

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ATIK CAM VE DENİZ KABUKLARINDAN $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (CAS)
ESASLI SERAMİKLERİN ÜRETİM İMKÂNLARININ
ARASTIRILMASI VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Esra TAVUKÇUOĞLU

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

OCAK 2023

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ATIK CAM VE DENİZ KABUKLARINDAN CaO-Al₂O₃-SiO₂ (CAS)
ESASLI SERAMİKLERİN ÜRETİM İMKÂNLARININ
ARAŞTIRILMASI VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Esra TAVUKÇUOĞLU

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Şenol YILMAZ

OCAK 2023

Esra TAVUKÇUOĞLU tarafından hazırlanan “Atık Cam Ve Deniz Kabuklarından CaO-Al₂O₃-SiO₂ (Cas) Esaslı Seramiklerin Üretim İmkânlarının Araştırılması Ve Özelliklerinin İncelenmesi ” adlı tez çalışması tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Jüri Başkanı : **Prof. Dr. Şenol YILMAZ (Danışman)**
Sakarya Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Doç. Dr. Ediz ERCENK**
Sakarya Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Dr. Öğr. Üyesi Günhan BAYRAK**
Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniv.

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğine ve Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesine uygun olarak hazırlamış olduğum “Atık Cam Ve Deniz Kabuklarından CaO-Al₂O₃-SiO₂ (CAS) Esaslı Seramiklerin Üretim İmkânlarının Araştırılması Ve Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın tüm aşamalarında yukarıda belirtilen yönetmelik ve yönergeye uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, bu tezi başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve 20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince Sakarya Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Enstitü tarafından belirlenmiş ölçütlere uygun rapor alındığını, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim.

(27/01/2023).

Esra TAVUKÇUOĞLU

TEŞEKKÜR

Lisans eğitimimden sonra yüksek lisans eğitimimde de değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, tez çalışmamın başlangıcından sonuçlanmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, disiplinli çalışması ve yol göstericiliğiyle her zaman örnek alacağım çok değerli hocam Prof. Dr. Şenol Yılmaz'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalar sırasında tüm imkanlarından yararlandığım Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Laboratuvar olanakları için Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm Başkanlığı'na ve bütün öğretim üyelerine teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarında bilgi ve tecrübeleri ile yardımını esirgemeyen Arş. Gör. Bahadır Aydın'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

X-ışınları floresans analizinin gerçekleştirildiği Akcoat A.Ş. ile ve Yüksek Metalurji ve Malzeme Mühendisi Süleyman Önder Varışlı'ya teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Her zaman yanımda olan, aldığım tüm kararlarımı destekleyen ve yüksek lisans eğitimim süresince moral ve desteklerini esirgemeyen, bugünlere gelmemde emeği geçen canım annem Makbule Tavukçuoğlu, ablam Ebru Tavukçuoğlu ve kardeşim Yaşar Furkan Tavukçuoğlu'na sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bu çalışmamın maddi açıdan desteklenmesine olanak sağlayan Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyon Başkanlığına (Proje No: 2021-7-24-54) teşekkür ederim.

Esra TAVUKÇUOĞLU

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	v
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
KISALTMALAR.....	xi
SİMGELER.....	xiii
TABLO LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xix
SUMMARY.....	xxi
1. GİRİŞ.....	1
2. CAMLAR.....	3
2.1. Cam Tanımı.....	3
2.2. Camın Tarihçesi.....	4
2.2.1. Goldshmidt teorisi.....	9
2.2.2. Zachariasen teorisi.....	9
2.2.3. Smekal teorisi.....	10
2.2.4. Stanworth teorisi.....	11
2.2.5. Sun teorisi.....	12
2.2.6. Rawson teorisi.....	13
2.3. Cam Türleri.....	13
2.4. Cam Üretimi.....	15
2.5. Camın Mekanik ve Fiziksel Özellikleri.....	15
3. CAM-SERAMİKLER.....	17
3.1. Cam-Seramiklerin Tanımı.....	17
3.2. Cam-Seramiklerin Tarihçesi.....	18
3.3. Cam, Seramik ve Cam-seramiklerin Mikroyapı Farkları.....	19
3.4. Cam-seramiklerin Üretim Yöntemleri.....	19
3.4.1. Klasik cam-seramik üretim Yöntemi.....	20
3.4.2. Camın kontrollü kristalizasyon ısıl işlemi.....	20
3.4.2.1. Geleneksel cam-seramik üretimi (iki aşamalı).....	20
3.4.2.2. Geliştirilmiş geleneksel cam-seramik üretim yöntemi (Tek aşamalı)	21
3.4.3. Petrugic yöntemi.....	22
3.4.4. Toz yöntemleri ile cam-seramik üretimi.....	23
3.4.5. Sol-jel yöntemiyle cam-seramik üretimi.....	23
3.5. Cam-seramiklerin Kullanım Alanları.....	24
3.6. Cam-seramik Sistemleri.....	25
3.6.1. Li ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (LAS) sistemi.....	25

3.6.2. MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (MAS) sistemi.....	27
3.6.3. Li ₂ O ₃ -MgO-SiO ₂ Sistemi	28
3.6.4. Alkali İçermeyen Yüksek ZnO'li Sistemler	28
3.6.5. Li ₂ O-ZnO-SiO ₂ Sistemi.....	29
3.6.6. BaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ Sistemi	30
3.6.7. CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (CAS) Sistemi	31
3.6.8. Atıklardan Üretilen Cam-Seramikler	34
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	35
4.1. Çalışma programı	35
4.2. Bileşimlerin Hazırlanması	37
4.3. Numunelerinin Karakterizasyonu	38
4.3.1. Yoğunluk ve gözeneklilik ölçümleri.....	38
4.3.2. Pişme küçülmesi	38
4.3.3. Ağırlık kaybı.....	39
4.3.4. Molar hacim.....	39
4.3.5. X-Işınları floresans analizi (XRF).....	40
4.3.6. Üç nokta eğme testi.....	40
4.3.7. DTS (Diametral Tensile Strength)	40
4.3.8. Mikrosertlik	41
4.3.9. X-ışını difraksiyon analizi (XRD).....	42
4.3.10. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi (EDS) analizi	42
5. DENEYSEL SONUÇLAR ve İrdelenmesi.....	43
5.1. Yoğunluk ve % Gözeneklilik Ölçümleri	43
5.2. Pişme Küçülmesi	45
5.3. Ağırlık Kaybı	47
5.4. Molar Hacim	49
5.5. XRF Analiz Sonuçları	51
5.6. Üç Nokta Eğme Testi	51
5.7. DTS (Diametral Tensile Strength)	53
5.8. Mikrosertlik Testi Sonuçları	54
5.9. Cam ve CAS Esaslı Cam-seramiklerin XRD Analizleri	56
5.9.1. Cam numunelerine XRD analizi	56
5.9.2. CAS Cam-Seramiklerine ait XRD Analizi	57
5.10. SEM Mikroyapı analizi	60
5.10.1. Silindirik CAS cam-seramik numunelerinin mikroyapı analizi	60
5.10.2. Cam-seramik malzemelerin kırık yüzey SEM mikroyapı analizi	68
6. GENEL SONUÇLAR ve öneriler	77
6.1. Genel Sonuçlar	77
6.2. Öneriler	78
KAYNAKLAR.....	79
ÖZGEÇMİŞ.....	87

KISALTMALAR

ASTM	: American Society for Testing and Materials
BAS	: BaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂
CaCO₃	: Kalsiyum karbonat
CaO	: Kalsiyum Oksit
CaO₂	: Kalsiyum peroksit
CAS	: CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂
DTS	: Diametral Tensile Strength
EDS	: Enerji dağılım X- ışınları spektroskopisi
GPa	: Gigapascal
g	: gram
LAS	: LiO ₂ -Al ₂ O ₃ -SiO ₂
MAS	: MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂
mm	: Milimetre
M.Ö.	: Milattan önce
MPa	: Megapascal
NEG	: Nippon Electric Glass
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu
TTT	: Dönüşüm-Sıcaklık-Zaman
XRD	: X-ışınları difraksiyon analizi
XRF	: X-ışınları floresans spektrometresi

SİMGELER

ρ	: Bulk yoğunluk (g/cm^3)
μm	: Mikrometre
b	: Numunenin eni (mm)
$^{\circ}\text{C}$: Santigrat
d	: Numunenin kalınlığı (mm)
D	: Çap (mm)
Dk	: Dakika
ds	: Saf suyun yoğunluğu (1g/cm^3)
dk	: Numunenin kurutma sonrası çapı (mm)
dp	: Numunenin pişme sonrası çapı (mm)
F	: Uygulanan Kuvvet
h	: Numunenin kalınlığı (mm)
HV	: Vickers sertlik değeri
L	: Uygulanan yük (N)
l	: Aşınma iz ya da yıl uzunluğu
M_T	: Çok bileşenli cam-seramik sisteminin toplam moleküler ağırlığı
P	: Kırılma anındaki yük (N)
T_G	: Çekirdek büyüme sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)
T_N	: Çekirdek sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)
T_{NG}	: Çekirdeklenme ve kristal büyümesinin örtüştüğü sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)
V_m	: Molar Hacim (cm^3/mol)
Wa	: Numunenin kuru ağırlığı (g)
Wb	: Sıvı içerisindeki ağırlığı (g)
Wc	: Sıvı emdirilmiş numune ağırlığı (g)
Wk	: Numunenin başlangıçta oda sıcaklığında ağırlığı (g)
Wd	: Numunenin sinterleme sonrasında oda sıcaklığında ağırlığı (g)
x_i	: Oksidin molar kütlesi
Z_i	: Oksidin moleküler ağırlığı

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1. Doğal ve sentetik camların kimyasal bileşimleri.	6
Tablo 2.2. Oksit Camlarında Bulunan Elementlerin Elektronegatiflik Değerleri.	12
Tablo 2.3. Bazı ticari borosilikat camların bileşimleri (% ağırlıkça).....	14
Tablo 4.1. Hazırlanan bileşimlerin ağırlıkça yüzdeleri ve numune kodları.	37
Tablo 5.1. Sinterleme sıcaklığına göre numunelerin yoğunluk ve % gözenek miktarı değerleri.	43
Tablo 5.2. Sinterleme sıcaklığına göre numunelerin % pışme küçülmeleri.	48
Tablo 5.3. Sinterleme sıcaklığına göre numunelerin % ağırlık kaybı miktarı.....	50
Tablo 5.4. Sinterleme sıcaklığına göre numunelerin molar hacim ve yoğunluk değerleri.	50
Tablo 5.5. Üç farklı bileşime ait cam tozlarının kimyasal analizi.	51
Tablo 5.6. Sinterlenmiş numunelerin, sinterleme sıcaklıklarına bağlı eğme mukavemeti değerleri.	54
Tablo 5.7. MPa cinsinden hesaplanmış çapsal çekme mukavemeti değerleri o.	54
Tablo 5.8. Üç farklı bileşimde hazırlanan CAS cam-seramiklerinin mikrosertlik değerleri.	56

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Soda kireç silika camın düzensiz ağı.	3
Şekil 2.2. Basitleştirilmiş (a) silikat yapıları: temel SiO ₄ tetrahedra, (b) kısa oksijen köprülü birimler, (c) iki boyutlu kristal yapı, (d) iki boyutlu amorf yapı...	4
Şekil 2.3. Lipari'den Obsidiyen.	5
Şekil 2.4. Obsidiyenden yapılmış ok ucu.....	5
Şekil 2.5. Camın, Fenikeli tüccarlar tarafından Orta Doğu sahilinde icat edilişi.....	8
Şekil 2.6. Üfleme yöntemi ile cam üretimi.	9
Şekil 2.7. Zachariasen'in 1930'ların başındaki ünlü cam yapı şemasını çizerken fotoğrafı ve şemayı arka plan olarak gösteren bir görsel.....	11
Şekil 3.1. Cam, cam seramik ve seramik malzemeler arasındaki mikro yapı, farklılıkları: cam (a), cam-seramik (b) ve seramiğin (c) şematik mikroyapıları.	19
Şekil 3.2. Cam-seramik oluşturmak için bir camın kristalleştirilmesi (a) Çekirdeklenme hızı ve kristal büyüme hızının sıcaklığa bağlı değişimi (b) iki aşamalı ısıtma işlemi.....	21
Şekil 3.3. Tek aşamalı bir ısıtma işlemiyle bir cam-seramik oluşturmak için bir camın kristalleştirilmesi. (a) Önemli örtüşme ile çekirdeklenme ve büyüme oranlarının sıcaklığa bağımlılığı (b) tek aşamalı ısıtma işlemi.	22
Şekil 3.4. Li ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ sisteminde cam oluşum bölgesi.	26
Şekil 3.5. MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (MAS) sisteminde cam oluşum bölgesi.	27
Şekil 3.6. Li ₂ O-MgO-SiO ₂ sisteminde cam oluşum bölgesi.....	28
Şekil 3.7. ZnO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ sisteminde cam oluşum bölgesi.	29
Şekil 3.8. Li ₂ O-ZnO-SiO ₂ sisteminde (%mol) cam oluşum bölgesi.	30
Şekil 3.9. Cam oluşum bölgesi (BaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ sisteminde).	31
Şekil 3.10. CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ faz diyagramı.	34
Şekil 3.11. Bir CAS cam-seramiğinin sinterleme kristalizasyon sürecinin şematik gösterimi.	35
Şekil 4.1. CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (CAS) cam-seramiğin üretim akış şeması.	36
Şekil 4.2. DTS testinin şematik gösterimi.	40
Şekil 5.1. Numunelerin sinterleme sıcaklığına bağlı yoğunluk grafiği.	44
Şekil 5.2. Numunelerin sinterleme sıcaklığına bağlı gözenek miktarı grafiği.	45
Şekil 5.3. Sinterleme sıcaklığına göre numunelerin % pişme küçülmelerinin grafiği	47
Şekil 5.4. Sinterlenmiş silindirik numunelerin sinterleme sıcaklığına göre % ağırlık kaybı değerleri.....	48
Şekil 5.5. Sinterlenmiş silindirik numunelerin sinterleme sıcaklığına göre molar hacim değerleri.	50
Şekil 5.6. Sinterlenmiş numunelerin, sinterleme sıcaklıklarına bağlı eğme mukavemeti değerleri.	52

Şekil 5.7. MPa cinsinden hesaplanmış DTS değerleri.	54
Şekil 5.8. Üç farklı bileşimde hazırlanan CAS cam-seramiklerinin mikrosertlik değerleri.	56
Şekil 5.9. Üç farklı bileşimde hazırlanan ve 1500°C’de grafit kalıba dökümü gerçekleştirilen cam numunelerinin XRD analizi.	56
Şekil 5.10. Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş CS-1 kodlu cam-seramiklere ait XRD analizi.	57
Şekil 5.11. Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş CS-2 kodlu cam-seramiklere ait XRD analizi.	59
Şekil 5.12. Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş CS-3 kodlu cam-seramiklere ait XRD analizi.	59
Şekil 5.13. 850°C de ısıl işlem yapılan (a) CS-1, (b) CS-2 ve (c) CS-3 cam-seramiklerin SEM mikroyapıları.	60
Şekil 5.14. 900°C de ısıl işlem yapılan (a) CS-1, (b) CS-2 ve (c) CS-3 cam-seramiklerin SEM mikroyapıları.	60
Şekil 5.15. 950°C de ısıl işlem yapılan (a) CS-1, (b) CS-2 ve (c) CS-3 cam-seramiklerin SEM mikroyapıları.	60
Şekil 5.16. 1000°C de ısıl işlem yapılan (a) CS-1, (b) CS-2 ve (c) CS-3 cam-seramiklerin SEM mikroyapıları.	61
Şekil 5.17. (a) 1000°C’de ısıl işlem gören CS-1 cam-seramiğinin SEM mikroyapısı ve (b) 1, (c) 2, (d) 3, (e) 4 ve (f) 5 numaralı bölgelerin EDS analizleri.	62
Şekil 5.18. (a) 1000°C’de ısıl işlem gören CS-2 cam-seramiğinin SEM mikroyapısı ve (b) 1, (c) 2, (d) 3, (e) 4 ve (f) 5 numaralı bölgelerin EDS analizleri.	64
Şekil 5.19. (a) 1000°C’de ısıl işlem gören CS-3 cam-seramiğinin SEM mikroyapısı ve (b) 1, (c) 2, (d) 3, (e) 4 ve (f) 5 numaralı bölgelerin EDS analizleri.	66
Şekil 5.20. 850°C de ısıl işlem yapılan (a) CS-1, (b) CS-2 ve (c) CS-3 cam-seramiklerin kırık yüzey SEM mikroyapıları.	68
Şekil 5.21. 900°C de ısıl işlem yapılan (a) CS-1, (b) CS-2 ve (c) CS-3 cam-seramiklerin kırık yüzey SEM mikroyapıları.	68
Şekil 5.22. 950°C de ısıl işlem yapılan (a) CS-1, (b) CS-2 ve (c) CS-3 cam-seramiklerin kırık yüzey SEM mikroyapıları.	68
Şekil 5.23. 1000°C de ısıl işlem yapılan (a) CS-1, (b) CS-2 ve (c) CS-3 cam-seramiklerin kırık yüzey SEM mikroyapıları.	69
Şekil 5.24. (a) 1000°C’de ısıl işlem görmüş CS-1 cam-seramiğinin kırık yüzey SEM mikroyapısı ve (b) 1, (c) 2, (d) 3 ve (e) 4 numaralı bölgelerin EDS analizleri.	70
Şekil 5.25. (a) 1000°C’de ısıl işlem görmüş CS-2 cam-seramiğinin kırık yüzey SEM mikroyapısı ve (b) 1, (c) 2, (d) 3 ve (e) 4 numaralı bölgelerin EDS analizleri.	73
Şekil 5.26. (a) 1000°C’de ısıl işlem görmüş CS-3 cam-seramiğinin kırık yüzey SEM mikroyapısı ve (b) 1, (c) 2, (d) 3 ve (e) 4 numaralı bölgelerin EDS analizleri.	75

ATIK CAM VE DENİZ KABUKLARINDAN CaO-Al₂O₃-SiO₂ (CAS) ESASLI SERAMİKLERİN ÜRETİM İMKÂNLARININ ARAŞTIRILMASI VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Bu tez çalışmasında deniz kabuğu ve atık camlardan CaO-Al₂O₃-SiO₂ (CAS) esaslı seramiklerin üretim imkânlarının araştırılması amaçlanmıştır. Deniz kabuğu ve atık pencere camının yanı sıra Al₂O₃, SiO₂ ve CaF₂'de ilave edilerek hazırlanan 3 farklı bileşimden ergitme yöntemi ile cam fritler elde edilmiştir. Cam fritler bilyeli değirmende öğütülüp elenmiş (<45µm) ve hidrolik pres ile şekillendirilerek silindirik ve dikdörtgen numuneler üretilmiştir. Bu numuneler 850°C, 900°C, 950°C ve 1000°C'de 2 saat sinterlenerek CAS esaslı seramikler elde edilmiştir. Sinterlenen numunelerin faz analizleri X-ışını difraksiyonu (XRD) ile gerçekleştirilmiştir ve ardından mikroyapı incelemeleri de taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapılmıştır. Ayrıca pişme küçülmesi, yoğunluğu, molar hacim, ağırlık kaybı, üç nokta eğme, DTS, mikrosertlik, XRF analizleri ile yapısal ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Elde edilen veriler deniz kabuğu ve atık pencere camlarından CAS esaslı seramiklerin üretimlerinin mümkün olduğunu göstermiştir. Cam-seramikler karakterize edilerek aşağıda sonuçlar özetlenmiştir.

- Deniz kabuğu içeriğine göre üç farklı bileşimde hazırlanan ve 1500°C'de ergitilip dökümü gerçekleştirilen cam numunelerin XRD analizlerine göre sahip oldukları yapının amorf olduğu tespit edilmiştir.
- Arşimet yöntemi kullanılarak farklı sıcaklıklarda ısıl işlem gören cam-seramik malzemelerin yoğunluk testlerinde, CS-1 için 1,47-2,49 g/cm³, CS-2 için 2,22-2,65 g/cm³ ve CS-3 için 2,31-2,67 g/cm³ arasında değişen yoğunluk değerleri ölçülmüştür. Deniz kabuğu miktarının artmasıyla yoğunluk değerleri artarken gözenek miktarının azaldığı görülmektedir.
- Pişme küçülmelerinde dalgalı bir değişim gözlenirken reaksiyonların büyük ölçüde tamamlanmasından dolayı 1000 °C'de küçülmeler azalmıştır.
- Molar hacim, yoğunluk ile ters orantılıdır. Yoğunluk artıkça molar hacim değerinin düştüğü görülmektedir.
- Isıl işlemler sonrasında cem-seramik dönüşümü gerçekleşen malzemelerin XRD analizlerinde ana faz olarak Cuspidin, Gehlenit ve Nephelin fazları tespit edilmiştir. CS-1 kodlu malzemede 900°C ve 950°C'de Andesin fazına rastlanırken 1000°C'de üç ana faz ile Anortit ve Albit fazları da belirlenmiştir. CAS cam-seramiklerinde ısıl işlem sıcaklığı artıkça Gehlenit fazının pik şiddetlerinde artış görülmüştür.
- Cam-seramik mikroyapılarında gözenekler ve kristal oluşumlar görülmüştür.

Elde edilen sonuçlar deniz kabuğu ve atık pencere camlarından CAS esaslı seramiklerin üretimlerinin mümkün olduğunu göstermiştir. CAS cam-seramiklerinin yapı malzemesi olarak kullanılabilmesi düşünülmektedir.

THE INVESTIGATION OF CaO-Al₂O₃-SiO₂ (CAS) BASED CERAMICS PRODUCTION CONDITIONS AND ITS PROPERTIES BY USING SEA SHELL AND WASTE GLASS

SUMMARY

In this study, it was aimed to investigate the production possibilities of CaO-Al₂O₃-SiO₂ (CAS) based ceramics from seashell and waste glass. For this purpose, three different compounds were prepared and Al₂O₃, SiO₂ and CaF₂ were added to these compounds as pure raw materials to seashell and waste glass. After that, the mixture was also placed directly in an alumina crucible and then melted at a temperature of 1500 °C using an electric furnace and then poured into a graphite mold and water. The frits were then ground and sieved to produce fine CAS powders (< 45 µm). The produced glasses were ground, sieved and shaped by hydraulic press. Cylindrical and rectangular samples coded CS-1, CS-2, CS-3 were obtained after pressing. All samples were sintered at 850°C, 900°C, 950°C and 1000°C. Linear shrinkage, bulk density, molar volume (Vm), micro hardness, X-ray diffraction (XRD), XRF and scanning electron microscope (SEM) of sintered samples were investigated. The results obtained are summarized below.

- a) According to XRD analysis, it was determined that the structure of the glass samples melted and cast at 1500°C was amorphous.
- b) In density tests, density values were measured as between 1.47-2.49 g/cm³ for CS-1, 2.22-2.65 g/cm³ for CS-2 and 2.31-2.67 g/cm³ for CS-3. As the amount of seashell increases the density values increase while the amount of pores decreases.
- c) A wavy change was observed in the firing shrinkage. The shrinkage decreased at 1000 °C due to the completion of the reactions to a large extent.
- d) No significant weight loss was observed depending on the temperature and the addition of seashells. This is an indication that the calcination process of seashells is efficient and effective.
- e) Molar volume is inversely proportional to density. It is seen that the molar volume value decreases as the density increases.
- f) Bending strength ceramic values have been obtained as between 21.34-124.94 MPa in CS-1 coded glass-ceramic, 49.01-107.21 MPa in CS-2 coded glass-ceramic and 79.51-119.21 MPa in CS-3 coded glass-ceramic.
- g) It was determined that increasing the heat treatment temperature and the amount of seashell did not have a significant effect on the DTS test results of the samples.
- h) The hardness values measured for CS-1 vary between 490-526 HV_{0.05}, 439-777 HV_{0.05} for CS-2 and 407-945 HV_{0.05} for CS-3. CS-3 CAS glass-ceramic sintered at 850°C has the highest hardness value. As the amount of seashell increased, the microhardness values also increased.

- i) Cuspidin, Gehlenite and Nephelin phases were determined as the main phases in XRD analyzes of materials after heat treatment. While the Andesin phase was found at 900°C and 950°C in the CS-1 coded material, three main phases and Anorthite and Albite phases were also determined at 1000°C. Peak intensities of the Gehlenite phase increased as the heat treatment temperature increased in CAS glass-ceramics.
- j) Pores and crystal formations were observed in glass-ceramic microstructures.

The results obtained showed that it is possible to produce CAS-based ceramics from seashells and waste window glass. It is thought that CAS glass-ceramics can be used as building materials.

1. GİRİŞ

Günümüzde araştırmacılar, yeni bir ürün üretirken bazı bileşenleri geri dönüşümü sağlamak için atıklardan elde etmeye çalışmaktadırlar [1]. Cam-seramik çalışmaları için de uçucu kül, yumurta kabuğu, soda kireç silikat camı ve deniz kabuğu gibi atık maddelerin kullanımı araştırmacıların ilgisini çekmektedir [2].

Gıda atığı olan istiridye kabuğu büyük miktarda CaCO_3 içerirken, soda kireç silikat camı cam atığı da SiO_2 içerir. Endüstride, bazı ürünlerde çok yüksek miktarlarda kullanılan saf CaO ve SiO_2 miktarı çok olduğu için yüksek maliyet oluşturmaktadır. Bu sebeple, üretim maliyetini azaltmak ve ihtiyaç duyulan saf madde miktarını elde etmek için bazı ürünlerde atık istiridye kabuğu ve soda kireç silikat camı kullanılmaya başlanmıştır [1].

Camın tanımı için literatürde çeşitli teorik ve deneysel modeller önerilmiş ve yoğunluk, sıcaklık, gaz veya katı benzeri yapılar, moleküler şekil ve etkileşimler gibi kontrol parametrelerden yararlanılmıştır. Endüstri de camın çevre dostu, geri dönüştürülebilir ve maliyetinin uygun olması sebebiyle ihtiyaca göre ürün çeşitliliği artırmıştır [3].

Cam seramikler, camın kontrollü devitrifikasyonu ile üretilen mikro kristal katılardır. Camlar eritilir, şekillendirilir ve daha sonra ısı ile işlemle kristalin bir cam-seramiğe dönüştürülür [4]. Cam-seramikler, S. Donald Stookey tarafından 1957'de Corning Glass Works'de tesadüfen keşfedilmiştir [5]. Stookey, yeni keşfettiği bu yeni malzeme sınıfı için prosese dayalı bir tanım kullanmıştır. Stookey'e göre cam-seramikler: önce çekirdeklendirici maddeler içeren özel camların eritilip şekillendirilmesi ve ardından cam parçacıklarının kontrollü kristalizasyonu ile elde edilmiştir [6].

Cam-seramikler, düşük dielektrik ve düşük termal genleşme sabiti ile birlikte sahip oldukları mekanik ve kimyasal dayanıklılık ile birçok teknolojik alanda, bilimsel ve ticari alanlarda ilgi çekmektedir. $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ (MAS), $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ (CAS), $BaO-Al_2O_3-SiO_2$, $Li_2O-MgO-SiO_2$, $Li_2O-ZnO-SiO_2$ ve $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ (LAS) başlıca cam seramik sistemleridir. Bu cam seramik sistemleri hem ticari kullanımlar hem de araştırma konuları için sentezlenmiştir. Cam seramikler esas olarak dış restorasyonda, havacılık endüstrisinde, kaynak ekipmanlarında, teleskop aynalarında ve elektronik ambalajlarda kullanılmaktadır [7].

$CaO-Al_2O_3-SiO_2$ (CAS) sistemi, yaygın olarak endüstrinin birçok alanında kullanılan temel silikat sistemlerinden biridir [8]. CAS sistemindeki camlar mekanik, yüksek refrakterlik, optik gibi özellikleri ile endüstrinin birçok alanında kullanım alanı bulabilmektedir. CAS sistemi camları, doğru ısıl işlem şartları altında kristallendirilerek cam-seramiklere dönüştürülebilmektedir [9].

Bu çalışmanın amacı, deniz kabuğu ve atık camlardan $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ (CAS) esaslı seramiklerin üretim imkânlarının araştırılmasıdır.

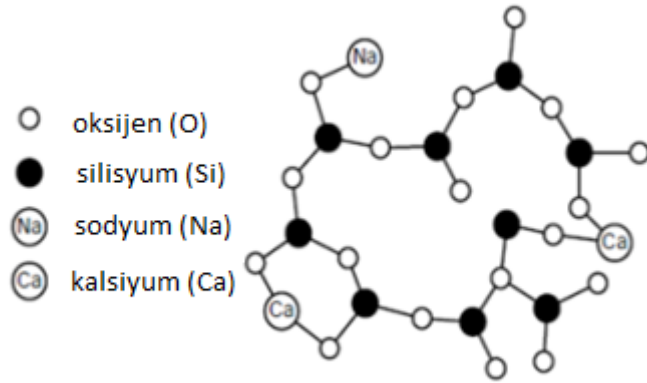
2. CAMLAR

2.1. Cam Tanımı

Milyonlarca yıldır var olan cam, insanlık tarihi ile uzun bir geçmişe sahip, kararlı, kristal olmayan bir malzemedir. Hem bilimsel hem de teknolojik alanlarda büyük ilgi görmüş ve görmektedir [10, 11]. "Sıvı benzeri" yapısından dolayı uzun bir süre "maddenin dördüncü hali" olarak kabul edilmiştir [11]. Cam, pek çok özelliği ile çekicidir, bu özellikler; optik şeffaflığı, sertliği, kimyasal olarak inert olması, şekillendirilebilirliği ve çevre dostu olmasıdır [10, 11].

“American Society for Testing and Materials International (ASTM International)”, camı “kristalleşmeden katı bir duruma soğuyan inorganik bir erime ürünü” olarak tanımlamıştır [12].

Cam, geometrik olarak düzenli kristal ağlardan oluşmamaktadır. Şekil 2.1'de gösterildiği gibi, alkali atomlara (kalsiyum veya sodyum gibi) sahip düzensiz bir oksijen ve silisyum atomları ağıdır [13].

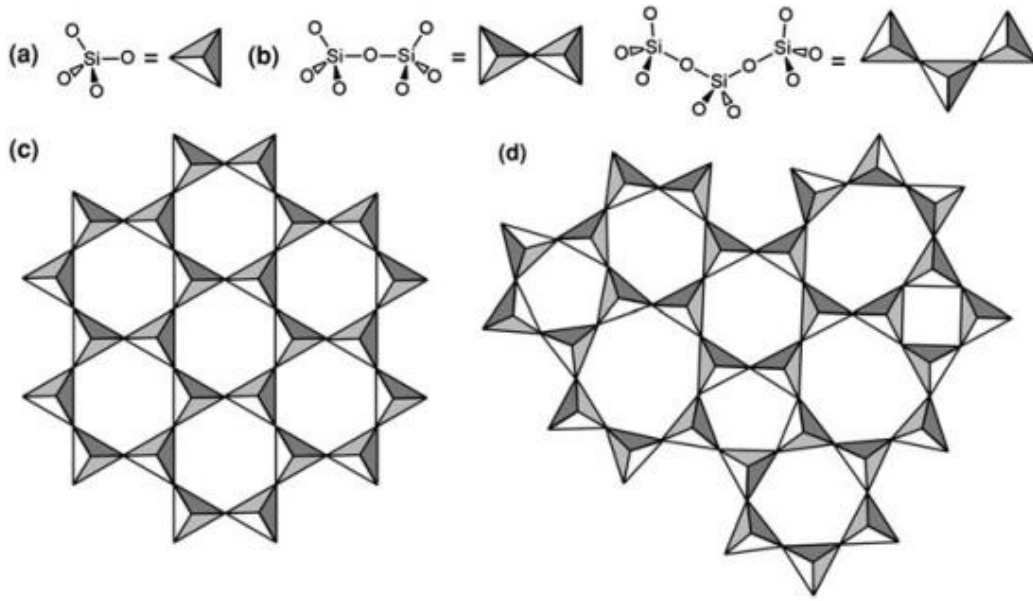


Şekil 2.1. Soda kireç silika camının düzensiz ağı [13].

Cam katıdır, ancak düzensiz yapısı nedeniyle oda sıcaklığında akamayacak kadar viskoz bir sıvıya benzer özellikler gösterir [14]. Tammann, camların yapısıyla ilgili ilk araştırma yapan kişidir ve camları aşırı soğutulmuş sıvılar olarak kabul etmiştir [15, 16]. Çoğu cam ağırlıklı olarak silikadan oluşur. Silika camın yapısı, tüm cam yapıların

en basitidir [17]. Doğal silikanın en yaygın şekli kuvarstır. Kuvars kristal bir katıdır, düzenli tekrar eden düzenli bir yapısı vardır. Camın ise yapısında düzenli bir tekrar yoktur ve bu sebeple sıvı haldeki bir madde gibi düzensiz bir yapıya sahiptir. Hem kristal hem de cam olan silikat katılar, SiO_4 tetrahedralardan (Şekil 2.2a) oluşan genişletilmiş üç boyutlu ağlardır, bitişik tetrahedra oksijenleri, iki silisyum atomu arasında bir oksijen atomu bağlanacak şekilde birbirleriyle köşeleri paylaşırlar (Şekil 2.2b) [14].

Daha net anlaşılabilmesi için, SiO_4 ağlarının kristal ve düzensiz formlarının basitleştirilmiş iki boyutlu örnekleri şekil 2.2’de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Basitleştirilmiş (a) silikat yapılar: temel SiO_4 tetrahedra, (b) kısa oksijen köprülü birimler, (c) iki boyutlu kristal yapı, (d) iki boyutlu amorf yapı [14].

2.2. Camın Tarihçesi

Modern Cam kelimesinin kaynaklarda hem eski İngilizce ‘glæs’ kelimesinden türetildiği, aynı zamanda M.Ö. 3. Yüzyıldan 9. Yüzyıla kadar yaşadığı bilinen Cermenlerin kehribar anlamına gelen Cermen terimi "Glaza (Glass)"dan geldiği cam tarihi kaynaklarında yer [13, 14].

İnsanoğlunun kullandığı en eski camlar doğal camlardır [19]. En iyi bilinen doğal cam yani obsidiyen, ortaya çıkan ilk camlardandır ve en az 40 milyon yıl önce yeryüzünde olduğuna inanılmaktadır [11]. Obsidyenler, dünyanın oluşumu sırasında, yüksek oranda silisli kaya eriyiklerinin zaman zaman donarak doğal camlara dönüşmesi ile oluşur [20]. Cam üretimine başlanmadan çok önce, kabileler doğa tarafından oluşturulan camı keşfetmiş ve şekillendirmiştir. Bu tür koyu renkli volkanik cam veya obsidiyen, volkanik lavın hızlı soğumasından oluşarak doğal olarak meydana gelen silika bazlı bir malzemedir [14]. Ünlü doğa bilimci yazar Pliny, Doğa Tarihi'nde, ilk olarak obsiana'yı, Etiyopya'da bulunan bir taş olan benzerliği ile tanımlamıştır. Bu volkanik camın (Şekil 2.2) şekli, rengi ve özellikleri, kullanımı ile insanlık tarihine katkısında önemli etkileri olmuştur. Tarih öncesi zamanlarda, kesme aletleri veya ok uçları (Şekil 2.3), için yaygın olarak kullanılmaktaydı, aynı zamanda dekorasyon ve ayna üretimi için de kullanılıyordu [21].



Şekil 2.3. Lipari'den Obsidiyen [21]. **Şekil 2.4.** Obsidiyenden yapılmış ok ucu [21].

Dünya'da oluşan bir dizi farklı kimyasal obsidiyen türü vardır. Riyolitik obsidiyen ağırlıkça % 66'dan fazla silika içerir. Dasitik obsidiyen, ağırlıkça % 66'dan az ve ağırlıkça % 52'den fazla silika içerir. Son olarak, tachylite (bazaltik cam) ağırlıkça % 52'den daha az silika içerir [22].

Doğal camlar üç ana koşul altında meydana gelebilir:

- i. Magmatik oluşum: Volkanik bir olay sonucunda yüzeyde silikat eriyiğin soğuması ile meydana gelir.

- ii. Metamorfik oluşum: Bu oluşum, çarpma, sürtünme veya yıldırım sırasında kayaların ve eriyiklerin (saniyede 1°C) aşırı hızlı ısınması ve soğuması ile meydana gelir.
- iii. Sedimanter silika jel, binlerce yıl sürebilecek geniş bir zaman diliminde kuruduktan sonra oluşabilir. Ayrıca doğal biyolojik cam sünger ve yumuşakçaların iskeletini ve kabuğunu oluşturur [11].

Doğal camların oluşum koşullarına göre magmatik oluşum ile meydana gelen cam türü: obsidyendir, metaformik oluşum ile meydana gelen cam türleri de: avustralit ve ay camıdır [11]. Tablo 2.1’de doğal ve sentetik camların ağırlıkça oksit miktarlarına göre kimyasal bileşimleri verilmiştir [11, 18].

Tablo 2.1. Doğal ve sentetik camların kimyasal bileşimleri [11, 18]

CAM	Oksit içeriği (% ağırlıkça)							
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
Obsidyen	74,6		4,0	4,7	0,8	0,08	14,2	1,1
Avustralit Camı	70,4		1,6	2,5	2,9	2,2	14,3	5,0
Ay Camı	54,5		0,1	<0,1	0,2	23,0	0,1	21,4
Mısır Camı (M.Ö. 1500)	67,8		16,08	2,08	3,8	2,89	3,22	0,92
Filistin Camı (4. Yüzyıl)	70,5		15,7	0,8	8,7	0,6	2,7	0,4
Sudan Camı (3. Yüzyıl)	64,2		15,9	2,65	10,2	2,73	2,06	2,3
İtalyan Camı (9-10.yüzyıl)	77,8		6,4	8,7	2,1	0,7	2,2	0,8
Konteyner Camı (1980)	73,0		13,7	0,4	10,6	0,3	0,8	
1:1:6 Soda-Kireç-Silika	75,3		13,0		11,7			
Faraday " Ağır Camı "	10,6	15,6						
Nonex	73,0	16,5	4,25					
Pyrex	83,5	12,9	3,8	0,4			2,2	
E Camı (ALS)	54,0	10,0			17,5	4,5	14,0	
S Camı	65,0					10,0	25,0	

Cam üretim teknolojisinin M.Ö. 3000'e kadar uzandığı düşünülmektedir. Cam teknolojisi tam olarak keşfedilmemiştir, ancak üretim, malzeme uygulamaları için kimyasal bileşimin aynı zaman da tekniklerin sürekli gelişimi ile yavaş yavaş büyümüştür. Cam üretimindeki gelişme Roma döneminde oldukça ilerlemiştir ve M.S. birinci ve dördüncü yüzyıllar genellikle camın Birinci Altın Çağı olarak tanımlanmaktadır [14].

Doğa bilimci yazar Pliny, doğa tarihinde nitre (potasyum nitrat KNO_3 'ün mineral formu) yüklü bir geminin Tyr ve Sidon (Lübnan) arasındaki Belus nehri yakınında kıyıya demirlediğini iddia etmiştir. Deniz kıyısında yemeklerini hazırlayan ve kazanlarını tutacak taş bulamayan Fenikeli tüccarlar, gemiden aldıkları nitrit parçalarını bu amaçla kullanmışlardır. Bütün gece boyunca yanan ateşin ardından, kumsalın kumlarıyla birlikte ocaktan akan şeffaf bir sıvı akışını gözlemlemişlerdir. Şekil 2.3'te camın, Fenikeli tüccarlar tarafından Orta Doğu sahilinde icat edilişi görülmektedir [21].



Şekil 2.5. Camın, Fenikeli tüccarlar tarafından Orta Doğu sahilinde icat edilişi [21].

Camın üretimi ve kullanımı Roma İmparatorluğu döneminde tarihteki diğer zamanlarda olduğundan daha çoktur çünkü İkinci Roma imparatoru Tiberius, yerel müşterileri için Roma'da bir cam endüstrisini kurmuştur. Aynı zamanda cam üretimi Roma egemenliği altındaki her ülkede de (Mısır, Suriye, Yunanistan, İtalya, Galya ve Britanya'nın batı eyaletleri) gelişmiştir. Çok geçmeden, Batı Avrupalı cam üreticileri, külçe ithal edip ikincil atölyelerde işlemek yerine camı kendileri yapmayı öğrenmiştir. Roma İmparatorluğu çökmüş olmasına rağmen cam üretimi devam etmiştir. Orta Çağ'da cam sanatı yenilenmiş: vitray pencereler, tüm Avrupa'da inşa edilen birçok kilise ve aynı zaman da katedralde kullanılmıştır [14, 21].

Üfleme yöntemi ile cam üretimi, Suriyeli ustalar tarafından keşfedilmiştir [11, 13]. İlk başta kalıp olmadan üfleme yapılabilmesi için erimiş cama yaklaşık olarak 1,5 metre uzunluğunda demir borunun batırılması ile başlamıştır. Bu devrim niteliğindeki yöntem ile şeffaf ince cam üretimine başlanmıştır [11, 21].

Bu dönemde üfleme kapları, sürahiler, şişeler, kavanozlar, fincanlar, kadehler, kâseler, tabaklar ve diğer sofraya takımları çok fazla kullanılmaya başlanmıştır. Bu tür cam nesnelere çanak çömlek kadar yaygınlaşmıştır [14, 21]. Şekil 2.4'te üfleme yöntemi ile cam üretimi gösterilmektedir [21].



Şekil 2.6. Üfleme yöntemi ile cam üretimi [21].

2006 yılında Nil Deltasında yapılan araştırmalara göre ilk cam fabrikası tarihi M.Ö. 1250 yılına kadar uzanmaktadır. M.Ö. 650 yıllarında ilk cam yapımı 'el kitabı' mevcuttur. Camın nasıl yapılacağına dair talimatlar, bir Asur kütüphanesinden (M.Ö. 650) alınan tabletlerde bulunmaktadır [11]. Cam Oluşum Teorileri

2.2.1. Goldschmidt teorisi

V. M. Goldschmidt, cam oluşturma kabiliyetini A_mO_n oksitler için R_A/R_O yarıçap oranı değeriyle ilişkilendirmiştir ve camsı formda hazırlanmış tüm oksitler anyon yarıçapının (R_A), katyon yarıçapına (R_O) oranının 0,2-0,4 arasında olduğunu belirtmiştir [19, 23, 24]. Yarıçap oranının bu aralığı genel olarak A atomunun etrafındaki oksijen atomlarının tetrahedral düzenine karşılık gelir ve bu nedenle Goldschmidt, tetrahedral konfigürasyonların cam oluşumu için gerekli olduğunu belirtmiştir [23].

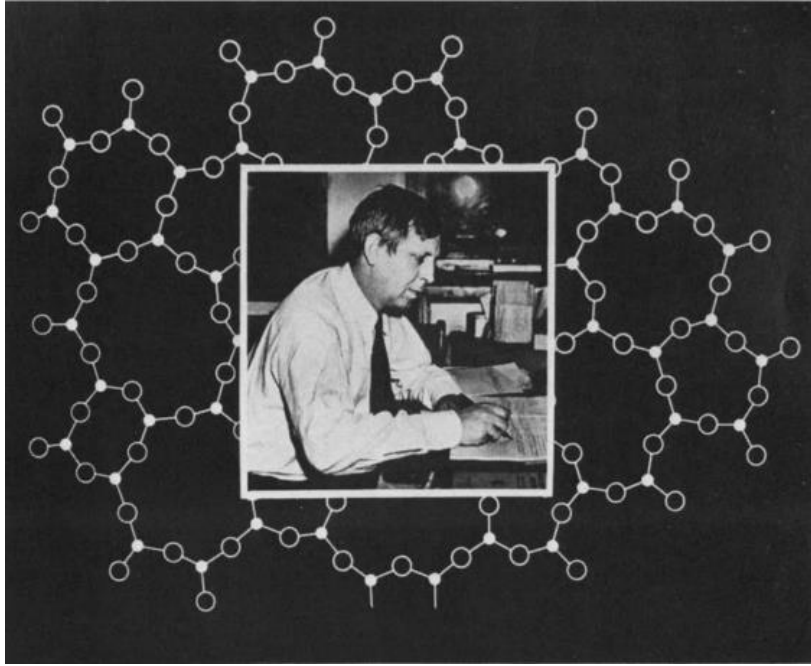
2.2.2. Zachariasen teorisi

Goldschmidt'den birkaç yıl sonra 1932'de Zachariasen tarafından oksit camlarının yapısı ve oksit camlarının oluşumu için gereken dört kural tanımlanmıştır [19, 25, 26].

Zachariasen teorisinin kuralları şunlardır [26, 28]:

- 1) Bir oksijen atomu en fazla iki A atomuna bağlıdır,
- 2) A atomlarını çevreleyen oksijen atomlarının sayısı küçük olmalıdır,
- 3) Oksijen polihedralar, kenarlardan veya yüzlerinden değil, birbirleriyle köşelerinden bağlı olmalıdır,
- 4) Her oksijen polihedraların da diğerleri tarafından en az üç köşesi paylaşılmalıdır.

A_2O_3 , eğer oksijen atomları her A atomunun etrafında üçgenler oluşturuyorsa; AO_2 ve A_2O_5 , oksijen atomları her A atomunun etrafında tetrahedra oluşturuyorsa; AO_3 , AO_4 , A_2O_7 , eğer oksijen atomları her A atomunun etrafında oktahedra oluşturuyorsa oksitlerin Zachariasen teorisi kurallarına uyarak cam oluşturabilirler [23]. Şekil 2.6 Zachariasen'in 1930'ların başındaki ünlü cam yapı şemasını çizerken fotoğrafı verilmiştir.



Şekil 2.7. Zachariasen'in 1930'ların başındaki ünlü cam yapı şemasını çizerken fotoğrafı ve şemayı arka plan olarak gösteren bir görsel [27].

2.2.3. Smekal teorisi

Bir başka cam oluşum teorisi ise malzemedeki bağların doğal yapısına dayanmaktadır. Böylece Smekal, cam oluşumunu kimyasal bağ türleriyle ilişkilendirmiştir [19, 24].

Saf kovalent bağ, tanımlanmış bağ uzunluklarına ve açılara sahiptir ve bunlar camdaki atomların düzensiz dizilimi uyumsuzdur. Bununla birlikte, saf iyonik veya metalik bağlar, herhangi bir yön özelliğinden yoksundur. Bu nedenle, karışık kimyasal bağın varlığı cam oluşumu için gereklidir.

Smekal'e göre, karışık bağlı cam oluşturuca maddeler aşağıdaki gibi üç sınıfa ayrılabilir [20, 26]:

- I. İnorganik bileşikler, örneğın SiO_2 veya B_2O_3 , burada A-O bağları kısmen kovalent ve kısmen iyoniktir,
- II. Zincir içinde kovalent bağlara sahip zincir yapılarına ve zincirler arasında “Van der Waals kuvvetlerine” sahip elementler (Örneğın S, Se),
- III. Moleküller arasında kovalent iç bağlara ve Van der Waals kuvvetlerine sahip büyük moleküllere sahip organik bileşikler.

2.2.4. Stanworth teorisi

Stanworth, Pauling'in elementler için elektronegatiflik değerlerini kullanarak, cam oluşturma yeteneği ile bağ türü arasındaki ilişkiyi ortaya koymuştur. Oksitleri katyonun elektronegatifliğine göre üç gruba ayırmıştır. Tablo 2.2'de bu elektronegatiflik değerleri verilmiştir [29].

Tablo 2.2. Oksit Camlarında Bulunan Elementlerin Elektronegatiflik Değerleri [29]

Grup I		Grup II		Grup III	
B	2,0	Be	1,5	Mg	1,2
Si	1,8	Al	1,5	Ca	1,0
P	2,1	Ti	1,6(1,5)*	Sr	1,0
Ge	1,8	Zr	1,6(1,4)*	Ba	0,9
As	2,0	Sn	1,8(1,7)*	Li	1,0
Sb	1,8(1,9)*			Na	0,2
				K	0,8
				Rb	0,8
				Cs	0,7

Bu tablodaki Stanworth 'un belirlediği değerlerden parantez içinde olanlar Pauling tarafından yenilenmiştir. Yukarıdaki tabloda Grup I elementleri ağ oluşturan oksitleri oluşturur, Grup III elementleri ağı değiştiren oksitleri oluşturur ve Grup II'dekiler ise bir ara pozisyonda yer almaktadır [29].

Tellür, Fosfor ile aynı elektronegatifliğe (2,1) sahiptir. P_2O_5 kolay cam oluşturduğundan, Stanworth, TeO_2 'nin aynı zamanda bir cam oluşturucu olma olasılığını araştırmıştır. TeO_2 'nin tek başına eritildiğinde cam oluşturmadığını, ancak $TeO_2-Al_2O_3$, TeO_2-BaO , TeO_2-PbO vb. birçok ikili sistemde kararlı camların yapılabileceğini bulmuştur. Sb ve Sn elektronegatiflik değerleri Si'ninkine çok yakın olmasına rağmen, SiO_2 camına göre Sb_2O_3 ve SnO_2 camlarını üretmek daha zordur böylece Stanworth teorisinin tüm oksit camlar ile uyumlu olmadığı görülmektedir [29].

2.2.5. Sun teorisi

Sun teorisine göre güçlü bağlar, soğutma sırasında eriyik yapısının kristal yapıya yeniden düzenlenmesini önleyerek cam oluşumunu sağlar [19]. Bu teoriye göre

bağların kuvveti artıkça, yeniden düzenleme süreci o kadar yavaş olur ve böylece cam daha kolay oluşur [29].

Sun böylece oksitleri bağ güçlerine göre sınıflandırmıştır ve cam oluşturucular oksijenle güçlü bağlar oluşturarak sert bir ağ oluşturur, bu da yüksek viskozite ile sonuçlanır [26].

2.2.6. Rawson teorisi

Rawson, 1956'da cam oluşumunda Sun'ın kendi modelinde 'likidus sıcaklık etkisinin' önemini göz ardı ettiğini öne sürmüştür [19, 30]. Rawson'a göre yüksek ergime sıcaklıkların da bağların bozulması için önemli miktarda enerji gerekir, düşük ergime sıcaklıkların da ise önemli ölçüde daha az enerji gerekir. Aynı zamanda, büyük bir tekli bağ kuvvetine ve düşük bir ergime sıcaklığına sahip bir malzeme, benzer bir tekli bağ mukavemetine, ancak çok daha yüksek bir ergime sıcaklığına sahip olandan çok daha iyi bir cam oluşturucu olacaktır [19].

2.3. Cam Türleri

a) Silikat camı: Silika camın yapısı, tüm cam yapıların en basitidir [17]. Silika cam, düşük dielektrik sabiti, büyük dalga geçirgenliği ve düşük termal genleşme katsayısı nedeniyle hassas aletlerde, optik lenslerde ve radar sistemlerinde yaygın olarak uygulanmaktadır. Ayrıca silika cam, iyi korozyon direnci ve ideal kimyasal kararlılık gibi ilgi çekici özelliklerinden dolayı korozyon alanında koruyucu kaplamalarda kullanılmıştır [31].

b) Soda kireç camı: Homojen bir cam olarak kolayca sentezlenen soda-kireç silika camı, yapısal düz cam, paketlenme, yalıtım malzemeleri, yeni elektrikli cihazlar veya biyoaktif malzemelerde olmak üzere çok geniş bir uygulama alanına sahiptir ve teknolojik olarak en önemli oksit camdır [32].

c) Borosilikat camı: Borosilikat camlar çok çeşitli bileşimlerde üretilmektedir. Bazı çok kullanılan ticari borosilikat camın bileşimleri Tablo 2.3 'te listelenmiştir. Genel olarak bu camlar uygulamaları için seçilir. Borosilikat camları, soda-kireç-silika

camlarına göre daha iyi kimyasal dayanıklılığa, daha iyi termal şok direncine ya da daha yüksek elektrik direncine sahiptirler [19].

Tablo 2.3. Bazı ticari borosilikat camların bileşimleri (% ağırlıkça) [9, 19]

Oksit	CGW-7740 (Laboratuvar gereçleri)	CGW-7070 (Elektriksel)	CGW-7059 (Altlık)	CGW-7052 (Conta)
SiO ₂	81	72	49	64
Li ₂ O	4	0,5	-	1
Na ₂ O	-	0,5	-	2
K ₂ O	-	1	-	3
BaO	-	-	25	3
Al ₂ O ₃	2	1	10	8
B ₂ O ₃	13	25	15	19

d) Alümina-silikat camı: Alümina-silikat camları; konteynerden, fiber camlara kadar geniş endüstriyel uygulamaları bulmaktadır. Örneğin, görüntü ekranı ve dokunmatik ekranlarda kullanılan Corning Gorilla® camı, alümina-silikat cam ailesine aittir [21].

e) Kalkojen camlar: Kalkojenlerin kombinasyonlarının cam oluşturma kabiliyeti bir süredir bilinmektedir. Ancak oksit camlarla, özellikle silikatlarla karşılaştırıldığında, bu camsı malzeme için her şey başlangıç aşamasındadır [33]. Kalkojen camlar, kalkojen elementleri S, Se ve Te'ye dayanmaktadır. Bu camlar Ge, As, Sb, Ga vb. diğer elementlerin eklenmesiyle oluşur. Düşük fonon enerjili malzemelerdir. Kalkojen camlar elektromanyetik radyasyonun absorpsiyonuna duyarlıdır ve aydınlatmanın bir sonucu olarak çeşitli ışık kaynaklı etkiler gösterir [34].

f) Metalik camlar: Metalik camlar, amorf bir yapıya sahip katı metal alaşımlarıdır. Genel olarak metalik camlar, kristal malzemelerle karşılaştırıldığında yüksek mukavemete, yüksek elastik limitlere, mükemmel korozyon direncine ve termoplastik

şekillendirilebilirliğe sahiptir [21]. “Fe, P, Si, Ni, Pb, Cr, B” gibi elementlerinden oluşan sistemlerin gereken hızda soğutulmasıyla camsı metaller elde edilir [9].

2.4. Cam Üretimi

Cam, üretimi 100 milyon tondan fazladır ve böylece dünyanın en yaygın üretilen malzemeleri arasındadır. Camlar çeşitli yöntemlerle üretilir, fakat büyük çoğunluğu hala bileşenlerinin yüksek sıcaklıkta eritilmesiyle üretilir. Endüstriyel olarak üretilen camlar, hammaddelerin eritilmesi, eriyiğin homojenleştirilmesi, şekillendirmesi ve soğutulması gibi aşamalar ile üretilir [19, 21]. Cam üretiminde pota fırınları, tank fırınları ve elektrikli cam fırınları şeklinde 3 tip fırın kullanılmaktadır [9].

2.5. Camın Mekanik ve Fiziksel Özellikleri

Camlar, kırılma bir yapıya sahiptirler. Kırılma davranışları camsı ağı oluşturan bağlardan dolayı değil, genellikle çevresel faktörler etkisi ile gerçekleşir. Camların kırılma mukavemeti, önceki yüzey işlemine, kimyasal ortama ve mukavemeti ölçmek için kullanılan yöntemlere göre değişir. Gevrek malzemeler olarak camlar da termal şok sebebiyle bozulmaya karşı oldukça hassastır. Camların diğer mekanik özellikleri malzeme bileşimine göre değişmektedir. Camların elastik modül değerleri 10 ila 200 GPa arasında değişkenlik göstermektedir [19].

Camların sertliği genellikle ya Mohs sertlik ölçeği kullanılarak ya da Vickers sertlik testi ile tanımlanır. Mohs ölçeğinde oksit camların sertliği 5 ila 7 aralığındadır. Oksit camların Vickers sertliği 2 ila 8 GPa arasında değişmekte olup nitrürleşmiş camlar için bu değer 11 GPa üzerindedir [19].

Camların yoğunluğu bileşime bağlı olarak değişmekte olup camların yoğunluğu 2,2-8,0 gr/cm³ arasında değişmektedir. Silikat camlarına başka oksitler eklendiğinde genel olarak yoğunluk artar [9].

3. CAM-SERAMİKLER

3.1. Cam-Seramiklerin Tanımı

Cam seramikler, uygun bileşime sahip camın belirli ısıtma işlemleri ile kontrollü kristalizasyonu (devitrifikasyonu) ile üretilen ince taneli bir polikristal malzemedir [35, 37]. Cam-seramik malzemeler, çoğu camdan çok daha yüksek mukavemete sahiptir. Yüksek sıcaklıklar arası mukavemetini çok daha iyi korur, düşük genleşme katsayısına sahiptir ve termal şoka karşı direnci mükemmeldir [38]. Cam-seramikler, önceden şekillendirilmiş bir cam eşyanın ısıtma işlemiyle veya sinterleme yolu ile elde edilebilir [39].

Her cam bileşimi, cam-seramik üretmek için uygun değildir. Pencere camları gibi bazı sıradan camlar çok kararlıdır ve kristallenmesi zordur, bazıları ise kolayca kristallenir ve istenmeyen mikro yapılara neden olur [37]. Cam-seramik malzemeler, geleneksel camlara göre daha iyi aşındırma ve daha yüksek direnç sağlayan camsı bir matrisle sahip polikristal katılardır [40].

Camlara kıyasla cam-seramikler, üstün termal, mekanik, elektriksel özelliklere sahiptir ve diğer üstün özellikleri sayesinde vakum, elektronik, biyomedikal, yemek pişirme gereçleri vb. alanlarda birçok çeşitli kullanım alanları vardır [41]. Cam-seramikler düşük termal genleşme ve düşük dielektrik sabiti ile kimyasal ve mekanik kararlılığa sahip oldukları için birçok ticari ve bilimsel alanda ilgi çekmektedir. Cam-seramik sistemleri başlıca $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ (MAS), $Li_2O-AL_2O_3-SiO_2$ (LAS), $BaO-Al_2O_3-SiO_2$ (BAS), $Li_2O-ZnO-SiO_2$, $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ (CAS) ve $Li_2O-MgO-SiO_2$,'dır. Bu sistemler hem araştırma amaçlı sentezlenmiş aynı zamanda ticari amaçlı sentezlenmişlerdir [42].

Cam-seramiklerin genellikle tamamen kristal değildir; hacimce kristal yüzdeleri %50-95 arasındadır ve geri kalan kısım camdır. Kristal fazlar, ısıtma işlemi sırasında bir ve birden fazla çeşitte oluşabilir bu fazların bileşimi ısıtma işlemiyle ilgili (ana) camdan farklı olduğu için geriye kalan kalıntı camında bileşiminin ana camdan farklı olduğu sonucu ortaya çıkar [37].

Cam-seramiklerin uygulamada birçok avantajı bunlar:

- Cam şekillendirme tekniklerinin herhangi biriyle seri üretilebilirler,
- Nano yapılarını veya mikro yapılarını tasarlamak mümkündür,
- Çok düşük poroziteye sahiptirler,
- İstenilen birçok çeşitli özellikleri bir arada mümkündür. Örneğin; pişirme gereçleri için düşük termal genleşme ile şeffaflık özelliğinin bir arada olması veya dental uygulamalarda çok yüksek mukavemet, tokluk, yarı saydamlık, biyouyumluluk, kimyasal dayanıklılık ve nispeten düşük sertlik özelliklerinin bir arada olmasıdır [43].

3.2. Cam-Seramiklerin Tarihçesi

1739'da Reaumur'un camın kristalleşmesiyle ilk deneyleri gerçekleştirdiği söylenmektedir [44]. Cam seramikler, 1953'te tesadüfen Stanley Donald Stookey tarafından keşfedilmiştir [43, 45, 46]. O zamandan beri cam-seramikle ilgili birçok heyecan verici makaleler dünya çapındaki üniversiteler, enstitüler ve şirketler tarafından yayınlanmış ve patentler alınmıştır [43]. Cam-seramik terimi, Stookey tarafından Pyroceram olarak 1957'de Corning Glass Works'de ticarileştirilmiştir [45].

Stanley Donald Stookey, Corning Glass Works'te genç bir araştırmacı iken, lityum disilikat cam parçasını çöktürülmüş gümüş parçacıklarıyla bir fırında tavlama amaçlıyordu. Camı yanlışlıkla 600°C yerine 900°C'ye kadar aşırı ısıttı ve fırını mahvettiğini düşündü, fakat fırın içinde erimiş bir cam yerine şekli değişmemiş beyaz bir malzeme görmüştür. Daha sonra yanlışlıkla cam parçasını yere düşürmüştür ve camın parçalanmaması ve aşırı sertliği karşısında şaşırmıştır, böylece Stookey tesadüfen ilk cam-seramiği üretmiştir [43].

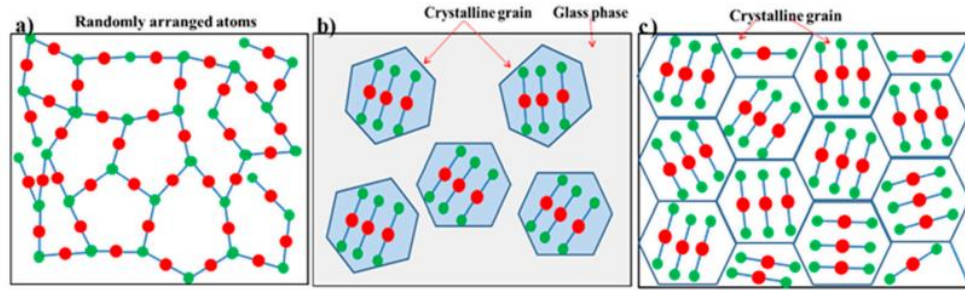
Corning'de, lityum disilikat cam-seramik keşfinden sonra 1953-1963 yılları arasında Li-Alüminosilikatlar (LAS) ve Mg-alüminosilikatlara (MAS) dayalı iki yeni cam-seramik geliştirilerek ticarileştirilmiştir. LAS cam-seramik, sahip olduğu çok düşük termal genleşme katsayısı özelliği ile pişirme kabı olarak kullanılmıştır. MAS cam-seramiği, bir füzenin seramik füze burun konisi ihtiyacından dolayı geliştirilmiştir.

Araştırmacılar 1963 ve 1980 yılları arasında şeffaf ve nano-kristal cam-seramikler geliştirmeye çalışmışlardır [44].

1965 yılında W. Sack tarafından sinterlenmiş cam-seramikler önerilmiştir, ancak ticari olarak ilk ürün 1974'te Japon cam üreticisi olan Nippon Electric Glass şirketi (NEG) tarafından piyasaya srlmştir [44, 47]. ZrO_2 çekirdekleştirici bir ajan olarak kullanılarak şeffaf, düşük genleşmeli cam-seramik "Neoceram" geliştirilmiştir. Alman cam şirketi olan Schott firması tarafından ise ocak uygulaması için geçiş metal iyonları içeren koyu renkli bir cam-seramik panel üretilmiştir [44].

3.3. Cam, Seramik ve Cam-seramiklerin Mikroyapı Farkları

şekil 3.1'de cam, cam-seramik ve seramik malzemelerin yapıları arasındaki farklılıklar açıklanmıştır. Cam, atomların/moleküllerin rastgele düzenlendiği, diğer bir deyişle amorf olduğu bir madde durumunu tanımlar (şekil 3.1 a). Seramik malzemeler, temel olarak kristal tanelerden oluşur ve tane sınırlarında az miktarda cam fazı bulunur (şekil 3.2 c). Cam-seramikler ise en az bir kristal faza sahip ve camsı matristen oluşan özel bir malzeme grubudur (şekil 3.1 b). Kristal faz veya fazlar cam matrise gömülüdür. Cam-seramiklerde iki tip ara yüz olduğu söylenebilir; biri kristal fazlar arasındaki ara yüz, bir diğeri ise kristal faz ile camsı matris arasındaki ara yüzdür [46].



şekil 3.1. Cam, cam seramik ve seramik malzemeler arasındaki mikro yapı farklılıkları: cam (a), cam-seramik (b) ve seramiğin (c) şematik mikro yapıları [46].

3.4. Cam-seramiklerin retim Yöntemleri

Cam-seramik malzemelerin üretim prosesini iki başlık olarak ayırabiliriz. Bu başlıklar klasik cam-seramik üretimi ve camın kontrollü kristalizasyon işlemidir. Camın

kontrollü kristalizasyon işlemi ise kendi içinde geleneksel cam-seramik üretimi (iki aşamalı), geliştirilmiş geleneksel cam-seramik üretimi (tek aşamalı), Petrurgic yöntemi, sol-jel yöntemiyle cam-seramik üretimi ve toz yöntemleri ile cam-seramik üretimi olarak alt gruplara ayrılmaktadır.

3.4.1. Klasik cam-seramik üretim Yöntemi

Cam-seramiklerin üretim prosesi, homojen bir camın hazırlanmasını ve istenen ürünün üretilmesi için camın şekillendirilmesinin ardından kontrollü bir ısıl işlem uygulanmasını içerir [36]. Üfleme, döküm, presleme ve haddeleme gibi birçok karmaşık şekillerde ve çeşitli bileşimde cam üretilebilmesi için tüm cam şekillendirme teknikleri kullanılabilir. Ardından bu camlar, kontrollü bir çekirdeklenme ve kristal büyütme ısıl işlem prosesi ile kolaylıkla ince taneli polikristalin seramiğe dönüştürülmektedir [48].

Üfleme, presleme, haddeleme gibi şekillendirme yöntemleri kullanarak cam-seramiklerin üretilmesi geleneksel seramiklere göre benzersiz bir üretim avantajı sağlar. Ancak cam-seramikler şekillendirme işlemi sırasında likidusun altındaki sıcaklıklarda uzun süre tutulamazlar. Bu nedenle, likidus sıcaklığındaki viskozite hem cam bileşimi seçiminde hem de şekillendirme prosesi seçiminde kritik öneme sahiptir [49].

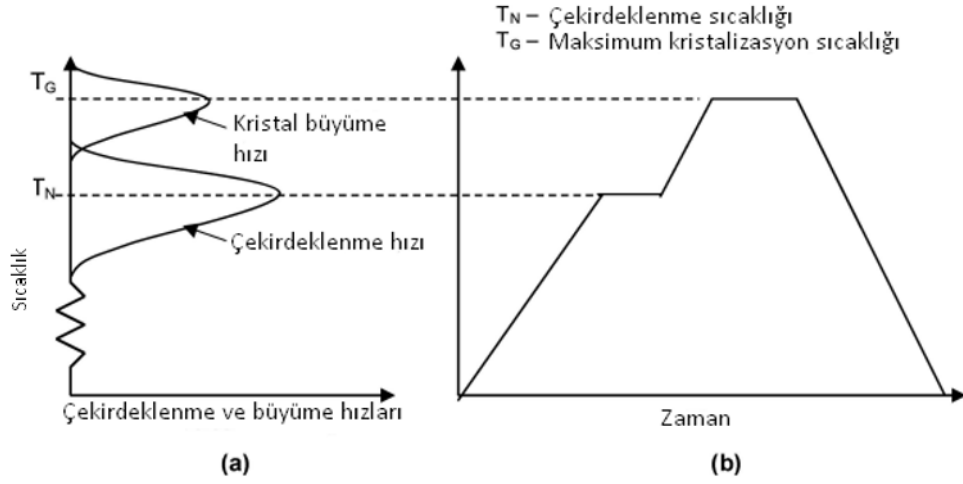
3.4.2. Camın kontrollü kristalizasyon ısıl işlemi

3.4.2.1. Geleneksel cam-seramik üretimi (iki aşamalı)

Geleneksel cam-seramik üretimi iki aşamadan oluşur; çekirdeklenme ve kristal büyümesi [36]. Çekirdeklenme aşamasında yani ilk aşamada, cam maksimum çekirdeklenme sıcaklığına ısıtılır ve yeterli süre de tutularak kararlı çekirdek oluşumu sağlanır (Şekil 3.2.a'da T_N sıcaklığı). Camın iç kısmı boyunca yüksek yoğunlukta çekirdek oluşumu gerçekleşir. İkinci aşamada, sıcaklık kristallenme sıcaklığına yükseltilir ve çekirdeklerin makul bir oranda büyümesi için bir süre boyunca bu sıcaklıkta tutulur (Şekil 3.2.a'da T_G sıcaklığı) [36, 37].

Camların çekirdeklenmesi ve kristalizasyonu, pratik uygulamalarda camların kararlılığının anlaşılması için ve istenilen mikroyapı ve özelliklere sahip cam-

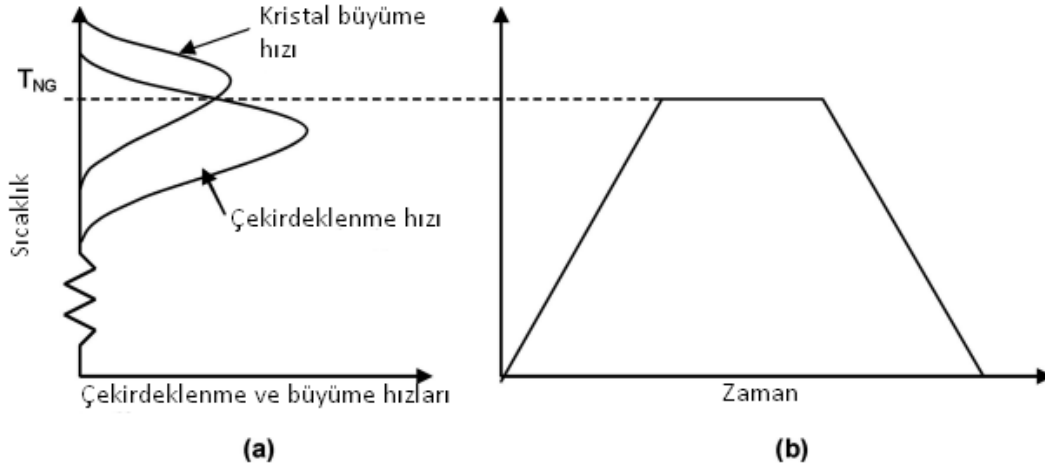
seramiklerin üretilmesinde önemlidir [36]. Şekil 3.2’de bir cam-seramik üretmek için uygulanan geleneksel yöntem yani kademeli ısıl işlemin genel karakteri verilmiştir.



Şekil 3.2. Cam-seramik oluşturmak için bir camın kristalleştirilmesi. (a) Çekirdeklenme hızı ve kristal büyüme hızının sıcaklığa bağlı değişimi (b) iki aşamalı ısıl işlem [9, 37].

3.4.2.2. Geliştirilmiş geleneksel cam-seramik üretim yöntemi (Tek aşamalı)

Şekil 3.3’te gösterildiği gibi çekirdeklenme ve kristal büyüme eğrileri arasında üst üste gelip çakışırsa T_{NG} sıcaklığında tek kademeli bir ısıl işlem ile çekirdeklenme ve büyüme gerçekleşir. Hız eğrileri bileşime duyarlıdır. Bu üretim yöntemi ilk olarak ‘Silceram’ olarak bilinen cam-seramik sisteminde sağlanmıştır [37].



Şekil 3.3. Tek aşamalı bir ısıl işlemle bir cam-seramik oluşturmak için bir camın kristallendirilmesi. (a)-Çekirdeklenme ve kristal büyüme hızı (b) tek aşamalı ısıl işlem [9, 37].

3.4.3. Petrurgic yöntemi

Petrurgic yöntemi, cam-seramikleri üretmek için alternatif bir yöntemdir. Bir camın, ergime sıcaklığından kontrollü ve genellikle çok yavaş soğutulmasıdır. Yavaş soğuma işlemi gerçekleşirken, uygun dönüşüm-sıcaklık-zaman (TTT) diyagramlarına göre belirli kristal fazların çekirdeklenmesi ve büyümesi meydana gelebilir. Bu yöntem yetmişli yıllarda Londra Imperial College’da düşük maliyetli cam üretimi için geliştirilen ‘Silceram’ yöntemine benzemektedir [50].

“Silceram” ile camın oda sıcaklığından T_{NG} sıcaklığına ısıtılması veya ergimiş camın T_{NG} sıcaklığına soğutulması arasında çok az fark meydana geldiği bulunmuştur. Ana erimiş camın kontrollü bir şekilde bir ara sıcaklıkta tutulmaksızın, genellikle çok yavaş soğutulması ile belirli cam-seramiklerin üretim imkânlarının geliştirmesine olanak sağlamıştır. Literatürde Petrurgic yöntem olarak bilinen bu yöntemde çekirdeklenme ve kristal büyümesi soğutma sırasında gerçekleşebilmektedir [37].

Doğal hammaddelerden üretilen cam-seramiklerin üretiminde genellikle Petrurgic yöntem kullanılmaktadır [51]. Petrurgic yöntemi ile cam-seramik üretimi geleneksel (iki aşamalı) yönteme göre daha ekonomiktir [37, 50].

3.4.4. Toz yöntemleri ile cam-seramik üretimi

Seramik malzemeler için, bir tozun soğuk sıkıştırılarak şekillendirilmesi ve ardından yüksek sıcaklıkta ısı işlem görmesi yaygın bir yöntemdir ve cam-seramik üretimi içinde kullanılmıştır. Fakat bu yöntem bariz bir fayda sağlanırsa kullanılmaktadır. Soğuk sıkıştırılabilen bileşenlerin boyutu ve şekli ile ilgili sınırlamalar mevcuttur, aynı zamanda toz üretiminin maliyetlidir. Çoğu durumda sinterleme ile cam-seramik üretiminde çok az avantaj vardır. Yüksek bir sinterleme sıcaklığı gereklidir ve nihai ürünün özellikleri, diğer proseslerde üretilen cam-seramiklerin özelliklerinden önemseneyecek kadar farklı değildir [37].

Ana cam tozun, düşük sıcaklıklarda viskoz akış mekanizması ile sinterlenmesi daha ilgi çekicidir. Sinterlenmiş cam-seramikte, yoğunlaşmadan önce kristallenme gerçekleşirse, numunelerin viskozitesi artar. Kristallenme çok hızlı gerçekleşirse, oluşan kristallik derecesi, kabul edilemez miktarda gözenekliliğe yol açar ve düşük sıcaklıkta sinterlemeyi engeller [37, 39]. Bununla birlikte, sinterleme kristalizasyondan önce tümüyle tamamlanırsa, diğer yöntemlerle üretilen ürün ile nihai ürün arasında önemli ölçüde farklı olması olası değildir. Hem yoğunlaştırma hem de kristalleşmenin aynı sıcaklıkta ve aynı anda gerçekleştirilerek sinterleme prosesi ile yoğun cam-seramikler üretilmektedir [37].

Cam-seramik, sıkıştırılmış cam tozlarının sinterlenmesi ve kristallenmesi ile üretilir. Bununla birlikte çekirdeklendirici ajanlara gerek yoktur, çünkü çekirdeklenme bölgelerini parçacık yüzeyleri sağlar. Böylece kristallenme cam parçacık ara yüzeylerinde başlar.

3.4.5. Sol-jel yöntemiyle cam-seramik üretimi

Cam veya cam-seramik üretimi için bir diğer üretim yöntem “Sol-jel” tekniğidir. 19.yüzyıldan itibaren sol-jel yöntemi, toz formunda organik bileşikler üretmek için kullanılmıştır [52]. Sol-jel cam-seramik üretim yönteminde oda sıcaklığında çözeltiler hazırlanmaktadır ve bu sebeple “soğuk metot” denmektedir [53]. Sol-jel prosesi, belirlenmiş özelliklerde malzemelerin üretilmesi için yüksek sıcaklık toz prosesi yerine düşük sıcaklıklarda hazırlanan çözeltiler ile yapılmaktadır [54].

Sol-jel tekniğinde çözeltiler, su, alkol veya asit ile birlikte hazırlanmaktadır, hidroliz-kondenzasyon reaksiyonları sonrasında jel haline dönüşmektedir. Ve bu jeller ısı işlemlerle cam haline dönüştürülür. Boyutları büyük olan camların bu teknikle üretilmesinde bazı dezavantajlar vardır ki organik kalıntıların uzaklaştırılması için yapılan kurutma işlemi sırasında üründe çatlaklar oluşabilir [53, 54].

Geleneksel cam üretim yöntemine göre, sol-jel yöntemi ile cam üretiminin bazı avantajları vardır. Bu avantajlar malzemenin çok daha düşük sıcaklıklarda üretilmesi, başlangıç malzemelerini çok daha temiz olduğu için, çok saf ve temiz camların elde edilebilmesidir [54].

3.5. Cam-seramiklerin Kullanım Alanları

1950'lerde cam-seramiğin keşfinden bu yana, cam-seramik malzemeler yaygın olarak kullanılmaktadır. Günlük yaşamda mutfak ocaklarında, endüstriyel uygulamalarda aşınmaya dayanıklı fayanslarda ve endüstriyel borularda, çevresel uygulamalarda atıkların yeniden kullanımında, biyomedikal alanlarda implantlar için protez olarak, mimari alanlarda ve teknolojik uygulamalarda teleskop aynaları, füze başlıklarında kullanılmaktadır [55].

Cam-seramiklerin günümüzde birçok farklı alanda kullanım alanları mevcuttur. $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-LiO}_2$ sistemi cam-seramikleri; pişirme kapları, şömine pencereleri ve ocak üstlerini üretmek için kullanılırlar ve buradaki cam-seramiklerin düşük genleşme özelliğinden yararlanılmaktadır [39, 48, 56]. Aynı zamanda yüksek yarı saydamlık, hatta sıfır gözeneklilik, nispeten kolay üretim ve şeffaflığı sayesinde optik alanında uygulamalar için mükemmel bir malzemedir. Örneğin LAS sistemindeki camlar teleskop aynaları olarak kullanılmıştır [46].

Cam-seramikler, askeri alanda yüksek performanslı uçakların ve füzelerin burun konilerinde kullanılmaktadır. Atmosferde yüksek hızda uçuştan kaynaklanan kritik koşullara dayanmak için cam-seramiğin birçok özelliği birlikte barındırması gerekmektedir. Bu özellikler yüksek mukavemet, yüksek aşınma ve düşük termal genleşme direncidir [46].

Dental cam-seramikler, kimyasal dayanıklılık, estetik, düşük termal iletkenlik, yeterli mukavemet, aşınma direnci, biyouyumluluk ve yarı saydamlık gibi mükemmel fiziksel ve kimyasal özellikleri birlikte üretilebilmesi nedeniyle diş hekimleri ve hastalar için oldukça çekicidir. Aynı zamanda tıp alanında biyocamlar kullanılmaktadır, fakat biyocamlar düşük mukavemet ve düşük tokluk özelliklerine sahiptir. Bu da yük taşıyan bir biyomalzeme olarak uygulama alanlarını sınırlar. Güçlendirme ve sertleştirme aşamaları olarak kristal fazlar ile cam-seramikler biyocamların özellikleri iyileştirilir. Örneğin; apatit ve β -wolastonit (CaO-SiO_2) kristalleri içeren A-W cam-seramik, sert doku onarımı için en seçkin biyoaktif cam-seramik, olarak kabul edilmiştir [46].

3.6. Cam-seramik Sistemleri

Cam-seramik sistemleri, genelde en az üç bileşene sahiptirler ve üçlü faz diyagramlarında camlaşma görülen bölgelerdeki bileşimleri kullanarak hazırlanırlar. Bu sistemler bileşimlerinde içinde bulundukları temel oksitlerin isimleriyle anılırlar [53].

3.6.1. $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (LAS) sistemi

$\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (LAS) cam seramikleri, mükemmel termal ve kimyasal dayanıklılıkları sebebiyle ve özellikle düşük termal genleşmeleri ile ayrıntılı bir şekilde araştırılarak ve ticarileştirilmiştir [57].

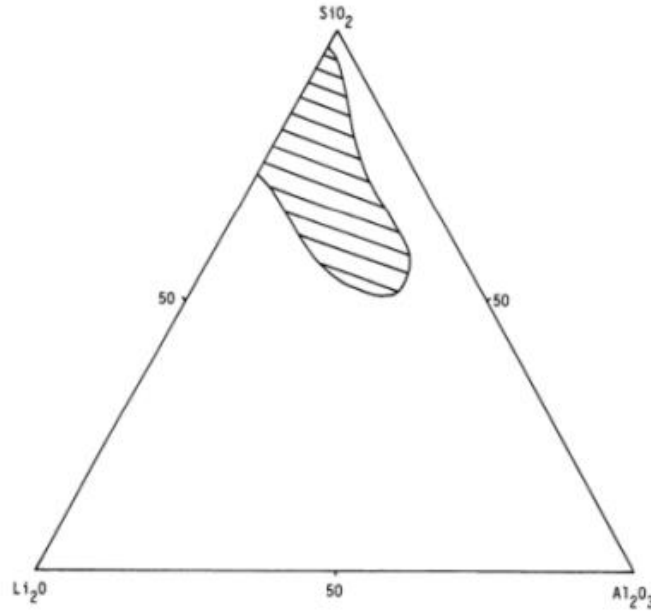
LAS cam seramik sistemi, mükemmel cam şekillendirme yeteneği yüksek akışkanlık ve orta düzey sızdırmazlık sıcaklığı (1000°C 'den az) ile diğer cam-seramiklere göre birçok avantaj sunar [41].

Bu cam-seramik sisteminin çekirdeklenmesi ve kristalizasyonu ile alakalı en eski çalışmalardan biri Doherty ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Çekirdeklendirici olarak TiO_2 içeren camların, ergitildikten sonra soğuma sırasında faz ayrımı gösterdiğini ve sonraki ısıtmanın alüminyum titanat kristalinin oluşumuna neden olduğunu bulmuşlardır. Bu kristaller, heterojen çekirdeklenme gibi hareket etmiştir ve kalan camın kristallenmesine izin vermiştir. Bu olağandışı özellik cam-seramik matrisinde β -Spodümen ve β -Quartz kristalimsi katı bir çözeltinin oluşması sebebiyle elde edilir [58].

LAS cam-seramik sisteminde β -Spodümen/ β -Ökriptit katı çözeltilisinin ana fazları %55-70 SiO_2 , %15-27 Al_2O_3 , %1-6 Li_2O arasında bir bileşime sahip ana camın kontrollü kristalizasyonu ile cam-seramikte üretilir [58].

Birçok araştırma TiO_2 , CaF_2 , ZrO_2 , P_2O_5 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , V_2O_5 , MoO_3 gibi bileşimlerin çekirdekendirici olarak kullanılabileceğini göstermiştir. TiO_2 'nin çekirdekendirici olarak kullanılması LAS'ta birçok çekirdeklenme bölgesinin oluşumunu ve faz ayrılmasını teşvik ettiği görülmüştür. Barry ve ark. TiO_2 'nin LAS'ta çekirdekendirici olarak kullanımının yüzey gerilimini azalttığı ve çekirdeklenme oranını artırdığını gözlemlemişlerdir. Çekirdekendirici olarak ZrO_2 'in kullanımında da özellikle aşınma direncini ve kırılma tokluğu ve mekanik özelliklerini iyileştirdiği görülmüştür [59].

LAS cam-seramikleri özellikle astronomik teleskopların aynalarında ve aynaların montajı sırasında kullanılmak için geliştirilmiştir. Artık kullanım alanları artmış ve ocaklarda, pişirme kaplarında, fırın kaplarında ve dijital projektörler için yüksek performanslı reflektörlerde de kullanılmaya başlanmıştır [43]. Şekil 3.4.'de Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2 sisteminin cam oluşum bölgesi verilmiştir [54].



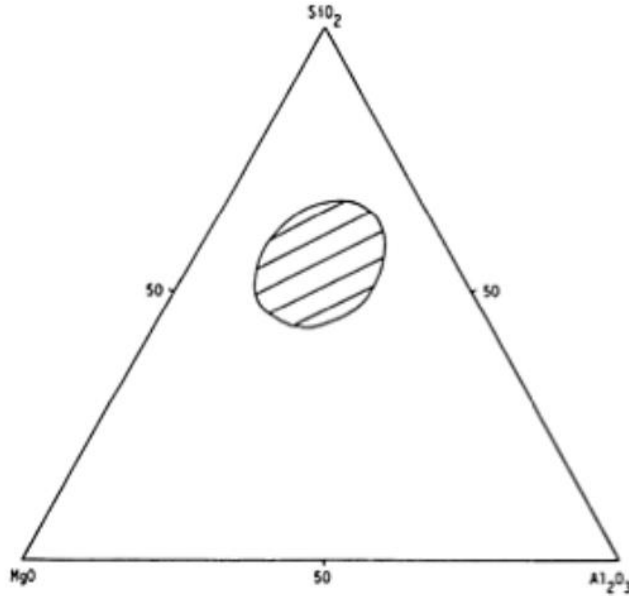
Şekil 3.4. Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2 sisteminde cam oluşum bölgesi [54].

3.6.2. MgO-Al₂O₃-SiO₂ (MAS) sistemi

MgO-Al₂O₃-SiO₂ sistemi, yüksek elastik modülü özellikleri, yüksek mukavemet ve sahip olduğu düşük termal genleşme katsayısı ile uzay sanayi ve havacılık gibi geniş uygulama alanlarına sahiptir. Cam-seramik sistemlerinde uygun bileşenlerin seçilmesi ve stokiometrik oranlarının ayarlanması ile bir ana kristalin fazın oluşmasıyla kendine has özellikleri oluşur. Bu kristalin faz bileşiminin yanında çekirdeklendiriciler, ısıtım işlemi prosesi ve kompozisyonda etkilemektedir [54,60]. Şekil 3.5.'de "MgO-Al₂O₃-SiO₂" sisteminin cam oluşum bölgesi verilmiştir [60].

MAS cam seramik sistemlerinde birçok farklı çeşitte fazlar mevcuttur, fakat ana faz yapısı kordiyerit (2MgO-2Al₂O₃-5SiO₂)'tir [60]. Kordiyerit seramik, yüksek termal şok direnci, düşük termal genleşme katsayısı aynı zamanda dielektrik sabiti nedeniyle fırınlarda, egzoz emisyonu arındırıcılarda, elektronik bileşenlerde ve yüksek sıcaklık sıvı filtrelerinde çokça kullanılmaktadır [61].

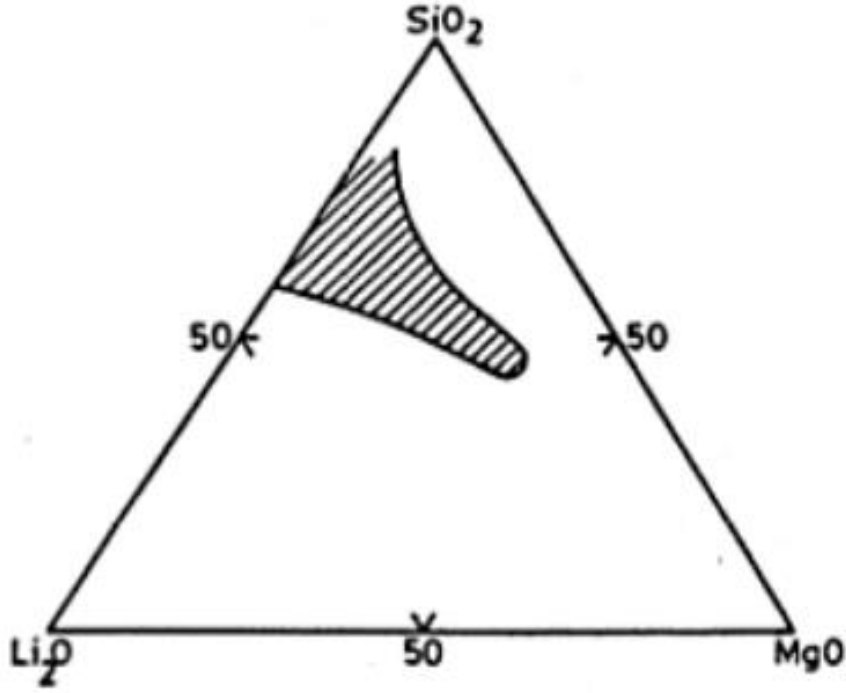
MAS sistemlerindeki kristobalit (SiO₂), klinoenstatit (MgO.SiO₂), forsterit (2MgO.SiO₂), spinel (MgO.Al₂O₃), müllit (3Al₂O₃.2SiO₂) gibi kristalin fazlar da görülmekte olup bunlar hazırlanan kompozisyona ve ısıtım işlemi prosesine göre değişiklik gösterir. Bu sistemde çekirdeklendirici olarak genellikle TiO₂ kullanılırken aynı zamanda ZrO₂ katkısı da kullanılmaktadır [60].



Şekil 3.5. MgO-Al₂O₃-SiO₂ (MAS) sisteminde cam oluşum bölgesi [60].

3.6.3. Li_2O - MgO - SiO_2 Sistemi

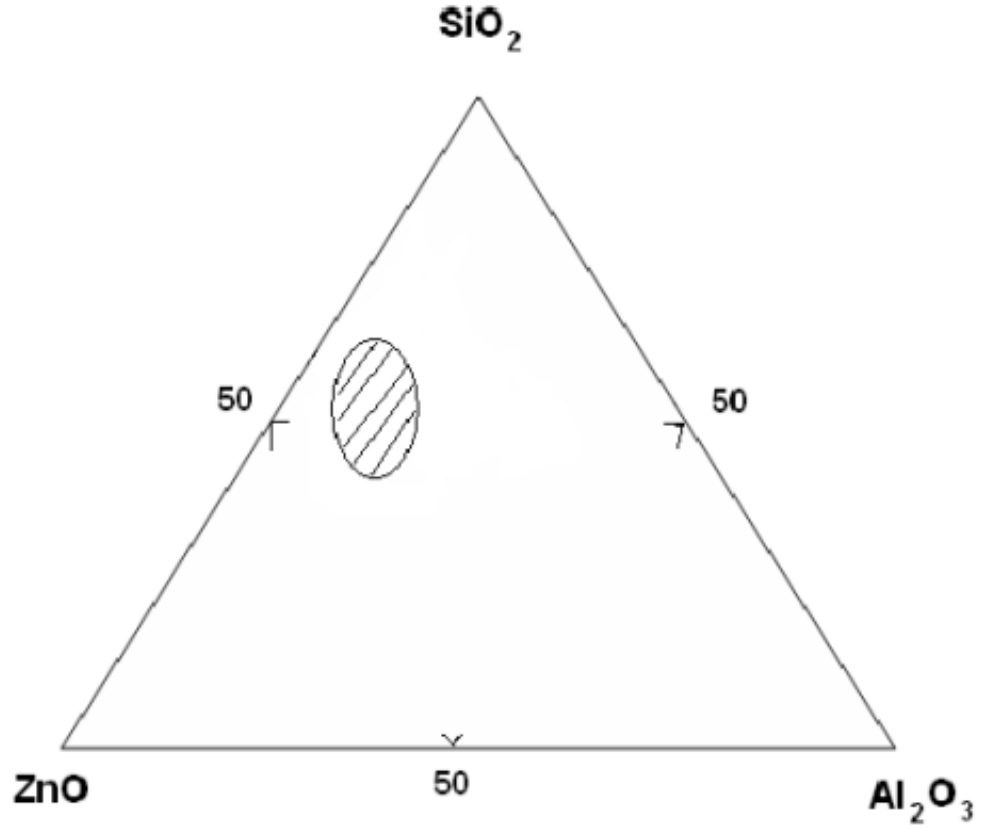
Bu sisteme ait cam oluşumuna uygun bileşim bölgesi Şekil 3.6'da verilmiştir. Kristalizasyon katalisti olarak kullanılan metalik fosfatların camların bileşimi; SiO_2 (51-58), P_2O_5 (0,5-6), Li_2O (9-27) ve MgO (2-27) ağırlık yüzdesi arasında değişir. Bu sistemde ısı genleşme katsayıları çok yüksektir [46].



Şekil 3.6. Li_2O - MgO - SiO_2 sisteminde cam oluşum bölgesi [54].

3.6.4. Alkali İçermeyen Yüksek ZnO 'li Sistemler

ZnO - Al_2O_3 - SiO_2 sisteminde SiO_2 ve B_2O_3 zaman zaman yer değiştirmektedir [52]. Bu cam seramikler çok miktarda kristobalit fazı içermektedir ve bu sayede yüksek genleşme özelliği mevcuttur [9]. ZnO - Al_2O_3 - SiO_2 sistemine uygun cam oluşumuna bölgesi Şekil 3.7'de gösterilmiştir [52].

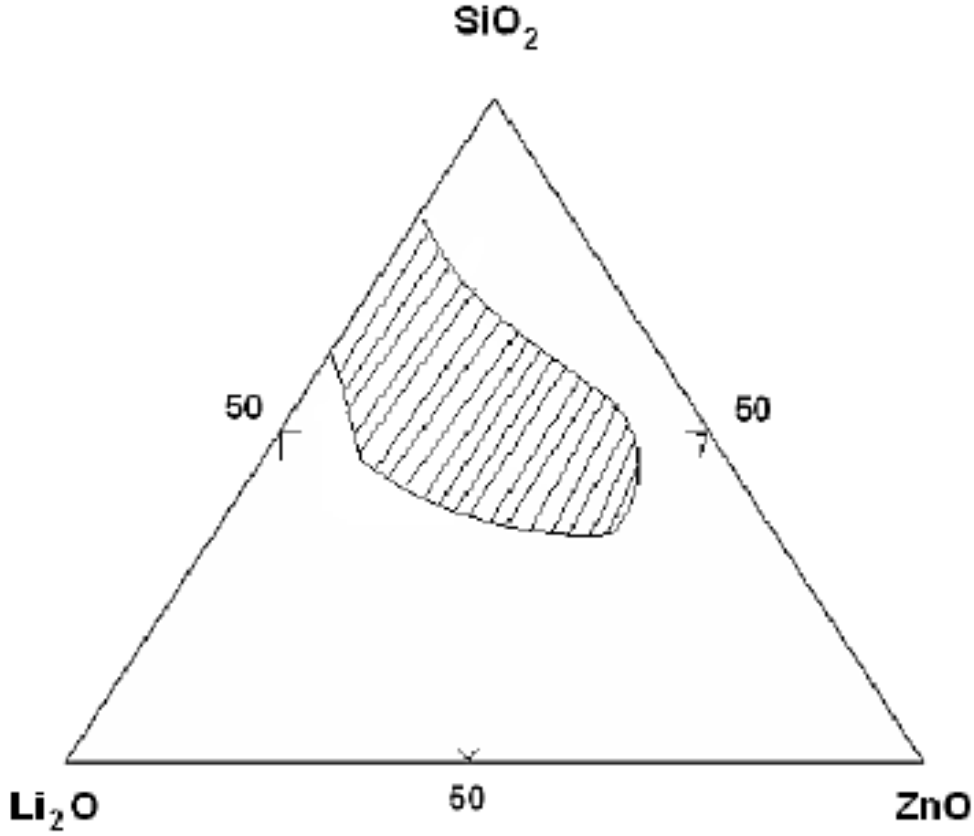


Şekil 3.7. ZnO-Al₂O₃-SiO₂ sisteminde cam oluşum bölgesi [52].

3.6.5. Li₂O-ZnO-SiO₂ Sistemi

Au, Cu ve Ag gibi metaller veya metalik fosfatlar, Li₂O-ZnO-SiO₂ sisteminde çekirdeklendirici olarak kullanılmaktadır. Esas bileşenlerin ağırlık yüzdeleri “%43-81 SiO₂, %10-27 Li₂O, %10-59 ZnO” olarak değişmektedir. Bu sistem içinde yer alan cam-seramikler geniş bir değer aralığında değişebilen ısıl genleşme özelliklerine ve yüksek mukavemete sahiptir. İlave bileşenler toprak alkali oksitleri (BaO, CaO, MgO), alkali metal oksitler (K₂O, Na₂O), Al₂O₃, B₂O₃ ve PbO olabilir [9].

Şekil 3.8’de Li₂O-ZnO-SiO₂ cam-seramik sisteminin, cam yapıcı bileşim aralığı gösterilmiştir [54].

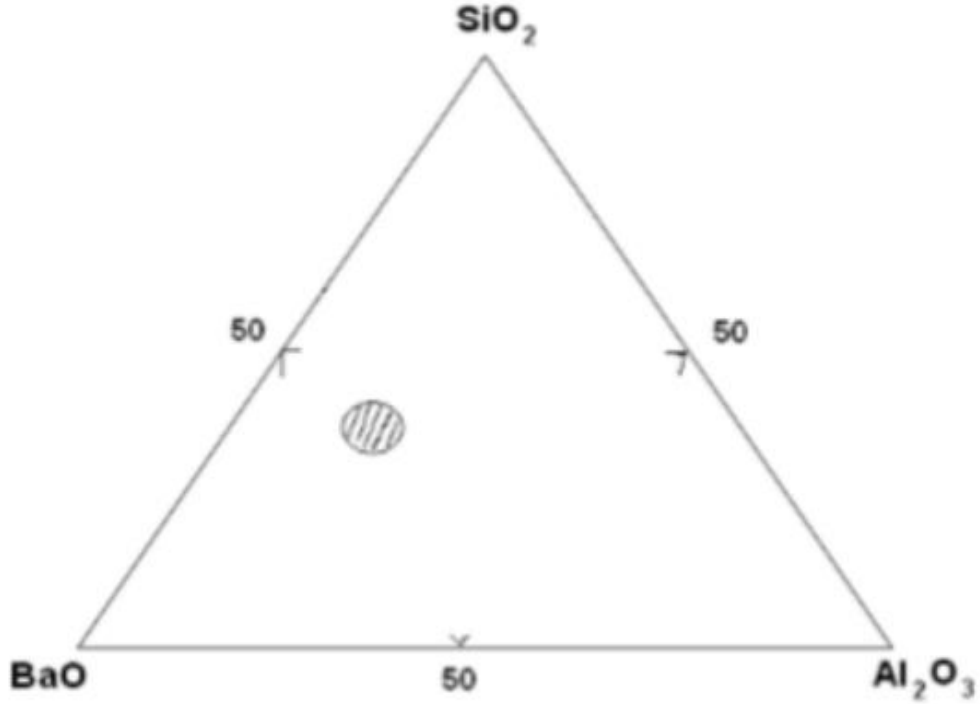


Şekil 3.8. $\text{Li}_2\text{O-ZnO-SiO}_2$ sisteminde (%mol) cam oluşum bölgesi [54].

3.6.6. $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Sistemi

“ $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ” sistemindeki bileşimler, geleceğin yüksek performanslı havacılık ve güç sistemlerinde, yüksek sıcaklıkta yapısal uygulamalar için seramik elyaf takviyeli seramik matris kompozitlerin imalatında matris malzemesi olarak kabul edilmektedir [62].

$\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sistemi, ısı direnci, yüksek refrakterlik, mekanik mukavemet, kimyasal mukavemet, iyi elektrofiziksel özellik ve iyonlaştırıcı radyasyondan koruma gibi spesifik özellikleri birleştiren umut verici bir malzemedir. “ $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ” sisteminde cam oluşum bölgesi Şekil 3.9’da gösterilmektedir [63].



Şekil 3.9. Cam oluşum bölgesi (BaO-Al₂O₃-SiO₂ sisteminde) [53].

3.6.7. CaO-Al₂O₃-SiO₂ (CAS) Sistemi

“CaO-Al₂O₃-SiO₂” sistemi, endüstrinin birçok alanında yaygın olarak kullanılmakta olan temel silikat sistemlerinden biridir [64]. CAS camları uygun ısı işleme koşullarında cam-seramik haline getirilir [42].

CAS sistemi birçok doğal ve atık malzemede cam oluşturma bileşimlerine sahiptir, bu sebeple CAS sistemine ait camsı bileşimlerin kristallenmesinden elde edilen cam seramikler dünya çapında ilgi görmektedir. Fakat bu sistemin kristallenmesi zordur bu yüzden çekirdeklendirici ajanlar kullanılması gerekmektedir [65]. CaO-Al₂O₃-SiO₂ sistemi ucuz bileşenler içermesi, çok çeşitli cam oluşturuca bileşimlere sahip olması ve çekirdeklendirici kullanarak kristallenmenin artırılmasına rağmen cam-seramiklerin gelişimi için umut vaat etmemiştir [66].

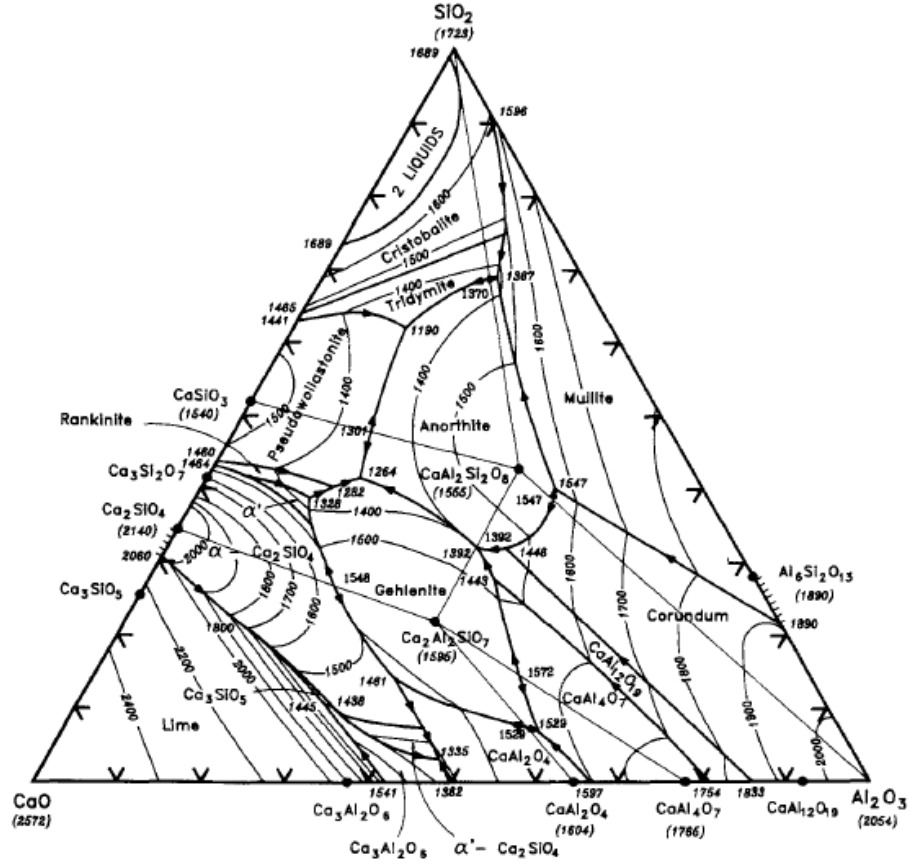
Birçok araştırmacı tarafından CAS sistemi cam-seramiklerinin kristalizasyonu araştırılmıştır. Monterio ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, camların SiO₂ içeriği yüksek olduğunda yapının sadece yüzeyde kristallendiğini fakat camlara TiO₂, Cr₂O₃

ve SO_3 gibi çekirdeklendiriciler eklendiğinde, tüm yapının kristallenebileceğini tespit etmişlerdir [64].

Yapılan birçok deneysel çalışmalar, hacim mekanizması ile kristallenmeye göre yüzey kristalizasyonu ile cam tozlarının sinterlemeye uygun olduğunu göstermiştir [54]. İlk durumda, viskoz akış, kristallenmeden daha etkili bir şekilde meydana gelmektedir, bu da sıkıştırılmış camsı tozları sinterlemeye daha uygun hale getirir. $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ camlarında yüzey kristalizasyonu daha etkili olduğundan, sinterleme ile ilgili cam-seramiklerin üretilmesi için makul bir yöntem olarak görülmektedir [39]. Bir taraftan da bu üçlü sistemde 4,5-5 Mohs sertlikte wollastonit ($CaO-SiO_2$) ve 6 Mohs sertlikte Anortit ($CaO-Al_2O_3-2SiO_2$) gibi sert kristal fazları çökeltme yeteneği vardır. Ve yüksek miktardaki ekonomik hammaddelerden (örneğin; kalsiyum, karbonat, kaolin vb.) üretilebilirliği ile bu cam-seramikleri yer karosu, kaplama vb. uygulamalar için kullanışlı hale getirir [39].

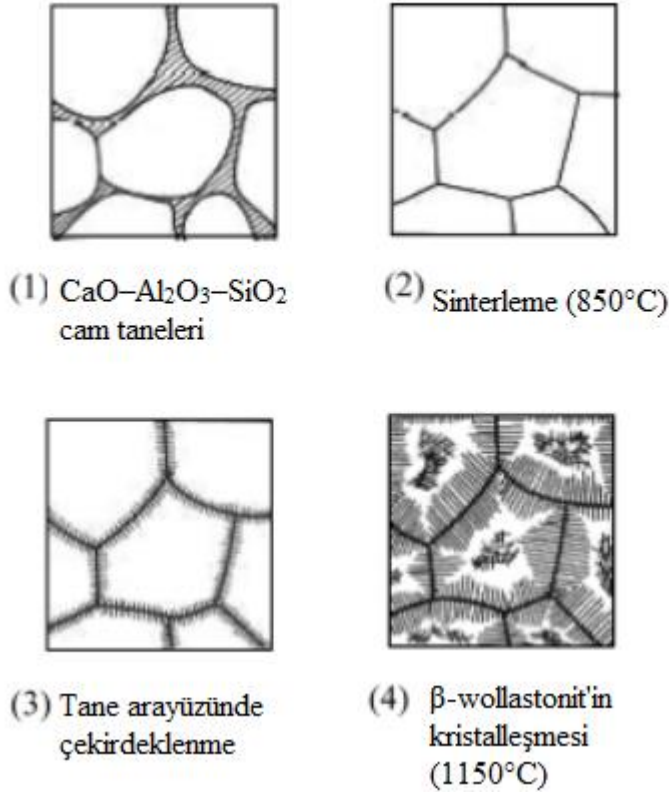
Bu cam-seramik sisteminde kristallenmeyi kolaylaştırmak için farklı çekirdeklendirici ajanlar kullanılmıştır. Bu sistemde etkili ve yaygın olarak kullanılan çekirdeklendirici ajan titanyum oksit (TiO_2)'dir. Bu oksit soğutma sırasında titanyum oksit veya titanyum bileşikleri formunda çökebilir ve iri çekirdek gibi davranarak ana kristal fazların gelişimini kolaylaştırır. Çekirdeklendirici ajan olarak zirkonyum oksit (ZrO_2) ve florür bileşikleri de kullanılmaktadır. Florürler, kristallenmeyi iyileştirirler, çünkü cam fazın viskozitesini azaltıcı etkileri vardır [39].

Endüstriyel atıkların birçoğu $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ içerdiğinden CAS cam-seramikler saf oksitlerin yanı sıra endüstriyel ve metalurjik atıklardan da elde edilebilmektedir [42]. Şekil 3.10'da CAS faz diyagramı verilmiştir. İnşaat endüstrisinde wollastonit içeren cam-seramikler kullanılmıştır. Anortit ($CaAl_2Si_2O_8$) fazı da bir diğer önemli fazdır. Rusya'daki binalarda ve yollarda anortit içeren cüruf inşaat malzemesi olarak kullanılmaktadır [53].



Şekil 3.10. CaO-Al₂O₃-SiO₂ faz diyagramı [67].

Şekil 3.11'de Bir CAS cam-seramiğinin sinterleme kristalizasyon süreci gösterilmektedir. Çekirdeklendirici madde içermeyen CaO-Al₂O₃-SiO₂ cam granülleri, 850°C'de sinterlenir ve daha sonra, 950°C'de granüllerin ara yüzeyinde çekirdeklenme meydana gelir. 1150°C'de ısıl işleminden sonra, iğne şeklindeki β-wollastonit kristalleri ara yüze dik olarak içe doğru büyüdüğü görülmektedir [44].



Şekil 3.11. Bir CAS cam-seramiğinin sinterleme kristalizasyon sürecinin şematik gösterimi [44] .

3.6.8. Atıklardan Üretilen Cam-Seramikler

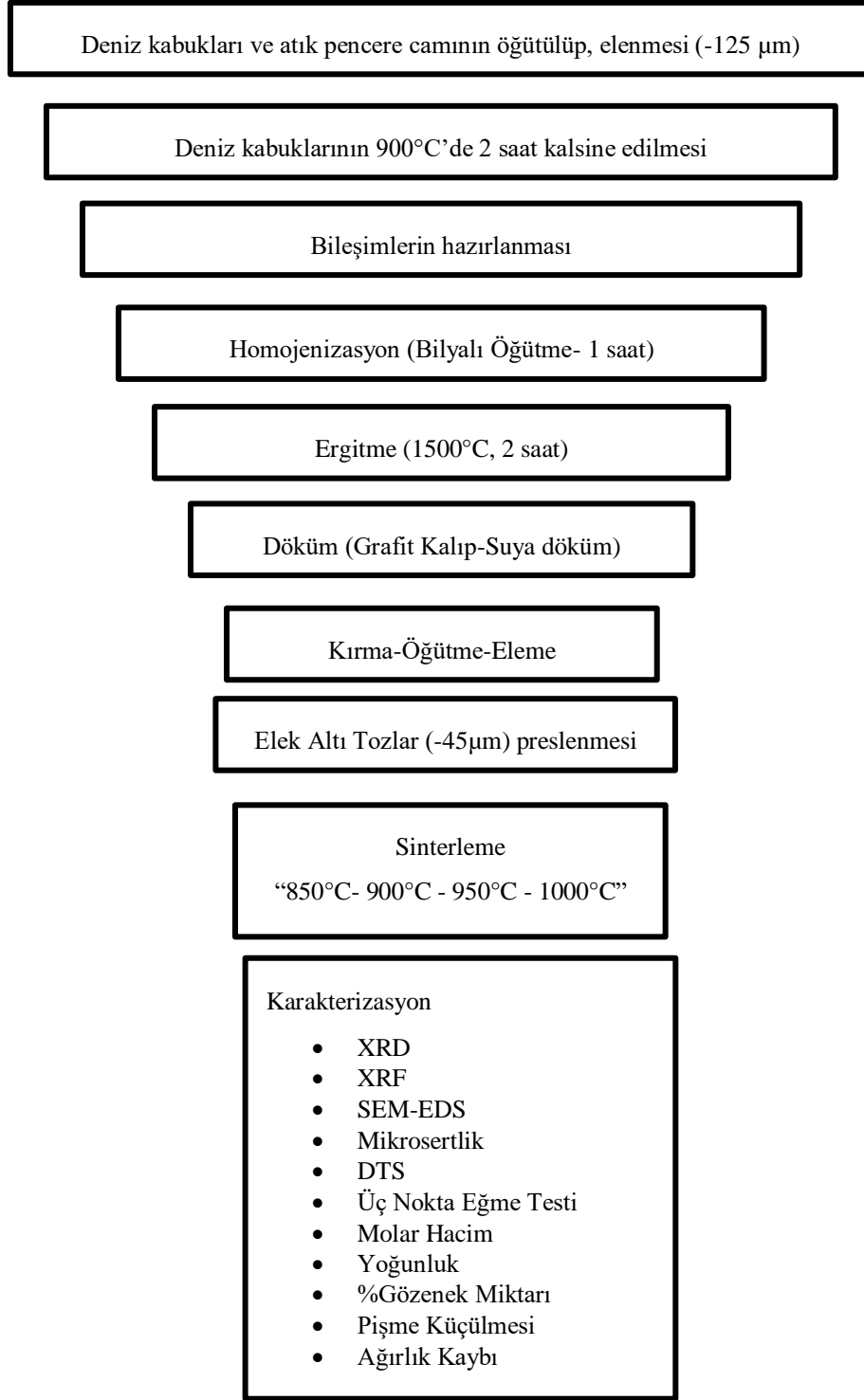
Birçok ülkede geri dönüşüme büyük öne verilmektedir ve çevre bilinci arttıkça atıkların geri dönüştürülmesi ve hammadde olarak kullanılmasına karşı ilgi artmaktadır. Cam sektöründe, yüksek silika (SiO₂) içeriğine sahip bazı atık malzemelerin değerlendirilmesi için bilimsel ve endüstriyel alanda çalışmalar yapılmıştır. Atıklardan cam üretiminin yanında cam-seramik üretimi de gerçekleştirilmektedir. Cam-seramik üretiminde termik santral uçucu külleri ve yüksek fırın cürufu en yaygın olarak kullanılan atık malzemeleridir [68].

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Çalışma programı

Bu tez çalışmasının amacı deniz kabuğu ve atık camlardan $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (CAS) esaslı seramiklerin üretim imkânlarının araştırılmasıdır. Atık pencere camları ve Sakarya/ Kocaali sahilinden toplanan doğal deniz kabuklarının (DK) ana malzeme olarak kullandığı bu çalışmada ayrıca CAS bileşimlerine CaF_2 , Al_2O_3 ve SiO_2 'de ilave edilmiştir. Pencere camını miktarının azaltılıp deniz kabuğunun miktarının artırılması ile oluşturulan farklı bileşimlerdeki CAS seramiklerde deniz kabuğunun CAS esaslı seramiklerin özelliklerine etkisi araştırılmıştır.

Deneysel çalışmalarda, bileşimleri ağırlıkça x DK- $(69-x)$ C- 15CaF_2 - $5 \text{Al}_2\text{O}_3$ - 5SiO_2 ($x:13,19,25$) olacak şekilde üç farklı bileşim hazırlanarak klasik ergitme yöntemi ile su ortamında döküm gerçekleştirilerek cam fritleri üretilmiştir. Üretilen camlar öğütülüp-elenmiş ($-45\mu\text{m}$) ve daha sonra 198 MPa basınç altında hidrolik pres ile şekillendirilerek silindirik ve dikdörtgen cam-seramik numuneleri üretilmiştir ve üretilen malzemeler 850°C , 900°C , 950°C ve 1000°C sıcaklıkta 2 saat sinterlenmiştir. Sinterlenen numunelerde faz analizi için X-Işınları Difraksiyonu (XRD), mikroyapı analizi için ise Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ile analizler gerçekleştirilmiştir. Ayrıca sertlik, 3 nokta eğme, yoğunluk gibi testlerle de ısıl işleme ve bileşime bağlı olarak cam seramiklerin özellikleri belirlenmiştir. Şekil 4.1.'de cam-seramik numunelerinin üretim akış şeması görülmektedir.



Şekil 4.1. CaO-Al₂O₃-SiO₂ (CAS) cam-seramiğin üretim akış şeması.

4.2. Bileşimlerin Hazırlanması

Cam bileşimleri hazırlanırken kalsiyum kaynağı olarak Sakarya/ Kocaali sahilinden toplanan deniz kabuğu (DK) ve silika kaynağı olarak atık pencere camı (C) kullanılmıştır. Cam üretimi için öncelikle deniz kabukları ve atık pencere camı kırılmış, daha sonra öğütülerek 125µm altına elenmiştir. Elenen deniz kabukları 3°C/dk. ısıtma hızında ısıtılan elektrikli bir fırında 900°C’de 2 saat süreyle kalsine edilmiştir. Kalsinasyon işlemi sırasında, kalsiyum karbonat (CaCO₃) bakımından zengin deniz kabuğu, yüksek sıcaklıkta termal ayrışma işlemi ile kalsiyum oksit (CaO) oluşturmak üzere karbondioksit gazı (CO₂) açığa çıkarır [1].



xDK-(69-x)C-15CaF₂-5Al₂O₃-5SiO₂ sistemine sahip x ağırlıkça 13,19,25 olmak üzere 3 farklı bileşim hazırlanmıştır. Homojen bir karışım elde etmek için hazırlanan bileşimler bilyalı değirmende 1 saat boyunca 250 devir/dk. öğütülmüştür. Öğütülen cam tozları elektrikli asansör fırında alümina pota içerisinde 1500°C’de 2 saat bekletilerek ergitilmiştir. Eriyiğin bir kısmı grafit kalıba dökülmüş bir kısmı ile de suya döküm gerçekleştirilmiştir. Dökülmüş cam numuneler, 600°C’de 1 saat boyunca termal gerilmeleri gidermek amacıyla döküm sonrası tavlansmıştır. Cam fritler 100°C’de kurutulmuş ve XRD analizi gerçekleştirilmiştir.

Cam fritlerde, bilyalı değirmende 2 saat boyunca 250 devir/dk. ile öğütme işlemi gerçekleştirilmiştir. Öğütülen numuneler 45µm altına elenmiştir. Tablo 4.1’de hazırlanan bileşimlerin ağırlıkça yüzdeleri ve numune kodları verilmiştir.

Tablo 4.1. Hazırlanan bileşimlerin ağırlıkça yüzdeleri ve numune kodları

Numune Kodu	% Ağırlıkça				
	Deniz Kabuğu	Atık pencere camı	CaF ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃
CS 1	13	56	19	6	6
CS 2	19	50	19	6	6
CS 3	25	44	19	6	6

45µm altında tane boyutuna sahip 3 farklı bileşimde cam tozları % 5 nemlendirilip granüle edildikten sonra 9 g olacak şekilde tartılmıştır. Tartılan cam tozları manuel hidrolik pres ile çelik kalıpta 15mm çapında 198MPa basınç altında preslenerek dikdörtgen ve silindirik numuneler üretilmiştir.

Numuneler, 850°C, 900°C, 950°C, 1000°C sıcaklıklarda MSE-Furnance fırınında 3°C/dk. ısıtma hızında 2 saat ısıl işleme tabi tutulmuştur.

4.3. Numunelerinin Karakterizasyonu

Numunelerin ısıl işlem öncesi ve sonrası ağırlıkları ve boyutları ölçülmüştür.

4.3.1. Yoğunluk ve gözeneklilik ölçümleri

Sinterlenmiş silindirik numunelerin, Archimedes yöntemi ile yoğunluk ölçümü gerçekleştirilmiştir. Numuneler 100°C kurutulup tartılmıştır ardından bu veriler W_a olarak kaydedilmiştir. Sonra bu numuneler temiz bir kap içerisine alınarak numunelerin yarı ölçüsüne kadar su eklenerek 5 dakika bekletilir. Daha sonra numunelerin hepsi su içerisinde kalacak şekilde su eklenir ve manyetik ısıtıcıda 5dk kaynatılarak, oda sıcaklığına soğumaya bırakılır. Bu numunelerin askıdaki ağırlığı saf su içerisinde ölçülmüştür. Bu değer W_b olarak kaydedilmiştir. Numuneler sudan çıkarılarak yüzeydeki suyu alacak şekilde kâğıtla silinerek tartılmıştır. Bu değer W_c olarak kaydedilmiştir. Bu tartımlar sonucu aşağıda verilen denklemler yardımıyla bulk yoğunluk [69] ve gözenek miktarları [70] hesaplanmıştır.

$$\text{Bulk yoğunluk} = [W_a / (W_c - W_b)] \times d_s \quad (4.2)$$

$$\% \text{Gözenek Miktarı} = [(W_c - W_a) / (W_c - W_b)] \times 100 \quad (4.3)$$

4.3.2. Pişme küçülmesi

Dijital kumpas kullanılarak sinterleme öncesi ve sonrası silindirik numunelerin çapları ölçülmüştür. Daha sonra tüm numunelerin pişme küçülmesi aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır [2].

$$\% \text{ Pişme Küçülmesi} = [(D_f - D_i)/D_i] \times 100 \quad (4.4)$$

D_i = numunenin kurutma sonrası çapı.

D_f = numunenin pişme sonrası çapı.

4.3.3. Ağırlık kaybı

Numunelerin sinterleme öncesi ve sonrası ağırlıkları ölçülmüştür. Daha sonra tüm numunelerin ağırlık kaybı aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır [70].

$$\% \text{ Ağırlık kaybı} = [(W_k - W_d) / W_k] \times 100 \quad (4.5)$$

W_k = Numunenin başlangıçta oda sıcaklığında ağırlığı (gr)

W_d = Numunenin sinterleme sonrasında oda sıcaklığında ağırlığı (gr)

4.3.4. Molar hacim

Molar hacim, molar kütlesi ve yoğunluğu ölçülerek bulunabilir. Tüm numuneler için molar hacim aşağıdaki formüller kullanılarak hesaplanmıştır [71].

$$V_m = \sum \frac{M_T}{\rho} \times \rho_{su} \quad (4.6)$$

V_m : Molar Hacim (cm^3/mol)

M_T : Çok bileşenli cam-seramik sisteminin toplam moleküler ağırlığı (g/mol)

ρ : Numunenin yoğunluğu (g/cm^3)

Çok bileşenli cam-seramik sisteminin toplam moleküler ağırlığı aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır [1].

$$M_T = \sum x_i Z_i \quad (4.7)$$

x_i = Oksidin molar kütlesi

Z_i = Oksidin moleküler ağırlığı

4.3.5. X-Işınları floresans analizi (XRF)

Cam fritlerin öğütülüp 45µm altına elenmesi ile elde edilen tozların kimyasal bileşimi X-ışınları floresans analizi (XRF) ile belirlenmiştir. X-ışınları floresans analizi, Misura 3 HSM/HSLM marka cihaz ile Gizem Frit’de (Akcoat) gerçekleştirilmiştir.

4.3.6. Üç nokta eğme testi

Üç nokta eğme testi için, üç farklı bileşimden hazırlanan dikdörtgen numuneler 850°C, 900°C, 950°C, 1000°C sıcaklıkta 2 saat sinterlenmiştir. Sinterlenen numunelerin açık aralığı 26,5mm ve başlık hızı 0.5 mm/min. olacak şekilde Instron 3367 J5963 marka cihaz ile üç nokta eğme testi ölçümleri yapılmıştır. Eğme mukavemeti aşağıdaki denklem (4.8) ile hesaplanmıştır [72].

$$\text{Eğme mukavemeti} = \frac{3PL}{bd^2} \quad (4.8)$$

P: Kırılma anındaki yük (N)

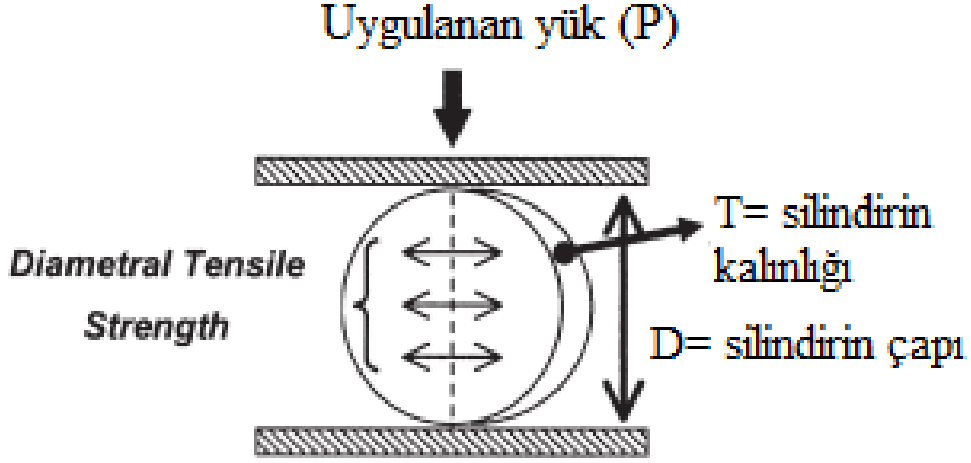
L: Span aralığı (mm)

b: Numunenin eni (mm)

d: Numunenin kalınlığı (mm)

4.3.7. DTS (Diametral Tensile Strength)

Bu testte, silindirik bir numuneye çap boyunca sıkıştırma plakaları ile bir sıkıştırma kuvveti uygulanır. DTS testi, 0.5 mm/min başlık hızıyla Instron 3367 J5963 marka cihazı kullanılarak yapılmıştır. DTS testi için numuneler, kullanılan kuvvet uygulama cihazında malzemeye çekme gerilmesi vererek çapsal olarak sıkıştırılmıştır (Şekil 4.1) [73].



Şekil 4.2. DTS testinin şematik gösterimi [73].

DTS şu denklem kullanılarak hesaplanmıştır [74]:

$$DTS = 2L/\pi Dh \quad (4.9)$$

L: Uygulanan yük (N)

D: Çap (mm)

h: Numunenin kalınlığı (mm)

$\pi= 3,14$

4.3.8. Mikrosertlik

Mikrosertlik testleri, malzemelerin fiziksel özelliklerini belirleyebilmek için yaygın olarak kullanılır. Ve bu tekniği kullanarak, numune yüzeylerine belirli bir sürede belirli bir yükte bir elmas uç ile yük uygulanır. Yükün kaldırılmasından sonra, oluşan izin köşegenleri bir optik mikroskopla ölçülmüştür. Vickers Sertlik değeri aşağıdaki formüle göre hesaplanır [75].

$$HV=1.854(F/d^2) \quad (4.10)$$

F= uygulanan kuvvet

d= ortalama köşegen uzunluğu

HV= Vickers sertlik değeri

Bu çalışmada, üç farklı bileşimde farklı sıcaklıkta sinterlenmiş silindirik numuneler, metalografik olarak hazırlanarak ‘‘Leica’’ marka mikrosertlik cihazı ile 50g yük altında 30sn bekleme süresi ile mikrosertlik değerleri beş ölçümün ortalaması alınarak belirlenmiştir.

4.3.9. X-ışını difraksiyon analizi (XRD)

3 farklı bileşime sahip döküm sonrası cam numunelerin yapılarını ve sinterlenmiş silindirik numunelerin sinterleme sonrası X-ışınları difraksiyon analizi (XRD) ile oluşan fazlar belirlenmiştir. X-ışınları difraksiyon analizleri ‘‘RIGAKU XRD D/MAX/2200/PC’’ marka cihaz ile dalga boyu ‘‘ $\lambda=1,54056$ ’’ nm olan $CuK\alpha$ ışın demeti kullanılmıştır, tarama açısı (2θ) $0-90^\circ$ arasındadır ve tarama hızı $2^\circ/dk$ ’dır.

4.3.10. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımlı X-ışınları Spektroskopisi (EDS) analizi

SEM ve EDS analizleri, 10 kV’ da EDS bağlantılı Jeol Markalı, JSM-5410 Model cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Isıl işlem görmüş cam-seramik silindirik numunelerin mikro yapıları incelenmeden önce 400, 600, 800 ve 1000 numaralı zımparalar kullanılarak yüzeyleri przszleştirilmiş ve parlatma uhası üzerinde alümina kullanılarak parlatılmıştır. Parlatma işlemi tamamlanan numuneler 30sn boyunca %5’lik HF solüsyonuna daldırılarak dağlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra numunelere yıkanarak etüvde kurutulmuştur. Tüm numuneler cihaza yerleştirilmeden önce zayıf iletkenlik özellikleri nedeni ile yüzeyleri ince bir altın tabakası işle kaplanmıştır.

Ayrıca cam-seramik malzemelerin üç nokta eğme testinde kırılan kırık yüzeylerinde de SEM mikroyapı incelemesi yapılmıştır.

5. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELENMESİ

5.1. Yoğunluk ve % Gözeneklik Ölçümleri

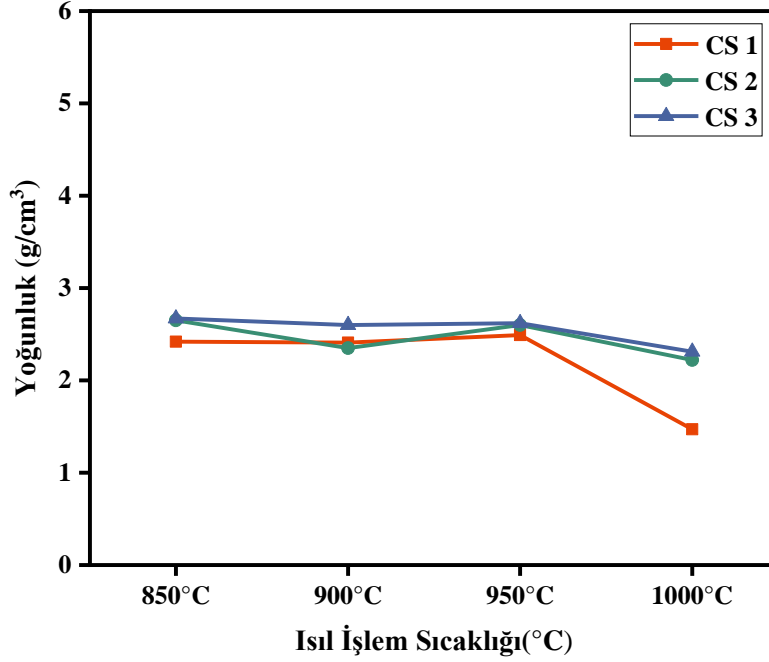
3 farklı bileşimdeki cam-seramik malzemelerin ısıtma işlem sıcaklığına göre elde edilen yoğunluk ve gözenek miktarları Tablo 5.1’de verilmiştir.

Tablo 5.1. Cam-seramik malzemelerin ısıtma işlem sıcaklığına göre yoğunluk ve gözenek miktarları

Bileşim No	Isıtma İşlem Sıcaklığı	Yoğunluk (g/cm ³)	Gözenek Miktarı (%)
CS 1	850°C	2,42	5,81
	900°C	2,41	4,02
	950°C	2,49	0,95
	1000°C	1,47	6,97
CS 2	850°C	2,65	0,26
	900°C	2,35	10,86
	950°C	2,60	0,68
	1000°C	2,22	1,98
CS 3	850°C	2,67	0,027
	900°C	2,60	4,72
	950°C	2,62	0,75
	1000°C	2,31	1,22

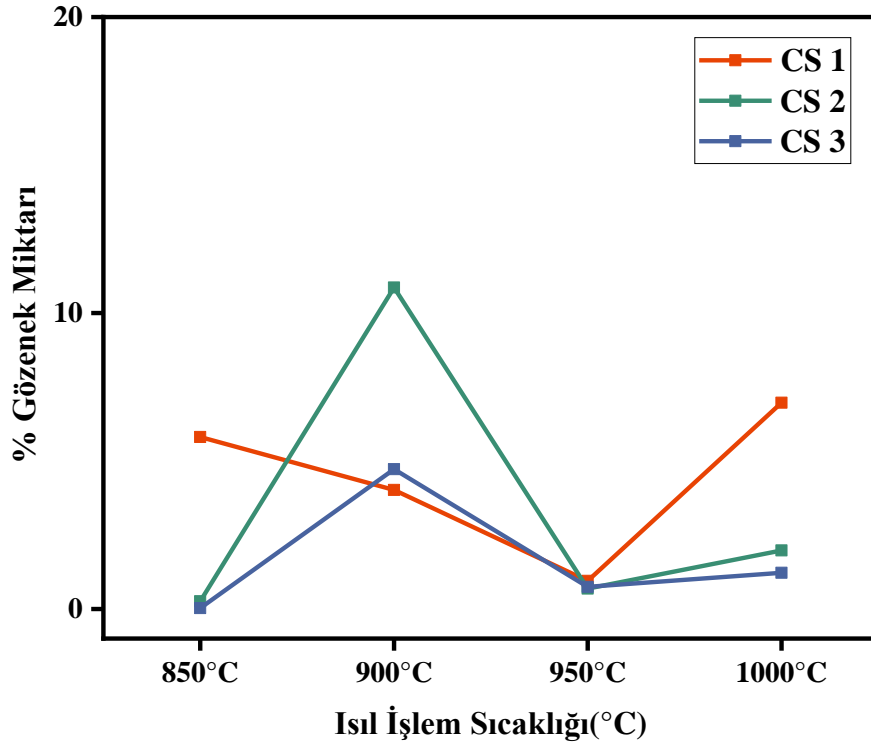
Cam-seramiklerin yoğunlukları Arşimet yöntemi ile hesaplanmıştır (Şekil 5.1.). CS-1 cam-seramik için en yüksek yoğunluk değeri 950°C’de ısıtma işlem sonrasında 2,49 g/cm³ olarak ölçülmüştür. CS-2 de ve CS-3 de en yüksek yoğunluk değerleri 850°C ‘de ısıtma işlem sonrasında sırasıyla 2,65 g/cm³ ve 2,67 g/cm³’ olarak tespit edilmiştir. Deniz kabuğu miktarının artmasıyla yoğunluk değerlerinin artışı görülmektedir. Isıtma işlem sıcaklığı 1000°C’ye ulaştığında yoğunluk azalmıştır. Bu durum daha önce kalsine edilmesine rağmen deniz kabuğundaki kalsine olmamış CaCO₃ ’ün parçalanması sonucunda oluşan kapalı gözeneklerden kaynaklanabilir [2].

Aynı zamanda ısıl işlem sıcaklığı artıkça yüzey çatlakları ve porozite artar, bu da yoğunluğun azalmasına sebep olabilir [52]. SEM mikroyapı incelemeleri de bu durumu desteklemektedir. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda oluşan gehlenit fazının da yoğunlukların azalmasında etkili olduğu düşünülmekte olup bu durum Mukherjee ve Das çalışmaları ile uyum göstermektedir [54, 76].



Şekil 5.1. Cam-seramik malzemelerin ısıl işlem sıcaklığına göre yoğunlukları.

CS-1 cam-seramik için en yüksek gözeneklilik değeri 1000°C’de ısıl işlem sonrasında % 6,97 olarak ölçülmüştür (Şekil 5.2.). CS-2 de ve CS-3 de en yüksek gözeneklilik değerleri 900°C ‘de ısıl işlem sonrasında sırasıyla % 10,86 ve % 4,72 olarak tespit edilmiştir. En düşük gözenek miktarları CS1, CS2 ve CS3 için sırasıyla % 0,95 (950 °C), % 0,68 (950 °C) ve % 0,75 (950 °C) olarak ölçülmüştür. Bu değerler yüksek yoğunlukların elde edildiği numunelerdir. Yoğunlaşma meydana geldikçe gözenekler beklenildiği gibi azalmaktadır. 1000°C’deki yoğunluk düşüşüyle gözeneklilik tekrar artış göstermiştir. Genel olarak deniz kabuğu miktarı artıkça %gözenek miktarının azaldığı söylenebilir.



Şekil 5.2. Cam-seramik malzemelerin ısıl işlem sıcaklığına göre gözenek miktarı grafiği.

5.2. Pişme Küçülmesi

Bir numunedeki pişme küçülme yüzdesi, numunenin boyutunun ve hacminin küçülmesini temsil etmektedir, daha yüksek yüzde, numunenin boyutu ve hacminin daha küçük olduğu anlamına gelmektedir [1]. Tablo 5.1.'de silindirik numunelerin, sinterleme sonrası pişme küçülmesi oranları verilmiştir.

Tablo 5.2. Cam-seramik malzemelerin ısıtım işlem sıcaklığına göre % pişme küçülmeleri

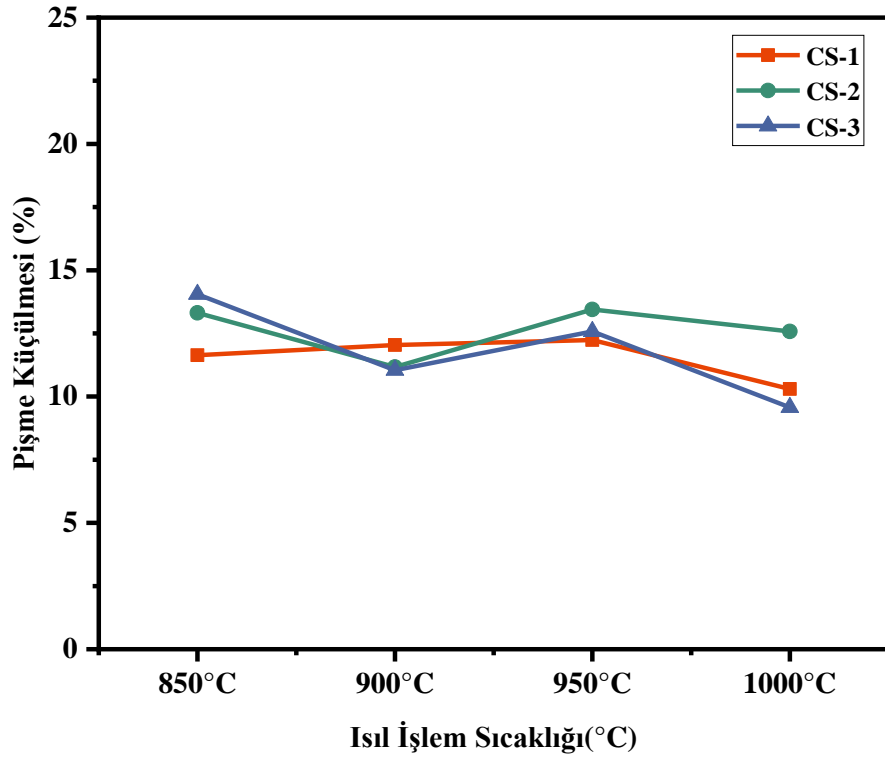
Bileşim No	Isıtım işlem Sıcaklığı	Pişme küçülmesi (%)
CS 1	850°C	11,64
	900°C	12,04
	950°C	12,24
	1000°C	10,30
CS 2	850°C	13,31
	900°C	11,17
	950°C	13,45
	1000°C	12,58
CS 3	850°C	14,05
	900°C	11,04
	950°C	12,58
	1000°C	9,57

Tablo 5.2.'de gösterildiği gibi en küçük pişme küçülmesi değeri 1000°C'de %9,57'dir. En büyük pişme küçülmesi ise 850°C'de %14,05 olarak hesaplanmıştır. En büyük ve en küçük pişme küçülmesi CS-3 numunesinde görülmektedir. Şekil 5.3.'de sinterleme sıcaklığına göre numunelerin % pişme küçülmelerinin grafiği verilmiştir.

CS-1 kodlu numunede ısıtım işlem sıcaklığı artıka pişme küçülmesi değeri artmıştır fakat sıcaklık 1000°C'de pişme küçülmesinde düşüş meydana gelmiştir. CS-2 ve CS-3 kodlu numunelerde ise sıcaklık artıka pişme küçülmesi değerinde düşüş görülmektedir. Şekil 5.3'te cam-seramik malzemelerin ısıtım işlem sıcaklığına göre % pişme küçülmelerinin grafiği verilmiştir.

Jusoh ve ark.'nın istiridye kabuğu ve atık soda kireç silika camı kullanarak cam-seramik ürettikleri çalışmalarında aynı kompozisyon için 600°C, 800°C, 1000°C, 1200°C'lerde sinterlenen numunelerin en yüksek pişme küçülmesi 1200°C'de %6,86 iken en düşük pişme küçülmesi ise 600°C'de %0,61'dir. 800°C'de sinterleme ile pişme küçülmesinde hızlı bir artış gözlemlenmiştir. Bunu sebebi partiküllerin yüzey

gerilimini ve gözenekleri azaltmak için difüzyona uğramasından kaynaklanmaktadır [2].



Şekil 5.3. Cam-seramik malzemelerin ısıl işlem sıcaklığına göre % pişme küçülmeleri.

Sıcaklık artışıyla daha fazla difüzyon ve viskoz akış mekanizmalarına bağlı olarak daha fazla faz dönüşümleri de gerçekleşmektedir. Bunun doğal sonucu olarak pişme küçülmelerinde dalgalı bir değişim göze çarpmaktadır. Reaksiyonların büyük ölçüde tamamlanmasından dolayı 1000 °C’de küçülmeler azalmıştır.

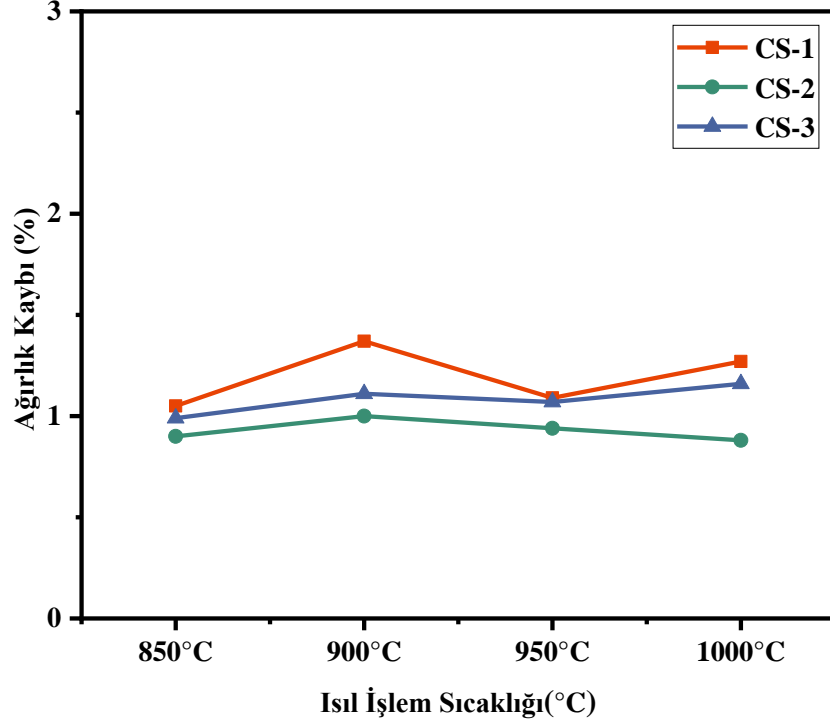
5.3. Ağırlık Kaybı

Tablo 5.3. ve Şekil 5.4’te silindirik numunelerin, sinterleme sonrası ağırlık kaybı verileri verilmiştir.

Tablo 5.3. Cam-seramik malzemelerin ısıtıl işlem sıcaklığına göre % ağırlık kaybı miktarları

Bileşim No	Isıl işlem Sıcaklığı	Ağırlık kaybı (%)
CS 1	850°C	1,05
	900°C	1,37
	950°C	1,09
	1000°C	1,27
CS 2	850°C	0,90
	900°C	1,00
	950°C	0,94
	1000°C	0,88
CS 3	850°C	0,99
	900°C	1,11
	950°C	1,07
	1000°C	1,16

Sıcaklık ve deniz kabuğu ilavesine bağılı olarak önemli bir ölçekte ağırlık kaybı görülmemiştir. Bu durum deniz kabuklarının kalsinasyon sürecinin verimli ve etkin olduğunun bir göstergesidir. Ayrıca hammaddeler içerisinde ağırlık kaybına yol açacak bileşenlerin yok denecek kadar az olduğu da görülmektedir.



Şekil 5.4. Cam-seramik malzemelerin ısıl işlem sıcaklığına göre % ağırlık kayıpları.

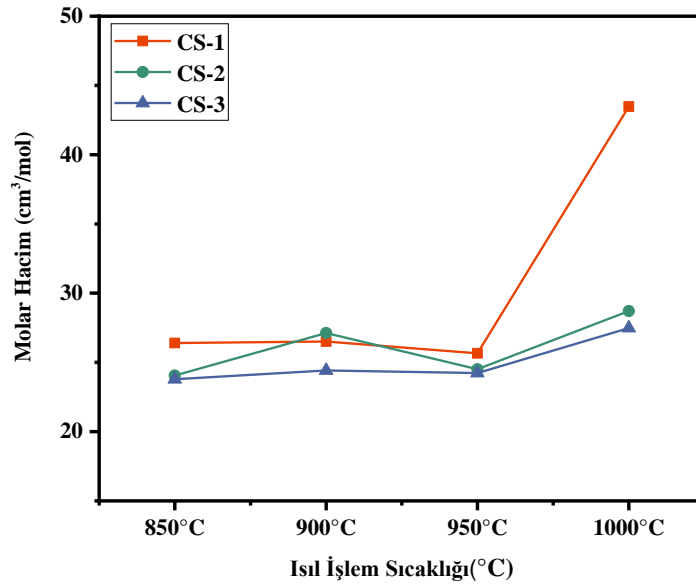
5.4. Molar Hacim

Tablo 5.4'te cam-seramik malzemelerin ısıl işlem sıcaklığına göre yoğunluk ve molar hacim değerleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir ve Şekil 5.4'te cam-seramik malzemelerin ısıl işlem sıcaklığına göre molar hacim değerleri gösterilmektedir.

Molar hacim ile yoğunluk ters orantılıdır. Yoğunluk arttıkça molar hacim azalır [1]. Molar hacim değerleri incelendiğinde en yüksek molar hacim ve en düşük yoğunluk 1000 °C'de sinterlenmiş CS-1 kodlu cam-seramiğe aittir. Molar hacim değerleri incelendiğinde yoğunluk arttıkça molar hacim değerinin düştüğü görülmektedir.

Tablo 5.4. Cam-seramik malzemelerin ısıtım işlem sıcaklığına göre molar hacim ve yoğunluk değerleri

Bileşim No	Isıtım işlem Sıcaklığı (°C)	Molar Hacim (cm ³ /mol)	Yoğunluk(g/cm ³)
CS 1	850	26,40	2,42
	900	26,51	2,41
	950	25,66	2,49
	1000	43,47	1,47
CS 2	850	24,05	2,65
	900	27,12	2,35
	950	24,51	2,60
	1000	28,71	2,22
CS 3	850	23,78	2,97
	900	24,42	2,60
	950	24,23	2,62
	1000	27,48	2,31



Şekil 5.5. Cam-seramik malzemelerin ısıtım işlem sıcaklığına göre molar hacim değerleri.

5.5. XRF Analiz Sonuçları

Üç farklı bileşimde hazırlanan ve 1500 °C’de suya dökümü gerçekleştirilen cam fritler, 250 devir/dk. ile dönen alümina bilyeli değirmende 1 saat öğütülmüş ve sonrasında 45µm altına elenmiştir. Elde edilen bu tozların kimyasal bileşiminin belirlenmesi amacıyla yapılan XRF analiz sonucu Tablo 5.5’te verilmiştir. Artan deniz kabuğu ilavesi ile bileşimlerdeki CaO miktarı da artış göstermektedir.

Tablo 5.5. Üç farklı bileşime ait cam tozlarının kimyasal analizi

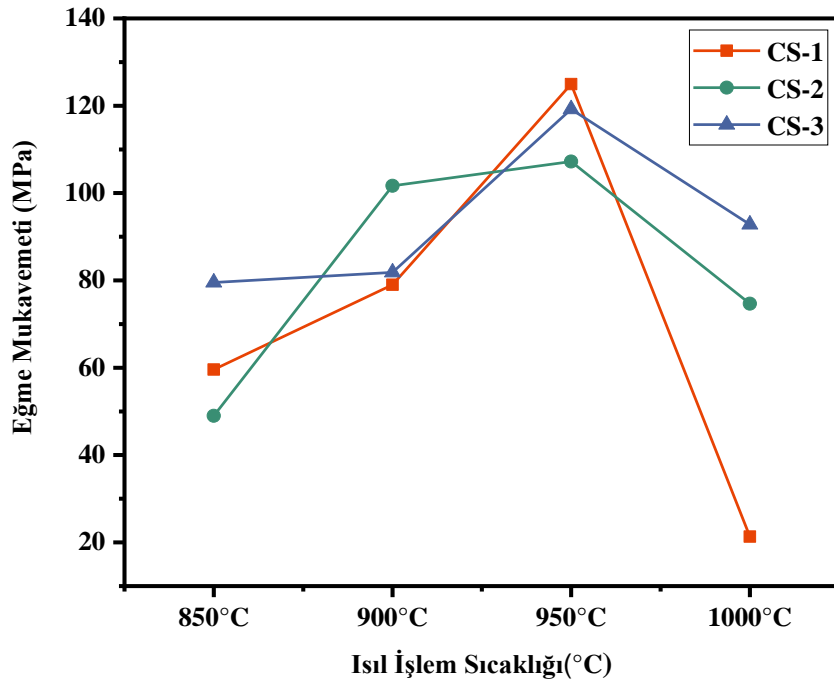
Bileşenler (ağ. %)	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	F	MgO	K ₂ O	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
CS 1	44,3	22,9	17,15	7,010	6,0	2,17	0,179	0,110	0,086
CS 2	42,1	26,2	17,98	6,469	4,3	2,40	0,174	0,103	0,102
CS 3	39,2	31,0	18,97	5,264	2,7	2,23	0,194	0,111	0,130

5.6. Üç Nokta Eğme Testi

3 farklı bileşim olarak hazırlanan cam-seramik malzemelerde, üç nokta eğme testi yapılmış, Tablo 5.6’da ve Şekil 5.6’da elde edilen eğme mukavemeti değerleri verilmiştir. En yüksek eğme mukavemeti değeri 950°C’de sinterlenmiş CS-1 kodlu cam-seramik numunesine aittir. Sonuçlar incelendiğinde deniz kabuğu miktarının artışı ile eğme mukavemeti arasında belirgin bir ilişki kurulamamıştır. Bununla birlikte genel olarak artan deniz kabuğu miktarı ve ısıl işlem sıcaklığına göre artış gösterdiği görülmektedir. Üç bileşim içinde 950°C’de sinterleme ile en iyi eğme mukavemeti değerleri elde edilmiştir. Sıcaklık 1000°C olduğunda yoğunluk değerlerinin düştüğü görülmektedir. Isıl işlem sıcaklığı arttıkça yüzey çatlakları ve porozite artar, bu da yoğunluğun azalmasına sebep olabilmektedir [52]. 1000 °C’de ısıl işlem gören cam-seramiklerde yoğunluk düşüşüne bağlı olarak azalma meydana gelmektedir.

Tablo 5.6. Cam-seramik malzemelerin ısıtım işlem sıcaklığına göre eğme mukavemeti değerleri

Bileşim No	Isıl işlem Sıcaklığı (°C)	Eğme Mukavemeti (MPa)
CS 1	850°C	59,57
	900°C	79,01
	950°C	124,94
	1000°C	21,34
CS 2	850°C	49,01
	900°C	101,68
	950°C	107,21
	1000°C	74,68
CS 3	850°C	79,51
	900°C	81,85
	950°C	119,21
	1000°C	92,81



Şekil 5.6. Cam-seramik malzemelerin ısıtım işlem sıcaklığına göre eğme mukavemeti değerleri.

5.7. DTS (Diametral Tensile Strength)

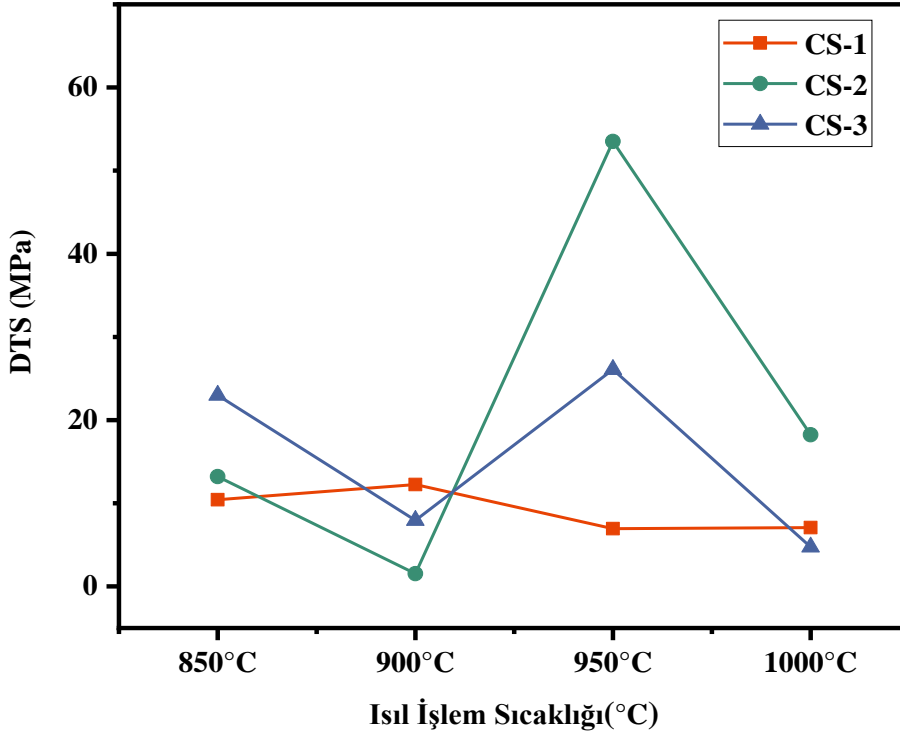
Bu test, öğütülerek elde edilen cam tozlarının hidrolik pres ile silindirik olarak şekillendirilmesi sonrasında dört farklı sıcaklıkta sinterlenerek elde edilen numunelere 0,5 mm/min başlık hızıyla çap boyunca sıkıştırma plakaları ile kuvvet uygulanarak yapılmıştır. Bölüm 4'te verilen formül (4.9) ile mukavemet değerleri hesaplanmıştır. Tablo 5.7'de ve Şekil 5.7'de MPa cinsinden hesaplanmış DTS değerleri verilmiştir.

MPa cinsinden hesaplanmış en yüksek DTS değeri 53,52 MPa'dır ve 950°C'de CS-2 kodlu cam-seramik numunesine aittir. Bu çalışma da deniz kabuğu miktarı artırılmasının, numunelerin DTS testi sonuçlarına bir etkisi olmadığı söylenebilir.

Tablo 5.7. Cam-seramik malzemelerin ısıtım işlem sıcaklığına göre MPa cinsinden hesaplanmış DTS değerleri

Bileşim No	Isıtım Sıcaklığı (°C)	DTS (MPa)
CS 1	850°C	10,42
	900°C	12,25
	950°C	6,94
	1000°C	7,07
CS 2	850°C	13,21
	900°C	1,54
	950°C	53,52
	1000°C	18,23
CS 3	850°C	22,99
	900°C	7,94
	950°C	26,10
	1000°C	4,74

DTS, dental kompozit malzemeler için yaygın bir test yöntemidir ve ayrı bir özelliktir ve diğer mekanik özelliklerle eşleşmeyebilir. DTS testinde basma kuvvetleri altında test edilecek malzeme, gevrek bir malzeme gibi davranmalıdır. Dental kompozitlerin DTS değerleri, 30-55 MPa aralığındadır [87].



Şekil 5.7. Cam-seramik malzemelerin ısıl işlem sıcaklığına göre MPa cinsinden hesaplanmış DTS değerleri.

5.8. Mikrosertlik Testi Sonuçları

Üç farklı bileşime sahip farklı sıcaklıklarda ısıl işlem görmüş silindirik cam-seramik malzemelerin mikrosertlik değerleri Tablo 5.8 verilmiştir. 850°C’de sinterlenmiş CS-3 kodlu 1000°C’de ısıl işlem gören cam-seramik numunesi hem en yüksek mikrosertlik değerini (945 HV_{0.05}) hem de en düşük mikrosertlik değerini (407 HV_{0.05}) göstermiştir.

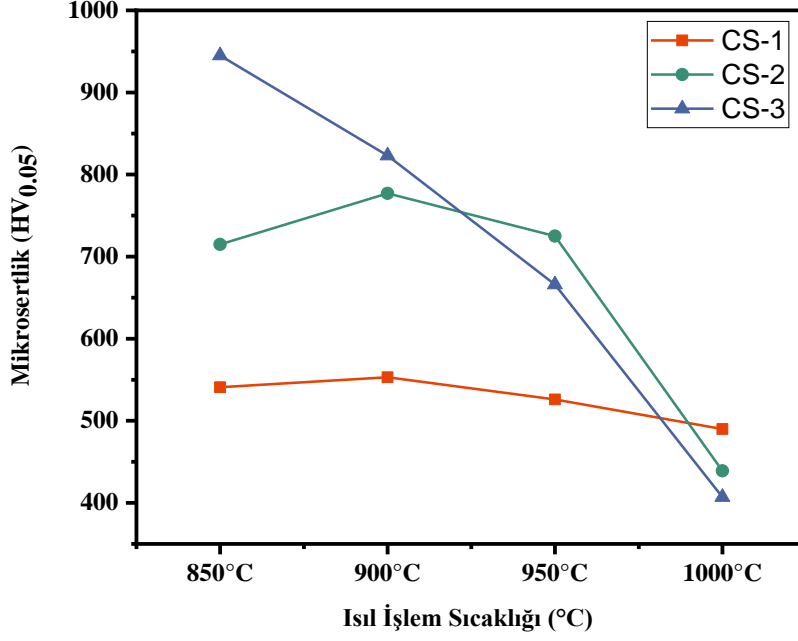
Mikrosertlik sonuçlarını incelediğimizde 850°C, 900°C, 950°C sıcaklıklarında deniz kabuğu miktarına bağlı olarak CaO artıka mikrosertlik değerlerinin de artış eğiliminde olduğu göze çarpmaktadır. Ve bununla birlikte, üç bileşiminde 1000°C’de ısıl işlem gören malzemelerinde mikrosertlik değerlerinde düşüş görülmektedir.

Cheng ve ark. CAS cam-seramikleri ile ilgili yaptıkları araştırmada kristalizasyon işlemi ile gerçekleşen kristal büyümenin sonucu olarak malzemenin mekanik ve fiziksel özelliklerinin düştüğünü çalışmalarının sonucunda rapor etmişlerdir [52].

Mukherjee ve Das çalışmalarında, Vickers sertlik testini 40g altında gerçekleştirerek 5,29-5,94 GPa aralığında sertlik değerlerini elde etmişlerdir. Daha yüksek sertlik değerleri, Gehlenit fazı oluşan nano silika katkılı numunelerde tespit edilmiştir [54, 76].

Tablo 5.8. Cam-seramik malzemelerin ısıtılma işlem sıcaklığına göre mikrosertlik değerleri

Bileşim No	Isıl işlem Sıcaklığı (°C)	Mikrosertlik (HV)
CS 1	850°C	541
	900°C	553
	950°C	526
	1000°C	490
CS 2	850°C	715
	900°C	777
	950°C	725
	1000°C	439
CS 3	850°C	945
	900°C	823
	950°C	666
	1000°C	407

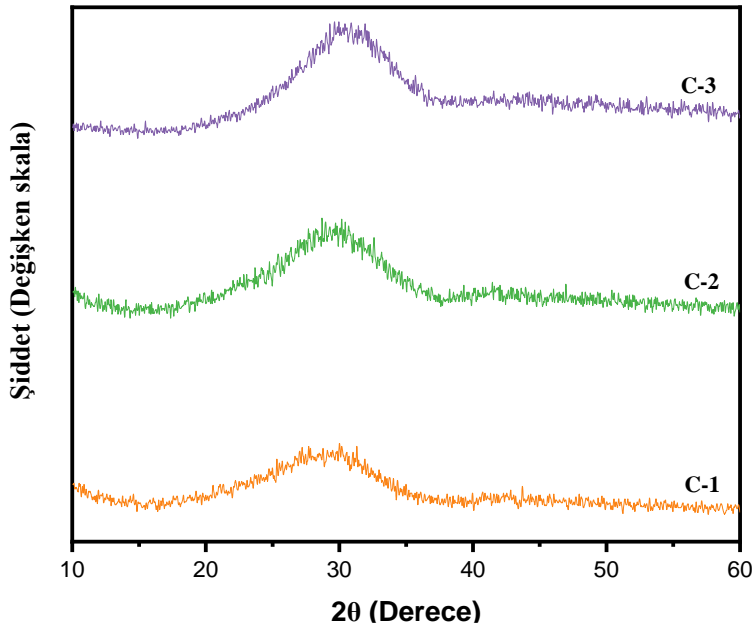


Şekil 5.8. Cam-seramik malzemelerin ısıtıl işlem sıcaklığına göre mikrosertlik değerleri.

5.9. Cam ve CAS Esaslı Cam-seramiklerin XRD Analizleri

5.9.1. Cam numunelerine XRD analizi

Grafit kalıba dökümü gerçekleştirilen cam malzemelerin XRD analizi Şekil 5.9'de verilmiştir.



Şekil 5.9. Cam malzemelerin XRD analizi.

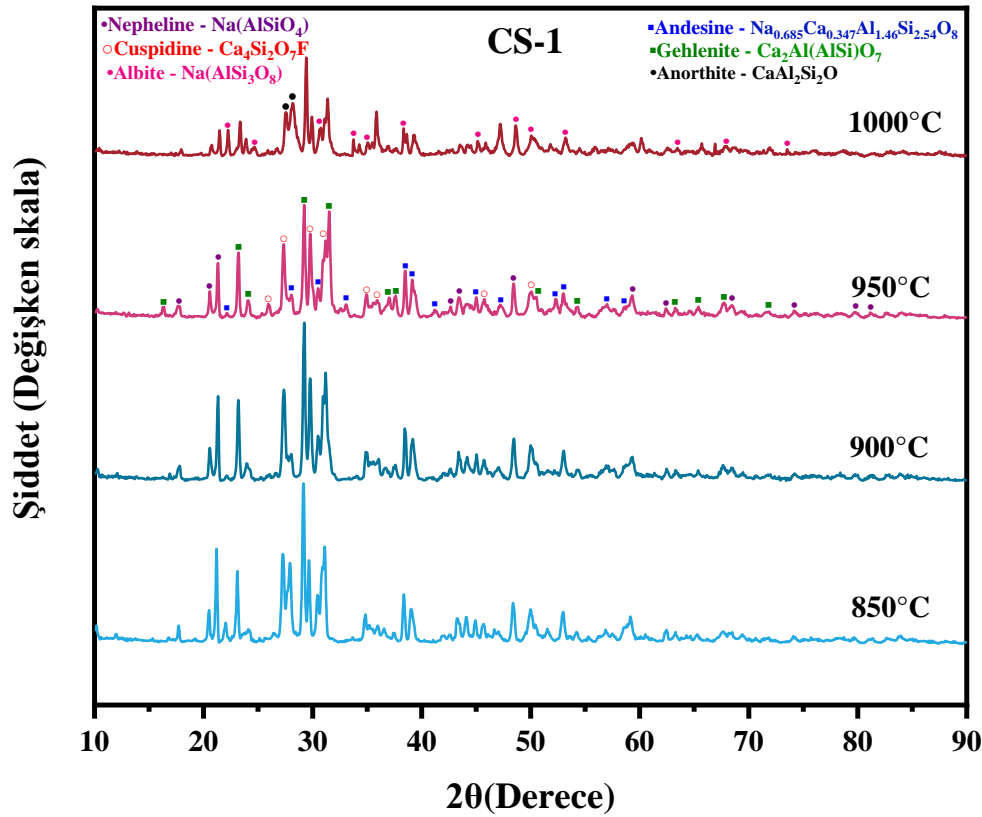
Şekil 5.9’de görüldüğü üzere elde edilen XRD sonuçlarına göre ergitilerek dökümü yapılan 3 cam bileşiminin de amorf yapıya sahiptir.

5.9.2. CAS Cam-Seramiklerine ait XRD Analizi

850°C, 900°C, 950°C, 1000°C ‘de kristalizasyon ısıl işlemi sonrası cam tozlarının preslenesi ile elde edilen silindirik malzemelerin XRD analizi aşağıda Şekil 5.10-5.12’te verilmiştir.

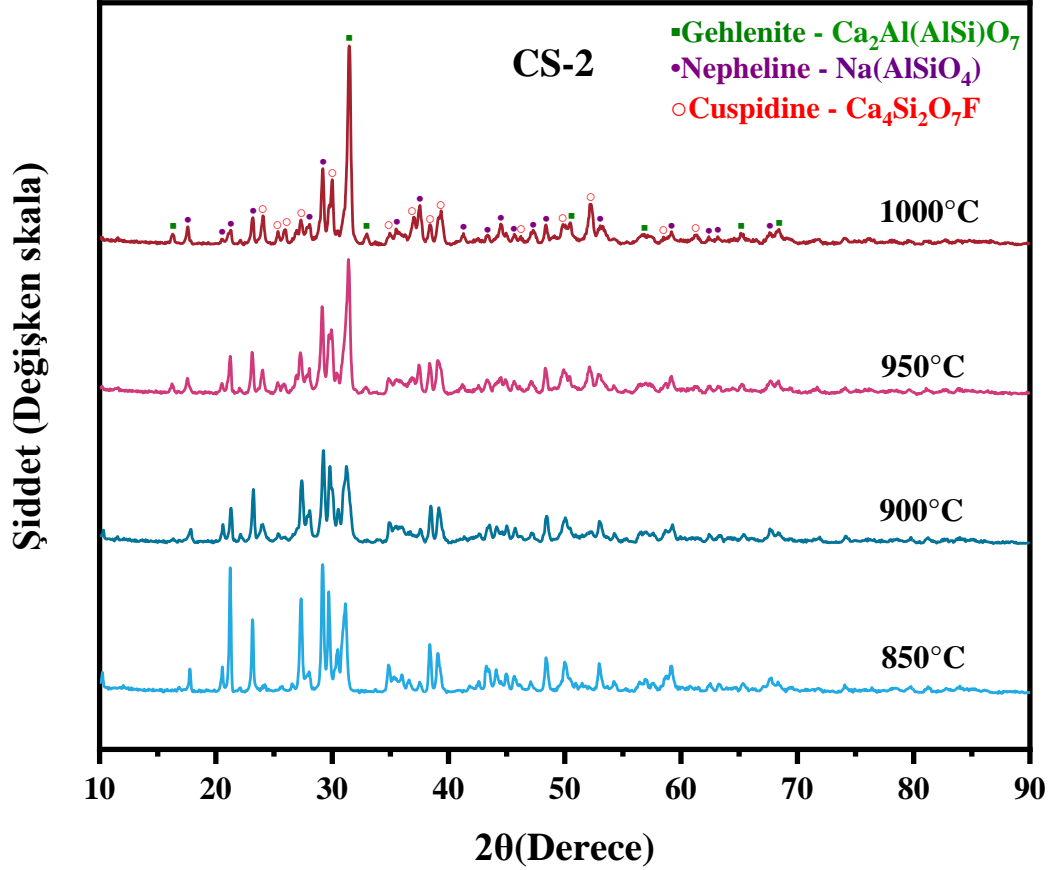
Bileşiminde 850°C ve 900°C’lerde ısıl işlem görenlerde Nephelin, Cuspidin ve Andesin fazları mevcuttur, bu fazlarda iki sıcaklık içinde aynı 2θ açılarında gözlenmiştir (Şekil 5.10).

950°C’de ise Nephelin, Cuspidin, Andesin fazları ile Gehlenit fazı da görülmektedir. 1000°C’de Nephelin, Cuspidin, Gehlenit, Albit ve Anortit fazları oluşmuştur ve diğer sıcaklıklarda oluşan Andesin fazı oluşmamıştır. Sıcaklık artıkça Cuspidin ve Andesin fazlarının pik şiddetinde düşüş gözlemlenirken Nephelin fazının pik şiddetinde artış görülmektedir. 1000°C’de Anortit fazı 2θ= 27,54°, 28,16° açılarında rastlanmıştır.



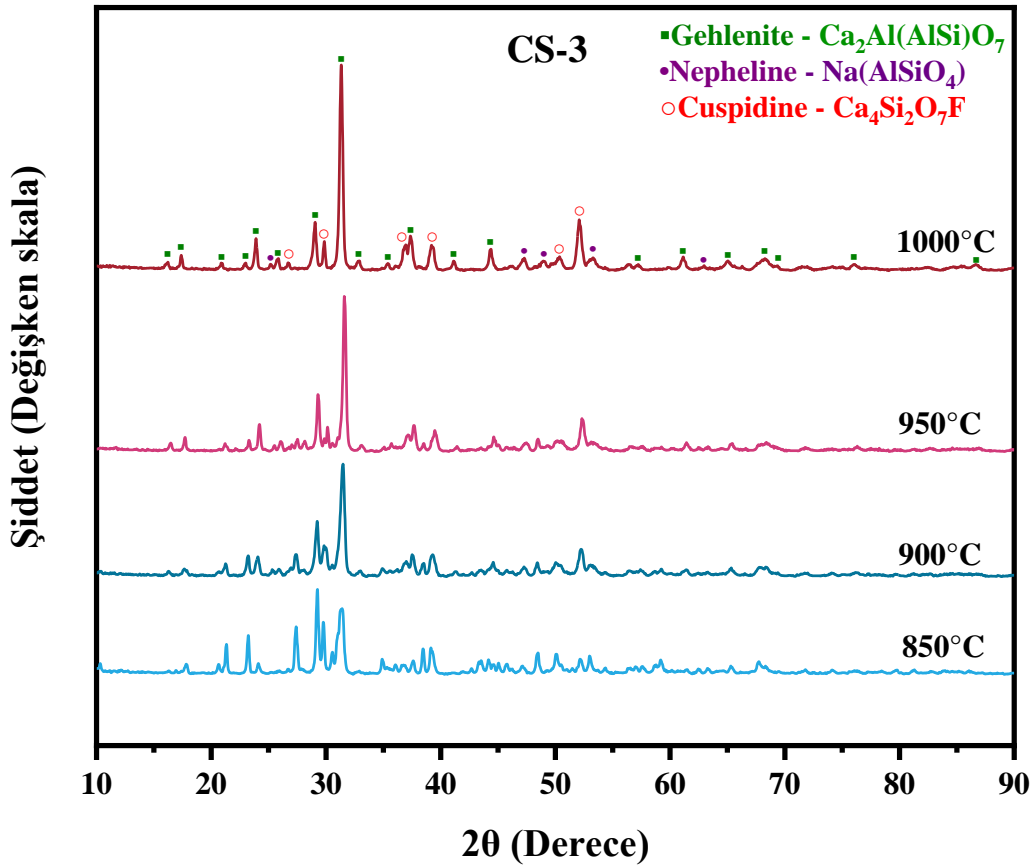
Şekil 5.10. Isıl işlem sıcaklığına bağlı olarak CS-1 cam-seramik malzemelerin XRD analizleri.

CS-2 cam-seramik malzemede 850°C'de sadece Nephelin, Cuspidin fazları oluşmuştur (Şekil 5.11). 900°C, 950°C ve 1000°C sıcaklıklarında ise aynı Nephelin, Cuspidin fazlarının yanı sıra Gehlenit fazının da oluştuğu tespit edilmiştir. Bu bileşimde ısı işlem sıcaklıklarına göre fazların pik şiddetleri incelendiğinde Nephelin ve Cuspidin fazlarının pik şiddeti azalırken Gehlenit fazının pik şiddetinin arttığı görülmektedir.



Şekil 5.11. Isıl işlem sıcaklığına bağlı olarak CS-2 cam-seramik malzemelerin XRD analizleri.

CS-3 cam seramiklerin XRD faz analizlerinde Nephelin, Gehlenit ve Cuspidin fazları belirlenmiştir (Şekil 5.12). Bu fazların pik şiddetleri incelendiğinde Nephelin ve Cuspidin fazlarının pik şiddetlerinin azaldığı bununla birlikte Gehlenit fazının pik şiddetinin ise önemli ölçüde arttığı gözlemlenmiştir.



Şekil 5.12. Isıl işlem sıcaklığına bağlı olarak CS-3 cam-seramik malzemelerin XRD analizleri.

Farklı sıcaklıklarda ısıl işleme sonrası tüm numunelerin XRD analizleri incelendiğinde hepsinde kristallenmenin gerçekleştiği gözlenmiştir. Isıl işlem sıcaklığı ve deniz kabuğu miktarı artıkça genel olarak Gehlenit fazının pik şiddetinin arttığını görülmektedir.

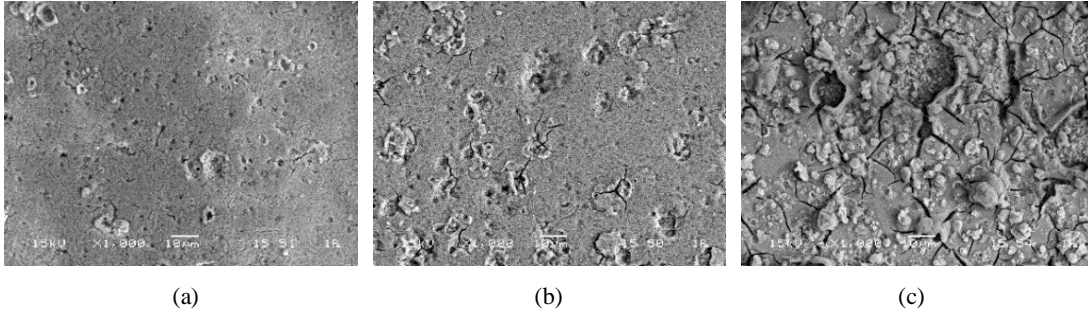
Das ve çalışma ark. $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ cam sisteminde bileşimlere çekirdeklendirici olarak CaF_2 ve TiO_2 ekleyerek cam seramiklerin kristalleşme davranışını, mikroyapısını ve mekanik özelliklerine olarak etkilerini incelemiştir. CaF_2 içeren numunelerde ana fazların gehlenit, anortit ve wollastonit olduğunu rapor etmişlerdir ve bizim sistemimizle uyum göstermektedir [35].

5.10. SEM Mikroyapı analizi

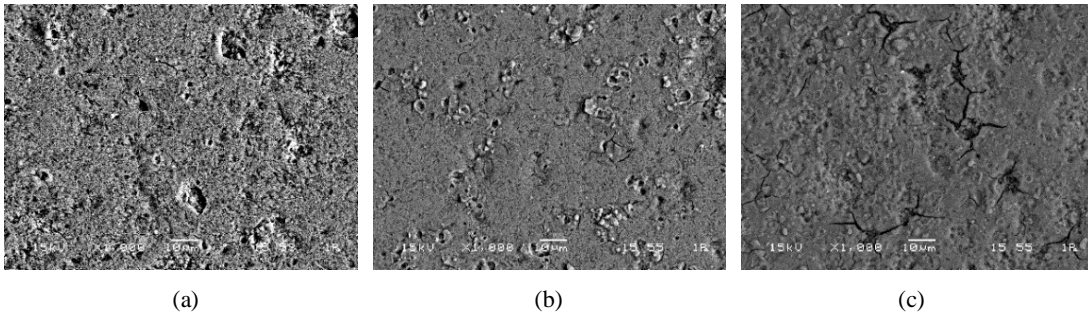
5.10.1. Silindirik CAS cam-seramik numunelerinin mikroyapı analizi

Isıl işlemle cam-seramiğe dönüştürülen cam-seramik malzemelerin klasik seramografi işlemleri ile yüzeyleri hazırlanıp SEM mikroyapı incelemeleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.13-5.16).

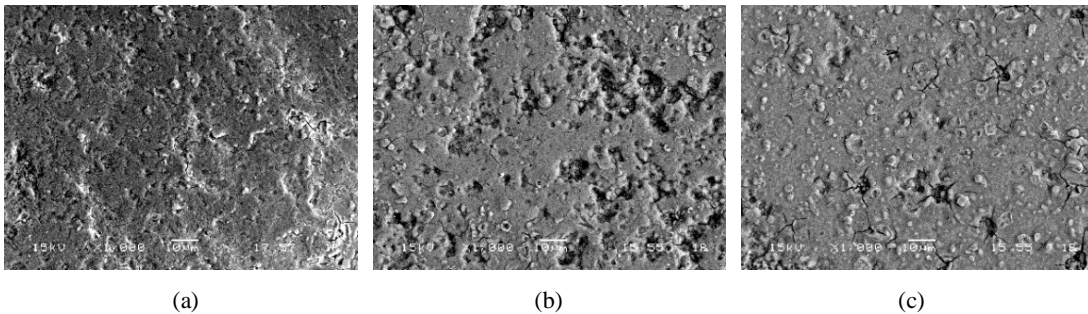
SEM görüntüleri incelendiğinde genel olarak deniz kabuğu yani CaO miktarı ve ısıl işlem sıcaklığı artıka kristalin faz oluşumunun artığı görülmektedir.



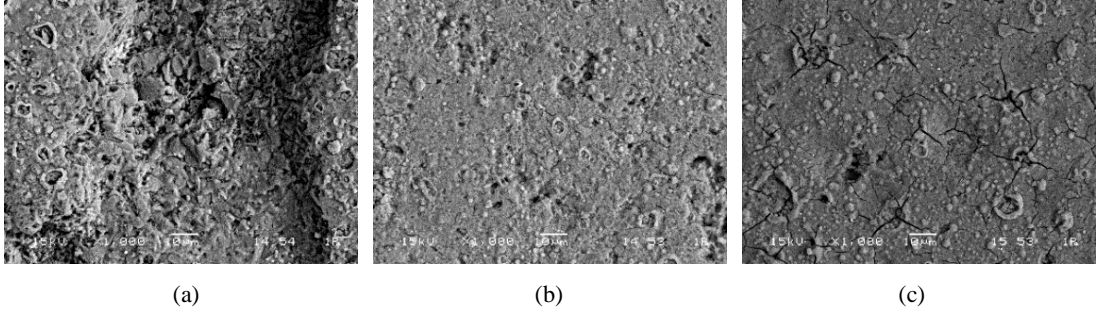
Şekil 5.13. 850 °C de ısıl işlem yapılan (a) CS-1, (b) CS-2 ve (c) CS-3 cam-seramiklerin SEM mikroyapıları.



Şekil 5.14. 900°C de ısıl işlem yapılan (a) CS-1, (b) CS-2 ve (c) CS-3 cam-seramiklerin SEM mikroyapıları.



Şekil 5.15. 950°C de ısıl işlem yapılan (a) CS-1, (b) CS-2 ve (c) CS-3 cam-seramiklerin SEM mikroyapıları.



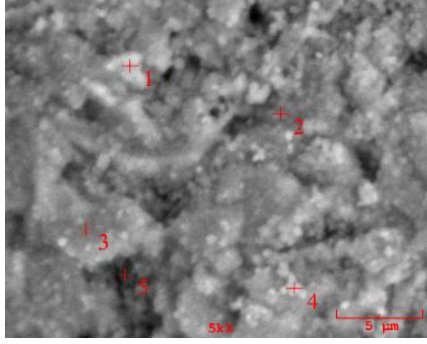
Şekil 5.16. 1000°C de ısıt işlemler yapılan (a) CS-1, (b) CS-2 ve (c) CS-3 cam-seramiklerin SEM mikroyapıları.

1000°C sinterlenmiş CS cam-seramiklerinin SEM mikroyapı analizi gerçekleştirildikten sonra oluşan kristallerin kimyasal kompozisyonlarını belirlemek için EDS analizi gerçekleştirilmiştir ve bu analizin sonuçları Şekil 5.17-5.19 arasında verilmiştir.

CS-1 cam seramiğinde (Şekil 5.17) 1 nolu bölgede Ca, Si, F ve Al elementlerinin pikleri çok yüksek olduğundan Gehlenit ($\text{Ca}_2(\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7)$) ve Cuspidin ($\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}$) fazlarının yoğun olduğu göze çarpmaktadır. 2, 3 ve 5 nolu bölgelerde ise Si, Ca ve Al elementlerini piklerinin yüksek olduğu görülmektedir. Bu iki bölgede Anortit ($\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$) ve Gehlenit ($\text{Ca}_2(\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7)$) fazlarının yoğun olduğunu göstermektedir. Son olarak 4 nolu bölgede ise Ca, Al, Si ve F pikleri yüksek olduğundan yine burada Gehlenit ($\text{Ca}_2(\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7)$) ve Cuspidin ($\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}$) fazlarının olabileceğini göstermektedir.

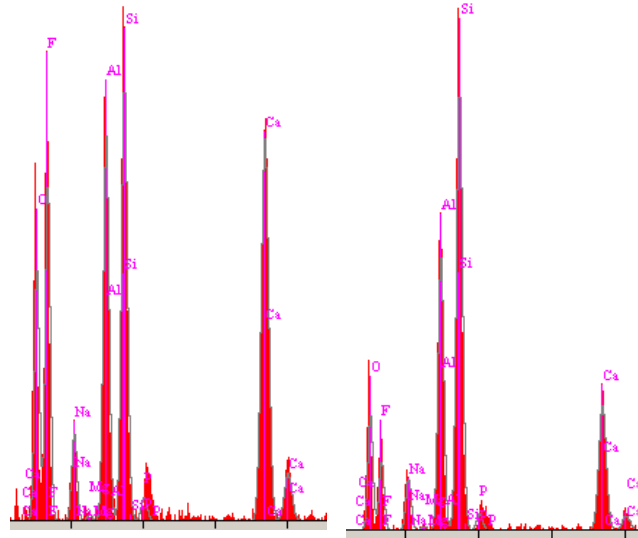
CS-2 cam-seramiğinin EDS analizi sonuçları incelendiğinde (Şekil 5.18) 4 bölgede özellikle Cuspidin fazının yoğun olduğu görülmektedir.

CS-3 cam-seramiğinin EDS analizinde (Şekil 5.19) üç farklı bölgeden alınan değerler incelendiğinde XRD sonucuna göre belirlenen Gehlenit, Nephelin, Cuspidin fazlarının bulunduğu tespit edilmiştir.



Element	Bileşim (ağ. %)
O	23.199
F	26.496
Na	3.801
Mg	0.196
Al	11.646
Si	14.155
P	0.894
Ca	19.902

Element	Bileşim (ağ. %)
O	22.703
F	11.456
Na	3.801
Mg	0.259
Al	16.067
Si	30.063
P	1.453
Ca	14.197



(b)

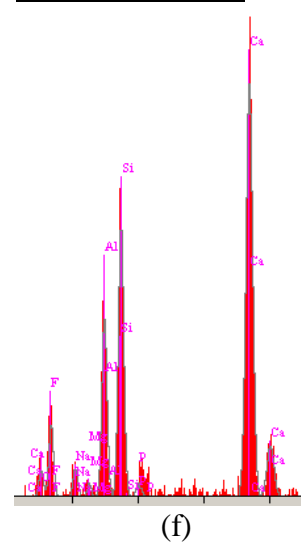
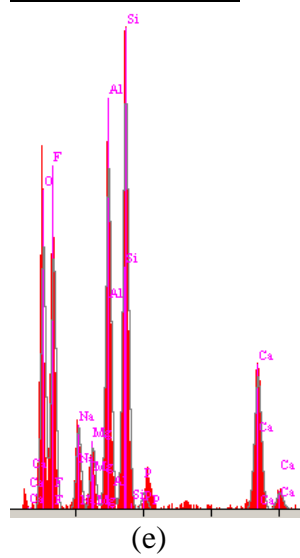
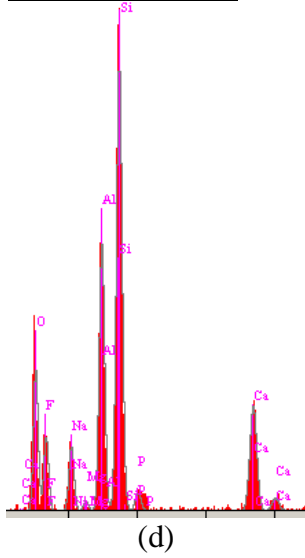
(c)

Şekil 5.17. (a) 1000°C’de ısıl işlem gören CS-1 cam-seramiğinin SEM mikroyapısı ve (b) 1, (c) 2, (d) 3, (e) 4 ve (f) 5 numaralı bölgelerin EDS analizleri.

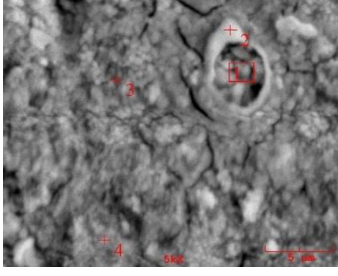
Element	Bileşim (ağ. %)
O	24.985
F	11.775
Na	4.625
Mg	0.540
Al	15.365
Si	29.618
P	1.564
Ca	11.526

Element	Bileşim (ağ. %)
O	25.642
F	24.610
Na	4.282
Mg	2.654
Al	13.938
Si	18.562
P	0.904
Ca	9.407

Element	Bileşim (ağ. %)
O	8.610
F	13.593
Na	2.239
Mg	0.692
Al	10.920
Si	17.895
P	0.912
Ca	45.139



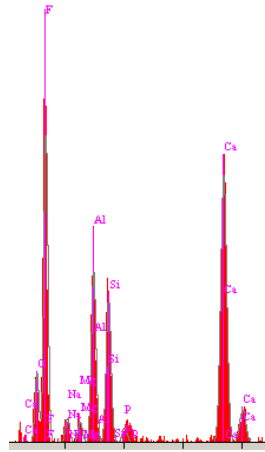
Şekil 5.17. (Devamı) (a) 1000°C’de ısıl işlem gören CS-1 cam-seramiğinin SEM mikroyapısı ve (b) 1, (c) 2, (d) 3, (e) 4 ve (f) 5 numaralı bölgelerin EDS analizleri.



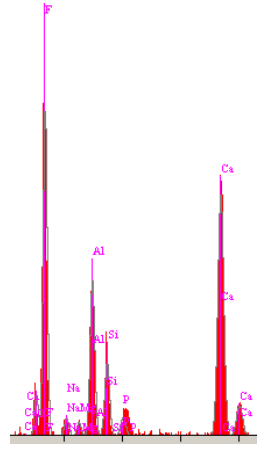
(a)

Element	Bileşim (ağ. %)
O	12,792
F	39,381
Na	1,993
Mg	1,262
Al	9,779
Si	8,605
P	0,957
Ca	25,231

Element	Bileşim (ağ. %)
O	8,609
F	45,267
Na	1,678
Mg	0,971
Al	10,491
Si	5,161
P	1,407
Ca	26,417



(b)

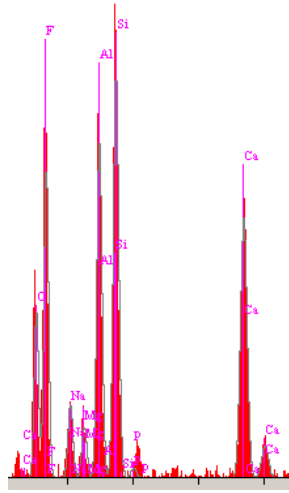


(c)

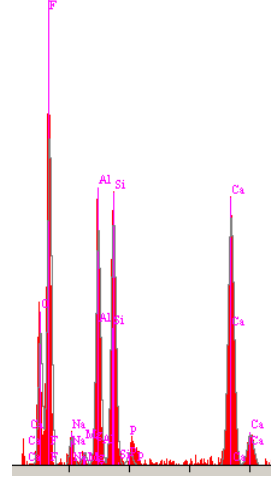
Şekil 5.18. (a) 1000°C’de ısıl işlem gören CS-2 cam-seramiğinin SEM mikroyapısı ve (b) 1, (c) 2, (d) 3 ve (e) 4 numaralı bölgelerin EDS analizleri.

Element	Bileşim (ağ. %)
O	18.712
F	27.879
Na	3.675
Mg	2.071
Al	12.899
Si	17.008
P	0.516
Ca	17.239

Element	Bileşim (ağ. %)
O	18.242
F	35.724
Na	1.780
Mg	0.606
Al	11.011
Si	12.181
P	0.739
Ca	19.717

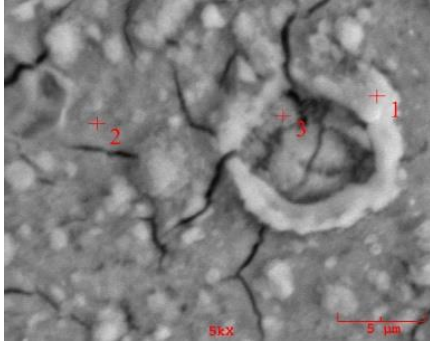


(d)



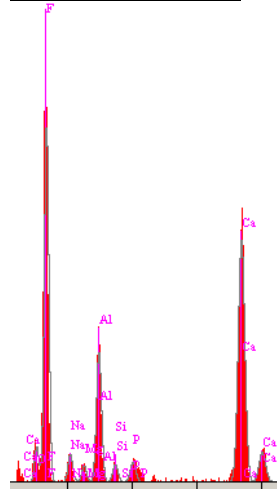
(e)

Şekil 5.18.(Devamı) (a) 1000°C’de ısıl işlem gören CS-2 cam-seramiğinin SEM mikroyapısı ve (b) 1, (c) 2, (d) 3 ve (e) 4 numaralı bölgelerin EDS analizleri.



(a)

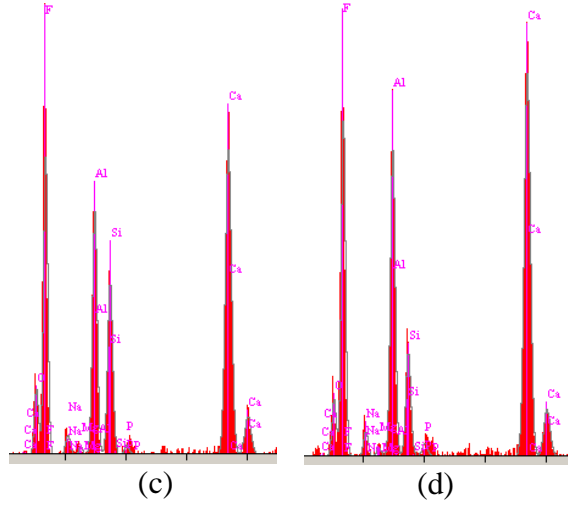
Element	Bileşim (ağ. %)
O	7.630
F	49.211
Na	2.817
Mg	1.244
Al	9.229
Si	1.252
P	1.569
Ca	27.049



(b)

Şekil 5.19. (a) 1000°C’de ısıl işlem gören CS-3 cam-seramiğinin SEM mikroyapısı ve (b) 1,(c) 2 ve (d) 3 numaralı bölgelerin EDS analizleri.

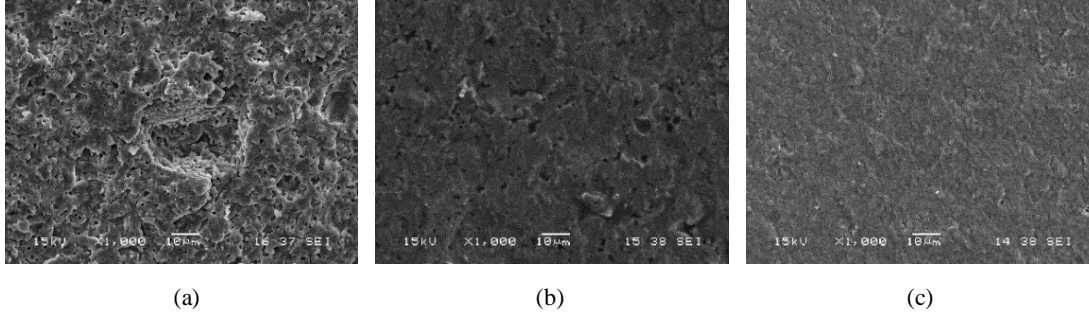
Element	Bileşim (ağ. %)	Element	Bileşim (ağ. %)
O	11.881	O	9.909
F	36.427	F	37.106
Na	1.398	Na	1.685
Mg	0.332	Mg	0.393
Al	12.739	Al	14.569
Si	9.726	Si	5.350
P	0.496	P	0.720
Ca	27.002	Ca	30.269



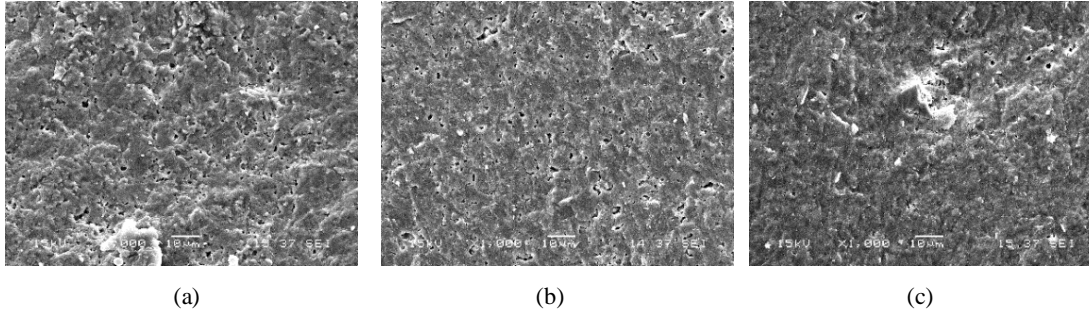
Şekil 5.19. (Devamı) (a) 1000°C’de ısıl işlem gören CS-3 cam-seramiğinin SEM mikroyapısı ve (b) 1,(c) 2 ve (d) 3 numaralı bölgelerin EDS analizleri.

5.10.2. Cam-seramik malzemelerin kırık yüzey SEM mikroyapı analizi

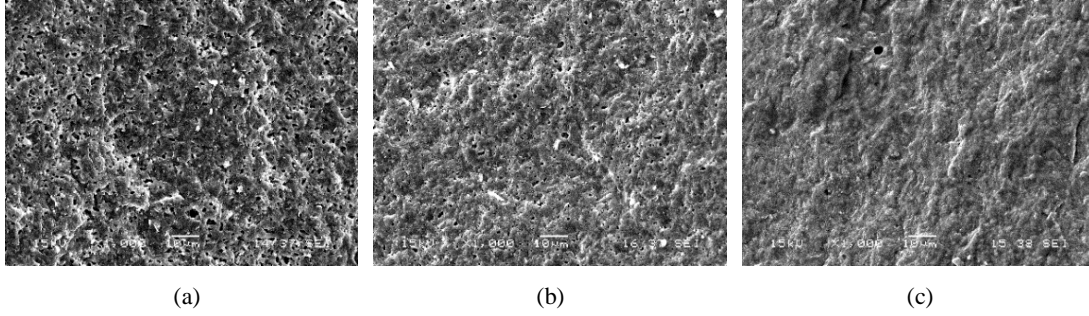
Cam-seramik malzemelerin üç nokta eğme testinde kırılan kırık yüzeylerinde ısıtma işlemi sıcaklığına göre SEM mikroyapı incelemesi yapılmıştır (Şekil 5.20 – 5.23).



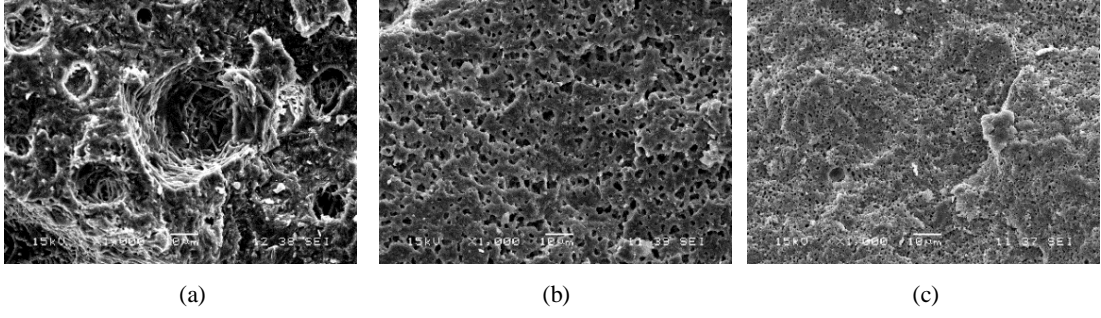
Şekil 5.20. 850°C de ısıtma işlemi yapılan (a) CS-1, (b) CS-2 ve (c) CS-3 cam-seramiklerin kırık yüzey SEM mikroyapıları.



Şekil 5.21. 900°C de ısıtma işlemi yapılan (a) CS-1, (b) CS-2 ve (c) CS-3 cam-seramiklerin kırık yüzey SEM mikroyapıları.



Şekil 5.22. 950°C de ısıtma işlemi yapılan (a) CS-1, (b) CS-2 ve (c) CS-3 cam-seramiklerin kırık yüzey SEM mikroyapıları.



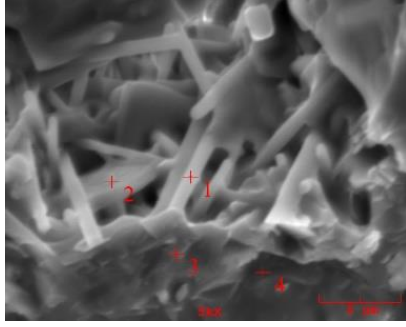
Şekil 5.23. 1000°C de ısıt işlemler yapılan (a) CS-1, (b) CS-2 ve (c) CS-3 cam-seramiklerin kırık yüzey SEM mikroyapıları.

Numunelerde gözenekler ve kristal oluşumlar göze çarpmaktadır. Yoğunluk artışıyla daha yoğun yapılar gözlenirken yoğunluk düşüşüyle artan gözenekli mikro yapılar görülmektedir.

Şekil 5.24-5.26'da sırasıyla 1000°C'de ısıt işlemler görmüş CS-1, CS-2 ve CS-3 numunelerinin kırık yüzey SEM görüntüsü ile EDS analizleri verilmiştir.

CS-1 cam-seramiğinin (Şekil 5.24) EDS sonuçları incelendiğinde, 1 nolu bölgede Ca, F, Si ve O elementlerinin pikleri çok yüksek olduğundan Cuspidin ($\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}$) fazının yoğun olduğu göze çarpmaktadır. 2 nolu bölgede ise Si, Al, O, Ca elementlerini piklerinin yüksek olduğu görülmektedir ve bu bölgede Andesin ($\text{Na}_{0.685}\text{Ca}_{0.347}\text{Al}_{1.46}\text{Si}_{2.54}\text{O}_8$) fazının yoğun olduğunu göstermektedir. 3 ve 4 nolu bölgelerde ise Ca, Al, Si ve O pikleri yüksek olduğundan Gehlenit ($\text{Ca}_2(\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7)$) ve Anortit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}$) fazlarını olabileceğini göstermektedir.

CS-2 ve CS-3 cam-seramiklerinin EDS analizinde (Şekil 5.25-5.26) dört farklı bölgeden alınan değerler incelendiğinde Gehlenit fazının yoğun olduğu görülmektedir.

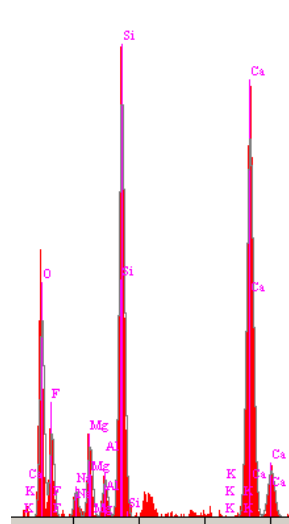


(a)

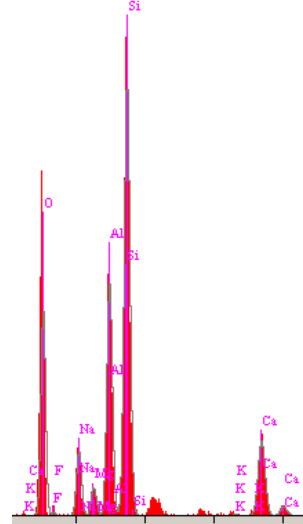
Element	Bileşim (ağ. %)
O	32.959
F	12.630
Na	1.580
Mg	3.371
Al	1.688
Si	18.704
K	0.031
Ca	29.037

Element	Bileşim (ağ. %)
O	31.145
F	0.761
Na	4.960
Mg	1.886
Al	14.679
Si	31.197
K	0.207
Ca	9.166

(b)



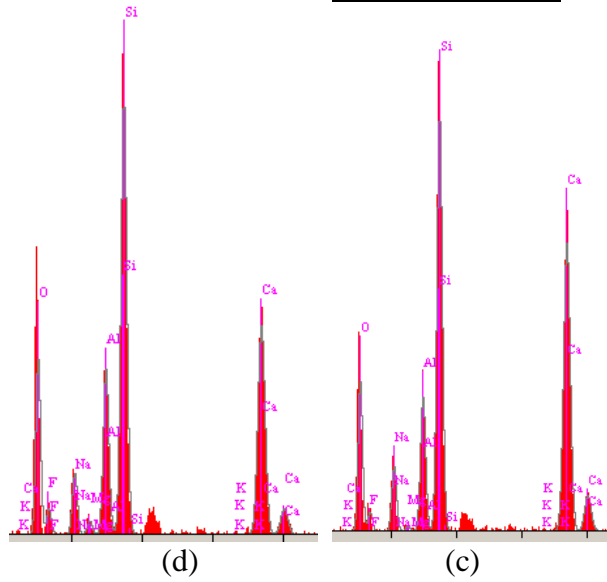
(b)



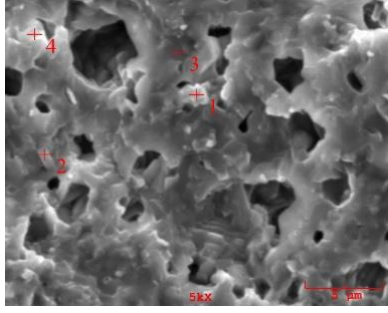
(c)

Şekil 5.24. (a) 1000°C’de ısıtılmış CS-1 cam-seramiğinin kırık yüzey SEM mikroyapısı ve (b) 1, (c) 2, (d) 3 ve (e) 4 numaralı bölgelerin EDS analizleri.

Element	Bileşim (ağ. %)	Element	Bileşim (ağ. %)
O	34.200	O	32.481
F	4.802	F	3.740
Na	4.323	Na	4.579
Mg	0.784	Mg	0.294
Al	9.125	Al	7.283
Si	25.619	Si	23.584
K	0.089	K	0.000
Ca	21.058	Ca	28.038



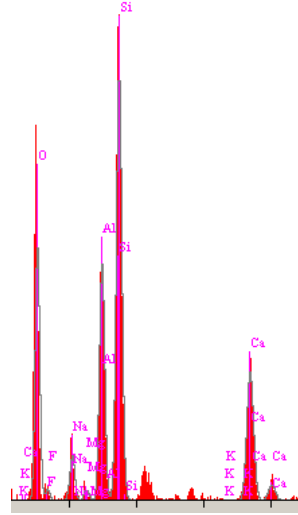
Şekil 5.24. (Devamı) (a) 1000°C’de ısıtılmış CS-1 cam-seramiğinin kırık yüzey SEM mikroyapısı ve (b) 1, (c) 2, (d) 3 ve (e) 4 numaralı bölgelerin EDS analizleri.



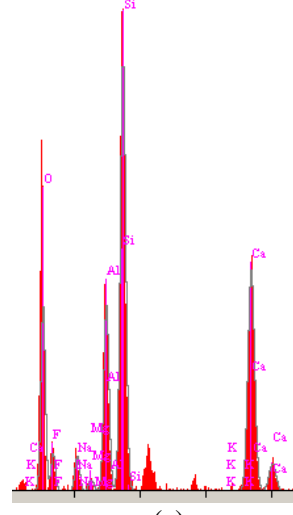
(a)

Element	Bileşim (ağ. %)
O	41.549
F	2.149
Na	3.156
Mg	0.622
Al	13.030
Si	26.198
K	0.053
Ca	12.243

Element	Bileşim (ağ. %)
O	34.417
F	6.680
Na	2.403
Mg	0.643
Al	9.812
Si	24.605
K	0.045
Ca	21.395



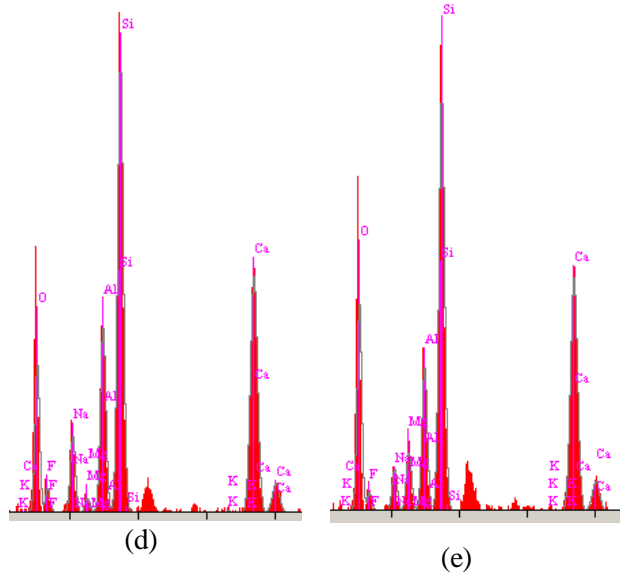
(b)



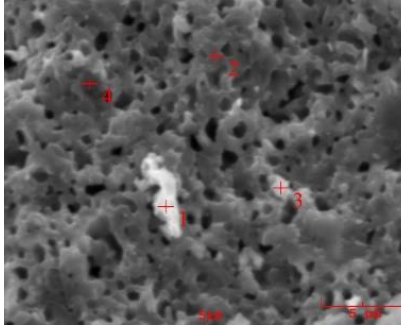
(c)

Şekil 5.25. (a) 1000°C’de ısıtılmış CS-2 cam-seramiğinin kırık yüzey SEM mikroyapısı ve (b) 1, (c) 2, (d) 3 ve (e) 4 numaralı bölgelerin EDS analizleri.

Element	Bileşim (ağ. %)	Element	Bileşim (ağ. %)
O	30.107	O	37.888
F	4.276	F	3.291
Na	5.236	Na	2.828
Mg	0.816	Mg	3.167
Al	9.988	Al	7.588
Si	26.072	Si	23.116
K	0.156	K	0.000
Ca	23.350	Ca	22.122

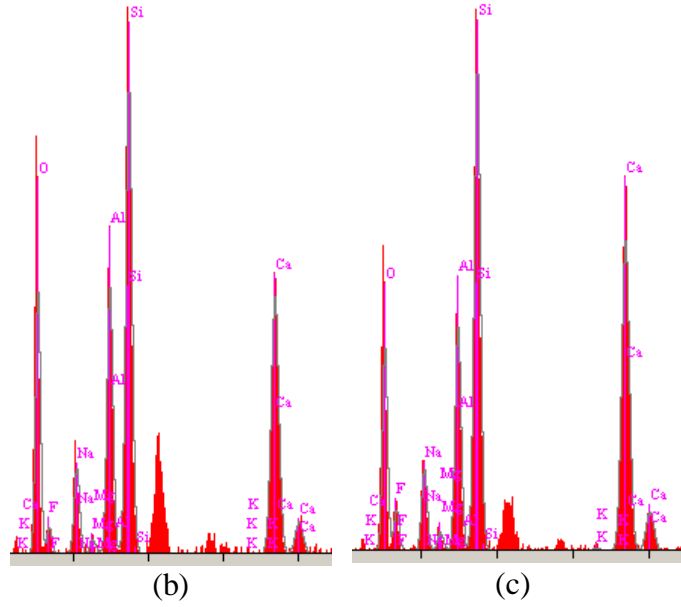


Şekil 5.25. (Devamı) (a) 1000°C'de ısıl işlem görmüş CS-2 cam-seramiğinin kırık yüzey SEM mikroyapısı ve (b) 1, (c) 2, (d) 3 ve (e) 4 numaralı bölgelerin EDS analizleri.



(a)

Element	Bileşim (ağ. %)	Element	Bileşim (ağ. %)
O	37.469	O	32.274
F	3.848	F	5.858
Na	4.729	Na	4.552
Mg	0.664	Mg	0.833
Al	11.420	Al	9.663
Si	21.907	Si	22.404
K	0.080	K	0.179
Ca	19.882	Ca	24.237

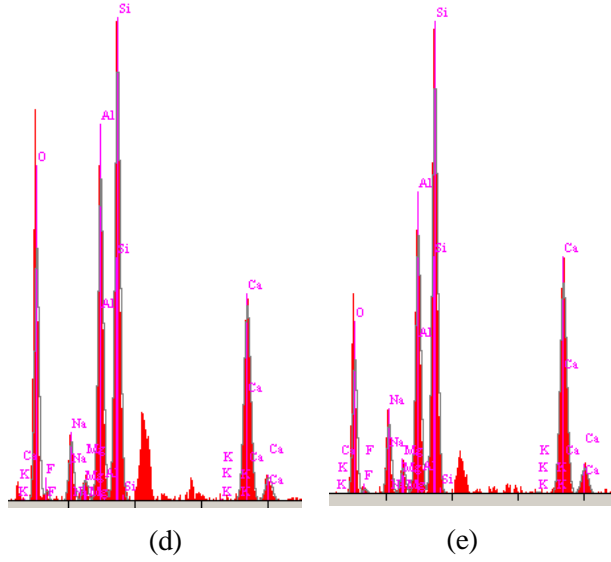


(b)

(c)

Şekil 5.26. (a) 1000°C’de ısıtılmış CS-3 cam-seramiğinin kırık yüzey SEM mikroyapısı ve (b) 1, (c) 2, (d) 3 ve (e) 4 numaralı bölgelerin EDS analizleri.

Element	Bileşim (ağ. %)	Element	Bileşim (ağ. %)
O	38.570	O	29.221
F	1.631	F	0.876
Na	3.520	Na	4.875
Mg	1.039	Mg	1.533
Al	15.034	Al	14.637
Si	23.170	Si	26.375
K	0.019	K	0.144
Ca	17.017	Ca	22.338



Şekil 5.26. (Devamı) (a) 1000°C’de ısıl işlem görmüş CS-3 cam-seramiğinin kırık yüzey SEM mikroyapısı ve (b) 1, (c) 2, (d) 3 ve (e) 4 numaralı bölgelerin EDS analizleri.

6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1. Genel Sonuçlar

Bu tez çalışmasında, deniz kabuğu ve atık pencere camına SiO_2 , Al_2O_3 ve CaF_2 ilave edilerek $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (CAS) esaslı üç farklı bileşim hazırlanmıştır. Ve hazırlanan bileşimler 1500°C 'de ergitilip suya döküm işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra öğütülüp, $45\mu\text{m}$ elek altına elenen cam tozları hidrolik pres yardımı ile şekillendirilerek CS-1, CS-2, CS-3 kodlu silindirik ve dikdörtgen numuneler elde edilmiştir. Bu numunelere 850°C , 900°C , 950°C ve 1000°C 'de ısıtılarak yapılarak CAS esaslı cam-seramikler elde edilmiştir. Cam-seramikler karakterize edilerek aşağıda sonuçlar özetlenmiştir.

- a) Deniz kabuğu içeriğine göre üç farklı bileşimde hazırlanan ve 1500°C 'de ergitilip dökümü gerçekleştirilen cam numunelerin XRD analizlerine göre sahip oldukları yapının amorf olduğu tespit edilmiştir.
- b) Arşimet yöntemi kullanılarak farklı sıcaklıklarda ısıtılarak cam-seramik malzemelerin yoğunluk testlerinde, CS-1 için $1,47\text{-}2,49\text{ g/cm}^3$, CS-2 için $2,22\text{-}2,65\text{ g/cm}^3$ ve CS-3 için $2,31\text{-}2,67\text{ g/cm}^3$ arasında değişen yoğunluk değerleri ölçülmüştür. Deniz kabuğu miktarının artmasıyla yoğunluk değerleri artarken gözenek miktarının azaldığı görülmektedir.
- c) Pişme küçülmelerinde dalgalı bir değişim gözlenirken reaksiyonların büyük ölçüde tamamlanmasından dolayı 1000°C 'de küçülmeler azalmıştır.
- d) Sıcaklık ve deniz kabuğu ilavesine bağlı olarak önemli bir ölçekte ağırlık kaybı görülmemiştir. Bu durum deniz kabuklarının kalsinasyon sürecinin verimli ve etkin olduğunun bir göstergesidir.
- e) Molar hacim, yoğunluk ile ters orantılıdır. Yoğunluk arttıkça molar hacim değerinin düştüğü görülmektedir.
- f) Üç nokta eğme testine göre CS-1 kodlu cam-seramikte $21,34\text{-}124,94\text{ MPa}$, CS-2 kodlu cam-seramikte $49,01\text{-}107,21\text{ MPa}$ ve CS-3 kodlu cam-seramikte $79,51\text{-}119,21\text{ MPa}$ arasında eğme mukavemeti değerleri elde edilmiştir.

- g) Isıl işlem sıcaklığı ve deniz kabuğu miktarı artırılmasının, numunelerin DTS testi sonuçlarına belirgin bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir.
- h) Vickers sertlik ölçme yöntemi ile mikro sertlikleri ölçülen CS kodlu cam-seramiklerden CS-1 için ölçülen sertlik değerleri 490-526 HV_{0.05}, CS-2 için 439-777 HV_{0.05} ve CS-3 için 407-945 HV_{0.05} arasında değişmektedir. 850°C'de sinterlenen CS-3 CAS cam-seramiği en yüksek sertlik değerine sahiptir. Deniz kabuğu miktarı artıkça mikrosertlik değerleri de artmıştır.
- i) Isıl işlemler sonrasında cem-seramik dönüşümü gerçekleşen malzemelerin XRD analizlerinde ana faz olarak Cuspidin, Gehlenit ve Nephelin fazları tespit edilmiştir. CS-1 kodlu malzemedeki 900°C ve 950°C'de Andesin fazına rastlanırken 1000°C'de üç ana faz ile Anortit ve Albit fazları da belirlenmiştir. CAS cam-seramiklerinde ısı işlem sıcaklığı artıkça Gehlenit fazının pik şiddetlerinde artış görülmüştür.
- j) Cam-seramik mikroyapılarında gözenekler ve kristal oluşumlar görülmüştür.
- k) Elde edilen sonuçlar deniz kabuğu ve atık pencere camlarından CAS esaslı seramiklerin üretimlerinin mümkün olduğunu göstermiştir. CAS cam-seramiklerinin yapı malzemesi olarak kullanılabilmesi düşünülmektedir.

6.2. Öneriler

1. CaO kaynağı olarak deniz kabuğu yerine, başka CaO içeren doğal hammaddeler değerlendirilebilir.
2. CAS cam-seramik bileşimine eklenen CaF₂ miktarı değiştirilerek cam-seramik üzerindeki etkileri araştırılabilir.
3. Deniz kabuğu kullanılarak üretilen CAS cam-seramik bileşimlerine farklı çekirdeklendiriciler (TiO₂, P₂O₅, ZrO₂, Cr₂O₃, Fe₂O₃) eklenerek cam-seramik üzerindeki etkileri incelenebilir.
4. Farklı sürelerde ısı işlem gerçekleştirilerek, sinterleme süresinin faz oluşumuna etkisi araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Rahman, N. A. A., Matori, K. A., Zaid, M. H. M., Zainuddin, N., Aziz, S. A., Khiri, M. Z. A., Jalil, R. A., Jusoh, W. N. W., "Fabrication of Alumino-Silicate-Fluoride based bioglass derived from waste clam shell and soda lime silica glasses", *Results in Physics*, 12, 743–747, 2019.
- [2] Jusoh, W. N. W., Matori, K. A., Zaid, M. H. M., Zainuddin, N., Khiri, M. Z. A., Rahman, N. A. A., Khiri, M. Z. A., Kul, E., "Effect of sintering temperature on physical and structural properties of Alumino-Silicate-Fluoride glass ceramics fabricated from clam shell and soda lime silicate glass", *Results in Physics*, 12, 1909-1914, 2019.
- [3] Rajaramakrishna, R., Kaewkhao, J., "Glass material and their advanced applications", *KnE Social Sciences*, Volume 2019.
- [4] Beall, G. H., "Design and properties of glass-ceramics", *Annual Review of Materials Science*, 22(1), 91-119, 1992.
- [5] Fu, L., Engqvist, H., Xia, W., "Glass–ceramics in dentistry: A review", *Materials*, 13(5), 1049, 2020.
- [6] Deubener, J., Allix, M., Davis, M. J., Duran, A., Höche, T., Honma, T., Zhou, S. "Updated definition of glass-ceramics", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 501, 3-10, 2018.
- [7] Ozabaci, M., Aksan, M.A., Kirat, G., Kizilaslan, O., Yakinci, M.E., "Preparation and characterization of CaO-Al₂O₃-SiO₂ (CAS) glass-ceramics", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 454, 8–12, 2016.
- [8] Duan, R. G., Liang, K. M., "A study on the crystallization of CaO–Al₂O₃–SiO₂ system glasses" *Journal of Materials Processing Technology*, 75(1-3), 235-239, 1998.
- [9] Yılmaz, Ş., Günay, V., "Cam-Seramikler Bilim ve Teknolojisi", Tübitak MAM, Gebze, 2010.
- [10] Akihiko Sakamoto; Shigeru Yamamoto, "Glass–Ceramics: Engineering Principles and Applications", *International Journal of Applied Glass Science*, 1(3), 237–247, 2010.

- [11] Le Bourhis, E., “Glass: Mechanics And Technology”, John Wiley & Sons, 2014.
- [12] Jiang, Z.H., Zhang, Q.Y., “The structure of glass: A phase equilibrium diagram approach”, *Progress in Materials Science*, 61, 144–215, 2014.
- [13] Berenjian, A., Whittleston, G. S., “History and manufacturing of glass”, *American Journal of Materials Science*, 7(1), 18-24, 2017.
- [14] Rasmussen, S. C., “How Glass Changed The World: The History And Chemistry Of Glass From Antiquity To The 13th Century”, Springer Science & Business Media, 2012.
- [15] Vogel, W., “Classical Theories of Glass Structure”, In: *Glass Chemistry*, Springer, Berlin, Heidelberg, chapter 4, p. 41-56, 1994.
- [16] Scholze, H. “Glass: nature, structure, and properties”, Springer Science & Business Media, 2012.
- [17] Varshneya, A. K., “Fundamentals of Inorganic Glasses”, Elsevier, chapter 5, 101–164, 2019.
- [18] Kurkjian, C. R., Prindle, W. R., “Perspectives on the History of Glass Composition”, *Journal of the American Ceramic Society*, 81(4), 795–813, 1998.
- [19] Shelby, J. E., “Introduction to glass science and technology”, Second Edition, Royal Society Of Chemistry, 1-257, 2005.
- [20] Paul, A., “Glass Formation”, *Chemistry of Glasses*, Springer, 1–15, 1982.
- [21] Musgraves, J. D., Hu, J., & Calvez, L., “Springer handbook of glass”, Berlin: Springer, 1-1851, 2019.
- [22] Ericson, J.E., Makishima, A., Mackenzie, J.D., Berger, R., “Chemical and physical properties of obsidian: a naturally occurring glass”, *Elsevier*, 17(1), 129–142, 1975.
- [23] Zachariasen, W. H., “The Atomic Arrangement in Glass”, *Journal of the American Chemical Society*, 54(10), 3841-3851, 1932.
- [24] Vogel, W., “Historical Development of Glass Chemistry”, *Glass Chemistry*, Springer, Berlin, Heidelberg, chapter 1, p. 1-21, 1994.
- [25] Mitchell, B. S., “An introduction to materials engineering and science for chemical and materials engineers”, John Wiley & Sons. 1-130, 2004.
- [26] Richet, P., “Encyclopedia of Glass Science, Technology, History, and Culture”, John Wiley & Sons, 141-157, 2021.

- [27] Cooper Jr, A. R., W.H., “Zachariasen - the melody lingers on”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 49(1-3), 1–17, 1982.
- [28] Varshneya, A. K., “Glass formation principles”, *Fundamentals of Inorganic Glasses*, Elsevier, chapter 3, 37–69, 2019.
- [29] Chakravorty, D., “Inorganic Glasses”, *Modern Aspects of Solid State Chemistry*, 391–423, 1970.
- [30] Fairman, R., Ushkov, B., “Semiconducting Chalcogenide Glass I: Glass Formation, Structure, and Simulated Transformations in Chalcogenide Glasses”, *Academic Press, Elsevier*, 2004.
- [31] Wang, B., Yan, Y., Liu, B., Lin, J., Cao, J., & Qi, J., “A study of mechanical property and corrosion resistance of modified silica glass”, *Vacuum*, volum 203, 111233, 2022.
- [32] Cormier, L., Calas, G., Beuneu, B., “Structural changes between soda-lime silicate glass and melt”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357(3), 926-931, 2011.
- [33] Bureau, B., Zhang, X. H., Smektala, F., Adam, J. L., Troles, J., Ma, H. L., Simmons, J. H., “Recent advances in chalcogenide glasses”, *Journal of non-crystalline solids*, 345, 276-283, 2004.
- [34] Zakery, A., Elliott, S. R., “Optical properties and applications of chalcogenide glasses: a review”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 330(1-3), 1-12, 2003.
- [35] Mukherjee, D. P., Datta, T., Das, S. K., “Effects of CaF₂ vis-a-vis TiO₂ as nucleating agent in SiO₂–Al₂O₃–CaO glass-ceramics”, *American Institute of Physics*, In AIP Conference Proceedings, Vol. 1536, No. 1,625-626, 2013.
- [36] Erol, M., Küçükbayrak, S., Ersoy-Meriçboyu, A., “Production of glass-ceramics obtained from industrial wastes by means of controlled nucleation and crystallization”, *Chemical Engineering Journal*, 132(1-3), 335-343, 2007.
- [37] Rawlings, R. D., Wu, J. P., Boccaccini, A. R., “Glass-ceramics: their production from wastes—a review”, *Journal of materials science*, 41(3), 733-761, 2006.
- [38] Higgins, R. A., “Materials for engineers and technicians”, Fourth Edition, *Routledge, Elsevier*, 306-312, 2006.
- [39] Banijamali, S., Yekta, B. E., Rezaie, H. R., Marghussian, V. K., “Crystallization and sintering characteristics of CaO–Al₂O₃–SiO₂ glasses in the presence of TiO₂, CaF₂ and ZrO₂”, *Thermochimica Acta*, 488(1-2), 60-65, 2009.

- [40] Salman, S. M., Salama, S. N., Darwish, H., Mahdy, E. A., “The role of MgO on the structural properties of CaO–Na₂O (MgO)–P₂O₅–CaF₂–SiO₂ derived glass ceramics”, *Ceramics International*, 36(1), 55-61, 2010.
- [41] Goswami, M., Sengupta, P., Sharma, K., Kumar, R., Shrikhande, V. K., Ferreira, J. M. F., Kothiyal, G. P., “Crystallization behaviour of Li₂OZnOSiO₂ glass–ceramics system”, *Ceramics International*, 33(5), 863-867, 2007.
- [42] Ozabaci, M., Aksan, M. A., Kirat, G., Kizilaslan, O., Yakinci, M. E. “Preparation and Characterization of CaO-Al₂O₃-SiO₂ (CAS) Glass-Ceramics” *Journal of Non-Crystalline Solids*, 454, 8-12, 2016.
- [43] Zanotto, E. D., “Bright Future For Glass-Ceramics”, *American Ceramics Society Bulletin*, 89(8), 19-27, 2010.
- [44] Sakamoto, A., Yamamoto, S., “Glass–Ceramics: Engineering Principles And Applications”, *International Journal Of Applied Glass Science*, 1(3), 237-247, 2010.
- [45] Deubener, J., Allix, M., Davis, M. J., Duran, A., Höche, T., Honma, T., Zhou, S., “Updated Definition Of Glass-Ceramics”, *Journal Of Non-Crystalline Solids*, 501, 3-10, 2018.
- [46] Fu, L., Engqvist, H., Xia, W., “Glass–ceramics in dentistry: A review”, *Materials*, 13(5), 1049, 2020.
- [47] Pannhorst, W., “Glass Ceramics: State Of The Art”, *Journal Of Non-Crystalline Solids*, 219, 198-204, 1997.
- [48] James, P. F., “Glass Ceramics: New Compositions And Uses”, *Journal Of Non-Crystalline Solids*, 181(1-2), 1-15, 1995.
- [49] Beall, G. H., “Design And Properties Of Glass-Ceramics”, *Annual Review Of Materials Science*, 22(1), 91-119, 1992.
- [50] Francis, A. A., Rawlings, R. D., Boccaccini, A. R., “Glass-Ceramics From Mixtures Of Coal Ash And Soda-Lime Glass By The Petrurgic Method”, *Journal Of Materials Science Letters*, 21(12), 975-980, 2002.
- [51] De Lima, L. F., Perottoni, C. A., Zorzi, J. E., Cruz, R. C. D., “Effect Of Iron On The Microstructure Of Basalt Glass-Ceramics Obtained By The Petrurgic Method”, *International Journal Of Applied Ceramic Technology*, 18(6), 1950-1959, 2021.
- [52] Merkit, Z.Y., “Doğal Hammaddelerden ve Atıklardan Korozyona Dayanıklı Cao-Al₂O₃-Sio₂ (CAS) Cam Seramiklerin Üretimi”, *Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi*, 2016.

- [53] Önen, U., “Vermikülitten Üretilen Cam-Seramik Malzemelerin Karakterizasyonu ve İşlenebilirlik Özellikleri”, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya Üniversitesi, 2020.
- [54] Aydın, B., “CaO-Al₂O₃-SiO₂ (CAS) Esaslı Termal Sprey Kaplama Tozu Üretimi ve Üretilen Kaplamaların Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya Üniversitesi, 2017.
- [55] Casasola, R., Rincón, J. M., Romero, M., “Glass–Ceramic Glazes For Ceramic Tiles: A Review”, *Journal Of Materials Science*, 47(2), 553-582, 2012.
- [56] Dittmer, M., Ritzberger, C., Schweiger, M., Rheinberger, V., Wörle, M., & Höland, W., “Phase And Microstructure Formation And Their Influence On The Strength Of Two Types Of Glass-Ceramics”, *Journal Of Non-Crystalline Solids*, 384, 55-60, 2014.
- [57] Barbieri, L., Leonelli, C., Manfredini, T., Siligardi, C., Corradi, A. B., Mustarelli, P., Tomasi, C., “Nucleation And Crystallization Of A Lithium Aluminosilicate Glass”, *Journal Of The American Ceramic Society*, 80(12), 3077-3083, 1997.
- [58] Figueira, F. C., Bernardin, A. M., “Sinter-Crystallization Of Spodumene LAS Glass-Ceramic Tiles Processed By Single-Firing”, *Journal Of Alloys And Compounds*, 800, 525–531, 2019.
- [59] Mukherjee, D. P., Das, S. K., “SiO₂–Al₂O₃–CaO Glass-Ceramics: Effects Of CaF₂ On Crystallization, Microstructure And Properties” *Ceramics International*, 39(1), 571-578, 2013.
- [60] Kurtkapmaz, U. K., “CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (CMAS) Cam Seramik Sisteminin Mikroyapısal ve Radyoaktif Kalkanlama Özelliklerine B₂O₃, BaO, PbO ve SrO Katkılarının Etkisi”, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya Üniversitesi, 2018.
- [61] Shi, Z. M., Liang, K. M., & Gu, S. R., “Effects Of CeO₂ On Phase Transformation Towards Cordierite in MgO–Al₂O₃–SiO₂ System”, *Materials Letters*, 51(1), 68-72, 2001.
- [62] Bansal, N. P., Hyatt, M. J., “Crystallization Kinetics Of BaO–Al₂O₃–SiO₂ Glasses” *Journal Of Materials Research*, 4(5), 1257–1265, 1989.
- [63] Shabanova, G. N., Taranenkova, V.V., Korogodskaya, A. N., Khristich, E. V, “Structure Of The BaO – Al₂O₃– SiO₂ System (A Review)”, *Glass And Ceramics*, Springer, 60(1-2), 43–46, 2003.
- [64] Duan, R. G., Liang, K. M., “A study on The Crystallization of CaO–Al₂O₃–SiO₂ System Glasses”, *Journal of Materials Processing Technology*, 75, 235-239, 1998.

- [65] Duan, R. G., Liang, K. M., Gu, S. R., "Effect of Changing TiO₂ Content on Structure And Crystallization of CaO-Al₂O₃-SiO₃ System Glasses", Journal of the European Ceramic Society, 18(12), 1729-1735, 1998.
- [66] Monteiro, R. C. C., Glasser, F. P., Lachowski, E. E., "Crystallization of CaO-Al₂O₃-SiO₂ and CaO-MO-Al₂O₃-SiO₂ (M= Mg, Zn) glasses", Journal of materials science, 24(8), 2839-2844, 1989.
- [67] Eriksson, G., Pelton, A. D., "Critical Evaluation and Optimization of The Thermodynamic Properties and Phase Diagrams of The CaO-Al₂O₃, Al₂O₃-SiO₂, and CaO-Al₂O₃-SiO₂ Systems", Metallurgical Transactions B, 24(5), 807-816, 1989.
- [68] Güven, B., "Bazaltlardan işlenebilir cam-seramik malzeme üretim imkanlarının araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2017.
- [69] Chanshetti, U. B., Shelke, V. A., Jadhav, S. M., Shankarwar, S. G., Chondhekar, T. K., Shankarwar, A. G., Sudarsan, V., Jogad, M. S., "Density and molar volume studies of phosphate glasses", Facta universitatis-series: Physics, Chemistry and Technology, 9(1), 29-36, 2011.
- [70] Yılmaz Aygün G., "Yüksek Fırın Cürufu ve Atık Manyezit Tozundan Yapı Malzemesi Üretim Koşullarının Araştırılması Ve Özelliklerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2019.
- [71] Chanshetti, U.B., Shelke, V.A., Jadhav, S.M., Shankarwar, S.G., Chondhekar, T.K., Shankarwar, A.G., Sudarsan, V., Jogad, M.S., "Density And Molar Volume Studies Of Phosphate Glasses", Facta Universitatis, Physics, Chemistry And Technology, 9(1), 29-36, 2011.
- [72] Hafizoğlu, M. A., Boyraz, T., Akkuş, A., "The Effect of Mullite Addition on Wear Properties of SiO₂ Doped ZrO₂ Ceramics", Cumhuriyet Science Journal, 43(2), 257-265, 2022.
- [73] Bresciani, E., Barata, T. d. J. E., Fagundes, T. C., Adachi, A., Terrin, M. M., Navarro, Maria F. L., "Compressive and diametral tensile strength of glass ionomer cements", Journal of Applied Oral Science, 12(4), 344-348, 2004.
- [74] Razooki, A., Aubi, I., "Composite Diametral Tensile Strength", World Journal of Dentistry, 9(6), 457-461, 2018.
- [75] Chuenarrom, C., Benjakul, P., Daosodsai, P., "Effect of indentation load and time on knoop and vickers microhardness tests for enamel and dentin", Materials Research, 12(4), 473-476, 2009.
- [76] Mukherjee, D., P., Das, S., K., "Effects Of Nano Silica On Synthesis And Properties Of Glass Ceramics In SiO₂-Al₂O₃-CaO-CaF₂ Glass System: A Comparison." Journal Of Non-Crystalline Solids, 368, 98-104, 2013.

- [77] Zandinejad, A., A., M. Atai, and A., Pahlevan. "The Effect Of Ceramic And Porous Fillers On The Mechanical Properties Of Experimental Dental Composites", *Dental Materials*,22.4, 382-387,2006.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Esra TAVUKÇUOĞLU

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2018, Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metarluji ve Malzeme Mühendisliği
- **Yükseklisans** : Devam Ediyor, Sakarya Üniversitesi, , Metarluji ve Malzeme Mühendisliği