

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**CaO-Al₂O₃-SiO₂ (CAS) ESASLI TERMAL SPREY
KAPLAMA TOZU ÜRETİMİ VE ÜRETİLEN
KAPLAMALARIN KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bahadır AYDIN

Enstitü Anabilim Dalı : Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Nil TOPLAN

Mayıs 2017

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**CaO-Al₂O₃-SiO₂ (CAS) ESASLI TERMAL SPREY
KAPLAMA TOZU ÜRETİMİ VE ÜRETİLEN
KAPLAMALARIN KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

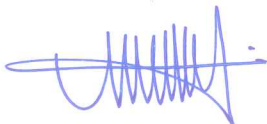
Bahadır AYDIN

Enstitü Anabilim Dalı : Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Bu tez 09.05.2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

**Doç. Dr.
Nil TOPLAN**

Jüri Başkanı



**Doç. Dr.
Murat BAYDOĞAN**

Üye



**Yrd. Doç. Dr.
Nuray CANIKOĞLU**

Üye



BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.



Bahadır Aydın

09.05.2017

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmamın fikir aşamasından itibaren yürütülmesi ve sonuçlandırılmasına dek olan süreçte değerli fikir, bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan, karşılaştığım zorluklarda titizlikle beni yönlendirerek teşvik eden ve çalışmamın tüm aşamalarında zamanını bana ayırarak yardımlarını esirgemeyen değerli danışman hocam sayın Doç. Dr. Nil Toplan'a teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca, bilgi ve önerilerini benimle paylaşarak destek olan saygıdeğer hocam Prof. Dr. Hüseyin Özkan TOPLAN'a 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. Çalışmalarına verdiği katkı ve yardımlardan ötürü Arş. Gör. Derya KIRSEVER'e, Arş. Gör. Mahmud Tokur'a Uzm. Fuat KAYIŞ'a, teknikerler Murat KAZANCI ve Ersan DEMİR'e, Metalurji ve Malzeme Yüksek Mühendisi Zafer Yavuz MERKİT'e, Metalurji ve Malzeme Mühendisi Utku Kıvanç KURTKAPMAZ'a, Göknil GÜLPINAR'a ve Cansu UTKAN'a, teşekkür ederim. Ayrıca, hiçbir zaman desteğini esirgemeyen babam Mustafa AYDIN, annem Hülya AYDIN ve arkadaşlarım Deniz BÖYÜKULUSOY, Emre ÖZCAN ve Melih PARLATAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bu çalışmamın maddi açıdan desteklenmesine olanak sağlayan Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyon Başkanlığına (Proje No: 2016-50-01-015) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	x
TABLolar LİSTESİ.....	xvi
ÖZET	xviii
SUMMARY	xix

BÖLÜM 1.

GİRİŞ	1
-------------	---

BÖLÜM 2.

CAMLAR ve CAM-SERAMİKLER	6
2.1. Camın Tanımı	6
2.2. Camın Tarihçesi	6
2.3. Cam Oluşum İlkeleri	11
2.3.1. Cam oluşumunun yapısal teorileri	12
2.3.2. Cam oluşumunun kinetik teorileri	16
2.4. Cam Seramiklerin Tanımı	17
2.5. Cam Seramiklerin Tarihçesi	19
2.6. Cam-Seramik Üretimi	22
2.6.1. Geleneksel cam-seramik üretimi	22
2.6.2. Geliştirilmiş geleneksel cam-seramik üretim yöntemi	23
2.6.3. Petrurgic yöntemi	23
2.6.4. Toz yöntemleri ile cam-seramik üretimi	24
2.6.5. Sol-jel yöntemiyle cam-seramik üretimi	25

2.7. Cam-Seramiklerin Bilimsel ve Teknolojik Önemi	26
2.8. Cam-Seramik Sistemleri	28
2.8.1. $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (LAS) sistemi	28
2.8.2. $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (MAS) sistemi.....	29
2.8.3. $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ sistemi.....	30
2.8.4. $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sistemi	31
2.8.5. $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$ sistemi.....	32
2.8.6. $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sistemi	33
2.8.7. $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (CAS) sistemi.....	34
2.9. Cam-Seramiklerin Temel Özellikleri.....	34
2.9.1. Mikroyapı ve porozite.....	35
2.9.2. Kimyasal kararlılık	35
2.9.3. Termal özellikler	36
2.9.4. Mekanik özellikler	36
2.9.5. Sertlik.....	36
2.9.6. Yoğunluk.....	37
2.9.7. Optik özellikler	38
2.9.8. Manyetik ve elektriksel özellikler.....	38
2.10. Cam-Seramiklerin Uygulama Alanları	39
2.10.1. Ticari cam-seramikler	39
2.10.2. Tüketici ürünleri.....	40
2.10.3. Cam-seramiklerin termal kullanımları.....	41
2.10.4. İşlenebilir cam-seramikler	43
2.10.5. Yapı malzemeleri	44
2.10.6. Dental cam-seramikler	44
2.10.7. Biyoaktif cam-seramikler	45
2.10.8. Elektriksel olarak iletken ve yalıtkan cam-seramikler.....	47
2.10.9. Saydam cam-seramikler.....	48
2.10.10. Cam-seramik zırhlar	50
2.10.11. Cam-seramik kaplamalar	50

BÖLÜM 3.

CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (CAS) ESASLI CAM SERAMİKLER.....	52
3.1. Giriş.....	52
3.2. CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (CAS) Sistemi Denge Diyagramı	54
3.3. Doğal Kayaçlardan Üretilen Cam-seramikler.....	57
3.4. Atıklardan Üretilen Cam-Seramikler	57
3.4.1. Atıklardan üretilen CAS cam-seramikler.....	58
3.4.1.1. Yakma fırını küllerinden üretilen CAS cam-seramikler.....	59
3.4.1.2. Yüksek fırın cürufundan üretilen CAS cam-seramikler.....	60
3.4.1.3. Çelik cürufundan üretilen CAS cam-seramikler.....	61
3.4.1.4. Kömür uçucu külünden üretilen CAS cam-seramikler.....	61
3.4.1.5. Kaolin kili rafinasyon atıklarından (KİRA) üretilen CAS cam-seramikler.....	62
3.5. CAS Esaslı Kaplamalar.....	62

BÖLÜM 4.

TERMAL SPREY KAPLAMA YÖNTEMLERİ.....	64
4.1. Giriş.....	64
4.2. Alev Sprey Yöntemi	66
4.3. Elektrik Ark Sprey Yöntemi	66
4.4. Detonasyon Tabancası (D-Gun)	68
4.5. HVOF (Yüksek Hızlı Oksi-yakıt).....	69
4.6. Plazma Sprey	69
4.6.1. Giriş	69
4.6.2. Plazma sprej kaplama yönteminin avantaj ve dezavantajları...	70
4.6.3. Plazma sprej sistemi.....	72
4.6.4. Plazma sprej kaplamaların temel özellikleri	72
4.6.4.1. Yapı.....	72
4.6.4.2. Yoğunluk ve porozite.....	73

4.6.4.3. Yapışma, mukavemet, termal genleşme ve kaplama kalınlığı.....	74
4.6.4.4. Sertlik.....	75
4.6.5. Plazma sprej kaplama kalitesine etki eden faktörler	75
4.6.6. Plazma sprej kaplamaların uygulama alanları	76

BÖLÜM 5.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	79
5.1. Deney Programı	79
5.2. Deneylerde Kullanılan Hammaddeler.....	83
5.2.1. Yumurta kabuğu	83
5.2.2. Mermer tozu.....	84
5.2.3. Zeolit.....	84
5.2.4. Pomza.....	84
5.2.5. AISI 304 paslanmaz çelik	85
5.2.6. Metco 43F-NS - Ni-%20Cr ara bağlayıcı	86
5.3. Deneylerde Kullanılan Cihazlar.....	86
5.3.1. Halkalı değirmen.....	86
5.3.2. Tek eksenli karıştırıcı	87
5.3.3. Asansörlü ergitme fırını	87
5.3.4. Titreşimli elek	89
5.3.5. Hall toz akış hızı ölçüm cihazı.....	90
5.3.6. Tane boyut analizi cihazı.....	91
5.3.7. Plazma sprej kaplama ünitesi.....	91
5.3.8. Manuel pres cihazı	93
5.3.9. X-ışınları difraksiyon analizi cihazı.....	93
5.3.10. Taramalı elektron mikroskobu	94
5.3.11. Diferansiyel termal analiz	95
5.3.12. Kristalizasyon işlemleri	96
5.3.13. Metalografik çalışmalar	98
5.4. Kristallenme Kinetiği.....	99
5.5. Yoğunluk Testi.....	101

5.6. Mikrosertlik Testi.....	101
5.7. Aşınma Testi	102
BÖLÜM 6.	
DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEME.....	107
6.1. Başlangıç Hammaddelerinin Mikroyapı Analizleri	107
6.2. CAS Esaslı Kaplama Tozlarının Karakterizasyonu	110
6.2.1. Kaplama tozlarına ait faz analizleri	110
6.2.2. Kaplama tozlarının mikroyapı analizleri	110
6.2.3. Toz akış hızı analizleri	112
6.2.4. Tane boyut dağılımı analizi.....	113
6.3. CAS Esaslı Kaplamaların Karakterizasyonu	114
6.3.1. Üretilen kaplamaların faz analizi	114
6.3.2. Üretilen kaplamaların mikroyapı analizleri	115
6.3.3. CAS kodlu kaplamaların mikrosertlik testi sonuçları.....	117
6.4. Termal Analiz Sonuçları	119
6.4.1. Kristalizasyon kinetiği sonuçları	122
6.5. Üretilen CAS Esaslı Cam-seramiklerin Karakterizasyonu	131
6.5.1. CAS esaslı cam-seramiklere ait faz analizleri	131
6.5.2. CAS kodlu cam-seramiklerin mikroyapısı	140
6.6. CAS Esaslı Cam-seramiklerin Yoğunluk Testi Sonuçları	150
6.7. CAS Esaslı Cam-seramiklerin Mikrosertlik Testi Sonuçları	154
6.8. CAS Esaslı Cam-seramiklerin Aşınma Testi Sonuçları.....	157
BÖLÜM 7.	
GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	173
7.1. Genel Sonuçlar	173
7.2. Öneriler	176
KAYNAKLAR.....	177
ÖZGEÇMİŞ.....	188

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

A	: Amper
Å	: Angstrom
ASTM	: American Society for Testing and Materials
BAS	: BaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂
BISCO	: Bi ₂ Sr ₂ CaCu ₂ O ₈
BSE	: Geri saçılan elektron
β	: Isıtma hızı
CAS	: CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂
cm	: Santimetre
CMAS	: CaO-MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂
CTE	: Termal genleşme katsayısı
°C	: Santigrat
Dev.	: Devir
dk	: Dakika
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
E	: Aktivasyon enerjisi
E _a	: Kristalizasyon aktivasyon enerjisi
E _c	: Viskoz akış aktivasyon enerjisi
EBDS	: Elektron geri-saçılım kırınımı
EDS	: Enerji dağılım X-ışınları spektroskopisi
F	: Uygulanan kuvvet
g	: Gram
h	: Aşınma oluşu derinliği
HV	: Vickers sertlik değeri
IR	: Kızılötesi
K	: Kelvin

K _{1c}	: Kırılma tokluğu
KİRA	: Kaolin kili rafinasyon atığı
kJ	: Kilojoule
KK	: Kızdırma kaybı
l	: Aşınma iz ya da yol uzunluğu
LAS	: Li ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂
LZS	: Li ₂ O-ZnO-SiO ₂
lt	: Litre
m	: Metre
MAS	: MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂
mm	: Milimetre
MPa	: Megapascal
N	: Newton
n	: Avrami parametresi
ppm	: Milyonda bir
PTR	: Fototermorefraktif
R	: Gaz sabiti
s	: Saniye
S	: Kayma mesafesi
T-T-T	: Zaman-sıcaklık-dönüşüm diyagramı
T _g	: Camsı geçiş sıcaklığı
T _G	: Çekirdek büyüme sıcaklığı
T _m	: Ergime noktası
T _n	: Maksimum kristallenme hızı sıcaklığı
t _n	: Eğride buruna denk gelen zaman değeri
T _N	: Çekirdeklenme sıcaklığı
T _{NG}	: Çekirdeklenme ve kristal büyümesinin örtüştüğü sıcaklık
T _p	: Kristallenme sıcaklığı
UV	: Ultraviyole
V	: Aşınma hacmi
w	: Aşınma oluğu genişliği

W_a	: Numunenin kuru ağırlığı
W_b	: Sıvı içerisindeki numunenin ağırlığı
W_c	: Sıvı emdirilmiş numune ağırlığı
XRD	: X-ışınları difraksiyon analizi
XRF	: X-ışınları floresans spektrometresi
YY.	: Yüzyıl
ZAS	: ZnO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂
β	: Isıtma hızı
ρ	: Yoğunluk
ρ_s	: Sıvı yoğunluğu
ΔT	: Ekzotermik pikin yarı yüksekliğindeki genişlik
μ	: Sürtünme katsayısı
μm	: Mikrometre

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Obsidiyen.....	7
Şekil 2.2. Antik Mısır dönemine ait cam.....	8
Şekil 2.3. 16. yy. dönemi Venedik cam sanatı.....	9
Şekil 2.4. Anadolu Selçuklu Dönemi'ne ait Konya Karatay Müzesi'nde sergilenen a) yazılı cam tabak, b) kandil	10
Şekil 2.5. Cam oluşumu için tipik bir süre-sıcaklık-dönüşüm (T-T-T) diyagramı.....	16
Şekil 2.6. Sıcaklığın fonksiyonu olarak çekirdeklenme ve kristal büyüme hızı eğrileri	17
Şekil 2.7. Cam'dan Cam-seramik oluşumu a) çekirdeklerin oluşumu, b) çekirdekler üzerinde kristallerin büyümesi ve c) cam-seramik mikroyapısı.....	19
Şekil 2.8. Corningware Pyroceram Cam-seramik pişirme gereçleri	20
Şekil 2.9. İç çekirdeklenme olmadan bir camın kristalizasyonu	21
Şekil 2.10. Toz haline getirilmiş camdan cam-seramik üretimi a) Cam kompaktları b) Yoğunlaşma ve kristallenme başlangıcı c) Fritten elde edilen cam-seramik yapısı	22
Şekil 2.11. Camın cam-seramik oluşumu için kristallenmesi a) Çekirdeklenme ve büyüme hızlarının sıcaklık ilişkisi ile beraber az miktardaki örtüşme b) İki kademeli ısı işlem.....	23
Şekil 2.12. Tek kademeli ısı işlem ile camın cam-seramik oluşumu için kristallenmesi a) Çekirdeklenme ve büyüme hızlarının sıcaklık ilişkisi ile beraber önemli ölçüde örtüşmesi b) Tek-kademeli ısı işlem	24
Şekil 2.13. $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sisteminde cam oluşum bölgesi	29
Şekil 2.14. $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sisteminde cam oluşum bölgesi.....	30
Şekil 2.15. $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ sisteminde cam oluşum bölgesi.....	31

Şekil 2.16. ZnO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ sisteminde cam oluşum bölgesi	32
Şekil 2.17. Li ₂ O-ZnO-SiO ₂ sisteminde cam oluşum bölgesi	33
Şekil 2.18. BaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ cam oluşum bölgesi	34
Şekil 2.19. Corning cam-seramik füze burun radomları	40
Şekil 2.20. Zerodur® cam-seramik teleskop aynası	42
Şekil 2.21. MACOR® MGC işlenebilir cam-seramiğinin 5000X büyütmedeki mikroyapısı	43
Şekil 2.22. Cam-seramik kaplamaların uygulama alanları	51
Şekil 3.1. Rankin ve Wright tarafından 1915 yılında belirlenen CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (CAS) sistemindeki birincil faz alanları	56
Şekil 3.2. CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ sisteminin üçlü denge diyagramında gösterimi	56
Şekil 4.1. Termal sprej prosesinin şematik gösterimi	64
Şekil 4.2. Termal sprej proseslerinde kullanılan kaplama malzemeleri	65
Şekil 4.3. Alev sprej sisteminin şematik gösterimi	67
Şekil 4.4. Elektrik ark sprej sisteminin şematik gösterimi	67
Şekil 4.5. D-Gun sisteminin şematik gösterimi	68
Şekil 4.6. Plazma sprej sisteminin şematik gösterimi	70
Şekil 4.7. Plazma sprej sisteminin bileşenleri	72
Şekil 5.1. CAS esaslı termal sprej kaplama tozlarının, kaplamaların ve cam-seramiklerin üretim akış şeması	82
Şekil 5.2. Kaplamalarda kullanılan AISI 304 paslanmaz çelik altlık	85
Şekil 5.3. RETSCH marka halkalı değirmen	87
Şekil 5.4. MSE marka tek eksenli karıştırıcı	87
Şekil 5.5. a) Ergitme işleminde kullanılan fırın, b) Lenton marka tav fırını	88
Şekil 5.6. a) Üretilen CAS cam döküm örneği, b) CAS cam dökümlerinin üretim kademeleri	89
Şekil 5.7. a) Eleme işleminde kullanılan RETSCH marka titreşimli elek sistemi b) üretilen CAS1 kodlu plazma sprej kaplama tozu	89
Şekil 5.8. HALL HF100 toz akış hızı ölçüm cihazı	90
Şekil 5.9. MICROTRAC S3500 marka toz boyut analizi cihazı	91
Şekil 5.10. Sulzer Metco plazma sprej sistemi	91

Şekil 5.11. AISI 304 paslanmaz çelik üzerine uygulanan CAS kaplamaların makro görüntüleri	92
Şekil 5.12. Deneysel çalışmalarda kullanılan MSE marka manuel pres	93
Şekil 5.13. X-ışınları difraksiyon analizi cihazı	94
Şekil 5.14. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	95
Şekil 5.15. Netzsch marka DTA/TG analiz cihazı.....	96
Şekil 5.16. Isıl işlem uygulamalarında kullanılan Protherm marka fırın.....	96
Şekil 5.17. Üretilen a) CAS1, b) CAS2, c) CAS3 ve d) CAS4 kodlu cam-seramiklerin makro görüntüleri.....	97
Şekil 5.18. Leica marka mikrosertlik cihazı	102
Şekil 5.19. Lineer ileri-geri gidip-gelme (karşıt hareketli) aşınma testi düzeneği	105
Şekil 5.20. CSM Instruments aşınma cihazı	105
Şekil 6.1. Deneysel çalışmalardan kullanılan başlangıç hammaddelerinin a) yumurta kabuğu, b) mermer tozu, c) zeolit, d) pomza, e) alümina ve hazırlanan f) CAS1, g) CAS2, h) CAS3 ve ı) CAS4 kodlu karışımların SEM görüntüleri ve genel EDS sonuçları.....	108
Şekil 6.2. Üretilen CAS esaslı plazma sprej kaplama tozlarına ait XRD analizleri.....	110
Şekil 6.3. CAS1ve CAS2 kodlu plazma sprej kaplama tozlarına ait a, c) 50X ve 500X büyütmedeki SEM görüntüleri b, d) genel EDS analizleri....	111
Şekil 6.4. Üretilen a) CAS1 ve b) CAS2 kodlu kaplama tozlarına ait toz boyut dağılımı analizleri.....	113
Şekil 6.5. CAS1 ve CAS2 kodlu kaplamalar için kaplama tabakasının XRD analizleri.....	114
Şekil 6.6. a) CAS1 kodlu kaplamaya ait SEM görüntüleri ve b) 1, c) 2, d) 3 ve e) 4 numaralı bölgelerin noktasal EDS analizleri.....	115
Şekil 6.7. a) CAS2 kodlu kaplamaya ait SEM görüntüleri ve b) 1, c) 2, d) 3, e) 4 ve f) 5 numaralı bölgelerin noktasal EDS analizleri	116
Şekil 6.8. CAS1 kodlu kaplamanın aşınma testi sonrası makro görüntüsü	119
Şekil 6.9. a) CAS1, b) CAS2, c) CAS3 ve d) CAS4 camlarına ait diferansiyel termal analiz sonuçları	120

Şekil 6.10. a) CAS1, b) CAS2, c) CAS3, d) CAS4 kodlu camlara ait 10, 15 ve 20°/dk ısıtma hızlarında elde edilen DTA analizleri.....	122
Şekil 6.11. a) CAS1, b) CAS2, c) CAS3 ve d) CAS4 kodlu camlara ait $\ln T_p^{2^2}$ 'ye bağlı 1/ T_p grafikleri.....	125
Şekil 6.12. a) CAS1, b) CAS2, c) CAS3 ve d) CAS4 kodlu camlara ait $\ln T_g^{2^2}$ 'ye bağlı 1/ T_g grafikleri.....	127
Şekil 6.13. Farklı sıcaklıklarda a) 1 ve b) 5 saat süreyle sinterlenen CAS1 kodlu cam-seramiklere ait XRD analizleri.....	132
Şekil 6.14. Farklı sıcaklıklarda a) 1 ve b) 5 saat süreyle sinterlenen CAS2 kodlu cam-seramiklere ait XRD analizleri.....	134
Şekil 6.15. Farklı sıcaklıklarda a) 1 ve b) 5 saat süreyle sinterlenen CAS3 kodlu cam-seramiklere ait XRD analizleri.....	136
Şekil 6.16. Farklı sıcaklıklarda a) 1 ve b) 5 saat süreyle sinterlenen CAS4 kodlu cam-seramiklere ait XRD analizleri.....	137
Şekil 6.17. 1000°C'de 1 ve 5 saat süreyle sinterlenen CAS kodlu numunelerin karşılaştırmalı XRD analizleri	138
Şekil 6.18. 1200°C'de 1 ve 5 saat süreyle sinterlenen CAS kodlu numunelerin karşılaştırmalı XRD analizleri	139
Şekil 6.19. 1000°C-1200°C sıcaklık aralığında a) 1 saat, b) 3 saat ve c) 5 saat sinterlenen CAS1 kodlu cam-seramiklerin mikroyapı analizleri.....	141
Şekil 6.20. (a) 1100°C'de 5 saat sinterlenmiş CAS1 kodlu cam-seramiğin mikroyapısı, (b) 1 ve (c) 2 numaralı bölgelerin EDS analizleri.....	142
Şekil 6.21. 1000°C-1200°C sıcaklık aralığında a) 1 saat, b) 3 saat ve c) 5 saat sinterlenen CAS2 kodlu cam-seramiklerin mikroyapı analizleri.....	143
Şekil 6.22. (a) 1000°C'de 3 saat sinterlenmiş CAS3 kodlu cam-seramiğin mikroyapısı, (b) 1 ve (c) 2 numaralı bölgelerin EDS analizleri.....	144
Şekil 6.23. 1000°C-1200°C sıcaklık aralığında a) 1 saat, b) 3 saat ve c) 5 saat sinterlenen CAS3 kodlu cam-seramiklerin mikroyapı analizleri.....	146
Şekil 6.24. (a) 1050°C'de 1 saat sinterlenmiş CAS2 kodlu cam-seramiğin mikroyapısı, (b) 1, (c) 2 ve (d) 3 numaralı bölgelerin EDS analizleri.....	147

Şekil 6.25. 1000°C-1200°C sıcaklık aralığında a) 1 saat, b) 3 saat ve c) 5 saat sinterlenen CAS4 kodlu cam-seramiklerin mikroyapı analizleri.....	148
Şekil 6.26. (a) 1100°C’de 1 saat sinterlenmiş CAS4 kodlu cam-seramiğin mikroyapısı, (b) 1, (c) 2 ve (d) 3 numaralı bölgelerin EDS analizleri.....	149
Şekil 6.27. CAS kodlu cam-seramiklerin farklı sıcaklıklarda a) 1, b) 3 ve c) 5 saat süreyle sinterlenmeleri sonrasında hesaplanan yoğunluk değerlerinin karşılaştırmalı gösterimi	152
Şekil 6.28. CAS kodlu cam-seramiklerin farklı sıcaklıklarda a) 1, b) 3 ve c) 5 saat süreyle sinterlenmeleri sonrasında ölçülen mikrosertlik değerlerinin karşılaştırmalı gösterimi	155
Şekil 6.29. CAS1 kodlu cam-seramiklerin 0,5 N yük altında 10 ve 15 cm/s hızlarındaki sürtünme katsayılarının kayma mesafesine bağlı olarak değişimi.....	157
Şekil 6.30. CAS2 kodlu cam-seramiklerin 0,5 N yük altında 10 ve 15 cm/s hızlarındaki sürtünme katsayılarının kayma mesafesine bağlı olarak değişimi.....	158
Şekil 6.31. CAS3 kodlu cam-seramiklerin 0,5 N yük altında 10 ve 15 cm/s hızlarındaki sürtünme katsayılarının kayma mesafesine bağlı olarak değişimi.....	159
Şekil 6.32. CAS4 kodlu cam-seramiklerin 0,5 N yük altında 10 ve 15 cm/s hızlarındaki sürtünme katsayılarının kayma mesafesine bağlı olarak değişimi.....	160
Şekil 6.33. CAS1 kodlu cam-seramiklerin 0,5 N yük altında gerçekleştirilen aşınma deneyleri sonrası aşınma izlerinin optik mikroskop görüntüleri.....	167
Şekil 6.34. CAS2 kodlu cam-seramiklerin 0,5 N yük altında gerçekleştirilen aşınma deneyleri sonrası aşınma izlerinin optik mikroskop görüntüleri.....	168
Şekil 6.35. CAS3 kodlu cam-seramiklerin 0,5 N yük altında gerçekleştirilen aşınma deneyleri sonrası aşınma izlerinin optik mikroskop görüntüleri.....	169

Şekil 6.36. CAS4 kodlu cam-seramiklerin 0,5 N yük altında gerçekleştirilen aşınma deneyleri sonrası aşınma izlerinin optik mikroskop görüntüleri.....	170
Şekil 6.37. 1000°C’de 3 saat süreyle sinterlenen a) CAS1, b) CAS2, c) CAS3 ve d) CAS4 kodlu cam-seramiklerin 0,5 N yük ve 10 cm/s kayma hızında gerçekleştirilen aşınma testleri sonrasında elde edilen aşınma izi SEM görüntüleri	171

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Cam-seramiklerin avantajlı özellikleri	27
Tablo 2.2. Cam-seramiklerin kullanılan bazı kombinasyonları.....	28
Tablo 2.3. Cam-seramiklerde mikroyapı-özellik ilişkileri.....	35
Tablo 2.4. Camlar ve cam-seramiklerin sertlik değerleri	37
Tablo 2.5. Cam, cam-seramik ve geleneksel seramiklerin yoğunlukları.....	38
Tablo 2.6. Bioverit® cam-seramiklerinin (%ağ.) kompozisyon aralığı	46
Tablo 2.7. Bazı doğal ve yapay kemiklerin mekanik özellikleri	46
Tablo 4.1. Plazma sprej kaplamaların uygulama alanları	77
Tablo 5.1. Hazırlanan CAS karışımlarının kompozisyonu.....	83
Tablo 5.2. Tavuk yumurtası kabuğunun kimyasal analizi	83
Tablo 5.3. Mermer tozunun kimyasal analizi	84
Tablo 5.4. Deneylerde kullanılan zeolitin kimyasal analizi.....	84
Tablo 5.5. Nevşehir yöresinden temin edilen pomza kayacının kimyasal analizi.	85
Tablo 5.6. Kullanılan AISI 304 paslanmaz çeliğinin nominal bileşimi.....	85
Tablo 5.7. METCO 43F-NS ara bağlayıcı tozunun kimyasal bileşimi.....	86
Tablo 5.8. CAS tozlarının plazma sprej kaplama parametreleri.....	92
Tablo 6.1. CAS esaslı kaplamaların mikrosertlik değerleri.....	118
Tablo 6.2. CAS kodlu bileşimlere ait camsı geçiş (T_g) ve kristallenme (T_p) sıcaklıkları	122
Tablo 6.3. CAS kodlu camların farklı ısıtma hızlarında ölçülen camsı geçiş (T_g) ve kristallenme (T_p) sıcaklıkları	124
Tablo 6.4. CAS kodlu camlara ait DTA analizlerinden belirlenen, aktivasyon enerjisi, viskoz akış aktivasyon enerjisi, avrami parametreleri ve kristallenme mekanizmaları	129
Tablo 6.5. CAS cam-seramiklerin yoğunluk değerleri	151
Tablo 6.6. CAS cam-seramiklerin ölçülen mikrosertlik değerleri.....	154

Tablo 6.7. CAS kodlu cam-seramiklerin ortalama sürtünme katsayısı değerleri.....	162
Tablo 6.8. CAS kodlu cam-seramiklerin hesaplanan spesifik aşınma hızları	164

ÖZET

Anahtar kelimeler: CAS, plazma sprej kaplama, cam-seramik, mekanik özellikler

Mevcut çalışmada, doğal hammaddelerden ve atık malzemelerden CaO-Al₂O₃-SiO₂ (CAS) esaslı termal sprej kaplama tozu üretilmesi ve elde edilen CAS esaslı kaplamaların mekanik ve yapısal özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda yumurta kabuğu, mermer tozu, zeolit, pomza ve saf alümina tozu ağırlık % 57,5 SiO₂, 27,5 CaO, 15 Al₂O₃ CAS stokiometrik bileşimini sağlamak için kullanılmıştır. Hassas olarak tartımları yapılan karışımlar 250 devir/dk hızda 6 saat süreyle ortamda homojenizasyona tabi tutulmuş ve ardından 24 saat süreyle etüvde kurutulmuştur. Etüvden alınan CAS karışımları alümina potalar içerisinde 1450°C'de 2,5 saat süreyle ergitilmiş ve sonrasında grafit kalıba dökülerek şekillendirilmiştir. Kırma-öğütme-eleme işlemleri sonrasında elde edilen 45-125 µm boyutlarındaki CAS esaslı kaplama tozları AISI 304 çelikler üzerine plazma sprej tekniği ile kaplanmıştır.

CAS esaslı kaplamaların karakterizasyonunda porozite miktarının istenen seviyenin üzerinde tespit edilmesi ve kaplama parametrelerinin kaplama sisteminden kaynaklanan problemler nedeni ile optimize edilememesi üzerine; tez çalışması, üretilen CAS tozlarının tek eksenli hidrolik pres yardımı ile şekillendirilip sinter CAS cam-seramiklerin üretimi ve karakterizasyonu şeklinde yönelmiştir. Bu amaçla elek altı CAS cam tozların (< 45µm) preslenmesiyle üretilen peletler DTA analizlerinden faydalanılarak 1000-1270°C sıcaklık aralığında 1, 3 ve 5 saat süreyle sinterlenerek CAS kodlu cam-seramikler üretilmiştir. Gerçekleştirilen XRD analizlerinde üretilen CAS kodlu cam-seramiklerin anortit, wollastonit ve pseudowollastonit fazlarından oluştuğu belirlenmiştir.

Kinetik çalışmalarda CAS kodlu camlar için kristallenme ve viskoz akış aktivasyon enerjilerinin sırasıyla 300,401 - 346,03 kJ.mol⁻¹ ve 395,69 - 436,41 kJ.mol⁻¹ aralıklarında değiştiği hesaplanmıştır. CAS kodlu cam-seramikler için ölçülen sertlik değerleri ise sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı olarak 872-1105 HV_{0.05} değerleri arasında değişim göstermektedir. Aşınma deneylerinde spesifik aşınma hızının 10⁻⁷ mm³/Nm mertebelerinde gerçekleştiği ve CAS esaslı cam-seramikler için temel aşınma mekanizmasının abrasif aşınma olduğu ve ayrıca bazı bölgesel delaminasyon aşınmalarının da yapıda mevcut olduğu tespit edilmiştir.

PRODUCTION OF CaO-Al₂O₃-SiO₂ (CAS) BASED THERMAL SPRAY COATING POWDER AND CHARACTERIZATION OF PRODUCED COATINGS

SUMMARY

Keywords: CAS, plasma spray coating, glass-ceramic, mechanical properties

In this study, it was aimed to produce CaO-Al₂O₃-SiO₂ (CAS) based thermal spray coating powder from natural raw materials and waste materials and to investigate mechanical and structural properties of the produced CAS-based coatings. For this purpose, eggshell, marble dust, zeolite, pumice and pure alumina were used to prepare stoichiometric CAS compositions that contain %57,5 SiO₂, %27,5 CaO, and %15 Al₂O₃ by weight. The precisely weighed mixtures were mixed by wet ball milling at 250 rpm for 6 h and then dried at 100°C for 24 h. After drying process the powder mixtures was put into alumina crucibles and melted at 1450°C for 2,5 hours and then poured into a graphite mould. CAS-based coating powders with size of 45-125 µm obtained after crush grinding sieving processes, coated on AISI 304 steel by plasma spray technique.

Because of the fact that the porosity is high in CAS-based coatings and the coating parameters can not be optimized due to coating system problems, this study has been changed to the production and characterization of sinter glass-ceramics by shaping the CAS powders (<45 µm) with a uniaxial hydraulic press and then sintering at various times and temperatures. For this purpose, produced CAS compacts sintered for 1, 3 and 5 hours at 1000-1270°C using DTA results. From the XRD results, anorthite, wollastonite and pseudowollastonite phases formed in CAS-based glass-ceramic bodies.

It was determined that the crystallization and viscous flow activation energies of the CAS glasses varied between 300,401 - 346,03 kJ.mol⁻¹ and 395,69 - 436,41 kJ.mol⁻¹, respectively. The calculated hardness values for CAS-based glass ceramics were changing between 872-1105 HV_{0.05} depending on sintering temperature and time. It has been found that the specific wear rate is about 10⁻⁷ mm³/Nm in wear tests and the main wear mechanism for CAS-based glass-ceramics is abrasive wear, with some local delamination wear.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Termal sprej kaplama teknolojisi; metalik, seramik, sermet ve bazı polimerik malzemelerin; toz, tel ya da çubuk formunda, ergime noktalarının yakınına ya da üzerine ısıtıldığı üfleç ya da tabancaya beslenmesini içeren bir grup prosesler için genel bir terimdir. Termal sprej prosesinin en önemli avantajı çok geniş yelpazedeki malzemelerin kaplama yapmak için kullanılabilir olmasıdır. Hemen hemen parçalanmadan (ya da süblime olmadan) eriyen her malzeme bu süreçte kaplama tozu olarak kullanılabilir [1]. Termal sprej yöntemlerinin çeşitli özellikteki kaplamaların gerçekleştirilmesi amacıyla farklı yöntemleri geliştirilmiştir. Sıcaklık, partikül hızı, kullanılan gaz gibi kaplama tabakasının özelliklerini etkileyecek parametrelerin değiştiği bu yöntemler; alev sprej, yüksek hızlı oksijen-yakıt (HVOF), plazma sprej, elektrik ark sprej vb. yöntemlerdir [2].

Bu yöntemlerden plazma sprej, plazma olarak bilinen aşırı ısıtılmış gazı temel almaktadır. Bu teknikte genellikle argon bazen ise azot, hidrojen ya da helyumu içeren gaz karışımı bir tungsten katot ve su soğutmalı bakır bir anot arasından geçirilir ve bu iki elektrot arasında yüksek frekanslı deşarj ile bir elektrik ark başlatılır. Ark, gazı iyonize ederek yüksek basınçlı plazma gazı oluşturur. Gaz sıcaklığındaki 30.000°C'lere varabilen artış nedeniyle, gaz hacmi genişler ve üfleçten çıktığı andaki basıncı ve hızı artar. Tozlar taşıyıcı gaz ile tabancaya getirilir ve yüksek hız ve sıcaklıkta plazma jeti ile ısıtılarak altlığa yönlendirilir [3]. Bu yöntemin en önemli avantajı ulaşılan yüksek sıcaklıklar nedeni ile yüksek ergime sıcaklığına sahip seramikler, refrakter malzemeler gibi malzemelerin kaplama işlemlerinde kullanılabilmesine olanak sağlamasıdır [4]. Termal sprej teknikleri arasında, plazma sprej kaplama tekniği ulaşılan yüksek sıcaklıklar nedeniyle cam tozlarının altlıklar üzerine kaplanması hususunda en uygun yöntemdir. Bununla birlikte camların plazma sprejle kaplama uygulamalarına biyomedikal gibi bazı

alanların dışında çok az rastlanılmaktadır. Bu tür uygulamalarda kaplamalara, kaplama sonrasında özellikle cam-cam seramik dönüşümü ile özelliklerin iyileştirilmesi için ısıtım işlemi uygulamak bir gereklilik olmakla birlikte, ısıtım işlem sıcaklıkları geleneksel pişirme proseslerinden daha düşük olmakta ve bu sayede termal genleşme uyumsuzluğu nispeten önemsiz hale gelmektedir [5,6]. Son yıllarda cam-seramiklerin metaller üzerine kaplanması, katı-oksit yakıt pilleri, termal bariyer kaplamalar gibi çeşitli uygulamalarda ilgi çekici bir hale gelmiştir. Cam-seramikler kristalin seramiklerin üstün özelliklerini, camın kolay imal edilebilirliği ile birleştirmektedir. Bahsedilen uygulamalar için cam-seramiklerin temel avantajları, üretilen kaplamaların refrakter davranışları, üstün mekanik özellikleri, metallerle iyi bağlanma özellikleri ve farklı özelliklerin elde edilebilmesi için geniş bir kimyasal kompozisyonun kullanılabilirliğinin kolaylığıdır [7].

Cam-seramikler kristallenmeye uygun camların kontrollü kristalizasyonu ile üretilen çok kristalli malzemelerdir. Bu doğrultuda, sadece belirli cam kompozisyonları cam seramik hammaddesi olarak uygun olmaktadır ki örneğin sıradan bir pencere camı gibi camlar çok kararlıdır ve kristalleştirilmesi zor iken; diğerleri de kontrol edilmesi mümkün olmadan çok kolay bir şekilde kristallenerek arzu edilmeyen mikroyapılar ile sonuçlanabilmektedir. Ayrıca, ısıtım işlemi de kabul edilebilir ve tekrarlanabilir bir ürün elde edilmesinde kritik bir öneme sahiptir [8-10]. Elde edilen cam seramikler genellikle tamamen kristalin değildir ve sıklıkla hacimce %50 ila %95 oranında kristalin geri kalanı ise cam kalıntılarıdır. Bir ya da birden fazla kristalin faz ısıtım işlemi sonucunda yapıda oluşabilmektedir [11]. Genel olarak cam seramikler metaller ve çeşitli polimerlerden üstün olarak, elverişli kimyasal, termal, dielektrik ve biyolojik özellikler gösterirler. Ayrıca ürettikleri camlara kıyasla daha üstün sertlik, tokluk ve darbe direncine sahiptirler. [10]. Bu özellikleriyle cam-seramikler, ticari olarak teleskop aynaları, füze burun konileri, cam-seramik zırhlar gibi çeşitli ileri teknoloji uygulama alanlarına sahiptir [12,13].

$\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (CAS) sistemi yüksek refrakterlik, optik ve mekanik özelliklerinden dolayı endüstrinin birçok alanında kullanıma sahip olan temel silikat sistemlerinden birisidir [14]. Kalsiyum alüminosilikat (CAS) üçlü sistemindeki

camlar, yüksek refrakter doğası, mükemmel optik ve mekanik özellikleri ile ticari uygulamalarda büyük öneme sahiptir [15]. CAS sistemindeki camlar, uygun ısı işlem koşullarında kristallendirilerek cam-seramiğe dönüştürülmektedir [11]. CAS sistemi cam-seramikleri belirlenen kompozisyonlarda saf hammaddelerden üretilebildiği gibi atık ve doğal hammaddeler kullanılarakta üretilebilmesi mümkün olmaktadır [4].

Plazma sprej kaplamalar ile ilgili kapsamlı çalışmalar yapılmış olmakla birlikte; CAS sistemi camlarının plazma sprej tekniği ile kaplama uygulamalarına ait çalışmalar sınırlı sayıda kalmıştır. Bununla birlikte literatürde CAS sisteminde hazırlanan cam fritlerinin öğütme-eleme işlemleriyle plazma sprej kaplama işlemi için uygun boyutlara getirilerek seramik altlıklara başarıyla uygulandığı çalışmalar mevcuttur. Amorf yapıda elde edilen CAS esaslı kaplamalar uygun ısı işlem şartlarında cam-seramiğe dönüştürülebilmektedir [5].

Pomza, % 60-75 SiO₂, % 13-17 Al₂O₃, % 1-3 Fe₂O₃, % 1-2 CaO, % 7-8 Na₂O-K₂O ve düşük oranda TiO₂ ve SO₃ içeriğine sahip, açık renkli doğal süngerimsi yapıda volkanik kökenli bir kayadır [16]. Dünyada 50'den fazla ülke pomza üretimi gerçekleştirmektedir [17]. MTA Genel Müdürlüğü tarafından yapılan araştırmalara göre Türkiye'de toplam 2,6 milyar m³ civarında pomza rezervi bulunmakta olup, bu değer dünya pomza rezervinin 1/7'sine yakındır [18,19]. Pomza, inşaat sektöründe hafif beton agregası, tekstil sektöründe kot taşlama malzemesi, tarım sektöründe su tutucu olarak ve kimya sektöründe temizlik ve deterjan ürünlerine katkı, diş macunlarında ise parlatma keki olarak yaygın kullanım alanına sahiptir. Bu alanların dışında yüksek SiO₂ ve Al₂O₃ yüzdesiyle cam sanayinde de kullanımı mevcuttur [20].

Zeolitler kristal yapıda hidrasyona uğramış alümina silikatlardır. Milyonlarca yıl evvel, volkanların patlaması ile ortaya çıkan kül ve lavların, göl veya deniz suları ile kimyasal reaksiyona girmesi sonucu oluşmuşlardır. Yüksek oranda SiO₂ ve Al₂O₃ içeriğine sahip olan zeolitlerin tüketimi yılda 750.000 ton olup, bu tüketimin %70'inin deterjanlarda, %10'unun katalizör ve adsorban üretiminde, %8'inin

desikan üretiminde ve kalan %8'ininde diğer alanlarda olduğu belirtilmektedir. Doğal zeolit kaynakları bakımından Türkiye'nin dünya zeolit rezervinin %40'ına sahip olduğu tahmin edilmektedir [21].

Dünya çapında yıllık tavuk yumurtası kabuğu üretimi yaklaşık 250.000 ton mertebelerinde olup; tavuk yumurtası kabuğu %95 oranında kalsiyum karbonattan meydana gelmektedir. Üretilen yumurta kabuklarının büyük çoğunluğu ise herhangi bir işleme tabi tutulmadan katı atık sahalarında ortadan kaldırılmaktadır [22]. İşlem görmemiş hali ile çevreye ve insan sağlığına olumsuz yönde etkisi olacak yumurta kabuklarının cam-seramik üretiminde kullanılması mümkün olabilmektedir [23].

Mermer saf kireç taşının dönüşümü ile oluşan metamorfik bir kayadır. Dünya mermer rezervi yaklaşık olarak 15 milyar m³ olup, ülkemiz 5,2 milyar m³ büyüklüğünde rezerve sahiptir [24]. Bununla birlikte ülkemizde işlenen mermerlerin yaklaşık %30'u üretim atığı olarak ortaya çıkmaktadır. Yıllık olarak yaklaşık 2.800.000 ton mermer bloğu işlendiği düşünüldüğü zaman, 660.000 ton mermer tozunun değerlendirilmeden ayrılması ve bu atıkların çevresel ve ekonomik açıdan sorunlara yol açması söz konusudur. Kimyasal bileşiminin %50'sinden fazlasının CaO'dan oluşan mermer tozlarının bu haliyle endüstrinin birçok alanında kullanımı mümkün olmaktadır [25].

Son yıllarda yakma fırınları uçucu külleri, çelik uçucu külleri, termik santral uçucu külleri vb. endüstriyel atık malzemelerden ve evsel atıklardan cam ve cam-seramiklerin üretimi atık malzemelerin çevre için daha güvenli hale getirilmesinde büyük önem arz etmektedir. Atıkların cam-seramik üretimiyle geri dönüştürülmesi, atıkların hacminin azaltılması ve ağır metallerin etkisizleştirilmesi için oldukça etkili bir yöntemdir [26].

Mevcut çalışmada, ülkemizde yüksek oranda rezervi bulunan pomza ve zeolit doğal hammaddelerinin silika ve alümina kaynağı olarak CAS esaslı kaplama tozlarının, kaplamaların ve cam-seramiklerin üretiminde değerlendirilmesi ile bu hammaddelere yeni ve katma değeri yüksek uygulama alanları kazandırılması mümkün olmaktadır.

Çalışmada, CaO kaynağı olarak mermer tozunun yanı sıra ikincil atık olarak tavuk yumurtası kabuğunun da kullanılması ile mümkün olduğunca az mertebede saf ve doğal hammadde sarfiyatı sağlanarak korozyon ve aşınmaya dayanıklı CAS esaslı kaplamaların ve sonrasında sinterleme yoluyla cam-seramiklerin üretimi gerçekleştirilmiştir. Mevcut çalışmadan elde edilecek sonuçlar, sürdürülebilir atıkların ve doğal hammaddelerin, katma değeri yüksek ürünler olan termal spreycaplamalar ve doğal hammaddelerin, katma değeri yüksek ürünler olan termal spreycaplamaların üretiminde, CAS esaslı cam ve cam-seramik kaplamaların geliştirilmesinde ve sinter cam-seramiklerin üretilmesinde etkin bir rol oynayacaktır.

Mevcut çalışmada, 2. bölümde cam ve cam-seramikler tanıtılırken, 3. bölümde CAS cam-seramik sistemi detaylandırılmış olup, 4. bölümde ise termal spreycaplamateknikleri açıklanmıştır. Çalışmanın 5. bölümünde CAS esaslı termal spreycaplamatozlarını, kaplamaları ve cam-seramikleri üretmek için gerçekleştirilen deneysel çalışmalar, 6. bölümde üretilen kaplamaların, plazma spreycaplamayöntemiyle gerçekleştirilen kaplamaların ve sonrasında pres-sinter yöntemi ile üretilen cam-seramiklerin karakterizasyonu sonucu bulunan sonuçlar ve literatür çalışmaları ile irdelenmesi yer almaktadır. 7. bölümde gerçekleştirilen genel sonuçlar ve öneriler ile tez çalışması tamamlanmıştır.

BÖLÜM 2. CAMLAR ve CAM-SERAMİKLER

2.1. Camın Tanımı

Yaygın ve temelde doğru bir kavram olarak cam; akma kabiliyetini kaybetmiş bir sıvı ya da diğer bir ifadeyle aşırı soğutulmuş sıvı olarak tanımlanmaktadır [10]. Geçmişten günümüze kadar cam için çeşitli tanımlamalar ortaya konulmuş olsa da, ASTM (American Society for Testing and Materials) tarafından cam, “kristallenme olmaksızın rijit koşullara soğutulmuş inorganik ergime ürünü” olarak belirtilmiş ve camla ilgili resmi bir tanımlama yapılmıştır. Bununla birlikte belirtilen tanım günümüz koşullarında camı genel olarak ele aldığımızda yetersiz kalmaktadır. Çünkü cam bilimindeki gelişmeler ile beraber bugün ergitme işlemi olmaksızın farklı yöntemler ile de cam elde etmek mümkün olabildiği gibi, gliserol gibi birçok organik maddenin de camsı yapıda soğutulabileceği anlaşılmıştır [11,27]. Farklı cam oluşum yöntemlerini ve sistemlerini göz önünde bulunduran ABD Araştırma Konseyi (US Research Council), daha geniş kapsamlı bir betimleme olarak camı, cam dönüşümü–glass transition–gösteren X-ışını analizine göre amorf bir madde” olarak tarif etmiştir [27].

2.2. Camın Tarihçesi

Camla ilgili bütün kaynaklarda, camın bir rastlantı sonucu bulunduğu söylenir. Bunlar arasında, Romanyalı tarihçi Elder Pliny tarafından nakledilen öykü ise en yaygın olanıdır. Pliny’ye göre bir ticaret gemisindekiler kıyıya çıkarlar ve nehir kenarında bir ateş yakarlar. Ertesi gün yaktıkları ateşin külleri arasında parlak saydam cam parçaları bulurlar. Bu öykünün gerçek olup olmadığı bilinmemekle birlikte, akla yatkın bir olay olduğu açıktır. Bununla birlikte odun ateşinin camlaşmayı sağlayacak ısılara ulaşip ulaşamayacağı da merak konusu olmuştur.

Fakat sonradan gerçekleştirilen deneyler neticesinde malzeme eğer uygun düzenlenmişse camlaşmayı sağlayabilecek ısıya ulaşabildiği kanıtlanmıştır.

Cam insanlar tarafından yapay olarak üretilmeden önce de her zaman doğal olarak bulunmaktaydı. Örneğin obsidiyen adı verilen malzeme gerçekte doğal bir camdır ve çeşitli dönemlerde, farklı şekillerde biçimlendirilmiştir. Bu açıdan bakılacak olduğunda, camcılık ürünlerinin, bugünkü kabul edilen işlevlerinden çok daha önce silah olarak; bir bıçak ucu, mızrak ucu ya da bir balta ucu olarak kullanılması bir camcılık örneği olarak kabul edilmelidir [11, 27-29]. Şekil 2.1.'de obsidiyen kayacına ait resim görülmektedir.



Şekil 2.1. Obsidiyen [30].

Cam insanoğlunun keşfedip ürettiği en eski yapay malzemelerden biri olmakla birlikte camın ilk kez ne zaman kullanıldığı ile ilgili çelişkili iddialar bulunmaktadır. Bununla birlikte ilk doğal camın çok öncelerde işlendiği, insan üretimi ilk camın ise milattan önce 3000-4500 yılları arasında Anadolu, Mezopotamya, Mısır ve İran'da yapılmış olabileceği belirtilmektedir.

Günümüze kadar yapılan arkeolojik çalışmalarda, en eski cam kalıntıları daha çok Mısır'da bulunmuştur ve bunlardan en eskilerinin yaklaşık 4000 yıl önce yapıldığı tahmin edilmektedir. Bugüne kadar gelebilen sağlam kanıtlara dayanılarak daha çok Mısır ve Mezopotamya'da kurumlaşmış bir camcılıktan söz edilebilmektedir. Bu dönemlerde ısı kaynağı olarak odun kullanıldığı öne sürülmektedir. Özellikle reçineli

ağaçların bugün bile ilkel tekniklerle cam üretimi yapan atölyelerde kullanımı mevcuttur.

Cam ile ilgili ilk örnekler milattan önce yaklaşık 3000 yıllarından kalmaz ve yalnızca cam olarak yapılmış, camsı, seramik olmayan örnekler olması bakımından dikkat çekicidir. Eski cam teknolojisinde, henüz sıcak biçimlendirme aşamasına gelinmeden önce, potada cam blokları halinde parçaların hazırlandığı ve bunların kırılması sonrasında, değişik işlemlerle çeşitli ürünlerin elde edildiği ileri sürülmektedir. Doğada hazır olarak bulunan cam bloklarının da kırılıp işlenerek biçimlendirildiği düşünülürse, önceleri blok elde etmek öncelikli amaç olarak benimsenmiş olabilir.

Bu ilk teknik aşamadan sonra, o günün cam sanatçıları cam tekniğine daha uygun biçimlendirme yolları aramıştır. Bu nedenle öncelikle en kolay ve yakın ürünler hedef alınmıştır. İnsanlar tarafından gerçekleştirilen ilk camcılık örnekleri dekoratif amaçlarla kullanılmış olup; bunlar daha çok boncuk şeklindeki küçük boyutlu cam ürünlerdir. Mısır'ın en gelişmiş döneminden (18. Firavunlar Dönemi M.Ö. 1570-1370), günümüze çarpıcı güzellikte cam eserler kalmıştır [11, 27, 29]. Şekil 2.2.'de Antik Mısır dönemine ait cam kase görülmektedir.



Şekil 2.2. Antik Mısır dönemine ait cam [31].

Mısır'dan sonra cam, Roma İmparatorluğu döneminde Avrupa'ya da yayılmış ve cam üretimi artmıştır. Cam işçiliğinin gelişmesinde M.Ö. 1. yy.'da camın üfleme çubuğu ile şekillendirilmesinin keşfi önemli bir rol oynamıştır. İlk düz cam da Roma

döneminde üretilmiştir. Roma İmparatorluğu'nun çöküşü, Avrupa'da cam ustalarını birbirinden koparmış bu da yerel yeni teknolojilerin gelişmesi ile sonuçlanmıştır. Alkali kaynağı olarak kullanılan deniz bitkilerinin külleri yerine, Orta Avrupa'da daha çok potasyum içeren odun külleri kullanılmaya başlanmıştır.

Roma sonrası dönemde Bizans'da cam üretimi ile ilgili net bilgiler olmamakla birlikte, Doğu'da 10. yy.'a kadar İskenderiye camcılığın merkezi olmuştur. Bunu daha sonra 15. yy.'a kadar Şam devam ettirmiştir. 1402 yılında Timur'un şehri alıp yakmasından sonra, bütün zanaatkârları Semerkant'a götürmüştür. Ayrıca İslamiyet'ten sonra camcılık İran'da da gelişmiştir.

Avrupa'da ise özellikle Venedik 11. yy.'dan sonra camcılığın merkezi olmuştur. Buna sebep olarak, İstanbul'un 1202 yılında Haçlılar tarafından işgali üzerine buradaki ustaların Venedik'e gitmiş olmasının rolü olabileceği belirtilmektedir. 16. yy.'dan sonra Venedik Camcılığı bütün dünyaya yayılmış ve orta ve kuzey Avrupa'nın Antwerp, Köln, Bohemya, Londra gibi önemli şehirleri camcılık merkezi haline gelmişlerdir [11,27]. Şekil 2.3.'de 16.yy ait Venedik cam sanatı örneği görülmektedir.

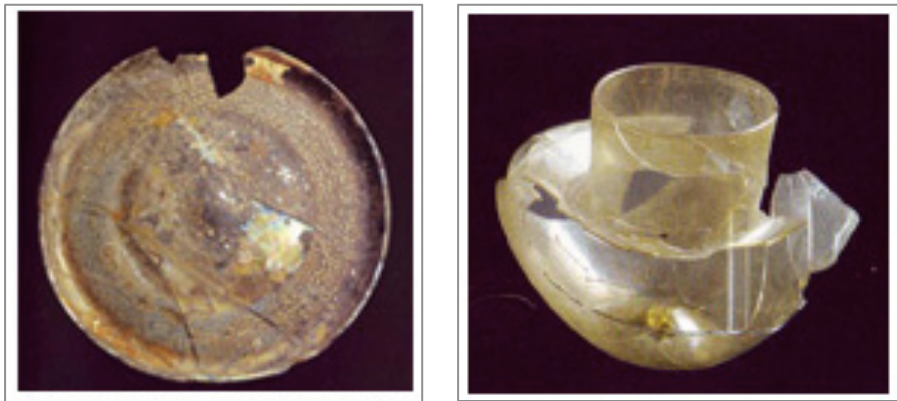


Şekil 2.3. 16. yy. dönemi Venedik cam sanatı [32].

Sanayi çağının başlaması ile cam üretim teknolojisinin gelişimi de büyük oranda hız kazanmıştır. 18 yy.'ın sonlarında Avrupa'da karbonize maden suyu üretiminin artmasına bağlı olarak şişe talebi artmış ve ağaç kalıpların kullanılması ile şişe üretimi yaygınlaşmıştır. 1825 yılında ise camın presleme yöntemi ile üretimi geliştirilmiştir. Camcılığın Avrupa'ya yayılması cam teknolojisini geliştirmiş, bileşim ve dekor tekniği yönünden önemli gelişmeler gerçekleştirilmiştir [11, 27].

Artan cam ihtiyacının karşılanmasında en önemli rolü cam fırını teknolojisinin gelişimi oynamıştır. Sırası ile 1863 yılında Siemens rejeneratif fırınının, 1870'de Beivs soğutma fırınının ve 1873'de Siemens tank fırınının gelişimi cam üretiminin artmasına olanak sağlamıştır. 1820-1920 dönemi cam üretiminin günümüz teknolojisinin temellerinin atıldığı dönem olarak düşünülmektedir. Bu dönemde önce yarı-otomatik sonra tam-otomatik mekanize üretime geçilmiştir. Cam levha üretiminde büyük gelişme 20. yy. başlarında uygulanan yeni teknolojilerle gerçekleşmiş, nitelik ve nicelik olarak daha üstün levha camlar elde edilmiştir [11,27].

Türklerin camı kullanması Anadolu Selçukluları zamanından itibaren başlamıştır. Selçuklu dönemi ile ilgili en önemli buluntu, Beyşehir gölü kenarında Selçuklu Sultanı I. Alaattin Keykubad'ın yaptırdığı Kubadabad Sarayı kalıntılarında bulunan kitabeli, koyu bal renginde bir tabak ve bol miktarda bulunan renkli pencere camlarıdır [11]. Şekil 2.4.'de Anadolu Selçuklu dönemine ait cam örnekleri görülmektedir.



Şekil 2.4. Anadolu Selçuklu Dönemi'ne ait Konya Karatay Müzesi'nde sergilenen a) yazılı cam tabak, b) kandil [33].

Osmanlı Dönemi'ne gelindiğinde ise 16. yy. Türk Cam Sanatı'nın parlak bir dönemidir. Bu yüzyılda Avrupa'da da cam sanatı gelişme göstermiştir. Özellikle Venedik civarında Murano'da yapılan camlar çok beğenilmiş, Türk sanatçıları bu örneklerden esinlenerek birçok ürün ortaya koymuşlardır. Avrupa'da Osmanlı piyasası için Türk beğenisine uygun olarak yapılan eserler "Türk Camı" diye adlandırılmıştır. 17. ve 18. yy. sonuna kadar Osmanlı'larda özellikle İstanbul'da camcı esnafınca bir takım loncaların kurulduğu cam imalathaneleri bulunmaktaydı [35].

Osmanlı İmparatorluğu'nda camcılıkla ilgili olarak bilinen dönem olan 19. yy.'da İstanbul'da çok orijinal ve yerel özellikte cam eşya yapan atölyelerin varlığı görülmektedir. Bunlardan birincisi Boğaziçi'nin Anadolu kıyısındaki Beykoz civarında, bir Mevlevi dervişi olan Mehmet Dede tarafından kurulmuştur. Bu imalathanede fincan, sürahi, vazo, reçellik, gülabdan ve üzeri yıldızlı nakışlarla süslenmiş beyaz süt rengi veya saydam olmayan mavi renkte bir cam hamurundan yapılmış eşyalar üretilmiştir. Adını ilk yapıldıkları yerden alan bu ürünler Beykoz camları olarak anılmaktadır [34]. Bu dönemdeki diğer bir girişim ise 1899 yılında Paşabahçe'de Saul Modiano adındaki bir İtalyan tarafından kurulan ve 1902'de 500 kişi çalıştırdığı belirtilen fabrikadır. Ülkemizde cam sanayiinin Cumhuriyet dönemindeki başlangıcı 14 Ağustos 1934 tarihinde ilk cam üretim tesisinin temelini Beykoz Paşabahçe'de atılması sonrasında Paşabahçe Fabrikası'nın 400 çalışanı ile 1935 yılında ilk ürününü vermesi ile hayata geçmiştir. 15 Eylül 1935 yılında Türkiye Şişe ve Cam Fabrikası olarak tescillenen Paşabahçe Fabrikası gerçekleştirdiği önemli gelişmelerle birlikte şişe, züccaciye ve süs eşyası yapımında önemli ilerlemeler sağlayarak günümüzde ülkemizin cam ihtiyacını büyük ölçüde karşılar duruma gelmiştir [35].

2.3. Cam Oluşum İlkeleri

İnsanlar tarafından kullanılan en eski camlar tabiatta doğal olarak bulunmaktaydı ve obsidiyen gibi doğal camlara kolaylıkla keskin kenarlar verilmesi, bu camların bıçak, ok uçları ve diğer kesici aletlerde kullanımına olanak sağlamıştır. Doğal olarak

meydana gelen camlar, erimiş kayaların veya lavların soğuması sonucu oluşmuş olup; ana bileşeni silika olan çeşitli bileşenlere sahiptir. 1900'lü yılların öncesine kadar çok az sayıda silikatsız camların mevcudiyeti bilinir durumdaydı.

Sonraları bazı malzemelerin cam olarak oluşurken neden diğerlerinin oluşmadığına dair ilk teoriler geliştirilmiş ve bu teoriler ağırlıklı olarak silikat ergiyiklerinin davranışı ve silikat kristallerinin yapısı gibi o zamana kadar var olan bilgilere dayalı olmuştur. Bu teoriler, belirli ergiyiklerin kendine özgü özelliklerinin bu malzemelerde cam oluşumuna yol açtığı ve bu özelliklerin eksikliğinin ise diğer malzemelerden cam oluşumunu engellediği üzerine varsayımlardır. Bu teoriler genel olarak "Cam Oluşumunun Yapısal Teorileri" başlığında gruplanmıştır [36].

Son yıllarda ise çok sayıda silikat olmayan camların mevcudiyeti bilinmektedir. Gerçekten de günümüzde polimer ve metaller rahatlıkla cam formunda elde edilebilmektedir. Cam oluşum teorileri artık, neden belirli bir malzeme cam oluşturur sorusundan daha çok bu malzemeyi cam formunda yapmak için ne yapılmalı sorusuna hitap etmektedir. Verilen önemin, malzeme seçimi ile cam oluşumunun kontrolünden, cam oluşumunun proses sırasındaki değişikliklerle kontrolüne doğru değiştiğinden dolayı, kinetiğin önemi ortaya çıkmaktadır. Sonuç olarak, yeni bir yaklaşım olan "Cam Oluşumunun Kinetik Teorileri" büyük ölçüde daha evvelki yapısal teorilerin yerini almıştır [36].

2.3.1. Cam oluşumunun yapısal teorileri

Belki de cam oluşumu ile ilgili en erken ve en basit teori Goldschmidt'in gözlemleri üzerinedir. Goldschmidt, R_nO_m genel formülündeki camların, katyonun iyonik yarıçapının (R), oksijen iyonu yarıçapına oranı 0,2 ile 0,4 değerleri arasındaysa daha kolay oluştuğunu belirtmiştir.

Bu aralıktaki yarıçap oranları, tetrahedra formunda 4 oksijen iyonu tarafından çevrelenmiş katyonlar üretme eğiliminde olduğundan, Goldschmidt sadece tetrahedral düzenli katyonlar içeren ergiyiklerin soğuma zarfında cam oluşturduğuna

inanmıştır. Bu görüş sadece deneylere dayalı olmakla birlikte, neden tetrahedral düzenin cam oluşumu için bu kadar elverişli olduğu ile ilgili bir açıklama girişiminde bulunmamıştır [36].

Birkaç yıl sonra, Zachariasen, Goldschmidt'in fikirlerini geliştirdiğine dair bir bildiri yayımlayarak neden belirli koordinasyon sayılarının cam oluşumuna elverişli olabileceğine dair açıklamalar gerçekleştirmiştir. İfadeler sadece cam oluşumunu açıklamaya yönelik olsa da, bu bildiri cam yapıları için günümüzde en yaygın olarak kullanılan bir temel ve muhtemelen inorganik cam literatüründe sıkça atıfta bulunulan bir bildiri olmuştur.

Temelde, Zachariasen ergime ve soğuma sonrası yeniden kristallenmenin yerine hemen camları oluşturan silikat kristallerinin, sıkı paket yapıların aksine bir şebeke ya da ağ diyebileceğimiz yapılara sahip olduğuna dikkat çekmiştir. Bu şebekeler tıpkı kristallere karşılık gelen, bütün 4 köşelerine tetrahedra bağlı oluşmakta, fakat bu şebekeler kristallerdeki gibi periyodik ve simetrik değildir. Bu şebekeler her üç boyutta uzanmaktadır ve her yönde ortalama davranış aynıdır. Zachariasen, böyle şebekeleri oluşturma kabiliyetinin, cam oluşumu için temel koşulları sağladığını ileri sürmüştür [36].

Zachariasen cam oluşumu için camsı bir şebekenin oluşumunun gerekliliğini saptadıktan sonra, böyle bir şebeke üretebilecek gerekli yapısal düzenlemeleri göz önünde bulundurmıştır. İlk olarak, hiçbir oksijen atomunun ikiden fazla şebeke kationuna bağlı olamayacağını ileri sürmüştür. Oksijen kationları için yüksek koordinasyon sayıları, periyodik olmayan bir ağ için gerekli olan; kation-oksijen-kation bağ açılarındaki çeşitliliği önler. Zachariasen ayrıca, sadece camların, her bir trigonal-üçgensel (B_2O_3) ya da tetrahedral (silikatlar, GeO_2 , P_2O_5) koordinasyonunda ağ kationları içerdiğini ve ağ kationunu çevreleyen oksijen atomlarının sayısının özellikler 3 ya da 4 olması gerektiğini belirtmiştir. Zachariasen açıkça bu gerekliliğin sadece deneysel ve ağ kationunun 3 ya da 4 olmadığı hiçbir camın mevcut olarak bilinmediği gibi bilgi yetersizliklerini temel alarak açıklamıştır. Kationların mümkün olduğu kadar birbirinden uzak olarak yerleştirildiği şebeke oluşumunda ise

oksijen polihedraları birbirleri ile sadece köşelerden bağlı olmalıdır, kenar ve yüzeylerini paylaşmamalıdır. Son olarak ise eğer en azından her bir oksijen polihedronunun 3 köşesi paylaşılıyorsa, şebeke sadece üç boyutlu olabilir [36].

Zachariasen'in bu düşüncelerini özetlemek gerekirse bir oksit cam oluşumu;

- 1) Malzeme her biri oksijen üçgenleri ya da oksijen tetraları tarafından çevrelenen yüksek oranda katyonlar içerirse,
- 2) Bu polihedralar yalnızca köşellerinden bağlıysa,
- 3) Bazı oksijen atomları, sadece bu iki katyonla bağlıysa ve diğer katyonlarla ilave bağ oluşturmuyorsa, gerçekleşebilir.

Temelde, birinci madde, bir sürekli yapının oluşması için yeterli ağ katyonlarının mevcut olması gerektiğini ifade ederken, ikinci madde şebekenin açık bir yapı olduğunu ve üçüncü madde ise şebeke polihedralarına bağlı yeterli miktardaki bağların, sürekli şebeke yapısının oluşması için var olduğunu ifade etmektedir. Fakat şu nokta dikkate alınmalıdır ki, Zachariasen sadece bu koşullar altında camın oluşabileceğini ya da oluşabilme ihtimalini açıklamıştır. Dahası cam oluşumunun fiilen gerçekleşmesi için eriyiğin uygun koşullara soğutulması gerektiği ifadesi ile, Zachariasen'in cam oluşum süreci için kinetikleri temel alan teorileri öngördüğünü söylemek mümkündür [36].

Cam oluşumu ile ilgili diğer birkaç teori, malzemedeki bağların yapısına dayandırılmıştır. Örneğin Smekal camların, tamamen kovalent ve tamamen iyonik bağların arasında bir karaktere sahip bağlar içeren ergiyiklerden oluştuğunu ileri sürmüştür. Çünkü tamamen iyonik bağların yönlü karakteristiklerinin eksikliği, yüksek iyonik malzemelerin şebeke yapısı oluşturamamasındandır. Başka bir deyişle yüksek kovalent bağlar, periyodik olmayan şebeke oluşumunu önleyen keskin-tanımlanmış bağ açılarını zorlama eğilimindedir. Bu yüzden cam oluşumunun esası iki kategoriye bölünmüştür. Bunlardan birincisi, her bir iyonik bileşik kısmen iyonik kısmen kovalent bağlar içermektedir. İkincisi ise inorganik ya da organik bileşikler

zincir yapılardan oluşmaktadır ve zincir içerisinde kovalent bağlara, zincirler arasında ise van der Waals bağlarına sahiptirler [36].

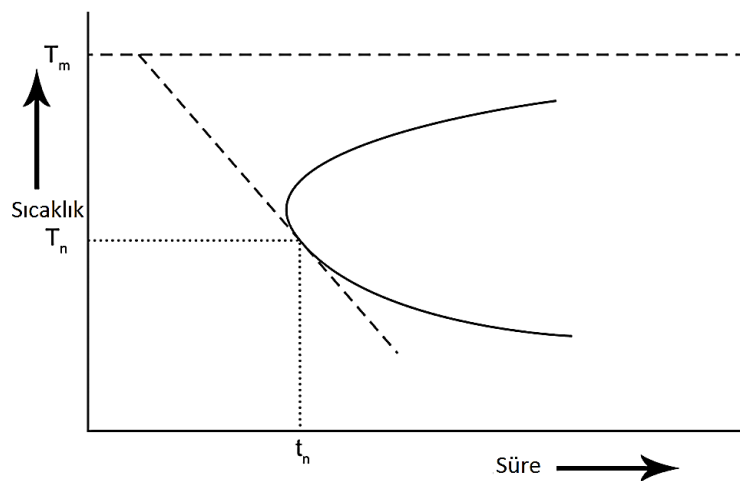
Stanworth karışık bağ konseptinin niceliğini belirtmek için Pauling'in kısmi iyonik karakter modelini kullanmıştır ve oksitleri katyonun elektronegativitesinden yola çıkarak 3 grupta sınıflandırmıştır. Anyon her durumda oksijen olduğundan dolayı bu yaklaşım, katyon-anyon bağının oransal iyonik karakterine göre gruplama ile etkili bir şekilde özdeştir. Yaklaşık %50 oranında iyonik karaktere sahip, oksijen ile birlikte bağları oluşturan katyonlar; ağ oluşturucu olarak davranmaktadır (grup 1) ve iyi cam yapıcıdırlar. Kısmen düşük elektronegativiteli katyonlar (grup 2), oksijen ile nispeten daha fazla iyonik bağ oluştururlar, kendileri bağ oluşturmazlar fakat ilk gruptaki katyonların kısmi olarak yerini alabilirler. Bu iyonlar cam oluşturmazlar fakat cam yapıcıdır ve ara oksitler olarak bilinirler. Çok düşük elektronegativiteye sahip ve bu nedenle oksijenle yüksek iyonik bağ oluşturan katyonlar (grup 3), asla şebeke yapıcı olarak davranamazlar. Bu yüzden bu iyonlar şebeke yapıcı oksitler tarafından oluşturulan şebeke yapılarını modifiye etmeye yararlar. Bunlar modifiye ediciler olarak isimlendirilmiştir [36].

Bağ mukavemeti cam oluşumunu muhtemel olarak kolaylaştırıcı bir kriter olarak kullanılmıştır. Sun, kuvvetli bağların soğuma sırasında eriyik yapısının kristalin yapıya yeniden düzenlenmesini önlediği ve böylelikle cam oluşumuna teşvik ettiğini savunmuştur. Bu hususta bağ mukavemeti, gaz halinde bir oksidi bileşen atomlarına ayırmak için gereken enerji olarak tanımlanmıştır. Bu enerji için deneysel değerler bütün anyon-katyon bağlarından katkıları içerdiği için, tek bir bağın mukavemeti ayrışma enerjisinin koordinasyon ünitesindeki katyon-anyon bağ sayısına bölünmesiyle elde edilir. Örneğin tetrahedral olarak koordine silisyum iyonu için 4'tür. Bu kriter kullanılarak elde edilen sonuçlar, ağ oluşturucu, ara oksit ve modifiye edici katyon gruplarıyla beraber Stanworth'unkine benzer sonuçlar verir. Bu model deneysel gözlemlerle uyumlu sonuçlar verse de cam oluşum prosesi ile ilgili herhangi bir anlayış getirmemiştir [36].

Son olarak Rawson, Sun'un kendi modelinde sıcaklığın önemini göz ardı ettiğini öne sürmüştür. Rawson yüksek ergime sıcaklıklarının bağların parçalanması için önemli ölçüde enerji anlamına geldiğini, düşük ergime sıcaklıklarının ise önemli ölçüde daha az enerji demek olduğunu öne sürmüştür. Rawson'a göre büyük bir tek bağ mukavemeti ve düşük ergime sıcaklığına sahip bir malzeme, benzer bağ mukavemetine sahip fakat daha yüksek ergime sıcaklığına sahip bir malzemedan daha iyi bir cam yapıcı olacaktır [36]. Sun tarafından ileri sürülen tek bağ mukavemeti yerine bağ mukavemeti ile ergime sıcaklığı arasında ilişki kuran Rawson teorisi daha doğru ve hassas sonuçlar vermektedir. Bu teoriye göre Rawson parametresi olarak isimlendirilen bağ mukavemeti/ergime sıcaklığı (K) oranı, bağların kopması için gerekli olan ısı enerjisinin bir ölçüsüdür [11].

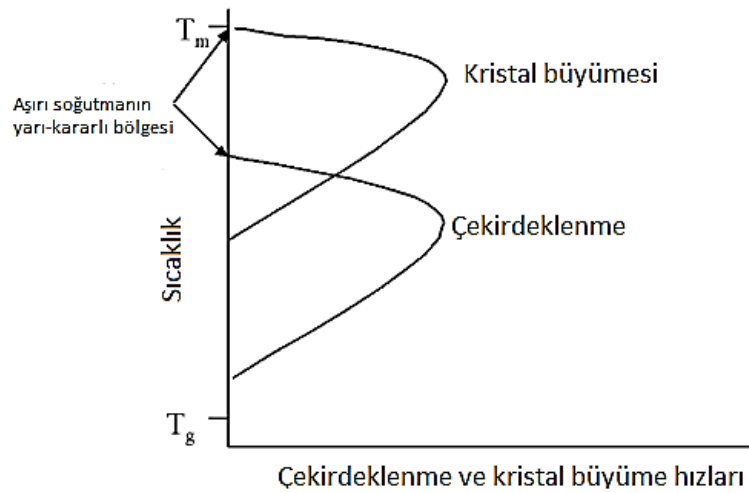
2.3.2. Cam oluşumunun kinetik teorileri

Şekil 2.5.'te zaman-sıcaklık-dönüşüm (T-T-T) diyagramında gösterildiği üzere herhangi bir malzeme eriyiğinin kritik soğutma hızını aşan bir hızda soğutulması sağlanırsa camsı hale getirilebilir. Bu cam oluşumunun kinetik teorisidir. Şekil 2.5. bir eriyik kütlede deneysel olarak fark edilebilir miktarda kristallerin (genellikle 1 ppm) gelişmesi ya da büyümesi için gerekli zamanın hesaplanması ile oluşturulmuştur.



Şekil 2.5. Cam oluşumu için tipik bir süre-sıcaklık-dönüşüm (T-T-T) diyagramı [37].

Bu eğriye göre kritik soğutma hızı, T_m (ergime) noktasından aşağıya doğru çizilmiş eğimli çizgidir ve bu T_n (maksimum kristallenme hızı sıcaklığı) noktasından buruna teğettir. Eğer kritik soğutma hızı yeterince hızlıysa başka bir deyişle çizgi yeterince dik ise o zaman bu eğri burunun sol tarafında kalabilir ve görülebilir kristallenme gelişmeyebilir. Bunun yanı sıra yavaşça soğutulmuş bir kütleye karşılık gelen soğuma çizgisi ise burunu kesecektir ve kristalizasyon gerçekleşecektir. Eğimden belirlenen kritik soğutma hızlarında, $(T_m - T_n)/t_n$, t_n 'de T_n 'e karşılık gelen zamandır. Şekil 2.6.'da ise çekirdeklenme ve kristal büyüme eğrileri verilmiştir. Yeterince yüksek soğutma hızlarında metalin bile camı hale getirilebileceği dikkate alınmalıdır. Kritik soğutma hızları, kroze/pota duvarları gibi yabancı kirliliklerden önemli ölçüde etkilenmektedir [37].



Şekil 2.6. Sıcaklığın fonksiyonu olarak çekirdeklenme ve kristal büyüme hızı eğrileri [37].

2.4. Cam Seramiklerin Tanımı

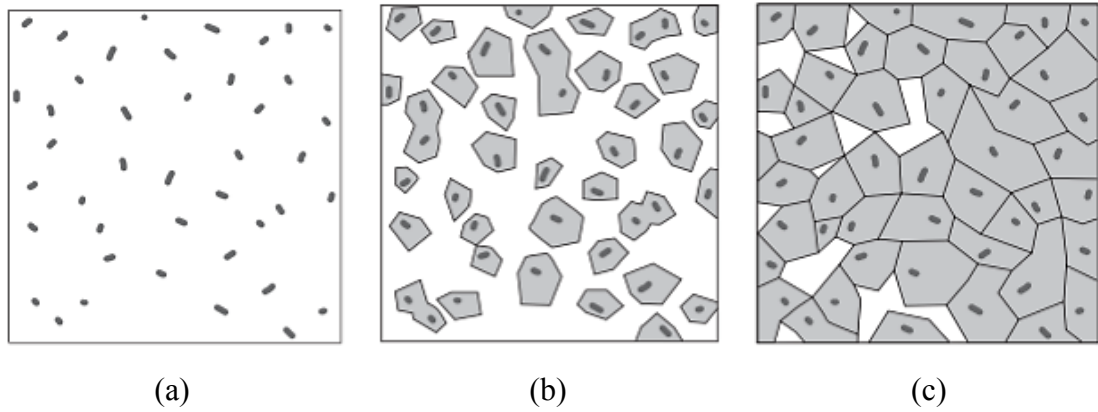
Cam seramikler kristallenmeye uygun camların kontrollü kristalizasyonu ile üretilen çok kristalli malzemelerdir [8-11]. Bu doğrultuda, sadece belirli cam kompozisyonları cam seramik hammaddesi olarak uygun olmaktadır ki; örneğin sıradan bir pencere camı gibi camlar çok kararlı ve kristalleştirilmesi zor iken diğerleri ise kontrol edilemeyen bir şekilde çok kolay bir şekilde kristallenerek arzu edilmeyen mikroyapılar ile sonuçlanabilmektedir. Ayrıca, ısıl işlem de kabul edilebilir ve tekrarlanabilir bir ürün elde edilmesinde kritik bir öneme sahiptir [8,9].

Elde edilen cam seramikler genellikle tamamen kristalin bir yapıda değildir ve genellikle hacimce %50 ila %95 oranında kristalin geri kalanı ise amorf cam kalıntılarıdır. Bir ya da birden fazla kristalin faz ısıtma işlemi sonucunda yapıda oluşabilmektedir. Bu tür malzemelerin tokluk, darbe dayanımı ve aşınma gibi mekanik özelliklerinde iyileşme sağlayan en önemli faktör amorf matris içerisinde çökelen kristallerin boyutlarının çok küçük olmasıdır. İstenilen büyüklüklerde ve düzenlerde kristal oluşumunun sağlanabilmesi için 1 cm^3 hacimde yaklaşık 10^{12} ila 10^{15} arasında çekirdek oluşumu gerekmektedir. Çekirdek sıklığının bu yoğunlukta elde edilebilmesi için camın ergitilmesi ve şekillendirilmesi süreci sırasında çeşitli çekirdeklendiriciler kullanılmaktadır [11]. Bu çekirdeklendiricilerden bazıları; Au, Ag, Pt ve Pd gibi metaller iken bazıları ise TiO_2 , P_2O_5 ve floritler gibi metalik olmayan katkılardır ve bu katkılar çekirdeklenme merkezi etkisi göstererek camın kristalizasyonunda önemli bir rol üstlenmektedir. Kristal fazların bu çekirdekler üzerinde büyümesiyle kristalizasyon sırasında bir veya daha fazla sayıda kristal fazın çökmesi sağlanırken büyümenin morfolojisi çeşitli biçimlerde (dendritik, levha, çubuk, spiral, lamelar, sferulit, epitaksiyel vb.) olabilmektedir [8,11].

Cam-seramiklerin mekanik özellikleri ana camın özelliklerine göre daha üstün olmaktadır. Bununla birlikte cam-seramikler özel bir takım uygulamalar için yararlı olabilecek farklı özellikler de gösterebilmektedirler. Örneğin $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sistemindeki belirli kompozisyonlar çok düşük termal genişleme katsayısına sahip olduğundan bunun sonucu olarak termal şoka dayanım uygulamalarında iyi sonuçlar vermektirler [8]. Genel olarak cam-seramikler metaller ve çeşitli polimerlerden üstün olarak, elverişli kimyasal, termal, dielektrik ve biyolojik özellikler gösterirler. Ana cam bileşimi kontrol edilerek ya da yine ana camın kontrollü ısıtma işlemi düzenlemeleriyle gözeneksiz, yüksek mukavemetli, tok, şeffaf, opak, renkli, yüksek sıcaklık dayanımına sahip, düşük termal genişleme katsayısına sahip, biyo-uyumlu, izolasyon yeteneğine sahip ve yüksek dirençli cam-seramik malzemeler elde edilebilmektedir [10].

2.5. Cam Seramiklerin Tarihçesi

Cam-seramikler camların kontrollü çekirdeklenmesi ve kristalizasyonu ile oluşan seramik malzemelerdir. Kontrollü iç kristalizasyonun temelinde, genel olarak boşluk, mikroçatlak ve diğer gözenekler içermeyen rastgele dağılımlı ince tanelerin gelişimine izin veren etkin çekirdeklenme yatmaktadır. Cam-seramik prosesi bu nedenle temelde Şekil 2.7.'de gösterildiği üzere basit bir ısıl prosestir [12].



Şekil 2.7. Cam'dan Cam-seramik oluşumu a) çekirdeklerin oluşumu, b) çekirdekler üzerinde kristallerin büyümesi ve c) cam-seramik mikroyapısı [12].

Cam-seramiklerin icadı 1950'lerin ortalarında ünlü cam kimyageri ve mucit Dr. S.D. Stookey tarafından gerçekleştirilmiştir. Dr. Stookey kalıcı fotografik bir görüntü elde etmek için cam içerisinde gümüş parçacıkların çökeltilmesi üzerine çalışmıştır. Stokey kimyasal olarak gümüşü, alkali silikat camlarında çözebileceğini bulduğu için ve bunlardan lityum içerenlerin en iyi kimyasal dayanıklılığa sahip olması nedeniyle ana cam bileşimi olarak lityum silikat kompozisyonunu çalışmaktaydı. Stokey gümüş parçacıklar geliştirmek için normalde camları camsı geçiş sıcaklığının hemen üzerine (450°C civarına) ısıtarak ultraviyole ışınlarına maruz bırakırken, gerçekleştirdiği deneysel çalışmaların birinde bir gece kullandığı fırın yanlışlıkla 850°C'ye aşırı ısıtılmış ve termal kaydedicide gördüklerine göre Stokey erimiş bir cam havuzu beklerken şaşkırtıcı olarak şekil değiştirmemiş beyaz bir malzeme ile karşılaşmıştır. Gördüğü maddenin seramik olduğunu anlamış ve bu maddenin ana cam malzemenin herhangi bir distorsiyon gerçekleşmeden üretildiğini gözlemlemiştir. Daha sonra tesadüfi bir olay daha meydana gelmiş, yanlışlıkla numuneyi düşürmüş ve duyduğu sesin camdan daha çok metale benzediğini fark etmiştir. Sonrasında ise ürettiği

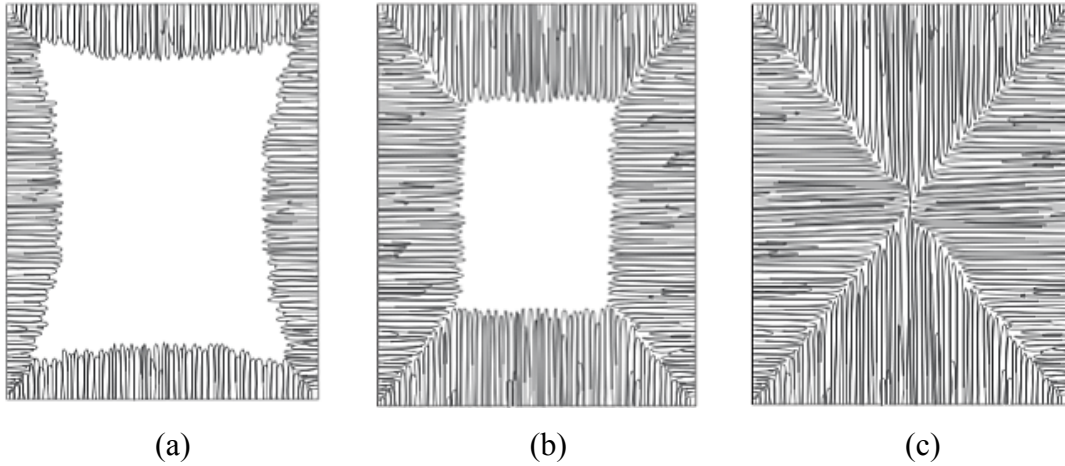
seramiğin alışılmadık bir mukavemete sahip olduğunun farkına varmıştır [12,13]. Stookey bu plansız deneyin önemini düşünürken, lityum alüminasilikat kristallerinin rapor edilen çok düşük termal genleşme karakteristiklerini hatırlatmıştır ki özellikle α fazı, β -spodumenin Hummel tarafından (1951) sifıra yakın termal genleşme özelliğine sahip olduğu belirtilmiştir. Stookey, eğer lityum disilikatta elde ettiği gibi aynı şekilde bu ve diğer düşük termal genleşme katsayısına sahip fazları çekirdekleyebilirse bu keşfin çok daha anlamlı olacağını fark etmiştir. Ne yazık ki kısa süre sonra gümüş ve diğer kolloidal metallerin bu alüminosilikat kristallerin çekirdeklenmesinde etkili olmadığını bulmuştur. Stookey sonrasında alüminasilikat camların içerisine titanyum oksiti çekirdekleyici olarak ilave etmeyi denemiş ve bu katkının şaşırtıcı bir şekilde etkili olduğunu keşfetmiştir. Bu keşiften bir ya da iki yıl sonra sağlam ve termal şok dirençli cam seramikler ticari olarak geliştirilmiş ve roket burun konileri ve Corningware pişirme gereçleri gibi meşhur ürünlerle sonuçlanmıştır [12]. Şekil 2.8.'de bahsedilen Corningware Pyroceram ürünlerinin örnekleri gösterilmektedir.



Şekil 2.8. Corningware Pyroceram Cam-seramik pişirme gereçleri [38].

Kristalizasyon olayının öncüsü olan iç çekirdeklenme süreci olmadan, devitrifikasyon, düşük enerji yüzey bölgelerinde başlatılmaktadır. Reamur'un acı bir şekilde farkında olduğu üzere, sonuç yüzey yönelimli kristallerin zayıf bir düzlemde bulunduğu bir buz küpü benzeri şekildir (Şekil 2.9.). Kristalizasyon boyunca bulk yoğunluktaki değişikliklere karşılık olarak kristallenmemiş ana camın akışı genellikle orjinal cam şeklini garip distorsiyonlara uğratmaya zorlar. Diğer taraftan, kristalizasyon uniform olarak gerçekleşebileceğinden ve yüksek viskozitelerde, içten çekirdeklenmiş camlar asıl şeklinden çok az ya da hiç sapma olmadan camdan-seramik dönüşümüne uğrayabilir.

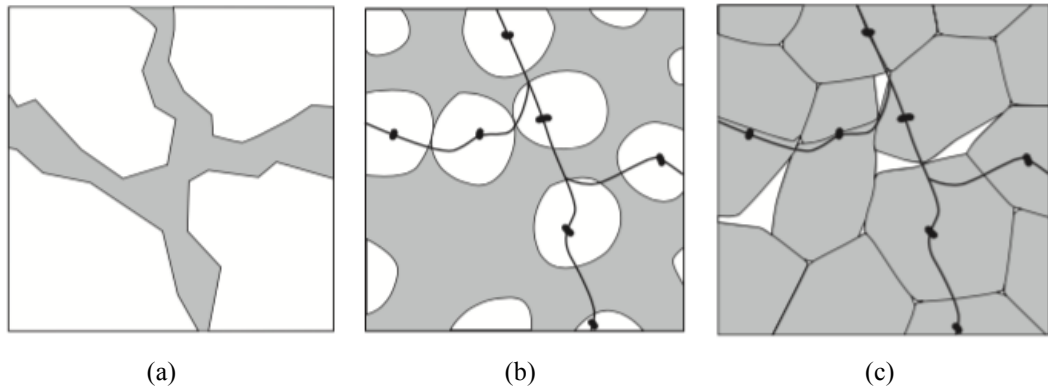
Cam-seramikler oluştuğu asıl camlara kıyasla düzenli kristal yapılara sahip olması nedeniyle bazı önemli avantajlara sahiptirler. Kristaller bir araya geldiğinde yapısal süreksizlikler ya da tane sınırları üretilmektedir. Camların aksine kristallerin, çatlaklarda yön değiştirme, dallanma ya da parçalanmaya yol açabilecek farklı yapısal planları vardır. Bu nedenle klivaj düzlemleri ve tane sınırları çatlak yayılmasına engel olacak şekilde hareket ederler. Bu da ince kristalize edilmiş camların daha iyi mekanik dayanıklılığına bir açıklama getirmektedir. Bunlara ek olarak kristallerdeki özelliklerin kapsamı/spektrumu bu camlarla karşılaştırıldığında oldukça geniştir. Bu yüzden, bazı kristaller oldukça düşük ya da negatif termal genleşme davranışına sahip olabilir. Safir gibi diğerleri ise herhangi bir camdan daha sert ya da mika gibi kristaller çok daha yumuşak olabilir. Belirli kristal aileleri sıra dışı dielektrik, parlak ya da manyetik özellikler de gösterebilir. Bazıları yarı iletken hatta son gelişmelerin ortaya koyduğu üzere sıvı azot sıcaklığında süper iletken olabilir [12].



Şekil 2.9. İç çekirdeklenme olmadan bir camın kristalizasyonu [12].

Son yıllarda, cam-seramik eldesi için farklı bir üretim yönteminin teknik ve ticari olarak uygulanabilir olduğu kanıtlanmıştır. Bu yöntem toz haldeki bir camın sinterlenmesini ve kristalizasyonunu kapsamaktadır. Bu yaklaşım kütle halinde kristallendirilen cam-seramiklere kıyasla bazı önemli avantajlara sahiptir. Bunlardan birincisi, cam üretiminde geleneksel cam şekillendirme yöntemlerinin kullanılabilir olmasıdır. İkinci olarak, kristallenme öncesinde yüksek akış hızları nedeniyle metaller ya da diğer seramikler üzerine cam-seramik kaplamalar bu proses

kullanılarak uygulanabilmektedir. Son ve en önemli olarak ise su verilmiş fritteki yüzey kusurları çekirdeklenme bölgeleri olarak kullanılabilir. Bu proses tipik olarak su verilerek söndürülmüş bir camın 3-15 μm partikül çapına sahip ince partiküllere öğütülmesini içermektedir. Şekil 2.10. toz haline getirilmiş camların (Şekil 2.10. a) bazı yüzey çekirdeklenme bölgeleri ile beraber (Şekil 2.10. b) sinterlenmiş yoğun bir cama ve son olarak fritten elde edilmiş yüksek derecede kristalin bir cam-seramiğe (Şekil 2.10.c) dönüşümünü göstermektedir [12].



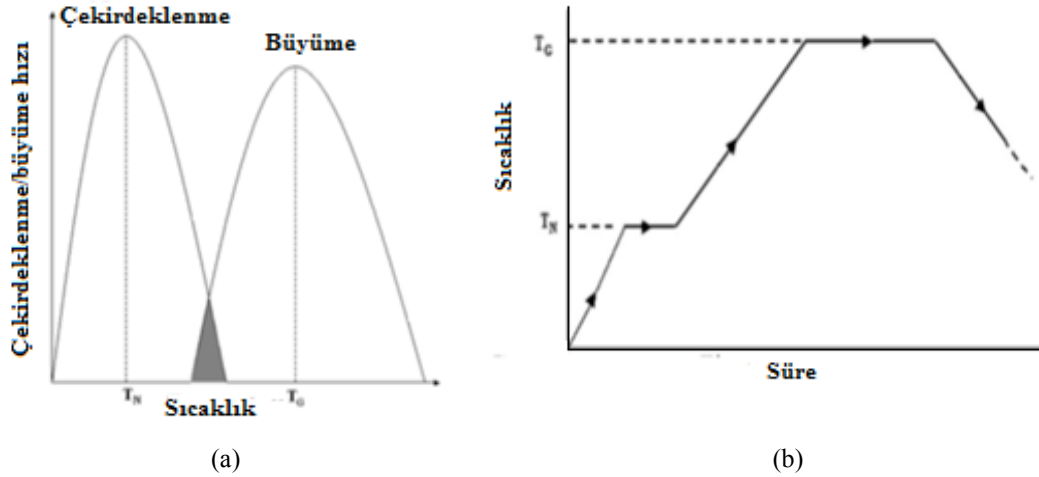
2.6. Cam-Seramik Üretimi

2.6.1. Geleneksel cam-seramik üretimi (iki aşamalı)

Cam-seramik üretimi için geleneksel yöntem iki kademeli bir ısıl işlem ile camın kristalleştirilmesidir (Şekil 2.11.b). Bu yöntemde birinci aşama yüksek çekirdeklenme hızı veren bir sıcaklıkta düşük sıcaklık ısıl işlemidir (Şekil 2.11.'de T_N civarı). Böylece camın bünyesinde baştan sona yüksek yoğunlukta çekirdek oluşumu sağlanacaktır. Yüksek çekirdek yoğunluğu, yüksek oranda küçük kristallerden oluşan arzulanan mikroyapının oluşumuna yol açacağından oldukça önemlidir. İkinci aşama ise makul bir hızda çekirdek büyümesinin meydana getirilmesi için T_G civarında yüksek sıcaklık ısıl işlemidir.

Üretilen cam, kristalleştirme çalışmasından önce iyi bilinen geleneksel şekillendirme yöntemlerinden dökümle şekillendirme ile ya da daha özel yöntemlerden biri olan

ekstrüzyon ile şekillendirilebilir. Bu yöntemde, cam üretimi ve bunu takiben uygulanan ısıl işlemler genellikle yüksek enerji gerektirirler ve bu nedenle pahalıdırlar [8].



Şekil 2.11. Camın cam-seramik oluşumu için kristallenmesi a) Çekirdeklenme ve büyüme hızlarının sıcaklık ilişkisi ile beraber az miktardaki örtüşme b) İki kademeli ısıl işlem [8].

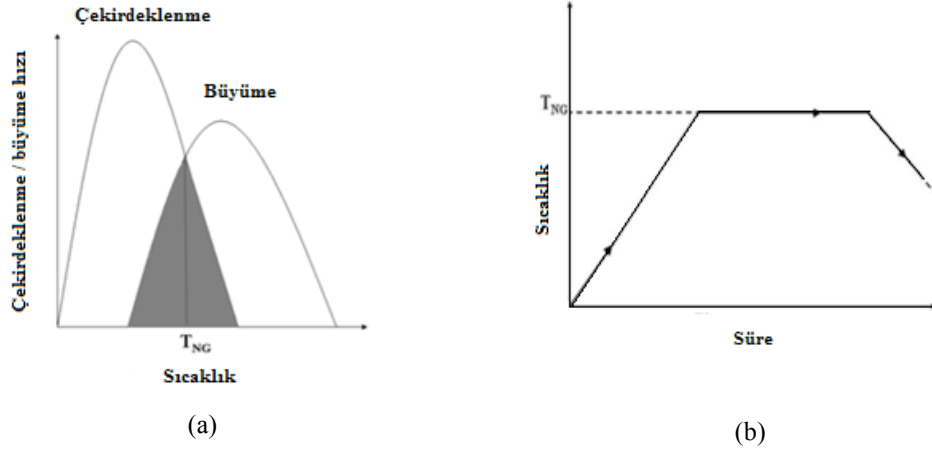
2.6.2. Geliştirilmiş geleneksel cam-seramik üretim yöntemi (Tek aşamalı)

Camın iki aşamalı ısıl işleminin sebebi, çekirdeklenme ve büyüme hızı eğrilerindeki sınırlı örtüşmenin bir sonucudur (Şekil 2.11.a). Eğer hız eğrilerinde geniş bir örtüşme sağlanırsa çekirdeklenme ve büyüme Şekil 2.12.'de gösterildiği üzere T_{NG} sıcaklığında tek kademeli ısıl işlem boyunca gerçekleştirilebilir. Hız eğrileri, özellikle çekirdeklenme hızı eğrisi bileşime duyarlıdır ve bu nedenle cam bileşimini optimize ederek, bazı durumlarda gerekli örtüşmeyi elde etmek mümkün olabilmektedir. Çekirdeklendiricilerin mantıklı bir şekilde seçilmesiyle silceram diye bilinen bu cam-seramik sistemi elde edilmiştir [8].

2.6.3. Petrurgic yöntemi

Bu yöntem "Silceram" ile beraber bulunmuştur. Bir camın oda sıcaklığından T_{NG} sıcaklığına kadar ısıtılmasıyla erimiş camın T_{NG} sıcaklığına soğutulması arasında çok az bir fark vardır. Bu durum baz camın eriyik halden herhangi bir ara sıcaklıkta bekletilmeden kontrollü ve genellikle çok yavaş bir şekilde soğutulmasıyla belirli

cam-seramiklerin üretilmesine izin vermektedir. Bu yöntemde çekirdeklenme ve kristal büyümesi soğuma esnasında gerçekleşmektedir. Petrurgic ile beraber tek aşamalı yöntem ile cam-seramik üretimi, geleneksel yöntemle cam-seramik üretimine kıyasla oldukça ekonomik bir metottur [8].



Şekil 2.12. Tek kademeli ısı işlem ile camın cam-seramik oluşumu için kristallenmesi a) Çekirdeklenme ve büyüme hızlarının sıcaklık ilişkisi ile beraber önemli ölçüde örtüşmesi b) Tek-kademeli ısı işlem [8].

2.6.4. Toz yöntemleri ile cam-seramik üretimi

Tozların soğuk-presleme ile şekillendirilmesi ve buna müteakip elde edilen kompaktların sinterlenmesi için bir yüksek sıcaklık ısı işlemi, seramiklerin üretimi için yaygın bir yöntem olmakla birlikte; bu yöntem cam-seramik üretimi için de kullanılmaktadır. Bununla birlikte soğuk sıkıştırılmış bileşenlerin şekil ve boyut sınırlamalarının yanı sıra ayrıca toz üretim maliyetleri de bulunmaktadır. Bu yöntem bu sebeplerden ötürü sadece bariz bir fayda sağlanırsa kullanılmaktadır. Çoğu durumda yüksek sinterleme sıcaklıkları nedeniyle cam tozlarının sıkıştırılıp sinterlenmesi çok küçük bir avantaj sağlamaktadır ve son ürünün özellikleri diğer yöntemlerle üretilen cam-seramiklerden önemli ölçüde farklılık göstermemektedir. Bazı camın düşük sıcaklıklarda viskoz akış mekanizmasıyla sinterlenmesi daha caziptir. Viskoz akış sinterleme ve çekirdeklenme hızının ve bu proseslerin birbirleriyle olan etkileşiminin bu hususta dikkate alınması önemlidir. Eğer kristallenme çok hızlı olursa elde edilen yüksek dereceli kristallik düşük sıcaklık sinterlemesini engelleyecek ve bu da kabul edilemeyecek miktarda poroziteye yol açacaktır. Bununla birlikte sinterleme kristalizasyondan önce bütünüyle

tamamlanırsa nihai ürünün diğer yöntemlerle üretilen ürünlerden önemli ölçüde farklı olması imkan dahilinde değildir. Bazı durumlarda uygun hızlarda, yoğunlaşma ve kristalizasyonun aynı sıcaklıkta eş zamanlı olarak gerçekleştiği sinterleme prosesi ile yoğun cam-seramiklerin elde edilmesi mümkün olmaktadır [8].

Geleneksel yöntemlere kıyaslandığında bunların bileşiminin ve sinterleme sıcaklığının optimizasyonu farklı mikroyapılara ve hatta farklı kristal fazlara yol açabilir ve bu nedenle ürün farklı özelliklere sahip olabilir. Sıcak presleme ve HIP gibi basınç destekli yoğunlaştırma yöntemleri, cam-seramiklerin tozlardan üretimi için başarılı bir şekilde uygulanmıştır. Bu yöntemler nerdeyse tam yoğunlaşma sergileyen gelişmiş ürünler vermesine rağmen, soğuk preslemeye ve sinterlemeye kıyasla oldukça maliyetlidir ve bu yüzden uygulamaları sınırlıdır [8].

2.6.5. Sol-jel yöntemiyle cam-seramik üretimi

Malzeme hazırlanması için sol-jel yöntemi son yıllarda ortaya çıkan etkili bir yöntemdir. İlk başlarda, jelden elde edilen klasik malzemelere olan ilgi onların bazı özel karakteristiklerinden kaynaklanmaktaydı. Bu özellikler mikron altı tanecik boyutuyla beraber yüksek reaktiflik ve düşük işlem sıcaklıkları, çok bileşenli sistemlerde elde edilebilen yüksek saflık ve homojenizasyondur. Son zamanlarda sol-jel prosesinin avantajından özellikle camlar, cam-seramikler ve oksitlerin üretimi gibi geniş bir yelpazede faydalanılmıştır [39]. Sol-jel prosesi, kontrol edilmiş özelliklere sahip malzemelerin yapılması için yüksek sıcaklık toz prosesi yerine düşük sıcaklıklarda hazırlanan çözeltileri kullanmaktadır [40].

Bu sebeple bu yöntemin diğer bir ismi de soğuk metot olup kullanılan malzemeler genellikle alkoksitler ve metal tuzları olmaktadır. Çözeltiler su, asit veya alkol ile karıştırılarak hazırlanmakta, hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları sonrasında jel haline dönüşmektedir. Sonrasında jeller ısı ile işlemlerle cam haline dönüştürülür. Büyük boyutlu camların bu metotla üretilmesinde bazı zorluklar vardır ki kurutma ile hidroliz ürünlerinin ve organik kalıntıların uzaklaştırılması esnasında üründe çatlaklar meydana gelebilir. Sol-jel metoduyla üretilen amorf tozlar preslenip

sinterlenerek cam-seramik üretimi gerçekleştirilmekte olup, bu amorf tozlardan cam-seramik üretiminde, presleme + sinterleme + ısıl işlem, presleme + sinterleme ya da sıcak presleme yöntemlerinden bir tanesi uygulanır. Sol-jel tekniği ile cam üretiminin, geleneksel cam üretimine kıyasla temel avantajları; başlangıç malzemelerinin çok temiz olması, molekül bazında karıştırılmanın gerçekleştirilmesinden ötürü çok saf ve temiz camların elde edilebilmesi ve çok daha düşük sıcaklıklarda camların üretilebilmesidir. Bunların yanı sıra, sol-jel tekniğinin kullanılması ile fiber takviyeli cam-seramiklerin üretimi de olanaklı olmaktadır [41].

2.7. Cam-Seramiklerin Bilimsel ve Teknolojik Önemi

Cam-seramikler; termal, kimyasal, biyolojik ve dielektrik özellikler bakımından oldukça avantajlıdır ve bu alanlarda metallere ve organik polimerlere göre üstün özellikler gösterirler. Dahası cam-seramikler, cam ve seramik gibi inorganik malzemelere göre de dikkate değer avantajlar sergilerler. Ayrıca bileşimlerindeki büyük çeşitlilik ve özel mikroyapılar geliştirme imkanı da özellikle göz önünde bulundurulmalıdır.

Cam-seramikler isminden de anlaşıldığı üzere inorganik camlar ve seramikler arasında sınıflandırılmaktadır. Bir cam-seramik yüksek oranda kristalin olabilmekte ya da önemli oranda kalıntı cam içerebilmekte ve bir ya da daha fazla camsı ve kristalin fazdan oluşabilmektedir. Cam-seramikler belirli cam kompozisyonlarından kontrollü kristalizasyon ile üretilirler. Bu yolla üretilen yeni kristaller direkt olarak cam fazı içinde büyümekte, aynı zamanda kalan camın kompozisyonunu yavaşça değiştirmektedir [12, 42].

Cam-seramik malzemelerin geliştirilmesinde baz ya da temel camın sentezlenmesi önemli bir adımı temsil etmektedir. Bu camların üretiminde, geleneksel döküm ve çeşitli şekillendirme yöntemlerinin yanı sıra sol-jel, kimyasal buhar biriktirme ve diğer üretim yöntemleri de mümkün olabilmektedir. Cam-seramiklerin üretimi karmaşık ve zaman tüketici olmasına rağmen, kimyasal sentezinin geniş yelpazesi farklı özellikler elde etmek için faydalıdır. Bununla birlikte cam-seramik

oluşumunun en önemli avantajı çok çeşitli özel mikroyapıların elde edilebilmesidir. Cam-seramik formunda oluşan mikroyapıların çoğu çeşidi başka malzemelerin bünyesinde üretilemezler. Cam fazların kendisi de farklı yapılar gösterebilirler. Dahası onlar mikroyapı içerisinde farklı morfolojik şekillerde düzenlenebilirler. Cam-seramik bünyesindeki kristal fazlar daha da geniş özellik çeşitliliklerine sahiptir. Onlar kendi yapılarıyla alakalı olarak özel morfolojiler gösterebilir ve bunun yanı sıra büyüme durumlarına ya da modlarına göre görünüş olarak önemli farklılıklar da sergileyebilir. Bütün bu mikroyapı oluşturmadaki farklı yollar baz cam kompozisyonu seçimi ile beraber çekirdeklenme ve kristalizasyonu da kapsamaktadır. Cam-seramikler, kimyasal kompozisyonların ve mikroyapıların çeşitliliği olmak üzere iki önemli avantaj üzerinden geliştirilmiştir ve bu doğrultuda belirli elverişli özellikler gösterirler [12]. Bu özellikler Tablo 2.1. ve Tablo 2.2.'de kısaca belirtilmiştir.

Tablo 2.1. Cam-seramiklerin avantajlı özellikleri [12].

İşlenebilme
Hadde, döküm, pres, çekme uygulanabilir
Sınırlı ya da kontrol edilebilir büzülme
Yüksek sıcaklık mukavemeti
Termal özellikler
Monolitik cam-seramiklerde porozitesiz yapı
Optik özellikler
Yarı-saydamlık ya da opaklık
Pigmentasyon
Fotoindüksiyon mümkün
Kimyasal özellikler
Yüksek kimyasal dayanıklılık
Biyolojik özellikler
Genleşme istenildiği gibi kontrol edilebilir, sıcaklığa bağlı olarak "0" ya da negatif termal genleşme katsayısı mümkün olabilmektedir.
Biyoyumluluk
Biyoaktivite
Mekanik özellikler
İşlenebilirlik
Yüksek mukavemet ve tokluk
Elektriksel ve manyetik özellikler
İzolasyon kabiliyeti
İyon iletkenliği ve süperiletkenlik
Ferromanyetizma

Tablo 2.2. Cam-seramiklerin kullanılan bazı kombinasyonları [12].

Mekanik özellik (işlenebilirlik) + Termal özellikler (sıcaklık direnci)
Termal özellik ("0" genleşme + sıcaklık direnci) + kimyasal dayanıklılık
Mekanik özellik (mukavemet) + optik özellik (yarı saydamlık) + elverişli işleme özellikleri
Mukavemet + yarı saydamlık + biyolojik özellikler + elverişli işleme özellikleri

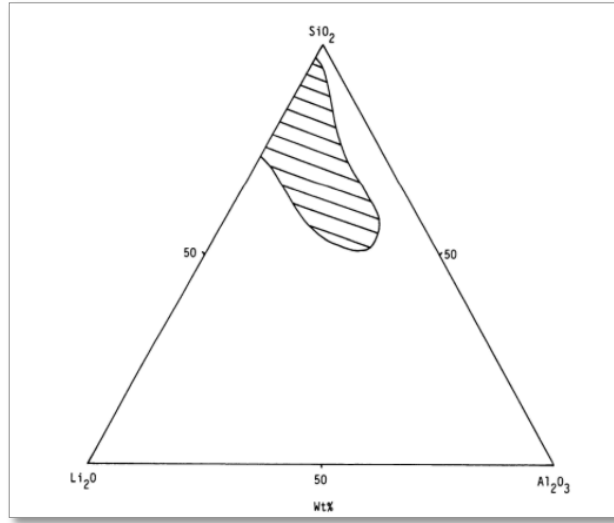
2.8. Cam-Seramik Sistemleri

Günümüzde ticari ve teknolojik öneme sahip cam-seramik sistemleri bu başlık altında verilecektir.

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

Bu sistemdeki cam-seramikler Şekil 2.13.'de gösterildiği üzere cam yapıcı sistem dahilinde hazırlanabilir ve "0" bölgesinden yaklaşık $120 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ mertebesine kadar geniş bir aralıkta termal genleşme katsayısına sahip olabilirler. Bu durum ise termal şoka çok iyi direnç gösteren düşük genleşmeli malzemelerin hazırlanmasına ve mikro-elektronik alanında kullanılan birçok metal ve alaşımlara termal genleşme karakteristikleri yönünden denk cam-seramiklerin üretilmesine olanak sağlar [43]. Bu malzemelerin lineer termal genleşme karakteristikleri özellikle bünyesinde bulunan alümina içeriğinden etkilenmektedir. Düşük alümina içeriğinde olanlarda başlıca kristal fazlar, yüksek genleşmeli lityum disilikat ve silika (quartz ya da kristobalit) olmaktadır. Alümina içeriğindeki artış, β -spodümen ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$) ya da β -ökriptit ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) gibi düşük genleşmeli kristalin fazların varlığında düşük ya da "0" genleşmeli cam-seramiklerin üretimi ile sonuçlanmaktadır [43].

Genel kompozisyondaki değişiklikler, ince taneli malzemelerin elde edilmesinde etkili olan ve sadece yüksek mukavemetli yapının elde edilmesinde değil aynı zamanda ince film uygulamalarında da yeterince iyi düzgün yüzeylerin elde edilmesine yüksek katkısı bulunan çekirdeklendiricinin de türünü değiştirmektedir.



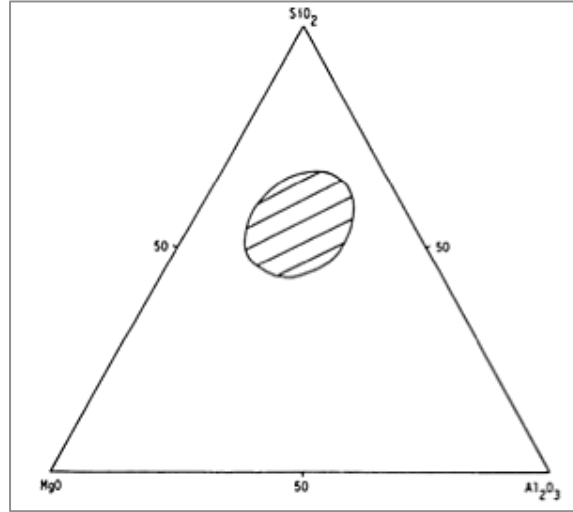
Şekil 2.13. $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sisteminde cam oluşum bölgesi [43].

Düşük alümina içeren malzemelerde en etkili çekirdeklendirici P_2O_5 olarak gösterilirken, yüksek alümina içeren malzemelerde en etkili çekirdeklendirici TiO_2 olmaktadır. Yalnız bazı durumlarda, çok düşük genleşmeli cam-seramiklerde ZrO_2 gibi diğer çekirdeklendiricilerle kombine halinde kullanılabilirler [43].

2.8.2. $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (MAS) sistemi

Bu cam-seramik sistemi yüksek Young modülü, düşük termal genleşme katsayısı ve yüksek mekanik mukavemet gibi spesifik özellikleri ile mikro-elektronik ve havacılık alanlarında geniş bir uygulama alanına sahiptir. Cam-seramik sistemlerinin kendine has özellikleri, bileşenlerinin uygun bir şekilde seçilmesi ve onların stokiometrik oranlarının düzenlenmesi ile bir ana kristalin fazın oluşumundan ileri gelmektedir. Bu kristalin fazların oluşumunu, kompozisyon, çekirdeklendiriciler ve ısıtma işlemi etkilemektedir. $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ cam seramik sisteminde ise bu ana kristalin faz kordiyerittir [44,45]. Bu sistemdeki cam-seramikler Şekil 2.14.'de gösterilen bölgeye düşen aralıktaki kompozisyonlardan seçilerek $20 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ den yaklaşık $100 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ aralığında değişen termal genleşme katsayılarında hazırlanabilir.

MgO-Al₂O₃-SiO₂ sisteminde incelenen cam seramiğin iki ana türü olan kordiyerit (2MgO.2Al₂O₃.5SiO₂) ve klinoenstatit (MgO.SiO₂) üzerine esas alınmıştır. Kristobalit (SiO₂), forsterit (2MgO.SiO₂), müllit (3Al₂O₃.2SiO₂), spinel (MgO.Al₂O₃) ve zirkonya (ZrO₂)'yı kapsayan diğer kristal fazlar bazı malzemelerde çok küçük miktarlarda üretilmektedir [43].

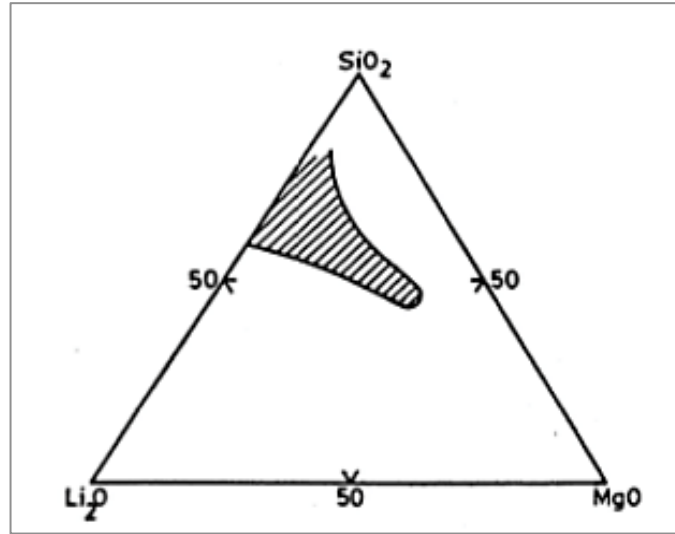


Şekil 2.14. MgO-Al₂O₃-SiO₂ sisteminde cam oluşum bölgesi [43].

MAS cam-seramik sisteminde çekirdeklendirici olarak TiO₂ kullanımının kristalizasyon prosesini ve nihai malzemenin özelliklerini iyileştirdiği gözlemlenmiştir. Bu çekirdeklendirici ergimiş camda çözülebilirdir ve bununla birlikte soğutma esnasında ya da sonraki yeniden ısıtmalarda, büyük miktardaki mikron-altı tanecikler, ana kristalin fazların gelişimini hızlandırmakta ve faydalı kılmaktadır. MAS cam-seramikleri için tercih edilen çekirdeklendiriciler TiO₂ ya da TiO₂ ve ZrO₂'nin kombinasyonudur [44].

2.8.3. Li₂O-MgO-SiO₂ sistemi

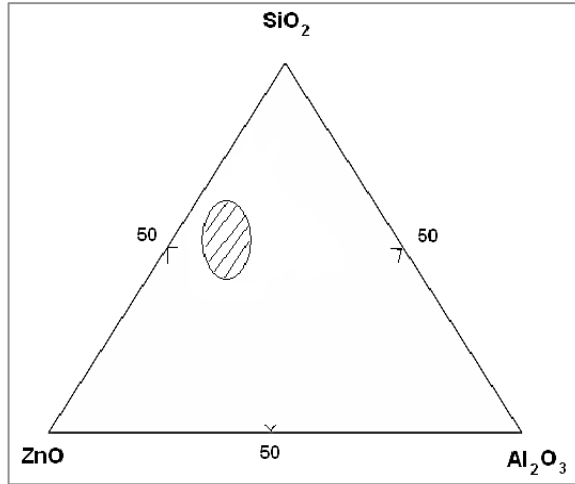
Bu sistemdeki bazı bileşimlerin ısıl genişmeleri çok yüksek olup $140 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ 'e kadar çıkabilmektedir. Metalik fosfatların kristalizasyon katalisti olarak kullanıldığı camların bileşimi; SiO₂ (51-58), MgO (2-27), Li₂O (9-27) ve P₂O₅ (0,5-6) ağırlık yüzdesi arasında değişir [46]. Şekil 2.15.'de Li₂O-MgO-SiO₂ sisteminde cam oluşum bölgesi görülmektedir.



Şekil 2.15. $\text{Li}_2\text{O-MgO-SiO}_2$ sisteminde cam oluşum bölgesi [43].

2.8.4. $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sistemi

$\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (ZAS) sistemi saydam cam-seramiklerin hazırlanmasında oldukça elverişli olmakla birlikte bu sistemdeki camların ergitilmesi için nispeten yüksek sıcaklıklara ($>1550^\circ\text{C}$) ulaşmak gereklidir. Bu nedenle alkali metal oksitler, toprak-alkali metal oksitler, B_2O_3 , P_2O_5 vb. gibi bazı katkıların fluks olarak eklenerek ergime sıcaklığının düşürülmesi gereklidir. ZAS cam seramik sisteminde çekirdeklendirici olarak TiO_2 ve ZrO_2 kullanılmaktadır [47-49]. $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ cam-seramik sisteminin cam oluşum bölgesi Şekil 2.16.'da görülmektedir. Bu malzemelerin potansiyel uygulamaları düz panel ekranlar ve fotovoltaik altlıklar gibi uygulamaları da kapsayan saydamlık ve yüksek sıcaklık kullanımının önemli olduğu alanlardır [48].

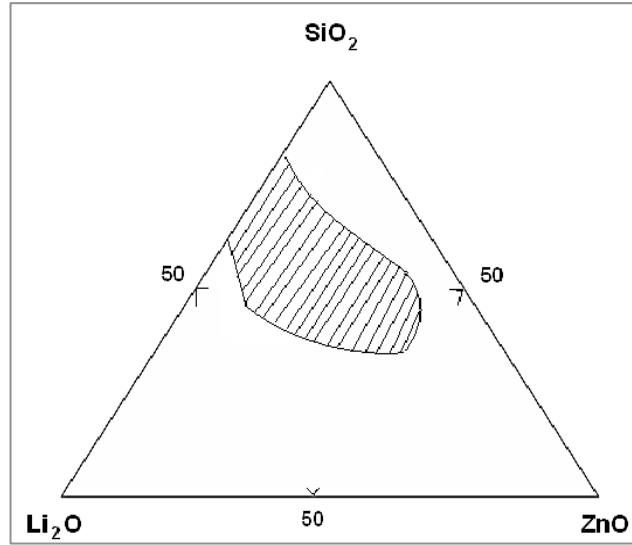


Şekil 2.16. ZnO-Al₂O₃-SiO₂ sisteminde cam oluşum bölgesi [50].

2.8.5. Li₂O-ZnO-SiO₂ sistemi

Li₂O-ZnO-SiO₂ (LZS) sistemi ile elde edilen cam-seramikler; yüksek mekanik mukavemet, geniş aralıkta değişen termal genişleme katsayısı (50×10^{-7} 'den 200×10^{-7} K⁻¹'e kadar), düşük ergime sıcaklığı ve geniş bir yelpazedeki bileşimlerde kolay cam oluşturma kabiliyetine sahip olması nedeniyle oldukça önemli bir cam-seramik sistemidir [51,52]. Bileşime bağlı olarak, lityum disilikat, lityum metasilikat, lityum çinko silikat ve silika bu cam-seramik sisteminde başlıca fazlar olarak gösterilebilir.

Bu cam-seramik sisteminde çekirdeklendirici olarak Cu, Ag veya Au gibi metaller ya da metalik fosfatlar kullanılmaktadır. LZS cam-seramik sisteminde ana bileşenlerin ağırlık yüzdeleri SiO₂ (ağ. % 43-81), ZnO (ağ. % 10-59), Li₂O (ağ.% 10-27) aralığında değişim göstermektedir. Sistemdeki bileşenlerin toplamı miktarı % 90'ı geçer ve sistemde harici bileşenler olarak alkali metal oksitleri (Na₂O, K₂O), toprak alkali oksitleri (MgO, BaO, CaO), Al₂O₃, B₂O₃, PbO bulunabilmektedir. Çekirdeklendirici olarak, P₂O₅ (ağ.% 0,5-6), Au (ağ.% 0,02-0,03), AgCl (ağ.% 0,02-0,03) ya da Cu₂O (ağ.% 0,5-1) kullanılabilir. Li₂O.ZnO.SiO₂ esaslı cam-seramiklerde Li₂O miktarının artması cam viskozitesini düşürerek kristalizasyonu kolaylaştırıcı etki göstermektedir [53]. Şekil 2.17.'de Li₂O.ZnO.SiO₂ sisteminin cam oluşum bölgesi görülmektedir.

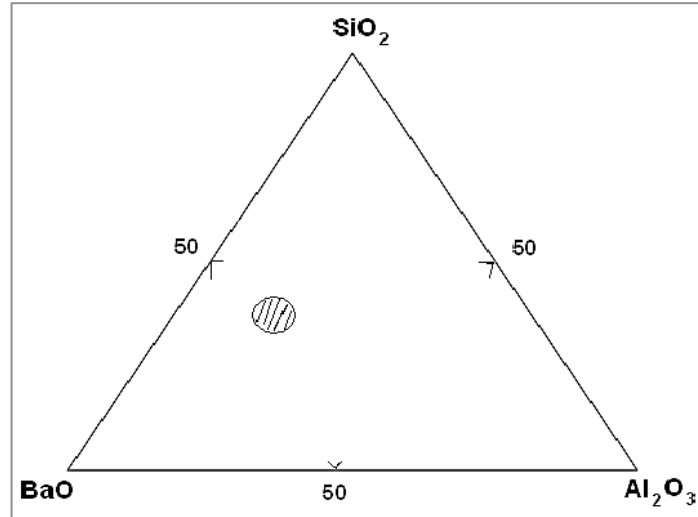


Şekil 2.17. $\text{Li}_2\text{O-ZnO-SiO}_2$ sisteminde cam oluşum bölgesi [50].

2.8.6. $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sistemi

$\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (BAS) sisteminin kompozisyonları, yüksek mekanik mukavemet, yüksek oksidasyon direnci, düşük ve lineer dielektrik sabiti ve düşük termal genişleme katsayısı gösterirler. Bu sistemin bu kendine özgü özellikleri, ürünlerinin kaplamalar, güçlendirilmiş ya da zırlı cam, conta, yüksek frekanslı elektrik devre panoları için altlık ve seramik matrisli kompozitlerde matris malzemesi olarak kullanımına olanak sağlamaktadır.

Baryum alüminosilikatlar ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, BAS), monoklinik, hegzagonal ve ortorombik olmak üzere başlıca 3 farklı polimorfik formda bulunurlar. Monoselsiyan ya da selsiyan monoklinik formdur ve düşük dielektrik sabiti (1 MHz'de 5-6), düşük dielektrik kaybı ve düşük genişleme katsayısına ($2,29 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) sahiptir. Hegzagonal faz ya da diğer bir deyişle hegzaselsiyan ve ortorombik faza ise sadece sentetik ürünlerde rastlanmaktadır. Selsiyan fazı 1590°C altındaki sıcaklıklarda kararlı iken, hegzaselsiyan ya da hegzagonal faz 1590°C ile BAS'ın ergime sıcaklığı olan 1760°C aralığında kararlı bir yapıya sahiptir. 300°C 'de ise yarı-kararlı hegzagonal faz ortorombik faza dönüşmektedir [54-57]. Şekil 2.18.'de $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sisteminde cam oluşum bölgesi gösterilmektedir.



Şekil 2.18. BaO-Al₂O₃-SiO₂ cam oluşum bölgesi [50].

2.8.7. CaO-Al₂O₃-SiO₂ (CAS) sistemi

CaO-Al₂O₃-SiO₂ (CAS) sistemi temel silikat sistemlerinden bir tanesidir ve bu sistemdeki camlar sağladıkları yüksek refrakterlik, mekanik, optik vb. özellikler ile sanayinin birçok alanında kullanım alanı bulabilmektedir. Bu sistemdeki bazı cam bileşimleri nükleer atıkların depolanması gibi özel uygulamalara da sahiptirler. CAS sistemi camları uygun ısıl işlem şartlarında kristallendirilerek cam-seramiklere dönüştürülebilmektedir [11]. CAS cam-seramikleri saf oksitlerden üretilebildiği gibi birçok CaO, Al₂O₃ ve SiO₂ içeren endüstriyel, evsel ve metalurjik atıklardan da üretilebilmektedir. Bu kısımda CAS cam-seramik sistemiyle ilgili özet bilgiler verilmiş olup; Bölüm 3.'de CAS esaslı cam-seramiklerin farklı hammadde kaynaklarından üretim yöntemleri, özellikleri ve kullanım alanları ayrıntılı olarak incelenmiştir.

2.9. Cam-Seramiklerin Temel Özellikleri

Cam-seramikler, kimyasal kompozisyonlarının çeşitliliği ve kontrollü çekirdeklendirme-kristalizasyon işlemleri sonucunda elde edilen karakteristik mikroyapılarına göre belirli avantajlı özellikler göstermektedirler. Bu özellikler cam-seramik malzemelerin kullanım alanlarını belirleyici bir rol oynamaktadır.

2.9.1. Mikroyapı ve porozite

Cam-seramiklerin küçük tane boyutlarına sahip olması bu malzemelerin son özelliklerini de etkilemektedir. Cam-seramikler genel olarak; kristallerin rastgele bütün mikroyapıya dağıldığı, çok kristalli bir mikroyapı sergilerlemektedirler. Çoğunlukla uygulamalarda cam-seramiklerin ortalama kristal boyutu 500-600 Å seviyelerinde olmaktadır. Cam-seramik malzemeler bünyelerinde boşluk veya gözenek gibi çeşitli hatalar bulunmadan üretilebilmektedir. Bununla birlikte cam, cam-seramik dönüşümü esnasında meydana gelen hacim azalması, düşük seviyelerde olmakla birlikte bazı durumlarda kristallenen fazların özgül ağırlıklarının camlarla kıyaslandığında daha az olmasına bağlı olarak bu dönüşüm sırasında hacim artışı ile beraber porozite meydana gelebilmektedir [58]. Cam-seramik malzemelerde mikroyapının özelliklere olan ilişkisi Tablo 2.3.'de verilmiştir.

Tablo 2.3. Cam-seramiklerde mikroyapı-özellik ilişkileri [58].

Mikroyapı	Özellik
Porozite	Mukavemet
Tane Boyutu	Optik Özellikler
Kristal Konsantrasyonu	Elektriksel Özellikler
Kristal Bileşimi	Termal Özellikler
Kristal Yapısı	
Kristal Yönlenmesi	Kimyasal Özellikler
Malzemenin Üniformluğu	

2.9.2. Kimyasal kararlılık

Çeşitli uygulamalarda cam-seramik malzemelerin su veya diğer kimyasal sıvılardan kaynaklanabilecek kimyasal etkilere karşı dayanıklı olması beklenmektedir. CAS sistemi gibi bazı cam-seramik türleri korozyona karşı yüksek dayanıklılık sergilemektedir [58]. Cam-seramikler herhangi bir kimyasalla etkileşimde bulunduğu, kimyasalın ilk etkisi cam-seramik yapısında mevcut olan kalıntı cam fazlarına olmaktadır. Bu duruma sebep ise reaksiyonun ilk aşamalarının, camda hidrojen ve hareketli katyonlar (genellikle alkali metal iyonları) arasındaki iyon değişimini içermesindedir. Kalıntı cam fazdaki alkali metal iyonlarının yapıda bulunan kristal fazlardaki benzer iyonlar ile karşılaştırıldığında daha yüksek olan

hareketliliği, cam fazın reaktivitesinin daha yüksek olmasına ve kimyasal etkilere karşı düşük dayanım göstermesine sebebiyet vermektedir [11].

2.9.3. Termal özellikler

Cam-seramik malzemeler geniş bir aralıkta termal genişleme katsayısına sahip olacak şekilde hazırlanabilmektedirler. Uygulama alanlarının çeşitliliğine göre termal genişleme katsayısı cam-seramiklerde büyük önem taşımaktadır. Termal genişleme katsayısının çok düşük olması ile yüksek termal şok direnci sağlanabilmektedir [51,52]. Cam-seramik malzemelerin çok yüksek sıcaklıklarda kullanılabilmesi, bu malzemelerin çok düşük hatta negatif değerlerde termal genişleme katsayılarına sahip olmalarının bir sonucudur [58].

2.9.4. Mekanik özellikler

Mukavemet, elastisite, sertlik ve aşınma dayanımı gibi mekanik özellikler; cam-seramik yapıda oluşan kristal fazların hacim oranı ve tane boyutundan, ara yüzey bağ mukavemetinden, elastisite modülü ve ısıl genişleme gibi farklılıklarından etkilenmektedir. Cam-seramik halinin, üretildiği camla kıyaslandığında artan mukavemeti, ince tane ve homojen mikroyapısının sonucudur [11]. Cam-seramik malzemelerde metal alaşımları için ölçülen yüksek eğilme mukavemeti değerlerine henüz ulaşılabilmiş olmasa da yine de 500 MPa değerinin üzerinde bir eğilme dayanımına ulaşabilmek mümkün olabilmektedir. Cam-seramikler için ölçülen tokluk değerleri de yıllar içerisinde önemli ölçüde artış göstermiştir ve 3 MPa.m^{0.5} den daha yüksek K_{Ic} değerleri elde edilebilmiştir [12].

2.9.5. Sertlik

Sertlik bir malzemenin çizilmeye karşı gösterdiği direnç ya da dayanım olarak tanımlanabilir [58]. Gerçekleştirilen çeşitli araştırmalar, cam-seramik bünyesinde çökelen kristal fazların özelliklerinin, üretilen cam-seramiklerin sertlik değerleri üzerinde önemli bir rol oynadığını göstermektedir. Belirli kristalin fazların cam-

seramik mikroyapısında düşük miktarlarda bulunması bile sertlik üzerinde önemli artışlara neden olmaktadır. Spinel tipi fazlar bu açıdan bakıldığında oldukça etkili görünmektedirler [11]. Tablo 2.4.'de bazı cam ve cam-seramiklerin sertlik değerleri verilmiştir. Tabloya göre verilen iki cam seramiğin sertlik değerleri, iki cam numunesinin de sertlik değerinden yüksek olmakla birlikte bu değerler yüksek alümina seramiğinin sertlik değerinden daha düşüktür.

Tablo 2.4. Camlar ve cam-seramiklerin sertlik değerleri [58].

Malzeme	Test yükü (g)	Knoop Sertliği (kg/mm ²)
Corning 9606 Cam-Seramik	100	689
	500	619
Corning 9608 Cam-Seramik	100	703
	500	588
Corning 7740 Cam (Düşük genleşmeli Borosilikat camı)	100	481
	500	442
Corning 7790 Cam (%96 Silika camı)	100	532
	500	477
Yüksek alümina seramikleri (>%93 Al ₂ O ₃)	100	1880
	500	1530

2.9.6. Yoğunluk

Cam-seramiklerin sahip olduğu yoğunluk, bünyelerindeki amorf/cam fazının ve kristalin fazların yoğunluğunun bir fonksiyonudur. Cam halden, cam-seramiğe dönüşüm sırasında oluşan hacim değişiklikleri çok düşük seviyelerdedir ve çeşitli oksitlerin cam-seramiklerin yoğunluğu üzerine olan etkileri geleneksel camlarda gözlenen etkilerle aynı olmaktadır [11,58]. PbO veya BaO gibi oksitler camlarda yüksek yoğunluğa neden olurlar. Bu oksitler aynı zamanda cam-seramiklerde de benzer eğilimi göstermektedirler. Bunlara benzer şekilde, ana bileşen olarak Li₂O içeren cam-seramikler, yine aynı bileşeni içeren camlarda olduğu üzere daha düşük yoğunluğa sahip olmaktadır. Bunun yanı sıra, cam-seramiklerde Al₂O₃ ve SiO₂ oranlarının azalması durumunda MgO, CaO, ZnO, BaO veya PbO oranlarında artış yapıldığı takdirde, bu durum daha da yüksek yoğunluklarla sonuçlanmaktadır. Bu durumun etkisi daha çok BaO ve PbO oksitleri kullanıldığında ortaya çıkmaktadır [11]. Tablo 2.5.'de bazı cam, seramik ve cam-seramiklerin yoğunlukları verilmiştir.

Tablo 2.5. Cam, cam-seramik ve geleneksel seramiklerin yoğunlukları [58].

Malzeme	Yoğunluk (g/cm ³)
Cam Seramikler	
Li ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -TiO ₂	2,42-2,57
MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -TiO ₂	2,49-2,68
CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -TiO ₂	2,48-2,80
ZnO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -TiO ₂	2,99-3,13
BaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -TiO ₂	2,96-5,88
PbO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -TiO ₂	3,50-5,76
Camlar	
Pişirilmiş Silika	2,2
Soda-kireç Silika	2,40-2,55
Düşük genleşmeli bor silikat	2,23
Potasyum-soda-kurşun-silika	2,85-4,00
Yüksek kurşun ve alkalisiz	5,40-6,20
Seramikler	
Yüksek dirençli Porselen	2,30-2,50
Steatit Seramikler	2,50-2,70
Fosterit Seramikler	2,70-2,80
Yüksek Alüminalı Seramikler	3,40-4,00

2.9.7. Optik özellikler

Cam-seramikler gözeneksiz olup genellikle de kalıntı bir cam fazı ihtiva ettiğinden, yüksek düzeyde yarı-saydamlık ve hatta bazı durumlarda yüksek saydamlık göstermektedirler. Üstelik malzemenin kristal tipi ve mikroyapısına bağlı olarak opak cam-seramiklerin üretimi de mümkün olmaktadır. Cam-seramikler bununla birlikte hemen her renkte üretilebilmektedir. Bunlara ek olarak foto-indüklemeli prosesler, cam-seramiklerin üretiminin yanı sıra yüksek hassasiyetli ve desenli son ürünlerin şekillendirilmesi için kullanılabilirler [12].

2.9.8. Manyetik ve elektriksel özellikler

Cam-seramiklerin çoğu yalıtkandır. İletim mekanizması öncelikli olarak iyoniktir ve aynı kompozisyonun cam haline göre mikroyapının kompleksliğinden dolayı karmaşıktır. Dielektrik özellikler de geniş aralıklarda değişkenlik gösterirler. Dielektrik kayıpları öncelikli olarak alkali iyonların hareketliliğinden etkilenir ve genellikle artan sıcaklıkla beraber artış gösterir. Manyetik fazlar bir camdan

kristallendirilebilir fakat manyetik cam-seramikler ticari olarak kullanışlı değildir. İlgi uyandıran çoğu manyetik faz, kararlı cam yapan atomları içermezler bu da eriyiğe ilave edilecek ve sonrasında kristallenecek manyetik fazların miktarını sınırlar [59].

2.10. Cam-Seramiklerin Uygulama Alanları

2.10.1. Ticari cam-seramikler

İlk ticari olarak uygulanabilir cam-seramikler 1950'lerin sonlarına doğru uzay-havacılık sanayinde geliştirilmiştir. Geliştirilen bu cam-seramikler, roketlerin ve uçakların burunlarında radar teçhizatının kullanımı ve korunmasına olanak sağlamak için üretilen radomların (anten koruyucuları) imali için kullanılmışlardır (Şekil 2.19.). McMillan'a göre (1979), bu tür uygulamalarda kullanılan malzemeler, çok homojen ve düşük dielektrik sabiti ve çok düşük termal genleşme katsayısı, düşük dielektrik kaybı yüksek mukavemet ve yüksek aşınma dayanımı sergilemelidirler. Bu özelliklerin hepsine sinterlenmiş Al_2O_3 ile ulaşılabilsede, üretiminin zorluğu ve kalite kontrolünün problemlili olması bunun önünde önemli bir engel oluşturmaktadır.

Stookey (1959), Corning 9606 kordiyerit cam-seramik kullanarak bir uçak burnu üretmeyi başarabilmiştir. Üretilen bu cam-seramiğin göze çarpan özellikleri ise; 25-800°C'de $5,7 \times 10^{-6}/K$ lineer termal genleşme katsayısı ile kombine edilmiş 240 MPa eğilme dayanımı ve yüksek termal şok dayanımıdır. Bu özellikler yağmur erozyonu ve atmosfere yeniden giriş durumlarında kritik öneme sahiptir. Bu özellikleri sağlaması ile günümüzde bu cam-seramikler yüksek performanslı hava taşıtlarının burunlarının yapımında kullanılmaktadır [12].

Geleneksel ama yine de hala modern ve çok ilgi çekici başka bir cam-seramik sınıfı Corning'in Fotoceram'ı ve Schott'un Foturan'ı tarafından temsil edilmektedir. Bu cam-seramikler ultraviyole ışık ile desenlendirilebilir ve ısı işlemlerle seçici olarak kristallendirilebilir. Kristallendirilen bölgeler daha sonra asitle dağlanarak çözülür. Desenli camlar bu şekliyle kullanılabilirdiği gibi, yüksek hassasiyette oyuklara,

kanallara ya da istenilen herhangi bir karmaşık desene sahip polikristalin cam-seramik levhaların oluşturulması amacıyla bir kez daha ısıl işleme tabi tutulabilir. Ürünlerin, fiber optiklerde mikrokanallar, püskürtmeli yazıcı kafaları, basınç sensörleri için altlıklar, kulaklıkların akustik sistemlerini de kapsayan elektronik, kimya, akustik, optik, mekanik ve biyolojik uygulamalarda kullanımı yaygındır [13].



Şekil 2.19. Corning cam-seramik füze burun radomları [60].

2.10.2. Tüketici ürünleri

Tüketici uygulamaları için bir dizi ticari olarak başarılı cam-seramikler, ünlü markaların (CorningWare) termal şoka dirençli düşük-genleşmeli ürünlerini kapsamaktadır. Bu bağlamda Schott-Ceran ve Nippon Electric Glass-Neoceram'ın pişirme yüzeyi plakaları mevcuttur. Bu ürünler sağladıkları güzel estetik özellikleri, düşük termal genleşme katsayıları ve camlarla kıyaslandığında oldukça yüksek toklukları nedeniyle tercih sebebidir [13].

Ticari olarak en önemli cam-seramik sistemi, CaO, MgO, ZnO, BaO, P₂O₅, Na₂O ve K₂O gibi ek bileşenler ile birlikte Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ (LAS) sistemidir. As₂O₅ ve SnO₂.ZrO₂'nin TiO₂ ile kombinasyonu en yaygın olarak kullanılan çekirdeklendirici elemanlardır. Bu sistemdeki cam-seramiklerde ana kristal faz, yüksek ölçüde anizotropik ve genel olarak negatif bir termal genleşme katsayısına (CTE) sahip olan β - quartz katı çözeltisidir. LAS cam-seramikleri 800°C -1000°C arasında tekrarlı ve

hızlı sıcaklık değişimlerine dayanabilmektedir. Keatit katı çözeltilisi (β -spodümen) de β -quartz katı çözeltilisinden daha yüksek ama yine de negatif bir CTE'ye sahiptir. Kristalin fazın negatif CTE'si kalıntı camın pozitif CTE'si ile karşılık oluşturmaktadır. Bu fazların oranlarının ayarlanması son üründe çok geniş bir yelpazede CTE'lere olanak sağlamaktadır. Mevcut uygulamaların çoğunda çok düşük ya da "0" termal genişleme katsayısı (CTE) arzu edilirdir. Belli bir noktada, genellikle %60 ila 75 arasındaki kristalinliklerde, kristal faz ya da fazların negatif termal genişlemelerinin toplamı ve kalıntı cam fazının pozitif genişmesi birbirini dengeler. Bu nedenle, cam-seramik bir bütün olarak sifıra yakın bir termal genişleme katsayısına sahip olur. Fakat böyle bir denge bu kadar basit yani kolay gerçekleşmemektedir çünkü cam ve kristal fazlara ilişkin relatif sertlik/rijitlik değerleri de bu konuda önem arz etmektedir [13].

Düşük genleşmeli cam-seramiklerden olan LAS cam-seramikler başlangıçta astronomik teleskoplar için ayna ve ayna plakalarında kullanılmak üzere geliştirilmiştir. Bununla birlikte bu cam-seramikler günümüzde fırına dayanıklı eşyalar, pişirme gereçleri, pişirme yüzeyleri ve bunların yanı sıra dijital projektörler için yüksek performanslı reflektörler ile birlikte iç tüketim pazarına dahil olarak bilinir hale gelmişlerdir.

Düşük genleşmeli cam-seramikler alanında tanınan diğer tanınmış markalar Ceran, Kerablack ve Neoceram'dir. Nippon Electric Glass'ın bu alandaki ilgili ürünleri Firelite yangına dayanıklı camları kapsamaktadır. Bu malzemenin aynı sınıfı 1990'ların sonlarına kadar CorningWare tabaklarında kullanılmıştır ki bu ürün dondurucudan direkt olarak hiçbir termal şok hasarı olmadan fırına alınabilme özelliğine sahiptir. Bu düşük termal genişleme katsayılarına sahip cam-seramikler bu sebeple bu zamana kadar geliştirilen en başarılı ticari cam-seramiklerdir [13].

2.10.3. Cam-seramiklerin termal kullanımları

Zerodur®, Schott tarafından yapılan bir yarı-saydam ve porozitesiz diğer bir önemli cam-seramik malzemedir. Zerodur®, 0°C ile 50°C arasında $0,00 \pm 0,02 \times 10^{-6}/K$ gibi

oldukça düşük termal genleşme katsayısına ve hatta bazı sıcaklık aralıklarında “0” ya da kısmen negatif bir değere sahiptir. Bu cam-seramiğin diğer bir benzersiz özelliği son derece iyi olan homojenitesidir. Çok büyük malzeme blokları halinde bile mekanik ve termal özelliklerinde herhangi bir değişimin ölçülmesi neredeyse imkansızdır. 400-2300 nanometre aralığında görülebilen iyi derecede saydamlık, malzemenin iç kısmının kalitesinin kontrolüne olanak sağlar. Bu nedenle kabarcık ve inklüzyonların tespit edilmesi garanti altına alınabilir. Zerodur®’un özgün uygulamaları arasında, büyük astronomik teleskoplar için ayna yüzeyleri (Şekil 2.20.), X-ışını teleskopları için ayna yüzeyleri, hassas optikler ve halka lazer jiroskopları sayılabilir [13].

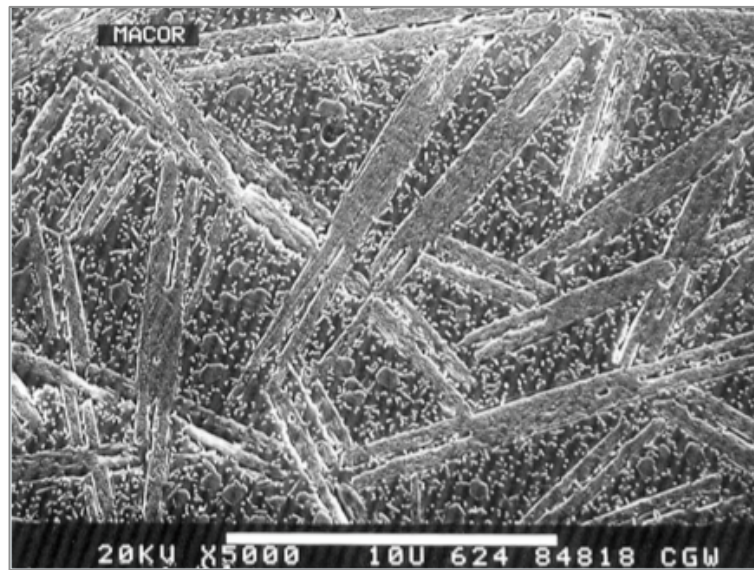


Şekil 2.20. Zerodur® cam-seramik teleskop aynası [61].

Cam-seramiklerle ilgili diğer bir termal özellik ise onları kısıtlayan kullanım sıcaklığıdır. Çünkü cam-seramik yapısında bulunan kalıntı camsı fazdan dolayı, çoğu cam-seramik nispeten düşük sıcaklıklarda (yaklaşık 700°C’nin altında) akar ve deforme olurlar. Bununla birlikte bazı dikkate değer istisnalar bu durumu bozmaktadır. Ergime sıcaklığı 1650°C olan SrO-BaO-Al₂O₃-SiO₂ sistemindeki selsiyan cam-seramiğinin kullanım sıcaklığı 1450°C gibi yüksek bir değerdir [62].

2.10.4. İşlenebilir cam-seramikler

Macor, Dicor, Vitronit, Photoveel ve diğer markaların işlenebilir cam-seramiklerinin temeli mikroyapılarındaki mika kristallerine dayanır. Bu cam-seramikler “0” poroziteye sahiptir ve genellikle değişen frekanslarda, yüksek sıcaklıklarda ve yüksek voltajlarda mükemmel yalıtıkcıdır. Uygun bir şekilde pişirilen işlenebilir cam-seramikler vakum ortamı altında gaz çıkışı göstermezler. Bu cam-seramikler hızlı ve ucuz bir şekilde sıradan metal işleme araçlarıyla karmaşık şekillerde ve hassas bir şekilde işlenebilmektedirler. İşlenebilir cam-seramikler işleme prosesi sonrasında herhangi bir sonradan pişirme gereksinimi duymazlar. Bu da, bu özelliklerin elmas araçlar ile pahalı işleme işlemine gereksinim duymadan yerine getirilmesi anlamına gelmektedir. İşlenebilir cam-seramiklerin tipik uygulamaları, çok yüksek vakum ortamları, izolatörler, pullar, mikroskoplar için numune tutucular, kaynak nozulları, medikal malzemeler, havacılık bileşenleri gibi malzemeleri içermektedir. Bunların yanı sıra, bazı dental ve biyoaktif cam-seramikler modern CAD-CAM teknikleri kullanılarak işlenebilmektedir [13]. Şekil 2.21.’de bir MACOR® MGC işlenebilir cam-seramiğinin 5000X büyütmedeki mikroyapısı gösterilmektedir. Bu mikroyapıda gelişigüzel yönlendirilmiş mika tanecikleri açıkça görülebilmektedir ve bu tanecikler cam-seramiğinin işlenebilmesinin kilit unsurudur.



Şekil 2.21. MACOR® MGC işlenebilir cam-seramiğinin 5000X büyütmedeki mikroyapısı [63].

2.10.5. Yapı malzemeleri

Birleşik Krallık Doğu Avrupa, Küba, İtalya ve Brezilya'dan birçok araştırmacı, çöp yakma fırını külleri, yüksek fırın cürufları, çelik cürufları ve şeker-kamışı külleri gibi geniş bir yelpazedeki atık malzemelerden çok sayıda cam-seramik geliştirmişlerdir. Bu araştırmacıların kompozisyonları ve elde ettikleri baskın kristal fazlar büyük bir ölçüde değişkenlik göstermektedir. Bu düşük-maliyetli atıklarda bulunan geçiş elementlerinin yüksek düzeyde olması nedeniyle koyu renkli olarak üretilen cam-seramik malzemeler genellikle sert, mukavemetli ve kimyasal olarak dayanıklıdır. Bu malzemelerin kullanım amaçları, abrasif ve kimyasal dirençli parçalar, kimyasal, mekanik ve diğer ağır-hizmet sanayi ekipmanları ve yapılar için duvar ve yer karolarıdır [13,64].

Lüks yapı ve mimari cam-seramiklerinden olan Neopariés® yaklaşık 20 sene önce Nippon Electric Glass tarafından geliştirilmiştir ve kullanılmaya devam edilmektedir. Bu cam-seramik sinterleme ile yapılan birkaç ticari üründen bir tanesidir ve ana kristalin fazı wollastonittir. Neopariés® porozitesiz, belli bir ölçüde kristalin, mermer ve granite benzer olarak yumuşak ve zengin görümlü bir malzemedir. Bununla birlikte bu malzemenin diğer doğal taşlar gibi herhangi bir bakım problemi yoktur ve binaların iç ve dış yapılarında kullanımı oldukça cazip bir malzemedir [13].

2.10.6. Dental cam-seramikler

Doktorlar ve hastalar için, estetik, biyouyumluluk ve düşük termal iletkenlik gibi özellikleri nedeniyle bütün seramik dental onarımlar cazip hale gelmiştir. Bunların yanı sıra bu malzemeler oldukça dayanıklı ve nispeten üretilmesi kolaydır. Mevcut lityum disilikat cam-seramikler, tek-diş onarım ve imalatı için ideal bir malzemedir ve oldukça yüksek estetik sonuçlar vermektedir. Bu cam-seramiğin sertlik değerleri doğal dişle benzer seviyelerdedir ve 400 MPa üzerindeki yüksek mekanik mukavemeti ile dişçilikte kullanılan diğer seramiklere kıyasla tercih edilebilir.

Malzeme dental laboratuvarlarda preslenerek ya da işlenerek istenilen şekle getirilebilir [13, 65].

2.10.7. Biyoaktif cam-seramikler

Biyoaktif cam-seramik malzemelerin en önemli özelliği, yüzeyinin kemik, diş ve hatta bazı durumlarda yumuşak dokular ile bağ oluşumunu sağlayan, hidroksikarbonapatit (HCA) tabakasından oluşmasıdır [66].

Ticari olarak pazarlanan ve Cerabone® adı ile bilinen ürünler tıp seramikleri olarak yaygın kullanım alanı bulan ilk cam-seramik örnekleridir. Cerabone® yüzde ağırlıkça 4,6 MgO, 44,7 CaO, 34,0 SiO₂, 6,2 P₂O₅ ve 0,5 CaF₂ oranında bileşenlere sahip cam kompozisyonunun kristallendirilmesiyle üretilir. Kristalin fazlar, oksifluoroapatit (Ca₁₀(PO₄)₆(O,F)₂) ki bu A fazı olarak adlandırılır ve β-wollastonit (CaO.SiO₂), W fazı olarak bilinen fazlardır. Bu fazlar sırasıyla 870°C ve 900°C'de çökeller. Kalıntı camsı fazın kompozisyonu ise ağırlıkça yüzde 16,6 MgO, 24,2 CaO ve 59,2 SiO₂'dir. Bu cam-seramik % 38 oranında apatit kristalleri, % 34 oranında wollastonit kristalleri, ve % 28 oranında cam fazı içermektedir. İhtiva ettiği kristal fazları nedeniyle, Cerabone® literatürde "A/W (Apatit/Wollastonit) Cam Seramik" olarak da bilinmektedir [67,68].

Cerabone® kimyasal bileşiminden dolayı biyolojik aktivitesi yüksek bir malzemedir. Normal şartlarda vücut sıvılarının apatite kimyasal olarak doygun olmasından ötürü Cerabone® malzemenin üzerinde vücut ortamına girmesiyle birlikte ince bir HCA tabakası oluşmakta ve cam-seramik implant malzeme bu tabaka yardımıyla doğal kemikle çok güçlü bağlar gerçekleştirmektedir. A/W ya da Cerabone cam-seramiğinin mekanik mukavemeti doğal kortikal kemiğin mukavemetinden çok daha yüksek olması nedeniyle yük taşıyıcı rekonstrüktif uygulamalarda kullanılabilir. Omurganın çeşitli bölgelerinde, belkemiğinde kalçada ve göğüs kafesinde tümör, travma veya dejeneratif hastalıklar nedeniyle meydana gelen problemler A/W cam seramikten üretilen implantlarla giderilebilmektedir [67].

Tablo 2.6. Bioverit® cam-seramiklerinin (%ağ.) kompozisyon aralığı [68].

Bileşenler	Kompozisyon aralığı	Bileşim 1	Bileşim 2
SiO ₂	29,5-50,0	30,5	38,7
MgO	6-28	14,8	27,7
CaO	13-28	14,4	10,4
Na ₂ O/K ₂ O	5,5-9,5	2,3/5,8	0/6,8
Al ₂ O ₃	0-19,5	15,9	1,4
F	2,5-7,0	4,9	4,9
P ₂ O ₅	8-18	11,4	8,2
TiO ₂		-	1,9

Tablo 2.7. Bazı doğal ve yapay kemiklerin mekanik özellikleri [67].

Malzeme	σ_{comp} (Basma Mukavemeti, MPa)	σ_f (Eğme Mukavemeti, MPa)	K_{Ic} (Kırılma Tokluğu, MPa.m ^{1/2})	E (Elastik Modül, GPa)	S (Sertlik, Vickers, kg/mm ²)
Doğal Kortikal Kemik	100-200	50-150	2-12	7-30	15-20
Doğal Gözenekli Kemik	2-12	10-20	-	0.005-0,5	-
Femur	150-170	70-80	-	20-30	-
Diş Dentini	300-400	-	-	15-20	-
Diş Emayesi	250	-	-	140	340
Sinterlenmiş HAP	100-200	40-70	-	40-100	-
Alümina	4200	400-600	2-4	400	2400
Biyocam-45S5	-	40-60	0,8-1,2	30-35	-
W/A Cerabone®	500	215	2	120	680
Bioverit I®	500	140-180	1,2-2,1	70-90	500
Bioverit II®	450	90-140	1,2-1,8	70	450

Cerevital®, 1970'lerde Almanya'da biyomedikal uygulamalar için geliştirilen bir dizi farklı kompozisyonlarda cam ve cam-seramiklere işaret etmektedir. Cerevital cam-seramiklerinin klinik alanlarda kullanıldığı tek alan orta kulaktaki ossiküler zincirinin protezidir.

Bioverit I®, bir cam matris içinde iki kristalin fazdan oluşmaktadır. Mika bu cam-seramiği işlenebilir yapan kilit kristalin bileşendir. Buradaki bioaktivite için apatit diğer kristalin fazdır. Her bir fazın türü ve miktarı ilk cam kompozisyonuna bağlıdır. Tablo 2.6.'da Bioverit I® cam-seramikleri için genel bileşim aralıkları verilmiştir. Buradaki 1. bileşim floroflogopit mika ve apatit üretirken, 2. bileşim tetrasilisik mika

ve apatit üretmektedir. Biyoaktif işlenebilir cam-seramiklerin, ortopedik cerrahide pullar, orta kulak implantları vb. gibi çeşitli uygulama alanları mevcuttur [68].

Yapay kemik malzemeleri arasında cam-seramik karakterine sahip olanlar gerek biyoaktiflik gerekse mukavemet bakımından diğer yapay kemik türlerine kıyasla üstün özelliklere sahiptir. Tablo 2.7.'de doğal kemiklerin ve seramik, cam, cam-seramik esaslı yapay kemiklerin mekanik özellikleri verilmiştir.

2.10.8. Elektriksel olarak iletken ve yalıtkan cam-seramikler

Spinel-enstatit, canasite ve lityum disilikat cam-seramikleri (Corning) ve aynı zamanda Ohara tarafından üretilen TS-10 cam-seramik altlıklar gibi elektriksel olarak yalıtkan malzemeler, sabit disk sürücülerini için manyetik ortam disklerinde kullanılır. Bu malzemeler günümüzde yüksek alansal yoğunluklu, küçük ve ince sürücü tasarımları için anahtar özellikler sunmaktadır. Bu cam-seramikler yüksek tokluk, düşük yüzey pürüzlülüğü, yüzey düzgünlüğü ve mükemmel şok direnci sağlamaktadır. Bununla birlikte, lityum-iyon iletken cam-seramikler, lityum bataryalar için umut verici katı elektrolitlerdir. Yüksek iletken nano uygulamaya özel entegre devre yapısında, ilk camlar kristallendiğinde oda sıcaklığında yeterince yüksek iletkenlik ($10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$) göstermiştir. $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ bileşiminden türetilen sistemler üzerinde yoğun çalışmalar yapılmıştır. Öyle ki, bir Ti^{4+} 'ün M^{3+} 3 değerlikli bir katyon ile; Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , Cr^{3+} , ya da Fe^{3+} , kısmi yer değiştirmesi artı yükte bir eksiklik meydana getirirken bu durum ilave dilen Li^+ iyonları ile telafi edilerek $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ sisteminin oluşmasına yol açar.

Bazı araştırmacılar, bu tür malzemelerin cam-seramik yöntemiyle elde edilmesinin avantajının klasik sinterleme yoluyla elde edilen seramik malzemelere kıyasla azaltılabilecek porozitesi olarak göstermişlerdir.

Katı-oksit yakıt-hücreleri, seramik katı-hal enerji dönüştürme aygıtları olup, bunlar yakıt (hidrojen gazı ya da doğalgaz vb.) ve oksidan gazların (hava vb.) bir iyonik iletken oksit boyunca yaklaşık 800°C işletme sıcaklıklarında elektrokimyasal olarak

birleşmesiyle elektrik üretirler. Düzlemsel katı-oksit yakıt hücreleri konfigürasyonu basit bir imalat prosesi ve yüksek akım yoğunlukları sağlar. Fakat yakıt ve oksidan karışımının birbirlerine karışmalarını önlemek için sızdırmaz bir contalama gerektirir.

Bu durumda uygun bir sızdırmazlık elemanı çeşitli koşulları sağlamalıdır ki bunlar: 800°C sıcaklık altında oksitleyici ve redükleyici ıslak atmosferlerde kimyasal kararlılık, elektriksel yalıtkanlık, kimyasal uyumluluk, 10-12 ppm/K değerinde termal genleşme katsayısı, yüksek sıcaklık işlemleri sırasında ve oda sıcaklığına olan döngülerde uzun süreli dayanıklılıktır. Literatürde, fosfosilikat, bor içermeyen toprak-alkali silikatlar ve SrO-La₂O₃-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂ gibi borosilikat cam-seramikler, katı-oksit yakıt-hücreleri conta sızdırmazlık uygulamaları için önerilirler. Dünyada çeşitli araştırma grupları bu tür malzemeleri geliştirmek için çalışmaktadırlar. Bazı araştırmacılar, ünlü BISCO (Bi₂Sr₂CaCu₂O₈) sisteminde üretildikleri haliyle süper iletken olmayan cam-fiberlerin sonrasında kristallendirilerek cam-seramik haline dönüştürüldüğünde süperiletkenlik özelliğini kazandığını deneylerle göstermişlerdir [13].

2.10.9. Saydam cam-seramikler

Saydam cam-seramikler için bazıları başarılı çok sayıda deneme uygulamaları gerçekleştirilmiştir. Bu uygulamalara örnek olarak; pişirme esnasında sürekli görüntülemeye ve pişirme işleminin izlenmesine olanak sağlayan “Vision” tencereler, şömine korumaları, vizörler veya araç pencereleri için saydam zırhlar, LCD aygıtları için altlıklar, halka lazer jiroskoplara, füze burun konileri, hassas fotolitografi, baskılı optik devreler, küçük ya da büyük teleskop aynaları (Zerodur) verilebilir. Son örnekte verilen, teleskopun optik bileşenleri sıcaklık dalgalanmalarından ötürü meydana gelen bozulmalara karşı dirençli olmalıdır ve bu sebeple bu uygulama için “0” termal genleşmeli cam-seramikler oldukça uygun bir seçim olmaktadır. Optik uygulamalar için cam-seramiklere olan yoğun ilgi, cam-seramiklerin; cam, tek kristal ve sinterlenmiş saydam seramiklere kıyasla mevcut üstünlüklerinden ileri gelmektedir. Camların aksine cam seramikler bu tek kristallere

benzer özellikler gösterirler. Tek kristaller ve sinterlenmiş seramiklerin aksine cam seramikler, düşük-maliyetli olarak cam-üretim prosesleriyle karmaşık şekil ve boyutlarda üretilebilmektedir.

Geçiş metal iyonları ile katkılandırılmış mullit, vilemit, gelenit ve gahnit temelli saydam cam-seramikler, ayarlanabilir ve kızılötesi lazerler, solar kollektörler, yüksek sıcaklık ampül uygulamalarında kullanılmak üzere geliştirilmiştir. Diğer optik-etkin uygulamalar, Solar yoğunlaştırıcılar için parlak cam-seramikler, yükseltici ve dönüştürücü aygıtlar, IR kullanan aydınlatma cihazları, UV absorblayan, IR yansıtan ve görünür ışığa geçirgen sıcaklığa dayanıklı malzemeler vb. uygulamalardır.

Ohara'nın WMS-15 cam seramik altlıkları, ticari olarak satın alınabilen bir üründür ve geliştirilmiş geçirgenlik ve mükemmel derecede düşük yüzey pürüzlülük değerlerine sahiptir. Bu ürünler üreticilerin çığır açan yoğun dalga boyu bölmeli çoklayıcı ve optik filtrelerin üretebilmesine olanak sağlar. WMS altlıklar özel filtrelerin üretimini kolaylaştırmaktadır.

Optik uygulamanın ilgi çekici bir durumu fototermo-indüklenmiş kristalizasyon ile üretilen fototermal refraktif cam-seramiklerdir. Stookey tarafından icat edilen fototermal refraktif camlar, gümüş, seryum, kalay veya antimuan ile katkılandırılmış bir demir bromür sodyum çinko alüminosilikat camıdır ve seçilen bölgelerin camı geçiş sıcaklığı üzerinde ısı işlem sonrasında UV'ye maruz bırakılması ile bölgesel olarak kristallendirilebilir. Bununla birlikte, fototermal reaktif cam-seramikler, Bragg ızgaraların ve lazer cihazları için diğer hacim/kalın hologramların geliştirilmesiyle geçtiğimiz 15 yıl süresince tüketici pazarına ulaşmıştır [13].

Bir cam-seramiğin görünür aralıkta saydam olabilmesi için bir veya bir takım özelliklerin kombinasyonu gereklidir. Bu özellikleri şu şekilde sıralayabiliriz; kristal boyutu görünür ışığın dalga boyundan daha az olmalıdır; çift kırılma çok düşük olmalıdır ya da kalıntı cam matris ile kristallerin refraktif indeksleri arasındaki fark önemsiz olmalıdır. Mevcut saydam cam-seramiklerin büyük çoğunluğu nano ölçekte kristal boyutuna ve küçük ya da orta kristalize hacim fraksiyonuna (% 3-70) sahip

olması temeline dayanır. Ancak, Berthiar da Cunha ve ark. tarafından yapılan çalışmalarda kalın taneli (yaklaşık 10-50 mikrometre), yüksek kristalin (%97) ve saydam cam-seramiğin geliştirildiği rapor edilmiştir [69].

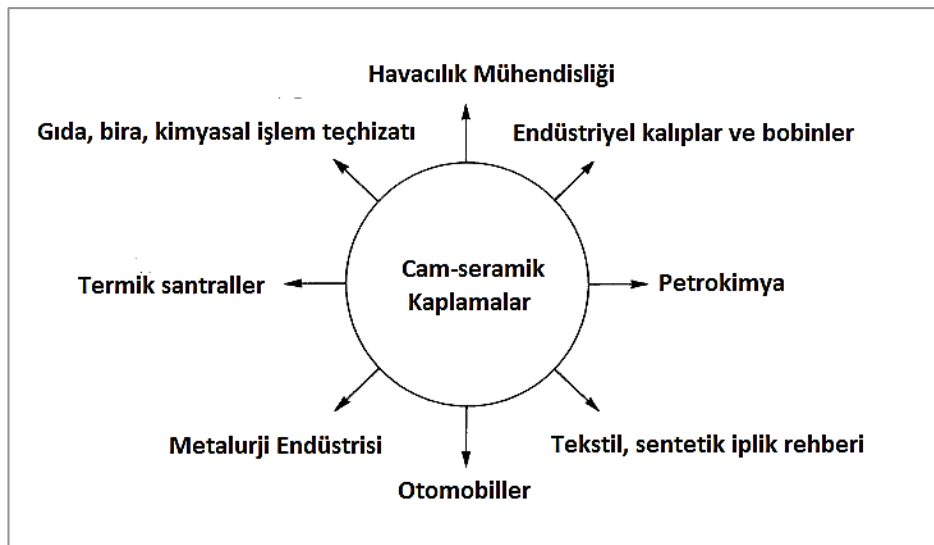
2.10.10. Cam-seramik zırhlar

İnsanların ve ekipmanların yüksek hızlı mermiler ya da parçalardan korunması için zırh malzemeleri ile ilgili icatlardan bazıları patent kayıtlarına geçmiş, bazılarına ise üretim izni verilmiştir. Seramik malzemelerin zırhlarda kullanımı özellikle düşük ağırlıkların gerekli olduğu uygulamalarda kendine yer bulmaktadır. Bu uygulamalara örnek olarak, kurşun-geçirmez yelekler, otomobiller için zırhlar, hava taşıtları ve helikopterler için özellikle kokpit kısımlarında ya da koltuklarda işlevsel olarak önemli olan parçaların korunması amacıyla kullanılması verilebilir. Bu alanda ilk olarak kullanılan ve hala da kullanımda olan seramik zırh malzemesi, yüksek yoğunluk dezavantajına rağmen, yüksek young modülü ve sertliğe sahip olan Al_2O_3 'tür. SiC ve B_4C gibi diğer çok sert fakat daha az yoğun malzemeler maliyetli imalat prosesleriyle ve çok yüksek sıcaklıklarda üretilebildiklerinden pahalı olmaktadır. Cam-seramiklerin çoğu, daha önce bahsedilen diğer seramiklerden daha düşük sertliğe ve Young modülüne sahip olmalarına rağmen, düşük yoğunluk ve çok daha az üretim maliyetine sahip olması gibi önemli avantajlara sahiptir. Ayrıca, cam-seramikler görünür ışıkta saydam olacak şekilde de üretilebilmektedirler. Alstom'un Transarm'ı lityum disilikat temelli saydam bir cam-seramik zırhtır. Bu malzeme esasen bomba imha çalışmalarında kullanılan koruyucu vizörler için geliştirilmiştir. Diğer bir örnek olarak Schott'un Resistan'ı, bir dizi opak ya da saydam olabilen cam seramiktir ve düşük termal genişleme katsayısına sahip, kişisel ve araç zırh sistemleri alt tabakaları için geliştirilmiştir [13].

2.10.11. Cam-seramik kaplamalar

Yeni ve çok yönlü bir mühendislik malzemesi olarak cam-seramik kaplamaların kullanılması aşınma, korozyon, oksidasyon ve termal bozunmaları önlemek amacıyla gerçekleştirilmektedir. Son yıllarda cam-seramiklerin metaller üzerine kaplanması,

katı-oksit yakıt pilleri, termal bariyer kaplamalar gibi çeşitli uygulamalarda ilgi çekici bir hale gelmiştir. Cam-seramikler kristalin seramiklerin üstün özelliklerini, camın kolay imal edilebilirliği ile birleştirmektedir. Bahsedilen uygulamalar için cam-seramiklerin temel avantajları, üretilen kaplamaların refrakter davranışları, üstün mekanik özelliklerinin, metallere iyi bağlanma özelliklerinin ve diğer farklı özelliklerin elde edilebilmesi için geniş bir kimyasal kompozisyonun kullanılabilirliğinin kolaylığıdır [7,70]. Şekil 2.22.'de cam-seramik kaplamaların uygulama alanları görülmektedir.



Şekil 2.22. Cam-seramik kaplamaların uygulama alanları [70].

BÖLÜM 3. CaO-Al₂O₃-SiO₂ (CAS) ESASLI CAM SERAMİKLER

3.1. Giriş

CaO-Al₂O₃-SiO₂ (CAS) sistemi yüksek refrakterlik, optik ve mekanik özelliklerinden dolayı endüstrinin birçok alanında kullanıma sahip olan temel silikat sistemlerinden bir tanesidir. CAS sistemi camlarının kristallenmesi birçok araştırmacı tarafından araştırma konusu olmuştur. Monterio ve arkadaşları CAS camlarındaki SiO₂'nin içeriğinin düşük olması durumunda bütün yapının kristallendiğini gözlemlemişlerdir. Kingery ve arkadaşlarının araştırmaları ise SiO₂ içeriğinin yüksek olması durumunda camların sadece yüzeyde kristallendiğini, bununla birlikte TiO₂, Cr₂O₃ ve SO₃ vb. çekirdeklendiricilerinin varlığında yine hacmin tamamının kristallendiğini belirtmişlerdir [14].

Cam-seramikler, önceden şekillendirilmiş cam malzemelerin ısı işleminde ya da sinterleme yoluyla üretilmektedir. Sinterlenmiş cam-seramiklerin üretiminde eğer kristalizasyon yoğunlaşmadan önce gerçekleşirse, numunelerin viskozitesinde bir artış meydana gelecektir. Bu duruma, kristalin faz yapısına cam bileşiminin iştiraki nedeniyle, sistemin viskoz akışında azalmaya yol açması neden olmaktadır. Bunun sonucu olarak, viskoz akış sistemiyle yoğunlaşma düzgün olarak gerçekleşmemekte ve poroz bir yapı meydana gelmektedir.

Daha önce yapılmış olan deneysel çalışmalar, yüzey kristalizasyonu eğilimindeki cam tozlarının, sinterlemeye hacim kristalizasyonu mekanizması ile kristallenenlere kıyasla daha uygun olduğunu göstermiştir. İlk durumda, kristalizasyon yerine viskoz akış daha etkili şekilde oluşur ki bu da sıkıştırılmış cam tozlarını sinterleme işlemi için daha elverişli yapar. Yüzey kristalizasyonu CAS camlarında daha baskın olduğundan, ilgili cam seramiklerin hazırlanması için sinterleme daha uygun bir

metot olarak görülmektedir. Diğer taraftan, 4,5-5 Mohs sertliğindeki wollastonit (CaO.SiO_2) ve bu üçlü sistemde 6 Mohs sertliğindeki anortit ($\text{CaO.Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$) gibi sert kristalin fazların çökeltme kabiliyeti ve bol bulunan ekonomik hammaddelerden üretilmesi (kalsiyum karbonat, kaolin vb.), bu malzemeleri yer karoları, kaplamalar, yapı cam-seramikleri vb. uygulamalar için elverişli hale getirmektedir.

Bu üçlü sistemde, kristalizasyonu kolaylaştırmak için, farklı çekirdeklendiriciler kullanılmaktadır. Titanyum oksit (TiO_2) bu sistemde en yaygın olarak kullanılan ve etkili çekirdeklendiricidir. Bu oksitin cam eriyikleri içerisinde büyük ölçüde çözüldüğü düşünülmeyle birlikte, yine bu oksitin yüksek iyonik alan mukavemeti, katı camın sonraki ısı işleme süresince sıvı-sıvı faz ayrışması olayını teşvik etmektedir. Soğuma esnasında bu oksit, titanyum oksit ya da titanyum bileşikleri formunda çökebilir ve bir çekirdekleştirici gibi davranarak ana kristalin fazların gelişimini kolaylaştırır. Zirkonyum oksit (ZrO_2) ve florür bileşiklerinin de çekirdeklendirici olarak kullanımı mevcuttur. Florürler, cam fazın viskozitesini azaltması yoluyla kristalizasyonu geliştirmektedir. Bununla birlikte, bu malzemelerin ince bileşiklerinin ZrO_2 ya da CaF_2 çekirdekleri formunda çökmesi heterojen çekirdeklenme bölgeleri oluşturur ve kristalizasyonu geliştirir. Kristalizasyonu geliştirmede çökelmiş tetragonal zirkonyum oksitin rolü de ayrıca bazı çalışmalarda rapor edilmiştir.

Cr_2O_3 ve Fe_2O_3 gibi diğer çekirdeklendiricilerin de bu üçlü sistemde kullanımı mevcuttur. Cr_2O_3 ve Fe_2O_3 'den farklı olarak bu sistemde büyük ölçüde kullanılan diğer çekirdeklendiriciler (TiO_2 , ZrO_2 ve florürler) nihai ürünün beyazlığını azaltmamakta ve son ürünlerin dekore edilmesinde geniş imkânlar sağlamaktadır [71].

Kalsiyum alüminosilikat (CAS) üçlü sistemindeki camlar, yüksek refrakter doğası, mükemmel optik ve mekanik özellikleri ile ticari uygulamalarda büyük öneme sahiptir. Kalsiyum alüminosilikat camlarına az miktarda SiO_2 katkısı, cam oluşum bölgesini genişletmekte ve likidüs sıcaklığını düşürmektedir. Bununla birlikte, camı

geçiş sıcaklığı gibi makroskobik özellikler SiO_2 girişiyle önemli ölçüde değişmektedir [15].

Bu sistem cam-seramikleri, yüksek mekanik mukavemet, mükemmel boyutsal kararlılık, aşınma ve korozyon dayanımı gibi üstün özelliklere sahip olmasıyla inşaat uygulamalarında büyük bir potansiyele sahiptir. Bu cam-seramik sisteminin ana fazları genellikle anortit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), wollastonit (CaSiO_3), gehlenit ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) ve diopsit ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) fazlarını kapsamaktadır. Farklı fazlara bileşimdeki farklılıklar sebep olmaktadır.

CaO/SiO_2 oranı bu cam-seramiklerin nihai özelliklerini ve işleme proseslerini etkileyebilmektedir. Deneysel sonuçlar artan CaO miktarının kristalizasyon aktivasyonu enerjisini düşürebildiğini ve kristalizasyonu geliştirdiğini ortaya koymuştur. Bununla birlikte, CaO içeriğinde artış olması durumunda, sinterleme sıcaklığı aralığı azalmakta ki bu durum da sinterleme, sıkıştırma ve düzleme prosesleri üzerinde olumsuz bir etkiye sebep olmaktadır [72]. Bu sistemdeki bazı camlar nükleer atıkların depolanması gibi özel uygulamalarla da dikkat çekmektedir. CAS sistemindeki camlar, uygun ısı işlem koşullarında kristallendirilerek cam-seramiğe dönüştürülmektedir [11].

3.2. $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (CAS) Sistemi Denge Diyagramı

Rankin ve Wright $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (CAS) sistemine ait denge diyagramı ile ilgili çalışmalarının sonuçlarını 1915 yılında yayınlamışlardır. Bu çalışma o dönemde mevcut olan bileşenlerin ikili faz diyagramlarının esas alınması ile başlamıştır. Onlar CaO-SiO_2 sistemine ait SiO_2 'ce zengin uçta sıvı karışmazlık göstermeyen bir faz diyagramını, eşleşik ergiyen sillimanitin oluşumunu gösteren Bowen ve Greig'in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sistemine ait faz diyagramını ve $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ sistemine ait $12\text{CaO}.7\text{Al}_2\text{O}_3$ 'yi $5\text{CaO}.3\text{Al}_2\text{O}_3$ olarak tanımlayarak ve $\text{CaO}.6\text{Al}_2\text{O}_3$ uyumsuz ergimesini dahil etmeyerek mevcut kabul edilen versiyondan farklılık gösteren bir faz diyagramını kullanmışlardır. Rankin ve Wright bu çalışmada üç deneysel yöntem kullanmıştır. Bunlar:

1. Birincil ve ikincil kristallenmelerin meydana geldiği sıcaklık aralıklarını tanımlayan ve sıcaklığın sabit kaldığı ötektik ve peritektik bozulma sıcaklıklarını tanımlayan, soğuma esnasında zamanla beraber sıcaklık değişiminin ölçülmesi,
2. Farklı kompozisyonları, reaksiyonların ilerleyip tamamlanması ve mikroskopik incelemelerin kolay yapılması için kristallerin belli bir büyüklüğe ulaşmasına yetecek kadar sabit sıcaklıklarda bekletilmesi,
3. İnceleme altındaki bir fazın ikinci bir çözelti içerisinde çözünüp çözünmediği veya kristalize olup olmadığı belirlenerek, birincil faz alanlarının sınırlarının pozisyonlarının yerinin belirlenmesidir.

Bu yaklaşım birçok deneme ve yanılma içermektedir. Rankin ve Wright 1600°C'ye kadar çalıştırılabilir platin fırınları ve 1600°C ve 2100°C sıcaklık aralığında ise iridyum fırınlar kullanmışlardır. Saf bileşenli oksitler platin potada ergitilmiş, katılaştırılmış ve ilk olarak çelik bir havanda daha sonra ise akik bir havanda ezilmiş ve akabinde yeniden ergitilmiştir. Bu proses üç sefer tekrarlanarak kimyasal olarak homojen bir ürün elde edilmek istenmiştir. Tüm deneyler, hava ortamında, 110 volt ve 3000 amper-saatlik bir akım tarafından ısıtılan platin veya iridyum fırında gerçekleştirilmiştir. Fırın sıcaklığı $1500 \pm 2^\circ\text{C}$ de 12 saat süreye kadar tutulabilmiştir. Çalışmalar, 1000 farklı kompozisyonun 7000 ısıtma işlem ve mikroskopik incelemelerini kapsamaktadır. Çalışma sonucunda, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (anortit), $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (gehlenit) ve $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ olmak üzere üç tane üçlü bileşik bulunmuştur. Bu bileşiklerden ilk ikisi eşleşik/ahenkli ergime gösterirken üçüncüsü $\alpha\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ birincil faz bölgesinde eşleşik/ahenkli olmayan ergime göstermiştir. Bu eşleşik olmayan ergime bölgesi günümüzde kabul edilen üçlü CAS faz diyagramında görülmemektedir. Bu faz diyagramı Şekil 3.1.'de gösterilmektedir [73].

$\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ikili bağ sistemi 4 bileşik oluşumu sergiler. Bu bileşikler $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ve $3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ bileşikleridir. İkili $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ bağ sistemi $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ [$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$] bileşiklerini içerir. Son olarak ikili $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ sisteminde 3 bileşik ortaya çıkar. Bunlar; $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (Wollastonit) bileşikleridir. Bunlara ek olarak 3'lü bileşikler $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$

3.3. Doğal Kayaçlardan Üretilen Cam-seramikler

Cam-seramiklerin üretiminde en çok kullanılan doğal kayaçlardan bir tanesi bazalttır. Gerçekleştirilen çeşitli araştırmalar 2,5 milyon km²'den fazla bazalt kayacının yer kabuğunda bulunduğunu göstermiştir. Bu durum ise bazalt kayacını kolay temin edilebilen ucuz bir hammadde kaynağı haline getirmiştir [4,11]. Bazaltlar, bazik bileşimli (%45-52 SiO₂) bir yapıya sahiptir ve temelde SiO₂, Al₂O₃, MgO, CaO ve demir oksitler (FeO ve Fe₂O₃) den oluşmaktadır [11].

Bazaltlardan cam-seramik üretimi, bazalt kayaçlarının 1300-1500 °C'lerde mullit veya ZAS (ZrO₂-Al₂O₃-SiO₂) esaslı refrakterlerle kaplı fırınlarda ergitilip kalıplara dökülmesi ve sonrasında ısıl işleme kristallendirilmesi sonucunda edilmektedir. Bazalt cam seramiklerinin kristal fazları genellikle ojit ve diopsit olup; literatürde bu fazlar diopsidik-ojit olarak tek faz şeklinde adlandırılmaktadır. Normal şartlarda cam seramiklerin üretimi aşamasında kristallenmenin gerçekleşmesi için çekirdeklendirici kullanımı bir gereklilik arz etmekle birlikte bazalt cam seramiklerinde yapıda bulunan demir oksitler çekirdeklendirme görevini üstlenmektedir. Yüksek mekanik mukavemeti, termal kararlılığı, iyi aşınma direnci ve alkali ortamlardaki kimyasal dayanıklılığı ile bazalt endüstriyel uygulamalar için cam-seramik üretiminde kullanılabilir bir durumdadır. Belirtilen bu özellikler ile bazalttan üretilen cam-seramikler çeşitli endüstriyel uygulamalar için bol, ucuz ve potansiyelli malzemeler arasındadır.

Bazaltlardan üretilen cam-seramiklerin; boru, plaka ve dirsek şeklinde pnömatik ve hidrolik sistemlerde, siklon ve seperatörlerde, kanallı ve zincir taşıyıcılarda, silolarda, mikserlerde ve tanklarda kullanım alanı bulunmaktadır [4,11].

3.4. Atıklardan Üretilen Cam-Seramikler

Son zamanlarda artan çevre farkındalığıyla beraber, çevreye zararlı atıkların yönetimi ve etkisizleştirilmesi konularında olan hassasiyetler önem kazanmıştır. Bunun yanı sıra bazı atıkların hammadde olarak kullanılarak yeniden üretime katkı

vermesi günden güne ilgi çekmektedir. Bu sayede kısıtlı olan kaynakların daha verimli kullanılması ve atık malzemelerin üretime yeniden kazandırılmasıyla sanayi faaliyetlerinin daha çevre dostu olması sağlanabilmektedir. Son yıllarda özellikle SiO₂'ce zengin bazı endüstriyel atıkların yenin değerlendirilerek cam sektöründe kullanılması uygulama alanı bulabilmektedir. Cam üretiminin bir sonraki adımı olan cam-seramik üretiminde de bu atıkların kullanımı mümkün olabilmektedir [4]. Örneğin uçucu kömür külleri yüksek miktarda başlıca cam ağ yapıcılardan SiO₂, Al₂O₃ ve CaO içerirler ve bu sebeple bu atık malzemeler cam-seramik üretiminde hammadde kaynağı olarak kullanılabilirler. Son yıllarda yakma fırınları uçucu külleri, çelik uçucu külleri, termik santral uçucu külleri vb. endüstriyel atık malzemelerden cam ve cam-seramiklerin üretimi bu atık malzemeleri çevre için daha güvenli hale getirilmesinde önem arz etmektedir. Endüstriyel atıkların cam-seramik üretimiyle geri dönüştürülmesi, atıkların hacminin azaltılması ve ağır metallerin etkisizleştirilmesi için oldukça etkili bir yöntemdir [26].

3.4.1. Atıklardan üretilen CAS cam-seramikler

Küresel rekabet dünyasındaki yüksek üretim ve verimlilik endekslerine olan sürekli talep mevcut doğal kaynakların hızla azalmasına ve aynı zamanda da yüksek hacimde çoğu direkt olarak geri dönüştürülemeyen reddedilen ürün ya da yan-ürünlerin üretilmesine yol açmıştır. Alüminyum eloksallama ve toz yüzey kaplamaları gibi endüstriyel işlemler, yüksek ölçüde su tüketen işlemlerdir ve kullanılan atık su işlemlerden geçirilmekte ve bu da yüksek miktarlarda çamur oluşumuna sebep olmaktadır. Hatta insan tüketimi için suların filtrasyon ve arıtma gibi basit işlemleri bile yüksek miktarda çamur oluşturur. Genel olarak belirli bir atık ürünün kompozisyonu onun kaynağını yansıtır ve kullanılan işleme/ıslah yöntemlerine bağlı olarak çeşitli kirlenme seviyeleri gösterir.

Geleneksel olarak atık ürünler, toprak kondisyonlayıcısı olarak kullanılmakta ya da çöp depolama alanlarında bertaraf edilmektedir. Bununla birlikte bu atıkların yeniden kullanım ya da geri dönüşüm alternatifleri incelenmeli ve sonrasında uygulamaya konulmalıdır. Belirli bir şekil ve boyut verilmiş seramik bünyelere karıştırılarak

sınırlı kullanımının yanı sıra, genişletilmiş kil, çimento ve refrakter harçları; toz olarak üretilen ve reddedilen ürünlerin yüksek oranda karışımı açısından arttırılmış kapasite sunabilmektedir. Özellikle, çimento üretimi çok büyük miktarda doğal hammaddelerin tüketimini kapsamaktadır ve son zamanlarda yeni atık-bazlı formülasyonlar denenmektedir. Eko-çimento adlı ürün, uçucu kül, cüruf gibi atıkların küçük oranlarda karışımını içeren en iyi örneklerden biridir.

Kimyasal bileşim açısından, atık malzemelerin büyük çoğunluğunda baskın olan oksitler, SiO_2 , Al_2O_3 ve CaO 'dur. Bu atıklarda çok az miktarda da alkaliler ve demir gibi flakslayıcı oksitler bulunmaktadır. Bu atık malzemeler CAS sisteminin temel hammaddelerini içerirler [74].

3.4.1.1. Yakma fırını küllerinden üretilen CAS cam-seramikler

Tehlikeli atıkların belirlenen katı atık sahalarına boşaltılması günümüze kadar yaygın olarak kullanılan bir uygulama olmuştur. Bununla birlikte çöp yığınlarının bütünlüğü bozulabilmekte, bu da bu malzemelerin çevredeki yer altı su tabakalarına sızmasına sebep olabilmektedir. Bu atıkların yakma işlemi ile bertaraf edilmesi de bazı sorunlara neden olmaktadır. Örneğin, kentsel katı atıkların yakılması sonrasında, ortaya çıkan kül; dioksin ve ağır metaller gibi yüksek miktarda tehlikeli bileşenler içerir ve bu durum onları çevre için makul derecede güvenli hale getirmek için daha fazla işlemlere gereksinim olduğunu göstermektedir. Taiwan'da 2003 yılından sonra yıllık olarak 2 milyon tonun üzerinde yakma külü ortaya çıktığı tahmin edilmektedir. Bu sebeple uygulanabilir bir etkisizleştirme teknolojisinin gereklilik olduğu ortadadır.

Yakma fırını külünün vitrifikasyon ile kararlı bir cam formuna dönüştürülmesi uygulanabilir bir yöntemdir ve bu işlem ile atık hacminde yüksek miktarda azaltılma sağlanabilir, etkili olarak organik bileşikler yok edilebilir ve son ürünün dayanıklı formu atıklara kazandırılabilir.

Yakma külleri normal olarak CaO, SiO₂ ve Al₂O₃ ana bileşenlerini içermektedir ve bu sebeple CAS sistemi cam seramik üretimi için iyi bir adaydır. Başlangıç kompozisyonunun kontrolüyle ve uygun ısıl işlemlerin uygulanmasıyla istenilen özelliklerde çeşitli kristalin fazlar elde edilebilir. Bu nedenle, yüksek sıcaklık ergitme teknolojisi ile yakma fırını külü temelli cam-seramiklerin üretiminin duvar-kaplama panelleri, binalarda yer ve tavanlar, kimya endüstrisi için konteynerlerin iç kaplamaları ve yol yüzeyleri gibi büyük potansiyel uygulama alanları bulunmaktadır [75].

3.4.1.2. Yüksek fırın cürufundan üretilen CAS cam-seramikler

Yüksek fırın cürufları genellikle metal filizlerinin fırınlarda arıtılması prosesinin bir yan ürünü olarak ortaya çıkmaktadır. Yüksek fırın cürufları demir cevherinden pik demir üretimi sürecinde, ergiyik üzerinden sıyrılarak alınan ve sonrasında suyla soğutulan atık maddelerdir. Farklı üreticiler için farklı yüksek fırın cüruf bileşimleri söz konusu olmakla birlikte cüruf bileşimindeki ana bileşenler büyük oranda SiO₂, Al₂O₃, CaO ve MgO gibi ana cam yapıcı ve şebeke modifiye edici oksitlerdir.

Gelişmiş ülkelerde endüstriyel atıklar içerisinde büyük yer kaplayan bu cürufların ekonomik olarak değerlendirilmesi konusundaki çalışmalar uzun yıllardan beri devam etmektedir. Ülkemizde ise sadece Ereğli Demir Çelik Fabrikası'nda yıllık yaklaşık olarak 550.000 ton yüksek fırın cürufu oluşmaktadır.

Yüksek fırın cürufunun diğer hammaddelerle karıştırılarak ya da katkısız olarak kullanılması ve sonrasında 1300-1500°C sıcaklık aralığında ergitilerek cam elde edilmesi ve bu işlemi takiben gerçekleştirilen ısıl işlemler sonrasında cam-seramik ürünlerin elde edilmesi uygulamalarına yaygın olarak rastlanmaktadır. Çekirdeklendirici olarak yüksek fırın cüruflarında TiO₂, Cr₂O₃, ZrO₂, P₂O₅ ve Co₂O₃ oksit bileşikleri kullanılabilir [76].

3.4.1.3. Çelik cürufundan üretilen CAS cam-seramikler

Endüstriyel atıkların birikimi sadece büyük miktarlarda yer işgaline değil aynı zamanda kirliliğe de sebep olmaktadır. Çoğu ülkede bu durum önemli bir sorun haline gelmiştir. Atık kullanımı, artan kaynak korunumu ile ortadan kaldırma maliyetleri, potansiyel kirlilik problemlerinin azaltılması ve hatta yok edilmesi bakımından ilgi çekici bir kurtulma ya da imha yoludur.

Çelik üretim cürufu, çelik üretiminin bir yan ürünüdür ve en yaygın endüstriyel atıklardan birisidir. 2010 yılında sadece Çin'de 650 milyon tonun üzerinde çelik üretimi gerçekleşmiş ve yaklaşık olarak 90 milyon ton çelik üretim cürufu ortaya çıkmıştır. Bu atığın sadece %15-20'si değerlendirilmiş ve geri kalan yüzdesi ise doğaya bırakılarak çevre büyük bir zarara uğratılmıştır. Çelik üretim cürufu, çimentolar, kaplama malzemeleri ve cam-seramikler gibi birçok alanda uygulama alanı bulabilmektedirler.

Çelik cürufu SiO_2 , Al_2O_3 , CaO ve Fe_2O_3 gibi değerli oksitleri bünyesinde bulundurmaktadır. Çelik cürufunun kompozisyonuna bağlı olarak, bu atık $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (CAS) ya da $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (CMAS) sisteminde mimari ve dekoratif cam-seramiklerin üretiminde hammadde olarak kullanılabilir. Konu üzerine daha detaylı değinilecek olursa, çelik cürufu, çimento fırını tozu, yüksek fırın cürufu ve uçucu küller gibi endüstriyel atıkların cam-seramik üretiminde kullanılması, kimyasal kompozisyonlar üzerinde uygun düzenlemelerle birlikte çok büyük ekonomik, teknolojik ve bilimsel öneme sahiptir [77].

3.4.1.4. Kömür uçucu külünden üretilen CAS cam-seramikler

Termik santrallerde kullanılan kömürün yanması sonucunda önemli miktarlarda kül ortaya çıkmaktadır. Kömür külleri genellikle temel cam yapıcılardan ve modifiye edici oksitlerden olan SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO ve diğer oksitler gibi oksitleri içeren değerli kaynaklardır ve bu nedenle CAS cam-seramik üretimi için bir hammadde kaynaklarıdır [26,78].

3.4.1.5. Kaolin kili rafinasyon atıklarından (KİRA) üretilen CAS cam seramikler

Kaolin kili, çok iyi plastite sağlaması nedeniyle porselen hammaddesi olarak değerlendirilmek üzere büyük miktarlarda çıkartılmaktadır. Bununla birlikte kaolinin ince tane yapısına sahip olan kısmı porselen üretim prosesinde değerlendirilirken, kaba taneli olan kısmı rafinasyon esnasında atık olarak ayrılmaktadır. Kaolin kili rafinasyon atıkları ya da kısaltılmış adıyla beraber KİRA, poroz seramik, tuğla, yer karosu vb. seramik malzemelerin üretiminde kullanılarak geri kazanılabilmesine rağmen bu atıkların çok büyük bir yüzdesi değerlendirilmeden tekrar toprağa dökülmektedir. KİRA temelde kuvars, kaolinit, feldspat ve mika bileşimlerini içermekle birlikte düşük oranda Fe_2O ve TiO_2 oksitlerini de içerir. Bu özellikleriyle KİRA cam-seramik üretiminde kullanılabilen bir hammadde olabilmektedir [24].

3.5. CAS Esaslı Kaplamalar

Farklı bileşimlerdeki cam tozlarının termal sprey yöntemleriyle kaplanabilirliği literatürde belirtilmiş ve termal sprey yöntemleri arasında plazma sprey kaplama tekniğinin ulaşılan yüksek sıcaklıklar sayesinde cam tozlarının çeşitli altlıklar üzerine kaplamasında en uygun yöntemlerden birisi olduğu ortaya konmuştur [5,6]. Bununla birlikte spreylene kaplamaların özelliklerinin (porozite, hatalar, mekanik özellikler vb.) iyileştirilmesi için kaplama sonrası ısıl işlem bir gereklilik olmaktadır.

CAS sistemi sunduğu yüksek refrakterlik, optik ve mekanik özellikler ile endüstride ve akademik çalışmalarda yaygın kullanım alanı bulmakla birlikte CAS sistemi camlarının termal sprey yöntemleriyle kaplanması hususundaki çalışmalar sınırlı sayıda kalmıştır.

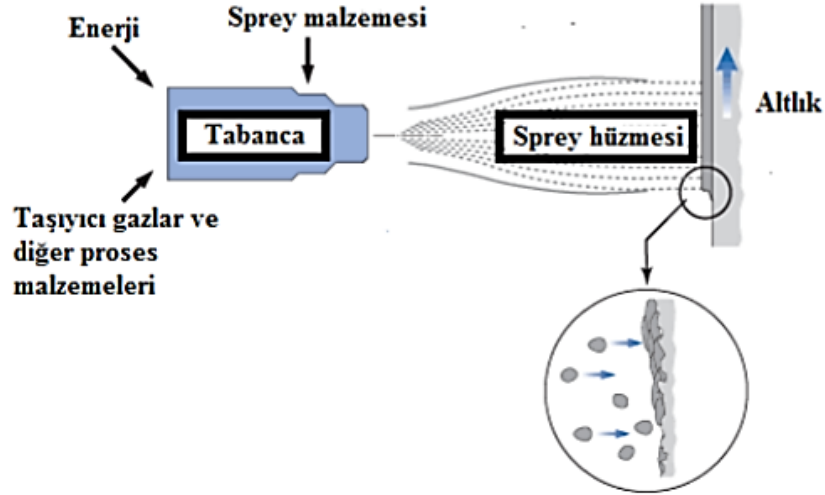
Lusvarghi ve arkadaşlarının, plazma sprey tekniği ile üretilmiş cam kaplamaların, cam-kristallendirme davranışlarını inceledikleri çalışmalarında CAS cam tozları seramik karolar üzerine plazma sprey tekniği ile başarılı bir şekilde uygulanmıştır. Kaplama sonrası gerçekleştirilen kontrollü ısıl işlemler neticesinde CAS esaslı cam-

seramik kaplamalar elde edilmiş ve cam, cam-seramik dönüşümü ile kaplama yapısındaki kusurların azaldığı ve kaplamanın mekanik özelliklerinin iyileştiği ortaya konulmuştur [5].

BÖLÜM 4. TERMAL SPREY KAPLAMA YÖNTEMLERİ

4.1. Giriş

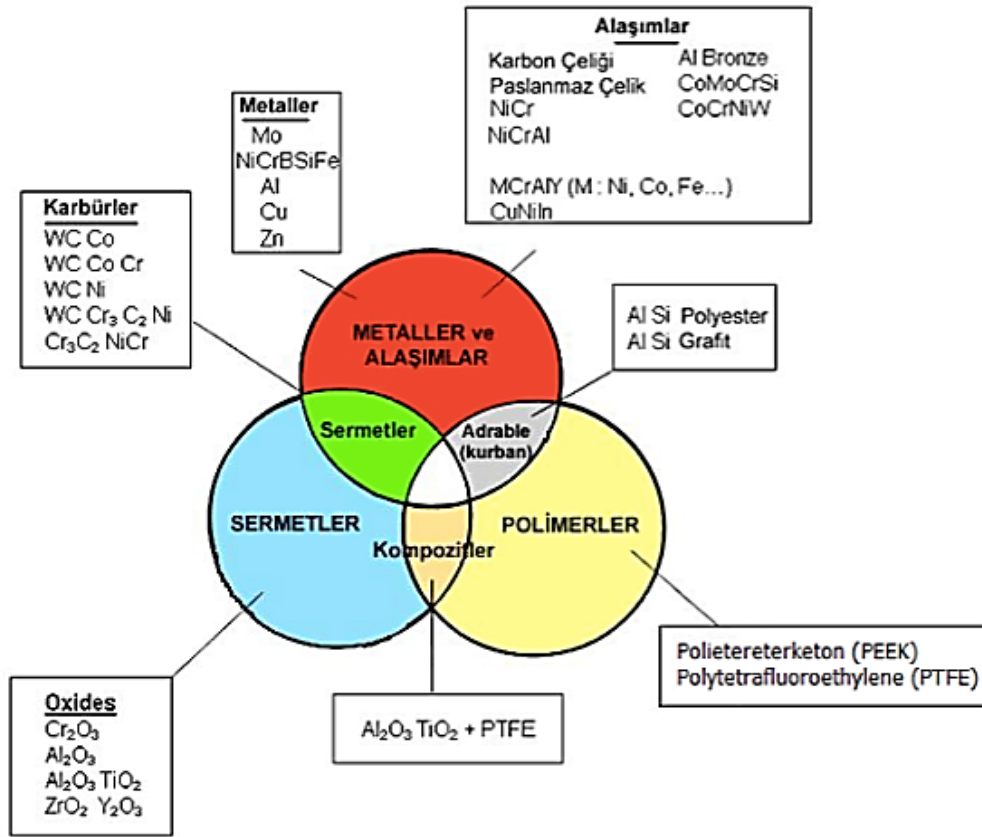
Termal spreyci; metalik, seramik, sermet ve bazı polimerik malzemelerin; toz, tel ya da çubuk formunda, ergime noktalarının yakınına ya da üzerine ısıtıldığı üfleç ya da tabancaya beslenmesini içeren bir grup prosesler için genel bir terimdir. Kaplanacak malzemenin eriyik ya da yarı-eriyik partikülleri bir gaz akımında ilerler ve kaplanacak olan yüzeye çarptırılarak katılaştırılır. Bu şekilde partiküller üst üste biriktirilerek kaplama tabakası elde edilir. Toplam kaplama kalınlığı kaplama cihazının birden fazla geçişiyle oluşturulur [1]. Termal spreyci prosesinin şematik gösterimi Şekil 4.1.'de görülmektedir.



Şekil 4.1. Termal spreyci prosesinin şematik gösterimi [4].

Termal spreyci prosesinin en önemli avantajı çok geniş yelpazedeki malzemelerin kaplama yapmak için kullanılabilir olmasıdır. Hemen hemen parçalanmadan eriyen her malzeme bu süreçte kullanılabilir. Şekil 4.2.'de termal spreyci proseslerinde

kullanılabilen malzemeler verilmiştir. Termal sprey prosesinin ikinci bir önemli avantajı ise altlığın önemli ölçüde ısıtılmasına gerek olmadan kaplamaların gerçekleştirilebilmesidir. Böylece çok yüksek ergime sıcaklığına sahip malzemeler, son işleme, ısı işleme tabi tutulmuş parçalara, parçanın özelliklerini değiştirmeden ve termal distorsiyona uğratmadan uygulanabilir. Üçüncü bir avantaj ise çoğu durumda parçanın ölçülerini ve özelliklerini değiştirmeden aşınmış ya da hasar görmüş kaplamaların soyulup yeniden kaplanabilmesi kabiliyetidir [1].



Şekil 4.2. Termal sprey proseslerinde kullanılan kaplama malzemeleri [2].

Çeşitli özellikteki kaplamaların gerçekleştirilmesi amacıyla farklı termal sprey yöntemleri geliştirilmiştir. Sıcaklık, partikül hızı, kullanılan gaz gibi kaplama tabakasının özelliklerini etkileyecek olan parametrelerin değişiklik gösterdiği bu yöntemler; alev sprey, yüksek hızlı oksı-yakıt (HVOF), plazma sprey, detonasyon tabancası (D-Gun), elektrik ark sprey vb. yöntemlerdir [2].

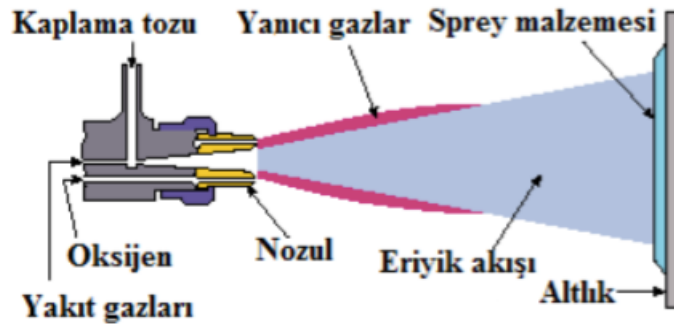
4.2. Alev Sprey Yöntemi

Alev sprej prosesinde, bir yanıcı gaz çubuk, tel ya da toz formundaki kaplama malzemesini eriten ısı kaynağı olarak hizmet eder. Bu proseste genel olarak seçilen gazlar, oksijenle beraber olarak asetilen, propan, metil-asetilen-propadien gazı ve hidrojenidir. Genellikle nozulun ya da hava başlığının değiştirilmesi tabancanın farklı alaşımlara, tel boyutlarına ya da gazlara uyum sağlaması için gerekmektedir.

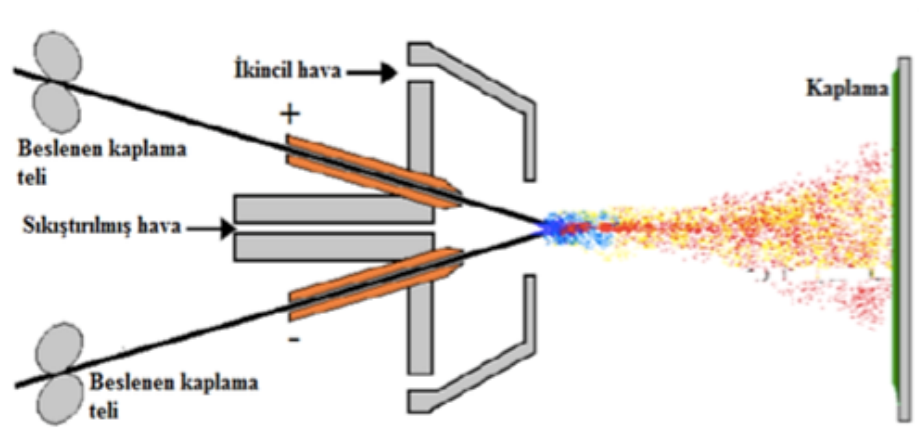
Alev sprej prosesi düşük sermaye yatırımı, yüksek biriktirme hızı ve verimliliği, ekipman bakımının düşük maliyeti ve nispeten işletme kolaylığı ile karakterize edilebilir. Genel olarak, alevle sprejlenmiş kaplamalar düşük bağ mukavemeti, yüksek porozite, dar çalışma sıcaklık aralığı ve altlığa diğer termal sprej yöntemlerinden daha fazla ısı iletimi sergilemektedir. Alev sprej prosesi, yaygın olarak nikel-bazlı alaşımlar ile aşınmış tolerans dışı parçaların yenilenmesinde ya da düzeltilmesinde kullanılır. Bazı rulmanlarda ve sızdırmazlık alanlarında bronz alaşımlarının sprejlenmesi uygulamalarına rastlanmaktadır. Tungsten karbür ve nikel-bazlı alaşımların karışımları aşınma direnci için uygulanmaktadır. Çinko kaplama uygulamalarına ise köprü ve diğer yapıların korozyondan korunması amaçlı olarak sıkça rastlanmaktadır [3]. Şekil 4.3.'de alev sprej kaplama yönteminin şematik gösterimi verilmiştir.

4.3. Elektrik Ark Sprej Yöntemi

Elektrik-ark sprej prosesi, diğer termal sprej proseslerinden gaz alevi ya da elektriksel indükleniş plazma gibi ısı sağlayan harici kaynak bulunmamasıyla farklılık göstermektedir. Bunun yerine, sprej malzemesini içeren iki elektriksel olarak zıt yüklü tel beraber olarak sisteme beslenir ve kontrollü bir ark kesişme noktasında çakar. Telin uçlarındaki erimiş metal atomize olur ve sıkıştırılmış hava ya da diğer gazların akımı ile hazırlanan bir altlık üzerine gönderilir. Şekil 4.4.'de elektrik ark sprej yönteminin şematik gösterimi verilmektedir.



Şekil 4.3. Alev sprej sisteminin şematik gösterimi [4].



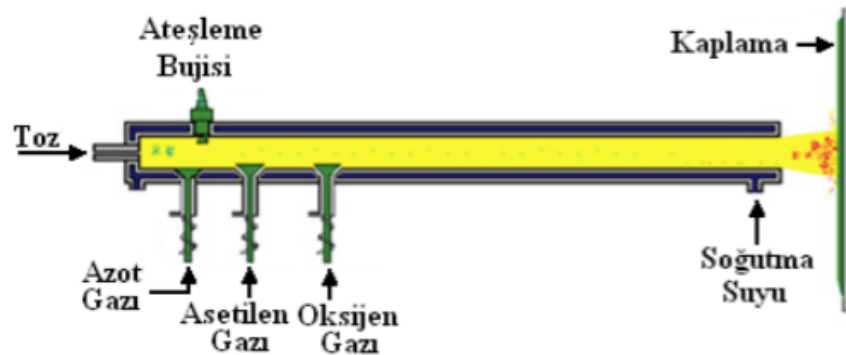
Şekil 4.4. Elektrik ark sprej sisteminin şematik gösterimi [4].

Genel itibariyle, elektrik ark sprej alev spreje kıyasla daha yüksek bağ mukavemeti sağlar. Bu değer bazı malzemeler için 69 MPa değerini aşabilmektedir. Biriktirme hızı bazı nikel-bazlı alaşımlar için 55 kg/sa değerine kadar ulaşabilmektedir. Altlığa temas eden bir alev olmadığından dolayı altlığın ısınması alev sprej prosesine kıyasla daha az olmaktadır. Elektrik-ark prosesi diğer proseslere kıyasla daha hesaplı bir yöntemdir. Çünkü elektrik enerjisi gereksinimleri düşüktür ve birkaç istisna dışında argon gibi pahalı gazların kullanılması gerekli değildir. Bununla birlikte, çoğunlukla bu proses 1,5 mm çapında oldukça sünek ve elektriksiz olarak iletken telleri gerektirir. Bu nedenle, karbürlerin, nitrürlerin ve oksitlerin elektrik-ark sprej kaplamaları uygulanabilir değildir fakat son zamanlarda özlü tellerin geliştirilmesi karbürler ve oksitleri içeren kompozitlerin biriktirilmesine olanak sağlamaktadır. Elektrik-ark kaplamalar, korozyona-dirençli çinko kaplamalar gibi yüksek hacimli, düşük maliyetli uygulamalar için tercih edilmektedir [3].

4.4. Detonasyon Tabancası (D-Gun)

Detonasyon spreyleme, özel olarak tasarlanmış bir tabanca ile gerçekleştirilmektedir. Tabanca, oksijen, asetilen ve azot içerisinde asılı olan tozlaştırılmış kaplama malzemesinin enjekte edilecek miktarlarının ölçüldüğü bir hücreyi içermektedir. Oksi-asetilen karışımı saniyede birkaç kez elektrik kıvılcımı ile kontrollü bir şekilde patlatılır. Bu detonasyon; sıcak yüksek hızlı bir gaz akışını doğurur. Bu durum gerçekleşirken kaplama tozu önce plastik durumuna ısıtılır ve sonrasında toz partikülleri 750 m/s hıza ivmelendirilir. Ergimiş partiküller kaplanacak altlığın yüzeyine çarpar ve tabanca içerisindeki başarılı detonasyonlar ile istenilen kalınlıkta biriktirme sağlanır. Şekil 4.5.'de, D-Gun yöntemine ait şematik resim görülmektedir.

Detonasyon yöntemiyle spreyleme yönteminde, kinetik enerji kontrollü bir patlama oluşur. Bu yöntemde toz halindeki metal, boru biçimindeki bir reaksiyon odasına gönderilir ve miktarları hassas olarak ayarlanmış asetilen ve oksijenle karıştırılır; oluşan karışım, elektriksel olarak ateşlenir. Oluşan patlamayla açığa çıkan enerji, toz partiküllerini eritir ve yüksek hızlara çıkarır. Ortaya çıkan yüksek kinetik enerji, partiküllerin kaplanan yüzeye çarpmaları esnasında kısmen ısıya dönüşür ve böylece parça yüzeyi ile çarpan damlacıklar arasında mikro kaynak olayı gerçekleşir [2]. Bu proses ile bütün metalik, seramik ve sermet malzemelerin kaplamaları gerçekleştirilebilmektedir. D-Gun kaplamaları yaygın olarak aşınma ve korozyon direncine yönelik uygulamalarda kullanılmaktadır [3].



Şekil 4.5. D-Gun sisteminin şematik gösterimi [79].

4.5. HVOF (Yüksek Hızlı Oksi-yakıt)

Yüksek hızlı oksı-yakıt (HVOF) prosesinde; propan, propilen ya da hidrojen gibi yakıtlar oksijenle karıştırılarak bir yanma odasında yakılır. Yanma işleminin sonucunda gaz hızları süpersonik hızlara ulaşabilir. Kaplama tozu nozul içine verilerek ısıtılır ve ilerleyerek 1350 m/s varan hızlara kadar ulaşabilir.

Uygun ekipmanlar, çalıştırma parametreleri ve kaplama tozlarının seçilmesi ile yüksek yoğunlukta ve 69 MPa bağ mukavemetini aşan değerlerde kaplamalara ulaşmak mümkün olabilmektedir. Kaplama kalınlığı genellikle 0,05 ila 0,50 mm aralığında değişmekle birlikte bazı malzemeler ile daha kalın kaplamalar da yapılmaktadır. Metalik ve seramik kaplamaların uygulanması için uygun bir yöntemdir [3].

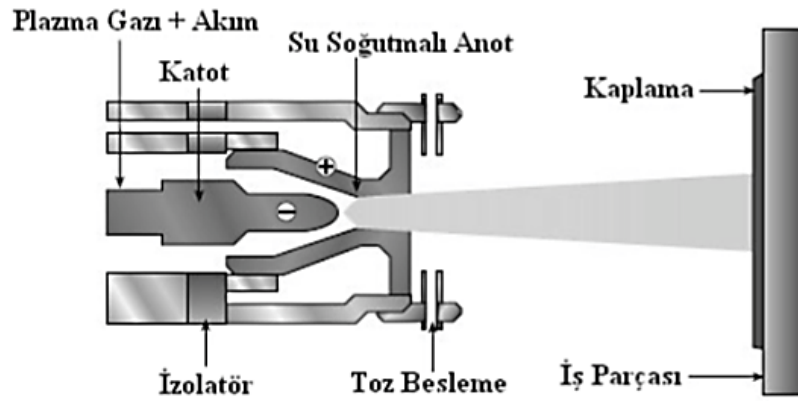
4.6. Plazma Sprey

4.6.1. Giriş

Plazma sprej prosesi plazma olarak bilinen aşırı ısıtılmış gazı temel almaktadır. Genellikle argon bazen ise azot, hidrojen ya da helyumu içeren gaz karışımı bir tungsten katot ve su soğutmalı bakır bir anot arasından geçirilir. Bu iki elektrot arasında yüksek frekanslı deşarj ile bir elektrik ark başlatılır. Ark, gazı iyonize eder ve bir yüksek basınçlı plazma gazı oluşturur. Gaz sıcaklığındaki 30.000°C'lere varabilen artış nedeniyle, gaz hacmi genişler ve üfleçten çıktığı andaki basıncı ve hızı artar. Tozlar taşıyıcı gaz ile tabancaya getirilir ve yüksek hız ve sıcaklıkta plazma jeti ile ısıtılarak altlığa yönlendirilir. Toz partiküllerinin hızının ve sıcaklığının belirlenmesinde tabanca tasarımı ve işletme parametreleri önemlidir. Plazma sprej kaplamalarda ulaşılabilen toz hızları 300 ila 550 m/s aralığında değişmekte iken; sıcaklıklar kaplama malzemesinin ergime noktasında ya da ergime noktasının hemen üzerindedir. Plazma sprej kaplamaların yoğunluğu genellikle alev sprej kaplamalardan daha yüksektir ve tipik olarak teorik değerin % 80 ila 95'idir.

Kaplama kalınlığı genellikle 0,05 ila 0,50 mm aralığında olmakla birlikte termal bariyerler gibi uygulamalarda daha kalın kaplamalarda uygulanabilmektedir [3].

Plazma sprej işleminin, kapalı bir oda içerisinde, düşük basınç yani vakum ve inert atmosferlerde uygulamaları özellikle uçak motoru endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu tür kaplamalara düşük basınçlı plazma sprej ya da vakum plazma sprej kaplama adı verilmekte ve bu yöntemler düşük basınçlı özel odalarda gerçekleştirilmektedir. Vakum plazma sprej uygulamasında ortamda oksijen bulunmadığından oksit içeriği neredeyse hiç bulunmayan kaplamaların üretilmesi mümkün olmaktadır. Bunun yanı sıra vakum altında yapılan kaplamalarda spreje direnç gösterecek bir gaz bulunmadığı için kaplama yapısında çok düşük gözenek yüzdelere ulaşabilmektedir [80]. İnert atmosfer plazma sprej sistemleri, yüksek sıcaklık uçak motor parçalarına Ni-Co-Cr-Al-Y tipi komplike, sıcak korozyona dayanıklı kaplamaların yüksek reaktif bileşenlerin oksidasyonu gerçekleşmeden uygulanmasında etkili bir yöntem olduğunu kanıtlamıştır. Plazma sprej hemen hemen her metalik, sermet ya da seramik malzemeden kaplamaların gerçekleştirilmesinde kullanılabilir [3]. Şekil 4.6.'da plazma sprej sisteminin şematik gösterimi verilmektedir.



Şekil 4.6. Plazma sprej sisteminin şematik gösterimi [2].

4.6.2. Plazma sprej kaplama yönteminin avantaj ve dezavantajları

Plazma sprej kaplama yönteminin sağladığı temel avantajlar şu şekildedir:

1. Ulaşılan yüksek sıcaklıklar sayesinde yüksek erime sıcaklığına sahip seramikler gibi refrakter malzemelerin kaplanmasını olanaklı kılmaktadır [81].
2. Kaplama malzemesi ve altlık malzeme birbirinden bağımsız olarak seçilerek kombine edilebilmektedir. Plazma sprej kaplama tabakalarında kullanılan malzemelerin bileşimi ve özellikleri çok geniş bir aralıkta değiştirilebilmekte ve özel uygulamalar için optimize edilebilmektedir.
3. Kaplama parametrelerinin değiştirilmesiyle istenilen gözenek yüzdesine sahip kaplamaların üretilmesi mümkün olabilmektedir.
4. Büyük ve küçük boyutlu hatta karmaşık şekilli iş parçaları bu yöntemle kaplanabilmektedir [82].
5. Altlık olarak; metal, seramik, plastik, cam ve kompozit malzemeler plazma sprej yöntemiyle kaplanabilmektedir [83].
6. İleri teknoloji kullanılarak plazma sprej yöntemi ile oluşturulan kaplamaların performansı ve kalitesi artırılabilir.
7. Plazma sprej kaplama prosesi kolaylıkla bütün sistemlere entegre edilebilmektedir.
8. Kaplamanın yapıldığı ortamın çevreden izole edilebilmesi nedeniyle çevre dostu bir sistemdir [82].

Dezavantajları ise şu şekildedir:

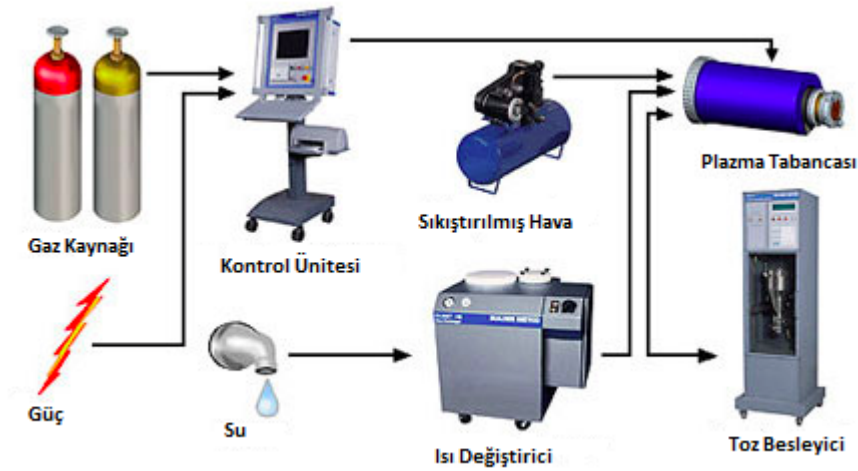
1. Seramik esaslı kaplamalarda verim % 40 – 60 arasında değişmektedir. Bunun sebebi kaplama tozlarının, sprej tabancasından kaplanacak olan malzemeye ulaşana kadar buharlaşması veya yön değiştirmesidir. Bu durum da maliyeti arttırmaktadır.
2. Kaplanacak olan alüminyum, çinko alaşımlı malzemelerin ve ince et kalınlığına sahip malzemelerin oluşan yüksek ısıdan etkilenmesinden ötürü ısı girdisi ayarlanmalı veya malzemeye uygun bir soğutma işlemi uygulanmalıdır.
3. Karbür esaslı tozların yüksek sıcaklıklarda ergiyip hızlı bir şekilde soğuması kaplama tabakasında istenmeyen kararsız karbür fazların oluşumuna neden

olmaktadır. Bu durum ise karbür esaslı kaplamaların mukavemet ve korozyon özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir [82].

4.6.3. Plazma sprey sistemi

Şekil 4.7.' de görülen plazma sprey sistemleri diğer termal sprey sistemleriyle benzer bileşenlerden oluşmaktadır. Sistemin ana bileşenleri şu şekildedir:

1. Sprey tabancası
2. Güç ünitesi
3. Gaz besleme ünitesi
4. Toz besleme ünitesi
5. Soğutma ünitesi
6. Kontrol ünitesi [84].



Şekil 4.7. Plazma sprey sisteminin bileşenleri [85].

4.6.4. Plazma sprey kaplamaların temel özellikleri

4.6.4.1. Yapı

Plazma jeti içerisinde ergitilen toz parçacıkları yüzey gerilimlerinin bir sonucu olarak küresel şekillerde oluşmaktadır. Kaplama işlemi sırasında kaplama malzemesinin

ergiyen taneleri altlık yüzeyine çarptıktan sonra yassı yada lamelli yapılar oluşturmaktadır. Bu nedenle ergiyen tanelerin üst üste birikmesi ile elde edilen kaplamaların yapısı da tabakalı ve dolayısı ile de laminasyonlu olmaktadır [86,87]. Belirtilen nedenlerden ötürü üretilen kaplamaların fiziksel özellikleri anizotrop tur ve farklı mukavemet değerlerine sahiptir. Kaplama yapısındaki laminasyonlar altlık yüzeyine paralel olarak uzanmaktadır, bu nedenle kaplama tabakasının üst üste yapışan yatay partiküllerden oluştuğu belirtilebilir. Partikülün altlığa çarpması esnasında her bir partikül yassılaşılarak yayılmakta ve sonrasında katılaşmaktadır. Katılaşma sonrasında bu partiküller büzölmeye uğramakta ve partiküller içerisinde gerilmeler oluşmaktadır. Birbiri üzerinde oluşan tabakalarda, her bir partiküldeki gerilmeler birleşmekte ve yapıya bir bütün olarak bakıldığında, kaplamada sistematik bir gerilme oluşmaktadır. Spreylenen taneciklerin soğuyarak büzölmeleri esnasında çekme gerilmelerinden dolayı çatlaklar meydana gelebilir. Bu çatlakların meydana gelmesindeki diğ er bir etken ise kaplama malzemesi ile altlık arasındaki termal genişleme farklılıklarıdır. Metal altlık üzerine gerçekleştirilen seramik kaplamalarda genellikle metaller seramiklere kıyasla daha yüksek termal genişleme katsayılarına sahip olmaktadır. Bundan dolayı altlık malzemenin genişmesi çekme gerilmesine sonrasında ise kaplama tabakasında çatlakların oluşmasına sebebiyet vermektedir [87].

4.6.4.2. Yoğ unluk ve porozite

Porozite, kaplama tabakası içerisinde birim alandaki por yüzdesinin sayısı olarak tanımlanır ve kaplamalarda açık ve kapalı olmak üzere poroziteler mevcuttur. Kaplama yapısında mevcut olan bu porların geometrisi ve dağılımı üniform değildir ve porozite spreylenen kaplamaların karakteristik bir özelliğidir. Kaplamaların yüksek hızda yapılması durumunda yoğ un yapıların elde edilmesi mümkün olabilmektedir. Yapıdaki porozite miktarı, sprej mesafesinin artması ve sistem enerjisinin azalmasıyla, artan yönde bir eğ ilim çizmektedir [86]. Plazma sprej kaplama tekniğ i ile çok düşük gözenek yüzdesine sahip kaplamalar yapmak mümkün olabilmektedir. Bu kaplamalar birçok uygulamalarda su ve gaz geçirmeme özelliğ ine sahiptir ve korozyona dayanıklıdırlar. Düşük gözenekli seramik kaplamalar yüksek

elastik modüle sahip olmalarından dolayı gevrektiler. Bununla birlikte kaplamann gözenekli yapılması ile elastik modülün azaltılması gevrekliği önleyici bir etki yaratabilmektedir. Gözenekli yapının elastik modülü azaltmasının yanında diğer bir avantajı da termal bariyer kaplamaların oluşturulmasına olanak sağlamasıdır. Çünkü, poroziteli kaplamaların termal iletkenliği porozitesiz kaplamalara kıyasla çok daha düşüktür. Fakat yüksek miktarda porozite ihtiva eden termal bariyer kaplamalarda, altlığın korozyonunda artış meydana gelmektedir [87]. Plazma sprej yöntemiyle gerçekleştirilen kaplamaların yoğunluğu teorik yoğunluktan daha düşüktür ve yaklaşık olarak % 85-93 aralığında değişim göstermektedir [86].

4.6.4.3. Yapışma, mukavemet, termal genişleme ve kaplama kalınlığı

Plazma sprej yöntemiyle gerçekleştirilen kaplamalarda sprejlenen katmanın altlık üzerine yapışması mekanik, difüzyon ve Van der Waals kuvvetlerinin bir kombinasyonuyla meydana gelmektedir. Kullanılan altlık malzemenin metal olması durumunda sprejlenen kaplama tok olan metal altlıktan daha fazla kırılabilir özellik sergilemektedir. Kullanılan kaplama malzemesinin seramik olması durumunda uygulanan kaplamalar altlığın yüzeyi ile metalik olarak bağlanamazlar. Bu sebeple seramik kaplamaların yapışması metalik kaplamalarla karşılaştırıldığında daha zayıf olmaktadır. Metaller üzerine gerçekleştirilen metalik kaplamaların bağlanması difüzyonla gerçekleşmektedir. Bununla benzer olarak seramik yüzeyler üzerine uygulanan seramik kaplamalarda da difüzyon meydana gelebilir. Gerçekleştirilen kaplamalarda, kaplama malzemesinin altlığa yapışma mukavemeti, artan kaplama kalınlığı ile azalmaktadır [86,87].

Kaplamaların dağılımının ve ısıtılmasının homojen olmaması, plazma tabancasının faaliyetinde yerel değişimlerin meydana gelmesi ve iç gerilmelerin artmasıyla sonuçlanmaktadır. Bunun yanı sıra kaplama sıcaklığı düştüğünde kaplama yüzeyinde iç gerilmeler meydana gelmektedir. Kullanılan kaplama malzemelerinin termal genişleme katsayısı altlık malzemesine kıyasla eşit ya da daha yüksek olduğunda kaplama yapısında iç gerilmeler oluşmaktadır. Sprejleme işlemi sırasında iç gerilmelerin azaltılması için altlık ön ısıtmaya tabi tutulmaktadır. Ayrıca, NiAl gibi

ara bağlayıcılar kullanılarak da kaplama yapısındaki iç gerilmelerin giderilmesi sağlanmaktadır [86].

4.6.4.4. Sertlik

Plazma sprey kaplamalarda ölçülen sertlik değerleri, kullanılan kaplama tozuna bağlı olarak çeşitlilik göstermektedir. 1000 Vickers sertlik ve 3 N yük altında kaplama kalınlığı en az 0,05 mm ve 500 Vickers sertlikte ise 0,07 mm mertebelerinde olmalıdır. Uygulanan kaplamaların sertliğini ölçebilmek için kullanılan yükler 0,1-0,5 N arasında olmalıdır. Sertlik, uygulanan yüke, kaplama yapısındaki porozite miktarına ve tabakanın heterojen yapısına bağlı olarak değişmektedir [86,87].

4.6.5. Plazma sprey kaplama kalitesine etki eden faktörler

Plazma sprey kaplama özelliklerine etki eden birçok faktör bulunmaktadır. Bunlar içerisinde yaygın olarak bilinenler:

1. Kaplama tabakasında bulunan porozite yüzdesi, inklüzyonlar, oksitler, fazlar,
2. Kullanılan toz ve altlık malzemenin cinsi, altlık sıcaklığı, partikül hızı,
3. Plazma gazları, plazma gaz karışımları, plazma tabancası, sprey mesafesi, sprey açısı, toz boyutu ve dağılımı, plazma akımı, püskürtme hızı, toz besleme hızı gibi plazma sprey kaplama parametreleridir [87-91].

Kaplama işleminde kullanılan plazma sprey kaplama parametrelerinin; kaplamadaki kalıntı gerilmelere, porozite miktarına ve dağılımına, kaplama kalınlığına, sertliğe, oksit içeriğine ve kaplamanın yapışma mukavemetine doğrudan etkisi bulunmaktadır. Ayrıca spreylene toz taneciklerinin altlık üzerine soğumadan, yüksek hızda ve yüksek sıcaklıklarda ulaşması, üretilen kaplamaların özelliklerini, yoğunluğunu ve yapışma mukavemetini artırıcı bir etki göstermektedir. Isı yalıtımında kullanılması amacıyla üretilen termal bariyer kaplamalarda poroziteli yapı tercih edilir bir özellik olmakla birlikte, kaplamanın mukavemet değerleri ve yapışma mukavemeti artan porozite ile birlikte azalmaktadır [87].

Plazma sprej kaplamalarda sprej tabancası ile altlık arasındaki mesafenin yüksek olması kaplama tabakası yapısında bulunan porozite miktarına etki etmektedir. Aynı sebeple, plazma gazında ergimiş tozlar altlık yüzeyine ulaşmadan soğuyarak katılaşabilmektedir. Bu durumda da kaplamanın yapışma mukavemeti olumsuz açıdan etkilenir. Kaplama açısı yönünden bakılacak olursa, en yoğun ve yapışma mukavemeti fazla olan kaplamalar 90°'lik açı altında gerçekleştirilmektedir. Kaplama kalitesine etki eden bir diğer faktör ise üretilen kaplama tozlarının tane büyüklüğü ve tane boyut dağılımlarıdır. Kaplama işleminde kullanılacak tozların sprej parametrelerine uygun olarak belirlenmesi ve sprej sistemine sistematik bir şekilde verilmesi gereklidir. Kaplamada kullanılan tozların tane boyut aralığı önem arz etmektedir ki eğer kullanılan tozlar çok küçük boyutlara sahip ise buharlaşma olabilmekte, tersi durumda ise ergimeyen partiküller söz konusu olabilmektedir [87].

Plazma sprej tabancasının güçlü olması durumunda ergimiş formdaki kaplama malzemesi daha yüksek bir hızla ve daha yüksek bir saflıkla kaplama yüzeyine ulaşmakta ve yüksek yoğunluklu kaplamalar elde edilebilmektedir.

Plazma sprej kaplamaların özellikleri; kumlamadan, kaplamanın kalınlığından, sistemin gücünden ve kullanılan gazın debisinden de etkilenmektedir. Kaplama tabakalarından istenen önemli özelliklerden bir diğeri sertliktir. Kaplamaların sertliğini etkileyen parametreler; porozite yüzdesi, kaplamadaki oksitler, kaplama tozu özellikleri, sprej tabancasının gücü ve kullanılan proses türüdür [87].

4.6.6. Plazma sprej kaplamaların uygulama alanları

Plazma sprej yöntemi ile gerçekleştirilen kaplamalar öncelikli olarak, plazma spreyleme yönteminin sahip olduğu; yüksek sıcaklık, esneklik, düşük kontaminasyon, düşük ısı girdisi, yüksek yoğunluklu kaplamalar üretebilme kabiliyeti gibi kendine has özellikleri nedeniyle seçilmektedirler [92]. Tablo 4.1.'de plazma sprej kaplamaların bazı uygulama alanları verilmiştir.

Plazma sprej kaplamaların önemli bir uygulaması, aşınmış ya da hatalı işlenmiş parçaların düzeltme uygulamalarıdır. Aşınmış yüzeylerin onarılmasında tungsten karbür/kobaltın kullanımı en çok tercih edilen uygulamalardan birisidir. Yüksek gerilmeli millerin düzeltme/iyileştirme uygulamalarında plazma sprejlenmiş molibden, altlığa yüksek yapışma özelliğinden dolayı tercih edilmektedir. Bununla birlikte krom da yaygın olarak kullanılmaktadır.

Plazma sprej kaplamaların tribolojik uygulamalarına örnek olarak, endüstriyel bıçak ağızlarına bıçak ömrünün uzatılması amacıyla uygulanan ince, aşınma dirençli kaplamalar gösterilebilir [92].

Tablo 4.1. Plazma sprej kaplamaların uygulama alanları [92].

Düzeltilme	Yıpranmış parçalar Küçük parçalar
Tribolojik	Kanallı yataklar/rulmanlar Aşınmaya dirençli yüzeyler Kendi kendini yağlayan parçalar
Kimyasal bariyerler	Oksidasyon direnci Korozyon direnci
Elektriksel uygulamalar	Dirençle ısıtma Kalın film devreler
Diğer uygulamalar	Plazma sprejlenmiş aşındırıcılar, bağımsız (solo) ürünler, özel tozların üretimi, sermetler ve elyaf takviyeli malzemeler

Plazma sprejlenmiş malzemeler, akışkanların girişinin tamamıyla önlenmesi mümkün olamayabileceğinden korozyon ve oksidasyon direnci açısından kısıtlıdır. Bununla birlikte, uygun bir biriktirme malzemesinin seçilmesiyle korozif ortam içerisinde bir katodik koruma üretilebilir. Bu tip korumaların örnekleri, sulu ortamlar için demir içeren altlıklara ve sulu klorür saldırısına karşı koruma için alüminyum silisyum alaşımlarına çinko sprejlenmesini içermektedir. Korozyona karşı tam koruma için, kaplamanın vernik ya da epoksi reçine ile sızdırmazlığı sağlanmalıdır. Bu şekilde işlem görmüş tabakalar 600 K'lere yaklaşan sıcaklıklara dayanabilirler ve epoksilerin mevcudiyeti durumunda yapışma da gelişmektedir [92].

Plazma sprej kaplamaların elektriksel uygulamaları gittikçe artmaktadır. Bu alandaki muhtemel en ilgi çekici uygulama entegre devreler için kalın filmlerin biriktirilmesidir. Mikroserit iletkenler için metaller, metal oksitler ve rezistanslar için

sermetler, kapasitörler için dielektrik malzemeler, yarı-iletken malzeme kombinasyonları, ferrimanyetik seramikler bunlardan mümkün olanlardır.

Elyaf-takviyeli kompozit malzemeler plazma sprej kullanılarak imal edilebilir. Matris malzemenin bir tabakası tuz-kaplanmış bir milin üzerine püskürtülür ve telin lifleri ya da takviye elyafı mil üzerine sarılır. Kompozit yapı telin üst üste tabakalarıyla ve plazma biriktirme ile oluşturulur. Malzemelerin bölümleri son olarak yüksek yapışmanın sağlanması ve porozitenin ortadan kaldırılması için sıcak preslenir.

Plazma sprej uygulamaları ile alümina gibi bir seramik kullanılarak ya da daha sofistike uygulamalar için nikel kaplı elmas veya bor nitrür kullanılarak ucuz fakat etkili aşındırıcı aparatların da üretilebilmesi mümkün olmaktadır [92].

BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Deney Programı

Mevcut çalışmada öncelikle aşınma ve korozyon dayanımı yüksek olan CAS (CaO-Al₂O₃-SiO₂) esaslı kaplama tozu ve kaplamaların üretimi hedeflenmiştir. Termal sprey kaplama prosesinde kullanılan kaplama tozları (seramik, metalik, kompozit esaslı tozlar vb.) yurtdışından ithal edilen ürünler arasındadır. Kaplama teknolojilerinin avantajları gözönüne alındığında cihaz yatırımı yapan kuruluşların kaplama tozlarına olan artan talebi yurtdışına olan bağımlılığı daha da artıracaktır. Tez çalışmasında doğal hammaddeler ve atık malzemeler kullanılarak CAS esaslı dört bileşimden öncelikle termal sprey kaplama tozu üretimi yapılmış ve sonrasında yerli kaynaklarla üretilen CAS esaslı kaplama tozlarından CAS1 ve CAS2 kodlu tozlar atmosferik plazma sprey sistemi ile paslanmaz çelik altlık malzemeler üzerine kaplanmıştır. Gerçekleştirilen CAS esaslı kaplamaların karakterizasyonunda porozite miktarının (çalışmanın devamında üretilen CAS esaslı kaplamaların radyoaktif kalkan özellikleri incelenecektir) istenilen seviyenin üzerinde tespit edilmesi ve kaplama parametrelerinin kaplama sisteminden kaynaklanan problemler nedeni ile optimize edilememesi üzerine; tez çalışmasına üretilen CAS tozlarının tek eksenli bir hidrolik pres yardımı ile şekillendirilip farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenerek cam-seramik numunelerin üretimi ve üretilen cam-seramiklerin karakterizasyonu ile devam edilmiştir.

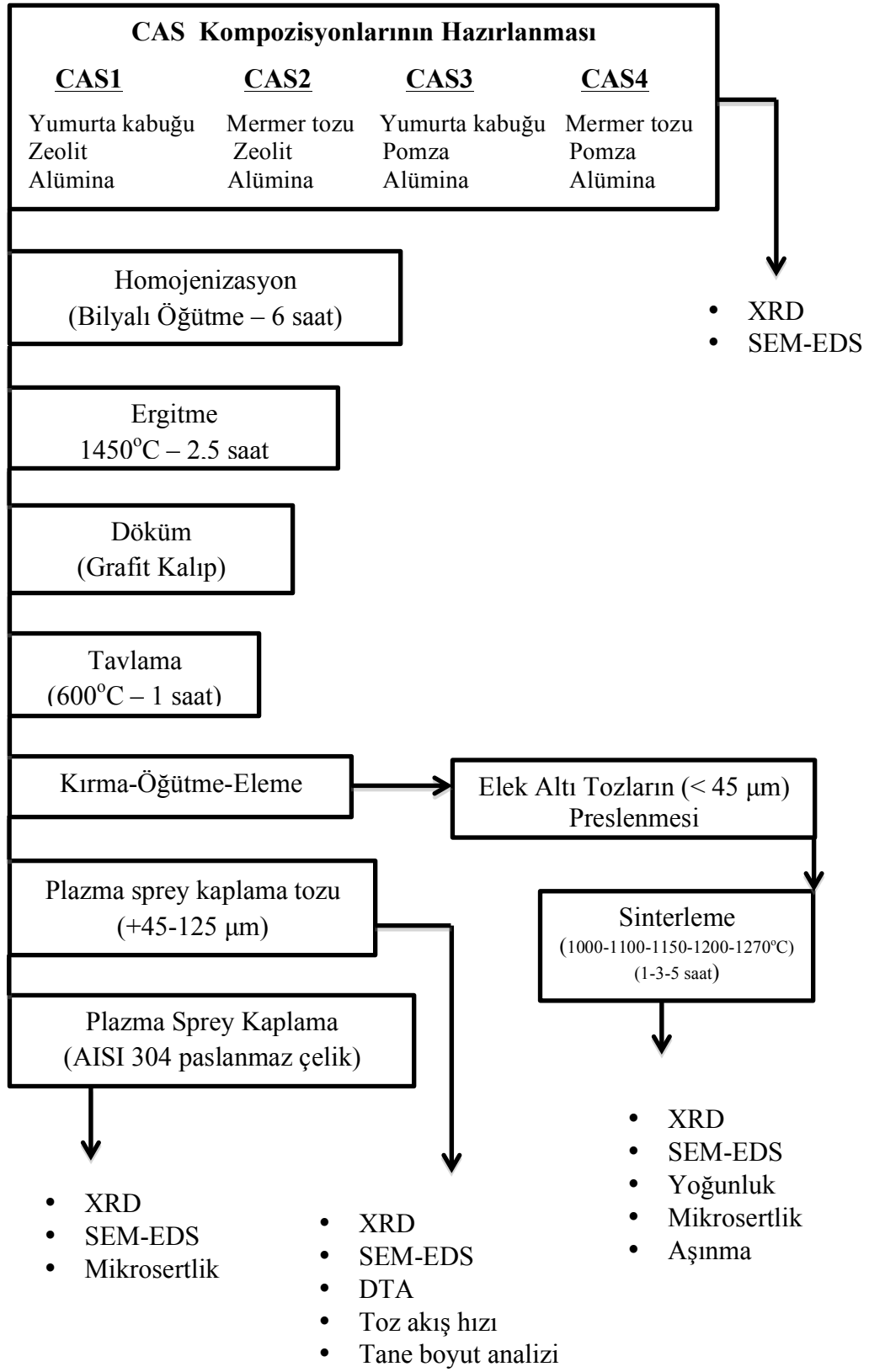
CAS esaslı kaplama tozlarını üretmek için CaO kaynağı olarak mermer tozu, tavuk yumurtası kabuğu tozu, SiO₂ ve Al₂O₃ kaynağı olarak pomza ve zeolit tozu ve belirlenen CAS bileşimlerini tamamlamak üzere yaklaşık ağırlık % 5 oranında saf alümina tozu kullanılmıştır. Farklı atık malzemeler ve doğal hammaddelerden aynı stokiometrik CAS kompozisyonunda hazırlanan CAS1, CAS2, CAS3 ve CAS4

kodlu dört karışım döküm işlemi öncesinde homojen bir karışımın elde edilmesi amacıyla 250 dev/dk hızda 6 saat süreyle saf su ortamında bilyalı değirmende karıştırılmıştır. Yaş öğütme sonrası bilyalı değirmenden alınan sulu karışımlar etüvde 24 saat süreyle kurutulmuş ve döküm işlemine hazır hale getirilmişlerdir. Ergitme işlemi alümina potalar içerisinde ve hazırlanan her bir CAS kompozisyonu için aynı ısıtma rejiminde uygulanmıştır. MSE marka elektrikli asansörlü fırında 1450°C'de 2,5 saat süre ile ergitilen CAS bileşimleri grafit kalıba dökülmüş ve ardından Lenton marka tav fırınında 600°C'de 1 saat gerilim giderme tavlamasına tabi tutulmuştur. Tav fırınından alınan CAS esaslı cam döküm parçalar kırılmış ve akabinde Retsch marka RS100 model halkalı değirmende öğütülmüş ve sonrasında plazma sprey kaplama prosesi için -125 +45 µm toz tane boyut aralığına elenmiştir.

Kaplama işlemi için altlık olarak AISI 304 paslanmaz çeliği belirlenmiş ve kaplama öncesi 50x50 mm boyutlarında hazırlanan altlıklar, kaplama ile altlık arasında yüksek mekanik bağlanmanın sağlanabilmesi amacıyla, aseton ve etil alkol kullanılarak yüzeyindeki toz, kir, yağ ve diğer organik kirliliklerden arındırılmıştır. Bu işlemi takiben bağlanma mukavemetini arttırmak amacıyla AISI 304 paslanmaz çeliğine kumlama yapılarak yüzeyi pürüzlendirilmiştir. Kumlanan altlıklar, kaplama tozu metal arasındaki termal genleşme farkının neden olabileceği problemlerin önüne geçilebilmesi için -63+10 µm ortalama tane boyutuna sahip Metco 43F-NS - Ni-%20Cr bağ tabaka tozu ile kaplanmıştır. Bu işlemi takiben hazırlanan CAS1 ve CAS2 kodlu kaplama tozları belirlenen plazma sprey kaplama parametreleri ile paslanmaz çelik altlıklar üzerine kaplanmıştır. Üretilen kaplamaların yapısı X-ışınları difraksiyon (XRD) analizi ve taramalı elektron mikroskopuyla (SEM) ile detaylandırılmıştır.

Üretilen kaplamaların yüksek poroziteye sahip olması ve kaplama parametrelerinin optimize edilememesi nedeniyle; çalışmanın yönü kaplama tozu üretim sürecinde açığa çıkan kaplama elek altı tozlarının (<45 µm) pres ile şekillendirilip sinter cam-seramiklerin üretilmesi olarak değiştirilmiştir. Bu amaçla elek altı CAS tozları 15 mm çapa sahip silindirik çelik bir kalıpta 115 MPa basınç altında tek eksenli bir hidrolik pres vasıtasıyla şekillendirilmiştir. Üretilen kompaktlar DTA analizleri ile

belirlenen sıcaklıklarda (1000-1270°C) 1, 3 ve 5 saat süreyle sinterlenmiştir. Farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenen kompaktların sinterleme süresi ve sıcaklığına bağlı olarak yoğunluk, mikrosertlik, aşınma testleri, faz ve mikroyapı analizleri gerçekleştirilmiştir. Böylelikle aşınma ve korozyon dayanımının gerekli olduğu birçok uygulama alanı için atık malzemeler ve doğal hammaddeler kullanılarak CAS esaslı kaplama tozları üretilmiş, paslanmaz çelik altlık malzemeler üzerine atmosferik plazma sprej tekniği ile kaplamalar gerçekleştirilmiş ve üretilen tozlardan <45 µm tozlar hidrolik pres yardımı ile şekillendirilerek CAS-esaslı cam-seramik malzemeler elde edilmiştir. Üretimi yapılan tüm ürünlerin (kaplama tozları, plazma kaplamalar ve CAS cam-seramikler) özellikleri detaylandırılmıştır. Şekil 5.1.'de CAS esaslı kaplama tozlarının, kaplamaların ve cam-seramiklerin üretim akış şeması görülmektedir.



Şekil 5.1. CAS esaslı termal sprej kaplama tozlarının, kaplamaların ve cam-seramiklerin üretim akış şeması

5.2. Deneylerde Kullanılan Hammaddeler

Mevcut çalışmada CAS kodlu bileşimler hazırlanırken yumurta kabuğu, mermer tozu, zeolit, pomza ve alümina hammaddeleri kullanılmıştır. Atık hammaddelerden yumurta kabuğu ve mermer tozu CaO kaynağı olarak, zeolit ve pomza doğal hammaddeleri ise SiO₂ ve Al₂O₃ kaynağı olarak değerlendirilmiş ve stokiometrik bileşimin tamamlanması için bu hammaddelere ek olarak ticari saflıkta alümina tozu kullanılmıştır. Atıklar ve doğal hammaddeler kullanılarak dört farklı bileşimin hazırlanmasında kullanılan CAS kompozisyonu Tablo 5.1.'de verilmiştir.

Tablo 5.1. Hazırlanan CAS karışımlarının kompozisyonu

Kompozisyon (ağ.%)	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃
CAS	57,5	27,5	15

5.2.1. Yumurta kabuğu

Bu çalışmada, CAS1 ve CAS3 kodlu bileşimlerin hazırlanmasında CaO kaynağı olarak tavuk yumurtası kabuğu tozu kullanılmıştır. Tavuk yumurtası kabukları ilk aşamada su içerisinde kaynatılarak kirliliklerinden arındırılmış, süzülükten sonra yapısında mevcut zarlarından temizlenerek etüvde 100°C'de 48 saat süreyle kurutulmuştur. Kurutma işlemini takiben Retsch marka RS100 model halkalı değirmende 700 dev/dk öğütme hızında 3 dakika süreyle öğütülerek tane boyutu küçültülüp toz haline getirilmiştir. Kullanılan yumurta kabuğunun kimyasal bileşimi XRF metoduyla belirlenmiş olup Tablo 5.2.'de bu analize ait sonuçlar görülmektedir.

Tablo 5.2. Tavuk yumurtası kabuğunun kimyasal analizi

Bileşenler (ağ. %)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	SO ₃	P ₂ O ₅	K.K.
Yumurta kabuğu	0,109	0,04	51,76	0,367	0,11	0,083	0,122	0,597	0,177	46.635

5.2.2. Mermer tozu

CAS2 ve CAS4 kodlu bileşimlerin hazırlanmasında CaO kaynağı olarak kullanılan mermer tozu mermer işleme atölyelerinden temin edilmiştir. Çamur halinde temin edilen mermer tozları etüvde 100°C'de 48 saat süreyle kurutulmuş ve sonrasında Retsch RS100 model halkalı değirmen ile 700 dev/dk hızda 1 dakika süreyle öğütülmüş olup, mermer tozuna ait XRF cihazı ile belirlenmiş kimyasal analiz sonuçları Tablo 5.3.'de verilmiştir.

Tablo 5.3. Mermer tozunun kimyasal analizi

Bileşenler (ağ. %)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	KK.
Mermer tozu	0,176	0,111	71,62	0,427	0,067	27,59

5.2.3. Zeolit

Deneysel çalışmalarda kullanılan zeolit, klinoptilolit türünde olup; MEC Enerji Madencilik İnş. ve Tic. Ltd. Şti. firmasından temin edilmiştir ve kimyasal analizi Tablo 5.4.'de verildiği gibidir.

Tablo 5.4. Deneysel çalışmalarda kullanılan zeolitinin kimyasal analizi

Bileşenler (ağ. %)	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	K.K.
Zeolit	0,3	1,1	13,2	71,9	3,5	2,0	0,1	1,4	6,5

5.2.4. Pomza

Deneysel çalışmalarda kullanılan pomza kayacı Nevşehir yöresinden temin edilmiş olup; CAS3 ve CAS4 kodlu bileşimlerin hazırlanmasında kullanılmıştır. Temin edilen pomza kayacının boyutunun küçültülmesi için Retsch marka RS100 model halkalı değirmende 700 dev/dk öğütme hızında 1 dakika süreyle öğütme işlemi gerçekleştirilmiştir. Kullanılan pomza kayacının kimyasal analizi Tablo 5.5.'de verilmiştir.

Tablo 5.5. Nevşehir yöresinden temin edilen pomza kayacının kimyasal analizi

Bileşenler (ağ. %)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	MnO
Pomza	72,45	13,21	5,07	3,24	3,17	1,94	0,65	0,14	0,07

5.2.5. AISI 304 paslanmaz çelik

Plazma sprej kaplama tekniği ile CAS esaslı kaplamaların üretiminde altlık olarak AISI 304 paslanmaz çeliği (Şekil 5.2.) kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan çelik altlık malzemenin kimyasal bileşimi Tablo 5.6.'da verilmiştir.

Tablo 5.6. Kullanılan AISI 304 paslanmaz çeliğinin nominal bileşimi

Kalite	C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo	Ni	N
304	min.	-	-	-	-	18,0	-	8,0	-
	maks.	0,08	2	0,75	0,045	0,030	20	10,5	0,10

Plazma sprej kaplama işlemi için 50x50 mm boyutlarında hazırlanan AISI 304 paslanmaz çelik altlıklar yüzey kirliliklerinden ve yağlardan arındırılması için öncelikle etil alkolle temizlenmiş ve bu işlemi takiben altlık ve kaplama arasında mekanik bağlanmanın iyi düzeyde sağlanması için 24 gritlik alümina toz ile pürüzlendirilmiştir.



Şekil 5.2. Kaplamalarda kullanılan AISI 304 paslanmaz çelik altlık

5.2.6. Metco 43F-NS - Ni-%20Cr ara bağlayıcı

Döküm-kırma-öğütme işlemleriyle üretilen CAS esaslı plazma sprej kaplama tozları ile AISI 304 paslanmaz çelik altlık malzemesinin termal genişleme farklılıklarının minimize edilmesi ya da termal uyumun gerçekleştirilmesi, daha iyi bir bağlanmanın sağlanması ve kaplama işleminin sonrasında gerçekleştirilecek olan ısı işlemlerde kaplamanın altlık malzemedan ayrılmasının önüne geçilebilmesi amacıyla Metco 43F-NS - Ni-%20Cr ara bağlayıcı kullanılmıştır. Kullanılan ara bağlayıcının kimyasal bileşimi Tablo 5.7.'de verilmiştir.

Tablo 5.7. METCO 43F-NS ara bağlayıcı tozunun kimyasal bileşimi [93].

Bileşenler (ağ. %)	Ni	Cr	Si	Fe	Mn	Diğer
Metco 43F-NS	76,3	19,5	1,2	1,0	1,5	0,5

5.3. Deneylerde Kullanılan Cihazlar

5.3.1. Halkalı değirmen

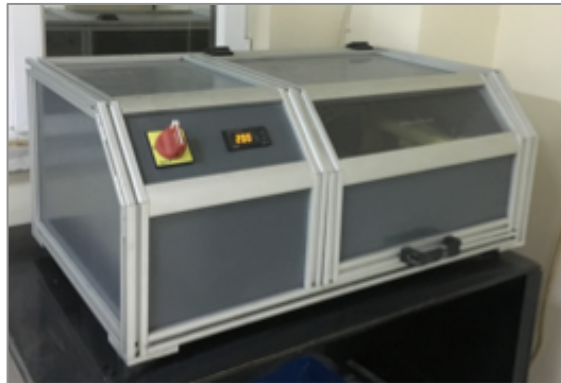
CAS esaslı karışımların hazırlanmasında kullanılan hammaddelerden pomza, yumurta kabuğu, mermer tozunun ve bu malzemelerin belirli bir kompozisyonda bir araya getirilerek ergitilmesinden sonra elde edilen cam numunelerin plazma sprej kaplama prosesi için uygun tane boyut aralığına getirilmesi sürecindeki kırma-öğütme işlemlerinde RETSCH marka RS100 model halkalı değirmen kullanılmıştır. Öğütme hızı tüm malzemeler için 700 dev/dk seçilmiş olup öğütülen malzemenin sertliğine göre farklı öğütme süreleri uygulanmıştır. Şekil 5.3.'de kullanılan halkalı değirmen görülmektedir.



Şekil 5.3. RETSCH marka halkalı değirmen

5.3.2. Tek eksenli karıştırıcı

Hazırlanan CAS karışımlarının homojen bir şekilde karıştırılması elde edilecek cam bileşimine dolayısıyla hazırlanacak kaplama tozlarının yapısına etkisi önemli olduğundan, hassas bir şekilde tartımı yapılan CAS karışımları alümina bilyalar kullanılarak saf su ortamında MSE marka tek eksenli karıştırıcıda karıştırılmıştır. Şekil 5.4.'de homojen CAS karışımlarının hazırlanmasında kullanılan MSE marka tek eksenli karıştırıcı görülmektedir.



Şekil 5.4. MSE marka tek eksenli karıştırıcı

5.3.3. Asansörlü ergitme fırını

Homojen olarak karışımı sağlanan CAS bileşimleri, alümina potalar içerisinde MSE marka elektrikli ergitme fırını (Şekil 5.5.a) içerisinde 10°C/dak ısıtma hızında

1450°C sıcaklığa kadar çıkılarak 2,5 saat süreyle ergitilmiştir. Şekillendirme işlemini takiben elde edilen cam numuneler Lenton marka tav fırınında (Şekil 5.5.b) 600°C sıcaklıkta 1 saat süreyle tavlanmıştır.

Şekil 5.6.a'da grafit kalıba dökülen CAS numunesinin makro görüntüsü ve b'de CAS kompozisyonlarının ergitme işlemi süre-sıcaklık grafiği verilmiştir. Hazırlanan CAS kompozisyonları ilk aşamada oda sıcaklığından 900°C sıcaklığa kadar 10°C/dak ısıtma hızında ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 90 dakika bekletilerek, yumurta kabuğu ve mermer tozunun yapısında bulunan karbonatların parçalanması için kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Kalsinasyon işleminden sonra aynı ısıtma hızında 1450°C'ye ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 150 dakika bekletilerek tozların tamamen homojen bir ergiyik haline gelmesi sağlanmıştır. Ergiyik cam 5x5x5 cm boyutlarındaki grafit kalıba dökülerek şekillendirilmiştir.

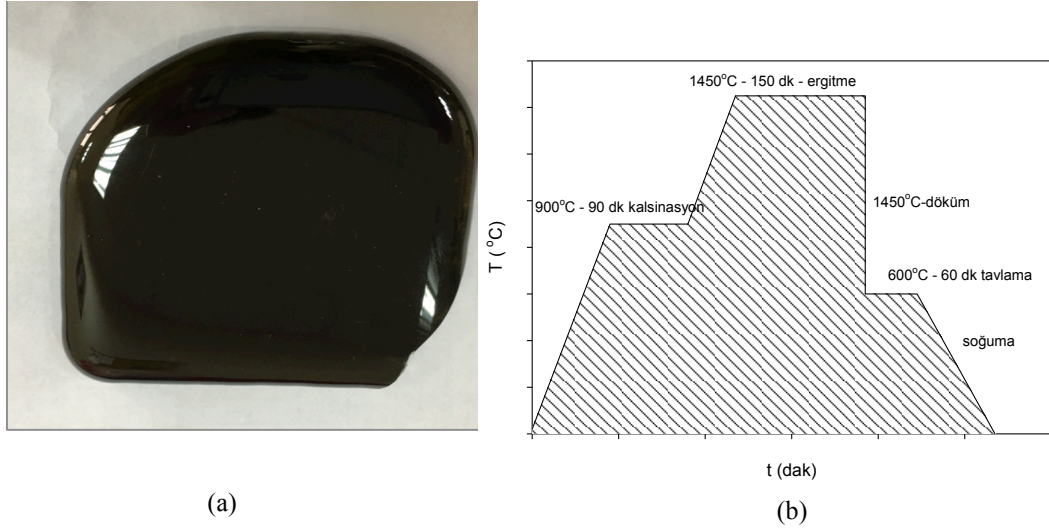


(a)



(b)

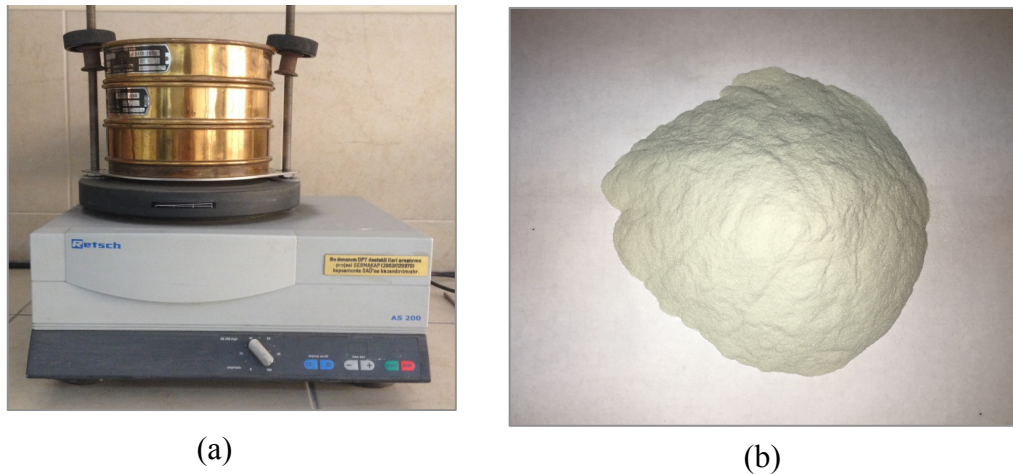
Şekil 5.5. a) Ergitme işleminde kullanılan fırın, b) Lenton marka tav fırını



Şekil 5.6. a) Üretilen CAS cam döküm örneği, b) CAS cam dökümlerinin üretim kademeleri

5.3.4. Titreşimli elek

Plazma sprej kaplama prosesinde kullanılacak tozlar belirli bir toz boyut aralığına (+45-125 μm) sahip olmalıdır. Kırma-öğütme işlemlerinin ardından CAS cam tozlarının plazma sprej kaplama prosesi için uygun toz boyutuna getirilmesinde Retsch marka titreşimli elek sistemi kullanılmıştır. Şekil 5.7.'de Retsch marka titreşimli eleğin ve üretilen CAS1 kodlu plazma sprej kaplama tozunun görüntüleri verilmiştir.



Şekil 5.7. a) Eleme işleminde kullanılan RETSCH marka titreşimli elek sistemi, b) Üretilen CAS1 kodlu plazma sprej kaplama tozu

5.3.5. Hall toz akış hızı ölçüm cihazı

Hall toz akış hızı ölçüm cihazı toz metalurjisi sanayinde yaygın olarak kullanılmaktadır ve konik bir huninin ucundaki 2,5 mm çapa sahip bir delikten 50 g tozun tahliyesi için gerekli sürenin ölçülmesi prensibine dayanır [94].

Toz akış hızını etkileyen faktörler ise şu şekildedir:

1. Küresel şekilde tanecikler içeren tozlar, düzensiz şekildeki partikül yapısına sahip olan tozlara kıyasla daha hızlı akarlar.
2. Partikül boyutu arttıkça toz akış hızı da artmaktadır.
3. Partiküllerin manyetik ve elektrostatik özellikleri akış hızlarını etkiler.
4. Bünyesinde yüksek nem bulduran tozların akış hızı düşer.
5. Düşük özgül ağırlığa sahip malzemelerin akış hızı yüksek özgül ağırlığa sahip olan malzemelerin akış hızından daha düşüktür.
6. Görünür yoğunluk arttıkça akış hızı da artmaktadır [95].

Plazma sprej kaplama prosesi için uygun toz boyut aralığına (+45-125 μm) getirilen CAS esaslı tozların toz akış hızı analizi ASTM B213-11 standardına göre bir Hall HF100 akış hızı ölçüm cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kullanılan Hall akış hızı ölçüm cihazı Şekil 5.8.'de verilmiştir.



Şekil 5.8. HALL HF100 toz akış hızı ölçüm cihazı

5.3.6. Tane boyut analizi cihazı

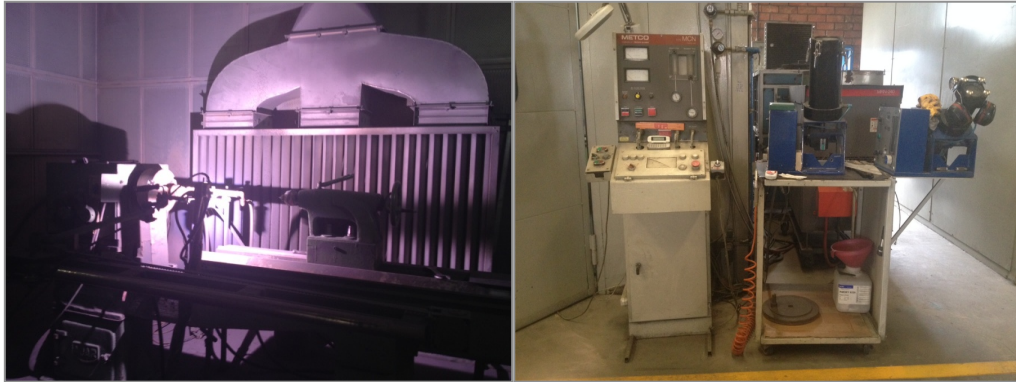
AISI 304 paslanmaz çelik altlıklar üzerine uygulanan CAS kaplama tozlarının tane boyut analizi, MICROTRAC S3500 marka lazer tane boyutu analiz cihazı ile de tespit edilmiştir. Kullanılan cihaz Şekil 5.9.'da görülmektedir.



Şekil 5.9. MICROTRAC S3500 marka toz boyut analizi cihazı

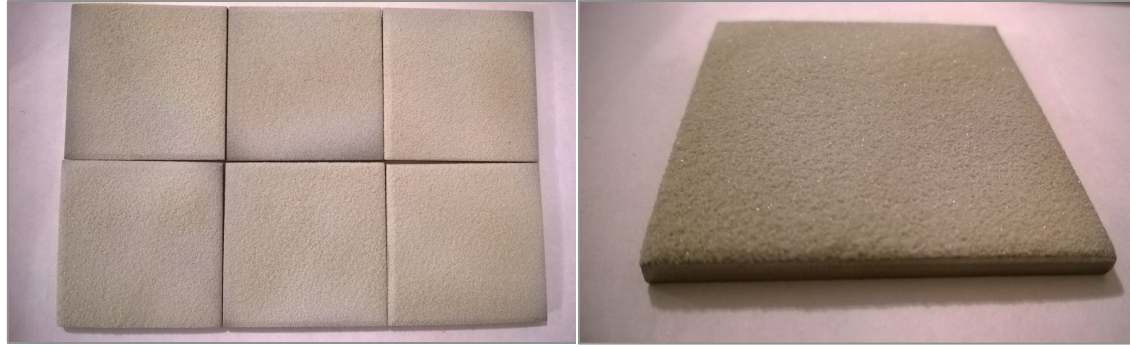
5.3.7. Plazma sprey kaplama ünitesi

Mevcut çalışmada kaplama işlemleri Senkron Yüzey Teknolojileri San. ve Dış Tic. Ltd. Şti. firmasında Sulzer Metco firmasına ait yarı-robotik multicoat atmosferik plazma sprey sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kaplama uygulamalarında F4 MB plazma sprey tabancası kullanılmıştır. Şekil 5.10.'da Sulzer Metco firmasına ait plazma sprey kaplama ünitesi görülmektedir.



Şekil 5.10. Sulzer Metco plazma sprey sistemi

Kaplama işleminde kullanılan proses parametreleri Tablo 5.8.'de ve AISI 304 paslanmaz çeliği üzerine CAS kodlu numunelerin kaplama makro görüntüleri ise Şekil 5.11.'de verilmiştir.



(a)

(b)

Şekil 5.11. AISI 304 paslanmaz çelik üzerine uygulanan CAS kaplamaların makro görüntüleri

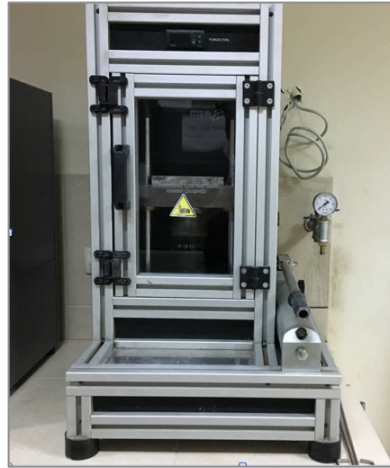
Kumlanarak yüzeyi pürüzlendirilmiş ve kirliliklerinden arındırılmış AISI 304 paslanmaz çelik altlıklara, ilk aşamada termal uyumsuzluğun azaltılması ve daha iyi bir bağlanmanın sağlanması amacıyla Metco 43F-NS ara bağlayıcı uygulanmış ve bu işlemin ardından plazma sprej kaplama prosesi için uygun tane boyut aralığına getirilen CAS1 ve CAS2 tozları uygun kaplama parametreleri ile beraber altlık üzerine tatbik edilmiştir.

Tablo 5.8. CAS tozlarının plazma sprej kaplama parametreleri

Kaplanacak ana malzeme (altlık)	AISI 304 paslanmaz çelik
Kaplama Tozu	CAS (-125 + 45 µm)
Bağ tabaka	Metco 43F-NS - Ni-%20Cr - (-63+10 µm)
Plazma Tipi	Ar + H ₂
Argon akış hızı (lt/dk)	15
Hidrojen Akış Hızı (lt/dk)	80
Plazma Akımı (A)	500
Ark Voltajı (V)	64
Plazma Tabanca Tipi	Metco F4 MB
Sprej Mesafesi (mm)	90
Nozul ve Elektrot	W katot – Cu anot
Enjektör açısı	90°

5.3.8. Manuel pres cihazı

Mevcut tez çalışmasında kaplama tozu üretiminde CAS1 ve CAS2 kodlu 45-125 μm tane boyut aralığına sahip tozlar kullanılırken, pres-sinter yöntemiyle CAS cam-seramiklerin üretiminde 45 μm altı CAS1, CAS2, CAS3 ve CAS4 kodlu tozlar kullanılmıştır. Kaplama tozu üretimi prosesinde elde edilen CAS kodlu elek altı tozları ($< 45 \mu\text{m}$), MSE marka manuel pres (Şekil 5.12.) ile 15 mm çapında silindirik çelik bir kalıpta 115 MPa basınç altında preslenmiştir. Presleme işlemi her bir CAS kodlu elek altı tozu için 2 g'lık tartımlar alınarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.12. Deneysel çalışmalarda kullanılan MSE marka manuel pres

5.3.9. X-ışınları difraksiyon analizi cihazı

Mevcut çalışmada, hazırlanan CAS kompozisyonlarından döküm ile elde edilen ve sonrasında kırma-öğütme işlemleriyle tane boyut küçültme işlemleri uygulanan CAS kaplama tozlarının faz yapısının tayini, plazma sprey tekniği ile AISI 304 paslanmaz çelik altlıklar üzerine uygulanan CAS kaplamalarının amorf ya da kristalin yapıda olup olmadığının belirlenmesi ve elek altı ($< 45 \mu\text{m}$) tozların preslenmesiyle elde edilen kompaktların sinterlenmesi sonrasında yapıda oluşan fazların belirlenmesi amacıyla X-ışınları difraksiyon analizleri (XRD) gerçekleştirilmiştir.

Gerçekleştirilen XRD analizlerinde dalga boyu $\lambda=1,54056 \text{ nm}$ olan CuK_α ışın demeti kullanılarak tarama açısı (2θ) 0 ile 90 ° aralığında olacak şekilde 2 °/dk tarama

hızında RIGAKU marka D/MAX/2200/PC model X-ışınları difraktometresi kullanılmıştır. Şekil 5.13.'de kullanılan XRD cihazının fotoğrafı görülmektedir.

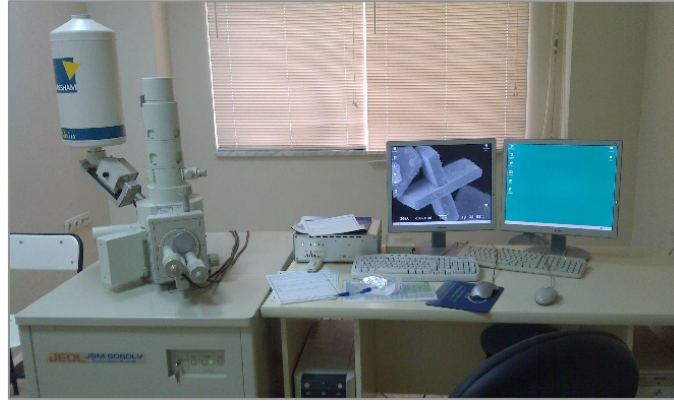


Şekil 5.13. X-ışınları difraksiyon analizi cihazı

5.3.10. Taramalı elektron mikroskobu

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), katı numunelerin yüzeyinde çeşitli sinyaller üretmek için yüksek enerjili elektronların oluşturduğu bir odaklanmış demet kullanır. Elektron-numune etkileşimlerden elde edilen sinyaller, numunelerin dış morfolojisi (doku), kimyasal bileşim, kristal yapısı ve numuneyi oluşturan malzemelerin yönelimlerini de kapsayan bilgileri ortaya koyar. SEM aynı zamanda numune üzerinde seçilen noktasal yerleri analiz etme yeteneğine sahiptir ve bu yaklaşım “enerji dağılım X-ışınları spektroskopisi” (EDS) kullanılarak kimyasal bileşimleri, “elektron geri-saçılım kırınımı” (EBDS) kullanılarak ise kristal yapıyı ve kristal yönelimleri belirlemekte özellikle faydalıdır [96, 97].

Üretilen CAS kaplama tozlarının, CAS esaslı kaplamaların ve preslenip sinterlenen CAS kompaktlarının mikroyapı analizleri Şekil 5.14.'de verilen JEOL 6060 LV model bir taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.14. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

5.3.11. Diferansiyel termal analiz

Diferansiyel termal analiz (DTA) en basit ve yaygın olarak kullanılan analiz yöntemidir. Bu yöntemde, numune ve referans malzemeye aynı ısıtma programı uygulanır ve numune ile referans malzeme arasındaki sıcaklık farkı, ΔT , kaydedilir.

DTA eğrisi sıcaklık veya zamana karşı, numune ve referans malzeme arasındaki sıcaklık farkının eğrisidir. Bununla birlikte DTA eğrileri ısının absorplandığı ya da serbest bırakıldığındaki (dehidratasyon, dekarbonizasyon vb.) dönüşümleri de kaydedebilirler. Isının absorplanması ya da serbest bırakılmasını içeren bir faz değişimi ortaya çıktığında, numune ile referans malzeme arasındaki sıcaklık farkı artmaya başlar ve dönüşüm tamamlandığında sıcaklık farkı yeniden azalır. Bu nedenle her bir dönüşüm zamana karşı sıcaklık değişim eğrisinde bir pik üretir. Bu piklerden de dönüşüm sıcaklığı, dönüşüm ısısı ve dönüşüm hızı hakkında bilgi elde etmek mümkün olabilmektedir [98, 99].

Mevcut çalışmada, elek altı tozların preslenmesi ile üretilen CAS kompaktlarının ve paslanmaz çelik altlıklar üzerine uygulanan CAS kaplamaların cam yapıdan cam-seramik yapıya dönüşümü için gerekli olan ısıl işlem sıcaklıklarının belirlenmesi, CAS camlarının camsı geçiş sıcaklıklarının tayini ve gerçekleştirilecek olan kristallenme kinetiği çalışmaları için DTA analizleri Netzsch Marka STA 449 Model DTA/TG cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Bu amaç doğrultusunda hazırlanan CAS tozlarının DTA analizleri 1300°C sıcaklığa kadar 10, 15 ve 20°C/dk ısıtma hızlarında

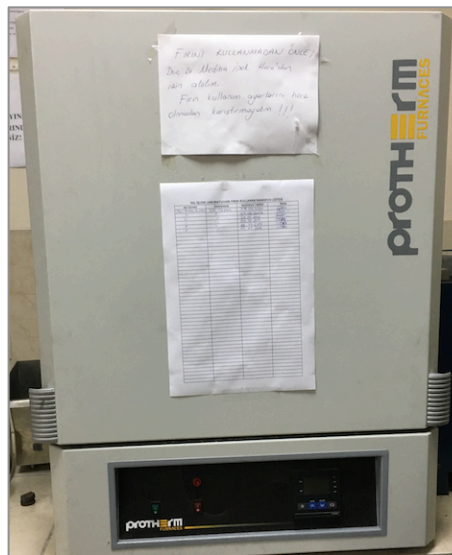
referans numune olarak inert alümina kullanılarak alümina potalar içerisinde gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.15.'de kullanılan DTA/TG cihazı gösterilmektedir.



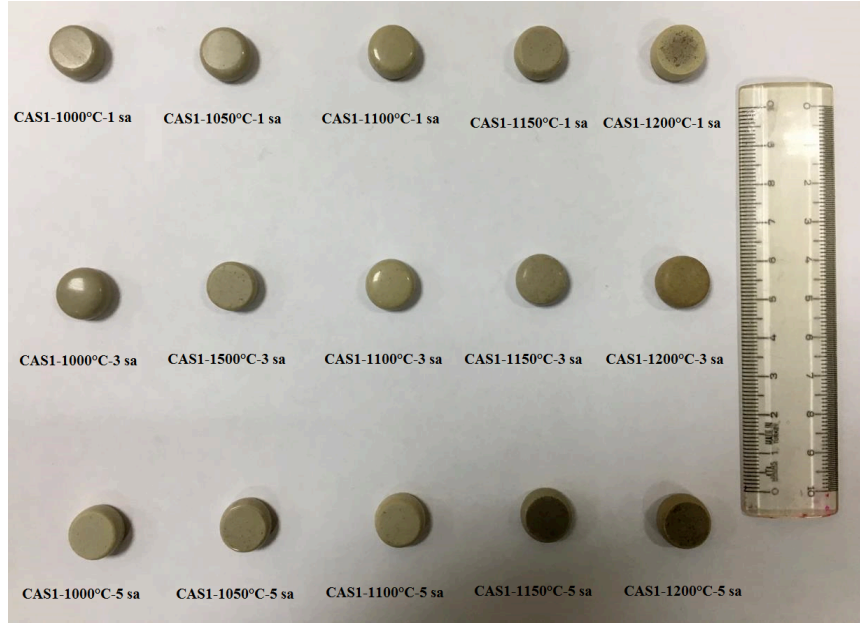
Şekil 5.15. Netzsch marka DTA/TG analiz cihazı

5.3.12. Kristalizasyon işlemleri

CAS cam tozlarının preslenmesiyle elde edilen CAS kompaktları, tek kademeli ısıtma işlemi ile cam-seramik üretimi için 1000-1270°C sıcaklıklarda 1-5 saat süreyle sinterlenmişlerdir. Sinterleme işlemleri tüm süre ve sıcaklıklar için Protherm marka fırında 10°C/dak ısıtma hızlarında gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.16.'da sinterlemelerin gerçekleştirildiği fırın gösterilmektedir. Şekil 5.17.'de farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenerek üretilen CAS cam-seramiklerin makro görüntüleri verilmiştir.



Şekil 5.16. Isıl işlem uygulamalarında kullanılan Protherm marka fırın



(a)



(b)

Şekil 5.17. Üretilen a) CAS1, b) CAS2, c) CAS3 ve d) CAS4 kodlu cam-seramiklerin makro görüntüleri



(c)



(d)

Şekil 5.17. (Devamı)

5.3.13. Metalografik çalışmalar

SEM, mikrosertlik, aşınma ve XRD çalışmalarının gerçekleştirilebilmesi amacıyla Sakarya Üniversitesi Metalografi Laboratuvarı'nda CAS esaslı numunelerin metalografik çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Kaplama tabakasının incelenmesi için, üretilen kaplamalar uygun boyutlarda hazırlanarak kesitten iletken bakalite alınmışlardır. Elek altı tozların preslenmesiyle elde edilen CAS kompaktlara ise bakalit uygulaması yapılmamıştır. Hazırlanan kaplama kesit numunelerinin ve CAS kompaktlarının yüzeyleri sırasıyla 60, 120, 240, 400, 600, 800, 1000 ve 1200

meshlik SiC zımparalarla zımparalanmış ve bu işlemi takiben numuneler alümina pasta ile parlatma işlemine tabi tutulmuşlardır. Parlatma işlemi sonrasında CAS kompaktlar ayrıca %5'lik HF çözeltisinde 15 sn süreyle dağlanarak yüzeyleri SEM incelemeleri için uygun hale getirilmiştir.

5.4. Kristallenme Kinetiği

Ergitilip grafit kalıba dökülen CAS cam numunelere kırma-öğütme-eleme işlemleri sonrasında kristallenme pik sıcaklıklarının belirlenmesi amacı ile 10°C/dk ısıtma hızında DTA analizi uygulanmıştır. Ayrıca kinetik incelemeler ile cam, cam-seramik dönüşümü için gerekli olan aktivasyon enerjisinin tespit edilebilmesi ve kristallenme mekanizmasının belirlenebilmesi amacı ile CAS cam tozları farklı ısıtma hızlarında (10°C/dk, 15°C/dk ve 20°C/dk) DTA analizine tabi tutulmuştur. Elde edilen DTA eğrileri yardımı ile cam geçiş sıcaklıkları, kristallenme pik sıcaklıkları ve ekzotermik pikin yarı yüksekliğindeki genişlik değerleri gibi DTA parametreleri belirlenmiştir. Mevcut çalışma için kinetik parametrelerden kristalizasyon aktivasyon enerjisi (E_a) ve Avrami parametresi (n); “ısıtma hızı (β)” ile DTA eğrilerindeki ekzotermik piklerden belirlenen “kristallenme sıcaklığı (T_p)” arasındaki ilişkiden Kissinger eşitliği (5.1) kullanılarak elde edilmiştir [100].

$$\ln \frac{T_p^2}{\beta} = \frac{E_a}{RT_p} \quad (5.1)$$

Bu eşitlikte;

E_a =Kristalizasyon aktivasyon enerjisi (kJ/mol)

T_p =Kristallenme pik sıcaklığı (K)

β =ısıtma hızı

R =Gaz sabitini (8,314 J/mol) ifade edilmektedir.

Ayrıca Viskoz akış aktivasyon enerjisi (E_c) ile camsı geçiş sıcaklığı (T_g) arasındaki ilişki Mahadevan ve ark. tarafından geliştirilen eşitlik (5.2) ile belirlenmektedir [100, 101].

$$\ln \frac{T_g^2}{\beta} = \frac{E_c}{RT_g} \quad (5.2)$$

Burada;

E_c = Viskoz akış aktivasyon enerjisi (kJ/mol)

T_g = Camsı geçiş sıcaklığı (K)'dir.

Çeşitli ısıtma hızlarında elde edilen $\ln T_p^2$ 'ye karşı $1/T_p$ ve $\ln T_g^2$ 'ye karşı $1/T_g$ grafik çizimlerinin lineer doğrultudaki eğimlerinden kristallenme aktivasyon enerjisi (E_a) ve viskoz akışın aktivasyon enerji (E_c) belirlenmiştir. Avrami parametresi (n) ise; aktivasyon enerjisi (E_a) değerleri kullanılarak, Augis ve Bennett tarafından ortaya konulan eşitlik (5.3) ile hesaplanmıştır [100-102].

$$n = \frac{2,5}{\Delta T} \times \frac{RT_p^2}{E_a} \quad (5.3)$$

Bu eşitlikte “ ΔT ” ekzotermik pikin yarı yüksekliğindeki genişliği iken; “ T_p ” kristallenme pik sıcaklığıdır. Burada keskin-sivri bir pik (küçük ΔT , büyük n) hacim kristallenmesine işaret ederken, geniş bir pik (büyük ΔT , küçük n) yüzey kristallenmesi anlamına gelmektedir [100,101]. Avrami parametresi kristal büyümesinin şeklini ve yönlenmesini belirlemek için kullanılır [103]. Burada n 'in bir olması durumu tek boyutlu büyümeyi (yüzey kristallenmesi), iki değeri iki boyutlu büyümeyi, üç değeri hacim kristallenmesini gösteren üç boyutlu büyümeyi ve dört değeri ise homojen kristallenmeyi ifade etmektedir [102].

5.5. Yoğunluk Testi

Sinterlenen CAS numunelerinin yoğunluk ölçümleri Arşimet (Archimedes) yöntemi ile ASTM C 693-93 standardına göre eşitlik 5.4'de verilen formül kullanılarak saf su ortamında gerçekleştirilmiştir.

$$\rho = [(W_a) / (W_c - W_b)] \times \rho_s \quad (5.4)$$

Formül (5.4)'de;

$$\rho = \text{yoğunluk (g/cm}^3\text{)}$$

$$W_a = \text{Numunenin kuru ağırlığı (g)}$$

$$W_c = \text{Sıvı emdirilmiş numune ağırlığı (g)}$$

$$W_b = \text{Sıvı içerisindeki numunenin ağırlığı (g)}$$

$\rho_s = \text{Sıvı yoğunluğu (g/cm}^3\text{)}$ ifade etmektedir [104].

5.6. Mikrosertlik Testi

Metal ve seramik malzemelerin sertlik ölçümlerinde kullanılan Vickers sertlik ölçme yöntemi; belirli bir süre boyunca 1 gram ila 100 kg arasında bir test yüküne ya da kuvvetine maruz bırakılan kare tabanlı piramit şekilli ve karşılıklı yüzeyleri arasında 136°'lik bir açığa sahip olan bir elmas iz açıcı ile test malzemesinde iz oluşturma prensibine dayanmaktadır. Oluşturulan iz boyutu ise kalibre edilmiş bir mikroskop yardımıyla ölçülerek test malzemesinin Vickers numarası (HV) aşağıda verilen formüle göre hesaplanır:

$$HV = 1.854 (F/d^2) \quad (5.5)$$

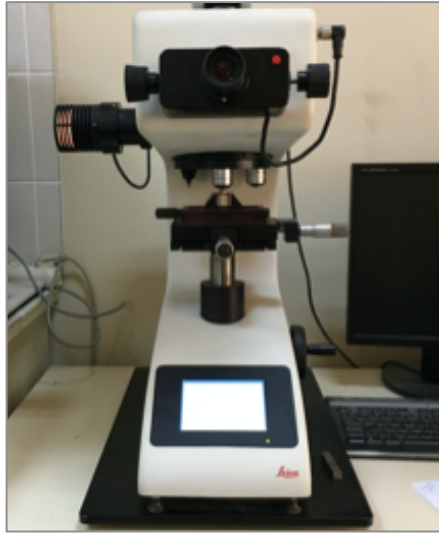
Formül (5.5)'de;

$$F = \text{kgf cinsinden uygulanan kuvvet}$$

$$d = \text{ortalama köşegen uzunluğu}$$

$$HV = \text{Vickers sertlik değeri (kg/mm}^2\text{)'ni ifade etmektedir [105,106].}$$

Mevcut çalışmada paslanmaz çelik altlıklar üzerine uygulanan CAS esaslı kaplama tabakalarının mikrosertlik değerleri Leica marka mikrosertlik cihazı (Şekil 5.18.) ile 50 g yük altında 15 sn bekleme süresinde elde edilen 5 ölçümün ortalaması hesaplanarak belirlenmiştir. Bunun yanısıra CAS esaslı elek altı ($45 \mu\text{m} <$) tozların preslenerek farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenmesiyle üretilen ve metalografik olarak hazırlanan cam-seramik örneklerinin mikrosertlik değerleri yine Leica marka mikrosertlik cihazı ile 50 g yük altında 30 sn bekleme süresi sonucunda elde edilen 5 ölçümün ortalaması alınarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.18. Leica marka mikrosertlik cihazı

5.7. Aşınma Testi

Aşınma temel olarak birbirlerine temas eden hareket halindeki yüzeylerden, malzeme kaldırılması ya da malzeme kaybı olarak tanımlanmaktadır. Aşınma; korozyon ve yorulma ile birlikte bir mühendislik parçasının ya da sisteminin performansını ve ömrünü sınırlayan üç büyük faktörden birisidir. Bu nedenle aşınma kontrolü geleceğin gelişmiş ve güvenilir teknolojisi için önemli bir ihtiyaç haline gelmiştir.

Aşınma olaylarına etki eden bir ya da birden fazla faktör değişik aşınma mekanizmalarını ortaya çıkarmaktadır. En çok karşılaşılan aşınma türleri:

1. Abrasif aşınma

2. Adesif (yapışkan) aşınma
3. Koroziif aşınma
4. Yüzey yorulma aşınması olmak üzere başlıca 4 çeşittir [107-110].

Abrasif aşınma endüstride en sık karşılaşılan aşınma mekanizması olup, abrasif aşınmada meydana gelebilecek iki durum mevcuttur. Bunlardan birincisi olan 2-cisimli abrasif aşınmada keskin kenarlı aşındırıcı tanecikler sünek yüzeylerde koparma meydana getirirler ve koparma sonucunda talaş oluştururlar. Pürüzsüz kenarlı ya da yuvarlak yüzeyli tanecikler sünek bir yüzeyi sürmeye meyillidir. Sürme işlemi sırasında yüzey malzemesi iz oluşturmak için tanecik hareketi yönünde itilmektedir. Yerinden çıkarılan malzemelerin çoğu, yüzeyden çıkarılmak yerine iz kenarları boyunca birikmektedir. Yani bir plastik şekil değişimi söz konusudur. Malzemenin gevrek olması durumunda ise iz, çatlak ilerlemesi ve sonrasında yüzey malzemesinin yontulması ile oluşmaktadır [110].

Kayan iki yüzey arasında serbest taneciklerin mevcudiyeti durumunda meydana gelen abrasif aşınmaya 3-cisimli abrasif aşınma denilmektedir ve bu abrasif aşınma türünde iki yüzey arasında bulunan sert tanecikler kayma ya da yuvarlanma hareketi yapmaktadırlar [110].

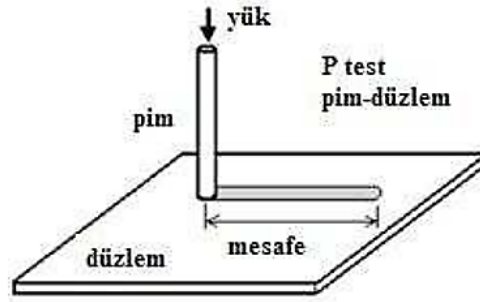
Yapışkan ya da adesif aşınma şekli iki düzgün cismin birbiri üzerinden kayması ve bir yüzeyden parçacıkların kopup ötekine yapışması halinde vaki olmaktadır. Adhesif aşınmada, muhtemel koruyucu yüzey tabakası kalktıktan sonra ana malzeme ile karşı malzeme arasında plastik olarak deforme olmuş mikro kontaklarda atomik bağlar (mikrokaynaklar) oluşur. Eğer adhesif bağların kuvveti yumuşak sürtünme malzemesininkinden daha büyükse, malzeme yumuşak sürtünme partnerinin deforme olmuş yüzeyinden kopar ve daha sert olana transfer olur. Aktarılan malzeme daha sert olan sürtünme malzemesinin yüzeyinde kalabilir, sökülebilir hatta geri dönebilir [107, 109].

Eğer kayma özellikle koroziif bir sıvı ya da gazda gerçekleşirse, yüzeyde kimyasal ve elektrokimyasal etkileşimlerle reaksiyon ürünleri oluşur. Eğer bu reaksiyon ürünleri

yüzeve kuvvetli bir şekilde yapışır ve bulk malzeme gibi davranırsa aşınma mekanizması bu malzemenin hemen hemen bulk halinin aşınma mekanizmasıyla benzerdir. Çoğu durumda ise bu reaksiyon ürünleri bulk malzemedenden çok farklı bir şekilde davranış gösterir. Bu nedenle aşınma bulk malzemedenden oldukça farklı olur ve katı malzeme ile korozif ortamdaki etkileşimler ile oluşan reaksiyon ürünleri tarafından tayin edilir. Bu tür korozif ortam tarafından hızlandırılan tribokimyasal aşınma korozif aşınma olarak adlandırılır. Korozif aşınmada, tribokimyasal reaksiyon yüzeyde bir reaksiyon tabakası üretir bu tabaka korozyonu yavaşlatır ve hatta onu durdurur. Aynı zamanda sürtünme ile bu tabaka ortadan kaldırılır. Bu nedenle, relatif büyüme hızı ve kaldırma hızı reaksiyon tabakalarının aşınma hızını belirler. Bu yüzden reaksiyon tabakası büyüme ve bu tabakaları kaldırma modelleri çok önemli hale gelmektedir [108].

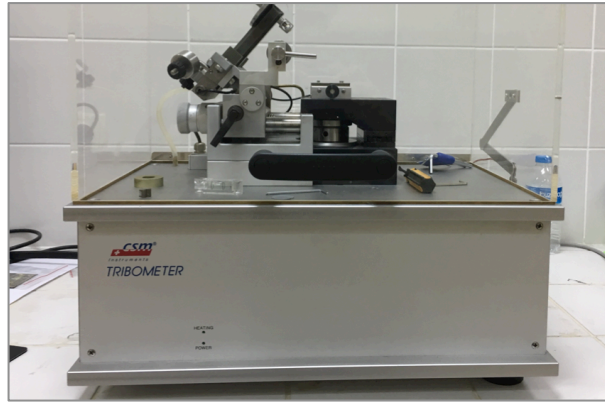
Yüzey yorulma aşınması bir iz üzerinde tekrarlanan kayma veya yuvarlanma sırasında gözlenmektedir. Malzemelerin maruz kaldıkları değişen ve tekrarlanan yüklenme ve boşalma, yüzey ya da yüzey altı çatlakları oluşturabilir ve bunun sonucunda yüzeyde iri parçalar oluşumu ile kırılma meydana gelebilir. Bu parçalar yüzeyde büyük çukurlar bırakarak oyuklaşmaya sebep olurlar. Bu tip aşınmalara döner temaslı yataklarda, dişlilerde, subap iticilerinde ve kamlarda çok rastlanmaktadır [109,111].

Mevcut çalışmada CAS esaslı cam-seramiklerin aşınma deneyleri, ball-on disk konfigürasyonunda ASTM G99-95a standardına uygun olarak dizayn edilmiş CSM Instruments marka aşınma cihazında 12 mm genlikte, 10 cm/s ve 15 cm/s kayma hızlarında, 0,5 N sabit yük altında ve 100 m kayma mesafesinde lineer ileri-geri (karşıt hareketli) hareket düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.19.'da lineer ileri-geri (karşıt hareketli) gidip-gelme sisteminin temsili bir fotoğrafı gösterilmektedir.



Şekil 5.19. Lineer ileri-geri gidip-gelme (karşıt hareketli) aşınma testi düzeneği [112].

Aşınma deneylerinde 10 mm çapa sahip alümina bilya kullanılmıştır. Aşınma deneylerine başlamadan önce 1200 meshe kadar zımparalanan cam-seramik numunelerin yüzeyleri her bir testten önce etil alkolle temizlenmiş ve kurutulmuştur. Deneyler atmosferik ve %25 bağıl neme sahip ortamda, oda sıcaklığında (25°C) gerçekleştirilmiş ve aşınma izi genişlikleri optik mikroskop yardımıyla ölçülmüştür. Şekil 5.20.'de kullanılan CSM Instruments marka aşınma cihazının fotoğrafı verilmiştir.



Şekil 5.20. CSM Instruments aşınma cihazı

Aşınma cihazı sistemi, sürtünme katsayısını ve zamana bağılı derinlik profilinin ölçümünü gerçekleştirmektedir. Spesifik aşınma hızı elde edilen değerlerin yardımıyla eşitlik (5.6) ile hesaplanmaktadır.

$$\text{Spesifik aşınma miktarı } (W) = V/(F \times S) \quad (5.6)$$

Eşitlik (5.6)'da;

F= uygulanan normal yük (N)

S= kayma mesafesi (m)

V= eliptik aşınma profili göz önüne alınarak hesaplanan aşınma hacmi (mm³)'dir [113,114].

Aşınma hacmi (V) ise eşitlik 5.7'e göre belirlenmektedir.

$$V = \frac{\pi}{2} (w \times h \times l) \quad (5.7)$$

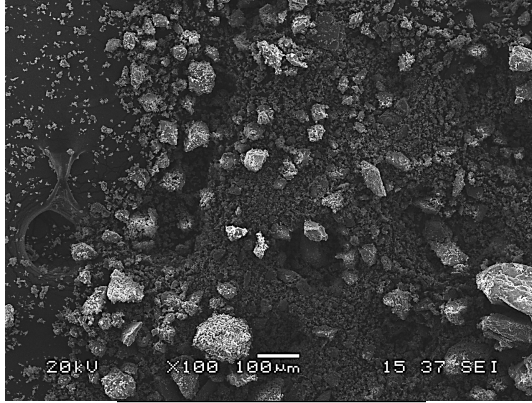
Bu eşitlikte; “w” aşınma oluğu genişliği iken, “h” aşınma oluğu derinliği, “l” ise aşınma iz ya da yol uzunluğudur [114].

BÖLÜM 6. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEME

6.1. Başlangıç Hammaddelerinin Mikroyapı Analizleri

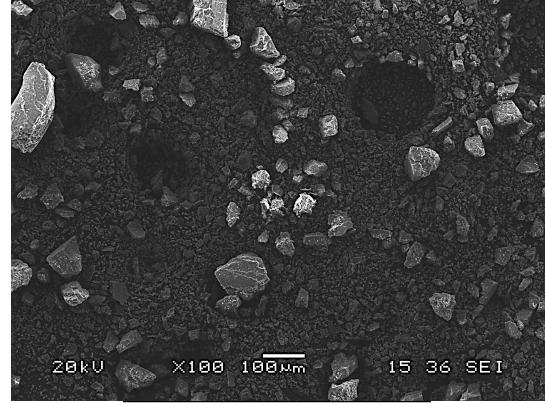
Mevcut çalışmada CAS esaslı termal sprey kaplama tozlarını üretmek için CaO kaynağı olarak yumurta kabuğu ve mermer tozu, Al_2O_3 , SiO_2 kaynakları olarak zeolit ve pomza kayalar kullanılmıştır. Bu kaynaklarla yeterli miktarda sağlanamayan ve stokiometrik bileşimin tamamlanması için gerekli olan Al_2O_3 miktarı ise saf alümina kullanılarak tamamlanmıştır. Hazırlanan CAS kodlu karışımlar homojenizasyona tabi tutulmuş ve ergitme işlemi için hazır hale getirilmişlerdir. Şekil 6.1.'de, belirtilen başlangıç hammaddelerinin ve homojenizasyon sonucu elde edilen CAS kodlu toz karışımlarının mikroyapısı ve genel elementel analizi verilmiştir.

Çalışmada CaO kaynağı olarak kullanılan mermer tozu ve yumurta kabuğu halkalı değirmen vasıtası ile boyut küçültme işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen SEM görüntülerinden partikül boyutlarının genel olarak yumurta kabuğu için 100 μm ve mermer tozu için 50 μm 'nin altında olduğu, bununla birlikte toz yapısında bazı kaba tanelerin de mevcut olduğu belirtilebilir. Yine halkalı değirmenle öğütmeye tabi tutulan zeolit için toz boyut dağılımının 100 μm 'nin altında, pomza tozu içinse 50 μm 'nin altında olduğu görülmektedir. Kaba taneler pomza ve zeolit tozları yapısında da mevcuttur. Halkalı değirmen yardımı ile boyut küçültme işlemine tabi tutulan atık malzemeler ve doğal hammaddelerin düzensiz şekilli, açılı ve irili ufaklı tanelerden oluşan, mekanik öğütmeye tabi tutulmuş malzemelere ait karakteristik bir morfolojiye sahip olduğu SEM görüntülerine bakılarak söylenebilir. Deneysel çalışmalarda kullanılan saf alüminanın tane boyutları ise yaklaşık olarak 50 μm 'nin altındadır ve yapı itibarıyla küresel toz morfolojisine sahiptir.



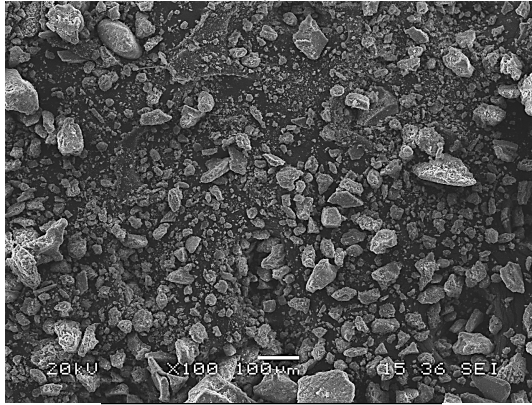
Element	Bileşim (ağ.%)
C	5,896
O	40,891
Mg	0,670
Ca	52,543

(a)



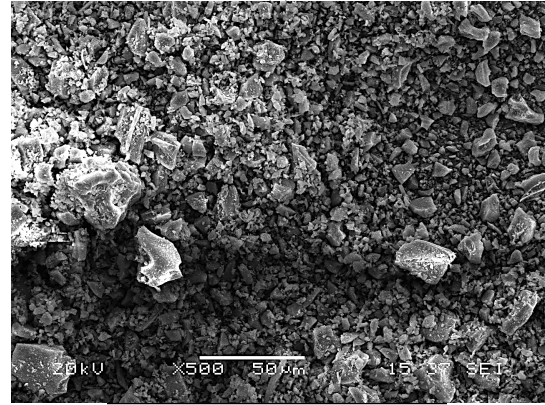
Element	Bileşim (ağ.%)
C	9,122
O	50,505
Ca	40,374

(b)



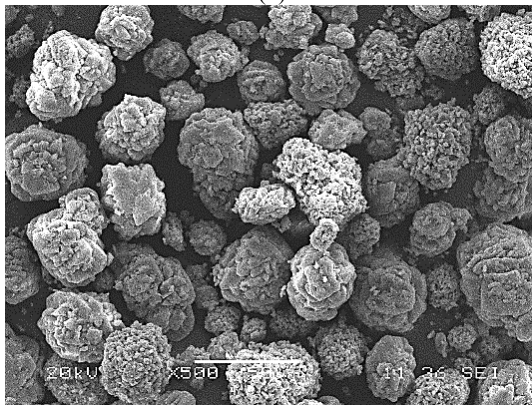
Element	Bileşim(ağ.%)
O	49,966
Al	7,879
Si	38,595
K	3,561

(c)



Element	Bileşim(ağ.%)
O	50,824
Na	2,557
Al	7,139
Si	35,433
K	3,386

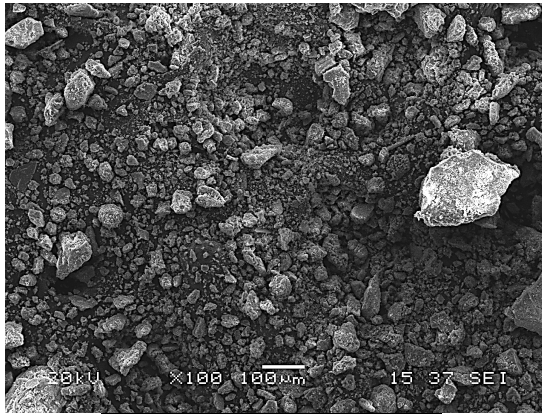
(d)



Element	Bileşim (ağ.%)
O	37,900
Al	62,100

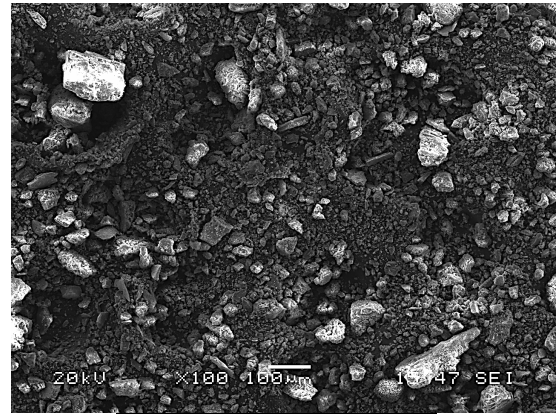
(e)

Şekil 6.1. Deneysel çalışmalardan kullanılan başlangıç hammaddelerinin a) yumurta kabuğu, b) mermer tozu, c) zeolit, d) pomza, e) alümina ve hazırlanan f) CAS1, g) CAS2, h) CAS3 ve i) CAS4 kodlu karışımların SEM görüntüleri ve genel EDS sonuçları



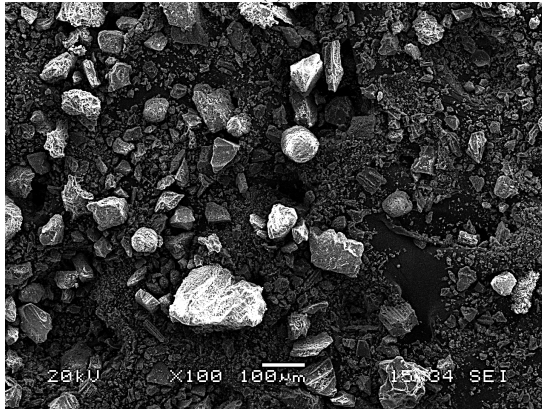
Element	Bileşim (ağ.%)
O	50,507
Al	7,786
Si	26,011
K	1,541
Ca	14,156

(f)



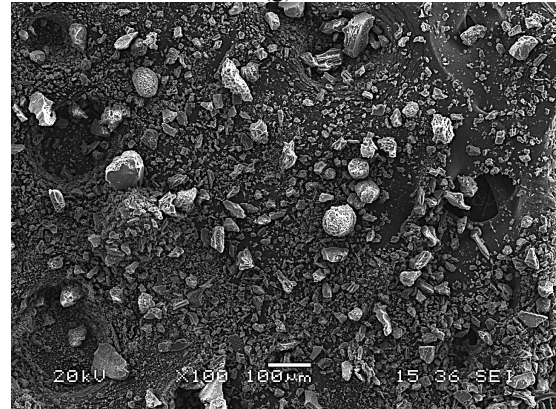
Element	Bileşim (ağ.%)
O	51,371
Al	7,101
Si	22,133
K	1,516
Ca	17,879

(g)



Element	Bileşim (ağ.%)
O	48,316
Al	8,494
Si	27,655
K	2,441
Ca	13,095

(h)



Element	Bileşim (ağ.%)
O	48,259
Al	7,594
Si	31,324
K	2,982
Ca	9,841

(i)

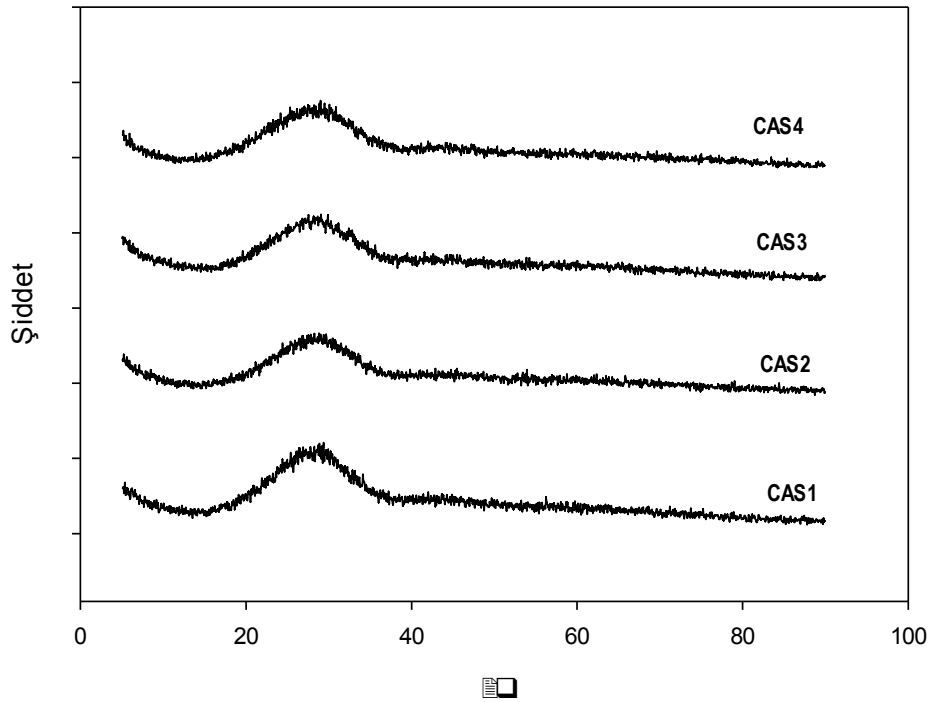
Şekil 6.1. (Devamı)

CAS kodlu bileşimlere ait SEM görüntülerinde, toz boyutları geniş bir aralıkta dağılım göstermekle birlikte; genel olarak 100 μm altındadır. Gerçekleştirilen EDS analizleri ile CAS kodlu karışım tozlarının yapısında Ca, Al, Si, O ve K elementleri baskın elementler olarak tespit edilmiştir. EDS analizlerinden elde edilen elementel yüzdelere yola çıkılarak karışım tozlarının hazırlanan stokiometrik bileşimle uyumlu bir görüntü sergilediği belirtilebilir.

6.2. CAS Esaslı Kaplama Tozlarının Karakterizasyonu

6.2.1. Kaplama tozlarına ait faz analizleri

Ergitme işlemi sonrasında grafit kalıba dökülerek üretilen CAS esaslı camlar sonrasında kırma-öğütme-eleme işlemlerine tabi tutularak plazma sprej kaplama prosesi için uygun toz boyut aralığına getirilmiş (45-125 μm) ve faz yapılarının belirlenmesi için XRD analizlerine tabi tutulmuştur. Şekil 6.2.'de dört farklı CAS esaslı termal sprej kaplama tozuna ait XRD analizleri görülmektedir. Elde edilen XRD sonuçlarına göre üretilen CAS kodlu termal sprej kaplama tozlarının tamamının karakteristik amorf yapıya ait faz yapısına sahip olduğu tespit edilmiştir.

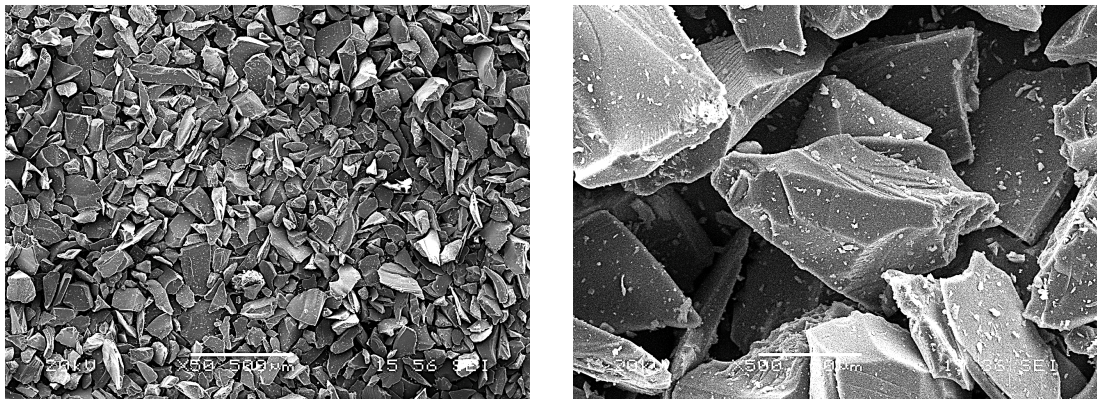


Şekil 6.2. Üretilen CAS esaslı plazma sprej kaplama tozlarına ait XRD analizleri

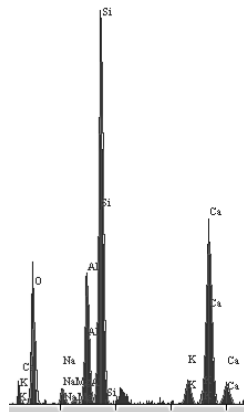
6.2.2. Kaplama tozlarının mikroyapı analizleri

CAS esaslı kaplamaların üretiminde sadece CAS1 ve CAS2 kodlu kaplama tozları kullanılmış olup, CAS1 ve CAS2 kodlu termal sprej kaplama tozlarının SEM görüntüleri Şekil 6.3.'de verilmiştir. Halkalı değirmen ile öğütülüp plazma sprej

kaplama prosesi için uygun toz boyut aralığına getirilen CAS esaslı kaplama tozlarının SEM görüntülerinden tozların karmaşık şekilli, düzensiz, keskin köşeli irili ufaklı partiküllerden oluştuğu tespit edilmiştir. Bu haliyle karakteristik bir mekanik öğütmeye tabi tutulmuş malzemelerin morfolojisini sergilediği görülmektedir. Düzensiz şekle sahip olan kaplama tozlarının toz akış hızını azaltıcı yönde etkilemesi muhtemeldir. Bununla birlikte literatürde ergitme-kırma-öğütme yöntemi ile üretilen karmaşık şekilli tozlarla gerçekleştirilen kaplamalarda, düzensiz şekle sahip tozların son derece düşük porozite miktarına ve yüksek yoğunluğa sahip kaplamalar oluşturduğu fakat kaplama veriminin düşük olduğu rapor edilmiştir [115]. Şekil 6.3. b ve d’de verilen CAS1 ve CAS2 kodlu kaplama tozlarının genel EDS analizlerinde kaplama tozlarının yapısında baskın olarak Ca, Al, Si ve O elementleri tespit edilmiş olup, her iki kaplama tozu için benzer ve hazırlanan stokiometrik bileşimle uyumlu elementel dağılımlar görülmektedir.



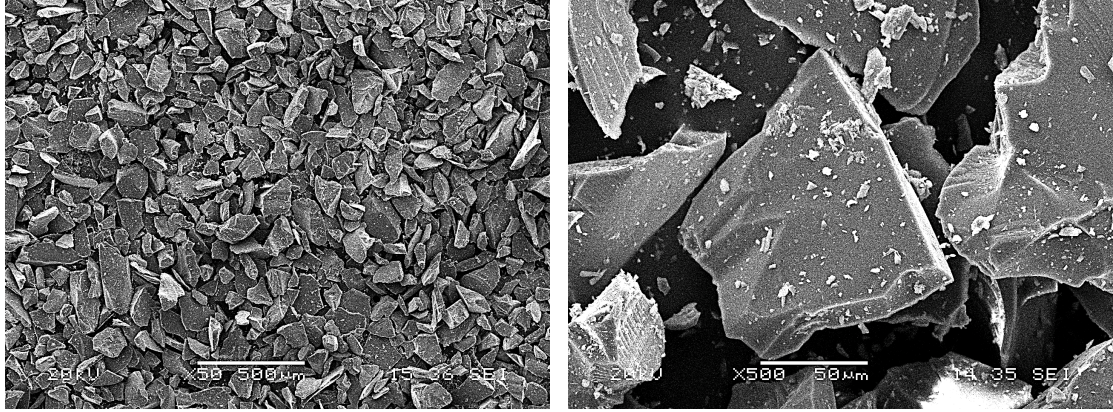
(a)



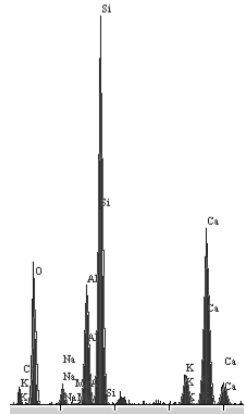
(b)

Element	Bileşim (ağ. %)
O	37,170
Na	1,836
Mg	0,457
Al	9,524
Si	29,589
K	2,463
Ca	18,961

Şekil 6.3. CAS1ve CAS2 kodlu plazma sprey kaplama tozlarına ait a, c) 50X ve 500X büyütmedeki SEM görüntüleri b, d) genel EDS analizleri



(c)



(d)

Element	Bileşim (ağ. %)
O	41,143
Na	2,078
Mg	0,175
Al	9,079
Si	27,253
K	2,884
Ca	17,388

Şekil 6.3. (Devamı)

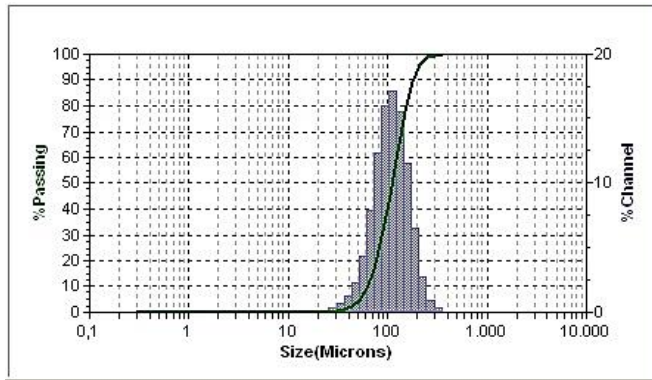
6.2.3. Toz akış hızı analizleri

Toz akış hızı 50 g ağırlığındaki tozun, Hall akış ölçerden aktığı saniye cinsinden ölçülen süre olarak ifade edilir [101]. Burada akma süresinin kısalığı tozun akıcılık özelliğinin iyi olduğunu, uzun akma süreleri ise üretilen tozların arasındaki sürtünmenin yüksek olduğunu göstermektedir [116].

Plazma sprej kaplama prosesi için uygun toz boyut aralığında (+45-125 µm) hazırlanan CAS esaslı kaplama tozlarından CAS1 için toz akış hızı 50 g kaplama tozu için ortalama 0,585 g/s olarak bulunurken; CAS2 kodlu kaplama tozu için bu değer 0,590 g/s olarak hesaplanmıştır. Yapılan atmosferik plazma sprej kaplama çalışmaları esnasında üretilen kaplama tozlarının uygun akıcılıkta olduğu, tozda akmama, kesikli akma gibi istenmeyen problemlerin olmadığı gözlemlenmiştir.

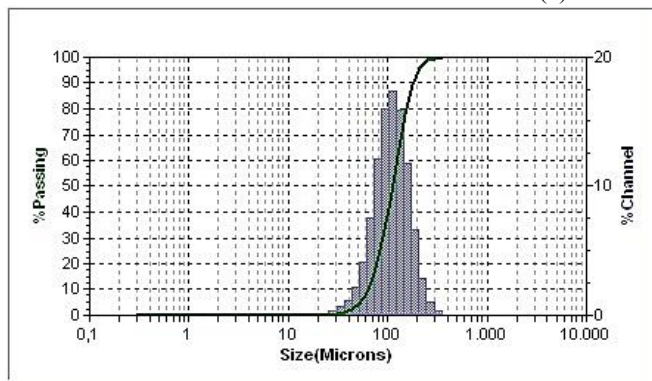
6.2.4. Tane boyut dağılımı analizi

Döküm yoluyla üretilen CAS kodlu camlara uygulanan kırma-öğütme-eleme işlemleri sonrasında plazma sprey kaplama prosesi için uygun toz boyut aralığında (+45-125 μm) elde edilen kaplama tozları, MICROTRAC S3500 lazer partikül boyut analiz cihazı ile tane boyut dağılımı analizine tabi tutulmuştur. Üretilen CAS esaslı kaplama tozlarından CAS1 kodlu kaplama tozunun D_{10} değeri 64,13 μm , D_{50} değeri 109,9 μm bulunurken, D_{90} değeri 178,3 μm bulunmuştur. CAS2 kodlu kaplama tozları için D_{10} , D_{50} ve D_{90} değerleri sırasıyla 65,08 μm , 111,0 μm ve 179,1 μm 'dir. Üretilen kaplama tozlarının tane boyut dağılımı analizleri (Şekil 6.4. a ve b) incelendiğinde birbirine oldukça yakın tane boyut dağılımları gösterdiği, bununla birlikte CAS2 kodlu kaplama tozunun nispeten daha iri boyutlu tanelere sahip olduğu söylenebilir.



(a)

Yüzdeler	
% Toz	Boyut(μm)
10,00	64,13
20,00	77,89
30,00	88,88
40,00	99,22
50,00	109,9
60,00	121,6
70,00	135,1
80,00	152,2
90,00	178,3
95,00	202,6



(b)

Yüzdeler	
% Toz	Boyut(μm)
10,00	65,08
20,00	78,95
30,00	89,98
40,00	100,3
50,00	111,0
60,00	122,6
70,00	135,9
80,00	153,0
90,00	179,1
95,00	203,4

Şekil 6.4. Üretilen a) CAS1 ve b) CAS2 kodlu kaplama tozlarına ait toz boyut dağılımı analizleri

Analizlere göre üretilen her iki kaplama tozu için yaklaşık 64-111 μm tane boyut aralığı, kaplama tozu hacminin %50 sini kaplamaktadır. Bu açıdan bakıldığında tane

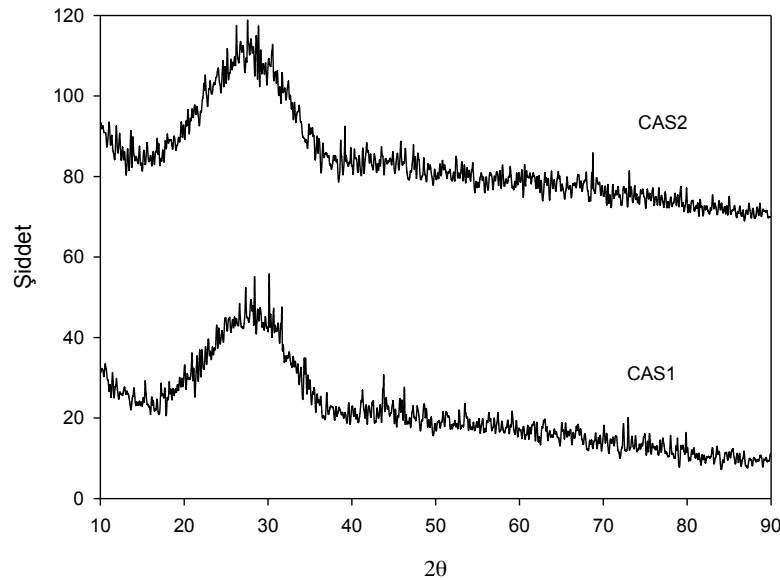
boyut dağılımı plazma sprej kaplama prosesi için uygun aralıktadır. Bununla birlikte tane boyut dağılımının geniş bir aralıkta olması plazma sprej parametrelerinin optimizasyonu açısından olumsuzluk teşkil etmektedir [5].

Lusvarghi ve arkadaşlarının, CAS ve CSZ esaslı cam fritlerini plazma sprej tekniği ile seramik altlık malzemeler üzerine uyguladıkları çalışmalarında, tane boyut dağılımlarını CAS ve CSZ fritlerinin hacimce %50'si için 20-100 µm aralığında tespit etmişlerdir [5].

6.3. CAS Esaslı Kaplamaların Karakterizasyonu

6.3.1. Üretilen kaplamaların faz analizi

Şekil 6.5.'de verilen, kaplama işlemi sonrası kaplama üst yüzeyinden gerçekleştirilen X-ışınları difraksiyon analizlerinde kaplama tabakasının CAS1 ve CAS2 kodlu kaplamalar için genel olarak amorf yapıda olduğu görülmektedir.



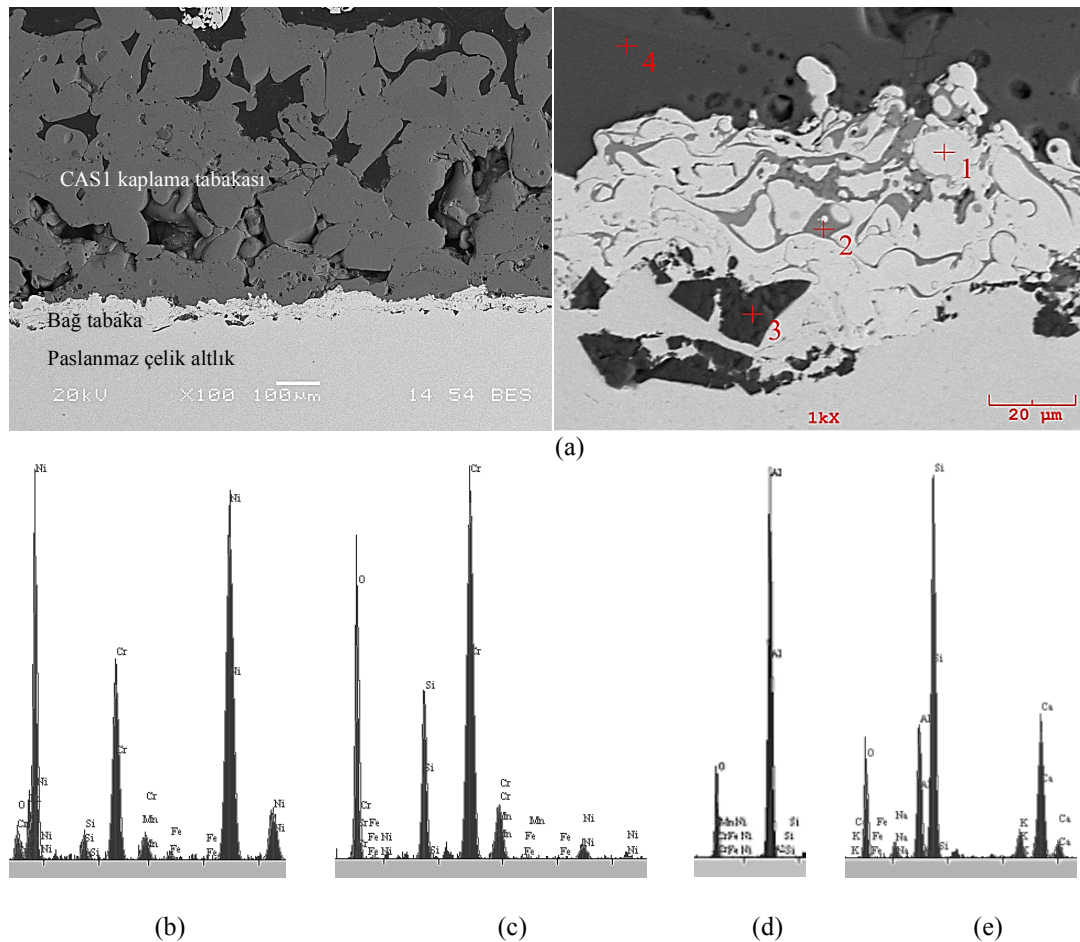
Şekil 6.5. CAS1 ve CAS2 kodlu kaplamalar için kaplama tabakasının XRD analizleri

XRD analizlerinden genel olarak amorf yapıda olduğu tespit edilen CAS1 ve CAS2 kodlu kaplamalar için, CAS esaslı kaplama tozlarının plazma sprej kaplama işlemi sırasında ergidiğini ve hızlıca katılarak camsı fazı oluşturduğu söylenebilir.

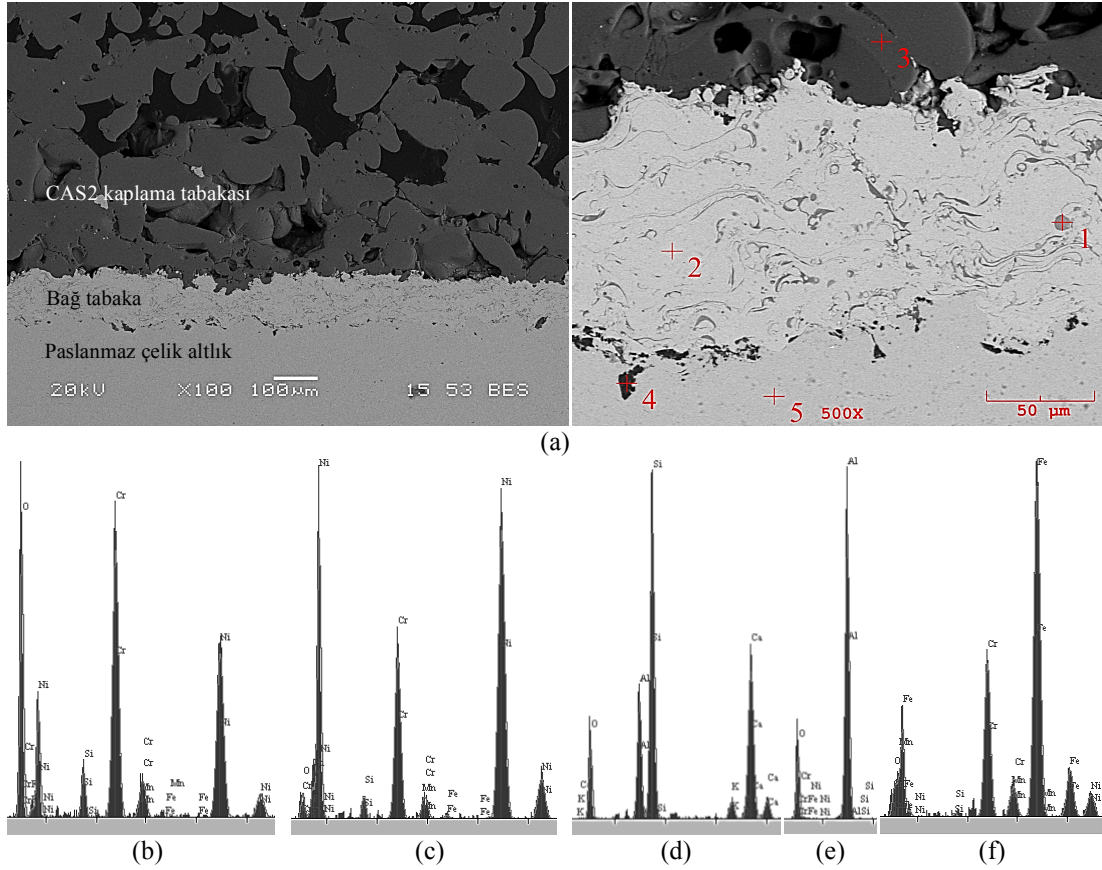
Bununla birlikte kaplama yapısında bazı kristalin piklerin mevcudiyeti de dikkat çekmektedir. Tarafımızdan hangi faza ait olduğu belirlenemeyen bu piklerin, daha sonra gerçekleştirilen sinter yöntemiyle cam-seramik üretimi sonrasında XRD analizleriyle yapıda tespit edilen anortit ve wollastonit fazlarına ait olabileceği düşünülmektedir. Buradan CAS1 ve CAS2 kodlu kaplama tabakalarına amorf yapının hakim olduğu, aynı zamanda bazı kristalin piklerin de oluşmaya başladığı belirtilebilir.

6.3.2. Üretilen kaplamaların mikroyapı analizleri

Plazma sprej kaplama tekniği ile AISI 304 paslanmaz çelikler üzerine uygulanan CAS esaslı cam kaplamaların ara kesitten alınan SEM görüntüleri Şekil 6.6. ve Şekil 6.7.'de noktasal EDS analizleriyle birlikte verilmiştir.



Şekil 6.6. a) CAS1 kodlu kaplamaya ait SEM görüntüleri ve b) 1, c) 2, d) 3 ve e) 4 numaralı bölgelerin noktasal EDS analizleri



Şekil 6.7. a) CAS2 kodlu kaplamaya ait SEM görüntüleri ve b) 1, c) 2, d) 3, e) 4 ve f) 5 numaralı bölgelerin noktasal EDS analizleri

Şekil 6.6. ve Şekil 6.7.'de verilen SEM görüntülerinde CAS1 ve CAS2 kodlu numunelerde kaplama tabakası, bağ tabaka (Ni-%20Cr) ve paslanmaz çelik altlık malzemeler detaylı olarak görülmektedir. CAS1 kodlu kaplamanın EDS analizlerinde bağ tabakaya ait 1 numaralı bölgedeki ergimemiş partikülün Ni-Cr bağ tabaka bileşiminde olduğu, 2 numaralı bölgenin Cr'ca baskın olmasına rağmen; yapıda Si ve O elementlerinin varlığı da tespit edilmiştir. Mevcut çalışmada CAS1 ve CAS2 kodlu kaplamalar atmosferik şartlarda gerçekleştirildiğinden metalik bağ tabaka tozlarında kısmi oksitlenme bölgelerinin oluşması olasılık dahilinde olmaktadır. 3 numaralı bölgede tespit edilen Al ve O elementlerinin varlığının parlatma işlemi sırasında kullanılan alümina pastadan kaynaklandığı düşünülmektedir. 4 numaralı bölge ise CAS1 kaplama yapısına ait olup; CAS bileşimini temsil eden elementlerden meydana gelmektedir. Porozite miktarının daha fazla olduğu CAS2 kodlu kaplamanın EDS analizlerinde 1 numaralı bölgede Cr, Ni ve O, 2 numaralı bölgede Ni ve Cr piklerinin, 3 numaralı bölgede CAS2 kodlu

kaplamaya ait Si, Ca ve Al, 4 numaralı bölgede parlatma kaynaklı Al, O piklerinin ve 5 numaralı bölgede ise paslanmaz çelik altlığa ait Fe ve Cr piklerinin baskın olduğu tespit edilmiştir. Kaplama tabakası ile bağ tabaka arasındaki ve bağ tabaka ile altlık malzeme arasındaki bağlanmanın sorunsuz olduğu, kaplama tabaka kalınlıklarının sırası ile yaklaşık 600 µm ve 590 µm olduğu tespit edilen kaplamalarda porozitelerin varlığı dikkat çekmektedir. Aynı bileşimin farklı hammadde kaynakları kullanılarak üretilen kaplamalardan CAS2 kodlu kaplamada porozite miktarının daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. Üretilen CAS1 ve CAS2 kodlu kaplamaların her ikisinin de plazma sprej kaplamaların klasik bir yansıması olan lamellar mikroyapıya sahip olduğu SEM görüntülerinden görülmektedir. Kaplama yapısındaki kusurlar, geniş partikül boyut dağılımına sahip kaplama tozlarının mevcudiyeti, camların düşük termal iletkenliği ve bunun sonucu olarak sprejlenen taneciklerin orta bölgelerinin ısıtılması ve dolayısıyla ergimesinin önünde engel teşkil etmesi ve camların diğer mühendislik malzemelerine kıyasla (alümina ve zirkonya) daha düşük yoğunlukta olması dolayısıyla termal sprej kaplama işlemi sırasında düşük partikül hızına sahip olması ve altlık üzerine çarpma hızının azalmasına dayandırılabilir. Bununla birlikte CAS kaplama tabakasının yapısındaki porozitenin temel sebebi olarak geniş partikül boyut dağılımına sahip CAS başlangıç kaplama tozları gösterilebilir. Geniş partikül boyut dağılımına sahip kaplama tozları ergimemiş toz miktarını artırıcı bir etki göstermektedir [5].

Genel olarak AISI 304 çeliği üzerine uygulanan CAS esaslı iki kaplamanın da amorf bir yapıya sahip olduğu ve yapıda porozitelerin mevcut olduğu, yapıdaki kusurların giderilmesi için ısıtılmanın bir gereklilik olduğu sonucuna varılabilir.

6.3.3. CAS kodlu kaplamaların mikrosertlik testi sonuçları

AISI 304 paslanmaz çelikleri üzerine uygulanan CAS esaslı kaplamaların sertlik değerleri 50 g yük altında 15 sn bekleme süresinde elde edilen 5 ölçümün ortalaması hesaplanarak belirlenmiştir. CAS1 ve CAS2 kodlu kaplamalar için gerçekleştirilen bu ölçümlerin sonuçları Tablo 6.1.'de verilmiştir.

Tablo 6.1. CAS esaslı kaplamaların mikrosertlik değerleri

Mikrosertlik Değerleri	
(HV_{0.05})	
Bileşim	
CAS1	CAS2
420,4	405

CAS1 kodlu kaplama için ölçülen mikrosertlik değeri 420,4 HV_{0.05} iken CAS2 kodlu kaplama için mikrosertlik değeri 405 HV_{0.05} bulunmuştur. Yapılan literatür araştırmalarında, mevcut çalışmayla benzer mikrosertlik değerlerine rastlanmış olup, Lusvarghi ve ark.'nın plazma sprey tekniği ile gerçekleştirdiği CAS esaslı kaplamalarda mikrosertlik değerlerinin 401 ila 450 HV_{0.05} aralığında değişim gösterdiği belirtilmiştir [5]. Aynı çalışmada, sinterleme ile yapışmanın ve kristalizasyon sayesinde de tokluğun artması sebebiyle, gerçekleştirilen kaplamalara uygulanan farklı sıcaklık ve sürelerdeki ısıl işlemler sonucunda sertlik değerlerinin arttığını belirtmişlerdir. Bu durum, plazma sprey kaplamaların, çekirdeklenme için öncelikli alanlar sağlayan, kendine has, splat gibi, kusurlu (gözenekli) mikroyapısı sayesinde meydana gelmektedir [5].

Üretilen CAS1 ve CAS2 kodlu kaplamalar lineer ileri-geri (reciprocating) hareket düzeneğine sahip CSM Instruments Tribometer marka aşınma cihazı ile 10 mm çapa sahip alümina bilya kullanılarak 0,5 N yük, 10 ve 15 cm/s kayma hızlarında 100 m aşınma yolu parametrelerinde aşınma testine tabi tutulmuştur. Her iki kaplama tabakasında da sürtünme katsayısı değerlerinin çok yüksek çıkmasından dolayı aşınma testi sonlandırılmış olup; kaplama tabakasında oluşan aşınma izlerinin makro görüntüleri CAS1 için Şekil 6.8.'de verilmiştir. CAS esaslı kaplamaların aşınma testinin yüksek aşınma problemi nedeniyle sonlandırılmaması üzerine aşınma testlerine CAS esaslı sinter cam-seramiklerle devam edilmiştir.

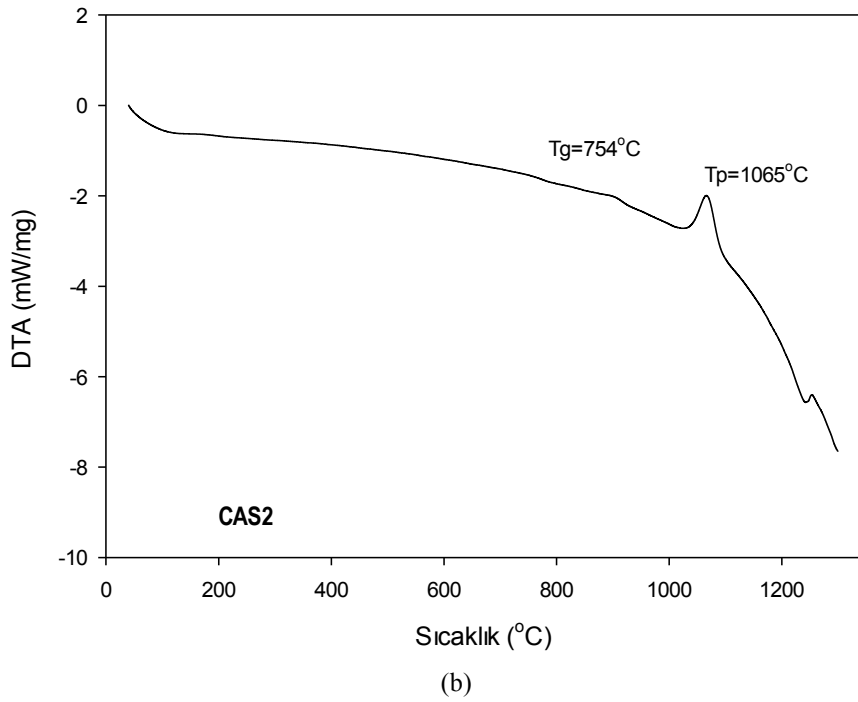
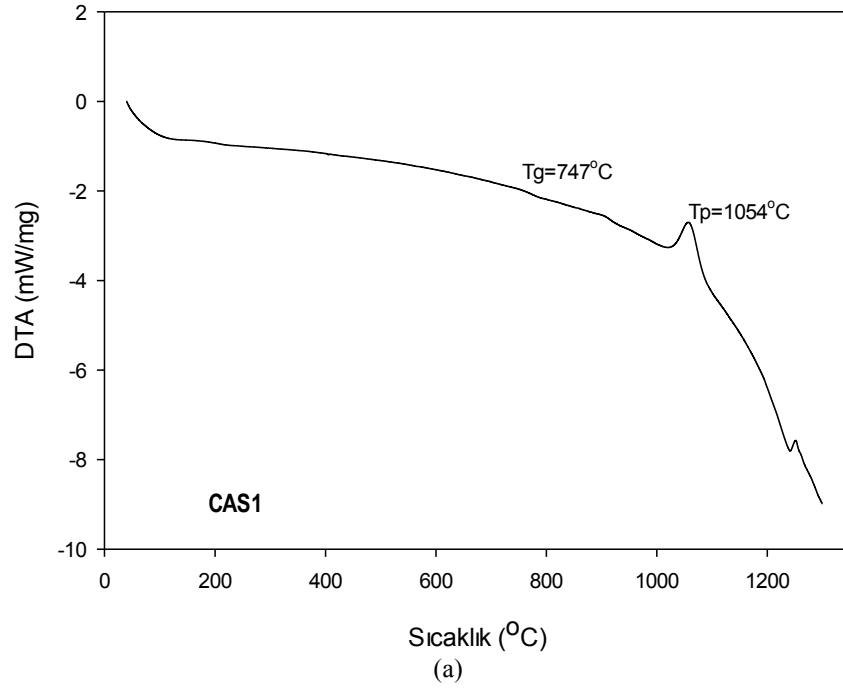


Şekil 6.8. CAS1 kodlu kaplamanın aşınma testi sonrası makro görüntüsü

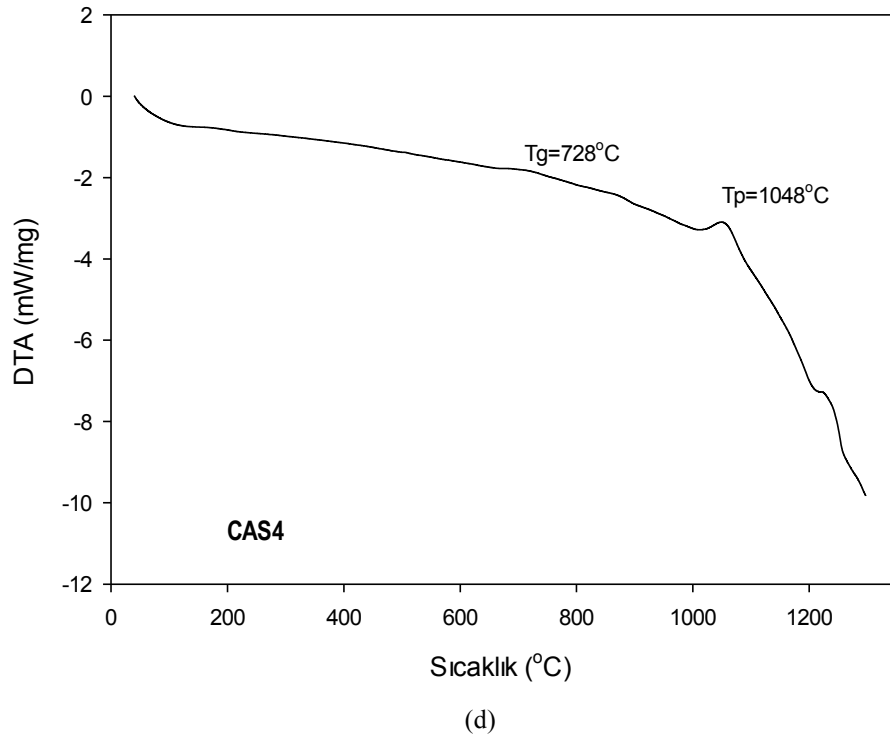
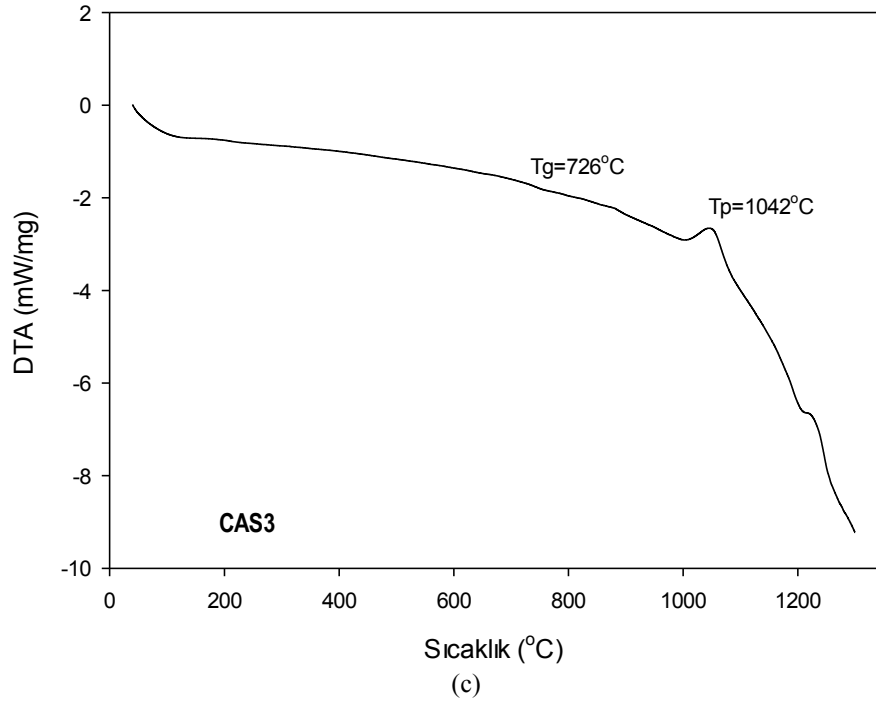
6.4. Termal Analiz Sonuçları

Uygun toz boyut aralıklarında hazırlanan ve XRD analizleri ile amorf yapıda olduğu belirlenen dört farklı CAS esaslı termal spreycaplama tozunun camsı geçiş sıcaklıklarının ve cam, cam-seramik dönüşümü için gerekli ısıl işlem şartlarının belirlenmesi amacıyla 10°C/dk ısıtma hızında 1300°C sıcaklıklara çıkılmasıyla elde edilen diferansiyel termal analiz (DTA) sonuçları Şekil 6.9.'da verilmiştir. Şekil 6.9.'daki CAS cam tozlarına ait 10°C/dk ısıtma hızında elde edilen DTA analizlerinde eğriler üzerinde yer alan endotermik ve ekzotermik piklerin belirlenmesi ile CAS1 kodlu cam için camsı geçiş sıcaklığının (T_g) 747°C ve kristallenme sıcaklığının (T_p) ise 1054°C olduğu tespit edilmiştir. CAS2 kodlu cam için ise camsı geçiş sıcaklığı ve kristallenme sıcaklığı değerleri sırasıyla 754°C ve 1065°C olarak ölçülmüştür. CAS3 kodlu bileşim için 726°C'de tespit edilen endotermik pik camsı geçiş sıcaklığını, 1042°C'de görülen ekzotermik pik ise bu numune için kristalizasyon sıcaklığını göstermektedir. CAS4 kodlu cam bileşimi için ise camsı geçiş sıcaklığı 728°C, kristallenme sıcaklığı ise 1048°C olarak bulunmuştur.

CAS kodlu bileşimlerin DTA eğrilerinden belirlenen kristallenme piklerinin CAS kodlu bileşimler için anortit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) ve wollastonit (CaSiO_3) fazlarının oluşum sıcaklığına işaret ettiği Bölüm 6.5.1.'de verilen XRD analizleri ile ortaya konulmaktadır.



Şekil 6.9. a) CAS1, b) CAS2, c) CAS3 ve d) CAS4 camlarına ait diferansiyel termal analiz sonuçları



Şekil 6.9. (Devamı)

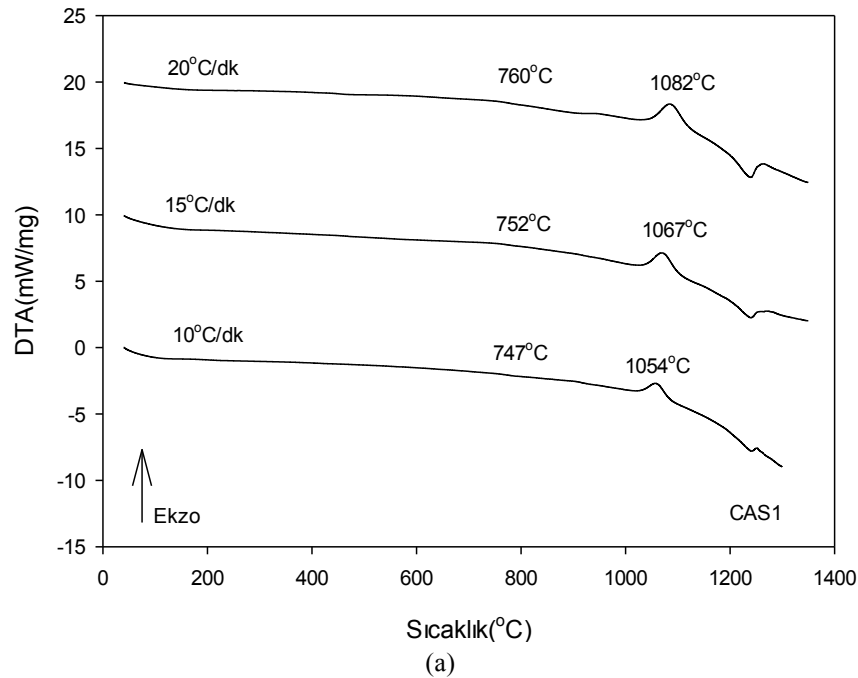
Tablo 6.2.'de CAS kodlu bileşimlere ait tespit edilen camsı geçiş sıcaklığı (Tg) ve kristallenme sıcaklıkları (Tp) verilmiştir.

Tablo 6.2. CAS kodlu bileşimlere ait camsı geçiş (T_g) ve kristallenme (T_p) sıcaklıkları

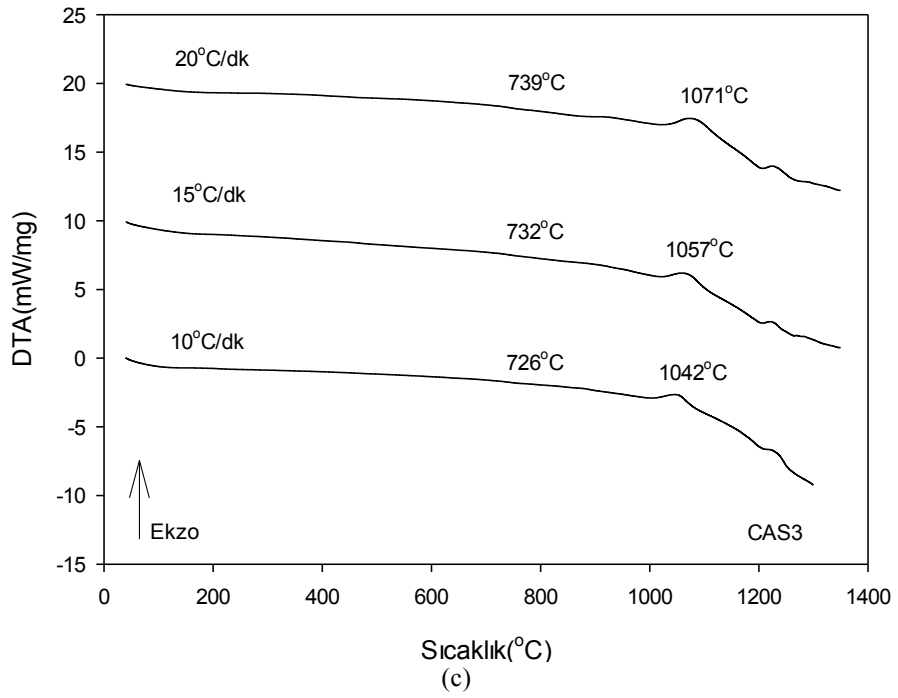
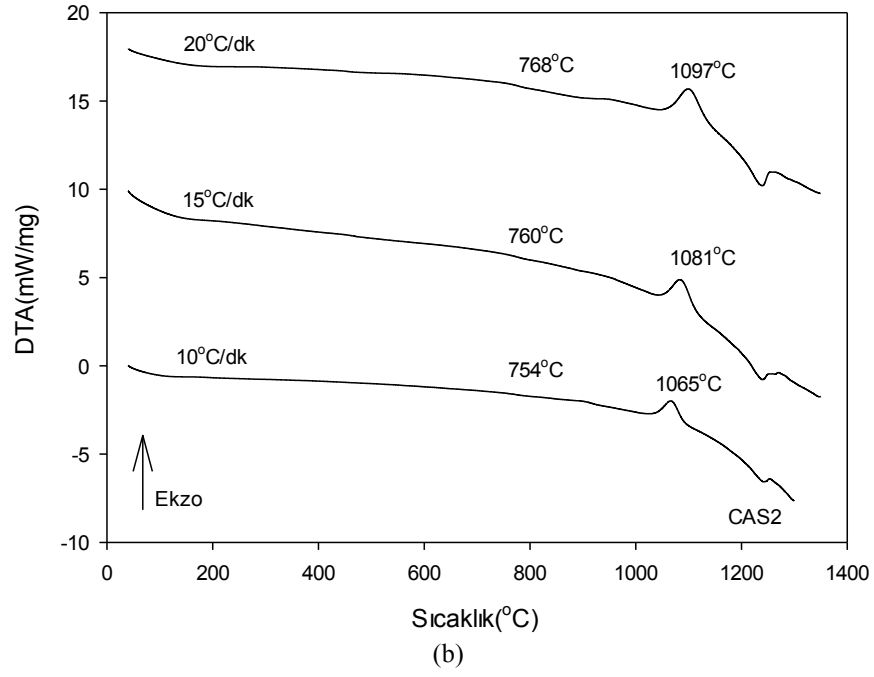
Bileşim	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	T_p ($^{\circ}\text{C}$)
CAS1	747	1054
CAS2	754	1065
CAS3	726	1042
CAS4	728	1048

6.4.1. Kristalizasyon kinetiği sonuçları

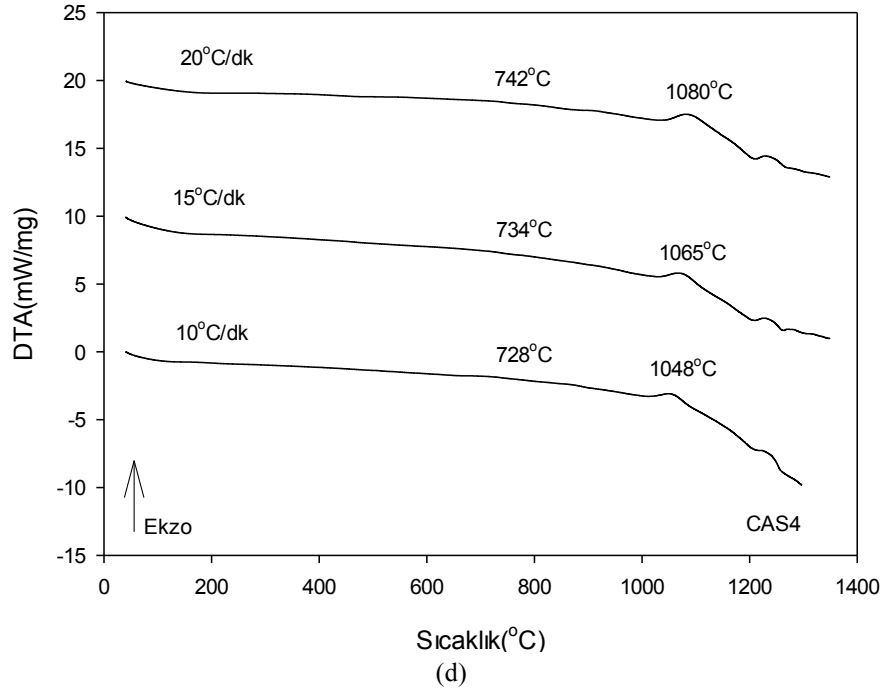
Plazma sprej kaplama tekniğiyle üretilen, X-ışınları difraksiyon analizleriyle (XRD) de genel olarak amorf bir yapıya sahip olduğu tayin edilen kaplamaların ve amorf yapıdaki elek altı CAS tozlarının preslenmesiyle elde edilen peletlerin cam-cam-seramik dönüşümü için gerekli aktivasyon enerjisinin hesaplanması amacıyla, 45 μm altı CAS tozları 10, 15 ve 20 $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızlarında oda sıcaklığından 1300 $^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar ısıtılarak DTA analizlerine tabi tutulmuştur. CAS kodlu bileşimlerden hazırlanan camların 10, 15 ve 20 $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızlarında elde edilen DTA analizleri Şekil 6.10.'da verilmiştir.



Şekil 6.10. a) CAS1, b) CAS2, c) CAS3, d) CAS4 kodlu camlara ait 10, 15 ve 20 $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızlarında elde edilen DTA analizleri



Şekil 6.10. (Devamı)



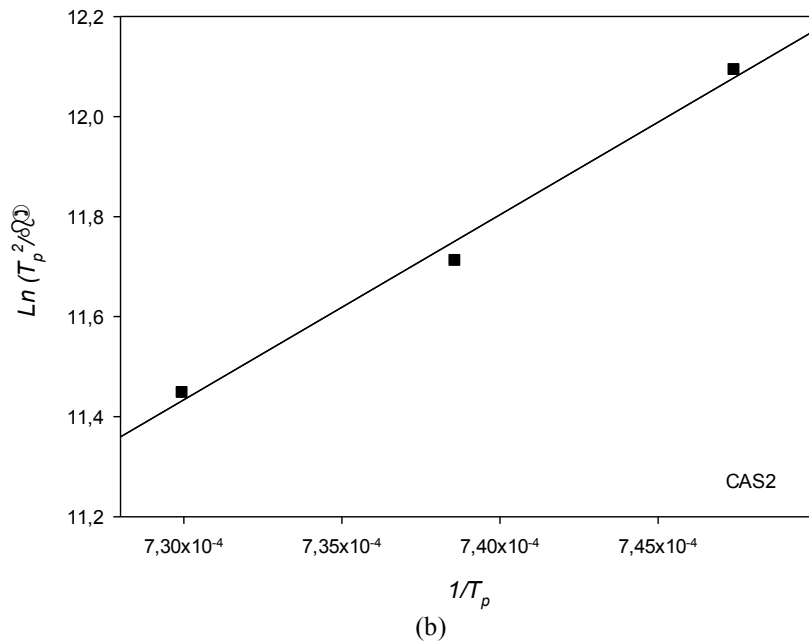
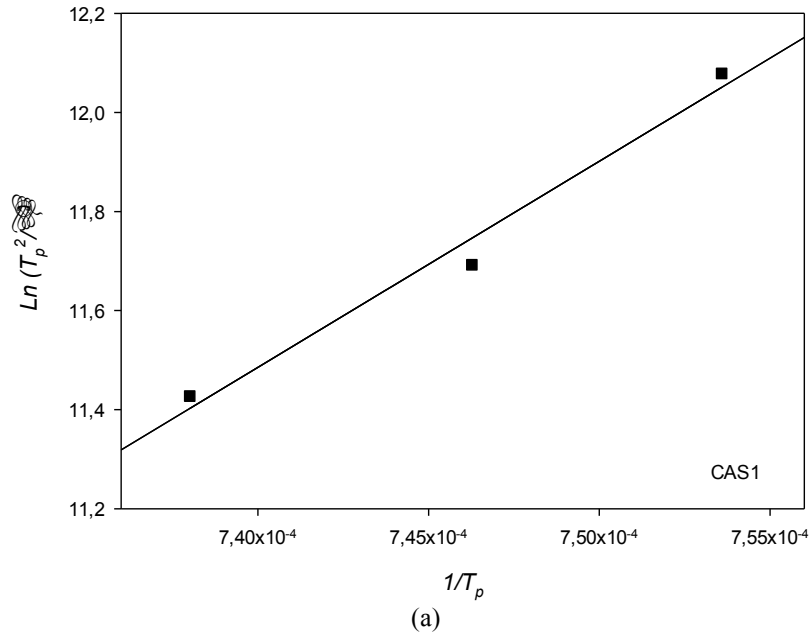
Şekil 6.10. (Devamı)

Tablo 6.3.'de farklı ısıtma hızlarında elde edilen DTA eğrilerinden faydalanılarak belirlenen, CAS kodlu camlara ait camsı geçiş (T_p), kristallenme (T_g) sıcaklık değerleri ve kristallenme piklerinin yarı yüksekliğindeki genişliği (ΔT) verilmektedir. DTA eğrilerinden elde edilen veriler Bölüm 5.4.'de verilen eşitlikler (Eşitlik 5.1-5.3) kullanılarak cam-cam-seramik dönüşümü için gerekli aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.

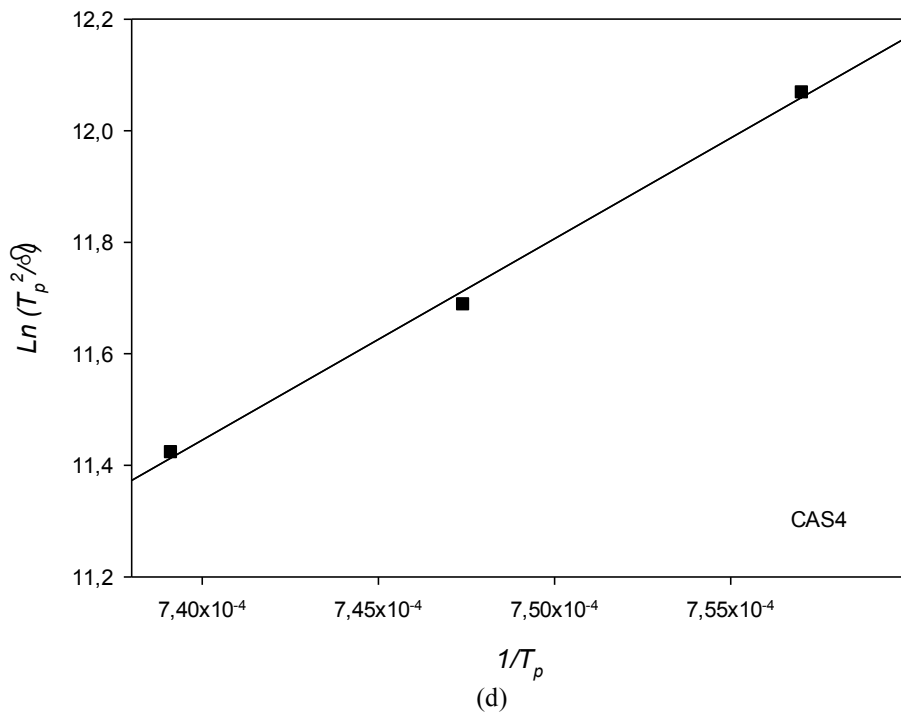
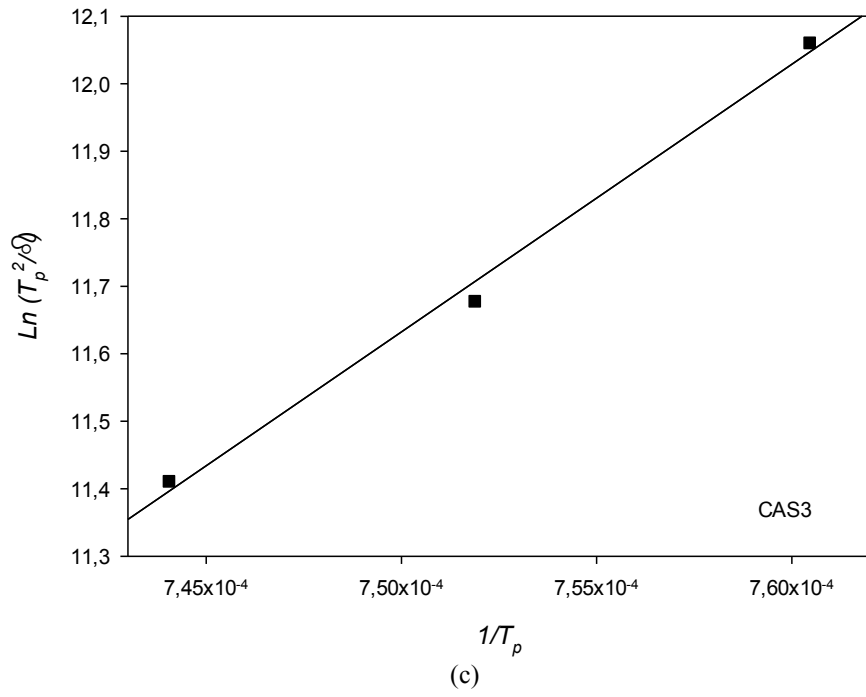
Tablo 6.3. CAS kodlu camların farklı ısıtma hızlarında ölçülen camsı geçiş (T_g) ve kristallenme (T_p) sıcaklıkları

Bileşim	Isıtma Hızı ($^{\circ}\text{C}.\text{dk}^{-1}$)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	T_p ($^{\circ}\text{C}$)	ΔT ($^{\circ}\text{C}$)
CAS1	10	747	1054	25
	15	752	1067	31
	20	760	1082	36
CAS2	10	754	1065	25
	15	760	1081	28
	20	768	1097	36
CAS3	10	726	1042	31
	15	732	1057	32
	20	739	1071	36
CAS4	10	728	1048	28
	15	734	1065	31
	20	742	1080	39

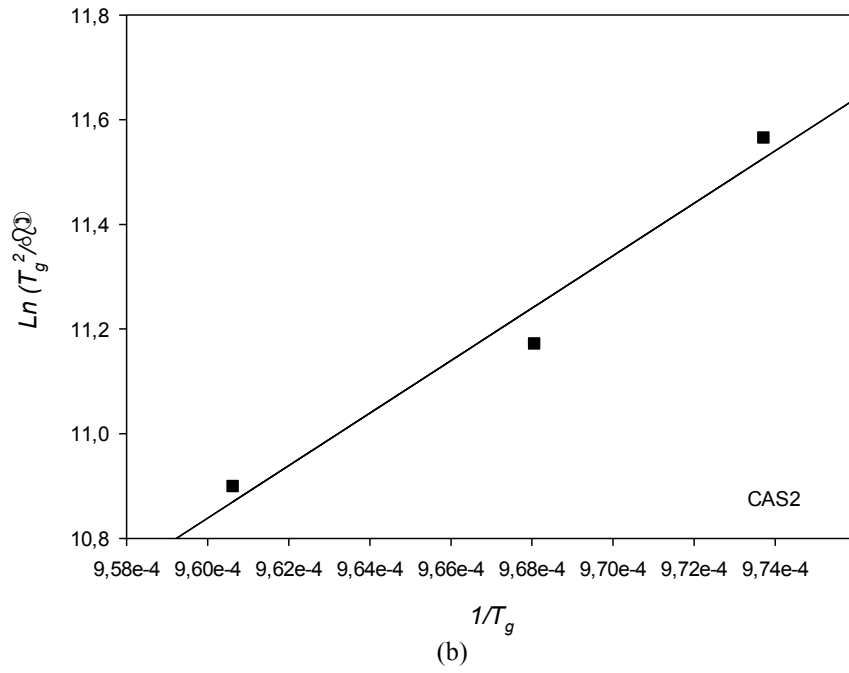
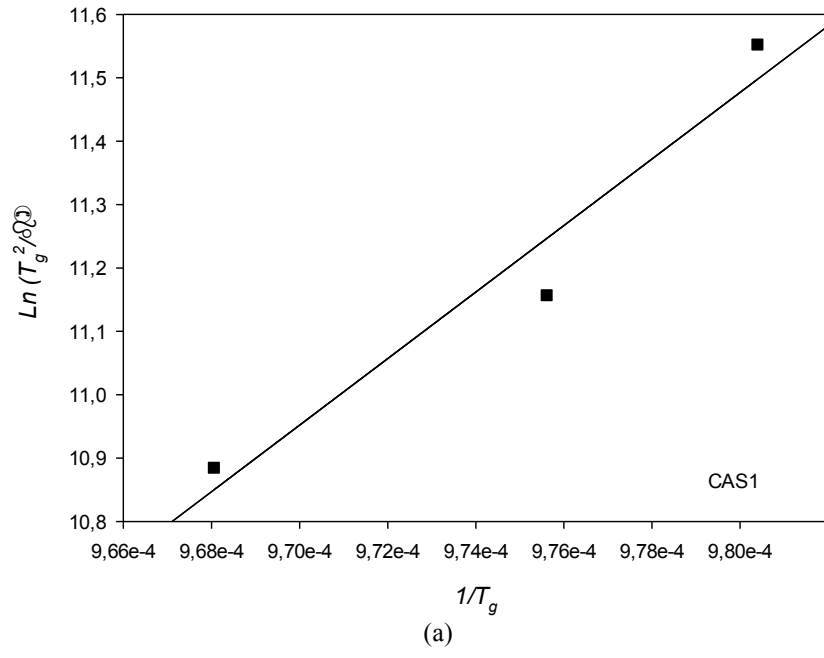
CAS kodlu camların çeşitli ısıtma hızlarında elde edilen $\ln T_p^2/\beta'$ 'ya karşı $1/T_p$ ve $\ln T_g^2/\beta'$ 'ya karşı $1/T_g$ grafik çizimlerinin (Şekil 6.11. ve Şekil 6.12.) lineer doğrultudaki eğimlerinden kristallenme aktivasyon enerjisi (E_a) ve viskoz akış aktivasyon enerjisi (E_c) belirlenmiştir. Avrami parametresi (n) ise; aktivasyon enerjisi (E_a) değerleri kullanılarak, Augis ve Bennett tarafından ortaya konulan eşitlik (Eşitlik 5.3) ile hesaplanmıştır.



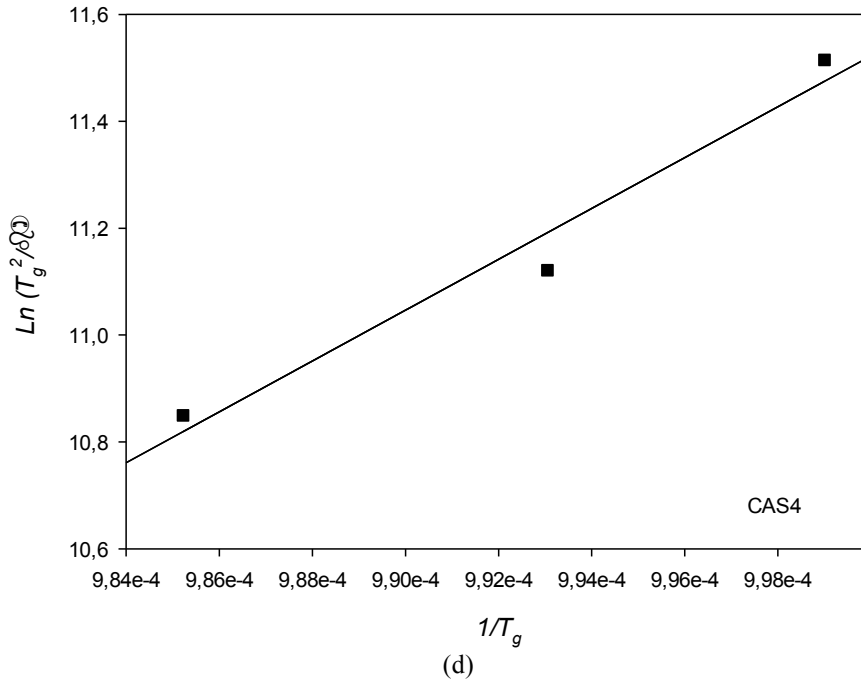
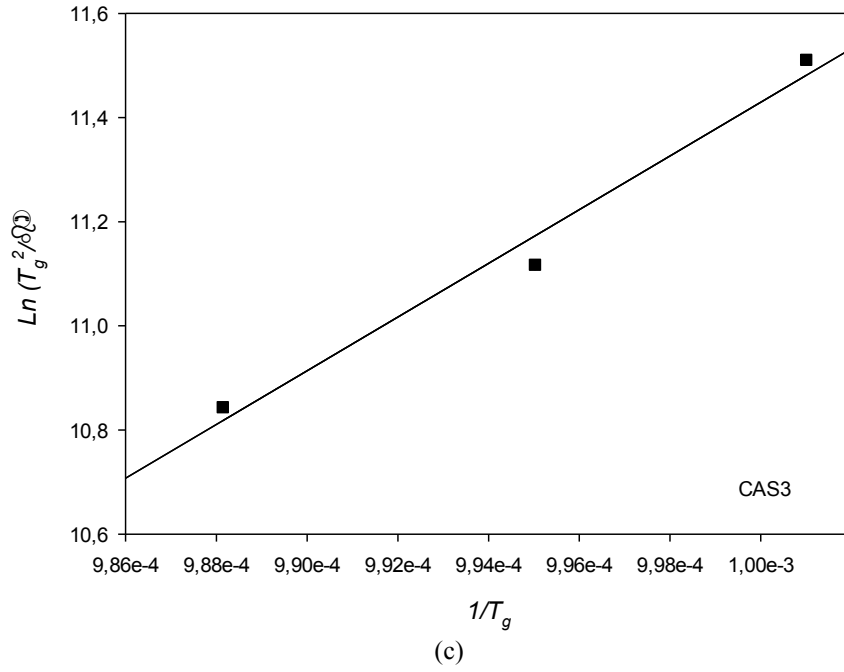
Şekil 6.11. a) CAS1, b) CAS2, c) CAS3 ve d) CAS4 kodlu camlara ait $\ln T_p^2/\beta'$ 'ye bağlı $1/T_p$ grafikleri



Şekil 6.11. (Devamı)



Şekil 6.12. a) CAS1, b) CAS2, c) CAS3 ve d) CAS4 kodlu camlara ait $\text{Ln}T_g^2$ 'ye bağlı $1/T_g$ grafikleri



Şekil 6.12. (Devamı)

Tablo 6.4.'de verilen sonuçlara göre CAS kodlu bileşimler için kristalizasyon aktivasyon enerjileri ve viskoz akış aktivasyon enerjileri:

CAS1 kodlu bileşim için: $E_a=346.03$ kJ/mol, $E_c=436.41$ kJ/mol

CAS2 kodlu bileşim için: $E_a=307.80$ kJ/mol, $E_c=416.79$ kJ/mol

CAS3 kodlu bileşim için: $E_a=329.758$ kJ/mol, $E_c=428.91$ kJ/mol

CAS4 kodlu bileşim için: $E_a=300.401$ kJ/mol, $E_c=395.69$ kJ/mol olarak bulunmuştur.

CAS kodlu camlar için farklı ısıtma hızlarında elde edilen DTA grafiklerinden Avrami parametresi (n) değerleri; CAS1 için 3.06-4.23, CAS2 için 3.52-4.83, CAS3 için 2.91-3.51 ve CAS4 için 3.24-4.31 değerleri aralığında değişim göstermektedir. Bulunan sonuçlar, CAS1, CAS3 ve CAS4 için kristallenme mekanizmasının iki boyutlu, CAS2 için ise üç boyutlu kristal büyümesi ile beraber hacim kristallenmesi olduğunu göstermektedir.

Tablo 6.4. CAS kodlu camlara ait DTA analizlerinden belirlenen, aktivasyon enerjisi, viskoz akış aktivasyon enerjisi, avrami parametreleri ve kristallenme mekanizmaları

Bileşim	Isıtma hızı (β) ($^{\circ}\text{C}/\text{dk}$)	ΔT (K)	Kristallenme aktivasyon enerjisi (E_a) ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Viskoz akış aktivasyon enerjisi (E_c) ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Avrami parametresi (n)	Ortalama Avrami değerleri	Kristallenme mekanizması
CAS1	10	25	346,03	436,41	4,23	3,58	İki boyutlu büyüme
	15	31			3,47		
	20	36			3,06		
CAS2	10	25	307,80	416,79	4,83	4,25	Üç boyutlu büyüme
	15	28			4,42		
	20	36			3,52		
CAS3	10	31	329,758	428,91	3,51	3,3	İki boyutlu büyüme
	15	32			3,48		
	20	39			2,91		
CAS4	10	28	300,401	395,69	4,31	3,76	İki boyutlu büyüme
	15	33			3,75		
	20	39			3,24		

Üretilen CAS kodlu cam örnekleri için kristallenme aktivasyon enerjisi (E_a) değerleri Tablo 6.4.'de gösterildiği gibi 300,401-346,03 kJ/mol aralığında iken viskoz akış aktivasyon enerjisi (E_c) değerleri 395,69-436,41 kJ/mol aralığındadır. CAS kodlu bileşimler için aktivasyon enerjisi değerleri arasında yer alan farklar şu şekilde açıklanabilir: CAS kodlu bileşimler doğal ve atık hammaddeler kullanılarak hazırlanırken her ne kadar ağ.% 57.5 SiO_2 , 27.5 CaO ve 15 Al_2O_3 stokiometrik bileşimi sınırlarında bulunulmasına özen gösterildiyse de, kullanılan hammaddelerin saf olmaması nedeniyle CaO , SiO_2 ve Al_2O_3 oranları kullanılan atık ve doğal

hammadelere göre küçük miktarlarda sapmalara yol açmıştır. CAS kodlu bileşimler hazırlanırken, CAS1 ve CAS2 kodlu bileşimler için zeolit, CAS3 ve CAS4 kodlu bileşimler için pomza doğal hammaddesi kullanılmıştır. Bu hammaddeler saf hammaddeler olmadığı için yapısında Al_2O_3 , SiO_2 'nin dışında bazı oksitli bileşikler de barındırmaktadır. Bu bileşiklerden en önemlileri, CaO, MgO, K_2O , Fe_2O_3 , TiO_2 , Na_2O gibi bileşiklerdir. CAS kodlu bileşimlerden CAS1'de şebeke modifiye edici oksitlerin yüzdesi ağı. %30 mertebelerindeyken, CAS2 kodlu bileşimde ağı. %34, CAS3 kodlu bileşimde ağı. %31 ve CAS4 kodlu bileşimde ağı. %35 seviyesindedir. CAS4 ve CAS2 kodlu bileşimlerin CAS3 ve CAS1 kodlu bileşimlere kıyasla nispeten daha düşük aktivasyon enerjilerine sahip olmaları belirtilen modifiye edici oksitlerin etkisine dayandırılabilir. Çünkü bu oksitler şebeke yapısındaki köprü yapıcı oksijenleri çıkartarak köprü yapamayan oksijenleri sokmakta ve böylece şebeke yapısını zayıflatmaktadırlar. Köprü yapmayan oksijenlerin miktarı arttıkça zayıflamış şebeke yapısında atomik yeniden düzenlemelerle kristalizasyon kolaylaşmaktadır [11, 117].

Yang ve arkadaşlarının CaO/ SiO_2 oranının cam-seramiklerin hazırlanması ve kristalizasyonu üzerine etkisini konu alan çalışmasında, artan CaO/ SiO_2 oranının kristalizasyon aktivasyon enerjisini düşürdüğünü belirtmişler ve CaO/ SiO_2 oranının artmasının köprülenmeyen oksijenlerin miktarını artırdığını böylece şebekenin parçalanması için daha az enerjiye ihtiyaç duyulduğunu öne sürmüşlerdir [118]. Ayrıca, farklı araştırmacılar çalışmalarında, bileşime çekirdekleyici katkısının aktivasyon enerjisini düşürücü etkisini vurgularken, artan SiO_2 oranının nispeten daha yüksek kristalizasyon aktivasyon enerjisi ile sonuçlanacağını belirtmişlerdir [117].

Das ve ark. yüksek saflıkta $CaCO_3$, Al_2O_3 , SiO_2 ve CaF_2 tozlarını kullanarak üretmiş oldukları CAS esaslı iki cam-seramik bileşiminden birisinde nano boyutta SiO_2 tozu diğerinde ise mikro boyutta SiO_2 kullanarak partikül boyutunun cam-seramik özelliklerine olan etkisini araştırmışlardır. $10^\circ C/dk$ ısıtma hızında gerçekleştirilen 2 bileşime ait DTA analizlerinde her iki numunede de bir ekzotermik pik tespit edilmiş, nano boyuttaki SiO_2 katkılı numuneki cam geçiş sıcaklığı $895^\circ C$ iken,

partikül boyutunun daha büyük olduğu bileşimde ise 951°C olarak tespit edilmiştir. Kristalizasyon pik sıcaklıkları ise nano-boyutlu tozda 895,14°C iken, diğer bileşimde 951,03°C olarak bulunmuştur. Kinetik çalışmalar için, 5, 10, 15 ve 20°C/dk ısıtma hızlarında DTA analizleri gerçekleştirmişler ve Kissinger eşitliğini kullanarak aktivasyon enerjilerini, Augis-Bennet eşitliğini kullanarak ise Avrami parametrelerini hesaplamışlardır. Nano boyutta silikanın kullanıldığı bileşimde aktivasyon enerjisi 305,21 kJ/mol iken mikron boyutta silikanın kullanıldığı bileşimde aktivasyon enerjisi 293,17 kJ/mol olarak tespit edilmiştir. Avrami parametreleri ise bu bileşimler için sırasıyla 2,85 ve 2,69 olarak hesaplanmıştır. Kristalleme mekanizmaları her iki bileşim için iki boyutlu kristal büyümesi ile beraber hacim kristalizasyonudur [119].

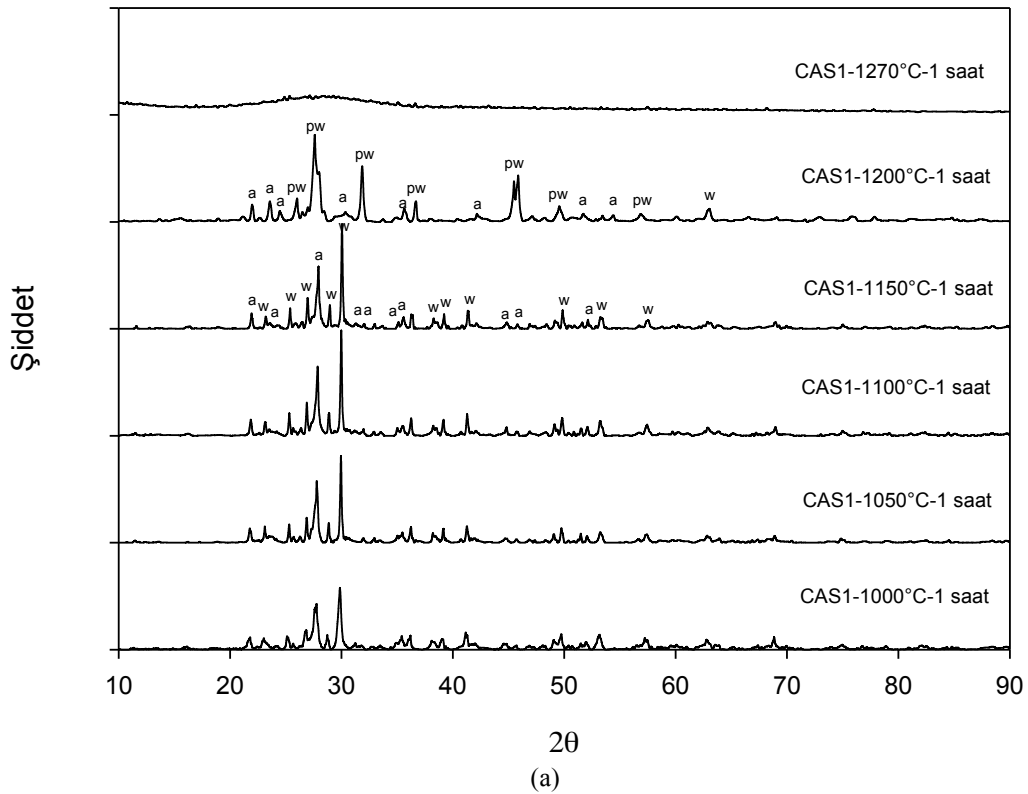
Yine Das ve ark. CaF₂ katkısının (haricen 6, 9 ve 12 g) CAS cam-seramiklerin kristalizasyon, mikroyapı ve özelliklerine etkisi başlıklı çalışmalarında, kristallenme pik sıcaklıklarını 10°C/dk ısıtma hızında sırası ile 825, 867 ve 893°C olarak, aktivasyon enerjilerini ise 218,78, 218,94 ve 232,82 kJ/mol olarak tespit etmişlerdir [120]. CaF₂ çekirdekleyici katkısının üretilen cam-seramik numunelerde hem kristallenme pik sıcaklığını hem de aktivasyon enerjisinin mevcut çalışmadan daha düşük değerlerde çıkmasına sebep olduğu belirtilebilir.

6.5. Üretilen CAS Esaslı Cam-seramiklerin Karakterizasyonu

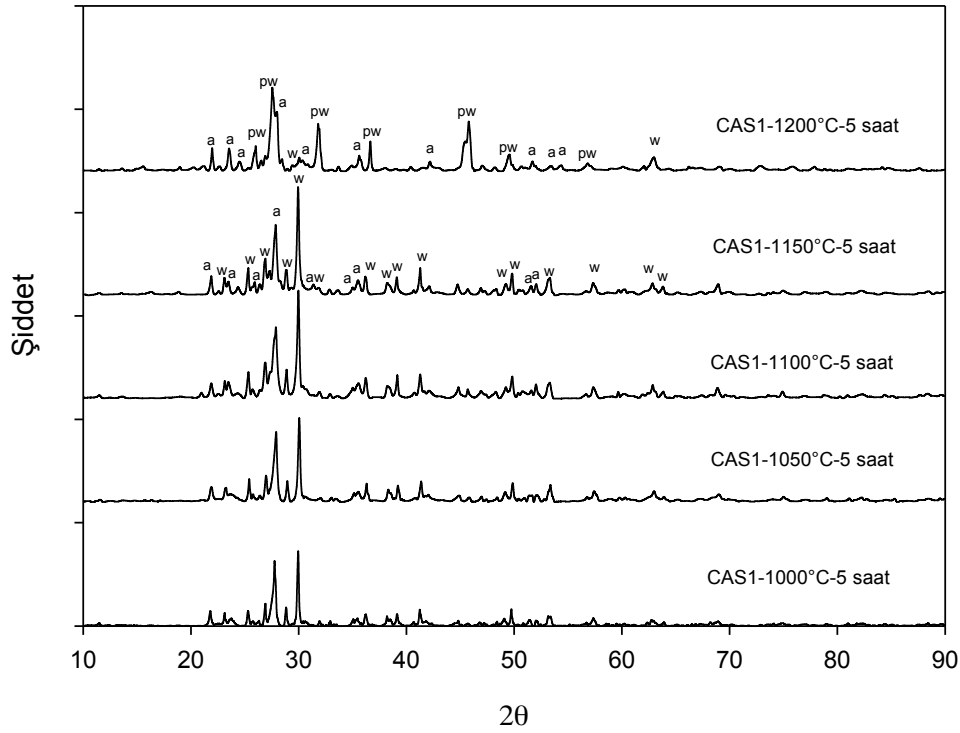
6.5.1. CAS esaslı cam-seramiklere ait faz analizleri

Şekil 6.13.'de 1000-1270°C sıcaklıklarında 1 saat ve 5 saat süreyle sinterlenen CAS1 kodlu cam-seramiğe ait XRD analizleri görülmektedir. CAS1 kodlu bileşimin XRD analizlerinde 1000-1150°C sıcaklık aralığında 1 ve 5 saat süreyle sinterlenen numunelerde oluşan anortit ve wollastonit ana fazları her sıcaklık ve süre için aynı 2θ açılarında gözlemlenmiştir. 1000-1150°C aralığında sinterleme sıcaklığının artmasıyla birlikte 1 ve 5 saatlik ısıl işlem sürelerinde anortit ve wollastonit pik şiddetlerinde kademeli bir artış gerçekleşmiştir. Sinterleme sıcaklığı 1150°C'nin üzerine çıktığında ise yapıda anortit ve wollastonit fazlarının yanı sıra

pseudowollastonit fazına da rastlanmıştır. Yaklaşık $2\theta=30^\circ$ açısındaki en yüksek şiddetteki wollastonit fazının 1200°C 'de 1 ve 5 saatlik ısıtım sürelerinin her ikisinde de kaybolduğu tespit edilmiştir. Sıcaklık 1270°C 'ye ulaştığında CAS1 kodlu numune için 1 saatlik ısıtım süresi sonunda yapıda herhangi bir kristalin faza rastlanmadığı ve yapının amorf yapı sergilediği görülmüştür. Bu nedenle CAS1 kodlu numuneler için maksimum ısıtım şartlarının 1270°C sıcaklık ve 1 saat süre olduğu belirlenmiş olup, bu şartların üzerinde yapının amorf yapıya dönüştüğü tespit edilmiştir.



Şekil 6.13. Farklı sıcaklıklarda a) 1 ve b) 5 saat süreyle sinterlenen CAS1 kodlu cam-seramiklere ait XRD analizleri (a-anortit, w-wollastonit, pw-pseudowollastonit)



(b)

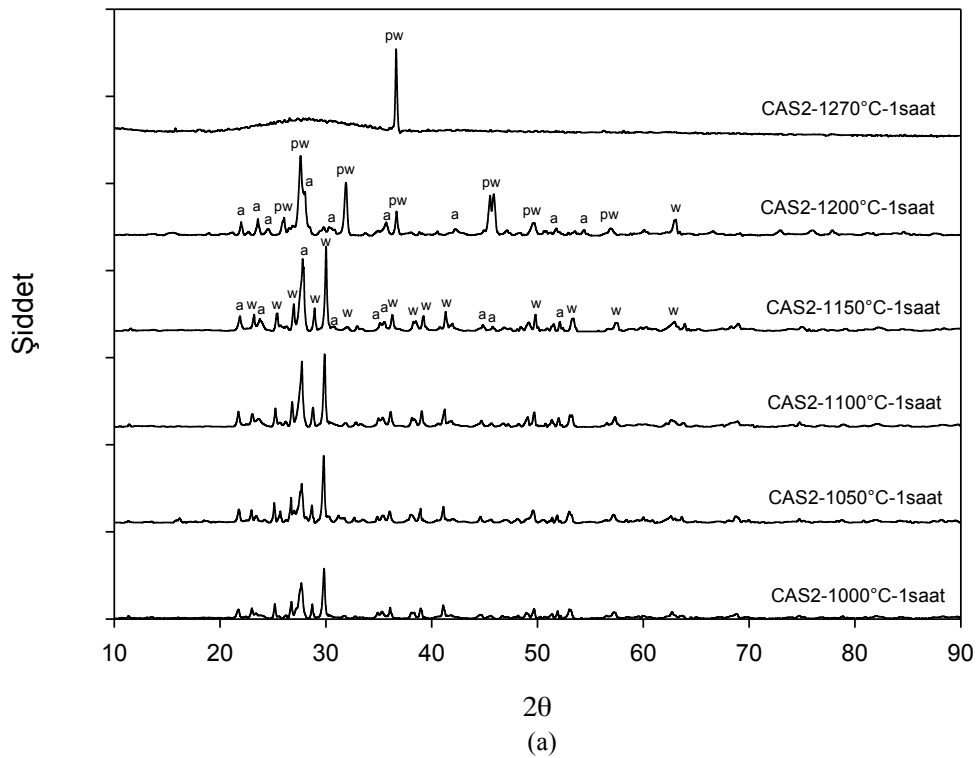
Şekil 6.13. (Devamı)

Şekil 6.14.'de 1000-1200°C sıcaklıklarında 1 saat ve 5 saat süreyle sinterlenmiş CAS2 kodlu cam-seramiğe ait XRD analizleri verilmiştir. CAS2 kodlu cam-seramik numunelerin XRD analizi sonuçlarına göre, $2\theta=21,6^\circ$, $23,5^\circ$, $27,5^\circ$, $31,6^\circ$, $34,5^\circ$, $35,1^\circ$, $44,39^\circ$, $45,42^\circ$ ve $51,63^\circ$ açılarında anortit fazına ait pikler tespit edilmiştir. CAS2 kodlu cam-seramik numunelerin yapısında aynı süre ve sıcaklık aralıklarında gerçekleştirilen sinterlemeler sonucunda mevcut diğer faz olan wollastonit fazına ise $2\theta=22,8^\circ$, $24,9^\circ$, $26,5^\circ$, $28,4^\circ$, $29,6^\circ$, $35,9^\circ$, $37,9^\circ$, $38,7^\circ$, $40,9^\circ$, $49,3^\circ$, $52,8^\circ$, $57,0^\circ$ açılarında rastlanmıştır. 1200°C'de gerçekleştirilen 1 ve 5 saatlik sinterlemeler sonrasında CAS1 kodlu cam-seramiklerle benzer şekilde CAS2 kodlu cam-seramiklerin yapısında da anortit ve wollastonit fazlarının yanı sıra pseudowollastonit fazı oluşmuştur. 1270°C'de 1 saat süreyle gerçekleştirilen ısıl işlem sonucunda yapı genel olarak amorf bir görüntü sergilemekle birlikte yaklaşık $2\theta=36,3^\circ$ 'de pseudowollastonit fazına ait bir pikin varlığı tespit edilmiştir.

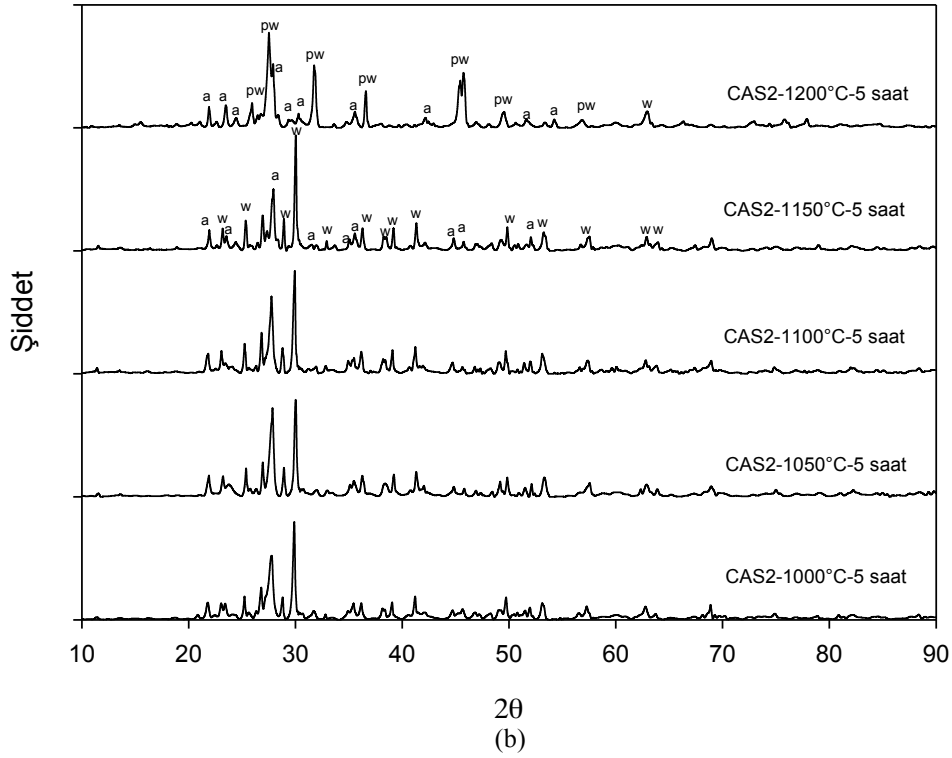
Das ve çalışma grubu, mikro ve nano boyutta silika kullanarak 850-1150°C sıcaklık aralıklarında gerçekleştirilen ısıl işlemlerle ağırlık % 25 CaO, 29 Al₂O₃ ve 34 SiO₂

kimyasal kompozisyonunda üretmiş oldukları CAS esaslı cam-seramik sistemlerinde anortit, wollastonit ve gehlenit fazlarını tespit etmişlerdir. Artan sinterleme sıcaklıklarıyla beraber fazların pik şiddetlerinin ve pik yoğunluğunun arttığını ayıca not etmişlerdir [119].

Benijamali ve ark. TiO_2 , CaF_2 ve ZrO_2 gibi çekirdekleyicilerin CAS camlarının mekanik özelliklerine, kimyasal direncine, kristalizasyon ve sinterleme karakteristiklerine olan etkisini inceledikleri çalışmalarında, ağırlık % 23,53 CaO, 42,84 Al_2O_3 ve 33,63 SiO_2 ana bileşimini kullanarak CAS kompozisyonunu hazırlamış ve bu bileşime değişen oranlarda belirtilen çekirdekleyicileri eklemişlerdir. Elde edilen cam-seramiklerde ana kristalin fazlar olarak anortit, wollastonit, $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ fazlarını tespit etmişlerdir [71].



Şekil 6.14. Farklı sıcaklıklarda a) 1 ve b) 5 saat süreyle sinterlenen CAS2 kodlu cam-seramiklere ait XRD analizleri (a-anortit, w-wollastonit, pw-pseudowollastonit)

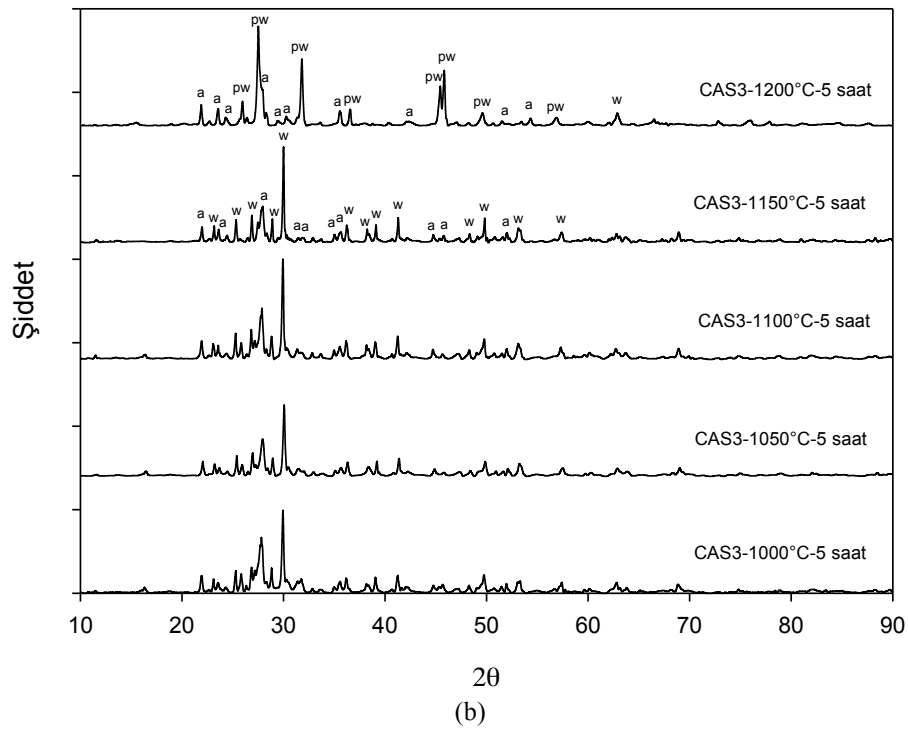
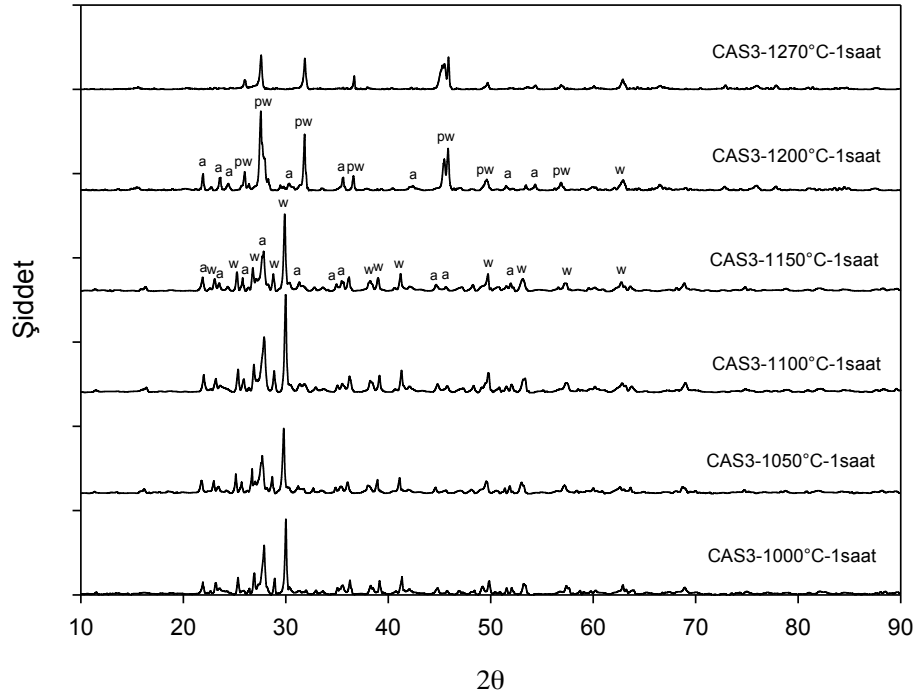


Şekil 6.14. (Devamı)

Şekil 6.15.'de 1000-1270°C arasında 1 ila 5 saat süreyle sinterlenen CAS3 kodlu cam-seramiklere ait XRD analizleri verilmiştir. CAS3 kodlu numuneler için 1000-1150°C aralığında 1 saat ve 5 saat süreyle gerçekleştirilen ısıl işlemlerle elde edilen yapıda anortit ve wollastonit fazları tespit edilen ana fazlardır. CAS3 kodlu numuneler için 1200°C'de 1-5 saat ve 1270°C'lerde 1 saat süreyle gerçekleştirilen ısıl işlemler sonucunda yapıda tespit edilen fazlar anortit, wollastonit ve pseudowollastonittir. 1000-1150°C sıcaklıklarda 1 ve 5 saat süreyle gerçekleştirilen ısıl işlemlerin sonrasında yapıda tespit edilen anortit ve wollastonit piklerinin bazılarınının 1200°C'de gerçekleştirilen 1 ve 5 saatlik ısıl işlemler sonrasında kaybolduğu tespit edilmiştir.

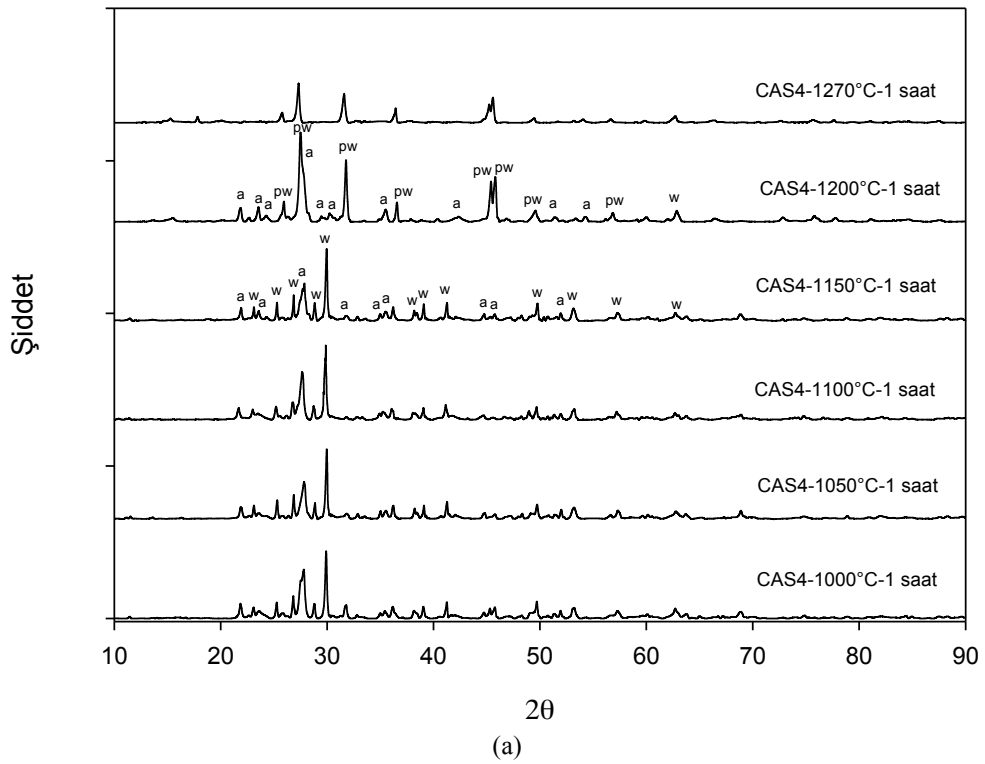
Banijamali CaO-CaF₂-Al₂O₃-SiO₂ sisteminde CaF₂ katkısının yerine kademeli olarak B₂O₃ katkısı ile yer değiştirmesiyle elde edilen hızlı pişirme uygulamaları için hazırladığı cam-seramik sırları konu aldığı çalışmasında, CAS kompozisyonu olarak ağ.% 23,5 CaO, 42,8 Al₂O₃, 33,7 SiO₂ kullanmıştır. Gerçekleştirilen XRD analizlerinde yapıda tespit edilen kristalin fazlar wollastonit, anortit ve

$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 'dir. Artan ısı işlem sıcaklıklarıyla beraber yapıda gehlenit fazı oluştuğu, wollastonit ve $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ fazlarının pik şiddetlerinin ise önemli ölçüde azaldığı rapor edilmiştir [121].

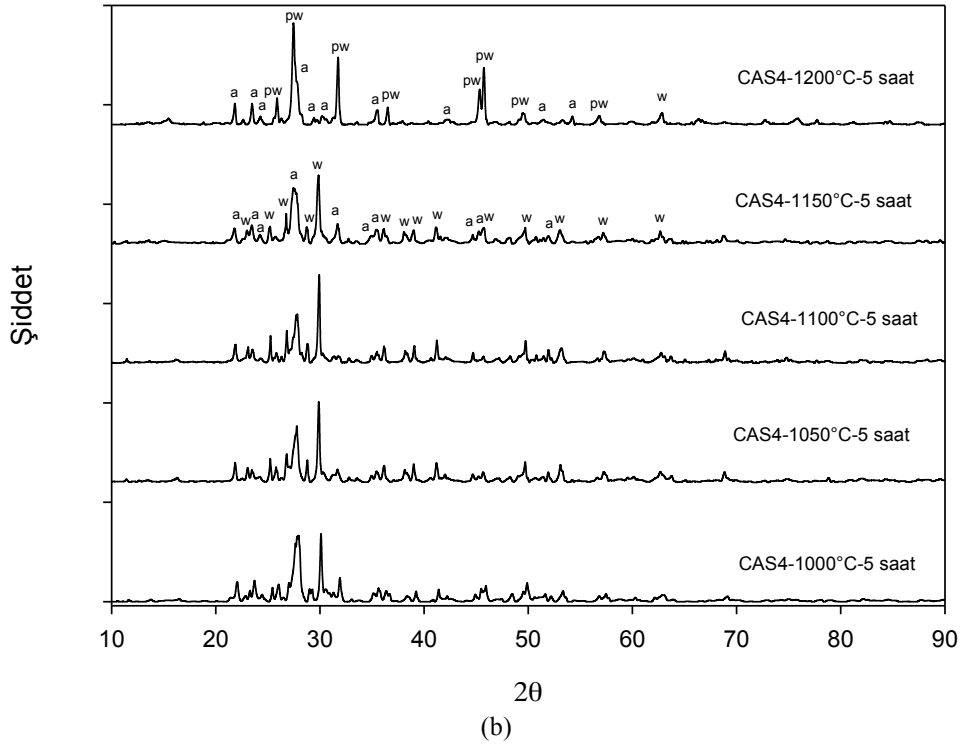


Şekil 6.15. Farklı sıcaklıklarda a) 1 ve b) 5 saat süreyle sinterlenen CAS3 kodlu cam-seramiklere ait XRD analizleri (a-anortit, w-wollastonit, pw-pseudowollastonit)

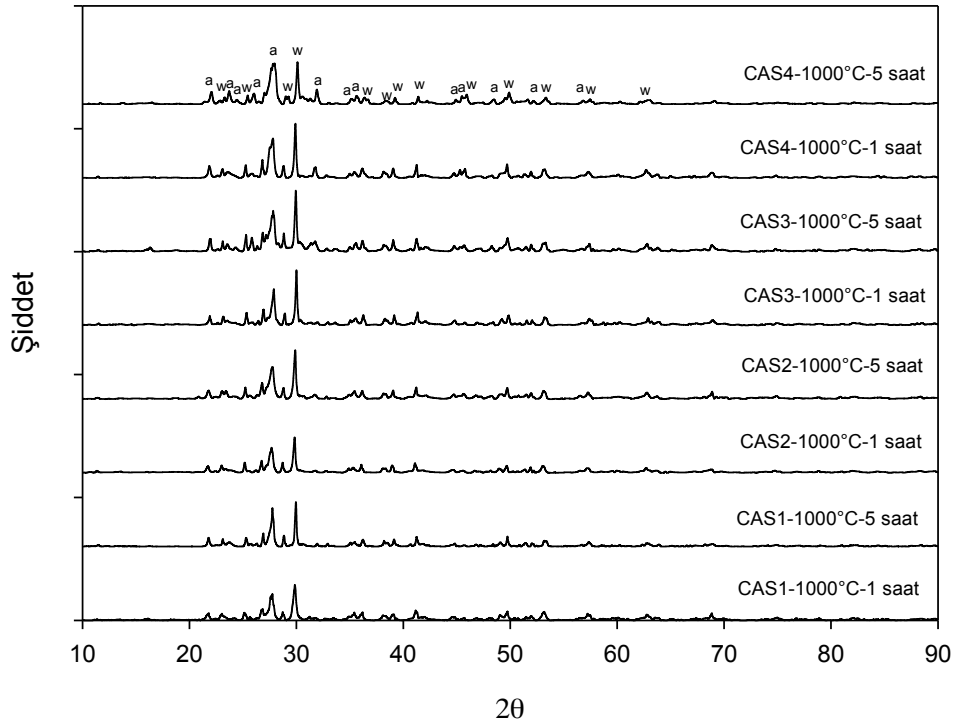
Şekil 6.16.'da 1000-1200°C sıcaklık aralıklarında 1 ve 5 saat süreyle sinterlenen CAS4 kodlu numunenin XRD analizleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. CAS4 kodlu numunede de diğer CAS kodlu numuneler ile benzer olarak 1000-1150°C sıcaklıklarında 1 ve 5 saat süreyle gerçekleştirilen ısıl işlemlerde anortit ve wollastonit fazları yapıdaki baskın fazlardır. 1200°C'de cam-seramik yapısında anortit, wollastonit ve pseudowollastonit fazları tespit edilmiştir. 1270°C'de 1 saat süreyle gerçekleştirilen ısıl işlemler sonucunda pseudowollastonit ve anortit pik şiddetlerinin azaldığı, bazı anortit piklerinin ise kaybolduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 6.16. Farklı sıcaklıklarda a) 1 ve b) 5 saat süreyle sinterlenen CAS4 kodlu cam-seramiklere ait XRD analizleri (a-anortit, w-wollastonit, pw-pseudowollastonit)



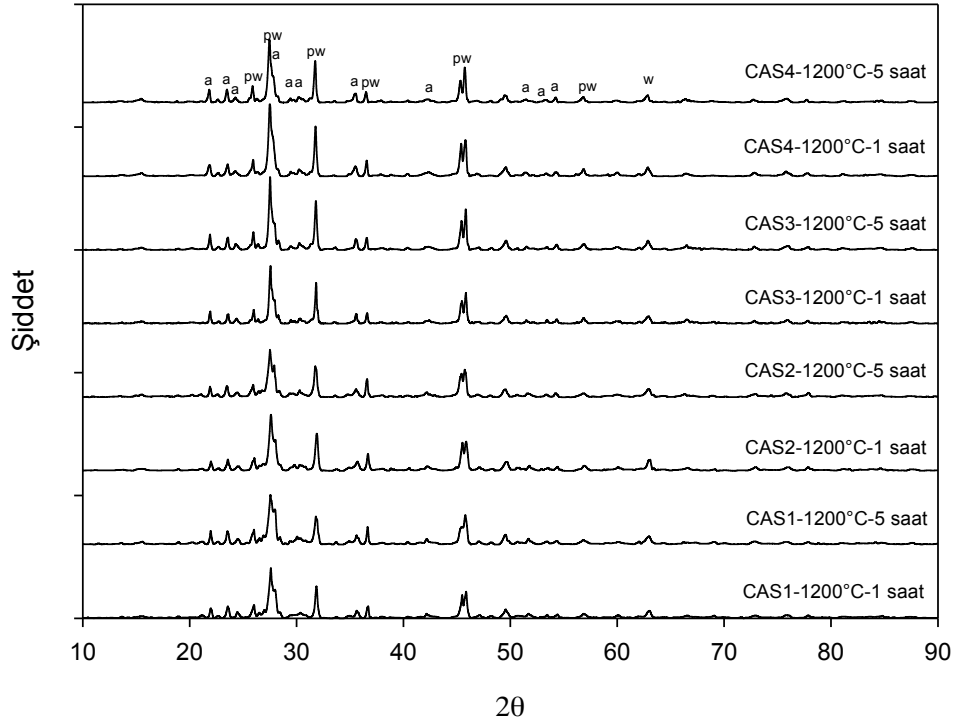
Şekil 6.16. (Devamı)



Şekil 6.17. 1000°C'de 1 ve 5 saat süreyle sinterlenen CAS kodlu numunelerin karşılaştırmalı XRD analizleri (a-anortit, w-wollastonit)

Şekil 6.17.'de CAS kodlu cam-seramiklerin sabit sıcaklıkta (1000°C) farklı sinterleme sürelerindeki (1 ve 5 saat) XRD analizleri karşılaştırmalı olarak

verilmiştir. XRD analizlerine göre CAS kodlu bileşimlerin tamamı için, artan ısı işlem süreleriyle beraber anortit fazının pik şiddetlerinde artış gözlemlenmiştir. Aynı durum wollastonit fazı için de geçerli olmakla birlikte; CAS4 kodlu numunede 1000°C 5 saatlik ısı işlem sonrasında wollastonit pik şiddetlerinde düşüş tespit edilmiştir. Ayrıca 1 saatlik sinterlemeler sonrasında yapıda mevcut olmayan yaklaşık $2\theta=23,41^\circ$ 'deki anortit piki bütün CAS numuneleri için 5 saatlik sinterlemeler sonrasında tespit edilmiş olup, CAS3 ve CAS4 kodlu cam-seramikler için 5 saatlik sinterleme sürelerinde yaklaşık $2\theta=48,08^\circ$ 'de ayrıca yeni bir anortit piki oluşmuştur. Sinterleme sürelerinin artmasıyla beraber CAS kodlu cam-seramik numuneler için genel olarak anortit ve wollastonit pik şiddetlerinin arttığı bu durumun da daha iyi bir kristallenmenin göstergesi olduğu söylenebilir.



Şekil 6.18. 1200°C'de 1 ve 5 saat süreyle sinterlenen CAS kodlu numunelerin karşılaştırmalı XRD analizleri (a-anortit, w-wollastonit, pw-pseudowollastonit)

CAS kodlu bileşimlerin 1200°C'de 1 saat ve 5 saat süreyle sinterlenmesi sonrasında elde edilen XRD analizleri Şekil 6.18.'de verilmiştir. CAS kodlu cam-seramiklerin sinterleme sonrasında yapısında bulunan fazlar anortit, wollastonit ve pseudowollastonittir. 1 ve 5 saatlik sinterlemeler sonrasında CAS kodlu bileşimlerin yapısındaki fazların pik şiddetlerinde önemli değişiklikler gözlemlenmezken, artan

ısıll işlem süreleriyle beraber CAS1 ve CAS3 kodlu numunelerin pik şiddetlerinde bir miktar artış olduğu, CAS2 ve CAS4 kodlu cam-seramiklerin anortit, wollastonit ve pseudowollastonit pik şiddetlerinde ise kısmi azalmalar olduğu söylenebilir.

Genel olarak XRD sonuçlarından; üretilen CAS kodlu peletlerin farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenmesiyle elde edilen cam-seramiklerin yapısında 1000-1150°C arasındaki sinterlemelerde anortit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) ve wollastonit (CaSiO_3) fazlarının çökeldiği, sinterleme sıcaklıklarının 1200°C'lere çıkartılmasıyla ise yapıya anortit ve pseudowollastonit fazlarının hakim olduğu tespit edilmiş olup, pseudowollastonit fazı wollastonit fazının yüksek sıcaklık formudur.

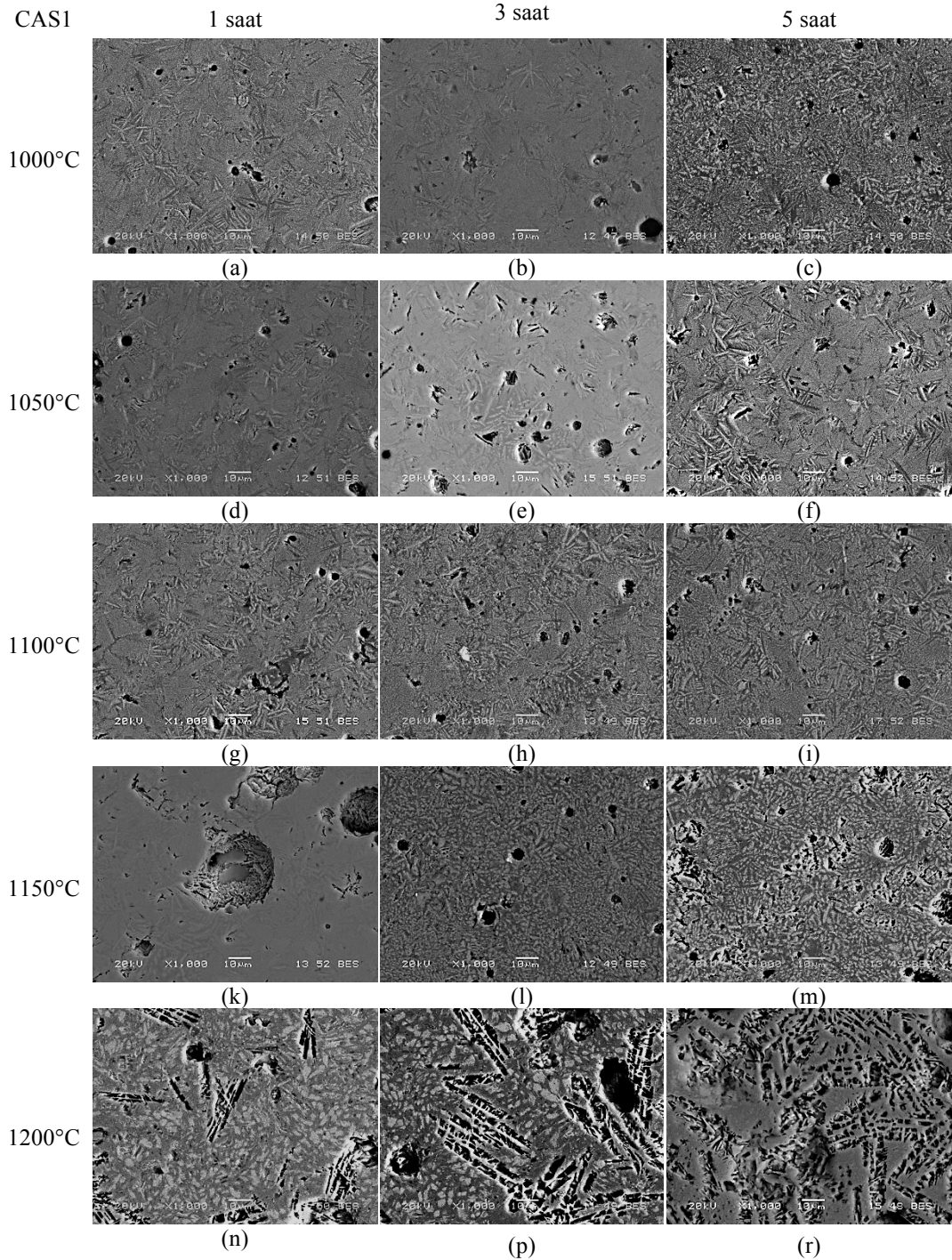
6.5.2. CAS kodlu cam-seramiklerin mikroyapısı

6.5.2.1. CAS1 kodlu cam-seramiklerin mikroyapısı

Şekil 6.19.a-r arasında 1000-1200°C sıcaklık aralığında 1, 3 ve 5 saat süreyle sinterlenen CAS1 kodlu cam-seramiklerin, parlatma ve dağlama işlemi sonrasında gerçekleştirilen 1000X büyütmedeki geri saçılan elektron (BSE) SEM görüntüleri verilmektedir. SEM görüntülerinden CAS1 kodlu cam-seramiklerin bünyesinde porozitelerin mevcut olduğu görülmektedir. Bu poroziteler CAS1 kodlu cam-seramiklerin bünyesinde sinterleme sürecinde; anortit, wollastonit ve pseudowollastonit kristallerinin oluşumu nedeniyle meydana gelmektedir. Artan ısıll işlem sıcaklık ve süreleriyle beraber cam-seramiklerin yapısındaki porozitelerin artan yönde bir eğilim sergilediği gözlemlenmiş ve bu durum Bölüm 6.6.'da verilen yoğunluk testleri sonuçları ile doğrulanmıştır.

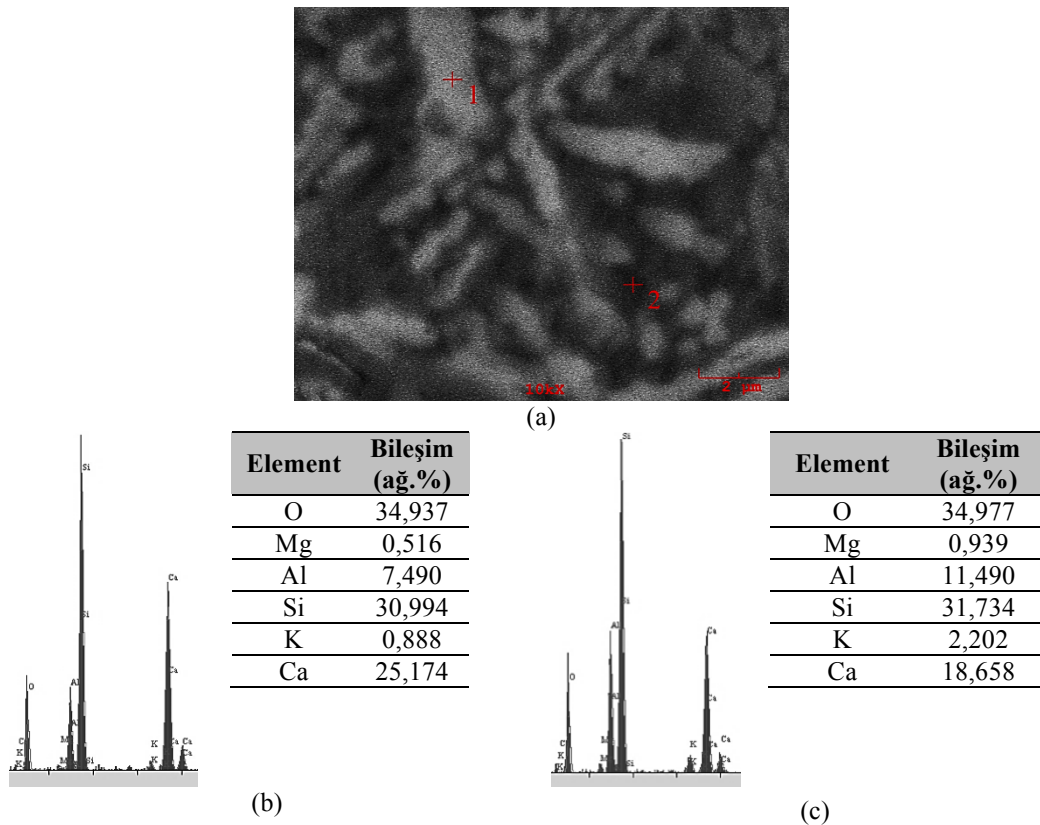
1000-1150°C aralığında gerçekleştirilen 1, 3 ve 5 saatlik sinterlemeler sonrasında, CAS numunelerin yüzeylerinde amorf matris içinde iğnemsî formda gözlenen kristaller wollastonit fazını, yuvarlak ve çubuksu yapılar ise anortit fazını temsil etmektedir. Anortit ve wollastonit kristallerinin yaklaşık 3-15 µm boyutlarında olduğu ve yapı içerisinde homojen bir şekilde dağıldığı söylenebilir. Artan ısıll işlem süreleri ve sıcaklıklar ile beraber, kristal yoğunluğu artış gösterirken (1200°C'ye

kadar), kristaller kısalarak kalınlaşmıştır. 1200°C’de 1-5 saat sürelerde gerçekleştirilen sinterlemeler sonucunda, cam-seramik yapısında iğnemi yapıdaki kristallerin kaybolduğu gözlemlenirken, 10 µm’nin altında, ayrılmış formda pseudowolastonit fazını temsil eden kristaller yapıya hakimdir.



Şekil 6.19. 1000°C-1200°C sıcaklık aralığında a) 1 saat, b) 3 saat ve c) 5 saat sinterlenen CAS1 kodlu cam-seramiklerin mikroyapı analizleri

SEM görüntülerinde gözlemlenen kristallerin kimyasal kompozisyonlarının belirlenebilmesi amacıyla 1100°C'de 5 saat süreyle sinterlenmiş CAS1 cam-seramik numunesine EDS analizleri uygulanmış ve Şekil 6.20.'de bu analizlerin sonuçları verilmiştir. Gerçekleştirilen EDS analizlerinde 1 ve 2 numaralı bölgelerde baskın olarak bulunan elementler Ca, Si, Al ve O elementleridir. 1 numaralı bölgenin EDS analizlerinde Ca ve Si elementlerinin fazlalığı bu yapının teorik kompozisyonu 1:1 molar oranında CaO/SiO₂ içeren wollastonit fazına ait olduğunu ortaya koymaktadır. Cam matrisine ait koyu renkli bölgeden gerçekleştirilen 2 numaralı noktasal EDS analizinde ise CAS esaslı bileşimleri oluşturan baskın elementler Ca, Al, Si ve O tespit edilmiştir.

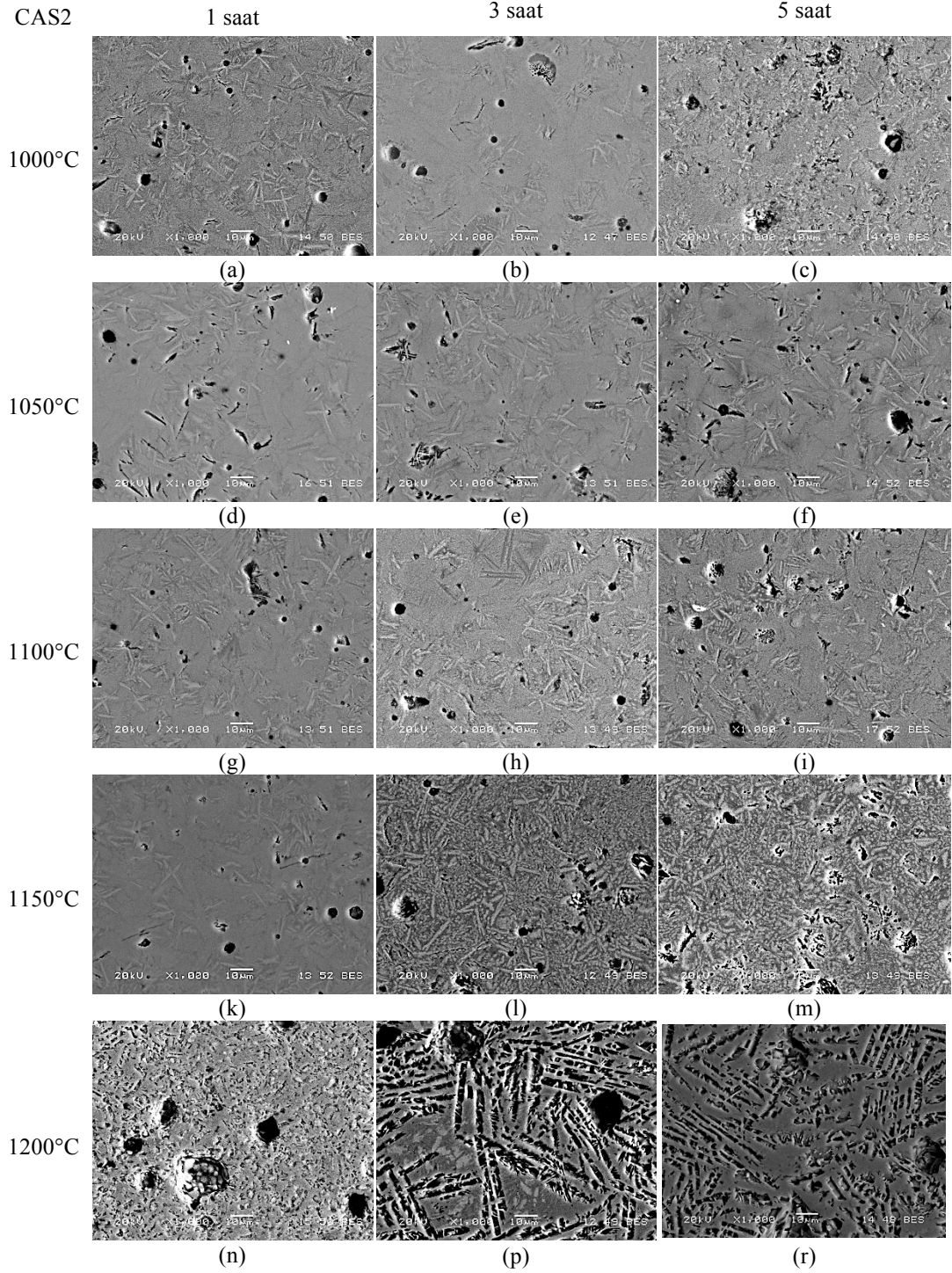


Şekil 6.20. (a) 1100°C'de 5 saat sinterlenmiş CAS1 kodlu cam-seramiğin mikroyapısı, (b) 1 ve (c) 2 numaralı bölgelerin EDS analizleri

6.5.2.2. CAS2 kodlu cam-seramiklerin mikroyapısı

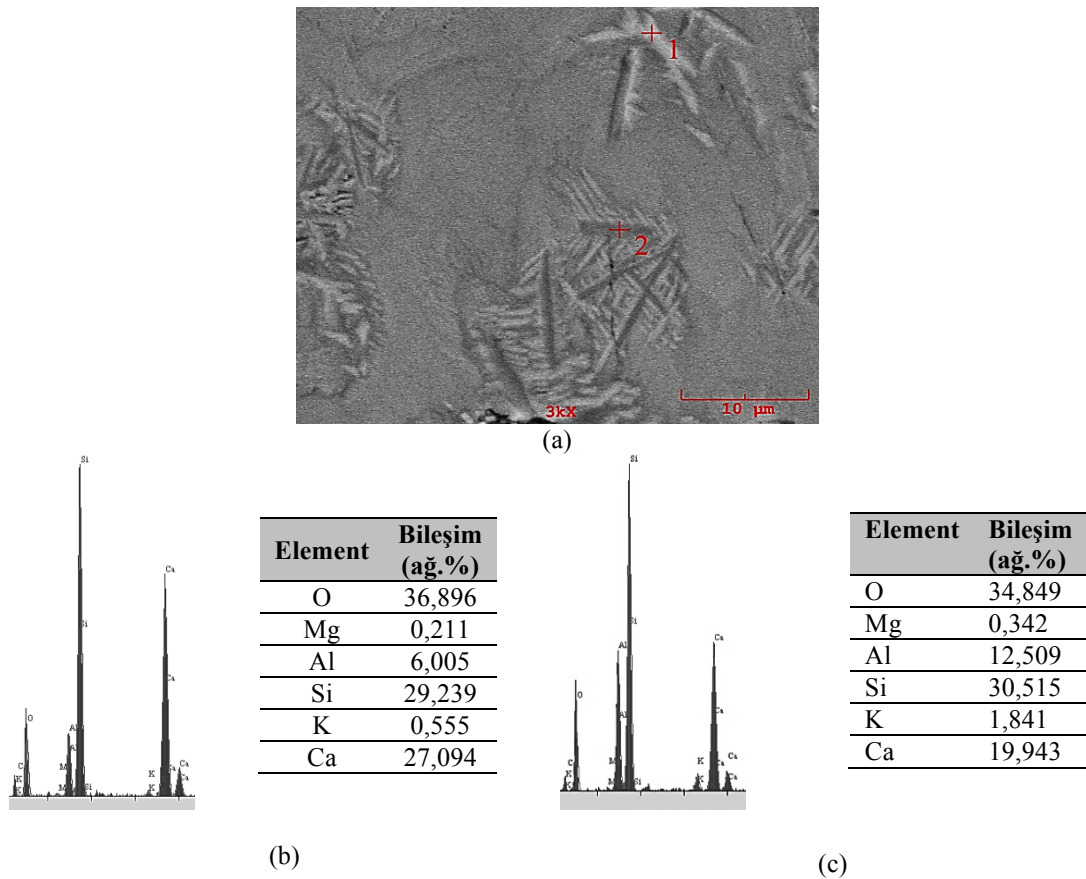
Şekil 6.21.'de 1000-1200°C'de 1-5 saat süreyle sinterlenen CAS2 kodlu cam-seramiklerin 1000X büyütmedeki geri saçılan elektron mikroskopisi SEM görüntüleri verilmiştir. Mikroyapı görüntülerinden CAS2 kodlu cam-seramiklerin

yapısında porozitelerin mevcut olduğu ve artan ısı işlem süreleriyle beraber porozite miktarlarının arttığı görülmektedir. Poroziteler cam, cam-seramik dönüşümü sırasında anortit, wollastonit ve pseudowollastonit kristallerinin oluşumu nedeniyle meydana gelmektedir.



Şekil 6.21. 1000°C-1200°C sıcaklık aralığında a) 1 saat, b) 3 saat ve c) 5 saat sinterlenen CAS2 kodlu cam-seramiklerin mikroyapı analizleri

Homojen bir dağılıma sahip, farklı boyutlardaki düzensiz kristaller mikroyapı görüntülerinden seçilebilmektedir. CAS2 kodlu cam-seramiklerin mikroyapı görüntülerinde açık bir şekilde görülebilen iğne formundaki kristaller tipik bir wollastonit faz morfolojisini yansıtırken, yuvarlak ve çubuksu kristaller ise anortit fazını temsil etmektedir. Artan sinterleme süreleriyle beraber kristal yoğunluğunun arttığı gözlemlenirken, 1200°C de 1-5 saat süreyle sinterlenen numunelerde iğne formundaki wollastonit kristallerinin kaybolduğu ve parçalanmış küçük kristallerin yapıya hakim olduğu tespit edilmiştir. Bu sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin XRD analizlerinde belirlenen fazların pseudowollastonit ve anortit fazları olduğu göz önüne alındığında, parçalanmış kristallerin pseudowollastonit fazına ait olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 6.22. (a) 1000°C’de 3 saat sinterlenmiş CAS2 kodlu cam-seramiğin mikroyapısı, (b) 1 ve (c) 2 numaralı bölgelerin EDS analizleri

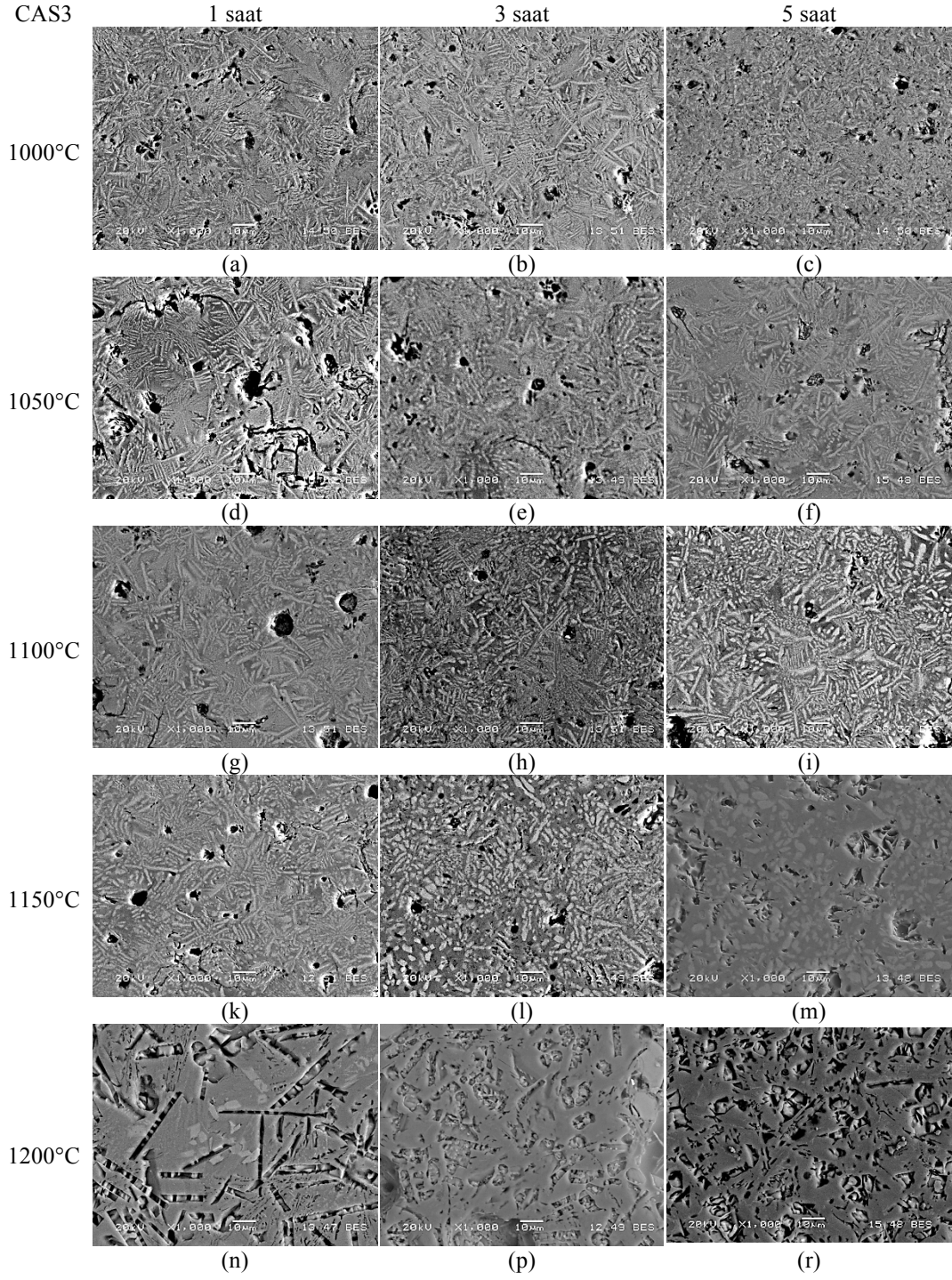
1000°C’de 3 saat sinterlenmiş CAS2 kodlu cam-seramiğin mikroyapı görüntüsü ve EDS analizleri Şekil 6.22.’de verilmiştir. Şekilde 1 numara ile gösterilen beyaz renkli iğne formundaki kristalde baskın olarak Ca, Si ve O elementleri tespit edilmiş olup,

yüksek Ca elementi yüzdesi, bu yapının wollastonit fazına ait olduğunu ortaya koymaktadır. 2 numaralı koyu renkli çubuksu yapının EDS analizlerinde ise Ca, Si, Al ve O elementleri baskın olarak tespit edilmiş olup, bu elementlerin yüksek yüzdesinin anortit fazının oluşumu ile alakalı olduğu düşünülmektedir.

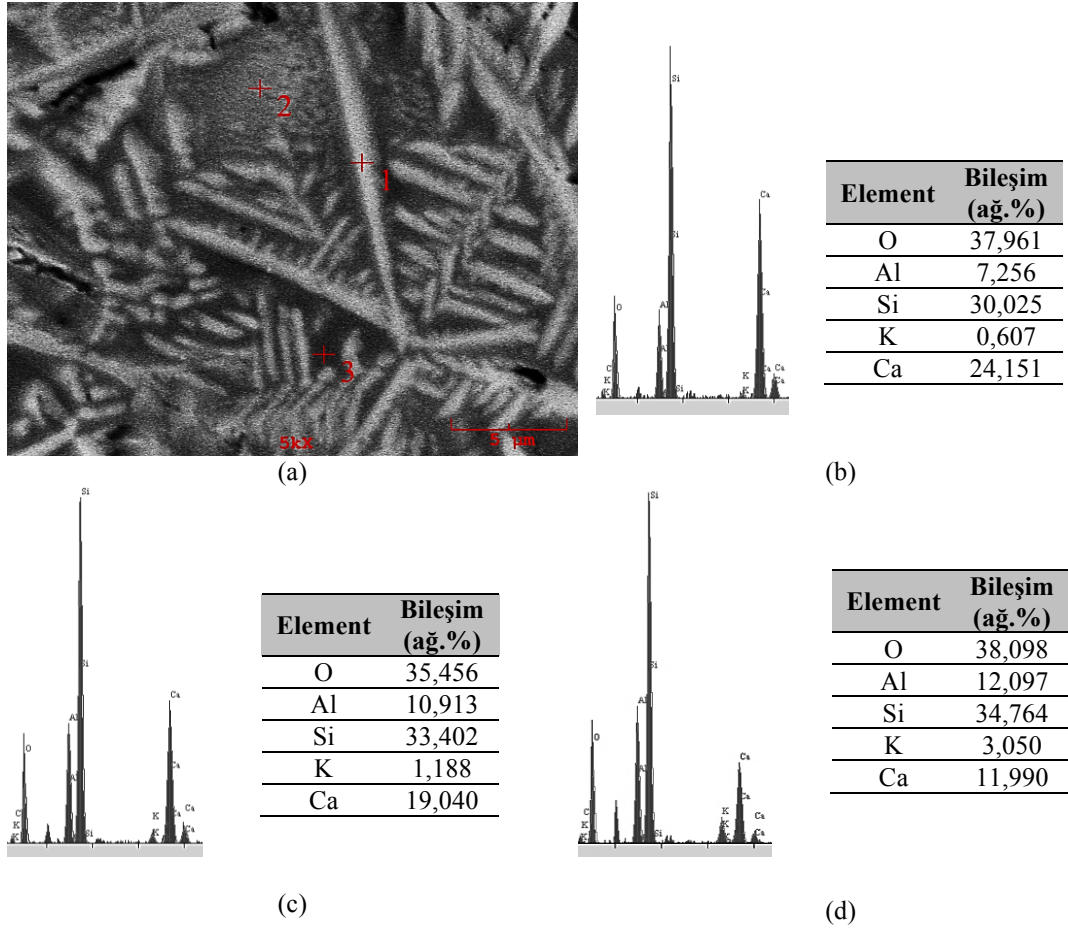
6.5.2.3. CAS3 kodlu cam-seramiklerin mikroyapısı

1000-1200°C sıcaklıklarda 1-5 saat süreyle sinterlenen CAS3 kodlu cam-seramiklerin parlatılmış yüzeylerinin 1000X büyütmedeki geri saçılan elektron SEM görüntüleri Şekil 6.23.a-r arasında verilmiştir. Mikroyapı görüntülerinde CAS3 kodlu cam-seramiklerin çok iyi bir şekilde kristallendiği bununla birlikte cam-seramik bünyesinde farklı boyutlarda porozitelerin mevcut olduğu görülmektedir. Özellikle 1200°C’de gerçekleştirilen sinterlemelerde yapıdaki porozite miktarının önemli ölçüde artması, bu sıcaklıkta üretilen cam-seramiklerin yoğunluklarını önemli ölçüde düşürmüştür.

CAS3 kodlu cam-seramiklerin SEM görüntülerinde beyaz renkli iğnemsî yapıda gözlemlenen kristaller tipik bir wollastonit faz morfolojisini yansıtmaktadır. Şekil 6.24.’de 1 numaralı bölgeden gerçekleştirilen EDS analizlerinde, Ca elementinin yüksek yüzdesiyle beraber yüksek Si ve O elementleri yüzdesi bu durumu doğrular niteliktedir. 2 numaralı yuvarlak formdaki kristalden gerçekleştirilen EDS analizlerinde ise Ca elementi yüzdesi azalırken, Al Si, ve O elementleri diğer baskın elementler olarak tespit edilmiştir. Bu durumun anortit oluşum ile ilgili olduğu düşünülmektedir. 3 numaralı amorf matristen gerçekleştirilen EDS analizlerinde ise Ca oranı önemli ölçüde azalmıştır. Bu duruma sebep olarak kristallenme esnasında cam matristen difüzyon yolu ile wollastonit kristaline geçen Ca iyonlarının neden olduğu belirtilebilir [24].



Şekil 6.23. 1000°C-1200°C sıcaklık aralığında a) 1 saat, b) 3 saat ve c) 5 saat sinterlenen CAS3 kodlu cam-seramiklerin mikroyapı analizleri



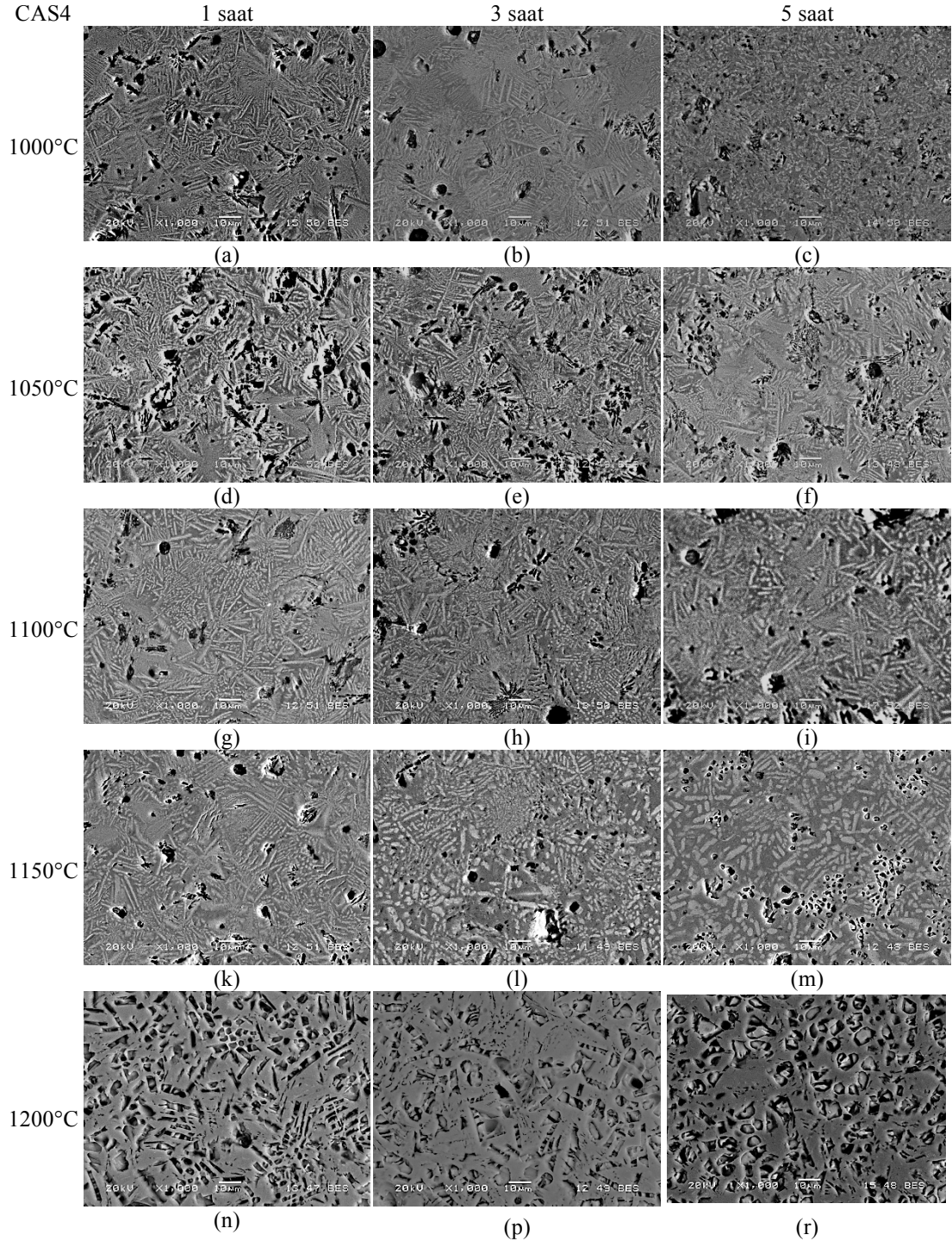
Şekil 6.24. (a) 1050°C'de 1 saat sinterlenmiş CAS3 kodlu cam-seramiğin mikroyapısı, (b) 1, (c) 2 ve (d) 3 numaralı bölgelerin EDS analizleri

6.5.2.4. CAS4 kodlu cam-seramiklerin mikroyapısı

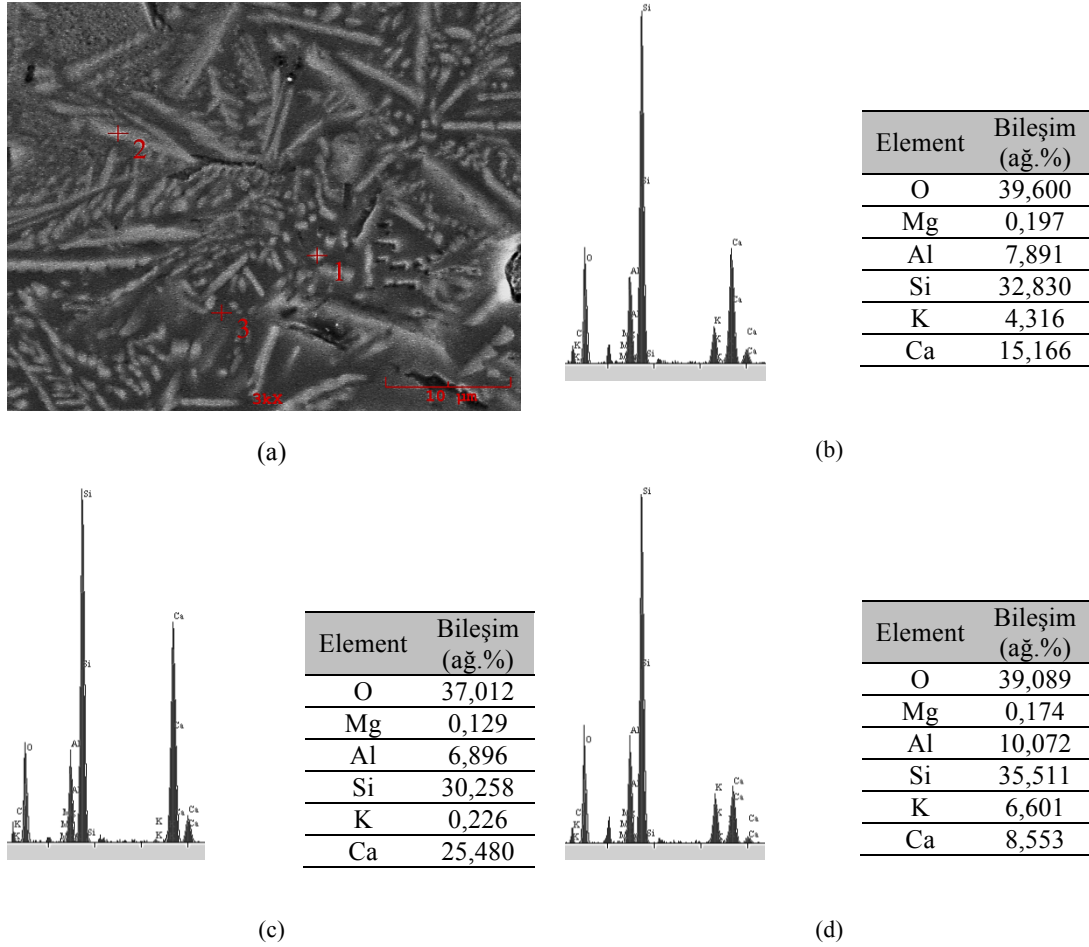
CAS4 kodlu cam-seramiklerin parlatılmış yüzeylerinden alınan geri saçılan elektron SEM görüntüleri Şekil 6.25.a-r'de verilmiştir. Mikroyapılarda amorf cam matris içerisinde farklı boyutlardaki düzensiz kristallerin homojen olarak dağılmış olduğu görülmekte iken, bu kristallerden iğnemsî formda olanları wollastonit, çubuksu ve yuvarlak formda olanlar ise anortit kristallerini temsil etmektedir. Şekil 6.26.'da verilen EDS analizleri ile de bu durum doğrulanmaktadır.

CAS4 kodlu cam-seramiklerin EDS analizlerinde camsı matris bünyesindeki 2 numaralı iğne formundaki tanenin Ca elementi içeriği 1 numara ile işaretlenen yuvarlak formdaki taneden önemli ölçüde yüksektir. Bu durum yüksek Ca içeriğine sahip iğnemsî yapıdaki kristalin wollastonit fazına ait olduğunu, yuvarlak şekle sahip

kristalin ise bir anortit kristali olduğunu ortaya koymaktadır. 3 numaralı cam matristen alınan EDS analizinde ise Ca elementi yüzdesi önemli ölçüde azalmıştır. Bu durumun kristallenme esnasında cam matristen, kristallere Ca iyonlarının difüzyonu nedeni ile gerçekleştiği söylenebilir [24].



Şekil 6.25. 1000°C-1200°C sıcaklık aralığında a) 1 saat, b) 3 saat ve c) 5 saat sinterlenen CAS4 kodlu cam-seramiklerin mikroyapı analizleri



Şekil 6.26. (a) 1100°C'de 1 saat sinterlenmiş CAS4 kodlu cam-seramiğin mikroyapısı, (b) 1, (c) 2 ve (d) 3 numaralı bölgelerin EDS analizleri

Genel olarak CAS kodlu cam-seramiklerin SEM görüntülerinde farklı boyutlarda ve morfolojilerde porozitelerin mevcut olduğu, bu porozitelerin ise anortit, wollastonit ve pseudowollastonit kristallerinin oluşumu nedeniyle meydana geldiği söylenebilir. Mevcut çalışmada üretilen cam-seramikler için kristallenme yüzdesi hesabı gerçekleştirilmemiş olmakla birlikte, Kim ve arkadaşlarının anortit ve diopsit kompozisyonuna sahip tozlardan sinterledikleri cam-seramiklerin termal ve dielektrik özelliklerini inceledikleri çalışmalarında ürettikleri cam-seramiklerdeki porozite miktarının artan kristallenme yüzdesi ile beraber arttığını, dolayısıyla kristallenme derecesinin porozite ile ters orantılı olduğunu ortaya koymuşlardır [122]. Buradan yola çıkılarak mevcut çalışmada CAS numuneleri arasındaki sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı olarak gerçekleşen porozite farklılıklarının kristallenme derecesinden etkilendiği düşünülmektedir.

SEM incelemelerinde amorf matris içerisinde iğne formunda, çubuksu ve yuvarlak şekilli kristaller tespit edilmiş olup, bu kristallerden iğne formunda olanlar wollastonit kristallerini, yuvarlak ve çubuksu formları ise anortit kristallerini temsil etmektedir. Gerçekleştirilen noktasal EDS analizlerinde elementel dağılımlarda küçük kristal boyutları sebebiyle sapmalar gerçekleşse de, wollastonit ve anortit kristalleri belirlenebilmiştir. SEM görüntülerinde CAS kodlu cam-seramiklerin iyi bir şekilde kristallendiği, kristallerin yapı içerisinde homojen bir şekilde dağıldığı görülmektedir. Bununla birlikte 1200°C’de 1-5 saat süreyle gerçekleştirilen sinterlemelerde CAS kodlu cam-seramiklerin yüzeylerinin oldukça kusurlu olduğu ve yüksek poroziteye sahip olduğu belirtilmelidir.

Gerçekleştirilen literatür araştırmalarında Kang ve arkadaşlarının anortit/diopsit hibrit cam-seramiklerinin kristalizasyon mekanizması ve özelliklerine Al_2O_3 katkısını inceledikleri çalışmalarında CMAS ($CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$) cam sistemini çalışmışlar ve elde ettikleri cam-seramiklerde anortit kristalinin yuvarlak ya da küresel şekilde büyüdüğünü gözlemlemişlerdir [123]. Loiseau ve arkadaşlarının $SiO_2-Al_2O_3-CaO-ZrO_2-TiO_2$ camlarını kristallendirerek cam-seramik ürettikleri çalışmalarında ise anortit kristallerini çubuksu formda tespit etmişlerdir [124]. Banijamali’nin $CaO-CaF_2-Al_2O_3-SiO_2$ sisteminde CaF_2 katkısının yerine kademeli olarak B_2O_3 katkısı ile yer değiştirmesiyle elde edilen hızlı pişirme uygulamaları için hazırladığı cam-seramik sırları konu aldığı çalışmasının SEM incelemelerinde mikroyapıda beyaz ve iğnemsî formdaki kristallerin wollastonit kristal fazına, bazı gri renkli yuvarlak formdaki kristallerin ise anortit kristal fazına ait olduğunu belirtmiştir [121]. Kehagias ve arkadaşlarının “Elektrik ark ocağı tozundan cam-seramik üretimi” isimli çalışmalarında wollastonit kristallerini iğnemsî formda tespit etmişlerdir [125].

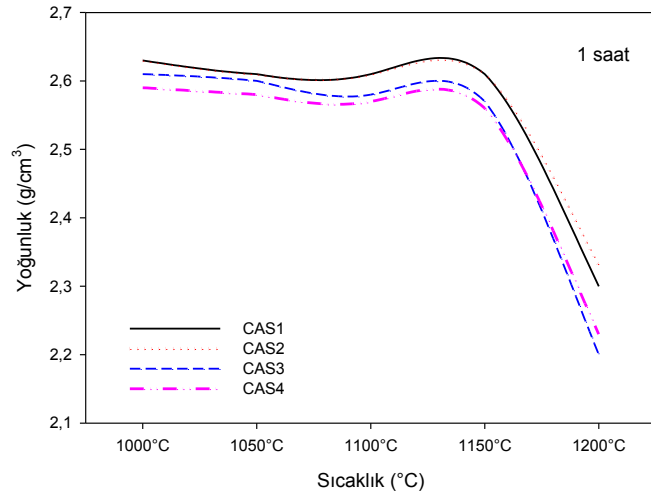
6.6. CAS Esaslı Cam-seramiklerin Yoğunluk Testi Sonuçları

CAS kodlu camların farklı sıcaklıklarda, 1-5 saat sürelerde sinterlenmesi sonucu üretilen cam-seramik numunelerin ölçülen yoğunluk değerleri Tablo 6.5.’de ve Şekil 6.27.’de karşılaştırmalı olarak görülmektedir.

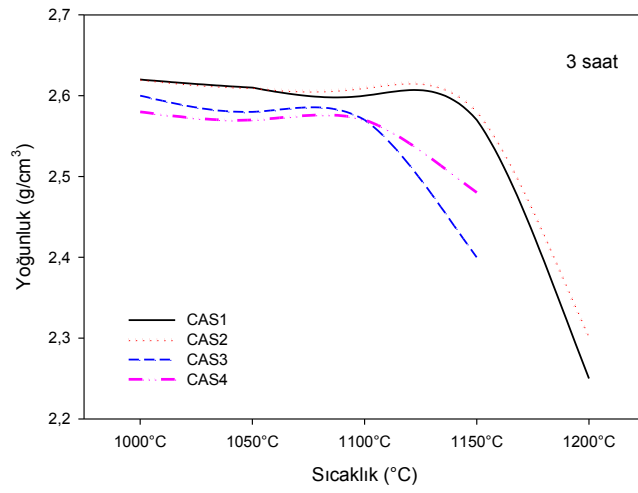
Tablo 6.5. CAS cam-seramiklerin yoğunluk değerleri

Isıl İşlem Koşulları		Yoğunluk Değerleri (g/cm ³)			
Sıcaklık	Süre	Bileşimler			
		CAS1	CAS2	CAS3	CAS4
1000°C	1 saat	2,63	2,63	2,61	2,59
	3 saat	2,62	2,62	2,60	2,58
	5 saat	2,62	2,61	2,59	2,58
1050°C	1 saat	2,61	2,61	2,60	2,58
	3 saat	2,61	2,61	2,58	2,57
	5 saat	2,61	2,61	2,57	2,57
1100°C	1 saat	2,61	2,61	2,58	2,57
	3 saat	2,60	2,61	2,57	2,57
	5 saat	2,60	2,60	2,57	2,56
1150°C	1 saat	2,61	2,61	2,57	2,56
	3 saat	2,57	2,58	2,40	2,48
	5 saat	2,57	2,58	2,32	2,34
1200°C	1 saat	2,30	2,33	2,20	2,23
	3 saat	2,25	2,30	-	-
	5 saat	2,25	2,29	-	-

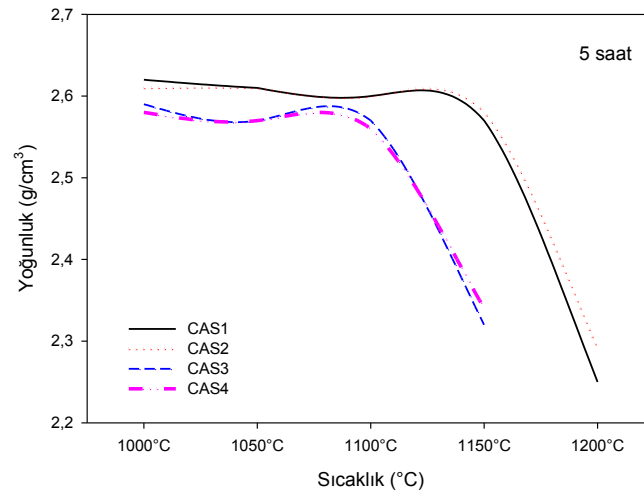
CAS kodlu cam-seramik numunelerin yoğunlukları Arşimet yöntemi yardımıyla hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre CAS1 kodlu numune için en yüksek yoğunluk değeri olan 2,63 g/cm³'e 1000°C'de 1 saat sinterleme sonucunda ulaşılmıştır. CAS2 kodlu örnek için en yüksek yoğunluk değeri yine 2,63 g/cm³'lük değer ile 1000°C'de 1 saatlik sinterleme ile elde edilmiştir. 1000°C'de 1 saat sinterlenen CAS3 numunesi için en yüksek yoğunluk değeri 2,61 g/cm³ olarak bulunmuştur. CAS4 kodlu cam-seramik numunesi için en yüksek yoğunluk değerine ise 1000°C 1 saat süreyle sinterleme sonucunda ulaşılmıştır. CAS4 kodlu cam-seramik numune için ölçülen en yüksek yoğunluk değeri 2,59 g/cm³'tür. CAS kodlu cam-seramik numuneler için ölçülen yoğunluk değerlerinin artan sinterleme sıcaklık ve sürelerinde düşme eğilimi gösterdiği tespit edilmiştir. Özellikle 1200°C'de gerçekleştirilen farklı sıcaklık ve sürelerdeki sinterlemeler sonucunda elde edilen cam-seramik numunelerin yoğunluk değerleri önemli ölçüde azalmıştır. 1200°C'de 3 ve 5 saatlik ısıl işlemler sonucunda elde edilen CAS3 ve CAS4 kodlu cam-seramiklerin yoğunluk ölçümleri yapılarındaki yüksek porozite mevcudiyeti nedeniyle numunelerin ölçümler yapılırken sıvı içerisinde askıda kalmasından dolayı gerçekleştirilememiştir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 6.27. CAS kodlu cam-seramiklerin farklı sıcaklıklarda a) 1, b) 3 ve c) 5 saat süreyle sinterlenmeleri sonrasında hesaplanan yoğunluk değerlerinin karşılaştırmalı gösterimi

Cheng ve arkadaşlarının yakma fırını uçucu küllerini kullanarak CaO-Al₂O₃-SiO₂ (CAS) cam seramiklerini ürettikleri çalışmalarında; aynı kompozisyon için farklı üretim yöntemlerini kullanmışlar (sırasıyla cam tozlarının preslenip sinterlenmesi ve dökümden bulk halde kristallendirme ile) ve elde ettikleri numunelerin yoğunluklarını 1,7-2,5 ve 2,5-2,7 g/cm³ aralığında hesaplamışlardır. Her iki proste de gerçekleştirdikleri ısıtma işlem sıcaklığı 950°C'nin üzerinde olduğunda yoğunluk değerlerinin düştüğünü rapor etmişlerdir. Elde edilen sonuçlar literatürde yer alan ve Boccaccini ve ark.'nın da rapor ettiği 950°C'lerin üzerinde gerçekleştirilen sinterlemelerde yüksek yoğunluk derecesine ulaşılabileceği fikriyle zıt düşmektedir. Cheng ve arkadaşları bu durumu şu şekilde açıklamışlardır: Isıtma işlemleri düşük sıcaklıklarda gerçekleştirildiğinde çekirdeklerin sayısında bir artış olmaktadır. Bu durum ise ince tanelerin oluşmasına izin vererek tane sınır alanında bir artışa sebebiyet vermektedir. Böylece fiziksel ve mekanik özellikler daha iyi sonuçlar sergilemektedir. Bununla birlikte yüksek ısıtma sıcaklıklarında çekirdeklerin sayısı azalmaktadır. Bu esnada çekirdek büyüme hızı artarak kristal boyutunda bir artışa sebep olmaktadır. Bu nedenle de fiziksel ve mekanik özellikler zayıflamaktadır. Isıtma işlem sıcaklıklarıyla beraber yoğunluk, porozite ve su emme gibi özelliklerin değişiminin, yüksek sıcaklıklarda gaz gelişimiyle beraber (örneğin O₂ salınımı ile Fe³⁺'nin Fe²⁺'ye indirgenmesi) sistem içerisindeki camsı fazın yumuşamasından, kaynaklandığına inanılmaktadır. Öte yandan etkisi son derece küçük olmakla birlikte, hacim-sıcaklık ilişkisi açısından amorf yapı kristalin yapımından daha fazla bir spesifik hacim kaplar. Cam belirli bir sıcaklığa ısıtıldığı zaman cam hacmi ilk önce artar ve daha sonra kristallenme meydana gelir ve bu da spesifik hacimde bir düşüşe neden olur. Dolayısıyla yukarıda belirtilen nedenlere dayanılarak kalıntı gözenek boyutunun sıcaklığa bağımlı olduğu söylenebilir. Bu nedenle üretilen cam-seramiklerin yoğunluk değerleri artan ısıtma sıcaklıklarıyla beraber azalma göstermiştir [74]. Das ve arkadaşları 850-1150°C'lerde 1 saat ısıtma işlemine tabi tuttuğu cam-seramik numunelerde nano boyutta silika tozu içeren numunelerde 2,92 g/cm³, mikron boyutta silika kullanılan numunelerde ise 3,01 g/cm³ yoğunluk değerlerine ulaşmışlardır. Yüksek saflıkta başlangıç malzemeleri kullanarak ürettiği oldukları CAS cam-seramik numunelerde sıcaklık arttıkça

yoğunluğun arttığını nano katkılı tozlarda ise 1050°C'den sonra gehlenit fazının oluşumundan dolayı yoğunluğun düştüğünü belirlemişlerdir [119].

6.7. CAS Esaslı Cam-seramiklerin Mikrosertlik Testi Sonuçları

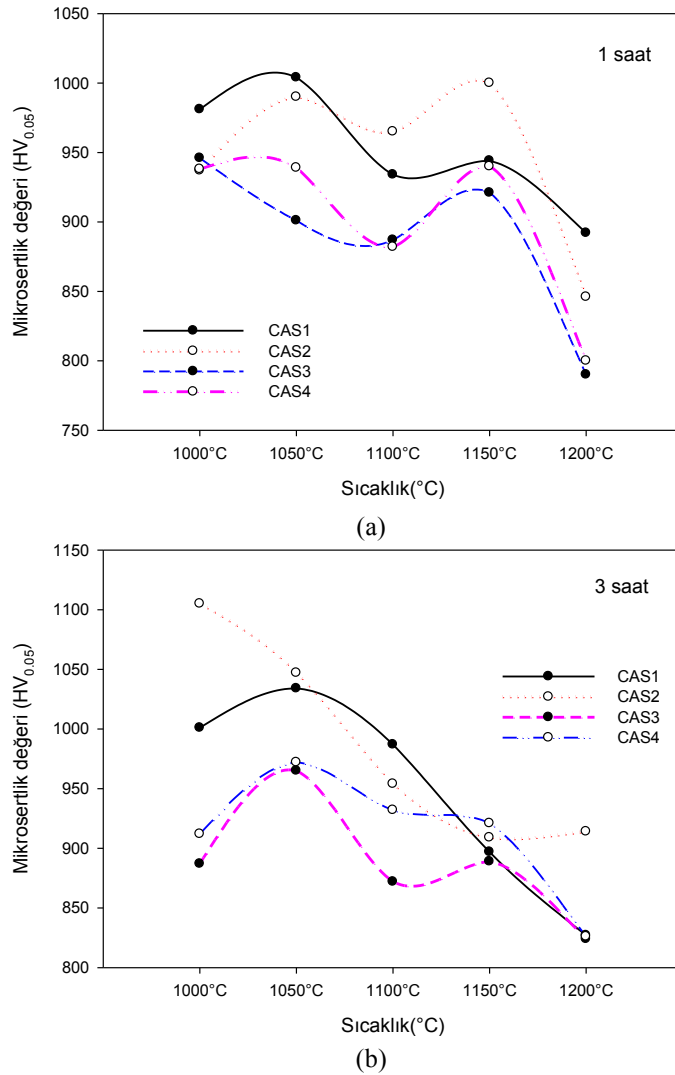
Üretilen CAS peletlerinin 1000-1200°C sıcaklık aralığında 1, 3 ve 5 saat süreyle sinterlenmesi ile elde edilen CAS cam-seramiklerinin sertlik değerleri 50 g yük altında 30 sn bekleme süresinde Vickers sertlik değeri cinsinden (HV) ölçülmüştür. Tablo 6.6.'da farklı sıcaklıklarda 1-5 saat süreyle sinterlenen CAS kodlu cam-seramiklerin mikrosertlik değerleri, Şekil 6.28.'de ise bu değerlerin karşılaştırmalı olarak gösterimi verilmiştir.

Tablo 6.6. CAS cam-seramiklerin ölçülen mikrosertlik değerleri

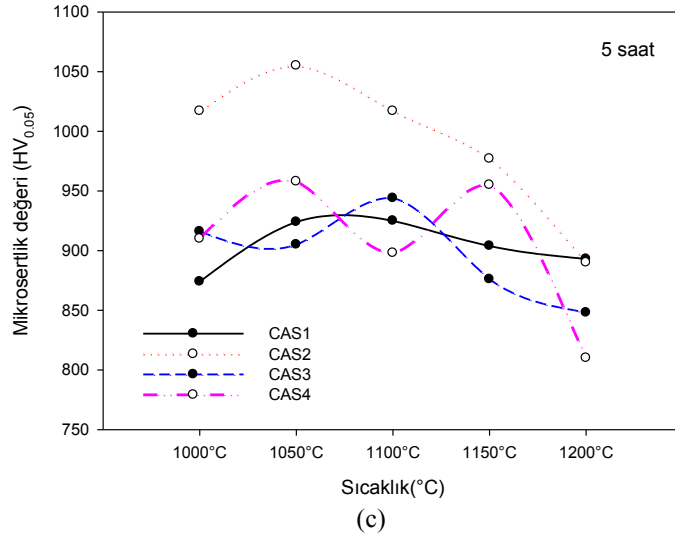
Sıcaklık	Süre	Mikrosertlik Değerleri (HV _{0.05})			
		Bileşim			
		CAS1	CAS2	CAS3	CAS4
1000°C	1 saat	981	937	946	938
	3 saat	1001	1105	887	912
	5 saat	874	1017	916	910
1050°C	1 saat	1004	990	901	939
	3 saat	1034	1047	965	972
	5 saat	924	1055	905	958
1100°C	1 saat	934	965	887	882
	3 saat	987	954	872	932
	5 saat	925	1017	944	898
1150°C	1 saat	944	1000	921	940
	3 saat	897	909	889	921
	5 saat	904	977	876	955
1200°C	1 saat	892	846	790	800
	3 saat	827	914	824	826
	5 saat	893	890	848	810

Tablo 6.6.'da verilen sertlik değerleri göz önünde bulundurulduğunda CAS kodlu cam-seramikler için mikrosertlik değerleri 790 ila 1105 HV_{0.05} aralığında değişim göstermektedir. CAS kodlu bileşimler içerisinde 1000°C'de 3 saat sinterlenen CAS2 kodlu cam-seramik numune en yüksek sertlik değerini (1105 HV_{0.05}) göstermiştir. CAS1 kodlu cam-seramik numunelerde en yüksek mikrosertlik değeri 1050°C'de 3 saatlik sinterleme sonucunda elde edilen örnek için 1034 HV_{0.05} iken; en düşük

sertlik değeri 827 $HV_{0.05}$ 'lik sertlik değeri ile 1200°C'de 3 saat sinterlenen numunededir. Üretilen CAS2 kodlu cam-seramik numuneler içerisinde en yüksek sertlik değeri, 1000°C'de 3 saat sinterlenen numune için 1105 $HV_{0.05}$ olarak ölçülürken; en düşük sertlik değeri 1200°C'de 1 saat sinterlenen numune için 846 $HV_{0.05}$ 'dir. CAS3 kodlu cam peletlerinin sinterlenmesiyle üretilen cam-seramiklerden en yüksek sertlik değeri 1050 °C'de 3 saat sinterlenen numunede 965 $HV_{0.05}$ olarak bulunurken; en düşük sertlik değeri 1200 °C'de 1 saat sinterlenen numunede 790 $HV_{0.05}$ olarak ölçülmüştür. CAS4 kodlu cam-seramiklerde ise en yüksek sertlik değeri 1050°C'de 3 saat sinterlenen numune için 972 $HV_{0.05}$ olarak bulunurken, en düşük sertlik değeri 800 $HV_{0.05}$ olarak 1200 °C'de 1 saat sinterlenen numunede ölçülmüştür.



Şekil 6.28. CAS kodlu cam-seramiklerin farklı sıcaklıklarda a) 1, b) 3 ve c) 5 saat süreyle sinterlenmeleri sonrasında ölçülen mikrosertlik değerlerinin karşılaştırmalı gösterimi



Şekil 6.28. (Devamı)

Banijamali'nin $\text{CaO-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sisteminde CaF_2 katkısının yerine kademeli olarak B_2O_3 katkısı ile yer değiştirmesiyle elde edilen hızlı pişirme uygulamaları için hazırladığı cam-seramik sırlar isimli çalışmasında, kimyasal kompozisyon olarak ağırlık % 23,5 CaO , 42,8 Al_2O_3 , 33,7 SiO_2 kullanmış ve bu bileşime harici olarak CaF_2 ve B_2O_3 katkıları ilave etmiştir. Hazırlanan bileşimlerin sinterlenebilme kabiliyetinin değerlendirilebilmesi amacıyla üretilen fritler tek eksenli presle preslenmiş ve optimize edilen 1180°C sıcaklıkta sinterlenmiştir. Elde edilen cam-seramik kompaktların mikrosertlik değerleri 676,4 HV ile 876,6 HV aralığında tespit edilmiştir [121].

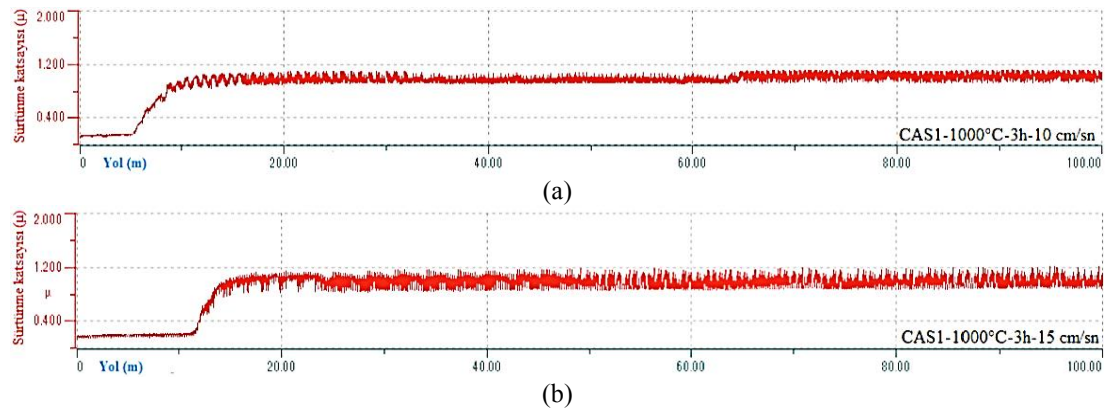
Yine Banijamali ve ark.'nın gerçekleştirmiş olduğu, değişen miktarlardaki TiO_2 , CaF_2 ve ZrO_2 çekirdekleyicilerinin $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sistemine ait olan cam-seramiklerin sinterlenme kabiliyeti, kristalizasyonu, mekanik özellikleri ve kimyasal direncine olan etkisini konu olan çalışmasında, ağırlık % 23,53 CaO , 42,84 Al_2O_3 ve 33,63 SiO_2 bileşimi kullanılmıştır. Döküm yoluyla üretilen ve sonrasında öğütme işlemleriyle uygun boyutlarda ($< 75 \mu\text{m}$) elde ettikleri CAS cam tozlarını 30 MPa basınç altında tek eksenli preste şekillendirerek $850\text{-}1200^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığındaki maksimum sıcaklıkta 1 saat süreyle sinterlemişler ve CAS cam-seramiklerini elde etmişlerdir. Elde ettikleri cam-seramiklerin mikrosertlik değerlerini 540 ila 613 HV aralığında tespit etmişlerdir [71].

Zhang ve ark.'nın atık pencere camlarını ve sentetik kristallendiricileri kullanarak düşük maliyetli bir yöntem ile wollastonit cam-seramiklerinin üretimini esas aldığı çalışmada, 850-1000°C aralığında sinterlenen kompaktların mikrosertlik değerlerinin 469-586 HV değerleri aralığında olduğu belirtilmiştir [126].

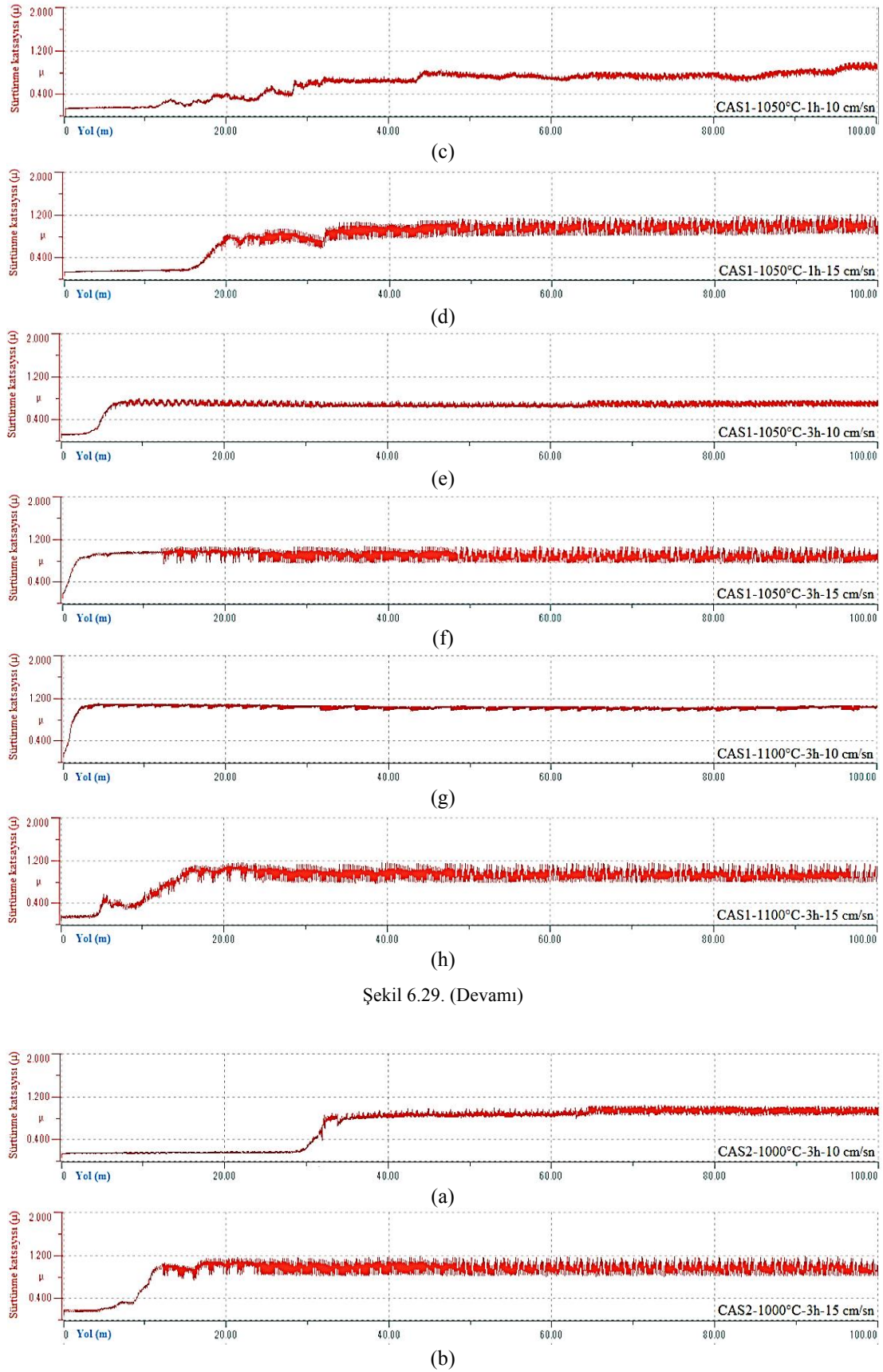
Das ve arkadaşları 40 g yük altında gerçekleştirmiş oldukları Vickers sertlik testinde 5,29-5,94 GPa aralığında sertlik değerlerine ulaşmışlardır. Nano silika katkılı numunelerde gehlenit fazından dolayı daha yüksek sertlik değerlerine ulaşmışlardır. Mevcut çalışmada ise en düşük 800 HV sertlik değeri yaklaşık 7,85 GPa değerine tekabül etmekte olup, doğal hammadde ve atıklar kullanılarak üretilen CAS cam-seramiklerin daha yüksek sertliğe sahip olduğu tespit edilmiştir [119].

6.8. CAS Esaslı Cam-seramiklerin Aşınma Testi Sonuçları

CAS kompaktların farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenmesiyle üretilen cam-seramiklerden 16 tanesi yoğunluk ve sertlik değerlerinden elde edilen sonuçlar da değerlendirilerek aşınma testine tabi tutulmuştur. Belirlenen cam-seramik numunelerin aşınma deneyleri 12 mm genlikte, 10 ve 15 cm/s kayma hızlarında, 0,5 N sabit yük altında, 100 m kayma mesafesinde lineer ileri-geri (karşıt hareketli) hareket düzeneğinde gerçekleştirilmiş olup, ortam şartları %25 bağıl nem ve 25°C'dir. Aşındırıcı bilya olarak ise 10 mm çapa sahip Al_2O_3 bilya kullanılmıştır.

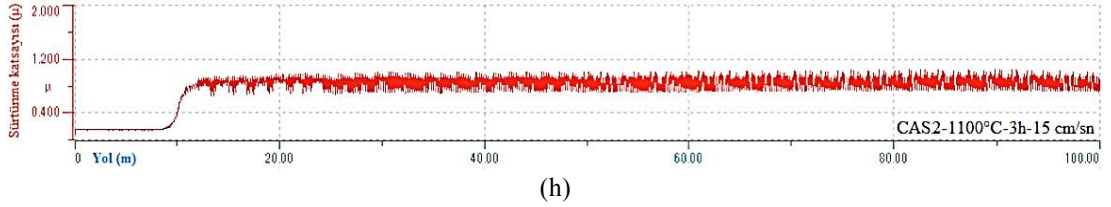
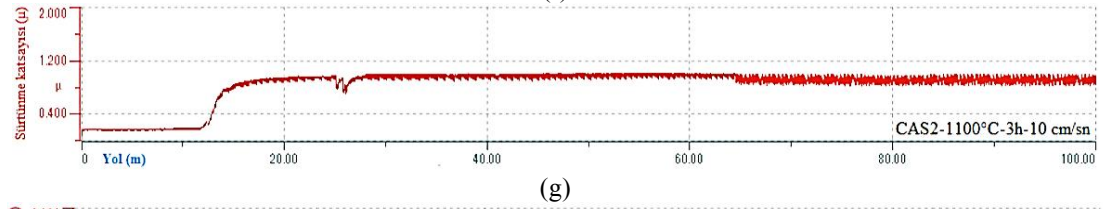
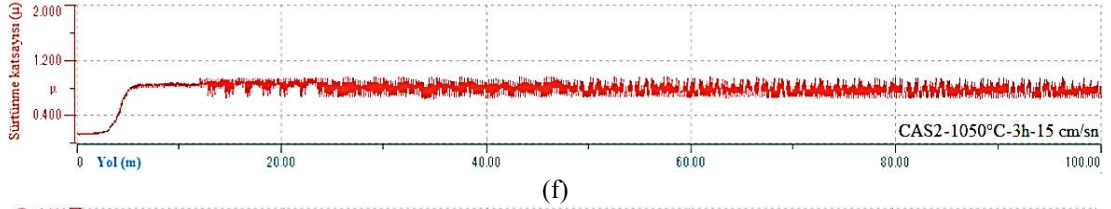
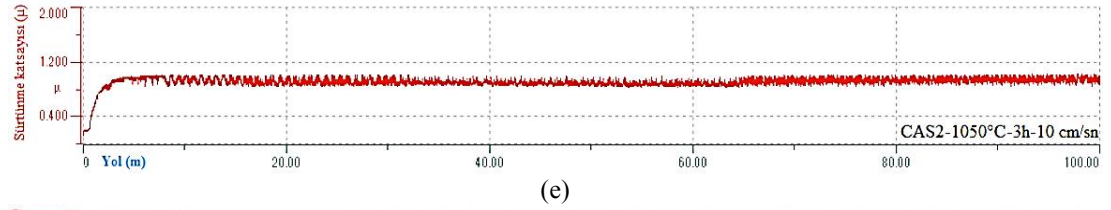
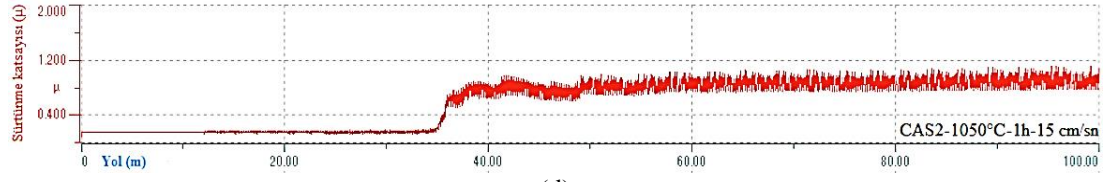
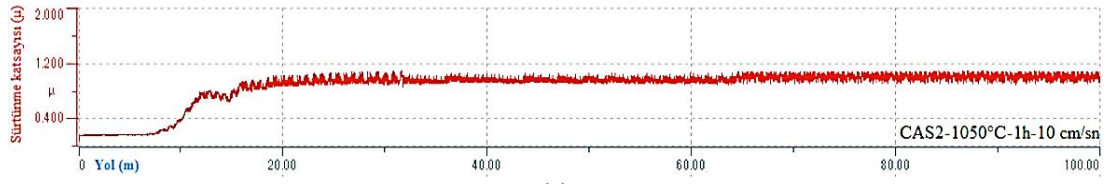


Şekil 6.29. CAS1 kodlu cam-seramiklerin 0,5 N yük altında 10 ve 15 cm/s hızlarındaki sürtünme katsayılarının kayma mesafesine bağlı olarak değişimi

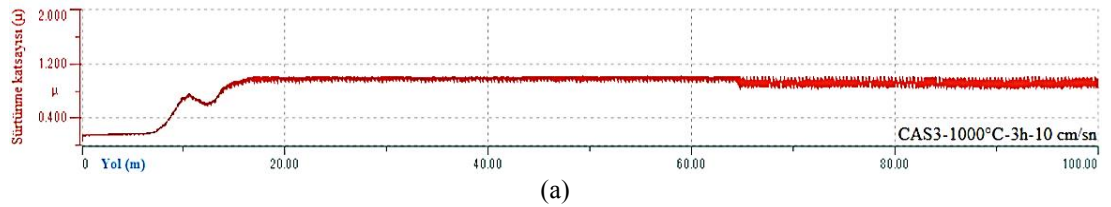


Şekil 6.29. (Devamı)

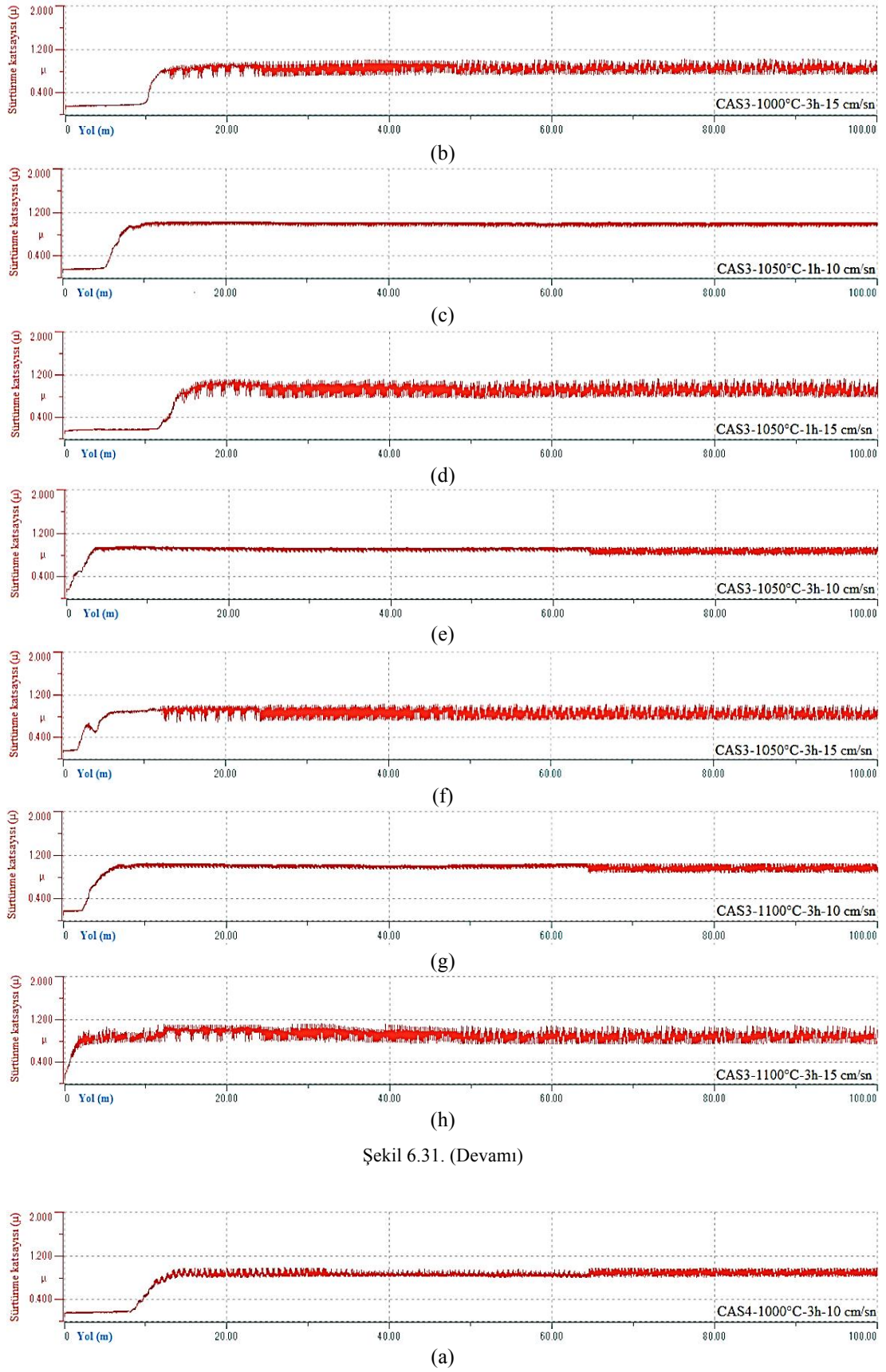
Şekil 6.30. CAS2 kodlu cam-seramiklerin 0,5 N yük altında 10 ve 15 cm/s hızlarındaki sürtünme katsayılarının kayma mesafesine bağlı olarak değişimi



Şekil 6.30. (Devamı)

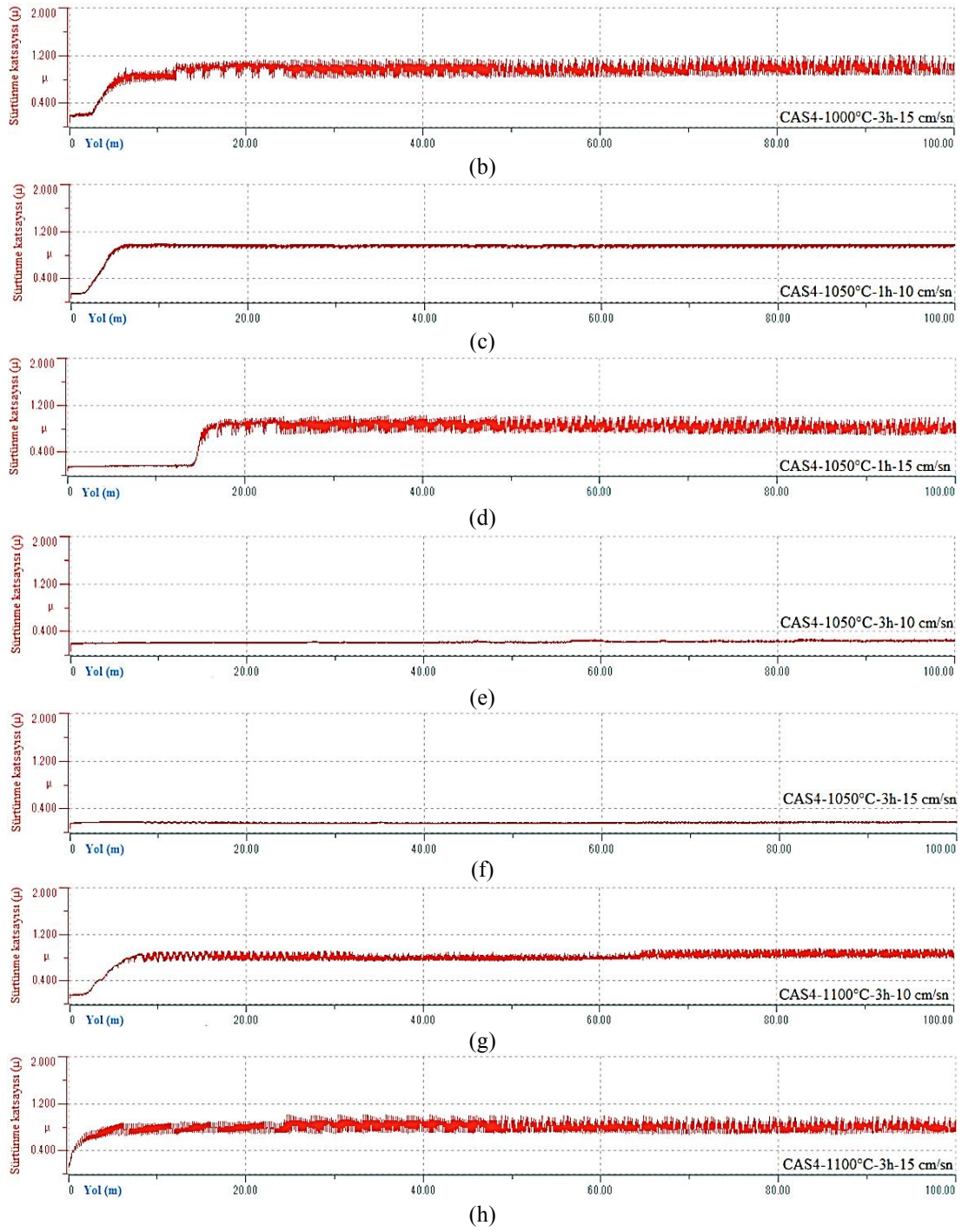


Şekil 6.31. CAS3 kodlu cam-seramiklerin 0,5 N yük altında 10 ve 15 cm/s hızlarındaki sürtünme katsayılarının kayma mesafesine bağlı olarak değişimi



Şekil 6.31. (Devamı)

Şekil 6.32. CAS4 kodlu cam-seramiklerin 0,5 N yük altında 10 ve 15 cm/s hızlarındaki sürtünme katsayılarının kayma mesafesine bağlı olarak değişimi



Şekil 6.32. (Devamı)

Şekil 6.28.-6.32. arasında CAS kodlu cam-seramiklerin 0,5 N sabit yük altında 10 cm/s ve 15 cm/s hızda kayma mesafesine bağlı olarak sürtünme katsayısı grafikleri verilmiştir. Grafiklerden de görüldüğü üzere CAS kodlu cam-seramikler için her iki kayma hızında da sürtünme katsayısı aşınma deneyinin başlangıcından itibaren artış

göstermekte ve belirli bir çalışma süresinden sonra kararlı bir hal almaktadır. Cam-seramik numuneler için verilen tüm sürtünme katsayısı eğrileri için bu durumda iki farklı davranış tanımlanabilmektedir. Bunlardan birincisi bilye ve yüzey arasındaki uyum/bağdaşma nedeniyle alıştırma sürecine karşılık gelen geçici bir davranış (sürtünme katsayısı grafiğinde artışın gerçekleştiği kısım) ve bunu takiben sabit bir hızda yüzeyden malzeme kaldırılmasının gerçekleştiği sabit bir rejimdir [114]. Testler esnasında alıştırma sürecinde, alümina bilyalar cam-seramik numune yüzeyleri ile düşük bir etkileşime sahip olmakta ve alümina bilyaların cam-seramik yüzeylerle ilk etkileşimi pürüzler üzerinde gerçekleşmekte ve bu pürüzler plastik olarak deformasyona uğramamaktadırlar. Bu aşamadan sonraki kararlı rejimde ise; numune, alümina bilya, tanecik çatlaması, kırılması ve delaminasyon ile oluşan döküntüleri içeren üç cisimli karmaşık etkileşimler ortaya çıkmaktadır ki bu etkiler Şekil 6.37.'de verilen SEM görüntülerinden de gözlemlenebilmektedir.

Tablo 6.7. CAS kodlu cam-seramiklerin ortalama sürtünme katsayısı değerleri

Sıcaklık	Süre	Yük (N)	Hız (cm/s)	Sürtünme Katsayısı (Ortalama)			
				Bileşim			
				CAS1	CAS2	CAS3	CAS4
1000°C	3 saat	0.5	10	0,921	0,660	0,861	0,793
			15	0,877	0,882	0,769	0,928
1050°C	1 saat	0.5	10	0,590	0,870	0,928	0,922
			15	0,777	0,588	0,813	0,732
1050°C	3 saat	0.5	10	0,650	0,898	0,877	0,214
			15	0,879	0,759	0,828	0,155
1100°C	3 saat	0.5	10	1,018	0,826	0,950	0,790
			15	0,851	0,768	0,881	0,778

Tablo 6.7.'de CAS kodlu cam-seramikler için Şekil 6.28.-6.32.'den hesaplanan ortalama sürtünme katsayısı değerleri verilmiştir. Üretilen CAS cam-seramikleri için ortalama sürtünme katsayısı değerleri kayma hızına bağlı olarak 0,155 ila 1,018 aralığında değişim göstermektedir. CAS kodlu numunelerde en yüksek sürtünme katsayısı değeri 1100°C'de 3 saat süreyle sinterlenen CAS1 kodlu örnek için 10 cm/sn kayma hızında elde edilirken, en düşük sürtünme katsayısı değeri olan 0,155

değeri 1050°C’de 3 saat sinterlenen CAS4 kodlu cam-seramik numunede 15 cm/s kayma hızında elde edilmiştir.

Park ve arkadaşlarının, MgO-CaO-SiO₂-P₂O₅-Al₂O₃ sistemindeki camları kontrollü ısıl işleme tabi tutarak alümina ilaveli apatit-wollastonit (AW) cam seramiklerini ürettikleri ve bu cam-seramiklerin tribolojik özelliklerini ticari bazı dental seramiklerle (Duceragold ve IPS Empress) karşılaştırdıkları çalışmalarında, aşınma testlerini bir pin-on-disk tribometrede, 10 N yükte, 0,25 cm.s⁻¹ hızda ve 50 metre kayma mesafesinde gerçekleştirmişlerdir. Gerçekleştirdikleri aşınma testlerinde incelenen malzemelerin ortalama sürtünme katsayı değerlerini (μ) 0,72-0,93 aralığında tespit etmişlerdir [127].

Buchner ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği diğer bir çalışmada ise, ticari bir soda-kireç camı preslenip sinterlenerek cam-seramik üretilmiş ve üretilen cam-seramiğin tribolojik özellikleri granit ve sırlanmış seramikle karşılaştırılmıştır. Aşınma testleri gidip gelme düzeneğine sahip bir ball-on-flat tribometrede, 5 N yükte 2 cm/s kayma hızında, 10 metre kayma mesafesinde, aşındırıcı olarak tungsten karbür (WC) bilya kullanılarak gerçekleştirilmiş ve cam-seramik örnekler için ortalama sürtünme katsayısı değeri yaklaşık 0,54 olarak tespit edilmiştir [114].

Sola ve arkadaşlarının gerçekleştirdikleri, cam-seramik altlıklar üzerinde atımlı lazer ışınlama ile oluşturulan poroz tabakaların mikroyapısal ve aşınma davranışlarının karakterizasyonu isimli çalışmada, bir Ceran Suprema cam-seramik altlığı kullanılmış ve bu cam-seramiğin hem poroz hale getirilmiş hem de porozitesiz yani ilk halinin aşınma testleri gerçekleştirilerek, porozitenin aşınma davranışı üzerine olan etkisi değerlendirilmiştir. Aşınma testleri 3 mm çapında bir alümina bilya kullanılarak 1 N yük altında, 10 cm/s kayma hızında ve kayma mesafesi olarak 100 m olacak şekilde uygulanmıştır. Bu testlerde poroziteli cam-seramik için tespit edilen ortalama sürtünme katsayısı yaklaşık olarak 1,55 mertebelerindeyken, zımpara ile poroz tabakanın ortadan kaldırılması sonrasında aynı koşullarda gerçekleştirilen aşınma testlerinde ortalama sürtünme katsayısı değeri 0,55-0,65 aralığında tespit edilmiştir [128].

Mevcut çalışmadaki aşınma testlerinde, CAS cam-seramik numunelerin ortalama sürtünme katsayısı değerleri 0,155-1,018 aralığında tespit edilmiştir. Elde edilen ortalama sürtünme katsayısı değerleri bahsedilen çalışmalarla uyumlu bir görüntü çizmektedir. Bununla birlikte literatürde çeşitli ticari cam-seramikler için ortalama sürtünme katsayısı değerlerinin 0,49-0,7 aralığında değiştiği rapor edilmiştir [128]. Çalışmada ticari cam-seramiklere kıyasla elde edilen nispeten daha yüksek sürtünme katsayı değerleri; elde edilen CAS cam-seramiklerdeki porozitenin mevcudiyetine dayandırılabilir. Kristalin seramiklerde ve cam-seramiklerde, porozite miktarı arttıkça sürtünme katsayısı değerlerinin olumsuz yönde etkilendiği bilinmektedir. Yüksek porozite seviyeleri çatlakların meydana gelmesine ve yayılmasına olanak sağlamakta, bu durum da temas bölgesinde taneli aşınma parçacıklarının oluşumunu kolaylaştırmaktadır. Çatlama, seramik malzemelerin aşınma mekanizmasını etkileyen temel faktördür ve çatlak oluşumu durumunda poroziteli seramik malzemelerde sürtünme ve aşınma önemli ölçüde artmaktadır [128].

Tablo 6.8. CAS kodlu cam-seramiklerin hesaplanan spesifik aşınma hızları

Sıcaklık	Süre	Yük (N)	Hız (cm/s)	Spesifik aşınma hızı (mm ³ /Nm)			
				Bileşim			
				CAS1	CAS2	CAS3	CAS4
1000°C	3 saat	0,5	10	4,892x10 ⁻⁷	2,155x10 ⁻⁷	3,691x10 ⁻⁷	2,771x10 ⁻⁷
			15	2,433x10 ⁻⁷	3,537x10 ⁻⁷	3,523x10 ⁻⁷	2,748x10 ⁻⁷
1050°C	1 saat	0,5	10	1,509x10 ⁻⁷	3,442x10 ⁻⁷	3,915x10 ⁻⁷	3,762x10 ⁻⁷
			15	2,658x10 ⁻⁷	2,062x10 ⁻⁷	3,187x10 ⁻⁷	3,530x10 ⁻⁷
1050°C	3 saat	0,5	10	3,270x10 ⁻⁷	4,771x10 ⁻⁷	3,355x10 ⁻⁷	-
			15	3,329x10 ⁻⁷	4,081x10 ⁻⁷	3,200x10 ⁻⁷	-
1100°C	3 saat	0,5	10	4,043x10 ⁻⁷	2,928x10 ⁻⁷	2,928x10 ⁻⁷	3,820x10 ⁻⁷
			15	3,019x10 ⁻⁷	2,840x10 ⁻⁷	2,560x10 ⁻⁷	2,291x10 ⁻⁷

Tablo 6.8.'de farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenmiş CAS cam-seramik numunelerin 0.5 N yük altında, 10 cm/s, 15 cm/s kayma hızlarında ve 100 metre kayma mesafesinde gerçekleştirilen aşınma testleri sonucunda belirlenen spesifik aşınma hızları verilmiştir. CAS kodlu numuneler için spesifik aşınma hızı değerleri 1,509x10⁻⁷ mm³/Nm ile 4,892x10⁻⁷ mm³/Nm arasında tespit edilmiştir. Aşınma testlerinde 1050°C'de 3 saat sinterlenen CAS4 kodlu numune için 10 cm/s ve 15

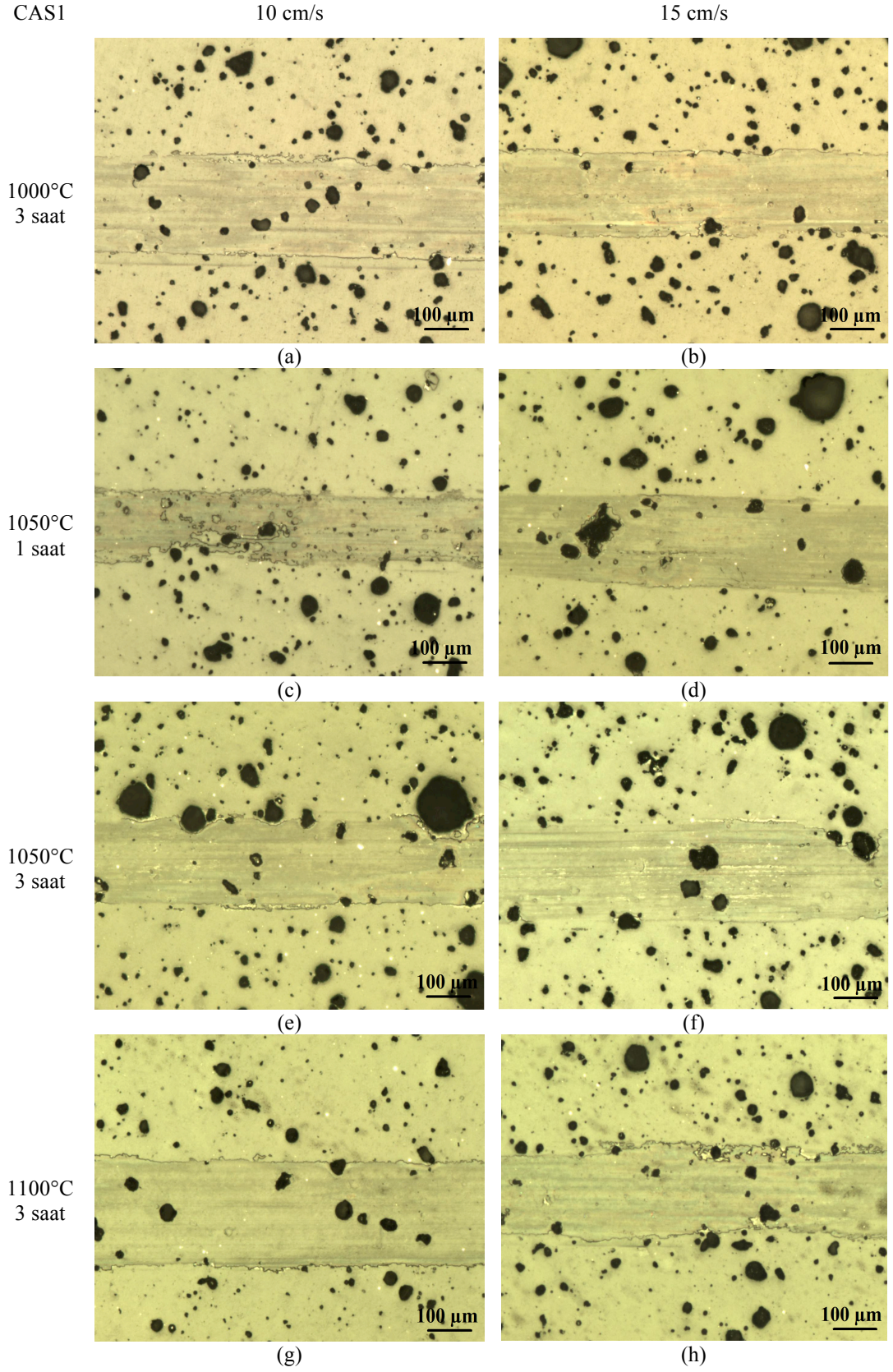
cm/s kayma hızlarında net olarak belirlenebilir bir aşınma izi elde edilemediğinden bu numunenin spesifik aşınma hızı belirlenememiştir. 10 cm/s kayma hızında tespit edilen en düşük spesifik aşınma hızı $1,509 \times 10^{-7}$ mm³/Nm değer ile 1050°C'de 1 saat sinterlenen CAS1 kodlu bileşime ait iken, bu kayma hızındaki en yüksek spesifik aşınma hızı değeri $4,892 \times 10^{-7}$ mm³/Nm'lik değer ile 1000°C'de 3 saat süreyle sinterlenen CAS1 numunesine aittir. 15 cm/s kayma hızında ise en düşük spesifik aşınma hızı değeri $2,062 \times 10^{-7}$ mm³/Nm ile 1050°C'de 1 saat sinterlenen CAS2 kodlu numune için elde edilirken, en yüksek spesifik aşınma hızı değeri $4,081 \times 10^{-7}$ mm³/Nm ile 1050°C'de 3 saat sinterlenen CAS2 kodlu numune için tespit edilmiştir.

Yapılan literatür araştırmalarında, Park ve arkadaşlarının MgO-CaO-SiO₂-P₂O₅-F esaslı cam seramiklerin aşınma davranışlarını inceledikleri çalışmalarında, aşınma deneyleri 10 N yük altında, 0,25 cm/s hızında ve 50 m kayma mesafesinde gerçekleştirilmiş ve bu çalışma için spesifik aşınma hızı değerini $0,75 \times 10^{-4}$ mm³/Nm olarak tespit etmişlerdir [129]. Yine Park ve arkadaşlarının, MgO-CaO-SiO₂-P₂O₅-Al₂O₃ sistemindeki camları kontrollü ısıl işleme tabi tutarak alümina ilaveli apatit-wollastonit (AW) cam seramiklerini ürettikleri çalışmalarında ise numunelere 10 N yükte, 0,25 cm.s⁻¹ hızda ve 50 metre kayma mesafesinde aşınma testleri uygulanmış ve 1,68 ile $41,37 \times 10^{-4}$ mm³/Nm arasında değişen spesifik aşınma hızı değerleri elde edilmiştir [127]. Buchner ve arkadaşlarının ticari bir soda-kireç camından pres-sinter yoluyla ürettikleri cam-seramiklerin tribolojik özelliklerini granit ve sırlanmış seramiklerle karşılaştırdığı çalışmasında, aşınma testlerini 5 N yük 2 cm/s kayma hızı, 10 metre kayma mesafesi şartlarında gerçekleştirmiş ve ürettikleri cam-seramikler için spesifik aşınma hızını $2,1 \times 10^{-7}$ mm³/Nm seviyelerinde bulmuşlardır [114]. Sola ve arkadaşlarının gerçekleştirdikleri, cam-seramik altlıklar üzerinde atımlı lazer ışınlama ile oluşturulan poroz tabakaların aşınma davranışlarını inceledikleri çalışmada; hem poroz hale getirilmiş hem de porozitesiz bir Ceran Suprema cam-seramik altlığı, 1 N yük altında, 10 cm/s kayma hızında ve 100 m kayma mesafesinde aşınma testine tabi tutulmuş, bu malzemenin poroz hali için spesifik aşınma hızı $6,01 \times 10^{-3}$ mm³/Nm olarak bulunurken, porozitesiz durumdaki spesifik aşınma hızı $6,7 \times 10^{-5}$ mm³/Nm olarak tespit edilmiştir [128].

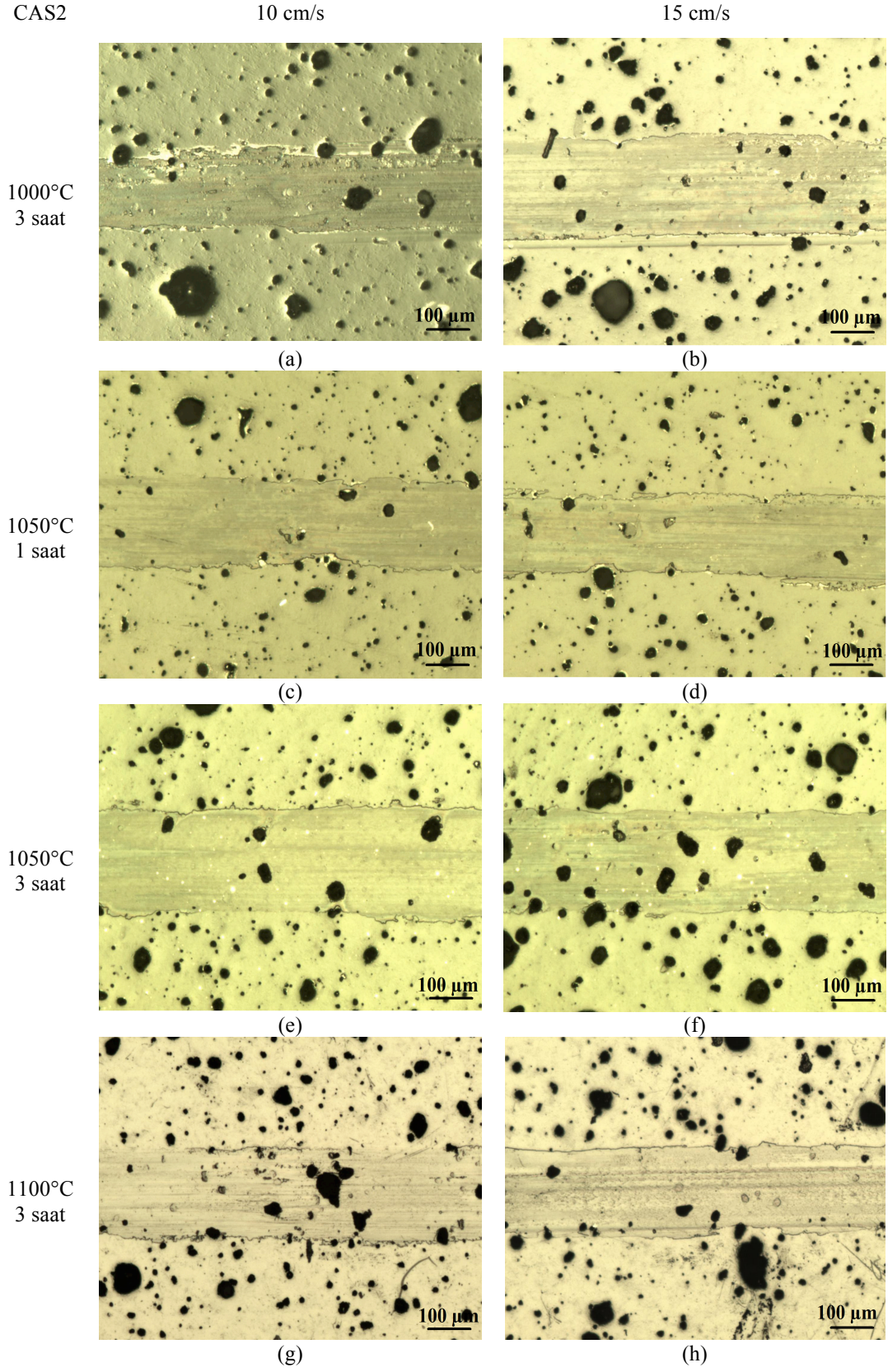
Mevcut çalışmada CAS kodlu cam-seramik numuneleri için hesaplanan spesifik aşınma hızı değerleri literatürde yer alan spesifik aşınma hızı değerleri ile benzer hatta bazı çalışmalara kıyasla daha düşük seviyelerde çıkmıştır. Bununla birlikte cam-seramik yapısında bulunan porozitelerin sürtünme katsayısını ve spesifik aşınma hızını olumsuz yönde etkilediği düşünülmektedir. Çünkü cam-seramik yapısında mevcut olan bu porlar aşınma numunesine bir yük uygulandığında gerilme artırıcı olarak davranabilmekte ve bu da çatlak oluşumunu kolaylaştırabilmektedir. Bu çatlaklar ayrıca yüksek gerilim yığılması ile birlikte birleşen porlar ile kolayca yayılabilmekte ve böylece ciddi yüzey bozulmalarına ve bunu takiben ise yüzeyden malzeme kaldırılmasına yol açabilmektedirler. Porozitenin sürtünme katsayısı ve spesifik aşınma hızına olumsuz yöndeki etkileri çeşitli araştırmacılar tarafından da ortaya konulmuştur. Porozitanyum dioksit tabakalar ve zirkonya polikristalin seramikler üzerine yapılan bazı çalışmalar, yapıdaki porozite mevcudiyetinin, aşınma testleri sırasında malzemenin direncini fazlasıyla zayıflattığını belirtmişlerdir [128].

CAS kodlu cam-seramiklerin aşınma yüzeyleri, bu numunelerin olası aşınma mekanizmalarının belirlenebilmesi amacıyla optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. CAS kodlu cam-seramik numunelerin aşınma görüntülerinden; kazıma izleri (scratch), mikro çatlaklar ve delaminasyon oyukları gözlemlenebilmektedir.

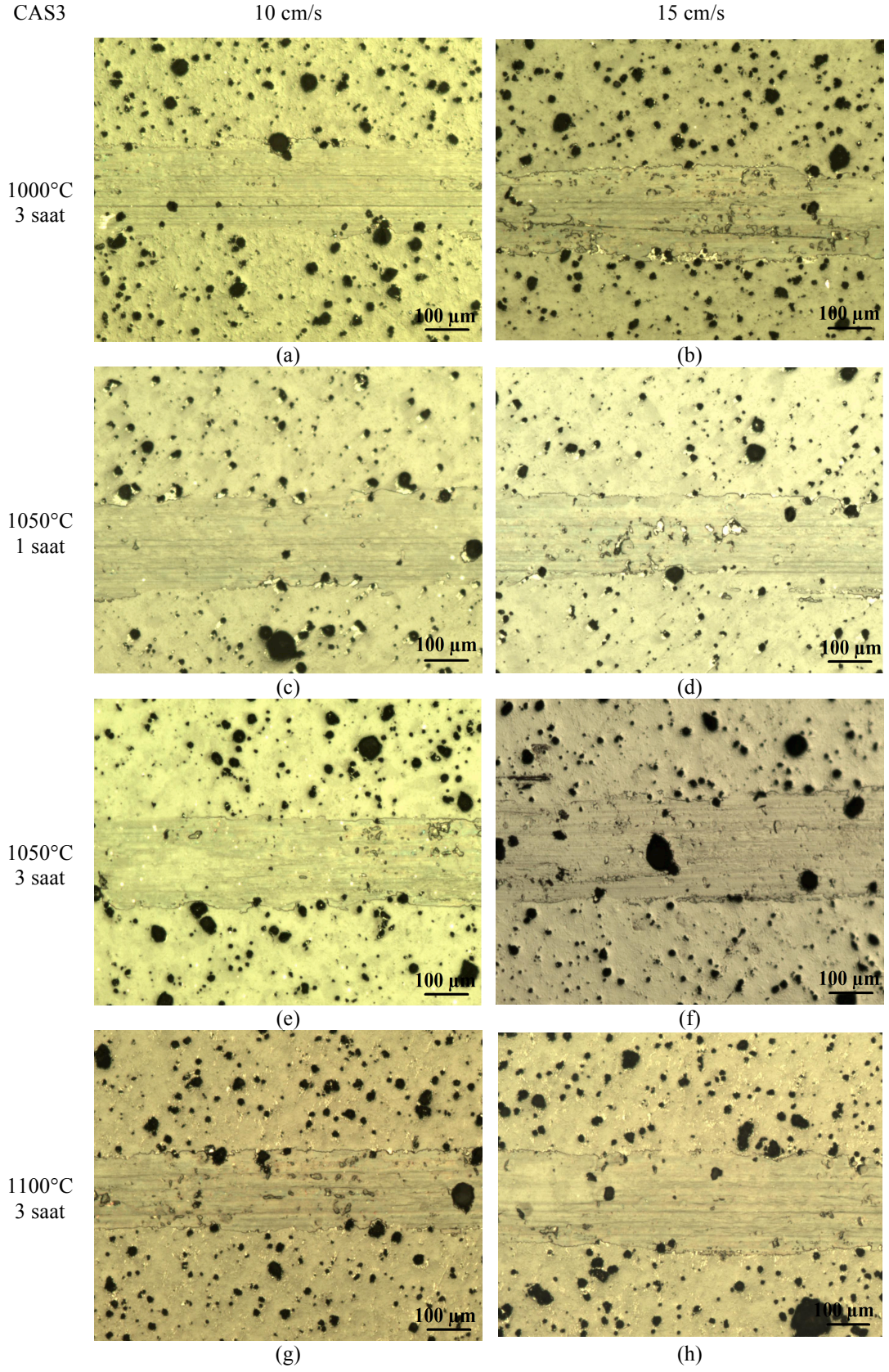
Aşınma testi gerçekleştirilen CAS cam-seramik numunelerinin optik mikroskoptan görüntülenen 5X büyütmedeki aşınma yüzey morfolojileri Şekil 6.33.-6.36. arasında gösterilmektedir. Optik mikroskop ile gerçekleştirilen ölçümlerde CAS esaslı cam-seramik numuneler için aşınma izi genişlikleri 223,4 μm ile 166,5 μm değerleri arasında değişim göstermekte olup, 223,4 μm olan değer 1050°C 3 saat süreyle sinterlenen CAS1 kodlu cam-seramik numunesi için 10 cm/s kayma hızında, 166,5 μm olarak ölçülen değer ise 1050°C 1 saat süreyle sinterlenen CAS1 kodlu cam-seramik numunesi için 10 cm/s kayma hızında tespit edilmiştir.



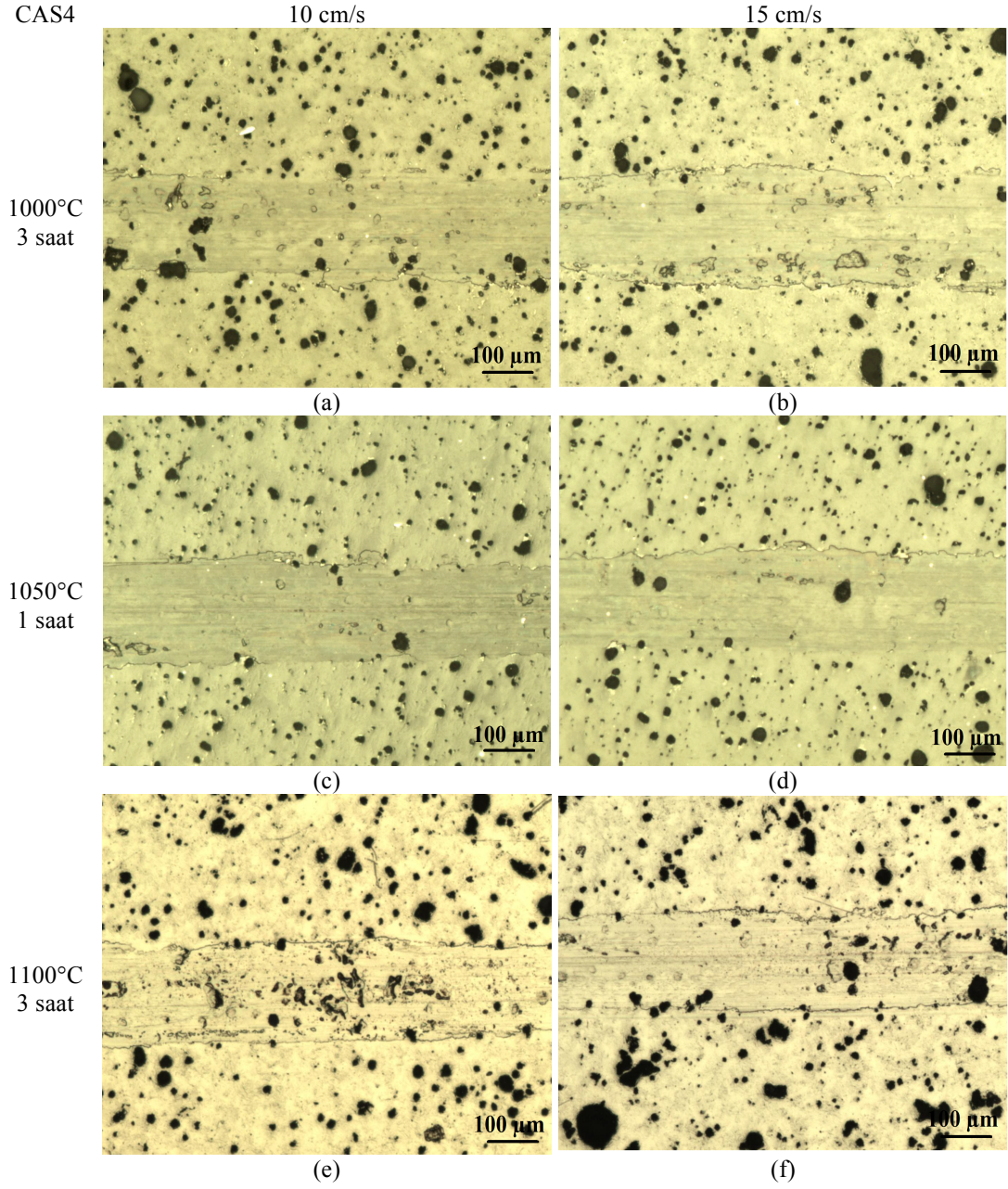
Şekil 6.33. CAS1 kodlu cam-seramiklerin 0,5 N yük altında gerçekleştirilen aşınma deneyleri sonrası aşınma izlerinin optik mikroskop görüntüleri



Şekil 6.34. CAS2 kodlu cam-seramiklerin 0,5 N yük altında gerçekleştirilen aşınma deneyleri sonrası aşınma izlerinin optik mikroskop görüntüleri



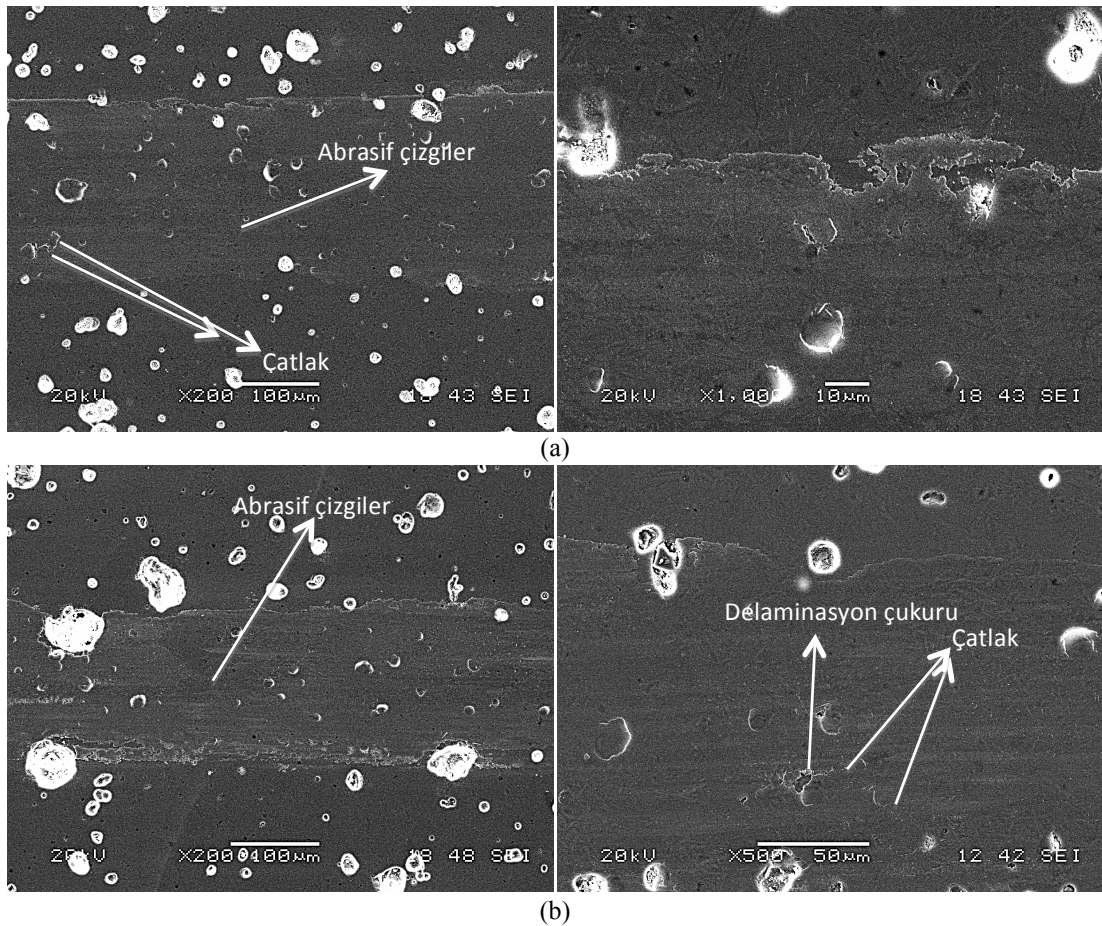
Şekil 6.35. CAS3 kodlu cam-seramiklerin 0,5 N yük altında gerçekleştirilen aşınma deneyleri sonrası aşınma izlerinin optik mikroskop görüntüleri



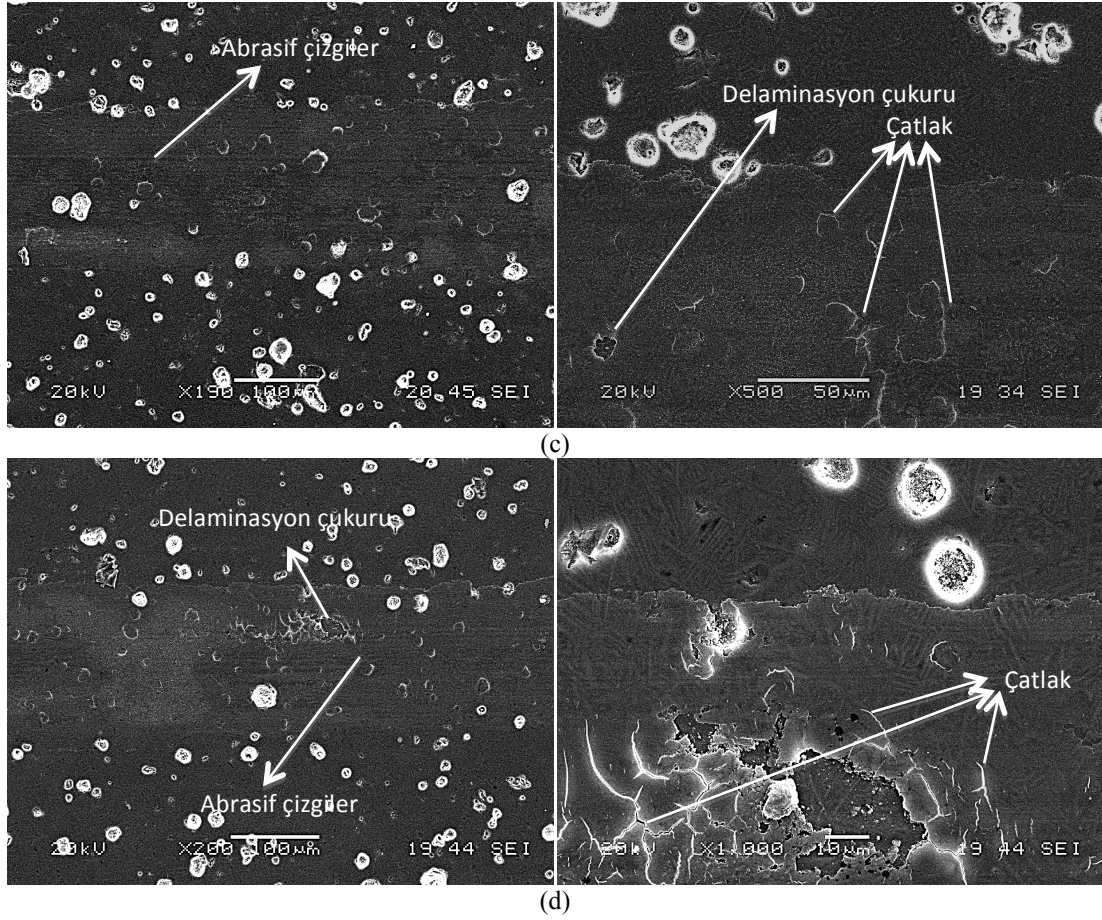
Şekil 6.36. CAS4 kodlu cam-seramiklerin 0,5 N yük altında gerçekleştirilen aşınma deneyleri sonrası aşınma izlerinin optik mikroskop görüntüleri

Şekil 6.37.'de, 1000°C'de 3 saat süreyle sinterlenen CAS kodlu cam-seramiklerin 0,5 N yük altında 10 cm/s kayma hızında gerçekleştirilen aşınma testleri sonrasında elde edilen aşınma izlerinin SEM görüntüleri verilmektedir. SEM görüntülerinden CAS esaslı cam-seramikler için temel aşınma mekanizmasının abrasif aşınma olduğu ve ayrıca bazı bölgesel delaminasyon aşınmalarının mevcut olduğu söylenebilir. Aşınma testleri esnasında aşınma yolu üzerinde oluşan sığ oluklar şeklinde görülen

abrazyon önemli bir rol oynamaktadır. SEM görüntülerinden gözlemlenebilen bu sığ oluklar kayma yönüne paralel (abrasif aşınma mekanizması) olarak uzanmaktadır. CAS cam-seramiklerde gözlemlenen aşınmaya katkıda bulunan ikinci bir mekanizma ise delaminasyondur. Delaminasyon aşınması, porlarda çatlakların yüzey altında çekirdeklenmesi ve bu çatlakların yayılması sonucunda ortaya çıkmaktadır. Sürtünme eyleminden kaynaklanan stres bölgeleri, kırılma ya da kopma için kritik bir boyuta ulaşana kadar çatlakları yaymaktadır. Bu çatlaklar, büyük aşınma parçacıkları oluşturarak delaminasyon aşınmasına neden olabilmektedir [130]. Şekil 6.37.d’de pürüzlü bir yüzey ve çatlaklarla beraber bölgesel delaminasyon aşınmasının etkileri açık bir şekilde görülebilmektedir. Aşınma izi boyunca görülen çatlaklar cam-seramiklerin tipik aşınma özelliklerini yansıtmaktadır ki, cam-seramiklerin yüzeylerinin aşınması kırılmayla gelişmektedir [131].



Şekil 6.37. 1000°C’de 3 saat süreyle sinterlenen a) CAS1, b) CAS2, c) CAS3 ve d) CAS4 kodlu cam-seramiklerin 0,5 N yük ve 10 cm/s kayma hızında gerçekleştirilen aşınma testleri sonrasında elde edilen aşınma izi SEM görüntüleri



Şekil 6.37. (Devamı)

Santos ve arkadaşlarının, yitrium ile stabilize edilmiş zirkonyum oksit takviyeli cam-seramiklerin tribolojik özelliklerini inceledikleri çalışmalarında, ürettikleri cam-seramikler için aşınma mekanizmasını, 2 N ve 5 N yüklerde abrasif aşınma olarak tespit ederlerken, yük 10 N olarak uygulandığında abrasif aşınma ile beraber delaminasyon aşınmasının gerçekleştiğini belirtmişlerdir [131]. Park ve arkadaşlarının gerçekleştirdikleri bir diğer çalışmada ise ürettikleri MgO-CaO-SiO₂-P₂O₅-F cam-seramik malzemenin aşınma testlerinde abrasif ve adezif aşınma mekanizmasının birlikte meydana geldiğini ortaya koymuşlardır [129].

BÖLÜM 7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

7.1. Genel Sonuçlar

Bu çalışmada, atık hammadde kaynağı olarak yumurta kabuğu ve mermer tozu, doğal hammadde kaynağı olarak zeolit ve pomza ve stokiometrik bileşimin tamamlanması için ayrıca saf alümina ilave edilerek, farklı atık ve doğal malzemelerden CaO-Al₂O₃-SiO₂ (CAS) esaslı bileşimler hazırlanmıştır. Hazırlanan bileşimler 1450°C ergitilip dökülmüş, sonrasında kırma-öğütme-eleme işlemleri ile CAS esaslı termal sprey kaplama tozları üretilmiştir. Üretilen kaplama tozlarına toz boyut dağılımı, toz akış hızı, faz ve mikroyapı analizleri gerçekleştirilmiş ve CAS1 ve CAS2 kodlu olanları AISI 304 paslanmaz çelikleri üzerine atmosferik plazma sprey yöntemiyle kaplanmıştır. Elde edilen kaplamalara mikrosertlik testi, faz ve mikroyapı analizleri uygulanmıştır. Gerçekleştirilen incelemeler sonrasında kaplamaların yüksek porozite içermesi ve plazma sprey parametrelerinin tarafımızca optimize edilememesinden ötürü çalışmanın seyri, kaplama tozu üretimi prosesinde ortaya çıkan elek altı tozların (<45 µm) tek eksenli bir pres yardımıyla şekillendirilerek CAS peletlerin üretilmesi yönünde değiştirilmiştir. Üretilen CAS kodlu peletler DTA analizleri ile belirlenen sıcaklıklarda (1000-1200°C) 1-5 saat süreyle sinterlenerek CAS cam-seramikleri üretilmiştir. CAS kodlu camlara ayrıca 3 farklı ısıtma hızında DTA analizleri gerçekleştirilerek kristallenme kinetiği çalışmaları yapılmıştır. Üretilen cam-seramiklerin, faz ve mikroyapı analizlerinin yanı sıra yoğunluk, mikrosertlik ve aşınma testleri gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen deneysel çalışmaların sonuçları şu şekilde özetlenebilir.

1. XRD analizleri üretilen CAS esaslı kaplama tozlarının tamamının amorf (camsı) yapıda olduğunu göstermektedir.
2. SEM görüntülerinde; atmosferik plazma sprey kaplama prosesinde kullanılan

CAS1 ve CAS2 kodlu kaplama tozlarının, karmaşık şekilli, keskin köşeli ve irili ufaklı partiküllerden oluştuğu görülmektedir. Bu haliyle karakteristik mekanik öğütmeye tabi tutulmuş malzemelerin morfolojisini sergilemektedir.

3. +45-125 μm toz boyut aralığına elenen CAS kodlu termal spreycaplama tozlarından CAS1 için toz akış hızı 0,585 g/s olarak bulunurken, CAS2 kodlu kaplama tozu için bu değer 0,590 g/s olarak hesaplanmıştır.
4. Gerçekleştirilen toz boyut dağılımı analizlerinde, kaplama tozlarından CAS1 kodlu kaplama tozu için 64,13-109,9 μm toz boyut aralığı, CAS2 kodlu kaplama tozu için ise 65,08-111,0 μm toz boyut aralığı kaplama tozu hacminin yaklaşık %50'sini kaplamaktadır.
5. Kaplama tabakasından gerçekleştirilen XRD analizlerinde, kaplamaların genel olarak amorf yapıda olduğu, bununla birlikte bazı kristalin piklerin oluşmaya başladığı tespit edilmiştir.
6. Kaplama tabakasının mikroyapı analizlerinde, CAS2 kodlu kaplamasının CAS1 kodlu kaplamaya kıyasla daha poroziteli olduğu ve porozitelerin her iki kaplamada da yüksek miktarda mevcut olduğu gözlemlenmiştir. Kaplama tabakası kalınlıkları CAS1 ve CAS2 kodlu kaplamalar için sırasıyla yaklaşık 600 μm ve 590 μm olarak ölçülmüştür.
7. CAS esaslı kaplamalardan CAS1 için mikrosertlik değeri 420,4 $\text{HV}_{0.05}$ olarak ölçülürken, CAS2 kodlu kaplama için ölçülen değer 405 $\text{HV}_{0.05}$ ' dir.
8. CAS esaslı kaplamaların aşınma testi, yüksek sürtünme katsayısı ve malzeme deformasyonu nedeniyle tamamlanamamıştır.
9. 10°C/dk ısıtma hızında gerçekleştirilen DTA analizlerinde CAS1 kodlu camın camsı geçiş sıcaklığının (T_g) 747°C ve kristallenme sıcaklığının (T_p) ise 1054°C olduğu tespit edilmiştir. CAS2 kodlu cam için camsı geçiş sıcaklığı ve kristallenme sıcaklığı değerleri sırasıyla 754°C ve 1065°C olarak ölçülmüştür. CAS3 kodlu bileşim için 726°C'de tespit edilen endotermik pik camsı geçiş sıcaklığını, 1042°C'de görülen ekzotermik pik ise bu numune için kristalizasyon sıcaklığını göstermektedir. CAS4 kodlu cam bileşimi için ise camsı geçiş sıcaklığı 728°C, kristallenme pik sıcaklığı ise 1048°C olarak bulunmuştur. Belirlenen sıcaklıklar yardımıyla cam-seramik dönüşümü için gerekli sinterleme sıcaklıkları 1000-1200°C olarak belirlenmiştir. Sinterleme

süresinin kristallenmeye olan etkisin görülebilmesi amacıyla belirlenen her bir sıcaklıkta 1-5 saat süreyle sinterlemeler gerçekleştirilmiştir.

10. Viskoz akış ve kristallenme aktivasyon enerjileri CAS kodlu camlardan CAS1 için sırasıyla 346,03 kJ/mol ve 436,41 kJ/mol, CAS2 için 307,80 kJ/mol ve 416,79 kJ/mol, CAS3 için 329,758 kJ/mol ve 428,91 kJ/mol, CAS4 için 300,401 kJ/mol, 395,69 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.
11. Üretilen CAS esaslı cam-seramiklerin, XRD analizleri sonucunda anortit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), wollastonit (CaSiO_3) ve pseudowollastonit (CaSiO_3) fazlarından oluştuğu tespit edilmiştir. 1000-1150°C arasında gerçekleştirilen sinterlemelerde CAS esaslı cam-seramiklerin tamamında baskın olarak anortit ve wollastonit fazları tespit edilirken, sıcaklığın 1200°C'lere çıkartılmasıyla wollastonit piklerinin kaybolduğu ve yapıda anortit ve pseudowollastonit piklerinin mevcut olduğu gözlemlenmiştir.
12. Üretilen CAS-esaslı cam-seramiklerin 1000-1150°C'deki mikroyapılarında, iğnemsî yapıda wollastonit kristalleri, çubuksu ve yuvarlak şekilde ise anortit kristalleri oluşmuştur. 1200°C'de sinterlenen CAS numunelerinin SEM görüntülerinde rastlanan parçalanmış formdaki kristallerin ise pseudowollastonit fazına ait olduğu düşünülmektedir.
13. CAS kodlu cam-seramiklerin yoğunluk testlerinde, CAS1 için 2,63-2,25 g/cm³, CAS2 için 2,63-2,29 g/cm³, CAS3 için 2,61-2,20 g/cm³ ve CAS4 için 2,59-2,23 g/cm³ arasında değişen yoğunluk değerleri tespit edilmiştir.
14. CAS kodlu cam-seramiklerden CAS1 için ölçülen sertlik değerleri 827- 1034 HV_{0.05}, CAS2 için 846-1105 HV_{0.05}, CAS3 için 790-965 HV_{0.05} ve CAS4 için 800-972 HV_{0.05} aralığında değişim göstermektedir. CAS kodlu bileşimler içerisinde 1000°C'de 3 saat süreyle sinterlenen CAS2 kodlu cam-seramik numune 1105 HV_{0.05} ile en yüksek sertlik değerini göstermiştir.
15. Aşınma testleri sonucunda CAS kodlu cam-seramiklerin ortalama sürtünme katsayısı değerlerinin kayma hızına bağlı olarak 0,155-1,018 aralığında değişim gösterdiği tespit edilmiştir. 10 cm/s kayma hızında tespit edilen en düşük spesifik aşınma hızı $1,509 \times 10^{-7}$ mm³/Nm'lik değer ile 1050°C'de 1 saat sinterlenen CAS1 kodlu bileşime ait iken, bu kayma hızındaki en yüksek spesifik aşınma hızı değeri $4,892 \times 10^{-7}$ mm³/Nm'lik değer ile 1000°C'de 3

saat süreyle sinterlenen CAS1 numunesine aittir. 15 cm/s kayma hızında ise en düşük spesifik aşınma hızı değeri $2,062 \times 10^{-7}$ mm³/Nm ile 1050°C'de 1 saat sinterlenen CAS2 kodlu numune için elde edilirken, en yüksek spesifik aşınma hızı değeri $4,081 \times 10^{-7}$ mm³/Nm ile 1050°C'de 3 saat sinterlenen CAS2 kodlu numune için tespit edilmiştir. Genel olarak spesifik aşınma hızı değerlerinin 10^{-7} mm³/Nm mertebelerinde olduğu belirlenmiştir. SEM görüntüleri aracılığı ile CAS esaslı cam-seramikler için temel aşınma mekanizmasının abrasif aşınma olduğu ve ayrıca bazı bölgesel delaminasyon aşınmalarının mevcut olduğu ayrıca tespit edilmiştir.

7.2. Öneriler

1. Plazma sprej kaplama işleminde daha dar toz boyut dağılımına sahip CAS tozları kullanılarak plazma sprej parametrelerinin optimizasyonu kolaylaştırılabilir.
2. Üretilen CAS esaslı kaplamaların inert atmosferde ısıt işlemleri gerçekleştirilerek kaplama özelliklerinin iyileştirilmesi sağlanabilir.
3. Plazma sprej kaplama parametrelerinin optimizasyonu ile daha düşük porozite yüzdesine sahip yoğun kaplamaların üretilmesi değerlendirilebilir.
4. Kaplama tozlarının ve sonrasında sinter cam-seramiklerin üretiminde atık ve doğal hammaddeler yerine saf malzemelerin kullanımının kaplama ve cam-seramiklerin özelliklerine etkisi incelenebilir.
5. Mevcut çalışmada tek kademeli ısıt işlem ile gerçekleştirilen cam-seramik üretimi yerine iki kademeli ısıt işlem ile cam-seramik üretimi değerlendirilerek daha düşük poroziteli cam-seramiklerin elde edilmesi sağlanabilir.
6. Hazırlanan CAS-esaslı bileşimlere haricen çekirdeklendirici ilave edilerek, çekirdekleyici katkısının cam-seramiklerin özelliklerine olan etkisi araştırılabilir.
7. Üretilen cam-seramiklerin kırılma tokluğu, korozyon ve radyasyon testleri gerçekleştirilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Tucker, R.C., Thermal Spray Coatings, ASM Handbook, 5: Surface Engineering, 497-509, 1994.
- [2] Özel, S., Yüzey kaplama işlemlerinde kullanılan ısı püskürtme yöntemleri, BEU Journal of Science, 2(1), 88-97, 2013.
- [3] http://www.asminternational.org/content/TSS/pics/Addendum_Thermal%20Spray%20Methods.pdf, Erişim Tarihi: 02.10.2016.
- [4] Bayrak, G. Yerli Bazaltlardan Üretilen Cam-Seramik Esaslı Tozların Plazma Sprey Kaplamalarda Kullanılabilirliğinin Araştırılması, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi, 2009.
- [5] Bolelli, G., Lusvardi, L., Manfredini, T., Siligardi, C., Devitrification behaviour of plasma-sprayed glass coatings, Journal of the European Ceramic Society, 27(2-3), 623–628, 2007.
- [6] Bolelli, G., Cannillo, V., Lusvardi, L., Manfredini, T., Siligardi, C., Bartoli, C., Loreto, A., Valente, T., Plasma-sprayed glass-ceramic coatings on ceramic tiles: microstructure, chemical resistance and mechanical properties, Journal of the European Ceramic Society, 25(11), 1835–1853, 2005.
- [7] Marghussian, V., Nano-Glass Ceramics Processing, Properties and Applications, İçinde: Other Applications of Nano-Glass Ceramics, First Edition, Elsevier, 243-260, 2015.
- [8] Rawlings, R. D., Wu, J.P., Boccaccini, Glass-ceramics: Their production from wastes, Journal of Material Science, 41(3), 733-761, 2006.
- [9] Pinckney L.R., Beall, G.H., Microstructural Evolution in Some Silicate Glass–Ceramics: A Review, Journals of American Ceramic Society, 91(3), 773-779, 2008.
- [10] Banerjee, S., Tyagi, A.K., Functional Materials Preparation, Processing and Applications, İçinde: Glass and Glass-ceramics, Elsevier, 348-356, 2011.
- [11] Günay, V., Yılmaz, Ş., Cam-Seramikler Bilim ve Teknolojisi, Tübitak MAM, Gebze, 2010.

- [12] Höland, W., Beall, G.H., Glass-Ceramic Technology, Second Edition, Wiley, 2012.
- [13] Zanotto, E.D., A Bright Future for Glass-Ceramics, American Ceramic Society Bulletin, 89(8), 19-27, 2010.
- [14] 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.
- [15] Henderson, G.,S., Neuville D., R., Cormier, L., An O K-edge XANES study of glasses and crystals in the CaO–Al₂O₃–SiO₂ (CAS) system, Chemical Geology 259, 54–62, 2009.
- [16] Turhan, Ş., , Yücel, H., Gündüz, L., Şahin, Ş., Vural, M., Parmaksız, A., Demircioğlu, B., Natural radioactivity measurement in pumice samples used raw materials in Turkey, Applied Radiation and Isotopes, 65(3), 350–354, 2007.
- [17] Poyraz, H.B., Erginel, N., Ay, N., The use of pumice (pumicite) in transparent roof tile glaze composition, Journal of the European Ceramic Society, 26, 4–5,741–746, 2006.
- [18] Ersoy, B., Saruşık, A., Dikmen, S., Saruşık, G., Characterization of acidic pumice and determination of its electrokinetic properties in water, Powder Technology, 197, 1–2, 129–135, 2010.
- [19] Gündüz, L., Rota, A., Hüseyin, A., Türkiye ve Dünyadaki Pomza Oluşumlarının Malzeme Karakteristiği Analizi, 4.Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 118, 175-188, 2001.
- [20] Özkan, Ş. G., Tuncer, G., Pomza Madenciliğine Genel Bir Bakış, 4.Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 118, 200-207, 2001.
- [21] Gülen, J., Zorbay, F., Arslan, S., Zeolitler ve Kullanım Alanları, Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi, 2(1), 63-68, 2012.
- [22] Verma, N., Kumar, V., Bansal, M.C., Utilization of Eggshell Waste in Cellulase Production by Neurospora crassa under Wheat Bran-Based Solid State Fermentation, Polish Journal of Environmental Studies, 21, 2, 491-497, 2012.
- [23] Cornejo, I., A., Ramalingam, S., Fish, J.S., Reimanis, I.E., Hidden treasures: Turning foodwaste into glass, American Ceramic Society Bulletin, 93, 6, 24-27, 2014.

- [24] 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.
- [25] Demir, İ., Başpınar, M.S., Mermer Tozu Artıklarının Hafif Yapı Blokları Üretiminde Kullanılması, Türkiye IV. Mermer Sempozyumu (MERSEM'2003), 213-220, 2001.
- [26] Erol, M., Küçükbayrak, S., Meriçboyu, A., E., Production of glass-ceramics obtained from industrial wastes by means of controlled nucleation and crystallization, Chemical Engineering Journal, 132,1-3, 335–343, 2007.
- [27] Kocabağ, D., Cam Kimyası, Özellikleri, Uygulaması, Birsen Yayınevi, İstanbul, 1-21, 2002.
- [28] Rasmussen, S.C.S, How Glass Changed the World. İçinde: Origins of Glass: Myth and Known History, 11-19, 2012.
- [29] Küçükerman, Ö., Cam Sanatı ve Geleneksel Türk Camcılığında Örnekler, Türkiye İş Bankası Kültür Yayınları, Ankara, 1985.
- [30] <http://geology.com/rocks/obsidian.shtml>., Erişim Tarihi: 10.08.2016.
- [31] <https://tr.pinterest.com/judithcameron/ancient-glass/>., Erişim Tarihi: 07.10.2016.
- [32] <http://www.toledomuseum.org/kiosk/ancient-asian-european-glass/european-glass/pivotal-moments-in-european-glass/venetian-cristallo-glass-dominates-european-luxury-market/>., Erişim Tarihi: 07.10.2016.
- [33] <http://www.anadoluselcuklumimarisi.com/selcuklular/selcuklu-el-sanati/cam-sanati>., Erişim Tarihi: 10.08.2016.
- [34] <http://www.kulturvarliklari.gov.tr/TR,43420/cam-sanati.html>., Erişim Tarihi: 07.06.2016.
- [35] <http://www.sisecam.com.tr/tr/hakkimizda/tarihce>., Erişim Tarihi: 10.08.2016.
- [36] Shelby, J.E., Introduction to Glass Science and Technology. İçinde: Principles of Glass Formation, 7-11, Royal Society of Chemistry, 2. baskı, 2005.
- [37] Harper, C.A., Handbook of Ceramics, Glasses, and Diamonds, McGraw-Hill, First Edition, 2001.
- [38] <http://www.corningware.com/specials/>., Erişim Tarihi: 17.08.2016.

- [39] Sen, A., Chakravorty, D., Sol-Gel Route to Inorganic Material Synthesis, Indian National Science Academy, 52, A, 1, 159-175, 1986.
- [40] <http://www.sandia.gov/mst/pdf/Sol-GelGlasses.pdf>, Erişim Tarihi: 20.08.2016.
- [41] Yılmaz, ř., Günay, V., Cam-Seramik Malzemeler, Metalurji Mühendisleri Odası Dergisi, 121, 23, 12-18, 1999.
- [42] Barsoum, M., Barsoum, W. M., Fundamentals of Ceramics, CRC Press, 265-300, 2002.
- [43] Lewis, M.,H., Glasses and Glass-Ceramics. İçinde: MAS NMR: a new spectroscopic technique for structure determination in glasses and ceramics, Chapman and Hall, 12-22, 1989.
- [44] Shamsudin Z., Hodzic A., Soutis C., Hand, R., J., Hayes, S., A., Bond, I., P., Characterisation of thermo-mechanical properties of MgO–Al₂O₃–SiO₂ glass ceramic with different heat treatment temperatures, Journal of Material Science, 46, 5822-5829, 2011.
- [45] Xiao, Z., Zhou, J., Wang, Y., Microstructure and crystallization of MAS glass-ceramics containing alkali oxides, Advanced Materials Research, 177, 437-440, 2010.
- [46] Üzümlü, İ., G., Yüksek Fırın Cüruflarından Renkli Cam, Cam- Seramik Üretimi ve Aşınma Özelliklerinin Araştırılması, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2002.
- [47] Yaowakulpattana, P., Kondo, S.,Kadono, K., Wakasugi, T., Effect of B₂O₃ on crystallization behavior of ZnO–Al₂O₃–SiO₂ glasses, Journal of the Ceramic Society of Japan 123, 96-99, 2015.
- [48] Tkalcec, E., Kurajica, S., Ivankovic, H., Crystallization behavior and microstructure of powdered and bulk ZnO–Al₂O₃–SiO₂ glass-ceramics, Journal of Non-Crystalline Solids 351, 149-157, 2005.
- [49] Yaowakulpattana, P., Wakasugi, T., Kondo, S.,Kadono, K., Effect of Alkaline and Alkaline-Earth Metal Oxides Addition on the Glass Formation and Crystallization of ZnO–Al₂O₃–SiO₂ Glasses, Engineering Journal, 19, 3, 21-33, 2015.
- [50] McMillan, P.W. Glass-ceramics, Second Edition, Academic Press, New York, 1979.

- [51] Liu, W., Luo, Z., Hu, X., Lu, A., Effect of MgO addition on crystallization and properties of $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$ glass-ceramics seals for copper, *Thermochimica Acta*, 584, 45-50, 2014.
- [52] Goswami, M., Sengupta, P., Sharma, K., Kumar R., Shrikhande, V.K., Ferreira, J.M.F., Kothiyal, G.P., Crystallization behaviour of $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$ glass-ceramics system, *Ceramics International*, 33, 863-867, 2007.
- [53] Karcı, A., LS2 ($\text{Li}_2\text{O}.2\text{SiO}_2$) - LZS ($\text{Li}_2\text{O.ZnO.SiO}_2$) Cam-Seramiklerinin Kontrollü Kristalizasyon Davranışları ve Mikroyapılarına P_2O_5 İlavesinin Etkisi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2012.
- [54] Da Silva, M. J., Bartolomé, J. F., De Aza, A. H., Mello-Castanho, S., Glass ceramic sealants belonging to BAS ($\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$) ternary system modified with B_2O_3 addition: A different approach to access the SOFC seal issue, *Journal of the European Ceramic Society* 36, 631-644, 2016.
- [55] Bandyopadhyay, A., Aswath, P.B., A phase transformation study in the $\text{BaO.Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$ (BAS)- Si_3N_4 system, *Journal Materials Research*, 10, 12, 3143-3148, 1995.
- [56] Fua, Y.P., Chang, C.C., Lin, C.H., Chin, T.S., Solid-state synthesis of ceramics in the $\text{BaO}-\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system, *Ceramics International*, 30, 41-45, 2004.
- [57] Ye, F., Chen S., Iwasa, M., Synthesis and properties of barium aluminosilicate glass-ceramic composites reinforced with in situ grown Si_3N_4 whiskers, *Scripta Materialia*, 48, 1433-1438, 2003.
- [58] Çetin, S. Deli Halil (Osmaniye) Bazaltik Pomzalarının Cam Seramik Yapımında Kullanım Olanakları ve Karakterizasyonu. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 2012.
- [59] NIIR Board of Consultants and Engineers, *The Complete Book on Glass and Ceramics Technology*, Asia Pacific Business Press Inc., 2005.
- [60] <http://www.cmog.org/article/discovery-waiting-happen-glass-ceramics.>, Erişim Tarihi: 15.08.2016
- [61] <http://www.schott.com/english/news/press.html?NID=com2022.>, Erişim Tarihi: 15.08.2016
- [62] Beall, G.,H., Refractory Glass-Ceramics Based on Alkaline-Earth Aluminosilicates, *Journal of the European Ceramic Society*, 29, 1211-1219, 2009.

- [63] <http://glassfab.com/wp-content/uploads/2015/08/Corning-Macor.pdf>, Erişim Tarihi: 17.08.2016
- [64] Berezhnoi, A.,I., Glass-Ceramics and Photo-Sitalls, Plenum Press, New York-London, 1970.
- [65] El-Meliegy, E., Noort, R., V., Glasses and Glass Ceramics for Medical Applications, Springer, 2012.
- [66] Kulan, M., Ulukapı, I., Diş Hekimliğinde Biyoaktif Camlar, İstanbul Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi Dergisi, Cilt 45, Sayı 1, 65-70, 2011.
- [67] Timuçin, M., Korkusuz, F., Öztürk, A., Korkusuz, P., Durucan, C., Koç, N., Park, J., Vakıfahmetoğlu, Ç., Tan, C., Apatit - wollastonit biyoaktif seramiklerin üretimi ve karakterizasyonu, TÜBİTAK MAG Proje 104M400, 2008: 1-69, Proje Yer Numarası: 2008-471.
- [68] Carter, C.,B., Norton, M.,G., Ceramic Materials: Science and Engineering, Second Edition, Springer, 2013.
- [69] T. Berthier, V.M. Fokin and E.D. Zanotto, New Large-Grain, Highly Crystalline, Transparent Glass-Ceramics, Journal of Non-Crystalline Solids, 354, 1721– 30, 2008.
- [70] Glass and glass–ceramic coatings, versatile materials for industrial and engineering applications, Bull. Mater. Sci., 24, 1, 69–77, 2001.
- [71] 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, Thermochemica Acta, 488, 60-65, 2009.
- [72] Wang, S., Zhang, C., Chen, J., Utilization of Coal Fly Ash for the Production of Glass-ceramics With Unique Performances: A Brief Review, J. Mater. Sci. Technol., 30(12), 1208-1212, 2014.
- [73] Zhao, J., C., Methods for Phase Diagram Determination, İçinde: The determination of phase diagrams of slag systems, First Edition, Elsevier, 442-452, 2007.
- [74] Raupp-Pereira, F., Hotza, D., Segadaes, A., M., Labrincha, J.,A., Ceramic formulations prepared with industrial wastes and natural sub-products, Ceramics International 32, 173–179, 2006.
- [75] Cheng, T., W., Chen, Y., S., On formation of CaO–Al₂O₃–SiO₂ glass–ceramics by vitrification of incinerator fly ash, Chemosphere 51, 817–824, 2003.

- [76] Kaya, G., Turan, S., Yüksek fırın cürufunun seramik sektöründe katma değeri yüksek ürünlerin eldesinde değerlendirilmesi, Mühendislik ve Makina Dergisi, Cilt 45, Sayı 536, 48-60, 2004.
- [77] He, F., Fang, Y., Xie, J., Xie, J., Fabrication and characterization of glass-ceramics materials developed from steel slag waste, Materials and Design 42, 198-203, 2012.
- [78] Leroy, C., Ferro, M., C., Monteiro, R., C., C., Fernandes, M., H., V., Production of glass-ceramics from coal ashes, Journal of the European Ceramic Society 21, 195-202, 2001.
- [79] <http://www.advanced-coating.com/english/spraying-detonation.htm>., Erişim Tarihi: 04.10.2016
- [80] Karaoğlanlı, A.,C., Türk, A., A general overview to thermal spray coating processes: Plasma Spray Coatings, ISITES, 494-498, 2015.
- [81] Vardelle, A., Moreau, C., Themelis, N., J., Chazelas, C. A perspective on plasma spray technology, Plasma Chemistry Plasma Process, 35, 491-509, 2015.
- [82] Tozkoparan, D., Plazma Sprey Kaplama Kalitesine Etki Eden Faktörlerin Taguchi Yöntemiyle Optmizasyonu, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2010.
- [83] <http://www.twi-global.com/technical-knowledge/faqs/process-faqs/faq-what-are-the-advantages-of-plasma-spraying/>., Erişim Tarihi: 08.10.2016.
- [84] Davis, J., R., Handbook of Thermal Spray Technology, ASM International, 2004.
- [85] <http://www.samtc.com/technology56.html>., Erişim Tarihi: 07.10.2016.
- [86] Aydınli, N., Plazma Sprey Kaplamada Olivinin Değerlendirilmesi ve Kaplama Özelliklerinin İncelenmesi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2008.
- [87] Yazıcı, T., Plazma Sprey Yöntemiyle Üretilmiş Biyocam Kaplamaların Karakterizasyonu, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2003.
- [88] Karabaş, M., Bal, E., Kılıç, A., Taptık, İ., Y., Effect of Air Plasma Spray Parameters on the Properties of YSZ and CYSZ Thermal Barrier Coatings, Journal of The Australian Ceramic Society, 52(2), 175-182, 2016.

- [89] Morsi, M., S., Abd El Gwad, S., A., Shoeib, M., A., Ahmed, K., F., Effect of Air Plasma Sprays Parameters on Coating Performance in Zirconia-Based Thermal Barrier Coatings, *International Journal of Electrochemical Science*, 7, 2811-2831, 2012.
- [90] Suleiman, M., J., Mohamad, S., M., Abdullah, A., N., Effect of Plasma Spraying Parameters on the Microstructure and Strength of TiO₂ Coatings, *International Journal of Mining, Metallurgy & Mechanical Engineering (IJMMME)*, 3, 4, 193-197, 2015.
- [91] Mauer, G., Vaßen, R., Plasma Spray-PVD: Plasma Characteristics and Impact on Coating Properties, *Journal of Physics Conference Series*, 406, 1-12, 2012.
- [92] Smart, R., F., Catherall, J., A., Plasma Spraying, M&B Technical Library, TL/ME/3, Mills&Boon Limited, 1972.
- [93] [https://www.oerlikon.com/metco/en/products-services/coating-materials/coating-materials-thermal-spray/mcraly-alloys/.](https://www.oerlikon.com/metco/en/products-services/coating-materials/coating-materials-thermal-spray/mcraly-alloys/), Erişim Tarihi: 25.12.2016.
- [94] Seville, J., Wu, C, An Engineer's Guide to Particles and Powders: Fundamentals and Computational Approaches, Butterworth-Heinemann, 1. Edition, 2016.
- [95] Prof. Dr. Şerafettin Eroğlu, İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Toz Metalurjisi Ders Notları.
- [96] [http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html.](http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html), Erişim Tarihi: 25.12.2016.
- [97] [https://global.britannica.com/technology/scanning-electron-microscope.](https://global.britannica.com/technology/scanning-electron-microscope), Erişim Tarihi: 27.12.2016.
- [98] Vold, M., J., Differential Thermal Analysis, *Analytical Chemistry*, 21, 6, 683-688, 1949.
- [99] Klancnik, G., Medved, J., Mrvar, P., Differential thermal analysis (DTA) and differential scanning calorimetry (DSC) as a method of material investigation, *Materials and Geoenvironment*, 57, 1, 127-142, 2010.
- [100] Başaran, C., Canikoğlu, N., Toplan, H., Ö., Toplan, N., The crystallization kinetics of the MgO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ glass ceramics systems produced from industrial waste, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 125(2), 695-701, 2016.
- [101] Ercenk, E., The crystallization kinetics of the CaO-SiO₂-P₂O₅-MgO-Al₂O₃ base glass system, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 387, 101-106, 2014.

- [102] Wang, H., Liao, Q., Wang, F., Zhu, H., Crystallization kinetics and structure features of iron sodium phosphate glasses containing ZrO₂, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 453, 125–130, 2016.
- [103] Engin, T., Çeşitli TeO₂-Nb₂O₅ Camlarının Termal Optik ve Mikroyapısal Özellikleri, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2008.
- [104] <https://www.astm.org/Standards/C693.htm>., Erişim Tarihi: 07.02.2017.
- [105] http://www.metkon.com/en/application_hardness-testing_14.html., Erişim Tarihi: 09.11.2016.
- [106] http://www.indentec.com/downloads/info_vickers_test.pdf., Erişim Tarihi: 09.11.2016
- [107] http://www.mtf.stuba.sk/docs/internetovy_casopis/2009/1/kovarikova.pdf., Erişim Tarihi: 07.02.2017.
- [108] Bhushan, B., *Modern Tribology Handbook*. İçinde: Kato, K., Adachi, K., *Wear Mechanisms*, 273-300, CRC Press, 2000.
- [109] Oğuz, B., *Aşınma Sorunları ve Dolgu Kaynakları*, Oerlikon Yayınları, İstanbul, 1993.
- [110] Sarı, N., Y., Kaluç, E., *Endüstride Aşınma Problemleri*, *Makine ve Metal Teknolojisi*, 50, 64-68 1996.
- [111] <http://www.makinatek.com.tr/arsiv/yazi/yuzey-yorulmasyna-kary-onlemler>., Erişim Tarihi: 07.02.2017.
- [112] http://www1.mmo.org.tr/resimler/dosya_ekler/e9668b2abcce201_ek.pdf., Erişim Tarihi: 12.02.2017.
- [113] Uysal, M., Akbulut, H., Tokur, M., Algül, H., Çetinkaya, T., Structural and sliding wear properties of Ag/Graphene/WC hybrid nanocomposites produced by electroless co-deposition, *Journal of Alloys and Compounds*, 654, 185-195, 2016.
- [114] Buchner, S., Mikowski, A., Lepienski, C.M., Ferreira, E.B., Zanutto, E.D., Torres, R.D., Soares, P., Mechanical and tribological properties of a sintered glass-ceramic compared to granite and porcelainized stoneware, 271, 875-880, 2011.
- [115] Toplan, N., *Plazma Püskürtme Kaplama Tekniği ile Seramik Esaslı Şekilli Parça (Zirkonya Esaslı Tüp) Üretimi*, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora tezi, 2001.

- [116] Sönmez, G., Termal bariyer kaplamalarda kullanılan stronsiyum-zirkonat tozunun üretimi, plazma sprey tekniği ile kaplanması ve karakterizasyonu, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2016.
- [117] Ercenk, E., Yılmaz, Ş., Crystallization kinetics of mica glass-ceramic in the $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-F}_2$ system, *Journal of Ceramic Processing Research*, 16, 1, 169-175, 2015.
- [118] Yang, Z., Lin, Q., Lu, S., He, Y., Liao, G., Ke, Y., Effect of CaO/SiO_2 ratio on the preparation and crystallization of glass-ceramics from copper slag, *Ceramics International*, 40, 7297-7305, 2014.
- [119] Das, S., K., Mukherjee, D., P., Effects of nano silica on synthesis and properties of glass-ceramics in $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-CaF}_2$ glass system: A comparison, *Journal of Non-crystalline Solids*, 368, 98-104, 2013.
- [120] Das, S., K., Mukherjee, D., P., $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ glass-ceramics: Effects of CaF_2 on crystallization, microstructure and properties, *Ceramics International*, 39, 571-578, 2013.
- [121] Banijamali, S., Preparation of glass-ceramic glazes for fast firing applications by CaF_2 substitution with B_2O_3 in the $\text{CaO-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system, *Ceramics International*, 39, 8815-8822, 2013.
- [122] Kim, J., Hwang, S., Sung, W., Kim, H., Thermal and dielectric properties of glass-ceramics sintered based on diopside and anorthite composition, *Journal of Electroceramics*, 23, 209-213, 2009.
- [123] Kang, M., Kang, S., Influence of Al_2O_3 additions on the crystallization mechanism and properties of diopside/anorthite hybrid glass-ceramics for LED packaging materials, *Journal of Crystal Growth*, 326, 124-127, 2011.
- [124] Loiseau, P., Caurant, D., Glass-ceramic nuclear waste forms obtained by crystallization of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ glasses containing lanthanides (Ce, Nd, Eu, Gd, Yb) and actinides (Th): Study of the crystallization from the surface, *Journal of Nuclear Materials*, 402 38-54, 2010.
- [125] Kehagias, T., Kavouras, P., Tsilika, I., Kaimakamis, G., Chrissafis, K., Kokkou, S., Papadopoulos, D., Karakostas, T., Glass-ceramic materials from electric arc furnace dust, *Journal of Hazardous Materials*, A139, 424-429, 2007.
- [126] Zhang, W., Liu, H., A low cost route for fabrication of wollastonite glass-ceramics directly using soda-lime waste glass by reactive crystallization-sintering, *Ceramics International*, 39, 1943-1949, 2013.

- [127] Park, J., You, S.H., Shin, D.W., Öztürk, A., Tribological behavior of alumina-added apatite-wollastonite glass-ceramics in simulated body fluid, *Materials Chemistry and Physics*, 124, 113-119, 2010.
- [128] Sola, D., Conde, A., García, I., Escosa, E.G., Damborenea, J.J., Peña, J.I., Microstructural and Wear Behavior Characterization of Porous Layers Produced by Pulsed Laser Irradiation in Glass-Ceramics Substrates, *Materials*, 6, 3963-3977, 2013.
- [129] Park, J., Öztürk, A., Tribological properties of MgO–CaO–SiO₂–P₂O₅–F-based glass-ceramic for dental applications, *Materials Letters*, 61, 8–9, 1916–1921, 2007.
- [130] Sinha, A., Farhat, Z., A Study of Porosity Effect on Tribological Behavior of Cast Al A380M and Sintered Al 6061 Alloys, *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, 5, 1-16, 2015.
- [131] Santos, R.L.P., Buciumeanu, M., Silva, F.S., Souza, J.C.M., Nascimento, R.M., Motta, F.V., Carvalho, O., Henriques, B., Tribological behaviour of glass-ceramics reinforced by Yttria Stabilized Zirconia, *Tribology International*, 102, 361–370, 2016.

ÖZGEÇMİŞ

Bahadır Aydın, 12.01.1991 yılında Sinop'ta doğdu. İlköğretimini İstanbul Kocamustafapaşa İlköğretim Okulu'nda, ortaöğretimini ise Pertevniyal Anadolu Lisesi'nde 2008 yılında tamamlamıştır. 2008 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nü 2013 yılında bitirmiştir. 2014 yılında Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başlamıştır. Halen Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans yapmaktadır.