



**SODA KİREÇ SİLİKAT CAMLARININ YENİ
NESİL KAPLAMA İLE KİMYASAL
TEMPERLENEREK GÜÇLENDİRİLMESİ**

Yüksek Lisans Tezi

Mahmut KARAASLAN

ESKİŞEHİR 2024

**SODA KİREÇ SİLİKAT CAMLARININ YENİ NESİL KAPLAMA İLE
KİMYASAL TEMPERLENEREK GÜÇLENDİRİLMESİ**

Mahmut KARAASLAN

Yüksek Lisans Tezi

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Seramik Mühendisliği Bilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Emrah DÖLEKÇEKİÇ

Eskişehir

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Ocak 2024

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Mahmut KARAASLAN'ın SODA KİREÇ SİLİKAT CAMLARININ YENİ NESİL KAPLAMA İLE KİMYASAL TEMPERLENEREK GÜÇLENDİRİLMESİ başlıklı çalışması 15/01/2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği"nin ilgili maddeleri uyarınca, Seramik Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Unvan Adı Soyadı

İmza

Üye

: Dr. Öğr. Üyesi Emrah DÖLEKÇEKİÇ

Üye

: Prof. Dr. Semra KURAMA

Üye

: Doç. Dr. Göktaş GÜNKAYA

Prof. Dr. Semra KURAMA

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

15/01/2024

DANIşMAN ONAYI

Danişmanlığını yürüttüğüm Yüksek Lisans ęrencisi Mahmut KARAASLAN, SODA KİREÇ SİLİKAT CAMLARININ YENİ NESİL KAPLAMA İLE KİMYASAL TEMPERLENEREK GÜÇLENDİRİLMESİ başlıklı tez çalışmasını tamamlamıştır. Hazırlamış olduğu tez tarafımca incelenmiş ve öğrencinin tez savunma sınavına alınması bilimsel ve etik açıdan uygun görülmüştür.

Tez Daniřmanı

Dr. Öğr. Üyesi Emrah DÖLEKÇEKİÇ

ÖZET

SODA KİREÇ SİLİKAT CAMLARININ YENİ NESİL KAPLAMA İLE KİMYASAL TEMPERLENEREK GÜÇLENDİRİLMESİ

Mahmut KARAASLAN

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Seramik Mühendisliği Bilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Ocak 2024

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Emrah DÖLEKÇEKİÇ

Cam malzemelerin keşfedildiği yıllardan itibaren teknolojinin gelişmesi ile kullanım alanları gün geçtikçe artmaktadır. Cam malzemelerin mekanik dayanımlarında teorik ve uygulama arasında büyük bir fark vardır. Bu fark camların yüzeyinde bulunan kusurlardan kaynaklanmaktadır. Bu nedenle camların dayanımının artırılması önem taşımaktadır. Günümüzde camların dayanımının artırılması için ısı ve kimyasal temperleme yöntemleri kullanılır. Kimyasal temperlemede ısı temperlemeye göre daha yüksek dayanım artışları elde edilmektedir. Ayrıca kimyasal temperleme ince ve karmaşık şekilli camlara uygulanabilmektedir. Bu çalışmada soda kireç silikat camlarına macun yöntemiyle kaplama yapılarak kimyasal temperleme uygulanmıştır. 4 farklı karışım için 450 °C’de 8, 12 ve 16 saat olmak üzere 3 farklı sürede kimyasal temperleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Kimyasal temperleme yöntemiyle karışım içerisinde gelen büyük çaplı K^+ katyonu, cam içerisindeki küçük çaplı Na^+ katyonu ile yer değiştirerek yüzeyde baskı gerilmeleri oluşturulmaya çalışılmıştır. Bu karışımlarda KNO_3 tuzuna ilaveten $Mg(OH)_2$ ilavesi ile $Mg(OH)_2$ içerisinde gelmesi düşünülen Mg^{+2} katyonu ile karışık katyon etkisi araştırılmıştır. $Mg(OH)_2$ katkılı 2 numaralı karışımla 8 saat kimyasal temperlenen numuneler 3 nokta eğme testi sonucu 4-5 kat, 4 numaralı karışımla kaplanan ve homojen difüzyon mekanizması için farklı bir yöntemle 12 saat kimyasal temperlenen numunelerde 3 nokta eğme testi sonucu 5-6 kat dayanım artışı görülmüştür.

Anahtar Sözcükler: Soda kireç silikat camı, İyon değişimi, Kimyasal temperleme, Karışık katyon etkisi.

ABSTRACT
**NEW GENERATION CHEMICAL TEMPERING OF SODA LIME SILICATE
GLASSES**

Mahmut KARAASLAN

Department of Ceramic Engineering

Programme in Ceramic Engineering

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, January 2024

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Emrah DÖLEKÇEKİÇ

Since the beginning when glass materials were discovered, their usage areas are increasing over time with the development of technology. There is a big difference between theoretical and practical strength of glasses. This difference occur due to the microscobic defects on the surface of glasses. Therefore, it is important to increase the strength of glasses. Today, thermal and chemical tempering methods are used to increase the strength of glasses. Higher strength increases are achieved in chemical tempering compared to thermal tempering. Additionally, chemical tempering can be applied to thin and complex shaped glasses. In this study, chemical tempering was applied to soda lime silicate glasses by coating them with the paste method. Chemical tempering process was carried out for 4 different mixtures at 450 °C for 3 different periods: 8, 12 and 16 hours. An attempt was made to create compressive stresses on the surface of glass by exchanging of K^+ - Na^+ ions by chemical tempering method. In these mixtures, by adding $Mg(OH)_2$ in addition to the KNO_3 salt, the mixed cation effect was investigated with the Mg^{+2} cation thought to come from $Mg(OH)_2$. Samples chemically tempered for 8 hours with mixture 2, containing $Mg(OH)_2$ increased strength the result of the three-point bending test by 4-5 times. Samples coated with mixture number 4 and chemically tempered for 12 hours with a different method for homogeneous diffusion mechanism has increase strength the result of the three-point bending test by 5-6 times.

Keywords: Soda lime glass, İon exchange, Chemical tempering, Mixed cation effect.

TEŞEKKÜR

Bilgi, tecrübe ve desteğini esirgemeyen kıymetli hocam Dr. Öğr. Üyesi Emrah DÖLEKÇEKİÇ'e,

Deneysel çalışmalar sürecinde her zaman destek olan Seramik Araştırma Merkezi çalışanlarına,

Zafer TURAN başta olmak üzere desteklerini esirgemeyen tüm çalışma arkadaşlarıma,

Deneysel çalışmalar ve tez yazım sürecinde bana her zaman destek olan arkadaşım Acar Bertan ANĞAN'a,

Desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme,
En içten teşekkürlerimi sunarım.

Mahmut KARAASLAN

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.

Mahmut KARAASLAN

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BAŞLIK SAYFASI	I
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	II
DANIŞMAN ONAYI	III
ÖZET	IV
ABSTRACT.....	V
TEŞEKKÜR	VI
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	VII
İÇİNDEKİLER.....	VIII
TABLolar DİZİNİ.....	XI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	XV
1. GİRİŞ	1
1.1 Seramik Malzemeler	2
1.2. Cam Malzemeler	2
1.2.1. Cam üretimi	4
1.2.1.1. Float (yüzdürme) yöntemi	5
1.2.2. Cam türleri.....	6
1.2.2.1. Silikat camları.....	6
1.2.2.2. Soda kireç silikat camları	7
1.2.2.3. Borosilikat camları	8
1.2.2.4. Alüminosilikat camları	9
1.3. Cam Yapısı.....	9
1.3.1 Cam yapıcılar.....	10
1.3.2. Modifiye ediciler	10
1.3.3. Şarh cam yapıcılar	11
1.4. Camların Genel Özellikleri	12
1.4.1. Kimyasal özellikleri	12

1.4.2. Isıl özellikleri.....	12
1.4.3. Optik özellikleri	13
1.4.4. Elektriksel özellikleri	13
1.4.5. Fiziksel özellikleri	13
1.4.6. Mekanik özellikleri.....	14
1.5. Camların Mekanik Olarak Güçlendirilmesi	16
1.6. Isıl Temperleme	17
1.7. Kimyasal Temperleme	19
1.7.1. İyon değişimi	20
1.7.1.1 İyon değişiminde alkalilerin etkisi	24
1.7.1.2 İyon değişiminde alümina etkisi	25
1.7.1.3. Gerilme ve gerilme gevşemesi	26
1.7.2. Kimyasal temperleme yöntemiyle son zamanlarda yapılan çalışmalar	27
1.8. Isıl ve Kimyasal Temperlemenin Karşılaştırılması.....	31
2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	33
2.1. Numune Hazırlama.....	33
2.2. Karışımın Hazırlaması	34
2.2.1. Kullanılan malzemeler	34
2.2.2. Karıştırma	36
2.2.3. Karışımların uygulanması	36
2.2.3.1. Nem tayini	38
2.3. Fırına Verme ve Kimyasal Temperleme	39
2.4. Karakterizasyon Teknikleri	40
2.4.1. Eğilme dayanımı testi	41
2.4.2. X-ışınları difraktometresi (XRD) analizi	42
2.4.3. X-ışınları floresan spektroskopisi (XRF) analizi	43
2.4.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDX) analizi.....	43
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	44
3.1. Kimyasal Temperlemenin Eğilme Dayanımına Olan Etkisi	44
3.2. KNO ₃ Tuzunun ve Kimyasal Temperleme Sonrası Karışımların XRD Analizleri.....	52

3.3. Kimyasal Temperlenmemiş Soda Kireç Silikat Camının XRF Analizi	56
3.4. SEM-EDX Analizleri	56
4. GENEL SONUÇLAR.....	64
KAYNAKÇA.....	66
ÖZGEÇMİŞ	



TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 1. 1. Soda kireç silikat camlarının yapısı [3]	8
Tablo 1. 2. Soda kireç silikat camlarının bazı özelliklerine ve ölçüldükleri koşullara ilişkin veriler [5].....	8
Tablo 1. 3. Bazı Ticari Camların Özellikleri [3-5].....	9
Tablo 1. 4. Cam yapısındaki farklı oksitlerin sınıflandırma tablosu [3, 7]	11
Tablo 1. 5. Bazı malzemelerin ısı genleşme katsayıları [5, 7]	13
Tablo 2. 1. Karışımda kullanılan maddeler ve miktarları	34
Tablo 3. 1. İşlem yapılmamış soda kireç silikat camının XRF analizi sonuçları.....	56

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. 1. Kristal ve cam arasındaki farklar: a) Alfa-kuvars kristal yapısı b) Cam yapısı	2
Şekil 1. 2. Cam yapı ve kristal yapı için özgül hacim-sıcaklık ilişkisi [5]	4
Şekil 1. 3. Float (yüzdürme) prosesi şematik gösterimi	6
Şekil 1. 4. Silikat cam yapıları a) Si-O tetrahedra yapısı b) Ağ yapısı.....	7
Şekil 1. 5. Oksijen yoluyla bağlanan iki tetrahedranın temsili olarak gösterimi.....	10
Şekil 1. 6. Silikat camın şematik gösterimi	11
Şekil 1. 7. Sünek ve gevrek malzemeler için gerilme- birim uzama diyagramı.....	14
Şekil 1. 8. Boşluğun ana ekseninin ucundaki gerilme [26]	15
Şekil 1. 9. Kimyasal ve ısıt güçlendirilmiş camların gerilme profilleri [27].....	17
Şekil 1. 10. Isıl eğime bağlı olarak gerilmelerin değişkenlik göstermesi.....	18
Şekil 1. 11. K^+ - Na^+ iyon değişimi	21
Şekil 1. 12. Cam-ergimiş tuz iyon değişim bölgesi.	23
Şekil 1. 13. $Mg(OH)_2$ 'nin 25-800 °C arasında DTA/TG analizi [54]	31
Şekil 2. 1. Buehler marka Alpha modeli parlatma cihazı	34
Şekil 2. 2. a) Jet mil b) Değirmen.....	36
Şekil 2. 3. Karışımın cam yüzeyine uygulanması	37
Şekil 2. 4. Yüzeyine karışım uygulanan numunelerin oda sıcaklığında kurumaya bırakılması.....	37
Şekil 2. 5. Nem tayin cihazı.....	38
Şekil 2. 6. Nemli olarak fırına giren numunenin kenarında kopma gerçekleşmesi.....	38
Şekil 2. 7. Kimyasal temperleme işleminin yapıldığı fırın.....	39
Şekil 2. 8. Karışımla kaplanan numunelerin fırına verilmesi	39
Şekil 2. 9. Homojen difüzyon için numunelerin etrafına boş cam konulması.....	40
Şekil 2. 10. İnstron 3 nokta eğme test cihazı	41
Şekil 2. 11. Numunelerin test edilmesi.....	42
Şekil 2. 12. Rigaku MiniFlex 600 XRD cihazı.....	42
Şekil 2. 13. RİGAKU ZSX Primus XRF cihazı	43
Şekil 2. 14. SEM-EDX cihazı.....	43

Şekil 3. 1. Kimyasal temperleme uygulanmamış camların eğilme dayanımları	44
Şekil 3. 2. 450 °C’de 8 saat bekletilen numunelerin eğilme dayanımları	46
Şekil 3. 3. 450 °C’de 8 saat bekletilen 1 ve 2 numaralı karışımla kaplanmış numuneler	46
Şekil 3. 4. 450 °C’de 8 saat bekletilen 3 numaralı karışımla kaplanmış numuneler	47
Şekil 3. 5. 450 °C’de 8 saat bekletilen 4 numaralı karışımla kaplanmış numuneler	47
Şekil 3. 6. 450 °C’de 12 saat bekletilen numunelerin eğilme dayanımları	48
Şekil 3. 7. 450 °C’de 12 saat bekletilen 1 ve 2 numaralı karışımla kaplanmış numuneler	48
Şekil 3. 8. 450 °C’de 16 saat bekletilen numunelerin eğilme dayanımları	49
Şekil 3. 9. 450 °C’de 16 saat bekletilen 1 ve 2 numaralı karışımla kaplanmış numuneler	49
Şekil 3. 10. Sülfür eklenen numunelerin fırın öncesi (a) ve fırın sonrası (b) görüntüleri.....	50
Şekil 3. 11. 450 °C’de 8 saat bekletilen sülfür ilave edilen numunelerin eğilme dayanımları	51
Şekil 3. 12. Kimyasal temperleme işlemi yapılan bütün camlara ait sonuçlar grafiği.....	51
Şekil 3. 13. KNO ₃ tuzunun XRD analizi sonuçları	52
Şekil 3. 14. 450 °C’de 8 saat kimyasal temperleme sonrası 2 numaralı karışıma ait XRD analizi sonuçları.....	53
Şekil 3. 15. 450 °C’de 12 saat kimyasal temperleme sonrası 2 numaralı karışıma ait XRD analizi sonuçları.....	54
Şekil 3. 16. 450 °C’de 16 saat kimyasal temperleme sonrası 2 numaralı karışıma ait XRD analizi sonuçları.....	54
Şekil 3. 17. 450 °C’de 8 saat, 2 numaralı karışım ve sülfür ilavesi ile kimyasal temperleme sonrası XRD analizi sonuçları.....	55
Şekil 3. 18. K51 numunesinin EDX kimyasal analizi (kesit).....	58
Şekil 3. 19. K51 numunesinin elementel derinlik/konsantrasyon analizi.....	58
Şekil 3. 20. K55 numunesinin EDX kimyasal analizi (kesit).....	59
Şekil 3. 21. K55 numunesinin elementel derinlik/konsantrasyon analizi.....	59
Şekil 3. 22. K63 numunesinin EDX kimyasal analizi (kesit).....	60
Şekil 3. 23. K63 numunesinin elementel derinlik/konsantrasyon analizi.....	60

Şekil 3. 24. M8 numunesinin EDX kimyasal analizi (kesit)	62
Şekil 3. 25. M8 numunesinin elementel derinlik/konsantrasyon analizi	62
Şekil 3. 26. M10 numunesinin EDX kimyasal analizi (kesit)	63
Şekil 3. 27. M10 numunesinin elementel derinlik/konsantrasyon analizi	63



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

σ	: Ångström
μ	: Mikron
π	: Pi sayısı
$^{\circ}\text{C}$	: Santigrat derece
γ	: Spesifik yüzey enerjisi
ASTM-C	: Uluslararası Amerikan test ve malzeme topluluğu
cm	: Santimetre
D	: Difüzyon katsayısı
DIN	: Alman standartları enstitüsü
DTA	: Diferansiyel termal analiz
E	: Elastikiyet modülü
EDX	: Enerji dağıtıcı x ışını spektrometresi
erf	: Hata fonksiyonu
g	: Gram
kV	: Kilovolt
Kt	: Gerilme yığılma katsayısı
mm	: Milimetre
MPa	: Megapaskal
r_e	: Eğrilik yarıçapı
SE	: İkincil elektron
SEM	: Taramalı elektron mikroskopu
T_g	: Camı geçiş sıcaklığı
TG	: Termal gravimetri
XRD	: X-ışınları difraktometresi
XRF	: X-ışınları floresan spektroskopisi

1. GİRİŞ

Camlar günümüzde çok farklı alanlarda sıklıkla kullanılan malzemelerdir. Cam malzemelerin keşfi milattan önce 4000 yıllarındadır. Cam, seramik esaslı bir malzemedir. Camların, seramiklerden farkı kristal yapısının olmamasıdır. Camlar amorf malzemelerdir. Teknolojinin gelişmesi ile camların kullanım yönleri de gün geçtikçe artmaktadır. Havacılık, savunma sanayi, astronomi, mimarlık, laboratuvar, tıp ve daha birçok alanda bugün cam malzemeler kullanılmaktadır. Teknolojik gelişmeler nedeniyle, camların özelliklerinde de iyileştirmeler yapılmaktadır. İyileştirme yapılan özelliklerin başında da mekanik dayanımlarını artırıcı yöntemler vardır. Cam malzemelerin üretim aşamasında ya da sonrasında oluşan hatalar sebebiyle mekanik dayanımları oldukça düşüktür. Günümüzde üretilen camların %75'i soda kireç silikat camlarıdır. Bu camların teorik dayanımları 22.000 MPa iken, pratikte ölçülen dayanımları 50 ila 120 MPa arasında değişmektedir. Pratikte ölçülen dayanım değerlerinin düşük olmasının en önemli sebebi cam yüzeyindeki oluşan mikro çatlaklardır. Bu çatlaklar, yüzeye bir baskı uygulandığında hızla ilerleyerek camın kırılmasına sebep olmaktadır. Bu çatlakların hızlı ilerlemesini engellemenin yolu ise cam yüzeyinde basma gerilmeleri oluşturmaktır. Bunun için uygulanan yöntemlerin başında, ısı temperleme ve kimyasal temperleme yöntemleri gelmektedir. Isıl temperlemenin 2 mm ve altı kalınlıklarda camlarda uygulamasının başarısız olması ve karmaşık şekilli camlara uygulanamaması sebebiyle günümüzde kimyasal temperleme yöntemi ön plandadır.

Kimyasal temperleme yönteminde bugüne kadar yapılan çalışmalar, genellikle banyo yöntemi adı verilen yöntemle yapılmıştır. Bu yöntemde, camın erimiş tuz banyosuna daldırılması ve banyo içerisinde belirli süre bekletilmesiyle, camın içerisindeki küçük çaplı Na^+ iyonları ile banyo içerisindeki büyük çaplı K^+ iyonları yer değiştirmektedir. İyonların yer değiştirmesi ile cam içerisinde büyük çaplı K^+ iyonları yüzeyde bir baskı gerilmesi oluşturmaktadır. Banyo yönteminin bazı dezavantajları bulunmaktadır. Banyo içerisindeki tuz dış çevreden kirlilik gelme ihtimali vardır. Bir dezavantajı da banyo içerisindeki tuz miktarı zamanla azalacağı için tuz miktarının kontrolü zordur. Bu yöntemin dışında püskürtme ve macun yöntemi gibi yeni nesil yöntemler de bulunmaktadır.

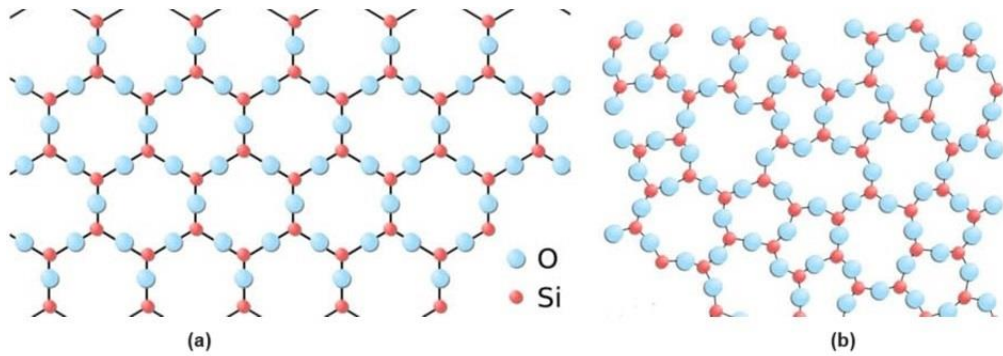
Bu tez kapsamında macun yöntemi olarak adlandırılan yeni nesil yöntemle soda kireç silikat camlarına kimyasal temperleme işlemi yapılmıştır.

1.1 Seramik Malzemeler

Seramik malzemeler, iyonik veya kovalent bağların oluşturduğu, metal ve metal olmayan bileşenlerden meydana gelen, inorganik malzemelerdir. Bu malzemeler genellikle sert, korozyona dayanıklı ve kırılındır. Günümüzde seramik kavramı daha geniş bir anlamı içermektedir; cam, gelişmiş seramikler ve bazı çimento bazlı malzemeler, refrakterler gibi çok geniş bir malzeme sınıfıdır. Seramikler ve camlar temelde metallere farklı malzemelerdir; ancak birbiriyle benzerlikleri bulunmaktadır. Her ikisinin de dayanımı, sertliği ve kimyasal kararlılığı yüksektir. Elektriksel direnci yüksek ve ısı olarak yalıtkan malzemelerdir. Seramik malzemelerin kristal yapısı vardır. Cam ise amorfur. Bu nedenle cam ısı verildiğinde yumuşamaktadır; ancak erimemektedir [1, 2].

1.2. Cam Malzemeler

Cam malzemelerin keşfi yapıldığı dönemde, SiO_2 (silisyum dioksit) yapımında kullanılan birincil ham maddedir. İlk üretildiği dönemlerde mekanik, optik vb. özellikleri açısından kullanımı elverişsiz olan bu malzemeler, cam üretiminde içerisine katılan diğer bileşenlerle, teknolojinin vazgeçilmez bir malzemesi olmuştur. Cam yapısı SiO_2 'nin basit oksitlerle ergitilmesi ve hızlı soğutulmasıyla oluşan amorf katıdır. Ergime sonrasında oluşan viskoz yapı, cam geçiş sıcaklığının altına hızla soğutulmuş, kristal yapı oluşturmaya imkân vermeden, viskozitesi çok yüksek amorf bir yapıya dönüşmektedir. Şekil 1.1'de kristal ve cam yapısı arasındaki fark gösterilmektedir [3, 7].

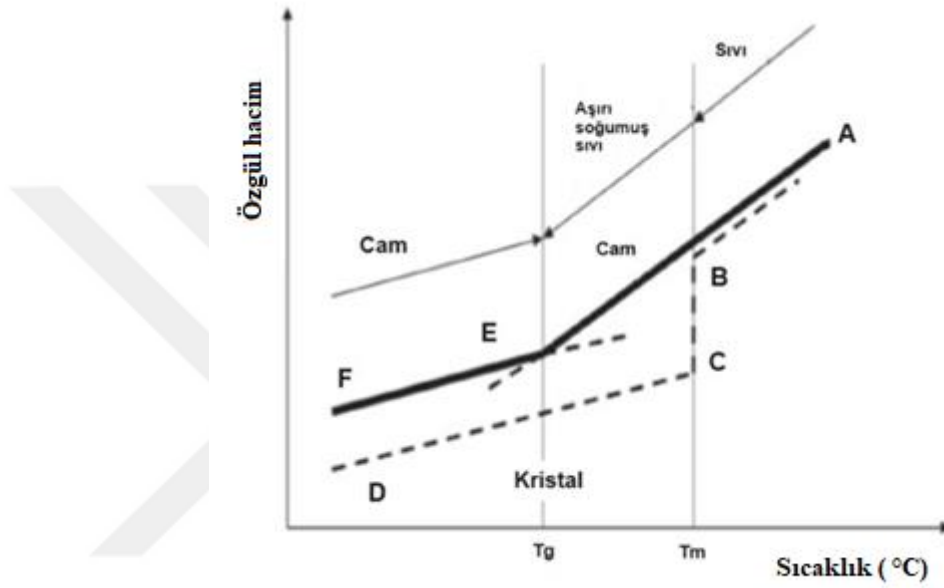


Şekil 1. 1. Kristal ve cam arasındaki farklar: a) Alfa-kuvars kristal yapısı b) Cam yapısı

Amorf yapıların, kristal yapılardan farkı düzenli olarak tekrarlanan yapıları yoktur. Amorf yapılar herhangi bir simetri türü olmaksızın düzensiz bir şekilde yer almaktadır. Katılma koşullarına bağlı olarak, aynı bileşeni içeren malzemeler her iki şekli de alabilir, ancak son malzemenin fizikokimyasal özellikleri önemli ölçüde farklıdır. Kristal yapılar, uzayda belirli bir simetriye ve yönelime sahip sistematik bir düzenlemeye sahiptir ve bu da birçok niteliğinin yöne bağlı olarak değişmesine neden olmaktadır. Bu karakteristik özelliğe anizotropi denir. Amorf katılardaki tüm özelliklerin her yönde aynı olması özelliğine izotropi denir. Örneğin kuvars, bilgisayar işlemcilerinde, saatlerde, elektronik devrelerde, güneş pillerinde ve diğer birçok kullanımda piroelektrik (sıcaklık arttığında elektriği iletir) ve piezoelektrik (basınç uygulandığında elektriği iletir) özellikler göstermektedir. Bununla birlikte, kuvarsla aynı bileşime sahip olmasına rağmen silika camı daha güçlü mekanik, kimyasal ve ısı dirence sahiptir; ancak piezoelektrik ve piroelektrik özellikler göstermemektedir. Diğer birçok alanda da amorf katılar ve kristal arasındaki ayrım çok önemlidir. Örneğin vücudun bir ilacı absorbe edebilmesi için ilacın her zaman kristal olmayan bir formda elde edilmesi gerekir çünkü birçok farmasötik kristal formda çözünmemektedir [3, 4, 7].

Cam yapı ve kristal yapı için özgül hacim-sıcaklık ilişkisi Şekil 1.2’de gösterilmektedir. Sıvı halde iken başlangıçta A noktasından itibaren soğutulması sıcaklığın düz bir eğim ile (A-B) azalması, hacminde de devamlı bir azalma meydana getirir. Kristalleşme başlangıcıyla T_m (ergime sıcaklığı) ile gösterilen katılma noktasına kadar azalma devam eder. Hacimdeki azalmanın nedeni sıcaklığın düşmesiyle sıvının yapısında meydana gelen değişimlerden hem de atomik titreşimlerin boyutunun azalmasından kaynaklanır. T_m sıcaklığında oluşmaya başlayan (yapı içerisinde çekirdeklenme başlamışsa) kristal yapı ile hacim (B-C) çizgisi boyunca ciddi bir oranda azalır ve yoğunluk artmaya başlar. Soğutma T_m sıcaklığının altında sürdüğünde (C-D) azalan eğimle hacimsel küçülme devam eder. Soğuma hızlı bir şekilde gerçekleşir ve sıvı aşırı soğutulursa T_m sıcaklığında kristal yapı oluşmaz. B-E noktaları arasında aşırı soğumuş sıvı oluşur. B-E aralığında sıvının hacmi azalmaya devam eder. Viskozite E noktasına T_g (cam geçiş sıcaklığı) ulaşana kadar artar. Hacim sıcaklık grafiğinin eğimindeki farklılaşmanın başladığı sıcaklığa T_g veya “dönüşüm sıcaklığı” denilmektedir. Sadece T_g sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda malzeme camsı özellik gösterir. T_g sıcaklığında viskozite yaklaşık olarak 10¹³ poise gibi bir yüksek değer göstermektedir. Viskozite değerinin yüksek olması aşırı soğumuş sıvı içerisindeki

çekirdeklerin yeniden düzenleme ile kristal yapı oluşumunu zorlaştıracı bir etkidir. T_g noktasının altında sıcaklığın azalması ile hacimsel değişim kristal yapılara benzerlik gösterir. Soğuma hızıyla belirlenen E noktasının konumu T_g sıcaklığı ile kesişmektedir. Soğuma hızı ile belirlendikleri için E'nin konumu ve T_g sıcaklığı sabit değildir. Bu değerler belirli bir aralıkta dönüşüm gerçekleştirirler [5, 6, 8].



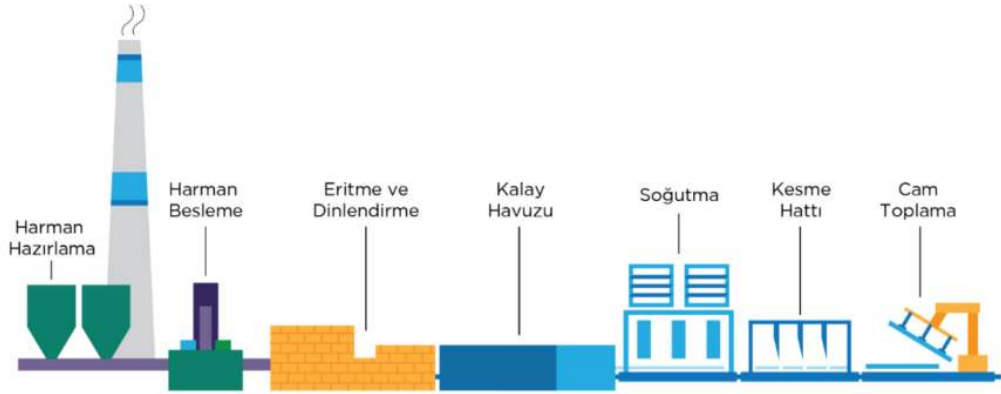
Şekil 1. 2. Cam yapı ve kristal yapı için özgül hacim-sıcaklık ilişkisi [5]

1.2.1. Cam üretimi

Cam üretilirken, mekanik işlemlerle parlatılması ve düz hale getirilmesi, çok fazla enerji harcayan ve maliyetli işlemlerdir. Bu nedenle tarihte yeni yöntemler geliştirilmeye çalışılmıştır. Pilkington 1950'li yıllarda günümüzde halen kullanılan yöntemi geliştirmiştir. Bu yöntem "yüzdürme" yöntemidir. Camla herhangi bir reaksiyon vermeyen tek sıvı erimiş kalaydır. Kalay sıvı halde iken cam üzerinde yüzdürülmektedir. Bu nedenle sıvı kalayın saf olması gerekir. Kalayın bir önemli özelliği de hidrojen ve azot atmosferi altında tutulduğunda buhar basıncının düşük olmasıdır. Bu indirgeyici atmosfer, oksidasyonun önlenmesine katkıda bulunur. Diğer önemli özelliği ise; camın, erimiş kalaydan yoğunluğunun düşük olması nedeniyle camın sıvı üzerinde yüzebilmesine imkân sağlamaktadır [3, 5, 6].

1.2.1.1. Float (yüzdürme) yöntemi

Cam üretim süreci dört temel kademeden oluşmaktadır. Şekil 1.3'te şematik olarak gösterilmektedir. Bu kademelerden birincisi hammaddelerin satın alınması ve depolanmasıdır. İkinci kademedede hammaddeler hesaplanan oranlarda karıştırılıp fırına verilir, üçüncü kademedede hammaddeler fırında eritilir ve dördüncü kademedede ise kalıplama işlemiyle, cam nihai şeklini almaktadır. Birinci kademedede satın alınan ve silolara depolanan hammaddeler silolardan çıkartılır. Cam üretiminin sürekliliği olduğundan hammaddelerin üretim alanına yakın konumlandırılması gerekmektedir. Daha sonra ham maddeler önceden belirlenmiş bir oranda birleştirilir. Yaygın olarak üretilen ve kullanılan soda kireç silikat-silikat camlarının çoğu, soda külü, kum, kireçtaşı, feldspat, dolomit, sodyum, antrasit, sodyum sülfat, boyalar ve kırılmış camdan oluşmaktadır. Bunlardan soda camın viskozitesini ve erime noktasını düşürmektedir. Kireçtaşı, camın mekanik dayanımını ve kimyasal direncini artırırken, kristalleşmenin meydana geldiği sıcaklığı düşürmektedir. Feldspat eklendiğinde cam daha sert, kimyasal olarak daha dayanıklı ve kırılmaya daha az eğilimli hale gelmektedir. Dolomit, cama parlak bir görünüm kazandırır, katılaşma süresini azaltır, ısı şokuna ve kimyasallara karşı direncini artırmaktadır. Camın oluşmasına yardımcı olduğu için kırılmış cam eklenir. Tamamlanan cam karışımını fırına taşımak için bir bant kullanılır. Soda kireç silikat camlarının yapımında kullanılan eritme fırınının sıcaklığı yaklaşık 1600°C'dir. Karışımın bileşimi sıcaklığı etkilemektedir. Cam sıvılaştıktan sonra dinlendirilir ve cam macunu haline gelir. Bunlar yaklaşık 1100 °C sıcaklıkta ters çevrilmiş iki tekerlekli bir sistemde çekilir. Camın kalınlığı, tekerleklerin ne kadar hızlı döndüğüne ve ne kadar hızlı çıkarıldığına göre belirlenir. Kalay, camdan daha yoğun olduğu için kalay banyosunda yüzdürülerek şekillendirilmektedir. Azot ve hidrojen herhangi bir reaksiyonu önlemek için kalay banyosundan geçirilir. Kalay yüzeyi ile temas, belirli bir miktarda kalayın cam yüzeyine yayılmasına neden olmaktadır. Bu nedenle cam yüzeyinin bir tarafında kalay bulunurken diğer tarafında yoktur. Kalınlığı ve genişliği isteğe göre ayarlanabilen cam şerit, camın içindeki gerilmeleri azaltmak için kalsiyum fırınına gönderilir. Gerilmeler giderildikten sonra cam kesme işlemi için soğutulur. Son olarak soğuyan cam istenilen şekil ve büyüklükte kesilerek kullanıma hazır hale getirilmektedir [5, 9, 10, 11].



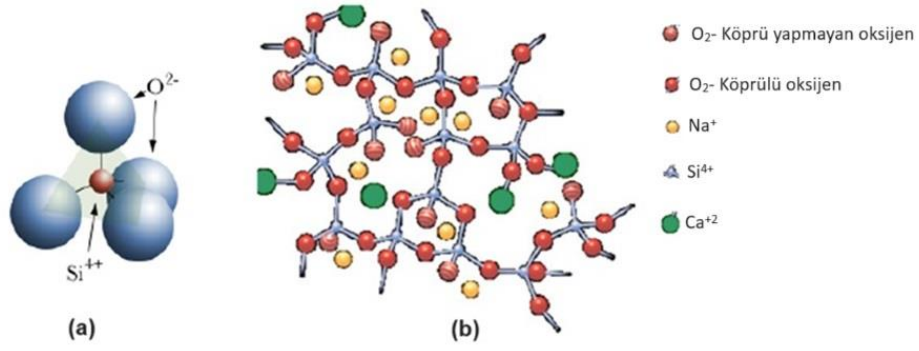
Şekil 1. 3. *Float (yüzdürme) prosesi şematik gösterimi*

1.2.2. Cam türleri

Birçok plastik, polimer, silikon ve amorf metal bir cam geçişine sahip olduğundan cam oluşturabilir. Yaygın olarak float (yüzdürme) yöntemiyle üretilen soda kireç silikat camları diğer malzemelerle birlikte SiO_2 'den oluşur. Günümüzde üretilen camlar %90 oranında silikat ve türevi camlardır [5-7].

1.2.2.1. Silikat camları

Silikat camlar temelde SiO_2 'den meydana gelir. Şekil 1.4'te şematik olarak gösterilmektedir. SiO_2 yaklaşık 1200 °C'lik bir cam geçiş sıcaklığına sahiptir. Bu tür camların oluşması için, yüksek sıcaklıklar gereklidir. Bu nedenle bu tür camların üretimi zordur. Bu sorunları çözmek için, SiO_2 modifiye edici oksitlerle karıştırılır, bu da kısmi ağ kırılmalarına neden olur, ağın kararlılığı ve dolayısıyla erime noktası düşer. Modifiye edici oksitler tarafından sağlanan her oksijen molekülü için iki Si-O-Si bağı kırılır ve bunun sonucunda köprü yapmayan oksijenler, iki yerine tek bir silisyum atomuna bağlanır ve ağ şeklinde süreksizlik noktaları oluşmaktadır. Dahil edilen oksitlerin miktarı ne kadar fazlaysa, kırılma noktalarının sayısı da o kadar fazla olacak ve ağ o kadar zayıflayacaktır; ancak camlaşmama riski de artacaktır. Bu nedenle modifiye edici oksit kullanımında sınırlamalar vardır. Alkali ve alkalın toprak oksitler modifiye edici oksitler olarak kullanılmaktadır [4, 5, 7, 8].



Şekil 1. 4. Silikat cam yapıları a) Si-O tetrahedra yapısı b) Ağ yapısı

1.2.2.2. Soda kireç silikat camları

Dünya çapında üretilen camların %75'i, düz cam veya diğer adıyla soda kireç silikat camlarıdır. En ucuz ve en yaygın kullanılan cam türüdür. Tablo 1.1'de soda kireç silikat camlarının yapısı gösterilmektedir. Na_2SiO_3 (sodyum silikat) oluşturmak için silika sağlayan kuvars-feldispatik kuvara Na_2CO_3 (sodyum karbonat) eklenerek yapılır. Sodyum silikat suda çözünür olduğundan dayanıklılığı artırmak için ayrıca CaO (kalsiyum oksit) eklenir. Ayrıca yapıya çoğunlukla MgO (magnezyum oksit) ve Al_2O_3 (alüminyum oksit) eklenir. Soda kireç silikat camları üretim sırasında birçok kez yeniden yumuşatılabilmektedir. Bu nedenle kimyasal olarak kararlı, işlenmesi çok basit ve maliyeti uygundur. Tablo 1.2'de Soda kireç silikat camlarının bazı özelliklerine ve ölçüldükleri koşullara ilişkin veriler gösterilmiştir. Borosilikat ve erimiş silika gibi diğer cam türleriyle karşılaştırıldığında, daha yumuşak, kesilmesi kolay ve çizilmeye karşı daha az dayanıklıdır. Soda kireç silikat camı, dayanımını ve ısıl şoklara karşı direncini arttırmak için temperlenebilir veya dayanımını arttırmak için kimyasal olarak güçlendirilebilmektedir. Düzensiz tetrahedral bağlantılar, soda kireç silikat camlarının yapısını oluşturmaktadır. Dört köşenin her birinde bir oksijen atomu ve merkezde bir silisyum atomundan oluşan tetrahedral kafesler, birbirlerine belirli açılarla bağlanarak düzensiz bir ağ yapısı oluşturmaktadır [2, 4, 5].

Tablo 1. 1. Soda kireç silikat camlarının yapısı [3]

Ham madde	Kimyasal formül	İçerik (% Ağırlık)
Silisyum dioksit	(SiO ₂)	%69- %74
Sodyum oksit	(Na ₂ O)	%12- %16
Kalsiyum oksit	(CaO)	%5- %12
Magnezyum oksit	(MgO)	%0- %6
Alüminyum oksit	(Al ₂ O ₃)	%0- %6

Tablo 1. 2. Soda kireç silikat camlarının bazı özelliklerine ve ölçüldükleri koşullara ilişkin veriler [5]

Özellik	Değer	Ölçüm koşulları
Yoğunluk	2.47 g/cm ³	25 °C
Isıl genleşme katsayısı	8.72910 ⁻⁶ °C ⁻¹	25°C
Isıl iletkenlik katsayısı	0,002 cal/cm.s.°C	25 °C
Elastisite modülü	719 kbar	25°C
Poisson oranı	0,22	25°C
Özısı	0,20 cal/(g°C)	25°C
Kırılma indeksi	1,510	589,3 nm
Kimyasal direnç	13,52 ml'de HCl 0,01N	DIN 12111
Eğilme direnci	50-100 MPa	UNE 43-713-80
Knoop Sertliği	450-500	UNE 43-721-84
Üst tavlama noktası	548 °C	ASTM-C
Alt tavlama noktası	505 °C	ASTM-C
Yumuşama noktası	730°C	ASTM-C

1.2.2.3. Borosilikat camları

B₂O₃ (bor oksit), borosilikat camın en az %5'ini oluşturmaktadır. Borosilikat cam üretmek için düz cama göre daha yüksek sıcaklıklara ihtiyaç vardır. Daha düşük ısı genleşme katsayısı nedeniyle, ani sıcaklık değişimlerinde düz cama göre daha dayanıklıdır. Ayrıca borosilikat cam normal camdan mekanik etkilere çok daha dayanıklıdır. Borosilikat camın, kimyasal direnç de dahil olmak üzere birçok özelliği vardır. Borosilikat camlar dünyanın her yerindeki laboratuvarlarda test tüpleri, çubuklar ve deney kaplarından dereceli silindirlere, pipetlere ve tıpa bağlantı parçalarına kadar her şey için kullanılmaktadır. Borosilikat cam mükemmel asit direncine sahip olmasına rağmen bazı alkalilere karşı dayanıklı değildir. Borosilikat cam, sıcaklık değişimlerine rağmen şeklini iyi koruduğu için aynalar da dahil olmak üzere bazı optiklerde de kullanılmaktadır. Borosilikat cam ile soda kireç silikat cam arasındaki temel fark, üretim

sürecinde soda ve kireç yerine bor oksitini kullanılmasıdır. Silikatın sodyum ve alüminyum oksitlerle bağlanmasına yardımcı olmak için borosilikat camda minimum yüzde 5 oranında bor oksit gereklidir [4, 5, 7].

1.2.2.4. Alüminosilikat camları

Alüminosilikat camda Al_2O_3 bulunmaktadır. Genellikle ağırlıkça %20 ila %40 oranında alüminyum oksit içermektedir. Özellikleri borosilikat camına benzer, ancak ısı ve kimyasal olarak daha dayanıklıdır. 800 °C'ye kadar sıcaklıklara dayanıklıdır. Bu ısı direnci nedeniyle eritilmesi ve işlenmesi borosilikat cama göre çok daha zor olmaktadır. Alkali toprak alüminosilikat cam ve alkalin alüminosilikat cam, alüminosilikat camın iki ana çeşididir. Alkali toprak alüminosilikat camlar elektriksel olarak iletken bir filmle kaplanabilir ve elektronik devrelerde direnç olarak kullanılabilir. Çok yüksek bir yumuşama noktasına sahiptirler ve halojen lambalar, cam ampuller ve yüksek sıcaklık termometreleri için sıklıkla kullanılmaktadır. Alkali alüminosilikat camlar, yüksek alkali içeriklerinden dolayı daha yüksek yüzey basınç dayanımına sahiptirler. Çizilmelere karşı dayanıklı ve aynı zamanda son derece sert malzemelerdir. Lamine camlarda ve dokunmatik ekranlarda sıklıkla kullanılmaktadırlar [5, 12].

Tablo 1. 3. Bazı Ticari Camların Özellikleri [3-5]

Ticari camlar	Tavlama noktası (°C)	Yumuşama noktası (°C)	Genleşme katsayısı (0-300°C)
Silika camı %96	1140	1667	$5,5 \times 10^{-7}$
Soda kireç silikat (düz cam)	910	1500	8×10^{-7}
Soda kireç silikat (Plaka)	548	730	85×10^{-7}
Soda kireç silikat (Şişe)	553	735	87×10^{-7}
Borosilikat (Düşük genleşme)	715	915	42×10^{-7}

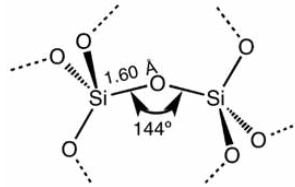
1.3. Cam Yapısı

Cam yapısında bulunan oksitlerin çeşitli görevleri vardır. Bu, oksitler cam oluşumunda işlevlerine göre gruplandırılmaktadır. Bunlar, cam yapıcılar, modifiye

ediciler ve şartlı cam yapıcılarıdır. Tablo 1.4'te Cam yapısındaki farklı oksitler sınıflandırılmıştır [5, 6, 9].

1.3.1 Cam yapıcılar

Cam yapıcı oksitler, elektronegatiflik kriterleri ve bağlanma kuvvetleri nedeniyle camın çerçevesini temsil etmektedir. Bu oksitler en büyük bağ kuvvetine ve kararlılığa ve en düşük iyoniklik farka sahiptirler. Oksijenlerle güçlü bağlar kurarlar. Camlar genellikle silisyumdan yapılırlar. Bu silisyum atomu, Şekil 1.5'te gösterildiği gibi bir SiO_4 varlığı oluşturan 4 oksijen atomuna bağlıdır. Silisyum 4. koordinasyonda, oksijenler 2. koordinasyonda yer alırlar. $109,5^\circ$ 'lik O-Si-O bağları oluştururlar. Tüm tetrahedralar köşelerde birleşirler. Camlar için düzenlemeler bir yapıdan diğerine farklılık göstermektedir. Tetrahedra açılarının maksimum dağılımı yaklaşık 144° açı yapan bağlantılarda elde edilir ancak bu açı 120° ile 180° arasında değişebilmektedir. Açılarda değişiklikler varsa, Si-O bağlarının uzunluklarında da değişiklikler vardır. Bu kovalent bağlar $1,60 \text{ \AA}$ mertebesinde. Bu nedenle cam yapısında orta ve uzun mesafelerde herhangi bir periyodiklik olmamaktadır [3, 5, 7, 8, 14].

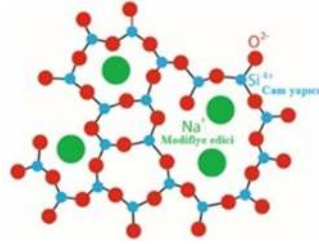


Şekil 1. 5. Oksijen yoluyla bağlanan iki tetrahedranın temsili olarak gösterimi

1.3.2. Modifiye ediciler

SiO_2 'nin cam yapısında viskoziteyi artırması ve yüksek bir erime noktası (kristobalit için 1723°C) olması nedeniyle camın özelliklerini geliştirmek ve camı şekillendirmek oldukça zordur. Alkaliler modifiye edici oksitlerdir. Bu oksitler ağın değişimini en çok etkileyen oksitlerdir. Özellikle sodyum oksit (Na_2O), en çok kullanılan modifiye edici oksitlerdir. Şekil 1.6.'da Zachariasen sürekli rastgele ağ modelini takip eden Na ve modifiye edicilerin eklenmesiyle depolimerize edilmiş silikat camlar şematik olarak gösterilmektedir. Modifiye ediciler ve ağın oksijenleri arasında iyonik bağlar oluşturan Si-O-Si bağlarının kırılması, kararlılığı sağlamaktadır. Bu kırılmadan sonra

oksijen, köprü oluşturan bir oksijenden, köprü oluşturmayan bir oksijene dönüşmektedir. Köprü oluşturmayan oksijenler, iki tetrahedra arasındaki bağı kırmaktadır ve negatif yük taşımaktadır. Kullanılan modifiye edici oksitler türüne (iki değerlikli veya tek değerlikli) bağlı olarak çeşitli mekanizmalar oluşturmaktadır [3, 5, 7, 8, 17].



Şekil 1. 6. Silikat camın şematik gösterimi

1.3.3. Şartlı cam yapıcılar

Bu oksitler şartlı cam yapıcılar ya da cam yapıcılar olarak cam içerisinde farklı iki işlevi bulunmaktadır. Cam yapıcı oksitlerle karşılaştırıldığında bu oksitlerin ağ oluşturma yeteneği daha azdır. Bu oksitlerin en bilineni Al_2O_3 'tür. Camın işlenebilir olması ve sağlamlığının artırılması için cam yapısına ilave edilmektedir. Ayrıca camın kristallenme eğilimini azaltarak amorf yapının korunmasını sağlamaktadır [3, 5, 7, 8, 17].

Tablo 1. 4. Cam yapısındaki farklı oksitlerin sınıflandırma tablosu [3, 7]

Cam Yapıcılar	Modifiye Ediciler	Şartlı Cam Yapıcılar
As_2O_3	Na_2O	Al_2O_3
SiO_2	CaO	BeO
B_2O_3	K_2O	ZnO
GeO_2	LiO_2	PbO
P_2O_5	MgO	TiO_2

1.4. Camların Genel Özellikleri

1.4.1. Kimyasal özellikleri

Cam, kimyasal direncinin yüksek olması nedeniyle özellikle sıvı ve gazlarla reaksiyona girmemektedir. Pek çok farklı endüstride kullanıldığı için kimyasal direnç, cam için çok önemli bir özelliktir. Laboratuvar deneylerinde cam tüpler vb. sıklıkla kullanılmaktadır. Kimya imalat sektöründe kullanılan camların yanı sıra ilaç endüstrisi ekipmanları ve ilaç şişelerinin de içerdikleri kimyasallara karşı dayanıklı olması gerekmektedir. Soda kireç silikat camlarının yüksek kimyasal direnci vardır; ama istisna olarak kimyasal hidroflorik asit camı aşındırmada kullanılmaktadır. Ayrıca cam çok sayıda sulu çözeltinin etkilerine her zaman dayanamamaktadır. Cam yüzeyi bazik çözeltilerden ve özellikle asidik çözeltilerden zarar görmektedir. Burada SiO_2 yapısını korurken, asidin etkisi altında Na^+ ve Ca^{2+} iyonlarının yerini H^+ iyonları alır. Alkali çözeltilerde de SiO_2 ile etkileşime girmektedir. Cam yapısı zarar görür ve silika asit oluşmaktadır. Cam yapısına verilen hasar geri döndürülemez ve yüzeye çok hızlı bir şekilde zarar vermektedir. Bu yöntem kimyasal bir ön gerilme işlemi yoluyla camı güçlendirmek amacıyla da kullanılır. Sodyum oksidin çözünmesi suyla temas ettiğinde kostik soda oluşumuna neden olabilmektedir [11, 13, 14, 15].

1.4.2. Isıl özellikleri

Camın ısı iletkenliği zayıftır. Bu nedenle cam çoğunlukla yalıtım malzemesi olarak veya düşük ısı iletkenliğine sahip bir malzeme olarak, cam elyafı ve izolasyon yünü olarak kullanılır. Bu malzemeler ısı yalıtım özelliği sağlamaktadır. Camın bir diğer ısı özelliği de ısı genleşme katsayısıdır. Bir malzeme ısıtıldığında boyutunda meydana gelen artışa ısı genleşme denir. Bu, camın bir tarafı ısıtıldığında veya soğutulduğunda bir tarafın diğerinden daha uzun olma eğiliminde olduğu anlamına gelmektedir. Bu gerilme camda oluştuğunda aşırı zorlama camı parçalayabilmektedir. Isıl şok direnci, bu ısı gerilmelerden kaynaklanan kopma dayanımıdır. Fırınlarda, laboratuvarlarda vb. yerlerde kullanılan ekipmanların sıcaklık dalgalanmalarına karşı iyi bir şekilde yalıtılması gerekmektedir. Bu tür camlar için ısı genleşmenin düşük olması veya ısı şoka karşı dayanıklılığının yüksek olması gerekmektedir. Tablo 1.5'te Bazı malzemelerin ısı genleşme katsayıları gösterilmektedir [5, 7, 9, 23]

Tablo 1. 5. Bazı malzemelerin ısı genleşme katsayıları [5, 7]

Malzeme	Isıl genleşme katsayısı (K^{-1})
Soda kireç silikat camı	$9,0 \times 10^{-6}$
Borosilikat camı	33×10^{-6}
Kuvars camı	$0,5 \times 10^{-6}$
Cam seramik	$0,1 \times 10^{-6}$
Alüminyum	24×10^{-6}
Çelik	12×10^{-6}
Beton	$10 - 12 \times 10^{-6}$

1.4.3. Optik özellikleri

Cam optik özelliklerinden dolayı tercih edilen bir malzemedir. Bir camın optik özellikleri, ışığın iletimi, soğurulması ve yansımalarının yanı sıra dağılımı ve difüzyonu da dikkate alınarak tamamen tanımlanmaktadır. Şeffaflık ve kırılma indisi birincil özellikleridir. Camların izotropi, yüksek derecede homojenleşme, bileşimsel çeşitlilik gibi avantajları vardır. Camların kendine özgü belirli özellikleri, optikteki etkileşimlerinin temelini oluşturmaktadır. Silikat camların yansıtma oranı %4 seviyesindedir. Saydam camların yansıtma oranı %92'dir [24].

1.4.4. Elektriksel özellikleri

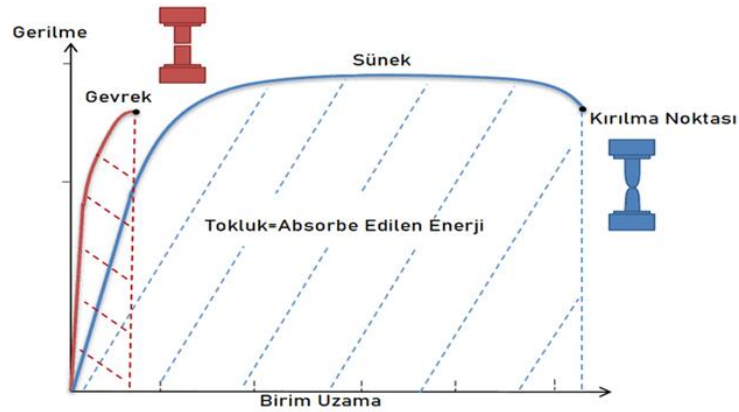
Camların elektriksel iletkenliği çok düşük diğer bir ifadeyle elektriksel direnci çok yüksektir. Soda kireç silikat camlarının elektrik direnci $7,94 \times 10^{17} - 7,94 \times 10^{18}$ $\mu\text{ohm.cm}$ 'dir. Bu nedenle camlar elektriksel yalıtım malzemesi olarak ampul vb. yerlerde elektriksel izolasyon amacıyla kullanılmaktadır [24].

1.4.5. Fiziksel özellikleri

Camın en önemli fiziksel özelliklerinden biri de viskozitesin yüksek olmasıdır. Camın viskozitesi cam içerisindeki bileşenlere ve üretim sıcaklığına bağlı olarak değişmektedir. Cam, üretim aşamasında yüksek sıcaklıklardan hızla soğutulurken katılaşmaktadır. Bu aşamada amorf yapı korunmaktadır. Katılaşırken amorf yapının korunması camın viskozitesinin yüksek olmasından kaynaklanır. Camın macun halindeyken iki teker arasından çekilerek inceltmesi ve camın tavlama işlemleri viskozitenin belirli değer aralığında gerçekleşmektedir [5, 7, 9, 23].

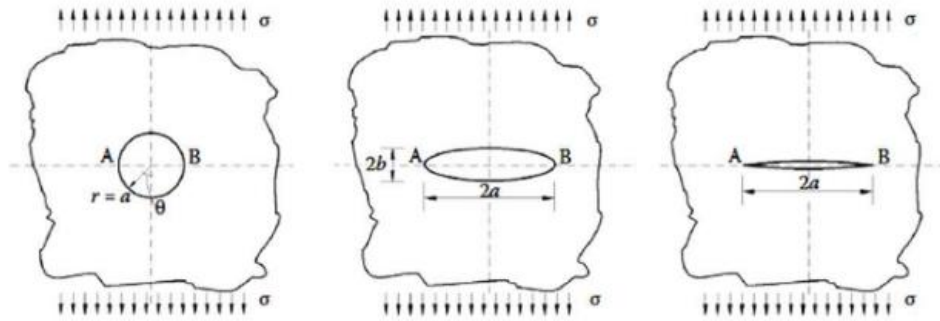
1.4.6. Mekanik özellikleri

Bir malzemenin mekanik kuvvetlerin etkilerine dayanma kapasitesi, malzemenin mekanik direncidir. Bütün soda kireç camlarında teorik maksimum eğilme dayanımı, Young modülüyle orantılı olarak 22000 MPa değerine ulaşmaktadır. Soda kireç silikat camları için elde edilen pratik dayanım değerleri 50 ila 120 MPa arasındadır. Teorik ve pratik değerler arasındaki büyük bir fark vardır. Pratik test sonuçlarının kendi aralarında da fark olması, camın üretildiği ve kullanıldığı koşullardan kaynaklanmaktadır. Camın yüzeyinde, uygulanan mekanik gerilmelerin yoğunlaştığı alanlar vardır. Bu alanlar kırılmayı başlatan merkezlerdir. Bu alanlar; küçük çatlaklar, yarı eliptik mikro çatlaklar veya cep şeklinde çatlaklardır. Cam mekanik olarak güçlendirildiğinde asıl ölçülen şey yüzeyin zayıflığıdır. Camlar, mekanik dayanım ölçümlerinde metal ve diğer sünek malzemelerin çoğundan farklı davranış göstermektedir. Şekil 1.7’de görüldüğü gibi çekme etkisine maruz kalan bu malzemeler çeşitli aşamalardan geçmektedir. Malzeme ilk önce uygulanan gerilmelerle orantılı olarak elastik deformasyona uğramaktadır. Bir gerilme değerinden sonra, elastik deformasyonun sınırına ulaşılır. Bu değerde deformasyon plastik deformasyona dönüşmektedir. Kırılma bu eşiğin üzerindedir. Camlar plastik deformasyona uğramadan kırılırlar. Şekil 1.7. malzemenin elastik deformasyondan kırılmaya kadar olan ilerlemesini göstermektedir. Camlar ve diğer kırılğan malzemeler aniden kırılmaktadır. Uygulanan gerilmeye bağlı olarak kırılma dik gerçekleşmektedir. Kırılma yüzeyi incelenerek kopmanın türü belirlenmektedir [11, 23, 25].



Şekil 1. 7. Sünek ve gevrek malzemeler için gerilme- birim uzama diyagramı

Kırılma noktaları incelenildiğinde kırılma yüzeyi için birçok bölge vardır. İlk bölge pürüzsüz ve kusursuz bir şekilde parlaktır; ancak atomik kuvvet mikroskobu ile bu bölge incelendiğinde pürüzlülüğün mevcut olduğu görülmektedir. İkinci bölgeyi dairesel bir yay çevrelemektedir. Bu bölge engebeli ve kompakt bir yapıdadır. Çatlaktan en fazla parçanın bulunduğu bölge ise üçüncü ve son bölgedir. Birden gerçekleşen kırılmaları açıklamak için çeşitli teoriler öne çıkmıştır. Griffith, düz camların kullanımdan kaynaklanan yüzey kusurlarına ve mikro çatlaklara sahip olduğunu ve bunların gerilmeyi yoğunlaştırdığını açıklamıştır. Bu açıklama Inglis'in araştırmasına dayanmaktadır. Inglis içinde oval bir delik bulunan ince bir plakanın düzgün gerilme ve gerilme dağılımını belirlemiştir. Şekil 1.8'de görüldüğü gibi (2a uzunluğunda, 2b genişliğinde eliptik delik, plaka genişliği $\gg 2a$ ve plaka uzunluğu $\gg 2b$) kırılma ucunun yakınındaki yer değiştirme alanlarının, gerilmenin ve gerinimin tanımlanması bu yöntemle açıklanmaktadır. Griffith küresel bir yaklaşım belirlemiştir. Bunun temeli enerji teorisidir. Çatlağın ilerlemesi sırasında ortaya çıkan elastik enerji ile yeni yüzeylerin oluşturulması sırasında kullanılan enerji, çatlama sırasında birbirleriyle mücadele etmektedir [23, 25, 28, 29].



Şekil 1. 8. Boşluğun ana ekseninin ucundaki gerilme [26]

$$\sigma_A = \sigma(1 + 2a/b) \quad (1.1)$$

$$r_e = \frac{b^2}{a} \rightarrow r_e: \text{Eğrilik yarıçapı} \quad (1.2)$$

$$\sigma_A = \sigma(1 + 2\sqrt{a/r_e}) \quad (1.3)$$

$$a \gg b \text{ için } \sigma_A = 2\sigma(\sqrt{a/r_e}) \quad (1.4)$$

$$\sigma_A/\sigma = \text{Gerilme yığılma katsayısı}(k_t) \quad (1.5)$$

Gerilme denklemleri dairesel ve eliptik boşlukların hesaplanmasında başarılı olmakla birlikte, çatlak genişliği sıfıra yaklaştıkça sonsuz gerilme değerleri vermektedir. ($b \rightarrow 0$, $\sigma \rightarrow \infty$) Keskin çatlakların hesaplanmasındaki bu tutarsızlık sebebiyle, enerji hesaplamalarına dayalı kırılma mekaniğinin temelini oluşturan Griffith teoremi geliştirilmiştir. Bu teorem, malzemedeki küçük kusurların, malzemenin dayanımını büyük kusurlara göre daha az etkilediğini göstermektedir. Sadece dış yükün potansiyel enerjisi ve elastik enerji değil, aynı zamanda çatlak ilerlemesi sırasında açığa çıkan yüzey enerjisi de hesaba katılmaktadır. Griffith teoremine göre, gevrek malzemelerde çatlak ilerlemesi için gerekli olan gerilme değeri (σ_c) Denklem 1.6’da gösterildiği belirlenmektedir [14, 16, 23, 28].

Gevrek malzemeler için;

$$\sigma_c = \left(\frac{2E\gamma_s}{\pi a} \right)^{1/2} \quad (1.6)$$

E elastikiyet modülü, γ spesifik yüzey enerjisi ve a çatlak boyunun yarısıdır. Irwin “gerilme yoğunluğu faktörü” olarak adlandırılan Denklem 1.7’de gösterildiği gibi bir K_I faktörünü ortaya koymuştur. Düzlem deformasyonlarını ifade eden kırılma modu I (bir) çatlağın boyutu ve şekli ve konumundan bağımsızdır [30].

$$K_I = Y \sigma_c \sqrt{\pi a} \quad (1.7)$$

Burada Y , parçanın geometrisine ve çatlağa bağlı olan boyutsuz bir parametredir. Gerilme kritik bir değere (σ_c) ulaştığında, bu değer üzerinde malzemenin anında kırılması meydana gelmektedir. Kritik gerilme değeri Denklem 1.8’de gösterildiği gibi K_{IC} veya düzlem deformasyonlarında kırılma tokluğu elde edilmektedir [31].

$$K_{IC} = Y \sigma_c \sqrt{\pi a} \quad (1.8)$$

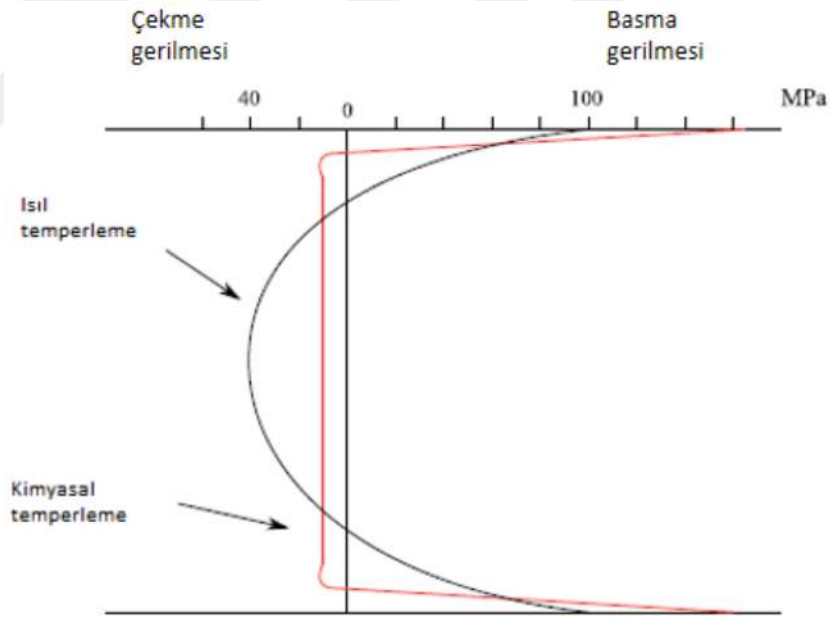
Kırılma tokluğu, bir çatlak mevcut olduğunda malzemenin kırılmaya karşı direncinin bir ölçüsüdür. K_{IC} ne kadar yüksek olursa malzeme o kadar az kırılındır [32].

1.5. Camların Mekanik Olarak Güçlendirilmesi

Camların mekanik dayanımında teorik ve pratik değerler arasındaki tutarsızlık nedeniyle farklı yöntemlerle mekanik güçlendirme için çok sayıda çalışma yapılmaktadır. Bu çalışmalar, sürekli artan güvenlik seviyeleri nedeniyle, camın pratik dayanım değerlerini en üst düzeye çıkarmak amacıyla yapılan çalışmalardır. Silikonlardan, organik

polimerlerden ve metalik filmlerden yapılan koruyucu kaplamalarda elde edilen başarı sınırlıdır. Şu anda kullanılan mekanik cam güçlendirme yöntemleri, basınç gerilmeleri yaratan yöntemlerdir. Koruyucu bir kabuk görevi görerek bu basınç gerilmeleri, camın mekanik direncini oluşturulan gerilme miktarı kadar artırmaktadır. Mekanik cam güçlendirmede kullanılan başlıca yöntemler ısı temperleme ve kimyasal temperlemedir [11, 12, 16, 19].

Şekil 1.9’da görüldüğü gibi, kimyasal temperleme işlemiyle camda yüzeye yakın bölgede basma gerilmesini oluşturan kalınlık yüzeye çok yakın mesafelerde olmasına rağmen daha yüksek basma gerilmeleri oluşturmaktadır. Bu nedenle kimyasal temperleme ile cam daha yüksek mekanik dayanıma sahiptir. Isıl temperli camın merkezinde çekme gerilmesi yaklaşık 45 MPa, kimyasal temperlenmiş camda bu değer 5 MPa’dır [27].

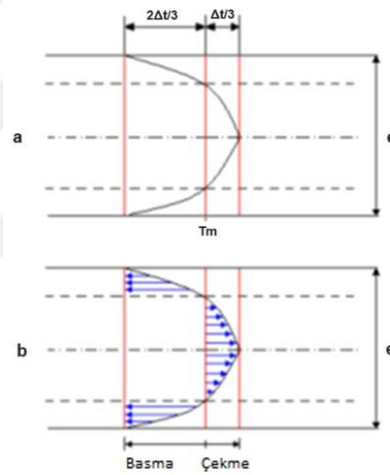


Şekil 1. 9. Kimyasal ve ısı güçlendirilmiş camların gerilme profilleri [27]

1.6. Isıl Temperleme

Isıl temperleme işleminde cam, yumuşama sıcaklığı (~710 °C) ile camsı geçiş sıcaklığı (~567 °C) arasındaki bir sıcaklığa kadar ısıtılmaktadır. Daha sonra aniden soğutulmaktadır. Hızlı soğuma sırasında yüzey katmanları iç katmanlara göre daha hızlı soğumaktadır. Sonuç olarak, içeriden gelen çekme kuvvetleri ve cam yüzeyinden belirli

bir derinliğe kadar basma kuvvetleri ortaya çıkmaktadır. Yüzeyde basma gerilmeleri yaratılarak camın mekanik ve ısı direnci artırılırken, optik veya enerji özellikleri değişmeden kalmaktadır. Isıl temperlenmiş camlar, küçük parçalara ayrılarak insanlara ve çevreye zarar verme olasılığını azalttığı için emniyet camı olarak kabul edilmektedir. Şekil 1.10'da a seçeneğinde "e" kalınlığına sahip düz ve paralel bir cam plakadaki sıcaklık gradyanı gösterilmektedir; burada ΔT , iç kısım ile cam yüzey arasındaki maksimum sıcaklık farkını temsil etmektedir; b seçeneğinde ise gerilmelerin dağılımı nedeniyle söz konusu eğim hızla kaybolmaktadır. Gerilmeler, artan cam kalınlığı, azalan ısı iletkenlik, artan genişleme katsayısı ve artan başlangıç sıcaklık gradyanı (daha yüksek ısıtma ve daha düşük soğutma sıcaklıkları) ile artmaktadır [19, 21, 22, 25, 33].



Şekil 1. 10. Isıl eğime bağlı olarak gerilmelerin değişkenlik göstermesi

Isıl temperlenmiş camın kırılma durumunda çok sayıda küçük parçaya ayrılabilmesi için yüzeyindeki gerilim bölgelerinin yoğun ve düzgün bir şekilde dağıtılması gerekmektedir. Kırılan parçaların boyutu ve maksimum çekme gerilmesi birbiriyle ilişkilidir. Isıl temperlenmiş camın mekanik dayanımını maksimum 180 MPa'dır. 3 mm'den ince camlara ve standart dışı geometrik şekillere sahip camlara genellikle ısıl temperleme yapılamamaktadır [9, 13, 18].

1.7. Kimyasal Temperleme

Kimyasal temperleme işlemi, yüzeyde basınç gerilmeleri oluşturularak mekanik dayanımı artırmak için uygulanan işlemdir. Bu işlem uygulanırken camda yüzeye yakın küçük çaplı iyonlarla, dış kaynaktan gelen büyük çaplı iyonlar yer değiştirmektedir. Endüstriyel uygulamalarda soda kireç silikat camlarına kimyasal temperleme işlemi sıklıkla uygulanmaktadır. Silikat esaslı camların kimyasal temperlenmesinde dış kaynaktan gelen iyonlar, genellikle Na^+ iyonları ile yer değiştirmektedir. Bu nedenle silikat esaslı camlarda kimyasal temperlemenin başarılı sonuçlar verebilmesi için cam içerisindeki Na_2O oranının en az %10 olması gerekmektedir. Soda kireç silikat camlarında ortalama %14 oranında Na_2O vardır. Bu nedenle kimyasal temperleme işlemi başarıyla uygulanabilmektedir. Borosilikat camlarında bu oranın %4 ila 8 arasında olması kimyasal temperleme uygulamalarında önemli bir dezavantaj oluşturmaktadır. Literatür bilgilerine göre kimyasal temperleme işleminin başarılı olması için ideal sıcaklığın 400 ila 475 °C arasında olması gerekmektedir. İyon değişimi için katyon kaynağı olarak KNO_3 tuzu kullanılmaktadır. Başka katyon kaynakları kullanıldığında bazı problemler oluşmuştur. Kimyasal temperleme camsı geçiş sıcaklığının altındaki bir sıcaklıkta gerçekleştiği için camda deformasyon olmamaktadır. K^+ iyonlarının yoğunlaştığı tabakanın kalınlığı 25-50 μm arasındadır. İyon yer değiştirme işleminde camın hava tarafında iyon değişimi, camın kalay tarafına göre daha fazla gerçekleşmektedir. Bunun nedeni de cam üzerindeki kalayın iyon değişiminde difüzyonu engellemesidir. Bu nedenle kimyasal temperleme işlemlerinde camın hava ve kalay tarafında oluşan baskı tabakasının kalınlıkları farklıdır [17, 19, 25, 51].

Kimyasal temperleme işleminde bugüne kadar yapılan çalışmalar genellikle banyo teknolojisi ile yapılan çalışmalardır. Bu yöntemin dışında püskürtme ve macun ve adı verilen yeni nesil yöntemler de vardır.

Banyo yönteminde paslanmaz bir çelik tank içerisine genellikle K^+ iyonu içeren bir tuz çözeltisi ve işlem yapılacak cam konulmaktadır. Elektrikli ısıtıcı kullanılarak ısıtılan bu çelik tank içerisinde iyon değişimi gerçekleşmektedir. Yüksek sıcaklığın etkisiyle çelik tanktan geçen Fe, Cr, Ni gibi metaller de tuz ile reaksiyona girerek çözelti içerisinde kirlilik oluşturmaktadır. Banyo yöntemi ile kimyasal temperleme işlemi uzun süren bir işlemdir. Bu işlemde tuz miktarının belirli aralıklarla kontrol edilmesi gerekmektedir.

Püskürtme yönteminde, cam yüzeyi ve tuz çözeltisinin sıcaklıklarının ve kaplama süresinin önceden ayarlanması gerekmektedir. Püskürtme yönteminde tuz çözeltisi, kapalı bir ortamda cam yüzeyine uygulanmaktadır. Bu işlem uygulandıktan sonra numuneler fırında belirli süre ve sıcaklıkta bekletilmektedir. İyon değişikliği bu süreçte gerçekleştirilir.

Macun yönteminde, cam yüzeyini önceden hazırlanan bir karışım tamamen kaplayacak şekilde uygulanır. Daha sonra bu karışım kuruması için belirli bir süre oda sıcaklığında bekletilmektedir. Yüzeyindeki karışım kuruduktan sonra, iyon değişimini gerçekleştirmek için belirli sıcaklık ve sürede fırında bekletilmektedir. İşlem tamamlandıktan sonra oda sıcaklığına kadar soğutularak cam üzerindeki karışım su ile temizlenir. Kimyasal temperleme işlemi uygulanan cam karakterizasyon teknikleri kullanılarak test edilmektedir.

Bu tez çalışmasında soda kireç silikat camlarına macun yöntemi ile kimyasal temperleme uygulanmıştır. Bu yöntemin bazı avantajları bulunmaktadır. Bunlar;

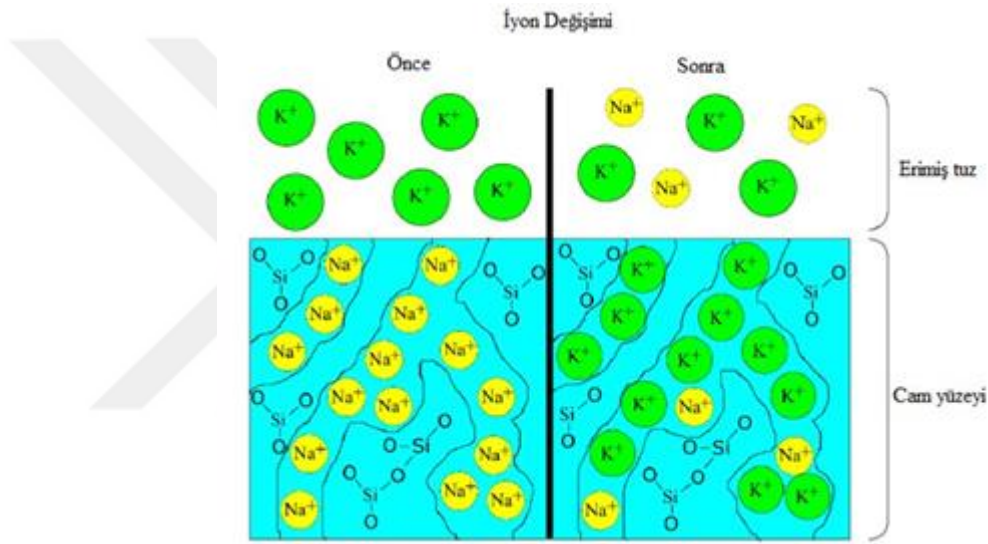
- İyon değişimi kontrollü ve homojen olarak yapılmaktadır.
- Banyo teknolojisine göre daha kısa sürelerde ve düşük maliyetlerde işlem yapılmaktadır.
- Tuzun içinde çeşitli safsızlıklar bulunmamaktadır.
- Düz camın istenilen yüzeyine kaplama uygulanarak kimyasal temperleme yapılmaktadır.
- Cam yüzeyi üzerindeki karışım kalınlığı ayarlanabilmektedir
- Düz camın yanı sıra karmaşık şekilli camlara da uygulanabilmektedir.
- Bütün parametreler düzgün ayarlandığında sonuçlar birbiriyle tutarlı olmaktadır.

1.7.1. İyon değişimi

İyon değişimi yöntemi, günümüzde en çok kullanılan yöntemdir. Soda kireç silikat camları ve diğer cam türlerinde, cam içerisinde yüzeye yakın konumda bulunan küçük çaplı iyonlarla dış kaynaktan gelen büyük çaplı iyonlar yer değiştirmektedir. Daha büyük çaplı iyonlar camın yüzeyindeki alkali iyonların yerine geçmektedir. Bu iyonlar ağısı boşluklara sıkı bir şekilde nüfuz ederek yüzeyde bir gerilme oluşturmaktadır. Cam yüzeyinde değiştirilen katmanın kalınlığı, iyon değişimin yarattığı gerilme ve bu gerilmelerin rahatlaması, güçlendirmenin ne kadar etkin olduğunu göstermektedir. İyon

değişimi tek değerlikli iyonların (Li, Na, K, Rb ve Cs alkali metalleri) cam içindeki iyonlarla değişimi yoluyla gerçekleşmektedir.

Başka iyonlarla değişim yöntemleri de olmasına rağmen, camın yüzey katmanlarında meydana gelen en çok kullanılan değişiklik, dış bir kaynaktan gelen K^+ ile cam yüzeyindeki Na^+ arasında olmaktadır. Şekil 1.11’de görülmektedir. Yöntem, genellikle alt tavlama noktasından daha düşük ve üst tavlama noktasından daha düşük bir sıcaklıkta gerçekleşmektedir [12, 17, 19, 20].



Şekil 1. 11. K^+ - Na^+ iyon değişimi

Cam yüzeyine giren iyonların konsantrasyonu arttığında difüzyonu yönlendiren konsantrasyon gradyanında düşüş meydana gelmektedir ve iyon hareketliliği azalmaktadır. İyon konsantrasyonu arttıkça çözeltide cam yüzeye difüzyon azalmaktadır. Ayrıca viskoz yapı nedeniyle yüksek sıcaklıklarda iyonik konaklama meydana gelmektedir. Buna benzer şekilde, erimiş tuz mevcut olmadığında, konsantrasyon gradyanı yüksek sıcaklıklarda (iyonik yeniden dağıtım) muhafaza edilemediğinden cam, iç yapısını homojenleştirme eğiliminde olan bir iç difüzyon mekanizması gelişmektedir. Bu rahatlatıcı etki, kimyasal temperleme uygulanırken, işlem sıcaklığında neden belirli bir sürelerde maksimum mekanik dirence ulaşıldığını açıklamaktadır. Difüzyon kinetiği çoğunlukla daha uzun süreli beklemlerde gevşemeden etkilenmektedir. Bu nedenle

gerilme oluşumu açısından kimyasal temperleme sürecini etkileyen parametreler sıcaklık ve işlem süresidir. Tek değerlikli bir A iyonu bulunduran bir cam, tek değerlikli bir B iyonu bulunduran erimiş tuz banyosuna konulduğunda iki ortam arasında termodinamik denge nedeniyle, Denklem 1.9'da gösterildiği gibi iyonların daha düşük konsantrasyona doğru akışıyla bir konsantrasyon gradyanı uygulanmaktadır [35-38].



Bir tuz çözeltisinde katyonlar konveksiyon ve difüzyon yoluyla aktarılır. Sürtünme, erimiş tuzun cama temasında konveksiyonu engellediğinden, bu sınır alanındaki iyonik hareketliliği sağlayan birincil mekanizma difüzyondur. Katyonların difüzyonu, çok yavaş bir hızda da olsa, camda kütle transferine neden olur. Denklem 1.10'da gösterildiği gibi termodinamik denge sabiti denge ilişkisini ifade etmek için kullanılmaktadır [35, 37].

$$K = \frac{a_{A_{tuz}} \cdot a_{B_{cam}}}{a_{A_{cam}} \cdot a_{B_{tuz}}} \quad (1.10)$$

K değeri, her fazın belirli iyonlara yönelik tercihinin veya daha spesifik olarak tercih edildiği yönün ölçülebilir bir göstergesini sağlar. $K < 1$, A türü için güçlü bir tercihi belirtir; $K = 1$, tercihlili seçicilik olmadığını gösterir ve $K > 1$, camın B tipi için seçicilik sergilediğini gösterir. Bu, işlemi kontrol eden faktörlerden birinin erimiş tuz banyosunun yapısı olduğunu göstermektedir. İyon değişimi işlemi karmaşık bir süreçtir, çünkü zıt yönlerde hareket eden iki türün farklı iyonik özellikleri ve dolayısıyla farklı difüzyon katsayıları vardır. Her iyonun (D_A ve D_B) difüzyon katsayıları süreç boyunca farklılaşır. Fick'in ikinci yasası iyon değişimini kontrol eden kararsız durum, difüzyon sürecini incelemektedir. [35, 38].

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1.11)$$

Doremus, her iyonun kendi difüzyon katsayısına ve elektronötrallite ilkesine göre aktığı fikrine dayanarak, Nernst-Planck denkleminde çözelti için Denklem 1.12'de gösterildiği gibi interdifüzyon katsayısı (D) değerini hesaplamaktadır [35].

$$D = \frac{D_A D_B}{X_A D_A + X_B D_B} \quad (1.12)$$

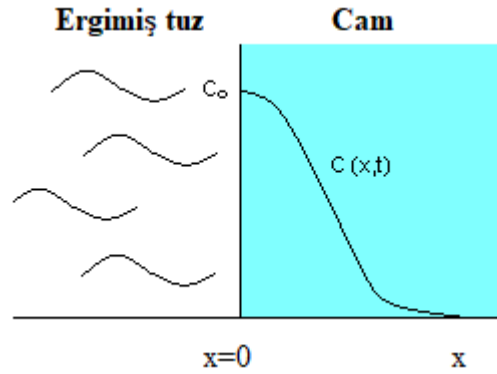
Burada X_i , camdaki i bileşeninin mol kesrini temsil eder. Ayrıca difüzyon katsayıları sıcaklıkla birlikte değişmektedir. Denklem 1.13'te gösterildiği gibi Arrhenius fonksiyonu ile hesaplanmaktadır [36].

$$D = D_0 \exp \left(\frac{-E_{akt}}{R.T} \right) \quad (1.13)$$

Bu durumda frekans faktörü D_0 'dır ve aktivasyon enerjisi E_{akt} 'dir. Farklı camların difüzyon ve interdifüzyon katsayıları ölçüldüğünde ve aynı bileşime sahip camlar için bile oldukça farklı sonuçlar çıkmaktadır. Bu durumu açıklayan en yaygın kabul gören teori, camın üretim aşamasında oluşan ısı etkileridir. En büyük katyon, tipik olarak daha düşük bir difüzyon katsayısına sahip olarak belirli bir sıcaklıkta difüzyonu sınırlayan katyondur. $C(x,t)$ konsantrasyonunun zamana ve mesafeye göre değişimi, D 'nin konsantrasyondan bağımsız interdifüzyon katsayısı olduğu denklem kullanılarak açıklanmaktadır. Şekil 1.12'de gösterilen cam-erimiş tuz iyon değişim bölgesinde arayüzeydeki denge konsantrasyonu C_0 'dır. $C(x,t)$ cama giren değişim iyonunun konsantrasyon profilidir.

Problemin sınır koşulları kısıtlanmıştır ve Denklem 1.14'de gösterildiği gibi diferansiyel denklemin analitik çözümü bulunmuştur [35-37].

$$C(0, t) = C_0; \quad C(x, 0) = 0 \quad (1.14)$$



Şekil 1. 12. Cam-erimiş tuz iyon değişim bölgesi.

Bu soruna çözüm bulmak için Denklem 1.15'te gösterildiği gibi çeşitli yöntemler (Laplace dönüşümleri ve değişken ayırma gibi) vardır [38].

$$C(x,t) = C_0 \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D.t}} \right) \quad (1.15)$$

Burada $C(x,t)$, t süresinden sonra x mesafesindeki konsantrasyondur. İfade Denklem 1.16'da gösterildiği gibi tanımlanan Gauss hata fonksiyonudur [39].

$$\operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}}\right) \quad (1.16)$$

$$\operatorname{erfc}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-y^2} dy \quad (1.17)$$

Denklem 1.17'de gösterildiği gibi $\left(\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}}\right)$ ifadesi z değişkeni ile değiştirilmiştir [39].

Bir elektron mikroprobu destekli iyon konsantrasyon profili ölçümleri yapılırsa, değişim iyonları, konsantrasyon profili ve interdifüzyon katsayısı elde edilmektedir. Camın normal kullanımı sırasında oluşan çatlakların yanı sıra yüzeydeki mikro çatlakların varlığını da telafi etmesi gerektiğinden, değişen katman kalınlığı son derece önemlidir. Prosesin kinematiğine göre, sıcaklık arttıkça difüzyon artmakta ve sonuçta ortaya çıkan katman kalınlığı daha yoğun olmaktadır. Eş zamanlı olarak da gerilmelerde gevşeme meydana gelmektedir. İyon değişiminin kinetiği de camın bileşimini bozar. Cama magnezyum, çinko ve çinko oksit eklenmesi ile daha kısa sürede daha yüksek mekanik dayanım elde edilmektedir. R_2O/Al_2O_3 oranı uygun kinetiğe yakındır; burada R , camda bulunan değişim iyonudur. Bu, tetrahedral grupların $[AlO_4]$ oluşumunun köprü oluşturmayan oksijen miktarını azalttığı ve alkalın R^+ iyonlarının hareketliliğini arttırdığı gerçeğini açıklamaktadır. Sonuç olarak, iki parametre, camda halihazırda mevcut olan daha küçük iyonların (genellikle Na^+ veya Li^+) yerini alan erimiş tuzla temas yoluyla daha büyük iyonları (genellikle K^+) sağlayarak kimyasal temperleme sürecini kontrol eder. Termodinamik açıdan bakıldığında camın kimyasal bileşimi ve değişim tuzu birinci grupta yer almaktadır. Ayrıca sıcaklık ve işlem süresiyle ilgili bilgilerin eklenmesi gerekmektedir [35-39].

1.7.1.1 İyon değişiminde alkalilerin etkisi

Kafes yapısını en çok etkileyen elementler alkalilerdir. İyon değiştirme işleminde en hareketli ve en aktif elementlerdir. Tüm iyon difüzyon araştırmalarında kullanılan birincil malzeme sodyum iyonlarıdır. Radyoaktif izleyicilerin (^{22}Na ve ^{24}Na) camsı matris içindeki difüzyonunu takip etme yeteneği, bunların uygulanmasıyla ilgilidir. Radyoizotopu bulunmadığından lityum iyonları araştırma konusu olmamıştır. Camdaki birincil iyonlar, sıcak banyo içerisindeki hareketli iyonlarla değiştirilen alkali iyonlardır.

İyon konsantrasyonu difüzyon yeteneklerini belirlemektedir. Camın içerisinde daha fazla alkalın olması iyonun bıraktığı alanı başka bir katyonun doldurması açısından önemlidir. Bu yüksek alkali konsantrasyonu iki farklı şekilde yorumlanmaktadır. Camın silikat ağı, alkali miktarı arttığında alkali katyonların hareketlerini daha büyük ölçüde karşılayabilmektedir.

Cam yapıları tek bir alkaliden oluşmamaktadır. Değişim kinetiği, iyonik difüzyonu etkiledikleri için karışık alkalilerin kullanımından etkilenmektedir. Malzemenin belirli özellikleri, bir alkalın katyonun diğeriyle yer değiştirmesi durumunda değişiklik oranıyla doğrusal olmayan bir şekilde değişmektedir. Bu katyonların hepsi aynı şekilde hareket etmemektedir. Bu katyonların birden fazlası mevcut olduğunda bir seçicilik kuralı oluşturulmuştur. $H^+ > Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$ bu sıra seçiciliği temsil etmektedir.

İlk değiştirilecek olanın hidrojen iyonu olduğu, ardından lityum iyonlarının vb. geldiği gösterilmiştir. Bu seçicilik, en büyük iyonun sezyum ve en düşük iyonun hidrojen olduğu ters iyon yarıçapları sırasına dayanmaktadır. Bu boyut, camsı matris içinde yayılmalarını teşvik eder ve ağı içinde hareket etmelerini kolaylaştırmaktadır. Değiştirilen iyonların yarıçapı ve seçicilik kuralının yanı sıra dikkate alınması gereken daha fazla faktör vardır. Göç eden iyonun seçimi aynı zamanda konsantrasyondan da etkilenmektedir. Düşük konsantrasyonlardaki iyonların yayılımı, boyutlarına bakılmaksızın her zaman yüksek konsantrasyonlardaki iyonların yayılımından daha az olmaktadır. Karışık alkalilerden yapılmış camlar kullanılarak değişim sürecini hızlandırmak mümkündür. $K^+ - Na^+$ hareketliliği azalır ancak K_2O konsantrasyonu ile katlanarak artmaktadır. Daha hızlı geçiş ve daha az gerilme gevşemesi nedeniyle, maksimum gerilme daha az olmasına rağmen etki daha yüksektir [35, 37, 43].

1.7.1.2. İyon değişiminde alümina etkisi

Cam oluşumunda silika yerine alümina kullanıldığında camın yapısı değişir. Her Al_2O_3 molekülü, iki Na^+ iyonuna bağlı, köprü oluşturmayan iki oksijen iyonunu yok eder. Değişimin yapısında olduğu kadar değişimin kinetiğinde de etkili olması nedeniyle özellikle cam tasarımı açısından önemlidir. Alkalileri daha hareketli hale getirebildiği için alüminanın değişim kinetiği üzerinde etkisi vardır. Bu davranış, alkalilerden elektron transferi sonucunda yük yoğunluğunun AlO_4^- grupları boyunca dağılmasıyla açıklanmaktadır. Köprü oluşturmayan oksijenle karşılaştırıldığında iyonlar üzerindeki elektrostatik çekim azalmaktadır. Çok az alümina mevcut olduğunda, Na^+ iyonları Si-O

bağlarıyla bağlanmayan oksijenler oluşturmaktadır. Na⁺'nın bu köprü oluşturmayan oksijenlere bağlanma enerjisinin arttırılması, cam yapı içindeki Na⁺ katyonlarının hareketliliğini azaltmaktadır. Değişim sürecini hızlandıran bileşenlerden biri alüminadır. Katyonların hareketliliğini arttırmaktadır [41, 42].

1.7.1.3. Gerilme ve gerilme gevşemesi

Kimyasal temperleme işlem sıcaklığı veya bekleme süreleri düşük tutulduğunda basma gerilmeleri yüzeyde en yüksek iken, işlem sıcaklığı veya bekleme süreleri artırıldığında basma gerilmeleri yüzeyden birkaç mikron içeride en yüksektir. Bunun nedeni işlem sıcaklığı veya bekleme süreleri artışına bağlı olan gerilme gevşemeleridir. Yüzeyinde gerilmeler oluşturulmuş camlarda gerilme profilleri, mekanik dayanımın artırılması yanı sıra kırılma paternini de kontrol etmektedir. Oluşturulan gerilmeler interdifüzyon katsayısı ve iyon değişiminde kullanılan katyonların atom yarıçapları ile ilgilidir. Camın içerisine girebilen katyon miktarı sıcaklık artışıyla orantılı olarak difüzyon hızına bağlı da olsa sıcaklık artışı bir süre sonra gerilme gevşemeleri sebebiyle difüzyon hızını yavaşlatmaktadır. Gerilme profili viskozite ve sıcaklığa bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. T_g sıcaklığının yakınında veya üzerinde yapılan kimyasal temperleme işlemi camın dayanımını çok fazla artırmamaktadır. Varshneya çalışmasında, cam yapısındaki gevşeme ile ilgili yaptığı araştırmada şu sonuçları tespit etmiştir [5, 40-42].

- Küçük çaplı iyonlar, büyük çaplı iyonlarla kimyasal temperleme işleminde yer değiştirdiğinde, cam yapısında elastik deformasyon oluşur.
- Bunun sonucunda NBO'lar yeniden düzenlenir ve plastik deformasyon oluşur ve BO bağlarında eğilmeler meydana gelmektedir.
- Camın ağ yapısında gerilme gevşemesinin sonucu oluşan plastik deformasyon, camda oluşan çekme gerilmelerini artırmıştır. Kimyasal temperleme işlemi camın katılma sıcaklığının altında olması durumunda gerilme gevşemesi ihmal edilebilir düzeydedir [5, 40-42].

1.7.2. Kimyasal temperleme yöntemiyle son zamanlarda yapılan çalışmalar

İyon yer değişikliği yöntemi ile camın mekanik dayanımının artırılmasında; işlem süresi, işlem sıcaklığı, kimyasal temperleme yöntemi, cam türü, cam kalınlığı, tuz bileşenleri ve safsızlığı gibi birçok etkene bağlı olarak çeşitli çalışmalar bulunmaktadır. Yapılan bu çalışmalarda camların mekanik dayanım ölçümleri haricinde, sertlik ölçümü, XRD analizi, SEM-EDX/EDS analizi gibi analizler de yapılmaktadır.

Erdem ve arkadaşları (2017) çalışmasında iyon değişimi yöntemiyle soda kireç silikat camının mekanik özelliklerini geliştirmeyi amaçlamıştır. Ayrıca işlem parametrelerinin kimyasal güçlendirme üzerindeki etkisi de araştırılmıştır. İyon değişimi KNO_3 tuz banyosunda farklı zaman ve sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. EDS ve çizgi taramalı EDS teknikleri kullanılarak, işlenmiş numuneler optik geçirgenlik, yüzey potasyum iyonik konsantrasyonları ve yüzeyden kütle konsantrasyon profilleri açısından incelenmiştir. Proses sıcaklığı ve süresinin mekanik dayanımı üzerindeki etkisini ölçmek için mikro sertlik, çatlak oluşumu yük sınırı ve çatlama olasılığı kullanılmıştır. Bu etkiyi belirlemek için eğilme dayanımları (dört nokta), çizilme dirençleri ve girinti davranışları da kullanılmıştır. Sonuçlar iyonik konsantrasyondaki değişikliklerle ilişkili olarak değerlendirmiştir. İyon değişimi işleminden sonra geçirgenlikte %2'lik bir azalma olmuştur. Sıcaklık ve zaman arttıkça K^+ difüzyonu daha derin katmanlara ulaşmıştır ve konsantrasyonlar yüzeyden kütleye doğru azalmıştır. İyon değişimi çatlama olasılığını %50 azaltmıştır, dayanımı 3,5-4 kat artırmıştır, çizilme direncini 2-4 kat artırmıştır ve mikro sertliği %8-17 artırmıştır. Çatlak türleri, radyal, orta ve yanal çatlaklar dahil olmak üzere kimyasal temperleme derecesine bağlı olarak değişiklik göstermiştir [44].

Sglavo ve arkadaşlarının (2017) çalışmasında sistematik olarak %0,01 mole kadar $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ile kirlenen KNO_3 banyolarında, soda kireç silikat düz cam iyon değişimine tabi tutulmuştur. Sonuçlar, işlemin %0,0015 mol'den daha fazla $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ içeren tuzda yapılması durumunda yüzey sıkıştırma ve eğilme dayanımının önemli ölçüde azaldığını göstermiştir. Bunun nedeni muhtemelen yüzeydeki daha kısıtlı Na^+ - K^+ değişimidir. Özellikle yüksek sıcaklıklarda termodinamik olarak Na^+ - Ca^+ değişiminden daha az tercih edilen geleneksel Na^+ - K^+ değişiminin "blokaj" etkisi, tuzdaki kalsiyumun varlığıyla açıklanmıştır [45].

Talimian ve arkadaşlarının (2017) çalışmasında değişen Na^+ ve Ca^{2+} içerikleriyle öne çıkan dört KNO_3 tuzu, farmasötik ambalajlarda yaygın olarak kullanılan iki alkali borosilikat cam tüpün kimyasal temperlenmesi için kullanılmıştır. Kimyasal temperleme işlemi $450\text{ }^\circ\text{C}$ ve $465\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 4 saat sürmüştür. 4 nokta eğme testleri ile boruların mekanik dayanımı belirlenmiştir. Vickers girintileri kullanılarak cam yüzeyindeki baskı gerilmesi oluşumu incelenmiştir. EDS çalışmaları kullanılarak, iyon değişimi sonrasında cam yüzeyinin bileşimi incelenmiştir. Sonuçlar, kimyasal temperlemeden sonra dayanımın 2 katına çıktığını ve iki cam için karşılaştırılabilir olduğunu göstermiştir. Tuzdaki daha fazla Na^+ , değiştirilen tabakanın derinliğini ve bunun sonucunda da eğilme dayanımını bir miktar azaltmıştır. Öte yandan, Ca^{2+} 'nin, beklenen $\text{Na}^+ - \text{K}^+$ değişimine göre cam yüzeyinde termodinamik olarak tercih edilen $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+}$ değişimiyle ilişkili olan $\text{Na}^+ - \text{K}^+$ değişimini engellediği gösterilmiştir. Bu, tuzdaki çok düşük kalsiyum içeriğinin bile kimyasal temperlemenin etkinliğini önemli ölçüde azaltmıştır [46].

Kim ve arkadaşlarının (2019) çalışmasında kimyasal temperleme işlemi sırasında camda tolere edilebilecek en düşük çatlak boyutunu belirlemek ve ayrıca önceden var olan mikro çatlakların ve kimyasal güçlendirmenin camın dayanımı üzerindeki etkisini incelemiştir. Vickers girintisi kullanılarak değişen çaplarda çatlakların oluşmasının ardından, kimyasal olarak güçlendirilmiş camın çift eksenli dayanımı değerlendirilmiştir. Sonuçlara göre kimyasal temperleme, soda kireç silikat camının kimyasal temperleme derinliği $10\text{ }\mu\text{m}$ 'den az olmasına rağmen, çatlak uzunluğu $50\text{ }\mu\text{m}$ veya daha az olan camın gücünü korumasına olanak sağlamıştır. Camda en az $50\text{ }\mu\text{m}$ uzunluğunda çatlaklar bulunduğu, çatlak boyutu arttıkça dayanım istikrarlı ve hızlı bir şekilde azalmıştır [47].

Atılgan ve arkadaşlarının (2020) çalışmasında iyon değişimiyle baskı gerilmesi tabakası oluşturan kimyasal temperleme işlemi öncesinde soda kireç silikat camlarının üzerindeki yüzey temizleme prosedürlerinin etkisi incelenmiştir. Temizlenen cam yüzeyler iki ayrı işleme tabi tutulmuştur. Asidik çözeltiler erimiş KNO_3 banyosunda $450\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 8 saat boyunca iyon değişimine tabi tutulmuştur ve işlemlerden birinde demineralize su kullanılmıştır. Temizlenmemiş numunelerle karşılaştırıldığında, ön temizleme işlemi, kimyasal temperleme sonrasında K^+ yüzey konsantrasyonunda göreceli bir iyileşme ile sonuçlanmıştır. Bu, aynı zamanda değişen yüzey gerilme profillerine ve derinliğine de yansımıştır [48].

Macrelli ve arkadaşlarının (2020) çalışmasında İki farklı kimyasal bileşime sahip, kimyasal temperlenmiş camların gerilme profillerini değerlendirmek için deneyde diferansiyel yüzey refraktometrisi kullanılmıştır. Hem gerilme birikiminin hem de gerilme salınımının katkılarını dikkate alan viskoelastik matematiksel model ile deneysel sonuçları teorik değerlerle karşılaştırılmıştır. Teorik olarak beklenen değerler ile pratik olarak elde edilen değerler arasındaki karşılaştırma, gerilme profil eğrileri ve güçlendirme özellikleri açısından büyük bir tutarlılık göstermiştir. Normal gerilme ve kayma gerilmesi kaynaklı gevşeme gibi belirli gevşeme mekanizmalarıyla doğrudan ilişkili terimler matematiksel modele dahil edilmiştir. Karşılaştırma, camın çeşitli kimyasal bileşimlerine uygulanan gerilme azaltma işlemlerinin konuyla ilgili olduğunu kanıtlamıştır. Bu çalışmanın yöntemi hem kimyasal bileşime hem de iyon değişim sürecinin parametrelerine dayalı olarak kimyasal temperlenmiş camın mekanik davranışını tahmin etmeyi mümkün kılmıştır [49].

Younes ve arkadaşlarının (2020) çalışmasında iyonik değişim parametrelerinin etkisi araştırılmıştır. Sonuçlar, işlem süresi arttıkça optik iletimin düştüğünü göstermiştir. İyon değişimi sonucunda K^+ iyonunun cam ağının boş alanlarını doldurması sonucu sertlikte ilave bir artış görülmüştür. Bu da yoğunluğun artmasına neden olmuştur. Termokimyasal işlemin orta süreleri boyunca yüzey katmanları sıkıştırıldığında, camın dayanıklılığı en iyi seviyeye ulaşmıştır. Daha düşük K^+ konsantrasyonu değişimi daha kısa zamanlarda meydana gelirken, daha uzun süreler sıkıştırmanın neden olduğu gerilmenin serbest kalmasına neden olmuştur. Kimyasal dağlama ile birlikte girintileme tekniğini kullanarak özellikleri detaylı bir şekilde takip edilmiştir. Yüzeyin altındaki kalınlık dağılmış K^+ konsantrasyonuna bağlıdır. İşlem görmüş camın mikro yapısı, çeşitli daldırma sürelerinde Raman spektroskopisi kullanılarak incelenmiştir [50].

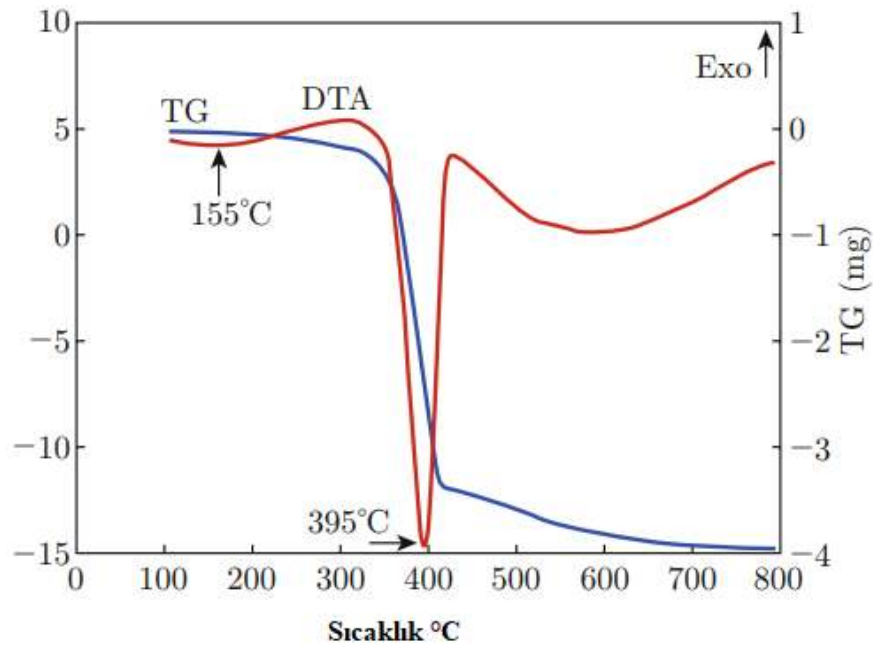
Güzel ve arkadaşlarının (2021) çalışmasında Boltzmann-Matano ve Green fonksiyonları, havadaki ve kalay yüzeylerdeki iyon değişimli yüzdürme soda kireç silikat camının difüzyon kinetiği (ara difüzyon katsayıları, etkili difüzyon katsayıları ve aktivasyon enerjisi) arasındaki bağlantıyı kurmak için kullanılmıştır. Baskı gerilmesi derinlik profili gradyanı ölçümleri her iki yüzeyde gerçekleştirilmiştir ve FSM 6000LE yüzey gerilimi ölçer kullanılarak simetrik derinliklerde analiz edilmiştir. Bu, iyon değişiminin neden olduğu baskı gerilmesini tartışmak için alternatif bir bakış açısı sağlamıştır. Sonuç olarak bu teknolojik yaklaşıma göre kalay ve hava yüzeyleri arasındaki

simetrik derinliklerdeki basınç gerilmesi farkını ayırt etmek mümkün olmuştur. İyon değiştirici camların konsantrasyon profilleri, baskı gerilmesi derinlik profili gradyanı ölçümleri ve difüzyon kinetiği arasındaki bağlantıyı değerlendirilmiştir. Sonuçlar, K^+ iyon konsantrasyonunun hava yüzeyinde her zaman daha yüksek olduğunu ve sıcaklık ve zamanla birlikte arttığını göstermiştir [51].

Wang ve arkadaşlarının (2021) çalışmasında, kalıntı gerilmelerin kimyasal temperlemenin alüminosilikat camın eğilme dayanımı ve kırılma davranışı üzerindeki etkisi deneysel, teorik ve sayısal olarak incelenmiştir. Kimyasal olarak güçlendirilmiş ve tavllanmış cam numuneler, eğilme dayanımlarının belirlenmesi için 3 nokta eğilme testine tabi tutulmuştur. Ayrıca bu iki tip numunenin kırılma ve kırılma modları yüksek hızlı kameralar kullanılıp karşılaştırılarak incelenmiştir. Kimyasal olarak geliştirilmiş camın güçlendirme etkisi elastik kırılma mekaniği teorisi kullanılarak teorik olarak açıklanmıştır. Kimyasal olarak güçlendirilmiş katman derinliği ile yüzey kusurlarının derinliği ve kimyasal olarak güçlendirilmiş camın mekanik dayanımı arasında güçlü bir korelasyon olduğu gösterilmiştir. Önerilen sonlu elemanlar sayısal yöntemi, cam numunelerde kırılmanın başlangıcını, rastgele dağılmış yüzey kusurlarını ve ön gerilimin varlığını hesaba katan modelleme yöntemlerini oluşturmuştur. Yükleme işleminden önce, elemanların sıcaklığa bağlı genleşmesi, dinamik gevşeme süreci yoluyla kalıntı gerilmelerin modelini tanımlamak için yararlanılmıştır [52].

Karlsson ve arkadaşlarının (2022) çalışmasında, kimyasal temperlenmiş TiO_2 katkılı soda kireç silikat camının elastik modül, sertlik ve çatlak direnci üzerindeki etkilerini incelemiştir. $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 15 saat süreyle erimiş KNO_3 tuz banyosunda, Na^+-K^+ iyon değişimi ile gerçekleştirilen kimyasal temperlemede mekanik özelliklerde dikkate değer farklılıklar gerçekleşmiştir. SiO_2 , CaO ve TiO_2 konsantrasyonuna bağlı olarak camların sertliği artmıştır. Numunelerin çoğunda azalmasına rağmen, azalan elastik modül kimyasal temperlemeden daha az etkilenmiştir. Seriler arasında, camların temas hasarına maruz kaldığı birçok uygulamada temel bir özellik olan kırılma direnci davranışlarında dikkate değer farklılıklar meydana gelmiştir. Düşük CaO içeriği, yüksek TiO_2 içeriği, yüksek molar hacim ve geliştirilmiş elastik deformasyon, artan kırılma direncini desteklemiştir; ancak serilerden yalnızca biri çatlak direncinde önemli bir gelişme göstermiştir [53].

Dhaouadi ve arkadaşlarının (2011) çalışmasında, $Mg(OH)_2$ 'nin ısı kararlılığını incelemek için DTA/TG analizi 25 ila 800 °C arasında gerçekleştirilmiştir. $Mg(OH)_2$ 155 °C'ye kadar kararlılığını sürdürmüştür. 150 ila 280 °C arasında adsorbe edilen suyun uzaklaştığını gösteren endotermik pik tespit edilmiştir. En yüksek ağırlık kaybı 280-450 °C arasında gerçekleşmiştir. Bu sıcaklık aralığında $Mg(OH)_2 \rightarrow MgO + H_2O$ reaksiyonu gerçekleşmiştir. Şekil 1.13'te $Mg(OH)_2$ 'ye ait DTA/TG analizi verilmiştir [54].



Şekil 1. 13. $Mg(OH)_2$ 'nin 25-800 °C arasında DTA/TG analizi [54]

1.8. Isıl ve Kimyasal Temperlemenin Karşılaştırılması

Isıl olarak temperlenmiş camda yüzey baskı gerilmesi 90 MPa iken kimyasal olarak temperlenmiş camda 600 MPa'ya kadar çıkmaktadır. Yüksek mekanik dayanımın gerekli olduğu endüstriyel ve mimari uygulamalarda kimyasal olarak temperlenmiş camlar tercih edilmektedir. Isıl olarak temperlenmiş cam 45 MPa'ya kadar bir merkez gerilmesine sahip olabilirken, kimyasal olarak güçlendirilmiş cam nispeten düşük bir merkezi gerilmeye sahiptir. Sonuç olarak, kimyasal olarak sertleştirilmiş cam, ısıl olarak temperlenmiş camdan daha yüksek bir eğilme dayanımına sahiptir. Kimyasal olarak güçlendirilmiş cam, dışarıdan bir kuvvetle çarpıldığında kuvveti emer ve geri verir. Bu özellik özellikle

ince, uzun camlarda (örneğin 1 mm) belirgindir. Kimyasal olarak temperlenmiş camın yüzeyi yeniden yapılandırılmıştır. Çizilmelere karşı daha dayanıklıdır. Isıl temperli cam çizilmelere karşı çok dayanıklı değildir. Kimyasal temperlenmiş cam, ısı temperlenmiş camdan daha güçlü bir ısı şok direncine sahiptir. Kimyasal olarak temperlenmiş camda optik bozulma neredeyse hiç yoktur. Isıl temperli cam tavlama fırınından geçerken yumuşama sıcaklığı camın eğrilmesine neden olmaktadır ve zayıf optik özellikler ortaya çıkmaktadır. Optik gerekliliklerin olduğu veya yüzeysel cam bozulmasına izin verilmeyen endüstriyel ve otomotiv sektörlerinde kimyasal temperlenmiş cam sıklıkla kullanılmaktadır. Cam kimyasal temperlemede geometrik bozulmaya uğramamaktadır. Camın geometrik şekli kimyasal reaksiyondan etkilenmemektedir. Isıl temperlenmiş camlar sıklıkla geometrik bozulmaya uğramaktadır. Temperleme parametrelerinin yanlış ayarlanması, camın daha ciddi bozulmasına sebep olmaktadır. Camın yumuşama noktasının çok altındaki sıcaklıklarda iyon değişimi gerçekleşmektedir. Cam banyo tankının içinde hareketsizdir. Isıl temperleme meydana geldiğinde, camın taşıma silindirleri üzerinde neredeyse yumuşama noktasına yakın bir sıcaklıkta salınması sonucu dalgalı cam üretilmektedir. Kimyasal temperlenmiş cam, işlem öncesi hali kadar düzgündür. Cam kimyasal temperleme için tank banyosunda tutulmaktadır. Bir silindir ve taşıma mekanizması mevcut değildir. Kimyasal olarak güçlendirilmiş camda bu nedenle silindir işaretleri yoktur. Cam kalınlığı 3 mm'den az olduğunda ısı temperleme neredeyse imkansızdır; ancak kimyasal güçlendirmede 0,5 mm'ye kadar ince camlara uygulanmaktadır. Bu incelikte camlar düz panel ekranlar için özellikle önemlidir. Ayrıca tasarım parametresi olarak ince camların kullanılması ağırlık miktarını azaltmaktadır. Isıl temperlemede silindir mesafesi minimum cam boyutunu belirlemektedir. Kimyasal güçlendirme için gereken minimum cam boyutu sınırsızdır. Kimyasal temperlenmiş cam, doğru ekipman kullanılarak kesilebilir; ancak ısı temperleme söz konusu olduğunda ilk önce kesme işlemi yapılmalıdır. Kimyasal olarak temperlenmiş camlar, olağanüstü eğilme dayanımları nedeniyle kırılmadan kolayca takılır ve bu da onların montaj sırasında uygulanan kuvvetlere dayanmasına olanak tanımaktadır. Bu kuvvetler ısı olarak temperlenmiş camı parçalayabilmektedir [14, 17, 22, 25, 34].

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu tez çalışmamızda soda kireç silikat camlarının mekanik dayanımını artırmak için literatürde macun yöntemi olarak bilinen yöntemle soda kireç silikat camlarına kimyasal temperleme uygulanmıştır. Uygulamalar 4 farklı karışım hazırlanarak gerçekleştirilmiştir. 1 numaralı karışımda katyon kaynağı olarak yalnızca KNO_3 kullanılmıştır. 2 ve 3 numaralı karışımlarda, kimyasal temperlemede katyon kaynağı olarak kullanılan KNO_3 tuzuna ilaveten molce farklı oranlarda Mg(OH)_2 katkısı yapılmıştır. Burada KNO_3 tuzundan gelen K^+ katyonu ve Mg(OH)_2 'den gelebileceği düşünülen Mg^{2+} katyonu ile kimyasal temperlemede karışık katyon etkisi incelenmeye çalışılmıştır. 4 numaralı karışımda KNO_3 oranı azaltılarak ve ilk 3 karışımdan farklı bir yöntemle kimyasal temperlenerek deneysel çalışmalar toplamda 4 farklı karışımla 4 aşamada gerçekleştirilmiştir.

2.1. Numune Hazırlama

Bu deneysel çalışmamızda düz cam olarak bilinen soda kireç silikat camları kullanılmıştır. Bu camlar ortalama olarak kalınlığı 4 mm, uzunluğu 10 cm ve genişliği 2,5 cm olacak şekilde tedarik edilmiştir. Tedarik edilen camlar elmas ile kesilmiştir. Bu nedenle camların kesilen kısımlarında keskin köşeler ve hatalar bulunmaktadır. Bu keskin köşe ve hatalar, parlatma cihazında camların rodajlanması ile giderilmeye çalışılmıştır. Rodajlama işleminde amaç kenarlardan başlayarak yayılabilecek hataları önlemek keskin köşeleri oval hale getirerek test sırasında aniden oluşabilecek çatlakları ve çatlak ilerlemesi hızını yavaşlatmaktır. Bu çalışmada kullanılan camların boyutlarının küçük olması nedeniyle, rodaj makinelerinde işlem yapılamamıştır. Bu nedenle rodajlama işlemi Şekil 2.1'de görülen taş ve parlatma cihazı ile elle yapılmıştır.



Şekil 2. 1. Buehler marka Alpha modeli parlatma cihazı

2.2. Karışımın Hazırlaması

2.2.1. Kullanılan malzemeler

Soda kireç silikat camlarının rodajlama işlemi sonrası hazırlanan karışımlarla tüm yüzeyi kaplanmıştır. Kaplama işlemi için 4 farklı karışım hazırlanmıştır. Tablo 2.1’de karışımda kullanılan bileşenlerin içeriği ve miktarı verilmiştir.

Tablo 2. 1. Karışımda kullanılan maddeler ve miktarları

Karışım numarası	KNO ₃ miktarı (g)	Mg(OH) ₂ miktarı (g)	Al ₂ O ₃ miktarı (g)	Medyum miktarı (g)	Su miktarı (g)
1	109,26	-	72.84	40,77	60
2	102,67	6,58	72.84	40,77	60
3	95,49	13.77	72,84	40,77	60
4	72,84	-	72.84	32,61	48

1 numaralı karışımda kullanılacak katyonun K^+ olması için, katyon kaynağı olarak KNO_3 kullanılmıştır. KNO_3 'ün yoğunluğu $2,11 \text{ g/cm}^3$, mol ağırlığı $101,1032 \text{ g/mol}$ 'dür. KNO_3 tuzunun viskozitesi düşüktür. Bu sebeple yüksek sıcaklığın da etkisi ile fırınlamadan sonra karışımın bir kısmının numunelerin üzerinden altındaki karoya doğru aktığı görülmüştür. 1 numaralı karışımda ve diğer karışımlarda Al_2O_3 viskozite artırıcı olarak ve karışımdaki diğer bileşenlerle reaksiyona girmemesi nedeniyle (nötr), karışımın kimyasal temperleme işleminde yüzeyden akmaması için kullanılmıştır. Al_2O_3 karışımda sünger vazifesi görmüştür. Al_2O_3 amfoter oksit olması nedeniyle karışımın diğer bileşenleriyle reaksiyona girmemiştir. Medyum, karışımda bağlayıcı olarak kullanılmıştır. Son kullanılan bileşen su ise karışımın homojen bir şekilde çözünmesi için karışıma konulmuştur.

2 numaralı karışımda katyon olarak K^+ ve $Mg(OH)_2$ 'den gelebileceği düşünülen Mg^{2+} kullanılmıştır. Bu karışımdaki toplam ağırlık, 1 numaralı karışımla aynı kalacak şekilde molce %90 KNO_3 , molce %10 $Mg(OH)_2$ kullanılmıştır. $Mg(OH)_2$, Mg^{2+} katyonunun kaynağıdır. $Mg(OH)_2$ 'nin yoğunluğu $2,34 \text{ g/cm}^3$, mol kütlesi ise $58,3197 \text{ g/mol}$ 'dür. 2 numaralı karışım, 1 numaralı karışıma göre daha viskozdur. 2 numaralı karışımla hazırlanan numunelerde kimyasal temperleme sonrası yüzeyden akma görülmemiştir.

3 numaralı karışımda ise yine toplam ağırlık aynı kalacak şekilde molce %80 KNO_3 , %20 $Mg(OH)_2$ olacak şekilde bir karışım hazırlanmıştır. Bu karışım da 1 ve 2 numaralı karışımlara göre daha viskozdur.

4 numaralı karışımda ise ilk karışımdaki gibi tek katyon kaynağı KNO_3 kullanılmıştır. Bu karışımdaki KNO_3 ile Al_2O_3 ağırlıkça aynı miktarda katılarak ve bu iki bileşenin katı olması, kalan iki bileşenin de (medyum ve su) sıvı olması nedeniyle 1, 2, 3 numaralı karışımlardaki katı-sıvı oranı korunarak medyum ve su miktarı ayarlanmıştır.

2.2.2. Karıştırma

Karıştırma işlemi için jet mil kullanılmıştır. Jet mile bağlanan değirmen içerisine 500 gram bilye ve hazırlamak istediğimiz karışıma ait bileşenler konularak 5 dakika süre ile jet mil çalıştırılmıştır. Şekil 2.2. a ve b maddelerinde sırasıyla jet mil ve değirmen gösterilmektedir. Jet milde hazırlanan karışım, daha sonra cam yüzeyine uygulanacağından bir kap içine aktarılmıştır. Aktarma işleminden sonra kapağı kapatılarak içerisindeki suyun buharlaşması engellenmiştir.



Şekil 2. 2. a) Jet mil b) Değirmen

2.2.3. Karışımların uygulanması

Hazırlanan camlar önceden hazırlanan karışım ile kaplanmıştır. Kaplama yapılmadan önce kaptaki karışım, metal laboravuar spatulası ile 10-15 dakika karıştırılarak homojen hale getirilmiştir. Yine aynı metal spatula ile kaplama iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Şekil 2.3'te karışımın cam yüzeyine uygulanması gösterilmektedir. İlk önce bir yüzeyi yaklaşık 2 mm kalınlıkta kaplanan camlar oda sıcaklığında 48 saat kurumaya bırakılmıştır. Kuruyan yüzey ters çevrilerek boş kalan yüzeyi ve yan kısımları da tamamen kaplanmıştır. Şekil 2.4'te gösterildiği gibi 48 saat daha kurumaya bırakılmıştır.



Şekil 2. 3. *Karışımın cam yüzeyine uygulanması*



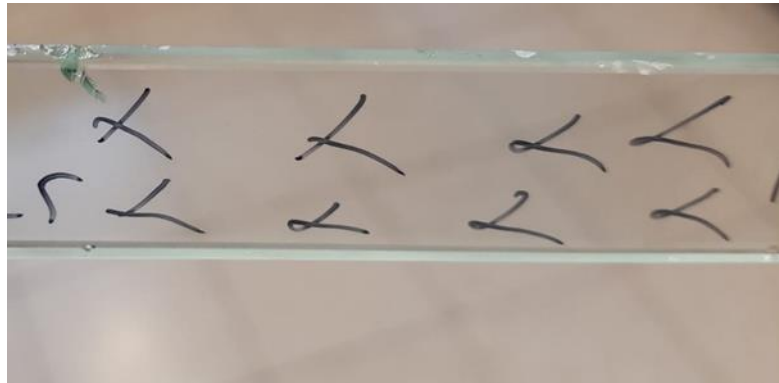
Şekil 2. 4. *Yüzeyine karışım uygulanan numunelerin oda sıcaklığında kurumaya bırakılması*

2.2.3.1. Nem tayini

Nem tayini Moisture Analyzer marka cihazda yapılmıştır. Karışım ile kaplanan ve oda sıcaklığında kurutulan numunelerde nem miktarının hiç olmaması ya da çok az miktarda olması gereklidir. Şekil 2.6’da gösterildiği gibi numuneler fırına nemli girdiği zaman camların kenar kısımlarında kopma veya parçalanma gerçekleşmiştir. Bazı camların da ortadan ikiye bölündüğü görülmüştür. En az 48 saat bekletilen numunelerde yapılan nem ölçümlerinde Şekil 2.5’de gösterildiği gibi nem oranının ağırlıkça %0,02 ve benzer oranlarda olduğu görülmüştür.



Şekil 2. 5. Nem tayin cihazı



Şekil 2. 6. Nemli olarak fırına giren numunenin kenarında kopma gerçekleşmesi

2.3. Fırına Verme ve Kimyasal Temperleme

KNO₃ tuzu içeren karışımla kaplanmış ve en az 48 saat oda sıcaklığında bekletilmiş numuneler, kimyasal temperlemenin gerçekleşmesi için camsı geçiş sıcaklığının altındaki bir sıcaklık olan 450 °C sıcaklıkta, Şekil 2.7’de gösterilen Nevola marka fırında 8, 12 ve 16 saat sürelerinde bekletilmiştir. Numuneler fırına farklı iki yöntemle konularak iyon değişimi gerçekleştirilmiştir. İlk yöntemde 1, 2 ve 3 numaralı karışımlarla kaplanan numuneler, Şekil 2.8’de gösterildiği gibi paslanmaz çelik kabın içerisine yerleştirilen karonun üzerine konularak fırın çalıştırılmıştır.



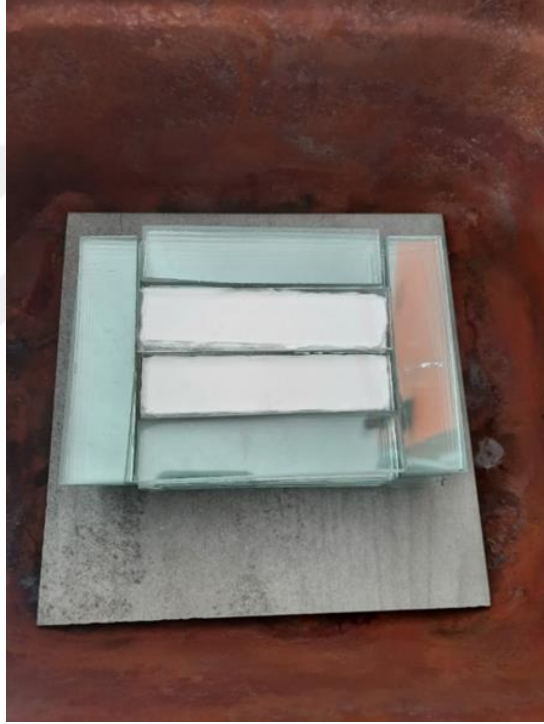
Şekil 2. 7. Kimyasal temperleme işleminin yapıldığı fırın



Şekil 2. 8. Karışımla kaplanan numunelerin fırına verilmesi

İlk yöntemle kimyasal temperlenmiş camlar, oda sıcaklığına kadar soğuduktan sonra fırından çıkarılarak, cam üzerindeki karışım su ile temizlenmiştir.

İkinci yöntemde ise Şekil 2.9’da gösterildiği gibi karonun üzerine 2 adet boş cam konulmuştur. Sonrasında 4 numaralı karışımla kaplanmış numuneler bu boş camların üstüne konulmuştur. Numunelerin üst kısmına da iki adet boş cam ve yan kısımlarına yine boş camlar konularak numunelerin etrafı tamamen boş camlarla kapatılmıştır. Bu yöntemle 4 numaralı karışımla kaplı numunelerde, cam yüzeyine dış kaynaktan gelen katyonların homojen bir şekilde nüfuz edilmesi amaçlanmıştır.



Şekil 2. 9. Homojen difüzyon için numunelerin etrafına boş cam konulması

2.4. Karakterizasyon Teknikleri

Kimyasal temperleme işlemi sonrası numunelerin mekanik dayanımlarındaki artışın tespiti, INSTRON 5581 marka cihaz ile 3 nokta eğme testi ile yapılmıştır. Temin edilen ve üzerinde hiçbir işlem yapılmamış camın elementel analizi için, RİGAKU ZSX Primus marka cihaz ile XRF testi, fırından çıkan numuneler üzerindeki karışım tozları alınarak Rigaku Mini Flex 600 marka cihazda XRD testi ayrıca iyon değişimi yapılmış

ve 3 nokta eğme testine tabi tutulmuş ve test sonucu yüksek çıkan birkaç kırık cam parçasına ise Zeiss Supra 50VP marka cihazda SEM-EDX analizi yapılmıştır.

2.4.1. Eğilme dayanımı testi

Kimyasal temperlenen camların mekanik dayanımları Şekil 2.10’da gösterilen INSTRON 5581 marka 3 nokta eğme test cihazında ölçülmüştür. Cihaza 2kN yük hücresi bağlanarak 1 mm/dk yükleme hızında bütün numuneler test edilmiştir. Camların üzerine konulduğu alt destekler arası mesafe 9 cm olarak ayarlanmıştır. Cam uzunluğunun ortalama 10 cm olması nedeniyle iki tarafta da 5 mm uzunluk destek dışında kalmıştır.



Şekil 2. 10. Instron 3 nokta eğme test cihazı

Test edilen numuneye bir kuvvet etki ettiğinde, numune kesitinin belirli bir bölgesinde basma gerilmesi, geri kalan bölgesinde çekme gerilmesi oluşuyorsa numune eğilmektedir. Şekil 2.11’de görüldüğü gibi eğilmekte olan numunelerin iç kısmına yakın bölgelerinde basma gerilmeleri, dış yüzeyine yakın bölgelerindeyse çekme gerilmeleri oluşmaktadır [4].



Şekil 2. 11. Numunelerin test edilmesi

2.4.2. X-ışınları difraktometresi (XRD) analizi

Kimyasal temperleme sonrası numuneler üzerindeki karışımlara, kristallografik özelliklerinin ve içerdikleri fazların tespiti amacıyla için X-ışınları difraktometresi (XRD) analizi yapılmıştır. Cam üzerindeki karışım cama zarar vermeyecek şekilde çıkarılmıştır. Bu karışım agat havanda toz haline getirilmiştir. Toz halinde iken XRD çekilmiştir. XRD analizi ile kimyasal temperleme sonrası karışımındaki kristal yapılar incelenmiş ve içerisinde bulunan fazlar belirlenmiştir. Ayrıca karışımında kullanılan KNO_3 tuzu hiçbir işlem yapılmadan agat havanda toz haline getirilerek XRD analizi yapılmıştır. XRD analizi Şekil 2.12’de gösterilen Rigaku Mini Flex 600 marka cihazda, $2^\circ/\text{dk}$ hız ve 10° - 70° açıları arasında yapılmıştır.



Şekil 2. 12. Rigaku MiniFlex 600 XRD cihazı

2.4.3. X-ışınları floresan spektroskopisi (XRF) analizi

Deneysel çalışmalarda kullandığımız soda kireç silikat camlarının kompozisyonunu tespit etmek için işlem yapılmamış cama XRF analizi yapılmıştır. Bu işlemde iki kenarı da 4 cm uzunluğunda kesilen soda kireç silikat camı Şekil 2.13'te gösterilen RİGAKU ZSX Primus XRF cihazında analiz edilmiştir.



Şekil 2. 13. RİGAKU ZSX Primus XRF cihazı

2.4.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDX) analizi

SEM cihazı bir çeşit elektron mikroskobudur. Çalışma prensibi odaklanmış bir elektron demetinin numune yüzeyini taraması ile görüntü elde edilmesidir. Numunedeki atomlar elektronlarla etkileşime girer ve numune yüzeyinin topografisi ve numunenin kompozisyonuyla ilgili bilgiler veren farklı sinyaller oluşturur. SEM'de görüntü oluşturulurken genellikle elektron demeti ile numune atomlarının etkileşiminden yayılan ikincil elektronlardan (SE) yararlanılır. Şekil 2.14'te gösterilen Zeiss Supra 50VP marka SEM cihazı ile analizler yapılmıştır.

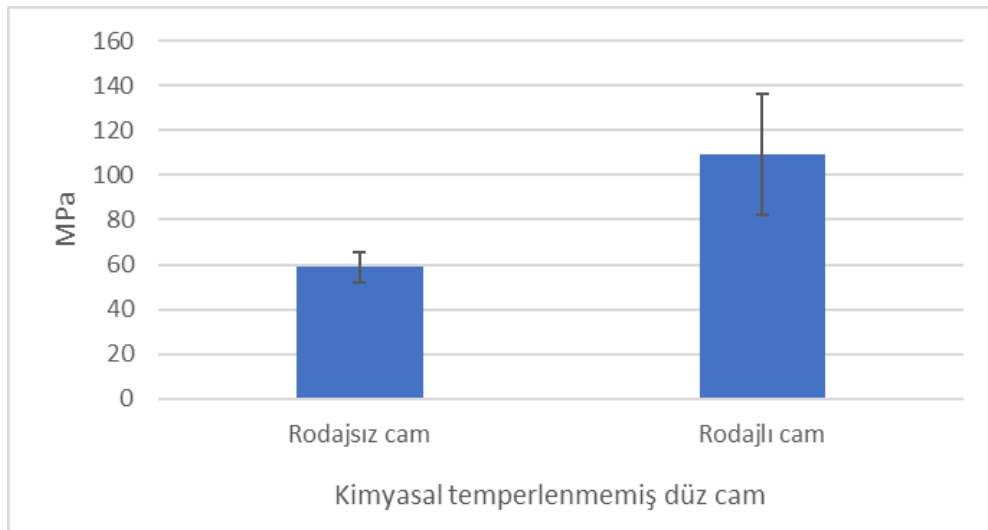


Şekil 2. 14. SEM-EDX cihazı

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1. Kimyasal Temperlemenin Eğilme Dayanımına Olan Etkisi

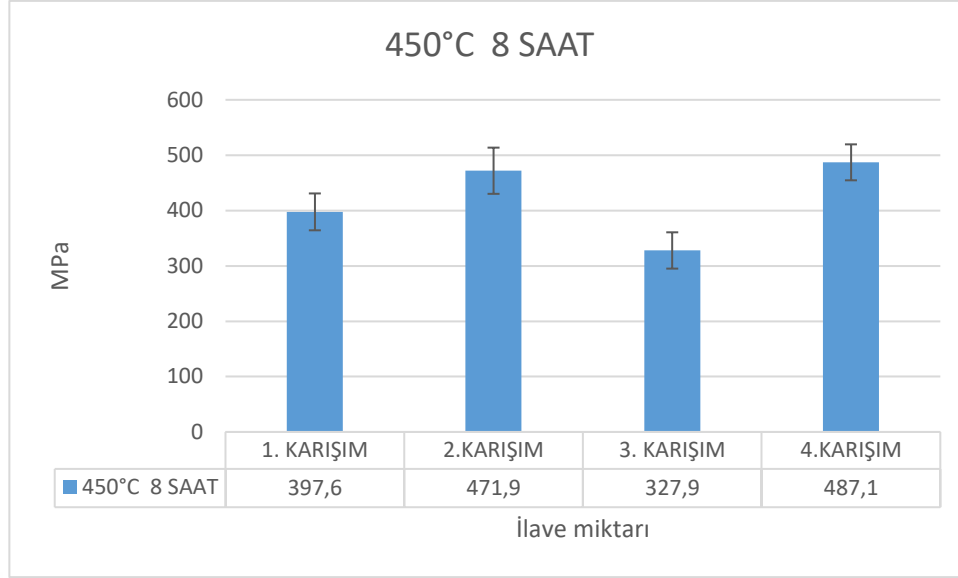
Soda kireç silikat camları, kimyasal temperleme öncesi ve sonrası 3 nokta eğme testine tabi tutularak sonuçları karşılaştırılmıştır. Temin edilen camlar ilk başta rodajlanmadan 3 nokta eğme testi yapılmıştır. Bu camlar, kimyasal temperleme yapılacak numunelere referans olması için kırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.1’de ortalama değerleri gösterilen bu camların eğilme dayanımı 50-80 MPa aralığında değişmektedir. Sonuçlar arasındaki bu fark, cam üzerindeki çizik vb. hatalardan kaynaklanmaktadır. Ayrıca camlar kesilerek satın alındığı için cam kenarlarındaki keskin köşeler gerilme artışlarına sebep olmakta ve bu gerilmeler camın dayanımını düşürmektedir. Daha sonra kenarları rodajlanan camlar kimyasal temperleme işlemi yapılmadan, 3 nokta eğme testine tabi tutulmuştur. Şekil 3.1.’de ortalama değerleri gösterilen bu camların eğilme dayanımı 80-120 MPa aralığında değişmektedir. Kenarları rodajlanmayan camlara göre bu dayanım artışı, bize keskin köşelerdeki gerilmelerin camın dayanımını nasıl düşürdüğünü göstermektedir. Referans numunelerle birlikte toplamda 150 tane cam 3 nokta eğme testine tabi tutulmuştur. Kimyasal temperleme işlemi 4 ayrı karışım için 450 °C sıcaklıkta 8, 12, ve 16 saat bekleme sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Grafikte gösterilen ortalama değerler, her test için uygulanan 10 farklı numunenin ortalamasıdır. Ayrıca bu değerlerin standart sapmaları da hesaplanmıştır.



Şekil 3. 1. Kimyasal temperleme uygulanmamış camların eğilme dayanımları

Bekletilme süresi 8 saat iken en yüksek sonuçlar, 4 numaralı karışımla kaplanan camların sonuçlarıdır. 4 numaralı karışımla kaplanan numunelerin kimyasal temperleme sonrası görüntüsü Şekil 3.5.'te verilmiştir. Bu sonuçlara göre camların dayanımı kenarları rodajlanmamış camlara göre 6-8 katına, kenarları rodajlı camlara göre 4-6 katına çıkmıştır. Test sonuçları Şekil 3.2.'de gösterilmektedir. Bu testlerde en yüksek dayanım değerlerinin 4 numaralı karışımla hazırlanan numunelerde çıkmasının nedeni karışımın içerdiği K^+ iyonu miktarıyla ilgili değildir. Çünkü 1, 2, 3 numaralı karışımlarla hazırlanan numunelerde, daha fazla K^+ iyonu bulunmasına rağmen, sonuçlar daha düşük çıkmıştır. Burada K^+ miktarının fazla olmasının yanında K^+ iyonunun cam yüzeyine homojen nüfuz etmesi de önemlidir. 4 numaralı karışımla kaplanan numuneler fırına koyulurken, Şekil 3.4'de görüldüğü gibi homojen difüzyonun sağlanması için alt, üst ve yan kısımlarına boş camlar konulmuştur. 1 numaralı karışımla kaplanan numunelerde, kimyasal temperleme işlemi sonrası karışımın viskozitesinin düşük olması nedeniyle Şekil 3.3'te görüldüğü gibi karo yüzeyine aktığı görülmüştür. Bu da homojen difüzyon mekanizmasını olumsuz etkileyen bir faktördür. Şekil 3.3'te gösterilen kimyasal temperleme öncesi ve sonrası görüntü 1 ve 2 numaralı karışıma aittir. Kimyasal temperleme sonrası 1 numaralı karışımın beyaz renkle görülen numunelere aittir. Koyu renkli görülen numuneler ise 2 numaralı karışıma aittir.

2 numaralı karışımla kaplanan numunelerin sonuçları 4 numaralı karışım sonuçlarına yakın çıkmıştır. Burada karışımın molce %10 $Mg(OH)_2$ içermesi karışımın viskozitesini artırıcı bir faktördür. 1 numaralı karışıma göre K^+ miktarı daha düşük olmasına rağmen karışımın viskozitesinin daha yüksek olması nedeniyle, kimyasal temperleme sonrası 2 numaralı karışımla kaplanan numunelerin yüzeyden akmadığı Şekil 3.2'de görülmektedir. 3 numaralı karışımda ise, molce %20 $Mg(OH)_2$ içeren karışımın viskozitesinin daha da yüksek olmasına rağmen difüzyon homojen olarak gerçekleşmemiştir. Çünkü fazla viskoz olan karışım Şekil 3.4'te görüldüğü gibi cam yüzeyine mekanik olarak tutunamamıştır ve sağlıklı bir difüzyon mekanizması gelişmemiştir. Ayrıca sonuçların diğer sonuçlara göre daha düşük çıkmasındaki diğer bir etken de KNO_3 miktarının karışımda azalmasıdır. Diğer numunelere göre kimyasal temperleme sonrası camın su ile temizlenmesi mekanik bir bağlanma olmadığı için daha kolay olmuştur.



Şekil 3. 2. 450 °C'de 8 saat bekletilen numunelerin eğilme dayanımları



Şekil 3. 3. 450 °C'de 8 saat bekletilen 1 ve 2 numaralı karışım ile kaplanmış numuneler

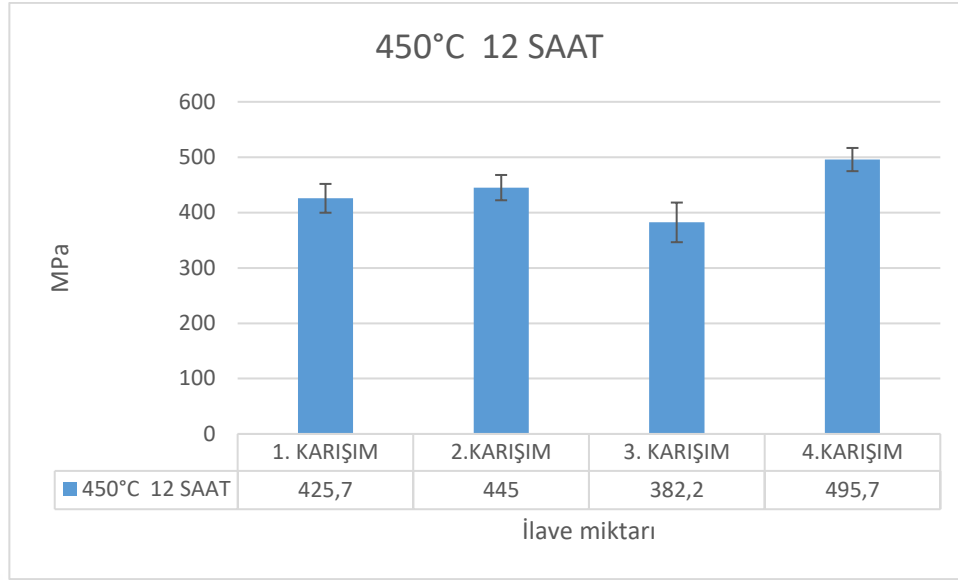


Şekil 3. 4. 450 °C'de 8 saat bekletilen 3 numaralı karışımla kaplanmış numuneler



Şekil 3. 5. 450 °C'de 8 saat bekletilen 4 numaralı karışımla kaplanmış numuneler

1, 3, 4 numaralı karışımlara ait 12 saat sonuçlarında 8 saate göre artış görülmüştür. Bu artış fırın içerisinde bekleme süresi artınca K^+ iyonlarının cam içerisine daha fazla girebildiğini göstermiştir; ancak 2 numaralı karışımda sonuçlar 8 saate göre bir miktar düşüş göstermiştir.

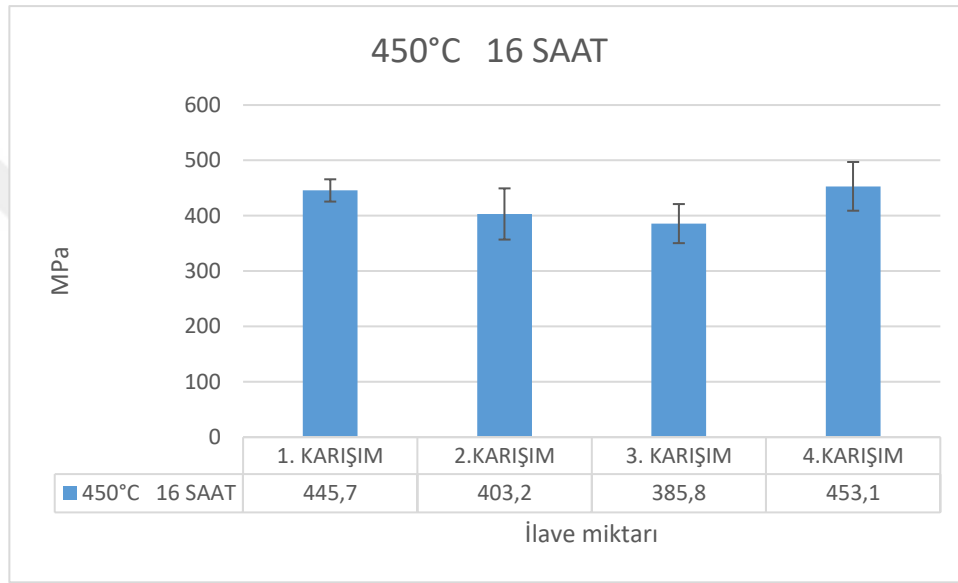


Şekil 3. 6. 450 °C'de 12 saat bekletilen numunelerin eğilme dayanımları



Şekil 3. 7. 450 °C'de 12 saat bekletilen 1 ve 2 numaralı karışımla kaplanmış numuneler

16 saat sonuçlarına göre; 1 ve 3 numaralı karışımla kaplanan numunelerde sonuçlar 12 saate göre yükselmeye devam etmiştir. 2 numaralı karışımla kaplanan numunelerde düşüş devam etmektedir. 4 numaralı karışımda ise düşüş olmuştur. 4 numaralı karışım için en yüksek sonuçlar 12 saat bekleme süresinde görülmüştür. Bunun nedeni cam içerisine girebilecek K^+ miktarının doygunluğa ulaşması ve bekleme süresinin artmasıyla gerilmelerin gevşemeye başladığı tahmin edilmiştir.

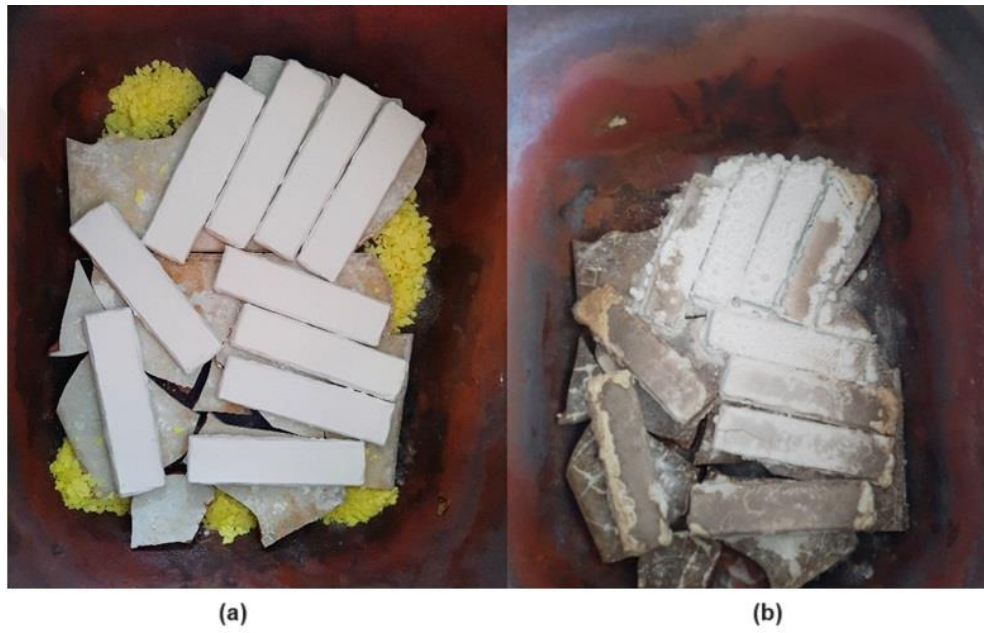


Şekil 3. 8. 450 °C'de 16 saat bekletilen numunelerin eğilme dayanımları



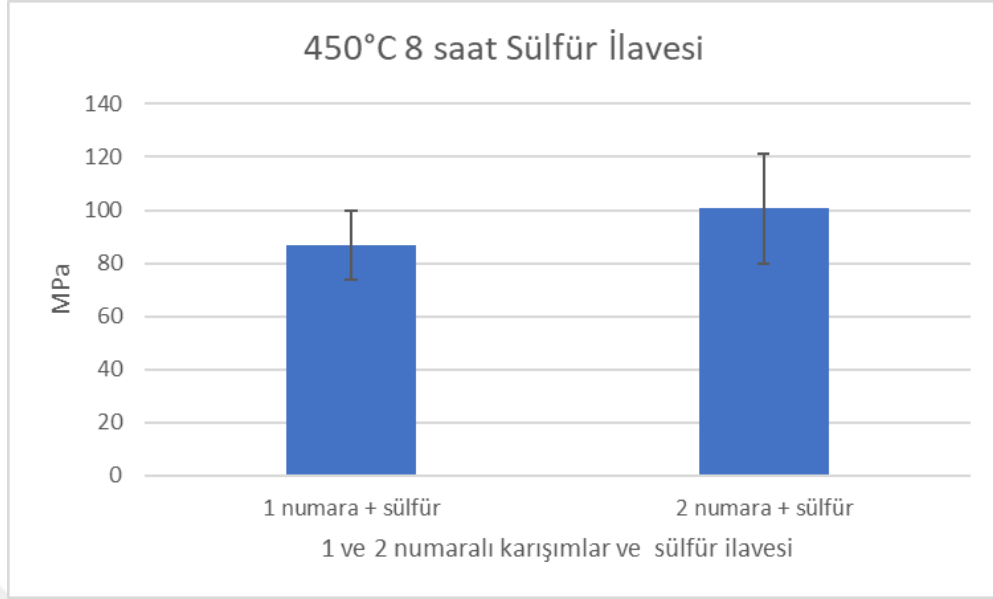
Şekil 3. 9. 450 °C'de 16 saat bekletilen 1 ve 2 numaralı karışımla kaplanmış numuneler

Bu işlemlerin haricinde, paslanmaz çelik kabın içine numunelere temas etmeyecek şekilde sülfür Şekil 3.10'da gösterildiği gibi konulmuştur. Bu şekilde 1 ve 2 numaralı karışımlarla kaplanan numunelere, 450 °C'de 8 saat kimyasal temperleme işlemi yapılmıştır. Şekil 3.10'da kimyasal temperleme öncesi (a) ve kimyasal temperleme sonrası (b) gösterilmiştir. Beyaz renk ile görülen numuneler 1 numaralı karışımla kaplanan numunelere ait fırınlama sonrası görüntüsüdür. Kahverengi renk ile görülen numuneler ise 2 numaralı karışım ile kaplanan numunelerin fırın sonrası görüntüsüdür.



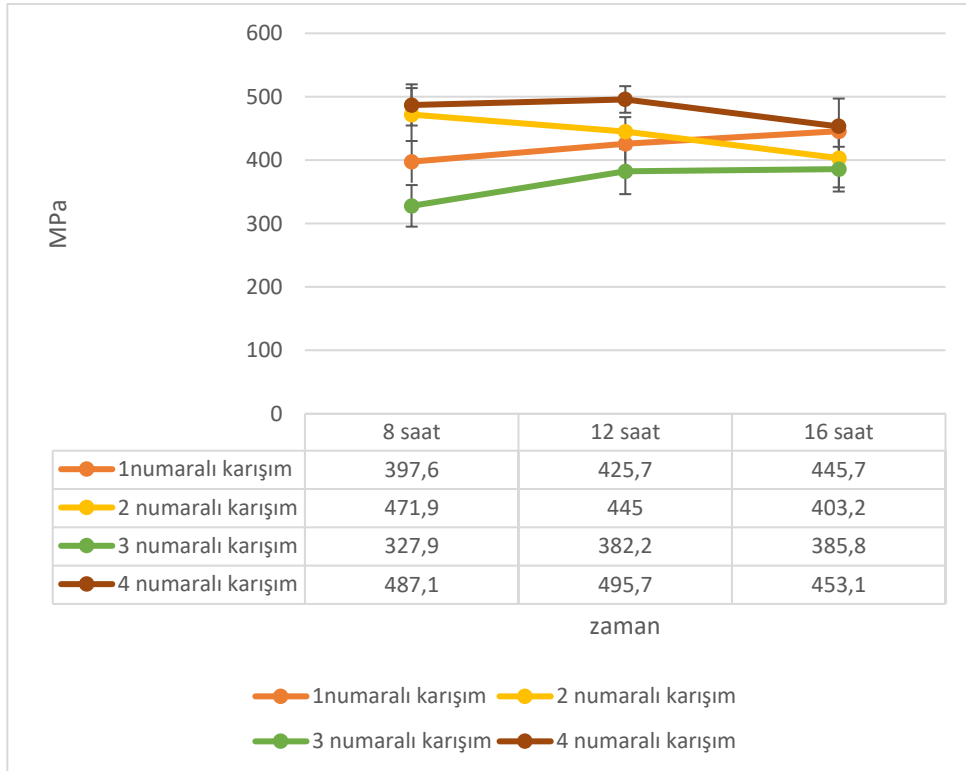
Şekil 3. 10. Sülfür eklenen numunelerin fırın öncesi (a) ve fırın sonrası (b) görüntüleri

Sülfür eklenerek fırına koyulan numuneler test edilmiştir ve sonuçlar rodajlanmış ve başka bir işlem görmemiş camlarla benzer dayanım değerlerinde Şekil 3.11'de gösterildiği gibi çıkmıştır. Sülfür ilavesi kimyasal temperleme mekanizmasını engellediği için 12 ve 16 saatlik denemeler yapılmamıştır.



Şekil 3. 11. 450 °C’de 8 saat bekletilen sülfür ilave edilen numunelerin eğilme dayanımları

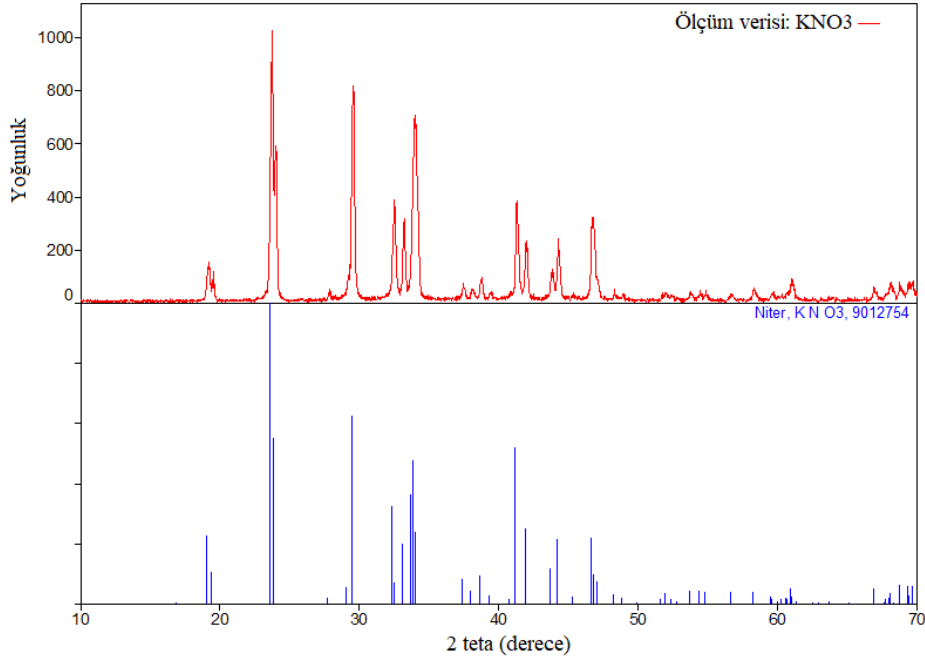
1, 2, 3 ve 4 numaralı karışımla kaplanan ve kimyasal temperleme uygulanan numunelerin 3 nokta eğme test sonuçları Şekil 3.12’de verilmiştir.



Şekil 3. 12. Kimyasal temperleme işlemi yapılan bütün camlara ait sonuçlar grafiği

3.2. KNO₃ Tuzunun ve Kimyasal Temperleme Sonrası Karışımların XRD Analizleri

Karışımında kullanılan KNO₃ tuzu toz haline getirilerek XRD analizi yapılmıştır. Analiz sonucunda Niter fazı tespit edilmiştir. Niter, KNO₃ tuzunun doğada bulunan mineral halidir. Şekil 3.13'te XRD analizi sonucu gösterilmiştir.



Şekil 3. 13. KNO₃ tuzunun XRD analizi sonuçları

KNO₃ tuzu XRD analizi sonuçlarına göre kullandığımız KNO₃ tuzunun başka safsızlıklar içermediği tespit edilmiştir. Bu açıdan kullandığımız yöntemin avantajlı olduğu anlaşılmıştır.

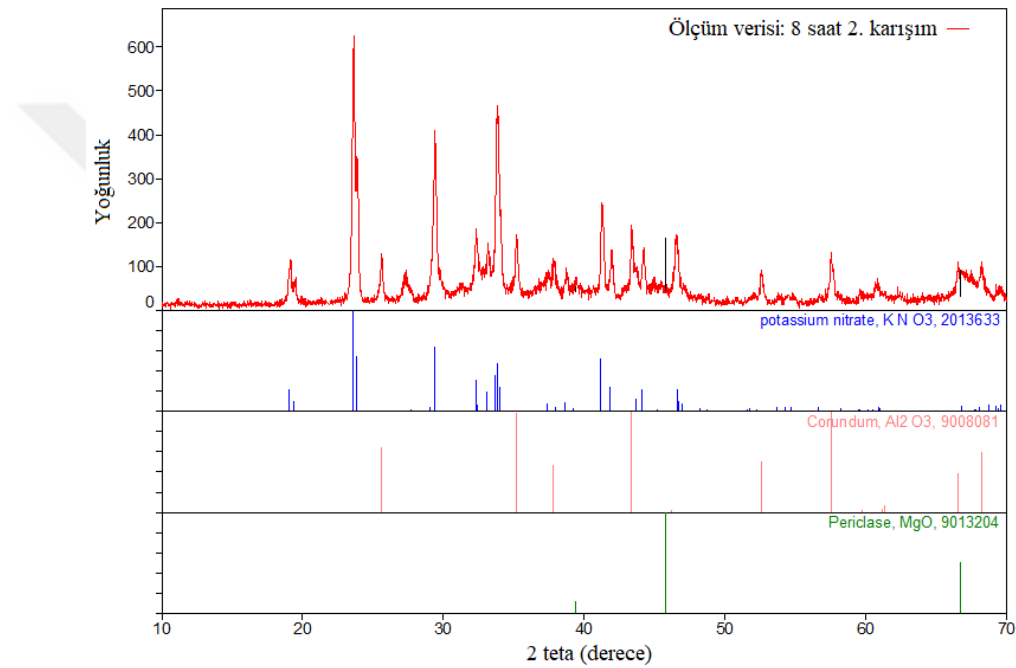
Kimyasal temperleme sonrası Mg(OH)₂ katkısının karışımında hangi fazları oluşturduğunu anlamak için 2 numaralı karışımla kaplanan numunelerin üzerinde kalan karışımlara 8, 12 ve 16 saatlik işlemlerden sonra XRD analizi yapılmıştır. Bu analizlerde numune üzerindeki karışımlar cama herhangi bir zarar vermeden cam yüzeyinden çıkartılmıştır.

8 saatlik kimyasal temperleme sonrası XRD analizlerinde karışımında Şekil 3.14'te görüldüğü gibi potasyum nitrat, korendon ve periklaz fazları tespit edilmiştir. Mg(OH)₂

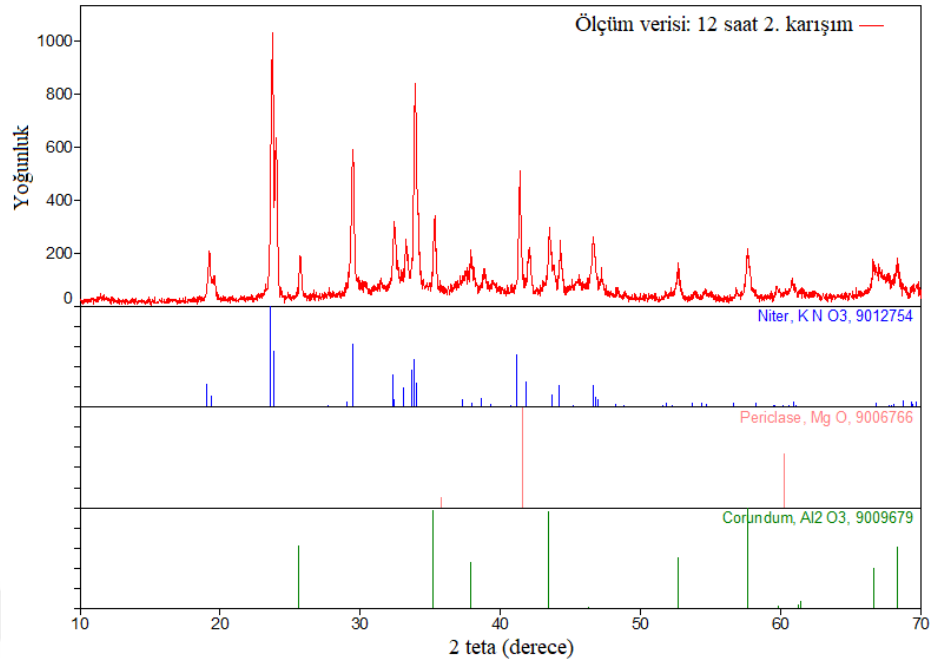
350°C’de bozunmaktadır. $Mg(OH)_2$ katkısı ile yapılan karışımda 450 °C’de işlem yapıldığı için $Mg(OH)_2$ reaksiyonlar sonucu MgO ’ya dönüşmüştür.

12 saatlik kimyasal temperleme sonrası XRD analizinde Şekil 3.15’te gösterildiği gibi potasyum nitrat, korendon ve periklaz fazları tespit edilmiştir

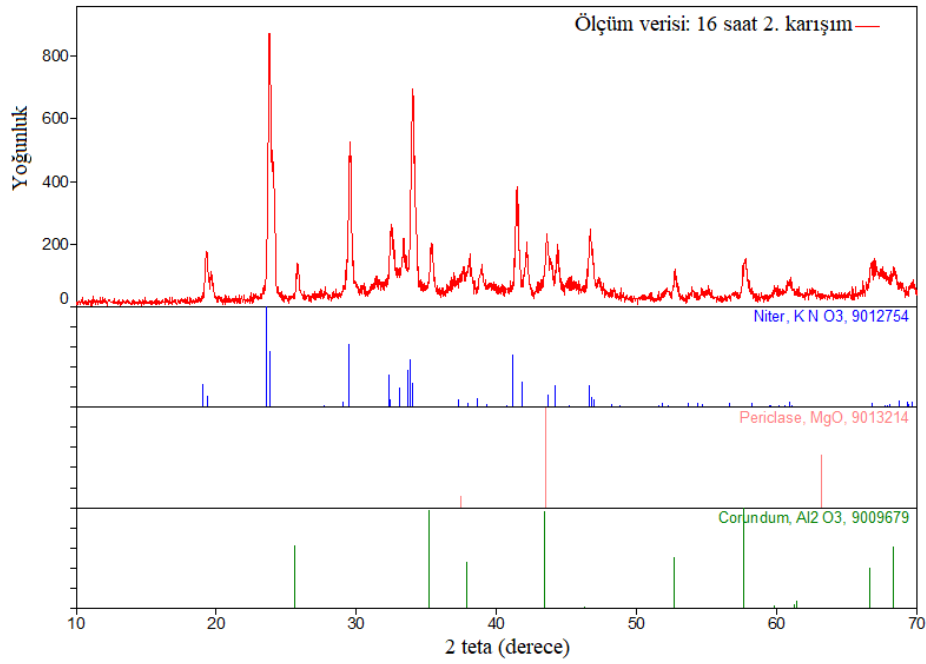
16 saatlik işlem sonrası XRD analizinde Şekil 3.16’da görüldüğü gibi potasyum nitrat, korendon ve periklaz fazları tespit edilmiştir.



Şekil 3. 14. 450 °C’de 8 saat kimyasal temperleme sonrası 2 numaralı karışıma ait XRD analizi sonuçları



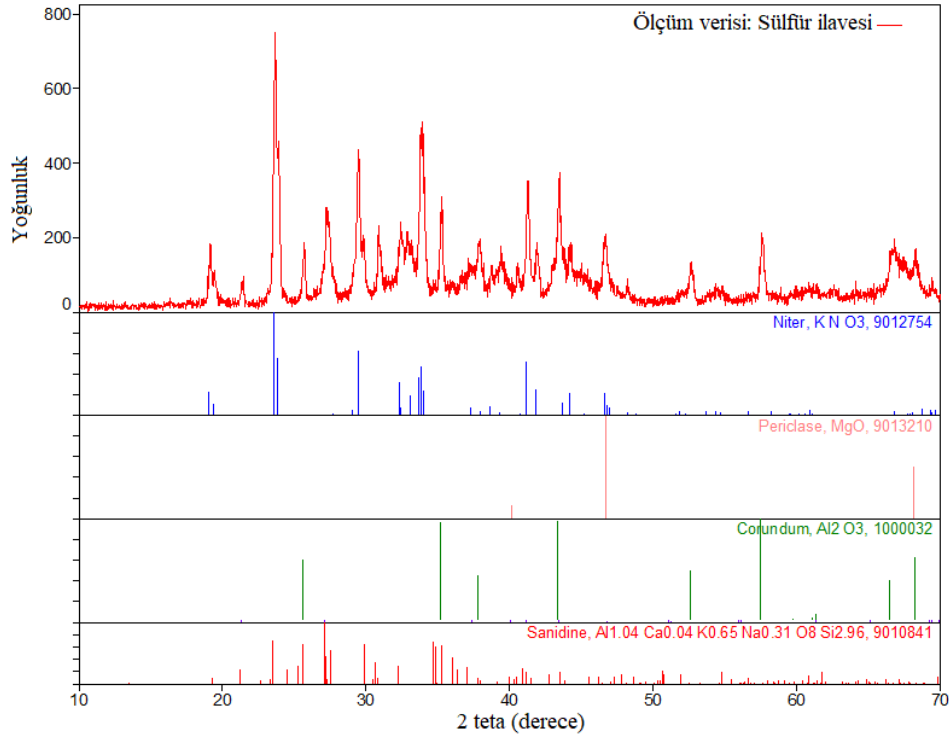
Şekil 3. 15. 450 °C'de 12 saat kimyasal temperleme sonrası 2 numaralı karışıma ait XRD analizi sonuçları



Şekil 3. 16. 450 °C'de 16 saat kimyasal temperleme sonrası 2 numaralı karışıma ait XRD analizi sonuçları

1 ve 2 numaralı karışımla kaplanan numunelerin konulduğu paslanmaz çelik kabın içine sülfür konulmuştur. Bu yöntemle kimyasal temperlenen numunelerde 2 numaralı karışıma ait Şekil 3.17’deki XRD sonuçlarına göre Niter, korendon, periklaz ve sanidin fazları tespit edilmiştir.

Paslanmaz çelik kap içerisine sülfür konulması kimyasal temperleme işleminin gerçekleşmesine engel olmuştur. XRD analizi sonuçlarına göre bunun nedeni, cam yapısından gelen Ca, Na gibi elementlerin, karışım içindeki kimyasallar ile reaksiyona girerek yeni fazlar oluşturmalarıdır. Bu reaksiyonlar sağlıklı bir difüzyon sürecinin gerçekleşmesini engellemiştir.



Şekil 3. 17. 450 °C’de 8 saat, 2 numaralı karışım ve sülfür ilavesi ile kimyasal temperleme sonrası XRD analizi sonuçları

3.3. Kimyasal Temperlenmemiş Soda Kireç Silikat Camının XRF Analizi

Temin edilen soda kireç silikat camlarının kompozisyonunu tespit etmek için XRF analizi yapılmıştır. Bu analizler sonucunda camların Na₂O oranının %13 seviyelerinde olduğu ve Na⁺-K⁺ değişimi için uygun bir oranda olduğu tespit edilmiştir. Tablo 3.1’de XRF analizi sonuçları gösterilmiştir.

Tablo 3. 1. İşlem yapılmamış soda kireç silikat camının XRF analizi sonuçları

Numara	Bileşen	Sonuç (ağırlık %)
1	Na ₂ O	13.1250
2	MgO	3.8734
3	Al ₂ O ₃	0.8764
4	SiO ₂	72.8586
5	P ₂ O ₅	0.0111
6	SO ₃	0.1246
7	K ₂ O	0.2230
8	CaO	8.7860
9	TiO ₂	0.0528
10	Fe ₂ O ₃	0.0691

3.4. SEM-EDX Analizleri

K⁺ iyonlarının derinlik/konsantrasyon profilini tespit etmek amacıyla 4 numaralı karışımla kaplanıp 450 °C’de 8, 12 ve 16 saatlik bekleme sürelerinde kimyasal temperlenen ve 3 nokta eğme testi sonucu kırılan cam parçalarına SEM-EDX analizi yapılmıştır. SEM analizleri, in lens SE dedektör ile 20kV voltajında uygulanmıştır.

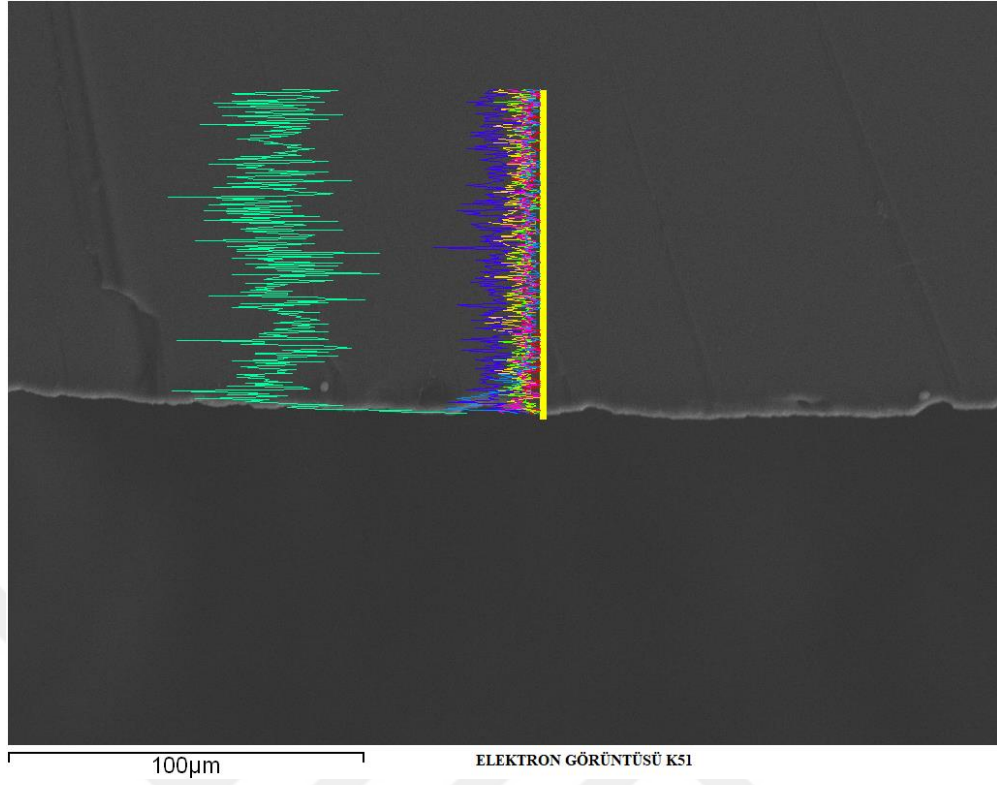
4 numaralı karışımla kaplanan, aynı kimyasal temperleme süresi uygulanan numuneler arasından en yüksek dayanımla kırılan numuneye ait kırık cam parçasına analiz yapılmıştır. Toplamda 3 ayrı süre için 3 adet kırık cam parçası analiz edilmiştir. Kırık cam parçaları iletkenliğin sağlanması için altın (Au) ve paladyum (Pd) ile kaplanmıştır. K51 numunesi 450°C’de 8 saat, K55 numunesi 450°C’de 12 saat, K63 numunesi 450°C’de 16 saat kimyasal temperlenmiştir. K51’in eğilme dayanımı 540 MPa, K55’in eğilme dayanımı 527 MPa, K63’ün eğilme dayanımı 501 MPa’dır.

Şekil 3.18’de K51, Şekil 3.20’de K55, Şekil 3.22’de K63 numunesinin 1.00KX büyütme ile SEM görüntüsü verilmiştir. SEM görüntülerine çizgi taraması metoduyla EDX analizi yapılmıştır.

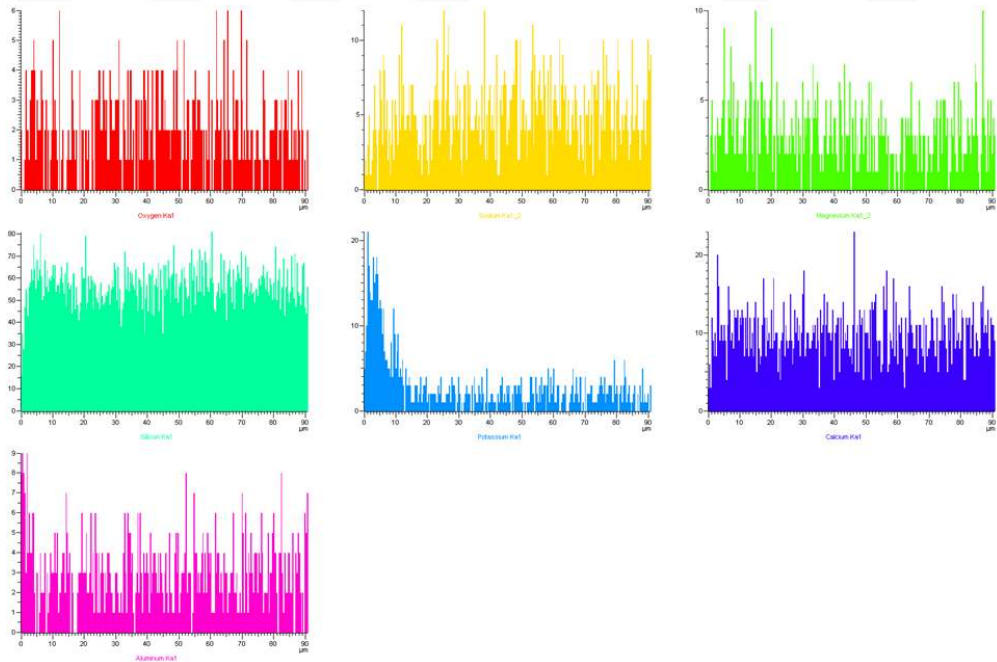
Şekil 3.19’da verilen grafiklere bakıldığında K51 numunesinde K^+ iyonu konsantrasyonu 13 μm derinliğe kadar belirgin şekilde artış göstermiştir.

Şekil 3.21’de verilen grafiklere bakıldığında K55 numunesinde K^+ iyonu konsantrasyonu 15 μm derinliğe kadar belirgin şekilde artış göstermiştir. 4 numaralı karışımla kaplanan 8 ve 12 saat kimyasal temperlenen numunelerin, 3 nokta eğme test sonuçlarının ortalama değerleri karşılaştırıldığında, K^+ iyonu konsantrasyonun artış gösterdiği derinlik arttıkça mekanik dayanımın da artış gösterdiği tespit edilmiştir.

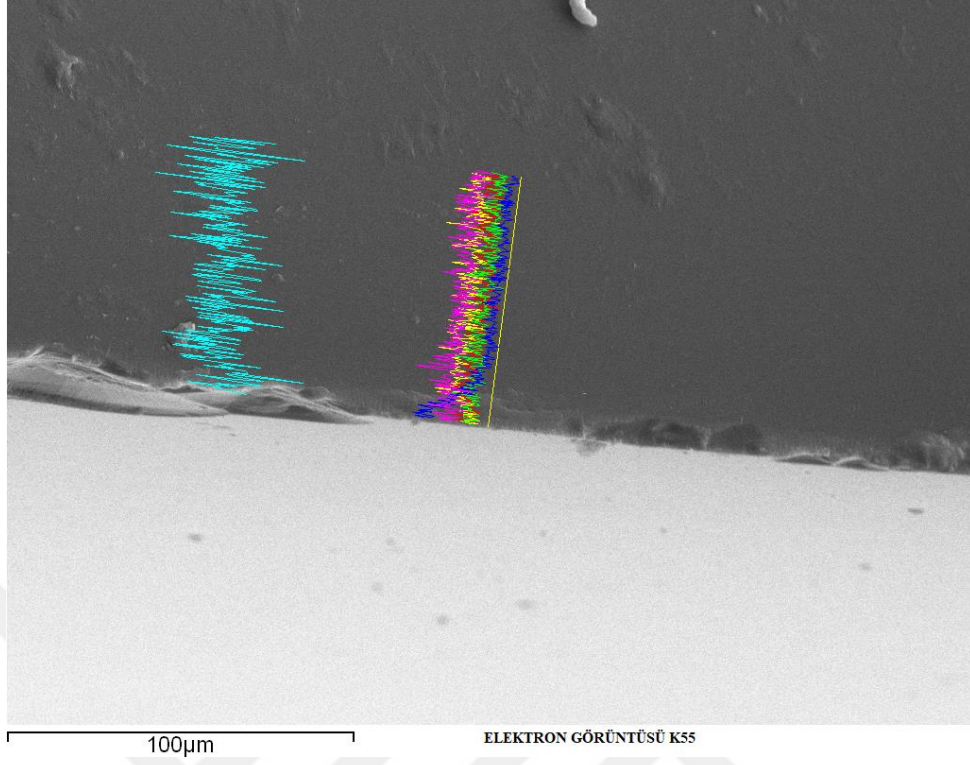
Şekil 3.23’de verilen grafiklere bakıldığında K63 numunesinde K^+ iyonu konsantrasyonu 17 μm derinliğe kadar belirgin şekilde artış göstermiştir. 8, 12 ve 16 saatlik 3 nokta eğme test sonuçlarının ortalama değerleri karşılaştırıldığında 12 saatlik bekleme süresinin en yüksek dayanım ortalaması olduğu görülmüştür. 16 saat sürede K^+ iyonu daha fazla mesafeye nüfuz edebilmesine ve daha yüksek K^+ konsantrasyonu elde edilmesine rağmen mekanik dayanım buna paralel olarak artmamıştır. Bu durumun sebebi olarak, fırın içerisinde bekleme süresinin artmasıyla, ağ yapı içerisinde gerilme gevşemelerinin başladığı ve bunun sonucunda mekanik dayanımın düştüğü tahmin edilmiştir.



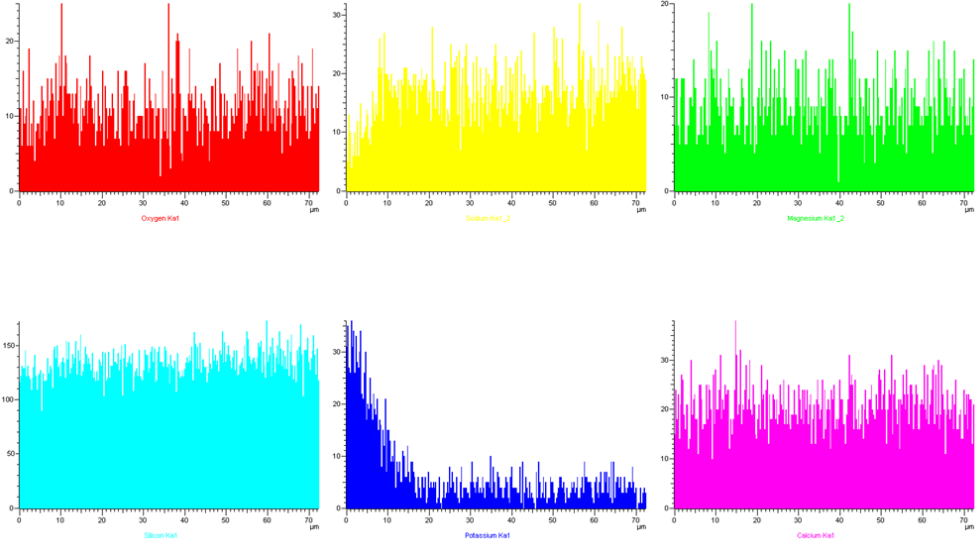
Şekil 3. 18. K51 numunesinin EDX kimyasal analizi (kesit)



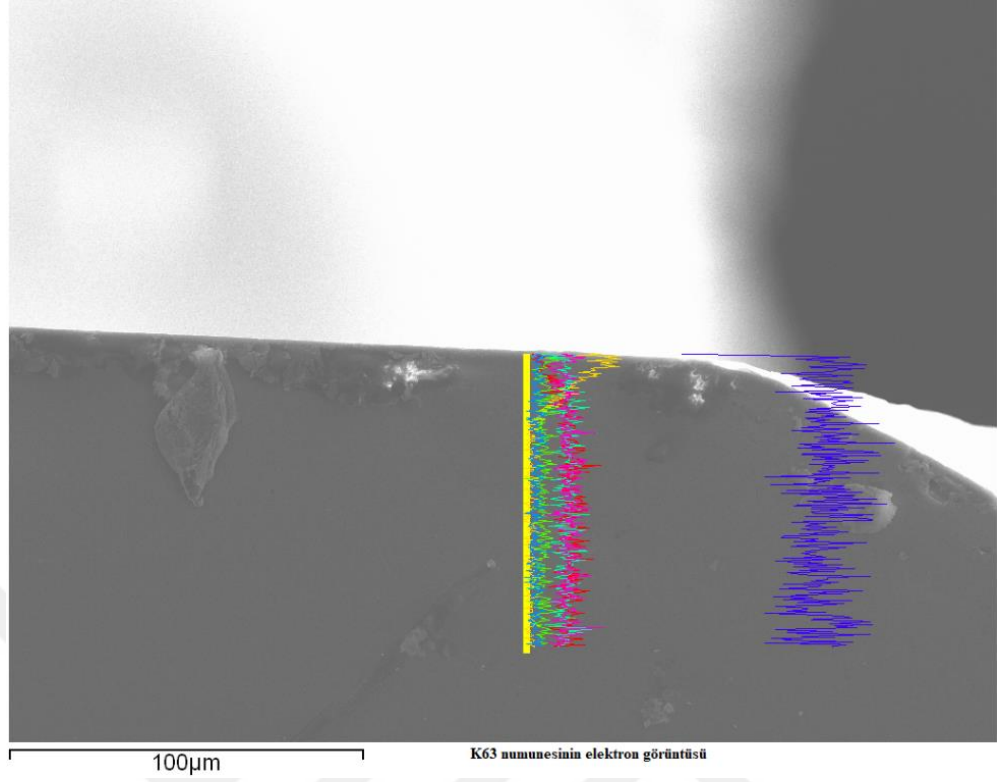
Şekil 3. 19. K51 numunesinin elementel derinlik/konsantrasyon analizi



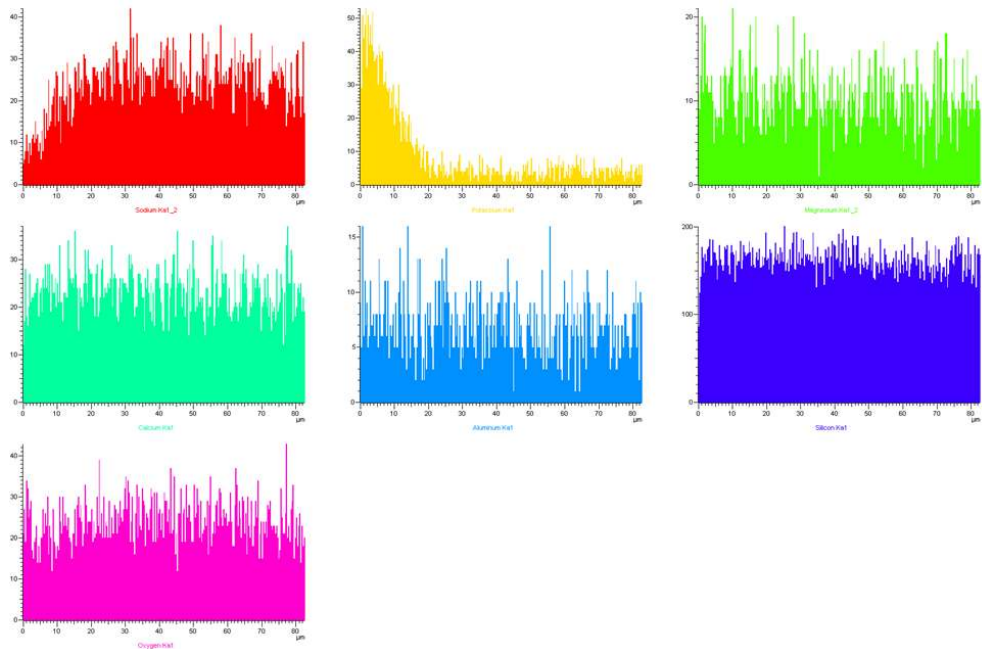
Şekil 3. 20. K55 numunesinin EDX kimyasal analizi (kesit)



Şekil 3. 21. K55 numunesinin elementel derinlik/konsantrasyon analizi



Şekil 3. 22. K63 numunesinin EDX kimyasal analizi (kesit)



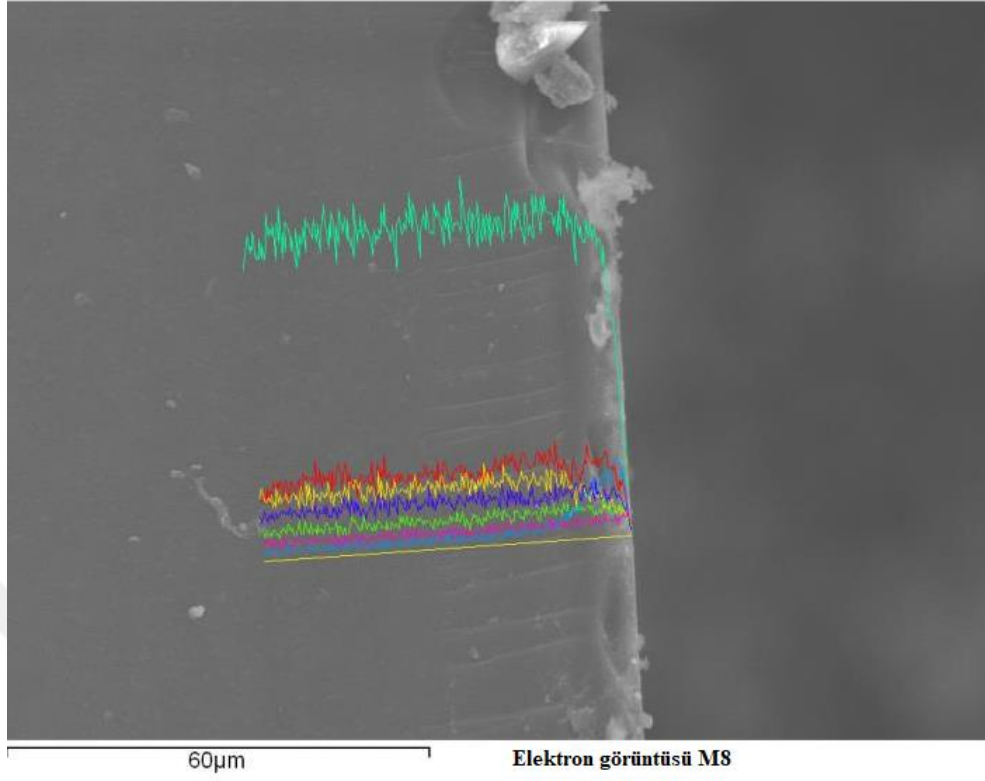
Şekil 3. 23. K63 numunesinin element derinlik/konsantrasyon analizi

2 numaralı karışımla kaplanıp 450 °C’de 8 saat bekletilerek kimyasal temperlenen numuneler, 3 nokta eğme testi sonrasında SEM-EDX analizine tabi tutulmuştur. M8 ve M10 olarak adlandırılan numunelerin eğilme dayanımları sırasıyla 535 MPa, 422 MPa’dır.

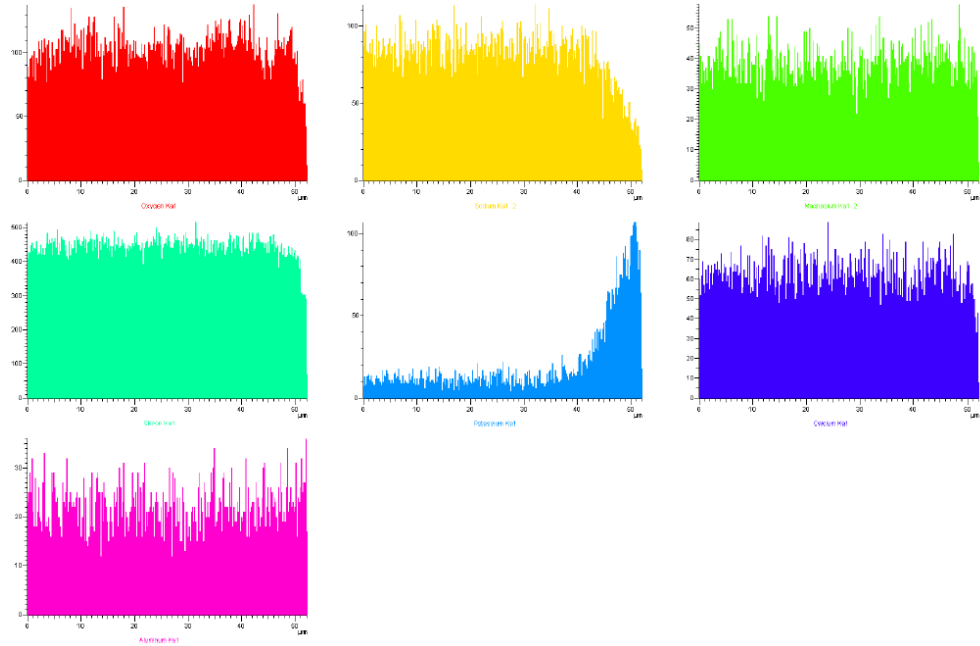
Şekil 3.24’de M8 numunesine ait 2.00KX büyütme ile SEM görüntüsü verilmiştir. Bu görüntüde gösterildiği gibi çizgi taraması metoduyla EDX analizi yapılmıştır. Şekil 3.25’de verilen grafiklere bakıldığında M8 numunesinde K⁺ iyonu konsantrasyonu 11 µm derinliğe kadar belirgin şekilde artış göstermiştir.

2 ve 3 numaralı karışımlardaki Mg(OH)₂ ilavesi karışımda KNO₃’den sonra 2. katyon kaynağı olarak düşünülmüştür. Ancak 2 numaralı karışımda bulunan Mg(OH)₂’nin XRD analizlerinde kimyasal temperleme sonrası MgO’ya dönüştüğü tespit edilmiştir. Bu nedenle karışım içerisinde viskozite artırıcı olarak Al₂O₃ gibi davranmıştır. Şekil 3.25’de yeşil renkle gösterilen elementel derinlik/konsantrasyon analizinde Mg²⁺ konsantrasyonunun farklı derinliklerde konsantrasyonunun belirgin bir şekilde değişmediği bu nedenle Mg²⁺ iyonu olarak cam içerisine nüfuz edemediği tespit edilmiştir.

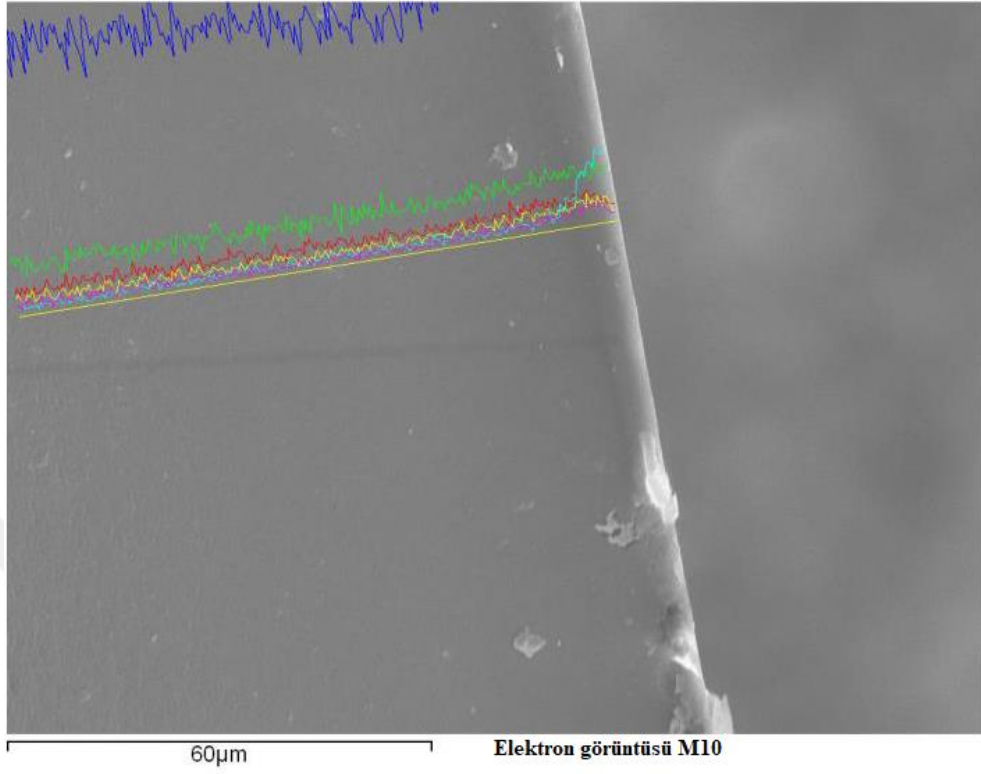
Şekil 3.26’da M10 numunesine ait 2.00KX büyütme ile SEM görüntüsü verilmiştir. Bu görüntüde gösterildiği gibi çizgi taraması metoduyla EDX analizi yapılmıştır. Şekil 3.27’de verilen grafiklere bakıldığında M10 numunesinde K⁺ iyonu konsantrasyonu 8 µm derinliğe kadar belirgin şekilde artış göstermiştir. M8 ve M10 numunelerine yapılan işlemler tamamıyla aynı olmasına rağmen K⁺ iyonunun nüfuz edebildiği derinliğin farklı olmasının nedeni aynı fırın içerisinde homojen bir difüzyon mekanizması olamamasından kaynaklanmıştır. Bu sorun, daha önce anlatıldığı gibi 4 numaralı karışımla kaplanan camların alt, üst ve yan kısımlarına boş cam konularak homojen difüzyonun gerçekleşmesiyle çözülmüştür. M8 numunesinin M10 numunesine göre eğilme dayanımının daha fazla olması da K⁺ iyonlarının daha fazla derine nüfuz edebilmesinden kaynaklanmıştır.



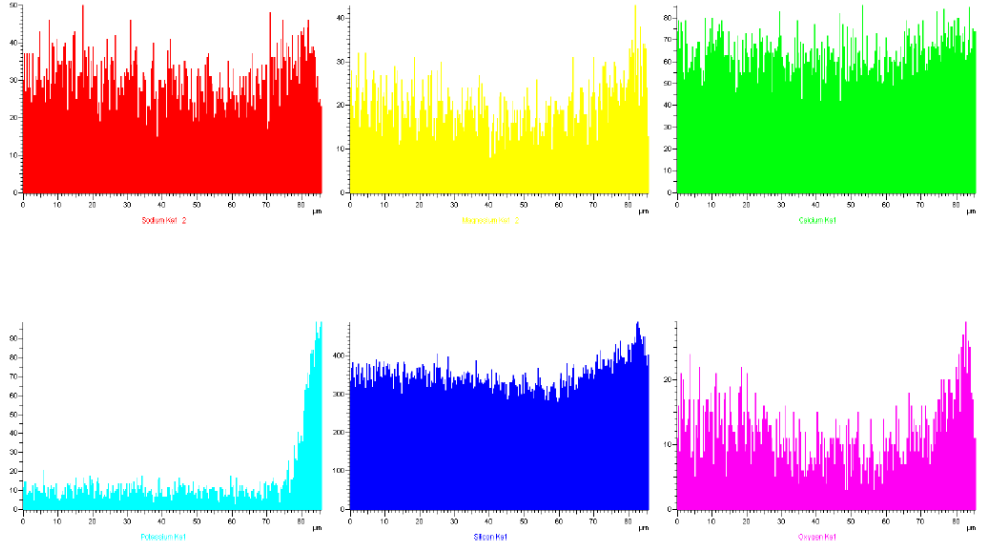
Şekil 3. 24. M8 numunesinin EDX kimyasal analizi (kesit)



Şekil 3. 25. M8 numunesinin elementel derinlik/konsantrasyon analizi



Şekil 3. 26. M10 numunesinin EDX kimyasal analizi (kesit)



Şekil 3. 27. M10 numunesinin elementel derinlik/konsantrasyon analizi

4. GENEL SONUÇLAR

Banyo teknolojisi yöntemine göre yeni nesil bir yöntem olan macun yöntemiyle kimyasal temperleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Bütün deneyler 450 °C’de ve 8, 12 ve 16 saat bekleme sürelerinde gerçekleştirilmiştir.

1 numaralı karışımla kaplanan numunelerde kimyasal temperleme sonrası karışımın altındaki karoya aktığı görülmüştür. Karışım içerisinde diğer karışımlara göre daha fazla KNO_3 bulunmasına rağmen, karışım viskozitesinin düşük olması sebebiyle tam olarak sağlıklı bir difüzyon süreci gerçekleşmemiştir. 1 numaralı karışımda bekleme süresi arttıkça 3 nokta eğme test sonuçlarına göre dayanımın arttığı görülmüştür. Dayanımın rodajsız camlara göre 6-7 katına, rodajlı camlara göre 4-5 katına çıktığı görülmüştür.

2 numaralı karışımla kaplanan numunelerin üzerindeki karışımların kimyasal temperleme sonrası XRD analizlerinde $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ’nin Mg^{2+} ’ye dönüşerek cam yapına geçmediği MgO ’ya dönüşerek karışımın viskozitesini artırdığı ve amfoter olması nedeniyle karışımda Al_2O_3 gibi davrandığı görülmüştür. 8 saat kimyasal temperlenen camlara 3 nokta eğme testi sonrası kırık cam parçalarına SEM-EDX analizi yapılmıştır. Burada cam yapısında herhangi bir derinlikte Mg^{+2} katyonunun konsantrasyonunun artmadığı görülmüştür. 3 nokta eğme test sonuçları 1 numaralı karışıma göre daha yüksek çıkmıştır. Bunun nedeni $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ’den gelen MgO ’nun viskoziteyi artırması sonucu, karışım temperleme sonrası altındaki karoya akmamış ve daha sağlıklı bir difüzyon süreci gerçekleşmiştir. 3 nokta eğme test sonuçlarına göre bekleme süresi arttıkça mekanik dayanım azalmıştır. Buradan 2 numaralı karışımla 8 saat sürenin K^+ doygunluğu için yeterli olduğu anlaşılmıştır. Rodajsız camlara göre dayanım 7-8 katına, rodajlı camlara göre 4-5 katına çıkmıştır.

3 numaralı karışımda da 2 numaralı karışıma benzer kimyasal temperleme süreci gerçekleşmiştir. Buradaki fark $\text{Mg}(\text{OH})_2$ miktarının daha fazla olması sonucu karışımın viskozitesinin yüksek olmasıdır. Kimyasal temperleme sürecinde karışımın mekanik olarak cam yüzeyine tutunamadığı ve sağlıklı bir difüzyon sürecinin gerçekleşmediği tespit edilmiştir. 3 nokta eğme test sonuçlarına göre bekleme süresi arttıkça dayanım artmıştır. Rodajsız camlara göre dayanım 5-6 katına, rodajlı camlara göre 3-4 katına çıkmıştır.

4 numaralı karışımla kaplanan numuneler kimyasal temperlenirken homojen difüzyon mekanizmasının oluşması için numunelerin alt, üst ve yan taraflarına boş cam konulmuştur. 4 numaralı karışımda KNO_3 miktarı karışımdaki Al_2O_3 miktarı ile aynı oranda katılarak karışımın viskozitesi artırılmıştır. SEM-EDX analizlerine göre bekleme süresinin artmasıyla cama nüfuz eden K^+ iyonunun derinlik ve konsantrasyonu artmıştır. 3 nokta eğme test sonuçlarına göre bekleme süresi 8 saatten 12 saate çıktığında mekanik dayanım artmıştır. 12 saatten 16 saate çıkıldığında mekanik dayanımın azaldığı görülmüştür. Bunun nedeninin bekleme süresi arttıkça ağ yapı içerisinde gerilme gevşemelerinin başladığı ve mekanik dayanımın düştüğü tahmin edilmiştir. 4 numaralı karışımla kimyasal temperlenen camların mekanik dayanımları rodajsız camlara göre 8-9 katına, rodajlı camlara göre 5-6 katına çıkmıştır.

Bütün test sonuçları karşılaştırıldığında farklı karışımlar için farklı sürelerde K^+ doygunluğuna ulaşılmıştır. Bu çalışmada, farklı karışımlarla, farklı bekleme sürelerinde ulaşılabilen maksimum eğilme dayanımı 500-540 MPa arasındadır. Maksimum eğilme dayanımı değerlerine ulaştıktan sonra bekleme süreleri artırıldığında gerilme gevşemesi nedeniyle mekanik dayanımların azalmaya başladığı öngörülmektedir.

KAYNAKÇA

- [1] Boch, P., & Ni, J. C. (Eds.). (2010). *Ceramic materials: Processes, properties, and applications* (Vol. 98). John Wiley & Sons.
- [2] Carter, C. B., & Norton, M. G. (2007). *Ceramic materials: science and engineering* (Vol. 716, p. 712). New York: springer.
- [3] Shelby, J. E. (2020). *Introduction to glass science and technology*. Royal society of chemistry.
- [4] Gaskell, P. H. (1995). Structure, glass formation and properties. *Journal of non-crystalline solids*, 192, 9-22.
- [5] Varshneya, A. K. (2013). *Fundamentals of inorganic glasses*. Elsevier.
- [6] Richet, P. (Ed.). (2021). *Encyclopedia of Glass Science, Technology, History, and Culture, 2 Volume Set*. John Wiley & Sons.
- [7] Vogel, W. (1994). Historical Development of Glass Chemistry. In *Glass Chemistry* (pp. 1-21). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- [8] Mysen, B., & Richet, P. (2018). *Silicate glasses and melts*. Elsevier.
- [9] De Bardi, M., Hutter, H., Schreiner, M., & Bertoncello, R. (2015). Potash-lime-silica glass: protection from weathering. *Heritage Science*, 3, 1-9.
- [10] Collin, M., Gin, S., Jollivet, P., Dupuy, L., Dauvois, V., & Duffours, L. (2019). ToF-SIMS depth profiling of altered glass. *npj Materials Degradation*, 3(1), 14.
- [11] Wiederhorn, S. M. (1967). Influence of water vapor on crack propagation in soda-lime glass. *Journal of the American Ceramic Society*, 50(8), 407-414.
- [12] Eden, M. (2015). ²⁷Al NMR studies of aluminosilicate glasses. In *Annual reports on NMR spectroscopy* (Vol. 86, pp. 237-331). Academic Press.
- [13] Borchardt-Ott, W. (2011). *Crystallography: an introduction*. Springer Science & Business Media.
- [14] Zanutto, E. D., & Mauro, J. C. (2017). The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 471, 490-495.
- [15] Scholze, H. (2012). *Glass: nature, structure, and properties*. Springer Science & Business Media.

- [16] Zachariasen, W. H. (1932). The atomic arrangement in glass. *Journal of the American Chemical Society*, 54(10), 3841-3851.
- [17] Seaman, J. H., Lezzi, P. J., Blanchet, T. A., & Tomozawa, M. (2014). Degradation of ion-exchange strengthened glasses due to surface stress relaxation. *Journal of non-crystalline solids*, 403, 113-123.
- [18] Torres-Castanon, J. J., Gorokhovskii, A. V., Zhabrev, V. A., Fuentes, A. F., Escalante-Garcia, J. I., & German, E. V. (2004). Kinetics and Mechanism of the Interaction of Alkali Calcium Silicate Glasses with Salt Melts in the KNO₃-Pb(NO₃)₂ System. *Glass Physics and Chemistry*, 30, 167-172.
- [19] Tervonen, A., West, B. R., & Honkanen, S. (2011). Ion-exchanged glass waveguide technology: a review. *Optical Engineering*, 50(7), 071107-071107.
- [20] Araujo, R. Thermodynamics of ion exchange. *Journal of non-crystalline solids*, 349, 230-233. (2004).
- [21] Tite, T., Ollier, N., Sow, M. C., Vocanson, F., & Goutaland, F. (2017). Ag nanoparticles in soda-lime glass grown by continuous wave laser irradiation as an efficient SERS platform for pesticides detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 242, 127-131.
- [22] Řehoř, M. Diffuse interface models in theory of interacting continua (Doctoral dissertation). (2018).
- [23] Orr, I., & Krumenacher, M. (2015). Environmental impacts of industrial silica sand (frac sand) mining. *Heartland Policy Study*, 137.
- [24] Engelleitner, W. H. (1978). Agglomeration in the glass industry.
- [25] Gy, R. (2008). Ion exchange for glass strengthening. *Materials Science and Engineering: B*, 149(2), 159-165.
- [26] Zarzycki, J. (1991). *Glasses and the vitreous state* (No. 9). Cambridge university press.
- [27] Karlsson, S. (2012). *Modification of float glass surfaces by ion exchange* (Doctoral dissertation, Linnaeus University Press).
- [28] Griffith, A. A. (1924). Proc. First Intern. Congr. Appl. Mechanics, Delft.
- [29] Inglis, C. E. (1913). Trans. Inst. Naval Architects.

- [30] Irwin, G. R. (1957). Analysis of stresses and strains near the end of a crack traversing a plate.
- [31] Morey, G. W. (1954). The properties of glass.
- [32] Tool, A. Q. (1946). Relation between inelastic deformability and thermal expansion of glass in its annealing range. *Journal of the American Ceramic society*, 29(9), 240-253.
- [33] Salvador Coloma, C., Salvador Coloma, V., Segura Huerta, A., Andrés Moreno, M., Fernández Navarro, J. M., Niño Gómez, O. M., & Reche Santos, E. (2015). Actualidad de los cuidados paliativos: revisión de una situación poco estandarizada. *Pediatría Atención Primaria*, 17(67), e215-e222.
- [34] Rincon, J. M., & Romero, M. (Eds.). (2013). *Characterization techniques of glasses and ceramics*. Springer Science & Business Media.
- [35] Doremus, R. H. (1964). Exchange and diffusion of ions in glass. *The Journal of Physical Chemistry*, 68(8), 2212-2218.
- [36] Behrens, H., & Haack, M. (2007). Cation diffusion in soda-lime-silicate glass melts. *Journal of non-crystalline solids*, 353(52-54), 4743-4752.
- [37] Terai, R., & Hayami, R. (1975). Ionic diffusion in glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 18(2), 217-264.
- [38] Biscoe, J., & Warren, B. E. (1938). X-ray diffraction study of soda-boric oxide glass. *Journal of the American Ceramic Society*, 21(8), 287-293.
- [39] Krogh-Moe, J. (1969). The structure of vitreous and liquid boron oxide. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1(4), 269-284.
- [40] Dubin, S., Gilje, S., Wang, K., Tung, V. C., Cha, K., Hall, A. S., ... & Kaner, R. B. (2010). A one-step, solvothermal reduction method for producing reduced graphene oxide dispersions in organic solvents. *ACS nano*, 4(7), 3845-3852.
- [41] Burggraaf, A. J., & Cornelissen, J. (1964). Strengthening of glass by ion exchange. *Phys. Chem. Glasses*, 5(5), 123-29.
- [42] Smedskjaer, M. M., Zheng, Q., Mauro, J. C., Potuzak, M., Mørup, S., & Yue, Y. (2011). Sodium diffusion in boroaluminosilicate glasses. *Journal of non-crystalline solids*, 357(22-23), 3744-3750.

- [43] Maekawa, H., Maekawa, T., Kawamura, K., & Yokokawa, T. (1991). The structural groups of alkali silicate glasses determined from ^{29}Si MAS-NMR. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 127(1), 53-64.
- [44] Erdem, İ., Guldiren, D., & Aydin, S. (2017). Chemical tempering of soda lime silicate glasses by ion exchange process for the improvement of surface and bulk mechanical strength. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 473, 170-178.
- [45] Sglavo, V. M., Talimian, A., & Ocsko, N. (2017). Influence of salt bath calcium contamination on soda lime silicate glass chemical strengthening. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 458, 121-128.
- [46] Talimian, A., & Sglavo, V. M. Ion-exchange strengthening of borosilicate glass: Influence of salt impurities and treatment temperature. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 456, 12-21. (2017).
- [47] Kim, H. J., Lee, S. M., Maeng, J., Kim, D. H., Kim, H. J., Lee, S. M., ... & Kim, D. H. (2019). Micro-crack healing on soda-lime glass by chemical strengthening. *Journal of the Korean Ceramic Society*, 56(5), 483-488.
- [48] Atılğan, S., Özben, N., Sökmen, İ., Wondraczek, L., & Akman, S. (2020). Effect of surface cleaning prior to chemical strengthening process of glass. *International Journal of Applied Glass Science*, 11(4), 720-729.
- [49] Macrelli, G., Özben, N., Kayaalp, A. C., Çelikkbilek Ersundu, M., & Sökmen, İ. (2020). Stress in ion exchanged soda-lime silicate and sodium aluminosilicate glasses: experimental and theoretical comparison. *International Journal of Applied Glass Science*, 11(4), 730-742.
- [50] Younes, L., Hamidouche, M., & Ayadi, K. (2020). Optical and mechanical behavior of glass treated by ion exchange. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 56, 309-321.
- [51] Güzel, A. S., Usta, M., & Öztürk, Y. (2021). Ion-exchange diffusion kinetics and compressive stress analysis of float soda lime silicate glasses. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 57, 1331-1342.
- [52] Wang, Z., Ma, D., Suo, T., Li, Y., & Manes, A. (2021). Investigation into different numerical methods in predicting the response of aluminosilicate glass under quasi-static and impact loading conditions. *International Journal of Mechanical Sciences*, 196, 106286.
- [53] Karlsson, S., Mathew, R., Ali, S., Paemurru, M., Anton, J., Svensson, B., & Edén, M. (2022). Mechanical, thermal, and structural investigations of chemically strengthened $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glasses. *Frontiers in Materials*, 9, 953759.

- [54] Dhaouadi, H., Chaabane, H., & Touati, F. (2011). Mg (OH) ₂ nanorods synthesized by a facile hydrothermal method in the presence of CTAB. *Nano-Micro Letters*, 3(3), 153-159.



ÖZGEÇMİŞ

ORCID NO: 0009-0001-2511-1415

Ad Soyad : Mahmut KARAASLAN

Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim ve Mesleki Geçmişi:

- 2020, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği
- PTT A.Ş. (2014-2017)
- Anadolu Üniversitesi (2017- Devam ediyor)