasal mukavemetlendirme ile oluşturulur.

Camların kimyasal mukavemetlendirilmesi ısı genleşme farkı etkisi ve iyonik çap farkı etkisi gibi iki farklı iyon değişim mekanizması ile gerçekleştirilebilir. İyonik çap farkı etkisi ile kimyasal mukavemetlendirme prosesi, cam geçiş sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda oksit esaslı silikat camların ağ yapısında bulunan küçük çaplı hareketli alkali iyonların dış kaynaktan yer alan daha büyük çaplı hareketli alkali iyonlarla difüzyona bağlı olarak yer değiştirmesi prensibine dayanır. Küçük çaplı iyonların yerini dolduran büyük çaplı iyonlar camın ağ yapısında sıkıştırma etkisi yaratarak yüzeyde basma gerilmelerini meydana getirir. Literatürde ve endüstriyel alanlarda kimyasal mukavemetlendirme için en çok Na^+ - K^+ iyon değişim çifti üzerine çalışmalar yapılmakla birlikte, ergimiş tuz banyosu, tuz pastası ve tuz buharı uygulamaları gibi farklı pratik uygulamalar ile iyon değişimi gerçekleştirilmektedir.

Bu çalışma kapsamında iyon değişimi yöntemiyle yüzeyde basma gerilmeleri yaratılarak camın mukavemetlendirilmesi çalışılmıştır. Deneysel çalışmalarda ucuz ve üretiminin kolay olması, aynı zamanda kullanım alanının geniş olması sebebiyle soda kireç camlar tercih edilmiş, ergimiş tuz banyosu ve tuz pastası uygulamaları kullanılarak Na^+ - K^+ iyon değişimi ile mukavemetlendirilmiş ve ardından elde edilen camların karakterizasyonu yapılmış ve sonuçlar karşılaştırılmıştır. Elde edilen

sonuçlardan yararlanarak üretilecek camların özellikle çamaşır makinesi kapaklarında kullanılmasının uygun olup olmadığı belirlenecektir.

Deneyisel çalışmalarda molce % 72,50 SiO₂ % 12,97 Na₂O % 9,21 CaO % 1,32 MgO % 2,26 Al₂O₃ % 1,50 K₂O bileşiminde, 50*50 mm boyutlarında 3 ve 6 mm et kalınlığında ticari soda kireç camlar kullanılmıştır. Ergimiş tuz banyosu uygulamalarında yüksek saflıkta potasyum nitrat (KNO₃) tuzu kullanılarak, 3 ve 6 mm kalınlığındaki cam numuneler 450°C sıcaklıktaki ergimiş KNO₃ banyosuna daldırılmış ve numunelere 6, 12 ve 24 saat süre ile iyon değişimi uygulanmıştır. Tuz pastası uygulamalarında ise yüksek saflıkta potasyum nitrat (KNO₃) ve potasyum klorür (KCl) tuzları kullanılarak ağırlıkça (%) KNO₃:KCl (2:1) ve KNO₃:KCl (1:2) bileşimlerini oluşturmak için tuzlar, saf su ilave edilerek pasta haline getirilmiş ve 80°C'ye ısıtılmıştır. Isıtılan tuz pastaları 3 ve 6 mm kalınlığındaki cam numunelerin yüzeylerine spatula ile kaplanmıştır. Ağırlıkça (%) KNO₃:KCl (2:1) tuz bileşimine ağırlıkça % 5-10-20 oranlarında kaolin kili katkılanması ve ağırlıkça (%) KNO₃:KCl (1:2) içeren tuz bileşimine ağırlıkça % 10 oranında kaolin katkılanması yapılarak toplam dört tuz pastası hazırlanmıştır. 80°C'ye ısıtılan kaolin katkılı pastalar, 6 mm kalınlığındaki cam numunelerin yüzeylerine spatula ile kaplanmıştır. Katkisiz ve katkılı tuz pastalarıyla kaplanan tüm cam numuneler fırına şarj edilerek mukavemetlendirilmesi için 450°C sıcaklıkta 6, 12 ve 24 saat süre ile iyon değişimi uygulanmıştır. Referans (işlem görmemiş) cam numuneye diferansiyel termal analiz cihazı (DTA) ile ısıl analiz uygulanarak kimyasal mukavemetlendirilecek camlar için gereken proses sıcaklığı belirlenmiş, iki farklı uygulama kullanılarak mukavemetlendirme sonucu elde edilen tüm numunelerin eş iki eksenli eğme mukavemeti (Ring-on-ring) testi ile mukavemetleri tespit edilmiş, micro Vickers sertlik cihazı ile sertlikleri ölçülmüş ve SEM/EDS kesit analizi ile difüzyon derinlikleri tayin edilmiştir.

Referans numuneye uygulanan ısıl analiz sonucunda elde edilen cam geçiş sıcaklığı 549°C olup, proses sıcaklığı 450°C olarak belirlenmiştir. Ergimiş tuz banyosu ve tuz pastası uygulamalarıyla işlem gören 3 ve 6 mm kalınlığındaki camların mukavemet değerleri, referans cama göre artış göstermiş, artan proses sürelerinde mukavemet değerlerinin arttığı tespit edilmiştir. 24 saat iyon değişim süresi sonunda ergimiş tuz banyosu uygulamasıyla mukavemetlendirilen 3 ve 6 mm kalınlığındaki camların mukavemetleri referans numunelere göre 5 ile 6 kat arasına, tuz pastası uygulamalarıyla ise 2 ile 3 kat arasına çıktığı tespit edilmiştir. İki farklı uygulama ile işlem gören 3 ve 6 mm kalınlığındaki camların ölçülen sertlik değerleri referans cama göre artış göstermiş ve artan işlem sürelerinde sertlik değerlerinin arttığı tespit edilmiştir. İki farklı uygulama ile mukavemetlendirilen tüm numunelerin sertlik değerleri 510-515 HV'den artan işlem süresine göre artarak 560-590 HV arasında değiştiği ölçülmüştür. İki farklı uygulamayla mukavemetlendirilen tüm numunelerin iyon değişim süresi arttıkça iyonların difüze olduğu derinliğin arttığı tespit edilmiştir. 24 saat iyon değişim sürelerinde ergimiş tuz banyosu uygulamasıyla işlem gören numunelerde yaklaşık 35 µm difüzyon derinliği elde edilirken tuz pastası uygulamalarında 25-30 µm arasında difüzyon derinliği elde edilmiştir.

STRENGTHENING OF SODA LIME GLASSES USING MOLTEN SALT BATH AND SALT PASTE APPLICATIONS VIA ION EXCHANGE

SUMMARY

Usage areas of glass materials are widening day by day in daily life. Studies with glass materials are increased as a natural consequence of becoming an important part of human life and they are grew into more important to gain different surface properties to the glass. For glass, it is possible to modify mechanical, optical, electrical and chemical properties. By mechanical properties it is especially hardness and strength which are considered. Hardness and strength are connected in the sense that strength of glass is most often determined by the present surface defects. If the hardness is increased, the strength is normally increased.

The use of glass is frequently restricted by its mechanical fracture. The inherent strength of soda lime silicate glass is around 7000 MPa based on the strength of the covalent bonds forming the vitreous network. The actual strength and fracture behaviour is mostly determined by surrounding environmental factors causing surface flaws. These reduce the strength to approximately 1 % of the theoretical value. The strength of glass is dependent on the distribution of surface flaws. The problem of researchers is to find means for strengthening glass that eliminate the large difference between the theoretical and actual strength values.

Researchers are endeavoring to develop new technological processes for increasing the strength of real glass in the direction of improving glassmaking processes, obtaining defect-free glass structure, depositing protective coatings during the production process, creating compressive stresses on the glass surface during heat treatment and modification of the glass surface. Methods that increase glass strength by means of compressive stresses of the glass surface have been studied the most.

Methods of strengthening glass directed at the strength characteristics owing to compressive stresses created in the surface layers have been worked out and are now being developed. Compressive stresses on the glass surface are creating by thermal strengthening and chemical strengthening. Strengthening processes in glass mainly prevent surface flaws or cracks from propagating when external forces are applied to the surface. Since glass is stronger in compression than in tension, the introduction of surface compressive stress profiles in glass is a well known approach for strengthening.

Chemical strengthening is a way to induce compressive stresses in the glass surface, which counteracts the stress concentrations of the crack tips of the distributed surface flaws. Two basic principles of chemical strengthening are differences in thermal expansion coefficient between the surface and subsurface glasses and ion stuffing.

The greater part of the literature relating to strengthening of glass has been devoted to the ion stuffing method. A smaller ion is exchanged and substituted by a larger ion in a glass, the larger ion is squeezed into the surface, obtaining residual compressive

stresses at the surface with a balancing tensile stress in the interior. Various ion exchange systems have been investigated for strengthening. Examples are exchange of Na^+ for K^+ , Rb^+ , Cs^+ . Some basic factors which influence the efficiency of the ion exchange process and the glass strength are temperature effect on the interdiffusion coefficient, time of exchange, interface between glass and salt, glass composition, exchanging pair of ions, temperature influence on relaxation. Ion exchange process is carried out molten salt bath, salt paste and vapor phase applications in studies of literature and industrial areas.

Chemically strengthened glass products have been successfully marketed, such as aircraft cockpit windshields, transparent armor, glass substrates for harvesting solar energy, high strength to weight ratio glass containers, auto injector cartridges, photocopier glass, computer disks, and thin display windows in electronic communication devices (monitors, cell phones, tablets and MP3 players). Chemical strengthening is one of the most common practical methods in the industrial process. Chemical strengthened glass has demonstrated a higher impact resistance, flexibility and thermal shock resistance than thermal strengthened glass particularly in a thin and irregular shape glass, and moreover the chemical strengthened glass has no optical distortion and can be cut.

The scope of this study; soda lime glass has been chosen, because it is cheap, easy to manufacture and has wide usage area. The chemical strengthening of soda lime glass has been provided by the Na^+ - K^+ ion exchange with the molten salt bath and salt paste applications. Finally, the obtained glasses are characterized and the results are compared. According to results, the using of produced glass in washing machine door glass will be determined whether it is appropriate.

In the experiments, commercial soda lime glasses which has molar composition of 72,50 % SiO_2 12,97 % Na_2O 9,21 % CaO 1,32 % MgO 2,26 % Al_2O_3 1,50 % K_2O ; 50*50 mm in size and 3 or 6 mm thickness have been used. In the molten salt bath applications, the 3 and 6 mm thick glass samples have been immersed in a molten KNO_3 bath at 450°C by using high purity potassium nitrate (KNO_3) salt. The ion exchange process has been carried out for 6, 12 and 24 hours. Additionally, the composition of KNO_3 : KCl (2:1) and KNO_3 : KCl (1:2) by weight has been prepared by weighing the high purity potassium nitrate (KNO_3) and potassium chloride (KCl) salt with precision scales. The salt pastes have been obtained by the addition of distilled water to two different salt compositions and then, they are heated to 80°C. The heated salt pastes are coated to the surface of 3 and 6 mm thick glass samples by spatula. 5-10-20 % of kaolin by weight in the the composition of KNO_3 : KCl (2:1) and 10 % of kaolin by weight in the the composition of KNO_3 : KCl (1:2) have been added and obtained 4 salt pastes are heated to the 80°C. The heated salt pastes with kaolin has been coated to the surface of 6 mm thick glass samples by spatula. The ion exchange process has been carried out all salt paste coated samples for 6, 12 and 24 hours at 450°C in furnace in order to chemical strengthening. Thermal analysis of reference sample were performed by using differential thermal analysis (DTA) to determine process temperature of chemical strengthening. The strength has been determined by equibiaxial flexure strength, the hardness has been established by micro Vickers hardness tester and the diffusion depth has been analyzed by SEM/EDS line scan analysis of all of the samples obtained by chemical strengthening using molten salt bath and salt paste applications.

Glass transition temperature of the reference glass is obtained as 549°C and the ion exchange temperature is determined as 450°C according to the thermal analysis results. Strength of the 3 and 6 mm thick glass samples which is treated with molten salt bath and salt paste applications has increased according to reference sample. It has been established that the obtained strength increases with the increasing process time. Hardness of the 3 and 6 mm thick glass samples which is treated with two different application has increased according to reference sample. It has been determined that the obtained hardness increases with the increasing process time. The diffusion depth has expanded with the increasing Na⁺ - K⁺ ion exchange time for all of the 3 and 6 mm thick glass samples obtained by two different methods. The highest strength and diffusion depth values has been obtained for the molten salt bath.





1. GİRİŞ VE AMAÇ

İnsanlık tarihinin en eski malzemelerinden biri olan cama farklı özellikler kazandırılmasıyla kullanım alanları gün geçtikçe artmaktadır. Cam malzemeler yapısı gereği kırılğan ve mekanik mukavemetinin düşük olması sebebiyle üzerinde en çok araştırma yapılan konulardan biri haline gelmiştir. Kusursuz camların ağ yapılarındaki güçlü kovalent bağlar sebebiyle tahmin edilen teorik mukavemetleri 20000 MPa seviyelerindedir. Deneysel yöntemlerle yüzey kusuru bulunmayan kuvarsın mukavemeti 14000 MPa, silikat kompozisyonları için ise 5000-7000 MPa olarak saptanmıştır. Pratikte ise cam mukavemeti minimum 30 MPa seviyelerindedir. Camın mekanik mukavemeti geniş bir aralıkta değişmekle birlikte camın boyutlarına, üretim koşullarına, ısıl geçmişine, yüzey durumuna bağlıdır. Camın üretimi ve endüstriyel olarak işlenmesi aşamalarında camlarda meydana gelen kusurlardan dolayı mukavemetleri teorik mukavemetin çok fazla altına düşmektedir. Bu yüzden yapılan çalışmalar teorik ve gerçek mukavemet değerleri arasındaki farkı azaltma yönünde önem kazanmıştır (Varshneya, 2010a).

Cam malzemelerin mukavemetlerinin arttırılması için uygulanan teknolojik yöntemler kısaca, cam üretim prosesinin geliştirilmesi, cam yapısındaki kusurların giderilmesi, cam yüzeyinde koruyucu kaplama tabakasının oluşturulması ve cam yüzeyinde basma gerilmeleri meydana getirilmesidir. Bu teknolojik yöntemler arasında en çok yapılan çalışmalar yüzeyde basma gerilmesi oluşturularak camların mukavemetlendirilmesidir. Yöntemin amacı oluşturulan basma gerilmeleri ile yüzeyde bulunan mikro çatlakları etkisiz hale getirmek veya kontrol altına almaktır (Solinov, 2015).

Camların kimyasal mukavemetlendirilmesi ısıl genleşme farkı etkisi ve iyonik çap farkı etkisi gibi iki farklı iyon değişim mekanizması ile gerçekleştirilebilir. İyonik çap farkı etkisi ile kimyasal mukavemetlendirme prosesi, cam geçiş sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda oksit esaslı silikat camların ağ yapısında bulunan küçük çaplı hareketli alkali iyonların dış kaynaktan yer alan daha büyük çaplı hareketli alkali iyonlarla difüzyona bağlı olarak yer değiştirmesi prensibine dayanır. Küçük çaplı

iyonların yerini dolduran büyük çaplı iyonlar camın ağ yapısında sıkıştırma etkisi yaratarak yüzeyde basma gerilmelerini meydana getirir. Literatürde ve endüstriyel alanlarda kimyasal mukavemetlendirme için en çok Na^+ - K^+ iyon değişim çifti üzerine çalışmalar yapılmaktadır. İyon değişim işleminin uygulanması ise ergimiş tuz banyosu, tuz pastası ve tuz buharı uygulamaları gibi farklı pratik uygulamalar ile gerçekleştirilmektedir (Bartholomew ve Garfinkel, 2012).

Kimyasal mukavemetlendirme işlemi, iyon değişim ile yüzeyde oluşturulan basma gerilmeleri sonucu camların mukavemetlendirilmesidir. Uçak kokpit camları, yüksek hızlı tren ön camları, şeffaf zırh (askeri uygulamalar), ekran camları (monitör, cep telefonları, tablet vb.), fotokopi makinesi camları, güneş enerjisi depolamak amacıyla cam altlıklar ve bilgisayar disklerinde kimyasal mukavemetlendirilmiş camlar kullanılmaktadır (Gomez ve diğ, 2011; Sglavo ve diğ, 2014).

Silika esaslı cam sistemler pek çok farklı uygulamada kullanılabilir olması sebebiyle en iyi bilinen cam sistemlerden biridir. Yapısında iyi bir camlaştırıcı olan SiO_2 bulunduran silika esaslı camlar, kuvars kumunun kolay bulunabilirliğinden dolayı hammadde açısından da avantaja sahip camlardır (Demirkesen, 1992). Bu özellikleri nedeniyle, günümüzde yaygın kullanım alanına sahip olan silika esaslı camların kimyasal mukavemetlendirilmesi dikkat çeken bir konudur.

Kimyasal mukavemetlendirme işlemi ergimiş tuz banyosu, tuz pastası ve tuz buharı gibi farklı pratik uygulamalarla yapılmaktadır. Literatürde yer alan deneysel çalışmalar ve endüstriyel alanlarda, uygulama kolaylığı ve yüksek iyon değişim verimliliğinden dolayı en çok ergimiş tuz banyosuna ait çalışmalar mevcuttur (Garza-Mendez ve diğ, 2007; Leboeuf ve diğ, 2013; Sglavo, 2015). Tuz pastası ve tuz buhar uygulamalarına ait çok kısıtlı çalışma bulunmaktadır (Saggiaro ve Ziemath, 2006; Karlsson ve diğ, 2010b).

Bu çalışma kapsamında özellikle çamaşır makinesi kapaklarında kullanılması düşünülen 3 ve 6 mm et kalınlığındaki ticari soda kireç camlara ergimiş tuz banyosu ve tuz pastası uygulamaları kullanılarak iyon değişimiyle kimyasal mukavemetlendirilmiş camların elde edilmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda referans (işlem görmemiş) cam numuneye ısıl analiz uygulanarak mukavemetlendirilecek camlar için gereken proses sıcaklığı belirlenmiş, iki farklı uygulama kullanılarak kimyasal mukavemetlendirme sonucu elde edilen

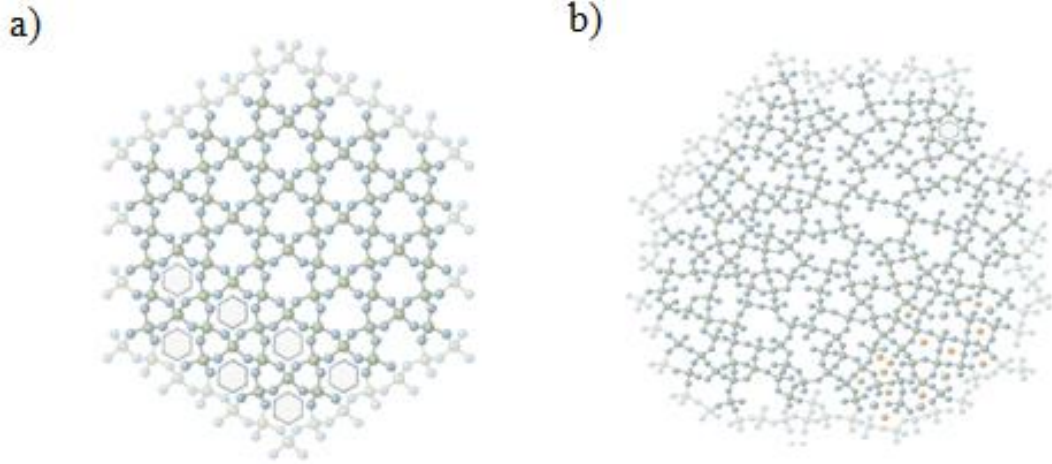
numunelerin mukavemetleri tespit edilmiş, sertlikleri ölçülmüş, difüzyon derinlikleri tayin edilmiş ve sonuçlar karşılaştırılmıştır. Ergimiş tuz banyosu ve tuz pastası uygulamalarıyla işlem gören 3 ve 6 mm kalınlığındaki camların mukavemet değerleri, referans cama göre artış göstermiş, artan proses sürelerinde mukavemet değerlerinin arttığı tespit edilmiştir. 24 saat iyon değişim süresi sonunda ergimiş tuz banyosu uygulamasıyla mukavemetlendirilen 3 ve 6 mm kalınlığındaki camların mukavemetleri referans numunelere göre 5 ile 6 kat arasına, tuz pastası uygulamalarıyla ise 2 ile 3 kat arasına çıktığı tespit edilmiştir. İki farklı uygulama ile işlem gören 3 ve 6 mm kalınlığındaki camların ölçülen sertlik değerleri referans cama göre artış göstermiş ve artan işlem sürelerinde sertlik değerlerinin arttığı tespit edilmiştir. İki farklı uygulama ile mukavemetlendirilen tüm numunelerin sertlik değerleri 510-515 HV'den artan işlem süresine bağlı olarak 560-590 HV arasında değiştiği ölçülmüştür. İki farklı uygulamayla mukavemetlendirilen tüm numunelerin iyon değişim süresi arttıkça iyonların difüze olduğu derinliğin arttığı tespit edilmiştir. 24 saat iyon değişim sürelerinde ergimiş tuz banyosu uygulamasıyla işlem gören numunelerde yaklaşık 35 µm difüzyon derinliği elde edilirken tuz pastası uygulamalarında 25-30 µm arasında difüzyon derinliği elde edilmiştir.



2. TEORİK İNCELEME

2.1 Cam ve Camlaşma

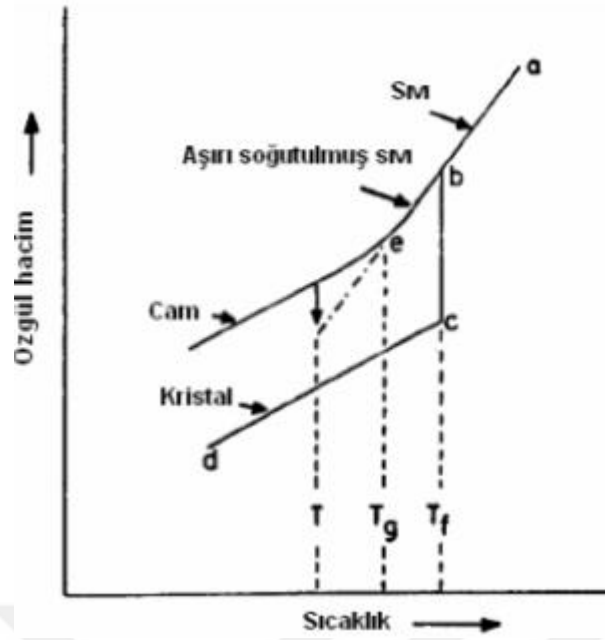
Cam ergimiş durumdan katı hale kristalleşme olmadan soğuyabilen amorf yapılı malzemeler olarak adlandırılır. Cam malzemeler kristal yapıdaki malzemelerde görülen ve tekrarlanan düzenli kristal yapının aksine, kısa mesafeli düzen gösterirler (Öder, 2007). Şekil 2.1’de gösterildiği gibi amorf yapıya sahip olan camsı malzemeler, kristal yapıda olan malzemelerden farklı olarak belirli bir atomal dizilime sahip değildir. Cam ergimiş durumdan katı hale geçişi esnasında herhangi bir sıcaklıkta kristalleşmeden soğur ve soğuma esnasında viskozitesinde sürekli artış meydana gelir (Demirkesen, 1992).



Şekil 2.1 : a) Kristal yapı b) amorf yapı.

Bir malzemenin camsı özellik gösterebilmesi için, cam geçiş sıcaklığı olarak adlandırılan kritik sıcaklığın hızlı soğutulması gerekmektedir. Hızlı soğutma ile sistemdeki atomlar düzenli yapıya geçmek için yeterli zamanı bulamazlar ve amorf yapı meydana gelir (Öder, 2007).

Cam malzemeler, kristalin malzemelerden farklı olarak kesin bir ergime noktası göstermezler. Şekil 2.2’de verilen grafik, camlaşma özelliği gösteren bir sıvının soğutulduğunda sıcaklığa bağlı olarak özgül hacminde meydana gelen değişimi göstermektedir.



Şekil 2.2 : Sıvı, cam ve kristalin durumlarda özgül hacim-sıcaklık ilişkisi grafiği (Çelikkbilek, 2009).

Sıvı soğutulduğunda erime noktasına kadar hacim doğrusal azalmaktadır. Eğer soğuma hızı yavaş ve ortamda çekirdekler mevcut ise T_f olarak gösterilen denge katılma noktasında kristalleşme başlamaktadır ve bu noktadan itibaren ani bir hacim değişmesi meydana gelmektedir. Denge katılma noktasından itibaren c-d ile gösterilen doğru üzerinde hacimsel küçülme devam eder. Eğer soğuma hızı yeterince yüksekse T_f noktasında kristalleşme olmaz ve b-e aralığında aşırı soğutulmuş sıvı olarak adlandırılan yapı elde edilir. T_g ile gösterilen ve cam geçiş sıcaklığı olarak adlandırılan sıcaklığın altında eğimde önemli bir değişiklik meydana gelir. Aşırı soğutulmuş sıvının soğuma hızı T_g sıcaklığında değişimlere sebep olabilir. Daha düşük soğuma hızlarında cam dönüşüm bölgesi genişlemekte ve cam geçiş sıcaklığı düşmektedir. Cam geçiş sıcaklığı malzemeye özgü bir özellik olmayıp, malzemenin üretim ve soğutma koşullarına bağlıdır. Camsı özellikler sadece bu sıcaklığın altında görülüp, tek bir nokta olarak değil bir aralık olarak ifade edilebilir (Demirkesen, 1992).

2.2 Cam Yapıları

Camlar organik ve inorganik esaslı olarak sınıflandırılırlar. Organik esaslı camlar polimerlerden meydana gelirken inorganik esaslı camlar, ağ oluşturarak cam yapma özelliği gösteren SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 gibi oksitlerden; As_2S_3 , Sb_2S_3 gibi

sülfürlerden; BeF_2 , AlF_2 , ZnCl_2 gibi tuzlardan; KNO_3 - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ gibi nitratlardan; K_2CO_3 - MgCO_3 gibi karbonatlardan; Au_4Si , Pb_4Si gibi metalik bileşiklerden oluşabilirler (Günay ve Yılmaz, 2010).

Çizelge 2.1’de görüldüğü gibi cam oluşumunda etkili olan çok farklı bileşikler olmasına karşın, üzerinde en fazla araştırmanın yapıldığı bileşik oksit grubudur.

Çizelge 2.1 : Cam yapıcı sistemler (Günay ve Yılmaz, 2010).

Oksitler	Sülfürler	Halojenler	Nitratlar	Karbonatlar
SiO_2	As_2S_3	BeF_2	KNO_3	K_2CO_3
B_2O_3	Sb_2S_3	AlF_3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	MgCO_3
P_2O_5		ZnCl_2		
GeO_2		AgI		

Cam yapıdaki oksit bileşenler, cam yapısındaki işlevlerine göre Çizelge 2.2’de gösterildiği gibi üç gruba ayrılırlar. Bunlardan birincisi şebeke yapısını oluşturanlar, ikincisi şebeke yapısını modifiye edenler, üçüncüsü ise ara oksitlerdir.

Çizelge 2.2 : Cam üretiminde yaygın olarak kullanılan bazı oksitlerin işlevsel sınıflandırılması (Kocabağ, 1997).

Şebeke Yapısını Oluşturanlar	Şebeke Yapısını Modifiye Edenler	Ara Oksitler
SiO_2	MgO	Al_2O_3
B_2O_3	CaO	Sb_2O
P_2O_5	Na_2O	TiO_2
GeO_2	K_2O	PbO
	BaO	ZnO

Şebeke yapısını oluşturanlar tek başlarına cam yapısı oluşturabilen bileşenlerdir. Bunlardan da en önemlileri, SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 ve GeO_2 'dir. SiO_2 , P_2O_5 , GeO_2 , tetrahedral; B_2O_3 ise üçgen yapıyı ağ oluşturarak camı oluştururlar. Şebeke yapısını modifiye eden oksit grubu ise şebeke yapının kırılmasına, yapıda köprü yapmayan oksijenlerin oluşmasına ve yapıya giren iyonun cinsine göre, camın özelliklerinin değişmesine neden olabilirler. Genel olarak alkali ve toprak alkali grubunda bulunan bu oksitlerden yapıya en çok girenler, Na_2O , K_2O , CaO ve MgO metal oksitleridir. Periyodik tablonun IA grubunda yer alan alkali oksitler son yörüngesinde bulunan elektronlarını kolayca verip iyonik bağ kurma özelliğinden dolayı ağ yapısına girdiğinde ağ yapısının sürekliliğini bozarlar. Buna bağlı olarak camın bazı özellikleri de değişmektedir. Çaplarının büyüklüğüne göre alkali oksitler iki gruba ayrılabilir. Li ve Na küçük iyonlar grubunda yer alarak güçlü çekim kuvvetine

sahiptirler ve negatif yüklü oksijenlere sıkıca tutunarak camın kimyasal dayanıklılığını geliştirirler. Bununla birlikte, küçük iyon çapına sahip olduklarından, yapıda boşluk oluşmasına sebep olurlar ve camın yoğunluğunu azaltırlar. K, Rb ve Cs ise büyük çaplı iyonlar grubundadır. Periyodik tabloda IIA grubunda yer alan elementler toprak alkali metaller grubunu oluştururlar. Bu grubun üyeleri de tıpkı alkali grubu gibi silika ağ yapısını bozarlar. Ancak +2 yüklü katyon olduklarından iki adet köprü kurmayan oksijen bağı oluştururlar. Bu nedenle, alkali metallere daha kuvvetli bağlar ile ağ yapıya tutunurlar. IIA grubunun cam yapısında en çok rastlanan elementi Ca'dır. Ca'nın iki değerlikli olması cam yapısında oldukça güçlü bağlar yapmasını sağlamaktadır. Ara oksitler ise şebeke yapıyı bozucu etki yapabilecekleri gibi, camın bileşimine bağlı olarak şebeke yapı içinde de yer alabilirler. Bunlar camda istenen fiziksel ve kimyasal özelliklere veya camın üretiminin gerektirdiği bazı özelliklere göre belirli oranlarda camın bileşimine katılırlar. Yaygın olarak Al_2O_3 , Sb_2O_3 , TiO_2 , PbO , ZnO gibi metal oksitler kullanılır. Al_2O_3 , SiO_4 'ten boyutça farklı AlO_4 tetrahedronu biçiminde ağ yapıya girebilir. Kristallenmeyi büyük oranda önler, viskoziteyi artırır ve ergimeyi güçleştirir. PbO 'da az da olsa, kırılma indisi, yoğunluk gibi özelliklere olan etkisinden dolayı özellikle cam ev eşyası gibi ürünlerde kullanılan bir başka ara oksittir (Demirkesen, 1992; Kocabağ, 1997; Rehouma ve Aiadi, 2008).

2.3 Silikat Camlar

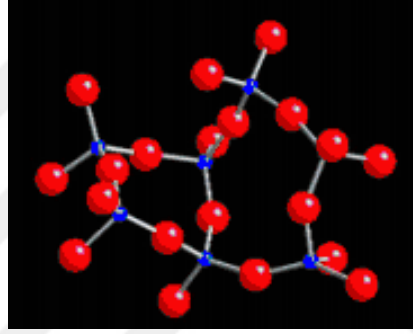
SiO_2 'nin cam yapıcı oksit olarak kullanıldığı camlar, silikat camlar olarak adlandırılırlar. Şekil 2.3'te gösterilmekte olan kuvarsça zengin magmetik veya metamorfik kayalardan sedimentasyon veya metamorfizma sonucu elde edilen kuvars kumu (SiO_2), kolay bulunabilirliği ve iyi bir cam yapıcı oksit olması nedeniyle oksit esaslı camlaştırıcılar içerisinde en yaygın kullanıma sahip cam yapıcı oksittir.



Şekil 2.3 : Kuvars kumu.

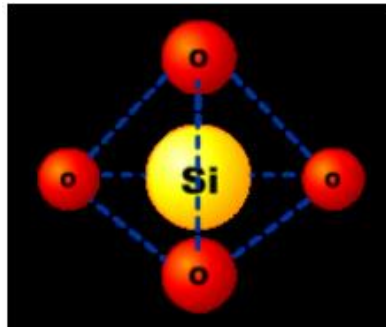
Doğada kuvars renksiz olmasına karşın, kuvars kumları donmuş kar beyazı, renkli ve çok küçük tanelidir. Demir oksit içeriyorsa rengi pembeden kızıla veya koyu kahverengiye kadar değişir (Öbelik, 2011). Yer kabuğunda sıklıkla bulunan minerallerden kuvarsın mohs skalasında sertliği 7, özgül ağırlığı 2.65 g/cm^3 , ergime sıcaklığı 1785°C 'dir. Saf halde % 46.5 Si ve % 53.3 O_2 bileşimine sahiptir. Minimum % 98 SiO_2 , maksimum % 0.1 Fe_2O_3 içeren kuvars kumu öğütme ve cevher hazırlama işlemlerini takiben cam üretimi için hammadde olabilecek niteliktedir.

Üç farklı kristal yapıda bulunabilen silika, 870°C 'ye kadar kuvars, $870\text{-}1470^\circ\text{C}$ arasında tridimit ve $1470\text{-}1710^\circ\text{C}$ arasındaki sıcaklıklarda ise kristobalit formunda bulunmaktadır. Şekil 2.4'te görüldüğü gibi SiO_2 'nin ağ yapısında merkezde yüklü, küçük bir katyon olarak Si^{4+} çevresinde ise 4 adet büyük O^{2-} iyonları bulunur.



Şekil 2.4 : SiO_2 ağ yapısı (Toplan, 2008).

Şekil 2.5'te görülen tetrahedral SiO_4^- yapıları bir oksijen atomunu paylaşarak uzaysal bir şebeke yapısı oluştururlar. Paylaşılan bu oksijen tetrahedronların birbirleri ile birleşmesini sağladığı için köprü yapıcı oksijen olarak adlandırılır (Demirkesen, 1992).

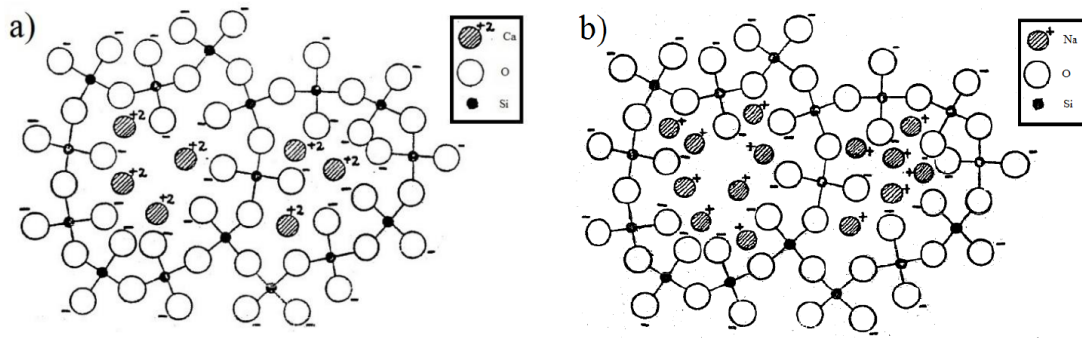


Şekil 2.5 : SiO_4^- tetrahedral yapısı (Toplan, 2008).

Sıvı fazda Si^{4+} ve O^{2-} iyonları arasında çekim kuvveti çok yüksek olduğu için iyonlar çok az hareket edebilmektedir ve bu yüzden viskozitesi çok yüksektir. Ergime sıcaklığının altına hızlı inildiği zaman iyonlar düzenli forma geçmek için gerekli

zamanı bulamazlar ve sıvı fazdaki düzensiz hallerini koruyarak camsı yapı oluştururlar (İyiel, 2009).

SiO_2 camın viskozitesini, ergime sıcaklığını, kimyasal direncini ve termal şok direncini artırır, yoğunluk ve ısıl genleşme katsayısını ise düşürür. Bileşime şebeke yapısını modifiye eden oksitlerin ilavesi ile ağ yapının kırılarak yapıda köprü yapmayan oksijenler oluşur ve yapıya giren iyonun cinsine göre, camın özelliklerinin değişmesine neden olur. Şekil 2.6'da silikat cama şebeke yapısını modifiye eden oksit olarak CaO (a) ve Na_2O (b) ilave edildiğinde oluşan yapı gösterilmektedir (Demirkesen, 1992).



Şekil 2.6 : Silikat cama şebeke yapısını modifiye eden oksit olarak CaO (a) ve Na_2O (b) ilave edildiğinde oluşan yapı (Demirkesen, 1992).

Si-O ağ yapısına giren Na iyonu, Si-O bağı kırarak köprü yapıcı oksijeni çıkarır. Çıkarılan oksijen, bir oksijen atomu eksik olan diğer bir tetrahedral tarafından çekilir. Yapıya çok sayıda Na iyonu girdiğinde bu iyonların her biri Si-O bağlarını koparır ve tetrahedrelerdeki doymamış oksijen iyonları Na iyonları tarafından nötrlenir. Sonuçta oluşan cam yapısında Na iyonları elektriksel nötralizasyon sağlayacak şekilde silikat yapının ara yer boşluklarına yerleşirler. Na iyonlarının yapıya girmesi camın termal genleşme katsayısını artırır ve viskozitesini düşürür. Na^+ iyonlarının O^{2-} iyonlarını tutma kuvveti, Si^4+ iyonlarının O^{2-} iyonlarını tutma kuvvetinden daha zayıftır. Bu nedenle Na^+ iyonları yapı içerisinde hareketlidir. Silikat yapısına Na iyonu yerine elektrik yükü Na iyonunun iki katı olan Ca iyonu girebilir. Bu durumda O iyonlarını tutma kuvveti fazla olan Ca iyonu bağ kuvvetini yükseltir. Bağ kuvvetinin yükselmesi Ca iyonlarının hareketini sınırlar (Öder, 2007).

Silikat camlar, genellikle değişen bileşimlerine göre farklı isimlerle sınıflandırılabilirler. Alümina silikat, borosilikat ve soda kireç camlar, silikat camlar grubunda yer alan yaygın kullanıma sahip en temel cam çeşitleridir.

2.3.1 Alümina silikat camlar

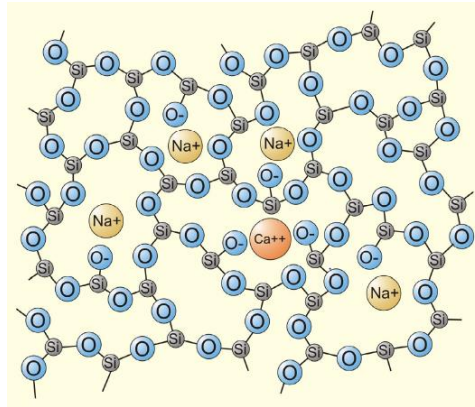
Alümina silikat camlar yapısında SiO_2 'den sonra en fazla Al_2O_3 ve az miktarlarda B_2O_3 , CaO ve MgO içeren silikat cam türüdür. Cama belli oranlarda Al_2O_3 ilavesi camın kimyasal direncini ve mekanik dayanımını arttırmasının yanı sıra kristallenme eğilimini azaltır. Bununla birlikte, Al_2O_3 camın ergime sıcaklığını yükseltir ve çalışma aralığını genişletir (De Jong ve diğ., 2011). Az miktarda alümina amorf silikanın viskozitesini düşürür. Alümina silikat camlar genellikle yüksek sıcaklıklara ve termal şoka dayanıklı olması gereken yanma boruları, tungsten halojen lambaları, projeksiyon ampulleri ve yüksek güç verici lambalarda kullanılmaktadır.

2.3.2 Borosilikat camlar

Borosilikat camlar, SiO_2 , B_2O_3 ve Na_2O bileşenlerinden oluşan bir silikat cam türüdür. Önemli cam yapıcı oksitlerden biri olan B_2O_3 'ün saf halde bulunduğu cam yapısının kimyasal kararlılığı düşüktür ve ticari değeri yoktur. SiO_2 ile birlikte kullanıldığında borosilikat camları olarak adlandırılan ticari değeri yüksek camları oluşturur. Borosilikat camlar, kimyasal ve termal dirençli teknik camlardan optik, elyaf ve nükleer atık camlarına kadar geniş bir kullanım alanına sahiptir. Soda kireç camına göre borosilikat camların ısı genleşme katsayısı daha düşüktür, daha iyi kimyasal dirence (özellikle su ve asitlere karşı), daha yüksek dielektrik dayanımına ve yumuşama sıcaklığına sahiptirler (Ehrt ve Keding, 2009).

2.3.3 Soda kireç camlar

Soda kireç camı ticari öneme sahip en çok üretilen cam türüdür ve birçok farklı alanda kullanılmaktadır. Şekil 2.7'de soda kireç esaslı silikat camların ağ yapısı gösterilmiştir.



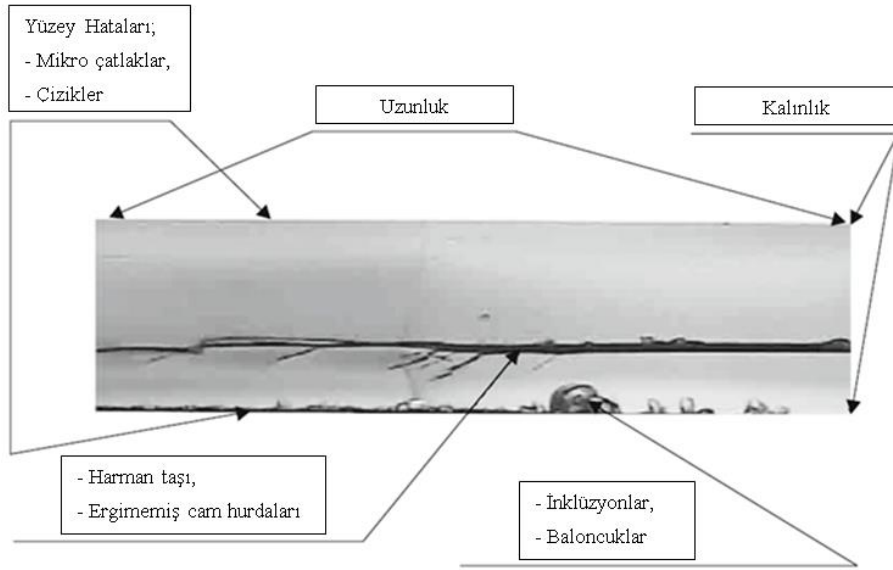
Şekil 2.7 : Soda kireç camların ağ yapısı (Trier, t.y.).

Yapısında SiO_2 , Na_2O , CaO , MgO ve az miktarda Fe_2O_3 ve Al_2O_3 içermektedir. Soda kireç camlarında SiO_2 içeriği arttıkça camın kimyasal direnci artar ve ısıl genleşme katsayısı düşer (İyiel, 2009). Yapısında SiO_2 'den sonra en fazla bulunan bileşik Na_2O 'dur. Soda kireç camının yapısında bulunan Na_2O camın viskozitesini düşürür, genleşme katsayısını artırır, kimyasal direncini ve ısıl genleşme katsayısını düşürür. Soda kireç camının çok tercih edilmesinin nedeni ucuz olması ve kolay ergitilebilmesidir. Ancak yapısında bulunan Na_2O 'nun etkisinden dolayı ısıl şoklara karşı yüksek mukavemet ve kimyasal direnç gösterememektedir. Soda kireç camları genellikle düz cam üretiminde züccaciye, ampul ve floresan yapımında kullanılmaktadır (Öbelik, 2011).

2.4 Cam Mukavemetlendirme Yöntemleri

Cam bilimi ve cam endüstrisinde en önemli problemlerden bir tanesi, yapısı gereği kırılğan ve mekanik tokluğu düşük olan camın mekanik mukavemetinin arttırılmasıdır. Kusursuz camların ağ yapılarındaki güçlü kovalent bağlar sebebiyle tahmin edilen teorik mukavemetleri 20000 MPa seviyelerindedir. Deneysel yöntemlerle yüzey kusuru bulunmayan kuvarsın mukavemeti 14000 MPa, silikat kompozisyonları için ise 5000-7000 MPa olarak saptanmıştır. Pratikte ise cam mukavemeti minimum 30 MPa seviyelerindedir. Camın üretimi ve endüstriyel olarak işlenmesi aşamalarında camlarda meydana gelen kusurlardan dolayı mukavemetleri teorik mukavemetin çok fazla altına düşmektedir. Bu yüzden yapılan çalışmalar teorik ve gerçek mukavemet değerleri arasındaki farkı azaltma yönündedir (Varshneya, 2010a).

Camın mekanik mukavemeti geniş bir aralıkta değişmekle birlikte camın boyutlarına, üretim koşullarına, ısıl geçmişine, yüzey durumuna bağlıdır. Şekil 2.8'de cam malzemelerde görülen kusurlar belirtilmiştir. Mikro çatlak (Griffith) ve çizik gibi yüzey kusurları, camın endüstriyel üretiminde yapıda görülen harman taşı, ergimemiş cam hurdaları, baloncuklar, refrakter partikülleri ve Nikel sülfür (NiS) gibi inklüzyonlar camların mekanik mukavemetini büyük oranda etkileyen unsurlardır (Solinov, 2015). Cam yüzeyinde bulunan çatlaklar, camın yüzey enerjisinde bir artışa sebep olduklarından camın mukavemetine olan etkileri büyüktür. Camın yapısında bulunan mikro çatlaklar gerilimlerin merkezidir. Kırılma sırasında bu çatlaklar üzerinde bulunan gerilme, teorik gerilmeye eşit olur.

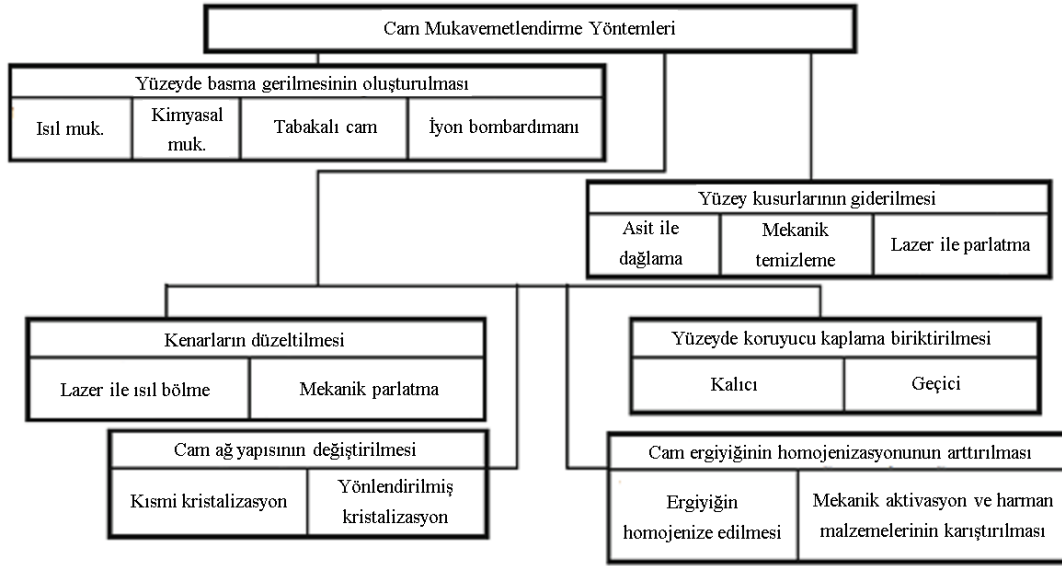


Şekil 2.8 : Camlarda görülen kusurlar (Solinov, 2015).

Camın mukavemetinin camın yapısında bulunan çatlaklar nedeni ile büyük değişiklikler göstermesi Griffith tarafından açıklanmıştır. Bu çatlaklara Griffith çatlakları adı verilmiştir. Griffith çatlakları mekanik darbe, ısıl işlem, yüzeyde kirlenme sonucu oluşabilir ve bu çatlaklar camın fiziksel özellikleri ve mekanik özellikleri üzerinde büyük etkiye sahiptir (Tatar, 2006).

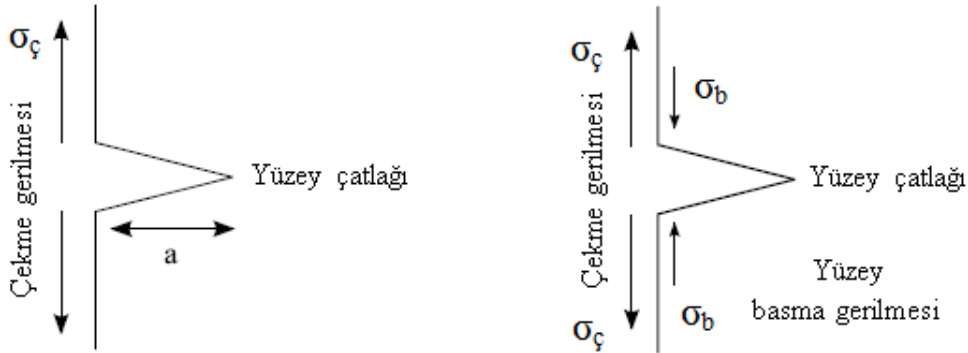
Camlarda yüzey çatlak uzunlukları genel olarak 1-10 mikron seviyelerinde olmakla birlikte çekme gerilmeleri altında çatlak boyu büyüyerek ani kırılmalara yol açmaktadır (Karlsson, 2012; Morozumi ve diğ, 2015). Bu nedenlerden dolayı araştırmacılar camların mukavemetini arttırmak için yeni teknolojik yöntemler geliştirmişlerdir.

Şekil 2.9'da camların mekanik mukavemetlerinin iyileştirilmesi adına uygulanan teknolojik yöntemler belirtilmiştir. Kısaca cam üretim prosesinin geliştirilmesi, cam yapısındaki kusurların giderilmesi, cam yüzeyinde koruyucu kaplama tabakasının oluşturulması, ısıl işlem veya yüzeyin kimyasal bileşiminin değiştirilmesi ile yüzeyde basma gerilmesi meydana getirilmesi bu teknolojiler arasındadır (Solinov, 2015). Bu teknolojik yöntemler arasında en çok yapılan çalışmalar yüzeyde basma gerilmesi oluşturarak camların mukavemetlendirilmesidir. Camlar basma gerilmelerine dayanıklı çekme gerilmelerine karşı zayıf malzemelerdir. Çekme gerilmeleri altında yüzeydeki mikro çatlakların ilerlemesini engelleyici mekanizmaları olmadığı için plastik deformasyon göstermeden kırılırlar (Gomez ve diğ, 2011; Bartholomew, 2012).



Şekil 2.9 : Cam mukavemetlendirme yöntemleri (Solinov, 2015).

Bu yöntemin amacı Şekil 2.10’da görüldüğü gibi yüzeyde basma gerilmeleri oluşturularak yüzeyde bulunan mikro çatlakları etkisiz hale getirmek veya kontrol altına almaktır. Cam yüzeyinde oluşturulan basma gerilmesi kalınlığının yüzey çatlaklarından daha uzun olması sonucu camın mukavemeti artırılır. Çünkü çatlağın ucu çekme gerilmesine maruz kalmadan önce uygulanan gerilmenin yüzeydeki basma gerilmesini yenmesi gerekir.

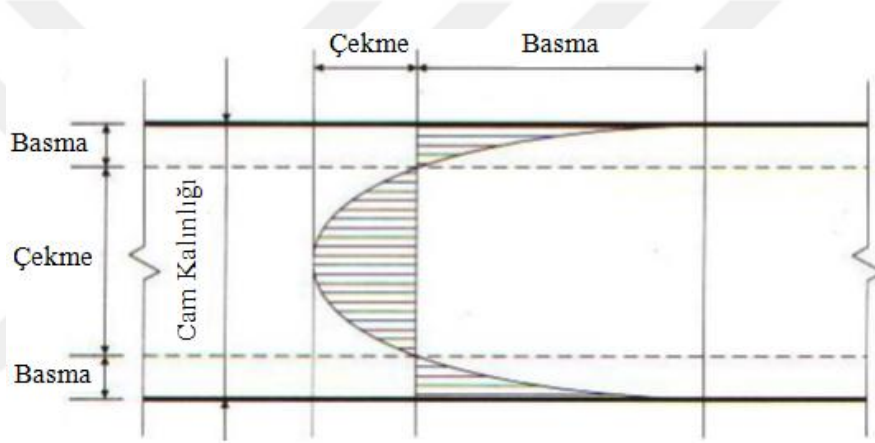


Şekil 2.10 : Camlarda yüzey çatlağı (Karlsson, 2012).

Cam yüzeyinde basma gerilmesinin meydana getirilmesi ısı işlem veya yüzeyin kimyasal bileşiminin değiştirilmesiyle oluşturulabilir. Isıl işlem ile oluşturuluyorsa ısıl mukavemetlendirme olarak adlandırılıp, gerek kolay uygulanabilirliği gerek düşük üretim maliyetlerinden dolayı en çok tercih edilen yöntemdir. Yüzeyin kimyasal bileşimi değiştirilerek oluşturuluyorsa kimyasal mukavemetlendirme olarak adlandırılmaktadır (Bartholomew, 2012).

2.4.1 Isıl mukavemetlendirme

Isıl mukavemetlendirme yönteminde, cam malzemeler cam geçiş sıcaklığının üzerinde iç gerilmeleri giderecek ve deformasyona sebep olmayacak tavlama sıcaklığına kadar ısıtılır (Solınoy, 2015). Daha sonra cam geçiş sıcaklığının altına iki tarafından basınçlı hava, sıvı veya sıvılaştırılmış gaz üflenerek hızlı şekilde soğutulur. Camın iç bölgeleri, cam yüzeyine göre daha yavaş soğumasından dolayı yüzeyi içeri doğru çeker ve yüzeyde kalıcı basma gerilmeleri meydana getirilir. Bu şekilde yüzeydeki basma gerilmeleri ve çekirdekteki çekme gerilmeleri dengelenerek mukavemet arttırılmış olunur (Demirkesen, 1992). Şekil 2.11’de ısıl mukavemetlendirme işleminden sonra camda meydana gelen gerilmeler gösterilmiştir.



Şekil 2.11 : Camda meydana gelen gerilmeler (Özgül, 2009).

Isıl mukavemetlendirme yönteminde soğutma hızına göre yüzeyde oluşan basma gerilmesi ile çekirdekteki çekme gerilmeleri büyüklükleri değişir. Bu duruma göre temperlenmiş cam ve ısıl güçlendirilmiş camlar elde edilir. Hızlı soğutmalarda temperli, daha yavaş soğutmalarda ise ısıl mukavemetlendirilmiş camlar elde edilir. Soğutma hızı daha büyük olan temperli camların mukavemeti ısıl mukavemetlendirilmiş camlara göre ortalama iki kat daha fazladır (Özgül, 2009; Pankhardt, 2010). ASTM C1048 standardı ısıl güçlendirilmiş cam parçalarının yüzeyinin 24-51 MPa aralığında basma gerilmesine sahip olmasını şart koşar. Temperlenmiş parçalar için ise yüzeyinin minimum 69 MPa basma gerilmesi altında olmasını zorunlu kılar. Bu anlamda, ısıl güçlendirme prosesi uygulanmış camlar tavllanmış camlardan daha yüksek; temperlenmiş camlardan ise daha düşük mukavemete sahiptirler. Isıl mukavemetlendirme işlemi 3 mm et kalınlığı üzerindeki camlara uygulanır. Çoğu cam türüne uygulanabilirliği yanında cam yüzeyinde oluşan

basma gerilmesi kalınlığı milimetre (mm) seviyelerindedir. Isıl mukavemetlendirmenin dezavantajı ısının cam yüzeyinden uzaklaştırılması esnasında özellikle karmaşık şekilli parçalarda cam şeklinin korunmasıdır (Pankhardt, 2010). Karmaşık şekilli parçalarda ısı homojen olarak cam yüzeyinde uzaklaştırılmazsa homojen olmayan gerilmeler meydana gelir ve camda spontan kırılmalar gözlenebilir. Isıl mukavemetlendirme prosesinden sonra cama mekaniksel işlem (kesme, delme vb.) uygulanmaz (Gy, 2008).

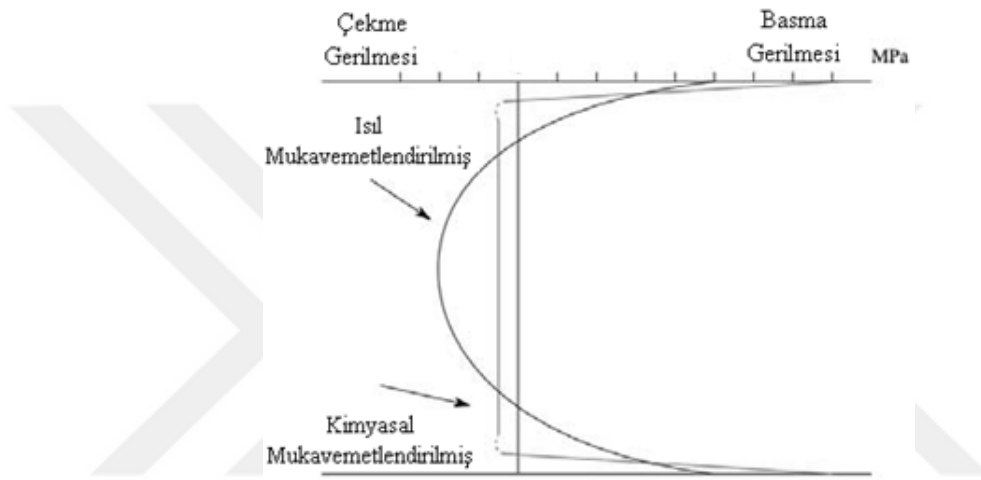
2.4.2 Kimyasal mukavemetlendirme

Oksit esaslı silikat camların ağ yapısında ara yerlerde bulunan alkali hareketli iyonlar ile cam dışındaki bir kaynaktan yer alan hareketli alkali iyonlar ısı koşulları altında difüzyon sonucu yer değiştirir. İyon değişimi ile yüzeyde basma gerilmeleri, çekirdekte çekme gerilmeleri meydana gelir ve mukavemet artırılmış olur. Camlarda iyonik türlerin difüzyonu birçok parametreye bağlı olmakla birlikte özellikle iyonik türlerin çapına ve valans değerine bağlıdır. Daha küçük çaplı ve daha düşük valans değerine sahip olan iyonlar daha hızlı hareket etmektedir. Valans değeri arttıkça pozitif ve negatif iyonlar arasındaki elektrostatik çekim kuvveti artacağından dolayı iyonların hareket kabiliyeti azalacaktır. İyonların yer değiştirmesi için gerekli aktivasyon enerjisi ısı koşullarıyla sağlanır. Ayrıca proses, konsantrasyon gradyanı tarafından yönlendirilen kütle transferidir. İyon değişimi ile kimyasal mukavemetlendirmede camın yüzey kimyasal bileşimi ile yüzey altı bölgelerindeki kimyasal bileşim farklıdır. İyon değişim prosesinde oksit esaslı cam olarak alümina silikat, borosilikat ve soda kireç camları kullanılmaktadır. Dış kaynak olarak ise cam ile temas yüzeyi yüksek olan iyonik tuzlar kullanılmaktadır (Karlsson, 2012).

Kimyasal mukavemetlendirilmiş camlar; uçak kokpit camları, yüksek hızlı tren ön camları, şeffaf zırh (askeri uygulamalar), ekran camları (monitör, cep telefonları, tablet vb.), fotokopi makinesi camları, güneş enerjisi depolamak amacıyla cam altlıklar ve bilgisayar disklerinde kullanılmaktadır (Gomez ve diğ, 2011).

Kimyasal mukavemetlendirme, alkali iyon içeren cam türlerine ve ısı mukavemetlendirme uygulanamayan 3 mm et kalınlığının altındaki camlara uygulanabilir. Cam yüzeyinde oluşan basma gerilmesi kalınlığı mikron (μm) seviyelerindedir. Bu yöntem ile karmaşık şekilli parçaların sertlik ve kırılma mukavemetleri homojen olarak artırılır ve ısı mukavemetlendirilmiş camlarda

meydana gelen spontan kırılma gözlenmez. Proses sonrasında camlara kesme, delme gibi mekanik işlem uygulanabilir. Kimyasal mukavemetlendirilmiş camların basma gerilmeleri, darbe dirençleri, elastikiyetleri ve ısıl şok dirençleri yüksektir. Yöntemin dezavantajı ise proste kullanılan hammaddelerin fiyatlarının yüksek ve difüzyon kontrollü proses olduğu için iyon değişim sürelerinin uzun oluşudur (Gy, 2008; Karlsson ve diğ, 2010). Şekil 2.12’de ısıl ve kimyasal mukavemetlendirilen camlarda meydana gelen gerilmeler görülmektedir. Basma gerilmelerinin büyüklüğü mukavemeti belirlerken, çekme gerilmelerindeki büyüklük camın kırılma şeklini ifade eder.



Şekil 2.12 : Isıl ve kimyasal mukavemetlendirilmiş camlarda meydana gelen gerilmeler (Özgül, 2009).

İyon değişimi ile kimyasal mukavemetlendirme iki farklı teknik ile gerçekleştirilir;

- Isıl genişleme farkı ile yüzeyde basma gerilmesi oluşturulması,
- İyonik çap farkı ile yüzeyde basma gerilmesi oluşturulmasıdır (Karlsson, 2012).

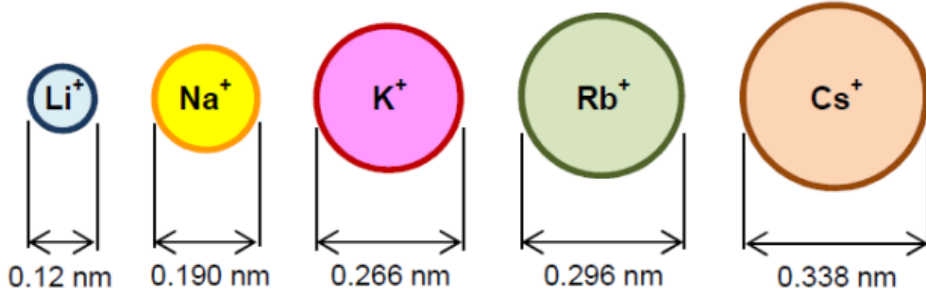
2.4.2.1 Isıl genişleme farkı etkisi

Cam geçiş sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleştirilen proste, cam yüzeyinde ısıl genişleme katsayısı düşük bir tabaka elde edilirken, yüzey altı yani camın iç bölgeleri yüksek ısıl genişleme özelliğini korur. Bu nedenle soğuma sırasında hızlıca büzülen iç bölgeler, yavaş soğuyan yüzey tabakası üzerinde kalıcı basma gerilmeleri oluşturur. Literatürde yer alan verilere dayanarak dealkalizasyon bu tür iyon değişimine örnek olarak verilebilir. Camın ağ yapısında bulunan hareketli Na^+ iyonları hidroklorik asit (HCl), sülfür dioksit (SO_2) ya da sülfür trioksit (SO_3)

asit-gaz atmosferi altında H^+ iyonlarıyla yer değiştirir. Aynı etki cam geçiş sıcaklığı üzerinde camda bulunan Na^+ iyonları ile dış kaynaktaki Li^+ iyonlarının yer değiştirmesinde de görülür. Bu yöntemin dezavantajı yüzey ve yüzey altı bölgelerdeki ısıl genleşme farklarının fazla olması durumunda ara yüzeyde iki cam bileşimi arasında keskin gerilme geçişlerinin görülebilmesidir (Karlsson, 2012).

2.4.2.2 İyonik çap farkı etkisi

Cam geçiş sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilen proseste, cam yüzeyi ve yüzeye yakın bölgelerde bulunan küçük çaplı hareketli alkali iyonların dış sistemdeki daha büyük çaplı hareketli alkali iyonlarla difüzyona bağlı olarak yer değiştirmesi prensibine dayanır. Küçük çaplı iyonların yerini dolduran büyük çaplı iyonlar yüzeyin kimyasal bileşiminin değişmesine yol açar ve camın ağ yapısında sıkıştırma etkisi yaratarak yüzeyde basma gerilmelerini meydana getirir (Kistler, 1962; Gy, 2008). Şekil 2.13'te iyon değişim prosesine katılan alkali iyonların çapları belirtilmektedir.



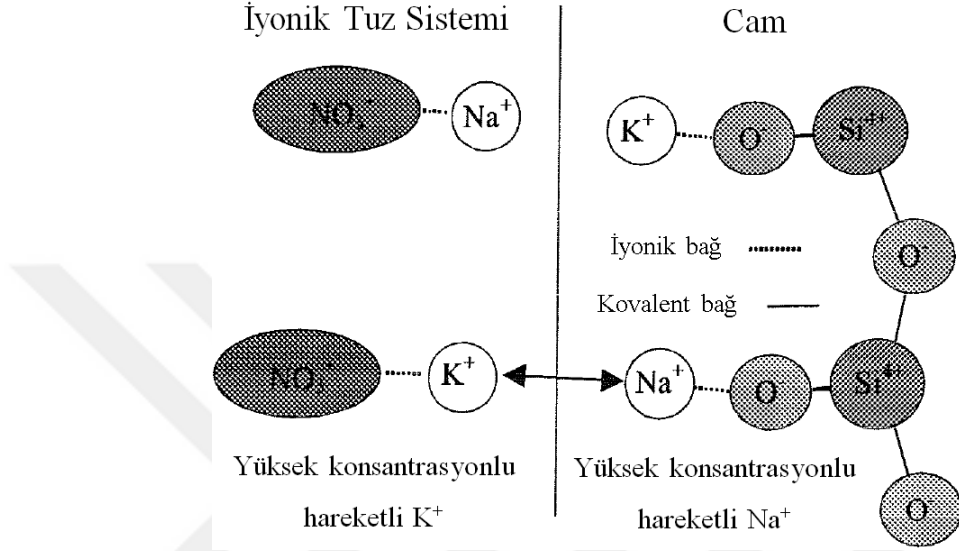
Şekil 2.13 : İyon değişimine katılan iyonların çapları (Yoshimura ve Cesar, 2015).

Yer değiştiren iyon çiftleri arasındaki çap büyüdükçe yüzeyde meydana gelen basma gerilmesi büyüklüğü buna bağlı olarak mukavemet artmaktadır. Çizelge 2.3'te kimyasal mukavemetlendirme prosesinde farklı iyonik çaplara sahip iyonlar arasındaki iyon değişimi sonucunda camların mukavemetleri kıyaslanmıştır.

Çizelge 2.3 : Farklı iyon değişim çiftleri ile gerçekleştirilen kimyasal mukavemetlendirme prosesi sonucu mukavemet değerleri (Karlsson ve diğ, 2010).

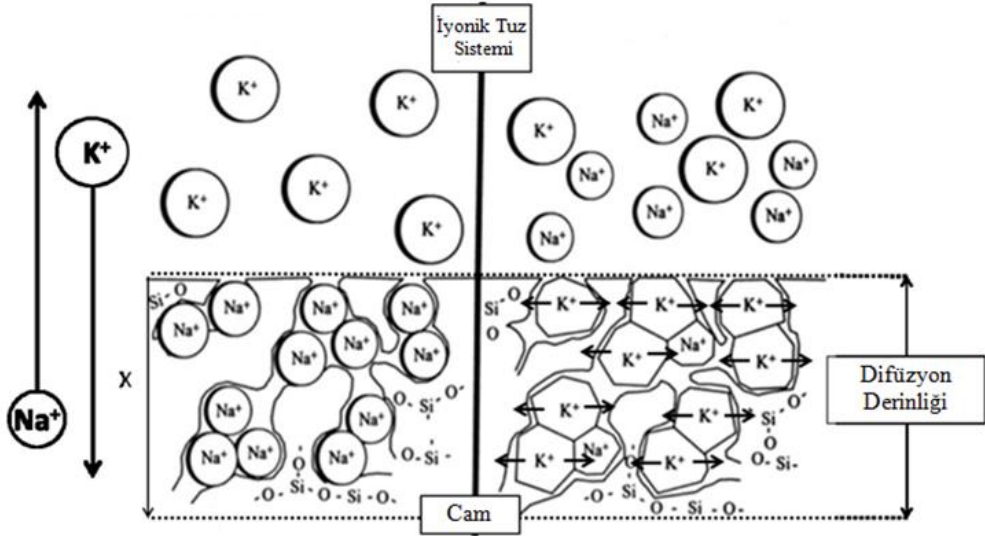
Numara	İyon Değişim Çiftleri	Mukavemet (MPa)
1	Na-Li	620
2	K-Na	1450
3	K-Li	2000
4	Rb-Li	2210
5	Cs-Li	3965

Literatürde yer alan kimyasal mukavemetlendirme çalışmalarında sodyum (Na^+) - potasyum (K^+) alkali iyon değişimi gerek endüstriyel alanlarda gerek deneysel çalışmalarda en çok üzerinde durulan iyon çiftidir. Şekil 2.14'te gösterildiği gibi camlarda ara yerlerde bulunan ve oksijen atomları ile elektrostatik çekim halinde olan hareketli Na^+ iyonları ile dış kaynakta iyonik tuz sisteminde yer alan K^+ iyonları cam geçiş sıcaklığının altında difüzyon hareketi ile yer değiştirir.



Şekil 2.14 : Na^+ - K^+ iyon değişimi (Bansal ve Doremus, 1986).

Na^+ - K^+ iyon değişimi birebir olarak gerçekleşmekte, Na^+ iyonlarının boşalttığı alanlara K^+ iyonları yerleşmektedir. Şekil 2.15'te gösterildiği gibi potasyum iyonunun çapının (0.266 nm) sodyum iyonunun çapından (0.190 nm) büyük olması sebebiyle camın ağ yapısında sıkıştırma etkisi yaratacaktır.



Şekil 2.15 : İyon değişim mekanizması (Varshneya ve Kreski, t.y.).

Prosesin cam geçiş sıcaklığının altında gerçekleşmesi ile camların ağ yapısında viskoz akma meydana gelmemesi ve ağ yapının bulunduğu durumu koruması sebebiyle yüzeyde basma gerilmeleri oluşur (Seaman ve diğ, 2014). Basma gerilmeleri yüzeyde bulunan yüzey çatlaklarını kapatma yönünde rol oynar ve camların kırılma mukavemetleri artırılır.

2.5 Pratik Uygulamaları

İyon değişimi ile camların kimyasal mukavemetlendirilmesi için endüstriyel alanlarda farklı pratik uygulamalar bulunmaktadır. Camın ergimiş tuz banyosuna daldırılması, tuz pastasının macun kıvamında cam yüzeyine kaplanması veya tuz pastasının viskozitesinin ayarlanarak cam yüzeyine püskürtülmesi sonucu prosesin uygulanması ve camın tuz buhar banyosuna maruz bırakılması bu uygulamalar arasında yer almaktadır.

2.5.1 Ergimiş tuz banyosuna daldırma

Cam geçiş sıcaklığının altında ve iyon değişimini sağlayan tuzun ergime sıcaklığının üzerinde gerçekleşen difüzyon kontrollü bir prostestir. Literatürde yer alan bilgilerde ergimiş tuz banyosu uygulamalarında ergime sıcaklıklarının düşük olması ve iyon değişim veriminin yüksek olması sebebiyle kullanılan nitrat tuzları Çizelge 2.4'te gösterilmiştir. Na^+ - K^+ iyon değişiminde tuz olarak potasyum nitrat (KNO_3) kullanılmaktadır. Ergimiş tuz banyosu uygulamalarında alkali iyonu içeren oksit esaslı silikat camlar, proses sıcaklığındaki ergimiş KNO_3 tuz banyosuna daldırılır.

Çizelge 2.4 : Ergimiş tuz banyosunda kullanılan nitrat tuzları (Rogoziński, 2012).

İyon	Tuz	$T_{\text{ergime}} (\text{°C})$
Li^+	LiNO_3	261
Na^+	NaNO_3	307
K^+	KNO_3	334
Rb^+	RbNO_3	310
Cs^+	CsNO_3	414

Ergimiş tuz banyosu uygulamalarında camlar sıvı faz içerisinde yer alan tuz banyosuna daldırıldıkları için cam ve ergimiş tuz arasındaki temas yüzeyi yüksektir. Bu yüzden iyon değişimi, diğer alternatif pratik uygulamalara oranla daha yüksek verimlerde gerçekleşmektedir.

Ergimiş tuz banyosu yöntemi sıcaklığa bağlı difüzyon kontrollü bir yöntem olduğundan dolayı iyon değişimi için uzun süreler gerekmektedir. İyon değişim hızının artırılması için ergimiş tuz banyosu içerisinde elektrik alanı oluşturularak difüzyon hızı diğer bir deyişle iyonların hareketliliği artırılır. Elektrik alan uygulaması dışında radyasyon veya mikrodalga destekleriyle de difüzyon hızını yani iyonların hareketlerini arttırmaya yönelik çalışmalarda mevcuttur (Varshneya, 2010a; Karlsson, 2012).

2.5.2 Tuz pastası ile kaplama

Alkali iyonu içeren tuzlarla pasta hazırlanarak, viskozitelerine göre camların yüzeyine püskürtme, daldırma veya mekaniksel olarak kaplanır. Cam yüzeyine kaplanan tuz pastası proses sıcaklığında iyon değişimine tabi tutulur. Tuz pastası çalışmalarında en çok kullanılan tuzlar potasyumun nitrat (KNO_3), potasyum klorür (KCl), potasyum sülfat (K_2SO_4) ve potasyum fosfat tuzlarıdır (K_3PO_4). Çizelge 2.5'te tuz pastası uygulamalarında kullanılan tuzların ergime sıcaklıkları belirtilmiştir. Uygulamalarda bu tuzların kombinasyonları ile ikili, üçlü veya daha fazla tuz sistemleriyle çalışılmaktadır (Watanabe, 1977). Tuz pastasında uygulamalarında iyon değişim verimliliğinin artırılması için kullanılan tuz kombinasyonlarının cam yüzeyine yüksek temas halinde olması gerekmektedir.

Çizelge 2.5 : Tuz pastası uygulamalarında kullanılan tuzlar (Watanabe, 1977).

Tuz	T_{ergime} (°C)
KNO_3	334
KCl	770
K_2SO_4	1069
K_2CO_3	891
K_3PO_4	1380

Literatürde yapılan çalışmalarda KNO_3 -KCl ikili tuz sistemlerinin tuz pastası uygulamalarında mukavemet değerlerinde en yüksek sonucu verdiği belirtilmektedir (Yunqiu ve diğ, 1986; Karlsson ve diğ, 2010).

2.5.3 Tuz buharı uygulaması

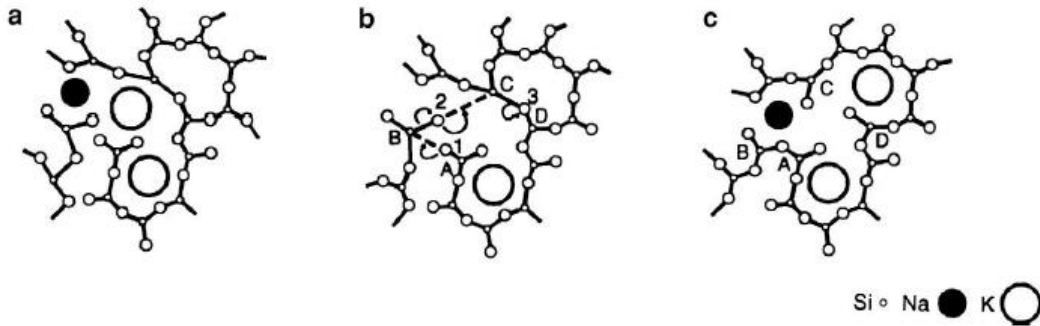
KNO_3 ve KCl iyonik tuzların buhar fazında cam yüzeyine maruz bırakılmasıyla gerçekleştirilmektedir. İyon değişimi buhar fazında gerçekleştiği için iyon değişim verimi düşüktür (Saggiaro ve Ziemath, 2006; Karlsson ve diğ, 2014).

2.6 Kimyasal Mukavemetlendirmeyi Etkileyen Parametreler

Kimyasal mukavemetlendirmenin derecesi yüzeyde oluşan basma gerilmesinin büyüklüğüne ve yüzeyden başlayarak iç kısımlara doğru ilerleyen iyon değişim tabakasının kalınlığına yani iyonların difüze olduğu derinliğine bağlıdır (Gomez ve diğ., 2011). Yüzeyde oluşan basma gerilmesinin büyüklüğü ve difüzyon derinliğini etkileyen parametrelerden aşağıda bahsedilmektedir.

2.6.1 Proses sıcaklığı ve süresi

İyon değişimi, difüzyon kontrollü bir proses olmasından dolayı sıcaklık ve süre, prosesi doğrudan etkileyen parametrelerdir. Proses sıcaklığı arttıkça, iyon değişimini sağlayan iyonların hareketliliği artar, buna bağlı olarak da difüzyon hızı artar. Dikkat edilmesi gereken nokta ise Şekil 2.16'da gösterildiği gibi cam geçiş sıcaklığına yakın sıcaklıklarda yapılan çalışmalarda cam yüzeyinde viskoz akmaya bağlı olarak camın ağ yapısı yeniden düzenlenir ve yüzey gerilim gevşemesi meydana gelir. Bunun sonucunda iyon değişimi sonrasında yüzeyde oluşan basma gerilmesinin büyüklüğü düşer (Varshneya, 2010b).



Şekil 2.16 : Cam geçiş sıcaklığına yakın sıcaklıklarda meydana gelen yüzey gerilim gevşemesi (Varshneya, 2010b).

Proses süresi arttıkça, hareketli iyonlar camın iç bölgelerine doğru ilerleyerek difüzyon derinliği yani basma gerilmesinin oluşturulduğu tabaka kalınlığı arttıracaktır.

2.6.2 Camın kimyasal bileşimi

Camın kimyasal bileşimindeki küçük değişiklikler difüzyonu buna bağlı olarak da iyon değişim verimini etkilemektedir. İyon değişimi camın yapısında bulunan alkali hareketli iyonlarla gerçekleştiği için camın kimyasal bileşiminde yeteri kadar alkali

iyon bulunmalıdır (Gomez ve diğ, 2011). İyon değişiminin sağlanabilmesi için camın kimyasal bileşiminde minimum % 10 sodyum oksit (Na_2O) bulunmalıdır. İyon değişim yönteminde kullanılan cam türleri genellikle oksit esaslı borosilikat, alümina silikat ve soda kireç camlardır (Varshneya, 2010a). Morozumi ve diğ. (2015), dört farklı kimyasal bileşime sahip silikat camları (soda kireç, alümina silikat, borosilikat, alümina borosilikat), KNO_3 tuzu kullanarak ergimiş tuz banyosu uygulamasıyla kimyasal mukavemetlendirmiş, mukavemetlerini dört nokta eğme ve eş iki eksenli eğme mukavemeti testi ile tayin etmiştir. Proses sonrası mukavemetlerinin önemli ölçüde cam bileşimlerine bağlı olduğunu belirtmişlerdir. Leboeuf ve diğ. (2013), iki farklı kimyasal bileşime sahip soda kireç camları KNO_3 tuzu kullanarak ergimiş tuz banyosu uygulamasıyla kimyasal mukavemetlendirmiş, SEM/EDS analizi ile difüzyon derinliklerini tayin etmişlerdir. Camın kimyasal bileşiminde toplam alkali oranının difüzyon derinliğinde önemli olduğunu vurgulamışlardır.

2.6.3 Uygulamada kullanılan tuzların bileşimi

Ergimiş tuz banyosu uygulamalarında yüksek saflıktaki potasyum nitrat (KNO_3) tuzları kullanılır. Tuz banyosunda yer alan diğer impüriteler veya ilave edilen katkı maddeleri, cam ve tuz banyosu arasındaki difüzyonu aynı zamanda iyon değişim verimini etkileyecektir (Xiangchen ve diğ, 1986). Sglavo (2015), altı farklı ticari kalitede ve yüksek saflıkta potasyum nitrat (KNO_3) tuzları kullanarak soda kireç camları ergimiş tuz banyosu uygulamasıyla kimyasal mukavemetlendirilmiş, tuzların iyon değişimine etkisini incelenmiştir. Numenelere uygulanan iki eksenli eğme mukavemeti testi sonunda altı farklı ergimiş tuz banyosunda kimyasal mukavemetlendirilen camların mukavemetlerinin işlem görmemiş cam numunelere göre 2 ile 3 katına çıktığını tespit etmiştir. Numunelerin mukavemetinde görülen değişmeler tuz banyosu bileşiminin önemli ölçüde etkili olduğunu göstermiştir.

Tuz pastası uygulamalarında kullanılan tuzların bileşimleri ve difüzyon hızını arttırmak için pastaya ilave edilen katkı malzemeleri (kil, yüzey aktifleştirici madde vb.) iyon değişim hızları etkileyecektir. Literatürdeki çalışmalarda tuz pastası uygulamalarında proses sıcaklığında sıvı fazda olan tuz sistemlerinin cam yüzeyinden akmaması için sıvı absorban özelliği gösteren bağlayıcıların kullanılabileceği belirtilmiştir (Patschger ve diğ, 2015). Yunqiu ve diğ. (1986), KCl - KNO_3 ve KCl - ZnCl_2 ikili tuz sistemlerini kullanarak tuz pastası uygulamasıyla soda

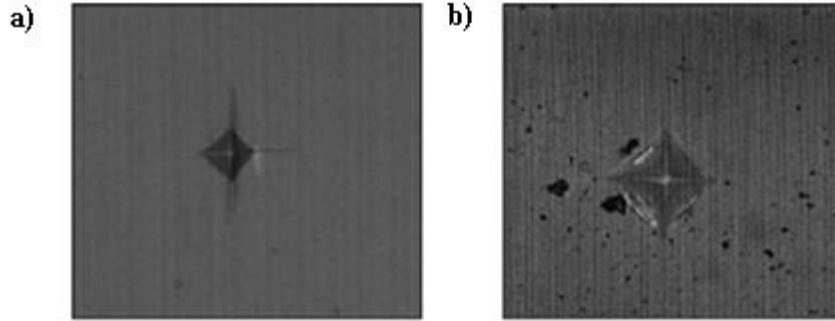
kireç camları kimyasal mukavemetlendirmiş, KCl-KNO₃ ikili tuz sistemi ile yapılan çalışmaların camların mekanik mukavemetini daha çok arttırdığını göstermişlerdir.

2.6.4 Cam yüzey özellikleri

Cam yüzeyinde bulunan kusurlar (çizik, kırık vb.) veya kirler, ergimiş tuz banyosu veya tuz pastası uygulamalarında cam yüzeyi ile temas derecesini düşürecektir. Bu da iyon değişiminin, cam yüzeyinde homojen olarak gerçekleşmemesine ve iyon değişim veriminin düşmesine yol açacaktır.

2.7 Kimyasal Mukavemetlendirilen Camlarla İlgili Literatürdeki Çalışmalar

Garza-Mendez ve diğ. (2007), yaptıkları çalışmada 1 mm kalınlığındaki ağırlıkça % SiO₂-Na₂O-CaO-MgO-Al₂O₃-K₂O kimyasal bileşimine soda kireç esaslı silikat camları ergimiş KNO₃ banyosu uygulamasıyla 400°C sıcaklıkta 24 saat süre ile kimyasal mukavemetlendirmişlerdir. Şekil 2.17'de görüldüğü gibi MicroVickers sertlik cihazı ile işlem görmemiş ve mukavemetlendirilen camlara 500 gram yük uygulanarak camların sertliği ölçülmüş ve karşılaştırılmıştır.



Şekil 2.17 : a) İşlem görmemiş b) kimyasal mukavemetlendirilmiş.

Çizelge 2.6'da yer alan sertlik ölçümleri ile kimyasal mukavemetlendirilen camların sertliklerinin işlem görmemiş numuneye göre arttığını, çatlak oluşumu ve ilerlemesinin engellendiğini gözlemlemişlerdir.

Çizelge 2.6 : İşlem görmemiş ve kimyasal mukavemetlendirilmiş camların sertlik değerleri.

Durum	Uygulanan Yük (kg)	Mikrosertlik (HV)
İşlem görmemiş	0.5	579.5
Kimyasal mukavemetlendirilmiş	0.5	727.5

Sglavo (2015) tarafından yapılan çalışmada ağırlıkça % 71,4 SiO₂ % 13,9 Na₂O % 9,1 CaO % 4,1 MgO % 1 Al₂O₃ % 0,3 K₂O % 0,2 SO₃ kimyasal bileşimine sahip 4 mm kalınlığındaki soda kireç camlar ergimiş tuz banyosu uygulamasıyla, iyon değişimi sonunda kimyasal mukavemetlendirilmiştir. Çalışmada altı farklı ticari kalitede ve yüksek saflıkta potasyum nitrat (KNO₃) tuzu kullanılarak, tuzların iyon değişimine etkisi incelenmiştir. Proses sıcaklığının belirlenmesi için numunelerin cam geçiş sıcaklığı diferansiyel termal analiz (Differential Scanning Calorimeter-DSC) cihazı ile belirlenmiş ve 572°C olarak saptanmıştır. Cam numunelere, 450°C olan proses sıcaklığında altı farklı tuz banyosu, 4 ve 24 saat olarak iki farklı süre parametresiyle iyon değişim prosesi uygulanmıştır. İyon değişimi gerçekleşmiş numunelerin mukavemetleri iki eksenli eğme mukavemeti (Ring-on-ring) testi ile saptanmış, yüzey gerilmesi ölçüm (Surface Stress Meter-FSM) cihazı ile camların yüzeyinde oluşturulan basma gerilmeleri tayin edilmiş, taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope-SEM) ile kesit analizi yapılarak iyonların difüze olduğu derinlikler belirlenmiştir. Numunelere uygulanan iki eksenli eğme mukavemeti testi sonunda altı farklı ergimiş tuz banyosunda 4 saat ve 24 saat süreyle kimyasal mukavemetlendirilen camların mukavemetlerinin işlem görmemiş cam numunelere göre 2 ile 3 katına çıktığı bulunmuştur. Süre arttıkça iyon değiştiren çiftler artacağından mukavemetin de artacağı sonucuna varılmıştır. Numunelerin mukavemetinde görülen değişimler sürenin yanında tuz banyosu bileşiminin de önemli ölçüde etkili olduğunu göstermiştir. Yüzey gerilmesi ölçüm cihazında ise süre arttıkça yüzeyde gerilim gevşemesi artacağı için yüzeydeki basma gerilmesi büyüklüğünün de düştüğü saptanmıştır. Taramalı elektron mikroskobu ile kesit analizinde 4 saatlik süre sonunda numunelerde 13 ile 16 mikron arasında, 24 saatlik süre sonunda 28-35 mikron arasında difüzyon derinliği ölçülmüştür. Bu değişimlerin tuz banyosu bileşiminden kaynaklandığı belirtilmiştir. Ayrıca süre arttıkça difüze olan iyon sayısı artacağından difüzyon derinliğinin de arttığı gözlenmiştir.

Wang ve diğ. (2008), yaptıkları çalışmada ağırlıkça % 72,9 SiO₂ % 12,9 Na₂O % 8,4 CaO % 3,8 MgO % 1 Al₂O₃ % 0,2 K₂O kimyasal bileşimine sahip 3 mm kalınlığındaki soda kireç camları ergimiş KNO₃ banyosu uygulamasıyla 410-520°C sıcaklık ve 1-24 saat aralıklarında kimyasal mukavemetlendirmişlerdir. Atomik kuvvet mikroskobu (Atomic Force Microscope-AFM) ile camların yüzey morfolojileri görüntülenmiş, elektron prob mikro analiz cihazı (Electron Probe Micro

Analyzer-EPMA) ile de K^+ ve Na^+ iyonlarının konsantrasyon dağılımlarını incelemişlerdir. Atomik kuvvet mikroskobu ile yüzey morfoloji görüntülerinde proses sonrası mikro çatlakların boyutunun ve derinliğinin azaldığı, yüzeyin daha homojen bir görünüme sahip olduğu belirtilmiştir. Elektron prob mikro analizi ile de süre ve sıcaklığın difüzyon derinliğine etkisini incelemişlerdir. Sürenin karekökünün difüzyon derinliğiyle orantılı olduğunu ve sıcaklığında eksponansiyel olarak değiştiğini söylemişlerdir.

Karlsson ve diğ. (2009) tarafından yapılan bir diğer çalışmada ağırlıkça % 72,5 SiO_2 % 13,7 Na_2O % 9,12 CaO % 4,14 MgO % 0,13 Al_2O_3 % 0,04 K_2O % 0,25 SO_3 kimyasal bileşimine sahip 4 mm kalınlığındaki soda kireç camlar tuz pastası uygulamasıyla, iyon değişimi sonunda kimyasal mukavemetlendirilmiştir. Çalışmada yüksek saflıkta potasyum nitrat (KNO_3) ve potasyum klorür (KCl) tuzları kullanılmıştır. Ağırlıkça $KNO_3:KCl$ (2:1) ve $KNO_3:KCl$ (1:2) tuz pastası bileşimleri saf su ile macun kıvamına getirilerek cam yüzeyine spatula ile kaplanmıştır. Proses için cam geçiş sıcaklığı dilatometre ile $555^\circ C$ olarak belirlenmiş ve cam numuneler 460 , 480 , 500 ve $520^\circ C$ sıcaklıklarda iki farklı tuz pastası bileşimi için 10 saat kimyasal mukavemetlendirilmiştir. İki farklı tuz pastası bileşiminin yüzeye kaplanması sonucu proses sıcaklığında iyon değişimine maruz bırakılan camların difüzyon derinlikleri yüzey aşındırma hücresi (Surface Ablation cell-SAC) ile ölçülmüştür. Yapılan analiz sonucunda tuz pastası uygulamasında elde edilen difüzyon derinliklerinin ergimiş tuz banyosu uygulamalarında elde edilen difüzyon derinliklerine benzer sonuçlar verdiğini söylemişlerdir.

Watanabe ve diğ. (1977) tarafından yapılan 4,021,218 numaralı patent çalışmasında % 72 SiO_2 % 14 Na_2O % 10 CaO % 0,4 MgO % 2 Al_2O_3 % 1 K_2O kimyasal bileşimindeki soda kireç camlar tuz pastası uygulamasıyla kimyasal mukavemetlendirilmiştir. KNO_3 , KCl ve K_2SO_4 tuzları ile yapılan çalışmada tuzların tekli, ikili ve üçlü bileşim oranlarıyla çalışılmış ve pastanın viskozitesi ayarlanarak $130^\circ C$ ön ısıtılmış camların yüzeylerine püskürtülmüştür. Tuz pastasıyla kaplanan camlara $500^\circ C$ sıcaklıkta 1 saat süreyle iyon değişim prosesi uygulanmıştır. İyon değişimi uygulanan camların yüzeyde oluşan basma gerilmesi büyüklükleri ve basma gerilmesi tabaka kalınlıkları polarizasyon mikroskobu kullanılarak ölçülmüştür. Sonuçlara bakıldığında tek tuz bileşimleri ile yapılan çalışmalarda basma gerilmesi büyüklük ve kalınlıklarının düşük olduğu özellikle KNO_3 ve KCl tuzları ile yapılan

ikili bileşimlerde en yüksek sonuçların elde edildiği bildirilmiştir. Proses sıcaklığında KNO_3 tuzunun sıvı fazda olmasından dolayı yüzeyden akmasının engellenmesi için KCl tuzunun artan bileşimleri ile çalışılması gerektiği söylenmiştir.





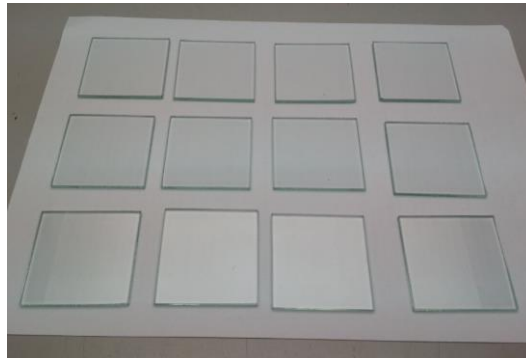
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışma kapsamında molce % 72,50 SiO₂ % 12,97 Na₂O % 9,21 CaO % 1,32 MgO % 2,26 Al₂O₃ % 1,50 K₂O bileşiminde, 50*50 mm boyutlarında 3 ve 6 mm et kalınlığındaki ticari soda kireç camlar ergimiş tuz banyosu ve tuz pastası uygulamalarıyla kimyasal mukavemetlendirilmiş, ardından elde edilen camların karakterize edilmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda referans (işlem görmemiş) cam numuneye ısıl analiz uygulanarak kimyasal mukavemetlendirilecek camlar için gereken proses sıcaklığı belirlenmiş, kimyasal mukavemetlendirme sonucu elde edilen numunelerin mukavemetleri tespit edilmiş, sertlikleri ölçülmüş ve difüzyon derinlikleri tayin edilmiştir.

3.1 Numunelerin Hazırlanması

3.1.1 Ergimiş tuz banyosu

Soda kireç camların eş iki eksenli eğme mukavemeti (Ring-on-ring) testi ile mukavemetlerini belirlemek için teste uygun numune boyutları ASTM (C1499-09) standardına göre belirlenmiş ve Şekil 3.1'de görüldüğü gibi ergimiş tuz banyosu uygulamalarında 3 ve 6 mm kalınlığındaki cam numunelerle çalışılmıştır.



Şekil 3.1 : Soda kireç cam numuneler.

Cam numunelerin kesim yüzeyleri silisyum karbür (SiC) zımpara kağıdı (P320) ile zımparalandıktan sonra Şekil 3.2'de görüldüğü gibi ultrasonik banyoda 15 dakika saf su ve ardından etil alkol ile temizlenip kurutulmuştur. Ergimiş tuz banyosu uygulamalarında deneysel çalışmalar 12 adet numune ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.2 : Ultrasonik banyo.

Ergimiş tuz banyosu uygulamalarında yüksek saflıktaki potasyum nitrat (KNO_3 , % 99 saflık, Merck) tuzu kullanılmıştır. Ergime sıcaklığı $335^\circ C$ olan KNO_3 tuzu hazne içerisinde Şekil 3.3'te belirtilen fırına şarj edilerek proses sıcaklığı olarak seçilen $450^\circ C$ sıcaklığa ısıtılıp ergitilmiştir.



Şekil 3.3 : Kimyasal mukavemetlendirmede kullanılan fırın.

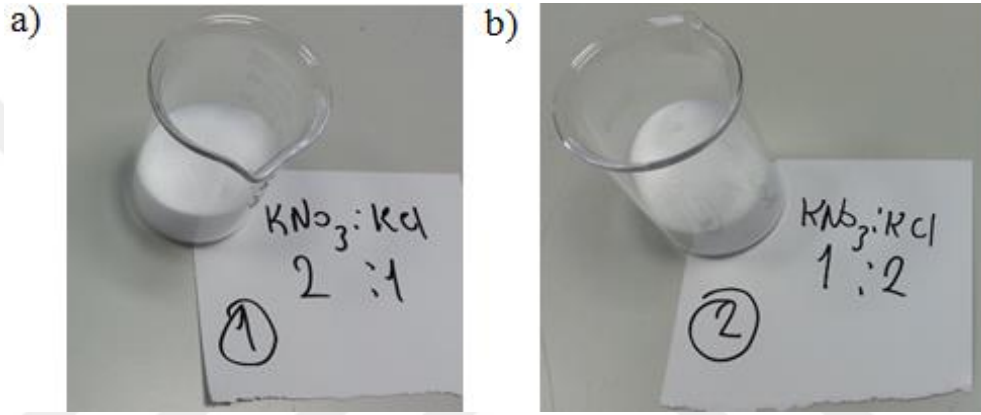
Cam numuneler hazne içerisindeki ergimiş KNO_3 banyosuna daldırılmadan önce meydana gelebilecek ısıl distorsiyonu engellemek için proses sıcaklığı olan $450^\circ C$ 'ye ön ısıtılmıştır. Ön ısıtılmış camlar, fırındaki hazne içerisine daldırılarak 6, 12 ve 24 saat süreyle iyon değişim prosesi sonunda kimyasal mukavemetlendirilmiştir.

Süre sonunda hazne içerisinden alınan camlardaki ısıl distorsiyonu engellemek için numuneler fırın koşullarında yavaş soğutulmuştur. Soğutulma işleminden sonra cam numuneler ultrasonik banyoda 15 dakika saf su ve ardından etil alkol ile temizlenip kurutulmuştur. Ergimiş tuz banyosu ve bundan sonra bahsedilecek olan tuz pastası uygulamalarında, proses öncesi ve sonrası cam numunelere uygulanacak temizleme yöntemleri aynıdır.

3.1.2 Tuz pastası

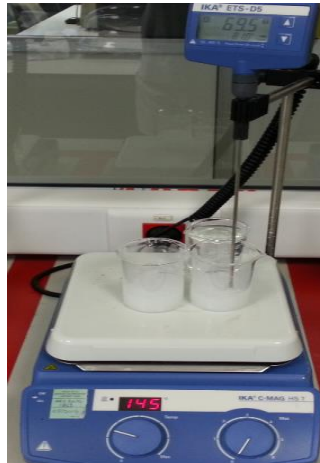
Tuz pastası uygulamalarında yüksek saflıktaki potasyum nitrat (KNO_3 , % 99 saflık, Merck) ve potasyum klorür (KCl , % 99 saflık, Merck) tuzları kullanılarak, 3 ve 6 mm kalınlıktaki soda kireç camlarla çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar ergimiş tuz banyosu uygulamasında olduğu gibi 12 adet numune üzerinden yapılmıştır.

Şekil 3.4'te görüldüğü gibi % ağırlıkça $\text{KNO}_3:\text{KCl}$ (2:1) ve $\text{KNO}_3:\text{KCl}$ (1:2) tuz bileşimlerini oluşturmak için tuzlar, hassas terazide tartılıp homojen bir şekilde karıştırılmıştır.



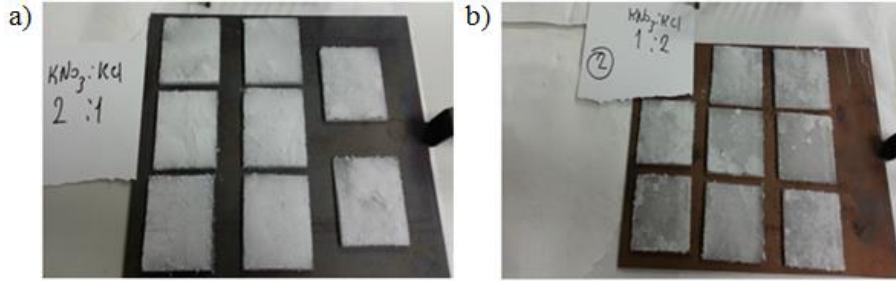
Şekil 3.4 : a) % Ağırlıkça $\text{KNO}_3:\text{KCl}$ (2:1) ve b) % ağırlıkça $\text{KNO}_3:\text{KCl}$ (1:2) bileşimindeki tuzlar.

Tuz bileşimlerine saf su ilave edilerek pasta haline getirilmiş ardından Şekil 3.5'te görüldüğü gibi 80°C sıcaklığa ısıtılmıştır.



Şekil 3.5 : 80°C sıcaklığa ısıtılan tuz pastaları.

Şekil 3.6'da görüldüğü gibi ısıtılan tuz pastaları, 3 ve 6 mm kalınlıktaki cam numunelerin yüzeylerine spatula yardımıyla kaplanmıştır.



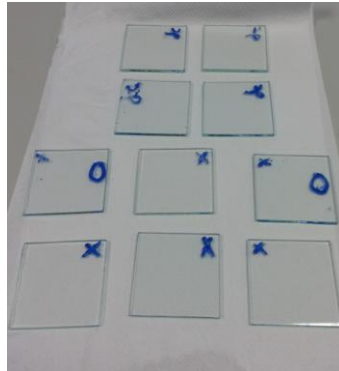
Şekil 3.6 : a) % Ağırlıkça $KNO_3:KCl$ (2:1) ve b) % ağırlıkça $KNO_3:KCl$ (1:2) tuz bileşimlerini içeren pastaların cam yüzeyine kaplanması.

Isıtılan tuz pastaları ve cam numuneler arasındaki sıcaklık farkından dolayı pastanın cam yüzeye daha iyi yapışması sağlanmaktadır. Şekil 3.7’de görüldüğü gibi cam yüzeylere yağ kaplanan pastalar kurutularak fırına şarj edilmiştir.



Şekil 3.7 : Fırına şarj edilen tuz pastası kaplı cam numuneler.

Tuz pastası uygulaması ile camların kimyasal mukavemetlendirilmesi için $450^{\circ}C$ sıcaklıkta 6, 12 ve 24 saat süre ile iyon değişim prosesi uygulanmıştır. Süre sonunda camlarda oluşabilecek ısıl distorsiyonları engellemek amacıyla numuneler fırın koşullarında yavaş soğutulmuştur. Şekil 3.8’de tuz pastası uygulamasıyla kimyasal mukavemetlendirilen cam numuneler gösterilmiştir.



Şekil 3.8 : Tuz pastası uygulamasıyla kimyasal mukavemetlendirilen camlar.

% Ağırlıkça $KNO_3:KCl$ (2:1) tuz bileşimine ağırlıkça % 5-10-20 oranlarında kaolin kili (BASF) katkılandırılması ile üç farklı ve % ağırlıkça $KNO_3:KCl$ (1:2) içeren tuz bileşimine ağırlıkça % 10 oranında kaolin katkılandırılması yapılarak toplam dört tuz pastası hazırlanmış ve pastaların sıcaklığı $80^{\circ}C$ sıcaklığa ısıtılmıştır. Isıtılan kaolin katkılı pastalar, 6 mm kalınlıktaki cam numunelerin yüzeylerine spatula ile kaplanmıştır. Kaolin katkılı tuz pastası uygulaması ile fırına şarj edilen cam numunelerin mukavemetlendirilmesi için $450^{\circ}C$ sıcaklıkta 6, 12 ve 24 saat süre ile iyon değişim prosesi uygulanmıştır.

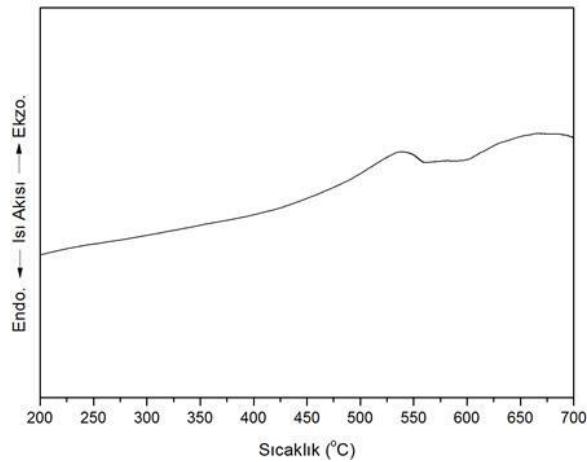
3.2 Isıl Analiz

Ergimiş tuz banyosu ve tuz pastası uygulamalarında kullanılacak soda kireç camlar için proses sıcaklığının belirlenmesi amacıyla diferansiyel termal analiz tekniği kullanılmıştır. Şekil 3.9'da görülmekte olan PerkinElmer™ Diamond TG/DTA cihazı kullanılarak ısıl analiz gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.9 : PerkinElmer™ Diamond TG/DTA cihazı.

Referans numuneye uygulanan analiz sonucunda elde edilen DTA termogramı Şekil 3.10'da verilmiştir.



Şekil 3.10 : Referans numunenin DTA termogramı.

Referans numunenin, DTA termogramında görüldüğü gibi cam geçiş sıcaklığı 549°C olarak tespit edilmiştir. Ergimiş tuz banyosu ve tuz pastası uygulamalarında kullanılacak cam numuneler için proses sıcaklığı 450°C olarak seçilmiştir.

3.3 Eş İki Eksenli Eğme Mukavemeti (Ring-on-ring) Testi

Eğme mukavemetlerinin belirlenmesi amacıyla ergimiş tuz banyosu ve tuz pastası uygulamalarıyla kimyasal mukavemetlendirilen tüm numuneler Şekil 3.11’de görüldüğü gibi eş iki eksenli eğme mukavemeti testine tabi tutulmuş ve Instron 5900R cihazına ring-on-ring aparatları takılarak numunelere 1mm/dk hızla eğme uygulanmıştır. ASTM (C1499-09) standartına göre en az 10 adet numune üzerinden test gerçekleştirilmiştir.

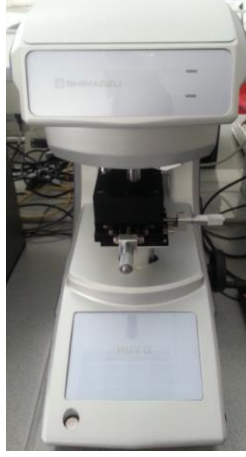


Şekil 3.11 : Eş iki eksenli eğme mukavemeti testi.

Ergimiş tuz banyosu uygulaması ile işlem gören tüm numunelerin cam kalınlığına ve iyon değişim süresine bağlı olarak mukavemet değerleri incelenmiş ve karşılaştırılmıştır. Tuz pastası uygulaması ile işlem gören numunelerin ise cam kalınlığına, pasta bileşimine ve iyon değişim süresine bağlı olarak mukavemet değerleri irdelenmiştir.

3.4 Sertlik Ölçümleri

Numunelerin sertliklerinin belirlenmesi amacıyla sertlik ölçümleri Şekil 3.12’de gösterilen Shimadzu micro Vickers sertlik cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numunelerin altı farklı bölgesinden 10 saniye boyunca 300 gram yük uygulanarak sertlik ölçümleri alınmıştır.



Şekil 3.12 : Shimadzu HMV-G micro vickers sertlik cihazı.

Ergimiş tuz banyosu uygulaması ile mukavemetlendirilen tüm numunelerin cam kalınlığına ve iyon değişim süresine bağlı olarak sertlik değerleri tespit edilmiş ve karşılaştırılmıştır. Tuz pastası uygulaması ile mukavemetlendirilen numunelerin ise cam kalınlığına, pasta bileşimine ve iyon değişim süresine bağlı olarak sertlik değerleri irdelenmiştir.

3.5 SEM/EDS Kesit Analizi

Kimyasal mukavemetlendirilen tüm numunelerin kesitlerinden iyonların difüze olduğu derinlik tayininde Şekil 3.13'te görülen Zeiss Supra™ 55VP Taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmış ve Bruker XFlash® 6|10 EDS ile numunelerin kesitinden 50 mikron (μm) boyunca ve 1000X büyütmede analiz gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.13 : Zeiss Supra™ 55VP taramalı elektron mikroskobu.

Kimyasal mukavemetlendirilen tüm numunelerin difüzyon derinlikleri belirlenmiş, ergimiş tuz banyosu uygulaması ile mukavemetlendirilen numunelerin cam kalınlığına ve iyon değişim süresine bağlı olarak Na^+ - K^+ iyon geçişlerinin

sağlandığı difüzyon derinlikleri incelenmiş ve karşılaştırılmıştır. Tuz pastası numunelerinin ise cam kalınlığına, pasta bileşimine ve iyon değişim süresine bağlı olarak difüzyon derinlikleri belirlenmiş ve karşılaştırılmıştır.



4. DENEYSEL SONUÇLAR

4.1 Ergimiş Tuz Banyosu

4.1.1 Kalınlığı 3 mm olan numuneler

450°C sıcaklıkta 6, 12 ve 24 saat süreyle ergimiş KNO₃ banyosu uygulamasıyla iyon değişim prosesi sonunda kimyasal mukavemetlendirilen 3 mm kalınlığındaki cam numunelerin eş iki eksenli eğme mukavemeti testi sonucu elde edilen mukavemet değerleri Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1 : Ergimiş tuz banyosu uygulamasıyla mukavemetlendirilen 3 mm kalınlıktaki numunelerin süreye bağlı mukavemet değerleri.

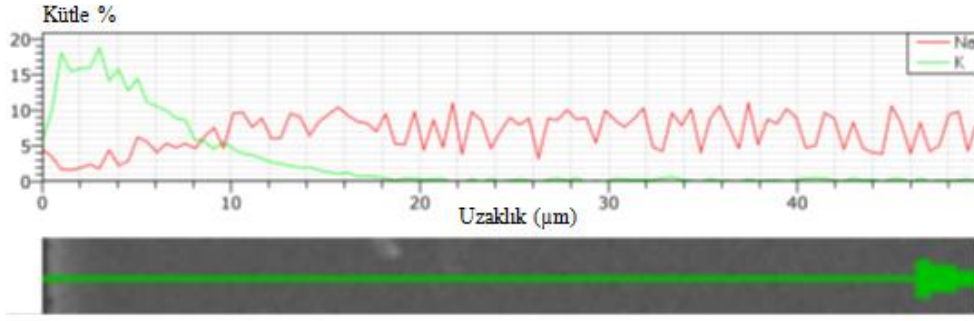
Mukavemet (MPa)	Referans	6 sa	12 sa	24 sa
Ortalama	77	288	360	458
Standart Sapma	11	53	39	57

450°C sıcaklıkta 6, 12 ve 24 saat süreyle ergimiş KNO₃ banyosu uygulamasıyla iyon değişim prosesi sonunda kimyasal mukavemetlendirilen 3 mm kalınlığındaki cam numunelerin sertlik ölçümleri sonucu elde edilen sertlik değerleri Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2 : Ergimiş tuz banyosu uygulamasıyla mukavemetlendirilen 3 mm kalınlıktaki numunelerin süreye bağlı sertlik değerleri.

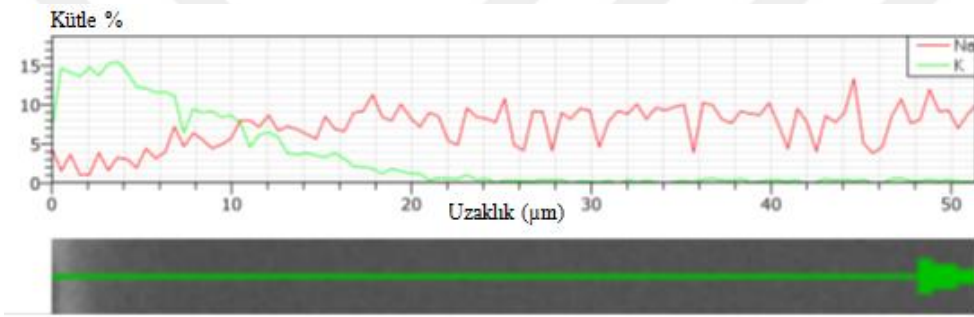
SERTLİK (HV)	Referans	6 sa	12 sa	24 sa
Ortalama	511	575	581	585
Standart Sapma	2	2	3	2

Şekil 4.1’de 450°C sıcaklıkta 6 saat süre ile ergimiş KNO₃ banyosu uygulamasıyla kimyasal mukavemetlendirilen 3 mm kalınlığındaki soda kireç cam numunenin SEM/EDS kesit analizi yer almaktadır.



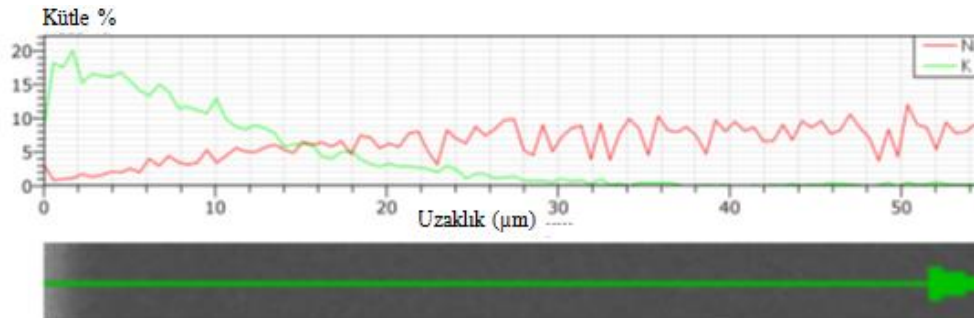
Şekil 4.1 : 450°C sıcaklıkta 6 saat süre ile ergimiş KNO₃ banyosu uygulamasıyla mukavemetlendirilen 3 mm kalınlıktaki numunenin SEM/EDS kesit analizi.

Şekil 4.2’de 450°C sıcaklıkta 12 saat süre ile ergimiş KNO₃ banyosu uygulamasıyla kimyasal mukavemetlendirilen 3 mm kalınlığındaki soda kireç cam numunenin SEM/EDS kesit analizi yer almaktadır.



Şekil 4.2 : 450°C sıcaklıkta 12 saat süre ile ergimiş KNO₃ banyosu uygulamasıyla mukavemetlendirilen 3 mm kalınlıktaki numunenin SEM/EDS kesit analizi.

Şekil 4.3’te 450°C sıcaklıkta 24 saat süre ile ergimiş KNO₃ banyosu uygulamasıyla kimyasal mukavemetlendirilen 3 mm kalınlığındaki soda kireç cam numunenin SEM/EDS kesit analizi yer almaktadır.



Şekil 4.3 : 450°C sıcaklıkta 24 saat süre ile ergimiş KNO₃ banyosu uygulamasıyla mukavemetlendirilen 3 mm kalınlıktaki numunenin SEM/EDS kesit analizi.

SEM/EDS kesit analizi ile ergimiş KNO₃ banyosu uygulamasıyla 450°C sıcaklıkta 6, 12 ve 24 saat iyon değişim süreleri sonunda 3 mm kalınlıktaki cam numunelerde elde edilen difüzyon derinlikleri Çizelge 4.3’te verilmiştir.

Çizelge 4.3 : Ergimiş KNO₃ banyosu uygulamasıyla mukavemetlendirilen 3 mm kalınlıktaki numunelerin süreye bağlı difüzyon derinlikleri.

Numuneler	Difüzyon Derinliği (µm)
6 sa	18
12 sa	24
24 sa	33

4.1.2 Kalınlığı 6 mm olan numuneler

450°C sıcaklıkta 6, 12 ve 24 saat süreyle ergimiş KNO₃ banyosu uygulamasıyla iyon değişim prosesi sonunda kimyasal mukavemetlendirilen 6 mm kalınlığındaki cam numunelerin eş iki eksenli eğme mukavemeti testi sonucu elde edilen mukavemet değerleri Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.4 : Ergimiş tuz banyosu uygulamasıyla mukavemetlendirilen 6 mm kalınlıktaki numunelerin süreye bağlı mukavemet değerleri.

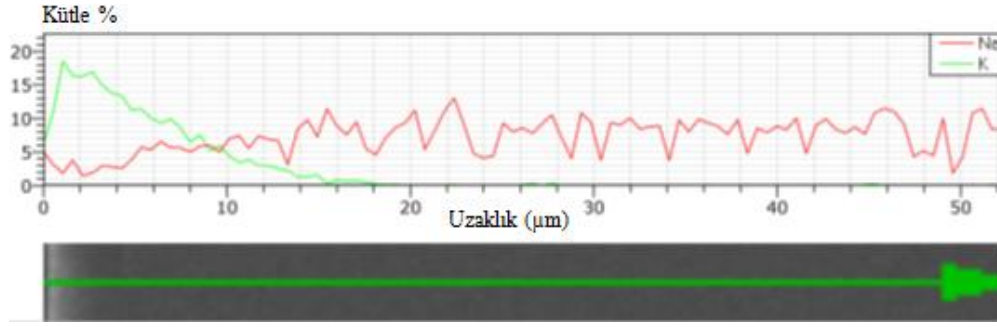
Mukavemet (MPa)	Referans	6 sa	12 sa	24 sa
Ortalama	110	277	384	574
Standart Sapma	11	20	48	46

450°C sıcaklıkta 6, 12 ve 24 saat süreyle ergimiş KNO₃ banyosu uygulamasıyla iyon değişim prosesi sonunda kimyasal mukavemetlendirilen 6 mm kalınlığındaki cam numunelerin sertlik ölçümleri sonucu elde edilen sertlik değerleri Çizelge 4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4.5 : Ergimiş tuz banyosu uygulamasıyla mukavemetlendirilen 6 mm kalınlıktaki numunelerin süreye bağlı sertlik değerleri.

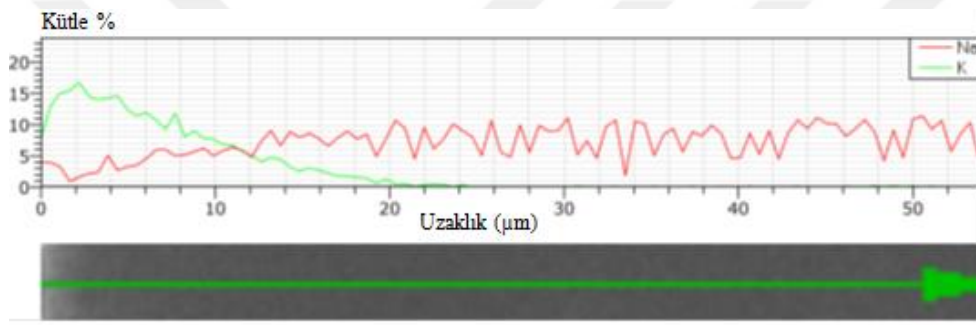
SERTLİK (HV)	Referans	6 sa	12 sa	24 sa
Ortalama	515	571	580	584
Standart Sapma	7	2	4	3

Şekil 4.4'te 450°C sıcaklıkta 6 saat süre ile ergimiş KNO₃ banyosu uygulamasıyla kimyasal mukavemetlendirilen 6 mm kalınlığındaki soda kireç cam numunenin SEM/EDS kesit analizi yer almaktadır.



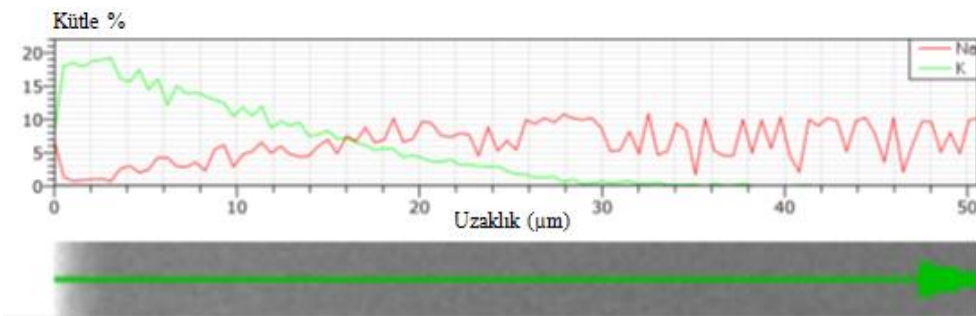
Şekil 4.4 : 450°C sıcaklıkta 6 saat süre ile ergimiş KNO₃ banyosu uygulamasıyla mukavemetlendirilen 6 mm kalınlıktaki numunenin SEM/EDS kesit analizi.

Şekil 4.5'te 450°C sıcaklıkta 12 saat süre ile ergimiş KNO₃ banyosu uygulamasıyla kimyasal mukavemetlendirilen 6 mm kalınlığındaki soda kireç cam numunenin SEM/EDS kesit analizi yer almaktadır.



Şekil 4.5 : 450°C sıcaklıkta 12 saat süre ile ergimiş KNO₃ banyosu uygulamasıyla mukavemetlendirilen 6 mm kalınlıktaki numunenin SEM/EDS kesit analizi.

Şekil 4.6'da 450°C sıcaklıkta 24 saat süre ile ergimiş KNO₃ banyosu uygulamasıyla kimyasal mukavemetlendirilen 6 mm kalınlığındaki soda kireç cam numunenin SEM/EDS kesit analizi yer almaktadır.



Şekil 4.6 : 450°C sıcaklıkta 24 saat süre ile ergimiş KNO₃ banyosu uygulamasıyla mukavemetlendirilen 6 mm kalınlıktaki numunenin SEM/EDS kesit analizi.

SEM/EDS kesit analizi ile ergimiş KNO₃ banyosu uygulamasıyla 450°C sıcaklıkta 6, 12 ve 24 saat iyon değişim süreleri sonunda 6 mm kalınlıktaki cam numunelerde elde edilen difüzyon derinlikleri Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6 : Ergimiş KNO_3 banyosu uygulamasıyla mukavemetlendirilen 6 mm kalınlıktaki numunelerin süreye bağlı difüzyon derinlikleri.

Numuneler	Difüzyon Derinliği (μm)
6 sa	18
12 sa	24
24 sa	35

4.2 Tuz Pastası

4.2.1 Kalınlığı 3 mm olan numuneler

4.2.1.1 % Ağırlıkça $KNO_3:KCl$ (2:1) tuz pastası uygulaması

450°C sıcaklıkta 6, 12 ve 24 saat süreyle bileşimi % ağırlıkça $KNO_3:KCl$ (2:1) içeren tuz pastası uygulamasıyla iyon değişim prosesi sonunda kimyasal mukavemetlendirilen 3 mm kalınlıktaki cam numunelerin eş iki eksenli eğme mukavemeti testi sonucu elde edilen mukavemet değerleri Çizelge 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4.7 : % Ağırlıkça $KNO_3:KCl$ (2:1) içeren tuz pastası uygulamasıyla mukavemetlendirilen 3 mm kalınlıktaki numunelerin süreye bağlı mukavemet değerleri.

Mukavemet (MPa)	Referans	6 sa	12 sa	24 sa
Ortalama	77	162	190	253
Standart Sapma	11	17	38	19

450°C sıcaklıkta 6, 12 ve 24 saat süreyle bileşimi % ağırlıkça $KNO_3:KCl$ (2:1) içeren tuz pastası uygulamasıyla iyon değişim prosesi sonunda kimyasal mukavemetlendirilen 3 mm kalınlıktaki cam numunelerin sertlik ölçümleri sonucu elde edilen sertlik değerleri Çizelge 4.8’de verilmiştir.

Çizelge 4.8 : % Ağırlıkça $KNO_3:KCl$ (2:1) içeren tuz pastası uygulamasıyla mukavemetlendirilen 3 mm kalınlıktaki numunelerin süreye bağlı mukavemet değerleri.

SERTLİK (HV)	Referans	6 sa	12 sa	24 sa
Ortalama	511	562	575	581
Standart Sapma	2	3	2	3

SEM/EDS kesit analizi ile % ağırlıkça $KNO_3:KCl$ (2:1) içeren tuz pastası uygulamasıyla kimyasal mukavemetlendirilen 3 mm kalınlıktaki numunelerin 6, 12

ve 24 saat iyon değişim süreleri sonunda elde edilen numunelerin difüzyon derinlikleri Çizelge 4.9’da verilmiştir.

Çizelge 4.9 : % Ağırlıkça KNO₃:KCl (2:1) içeren tuz pastası uygulamasıyla mukavemetlendirilen 3 mm kalınlıktaki numunelerin süreye bağlı difüzyon derinlikleri.

Numuneler	Difüzyon Derinliği (µm)
6 sa	8
12 sa	18
24 sa	25

4.2.1.2 % Ağırlıkça KNO₃:KCl (1:2) tuz pastası uygulaması

450°C sıcaklıkta 6, 12 ve 24 saat süreyle bileşimi % ağırlıkça KNO₃:KCl (1:2) içeren tuz pastası uygulamasıyla iyon değişim prosesi sonunda kimyasal mukavemetlendirilen 3 mm kalınlığındaki cam numunelerin eş iki eksenli eğme mukavemeti testi sonucu elde edilen mukavemet değerleri Çizelge 4.10’da verilmiştir.

Çizelge 4.10 : % Ağırlıkça KNO₃:KCl (1:2) içeren tuz pastası uygulamasıyla mukavemetlendirilen 3 mm kalınlıktaki numunelerin süreye bağlı mukavemet değerleri.

Mukavemet (MPa)	Referans	6 sa	12 sa	24 sa
Ortalama	77	134	165	191
Standart Sapma	11	18	31	31

450°C sıcaklıkta 6, 12 ve 24 saat süreyle bileşimi % ağırlıkça KNO₃:KCl (1:2) içeren tuz pastası uygulamasıyla iyon değişim prosesi sonunda kimyasal mukavemetlendirilen 3 mm kalınlıktaki cam numunelerin sertlik ölçümleri sonucu elde edilen sertlik değerleri Çizelge 4.11’de verilmiştir.

Çizelge 4.11 : % Ağırlıkça KNO₃:KCl (1:2) içeren tuz pastası uygulamasıyla mukavemetlendirilen 3 mm kalınlıktaki numunelerin süreye bağlı sertlik değerleri.

SERTLİK (HV)	Referans	6 sa	12 sa	24 sa
Ortalama	511	559	573	579
Standart Sapma	2	4	3	4

SEM/EDS kesit analizi ile % ağırlıkça KNO₃:KCl (1:2) içeren tuz pastası uygulamasıyla kimyasal mukavemetlendirilen 3 mm kalınlıktaki numunelerin 6, 12

ve 24 saat iyon değişim süreleri sonunda elde edilen numunelerin difüzyon derinlikleri Çizelge 4.12’de verilmiştir.

Çizelge 4.12 : % Ağırlıkça KNO₃:KCl (1:2) içeren tuz pastası uygulamasıyla mukavemetlendirilen 3 mm kalınlıktaki numunelerin süreye bağlı difüzyon derinlikleri.

Numuneler	Difüzyon Derinliği (µm)
6 sa	9
12 sa	18
24 sa	26

4.2.2 Kalınlığı 6 mm olan numuneler

4.2.2.1 % Ağırlıkça KNO₃:KCl (2:1) tuz pastası uygulaması

450°C sıcaklıkta 6, 12 ve 24 saat süreyle bileşimi % ağırlıkça KNO₃:KCl (2:1) içeren tuz pastası uygulamasıyla iyon değişim prosesi sonunda kimyasal mukavemetlendirilen 6 mm kalınlıktaki cam numunelerin eş iki eksenli eğme mukavemeti testi sonucu elde edilen mukavemet değerleri Çizelge 4.13’te verilmiştir.

Çizelge 4.13 : % Ağırlıkça KNO₃:KCl (2:1) içeren tuz pastası uygulamasıyla mukavemetlendirilen 6 mm kalınlıktaki numunelerin süreye bağlı mukavemet değerleri.

Mukavemet (MPa)	Referans	6 sa	12 sa	24 sa
Ortalama	110	163	242	252
Standart Sapma	11	44	29	14

450°C sıcaklıkta 6, 12 ve 24 saat süreyle bileşimi % ağırlıkça KNO₃:KCl (2:1) içeren tuz pastası uygulamasıyla iyon değişim prosesi sonunda kimyasal mukavemetlendirilen 3 mm kalınlıktaki cam numunelerin sertlik ölçümleri sonucu elde edilen sertlik değerleri Çizelge 4.14’te verilmiştir.

Çizelge 4.14 : % Ağırlıkça KNO₃:KCl (2:1) içeren tuz pastası uygulamasıyla mukavemetlendirilen 6 mm kalınlıktaki numunelerin süreye bağlı sertlik değerleri.

SERTLİK (HV)	Referans	6 sa	12 sa	24 sa
Ortalama	515	568	574	583
Standart Sapma	7	2	2	4

SEM/EDS kesit analizi ile % ağırlıkça KNO₃:KCl (2:1) içeren tuz pastası uygulamasıyla kimyasal mukavemetlendirilen 6 mm kalınlıktaki numunelerin 6, 12 ve 24 saat iyon değişim süreleri sonunda elde edilen numunelerin difüzyon derinlikleri Çizelge 4.15'te verilmiştir.

Çizelge 4.15 : % Ağırlıkça KNO₃:KCl (2:1) içeren tuz pastası uygulamasıyla mukavemetlendirilen 6 mm kalınlıktaki numunelerin süreye bağlı difüzyon derinlikleri.

Numuneler	Difüzyon Derinliği (µm)
6 sa	14
12 sa	18
24 sa	22

4.2.2.2 % Ağırlıkça KNO₃:KCl (2:1) içeren bileşime kaolin katkılı tuz pastası uygulaması

450°C sıcaklıkta 6, 12 ve 24 saat süreyle, % ağırlıkça KNO₃:KCl (2:1) içeren tuz bileşimine % ağırlıkça 5-10-20 oranında kaolin katkısı ile tuz pastası uygulaması yapılmıştır. İyon değişim prosesi sonunda kimyasal mukavemetlendirilen 6 mm kalınlığındaki cam numunelerin eş iki eksenli eğme mukavemeti testi sonucu elde edilen mukavemet değerleri Çizelge 4.16'da verilmiştir.

Çizelge 4.16 : % Ağırlıkça KNO₃:KCl (2:1) içeren tuz bileşimine % ağırlıkça 5-10-20 oranında kaolin katkısı sonucu tuz pastası uygulamasıyla mukavemetlendirilen 6 mm kalınlıktaki numunelerin süreye bağlı mukavemet (MPa) değerleri.

Numuneler	Ortalama	Standart Sapma
Referans	110	11
% 5 Kaolin (6 sa)	234	35
% 5 Kaolin (12 sa)	210	22
% 5 Kaolin (24 sa)	218	36
% 10 Kaolin (6 sa)	247	49
% 10 Kaolin (12 sa)	213	66
% 10 Kaolin (24 sa)	397	12
% 20 Kaolin (6 sa)	232	51
% 20 Kaolin (12 sa)	251	30
% 20 Kaolin (24 sa)	279	51

% Ağırlıkça KNO₃:KCl (2:1) içeren tuz bileşimine % ağırlıkça 5-10-20 oranında kaolin katkısı sonucu tuz pastası uygulamasıyla kimyasal mukavemetlendirilen 6 mm kalınlıktaki numunelerin sertlik değerleri Çizelge 4.17'de verilmiştir.

Çizelge 4.17 : % Ağırlıkça KNO₃:KCl (2:1) içeren tuz bileşimine % ağırlıkça 5-10-20 oranında kaolin katkısı sonucu tuz pastası uygulamasıyla mukavemetlendirilen 6 mm kalınlıktaki numunelerin süreye bağlı sertlik (HV) değerleri.

Numuneler	Ortalama	Standart Sapma
Referans	515	7
% 5 Kaolin (6 sa)	566	3
% 5 Kaolin (12 sa)	592	4
% 5 Kaolin (24 sa)	589	4
% 10 Kaolin (6 sa)	578	4
% 10 Kaolin (12 sa)	584	10
% 10 Kaolin (24 sa)	592	7
% 20 Kaolin (6 sa)	578	6
% 20 Kaolin (12 sa)	577	6
% 20 Kaolin (24 sa)	593	5

SEM/EDS analizi ile % ağırlıkça KNO₃:KCl (2:1) içeren tuz bileşimine % ağırlıkça 5-10-20 oranında kaolin katkısı sonucu tuz pastası uygulamasıyla kimyasal mukavemetlendirilen 6 mm kalınlıktaki numunelerin difüzyon derinlikleri belirlenmiş ve Çizelge 4.18’de verilmiştir.

Çizelge 4.18 : % Ağırlıkça KNO₃:KCl (2:1) içeren tuz bileşimine % ağırlıkça 5-10-20 oranında kaolin katkısı sonucu tuz pastası uygulamasıyla mukavemetlendirilen 6 mm kalınlıktaki numunelerin süreye bağlı difüzyon derinlikleri.

Numuneler	Difüzyon Derinliği (µm)
% 5 Kaolin (6 sa)	9
% 5 Kaolin (12 sa)	14
% 5 Kaolin (24 sa)	20
% 10 Kaolin (6 sa)	9
% 10 Kaolin (12 sa)	14
% 10 Kaolin (24 sa)	21
% 20 Kaolin (6 sa)	13
% 20 Kaolin (12 sa)	18
% 20 Kaolin (24 sa)	19

4.2.2.3 Ağırlıkça % KNO₃:KCl (1:2) tuz pastası uygulaması

450°C sıcaklıkta 6, 12 ve 24 saat süreyle bileşimi % ağırlıkça KNO₃:KCl (1:2) içeren tuz pastası uygulamasıyla iyon değişim prosesi sonunda kimyasal mukavemetlendirilen 6 mm kalınlıktaki numunelerin eş iki eksenli eğme mukavemeti testi sonucu elde edilen mukavemet değerleri Çizelge 4.19’da verilmiştir.

Çizelge 4.19 : % Ağırlıkça KNO₃:KCl (1:2) içeren tuz pastası uygulamasıyla mukavemetlendirilen 6 mm kalınlıktaki numunelerin süreye bağlı mukavemet değerleri.

Mukavemet (MPa)	Referans	6 sa	12 sa	24 sa
Ortalama	110	137	208	212
Standart Sapma	11	16	26	23

450°C sıcaklıkta 6, 12 ve 24 saat süreyle bileşimi % ağırlıkça KNO₃:KCl (1:2) içeren tuz pastası uygulamasıyla iyon değişim prosesi sonunda kimyasal mukavemetlendirilen 3 mm kalınlıktaki cam numunelerin sertlik ölçümleri sonucu elde edilen sertlik değerleri Çizelge 4.20’de verilmiştir.

Çizelge 4.20 : % Ağırlıkça KNO₃:KCl (1:2) içeren tuz pastası uygulamasıyla mukavemetlendirilen 6 mm kalınlıktaki numunelerin süreye bağlı sertlik değerleri.

SERTLİK (HV)	Referans	6 sa	12 sa	24 sa
Ortalama	515	567	577	581
Standart Sapma	7	2	3	3

SEM/EDS kesit analizi ile % ağırlıkça KNO₃:KCl (1:2) içeren tuz pastası uygulamasıyla kimyasal mukavemetlendirilen 6 mm kalınlıktaki numunelerin 6, 12 ve 24 saat iyon değişim süreleri sonunda elde edilen numunelerin difüzyon derinlikleri Çizelge 4.21’de verilmiştir

Çizelge 4.21 : % Ağırlıkça KNO₃:KCl (1:2) içeren tuz pastası uygulamasıyla mukavemetlendirilen 6 mm kalınlıktaki numunelerin süreye bağlı difüzyon derinlikleri.

Numuneler	Difüzyon Derinliği (µm)
6sa	12
12 sa	16
24 sa	26

4.2.2.4 % Ağırlıkça KNO₃:KCl (1:2) içeren bileşime kaolin katkılı tuz pastası uygulaması

6 mm kalınlığındaki camlara, 450°C sıcaklıkta 6, 12 ve 24 saat süreyle, % ağırlıkça KNO₃:KCl (1:2) içeren tuz bileşimine % ağırlıkça 10 kaolin katkısı ile tuz pastası uygulaması yapılmıştır. İyon değişim prosesi sonunda kimyasal mukavemetlendirilen 6 mm kalınlığındaki cam numunelerin eş iki eksenli eğme mukavemeti testi sonucu elde edilen mukavemet değerleri Çizelge 4.22’de verilmiştir.

Çizelge 4.22 : % Ağırlıkça KNO₃:KCl (1:2) içeren tuz bileşimine % ağırlıkça 10 kaolin katkısı sonucu tuz pastası uygulamasıyla mukavemetlendirilen 6 mm kalınlıktaki numunelerin süreye bağlı mukavemet değerleri.

Mukavemet (MPa)	Referans	6 sa	12 sa	24 sa
Ortalama	110	156	187	313
Standart Sapma	11	48	41	30

6 mm kalınlığındaki camlara, 450°C sıcaklıkta 6, 12 ve 24 saat süreyle, % ağırlıkça KNO₃:KCl (1:2) içeren tuz bileşimine % ağırlıkça 10 oranında kaolin katkısı ile tuz pastası uygulaması yapılmıştır. İyon değişim prosesi sonunda kimyasal mukavemetlendirilen 6 mm kalınlığındaki cam numunelerin sertlik ölçümleri sonucu elde edilen sertlik değerleri Çizelge 4.23'te verilmiştir.

Çizelge 4.23 : % Ağırlıkça KNO₃:KCl (1:2) içeren tuz bileşimine % ağırlıkça 10 kaolin katkısı sonucu tuz pastası uygulamasıyla mukavemetlendirilen 6 mm kalınlıktaki numunelerin süreye bağlı sertlik değerleri.

SERTLİK (HV)	Referans	6 sa	12 sa	24 sa
Ortalama	515	563	577	580
Standart Sapma	7	3	3	4

SEM/EDS kesit analizi ile % ağırlıkça KNO₃:KCl (1:2) içeren tuz bileşimine % ağırlıkça 10 kaolin katkısı sonucu tuz pastası uygulamasıyla 6, 12 ve 24 saat iyon değişim süreleri sonunda kimyasal mukavemetlendirilen 6 mm kalınlıktaki numunelerin difüzyon derinlikleri belirlenmiş ve Çizelge 4.24'te verilmiştir.

Çizelge 4.24 : % Ağırlıkça KNO₃:KCl (1:2) içeren tuz bileşimine % ağırlıkça 10 kaolin katkısı sonucu tuz pastası uygulamasıyla mukavemetlendirilen 6 mm kalınlıktaki numunelerin süreye bağlı difüzyon derinlikleri.

Numuneler	Difüzyon Derinliği (µm)
6 sa	11
12 sa	16
24 sa	25

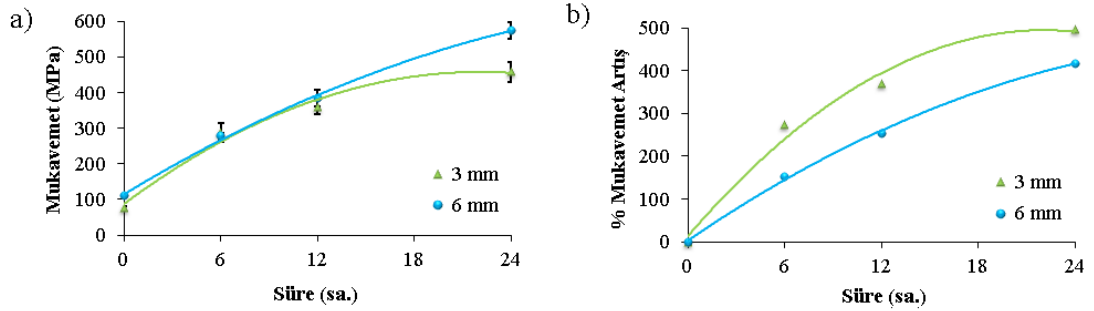


5. DENEYSEL SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

5.1 Ergimiş Tuz Banyosu Uygulaması

5.1.1 Eş iki eksenli eğme mukavemeti (Ring-on-ring) testi

Ergimiş tuz banyosu uygulamasıyla sabit sıcaklıkta işleme tabi tutulan farklı kalınlıktaki camların mukavemet değerlerinin karşılaştırılması amacıyla, 450°C sıcaklıkta 6, 12 ve 24 saat süreyle ergimiş KNO₃ banyosu uygulamasıyla iyon değişim prosesi sonunda kimyasal mukavemetlendirilen 3 ve 6 mm kalınlıklarındaki cam numunelerin eş iki eksenli eğme mukavemeti testi sonucu elde edilen mukavemet değerleri ve % mukavemet artış değerleri Şekil 5.1a ve Şekil 5.1b'de karşılaştırılmıştır.

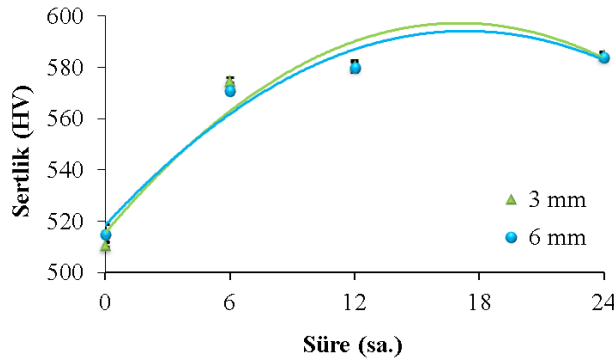


Şekil 5.1 : Ergimiş KNO₃ banyosu uygulaması sonucu 3 ve 6 mm kalınlığındaki cam numunelerin süreye bağlı a) mukavemet b) % mukavemet artış değerlerinin karşılaştırılması.

Şekil 5.1a'da görüldüğü gibi ergimiş KNO₃ banyosu uygulamasıyla işlem gören 3 ve 6 mm kalınlığındaki camlar için elde edilen tüm mukavemet değerleri, referans cama göre artış göstermiştir. Elde edilen mukavemet değerlerinin, proses süresi arttıkça arttığı tespit edilmiştir. 6 mm kalınlığındaki camların başlangıç mukavemetleri (110 MPa) 3 mm kalınlığındaki camlara (77 MPa) göre daha yüksek olduğundan proses süreleri boyunca daha yüksek mukavemet değerleri göstermektedir. Şekil 5.1b'de görüldüğü gibi 3 mm kalınlığındaki camlarda ise süreye bağlı % mukavemet artış değerleri daha fazladır. Dolayısıyla 3 mm kalınlığındaki camlar için ergimiş tuz banyosu yöntemiyle gerçekleştirilen mukavemetlendirme işleminin daha verimli sonuçlar verdiği görülmektedir.

5.1.2 Sertlik ölçümleri

Ergimiş tuz banyosu uygulamasıyla sabit sıcaklıkta işleme tabi tutulan farklı kalınlıktaki camların sertlik değerlerinin karşılaştırılması amacıyla, 450°C sıcaklıkta 6, 12 ve 24 saat süreyle ergimiş KNO₃ banyosu uygulamasıyla iyon değişim prosesi sonunda kimyasal mukavemetlendirilen 3 ve 6 mm kalınlıklarındaki cam numunelerin sertlik ölçümleri sonucu elde edilen sertlik değerleri Şekil 5.2'de karşılaştırılmıştır.



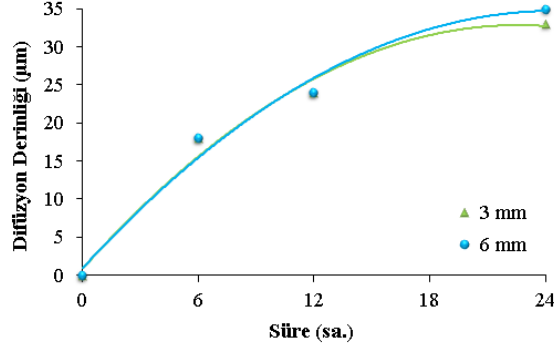
Şekil 5.2 : Ergimiş KNO₃ banyosu uygulaması sonucu 3 ve 6 mm kalınlığındaki cam numunelerin süreye bağlı sertlik değerlerinin karşılaştırılması.

Ergimiş KNO₃ banyosu uygulamasıyla işlem gören 3 ve 6 mm kalınlığındaki camlar için elde edilen tüm sertlik değerleri, 3 mm (511 HV) ve 6 mm (515 HV) kalınlığındaki referans camlara göre artış göstermiştir. Elde edilen sertlik değerlerinin artan işlem sürelerinde arttığı tespit edilmiştir. Cam kalınlığının sertliğe etkisinde önemli bir değişim tespit edilmemiştir.

5.1.3 SEM/EDS kesit analizi

Ergimiş tuz banyosu yönteminde sabit sıcaklıkta işleme tabi tutulan farklı kalınlıktaki camların difüzyon derinliklerinin karşılaştırılması amacıyla, 450°C sıcaklıkta 6, 12 ve 24 saat süreyle ergimiş KNO₃ banyosu uygulamasıyla iyon değişim prosesi sonunda kimyasal mukavemetlendirilen 3 ve 6 mm kalınlıklarındaki cam numunelerin SEM/EDS kesit analizi sonucu elde edilen difüzyon derinlikleri Şekil 5.3'te karşılaştırılmıştır.

Ergimiş KNO₃ banyosu uygulamasıyla mukavemetlendirilen 3 ve 6 mm kalınlığındaki camlarda iyon değişim süresi arttıkça iyonların difüze olduğu derinliğin arttığı tespit edilmiştir. Ancak, farklı kalınlığa sahip camlar için elde edilen difüzyon derinliklerinde önemli bir değişim tespit edilmemiştir.

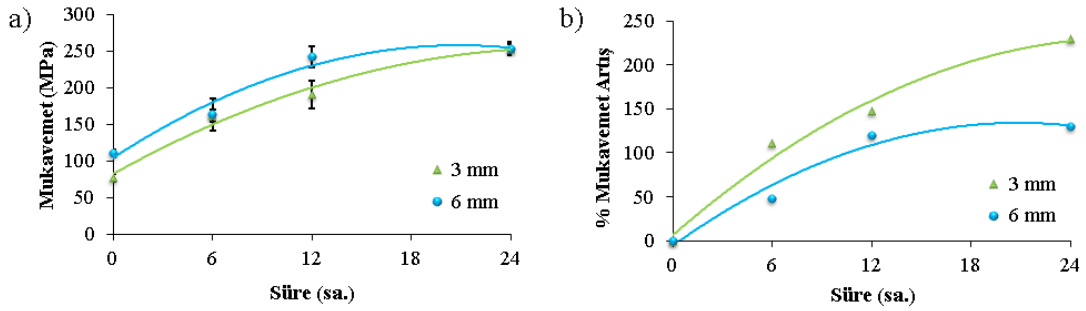


Şekil 5.3 : Ergimiş KNO₃ banyosu uygulaması sonucu 3 ve 6 mm kalınlıklarındaki cam numunelerin süreye bağlı difüzyon derinliklerinin karşılaştırılması.

5.2 Tuz Pastası Uygulaması

5.2.1 Eş iki eksenli eğme mukavemeti (Ring-on-ring) testi

Tuz pastası uygulamasında farklı kalınlıklardaki camların mukavemet değerlerinin karşılaştırılması amacıyla, 450°C sıcaklıkta 6, 12 ve 24 saat süreyle bileşimi % ağırlıkça KNO₃:KCl (2:1) içeren tuz pastası uygulamasıyla işlem gören 3 ve 6 mm kalınlığındaki cam numunelerin eş iki eksenli eğme mukavemeti testi sonucu elde edilen mukavemet ve % mukavemet artış değerleri Şekil 5.4a ve Şekil 5.4b'de karşılaştırılmıştır.

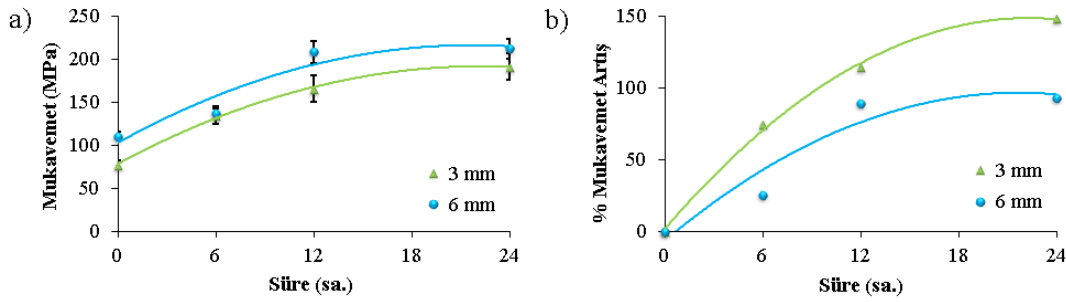


Şekil 5.4 : % Ağırlıkça KNO₃:KCl (2:1) bileşimindeki tuz pastası uygulaması ile 3 ve 6 mm kalınlığındaki cam numunelerin süreye bağlı a) mukavemet b) % mukavemet artış değerlerinin karşılaştırılması.

Şekil 5.4a'da görüldüğü gibi tuz pastası uygulamasıyla işlem gören 3 ve 6 mm kalınlığındaki camlar için elde edilen tüm mukavemet değerleri, referans cama göre artış göstermiştir. Elde edilen mukavemet değerlerinin, proses süresi arttıkça arttığı tespit edilmiştir. 6 mm kalınlığındaki camların başlangıç mukavemetleri 3 mm kalınlığındaki camlara göre daha yüksek olduğundan proses süreleri boyunca daha yüksek mukavemet değerleri göstermektedir. Şekil 5.4b'de görüldüğü gibi 3 mm

kalınlığındaki camlarda ise süreye bağılı % mukavemet artış oranları daha fazladır. Bu nedenle 3 mm kalınlığındaki camlar için tuz pastası yöntemiyle gerçekleştirilen mukavemetlendirme işleminin daha verimli sonuçlar vermektedir.

Benzer şekilde farklı cam kalınlıklarının etkisinin incelenmesi amacıyla, 450°C sıcaklıkta 6, 12 ve 24 saat süreyle bileşimi % ağırlıkça KNO₃:KCl (1:2) içeren tuz pastası uygulamasıyla işlem gören 3 ve 6 mm kalınlığındaki cam numunelerin eş iki eksenli eğme mukavemeti testi sonucu elde edilen mukavemet ve % mukavemet artış değerleri Şekil 5.5a ve Şekil 5.5b’de karşılaştırılmıştır.

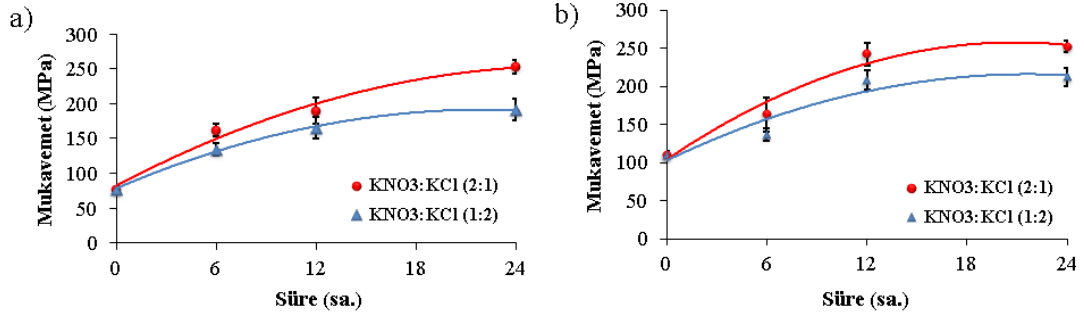


Şekil 5.5 : % Ağırlıkça KNO₃:KCl (1:2) bileşimindeki tuz pastası uygulaması ile 3 ve 6 mm kalınlığındaki cam numunelerin süreye bağılı a) mukavemet b) % mukavemet artış değerlerinin karşılaştırılması.

Şekil 5.5a’da görüldüğü gibi tuz pastası uygulamasıyla işlem gören 3 ve 6 mm kalınlığındaki camlar için elde edilen tüm mukavemet değerleri, referans cama göre artış göstermiştir. Elde edilen mukavemet değerlerinin, proses süresi arttıkça arttığı tespit edilmiştir. 6 mm kalınlığındaki camların başlangıç mukavemetleri 3 mm kalınlığındaki camlara göre daha yüksek olduğundan proses süreleri boyunca daha yüksek mukavemet değerleri göstermektedir. Şekil 5.5b’de görüldüğü gibi 3 mm kalınlığındaki camlarda ise süreye bağılı % mukavemet artış miktarları daha fazladır. Bu nedenle 3 mm kalınlığındaki camlar için tuz pastası yöntemiyle gerçekleştirilen mukavemetlendirme işleminin daha verimli sonuçlar vereceği düşünülmektedir. Şekil 5.4 ve Şekil 5.5’te yer alan veriler karşılaştırıldığında 3 ve 6 mm kalınlığındaki camlarda % ağırlıkça KNO₃:KCl (2:1) içeren tuz pastası uygulamasının, % ağırlıkça KNO₃:KCl (1:2) uygulamasına göre süreye bağılı olarak mukavemet değerlerinde daha yüksek sonuç verdiği görülmektedir. İyon değişim prosesi cam geçiş sıcaklığı altındaki sıcaklıklarda gerçekleştiği için tuz pastası bileşiminde yer alan KNO₃ tuzu 450°C sıcaklıkta sıvı fazda KCl tuzu da katı fazda yer almaktadır. Artan sıvı faz bileşimlerinde cam ve tuz pastası arasındaki temas yüzeyi artacağından iyon değişimi

daha yüksek verimlerle gerçekleşecektir. Şekil 5.1’de yer alan ergimiş tuz banyosu uygulaması mukavemet sonuçlarına göre 3 ve 6 mm kalınlığındaki camlarda mukavemet değerleri tuz pastası uygulamasına göre daha yüksek olduğu görülmektedir. KNO_3 tuz miktarının arttığı bileşimlerde daha yüksek mukavemet sonuçları elde edildiği görülmektedir.

Tuz pastası uygulamasında kullanılan farklı bileşimdeki tuzların mukavemet değerlerine etkisinin karşılaştırılması amacıyla, 450°C sıcaklıkta 6, 12 ve 24 saat süreyle bileşimleri % ağırlıkça $\text{KNO}_3:\text{KCl}$ (2:1) ve $\text{KNO}_3:\text{KCl}$ (1:2) içeren tuz pastası uygulamalarıyla işlem gören 3 ve 6 mm kalınlığındaki cam numunelerin eş iki eksenli eğme mukavemeti testi sonucu elde edilen mukavemet değerleri Şekil 5.6a ve Şekil 5.6b’de karşılaştırılmıştır.

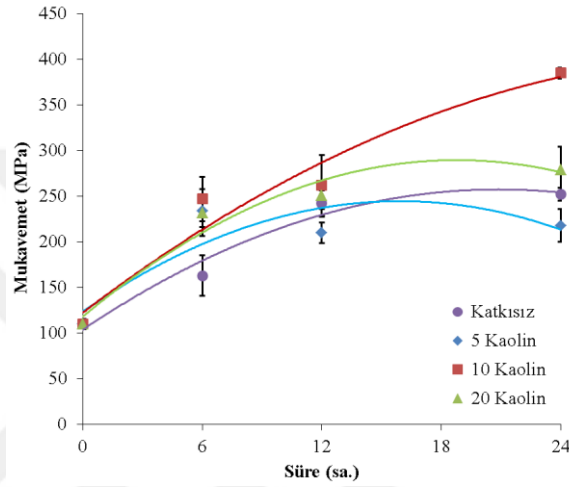


Şekil 5.6 : % Ağırlıkça $\text{KNO}_3:\text{KCl}$ (2:1) ve % ağırlıkça $\text{KNO}_3:\text{KCl}$ (1:2) bileşimleri ile tuz pastası uygulaması sonucu a) 3 mm ve b) 6 mm kalınlığındaki cam numunelerin süreye bağlı mukavemet değerlerinin karşılaştırılması.

Şekil 5.6a ve Şekil 5.6b’de görüldüğü gibi iki farklı bileşimdeki tuz pastası uygulamasıyla işlem gören 3 ve 6 mm kalınlığındaki camlar için elde edilen tüm mukavemet değerleri, referans cama göre artış göstermiştir. Elde edilen mukavemet değerlerinin, proses süresi arttıkça arttığı tespit edilmiştir. % Ağırlıkça $\text{KNO}_3:\text{KCl}$ (2:1) içeren tuz pastası uygulamasının % ağırlıkça $\text{KNO}_3:\text{KCl}$ (1:2) uygulamasına göre 3 ve 6 mm kalınlığındaki camlarda proses süreleri boyunca daha yüksek mukavemete sahip olduğu anlaşılmaktadır. KNO_3 tuz miktarının arttığı bileşimde proses sıcaklıklarında sıvı fazın artması dolayısıyla daha yüksek mukavemet sonuçları elde edilmektedir.

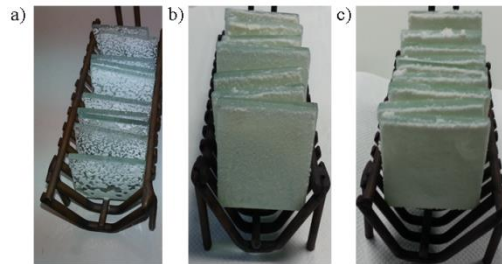
Tuz pastası uygulamalarında KNO_3 tuzunun artan bileşiminde sıvı fazın arttığı buna bağlı olarak camlarda daha yüksek mukavemet elde edilebileceği daha önce belirtilmiştir. Proses sıcaklığında camın yüzeyinde yer alan tuz pastasında sıvı fazın artmasından dolayı yüzeyden akma problemleri meydana gelmektedir. Literatürde

yer alan bilgilerde yüzeyden akmanın bağlayıcı kil olan kaolin kullanılarak engellenebileceği belirtilmiştir (Patschger, 2015). Farklı kaolin katkılandırma miktarlarının mukavemete etkisini incelemek amacıyla 450°C sıcaklıkta 6, 12 ve 24 saat süreyle bileşimi % ağırlıkça KNO₃:KCl (2:1) içeren ve bu bileşime ağırlıkça % 5-10-20 oranında kaolin katkılandırılan tuz pastası uygulamalarıyla iyon değişim prosesi sonunda kimyasal mukavemetlendirilen 6 mm kalınlığındaki cam numunelerin eş iki eksenli eğme mukavemeti testi sonucu elde edilen mukavemet değerleri Şekil 5.7’de karşılaştırılmıştır.



Şekil 5.7 : % Ağırlıkça KNO₃:KCl (2:1) bileşime % ağırlıkça 5-10-20 oranında kaolin katkılandırılması ile tuz pastası uygulaması sonucu 6 mm kalınlığındaki cam numunelerin süreye bağlı mukavemet değerlerinin karşılaştırılması.

Kaolin katkısız ve kaolin katkılı bileşimlerle yapılan tuz pastası uygulamalarıyla işlem gören 6 mm kalınlığındaki camlar için elde edilen tüm mukavemet değerleri, referans cama göre artış göstermiştir. Elde edilen mukavemet değerlerinin, proses süresi arttıkça arttığı tespit edilmiştir. Farklı oranlarda kaolin katkısının mukavemete etkisinin açıklanabilmesi amacıyla, tuz pastası uygulamasının ardından elde edilen numune görüntüleri Şekil 5.8’de verilmiştir.

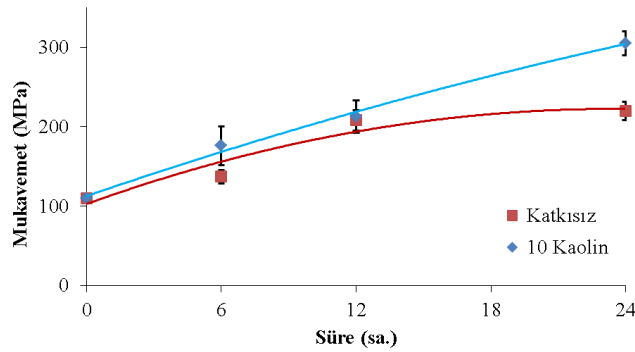


Şekil 5.8 : % Ağırlıkça KNO₃:KCl (2:1) bileşimine a) ağ. % 5 kaolin b) ağ. % 10 kaolin c) ağ. % 20 kaolin katkılandırılan, tuz pastası uygulama sonrası pasta kaplı cam yüzeyler.

Bileşime ağ. % 5 kaolin katkılanmış uygulamada sıvı fazın yüzeyden akmasının engellenemediği, Şekil 5.8a'da görülmektedir. Bu sebeple % 5 kaolin katkısının yetersiz kaldığı, ağ. % 10 ve ağ. % 20 kaolin katkılanmış numunelere göre daha düşük mukavemet değeri gösterdiği düşünülmektedir.

Bileşime ağ. % 20 kaolin katkılanmış uygulamada Şekil 5.8c'de görüldüğü gibi yüzeyden akma olayı engellenmiş fakat kaolin oranının yüksek olması ve buna bağlı olarak iyon değişim verimini düşürmesi sebebiyle katkısız bileşime yakın mukavemetler elde edilmiştir. En yüksek mukavemet 24 saat süre ile bileşimi % ağırlıkça $\text{KNO}_3:\text{KCl}$ (2:1) içeren ve bu bileşime ağırlıkça % 10 kaolin katkılanmış tuz pastası uygulamasında elde edilmiştir.

Kaolin katkılı numunelerde en yüksek mukavemet ağırlıkça % 10 katkılanmayla elde edildiği için aynı kil oranı % ağırlıkça $\text{KNO}_3:\text{KCl}$ (1:2) tuz bileşimine de uygulanmıştır. 450°C sıcaklıkta 6, 12 ve 24 saat süreyle bileşimi % ağırlıkça $\text{KNO}_3:\text{KCl}$ (1:2) içeren ve bu bileşime ağırlıkça % 10 kaolin katkılanmış tuz pastası uygulamalarıyla iyon değişim prosesi sonunda kimyasal mukavemetlendirilen 6 mm kalınlığındaki cam numunelerin eş iki eksenli eğme mukavemeti testi sonucu elde edilen mukavemet değerleri Şekil 5.9'da karşılaştırılmıştır.



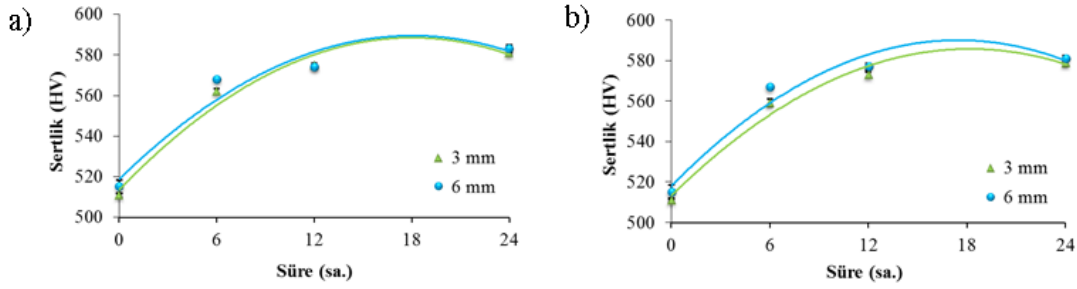
Şekil 5.9 : % Ağırlıkça $\text{KNO}_3:\text{KCl}$ (1:2) bileşimine % ağırlıkça 10 oranında kaolin katkılanması ile tuz pastası uygulaması sonucu 6 mm kalınlığındaki cam numunelerin süreye bağlı mukavemet değerlerinin karşılaştırılması.

Kaolin katkısız ve % 10 kaolin katkılı bileşimlerle yapılan tuz pastası uygulamalarıyla işlem gören 6 mm kalınlığındaki camlar için elde edilen tüm mukavemet değerleri, referans cama göre artış göstermiştir. 12 saat iyon değişim süresinin üzerindeki sürelerde katkısız ve % 10 kaolin katkılı uygulamalar arasındaki mukavemet değerleri farkının arttığı görülmüştür. % Ağırlıkça $\text{KNO}_3:\text{KCl}$ (1:2) içeren bileşime ağırlıkça % 10 kaolin katkısıyla proses sıcaklığındaki sıvı fazın

akması engellenmiş ve mukavemet değerinin arttığı gözlenmiştir. Şekil 5.7 ve Şekil 5.9 kıyaslandığında 24 saat iyon değişim süresinde cam yüzeyinden akmanın engellendiği % 10 kaolin katkılı uygulamalar için, bileşimi % ağırlıkça $\text{KNO}_3:\text{KCl}$ (2:1) olan tuz pastasında proses sıcaklığında sıvı fazın daha fazla olması sebebiyle % ağırlıkça $\text{KNO}_3:\text{KCl}$ (1:2) bileşime göre daha yüksek mukavemet elde edilmiştir.

5.2.2 Sertlik ölçümleri

Tuz pastası uygulamasında farklı kalınlıklardaki camların sertlik değerlerinin karşılaştırılması amacıyla, 450°C sıcaklıkta 6, 12 ve 24 saat süreyle bileşimleri % ağırlıkça $\text{KNO}_3:\text{KCl}$ (2:1) ve $\text{KNO}_3:\text{KCl}$ (1:2) içeren tuz pastası uygulamalarıyla işlem gören 3 ve 6 mm kalınlığındaki cam numunelerin sertlik ölçümleri sonucu elde edilen sertlik değerleri Şekil 5.10a ve Şekil 5.10b'de karşılaştırılmıştır.



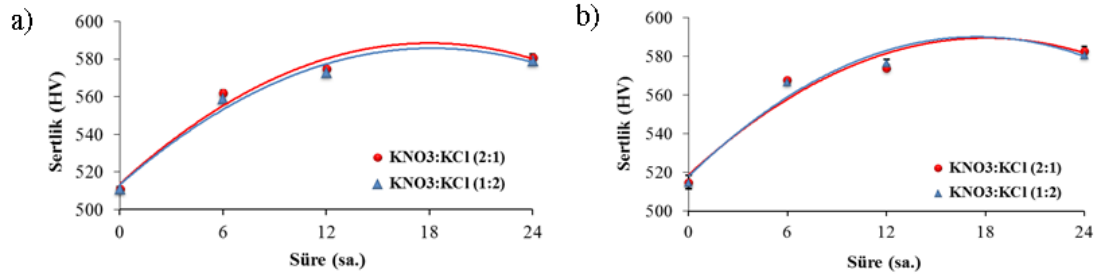
Şekil 5.10 : a) % Ağırlıkça $\text{KNO}_3:\text{KCl}$ (2:1) b) % ağırlıkça $\text{KNO}_3:\text{KCl}$ (1:2) bileşimindeki tuz pastası uygulamaları ile 3 ve 6 mm kalınlığındaki cam numunelerin süreye bağlı sertlik değerlerinin karşılaştırılması.

İki farklı bileşim uygulaması ile işlem gören 3 ve 6 mm kalınlığındaki camlarda benzer sonuçlar görülmüştür. Numunelerin sertlik değerleri referans numuneye göre artış göstermiş ve artan iyon değişim sürelerinde sertliğin arttığı gözlenmiştir. Sertlik ölçümlerinde cam kalınlığına bağlı önemli bir değişim tespit edilmemiştir.

Tuz pastası uygulamasında kullanılan farklı bileşimdeki tuzların sertlik değerlerine etkisinin karşılaştırılması amacıyla, 450°C sıcaklıkta 6, 12 ve 24 saat süreyle bileşimleri % ağırlıkça $\text{KNO}_3:\text{KCl}$ (2:1) ve $\text{KNO}_3:\text{KCl}$ (1:2) içeren tuz pastası uygulamalarıyla işlem gören 3 ve 6 mm kalınlığındaki cam numunelerin sertlik ölçümleri sonucu elde edilen sertlik değerleri Şekil 5.11a ve Şekil 5.11b'de karşılaştırılmıştır.

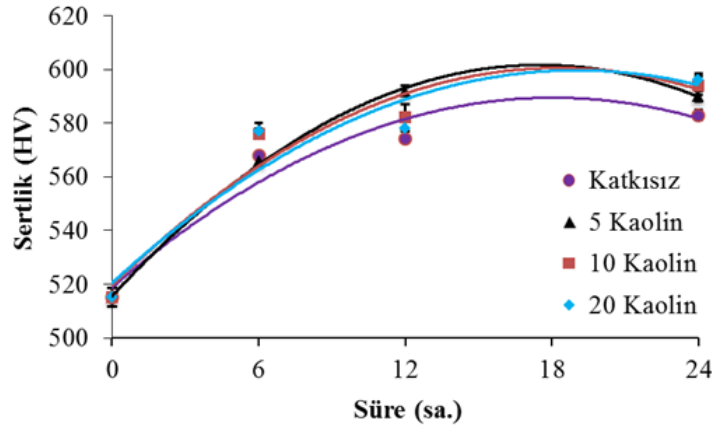
İki farklı bileşim uygulaması ile işlem gören 3 ve 6 mm kalınlığındaki numunelerde benzer sonuçlar görülmüş, numunelerin sertlik değerleri referans numuneye göre

artış göstermiş ve artan iyon değişim sürelerinde sertliğin arttığı gözlenmiştir. Bileşim farklılığına göre sertlikte önemli bir değişim tespit edilmemiştir.



Şekil 5.11 : % Ağırlıkça KNO₃:KCl (2:1) ve ağırlıkça KNO₃:KCl (1:2) bileşimindeki tuz pastası uygulaması ile a) 3 ve b) 6 mm kalınlığındaki cam numunelerin süreye bağlı sertlik değerlerinin karşılaştırılması.

Farklı kaolin katkılandırma miktarlarının sertliğe etkisini incelemek amacıyla, 450°C sıcaklıkta 6, 12 ve 24 saat süreyle bileşimi % ağırlıkça KNO₃:KCl (2:1) içeren ve bu bileşime ağırlıkça % 5-10-20 oranında kaolin katkılandırılan tuz pastası uygulamalarıyla iyon değişim prosesi sonunda kimyasal mukavemetlendirilen 6 mm kalınlığındaki cam numunelerin sertlik ölçümleri Şekil 5.12’de karşılaştırılmıştır.

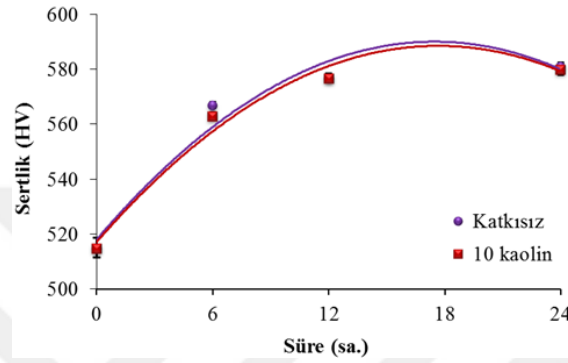


Şekil 5.12 : % Ağırlıkça KNO₃:KCl (2:1) bileşime % ağırlıkça 5-10-20 oranında kaolin katkılandırılması ile tuz pastası uygulaması sonucu 6 mm kalınlığındaki cam numunelerin süreye bağlı sertlik değerlerinin karşılaştırılması.

Kaolin katkısız ve kaolin katkılı uygulamalar ile mukavemetlendirilen tüm numunelerde işlem süresi arttıkça sertlik değerlerinin arttığı belirlenmiştir. Kaolin katkılı numunelerde kaolin katkısız numunelere göre 24 saat iyon değişim süresinde daha yüksek sertlik değerleri elde edilmiş, farklı oranlarda kaolin katkısının ise sertliğe etkisinde önemli bir değişime sebep olmadığı gözlenmiştir. Kaolin katkılı uygulamalarda üç farklı miktarda kaolin katkısı ile sertlik değerleri 24 saat iyon değişimi sonunda yaklaşık 515 HV değerlerinden 590 HV değerlerine çıkmıştır. Cam

yüzeyinde K^+ iyonlarının belli bir seviyeye ulaşması sebebiyle 24 saate yakın sürelerde sertlik değerlerinde pek bir değişiklik gözlenmemiştir.

450°C sıcaklıkta 6, 12 ve 24 saat süreyle bileşimi % ağırlıkça $KNO_3:KCl$ (1:2) içeren ve bu bileşime ağırlıkça % 10 kaolin katkılanmış tuz pastası uygulamalarıyla iyon değişim prosesi sonunda kimyasal mukavemetlendirilen 6 mm kalınlığındaki cam numunelerin sertlik ölçümleri sonucu elde edilen sertlik değerleri Şekil 5.13'te karşılaştırılmıştır.



Şekil 5.13 : % Ağırlıkça $KNO_3:KCl$ (1:2) bileşimine % ağırlıkça 10 oranında kaolin katkılanmış tuz pastası uygulaması sonucu 6 mm kalınlığındaki cam numunelerin süreye bağlı sertlik değerlerinin karşılaştırılması.

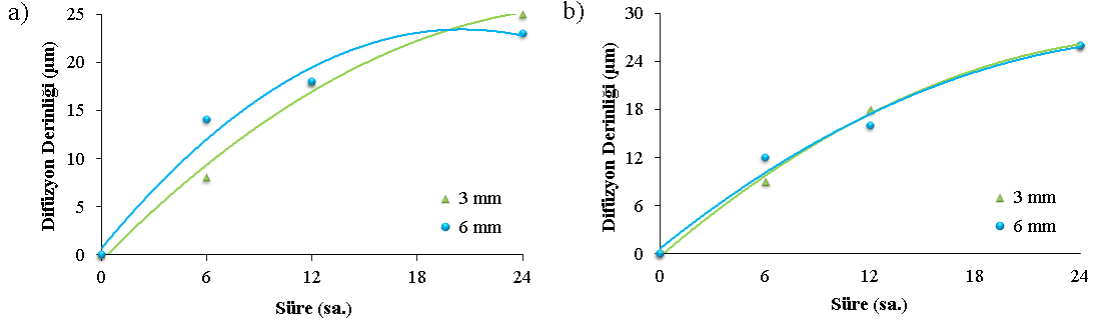
Kaolin katkılı ve kaolin katkısız tüm numunelerin sertlik değerleri artan iyon değişim sürelerinde artmıştır. Katkılı numunenin sertlik değerleri katkısız numuneye göre önemli bir değişim göstermemiştir.

5.2.3 SEM/EDS kesit analizi

Tuz pastası uygulamasında farklı kalınlıktaki camların difüzyon derinliklerine etkisinin karşılaştırılması amacıyla, 450°C sıcaklıkta 6, 12 ve 24 saat süreyle bileşimi % ağırlıkça $KNO_3:KCl$ (2:1) ve $KNO_3:KCl$ (1:2) içeren tuz pastası uygulamalarıyla iyon değişim prosesi sonunda kimyasal mukavemetlendirilen 3 ve 6 mm kalınlığındaki cam numunelerin SEM/EDS kesit analizi sonuçlarında elde edilen difüzyon derinlikleri Şekil 5.14a ve Şekil 5.14b'de karşılaştırılmıştır.

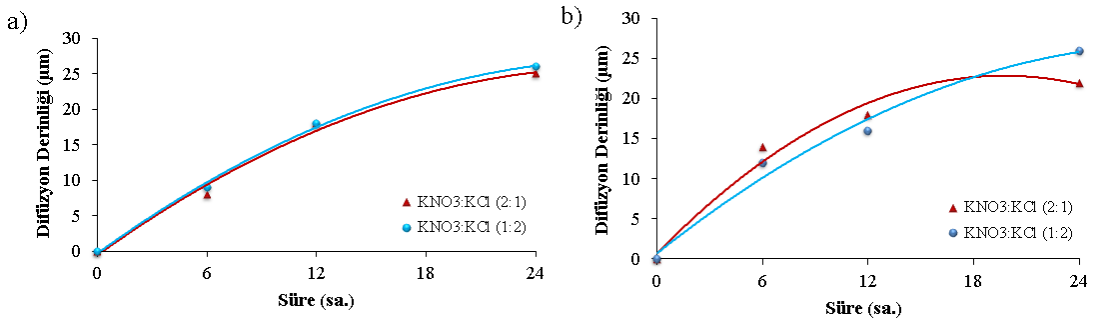
İki farklı bileşimdeki tuz pastası uygulamalarıyla 3 ve 6 mm kalınlığındaki camlarda iyon değişim süresi arttıkça iyonların difüze olduğu derinliğin arttığı tespit edilmiştir. 24 saate kadar olan iyon değişim sürelerinde difüzyon derinliğinin değişen tuz pastası bileşime göre önemli bir değişim göstermediği belirlenmiştir. Bu sebeple, iki farklı bileşim ile yapılan tuz pastası uygulamalarında 3 ve 6 mm kalınlığındaki

camlarda 24 saate kadar olan iyon değişim sürelerinde difüzyon derinliğini etkileyen asıl parametrenin süre olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca iki bileşim ile yapılan tuz pastası uygulamalarıyla 24 saat iyon değişimi sonunda 3 ve 6 mm kalınlığındaki camlarda ortalama 25 mikron (μm) difüzyon derinliği elde edilirken; Şekil 5.3'te belirtilen ergimiş tuz banyosu uygulamasında 35 mikron elde edilmiştir.



Şekil 5.14 : a) % ağırlıkça KNO₃:KCl (2:1) b) % ağırlıkça KNO₃:KCl (1:2) bileşimindeki tuz pastası uygulaması ile 3 ve 6 mm kalınlığındaki cam numunelerin süreye bağlı difüzyon derinliklerinin karşılaştırılması.

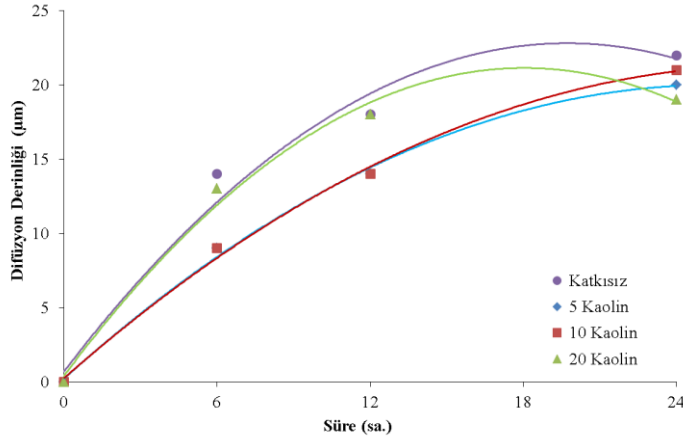
Tuz pastası uygulamasında kullanılan farklı bileşimdeki tuzların difüzyon derinliğine etkisinin karşılaştırılması amacıyla, 450°C sıcaklıkta 6, 12 ve 24 saat süreyle bileşimi % ağırlıkça KNO₃:KCl (2:1) ve KNO₃:KCl (1:2) içeren tuz pastası uygulamalarıyla işlem gören 3 ve 6 mm kalınlığındaki cam numunelerin SEM/EDS kesit analizi sonuçlarında elde edilen difüzyon derinlikleri Şekil 5.15a ve Şekil 5.15b'de karşılaştırılmıştır.



Şekil 5.15 : % Ağırlıkça KNO₃:KCl (2:1) ve % ağırlıkça KNO₃:KCl (1:2) bileşimleri ile tuz pastası uygulaması sonucu a) 3 mm ve b) 6 mm kalınlığındaki cam numunelerin süreye bağlı difüzyon derinliklerinin karşılaştırılması.

Şekil 5.15a ve Şekil 5.15b'de yer alan verilere göre 3 ve 6 mm kalınlığındaki camlarda iyon değişim süresi arttıkça iki bileşim uygulaması için de difüzyon derinliğinin arttığı gözlenmiştir. 24 saate kadar olan iyon değişim sürelerinde iki bileşim uygulaması arasında belirgin difüzyon derinlik farkı gözlenmemiştir.

Tuz pastası bileşimine farklı miktarlarda kaolin katkılandırılmasının difüzyon derinliğine etkisini incelemek amacıyla, 450°C sıcaklıkta 6, 12 ve 24 saat süreyle bileşimi % ağırlıkça KNO₃:KCl (2:1) içeren ve bu bileşime ağırlıkça % 5-10-20 oranında kaolin katkılandırılan tuz pastası uygulamalarıyla iyon değişim prosesi sonunda kimyasal mukavemetlendirilen 6 mm kalınlığındaki cam numunelerin SEM/EDS kesit analizi ile belirlenen difüzyon derinlikleri Şekil 5.16'da karşılaştırılmıştır.

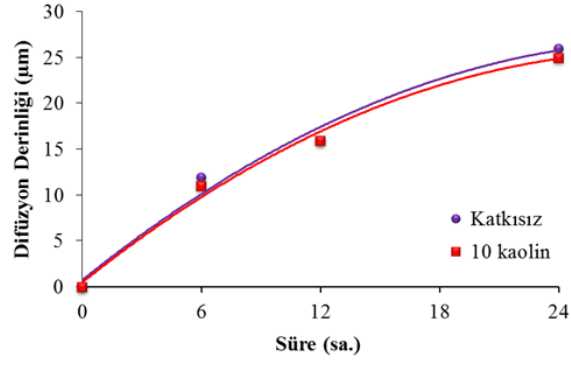


Şekil 5.16 : % Ağırlıkça KNO₃:KCl (2:1) bileşimine % ağırlıkça 5-10-20 oranında kaolin katkılandırılması ile tuz pastası uygulaması sonucu 6 mm kalınlığındaki cam numunelerin süreye bağlı difüzyon derinliklerinin karşılaştırılması.

Kaolin katkısız ve kaolin katkılı tüm bileşimler ile kimyasal mukavemetlendirilen tuz pastası uygulamalarında 6 mm kalınlığındaki camlarda iyon değişim süresi arttıkça difüzyon derinliğinin arttığı görülmektedir. Kaolin katkısı ile mukavemetlendirilen uygulamalarda 24 saatten daha az olan iyon değişim sürelerinde farklı difüzyon derinlikleri elde edilirken 24 saat olan iyon değişim süresinde benzer difüzyon derinlik değerleri elde edilmiştir.

450°C sıcaklıkta 6, 12 ve 24 saat süreyle bileşimi % ağırlıkça KNO₃:KCl (1:2) içeren ve bu bileşime ağırlıkça % 10 oranında kaolin katkılandırılan tuz pastası uygulamalarıyla iyon değişim prosesi sonucu kimyasal mukavemetlendirilen 6 mm kalınlığındaki cam numunelerin SEM/EDS kesit analizi ile belirlenen difüzyon derinlikleri Şekil 5.17'de karşılaştırılmıştır.

Katkısız bileşim olan % ağırlıkça KNO₃:KCl (1:2) ve bu bileşime ağırlıkça % 10 oranında kaolin katkılandırılması ile tuz pastası uygulaması sonucu 6 mm kalınlığındaki camlarda iyon değişim süresi arttıkça difüzyon derinliğinin arttığı görülmektedir.



Şekil 5.17 : % Ağırlıkça $KNO_3:KCl$ (1:2) bileşimine % ağırlıkça 10 oranında kaolin katkılanması ile tuz pastası uygulaması sonucu 6 mm kalınlığındaki cam numunelerin süreye bağlı difüzyon derinliklerinin karşılaştırılması.

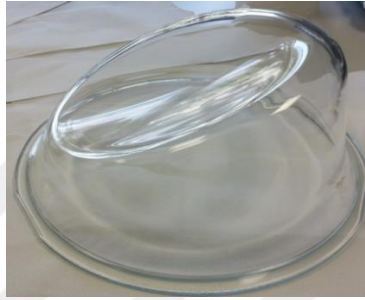
Kaolin katkısız ve kaolin katkılı bileşimler ile mukavemetlendirilen numunelerde 24 saate kadar olan iyon değişim sürelerinde difüzyon derinliğinde pek fazla fark gözlenmeyip, 24 saat sonunda iki bileşim ile yapılan uygulamada ortalama 25 µm difüzyon derinliği elde edilmiştir.



6. PROTOTİP ÇALIŞMALARI

6.1 Numunelerin Hazırlanması

Tuz pastası uygulaması ile mukavemetlendirme işlemi Şekil 6.1’de görülen 6 mm kalınlığındaki 3 adet soda kireç tipi çamaşır makinesi ön kapak camlarına uygulanmıştır.



Şekil 6.1 : Çamaşır makinesi ön kapak camı.

KNO_3 miktarının yüksek olduğu bileşimlerde daha yüksek mekanik özellikler elde edilirken, işlem sıcaklığında KNO_3 sıvı fazda olduğu için kompleks şekildeki cam kapakların yüzeyinden akma meydana gelmektedir. Bu yüzden akmanın engellenmesi % ağırlık $\text{KNO}_3:\text{KCl}$ (1:2) bileşimi ile çalışılarak sağlanmıştır. Cam kapak uygulamaları için % ağırlık $\text{KNO}_3:\text{KCl}$ (1:2) içeren tuz bileşimine saf su ilave edilerek yaş pasta hazırlanmış, tuz pastası 80°C sıcaklığa ısıtılmıştır. Isıtılan yaş pasta cam yüzeylerine Şekil 6.2’de görüldüğü gibi spatula ile kaplanmıştır.



Şekil 6.2 : Cam kapakların tuz pastasıyla kaplanması.

Şekil 6.3’te görüldüğü üzere fırına şarj edilen cam kapakların mukavemetlendirilmesi için 450°C sıcaklıkta 6, 12 ve 24 saat süre ile iyon değişim prosesi uygulanmıştır.

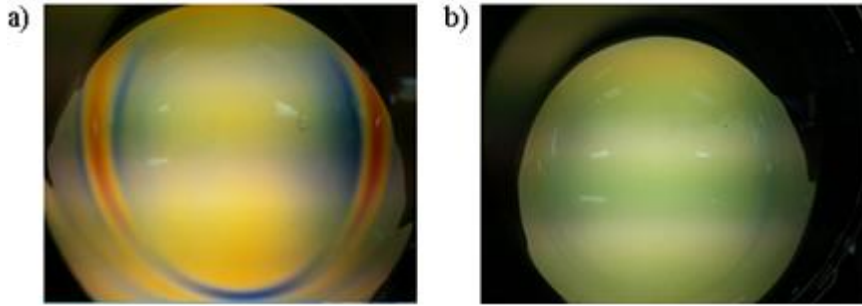


Şekil 6.3 : Fırına şarj edilen cam kapaklar.

İşlem meydana gelebilecek ısıl distorsiyonları engellemek için numuneler fırın koşullarında yavaş soğutulmuştur.

6.2 Polariskop Analizi

İşlem sonrasında cam kapaklarda meydana gelebilecek homojen olmayan kalıntı gerilmelerin belirlenmesi amacıyla 3 adet cam kapak numuneye polariskop analizi uygulanmıştır.



Şekil 6.4 : a) Isıl mukavemetlendirilmiş b) kimyasal mukavemetlendirilmiş camların polariskop görüntüleri.

Şekil 6.4a ve 6.4b'de görüldüğü gibi ısıl mukavemetlendirilmiş camlarda meydana gelen kalıntı gerilmeler, farklı sürelerde kimyasal mukavemetlendirilen cam kapaklarda görülmemiştir.

6.3 Isıl Şok Testi

İşlem sonrasında ısıl şok dayanımlarının belirlenmesi amacıyla cam kapaklara soğuk ve sıcak suya daldırma yoluyla ısıl şok testi uygulanmıştır. Cam kapaklar, 10 çevrim boyunca önce 5°C soğuk suya ardından 95°C sıcak suya daldırılmıştır. Numunelerde test sonunda çatlama veya kırılmanın gözlenmemesi gerekmektedir. Test sonunda 3 adet cam kapak numunesinde de çatlama veya kırılma gözlenmemiştir.

6.4 Ball-Drop Testi

İşlem sonrasında darbe dayanımlarının belirlenmesi amacıyla cam kapaklara ball-drop testi uygulanmıştır. Bu test yönteminde, numune yüzeyine en az 40 cm yükseklikten 500 g ağırlığındaki çelik topun serbest düşmesi sonucu cam kapaklarda çatlama veya kırılma gözlenmemeli ve 2 joule (J) darbe dayanımına sahip olması beklenmektedir. 6 saat işlem gören cam kapak numunesi 40 cm (2J) yüksekliğe dayanım sağlarken 70 cm de kırılma gözlenmiş ve toplamda 5,5 J darbe dayanımı tespit edilmiştir. 12 saat işlem göre numune 40, 70, 110 cm yüksekliğe dayanım sağlarken 200 cm de kırılma gözlenmiş ve toplamda 21 J darbe dayanımı tespit edilmiştir. 24 saat işlem gören numunede 40, 70, 110, 200 cm yüksekliğe dayanım sağlarken ikinci 200cm de kırılma gözlenmiş ve toplamda 31 J darbe dayanımı elde edilmiştir.



7. GENEL SONUÇLAR

Çamaşır makinesi cam kapaklarında kullanılması düşünülen, ergimiş tuz banyosu ve tuz pastası uygulamalarıyla mukavemetlendirilen 3 ve 6 mm kalınlığındaki cam numunelerin genel sonuçları aşağıda verilmektedir.

7.1 Ergimiş Tuz Banyosu Uygulaması

- Ergimiş KNO_3 banyosu uygulamasıyla işlem gören 3 ve 6 mm kalınlığındaki camlar için elde edilen tüm mukavemet değerleri, referans cama göre artış göstermiş ve proses süresi arttıkça mukavemet değerlerinin arttığı tespit edilmiştir. 6 mm kalınlığındaki camların başlangıç mukavemetleri 3 mm kalınlığındaki camlara göre daha yüksek olduğundan iyon değişim süreleri boyunca daha yüksek mukavemet değerleri göstermiştir. 3 mm kalınlığındaki camlarda ise süre arttıkça % mukavemet artış değerlerinin 6 mm kalınlığındaki numunelere göre daha fazla artış gösterdiği tespit edilmiştir.
- İşlem gören 3 ve 6 mm kalınlığındaki camlar için elde edilen tüm sertlik değerleri, referans cama göre artış göstermiş ve proses süresi arttıkça sertlik değerlerinin arttığı tespit edilmiştir. Sertlik ölçümlerinde farklı cam kalınlığına bağlı önemli bir değişim tespit edilmemiştir.
- Mukavemetlendirilen 3 ve 6 mm kalınlığındaki camlarda iyon değişim süresi arttıkça iyonların difüze olduğu derinliğin arttığı tespit edilmiştir. Ancak, farklı kalınlığa sahip camlar için elde edilen difüzyon derinliklerinde önemli bir değişim tespit edilmemiştir.

7.2 Tuz Pastası Uygulaması

- Tuz pastası uygulamalarıyla mukavemetlendirilen 3 ve 6 mm kalınlığındaki camların mukavemetleri, referans cama göre artış göstermiş ve artan iyon değişim sürelerinde mukavemetlerinin arttığı belirlenmiştir. 6 mm kalınlığındaki camların başlangıç mukavemetleri 3 mm kalınlığındaki

camlara göre daha yüksek olduğundan proses süreleri boyunca daha yüksek mukavemet değerleri göstermiştir. 3 mm kalınlığındaki camlarda ise süreye bağlı % mukavemet artış oranları daha fazladır.

- KNO_3 tuz miktarının arttığı bileşimde yapılan tuz pastası uygulamalarının daha yüksek mukavemet değerleri verdiği belirlenmiştir. Ayrıca bu bileşime ağırlık % 10 kaolin katkısı ile yapılan tuz pastası uygulamasında 24 saat iyon değişimi sonunda en yüksek mukavemet sonuçları elde edilmiştir.
- İşlem gören 3 ve 6 mm camlar için elde edilen tüm sertlik değerleri, referans cama göre artış göstermiş ve proses süresi arttıkça sertlik değerlerinin arttığı tespit edilmiştir. Sertlik ölçümlerinde farklı cam kalınlığına ve katkı yapılmayan uygulamalara bağlı önemli bir değişim tespit edilmemiştir. KNO_3 tuz miktarının arttığı bileşime yapılan kaolin katkısı ile kaolin katkısız uygulamalara göre daha yüksek sertlik sonuçları elde edilmiştir.
- Tuz pastası uygulamalarıyla işlem gören tüm numunelerin artan iyon değişim sürelerinde difüzyon derinliklerinin arttığı tespit edilmiştir. Cam kalınlığındaki farklılık ve tuz pastasındaki bileşim değişiklikleri ile yapılan uygulama sonuçlarında difüzyon derinliklerinde önemli bir değişim tespit edilmemiştir.

7.2.1 Prototip çalışması

- Yüzeyden akmanın gözlenmediği ağırlık % $KNO_3:KCl$ (1:2) bileşim ile çalışma gerçekleştirilmiştir.
- Elde edilen cam kapakların kalıntı gerilme analizleri polariskop ile, ısıl şok dayanımları soğuk - sıcak suya daldırma yoluyla, darbe dayanımları ise ball-drop testiyle incelenmiştir.
- Prototiplerde işlem süresi arttıkça darbe mukavemetinin arttığı gözlemlenmiştir.
- Tüm prototipler ısıl şok dayanımı açısından yeterli bulunmuştur. Prototipler ile mevcutta kullanılan ısıl mukavemetlendirilmiş camlara kıyasla daha yüksek darbe mukavemetlerine ulaşılmış ve parçada homojen olmayan kalıntı gerilmelerin olmadığı görülmüştür.

KAYNAKLAR

- Bansal, N. P. & Doremus, R. H.** (2013). *Handbook of glass properties*. New York: Academic Press.
- Bartholomew, R. F. & Garfinkel, H. M.** (2012). Chemical strengthening of glass. *Glass Science and Technology*, 5, 217-267.
- Çelikkilek, M.** (2009). *TeO₂-WO₃ sisteminin termal ve mikroyapısal incelenmesi*. (Doktora Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- De Jong, B. H. W. S., Beerkens, R. G. C., van Nijnatten, P. A., & Le Bourhis, E.** (2011). Glass, 1. Fundamentals, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.
- Demirkesen, E.** (1992). *Camlar ve Cam Seramikler Ders Notları*. İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi, İstanbul.
- Ehrt, D. & Keding, R.** (2009). Electrical conductivity and viscosity of borosilicate glasses and melts. *Physics and Chemistry of Glasses-European Journal of Glass Science and Technology Part B*, 50(3), 165-171.
- Garza-Méndez, F. J., Hinojosa-Rivera, M., Gómez, I., & Sanchez, E. M.** (2007). Scaling properties of fracture surfaces on glass strengthened by ionic exchange. *Applied Surface Science*, 254(5), 1471-1474.
- Gomez, S., Dejneka, M. J., Ellison, A. J., & Rossington, K. R.** (2011). Look at the chemical strengthening process: alkali aluminosilicate glasses vs. soda lime glass, In *Ceramic Engineering and Science Proceedings* (Vol. 32, pp.61-66). American Ceramic Society, Inc., 735 Ceramic Place Westerville OH 43081 United States.
- Günay V., & Yılmaz, Ş.** (2010). *Cam-seramikler bilim ve teknolojisi*, Tübitak Malzeme Enstitüsü, Gebze, Türkiye.
- Gy, R.** (2008). Ion exchange for glass strengthening. *Materials Science and Engineering: B*, 149(2), 159-165.
- İyiel, A.** (2009). *Işığa duyarlı soda kireç camlarının üretimi ve karakterizasyonu*. (Doktora Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Karlsson, S.** (2012). *Modification of float glass surfaces by ion exchange*. (Doctoral Dissertation). Linnaeus University, Växjö, Sweden.
- Karlsson, S., Jonson, B., & Stålhandske, C.** (2010). The technology of chemical glass strengthening—a review. *Glass Technology-European Journal of Glass Science and Technology Part A*, 51(2), 41-54.
- Karlsson, S., Jonson, B., Sundberg, P., & Stålhandske, C.** (2010). Surface analysis of float glass using surface ablation cell (SAC). Part 2.

Determination of the diffusion characteristics of K^+ - Na^+ ion exchange. *Glass Technology-European Journal of Glass Science and Technology Part A*, 51(2), 55-62.

- Karlsson, S., Strand, M., & Ali, S.** (2014). Chemical strengthening of flat glass by vapour deposition and in-line alkali etal ion exchange, Linnaeus University, Växjö, Sweden.
- Kistler, S. S.** (1962). Stresses in glass produced by nonuniform exchange of monovalent ions. *Journal of the American Ceramic Society*, 45(2), 59-68.
- Kocabağ, D.** (1997). Cam hammaddeleri: Bir işlevsel değerlendirme, 2. *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, İzmir, Türkiye.
- Leboeuf, V., Blondeau, J. P., Meneses, D. D. S., & Véron, O.** (2013). Potassium ionic exchange in glasses for mechanical property improvement. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 377, 60-65.
- Morozumi, H., Nakano, H., Yoshida, S., & Matsuoka, J.** (2015). Crack Initiation Tendency of Chemically Strengthened Glasses. *International Journal of Applied Glass Science*, 6(1), 64-71.
- Öbelik, Y.** (2011). *Cam hammadde mineralojisi ve cam teknolojisi*. (Yüksek Lisans Tezi). Niğde Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Niğde.
- Öder, B.** (2007). *B₂O₃ ilavesinin lityumalüminasilikat cam seramiğinin kristalleşme davranışları ve ısı genleşme özelliklerine etkisi*. (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Özgül, F.** (2009). *Temperlenmiş otomobil camlarının darbe dayanımının incelenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi). Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Pankhardt, K.** (2010). *Load bearing glasses*. (Doctoral Dissertation). Budapest University of Technology and Economics, Budapest, Hungary.
- Patschger, M., Bocker, C., & Rüssel, C.** (2015). High-strength frosted glass by ion exchange of float glass with a potassium water glass film. *International Journal of Applied Glass Science*, 7(1), 88-93.
- Rehouma, F. & Aiadi, K. E.** (2008). Glasses for ion-exchange technology. *International Journal of Communications*, 1(4), 148-155.
- Rogozinski, R.** (2012). Ion Exchange in Glass–The Changes of Glass Refraction, *Ion Exchange Technologies*, Intech Open Access Publisher.
- Saggioro, B. Z. & Ziemath, E. C.** (2006). Diffusion coefficient of K^+ in ion exchanged glasses calculated from the refractive index and the Vickers hardness profiles. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352(32), 3567-3571.
- 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.
- Sglavo, V. M.** (2015). Chemical strengthening of soda lime silicate float glass: Effect of small differences in the KNO_3 bath. *International Journal of Applied Glass Science*, 6(1), 72-82.

- Sglavo, V. M., Quaranta, A., Allodi, V., & Mariotto, G.** (2014). Analysis of the surface structure of soda lime silicate glass after chemical strengthening in different KNO_3 salt baths. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 401, 105-109.
- Solinov, V. F.** (2015). Ways to strengthen glass: toughening, ion-exchange, *Glass and Ceramics*, 72(5-6), 191-193.
- Soykut, A. Y.** (2007). *Cam şekillendirme makinalarındaki aşınan parçalara uygulanan yüzey işlemlerinin performans etkileri.* (Doktora Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Tatar, D.** (2006). *Sodyum borsilikat camlarından yüksek silikalı camların üretimi.* (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Toplan, N.** (2008). *Amorf Malzemeler Ders Notu.* Sakarya Üniversitesi, Sakarya.
- Trier, F.** (t.y.). *The glass surface and ways of its modification.* Munich University of Applied Science, Germany.
- Varshneya, A. K.** (2010). Chemical strengthening of glass: Lessons learned and yet to be learned. *International Journal of Applied Glass Science*, 1(2), 131-142.
- Varshneya, A. K.** (2010). The physics of chemical strengthening of glass: Room for a new view. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356(44), 2289-2294.
- Varshneya, A. K., & Kreski, P. K.** (t.y.). The chemistry of chemical strengthening of glass. *Processing, Properties, and Applications of Glass and Optical Materials: Ceramic Transactions*, 231, 107-114.
- Wang, H., Han, W., & Wang, Y.** (2008). The effect of ion exchange on glass surface morphology and composition. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354(12), 1146-1150.
- Watanabe, M.** (1977). *U.S. Patent No. 4,021,218.* Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Xiangchen, Z., Ouli, H., Cengzuo, X., & Yinghuan, Z.** (1986). The effect of impurity ions in molten salt KNO_3 on ion-exchange and strengthening of glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 80(1), 313-318.
- Yardımcı, D.** (2010). *$\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ sisteminin termal ve mikroyapısal incelenmesi.* (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Yoshimura, H. N., & Cesar, P. F.** (2010). Effect of ion-exchange temperature on mechanical properties of a dental porcelain. *Ceramics International*, 36(6), 1977-1981.
- Yunqiu, H. E., Duvigneaud, P. H., & Plumet, E.** (1986). Mechanical strength improvement of glass by ion exchange in the solid state. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 80(1-3), 283-291.



ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : Salih Erserin
Doğum Tarihi ve Yeri : 13.02.1990/Tarsus
E-posta : salih.rsrn@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2014, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
- **Yüksek Lisans** : 2016, İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Malzeme Mühendisliği Programı