

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**İYON DEĞİŞİMİ YÖNTEMİYLE SODA KİREÇ CAMININ MEKANİK
ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İpek ERDEM

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

MAYIS 2015

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**İYON DEĞİŞİMİ YÖNTEMİYLE SODA KİREÇ CAMININ MEKANİK
ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**İpek ERDEM
(521121015)**

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Süheyla AYDIN

MAYIS 2015

Aileme,

ÖNSÖZ

Çalışmalarım süresince bilimsel veya kişisel her konuda ilgi, tecrübe ve desteğini hep yanımda hissettiğim, akademik hayatındaki duruşuna her zaman saygı duyduğum ve hayatım boyunca örnek alacağım, öğrencisi ve özellikle asistanı olmaktan dolayı kendimi son derece şanslı hissettiğim, akademik hayatıma hızlı bir başlangıç yapmamı sağladığı için minnettar olduğum, çok değerli ve saygıdeğer hocam Prof. Dr. Süheyla AYDIN'a,

Çalışmalarıma başladığım ilk günden beri pozitif ve içten yaklaşımı, sevgi ve saygı duyduğum kişiliği, her ihtiyacında yaptığı sağduyulu yönlendirmeleri ile beni çalışmalarımda her zaman motive etmeyi başarmış olması, sayesinde son derece verimli ve eğlenceli hale gelen çalışma ortamım için, hayatımın geri kalanında hem dostum hem de çalışma arkadaşım olarak hep yanımda olmasını dilediğim sevgili Yük. Müh. Duygu GÜLDİREN'e,

Tez çalışmalarım kapsamındaki mekanik testlerin gerçekleştirilmesini sağlayan, her zaman güleryüzlü ve yardım etmeye hazır çalışma arkadaşım Araş. Gör. Faiz MUHAFFEL'e,

Kısacık bir sürede hayatımın her parçasını paylaştığım bir dostum haline gelebilmiş, tanıştığım için kendini son derece şanslı hissettiğim, hayatım boyunca yanımda olacağından emin olduğum, hem tez sürecimde hem de hayatımda bana sağladığı manevi desteği paha biçilemez olan çok değerli ve sevgili dostum Kim. Müh. Melis Can ÖZDEMİR'e,

Varlığı, bana olan inancı ve yönlendirmeleriyle kendimde her konuyu başarabilecek gücü bulmamı sağlayan, sevgili Kutlu Berkay KAVAKLIOĞLU'na,

Bana verdikleri büyük emek ve koşulsuz destek ile bugüne gelebilmemi sağlayan, sevgi ve güvenlerini her zaman eksiksiz hissettiğim gizli kahramanlar sevgili annem Nazan ERDEM ve babam Mehmet ERDEM'e,

113M145 no'lu proje kapsamında sağladıkları maddi destekten ötürü TÜBİTAK'a,

Teşekkürü bir borç bilirim.

Mayıs 2015

İpek ERDEM
(Metalurji ve Malzeme Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR VE SEMBOLLER.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. İYON DEĞİŞİM İŞLEMİ	3
2.1 Silikat Cam Yapısı ve İyon Hareketi İlişkisi	4
3. CAMLARIN MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ.....	7
3.1 Silikat Cam Yapısının Mekanik Davranışa Etkisi.....	7
3.2 Camların Mekanik Güçlendirilmesi İçin Kullanılan Yöntemler	10
3.2.1 Isıl temperleme.....	11
3.2.2 Kimyasal temperleme	11
3.2.2.1 İyon konsantrasyonu – Basma gerilmesi ilişkisi.....	14
3.2.2.2 Viskoelastik gevşeme.....	16
3.2.2.3 Difüzyon.....	16
4. LİTERATÜR BİLGİSİ.....	23
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	29
5.1 Numunelere Isıl Analiz Uygulanması	29
5.2 Numunelerin Temizlenmesi	30
5.3 İyon Değişim İşleminin Uygulanması.....	30
5.4 Numunelerin Ağırlık Değişimlerinin Tespit Edilmesi	30
5.5 Numunelerin Yüzey ve Kesitinde SEM/EDS Analizi.....	31
5.6 Optik Geçirgenlik Analizi	32
5.7 Sertlik Değişiminin İncelenmesi	32
5.8 İndentasyona Bağlı Çatlak Oluşturma Davranışının İncelenmesi.....	32
5.9 Çizilme Dayanımının İncelenmesi	33
5.10 Eğme Mukavemetinin İncelenmesi	33
6. DENEYSEL SONUÇLAR.....	35
6.1 Referans Numuneye Ait Sonuçlar	35
6.2 425°C İşlem Sıcaklığına Ait Sonuçlar.....	38
6.3 450°C İşlem Sıcaklığına Ait Sonuçlar.....	42
6.4 475°C İşlem Sıcaklığına Ait Sonuçlar.....	45
6.5 500°C İşlem Sıcaklığına Ait Sonuçlar.....	48
7. GENEL SONUÇLAR VE İRDELEME	53
7.1 Ağırlık Değişimi Genel Sonuçları	53
7.2 SEM / EDS Analizi Genel Sonuçları	54
7.3 Optik Geçirgenlik Genel Sonuçları	57

7.4 Sertlik Değişimi Genel Sonuçları	57
7.5 İndentasyona Bağlı Çatlak Oluşumu Davranışı Genel Sonuçları.....	59
7.6 Çizik Testi Genel Sonuçları.....	66
7.7 Eğme Testi Genel Sonuçları	68
8. GENEL SONUÇLAR	71
KAYNAKLAR.....	75
ÖZGEÇMİŞ	81

KISALTMALAR VE SEMBOLLER

σ_{teorik}	: Teorik Mukavemet Değeri
a	: Vickers İz Diagonal Uzunluğunun Yarısı
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
aw_k	: Potasyumun Atom Ağırlığı
aw_{na}	: Sodyumun Atom Ağırlığı
c	: Çatlak Uçları Arası Ortalama Uzunluğun Yarısı
C	: Konsantrasyon Miktarı
D	: Difüzyon Katsayısı
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
E	: Elastik Modülü
E	: Aktivasyon Enerjisi
EDS	: Enerji Dispersif X-Işınları Spektrometresi
G	: Çatlak İlerleme Kuvveti
G_c	: Kritik Çatlak İlerleme Kuvveti
Hv	: Vickers Sertliği
K_c	: İndentasyon Kırılma Tokluğu
K_i	: Gerilim Şiddet Faktörü
K_{ic}	: Kritik Gerilim Şiddet Faktörü
R	: Sabit
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
t	: Süre
T	: Sıcaklık
T_g	: Cam Geçiş Sıcaklığı
TG	: Termogravimetrik Analiz
W_{gönce}	: İyon Değişim İşlemi Öncesi Camın Ağırlığı
W_{sonra}	: İyon Değişim İşlemi Sonrası Camın Ağırlığı
W_k	: Yapıya Katılan Teorik Potasyum İyonu Miktarı
x	: Yüzeyden Derinlik Miktarı

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3.1: Isıl temperleme ile kimyasal temperleme karşılaştırması.....	11
Çizelge 6.1: Corning®2947 soda kireç camı kimyasal analiz sonucu.	35
Çizelge 6.2: 425°C İşlem sıcaklığına ait ağırlık artışı ve hesaplanmış potasyum iyonu değerleri.	38
Çizelge 6.3: 425°C İşlem sıcaklığına ait Vickers mikrosertlik değerleri.....	40
Çizelge 6.4: 450°C İşlem sıcaklığına ait ağırlık artışı ve hesaplanmış potasyum iyonu değerleri.	42
Çizelge 6.5: 450°C İşlem sıcaklığına ait Vickers mikrosertlik değerleri.....	44
Çizelge 6.6: 475°C İşlem sıcaklığına ait ağırlık artışı ve hesaplanmış potasyum iyonu değerleri.	45
Çizelge 6.7: 475°C İşlem sıcaklığına ait Vickers mikrosertlik değerleri.....	47
Çizelge 6.8: 500°C İşlem sıcaklığına ait ağırlık artışı ve hesaplanmış potasyum iyonu değerleri.	48
Çizelge 6.9: 500°C İşlem sıcaklığına ait Vickers mikrosertlik değerleri.....	50
Çizelge 7.1: Yüzey yapısına katılan hesaplanmış potasyum iyonu miktarı (mg).....	54

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: İyon değişim işleminde yer değiştiren iyonların şematik gösterimi.	3
Şekil 2.2: Silikat camların yapısı a)Si-O tetrahedra yapısı b)Ağ yapısı.	5
Şekil 3.1: Cam yüzeyindeki mikro çatlağın şematik gösterimi.	8
Şekil 3.2: Yüzey yapısındaki boşluklarda biriken/sıkışan iyonlar.....	13
Şekil 3.3: Çift yüzeye uygulanan ısı ve kimyasal temperleme işlemleri ile meydana gelen gerilme profilleri	13
Şekil 3.4: İyon konsantrasyon profili ile basma gerilmesi profili ilişkisi.....	15
Şekil 3.5: 72 saat iyon değişim işlemi sonrası derinliğe bağlı normalize potasyum konsantrasyonu değişimi	16
Şekil 3.6: Viskoelastik gevşeme sonrası iyon konsantrasyonu basma gerilmesi profili	16
Şekil 5.1: Corning®2947 soda kireç cam numune.	29
Şekil 5.2: Linescan EDS için kullanılan örnek cam numune kesiti ölçüm bölgesi. ..	31
Şekil 5.3: Örnek sertlik ölçüm bölgesi.	32
Şekil 5.4: Schimadzu Universal Testing Instrument cihazında dört nokta eğme testi.	34
Şekil 6.1: Corning® 2947 camına ait DTA sonucu.....	36
Şekil 6.2: Referans numuneye ait yüzey SEM görüntüsü.	36
Şekil 6.3: Referans numuneye ait % geçirgenlik analizi sonucu.	36
Şekil 6.4: Referans numuneye ait çatlak oluşturma ihtimalleri.	37
Şekil 6.5: Referans numuneye ait çizik testi sonucu.	37
Şekil 6.6: 425°C sıcaklığında iyon değişim işlemi uygulanmış numunelere ait yüzey EDS analizi sonucu.....	38
Şekil 6.7: 425-16 numunesinin SEM görüntüsü a)Yüzey b)Kesit.	39
Şekil 6.8: 425-16 numunesinin kesiti üzerinde gerçekleştirilen Linescan EDS analizi sonucu.	39
Şekil 6.9: 425-16 numunesine ait % geçirgenlik analiz sonucu.	40
Şekil 6.10: 425°C işlem sıcaklığı için çatlak oluşturma ihtimalleri a)1saat, b) 4saat c)16 saat.	41
Şekil 6.11: 425°C sıcaklığında iyon değişim işlemi uygulanmış numunelere ait çizik testi sonuçları a)1saat, b)4saat, ve c)16 saat.....	42
Şekil 6.12: 450°C sıcaklığında iyon değişim işlemi uygulanmış numunelere ait yüzey EDS analizi sonucu.	43
Şekil 6.13: 425-16 numunesinin kesiti üzerinde gerçekleştirilen Linescan EDS analizi sonucu.....	43
Şekil 6.14: 425-16 numunesine ait çatlak oluşturma ihtimali.	44
Şekil 6.15: 425-16 numunesine ait çizik testi sonucu.....	45
Şekil 6.16: 475°C sıcaklığında iyon değişim işlemi uygulanmış numunelere ait yüzey EDS analizi sonucu.	46
Şekil 6.17: 475-16 numunesinin kesiti üzerinde gerçekleştirilen Linescan EDS analizi sonucu.....	46
Şekil 6.18: 475-16 numunesinin ait çatlak oluşturma ihtimali.	47

Şekil 6.19: 475-16 numunesine ait çizik testi sonucu.....	48
Şekil 6.20: 500°C sıcaklığında iyon değişim işlemi uygulanmış numunelere ait yüzey EDS analizi sonucu.	49
Şekil 6.21: 500-16 numunesinin kesiti üzerinde gerçekleştirilen Linescan EDS analizi sonucu.....	49
Şekil 6.22: 500-16 numunesine ait çatlak oluşturma ihtimali sonucu.	50
Şekil 6.23: 500-16 numunesine ait çizik testi sonucu.....	51
Şekil 7.1: Tüm numunelerin sıcaklığa ve süreye bağlı ağırlık değişimi.	53
Şekil 7.2: Tüm numuneler için yapıya katılan hesaplanmış potasyum miktarı.	53
Şekil 7.3: Tüm numunelere ait yüzey EDS analizi sonuçları.	55
Şekil 7.4: Karşılaştırmalı görünür bölge % geçirgenlik analizi sonucu.....	57
Şekil 7.5: Tüm numunelere ait Vickers mikrosertlik (HV) değerleri.	58
Şekil 7.6: Seçilen numunelerin indentasyona bağlı çatlak oluşumu görüntüleri.	61
Şekil 7.7: Seçilmiş numunelere ait çatlak oluşum yüzdeleri a)16 saat b)425 °C.....	63
Şekil 7.8: Hasar yapısı a) Radyal ve b) Lateral.	64
Şekil 7.9: 1000g ve 2000g yük altında oluşan hasar bölgelerinin karşılaştırması a) 425°C sıcaklığında değişen süre ve b) 16 saat sürede değişen sıcaklık	65
Şekil 7.10: Seçilen numunelerin çizilme dayanımı karşılaştırması a) 16 saat sürede değişen sıcaklık ve b) 425°C’de değişen süre.	66
Şekil 7.11: Referans numunenin çizik boyunca alınan görüntüleri.	68
Şekil 7.12: Seçilen numunelere ait eğme testi sonuçları.	68

İYON DEĞİŞİMİ YÖNTEMİYLE SODA KİREÇ CAMININ MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Keşfedildiği ilk günden beri kullanımı giderek yaygınlaşan cam, bulunduğumuz yüzyıl içerisinde her alanda büyük bir hızla gelişen teknoloji ile birlikte bir ev eşyası olmaktan çıkarak özellikle otomotiv, mimari, inşaat, uçak, optik ve uzay sanayinde, laboratuvarlarda, enerji elde etme gibi pek çok alanda kullanılmaktadır. Estetik ve saydamlık açısından diğer malzemeler ile kıyaslanamaz bir üstünlüğe sahip olan camın bu sektörlerin ihtiyacını karşılaması ve farklı uygulamalarda kullanım alanının genişletilmesi, yüksek mukavemet gösteren güvenilir bir malzeme olması halinde mümkün olmaktadır. Bu sebeple cam malzemelerin mekanik özelliklerinin geliştirilmesi konusu büyük önem arz etmekte ve günümüzde bu konuda çalışmalar artarak devam etmektedir.

Camın günlük hayatımızda ve teknoloji dünyasındaki kullanımını belirleyen en önemli özelliği mekanik davranışı olup; mekanik dayanımları yüzey özellikleri tarafından belirlenir. Camların yüzeyinde oluşan çatlaklar, üretimi esnasında veya günlük yaşantımızda sıkça karşılaşılan mekanik, kimyasal ve ısı etkileriyle ortaya çıkar. Camın mukavemetini artırmaya yönelik çalışmalar, cam yüzeyine çatlakların oluşmasını ve ilerlemesini engelleyebilecek basma gerilmeleri meydana getirilmesine odaklanmıştır. En yaygın uygulamaya sahip ısıl temperlemenin yanında kimyasal temperleme geçtiğimiz yarım yüzyılda çalışmaların odak noktası haline gelmiştir.

Kimyasal temperleme işlemi, uzun yıllardır optik dalga klavuzu üretimi, cam renklendirmesi ve cama antibakteriyel özellik kazandırılması gibi amaçlar için bilinen bir yöntemdir. Son yıllarda özellikle camların yüzey özelliklerinin geliştirilmesi ve camlara mukavemet kazandırılmasına yönelik uygulamasıyla üzerinde çalışılan bir konu olarak dikkat çekmektedir. Daha önce bahsedildiği üzere bu konuda dünyadaki farklı cam üreticilerinin geliştirdiği çeşitli ürünler ve patentler bulunmasına rağmen; prosesin verimliliği, sıcaklık, süre, banyo bileşimi ve konsantrasyonu, cam bileşimi gibi farklı parametrelere bağlı olarak değiştiği için üzerinde çalışmaların devam ettiği ve her geçen gün yeni gelişmelerin kaydedildiği, patentlerin üretildiği önemli bir araştırma konusudur.

Dünyanın en önemli cam üreticilerinden olan Corning®, kimyasal temperleme yöntemi kullanılarak geliştirilen Gorilla® Glass ürünü ile cam piyasasına farklı bir yön kazandırmış; özellikle elektronik uygulamalarda kullanılan cihaz ekranlarında (Samsung cep telefonu ve tabletleri, Sony televizyonlar ve Acer, Dell, HP ve Lenovo masaüstü bilgisayarlar) önemli bir başarı elde etmiştir. İlk Gorilla® Glass ürünlerinin 2010 yılında kullanılmaya başlanmasının ardından, araştırmalar sürdürülmüş ve kaydedilen ilerlemeler ile neredeyse her yıl yeni bir ürün ortaya çıkmıştır. Kimyasal temperleme yöntemi ile ticarileşen ürünlerin büyük çoğunluğunda, alkali aluminosilikat camlar kullanılmış olup; geliştirilen ürünler genellikle elektronik cihaz panelleri ve ekranları olarak işlev görmektedir.

Anlaşılabacağı üzere oldukça yaygın kullanımda olan kimyasal temperleme işlemi, cam yapısındaki iyonlar ile işlem gördüğü tuz banyosu içindeki iyonların yer değiştirmesi esasına dayanan bir iyon değişim işlemi ile gerçekleştirilmektedir. Yapıya geçen büyük çaplı iyonlar yüzeyde bir basma gerilmesi oluşturarak camların mukavemetinde artış sağlamaktadır. Yöntem, bilinen diğer mukavemetlendirme yöntemlerine kıyasla kolay uygulanabilir oluşu, farklı boyutlarda karmaşık şekilli parçalara uygulanabilmesi, işlem sonrası sonuç ürünün işlenebilmesi, pahalı makina ve ekipmanlara ihtiyaç duyulmaması gibi önemli avantajlara sahiptir.

Tez kapsamında, ticari bir ürün olan ve pek çok farklı uygulamada kullanılan soda kireç camının kimyasal temperleme işlemiyle mekanik özelliklerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Soda kireç camı, iyon değişim işleminin uygulanabilir olduğu aluminosilikat, borosilikat ve alumino borosilikat camlarına göre daha ucuz ve kolay bulunur oluşu ve iyon değişim işlemi için yeterli miktarda alkali iyon içeriği için tercih edilmiştir.

Soda kireç camına saf potasyum nitrat banyosunda uygulanacak iyon değişim işlemi için 4 sıcaklık ve her sıcaklık için 9 süre belirlenmiş, yüksek mukavemetli camların elde edilmesi adına en etkili sonuçların elde edildiği işlem süresi ve işlem sıcaklığı gibi parametrelerin karşılaştırılması üzerinde çalışılmıştır. İşleme tabi tutulmuş ve işlem uygulanmamış camın optik özellikleri, sertlik, çatlak oluşturma davranışı, çizilme ve eğme dayanımları incelenmiş, konsantrasyon profilleri de belirlenerek sonuçlar karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir.

Çalışmalar sonucunda, soda kireç camlarına uygulanan iyon değişim işlemi ile camın ismi geçen tüm mekanik özelliklerinde belirli oranlarda gelişme sağlanmıştır. Gerçekleştirilen karakterizasyonlar sabit sıcaklıkta değişen süre ve sabit sürede değişen sıcaklığa bağlı olarak kendi içinde değerlendirildiğinde, her mekanik test için iyileşme miktarlarında benzer nitelikte tutarlı değişimler elde edilmiştir. Artan süreye bağlı olarak sertlik değerlerinde öncelikle artış daha sonra azalarak sabitlenen değerler gözlenmiştir. Yüksek sertlik değeri gözlenen numunelerin çatlak oluşturma yük sınırları ve eğme mukavemetlerinin yüksek; çatlak oluşturma ihtimalleri ve hasar bölgesi boyutlarının düşük olduğu belirlenmiştir. Sıcaklık artışına bağlı olarak sertlik değerlerinde azalma gözlenirken, çatlak oluşturma yük sınırları ve eğme mukavemetleri azalmış, çatlak oluşturma ihtimalleri ve hasar bölgesi boyutları artmıştır.

Literatür araştırmaları süresince, bu tez kapsamında yapılan karakterizasyon adımlarının hepsini aynı anda içeren ve karşılaştırma yapan başka bir kaynağa rastlanmamıştır. Bu sebeple deneyler sonucunda çok çeşitli açılardan incelenen mekanik özelliklerin karşılaştırmalı yorumlanmasının literatürde özgün değere sahip bir çalışma olacağı düşünülmektedir.

MECHANICAL STRENGTHENING OF SODA LIME GLASSES BY ION EXCHANGE PROCESS

SUMMARY

With rapidly developing technology in our century, glass materials particularly started being used not only as housewares but in many fields such as automotive, architecture, construction, aircraft, optical and aerospace industries, laboratories, energy generation. Glass is the mostly preferred or the only choice for its esthetics and transparency, so to meet the needs of the sector and expand the use in different applications, glasses should be reliable materials with high strength. Therefore, the development concerning mechanical properties of glass materials are of great importance, and today the efforts in this regard continue to increase.

The most important feature of glass, that determines the use of it in our daily lives and in the world of technology, is its mechanical properties. The mechanical strength of glass is determined by its surface property. The flaws that occur on the surface of the glass are due to production processes or the mechanical, chemical and thermal effects encountered in our daily lives. Therefore, studies on glass mechanical strengthening mostly focuses on the suppression of these microcracks by introducing compressive stresses to the glass surface. The stress limits the crack generation and seals them disabling further crack progression. With thermal tempering being the most popular method for generating surface compression, chemical tempering has become the focus of studies in the last decades.

Chemical tempering method is known for many years for purposes as the production of optical waveguides, glass coloring and gaining antibacterial properties to glass. In recent years, the method has also become a popular choice for developing glass strength and improving the surface properties of glass. Although as mentioned earlier, there are a variety of products and patents developed by different glass manufacturers in the world in this regard; there are many ongoing researches on various parameters such as process efficiency, temperature, time, bath composition and concentration and glass composition. It is a field where each day a new development is recorded and patents are produced.

Corning® as one of the world's most important glass producers, has given a different direction to the glass market by developing Gorilla® Glass product produced by chemical tempering method. The product has achieved a major success especially in applications as display screens used in electronic applications (Samsung mobile phones and tablets, Sony TVs and Acer, Dell, HP and Lenovo desktops). After the first Gorilla® Glass products first introduced in 2010, researches continued to proceed and a new product has appeared almost every year. Corning recently announced a new glass product offering Gorilla® Glass 4 like impact resistance and sapphire like scratch resistance. The majority of the products commercialized by chemical tempering method use alkali aluminosilicate glass; developed products generally serve as electronic equipment panels and screens.

Chemical tempering is realized by the ionic exchange process of the alkali ions in the glass structure with the ions in a molten salt bath it is in contact with. The larger ions incorporated to the surface structure replacing the smaller ions cause local strains thus increase the strength of glass by forming a compressive stress. The method has important advantages compared to other known methods of strengthening; it can be applied easily to complex shaped and very thin (down to 0,5 mm) parts of varying sizes, the resulting product is suitable for machining and the process does not require expensive machinery or equipment.

In the thesis, it is aimed improve the mechanical properties of soda-lime glass by chemical tempering process. Soda lime glass is preferred over other ion exchangeable glasses such as aluminosilicate, borosilicate and alumino borosilicate glasses for being cheaper and easier to purchase as it is a commercial product used in many different applications, and also for containing sufficient amount of alkali ions.

Four temperatures and nine time durations are determined for the application of ion exchange process on soda-lime silicate glasses, using pure potassium nitrate salt bath. The investigations are focused on the optimum temperature and duration combination that results in the most efficient amount of mechanical strengthening. Treated and untreated samples are examined and evaluated in terms of their optical properties, hardness values, crack forming behaviors, scratch and bending strengths, and the results were evaluated together with the surface and bulk ionic concentration changes. Study results of the soda lime glass by ion exchange operation applied to said glass show all mechanical properties improvement has been achieved in specific proportions.

In experimental studies, soda lime silicate glasses are immersed in pure potassium nitrate salt baths in stainless steel tanks. As the glass transition of soda lime glass was determined to be 549°C, process parameters are applied as 425°C, 450°C, 475°C and 500°C temperatures accordingly and 0,5 , 1, 2, 4, 8, 12, 16, 20, 24 hours for each temperature. A total of 36 ion exchanged glass samples are produced. The efficiency of ion exchange process was determined by weight measurements, assuming an increase after process as potassium ions incorporated have larger ionic diameters than sodium ions leaving. Further characterization steps were realized on 6 samples to investigate the effect of time and temperature variance on results, chosen as 425°C for 1, 4 and 16 hours and 450°C, 475°C and 500°C for 16 hours.

The optical property changes of samples after ion exchange were measured by UV-Vis Spectrophotometer. For the mechanical characterization, samples were analyzed for their Vickers microhardness, indentation induced crack formation load limits, cracking probabilities and deformation zones using Shimadzu HMV-G21 Vickers Instrument, scratch resistance tests applied in CSM depth sensitive nano hardness ve scratch test instrument and four-point bending tests were applied to determine the strength by using Shimadzu Universal Testing Instrument. Surface potassium ion concentration and concentration profile were investigated by EDS and Linescan EDS analysis.

The results of experimental studies revealed that compared to unprocessed reference sample, ion exchange process improved the microhardness, indentation induced crack formation load limit, cracking probability, scratch resistance and strength of glass samples for all temperatures and time durations. The improvement amounts change with changing temperature at constant durations and also with changing time at constant temperature.

Results of all 36 samples revealed that for all temperatures, increasing the time of ion exchange process resulted in increasing hardness up to a maximum value and then after a certain duration the values descended to become stabilized. Investigations on selected samples showed that, along with high hardness, crack formation load limit and bending strength also increased and accordingly crack formation possibility and deformation zone have decreased. For each duration, hardness values have decreased with increasing temperature. Accordingly, crack formation load limit and bending strength also decreased, crack formation possibility and deformation zone have increased.

There was no significant optical transmittance difference of the samples before and after the ion exchange process. Concentration profiles obtained by linescan EDS analysis revealed a stable decrease of potassium concentration from surface to bulk, up to 60 μm depth.

During the literature investigations, no source was found that includes and compares these characterization steps all at the same time, as done in this thesis. Therefore the comparative interpretation of the mechanical test results examined from various angles are thought to be essential contributions to literature.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Bulunduğumuz yüzyıl içerisinde her alanda büyük bir hızla gelişen teknoloji, beraberinde üstün performans gösteren malzeme ihtiyacını da doğurmuştur. Cam; şeffaflığı, sertliği, kimyasal ve şekilsel kararlılığı, şekillendirilebilirliği ve düşük fiyatı sebebiyle binlerce yıldır insanlığın en çok kullandığı malzemeler arasında yerini almıştır. Gelişen teknoloji ürünleri arasında bu özellikleri sebebiyle oldukça yaygın kullanım alanı bulan cam malzemelerin mekanik performanslarına ait beklentiler ve araştırmalar da bu süreç içerisinde artmıştır. Cam, yapısı nedeni ile metaller gibi kalıcı deformasyona izin vermeyen mekanik özelliklere sahiptir. Bu özellik nedeni ile cam; kırılma tokluğu düşük, kütsel mekanik dayanımı yüksek olmakla birlikte yüzey hatalarına aşırı derecede duyarlı, kırılğan ve kırıldığında yaralanmalara yol açabilen bir malzemedir. Camların yüzeyinde oluşan bu hatalar ise günlük yaşantımızda sıkça karşılaşılan mekanik, kimyasal ve ısı etkilerle ortaya çıkar. Camın yüzeyinde hemen her zaman bulunan mikro çatlaklar, gerilim uygulandığında plastik deformasyon engeliyle karşılaşmadan hızla ilerler. Camda varolan bir çatlağın ilerlemesi için gereken enerji, çatlağın ilerlemesini başlatmak için gereken enerjiden daha az olduğu için camda başlayan kırılma genellikle orta yerde durmaz, çatlaklar cismin sınırlarına varıncaya kadar ilerlemeye devam eder (Varshneya, 2010a; Fu vd., 2013; Gy, 2008; Sglavo vd, 2001; Jannotti vd., 2011; Sglavo vd., 2014).

Cam malzemelerin fiziksel ve mekanik özelliklerinin değiştirilmesi ve iyileştirilmesi, bulk cama veya cam yüzeyine çeşitli işlemler uygulanarak gerçekleştirilebilmektedir (Karlsson, 2012). Büyük oranda yüzey özellikleri tarafından belirlenen mekanik dayanımı geliştirmek adına yapılan çalışmalar, cam yüzeyinde basma gerilmesi yaratma yöntemleri üzerinde yoğunlaşmıştır. Bu yöntemlerden öne çıkanlar ısı temperleme, kimyasal temperleme ve yüzey kristalizasyonu olarak sıralanabilir. Kimyasal temperleme yönteminde, iyon değişim işlemi kullanılarak cam yüzeyine camın yapısında barındırdığı alkali iyondan daha büyük çaplı bir alkali iyon katkılanırlmakta ve bu sayede yüzeyde basma gerilmesi oluşturulmaktadır. İyon

değişimi, difüzyon temelli bir işlem olduğundan sıcaklık ve süre işlem veriminde belirleyici iki erken olarak öne çıkmaktadır. Yöntem; yüzeyde görece daha yüksek basma gerilmesi oluşturmaya, optik bozulmaya sebep olmaması, 0,5 mm civarında inceliğe ve karmaşık şekle sahip camlara dahi uygulanabilmesi gibi avantajlara sahiptir. Özellikle tasarım ve geometrik şeklin, camın ısı temperlenmesine imkan sağlamadığı mimari ve mobilya sektörü gibi alanlarda kimyasal temperleme uygulaması en çok kullanılan yöntem haline gelmesi muhtemeldir (Karlsson, 2012). Kistler, Acloque ve Tochon tarafından 1962’de keşfedilmesinden bu yana üzerinde hala aktif çalışmalar sürdürülen kimyasal temperlenmiş camların; uçak kokpitleri, hızlı tren ön camları, fotokopi makineleri, akıllı telefonlar ve televizyonlar gibi elektronik aletlerin ekranları, şeffaf zırhlar, kasırğa dayanımlı binaların camları ve güneş panelleri gibi çok çeşitli alanlarda kullanılmasına olanak sağlamıştır (Varshneya, 2010a; Fu vd., 2013; Gy, 2008; Sglavo vd, 2001; Jannotti vd., 2011; Sglavo vd., 2014; Varshneya, 2010b; Kurkjian vd., 2010; Wu vd., 2011; Smedskjaer vd., 2011; Jannotti vd.. 2012; Karlsson, 2012; Jannotti vd., 2014).

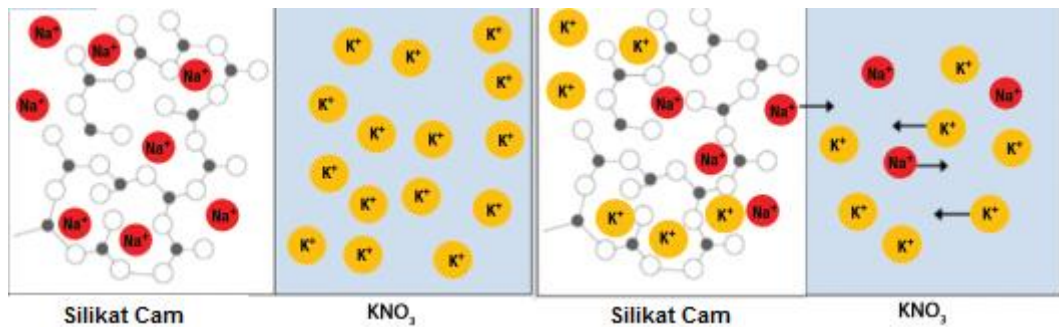
Dünyanın en önemli cam üreticilerinden Corning[®], Schott ve Asahi’nin sırasıyla Gorilla[®] Glass, XensationTM ve DragontrailTM ürünleri, özellikle cep telefonu ekranlarında kullanılan kimyasal temperleme ile üretilen camların güncel kullanımında öne çıkan örneklerdir.

Bu tez çalışması kapsamında, Corning[®] 2947 soda kireç camlarına iyon değişim işlemi uygulanarak kimyasal olarak güçlendirilmiş camların elde edilmesi amaçlanmıştır. Soda kireç camı, herkes tarafından kolay erişilebilir ve görece ucuz olması sebebiyle tercih edilmiştir. Sıcaklığın ve sürenin nihai mekanik özelliklere etkisini incelemek için 4 farklı sıcaklık ve 9 farklı sürede, toplamda 36 numune üretilmiştir. Alkali iyon kaynağı olarak KNO₃ tuz banyosu kullanılmıştır. İyon değişim işlemi sonrası cam numuneler mekanik özelliklerindeki değişimlerin belirlenmesi amacıyla sertlik, indentasyona bağlı çatlak oluşum davranışı, çizilme ve eğme dayanımı açısından incelenmiş ve sonuçların cam yüzeyinde yapıya katılan potasyum iyonu miktarı ve konsantrasyon profili ile bağlantısı incelenmiştir.

2. İYON DEĞİŞİM İŞLEMİ

Yüzey bileşimini değiştirmek adına uygulanan en kolay yöntemlerden biri iyon değişim işlemi olarak öne çıkmaktadır. Difüzyon prensibine dayanan iyon değişim işlemi ile camların mekanik, fiziksel, optik, kimyasal vb. özelliklerini değiştirmek mümkün olmakla birlikte en yaygın kullanım amacının mekanik özelliklerin geliştirilmesi olduğu söylenebilmektedir (Karlsson, 2012).

İyon değişim işlemi, camın yapısında bulunan serbest alkali iyonlar ile, yapıya kazandırılması istenen ve farklı bir çapa sahip alkali iyonların, cam geçiş sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda belirli sürelerde karşılıklı difüzyon ile yer değiştirmesine dayanmaktadır. Bu süreçte, Şekil 2.1’de temsili olarak bir soda kireç camı için sodyum ve potasyum iyonları ile gösterildiği üzere nitrat tuzu banyosundaki alkali iyonlar ile cam yüzeyindeki alkali iyonlar difüzyon yoluyla yer değiştirmektedir. Difüzyonun başlaması için gerekli olan itici güç, çoğunlukla sıcaklık etkisi ile sağlanırken, elektrik alan, mikrodalga veya radyasyon gibi kaynaklar da difüzyona itici güç olarak kullanılabilir. (Varshneya, 2010a; Sglavo vd., 2014; Varshneya, 2010b; Fu vd., 2013; Wu vd., 2011; Karlsson, 2012; Ramaswamy vd., 1988; Gy, 2008; Tyagi vd., 1998).



Şekil 2.1: İyon değişim işleminde yer değiştiren iyonların şematik gösterimi (Lee, 2013).

Literatürde iyon değişim işlemini konu alan çalışmalar yoğun olarak silika esaslı camları içermektedir. İyon değişim işleminin gerçekleştirilmesi için camın belirli bir oranda alkali iyon içermesi gerekmez. Bileşimleri itibariyle özellikle

aluminosilikat, borosilikat, alminoborosilikat ve soda kireç camlar iyon değişiminin uygulanabilir olduğu ve üzerinde en çok çalışmanın bulunduğu 4 cam tipi olarak öne çıkmaktadır. İyon değişimi işlemi farklı uygulamalarda çeşitli amaçlara yönelik olarak kullanılmış olup; literatürde cam yapısındaki Na^+ , Li^+ , K^+ gibi iyonların K^+ , Na^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ag^+ , Tl^+ , Zn^+ veya Cu^+ iyonları ile, Ca^{2+} iyonlarının ise Zn^{2+} , Sn^{2+} , Cd^{2+} ve Pb^{2+} iyonları ile yer değiştirmesi üzerine çalışmalar bulunmakta ve çalışmalarda yer değiştirmesi istenen iyonların ve işlem parametrelerinin doğru tespit edilmesinin çok önemli olduğu belirtilmektedir. İyon değişim işlemi, iyonların karşılıklı difüzyonuyla gerçekleştiğinden sıcaklık ve zamana bağlı olarak farklı sonuçlar elde edilmektedir. İşlem sıcaklığı cam geçiş sıcaklığının 50-200 °C altına kadar inebilmekte, işlem süreleri ise dakikalar ile günler gibi geniş bir aralıkta değişim göstermektedir (Karlsson, 2012; Ramaswamy vd., 1988; Mallick vd., 2005). İyon değişim işlemiyle yapıya katılması istenen iyonlar; nitratlı, sülfatlı, fosfatlı, klorürlü, iyodürlü vb. bileşikler halindeki eriyik veya katı haldeki tuz banyoları şeklinde kullanılmaktadır. Literatürde bu bileşiklerle yapılan iyon değişimine ait çalışmalarda, nitrat banyolarının en verimli ve sorunsuz işlem sürecini sağladığı belirtilmiştir. Diğer bileşiklerin kullanılması halinde oluşabilecek sorunlara klorürlü bileşiklerle çalışmanın zorluğu ve sülfatlı bileşiklerin cam numunelerin yüzeyinde lekeler bırakması şeklinde örnek verilebilir (Karlsson, 2012; Gy, 2008).

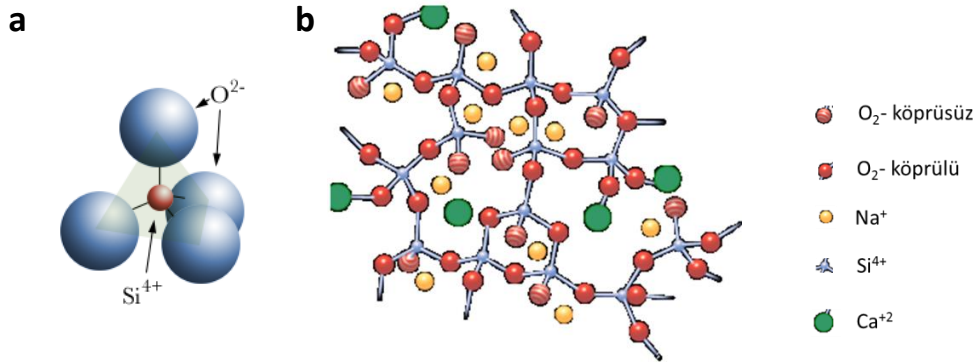
İyon değişim işlemine etki eden faktörler özet olarak;

- (i) Cam Bileşimi
 - (ii) Sıcaklık (Difüzyona ve camın yapısal gevşemesine etkisi)
 - (iii) Süre (Difüzyon)
 - (iv) Cam ve tuz banyosundaki arayüzey özelliği
 - (v) Değişen iyon çifti
- şeklinde sıralanabilir.

2.1 Silikat Cam Yapısı ve İyon Hareketi İlişkisi

Cam, amorf yapıya sahip gevrek bir malzemedir. Silikat camlar, silisyum ve oksijen atomların belirli açılarla oluşturduğu tetrahedraların (şekil 2.2a) düzensiz halde birbirine bağlanarak meydana getirdiği şekil 2.2b' deki gibi bir ağ yapısına sahiptir. Silisyum ve oksijen atomları arasında elastik karakter gösteren son derece güçlü ve yönlü bağlar mevcuttur. Bu bağlar sebebiyle çok yüksek ergime noktasına sahip olan

silikat camların yapısına üretim esnasında NaO ve CaO gibi düzenleyici oksitler katılmaktadır. Bu oksitler Si ve O atomları arasındaki bağları belirli miktarda kırıp ergime noktası düşürmektedir. Ara oksit olarak adlandırılan Al_2O_3 veya farklı alkali metal oksitleri belirli miktarda içeren camlarda köprü yapmamış oksijen atomlarının sayısı azalmaktadır. Camın ağ yapısını bozan tüm bu etkiler sonucu oluşan boşluklar ve serbest alkali iyonlara etki eden elektronegatif etkilerin azalmasıyla iyonların hareket kabiliyeti artmakta, difüzyonun kolaylaşmakta ve iyon değişimin işleminde daha verimli sonuçlar elde edilmektedir (Gy, 2008; Karlsson, 2012). Özellikle Na^+ ve K^+ gibi monovalent olan alkali iyonlar yapı içerisinde difüzyon veya elektrik potansiyeli gibi etkilerle hareket edebilmektedir. Yapının güçlü Si - O bağlarını içeren kısmı, iyon değişiminde yer alan tüm hareketli iyonların difüzyonu boyunca (Tg altında) görece olarak stabil kalabilmektedir.



Şekil 2.2: Silikat camların yapısı a) Si-O tetrahedra yapısı b) Ağ yapısı.

Kistler 1962 yılında iyon difüzyonu konusunda yaptığı çalışmalarda, camın Si-O bağlarından oluşan ağ yapısındaki boşluklardan kaynaklı yollar barındırdığını ve iyonların bu yollar aracılığıyla camın yapısında zarar vermeden kolaylıkla difüze olabildiğini belirtmiştir. Greaves'in EXAFS çalışmaları ve Frichat ve diğ.'ne ait AFM ölçümleriyle daha sonraki yıllarda bu teoriyi onayladığını aktarmıştır. Difüzyon konusu 3.2.2.3 bölümünde detaylı olarak anlatılmıştır.

3. CAMLARIN MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ

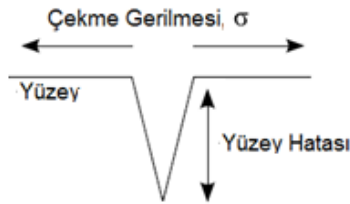
Cam yüzeyinin çekme gerilmelerine maruz kalması halinde yüzeyinde bulunan çatlaklar hızlı bir şekilde yüzeyden merkeze doğru ilerlemekte, yeni çatlaklar oluşmakta ve sonuç olarak camın kırılmasına sebep olmaktadır. Yoğun bir üretime sahip olan silikat camın kullanım alanları, mukavemetini düşüren bu gibi fiziksel özellikleri sebebiyle oldukça sınırlanmaktadır. Camın zorlu yüklenme koşullarında dahi güvenle kullanılabilir bir malzeme olabilmesi, mekanik performansının geliştirilmesine bağlı olup bu konuda yapılan çeşitli çalışmalar ve yöntemler mevcuttur. Bu çalışmalar arasında güncel olarak öne çıkan yöntemin kimyasal temperleme olduğu söylenebilir.

3.1 Silikat Cam Yapısının Mekanik Davranışa Etkisi

Silikat camların yapısı anlatılırken bahsedilen güçlü elastik Si-O ağ yapısının, ancak çok düşük miktarlarda plastik deformasyona imkan tanınması sebebiyle, gerilme altında atomlar arasındaki yönlü kovalent bağların açılarını değiştiremeden kırılması ile çatlaklar oluşturmaktadır. Bu sebeple cam gevrek bir malzemedir. Şekil 3.1’de görülen oluşmuş çatlakların uçlarındaki yoğunlaşmış enerjiler daha fazla atomik bağın bir yön boyunca kırılmasına sebep olarak çatlakların ilerlemesine ve camın kırılmasına sebep olur. Cam kompozisyonunun da camın mukavemeti üzerine etkisi bulunmaktadır. Saf SiO_2 ham maddeden oluşan camların en yüksek mukavemete sahip olduğu bilinirken, güçlü elastik Si-O ağ yapısının içine gömülmüş halde monovalent ve divalent atomlar bulunması halinde Si-O bağlarının belirli miktarda parçalanmasına sebep olduğundan cam mekanik açıdan zayıflamaktadır. Özellikle camın ergime noktasını düşürücü etkisi olduğundan yüksek miktarda kullanılan sodyum oksit oranı arttıkça, camın mukavemetinin azaldığını bilinmektedir. Cam, üretimi sırasında maruz kaldığı ortam koşullarından veya fiziksel etkilere dolayı da yüzeyinde çatlaklar/hatalar barındırabilmektedir.

Tüm bu bilgilerden yola çıkarak, camın yüzeyinde bulunan çatlakların oluşması ve ilerlemesini engelleyerek camı kırılmalara karşı dirençli yapmak mümkündür.

Malzemenin mukavemeti, atomlar arası bağ kuvvetleri ile ilgilidir ve çekme tipi gerilme yüklemelerine karşı dayanım miktarı olarak ifade edilebilir. Si-O kimyasal bağlarının kuvveti göz önüne alındığında, silikat camların teorik olarak 7000 MPa civarında bir mukavemete sahip olması beklenmektedir. Ancak cam yüzeyi daha önce de belirtildiği üzere, camın üretimi esnasında veya sonrasında maruz kaldığı fiziksel etkiler sebebiyle oluşan, Şekil 3.1’de görüldüğü gibi 10-15 µm derinliğe kadar uzanabilen mikro çatlaklar ve kalıntı gerilmeler barındırmaktadır. Uygulama esnasında cam malzemeler teorik mukavemetlerinin %1’i civarındaki 35-70 MPa’a kadar azalan mukavemet değerleri gösterebilmektedirler (Karlsson, 2012). Bu durum, cam malzemelerin kırılma davranışlarını da direkt olarak belirlemektedir.



Şekil 3.1: Cam yüzeyindeki mikro çatlakın şematik gösterimi (Karlsson, 2012).

Her zaman geçerli olmamakla birlikte, atomlar arası yüksek bağ kuvveti; yüksek elastik modül, yüksek ergime sıcaklığı ve düşük ısı genleşme katsayısı ile açıklanabilir.

Malzemelerde teorik mukavemet değerini veren formül (3.1):

$$\sigma_{teorik} = \left[\frac{\gamma E}{a_0} \right]^{1/2} \quad (3.1)$$

Bu formüldeki teorik değerler E, elastik modül, a_0 , iz diyagonal boyu ve γ , yüzey enerjisi olarak yer almaktadır. Bu denklem yardımıyla hesaplanan teorik mukavemet değerlerinin 40 GPa gibi çok yüksek seviyelere ulaşabildiği belirtilirken, pratik uygulamalarda tespit edilen cam mukavemeti değerleri 50-150 MPa arası değişiklik göstermektedir. Bu da yaklaşık olarak teorik değerin 400’de birine denk gelmektedir. Bu büyük farkın sebepleri araştırılmış ve sonuçta camdaki yüzey hataları da dikkate alınarak gevrek cam malzemelerde kırılmayı açıklayan Griffith (1921) kuralı ortaya çıkmıştır. Kurala ait denklem, malzemenin barındırdığı enerjilerin ve yüzey hatalarının mukavemeti ve kırılmayı nasıl etkilediğini ifade etmektedir. Griffith,

camın boyu uzadıkça mukavemetinin azaldığını belirtmiş ve bu durumun cam yüzeyinde hataların bulunma olasılığının artışından kaynaklandığını ifade etmiştir. Bu durum camlardaki teorik mukavemet ile gerçek mukavemet arasındaki farklılığın başlıca nedeni olarak yorumlanmış ve bu fark üretim sırasında veya sonrasında oluşan yüzey hatalarına bağlanmıştır. Camın kırılmadan dayanabileceği gerilmeyi gösteren Griffith denklemi (3.2) (Gören, 2013):

$$\sigma_{teorik} = \left(\frac{2\gamma E}{\pi c} \right)^{\frac{1}{2}} \approx \left(\frac{E\gamma}{c} \right) \quad (3.2)$$

Denklem, kırılmaya sebep olan gerilme miktarının, camda bulunan çatlak boyu ile olan ilişkisini ifade etmektedir. Irwin, Griffith'in çalışmalarına ek olarak, çatlak uzunluğu $2c$ olan ve P yükü uygulanan malzemede çatlak ilerleme kuvvetini (G) dikkate almıştır. G , çatlak boyu ile ortaya çıkan elastik şekil değiştirme enerjisidir, yani çatlak boyu birim yüzeyde ilerlemesi için gerekli enerji miktarının göstergesidir. Bu enerji kritik bir değere ulaştığında (G_c) çatlak hızla ilerleyecektir. Bu durumda Griffith eşitliği (3.3):

$$\sigma = \left(\frac{EG_c}{\pi c} \right)^{1/2} \quad (3.3)$$

$G_c = 2\gamma$ olup kırılma için gerekli toplam işi göstermektedir. Irwin ve diğ.'nin gevrek kırılma üzerine yaptıkları çalışmalarında çatlak boyu ucunda bulunan gerilme durumunu göz önüne alarak çatlak ucu civarında bulunan gerilmelerin hesaplanmasında gerilim şiddet faktörü parametresini (K_I) geliştirdikleri belirtilmektedir (Gören, 2013). K_I , uygulanan gerilmenin çatlak boyutunun, şeklinin ve bir geometrik faktörün fonksiyonudur (3.4).

$$\sigma(\pi c)^{\frac{1}{2}} = (EG_c)^{\frac{1}{2}} \quad (3.4)$$

Denklemde $\sigma(\pi c)^{\frac{1}{2}}$ terimi gerilim şiddet faktörü (K_I) olarak tanımlanmakta ve belirli bir değere ulaştığında (K_{Ic}) kırılma gerçekleşmektedir (3.5). Bu özellik malzemenin kırılma tokluğu olarak adlandırılmaktadır.

$$K_{Ic} = (EG_c)^{\frac{1}{2}} \quad (3.5)$$

Gerilim şiddet faktörü (K_I) yalnız gerilim durumu ve çatlak geometrisiyle ilgili bir parametre olup, malzemenin özelliğine bağlı değildir. K_{Ic} ise malzemenin özelliğiyle ilgili bir parametredir. Malzemenin kırılması için gerekli şart (3.6) gereğince sağlanmaktadır (Gören, 2013):

$$K_I = K_{Ic} \quad (3.6)$$

3.2 Camların Mekanik Güçlendirilmesi İçin Kullanılan Yöntemler

Cam gibi gevrek malzemelerin mukavemet dağılımı mühendislik kullanımı açısından büyük önem taşımaktadır. Camın pratikteki mukavemetini arttırmak için yapılan çalışmalar, çeşitli yazarlar tarafından temel olarak iki teoriye dayandırılmıştır. Birincisi yüzeyde var olan çatlakları yok etmek veya kaplamak, ikincisi ise yüzeyde çekme gerilmelerine üstün gelecek basma gerilmeleri oluşturup, oluşabilecek çatlakların ilerlemesini zorlaştırarak camın mukavemetini arttırmak olarak özetlenebilir. Varshneya'nın (2010a) camın mukavemetini arttırmaya yönelik sunduğu çözümlerden bazıları; üretim esnasında yüzey hatalarının miktar ve boyutunun azaltılması (K_1 azaltmak), çatlak çevresindeki bölgeleri kontrol altına alma, çatlak oluşumuna sebep olan yüzey aşınmasını azaltmak adına polimerik kaplamalar uygulamak yüzeyde basma gerilmesi yaratmak olarak sıralanabilir. Bartholomew (1980) da yapılan çalışmaları iki gruba ayırmıştır: camın yüzey hatası olmadan üretilmesi ya da yüzey hatalarının ilerleme mekanizmalarının durdurulması olarak belirlenmiştir. Ateşle parlatma ve kimyasal dağlama teknikleri cam yüzeyinde bulunan hataları yok ederek ya da azaltarak, geçici bir mukavemet artışı sağlamaktadırlar. Bartholomew tarafından bahsedilen ikinci yaklaşım ise, günümüzde kullanılan ve yüzeyde belirli gerilimler oluşturularak, çatlakların ilerlemesini engelleyen mekanizmalardır. İnce film kaplama, yüzey gerilimi oluşturmak için ısı temperleme veya iyon değişimi ile kimyasal güçlendirme yöntemleri sıralanabilir.

Çizelge 3.1'de, yoğun olarak kullanılan iki yöntem olan ısı ve kimyasal temperlemeyle mukavemetlendirmeye ait karşılaştırma yer almaktadır.

Çizelge 3.1 : Isıl temperleme ile kimyasal temperleme karşılaştırması.

	Isıl Temperleme	Kimyasal Temperleme
Maks. Basma mukavemeti (MPa)	175-400	700-1000
Cam kalınlığı	min. 3 mm	0,5-15 mm
Geometri/şekil	Düzgün şekilli parçalar	Karmaşık şekilli parçalar
Mekanik işleme	Mümkün değil	Uygulanabilir
Optik bozulma	Gözlenebilir	Gözlenmez
Tabaka derinliği	Kalın	İnce (süreyle bağlı)
Ani kırılma	Oluşur	Oluşmaz
İşlem süresi	Kısa	Uzun
Bileşimler	Farklı cam bileşimleri için uygun	Belirli bileşimdeki camlara uygun

3.2.1 Isıl temperleme

Isıl temperleme, camın cam geçiş sıcaklığının (T_g) üstünde bulunan bir sıcaklıktan hızla soğutulması şeklinde uygulanmaktadır. Daha hızlı soğuyan yüzey ile camın iç tarafı arasında ısı genleşme katsayısı farkı oluşması sayesinde yüzeyde basma gerilmesi meydana gelmekte ve camda çatlakların ilerlemesini durduran bir engel oluşturmaktadır. Bu yöntemin uygulanması için ısı genleşme oranının buna izin verecek kadar yüksek olması gerekir. Yüzeyde işlemin uygulandığı kalınlık, göreceli olarak kimyasal güçlendirme ve ince film kaplamalardan daha yüksektir. Kısa zamanda uygulanabilir olması, genel olarak çoğu cama uygulanabilir bir yöntem olması ve göreceli olarak ucuz olması ısı güçlendirme tekniğini en çok kullanılan yöntemlerden biri haline getirmiştir. Ancak ısı temperlenmiş camlarda kesim ve şekillendirmenin mümkün olmamakta, karmaşık geometrik şekle sahip ve ince camlara uygulanamamaktadır.

3.2.2 Kimyasal temperleme

Kimyasal temperleme yöntemi; cam yüzeyinde, camın maruz kaldığı çekme gerilmelerine üstün gelebilecek seviyede bir basma gerilmesi yaratarak çatlak oluşumu ve ilerlemesi sınırlandırma prensibine dayanmaktadır. Yüzeyde ve yüzeyden merkeze doğru giderek azalan yapıda oluşan basma gerilmesi, varolan çatlakların ilerlemesini de engellemektedir (Varshneya, 2010a; Fu vd., 2013; Gy, 2008; Sglavo vd, 2001; Jannotti vd., 2011; Sglavo vd., 2014). Kimyasal temperleme yönteminde iyon değişim işlemi kullanılmakta; cam yüzeyine, camın kendi

yapısındaki serbest iyonlardan daha büyük çapa sahip iyonlar katkılandırılarak basma gerilmesi oluşturulmaktadır.

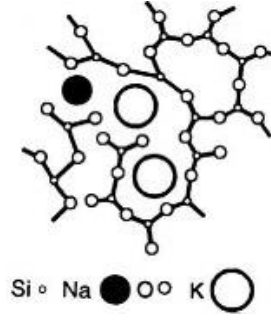
Kimyasal temperleme işlemiyle cam yüzeyinde oluşturulan basma gerilmesinin büyüklüğü ve camın mukavemetindeki iyileşme miktarı; sertlik, kırılma tokluğu, çizilme ve eğme dayanımı gibi değişen mekanik özellikleri üzerinden incelenebilmektedir. (Jannotti vd., 2011; Karlsson, 2012; Kese vd., 2004; Tóth vd., 2004; Kese vd., 2003)

Kimyasal temperlemeden ilk bahseden kişiler olarak, 1949 yılında cama sülfürizasyon gerçekleştirilen bir çalışmada iyon değişimi ile güçlendirmeden de bahseden Douglas ve Isard ile 1957 yılında $\text{Li}^+ - \text{Na}^+$ arasında gerçekleştirilen bir iyon değişim işleminden bahseden Hood ve Stokey gösterilebilir. İyon değişim işlemi ile kimyasal temperleme uygulamasında en yaygın kullanıma sahip olan iyon çifti potasyum ve sodyum ($\text{K}^+ - \text{Na}^+$) ise ilk olarak 1962 yılında Kistler'in yaptığı çalışmada kullanılmıştır (Karlsson, 2012).

Yöntem, bilinen diğer mukavemetlendirme yöntemlerine kıyasla kolay uygulanabilir oluşu, farklı boyutlardaki karmaşık şekilli parçalara uygulanabilmesi, işlem sonrası ürünün işlenebilmesi, pahalı makina ve ekipmanlara ihtiyaç duyulmaması gibi önemli avantajları nedeniyle tercih edilmektedir.

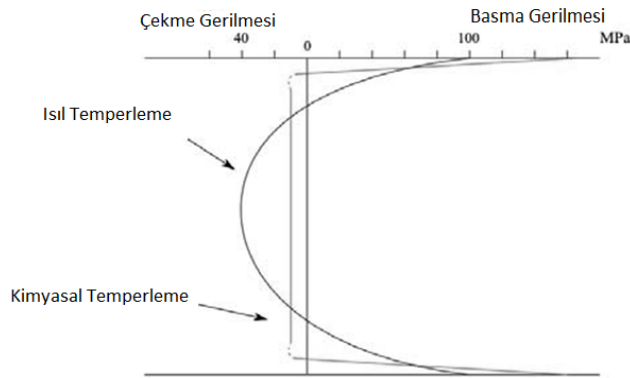
Alkali iyon içeren camlara uygulanabilmesi, yüksek sıcaklık ve sürelerle ihtiyaç duyulması ve pahalı sayılabilecek bir yöntem oluşu tercih edilmemesine sebep olacak özellikler olarak sıralanabilir.

Kimyasal temperleme amacıyla yapılan iyon değişim işleminde basma gerilmesi oluşturan mekanizmanın, Şekil 3.2'de yine temsili olarak potasyum iyonlarının yapıdaki sodyum iyonlarının yerini almasıyla gösterildiği üzere camın yüzey yapısına yeni katılan görece büyük çaplı iyonları yüzey yapısındaki boşluklara yerleşmesi/birikmesi/sıkışması olduğu ifade edilmektedir. Cam, ancak maruz kaldığı çekme gerilmeleri camın yüzeyindeki basma gerilmesine üstün geldiği durumlarda çatlak ilerlemesi sebebiyle kırılarak hasar görmektedir (Varshneya, 2010a; Sglavo vd., 2014; Gy, 2008; Varshneya, 2010b; Kurkjian vd., 2010; Fu vd., 2013; Karlsson, 2012; Fischera vd., 2000).



Şekil 3.2: Yüzey yapısındaki boşluklarda biriken/sıkışan iyonlar (Varshneya,2010b).

Camın mekanik özelliklerindeki iyileşme, iyon değişim işlemi ile katkılanırlan iyonların difüzyon derinliğine, yüzeyde meydana getirdikleri basma gerilmesi miktarına ve yüzeyden merkeze doğru oluşan basma gerilimi profiline bağlıdır. (Varshneya, 2010a; Fu vd., 2013; Gy, 2008; Sglavo vd, 2001; Jannotti vd., 2011; Sglavo vd., 2014). İki yüzeyi de iyon değişim işlemine tabi tutulmuş bir cam numunenin kesiti boyunca meydana gelen gerilme profili, merkezdeki dengeleyici çekme gerilmelerini de içeren bir gösterim ile Şekil 3.3'te verilmiştir. Isıl temperleme ile oluşan basma gerilmesi, kesitin merkezine doğru ilerlendikçe yerini parabolik olarak değişen çekme gerilmelerine bırakmaktadır. Kimyasal temperlemede ise merkezde oluşan dengeleyici çekme gerilmeleri camın iki yüzü arasında homojen bir değer dağılımına sahiptir. Ayrıca yüzeyde daha yüksek basma gerilmesi elde edilmektedir. Yüzeyde oluşan basma gerilmesinin merkezde sıfırlandığı derinlik, işlem derinliği olarak adlandırılmaktadır (Karlsson (2012)).



Şekil 3.3: Çift yüzeye uygulanan ısıl ve kimyasal temperleme işlemleri ile meydana gelen gerilme profilleri (Karlsson (2012)).

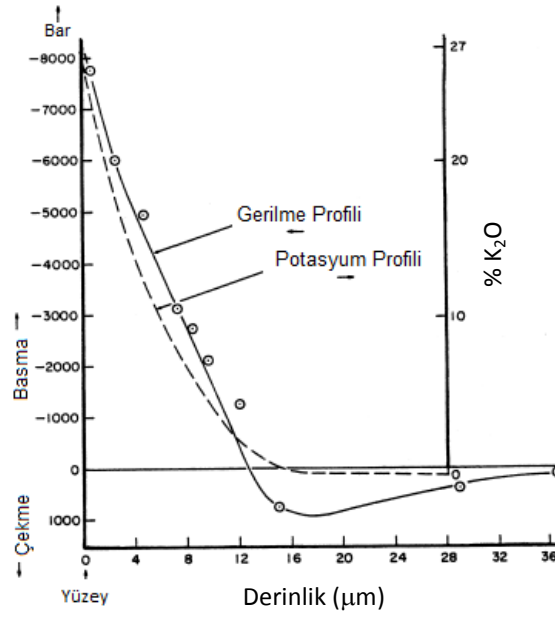
İyon değişimi esnasında ağ yapısına katılan farklı çaptaki iyonlar, işlem öncesinde daha küçük çaplı iyonların bulunduğu alanlara yerleşmiş olacağından, işlem sonrası

cam soğuduğunda yapıyı esnetme veya germe yönünde bir etki yaratmakta ve basma gerilmesi meydana getirmektedirler (Karlsson, 2012).

Silikat camlarda genellikle yapıdaki serbest Na^+ alkali iyonları yer değiştirmektedir. Yüksek alkali iyon içeren camlar ile tuz banyosu arasında daha fazla iyon değişimi ve yüzeyde birikimi gerçekleşeceğinden daha büyük basma gerilmeleri elde edileceği belirtilmektedir.

3.2.2.1 İyon konsantrasyonu – Basma gerilmesi ilişkisi

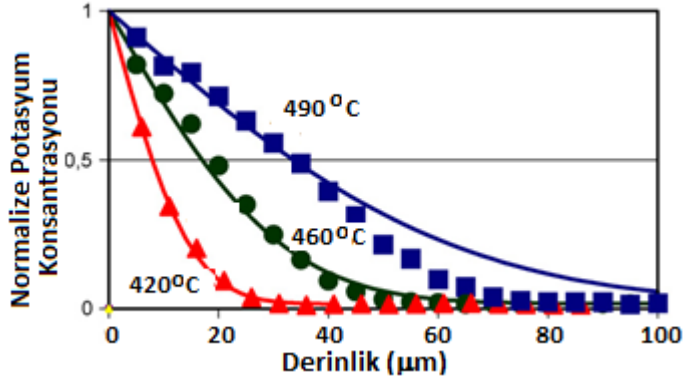
Difüzyonun itici gücünün, karşılıklı difüze olan iyonlar arasındaki konsantrasyon farkı olduğu bilinmektedir. Konsantrasyon farkı ne kadar büyük olursa, karşılıklı difüzyon hızı da teorik olarak o kadar yüksek olacaktır. Soda kireç camı ile yapılan iyon değişim işlemi sırasında, camın yüzeyindeki sodyum iyonları tuz banyosuna geçmekte ve yerine potasyum iyonları gelmektedir. Bu durum banyo ile cam yüzeyi arasındaki potasyum konsantrasyon farkının azalmasına sebep olmakta ve difüzyonu yavaşlatıcı bir etkiye sahip olmaktadır. Aynı zamanda potasyum iyonlarının cam yüzey yapısındaki boşluklarda birikmesi, cam yüzeyine difüze olmaya çalışan yeni potasyum iyonlarına fiziksel olarak daha az olanak tanıdığından, mobilitesi azalan iyonların camın merkezine doğru olan difüzyonu yavaşlayacaktır. Bu sebeple, yapıya katılan iyon konsantrasyonunda cam yüzeyinden merkezine doğru azalan bir profil gözlenmesi beklenmektedir (Gy, 2008; Varshneya, 2010b; Karlsson, 2012). Kimyasal temperleme ile elde edilen konsantrasyon profilinde, potasyum miktarının sabitlendiği değer (camın kimyasal temperleme öncesi yapısındaki potasyum miktarına ulaştığı değer), yapıya geçen iyonların nüfuz ettiği derinliği göstermektedir. Bu derinliğin 5-100 μm olduğu, bu yüzden ısı temperlemeye uygun olmayan oldukça ince camların (0,5 mm'ye kadar) dahi kimyasal temperleme yöntemi ile güçlendirilmesinde verimli sonuçlar elde edildiği belirtilmiştir (Karlsson, 2012). İyon değişim işlemi difüzyon mekanizması ile gerçekleştiğinden sıcaklık ve süre hassas değişkenler olup difüzyon derinliğine direkt etkileri bulunmaktadır (Varshneya, 2010a; Fu vd., 2013; Gy, 2008; Sglavo vd, 2001; Jannotti vd., 2011; Sglavo vd., 2014).



Şekil 3.4: İyon konsantrasyon profili ile basma gerilmesi profili ilişkisi (Varshneya, 2010b).

Basma gerilmesini oluşturan temel prensip, banyodan yüzeye katılan iyonların yapıyı sıkıştırması olduğundan, gevşeme gerçekleşmeyen durumlarda yüksek iyon konsantrasyonuna sahip bölgelerde yüksek basma gerilmesi meydana gelmesi beklenmektedir. Tuz banyosundan cama nüfuz eden iyonların yüzeyden merkeze doğru azalan konsantrasyon profili ile basma gerilmesi profili Şekil 3.4'te görüldüğü gibi benzer bir davranış sergilemektedir. İyon konsantrasyonu yüzeyde en yüksek değerde olan camlarda bu profilin elde edilmesi beklenmektedir. İyon değişim işlemi uygulanırken bileşim, sıcaklık ve süre gibi parametrelerinin optimize edilmeye çalışılmasındaki en önemli hedef bu uyumlu profili elde etmek olarak ifade edilebilir. (Varshneya, 2010b).

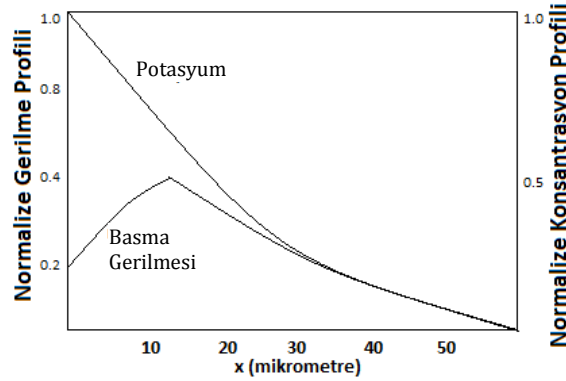
72 saat sabit sürede farklı sıcaklıklarda uygulanan bir iyon değişim işlemine ait derinliğe bağlı normalize konsantrasyon değişim grafiği Şekil 3.5'de verilmiştir. Artan sıcaklık ile aynı derinlikte daha yüksek iyon konsantrasyon değerlerine ulaşıldığı tespit edilmiştir (Gy, 2008).



Şekil 3.5: 72 saat iyon değişim işlemi sonrası derinliğe bağlı normalize potasyum konsantrasyonu değişimi (Gy, 2008).

3.2.2.2 Viskoelastik gevşeme

Cam geçiş sıcaklığına yaklaşan sıcaklıklarda veya olması gerekenden daha uzun sürelerde uygulanan işlemlerde, cam yüzeyinde viskoelastik ve/veya yapısal gevşeme meydana gelmesi ihtimali doğmaktadır. Gevşemeye maruz kalan cam yüzeylerinde, konsantrasyon profili değişmezken, maksimum basma gerilmesi camdaki gevşeme miktarına bağlı olarak Şekil 3.6'da görüldüğü üzere yüzeyin altındaki bir noktada gözlemlenebilmektedir (Varshneya, 2010b). Bu nedenle kimyasal temperleme işleminde farklı tipte ve bileşimdeki camlar için farklılık gösteren iyon değişim parametrelerinin doğru belirlenmesi çok önemlidir.



Şekil 3.6: Viskoelastik gevşeme sonrası iyon konsantrasyonu basma gerilmesi profili (Varshneya, 2010b).

3.2.2.3 Difüzyon

Camın yüzeyinde gerçekleşen iyon değişim işleminde, tuz banyosundan cam yüzeyine ve cam yüzeyinden tuz banyosuna karşılıklı bir iyon difüzyonu söz konusudur. Dolayısı ile işlemin verimi cam bileşimi, sıcaklık ve süre ile doğrudan ilişkili olmaktadır. İyon değişim işlemi uygulanmış camın kesiti üzerinde yüzeyden

merkeze doğru ilerlerken alkali iyonların derinliğe bağlı konsantrasyon değişimi, (3.7)'de yer alan İkinci Fick Difüzyon Kanunu ile ifade edilebilmektedir (Gy, 2008; Sglavo, 2012; Karlsson vd., 2010a; Leboeuf vd., 2013; Karlsson vd., 2010b). Elektonegatif etkiler de dikkate alındığında Nernst-Plank denklemleri de difüzyon mekanizmasını açıklamakta kullanılabilmektedir (Sglavo, 2012) .

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D_K}{1-\alpha c} \left[\left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) + \frac{\alpha}{1-\alpha c} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)^2 \right] \quad \alpha = 1 - \frac{D_K}{D_{Na}} \quad (3.7)$$

İkinci Fick Kanunu bağıntısı bir sodyum- potasyum iyon değişimi için ele alınırsa; x difüzyon derinliği ve D_{Na} ve D_K iyonik difüzyon katsayılarıdır. Başlangıç koşullarında $C(x,0) = 0$ ve sınır koşulları olarak $C(0,t) = 1$, $C(\infty, t) = 0$ seçilmektedir. İyonların difüzyon katsayılarının bölgesel konsantrasyonlarına yüksek oranda bağlı olduğu belirtilmektedir (Gy, 2008) .

İyon değişim yöntemiyle mekanik güçlendirmeyi anlamak için öncelikle yüzeye difüze olan iyonların derinliğe bağlı konsantrasyon profilinin, difüzyon katsayılarının ve aktivasyon enerjilerinin bilinmesi gerekmektedir (Karlsson vd., 2010b). Yer değiştiren iyonlar farklı difüzyon katsayılarına sahip olduğundan, karşılıklı bir difüzyon katsayısı belirlenmektedir (Karlsson vd., 2010a). Bu durumda İkinci Fick Kanunu ifadesi sadeleşerek (3.8) haline getirilebilir.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (3.8)$$

Doğru difüzyon katsayısı değerine ulaşabilmek, deneysel olarak konsantrasyon profili ölçümü yapmayı gerektirmektedir. Elde edilen konsantrasyon profilinin uyum gösterdiği difüzyon prensibine ait bağıntı tespit edilerek bağıntıdaki karşılıklı difüzyon katsayısının hesabı yapılabilmektedir. EPMA, SEM, Linescan EDS ve SAC teknikleri ile derinliğe bağlı iyonik konsantrasyon değişim profili, SIMS ve EDS teknikleri ile de yüzey iyonik konsantrasyonu tespiti gerçekleştirilebilir (Gy, 2008; Karlsson vd., 2010a; Leboeuf vd., 2013; Karlsson vd., 2010b).

Sadece sodyum ile potasyumun yer değiştirdiği bir iyon değişim işlemini göz önüne alan bir çalışmada, potasyum daha ağır olduğundan işlem sonrası numunede ağırlık artışı beklendiği ifade edilmektedir. Çalışmada farklı sıcaklık ve süreler için elde edilmiş derinliğe bağlı normalize potasyum konsantrasyonu değişim profili Şekil

3.5'te görülmektedir. Düşük sıcaklık ve/veya süre ile yapılan iyon değişim işlemine ait normalize konsantrasyonun derinlik ile değişimini gösteren kırmızı eğri, (3.9)'da görülen hata fonksiyonu eğrisine yakın bir değişim göstermektedir. Bu Bağıntıdaki karşılıklı difüzyon katsayısı, D, konsantrasyondan bağımsız sabit bir katsayıdır (Gy, 2008).

$$C(x, t) = \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad (3.9)$$

Yüksek sıcaklık ve/veya sürelerde yapılan iyon değişim işlemiyle daha derin ve daha yüksek potasyum konsantrasyonuna sahip difüzyon tabakası (Şekil 3.5) elde edilmektedir. Bu koşullara ait normalize konsantrasyon-derinlik ilişkisi (3.7)'ye benzer olup daha karmaşık bir değişim göstermektedir. Bu bağıntıda yer alan karşılıklı difüzyon katsayısının sabit olabilmesi, ancak iyonik difüzyon katsayılarının birbirine çok yakın ve iyonik konsantrasyonlarından bağımsız olması ile mümkün olabilmektedir (Gy, 2008).

Ana cam bileşiminin tek çeşit serbest alkali iyon içerdiği durumlarda, iyonik difüzyon katsayısının iyon konsantrasyonuna büyük oranda bağlı olduğu ifade edilmektedir. Bu sebeple düşük sıcaklık ve kısa süreli iyon değişim işlemlerinde de profilin hata fonksiyonuna uygun olması mümkün gözükmemektedir. [3] Buna rağmen eğer konsantrasyondan bağımsız bir karşılıklı difüzyon katsayısı olduğu kabul edilirse, hata fonksiyonu bağıntısı geçerli olabilecektir. Bu durumda $x_e(t)$ ile $(Dt)^{1/2}$ ve camdaki ağırlık artışı arasında bir orantı olacaktır. Ağırlık artışı, sabit bir karşılıklı difüzyon katsayısı ve bu katsayının sıcaklıkla ilişkisini belirlemek açısından kolay bir çözüm olarak kullanılabilecektir. Bu ilişki Arrhenius bağıntısı ile verilmektedir (3.10) (Gy, 2008).

$$D = D_o \exp \left(\frac{-E}{RT} \right) \quad (3.10)$$

Belirli bir işlem sıcaklığı ve süresi için konsantrasyon profili üzerinden geçerli bağıntı belirlendiğinde, farklı sıcaklıklar ve sürelerde elde edilecek difüzyon tabakasının konsantrasyon profili bu bağıntılar yardımı ile yaklaşık olarak belirlenebilecektir. Ancak yüksek sıcaklıklar ve sürelerde konsantrasyon profili hata fonksiyonu eğrisinden ciddi miktarda farklılık gösterdiğinden, bu fonksiyona bağlı hesaplanan difüzyon tabakası derinliği, gerçekte olandan büyük bulunacaktır. Bu

sorunun, konsantrasyona bağı bir karşılıklı difüzyon katsayısı ve bu katsayının sıcaklıkla ilişkisinin belirlenmesiyle çözülmesi mümkün olmaktadır. Çeşitli iyon değişim işlemlerine ait EPMA konsantrasyon profili analizleri ve Boltzman- Matano metodu birlikte kullanılarak konsantrasyon profiline ait en doğru fonksiyonun tespit edilebildiği literatürde belirtilmektedir (Gy, 2008).

Farklı bir çalışmada; cam potasyum nitrat banyosuna batırıldığında, banyonun içerdiği potasyum miktarı cama geçen miktara göre çok daha fazla olduğundan, sonsuz ve sabit bir kaynak gibi kabul edilmiştir. Bu durumda, difüzyonun yine İkinci Fick kanununa göre gerçekleştiği belirtilmektedir. Başlangıç ve sınır koşulları; $c(x=0, t) = C_0$, $c(x,t=0)=0$, $\partial C/\partial x= 0$ ($x \sim \text{sonsuz}$ ve $t \sim 0$ için) olarak kabul edildiğinde İkinci Fick kanunu (3.11) şeklini almaktadır (Leboeuf vd., 2013).

$$C(x, t) = C_0(1 - \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}) \quad (3.11)$$

C_0 yüzey konsantrasyonudur. Karşılıklı difüzyon katsayısı, D , iyonik difüzyon katsayılarına, atomik oranlara ve iyon konsantrasyonlarına bağlıdır. Difüzyon profili, karşılıklı difüzyon katsayısına ve işlem süresine bağlıdır ve hata fonksiyonunu takip ettiği EDS kullanılarak gerçekleştirilen konsantrasyon profili analizleri ile de desteklenmiştir.

$$D = \frac{D_K D_{Na}}{D_K N_K + D_{Na} N_{Na}} \quad (3.12)$$

Bu teorik ve deneysel uyum, yüzeydeki iyon konsantrasyonunun sabit olduğu durumlarda, dolayısıyla (3.12)'de görüldüğü gibi konsantrasyondan bağımsız sabit bir karşılıklı difüzyon katsayısının belirlenebildiği durumlarda geçerlidir (Leboeuf vd., 2013).

Belirli bir işlem süresi için yapılmış ölçümler ile hesaplamaların uyumu, farklı süreler için karşılıklı difüzyon katsayısı hesabını mümkün kılmaktadır. Karşılıklı difüzyon katsayısı işlem süresi arttıkça azalma gösterdiği belirtilmektedir. İlerleyen difüzyonun yarattığı elektrik alan etkisinin, bu azalmanın sebebi olabileceği ifade edilmektedir. Camın farklı alkali oranlarına veya alumina miktarına sahip olması, karşılıklı difüzyon katsayısını etkilemektedir (Leboeuf vd., 2013).

Difüzyon katsayısını hesaplamak için kullanılan çeşitli yöntemlere diğer iki örnek ise Green ve Boltzmann-Matano yaklaşımlarıdır. Ergimiş tuz banyosuna daldırma şeklinde uygulanan işlemlerde genel olarak Boltzmann-Matano yöntemi kullanılmaktadır. Camın tek yüzeyine tuz tabakası şeklinde uygulanan iyon değişim işlemlerinde ise koşullar değiştiğinden İkinci Fick Kanununa Green'in getirdiği çözüm daha tutarlı sonuçlar vermektedir (Karlsson vd., 2010b). Difüzyon katsayısı hesaplamak için kullanılan, İkinci Fick kanununa bir çözüm yolu olan Green fonksiyonu (3.13)'te verilmiştir (Karlsson vd., 2010b).

$$c = \frac{A}{\sqrt{t}} \exp(-x^2/4Dt) \quad (3.13)$$

A sabit, C bileşenin konsantrasyonu, t süre ve x yüzeyden olan derinliği ifade etmektedir. $\ln C - x^2$ grafiğinin eğimi ile difüzyon katsayısına ulaşmak mümkün olmaktadır. Buradan difüzyon katsayısı hesabı yapılabilmektedir. Bu hesaplar yapılırken katsayının konsantrasyondan ve süreden bağımsız olduğu kabul edilmektedir. t=0 anında, yüzeyde sınırlı ama maksimum miktarda potasyum tuz tabakası olduğu kabul edilmektedir. Matematiksel açıdan tuz tabakasının sonsuz incelikte olduğu ve iyonların difüzyon katsayısının tuzda ve camda aynı olduğu kabul edilmektedir. Green fonksiyonu, difüzyon katsayısının beklendiği gibi konsantrasyona bağımlı olduğu bir ifade kullanılarak geliştirilebilir (Karlsson vd., 2010b).

Difüzyon katsayısının Boltzmann-Matano metoduna göre yapılan hesabında ise (3.14) kullanılmaktadır (Karlsson vd., 2010b). Katsayının konsantrasyona bağımlı ancak süreden bağımsız olduğu, camdaki ve tuzdaki difüzyon katsayılarının ise eşit olduğu kabul edilmektedir.

$$D(c) = -\frac{1}{2t} \frac{dx}{dc} \int_0^c xdc \quad (3.14)$$

Difüzyon katsayısı potasyum konsantrasyonun bir fonksiyonu şeklindedir. Konsantrasyon değişimi, x mesafesinin bir fonksiyonu olarak ifade edilmekte, t difüzyonun süresini belirtmektedir. (3.14) ve analizler yardımıyla tespit edilen konsantrasyon profil ilişkilendirilerek difüzyon katsayısı hesabı yapılabilmektedir (Karlsson vd., 2010b).

İki yaklaşımın aynı anda kullanıldığı hesaplarda boltzmann metodunun daha düşük katsayılar verdiği görülmüştür. Boltzmann metodunun ergiyik tuz banyosu ve Green metodunun tek yüzlü işlem için daha uygun olduğu bir kez daha belirtilmiştir (Karlsson vd., 2010b).

Karşılıklı difüzyon katsayısının, D, basma gerilmesi varlığında azaldığı ve çekme gerilmesi varlığında ise arttığı ifade edilmektedir. Camları eğerek uygulanan iyon değişim işleminde oluşan kalıntı gerilme profilinin asimetrik olduğu deneysel olarak da gözlenmiştir. Difüzyon derinliğinin, çekme gerilmesi altındaki yüzeyde, basma gerilmesi altındaki yüzeye göre daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Bu etki, mevcut gerilme çeşidinin, iyonların difüzyon sırasında cam yapısı içinde yerleştikleri arayer bölgelerinde daralma veya genişlemeye sebep olmasından kaynaklanmaktadır. Difüzyonun hızını etkileyen önemli bir faktör cam yüzeyi olduğundan, yapıya katılan iyonların ilk olarak yüzeyde yarattığı basma gerilmeleriyle difüzyonun yavaşlaması doğal olmaktadır (Varshneya, 2010a; Karlsson vd., 2010a).

Yüksek alumina içeriğinin, silikat şebeke yapısındaki köprü oluşturmamış oksijen sayısını azaltarak serbest alkalilerin hareketini kolaylaştırdığı, dolayısıyla iyonik difüzyon katsayısını artırdığı bilinmektedir. Difüzyonda yer alan iyonların işlem öncesi cam yapısında var olması da karşılıklı difüzyon katsayısını artıran bir etki yaratmaktadır (Gy, 2008; Sglavo, 2012).

Karşılıklı difüze olan iyonlar arasındaki çap farkı küçüldükçe, yer değiştirme hareketi de kolaylaşmaktadır. Lityum-sodyum karşılıklı difüzyon katsayısı sodyum-potasyumun katsayısından büyük olduğundan, lityum içeren camların sodyumla kimyasal olarak güçlendirilmesi sırasında daha düşük sıcaklıklar ve daha kısa sürelerde daha geniş bir difüzyon tabakası derinliği elde edilebilmektedir. Bu sayede viskoelastik veya yapısal gevşemeye uğrama riski en aza indirilmiş olmaktadır (Gy, 2008).

4. LİTERATÜR BİLGİSİ

Cam yüzeyinde oluşturulan basma gerilmesinin büyüklüğü ve camın kullanım alanındaki performansına etkisi; sertlik, kırılma tokluğu, çizilme ve eğme dayanımı gibi gelişen mekanik özellikleri açısından birçok çalışmada incelenmiştir. (Jannotti vd., 2011; Karlsson, 2012; Kese vd., 2004; Tóth vd., 2004; Kese vd., 2003)

Kimyasal temperleme yöntemiyle camın mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi sürecinde değişkenler; kullanılan camın bileşimi, tuz banyosunun bileşimi ve konsantrasyonu, işlem sıcaklığı ve işlem süresi olup bu değişkenlere bağlı olarak elde edilen işlem derinliği, yüzeyde oluşan basma gerilmesi miktarı ve yüzeyden merkeze doğru oluşan basma gerilmesi profili camın mekanik dayanımının belirlenmesinde öne çıkan özellikler olmaktadır. Bu parametrelerin camın performansına olan etkisi; sertlik, indentasyon kırılma tokluğu, çizilme ve eğme dayanımı gibi mekanik özelliklerindeki değişimlerin tespiti üzerinden birçok çalışmada incelenmiştir. Bu konuda yapılan çalışmalar uygulanan yöntem, koşullar ve karakterizasyon çeşitleri açısından derlenerek literatür bilgisi olarak verilmiştir.

Literatürde yer alan çalışmalarda en çok kullanılan cam bileşimleri, yeterli miktarda serbest alkali iyon içeren alüminosilikat, borosilikat ve soda kireç başta olmak üzere silika esaslı camlardır. Bu camlarda iyon değişim işleminde yer alan serbest alkali iyonlar Na^+ , Li^+ ve K^+ olarak sıralanabilir. Çalışmalarda, camın içerdiği alkali iyon cinsine bağlı olarak K_2SO_4 , KI , KCl , Na_2SO_4 , LiCl , LiBr , Li_2SO_4 gibi çeşitli tuzlar denenmesine rağmen işlem verimi açısından yoğun kullanıma sahip tuz banyoları KNO_3 , NaNO_3 , LiNO_3 olarak karşımıza çıkmaktadır. Soda kireç camlar ile yapılan çalışmalarda, iyon değişim işlemi Na^+ - K^+ iyonları üzerinde yoğunlaşmıştır. İyon değişim işlemi, genellikle cam geçiş sıcaklığının 50-200 °C altında gerçekleşmekte ve cam geçiş sıcaklıkları bileşime göre farklılık gösterdiğinden, işlem sıcaklıkları tespit edilen cam geçiş sıcaklıkları gereğince değişkenlik göstermektedir. İncelenen çalışmalarda, tüm cam bileşimleri için çalışılan genel sıcaklık aralığı 370-540 °C olarak gözlenmiştir. Soda kireç camların 550 °C civarındaki cam geçiş sıcaklığı

sebebiyle, işlem 500 °C ve altındaki sıcaklıklarda uygulanabilmektedir. Karşılıklı yer değiştiren iyonların cinsi interdifüzyon hızını direkt olarak etkilediğinden, iyon değişimindeki işlem süreleri kullanılan camın bileşimi ve tuz banyosundaki alkali iyonlara bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Yapılan çalışmalarda 30 dakikadan 400 saate kadar değişen süreler tespit edilmiş olmasına rağmen, yoğun olarak kullanılan işlem süresi aralığı 0,5-24 saat olarak öne çıkmaktadır (Gy, 2008; Varshneya, 2010b; Fu vd., 2013; Mallick vd., 2005; Shen vd., 2004; Tyagi vd., 1998; Toth vd., 2004; Doremus, 1964).

İyon değişim işlemi, büyük çaplı (ağır) iyonların küçük çaplı (hafif) iyonların yerini alması prensibine dayandığından, saf bir tuz banyosuyla uygulanan işlem sonrası numunelerde ağırlık artışı gözlenmesi beklenen bir durumdur. Literatürde potasyum miktarının, camın yüzeyine katılan potasyum iyonlarının teorik olarak yüzeydeki tüm sodyum iyonları ile 1:1 oranında yer değiştirdiği varsayılarak iyon değişimi öncesi ve sonrası ağırlık ölçümlerinden yararlanarak hesaplanabileceği belirtilmektedir (Gy, 2008; Nunzio vd., 2004). Çalışmalarda yapıya geçen iyon miktarları SEM/EDS yöntemi kullanılarak belirlenmiştir.

İşlem görmüş camların yüzeyinde oluşması ve yüzeyden merkeze doğru değişmesi beklenen basma gerilmesi miktarı, birçok çalışmada değişen gerilme seviyeleri ile değişen kırılma açısı ölçümü prensibine dayanan bir yöntem kullanılarak, polariskop, refraktometre veya yüzey gerilmesi ölçüm cihazı gibi cihazlarla belirlenmiştir (Gy, 2008; Fu vd., 2013; Jannotti vd., 2011; Shen vd., 2004). Çalışmalarda, iyon değişim işleminde difüzyonun gerçekleştiği son sınırdaki en yüksek değere sahip olan ve camın merkezine doğru sıfırlanan bir dengeleyici çekme gerilmesi tespit edilmiştir (Varshneya, 2010a). Oluşan basma gerilmesi miktarının; camın bileşimi, kullanılan tuz banyosu, işlem sıcaklığı ve süresindeki değişimlere hassas bir şekilde bağlı olduğu bilinmektedir. İncelenen çalışmalar çerçevesinde; en yüksek yüzey basma gerilmesi değerlerinin, Ion-ArmorTM ticari adına sahip lityum aluminosilikat cama uygulanan iyon değişim işlemi sonucunda 1 GPa mertebesinde elde edildiği, 25 µm derinlikte 300 MPa'a düştüğü ve azalmaya devam ederek sıfırlandığı belirlenmiştir (Jannotti vd., 2011). Soda kireç camına 475 °C- 16 saat uygulanan bir iyon değişim işlemi sonunda yüzeyde 450 MPa basma gerilmesi ve 25-30 µm derinliğe kadar bir basma gerilmesi profili elde edilmiştir (Varshneya, 2010b). Soda kireç camı ile

yapılan farklı bir çalışmada yüzeyde 600 MPa basma gerilmesi ile 80 µm derinlikte bir basma gerilme profili tespit edilmiştir (Gy, 2008).

Kimyasal temperleme sayesinde cam yüzeyinde oluşturulan basma gerilmeleri sertlikte ve elastik modülde değişim meydana getirmektedir. Literatürde bu değişimi belirlemek için cam numunelerin işlem öncesi ve sonrasındaki sertlik değerleri, farklı çalışmalar için değişen süreler ve yükler altında genellikle Vickers mikrosertlik ve/veya nanosertlik ölçümleri ile gerçekleştirilmiştir. Cam bileşimi, banyo bileşimi, sıcaklık ve süre gibi işlem değişkenlerine bağlı olarak yüzeyde elde edilen basma gerilmesi miktarı, sertlikteki değişimlerle ilişkilendirilmiş ve doğru orantılı olduğu gözlemlenmiştir. Basma gerilmesi ile sertlik arasındaki ilişkiyi incelemek için uygulanan diğer bir yöntem; cam numunenin yüzeyinde Vickers ucu ile bir iz oluşturulduktan sonra iz sınırından periyodik aralıklarla nano sertlik ölçümleri alınması şeklindedir. Çekme gerilmesi meydana gelen iz sınırından uzaklaştıkça (gerilme içermeyen bölgelere doğru gidildikçe) sertlikte artış olduğu tespit edilmiştir. Çekme gerilmesinin azaldığı bölgelerde basma gerilmesi arttığı buna bağlı olarak sertlik ve elastik modül değerlerinin de artış gösterdiği belirtilmiştir. Basma gerilmesi profilinin tespiti için de cam kesiti üzerinde yüzeyden merkeze doğru periyodik aralıklarda Vickers sertlik ölçümleri alınan çalışmalar mevcuttur. Alınan ölçümlerde azalan basma gerilmesine karşılık sertlik değerlerinde de azalma meydana gelmektedir. Basma gerilmesi bulunan bölgelerde sertlik ve elastik modüldeki artışın sebebinin, yüzeyin penetrasyona karşı daha dirençli hale gelmiş olmasından kaynaklandığı belirtilmektedir (Jannotti vd., 2011; Jannotti vd., 2012; Karlsson, 2012; Tóth vd., 2004; Kese vd., 2003; Garza-Mendez vd., 2007; Segbi vd., 1992; Shim vd., 2015; Gross vd., 2008; Kese vd., 2004).

Literatür taramasında, iyon değişimi sonrası cam numunelerdeki kırılma tokluğu değişimini belirleyen çalışmalar incelenmiştir. Vickers izi ile çatlak oluşturacak bir yükte yapılan çalışmalarda, yüksek basma gerilmesinin cam yüzeylerinde çatlak oluşumu ve ilerlemesini baskılayarak hesaplanan kırılma tokluğu değerini arttırdığı belirtilmiştir. Basma gerilmesi miktarı yükseldikçe oluşan çatlak uzunlukları azalmaktadır. Literatürde yer alan bazı çalışmalarda iyon değişim işlemi uygulanmış numune yüzeylerine kademeli olarak artan yük uygulama narak çatlak oluşumunun başladığı limit yük belirlenmiş, farklı koşullarda iyon değişimine tabi tutulan

numunelerin limit yükleri üzerinden mekanik davranışlarındaki iyileşme miktarları karşılaştırılmıştır. Çalışmalar kapsamında her numunede sabit yükte eşit sayıda iz oluşturulmuş, çatlama meydana gelen izlerin sayısı toplam iz sayısına bölünerek numunenin o yükteki çatlama ihtimali % olarak hesaplanmıştır. Bu hesaplama farklı işlem koşullarına tabi tutulmuş numunelerin mekanik davranışlarındaki iyileşmenin kıyaslanması için kullanılmıştır. Basma gerilmesinin artması ile çatlak oluşma ihtimalinin azaldığı gözlemlenmiştir (Segbi vd., 1992; Koike vd., 2012; Morris vd., 2004; Fischer vd., 2001; Rocha-Rangel, 2011; Rouxela vd., 2014; Sellappan vd., 2013; Ponton vd., 1989a; Ponton vd., 1989b; Moradkhan vd., 2013; Gross vd., 2013; Hermansen vd., 2013).

Kimyasal temperlemenin camların mekanik özellikleri üzerindeki etkisi, literatürde çizilme dayanımı açısından da incelemiş ve işlemin çizilme dayanımını artırdığı belirlenmiştir. Sabit veya artan yük altında, değişen uzunluklar ve hızlarda çizik testleri uygulanmıştır. Farklı basma gerilmelerine ve mukavemet değerlerine sahip numunelerin çizilme sırasında oluşturdukları çatlak tipleri, yüke bağlı oluşan penetrasyon derinlikleri ve akustik emisyon yüzdeleri karşılaştırılmıştır. Numunenin çizilme dayanımı, aşındırıcı ortamda sergileyeceği mekanik davranışı belirlemektedir (Glaesemann, 2012; Gross vd., 2013; Li vd., 1998; Gross vd., 2012; Bandyopadhyay vd., 2012; Petit vd., 2009; Le Houerou vd., 2003).

Kimyasal temperleme ile cam yüzeyinde oluşan basma gerilmesinin, camların mukavemetinde doğru orantılı olarak 3-4 kata kadar bir artış yarattığı bilinmektedir. Literatür taraması kapsamında, cam numunelerin mukavemet ölçümlerinin üç veya dört nokta eğme, ball impact ve ring-on-ring testleriyle gerçekleştirildiği tespit edilmiştir. Bununla birlikte en yaygın olarak kullanılan yöntemin dört nokta eğme testi olduğu belirlenmiştir (Karlsson, 2012; Kulp, 2012; Glaesemann, 2012).

Kimyasal temperleme işlemi ile ilgili, çok eski yıllardan bu yana gerçekleştirilen çalışmalar ve çok sayıda patent başvurusu bulunmaktadır. Patent hakkı alınan çalışmaların bir kısmında, farklı tip silika esaslı camlar kullanılmış olsa da hakkında en çok çalışma bulunan camlar alkali alüminosilikat camlardır. Kimyasal temperleme işleminin farklı bileşimlerde saf ve/veya ikili olarak kullanılan tuz banyoları ile tek ve/veya çoklu iyon değişim işlemi uygulaması ile gerçekleştirildiği belirtilmiştir. Kimyasal temperleme işlemi, iyonların karşılıklı difüzyonu esasına dayanan bir işlem

olduğu için, gerçekleştirilen çalışmaların büyük bir kısmında işlem sıcaklığı ve süresi gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir (LaCourse vd., 1989; Beall vd., 1989; Forker vd., 1984; Rinehart, 1980; Rinehart, 1977; Lau, 1974; Hara vd., 1973; Mochel, 1973; Plumet vd., 1972; Hammer, 1970; Mochel, 1969; Saunders vd., 1969; Glynn, 1968; Rinehart, 1967; Chisholm vd., 1967; Marusak, 1967; Chisholm vd., 1966; Weber, 1965). Konu hakkında çok sayıda patent bulunmakta olup; 3 adet patentin içeriği detaylı olarak anlatılmıştır.

2012 yılında Corning firması tarafından alınan “Dual Stage Ion Exchange for Chemical Strengthening of Glass” isimli US 8312739 B2 numaralı patent çalışmasında, alkali alüminosilikat camlar esas alınarak iki aşamalı iyon değişim işlemi ile camların kimyasal temperlenmesi üzerine incelemeler yapılmıştır. İlk aşamada, KNO_3 ’a ağırlıkça % 2,5-10 NaNO_3 eklenmesi ile elde edilen banyoda 412 °C’de 270 dakika süre ile işlem gören camlar, ikinci aşamada saf KNO_3 çözeltisi içinde 410 °C’de 120 dakika süre ile iyon değişim işlemine tabi tutulmuştur. İlk aşama sonrası cam yüzeyinde oluşan basma gerilmesinin artan NaNO_3 oranı ile birlikte 710-477 MPa aralığında düşüş gösterdiği tespit edilmiş olup; ikinci aşama sonrası basma gerilmesi değerlerinde 750-765 MPa aralığında artış tespit edilmiştir. Elde edilen değerlerin tek aşamada gerçekleştirilen kimyasal temperleme işlemi sonrası elde edilen basma gerilmesi değerlerine kıyasla yüksek olduğu vurgulanmıştır (Lee vd., 2012).

US 8561429 B2 numaralı, patent hakkı Corning firmasına ait, “Glass with Compressive Surface for Consumer Applications” isimli çalışmasında (2013), çok aşamalı kimyasal temperleme işlemi alkali alüminosilikat camlar kullanılarak gerçekleştirilmiş ve cam yüzeylerde ve/veya yüzeye çok yakın bölgelerde yüksek basma gerilmesinin oluşturulması amaçlanmıştır. Kimyasal temperleme işlemi, KNO_3 ve NaNO_3 tuzları kullanılarak tek, iki ve üç aşamada gerçekleştirilen iyon değişim prosesleri ile farklı sıcaklık ve sürelerde uygulanmıştır. Sonrasında elde edilen camların kırılma davranışları incelenmiştir (Allan vd., 2013).

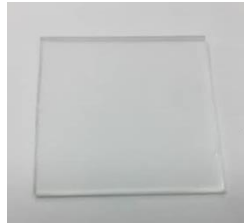
“Down-Drawable, Chemically Strengthened Glass for Cover Plate” isimli, US RE44 869 E numaralı patent (2014) kapsamında, lityum içermeyen farklı bileşimlerdeki alkali alüminosilikat camlarda kimyasal temperleme işlemi üzerinde çalışılmıştır. KNO_3 içeren banyo kullanılarak sabit sıcaklık ve sürede gerçekleştirilen çalışmalar

sonucunda elde edilen camlarda, yapıda bulunan farklı bileşiklerin proses üzerindeki etkileri incelenmiştir. Elde edilen camların genellikle elektronik cihaz ekran ve panellerinde kullanım alanı bulduğu belirtilmiştir (Ellison vd., 2014).

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu tez çalışması kapsamında, Corning® 2947 soda kireç camlarına iyon değişim işlemi uygulanarak kimyasal olarak güçlendirilmiş camların elde edilmesi amaçlanmıştır. Sıcaklığın ve sürenin mekanik özelliklere etkisini incelemek için 4 farklı sıcaklık ve 9 farklı sürede, iyon değişim işlemi gerçekleştirilerek toplamda 36 numune üretilmiştir. Alkali iyon kaynağı olarak KNO_3 tuz banyosu kullanılmıştır. Camlar optik özelliklerindeki değişimin incelenmesi amacıyla görünür bölgede geçirgenlik analizine tabi tutulmuş, iyon değişim işleminin verimi ağırlık ölçümleri ve hesaplamaları ile belirlenmiştir. Yapıya katılmış olan potasyum iyonlarının yüzeydeki miktarı ve kesitte yüzeyden merkeze doğru değişen konantrasyon profili yüzey ve linescan EDS analizleri ile belirlenmiştir. Camların mekanik özellikleri, öncelikli olarak Vickers mikro sertlik değerlerinin tespiti, ardından çatlak oluşum davranışları, çizilme dayanımları ve eğme testiyle yapılmış mukavemet ölçümleri ile çalışma kapsamında detaylı olarak incelenmiştir.

Çalışmalar, Şekil 5.1’de görülen, 25x25x1mm boyutlarındaki Corning®2947 soda kireç camı numuneler (Referans numune) üzerinde gerçekleştirilmiştir. Corning®2947 soda kireç camı, iyon değişiminin gerçekleşebilmesi için gerekli olan yüksek Na_2O içeriğinden dolayı tercih edilmiştir. Camın bileşimi kimyasal analiz yöntemi ile belirlenmiştir.



Şekil 5.1: Corning®2947 soda kireç cam numune.

5.1 Numunelere Isıl Analiz Uygulanması

İyon değişim işlemi sıcaklığı, ısı analizden tespit edilen cam geçiş onset sıcaklığı (T_g) göz önünde bulundurularak belirlenmektedir. Cam geçiş sıcaklığının

belirlenmesi amacıyla Corning®2947 soda kireç camına PerkinElmer™ Diamond TG/DTA cihazı kullanılarak platin potada, oda sıcaklığı ile 700°C aralığında, 10°C/min ısıtma hızı ve 100 ml/min argon atmosferinde ısı analiz gerçekleştirilmiştir.

5.2 Numunelerin Temizlenmesi

Camların yüzey temizliğini gerçekleştirmek ve buna bağlı olarak iyon değişim işleminin verimliliğini artırmak amacıyla numuneler işlem öncesinde ultrasonik banyoda saf su ve etanol ile 15'er dakika temizlenmiştir. İşlem sonrası tuz banyosu kalıntılarının giderilmesi amacıyla temizleme tekrar edilmiştir.

5.3 İyon Değişim İşleminin Uygulanması

İyon değişim işlemleri, Protherm PLF 120/7 marka fırında, cam numunelerin ergimiş KNO₃ (99.0% saflık, Alfa Aesar Company) tuz banyolarında cam geçiş sıcaklıklarının altındaki sıcaklıklarda ve değişen sürelerde bekletilmesi ile uygulanmıştır. Deneylerde paslanmaz çelik kaplar kullanılmıştır.

İşlemler 425°C, 450°C, 475°C ve 500 °C olmak üzere 4 sıcaklık ve her sıcaklık için 0.5, 1, 2, 4, 8, 12, 16, 20, 24 saat olmak üzere 9 farklı sürede uygulanmış, toplamda 36 adet numune üretilmiştir.

DeneySEL çalışmaların sonuçlarını ve karşılaştırmalarını içeren bölümlerde, anlatım sadeliği açısından numuneler sadece sıcaklık ve süre verisini içerecek şekilde kodlanmıştır. Örneğin 425°C sıcaklığında 1 saat iyon değişim işlemi uygulanmış numune “425-1” olarak adlandırılmıştır.

5.4 Numunelerin Ağırlık Değişimlerinin Tespit Edilmesi

Literatürde, cam malzemelerde iyon değişimi miktarının işlem sonrası ağırlıkta meydana gelen fark, renk değişimi, elektrik direnci, kimyasal analiz vb. yöntemleri kullanılarak tayin edildiği belirtilmektedir. Özellikle K⁺-Na⁺ iyon değişimi meydana gelen camlarda, ağırlık değişimi oldukça dikkat çekici seviyelerde olup; yapıya geçen K⁺ miktarı ile ilgili güvenilir sonuçlar vermektedir. Bu nedenle, cam yapıya geçen iyon miktarı öncelikle numunenin ağırlığındaki değişimden belirlenmiştir. Saf KNO₃ kullanılarak gerçekleştirilen kimyasal temperleme işlemiyle elde edilen

numunelerin iyon değişim işlemi öncesi ve sonrasındaki ultrasonik temizliğinin ardından 10^{-4} g hassasiyette dijital tartıda tartımları yapılmış, cam yapısına katılan potasyum iyonu miktarı literatürden uyarlanan (5.1) yardımı ile hesaplanmıştır (Nunzio vd., 2004).

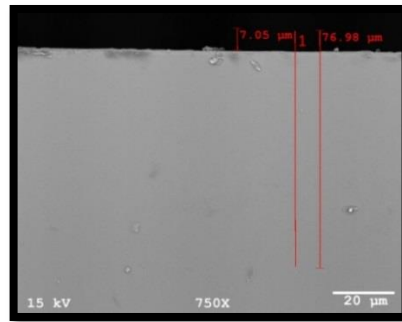
$$W_K = [(W_{g_{önce}} - W_{g_{sonra}}) / (aW_K - aW_{Na})] * aW_K \quad (5.1)$$

W_K , yapıya katılan teorik potasyum iyonu miktarı, $W_{g_{önce}}$ ve $W_{g_{sonra}}$ iyon değişim işlemi öncesi ve sonrasındaki ağırlıklar, aW_K ve aW_{Na} sırasıyla potasyum ve sodyumun atom ağırlıklarıdır.

5.5 Numunelerin Yüzey ve Kesitinde SEM/EDS Analizi

Referans numune ve iyon değişim işlemi uygulanmış tüm numuneler platin veya altın kaplanmış, JEOL™ JCM-6000 Benchtop taramalı elektron mikroskobu (SEM) cihazı ve ona bağlı enerji dispersive X-ışını spektroskopisi (EDS) nitesi kullanılarak yüzeyleri morfoloji ve iyon konsantrasyonu açısından incelenmiştir. Gerçekleştirilen yüzey EDS analizlerinde, iyon değişimi gerçekleşmiş yüzeyin işlem sonrası potasyum ve sodyum konsantrasyonu % ağırlıkça tespit edilmiştir.

Camın kesiti üzerinde uygulanan analizler, JEOL™ JSM 5410 (15 kV) (SEM) cihazına bağlı Noran 2100 Freedom enerji dispersive X-ışını spektroskopi (EDS) ek nitesi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Seçilen 4 numunenin kesitlerinde yüzeyden merkezine doğru linescan EDS yöntemi kullanılarak potasyum ve sodyum iyonlarının atomik oranları tespit edilmiştir. SEM görüntüsü üzerinden kesitin morfolojik yapısı incelenmiştir. Linescan EDS analizleri, cam numunelerin şekil 5.2' de örnek olarak görülen kesiti üzerinde gerçekleştirilmiştir.



şekil 5.2: Linescan EDS için kullanılan örnek cam numune kesiti ölçüm blęesi.

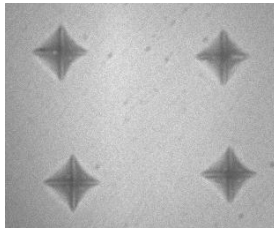
5.6 Optik Geçirgenlik Analizi

İyon değişim işlemi sonrası, camların optik özelliklerinde değişim meydana gelip gelmediği UV-Vis Spektrofotometre cihazı kullanılarak % geçirgenlik analizi ile belirlenmiştir. 360-700 nm dalgaboyu aralığında tungsten lamba ile yapılan ölçümlerde referans numune ve işlem uygulanmış cam numunelerin görünür bölgedeki yansıtma ve soğurma bandındaki değişimler gözlemlenmiştir.

5.7 Sertlik Değişiminin İncelenmesi

İyon değişim işleminin camların mekanik özelliklerindeki değişimine etkisinin incelenmesi amacıyla, 50-2000 g aralığında çalışabilen Shimadzu HMT-G21 Vickers mikrosertlik cihazında, 10 saniye boyunca 50 g sabit yük uygulanarak referans numune dahil 37 numunenin sertlik ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Her bir yük için numunelerin farklı bölgelerinden 8 ölçüm alınmış, sertlik değeri bu ölçümlerin ortalaması alınarak belirlenmiştir. Örnek ölçüm bölgesinin bir kısmı Şekil 5.3'te görülmektedir. Sıcaklık ve sürenin iyon değişim işleminin verimine etkisini incelemek adına yapılacak olan diğer analizler için, sertlik değerlerinden yola çıkılarak sabit sıcaklık için 3 süre ve sabit süre için 4 sıcaklık olacak şekilde 6 adet işlem uygulanmış numune seçilmiştir.



Şekil 5.3: Örnek sertlik ölçüm bölgesi.

5.8 İndentasyona Bağlı Çatlak Oluşturma Davranışının İncelenmesi

Schimidzu HMT-G21 Vickers mikrosertlik cihazı kullanılarak sertliğin yanı sıra çatlak oluşum mekanizması incelenmiştir.

Çatlak oluşum mekanizmasının belirlenmesi amacıyla; elde edilmiş sertlik verilerinden yola çıkılarak sabit sıcaklık için 3 süre ve sabit süre için 4 sıcaklık olacak şekilde 6 adet işlem uygulanmış numune seçilmiştir. Referans numune ve seçilen 6 numuneye 10 saniye süreyle sırasıyla 50, 100, 200, 300, 500, 1000 ve 2000

g yükler altında bırakılan izler gözlemlenmiş, artan yüke bağlı olarak yüzeydeki çatlak oluşum süreci incelenmiştir. Her numune için çatlak oluşumunun gözlenmeye başladığı limit yük tespit edilmiştir. Oluşturulan 8 izden kaç tanesinde tam çatlak (Vickers izinin 4 köşesinden en az 2 tanesinde çatlak oluşumu esas alınarak) oluştuğu belirlenerek numunenin uygulanan yükteki çatlak oluşturma ihtimali yüzde (%) olarak hesaplanmıştır. Bu yolla farklı koşulda üretilen numunelerin aynı yük altındaki çatlak oluşturma davranışları üzerinden mekanik özelliklerindeki değişimler karşılaştırılabilmektedir.

Referans numune ve seçilmiş 6 numunenin tümünde çatlak ve deformasyon oluşumunun gözlemlendiği minimum ortak yük olan 1000 g ve 2000 g altında yüzeye dik oluşan radyal çatlakların ve yüzeye paralel ilerleyen lateral hasarların boyutları belirlenmiştir. Numunelerin çatlama/kırılma davranışları, bu hasar bölgelerinin boyutsal karşılaştırılması ile gerçekleştirilmiştir.

5.9 Çizilme Dayanımının İncelenmesi

Çizik testi özellikle seramik ve cam malzemelerde, aşındırıcı bir ortamda malzemenin davranışı hakkında bilgi vermektedir. Çatlak oluşum mekanizmasının incelendiği referans numune ve seçilmiş 6 numune üzerinde; CSM derinlik hassasiyetli nano sertlik ve çizik test cihazında, cam yüzeyine 8 mm boyunca 1,2 mm/dk sabit hızda Rockwell tipi 200 µm elmas uç ile 0-20 N aralığında artan yük uygulanarak çizik testleri gerçekleştirilmiştir. Kontrollü olarak oluşturulan çizik, uygulanan yüke bağlı değişen derinliği, akustik emisyon değeri, sürtünme kuvveti tespit edilmiş ve bu verilerden yola çıkılarak numunenin çizilme dayanımı ve çatlak oluşturma mekanizması ile ilişkisi incelenmiştir.

5.10 Eğme Mukavemetinin İncelenmesi

Literatür taraması sonucunda, cam numunelerin mukavemet ölçümlerinin en yaygın kullanılan yöntem olan dört nokta eğme testi ile gerçekleştirilmesine karar verilmiştir. Tez kapsamında Schimadzu Universal Testing Instrument cihazında (Şekil 5.4) ve 0-10kN yük aralığında 0,5 mm/dk hızında, 3'er kez tekrarlı olarak dört nokta eğme testi ile mukavemet ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Eğme testinde

kullanılmak amacıyla 75x25x1mm boyutlarındaki camlara seçilen 6 işlem koşulunda iyon değişim işlemi uygulanmıştır.



Şekil 5.4: Schimadzu Universal Testing Instrument cihazında dört nokta eğme testi.

6. DENEYSEL SONUÇLAR

Yapılan deneysel çalışmalarda kullanılan referans numune ve işlem uygulanmış 36 numuneye ait sonuçlar sırasıyla referans numune, 425°C, 450°C, 475°C ve 500°C sıcaklığında yapılan çalışmalar için 5 başlık altında detaylı olarak verilmiştir.

6.1 Referans Numuneye Ait Sonuçlar

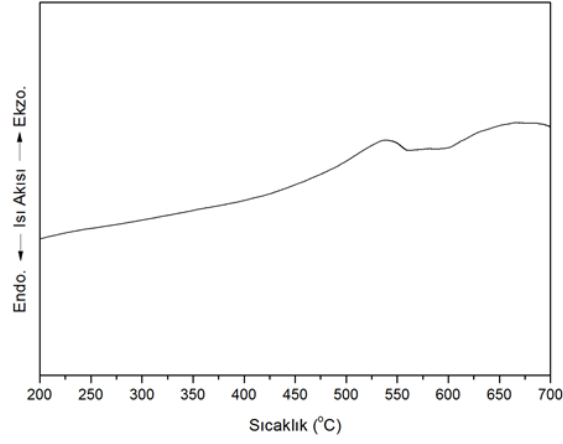
İyon değişim işlemi uygulanmamış referans Corning®2947 soda kireç camının kimyasal analiz sonucu % ağırlık olarak Çizelge 6.1’de verilmiştir.

Çizelge 6.1 Corning®2947 soda kireç camı kimyasal analiz sonucu.

Bileşik	% Ağırlık
Na ₂ O	14,54
K ₂ O	0,87
MgO	3,41
CaO	8,93
Al ₂ O ₃	0,59
SiO ₂	70,56

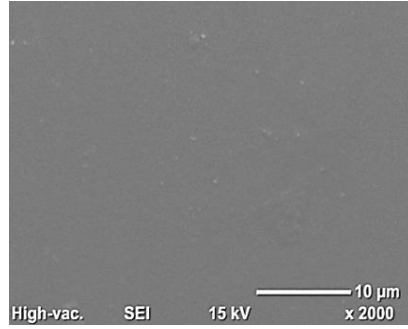
Referans numunenin yüzey EDS analizi sonucu ile kimyasal analizde elde edilen ağırlıkça yüzde bileşen değerleri tutarlılık göstermektedir.

Referans numunenin cam geçiş onset sıcaklığını belirlemek amacıyla Corning® 2947 soda kireç camı ile ısı analizine ait DTA termogramı Şekil 6.1’de görülmektedir. Cam geçiş reaksiyonuna ait endotermik değişim 549°C sıcaklığında tespit edilmiştir.



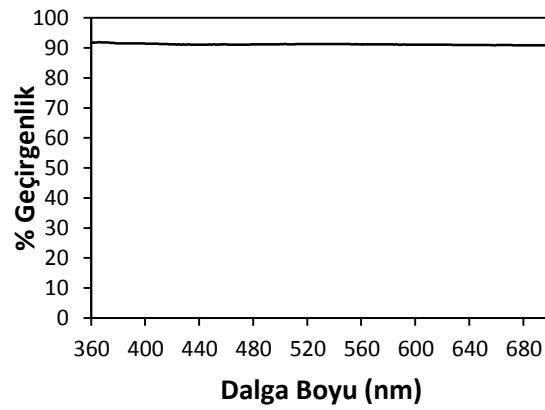
Şekil 6.1: Corning® 2947 camına ait DTA sonucu.

Şekil 6.2’de referans numunenin yüzeyinden alınan SEM görüntüsü yer almaktadır.



Şekil 6.2: Referans numuneye ait yüzey SEM görüntüsü.

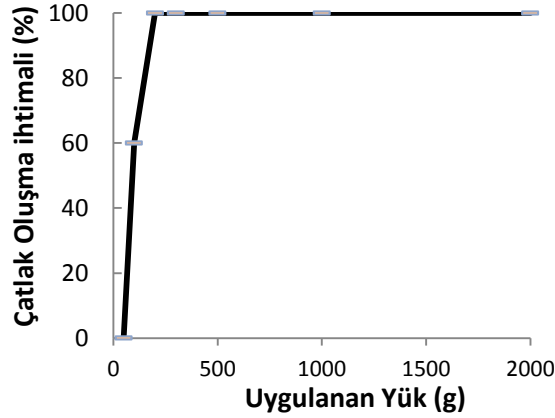
Referans numunenin görünür bölgedeki % geçirgenlik değeri %92 olarak tespit edilmiş, ilgili grafik Şekil 6.3’te verilmiştir.



Şekil 6.3: Referans numuneye ait % geçirgenlik analizi sonucu.

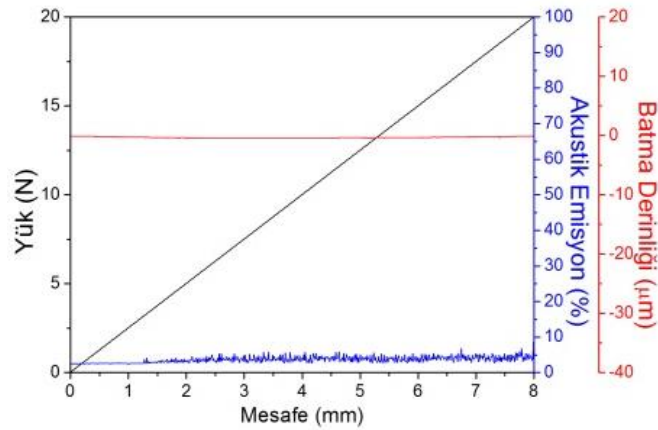
Referans numunede 50 g yük altında ortalama 5 Hv standart sapma ile 530 Hv sertlik değeri tespit edilmiştir.

Referans numunede indentasyona bağlı çatlak oluşunun 100 g yük altında başladığı tespit edilmiştir. Çatlak oluşturma yüzdeleri 50 g ve 100 g için sırasıyla yüzde 0 ve 60 olup; 200 g yükten itibaren şekil 6.4'te de görüldüğü üzere yüzde 100 çatlama meydana gelmiştir. Hasar bölgesi incelemesi amacıyla gerçekleştirilen radyal çatlak uzunlukları ölçümlerinde 1000 g ve 2000 g için sırasıyla 166,87 μm ve 273,07 μm değerleri llmştir.



şekil 6.4: Referans numuneye ait çatlak oluşturma ihtimalleri.

Referans numuneye ait çizik testi sonucu şekil 6.5'te gösterilmiş olup, akustik emisyon başlangıçları 1 mm olarak tespit edilmiştir.



şekil 6.5: Referans numuneye ait çizik testi sonucu.

Referans numunenin dört nokta eğme testleri sonucunda 20 standart sapma ile 126 N/mm^2 mukavemet değeri tespit edilmiştir.

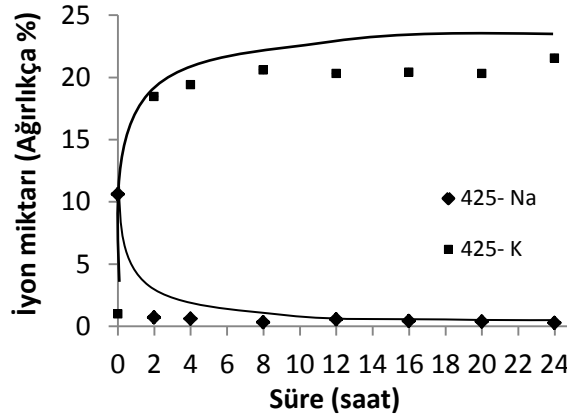
6.2 425°C İşlem Sıcaklığına Ait Sonuçlar

425°C işlem sıcaklığında 0,5 ,1 2, 4, 8, 12, 16, 20 ve 24 saat iyon değişim işlemi uygulanmış numunelere ait ağırlık artışı değerleri ve yapıya katılan hesaplanmış potasyum iyonu miktarları Çizelge 6.2’de verilmiştir.

Çizelge 6.2: 425°C İşlem sıcaklığına ait ağırlık artışı ve hesaplanmış potasyum iyonu değerleri.

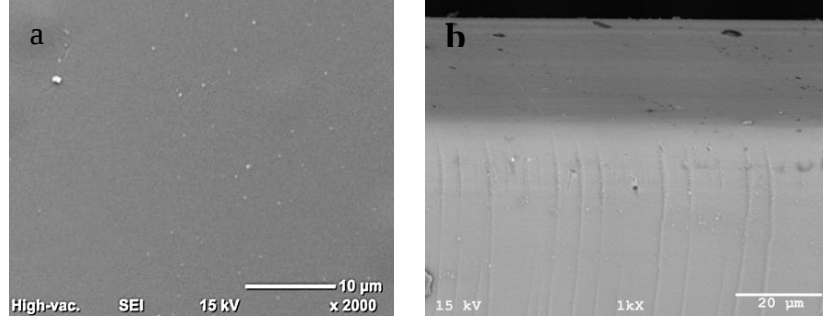
Süre (sa.)	Ağırlık Artışı (mg)	Hesaplanmış iyon miktarı (mg)
0,5	0,15	0,4641
1	0,55	1,3349
2	0,90	2,1845
4	1,10	2,6699
8	1,85	4,4903
12	1,40	3,3980
16	2,45	5,9466
20	2,55	6,1893
24	2,70	6,5535

425°C sıcaklığında 9 farklı sürede uygulanan iyon değişim işleminin, numunelerin yüzeyindeki potasyum ve sodyum iyonu miktarına etkisini tespit etmek amacıyla gerçekleştirilen yüzey EDS analizi sonucu, Şekil 6.6’da grafik şeklinde verilmiştir.



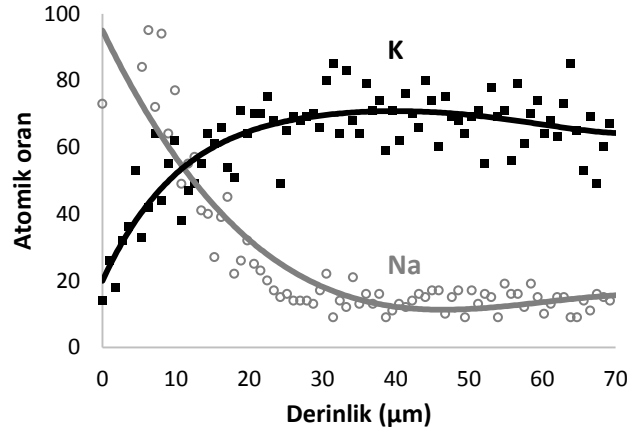
Şekil 6.6: 425°C sıcaklığında iyon değişim işlemi uygulanmış numunelere ait yüzey EDS analizi sonucu.

Şekil 6.7a' da 425-16 numunesinin yüzeyinden, Şekil 6.7b'de ise numunenin kesiti üzerinde yüzeyi de kapsayan bir bölgeden alınan SEM görüntüsü yer almaktadır. İyon değişim işlemi uygulanmış tüm numunelerde benzer görüntü elde edildiğinden, görüntüler 4 sıcaklık ve 9 sürede işlem uygulanmış tüm numuneleri temsil etmektedir.



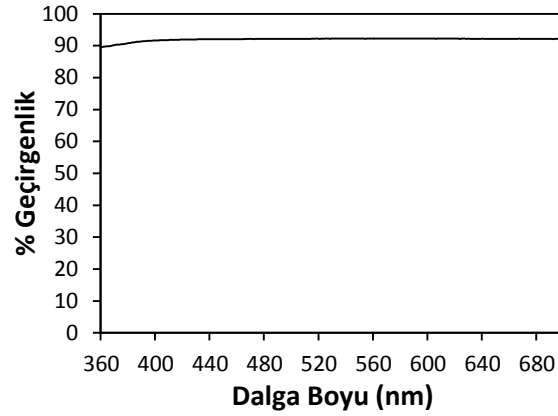
Şekil 6.7: 425-16 numunesinin SEM görüntüsü a)Yüzey b)Kesit.

425-16 numunesinin kesiti üzerinde gerçekleştirilen Linescan EDS analizi sonucu Şekil 6.8’de verilmiştir. Yüzeyden yaklaşık 42μm derinlikte iyon değişim işlem sınırı tespit edilmiştir.



Şekil 6.8: 425-16 numunesinin kesiti üzerinde gerçekleştirilen Linescan EDS analizi sonucu.

İyon değişim işlemi sonrasında numunelerde renk değişimi gözlemlenmemiş, tüm işlem sürelerinde numunelerin şeffaf olduğu belirlenmiştir. Görünür bölgedeki % geçirgenlik tüm işlem süreleri için %90-92 arasında tespit edilmiştir. Çok yakın sonuçlar nedeniyle, tüm numuneleri temsilen 425-16 numunesine ait geçirgenlik grafiği Şekil 6.9’da verilmiştir.



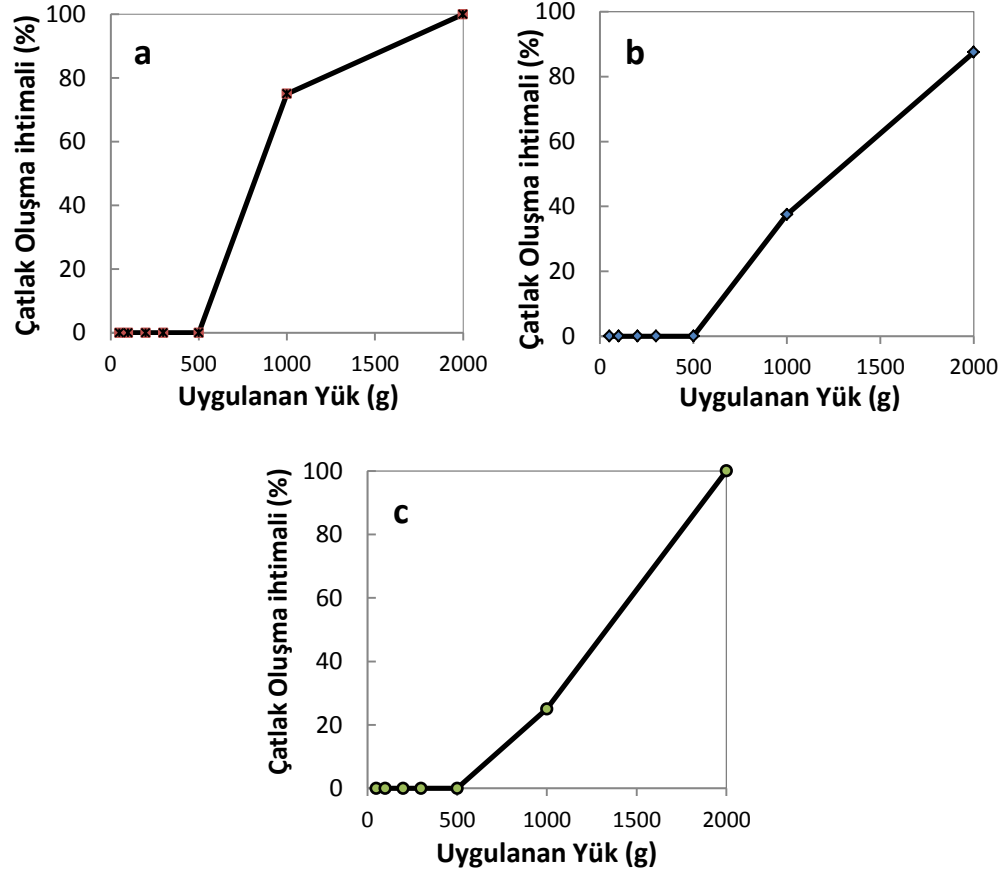
Şekil 6.9: 425-16 numunesine ait % geçirgenlik analiz sonucu.

425°C sıcaklığında 9 farklı sürede iyon değişim işlemi uygulanmış numunelere ait ortalama yaklaşık 5 Hv standart sapmaya sahip Vickers mikrosertlik değerleri Çizelge 6.3'te verilmiştir.

Çizelge 6.3 425°C İşlem sıcaklığına ait Vickers mikrosertlik değerleri.

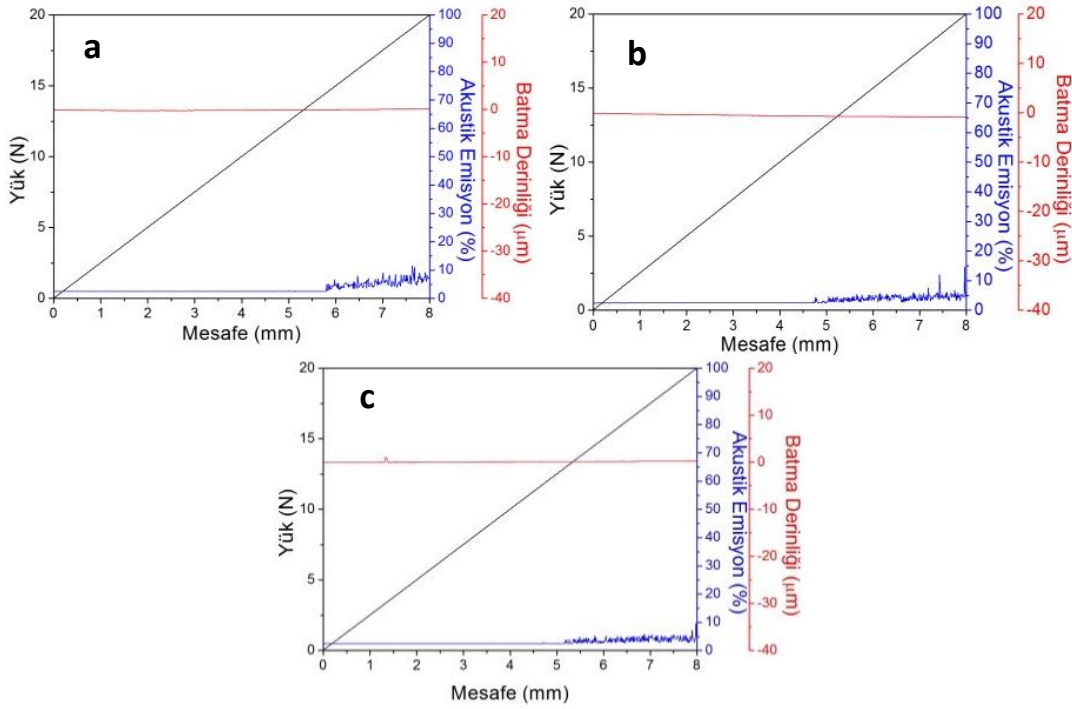
Süre (sa)	0,5	1	2	4	8	12	16	20	24
Sertlik (Hv)	608	637	665	712	691	684	683	679	654

İlerleyen analizler 425°C sıcaklığı için elde edilen sertlik verilerinden yola çıkılarak 1, 4 ve 16 saat iyon değişim işlemi uygulanmış numuneler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Üç numunede de indentasyona bağlı çatlak oluşumunun 1000 g yük altında başladığı tespit edilmiştir. 1, 4 ve 16 saatlik numunelerin çatlak oluşturma yüzdeleri sırasıyla Şekil 6.10a, Şekil 6.10b, Şekil 6.10c'de görüldüğü üzere 1000 g yük için yüzde 75, 37,5 ve 25 olarak hesaplanmıştır. 2000 g yük için ise sırasıyla yüzde 100, 100 ve 87,8 değerleri tespit edilmiştir. Hasar bölgesi incelemesi amacıyla gerçekleştirilen radyal çatlak uzunlukları ölçümlerinde 1000 g için sırasıyla 117,59µm, 63,13 µm ve 91,50 µm; 2000 g için 201,25 µm, 96,26 µm ve 172,31 µm değerleri ölçülmüştür.



Şekil 6.10: 425°C işlem sıcaklığı için çatlak oluşturma ihtimalleri a)1saat, b) 4saat c)16 saat.

1, 4 ve 16 saat süreyle işlem uygulanmış çizik testlerine ait sonuçlar sırasıyla Şekil 6.11a, Şekil 6.11b ve Şekil 6.11c'de gösterilmiş olup, akustik emisyon başlangıçları sırasıyla 5,75 mm, 4,8 mm ve 5,2 mm olarak tespit edilmiştir.



Şekil 6.11: 425°C sıcaklığında iyon değişim işlemi uygulanmış numunelere ait çizik testi sonuçları a)1saat, b)4saat, ve c)16 saat.

425°C sıcaklığında 1, 4 ve 16 saat iyon değişim işlemi uygulanmış numunelerde dört nokta eğme testleri sonucu sırasıyla 37, 5 ve 52 standart sapma ile 125 N/mm², 318 N/mm² ve 400 N/mm² mukavemet değerleri elde edilmiştir.

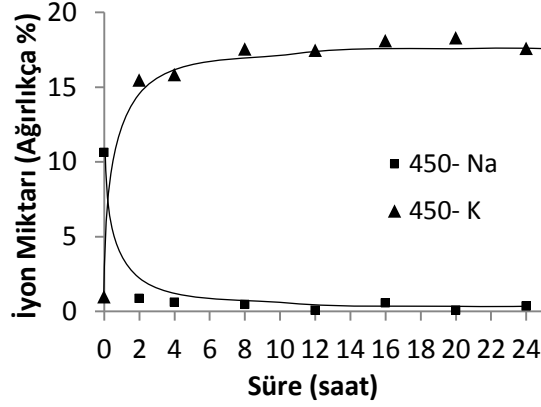
6.3 450°C İşlem Sıcaklığına Ait Sonuçlar

450°C işlem sıcaklığında 0,5 ,1 2, 4, 8, 12, 16, 20 ve 24 saat iyon değişim işlemi uygulanmış numunelere ait ağırlık artışı değerleri ve yapıya katılan hesaplanmış potasyum iyonu miktarları Çizelge 6.4’te verilmiştir.

Çizelge 6.4: 450°C İşlem sıcaklığına ait ağırlık artışı ve hesaplanmış potasyum iyonu değerleri.

Süre (sa)	Ağırlık Artışı (mg)	Hesaplanmış iyon miktarı (mg)
0,5	0,30	0,7282
1	0,60	1,4563
2	0,90	2,1845
4	1,60	3,8835
8	2,90	7,0388
12	3,10	7,5242
16	4,10	9,9514
20	4,30	10,4368
24	4,80	10,4368

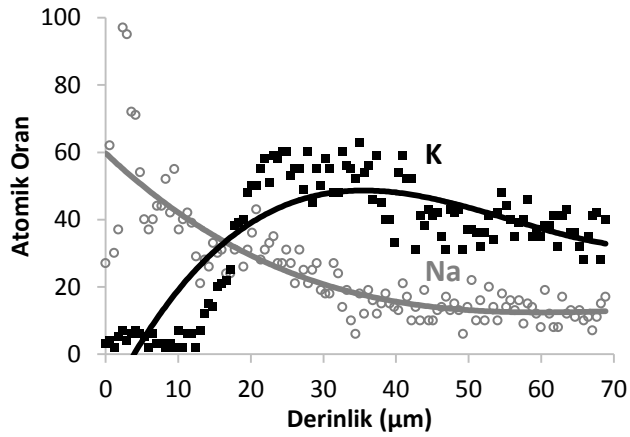
450°C sıcaklığında uygulanan iyon değişim işleminin numunelerin yüzeyindeki potasyum ve sodyum iyonu miktarına etkisini tespit etmek amacıyla gerçekleştirilen yüzey EDS analizi sonucu, Şekil 6.12’de grafik şeklinde verilmiştir.



Şekil 6.12: 450°C sıcaklığında iyon değişim işlemi uygulanmış numunelere ait yüzey EDS analizi sonucu.

450°C sıcaklığında iyon değişim işlemi uygulanmış numunelerin SEM görüntüleri, 425°C sıcaklığına ait görüntülerle benzerlik göstermektedir.

450-16 numunesinin kesiti üzerinde gerçekleştirilen Linescan EDS analizi sonucu Şekil 6.13’te verilmiştir. Yüzeyden yaklaşık 50µm derinlikte iyon değişim işlem sınırı tespit edilmiştir.



Şekil 6.13: 425-16 numunesinin kesiti üzerinde gerçekleştirilen Linescan EDS analizi sonucu.

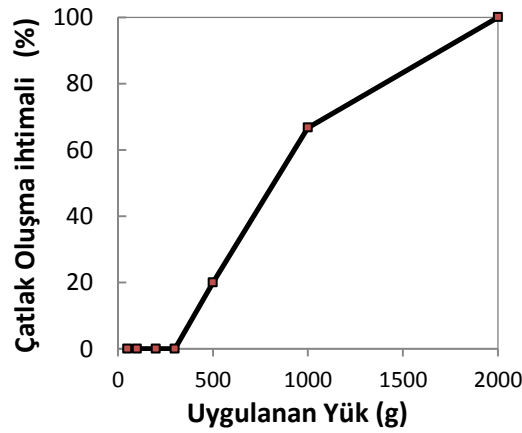
450°C sıcaklığında iyon değişim işlemi uygulanmış numunelerin % geçirgenlikleri, 425°C sıcaklığına ait % geçirgenliklerle benzerlik göstermektedir.

450°C sıcaklığında 9 farklı sürede iyon değişim işlemi uygulanmış numunelere ait ortalama yaklaşık 5 Hv standart sapmaya sahip Vickers mikrosertlik değerleri Çizelge 6.5’ te verilmiştir.

Çizelge 6.5 450°C İşlem sıcaklığına ait Vickers mikrosertlik değerleri.

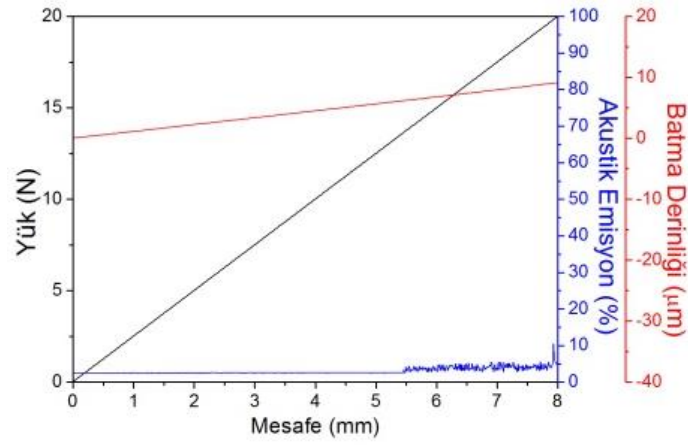
Süre (sa)	0,5	1	2	4	8	12	16	20	24
Sertlik (Hv)	556	576	600	595	588	579	575	573	573

İlerleyen analizler 450°C sıcaklığı için elde edilen sertlik verilerinden yola çıkılarak 16 saat iyon değişim işlemi uygulanmış numune üzerinde gerçekleştirilmiştir. İndentasyona bağlı çatlak oluşumunun 500 g yük altında başladığı tespit edilmiştir. Numunenin çatlak oluşturma yüzdeleri Şekil 6.14’te görüldüğü üzere 500 g, 1000 g ve 2000g yükleri için sırasıyla yüzde 20, 66,67 ve 100 olarak hesaplanmıştır. Hasar bölgesi incelemesi amacıyla gerçekleştirilen lateral çatlak uzunlukları ölçümlerinde 500 g, 1000 g ve 2000g yükleri için sırasıyla 60,50 µm, 98,48 µm ve 106,57 µm değerleri elde edilmiştir.



Şekil 6.14: 425-16 numunesine ait çatlak oluşturma ihtimali.

425-16 numunesine uygulanan çizik testi sonucu Şekil 6.15’de gösterilmiş olup, akustik emisyon başlangıçları 5,5 mm olarak tespit edilmiştir.



Şekil 6.15: 425-16 numunesine ait çizik testi sonucu.

425-16 numunesinin dört nokta eğme testi sonucunda 5,7 standart sapma ile 272 N/mm² mukavemet değeri elde edilmiştir.

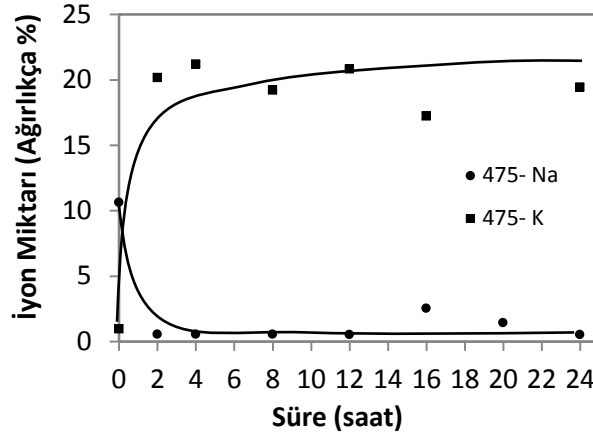
6.4 475°C İşlem Sıcaklığına Ait Sonuçlar

475°C işlem sıcaklığında 0,5, 1 2, 4, 8, 12, 16, 20 ve 24 saat iyon değişim işlemi uygulanmış numunelere ait ağırlık artışı değerleri ve yapıya katılan hesaplanmış potasyum iyonu miktarları Çizelge 6.6’da verilmiştir.

Çizelge 6.6: 475°C İşlem sıcaklığına ait ağırlık artışı ve hesaplanmış potasyum iyonu değerleri.

Süre (sa)	Ağırlık Artışı (mg)	Hesaplanmış iyon miktarı (mg)
0,5	0,70	1,6990
1	1,00	2,4272
2	1,70	4,1262
4	3,20	7,7669
8	3,60	8,7378
12	4,90	11,8931
16	5,90	14,3203
20	6,10	14,8057
24	7,00	16,9902

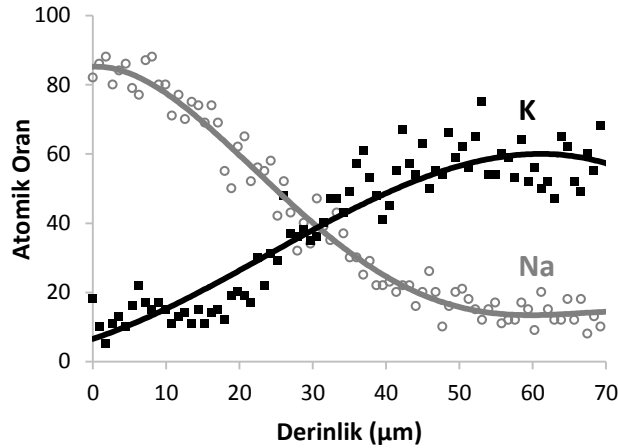
475°C sıcaklığında uygulanan iyon değişim işleminin, numunelerin yüzeyindeki potasyum ve sodyum iyonu miktarına etkisini tespit etmek amacıyla gerçekleştirilen yüzey EDS analizi sonucu, Şekil 6.16’da grafik şeklinde verilmiştir.



Şekil 6.16: 475°C sıcaklığında iyon değişim işlemi uygulanmış numunelere ait yüzey EDS analizi sonucu.

475°C sıcaklığında iyon değişim işlemi uygulanmış numunelerin SEM görüntüleri, 425°C sıcaklığına ait görüntülerle benzerlik göstermektedir.

475-16 numunesinin kesiti üzerinde gerçekleştirilen Linescan EDS analizi sonucu Şekil 6.17'te verilmiştir. Yüzeyden yaklaşık 55µm derinlikte iyon değişim işlem sınırı tespit edilmiştir.



Şekil 6.17: 475-16 numunesinin kesiti üzerinde gerçekleştirilen Linescan EDS analizi sonucu.

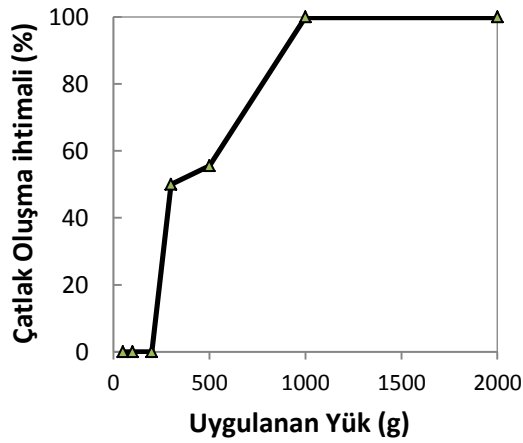
475°C sıcaklığında iyon değişim işlemi uygulanmış numunelerin %geçirgenlikleri, 425°C sıcaklığına ait % geçirgenliklerle benzerlik göstermektedir.

475°C sıcaklığında 9 farklı sürede iyon değişim işlemi uygulanmış numunelere ait ortalama yaklaşık 5 Hv standart sapmaya sahip Vickers mikrosertlik değerleri Çizelge 6.7' de verilmiştir.

Çizelge 6.7: 475°C İşlem sıcaklığına ait Vickers mikrosertlik değerleri.

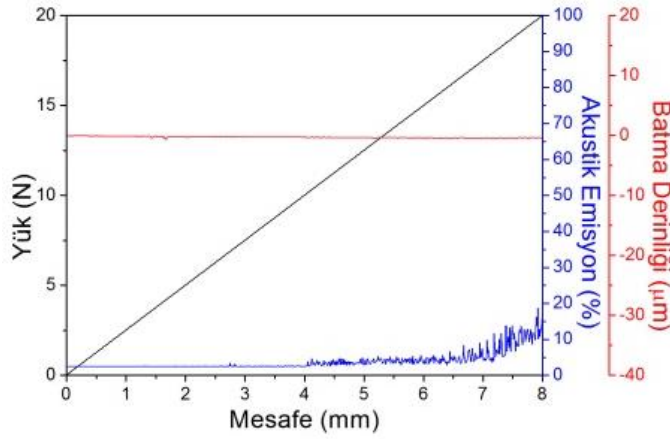
Süre (sa)	0,5	1	2	4	8	12	16	20	24
Sertlik (Hv)	592	597	580	577	569	556	562	562	557

İlerleyen analizler 475°C sıcaklığı için elde edilen sertlik verilerinden yola çıkılarak 16 saat iyon değişim işlemi uygulanmış numune üzerinde gerçekleştirilmiştir. İndentasyona bağlı çatlak oluşumunun 300 g yük altında başladığı tespit edilmiştir. Numunenin çatlak oluşturma yüzdeleri Şekil 6.18’te görüldüğü üzere 300g, 500 g, 1000 g ve 2000g yükleri için sırasıyla yüzde 50, 55,5, 100 ve 100 olarak hesaplanmıştır. Hasar bölgesi incelemesi amacıyla gerçekleştirilen lateral çatlak uzunlukları ölçümlerinde 300g, 500 g, 1000 g ve 2000g yükleri için sırasıyla 39,36 µm, 54,67 µm, 84,84 µm ve 125,88 µm değerleri elde edilmiştir.



Şekil 6.18: 475-16 numunesinin ait çatlak oluşturma ihtimali.

475-16 numunesinne ait çizik testi sonucu Şekil 6.19’da gösterilmiş olup, akustik emisyon başlangıcı 4 mm olarak tespit edilmiştir.



Şekil 6.19: 475-16 numunesine ait çizik testi sonucu.

475-16 numunesinin dört nokta eğme testleri sonucunda 3,5 standart sapma ile 219 N/mm² mukavemet değeri elde edilmiştir.

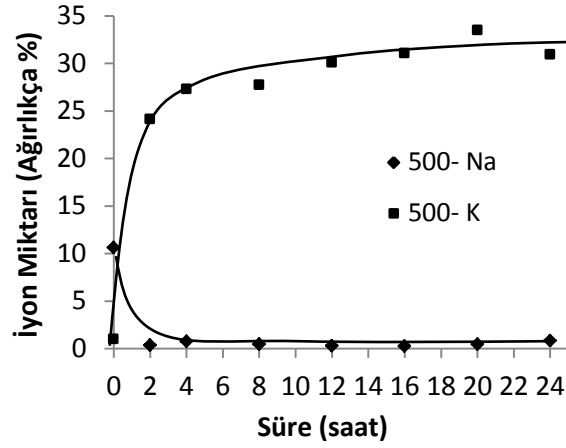
6.5 500°C İşlem Sıcaklığına Ait Sonuçlar

500°C işlem sıcaklığında 0,5, 1, 2, 4, 8, 12, 16, 20 ve 24 saat iyon değişim işlemi uygulanmış numunelere ait ağırlık artışı değerleri ve yapıya katılan hesaplanmış potasyum iyonu miktarları Çizelge 6.8’de verilmiştir.

Çizelge 6.8 500°C İşlem sıcaklığına ait ağırlık artışı ve hesaplanmış potasyum iyonu değerleri.

Süre (sa.)	Ağırlık Artışı (mg)	Hesaplanmış iyon miktarı (mg)
0,5	0,70	1,6990
1	1,50	3,6408
2	2,80	6,7961
4	3,30	8,0097
8	6,10	14,8057
12	7,20	17,4756
16	7,70	18,6892
20	10,20	24,7571
24	12,70	30,8251

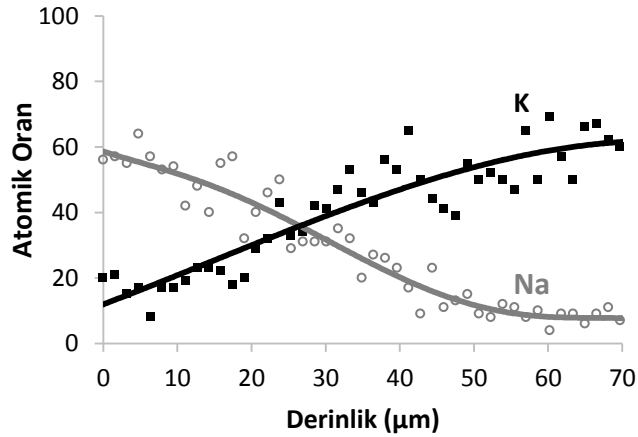
500°C sıcaklığında uygulanan iyon değişim işleminin, numunelerin yüzeyindeki potasyum ve sodyum iyonu miktarına etkisini tespit etmek amacıyla gerçekleştirilen yüzey EDS analizi sonucu, Şekil 6.20’de grafik şeklinde verilmiştir.



Şekil 6.20: 500°C sıcaklığında iyon değişim işlemi uygulanmış numunelere ait yüzey EDS analizi sonucu.

500°C sıcaklığında iyon değişim işlemi uygulanmış numunelerin SEM görüntüleri, 425°C sıcaklığına ait görüntülerle benzerlik göstermektedir.

500-16 numunesinin kesiti üzerinde gerçekleştirilen Linescan EDS analizi sonucu Şekil 6.21'de verilmiştir. Yüzeyden yaklaşık 60 µm derinlikte iyon değişim işlem sınırı tespit edilmiştir.



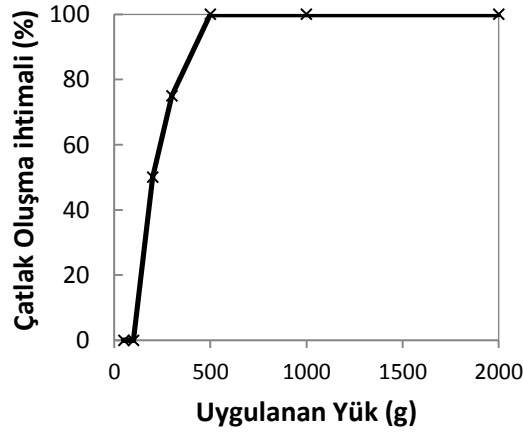
Şekil 6.21: 500-16 numunesinin kesiti üzerinde gerçekleştirilen Linescan EDS analizi sonucu.

500°C sıcaklığında 9 farklı sürede iyon değişim işlemi uygulanmış numunelere ait ortalama yaklaşık 5 Hv standart sapmaya sahip Vickers mikrosertlik değerleri Çizelge 6.9' da verilmiştir.

Çizelge 6.9: 500°C İşlem sıcaklığına ait Vickers mikrosertlik değerleri.

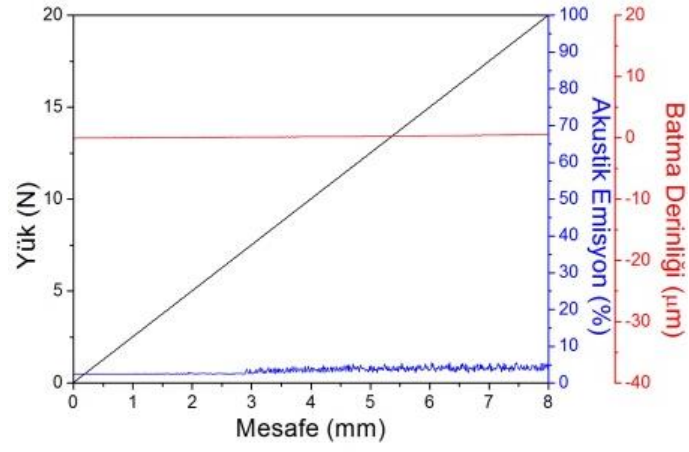
Süre (sa)	0,5	1	2	4	8	12	16	20	24
Sertlik (Hv)	576	579	551	545	543	549	549	547	541

İlerleyen analizler 500°C sıcaklığı için elde edilen sertlik verilerinden yola çıkılarak 16 saat iyon değişim işlemi uygulanmış numune üzerinde gerçekleştirilmiştir. İndentasyona bağlı çatlak oluşumunun 200 g yük altında başladığı tespit edilmiştir. Numunenin çatlak oluşturma yüzdeleri Şekil 6.22’de görüldüğü üzere 200g ve 300g yükleri için sırasıyla yüzde 50 ve 75; 500 g ve üstünde yüzde 100 olarak hesaplanmıştır. Hasar bölgesi incelemesi amacıyla gerçekleştirilen lateral çatlak uzunlukları ölçümlerinde 200g, 300g, 500 g, 1000 g ve 2000g yükleri için sırasıyla 30,51 µm, 39,82 µm, 59,27 µm, 88,3 µm ve 133,66 µm değerleri elde edilmiştir.



Şekil 6.22: 500-16 numunesine ait çatlak oluşturma ihtimali sonucu.

500-16 numunesine uygulanan çizik testi sonucu Şekil 6.23’te gösterilmiş olup, akustik emisyon başlangıcı 3 mm olarak tespit edilmiştir.



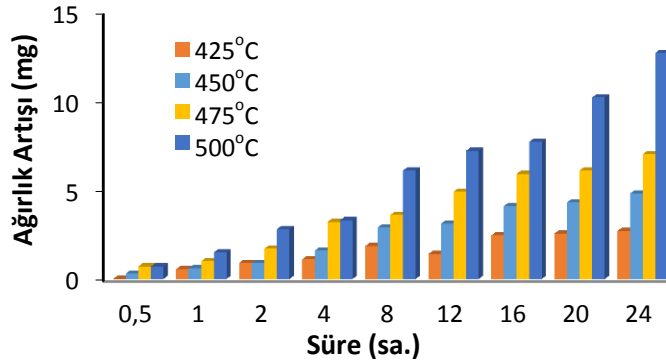
Şekil 6.23: 500-16 numunesine ait çizik testi sonucu.

500-16 numunesinin dört nokta eğme testleri sonucunda 27 standart sapma ile 219 N/mm^2 mukavemet değeri elde edilmiştir.

7. GENEL SONUÇLAR VE İRDELEME

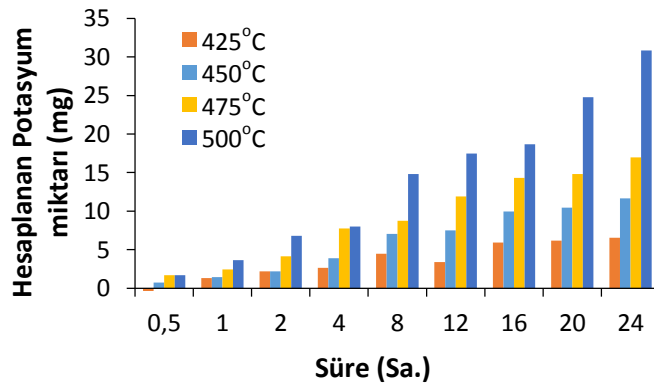
7.1 Ağırlık Değişimi Genel Sonuçları

Potasyum iyonunun atom ağırlığı sodyum iyonundan fazla olduğundan işlem sonrası numune ağırlığında artış gözlenmesi beklenmektedir. Şekil 7.1'de artan işlem sıcaklığı ve süresi ile numunelerde meydana gelen ağırlık artış miktarını karşılaştırmalı olarak göstermektedir. Sabit sürede artan sıcaklık ve sabit sıcaklıkta artan süre ile numunelerde ağırlık artışı meydana geldiği görülmektedir. Bu ağırlık artışı, cam yüzeyindeki sodyum iyonları ile atom ağırlığı daha fazla olan potasyumun iyonlarının yer değiştirmesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 7.1: Tüm numunelerin sıcaklığa ve süreye bağlı ağırlık değişimi.

Şekil 7.2'de ise 4 sıcaklık ve 9 süre kullanılarak üretilmiş 36 numune için (5.1) uyarınca hesaplanan yapıya katılmış potasyum miktarları yer almaktadır.



Şekil 7.2: Tüm numuneler için yapıya katılan hesaplanmış potasyum miktarı.

Çizelge 7.1’de ise hesaplanan değerler görülmektedir. 1:1 oranında sodyum potasyum değişimi olduğu kabul edilerek, iyon değişim işlemi ile yapıya katılan potasyum miktarının artan işlem sıcaklığı ve süresi ile artmakta olduğu görülmektedir.

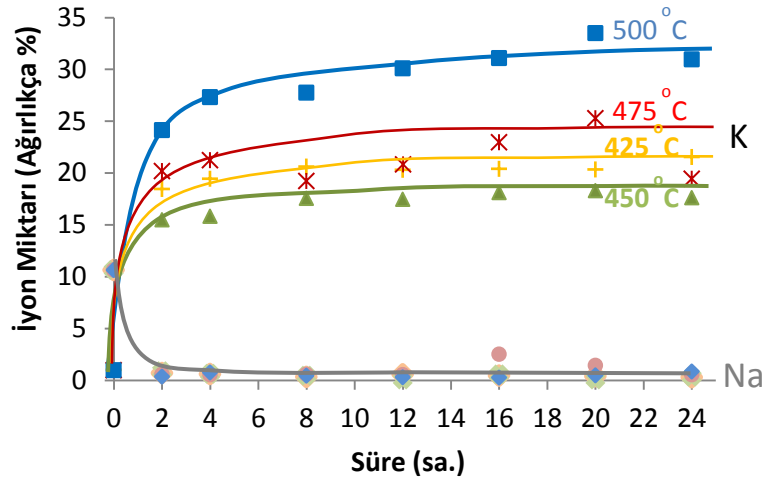
Çizelge 7.1: Yüzey yapısına katılan hesaplanmış potasyum iyonu miktarı (mg).

	Süre (sa.)								
	0,5	1	2	4	8	12	16	20	24
425 °C	0,4641	1,3349	2,1845	2,6699	4,4903	3,3980	5,9466	6,1893	6,5534
450 °C	0,7282	1,4563	2,1845	3,8835	7,0388	7,5242	9,9514	10,4368	10,4368
475 °C	1,6990	2,4272	4,1262	7,7669	8,7378	11,8931	14,3203	14,8057	16,9902
500 °C	1,6990	3,6408	6,7961	8,0097	14,8057	17,4756	18,6892	24,7571	30,8251

7.2 SEM / EDS Analizi Genel Sonuçları

Referans numunenin yüzeyinden ve 425-16 numunesinin yüzeyinden ve kesitinden alınan SEM görüntüleri karşılaştırılmıştır. Numunenin işlem sonrasında da referans numunede gözlemlendiği gibi amorf yapısını koruduğu, herhangi bir tane oluşumu gerçekleşmediği tespit edilmiştir. Temsili olarak seçilen 425-16 numunesinden hareketle tüm numuneler için iyon değişim işlemi sonrasında bir mikroyapısal değişim meydana gelmediği ifade edilebilir.

Referans numune ve iyon değişim işlemi uygulanmış toplam 37 numuneye ait yüzey EDS analizi sonuçları ile çizilen karşılaştırmalı grafik Şekil 7.3’te verilmiştir. Elde edilen tüm yüzey EDS analizi sonuçlarında potasyum miktarının süreye bağlı olarak referans numuneye göre başlangıçta arttığı, ardından belirli bir süreden sonra sabitlenerek çok küçük değişimler gösterdiği görülmektedir. Buna bağlı olarak sodyum iyonu miktarında azalma gözlenmiştir. Sonuçlar, literatür bilgilerinden yola çıkılarak beklendiği gibi, soda kireç camlarında iyon değişim işleminin sodyum ve potasyum iyonları arasında gerçekleştiği bilgisini desteklemektedir.



Şekil 7.3: Tüm numunelere ait yüzey EDS analizi sonuçları.

İyon değişim işlemi uygulanmış tüm numunelerde belirli bir sürenin üzerinde yüzey potasyum iyonu konsantrasyonunun sabitlendiği görülmektedir. Literatür incelemeleri sonucu difüzyon konusunda edinilen bilgiler doğrultusunda; bu durumun, çok uzun sürelerde cam yüzeyinde difüzyonun gerçekleştiği sınır tabakasındaki sodyum potasyum konsantrasyon farkının azalmasından dolayı olduğu düşünülmektedir. İşlem başlangıcında yer değiştirebilir iyonlar olarak tuz banyosu saf potasyum, cam yüzeyi ise sodyum içermektedir. Bu durum banyo-cam difüzyon arayüzeyinde yüksek konsantrasyon farkı yaratmakta ve difüzyona itici güç oluşturmaktadır. İyon değişimi işlemi devam ettiği sürece banyodan cam yapısında potasyum iyonu geçişi olurken cam yapısından banyoya sodyum iyonu geçişi olmaktadır. 20 ve 24 saat gibi çok uzun süreli gerçekleştirilen işlemlerde, tuz banyosuna geçen sodyum miktarının çok yüksek olması beklenmektedir. Cam yüzeyi ise başlangıç miktarının çok üzerinde potasyum iyonu içerecektir. Bu durum difüzyonun önemli bir itici gücü olan konsantrasyon farkının azalmasına sebep olacağından, iyon değişimi bu azalmaya oranla yavaşlayacaktır. Aynı zamanda difüzyonun gerçekleştiği cam-banyo arayüzeyinin tuz banyosu tarafında uzun süreler sonunda sodyum iyonu konsantrasyonu oldukça yüksek olacaktır ve cam ile tuz banyosunun potasyum içeren kısmı arasında potasyum taşınımını engelleyen bir tabaka haline gelecektir. Bu durumda da iyon değişimi yavaşlayacak veya durma seviyesine gelecektir. Tuz banyosunun camdan banyoya geçen alkali iyonlarca zenginleşerek difüzyonu engelleyecek seviyelere ulaşması durumundan literatürde banyo zehirlenmesi olarak bahsedilmiştir. Tüm işlem sıcaklıkları için 16 saat süreli işlemlerden itibaren tespit edilen potasyum konsantrasyonundaki sabitlenmenin, bu süreçler gereğince

gerçekleştiği düşünülmektedir. Arayüzeydeki engelleyici tabaka sebebiyle cam yapısına katılabilen potasyum iyonu miktarı çok azalmakla (veya durmakla) birlikte, yüksek sıcaklığın etkisiyle camın yüzeyinden iç kesimlerine doğru difüzyonun devam edeceği tahmin edilebilir. Bu durumda yüzeydeki potasyum iyonları iç kısımlara doğru taşınarak yüzey konsantrasyonunda azalmaya da sebep olabilecektir. Buna bağlı olarak yüzeyden içeriye doğru oluşan konsantrasyon profilinin de belirli sürenin üzerinde işlem uygulanmış numunelerde homojenleştiği düşünülmektedir.

Literatürde de belirtildiği üzere, iyon değişim işlemi sonrasında cam numunenin yüzeyinden merkezine doğru potasyum konsantrasyonunda azalma sodyum konsantrasyonunda artma beklenmektedir. Deneysel sonuçlar başlığında Şekil 6.8, Şekil 6.13, Şekil 6.17 ve Şekil 6.21’de verilen 425°C, 450°C, 475°C ve 500°C sıcaklıklarında her biri 16 saat iyon değişim işlemi uygulanmış numunelere ait Linescan EDS analizi sonuçları karşılaştırılmıştır. Sıcaklık artışına bağlı olarak iyon değişim işleminin gerçekleştiği derinliğin de arttığı tespit edilmiştir.

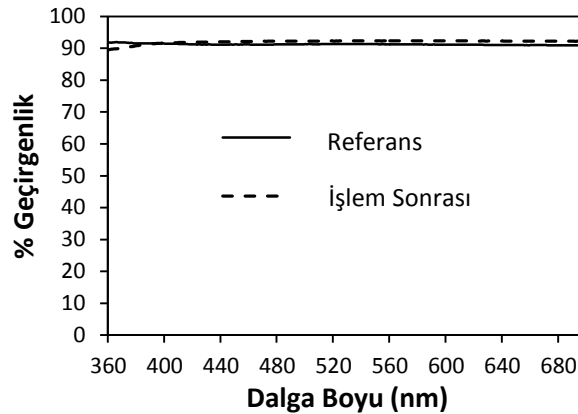
Kesitte yüzeyden merkeze doğru ilerlerken, potasyum konsantrasyonunun referans numune ile aynı olduğu nokta, iyon değişim işleminin gerçekleştiği son sınırdır. Bu sınır literatürde “işlem derinliği” olarak tanımlanmaktadır (Karlsson (2012)). Cam yüzeyinde herhangi bir gevşeme veya yapısal değişim söz konusu olmadığı durumlarda işlem derinliği boyunca oluşan potasyum konsantrasyon profili ile basma gerilmesi profilinin benzerlik göstermesi beklenmektedir (Varshneya, 2010b). Literatür bilgilerinde de yer aldığı üzere, yüksek potasyum konsantrasyonu içeren cam yüzeyinde yüksek basma gerilmesi mevcut olması beklenmekte, dolayısıyla cam yüksek mukavemet değerlerine yani yüksek mekanik performansa sahip olacağı belirtilmektedir.

İyon değişim işlemi uygulanmış numunelerde; potasyum miktarının numune yüzeyinde en yüksek değerde olup işlem derinliği boyunca azalan bir profile sahip olduğu belirlenmiştir. 500-16 numunesine ait konsantrasyon değişiminin, yüzeye yakın bölgelerde diğer numunelere kıyasla daha lineer ve yavaş bir azalma gösterdiği ve homojen bir yapıda olduğu görülmektedir. Difüzyon (iyon değişim süreci) yavaşlayana kadar yapıya katılmış olan potasyum iyonlarının, varlığı süren sıcaklık etkisiyle yüzeyden içeri doğru difüze olmaya devam etmesi ile, yüzeyden belirli bir derinliğe kadar homojenleşen bir konsantrasyon görülmektedir. Yüzeyden içeri

doğru (yüzeye yakın bölgelerde) potasyum konsantrasyonunda 500°C numunesine kıyasla daha parabolik ve azalan sıcaklıkla beraber giderek daha hızlı azalan bir profil oluştuğu görülmektedir. Azalan sıcaklıkla birlikte işlem derinliklerinde de azalma olduğu gözlenmektedir. Bu tespitlerin yüzey EDS analizi sonuçları üzerinden difüzyon süreciyle ilgili yapılan yorumları desteklediği düşünülmektedir.

7.3 Optik Geçirgenlik Genel Sonuçları

İyon değişim işlemi sonrasında numunelerde renk değişimi gözlemlenmemiş, tüm numunelerin tamamen şeffaf olduğu belirlenmiştir. Görünür bölgedeki % geçirgenlik değişiminin tespiti amacıyla UV-Vis spektrofotometresi ile yapılan ölçümler sonucunda; referans numunenin geçirgenlik değerinin %92 civarında olduğu, iyon değişim işlemi uygulanmış numunelerde ise bu değer %90-92 arasında değişim gösterdiği tespit edilmiştir. Bu durumda potasyum ile yapılan iyon değişim işleminin soda kireç camlarının optik özelliklerinde önemli bir değişime sebep olmadığı söylenebilir. İşlem uygulanmış numunelerin % geçirgenlik analizi sonuçları benzer nitelikte olduğundan, referans numuneye ve 425-16 ait örnek analiz sonucu Şekil 7.4'e tekrar birlikte yer almaktadır.

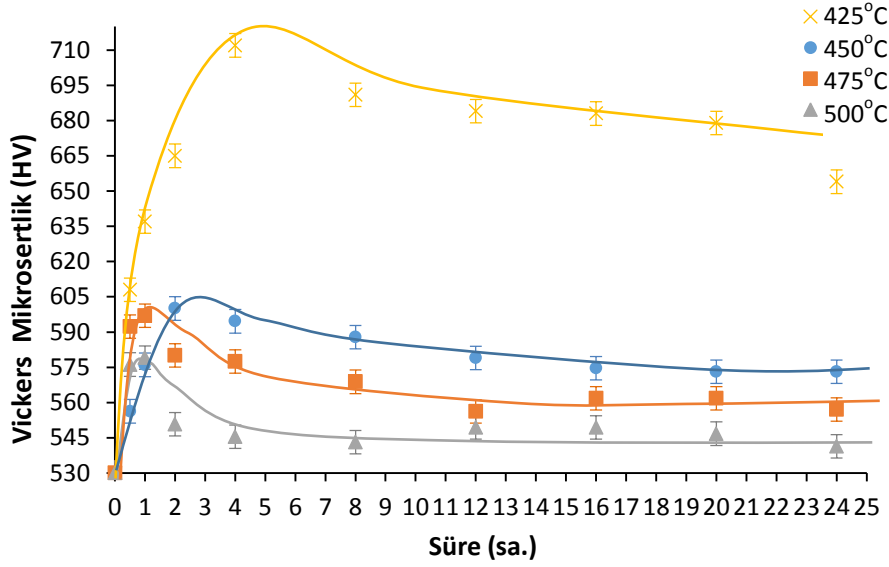


Şekil 7.4: Karşılaştırmalı görünür bölge % geçirgenlik analizi sonucu.

7.4 Sertlik Değişimi Genel Sonuçları

Referans numune ve 425°C, 450°C, 475°C ve 500°C sıcaklıklarında 0.5, 1, 2, 4, 8, 12, 16, 20 ve 24 saat süre ile iyon değişim işlemi uygulanmış 37 numunenin 10 saniye süreyle 50 g yük altında gerçekleştirilen Vickers mikrosertlik (Hv) ölçüm sonuçları Şekil 7.5'te görülmektedir. 10-40 saniye arasında yapılmış olan birçok denemenin sonunda; tüm numuneler için çatlak oluşumu gerçekleşmeden en düzgün

izlerin elde edilebildiği yük 50 g olmuştur. Sertlik değerleri, sapma hatalarının en aza indirilmesi amacıyla 8 adet ölçümün ortalaması alınarak belirlenmiştir.



Şekil 7.5: Tüm numunelere ait Vickers mikrosertlik (HV) değerleri.

9 farklı işlem süresi için de 425°C sıcaklığında en yüksek sertlik değerleri elde edilmiş, sabit sürede sıcaklık artışıyla birlikte değerler azalmış ve en düşük sertlikler 500°C numunelerinde elde edilmiştir. Her işlem sıcaklığı için sertlik değerlerinin belirli bir süreye kadar arttığı, bu sürenin üzerinde sertliğin azalmaya başladığı ve uzun süreli işlemlerde önemsenmeyecek değişimler gösterdiği belirlenmiştir. 425°C sıcaklığı için 4 saat sürede görülen en yüksek sertlik, 450°C için 2 saat, 475°C ve 500°C sıcaklıklarında ise 1 saat sürede gözlemlenmektedir. 425°C sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda 2 saat süreye kadar ölçülmüş sertliklerin süreye bağlı benzer bir artma davranışı gözlenmesine rağmen, standart sapmalar dahilinde çok yakın değerler elde edilmiş olması, sıcaklıklar arasında sağlıklı bir sıralama ve yorum yapmayı zorlaştırmaktadır. Artan sıcaklıkla artan iyon difüzyonunun yanında, camdaki yapısal gevşemeler de artmakta ve iyon birikimiyle oluşacak gerilmeleri rahatlatmaktadır (Varshneya, 2010b). 2 saat ve altındaki sürelerde meydana gelen sertlik değişimlerinin yorumlanması, ancak bu iki sürecin işleyişinin çok daha detaylı ve kapsamlı incelenmesi ile mümkün olacaktır. Edinilen bilgiler dahilinde, 425°C sıcaklığında en yüksek değerlerin 4 saat süreye ötelenmesinde, düşük sıcaklıkta camın yapısal gevşemesinin diğer sıcaklıklardan daha az ve yavaş gerçekleşmiş olabileceği ihtimali göz önüne alınabilir.

Farklı sıcaklıklarda en yüksek değerlerin elde edildiği süreler kadar artan sertlikler, literatürde de belirtildiği üzere yüzey yapısına katılan potasyum iyonlarının cam yapısında sodyum iyonlarından kalan görece küçük bölgelere yerleşerek ağ yapıyı sıkıştırması ile açıklanabilmektedir. Meydana gelen sıkışma basma gerilmesi yaratmakta ve yüzeyin indentasyona olan direncini artırmaktadır. (Jannotti vd., 2011; Jannotti vd., 2012; Karlsson, 2012; Tóth vd., 2004; Kese vd., 2003; Garza-Mendez vd., 2007; Segbi vd., 1992; Shim vd., 2015; Gross vd., 2008; Kese vd., 2004). En yüksek sertlik değerinin gözlendiği sürelerin üzerindeki sertlik azalması davranışı, yapıya fazla miktarda katılan potasyum iyonlarının soda kireç cam yapısını yavaş yavaş bozarak oluşan gerilmeleri rahatlatması ile açıklanabilir (Varshneya, 2010b).

Sabit sürelerde uygulanan işlemlerde artan sıcaklıkla birlikte sertlik değerlerindeki azalmanın viskoelastik gevşeme davranışıyla açıklanması mümkün olabilir. İşlem sıcaklığı camın cam geçiş sıcaklığına yaklaştıkça, camın yapısında gevşemeler olabildiği daha önce yapılmış çalışmalarda belirtilmektedir. Cam yapısındaki gevşeme ile, potasyum iyonları sodyum iyonlarından kalan dar bölgelere değil, yeni yapıdaki nispeten daha geniş bölgelere yerleşebilmektedir. Literatür bilgilerinden de yola çıkılarak; cam yüzeyinin yapısının, esas bileşiminde yüksek miktarda potasyum içeren bir camın yapısına benzer hale geldiği söylenebilir. Bu durumda meydana gelen yapısal sıkışma ve oluşan gerilme miktarı da daha az olmaktadır. Bu süreç, uzun süreli işlemler sonrası elde edilen sertlik değerlerindeki sabitlenmeye yakın davranışın da açıklaması olabilecek niteliktedir (Kese vd., 2004). Yüzeyin indentasyona karşı olan direnci de gevşemeyle orantılı olarak azalmaktadır.

Sertlik değerlerinden yola çıkılarak, tüm sıcaklıklarda 12 saat sonrasında sertliğin benzer değerler aldığı tespit edildiğinden, sıcaklığın etkisi ile ilgili incelemeler 16 saat süreyle işlem uygulanmış 4 numune analiz edilerek gerçekleştirilmiştir. Sürenin etkisinin incelenmesi için ise, tüm sürelerde en yüksek sertlik değerlerinin gözlendiği 425°C sıcaklığında 1, 4 ve 16 süreleri seçilmiştir. İncelemeler, referans numune dahil toplam 7 numune üzerinde gerçekleştirilmiştir.

7.5 İndentasyona Bağlı Çatlak Oluşumu Davranışı Genel Sonuçları

Literatür kısmında belirtildiği üzere, çatlak oluşumu ve ilerlemesi, yüzeyde oluşan basma gerilmeleri ile sınırlanmakta ve engellenmektedir. Numunelerin aynı yük

altında oluşturdıkları çatlak uzunluklarının veya deformasyon bölgelerinin, basma gerilmesi yüksek olan numunelerde daha az gözlenmesi beklenmektedir. Buradan hareketle, kimyasal temperleme işleminin etkinliği yorumlanabilmektedir.

Referans numune; 425°C'de 1 ve 4 saat, 425°C, 450°C, 475°C ve 500°C sıcaklıklarında her biri 16 saat ve iyon değişim işlemi uygulanmış 7 numunenin her birinden 50, 100, 200, 300, 500, 1000 ve 2000 g yükler altında alınan indentasyon ve çatlak oluşumu görüntüleri Şekil 7.6' da verilmiştir. Her yük için 8'er ölçüm yapılmış ve ölçümleri en iyi temsil eden görüntüler seçilmiştir. Bu görüntüler, numunelerin çatlama gösterdiği sınır yükün tespiti, çatlak oluşturma ihtimali ve deformasyon bölgelerinin karşılaştırması amacıyla kullanılmıştır.

Çatlak Oluşum Sınır Yük Değeri Değerlendirmesi

İyon değişim işlemi uygulanmış numunelere ait sonuçlar referans numune ile kıyaslandığında, iyon değişim işleminin çatlak oluşum sınır yükünü literatürde bahsedilen çalışmalarda da belirtildiği üzere artırdığı belirlenmiştir.

İşlem sıcaklığının etkisini incelemek amacıyla 16 saat süreyle 425 °C, 450 °C, 475 °C ve 500 °C' de işlem uygulanmış numuneler ve referans numunede çatlak oluşum yük sınırının sırasıyla 500 g, 300 g, 200 g ve 100 g şeklinde azaldığı Şekil 7.6' da verilmiş görüntüler üzerinden belirlenmiştir. Referans numuneye göre 2-5 kat mekanik özellik iyileşmesi gözlenmiştir. İşlem sıcaklığının artmasıyla numuneler çatlak oluşturmaya daha yatkın hale gelmiştir. Bu sonucun sabit sürede artan sıcaklığa bağlı azalan sertlik değerleriyle tutarlılık gösterdiği tespit edilmiştir.

İşlem süresinin etkisini incelemek amacıyla iyon değişim işleminin 425°C sıcaklığında 1, 4 ve 16 saat sürelerle gerçekleştirildiği numunelerde ise çatlak oluşum başlangıcı aynı olup; referans numunenin yaklaşık 10 katı olarak 1000 g tespit edilmiştir. Şekil 7.6'da numunelere ait çatlak oluşum başlangıçları görülebilmektedir.

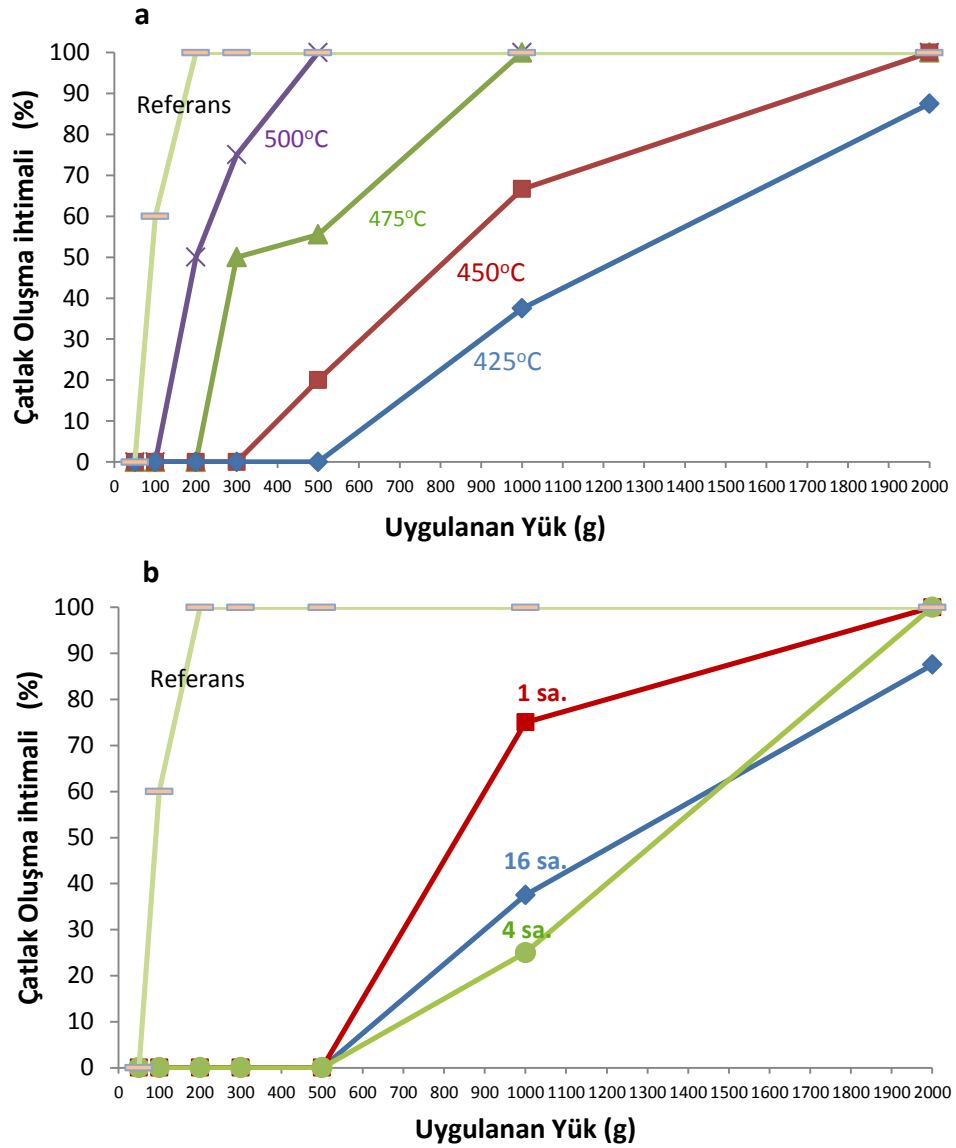
	50 g (40x)	100 g (40x)	200 g (40x)	300 g (40x)	500 g (40x)	1000 g (40x)	2000 g (40x)	1000 g (20x)	2000 g (20x)
Referans									
425°C-1									
425°C-4									
425°C-16									
450°C-16									
475°C-16									
500°C-16									

Şekil 7.6: Seçilen numunelerin indentasyona bağlı çatlak oluşumu görüntüleri.

Çatlak Oluşturma İhtimalinin Değerlendirmesi

Gerçekleştirilen indentasyonlarla, her numuneden her bir yük için alınan 8 izden kaçında çatlak oluştuğu yüzde olarak hesaplanarak deneysel sonuçlar başlığı altında verilen sonuçlar Şekil 7.7'de karşılaştırmalı grafikler halinde tekrar verilmiştir. Analizi yapılmış tüm numuneler için, çatlak oluşumunun gözlenmeye başladığı sınır yüke kadar çatlak oluşturma ihtimali %0 olarak görülmektedir. Çatlak oluşumu gözlenen sınır yükten itibaren ise artan yüklerle birlikte çatlak oluşturma ihtimalinin tüm numunelerde artan bir yüzdeye sahip olduğu belirlenmiştir. İyon değişim işlemi uygulanmış numunelerde referans numuneye kıyasla çatlak oluşma ihtimali azalmıştır. Bu durum, işlemin numunelerde mekanik iyileşme sağladığını göstermektedir.

İşlem sıcaklığının çatlak oluşumuna etkisini incelemek amacıyla 16 saat süreyle 425 °C, 450 °C, 475 °C ve 500°C' de işlem uygulanmış numuneler ve referans numunede çatlak oluşum yüzdeleri Şekil 7.7a'da görülmektedir. Sabit yük altında yapılan karşılaştırmalarda, artan sıcaklıkla beraber artan bir çatlak oluşturma yüzdesi tespit edilmiştir. 2000 g yük altında 3 numune de %100 çatlak oluşturunca 425°C numunesinde gözlenen küçük yüzde farkı da önemsizmeyecek düzeydedir. Düşük çatlak oluşturma yük sınırına sahip numunenin yüksek çatlak oluşturma yüzdesine sahip olması tutarlı bir sonuçtur. Sonuçlar, artan işlem sıcaklığına bağlı azalan sertlik değerleriyle de uyumluluk göstermektedir.



Şekil 7.7: Seçilmiş numunelere ait çatlak oluşum yüzdeleri a)16 saat b)425 °C.

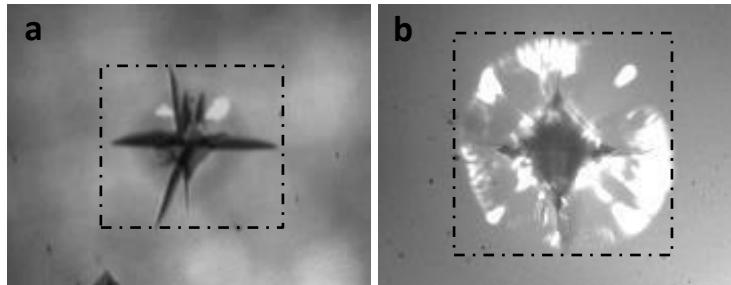
İşlem süresinin etkisini incelemek amacıyla iyon değişim işleminin 425°C sıcaklığında 1, 4 ve 16 saat sürelerle gerçekleştirildiği numunelerde ise Şekil 7.7b' de görülen çatlak oluşum ihtimali sınır yük olan 1000 g'da sırasıyla 1, 16 ve 4 saat şeklinde azalma göstermektedir. Farklı sürelerde iyon değişim işlemi uygulanmış bu 3 numune de referans numuneye kıyasla çatlak oluşturmaya daha dirençli hale gelmiştir. 1000 g yük altında elde edilen değerler, 425 °C sıcaklığı için 4, 16 ve 1 saat sıralamasıyla azalan sertlik verileriyle de uyumluluk göstermektedir. Daha yüksek sertlik değerine sahip numunede çatlak oluşumu ihtimali daha düşük bulunmuştur. Tüm numuneler göz önüne alındığında, iyon değişim işleminin numunelerin çatlak

oluşturma ihtimallerini azaltarak **a** zeyde mekanik güçlenme sağladığı ve **s b** uçların literatürle uyumlu olduğu tespit edilmiştir.

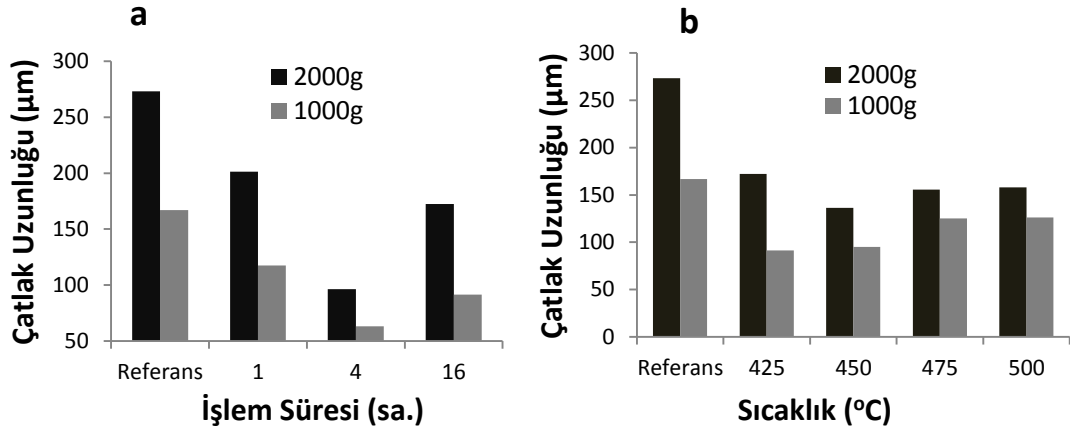
Hasar Bölgesi İncelemesinin Değerlendirmesi

Numunelerde sabit yük altında meydana gelen hasar boyutu ve tipi; literatürde de bahsedilmiş olduğu üzere Şekil 7.6'da görüldüğü gibi sıcaklık ve süreye göre değişkenlik gösterebilmektedir. İncelemeler için, referans numune ve seçilmiş 6 numunede de çatlama gözlenen 1000 g ve 2000 g yükleri tercih edilmiştir. Hasar bölgelerine ait boyutsal karşılaştırmaya Şekil 7.9' de yer verilmiştir.

İşlem süresinin etkisi, Şekil 7.6'da yer alan görüntüler üzerinden 425 °C sıcaklığı için incelenmiş ve artan süre ile hasar yapısının değiştiği tespit edilmiştir. 1 ve 4 saat işlem uygulanmış numunelerde baskın hasar yapısının iz uçlarından başlayarak ilerleyen (yüzeye dik yönlenmelerle) radyal çatlaklar şeklinde olduğu görülmüştür. 16 saat numunesinde bu çatlaklar, iz etrafında hareler halinde görülen ve yüzeye paralel ilerleyen lateral çatlaklarla beraber görülmektedir. 425°C sıcaklığı için değişen sürenin etkisi, 1000g ve 2000g yükler altında gözlenen ortak hasar mekanizması olan radyal çatlakların ortalama uzunlukları (Şekil 7.8a) karşılaştırılarak incelenmiştir. Şekil 7.9a'da iki yük için de çatlak uzunluklarının 4, 16 ve 1 saat şeklinde artan bir sıralamaya sahip olduğu görülmektedir. En düşük çatlak oluşum yüzdesine ve en yük sertliğe sahip 4 saatlik numunenin, en küçük hasar bölgesine sahip olması tutarlı bir sonuç vermektedir. Aynı şekilde en yüksek çatlak oluşum yüzdesine ve en düşük sertliğe sahip 1 saatlik numune ise buna uyumlu olarak en büyük hasar bölgesine sahiptir. Tüm işlem süreleri için referans numuneye göre mekanik iyileşme gerçekleştiği grafik üzerinden tespit edilebilmektedir.



Şekil 7.8: Hasar yapısı a) Radyal ve b) Lateral.



Şekil 7.9: 1000g ve 2000g yük altında oluşan hasar bölgelerinin karşılaştırması a) 425°C sıcaklığında değişen süre ve b) 16 saat sürede değişen sıcaklık.

Sıcaklığın iyon değişim işlemine etkisini incelemek adına 16 saat süre ile 425°C, 450°C, 475°C ve 500°C sıcaklıklarda işlem uygulanmış numunelerden elde edilen çatlak görüntüleri Şekil 7.6'da yer almaktadır. 4 numunede de radyal çatlaklar mevcut olmakla birlikte boyutları çok küçük kalmakta, lateral çatlama baskın olan hasar yapısı olarak görülmektedir. Bu sebeple sıcaklığın hasar boyutuna etkisinin karşılaştırılmasında lateral çatlakların ortalama çap uzunluğu (Şekil 7.8b) esas alınmıştır. Her iki yük altında da artan sıcaklıkla birlikte hasar boyutunun arttığı Şekil 7.9b yardımı ile görülebilmektedir. Öncesinde gerçekleştirilen mekanik testlerde zayıf mekanik özellik gösteren numunelerin daha büyük hasar oluşturması tutarlı bir durumdur. Tüm işlem sıcaklıkları için referans numuneye kıyasla mekanik iyileşme meydana geldiği görülmüştür.

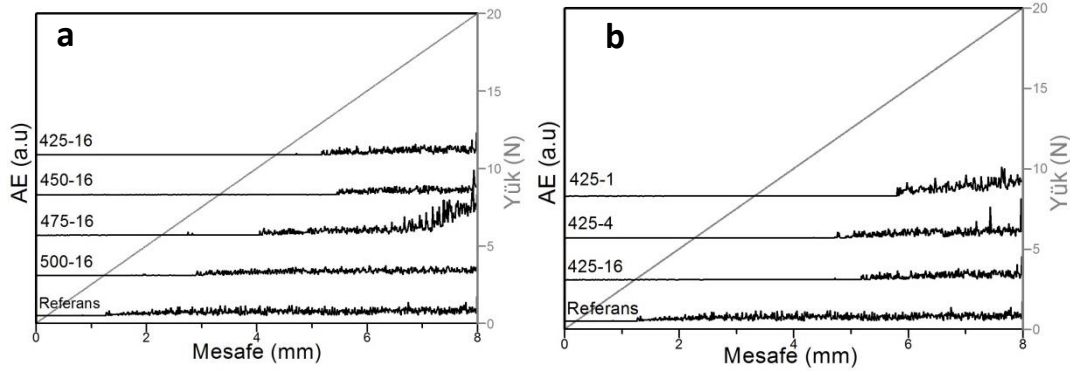
Tüm numunelerin çatlak oluşturma davranışları göz önüne alındığında, sertlik verilerinden yola çıkılarak yapılan yorumların bu başlık altında da geçerli olduğu görülmektedir. İşlem sıcaklıkları, soda kireç camının 549°C olarak tespit edilen cam geçiş sıcaklığına yaklaştıkça, cam yüzeyinde yapısal gevşemelerin meydana gelebildiğinden literatürde ve önceki başlıklarda bahsedilmiştir. Sabit sürede sıcaklık artışına bağlı olarak numunelerdeki çatlak oluşturma ihtimalinin ve hasar boyutunun artışı, camın yüzey yapısındaki muhtemel gevşeme sebebiyle iyon değişim işleminin basma gerilmesi oluşturma etkisinin azalması şeklinde yorumlanabilir. 425° C sabit sıcaklığı için 4 saatlik numunede, 16 saatlik numuneden daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Bu durumun, daha önce bahsedildiği üzere; zaman içerisinde yüzeyin kapasitesinin üzerinde potasyum iyonu birikmesi sebebiyle çeşitli noktalarda ağ yapısının bozulması, buna bağlı olarak yapıdaki sıkışmaların azalması ve oluşan

basma gerilmelerin belirli miktarda ortadan kalkması şeklinde açıklanabileceği düşünülmektedir.

Camdaki yapısal gevşeme ile iyon değişim işleminin etkileşiminin daha iyi anlaşılabilmesi adına çalışmalar güncel olarak devam etmektedir.

7.6 Çizik Testi Genel Sonuçları

Referans numune ve seçilen 425-1, 425-4, 425-16, 450-16, 475-16, 500-16 numunelerinde gerçekleştirilen çizik testinin, sonuçlar başlığı altında yer alan grafikleri, Şekil 7.10 da tekrar karşılaştırmalı olarak yer almaktadır. Grafiklerde artan mesafe ile artan yük miktarı verilmiş olup numunelerde akustik emisyon verisi elde edilen başlangıç mesafe ve yük değerleri, karşılaştırma amacıyla birimsiz olarak yer alan AE (a.u) eksenine tespit edilebilmektedir. Şekil 7.10a'da 16 saat sürede değişen sıcaklığa ve Şekil 7.10b'de 425°C sıcaklığında değişen süreye bağlı sonuçların karşılaştırması yer almaktadır.



Şekil 7.10: Seçilen numunelerin çizilme dayanımı karşılaştırması a) 16 saat sürede değişen sıcaklık ve b) 425°C'de değişen süre.

Yüzeyde kırılma, kopma, parçalanma gibi hasarlar meydana geldiğinde akustik emisyon verisi elde edilmekte; miktarı oluşan hasarın derecesi hakkında bilgi vermektedir. Çizik bölgesinden alınan görüntüler ve grafikler birlikte değerlendirildiğinde yüzeyde meydana gelen hasarların başladığı yük, hasarın boyutu vb. bilgiler edinilir (Gross, 2012; Petit, 2009).

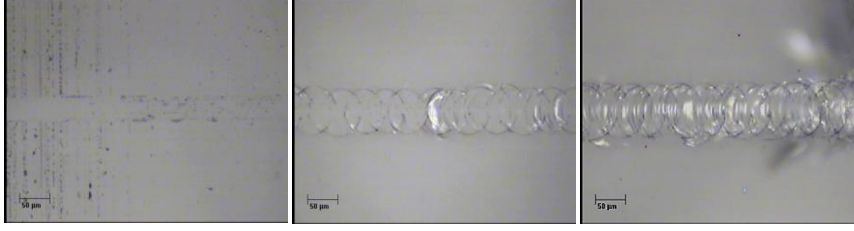
İşlem uygulanmış numunelerin 16 saat süre için 425°C, 450°C, 475°C ve 500°C sıcaklıklarındaki çizilme dayanımları karşılaştırıldığında (Şekil 7.10a); akustik emisyonun verisi elde edilmeye başlanan yük sınırı ve mesafenin (hasar oluşum başlangıcı) sıcaklık artışına bağlı olarak azaldığı görülmektedir. Değerleri birbirine

çok yakın olan 450°C ve 425°C numuneleri çizige karşı en yüksek dayanımı göstermektedir. Sertlik ve çatlak oluşumu analizlerinde de benzer şekilde tespit edildiği üzere 450°C ve 425°C numuneleri daha yüksek mekanik performans sergilemektedir. Bu duruma, daha önceki testlerin yorumlanmasında da bahsedildiği üzere, cam yüzeyinde meydana gelmiş olması muhtemel gevşemelerin sebep olduğu düşünülmektedir. Tüm sıcaklıklar için referans numuneye göre daha yüksek yüklerde çizilme başladığı, yani iyon değişim işlemi sayesinde mekanik iyileşme gerçekleştiği de gözlemlenebilmektedir.

425°C sıcaklığında işlem uygulanmış numunelerde 1, 4 ve 16 saat süreler için Şekil 7.10b’de yer alan akustik emisyon başlangıç sınırları incelendiğinde, 1 saatlik numunenin en yüksek çizilme dayanımına sahip olduğu görülmektedir. 16 ve 4 saatlik numunelerin çok yakın değerleri sebebiyle çizilme dayanımları benzerlik göstermektedir. Şekil 7.6’daki çatlak oluşumu görüntüleri ile birlikte yorumlandığında, 1 saatlik numunenin radyal çatlak oluşturarak hasar aldığı görülmektedir. Şekil 7.11’de görüldüğü üzere, çizik boyunca oluşan baskın hasar yapısı lateral çatlamaya benzer nitelik göstermektedir. 1 saatlik numunede akustik emisyon başlangıcının en yüksek ötelenmeye sahip olmasının, numunenin lateral çatlamaya yatkın olmayan yapısı sebebiyle yüzey hasarının daha yüksek yüklerde gerçekleşmesi olduğu düşünülmektedir. Grafikten de anlaşılabacağı üzere, 425°C sıcaklığında uygulanmış iyon değişim işlemleriyle referans numuneye göre mekanik iyileşme sağlanmıştır. Bu sonucun önceki mekanik test sonuçlarıyla uyumlu olduğu görülmektedir.

Şekil 7.11’de tüm numuneleri temsilen referans numune için verilmiş görüntülerde de görülebileceği üzere, çizilme esnasında yüzeyde içiçe geçmiş lateral çatlaklar şeklinde (chipping) oluşan hasar yapısı meydana gelmiştir. Sonuç grafiklerinde, her numune için farklı bir yük sınırdan itibaren yüzeyde hasar meydana gelmiş ve akustik emisyon değerinde artış gözlenmiştir. Bu sınıra kadar, tüm numunler için elde edilen görüntü hasar oluşmamış bir bölgede düz bir çizgi şeklinde gözlemlenmektedir. Çizik testi sonrası işlem uygulanmış numunelerde de elde edilen çizik görüntüleri referans numuneye ait görüntülerle benzerlik göstermektedir. Aynı şekilde işlem uygulanmış her numune için değişen hasar başlangıcının görüldüğü yük sınırına kadar düz bir çizgi gözlenmektedir. Referans numunede çok düşük yük altında akustik emisyon değerinde değişim başlangıcı gözlemlenirken, iyon değişimi

uygulanmış numunelerde hasarın başladığı değerin daha yüksek yüklere ötelendiği grafikler aracılığıyla tespit edilmiştir. Dolayısıyla, iyon değişimi uygulanmış numunelerin çizilme dayanımında iyileşme gösterdiği belirlenmiştir.

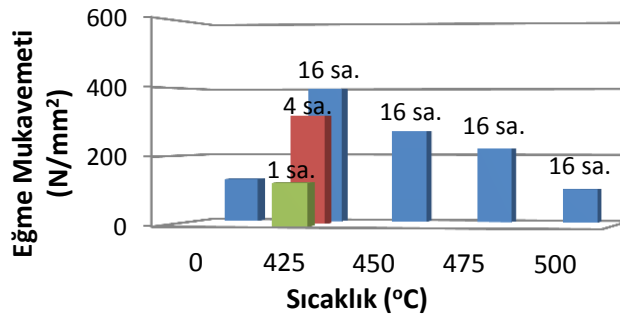


Şekil 7.11: Referans numunenin çizik boyunca alınan görüntüleri.

Çizik testlerinin sonuçları; yüzey üzerinde yapılan diğer mekanik teslerde elde edilen sonuçlarla uyumlu olup benzerlik göstermektedir.

7.7 Eğme Testi Genel Sonuçları

Literatür taraması sonucunda, cam numunelerin mukavemet ölçümlerinin en yaygın kullanılan yöntem olan dört nokta eğme testi ile gerçekleştirilmiştir. Rreferans numune ve sertlik verilerinden yola çıkılarak seçilen 425-1, 425-4, 425-16, 450-16, 475-16, 500-16 numunelerin ait eğme testi sonuçları Şekil 7.12’de görülmektedir.



Şekil 7.12: Seçilen numunelere ait eğme testi sonuçları.

Literatür bilgilerinde soda kireç camlarında iyon değişimi işlemi ile mukavemetin 3-4 kat artırılabilirdiği belirtilmektedir. 16 saat işlem uygulanmış numuneler arasında 425°C’de işlem uygulanmış numunenin, referans numunenin yaklaşık 4 katı olan 400 N/mm² mukavemete sahip olduğu belirlenmiştir. Artan sıcaklıkla birlikte bu değer azalmaktadır. Bu durum, daha önce yapılmış çalışmalarda ve sertlik sonuçlarının yorumlanmasında da belirtildiği üzere camın, cam geçiş sıcaklığına (T_g) yakın sıcaklıklarda uygulanan işlemlerde yapısal gevşemeye uğramasına bağlanabilir.

500°C’de işlem uygulanmış numunede, en düşük oranda mukavemetlenme gerçekleşmesi, bu bilgilere dayandırılmaktadır.

425 °C’de 1, 4 ve 16 saat işlem uygulanmış numunelerde ise süre artışına bağlı artan mukavemet değerleri elde edilmiştir. Literatür bilgilerinde de soda kireç camlarında iyon değişim işlemiyle kayda değer mukavemet artışının 16 saat gibi uzun sürelerde elde edilebildiği belirtilmektedir.

Sertlik değerleri, çatlak oluşum yüzdeleri, hasar bölgesi analizleri ve çizilme dayanımı analizleri iki yüzeyi de iyon değişim işlemine maruz kalmış numunelerin bir yüzeyine ait sonuçları içermektedir. Ancak eğme mukavemet testinin uygulanışı dikkate alındığında, cam numunenin iki yüzeyinde de gerçekleşen işlemin ortak etkisine göre sonuç elde edildiği hatırlanmalıdır. Sadece yükün uygulandığı yüzeyde değil, numunenin diğer yüzeyinde de basma gerilmelerinin mevcut olduğu ve test sonuçlarını büyük oranda etkileyeceği unutulmamalıdır. Bu sebeple eğme testi ve diğer testlerin sonuçları karşılaştırılırken dikkatli olunmalıdır.

8. GENEL SONUÇLAR

1. Sabit sürede artan sıcaklık ve sabit sıcaklıkta artan süre ile numunelerde ağırlık artışı meydana geldiği görülmektedir
2. Elde edilen tüm yüzey EDS analizi sonuçlarında potasyum miktarının süreye bağlı olarak referans numuneye göre başlangıçta arttığı, ardından belirli bir süreden sonra sabitlenerek çok küçük değişimler gösterdiği görülmektedir.
3. Referans numunenin geçirgenlik değerinin %92 civarında olduğu, iyon değişim işlemi uygulanmış numunelerde ise bu değer %90-92 arasında değişim gösterdiği tespit edilmiştir. Bu durumda potasyum ile yapılan iyon değişim işleminin soda kireç camlarının optik özelliklerinde önemli bir değişime sebep olmadığı söylenebilir.
4. 9 farklı işlem süresi için de 425°C sıcaklığında en yüksek sertlik değerleri elde edilmiş, sabit sürede sıcaklık artışıyla birlikte değerler azalmış ve en düşük sertlikler 500°C numunelerinde elde edilmiştir. Her işlem sıcaklığı için sertlik değerlerinin belirli bir süreye kadar arttığı, bu sürenin üzerinde sertliğin azalmaya başladığı ve uzun süreli işlemlerde önemsenecek değişimler gösterdiği belirlenmiştir. 425°C sıcaklığı için 4 saat sürede görülen en yüksek sertlik, 450°C için 2 saat, 475°C ve 500°C sıcaklıklarında ise 1 saat sürede gözlemlenmektedir.
5. İyon değişim işlemi uygulanmış numunelere ait sonuçlar referans numune ile kıyaslandığında, iyon değişim işleminin çatlak oluşum sınır yükünü artırdığı belirlenmiştir.
 - a. İşlem sıcaklığının etkisini incelemek amacıyla 16 saat süreyle 425°C, 450°C, 475°C ve 500°C' de işlem uygulanmış numuneler ve referans numunede çatlak oluşum yük sınırının sırasıyla 500 g, 300 g, 200 g ve 100 g şeklinde azaldığı belirlenmiştir. Referans numuneye göre 2-5 kat artış gözlenmiştir. İşlem sıcaklığının artmasıyla numuneler çatlak oluşturmaya daha yatkın hale gelmiştir. Bu sonucun sabit sürede artan sıcaklıkla birlikte azalan sertlik değerlerine benzerlik gösterdiği tespit edilmiştir.

- b. İşlem süresinin etkisini incelemek amacıyla iyon değişim işleminin 425°C sıcaklığında 1, 4 ve 16 saat sürelerle gerçekleştirildiği numunelerde ise çatlak oluşum başlangıcı aynı olup; referans numunenin yaklaşık 10 katı olarak 1000 g tespit edilmiştir.
6. Çatlak oluşumu gözlenen sınır yükten itibaren ise artan yükte birlikte çatlak oluşturma ihtimalinin tüm numunelerde artan bir yüzdeye sahip olduğu belirlenmiştir. İyon değişim işlemi uygulanmış numunelerde referans numuneye kıyasla çatlak oluşma ihtimali azalmıştır.
- a. İşlem sıcaklığının etkisini incelemek amacıyla 16 saat süreyle 425 °C, 450°C, 475°C ve 500°C’ de işlem uygulanmış numuneler ve referans numunede çatlak oluşum yüzdeleri hesaplanmıştır. Sabit yük altında yapılan karşılaştırmalarda, artan sıcaklıkla beraber artan bir çatlak oluşturma yüzdesi tespit edilmiştir.
- b. İşlem süresinin etkisini incelemek amacıyla iyon değişim işleminin 425°C sıcaklığında 1, 4 ve 16 saat sürelerle gerçekleştirildiği numunelerde ise çatlak oluşum ihtimali sınır yük olan 1000 g’da sırasıyla 1, 16 ve 4 saat şeklinde azalma göstermektedir. Farklı sürelerde iyon değişim işlemi uygulanmış bu 3 numune de referans numuneye kıyasla çatlak oluşturmaya daha dirençli hale gelmiştir. Daha yüksek sertlik değerine sahip numunede çatlak oluşumu ihtimali daha düşük bulunmuştur.
7. Numunelerde sabit yük altında meydana gelen hasar boyutu ve tipi; literatürde de bahsedilmiş olduğu üzere sıcaklık ve süreye göre değişkenlik gösterebilmektedir.
- a. İşlem süresinin etkisi, 425°C sıcaklığı için incelenmiş ve artan süre ile hasar yapısının değiştiği tespit edilmiştir. 1 ve 4 saat işlem uygulanmış numunelerde baskın hasar yapısının iz uçlarından başlayarak ilerleyen (yüzeyde veya yüzeyden içeri) radyal çatlaklar şeklinde olduğu görülmüştür. 16 saat numunesinde bu çatlaklar, iz etrafında hareler halinde görülen ve yüzeye paralel ilerleyen lateral çatlaklarla birlikte görülmektedir. Çatlak uzunluklarının 4, 16 ve 1 saat şeklinde artan bir sıralamaya sahip olduğu görülmektedir
- b. 4 farklı sıcaklıkta 16 saat işlem uygulanmış numunede de radyal çatlaklar mevcut olmakla birlikte boyutları çok küçük kalmakta, lateral çatlama baskın olan hasar yapısı olarak görülmektedir. 1000 g yük altında artan sıcaklıkla birlikte hasar boyutunun arttığı görülmektedir.

8. Cam numunelerin aşındırıcı bir ortamdaki davranışlarının incelenmesi amacıyla numunelerde, çizilme dayanımı testleri gerçekleştirilmiştir. İyon değişim işlemine tabi tutulmuş numunelerde, referans numuneye kıyasla çizilme dayanımında iyileşme elde edilmiştir. Referans numunede 1mm mesafede, yani çok düşük yük altında akustik emisyon değerinde değişim başlangıcı gözlemlenirken, iyon değişimi uygulanmış numunelerde hasarın başladığı değerler ötelendiği grafikler ve görüntüler aracılığıyla tespit edilmiştir
 - a. İşlem uygulanmış numuneler 16 saat sabit süre için 425°C, 450°C, 475°C ve 500°C sıcaklıkları karşılaştırıldığında; akustik emisyon artışının başladığı sınırlar (hasar oluşum başlangıcı) sırasıyla 5,2mm, 5,5mm, 4mm ve 3 mm olarak gözlemlenmiştir.
 - b. 425°C sıcaklığında işlem uygulanmış numunelerde 1, 4 ve 16 saat süreler için akustik emisyon sınırları sırasıyla 5,75mm, 4,8mm ve 5,2mm olarak tespit edilmiştir.
9. İyon değişim işleminin mukavemete olan etkisi dört nokta eğme testi ile belirlenmiştir.
 - a. 16 saat işlem uygulanmış numuneler arasında 425°C’de işlem uygulanmış numunenin, referans numunenin yaklaşık 4 katı olan 400 N/mm² mukavemete sahip olduğu belirlenmiştir. Artan sıcaklıkla birlikte bu değer kademeli olarak azalmaktadır.
 - b. 425 °C’de 1, 4 ve 16 saat işlem uygulanmış numunelerde ise süre artışına bağlı artan mukavemet değerleri elde edilmiştir.
10. Yapılan Linescan EDS analizleri sonucunda; işlem uygulanmış numunelerde potasyum miktarının yüzeyde en yüksek değerde olup işlem derinliği boyunca azalan bir profile sahip olduğu belirlenmiştir. 16 saat süreyle iyon değişimi uygulanmış numunelerin işlem derinlikleri karşılaştırıldığında; 425°C, 450°C, 475°C, 500°C artan sıcaklıklarında sırasıyla yaklaşık 40, 50, 55 ve 60 µm değerleri tespit edilmiştir. Sıcaklık artışı işlem derinliğini artırmıştır.

KAYNAKLAR

- Allan, D. C., Ellison, A. J., Gomez, S. (2013). Glass with compressive surface for consumer applications, *US Patent*, No: US 8,561,429 B2.
- Bandyopadhyay, P., Dey, A., Roy, S., Mukhopadhyay, A. K. (2012). Effect of load in scratch experiments on soda lime silica glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 358, 1091-1103.
- Bartholomew, R.F., Garfinkel, H.M. (1980). Chemical strengthening of glass. *Glass Science and Technology*: Vol. 5., 217–267, Eds. Uhlmann, D.R and Kreidl, N.J., Academic Press, New York.
- Beall, G. H., Pierson, J. E., Stookey, S. D. (1989). Strengthened glass article and method, *US Patent*, No: 4,814,297.
- Chisholm, R. S., Sleighter, G. E., Heights, N., Ernsberger, F. M. (1967). Method of increasing stain resistance of a glass body subjected to an ion exchange strengthening set-u, *US Patent*, No: 3,356,477.
- Chisholm, R. S., Sleighter, G. E., Heights, N., Ernsberger, F. M. (1966). Method of strengthening glass by ion exchange and article made therefrom, *US Patent*, No:3,287,201.
- Doremus, R. H. (1964). Exchange and diffusion of ions in glass, *The Journal of Physical Chemistry*, 68 (8), 2012-2018.
- Ellison, A. J., Gomez, S. (2014). Down-drawable, chemically strengthened glass for cover plate, *US Patent*, No:US RE44,869 E.
- Fischer, H., Marx, R. (2001). Improvement of strength parameters of a leucite-reinforced glass ceramic by dual-ion exchange. *Journal of Dental Research*, 80 (1), 336-339.
- Fischera, H., Maier, H.R., Marx, R. (2000). Improved reliability of leucite reinforced glass by ion exchange. *Dental Materials*, 16, 120-128.
- Forker, R. B., Panzarino, J. N. (1984). Chemical strengthening method, *US Patent*, No: 4,483,700.
- Fu, A. I., Mauro, J.C. (2013). Mutual diffusivity, network dilation, and salt bath poisoning effects in ion-exchanged glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 363, 199-204.
- Garza-Mendez, F. J., Hinojosa-Rivera, M., Gomez, I., Sanchez, E. M. (2007). Scaling properties of fracture surfaces on glass strengthened by ionic exchange. *Applied Surface Science*, 254, 1471-1474.

- Glynn, T. W.** (1968). Strengthening glass sheets by ion exchange, *US Patent*, No: 3,415,637.
- Gross, T. M.** (2012). Scratch damage in ion-exchanged alkali aluminosilicate glass: crack evolution and the dependence of lateral cracking threshold on contact geometry. *Fractography of Glasses and Ceramics VI: Ceramic Transactions*, 113-122, Eds. Varner J.R., Wightman M., John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, USA.
- Gross, T. M., Tomozawa, M.** (2008). Indentation-induced microhardness changes in glasses: possible fictive temperature increase caused by plastic deformation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354, 4056-4062.
- Gören, G.E.** (2013). *ZrO₂ ve Yitriya ile kararlı hale getirilmiş ZrO₂ esaslı nano kaplamalar ile cam yüzeylerinin mekanik dayanımının geliştirilmesi.* (yüksek lisans tezi), Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.
- Gy, R.** (2008). Ion exchange for glass strengthening. *Materials Science and Engineering B*, 149, 159–165.
- Hammer, F. W.** (1970). Manufacture of chemically strengthened glass articles, *US Patent*, No: 3,490,885.
- Hermansen, C., Matsuoka, J., Yoshida, S., Yamazaki, H., Kato, Y., Yue, Y.Z.** (2013). Densification and plastic deformation under microindentation in silicate glasses and the relation to hardness and crack resistance. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 364, 40–43.
- Jannotti, P., Subhash, G., Ifju, P., Kreski, P. K., Varshneya, A. K.** (2011). Photoelastic measurement of high stress profiles in ion-exchanged glass. *International Journal of Applied Glass Science*, 4, 275-281.
- Jannotti, P., Subhash, G., Ifju, P., Kreski, P. K., Varshneya, A. K.** (2012). Influence of ultra-high residual compressive stress on the static and dynamic indentation response of a chemically strengthened glass. *Journal of the European Ceramic Society*, 32, 1551–1559.
- Jannotti, P., Subhash, G., Varshneya, A. K.** (2014). Ball impact response of unstrengthened and chemically strengthened glass bars. *Journal of American Ceramic Society*, 97, 189–197.
- Karlsson, S.** (2012). *Modification of float glass surfaces by ion exchange* (doktora tezi), School of Engineering, Linnaeus University.
- Karlsson, S., Jonson B.** (2010a). The technology of chemical glass strengthening – a review. *Journal of Glass Science and Technology*, 51(2), 41.
- Karlsson, S., Jonson B., Sundberg, P., Stalhanske, C.** (2010b). Surface analysis of float glass using surface ablation cell (SAC) Part 2: Determination of the diffusion characteristics of K⁺–Na⁺ ion exchange. *Journal of Glass Science and Technology*, 51(2), 55-62.

- Kese, K., Rowcliffe, D. J.** (2003). Nanoindentation method for measuring residual stress in brittle materials. *Journal of American Ceramic Society*, 86 (5), 811-816.
- Kese, K. O., Li, Z. C., Bergman, B.** (2004). Influence of residual stress on elastic modulus and hardness of soda-lime glass measured by nanoindentation. *Journal of Material Research*, 19(10), 3109-3119.
- Koike, A., Akiba, S., Sakagami, T., Hayashi, K., Ito S.** (2012). Difference of cracking behavior due to vickers indentation between physically and chemically tempered glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 358, 3438-3444.
- Kulp, A.** (2012). *Analysis of strength variation in glass due to ion exchange* (yüksek lisans tezi), Virginia Polytechnic Institute and State University.
- Kurkjian, C. R., Gupta, P. K., Brow, R. K.** (2010). The strength of silicate glasses: What do we know, what do we need to know?. *International Journal of Applied Glass Science* 1, 1, 27-37.
- Leboeuf, V., Blondea, J. P., De Sousa Meneses, D., Véron, O.** (2013). Potassium ionic exchange in glasses for mechanical property improvement. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 377, 60–65.
- LaCourse, W. C., Akhtar M.** (1989). Process for strengthening glass, *US Patent*, No: 4,872,896.
- Le Houerou, V., Sangleboeuf, J. C., Deriano, S., Rouxel, T., Duisit G.** (2003). Surface damage of soda–lime–silica glasses: indentation scratch behavior, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 316, 54–63.
- Lee, C. M., Mann, L. G., Quinta, J. M., Yan, Y.** (2012). Dual stage ion exchange for chemical strengthening of glass, *US Patent*, No:US8,312,739 B2.
- Li, K., Shapiro, Y., Li, J.C.M.** (1998). Scratch test of soda-lime glass, *Acta Materialia*, 46 (15), 5569-5578.
- Mallick, K.K., Holland, D.** (2005). Strengthening of container glasses by ion-exchange dip coating. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351, 2524–2536.
- Marusak, F. J.** (1967). Method of making high strength glass articles, *US Patent*, No: 3,301,649.
- Mochel, E. L.** (1969). Mechanical strengthening of glass by ion exchange, *US Patent*, No: 3,485,702.
- Moradkhani, A., Baharvandi, H., Tajdari, M., Latifi, H., Martikainen, J.** (2013). Determination of fracture toughness using the area of micro-crack tracks left in brittle materials by Vickers indentation test. *Journal of Advanced Ceramics*, 2(1), 87-102.

- Morris, D. J., Myers, S. B., Cook, R. F.** (2004). Indentation crack initiation in ion-exchanged aluminosilicate glass. *Journal of Materials Science*, 39, 2399-2410.
- Nunzio, S. D., Brovarone, C.V., Spriano, S., Milanese, D., Verne, E., Bergo, V., Maina, G., Spinelli, P.** (2004). Silver containing bioactive glasses prepared by molten salt ion-exchange. *Journal of the European Ceramic Society*, 24, 2935–2942.
- Petit F., Ott C., Cambier, F.** (2009). Multiple scratch tests and surface-related fatigue properties of monolithic ceramics and soda lime glass. *Journal of the European Ceramic Society*, 29, 1299–1307.
- Ponton, C. B., Rawlings, R. D.** (1989). Vickers indentation fracture toughness test Part 1: Review of literature and formulation of standardised indentation toughness equations. *Materials Science and Technology*, 5, 865-872.
- Ponton, C. B., Rawlings, R. D.** (1989). Vickers indentation fracture toughness test Part 2: Application and critical evaluation of standardised indentation toughness equations. *Materials Science and Technology*, 5, 961-976.
- Ramaswamy, R. V., Srivastava R.** (1988). Ion-exchanged glass waveguides: A review. *Journal of Lightwave Technology*, 6, 984-1002.
- Rinehart, D. W.** (1967). Method of strengthening a glass article by ion exchange, *US Patent*, No: 3,357,876.
- Rinehart, D. W.** (1980). Ion exchange strengthening of soda-lime-silica glass, *US Patent*, No: 4,192,689.
- Rocha-Rangel, E.** (2011). Fracture toughness determinations by means of indentation fracture. *Nanocomposites with Unique Properties and Applications in Medicine and Industry*, (2),21-38. Ed. Cuppoletti, J.
- Rouxela, T., Sellappan, P., Celarie, F., Houizot, P., Sangleboeuf J.** (2014). Toward glasses with better indentation cracking resistance. *Comptes Rendus Mecanique*, 342, 46–51.
- Saunders, A. E., Kubichan, R. E.** (1969). Strengthening glass by multiple alkali ion exchange, *US Patent*, No: 3,433,611.
- Segbi, R. R., Denry, I., Brajevic, F.** (1992). Effects of ion exchange on hardness and fracture toughness of dental ceramics. *The International Journal of Prosthodontics*, 5, 309-314.
- Sellappan, P., Rouxel, T., Celarie, F., Becker, E., Houizot, P., Conradt, R.** (2013). Composition dependence of indentation deformation and indentation cracking in glass. *Acta Materialia*, 61, 5949–5965.

- Sglavo, V.M.** (2012). Influence of KNO_3 bath composition on ion exchange process of commercial soda lime silicate float glass. *Ion Exchange Technologies*, 305-314, Ed. Kilislioğlu, A., Intech Open Access Publisher.
- Sglavo, V.M., Green, D.J.** (2001). Flaw-insensitive ion-exchanged glass II: production and mechanical performance. *Journal of American Ceramic Society*, 84, 1832-1838.
- Sglavo, V.M., Quaranta, A., Allodi, V., Mariotto, G.** (2014). Analysis of the surface structure of soda lime silicate glass after chemical strengthening in different KNO_3 salt baths. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 401, 105-109.
- Shen, J., Green, D. J.** (2004). Prediction of stress profiles in ion exchanged glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 344, 79-87.
- Shim, G. I., Eom, H. W., Kim, S. H., Park, J. K., Choi, S. Y.** (2015). Fabrication of lightweight and thin bulletproof windows using borosilicate glass strengthened by ion exchange. *Composites Part B: Engineering*, 69, 44-49.
- Smedskjaer, M. M., Yue, Y.** (2011). Inward and outward diffusion of modifying ions and its impact on the properties of glasses and glass-ceramics. *International Journal of Applied Glass Science* 2(2), 117-128.
- Toth, Z., Nagy, A., Steinbach, G., Juhasz, A.** (2004). Investigation of indentation-caused cracking in surface-modified silica glasses. *Materials Science and Engineering A*, 387-389, 542-545.
- Tyagi, V., Varshneya, A. K.** (1998). Measurement of progressive stress buildup during ion exchange in alkali aluminosilicate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 238, 186-192.
- Varshneya, A. K.** (2010a). Chemical strengthening of glass: lessons learned and yet to be learned. *International Journal of Applied Glass Science* 1(2), 131-142.
- Varshneya, A. K.** (2010b). The physics of chemical strengthening of glass: Room for a new view. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356, 2289-2294.
- Weber, N.** (1965). Strengthened glass article and method of producing same, *US Patent*, No: 3,218,220.
- Wu, X., Dieckmann, R.** (2011). Sodium tracer diffusion in a sodium aluminosilicate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357, 3797-3802.
- Glaesemann, G.S.** (2012). The strength of thin flexible glass sheets. *Flexible Printed Electronics Metrology*, September 12 -13, 2012: Son erişim tarihi: 02.03.2015, adres: <http://pdf.directindustry.com/pdf/corning-display-technologies/the-strength-thin-flexible-glass-sheets/57416-562770.html>

- Gross, T., Price, J., Glaesemann, S.** (2013). Corning sharp contact damage in ion-exchanged cover glass. Son erişim tarihi: 02.03.2015, adres: http://www.lehigh.edu/imi/teched/ECIWorkshop/11D_Gross.pdf
- Lee, M. Y. M.** (2013). Glass Part 3: New generation of specialty glass for LCDs and AMOLEDs. *International Gasses & Instrumentation*. Son erişim tarihi:02.03.2015,adres: http://www.gasesmag.com/features/2013/May/Glass_May_2013.pdf

ÖZGEÇMİŞ



İPEK ERDEM

KİŞİSEL BİLGİLER

E-posta: erdemi@itu.edu.tr
Doğum tarihi: 4 Şubat 1989
İletişim: 0090 533 459 77 28
0090 212 285 72 03

EĞİTİM BİLGİLERİ

2012 ~ 2015 **Yüksek Lisans**
İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İleri Teknolojiler
Anabilim Dalı, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı
02 ~ 06.2010 **Lisans (Erasmus)**
Universidad Politecnica de Valencia
İnşaat Fakültesi, Malzeme Mühendisliği (İspanyolca)
2007 ~ 2011 **Lisans**
İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
2003 ~ 2007 **Lise**
Kadıköy Anadolu Lisesi

TEZLER

Yüksek Lisans

İyon Değişimi Yöntemiyle Soda Kireç Camının Mekanik Özelliklerinin Geliştirilmesi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Tez Danışmanı: Prof. Dr. Süheyla Aydın, İstanbul (2015)

Lisans

Biyomedikal Uygulamalarda Kullanılmak Üzere Mikroakışkan Kanal Tasarımı, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği (2011)

YAYINLAR

Uluslararası Bildiriler

1. **Erdem İ.**, Güldiren D., Aydın S., “Effect of Na⁺-K⁺ Ion Exchange on Soda Lime Glasses”, 144th TMS, Orlando FL, ABD (2015).
2. **Erdem İ.**, Güldiren D., Aydın S., “Improvement of Mechanical Properties of Alkali Containing Silicate-Based Glass via Ion Exchange”, 12th ESG Conference, Parma, İtalya (2014).
3. Güldiren D., **Erdem İ.**, Aydın S., “Effects of Bath Concentration and Temperature on Silver Content of Soda-lime Glasses Prepared by Ion Exchange Process”, 12th Conference of the European Society of Glass Science and Technology (ESG 2014), Parma, İtalya (2014).
4. **Erdem İ.**, Güldiren D., Çelikkbilek M., Ersundu A.E., Aydın S., “Chemically Strengthened Soda-Lime Glasses Via Ion Exchange Process” 17th Uluslararası Metalurji & Malzeme Kongresi (IMMC 2014), İstanbul, Türkiye (2014).

KONFERANSLAR

1. 144th TMS, Mart 2015, Orlando, FL, ABD.
2. 12th European Society of Glass Conference (ESG 2014), Parma, İtalya.
3. 17th Uluslararası Metalurji & Malzeme Kongresi (IMMC 2014), İstanbul, Türkiye.

PROJELER

TÜBİTAK araştırma Proje “İyon Değişim Prosesi ile Silika Esaslı Camlara Antibakteriyel Özellik Kazandırılması ve Camların Antibakteriyel Aktivitelerinin ve Yüzey Özelliklerinin İncelenmesi”, Burslu Öğrenci, Araştırmacı, (2013-Halen).

AKADEMİK DENEYİM

06.2013 –Halen Araştırma Görevlisi
İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

MESLEKİ DENEYİM

07.2011 - 08.2011 Stajyer Mühendis, Arma Filtre Sistemleri A.Ş, Sakarya
08.2009 - 09.2009 Stajyer Mühendis, Denet Cıvata A.Ş, Kocaeli
06.2008 - 07.2008 Stajyer Mühendis, Borusan Mannesmann, Kocaeli

YABANCI DİL

İngilizce	İleri
İspanyolca	İleri
Almanca	Orta
Fransızca	Temel