

**BOROSİLİKAT CAMLARININ YENİ NESİL KAPLAMA İLE KİMYASAL
TEMPERLENEREK GÜÇLENDİRİLMESİ**

Adem Emre ÇELİK

Yüksek Lisans Tezi

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Seramik Mühendisliği Bilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Emrah DÖLEKÇEKİÇ

Eskişehir

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Nisan 2022

29/04/2022

DANIŞMAN ONAYI

DaniŐmanlıđını yuruttuğum Yüksek Lisans oğrencisi Adem Emre ÇELİK, BOROSİLİKAT CAMLARININ YENİ NESİL KAPLAMA İLE KİMYASAL TEMPERLENEREK GÜÇLENDİRİLMESİ baŐlıklı tez çalıŐmasını tamamlamıŐtır. HazırlamıŐ olduğu tez tarafımda incelenmiş ve oğrencinin tez savunma sınavına alınması bilimsel ve etik açıdan uygun görülmüştür.

Tez DaniŐmanı

Dr. Oğr. Üyesi Emrah DÖLEKÇEKİÇ

ÖZET

BOROSİLİKAT CAMLARININ YENİ NESİL KAPLAMA İLE KİMYASAL TEMPERLENEREK GÜÇLENDİRİLMESİ

Adem Emre ÇELİK

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Seramik Mühendisliği Bilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Nisan 2022

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Emrah DÖLEKÇEKİÇ

Cam, kullanılmaya başlandığı ilk yıllardan itibaren, gelişen teknolojiyle birlikte sadece ev eşyası olmaktan çıkartılıp özellikle optik, inşaat, laboratuvar, otomobil, uçak, uzak sanayinde ve daha birçok alanda kullanıma sokulmuştur. Cam kullanımının alanın genişlemesi ile camın mekanik özelliklerinin geliştirilmesi ihtiyacı ortaya çıkmıştır. Bu nedenle camın mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi konusunda yapılan çalışmalarda giderek artmaktadır. Camların sahip olduğu yüzey özellikleri mekanik dayanımlarını belirler. Kimyasal, ısı ve mekanik etkenler yüzeyde çatlak oluşumuna sebebiyet verir. Camın mukavemetinin iyileştirilmesine yönelik araştırmalar, camların yüzeyine çatlakların oluşmasını, ilerlemesi ve büyümesini engelleyebilecek basma gerilmeleri yaratma hedefindedir. Bu konuda en sık kullanılan uygulama olan ısı temperlemenin yanı sıra 50 yıldır hayatımızda olan kimyasal temperleme de odak noktası haline gelmiştir. Kimyasal temperleme uygulaması, erimiş tuz banyosuna daldırılan camın yapısındaki küçük çaplı sodyum iyonlarının erimiş tuz içerisindeki büyük çaplı potasyum iyonlarıyla yer değiştirmesi esasına dayanan bir iyon değiştirme uygulamasıdır. Cam yapısına geçen büyük çaplı iyonlar yüzeyde bir basma gerilmesi yaratarak camın mukavemetini iyileştirir. Bu tez çalışmasında, borosilikat camının kimyasal temperleme işlemiyle mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi amaçlanmıştır. 4 farklı sıcaklık ve her sıcaklık için 3 farklı saat belirlenmiş ve mukavemet artışının en verimli olduğu opsiyonu belirlenmek için işlem sıcaklığı ve işlem süresi gibi parametreler kıyaslanmıştır. Referans numuneler ve işlem uygulanmış camların, sertlik, optik özellikleri ve eğilme mukavemeti incelenmiş

ve konsantrasyon profilleri belirlenerek karşılaştırılıp değerlendirilmiştir. Çalışmalar sonucunda, iyon değişimi işlemi uygulanmış cam numunelerde; konsantrasyon derinliği artan sıcaklık ve sürede arttığı gözlenmiştir. Optik özelliklerinde iyon değişiminin etkisi görülmemektedir. Hem sertlik değerinde hem de eğilme mukavemeti değerinde süre ve sıcaklık artışında, belirli bir değere kadar artış göstermiş daha sonra azalma görülmüştür.

Anahtar Sözcükler: Borosilikat, camların güçlendirilmesi, kimyasal temperleme, iyon değişimi.



ABSTRACT

STRENGTHENING BOROSILICATE GLASSES BY CHEMICAL TEMPERING WITH A NEW GENERATION COATING

Adem Emre ÇELİK

Department of Department of Ceramic

Programme in Programme in Ceramic Engineering

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, April 2022

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Emrah DÖLEKÇEKİÇ

Since the first years of its use, glass has been used in optics, construction, laboratory, automobile, aircraft, remote industry and many other fields, rather than just a household item with the developing technology. With the expansion of the use of glass, the need to improve the mechanical properties of glass has emerged. For this reason, studies on improving the mechanical properties of glass are increasing day by day. The surface properties of glasses determine their mechanical strength. Chemical, thermal and mechanical factors cause crack formation on the surface. Research on improving the strength of glass is aimed at creating compressive stresses on the surface of glasses that can prevent the formation, propagation and growth of cracks. In addition to thermal tempering, which is the most frequently used application in this regard, chemical tempering, which has been in our lives for 50 years, has also become the focus. Chemical tempering is an ion exchange application based on the replacement of small diameter sodium ions in the structure of the glass immersed in the molten salt bath with large scale potassium ions in the molten salt. Large-diameter ions that pass into the glass structure create a compressive stress on the surface, improving the strength of the glass. In this thesis, it is aimed to improve the mechanical properties of borosilicate glass by chemical tempering process. 4 different temperatures and 3 different hours for each temperature were determined and parameters such as processing temperature and processing time were compared to determine the option with the most efficient increase in strength. The hardness, optical properties and bending strength of reference samples and treated glasses were examined and their concentration profiles were determined and compared and evaluated. As a result of the studies, in glass samples with ion exchange process; It was

observed that the concentration depth increased with increasing temperature and time. There is no effect of ion exchange on its optical properties. Both the hardness value and the flexural strength values increased up to a certain value with the increase in time and temperature, and then decreased.

Keywords: Keywords: Borosilicate, glass strengthening, chemical tempering, ion Exchange.



TEŞEKKÜR

Bu çalışma süresince bana sürekli yardımcı olan, laboratuvar sürecinde bilgi ve tecrübesiyle bana yol gösteren, tez danışmanım olmasından dolayı kendimi çok şanslı hissettiğim değerli hocam, Dr. Öğr. Üyesi Emrah DÖLEKÇEKİÇ'e

Laboratuvar sürecinde bana yardımcı olan değerli hocalarım, Araş. Gör. Salih Çağrı ÖZER ve Araş. Gör. Burak DEMİR'e

Deneysel çalışmalarım süresince her yardım istediğimde beni geri çevirmeyen süreç boyunca büyük destekleri olan arkadaşım Özge VARLIK'a

Eğitim öğretim hayatım boyunca desteklerini eksik etmeyen beni sonsuz bir destek ile destekleyen ve bugünlere gelmemi sağlayan çok değerli aileme teşekkürü borç bilirim.

Adem Emre ÇELİK

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Adem Emre ÇELİK

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
BAŞLIK SAYFASI	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	ii
DANIŞMAN ONAYI.....	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR	viii
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	ix
İÇİNDEKİLER	x
TABLolar DİZİNİ	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xv
1. GİRİŞ	1
1.1. Camın Tanımı ve Camlaşma	2
1.2. Camın Üretimi.....	7
1.3. Silikat Camların Yapısı	7
1.4. Bazı Ticari Camlar.....	10
1.4.1. Soda-kireç-silika camları	11
1.4.2. Alümina silikat camları.....	12
1.4.3. Borosilikat camları	14
1.5. Camların Mekanik Özellikleri	17
1.6. Camların Mekanik Güçlendirilmesi.....	21
1.6.1. Isıl temperleme	23
1.6.2. Kimyasal temperleme.....	24
2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	31
2.1 Numune Hazırlama	31
2.2. Macun Hazırlama.....	32
2.2.1.Malzemeler	32

2.2.2. Karıştırma	33
2.2.3. Nem tayini	33
2.2.4. Kaplama	34
2.2.5. Fırına verme-kimyasal temperleme	35
2.2.6. Diferansiyel Termal Analiz (DTA Analizi)	36
2.3. Karakterizasyon	36
2.3.1. Dilatometre analizi	36
2.3.2. Taramalı elektron mikroskobu ile analiz (SEM/EDX)	37
2.3.4 Viskers sertlik testi	38
2.3.5. Eğilme mukavemeti testi	40
2.3.6. Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)	41
3. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	42
3.1. Kimyasal Temperlemenin Camın Mukavemete Olan Etkisi	42
3.2. Kimyasal Temperlemenin Camın Sertliği Olan Etkisi	50
3.3. Kimyasal Temperlemenin Camın Işık Geçirimine Etkisi	55
4. GENEL SONUÇLAR VE TAVSİYELER	57
4.1. Genel Sonuçlar	57
4.2. Tavsiyeler	59
KAYNAKÇA	60
ÖZGEÇMİŞ	

TABLolar DİZİNİ

Sayfa

Tablo 1.1. SiO ₂ 'nin özellikleri	9
Tablo 1.2. Bazı ticari camların karşılaştırılması [4].....	10
Tablo 1.3. Soda-kireç-silika camının bileşimi [4].....	11
Tablo 1.4. Ortak ticari soda-kireç-silika camlarının özellikleri [4]	12
Tablo 1.5. Alümina silikat camların özellikleri	13
Tablo 1.6. Bazı yaygın ticari borosilikat camların özellikleri [4]	17
Tablo 1.7. Bazı ortak ticari borosilikat camların bileşimleri	17
Tablo 1.8. Kimyasal ve ısı temperleme işlemlerinin karşılaştırılması	30
Tablo 2.1. Tuz çamuru malzemeleri ve gramları	32
Tablo 2.2. Borosilikat camın kompozisyonu	33
Tablo 2.3. Potasyum nitrat (KNO ₃) tuzunun özellikleri	33

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1. Kristalin ve amorf yapının atomal dizilişi [4]	2
Şekil 1.2. Cam ve kristalin yapılar için spesifik hacim-sıcaklık ilişkisi grafiği [2]	3
Şekil 1.3. Süre-Sıcaklık-Dönüşüm (TTT) Eğrisi.....	6
Şekil 1.4. Silika dörtyüzlü	8
Şekil 1.5. Silika esaslı camlarda modifiye edici oksit olarak Na ₂ O ilavesiyle oluşan yapı [13, 14].....	9
Şekil 1.6. Borosilikat camdan üretilen mutfak malzemeleri	15
Şekil 1.7. Borosilikat camda ağ oluşturuçuların ve ağ değiştiricinin yapısının şematik gösterimi [21]	16
Şekil 1.8. Yüzey hatası ve yüzey hatası derinliği	18
Şekil 1.9. Camda dayanım-çatlak boyu ilişkisi [25].....	19
Şekil 1.10. Cam yüzeyindeki çatlak ilerlemesi [28].....	20
Şekil 1.11. Silikat cam ve KNO ₃ tuz banyosu arasındaki iyon değişimi.....	25
Şekil 1.12. Temperleme sonrası oluşan kalınlık-gerilim profili [42]	26
Şekil 1.13. Yüzey yapısındaki boşluklara biriken iyonlar	27
Şekil 1.14. Derinlik boyunca gerilim-potastum profili değişimi (10 Bar= 1 MPa) [41].....	28
Şekil 1.15. Viskoelastik gevşeme davranışı	29
Şekil 1.16. Viskoelastik gevşeme olan numunede potasyum konsantrasyonu ve gerilim [41].....	29
Şekil 2.1. Pah işleminde kullanılan okulumuzdaki taşlama cihazı.....	32
Şekil 2.2. Pah uygulanmış cam numune	32
Şekil 2.3. Nem tayin cihazı.....	34
Şekil 2.4. Çamur ile kaplanmış borosilikat cam numuneleri.....	34
Şekil 2.5. A) Temperleme işleminde kullanılan Nevola marka fırın B) Kaplanan numunelerin paslanmaz çelik kabı içinde fırına verilif şekli.....	35
Şekil 2.6. SEM cihazı	38
Şekil 2.7. Sem için hazırlanan numuneye örnek	38
Şekil 2.8. Vickers sertlik testi baskı ucu. [47]	39
Şekil 2.9. Emcotest M1C010 Vickers mikro sertlik cihazı	39
Şekil 2.10. Sertlik ölçümleri esnasında yüzeyde oluşturulan ize örnek (450-16)	40

Şekil 2.11. Instron bükme test cihazı.....	40
Şekil 2.12. Eğilme halindeki cam üzerindeki gerilme dağılımı [49].....	41
Şekil 2.13. FTIR cihazı.....	41
Şekil 3.1. Tüm opsiyonların üç nokta eğme sonuçlarının karşılaştırılması.....	43
Şekil 3.2. Sabit sıcaklık-artan süre üç nokta eğme karşılaştırılması	44
Şekil 3.3. Sabit sıcaklık-artan süre EDX analizleri karşılaştırılması.....	45
Şekil 3.4. A) 475-16 opsiyonuna ait EDX görüntüleri B) 500-16 opsiyonuna ait EDX görüntüleri.....	45
Şekil 3.5. A) 400-16 opsiyonuna ait EDX görüntüleri B) 450-16 opsiyonuna ait EDX görüntüleri.....	46
Şekil 3.6. Sabit süre-artan sıcaklık üç nokta eğme karşılaştırılması	47
Şekil 3.7. Dilatometre analizi	48
Şekil 3.8. Sabit süre-artan sıcaklık EDX analizleri karşılaştırılması.....	49
Şekil 3.9. Tüm numuneler için sertlik grafiği.....	50
Şekil 3.10. Sabit sürede-artan sıcaklık mikro sertlik karşılaştırması.....	51
Şekil 3.11. Sabit sıcaklık-artan süre mikro sertlik karşılaştırması	53
Şekil 3.12. Kaplanan numunelerin paslanmaz çelik kabı içinde fırına verilmiş şekli.....	55
Şekil 3.13. 500-24'lük opsiyonumuzda iki yüzeyin optik mikroskop görüntüleri. Temiz yüzeyi.....	56
Şekil 3.14. 500-24'lük opsiyonumuzda iki yüzeyin optik mikroskop görüntüleri. Kalıntıların olduğu yüzey (üretim sırasında kalıplama esnasında ortaya çıkan gerilmelerde görülmekte)	56

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

a	: Vickers İz Diagonal Uzunluğunun Yarısı
Å	: Angstrom
aw _k	: Potasyumun Atom Ağırlığı
aw _{na}	: Sodyumun Atom Ağırlığı
a	: Çatlak derinliği
c	: Çatlak Uçları Arası Ortalama Uzunluğun Yarısı
C	: Konsantrasyon Miktarı
Cm	: Santimetre
D	: Difüzyon Katsayısı
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
DL _o	: Dilometre
E	: Elastik Modülü
EDS	: Enerji Dispersif X-Işınları Spektrometresi
F _o	: Basma gerilmesi
GPa	: Gigapascal
G	: Çatlak İlerleme Kuvveti
G _c	: Kritik Çatlak İlerleme Kuvveti
Hv	: Vickers Sertliği
h:	: Numune kalınlığı
K _c	: İndentasyon Kırılma Tokluğu
K ₁	: Gerilim Şiddet Faktörü
K _{1c}	: Kritik Gerilim Şiddet Faktörü
mm	: milimetre
MPa	: Megapascal
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
t	: Süre
T _g	: Cam Geçiş Sıcaklığı
TG	: Termogravimetrik Analiz
Wk	: Yapıya Katılan Teorik Potasyum İyonu Miktarı
σ _{teorik}	: Teorik Mukavemet Değeri
°C	: Derece
µm	: Mikrometre

1. GİRİŞ

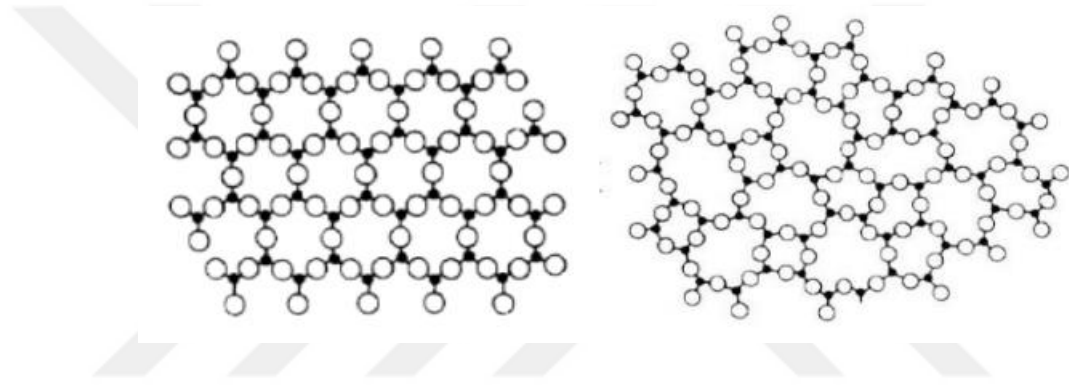
Günlük hayatımızda camların varlığı fazlasıyla yaygındır bu nedenle çoğu zaman varlıklarını fark bile edemeyiz. Cam, günümüzde pek çok alanda kullanılan ve keşfi milattan önce 400'lere dayanan seramik esaslı bir malzemedir. İlk keşfedildiği yıllarda, hammaddelerinden büyük bir kısmını kaplayan kumu eritip daha sonra kalıba dökerek düşük kalitede cam üretimi yapılmıştır. Daha sonra artan ihtiyaçlara paralel olarak ve gelişen teknoloji sayesinde üretilen camın kalitesi artmıştır. İlerleyen teknolojiyle birlikte camların geçirgenlik ve mekanik özellikleri iyileştirilmiştir. Kullanılmaya başlanan çeşitli üretim yöntemleriyle günün şartlarına ve insan ihtiyaçlarına yönelik istenilen boyut ve şekillerde cam üretimi gerçekleştirilmiştir. Günümüzde devam etmekte olan teknolojik gelişmeler ışığında camların üretimi daha kolay ve üretim çeşitliği daha fazla olabilmektedir. Yıllar içinde günümüze kadar camın kalitesi ve mekanik özellikleri hızla yükselmiştir ve yükselmeye de devam edecektir.

Kimyasal ve şekilsel kararlılığı, şeffaflığı, şekillendirilebilirliği, sertliği ve düşük maliyeti nedeniyle camlar dünyada kullanım alanı geniş ve oldukça önemli bir malzemedir. Otomotiv, eczacılık, denizcilik, mobilya, inşaat, gıda, elektronik, savunma, optik, eğitim ve sağlık gibi onlarca sektörde kullanılan camlar ayrıca farklı formlarda da şekillendirilebilirler. İnce düz camların kullanımının yaygınlaşmasıyla birlikte bu camların mekanik özelliklerinde iyileştirilmesi ihtiyacı doğmuştur. İnsanların istediklerini karşılayabilmesi ve kullanım alanlarının daha da arttırılması için camların mekanik dayanımlarının yükseltilmesi ve daha güvenilir bir malzemeye dönüşmesi gerekmektedir. Bu doğrultuda camların mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi cam endüstrisi için oldukça önemlidir. Yüksek oranda camın yüzey özellikleri tarafından atanan mekanik dayanımı iyileştirmek için yapılan çalışmalar, cam yüzeyinde bir basma gerilmesi yaratma yöntemlerine yoğunlaşmıştır. Bu çalışmalarda öne çıkan yöntemler ısıl ve kimyasal temperleme (iyon değişimi) yöntemleridir.

Kimyasal temperleme yönteminde, difüzyon prensibine ile iyon değiştirme işlemi kullanılarak camın yüzeyinde bir basma gerilmesi oluşturmak amaçlanır. Camın yapısında bulunan küçük çaplı alkali iyonlarla camın daldırıldığı erimiş tuzdan gelen büyük çaplı alkali iyonların yer değiştirmesi sonucu camın yüzeyinde basma gerilmesi oluşmaktadır. Bu yer değiştirme süreci difüzyon temelli bir uygulama olduğundan işlem verimliliğini etkileyen en önemli iki etken, sıcaklık ve süredir.

1.1. Camın Tanımı ve Camlaşma

İnsanlık tarihinin büyük bir kısmında kullanılan camların büyük bir çoğunluğu silika esaslıdır. Fakat günümüzde artık sınırsız sayıda silika içermeyen camlar oluşturabiliriz. Camların tanımını yaparken, malzemenin kimyasal yapısına bakarak tanımlama yapılmaz. Camlar; erimiş durumdan katı hale soğurken, termodinamik olarak kararsız, kırılğan, yüksek viskoziteye sahip, uzun mesafeli ve periyodik atom düzenleri olmayan, cam dönüşüm davranışı sergileyen amorf bir katıdır. Bu cam dönüşüm bölgesi olarak adlandırılan bölge, bir sıcaklık aralığında meydana gelir [1, 2, 3]. Camların yoğunluğu, mekanik özellikleri ve termal özellikleri kristal yapıli malzemelere benzer fakat kristal yapıli malzemelerin aksine camların keskin bir erime noktası yoktur [4].



Şekil 1.1. Kristalin ve amorf yapının atomal dizilişi [4]

Eritildiği zaman viskoziteleri suyun viskozitesinden büyük olan bileşikler vardır. Bu bileşiklerin sıvı eriyik hallerinde yüksek viskozite nedeniyle, yapılarındaki atom veya moleküllerin hareketlilikleri diğer bileşiklere göre daha düşüktür. Bu tür bileşiklerin eriyikleri katılaşma noktasının altında istenilen hızlarda soğulduğu zaman kristal yapı oluşturmadan katılaşır. Camsı yapının ortaya çıkması için, malzemenin hızlı bir şekilde katılaşma noktasının altında soğutulup kristal yapı oluşturmasının engellemesi gerekmektedir. İstenilen soğuma hızına sahip her sıvının cam oluşturabildiği teorik olarak düşünülmektedir. Ancak bazı sıvıların viskozitesi suyun viskozitesine yakın olduğu için istenilen hızlarda soğutulsalar bile kristal yapı oluştururlar [1-6].

Bu bölgedeki soğutma hızına bağlı olarak elde edilmek istenen camın özellikleri değişmektedir. Eğer soğutma işlemi yüksek hızda gerçekleşirse, oluşturulan camda yüksek cam geçiş sıcaklıkları elde edilir. Camların üretim koşullarındaki ve soğutma hızlarındaki farklılıklar cam geçiş sıcaklığını direkt olarak etkilemektedir [7].

1900'lu yıllardan önce çok az silikat yapılmayan cam biliniyordu. Neden bazı bileşiklerin cam oluştururken bazı bileşiklerin oluşturamadığını açıklamak için tarih boyunca ileri sürülmüş teoriler vardır. Bu teoriler çoğunlukla cam oluşumunun yapısal teorileri başlığı altında gruplandırılmışlardır [2]. Son yıllarda, oldukça fazla silikatsız camın var olduğunu biliyoruz. Günümüzde artık cam oluşumu teorileri, belirli bir malzemenin neden bir cam oluşturup oluşturamayacağı üzerinde değil, 'elimdeki malzeme ile nasıl ve ne yaparak cam oluşturabilirim' sorusunu açıklamak üzerinedir. Cam oluşumunun Kinetik Teorisi olarak adlandırılan cam oluşumuna yeni ve farklı bir gözden bakan bu teori önceden ortaya atılmış olan yapısal teorilerin yerini büyük ölçüde almıştır.

Tarihte en eski ve en basit cam oluşum teorisi, Goldschmidt'in ileri sürdüğü teoridir. Goldschmidt, cam yapısında yer alan anyon ve katyonların iyonik yarıçapları arasında bir oran olduğunu ileri sürmüştür. Cam yapıcı oksitlerde metal katyonların iyonik yarıçapı (r_a) cam yapıcı oksitlerin iyonik yarıçapı (r_o)'dur. Bu iki yarıçapın oranı (r_a/r_o) ise 0,2 – 0,4 arasındadır. Bu aralıkta kalan yarıçap oranları, dört yüzlü şeklinde dört oksijen iyonu ile çevrili katyonlar oluşturma eğilimindedir ve tetrahedral oluşturur. Goldschmidt, soğuma esnasında sadece dört yüzlü koordineli katyonlar içeren eriyiklerin cam oluşturacağını ileri sürmüştür. Fakat bu teorisinde, tetrahedral koordinasyonunun niçin cam oluşumuna bu derece yakın olduğunu açıklamaya yönelik bir fikir yoktu [2].

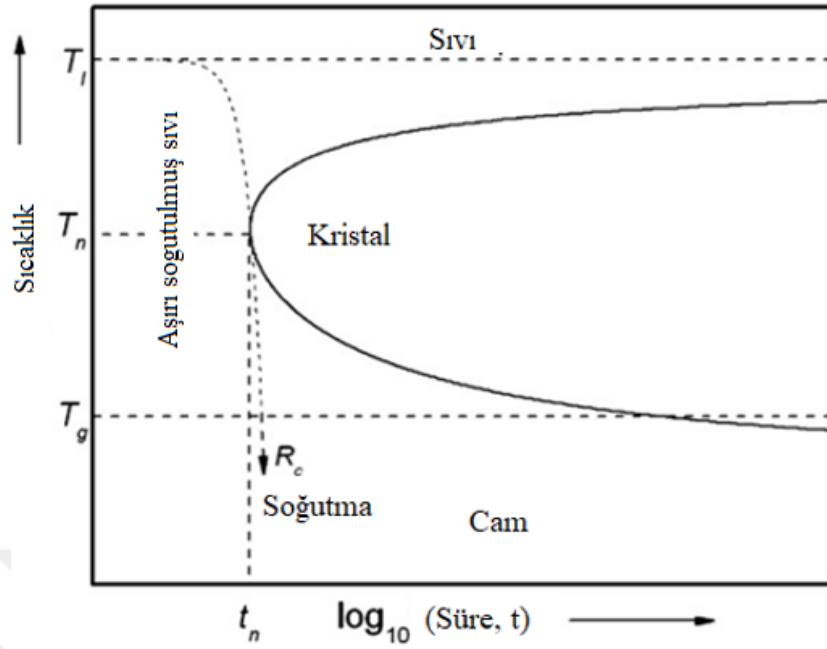
Daha sonra Zachariasen, Goldschmidt'in teorisini genişletip belirli koordinasyon sayılarına sahip yapıların neden cam oluşumunu desteklediğini savunduğu bir makale yayınladı. Bu makalesi cam literatüründe en sık alıntılanan makale haline gelmiştir. Warren, Zachariasen teorisini daha genişletmiştir. Zachariasen, eritme ve soğutma esnasında cam oluşturan silikatların, sıkı paketlenmiş yapıların aksine ağ yapısına sahip olduğunu ileri sürmüştür. SiO_2 tetrahedralarının, kristal yapılarda olduğu gibi dört kösede de bağlı dört yüzlülerden oluşur, fakat bu ağlar kristal yapıların aksine periyodik ve simetrik değildir. Zachariasen, bu türden bağların oluşmasının yapının cam oluşumu için uygun koşulu sağladığını söylüyordu [2].

Zachariasen–Warren teorisine göre, amorf yapılarda soğuma esnasında oluşan silika dörtyüzlülerin her biri birbirlerine köşelerinden bağlanması ve dörtyüzlünün üçten fazla köşeni diğer komşu dörtyüzlülerle ortaklaşması gerekmektedir. Ek olarak ayrıca, bir oksitlin cam oluşturabilmesi için katyon koordinasyon sayısının üç ya da dört olması ve oksijen atomunun ikiden fazla katyon ile bağ yapmamasının gerektiğini ileri sürmektedir. Bu şartlara uyan SiO₂, B₂O₃, P₂O₅ gibi oksitler cam yapıcılara örnektir. Bu teoride yer alan başka çıkarımlara göre, katyonunun koordinasyon sayısı altı veya daha büyük olan oksitler ağ yapısını modifiye eden oksitlerdir. Yapıya camsı ağ yapısı oluşturma özelliği olmayan ara oksitlerin eklenmesi ile ise katyonun koordinasyon sayısının durumuna göre ağ yapı gevşeyip zayıflayabilir ya da güçlenebilir. Ara oksitlere; Al₂O₃, TiO₂, ZnO, PbO, CdO vb. oksitler örnek verilebilir. Bu oksitler camların kimyasal ve fiziksel özellikleri doğrultusunda cam bileşimlerine istenilen miktarlarda eklenirler [1, 2, 4].

Az önce tartışılan teorilerde, sadece cam oluşumunun göreceli kolaylığı ele alındı. İstenilen soğuma hızı sağlandığı zaman hemen hemen her malzeme için bir camlaşmanın mümkün olacağı artık kabul gören bir gerçektir. Bir cam oluşumu sürecinde kristalizasyon ve çekirdeklenme çok önemlidir. Sıcaklığın birer fonksiyonu olan çekirdeklenme frekansı (I) (s⁻¹) ve büyüme hızı (u) (cm.s⁻¹) gerekli olan hacim fraksiyonunu sağlayacak (10⁻⁶) zaman, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak yazılabilir.

$$10^{-6} = (\pi/3) I u^3 t^4 \quad (1.1)$$

Süre-Sıcaklık-Dönüşüm (TTT) diyagramı aşağıda Şekil 1.3'te verilmektedir. Bu diyagram eğrisine burun eğrisi de denir. Burun süresi, büyüme için lazım olan en kısa süredir ve T_n adı verilir. Bu da en çabuk şekilde kristalizasyon için gerekli görülen sıcaklığa denk gelir. Bu sıcaklıkta burun sıcaklığı, T_n'dir.



Şekil 1.3. Süre-Sıcaklık-Dönüşüm (TTT) Eğrisi

Yukarıdaki diyagram kullanılarak her sıcaklıktaki kristalizasyon oluşumunu engellemek ve camsı bir yapı elde etmek için lazım olan su verme miktarını hesaplayabiliriz.

$$\frac{dT}{dt} \sim \frac{F}{t_n} \quad (1.2)$$

Formülde $\Delta T_n = T_l - T_n$, likidüs (T_l) sıcaklık değerinden burun sıcaklık değerine (T_n) kadarlık mesafedir. Cam oluşum için kinetik teorisinde asıl yaklaşım, hızlı soğutma şartlarında atomların kristal dizilimine izin vermeyecek şekilde hızlı bir artış gösteren viskozite sebebiyle cam yapısının oluşturulduğu açıklanmıştır. Cam oluşumu esnasında viskozitenin çekirdeklenme ve büyüme kinetiğine etkileri şunlardır [9].

1. T_l sıcaklık değerinde yüksek viskozite bir avantajdır.
2. Eğer T_l sıcaklık değerinde yüksek viskozite yok ise, dik bir artış bile bir avantaj sağlar [9].

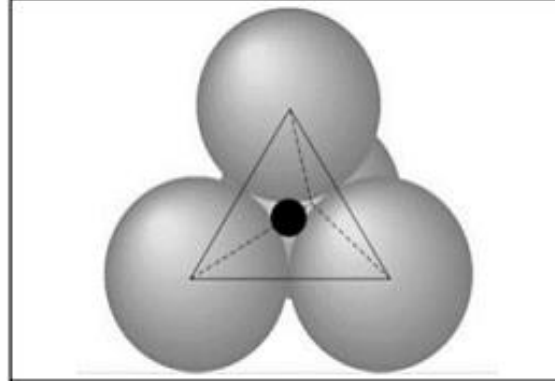
1.2. Camın Üretimi

Üretim prosesi, hammaddelerin stoklanması, hammaddelerin belirli oranda karıştırılıp harmanlanarak fırına verilmesi. Harmanın ergitilmesi şekillendirme işlemi olmak üzere 4 adımdan oluşmaktadır. Ergitme fırının sıcaklığı yaklaşık 1600 °C olmaktadır. Cam hamuru, bantlar ile sıcaklığı 1100°C olan kalay banyosuna taşınır. Cam hamuru bu aşamada çarklar yardımı ile çekilir ve çarkların dönme hızına göre istenilen cam kalınlığı elde edilir. Cam hamurunun yoğunluğu kalay banyosunun yoğunluğundan daha az olduğu için cam hamuru kalay banyosunun üzerinde kalır ve yüzdürülerek şekil verme işlemi yapılır. Bu işlem sırasında cam hamurunun kalay banyosuna temas eden kısmına az miktarda olsa kalay difüze olur ve camın iki yüzeyi arasında kompozisyon farkına neden olur. Camın içinde oluşan gerilmeleri gidermek için cama tavlama işlemi uygulanır. Tavlama işlemi camsı geçiş sıcaklığının (T_g) altında bir sıcaklıkta gerçekleşir. Daha sonra cam uygun sıcaklığa soğutulur ve istenilen boyut ve şekillerde kesilir. Cam türlerinin hepsi ısı enerjisi ile üretilir ve bu aşamaya ergitme adı verilir. Bu aşama cam üretiminde en önemli aşamalardan biridir. Kullanılacak hammaddelerin doğru oradan ve istenilen tane boyutunda olmasına özenle dikkat edilmelidir [10, 11].

1.3. Silikat Camların Yapısı

Silika (SiO_2), ucuz oluşu, kolay bulanabilen ve cam yapma özelliği yüksek olan bir bileşik olması sebebiyle çoğu camın yapısında var olan bir bileşiktir. Bu nedenle oksit esaslı camlar, silika esaslı camlar olarak da bilinmektedir. Bu cam türleri ticari alanlarda diğer cam türlerine göre daha fazla öner çıkmaktadır. SiO_2 bileşiğinin merkezinde Si^{+4} küçük bir katyon olarak konumlanır. 4 tane büyük O^{2-} anyonu ile dört köşegen bağlanır. Bu bağlanma sonucu Şekil 1.4'te gösterilen SiO_4 dörtyüzlüsü oluşur. Bu dört yüzlü yapısal düzen yüksek derecede iç düzene sahip olduğundan, camın kısa ve düzensiz dizilimini korur [4].

SiO_4^{4-} iyonlarının her birini ortaklaşa bir oksijen atomunu paylaşması ile ortaya ağ yapı çıkar. Bu paylaşılan oksijenler komşu dört yüzlüleri birleştirdiği için “köprü yapıcı oksijen” olarak isimlendirilir [1, 11].



Şekil 1.4. Silika dörtyüzlü

SiO_2 'nin Si^{+4} ve O^{-2} iyonları arasındaki bağ enerjisi güçlüdür bu durum eriyik haldeki SiO_2 'nin yüksek viskoziteye sahip olmasına sebebiyet verir. Sahip oldukları bu yüksek viskozite değerine rağmen yavaş soğutma ve uygun basınç şartlarında silika dörtyüzlüleri uzun mesafeli ve düzenli bir şekilde bağlanarak kristal yapı oluşturabilirler. SiO_2 üç farklı kristal yapıya sahiptir, SiO_2 'nin üç farklı kristal yapısı, tetrahedralların farklı varyasyonlarıyla bağlanması sonucu ortaya çıkar. SiO_2 'nin ergime sıcaklığı, 1710 °C'dir. Bu sıcaklığın altında herhangi bir sıcaklıktan yavaş bir şekilde soğutulmaya başlandığında, sıcaklık 870 °C'ye kadar kuvars, 870-1470 °C arasında tridimit ve 1470-1710 °C sıcaklık aralığında ise kristobalit şeklinde oluşurlar [13,14].

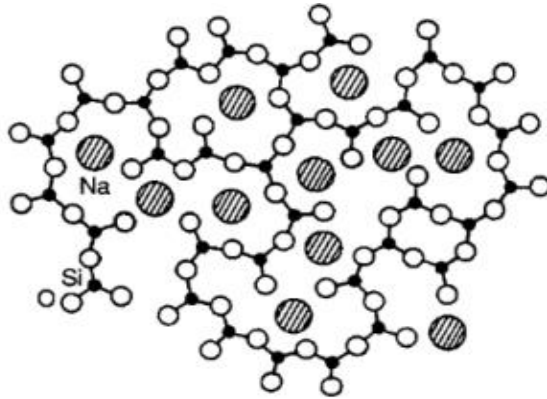
SiO_2 , erime sıcaklığının altında hızla soğutulunca iyonlar düzene girmek için yeterli süreyi bulamazlar ve camsı bir yapı meydana gelir. Bu rastgele dağılım sonucunda cam yapısında farklı boyutlarda ara yer boşlukları meydana gelir. Si^{+4} ve O^{-2} iyonlarının birbirine bağlanma kuvvetinin yüksek olması nedeniyle iyonların hareket etme becerileri fazlasıyla sınırlıdır. Ergimiş haldeki SiO_2 'nin sahip olduğu yüksek viskozite nedeniyle, SiO_2 'nin ergime sıcaklığının altında hızlı soğutulma işleminde iyonlar düzene girmek için istedikleri zaman genişliğini bulamazlar. Bu sınırlı hareket kabiliyeti, tetrahedralların yapı içerisinde tekrarlana bilirlğini engellemekte ve rastgele dağılım yaparak camsı ağ yapısını oluşturmasına sebebiyet verir. Rastgele dağılan tetrahedrallar, yapı içerisinde farklı boyutlarda ve düzensiz şekilde ara yer boşluklarının oluşmasına neden olur. Genellikle yapıya katılan diğer alkali iyonları bu ara yer boşluklarında serbest bir şekilde yerini alırlar. SiO_2 , camın ayrıca camın kimyasal dayanımını da artıran bir iyondur [12, 14].

Tablo 1.1. SiO_2 'nin özellikleri

Özellik	Değer
Erime noktası	1700 °C
Yoğunluk (g/cm^3)	2.2
Kırılma indisi	1.46
Young modülü (GPa)	73
Poisson katsayısı	0.17

Yapıya eklenen modifiye edici oksitleri (Na_2O , K_2O , CaO gibi), camlarda istediğimiz kimyasal ve fiziksel özelliklere göre belirli oranlarda yapıya ilave ederiz. Yapıya giren fazlaca modifiye edici oksit iyonları, yapıda köprü oluşturmeyen oksijen iyonların oluşmasına ve Si-O bağlarının zayıflamasına hatta kopmasına neden olurlar ve elektriksel yükün dengelenmesine yardımcı olacak şekilde şebeke yapısındaki boşluklarda konumlanırlar [12]. Silika esaslı camlara Na_2O eklenmesiyle ortaya çıkan şebeke yapısı Şekil 1.5'te gösterilmiştir.

Na^+ iyonları, köprü oluşturmaya oksijen iyonlarıyla zayıf bağlandığı için yapı içerisinde rahatlıkla hareket edebilirler. Ca^{+2} iyonların ise, çok daha kuvvetli bağ yapmaları nedeniyle, yapı içerisindeki hareketleri Na^+ iyonuna kıyasla daha sınırlıdır. Ve camın elektriksel iletkenliğinin düşmesine neden olur. Bu yüzden yapıya takılan modifiye edici oksitler ve diğer ara oksitlerin oranına göre farklı alanlarda kullanılmak üzere farklı bileşimlerde silika esaslı camlar geliştirilmiştir [12-14].



Şekil 1.5. Silika esaslı camlarda modifiye edici oksit olarak Na_2O ilavesiyle oluşan yapı [13, 14]

1.4. Bazı Ticari Camlar

Ticari camlar esas olarak silika cam yapısına dayanır. Bu camların özellikleri diğer malzeme türlerinin (metaller, polimerler vb) özellikleri kadar geniş bir skaladadır. Soda-kireç-silika camları ticari camların büyük bir kısmını oluşturuyor olsa da diğer silika esaslı camlarda kullanım alanların göre fazlasıyla tercih edilmektedir. Pencere, otomotiv uygulamaları, konteyner camları ve aynalarda kullanılan düz camlar benzer bileşimlere sahiptir ve soda-kireç-silika camları olarak adlandırılır. Özel uygulamalar için başka silika cam türleri de üretilmektedir.

Borosilikat camlar öncelikle mükemmel kimyasal dayanım ve termal şok direnci ile tanımlanır ve pişirme kapları, televizyon ekranları, floresan lambalar ve kimyasal laboratuvar gereçleri için kullanılır. Biyolojik, optik, elektronik ve diğer alanlar da dahil olmak üzere çok kısıtlı uygulamalar için başka birçok silika esaslı ticari cam türü üretilmiştir. Ticari camların sahip oldukları en önemli öne çıkan özellikleri, termal genişleme kat sayısı, cam dönüşüm sıcaklığı, elastik modülü, mukavemeti, yoğunluk ve kimyasal dayanımıdır [2].

Tablo 1.2. Bazı ticari camların karşılaştırılması [4]

Özellik	Soda-kireç-silika	Borosilikat	Alümina silika
Erime sıcaklığı (°C)	1450	1650	1650
Mak. Hizmet sıcaklığı (°C)	500	520	700
Termal gen. Katsayısı (°C)	90×10^{-7}	$30-50 \times 10^{-7}$	50×10^{-7}
Kimyasal dayanıklılık	İyi	Çok iyi	Çok daha iyi
Elektriksel dayanıklılık	Düşük	Düşük	Çok fazla düşük
Maliyet	Çok düşük	Orta	Yüksek
Uygulamalar	Konteyner, düz cam Floresan lambaları	Kimyasal Lab. gereçleri, oto farları, mutfak gereçleri	Halojen lamba, fiber takviyeli plastikler

1.4.1. Soda-kireç-silika camları

Soda-kireç-silika camları; kolay şekillendirilebilen, yüksek ışık geçirgenliği, düşük erime noktası, ucuz olması ve üretim kolaylığı özellikleriyle önce çıkmaktadır. Tablo 1.4’ de soda kireç camlarının mekanik, elektriksel ve termal özellikleri verilmiştir. Soda kireç camın kimyasal kompozisyonu tablo 1.3’te verilmiştir. Soda-kireç-silika camları, düz cam, sofraya eşyası, ulaşım, bazı elyaf camları, ampullerde, yüksek güç bataryaları, cam kalıp çeşitlerinde gibi birçok kullanım alanına sahiptir.

Ticari camların çoğu, kullanılacak uygulamalara uygun özelliklerini ayarlamak için diğer oksitlerin az miktarda ilaveleriyle birlikte soda-kireç- silika üçlü sistemine dayanmaktadır. Silikaya soda eklenmesiyle, erime noktası için gerekli sıcaklıkta büyük bir düşüş sağlanır. Yapıya soda eklenmesi aynı zamanda camın istenmeyen derecelerde zayıf kimyasal dayanıklılığına yol açar ve bu istenmeyen durumun giderilmesi için yapıya soda kadar akışkan olmayan kireç (CaO) eklenir ve kimyasal dayanımdaki düşüş kısmen engellenmiş olur.

Sonuç olarak çoğu tüketici için kabul gören özellikleriyle ve makul erime sıcaklığında (1450 °C) ticari soda-silika-kireç cam yapısı ortaya çıkar. Tablo 1.1’de tipik bir soda-kireç-silika camının bileşimleri verilmiştir [4].

Tablo 1.3. Soda-kireç-silika camının bileşimi [4]

Bileşen (%)	Pencere	Şişe	Akkor Lambalar
SiO ₂	73	74	72
Na ₂ O	14	13	16
K ₂ O	.-	0.3	1
MgO	4	0.2	4
CaO	9	11	3
Al ₂ O ₃	0.1	1.5	2
Fe ₂ O ₃	0.1	0.04	-
SO ₂	-	0.2	-

Silise soda ve kirecin eklenmesi, ağıdaki bağlantılarda kopmalar veya çok sayıda köprü oluşturmeyen oksijen üretir. Bu durum camı silikaya göre soda-kireç camının viskozitesini ve cam dönüşüm sıcaklığını fazlasıyla düşürür. Ticari soda-kireç-silika camlarının cam dönüşüm sıcaklığı 550 ila 580 °C aralığındadır. Soda ilavesi, camın elektrik direncini keskin bir şekilde azaltır. Soda-kireç-silika camlar bu nedenle çok yüksek elektrik direnci gerektiren uygulamalar için kabul edilemez.

Tablo 1.4. Ortak ticari soda-kireç-silika camlarının özellikleri [4]

Özellik	Pencere	Şişe	Akkor Lambalar
Yoğunluk (g/cm ³)	2.53	2.52	2.5
Kırılma İndeksi	1.520	1.529	1.51
Termal Uzama Katsayısı (ppm K ⁻¹)	9.5	9.0	9.4
Tavlama Sıcaklığı (°C)	545	548	520
Young Modülü (GPa)	70-75	70-75	-

Soda kireç camı, tüm camlar arasında ticari olarak en yaygın kullanılan cam türüdür. SiO₂ mükemmel cam yapma özelliği, ucuzluk ve kolay bulanabilme gibi özellikleri sahiptir. Soda-kireç-silika camlarında bileşen oranlarının değişik miktarlarda olmasını sonucu ortaya çıkan etkilerden bazıları şunlardır; silis bileşiğinin artışı sonucu, camın sağlamlığı artmakta, ısıl genişmesi düşmektedir ve camın ergime sıcaklığında artış olmaktadır.

Sodanın bileşen miktarının artması ile, camın sağlamlığı azalmakta, ısıl genişmesi artmakta ve ergime sıcaklığı düşmektedir. Kalsiyum oksit miktarının artması ile de yüksek kimyasal dayanıma sahip cam elde edilir. Alüminyum oksit (Al₂O₃)'un artırılması ile de camın sağlamlığı ve ergime sıcaklığı artmaktadır.

1.4.2. Alümina silikat camları

Alümina silikatların günümüzde en önemli uygulaması, sıvı kristal ekranlı düz ince levhalardır. Termal genişleme ve refrakterik özellikleri bakımından soda kireç camları ve camı silika arasında yer alan bir maddedir [4]. Alümina silikatlar yaygın olarak kimyasal korozyona karşı yüksek direnç ve yüksek elastik modül değerlerine sahiptir. Karakteristik olarak, bu camlar alkali oksit içermez ve %15–25 Al₂O₃, %52–60 SiO₂ ve yaklaşık %15 toprak alkali içerir.

Alümina silikat camlarının ana bileşeni Si^{+4} değil Al^{+3} dür. Alümina silikat camlar teknolojik olarak oldukça önemli bir yere sahiptir. Alüminanın eklenmesi, camın kimyasal dayanımını, viskozitesini, ergime sıcaklığını ve mukavemetini artırır ve kristalleşmeyi engelleyici bir davranışa sebep olur. Camın mekanik ve ısıl şoklara karşı direncini yükseltir [2, 10].

Yapılarında SiO_2 ve Al_2O_3 dışında toprak alkali ve alkali oksitler barındıran alümina silikat camlar, kimyasal, ısıl dayanımı ve mekanik özellikler bakımından soda-kireç-silika camlardan daha üstündür. Alümina silikat camlarda, camın yoğunluğu 3.8-4.21 g/cm^3 ve young modülü 81-83 GPa aralığında değişir [2,15]. Yüksek çizilme dayanımı ve iyi yüzey sertliği sayesinde alümina silikat camlar yaygın olarak monitör, televizyon ve telefon ekranların kullanımında tercih edilir. Alümina silikat camları özellikle telefon, monitör ve televizyon ekranlarında kullanılır. Yüksek ısıl şok direncine sahip olması nedeniyle halojen lambalarında, elektronik uygulamalarda elektronik direnç malzemesi olarak ve yüksek sıcaklık termometrelerinde kullanılır [15,16].

Tablo 1.5. Alümina silikat camların özellikleri

Özellikler	Değer
Yoğunluk (g/cm^3)	3.8-4.2
Mikro sertlik (GPa)	8.5-9
Mol hacmi (cm^3/mol)	24.6-25.8
Kırılma indisi	1.63-1.68
Termal genleşme katsayısı ($10^{-7}/K$)	82-92
Yumuşama noktası T_s ($^{\circ}C$)	500-535
Cam geçiş sıcaklığı T_g ($^{\circ}C$)	445-458

Alümina silikat camları, alkali ve toprak alkali olmak üzere temel iki gruba ayrılmaktadır. Al_2O_3 içeriği %10-25 arasında ve içerdiği alkali oranı %10'nun üzerinde olanlara Alkali alümina silikat camları denir. Yapısında barındırdığı yüksek alkali içeriği nedeniyle yapısındaki basma mukavemetinin artırılması için iyon değişim işlemi (kimyasal temperleme) ile daha büyük alkali iyonlarla yer değiştirmeye uygundur. Alkali alümina silikat camlarının öne çıkan en önemli özellikleri; sertlik ve çizilme davranışı, cam dönüşüm sıcaklıklarının yüksek olması gibi mekanik özelliklerinin çok iyi olmasıdır.

Toprak alkali alümina silikat camları ise %15- 25 arasında Al_2O_3 , %52-60 SiO_2 ve yaklaşık %15 oranında ise toprak alkali içermektedir. Alkali alümina silikat camları gibi yumuşama sıcaklıkları ve cam geçiş sıcaklıkları çok yüksektir [2, 15, 16]. Bu tür alümina oksit camları, deşarj lambalarında, mutfak gereçlerinde, cam fiber üretiminde ve yanma tüplerinde kullanılır.

1.4.3. Borosilikat camları

Normal bir borosilikat camının yapısı %70-80 SiO_2 , %7-13 B_2O_3 , %4-8 Na_2O , ve %2-8 Al_2O_3 den oluşur. SiO_2 ve B_2O_3 yapıda ana cam oluşturucu oksitlerdir. Borosilikat yapısında bulunan ve önemli bir rolü olan borun sayesinde birçok olağanüstü özelliğe sahiptir. Bu olağanüstü özellikler, termal, mekanik ve optik özelliklerdir. Yapısında ağırlıkça %7-13 B_2O_3 bulunduran camlar, düşük borosilikat camı olarak adlandırılır. Yapılarında ağırlıkça %15-25 B_2O_3 bulunduran borosilikat camlara işe yüksek borosilikat camlar olarak sınıflandırılır. B_2O_3 oranındaki hacimsel artış, silika fazı içinde çok ince ölçekli ikincil faz ayrımı ile birleştiğinde kimyasal dayanıklılığı da artırır ve düşük boratlı olanlara kıyasla fark oldukça fazladır.

Isıya dayanıklı mutfak eşyalarında ve cam laboratuvar eşyalarının yapımında kullanılan borosilikat camların ideal şekilde üretilebilmesi için bor oksit ve sodyum oksidi doğru oranlarda elde etmek üzere borik asit ve boraks karışımı kullanılmalıdır. Kolemanit'te bir diğer bor oksit kaynağıdır [17, 18].

Yapıdaki bor aynı zamanda camı çizilmeye ve aside karşı korur. Yansıtma özelliği de kattığı için camın parlaklığını artırır. Bu özel amaçlı camlar, fırınlarda, çamaşır makinelerinde, otomobil camlarında, fırın için cam kâse ve tabaklarda (borcam) görülmektedir. Borosilikat camının en önemli özelliği, düşük termal genleşme katsayısıdır ve termal şoklara karşı çok dayanıklıdır. Bu özelliği sayesinde yüksek sıcaklık gerektiren sektörlerde çoğunlukla tercih edilen cam türüdür. Başka önemli bir özelliği de yüksek kimyasal dirence sahip olmasıdır. Bu özelliği sayesinde borosilikat camlar laboratuvar cam olarak da adlandırılırlar [17].

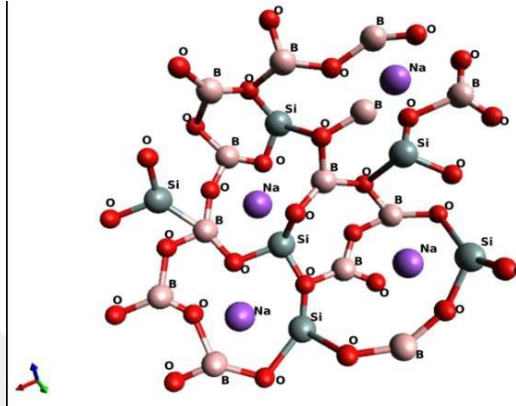


Şekil 1.6. Borosilikat camdan üretilen mutfak malzemeleri

Borosilikat camların çeşitli anormal özellikleri, her biri bir Bor tetrahedral ve kendisine bağlı dört BO üçgeninden oluşan atomik grupların bu camlarda oluştuğu varsayımıyla açıklanmaktadır. Bu atomik gruplar, Bo_a tetrahedralın birbirine bağlanamayacağı ve her BO_a üçgeninin katyonun düzeni nedeniyle birden fazla BO_4 tetrahedralına bağlanamayacağı şeklindeki makul varsayımdan kaynaklanır. BO_1 tetrahedral ve bu tetrahedraların birbirine yaklaşmasını engeller [18-20].

B_2O_3 'e uygun ilaveler yapılabildiğinde camdaki yapısal yeniden düzenleme erime sıcaklığına veya basıncına ve kimyasal bileşimdeki birleşenlerin etkileşimine bağlıdır. Silika dört yüzlü yapının aksine, B_2O_3 camına ilk değiştirici birleşmesi, trigonal borun tetrahedral borona dönüşümü ile sonuçlanır. Köprü oluşturmayan oksijen çok az veya hiç oluşmaz. Alkali / toprak alkali eğimli olduğunda, tetrahedral borun asimetric BO_3 'e dönüşümü başlar. Bir modifiye edici içermeyen borat ve silikat camlarda, yapısal birimler karıştırılmadan bulunur ve bir modifiye edici dahil edildiğinde, üst üste binme veya birbirine karışma durumu söz konusu olacaktır. Borat ve borosilikat üzerindeki alümina katılma etkisi, ilk önce AlO_4 oluşumu daha elverişli olduğundan dört kat koordine edilmiş bor miktarını azaltmaktadır. $CaO-Al_2O_3-B_2O_3$ sisteminde Al_2O_3 ve B_2O_3 , AlO_4 ve BO_4 birimleri oluşturmak için CaO için rekabet eder ve AlO_4 , BO_4 'teki B-O bağlarının karşılaştırması olarak AlO_4 'teki Al-O'nun daha yüksek tek bağ kuvveti nedeniyle BO_4 'ten önce oluşur. Alümina içeriği arttıkça BO_4 birimlerindeki bor konsantrasyonu azalır ve BO_3 birimlerinin sayısı artar [23, 18-20].

Kimyasal laboratuvar eşyaları, farmasötik cam eşyaları, otomobil farları ve ev pişirme gereçleri borosilikat camların kullanım alanlarının başında gelmektedir. Borosilikat camlar, ticari olarak soda kireç camlarına benzer bir şekilde üretilir, fakat erime için daha yüksek sıcaklıklar gerektiğinden (1550–1650°C) üretim maliyeti daha fazladır. Üretim maliyetindeki bu fark borosilikatların, soda-kireç-silikatlar kadar yaygın olamamasının en büyük nedenlerinden biridir [4].



Şekil 1.7. Borosilikat camda ağ oluşturuçuların ve ağ değıştiricinin yapısının şematik gösterimi [21]

Silika ve bor okside eklenen az miktarda alkali, özellikle yüksek kimyasal direnç ve düşük termal genleşme katsayısına sahip bir cam grubunu oluşturur. Genel olarak borosilikat camlar, soda-kireç-silika camlardan daha iyi termal şok direncine, kimyasal dayanıklılığa veya daha yüksek elektrik direncine sahip oldukları için bu alanlarda daha fazla tercih edilirler. Bu camlarda, faz ayrılmış borosilikat camlar için özenle planlanmış bir morfolojiden veya homojen borosilikat camların çoğu için hareketli tek değerli iyonların yokluğundan kaynaklanan geliştirilmiş kimyasal dayanıklılığı ve daha yüksek elektrik direnci vardır [2].

Borosilikat camların sahip olduğu termal genleşme katsayısı diğer soda-kireç camlarının üçte biri kadardır. Bu durum malzemenin üretimi esnasında düşük sıcaklık nedeniyle meydana gelen termal gerilmeleri azaltır ve malzemeyi istenilen kullanım için daha uygun bir hale getirir. Camlaşma sıcaklığı 820-840 °C arasındadır. Borun düşük atom numarası sayesinde borosilikat camlar diğer soda-kireç camlarından daha düşük yoğunluğa (2.23 gr/cm³) sahiptir [2]. Özetlemek gerekirse borosilikat camları, soda-kireç-silika camlarından daha iyi termal şok direncine, daha yüksek elektrik direncine ve daha iyi bir kimyasal dayanıklılığa sahiptir.

Tablo 1.6. Bazı yaygın ticari borosilikat camların özellikleri [4]

Özellik	Laboratuvar Gereçleri	Elektriksel	Substrat	Sızdırmaz
Yoğunluk (g/cm ³)	2.23	2.13	2.76	2.27
Kırılma İndeksi	1.474	1.469	1.53	1.484
Termal Uza. Katsayı (ppm K ⁻¹)	3.25	3.2	4.6	4.6
Tavlama Sıcaklığı (°C)	570	496	639	480
Young Modülü (GPa)	63	51	68	57
25 °C Günlük Hacim Direnci (N cm)	15	>17	n.a	17

Tablo 1.7. Bazı ortak ticari borosilikat camların bileşimleri

Bileşim (%)	Laboratuvar Gereçleri	Elektriksel	Substrat	Sızdırmaz
SiO ₂	81	72	49	64
Li ₂ O	-	0.5	-	1
Na ₂ O	4	0.5	-	2
K ₂ O	-	1	-	3
BaO	-	-	25	3
Al ₂ O ₃	2	1	10	8
B ₂ O ₃	13	25	15	19

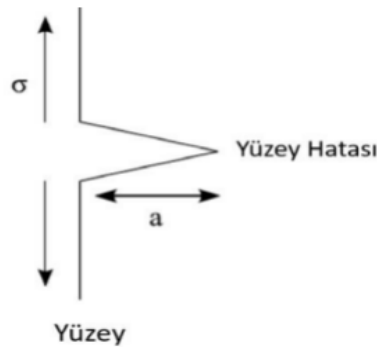
1.5. Camların Mekanik Özellikleri

Camlar gevrek ve kırılğan malzemelerdir. Camların kırılma davranışları camsı ağı oluşturan bağların doğal gücü ile değil, daha çok çevresel etkenler tarafından belirlenir. Camların üretim sırasında buldukları ortam koşulları cam yüzeyinde hataların ve çatlakların oluşmasına neden olmakta ve mekanik dayanımı azaltmaktadır. Kırılma mukavemeti; mukavemeti ölçmek için kullanılan yöntem, kimyasal ortama ve yüzey işlemleri göre de değişmektedir. Camlar gevrek malzeme olduklarından dolayı termal şok nedeniyle bozulmaya karşı hassastırlar. Camların diğer bazı mekanik özellikleri ise malzemeye özgüdür. Camların sertliği, bağların gücünün ve yapıdaki atomların paketlenme yoğunluğuna göre değişmektedir. Cam malzemeler darbeye ve şekil değişimlerine karşı dayanıklılığı çok düşüktür. Fakat basma dayanımı fazlasıyla yüksek bir malzemedir. Çekme ve basma dayanımı arasında fazlasıyla fark vardır bu fark bazı camlarda 20 katına ulaşabilmektedir [2, 23, 24].

Camların yapısını göz önüne alırsak, elastik modül parametresinin yapının bağlanabilirliğinden ve boyutsallığından etkilendiğini söyleyebiliriz. Üç boyutlu ağların zincirler veya moleküller arasındaki zayıf bağlar, atomlar arasındaki güçlü bağların etkisini de önemli ölçüde zayıflatmaktadır. Bu durum yapının daha kolay bozulmasına sebebiyet verir. Yaşanan bu bağlantı kopmaları, köprü oluşturmeyan oksijenlerin ve atomların daha kolay yer değiştirmesine neden olarak elastik modülü azaltır. Silika camlar için en yüksek elastik modül değerleri alümina silikatlar gibi camlarda görülür. Köprü oluşturmeyan oksijenlerinin alüminyum iyonları ile yer değiştirmesi, ağır bağlantısını artırır ve elastik modül değerini yükseltir [23, 25, 26].

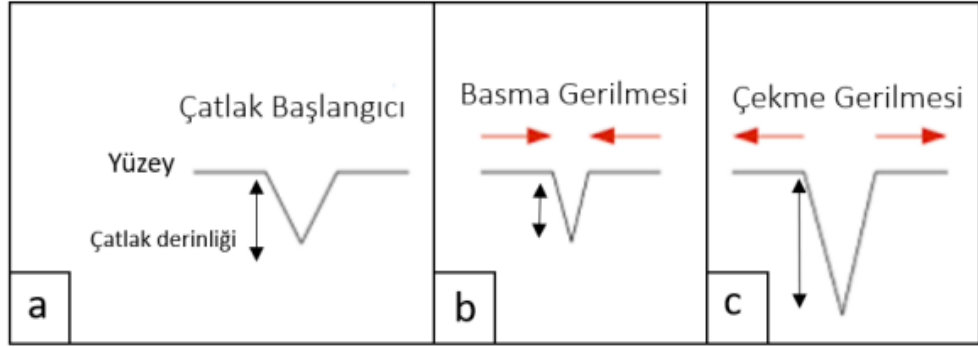
İnorganik camların elastik modülü değerleri 10 ila 200 GPa arasında değişmektedir. Camların elastik modülü bağ kuvveti ile alakalıdır, yüksek cam dönüşüm sıcaklıklarına sahip camların da genellikle yüksek elastik modüllere sahip olduğunu söyleyebiliriz. Ayrıca, düşük genleşmeli camların genellikle yüksek elastik modülü vardır [2, 24].

Camların deneysel mukavemeti 50-100 Mpa arasında değişmektedir. Teorik mukavemet değerleri daha da yüksektir. Günümüzde üretilen bazı ticari camların teorik mekanik mukavemeti (mükemmel şekilde homojen olan ve yüzey hataları barındırmayan camların mukavemetidir), ağ yapıyı oluşturan kimyasal bağların çok kuvvetli olması sebebiyle 35000 MPa civarındadır [2, 26]. Camların üretimi esnasında doğası gereği yüzeylerinde bulunan mikro ve makro çatlaklar ve yapısal kusurlar, teorik mukavemet ve deneysel mukavemet arasındaki farkın bu kadar yüksek olmasına sebebiyet vermektedir. Şekil 1.8'de görüldüğü üzere camın yapısında 10-15 µm derinliğe kadar uzanabilen mikro çatlaklar ve kalıntı gerilmeler bulunmaktadır. Yapıdaki bu etkenler camların mekanik mukavemetinin azalmasına sebep olmaktadır. Bu etkenlerden dolayı düşen mukavemeti, üretim sonrasında ikincil işlemler ile artırma olanağına sahibiz [23-27].



Şekil 1.8. Yüzey hatası ve yüzey hatası derinliği

Şekil 1.10c’de ise, camın yüzeyince oluşturulacak çekme gerilmesinin çatlakın ilerlemesine ve büyümesine yardım edeceğini ve çatlakın camın yüzeyinden merkezine doğru ilerleyip büyüyeceğini göstermiştir. Cam yüzeyinde var olan çatlakın derinliği 10-12 µm boyunda olan bir ticari soda-kireç camının eğme dayanımı 30-75 µm değişebilmektedir [25, 28].



Şekil 1.10. Cam yüzeyindeki çatlak ilerlemesi [28]

Camın mukavemeti, camın yapısında bulunan küçük çatlaklar nedeni ile büyük değişiklikler göstermesi Griffith tarafından açıklanmıştır. Griffith, camdaki hataları da göz önünde bulundurarak gevrek malzemelerde dayanımı ve kırılmayı açıklamaktadır. Teoriye göre, camın yüzey alanı arttıkça dayanımı düşmektedir. Yüzey alanı artan camda yüzey hatalarının bulunma olasılığı artmakta, bu durum camın dayanım değerini aşağıya çekmektedir. Griffith’in teorisine göre camın kırılmadan dayanabileceği en yüksek gerilme değeri Denklem 1.3 aracılığı ile hesaplanabilir [23].

$$\sigma = \sqrt{\frac{2E\gamma}{\pi a}} \quad (1.3)$$

Denklem 1.1’e göre, σ camın kırılmadan dayanabileceği en yüksek gerilmeyi, E malzemenin elastik modülünü, γ yüzey enerjisini, a yüzeyde kullanım veya üretim kaynaklı oluşmuş çatlakın hatanın derinliğini ifade etmektedir. Şekil 1.8’de yüzey hatası ve yüzey hatasının derinliği gösterilmektedir.

1.6. Camların Mekanik Güçlendirilmesi

Cam ürünlerinin güçlendirilmesi cam eşya üreticileri için büyük önem taşımaktadır. Metaller, seramikler, camlar, toz parçacıkları ve hatta insan eli dahil olmak üzere camla bir şekilde temas eden her şey, cam yüzeyinde bir hasara sebep olma ihtimaline sahiptir bu durum camların daha düşük bir pratik mukavemete neden olacaktır [4, 29]. Camların mukavemeti iki yöntem ile artırılabilir. Birinci, kusurların oluşmasını engelleyebilir ve var olan kusurları ortadan kaldırabiliriz. Kusurları gidersek bile yeni kusurlar rahatlıkla oluştuğundan, bu yöntem sadece kısa bir süreliğine etkilidir. Değişik kaplamalarla bu kısa süreyi biraz daha uzatmamız mümkündür. Camı kullanan tüketici yani bizler tarafından camların her kullanımımız esnasında dış yüzeylerde kusurlar oluşacağından bu yöntemler sadece cam işleme sırasında veya açıkta olmayan cam yüzeyleri güçlendirmeye yardımcı olur [2, 4, 28, 29].

Camlarda kusurların olacağını ve asla bitmeyeceğini kabul edersek, oluşan kusur ve çatlakların büyümesini engellemeye odaklanmalıyız. Çatlak büyümesi ve ilerlemesi, yüzeye yakın bölgede bir sıkıştırma gerilmesi oluşturulmasıyla engellenebilir. Çatlağın büyümesi, çatlak ucundaki çekme gerilmesinin yaratılan sıkıştırmayı aşana kadar ve basma gerilmesine üstün gelinceye kadar gerçekleşmeyecektir.

Yüzeye yakın bölgelerde yaratılmak istenilen bu basınçlı bölgeler, iyon değişimi, termal temperleme veya bir sıkıştırıcı kaplamanın uygulanması veya yaratılması ile oluşturulur [2]. Camların mukavemetini arttırmanın yöntemleri çoğunlukla cam yüzey hatalarını ve bu yüzey hatalarından dolayı ortaya çıkan kırılmaları azaltma prensibine dayanmaktadır. Bartholomew, camın yüzeyinin hatasız şekilde üretilmesi, ortaya çıkan hataların yok edilmesi ya da hareket yeteneklerinin azaltılması gerektiğini ileri sürmüştür. Bu düşüncelere örnek olarak, cam yüzeyinin kimyasal olarak ya da ateşle dağlanması işlemleri verilebilir [4, 29].

Camı güçlendirmenin altında yatan kavramlar;

1. Kusurların şiddetini azaltmak.
2. Çatlak ucunun çevresindeki ortam kontrol altına almak.
3. Yüzey hasar riskini azaltmak için polimerik kaplamalar.
4. Mekanik sertliği arttırmak için veya var olan çatlakların büyümesini durdurmak için laminasyon.
5. Termal temperleme, kimyasal temperleme ve yüzey kristalizasyon yoluyla yüzeyde sıkıştırma tabakası yaratmak [4].

Cam yüzeyinin aşınmasını engellemek için kaplamaların yapılması dayanımı yükseltecektir. İkinci faz çökeltmesi uygulaması ile çatlak saptırılıp tokluğu artırılabilir ve çatlakların büyüüp ilerlemesi için gerek duyduğu enerjisinin azaltılması da başka bir dayanım artırma yöntemidir. Camın yüzeyinde basma gerilmeleri yaratmak güçlendirme için önemli bir seçenektir. Bu yöntem hem en kolay hem de maliyeti düşüktür yöntemdir [28-30].

Bartholomew'e göre istenilen seviyede ve güçlü bir güçlendirme için, oluşturulacak basma gerilmesinin tabaka derinliği camın sahip olduğu yüzey hatasından daha büyük olmalı. Camın yüzeyindeki bir çatlak veya yüzey hatasının merkeze doğru derinliği 1-10 μm ise, oluşturulacak basma gerilimi tabakasının sahip olacağı derinlik minimum 50 μm olmalıdır.

Varshneya ise, yüzeyde var olan hatalar ve çatlaklardan dolayı camın kırılmasının önüne geçebilmek için oluşturulacak olan yüzey basma gerilmesinin kalınlığı yaklaşık olarak 30 μm 'dir. Günümüzde sahip olduğumuz teknolojiye camların yüzeyinde kullanılacağı şekil ve yer doğrultusunda istenilen değerlerde basma gerilmesi yaratabiliyoruz. Bunun için en yaygın kullanılan iki yöntem ısı ve kimyasal temperleme işlemidir [28, 29].

1.6.1. Isıl temperleme

Isıl temperleme, camın cam geçiş sıcaklığının (T_g) üstünde bulunan bir sıcaklıktan hızla soğutulması şeklinde uygulanmaktadır. Camın iç yüzeyi ile nispeten daha hızlı soğuyan camın yüzeyi arasında ısıl genleşme katsayısı farkı oluşur. Bu sayede yüzeyde basma gerilmesi meydana gelir ve bu basma gerilmesi, camda çatlakların ilerlemesini durdurmayı başarır. Hemen hemen her cam uygulanabiliyor olması, işlem maliyetinin göreceli olarak düşük olması ve işlem süresinin kısa olması ısıl temperleme tekniğini en çok kullanılan yöntemlerden biri yapmaktadır. Olumsuz durumları işe; ısıl temperlenmiş camlarda kesim ve şekillendirmenin mümkün olmamakta, karmaşık geometrik şekle sahip ve ince camlara uygulanamamaktadır. Kimyasal güçlendirmeye nazaran yüzeyde işlemin uygulandığı kalınlık daha yüksektir. Bu yöntemin uygulanması için ısıl genleşme oranının buna izin verecek kadar yüksek olması gerekir.

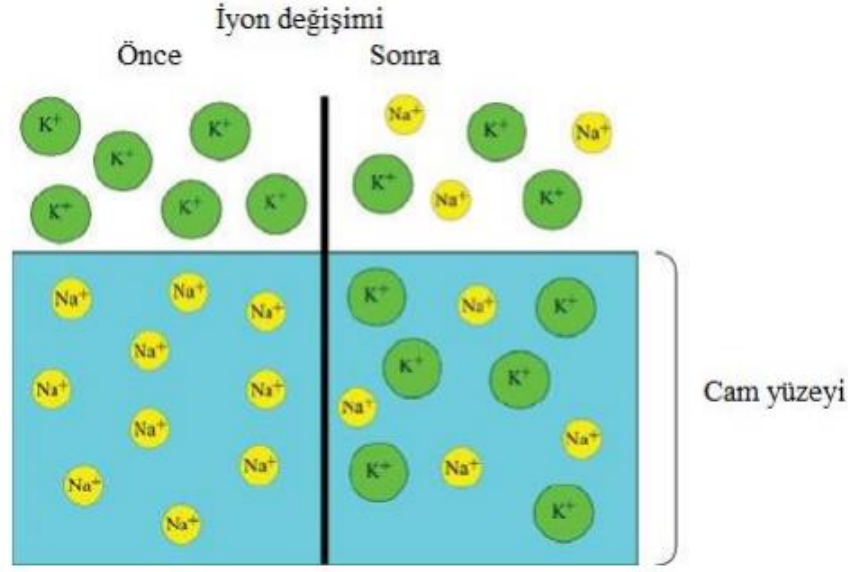
Isıl temperleme sıcaklığı cam geçiş sıcaklığı üzerinde olduğu için; cam fırın içerisinde düz şekilde tutulmalıdır, aksi takdirde camda şekil değişikliği meydana gelebilir. Isıl temperleme sırasında camın yüzeyindeki soğuma hızı iç bölgesinin soğuma hızına oranla daha hızlı olduğundan camın dış ve iç yüzeyi arasındaki molar hacimlerde farklılık meydana gelir. Dış bölgenin özgül hacmi iç bölgeye kıyasla daha büyük olur. Bu işlem esnasında; cam yüzeyi camın merkezinden daha hızlı soğumakta ve belli bir noktada elastik katı gibi davranmaktadır. Tam bu esnada camın içi hala termoelastik stres altındadır. Bu iki farklı davranışla cam yüzeyinde basma gerilimi oluşurken camın merkezinde çekme gerilmesi oluşur. Bu gerilmeler camın mukavemetini artırır. Cam yüzeyinde belirli bir derinliğe kadar oluşan yüzey gerilimi bu ısınma ve soğuma farkları dolayısıyla ortaya çıkar. Isıl temperleme işlemine tabi tutulmuş cam daha küçük parçalı olarak kırılır, bu nedenle ısıl temperleme işlemine tabi tutulmuş camlara “güvenlikli cam” da denilir. Isıl temperlenmiş camlar temperleme işlemi sonrasında yeniden işlenemez [13, 30-32].

1.6.2. Kimyasal temperleme

Son yıllarda iyon değişimi veya “kimyasal temperleme” silikat camlar için önemli ve etkili bir güçlendirme tekniği olmuştur. Bu teknik, alkali içeren bir camdaki Li^+ veya Na^+ gibi küçük iyonların, camsı geçiş sıcaklığının altındaki bir sıcaklıklarda, erimiş bir KNO_3 tuz banyosuna daldırılması ve tuzdaki K^+ gibi daha büyük iyonlarla yer değişimi esasına dayanmaktadır. Camların erimiş bir alkali tuzuna daldırılması ile işlem gerçekteşir. Potasyum iyonunun ağırlığı sodyum iyonundan daha olması nedeniyle iyonlar arasındaki yer değişirme sonrasında ağırlıkta bir artış beklenir. Bu yer değişirme sonrası cam yüzeyinde camın maruz kaldığı çekme gerilimlerine üstün gelebilecek seviyede bir basma gerilmesi oluşturulması hedeflenir [27, 33].

Bu yaratılan basma gerilmesi ile, çatlak oluşumunu engellemek ve mevcut makro ve mikro çatlakların büyüyüp ilerlemesini engelleyerek camın dayanımının artması amaçlanmaktadır. Yaratılan sıkıştırma sonucu değiştirilen tabakanın, camın mukavemetini arttırmak için kritik hasar boyutundan daha kalın olması gerekmektedir. Yaratılan basma gerilimi yüzeyden merkeze doğru gidildikçe azalan bir yapıdadır [34].

İyon değişimi işleminde temel olarak iyonların difüzyon mekanizmasıyla hareket etmesi prensibine dayanır. Şekil 1.11’de verilmiş olan camsı ağ yapısı içerisindeki oksijen iyonlarına bağlı olan küçük iyonik yarıçaplı alkali iyonları, bu iyonlar silikat yapılı camlara çoğunlukla Na^+ katyonudur. Ergimiş tuz çözeltilisinde ise serbest halde var olan büyük çaplı iyonik katyonlar (Potasyum iyonu (K^+)) ile yer değişirmeye başlar. İyonları bu yer değişirme işlemi bir yüzey modifikasyon yöntemidir. Difüzyon temeline dayanan bu işleminde iyonların yer değişirmesi ancak ısıl koşulların sağlanması ile gerçekteşir. İşlem esnasında camdaki küçük çaplı iyonlar camın dışına doğru hareket ederken, erimiş tuzdaki büyük çaplı iyonları camın içerisine doğru hareket eder ve boşalan yerleri doldururlar. İşlem esnasında yapıya giren büyük çaplı potasyum iyonları yapı ile kimyasal bağ kurmazlar [26, 35-37].



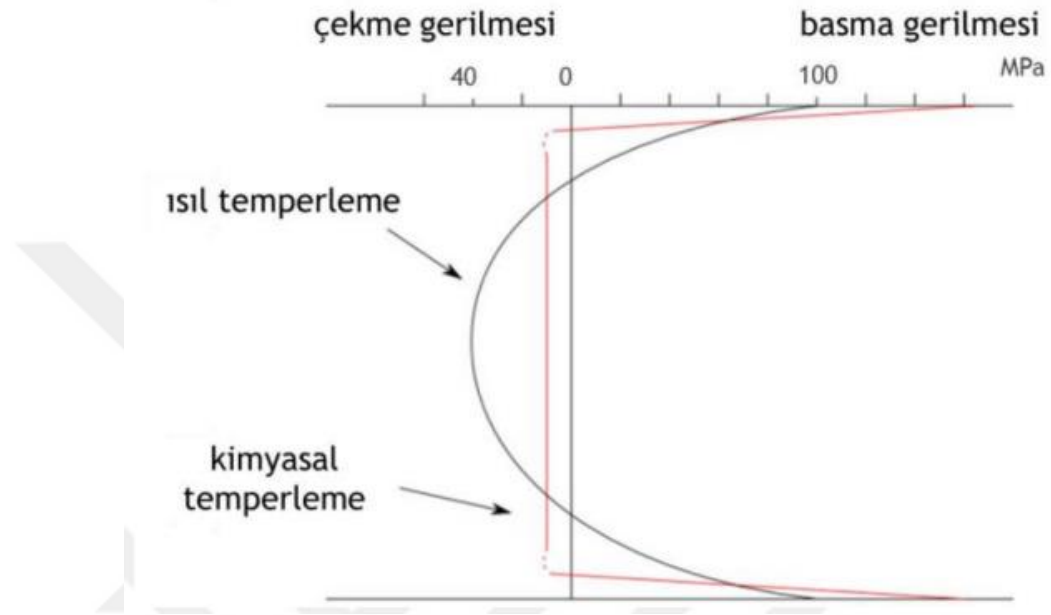
Şekil 1.11. Silikat cam ve KNO_3 tuz banyosu arasındaki iyon değişimi

İyon değişimi sırasında yer değiştiren iyonlardan K^+ 'nin iyon yarıçapı (1,38 Å), Na^+ iyonun iyon yarı çapından (1,02 Å) daha yüksektir. İşlem sırasında, yüzeyden merkeze doğru belirli bir derinliğe kadar difüze olan K^+ iyonları öncelikle o bölgeyi terk eden Na^+ iyonlarının yerini almaya alır ve o bölgedeki istiflenmesinden dolayı mekanik bir gerilim yaratır [35, 36, 42].

Yaratılan bu gerilim bölgedeki sıkıştırmadan dolayı oluşan basma gerilmesidir. Camın yüzeyinde oluşan bu sıkışma ve basma gerilmesi, büyük çaplı K^+ iyonların difüze olabildikleri derinliklere kadardır. K^+ iyonlarının oluşturmuş olduğu bu basma gerilmesini dengelemek için camın merkezinde çekme gerilmesi oluşmaktadır. Fakat bu çekme gerilmesinin değeri basma gerilmesine göre fazlaca küçüktür [27, 38-40].

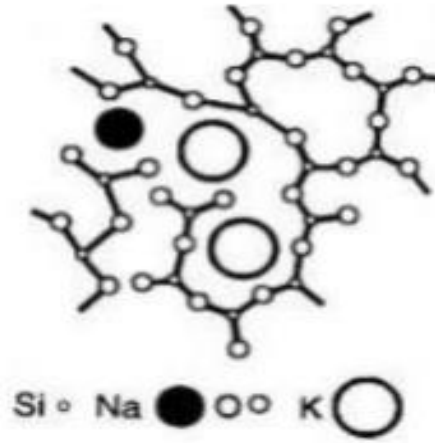
Bartholomew'e göre iyon değişimi işleminden sonraki basma katmanının derinliği camın yüzeyinde bulunan çatlakların derinliğinden iyon değişimi işleminden önceki haline göre daha fazla olmalıdır. (2,32) Varshneya ise, yüzeyde var olan çatlakların derinlikleri 1-10 μm arasında olduğundan dolayı camın kırılmasının önüne geçebilmek için oluşturulacak olan yüzey basma gerilmesinin kalınlığı yaklaşık olarak 30 μm 'dir.

Temperleme işlemi süresince camın kesiti boyunca oluşan gerilimin dağılımı şekli Şekil 1.12’de verilmiştir. Camın yüzeyinde oluşturulan basma gerilimi ısı temperlemede maksimum 150 MPa iken, kimyasal temperlemede bu değer çok daha yüksek olmaktadır. Isıl temperlemede camın merkezinde meydana gelen çekme gerilmesi kimyasal temperleme işleminde meydana gelmez [35-37, 42, 43].



Şekil 1.12. Temperleme sonrası oluşan kalınlık-gerilim profili [42]

Kimyasal temperleme sonrası camın mekanik özelliklerinde artış verimliliği ve miktarı, yüzeyde oluşan basma gerilmesi miktarına, difüzyon derinliğine ve kesit boyunca oluşan gerilim profili ile doğru orantılıdır. İşlem sonrasında ortaya çıkan yüksek basma gerilimi, camın köşe ve yüzey bölgesinde üretim veya kullanım kaynaklı ortaya çıkmış kusur ve çatlakların büyümesini ve ilerlemesini ciddi ölçüde engeller. Kimyasal temperleme işlemi; camın çizilme, kırılma ve eğme direncini yükseltirken optik özelliklerinde bir bozulmaya sebebiyet vermemektedir [27, 42].

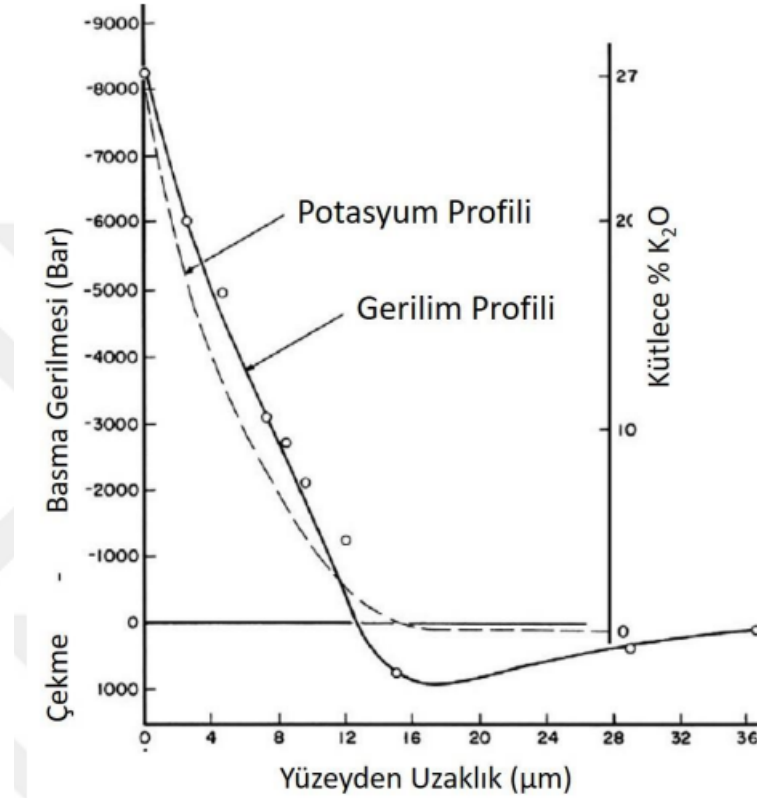


Şekil 1.13. *Yüzey yapısındaki boşluklara biriken iyonlar*

Cam yapısında basma gerilmesi yaratan K^+ iyonları cama yüzeyden girerken ve merkeze ilerlerken difüzyon prosesi ile hareket eder. Bu nedenle işlem verimliliğini etkilen faktörler, difüzyonu etkileyen faktörlerle paraleldir. Süre, cam bileşimi, sıcaklık, cam yüzey kalınlığı ve kalitesi, işlemde kullanılan tuzun bileşimi ve saflığı, banyo temizliği kimyasal temperlemeyi etkileyen faktörlerdir. Kimyasal temperleme işlem süresi olarak daha önce literatürde yapılan çalışmalarda 30 dakika ile 120 saat arasında yüzlerce süre denenmiştir. İşlem verimliliği için optimum süre şartları cam ve tuz bileşimine göre değişebilmektedir. Ticari silika esaslı camlarda bu süre 4-20 saat arasında değişmektedir. İşlem sıcaklığında ise, camın bileşim kompozisyonuna ve tuz kompozisyonuna bağlıdır. Tuzun ergime sıcaklık noktasının üzerinde ve camın cam geçiş sıcaklığını altındaki sıcaklık aralığındaki sıcaklıklarda temperleme işleminin sıcaklığı seçilir. Bu sıcaklıklarda 400 ile 475 °C arasında değişmektedir [27, 35-42]

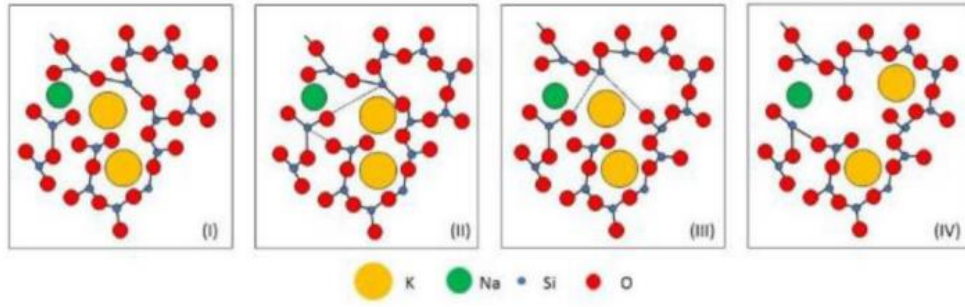
Difüzyonun meydana geleceği iki bölge arasında var olan konsantrasyon farkı difüzyona itici bir güç oluşturur. İşlem boyunca Na^+ ve K^+ iyonlarının yer değişimi devam ettikçe cam yüzeyindeki K^+ miktarının da artması sonucu olarak konsantrasyon farkı azalır ve difüzyon hızı azalma eğilimi gösterir. Yine aynı zamanda K^+ iyonlarının camın ağ yapısının merkeze doğru ilerleyip orada yer etmesi o bölgedeki iyon hareketliliğini engeller. Bu doğrultuda merkeze doğru gidildikçe camsı ağ yapısına difüze olan K^+ iyon konsantrasyonunda azalan bir profil görünür.

Şekil 1.14'te görüldüğü üzere yüzeyde meydana gelen basma gerilmesi ile kesit eni boyunca merkeze doğru inildikçe oluşan basma gerilmesi değeri, kesit eni boyunca değişen K^+ iyonu konsantrasyonu ile doğru orantılıdır. İstenilen seviyede bir mukavemet artışı için profil derinliğinin camın yüzey bölgesinde bulunan çatlakların çatlak boyu derinliğini kapatacak seviyede olması gerekmektedir [27, 35-42].



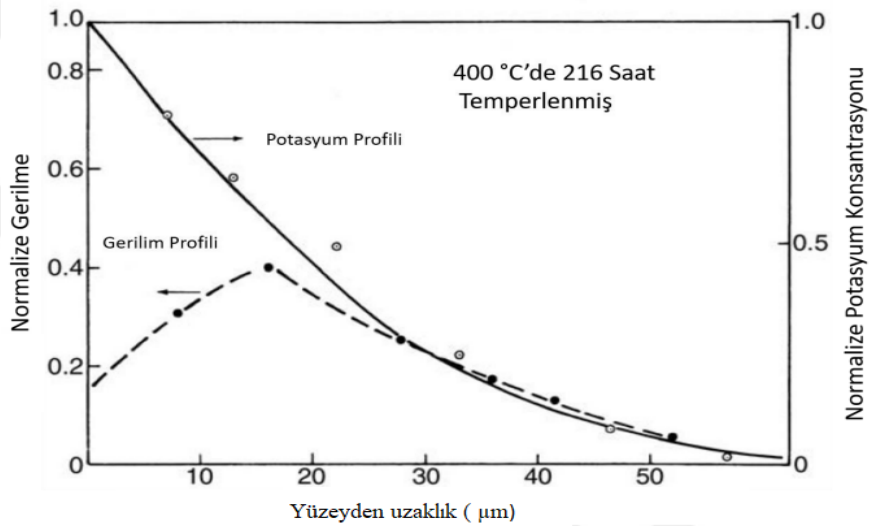
Şekil 1.14. Derinlik boyunca gerilim-potasyum profili değişimi (10 Bar= 1 MPa) [41]

Kimyasal temperleme işlem sıcaklığı eğer cam geçiş sıcaklığına (T_g) yakın bir sıcaklık değerinde gerçekleşirse veya uzun süreler boyunca işlem devam ederse cam yapısında viskoelastik veya yapısal gevşemeler meydana gelmeye başlar. Ortaya çıkan bu gevşemeler Şekil 1.15'te verildiği gibi birinci halden dördüncü hale dönüşümü cam ağ yapısının genişleyerek bozulmasına neden olur. Camın yüzeyine yakın bölgelerde meydana gelen bu gevşemeler sonucu kimyasal temperleme işlemi ile kazandırılmak istenen mukavemet artışı oranında ciddi bir düşüşe neden olur [27, 35-42].



Şekil 1.15. Viskoelastik gevşeme davranışı

Şekil 1.16’da verilen grafikte uzun sürelerde gerçekleştirilen kimyasal temperleme işlemi sırasında yüzeyde meydana gelen viskoelastik ve yapısal gevşemeler gösterilmektedir [27, 35-42].



Şekil 1.16. Viskoelastik gevşeme olan numunede potasyum konsantrasyonu ve gerilim [41]

Kullanılan camın bileşiklerini ve oranı ayrıca içerdiği alkali ve toprak alkali oksit oranı kimyasal temperleme işlemi için fazlasıyla önemlidir. Camın yapısında bulunan oksitlerin iyon hareketliliğine olan etkileri bilinmektedir. Bileşimlerinde yeterli oranda alkali içeren tüm camlar da iyon yer değiştirme işlemi uygulanabilir. Öte yandan cam yapısı içerisindeki CaO miktarındaki ufak bir artışı bile iyon değişim sürecini olumsuz etkilemektedir.

Kimyasal temperli camlar uçak kokpitlerinde, gözlük camlarında, elektronik cihazların ekranlarında, fotokopi makinesi camlarında, güneş panellerinde, hızlı tren ön camlarında, rüzgâr koruma panellerinde ve şeffaf zırh yapımında kullanılmaktadır [27, 35-42].

Neden ısı temperleme işlemini değil, kimyasal temperleme işlemini tercih ederiz? En önemli nedeni, kimyasal temperleme işlemi ince camlara rahatlıkla uygulanabilir oluşudur. Diğer önemli bir unsur ise, kimyasal temperleme sonucu oluşturulan basma gerilmesinin değeri ısı temperlemeye göre 4-5 kat daha büyüktür. Aşağıdaki tablo da bu karşılaştırmanın detaylarına yer verilmiştir.

Tablo 1.8. Kimyasal ve ısı temperleme işlemlerinin karşılaştırılması

	Isıl Temperleme	Kimyasal Temperleme
Üretim Maliyeti	Ucuz	Pahalı
Max. Basma Mukavemeti (MPa)	175-400	250-1000
Mekanik İşlem	Yapılamaz	Kesme ve işleme yapılabilir
Tabaka Derinliği	Cam kalınlığının 1/5'i	10-100 µm
İşlem sıcaklığı	$>T_g$	$<T_g$
İşlem süresi	Çok hızlı	Uzun (sıcaklığa göre)
Optik bozulma	Gözlenebilir	Gözlenmez
Camın kalınlığı	>2 mm	0.3-15 mm
Geometri/Şekil	Kompleks şekilli camlar için çok zor	Düz, kompleks olabilir
Ani kırılma	Olabilir	Olmaz

Kimyasal temperleme sürecini etkileyen önemli faktörlerden biri diğeri ise, işlemde kullanılan tuzdur. Tuzun bileşimi ve safiyetinin sürece etkisi oldukça fazladır. Ek olarak işlemin gerçekleşeceği fırın içi veya çevrenin temizliği de önemlidir. Literatürde daha önce yapılan kimyasal temperleme çalışmalarında tuz türü olarak nitrat ve sülfat tuzları kullanılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalarda bize göstermektedir ki, birbirine yakın iki iyon arasında difüzyon daha hızlı gerçekleşmektedir.

Buna göre yukarıda anlatmış olduğumuz Na⁺- K⁺ iyon değişimine ek olarak, Li⁺ iyonlarının mevcut olduğu camlar ile Na⁺ iyonlarına sahip tuzlarla yapılan işlemlerinde verimli olduğu gözlenmemiştir. Yine literatür bilgilerinde uzun işlem sürelerinde ve tekrar tekrar kullanılmış olan tuzların safiyetinde azalma yaşandığı mevcuttur. Bu durumda iyon değişimini zorlaştıran etkilere neden olmaktadır [27, 35-42].

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1 Numune Hazırlama

Bu deneysel çalışmamızda borosilikat camlarının bir türü olan pyrex borcam kullanılmıştır. Paşabahçe firmasından tedarik edilen borcam numuneleri (ticari borcamların sadece alt tabakası) deneylerimizde kullanılmak amacıyla kesme taşı yardımı ile uzunlukları 10 cm, genişlikleri 2,5 cm olacak şekilde kesildi. Numunelerimizin kalınlıklar ise, 4,5 – 6 mm arasında değişmektedir. Çalışmalarımız sürecinde farklı opsiyonlarda kullanılmak üzere toplam 52 adet numune hazırladı. Çalışmalarımızın daha sonraki deneysel işlemlerinde ve karakterizasyon süreçlerinde numunelerimizi etkileyecek ve ortaya çıkabilecek sorunları gidermek için numunelerimize pah kırma işlemi uyguladık. Taşlama ve parlatma cihazında 60 µm zımpara kâğıdı ile pah kırma işlemini gerçekleştirildi.

Pah kırma işleminin amaçları, en başta kenar hasarlarını önlemektir. Keskin köşelerden kurtulmak, hızlı kırılmayı engellemek ve 30 köşelerdeki mikro çatlakları serbest bırakmaktır. Pah kırma ve çapak alma, fazlasıyla zaman aldığı için, iş gücü açısından maliyetli bir işlemdir. Zımpara kağıdının Şekil 2.1’de görünen BUEHLER marka Alpha modeli taş ve parlatma cihazının dönen diski üzerine yerleştirilmesi ve numunemizin uzun kenarları zımpara kağıdına bastırarak ileri geri eğme hareketleri yaparak numunemizin kenarlarına pah vermiş oluruz. Pah kırma işlemi sonrası numunelerin kaplamaya hazır olması için numunelerin alkolle temizlenmesi gerekir.



Şekil 2.1. Pah işleminde kullanılan okulumuzdaki taşlama cihazı



Şekil 2.2. Pah uygulanmış cam numune

2.2. Macun Hazırlama

2.2.1. Malzemeler

Borosilikat numunelerin tüm yüzeyinin, fırına koyulmasından önce kaplanması gerekmektedir. Bu kapma için özel çamur karışımı kullanılmıştır ve çamur karışımında kullanılan malzemeler kullanım gramlarıyla birlikte tablo 2.1’de verilmiştir.

Tablo 2.1. Tuz çamuru malzemeleri ve gramları

Potasyum Nitrat Tuzu	Alümina	Astar	Saf Su
220 gram	165 gram	100 gram	45 gram

Tablo 2.2. Borosilikat camın kompozisyonu

Borosilikat camı	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	B ₂ O ₃
	79,50	2,50					4,70		13,20

Kullanılan malzemelerin gramları, 100 gram astara (astarın %45 sıvı, %55 katıdır) göre referans alınmıştır. Çamurun ana malzemesi olan potasyum nitrat (KNO₃) tuzunun özellikleri tablo 2.3'te verilmiştir.

Tablo 2.3. Potasyum nitrat (KNO₃) tuzunun özellikleri

Moleküler Ağırlık / Molar Kütle:	101.1032 g/mol
Yoğunluk:	2.109 g/cm ³
Kaynama Noktası:	400 °C
Erime Noktası:	334 °C

2.2.2. Karıştırma

Hazırlanan çamur karışımı EUROSTAR IKA-WERKE marka karıştırıcı mikser ile homojen bir doku elde edilinceye ve çamurumuz macun kıvamına gelinceye kadar 60-1500 d/dk ile 15-20 dakika boyunca karıştırıldı. Çamurumuz kaplamaya uygun hale getirildi.

2.2.3. Nem tayini

Nem tayini için kullanılan cihazların çalışma prensibi; analiz edilecek numuneyi kurutarak bize, analiz edilecek numunenin tayin öncesindeki ağırlığı ile nem tayin işlemi sonrasındaki ağırlığın farkından numunemizin sahip olduğu nem miktarını vermektedir. İstenilen kıvamaya gelen çamurun sıvı oranını MOISTURE ANALYZER marka nem analiz cihazında ölçüldü. Deneyler boyunca kullanılan çamurların nem oranları %22-24 arasında olmuştur.



Şekil 2.3. Nem tayin cihazı

2.2.4. Kaplama

Önce kesilip daha sonra pah verilip kimyasal temperlemeye hazır hale gelen borcam numunelerimiz, hazırlanan özel çamur ile kaplanmıştır. Kaplamada camın yüzeyine hiçbir boş yer kalmayacak şekilde ve sürülen çamurun kalınlığı cam boyunca her yönde aynı kalınlıkta olmasına özen gösterilerek kaplandı.

Kaplanan numuneler 24 saat boyunca oda sıcaklığında bekletilerek kaplanan çamurun kurutulması sağlandı. 24 saat sonunda kaplama kalınlığının her noktada aynı seviyede olması için açık ve eksik kalan yerlere çamur ile rötuş yapıldı.



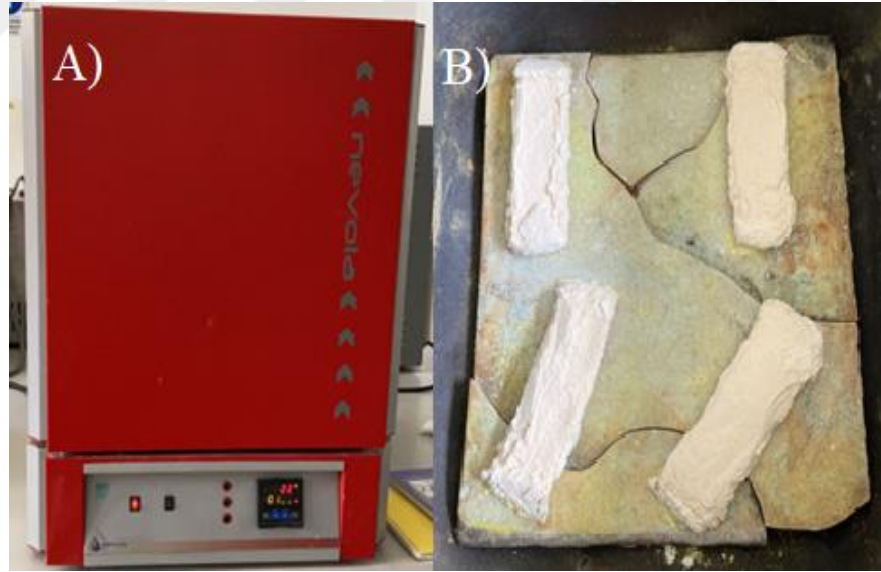
Şekil 2.4. Çamur ile kaplanmış borosilikat cam numuneleri

2.2.5. Fırına verme-kimyasal temperleme

KNO₃ tuz çamuruyla kaplanan numuneler, iyon değişimi işleminin gerçekleşmesi için camsı geçiş sıcaklığının altındaki değişik sıcaklıklarda ve değişik sürelerde Nevola marka fırında bekletildi.

Bekletilme süreleri olarak 8,16 ve 24 saat seçilmiştir. Sıcaklık olarak ise, sıcaklıklar 400°C, 450°C, 475°C ve 500 °C olarak belirlendi. Seçilen sıcaklıklar hem tuzun ergime noktasının üzerinde hem de cam numunelerimiz camsı geçiş sıcaklığının altında olacak bir aralıkta seçilmiştir. Çalışmamızda birçok farklı opsiyon denemeleri olduğu için sonuçların daha kolay yorumlanması ve anlaşılması açısından her opsiyon seçeneği kodlanmıştır.

Örneğin iyon değişimi işlemi için 450 °C sıcaklıkta ve 16 saat fırında kalan numuneler “450-16” olarak kodlanmıştır. Her kodlama, aynı sıcaklık ve sürede işlem görmüş 4 farklı numunenin analiz sonuçlarının ortalaması alınıp yazılması anlamına gelmektedir. Fırından çıkarılan numuneler saf su ile 5 dakika boyunca yıkanıp temizlenmiştir.



Şekil 2.5. A) Temperleme işleminde kullanılan Nevola marka fırın B) Kaplanan numunelerin paslanmaz çelik kabı içinde fırına verilmiş şekli

2.2.6. Diferansiyel Termal Analiz (DTA Analizi)

Bir referans numunesi ile temperleme işlemi görmüş bir numunenin arasındaki sıcaklık farkı sonucu analiz yorumlaması yapılır. Referans numunesi ve işlem görmüş numune ikisi de DTA analizinde aynı programa tabi tutulur. DTA analizleri sonucu ortaya çıkan sıcaklık farkı bize, malzemenin ergime sıcaklığı, camsı geçiş sıcaklığı ve kristalizasyon sıcaklığı gibi özelliklerin değişimini gösterir. DTA, termal analiz için kullanılan en yaygın ve en basit analiz tekniğidir [44].

Aynı programa tabi tutulan ve benzer şekilde ısıtılan işlem görmüş numune ve referans numunesinin sıcaklığı arasındaki fark ile ilgili formül Denklem 3.1 aşağıda verilmiştir. İşlem görmüş numunede termal (erime gibi) bir olay görülürse, işlem görüş numunenin sıcaklığı (T_s), referans numunenin sıcaklığının (T_r), gerisinde kalacaktır. Bu termal olay endotermik bir durumdur. Tam tersi bir durum olursa (oksidasyon gibi) bu sefer de T_s sıcaklık değeri, T_r sıcaklık değerinden daha büyük olacaktır ve bu da ekzotermik bir durumdur [45].

$$\Delta = T_r - T_s \quad (2.1)$$

T_r : Referans numunenin sıcaklığı T_s : İşlem görmüş numunenin sıcaklığı

2.3. Karakterizasyon

İyon değişimi işlemi sonrası numunelerin mekanik özelliklerinde artış olup olmadığını görmek için işlem sonrasında numuneler tahribatlı ve tahribatsız birtakım testlere tabi tutuldu. Mukavemet artışını gözlemlemek için üç nokta eğme testi, cam yüzeyinde meydana gelen mikro sertlikteki değişimi görmek için sertlik testi, difüzyon işlemi nedeniyle yapıda oluşan potasyum konsantrasyon derinliğini tespit etmek için SEM ve EDS testi, iyon değişimi işleminin optik özelliklere bir etkisi olup olmadığını görebilmek için FTIR testine, malzememizin camsı geçiş sıcaklığını (T_g) belirlemek adına dilatometre testi uygulandı ve her numunenin sonucu değerlendirilip karşılaştırıldı.

2.3.1. Dilatometre analizi

Katıların termal genleşmesini belirlemek için dilatometre olarak adlandırılan yaygın bir teknik kullanılır. Numunelerde meydana gelen boyutsal değişimler sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülür. Dilatometre analizi yapılırken oda sıcaklığından $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ artış ile sıcaklık 1000°C çıkartılmıştır. Ölçümümüz MISURA marka cihaz ile yapılmıştır.

2.3.2. Taramalı elektron mikroskobu ile analiz (SEM/EDX)

Elektron demetinin numune ile etkileşiminden üretilen sinyal türleri, ikincil elektronları, geri saçılan elektronları, x-ışınlarını ve çeşitli enerjilerdeki diğer fotonları indükler. Bu sinyaller numune içindeki belirli emisyon elektronlarından elde edilir ve numunenin birçok özelliğini incelemek için kullanılabilir (yüzey topografyası, kristalografi, bileşim, vb.). SEM'in kullanımının yaygın olmasının sebepleri, çok sayıda farklı malzemelerin yüzeylerini üç boyutlu benzer şekillerde görüntüleme imkânı sağlamasıdır [46].

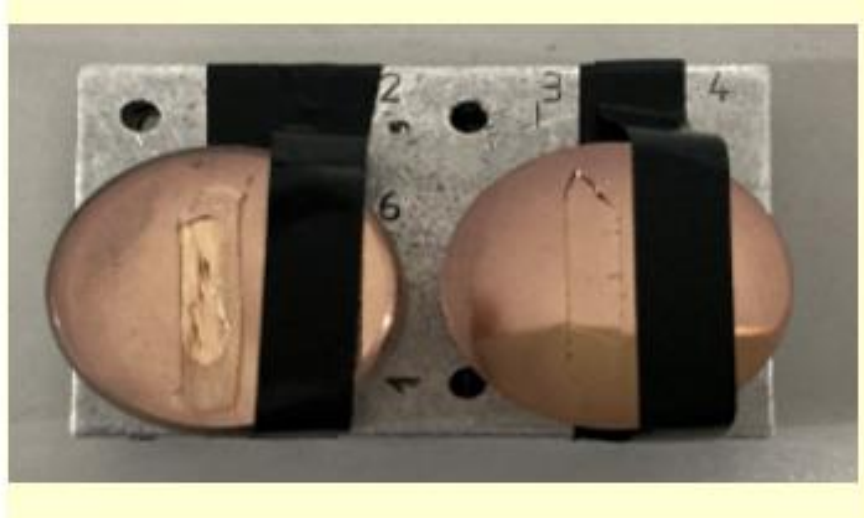
En çok ilgi çeken görüntüleme sinyalleri ikincil ve geri saçılan elektronlardır, çünkü bunlar esas olarak yüzey topografyasındaki farklılıkların bir sonucu olarak değişir. Işın enerjisinin belirli seçimleri için ışın etki alanının yakınında çok küçük bir hacimle sınırlanan ikincil elektron emisyonu, odaklanmış elektron ışınının boyutuna yaklaşan bir çözünürlükte görüntülerin elde edilmesine izin verir. Görüntülerin üç boyutlu görünümü, taramalı elektron mikroskobunun geniş alan derinliğinin yanı sıra ikincil ve geri saçılan elektron kontrastının gölge kabartma etkisinden kaynaklanmaktadır.

İyon değişimi sonrası yapılan SEM/EDS ölçümleri ile cam yüzeyinden cam merkezine doğru Na^+ ve K^+ iyonlarının konsantrasyon miktarı, iyonların yer değiştiren noktaları ve K^+ iyonunun yapı içindeki difüzyon derinliği analiz edildi. Ölçümler ZEUS SUPRA 50VP model taramalı elektron mikroskobu ve ona bağlı OXFORD enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi cihazı ile yapılmıştır. Numune yüzeyleri morfoloji ve iyon konsantrasyonu açısından incelendi.

Analizlerden kullanılmak üzere, üç nokta eğme ile kırılan numunelerin kırık parçalarının en uygunları seçilmiş ve kırık yüzeyleri ile ölçüm yapılabilecek şekilde polyester reçine kalıba alındı. Polyester reçine kalıbına alınan numuneler parlatma cihazında parlatılıp ve paladyum ve altın ile 15 sn süresince kaplanmıştır. Analizlerde 20 kV ivmelendirme voltajı kullanılmıştır. 1000 X büyütme ile yüzeyden merkeze doğru her 100 μm 'da ölçüm alınarak analiz yapıldı, analizler her numune için 2 farklı bölgeden yapıldı. Analizi yapılan numunelerin yüzeyinden merkezine doğru çizilen bir linescan (EDX yöntemi) ile sodyum ve potasyum iyonlarının atomik oranları belirlendi. SEM'den elde edilen görüntüler ile kesitin morfolojik yapısı incelendi.



Şekil 2.6. SEM cihazı



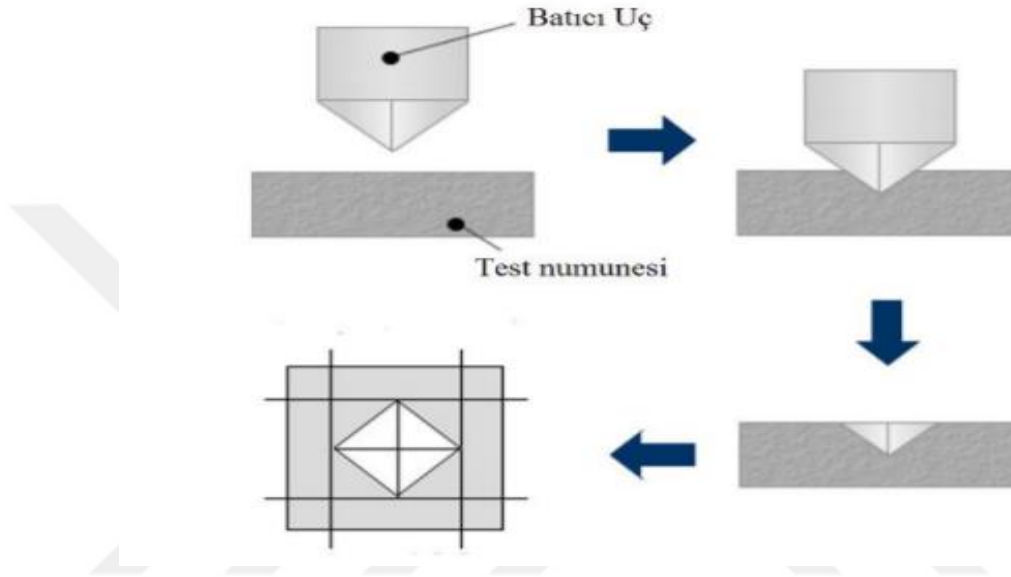
Şekil 2.7. Sem için hazırlanan numuneye örnek

2.3.4 Viskers sertlik testi

Sertlik ölçümleri için yapılan bu test yöntemi, tepe açısı 136° olan bir elmas kare piramit uç ile numune yüzeyine baskı uygulaması şeklindedir. Elmasın bastırıldığı yerde iz çıkar ve bu iz incelenir ve ölçülür, sonuç olarak GPa cinsinden bir mikro sertlik değere ulaşırız.

Test sırasında, ucun bastırılması anında numune yüzünden çatlak oluşturmamasına kesinlikle dikkat etmeliyiz. Bu nedenle bastırma süresi ve yükü, çeşitli denemeler sonucu en uygun sonuç verecek şekilde belirlenmiştir. Sertlik ölçümleri esnasında yüzeyde oluşturulan izlerin topografisi örnek olarak Şekil 2.8'de verilmektedir.

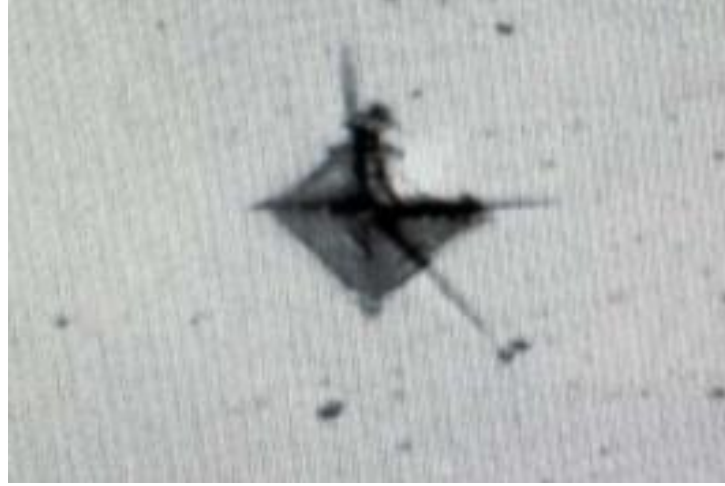
F yükü ile numune yüzeyine bastırılan elmas piramit ucun kaldırıldıktan sonra yüzeyde bıraktığı dörtgen izin köşegenlerinin uzunluğu ölçülür ve köşegen uzunluklarının ortalaması formülde yerine yazılarak sertlik değerinin sonucu bulunur. Söz konusu formül denklem 2.2’de verilmiştir. Uygulanan yük (kg) “F” ile gösterilirken, köşegenlerin ortalama uzunlukları (mm) “d” ile gösterilir ve $(d_1+d_2) / 2$ formülü bile bulunur [47, 48].



Şekil 2.8. Vickers sertlik testi baskı ucu. [47]



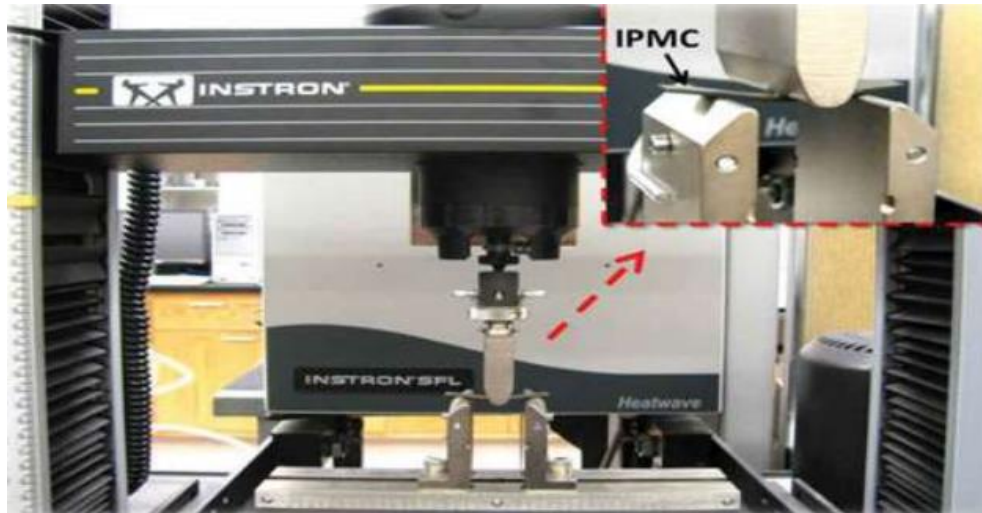
Şekil 2.9. Emcotest MIC010 Vickers mikro sertlik cihazı



Şekil 2.10. Sertlik ölçümleri esnasında yüzeyde oluşturulan ize örnek (450-16)

2.3.5. Eğilme mukavemeti testi

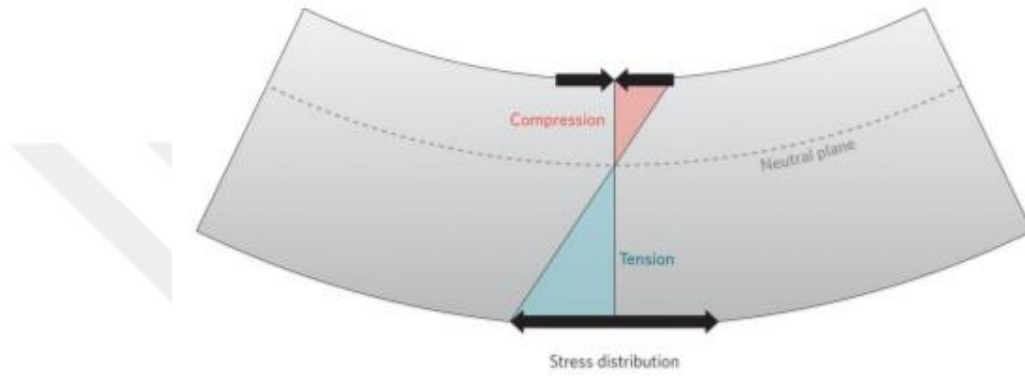
Cam numuneler için mukavemetini ölçmek için kullanılan en yaygın yöntemlerden birisi, üç nokta eğme testidir. Bizde deneysel çalışmalarımızda numunelerimizdeki mukavemet artışını ve artış yüzdelelerini tespit etmek için üç nokta eğme testi uyguladık. INSTRON model (5581) cihazında ve 0-0.5 kN yük aralığında 1 mm/dk hızında her numuneye uygulanmıştır. Cihazda kullanılan alt mesnet açıklığı uygulanan numune boyutlarına göre kenarlardan (-) 5mm uzun olacak şekilde belirlenmiştir.



Şekil 2.11. Instron bükme test cihazı

Eğme deneyi TSE'nin TS 205 tanımlarına bakılacak olursa, “iki desteğe serbest olarak oturtulan, genellikle daire veya dikdörtgen kesitli düz bir deney parçasının yön değiştirmeksizin ortasına bir kuvvet uygulandığında oluşan biçim değiştirmesi olarak tanımlanır [49].

Numunenin iç yüzeyine yakın bölgelerde basma gerilmesi, dış yüzeyine yakın bölgelerde ise çekme gerilmesi oluşuyorsa bu numune eğilme halindedir. Şekil 2.12’de bu eğilme hali verilmektedir [49].



Şekil 2.12. Eğilme halindeki cam üzerindeki gerilme dağılımı [49]

2.3.6. Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

İyon değişim işlemi sonrası, camların optik özelliklerinde değişim meydana gelip gelmediği Şekil 3.15’te görülen BRUKER marka Tensör 27 model cihaz kullanılarak % geçirgenlik analizi ile belirlenmiştir. 4000 cm^{-1} ‘e kadar dalga boyunda ve 32 sn süreli yapılan ölçümlerde referans numune ve işlem uygulanmış cam numunelerin görünür bölgedeki yansıtma ve soğurma bandındaki değişimler gözlemlenmedi.



Şekil 2.13. FTIR cihazı

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

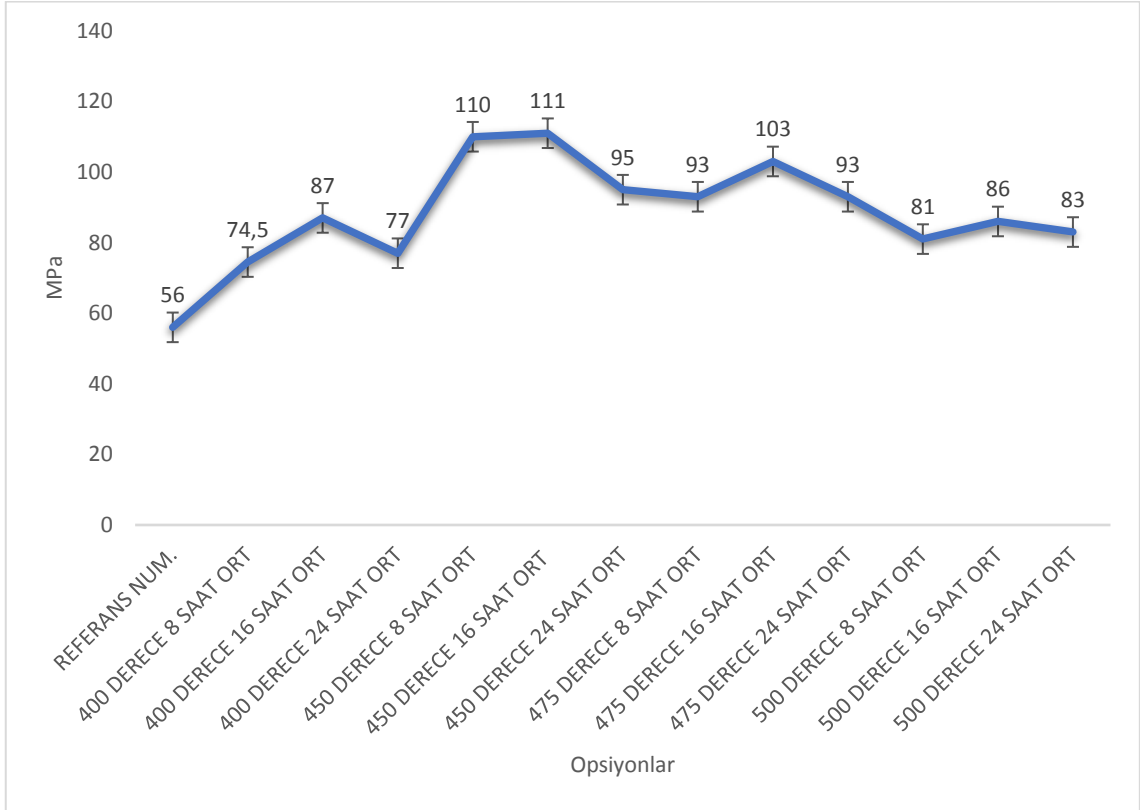
3.1. Kimyasal Temperlemenin Camın Mukavemete Olan Etkisi

Kimyasal temperleme işlemi uygulanan borosilikat cam numunelerinin referans numuneye göre değişen mukavemet değerlerini incelemek için tüm numunelere üç nokta eğme testi uygulandı. Üç nokta eğme testi, literatüre baktığımız zaman camların mukavemetinin ölçümünde en sık kullanılan testlerin başında gelmektedir. Referans numuneler ve iyon değişim işlemi uygulanmış tüm opsiyonların karşılaştırılması Şekil 3.1’de verilmiştir. Her bir opsiyon için 4 farklı numune olmak üzere 13 opsiyon için toplam 52 adet numuneye üç nokta eğme testi uygulanmıştır. (Grafikte yer alan her opsiyon değeri, 4 farklı numunenin ortalaması alınıp eklenmiştir). En yüksek mukavemet artışı yaklaşık %100’lük bir artış ile 450-16’lik opsiyonumuzda olmuştur. En düşük mukavemet artışı ise %45’lik artış ile 400-8’lik opsiyonumuza gözlemledik.

Tüm sıcaklıklar (400 °C, 450 °C, 475 °C, 500 °C) için mukavemet değerimiz, işlem sürelerini 0 saatten 8 saate, 8 saatten 16 saate çıkarttığımızda artış göstermiş ve süremizin 24 saate çıkarılması ile değerimiz düşüş göstermiştir. Mukavemet artış miktarlarına baktığımız zaman en verimli sürelerin 8 ve 16 saat olduğu görülmektedir. Diğer taraftan tüm süreler (8 saat, 16 saat, 24 saat) için mukavemet değerlerindeki artış miktarlarının karşılaştırılmasını yaptığımız zaman, sıcaklığımız 400 °C’den 450 °C’ye çıkıldığında tüm süre opsiyonlarında yüksek oranda bir artış gözlemledik.

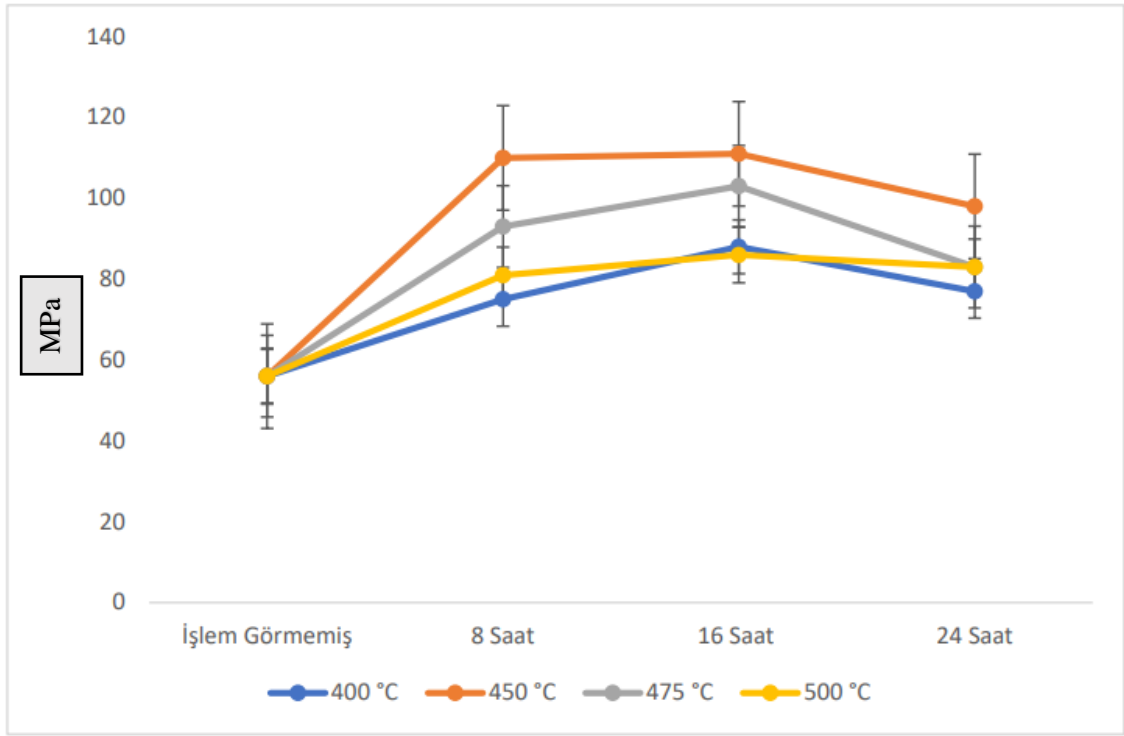
Sıcaklığımızı 450 °C’den 475 °C’ye çıkarttığımız vakit mukavemet değerinde az da olsa bir düşüş gözlemlenmiştir. 450 °C’den 475 °C’ye çıkartılan sıcaklık sonrası 8 saatlik süren işlemde, mukavemetteki düşüş %14, 16 saatlik opsiyonumuzda mukavemetteki düşüş %7 ve 24 saatlik işlem süremizde işe mukavemet değerimizdeki düşüş yok denecek kadar azdır. Sıcaklığımızı 475 °C’den 500 °C’ye çıkarttığımızda mukavemet değerinde düşüş miktarının daha da arttığını gözlemledik. Bu sıcaklık artışı sonrasında mukavemet değerleri, %12 ile %24 arasında düşüş göstermiştir. Sonuçta, sıcaklık için 450 °C ve 475 °C sıcaklıklarda ve süre için de 8 ve 16 saatlerde yüksek mukavemet artışından söz edebiliriz.

Bilim insanları tarafın daha önce yapılmış olan deney, araştırma ve yayınlanan makalelerden edildiğimiz bilgiler doğrultusunda, borosilikat camların kimyasal temperleme sonrasındaki mukavemet artışı diğer silika camlara göre daha az olmaktadır. Mukavemet artışı 2 veya 3 kat ile sınırlıdır [34, 50-54]. Bizim yapmış olduğumuz üç nokta eğme testi sonuçlarına göre en verimli şartlarda mukavemet değerimizde 2 kattan biraz daha fazla artış gözlemlendi (450-16 2. Numune, 123 MPa).



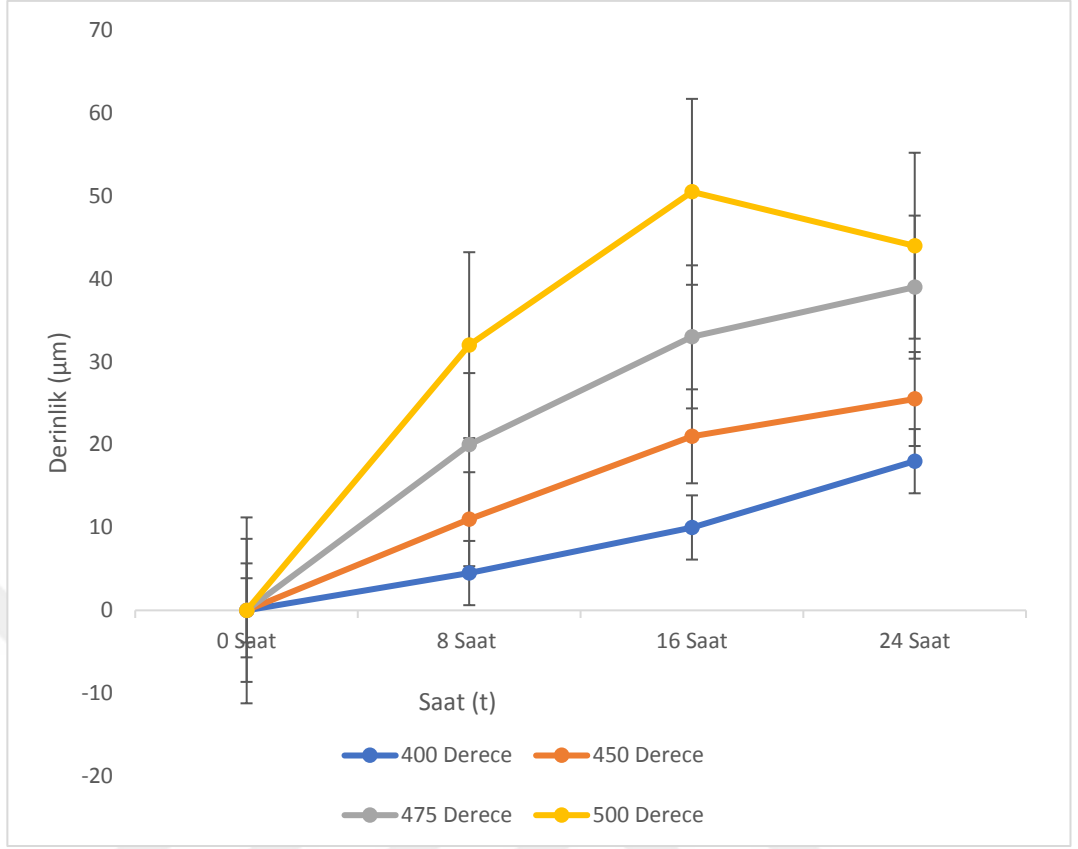
Şekil 3.1. Tüm opsiyonların üç nokta eğme sonuçlarının karşılaştırılması

İşlem sıcaklığını sabit tutup süreyi arttırdığımız zaman, tüm sıcaklıklarda mukavemet değerinin 8 saatten 16 saate geçerken arttığını daha sonra devam eden süre artışlarında azaldığını az önce yukarıda da ifade etmiştik. Sabit sıcaklık-artan süre üç nokta eğme karşılaştırılması şekil 3.2’de vermiştir.

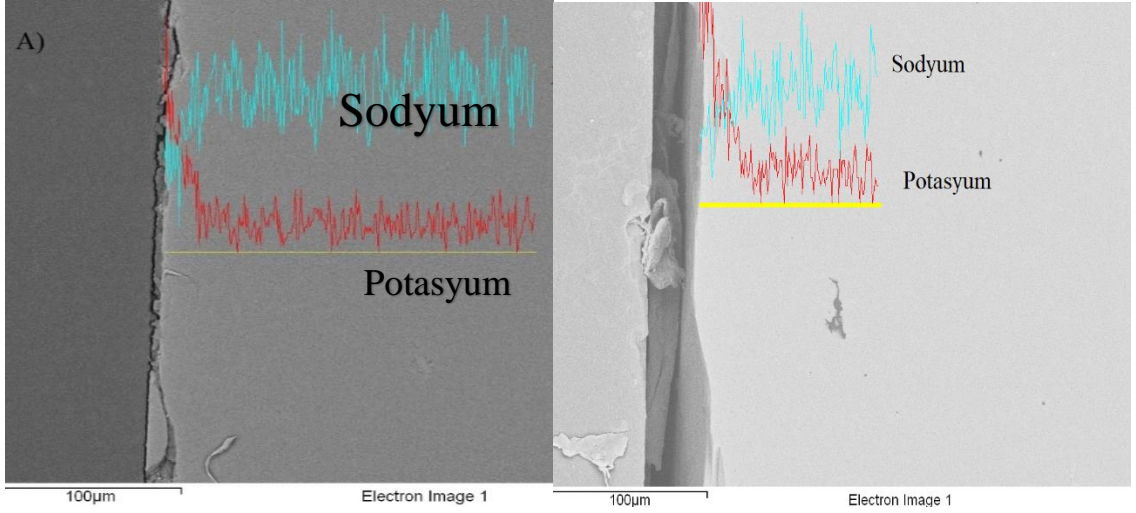


Şekil 3.2. Sabit sıcaklık-artan süre üç nokta eğme karşılaştırılması

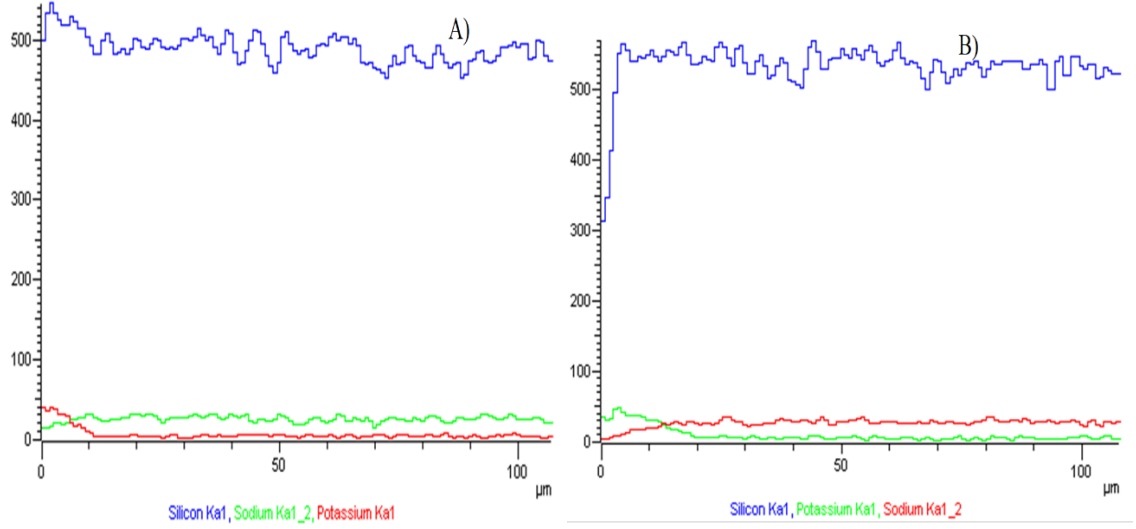
Kimyasal temperleme işleminin 24 saat gibi uzun sürelerde devam etmesi, cam yapı içerisinde artan potasyum iyon konsantrasyonu ve penetrasyon derinliğine rağmen mukavemette düşüş yaşanmaktadır. SEM/EDX analizi bize göstermiştir ki süre artışı ile iyon değişim işleminde K^+ katyonu cam yapısı içinde hem daha derin difüze olur hem de cam yapısı içindeki konsantrasyonu daha fazla olur. Şekil 3.3'te ki grafikte de bu durum gösterilmektedir. Ayrıca SEM/EDX analizi ile elde edilen görüntüler sonucunda cam yapısındaki, yüzeyden merkeze doğru inildikçe potasyum iyonun derinliği ve konsantrasyonu Şekil 3.4 ve Şekil 3.5'te verilmiştir. Peki süre artışına paralel olarak bu faktörlerin de artmasına rağmen mukavemet değerimiz belirli bir süreden sonra neden düşmeye başlıyor? Çünkü, uzun süreli devam eden iyon değişimlerinde işlem doygunluğa ulaşır. Ulaşılan bu doygunluk sonrası devam eden işlemlerde yüzeyde oluşan kalıcı basma gerilmelerinde gevşemeler meydana gelmeye başlar. Cam potasyum camı gibi davranmaya başlar ve potasyum iyonlarında geri dönüşler başlar.



Şekil 3.3. Sabit sıcaklık-artan süre EDX analizleri karşılaştırılması



Şekil 3.4. A) 475-16 opsiyonuna ait EDX görüntüleri B) 500-16 opsiyonuna ait EDX görüntüleri



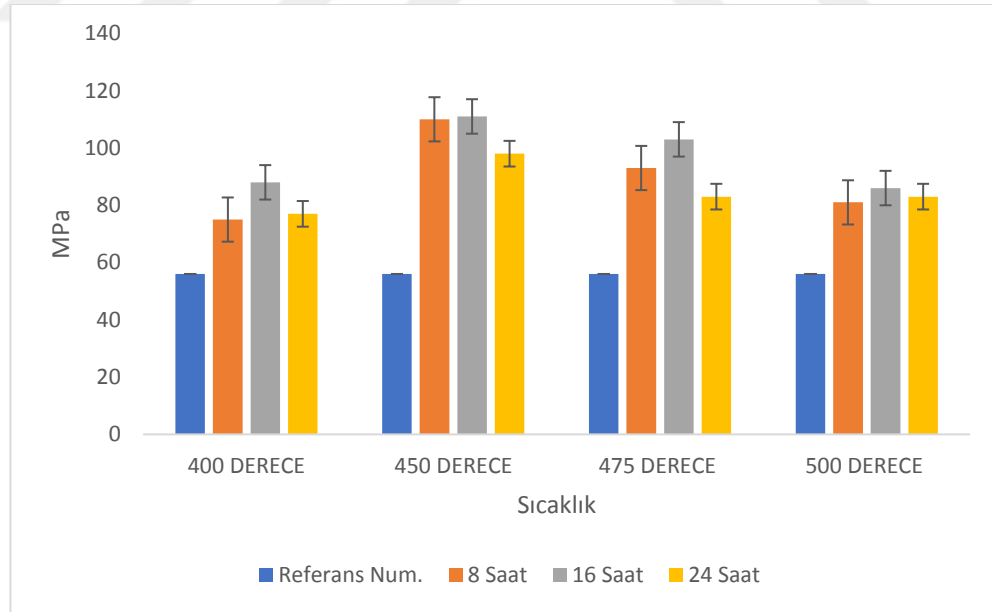
Şekil 3.5. A) 400-16 opsiyonuna ait EDX görüntüleri B) 450-16 opsiyonuna ait EDX görüntüleri

Borosilikat camların yapısında bulunan Na_2O 'nun az miktarda olması yer değiştirecek Na^+ anyonun az miktarda olması anlamına gelmektedir ve bu durum difüzyonun doygunluğa erken ulaşmasına sebebiyet vermektedir. Camların difüzyon konusundaki bilgiler ışığında; bu sabitlenmenin, cam yüzeyinde gerçekleşen çok uzun süreli iyon değişiminden kaynaklı difüzyonun sınır tabakasındaki sodyum potasyum konsantrasyon farkının azalmasının sebep olduğu tahmin edilmektedir. Erimiş tuz ve cam arasındaki yüksek potasyum ve sodyum konsantrasyon farkı bu iki yapı arasında difüzyona itici güç oluşturmaktadır. Halen daha devam eden işlemlerde difüzyon itici gücü ve katsayısında azalma olur ve işlemlerde potasyum iyonunun yapı içerisinde konsantrasyonun artmasıyla ara yer boşluklarını da doldurmaya devam eder. Cam yapısı için bozulmalara neden olur.

20 ve 24 saat devam eden iyon değişimi ayrıca, difüzyonun gerçekleştiği erimiş tuz-cam ara yüzeyinin erimiş tuz tarafında yüksek miktarda sodyum iyon konsantrasyonu yaratacak ve erimiş tuz-cam yüzeyi arasında gerçekleşen potasyum iyonu değişimini engelleyen bir tabaka oluşmasına sebep olacaktır. Bu durum da iyon değişimini yavaşlatacak veya durma noktasına getirecektir. Tuz banyosunun camdan banyoya geçen alkali iyonlarca zenginleşerek difüzyonu engel olacak seviyelere ulaşması durumundan literatürde banyo zehirlenmesi olarak bahsedilmiştir [34, 50-54].

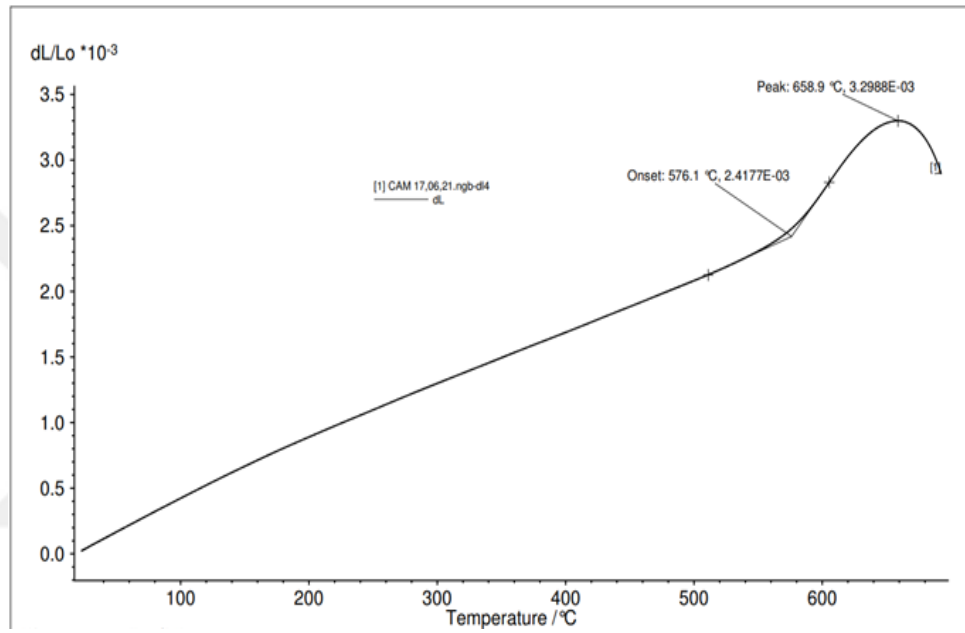
Yüzeyden merkeze doğru ilerleyen potasyum iyonları yapı içindeki homojenliğini kaybeder bunun sonucu olarak cam yüzey mukavemeti değerinde düşüş başlar. Çok daha kısa sürelerde gerçekleşen işlemlerde ise, camın yüzeyine difüze edilen potasyum miktarı yeterli seviyeye ulaşmadığından dolayı az bir mukavemet artışı gözlemleriz. Kısa sürelerde gerçekleştirilen temperleme işlemlerinde iyon değişim işlemi tamamıyla gerçekleşmez.

Şekil 3.6’da artan sıcaklıklarda önce artıp daha sonra azalan mukavemet değerlerini görebilirsiniz. Süremizi sabit tutup sıcaklığı arttırdığımız zaman, camın mukavemet değeri belirli bir sıcaklık değerine kadar artmakta daha sonra devam eden sıcaklık artışlarında düşüş göstermektedir. 400 °C sıcaklıklar 450 °C sıcaklığına çıkıldığında ciddi bir artış gözlenmektedir. 450 °C ve 475 de °C sıcaklıklarda küçük değişimler görmekteyiz fakat sıcaklığımızı 500 °C’ye çıkardığımız zaman mukavemetimiz yüksek bir değer kaybı yaşamaktadır. Bunun nedeni olarak daha önceki literatür çalışmalarından öğrendiğimiz bilgilerden yola çıkarak 500 °C sıcaklıkta camımızın tavlama sıcaklığına yaklaştığımız için iyon değişimi işlemi esnasında camın yapısında yapısal gevşemeler başlar [34, 50-54].



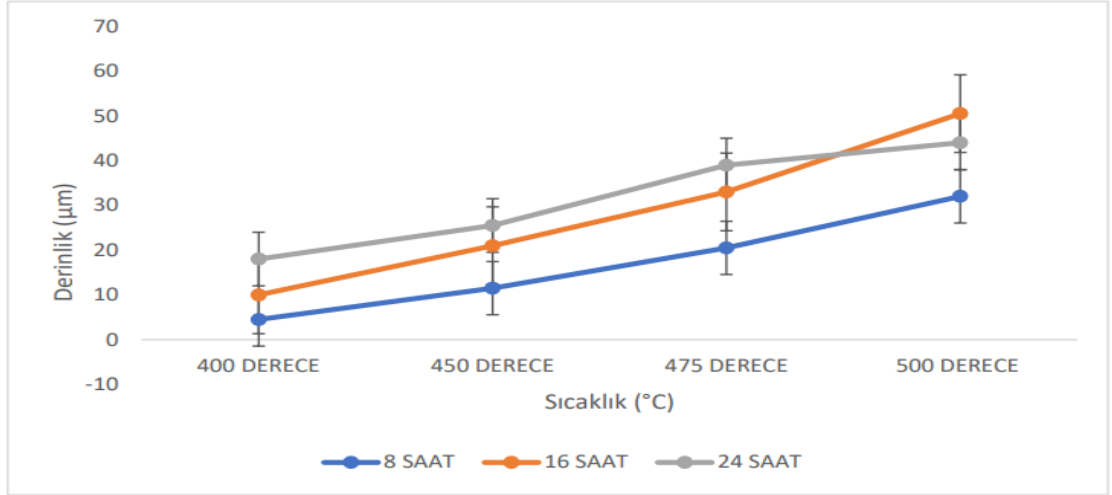
Şekil 3.6. Sabit süre-artan sıcaklık üç nokta eğme karşılaştırılması

Yapılan dilatometre analizi sonuçlarına dayanarak camın T_g sıcaklığı 576 °C olduğu tespit edilmiştir. Bu sıcaklığa yaklaştıkça yapısal değişiklikler sonucunda cam yapısında gevşeme meydana gelir. Yapısal gevşemenin (artık gerilimi azaltan) iyon değişimi güçlendirme mekanizmasına baskın hale geldiği sonucuna vardır. Camın kimyasal olarak güçlendirilmesi, yüzeyde yüzey kusurlarını güçlendirecek kadar güçlü ve derin olan basınç gerilmesinin oluşmasına bağlıdır. Yüksek sıcaklıklardaki işlemin stres gevşemesine neden olabileceğini söyleyebilir [34, 50-54].



Şekil 3.7. Dilatometre analizi

Literatürde de belirtildiği üzere, iyon değişim işlemi sonrasında cam numunenin yüzeyinden merkezine doğru inildikçe potasyum iyonunun konsantrasyonunda azalma sodyum iyonunun konsantrasyonunda ise artma beklenir. Sıcaklık artışıyla beraber cam yapısında potasyum iyonlarının derinliği ve iyon değişiminin gerçekleştiği derinliğinde arttığı görülmüştür. Difüzyonun etkileyen en önemli faktörlerden biri, sıcaklıktır ve sıcaklık artışına paralel olarak difüzyon derinliği devam etmektedir.



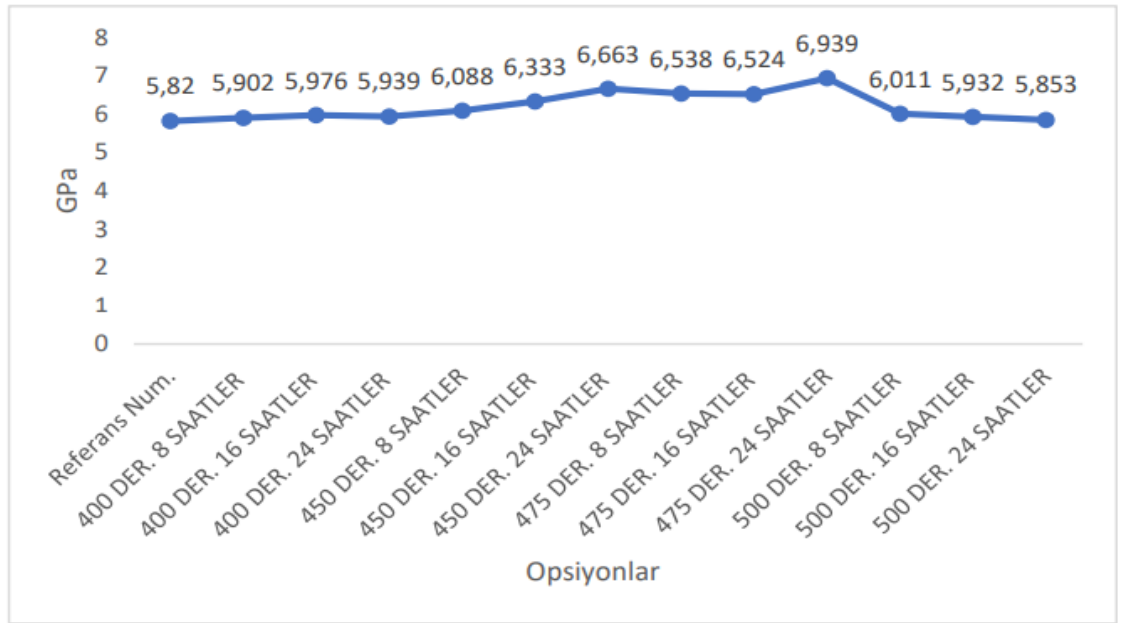
Şekil 3.8. Sabit süre-artan sıcaklık EDX analizleri karşılaştırılması

K^+ kationun sıcaklık artışıyla birlikte cam yapısı içindeki konsantrasyonun ve ulaşabildiği derinliğin arttığını SEM/EDX analizinden elde ettiğimiz bilgiler yardımıyla biliyoruz. Sıcaklık artışıyla birlikte yapı içerisinde artan potasyum iyon konsantrasyonu ve derinliğine rağmen mukavemet değerimizin artışında belirli sıcaklıktan sonra azalma gözlenmektedir. Ortaya çıkan bu durum bize göstermiştir ki tavlama sıcaklığına yakın bir sıcaklıkta yapılan iyon değişimi işleminde büyük çaplı iyon konsantrasyonu ve derinliği artıyor olsa bile yapıda meydana gelen gevşemelerden kaynaklı olarak büyük çaplı potasyum iyonlarının oluşturacağı basma gerilmeleri yapıda kalıcı olmaktan çıkacaktır.

Süremizi 24 saate çıkardığımız zaman özellikle 475 °C'den 500 °C'ye çıktığımız vakit doygunluk ve ortamdaki yoğunluk farkının azalmasından dolayı potasyum derinliğin de artış olmasına rağmen önceki sıcaklık artışlarına kıyasla çok düşüktür ve 24 saatlik işlemde sıcaklık artışında lineer olarak bir artış gözlenmez. Bu durumun 500 °C'ye çıkardığımız zaman mukavemetimiz yüksek bir değer kaybı yaşamasına sebep olduğunu düşünmekteyiz.

3.2. Kimyasal Temperlemenin Camın Sertliği Olan Etkisi

Referans numuneler ve farklı opsiyonlarda kimyasal temperleme işlemi görmüş numuneler ile toplam 52 adet numuneye vickers mikro sertlik testi uygulanmıştır. Numunelere 400 °C, 450°C, 475 °C ve 500 °C sıcaklıklarında ve 8, 16 ve 24 saat işlem sürelerinde kimyasal temperleme işlemi uygulanmıştır. Her opsiyon için 4 farklı numuneye işlem uygulanıp tüm sonuçların ortalaması alınmıştır. Çok sayıda deneme sonucu karar vermiş olan, 50 g yük ile 15 saniye baskı uygulanarak ortaya çıkan vickers mikro sertlik sonuçları analiz edilip tartışılmıştır. Her bir numuneden 10 farklı noktadan ölçüm alınıp ortalaması alınarak sertlik değeri belirlenmiştir. Şekil 3.9’da tüm opsiyonlar için sertlik sonuçları yer almaktadır.

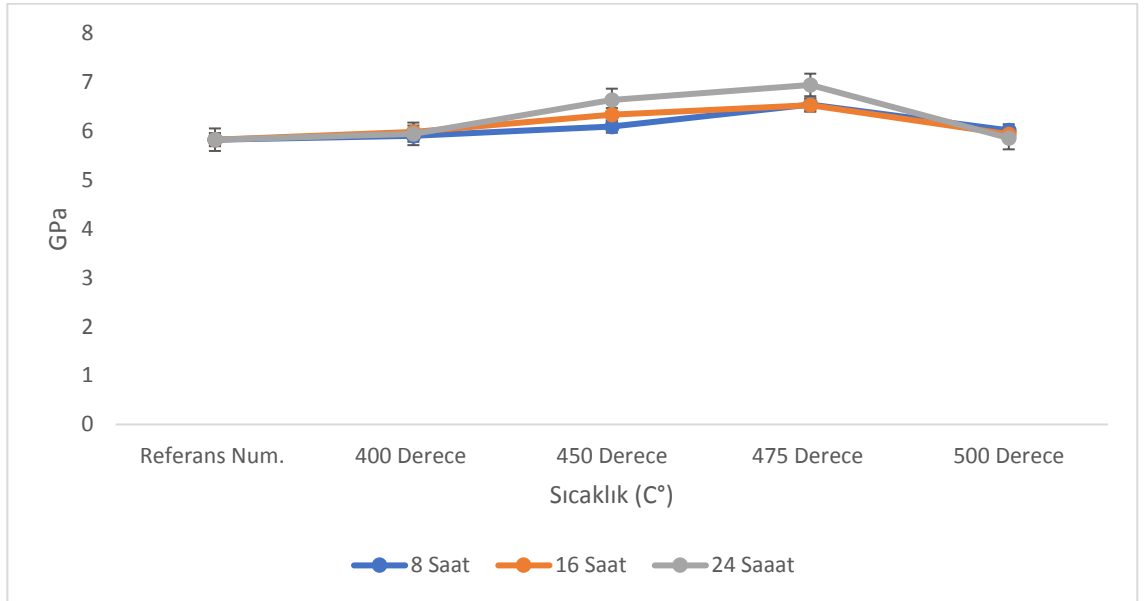


Şekil 3.9. Tüm numuneler için sertlik grafiği

Kimyasal temperleme işleminde süreyi sabit tutup işlem sıcaklığını arttırdığımız vakit, mikro sertlik değeri 475 °C sıcaklığa kadar çıktığında lineer bir artış söz konusu iken, 500 °C sıcaklığa çıkılması ile mikro sertlik değeri sert bir düşüş yaşanmaktadır. İyon değişimi işlemi sonrasında, potasyum iyonları ve sodyum iyonlarının yer değişimi sayesinde camın yapısındaki boşlukların daha büyük potasyum iyonları ile dolması sonucu camda meydana gelen yoğunluk artışından kaynaklı olarak cam yüzey sertliği artar. Yoğunluk artışı parametresi mikro sertlik yorumlarımız için fazlasıyla önemli bir parametredir.

400 °C işlem sıcaklığında gerçekleştirilen işlemlerde büyük çaplı potasyum iyonlarının cam yapısı içindeki penetrasyon derinlikleri diğer sıcaklıklara göre çok azdır. Bunun sonucu olarak yapı içerisindeki boşluklara doldurulmak istenen büyük çaplı potasyum iyonlarının istenilen seviyelerde yapı içerisine nüfuz etmediğini görürüz. Bu nedenle 400 °C'deki işlemlerde mikro sertlik değerindeki artış beklentilerimiz karşılamamaktadır. Çünkü yapı içine potasyum iyonu istenilen seviyelerde nüfuz etmediği için yoğunlukta bir artış az bir artış olmuştur.

İşlem sıcaklığımızı 500 °C'ye çıkarttığımız zaman, mikro sertlik değerinde azalma meydana geldiğini görüyoruz. Bunun sebebi olarak, işlem sıcaklığı olarak camın tavlama sıcaklığına yaklaştığımız için cam yapısı içinde artan potasyum iyonu konsantrasyonu ve derinliğine rağmen cam yapısındaki gevşemelerde de artış olmaktadır ve iyon birikimiyle oluşan kalıcı basma gerilmeleri rahatlamaktadır. Ortaya çıkan bu gevşemeler camımızın sertlik değerinde azalamaya sebebiyet vermektedir. Sertlik değeri için farklı sürelerde en yüksek değerlerin ulaşıldığı sıcaklık değerini aynı sıcaklık olması ve bu değerden sonra düşüş göstermesi, literatürde de belirtildiği gibi viskoelastik gevşeme davranışıyla izah edilmesi mümkün olabilir. İyon değiştirme işlem sıcaklığı camın geçiş sıcaklığına yaklaştıkça camın yapısında gevşemelerin meydana gelebileceği daha önceki çalışmalarda ortaya koyulmuştur [34, 50-54]. Şekil 3.10'da sabit sürede artan sıcaklık sonuçlarını görebilirsiniz.

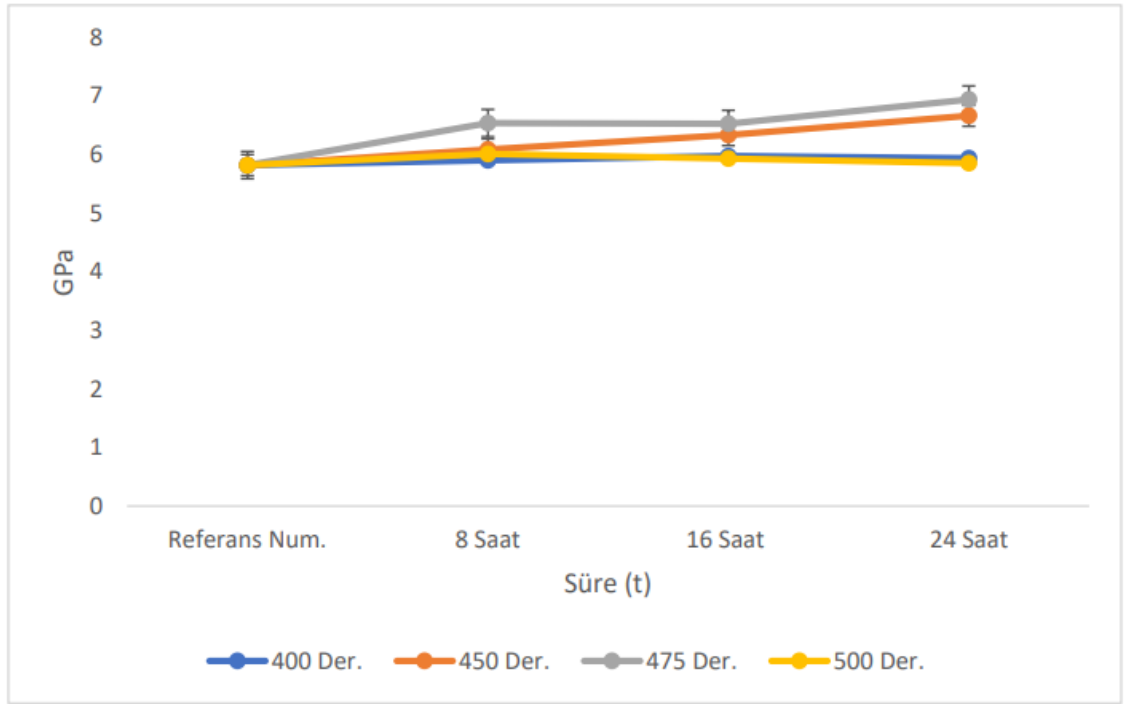


Şekil 3.10. Sabit sürede-artan sıcaklık mikro sertlik karşılaştırması

Cam yapısındaki gevşeme sonucu, potasyum iyonları sodyum iyonlarının terk ettiği dar boşluklara değil, yeni yapıdaki nispeten daha geniş boşluklara yerleşebilmektedir. Cam yüzeyinin yapısının, asıl bileşiminde yüksek miktarda potasyum içeren bir camın yapısına benzediği söylenebilir. Bu nedenle yüzeyde meydana gelen basma gerilmesi ve yapısal sıkışma miktarı da daha az olmaktadır. Bu oluşumu, uzun süre devam eden iyon değişimi işlemlerindeki sertlik değerindeki değişimlerin açıklanması içinde yorumlayabiliriz. Cam yapısında gevşemelerin oluşması, potasyum iyonlarının daha küçük çaplı sodyum iyonlarının yerini almasının yani sıra daha geniş bölgelere de girmekte ve basma gerilmesi değeri ve yapısal sıkışma daha düşük olmaktadır.

Sertlik değerlerini sabit sıcaklık artan süreli iyon değişim işlemi bazında incelediğimiz zaman 400 °C sıcaklıkta süre artışına bağlı olarak 16 saatlik işlem süresine kadar bir artış gözlenmekte, sonra süre artışına rağmen sertlik değerindeki değişimin neredeyse durduğunu gözlemlemekteyiz. Yukarıda bahsettiğimiz gibi 400 °C sıcaklıkta erimiş tuzumuzdan yapı içine girebilecek potasyum konsantrasyon miktarının az olmasından difüzyon doygunluğuna da erken ulaşması anlamına gelmektedir. Doygunluktan sonra devam eden işlemler yapısal gevşemelere sebebiyet verebilmektedir. Bu sebeple bir süreden sonra mikro sertlik değerinde azalma gözlemlenir. Genel olarak 400 °C’de gerçekleşen iyon değişimi işlemi camın yapısında herhangi bir değişime uğratacak bir sıcaklık olamadığını söyleyebiliriz. Şekil 3.11’de sabit sıcaklık artan süreye göre değişen mikro sertlik değerleri.

Bu sıcaklıkta işlem süremizi 8 saatten 16 saate çıkarttığımızda SEM/EDS sonuçlarından da bildiğimiz üzere potasyum iyonlarının artan penetrasyon derinliğiyle birlikte mikro sertlikte birazda olsa bir artış söz konusudur. 400 derecede penetrasyon derinliği zaman artışına paralel olarak artmaktadır fakat kimyasal temperleme sıcaklık faktörünün süreden daha önemli olması sebebiyle 400 derece sıcaklıklar difüzyon için itici güç olarak yeterli bir sıcaklık değil ve yapısal boşluklar bu sıcaklıkta çok az oluşur.



Şekil 3.11. Sabit sıcaklık-artan süre mikro sertlik karşılaştırması

500 °C sıcaklık numunemizin tavlama sıcaklığına yakın bir sıcaklık değeri olduğu için daha önceden de belirtildiği gibi, yapıda oluşan gevşemeler meydana gelmektedir. 500 °C sıcaklıklarda potasyum iyonlarının derinliği ve konsantrasyonun artmasına rağmen mikro sertlik değerinde sert bir düşüş gözlenmektedir. Düşüş miktarının süre artışı ile doğru orantılı artması bize, gevşeme yaşanan sıcaklıklarda uzun süreli işlemlerin gevşeme miktarının daha artmasına sebebiyet verdiğini göstermektedir.

Borosilikat camların 450 °C ve 475 °C sıcaklıklarında gerçekleşen kimyasal temperlenmesi konusunda daha önce yapılan birçok deney ve araştırmada da görüldüğü üzere borosilikat camların iyon değişimi işleminde mekanik özelliklerinin artışının maksimum olduğu sıcaklıklar 450 ve 475 °C civarında gerçekleşmektedir [34, 50-54]. Bu sıcaklık aralığında borosilikat camlarında yapısında oluşan basma gerilmesinin diğer sıcaklıklara göre daha yüksek olduğunu bilmekteyiz. Bu doğrultuda yukarıdaki grafikte de gösterildiği gibi 450 ve 475 °C’de sabit sıcaklıklarda süre artışı ile sertlik değerlerimizde de artış göstermiştir.

Bu iki sıcaklıkta SEM/EDS analizinde de görüldüğü üzere cam yapısı içerisinde potasyum iyonunun penetrasyonu ve derinliği yüksektir. Bu yüksek konsantrasyon ve daha derine inme durumundan dolayı, camın yüzüne difüze olan ve ara yer boşluklarına yerleşebilen büyük çaplı potasyum iyonları 400 °C'ye göre fazlaca olacaktır. Bunun sonucu olarak da sertlik değerinde 400 °C'ye göre yüksek bir artış gözlenmektedir. 450 °C ve 475 °C sıcaklıklarında süre artışıyla birlikte cam yapısında potasyum difüzyonu artmış ve camda meydana gelen yoğunluk artışından kaynaklı olarak da cam yüzey sertliği artmıştır. Bu iki sıcaklıkta camın yapısında herhangi bir yapısal gevşeme meydana gelmediği için süre artışına paralel olarak yapının yoğunluğunda da artış gözlenmektedir ve bu artış mikro sertlik değerini de arttırmaktadır.

SEM/EDS analizi sonuçlarına baktığımız vakit sıcaklık ve süre artışıyla birlikte cam yapısına difüze olan potasyum iyonun konsantrasyonu ve derinliğinin arttığını görmekteyiz. Buna paralel olarak sıcaklık ve süre artışında camın mikro sertlik değerinin de artması lazım fakat yukarıda da belirttiğimiz gibi bu durum böyle değildir. 400 °C sıcaklıktaki temperleme işlemlerinde cam yapısına difüze olabilen büyük çaplı iyonların sınırlı olması sebebiyle süre artışına rağmen mikro sertlik çok küçük değerlerle farklılık göstermiştir ve referans numuneye göre çok az bir artış göstermiştir.

450 °C ve 474 °C sıcaklıklarda süre artışıyla birlikte hem potasyum iyonun konsantrasyonu ve derinliği hem de mikro sertlik değerinin artmasının sebebi olarak, bu sıcaklıkların öncelikle camımızın camsı geçiş sıcaklığına (T_g) uzak olmasıdır. Bu iki sıcaklık değerinde de cam yapısına difüze olan büyük çaplı potasyum iyonları yeterli seviyedir ve camın yoğunluğunun artmasına neden olur. Yoğunluk artışının sorunsuz şekilde devam etmesinden kaynaklı olarak süre artışına paralel olarak mikro sertlik değerlerinde artış gözlenir.

500 °C sıcaklıkta cama difüze olan potasyum iyonun konsantrasyonu ve derinlik değerleri en yüksek seviyelerdedir. Fakat mikro sertlik değerinde azalma gözlenir. Bunun nedeni ise, 500 °C'nin camımız tavlama sıcaklığına yakın bir noktada olmasıdır. Bu yakınlık cam yapısında gevşemelere neden olacağından daha fazla potasyum iyon konsantrasyonu ve derinliğe rağmen yoğunluk artışının olmadığı düşünülerek mikro sertlik değerinde azalma olduğu şeklinde yorumlanmıştır.

3.3. Kimyasal Temperlemenin Camın Işık Geçirimine Etkisi

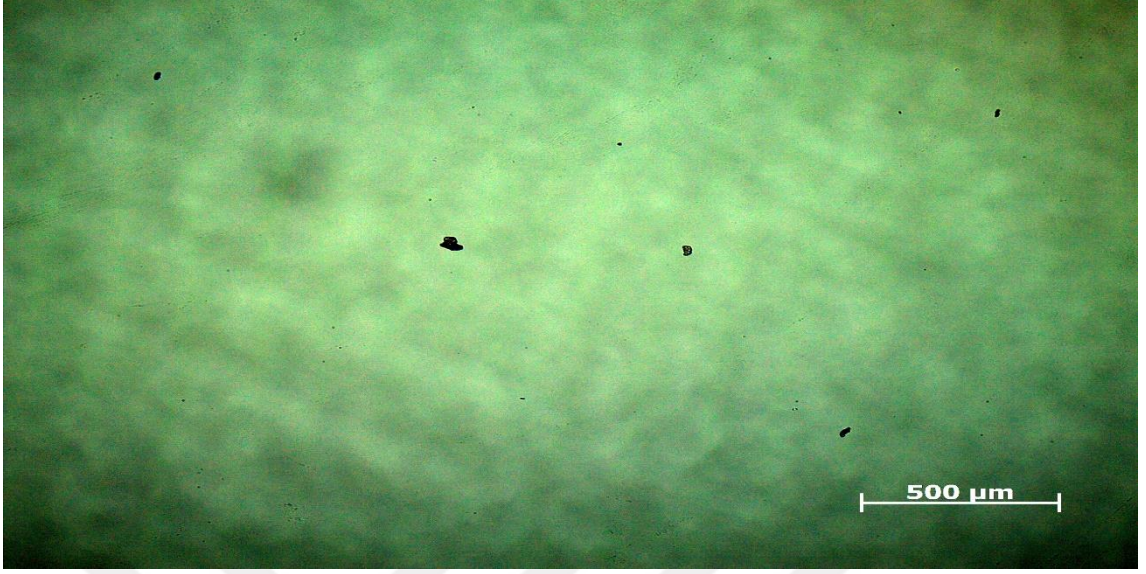
500-24'lük opsiyonumuz ve 400 °C sıcaklıkta 8 ve 16 saat sürelerinde hariç iyon değişimi işlemi sonrası numunelerimizin geçirim değerlerinde herhangi bir azalma gözlemlenmemiştir. 500-24'lük opsiyonumuzun da geçirim değerinde sadece %12'lik bir azalma söz konusudur. 400 °C sıcaklıkta 8 ve 16 saat sürelerinde ise %9'luk bir düşüş vardır. Bu sonuçlara baktığımız zaman kimyasal temperlemenin borosilikat camları üzerinde geçirimi olumsuz etkilen bir durum söz konusu değildir.

Numunelerimizi optik mikroskobu (50X yakınlaşma ile 500 µm) ile incelediğimiz de tüm numunelerimizin sadece bir yüzeyinde Alümina kalıntılarına rastlandı. Camların diğer yüzünde herhangi bir kalıntıya rastlanmadı. Numunelerimizi Şekil 3.12'de görüldüğü şekilde fırına verildi ve numunelerimizin fırının içinde kaldığı süre boyunca çelik kap ile temas eden yüzeyde, camın kendi ağırlığında dolayı bir baskı kuvveti oluşmakta ve bu baskı eriyen tuzumunuz camın yüzeyine yapışmasına sebebiyet vermektedir. Bu yüzden numunelerimiz de kalıntılara sadece bir yüzünde rastlandığını düşünmekteyiz. Hangi etkene göre azalıp arttığını konusunda kesin bir fikir edinemedik. Ancak kullandığımız camın üretimi sırasında kalıplama esnasında camın bir yüzeyinde ortaya çıkan hataların ve gerilmelerin de bu Alümina kalıntılarının yüzeye yapışmasına sebebiyet verebileceğini tahmin etmekteyiz.

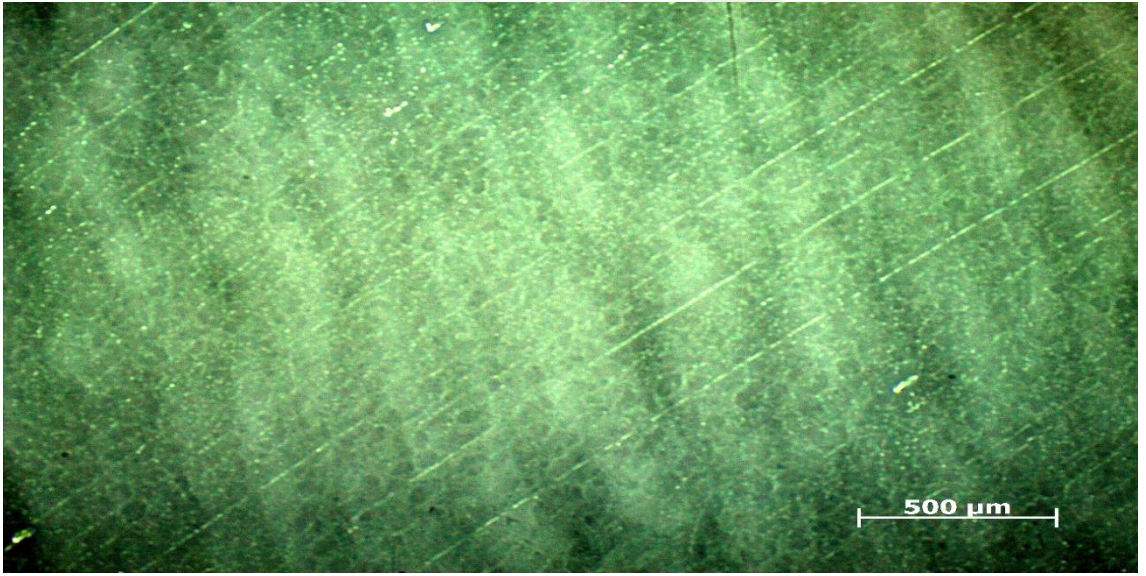
Numunelerimizin sadece bir yüzünde bulunan bu Alümina kalıntıları camların geçirim özelliklerini, hiçbir şekilde olumsuz bir etkilememektedir. Numunelerimizin yüzeyinde gözle görülür bir leke veya buğuya rastlanmadı.



Şekil 3.12. Kaplanan numunelerin paslanmaz çelik kabı içinde fırına verilmiş şekli



Şekil 3.13. 500-24'lük opsiyonumuzda iki yüzeyin optik mikroskop görüntüleri. Temiz yüzeyi



Şekil 3.14. 500-24'lük opsiyonumuzda iki yüzeyin optik mikroskop görüntüleri. Kalıntıların olduğu yüzey (üretim sırasında kalıplama esnasında ortaya çıkan gerilmelerde görülmekte)

4. GENEL SONUÇLAR VE TAVSİYELER

4.1. Genel Sonuçlar

SEM/EDS analizi sonuçlarında iyon değişimi işlemini sonrası referans numuneye göre potasyum iyonu konsantrasyonunda belirli bir süreye kadar fazlasıyla bir artış söz konusuken o süreden sonra yüzeyde potasyum iyonu konsantrasyonun artış miktarının yüzde olarak çok artmadığını hatta bazı değerlerde süre artışında değerlerin sabit kaldığını gördük. İşlem verimliliği için süremizi en fazla 16 saate tutmak yeterli olacaktır.

20 ve 24 saat devam eden iyon değişimi ayrıca, difüzyonun gerçekleştiği tuz-cam ara yüzeyinin erimiş tuz tarafından cama geçen yüksek miktarda sodyum iyon konsantrasyonu nedeniyle tuz-cam yüzeyi arasında gerçekleşen potasyum iyonu değişimini engelleyen bir tabaka oluşmasına sebep olacaktır.

Tuz banyosunun, camdan banyoya geçen alkali iyonlarca zenginleşerek difüzyonu engel olacak konsantrasyon seviyesine ulaşması durumuna literatürde banyo zehirlenmesi denilmektedir.

SEM/EDS analizi sonuçlarında iyon değişimi işlemini sonrası referans numuneye göre potasyum iyon konsantrasyonun miktarı sıcaklık artışıyla sürekli arttığını tespit ettik.

Kimyasal temperlemede borosilikat camları üzerinde geçirimi olumsuz etkilenen bir durum söz konusu değildir.

İyon değişimi işlemi sonrası camın yapısında boşlukların daha büyük iyonlar ile dolması nedeniyle camda meydana gelen yoğunluk artışından kaynaklı olarak cam yüzey sertliği artar.

İyon değişimi işleminde süreyi sabit tutup işlem sıcaklığını arttırdığımız vakit, mikro sertlik değerinde 475 °C'ye kadar arttırılan sıcaklıklarda lineer bir artış varken sıcaklığın 500 °C'ye çıkarılması ile değerlerde sert bir düşüş yaşanmaktadır.

Farklı sürelerde en yüksek değerlerin ulaşıldığı sıcaklık değerini aynı sıcaklık olması ve bu değerden sonra düşüş göstermesi, literatürde de belirtildiği gibi viskoelastik gevşeme davranışıyla izah edilmesi mümkün olabilir.

400 °C’de gerçekleşen iyon değişimi işlemi camın yapısında mikro sertlik değeri olarak herhangi bir değişime uğratan bir sıcaklık olmadığını söyleyebiliriz.

450 ve 475 °C sabit sıcaklıklarda süre artışı ile sertlik değerlerimizde de artış göstermiştir. Ayrıca daha önce SEM/EDS analizinde de görmüş olduğumuz gibi, bu sıcaklıklarda potasyum iyonunun penetrasyonu ve derinliği yüksektir. Bu sebeple camın yüzeyine difüze olan ve ara yer boşluklarına yerleşebilen potasyum iyonun konsantrasyonu sayesinde mikro sertlik değerinde fazlaca bir artış söz konudur.

500 °C sıcaklık numunemizin tavlama sıcaklığına yakın bir sıcaklık değeri olduğu için, 500 °C sıcaklıklarda potasyum iyonlarının derinliği ve konsantrasyonun artmasına rağmen mikro sertlik değerinde sert bir düşüş gözlenmektedir.

En yüksek mukavemet artışı yaklaşık %100’lük bir artış ile 450-16’lik opsiyonumuzda yaşanmıştır. En düşük artış ise %45’lik artış ile 400-8’lik opsiyonda gözlenmiştir. Sıcaklık olarak 450 °C ve 475 °C sıcaklıklarda süre olarak da 8 ve 16 saatlerde yüksek mukavemet artışı gözlenmektedir.

Tüm sıcaklıklarda mukavemetin 8 saatten 16 saate geçerken arttığı daha sonra devam eden süre artışında azaldığını gözlemledik. 16 saatten sonra devam eden işlem sürelerinde artan potasyum iyonun konsantrasyonu ve penetrasyonuna rağmen mukavemette düşüş yaşanmaktadır.

Uzun süreli iyon değişimi işlemlerinde işlem doyumluğa ulaşır. Ulaşılan doyumluk sonrası devam eden işlemlerde yüzeyde oluşan kalıcı basma gerilmelerinde gevşemeler oluşmaktadır.

Borosilikat yapısında bulunan Na_2O ’nun az miktarda olması difüzyon doyumluğuna erken ulaşılmasına sebebiyet vermektedir.

Çok daha kısa sürelerde gerçekleşen işlemlerde ise, camın yüzeyine difüze edilen potasyum miktarı yeterli seviyeye ulaşmadığından dolayı az bir mukavemet artışı gözlemleriz. Kısa sürelerde gerçekleştirilen temperleme işlemlerinde iyon değişimi işlemi tamamıyla gerçekleşmez.

400 °C sıcaklıklar 450 °C sıcaklığına çıkıldığında ciddi bir artış gözlenmektedir. 450 °C ve 475 de °C sıcaklıklarda küçük değişimler görmekteyiz fakat sıcaklığımızı 500 °C’ye çıkardığımız zaman mukavemetimiz %20-25 arası değer kaybı yaşamaktadır.

500 °C ile camın tavlama sıcaklığına yaklaştığımız için uygulanan iyon değişimi işlemi esnasında camın yapısında yapısal gevşemeler başlar. Yapısal gevşemenin (artık gerilimi azaltan) iyon değişimi güçlendirme mekanizmasına baskın hale geldiği sonucuna vardık.

4.2. Tavsiyeler

Borosilikat camlarının yapısında diğer ticari silika camlara göre daha az miktarda NaO₂ olmasından dolayı kimyasal temperleme işleminde uzun sürelerde daha erken doygunluğa ulaşmaktadır. İdeal işlem süresi 8-16 saatleri arasındadır. Borosilikat camların tavlama sıcaklığına yakın sıcaklıklarda yapılan işlemlerde yapısal gevşemeler meydana gelir ve istediğimiz basma gerilmesini oluşturmamıza izin vermez. Kimyasal temperleme işlemi için ideal sıcaklık, 450 ve 475 °C arasındadır. Günümüz koşullarında ortaya bir ürün çıkartmak veya hizmet koymak istediğimiz zaman, dikkate aldığımız ilk şey ekonomik şartlardır. Aynı zamanda bizim malzeme bilimi ve mühendisi olarak hedefimiz ürün geliştirirken bunu minimum fiyat ve maksimum verimle yapabilmektir. Bu doğrultuda maliyet olarak borosilikat camların kimyasal temperlemesi için bizim tavsiye ettiğimiz süre 8-12 saat ve sıcaklık 450 °C'dir. Bazı literatür ve çalışmalarda kimyasal temperleme sürecinin elektrik desteği sayesinde sürenin hızlandırabileceği ortaya koyulmuştur süreden tasarruf için elektrik desteği kullanılabilir. Diğer önemli bir husus işe, kullanılacak olan tuzun saflığı ve temizliğidir. İşlem sırasında tuzun korunması işlem verimliliği açısından önemlidir.

KAYNAKÇA

- [1] Vogel W., Glass Chemistry, 2nd Edition, Springer-Verlag, Jena. (1985).
- [2] Shelby, J. E., Introduction to Glass Science and Technology, 2nd Edition, The Royal Society of Chemistry, Cambridge. (2005).
- [3] Elliott S. R., Physics of Amorphous Materials, John Wiley & Sons, New York. (1983).
- [4] Varshneya, A., Fundamentals of Inorganic Glasses, 2. Basım Academia Press, San Diego. (1994).
- [5] Rao K. J., Structural Chemistry of Glasses, 1. Basım Elsevier, Amsterdam. (2002).
- [6] Allen S. M. ve Thomas, E. L., The Structure of Materials, MIT Series, Cambridge. (1998).
- [7] Paul A., Chemistry of Glasses, Chapman and Hall, New York (1982).
- [8] Zarzycki J., Glasses and Vitreous State. Cambridge: Cambridge University Press (1991).
- [9] Longa B., Guoqiang Xie, Hongqing Wei a, Xuping Sub, Jian Penga, Ping Zhanga, Akihisa Inouec, On the new criterion to assess the glass-forming ability of metallic alloys Zhilin, Materials Science and Engineering, (2009).
- [10] Şişecam, “Cam Teknolojisine Giriş Eğitim Notları”, İstanbul, Türkiye: Şişecam Eğitim Müdürlüğü. (1993,04).
- [11] Persson R., Flat Glass Technology, Butterworth & Co, New York. (1969).
- [12] Kahnt H., “Ionic transport in glasses”, Journal of Non-Crystalline Solids. (1996).
- [13] Mysen B., ve Richet P., Silicate and Glasses Melts. Amsterdam: Elsevier. (2005).
- [14] Shackelford, J.F. ve Doremus, R.H., Ceramic and Glass Materials: Structure, Properties and Processing. Springer Science & Business Media, New York. (2008).
- [15] Demirkesen, E. ve Göller, G., "Effect of Al₂O₃ Additions on the Acid Durability of a Li₂O–ZnO–SiO₂ Glass and its Glass-Ceramic", Ceramics International, 29(4): 463-469. (2003).
- [16] Spence W.P. ve Kultermann E., Construction Materials, Methods and Techniques, Cengage Learning, Washington. (2016).

- [17] Bekir KARASU, İrem DEMİREL, Soykan AYDIN, Metehan DALKIRAN, Beyza LİK., Past and present approaches to borosilicate glasses (makale, el-cezerî journal of science and engineering) Eskişehir Technical University, Department of Materials Science and Engineering. (Mart 2020).
- [18] Tosio ABE., Borosilicate glasses. (research laboratory, tokyo shibaura electric company, kawasaki-shi, japan) (1952).
- [19] Randall R. Ve Doremus N., Borosilicate glasses, Science and technology division, corning incorporated, corning, New York) (2021).
- [20] M. M. R. A. Lima, F. M. Braz Fernandes and R. C. C. Monteiro., Study of the crystallization of a borosilicate glass, Cenimat, department of materials science, new university of lisbon 2829-516, Caparica - Portugal) (2002).
- [21] Dores D. R. S., Souza L. C., Encontro Científico., Effect of thermal treatment on morphological properties of borosilicates glass doped with silver, Blucher Proceedings X Encontro Científico de Física Aplicada, (2019)
- [22] Richards R.G., Farmer A.D., "The processing of silica sand for the production of glassmaking feedstock"., 2. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 117, İzmir/Türkiye, 16-17. (1997).
- [23] Griffith A.A, Eng M., "VI. The Phenomena of Rupture and Flow in Solids", Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 221, 163-198. (1921).
- [24] Karlsson S., "Modification of Float Glass Surfaces by Ion Exchange", Doktora Tezi, School of Engineering, Linnaeus University. (2012).
- [25] Macrelli G., Spa I., (2015), "Glass chemical strengthening by ion exchange", GPD Finlandiya, (Haziran 2015).
- [26] Varshneya A.K., "Ion exchange: physical properties of ion-exchanged and melt-processed glasses differ", Glass Researcher, (2001).
- [27] Rene GY, November. Ion exchange for glass strengthening, Materials science and engineering b 149 (2008) 159–165) (2007).
- [28] Varshneya, A.K., "Chemical Strengthening of Glass: Lesson and Yet To Be Learned", International Journal of Applied Glass Science, 1: 131-142. New York, (2010).
- [29] Bartholomew, R.F. ve Garfinkel, H. M., "Chemical strengthening of glass In Glass Science and Technology", Elsevier, 5: 217-270. 83. (1980).

- [30] Gardon, R., Thermal Tempering of Glass. D. R. Kreidl içinde, Glass: Science and Technology, Academic Press, New York. (1980).
- [31] Macrelli, G., "Chemical Strengthening of Glass by Ion-Exchange, " ICG Annual Meeting 2017, 24 October 2017, İstanbul. (2017).
- [32] Hill M. J. C., Donald I. W., "Stress profile characteristics and mechanical behaviour of chemically strengthened lithium magnesium aluminosilicate glasses", European Journal of Glass Science and Technology, 30, 123–127. (1989).
- [33] V.M. Sglavo, A. Quaranta, V. Allodi, G. Mariotto Analysis of the surface structure of soda lime silicate glass after chemical strengthening in different KNO₃ salt baths, Journal of Non-Crystalline Solids, (2014).
- [34] Ali Talimian. STRENGTHENING OF SODA-BOROSILICATE GLASSES BY ION EXCHANGE PROCESSES, İtalya, (2016).
- [35] Sglavo V. M., "Influence of KNO₃ Bath Composition on Ion Exchange Processes of Commercial Soda Lime Silicate Float Glass". Ion Exchange Technologies, 305-314, Ed. Kilislioğlu, A., Intech Open Access Publisher. (2012).
- [36] Sglavo V.M., Quaranta A., Allodi V., Mariotto G., "Analysis of the surface structure of soda lime silicate glass after chemical strengthening in different KNO₃ salt baths", Journal of Non-Crystalline Solids, 401, 105-109. (2014).
- [37] Tyagi V., Varshneya A.K., "Measurement of progressive stress buildup during ion exchange in alkali aluminosilicate glass", Journal of NonCrystalline Solids, 238, 186-192. (1998).
- [38] Jannotti, P., Subhash, G., Ifju, P., Kreski, P. K., Varshneya, A. K. Photoelastic measurement of high stress profiles in ion-exchanged glass. International Journal of Applied Glass Science, 4, 275-281. (2011).
- [39] Jannotti, P., Subhash, G., Ifju, P., Kreski, P. K., Varshneya, A. K. Influence of ultra-high residual compressive stress on the static and dynamic indentation response of a chemically strengthened glass. Journal of the European Ceramic Society, 32, 1551–1559. (2012).
- [40] Karlsson S., Jonson B., "The technology of chemical glass strengthening – a review", Journal of Glass Science and Technology, 51(2), 41. (2010).

- [41] Varshneya A. K., "The physics of chemical strengthening of glass: Room for a new view", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356, 2289-2294. (2010).
- [42] Karlsson, S., *Modification of float glass surfaces by ion Exchange* School of Engineering, Linnaeus University. (2012).
- [43] Karlsson, S., Jonson, B., "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*, 51: 55-62. (2010).
- [44] Paul Gabbott, "Principles and Applications of Thermal Analysis." Blackwell Publishing, (2008).
- [45] E. Brown, *Introduction to Thermal Analysis Techniques and Applications*, cilt 4. KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, (2005).
- [46] "Taramalı elektron mikroskopu." [Online]. Available: https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/78336/mod_resource/content/0/4-TaramalıElektronMikroskobu%28SEM%29.ppt.
- [47] Mühendishane.com / Malzemelerin mekanik davranışları
- [48] Phillips RW. *Skinner's science of dental materials*. 11th ed, WB. Saunders Co., Philadelphia. (1996).
- [49] 3 nokta eğme deneyi föyü, 2016. Bursa teknik üniversitesi doğa bilimleri, mimarlık ve mühendislik fakültesi makine mühendisliği bölümü
- [50] Deok-Lae Ahn, Gyu-In Shim, Seong-Hwan Kim and Se-Young Choi *Strengthening of borosilicate glass by ion exchange for advanced ballistic impact behaviour*, *International Journal of Nanotechnology*, (2016).
- [51] N. Bouras, M.A.Madjoubi, M. Kolli, S.Benterki, M. Hamidouche *Thermal and mechanical characterization of borosilicate glass*, *Physics Procedia*, (2019).
- [52] O. Peitl, E.D. Zanotto *Thermal shock properties of chemically toughened borosilicate glass*, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Brazil, (1999).

[53] Ali Talimian, Vincenzo M. Sglavo, Ion-exchange strengthening of borosilicate glass: Influence of salt impurities and treatment temperature, *Journal of Non-Crystalline Solids*, (2016).

[54] A. K. VARSHNEYA, M. E. MILBERG., *Ion Exchange in Sodium Borosilicate Glasses* The American Ceramic Society, Washington, (1972).

