

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

**CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (CMAS) CAM SERAMİK SİSTEMİNİN  
MİKROYAPISAL VE RADYOAKTİF KALKANLAMA ÖZELİKLERİNE  
B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaO, PbO ve SrO KATKILARININ ETKİSİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Utku Kıvanç KURTKAPMAZ**

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME  
MÜHENDİSLİĞİ**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Nil TOPLAN**

**Haziran 2018**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (CMAS) CAM SERAMİK SİSTEMİNİN  
MİKROYAPISAL VE RADYOAKTİF KALKANLAMA ÖZELLİKLERİNE  
B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaO, PbO ve SrO KATKILARININ ETKİSİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Utku Kıvanç KURTAPMAZ

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME  
MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 20.06.2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği /oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

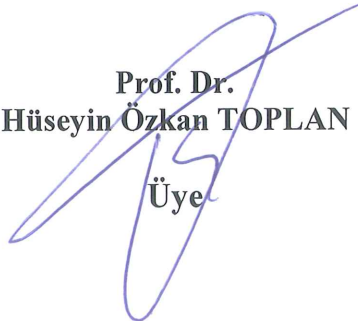
Prof. Dr.  
Nil TOPLAN

Jüri Başkanı



Prof. Dr.  
Hüseyin Özkan TOPLAN

Üye



Prof. Dr.  
Onuralp YÜCEL

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.

Utku Kıvanç KURTKAPMAZ

20.06.2018

## TEŞEKKÜR

Başta bu ülkenin kurucu önderi bu imkanlara sahip olmamızı sağlayan büyük insan Ulu Önder Gazi Mustafa Kemal ATATÜRK olmak üzere, 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 çalışmanın tüm aşamalarında zamanını bana ayırarak yardımlarını esirgemeyen değerli danışman hocam sayın Prof. Dr. Nil TOPLAN'a teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca, bilgi ve önerilerini benimle paylaşarak destek olan Prof. Dr. Hüseyin Özkan TOPLAN hocama 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. CMAS kodlu cam seramik plakaların radyasyon kalkanlama özelliklerinin (Radyoizotop Laboratuvarı) tespiti için İTÜ Enerji Enstitüsünden Prof. Dr. Beril Tuğrul ve Dr. Bülent Büyük'e desteklerinden dolayı çok teşekkür ederim. Çalışmalarına verdiği katkı ve yardımlardan dolayı Yüksek Metalurji ve Malzeme Mühendisi Zafer Yavuz MERKİT ve Bahadır AYDIN'a Metalurji ve Malzeme Mühendisliği öğrencisi Sedanur AYTAN'a, ayrıca, hiçbir zaman maddi ve manevi desteğini esirgemeyen annem Fatma, babam İsmail ve kardeşim Uğur Güvenç KURTKAPMAZ'a sonsuz teşekkür ederim.

Ayrıca bu çalışmanın maddi açıdan desteklenmesine olanak sağlayan Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyon Başkanlığına (Proje No: 2017-50-01-052) teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xi
TABLolar LİSTESİ.....	xix
ÖZET.....	xxii
SUMMARY.....	xxiii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
CAM.....	3
2.1. Camın Tanımı Ve Tarihçesi.....	3
2.2. Camı Oluşturan Oksitler ve Özellikleri.....	5
2.2.1. Cam iskeletini (ağ, şebeke) oluşturan oksitler.....	5
2.2.2. Cam oluşumunu kolaylaştıran oksitler.....	6
2.2.3. Araçlar.....	6
2.3. Cam Oluşum Kriterleri.....	7
2.3.1. Yapısal cam oluşum teorileri.....	7
2.3.1.1. Zachariasen teorisi.....	7
2.3.1.2. Goldschmidt teorisi.....	8
2.3.1.3. Sun teorisi.....	8
2.3.1.4. Stanworth teorisi.....	9
2.3.1.5. Rawson teorisi.....	9
2.3.1.6. Smekal teorisi.....	10

2.3.2. Cam oluşumunun kinetik teorileri.....	10
<b>BÖLÜM 3.</b>	
<b>CAM-SERAMİKLER.....</b>	<b>12</b>
3.1. Cam-Seramiklerin Tanımı.....	12
3.2. Cam-Seramiklerin Gelişimi.....	13
3.3. Cam-Seramiklerin Üretimi.....	15
3.3.1. Klasik cam-seramik üretimi (İki kademeli).....	15
3.3.2. Tek kademeli geleneksel cam-seramik üretimi.....	16
3.3.3. Petrurgic yöntemi.....	16
3.3.4. Toz yöntemleri kullanılarak cam-seramik üretimi.....	17
3.3.5. Sol-jel yöntemi kullanılarak cam-seramik üretimi.....	17
3.4. Cam-Seramiklerin Teknolojik Önemi.....	18
3.5. Cam-Seramik Sistemleri.....	20
3.5.1. MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> (MAS) sistemi.....	20
3.5.2. ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> (ZAS) sistemi.....	21
3.5.3. Li <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> (LAS) sistemi.....	21
3.5.4. Li <sub>2</sub> O-ZnO-SiO <sub>2</sub> (LZS) sistemi.....	22
3.5.5. BaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> (BAS) sistemi.....	23
3.5.6. CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> (CAS) sistemi.....	24
3.5.7. CaO-MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> (CMAS) sistemi.....	24
3.6. Cam-Seramiklerin Temel Özellikleri.....	25
3.6.1. Kimyasal kararlılık.....	25
3.6.2. Mekanik özellikler.....	25
3.6.3. Mikroyapı ve porozite.....	26
3.6.4. Termal özellikler.....	26
3.6.5. Optik özellikler.....	26
3.6.6. Elektriksel ve manyetik özellikler.....	27
3.6.7. Yoğunluk.....	27
3.6.8. Sertlik.....	28

## BÖLÜM 4.

CaO-MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO (CMAS) ESASLI CAM-SERAMİKLER.....	29
4.1. CMAS Esaslı Cam-Seramiklerin Yapısı Ve Özellikleri.....	29

## BÖLÜM 5.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	33
5.1. Deney Programı.....	33
5.2. Deneylede Kullanılan Hammaddeler.....	34
5.2.1. Magnezyum oksit.....	35
5.2.2. Kalsiyum oksit.....	37
5.2.3. Alüminyum oksit (Alümina).....	38
5.2.4. Silisyum oksit.....	39
5.2.5. Bor oksit.....	40
5.2.6. Kurşun oksit.....	41
5.2.7. Baryum oksit.....	43
5.2.8. Stronsiyum oksit.....	44
5.2.9. Bizmut oksit.....	46
5.2.10. Çinko oksit.....	47
5.2.11. Zirkonyum oksit.....	48
5.3. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar ve Analizler.....	49
5.3.1. Tek eksenli karıştırıcı.....	50
5.3.2. Asansörlü ergitme fırını.....	50
5.3.3. Halkalı değirmen.....	52
5.3.4. Titreşimli elek.....	52
5.3.5. Hidrolik pres.....	53
5.3.6. X-ışınları difraksiyon analizi cihazı.....	53
5.3.7. Taramalı elektron mikroskobu.....	54
5.3.8. Cam tozlarının termal analiz cihazı (DTA).....	54
5.3.9. Sinterlenme ve kristalizasyon fırınları.....	55
5.3.10. Metalografik hazırlıklar.....	57
5.3.11. Yoğunluk testi aparatı.....	57
5.3.12. Mikrosertlik testi cihazı.....	58

5.3.13. Aşınma testi cihazı.....	59
5.3.14. Korozyon testi.....	61
5.3.15. Kristallenme kinetiği.....	61
5.3.16. Radyasyon kalkanlama analizi.....	63
5.3.16.1. Gama radyasyonu deneyi.....	63

## BÖLÜM 6.

DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEMELER	67
6.1. CMAS-K (Katkısız) Kodlu Cam-Seramikler.....	67
6.1.1. CMAS-K kodlu toz karışımının ve camın mikroyapı ve faz analizleri.....	67
6.1.2. CMAS-K kodlu cam-seramiklerin yoğunluk testi.....	69
6.1.3. CMAS-K kodlu cam-seramiklerin sertlik testi.....	72
6.1.4. CMAS-K kodlu cam-seramiklerin mikroyapı analizi.....	75
6.1.5. CMAS-K kodlu cam-seramiklerin faz analizi.....	80
6.1.6. CMAS-K kodlu cam-seramiklerin termal analizi.....	83
6.1.6.1. CMAS-K kodlu cam-seramiklerin kristalizasyon kinetiği.....	84
6.1.7. CMAS-K kodlu cam-seramiklerin radyasyon kalkanlama testi.....	87
6.1.8. CMAS-K kodlu cam-seramiklerin aşınma testi.....	89
6.1.9. CMAS-K kodlu cam-seramiklerin asit korozyonu testi.....	94
6.1.9.1. Korozyon testi sonrası mikroyapı analizi.....	97
6.1.9.2. Korozyon testi sonrası faz analizi.....	99
6.2. CMAS-B (Bor oksit Katkılı) Kodlu Cam-Seramikler.....	100
6.2.1. CMAS-B kodlu toz karışımının ve camın mikroyapı ve faz analizleri.....	101
6.2.2. CMAS-B kodlu cam-seramiklerin yoğunluk testi.....	103
6.2.3. CMAS-B kodlu cam-seramiklerin sertlik testi.....	106
6.2.4. CMAS-B kodlu cam-seramiklerin mikroyapı analizi.....	108
6.2.5. CMAS-B kodlu cam-seramiklerin faz analizi.....	112
6.2.6. CMAS-B kodlu cam-seramiklerin termal analizleri.....	115



6.2.6.1. CMAS-B kodlu cam-seramiklerin kristalizasyon kinetiği.....	116
6.2.7. CMAS-B kodlu cam-seramiklerin radyasyon kalkanlama testi.....	119
6.2.8. CMAS-B kodlu cam-seramiklerin aşınma testi.....	121
6.2.9. CMAS-B kodlu cam-seramiklerin asit korozyonu testi.....	126
6.2.9.1. Korozyon testi sonrası mikroyapı analizi.....	128
6.2.9.2. Korozyon testi sonrası faz analizi.....	130
6.3. CMAS-Ba (BaO Katkılı) Kodlu Cam-Seramikler.....	132
6.3.1. CMAS-Ba kodlu toz karışımının ve camının mikroyapı ve faz analizleri.....	132
6.3.2. CMAS-Ba kodlu cam-seramiklerin yoğunluk testi.....	134
6.3.3. CMAS-Ba kodlu cam-seramiklerin sertlik testi.....	137
6.3.4. CMAS-Ba kodlu cam-seramiklerin mikroyapısı analizi.....	138
6.3.5. CMAS-Ba kodlu cam-seramiklerin faz analizi.....	143
6.3.6. CMAS-Ba kodlu cam-seramiklerin termal analizi.....	146
6.3.6.1. CMAS-Ba kodlu cam-seramiklerin kristalizasyon kinetiği.....	147
6.3.7. CMAS-Ba kodlu cam-seramiklerin radyasyon kalkanlama testi.....	150
6.3.8. CMAS-Ba kodlu cam-seramiklerin aşınma analiz testi.....	152
6.3.9. CMAS-Ba kodlu cam-seramiklerin asit korozyonu testi.....	157
6.3.9.1. Korozyon testi sonrası mikroyapı analizi.....	160
6.3.9.2. Korozyon testi sonrası faz analizi.....	162
6.4. CMAS-Pb (PbO Katkılı) Kodlu Cam-Seramikler.....	163
6.4.1. CMAS-Pb kodlu toz karışımının ve camının mikroyapı ve faz analizleri.....	164
6.4.2. CMAS-Pb kodlu cam-seramiklerin yoğunluk testi.....	166
6.4.3. CMAS-Pb kodlu cam-seramiklerin sertlik testi.....	168
6.4.4. CMAS-Pb kodlu cam-seramiklerin mikroyapı analizi.....	170
6.4.5. CMAS-Pb kodlu cam-seramiklerin faz analizi.....	175
6.4.6. CMAS-Pb kodlu cam-seramiklerin termal analizi.....	177

6.4.6.1. CMAS-Pb kodlu cam-seramiklerin kristalizasyon kinetiği.....	177
6.4.7. CMAS-Pb kodlu cam-seramiklerin radyasyon kalkanlama testi.....	179
6.4.8. CMAS-Pb kodlu cam-seramiklerin aşınma testi.....	181
6.4.9. CMAS-Pb kodlu cam-seramiklerin asit korozyonu testi.....	185
6.4.9.1. Korozyon testi sonrası mikroyapı analizi.....	186
6.4.9.2. Korozyon testi sonrası faz analizi.....	188
6.5. CMAS-Sr (SrO Katkılı) Kodlu Cam-Seramikler.....	190
6.5.1. CMAS-Sr kodlu toz karışımının ve camının mikroyapı ve faz analizleri.....	190
6.5.2. CMAS-Sr kodlu cam-seramiklerin yoğunluk testi.....	192
6.5.3. CMAS-Sr kodlu cam-seramiklerin sertlik testi.....	194
6.5.4. CMAS-Sr kodlu cam-seramiklerin mikroyapı analizi.....	195
6.5.5. CMAS-Sr kodlu cam-seramiklerin faz analizi.....	198
6.5.6. CMAS-Sr kodlu cam-seramiklerin termal analizi.....	201
6.5.6.1. CMAS-Sr kodlu cam-seramiklerin kristalizasyon kinetiği.....	201
6.5.7. CMAS-Sr kodlu cam-seramiklerin radyasyon kalkanlama testi.....	203
6.5.8. CMAS-Sr kodlu cam-seramiklerin aşınma testi.....	205
6.5.9. CMAS-Sr kodlu cam-seramiklerin asit korozyonu testi.....	208
6.5.9.1. Korozyon testi sonrası mikroyapı analizi.....	210
6.5.9.2. Korozyon testi sonrası faz analizi.....	212
BÖLÜM 7.	
GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	214
7.1. Genel Sonuçlar.....	214
7.2. Öneriler.....	219
KAYNAKLAR.....	220
ÖZGEÇMİŞ.....	229

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

a	: Anortit
Å	: Angstrom
ASTM	: American Society for Testing and Materials
B	: B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ba	: BaO
BAS	: BaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>
BSE	: Geri saçılan elektron
CAS	: CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>
CVD	: Kimyasal buhar biriktirme
cm	: Santimetre
CMAS	: CaO-MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>
°C	: Santigrat
d	: Diopsit
Dev.	: Devir
dk	: Dakika
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
D.Z.K	: Deneysel zayıflama katsayısı
E	: Aktivasyon enerjisi
E <sub>a</sub>	: Kristalizasyon aktivasyon enerjisi
E <sub>c</sub>	: Viskoz akış aktivasyon enerjisi
EBDS	: Elektron geri-saçılım kırınımı
EDS	: Enerji dağılım X-ışınları spektroskopisi
F	: Uygulanan kuvvet
g	: Gram
HIP	: Sıcak izostatik pres
HV	: Vickers sertlik değeri

K	: Katkısız
K <sub>1c</sub>	: Kırılma tokluğu
kJ	: Kilojoule
KK	: Kızdırma kaybı
LAS	: Li <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>
L.Z.K	: Lineer zayıflama katsayısı
LZS	: Li <sub>2</sub> O-ZnO-SiO <sub>2</sub>
lt	: Litre
m	: Metre
MAS	: MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>
M.Ö.	: Milattan önce
mm	: Milimetre
MPa	: Megapascal
N	: Newton
n	: Avrami parametresi
nm	: Nano metre
Pb	: PbO
R	: Gaz sabiti
s	: Saniye
S	: Kayma mesafesi
S.A.H	: Spesifik aşınma hızı
Sr	: SrO
TBK	: Termal Bariyer Kaplama
T-T-T	: Zaman-sıcaklık-dönüşüm diyagramı
T <sub>g</sub>	: Camı geçiş sıcaklığı
T <sub>G</sub>	: Çekirdek büyüme sıcaklığı
T <sub>m</sub>	: Ergime noktası
T <sub>n</sub>	: Maksimum kristallenme hızı sıcaklığı
t <sub>n</sub>	: Eğride buruna denk gelen zaman değeri
T <sub>N</sub>	: Çekirdeklenme sıcaklığı
T <sub>NG</sub>	: Çekirdeklenme ve kristal büyümesinin örtüştüğü sıcaklık
T <sub>p</sub>	: Kristallenme sıcaklığı

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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>
$\beta$	: Isıtma hızı
$\rho$	: Yoğunluk
$\rho_s$	: Sıvı yoğunluğu
$\Delta T$	: Ekzotermik pikin yarı yüksekliğindeki genişlik
$\mu$	: Sürtünme katsayısı
$\mu m$	: Mikrometre

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Cam oluşumu için tipik bir (T-T-T) diyagramı.....	11
Şekil 3.1. Camdan cam-seramik oluşumu a. çekirdeklerin oluşumu, b. çekirdekler üzerinde kristallerin büyümesi ve c. cam-seramik mikroyapısı.....	13
Şekil 3.2. Cam-seramik pişirme gereçleri.....	14
Şekil 3.3. Toz haldeki camdan a. Cam taneleri, b. Tanelerin kaynaşması ve kristallenme başlangıcı, c. Cam tozundan üretilen cam-seramik yapısı.....	15
Şekil 3.4. Camın cam-seramik oluşumu için kristallenmesi a. Çekirdeklenme ve büyüme hızlarının sıcaklıkla değişimi b. İki aşamalı ısıl işlem...	16
Şekil 3.5. Tek aşamalı ısıl işlem ile cam-seramik oluşumu için a. Çekirdeklenme ve büyüme hızlarının sıcaklık ile beraber önemli ölçüde kesişmesi b. Tek-kademeli ısıl işlem.....	17
Şekil 3.6. MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> (MAS) sisteminde cam oluşum bölgesi.....	20
Şekil 3.7. ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> (ZAS) sisteminde cam oluşum bölgesi.....	21
Şekil 3.8. Li <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> (LAS) sisteminde cam oluşum bölgesi.....	22
Şekil 3.9. Li <sub>2</sub> O-ZnO-SiO <sub>2</sub> (LZS) sisteminde cam oluşum bölgesi.....	23
Şekil 3.10. BaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> (BAS) sisteminde cam oluşum bölgesi.....	23
Şekil 3.11. CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> (CAS) sisteminin üçlü denge diyagramı.....	24
Şekil 5.1. CMAS esaslı cam-seramiklerin üretim akış şeması.....	35
Şekil 5.2. Manyezit atığına ait a. SEM görüntüsü ve b. EDS analizi.....	36
Şekil 5.3. Wollastonite ait a. SEM görüntüsü ve b. EDS analizi.....	37
Şekil 5.4. Kaolene ait a. SEM görüntüsü ve b. EDS analizi.....	39
Şekil 5.5. Borik aside ait a. SEM görüntüsü ve b. EDS analizi.....	41
Şekil 5.6. Kurşun oksite ait a. SEM görüntüsü ve b. EDS analizi.....	42
Şekil 5.7. Baryum karbonata ait a. SEM görüntüsü ve b. EDS analizi.....	44

Şekil 5.8. Stronsiyum karbonata ait a. SEM görüntüsü ve b. EDS analizi.....	46
Şekil 5.9. Bizmut oksite ait a. SEM görüntüsü ve b. EDS analizi.....	47
Şekil 5.10. Çinko oksite ait a. SEM görüntüsü ve b. EDS analizi.....	48
Şekil 5.11. Zirkonyum oksite ait a. SEM görüntüsü ve b. EDS analizi.....	49
Şekil 5.12. Tek eksenli karıştırıcı.....	50
Şekil 5.13.a. Ergitme fırını, b. Üretilen CMAS camı örneği ve c. Retsch marka halkalı değirmen.....	51
Şekil 5.14. CMAS bileşimlerine ait sıcaklık çevrimleri.....	51
Şekil 5.15.a. Cam tozlarını boyutlandırmada kullanılan Retsch marka titreşimli elek ve ekipmanları b. CMAS-Ba kodlu 0-45 µm boyut dağılımına sahip cam tozu ve c. Hidrolik pres.....	53
Şekil 5.16.a. Rigaku marka XRD cihazı ve b. Taramalı elektron mikroskobu	54
Şekil 5.17.a. Termal analiz cihazı (DTA/TG) ve b. Protherm ısı işlem fırını..	55
Şekil 5.18. Mikroyapısal testler için hazırlanan a. CMAS-Katkısız, b. CMAS 1000°C, c. CMAS 1050°C ve d. CMAS 1100°C, e. CMAS 1150°C ve f. CMAS 1200°C sıcaklıklarda üretilen cam-seramiklerin makro görüntüleri.....	56
Şekil 5.19.a. Mikrosertlik cihazı ve b. Aşınma cihazı.....	60
Şekil 5.20. Gama radyasyon ölçüm tekniği.....	63
Şekil 5.21. Analizde kullanılan a. Cs-137 gama radyoizotopu, b. Dedektör...	65
Şekil 5.22.a. Detektörle kablosuz bağlantı kurulan cep bilgisayarı b. Kolimatör.....	65
Şekil 5.23.a. Radyoaktif kalkanlamada kullanılan kurşun zırhlar b. Analizin yapıldığı düzenek.....	66
Şekil 6.1.a. CMAS-K kodlu karışım tozlarının ve b. CMAS-K cam tozlarının SEM ve genel EDS analizleri.....	68
Şekil 6.2.a. CMAS-K kodlu toz karışımının XRD analizi (M: Manyezit, W: Wollastonit, Zn: Çinko, Zr: Zirkonya, Bi: Bizmut) b. CMAS-K camının XRD analizi.....	69
Şekil 6.3. CMAS-K kodlu cam-seramiklerin yoğunlukları.....	70
Şekil 6.4. CMAS-K kodlu cam-seramiklerin sıcaklık ve süreye bağlı sertlik değişimleri.....	73

Şekil 6.5. CMAS-K kodlu cam-seramik numunelerin 1, 3 ve 5 saat sinterlenmesi sonrası mikroyapı analizi.....	76
Şekil 6.6. CMAS-K kodlu 1050°C 1 saat sinterlenen numuneye ait a. mikroyapı b. genel EDS analizi c-e sırasıyla 1-3 kodlu bölgelere ait noktasal EDS analizleri ve f. Elementel analiz tablosu.....	78
Şekil 6.7. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen CMAS-K kodlu cam-seramiklere ait XRD analizleri (a: anortit, d: diopsit).....	81
Şekil 6.8. CMAS-K kodlu cam tozuna ait DTA analizi.....	83
Şekil 6.9. CMAS-K cam tozunun farklı ısıtma hızlarındaki DTA analizleri....	84
Şekil 6.10. Aktivasyon enerjisi (Ea) ve Vizkoz akış aktivasyon enerji (Ec) hesabında kullanılan grafikler.....	85
Şekil 6.11. CMAS-K numunesine yapılan Gama Cs-137 radyasyonu zayıflatma eğrisi .....	88
Şekil 6.12. CMAS-K kodlu cam-seramiklerin 1 N sabit yük altındaki a. 10 ve b. 15 cm/s hızlardaki sürtünme katsayısı kayma mesafesi grafikleri.....	90
Şekil 6.13. CMAS-K kodlu cam-seramiklerin a. 10 ve b. 15 cm/s hızlardaki aşınma görüntüleri.....	93
Şekil 6.14. CMAS-K kodlu cam-seramiklerin korozyon sonrası ağırlık kaybı-süre eğrisi.....	95
Şekil 6.15. CMAS-K kodlu a. 1050°C 1saat, b. 1150°C 5 saat ve c. 1200°C 5 saat sinterlenen cam-seramik numunelere ait korozyon testi sonrası üst yüzey SEM görüntüleri.....	97
Şekil 6.16. CMAS-K kodlu 1200°C 5 saat sinterlenen numuneye ait a. mikroyapı b. genel EDS analizi c-f. sırasıyla 1-4 kodlu bölgelere ait noktasal EDS analizleri ve g. Elementel analiz tablosu.....	98
Şekil 6.17. CMAS-K kodlu numunelere ait a. en az ve b. en çok ağırlık kaybına uğrayan numunelerin korozyon öncesi ve sonrası faz yapısı (a: anortit, d: diopsit).....	99
Şekil 6.18. CMAS-B kodlu a. karışım tozlarının ve b. cam tozlarının SEM görüntüsü ve genel EDS analizleri.....	102



Şekil 6.19.a. CMAS-B karışım tozunun XRD analizi (M: Manyezit, K: Kaolen, W: Wollastonit, Zn: Çinko, Zr: Zirkonya, Bi: Bizmut), b. CMAS-B kodlu camının XRD analizi.....	103
Şekil 6.20. CMAS-B kodlu numunelere ait sıcaklığa göre yoğunluk değişimi	104
Şekil 6.21. CMAS-B kodlu cam-seramiklerin sıcaklığa bağlı sertlik değişimi	106
Şekil 6.22. CMAS-B kodlu cam-seramik numunelerin 1, 3 ve 5 saat sinterlenmesi sonrası mikroyapı analizi.....	108
Şekil 6.23. CMAS-B kodlu 1050°C 3 saat sinterlenen numuneye ait a. mikroyapı b. genel EDS analizi c-f. sırasıyla 1-4 kodlu bölgelere ait noktasal EDS analizleri ve g. elementel analiz tablosu.....	112
Şekil 6.24. Farklı sıcaklıklarda CMAS-B kodlu cam-seramiklere ait XRD analizleri (a: anortit, d: diopsit, q: kuvars, z: zirkon, g: gehlenit)...	114
Şekil 6.25. CMAS-B cam tozunun DTA analizi.....	116
Şekil 6.26. CMAS-B cam tozunun farklı ısıtma hızlarındaki DTA analizleri..	116
Şekil 6.27. Aktivasyon enerjisi (Ea) ve Vizkoz akış aktivasyon enerjisi hesabında kullanılan grafikler.....	117
Şekil 6.28. CMAS-B kodlu numuneye yapılan Gama Cs-137 radyasyonu zayıflatma eğrisi.....	120
Şekil 6.29. CMAS-B kodlu cam-seramiklerin 1 N sabit yük, 10 ve 15 cm/s hızlardaki sürtünme katsayısı kayma mesafesi grafikleri.....	124
Şekil 6.30.a.b.c.d. CMAS-B kodlu cam-seramiklerin optik mikroskopta elde edilen aşınma izleri.....	126
Şekil 6.31. CMAS-B kodlu cam-seramiklerin korozyon sonrası ağırlık kaybı-süre eğrisi.....	128
Şekil 6.32.a. 1000°C 1 saat, b. 1050°C 5 saat, c. 1100°C 5 saatlik korozyon testi sonucu oluşan yüzeylerin SEM görüntüleri.....	129
Şekil 6.33. CMAS-B kodlu 1100°C 5 saat sinterlenen numuneye ait a. mikroyapı b. genel EDS analizi c-e. sırasıyla 1-3 kodlu bölgelere ait noktasal EDS analizleri ve f. Elementel analiz tablosu.....	130
Şekil 6.34. CMAS-B kodlu numunelere ait a. en az ve b. en çok ağırlık kaybına uğrayan numunelerin korozyon öncesi ve sonrası faz yapısı (a: anortit, d: diopsit, q: kuarz, z: zirkon, g: gehlenit).....	131

Şekil 6.35.a. CMAS-Ba kodlu karışım tozlarının ve b. Cam tozlarının SEM görüntüleri ve genel EDS analizleri.....	133
Şekil 6.36.a. CMAS-Ba kodlu karışım tozunun XRD analizi (M: Manyezit, K: Kaolen, W: Wollastonit, Zn: Çinko, Zr: Zirkonya, Bi: Bizmut), b. CMAS-Ba camının XRD analizi.....	134
Şekil 6.37. CMAS-Ba kodlu cam-seramik numunelere ait yoğunluklar.....	135
Şekil 6.38. CMAS-Ba kodlu cam-seramiklerin sıcaklığa bağlı sertlik değişimi grafiği.....	137
Şekil 6.39. CMAS-Ba kodlu cam-seramik numunelerin 1, 3 ve 5 saat sinterlenmesi sonrası mikroyapı analizi.....	139
Şekil 6.40. CMAS-Ba kodlu 1100°C 1 saat sinterlenen numuneye ait a. mikroyapı b. genel EDS analizi c-e. sırasıyla 1-3 kodlu bölgelere ait noktasal EDS analizleri ve f. Elementel analiz tablosu.....	142
Şekil 6.41. Farklı sıcaklıklarda CMAS-Ba kodlu cam-seramiklere ait XRD analizleri (a: anortit, d: diopsit, z: zirkon).....	144
Şekil 6.42. CMAS-Ba kodlu cam tozuna ait DTA analizi.....	147
Şekil 6.43. CMAS-Ba cam tozunun farklı ısıtma hızlarındaki DTA analizleri	147
Şekil 6.44. Aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) ve vizkoz akış aktivasyon enerjisi hesabında kullanılan grafikler.....	148
Şekil 6.45. CMAS-Ba kodlu numuneye yapılan Gama Cs-137 radyasyonu zayıflatma eğrisi.....	151
Şekil 6.46. CMAS-Ba kodlu cam-seramiklerin 1 N sabit yük, 10 ve 15 cm/ hızlardaki sürtünme katsayısı kayma mesafesi grafikleri.....	153
Şekil 6.47.a.b.c.d. CMAS-Ba kodlu cam-seramiklerin optik mikroskopta elde edilen aşınma izleri.....	156
Şekil 6.48. CMAS-Ba kodlu cam-seramiklerin korozyon sonrası ağırlık kaybı-süre eğrisi.....	158
Şekil 6.49. CMAS-Ba kodlu a. 1000°C 1saat, b. 1200°C 1saat ve c. 1200°C 5 saat sinterlenen cam-seramik numunelere ait korozyon testi sonrası oluşan üst yüzey SEM görüntüleri.....	160

Şekil 6.50. CMAS-Ba kodlu 1200°C 5 saat sinterlenen numuneye ait a. mikroyapı b. genel EDS analizi c-f. sırasıyla 1-4 kodlu bölgelere ait noktasal EDS analizleri ve g. Elementel analiz tablosu.....	161
Şekil 6.51. CMAS-Ba kodlu numunelere ait a. en az ve b. en çok ağırlık kaybına uğrayan numunelerin korozyon öncesi ve sonrası faz yapısı (a: anortit, d: diopsit).....	163
Şekil 6.52.a. CMAS-Pb kodlu karışım tozlarının b. CMAS-Pb cam tozlarının SEM ve genel EDS analizi.....	165
Şekil 6.53.a. CMAS-Pb kodlu karışım tozunun XRD analizi (M: Manyezit, K: Kaolen, Zn: Çinko, W: Wollastonit, Zr: Zirkonya, Bi: Bizmut) b. CMAS-Pb kodlu camın XRD analizi.....	166
Şekil 6.54. CMAS-Pb kodlu cam-seramik numunelere ait yoğunluklar.....	167
Şekil 6.55. CMAS-Pb kodlu cam-seramiklerin sıcaklığa bağlı sertlik değişimleri.....	169
Şekil 6.56. CMAS-Pb kodlu cam-seramik numunelerin 1, 3 ve 5 saat sinterlenmesi sonrası mikroyapı analizi.....	172
Şekil 6.57. CMAS-Pb kodlu 1200°C 1 saat sinterlenen numuneye ait a. mikroyapı b. genel EDS analizi c-e. sırasıyla 1-3 kodlu bölgelere ait noktasal EDS analizleri ve f. Elementel analiz tablosu.....	174
Şekil 6.58. Farklı sıcaklıklarda CMAS-Pb kodlu cam-seramiklere ait XRD analizleri (a: anortit, d: diopsit).....	175
Şekil 6.59. CMAS-Pb kodlu cam tozuna ait DTA analizi.....	177
Şekil 6.60. CMAS-Pb cam tozunun farklı ısıtma hızlarındaki DTA analizleri.	178
Şekil 6.61. Aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) ve Vizkoz akış aktivasyon enerji hesabında kullanılan grafikler.....	179
Şekil 6.62. CMAS-Pb kodlu numuneye yapılan Gama Cs-137 radyasyonu zayıflatma eğrisi.....	180
Şekil 6.63. CMAS-Pb kodlu cam-seramiklerin 1 N sabit yük, 10 ve 15 cm/s hızlardaki sürtünme katsayısı kayma mesafesi grafikleri.....	182
Şekil 6.64.a.b.c.d. CMAS-Pb kodlu cam-seramiklerin optik mikroskopta elde edilen aşınma izleri.....	184

Şekil 6.65. CMAS-Pb kodlu cam-seramiklerin korozyon sonrası ağırlık kaybı-süre eğrisi.....	186
Şekil 6.66. CMAS-Pb kodlu a. 1050°C 1saat, b. 1200°C 1 saat ve c. 1200°C 5 saat sinterlenen cam-seramik numunelere ait korozyon testi sonrası üst yüzey SEM görüntüleri.....	187
Şekil 6.67. CMAS-Pb kodlu 1200°C 5 saat sinterlenen numuneye ait a. mikroyapı b. genel EDS analizi c-d. sırasıyla 1-2 kodlu bölgelere ait noktasal EDS analizleri ve e. Elementel analiz tablosu.....	188
Şekil 6.68. CMAS-Pb kodlu numunelere ait a. en az ve b. en çok ağırlık kaybına uğrayan numunelerin korozyon öncesi ve sonrası faz yapısı (a: anortit, d: diopsit).....	189
Şekil 6.69.a. CMAS-Sr kodlu karışım tozlarının ve b. Cam tozlarının SEM ve genel EDS analizleri.....	191
Şekil 6.70.a. CMAS-Sr karışım tozunun XRD analizi (M: Manyezit, K: Kaolen, W: Wollastonit, Zn: Çinko, Zr: Zirkonya, Bi: Bizmut), b. CMAS-Sr camının XRD analizi.....	192
Şekil 6.71. CMAS-Sr kodlu cam seramik numunelere ait yoğunluklar.....	193
Şekil 6.72. CMAS-Sr kodlu cam-seramiklerin sıcaklığa bağlı sertlik değişimleri.....	195
Şekil 6.73. CMAS-Sr kodlu cam-seramik numunelerin 1, 3 ve 5 saat sinterlenmesi sonrası mikroyapı analizi.....	197
Şekil 6.74. CMAS-Sr kodlu 1200°C 5 saat sinterlenen numuneye ait a. mikroyapı b. genel EDS analizi c-f. sırasıyla 1-4 kodlu bölgelere ait noktasal EDS analizleri ve g. elementel analizi.....	198
Şekil 6.75. Farklı sıcaklıklarda CMAS-Sr kodlu cam seramiklere ait XRD analizleri (a: anortit, d: diopsit).....	199
Şekil 6.76. CMAS-Sr kodlu cam tozuna ait DTA analizi.....	201
Şekil 6.77. CMAS-Sr cam tozunun farklı ısıtma hızlarındaki DTA analizleri.	202
Şekil 6.78.a. Aktivasyon enerjisi (Ea) ve b. Vizkoz akış aktivasyon enerji hesabında kullanılan grafikler.....	203
Şekil 6.79. CMAS-Sr kodlu numuneye yapılan Gama Cs-137 radyasyonu zayıflatma eğrisi.....	204

Şekil 6.80. CMAS-Sr kodlu cam-seramiklerin 1 N sabit yük, 10 ve 15 cm/s hızlardaki sürtünme katsayısı kayma mesafesi grafikleri.....	206
Şekil 6.81.a.b.c.d. CMAS-Sr kodlu cam-seramiklerin optik mikroskopta elde edilen aşınma izleri.....	208
Şekil 6.82. CMAS-Sr kodlu cam-seramiklerin korozyon sonrası ağırlık kaybı süre eğrisi.....	209
Şekil 6.83. CMAS-Sr kodlu a. 1000°C 1saat, b. 1200°C 1 saat ve c. 1200°C 5 saat sinterlenen cam-seramik numunelere ait korozyon testi sonrası üst yüzey SEM görüntüleri.....	210
Şekil 6.84. CMAS-Sr kodlu 1200°C 5 saat sinterlenen numuneye ait a. mikroyapı b. genel EDS analizi c-e. sırasıyla 1-3 kodlu bölgelere ait noktasal EDS analizleri ve f. Elementel analiz tablosu.....	211
Şekil 6.85. CMAS-Sr kodlu numunelere ait korozyon öncesi ve sonrası faz yapısı (a: anortit, d: diopsit).....	212

## TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Zachariasen tarafından yapılan cam hammaddeleri.....	7
Tablo 3.1. Cam-seramiklerin avantajlı özellikleri.....	19
Tablo 3.2. Farklı türlerdeki seramik karakterli malzemelerin yoğunlukları.....	27
Tablo 3.3. Cam ve cam-seramiklerin sertlikleri.....	28
Tablo 4.1. CMAS camına ait mekanik özellikleri.....	31
Tablo 5.1. Hazırlanan CMAS karışımlarının kompozisyonu.....	34
Tablo 5.2. Deneysel çalışmada kullanılan manyezit atığının kimyasal analizi.	36
Tablo 5.3. Deneysel çalışmada kullanılan wollastonitin kimyasal analizi.....	37
Tablo 5.4. Kaolene ait kimyasal analiz sonucu.....	39
Tablo 5.5. Borik asidin kimyasal analizi.....	41
Tablo 5.6. Kurşun oksitin kimyasal analizi.....	43
Tablo 5.7. Baryum karbonatın kimyasal analizi.....	44
Tablo 5.8. Stronsiyum karbonatın kimyasal analizi.....	46
Tablo 5.9. Bizmut oksitin kimyasal analizi.....	47
Tablo 5.10. Çinko oksitin kimyasal analizi.....	48
Tablo 5.11. Zirkonyum oksitin kimyasal analizi.....	49
Tablo 5.12. Avrami sabitinin aldığı değerler.....	62
Tablo 6.1. CMAS-K kodlu camın üretiminde kullanılan hammaddeler.....	67
Tablo 6.2. CMAS-K kodlu cam-seramiklerin deneysel yoğunlukları.....	70
Tablo 6.3. CMAS-K kodlu cam-seramik numunelerin mikrosertlik değerleri.	73
Tablo 6.4. CMAS-K kodlu cam tozlarının DTA analizleri sonucu elde edilen veriler.....	85
Tablo 6.5. CMAS-K bileşimine ait n değerleri.....	85
Tablo 6.6. Gama radyasyonu için kalınlık-bağıl sayım değerleri ve lineer zayıflama katsayıları.....	88
Tablo 6.7. Kütle zayıflama katsayıları.....	88

Tablo 6.8. CMAS-K cam-seramiklerin ortalama sürtünme katsayısı değerleri	91
Tablo 6.9. CMAS-K kodlu cam-seramiklerin spesifik aşınma hızı.....	92
Tablo 6.10. CMAS-K kodlu cam-seramiklerin korozyon testi sonuçları.....	95
Tablo 6.11. CMAS-B kodlu cam üretiminde kullanılan hammaddeler.....	100
Tablo 6.12. CMAS-B kodlu cam-seramiklerin deneysel yoğunlukları.....	103
Tablo 6.13. CMAS-B kodlu cam seramik numunelerin mikrosertlik değerleri	106
Tablo 6.14. CMAS-B kodlu cam tozlarının DTA analizleri sonucu elde edilen veriler.....	117
Tablo 6.15. CMAS-B kodlu bileşime ait n değerleri.....	118
Tablo 6.16. Gama radyasyonu için kalınlık-bağıl sayım değerleri ve lineer zayıflama katsayıları.....	120
Tablo 6.17. Kütle zayıflama katsayıları.....	120
Tablo 6.18. CMAS-B kodlu cam-seramik malzemelerin ortalama sürtünme katsayısı değerleri.....	124
Tablo 6.19. CMAS-B kodlu cam seramiklerin spesifik aşınma hızı.....	125
Tablo 6.20. CMAS-B kodlu cam-seramiklerin korozyon testi sonuçları.....	127
Tablo 6.21. CMAS-Ba kodlu cam üretiminde kullanılan hammaddeler.....	132
Tablo 6.22. CMAS-Ba kodlu cam-seramiklerin deneysel yoğunlukları.....	135
Tablo 6.23. CMAS-Ba kodlu cam-seramiklerin mikrosertlik değerleri.....	137
Tablo 6.24. CMAS-Ba kodlu cam tozlarının DTA analizleri sonucu elde edilen veriler.....	148
Tablo 6.25. CMAS-Ba kodlu bileşime ait n değerleri.....	149
Tablo 6.26. Gama radyasyonu için kalınlık-bağıl sayım değerleri ve lineer zayıflama katsayıları.....	151
Tablo 6.27. Kütle zayıflama katsayıları.....	152
Tablo 6.28. CMAS-Ba kodlu cam-seramik numunelerin ortalama sürtünme katsayısı değerleri.....	153
Tablo 6.29. CMAS-Ba kodlu cam-seramiklerin spesifik aşınma hızı.....	155
Tablo 6.30. CMAS-Ba kodlu cam-seramiklerin korozyon testi sonuçları.....	158
Tablo 6.31. CMAS-Pb kodlu cam üretiminde kullanılan hammaddeler.....	164
Tablo 6.32. CMAS-Pb kodlu cam-seramiklerin deneysel yoğunlukları.....	166
Tablo 6.33. CMAS-Pb kodlu cam-seramiklerin mikrosertlik değerleri.....	169

Tablo 6.34. CMAS-Pb kodlu cam tozlarının DTA sonucu elde edilen veriler.	178
Tablo 6.35. CMAS-Pb kodlu bileşime ait n değerleri.....	179
Tablo 6.36. Gama radyasyonu için kalınlık-bağıl sayım değerleri ve lineer zayıflama katsayıları.....	180
Tablo 6.37. Kütle zayıflama katsayıları.....	181
Tablo 6.38. CMAS-Pb kodlu cam-seramik malzemelerin ortalama sürtünme katsayısı değerleri.....	183
Tablo 6.39. CMAS-Pb kodlu cam-seramiklerin spesifik aşınma hızı.....	183
Tablo 6.40. CMAS-Pb kodlu cam-seramiklerin korozyon testi sonuçları.....	186
Tablo 6.41. CMAS-Sr kodlu cam üretiminde kullanılan hammaddeler.....	190
Tablo 6.42. CMAS-Sr kodlu cam-seramiklerin deneysel yoğunlukları.....	193
Tablo 6.43. CMAS-Sr kodlu cam-seramiklerin mikrosertlik değerleri.....	194
Tablo 6.44. CMAS-Sr cam tozlarının DTA sonucu elde edilen veriler.....	202
Tablo 6.45. CMAS-Sr kodlu bileşime ait n değerleri.....	203
Tablo 6.46. Gama radyasyonu için kalınlık-bağıl sayım değerleri ve lineer zayıflama katsayıları.....	204
Tablo 6.47. Kütle zayıflama katsayıları.....	205
Tablo 6.48. CMAS-Sr kodlu cam-seramik malzemelerin ortalama sürtünme katsayısı değerleri.....	207
Tablo 6.49. CMAS-Sr kodlu cam-seramiklerin spesifik aşınma hızı.....	207
Tablo 6.50. CMAS-Sr kodlu cam-seramiklerin korozyon testi sonuçları.....	209



## ÖZET

Anahtar kelimeler: CMAS, radyoaktif kalkanlama, cam-seramik, mekanik özellikler

Mevcut çalışmada, saf hammaddeler, doğal hammaddeler ve atık malzemelerden CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (CMAS) esaslı cam üretilmiş ve elde edilen CMAS esaslı camlar DTA ile belirlenen sıcaklıklarda belirli süre bekletilerek cam seramiğe dönüştürülerek radyoaktif, mekanik ve yapısal özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda yapıda meydana gelebilecek değişiklikleri görmek ve kıyaslamak amacıyla CMAS cam-seramikleri stokiometrik olarak katkısız ve B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaO, PbO, SrO katkıları ilave edilerek üretilmiştir. Hassas terazide ölçümleri yapılan karışımlar 250 devir/dk hızda 12 saat yaş olarak karıştırılmış devamında 24 saat etüvde kurutulmuştur. Kuruyan CMAS esaslı bileşimler 1400 ila 1450°C aralığında ergitilerek grafit kalıba dökümü gerçekleştirilmiştir. Öğütme ve eleme işlemleri sonucunda <45µm boyutlarına indirilen cam tozları DTA analizlerinden faydalanılarak 1000-1200°C sıcaklık aralığında 1-5 saat sürelerle sinterlenerek CMAS-Katkısız, CMAS-B, CMAS-Ba, CMAS-Pb ve CMAS-Sr kodlu cam seramikleri üretilmiştir. Üretilen katkılı ve katkısız tüm cam seramik malzemelerin mikroyapı, faz analizi, yoğunluk, mikrosertlik, korozyon, aşınma ve radyasyon kalkanlama özellikleri incelenmiştir.

Kinetik çalışmalarda CMAS kodlu camlar için kristallenme aktivasyon enerjileri  $E_{aK}=471$  kJ/mol<sup>-1</sup>,  $E_{aB}=498$  kJ/mol<sup>-1</sup>,  $E_{aBa}=446$  kJ/mol<sup>-1</sup>,  $E_{aPb}=407$ kJ/mol<sup>-1</sup> ve  $E_{aSr}=446$  kJ/mol<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır. CMAS kodlu cam-seramikler için ölçülen sertlik değerleri ise sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı olarak 593-1091 HV<sub>0.05</sub> değerleri arasında değişim göstermektedir. Aşınma deneylerinde spesifik aşınma hızınının 10<sup>-7</sup>-10<sup>-8</sup> mm<sup>3</sup>/Nm mertebelerinde gerçekleştiği ve CMAS esaslı cam-seramikler için temel aşınma mekanizmasının abrasif aşınma olduğu ve ayrıca bazı bölgelerde ise delaminasyon aşınmalarının da yapıda mevcut olduğu tespit edilmiştir. Radyasyon ve korozyon analizi sonucunda en iyi değerler CMAS-Pb kodlu numunede elde edilmiştir.

**EFFECT of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaO, PbO and SrO ADDITIVES on  
MICROSTRUCTURAL AND RADIOACTIVE SHIELDING PROPERTIES of  
CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (CMAS) GLASS-CERAMIC SYSTEM**

**SUMMARY**

Keywords: CMAS, radioactive shielding, glass-ceramics, mechanical properties

In the present study, CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (CMAS) based glass was produced from pure, natural and waste raw materials. After obtained the glass powder by milling process, CMAS based glasses were crystallized by hold on specified temperature that determined with the aid of DTA analysis for the purpose of investigate mechanical and structural properties of the produced CMAS glass-ceramics. For this reason, CMAS based glass-ceramics were produced by stoichiometrically without additive or additives such as B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaO, PbO and SrO have been added in order to see and compare changes that may occur in the structure. The mixture which precisely weighed were mixed by wet ball milling at 250 rpm for 12 h, then dried at 100°C for 24 h. After drying process, the powder mixtures were put into alumina crucibles and melted at 1400-1450°C for 2,5 hours and then poured into a graphite mould. CMAS glass powders were obtained with size of <45 µm by grinding and sieving processes. For this purpose, the produced CMAS compacts sintered for 1, 3 and 5 hours at range of 1000-1200°C considering the DTA results. As a XRD results, anorthite and diopside phases formed in CMAS glass-ceramic bodies. Microstructure, density, microhardness, corrosion, wear and radiation shielding properties of all glass ceramic materials were also investigated. It was determined that the crystallization energies of the CMAS glasses varied from  $E_{aK}=471 \text{ kJ/mol}^{-1}$ ,  $E_{aB}=498 \text{ kJ/mol}^{-1}$ ,  $E_{aBa}=446 \text{ kJ/mol}^{-1}$ ,  $E_{aPb}=407 \text{ kJ/mol}^{-1}$  and  $E_{aSr}=446 \text{ kJ/mol}^{-1}$  respectively. The calculated hardness values for CMAS glass-ceramics were changing between 593-1091 HV<sub>0.05</sub> depending on the sintering temperature and time. It has been found that the specific wear rate is about  $10^{-7}$ - $10^{-8} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  in wear tests and the main wear mechanism for CMAS glass-ceramics are abrasive wear. According to radiation shielding and corrosion analysis, the best values were obtained in the CMAS-Pb coded samples.

## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Cam-seramik malzeme ürün grupları, genellikle amorf yapıda olan camların çekirdekleştirici ilaveleri ile faz yapılarında meydana gelen değişimler sonucu oluşan kristal yapılı malzemelerdir. Bu malzemenin üretimi camın kristallenmesi ile seramiğe dönüşümü olayıdır [1]. Cam seramik oluşumu kontrollü kristallenme çekirdekleşme (çekirdek oluşumu) ve kristalleşme evrelerinden geçerek meydana gelir [2, 3]. Çekirdek oluşumu evresinde yapıya üretim esnasında metal ya da geçiş metallerinin oksitleri ilave edilir. En çok kullanılan çekirdekleştiriciler  $Cr_2O_3$ ,  $P_2O_5$ ,  $ZrO_2$ , platin serisi metalleri, floroitler ve diğer asal metallerdir. Yapıya eklenen çekirdekleştiricilerin etkisiyle bu yapıların etrafında kristal fazlar oluşmaya başlar. Oluşan kristalin yapı sayesinde ince taneli, çatlak ve porozite içermeyen bir yapı oluşur. Cam-seramik malzemeler incelendiğinde çok küçük tane boyutlarına sahip olmalarından dolayı mekanik özellikleri camlar ile kıyaslandığında çok daha iyidir. Bunun sebebi ise camlar amorf yapılı iken cam-seramik malzemelerin kristalin yapılı olmasıdır.

$CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$  (CMAS) sistemi temel silikat esaslı seramik/cam malzeme gruplarından birisi olup; amorf yapıdaki camların kontrollü kristalizasyonu ile elde edilmektedir. CMAS esaslı malzemeler; yüksek refrakterlik, yüksek korozyon direnci, yüksek mekanik (sertlik, aşınma, termal şok) özelliklerinden dolayı endüstrinin birçok alanında yaygın olarak kullanılmaktadır ve bu sistemdeki bazı camlar nükleer atıkların depolanması gibi özel uygulamalara da sahiptir. CMAS esaslı seramik malzemeler farklı hammadde kaynaklarından (kalsit, feldspat, kaolen, atık cam, uçucu kül, kırmızı çamur, yüksek fırın cürufu, kireç, çimento, kum, lityum porselen kil atığı, sarı fosfor cürufu, yer karosu parlatma atığı vb.) üretilebildiği gibi; saf oksit seramikler ( $CaO$ ,  $MgO$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ) kullanılarak da üretilebilmektedir [4-7]. Araştırma sonucunda yapıda tespit edilen ana fazlar anortit ve diopsittir [8]. CMAS bileşimi uçak ve endüstriyel türbin motorlarındaki TBK'larda servis

esnasında kum, toz ve volkanik parçacıklardan oluşan cüruf bileşimine yakın bileşime sahiptir. Ucuz yakıtlar kullanıldığında yakıt içindeki V, S ve P gibi empüriteler zirkonya esaslı TBK'ların deformasyonuna yol açmakta bağ tabakada TGO adı verilen istenmeyen ve kaplamanın ömrünü azaltan tabaka büyümekte ve kaplama ömrü azalmaktadır. Servis şartlarında CMAS oluşumu termal iletkenliği azaltmakta ve TBK'larda boyutsal değişimlere neden olmaktadır. TBK/CMAS sisteminde eğer sıcaklık CMAS'ın ergime sıcaklığından düşükse bozunma oluşumu sınırlanmaktadır [9]. Eğer çalışma sıcaklığı CMAS'ın ergime sıcaklığından yüksek ise eriyen CMAS poroziteli seramik kaplama tabakasına infiltre olacak kaplamanın genleme toleransı ve TBK'nın termal yalıtımı azalacak, seramik ve bağ tabaka arasındaki TGO'nun büyüme hızı artacaktır [10]. Bu durumlar dikkate alındığında uçak ve endüstriyel türbin motorlarında kendiliğinden oluşan ve ergime sıcaklığı düşük olduğunda TBK'ların deformasyonuna sebep olan CMAS tabakasının oluşturduğu problemlerin çözümü için daha yüksek sıcaklığa dayanıklı CMAS kaplama tabakasının oluşturulması alternatif bir yöntem olabilir. CMAS cam-seramikler camlara yakın bir yoğunluğa sahip olmakla birlikte, sistemdeki MgO, CaO gibi ana oksitler ve PbO ve BaO gibi katkıları arttıkça yoğunları artan yönde değişmekte olup [11, 12], genellikle 2,42 ile 2,67 g/cm<sup>3</sup> aralığındadır [13].

Günümüzde endüstriyel faaliyetlerin artmasına paralel olarak endüstriyel atıklar da artmaktadır. Bu atıkların varlığı başta çevre olmak üzere gelecek için büyük bir sorun teşkil etmektedir. Bu atıklar doğaya bırakılmaları sonucunda önce toprak ve yeraltı sularına karışarak besin zincirine girebilmektedir. Bu nedenle cam ve cam-seramik üretimi sürecinde bu gibi atıkların verimli olarak kullanılabilirliğinin araştırılması gereklidir. Seramik üretiminde atık malzemelerin kullanılması atıklar içinde mevcut olan ağır metallere ekosisteme zararını önlemiş olmaktadır. Manyezit üretimi esnasında meydana gelen MgCO<sub>3</sub> atığı magnezyumca zengin olup, bu çalışmada CMAS cam-seramik üretiminde MgO kaynağı olarak kullanılmıştır.

## **BÖLÜM 2. CAM**

### **2.1. Camın Tanımı ve Tarihçesi**

Camların günümüzde çeşitli tanımları vardır. Bunlar;

1. Toprak alkali, alkali veya ağır metallerin silikatlarla oluşturduğu düzensiz yapılı (amorfl), sert, gevrek ve çoğunlukla saydam malzemedir [14].
2. Aşırı soğumuş sıvının viskozitesinin sonsuz olduğu amorf katı halidir [15].
3. Silisyumlu kumun soda ve kireçle karıştırılıp yüksek sıcaklıklarda (1000°C üzeri) eritilip şekillendirilmesiyle oluşan yapı malzemesidir [16].
4. ASTM tarafından yapılan cam tanımlamasına bakılacak olursa: Organik ve organik olmayan malzemelerin reçetelerle belirlenen oranlarda karıştırılıp, yüksek sıcaklıklarda eritilip sonrasında soğuma esnasında kristalleşme olmadan katılaştıran maddedir [2].

Tanımlar incelendiğinde camın üretim prosesi kabaca cam harmanının erimesi ve devamında soğuması sonucunda olduğu görülmektedir. Ama gelişen teknolojiyle birlikte çok farklı cam üretim teknikleri bulunmuştur. Bu teknikler kullanılarak ergitme ve soğutma kullanılmaksızın (sol-jel, buhar biriktirme vb.) cam üretimi yapılabilmektedir. Bu gelişmelerin yanı sıra artan ihtiyaçlara paralel olarak cam çeşitleri de artmıştır. Araştırmalar sonucunda cam türleri metalik ya da inorganik bileşime sahip olmadan da üretilmektedir. Günümüz teknolojisinde çok farklı türde organik camlar kullanılmakla birlikte; metalik camların kullanımı da giderek yaygınlaşmaktadır [17]. Malzemenin kimyasal kompozisyonuna bakılarak yapılan tanımlamalar tam olarak yeterli olamadığından dolayı camlara karakteristik özelliklerine göre de tanımlamalar yapılmıştır. Camların atomik düzeyde tanımlaması şu şekildedir.

1. Camlar şebeke modelli olup, atomsal boyutta uzun bağlar halinde bulunmamaktadır.
2. Her cam türünün farklı cam geçiş sıcaklıkları vardır.

Özetle camlar uzun atom zincirleri oluşturmayan ve karakteristik cam geçiş sıcaklığı olan amorf malzemelerdir [17]. Camlar tarihsel olarak incelendiğinde insanlığın ilk kullanmaya başladığı malzemelerin başında gelmektedir. Yapılan arkeolojik kazılarda volkanik içerikli obsidiyen kayaçların işlenerek farklı aletler yapıldığı tespit edilmiştir. Anadoluda kentleşmenin erken başlamasının nedenlerinden biride günümüzde sönmüş olan volkanlardan kaynaklı mevcut obsidiyen yataklarının fazla olmasındandır [16].

Camın insan hayatına girmesi ise yaklaşık M.Ö. 2000'li yıllarda Akdeniz havzasında çömlekçi fırını altında, bir toprak altı ocağın alkali külü ile çömlek karışımından gelen silikatın ergimesi sonucu ortaya çıkmış olduğu düşünülmektedir [16]. Yunan asıllı tarihçi Pliny göreyse, Mezopotamya civarında yakılan bir ateş sonucunda soda ve kumun eriyip cama dönüşmesi ile başladığını düşünülmektedir. Mezopotamya çevresinde yapılan kazılar sonucunda bulunan boncuklar, sırlı kaplar nedeniyle ilk olarak bu çevrede kullanılmaya başlandığı düşünülmektedir. Yine buluntular arasında M.Ö. 650 yıllarına ait bir kil tabletin üzerinde cam reçetesi mevcuttur [16].

Camın keşfinden sonra Suriye civarında M.Ö. 2. yüzyılda cam üflemesinin keşfiyle camın günlük hayatta kullanımını artmıştır. Roma İmparatorluğunun etkisiyle Avrupa'nın tanıştığı cam malzemesi düz şekilde üretilmiştir [18]. Romanın ikiye ayrılmasıyla birlikte Bizans ve Araplar cam üretiminde öne çıkmışlardır. İlerleyen süreçlerde özellikle Venedik önemli bir cam merkezi olmuştur [19]. Camcılığın Avrupa'ya yayılmasıyla birlikte teknik ve görsel olarak gelişmeler olmuştur. Gelişen cam ihtiyacına paralel olarak 1863'te Siemens rejeneratif fırını, 1870'de Beivs soğutma fırını ve 1873'de Siemens tank fırını geliştirmiştir. Günümüzde cam üretimi teknolojisinin temelleri 1820 ile 1920 yılları arasında atılmıştır. Gelişen teknolojiyle birlikte önemli uygulamalar son dönemde gerçekleşmiştir [2,20].

Ülkemizin ilk cam fabrikası (Şişecam) Gazi Mustafa Kemal ATATÜRK'ün emriyle 1935 yılında İş Bankası iştiraki olarak kurulmuştur [21].

## 2.2. Camı Oluşturan Oksitler ve Özellikleri

Cam fiziki olarak incelendiğinde bir katı olup, belirli erime sıcaklığı olmayan, aşırı soğumuş sıvıdır. Kristalleşmesine engel olan yüksek bir viskoziteye ( $10^{13}$  poiseden yüksek) sahiptir; kimyevi olarak çok çeşitli bileşenlerin bir arada bulunduğu bir malzeme türüdür. Bu bileşimler alkali, toprak alkali ve cam yapıcı maddelerin eritilmesi sonucu oluşan uçucu olmayan inorganik oksitlerden meydana gelen kompleks bir yapıdır. Cam tamamı ile camlaşmış bir ürün olduğu gibi, birçok hallerde az miktarda camlaşmayan madde ile camlaşan maddenin karışımı halinde de olabilir. Cam atomik bazda incelendiğinde rastgele sıralanmış  $SiO_4$  tetrahedralarından ibaret bir şebekeye sahiptir. Bu aynı zamanda nötr olmasını da sağlayan alkali iyonları da içermektedir. Yeterli miktarda silikaya sahip toprak alkali camlar suda çözünmezken, alkali metaller ile yapılan camlar oda sıcaklığında bile suda çözünmektedir. ( $Na_2O.SiO_2$ 'den  $Na_2O_4.SiO_2$ 'ye kadar değişen geniş bir kompozisyon aralığında olmak üzere "su camı" olarak da isimlendirilen "alkali silikatlar" kum ve susuz sodanın basitçe bir arada eritilmesinden elde edilen sodyum silikatlarıdır). Bu durumda cam yapımı için, hidrolize uğramayan karışımlar hazırlanmalıdır. Bu yapıya en güzel örnek ise adi cam ( $SiO_2.CaO.Na_2O$ )'dur. İçeriği değişmekle birlikte %60'dan az  $SiO_2$  içeren cam bileşimleri suda çözülebilir. Cam malzemelerin viskoziteleri o kadar yüksektir ki düşük sıcaklıklarda atomsal hareketlilik çok düşüktür, fakat uygun sıcaklıkta kristalleşebilirler. Cam yapımında görev alan oksitler üç grupta incelenirler [22].

### 2.2.1. Cam iskeletini (ağ, şebeke) oluşturan oksitler

Camın temel yapısını oluşturan oksitlerdir. En bilinen cam yapıcı oksit silisyum dioksit ( $SiO_2$ ) tir. Yapılan atomsal boyutlu incelemelerde  $SiO_2$  molekülleri, bir ağ oluşturmak üzere birbirlerine bağlıdır. Her bir silis atomu dört oksijen atomuna bağlıdır ve her bir oksijen atomu, iki silis atomu arasında bir köprü gibi görev yapar.

Silis atomu soğutulduğunda cam yapıcıların genel özelliği olan düzensiz bir atomik ağ oluşturur. Soğuma ile birlikte katı bir hal alırken aslında aşırı soğumuş bir sıvıdır. Başka bir cam yapıcı ise bor oksit ( $B_2O_3$ )'tir.  $B_2O_3$  tek başına çok nadir kullanılmakta olup;  $SiO_2$  ile birlikte kullanıldığında ışık kırıcı ve genleşmeyi azaltırken, kimyasal direncide artırır. Fosfor oksitleri, arsenik ve germanyum oksitleri de cam yapıcı maddelerdir ancak büyük hacimlerde üretilen camların yapımında yaygın olarak tercih edilmezler [22].

### 2.2.2. Cam oluşumunu kolaylaştıran oksitler

$SiO_2$ 'ye sodyum oksitin ( $Na_2O$ ) katkısı iki madde arasında kimyasal bir reaksiyona neden olur ve baskın özelliği ergime sıcaklığını düşürmesidir. Bu iki karışımda  $Na_2O$  (soda) miktarının artmasıyla erime sıcaklığı  $1000^\circ C$ 'nin altına inebilir. Bu durum silisin daha düşük sıcaklıklarda akıcı olmasını sağlar. Kristal yapı incelendiğinde boşluklu bir yapı olduğu görülmektedir. Bu boşluklara da modifiye edici bileşimler uyum sağlayabilirler. Bu yapıda  $Na_2O$  miktarının artmasıyla camın su karşısındaki direnci düşmektedir. Bu nedenle kolay erime isteniyorsa ilave katkıları eklemek gerekir. Bu katılardan biri  $CaO$  olup, camın kimyasal etkilere dayanıklılığını artırır. Bu suretle kireç cama bozulmazlık kazandıran bir madde özelliğindedir.  $MgO$ 'de camın dayanıklılığını  $CaO$  kadar olmasa da artırır. Diğer onarıcı oksitler,  $K_2O$ ,  $Li_2O$  ve  $ZnO$ 'dir. Bunlardan  $K_2O$  ve  $Li_2O$ ;  $Na_2O$ 'e benzer bir yolla ergitici özelliğe sahip olan ve  $Na_2O$  yerine ilave edilebilen oksitlerdir.  $ZnO$ ,  $CaO$  ve  $MgO$ 'e benzer şekilde cama kararlılık kazandıran katılardır [22].

### 2.2.3. Araçlar

Bu katılar cam yapıcı ve tamir edici gibi davranırlar. Alüminyum oksit ( $Al_2O_3$ ) aracı maddeler içinde en sık kullanılanlarındandır. Bu maddeler camın kristalleşmesini azaltır ve mukavemetini artırır. Camın yapısına cam yapıcı gibi katılan Kurşun oksit ( $PbO$ ) aracı bir diğer oksittir. Böylece camın işlenebilirliğini artırırken cama farklı uygulama alanlarında kullanılabilirlik kazandırır [23].



Zachariasen tarafından yapılan hammaddelerin cam oluşumuna katkıları Tablo 2.1.'de verilmiştir.

Tablo 2.1. Zachariasen tarafından yapılan cam hammaddeleri [24].

Cam Yapıcılar	Modifiye Ediciler	Aracilar
SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO	PbO
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	ZnO
GeO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Li <sub>2</sub> O	CdO
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-

### 2.3. Cam Oluşum Kriterleri

İnsanlık tarihinde kullanılan ilk cam örnekleri volkanik içerikli ana bileşimi silika olan obsidyen kayaçlarının yontularak kullanılmasıyla başlamıştır. Sanayi devriminden sonra cam üretim ve tüketimi artmış, farklı türlerde camlar üretilmiştir. Bu gelişmelere paralel olarak bazı malzemelerden cam ya da camsı formlar oluşurken bazı malzemelerden oluşmadığı araştırılarak ilk cam teorileri öne sürülmüştür. İlk öne sürülen teorilerde silikatların ergiyik davranışları ve silikatlı kristallerin kendine has özellikleri nedeniyle cam oluşumunun gerçekleştiği düşünülmüştür. Gelişen teknolojiyle birlikte son yıllarda silikat içermeyen camların giderek arttığı gözlenmiş, bu camların hızlı soğutma teknikleri kullanılarak metalik veya polimer esaslı üretimleri yapılmıştır [25]. Bu teoriler 2 grupta incelenmektedir.

#### 2.3.1. Yapısal cam oluşum teorileri

##### 2.3.1.1. Zachariasen teorisi

Zachariasen oksit içerikli camların özelliklerini araştırarak bir oksidin cam oluşturabilmesi için gerekli olan kriterleri şu şekilde sıralamıştır:

1. Oksijen atomları ikiden fazla metal katyonu ile birleşmemelidir.

2. Katyonun koordinasyon sayısı düşük olmalıdır.
3. Tetrahedralar köşelerden birleşmelidir.
4. Tetrahedraların en az üç köşesi diğerleri tarafından bağlanmalıdır. (Şebeke yapılmalıdır.)

Bu kurala uymayan periyodik tablodaki 1-A ve 2-A grubu elementlerinin  $A_2O$  ve  $AO$  şeklinde olan oksit bileşiklerinin cam yapamamasının sebebi budur [26].

### 2.3.1.2. Goldschmidt teorisi

A, bir metal katyonunu temsil etmekte olup,  $A_mO_n$  formülü ile ifade edilen oksit camlaşma eğilimi ile iyonik yarıçapları arasında bağlantı vardır. Cam yapıcı oksitlerde  $R_A/R_O = 0,2-0,4$  arasındadır. Oksit esaslı iyonik bileşiklerde iyonik yarıçapların oranı koordinasyon sayısını belirlemekte olup,  $R_A/R_O = 0,225$  olduğunda koordinasyon sayısı dört olmakta ve silikat camlarının çoğunda görülen tetrahedralli yapı oluşmaktadır [26].

### 2.3.1.3. Sun teorisi

Sun yaptığı çalışmalarda oksitlerin tek bağ mukavemetini araştırmıştır. Bu tür oksitlerde kristalleşme sırasında bazı bağlar kopup yapının yeniden düzene girmesi gerekmektedir. Yapıdaki bağlar ne kadar kuvvetliyse yeniden düzenlenme yavaş olacağından amorf yapının oluşması kolaylaşacaktır. Sun teorisine tek bağ mukavemeti yerine bağ mukavemeti ile ergime sıcaklığı arasında ilişki kurulması daha doğru sonuçlar vermektedir. Bağ mukavemeti/ergime sıcaklığı oranı bağların kopması için gerekli ısı enerjisi vermektedir.  $AO_x$  formülündeki bir oksitte A-O bağ mukavemeti, oksitin gaz halinde elementlerine ayrılması için gerekli olan enerji miktarları yardımıyla bulunmaktadır. Bu enerji değerlerinin kristalde veya camda A atomu etrafındaki oksijen atomlarının sayısına (koordinasyon sayısı) bölünmesi ile A-O bağının tek bağ mukavemeti hesaplanır [26].

#### 2.3.1.4. Stanworth teorisi

Stanworth 1946, 1948 ve 1952 yıllarında yapmış olduğu bir seri çalışmada oksitler için, oksidin camlaşma kabiliyeti ve A-O bağının kovalentlik derecesi arasında kantitatif bir ilişki olduğuna dikkat çekmiştir. Stanworth'un sunduğu teoriye göre oksitlerin cam yapabilmesi için;

1. Katyon (pozitif yük) 3 veya daha fazla olmalı
2. Cam yapma kabiliyeti katyon çapının küçülmesiyle artar.
3. Anyon ve katyon elektronegativiteleri arasındaki fark Pauling skalasında 1.5-2.1 arasında olmalıdır.
4. Bu kriterleri kullanarak oksitleri 3 grupta toplamıştır.
5. Baskın cam yapıcılar;  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AsO}_3$ .
6. Orta baskınlıkta cam yapma eğilimi gösterenler hızlı soğutma sonucunda cam oluştururlar. Bunlara örnek olarak Sb, V, W, Mo ve Te metallerinin oksitleridir. Bunlar aynı zamanda literatürde metalik camlar olarak da nitelendirilmektedirler.
7. Ara Oksitler: Bunlar soğuma parametreleri değişse bile cam yapma kabiliyeti olmayan malzemelerdir. Ancak cam oluşturmayan oksitlerle farklı oranlarda karıştırılarak cam yapabilirler. Bunlar Al, Ti, Ta, Nb, Bi ve Zr vb. oksitlerdir. Örnek olarak  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tek başına cam yapamaz fakat cam şebekesinin oluşumunda görev alır [22, 26].

#### 2.3.1.5. Rawson teorisi

Bu teori Sun teorisindeki eksikliklerin geliştirilmiş halidir. Sun çalışmaları sonucunda tek bağ mukavemeti ile cam oluşumunu açıklarken Rawson'un bağ mukavemeti ile ergime sıcaklığı arasındaki bağıntıyla daha güvenilir sonuçlar elde edebilmiştir. Rawson'a göre bağ mukavemeti/ergime sıcaklığı oranı bağların parçalanması için geçerli olan ısı enerjisinin bir ölçüsüdür. Fakat bütün  $\text{AO}_x$  formülündeki oksitler için geçerli değildir. Örnek olarak Sun tarafından ileri sürülen teoride  $\text{CO}_2$  incelendiğinde C-O bağ mukavemeti 120 kkal/mol olmasına rağmen,

CO<sub>2</sub> cam yapamaz. Bunun nedeniyle C-O bağ mukavemeti moleküller arası zayıf Van der Waals bağlarına sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Bundan dolayı yüksek tek bağ mukavemetine sahip oksitler cam yapıcı olarak kabul görür [26].

### 2.3.1.6. Smekal Teorisi

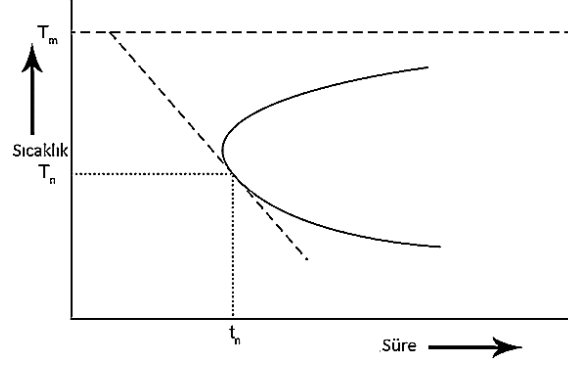
Smekal teorisinde cam oluşumunda bağların etkisini incelemiştir. Cam oluşumunda bağların gelişi güzel bağlandıklarını fark ederek bağ türlerinin cam oluşumuna etkilerini incelemiştir; kovalent bağların yönlü, açılı, sabit ve dirençli bağlar olduğu için tek başına cam yapabilme yeteneğine sahip olmadığını bunun nedeninin ise metalik ve iyonik bağlardaki gibi düzensizliğin olmadığından cam oluşunun gerçekleşmediğini belirlemiştir. Oysaki karışık bağların varlığı cam örneğinde olduğu gibi gelişi güzel düzenlemeye yol açar. Bir malzemede karışık kimyasal bağlanmanın olması cam oluşumu için gereklidir. Smekal karışık bağlanmayla camlaşan maddeleri üç gruba ayırmıştır [8].

1. A-O bağlarının kısmen iyonik kısmen de kovalent yapıya sahip SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gibi inorganik bileşikler,
2. Molekül içinde kovalent bağ, moleküller arasında Van der Waals kuvvetleri olan geniş moleküller içeren organik bileşikler,
3. Zincir içinde kovalent bağlara, zincirler arasında ise Van der Waals kuvvetlerine sahip olan S, Se gibi zincir yapıcı elementler.

### 2.3.2. Cam oluşumunun kinetik teorileri

Cam oluşumu için kritik soğutma hızı gerekli olup malzeme önemli olmaksızın kritik soğutmanın olduğu durum oluşursa yapıda camlaşma meydana gelir. Cam oluşumunun kinetik teorisi olarak bilinen bu durum Şekil 2.1.'deki T-T-T diyagramında görülmektedir. Bu eğri incelenecek olursa T<sub>m</sub> malzemelerin erime noktası T<sub>n</sub> ise yapıda en fazla kristal oluşumunun teşekkül edeceği sıcaklığı belirtmektedir. Bu eğride kritik soğuma hızı T<sub>m</sub> noktasından aşağıya doğru çizilmiş çizgidir. Eğer kritik soğuma hızı oldukça fazla ise çizgi oldukça dikleşmekte ve

kristalleşme olmaksızın oda sıcaklığına malzeme taşınabilir. Eğimden belirlenen kritik soğuma hızı,  $(T_m - T_n)/t_n$ ,  $t_n$ 'de  $T_n$ 'e karşılık gelen zamandır [27].



Şekil 2.1. Cam oluşumu için tipik bir (T-T-T) diyagramı [22].

## BÖLÜM 3. CAM SERAMİKLER

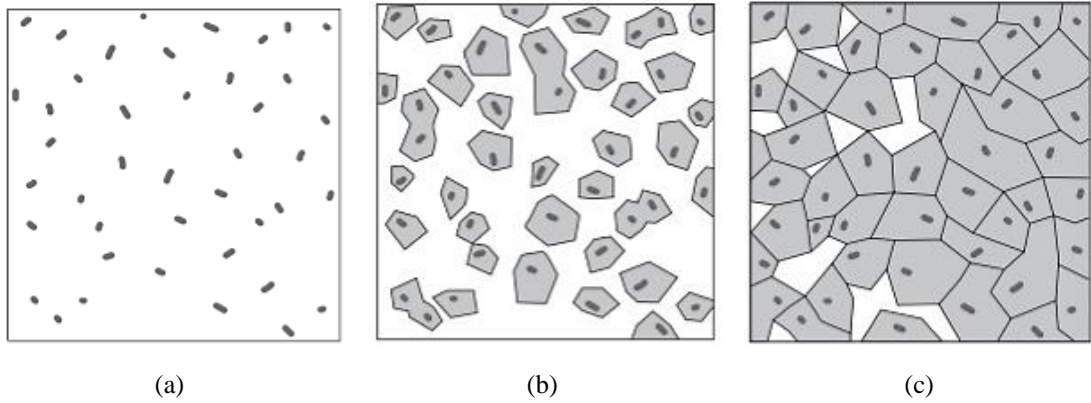
### 3.1. Cam Seramiklerin Tanımı

Cam-seramikler camların kontrollü ısıl işlemi sonucunda meydana gelen polikristalin malzemelerdir [2, 28]. Bu sebepten dolayı her cam için kristalleşme işlemi kolay olmamaktadır. Bu durumun sebebi ise kompozisyon ve hammaddelerin farklılık göstermesinden dolayıdır. Örnek olarak adi cam (pencere camı) çok kararlı ve kristalleşmesi zorken farklı bileşime sahip camların kristalleşmesi çok kolay olup istenmeyen mikroyapılar ile karşılaşılabılır. Aynı zamanda ısıl işlem ile sürdürülebilir ürünler üretmekte önemlidir. Günümüzde üretilen cam seramiklerin kristal yüzdeleri hacimce %50-95 arasında değişirken; geri kalan kısımları amorf camsı kalıntılardır. Bu kristalin fazlar da yapıda birden farklı fazın oluştukları da görülmektedir. Cama kıyasla cam seramiklerin mekanik özelliklerinin iyi olmasının nedeninin amorf kafes içine dağılan çok ince yapıları kristal fazların bulunmasıdır. İstenilen miktarda ve büyüklükte kristal faz oluşumu için yapıya daha üretim esnasında belli çekirdekletiriciler ilave edilmektedir [2]. Bu çekirdekletiriciler metalik veya oksit içerikli olabilmektedir. Kristaller bu çekirdekletiricilerin yüzeyinde gelişip büyürken morfolojileride çeşitli biçimler (levha, dentritik, çubuk, lamel, spiral vb.) olabilmektedir [2, 28].

Cam seramiklerin mekanik özellikleri camlara göre daha üstün olduğu kesinleşmiştir. Bu gibi avantajları sayesinde özel alanlarda farklı özelliklerinden yararlanılmaktadır. Örnek olarak  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (LAS) sisteminde bazı bileşimler çok kuvvetli termal şok dayanımına sahiptir [28]. Cam seramikler diğer malzeme gruplarına kıyasla termal, kimyasal, biyolojik, optik ve dielektrik olarak daha yüksek özellikler gösterir. Cam kompozisyonu ya da üretildikten sonra oluşan cam malzeme kontrollü ısıl işlem ile tok, yüksek mukavemetli, biouyumlu, optik vb. istenilen özelliklere sahip malzemeler üretilebilir [29].

### 3.2. Cam Seramiklerin Gelişimi

Cam seramikler; camların belirli sıcaklıklarda kristelleştirilmeleri sonucu oluşan malzemelerdir. Bu kristalleşme oluşumu yapıda çekirdekleştiricilerin etkisiyle gerçekleşmekte olup, çekirdekleştirici yüzeylerinde başlayan kristal büyümesinin zamanla rastgele dağılmış tanelerin oluşması ile devam etmektedir. Cam seramik oluşumu Şekil 3.1.'de görülmektedir.



Şekil 3.1. Camdan cam-seramik oluşumu a. çekirdeklerin oluşumu, b. çekirdekler üzerinde kristallerin büyümesi ve c. cam-seramik mikroyapısı [1].

Cam seramiklerin bulunuşu 20 yy. ikinci yarısında kimyager Dr. S.D Stookey tarafından gerçekleştirilmiştir. Stookey cam içerisine gümüş parçacıklarının çökmesi üzerine yapmış olduğu çalışmasında kimyasal özelliği nedeniyle alkali silikat camları içinde çözüldüğünü keşfetmiştir. Bunların lityum içerenlerinin ise en iyi kimyasal kararlılığı olması sebebiyle ana cam bileşimi olarak lityum içerikli camlar üzerinde çalışmaktaydı. Stookey çalışmalarını yaptığı sırada fırında yaşanan bir aksilik nedeniyle fırının 800°C'lere çıktığını gördüğünde erimiş camları görmeyi beklerken şaşırtıcı şekilde yapısı değişmemiş beyaz bir malzeme ile karşılaşmıştır. Gördüğü malzemeyi incelediğinde seramik olduğunu fark etmiş ve farklı mekanik testlere tabi tuttuğunda mukavemet olarak seramiğe göre çok farklı olduğunu tespit etmiştir [1-30]. Stookey bir arazi sonucu meydana gelen yapının ne olabileceğini düşünürken, lityum aluminasilikat kristalleri ile yapılan bir çalışmada çok düşük termal genişlemeye sahip olduklarını hatırlamıştır. Hummel tarafından yapılan çalışmada  $\alpha$  fazı,  $\beta$ -spodumenin çok düşük (sıfıra yakın) termal genişlemeye sahip olduğunu tespit

etmişti. Stookey devamında yaptığı araştırmalar sonucunda lityum disilikatta elde ettiği gibi düşük termal genleşmeye sahip başka yapılarda çekirdekletirebilirse bu keşfin farklı anlamlara geleceğini fark etti. Fakat devamında gümüş ve farklı metallerle yaptığı çalışmalarda alüminasilikat kristallerinin oluşmadığını gözlemledi. Devamında yaptığı çalışmalarda ise titanyum oksit ( $TiO_2$ ) çekirdekletirici olarak kullanmış ve bu katkının yapının çekirdeklenmesinde katkı sağladığını tespit etmiştir. Bu çalışmalar sonucunda araştırmalar daha da arttırılmış ilerleyen yıllarda pişirme ekipmanları nükleer atık depolama alanları, füze başlıkları, kimyasalın etkin kullanıldığı ortamlarda kullanılan ürünler meydana gelmiştir. Şekil 3.2.'de cam seramik kap örnekleri görülmektedir.

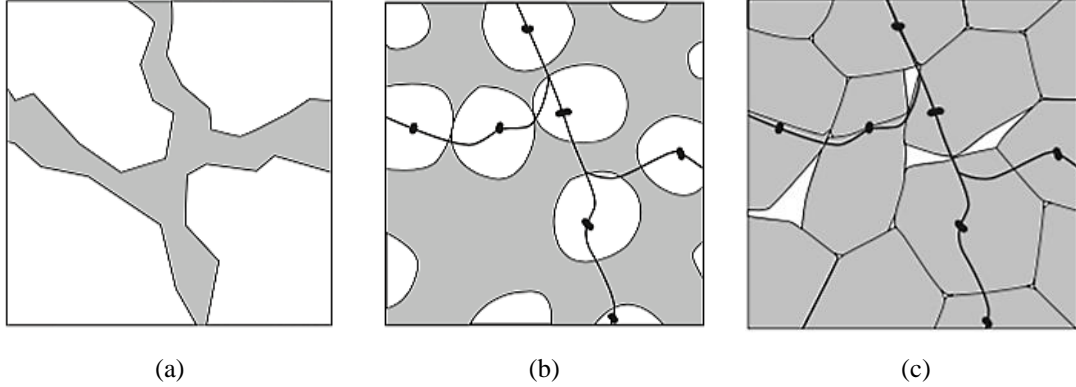


Şekil 3.2. Cam-seramik pişirme gereçleri [31].

Kinetik olarak kristalleşme için çekirdekleşmelerin olması lazımdır. Bu çekirdekleşmelerin başlangıcı ise düşük yüzey enerjisine sahip bölgelerin mevcudiyetidir. Kristalleşme ısıl işleminde yapıda yoğunluk değişimlerine karşılık amorf haldeki cam yapıda çarpılmalara neden olmaktadır. Aynı zamanda kontrol daha da arttırıldığında kristalleşme daha homojen ve yüksek vizkozitelerde gerçekleşebilmekte, merkezden kristalleşmiş camlar distorsiyona çok az uğrayarak dönüşümlerini tamamlamaktadırlar. Cam-seramikler üretildiği camlarla karşılaştırıldığında kristal yapıları dolaylı bazı üstün özelliklikleri vardır. Kristal oluşumu ile birlikte tane sınırları meydana gelmekte, bu da yapıya darbe uygulandığında camların aksine enerji tane sınırları ve klivaj düzlemleri içinde yayılarak çatlağın ilerlemesini önlemektedir. Bu da cam seramiklerin neden camlara göre daha iyi mekanik özelliklere sahip olduğunu açıklamaktadır [1]. Son yıllarda cam seramik üretimi üzerine yapılan çalışmalarda toz haldeki cam tozlarının sinterlenmesi ile kristallendiği keşfedilmiştir. Bu şekilde yapılan ısıl işlem kütleli



olarak yapılan uygulamaya kıyasla bazı avantajları mevcuttur. En önemli avantajı istenilen şekilde üretimin sağlanabilmesidir. İkinci avantajı farklı malzemeler üzerine cam seramik kaplamalar yapılabilir. Şekil 3.3.'de cam tozundan cam seramik üretimi görülmektedir.

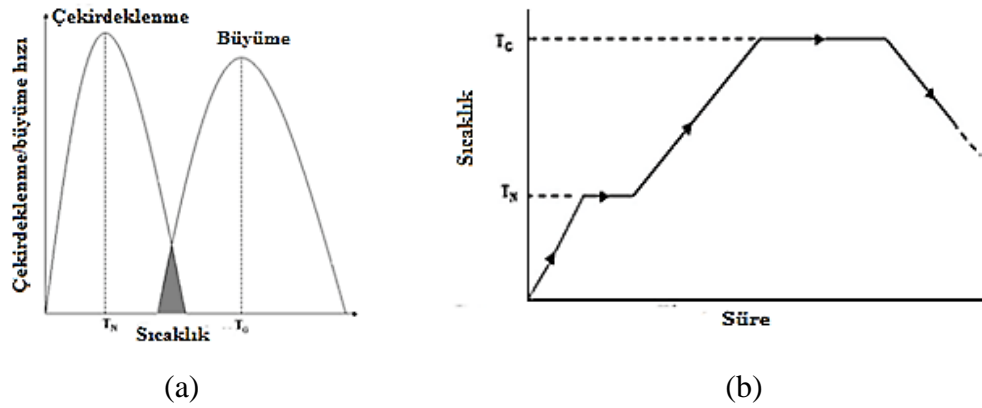


Şekil 3.3. Toz haldeki camdan a. Cam taneleri b. Tanelerin kaynaşması ve kristallenme başlangıcı c. Cam tozundan üretilen cam seramik yapısı [1].

### 3.3. Cam Seramiklerin Üretimi

#### 3.3.1. Klasik cam seramik üretimi (İki kademeli)

Cam seramik üretiminde kullanılan klasik yöntem camın 2 kademeli olarak ısıtılmasına tabi tutularak kristal oluşturulmasıdır. Bu yöntem Şekil 3.4.'de görülmektedir. Bu yöntem kullanılırken ilk kademede çekirdekleşmenin optimum olduğu Şekil 3.4.'de görülen  $T_N$  sıcaklığı civarında işlem yapılmasıdır. Bu şekilde camın yapısında yüksek miktarda çekirdek oluşumu sağlanır. Çok miktarda çekirdek ihtivasi yüksek oranda küçük kristal oluşumunu arttırdığı için mikroyapıya olumlu etkisi mevcuttur. İkinci kademede ise  $T_G$  sıcaklığı civarında istenilen boyutta çekirdek büyümesi için yapılan ısıtılma işlemi mevcuttur. Bu yöntemde cam üretimi devamında da ısıtılma işlemi gerektirmesi nedeniyle enerji ihtiyacı yüksek olmasından dolayı masraflıdır [28].



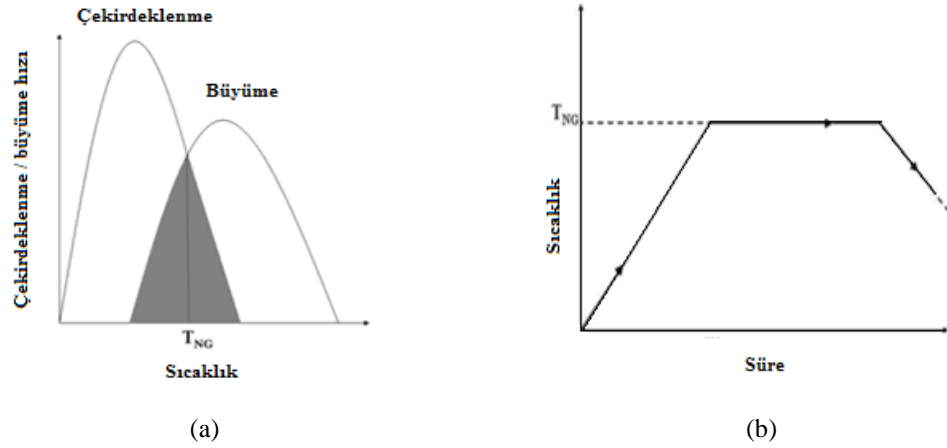
Şekil 3.4. Camın cam-seramik oluşumu için kristallenmesi a. Çekirdeklenme ve büyüme hızlarının sıcaklık ilişkisi b. İki aşamalı ısıl işlem [28].

### 3.3.2. Tek kademeli geleneksel cam seramik üretimi

Camın iki kademede ısıl işlem (Şekil 3.4.) a'da verilmiştir. Yapılmasının nedeni çekirdeklenme ve tane büyümesi eğrilerinde az miktarda kesişmenin olmasından kaynaklanmaktadır. Ama eğrilerin altında kalan alanın artmasıyla çekirdeklenme ve tane büyümesi Şekil 3.5.'de görüldüğü gibi  $T_{NG}$  sıcaklığında tek aşamalı olarak gerçekleştirilebilir. Bu eğrilerde çekirdeklenme hızı eğrisinde kompozisyon önemli olup kompozisyonla oynanarak eğrilerde gerekli örtüşme artırılır ya da azaltılabilir. Yapının bileşimine göre seçilen çekirdekleştiricilerin kullanılmasıyla elde edilen cam seramik sistemine silceram adı verilmiştir [28].

### 3.3.3. Petrurgic yöntemi

Petrurgic yöntemi Silceram ile beraber kullanılmıştır. Yöntem kısaca şöyledir: Herhangi bir cam malzemenin düşük sıcaklıktan (oda sıcaklığı)  $T_{NG}$  sıcaklığına kadar ısıtılmasıyla, erimiş haldeki camın  $T_{NG}$  sıcaklığına soğutulması arasında fark çok azdır. Bu durumda bazı camlar erimiş durumdayken kontrollü ve yavaş bir soğutma ile cam seramiğe dönüşmektedir. Petrurgic yöntemi ile üretilen cam seramiklerde çekirdeklenme ve tane büyümesi soğuma sırasında olmakta ve tek kademeli olmasından kaynaklı olarak ekonomik bir metottur [28].



Şekil 3.5. Tek aşamalı ısıtım işlemi ile cam seramik oluşumu için a. Çekirdeklenme ve büyüme hızlarının sıcaklık ile beraber önemli ölçüde kesişmesi b. Tek-kademeli ısıtım işlemi [28].

### 3.3.4. Toz yöntemleri kullanılarak cam seramik üretimi

Toz metalurjisi üretim yöntemlerinden biri olan soğuk pres yardımıyla şekillendirilen tozlara devamında mukavemet kazandırmak için sinterleme yapılması cam seramik üretmek için kullanılmaktadır. Bu yöntemin bazı dezavantajları olmakla birlikte boyutsal sınırlara sahip olduğundan ötürü seri üretim için kullanımı vardır. Diğer dezavantajı ise toz üretimi gerektirdiğinden ekstra maliyete sebep olmasıdır. Çoğu uygulamalarda yüksek sinterleme sıcaklığı ve nihai ürünün özellikleri diğer yöntemlerle üretilen cam seramiklerden çok büyük farklar taşımamaktadır. Diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında bunların bileşimi ve ısıtım sıcaklığının optimize edilmesi farklı mikroyapı ve/veya farklı fazların oluşumuna neden olabilir. HIP gibi basıncın etkin olarak kullanıldığı uygulamalarda cam tozlarından cam seramik üretimi başarılı sonuçlar vermiştir. HIP yöntemi ile üretilen cam seramikler yoğunluk olarak teorik yoğunluk değerlerine çok yakın değerler yakalamasına rağmen, pres sinter ile üretilen ürünlere kıyasla boyutları kısıtlı ve maliyetlidir.

### 3.3.5. Sol-jel yöntemi kullanılarak cam seramik üretimi

Malzeme üretiminde son yıllarda kullanımı artan yöntemlerden biride sol-jel yöntemidir. Bu yöntemde ilk önce bir jel üretimi olmasından dolayı yapıda bazı karakteristik özellikler mevcuttur. Bu karakteristik özellikler mikron ya da nano

tanecik boyutu, yüksek refrakterlik, düşük sıcaklıkta yapılabilmesi ve çok bileşenli sistemlerde elde edilmesi zor olan homojenlik ve yüksek saflıktır. Son yıllarda sol-jel yönteminin avantajları giderek artmakta olup, özellikle cam, cam-seramik ve oksitlerin üretiminde geniş kullanım alanı bulmaktadır [32]. Bu yöntemde yüksek sıcaklıklara gerek olmadığı için maliyetinde düşük olmasını sağlamaktadır. Bu nedenden dolayı da bu yönteme soğuk metot yöntemi ismi verilmiştir. Genellikle kullanılan malzemeler metal tuzları ve alkoksitlerdir. Kullanılan malzemeler su, asit ya da alkol içinde çözdürüldükten sonra jel halini alırlar. Prosesin devamında jele ısıtma işlemi uygulanarak cam formuna dönüştürülür. Seri üretim için bazı olumsuz yönleri bulunmakta olup bunlar üretim boyutları, kurutma, hidroliz ve organik kalıntıların uzaklaştırılması esnasında karşılaşılan problemlerdir. Sol-jel yöntemiyle üretilen amorf haldeki tuzlara ısıtma işlemi uygulanarak cam seramik üretimi gerçekleştirilir. Sol-jel tekniği diğer üretim yöntemleriyle kıyaslandığında avantajları çok saf ürünlerin elde edilmesi, düşük sıcaklıklarda nihai ürünün elde edilmesidir [33].

### **3.4. Cam Seramiklerin Teknolojik Önemi**

Cam seramik malzemeler metaller ve organik polimerlere göre bazı üstün özellikleri olan malzemelerdir. Bunlar başlıca kimyasal, termal, elektriksel ve biyolojik vb. özelliklerdir. Ayrıca kendi ürün grubunda bulunan cam ve seramiklere göre de avantajları mevcuttur. Bunlarla birlikte kompozisyonları ile oynayarak farklı mikroyapı ve fazlar elde edilmesi nedeniyle gelişmelere açıktır. Cam seramik malzemelerin sınıflandırılması ise camlar ve seramikler arasında ortak bir kümededir. Cam seramikler yapısal olarak farklılıklar içerebilmektedir. Bu yapısal farkların sebepleri çok çeşitli olmakla birlikte genellikle kompozisyon, ısıtma işlem süresi, ısıtma işleminin sıcaklıklarından önemli ölçüde etkilenirler. Cam seramikler içindeki yapısal farklılıklar ise kristalin ya da cam fazının oranını ifade etmektedir. Cam seramiklerin üretimi cam yapının kontrollü kristalizasyonu ile olup, yeni oluşan kristaller cam matris içinde gelişmektedir [1, 34]. Cam seramikler camdan üretilen yapılar oldukları için öncelikli olarak camın üretilmesi gerekmektedir. Bu üretim geleneksel yollarla olduğu gibi sol-jel, kimyasal buhar biriktirme (CVD) vb. üretim yollarıdır. Cam-seramik üretimi uzun ve kompleks bir iş olmasına rağmen kimyasal

kompozisyonlar değiştirilerek geniş bir ürün yelpazesi oluşmasına imkân vermektedir. Cam seramikler üretildikleri camlarla kıyaslandığında içinde ihtiva ettiği farklı kristal fazlar, çok çeşitli mikro yapılar ve tanelerin büyüme durumları nedeniyle geniş özelliklere sahip olmaktadır. Bütün bu mikro yapıdaki değişimin nedeni ana cam bünyesinden ve işlem koşullarından kaynaklanmaktadır [1]. Cam seramiklerin diğer malzemelere göre avantajları Tablo 3.1.'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Cam-seramiklerin avantajlı özellikleri [1].

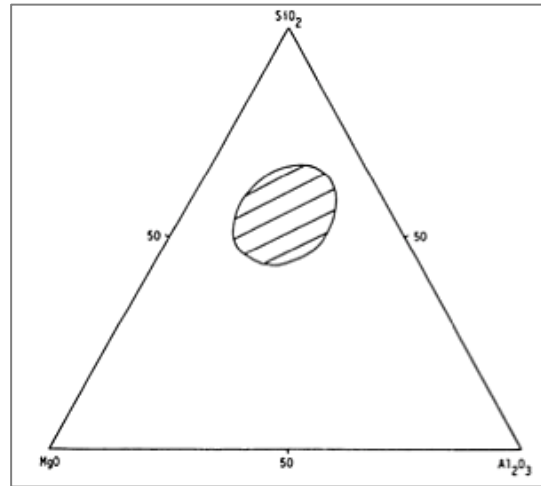
İşlenebilme
Hadde, döküm, pres, çekme uygulanabilir
Sınırlı ya da kontrol edilebilir büzülme
Yüksek sıcaklık mukavemeti
Termal özellikler
Monolitik cam-seramiklerde porozitesiz yapı
Optik özellikler
Yarı-saydamlık ya da opaklık
Pigmentasyon
Fotoindüksiyon mümkün
Kimyasal özellikler
Yüksek kimyasal dayanıklılık
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

### 3.5. Cam-Seramik Sistemleri

Gelişen teknoloji ile birlikte teknolojik olarak kullanılan cam-seramik sistemleri:

#### 3.5.1. MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (MAS) sistemi

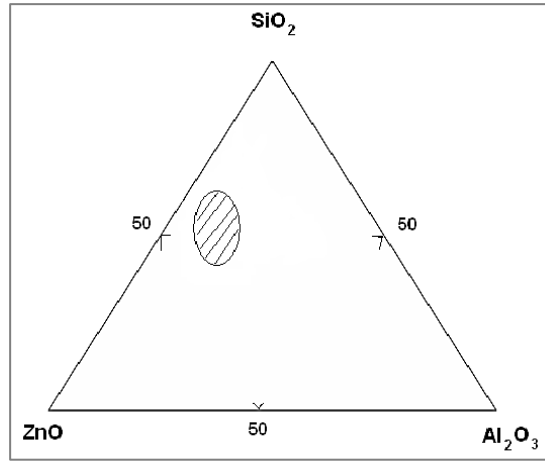
Bu cam seramik türü yüksek mukavemet, yüksek Young modülü ve düşük termal genişleme katsayısına sahip olmasından dolayı havacılık ve uzay sanayinde mikro işlemci vb. alanlarda kullanımı mevcuttur. Cam seramik malzemelerin özellikleri belirlenen kompozisyonun stokiometrik olarak ayarlanmasıyla oluşan bir ana fazın yapısından kaynaklanmaktadır. Bu ana fazın bileşimin dışında ısıtılma işlemi ve çekirdekleştirici olarak kullanılan katkılarından da etkilenmektedir. MAS cam seramiklerinde çok farklı fazlar olmasına rağmen ana faz yapısı kordiyerit (2MgO.2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.5SiO<sub>2</sub>)'tir [35, 36]. MAS cam seramik sisteminin cam oluşum bölgesi Şekil 3.6.'da görülmektedir. MAS sisteminde kristobalit (SiO<sub>2</sub>), müllit (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub>), forsterit (2MgO.SiO<sub>2</sub>), klinoenstatit (MgO.SiO<sub>2</sub>), spinel (MgO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) içeren kristalin fazlar kompozisyona, ısıtılma süresine göre değişmektedir [37]. MAS cam seramik sisteminde genellikle çekirdekleştirici olarak TiO<sub>2</sub> kullanılmakta olup bunun yanı sıra ZrO<sub>2</sub> katkısı da yapılmaktadır [35].



Şekil 3.6. MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (MAS) sisteminde cam oluşum bölgesi [37].

### 3.5.2. ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (ZAS) sistemi

Bu cam seramik türü saydamlık istenen uygulamalarda kullanımına rastlanmakla birlikte cam üretiminde göreceli olarak yüksek olan sıcaklıklara çıkılması (>1550°C) söz konusudur. Ergimenin yüksek olmasından dolayı ergitici olarak B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, toprak alkali metal oksitler, alkali metal oksitler kullanılmaktadır. ZAS camları içinde cam seramiğe dönüşümünü sağlamak için TiO<sub>2</sub> ve ZrO<sub>2</sub> kullanılmaktadır [38-40]. Bu cam seramik çeşidinin genellikle kullanım alanları saydamlık ve yüksek sıcaklıkta kullanıma elverişli olmalarından dolayı güneş pillerinde umut vaat edicidirler [39]. ZAS sisteminin cam oluşum bölgesi Şekil 3.7.'de görülmektedir.

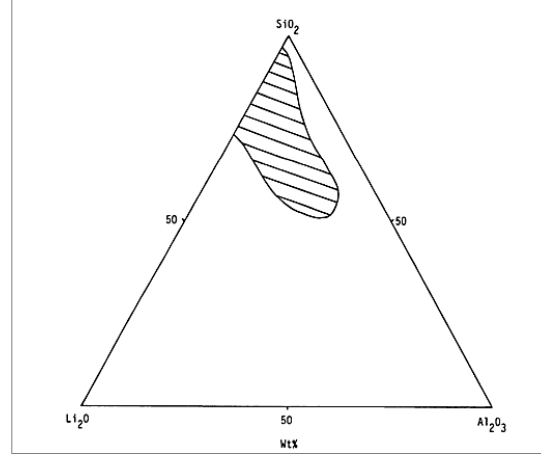


Şekil 3.7. ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (ZAS) sisteminde cam oluşum bölgesi [12].

### 3.5.3. Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (LAS) sistemi

Şekil 3.8.'de görülen bölgede cam yapıldığında 0-120 x 10<sup>-7</sup>°C<sup>-1</sup> değerine kadar geniş bir termal genleşme katsayısına sahiptir ve bu durum cam-seramiklere termal şok kazandırır. Bu malzemelerin orantılı termal genleşme özelliği yapıda bulunan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ten kaynaklanmaktadır. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriğinin düşmesiyle yüksek genleşme katsayılı kuvars, kristobalit ya da lityum disilikat gibi fazlar oluşmakta bu fazları oluşturmak içinde çekirdekleştirici olarak P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kullanılmaktadır. Alümina miktarının artmasıyla birlikte ise β-spodümen (Li<sub>2</sub>O.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.4SiO<sub>2</sub>) ya da β-ökriptit (Li<sub>2</sub>O.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub>) gibi çok düşük termal genleşmeli fazlar oluşmaktadır. Bu

fazların oluşumunda kullanılan etkin çekirdekleştirici ise genellikle  $TiO_2$ 'dir. Bazı özel durumlarda  $ZrO_2$  gibi çekirdekleştiriciler de yapıya eklenebilir [37].

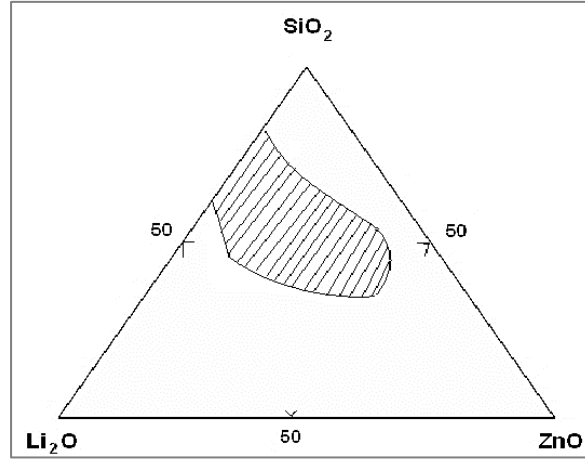


Şekil 3.8.  $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$  (LAS) sisteminde cam oluşum bölgesi [37].

#### 3.5.4. $Li_2O-ZnO-SiO_2$ (LZS) sistemi

LZS cam seramik sistemleri yüksek mukavemet ve geniş skalada değişen termal özelliklere sahiptir. Bu cam seramik sistemine çekirdekleştirici olarak Au, Ag, Cu veya metalik fosfatlar katılabilir. Ana bileşenlerinin ağırlık yüzdeleri  $SiO_2$  (%43-81),  $Li_2O$  (%10-27),  $ZnO$  (%10-59) arasında değişmektedir. Bu bileşenler %90'ı geçtiğinden kalan bileşenler toprak alkali metal oksitler ( $MgO$ ,  $BaO$ ,  $CaO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $B_2O_3$  ve  $PbO$ ), alkalimetal oksitler ( $Na_2O$ ,  $K_2O$ ) olabilmektedir. Çekirdeklendirici olarak  $P_2O_5$  (%0,5-6), Au (%0,02-0,03),  $Cu_2O$  (%0,5-1) veya  $AgCl$  (%0,02-0,03) kullanılabilir [41].  $Li_2O-ZnO-SiO_2$  cam-seramik sisteminin cam oluşum bölgesi Şekil 3.9.'da gösterilmiştir.

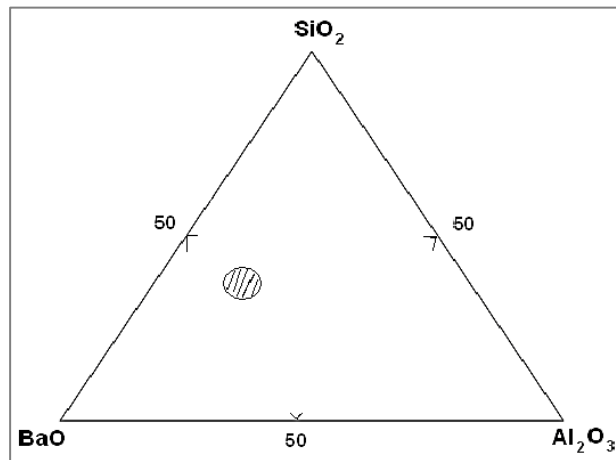




Şekil 3.9.  $\text{Li}_2\text{O-ZnO-SiO}_2$  (LZS) sisteminde cam oluşum bölgesi [12].

### 3.5.5. $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (BAS) sistemi

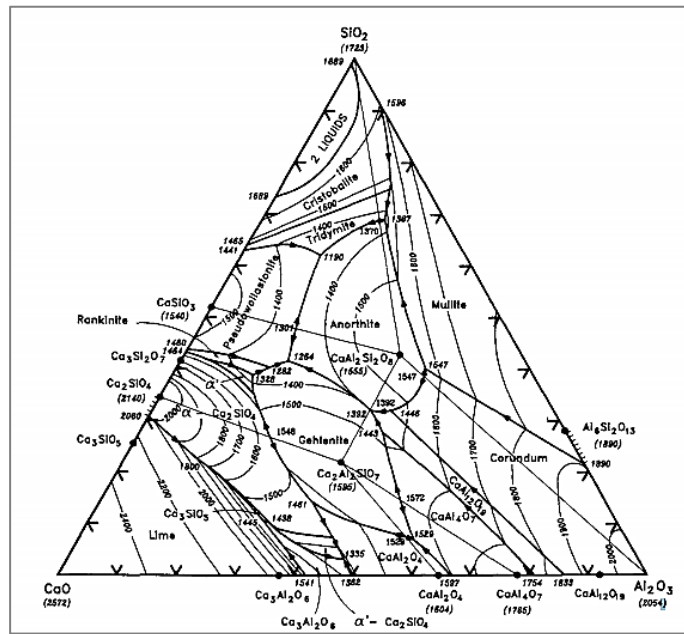
Şekil 3.10.'da cam oluşum bölgesi görülen BAS cam seramik malzemeler düşük termal genişleme ve dielektrik sabiti, yüksek mukavemet ve korozyon direnci gibi özellikleri bünyesinde barındırır. Bu gibi özelliklerden dolayı çoğunlukla kompozit elemanı olarak kullanılmaktadır. Kullanım alanları bu doğrultuda kaplama, zırh, conta, elektrik devre panoları vb.dir. BAS cam seramikleri polimorfik dönüşüm gösteren malzemeler olup, bu dönüşümlerde monoklinik, hegzagonal ve ortorombik yapılar oluşur. Cam seramik monoklinik formda iken; düşük genişleme ve dielektriksel özelliklere sahiptir. Hegzagonal ve ortorombik yapıya ancak laboratuvar ortamında üretilen sentetik ürünlerde rastlanır [42-44].



Şekil 3.10.  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (BAS) cam oluşum bölgesi [12].

### 3.5.6. CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (CAS) sistemi

CAS cam seramik sistemi refrakterliği, mekanik özellikleri, optik vb. özellikleri iyi olması nedeniyle sanayide birçok alanda kullanımı mevcuttur. Bu yapıya bazı katkı elemanları eklenerek nükleer yakıt depolaması gibi alanlarda kullanımına rastlanmaktadır. Bu cam seramiklerin üretiminde hammadde olarak saf hammaddeler kullanılabilir gibi endüstriyel atıklarla da üretimi yapılabilmektedir [2]. Şekil 3.11.'de CAS cam seramiklerinin üçlü denge diyagramı görülmektedir.



Şekil 3.11. CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (CAS) sisteminin üçlü denge diyagramı [26].

### 3.5.7. CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (CMAS) sistemi

CMAS cam seramikleri günümüzde yaygın olarak kullanımı mevcut olan MAS ve CAS cam seramiklerinin özelliklerini, faz yapılarının bir kısmını içeren yeni kompozit bir cam seramik grubudur. CMAS sistemi incelendiği yapılarında anortit (CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>), kordiyerit (Mg<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub>) ve diopsit (CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) fazlarının mevcut olduğu görülmekte olup; koridyerit fazı MAS cam seramik sistemini oluşturan ana faz, anortit fazı ise CAS sisteminin oluşmasında belirgin olan fazdır. CMAS cam seramikler kullanım alanı olarak iki farklı cam seramik sisteminin kullanım alanı bulunduğu yerlerde kendine yer bulmakta olup bunlar; tıpta biyomalzeme olarak,

yüksek korozyon ve aşınma dayanımı nedeniyle dış ve iç cephe yüzey kaplaması olarak, katı yakıt hücreleri, kimya endüstrisinde pompa, boru vb. uygulamalarda, hava ve uzay sanayinde, radyoaktif kalkan kaplamalar olarak kullanılabilir. Mevcut çalışmada endüstrinin birçok alanında yüksek korozyon direnci, mekanik özellikleri, elektrik direnci ve nükleer yakıt depolama ünitelerinde radyoaktif kalkan malzemesi olarak kullanım potansiyeli mevcut olan CMAS cam seramikleri araştırılmış olup; daha detaylı bilgi Bölüm 4'te verilecektir.

### **3.6. Cam Seramiklerin Temel Özellikleri**

Cam-seramik malzemeler kimyasal bileşimlerine, ısıl işlem sürelerine, çekirdekleştirici ilave ve türlerine bağlı olarak farklı özellikler içermektedir. Bu farklılıklar kullanım alanlarının değişmesine yol açmaktadır.

#### **3.6.1. Kimyasal kararlılık**

Cam-seramik malzemeler oksit içerikli bileşenlerden oluştuklarından su ve diğer kimyasal maddelere karşı dayanıklıdır. CMAS seramiklerinin kullanım alanlarından biride yüksek korozyon direncinin istendiği kimya endüstrisinde kullanılan conta ya da sıvı taşıma ekipmanlarıdır. Cam-seramik malzemeler kimyasal ile karşılaşmaları durumunda yapıda dönüşümü gerçekleşmeden kalan camlara etki etmektedir. Bu etkileşme olayı hidrojen ve alkali metal iyonları arasındaki değişimdir. Kalıntı cam fazlarının kimyasallardan etkilenme sebepleri incelendiğinde iyon değişimine daha yatkın olmalarıdır [26].

#### **3.6.2. Mekanik özellikler**

Cam seramik malzemelerin mekanik özellikleri tane boyutu, bağ mukavemeti, kristal faz oranı, termal genleşme özelliğindeki farklılıklardan etkilenmektedir. Cama kıyasla mukavemet artışının sebepleri ise kristalin yapının oluşması, tane boyutu ve homojen mikro yapıdan kaynaklanmaktadır [26]. Bu yapılar metaller kadar yüksek çekme, kırılma tokluğu ya da eğme değerlerine sahip olmasalar da gelişen teknoloji

ile yüksek mukavemet değerlerine yaklaşımları mümkün olabilecektir. Son zamanlarda farklı cam-seramik malzemeler üzerinde yapılan kırılma tokluğu ( $K_{IC}$ ) 3 MPa.m<sup>0.5</sup> eğme testi sonucu çıkan değerler ise 500 MPa gibi değerlerin üzerine çıktığı görülmüştür [1].

### 3.6.3. Mikroyapı ve porozite

Cam-seramik malzemeler uygulanan ısı işlemler yada çekirdekletirici katkı maddeleri sebebiyle kristalin fazlar içermektedir. Bu kristalin fazları oluşturan tanelerin boyutu nihai üründe mekanik özellikler başta olmak üzere yapıyı etkilediği araştırmalar sonucu kanıtlanmıştır. Yapı içinde kristaller cam-kristal faz oranından etkilenseler de kristaller bütün bünyeye rastgele dağılım göstermektedirler. Bu kristallerin boyutu ise 400-600 Å arasında olabilmektedir. Ayrıca amorf kristalinin dönüşümü esnasında yapıda hacim artışı ya da azalışları da görülebilmektedir. Bu artışın sebebi bazı durumlarda cam halde iken özgül ağırlığı yüksek olan malzemeler kristalin faza dönüştüğün de özgül ağırlığı azalmakta, hacim ve porozite miktarı artmaktadır [8].

### 3.6.4. Termal özellikler

Cam-seramikler farklı hammadde, katkıları ve işlem süreleri ile hazırlanan malzemeler olduğundan; ihtiyaca bağlı olarak çok farklı değerlerde termal genişleme katsayılarına sahip olarak üretilebilmektedir. Termal şok direnci yüksek olması istenilen durumlarda termal genişleme katsayısı düşük cam seramikler seçilmektedir [45, 46]. Çok yüksek ya da düşük sıcaklıklarda kullanılabilmelerin sebebi de termal genişleme katsayılarının çok düşük değerlere sahip olmasındandır [8].

### 3.6.5. Optik özellikler

Yapılarında kristalin içerikli olmalarına karşılık dönüşmeden cam fazlarından dolayı opak ya da bazı durumlardan saydam olabilmektedirler. Aynı zamanda yapıya katkıları ile renkleri ile oynanabilmektedir [1].

### 3.6.6. Elektriksel ve manyetik özellikler

Cam seramik malzemelerin elektriksel iletim mekanizması öncelikli olarak iyonik hareketle olmaktadır. Bundan dolayı da çoğunlukla yalıtkan özellik göstermektedir. Fakat yapıda camsı yapılarda bulunmasından dolayı karışık bir elektrik iletim mekanizması vardır. Bu malzemelerin dielektrik özellikleri de farklılıklar göstermektedir. Yapıdaki iyon hareketi dielektrik kayıpları artırır aynı zamanda artan sıcaklıkla birlikte de artış daha da hızlanır. Günümüzde araştırması olan çoğu manyetik karakterli fazlar kararlı cam yapan atom bulundurmazlar [47].

### 3.6.7. Yoğunluk

Bu malzemelerin yoğunluğu amorf-camsı fazın oranı ve kristalin fazın yoğunluğu ile bağıntılıdır. Dönüşüm esnasında hacim değişimi çok düşük olmakta ve katkıların yoğunluğa etkileri camlarla kıyaslandığı yaklaşık değerlere sahiptir [2, 8].

Tablo 3.2. Farklı türlerdeki seramik karakterli malzemelerin yoğunlukları [8].

Malzeme	Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )
<b>Cam Seramikler</b>	
Li <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	2,42-2,57
MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	2,49-2,68
CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	2,48-2,80
ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	2,99-3,13
BaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	2,96-5,88
PbO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	3,50-5,76
<b>Camlar</b>	
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
<b>Seramikler</b>	
Yüksek dirençli Porselen	2,30-2,50
Steatit Seramikler	2,50-2,70
Fosterit Seramikler	2,70-2,80

Yapısında  $\text{LiO}_2$  içeren camlar, cam seramiğe dönüştüklerinde yoğunluklarında azalmalar meydana gelmektedir.  $\text{LiO}_2$  aksine yapıya ana hammaddelerden olan  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve  $\text{SiO}_2$  miktarlarını azaltıp,  $\text{PbO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  ve  $\text{BaO}$  miktarları artırılarak üretilen cam ve cam seramiklerin yoğunlukları artmaktadır. Tablo 3.2.'de bazı malzemelerin yoğunlukları görülmektedir.

### 3.6.8. Sertlik

Sertlik malzemelerin birbirleri karşısında gösterdikleri çizilme direnci olarak tanımlanabilir. Yapılan çeşitli deneysel çalışmalar sonucunda cam seramik malzemelerin camlara kıyasla yüksek sertliklere sahip olduğunu göstermektedir. Bunun başlıca nedeni ise yapıda mevcut olan kristalin fazlardır. Tablo 3.3.'de farklı tür seramiklere ait sertlik değerleri verilmiştir [8].

Tablo 3.3. Cam ve cam seramiklerin sertlikleri [8].

Malzeme	Test yükü	Knoop Sertliği
	(g)	( $\text{kg}/\text{mm}^2$ )
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 $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	100	1880
	500	1530

## **BÖLÜM 4. CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO (CMAS) ESASLI CAM SERAMİKLER**

### **4.1. CMAS Esaslı Cam Seramiklerin Yapısı ve Özellikleri**

Gelişen teknoloji ile birlikte camlar ihtiyaçları karşılamak için çok farklı kullanım alanları bulmaktadır. Bu alanlardan biri de cam seramiklerdir. Seramikler, metal veya ametal malzemelerin kuvvetli iyonik veya kovalent bağlar yapmasıyla oluşan inorganik malzemelerdir. Kurdukları bağ yapıları ve oksit içerikli olmaları nedeniyle kimyasal kararlılıkları oldukça iyidir. Mekanik olarak gevrek ve yüksek ergime noktasına sahip olup, ısı ve elektriksel dirençleri düşüktür. CMAS camları yapısal olarak zor bir kristalleşme eğilimine sahip olup; özellikle hacimce bir kristallenmenin olması istendiğinde farklı çekirdekletiriciler ilave edilmek ve cam-seramik üretimi yapısal olarak devitrifikasyon sonucu üretilen mikrokristalin malzemelerdir [48]. Kristalleşmeyi gerçekleştirmek için bileşimine katılan ZrO<sub>2</sub>, BiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> ve CaF<sub>2</sub> gibi oksitler çekirdekleşme oluşumunu sağlayacak düşük aktivasyon enerjisine sahip yüzeyler oluşturarak kristallerin oluşmasına ve kristallerin büyümesine katkı sağlayan çekirdekletirici olarak görev almaktadırlar [49]. Cam seramiklerin mikroyapı ve özelliklerini çekirdekletirici maddenin türü, içeriği ve ısı işlem tekniği büyük oranda etkilemektedir [50]. Bu çekirdekletiriciler CMAS camları içinde farklı görevleri vardır. Literatür incelendiğinde CMAS cam-seramiği üretimi esnasında Omara ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ilavesi ile yapıda piroksen fazının arttığı gözlemlenmiş yine Barbieri ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada %0,5 mol'den fazla Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ilavesi sonucu sistemdeki MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel kristalleri çökelerek yapıda son olarak bol miktarda diopsit ve anortit fazlarının oluşumu meydana geldiği ve hacim kristalleşmesinin daha baskın olduğunu gözlemlemiştir. Buna ek olarak Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriğini %5 mol olduğunda ince taneli camlar yüzey çekirdeklenmesine uğrarken kaba taneli camların hacim çekirdeklenmesine uğradığı tespit edilmiştir [51, 52]. Wu ve arkadaşlarının yaptığı

çalışmada  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$  katkısı kullanılarak üretilen CMAS cam-seramiklerin kristallerini incelenmiş bulunan sonuçlara göre ince diopsit taneleri oluştuğunu gözlemlemişlerdir [53]. Rezvani ve arkadaşları yapmış olduğu çalışmada  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ve  $\text{TiO}_2$  katkılarının diopsit fazının oluşumunu arttırdığını tespit etmiştir [54]. Torres ve arkadaşları CMAS cam-seramik üretiminde  $\text{TiO}_2$  katkısının sonuçlarını araştırılmış olup, bu araştırma sonucunda kordiyerit oluşumunun arttırdığını tespit etmişlerdir [55]. Kansal ve arkadaşlarının  $\text{La}_2\text{O}_3$  katkılı CMAS cam-seramiğe  $\text{CaF}_2$  içeriğinin artmasıyla kristallenme ve yumuşama sıcaklığının düştüğünü fakat kristallenme aktivasyon enerjisinin arttığı gözlemlemiştir [56]. Salama ve arkadaşları  $\text{CaF}_2+\text{P}_2\text{O}_5$  katkısını incelemişler cam-seramiğin kristallenmesini desteklediğini, kristalleşme sıcaklığını ve termal genleşme katsayısını etkilediği tespit etmiştir [57]. Yapıya çekirdekleştirici olarak eklenen  $\text{ZnO}$  ise camın kristallenmesine katkı sağlamakla birlikte ergime sıcaklığını düşürücü etki de yapmakta ayrıca  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  katkısı ise kristallenmeyi arttırmasına rağmen, yapıya koyu bir renk vererek dekoratif amaçlı kullanımlar için uygun değildir [48]. Davies ve arkadaşları yaptığı çalışmalarda  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  yerine krom cevrenin daha iyi bir çekirdeklendirici olduğunu bildirmişlerdir [58]. Zheng ve arkadaşlarının yüzdürme yöntemiyle düz CMAS cam seramik üretimi yaptıkları çalışmada  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  ve  $\text{P}_2\text{O}_5$  katkılarının yapıya olan etkilerini inceledikleri çalışmalarında  $\text{CaF}_2$ 'nin rastgele kristalleşmeyi engellediğini, viskoziteyi düşürdüğünü belirlemişler,  $\text{P}_2\text{O}_5$  katkısıyla yaptıkları çalışmalarda ise  $\text{P}_2\text{O}_5$ 'in flax görevi yaparak faz ayrışmasını arttırdığını ve  $\text{TiO}_2$  ilavesinde olduğu gibi yüzey kristallenmesini engelleyerek hacim kristallenmesine yönünde etki yaptığını ortaya koymuşlardır [59]. Birçok araştırmacı sonuç olarak geçiş metali oksitlerini çekirdekleştirici olarak farklı türlerde yada komplek halde farklı oranlarda araştırmakta olup en verimli hacim çekirdekleştirme türünü tam olarak nasıl oluştuklarını konusunda fikir birliği oluşturamamışlardır [54].

Cam-seramikler kristalleşmenin tamamen homojen cam fazından kontrollü kristalizasyon ile üretilen polikristalin malzeme olmasından dolayı geleneksel seramiklerden ayrılırlar [59, 60]. Cam seramikler, camlara kıyasla daha yüksek mekanik mukavemete, darbe direncine, sertliğe ve aşınma direncine sahiptir [61].



Ticari CMAS camının genel özellikleri Tablo 4.1.'de verilmiştir. Bu gibi mekanik özelliklerin camlara göre iyi olmasının sebebi kristallerin tane boyutlarının 1 mikrondan daha küçük olmasından kaynaklanmaktadır [26].

Tablo 4.1. CMAS camına ait mekanik özellikler [62].

Bulk Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	Camsı Geçiş Sıcaklığı (°C)	Yumuşama Noktası (°C)	Termal Genleşme Katsayısı (/°C)	Elastik Modül E (GPa)	Kayma Modülü (GPa)	Poisson's oranı	Mikro sertlik (GPa)	Kırılma Tokluğu K <sub>c</sub> (MPam <sup>-1</sup> )
2,69	706	764	9,8x10 <sup>-6</sup>	92	36	0,28	6,3	0,64

CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (CMAS) sistemi temel silikat esaslı seramik/cam malzeme gruplarından birisi olup; amorf yapıdaki camların kontrollü kristalizasyonu sonucu diopsit (CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>), anortit (CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) ve kordiyerit (Mg<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub>) ana fazlarından en az birisini içeren cam seramik sistemi oluşmaktadır. Bu ana fazların oluşumuna etki eden çekirdekleştiriciler dışında bünyede mevcut olan CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve SiO<sub>2</sub>'nin oranları da önem taşımakta olup; kristalleşme miktarının daha fazla olması istendiği durumlarda SiO<sub>2</sub> miktarı düşürülmeli ayrıca Partyka ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalarda diopsit fazını oluşturmak içinse SiO<sub>2</sub> ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranı 6.06 mertebesinde tutulması önerilmektedir [63]. Xiao ve arkadaşlarının yaptığı araştırmalarda ise CaO/MgO oranının azalması ya da kristalleşme sıcaklığının artması ile diopsit miktarında artış olduğunu gözlemlemişler, Yang ve arkadaşları ise CaO/SiO<sub>2</sub> oranındaki artış ile anortit kristallerinin büyümelerinin engellendiğini ve diopsit oluşumunun kolaylaştırdığını belirlemişlerdir [50, 64]. Keyvani ve arkadaşları ise yaptıkları çalışmalarda SiO<sub>2</sub> oranını düşürerek Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranını artırmışlar ve bu durum sonucunda diopsit fazının hacim kristalizasyonunu artırdığını tespit etmişler ayrıca Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranının %14-18 aralığında olduğunda kristalleşme sıcaklığını düşürerek daha ince mikro yapılar oluşturduğunu rapor etmişlerdir [65].

CMAS cam seramiklerinin üretimi farklı yöntemler ile gerçekleştirilmekte olup; farklı şekillerde üretilmesi istenen malzemeler, cam tozlarının farklı yöntemlerle şekillendirilip kristalin bir yapının meydana gelmesi için sinterlenmesi ya da büyük boyutlu parçalarının ısı işlem uygulanması sonucu üretilmesi geleneksel cam seramik üretim metodları olup, buna ek olarak düz cam-seramik üretimi alanında

yapılan farklı prosesler mevcuttur. Bu prosesler haddelme, sinterleme ve yüzdürme yöntemi kullanılarak düz cam-seramik üretim yöntemidir [66]. Cam tozundan ve bulk camdan üretim yöntemleri birbiri ile kıyaslandığında belli avantaj ve dezavantajları mevcut olup, cam tozlarının şekillendirilip sinterlenmesi sonucu üretilen cam seramikler büyük boyutlu camların ısı işleme tabi tutularak kristallenmesi sağlanarak oluşturulan ürünlere göre kristalizasyonunu kontrol etmek daha kolaydır. Dezavantajı ise üretim sonucunda elde edilecek üründe hacimce kristalleştirmede elde edilen yüksek yoğunluklara tozların şekillendirildikten sonra sinterlenmesiyle oluşmaktadır [67]. Düz cam-seramik üretiminde yüksek saatlik çıkış, düşük enerji tüketimi ve mükemmel yakın yüzey kalitesine sahip olmasından dolayı yüzdürme işlemi en iyi üretim yöntemlerinden biri olmakla birlikte bazı sorunları da bulunmaktadır. Bu sorunlar içinde en başta gelenler ergime sıcaklığının ve viskozitenin yüksek olmasıdır diğer sorun ise kristallenmeyi kontrol etmektir. Bu nedenle yüzdürme yöntemi ile yapılan üretimlerde flaks ve çekirdeklendirici ilavesi çok büyük önem arz etmektedir [59].

CMAS esaslı malzemeler; yüksek refrakterlik, yüksek korozyon direnci, yüksek mekanik (sertlik, aşınma, termal şok) özelliklerinden dolayı endüstrinin birçok alanında yaygın olarak kullanılmaktadır ve bu sistemdeki bazı camlar nükleer atıkların depolanması gibi özel uygulamalara da sahiptir. CMAS esaslı seramik malzemeler farklı hammadde kaynaklarından (kalsit, feldspat, kaolen, atık cam, kırmızı çamur, yüksek fırın cürufu, kireç, çimento, kum, lityum porselen kil atığı, sarı fosfor cürufu, yer karosu parlatma atığı, olivin, perlit, magnezit tuğla, insani atıkların uçucu külleri, termik santral uçucu külleri vb.) üretilebildiği gibi; saf oksit seramikler ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) kullanılarak da üretilebilmektedir [3-7].

## BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 5.1. Deney Programı

CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (CMAS) sistemi temel silikat sistemlerinden birisi olup; amorf yapıdaki camların kontrollü kristalizasyonu ile üretilmektedir. CMAS esaslı malzemeler; yüksek refrakterlik, yüksek korozyon direnci ve çok iyi aşınma özelliklerinden dolayı endüstrinin birçok alanında yaygın olarak kullanılmaktadır. Mevcut çalışmada saf oksitler, doğal hammaddeler ve atık malzemelerden kullanılarak CMAS esaslı cam üretimi amaçlanmıştır. Ayrıca Borik asit (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Baryum oksit (BaO), Kurşun oksit (PbO) ve Stronsiyum oksit (SrO) katkılarının CMAS cam-seramiklerin mikroyapısı, faz yapısı, sertlik, yoğunluk, aşınma dayanımı, asit korozyonu ve radyoaktif kalkanlama özelliklerine etkisi de incelenmiştir. Farklı katkıları ile hazırlanan bileşimler CMAS-K, CMAS-B, CMAS-Ba, CMAS-Pb ve CMAS-Sr olarak kodlanmıştır. CMAS kodlu cam seramikleri üretmek için öncelikle belirlenen hammaddeler hazırlanan reçeteler doğrultusunda hassas terazi ile tartılmıştır. Tartılan toz karışımları 250 dev/dk hızla 12 saat süreyle yağ ortamında bilyalı değirmen eşliğinde karıştırılarak homojen bir karışımın oluşması sağlanmıştır. Karıştırma sonrası bilyalı değirmenden alınan karışım içindeki mevcut suyun giderilmesi için 24 saat süreyle etüvde kurutulularak döküm işlemine hazır hale getirilmiştir. MSE marka asansörlü ısıtma işlem fırınında 1400-1450°C sıcaklık aralığında 2,5 saat süreyle alümina potlar içerisinde ergitilen CMAS kodlu bileşimler grafit kalıba dökülmüştür. Kalsinasyon ve ergitme sıcaklıkları bileşimler içindeki katkıları bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Üretilen camlar Retsch marka RS100 model halkalı değirmen ile <45 µm toz boyutuna indirgenmiştir.

Ergitme-döküm-öğütme işlem kademeleri ile üretilen CMAS esaslı cam tozlarının DTA analizleri yapılarak camsı geçiş, kristalleşme ve ergitme sıcaklıkları tespit edilmiştir. Üretilen tozlar yapısal analizler (mikroyapı, faz, yoğunluk, mikrosertlik,

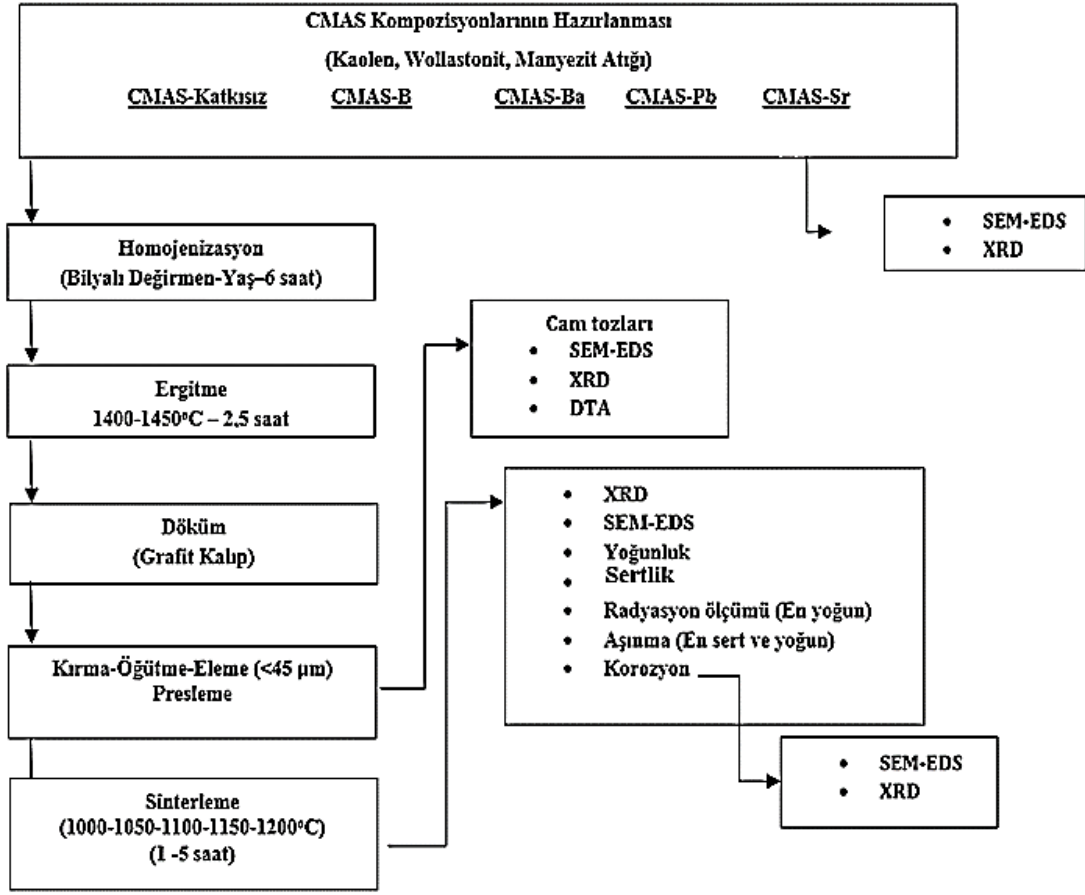
aşınma ve korozyon) ve radyasyon kalkanlama için farklı boyutlardaki paslanmaz çelik kalıplarda yaklaşık ~138 MPa basınç altında hidrolik pres yardımıyla tek eksenli olarak şekillendirilmiştir. Farklı analizler için farklı şekil ve boyutlarda şekillendirilen numuneler farklı sıcaklık ve sürelerde 10°C/dk ısıtma hızında bünyenin mukavemet kazanması için sinterlenmiştir. Farklı sıcaklık ve sürelerde sinterleme işleminin CMAS kodlu numunelerin yoğunluk, sertlik, mikroyapı ve faz yapılarına etkisi incelenmiştir. Bunun yanı sıra üretilen ve yüzeyleri metalografik olarak hazırlanan numuneler sıcak asit korozyonu (HNO<sub>3</sub>) ve aşınma testlerine de tabi tutulmuştur. Ayrıca yoğunluk değerlerine bakılarak en yüksek yoğunluğun elde edildiği sıcaklık ve sürelerde eğme ve radyasyon kalkanlama numuneleri sinterlenerek üretilmiştir. Şekil 5.1.'de CMAS esaslı cam seramiklerin üretim akış şeması görülmektedir.

## 5.2. Deneyleerde Kullanılan Hammaddeler

Mevcut çalışmada CMAS cam seramiklerinin üretimi için saf oksitler (Zirkonya, Bizmut oksit ve Çinko oksit), atık malzeme (Manyezit atığı), doğal hammaddeler (Kaolen, Wollastonit) ve katkı malzemeleri (Borik asit, Baryum karbonat, Kurşun oksit, Stronsiyum karbonat) kullanılmıştır. Bu hammaddeler kullanılarak 5 farklı CMAS bileşimi hazırlanmıştır. CMAS kompozisyonları Tablo 5.1.'de verilmiştir.

Tablo 5.1. Hazırlanan CMAS karışımlarının kompozisyonu

Hammaddeler (Ağ. %)	CMAS-K	CMAS-B	CMAS-Ba	CMAS-Pb	CMAS-Sr
Zirkonya	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Bizmut oksit	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Kaolen	35,0	35,0	35,0	35,0	35,0
Manyezit atığı	22,50	20,0	20,0	20,0	20,0
Çinko oksit	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Borik asit	-	10,0	-	-	-
Baryum karbonat	-	-	6,44	-	-
Kurşun oksit	-	-	-	5,0	-
Stronsiyum karbonat	-	-	-	-	7,12
Wollastonit	32,50	30,0	30,0	30,0	30,0



Şekil 5.1. CMAS esaslı cam-seramiklerin üretim akış şeması

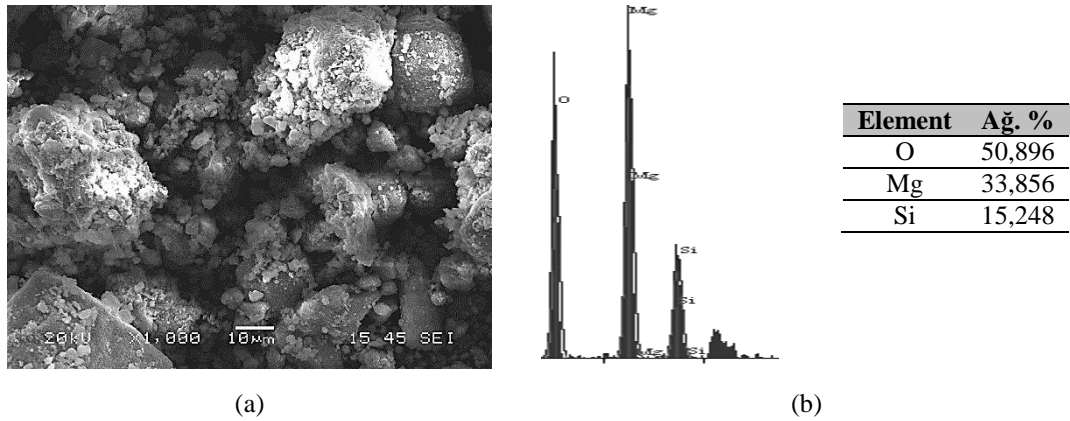
### 5.2.1. Magnezyum oksit

Magnezyum oksit (MgO) yüksek sıcaklıklarda (2800°C) eriyen refrakter özellikleri gösteren bir seramik oksittir. Suda eser miktarda çözünürken asitlerde ise tamamen çözünmektedir. Bunun sebebi bu oksitin bazik karakterli olmasından kaynaklanmaktadır ve çok farklı hammaddelerden üretilmektedir. Bunlar:

1. Magnezyum Karbonat ( $MgCO_3$ )
2. Dolomit ( $MgCO_3 \cdot CaCO_3$ )
3. Talk ( $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ )
4. Magnezyum Sülfat ( $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ )
5. Deniz Suyu

Cam üretiminde MgO çoğunlukla dolomitten temin edilmektedir. MgO cama kalsiyum oksit gibi etki eder, ancak kalsiyum oksitte olduğu gibi devitrifikasyon

eğilimi yoktur. Fakat camın viskozitesini CaO'ya nazaran daha fazla artırır, buna bağlı olarak çabuk katılaşma özelliği kazandırır. Düz cam imalatında camın kristallenme eğilimine karşı bileşime belli oranda MgO ilave edilir. MgO camın sıvılaşma sıcaklığını bir miktar düşürürken kristal büyüme hızını büyük oranda yavaşlatır. Aynı zamanda camın atmosferik etkilere karşı direncini artırır. Şişe üretiminde çabuk katılaşan MgO'li camlar kullanılır. MgO harmanının ergime sıcaklığını düşürür ve ürüne parlaklık kazandırır. Dolomit cama MgO verirken aynı zamanda CaO'de sağlar [23]. Yapılan çalışmada magnezyum kaynağı olarak Kümaş Firmasından temin edilen Manyezit atığı kullanılmış olup, kimyasal analizi Tablo 5.2.'de verilmiştir. Şekil 5.2.a'da Manyezit atığının SEM görüntüsü ve b'de ise genel EDS analizi verilmiştir.



Şekil 5.2. Manyezit atığına ait a. SEM görüntüsü ve b. EDS analizi

Tablo 5.2. Deneysel çalışmada kullanılan manyezit atığının kimyasal analizi

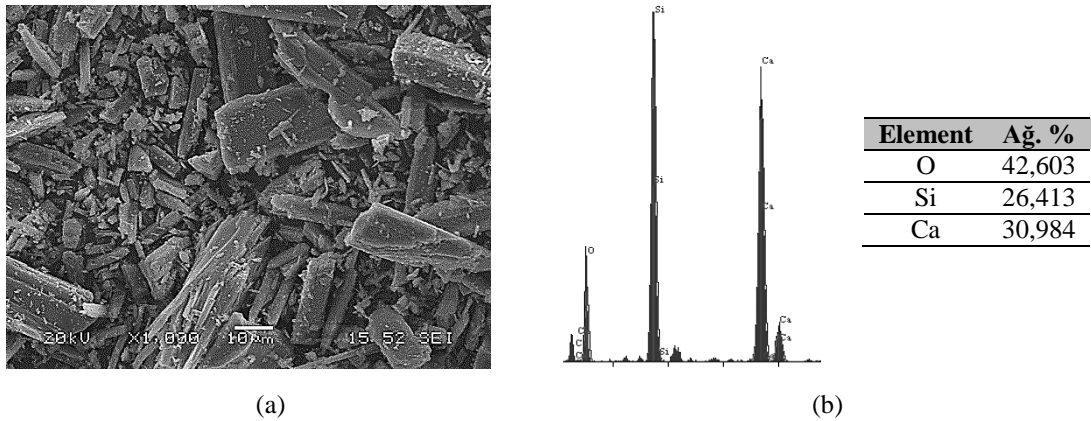
Bileşenler (Ağ. %)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K. K
Manyezit atığı	15,56	0,28	3,36	1,79	45,00	33,96

(K.K: Kızdırma kaybı)

Manyezit atığının x1000 büyütmede ki SEM analizi incelendiğinde bileşimin toz boyut dağılımının değişiklikler gösterdiği tespit edilmiştir. Genel olarak tozlarda aglomerasyonlarda görülmekte olup toz boyutu 10 ile 50 µm aralığındadır.

### 5.2.2. Kalsiyum oksit

Zachariasen tarafından yapılan sınıflandırmada modifiye edici olarak tanımlanan kalsiyum oksitin ergime sıcaklığı yüksek ( $2575^{\circ}\text{C}$ ) olup [24, 68]; dar bir çalışma aralığına sahiptir.  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  ve  $\text{SiO}_2$  hammaddeleri ile birlikte kullanıldığında ise flax eğilimi göstermektedir [69]. Bu özellikleri dışında  $\text{CaO}$  camın kimyasal, mekanik ve suya karşı dayanımı artırırken; aynı zamanda camın devitrifikasyon eğilimini de yükseltmektedir. Kalsiyum oksit ( $\text{CaO}$ ); kireçtaşı ( $\text{CaCO}_3$ ), dolomit ( $\text{CaCO}_3\text{MgCO}_3$ ) mermer tozu, bazı deniz canlıları, kemik vb. yapısında bulunmaktadır.  $\text{CaO}$  içeren hammadde ve atıklar cam ve seramik sanayisinde yaygın olarak kullanılmakta olup; mevcut çalışmada kalsiyum kaynağı olarak wollastonit kullanılmıştır [23]. Kale Madenden alınan wollastonitin kimyasal analizi Tablo 5.3.'de mikroyapı analizi (SEM-EDS) ise Şekil 5.3.'de verilmiştir.



(a) (b)  
Şekil 5.3. Wollastonite ait a. SEM görüntüsü ve b. EDS analizi

Tablo 5.3. Deneysel çalışmada kullanılan wollastonitin kimyasal analizi

Bileşim	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	K. K.
(Ağ. %)								
Wollastonit	52	1,00	0,25	43,20	1,00	0,20	0,20	1,20

(K.K: Kızdırma kaybı)

Çalışmada kullanılan doğal hammaddelerden olan wollastonitin mikroyapısı incelendiğinde keskin köşeli çubuksu ya da çubuksu tanelerin parçalanmasıyla oluşan küçük taneler şeklinde morfolojiye sahip olduğu gözlenmiştir.

### 5.2.3. Alüminyum oksit (Alümina)

Alümina ( $Al_2O_3$ ) cam üretiminde az miktarlarda kullanılır. Üretim esnasında ergime sıcaklığını yükseltirken, camın çalışma aralığını genişletir, kimyasal dayanıklılığı artırır ve devitrifikasyon olayını engelleyen aracı oksitlerden biridir. Ticari camların bileşiminde çoğunlukla alüminanın yüksek oranlarda bulunması istenmez, günümüzde üretimi gerçekleştirilen cam türlerinde genel olarak en yüksek alümina miktarı %4 civarındadır. Alümina doğada bulunan bazı hammaddelerin içinde az miktarlarda bulunmaktadır. Bu seramik içerikli hammaddelere örnek olarak kum, sodyum sülfat, kalker, dolomit vb. örnek verilebilir. Daha fazla alümina bileşime aşağıda hammaddeler kullanılarak sağlanabilir.

1. Kalsine alümina:  $Al_2O_3$
2. Hidrate alümina:  $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$
3. Feldspat:  $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$  veya  $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$
4. Nefelin syenit:  $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$

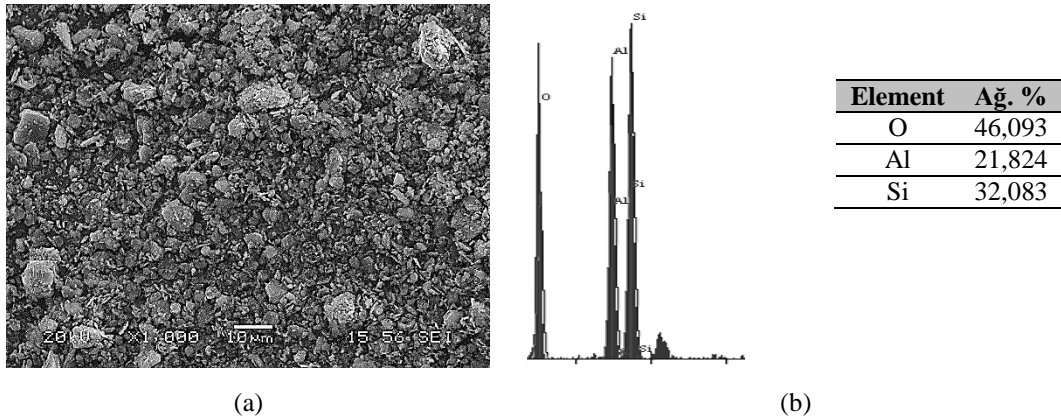
Örneklerde de görüldüğü gibi bu hammaddelerin çoğu cama  $Al_2O_3$  dışında başka oksitlerde verir. Örneğin feldspat, alüminyum oksit ( $Al_2O_3$ ) temin etmenin yanı sıra cama sodyum oksit ( $Na_2O$ ), potasyum oksit ( $K_2O$ ) ve silika ( $SiO_2$ ) verir. Benzer biçimde yüksek fırın cürufu, sülfatlar, sülfidler, sülfürler ve demir oksit ( $Fe_2O_3$ ) vermenin yanı sıra  $Al_2O_3$ ,  $Na_2O$ ,  $CaO$  ve  $SiO_2$  gibi oksitleri de bileşiminde bulundurur. Alüminyum oksit camda genellikle küçük oranlarda bulunur. %4'den büyük olduğu durumlar çok nadirdir. Cam yapımında kullanılan alüminyum oksit genellikle aşağıda belirtilen formlarda bulunur [23].

1. Kalsine veya hidrate alümina
2. Zenginleştirilmiş kaolen
3. Feldspatlar veya nefelin syenit gibi benzer mineraller
4. Yüksek fırın cürufu [23].



Mevcut çalışmada yapıya alümina katkısı için Kale Maden firmasından tedarik edilen Kaolen-143 kullanılmış olup; Tablo 5.4.'de kimyasal analizi Şekil 5.4.a'da SEM, b'de EDS analizi görülmektedir.

Kaolen mikroyapısı incelendiğinde genel toz boyutunun 10 µm altında olduğu gözlenmiş olup; malzeme tabiatı itibarıyla aglomerasyon eğilimine sahiptir. Kaolen taneleri yuvarlak şekilli yüzey morfolojisine sahiptir.



Şekil 5.4. Kaolene ait a. SEM görüntüsü ve b. EDS analizi

Tablo 5.4. Kaolene ait kimyasal analiz sonucu

Bileşenler	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	K. K
(Ağ. %)									
Kaolen	52,10	33,83	0,45	0,55	0,15	0,05	0,01	0,13	12,70

(K.K:Kızdırma kaybı)

#### 5.2.4. Silisyum oksit

Silika ya da diğer adıyla SiO<sub>2</sub> yaygın olarak kullanılan cam yapıcı oksittir. Cam yapımında kullanılan bu malzeme doğal bir malzeme olmakla birlikte dünya yüzeyinde çok miktarda mevcuttur. SiO<sub>2</sub>'nin farklı kristal formları (polimorfları) bulunmakta olup; bunlar kuvars, kristabolit ve tridimittir.

Seramik veya cam üretiminde SiO<sub>2</sub> kullanılarak yapının kimyasal dayanım ve mukavemeti artırılır. Bununla birlikte yapının yüksek olan ergime sıcaklığını (1700°C) düşürmek amacıyla B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O gibi farklı oksitler ilave edilerek ergime

sıcaklığı düşürülür. Silisyum oksiti farklı kaynaklardan elde etmek mümkündür [70]. Bunlar yaygın olarak kum taşı, feldispat, yüksek fırın cürufu vb.dir.

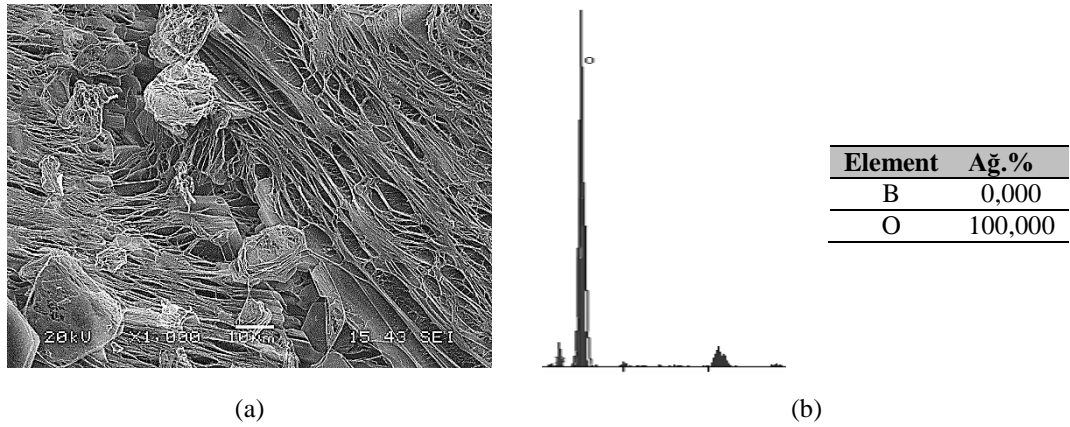
Cam üretiminde kullanılan silisyum madeni belli kriterleri sağladıktan sonra üretime geçirilmektedir. Cam yapımında kullanılan silis kumunun elverişli olması için kimyasal ve fiziksel özellikleri uygun olmalıdır. Kalite için kimyasal olarak silisin ( $\text{SiO}_2$ ) en yüksek değerde, alüminyum oksit ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ve demir oksit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) gibi safsızlıkların en düşük değerde olması istenmektedir. Tesislerde kalite için uygulanan zenginleştirme metotları demir oksit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), alüminyum oksit ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) gibi safsızlıkları en aza indirilmesi amaçlanmaktadır. Bunun için ocaktan silolara getirilen silisyum içeren kum harmanlanarak kimyasal olarak belli bir değere getirilir [23]. Mevcut çalışmada silisyum oksit ihtiyacı kaolen, manyezit atığı ve wollastonitten karşılanmıştır.

#### 5.2.5. Bor oksit

Bor oksit ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ), amorf camsı halde ve iki farklı forma sahip kristal yapıda bulunabilir. Amorf formu renksiz, kokusuz, sert, camsı yapıya sahip katı formda bir maddededir ve genellikle borik asidin dehidrasyonu yöntemiyle üretilir. En yaygın kristal hali hegzagonal bor oksit, normal şartlarda kararlı halde bulunur. Bor oksidin diğer kristal hali ise daha az rastlanılan monoklinik bor oksit, normal şartlar altında termodinamik olarak kararlı değildir. Bu kristaller; sert, beyaz ve kokusuzdur [71]. Bu seramik hammaddesi cam ve seramik sanayisinde termal genleşme katsayısının düşük olması istenen seramik ve cam ürünlerin üretiminde harmana ilave edilerek kullanılır. Termal genleşme katsayısının düşük olması durumunda malzeme termal şok direncine sahip olmaktadır. Bu nedenle yüksek sıcaklık ortamlarında sıkça kullanılan bir katkı türüdür. Üretim esnasında erime sıcaklığını düşürerek (flax etkisi) camlaşmayı da kolaylaştırmaktadır. Üretildikten sonra kullanım esnasında mekanik, kimyasal ve optik özelliklerin gelişmesine katkı sağlamaktadır. Bu özellikler çizilmeye karşı direnç, parlaklık, asitlere karşı direnç ve yansımanın azaltılması vb.dir. Cam yapımında bor oksit ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) önemli bir cam yapıcı oksittir [23]. Mevcut çalışma da  $\text{B}_2\text{O}_3$  kaynağı olarak Merck kalitesinde borik asit

kullanılmıştır. Tablo 5.5.'de kullanılan borik asidin kimyasal analizi Şekil 5.5.'de ise mikroyapı analizi görülmektedir.

Saf haldeki bor oksit mikroyapısı incelendiğinde lifli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Genel EDS analizine bakıldığında bor miktarının sıfır (0) gözükmesinin sebebi ise bor elementinin atom numarasının küçük olması nedeniyle analizi yapan cihazın sayım alamamasından kaynaklanmaktadır.



(a) (b)  
Şekil 5.5. Borik aside ait a. SEM görüntüsü ve b. EDS analizi

Tablo 5.5. Borik asidin kimyasal analizi

Bileşenler (Ağ.%)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K. K
Borik asit	56,32	43,68

(K.K: Kızdırma Kaybı)

### 5.2.6. Kurşun oksit

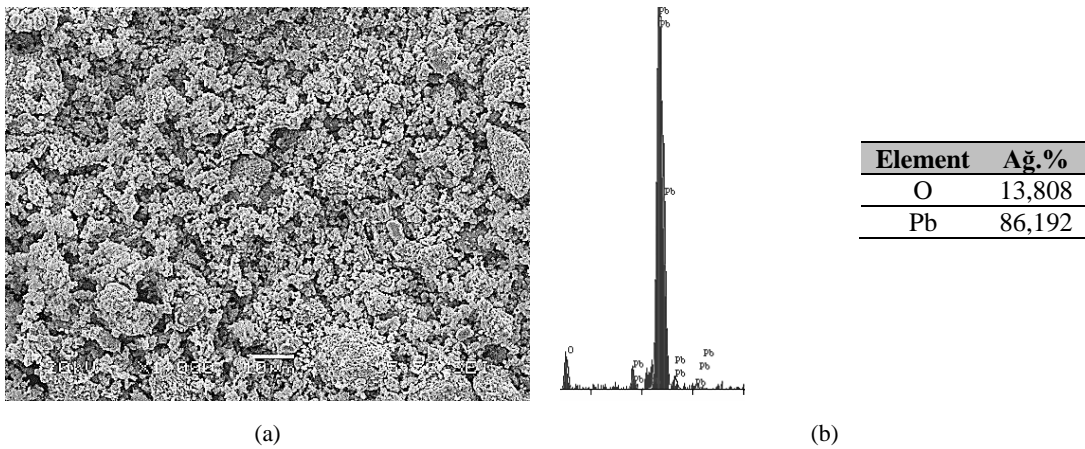
Kurşun oksit (PbO) kristal camların (kesme cam) üretiminde günümüzde de azalmaya başlasa da kullanılan en önemli hammaddedir. Bileşime kurşun oksit ilavesi camın yoğunluğunu artırır, ergime noktasını düşürür, bu ilave ile birlikte ergime noktasındaki düşme ile çalışma aralığı artmaktadır. Bu durumda kolay işlenebilirlik, kesme, parlatma vb. işlemler için daha yumuşak bir cam oluşumu sağlanmakta buna paralel olarak üretim maliyetleri düşmektedir.

PbO içerikli camlar aynı zamanda yüksek elektrik direncine sahiptirler. Elektrik ampulü, elektronik valfler ve çeşitli elektrik-elektronik parçaların yapımında cam-

metal bağlantı camı olarak kullanılırlar [72]. Kurşun oksidin cam içinde özel bir durumu vardır. Sadece PbO ve SiO<sub>2</sub>'den oluşan ikili sistemlerle üretimde zorlanılmadan faz diyagramlarından yardım alınarak çok yüksek oranlarda ~ %80 mol PbO içeren camlar üretilebilir.

PbO cama, farklı kimyasal şekillerde eklenebilmekte olup; bunlar litarj (PbO) veya kırmızı kurşun oksit diğer adıyla sülyen olarak katılabilir. Her ikisi de metalik kurşunun oksitlenmesi ile elde edilir. Oksidasyonda önce litarj oluşur. 450°C altında oksidasyonun sürdürülmesi ile litarj kırmızı kurşun oksite dönüşür. Bu proses esnasında sıcaklık kontrolü çok önemlidir, çünkü 450°C üzerinde tepkime tersine döner. Harmana eklenen litarjın saflığı çok önemlidir, litarjın metalik kurşun içermesi durumunda bu camda siyahlaşmaya neden olur [73].

Kurşunun toksik etkisinden dolayı, son yıllarda kurşunlu kristal camlar, kurşunun çözünerek kaptaki yiyecek ve içecekleri kirletebileceği yönünde ciddi tartışma konusudur. Aynı tartışma seramik sırları için de söz konusudur. Buna karşı bir yandan kurşunun camdan çözünmesini önlemeye yönelik çalışmalar yapılırken, bir yandan da kurşunsuz kristal cam ve sırlar konusunda araştırmalar yapılmaktadır [72]. Mevcut çalışma da kurşun oksit (sülyen) ihtiyacı Merch marka laboratuvar ölçekli üretilen hammaddeden elde edilmiştir. Tablo 5.6.'da kurşun oksitin kimyasal analizi, Şekil 5.6.'da ise SEM görüntüsü ve EDS analizi görülmektedir.



Şekil 5.6. Kurşun oksite ait a.SEM görüntüsü ve b. EDS analizi

Tablo 5.6. Kurşun oksitin kimyasal analizi

Bileşenler (Ağ. %)	PbO	K. K.
Kurşun oksit	99,42	0,58

Kurşun oksitin mikroyapı görüntüleri incelendiğinde yapıda aglomerasyon eğilimi olduğu tanelerin yuvarlak şekilli eğilimde irili ufaklı ve gözeneklere sahip olduğu toz tane boyutunun <30 µm altında olduğu söylenebilir.

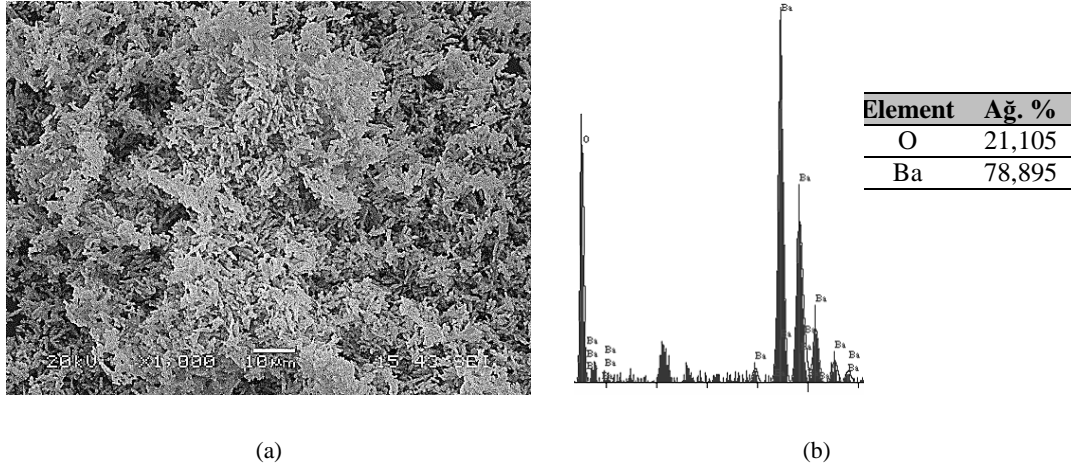
### 5.2.7. Baryum oksit

Doğada çok farklı baryum oksit (BaO) kaynakları bulunmakta olup; bunlar içinde en çok kullanılanları, baryum karbonat ( $BaCO_3$ ), baryum sülfat veya barit ( $BaSO_4$ ) ve baryum silikat ( $BaO.SiO_2$ )'tır [23]. Yapısal özellikleri itibariyle kurşun oksit ile benzerlikler taşımakta olan BaO'de ergime noktasını düşürücü bazik karakterli bir oksittir. Kurşun oksitle karşılaştırıldığında termal genleşme katsayısı ve elektrik iletkenliği benzerlik göstermektedir [74].

BaO'li camlar özellikleri bakımından kurşun oksit katkılı camlara benzemektedir. Baryum oksit katkısı cama kırılma indisini ve yoğunluğunu artırıcı etki yapmaktadır. Kırılma indisinin artması da berrak bir yapının elde edilmesini sağlamaktadır. Bu nedenle dekoratif amaçlı üretimlerde, kurşuna alternatif kesme cam üretiminde ve lamba camlarında kullanımları mevcuttur. Renkli televizyon tüplerinin üretiminde kurşunla birlikte kullanılmış ise de televizyon tüplerinden sağlığa zararlı ikincil X-ışını yayımının söz konusu olduğunun anlaşılması üzerine, daha iyi X-ışını soğurumu, hafifliği ve kurşundan kaynaklanan renksizleşmeyi önlemesi nedeni ile yerine stronsium oksit katkısı kullanılmaya başlanmıştır [75].

Kurşunlu camlar ile kıyaslandığında baryumlu camların sertliği daha yüksektir. Her ne kadar BaO oranı %40'ı aştığı zaman kurşunlu camlarda olduğu gibi renkte sararma olsa da ergitme sırasında redoks (indirgenme-yükseltgenme) koşullarından etkilenmez. Pota veya tank fırınlarında kolayca ergitilebilir, ateşle parlatma işlemine tabi tutulabilir, fakat kristallenme eğilimi kurşunlu camlardan daha fazladır [23]. Mevcut çalışmada baryum oksit ihtiyacı laboratuvar ortamında hazırlanan Merch

marka saf baryum karbonatın cam ergitme aşamasında kalsinasyonu ile elde edilmiştir. Tablo 5.7.'de kimyasal analizi verilen  $BaCO_3$ 'ün mikroyapısal özellikleri ve genel EDS analizi Şekil 5.7.'de görülmektedir.



Şekil 5.7. Baryum karbonata ait a. SEM görüntüsü ve b. EDS analizi

Tablo 5.7. Baryum karbonatın kimyasal analizi

Bileşenler (Ağ.%)	Baryum oksit	K. K.
Baryum karbonat	77,65	22,35

(K.K: Kızdırma Kaybı)

Hammaddeye yapılan x1000 büyütmedeki SEM analizi sonucunda yapının farklı şekil ve boyutlarda taneler içerdiği görülmektedir. Kimyasal analizdeki kızdırma kaybının ağ. %22,35 olmasının nedeninin ise kalsinasyonla birlikte karbonatların uzaklaştırılmasından kaynaklanmaktadır.

### 5.2.8. Stronsiyum oksit

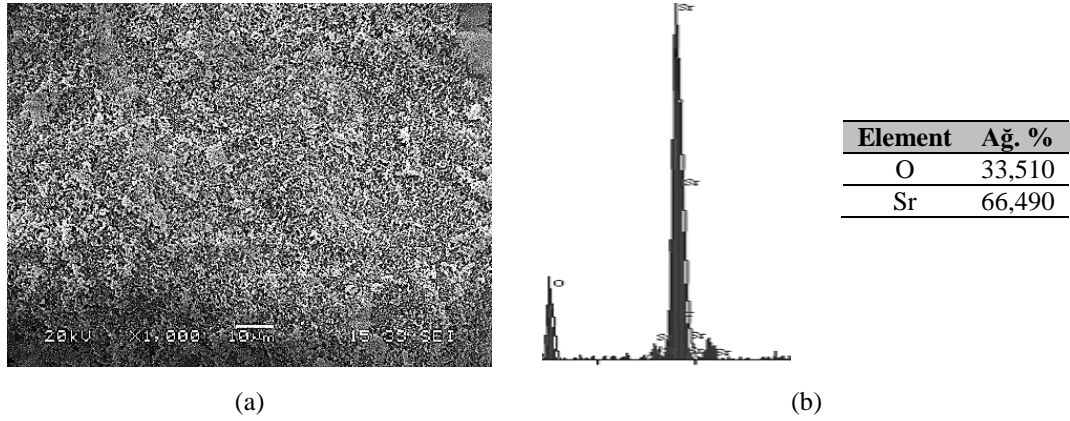
Stronsiyum diğer elementlere kıyasla nispeten yeni bir element olmakla birlikte tarihsel süreçte uzun yıllar baryum minerali olarak düşünülmüştür. Yeni bir elementin bileşiği olduğu 1790 yılında Adair Crawford tarafından, İskoçya'nın Strontian kasabasında bulunan bir kurşun madeninden alınan mineralleri incelemesi sonucunda yeni bir element olduğu keşfedilmiştir, metalik haldeki stronsiyumun üretimi ise 1808 yılında İngiliz kimyager Davy tarafından elde edilmiştir [76].

Stronsiyum mineralleri volkanik kayaların bünyesinde bulunmakta olup; selestit ( $\text{SrSO}_4$ ) ve stronsiyanit ( $\text{SrCO}_3$ ). Ülkemizde stronsiyum yatakları selestit olarak Sivas bölgesinde mevcut olmasına rağmen  $\text{SrCO}_3$  üretimi yapılmamaktadır.

Selestit mineralinin bileşiminde %56,4 SrO, %43,6  $\text{SO}_3$  bulunmaktadır. Doğada farklı mikroyapılarda bulunmakta olup; Bunlar: masif, iri kristalli, iğnemsî ve ince kristalli olarak bulunur. Fiziksel olarak incelendiğinde sertliği mohs sertlik cetveline göre 3-3,5 yoğunluğu  $3,95-3,97 \text{ gr/cm}^3$ , rengi beyaz, bazen içinde ihtiva ettiği minerallere göre sarı, açık sarı kırmızı veya mavi olabilmektedir. Işık geçirgenliği olmamasına rağmen yarısaydamdır. Saf halde stronsiyanit %70,2 SrO ve %29,8  $\text{CO}_2$  içermektedir. Ancak doğada oluşumu esnasında bünyesine her zaman bir miktar Ca almaktadır. Parlaklığı camsı olup, ışık geçirgenliği saydam ya da yarısaydam olabilmektedir. Rengi beyaz, sarı ya da gri olabilmektedir. Dünya piyasasında üretilen selestitin hemen tamamı stronsiyum karbonata dönüştürülerek tüketime sunulmaktadır. Bunun nedeni; stronsiyum karbonatın göreceli olarak diğer stronsiyum bileşiklerine göre atmosferik koşullarda raf ömrünün daha uzun olması, stronsiyum bileşiklerinin üretimine en uygun malzeme olması ve üretim maliyetlerinin düşüklüğüdür. Yapılan çalışmalarda stronsiyum karbonattan stronsiyum okside dönüşüm için gerekli olan sıcaklık  $1400-1450^\circ\text{C}$  aralığıdır.

Stronsiyum oksit kullanım alanlarına bakılacak olursa en önemli pay elektrik elektronic sanayisidir. Elektrik-elektronik sanayi içinde en çok kullanıldığı alan günümüzde üretimi giderek azalmışta olsa, tüplü televizyon üretiminde kurşun oksit ve baryum oksit yerini aldığı görülmektedir. Bunun sebebi kurşun okside göre daha iyi X-ışını soğurumu, kurşun renksizleşmesinin olmaması ve daha hafif olmasıdır. Baryum oksit ile de kıyaslandığında baryum oksitten daha iyi X-ışını soğurma özelliği olduğu tespit edilmiştir. Böylece toksik madde kullanımı bir nebze azaltılmış olmaktadır. Bu sektör dışında stronsiyum türevleri cam ve seramik sanayi, boya sanayi, metalurji, piroteknik sektörleridir [77]. Mevcut çalışma da stronsiyum oksit ihtiyacı laboratuvar ortamında hazırlanan saf stronsiyum karbonattan elde edilmiştir. Tablo 5.8.'de kimyasal analizi Şekil 5.8.a'da SEM, b'de EDS analizi görülmektedir.

Stronsiyum karbonat formunda mikroyapısı incelenen bileşimde tane boyutunun  $10\mu$  altında olduğu tespit edilmiştir. Kimyasal analizde kızdırma kaybına sebep yapıda bulunan karbonatların yüksek sıcaklıklarda ( $\sim 1100^\circ\text{C}$ ) uçmasıdır.



Şekil 5.8. Stronsiyum karbonata ait a. SEM görüntüsü ve b. EDS analizi

Tablo 5.8. Stronsiyum karbonatın kimyasal analizi

Bileşenler (Ağ. %)	Stronsiyum oksit	K.K.
Stronsiyum karbonat	70,19	29,81

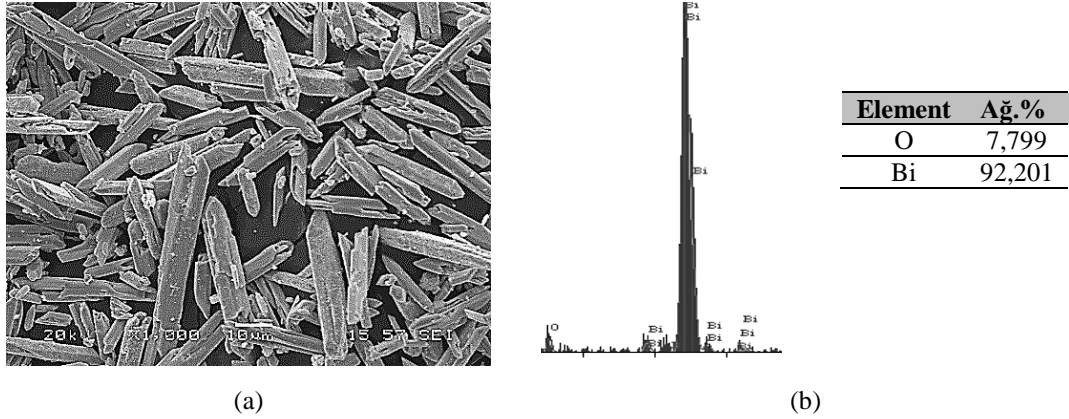
(K.K: Kızdırma Kaybı)

### 5.2.9. Bizmut oksit

Bizmut trioksit ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) polimorfları olan, sarımsı renkte, zayıf bazik karakterli ve doğal olarak asitlerde iyi çözünmektedir. Bileşiğin erime noktası  $825^\circ\text{C}$  ve yoğunluğu  $8,9 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Bileşik suda ya da bazik ortamlarda çözünmeyip ancak asit içerisinde çözünmektedir. Saf  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 'ün oda sıcaklığında kararlı halde bulunan yapısı monoklinik fazdır. Bu faz  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  olarak ifade edilmektedir.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 'e ait diğer fazlar oda sıcaklığında kararlı olmayıp yüksek sıcaklıklarda kararlı halde bulunan fazlardır. Monoklinik  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  içerisine başka oksitlerin belli durumlar altında katı hal reaksiyonlarıyla katılanmasıyla bu fazlar oda sıcaklığında kararlı hale getirilebilir [78]. Uygulama alanları farklılıklar göstermesine rağmen genellikle optik camlar, varistörler ve elektronik malzemelerin üretiminde kullanılmaktadır. Mevcut çalışma da bizmut oksit ihtiyacı laboratuvar ortamında Merch tarafından üretilen saf tozlardan elde edilmiştir. Çalışmada kullanılmasının sebebi ise cam-seramik üretimi esnasında kristallerin oluşması için gerekli çekirdekleştirici yüzeylerin oluşmasına



katkı sağlamaktır. Tablo 5.9.'da kimyasal analizi Şekil 5.9.a'da SEM, b'de EDS analizi görülmektedir.



Şekil 5.9. Bizmut oksite ait a. SEM görüntüsü ve b. EDS analizi

Tablo 5.9. Bizmut oksitin kimyasal analizi

Bileşenler (Ağ. %)	Bizmut oksit	K.K
Bizmut oksit	98,9	1,1

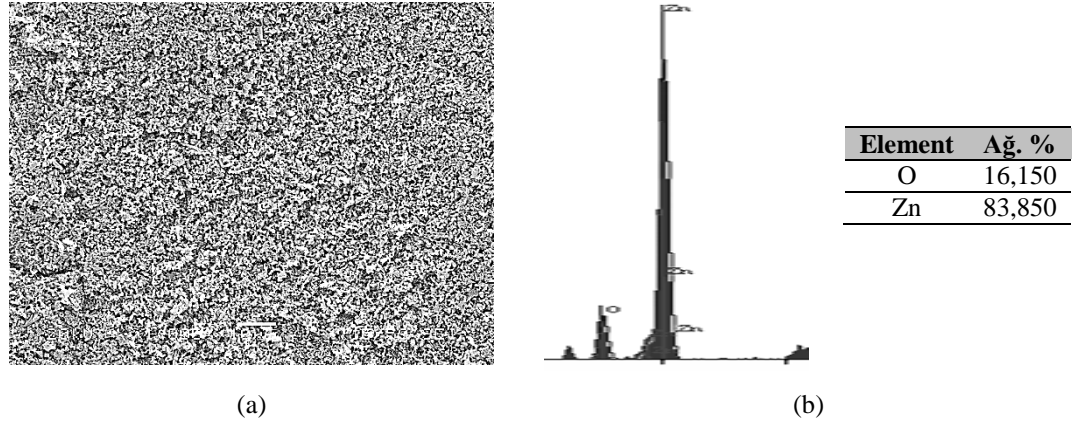
Bizmut okside ait mikroyapı incelendiğinde çubuk formunda keskin köşeli tozlardan oluştuğu görülmektedir. Karbonatlı bir bileşik olmaması nedeniyle kızdırma kaybı sonucu ağırlık kaybına uğraması söz konusu değildir.

### 5.2.10. Çinko oksit

Seramik sanayinde yaygın olarak kullanılan çinko oksit (ZnO) hegzagonal sıkı paket yapıya sahip olup, birim hücrelerinde 4 atom içermektedir. Bu 4 atomdan ikisi anyon ikisi katyondur [79]. Porselen, cam, seramik ve sır üretiminde ergitici olarak kullanılmaktadır. Çinko oksit ergiticiliği ile birlikte üretim esnasında yapıda %10'dan az olduğu durumlarda yüzey parlaklığını artırır, viskoziteyi ve ısıl genişleme katsayısı düşer. Seramik bünyesine %10'dan fazla katıldığı durumlarda çekirdekleyici görevi yaparak kristallenmeye olumlu katkı sağlar. Kristallenme kimyasal bileşime ve sinterlenme rejimiyle değişiklik göstermektedir [80].

Çinko oksit günümüzde farklı alanlarda kullanıma sahip olup bunlar; başta kauçuk ve yapışkan endüstrisidir. Ayrıca lateks boyalar, porselen, emayeler ve varistör

olarak yaygın kullanıma sahiptir [81]. Mevcut çalışma da çinko oksit ihtiyacı laboratuvar ortamında hazırlanan Merch marka saf tozlardan elde edilmiştir. Tablo 5.10.'da kimyasal analizi Şekil 5.10.a'da SEM, b'de EDS analizi görülmektedir. Çinko oksit özlü olmayan bir seramik hammaddesi olup; aglomerasyon eğilimi göstermemektedir.



Şekil 5.10. Çinko oksite ait a. SEM görüntüsü ve b. EDS analizi

Tablo 5.10. Çinko oksitin kimyasal analizi

Bileşenler (Ağ. %)	Çinko oksit	K.K
Çinko oksit	98,9	1,1

### 5.2.11. Zirkonyum oksit

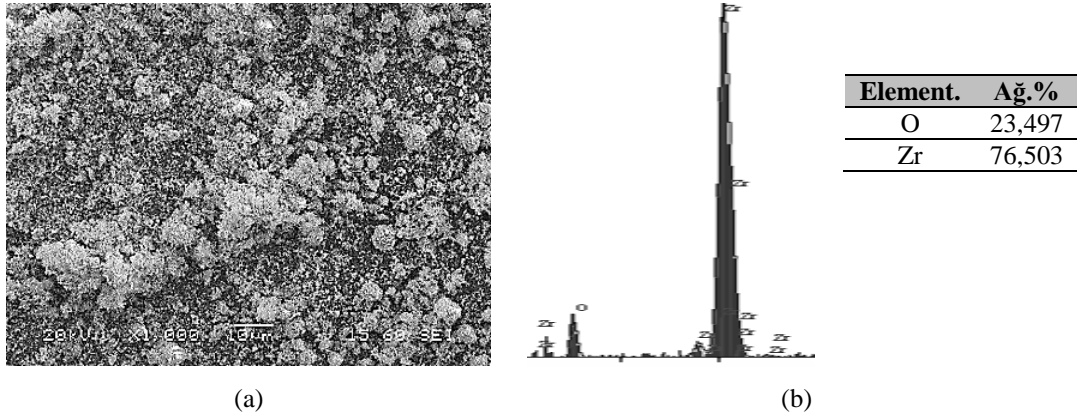
Zirkonyum oksit ( $ZrO_2$ ) doğada magmatik veya pegmatit kayalarda bulunmaktadır. Bu kayalardan genellikle  $ZrSiO_4$  şeklinde çıkarılan cevher 2100 ila 2300°C aralığında elektrik ark yöntemi kullanılarak silika eritilerek  $ZrO_2$  katı olarak rafine edilmektedir. Bu yöntem ile üretilen  $ZrO_2$  %99 saflıktadır. Zirkonya çok fazla mineralin içinde farklı oranlarda bulunmasına rağmen; zirkonyum minerali daima ağ. % 1,5-3 hafniyum içermektedir. Yapıda bulunan hafniyumun rafinasyonu çok pahalı ve verim konusunda istendiği düzeyde olmamasından dolayı çoğunlukla hafniyum içeriği ile birlikte satışa sunulmaktadır [81].

Zirkonya kimyasal olarak değerlendirildiğinde 1727°C'nin altındaki sıcaklıklarda Zr'nin kimyasal olarak kararlı olan tek oksitidir. Daha yüksek sıcaklıklara

ulaşıldığında ZrO'ya dönüşüm olur. Zirkonya 3000°C derecelerde ergimekte olup, bu sıcaklığa kadar zirkonya farklı polimorfik dönüşümler gösterir. Bu dönüşümler sırasıyla monoklinik, tetragonal ve kübik olmak üzere üç farklı kristaldir. Zirkonya seramik malzemelerin üretiminde çeşitli amaçlarda kullanılmaktadır. Bunlar;

1. Korozyon dayanımı
2. Ergime sıcaklığı
3. Termal şok dayanımı
4. İyonik iletkenlik (Yüksek sıcaklıkta)

Kırılma indisinin yüksek olmasıdır [82]. Mevcut çalışma da zirkonyum oksit ihtiyacı laboratuvar ortamında saf tozlardan elde edilmiştir. Tablo 5.11.'de kimyasal analizi Şekil 5.11.a'da SEM, b'de EDS analizi görülmektedir.



Şekil 5.11. Zirkonyum oksite ait a. SEM görüntüsü ve b. EDS analizi

Tablo 5.11. Zirkonyum oksitin kimyasal analizi

Bileşenler (Ağ.%)	Zirkonyum oksit	K.K
Zirkonya	99,0	1,0

### 5.3. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar ve Analizler

Deneysel çalışmalar esnasında kullanılan cihazların büyük bir bölümü Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Metalurji Ve Malzeme Mühendisliği bölümüne ait cihazlar olup, yapılan analizler esnasında bölümde mevcut olmayan cihazlar

olması sebebiyle İTÜ Nükleer Enerji Enstitüsünden Radyasyon ölçüm testleri için hizmet alımı yapılarak yapılmıştır.

### 5.3.1. Tek eksenli karıştırıcı

Yapılan çalışmada CMAS esaslı camların üretimi esnasında homojen cam yapısının sağlanması için hassas tartımı yapılan CMAS bileşenleri saf su eklenerek alümina bilyalar yardımıyla MSE marka bilyalı değirmende karıştırılmıştır. Mevcut çalışmada hazırlanan CMAS kodlu 5 farklı bileşim de 250 dev/dk karıştırma hızında yaş olarak 12 saat süreyle Şekil 5.12.'de verilen bilyalı değirmen yardımıyla karıştırılmıştır.

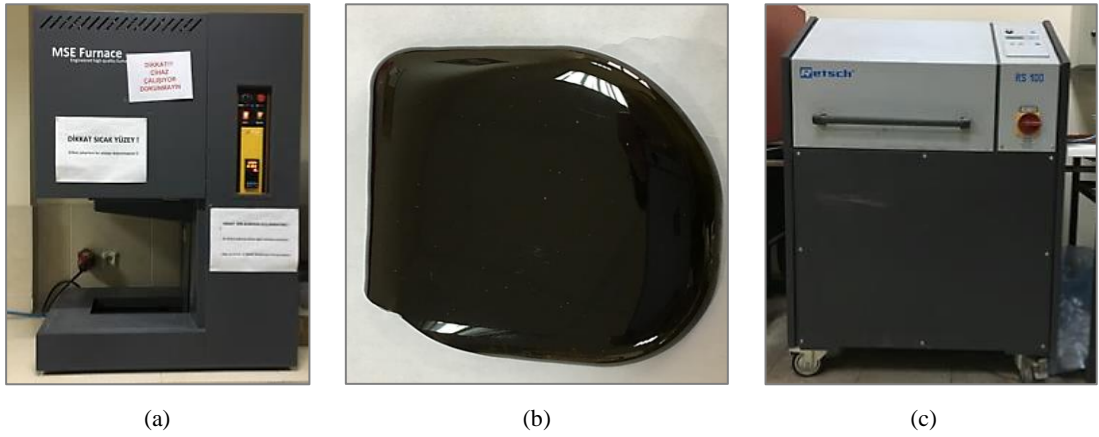


Şekil 5.12. Tek eksenli karıştırıcı

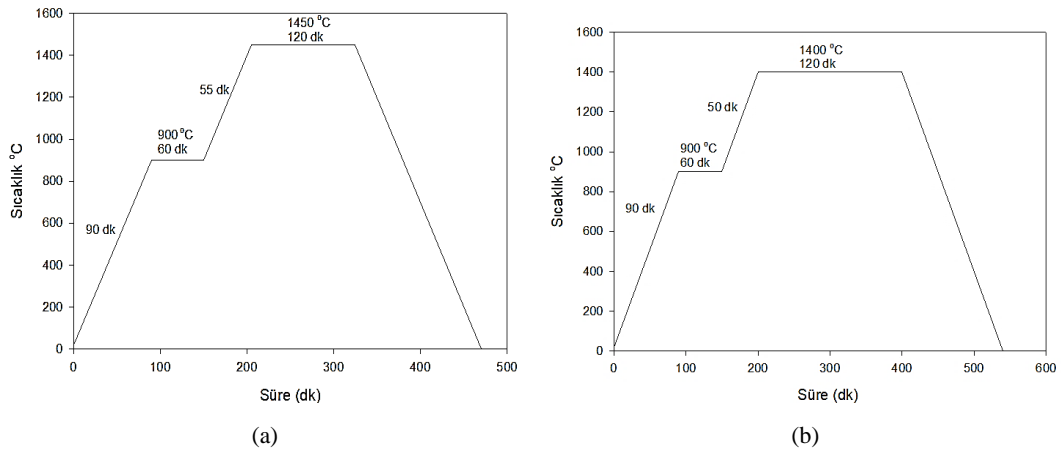
### 5.3.2. Asansörlü ergitme fırını

Üniform olarak karışan CMAS bileşimleri alümina potalar kullanılarak MSE marka elektrikle çalışan asansörlü ergitme fırınında içindeki katkılara göre farklı sıcaklıklarda ergitilmiş olup; ısıtma hızları ( $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ) ve döküm sıcaklığında bekleme süreleri (yaklaşık 2sa.) aynı olarak 5x5 cm boyutlarındaki grafit kalıba cam dökümü yapılmıştır. Cam üretimi esnasında bütün bileşimlerde meydana gelen  $\text{MgCO}_3$  kalsinasyonu  $900^{\circ}\text{C}$  meydana gelmiş olup; bu sıcaklıkta 60 dk. bekletilerek kalsinasyonun gerçekleşmesi sağlanmıştır. Ayrıca  $\text{SrCO}_3$  katkılı bileşimde ise  $\text{SrCO}_3$ 'ın parçalanması  $\sim 1400^{\circ}\text{C}$ 'de gerçekleştiği için öncelikle  $1420^{\circ}\text{C}$ 'lerde kalsinasyon için beklendikten sonra  $1450^{\circ}\text{C}$  döküm sıcaklığına çıkılmış, 2 sa. bekleme süresinden sonra grafit kalıba döküm gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.13.a'da MSE marka asansörlü ergitme fırını, grafit kalıba dökülen CMAS-Pb kodlu cam

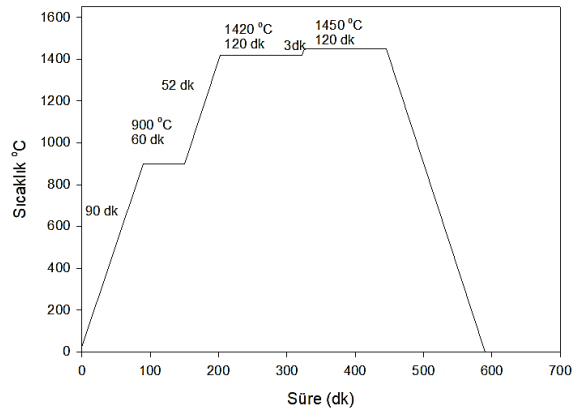
örnek ise Şekil 5.13.b’de görülmektedir. Şekil 5.14.a’da CMAS Katkısız, CMAS-B ve CMAS-Ba kodlu camların üretimi esnasında kullanılan ısıl çevrim görülmektedir. Şekil 5.14.b’de CMAS-Pb kodlu camın üretimi esnasında kullanılan sıcaklık çevrimi görülmekte olup yapıya ilave edilen Pb katkısı nedeniyle döküm sıcaklığı 1400°C’de yapılmıştır. Şekil 5.14.c’de ise CMAS-Sr kodlu camın üretimi esnasında kullanılan ısıl çevrim görülmektedir.



Şekil 5.13. a. Ergitme fırını, b. Üretilen CMAS camı örneği ve c. Retsch marka halkalı değirmen



Şekil 5.14. CMAS bileşimlerine ait sıcaklık çevrimleri (a. CMAS-K, B ve Ba, b. CMAS-Pb, c. CMAS-Sr)



(c)

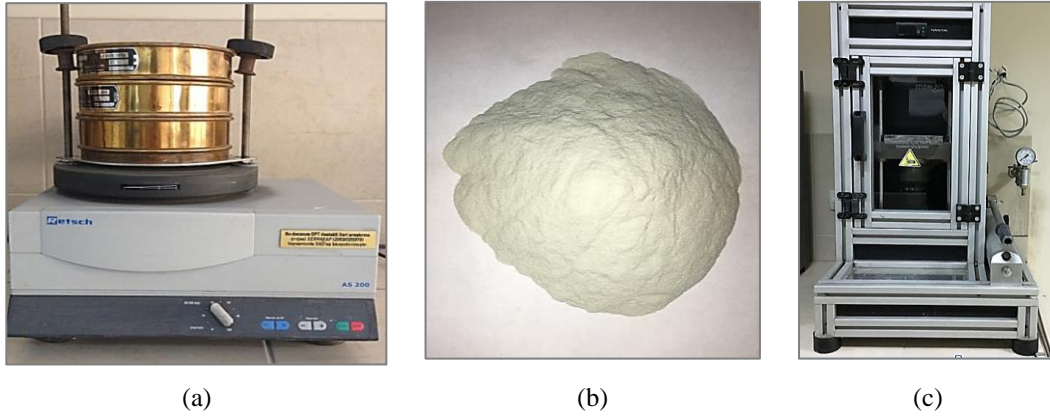
Şekil 5.14. (Devamı)

### 5.3.3. Halkalı değirmen

Üretimi yapılan farklı kompozisyondaki CMAS camlarının toz haline getirilmesi için Retsch marka RS100 model halkalı değirmen kullanılmıştır. Şekil 5.13.c’de görülen halkalı değirmende öğütme çalışmaları yaklaşık 2 dakika süresince 700 dev/dk öğütme hızı kullanılarak yapılmıştır. Fakat toz boyutu aralığı 0-45 µm olduğu için üretilen camın sertliğine göre farklı sürelerde öğütülmüştür.

### 5.3.4. Titreşimli elek

Öğütülen CMAS cam tozlarının boyut aralığının (0-45 µm) olduğuna emin olmak amacıyla Retsch marka titreşimli elek kullanılmıştır. Şekil 5.15.a’da Retsch marka elek ve şekil b’de 0-45 µm boyut dağılımına sahip CMAS-Ba kodlu cam tozu ve c’de cam tozlarını şekillendirmede kullanılan hidrolik pres görülmektedir.



Şekil 5.15.a. Cam tozlarını boyutlandırma için kullanılan Retsch marka titreşimli elek ve ekipmanları b. CMAS-Ba kodlu 0-45 µm boyut dağılımına sahip cam tozu ve c. hidrolik pres

### 5.3.5. Hidrolik pres

Mevcut tez çalışmasında kullanılan tozlar 45 µm altı CMAS K, CMAS-B, CMAS-Ba, CMAS-Pb ve CMAS-Sr kodlu cam tozları kullanılmış olup; bu tozlara yapılacak deneysel çalışmalara göre değişen şekil ve boyutlarda paslanmaz çelik kalıplar ile hidrolik pres yardımıyla şekil verilmiştir. Şekillendirilen tozlar sinterlenerek yapının dayanıklılığı sağlanmıştır. Şekillendirme esnasında kullanılan hidrolik pres MSE marka manuel kullanım için olup; Şekil 5.15.c’de görülmektedir.

### 5.3.6. X-ışınları difraksiyon analizi cihazı

5 farklı CMAS kodlu bileşimlerinin başlangıç toz karışımlarına, döküm sonrası cam bloklar halindeki numunelere, presle şekillendirilip 1000-1200°C’lerde 1 ve 5 saat süreyle sinterlenen numunelere ve asidik korozyon testine tabi tutulan numunelere oluşan fazların tespiti amacıyla XRD analizleri yapılmıştır. Her kademedeki analizin yapılmasının amacı ise yapıda değişen amorf ya da kristalin faz değişimi ve oluşan farklı fazların tespitidir.

Yapılan XRD analizlerinde dalga boyu  $\lambda=1,54056$  nm olan,  $\text{CuK}_\alpha$  ışın demeti kullanılarak tarama açısı ise  $2\theta=0-90^\circ$  aralığında olup, tarama hızı ise  $2^\circ/\text{dk}$  olacak şekilde Rigaku D/MAX/2200/PC marka XRD cihazı (Şekil 5.16.a) kullanılmıştır.

### 5.3.7. Taramalı elektron mikroskobu

İncelemesi yapılacak katı numunelerin üzerine ışın demeti göndererek yüzeyde çeşitli özelliklere sahip sinyaller üretilmesini sağlayarak incelenmesine olanak yaratan cihazdır. Elektron demetinin numune yüzeyinde yarattığı etkileşim ile yapının yüzey özellikleri (morfoloji), faz yapısı, kimyasal yapısı gibi özellikleri ortaya koyar. Taramalı elektron mikroskobu bu özelliklerin dışında istenilen noktalara odaklanarak kimyasal bileşimleri (EDS) ve geri saçılan elektronları analiz ederek kristal ve faz yapılarını belirlemede yardımcı olur [83, 84].

Mevcut çalışmada CMAS bileşimleri başlangıç tozlarına, başlangıç karışım CMAS tozlarına, döküm sonrası, pres sinter, aşınma ve korozyon testleri sonucunda mikroyapıda meydana gelen değişimler Şekil 5.16.b'de görülen Jeol 6060 LV model taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak yapılmıştır.



(a)

(b)

Şekil 5.16.a. Rigaku marka XRD cihazı ve b. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

### 5.3.8. Cam tozlarının termal analiz cihazı (DTA)

Termal analiz çalışmalarında en kolay ve sık kullanılan analiz tekniklerinin başında gelen diferansiyel termal analiz (DTA) çalışma prensibi olarak referans malzeme ( $Al_2O_3$ ) ile incelenen numune arasındaki sıcaklık değişimi ( $\Delta T$ ) değerlerini baz alır. Analizler sıcaklık değişimi incelenen malzemenin ısı kapasitesi ve entalpisi ile bağlantılıdır. Analiz yapılırken incelenen malzemenin sıcaklık değişimi ile referans

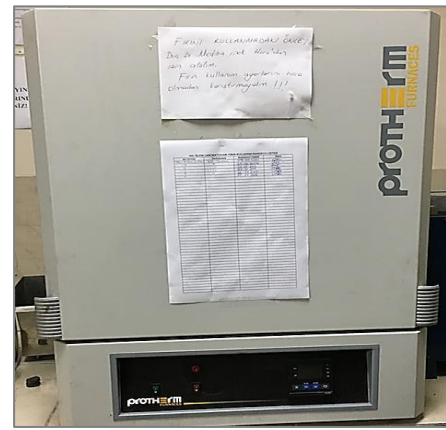


malzeme arasındaki sıcaklık farkı izlenir. Bu sıcaklık değişimi ise kimyasal, fiziksel reaksiyonlar sonucu oluşan veya faz dönüşümü esnasında oluşan endotermik ya da ekzotermik reaksiyonlardan dolayı meydana gelmektedir [85, 86].

Mevcut çalışmada cam tozlarının preslenip daha sonrasında sinterleme ile üretilecek olan cam seramiklerin hangi sıcaklıklarda sinterleneceğini, camsı geçiş sıcaklıklarını, kristallenme sıcaklıklarını belirlemek ve kristallenme kinetiği çalışmalarını yapmak adına Şekil 5.17.a'da görülen Netzsch Marka STA 449 Model DTA-TG cihazı ~1450°C sıcaklığa kadar 10, 15 ve 20°C/dk. ısıtma hızlarında termal analiz çalışması yapılmıştır. Analiz Şartları hava atmosferi olup alümina DTA potası içinde inert alümina referans alınarak yapılmıştır.



(a)



(b)

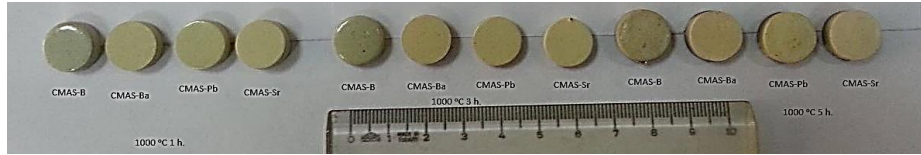
Şekil 5.17.a. Termal analiz cihazı (DTA/TG) ve b. Protherm marka ısıtma fırını

### 5.3.9. Sinterleme ve kristalizasyon fırınları

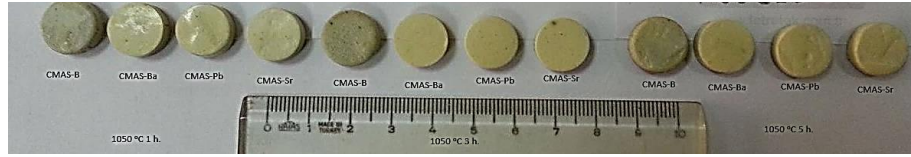
Hidrolik pres yardımıyla paslanmaz elik kalıplarda peletler halinde Şekillendirilen cam tozları çekirdeklenme ve çekirdek büyümesi safhalarını içeren tek kademeli ısıtma işlemi uygulanarak sinterlenmiş ve mukavemet kazanması ile birlikte cam seramiğe dönüşmeleri sağlanmıştır.



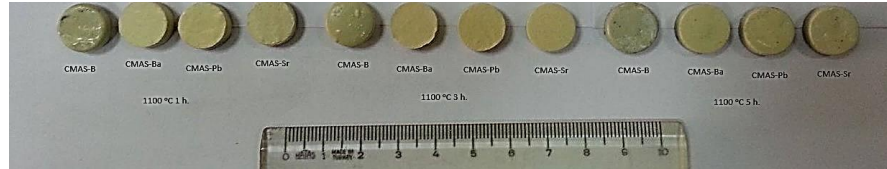
(a)



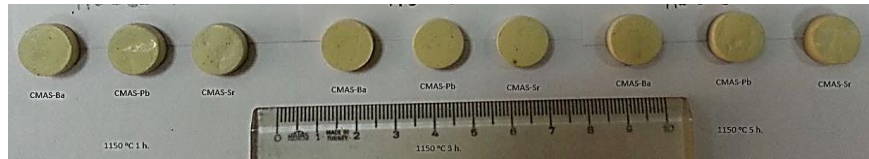
(b)



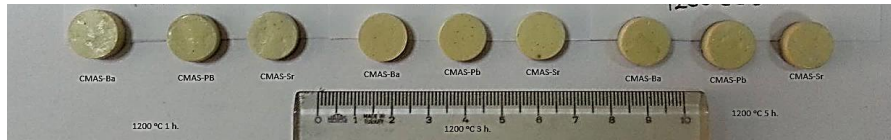
(c)



(d)



(e)



(f)

Şekil 5.18. Mikroyapısal testler için hazırlanan a. CMAS-Katksız, b. CMAS 1000°C, c. CMAS 1050°C ve d. CMAS 1100°C e. CMAS 1150°C ve f. CMAS 1200°C sıcaklıklarda üretilen cam-seramiklerin makro görüntüleri

Bu işlem 1000°C ile 1200°C sıcaklık aralığında 1, 3 ve 5 saat sürelerde 10°C/dk ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Yapılan sinterleme ve kristalizasyon işlemlerinde sadece CMAS-B kodlu numuneler 1100°C 5 saat süreye kadar sinterlenebilmiş olup, daha yüksek sıcaklıklarda ergiyerek yüzeye yapıştığı için 1150°C ve 1200°C sinterleme sıcaklıklarına çıkılmamıştır. Radyasyon kalkanlama testi için özel olarak üretilen dikdörtgen prizma şekilli numuneler ise Arşimet prensibiyle ölçülen yoğunluk testi sonuçlarına göre en yüksek yoğunlukların elde edildiği 1000°C 1 saat kriteri dikkate alınarak sinterlenmiştir. Sinterleme ve kristalizasyon ısıl işlemlerinin yapıldığı fırın Şekil 5.17.b’de görülmektedir. Sinterlemesi yapılan numuneler Şekil 5.18.’de farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenmiş olan CMAS-Katkısız-B-Ba-Pb ve Sr kodlu cam seramiklerin makro görüntüleri verilmiştir.

### 5.3.10. Metalografik hazırlıklar

CMAS cam seramiklerin mikroyapısal incelemeleri için yüzeylerine zımparalama, parlatma ve dağlama işlemleri yapılmıştır. Bu işlemlere öncelikle zımparalama işlemi ile başlamış olup; zımparalama işlemi en kaba zımparadan en inceye doğru yüzeyler 60, 120, 240, 400, 600, 800, 1000 ve 1200 meshlik SiC içerikli zımparalar ile hazırlanmıştır. Devamında Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solüsyonu ile parlatma işlemi yapılmış olup SEM’de inceleme yaparken tane yapısı, faz farklılıkları ve tane sınırları gibi ayrıntıları daha rahat görmek adına %5’lik HF çözeltisi yardımıyla 15 sn süreyle dağlama yapılmıştır. Dağlaması yapılan yüzeyler SEM ve mikrosertlik analizleri için hazır hale gelmiştir. Aynı zamanda yüzey hazırlama işlemlerinden geçirilen numunelere aşınma, mikrosertlik ve XRD analizleri de yapılmıştır.

### 5.3.11. Yoğunluk testi aparatı

CMAS kodlu numuneler sinterlenme işleminden sonra deneysel yoğunluklarının tayini için Arşimet prensibi (ASTM C 693-93) kullanılarak Eşitlik 5.1’de verilen formül yardımıyla saf su ortamında hesaplanmıştır.

$$\rho = [(W_a) / (W_c - W_b)] \times \rho_s \quad (5.1)$$

Formül (5.1)'de;

p: yoğunluk ( $\text{g/cm}^3$ )

Wa: Numunenin kuru ağırlığı (g)

Wc: Sıvı emdirilmiş numune ağırlığı (g)

Wb: Sıvı içerisindeki numunenin ağırlığı (g)

$\rho_s$ : Sıvı yoğunluğu ( $\text{g/cm}^3$ ) ifade etmektedir [87].

Deneysel yoğunluklara ek olarak numunelerin teorik yoğunluklarında Eşitlik 5.2'de verilen formül yardımıyla hesaplaması gerçekleştirilmiştir.

$$d_{\text{Teorik}}: (x.d_x) + (y.d_y) + \dots\dots(z.d_z) \quad (5.2)$$

$d_{\text{Teorik}}$ : Bileşimin teorik yoğunluğu ( $\text{g/cm}^3$ )

x: Bileşimde bulunan elementin yüzdesi

$d_x$ : Bileşimde bulunan elementin yoğunluğu ( $\text{g/cm}^3$ )

### 5.3.12. Mikrosertlik testi cihazı

Yüzeyleri hazırlanan CMAS kodlu cam seramik numunelerin sertlik ölçümleri Vickers yöntemiyle hesaplanmıştır. Bu yöntem piramit şekilli, kare tabanlı  $136^\circ$ 'lik açığa sahip elmas bir ucun yüzeyde oluşturduğu izin mikroskop yardımıyla ölçülüp hesaplanmasına dayanmaktadır. Bu yöntemde uygulanan yük şiddeti çok geniş bir dağılıma sahip olmakla birlikte 100 kg kadar yük kullanımı mevcuttur. Bu sertlik yönteminde sertlik  $H_v$  cinsinden ifade edilmekte olup, formülü Eşitlik 5.3'de verilmiştir. CMAS kodlu numuneler Şekil 5.19.a'da görülen bilgisayar destekli Leica marka mikrosertlik cihazı yardımıyla 50 g yük altında 30 sn bekleme süresiyle yük uygulanarak yapılmıştır.

$$H_v = 1.854 (F/d^2) \quad (5.3)$$

Formül (5.5)'de;

F: kgf cinsinden uygulanan kuvvet

d: ortalama köşegen uzunluğu

H<sub>v</sub>: Vickers sertlik değeri (kg/mm<sup>2</sup>)'ni ifade etmektedir.

### 5.3.13. Aşınma testi

Aşınma kimyasal ve/veya mekanik etkileşimle malzemelerde istenmeyen malzeme kaybıdır. Bir aşınma sistemindeki temel unsurlar;

1. Ana malzeme (aşınan)
2. Karşı malzeme (aşındırıcı)
3. Ara malzeme
4. Yük
5. Hareket

Bu faktörlerin bir araya geldiği sisteme ise Tribolojik sistem denilmektedir.

Tribolojik sistemlerde farklı aşınma mekanizmaları olabilmektedir. Bunlar;

1. Abrazif aşınma sürtünen iki yüzey arasındaki sertlik farkları nedeniyle meydana gelen bir aşınmadır. Mohs sertliğine göre fark edilebilir bir abrazif etki için sertlikler arasındaki fark %10'dan daha fazla olmalıdır.
2. Adhezif aşınma iki malzemenin etkileşim esnasında birbirine kaynaşması ve daha sonrasındaki kayma sonucunda küçük parçacıkların kopması ile gerçekleşmektedir. Oluşan aşınma malzemesi yaapıdan kopup düşebilir ya da yüzeyde kalarak abrazif aşınmanın da meydana gelmesine neden olur.
3. Yorulma aşınması farklı etkenlerden kaynaklanmaktadır. Bu etkenler mekanik ve ısıl faktörlerdir. Malzemeye uygulanan tekrarlı yükler veya ısıl gradyan oluşması sebebiyle gerçekleşmektedir.

4. Korozyon aşınması kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonların etkisiyle meydana gelmektedir. Koroziyon aşınmanın oda sıcaklıklarında etkisi ve zararı azken yüksek sıcaklık ve basınç altında tehlikeli boyutlara çıkmaktadır [88].

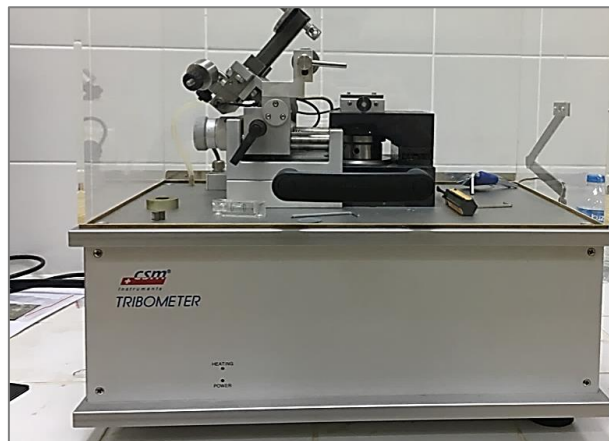
Çalışmada en yoğun ve en sert olan CMAS kodlu cam seramik malzemelere aşınma analizleri yapılmıştır. Aşınma deneyleri ball on disk yöntemiyle yapılmış olup; ASTM G99-95a standartına göre Şekil 5.19.b’de görülen CSM Instruments marka aşınma cihazında 1N yük altında 100 m kayma mesafesinde 10 cm/s ve 15 cm/s hızlarda 10 mm genlikte ileri geri hareket düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Aşınma deneyleri oda koşullarında gerçekleştirilmiş olup; aşınma için kullanılan bilya 10 mm çapında  $Al_2O_3$  bilyadır. Aşınma analizlerine başlanmadan önce numune yüzeyleri SiC zımparalar kullanılarak 1200 meshe kadar zımparalanmış ve  $Al_2O_3$  pasta yardımıyla yüzeyde kalabilecek son artıklarda parlatılarak temizlenmiştir. Özgül aşınma miktarı (Spesifik Aşınma Miktarı) Eşitlik 5.4’te verilmiştir.

$$W_s = (\Delta V / F_n L) = (\Delta m / p F_n L) \quad (5.4)$$

$W_s$ : Özgül aşınma miktarı       $\Delta m$ : Ağırlık kaybı       $F_n$ : Uygulanan kuvvet  
 $\Delta V$ : Hacimsel malzeme kaybı       $p$ : Yoğunluk       $L$ : Kat edilen yol



(a)



(b)

Şekil 5.19.a. Mikrosertlik cihazı ve b. Aşınma cihazı

### 5.3.14. Korozyon testi

Üretimi yapılan ve başlangıç ağırlıkları ölçülen 5 farklı bileşime sahip cam seramik tabletlerin asitli ortamda korozyon testi %10'luk HNO<sub>3</sub> çözeltisinde 100°C'de 2 saat süre ile bekletilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Deney sonunda asitten alınan tabletler oda sıcaklığında saf suda yıkanmış ardından etüvde 100°C'de kurutulup ağırlıkları tartılarak ağırlık kaybı hesabı yapılmıştır. Ağırlık kaybının hesaplanmasıyla CMAS cam seramik numunelerin korozyon dirençleri tespit edilmiştir. Ağırlık kaybı hesabı Eşitlik 5.5'te olduğu gibi hesaplanmaktadır.

$$L = \frac{W_0 - W_s}{W_0} \times 100 \quad (5.5)$$

Eşitlikte;

L: Ağırlıktaki toplam değişim (%), W<sub>0</sub>: Numunenin başlangıç ağırlığı (g)

W<sub>s</sub>: Numunenin korozyon sonrası ağırlığı (g) ifade eder.

### 5.3.15. Kristallenme kinetiği

Üretimi yapılan cam tozlarının (<45µm) camsı geçiş (T<sub>g</sub>) ve kristallenme pik sıcaklıklarının tespiti için 10°C/dk ısıtma hızında Netzsch Markalı STA 449 Model DTA-TG analizi yapılmıştır. Aynı zamanda kinetik incelemeler için numuneler 10°C/dk, 15°C/dk ve 20°C/dk ısıtma hızlarında DTA analizine tabi tutulmuştur. Bu eğrilerden elde edilen sonuçlarla Kristalizasyon aktivasyon enerjisi (E<sub>a</sub>) Kissinger eşitliği (5.6) vasıtasıyla tespit edilmektedir. Viskoz akış aktivasyon enerjisi (E<sub>c</sub>) Mahadevan ve ark. tarafında geliştirilen eşitlik (5.7) ile belirlenmektedir. Avrami parametresinin tespiti ise Augis ark. Eşitliği (5.8) ile kristallenme türünün tespiti yapılmıştır. Tablo 5.12.'de Avrami değerine göre kristallenme türleri verilmiştir [89-91].

$$\ln \frac{T_p^2}{\beta} = \frac{E_a}{RT_p} \quad (5.6)$$

Eşitlikte;

Ea: Kristalizasyon aktivasyon enerjisi (kJ/mol ya da kcal/mol)

T<sub>p</sub>: Kristallenme pik sıcaklığı (K)

β: ısıtma hızı

R: Gaz sabiti (1,987 cal/mol ya da 8,314 J/mol)

$$\ln \frac{T_g^2}{\beta} = \frac{E_c}{RT_g} \quad (5.7)$$

Eşitlikte;

E<sub>c</sub>: Viskoz akış aktivasyon enerjisi (kJ/mol ya da kcal/mol)

T<sub>g</sub>: Camsı geçiş sıcaklığı (K)

β: ısıtma hızı

R: Gaz sabiti (1,987 cal/mol ya da 8,314 J/mol)

Farklı ısıtma hızlarında elde edilen LnT<sub>p</sub><sup>2</sup>'ye karşı 1/T<sub>p</sub> ve LnT<sub>g</sub><sup>2</sup>'ye karşı 1/T<sub>g</sub> grafikler lineer olup; doğrultudaki eğimlerinden kristallenme aktivasyon enerjisi (E<sub>a</sub>) ve viskoz akışın aktivasyon enerjisi değerleri (E<sub>c</sub>) belirlenir.

$$n = \frac{2,5}{\Delta T} \times \frac{RT_p^2}{E_a} \quad (5.8)$$

Eşitlikte;

ΔT: Oluşan ekzotermik pikin yüksekliğinin yarısındaki genişliği

T<sub>p</sub>: Kristallenme pik sıcaklığı (K)

n: Kristallenme türünü verir [89-91].

Tablo 5.12. Avrami sabitinin aldığı değerler [91].

Avrami Sabiti (n)	Kristal Büyümesi Türü
1	Tek boyutlu büyüme
2	İki boyutlu büyüme



3	Hacimsel büyüme (3 boyutlu)
4	Homojen kristallenme

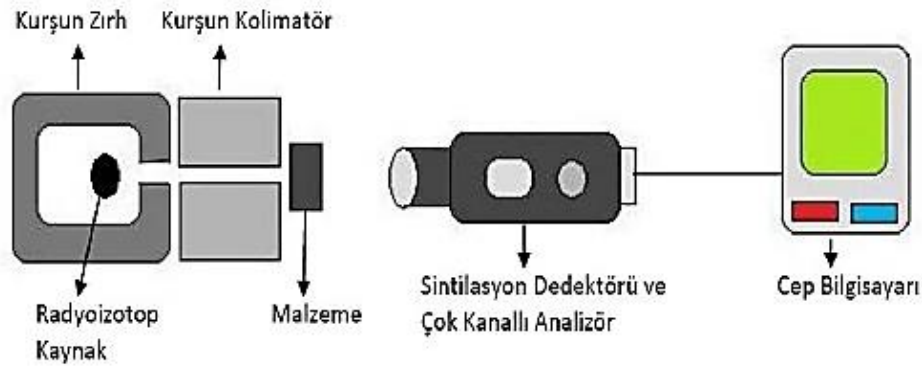
### 5.3.16. Radyasyon kalkanlama analizi

Mevcut çalışmada CMAS kodlu cam tozlarının radyasyon sönümlenme özelliklerini belirlemek için Arşimet prensibi ile belirlenen en yüksek yoğunluğa sahip numuneler kullanılmıştır. Bunun için CMAS kodlu cam tozu bileşimleri 25x25 mm'lik kalıp kullanılarak yeniden basınç kullanılarak şekillendirilmiş ( $\sim 198\text{N/mm}^2$ ) ve ardından  $1000^\circ\text{C}$ 'de 1 saat süreyle sinterlenmiştir.

Üretimi yapılan CMAS kodlu cam seramik plakaların radyasyon kalkanlama özellikleri (radyasyon geçirgenliği) İTÜ Enerji Enstitüsü Radyoizotop Laboratuvarında gerçekleştirilen analizler ile tespiti için yapıya gama radyasyon kaynağı uygulanmıştır.

#### 5.3.16.1. Gama radyasyonu deneyi

Gama radyasyon ölçüm deneyi gama transiyon yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu teknik radyoaktif gama ışınlarının malzemeye etki edebilme ve geçebilirlik özelliğine dayanmaktadır. Bu yöntem radyoaktif ışın üreten kaynak (radyoizotopu) ile ölçümü yapılacak olan dedektör arasına analizi yapılacak malzeme yerleştirilerek gerçekleştirilir. Dedektör analizi yapılan malzemedan geçen radyoaktif ışının şiddetini ölçmektedir. Bu analiz esnasında dedektör saçılan, yansıyan radyasyonu ölçmemekte olup, analiz öncesinde deney düzeneği iyi dizayn edilmedir. Şekil 5.20.'de gama radyasyon analizinde kullanılan deney düzeneğinin genel şeması görülmektedir.



Şekil 5.20. Gama radyasyon ölçüm tekniği [92].

Yapılan çalışmada gama radyasyonu üretimi için genellikle nükleer uygulamalarda Cs-137 gama radyoizotop kaynağı kullanılmakta olup; yarılanma ömrü Cs-137 radyoizotopunun 31 yıldır. Radyoizotop kaynağının ana oluşum piki Cs-137 için 0,662 MeV ve çalışılan aktivite 8.89  $\mu\text{Ci}$ 'dir. Şekil 5.21.a'da kullanılan radyoizotop kaynağı ve analizlerin değerlendirilmesinde kullanılan dedektör Şekil 5.21.b'de görülmektedir. PM1401K model dedektör gama, beta, alfa ölçümlerinin yapılabildiği kompleks bir cihazdır [93].

Deney esnasında detektöre gelen radyoaktif dalgaların işlenmesinde HP Marka IPAQ cihaz kullanılmıştır. Bu cihaz cep bilgisayarı olup; bluetooth yardımıyla kablosuz olarak dedektör ile bağlantı kurmaktadır. Kurulan kablosuz bağlantı sayesinde deney esnasında sağlık açısından güvenlik sağlanmaktadır. Gama radyasyon deneyinde uygun gama dalga demetini elde edebilmek için uygun kolimatörler kullanılmaktadır. Bu kolimatör kurşundan üretilmiş 5 cm uzunluğunda ve 7 mm çapında ışınlama aralığına sahiptir. Şekil 5.22.a'da kullanılan cep bilgisayarı Şekil 5.22.b'de ise analizler esnasında kullanılan kolimatör görülmektedir [93].

Analiz esnasında radyoaktif ışınlardan korunmak adına güvenliği sağlamak için özel olarak üretilmiş birbirine geçen kurşun tuğlalar kullanılmıştır. Şekil 5.23.a'da kurşun tuğla duvarlar ve Şekil 5.23.b'de analizlerde kullanılan düzenek görülmektedir. Analizlerde gama kaynağı ile dedektör arasındaki mesafe 35 cm olup; aynı eksen üzerine yerleştirilmiştir. Her analiz 3600 s'de gerçekleştirilmiş olup; analiz kaynaktan çıkan radyasyonun detektöre ulaşana kadarki kaybı tespit edilerek gerçekleştirilmiştir. Bu farklılığı anlamak için kaynak ile dedektör arasında yapılan

ölçümlerde alınan ilk sayıma ( $I_0$ ) denilmiş ve analizi yapılan numune ile radyasyon kaynağı arasındaki mesafe değiştirilerek her sayım için ( $I$ ) tespit edilerek bağıl sayım ( $I/I_0$ ) hesaplanmıştır. Bu bağıl sayım üzerinden de deneysel geçirim katsayısı elde edilmiştir. Bu hesaplamalar yapılırken gama radyasyonun karakterini bilmek çok önemlidir. Çalışmada kullanılan radyasyon türü yüksüz olup, çok yüksek penetrasyona sahiptir. Fakat bir malzemedan geçerken şiddeti üstel olarak azalmakta, bu durumda şiddeti ayarlanarak bir malzemenin kesiti içinde istenilen kalınlıktan fotonun şiddetini ölçme gibi bir avantaj sağlamaktadır. Eşitlik 5.9 malzemedan geçen fotonun ( $I$ ) şiddetinin hesaplanması için gerekli olan eşitliktir.



Şekil 5.21. Analizde kullanılan a. Cs-137 gama radyoizotopu, b. Dedektör [93].



Şekil 5.22.a. Detektörle kablosuz bağlantı kurulan cep bilgisayarı b. Kolimatör [93].

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu x} \quad (5.9)$$

Burada;

$I$ : Geçen fotonun şiddeti

$I_0$ : Kaynaktan çıkan fotonun şiddeti

- $\mu$ : Lineer absorbsiyon (zayıflama) katsayısı ( $\text{cm}^{-1}$ )  
 $x$ : Soğurucunun (bariyerin) kalınlığı (cm)

Yapılan gama radyasyon analizleri sonucu malzemelerin deneysel kütle absorbsiyon katsayıları Eşitlik (5.10) yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\mu_m = \mu/d \quad (5.10)$$

Bu eşitlikte;

- $\mu_m$ : Kütle absorbsiyon (zayıflama) katsayısı ( $\text{cm}^2/\text{gr}$ )  
 $\mu$ : Lineer absorbsiyon katsayısı ( $\text{cm}^{-1}$ )  
 $d$ : Malzemelerin deneysel olarak ölçülen yoğunluklarıdır ( $\text{gr}/\text{cm}^3$ ).

Ayrıca numunelerin bilgisayar ortamında XCOM yazılımı kullanılarak teorik kütle absorbsiyon katsayıları hesaplanmış ve deneysel kütle absorbsiyon katsayıları ile karşılaştırılmıştır. Teorik kütle absorbsiyon katsayıları hesaplanırken kullanılan XCOM programına kullanılan radyasyonun türü, enerjisi (0.662MeV), içerikleri ve CMAS bileşimlerini oluşturan bileşenlerin yüzdeleri veri olarak girilmiştir [93].



(a)

(b)

Şekil 5.23.a. Radyoaktif kalkanlamada kullanılan kurşun zırhlar b. Analizin yapıldığı düzenek [93].

## BÖLÜM 6. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEMELER

### 6.1. CMAS-K (Katkısız) Kodlu Cam-Seramikler

Yapılan çalışmada CMAS-K kodlu cam seramik numunelerinin üretimine; saf oksitler, doğal ve atık hammaddeler stokiometrik olarak hazırlanan oranlarda hassas terazi yardımıyla tartımı yapılarak başlanmıştır. Tablo 6.1.'de CMAS-K kodlu cam seramik üretiminde kullanılan hammaddeler görülmektedir.

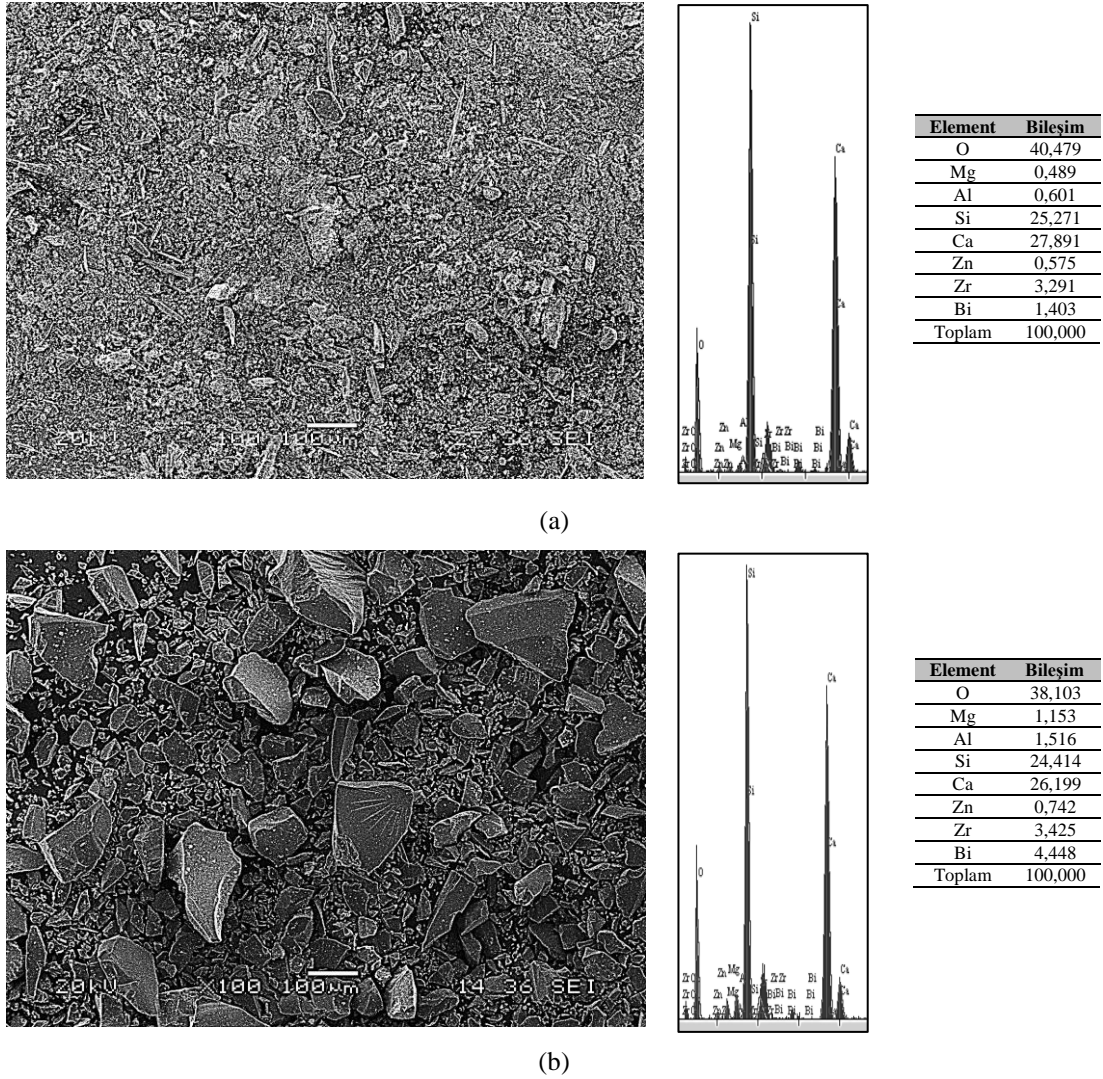
Tablo 6.1. CMAS-K kodlu cam üretiminde kullanılan hammaddeler

Hammaddeler	CMAS-K (Ağ. %)
Zirkonya	4,00
Bizmut oksit	4,00
Kaolen	35,0
Manyezit atığı	22,50
Çinko oksit	2,00
Wollastonit	32,50

#### 6.1.1. CMAS-K kodlu toz karışımının ve camının mikroyapı ve faz analizleri

CMAS-K kodlu cam seramikleri üretmek için öncelikle belirlenen hammaddeler hazırlanan reçeteler yardımıyla hassas terazi ile tartılmıştır. Tartılan toz karışımları 250 dev/dk hızla 12 saat süreyle yağ ortamda bilyalı değirmen yardımıyla karıştırılarak homojen bir karışımın oluşması sağlanmıştır. Karıştırma sonrası bilyalı değirmenden alınan karışım içindeki mevcut suyun giderilmesi için 24 saat süreyle etüvde kurutularak döküm işlemine hazır hale getirilmiştir. MSE marka asansörlü ısıtma işlem fırınında 1450°C sıcaklıkta 2 saat süreyle alümina potalar içerisinde ergitilen CMAS kodlu toz bileşimlerinin grafit kalıba dökümü yapılmıştır. Kalsinasyon ve ergitme sıcaklıkları bileşimler içindeki katkılara bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Üretilen camlar Retsch marka RS100 model halkalı değirmen ile

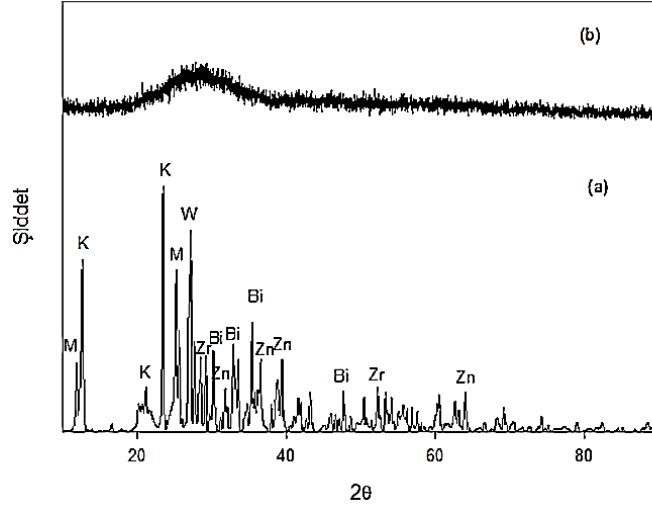
<45  $\mu\text{m}$  toz boyutuna indirgenmiştir. Şekil 6.1.'de CMAS-K kodlu başlangıç hammaddeleri homojen karışılması sonucu elde edilen tozların ve döküm sonucu elde edilen cam yapının öğütülme işleminden sonraki mikroyapısal ve genel elementel analizi görülmektedir. Şekil 6.2.'de karıştırma sonucu elde edilen tozların ve döküm sonucu üretilen cam tozlarının faz analizleri görülmektedir.



Şekil 6.1.a. CMAS-K kodlu karışım tozlarının ve b. CMAS-K cam tozlarının SEM ve genel EDS analizleri

CMAS-K kodlu tozların SEM analizleri incelendiğinde hammaddelerin boyut dağılımında farklılıklar görülmektedir. Bu boyutsal dağılımın farklı olmasının sebebi ise homojen karıştırma işlemi sırasında numunelere fiziksel olarak kuvvet uygulanmamasından dolayı toz tanelerinin ufalmamasıdır. EDS analizi incelendiğinde başlangıç reçetesinde mevcut olan Ca-Mg-Al ve Si oranlarına yakın

değerler olduğu tespit edilmektedir. Başlangıç karışım tozlarının XRD analizlerinde ise yapıdaki hammaddelere ait fazlarının varlığı görülmektedir.



Şekil 6.2.a. CMAS-K kodlu toz karışımının XRD analizi (M: Manyezit, K: Kaolen, W: Wollastonit, Zn: Çinko, Zr: Zirkonya, Bi: Bizmut) b. CMAS-K camının XRD analizi

Ergitme işleminden sonra öğütme ve eleme işlemi ile elde edilen cam tozların SEM görüntüleri incelendiğinde tozların keskin köşeli irili ufaklı yapıya sahip tipik cam tozu olduğu görülmekte ve cam tozuna yapılan EDS analizinin de ise yapıda beklendiği üzere Ca-Mg-Al-Si ve O elementlerinin baskın olduğu görülmüştür. Diğer çekirdekleştirici katkıları da analizi yapan cihaz tarafından tespit edilmiştir. Cam tozlarına yapılan X-ışınları analizi neticesinde tozların beklendiği gibi amorf yapıda olduğu tespit edilmiştir.

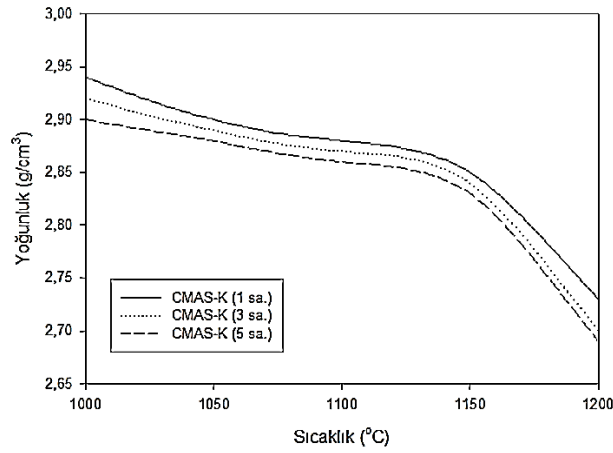
### 6.1.2. CMAS-K kodlu cam-seramiklerin yoğunluk testi

CMAS-K kodlu cam seramik numuneler 1000, 1050, 1100, 1150 ve 1200°C sıcaklıklarda 1, 3 ve 5 saat süreyle sinterlenmesi sonucunda mukavemet kazanan cam-seramik numunelere Arşimet prensibi yöntemiyle deneysel yoğunlukları ölçülmüş olup, üretimi gerçekleştirilen numunelerin yoğunlukları Şekil 6.3.'de görülmektedir. Arşimet yöntemiyle ölçümü yapılan deneysel yoğunluklara ek olarak malzemelerin teorik yoğunluğu ve döküm işleminden sonra üretilen cam yapının

deneysel yoğunlukları da hesaplanmıştır. Tablo 6.2.'de deneysel yoğunluklar görülmektedir.

Tablo 6.2. CMAS-K kodlu cam-seramiklerin deneysel yoğunlukları (g/cm<sup>3</sup>)

CMAS-K	1000°C	1050°C	1100°C	1150°C	1200°C
1 sa.	2,94	2,90	2,88	2,85	2,73
3 sa.	2,92	2,89	2,87	2,84	2,70
5 sa.	2,90	2,88	2,86	2,83	2,69



Şekil 6.3. CMAS-K kodlu cam-seramiklerin yoğunlukları

CMAS-K kodlu bileşimin teorik yoğunluğu hesaplandığında 3,59 g/cm<sup>3</sup>, döküm ve tavlama işlemi yapıldıktan sonra ise camın yoğunluğunun 2,97 g/cm<sup>3</sup> olduğu tespit edilmiştir. Günümüzde ticari olarak kullanılan CMAS camlarının yoğunluk değerleri 2,69 g/cm<sup>3</sup> olup, yapılan çalışmada cam yoğunluğunun yüksek çıkmasının nedeni başlangıçta yapıya çekirdekleştirici vb. görevlerde kullanılan oksitlerin yoğunluklarının fazla olmasıdır [62]. CMAS-K kodlu cam-seramiklerin hesaplanan deneysel yoğunluk değerleri içinde en yüksek yoğunluk değeri 2,94 g/cm<sup>3</sup>, 1000°C'de 1 saat süreyle sinterleme işlemi görmüş olan numunelerde ulaşılmıştır. Bu bulunan deneysel ve teorik yoğunluk değerlerinde fark oluşmasının sebepleri ise çok çeşitli olabilmektedir. Bu farklılığın başlıca nedenlerinden biri deneysel yoğunluk ölçümü yapmak için hazırlanan numunelerin hatasız olarak üretilmemesi cam ile kıyaslandığında ise yoğunluğun düşük çıkmasının sebebi ısı işleminden sonra kristalin fazların oluşmasıyla beraber yapıda meydana gelen porozitelerdir. Cam-seramik bileşimlerinin yoğunluğunu arttırmak için hidrolik pres yerine HIP veya CIP gibi



teknikler kullanılarak yoğunluk değerlerinde teorik yoğunluğa yakın sonuçlar elde edilebilmektedir. Yapılan çalışmalarda ölçülen deneysel yoğunluk değerlerinin artan sıcaklık ve süreye paralel olarak düşmekte olduğu tespit edilmiştir. Özellikle çalışmada en yüksek sinterleme sıcaklığı olan 1200°C 5 saatlik işlem sonucunda en yüksek değerin tespit edildiği yoğunlukla arasında büyük farkların olduğu görülmüştür. Yoğunluğun artan sıcaklıkla birlikte düşmesinin sebebinin porozite miktarının artmasının neden olduğu tespit edilmiştir. Yapıdaki porozite miktarının artması ise hacimce fazla yer kaplayan cam kütlelerin, artan sıcaklıkla birlikte faz dönüşümleri esnasında dönüşüme uğrayan fazların hacimce küçülürken oluşan boşlukların bileşim tarafından doldurulamamasıdır.

Bansal ve arkadaşlarının CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve SiO<sub>2</sub> içeren çöl kumu bileşimini 1500°C'de ergitip suya dökerek ürettikleri CMAS camına yaptıkları yoğunluk testinde yapının yoğunluğunu 2.69 g/cm<sup>3</sup> olarak rapor etmişlerdir [94].

Yang ve arkadaşlarının CMAS cam-seramik bileşimine ağırlıkça %6'ya kadar B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katkısı ekledikleri çalışmalarında katkının artmasıyla ergimenin daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştiği, yoğunluğunu ise arttırdığını rapor etmişlerdir. Çalışmalarında işlem sıcaklığının yükselmesiyle birlikte katkısız bileşimde katkılı olan bileşim gibi aynı yoğunluk değerlerine ulaşmış olduğu tespit edilmiş olup, araştırmada en yüksek yoğunluğun 2,58 g/cm<sup>3</sup> olduğunu belirtilmiştir [95].

Xiao ve arkadaşlarının yüksek fırın cürufu ve doğal hammaddelerin karışımından ürettikleri, CaO/MgO oranı 5, 9,5 ve 13 olan bileşimlere 760, 800 ve 840°C'de yapılan ısı işlemler sonucunda Arşimet prensibi yardımıyla yaptıkları ölçümlerde yoğunluğun CaO/MgO oranından çok fazla etkilenmediği ve 2,68 ile 2,72 g/cm<sup>3</sup> değerlerinin elde edildiği belirlenmiştir [50].

Wiesner ve çalışma grubu saf hammaddeler yardımıyla ürettikleri %23,3 CaO, %3,1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %62,5 SiO<sub>2</sub> ve %6,4 MgO cam-seramik bileşimini 650°C'de HIP yöntemiyle disk şeklinde ürettikleri tabletlere yapılan yoğunluk ölçümleri sonucunda 2,63 g/cm<sup>3</sup> değerini elde etmişlerdir [96].

He ve arkadaşlarının Ti içeren yüksek fırın cürufu, doğal hammaddeler ve ağırlıkça %7,69 TiO<sub>2</sub>, %0,96 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve %2,88 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> çekirdekleştiricileri ekleyerek optimum özelliklere sahip numuneler ile yaptıkları çalışmada yoğunluk değerinin 2,77 g/cm<sup>3</sup> olduğunu ve Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ağırlıkça oranının azalmasıyla TiO<sub>2</sub> ağırlıkça oranının artmasıyla elde edilen yapının yoğunluğunun 3,018 g/cm<sup>3</sup> olduğunu bildirmişlerdir [97]. Yapılan literatür araştırmaları sonucunda CMAS cam veya cam-seramiklerine uygulanan ısı işlem sıcaklıkları ile mevcut tez çalışmasında uygulanan sıcaklıklar arasında bariz farklar bulunmakla birlikte çalışmada yoğunluk değerlerinin yüksek çıkmasının sebebi bileşime ilave edilen katkılardır.

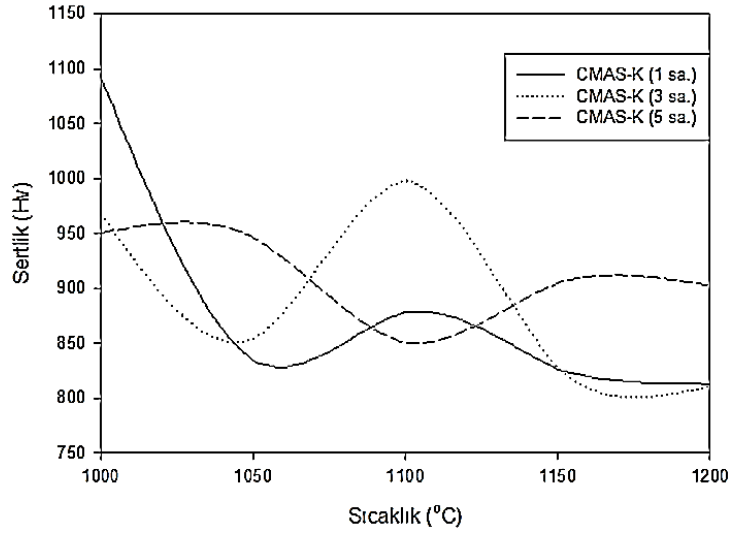
Erol ve çalışma grubu CMAS kodlu cam-seramikler ile ilgili araştırmalarında, Çayırhan uçucu külüne ağırlıkça %5 oranında kırmızı çamur ilavesi yaparak oluşturdukları kompozisyonu ergitme, döküm ve öğütme aşamalarından geçirek üretmişlerdir. Üretilen CMAS esaslı cam tozları tek eksenli presle şekillendirilip 862°C derecede 15, 30 ve 60 dk. sürelerde sinterlendikten sonra yapılan yoğunluk analizi ölçümlerinde yoğunluğun artan sinterleme süresiyle arttığını rapor etmişlerdir. Elde edilen yoğunluklar 15 dk. sinterleme sonucunda 2,60 g/cm<sup>3</sup>, 30 dk. sonra 2,70 g/cm<sup>3</sup>, 60 dk. sonunda ise 2,92 g/cm<sup>3</sup> olarak hesaplanmıştır [98].

### 6.1.3. CMAS-K kodlu cam-seramiklerin sertlik testi

CMAS-K kodlu cam-seramik numunelerin sertlik ölçümleri Vickers sertliği ile gerçekleştirilmiştir. Sertlik ölçümü yapılan numuneler 1000, 1050, 1100, 1150 ve 1200°C'de 1, 3 ve 5 saat süreyle sinterlenen cam-seramik tabletlerdir. Sertlik ölçümü yapılırken ki kriter 50 g yük altında 30 saniye süreyle yükün numuneye tatbik edilmesi sonucu elde edilen 10 tane ölçüm değerlerinin ortalaması alınarak gerçekleştirilmiştir. Sertlik ölçümleri yapılan CMAS-K kodlu numunelerin sertlik değerleri Tablo 6.3.'de sıcaklıkla sertlik değişim grafiği ise Şekil 6.4.'de görülmektedir.

Tablo 6.3. CMAS-K kodlu cam seramik numunelerin mikrosertlik değerleri (HV<sub>0,05</sub>)

CMAS-K	1000°C	1050°C	1100°C	1150°C	1200°C
1 sa.	1091	834	878	826	813
3 sa.	968	854	998	827	810
5 sa.	950	946	850	905	903



Şekil 6.4. CMAS-K kodlu cam seramiklerin sıcaklık ve süreye bağlı sertlik değişimleri

CMAS-K kodlu cam seramik numunelerin mikrosertlik değerleri incelendiğinde mikrosertliklerin 810 ile 1091 HV<sub>0,05</sub> aralığında değişkenlik gösterdiği belirtilmiştir. CMAS-K kodlu cam seramiklerin sıcaklık ve sinterleme süreleri içinde incelendiğinde en yüksek sertlik değerine malzeme 1000°C 1 saatlik sinterleme sonunda ulaşmıştır. En düşük sertlik değeri ise 1200°C 3 saatlik sinterleme sonucunda elde edilmiştir.

CMAS camının sertliği ticari bileşimi ile sertlik değerleri en fazla %2 oranında değişim göstermekte ve sertliği genel olarak 620-630 Hv mertebesinde seyretmektedir. CMAS camı günümüzde çok kullanılan soda kireç camı ile kıyaslandığında oda camının sertliği 490 Hv olup bu cama kıyasla %25 daha sert bir cam türüdür [62].

Guo ve arkadaşları yapmış olduğu çalışmada; doğal hammaddeler ve çekirdekleştirici olarak CaF<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> ve P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (CaF<sub>2</sub>+TiO<sub>2</sub> ve CaF<sub>2</sub>+P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) katkıları

kullanılarak üretilen 2 farklı CMAS camını 1100°C’de cam-seramiğe dönüştürmüş ve sertlikleri incelenmiştir. Yapılan araştırmalar sonucunda  $\text{CaF}_2+\text{TiO}_2$  katkılı camın sertlik değeri 740 Hv olarak hesaplanırken,  $\text{CaF}_2+\text{P}_2\text{O}_5$  katkılı camın 720 Hv olarak bulunmuştur. Bu değerler arasındaki farkın sebebi ise  $\text{P}_2\text{O}_5$  katkısının kristal miktarının düşük olması nedeniyle olduğu rapor edilmiştir [67]. Kang ve arkadaşlarının doğal hammaddeler ve atık hammaddeler kullanarak ürettikleri CMAS cam-seramiklerinde  $\text{SiO}_2/(\text{CaO}+\text{MgO})$  oranının mikrosertliğe etkisini inceledikleri çalışmalarında sertliğin 740 Hv değerinden  $\text{SiO}_2$  oranı arttıkça 670 Hv değerlerine kadar düştüğünü gözlemlemişler bu düşüşün sebebinin camsı fazın yapıda artmasından kaynaklandığını belirtmişlerdir [99].

Wiesner ve çalışma grubu saf hammaddeler kullanarak ürettikleri CMAS camını öğüttükten sonra yüksek yoğunluk elde etmek için HIP yöntemini kullandıkları çalışmalarında cama 1,96, 2,94, 4,9 ve 9,8 N yükler altındaki sertlik değerlerini sırasıyla 612, 628, 604 ve 612 Hv olarak belirlemişlerdir [96].

Xiao ve arkadaşlarının yüksek fırın cürufu ve doğal hammaddelerin karışımından ürettikleri,  $\text{CaO}/\text{MgO}$  oranı 5, 9,5 ve 13 olan bileşimlere 760, 800 ve 840°C’de yapılan ısıl işlemler sonucunda yaptıkları sertlik ölçümlerinde  $\text{CaO}/\text{MgO}$  oranlarına bağlı olarak sıcaklık değişimiyle birlikte en yüksek sıcaklıkta üretilen numunelerin sertlik değerleri sırasıyla 952, 1088 ve 1235 Hv olarak tespit etmişlerdir [50].

Erol ve çalışma grubu CMAS cam-seramikler ile ilgili araştırmalarında, Çayırhan uçucu külüne ağırlıkça %5 oranında kırmızı çamur ilavesi yapılarak kompozisyon oluşturulmuş ardından ergitme, döküm ve öğütme aşamalarından geçilerek üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen CMAS esaslı cam tozları tek eksenli presle şekillendirilip 862°C derecede 15, 30 ve 60 dk. sinterlendikten sonra yapılan mikrosertlik analizi ölçümleri 0,5 kg yük altında gerçekleştirilmiştir. Sertliğinin artan sinterleme süresiyle arttığı rapor edilmiş olup; elde edilen sonuçlar 15 dk. sinterleme sonucunda 584  $\text{kg}/\text{mm}^2$ , 30 dk. yapılan pişirme işleminden sonra 708  $\text{kg}/\text{mm}^2$  elde edilirken 60 dk. sonunda 837  $\text{kg}/\text{mm}^2$  olarak ölçülmüştür [98].

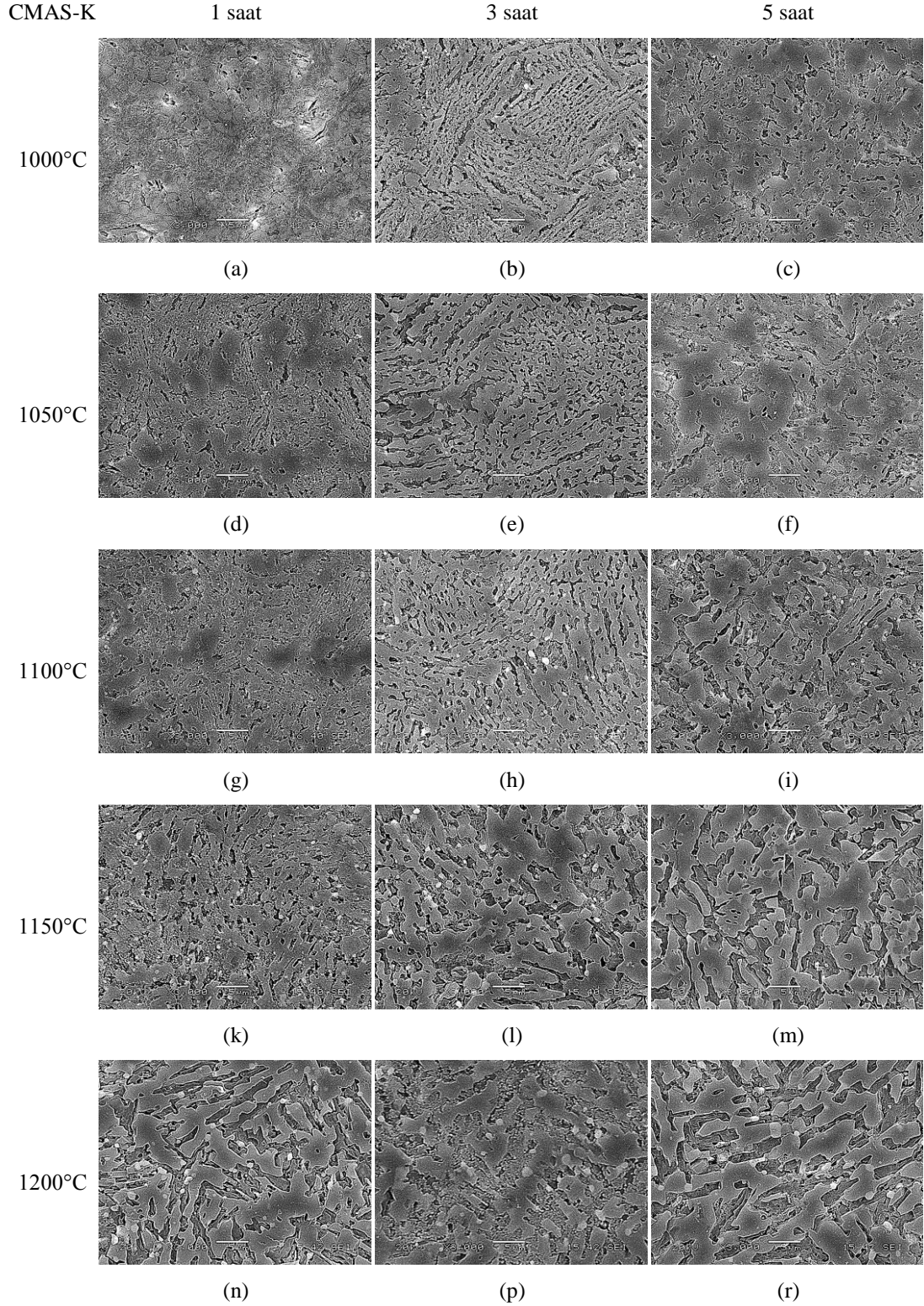
#### 6.1.4. CMAS-K kodlu cam-seramiklerin mikroyapı analizi

CMAS-K kodlu cam tozları hidrolik pres yardımıyla şekillendirildikten (~138 MPa) sonra 1000, 1050, 1100, 1150 ve 1200°C sıcaklıklarda 1, 3 ve 5 saat sinterlenmiştir. Üretimi gerçekleştirilen cam seramik malzemeler zımparalama, parlatma ve dağlama işlemleri gerçekleştirildikten sonra Şekil 6.5.'de 3000X büyütmede elde edilen topografik kontrast SEM görüntüleri verilmektedir. Görüntüler incelendiğinde artan sıcaklık ve süreyle numunelerde porozitelerin artışı bariz olarak görülmekte olup, bu durum Bölüm 6.1.2'de verilen Arşimet yoğunluk testi ölçümü sonuçları ile de ispatı gerçekleştirilmiştir. Bu porozite artışının sebebi anortit ve diopsit faz dönüşümü esnasında kristalin fazların hacimce amorf yapıya göre daha az hacim kaplamasından kaynaklanmaktadır.

Görüntüler incelendiğinde yapıda herhangi bir çatlak oluşumu görülmemekte olup; artan sıcaklık ve süreyle tane boyutunun arttığı görülmektedir. SEM görüntülerinde artan sıcaklıkla birlikte iki farklı faz yapısının oluşumu daha baskın olarak görülmekte olup; yuvarlak ve çubuksu formdaki tanelerin diopsit ve bu tanelerin çevresini bir harç gibi saran dağınık şekilli yapının ise anortit olduğu söylenebilir. Bölüm 6.1.5'te verilen X-ışını analizleri sonucunda yapıda mevcut olan faz yapılarının anortit ve diopsit olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca Bölüm 6.1.9 başlığı altında anlatılan kısımda, verilen korozyon sonrası X-ışını analizleri sonucunda anortit fazının korozyon sonucu çözüldüğü tespit edilmiş olup; bundan dolayı da XRD analizlerinde pik şiddetlerinde düşüşler olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte Bölüm 6.1.9.1'da verilen mikroyapılar ile bu bölümde verilen mikroyapılar arasındaki fark kıyaslandığında porozitenin arttığı görülmekte olup; bu porozitenin artmasının başlıca sebebin anorit fazının çözünmesi olduğu düşünülmektedir.

Gajek ve arkadaşlarının porselen sıra  $ZrSiO_4$  katkısının anortit fazına etkisini inceledikleri çalışmalarında doğal hammaddeler kullanarak üretmiş oldukları sırları püskürtme yöntemiyle altlıklar üzerine kaplayıp 1230°C'de 3°C/dk ısıtma hızında 45 dk boyunca pişirmişlerdir. Elde edilen sırlı yüzeyler parlatıldıktan sonra yapıların

mikroyapı analizleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizler sonucunda anortit fazının koyu renkli ve düzensiz şekilli olduğu rapor edilmiştir [100].



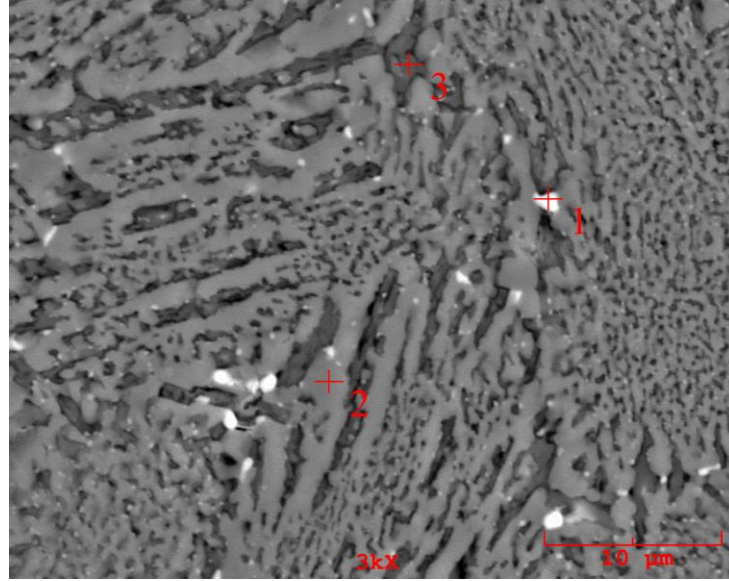
Şekil 6.5. CMAS-K kodlu cam seramik numunelerin 1, 3 ve 5 saat sinterlenmesi sonrası mikroyapı analizi

Erol ve çalışma grubu CMAS cam-seramikler ile ilgili araştırmalarında, Çayırhan uçucu külüne ağırlıkça %5 oranında kırmızı çamur ilavesi yaparak kompozisyon oluşturulmuş ardından ergitme, döküm ve öğütme aşamalarından geçilerek üretimini sağlamışlardır. Üretilen CMAS esaslı cam tozları tek eksenli presle şekillendirilip 862°C derece de 15, 30 ve 60 dk. sinterlendikten sonra yapılan mikroyapı analizleri sonucunda yapının homojen olduğunu artan süre ile birlikte yapıda tane büyümesinin oluştuğunu rapor etmişlerdir [98].

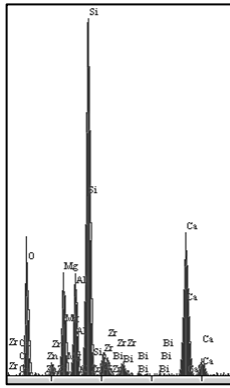
He ve arkadaşlarının Ti içeren yüksek fırın cürufu, doğal hammaddeler ve ağırlıkça %3,95 TiO<sub>2</sub>, %0,57 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve %2,88 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ekirdekleştiricileri ekleyerek optimum özelliklere sahip numuneler ile yaptıkları çalışmalar sonucunda anortit fazının çubuksu yapılar şeklinde büyümekte olduğunu belirlemiş, ayrıca diopsit fazının ise çok küçük tanelerden oluşmasından kaynaklı olarak herhangi bir görünüme sahip olmayıp anortit fazı karşısında bariz bir görünümünün olmadığını gözlemlemişlerdir. Fazların oluşumu için gerekli bileşim oranı ise anortit fazı için Ca/Al 1:2 olup çok düşük miktarda Mg ihtiva edebilirken, diopsit fazı için Si/O oranı 1:2 ile 1:3 aralığında değişiklik gösterirken Ca/Mg oranı ise ~ 1:1 oranında olabileceğini rapor etmişlerdir. Ayrıca ağırlıkça %7,69 TiO<sub>2</sub>, %0,96 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve %2,88 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ekirdekleştiricileri ekleyerek optimum özelliklere sahip numuneler ile yaptıkları kırık yüzey analizleri sonucunda diopsit fazının iğnemsisi şekilli olduğunu bildirmişlerdir [97].

Xiao ve arkadaşlarının doğal hammaddeler ve atıklar kullanılarak üretimini gerçekleştirdikleri CMAS cam-seramiği çalışmalarında diopsit fazının oluşması için CaO/MgO oranı azalırken; kristalizasyon sıcaklığının artması gerektiğini belirtmişlerdir [101].

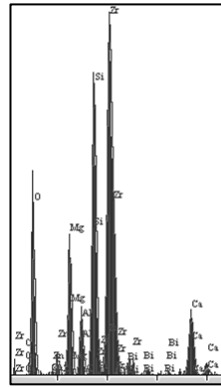
Yang ve arkadaşlarının bakır cürufu kullanarak hazırladıkları cam-seramik bileşiminde CaO/SiO<sub>2</sub> oranının mikroyapıya olan etkisini incelemişlerdir. Yapılan alışmalarda CaO/SiO<sub>2</sub> oranının artmasıyla birlikte lamel (katman) şeklinde olan anortit fazlarının büyümesi yavaşlarken, düzensiz şekilli kolonlar şeklinde teşekkül eden diopsit faz tanelerinin büyüme hızlarının arttığını rapor etmişlerdir [102].



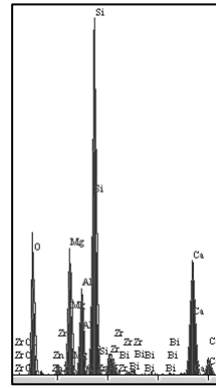
(a)



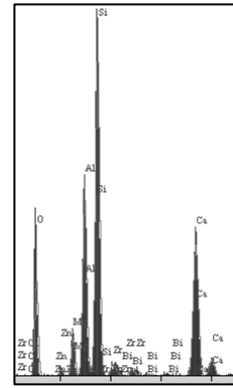
(b)



(c)



(d)



(e)

Element	Bileşim Genel	Bileşim 1 Kodlu	Bileşim 2 Kodlu	Bileşim 3Kodlu
O	33,418	29,637	35,608	35,145
Mg	7,478	6,159	9,598	2,998
Al	7,507	2,717	7,212	13,479
Si	27,214	12,644	25,769	27,015
Ca	13,916	4,155	12,197	14,583
Zn	1,901	1,472	0,869	0,837
Zr	5,077	38,171	4,881	2,485
Bi	3,490	5,046	3,866	3,457
Toplam	100,000	100,000	100,000	100,000

(f)

Şekil 6.6. CMAS-K kodlu 1050°C 1 saat sinterlenen numuneye ait a. mikroyapı b. genel EDS analizi c-e. sırasıyla 1-3 kodlu bölgelere ait noktasal EDS analizleri ve f. Elementel analiz tablosu

Yapılan SEM analizi ile incelenen mikroyapıda kristallerin bileşiminin belirlenmesi adına 1050 °C'de 1 saat sinterlenmiş numuneye uygulanan genel ve noktasal EDS analizi Şekil 6.6.'da verilmiştir. EDS analizleri incelendiğinde; 1 numaralı beyaz



renkli tanenin çekirdekleyi olarak eklenen  $ZrO_2$  olduğu tespit edilirken, 2 nolu gri görünümlü fazın ise diopsit olduğu düşünülmektedir. 3 nolu siyah renkli bölge anortit fazı olup; EDS sonuçları incelendiğinde Mg içeriğinin düşük olduğu görülmektedir. Bu yapıların hangi fazlar olduğu başta literatür araştırması yapılarak belirlenmiş olup, ayrıca aşağıda verilen geri saçılan elektron (BSE) görüntüsüne incelenerek oluşan fazlar tespit edilmiştir. Mikroyapıda atom numaraları büyük olan elementler parlak görülürken, atom numarası düşük olan element bölgeleri koyu renkli görülmektedir. Tablodaki analiz sonuçları incelendiğinde hâkim faz yapısının diopsit olduğu belirtilebilir. Anortit ve diopsit fazların atom ağırlıklarına bakıldığında anortit fazının atom ağırlığı 138 g/mol iken, diopsit fazının atom ağırlığı 302 g/mol'dür.

Guo ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada; doğal hammaddeler ve %8  $CaF_2$ , %3  $TiO_2$ , %3  $ZrO_2$  ve %3  $P_2O_5$  çekirdekleştirici katkılarını kullanarak dört farklı CMAS cam bileşimi üretmişlerdir.  $CaF_2$  ve  $CaF_2+TiO_2$ ,  $CaF_2+ZrO_2$  ve  $CaF_2+P_2O_5$  katkılı olarak üretilen CMAS camları 1100°C'de sinterlenerek üretilen cam-seramik mikroyapılarını incelemişlerdir. Yapılan görüntü analizleri sonucunda çekirdekleyici katkıların yapıda lamelli ya da iğnesel şekilde mevcut olan anortit ve diopsit fazını etkilemediği tespit etmekle birlikte;  $P_2O_5$  katkısının piroksen ve floroapatit taneciklerinin oluşumunu desteklediği rapor edilmiştir [67].

Karasu ve arkadaşlarının doğal hammadde, atık (boraks) ve saf oksitler ( $ZrO_2$ ) kullanarak diopsit fazı içeren yer karosu ürettikleri çalışmalarında hazırlanan bileşikler karıştırıldıktan sonra 1450°C'de 1 sa. ergitilmiş suya dökülerek frit yapılmıştır. Üretilen fritler öğütüldükten sonra karolara püskürtme yöntemiyle kaplanmıştır. Kaplanan pişmemiş sırlı karolar 1190°C'de 50 dk. süreyle pişirilerek üretilen numunelere yapılan EDS analizleri sonucunda gri renkli bölgelerin diopsit fazı olduğu beyaz (parlak) bölgelerin ise  $ZrO_2$  olduğunu rapor etmişlerdir [103].

### 6.1.5. CMAS-K kodlu cam-seramiklerin faz analizi

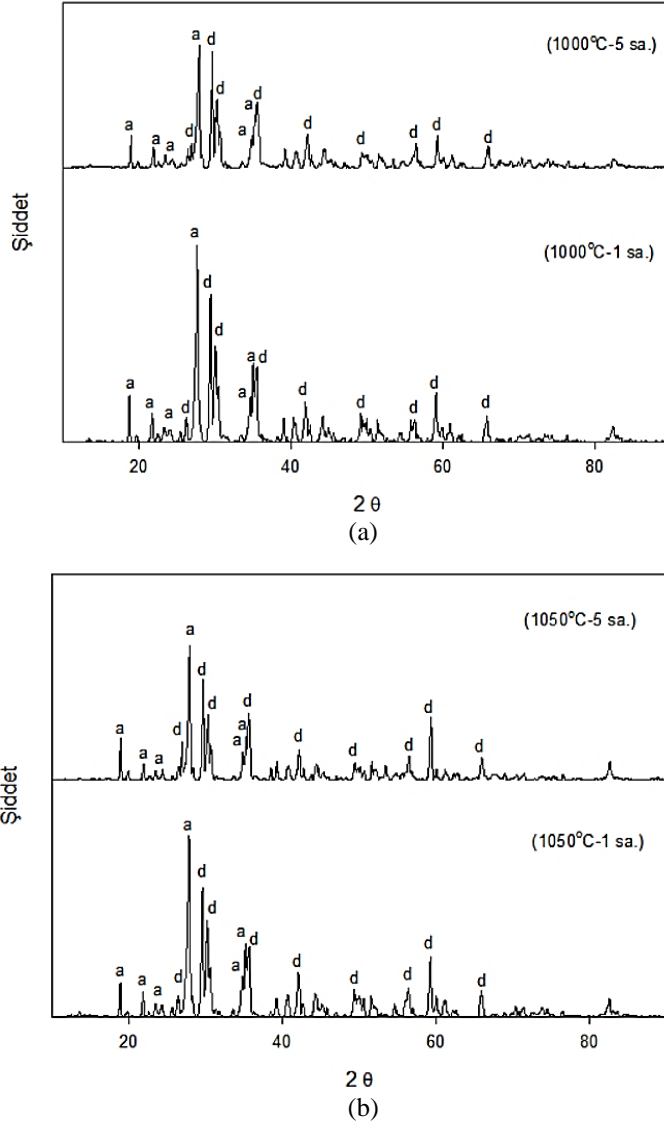
CMAS-K kodlu cam seramik malzemelere yapılan X ışını analizleri Şekil 6.7.'de görülmektedir. Yapılan analizler sonucunda yapıda diopsit ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ) ve anortit ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) fazlarının varlığı tespit edilmiştir. Literatür incelendiğinde CMAS cam-seramik sisteminde bulunması gereken iki ana fazın olduğu belirtilmektedir. Bu fazlar diopsit ve anortit fazlarıdır [104]. XRD çıktıları incelendiğinden en yüksek şiddetteki anortit pikinin  $2\Theta=27^\circ$  açısında, en yüksek diopsit pikinin ise  $2\Theta=29^\circ$  açısında olduğu görülmektedir. Farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenen numunelerin hepsinde anortit ve diopsit sıcaklık ve süreye bağlı olarak şiddetleri değişmesine rağmen aynı  $2\Theta$  açılarında tespit edilmiştir. Numunelere uygulanan sinterleme sıcaklığı artışıyla birlikte diopsit faz dönüşüm miktarının artmış olduğu pik şiddetlerinin artmasından dolayı düşünülmektedir.

Guo ve arkadaşları yapmış olduğu çalışmada doğal hammaddeler ve %8  $\text{CaF}_2$ , %3  $\text{TiO}_2$ , %3  $\text{ZrO}_2$  ve %3  $\text{P}_2\text{O}_5$  çekirdekleştirici katkılarını kullanarak dört farklı CMAS cam bileşimi üretmişlerdir.  $\text{CaF}_2$  ve  $\text{CaF}_2+\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaF}_2+\text{ZrO}_2$  ve  $\text{CaF}_2+\text{P}_2\text{O}_5$  katkılı olarak üretilen CMAS camları  $1100^\circ\text{C}$ 'de sinterleyerek meydana gelen cam-seramik bileşimlerinin faz yapıları incelenmiştir. Yapılan X-ışınları analizi sonucunda çekirdekleyici katkıların yapıda mevcut olan anortit ve diopsit fazını etkilemediği tespit edilmekle birlikte;  $\text{P}_2\text{O}_5$  katkısının piroksen ve floroapatit taneciklerinin oluşumunu desteklediği rapor edilmiştir [67].

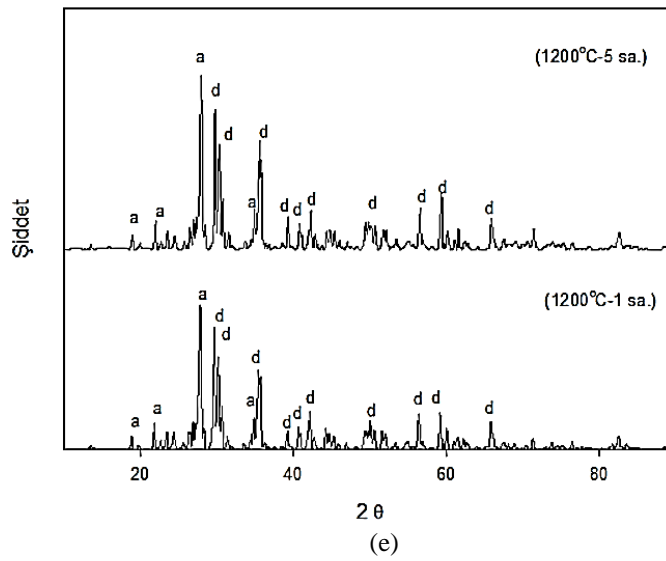
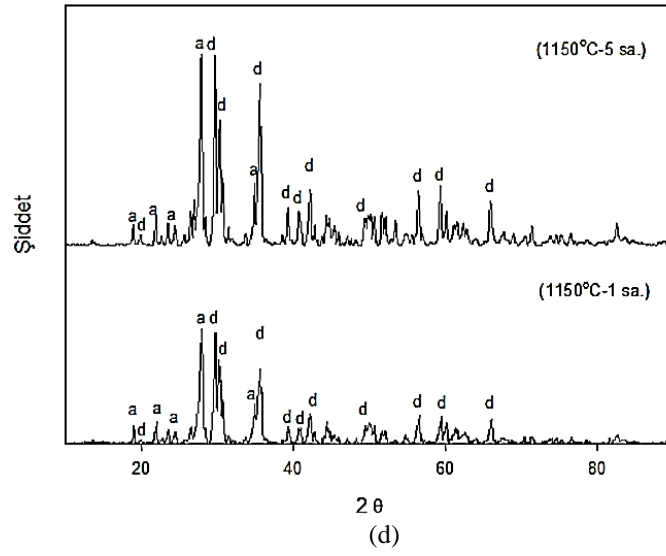
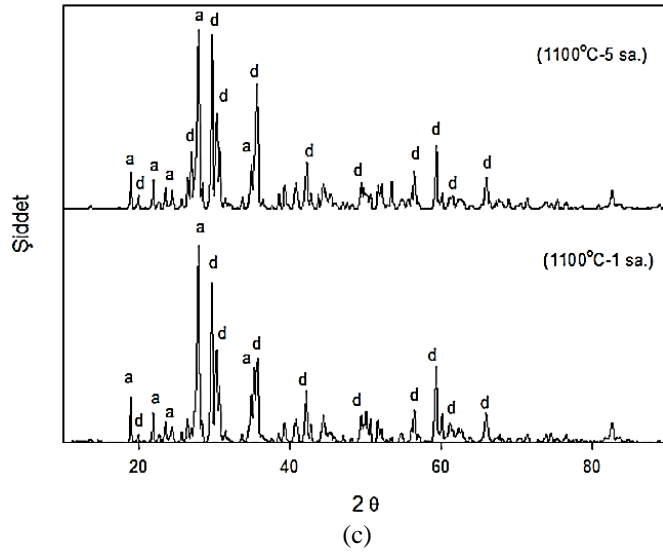
Yu ve arkadaşlarının izotermal olmayan CMAS camına çekirdekleştirici olarak kullandıkları  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 'ün etkisini inceledikleri çalışmalarında  $1050^\circ\text{C}$ 'de sinterledikleri numunelerde  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  miktarının artmasına (ağırlıkça %0,5-3) bağlı olarak diopsit fazının kristallenme miktarının arttığını rapor etmişlerdir [105].

Rasteiro ve arkadaşları CMAS cam-seramik sırların kristalin faz yapılarının incelenmesi üzerine yaptıkları çalışmada; anortit ve diopsit fazlarının oluşumunun başlangıç ve bitiş sıcaklıklarını anortit fazı için  $800^\circ\text{C}$ , diopsit fazı için  $1050^\circ\text{C}$  olarak tespit etmişlerdir. Küçük taneler halinde  $800^\circ\text{C}$ 'de oluşan anortit fazı  $900^\circ\text{C}$

civarında varlığını sürdürürken, 1050°C civarında diopsit fazına dönüştüğü belirlenmiştir. Yapıdaki  $Al_2O_3$  miktarı ağırlık %15'den %21'e çıkarıldığında anortitin 1100°C'de varlığını sürdürdüğü ve bileşime bağlı olarak bu sıcaklığının daha da yükseldiği durumlarda olabileceği rapor edilmiştir [104].



Şekil 6.7. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen CMAS-K kodlu cam seramiklere ait XRD analizleri (a: anortit, d: diopsit)



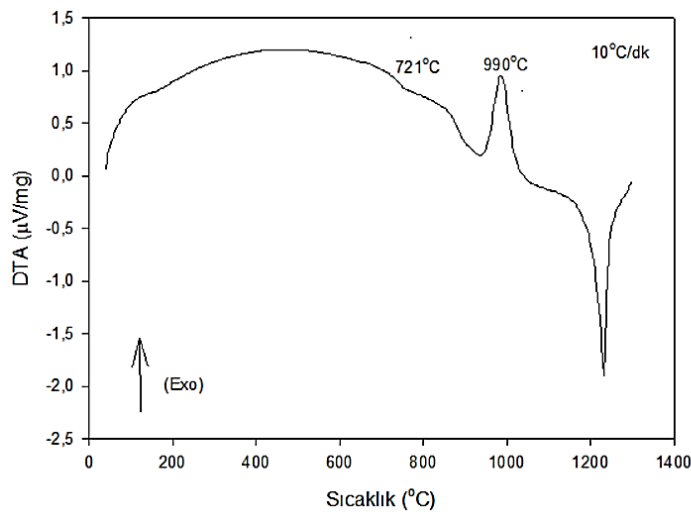
Şekil 6.7. (Devamı)

Erol ve çalışma grubu CMAS seramikler ile ilgili araştırmalarında, Çayırhan uçucu külüne ağırlıkça %5 oranında kırmızı çamur ilavesi yaparak kompozisyon oluşturulmuş ardından tozlar tek eksenli pres yardımıyla şekillendirilip 1025°C, 1050°C, 1075°C ve 1100°C derecelerde 2 sa. sinterlendikten sonra yapılan faz analizleri sonucunda artan sıcaklıkla birlikte müllit fazı yok olurken, anortit ve diopsit fazlarının şiddetlerinin arttığını rapor etmişlerdir [98].

#### 6.1.6. CMAS-K kodlu cam-seramiklerin termal analizi

retimi gerçekleştirilen CMAS-K camının XRD analizleri sonucu amorf yapıda olduğu tespit edilmiş olup; toz boyutu <45 m altına indirildikten sonra camsı geçiş ( $T_g$ ) ve kristallenme sıcaklıklarının belirlenmesi ( $T_p$ ) için DTA analizine tabi tutulmuştur. şekil 6.8.'de CMAS-K camına ait atmosfer şartlarında 1300°C'ye kadar 10°C/dk ısıtma hızında gerçekleştirilen DTA analizi görülmektedir. CMAS-K kodlu cam tozunun camsı geçiş sıcaklığı 721°C'deki endotermik pik, kristallenme sıcaklığı 990°C'deki ekzotermik pik ve cam tozunun ergime sıcaklığı ise 1230°C'deki endotermik pik incelenerek tespit edilmiştir.

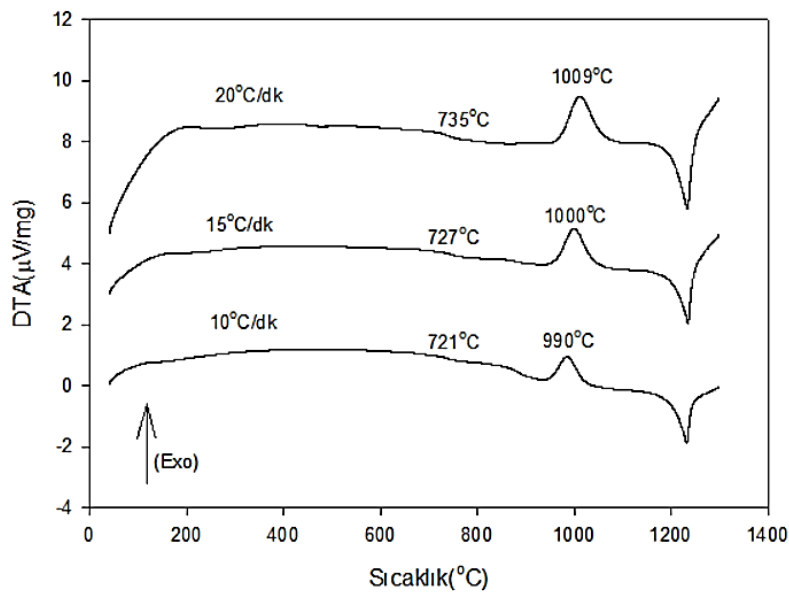
Tespit edilen sıcaklıklar XRD analizleri ile belirlenen (Bölüm 6.1.5) diopsit ( $Ca_4Mg_6(SiO_2)_5$ ) ve anortit ( $CaAl_2Si_2O_8$ ) fazları oluşması için gerekli olan sıcaklıklardır.



şekil 6.8.CMAS-K kodlu cam tozuna ait DTA analizi

### 6.1.6.1. CMAS-K kodlu cam seramiklerin kristalizasyon kinetiği

Üretilen <45 µm altı CMAS-K kodlu cam tozları; farklı sıcaklıklarda (1000-1200°C) sinterlenerek üretilen cam-seramik numunelerde XRD analizleri ile tespit edilen kristalin fazların, aktivasyon ve viskoz akış aktivasyon enerjilerinin tespiti amacıyla DTA analizleri 10, 15 ve 20°C/dk ısıtma hızlarında 1300°C'ye kadar hava atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.9.'da CMAS-K cam tozunun farklı ısıtma hızlarındaki DTA analizleri görülmektedir.



Şekil 6.9. CMAS-K cam tozunun farklı ısıtma hızlarındaki DTA analizleri

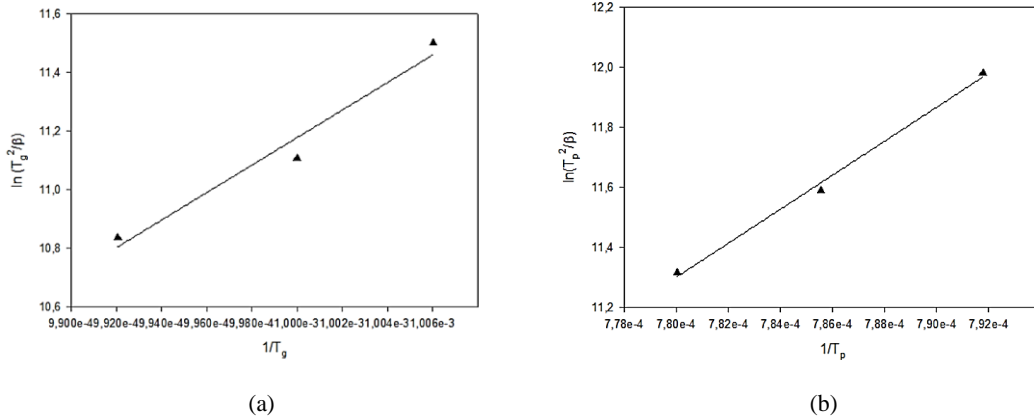
CMAS-K kodlu cam tozlarının farklı ısıtma hızlarında yapılan DTA analizleri sonucunda camsı geçiş ( $T_g$ ), kristal oluşum sıcaklığı ( $T_p$ ) ve kristalleşme türünün tespiti için kristalleşme pikinin yarı yüksekliğinin genişliği ( $\Delta T$ ) eğriler yardımıyla bulunmuş ve sonuçlar Tablo 6.4.'de verilmiştir. DTA analizlerinden elde edilen sonuçlar Bölüm 5.3.15'de verilen eşitlikler (Eşitlik 5.6-5.8) kullanılarak CMAS-K kodlu cam tozlarından cam-seramik oluşması için gerekli aktivasyon enerji hesaplanmıştır.

Tablo 6.4. CMAS-K kodlu cam tozlarının DTA analizleri sonucu elde edilen veriler

Bileşim	Isıtma Hızı ( $^{\circ}\text{C}.\text{dk}^{-1}$ )	T <sub>g</sub> ( $^{\circ}\text{C}$ )	T <sub>p</sub> ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta T$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
CMAS-K	10	721	990	40
	15	727	1000	46
	20	735	1009	48

CMAS-K kodlu bileşimin aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) Şekil 6.10.a'da ve viskoz akış aktivasyon enerjisi ( $E_c$ ) Şekil 6.10.b'de verilen eğriler kullanılarak hesaplanmıştır.

CMAS-K bileşimine ait kristallenme aktivasyon enerjisi  $E_a=471,025$  kJ/mol, viskoz akış aktivasyon enerjisi  $E_c=390,102$  kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Avrami parametrisi ( $n$ ) içinse, Augis ve Bennett tarafından geliştirilen eşitlik yardımıyla aktivasyon enerjisi değerleri kullanılarak kristallenme mekanizmaları tespit edilmiş ve sonuçlar Tablo 6.5.'de verilmiştir.

Şekil 6.10. Aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) ve Viskoz akış aktivasyon enerji ( $E_c$ ) hesabında kullanılan grafiklerTablo 6.5. CMAS-K bileşimine ait  $n$  değerleri

Isıtma Hızı ( $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ )	$n$	Kristallenme Mekanizması	$\Delta T$
10	1,7	Tek Boyutlu Kristalizasyon	40
15	1,5	Tek Boyutlu Kristalizasyon	46
20	1,4	Tek Boyutlu Kristalizasyon	48

Yu ve çalışma arkadaşlarının CMAS cam-seramiğine  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  katkısının etkisini inceledikleri çalışmalarında; 5 farklı kompozisyonda numuneler hazırlamışlardır.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  katkısız ve ağ. %0,5, 1, 2 ve 3  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  katkılı olmak üzere hazırladıkları beş

bileşimin DTA analizinde ısıtma hızını 10°C/dk olarak belirlemişlerdir. Katkısız bileşimin camsı geçiş sıcaklığı 760°C iken kristallenme sıcaklığı ise 1000°C olduğunu belirlenmiş; yapıya Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katkısının artmasıyla da kristalleşme sıcaklığının düştüğü rapor edilmiştir. Kristallenme sıcaklığının düşmesinin sebebini ise Fe<sup>+2</sup> ve Fe<sup>+3</sup> iyonlarının SiO<sub>4</sub> tetrahedra ağ yapısını yok etmesi olarak belirtmişlerdir. Katkısız haldeki cam-seramik malzemenin aktivasyon enerjisi 416.97 kJ/mol olarak hesaplanırken, Avrami sabiti olan n değeri ise 1.95 tek boyutlu kristalizasyon olarak bulunmuştur. Mevcut tez çalışması ile kıyaslandığında bulunan değerlerin bileşimler farklı olmasına rağmen neredeyse birbiri ile örtüştüğü tespit edilmiştir [105].

Zeng ve arkadaşlarının lityum porselen kil atığına ZnO ve TiO<sub>2</sub> katkılarının oranlarını değiştirerek yaptıkları kristalizasyon kinetiği çalışmalarında ZnO miktarını ağırlıkça %1, 2 ve 2,5 yaparken TiO<sub>2</sub> miktarını ise ağırlıkça %2, 1 ve 0.5'e düşürdüklerinde çinko oksit içeriği arttıkça 10°C/dk ısıtma hızındaki kristalleşme sıcaklığının 864°C'den 901°C'ye çıktığını rapor etmişlerdir. Kristalizasyon sıcaklığının artmasının nedeni cam şebekesi içinde oksijen köprülerinin oluşumunun engellemesidir. Aktivasyon enerjisi ise 386,61 kJ/mol'den 255,75 kJ/mol'e düşmüş Avrami değeri olan n ise üç boyutlu kristalizasyonu gösteren 3,86-3,57 aralığında tespit edilmiştir [48].

Yang ve çalışma grubu cam-seramik bileşimindeki CaO/SiO<sub>2</sub> oranının değişimini inceledikleri çalışmalarında; CaO/SiO<sub>2</sub> oranının artmasıyla birlikte kristalizasyon aktivasyon enerjisinin düştüğünü belirlemişlerdir. Bunun sebebini ise köprü yapamayan oksijenlerin artması ile şebekenin daha kolay parçalanmasından kaynaklandığını rapor etmişlerdir. Bununla birlikte yapıda SiO<sub>2</sub> varlığının artması kristalizasyon enerjisini artırıcı etki yaparken, çekirdekleştirici katkılar ise kristalizasyon enerjisini düşürücü etki yapmaktadır [102]. Xiao ve arkadaşlarının doğal hammaddeler ve atıklar kullanılarak üretimini gerçekleştirdikleri CMAS cam-seramiği çalışmalarında diopsit fazının artmasıyla birlikte analizi yapılan numunelerin kristalizasyon sıcaklıklarının arttığını rapor etmişlerdir [101].



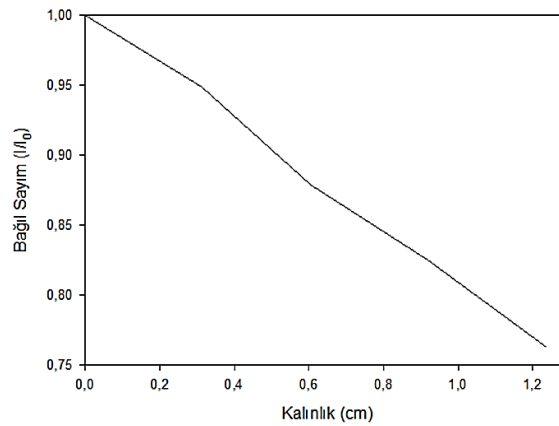
Erol ve çalışma grubu CMAS cam-seramikler ile ilgili araştırmalarında, Çayırhan uçucu külüne ağırlıkça %5 oranında kırmızı çamur ilavesi yaparak kompozisyon oluşturulmuş ardından ergitme, döküm ve öğütme aşamalarından geçilerek cam tozunun üretimini sağlamışlardır. Üretilen CMAS esaslı cam tozları DTA analizine tabi tutulmuştur. DTA analizleri 5°C/dk, 10°C/dk, 15°C/dk ve 20°C/dk ısıtma hızlarında gerçekleştirilmiş olup; camsı geçiş sıcaklıkları ısıtma hızlarına göre sırasıyla 670°C, 685°C, 690°C ve 695°C olarak tespit edilmişken, kristalleşme sıcaklıkları sırasıyla 856°C, 876°C, 887°C ve 895°C olduğunu rapor etmişlerdir [98].

### **6.1.7. CMAS-K kodlu cam-seramiklerin radyasyon kalkanlama testi**

Radyasyon kalkanlama özelliğinin ölümü için numuneler, öğütülen CMAS camlarının 2,5x2,5 cm elik kalıplarda pres yardımıyla ~138N/mm<sup>2</sup> (8,8 ton) basınç altında şekillendirildikten sonra kontrollü olarak 1000°C’de 1 saat sinterlenmeyle üretilmiştir. Arşimet yoğunluk ölümleri sonucunda en yüksek yoğunluğun elde edildiği numunelerin üretim şartları baz alınarak radyasyon kalkanlama numuneleri üretilmiştir. Yapılan alışmayla CMAS cam-seramiklerinin gama ışması karşısındaki sönümleme kabiliyeti araştırılmış, radyasyon kaynağı olarak gama radyasyonunu üretmek adına Cs-137 izotopu radyasyon kaynağı kullanılmıştır. Numunelerin 3600 sn boyunca radyasyon altında farklı mesafelerdeki geçirim sayımları hesaplanmış ve kaynak ile dedektör arasında hiçbir numune yokken hesaplanan ( $I_0$ ) değeri ile kıyaslanarak bağlı sayımlar hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 6.6.’da verilmiştir. Lineer zayıflama katsayılarının hesaplanması ise deneyler sırasında elde edilen  $I_0$  ve  $I$  sayımları kullanılarak Eşitlik 5.9’da belirtilmiş formül yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Tablo 6.6.’daki veriler kullanılarak gama Cs-137 radyasyonu ile ilgili bağlı sayım-kalınlık grafiği şekil 6.11.’de verilmiştir.

Tablo 6.6. Gama radyasyonu için kalınlık-bağıl sayım değerleri ve lineer zayıflama katsayıları

	Mesafe (cm)	Bağıl Sayım ( $I/I_0$ )	Lineer Zayıflama Katsayısı
	0	1,000	
	0,313	0,949	
CMAS-K	0,604	0,879	0,214
	0,919	0,825	
	1,239	0,763	



Şekil 6.11. CMAS-K numunesine yapılan Gama Cs-137 radyasyonu zayıflama eğrisi

Yapılan çalışmalara ek olarak deneysel ve teorik kütle zayıflama katsayıları hesaplanmıştır. Deneysel kütle zayıflama katsayıları yukarıda verilen sonuçlar kullanılarak belirlenmiş, bu hesaplama yapılırken zayıflama eğrileri kullanılarak lineer zayıflama katsayıları elde edilmiş buradan da ölçülen yoğunluk değerleri kullanılarak Eşitlik 5.10 yardımıyla deneysel kütle zayıflama katsayıları hesaplanmıştır. Teorik kütle zayıflama katsayıları ise XCOM isimli bilgisayar yazılımı kullanılarak hesaplanmıştır. Deneysel ve teorik kütle zayıflama katsayıları (K.Z.K) Tablo 6.7.'de verilmiştir.

Tablo 6.7. Kütle zayıflama katsayıları

CMAS-K	Deneysel K. Z. K. ( $\text{cm}^2/\text{g}$ )	XCOM Teorik K. Z. K. ( $\text{cm}^2/\text{g}$ )	Fark
	0,0728	0,0775	6,06

Yapılan analizler sonucunda deneysel ve teorik katsayılar arasındaki fark çok az çıkmış ve elde edilen sonuçların doğruluğu kanıtlanmıştır.

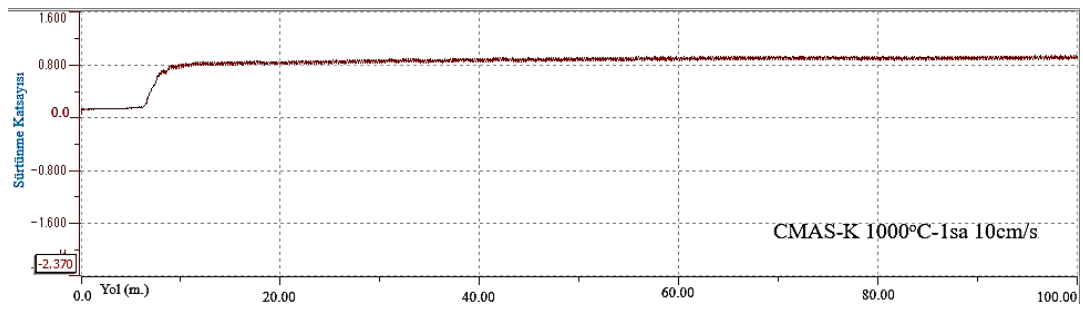
Aydın ve çalışma arkadaşları doğal ve atık hammaddeler kullanılarak ürettikleri CAS cam tozlarını termal sprey tekniği ile çelik altlıklar üzerine kaplamışlar ve sonrasında Cs-137 radyoizotop kaynağı kullanarak radyasyon geçirim testlerini gerçekleştirmişlerdir. Yapılan analizlere göre yumurta kabuğu katkılı CAS esaslı kaplamalarda 1,3547 cm kalınlıkta bağıl sayım ( $I/I_0$ ) değeri 0,491 elde edilmişken; mermer tozu katkılı CAS cam tozu bileşimi ile yapılan kaplamada 1,4148 cm kalınlıkta bağıl sayım ( $I/I_0$ ) 0,482 olarak tespit edilmiştir. Yapılan çalışma da altlık olarak kullanılan paslanmaz çelik plakanın 1,1848 cm kalınlıktaki bağıl sayım ( $I/I_0$ ) değeri ise 0,499 olarak hesaplanmıştır [106].

Büyük ve arkadaşları tungsten, titanyum ve bor içeren kompozit malzemelere Cs-137 radyoizotop kaynağı kullanarak yaptıkları çalışmalarında tungsten ve kurşun içeren malzemelerde; kurşun katkılı için 1,2401 cm kalınlıkta bağıl sayım ( $I/I_0$ ) sonucu 0,2645, tungsten katkılı bileşim için 0,7769 cm kalınlıkta bağıl sayım ( $I/I_0$ ) değeri ise 0,2661 olarak elde etmiştir. Ayrıca bilgisayar destekli XCOM yazılımı ile hesaplanan kütle zayıflama katsayıları ile yapılan mevcut deneyler sonucunda elde edilen kütle zayıflama katsayı değerleri arasındaki farkın %10'un altında kaldığı tespit etmiştir. Araştırmacı bu iki analiz sonucunda ortaya çıkan farkın (%10) ise bilgisayar destekli programın kusursuz malzemelerin teorik sonuçlarını vermesinden kaynaklandığını belirtmiştir. Deneysel sonuçlar ile arada oluşan farkın sebebinin üretim esnasında hatasız ürün üretilmemesinden kaynaklı olduğu şeklinde açıklanmıştır [93].

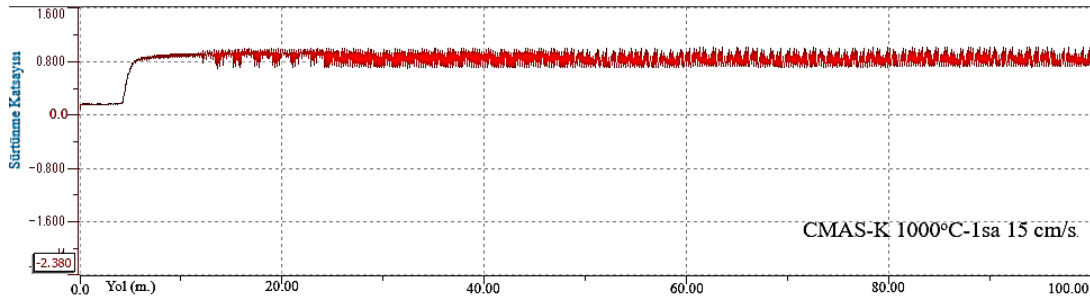
#### **6.1.8. CMAS-K kodlu cam-seramiklerin aşınma testi**

Seramik esaslı malzemeler metalik karakterli malzemeler ile kıyaslandığında, aşınmaya ve kimyasal etkilere daha dirençli olmalarına rağmen, tokluk ve sünekliliğinin düşük olması seramik esaslı cam-seramik gibi farklı malzemelerin geliştirilmesine zemin hazırlamıştır [107]. Aşınma testleri için numune seçiminde tüm bileşimlerde en yüksek yoğunluk ve sertlik değerinin elde edildiği üretim şartları dikkate alınmıştır. CMAS-K kodlu cam-seramik numuneler zımparalanıp, parlatıldıktan sonra yoğunluk ve sertlik testlerine tabi tutulmuş, en yüksek yoğunluk ve en yüksek sertlik değerinin elde edildiği 1000°C 1 saat sinterlenme işlemine tabi

tutulan numuneye aşınma testi uygulanmıştır. Aşınma analizleri 1N yük altında, 12 mm genlikte, 100 m mesafe sabit olacak şekilde 10 ve 15 cm/s kayma hızları değiştirilerek gerçekleştirilmiştir. Deneyde kullanılan aşındırıcı bilye alümina ( $Al_2O_3$ ) esaslı olup, analiz ortamı oda sıcaklığıdır. Şekil 6.12.a ve b’de en yüksek yoğunluğu ve en yüksek sertliğe sahip olan 1000°C 1sa. sinterlenerek üretilen numunenin Tablo 6.8.’de ise sürtünme katsayısı değerleri 10 ve 15 cm/s kayma hızlarındaki sürtünme katsayılarının kayma mesafelerine bağlı olarak değişimi görülmektedir.



(a)



(b)

Şekil 6.12. CMAS-K kodlu cam-seramiklerin 1 N sabit yük altındaki a. 10 ve b.15 cm/s hızlardaki sürtünme katsayısı kayma mesafesi grafikleri

Yapılan aşınma analizleri sonucunda grafikler incelendiğinde elde edilen veriler iki aşamada değerlendirilebilir. İlk aşama, aşınma testinin başlarında kısa bir süre sürtünme katsayısının arttığı gözlemlendiği evre olup; ikinci aşama ise aşınma yapılan numuneye belli mesafelerden sonra malzemenin sürtünme katsayısının belirli bir aralıkta kaldığı dönemdir. Bu durumların nedeni ise ilk aşamada bilye malzeme etkileşiminin tam olmamasından kaynaklanmaktadır. Bu süreçte bilye yapıdaki pürüzler ile etkileşmekte süreç esnasında pürüzler ile plastik deformasyon oluşmakta ve istenilen asıl plastik deformasyon gerçekleşmemektedir. İkinci aşamada ise bilye

ve cam seramik yüzeyler tam olarak birbiriyle etkileşim halindedir. Bu durumda çatlamalara, kopmalara ve delaminasyonların oluşmasına neden olmaktadır [22]. Aşınma testi grafiklerinin değerlendirilmesinde ikinci aşamadaki aşınma değerleri baz alınması gerekirken; test cihazından tespit edilen sürtünme katsayısı değerleri her iki aşamayıda kapsamaktadır. Değerlerin beklenilenden yüksek çıkmasının asıl sebebi bu gerekçeden kaynaklanabilir.

Tablo 6.8. CMAS-K cam-seramik numunelerin ortalama sürtünme katsayısı değerleri

CMAS-K	1000°C 1saat
10 cm/s	0,813
15 cm/s	0,805

Tablo 6.8.'de CMAS-K kodlu cam-seramik numuneye uygulanan aşınma deneyi sonucunda elde edilen ortalama sürtünme katsayıları görülmektedir. Sürtünme katsayıları incelendiğinde beklenildiği gibi hızın artmasıyla birlikte sürtünme katsayısının çok az miktarda düşmekte olduğu görülmektedir. Elde edilen sürtünme katsayısı değerleri günümüzde farklı amaçlar için kullanılan ticari cam-seramiklerle kıyaslandığında, daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durumun sebebi ise üretim esnasında hatasız numune üretilmemesi, pişme esnasında porozite oluşumunun önlenememesi gibi nedenlerdir. Bundan dolayı ticari cam-seramiklere kıyasla daha yüksek sürtünme katsayısı değerleri elde edilmiştir. Genel olarak ticari cam-seramiklerde istenilen sürtünme katsayısı değer aralığı 0,49 ile 0,7  $\mu$  olarak belirtilmektedir. Cam-seramiklerin sürtünme katsayı değerlerini yüzeyin ıslak ya da kuru olması durumunu dikkate alarak araştıran Buchner ve arkadaşları; yüzeyin kuru olması durumunda cam-seramiklerin sürtünme katsayısı  $0,55 \pm 0,02 \mu$  ve spesifik aşınma hızı  $0,21 \times 10^{-6}$  ( $\text{mm}^3/\text{Nm}$ ) mertebesinde iken, yüzeyin ıslanmasıyla spesifik aşınma hızının  $9,0 \times 10^{-6}$  ( $\text{mm}^3/\text{Nm}$ ) olduğunu rapor etmişlerdir [108].

Park ve çalışma grubunun  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  ve  $\text{P}_2\text{O}_5$  katkılı sisteme alümina katkısı yaparak apatit-wollastonit cam seramik üretimi yaptıkları numunelerine 0,025 m/s hızda, 50 m yolda 10 N yük altında yaptıkları aşınma testlerinde ortalama sürtünme katsayısını 0,72-0,93  $\mu$  değer aralığında tespit etmişlerdir [109]. Bucher ve arkadaşları soda kireç camından ürettikleri cam-seramik numuneleri granit ve

sırlanmış seramik ile kıyasladıkları çalışmalarında numuneler tungsten karbür bilye kullanılarak, 5 N yük altında 2 cm/s hızda, 10 m yolda gerçekleştirilen aşınma deneyleri sonucunda sürtünme katsayısına 0,54  $\mu$  olarak saptamışlardır [108].

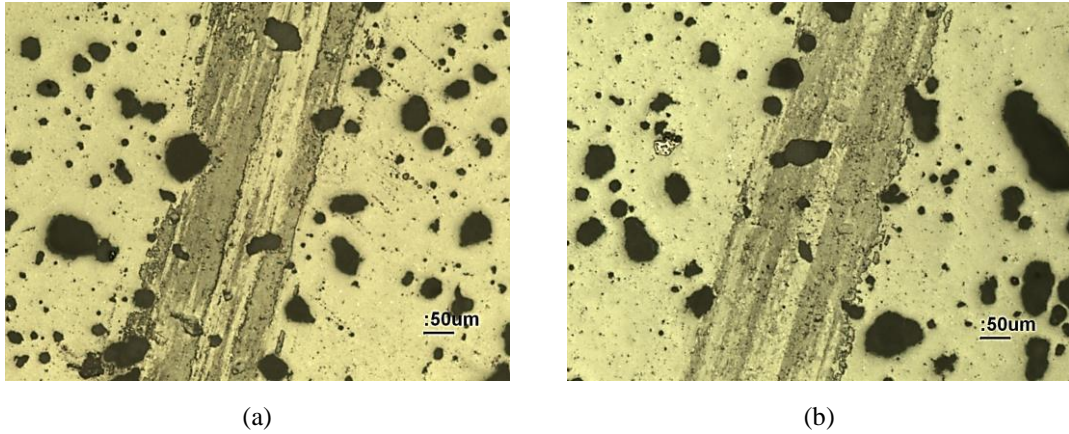
Ercenk ve ekibi bazalt esaslı cam ve cam seramik kaplama numunelerinde aşınma parametrelerini 5 N, 7,5 N ve 10 N yükler altında 0,1, 0,15 ve 0,2 m/s aşınma hızlarında alümina bilye kullanılarak aşınma mesafesini de 100 m olarak belirtmişlerdir. Bazalt kayaçlarından üretilen tozların çelik altlık üzerine kaplamasıyla yapılan cam-seramiklerin sürtünme katsayıları 0,05-0,79  $\mu$  aralığında olduğunu rapor etmişlerdir. Spesifik aşınma hızının değişen bilye hızı ile nasıl değiştiğini incelediklerinde ise artan bilye hızı ile birlikte spesifik aşınmanın da arttığını rapor etmişlerdir [110]. Yapılan aşınma testleri sonucunda CMAS-K kodlu cam-seramik malzemelerin spesifik aşınma hızı değerleri ( $\text{mm}^3/\text{Nm}$ ) Tablo 6.9.'da görülmektedir.

Tablo 6.9. CMAS-K kodlu cam seramiklerin spesifik aşınma hızı

CMAS-K	1000°C 1saat
10 cm/s	$1,368 \times 10^{-7}$
15 cm/s	$9,946 \times 10^{-7}$

CMAS-K kodlu numunenin değişen aşınma hızıyla meydana gelen spesifik aşınma hızları  $1,368 \times 10^{-7}$  ile  $9,946 \times 10^{-7}$   $\text{mm}^3/\text{Nm}$  aralığında olup; genel olarak bilye hızının artmasıyla spesifik aşınma hızı artmaktadır. Aşınma analizi esnasında uygulanan yük, hız gibi etkenlerden etkilenmekte ve gerilim yığılmaları oluşmaktadır. Gerilimin arttığı yüzeylerden parçalar kopmakta bu durumda malzemede aşınma hızı beklenenden daha hızlı gerçekleştirmektedir. Literatür incelendiğinde diopsit fazının baskın olduğu cam-seramiklerin aşınma özelliklerinin arttığı bilgisine ulaşılmış olup; diopsit fazının spesifik aşınma hızının  $10^{-3}$  ile  $10^{-6}$   $\text{mm}^3/\text{Nm}$  olduğu rapor edilmiştir [101]. Aşınma testine tabi tutulan numunelere aşınma mekanizmaları, aşınma izleri, çatlakların vb. durumların tespit edilmesi için optik mikroskop incelemeleri aydınlık alanda gerçekleştirilmiştir. Mikroyapı incelemeleri 5X büyütmede yapılmış olup; Şekil 6.13.'de görülmektedir. Şekil 6.13.a'da 10 cm/s aşınma hızında yapılan optik mikroyapı görüntüsü verilmişken; Şekil 6.13.b'de 15 cm/s aşınma hızında yapılan

analizin görüntüsü verilmiştir. SEM incelemelerinde aşınma izleri tespit edilememiştir. Optik mikroskop görüntüleri incelendiğinde aşınma izi genişlikleri 10 cm/s hız ile yapılan analiz sonucunda 170  $\mu\text{m}$ , 15 cm/s bilye hızıyla gerçekleştirilen analizde 157  $\mu\text{m}$  olarak tespit edilmiştir. Bu aşınma iz genişlik değerleri 10 farklı bölgeden alınan ölçümlerin aritmetik ortalaması alınarak hesaplanmıştır.



Şekil 6.13. CMAS-K kodlu cam-seramiklerin a. 10cm/s b.15cm/s hızlarındaki aşınma görüntüleri

Park ve çalışma grubunun  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  ve  $\text{P}_2\text{O}_5$  katkılı sisteme alümina katkısı yaparak apatit-wollastonit cam seramik üretimi yaptıkları numunelerine 0,025 m/s hızda, 50 m yolda 10 N yük altında yaptıkları aşınma testinde, spesifik aşınma hızlarını belirlemek için yüzey analizlerini 0, 0,1, 0,3 ve 0,5 mm derinliklerde gerçekleştirmişlerdir. Bu analizler sonucunda yüzeydeki spesifik aşınma hızı  $0,7 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  iken, derinlik artışına bağlı olarak  $2,9 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  değerlerine ulaşılmış, spesifik aşınma hızının artması malzemenin iç kısımlara gidildikçe sertliğinin de düşüşüne uğradığını göstermiştir. Ayrıca yaptıkları çalışmalarında aşınma mekanizmasının tespiti adına yüzeyler incelendiğinde kazınma şeklinde olmasından dolayı aşınma mekanizmasının abrasif aşınma olduğunu rapor etmişlerdir. Ayrıca cam seramikler gevrek malzemeler olmasından kaynaklı olarak yüzey aşınması kırılma nedeniyle olduğu için aşınma pisti etrafında birçok mikroçatlak meydana gelmekte bu çatlaklarda abrasif aşınmanın daha da artmasına neden olmaktadır [109].

Herman ve arkadaşları 880°C, 920°C ve 1100°C’de sinterledikleri CMAS cam seramiklerinde gehlenit fazını oluşturduklarını, bu numuneleri çelik bilya kullanılarak 10 N yük altında 0,3 m/s aşınma hızında 1000 m yol ve 7 mm genlikte aşınma testine tabi tuttuklarını belirtmişlerdir. Yaptıkları aşınma analizinde sinterleme sıcaklığı yükseldikçe sürtünme katsayının düştüğünü tespit etmişlerdir. Yükselen sıcaklığa paralel olarak sürtünme katsayıları sırasıyla  $1,43 \times 10^{-4}$  mm<sup>3</sup>/Nm,  $0,67 \times 10^{-4}$  mm<sup>3</sup>/Nm ve  $0,21 \times 10^{-4}$  mm<sup>3</sup>/Nm değerlerine ulaşmışlardır [111].

Bucher ve arkadaşları soda kireç camından ürettikleri cam-seramik numuneleri granit ve sırlanmış seramikler ile kıyasladıkları çalışmalarında; numuneler tungsten karbür bilya kullanılarak, 5 N yük altında 2 cm/s aşınma hızında, 10 m yolda aşınma testlerine tabi tutulmuştur. Gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen spesifik aşınma hızları cam-seramik için  $0,21 \times 10^{-6}$  mm<sup>3</sup>/Nm olarak hesaplanırken, ıslak yüzeyle gerçekleştirilen aşınma hızı  $5,6 \times 10^{-6}$  mm<sup>3</sup>/Nm olarak saptanmıştır [108].

Santos ve çalışma grubunun yitriya stabilize zirkonya katkıları ile yaptıkları aşınma analizlerinde 2 ve 5 N yük altında aşınma mekanizmasının abrasif aşınma olduğunu yükün 10 N’a artmasıyla aşınma mekanizmasının aynı kalmasına rağmen, delaminasyon çatlaklarının oluşmaya başladığını rapor etmişlerdir [112].

#### **6.1.9. CMAS-K kodlu cam-seramiklerin asit korozyonu testi**

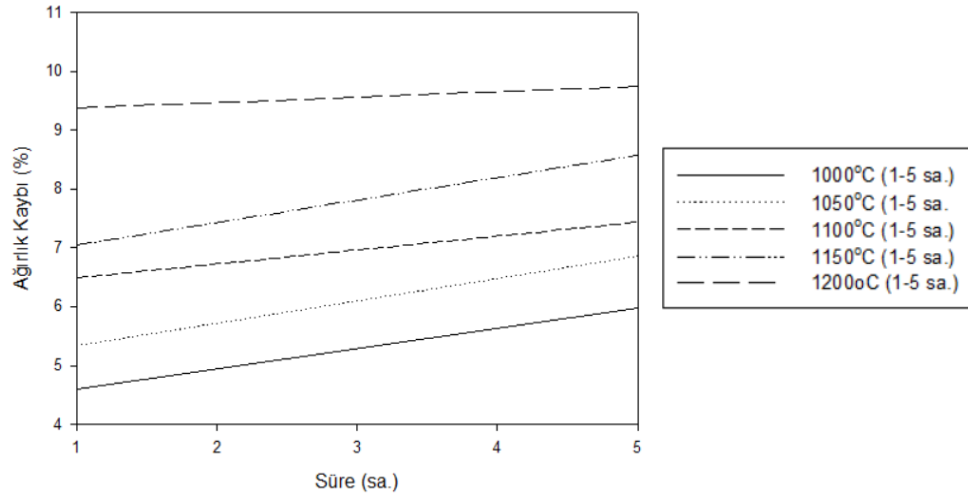
Camlar yapısal özellikleri sebebiyle kimyasal olarak asidik veya bazik ortamlara karşı dirençli malzemeler olup, bu ortamlar karşısında kararlı olmalarının sebebi camların yapısal olarak amorf yapıda olmalarından kaynaklı herhangi bir tane ve tane sınırı içermemesidir. Kristalin haldeki malzemelerde ise tane sınırları mevcut olduğundan korozyon ve kimyasal etkileşimler, kararlılığı daha düşük olan tane sınırlarında başlamakta ve yapıyı daha hızlı tahribata uğratmaktadır [113]. Yapılan tez çalışmasında CMAS-K kodlu cam tozları şekillendirilip, 1000-1200°C’de 1 ve 5 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen cam-seramik tabletlere hacimce %10 HNO<sub>3</sub> çözeltisi içinde ~100°C’de 2 saat süreyle korozyon testi uygulanmıştır. Korozyon öncesi ağırlık ile asit korozyonu sonrasındaki ağırlıklar ölçülerek (%)



ağırlık kayıpları hesaplanmıştır. CMAS-K kodlu cam seramik numunelerin asidik korozyon testi sonuçları Tablo 6.10.'da 1000-1200°C'lerde 1 ve 5 sa. süreyle sinterlenen numunelerdeki ağırlık kaybı değişimleri ise Şekil 6.14.'de görülmektedir.

Tablo 6.10. CMAS-K kodlu cam seramik numunelerin korozyon testi sonuçları

%10HNO <sub>3</sub>	1000°C		1050°C		1100°C		1150°C		1200°C	
	1sa.	5sa.	1sa.	5sa.	1sa.	5sa.	1sa.	5sa.	1sa.	5sa.
Korozyon Öncesi										
Ağırlık (g.)	1,9419	2,0665	1,8307	1,9376	2,0243	1,9970	2,0269	2,0166	1,9816	2,0002
Korozyon Sonrası										
Ağırlık (g.)	1,8528	1,9427	1,7330	1,8046	1,8929	1,8485	1,8840	1,8435	1,7943	1,8068
Ağırlık Kaybı (g.)	0,0894	0,1238	0,0977	0,133	0,1314	0,1485	0,1429	0,173	0,1843	0,1952
Ağırlık Kaybı (%)	4,60	5,99	5,34	6,86	6,49	7,44	7,05	8,58	9,38	9,75



Şekil 6.14. CMAS-K kodlu cam-seramiklerin korozyon sonrası ağırlık kaybı-süre eğrisi

Korozyon testi sonuçları incelendiğinde en fazla tahribatın (%9,75 ağırlık kaybı) 1200°C'de 5 saat süreyle sinterlenen numunede olduğu görülmektedir. En az tahribat (%4,60) ise 1000°C 1 saat süreyle sinterlenen numunede meydana gelmiştir. Sıcaklık ve sürenin artmasıyla birlikte ağırlık kaybı değerleri %4,60'lardan %9,75'lere artmıştır. Üretilen CMAS-K kodlu numunelerde ağırlık kaybının artmasının başlıca sebebi olarak sinterleme sıcaklık ve süre artışıyla yapıda porozitelerin artması malzemelerin yüzey alanını artırmış, dolayısıyla da asit ile reaksiyona girecek daha fazla yüzey oluşmuş bu durum korozyon hasarının artmasıyla sonuçlanmıştır.

Jiang ve çalışma arkadaşları hem CMAS cam-seramiklere ve hemde baryum stronsiyum alümina silikat malzemesine farklı oranlarda stronsiyum ekleyerek ürettikleri numunelere korozyon testi uygulamışlardır. Korozyon analizi yapılacak malzemeler tek eksenli presler yardımıyla şekillendirilmiş olup; CMAS cam-seramikler hava atmosferinde 1200°C'de 2 saat, baryum stronsiyum alüminasilikatlar ise 1600°C'de 3 saat süreyle sinterlenmişleridir. Üretilen diskler ağırlıkça %40'lık sitrik asit ortamında korozyon testine tabi tutulmuş olup; araştırmacılar artan sinterleme sıcaklığı ve süresiyle birlikte korozyon tahribatının arttığını rapor etmişlerdir [114].

Kang ve arkadaşlarının doğal hammaddeler ve atık hammaddeler kullanarak ürettikleri CMAS cam-seramiklerine kaynakayan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi (ağırlıkça %20) içinde 1 saat süreyle yaptıkları korozyon testinde numunelerde ağırlık kaybı ağırlıkça %8 ile 22 arasında gerçekleştiğini tespit etmişlerdir. Aynı zamanda SiO<sub>2</sub>/(CaO+MgO) oranının artmasıyla birlikte asit korozyonuna karşı direncin arttığı alkalilere karşı ise direncin azaldığı görülmüştür. Yapıda SiO<sub>2</sub> miktarının artmasıyla beraber asit korozyonuna karşı direncin artmasının sebebi silisyum oksitinin asidik karakterli olmasından kaynaklanmaktadır [99].

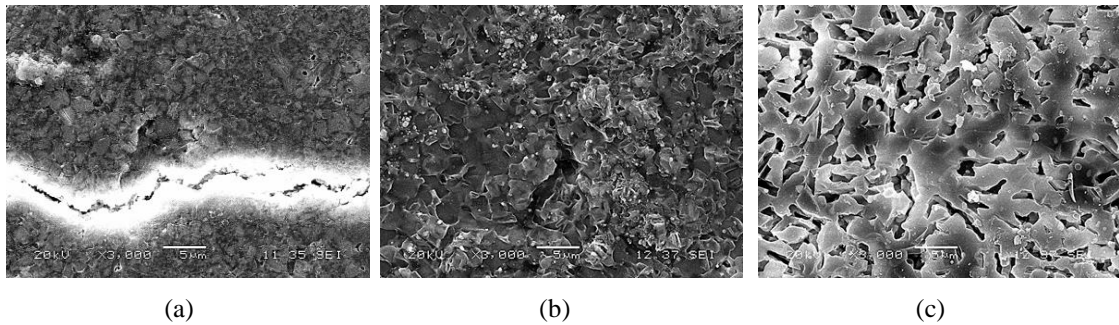
He ve arkadaşlarının Ti içeren yüksek fırın cürufu, doğal hammaddeler ve ağırlıkça %7,69 TiO<sub>2</sub>, %0,96 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve %2,88 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> çekirdekletiricileri ekleyerek optimum özelliklere sahip numuneler ile yaptıkları korozyon analizlerinde %5 HCl çözeltisinde 1 saat beklettikleri cam-seramik numunelerinde ağırlık değişimini %0,085 olarak tespit etmişlerdir [97].

Erol ve çalışma grubu CMAS cam-seramikler ile ilgili araştırmalarında, Çayırhan uçucu külüne ağırlıkça %5 oranında kırmızı çamur ilavesi yapılarak kompozisyon oluşturulmuş ardından ergitme, döküm ve öğütme aşamalarından geçilerek üretim gerçekleştirilmiştir. Üretilen CMAS esaslı cam tozları tek eksenli presle şekillendirilip 862°C derecede 15, 30 ve 60 dk. sinterlendikten sonra numunelere hacimce %10'luk HNO<sub>3</sub> çözeltisi içinde 100°C'de 2 sa. süreyle korozyon testine tabi tutulmuşlardır. Yapılan korozyon testi sonucunda numunelerde meydana gelen

ağırlık kaybının sinterlenme süresi arttıkça düşmekte olduğu tespit edilmiştir. Analizler sonucunda elde edilen ağırlık kayıpları artan sinterleme süresine göre sırasıyla %18, %11 ve %13 olarak rapor edilmiştir [98].

### 6.1.9.1. Korozyon testi sonrası mikroyapı analizi

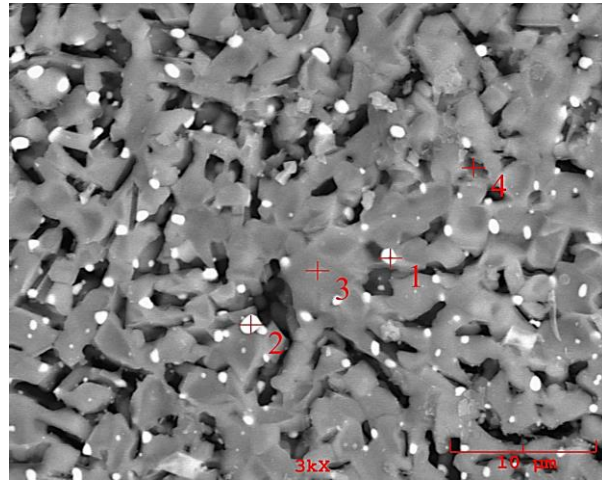
CMAS-K kodlu cam seramiklere 100°C’de 2 saat süreyle asidik ( $\text{HNO}_3$ ) ortamında gerçekleştirilen korozyon testi sonucunda mikroyapıdaki tahribatin artması ya da azalması bileşim içinde mevcut olan asidik, bazik ve amfoterik karakterli oksitlerin miktarına bağlı olup; öncelikle  $\text{SiO}_2$  miktarının artmasıyla birlikte malzemelerin asit korozyonuna karşı olan direnci artmaktadır. Şekil 6.15.’de 1050°C 1saat, 1150°C 5saat ve 1200°C 5 saat sinterlenerek üretilen numunelerin asit korozyonu sonrası SEM görüntüleri verilmiştir. Ayrıca en fazla korozyon hasarı olan CMAS-K cam-seramik numunenin 1200°C 5 saat sinterlenme süresinde üretilen numunenin korozyon sonrası genel ve noktasal EDS analizleri Şekil 6.16.’da verilmiştir. Korozyon sonrası yapının görüntüsü incelendiğinde yüzeylerde çatlakların oluştuğu, porozitelerin arttığı ve mekanik özelliklerde düşüşler (Korozyon sonrası yapılan mikrosertlik testlerinde uygulanan 50 kgf yük altında numune yüzeyinde çökmeler oluşmuş ve sertlik ölçümü yapılamamıştır) gözlenmiştir.



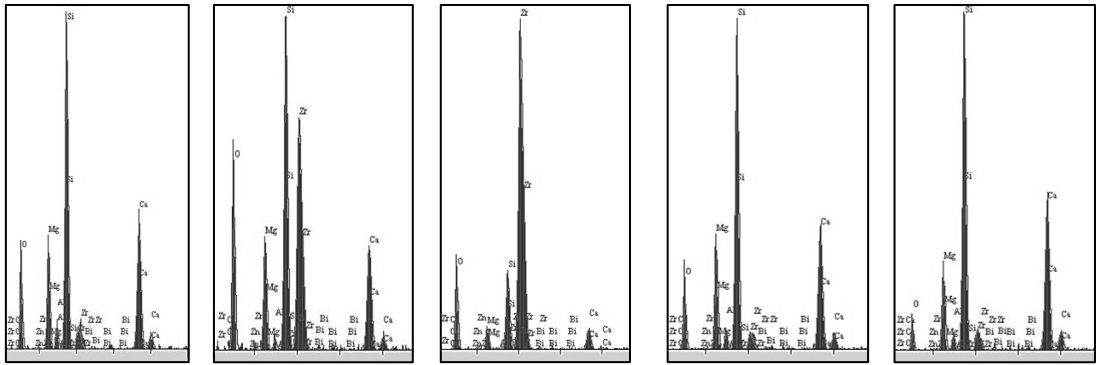
Şekil 6.15. CMAS-K kodlu a. 1050°C 1saat, b. 1150°C 5 saat ve c. 1200°C 5saat sinterlenen cam-seramik numunelere ait korozyon testi sonrası üst yüzey SEM görüntüleri

Yapılan EDS analizleri sonucunda yapıda bazik ve amfoterik karakterli olan malzemelerin % olarak miktarlarının azaldığı görülmektedir. Bu malzemeler içinde bazik karakterli olanlar  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$  amfoterik karakterliler ise  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ’tür. Faz analizlerinde yapıdaki anortit fazının şiddetinde tespit edilen azalmalar mikroyapı

incelemeleriyle örtüşmektedir. Yapıda diopsit fazı kararlılığını korurken; anortit faz bölgelerinde asit tahribatının daha fazla olduğu belirtilebilir. Mikroyapıdaki 1 ve 2 kodlu açık renkli kısımlarda ( $ZrO_2$  asidik karakterli) Zr element yüzdesinin fazla olduğu gözlenmiştir. Çekirdekleştirici olarak kullanılan zirkonyanın yüksek ergime sıcaklığından dolayı erimeden yapıda homojen olarak dağılım gösterdiği belirtilebilir.



(a)



(b)

(c)

(d)

(e)

(f)

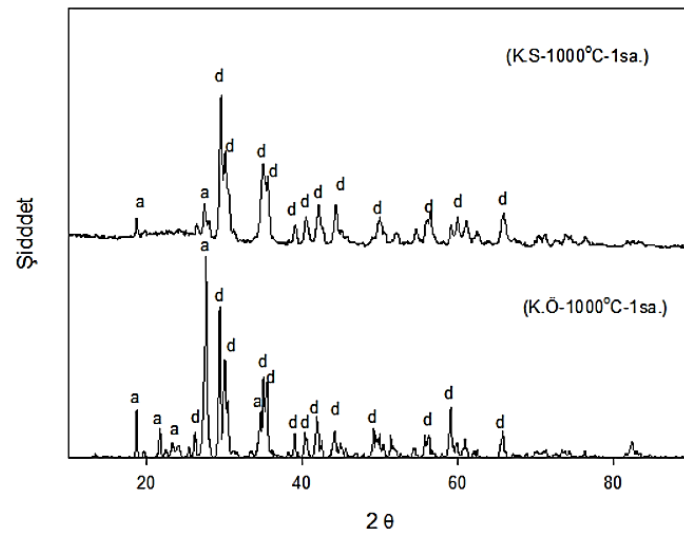
Element	Bileşim Genel	Bileşim 1 kodlu	Bileşim 2 kodlu	Bileşim 3 kodlu	Bileşim 4 kodlu
O	30,852	36,299	30,580	26,421	16,580
Mg	9,831	6,297	2,136	10,969	8,789
Al	2,115	0,598	0,170	1,992	1,789
Si	27,971	15,830	5,410	30,799	36,373
Ca	15,954	8,311	2,793	17,762	24,772
Zn	0,989	0,452	0,231	1,158	2,745
Zr	5,598	29,535	57,196	4,695	6,885
Bi	6,692	2,678	1,484	6,204	2067
Toplam	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000

(g)

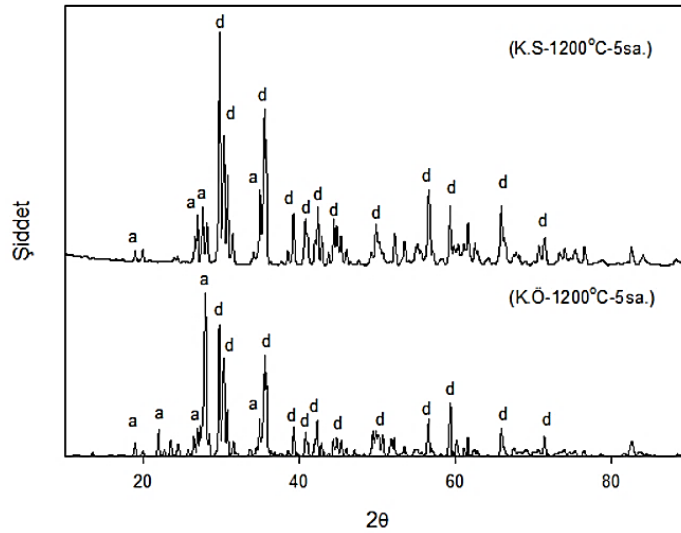
Şekil 6.16. CMAS-K kodlu 1200°C 5 saat sinterlenen numuneyle ait a. mikroyapı b. genel EDS analizi c-f. sırasıyla 1-4 kodlu bölgelere ait noktasal EDS analizleri ve g. Elementel analiz tablosu

### 6.1.9.2. Korozyon testi sonrası faz analizi

Korozyon testi sonucunda yapıda meydana gelen faz değişimlerini incelemek amacıyla en az ağırlık kaybına uğrayan ve en fazla ağırlık kaybına uğrayan numunelerin korozyon testi öncesi faz yapısı ile korozyon sonrası faz yapısındaki değişim Şekil 6.17.'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Şekil 6.17.a'da 1000°C 1 saat, b'de ise 1200°C 5 saat sinterlenen korozyon öncesi ve sonrası numunelerin faz yapılarındaki değişimler görülmektedir.



(a)



(b)

Şekil 6.17. CMAS-K kodlu numunelere ait a. en az ve b. en çok ağırlık kaybına uğrayan numunelerin korozyon öncesi ve sonrası faz yapısı (a: anortit, d: diopsit)

Yapılan X-ışını analizleri sonucu numunelerde beklenenin aksine herhangi bir amorflaşma olmadığı gözlenmiş bulunmakta olup; ayrıca yapıda mevcut olan fazların korozyona uğradıktan sonraki durumda anortit fazının şiddetinde büyük azalmaların olduğu tespit edilmiştir. Xiao ve arkadaşlarının doğal hammaddeler ve atıklar kullanarak üretimini gerçekleştirdikleri CMAS cam-seramiği çalışmalarında diopsit fazının artmasıyla birlikte analizi yapılan numunelerin korozyon dirençlerinin arttığını rapor etmişlerdir [101].

## 6.2. CMAS-B (Bor oksit Katkılı) Kodlu Cam-Seramikler

Yapılan çalışmada CMAS-B kodlu cam seramik numunelerini üretmek için laboratuvar ortamında üretilen saf oksitler, doğal ve atık hammaddelerin stokiometrik olarak belirlenen oranlarda hassas terazi yardımıyla tartımı yapılarak başlanmıştır. Tablo 6.11.'de CMAS-B kodlu cam seramik üretiminde kullanılan hammaddeler görülmektedir.

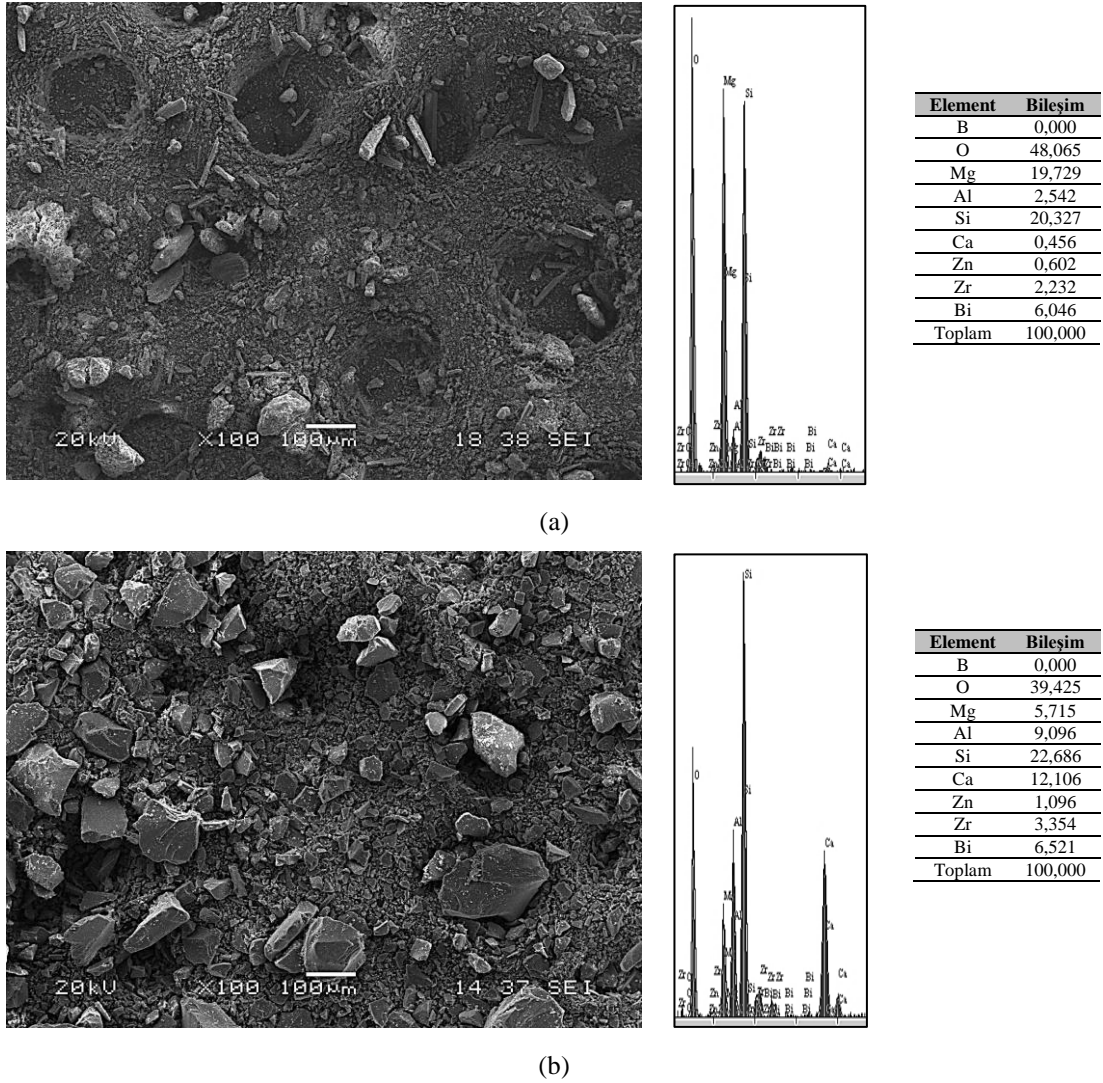
Tablo 6.11. CMAS-B kodlu cam üretiminde kullanılan hammaddeler

Hammaddeler	CMAS-B (ağ. %)
Zirkonya	4,00
Bizmut oksit	4,00
Kaolen	35,0
Manyezit atığı	20,0
Wollastonit	30,0
Borik asit	10,0
Çinko oksit	2,0

### 6.2.1. CMAS-B kodlu toz karışımının ve camın mikroyapı ve faz analizleri

CMAS-B kodlu cam seramikleri üretmek için öncelikle belirlenen hammaddeler hazırlanan reçeteler yardımıyla hassas terazi ile tartılmıştır. Tartılan toz karışımları 250 dev/dk hızla 12 saat süreyle yağ ortamda bilyalı değirmen eşliğinde karıştırılarak homojen bir karışımın oluşması sağlanmıştır. Karıştırma sonrası bilyalı değirmenden alınan karışım içindeki mevcut suyun giderilmesi için 24 saat süreyle etüvde kurutularak döküm işlemine hazır hale getirilmiştir. MSE marka asansörlü ısıtma/ergitme fırınında 1450°C sıcaklıkta 2,5 saat süreyle alümina potalar içerisinde ergitilen CMAS-B kodlu bileşimin grafit kalıba dökümü yapılmıştır. Kalsinasyon ve ergitme sıcaklıkları bileşimler içindeki katkılara bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Üretilen camlar Retsch marka RS100 model halkalı değirmen ile <45 µm toz boyutuna indirgenmiştir. Şekil 6.18.'de CMAS-B kodlu başlangıç hammaddelerinin homojen karıştırılması sonucu elde edilen toz karışımlarının ve grafit kalıba dökülerek katılaştırılan ve sonrasında öğütülen cam tozlarının mikroyapısal ve genel elementel analizi görülmektedir. Şekil 6.19.'da homojen karışımı sağlanan CMAS-B kodlu başlangıç toz bileşiminin ve döküm sonucu üretilen cam yapının faz analizi görülmektedir.

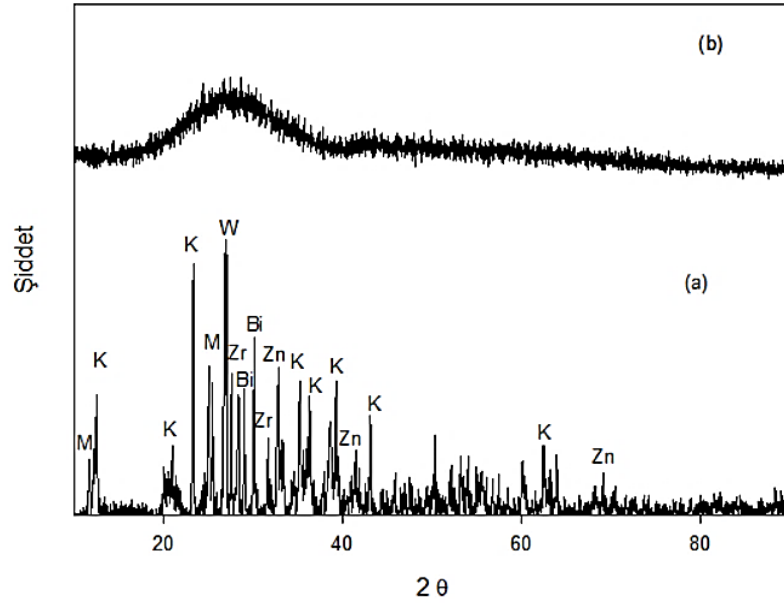
CMAS-B kodlu cam-seramik bileşimlerinin başlangıç tozlarının SEM görüntüleri incelendiğinde hammaddelerin boyut dağılımında farklılıklar görülmektedir. EDS analizi incelendiğinde başlangıç reçetesinde Ca-Mg-Al ve Si oranlarına yakın değerler olduğu tespit edilmektedir. Başlangıç CMAS-B kodlu tozların XRD analizinde M: Manyezit, K: Kaolen, W: Wollastonit, Zn: Çinko, Zr: Zirkonya, Bi: Bizmut fazları görülmektedir.



Şekil 6.18. CMAS-B kodlu a. karışım tozlarının ve b. cam tozlarının SEM görüntüsü ve genel EDS analizleri

Ergitme+grafit kalıpta katılaştırma+öğütme+eleme işleminden sonra elde edilen 45 mikron altı cam tozlarının SEM görüntüleri incelendiğinde tozların keskin köşeli tipik irili ufaklı tane yapısına sahip cam tozlarından oluştuğu görülmektedir. Bu toz tane yapısı mekanik olarak kırma-öğütme+eleme işlemine maruz kalan toz tane yapısını temsil etmektedir. Yapılan EDS analizinde CMAS-B kodlu bileşimi oluşturan temel katkı elementleri olan, Ca-Mg-Al-Si ve O<sub>2</sub> görülmektedir. EDS analizinde bileşime katılan diğer çekirdekleştiricilerin tespiti yapılmış fakat borik asitin atom numarası küçük olmasından dolayı tespiti yapılamamıştır. Cam tozlarına yapılan X-ışınları analizi neticesinde tozların beklendiği gibi amorf yapıda olduğu Şekil 6.19.b'de görülmektedir.





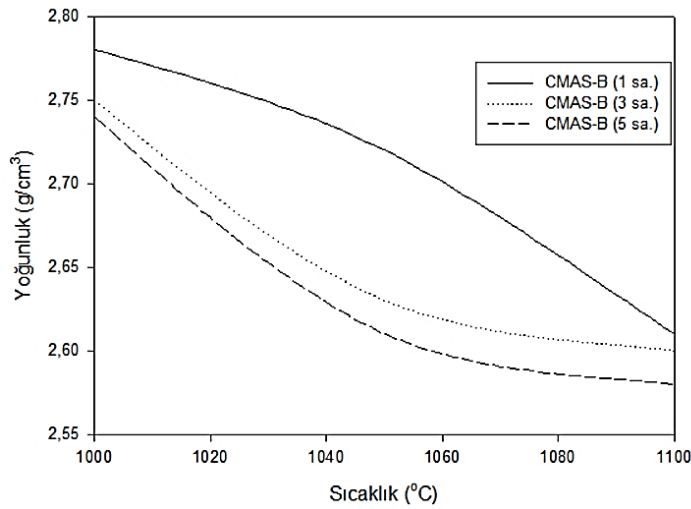
Şekil 6.19.a. CMAS-B karışım tozunun XRD analizi (M: Manyezit, K: Kaolen, W: Wollastonit, Zn: Çinko, Zr: Zirkonya, Bi: Bizmut) b. CMAS-B camının XRD analizi

### 6.2.2. CMAS-B kodlu cam-seramiklerin yoğunluk testi

CMAS-B kodlu cam seramik numuneler 1000, 1050 ve 1100°C sıcaklıklarda 1, 3 ve 5 saat süreyle sinterlenmesi sonucunda mukavemet kazanan cam seramik numunelerin Arşimet prensibi yöntemiyle deneysel yoğunlukları ölçülmüş olup, numunelerin yoğunlukları Şekil 6.20.'de verilmiştir. Arşimet yöntemiyle ölçümü yapılan deneysel yoğunluklara ek olarak malzemelerin teorik yoğunlukları ve döküm işleminden sonra üretilen cam yapının deneysel yoğunlukları da hesaplanmıştır. Tablo 6.12.'de deneysel yoğunluklar görülmektedir.

Tablo 6.12. CMAS-B kodlu cam-seramiklerin deneysel yoğunlukları (g/cm<sup>3</sup>)

CMAS-B	1000°C	1050°C	1100°C
1 sa.	2,78	2,72	2,61
3 sa.	2,75	2,63	2,60
5 sa.	2,74	2,61	2,58



Şekil 6.20. CMAS-B kodlu numunelere ait sıcaklığa göre yoğunluk değişim grafiği

CMAS-B kodlu numunelerin teorik yoğunluğu hesaplandığında  $3,48 \text{ g/cm}^3$ , döküm ve tavlama işlemi yapıldıktan sonra ise camın yoğunluğunun  $2,90 \text{ g/cm}^3$  olduğu tespit edilmiştir. Günümüzde ticari kullanımda olan CMAS camlarının yoğunluk değerleri  $2,69 \text{ g/cm}^3$  olup, yapılan çalışmada cam yoğunluğunun yüksek çıkmasının nedeni başlangıçta yapıya çekirdekleştirici vb. görevlerde kullanılan oksitlerin yoğunluklarının fazla olmasıdır [62]. CMAS-B kodlu cam-seramiklerin hesaplanan deneysel yoğunluk değerleri içinde en yüksek yoğunluk olan  $2,78 \text{ g/cm}^3$  değerine  $1000^\circ\text{C}$ 'de 1 saat süreyle sinterleme işlemi görmüş olan numunelerde ulaşılmıştır. Bu bulunan deneysel ve teorik yoğunluk değerlerinde fark oluşmasının sebepleri ise çok çeşitli olabilmektedir. Bu farklılığın başlıca nedenlerinden biri deneysel yoğunluk ölçümü yapmak için hazırlanan numunelerin hatasız olarak üretilmemesi, cam ile kıyaslandığında ise yoğunluğun düşük çıkmasının sebebi ısı işleminden sonra kristalin fazların oluşmasıyla beraber yapıda meydana gelen porozitelerdir. Cam-seramik bileşimlerinin yoğunluğunu arttırmak için HIP veya CIP gibi teknikler kullanılarak yoğunluklarında teorik yoğunluğa yakın sonuçlar elde edilebilmektedir. Yapılan çalışmalarda ölçülen deneysel yoğunluk değerlerinin artan sıcaklık ve süreye paralel olarak düşmekte olduğu tespit edilmiştir. Özellikle çalışmada en yüksek sıcaklık olan  $1100^\circ\text{C}$  5 saatlik işlem sonucunda en yüksek değer tespit edildiği ( $1000^\circ\text{C}$  1 sa.) yoğunlukla arasında büyük farkların olduğu görülmüştür. Yoğunluğun artan sıcaklıkla birlikte düşmesinin sebebinin porozite miktarının artmasının neden olduğu tespit edilmiştir. Yapıdaki porozite miktarının artması ise hacimce fazla yer kaplayan

cam kütlenin, artan sıcaklıkla birlikte faz dönüşümleri esnasında dönüşüme uğrayan fazların hacimce küçülürken; oluşan boşlukların bileşim tarafından doldurulamamasından kaynaklanmaktadır. Bansal ve arkadaşları CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve SiO<sub>2</sub> içerikli çöl kumunu 1500°C’de ergitip suya dökerek ürettikleri CMAS cam fritine yaptıkları yoğunluk testinde yapının yoğunluğunu 2,69 g/cm<sup>3</sup> olarak tespit etmişlerdir [94].

Yang ve arkadaşlarının CMAS cam-seramik bileşimine ağırlıkça %6’ya kadar B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katkısı ekledikleri çalışmalarında katkının artmasıyla ergimenin daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştiğini, yoğunluğunu ise arttığını rapor etmişlerdir. Çalışmalarında işlem sıcaklığının 1000°C’ye yükselmesiyle birlikte katkısız bileşiminde katkılı olan bileşim gibi aynı yoğunluk değerlerine ulaşmış olduğu tespit edilmiş olup, araştırmada en yüksek yoğunluğun 2,58 g/cm<sup>3</sup> olduğu belirlenmiştir [95]. Fakat B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>’ün atom ağırlığı düşük olmasından dolayı da yoğunluğunun yüksek olması istenen uygulamalar için elverişli olmadığı görülmektedir.

Xiao ve arkadaşlarının yüksek fırın cürufu ve doğal hammaddelerin karışımından ürettikleri, CaO/MgO oranı 5, 9.5 ve 13 olan bileşimlere 760, 800 ve 840°C’de yapılan ısı işlemler sonucunda Arşimet yöntemi yardımıyla yaptıkları ölçümlerde yoğunluğun CaO/MgO oranından çok fazla etkilenmediğini ve 2,68 ile 2,72 g/cm<sup>3</sup> değerlerinin elde edildiği belirlenmiştir [50].

Wiesner ve grubu saf hammaddeler yardımıyla ürettikleri %23,3 CaO, %3,1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %62,5 SiO<sub>2</sub> ve %6,4 MgO cam-seramik bileşimini 650°C’de HIP yöntemiyle disk şeklinde ürettikleri tabletlere yoğunluk testi uygulamışlar ve 2,63 g/cm<sup>3</sup> değerini elde etmişlerdir [96]. He ve arkadaşlarının Ti içeren yüksek fırın cürufu, doğal hammaddeler ve ağırlıkça %7,69 TiO<sub>2</sub>, %0,96 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve %2,88 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> çekirdekleştiricileri ekleyerek en iyi özelliklere sahip numuneler ile yaptıkları çalışmada yoğunluk değerinin 2,77 g/cm<sup>3</sup> olduğunu ve Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ağırlıkça oranının azalmasıyla ve TiO<sub>2</sub> ağırlıkça oranının artmasıyla elde edilen yapının yoğunluğunun 3,018 g/cm<sup>3</sup> olduğu bildirilmiştir [97]. Yapılan literatür araştırmalar ışığında CMAS cam veya cam-seramiklerine uygulanan ısı işlem sıcaklıkları ile mevcut tez

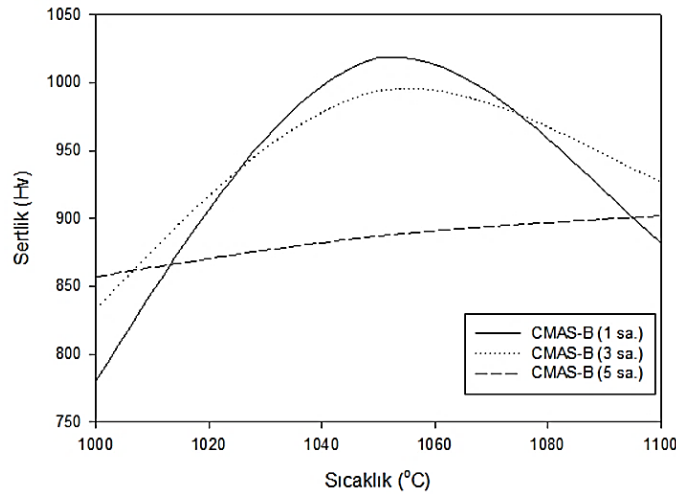
çalışmasında uygulanan sıcaklıklar arasında bariz farklar olmakla birlikte yoğunluk değerleri örtüşmektedir

### 6.2.3. CMAS-B kodlu cam-seramiklerin sertlik testi

CMAS-B kodlu cam seramik numunelerin sertlik ölçümleri Vickers sertliği olarak gerçekleştirilmiştir. Sertlik ölçümü yapılan numuneler 1000, 1050 ve 1100°C'de 1, 3 ve 5 saat süreyle sinterlenen cam seramik tabletlerdir. Sertlik ölçümleri 50 g yük altında 30 saniye süreyle yükün numuneye tatbik edilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Sertlik ölçümleri yapılan CMAS-B kodlu numunelerin sertlik değerleri Tablo 6.13.'de, sıcaklığa bağlı sertlik değişimi grafiği ise Şekil 6.21.'de görülmektedir.

Tablo 6.13. CMAS-B kodlu cam seramik numunelerin mikrosertlik değerleri (HV<sub>0,05</sub>)

CMAS-B	1000°C	1050°C	1100°C
1 sa.	780	1018	882
3 sa.	833	994	927
5 sa.	857	887	902



Şekil 6.21. CMAS-B kodlu cam seramiklerin sıcaklığa bağlı sertlik değişimleri

CMAS-B kodlu cam seramik numunelerin mikrosertlik değerleri incelendiğinde mikrosertliklerin 780 ile 1018 HV<sub>0,05</sub> aralığında değişkenlik gösterdiği tespit edilmiştir. CMAS-B kodlu cam seramiklerin sıcaklık ve sinterleme süreleri içinde incelendiğinde en yüksek sertlik değerine malzemenin 1050°C 1 saatlik sinterlemesi

sonunda ulaşılmıştır. En düşük sertlik değerine ise 1000°C 1 saatlik sinterleme sonucunda elde edildiği görülmektedir.

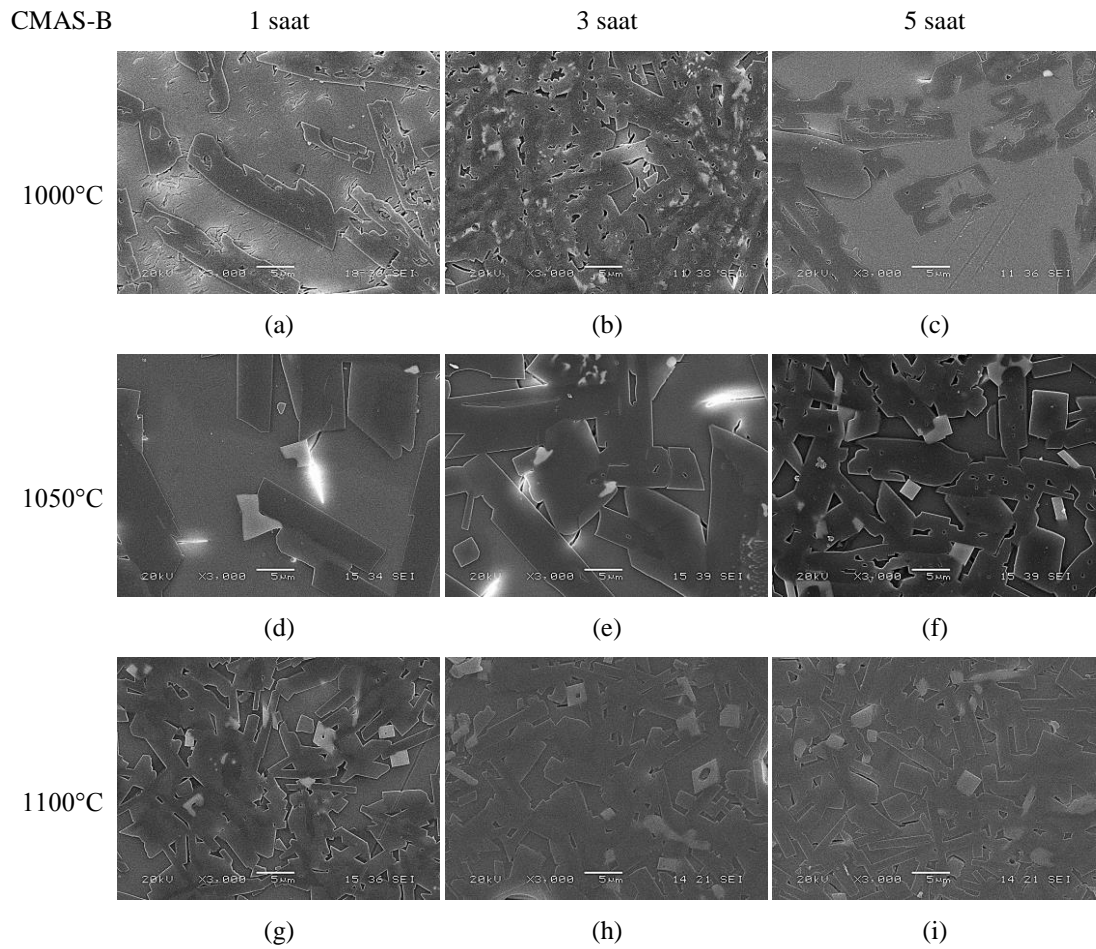
Guo ve arkadaşları doğal hammaddeler ve çekirdekleştirici olarak  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  ve  $\text{P}_2\text{O}_5$  ( $\text{CaF}_2+\text{TiO}_2$  ve  $\text{CaF}_2+\text{P}_2\text{O}_5$ ) katkıları kullanılarak üretilen 2 farklı bileşime ait CMAS camını 1100°C'de cam-seramiğe dönüştürmüş ve sertlikleri incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda  $\text{CaF}_2+\text{TiO}_2$  katkılı camın sertlik değeri 740 Hv olarak hesaplanırken,  $\text{CaF}_2+\text{P}_2\text{O}_5$  katkılı camın sertliği 720 Hv olarak bulunmuştur. Bu sertlik sonuçları arasındaki farkın sebebinin ise  $\text{P}_2\text{O}_5$  katkısının kristal miktarını düşürmesi olduğu rapor edilmiştir [67]. Kang ve arkadaşlarının doğal ve atık hammaddeler kullanarak ürettikleri CMAS cam-seramiklerinde  $\text{SiO}_2/(\text{CaO}+\text{MgO})$  oranının mikrosertliğe etkisini inceledikleri çalışmalarında sertliğin 740 Hv değerinden  $\text{SiO}_2$  oranı arttıkça 670 Hv değerlerine kadar düştüğünü gözlemlemişlerdir. Bu düşüşün nedeni ise camsı karakterli fazın yapıda artması olduğunu bildirmişlerdir [99].

Wiesner ve arkadaşları saf hammaddeler kullanarak ürettikleri CMAS camını öğüttükten sonra yüksek yoğunluk elde etmek için HIP yöntemi ile şekillendirdikleri camları 1,96 N, 2,94 N, 4,9 N ve 9,8 N yükler altında mikrosertlik testine tabi tutmuşlar ve sırasıyla 612, 628, 604 ve 612 Hv olarak sertlikleri belirlemişlerdir [96]. Xiao ve arkadaşlarının yüksek fırın cürufu ve doğal hammadde karışımından ürettikleri,  $\text{CaO}/\text{MgO}$  oranı 5, 9.5 ve 13 olan bileşimlere 760, 800 ve 840°C'lerde ısı işlemler uyguladıktan sonra sertlik ölçümlerini gerçekleştirmişlerdir.  $\text{CaO}/\text{MgO}$  oranlarına bağlı olarak sıcaklık değişimiyle birlikte en yüksek sıcaklıkta üretilen numunelerin sertlik değerleri sırasıyla 952, 1088 ve 1235 Hv olduğunu tespit etmişlerdir [50].

Erol ve çalışma grubu CMAS karakterli Çayırhan uçucu külüne ağırlıkça %5 oranında kırmızı çamur ilavesi yapılarak oluşturdukları kompozisyona ergitme, döküm ve öğütme aşamalarından geçilerek CMAS camı üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen CMAS esaslı cam tozları tek eksenli presle şekillendirilip 862°C derecede 15, 30 ve 60 dk. sinterlendikten sonra yapılan mikrosertlik analizi ölçümleri 0,5 kg

yük altında gerçekleştirilmiştir. CMAS cam-seramiklerinin sertliği artan sinterleme süresiyle arttığı rapor edilmiş olup; elde edilen sonuçlar 15 dk. sinterleme sonucunda  $584 \text{ kg/mm}^2$ , 30 dk. yapılan pişirme işleminden sonra  $708 \text{ kg/mm}^2$  elde edilirken 60 dk. sonunda  $837 \text{ kg/mm}^2$  olarak ölçülmüştür [98].

#### 6.2.4. CMAS-B kodlu cam-seramiklerin mikroyapı analizi



Şekil 6.22. CMAS-B kodlu cam seramik numunelerin 1, 3 ve 5 saat sinterlenmesi sonrası mikroyapı analizi

CMAS-B kodlu cam tozları hidrolik pres yardımıyla şekillendirildikten sonra ( $\sim 138 \text{ MPa}$ ) 1000, 1050 ve 1100°C sıcaklıklarda 1, 3 ve 5 saat sinterlenmiştir. Üretimi gerçekleştirilen cam seramik malzemeler zımparalama, parlatma ve dağlama işlemleri gerçekleştirildikten sonra 3000X büyütmede elde edilen topografik kontrast SEM görüntüleri Şekil 6.22.'de verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde artan sıcaklık ve süreyle numunelerde tane büyümesi ve porozite miktarında artış olduğu

görülmekte olup, bu durum Bölüm 6.2.3’de verilen Arşimet yoğunluk testi ölçümü sonuçları ile de desteklenmiştir. Bu porozite artışının sebebi faz dönüşümü esnasında kristalin fazların hacimce amorf yapıya göre daha az hacim kaplamasından kaynaklanmaktadır.

Görüntüler incelendiğinde yapıda herhangi bir çatlak oluşumu görülmemekte olup; artan sıcaklık ve süreyle tane boyutunun arttığı görülmektedir. SEM görüntülerinde artan sıcaklıkla birlikte iki farklı faz yapısının oluşumu daha baskın olarak görülmekte olup; yuvarlak ve çubuksu formdaki tanelerin diopsit ve bu tanelerin çevresini bir harç gibi saran dağınık şekilli yapının ise anortit olduğu söylenebilir. Bölüm 6.2.5’te verilen X-ışını analizleri sonucunda yapıda mevcut olan faz yapılarının anortit ve diopsit olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca Bölüm 6.2.9 başlığı altında anlatılan kısımda, verilen korozyon sonrası X-ışını analizleri sonucunda anortit fazının korozyon sonucu çözündüğü tespit edilmiş olup; bundan dolayı da XRD analizlerinde pik şiddetlerinde düşüşler olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte Bölüm 6.2.9.1’de verilen mikroyapılar ile bu bölümde verilen mikroyapılar arasındaki fark kıyaslandığında porozitenin arttığı görülmekte olup; bu porozitenin artmasının başlıca sebebin anorit fazının çözünmesi olduğu düşünülmektedir.

Gajek ve arkadaşlarının porselen sıra  $ZrSiO_4$  katkısının anortit fazına etkisini inceledikleri araştırmalarında doğal hammaddeler kullanarak üretmiş oldukları sırları püskürtme yöntemiyle altlıklar üzerine kaplayıp  $1230^{\circ}C$ ’de  $3^{\circ}C/dk$  ısıtma hızında 45 dk boyunca sinterlemişlerdir. Elde edilen sırlı yüzeyler hazırlandıktan sonra yapıların mikroyapı incelemeleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizler sonucunda anortit fazının düzensiz şekilli ve koyu renkli olduğu rapor edilmiştir [100].

Erol ve çalışma grubu CMAS cam-seramikler ile ilgili araştırmalarında, Çayırhan uçucu külüne ağırlıkça %5 oranında kırmızı çamur ilavesi yaparak kompozisyon oluşturulmuş ardından ergitme, döküm ve öğütme aşamalarından geçilerek CMAS cam üretimini yapılmıştır. Üretilen CMAS esaslı cam tozları tek eksenli presle şekillendirilip  $862^{\circ}C$  derece de 15, 30 ve 60 dk. sinterlendikten sonra yapılan

mikroyapı analizleri sonucunda yapının homojen olduğunu artan süre ile birlikte yapıda tane büyümesinin oluştuğunu rapor etmişlerdir [98].

He ve arkadaşlarının Ti içeren yüksek fırın cürufu, doğal hammaddeler ve ağırlıkça %3,95 TiO<sub>2</sub>, %0,57 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve %2,88 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> çekirdekleştiricileri ekleyerek en iyi özelliklere sahip numuneler ile gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda anortit fazının çubuksu yapılar şeklinde büyümekte olduğunu belirlemiş, ayrıca diopsit fazının ise çok küçük tanelerden oluşmasından kaynaklı olarak net bir görünüme sahip olmadığını gözlemlemişlerdir. Fazların oluşumu için gerekli bileşim oranı ise anortit fazı için Ca/Al 1:2 olup çok düşük miktarda Mg ihtiva edebilirken, diopsit fazı için Si/O oranı 1:2 ile 1:3 aralığında değişiklik gösterirken Ca/Mg oranı ise ~ 1:1 oranında olabileceğini rapor etmişlerdir. Ayrıca ağırlıkça %7,69 TiO<sub>2</sub>, %0,96 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve %2,88 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> çekirdekleştiricileri ekleyerek farklı bileşime sahip numuneler ile yaptıkları kırık yüzey analizleri sonucunda diopsit fazının iğnemsî şekilli olduğunu bildirmişlerdir [97].

Xiao ve arkadaşlarının doğal ve atık hammaddeler kullanılarak üretimini gerçekleştirdikleri CMAS cam-seramiği çalışmalarında diopsit fazının oluşması için CaO/MgO oranı azalırken, kristalizasyon sıcaklığının artması gerektiğini bildirmişlerdir [101]. Yang ve arkadaşlarının bakır cürufu kullanarak hazırladıkları cam-seramik bileşiminde CaO/SiO<sub>2</sub> oranının mikroyapıya olan etkisini incelemişlerdir. Yapılan çalışmalarda CaO/SiO<sub>2</sub> oranının artmasıyla birlikte lamel (katman) şeklinde olan anortit fazlarının büyümesi yavaşlarken, düzensiz şekilli kolonlar şeklinde teşekkül eden diopsit faz tanelerinin büyüme hızlarının arttığını rapor etmişlerdir [102].

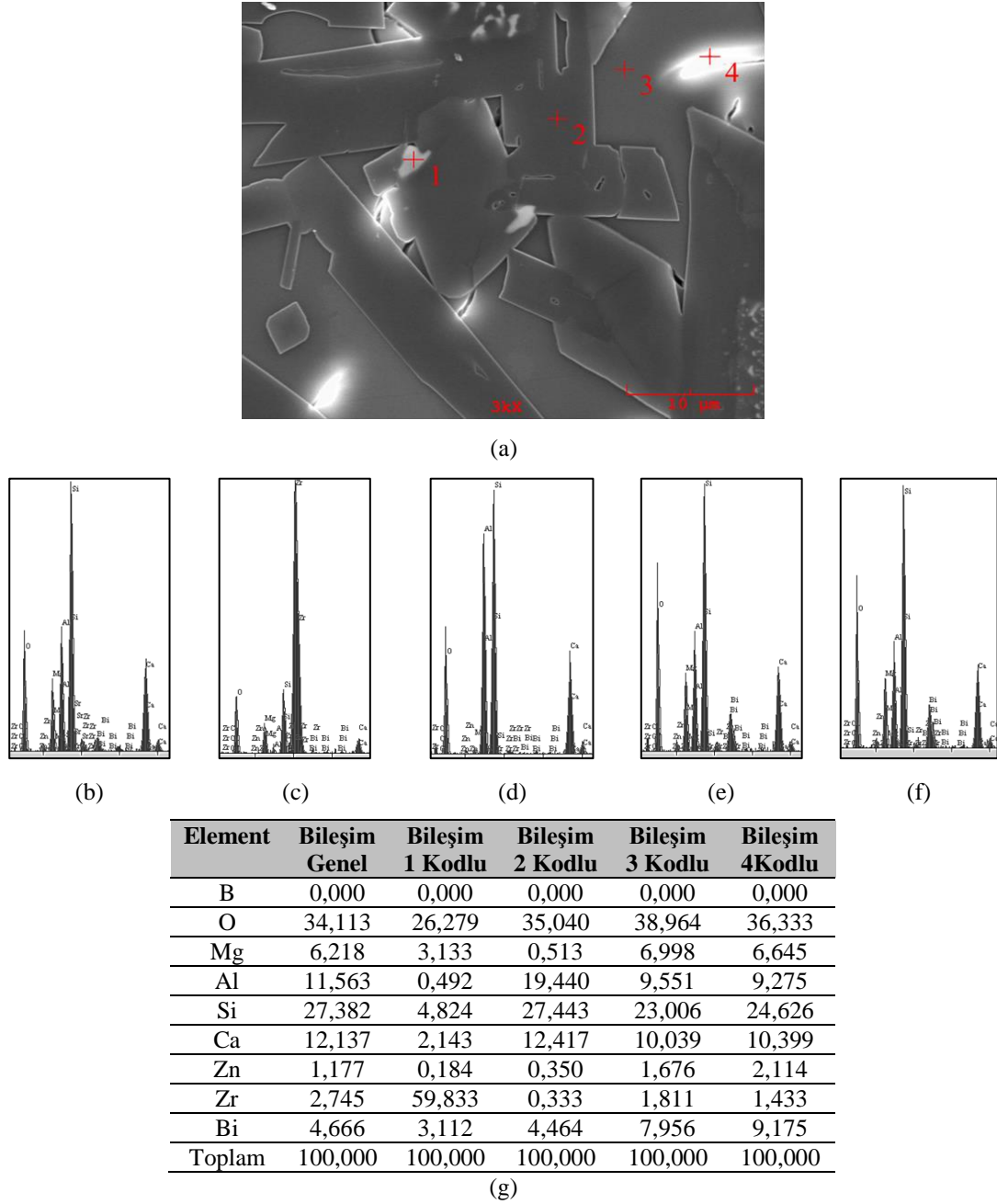
Yang ve arkadaşlarının CMAS cam-seramik bileşimine ağırlıkça %6'ya kadar B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ekledikleri çalışmalarında katkının artmasıyla ergimenin daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştiği, mikroyapı incelemeleri sonucunda artan B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katkısının anortit oluşumunu olumsuz etkilendiğini rapor etmişlerdir [95].



Yapılan SEM analizi ile incelenen mikroyapıda kristallerin bileşiminin belirlenmesi adına 1050°C'de 3 saat sinterlenmiş numuneye uygulanan genel ve noktasal EDS analizi yapılmış ve Şekil 6.23.'de verilmiştir. EDS analizleri incelendiğinde; 1 numaralı beyaz renkli tanenin çekirdekleyici olarak eklenen ZrO<sub>2</sub> olduğu tespit edilirken, 2 nolu siyah görünümlü fazın ise anortit olduğu EDS sonuçları incelendiğinde Mg içeriğinin düşük olmasından kaynaklı olarak tespit edilmiştir. 3 ve 4 nolu açık renkli bölge ise diopsit fazıdır. Bu yapıların hangi fazlar olduğu başta literatür araştırması yapılarak belirlenmiş olup, ayrıca geri saçılan elektron (BSE) görüntüsü incelenerek oluşan fazlar tespit edilmiştir. Mikroyapıda atom numaraları büyük olan elementler parlak görülürken, atom numarası düşük olan element bölgeleri koyu renkli görülmektedir. Tablodaki analiz sonuçları incelendiğinde hâkim faz yapısının diopsit olduğu belirtilebilir. Anortit ve diopsit fazların atom ağırlıklarına bakıldığında anortit fazının atom ağırlığı 138 g/mol iken, diopsit fazının atom ağırlığı 302 g/mol'dür.

Guo ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada; doğal hammaddeler ve %8 CaF<sub>2</sub>, %3 TiO<sub>2</sub>, %3 ZrO<sub>2</sub> ve %3 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> çekirdekleştirici katkılarını kullanarak dört farklı CMAS cam bileşimi üretmişlerdir. Bileşimler CaF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>+TiO<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>+ZrO<sub>2</sub> ve CaF<sub>2</sub>+P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> şeklinde olup; katkılı olarak üretilen CMAS camlarını 1100°C'de sinterleyerek üretilen cam-seramiklerin mikroyapılarını incelemişlerdir. Yapılan görüntü analizleri sonucunda çekirdekleyici katkıların yapıda lamelli ya da iğnesel şekilde mevcut olan anortit ve diopsit fazını etkilemediği tespit etmekle birlikte; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> katkısının piroksen ve floroapatit taneciklerinin oluşumunu desteklediği rapor edilmiştir [67].

Karasu ve arkadaşlarının doğal, atık (boraks) hammaddeler ve saf oksitler (ZrO<sub>2</sub>) kullanarak diopsit fazı ihtiva eden yer karosu ürettikleri çalışmalarında hazırlanan bileşikler karıştırıldıktan sonra 1450°C'de 1 sa. ergitilmiş ve suya dökülerek frit yapılmıştır. Üretilen fritler öğütüldükten sonra karolara püskürtme yöntemiyle kaplanmıştır. Kaplanan pişmemiş sırlı karolar 1190°C'de 50 dk. süreyle pişirilerek üretilen numunelere yapılan EDS analizleri sonucunda gri renkli bölgelerin diopsit fazı olduğu beyaz (parlak) bölgelerin ise ZrO<sub>2</sub> olduğunu rapor etmişlerdir [103].



Şekil 6.23. CMAS-B kodlu 1050°C 3 saat sinterlenen numuneyle ait a. mikroyapı b. genel EDS analizi c-f. sırasıyla 1-4 kodlu bölgelere ait noktasal EDS analizleri ve g. elementel analiz tablosu

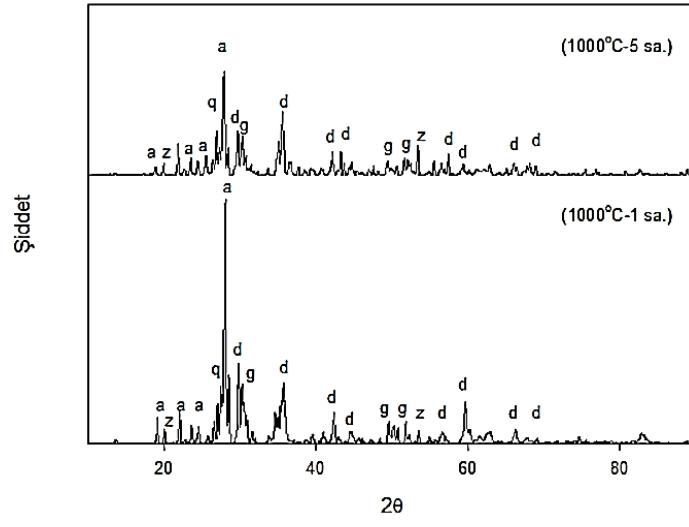
### 6.2.5. CMAS-B kodlu cam-seramiklerin faz analizi

CMAS-B kodlu cam seramik malzemelere yapılan X ışını analizleri Şekil 6.24.'de görülmektedir. Yapılan analizler sonucunda yapıda anortit ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) ve diopsit ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ) fazlarının varlığı tespit edilmiştir. Literatür çalışmaları incelendiğinde CMAS cam-seramik sisteminde bulunması gereken iki faz diopsit ve anortit

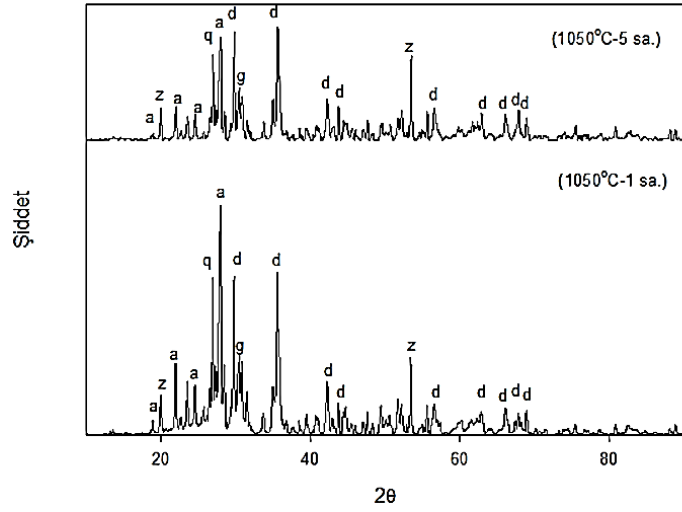
fazlarıdır [104]. XRD verileri incelendiğinden en yüksek şiddetteki anortit pikinin  $2\theta=27^\circ$  açısında, en yüksek diopsit pikinin ise  $2\theta=29^\circ$  açısında olduğu görülmektedir. Farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenen numunelerin hepsinde anortit ve diopsit sıcaklık ve süreye bağlı olarak şiddetleri değişmesine rağmen aynı  $2\theta$  açılarında tespit edilmiştir. Numunelere uygulanan sinterleme sıcaklığının artışıyla birlikte diopsit faz dönüşümü miktarının artmış olduğu pik şiddetlerinin artmasından dolayı düşünülmektedir.

Guo ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği çalışmada doğal hammaddeler ve %8  $\text{CaF}_2$ , %3  $\text{TiO}_2$ , %3  $\text{ZrO}_2$  ve %3  $\text{P}_2\text{O}_5$  çekirdekleyici katkıları kullanarak dört farklı CMAS bileşimi üretmişlerdir. Bu bileşimler  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CaF}_2+\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaF}_2+\text{ZrO}_2$  ve  $\text{CaF}_2+\text{P}_2\text{O}_5$  şeklinde olup; katkılı olarak üretilen CMAS camlarını  $1100^\circ\text{C}$ 'de sinterleyerek oluşan cam-seramik bileşimlerinin faz yapılarını incelenmişlerdir. Yapılan X-ışınları analizi sonucunda çekirdekleyici katkıların yapıda mevcut olan anortit ve diopsit fazını etkilemediği tespit edilmektedir [67].

Rasteiro ve arkadaşları CMAS cam-seramik sırların kristalin faz yapılarının incelenmesi üzerine yaptıkları çalışmada; anortit ve diopsit fazlarının oluşumunun başlangıç ve bitiş sıcaklıklarını anortit fazı için  $800^\circ\text{C}$ , diopsit fazı için  $1050^\circ\text{C}$  olarak tespit etmişlerdir. Küçük taneler halinde  $800^\circ\text{C}$ 'de oluşan anortit fazı  $900^\circ\text{C}$  civarında varlığını sürdürürken,  $1050^\circ\text{C}$  civarında diopsit fazına dönüştüğü belirlenmiştir. Yapıdaki  $\text{Al}_2\text{O}_3$  miktarı ağırlık %15'den %21'e çıkarıldığında anortitin  $1100^\circ\text{C}$ 'de varlığını sürdürdüğü ve bileşime bağlı olarak bu sıcaklığının daha da yükseldiği durumlarda olabileceği rapor edilmiştir [104].

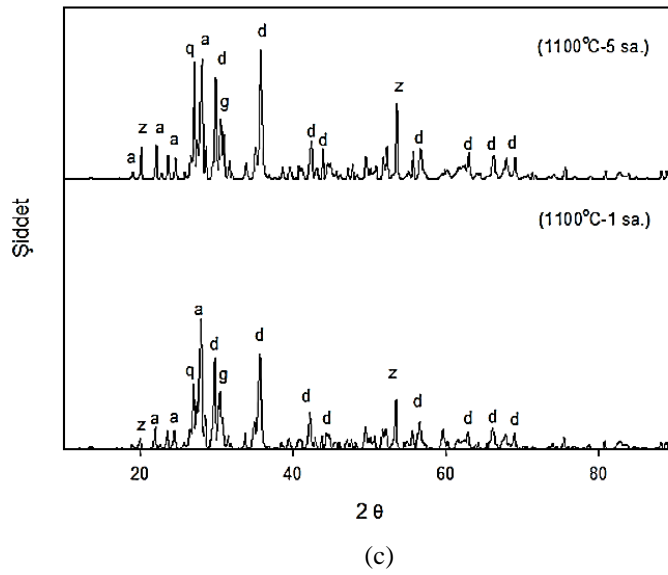


(a)



(b)

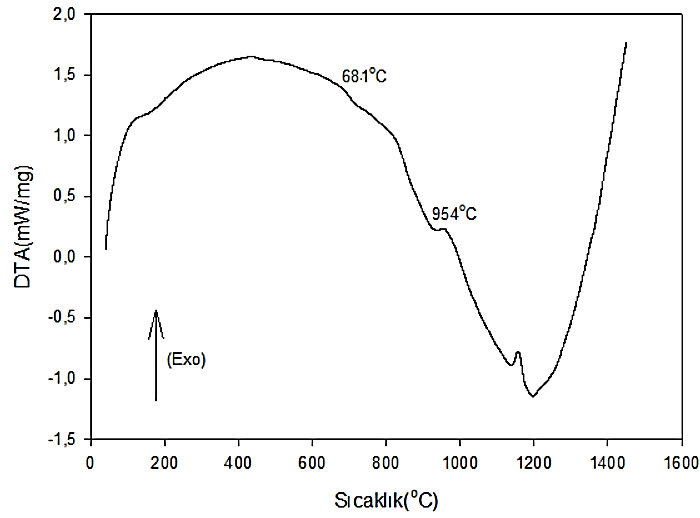
Şekil 6.24. Farklı sıcaklıklarda CMAS-B kodlu cam seramiklere ait XRD analizleri (a: anortit, d: diopsit, q: kuvars, z: zirkon, g: gehlenit)



Şekil 6.24. (Devamı)

### 6.2.6. CMAS-B kodlu cam-seramiklerin termal analizleri

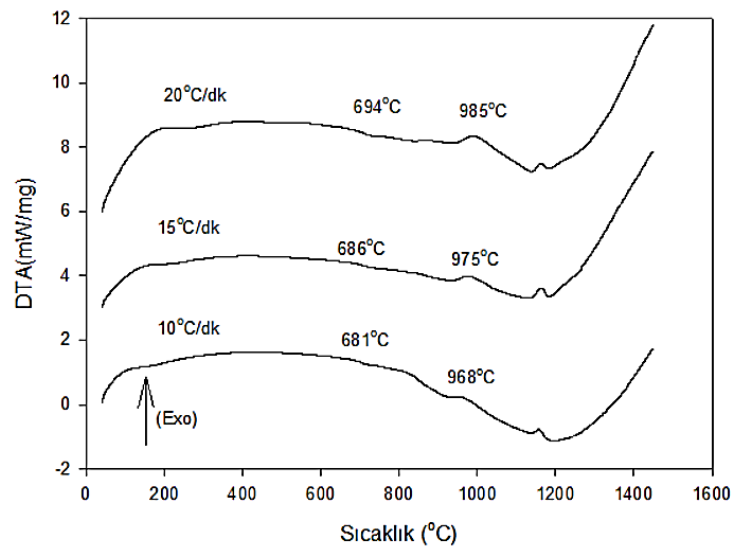
Üretimi gerçekleştirilen CMAS-B camı XRD analizleri sonucu amorf yapıda olduğu tespit edilmiş olup; toz boyutu  $<45 \mu\text{m}$  altına indirildikten sonra camsı geçiş ( $T_g$ ) ve kristallenme sıcaklıklarının belirlenmesi ( $T_p$ ) için DTA analizine tabi tutulmuştur. Şekil 6.25.'de CMAS-B camına ait hava atmosferinde  $1450^\circ\text{C}$ 'ye kadar  $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ . ısıtma hızında gerçekleştirilen DTA analizi görülmektedir. CMAS-B kodlu cam tozunun camsı geçiş sıcaklığı  $681^\circ\text{C}$ 'deki endotermik pik, kristallenme sıcaklığı  $954^\circ\text{C}$ 'deki ekzotermik pik incelenerek tespit edilmiştir. Tespit edilen sıcaklıklar XRD analizleri ile belirlenen (Bölüm 6.2.5) diopsit ( $\text{Ca}_4\text{Mg}_6(\text{SiO}_2)_5$ ) ve anortit ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) fazlarının oluşması için gerekli olan sıcaklıklardır.



Şekil 6.25. CMAS-B cam tozunun DTA analizi

#### 6.2.6.1. CMAS-B kodlu cam-seramiklerin kristalizasyon kinetiği

Üretilen <math><45\ \mu\text{m}</math> altı CMAS-B kodlu cam tozları; farklı sıcaklıklarda (1000-1100°C) sinterlenerek üretilen cam-seramik numunelerde XRD analizleri ile tespit edilen kristalin fazların, aktivasyon ve viskoz akış aktivasyon enerjilerinin tespiti amacıyla DTA analizleri 10, 15 ve 20°C/dk ısıtma hızlarında 1450°C'ye kadar hava atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Farklı ısıtma hızlarındaki DTA analizleri Şekil 6.26.'da görülmektedir.



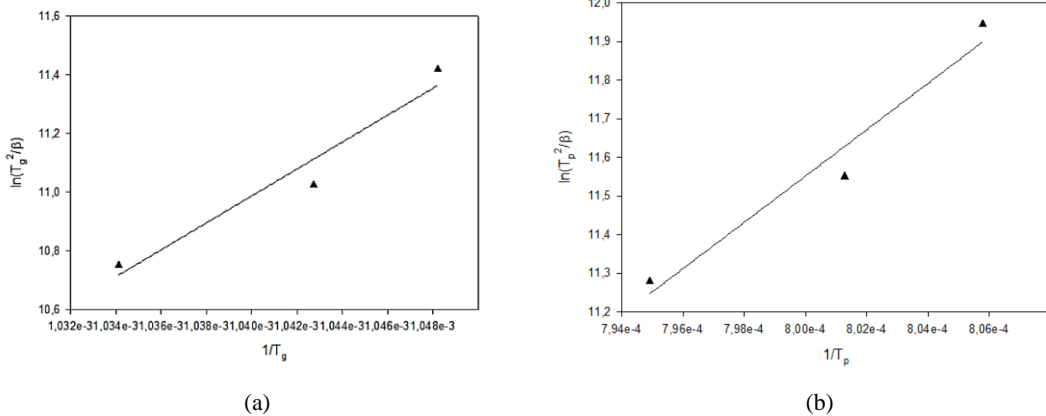
Şekil 6.26. CMAS-B cam tozunun farklı ısıtma hızlarındaki DTA analizleri

CMAS-B kodlu cam tozlarının farklı ısıtma hızlarında yapılan DTA analizi sonucunda camsı geçiş ( $T_g$ ), kristal oluşum sıcaklığı ( $T_p$ ) ve kristalleşme türünün tespiti için kristalleşme pikinin yarı yüksekliğinin genişliği ( $\Delta T$ ) eğriler yardımıyla bulunmuş Tablo 6.14.'de verilmiştir. DTA analizlerinden elde edilen sonuçlar Bölüm 5.3.15'de verilen eşitlikler (Eşitlik 5.6-5.8) kullanılarak CMAS-B kodlu cam tozlarından cam-seramik oluşması için gerekli aktivasyon enerji hesaplanmıştır.

Tablo 6.14. CMAS-B kodlu cam tozlarının DTA analizleri sonucu elde edilen veriler

Bileşim	Isıtma Hızı ( $^{\circ}\text{C}.\text{dk}^{-1}$ )	$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_p$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta T$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
CMAS-B	10	681	968	22
	15	686	975	40
	20	694	985	44

CMAS-B kodlu bileşimin aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) Şekil 6.27.a'da ve viskoz akış aktivasyon enerjisi ( $E_c$ ) Şekil 6.27.b'de verilen eğriler kullanılarak hesaplanmıştır. CMAS-B bileşimine ait kristalizasyon aktivasyon enerji  $E_a=498,357$  kJ/mol, viskoz akış aktivasyon enerjisi  $E_c=381,113$  kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Avrami parametrisi ( $n$ ) içinse, Augis ve Bennett tarafından geliştirilen eşitlik yardımıyla aktivasyon enerjisi değerleri kullanılarak kristallenme mekanizmaları tespit edilmiş ve sonuçlar Tablo 6.15.'de verilmiştir.



Şekil 6.27. Aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) ve Vizkoz akış aktivasyon enerji hesabında kullanılan grafikler

Yu ve çalışma arkadaşlarının CMAS cam-seramiğine Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katkısının etkisini inceledikleri çalışmalarında; 5 farklı bileşimde numuneler hazırlamışlardır. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katkısız ve ağırlıkça %0,5, 1, 2 ve 3 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katkılı olmak üzere hazırladıkları beş bileşimin DTA analizinde ısıtma hızını 10°C/dk olarak belirlemişlerdir. Katkısız olan bileşiminin camsı geçiş sıcaklığı 760°C iken kristallenme sıcaklığı ise 1000°C olduğu belirlenmiş; yapıya Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katkısının artmasıyla da kristalleşme sıcaklığının düştüğü rapor edilmiştir. Kristallenme sıcaklığının düşmesinin sebebini ise Fe<sup>+2</sup> ve Fe<sup>+3</sup> iyonlarının SiO<sub>4</sub> tetrahedra ağ yapısını yok etmesi olarak belirtmişlerdir. Katkısız haldeki cam-seramik malzemenin aktivasyon enerjisi 416,97 kJ/mol olarak hesaplanırken, Avrami sabiti olan n değeri ise 1,95 tek boyutlu kristalizasyon olarak bulunmuştur. Mevcut tez çalışması ile kıyaslandığında bulunan değerlerin bileşimler farklı olmasına rağmen neredeyse birbiri ile örtüştüğü tespit edilmiştir [105]. Zeng ve arkadaşlarının lityum porselen kil atığına ZnO ve TiO<sub>2</sub> katkılarının oranlarını değiştirerek yaptıkları kristalizasyon kinetiği çalışmalarında ZnO miktarını ağırlıkça %1, 2 ve 2,5 yaparken TiO<sub>2</sub> miktarını ise ağırlıkça %2, 1 ve 0,5'e düşürdüklerinde çinko oksit içeriği arttıkça 10°C/dk ısıtma hızındaki kristalleşme sıcaklığının 864°C'den 901°C'ye çıktığını rapor etmişlerdir. Kristalizasyon sıcaklığının artmasının nedeni cam şebekesi içinde oksijen köprülerinin oluşumunun engellemesidir. Aktivasyon enerjisi ise 386,61 kJ/mol'den 255,75 kJ/mol'e düşmüş Avrami değeri olan n ise üç boyutlu kristalizasyonu gösteren 3,86-3,57 aralığında tespit edilmiştir [48].

Tablo 6.15. CMAS-B kodlu bileşime ait n değerleri

Isıtma Hızı (°C/dk)	n	Kristallenme Mekanizması	ΔT
10	2,8	İki Boyutlu Kristalizasyon	22
15	1,6	Tek Kristalizasyon	40
20	1,4	Tek Boyutlu Kristalizasyon	44

Yang ve çalışma grubu cam-seramik bileşimindeki CaO/SiO<sub>2</sub> miktarını değişimini araştırdıkları çalışmalarında; CaO/SiO<sub>2</sub> oranının artmasıyla birlikte kristalizasyon aktivasyon enerjisinin düştüğünü belirlemişlerdir. Bunun sebebini ise köprü yapamayan oksijenlerin artması ile şebekenin daha kolay parçalanmasından kaynaklandığını rapor etmişlerdir. Bununla birlikte yapıda SiO<sub>2</sub> varlığının artması



kristalizasyon enerjisini arttırıcı etki yaparken, çekirdekleştirici katkılar ise kristalizasyon enerjisini düşürücü görev yapmaktadır [102]. Xiao ve arkadaşlarının doğal hammaddeler ve atıklar kullanılarak üretimini gerçekleştirdikleri CMAS cam-seramiği çalışmalarında diopsit fazının artmasıyla birlikte analizi yapılan numunelerin kristalizasyon sıcaklıklarının arttığını rapor etmişlerdir [101].

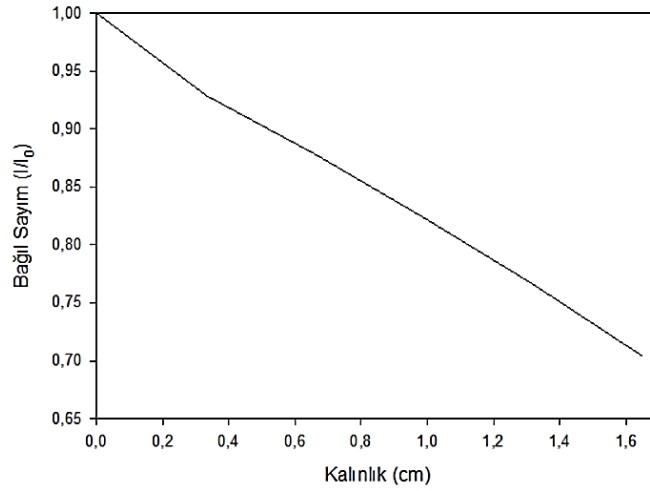
### 6.2.7. CMAS-B kodlu cam-seramiklerin radyasyon kalkanlama testi

Radyasyon ölçümü yapılan numunenin üretimi, öğütülen CMAS camlarının 2,5x2,5 cm çelik kalıplarda pres yardımıyla şekillendirildikten sonra kontrollü olarak 1000°C'de 1 saat sinterlenmesiyle üretilmiştir. Numunenin üretimi için belirlenen sıcaklık değeri daha önce yapılan Arşimet yoğunluk ölçümleri sonucunda en yüksek yoğunluğun elde edildiği sonuçlar baz alınarak belirlenmiştir. Yapılan çalışmayla CMAS cam-seramiklerinin gama ışınları karşısındaki sönümlenme kabiliyeti araştırılmış, radyasyon kaynağı olarak gama radyasyonu üretmek adına Cs-137 izotopu radyasyon kaynağı kullanılmış ve numunelerin 3600 sn boyunca radyasyon altında farklı mesafelerdeki geçirim sayımları hesaplanmıştır. Kaynak ile dedektör arasında hiçbir numune yokken hesaplanan ( $I_0$ ) değeri ile kıyaslanarak bağıl sayımlar Tablo 6.16.'da hesaplanmıştır. Lineer zayıflama katsayısı ise deneyler sırasında elde edilen  $I_0$  ve  $I$  sayımları kullanılarak Eşitlik 5.9'da belirtilmiş formül yardımıyla gerçekleştirilmiştir.

Tablo 6.16.'dan hareketle gama Cs-137 radyasyonu ile ilgili bağıl sayım-kalınlık grafiği Şekil 6.28.'de verilmiştir. Yapılan çalışmalara ek olarak deneysel ve teorik kütle zayıflama katsayıları hesaplanmıştır. Deneysel kütle zayıflama katsayıları yukarıda verilen sonuçlar kullanılarak belirlenmiş, bu hesaplama yapılırken zayıflama eğrileri kullanılarak lineer zayıflama katsayıları elde edilmiş buradan da ölçülen yoğunluk değerleri kullanılarak Eşitlik 5.10 yardımıyla deneysel kütle zayıflama katsayıları hesaplanmıştır. Teorik kütle zayıflama katsayıları ise XCOM isimli bilgisayar yazılımı kullanılarak hesaplanmıştır. Deneysel ve teorik kütle zayıflama katsayıları (K.Z.K) Tablo 6.17.'de verilmiştir.

Tablo 6.16. Gama radyasyonu için kalınlık-bağıl sayım değerleri ve lineer zayıflama katsayıları

	Mesafe (cm)	Bağıl Sayım ( $I/I_0$ )	Lineer Zayıflama Katsayısı ( $\text{cm}^{-1}$ )
	0	1,000	
	0,330	0,929	
	0,658	0,879	
CMAS-B	0,984	0,824	0,206
	1,317	0,766	
	1,651	0,704	



Şekil 6.28. CMAS-B kodlu numuneye yapılan Gama Cs-137 radyasyonu zayıflama eğrisi

Tablo 6.17. Kütle zayıflama katsayıları

	Deneyel K. Z. K. ( $\text{cm}^2/\text{g.}$ )	XCOM Teorik K. Z. K. ( $\text{cm}^2/\text{g.}$ )	Fark
CMAS-B	0,0741	0,0790	6,20

Yapılan analizler sonucunda deneysel ve teorik katsayılar arasındaki fark çok az çıkmış ve elde edilen sonuçların doğruluğu ispatlanmıştır.

Büyük ve arkadaşları tungsten, titanyum ve bor içeren kompozit malzemelere Cs-137 radyoizotop kaynağı kullanarak yaptıkları çalışmalarında tungsten ve kurşun içeren malzemelerde; tungsten katkılı bileşim için 0,7769 cm kalınlıkta bağıl sayım ( $I/I_0$ ) değeri ise 0,2661 olduğu tespit edilmişken, kurşun katkılı için 1,2401 cm kalınlıkta bağıl sayım ( $I/I_0$ ) sonucu 0,2645 olarak tespiti yapılmıştır. Ayrıca bilgisayar destekli XCOM yazılımı ile hesaplanan kütle zayıflama katsayıları ile yapılan mevcut deneyler sonucunda elde edilen kütle zayıflama katsayı değerleri arasındaki farkın

%10'un altında kaldığı tespit etmiştir. Araştırmacı bu iki analiz sonucunda ortaya çıkan farkın ise bilgisayar destekli program kusursuz malzemelerin teorik sonuçlarını vermesinden kaynaklandığını belirtmiştir. Deneysel sonuçlar ile arada oluşan farkın sebebinin üretim esnasında hatasız ürün üretilmemesinden kaynaklı olduğu şeklinde açıklanmıştır [93].

#### **6.2.8. CMAS-B kodlu cam-seramiklerin aşınma testi**

Aşınma testleri için numune seçiminde tüm bileşimlerde en yüksek yoğunluk ve sertlik değerinin elde edildiği üretim şartları dikkate alınmıştır. CMAS-B kodlu cam-seramik numuneler zımparalanıp, parlatıldıktan sonra yoğunluk ve sertlik testlerine tabi tutulmuş, elde edilen sonuçlara göre en yoğun ve en sert olan CMAS-B kodlu iki numuneye aşınma davranışının belirlenmesi adına aşınma testi uygulanmıştır. Aşınma analizleri 1N yük altında, 12mm genlikte, 100 m mesafede sabit olacak şekilde 10 ve 15 cm/s kayma hızları değiştirilerek gerçekleştirilmiştir. Deneyde kullanılan bilye alümina ( $Al_2O_3$ ) esaslı olup, oda sıcaklığında analizler gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.29.'da a ve b'de yoğunluğu en yüksek olan 1000°C 1sa. sinterlenerek üretilen numunenin Şekil 6.29.'da c ve d'de sertlik değeri en yüksek çıkan 1050°C 1 sa. sinterlenerek üretilen numunelerin 10 ve 15 cm/s kayma hızlarındaki sürtünme katsayılarının kayma mesafelerine bağlı değişimi görülmektedir.

Yapılan aşınma analizleri sonucunda grafikler incelendiğinde elde edilen veriler iki aşamada değerlendirilebilir. İlk aşama, aşınma testinin başlarında kısa bir süre sürtünme katsayısının arttığı gözlemlendiği evre olup; ikinci aşama ise aşınma yapılan numuneye belli mesafelerden sonra malzemenin sürtünme katsayısının belirli bir aralıkta kaldığı dönemdir. Bu durumların nedeni ise ilk aşamada bilye malzeme etkileşiminin tam olmamasından kaynaklanmaktadır. Bu süreçte bilye yapıdaki pürüzler ile etkileşmekte süreç esnasında pürüzler ile plastik deformasyon oluşmakta ve istenilen asıl plastik deformasyon gerçekleşmemektedir. İkinci aşamada ise bilye ve cam seramik yüzeyler tam olarak birbiriyle etkileşim halindedir. Bu durumda çatlamalara, kopmalara ve delaminasyonların oluşmasına neden olmaktadır [22].

Aşınma testi grafiklerinin değerlendirilmesinde ikinci aşamadaki aşınma değerleri baz alınması gerekirken; test cihazından tespit edilen sürtünme katsayısı değerleri her iki aşamayıda kapsamaktadır. Değerlerin beklenilenden yüksek çıkmasının asıl sebebi bu gerekçeden kaynaklanabilir.

Tablo 6.18.'de yapılan aşınma analizleri sonucundaki ortalama sürtünme katsayıları görülmektedir. Sürtünme katsayıları incelendiğinde beklenildiği gibi hızın artmasıyla birlikte sürtünme katsayısının çok az miktarda düşmekte olduğu görülmektedir. Elde edilen sürtünme katsayısı değerleri günümüzde farklı amaçlar için kullanılan ticari cam-seramiklerle kıyaslandığında, daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durumun sebebi ise üretim esnasında hatasız numune üretilmemesi, pişme esnasında porozite oluşumunun önlenememesi gibi nedenlerdir. Bundan dolayı ticari cam-seramiklere kıyasla daha yüksek sürtünme katsayısı değerleri elde edilmiştir. Genel olarak ticari cam-seramiklerde istenilen sürtünme katsayısı değer aralığı 0,49 ile 0,7  $\mu$  olarak belirtilmektedir. Cam-seramiklerin sürtünme katsayı değerlerini yüzeyin ıslak ya da kuru olması durumunu dikkate alarak araştıran Buchner ve arkadaşları; yüzeyin kuru olması durumunda cam-seramiklerin sürtünme katsayısı  $0,55 \pm 0,02 \mu$  ve spesifik aşınma hızı  $0,21 \times 10^{-6}$  ( $\text{mm}^3/\text{Nm}$ ) mertebesinde iken, yüzeyin ıslanmasıyla spesifik aşınma hızının  $9 \times 10^{-6}$  ( $\text{mm}^3/\text{Nm}$ ) olduğunu rapor etmişlerdir [108].

Park ve çalışma grubunun  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  ve  $\text{P}_2\text{O}_5$  katkılı sisteme alümina katkısı yaparak apatit-wollastonit cam seramik üretimi yaptıkları numunelerine 0,025 m/s hızda, 50 m yolda 10 N yük altında yaptıkları çalışmalarında ortalama sürtünme katsayısını 0,72-0,93  $\mu$  değer aralığında tespit etmişlerdir [109].

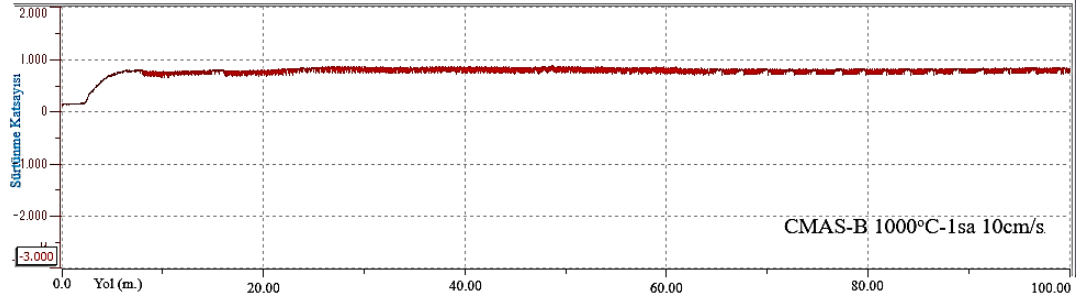
Bucher ve arkadaşları soda kireç camından ürettikleri cam-seramik numuneleri granit ve sırlanmış seramik ile kıyasladıkları çalışmalarında numunelere 5 N yük altında 2 cm/s hızda tungsten karbür bilya kullanılarak, 10 m. yolda gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı 0,54 olarak saptanmıştır [108].

Ercenk ve ekibinin bazalt esaslı cam ve cam seramik kaplamalar ile ilgili yaptıkları aşınma analizlerinde 5, 7,5 ve 10 N yükler altında 0,1-0,15-0,2 m/s aşınma hızında

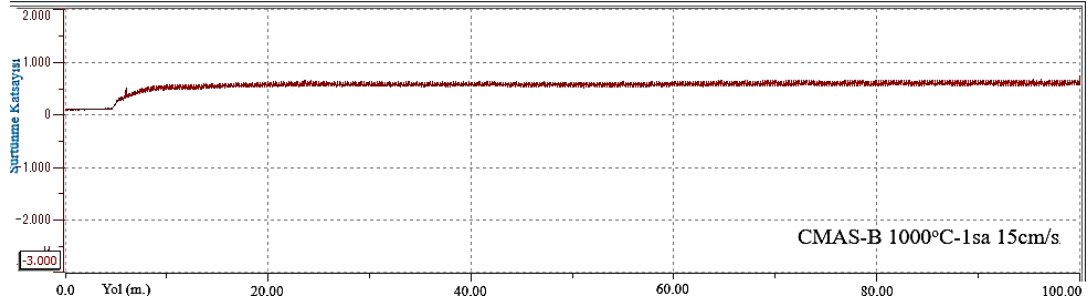
alümina bilyeye 100 m yol yaptırılmıştır. Bazalt kayaçlarından üretilen tozların çelik altlık üzerine kaplaması yapılan cam-seramiklerin sürtünme katsayıları 0,05-0,79  $\mu$  aralığında olduğunu rapor etmişlerdir. Spesifik aşınma hızının değişen bilye hızı ile nasıl değiştiğini incelediklerinde ise artan bilye hızı ile birlikte spesifik aşınmanın da arttığını rapor etmişlerdir [110].

Yapılan aşınma testleri sonucunda CMAS-B kodlu cam-seramik malzemelerin spesifik aşınma hızı değerleri ( $\text{mm}^3/\text{Nm}$ ) Tablo 6.19.'da görülmektedir.

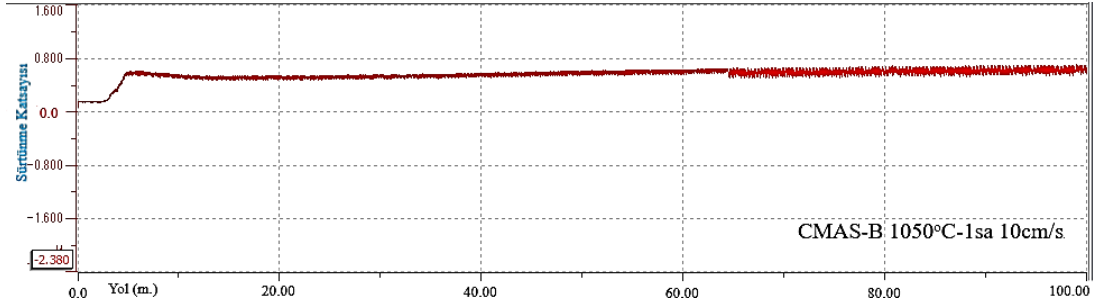
CMAS-B kodlu numunelerin değişen bilye hızlarında meydana gelen spesifik aşınma hızları  $2,863 \times 10^{-8}$  ile  $1,838 \times 10^{-7}$   $\text{mm}^3/\text{Nm}$  aralığında olup; genel olarak bilye hızının artmasıyla spesifik aşınma hızı artmaktadır. Aşınma analizi esnasında uygulanan yük, hız gibi etkenlerden etkilenmekte ve gerilim yığılmaları oluşmaktadır. Gerilimin arttığı yüzeylerden parçalar kopmakta bu durumda malzemede aşınma hızı beklenenden daha hızlı gerçekleşmektedir. Aşınma testine tabi tutulan numunelere aşınma mekanizmaları, aşınma izleri, çatlakların vb. durumların tespit edilmesi için optik mikroskop incelemeleri aydınlık alanda gerçekleştirilmiştir. Mikroyapı incelemeleri 5X büyütmede yapılmış olup; Şekil 6.30.'de görülmektedir. Şekil 6.30.a'da yoğunluğu en yüksek olan malzemenin 10 cm/s hızla yapılan görüntüsü verilmişken Şekil 6.30.b'de 15 cm/s hızla ile yapılan analizin görüntüsü verilmiştir. Şekil 6.30.c ve d ise en yüksek sertliğe sahip numunelerin sırasıyla 10 ve 15 cm/s sonunda elde edilen aşınma izleri görülmektedir. SEM incelemelerinde aşınma izleri tespit edilememiştir.



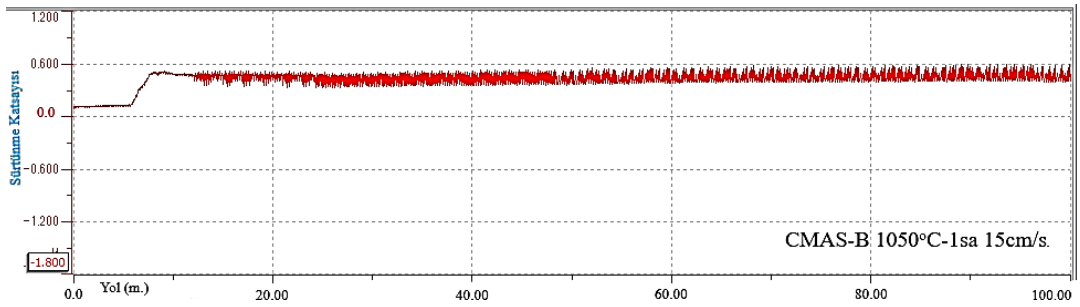
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 6.29. CMAS-B kodlu cam-seramiklerin 1 N sabit yük, 10 ve 15 cm/s hızlardaki sürtünme katsayısı kayma mesafesi grafikleri

Tablo 6.18. CMAS-B kodlu cam-seramik malzemelerin ortalama sürtünme katsayısı değerleri

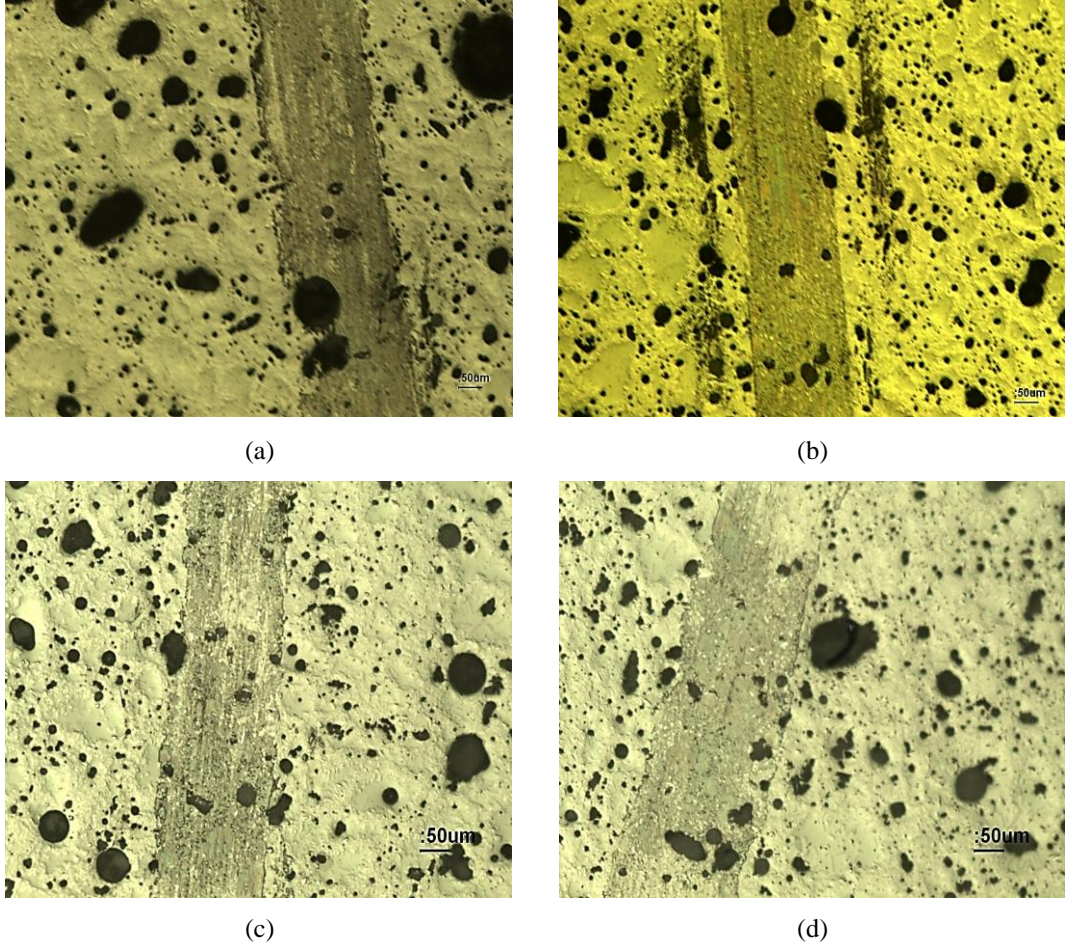
CMAS-B	1000°C 1saat	1050°C 1 saat
10 cm/s	0,754	0,549
15 cm/s	0,541	0,421

Tablo 6.19. CMAS-B kodlu cam seramiklerin spesifik aşınma hızı

CMAS-B	1000°C 1saat	1050°C 1 saat
10 cm/s	$1,947 \times 10^{-7}$	$1,915 \times 10^{-8}$
15 cm/s	$1,838 \times 10^{-7}$	$2,863 \times 10^{-8}$

Optik mikroskop görüntüleri incelendiğinde aşınma izi genişlikleri; yoğunluğu en yüksek olan malzemelerde 10cm/s hız ile yapılan analiz sonucunda 211 $\mu$ m, 15cm/s bilya hızıyla gerçekleştirilen analizde 208 $\mu$ m, sertlik açısından en yüksek olanlarda ise hıza göre 10 cm/s'de yapılan analizde 104  $\mu$ m'lik iz genişliği elde edilirken; 15 cm/s'lik analiz sonucunda 115  $\mu$ m iz genişliği oluşmuştur.

Park ve çalışma grubunun CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> ve P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> katkılı sisteme alümina katkısı yaparak apatit-wollastonit cam seramik üretimi yaptıkları numunelerine 0.025 m/s hızda, 50 m yolda 10 N yük altında yaptıkları çalışmalarında, spesifik aşınma hızlarını belirlemek için yapılan yüzey analizleri 0, 0,1, 0,3 ve 0,5 mm derinliklerde gerçekleştirilmiş olup, bu analizler sonucunda yüzeyde yapılan analizler de  $0,7 \times 10^{-4}$  mm<sup>3</sup>/Nm spesifik aşınma hızından başlayıp  $2,9 \times 10^{-4}$  mm<sup>3</sup>/Nm değerlerine ulaşılmış, derinlik artışına bağlı olarak spesifik aşınma hızının artması malzemenin iç kısımlara girildikçe sertliğinin de düşüşüne uğradığını göstermiştir [109]. Herman ve arkadaşların ve arkadaşlarının CMAS cam seramiklerinde 880°C, 920°C ve 1100°C'de gehlenit fazı oluşturdukları cam-seramik çalışmalarında çelik bilya kullanılarak 10 N yük altında 0,3 m/s hızda 1000 m yol ve 7 mm genlikte yaptıkları aşınma analizinde sıcaklı yükseldikçe sürtünme katsayısının düştüğünü tespit etmişlerdir. Yaptıkları çalışmalar sonucunda yükselen sıcaklığa paralel olarak sürtünme katsayıları sırasıyla  $1,43 \times 10^{-4}$  mm<sup>3</sup>/Nm,  $0,67 \times 10^{-4}$  mm<sup>3</sup>/Nm ve  $0,21 \times 10^{-4}$  mm<sup>3</sup>/Nm değerleri tespit edilmiştir [111]. Bucher ve arkadaşları soda kireç camından ürettikleri cam-seramik numuneleri granit ve sırlanmış seramik ile kıyasladıkları çalışmalarında numuneler tungsten karbür bilya kullanılarak, 5 N yük altında 2 cm/s hızda, 10 m yolda gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen spesifik aşınma hızları cam-seramik için  $0,21 \times 10^{-6}$  mm<sup>3</sup>/Nm olarak hesaplanırken ıslak yüzeyle gerçekleştirilen aşınma hızı  $5,6 \times 10^{-6}$  mm<sup>3</sup>/Nm olarak saptanmıştır [108].



Şekil 6.30.a.b.c.d. CMAS-B kodlu cam-seramiklerin optik mikroskopta elde edilen aşınma izleri

Santos ve çalışma grubunun yitrium ve stabilize zirkonya katkıları ile yaptıkları aşınma analizlerinde 2 N ve 5 N yük altında yaptıkları çalışmalarında aşınma mekanizmasının abrasif aşınma olduğunu yükün artmasıyla (10N) aşınma mekanizması aynı kalmasına rağmen; delaminasyon çatlaklarında oluşmaya başladığını rapor etmişlerdir [112].

### 6.2.9. CMAS-B kodlu cam-seramiklerin asit korozyonu testi

Camlar yapısal özellikleri sebebiyle kimyasal olarak asidik veya bazik ortamlara karşı dirençli malzemeler olup, bu ortamlar karşısında kararlı olmalarının sebebi camların yapısal olarak amorf olmalarından kaynaklı herhangi bir tane içermemesidir. Kristalin haldeki malzemeler de tane sınırları mevcut olmasından

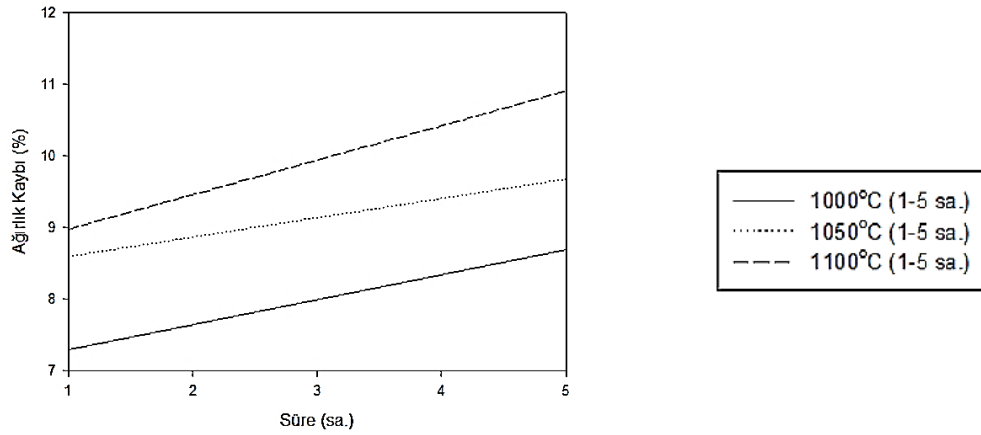


dolayı korozyon, kararlılığı daha düşük olan tane sınırlarından başlamakta ve yapıyı daha hızlı tahribata uğratmaktadır [113]. CMAS-B kodlu cam-seramik malzemeler 1000 ile 1100°C arasında 1 ve 5 saat sinterleme işleminden sonra üretilen numunelere hacimce %10'luk HNO<sub>3</sub> çözeltisi içinde korozyon testi yapılmıştır. Korozyon testi 100°C çözelti sıcaklığında 2 saat süreyle gerçekleştirilmiş olup; oluşan ağırlık kaybı Şekil 6.31.'de sıcaklıklara göre kıyaslamalı olarak verilmiştir. Yapılan korozyon testi boyunca malzemede ağırlık değişimi ise Tablo 6.20.'de görülmektedir.

Korozyon testi sonuçları incelendiğinde en fazla tahribatın 1100°C'de 5 saat süreyle sinterlenen numunede olduğu görülmektedir. En az tahribat ise 1000°C 1 saat süreyle sinterlenen numunede meydana gelmiştir. Sinterleme sıcaklığının artmasıyla birlikte anortitten fazından korozyona karşı dirençli diopsit fazına doğru bir faz dönüşümü olsada sıcaklık ve sürenin artmasıyla birlikte malzemede meydana gelen tahribatın artmasının başlıca sebebi olarak artan poroziteyle birlikte malzemenin yüzey alanının artmasından kaynaklandığı belirtebilir.

Tablo 6.20. CMAS-B kodlu cam seramik numunelerin korozyon testi sonuçları

%10HNO <sub>3</sub>	1000°C		1050°C		1100°C	
	1sa.	5sa.	1sa.	5sa.	1sa.	5sa.
Korozyon Öncesi Ağırlık (g.)	2,3827	2,0623	1,8521	1,9347	2,0233	1,9431
Korozyon Sonrası Ağırlık (g.)	2,2097	1,8826	1,6920	1,7473	1,8415	1,7310
Ağırlık Kaybı (g.)	0,173	0,1797	0,16	0,1874	0,1818	0,2121
Ağırlık Kaybı (%)	7,3	8,7	8,6	9,68	8,98	10,91



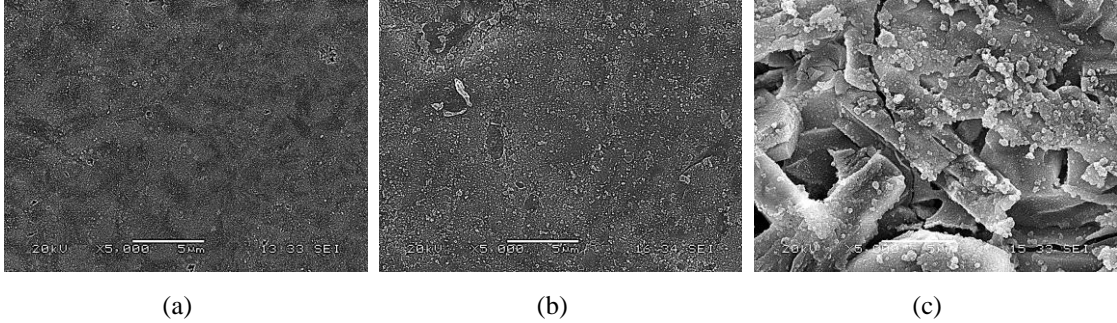
Şekil 6.31. CMAS-B kodlu cam-seramiklerin korozyon sonrası ağırlık kaybı-süre eğrisi

Jiang ve çalışma arkadaşları CMAS cam-seramikleri ile farklı stronsiyum oranlarında baryum stronsiyum alümina silikat numunelerini korozyon testi için tek eksenli presler yardımıyla şekillendirip CMAS cam-seramiklerini hava atmosferinde 1200°C'de 2 saat, baryum stronsiyum alüminasilikat bileşimini ise 1600°C'de 3 saat süreyle sinterlemişlerdir. Korozyon testi ağ. %40'luk nitrik asit ortamında gerçekleştirilmiş ve artan sinterleme sıcaklığı ve süresiyle birlikte korozyon tahribatının arttığını rapor etmişlerdir [114].

#### 6.2.9.1. Korozyon testi sonrası mikroyapı analizi

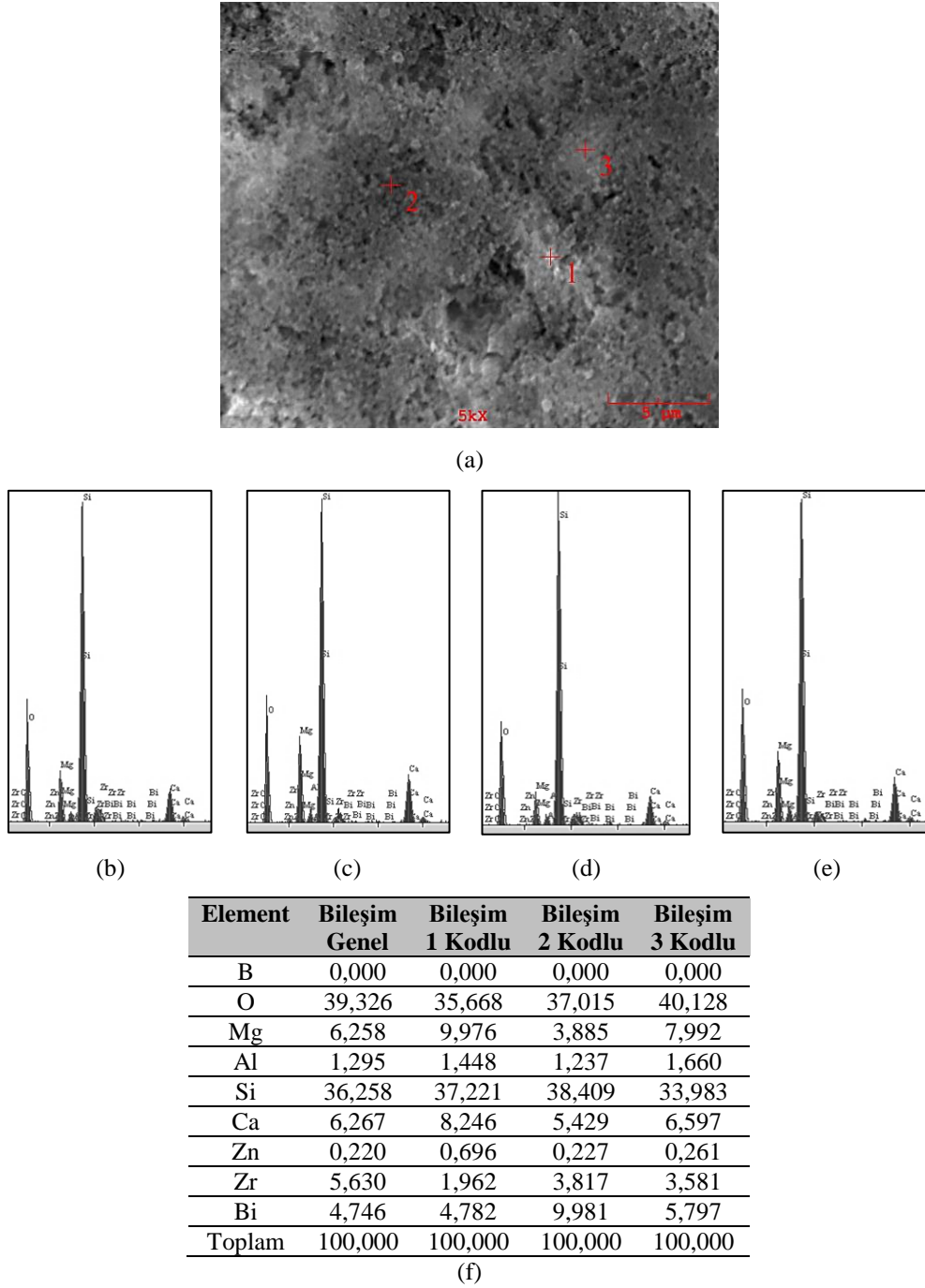
CMAS-B kodlu cam seramiklere 100°C'de 2 saat süreyle asidik ( $\text{HNO}_3$ ) ortamında gerçekleştirilen korozyon testi sonucunda mikroyapıdaki tahribatın artması ya da azalması bileşim içinde mevcut olan asidik, bazik ve amfoterik karakterli oksitlerin miktarına bağlı olup; öncelikle  $\text{SiO}_2$  miktarının artmasıyla birlikte malzemelerin asit korozyonuna karşı olan direnci artmaktadır. Şekil 6.32.'de 1000°C 1saat, 1050°C 5saat ve 1100°C 5 saat sinterlenerek üretilen numunelerin korozyon testi sonrası SEM görüntüleri verilmiştir. Ayrıca en fazla korozyon hasarı olan 1100°C 5saat sürede üretilen CMAS-B cam-seramik numunenin korozyon sonrası genel ve noktasal EDS analizleri Şekil 6.33.'de verilmiştir. Korozyon sonrası yapının görüntüsü incelendiğinde yüzeylerde çatlakların oluştuğu, porozitelerin arttığı ve mekanik özelliklerde düşüşler (Korozyon sonrası yapılan mikrosertlik testlerinde

uygulanan 50 kgf yük altında numune yüzeyinde çökmeler oluşmuş ve sertlik ölçümü yapılamamıştır) gözlenmiştir.



Şekil 6.32.a. 1000°C 1saat, b. 1050°C ve c. 1100°C 5 saat korozyon testi sonucu oluşan yüzeylerin SEM mikroyapı görüntüleri

Yapılan EDS analizleri sonucunda yapıda bazik ve amfoterik karakterli olan malzemelerin % olarak miktarlarının azaldığı görülmektedir. Bu malzemeler içinde bazik karakterli olanlar CaO, MgO, ZnO amfoterik karakterliler ise  $Al_2O_3$ 'tür. Faz analizlerinde yapıdaki anortit fazının şiddetinde tespit edilen azalmalar mikroyapı incelemeleriyle örtüşmektedir. Yapıda diopsit fazı kararlılığını korurken; anortit faz bölgelerinde asit tahribatının daha fazla olduğu belirtilebilir. Mikroyapıdaki 1 ve 3 kodlu gri renkli kısımların diopsit fazı olduğu, 2 nolu koyu renkli kısım ise anortit fazı olduğu düşünülmektedir. Bu bölgelerin faz yapılarının tayini EDS analizi sonuçları incelenerek Mg oranı karşılaştırılarak tespit edilmiştir.

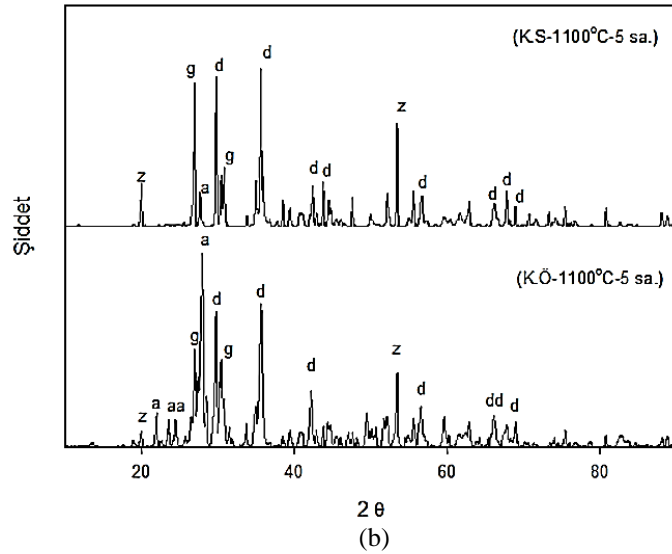
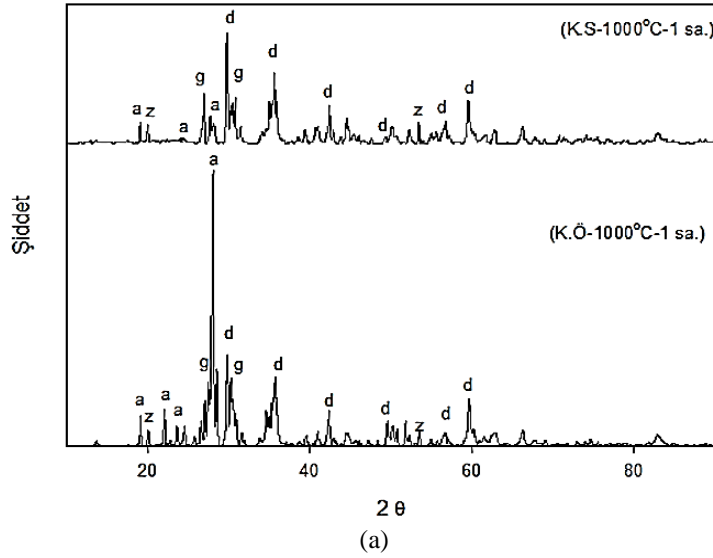


Şekil 6.33. CMAS-B kodlu 1100°C 5 saat sinterlenen numuneye ait a. mikroyapı b. genel EDS analizi c-e. sırasıyla 1-3 kodlu bölgelere ait noktasal EDS analizleri ve f. Elementel analiz tablosu

### 6.2.9.2. Korozyon testi sonrası faz analizi

Korozyon analizleri yapılan numunelerden korozyon sonucunda yapıda meydana gelen faz değişimlerini incelemek amacıyla en az ağırlık kaybına uğrayan ve en fazla ağırlık kaybına uğrayan numunelerin korozyon testinden önceki faz yapısı ile

korozyon sonrası faz yapısındaki değişimler Şekil 6.34.a'da 1000°C 1 saat ve Şekil 6.34.b'de 1100°C 5 saat sinterlenme sonucu üretilen numunelerin XRD grafiklerinde görülmektedir.



Şekil 6.34. CMAS-B kodlu numunelere ait a. en az ve b. en çok ağırlık kaybına uğrayan numunelerin korozyon öncesi ve sonrası faz yapısı (a: anortit, d: diopsit, q: kuarz, z: zirkon, g: gehlenit)

Yapılan X-ışını analizleri sonucu CMAS cam-seramik sisteminin ana fazlarından olan anortit ve diopsit fazlarında korozyona uğradıktan sonra anortit fazının şiddetinin azaldığı tespit edilmiş olup, bu pik şiddetlerindeki azalmaların sebebi anortit fazının çözünmesidir. Xiao ve arkadaşlarının doğal hammaddeler ve atıklar kullanarak üretimini gerçekleştirdikleri CMAS cam-seramiği çalışmalarında diopsit

fazının artmasıyla birlikte analizi yapılan numunelerin korozyon dirençlerinin arttığını rapor etmişlerdir [101].

### 6.3. CMAS-Ba (BaO Katkılı) Kodlu Cam-Seramikler

CMAS-Ba kodlu cam seramik numunelerinin üretiminde; saf oksitler, doğal ve atık hammaddeler stokiometrik olarak hazırlanan oranlarda hassas terazi yardımıyla tartılmıştır. Tablo 6.21.'de CMAS-Ba kodlu cam seramik üretiminde kullanılan hammaddeler görülmektedir.

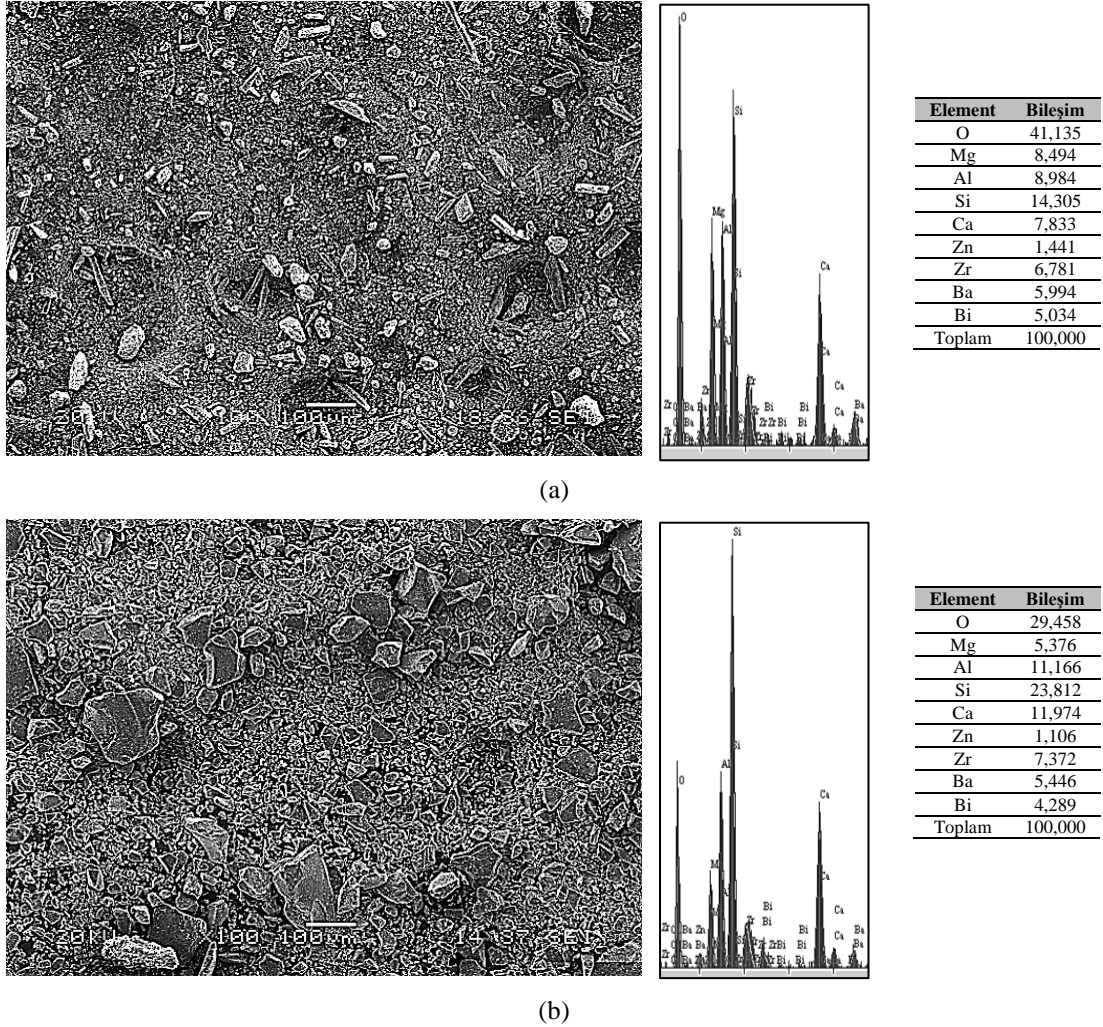
Tablo 6.21. CMAS-Ba kodlu cam üretiminde kullanılan hammaddeler

Hammaddeler	CMAS-Ba (ağ. %)
Zirkonya	4,00
Bizmut oksit	4,00
Kaolen	35,0
Manyezit atığı	20,0
Wollastonit	30,0
Baryum karbonat	6,44
Çinko oksit	2,0

#### 6.3.1. CMAS-Ba kodlu toz karışımının ve camının mikroyapı ve faz analizleri

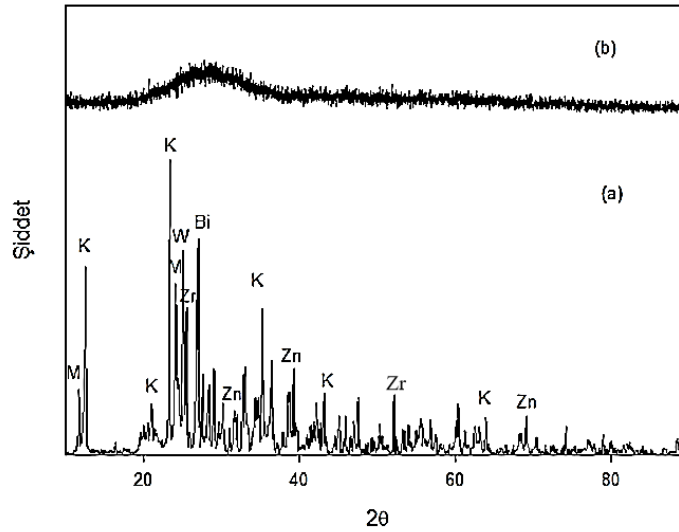
CMAS-Ba kodlu cam seramikleri üretmek için öncelikle belirlenen hammaddeler hazırlanan reçeteler yardımıyla hassas terazi ile tartılmıştır. Tartılan toz karışımları 250 dev/dk hızla 12 saat süreyle yaş ortamda bilyalı değirmen yardımıyla karıştırılarak homojen bir karışımın oluşması sağlanmıştır. Karıştırma sonrası bilyalı değirmenden alınan karışım içindeki mevcut suyun giderilmesi için 24 saat süreyle etüvde kurutularak döküm işlemine hazır hale getirilmiştir. MSE marka asansörlü ısı işlem fırınında 1450°C sıcaklıkta 2 saat süreyle alümina potalar içerisinde ergitilen CMAS kodlu bileşimin grafit kalıba dökülmüştür. Kalsinasyon ve ergitme sıcaklıkları bileşimler içindeki katkılara bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Üretilen camlar Retsch marka RS100 model halkalı değirmen ile <45 µm toz boyutuna indirgenmiştir. Şekil 6.35.'de CMAS-Ba kodlu başlangıç hammaddelerinin homojen karışılması sonucu elde edilen toz karışımının ve döküm sonucu elde edilen

cam yapının öğütülme ve eleme işlemlerinden sonraki mikroyapı ve genel elementel analizi görülmektedir. Şekil 6.36.'de başlangıç CMAS-Ba karışımının ve ergitme-döküm sonucu üretilen CMAS-Ba camının faz analizi görülmektedir.



Şekil 6.35.a. CMAS-Ba kodlu karışım tozlarının ve b. Cam tozlarının SEM görüntüleri ve genel EDS analizleri

CMAS-Ba kodlu başlangıç tozlarının SEM analizleri incelendiğinde hammaddelerin boyut dağılımında farklılıklar görülmektedir. Bu boyutsal dağılımın farklı olmasının sebebi ise homojen karıştırma işlemi sırasında numunelere fiziksel olarak kuvvet uygulanmamasından dolayı toz tanelerinin ufalmamasıdır. EDS analizi incelendiğinde başlangıç reçetesinde mevcut olan Ca-Mg-Al ve Si oranlarına yakın değerler olduğu tespit edilmektedir. Başlangıç karışım tozlarının XRD analizlerinde ise yapıdaki hammaddelere ait fazlarının varlığı görülmektedir.



Şekil 6.36.a. CMAS-Ba kodlu karışım tozunun XRD analizi (M: Manyezit, K: Kaolen, W: Wollastonit, Zn: Çinko, Zr: Zirkonya, Bi: Bizmut) b. CMAS-Ba camının XRD analizi

Ergitme işleminden sonra öğütme ve eleme işleminin ardından elde edilen cam tozların SEM görüntüleri incelendiğinde tozların keskin köşeli irili ufaklı yapıya sahip tipik cam tozu olduğu görülmekte ve cam tozuna yapılan EDS analizinin de ise bileşimde bulunan Ca-Mg-Al-Si ve O elementlerinin baskın olduğu görülmüştür. Diğer çekirdekleştirici katkıları ve Baryum oksitinin tespiti gerçekleştirilmiştir. Cam tozlarına yapılan X-ışınları analizi neticesinde tozların beklendiği gibi amorf yapıda olduğu tespit edilmiştir.

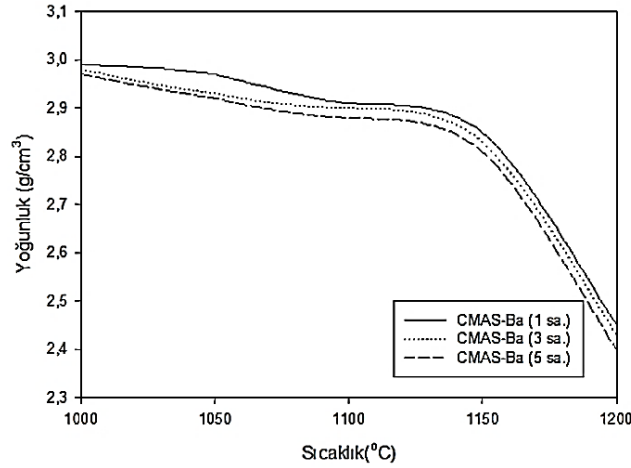
### 6.3.2. CMAS-Ba kodlu cam-seramiklerin yoğunluk testi

CMAS-Ba kodlu cam seramik numuneler 1000, 1050, 1100, 1150 ve 1200°C sıcaklıklarda 1, 3 ve 5 saat süreyle sinterlenen cam-seramik numunelerin Arşimet prensibi yöntemiyle deneysel yoğunlukları ölçülmüş olup, üretilen numunelerin yoğunlukları Şekil 6.37.'de görülmektedir. Arşimet yöntemiyle ölçümü yapılan deneysel yoğunluklara ek olarak malzemelerin teorik yoğunluğu ve döküm işleminden sonra üretilen cam yapının deneysel yoğunlukları da hesaplanmıştır. Tablo 6.22.'de deneysel yoğunluklar görülmektedir.



Tablo 6.22. CMAS-Ba kodlu cam-seramiklerin deneysel yoğunlukları (g/cm<sup>3</sup>)

CMAS-Ba	1000°C	1050°C	1100°C	1150°C	1200°C
1sa.	2,99	2,97	2,91	2,85	2,45
3sa.	2,98	2,93	2,90	2,83	2,43
5sa.	2,97	2,92	2,88	2,81	2,40



Şekil 6.37. CMAS-Ba kodlu cam seramik numunelere ait yoğunluklar

CMAS-Ba kodlu bileşimin teorik yoğunluğu hesaplandığında  $3,45 \text{ g/cm}^3$ , döküm ve tavlama işlemi yapıldıktan sonra ise camın yoğunluğunun  $3,05 \text{ g/cm}^3$  olduğu tespit edilmiştir. Günümüzde ticari olarak kullanılan CMAS camlarının yoğunluk değerleri  $2,69 \text{ g/cm}^3$  olup, yapılan çalışmada cam yoğunluğunun yüksek çıkmasının nedeni başlangıçta yapıya çekirdekleştirici vb. görevlerde kullanılan oksitlerin yoğunluklarının fazla olmasıdır [62]. CMAS-Ba kodlu cam-seramiklerin hesaplanan deneysel yoğunluk değerleri içinde en yüksek yoğunluk değeri  $2,99 \text{ g/cm}^3$ ,  $1000^\circ\text{C}$ 'de 1 saat süreyle sinterleme işlemi görmüş olan numunelerde ulaşılmıştır. Bu bulunan deneysel ve teorik yoğunluk değerlerinde fark oluşmasının sebepleri ise çok çeşitli olabilmektedir. Bu farklılığın başlıca nedenlerinden biri deneysel yoğunluk ölçümü yapmak için hazırlanan numunelerin hatasız olarak üretilmemesi cam ile kıyaslandığında ise yoğunluğun düşük çıkmasının sebebi ısı işleminden sonra kristalin fazların oluşmasıyla beraber yapıda meydana gelen porozitelerdir. Özellikle çalışmada en yüksek sinterleme sıcaklığı olan  $1200^\circ\text{C}$  5 saatlik işlem sonucunda en yüksek yoğunluk değerinin tespit edildiği yoğunlukla arasında büyük farkların olduğu görülmüştür. Yoğunluğun artan sıcaklıkla birlikte düşmesinin sebebinin

porozite miktarının artmasının neden olduğu tespit edilmiştir. Yapıdaki porozite miktarının artması ise hacimce fazla yer kaplayan cam kütlenin, artan sıcaklıkla birlikte faz dönüşümleri esnasında dönüşüme uğrayan fazların hacimce küçülürken oluşan boşlukların bileşim tarafından doldurulamamasıdır.

Bansal ve grubunun CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve SiO<sub>2</sub> (CMAS) ihtiva eden çöl kumu bileşimini 1500°C'de ergitip suya dökerek frit şeklinde ürettikleri CMAS camına yaptıkları yoğunluk testinde cam yapının yoğunluğunu 2,69 g/cm<sup>3</sup> olduğunu bildirmişlerdir [94].

He ve arkadaşlarının Ti içeren yüksek fırın cürufu, doğal hammaddeler ve ağırlıkça %7,69 TiO<sub>2</sub>, %0,96 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve %2,88 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> çekirdekleştiricileri ekleyerek optimum özelliklere sahip numuneler ile yaptıkları çalışmada yoğunluk değerinin 2,77 g/cm<sup>3</sup> olduğunu ve Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ağırlıkça oranının azalmasıyla TiO<sub>2</sub> ağırlıkça oranının artmasıyla elde edilen yapının yoğunluğunun 3,018 g/cm<sup>3</sup> olduğunu bildirmişlerdir [97]. Yapılan literatür araştırmaları sonucunda CMAS cam veya cam-seramiklerine uygulanan ısı işlem sıcaklıkları ile mevcut tez çalışmasında uygulanan sıcaklıklar arasında bariz farklar bulunmakla birlikte çalışmada yoğunluk değerlerinin yüksek çıkmasının sebebi bileşime ilave edilen Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO gibi katkılarıdır.

Erol ve çalışma grubu CMAS kodlu cam-seramikler ile ilgili araştırmalarında, Çayırhan uçucu külüne ağırlıkça %5 oranında kırmızı çamur ilavesi yaparak oluşturdukları kompozisyonu ergitme, döküm ve öğütme işlemlerinden geçirerek üretmişlerdir. Üretilen CMAS esaslı cam tozları tek eksenli presle şekillendirilip 862°C derecede 15, 30 ve 60 dk. sürelerde sinterlendikten sonra yapılan yoğunluk analizi ölçümlerinde yoğunluğun artan sinterleme süresiyle arttığını rapor etmişlerdir. Çalışma sonunda elde edilen yoğunluklar 15 dk. sinterleme sonucunda 2.60 g/cm<sup>3</sup>, 30 dk. sonra 2.70 g/cm<sup>3</sup>, 60 dk. sonunda ise 2.92 g/cm<sup>3</sup> olarak hesaplanmıştır [98].

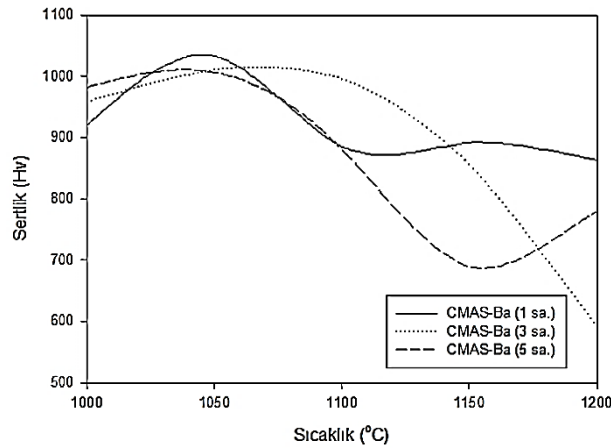
### 6.3.3. CMAS-Ba kodlu cam-seramiklerin sertlik testi

CMAS-Ba kodlu cam-seramik numunelerin sertlik ölçümleri Vickers sertliği ile gerçekleştirilmiştir. Sertlik ölçümü yapılan numuneler 1000, 1050, 1100, 1150 ve 1200°C’de 1, 3 ve 5 saat süreyle sinterlenen cam-seramik tabletlerdir. Sertlik ölçümü yapılırken ki kriter 50 g yük altında 30 saniye yükün numuneye tatbik edilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Sertlik ölçümleri yapılan CMAS-Ba kodlu numunelerin sertlik değerleri Tablo 6.23.’de sıcaklıkla sertlik değişim grafiği ise Şekil 6.38.’de görülmektedir.

CMAS-Ba kodlu cam seramik numunelerin mikrosertlik değerleri incelendiğinde mikrosertliklerin 593 ile 1033 HV<sub>0,05</sub> aralığında değişkenlik gösterdiği tespit edilmiştir. CMAS-Ba kodlu cam-seramiklerin sıcaklık ve sinterleme süreleri ile birlikte sertlik değişimleri incelendiğinde en yüksek sertlik değerine 1050°C 1 saatlik sinterleme sonunda ulaşmıştır. En düşük sertlik değeri ise 1200°C 3 saatlik sinterleme sonucunda elde edilmiştir.

Tablo 6.23. CMAS-Ba kodlu cam seramik numunelerin mikrosertlik değerleri (HV<sub>0,05</sub>)

CMAS-Ba	1000°C	1050°C	1100°C	1150°C	1200°C
1sa.	920	1033	885	892	863
3sa.	959	1011	996	856	593
5sa.	982	1006	881	689	780



Şekil 6.38. CMAS-Ba kodlu cam seramiklerin sıcaklığa bağlı sertlik değişimi grafiği

Guo ve arkadaşları yapmış olduğu çalışmada; doğal hammaddeler ve çekirdekleştirici olarak  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  ve  $\text{P}_2\text{O}_5$  ( $\text{CaF}_2+\text{TiO}_2$  ve  $\text{CaF}_2+\text{P}_2\text{O}_5$ ) katkıları kullanılarak üretilen 2 farklı CMAS camını  $1100^\circ\text{C}$ 'de cam-seramiğe dönüştürmüş ve sertlikleri incelenmiştir. Yapılan araştırmalar sonucunda  $\text{CaF}_2+\text{TiO}_2$  katkılı camın sertlik değeri 740 Hv olarak hesaplanırken,  $\text{CaF}_2+\text{P}_2\text{O}_5$  katkılı camın 720 Hv olarak bulunmuştur [67].

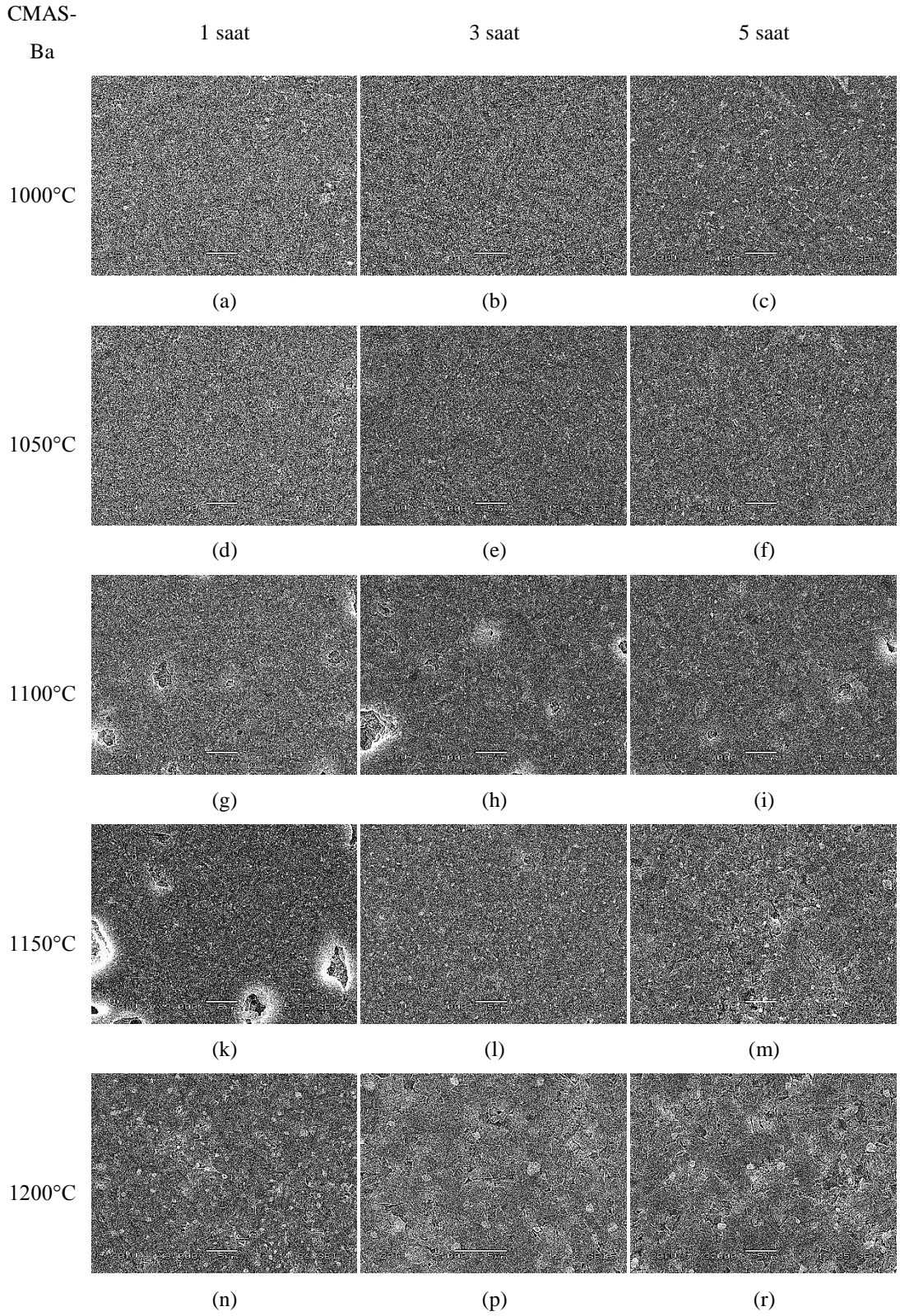
Kang ve arkadaşlarının doğal hammaddeler ve atık hammaddeler kullanarak ürettikleri CMAS cam-seramiklerinde  $\text{SiO}_2/(\text{CaO}+\text{MgO})$  oranının mikrosertliğe etkisini inceledikleri çalışmalarında sertliğin 740 Hv değerinden  $\text{SiO}_2$  oranı arttıkça 670 Hv değerlerine kadar düştüğünü gözlemledikleri çalışmalarında bu durumun sebebinin camsı fazın yapıda artmasından kaynaklandığını belirtmişlerdir [99].

Wiesner ve çalışma grubunun saf hammaddeler kullanarak ürettikleri CMAS camını öğüttükten sonra yüksek yoğunluk elde etmek için HIP yöntemini kullanarak ürettikleri camları 1,96 N, 2,94 N, 4,9 N ve 9,8 N yükler altındaki mikrosertlik değerleri sırasıyla 612, 628, 604 ve 612 Hv olarak belirlenmiştir [96].

Xiao ve arkadaşlarının yüksek fırın cürufu ve doğal hammaddelerin karışımından ürettikleri,  $\text{CaO}/\text{MgO}$  oranı 5, 9.5 ve 13 olan bileşimlere  $760$ ,  $800$  ve  $840^\circ\text{C}$ 'de yapılan ısı işlemler sonucunda yaptıkları sertlik ölçümlerinde  $\text{CaO}/\text{MgO}$  oranlarına bağlı olarak sıcaklık değişimiyle birlikte en yüksek sıcaklıkta üretilen numunelerin sertlik değerlerini sırasıyla 952, 1088 ve 1235 Hv olarak tespit etmişlerdir [50].

#### **6.3.4. CMAS-Ba kodlu cam-seramiklerin mikroyapısı analizi**

CMAS-Ba kodlu cam tozları hidrolik pres yardımıyla şekillendirildikten ( $\sim 138$  MPa) sonra  $1000$ ,  $1050$ ,  $1100$ ,  $1150$  ve  $1200^\circ\text{C}$  sıcaklıklarda 1, 3 ve 5 saat sinterlenmiştir. Üretimi gerçekleştirilen cam seramik malzemeler zımparalama, parlatma ve dağlama işlemleri gerçekleştirildikten sonra Şekil 6.39.'da  $3000\times$  büyütmede elde edilen topografik kontrast SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 6.39. CMAS-Ba kodlu cam seramik numunelerin 1, 3 ve 5 saat sinterlenmesi sonrası mikroyapı analizi

Görüntüler incelendiğinde artan sıcaklık ve süreyle numunelerde porozitelerin artışı bariz olarak görülmekte olup, bu durum Bölüm 6.3.2’de verilen Arşimet yoğunluk testinin sonuçları ile de örtüşmektedir. Bu porozite artışının sebebinin anortit ve diopsit faz dönüşümü esnasında kristalin fazların hacimce amorf yapıya göre daha az hacim kaplamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Görüntülerde yapıda herhangi bir çatlak oluşumu görülmemekte olup; artan sıcaklık ve süreyle tane boyutunun arttığı görülmektedir. SEM görüntülerinde artan sıcaklıkla birlikte iki farklı faz yapısının oluşumu daha baskın olarak görülmekte olup; yuvarlak ve çubuksu formdaki tanelerin diopsit ve bu tanelerin çevresini bir harç gibi saran dağınık şekilli yapının ise anortit fazı olduğu söylenebilir. Bölüm 6.3.5’te verilen X-ışını analizleri sonucunda yapıda mevcut olan faz yapılarının anortit ve diopsit olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca Bölüm 6.3.9 başlığı altında anlatılan kısımda, verilen korozyon sonrası X-ışını analizleri sonucunda anortit fazının korozyon sonucu çözüldüğü tespit edilmiş olup; bundan dolayı da XRD analizlerinde pik şiddetlerinde düşüşler olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte Bölüm 6.3.9.1’de verilen mikroyapılar ile bu bölümde verilen mikroyapılar arasındaki fark kıyaslandığında porozitenin arttığı görülmekte olup; bu porozitenin artmasının başlıca sebebin anortit fazının çözünmesi olduğu düşünülmektedir.

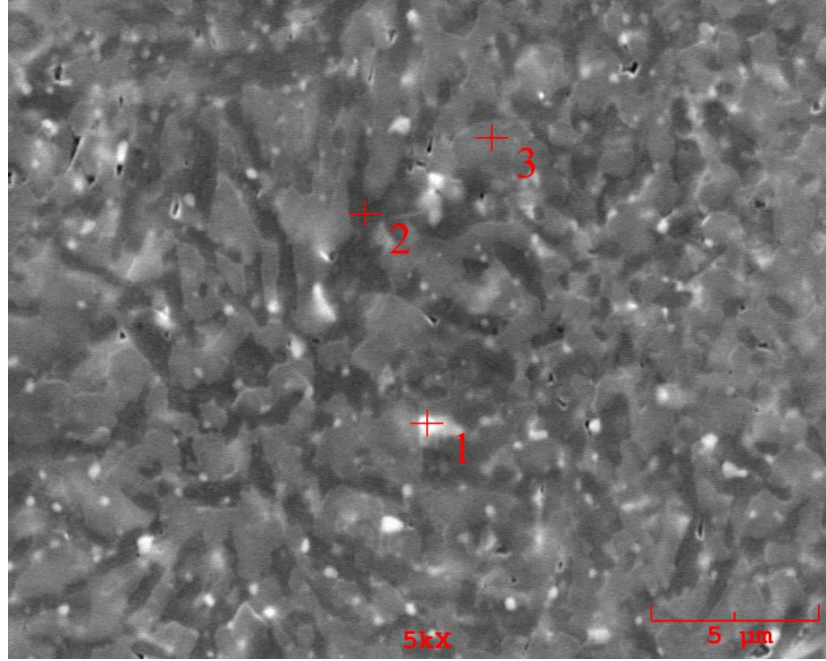
Gajek ve arkadaşlarının porselen sıra  $ZrSiO_4$  katkısının anortit fazına etkisini inceledikleri çalışmalarında doğal hammaddeler kullanarak üretmiş oldukları sırları püskürtme yöntemiyle altlıklar üzerine kaplayıp  $1230^{\circ}C$ ’de  $3^{\circ}C/dk$  ısıtma hızında 45 dk boyunca pişirmişlerdir. Elde edilen sırlı yüzeyler parlatıldıktan sonra yapıların mikroyapı analizleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizler sonucunda anortit fazının koyu renkli ve düzensiz şekilli olduğu rapor edilmiştir [100].

Erol ve çalışma arkadaşları CMAS cam-seramikler ile ilgili çalışmalarında, uçucu küle endüstriyel üretim artışı olan ağırlıkça %5 kırmızı çamur ilavesi yaparak kompozisyon oluşturmuşlardır. Ardından ergitme, döküm ve öğütme aşamalarından geçilerek üretimini yapılmıştır. Üretilen CMAS esaslı cam tozları tek eksenli presle şekillendirilip  $862^{\circ}C$ ’de 15, 30 ve 60 dk. sinterlendikten sonra yapılan mikroyapı

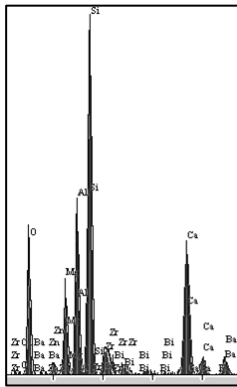
analizleri sonucunda yapının homojen olduğunu artan süre ile birlikte yapıda tane büyümesinin oluştuğunu rapor etmişlerdir [98].

He ve arkadaşlarının Ti içeren yüksek fırın cürufu, doğal hammaddeler ve ağırlıkça %3,95 TiO<sub>2</sub>, %0,57 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve %2,88 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> çekirdekletiricileri ekleyerek optimum özelliklere sahip numuneler ile yaptıkları çalışmalar sonucunda anortit fazının çubuksu yapılar şeklinde büyümekte olduğunu belirlemiş, ayrıca diopsit fazının ise çok küçük tanelerden oluşmasından kaynaklı olarak herhangi bir görünüme sahip olmayıp anortit fazı karşısında bariz bir görünümünün olmadığını gözlemlemişlerdir. Fazların oluşumu için gerekli bileşim oranı ise anortit fazı için Ca/Al 1:2 olup çok düşük miktarda Mg ihtiva edebilirken, diopsit fazı için Si/O oranı 1:2 ile 1:3 aralığında değişiklik gösterirken Ca/Mg oranı ise ~ 1:1 oranında olabileceğini rapor etmişlerdir. Yapılan EDS analizleri sonucunda elde edilen kalsiyum, magnezyum, silisyum ve alüminyum değerleri oranlandığında araştırmacının sonuçlarıyla örtüşmektedir [97].

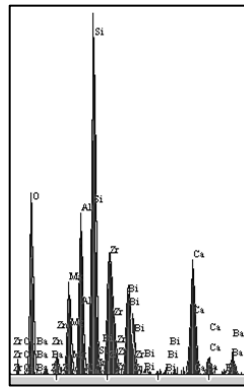
Xiao ve arkadaşlarının doğal hammaddeler ve atıklar kullanılarak üretimini gerçekleştirdikleri CMAS cam-seramiği çalışmalarında diopsit fazının oluşması için CaO/MgO oranı azalırken; kristalizasyon sıcaklığının artması gerektiğini belirtmişlerdir [101]. Yang ve arkadaşlarının bakır cürufu kullanarak hazırladıkları cam-seramik bileşiminde CaO/SiO<sub>2</sub> oranının mikroyapıya olan etkisini incelemişlerdir. Yapılan çalışmalarda CaO/SiO<sub>2</sub> oranının artmasıyla birlikte lamel (katman) şeklinde olan anortit fazlarının büyümesi yavaşlarken, düzensiz şekilli kolonlar şeklinde teşekkül eden diopsit faz tanelerinin büyüme hızlarının arttığını rapor etmişlerdir [102].



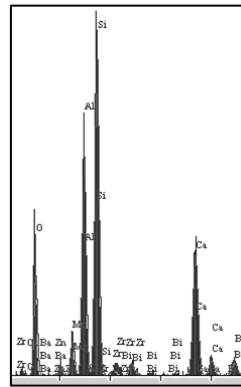
(a)



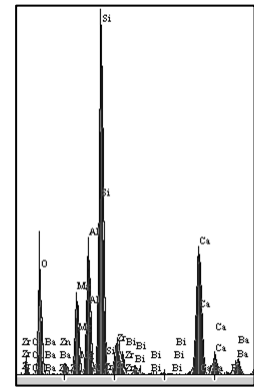
(b)



(c)



(d)



(e)

Element	Bileşim Genel	Bileşim 1 Kodlu	Bileşim 2 Kodlu	Bileşim 3 Kodlu
O	29,642	28,393	30,544	26,688
Mg	5,733	4,692	2,744	6,117
Al	10,926	7,902	15,892	9,329
Si	24,276	17,040	26,534	26,545
Ca	12,039	7,323	12,060	13,331
Zn	1,871	1,891	1,148	0,586
Zr	5,431	15,949	1,166	6,701
Ba	5,692	4,696	5,668	5,903
Bi	4,389	12,114	4,243	4,800
Toplam	100,000	100,000	100,000	100,000

(f)

Şekil 6.40. CMAS-Ba kodlu 1100°C 1 saat sinterlenen numuneye ait a. mikroyapı b. genel EDS analizi c-e. sırasıyla 1-3 kodlu bölgelere ait noktasal EDS analizleri ve f. Elementel analiz tablosu



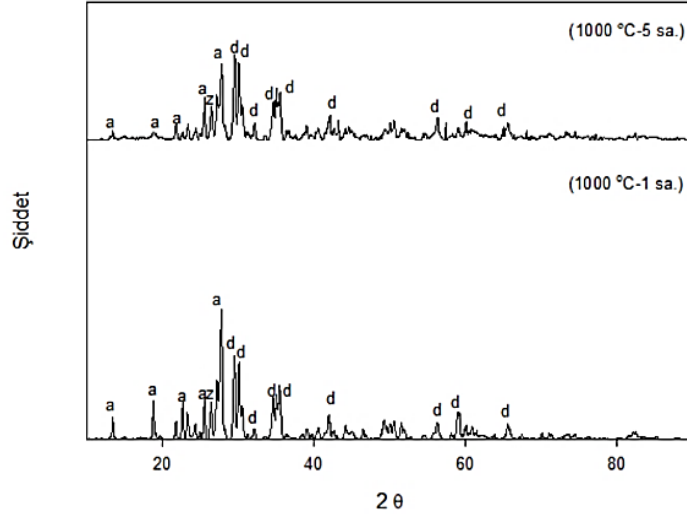
Yapılan SEM analizi ile incelenen mikroyapıda kristallerin bileşiminin belirlenmesi adına 1100 °C’de 1 saat sinterlenmiş numuneye uygulanan genel ve noktasal EDS analizi Şekil 6.40.’da verilmiştir. EDS analizleri incelendiğinde; 1 numaralı beyaz renkli tanenin çekirdekleyi olarak eklenen ZrO<sub>2</sub> olduğu tespit edilirken, 2 nolu siyah görünümlü fazın ise anortit olduğu EDS sonuçları incelendiğinde Mg içeriğinin düşük olmasından kaynaklı olarak tespit edilmiştir. 3 nolu gri renkli bölge ise diopsit fazıdır. Bu yapıların hangi fazlar olduğu başta literatür araştırması yapılarak belirlenmiş olup, ayrıca geri saçılan elektron (BSE) görüntüsü incelenerek oluşan fazlar tespit edilmiştir. Mikroyapıda atom numaraları büyük olan elementler parlak görülürken, atom numarası küçük olan element bölgeleri koyu renkli görülmektedir.

Karasu ve arkadaşlarının doğal hammadde, atık (boraks) ve saf oksitler (ZrO<sub>2</sub>) kullanarak diopsit fazı içeren yer karosu ürettikleri çalışmalarında hazırlanan bileşikler karıştırıldıktan sonra 1450°C’de 1 sa. ergitilmiş suya dökülerek frit yapılmıştır. Üretilen fritler öğütüldükten sonra karolara püskürtme yöntemiyle kaplanmıştır. Kaplanan pişmemiş sırlı karolar 1190°C’de 50 dk. süreyle pişirilerek üretilen numunelere yapılan EDS analizleri sonucunda gri renkli bölgelerin diopsit fazı olduğu beyaz (parlak) bölgelerin ise ZrO<sub>2</sub> olduğunu rapor etmişlerdir [103].

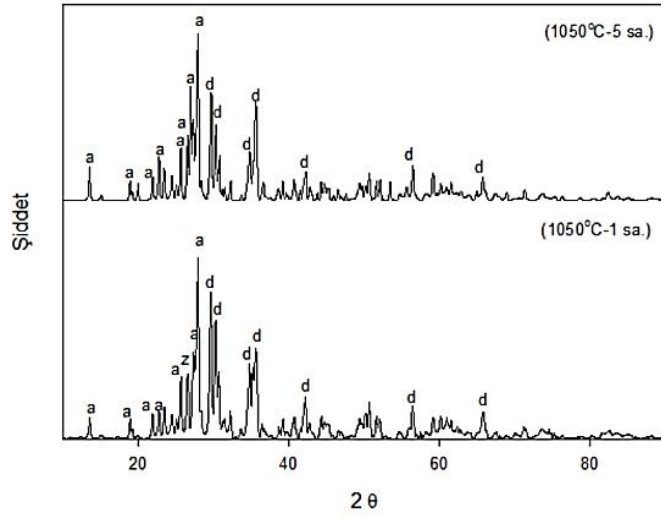
### 6.3.5. CMAS-Ba kodlu cam-seramiklerin faz analizi

CMAS-Ba kodlu cam seramik malzemelere yapılan X ışını analizleri Şekil 6.41.’de görülmekte olup yapıda yapıda anortit ve diopsit fazlarının varlığı tespit edilmiştir. XRD çıktıları incelendiğinden en yüksek şiddetteki anortit pikinin  $2\theta=27^\circ$  açısında; en yüksek diopsit pikinin ise  $2\theta=29^\circ$  açısında olduğu görülmektedir. Farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenen numunelerin hepsinde anortit ve diopsit sıcaklık ve süreye bağlı olarak şiddetleri değişmesine rağmen aynı  $2\theta$  açılarında olduğu görülmüştür. Numunelere uygulanan sinterleme sıcaklığının artışıyla birlikte diopsit fazının arttığı gözlenmiştir. Guo ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada doğal hammaddeler ve %8 CaF<sub>2</sub>, %3 TiO<sub>2</sub>, %3 ZrO<sub>2</sub> ve %3 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> çekirdekleştirici katkıları kullanarak dört farklı CMAS cam bileşimi üretmişlerdir. CaF<sub>2</sub> ve CaF<sub>2</sub>+TiO<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>+ZrO<sub>2</sub> ve CaF<sub>2</sub>+P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> katkılı olarak üretilen CMAS camları 1100°C’de sinterleyerek oluşan

cam-seramik bileşimlerinin faz yapıları incelenmiştir. Yapılan X-ışınları analizi sonucunda çekirdekleyici katkıların yapıda mevcut olan anortit ve diopsit fazını etkilemediği tespit edilmekle birlikte;  $P_2O_5$  katkısının piroksen ve floroapatit taneciklerinin oluşumunu desteklediği rapor edilmiştir [67].

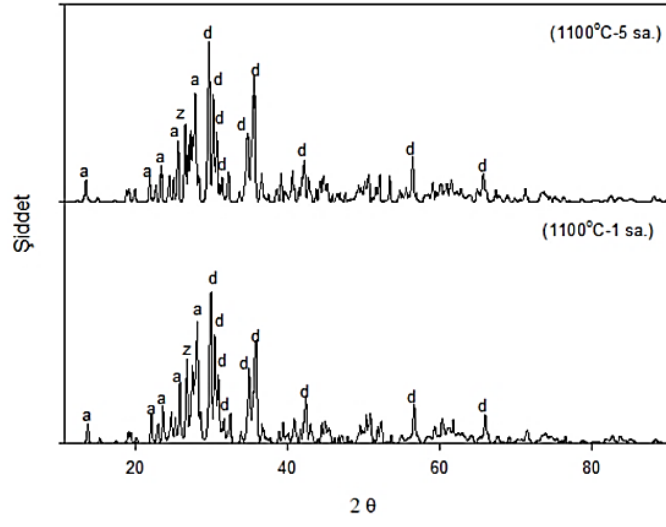


(a)

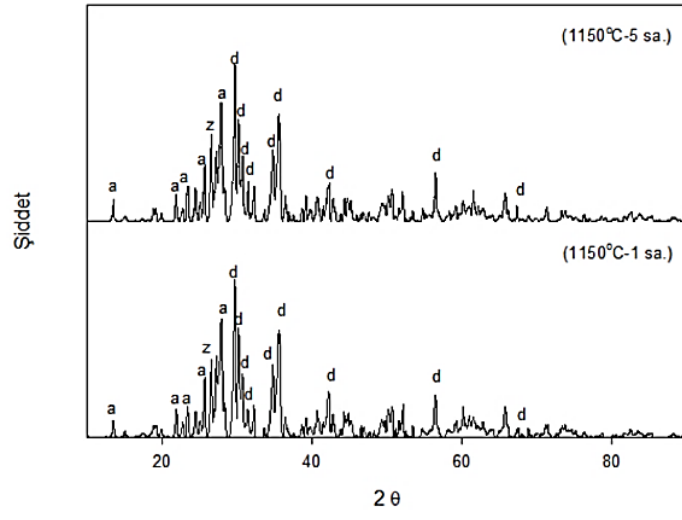


(b)

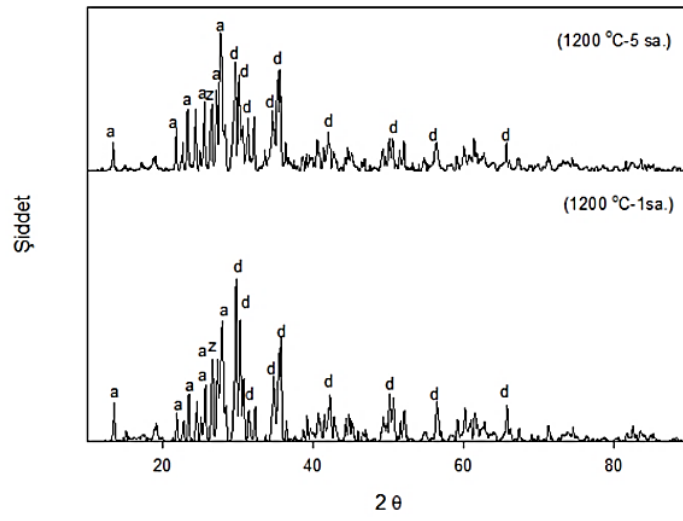
Şekil 6.41. Farklı sıcaklıklarda CMAS-Ba kodlu cam seramiklere ait XRD analizleri (a: anortit, d: diopsit, z: zirkon)



(c)



(d)



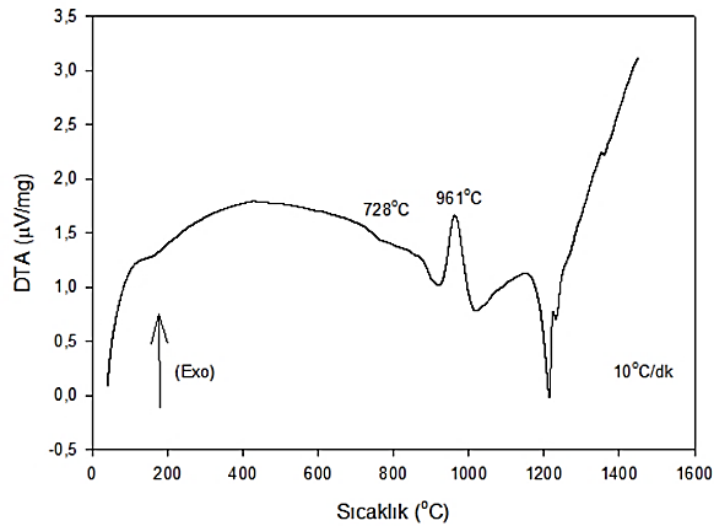
(e)

Şekil 6.41. (Devamı)

Yu ve arkadaşlarının anizotermal CMAS camına çekirdekleştirici olarak kullandıkları  $Fe_2O_3$ 'ün etkisini inceledikleri çalışmalarında  $1050^{\circ}C$ 'de sinterledikleri numunelerde  $Fe_2O_3$  miktarının artmasına (ağırlıkça %0,5-3) bağlı olarak diopsit fazının kristallenme miktarının arttığını rapor etmişlerdir [105]. Rasteiro ve arkadaşları CMAS cam-seramik sırlarla ilgili çalışmalarında; anortit ve diopsit fazlarının başlangıç oluşum sıcaklıklarını anortit fazı için  $800^{\circ}C$ , diopsit fazı için  $1050^{\circ}C$  olarak tespit etmişlerdir. Küçük taneler halinde  $800^{\circ}C$ 'de oluşan anortit fazı  $900^{\circ}C$  civarına kadar varlığını sürdürürken,  $1050^{\circ}C$  civarında diopsit fazına dönüştüğü, yapıdaki  $Al_2O_3$  miktarı ağırlıkça %15'den 21'e çıkarıldığında anortitin  $1100^{\circ}C$ 'de varlığını sürdürdüğü ve bileşime bağlı olarak bu sıcaklığın daha da yükseldiği durumlarda olabileceği rapor edilmiştir [104].

### 6.3.6. CMAS-Ba kodlu cam-seramiklerin termal analizi

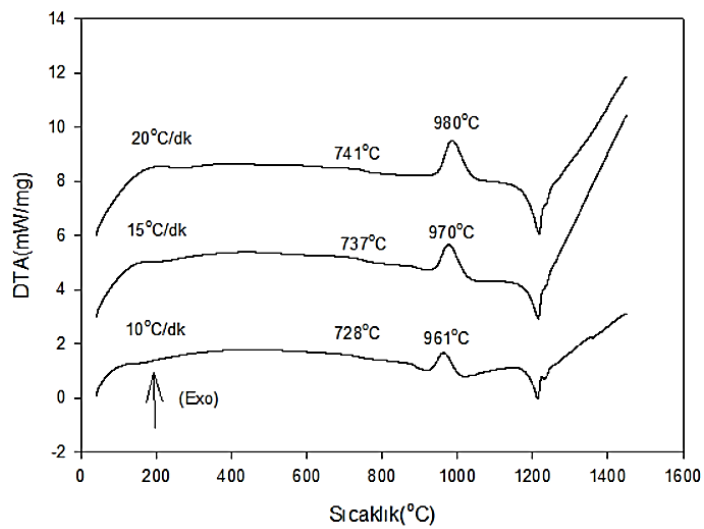
Üretimi gerçekleştirilen CMAS-Ba camının XRD analizleri sonucu amorf yapıda olduğu tespit edilmiş olup; toz boyutu  $<45 \mu m$  altına indirildikten sonra camsı geçiş ( $T_g$ ) ve kristallenme sıcaklıklarının belirlenmesi ( $T_p$ ) için DTA analizine tabi tutulmuştur. Şekil 6.42.'de CMAS-Ba camına ait atmosferin şartlarında  $1450^{\circ}C$ 'ye kadar  $10^{\circ}C/dk.$  ısıtma hızında gerçekleştirilen DTA analizi görülmektedir. CMAS-Ba kodlu cam tozunun camsı geçiş sıcaklığı  $728^{\circ}C$ 'deki endotermik pik, kristallenme sıcaklığı  $961^{\circ}C$ 'deki ekzotermik pik ve cam tozunun ergime sıcaklığı ise  $1218^{\circ}C$ 'deki endotermik pik incelenerek tespit edilmiştir. Tespit edilen sıcaklıklar XRD analizleri ile belirlenen (Bölüm 6.3.5) diopsit ( $Ca_4Mg_6(SiO_2)_5$ ) ve anortit ( $CaAl_2Si_2O_8$ ) fazları oluşması için gerekli olan sıcaklıklardır.



Şekil 6.42. CMAS-Ba kodlu cam tozuna ait DTA analizi

### 6.3.6.1. CMAS-Ba kodlu cam-seramiklerin kristalizasyon kinetiği

Üretilen <45 µm altı CMAS-Ba kodlu cam tozları; farklı sıcaklıklarda (1000-1200°C) sinterlenerek üretilen cam-seramik numunelerde XRD analizleri ile tespit edilen kristalin fazların, aktivasyon ve viskoz akış aktivasyon enerjilerinin tespiti amacıyla DTA analizleri 10, 15 ve 20°C/dk ısıtma hızlarında 1450°C'ye kadar hava atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.43.'de görülen DTA analizleri gerçekleştirilmiştir.



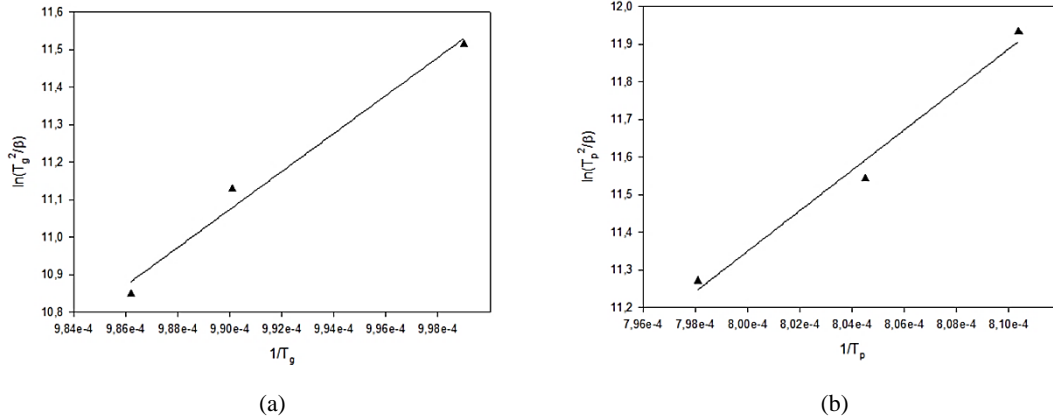
Şekil 6.43. CMAS-Ba kodlu cam tozunun farklı ısıtma hızlarındaki DTA analizleri

CMAS-Ba kodlu cam tozlarının farklı ısıtma hızlarında yapılan DTA analizi sonucunda camsı geçiş ( $T_g$ ), kristal oluşum sıcaklığı ( $T_p$ ) ve kristalleşme türünün tespiti için kristalleşme pikinin yarı yüksekliğinin genişliği ( $\Delta T$ ) eğriler yardımıyla bulunmuş ve sonuçlar Tablo 6.24.'de verilmiştir. DTA analizlerinden elde edilen sonuçlar Bölüm 5.3.15'de verilen eşitlikler (Eşitlik 5.6-5.8) kullanılarak CMAS-Ba kodlu cam tozlarından cam-seramik oluşması için gerekli aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

Tablo 6.24. CMAS-Ba kodlu cam tozlarının DTA analizleri sonucu elde edilen veriler

Bileşim	Isıtma Hızı ( $^{\circ}\text{C}.\text{dk}^{-1}$ )	$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_p$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta T$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
CMAS-Ba	10	728	961	38
	15	737	970	46
	20	741	980	54

CMAS-Ba kodlu bileşimin aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) Şekil 6.44.a'da ve viskoz akış aktivasyon enerjisi ( $E_c$ ) Şekil 6.44.b'de verilen eğriler kullanılarak hesaplanmıştır.



Şekil 6.44. Aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) ve Viskoz akış aktivasyon enerjisi hesabında kullanılan grafikler

CMAS-Ba bileşimine ait kristallenme aktivasyon enerjisi  $E_a = 446,78$  kJ/mol, viskoz akış aktivasyon enerjisi  $E_c = 420,94$  kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Avrami parametrisi ( $n$ ) içinse, Augis ve Bennett tarafından geliştirilen eşitlik yardımıyla aktivasyon enerjisi değerleri kullanılarak kristallenme mekanizmaları tespit edilmiş ve sonuçlar Tablo 6.25.'de verilmiştir.

Tablo 6.25. CMAS-Ba kodlu bileşime ait n değerleri

Isıtma Hızı (°C/dk)	n	Kristallenme Mekanizması	$\Delta T$
10	1,8	Tek Boyutlu Kristalizasyon	38
15	1,5	Tek Boyutlu Kristalizasyon	46
20	1,3	Tek Boyutlu Kristalizasyon	54

Yu ve arkadaşlarının CMAS cam-seramiğine Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katkısının etkisini inceledikleri çalışmalarında; 5 farklı kompozisyonda numuneler hazırlamışlardır. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katkısız ve ağırlıkça %0,5, 1, 2 ve 3 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katkılı olmak üzere hazırladıkları beş bileşimin DTA analizinde ısıtma hızını 10°C/dk olarak belirlemişlerdir. Katkısız bileşimin camsı geçiş sıcaklığı 760°C iken kristallenme sıcaklığı ise 1000°C olduğunu belirlenmiş; yapıya Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katkısının artmasıyla da kristalleşme sıcaklığının düştüğü rapor edilmiştir. Kristallenme sıcaklığının düşmesinin sebebini ise Fe<sup>+2</sup> ve Fe<sup>+3</sup> iyonlarının SiO<sub>4</sub> tetrahedra ağ yapısını yok etmesi olarak belirtmişlerdir. Katkısız haldeki cam-seramik malzemenin aktivasyon enerjisi 416,97 kJ/mol olarak hesaplanırken, Avrami sabiti olan n değeri ise 1,95 tek boyutlu kristalizasyon olarak bulunmuştur. Mevcut tez çalışması ile kıyaslandığında bulunan değerlerin bileşimler farklı olmasına rağmen neredeyse birbiri ile örtüştüğü tespit edilmiştir [105].

Zeng ve arkadaşlarının lityum porselen kil atığına ZnO ve TiO<sub>2</sub> katkılarının oranlarını değiştirerek yaptıkları kristalizasyon kinetiği çalışmalarında ZnO miktarı ağırlıkça %1, 2 ve 2.5 artarken TiO<sub>2</sub> miktarını ise ağırlıkça %2, 1 ve 0,5'e düşürdüklerinde çinko oksit içeriği arttıkça 10°C/dk ısıtma hızındaki kristalleşme sıcaklığının 864°C'den 901°C'ye çıktığını rapor etmişlerdir. Kristalizasyon sıcaklığının artmasının nedeni cam şebekesi içinde oksijen köprülerinin oluşumunun engellemesidir. Aktivasyon enerjisi ise 386,61 kJ/mol'den 255,75 kJ/mol'e düşmüş Avrami değeri olan n ise üç boyutlu kristalizasyonu gösteren 3,86-3,57 aralığında tespit edilmiştir [48].

Yang ve çalışma grubu cam-seramik bileşimindeki CaO/SiO<sub>2</sub> oranının değişimini inceledikleri çalışmalarında; CaO/SiO<sub>2</sub> oranının artmasıyla birlikte kristalizasyon aktivasyon enerjisinin düştüğünü belirlemişlerdir. Bunun sebebini ise köprü yapamayan oksijenlerin artması ile şebekenin daha kolay parçalanmasından

kaynaklandığını rapor etmişlerdir. Bununla birlikte yapıda SiO<sub>2</sub> varlığının artması kristalizasyon enerjisini artırıcı etki yaparken, çekirdekleştirici katkılar ise kristalizasyon enerjisini düşürücü görev yapmaktadır [102].

Xiao ve arkadaşlarının doğal hammaddeler ve atıklar kullanılarak üretimini gerçekleştirdikleri CMAS cam-seramiği çalışmalarında diopsit fazının artmasıyla birlikte analizi yapılan numunelerin kristalizasyon sıcaklıklarının arttığını rapor etmişlerdir [101].

Erol ve çalışma grubu CMAS cam-seramikler ile ilgili araştırmalarında, uçucu küle ağırlıkça %5 oranında kırmızı çamur ilavesi yaparak kompozisyon oluşturulmuş ardından ergitme, döküm ve öğütme aşamalarından geçilerek cam tozunun üretimini sağlamışlardır. Üretilen CMAS esaslı cam tozları farklı ısıtma hızlarında DTA analizine tabi tutulmuştur. Analizleri 5°C/dk, 10°C/dk, 15°C/dk ve 20°C/dk ısıtma hızlarında gerçekleştirilmiş olup; camsı geçiş sıcaklıkları ısıtma hızlarına göre sırasıyla 670°C, 685°C, 690°C ve 695°C olarak tespit edilmişken, kristalleşme sıcaklıkları sırasıyla 856°C, 876°C, 887°C ve 895°C olduğunu rapor etmişlerdir [98].

### **6.3.7. CMAS-Ba kodlu cam-seramiklerin radyasyon kalkanlama testi**

Radyasyon kalkanlama özelliğinin ölçümü için numuneler, öğütülen CMAS camlarının 2,5x2,5 cm çelik kalıplarda pres yardımıyla ~138 N/mm<sup>2</sup> (8,8 ton) basınç altında şekillendirildikten sonra kontrollü olarak 1000°C'de 1 saat sinterlenmesiyle üretilmiştir. Arşimet yoğunluk ölçümleri sonucunda en yüksek yoğunluğun elde edildiği numunelerin üretim şartları baz alınarak radyasyon kalkanlama numuneleri üretilmiştir. Yapılan çalışmayla CMAS cam-seramiklerinin gama ışınları karşısındaki sönümleme kabiliyeti araştırılmış, radyasyon kaynağı olarak gama radyasyonunu üretmek adına Cs-137 izotop radyasyon kaynağı kullanılmıştır. Numunelerin 3600 sn boyunca radyasyon altında farklı mesafelerdeki geçirim sayımları hesaplanmış ve kaynak ile dedektör arasında hiçbir numune yokken hesaplanan (I<sub>0</sub>) değeri ile kıyaslanarak bağıl sayımlar hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 6.26.'da verilmiştir. Lineer zayıflama katsayılarının hesaplanması ise deneyler

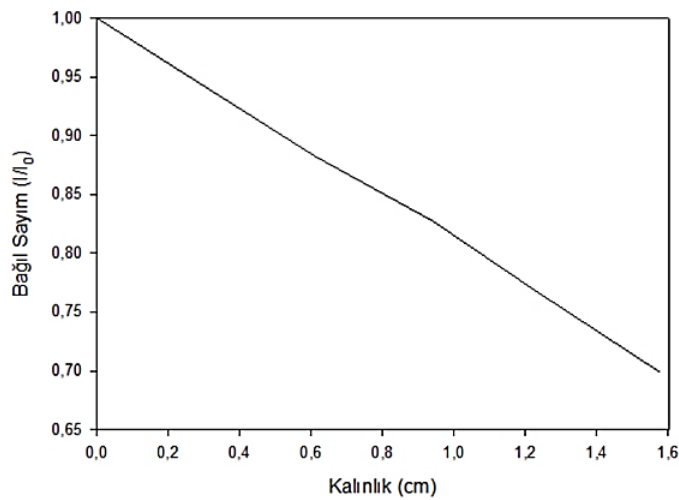


sırasında elde edilen  $I_0$  ve  $I$  sayımları kullanılarak Eşitlik 5.9'da belirtilmiş formül yardımıyla hesaplanmıştır. Tablo 6.26.'dan hareketle gama Cs-137 radyasyonu ile ilgili bağıl sayım-kalınlık grafiği Şekil 6.45.'de verilmiştir.

Tablo 6.26. Gama radyasyonu için kalınlık-bağıl sayım değerleri ve lineer zayıflama katsayıları

	Mesafe (cm)	Bağıl Sayım ( $I/I_0$ )	Lineer Zayıflama Katsayısı ( $\text{cm}^{-1}$ )
	0	1,000	
	0,314	0,939	
	0,610	0,883	
CMAS-Ba	0,940	0,827	0,217
	1,236	0,767	
	1,579	0,699	

Yapılan çalışmalara ek olarak deneysel ve teorik kütle zayıflama katsayıları hesaplanmıştır. Deneysel kütle zayıflama katsayıları yukarıda verilen sonuçlar kullanılarak belirlenmiş, bu hesaplama yapılırken zayıflama eğrileri kullanılarak lineer zayıflama katsayıları elde edilmiş, buradan da ölçülen yoğunluk değerleri kullanılarak Eşitlik 5.10 yardımıyla deneysel kütle zayıflama katsayıları hesaplanmıştır. Teorik kütle zayıflama katsayıları ise XCOM isimli bilgisayar yazılımı kullanılarak hesaplanmıştır. Deneysel ve teorik kütle zayıflama katsayıları Tablo 6.27.'de verilmiştir.



Şekil 6.45. CMAS-Ba kodlu numuneye yapılan Gama Cs-137 radyasyonu zayıflama eğrisi

Tablo 6.27. Kütle zayıflama katsayıları

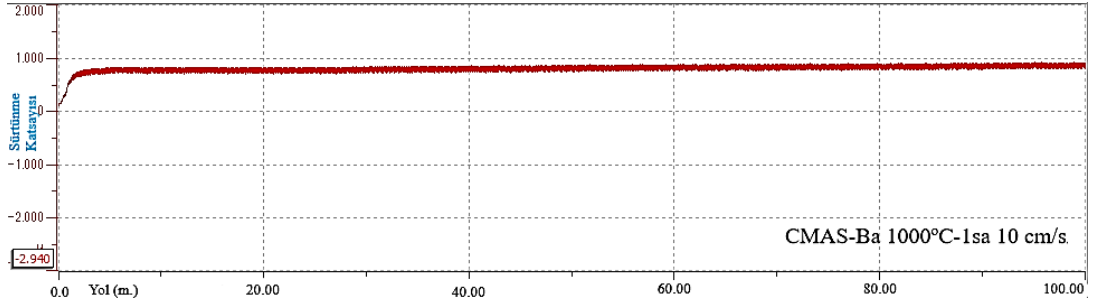
	Deneysel K. Z. K. (cm <sup>2</sup> /g)	XCOM Teorik K. Z. K. (cm <sup>2</sup> /g.)	Fark
CMAS-Ba	0,0726	0,0776	6,44

Yapılan analizler sonucunda deneysel ve teorik katsayılar arasındaki fark çok az çıkmış ve elde edilen sonuçların doğruluğu ispatlanmıştır.

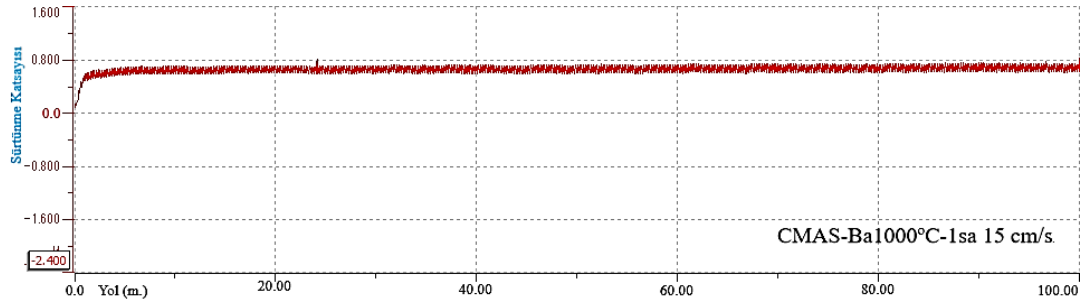
Aydın ve arkadaşları farklı seramik esaslı hammaddeler kullanılarak ürettikleri CAS cam tozlarını termal sprey yöntemi ile çelik altlıklar üzerine kaplamışlar ve sonrasında Cs-137 radyoizotop kaynağı kullanarak radyasyon sönümlenme testlerini gerçekleştirmişlerdir. Yapılan ölçümlere göre yumurta kabuğu katkılı CAS esaslı kaplamalarda 1,3547 cm kalınlıkta bağıl sayım ( $I/I_0$ ) değeri 0,491 elde edilmişken; mermer tozu katkısı olan CAS cam tozu bileşimi ile yapılan kaplamada 1,4148 cm kalınlıkta bağıl sayım ( $I/I_0$ ) 0,482 olarak tespit edilmiştir. Yapılan çalışma da altlık olarak kullanılan paslanmaz çelik plakanın 1,1848 cm kalınlıktaki bağıl sayım ( $I/I_0$ ) değeri ise 0,499 olarak hesaplanmıştır [106].

### 6.3.8. CMAS-Ba kodlu cam-seramiklerin aşınma analiz testi

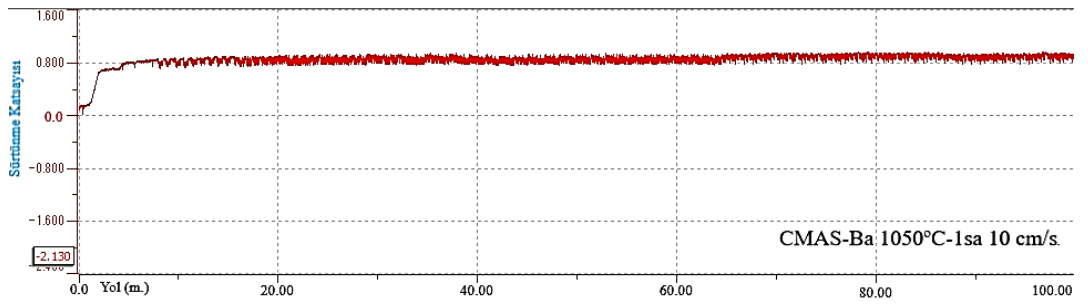
Aşınma testleri için numune seçiminde tüm bileşimlerde en yüksek yoğunluk ve sertlik değerinin elde edildiği üretim şartları dikkate alınmıştır. CMAS-Ba kodlu cam-seramik numuneler zımparalanıp, parlatıldıktan sonra yapılan yoğunluk ve sertlik testlerine tabi tutulmuş, en yüksek yoğunluk (1000°C-1 sa.) ve en yüksek sertlik (1050°C-1 sa.) değerlerinin elde edildiği CMAS-Ba kodlu iki numuneye aşınma davranışının belirlenmesi adına aşınma testi uygulanmıştır. Aşınma analizleri 1N yük altında, 12 mm genlikte, 100 m mesafede sabit olacak şekilde hızları 10 ve 15 cm/s kayma hızları değiştirilerek gerçekleştirilmiştir. Deneyde kullanılan aşındırıcı bilye alümina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) esaslı olup, analiz ortamı oda sıcaklığıdır. Şekil 6.46.'da a ve b'de yoğunluğu en yüksek olan 1000°C-1sa. üretilen numunenin Şekil 6.46.'da c ve d'de sertlik değeri en yüksek çıkan 1050°C-1 sa. üretilen numunelerin 10 ve 15 cm/s kayma hızlarındaki sürtünme katsayılarının kayma mesafelerine bağlı olarak değişimler Tablo 6.28.'de görülmektedir.



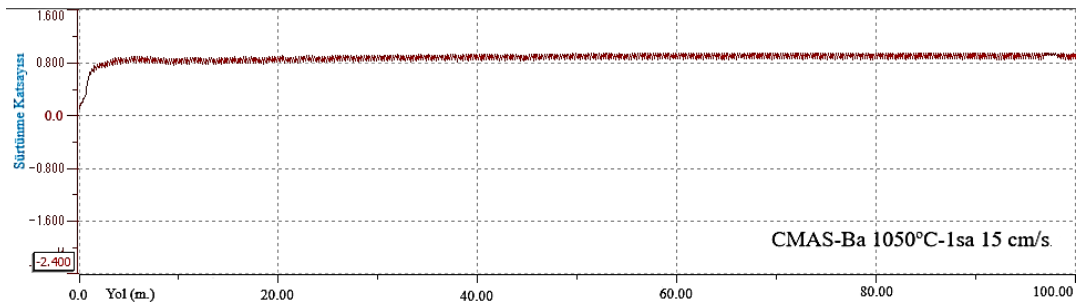
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 6.46. CMAS-Ba kodlu cam-seramiklerin 1 N sabit yük, 10 ve 15 cm/s hızlardaki sürtünme katsayısı kayma mesafesi grafikleri

Tablo 6.28. CMAS-Ba kodlu cam-seramik numunelerin ortalama sürtünme katsayısı değerleri

CMAS-Ba	1000°C 1saat	1050°C 1 saat
10 cm/s	0,794	0,836
15 cm/s	0,649	0,867

Yapılan aşınma analizleri sonucunda grafikler incelendiğinde elde edilen veriler iki aşamada değerlendirilebilir. İlk aşama, aşınma testinin başlarında kısa bir süre sürtünme katsayısının arttığı gözlemlendiği evre olup; ikinci aşama ise aşınma yapılan numuneye belli mesafelerden sonra malzemenin sürtünme katsayısının belirli bir aralıkta kaldığı dönemdir. Bu durumların nedeni ise ilk aşamada bilye malzeme etkileşiminin tam olmamasından kaynaklanmaktadır. Bu süreçte bilye yapıdaki pürüzler ile etkileşmekte süreç esnasında pürüzler ile plastik deformasyon oluşmakta ve istenilen asıl plastik deformasyon gerçekleşmemektedir. İkinci aşamada ise bilye ve cam seramik yüzeyler tam olarak birbiriyle etkileşim halindedir. Bu durumda çatlamalara, kopmalara ve delaminasyonların oluşmasına neden olmaktadır [22]. Aşınma testi grafiklerinin değerlendirilmesinde ikinci aşamadaki aşınma değerleri baz alınması gerekirken; test cihazından tespit edilen sürtünme katsayısı değerleri her iki aşamayı da kapsamaktadır. Değerlerin beklenilenden yüksek çıkmasının asıl sebebi bu gerekçeden kaynaklanabilir.

Tablo 6.28.'de CMAS-Ba kodlu cam-seramik numuneye uygulanan aşınma deneyi sonucunda elde edilen ortalama sürtünme katsayıları görülmektedir. Sürtünme katsayıları incelendiğinde hızın artmasıyla paralel olarak düşme beklenirken 1050°C 1 sa sinterleme sonucunda üretilen cam-seramik numunede hızın artışıyla birlikte artmakta olduğu görülmektedir. Analizler sonucunda tespit edilen artışın nedeni olarak aşınma esnasında meydana gelen mikron boyutundaki tanelerin kopması olduğu düşünülmektedir. Elde edilen sürtünme katsayısı değerleri günümüzde farklı amaçlar için kullanılan ticari cam-seramiklerle kıyaslandığında, daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durumun sebebi ise üretim esnasında hatasız numune üretilmemesi, pişme esnasında porozite oluşumunun önlenememesi gibi nedenlerdir. Bundan dolayı ticari cam-seramiklere kıyasla daha yüksek sürtünme katsayısı değerleri elde edilmiştir. Genel olarak ticari cam-seramiklerde istenilen sürtünme katsayısı değer aralığı 0,49 ile 0,7  $\mu$  olarak belirtilmektedir.

Park ve çalışma grubunun CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> ve P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> katkılı sisteme alümina katkısı yaparak apatit-wollastonit cam seramik üretimi yaptıkları numunelerine 0,025 m/s hızda, 50 m yolda 10 N yük altında yaptıkları çalışmalarında ortalama sürtünme

katsayısını 0,72-0,93 değer aralığında tespit etmişlerdir [109]. Bucher ve arkadaşları soda kireç camından ürettikleri cam-seramik numuneleri granit ve sırlanmış seramik ile kıyasladıkları çalışmalarında numuneler tungsten karbür bilye kullanılarak, 5 N yük altında 2 cm/s hızda, 10 m yolda gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı 0,54 olarak saptanmıştır [108].

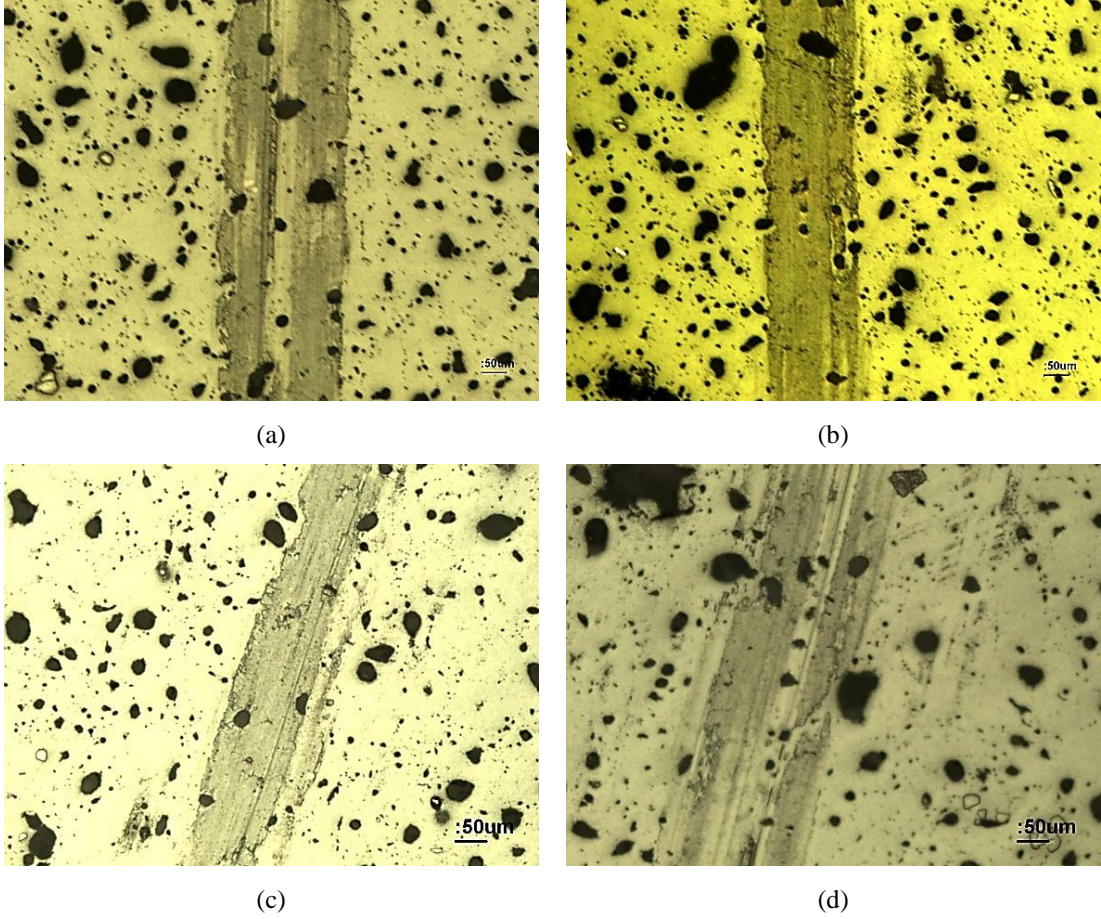
Ercenk ve ekibinin bazalt esaslı cam ve cam seramik kaplamalar ile ilgili yaptıkları aşınma analizlerinde 5 N, 7,5 N ve 10 N yükler altında 0,1-0,15-0,2 m/s aşınma hızında alümina bilyeye 100 m yol yaptırılmıştır. Bazalt kayaçlarından üretilen tozların çelik altlık üzerine kaplaması yapılan cam-seramiklerin sürtünme katsayıları 0,05-0,79  $\mu$  aralığında olduğunu rapor etmişlerdir. Spesifik aşınma hızının değişen bilye hızı ile nasıl değiştiğini incelediklerinde ise artan bilye hızı ile birlikte spesifik aşınmanın da arttığını rapor etmişlerdir [110]. Yapılan aşınma testleri sonucunda CMAS-Ba kodlu cam-seramik malzemelerin spesifik aşınma hızı değerleri ( $\text{mm}^3/\text{Nm}$ ) Tablo 6.29.'da görülmektedir.

Tablo 6.29. CMAS-Ba kodlu cam seramiklerin spesifik aşınma hızı

CMAS-Ba	1000°C 1saat	1050°C 1 saat
10 cm/s	$2,995 \times 10^{-7}$	$1,100 \times 10^{-7}$
15 cm/s	$1,571 \times 10^{-7}$	$4,745 \times 10^{-7}$

CMAS-Ba kodlu numunenin değişen aşınma hızıyla meydana gelen spesifik aşınma hızları  $1,100 \times 10^{-7}$  ile  $4,745 \times 10^{-7}$   $\text{mm}^3/\text{Nm}$  aralığında olup; genel olarak bilye hızının artmasıyla spesifik aşınma hızı artmaktadır. Aşınma analizi esnasında uygulanan yük, hız gibi etkenlerden etkilenmekte ve gerilim yığılmaları oluşmaktadır. Gerilimin arttığı yüzeylerden parçalar kopmakta bu durumda malzemede aşınma hızı beklenenden daha hızlı gerçekleştirmektedir. Aşınma testine tabi tutulan numunelere aşınma mekanizmaları, aşınma izleri, çatlakların vb. durumların tespit edilmesi için optik mikroskop incelemeleri aydınlık alanda gerçekleştirilmiştir. Mikroyapı incelemeleri 5X büyütmede yapılmış olup; Şekil 6.47.'de görülmektedir. Şekil 6.47. a'da yoğunluğu en yüksek (1000°C-1 sa.) olan malzemenin 10 cm/s hızla yapılan görüntüsü verilmişken; Şekil 6.47.b'de 15 cm/s hızla yapılan analizin görüntüsü

verilmiştir. Şekil 6.47.'de c ve d ise en yüksek sertliğe (1050°C-1 sa.) sahip numunelerin sırasıyla 10 ve 15 cm/s sonunda elde edilen aşınma izleri görülmektedir.



Şekil 6.47. a.b.c.d. CMAS-Ba kodlu cam-seramiklerin optik mikroskopta elde edilen aşınma izleri

Optik mikroskop görüntüleri incelendiğinde aşınma izi genişlikleri yoğunluğu en yüksek olan malzemelerde 10cm/s hız ile yapılan analiz sonucunda 235µm, 15cm/s bilya hızıyla gerçekleştirilen analizde 200µm, sertlik açısından en yüksek olanlarda ise hıza göre 10cm/s'de yapılan analizde 161 µmlik iz genişliği elde edilirken 15cm/s'lik analiz sonucunda 231 µm iz genişliği oluşmuştur.

Park ve çalışma grubunun CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> ve P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> katkılı sisteme alümina katkısı yaparak apatit-wollastonit cam seramik üretimi yaptıkları numunelerine 0,025 m/s hızda, 50 m yolda 10 N yük altında yaptıkları çalışmalarında, spesifik aşınma hızlarını belirlemek için yapılan yüzey analizleri 0, 0,1 mm, 0,3 mm ve 0.5 mm derinliklerde gerçekleştirilmiş olup, bu analizler sonucunda yüzeyde yapılan

analizler de  $0,7 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  spesifik aşınma hızından başlayıp  $2,9 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  değerlerine ulaşılmış, derinlik artışına bağlı olarak spesifik aşınma hızının artması malzemenin iç kısımlara girildikçe sertliğinin de düşüşüne uğradığını göstermiştir. Ayrıca yaptıkları çalışmalarında aşınma mekanizmasının tespiti adına yüzeyler incelendiğinde kazınma şeklinde olmasından dolayı aşınma mekanizmasının abrasif aşınma olduğunu rapor etmişlerdir. Ayrıca cam seramikler gevrek malzemeler olmasından kaynaklı olarak yüzey aşınması kırılma nedeniyle olduğu için aşınma pisti etrafında birçok mikroçatlak meydana gelmekte bu çatlaklarda abrasif aşınmanın daha da artmasına neden olmaktadır [109].

Herman ve arkadaşların CMAS cam seramiklerine farklı ısıl işlem sıcaklıklarında  $880^\circ\text{C}$ ,  $920^\circ\text{C}$  ve  $1100^\circ\text{C}$ 'de üretilen numuneler çelik bilya kullanılarak 10 N yük altında 0,3 m/s hızda 1000 m yol ve 7 mm genlikte yaptıkları aşınma analizinde sıcaklık yükseldikçe sürtünme katsayısının düştüğünü tespit etmişlerdir. Yaptıkları çalışmalar sonucunda yükselen sıcaklığa paralel olarak sürtünme katsayıları sırasıyla  $1,43 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ ,  $0,67 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  ve  $0,21 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  değerlerine ulaşmışlardır [111].

Bucher ve arkadaşları soda kireç camından ürettikleri cam-seramik numuneleri granit ve sırlanmış seramik ile kıyasladıkları çalışmalarında numuneler tungsten karbür bilya kullanılarak, 5 N yük altında 2 cm/s hızda, 10 m yolda gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen spesifik aşınma hızları cam-seramik için  $0,21 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  olarak hesaplanırken ıslak yüzeyle gerçekleştirilen aşınma hızı  $5,6 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  olarak saptanmıştır [108].

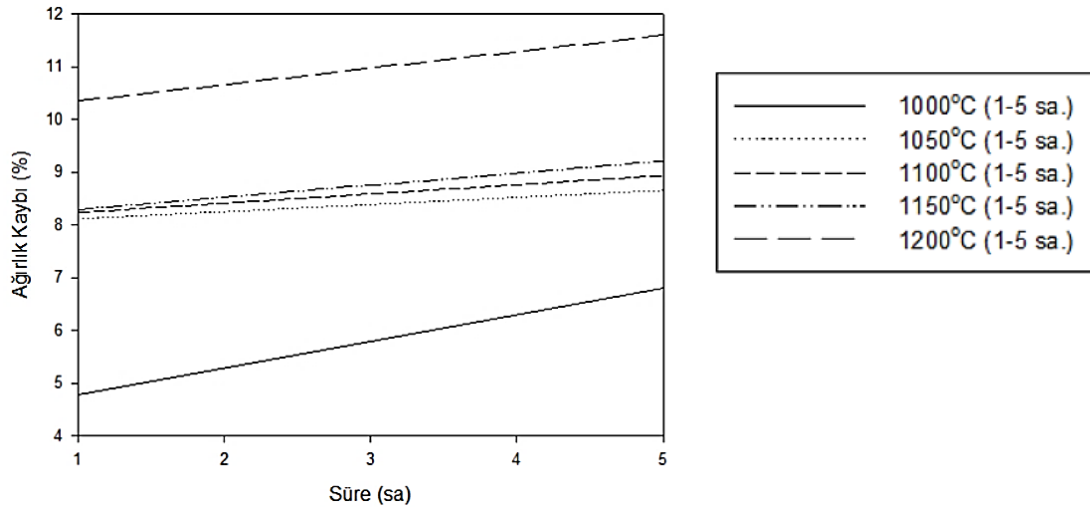
### **6.3.9. CMAS-Ba kodlu cam-seramiklerin asit korozyonu testi**

Camlar atomik özellikleri nedeniyle kimyasal olarak farklı aşındırıcı ortamlara karşı dirençli malzemelerdir. Bu ortamlar içinde kararlı olmalarının sebebi camların yapısal karakterlerinden kaynaklı olarak herhangi bir tane içermemesidir. Kristal yapıdaki malzemelerde ise tane sınırları olmasından dolayı korozyon tahribatı kimyasal kararlılığı daha düşük olan tane sınırlarından başlamakta ve yapıyı daha

hızlı tahribata uğratmaktadır [113]. Mevcut tez çalışmasında CMAS-Ba kodlu camlar şekillendirilip, 1000-1200°C’de 1 ve 5 saat sinterlenmesi sonucu elde edilen cam seramik tabletler hacimce %10 HNO<sub>3</sub> çözeltisi içinde ~100°C’de 2 saat süreyle korozyon testine tabi tutulmuştur. Korozyon öncesi ağırlık ile asit korozyonu sonrasındaki ağırlıklar ölçülerek (%) ağırlık kayıpları hesaplanmıştır. Tablo 6.30.’da 1000-1200°C’lerde 1 ve 5 sa. süreyle sinterlenen numunelerdeki ağırlık kaybı değerleri ise Şekil 6.48.’de ise ağırlık kaybı sinterlenme süresi eğrisi görülmektedir.

Tablo 6.30. CMAS-Ba kodlu cam seramik numunelerin korozyon testi sonuçları

%10HNO <sub>3</sub>	1000°C		1050°C		1100°C		1150°C		1200°C	
	1sa.	5sa.	1sa.	5sa.	1sa.	5sa.	1sa.	5sa.	1sa.	5sa.
Korozyon Öncesi										
Ağırlık (g)	2,0413	2,4150	2,0454	2,0059	1,9638	1,9515	1,9198	1,9605	1,9661	1,9797
Korozyon Sonrası										
Ağırlık (g)	1,9434	2,2502	1,8793	1,8322	1,8019	1,8001	1,7604	1,7800	1,7625	1,7496
Ağırlık Kaybı (g.)	0,0979	0,1648	0,1661	0,1737	0,1619	0,1609	0,1594	0,1805	0,2036	0,2301
Ağırlık Kaybı (%)	4,79	6,8	8,12	8,66	8,24	8,94	8,3	9,21	10,35	11,6



Şekil 6.48. CMAS-Ba kodlu cam-seramiklerin korozyon sonrası ağırlık kaybı-süre eğrisi

Korozyon testi sonuçları incelendiğinde en fazla tahribatın (%11,6 ağırlık kaybı) 1200°C’de 5 saat süreyle sinterlenen numunede olduğu görülmektedir. En az tahribat (%4,79) ise 1050°C 1 saat süreyle sinterlenen numunede meydana gelmektedir. Sıcaklık ve sürenin artmasıyla birlikte ağırlık kaybı değerleri %4,79’lardan %11,6’lara artmıştır. Üretilen CMAS-Ba kodlu numunelerde ağırlık kaybının



artmasının başlıca sebebi olarak sinterleme sıcaklık ve süre artışıyla yapıda porozitelerin artması, malzemelerin yüzey alanını artırmış, dolayısıyla da asit ile reaksiyona girecek daha fazla yüzey oluşmuş bu durum korozyon hasarının artmasıyla sonuçlanmıştır.

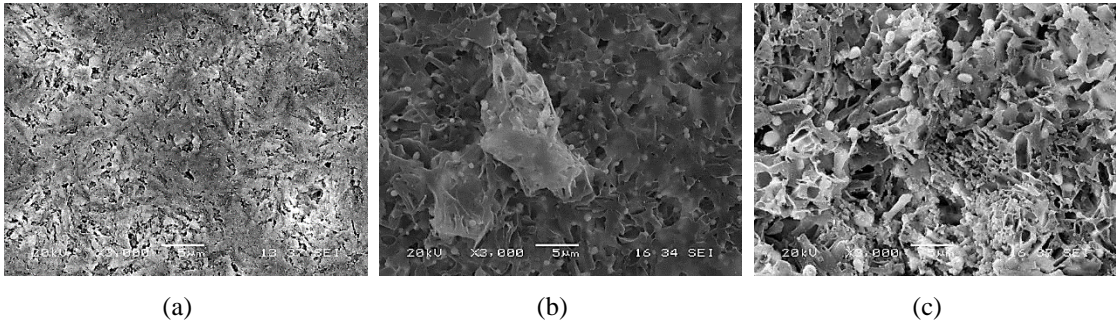
Erol ve çalışma grubu, uçucu kül ve ağırlıkça %5 oranında kırmızı çamur ilavesi yapılarak CMAS kompozisyonunu oluşturmuş ardından ergitme, döküm ve öğütme aşamalarından geçilerek üretim gerçekleştirilmiştir. Üretilen cam tozlarını tek eksenli presle şekillendirilip 862°C derecede 15, 30 ve 60 dk. sinterlendikten sonra numunelere hacimce %10'luk HNO<sub>3</sub> çözeltisi içinde 100°C'de 2 sa. süreyle korozyona tabi tutulmuşlardır. Yapılan korozyon testi sonucunda numunelerde meydana gelen ağırlık kaybının sinterlenme süresi arttıkça düşmekte olduğu tespit edilmiştir. Analizler sonucunda elde edilen ağırlık kayıpları artan sinterleme süresine göre sırasıyla %18, %11 ve %13 olarak rapor edilmiştir [98].

Jiang ve araştırmacı arkadaşlarının CMAS cam-seramikleri ile baryum stronsiyum alümina silikat malzemesine stronsiyum oranında oynamalar yaparak bileşimler oluşturulmuş oluşturulan bileşimler tek eksenli presler yardımıyla şekillendirilmiştir. CMAS cam-seramikleri hava atmosferinde 1200°C'de 2 saat, baryum stronsiyum alüminasilikat bileşimi ise 1600°C'de 3 saat süreyle sinterledikleri disklerine korozyon analizlerini gerçekleştirmişlerdir. Korozyon analizi ağırlıkça %40'lık nitrik asit ortamında gerçekleştirilmekte olup; artan sinterleme sıcaklığı ve süresiyle birlikte korozyon tahribatının arttığını rapor etmişlerdir [114].

Kang ve arkadaşlarının doğal hammaddeler ve atık hammaddeler kullanarak ürettikleri CMAS cam-seramiklerine kaynakayan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi (ağırlıkça %20) içinde 1 saat süreyle yaptıkları korozyon analizi sonucunda korozyon reaksiyonları sonucu numunelerde ağırlık kaybı ağırlıkça %8 ile 22 arasında gerçekleştiğini tespit etmişlerdir. Aynı zamanda SiO<sub>2</sub>/(CaO+MgO) oranının artmasıyla birlikte asit korozyonuna karşı direncin arttığı alkalilere karşı ise direncin azaltığı görülmüştür. Yapıda SiO<sub>2</sub> miktarının artmasıyla beraber asit korozyonuna karşı direncin artmasının sebebi silisyum oksitinin asidik karakterli olmasından dolayıdır [99]. He ve

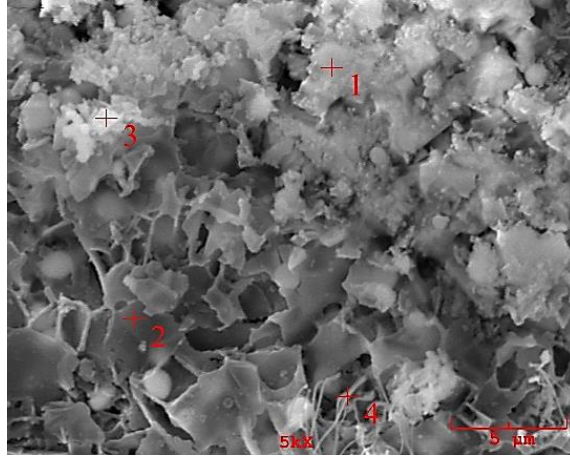
arkadaşları yüksek fırın cürufu, doğal hammaddeler ve  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$  ve  $Cr_2O_3$  çekirdekleştiricileri ekleyerek optimum özelliklere sahip numuneler ile yaptıkları korozyon analizlerinde %5 HCl çözeltisinde 1 saat beklettikleri cam-seramik numunelerinde ağırlık değişimini %0,085 olarak tespit etmişlerdir [97].

### 6.3.9.1. Korozyon testi sonrası mikroyapı analizi

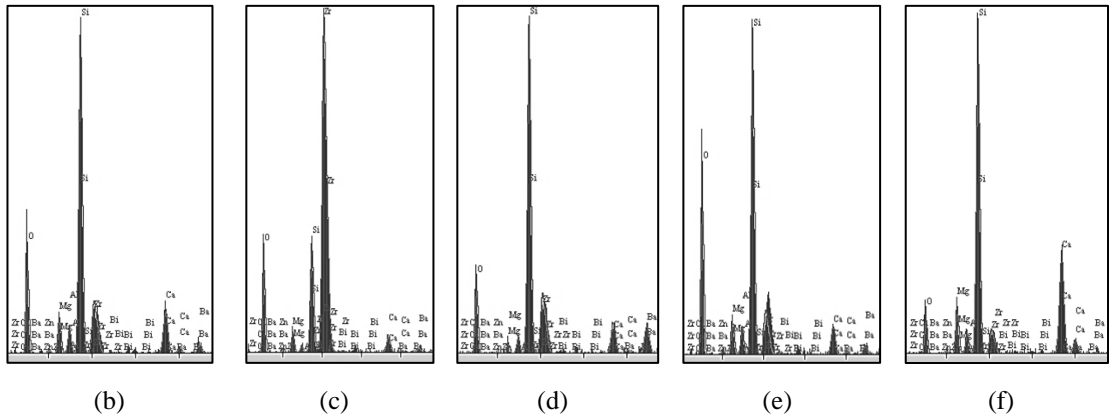


Şekil 6.49. CMAS-Ba kodlu a. 1000°C 1saat, b. 1200°C 1saat ve c. 1200°C 5saat sinterlenen cam-seramik numunelere ait korozyon testi sonrası oluşan üst yüzey SEM görüntüleri

CMAS-Ba kodlu cam seramiklere 100°C'de 2 saat süreyle asidik %10'luk ( $HNO_3$ ) ortamında gerçekleştirilen korozyon testi sonucunda mikroyapıdaki tahribatın artması ya da azalması bileşim içinde mevcut olan asidik, bazik ve amfoterik karakterli oksitlerin miktarına bağlı olup; öncelikle  $SiO_2$  miktarının artmasıyla birlikte malzemelerin asit korozyonuna karşı olan direnci artmaktadır. Şekil 6.49.'da 1000°C 1saat, 1200°C 1saat ve 1200°C 5 saatlik sinterlenerek üretilen numunelerin asit korozyonu sonrasındaki SEM görüntüleri verilmiştir. Ayrıca en fazla korozyon hasarı olan CMAS-Ba cam-seramik numunenin 1200°C 5 saat sürede üretilen numunenin korozyon sonrası genel ve noktasal EDS analizleri Şekil 6.50.'de verilmiştir. Korozyon sonrası yapının görüntüsü incelendiğinde yüzeylerde çatlakların oluştuğu, porozitenin arttığı ve mekanik özelliklerde düşüşler (Korozyon sonrası yapılan mikrosertlik testlerinde uygulanan 50 kgf yük altında numune yüzeyinde çökmeler oluşmuş ve sertlik ölçümü yapılamamıştır) gözlenmiştir.



(a)



Element	Bileşim Genel	Bileşim 1 kodlu	Bileşim 2 Kodlu	Bileşim 3 Kodlu	Bileşim 4 Kodlu
O	33,490	31,663	24,230	43,911	22,901
Mg	3,429	1,659	1,015	3,257	5,257
Al	2,285	0,486	1,502	2,325	2,428
Si	29,295	6,795	30,415	25,532	35,092
Ca	5,845	1,786	4,405	3,599	17,455
Zn	1,577	0,341	1,230	0,667	2,075
Zr	13,890	52,637	16,200	10,447	8,164
Ba	4,492	2,133	15,439	4,230	1,043
Bi	5,698	2,500	5,563	6,032	5,585

(g)

Şekil 6.50. CMAS-Ba kodlu 1200°C 5 saat sinterlenen numuneyle ait a. mikroyapı b. genel EDS analizi c-f. sırasıyla 1-4 kodlu bölgelere ait noktasal EDS analizleri ve g. Elementel analiz tablosu

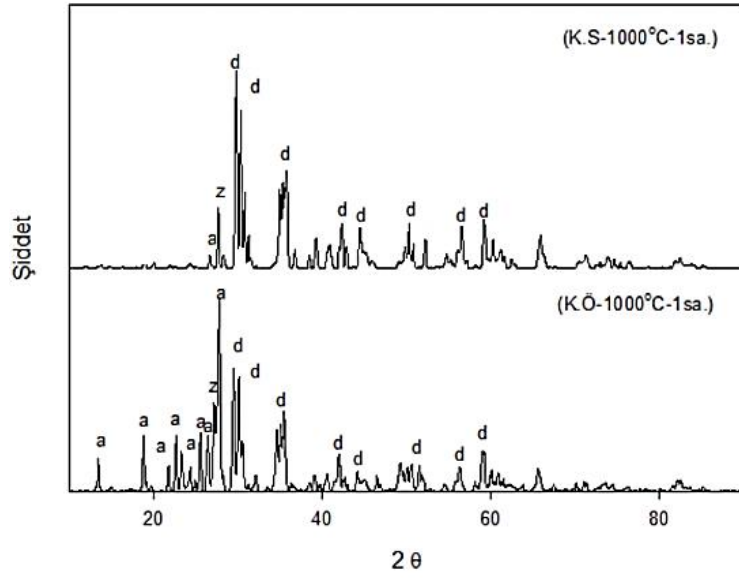
Yapılan EDS analizleri sonucunda yapıda bazik ve amfoterik karakterli olan malzemelerin % olarak miktarlarının azaldığı görülmektedir. Bu malzemeler içinde bazik karakterli olanlar CaO, MgO, ZnO amfoterik karakterliler ise Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'tür. Faz analizlerinde yapıdaki anortit fazının şiddetinde tespit edilen azalmalar mikroyapı incelemeleriyle örtüşmektedir. Yapıda diopsit fazı kararlılığını korurken; anortit faz

bölgelerinde asit tahribatının daha fazla olduğu belirtilebilir. Mikroyapıdaki 1 ve 3 kodlu açık renkli kısımlarda ( $ZrO_2$  asidik karakterli) Zr element yüzdesinin fazla olduğu gözlenmiştir. Çekirdekleştirici olarak kullanılan zirkonyanın yüksek ergime sıcaklığından dolayı erimeden yapıda homojen olarak dağılım gösterdiği belirtilebilir.

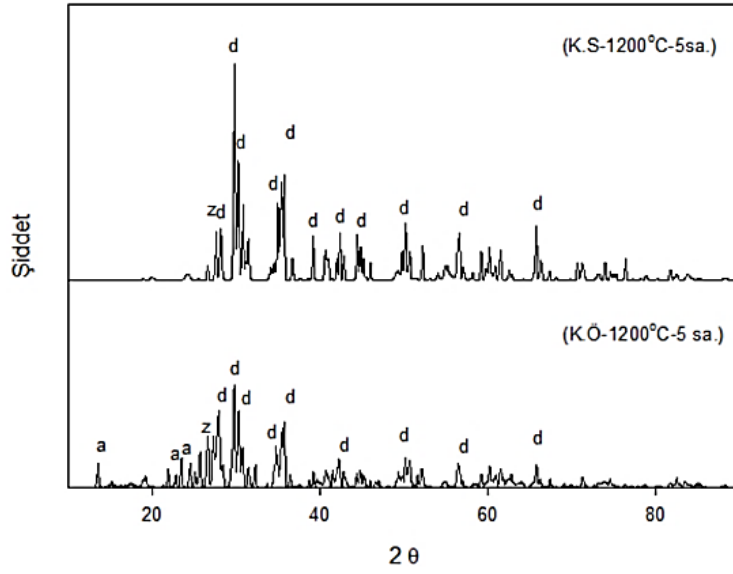
### 6.3.9.2. Korozyon testi sonrası faz analizi

Korozyon analizleri yapılan numunelerden korozyon sonucunda yapıda meydana gelen faz değişimlerini incelemek amacıyla en az ağırlık kaybına uğrayan ve en fazla ağırlık kaybına uğrayan numunelerin korozyon testinden önceki faz yapısı ile korozyon sonrası faz yapısında değişimler Şekil 6.51.a'da  $1000^\circ C$  1 saat ve b'de  $1200^\circ C$  5 saat sinterlenme sonucu üretilen numuneler için faz değişimler görülmektedir.

Yapılan XRD analizleri sonucu numunelerde beklenenin aksine herhangi bir camlaşma olmadığı gözlenmiş olup; numunenin korozyon öncesi ile korozyona uğradıktan sonrası karşılaştırıldığında anortit fazının şiddetinde büyük azalmaların olduğu tespit edilmiştir. Korozyon öncesi faz analizinde mevcut olan anortit ve diopsit fazları asit korozyonundan sonra numunler ağırlıklı olarak diopsit faz yapısını sergilemiştir. Xiao ve arkadaşlarının doğal hammaddeler ve atıklar kullanarak üretimini gerçekleştirdikleri CMAS cam-seramiği çalışmalarında diopsit fazının artmasıyla birlikte analizi yapılan numunelerin korozyon dirençlerinin arttığını rapor etmişlerdir [101].



(a)



(b)

Şekil 6.51. CMAS-Ba kodlu numunelere ait a. en az ve b. en çok ağırlık kaybına uğrayan numunelerin korozyon öncesi ve sonrası faz yapısı (z: zirkonya, a: anortit, d: diopsit)

#### 6.4. CMAS-Pb (PbO Katkılı) Kodlu Cam-Seramikler

Yapılan çalışmada CMAS-Pb kodlu cam seramik numunelerin üretiminde; farklı seramik hammaddeleri (Tablo 6.31.) stokiometrik olarak hazırlanan oranlarda hassas terazi yardımıyla tartımı yapılarak başlanmıştır.

Tablo 6.31. CMAS-Pb kodlu cam üretiminde kullanılan hammaddeler

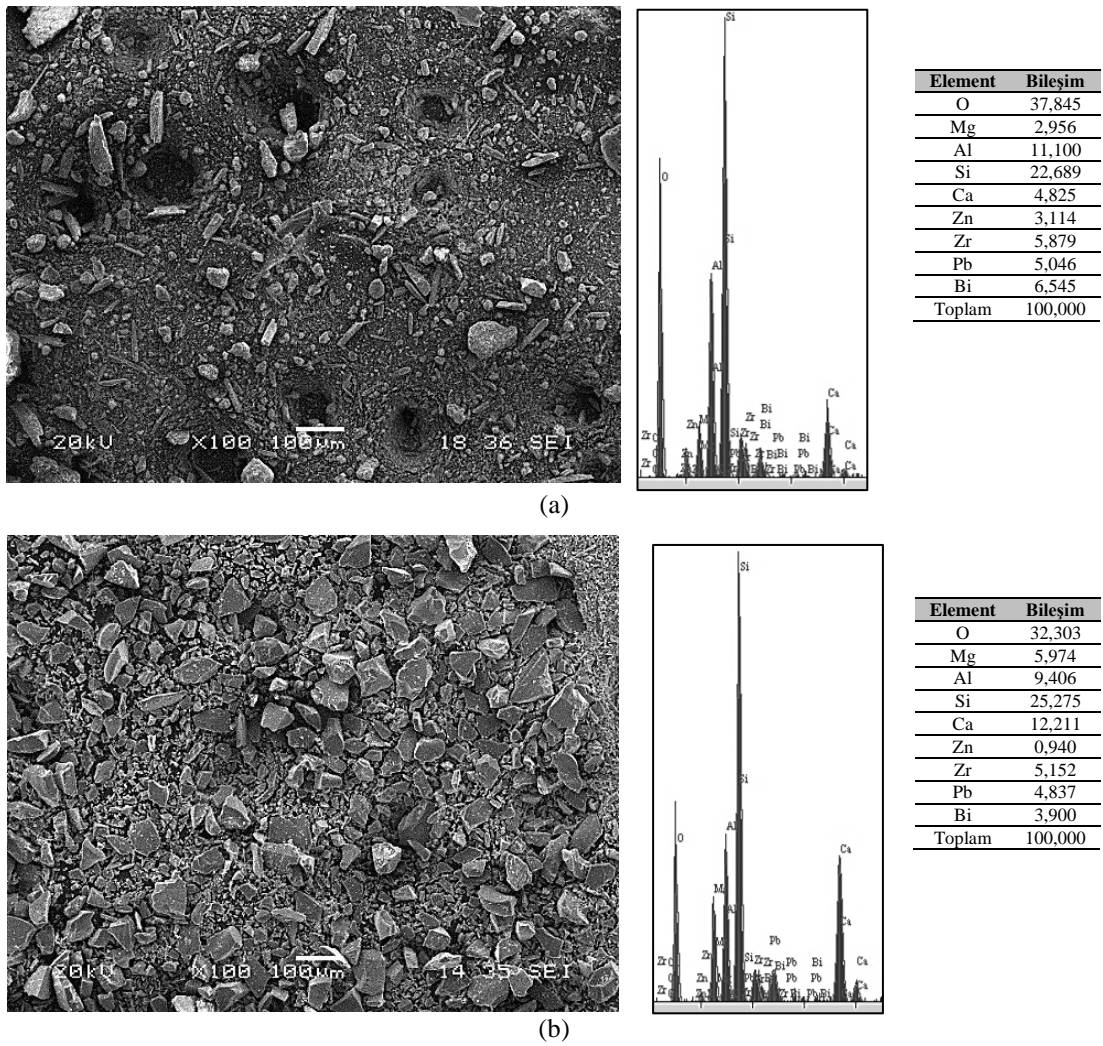
Hammaddeler	CMAS-Pb (ağ. %)
Zirkonya	4,00
Bizmut oksit	4,00
Kaolen	35,0
Manyezit atığı	20,0
Wollastonit	30,0
Kurşun oksit	5,0
Çinko oksit	2,0

#### 6.4.1. CMAS-Pb kodlu toz karışımının ve camının mikroyapı ve faz analizleri

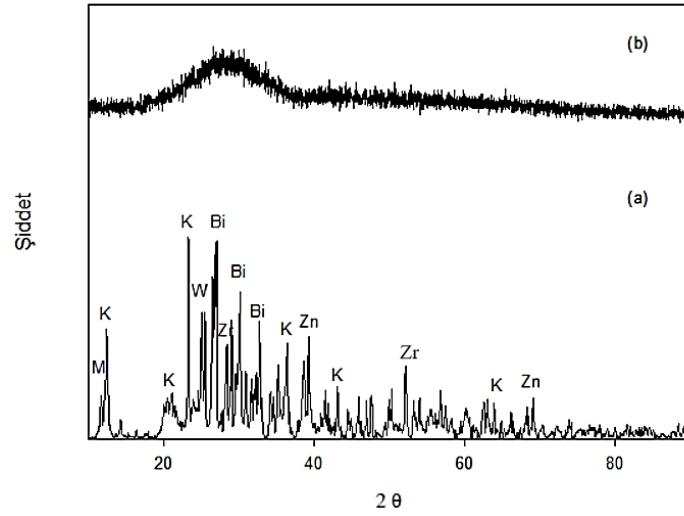
CMAS-Pb kodlu cam seramikleri üretmek için öncelikle belirlenen hammaddeler hazırlanan reçeteler yardımıyla hassas terazi ile tartılmıştır. Tartılan toz karışımları 250 dev/dk hızla 12 saat süreyle yaş ortamda bilyalı değirmen eşliğinde karıştırılarak homojen bir karışımın oluşması sağlanmıştır. Karıştırma sonrası bilyalı değirmenden alınan karışım içindeki mevcut suyun giderilmesi için 24 saat süreyle etüvde kurularak döküm işlemine hazır hale getirilmiştir. MSE marka asansörlü fırında 1400°C sıcaklıkta 2 saat süreyle alümina potalar içerisinde ergitilen CMAS-Pb kodlu bileşim grafit kalıba dökülmüştür. Kalsinasyon ve ergitme sıcaklıkları bileşimler içindeki katkılara bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Üretilen camlar Retsch marka RS100 model halkalı değirmen ile <45 µm toz boyutuna indirgenmiştir. Şekil 6.52.'de CMAS-Pb kodlu başlangıç hammaddelerinin homojen karıştırılması sonucu elde edilen toz karışımlarının ve döküm sonucu elde edilen cam yapının öğütülme işleminden sonraki mikroyapıları ve genel elementel analizi görülmektedir. Şekil 6.53.'de karıştırma sonucu elde edilen hammaddelerin ve döküm sonucu üretilen cam yapının faz analizi görülmektedir.

CMAS-Pb kodlu başlangıç tozlarının SEM analizleri incelendiğinde hammaddelerin boyut dağılımında farklılıklar görülmektedir. Bu boyutsal dağılımın farklı olmasının sebebi ise homojen karıştırma işlemi sırasında numunelere fiziksel olarak kuvvet uygulanmamasından dolayı toz tanelerinin ufalmamasıdır. EDS analizi incelendiğinde başlangıç reçetesinde mevcut olan Ca-Mg-Al ve Si oranlarına yakın değerler olduğu tespit edilmektedir. Başlangıç karışım tozlarının XRD analizlerinde

ise yapıdaki hammaddelere ait fazlarının varlığı görülmektedir. Ergitme işleminden sonra öğütme ve eleme işleminden sonra elde edilen cam tozların SEM görüntüleri incelendiğinde tozların keskin köşeli irili ufaklı yapıya sahip tipik cam tozu olduğu görülmekte ve cam tozuna yapılan EDS analizinin de ise yapıda beklediği üzere Ca-Mg-Al-Si ve O elementlerinin baskın olduğu görülmüştür. Bileşimde bulunan çekirdekleştirici katkılar ve kurşun oksit de analizi yapan cihaz tarafından tespit edilmiştir. Cam tozlarına yapılan X-ışınları analizi neticesinde amorf yapıda olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 6.52.a. CMAS-Pb kodlu karışım tozlarının b. CMAS-Pb cam tozlarının SEM ve genel EDS analizi



Şekil 6.53.a. CMAS-Pb kodlu karışım tozunun XRD analizi (M: Manyezit, K: Kaolen, W: Wollastonit, Zn: Çinko, Zr: Zirkonya, Bi: Bizmut) b. CMAS-Pb kodlu camın XRD analizi

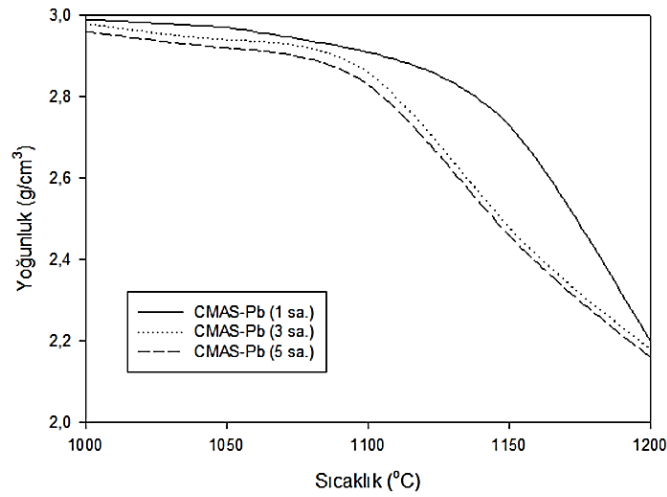
#### 6.4.2. CMAS-Pb kodlu cam-seramiklerin yoğunluk testi

CMAS-Pb kodlu cam seramik numuneler 1000, 1050, 1100, 1150 ve 1200°C sıcaklıklarda 1, 3 ve 5 saat süreyle sinterlenmesi sonucunda mukavemet kazanan cam-seramik numunelerin Arşimet prensibi yöntemiyle deneysel yoğunlukları ölçülmüş ve sonuçlar Şekil 6.54.'de görülmektedir. Arşimet yöntemiyle ölçümü yapılan deneysel yoğunluklara ek olarak malzemelerin teorik yoğunluğu ve döküm işleminden sonra üretilen cam yapının deneysel yoğunlukları da hesaplanmıştır. Tablo 6.32.'de deneysel yoğunluklar görülmektedir.

Tablo 6.32. CMAS-Pb kodlu cam-seramiklerin deneysel yoğunlukları (g/cm<sup>3</sup>)

CMAS-Pb	1000°C	1050°C	1100°C	1150°C	1200°C
1sa.	2,99	2,97	2,91	2,73	2,20
3sa.	2,98	2,94	2,86	2,48	2,18
5sa.	2,96	2,92	2,83	2,46	2,16





Şekil 6.54. CMAS-Pb kodlu cam seramik numunelere ait yoğunluklar

CMAS-Pb kodlu numunelerin teorik yoğunluğu hesaplandığında  $3,91 \text{ g/cm}^3$ , döküm ve tavlama işlemi yapıldıktan sonra ise camın yoğunluğunun  $3,12 \text{ g/cm}^3$  olduğu tespit edilmiştir. Diğer bileşimler ile kıyaslandığında teorik yoğunluğun yüksek çıkmasının nedeni katkı olarak kullanılan kurşun oksitinin özgül ağırlığının yüksek olmasıdır. Günümüzde ticari olarak kullanılan CMAS camlarının yoğunluk değerleri  $2,69 \text{ g/cm}^3$  olup, yapılan çalışmada cam yoğunluğunun yüksek çıkmasının nedeni başlangıçta yapıya çekirdekleştirici vb. görevlerde kullanılan oksitlerin yoğunluklarının fazla olmasıdır [62]. CMAS-Pb kodlu cam-seramiklerin hesaplanan deneysel yoğunluk değerleri içinde en yüksek yoğunluk değeri  $2,99 \text{ g/cm}^3$ ,  $1000^\circ\text{C}$ 'de 1 saat süreyle sinterleme işlemi görmüş olan numunelerde ulaşılmıştır. Bu bulunan deneysel ve teorik yoğunluk değerlerinde fark oluşmasının sebepleri ise çok çeşitli olabilmektedir. Bu farklılığın başlıca nedenlerinden biri deneysel yoğunluk ölçümü yapmak için hazırlanan numunelerin hatasız olarak üretilememesi cam ile kıyaslandığında ise yoğunluğun düşük çıkmasının sebebi ısı işlemden sonra kristalin fazların oluşmasıyla beraber yapıda meydana gelen porozitelerdir. Özellikle çalışmada en yüksek sıcaklık olan  $1200^\circ\text{C}$  5 saatlik ( $2,16 \text{ g/cm}^3$ ) işlem sonucunda en yüksek değer tespit edildiği yoğunlukla arasında büyük farkların oluştuğu görülmüştür. Yoğunluğun artan sıcaklıkla birlikte düşmesinin sebebinin porozite miktarının artmasının neden olduğu tespit edilmiştir. Yapıdaki porozite miktarının artması ise hacimce fazla yer kaplayan cam külenin, artan sıcaklıkla birlikte faz

dönüşümleri esnasında dönüşüme uğrayan fazların hacimce küçülürken oluşan boşlukların bileşim tarafından doldurulamamasıdır.

Bansal ve arkadaşlarının  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$  ve  $\text{SiO}_2$  içeren çöl kumu bileşimini  $1500^\circ\text{C}$ 'de ergitip suya dökerek ürettikleri CMAS camına yaptıkları yoğunluk testinde yapının yoğunluğunu  $2,69 \text{ g/cm}^3$  olarak rapor etmişlerdir [94].

Pan ve arkadaşlarının köpüren kurşun cürufunun cam-seramiklere etkisini inceledikleri çalışmalarında bileşime ağırlıkça %40-70 arasında köpüren kurşun cürufu ekledikleri araştırmalarında katkının miktarının artmasıyla analizi gerçekleştirilen cam-seramik numunelerin yoğunluk değerlerini 2,65, 2,94, 3,06 ve  $3,45 \text{ g/cm}^3$  olarak artmakta olduğunu rapor etmişlerdir. Kurşun miktarının artmasıyla yoğunluğun artmasının sebebinin ise kurşunun özgül kütlesinin ( $\text{Pb}:11,34 \text{ g/cm}^3$ ) olduğu belirtilmiştir [115].

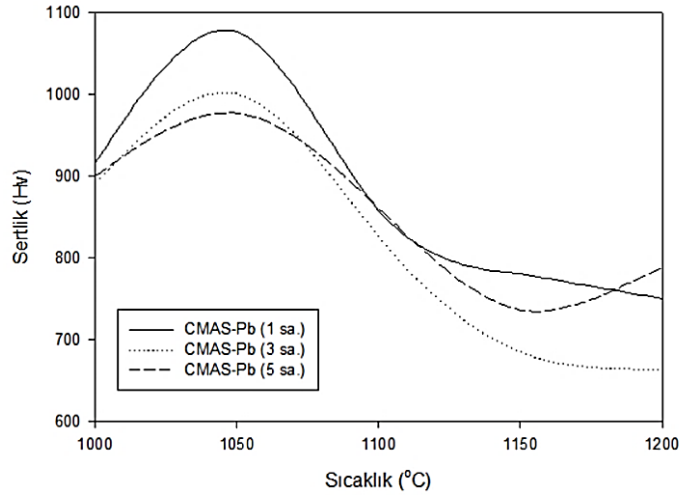
Erol ve çalışma grubu CMAS kodlu cam-seramikler ile ilgili araştırmalarında, Çayırhan uçucu külüne ağırlıkça %5 oranında kırmızı çamur ilavesi yaparak oluşturdukları kompozisyonu ergitme, döküm ve öğütme aşamalarından geçirerek üretmişlerdir. Üretilen CMAS esaslı cam tozları tek eksenli presle şekillendirilip  $862^\circ\text{C}$  derecede 15, 30 ve 60 dk. sürelerde sinterlendikten sonra yapılan yoğunluk analizi ölçümlerinde yoğunluğun artan sinterleme süresiyle arttığını rapor etmişlerdir. Elde edilen yoğunluklar 15 dk. sinterleme sonucunda  $2,60 \text{ g/cm}^3$ , 30 dk. sonra  $2,70 \text{ g/cm}^3$ , 60 dk. sonunda ise  $2,92 \text{ g/cm}^3$  olarak hesaplanmıştır [98].

#### **6.4.3. CMAS-Pb kodlu cam-seramiklerin sertlik testi**

CMAS-Pb kodlu cam seramik numunelerin sertlik ölçümleri Vickers sertliği ile gerçekleştirilmiştir. Sertlik ölçümü yapılan numuneler 1000, 1050, 1100, 1150 ve  $1200^\circ\text{C}$ 'de 1, 3 ve 5 saat süreyle sinterlenen cam seramik tabletlerdir. Sertlik ölçümü 50 g yük altında 30 saniye bekleme süresinde gerçekleştirilmiştir. Sertlik ölçümleri yapılan CMAS-Pb kodlu numunelerin sertlik değerleri Tablo 6.33.'de sinterlenme sıcaklığına bağlı sertlik değişim grafiği ise Şekil 6.55.'de görülmektedir.

Tablo 6.33. CMAS-Pb kodlu cam seramik numunelerin mikrosertlik değerleri ( $HV_{0,05}$ )

CMAS-Pb	1000°C	1050°C	1100°C	1150°C	1200°C
1sa.	916	1077	858	781	750
3sa.	891	1001	826	685	663
5sa.	900	977	861	736	788



Şekil 6.55. CMAS-Pb kodlu cam seramiklerin sıcaklığa bağlı sertlik değişimleri

CMAS-Pb kodlu cam seramik numunelerin mikrosertlik değerleri incelendiğinde mikrosertliklerin 663 ile 1077  $HV_{0,05}$  aralığında değişkenlik gösterdiği belirlenmiştir. CMAS-Pb kodlu cam seramiklerin sıcaklık ve sinterleme süreleri içinde incelendiğinde en yüksek sertlik değerine malzeme 1050°C 1 saatlik sinterleme sonunda ulaşılmıştır. En düşük sertlik değeri ise 1200°C 3 saatlik sinterleme sonunda elde edilmiştir.

Kang ve arkadaşlarının doğal hammaddeler ve atık hammaddeler kullanarak ürettikleri CMAS cam-seramiklerinde  $SiO_2/(CaO+MgO)$  oranının mikrosertliğe etkisini inceledikleri çalışmalarında sertliğin 740 Hv değerinden  $SiO_2$  oranın arttıkça 670 Hv değerlerine kadar düştüğünü gözlemlemişler bu düşüşün sebebinin camsı fazın yapıda artmasından kaynaklandığını belirtmişlerdir [99]. Wiesner ve çalışma grubunu saf hammaddeler kullanarak ürettikleri CMAS camını öğüttükten sonra yüksek yoğunluk elde etmek için HIP yöntemini kullandıkları çalışmalarında CMAS cam yapısına 1,96 N, 2,94 N, 4,9 N ve 9,8 N yükler altındaki mikrosertlik değerlerini sırasıyla 612, 628, 604 ve 612 Hv olarak belirlemişlerdir [96].

Xiao ve arkadaşlarının yüksek fırın cürufu ve doğal hammaddelerin karışımından ürettikleri, CaO/MgO oranı 5, 9,5 ve 13 olan bileşimlere 760, 800 ve 840°C'de yapılan ısı işlemler sonunda yaptıkları sertlik ölçümlerinde CaO/MgO oranlarına bağlı olarak (sıcaklık değişimiyle birlikte) en yüksek sıcaklıkta üretilen numunelerin sertlik değerleri sırasıyla 952, 1088 ve 1235 Hv olduğunu tespit etmişlerdir [50].

Erol ve çalışma grubu CMAS cam-seramikler ile ilgili araştırmalarında, Çayırhan uçucu külüne ağırlıkça %5 oranında kırmızı çamur ilavesi yapılarak kompozisyon oluşturulmuş ardından ergitme, döküm ve öğütme aşamalarından geçilerek üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen CMAS esaslı cam tozları tek eksenli presle şekillendirilip 862°C derecede 15, 30 ve 60 dk. sinterlendikten sonra yapılan mikrosertlik analizi ölçümleri 0,5 kg yük altında gerçekleştirilmiştir. Sertliğinin artan sinterleme süresiyle arttığı rapor edilmiş olup; elde edilen sonuçlar 15 dk. sinterleme sonucunda 584 kg/mm<sup>2</sup>, 30 dk. yapılan pişirme işleminden sonra 708 kg/mm<sup>2</sup> elde edilirken 60 dk. sonunda 837 kg/mm<sup>2</sup> olarak ölçülmüştür [98].

#### **6.4.4. CMAS-Pb kodlu cam-seramiklerin mikroyapı analizi**

CMAS-Pb kodlu cam tozları hidrolik pres yardımıyla şekillendirildikten (~138 MPa) sonra 1000, 1050, 1100, 1150 ve 1200°C sıcaklıklarda 1, 3 ve 5 saat sinterlenmiştir. Üretimi gerçekleştirilen cam seramik malzemelerin yüzeyleri zımparalama, parlatma ve dağlama işlemleri gerçekleştirildikten sonra Şekil 6.56.'da 3000X büyütmede elde edilen topografik kontrast SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde artan sıcaklık ve süreyle numunelerde porozitelerin artışı bariz olarak görülmekte olup, bu durum Bölüm 6.4.2'de verilen yoğunluk testi sonuçları ile de örtüşmektedir. Bu porozite artışının sebebi anortit ve diopsit faz dönüşümü esnasında kristalin fazların hacimce amorf yapıya göre daha az hacim kaplamasından kaynaklanmaktadır.

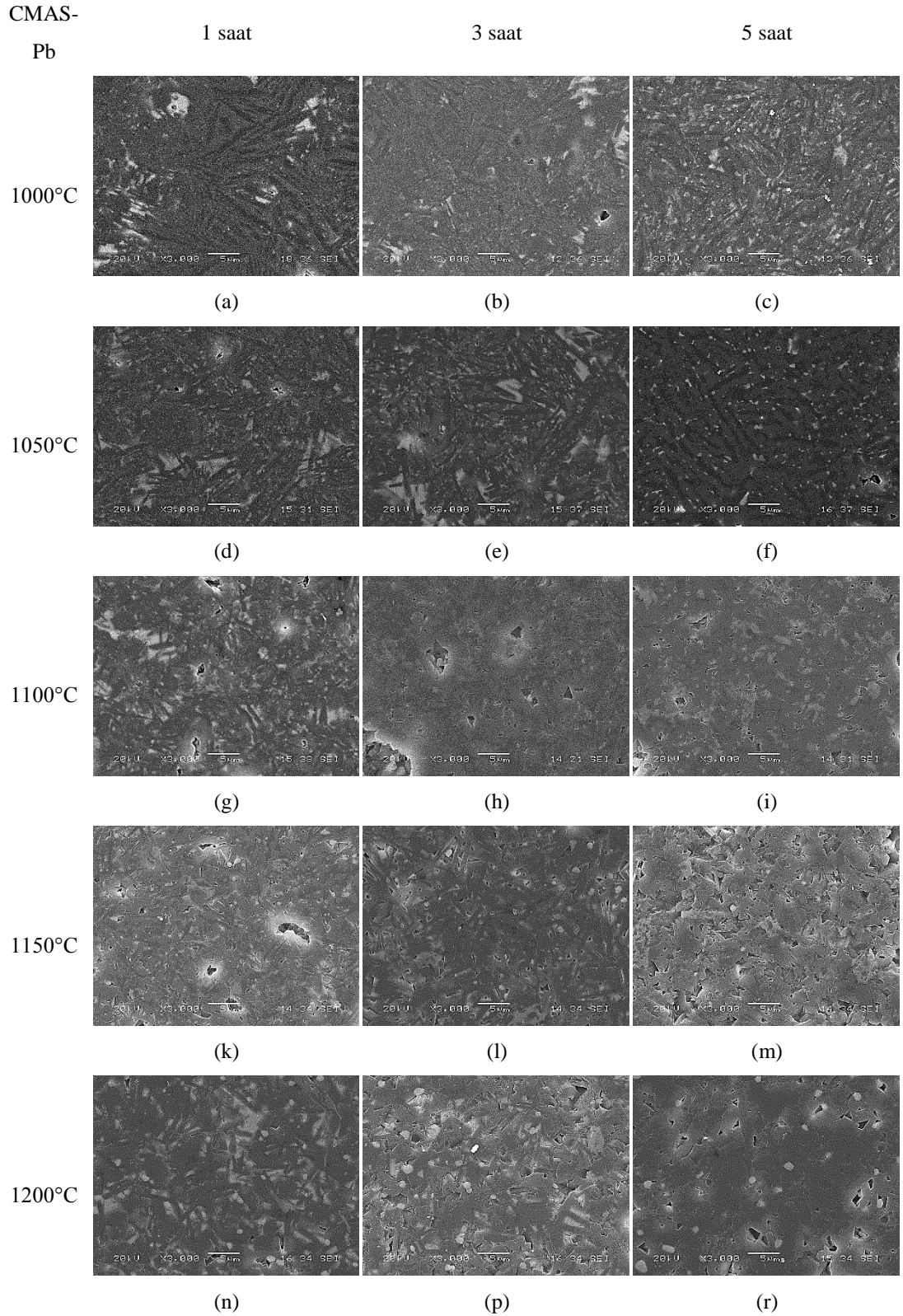
Görüntüler incelendiğinde yapıda herhangi bir çatlak oluşumu görülmemekte olup; artan sıcaklık ve süreyle tane boyutunun arttığı görülmektedir. SEM görüntülerinde artan sıcaklıkla birlikte iki farklı faz yapısının oluşumu daha baskın olarak görülmekte olup; yuvarlak ve çubuksu formdaki tanelerin diopsit ve bu tanelerin

çevresini bir harç gibi saran dağınık şekilli yapının ise anortit olduğu söylenebilir. Bölüm 6.4.5'te verilen X-ışını analizleri sonucunda yapıda mevcut olan faz yapılarının anortit ve diopsit olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca Bölüm 6.4.9 başlığı altında anlatılan kısımda, verilen korozyon sonrası X-ışını analizleri sonucunda anortit fazının korozyon sonucu çözündüğü tespit edilmiş olup; bundan dolayı da XRD analizlerinde pik şiddetlerinde düşüşler olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte Bölüm 6.4.9.1'da verilen mikroyapılar ile bu bölümde verilen mikroyapılar arasındaki fark kıyaslandığında porozitenin arttığı görülmekte olup; bu porozitenin artmasının başlıca sebebin anorit fazının çözünmesi olduğu düşünülmektedir.

Erol ve çalışma grubu CMAS cam-seramikler ile ilgili araştırmalarında, Çayırhan uçucu külüne ağırlıkça %5 oranında kırmızı çamur ilavesi yaparak kompozisyon oluşturulmuş ardından ergitme, döküm ve öğütme aşamalarından geçilerek üretimini sağlamışlardır. Üretilen CMAS esaslı cam tozları tek eksenli presle şekillendirilip 862°C derece de 15, 30 ve 60 dk. sinterlendikten sonra yapılan mikroyapı analizleri sonucunda yapının homojen olduğunu artan süre ile birlikte yapıda tane büyümesinin oluştuğunu rapor etmişlerdir [98].

Xiao ve arkadaşlarının doğal hammaddeler ve atıklar kullanılarak üretimini gerçekleştirdikleri CMAS cam-seramiği çalışmalarında diopsit fazının oluşması için CaO/MgO oranı azalırken kristalizasyon sıcaklığının artması gerektiğini belirtmişlerdir [101].

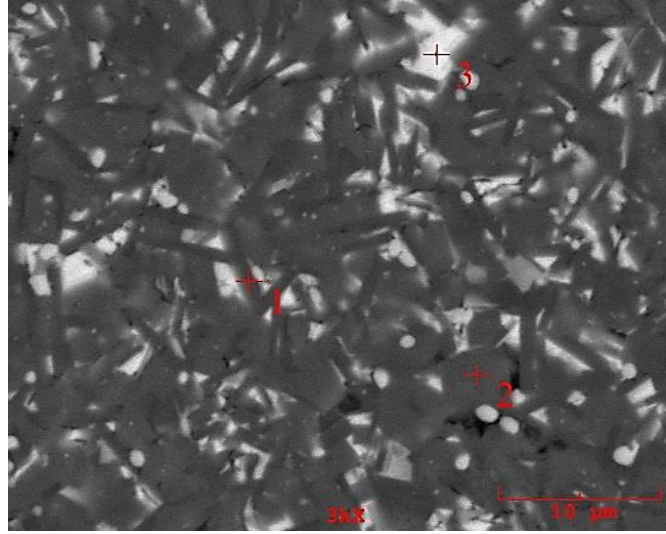
Yang ve arkadaşlarının bakır cürufu kullanarak hazırladıkları cam-seramik bileşiminde CaO/SiO<sub>2</sub> oranının mikroyapıya olan etkisini incelemişlerdir. Yapılan çalışmalarda CaO/SiO<sub>2</sub> oranının artmasıyla birlikte lamel (katman) şeklinde olan anortit fazlarının büyümesi yavaşlarken, düzensiz şekilli kolonlar şeklinde teşekkül eden diopsit faz tanelerinin büyüme hızlarının arttığını rapor etmişlerdir [102].



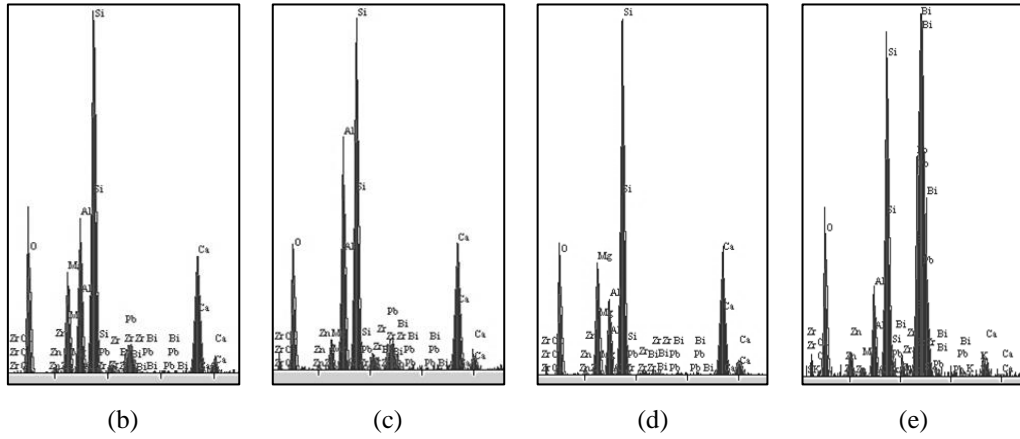
Şekil 6.56. CMAS-Pb kodlu cam seramik numunelerin 1, 3 ve 5 saat sinterlenmesi sonrası mikroyapı analizi

Yapılan SEM analizi ile incelenen mikroyapıda kristallerin bileşiminin belirlenmesi adına 1200°C'de 1 saat sinterlenmiş numuneye yapılan genel ve noktasal EDS analizi Şekil 6.57.'de verilmiştir. EDS analizleri incelendiğinde; 3 numaralı beyaz renkli tanenin katkı olarak eklenen Pb olduğu tespit edilirken, 2 nolu gri görünümlü fazın ise diopsit olduğu düşünülmektedir. 1 nolu siyah renkli bölge anortit fazı olup; EDS sonuçları incelendiğinde Mg içeriğinin düşük olduğu görülmektedir. Bu yapıların hangi fazlar olduğu başta literatür araştırması yapılarak belirlenmiş olup, ayrıca geri saçılan elektron (BSE) görüntüsüne incelenerek oluşan fazlar tespit edilmiştir. Mikroyapıda atom numaraları büyük olan elementler parlak görülürken, atom numarası düşük olan element bölgeleri koyu renkli görülmektedir. Tablodaki analiz sonuçları incelendiğinde hâkim faz yapısının diopsit olduğu belirtilebilir.

Karasu ve arkadaşlarının doğal hammadde, atık (boraks) ve saf oksitler ( $ZrO_2$ ) kullanarak diopsit fazı içeren yer karosu ürettikleri çalışmalarında hazırlanan bileşikler karıştırıldıktan sonra 1450°C'de 1 sa. ergitilmiş suya dökülerek frit yapılmıştır. Üretilen fritler öğütüldükten sonra karolara püskürtme yöntemiyle kaplanmıştır. Kaplanan pişmemiş sırlı karolar 1190°C'de 50 dk. süreyle pişirilerek üretilen numunelere yapılan EDS analizleri sonucunda gri renkli bölgelerin diopsit fazı olduğu beyaz (parlak) bölgelerin ise  $ZrO_2$  olduğunu rapor etmişlerdir [103].



(a)



(b)

(c)

(d)

(e)

Element	Bileşim Genel	Bileşim 1 Kodlu	Bileşim 2 Kodlu	Bileşim 3 Kodlu
O	33,566	30,604	34,512	30,965
Mg	6,945	2,174	9,171	0,763
Al	10,087	13,460	6,029	5,444
Si	26,565	23,250	27,557	21,169
Ca	11,386	11,886	13,114	2,25
Zn	0,582	0,648	1,166	2,569
Zr	1,719	2,882	0,220	2,382
Pb	5,075	7,151	3,136	20,931
Bi	4,075	7,945	5,094	13,527
Toplam	100,000	100,000	100,000	100,000

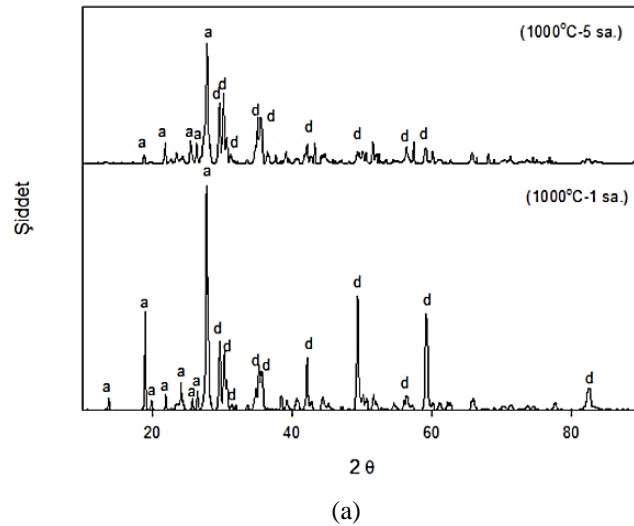
(f)

Şekil 6.57. CMAS-Pb kodlu 1200°C 1 saat sinterlenen numuneyle a. mikroyapı b. genel EDS analizi c-e. sırasıyla 1-3 kodlu bölgelere ait noktasal EDS analizleri ve f. Elementel analiz tablosu

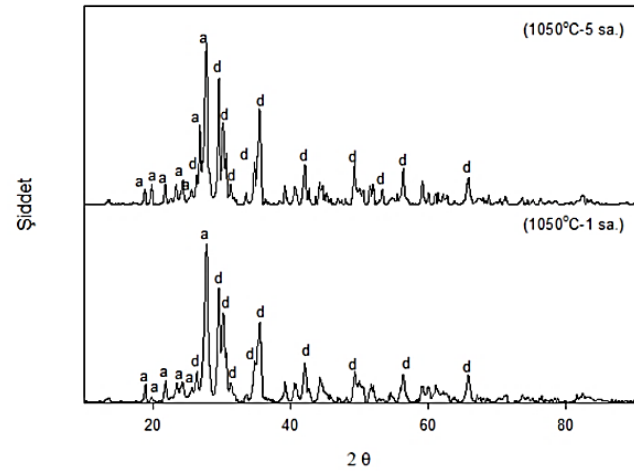


#### 6.4.5. CMAS-Pb kodlu cam-seramiklerin faz analizi

CMAS-Pb kodlu cam seramik malzemelere yapılan X ışını analizleri Şekil 6.58.'de görülmektedir. Yapılan analizler sonucunda yapıda anortit ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) ve diopsit ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ) fazlarının varlığı tespit edilmiştir. XRD çıktıları incelendiğinde en yüksek şiddetteki anortit pikinin  $2\Theta=27^\circ$  açısında, en yüksek diopsit pikinin ise  $2\Theta=29^\circ$  açısında olduğu görülmektedir. Farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenen numunelerin hepsinde anortit ve diopsit fazlarının sıcaklık ve süreye bağlı olarak şiddetleri değişmesine rağmen; aynı  $2\Theta$  açılarında tespit edilmiştir. Numunelere uygulanan sinterleme sıcaklığının artışıyla birlikte diopsit faz dönüşüm miktarının artmış olduğu pik şiddetlerinin artmasından dolayı düşünülmektedir.

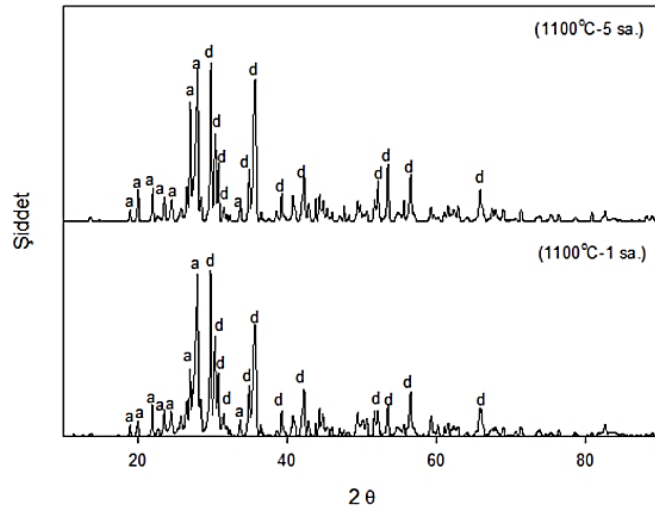


(a)

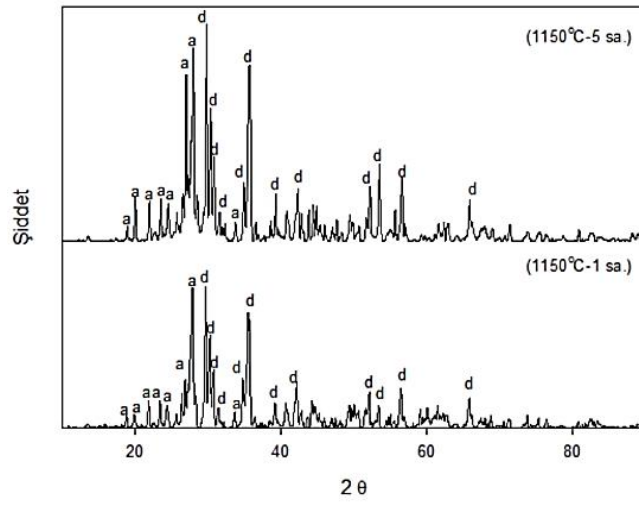


(b)

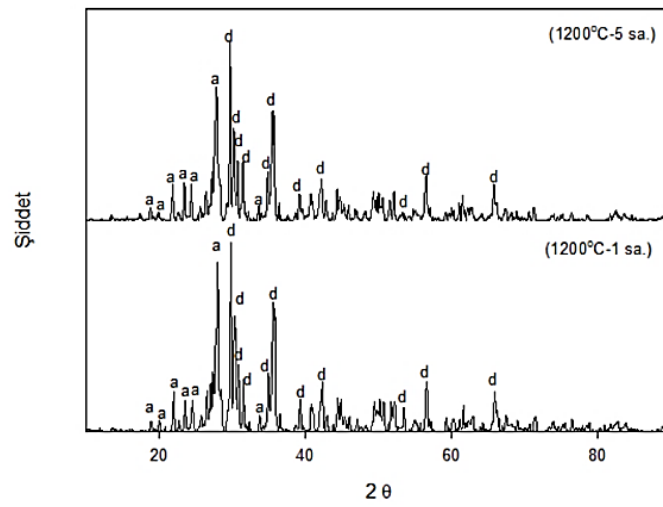
Şekil 6.58. Farklı sıcaklıklarda CMAS-Pb kodlu cam seramiklere ait XRD analizleri (a: anortit, d: diopsit)



(c)



(d)



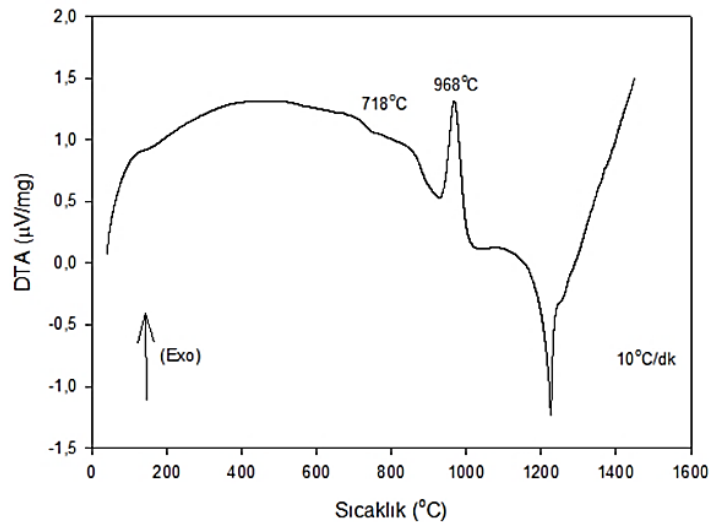
(e)

Şekil 6.58. (Devamı)

#### 6.4.6. CMAS-Pb kodlu cam-seramiklerin termal analizi

Üretimi gerçekleştirilen CMAS-Pb camının XRD analizleri sonucu amorf yapıda olduğu tespit edilmiş olup; toz boyutu  $<45 \mu\text{m}$  altına indirildikten sonra camsı geçiş ( $T_g$ ) ve kristallenme sıcaklıklarının belirlenmesi ( $T_p$ ) için DTA analizine tabi tutulmuştur. Şekil 6.59.'da CMAS-Pb camına ait atmosfer şartlarında  $1450^\circ\text{C}$ 'ye kadar  $10^\circ\text{C}/\text{dk}$  ısıtma hızında gerçekleştirilen DTA analizi görülmektedir. CMAS-Pb kodlu cam tozunun camsı geçiş sıcaklığı  $718^\circ\text{C}$ 'deki endotermik pik, kristallenme sıcaklığı  $968^\circ\text{C}$ 'deki ekzotermik pik ve cam tozunun ergime sıcaklığı ise  $1250^\circ\text{C}$ 'deki endotermik pik incelenerek tespit edilmiştir.

Tespit edilen sıcaklıklar XRD analizleri ile belirlenen (Bölüm 6.1.5) diopsit ( $\text{Ca}_4\text{Mg}_6(\text{SiO}_2)_5$ ) ve anortit ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) fazları oluşması için gerekli olan sıcaklıklardır.

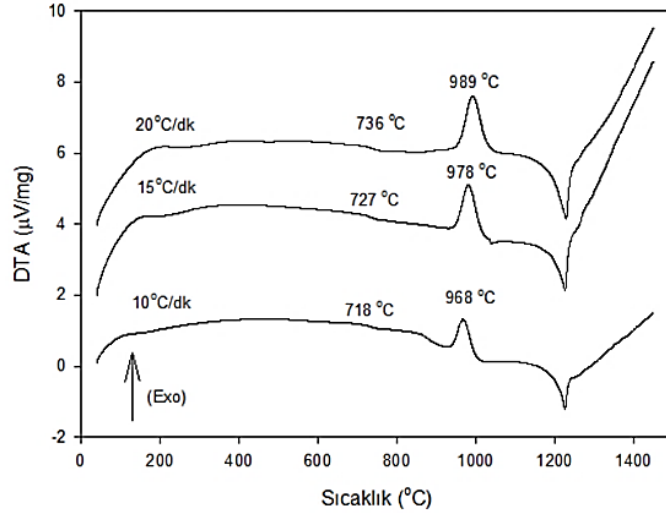


Şekil 6.59. CMAS-Pb kodlu cam tozuna ait DTA analizi

##### 6.4.6.1. CMAS-Pb kodlu cam-seramiklerin kristalizasyon kinetiği

Üretilen  $<45 \mu\text{m}$  altı CMAS-Pb kodlu cam tozları; farklı sıcaklıklarda ( $1000$ - $1200^\circ\text{C}$ ) sinterlenerek üretilen cam-seramik numunelerde XRD analizleri ile tespit edilen kristalin fazların, aktivasyon ve viskoz akış aktivasyon enerjilerinin tespiti amacıyla DTA analizleri  $10$ ,  $15$  ve  $20^\circ\text{C}/\text{dk}$  ısıtma hızlarında  $1450^\circ\text{C}$ 'ye kadar hava

atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.60.'da CMAS-Pb cam tozunun farklı ısıtma hızlarındaki DTA analizleri görülmektedir.



Şekil 6.60. CMAS-Pb cam tozunun farklı ısıtma hızlarındaki DTA analizleri

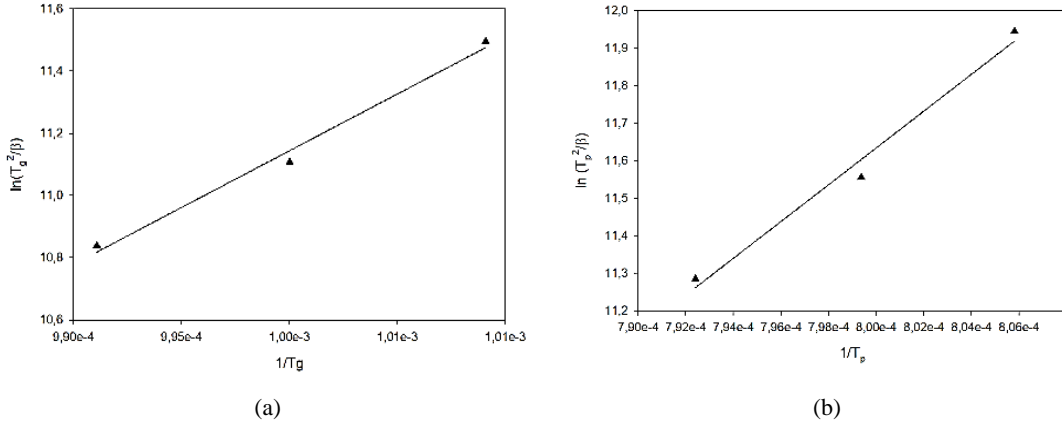
CMAS-Pb kodlu cam tozlarının farklı ısıtma hızlarında yapılan DTA analizi sonucunda camsı geçiş ( $T_g$ ), kristal oluşum sıcaklığı ( $T_p$ ) ve kristalleşme türünün tespiti için kristalleşme pikinin yarı yüksekliğinin genişliği ( $\Delta T$ ) eğriler yardımıyla bulunmuş ve sonuçlar Tablo 6.34.'te gösterilmiştir. DTA analizlerinden elde edilen sonuçlar Bölüm 5.3.15'de verilen eşitlikler (Eşitlik 5.6-5.8) kullanılarak CMAS-Pb kodlu cam tozlarından cam-seramik oluşması için gerekli aktivasyon enerji hesaplanmıştır.

Tablo 6.34. CMAS-Pb kodlu cam tozlarının DTA analizleri sonucu elde edilen veriler

Bileşim	Isıtma Hızı ( $^{\circ}\text{C}.\text{dk}^{-1}$ )	$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_p$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta T$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
CMAS-Pb	10	718	968	32
	15	727	978	34
	20	736	989	40

CMAS-Pb kodlu bileşimin aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) Şekil 6.61.a'da ve viskoz akış aktivasyon enerjisi ( $E_c$ ) b'de verilen eğriler kullanılarak hesaplanmıştır. CMAS-Pb bileşimine ait kristallenme aktivasyon enerjisi  $E_a=407,795$  kJ/mol, viskoz akış aktivasyon enerjisi  $E_c=303,658$  kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Avrami parametrisi ( $n$ )

içinse, Augis ve Bennett tarafından geliştirilen eşitlik yardımıyla aktivasyon enerjisi değerleri kullanılarak kristallenme mekanizmaları tespit edilmiş ve sonuçlar Tablo 6.35.'de verilmiştir.



Şekil 6.61. Aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) ve Vizkoz akış aktivasyon enerji hesabında kullanılan grafikler

Tablo 6.35. CMAS-Pb kodlu bileşime ait n değerleri

Isıtma Hızı ( $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ )	n	Kristallenme Mekanizması	$\Delta T$
10	2,45	İki Boyutlu Kristalizasyon	32
15	2,35	İki Boyutlu Kristalizasyon	34
20	2,03	İki Boyutlu Kristalizasyon	40

#### 6.4.7. CMAS-Pb kodlu cam-seramiklerin radyasyon kalkanlama testi

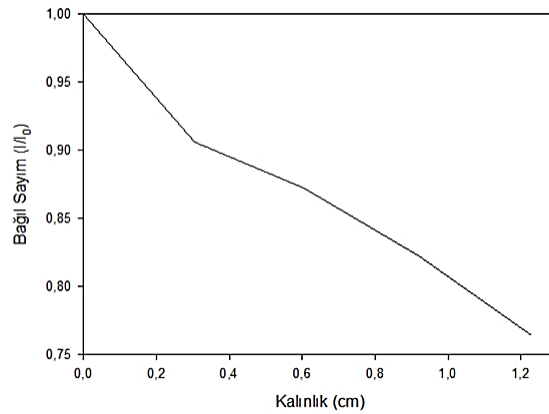
Radyasyon kalkanlama testi için CMAS-Pb kodlu cam tozlarının  $2.5 \times 2.5$  cm çelik kalıplarda pres yardımıyla  $\sim 138 \text{N}/\text{mm}^2$  (8,8 ton) basınç altında şekillendirildikten sonra kontrollü olarak  $1000^{\circ}\text{C}$ 'de 1 saat sinterlenmesiyle üretilmiştir. Numunenin üretimi için belirlenen sıcaklık değeri daha önce yapılan Arşimet yoğunluk ölçümleri sonucunda en yüksek yoğunluğun elde edildiği sonuçlar baz alınarak belirlenmiştir. Yapılan çalışmayla CMAS cam-seramiklerinin gama ışınması karşısındaki sönümleme kabiliyeti araştırılmış, radyasyon kaynağı olarak gama radyasyonu üretmek adına Cs-137 izotop radyasyon kaynağı kullanılmış ve numunelere 3600 sn boyunca radyasyon altında farklı mesafelerdeki geçirim sayımları hesaplanmıştır. Kaynak ile dedektör arasında hiçbir numune yokken hesaplanan ( $I_0$ ) değeri ile kıyaslanarak bağıl sayımları Tablo 6.36.'da hesaplanmıştır. Lineer zayıflama

katsayılarının hesaplanması ise deneyler sırasında elde edilen  $I_0$  ve  $I$  sayımları kullanılarak Eşitlik 5.9'da belirtilmiş formül yardımıyla gerçekleştirilmiştir.

Tablo 6.36. Gama radyasyonu için kalınlık-bağıl sayım değerleri ve lineer zayıflama katsayıları

	Mesafe (cm)	Bağıl Sayım ( $I/I_0$ )	Lineer Zayıflama Katsayısı ( $\text{cm}^{-1}$ )
	0	1,000	
	0,304	0,906	
CMAS-Pb	0,606	0,872	0,227
	0,992	0,822	
	1,229	0,764	

Tablo 6.36.'dan hareketle gama Cs-137 radyasyonu ile ilgili bağıl sayım-kalınlık grafiği Şekil 6.62.'de verilmiştir.



Şekil 6.62. CMAS-Pb kodlu numuneye yapılan Gama Cs-137 radyasyonu zayıflama eğrisi

Yapılan çalışmalara ek olarak deneysel ve teorik kütle zayıflama katsayıları hesaplanmıştır. Deneysel kütle zayıflama katsayıları yukarıda verilen sonuçlar kullanılarak belirlenmiş, bu hesaplama yapılırken zayıflama eğrileri kullanılarak lineer zayıflama katsayıları elde edilmiş buradan da ölçülen yoğunluk değerleri kullanılarak Eşitlik 5.10 yardımıyla deneysel kütle zayıflama katsayıları hesaplanmıştır. Teorik kütle zayıflama katsayıları ise XCOM isimli bilgisayar yazılımı kullanılarak hesaplanmıştır. Deneysel ve teorik kütle zayıflama katsayıları Tablo 6.37.'de verilmiştir.

Tablo 6.37. Kütle zayıflama katsayıları

	Deneysel K. Z. K. (cm <sup>2</sup> /g)	XCOM Teorik K. Z. K. (cm <sup>2</sup> /g.)	Fark
CMAS-Pb	0,0764	0,0775	1,42

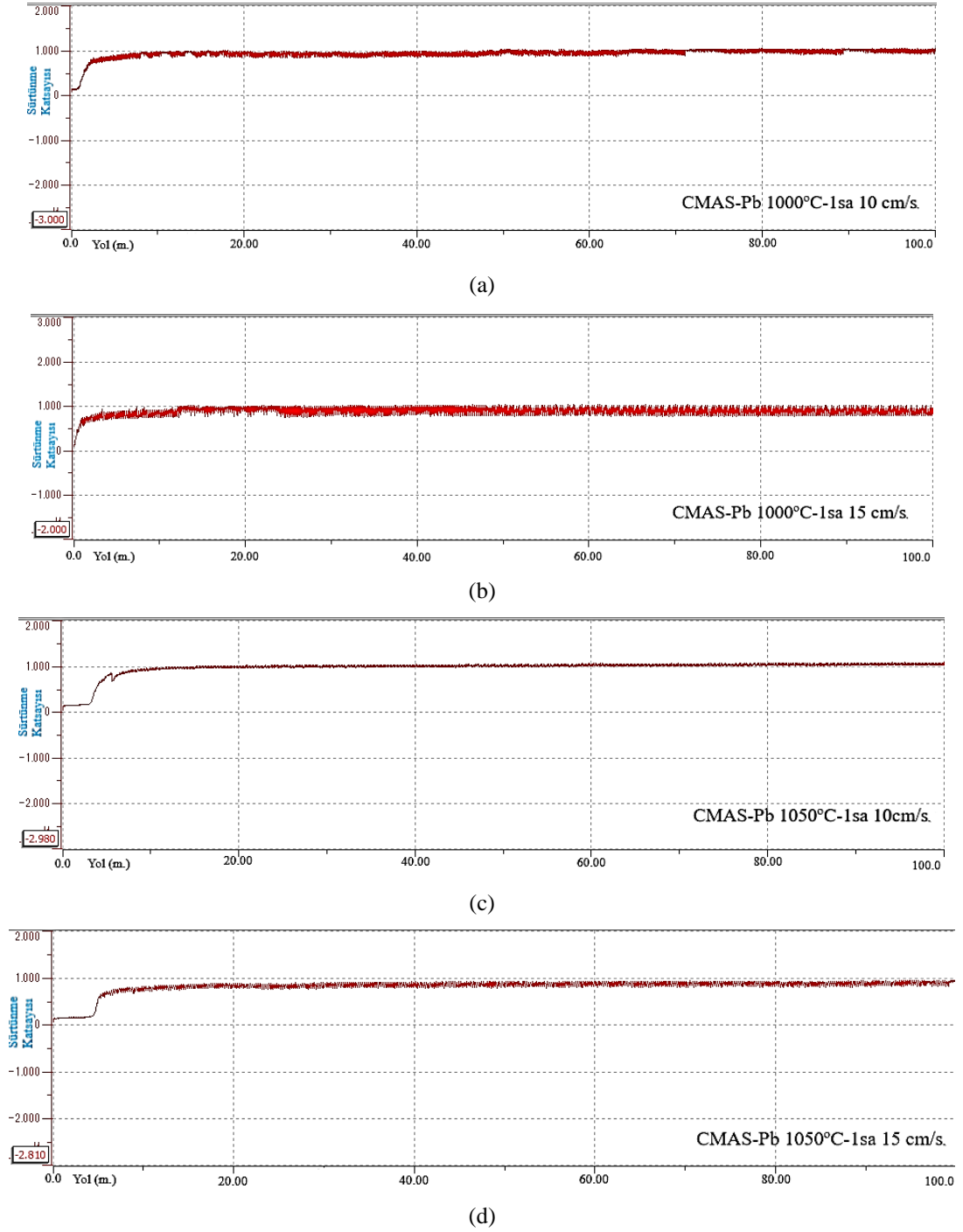
Yapılan analizler sonucunda deneysel ve teorik katsayılar arasındaki fark çok az çıkmış ve elde edilen sonuçların doğruluğu ispatlanmıştır.

#### 6.4.8. CMAS-Pb kodlu cam-seramiklerin aşınma testi

Aşınma testleri için numune seçiminde tüm bileşimlerde en yüksek yoğunluk ve sertlik değerinin elde edildiği üretim şartları dikkate alınmıştır. CMAS-Pb kodlu cam-seramik numuneler zımparalanıp, parlatıldıktan sonra yapılan yoğunluk ve sertlik testi sonuçlarına göre en yüksek yoğunluk ve en yüksek sertlik değerinin elde edildiği CMAS-Pb kodlu iki numuneye aşınma davranışının belirlenmesi adına aşınma testi uygulanmıştır. Aşınma analizleri 1 N yük altında, 12 mm genlikte, 100 m mesafede sabit olacak şekilde hızları 10 ve 15 cm/s kayma hızları değiştirilerek gerçekleştirilmiştir. Deneyde kullanılan bilye alümina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) esaslı olup, oda sıcaklığında analizler gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.63.'de a ve b'de yoğunluğu en yüksek olan 1000°C-1sa. üretilen numunenin, c ve d'de sertlik değeri en yüksek çıkan 1050°C-1 sa. üretilen numunelerin 10 ve 15 cm/s kayma hızlarındaki sürtünme katsayılarının kayma mesafelerine bağlı olarak değişimi görülmektedir.

Yapılan aşınma analizleri sonucunda grafikler incelendiğinde elde edilen veriler iki aşamada incelenebilir. İlk aşama, aşınma testinin başlarında kısa bir süre sürtünme katsayısının arttığı gözlemlendiği evre olup; ikinci aşama ise aşınma yapılan numuneye belli mesafelerden sonra malzemenin sürtünme katsayısının belirli bir aralıkta kaldığı dönemdir. Bu durumların nedeni ise ilk aşamada bilye malzeme etkileşiminin tam olmamasından kaynaklanmaktadır. Bu süreçte bilye yapıdaki pürüzler ile etkileşmekte süreç esnasında pürüzler ile plastik deformasyon oluşmakta ve istenilen asıl plastik deformasyon gerçekleşmemektedir. İkinci aşamada ise bilye ve cam seramik yüzeyler tam olarak birbiriyle etkileşim halindedir. Bu durumda çatlamalara, kopmalara ve delaminasyonların oluşmasına neden olmaktadır [22]. Aşınma testi grafiklerinin değerlendirilmesinde ikinci aşamadaki aşınma değerleri

baz alınması gerekirken; test cihazından tespit edilen sürtünme katsayısı değerleri her iki aşamayıda kapsamaktadır. Değerlerin beklenilenden yüksek çıkmasının asıl sebebi bu gerekçeden kaynaklanabilir.



Şekil 6.63. CMAS-Pb kodlu cam-seramiklerin 1 N sabit yük, 10 ve 15 cm/s hızlardaki sürtünme katsayısı kayma mesafesi grafikleri



Tablo 6.38. CMAS-Pb kodlu cam-seramik numunelerin ortalama sürtünme katsayısı ( $\mu$ ) değerleri

CMAS-Pb	1000°C 1saat	1050°C 1 saat
10 cm/s	0,929	0,966
15 cm/s	0,881	0,813

Tablo 6.38.'de CMAS-Pb kodlu cam-seramik numuneye uygulanan aşınma deneyi sonucunda elde edilen ortalama sürtünme katsayıları görülmektedir. Sürtünme katsayıları incelendiğinde beklenildiği gibi hızın artmasıyla birlikte sürtünme katsayısının az miktarda düşmekte olduğu görülmektedir. Elde edilen sürtünme katsayısı değerleri günümüzde farklı amaçlar için kullanılan ticari cam-seramiklerle kıyaslandığında, daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durumun sebebi ise üretim esnasında hatasız numune üretilmemesi, pişme esnasında porozite oluşumunun önlenememesi gibi nedenlerdir. Bundan dolayı ticari cam-seramiklere kıyasla daha yüksek sürtünme katsayısı değerleri elde edilmiştir. Genel olarak ticari cam-seramiklerde istenilen sürtünme katsayısı değer aralığı 0,49 ile 0,7  $\mu$  olarak belirtilmektedir.

Yapılan aşınma testleri sonucunda CMAS-Pb kodlu cam-seramik malzemelerin spesifik aşınma hızı değerleri ( $\text{mm}^3/\text{Nm}$ ) Tablo 6.39.'da görülmektedir.

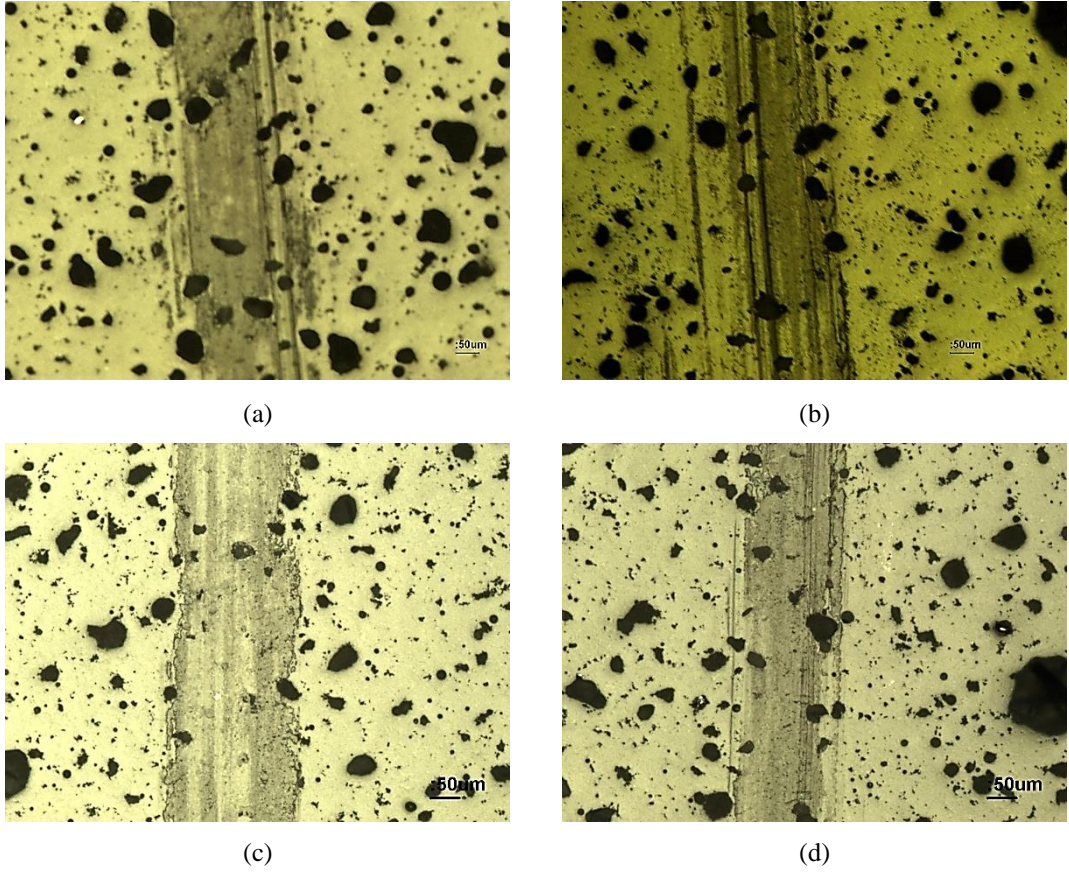
Tablo 6.39. CMAS-Pb kodlu cam seramiklerin spesifik aşınma hızı

CMAS-Pb	1000°C 1saat	1050°C 1 saat
10 cm/s	$9,002 \times 10^{-8}$	$3,978 \times 10^{-7}$
15 cm/s	$4,558 \times 10^{-7}$	$1,156 \times 10^{-7}$

CMAS-Pb kodlu numunelerin aşınma hızları  $9,002 \times 10^{-8}$  ile  $4,558 \times 10^{-7}$   $\text{mm}^3/\text{Nm}$  aralığında olup; genel olarak bilere hızının artmasıyla spesifik aşınma hızı artmaktadır. Aşınma analizi esnasında uygulanan yük, hız gibi etkenlerden etkilenmekte ve gerilim yığılmaları oluşmaktadır. Gerilimin arttığı yüzeylerden parçalar kopmakta bu durumda malzemede aşınma hızı beklenenden daha hızlı gerçekleşmektedir. Aşınma testine tabi tutulan numunelere aşınma mekanizmaları, aşınma izleri, çatlakların vb. durumların tespit edilmesi için optik mikroskop incelemeleri aydınlık alanda gerçekleştirilmiştir. Mikroyapı incelemeleri 5X büyütmede yapılmış olup; Şekil 6.64.'de görülmektedir. Şekillerden a'da yoğunluğu

en yüksek olan malzemenin 10 cm/s hızla yapılan görüntüsü verilmişken b'de 15 cm/s hızla ile yapılan analizin görüntüsü verilmiştir. c ve d ise en yüksek sertliğe sahip numunelerin sırasıyla 10 ve 15 cm/s sonunda elde edilen aşınma izleri görülmektedir. SEM incelemelerinde aşınma izleri tespit edilememiştir.

Optik mikroskop görüntüleri incelendiğinde aşınma izi genişlikleri yoğunluğu en yüksek olan malzemelerde 10cm/s hız ile yapılan analiz sonucunda 174µm, 15cm/s bilya hızıyla gerçekleştirilen analizde 261µm, sertlik açısından en yüksek olanlarda ise hıza göre 10cm/s'de yapılan analizde 222 µmlik iz genişliği elde edilirken 15cm/s'lik analiz sonucunda 163 µm iz genişliği oluşmuştur.



Şekil 6.64. a.b.c.d. CMAS-Pb kodlu cam-seramiklerin optik mikroskopta elde edilen aşınma izleri

Park ve çalışma grubunun  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  ve  $\text{P}_2\text{O}_5$  katkılı sisteme alümina katkısı yaparak apatit-wollastonit cam seramik üretimi yaptıkları numunelerine 0,025 m/s hızda, 50 m yolda 10 N yük altında yaptıkları çalışmalarında, spesifik aşınma hızlarını belirlemek için yapılan yüzey analizleri 0, 0,1 mm, 0,3 mm ve 0,5 mm

derinliklerde gerçekleştirilmiş olup, bu analizler sonucunda yüzeyde yapılan analizler de  $0,7 \times 10^{-4}$  mm<sup>3</sup>/Nm spesifik aşınma hızından başlayıp  $2,9 \times 10^{-4}$  mm<sup>3</sup>/Nm değerlerine ulaşılmış, derinlik artışına bağlı olarak spesifik aşınma hızının artması malzemenin iç kısımlara girildikçe sertliğinin de düşüşüne uğradığını göstermiştir. Ayrıca yaptıkları çalışmalarında aşınma mekanizmasının tespiti adına yüzeyler incelendiğinde kazınma şeklinde olmasından dolayı aşınma mekanizmasının abrasif aşınma olduğunu rapor etmişlerdir. Ayrıca cam seramikler gevrek malzemeler olmasından kaynaklı olarak yüzey aşınması kırılma nedeniyle olduğu için aşınma pisti etrafında birçok mikroçatlak meydana gelmekte bu çatlaklarda abrasif aşınmanın daha da artmasına neden olmaktadır [109].

Tespit edilen aşınma değerleri literatür verileri ile karşılaştırıldığında çok daha düşük olduğu olduğu dikkat çekmektedir. Poroziteden ve başlangıçta bilye numune etkileşimi nedeniyle meydana gelen sürtünmeden dolayı da sürtünme katsayısı değerlerinde bir miktar beklenmeyen artışlar olmuştur.

#### **6.4.9. CMAS-Pb kodlu cam-seramiklerin asit korozyonu testi**

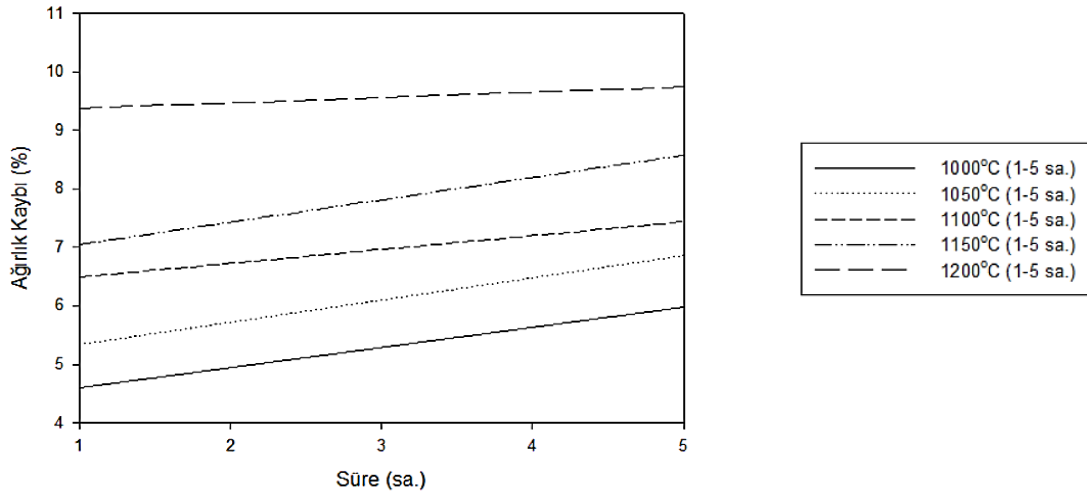
Numuneler şekillendirilip, 1000-1200°C'de 1 ve 5 saat sinterlenen CMAS-Pb kodlu tabletler hacimce %10 HNO<sub>3</sub> çözeltisi içinde ~100 °C'de 2 saat süreyle korozyon testi uygulanmıştır. Korozyon öncesi ağırlık ile asit korozyonu sonundaki ağırlık kaybı ölçülerek korozyon sonucu ağırlık kaybı (%) türünden belirlenmiştir. Tablo 6.40.'da deney boyunca yapıda meydana gelen ağırlık değişimleri ve Şekil 6.65.'de karşılaştırmalı gösterimi görülmektedir.

Korozyon testi sonuçları incelendiğinde en fazla tahribatın (%10,24 ağırlık kaybı) 1200°C'de 5 saat süreyle sinterlenen numunede olduğu görülmektedir. En az tahribat (%2,45) ise 1000°C 1 saat süreyle sinterlenen numunede meydana gelmiştir. Sıcaklık ve sürenin artmasıyla birlikte ağırlık kaybı değerleri %2,45'lerden %10,24'lere artmıştır. Üretilen CMAS-Pb kodlu numunelerde ağırlık kaybının artmasının başlıca sebebi olarak sinterleme sıcaklık ve süre artışıyla yapıda porozitelerin artması

malzemelerin yüzey alanını artırmış, dolayısıyla da asit ile reaksiyona girecek daha fazla yüzey oluşmuş bu durum korozyon hasarının artmasıyla sonuçlanmıştır.

Tablo 6.40. CMAS-Pb kodlu cam seramik numunelerin korozyon testi sonuçları

%10HNO <sub>3</sub>	1000°C		1050°C		1100°C		1150°C		1200°C	
	1sa.	5sa.	1sa.	5sa.	1sa.	5sa.	1sa.	5sa.	1sa.	5sa.
Korozyon Öncesi										
Ağırlık (g)	2,0223	2,4320	2,1063	1,9916	2,0200	1,9515	1,9864	1,9600	1,8984	1,8760
Korozyon Sonrası										
Ağırlık (g)	1,8730	2,3367	2,0478	1,8473	1,9185	1,7833	1,8360	1,7795	1,7523	1,6838
Ağırlık Kaybı (g.)	0,1443	0,095	0,0585	0,1443	0,1015	0,1682	0,1504	0,1805	0,1461	0,1922
Ağırlık Kaybı (%)	2,45	3,92	2,78	7,24	5,02	8,62	7,57	9,21	7,69	10,24



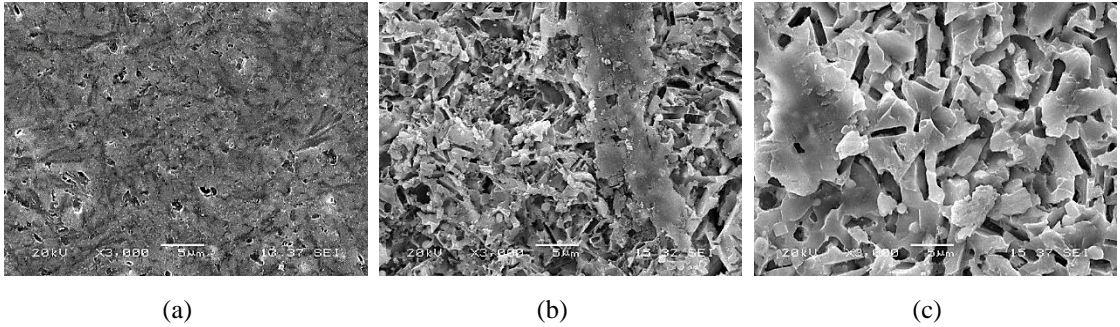
Şekil 6.65. CMAS-Pb kodlu cam-seramiklerin korozyon sonrası ağırlık kaybı-süre eğrisi

#### 6.4.9.1. Korozyon testi sonrası mikroyapı analizi

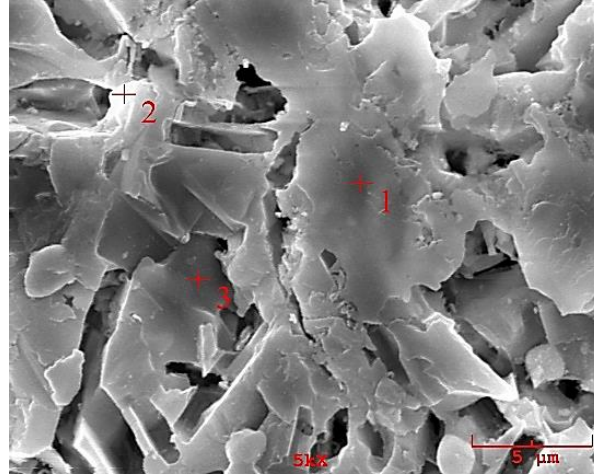
CMAS-Pb kodlu cam seramiklere 100°C'de 2 saat süreyle asidik (HNO<sub>3</sub>) ortamında gerçekleştirilen korozyon testi sonucunda mikroyapıdaki tahribatın artması ya da azalması bileşim içinde mevcut olan asidik, bazik ve amfoterik karakterli oksitlerin miktarına bağlı olup; öncelikle SiO<sub>2</sub> miktarının artmasıyla birlikte malzemelerin asit korozyonuna karşı olan direnci artmaktadır. Yapıdaki değişimlerin incelenmesi için Şekil 6.66.'da 1050°C 1saat, 1200°C 1saat ve 1200°C 5 saat sinterlenerek üretilen numunelerin SEM görüntüleri verilmiştir. Ayrıca en fazla korozyon hasarı olan CMAS-Pb kodlu cam-seramiğin 1200°C 5 saat sinterlenme süresinde üretilen

numunenin korozyon sonrası genel ve noktasal EDS analizleri Şekil 6.67.'de verilmiştir. Korozyon sonrası yapının görüntüsü incelendiğinde yüzeylerde çatlakların oluştuğu, porozitelerin arttığı gözlenmiştir.

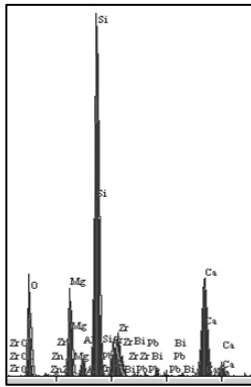
Yapılan EDS analizleri sonucunda yapıda bazik ve amfoterik karakterli olan malzemelerin % olarak miktarlarının azaldığı görülmektedir. Bu malzemeler içinde bazik karakterli olanlar CaO, MgO, ZnO amfoterik karakterliler ise  $Al_2O_3$ 'tür. Faz analizlerinde yapıdaki anortit fazının şiddetinde tespit edilen azalmalar mikroyapı incelemeleriyle örtüşmektedir. Yapıda diopsit fazı kararlılığını korurken; anortit faz bölgelerinde asit tahribatının daha fazla olduğu belirtilebilir. Mikroyapıdaki 1 kodlu açık renkli kısımlarda ( $ZrO_2$  asidik karakterli) Zr element yüzdesinin fazla olduğu gözlenmiştir. Çekirdekleştirici olarak kullanılan zirkonyanın yüksek ergime sıcaklığından dolayı erimeden yapıda homojen olarak dağılım gösterdiği belirtilebilir.



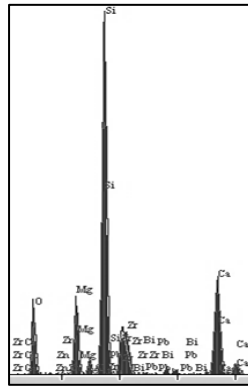
Şekil 6.66. CMAS-Pb kodlu a. 1050°C 1saat, b. 1200°C 1 saat ve c. 1200°C 5saat sinterlenen cam-seramik numunelere ait korozyon testi sonrası üst yüzey SEM görüntüleri



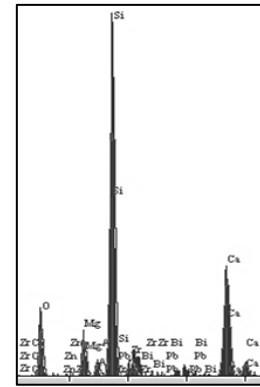
(a)



(b)



(c)



(d)

Element	Bileşim Genel	Bileşim 1 Kodlu	Bileşim 2 Kodlu
O	29,188	26,835	25,109
Mg	7,010	6,919	4,084
Al	1,694	1,208	1,322
Si	30,049	30,669	30,481
Ca	12,853	12,992	15,139
Zn	1,057	0,675	0,648
Zr	9,173	12,385	4,665
Pb	4,083	4,964	10,720
Bi	4,893	3,353	7,831
Toplam	100,000	100,000	100,000

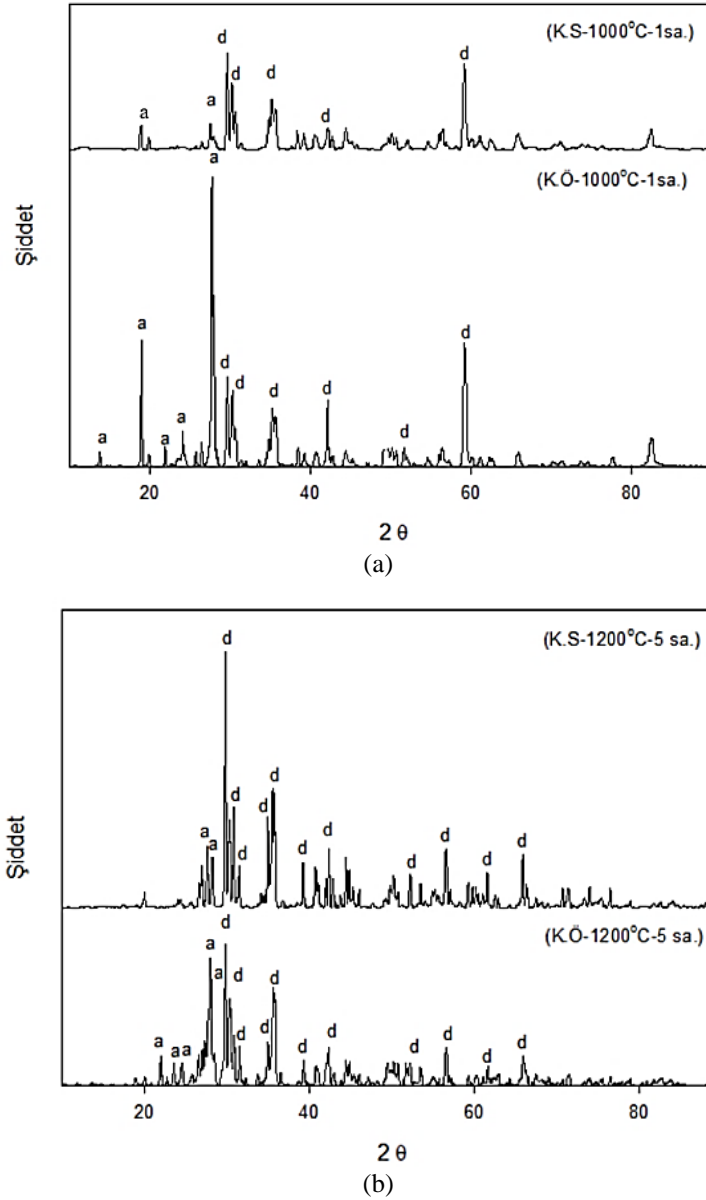
(e)

Şekil 6.67. CMAS-Pb kodlu 1200°C 5 saat sinterlenen numuneye ait a. mikroyapı b. genel EDS analizi c-d. sırasıyla 1-2 kodlu bölgelere ait noktasal EDS analizleri ve e. Elementel analiz tablosu

#### 6.4.9.2. Korozyon testi sonrası faz analizi

Korozyon testi sonrası yapıda meydana gelen faz değişimlerini incelemek amacıyla en az ağırlık kaybına uğrayan ve en fazla ağırlık kaybına uğrayan numunelerin

korozyon testinden önceki faz yapısı ile korozyon sonrası faz yapısındaki değişim Şekil 6.68.'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Şekil 6.68.a'da 1000°C 1 saat b'de ise 1200°C 5 saat sinterlenen korozyon öncesi (K.Ö) ve sonrası (K.S) numunelerin faz yapılarındaki değişimler görülmektedir.



Şekil 6.68. CMAS-Pb kodlu numunelere ait a. en az ve b. en çok ağırlık kaybına uğrayan numunelerin korozyon öncesi ve sonrası faz yapısı (a: anortit, d: diopsit)

Yapılan X-ışını analizleri sonucu korozyon testi sonrası numunelerde herhangi bir amorfleşme olmamış ancak CMAS cam-seramik sisteminin ana fazlarından olan anortit ve diopsit fazlarından anortit fazının şiddetinde azalmaların olduğu tespit

edilmiştir. Xiao ve arkadaşlarının doğal hammaddeler ve atıklar kullanarak ürettikleri CMAS cam-seramiklerde diopsit fazının artmasıyla birlikte analizi yapılan numunelerin korozyon dirençlerinin arttığı rapor edilmiştir [101].

### 6.5. CMAS-Sr (SrO Katkılı) Kodlu Cam-Seramikler

CMAS-Sr kodlu cam seramik numunelerinin üretiminde kullanılan; saf oksitler, doğal ve atık hammaddeler stokiometrik olarak hazırlanan oranlarda hassas terazi yardımıyla tartımı yapılarak başlanmıştır. Tablo 6.41.'de CMAS-Sr kodlu cam seramik üretiminde kullanılan hammaddeler görülmektedir.

Tablo 6.41. CMAS-Sr kodlu cam üretiminde kullanılan hammaddeler

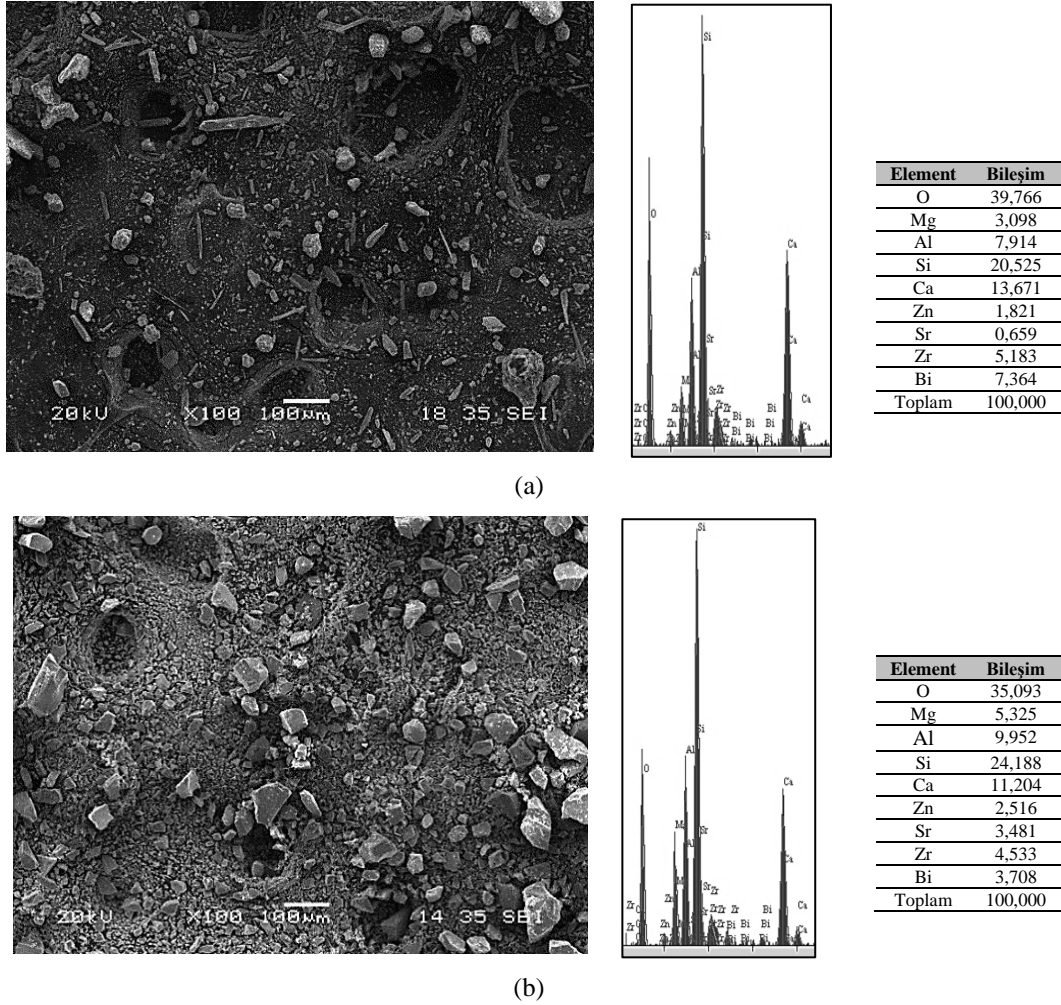
Hammaddeler	CMAS-Sr (ağ. %)
Zirkonya	4,00
Bizmut oksit	4,00
Kaolen	35,0
Manyezit atığı	20,0
Wollastonit	30,0
Stronsiyum Karbonat	5,0
Çinko oksit	2,0

#### 6.5.1. CMAS-Sr kodlu toz karışımının ve camının mikroyapı ve faz analizleri

CMAS-Sr kodlu cam seramiklerini üretmek için öncelikle belirlenen hammaddeler hazırlanan reçeteler yardımıyla hassas terazi ile tartılmıştır. Tartılan toz karışımları 250 dev/dk hızla 12 saat süreyle yaş ortamda bilyalı değirmen eşliğinde karıştırılarak homojen bir karışımın oluşması sağlanmıştır. Karıştırma sonrası bilyalı değirmenden alınan karışım içindeki mevcut suyun giderilmesi için 24 saat süreyle etüvde kurularak döküm işlemine hazır hale getirilmiştir. MSE marka asansörlü ısı işlem fırınında 1450°C sıcaklıkta 2 saat süreyle alümina potalar içerisinde ergitilen CMAS-Sr kodlu bileşimin grafit kalıba dökümü yapılmıştır. Üretilen camlar Retsch marka RS100 model halkalı değirmen ile <45 µm toz boyutuna indirgenmiştir. Şekil 6.69.'da CMAS-Sr kodlu başlangıç hammaddelerinin homojen karışılması sonucu elde edilen tozların ve döküm sonucu elde edilen camın öğütülme işleminden sonraki



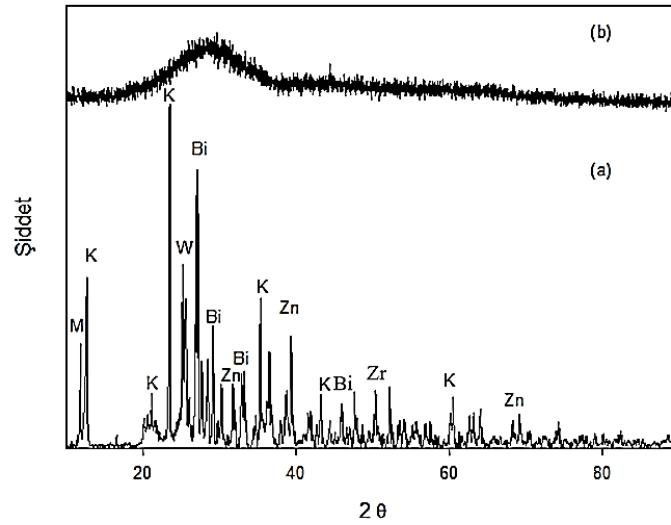
cam tozunun mikroyapı ve EDS analizi görülmektedir. Şekil 6.70.'de karıştırma sonucu elde edilen hammaddelerin ve döküm sonucu üretilen cam yapının faz analizi görülmektedir.



Şekil 6.69.a. CMAS-Sr kodlu karışım tozlarının ve b. Cam tozlarının SEM ve genel EDS analizleri

CMAS-Sr kodlu başlangıç tozlarının SEM analizleri incelendiğinde hammaddelerin boyut dağılımında farklılıklar görülmektedir. Bu boyutsal dağılımın farklı olmasının sebebi ise homojen karıştırma işlemi sırasında numunelere fiziksel olarak kuvvet uygulanmamasından dolayı toz tanelerinin ufalmamasıdır. EDS analizi incelendiğinde başlangıç reçetesinde mevcut olan Ca-Mg-Al ve Si oranlarına yakın değerler olduğu tespit edilmektedir. Başlangıç karışım tozlarına yapılan XRD analizlerinde ise yapıdaki hammaddelere ait fazlarının varlığı görülmektedir.

Ergitme işleminden sonra öğütme ve eleme işleminden sonra elde edilen cam tozların SEM görüntüleri incelendiğinde tozların keskin köşeli irili ufaklı yapıya sahip tipik cam tozu olduğu görülmekte ve cam tozuna yapılan EDS analizinin de ise yapıda beklendiği üzere Ca-Mg-Al-Si ve O elementlerinin baskın olduğu görülmüştür. Diğer çekirdekleştirici katkılar da analizi yapan cihaz tarafından tespit edilmiştir. Cam tozlarına yapılan X-ışınları analizi neticesinde tozların beklendiği gibi amorf yapıda olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 6.70.a. CMAS-Sr kodlu karışım tozunun XRD analizi (M: Manyezit, K: Kaolen, W: Wollastonit, Zn: Çinko, Zr: Zirkonya, Bi: Bizmut) b. CMAS-Sr camının XRD analizi

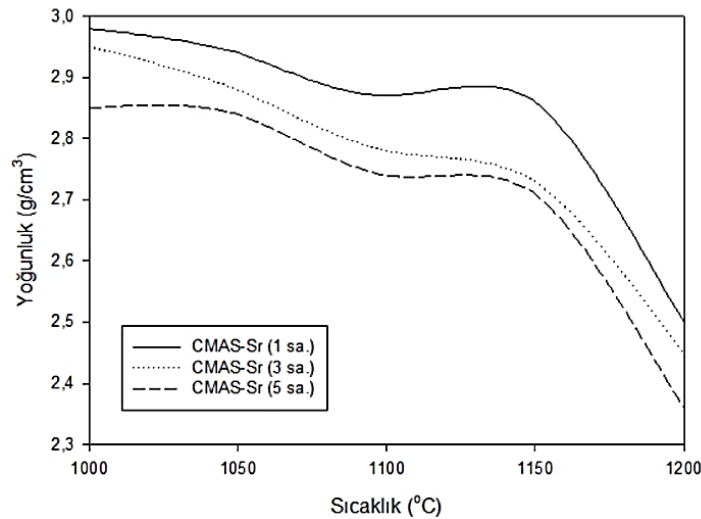
### 6.5.2. CMAS-Sr kodlu cam-seramiklerin yoğunluk testi

CMAS-Sr kodlu cam seramik numunelerin 1000, 1050, 1100, 1150 ve 1200°C sıcaklıklarda 1, 3 ve 5 saat süreyle sinterlenmesi sonucunda mukavemet kazanan cam seramik numunelere Arşimet prensibi yöntemiyle deneysel yoğunlukları ölçülmüş ve sonuçlar Şekil 6.71.'de verilmiştir. Arşimet yöntemiyle ölçümü yapılan deneysel yoğunluklara ek olarak malzemelerin teorik yoğunluğu ve döküm işleminden sonra üretilen cam yapının deneysel yoğunlukları da hesaplanmıştır. Tablo 6.42.'de deneysel yoğunluklar görülmektedir.

Tablo 6.42. CMAS-Sr kodlu cam-seramiklerin deneysel yoğunlukları (g/cm<sup>3</sup>)

CMAS-Sr	1000°C	1050°C	1100°C	1150°C	1200°C
1 sa.	2,98	2,94	2,87	2,86	2,50
3 sa.	2,95	2,88	2,78	2,73	2,45
5 sa.	2,85	2,84	2,74	2,71	2,36

CMAS-Sr kodlu numunelerin teorik yoğunluğu hesaplandığında 3,65 g/cm<sup>3</sup>, döküm ve tavlama işlemi yapıldıktan sonra ise camın yoğunluğunun 3,02 g/cm<sup>3</sup> olduğu tespit edilmiştir. Günümüzde ticari olarak kullanılan CMAS camlarının yoğunluk değerleri 2,69 g/cm<sup>3</sup> olup, yapılan çalışmada cam yoğunluğunun yüksek çıkmasının nedeni başlangıçta yapıya çekirdekleştirici vb. görevlerde kullanılan oksitlerin yoğunluklarının fazla olmasıdır [62]. CMAS-Sr kodlu cam-seramiklerin hesaplanan deneysel yoğunluk değerleri içinde en yüksek yoğunluk değeri 2,98 g/cm<sup>3</sup>, 1000°C’de 1 saat süreyle sinterleme işlemi görmüş olan numunelerde ulaşılmıştır. Bu bulunan deneysel ve teorik yoğunluk değerlerinde fark oluşmasının sebepleri ise çok çeşitli olabilmektedir. Bu farklılığın başlıca nedenlerinden biri deneysel yoğunluk ölçümü yapmak için hazırlanan numunelerin hatasız olarak üretilmemesi cam ile kıyaslandığında ise yoğunluğun düşük çıkmasının sebebi ısı işleminden sonra kristalin fazların oluşmasıyla beraber yapıda meydana gelen porozitelerdir.



Şekil 6.71. CMAS-Sr kodlu cam seramik numunelere ait yoğunluklar

Cam-seramik bileşimlerinin yoğunluğunu arttırmak için hidrolik pres yerine HIP veya CIP gibi teknikler kullanılarak yoğunluklarında teorik yoğunluğa yakın

sonuçlar elde edilebilmektedir. Yapılan çalışmalarda ölçülen deneysel yoğunluk değerlerinin artan sıcaklık ve süreye paralel olarak düşmekte olduğu tespit edilmiştir. Özellikle çalışmada en yüksek sıcaklık olan 1200°C 5 saatlik işlem sonucunda en yüksek değerin tespit edildiği yoğunlukla arasında büyük farkların olduğu görülmüştür. Yoğunluğun artan sıcaklıkla birlikte düşmesinin sebebinin porozite miktarının artmasından kaynaklandığı yapılan mikroyapı incelemelerinde görülmektedir. Yapıdaki porozite miktarının artması hacimce fazla yer kaplayan amorf haldeki cam kütleinin, artan sıcaklıkla birlikte faz dönüşümleri esnasında dönüşüme uğrayan fazların hacimce küçülmesinden kaynaklı olarak oluşan boşlukların bileşim tarafından doldurulamamasıdır.

He ve arkadaşlarının Ti içeren yüksek fırın cürufu, doğal hammaddeler ve ağırlıkça %7,69 TiO<sub>2</sub>, %0,96 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve %2,88 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> çekirdekletiricileri ekleyerek optimum özelliklere sahip numuneler ile yaptıkları çalışmada yoğunluk değerini 2,77 g/cm<sup>3</sup> olduğunu ve Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ağırlıkça oranının azalmasıyla TiO<sub>2</sub> ağırlıkça oranının artmasıyla elde edilen yapının yoğunluğunun 3,018 g/cm<sup>3</sup> olduğunu bildirmişlerdir [97]. Yoğunluk değerleri mevcut çalışma ile benzerlikler göstermektedir.

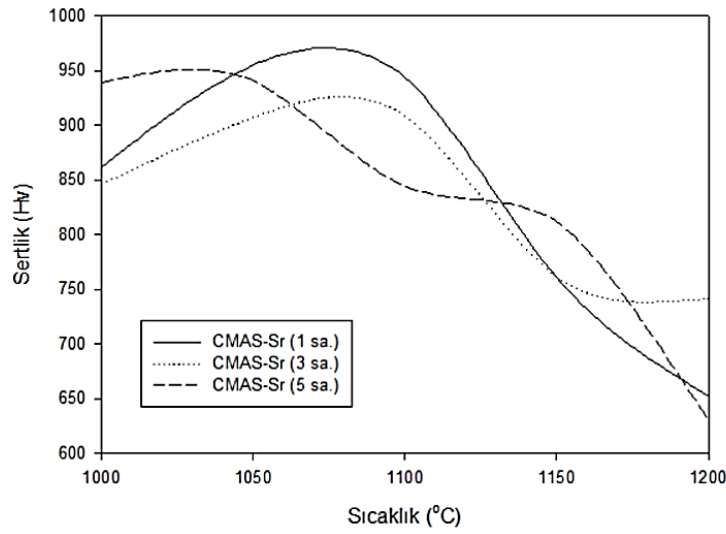
### 6.5.3. CMAS-Sr kodlu cam-seramiklerin sertlik testi

CMAS-Sr kodlu cam seramik numunelerin sertlik ölçümleri Vickers sertliği ile gerçekleştirilmiştir. Sertlik ölçümü yapılan numuneler 1000, 1050, 1100, 1150 ve 1200°C'de 1, 3 ve 5 saat süreyle sinterlenen cam seramik tabletlerdir. Sertlik ölçümleri 50 g yük altında 30 saniye yükün numuneye tatbik edilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Sertlik ölçümleri yapılan CMAS-Sr kodlu numunelerin sertlik değerleri Tablo 6.43.'de sıcaklığa bağlı sertlik değişim grafiği ise Şekil 6.72.'de görülmektedir.

Tablo 6.43. CMAS-Sr kodlu cam seramik numunelerin mikrosertlik değerleri (HV<sub>0,05</sub>)

CMAS-Sr	1000°C	1050°C	1100°C	1150°C	1200°C
1sa.	862	955	944	761	652
3sa.	846	907	909	761	741
5sa.	939	941	844	812	631

CMAS-Sr kodlu cam seramik numunelerin mikrosertlik değerleri incelendiğinde mikrosertliklerin 631 ile 955 HV<sub>0,05</sub> aralığında değişkenlik gösterdiği tespit edilmiştir. CMAS-Sr kodlu cam seramiklerin sertliklerinin sıcaklık ve sinterleme süresine göre incelendiğinde en yüksek sertlik değerinin 1050°C 1 saatlik sinterleme sonunda, en düşük sertlik değerine ise 1200°C 5 saatlik sinterleme sonucunda elde edildiği görülmektedir.



Şekil 6.72. CMAS-Sr kodlu cam seramiklerin sıcaklığa bağlı sertlik değişimleri

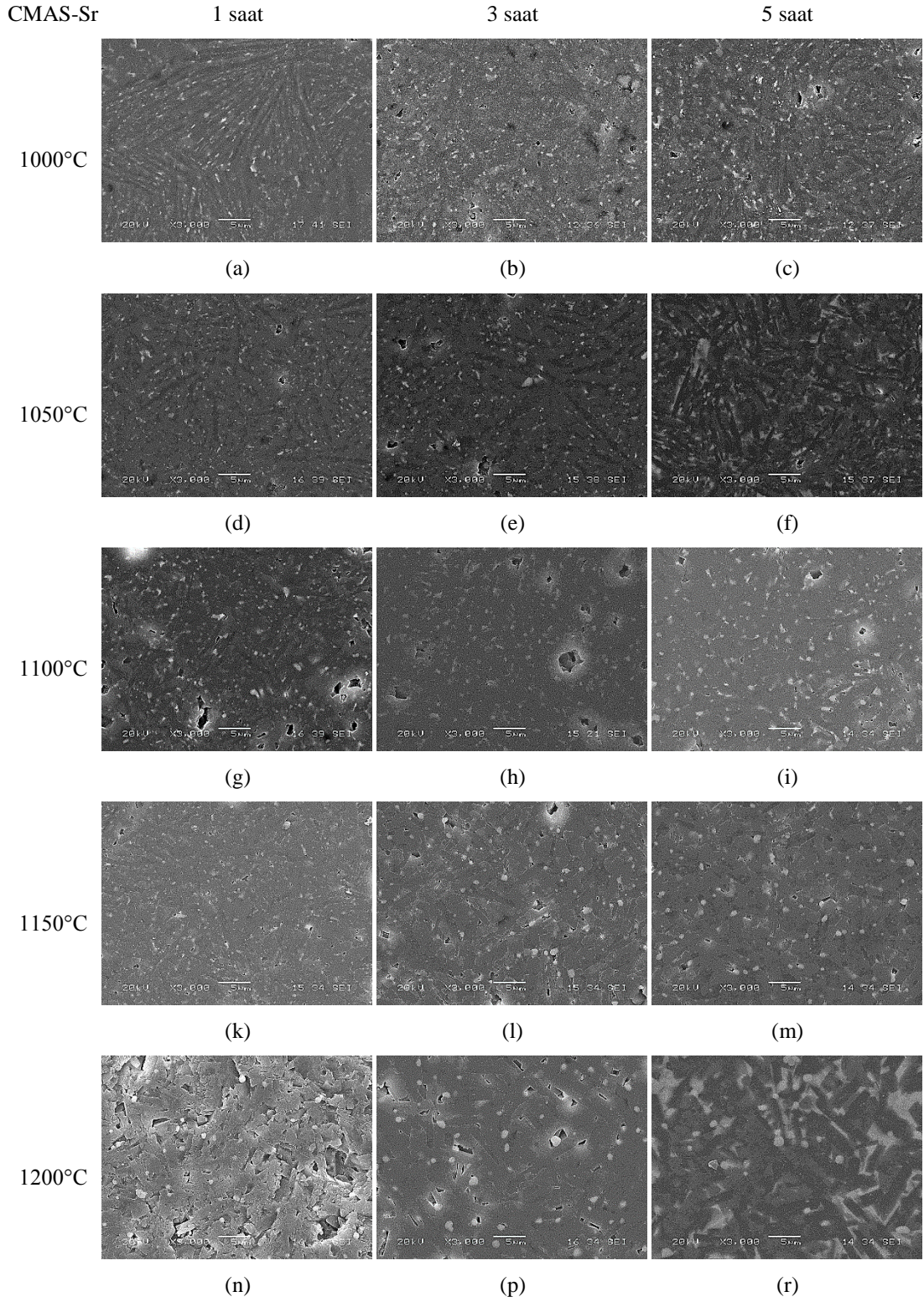
#### 6.5.4. CMAS-Sr kodlu cam-seramiklerin mikroyapı analizi

CMAS-Sr kodlu cam tozları hidrolik pres yardımıyla şekillendirildikten (~138 MPa) sonra 1000, 1050, 1100, 1150 ve 1200°C sıcaklıklarda 1, 3 ve 5 saat sinterlenmiştir. Üretimi gerçekleştirilen cam seramik malzemeler zımparalama, parlatma ve dağlama işlemleri gerçekleştirildikten sonra Şekil 6.73.'de 3000X büyütmede elde edilen topografik kontrast SEM görüntüleri verilmektedir. Görüntüler incelendiğinde artan sıcaklık ve süreyle numunelerde porozitelerin artışı bariz olarak görülmekte olup, bu durum Bölüm 6.5.2'de verilen Arşimet yoğunluk testi ölçümü sonuçları ile örtüşmektedir. Bu porozite artışının sebebi faz dönüşümü esnasında kristalin fazların hacimce amorf yapıya göre daha az hacim kaplamasından kaynaklanmaktadır.

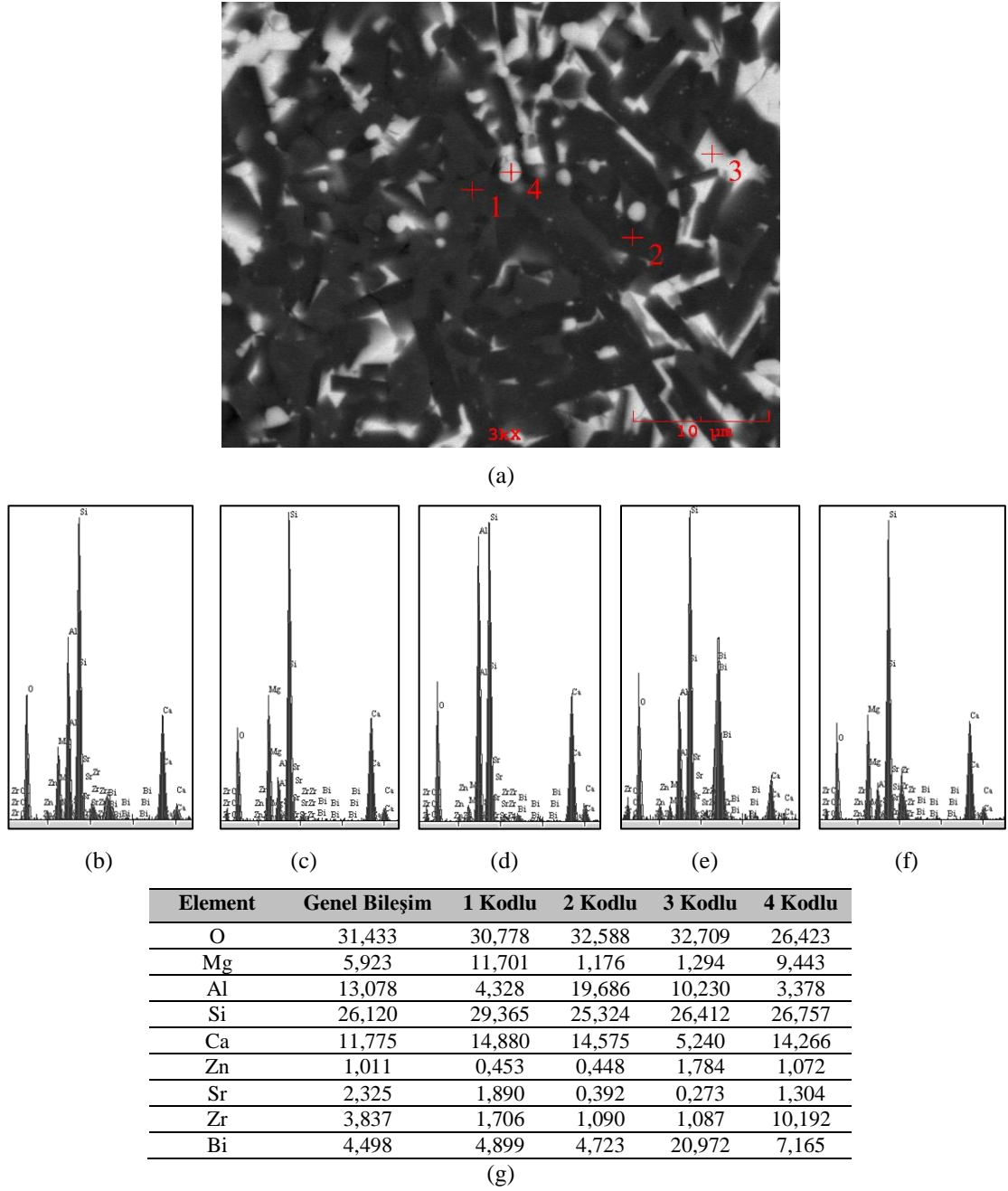
Görüntüler incelendiğinde yapıda herhangi bir çatlak oluşumu görülmemekte olup; artan sıcaklık ve süreyle tane boyutunun arttığı görülmektedir. SEM görüntülerinde

artan sıcaklıkla birlikte iki farklı faz yapısının oluşumu daha baskın olarak görülmekte olup; yuvarlak ve çubuksu formdaki tanelerin diopsit ve bu tanelerin çevresini bir harç gibi saran dağınık şekilli yapının ise anortit olduğu söylenebilir. Bölüm 6.5.5'te verilen X-ışını analizleri sonucunda yapıda mevcut olan faz yapılarının anortit ve diopsit olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca Bölüm 6.5.9 başlığı altında anlatılan kısımda, verilen korozyon sonrası X-ışını analizleri sonucunda anortit fazının korozyon sonucu çözüldüğü tespit edilmiş olup; bundan dolayı da XRD analizlerinde pik şiddetlerinde düşüşler olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte Bölüm 6.5.9.1'da verilen mikroyapılar ile bu bölümde verilen mikroyapılar arasındaki fark kıyaslandığında porozitenin arttığı görülmekte olup; bu porozitenin artmasının başlıca sebebin anorit fazının çözünmesi olduğu düşünülmektedir.

Yapılan SEM analizi ile incelenen mikroyapıda kristallerin bileşiminin belirlenmesi adına 1200°C'de 5 saat sinterlenmiş numuneye yapılan genel ve noktasal EDS analizi Şekil 6.74.'de verilmiştir. EDS analizleri incelendiğinde; 4 numaralı beyaz renkli tanenin çekirdekleyi olarak eklenen  $ZrO_2$  olduğu tespit edilirken; 3 numaralı bölgede Bi elementi tespit edilmiş, 1 nolu gri görünümlü fazın ise diopsit olduğu düşünülmektedir. 2 nolu siyah renkli bölge anortit fazı olup; EDS sonuçları incelendiğinde Mg içeriğinin düşük olduğu görülmektedir. Bu yapıların hangi fazlar olduğu başta literatür araştırması yapılarak belirlenmiş olup, ayrıca geri saçılan elektron (BSE) görüntüsüne incelenerek oluşan fazlar tespit edilmiştir. Mikroyapıda atom numaraları büyük olan elementler parlak görülürken, atom numarası düşük olan element bölgeleri koyu renkli görülmektedir. Tablodaki analiz sonuçları incelendiğinde hâkim faz yapısının diopsit olduğu belirtilebilir.



Şekil 6.73. CMAS-Sr kodlu cam seramik numunelerin 1, 3 ve 5 saat sinterlenmesi sonrası mikroyapı analizi



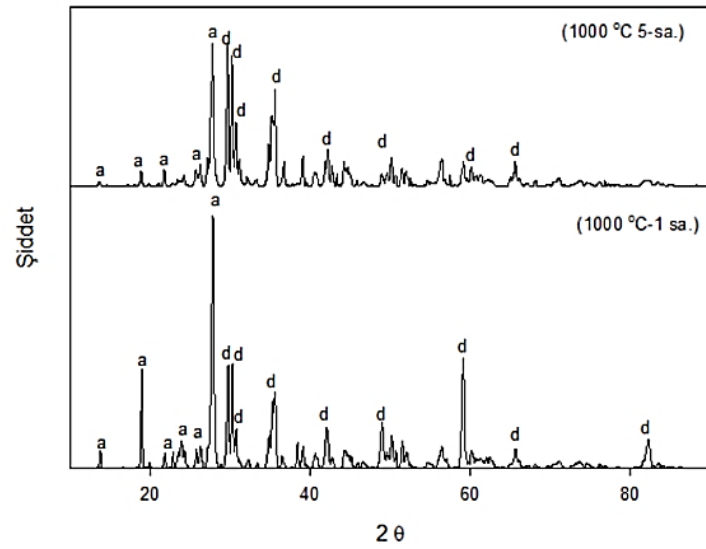
Şekil 6.74. CMAS-Sr kodlu 1200°C 5 saat sinterlenen numuneyle ilgili a. mikroyapı b. genel EDS analizi c-f. sırasıyla 1-4 kodlu bölgelere ait noktasal EDS analizleri ve g. Elementel analiz tablosu

### 6.5.5. CMAS-Sr kodlu cam-seramiklerin faz analizi

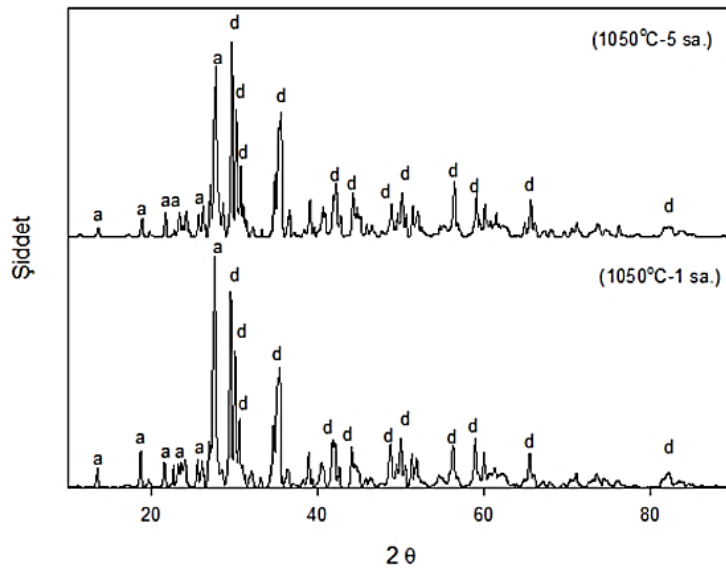
CMAS-Sr kodlu cam seramik malzemelere yapılan X ışını analizleri Şekil 6.75.'de görülmektedir. Yapılan analizler sonucunda yapıda anortit ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) ve diopsit ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ) fazlarının varlığı tespit edilmiştir. Literatür incelendiğinde CMAS cam-seramik sisteminde bulunması gereken iki ana fazın bulunduğu belirtilmiş olup,



bu fazlar diopsit ve anortit fazlarıdır [104]. XRD çıktıları incelendiğinde en yüksek şiddetteki anortit pikinin  $2\theta=27^\circ$  açısında, en yüksek diopsit pikinin ise  $2\theta=29^\circ$  açısında olduğu görülmektedir. Farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenen numunelerin hepsinde anortit ve diopsit sıcaklık ve süreye bağlı olarak şiddetleri değişmesine rağmen aynı  $2\theta$  açılarında tespit edilmiştir. Numunelere uygulanan sinterleme sıcaklığı artışıyla birlikte diopsit faz dönüşümü miktarının artmış olduğu gözlenmiştir.

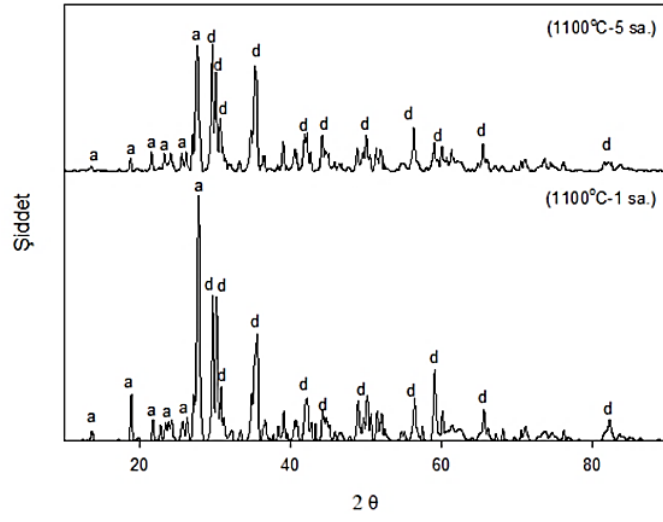


(a)

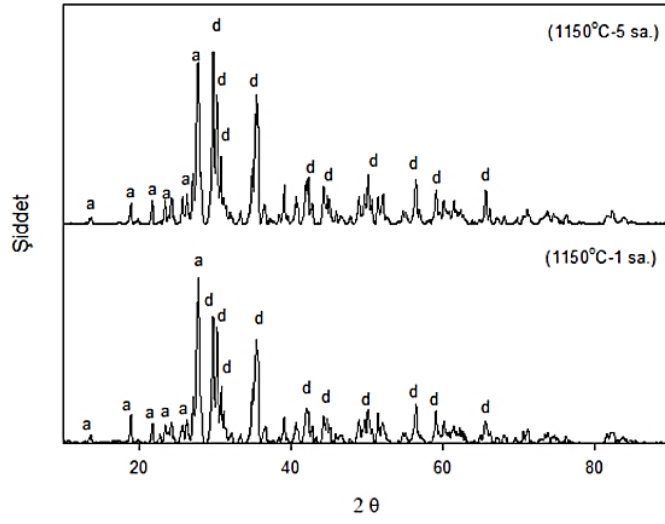


(b)

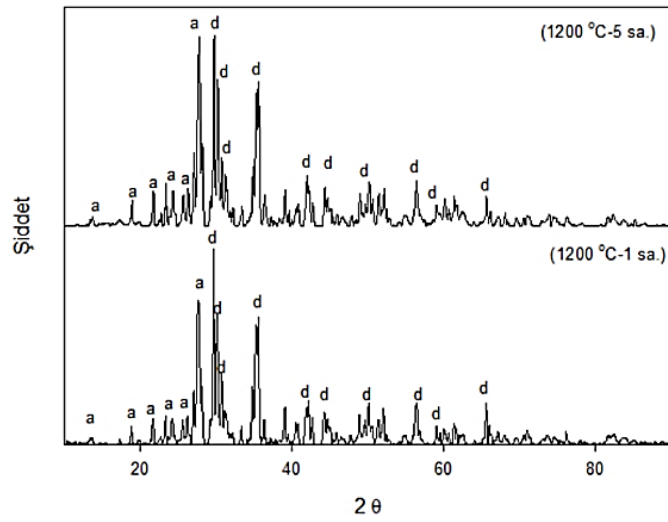
Şekil 6.75. Farklı sıcaklıklarda CMAS-Sr kodlu cam seramiklere ait XRD analizleri (a: anortit, d: diopsit)



(c)



(d)



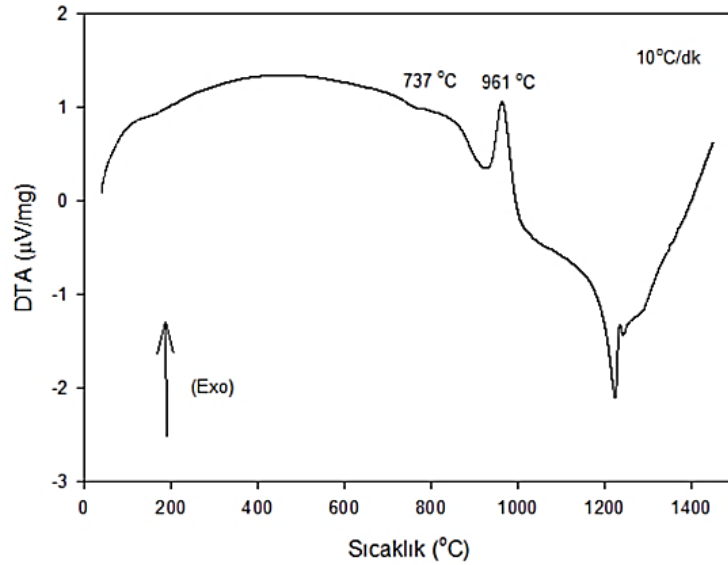
(e)

Şekil 6.75. (Devamı)

### 6.5.6. CMAS-Sr kodlu cam-seramiklerin termal analizi

Üretimi gerçekleştirilen CMAS-Sr camının XRD analizleri sonucu amorf yapıda olduğu tespit edilmiş olup; toz boyutu  $<45 \mu\text{m}$  altına indirildikten sonra camsı geçiş ( $T_g$ ) ve kristallenme sıcaklıklarının belirlenmesi ( $T_p$ ) için DTA analizine tabi tutulmuştur. Şekil 6.76.'da CMAS-Sr camına ait açık atmosfer şartlarında  $1450^\circ\text{C}$ 'ye kadar  $10^\circ\text{C}/\text{dk}$  ısıtma hızında gerçekleştirilen DTA analizi görülmektedir. CMAS-Sr kodlu cam tozunun camsı geçiş sıcaklığı  $733^\circ\text{C}$ 'deki endotermik pik, kristallenme sıcaklığı  $961^\circ\text{C}$ 'deki ekzotermik pik ve cam tozunun ergime sıcaklığı ise  $1220^\circ\text{C}$ 'deki endotermik pik incelenerek tespit edilmiştir.

Tespit edilen sıcaklıklar XRD analizleri ile belirlenen (Bölüm 6.5.5) diopsit ( $\text{Ca}_4\text{Mg}_6(\text{SiO}_2)_5$ ) ve anortit ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) fazları oluşması için gerekli olan sıcaklıklardır.

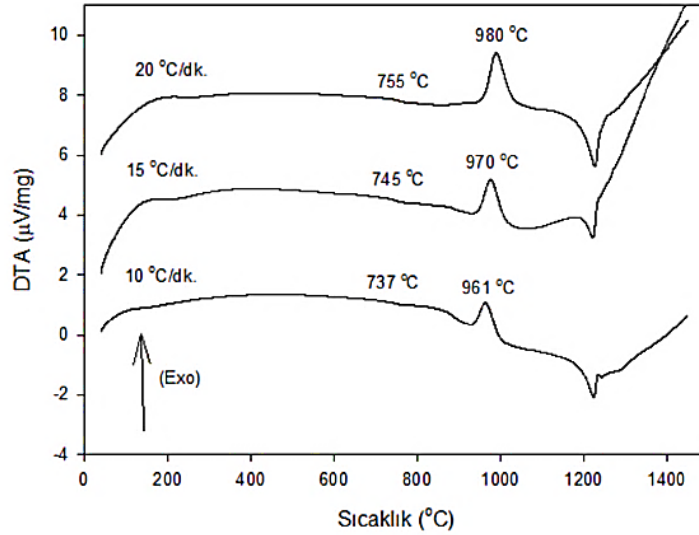


Şekil 6.76. CMAS-Sr kodlu cam tozuna ait DTA analizi

#### 6.5.6.1. CMAS-Sr kodlu cam-seramiklerin kristalizasyon kinetiği

Üretilen  $<45 \mu\text{m}$  altı CMAS-Sr kodlu cam tozları; farklı sıcaklıklarda ( $1000-1200^\circ\text{C}$ ) sinterlenerek üretilen cam-seramik numunelerde XRD analizleri ile tespit edilen kristalin fazların, aktivasyon ve viskoz akış aktivasyon enerjilerinin tespiti amacıyla

DTA analizleri 10, 15 ve 20°C/dk ısıtma hızlarında 1450°C'ye kadar hava atmosferinde gerçekleştirilmiş. Şekil 6.77.'de CMAS-Sr cam tozunun farklı ısıtma hızlarındaki DTA analizleri görülmektedir.



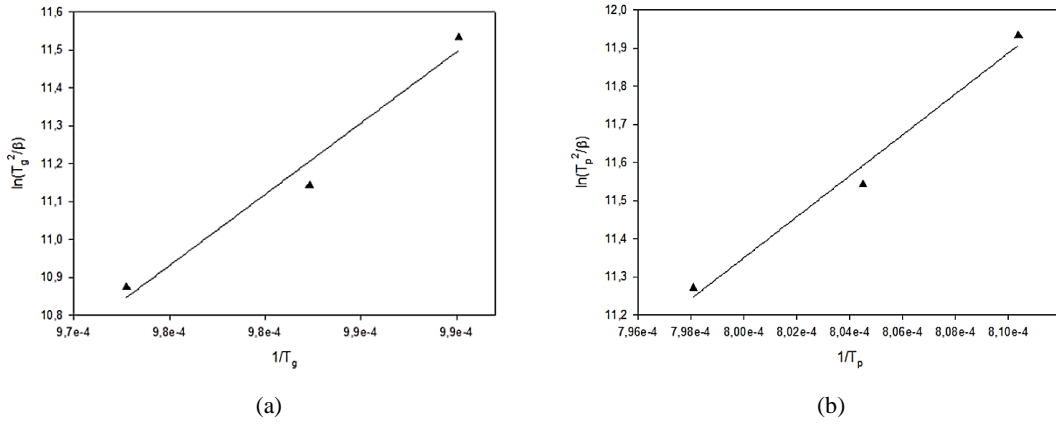
Şekil 6.77. CMAS-Sr kodlu cam tozunun farklı ısıtma hızlarındaki DTA analizleri

CMAS-Sr kodlu cam tozlarının farklı ısıtma hızlarında yapılan DTA analizi sonucunda camsı geçiş ( $T_g$ ), kristal oluşum sıcaklığı ( $T_p$ ) ve kristalleşme türünün tespiti için kristalleşme pikinin yarı yüksekliğinin genişliği ( $\Delta T$ ) eğriler yardımıyla bulunmuş ve Tablo 6.44.'de verilmiştir. DTA analizlerinden elde edilen sonuçlar Bölüm 5.3.15'de verilen eşitlikler (Eşitlik 5.6-5.8) kullanılarak CMAS-Sr kodlu cam tozlarından cam-seramik oluşması için gerekli aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

Tablo 6.44. CMAS-Sr cam tozlarının DTA analizleri sonucu elde edilen veriler

Bileşim	Isıtma Hızı ( $^{\circ}\text{C}.\text{dk}^{-1}$ )	$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_p$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta T$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
CMAS-Sr	10	737	961	32
	15	745	970	34
	20	755	980	42

CMAS-Sr kodlu bileşimin aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) Şekil 6.78.a'da ve viskoz akış aktivasyon enerjisi ( $E_c$ ) b'de verilen eğriler yardımıyla hesaplanması yapılmıştır.



Şekil 6.78.a. Aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) ve b. Viskoz akış aktivasyon enerji hesabında kullanılan grafikler

CMAS-Sr bileşimine ait aktivasyon enerjisi  $E_a = 446,784$  kJ/mol ve viskoz akış aktivasyon enerjisi  $E_c = 312,388$  kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Avrami parametrisi ( $n$ ) içinse, Augis ve Bennett tarafından geliştirilen eşitlik yardımıyla aktivasyon enerjisi değerleri kullanılarak kristallenme mekanizmaları tespit edilmiş ve sonuçlar Tablo 6.45.'de verilmiştir.

Tablo 6.45. CMAS-Sr kodlu bileşime ait  $n$  değerleri

Isıtma Hızı ( $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ )	$n$	Kristallenme Mekanizması	$\Delta T$
10	2,22	İki Boyutlu Kristalizasyon	32
15	2,11	İki Boyutlu Kristalizasyon	34
20	1,74	Tek Boyutlu Kristalizasyon	42

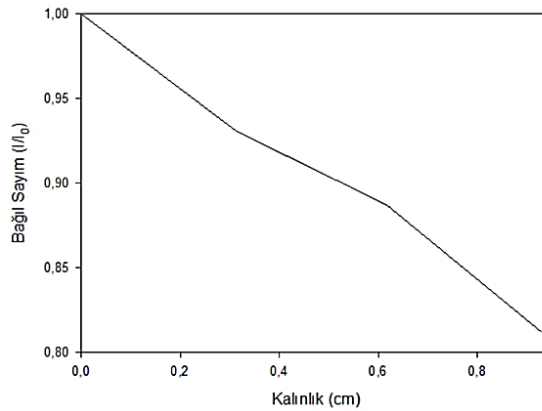
### 6.5.7. CMAS-Sr kodlu cam-seramiklerin radyasyon kalkanlama testi

Radyasyon ölçümü yapılan numunenin üretimi, öğütülen CMAS camlarının  $2,5 \times 2,5$  cm çelik kalıplarda pres yardımıyla  $\sim 138$  N/mm<sup>2</sup> (8,8 ton) basınç altında şekillendirildikten sonra kontrollü olarak  $1000^{\circ}\text{C}$ 'de 1 saat sinterlenmesiyle üretilmiştir. Numunenin üretimi için belirlenen sıcaklık değeri daha önce yapılan Arşimet yoğunluk ölçümleri sonucunda en yüksek yoğunluğun elde edildiği sonuçlar baz alınarak belirlenmiştir. Yapılan çalışmayla CMAS cam-seramiklerinin gama ışınması karşısındaki sönümlenme kabiliyeti araştırılmış, radyasyon kaynağı olarak gama radyasyonu üretmek adına Cs-137 izotop radyasyon kaynağı kullanılmış ve

numunelerin 3600 sn boyunca radyasyon altında farklı mesafelerdeki geçirim sayımları hesaplanmıştır. Radyasyon kaynağı ile dedektör arasında hiçbir numune yokken hesaplanan ( $I_0$ ) değeri ile kıyaslanarak bağıl sayımları Tablo 6.46.'da hesaplanmıştır. Lineer zayıflama katsayısının hesaplanması ise deneyler sırasında elde edilen  $I_0$  ve  $I$  sayımları kullanılarak Eşitlik 5.9'da belirtilmiş formül yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Tablo 6.46.'dan hareketle gama Cs-137 radyasyonu ile ilgili bağıl sayım-kalınlık grafiği Şekil 6.79.'da verilmiştir.

Tablo 6.46. Gama radyasyonu için kalınlık-bağıl sayım değerleri ve lineer zayıflama katsayıları

	Mesafe (cm)	Bağıl Sayım ( $I/I_0$ )	Lineer Zayıflama Katsayısı ( $\text{cm}^{-1}$ )
	0	1,000	
	0,313	0,931	
CMAS-Sr	0,618	0,887	0,216
	0,930	0,812	



Şekil 6.79. CMAS-Sr kodlu numuneye yapılan Gama Cs-137 radyasyonu zayıflatma eğrisi

Yapılan çalışmalara ek olarak deneysel ve teorik kütle zayıflama katsayıları hesaplanmıştır. Deneysel kütle zayıflama katsayıları yukarıda verilen sonuçlar kullanılarak belirlenmiş, bu hesaplama yapılırken zayıflama eğrileri kullanılarak lineer zayıflama katsayıları elde edilmiş buradan da ölçülen yoğunluk değerleri kullanılarak Eşitlik 5.10 yardımıyla deneysel kütle zayıflama katsayıları hesaplanmıştır. Teorik kütle zayıflama katsayıları ise XCOM isimli bilgisayar yazılımı kullanılarak hesaplanmıştır. Deneysel ve teorik kütle zayıflama katsayıları Tablo 6.47.'de verilmiştir. Yapılan analizler sonucunda deneysel ve teorik katsayılar arasındaki fark çok az çıkmış ve elde edilen sonuçların doğruluğu ispatlanmıştır.

Tablo 6.47. Kütle zayıflama katsayıları

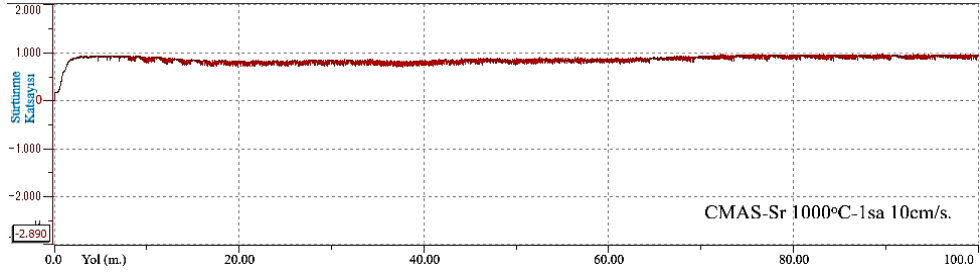
CMAS-Sr	Deneysel K. Z. K. (cm <sup>2</sup> /g)	XCOM Teorik K. Z. K. (cm <sup>2</sup> /g.)	Fark
	0,0725	0,0775	6,45

### 6.5.8. CMAS-Sr kodlu cam-seramiklerin aşınma testi

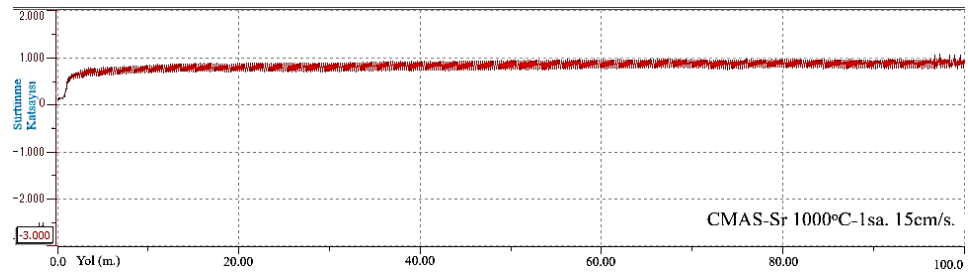
Aşınma testleri için numune seçiminde tüm bileşimlerde en yüksek yoğunluk ve sertlik değerinin elde edildiği üretim şartları dikkate alınmıştır. CMAS-Sr kodlu cam-seramik numuneler zımparalanıp, parlatıldıktan sonra yoğunluk ve sertlik testlerine tabi tutulmuş, elde edilen sonuçlara göre en yüksek yoğunluk ve en yüksek sertlik değerine sahip olan CMAS-Sr kodlu iki numuneye aşınma davranışının belirlenmesi adına aşınma testi uygulanmıştır. Aşınma analizleri 1 N yük altında, 12 mm genlikte, 100 m mesafede sabit olacak şekilde hızları 10 ve 15 cm/s kayma hızları değiştirilerek gerçekleştirilmiştir. Deneyde kullanılan bilye alümina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) esaslı olup, oda sıcaklığında analizler gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.80.a ve b'de yoğunluğu en yüksek olan 1000°C-1sa. sinterlenerek üretilen numunenin c ve d'de sertlik değeri en yüksek olan 1050°C-1 sa. üretilen numunelerin 10 ve 15 cm/s kayma hızlarındaki sürtünme katsayılarının kayma mesafelerine bağlı olarak değişimi görülmektedir.

Yapılan aşınma analizleri sonucunda grafikler incelendiğinde elde edilen veriler iki aşamada incelenebilir. İlk aşama, aşınma testinin başlarında kısa bir süre sürtünme katsayısının arttığı gözlemlendiği evre olup; ikinci aşama ise aşınma yapılan numuneye belli mesafelerden sonra malzemenin sürtünme katsayısının belirli bir aralıkta kaldığı dönemdir. Bu durumların nedeni ise ilk aşamada bilye malzeme etkileşiminin tam olmamasından kaynaklanmaktadır. Bu süreçte bilye yapıdaki pürüzler ile etkileşmekte süreç esnasında pürüzler ile plastik deformasyon oluşmakta ve istenilen asıl plastik deformasyon gerçekleşmemektedir. İkinci aşamada ise bilye ve cam seramik yüzeyler tam olarak birbiriyle etkileşim halindedir. Bu durumda çatlamalara, kopmalara ve delaminasyonların oluşmasına neden olmaktadır [22]. Aşınma testi grafiklerinin değerlendirilmesinde ikinci aşamadaki aşınma değerleri baz alınması gerekirken; test cihazından tespit edilen sürtünme katsayısı değerleri her

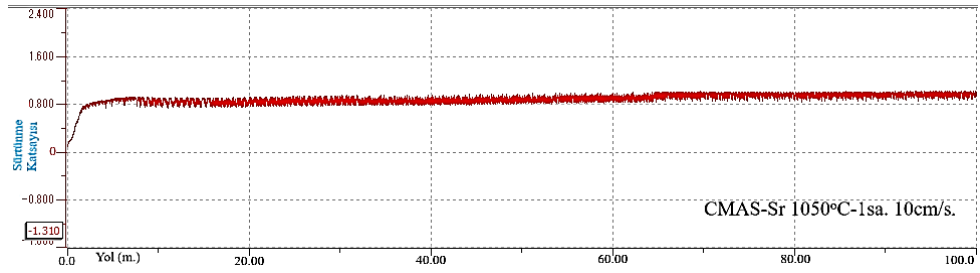
iki aşamayıda kapsamaktadır. Değerlerin beklenilenden yüksek çıkmasının asıl sebebi bu gerekçeden kaynaklanabilir.



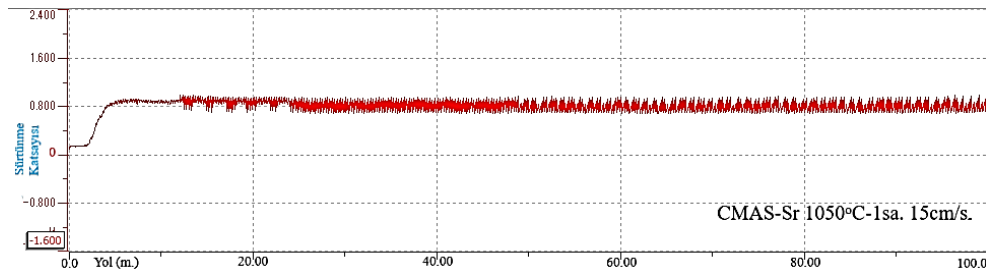
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 6.80. CMAS-Sr kodlu cam-seramiklerin 1 N sabit yük, 10 ve 15 cm/s hızlardaki sürtünme katsayısı kayma mesafesi grafikleri

Tablo 6.48.'de yapılan aşınma analizleri sonucundaki ortalama sürtünme katsayıları görülmektedir. Sürtünme katsayıları incelendiğinde beklenildiği gibi hızın artmasıyla birlikte sürtünme katsayısının çok az miktarda düşmekte olduğu görülmektedir. Elde



edilen sürtünme katsayısı değerleri günümüzde farklı amaçlar için kullanılan ticari cam-seramiklerle kıyaslandığında, daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durumun sebebi ise üretim esnasında hatasız numune üretilmemesi, pişme esnasında porozite oluşumunun önlenememesi gibi nedenlerdir. Bundan dolayı ticari cam-seramiklere kıyasla daha yüksek sürtünme katsayısı değerleri elde edilmiştir.

Tablo 6.48. CMAS-Sr kodlu cam-seramik malzemelerin ortalama sürtünme katsayısı değerleri

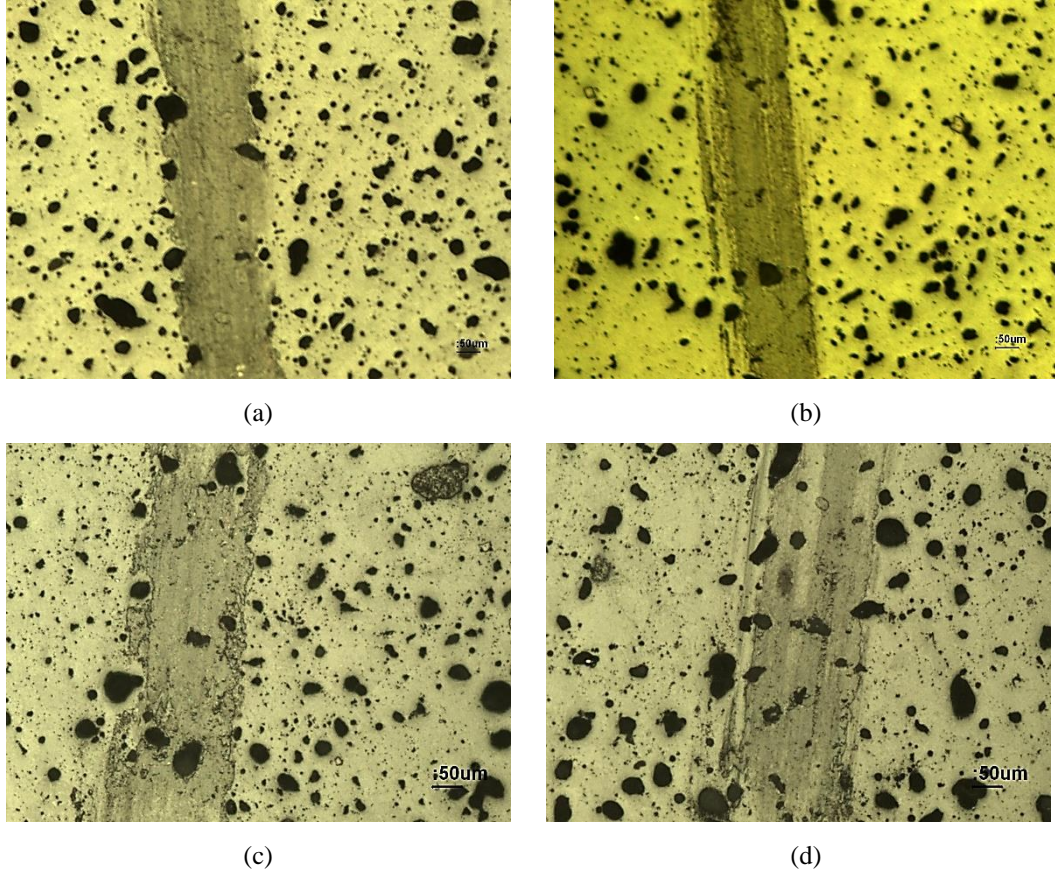
CMAS-Sr	1000°C 1saat	1050°C 1 saat
10 cm/s	0,839	0,881
15 cm/s	0,814	0,789

Yapılan aşınma testleri sonucunda CMAS-Sr kodlu cam-seramik malzemelerin spesifik aşınma hızı değerleri ( $\text{mm}^3/\text{Nm}$ ) Tablo 6.49.'da görülmektedir.

Tablo 6.49. CMAS-Sr kodlu cam seramiklerin spesifik aşınma hızı

CMAS-Sr	1000°C 1saat	1050°C 1 saat
10 cm/s	$1,768 \times 10^{-7}$	$2,225 \times 10^{-7}$
15 cm/s	$1,391 \times 10^{-7}$	$2,620 \times 10^{-7}$

CMAS-Sr kodlu numunelerin değişen aşınma hızlarıyla meydana gelen spesifik aşınma hızları  $1,391 \times 10^{-7}$  ile  $2,225 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  aralığında olup; genel olarak bilye hızının artmasıyla spesifik aşınma hızı artmaktadır. Aşınma analizi esnasında uygulanan yük, hız gibi etkenlerden etkilenmekte ve gerilim yığılmaları oluşmaktadır. Gerilimin arttığı yüzeylerden parçalar kopmakta bu durumda malzemede aşınma hızı beklenenden daha hızlı gerçekleşmektedir. Aşınma testine tabi tutulan numunelere aşınma mekanizmaları, aşınma izleri, çatlakların vb. durumların tespit edilmesi için optik mikroskop incelemeleri aydınlık alanda gerçekleştirilmiştir. Mikroyapı incelemeleri 5X büyütmede yapılmış olup; Şekil 6.81.'de görülmektedir. Şekil 6.81.a'da yoğunluğu en yüksek olan malzemenin 10 cm/s hızla yapılan görüntüsü verilmişken; b'de 15 cm/s hızla ile yapılan analizin görüntüsü verilmiştir. Şekillerde c ve d ise en yüksek sertliğe sahip numunelerin sırasıyla 10 ve 15 cm/s sonunda elde edilen aşınma izleri görülmektedir. SEM incelemelerinde aşınma izleri tespit edilememiştir.



Şekil 6.81. a.b.c.d. CMAS-Sr kodlu cam-seramiklerin optik mikroskofta elde edilen aşınma izleri

Optik mikroskop görüntüleri incelendiğinde aşınma izi genişlikleri yoğunluğu en yüksek olan malzemelerde 10 cm/s hız ile yapılan analiz sonucunda 206  $\mu\text{m}$ , 15cm/s bilya hızıyla gerçekleştirilen analizde 194  $\mu\text{m}$ , sertlik açısından en yüksek olanlarda ise hıza göre 10 cm/s'de yapılan analizde 192  $\mu\text{m}$ lik iz genişliği elde edilirken 15 cm/s'lik analiz sonucunda 199  $\mu\text{m}$  iz genişliği oluşmuştur.

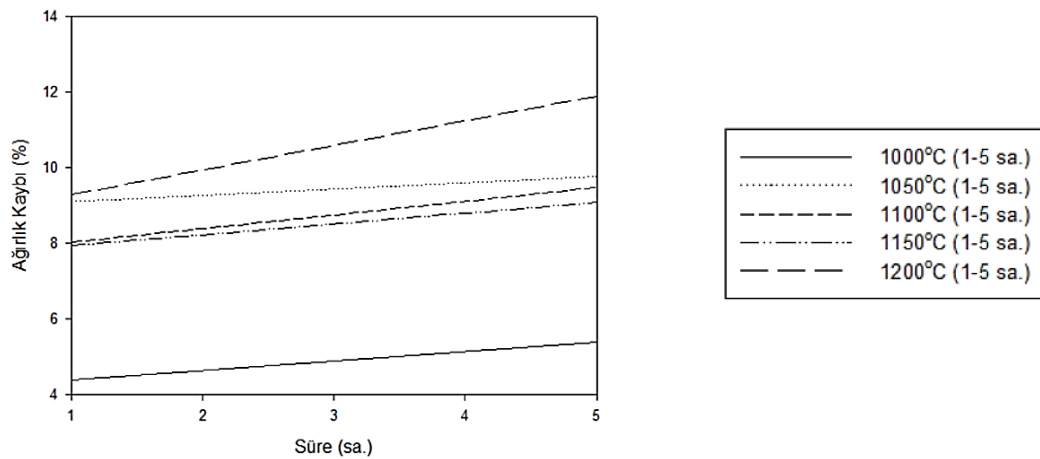
#### 6.5.9. CMAS-Sr kodlu cam-seramiklerin asit korozyonu testi

Yapılan tez çalışmasında CMAS-Sr kodlu camların şekillendirilip, 1000-1200°C'de 1 ve 5 saat sinterlenmesi sonucu elde edilen cam seramik tabletlere hacimce %10 HNO<sub>3</sub> çözeltisi içinde ~100°C'de 2 saat süreyle korozyon testi uygulanmıştır. Korozyon öncesi ağırlık ile asit korozyonu sonrasındaki ağırlıklar ölçülerek (%) ağırlık kayıpları hesaplanmıştır. CMAS-Sr kodlu cam seramik numunelerin asidik korozyon testi sonuçları Tablo 6.50.'de 1000-1200°C'lerde 1 ve 5 sa. süreyle sinterlenen numunelerdeki ağırlık kaybı değişimleri ise Şekil 6.82.'de görülmektedir.

Tablo 6.50. CMAS-Sr kodlu cam seramik numunelerin korozyon testi sonuçları

% 10HNO <sub>3</sub>	1000°C		1050°C		1100°C		1150°C		1200°C	
	1sa.	5sa.	1sa.	5sa.	1sa.	5sa.	1sa.	5sa.	1sa.	5sa.
Korozyon Öncesi Ağırlık (g)	2,4204	2,4103	2,0414	1,9753	1,9350	1,9139	1,8920	1,9963	1,9100	1,9572
Korozyon Sonrası Ağırlık (g)	2,3131	2,2807	1,8553	1,7822	1,7796	1,7225	1,7418	1,8148	1,7325	1,7243
Ağırlık Kaybı (g)	0,1073	0,1296	0,1859	0,1931	0,1554	0,1814	0,1502	0,1815	0,1775	0,2329
Ağırlık Kaybı (%)	4,40	5,38	9,11	9,77	8,03	9,48	7,94	9,09	9,29	11,90

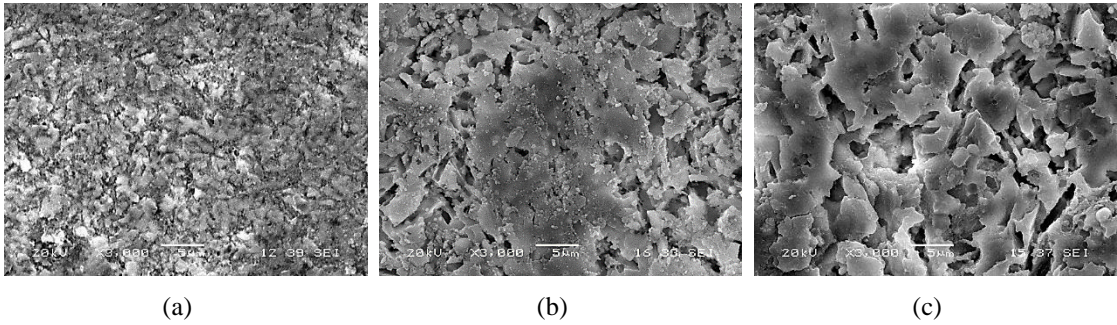
Korozyon testi sonuçları incelendiğinde en fazla tahribatın (%11,90 ağırlık kaybı) 1200°C'de 5 saat süreyle sinterlenen numunede olduğu görülmektedir. En az tahribat (%4,40) ise 1000°C 1 saat süreyle sinterlenen numunede meydana gelmiştir. Sıcaklık ve sürenin artmasıyla birlikte ağırlık kaybı değerleri %4,40'lardan %11,90'lara artmıştır. Üretilen CMAS-Sr kodlu numunelerde ağırlık kaybının artmasının başlıca sebebi olarak sinterleme sıcaklık ve süre artışıyla yapıda porozitelerin artması malzemelerin yüzey alanını artırmış, dolayısıyla da asit ile reaksiyona girecek daha fazla yüzey oluşmuş bu durum korozyon hasarının artmasıyla sonuçlanmıştır.



Şekil 6.82. CMAS-Sr kodlu cam-seramiklerin korozyon sonrası ağırlık kaybı-süre eğrisi

### 6.5.9.1. Korozyon testi sonrası mikroyapı analizi

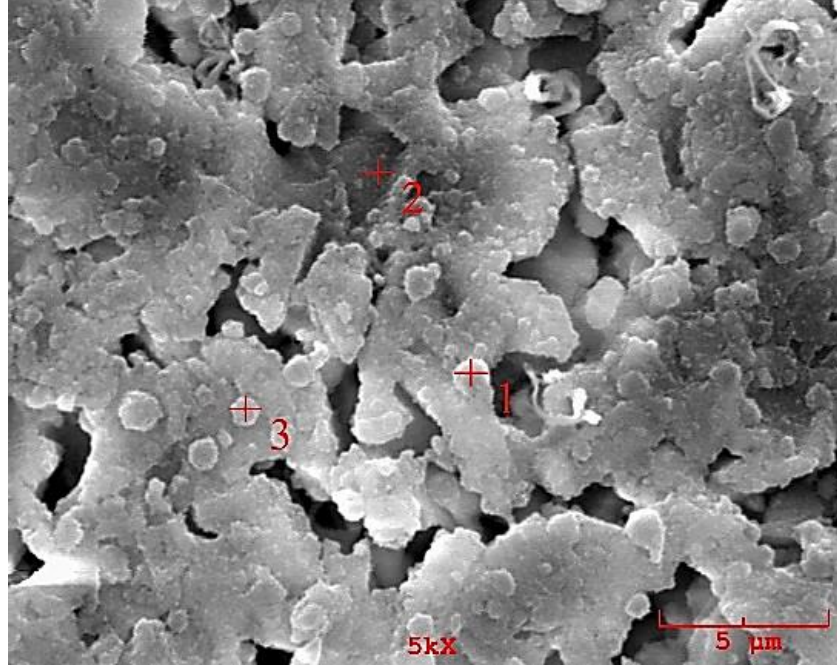
CMAS-Sr kodlu cam seramiklere 100°C'de 2 saat süreyle asidik ( $\text{HNO}_3$ ) ortamında gerçekleştirilen korozyon testi sonucunda mikroyapıdaki tahribatın artması ya da azalması bileşim içinde mevcut olan asidik, bazik ve amfoterik karakterli oksitlerin miktarına bağlı olup; öncelikle  $\text{SiO}_2$  miktarının artmasıyla birlikte malzemelerin asit korozyonuna karşı olan direnci artmaktadır. Şekil 6.83.'de 1000°C 1saat, 1200°C 1saat ve 1200°C 5 saat sinterlenen üretilen numunelere ait SEM görüntüleri verilmiştir. Ayrıca en fazla korozyon hasarı olan CMAS-Sr cam-seramik numunenin 1200°C 5 saat sürede üretilen numunenin korozyon sonrası genel ve noktasal EDS analizleri Şekil 6.84.'de verilmiştir. Korozyon sonrası yapının görüntüsü incelendiğinde yüzeylerde çatlakların oluştuğu, porozitelerin arttığı ve mekanik özelliklerde düşüşler (Korozyon sonrası yapılan mikrosertlik testlerinde uygulanan 50 kgf yük altında numune yüzeyinde çökmeler oluşmuş ve sertlik ölçümü yapılamamıştır) gözlenmiştir.



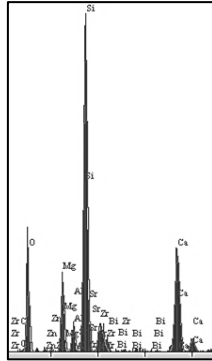
Şekil 6.83. CMAS-Sr kodlu a. 1000°C 1saat, b. 1200°C 1 saat ve c. 1200°C 5saat sinterlenen cam-seramik numunelere ait korozyon testi sonrası üst yüzey SEM görüntüleri

Yapılan EDS analizleri sonucunda yapıda bazik ve amfoterik karakterli olan malzemelerin % olarak miktarlarının azaldığı görülmektedir. Bu malzemeler içinde bazik karakterli olanlar  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$  amfoterik karakterliler ise  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 'tür. Faz analizlerinde yapıdaki anortit fazının şiddetinde tespit edilen azalmalar mikroyapı incelemeleriyle örtüşmektedir. Yapıda diopsit fazı kararlılığını korurken; anortit faz bölgelerinde asit tahribatının daha fazla olduğu belirtilebilir. Mikroyapıdaki 1 ve 2 kodlu açık renkli kısımlarda ( $\text{ZrO}_2$  asidik karakterli) Zr element yüzdesinin fazla olduğu gözlenmiştir. Çekirdekleştirici olarak kullanılan zirkonyanın yüksek ergime

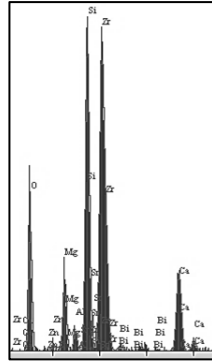
sıcaklığından dolayı erimeden yapıda homojen olarak dağılım gösterdiği belirtilebilir.



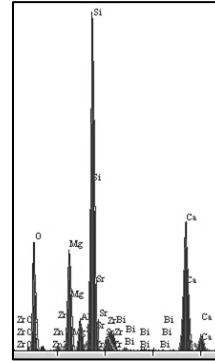
(a)



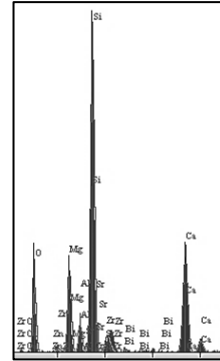
(b)



(c)



(d)



(e)

Element	Bileşim Genel	Bileşim 1 Kodlu	Bileşim 2 Kodlu	Bileşim 3 Kodlu
O	30,979	32,292	34,670	32,821
Mg	6,648	4,145	9,199	9,029
Al	2,483	1,074	2,790	2,817
Si	28,980	14,944	28,229	30,480
Ca	14,332	6,257	15,067	14,259
Zn	1,171	0,438	0,761	1,321
Sr	1,980	0,100	0,258	1,005
Zr	7,547	37,337	3,850	4,916
Bi	6,861	3,413	5,176	3,354

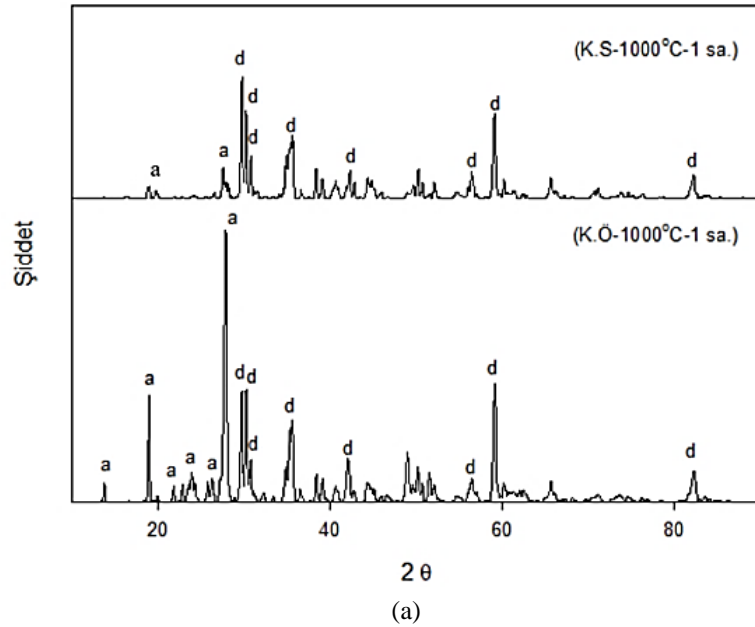
(f)

Şekil 6.84. CMAS-Sr kodlu 1200°C 5 saat sinterlenen numuneye ait a. mikroyapı b. genel EDS analizi c-e. sırasıyla 1-3 kodlu bölgelere ait noktasal EDS analizleri ve f. Elementel analiz tablosu

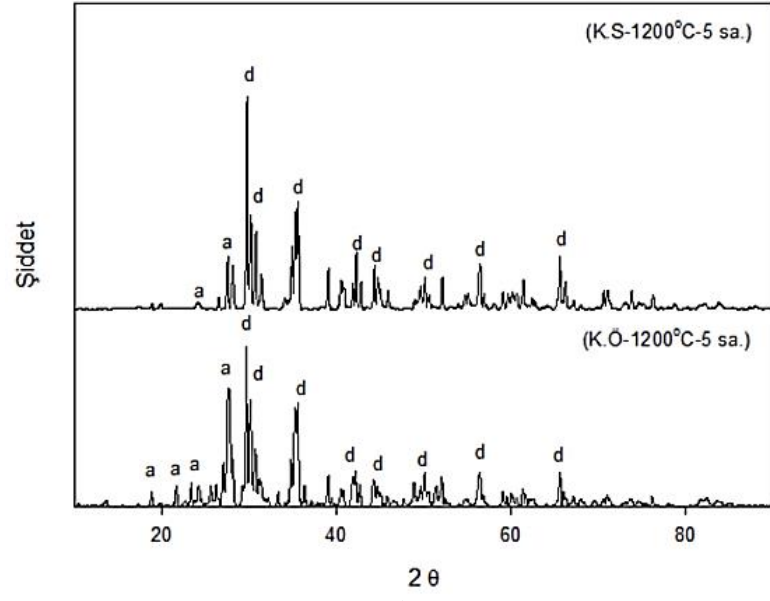
### 6.5.9.2. Korozyon testi sonrası faz analizi

Korozyon testi sonrasında yapıda meydana gelen faz değişimlerini incelemek amacıyla en az ağırlık kaybına uğrayan ve en fazla ağırlık kaybına uğrayan numunelerin korozyon testinden önceki faz yapısı ile asit korozyonu sonrası faz yapısında değişiminin araştırması Şekil 6.85.a'da 1000°C 1 saat ve b'de 1200°C 5 saat sinterlenme sonucu üretilen numunelerin faz yapılarındaki değişimler incelenerek yapılmıştır.

Yapılan X-ışını analizleri sonucu numunelerde beklenenin aksine herhangi bir amorflaşma olmadığı gözlenmiş ayrıca CMAS cam-seramik sisteminin ana fazlarından olan anortit ve diopsit fazlarında korozyona uğradıktan sonra anortit fazının şiddetinde büyük azalmaların olduğu tespit edilmiştir. Xiao ve arkadaşlarının doğal hammaddeler ve atıklar kullanarak üretimini gerçekleştirdikleri CMAS cam-seramiği çalışmalarında diopsit fazının artmasıyla birlikte analizi yapılan numunelerin korozyon dirençlerinin arttığını rapor etmişlerdir [101].



Şekil 6.85. CMAS-Sr kodlu numunelere ait a. en az ve b. en çok ağırlık kaybına uğrayan numunelerin korozyon öncesi ve sonrası faz yapısı (a: anortit, d: diopsit)



(b)

Şekil 6.85. (Devamı)

## BÖLÜM 7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

### 7.1. Genel Sonuçlar

Bu tez çalışmasında, doğal hammadde kaynağı olarak kaolen ve wollastonit tozu, atık hammadde olarak magnezit atığı, laboratuvar ortamında üretilmiş yüksek saflıkta zirkonya, bizmut oksit, çinko oksit ve katkı maddeleri olarak borik asit, baryum karbonat, kurşun oksit ve stronsiyum karbonat ilaveleri yapılarak dört farklı bileşim ve bunları kıyaslamak adına katkısız  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (CMAS) esaslı bileşimler hazırlanmıştır. Hazırlanan bileşimler homojen karıştırma işleminden sonra kurşun oksit katkılı CMAS bileşimi  $1400^\circ\text{C}$ 'de diğer bileşimler ise  $1450^\circ\text{C}$ 'de ergitilip, grafit kalıplara dökülmüştür. Şekillendirilen CMAS camları halkalı değirmen yardımıyla öğütülmüş, tozların  $<45\ \mu\text{m}$  altına indiği elekten geçirilmesi suretiyle elek altı tozları kullanılmasıyla gerçekleşmiştir. Üretilen elek altı CMAS cam tozları tek eksenli hidrolik preste paslanmaz çelik kalıplar yardımıyla şekillendirilmiştir. Şekillendirilen CMAS K-B-Ba-Pb ve Sr kodlu cam tozu tabletler DTA analizi sonucunda tespit edilen ( $1000\text{-}1200^\circ\text{C}$ ) 1, 3 ve 5 saat süre ile sinterlenerek cam-seramik yapılar üretilmiştir. Üretilen cam-seramik numunelerin yoğunlukları belirlenerek en yüksek yoğunluğa hangi sıcaklık ve sürede ulaşıldığı tespit edilmiş, bunun sonucunda ise radyasyon kalkanlama analizinde kullanılacak kare plakaların üretimi için gerekli sıcaklık  $1000^\circ\text{C}$  1 saat olduğu tespit edilmiştir. Üretilen CMAS cam tozlarına 10, 15 ve  $20^\circ\text{C}/\text{dk}$  ısıtma hızlarında DTA analizleri yapılarak kristallenme kinetiği konusunda çalışmalar yapılmıştır. Bunların yanı sıra üretilen CMAS cam-seramik tabletlerine mikrosertlik, faz analizi, aşınma analizi, mikroyapı ve asit korozyonu testleri gerçekleştirilerek deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen bulgular şu şekilde özetlenebilir.



1. Cam tozlarına yapılan XRD analizleri sonucunda tozların amorf yapıda olduğu tespit edilmiştir.
2. Yapılan DTA analizlerinde 10°C/dk ısıtma hızında CMAS-K kodlu cam tozunun camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) 721°C ve kristallenme sıcaklığı ( $T_p$ ) ise 990°C olarak tespit edilmiştir. CMAS-B kodlu cam tozunun camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) 681°C olarak tespit edilirken; kristallenme sıcaklığı ( $T_p$ ) 968°C olduğu belirlenmiştir. CMAS-Ba kodlu cam tozunun camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) 728°C olduğu tespit edilmiş olup; kristallenme sıcaklığı ( $T_p$ ) 961°C olduğu belirlenmiştir. Kurşun oksit katkılı CMAS-Pb kodlu cam tozuna yapılan DTA analizi sonucunda 718°C’de elde edilen endotermik pik camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) olurken, 968°C’de tespit edilen ekzotermik pik ise kristallenme sıcaklığı ( $T_p$ ) olduğu anlaşılmıştır. Son olarak yapılan DTA analizlerinde 10°C/dk ısıtma hızında CMAS-Sr kodlu cam tozunun camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) 737°C ve kristallenme sıcaklığı ( $T_p$ ) ise 961°C olarak tespit edilmiştir. Belirlenen kristallenme sıcaklığında cam tozlarının kristallenmeye başladığı tespit edilmiş olup; şekillendirilen cam tozlarının sinterlemesi 1000 ile 1200°C aralığında 1, 3 ve 5 saat süreler ile gerçekleştirilmiştir.
3. Viskoz akış ( $E_c$ ) ve kristallenme aktivasyon enerjileri ( $E_a$ ) CMAS kodlu camlardan CMAS-K için sırasıyla 390,102 kJ/mol ve 471,025 kJ/mol, CMAS-B için 381,113 kJ/mol ve 498,357 kJ/mol, CMAS-Ba için 420,940 kJ/mol ve 446,781 kJ/mol, CMAS-Pb için 303,658 kJ/mol, 407,795 kJ/mol ve CMAS-Sr için 312,388 kJ/mol ve 446,784 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.
4. Üretilen CMAS cam-seramiklerin XRD analizleri sonucunda yapıda baskın fazların anortit ( $CaAl_2Si_2O_8$ ) ve diopsit ( $CaMgSi_2O_6$ ) olduğu tespit edilmiştir. Numunelere sinterleme sıcaklığının artmasıyla birlikte anortit fazının pik şiddetleri azalırken diopsit fazlarının ise pik şiddetlerinin artış eğiliminde olduğu görülmüştür.
5. CMAS cam-seramiklerine Arşimet yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen yoğunluk ölçümlerinde en yüksek yoğunluklara bütün bileşimlerde 1000°C 1 saat sonrasında ulaşılmıştır. Yapılan yoğunluk ölçümleri

sonucunda CMAS-K için 2,94-2,69 g/cm<sup>3</sup>, CMAS-B için 2,78-2,58 g/cm<sup>3</sup>, CMAS-Ba için 2,90-2,40 g/cm<sup>3</sup>, CMAS-Pb için 2,99-2,16 g/cm<sup>3</sup> ve CMAS-Sr içinse 2,98-2,36 g/cm<sup>3</sup> olarak değişen yoğunluklar tespit edilmiştir. En yüksek yoğunluk değerleri CMAS-Pb ve CMAS-Sr kodlu cam-seramiklerde elde edilmiştir.

6. CMAS kodlu cam-seramiklerde en yüksek mikrosertlik değerlerine katkılı (B, Ba, Pb, Sr) bileşimlerde 1050°C 1 saat süreyle sinterleme sonucu elde edilirken katkısız kompozisyonda en yüksek sertliğe 1000°C 1 saat sonucu sinterleme sonrası ulaşılmıştır. Yapılan sertlik ölçümleri sonucunda CMAS-K için 810-1091 Hv<sub>0.05</sub>, CMAS-B için 780-1018 Hv<sub>0.05</sub>, CMAS-Ba için 593-1033 Hv<sub>0.05</sub>, CMAS-Pb için 663-1077 Hv<sub>0.05</sub> ve CMAS-Sr içinse 631-955 Hv<sub>0.05</sub> olarak değişen mikro sertlik değerleri tespit edilmiştir.
7. Üretilen CMAS cam-seramikleri zımparalama, parlatma ve dağlama işlemlerinden sonra yapılan SEM analizlerinde yapıların artan sıcaklık ve süreyle birlikte tanelerinin büyümeye başladığı ayrıca tane büyümesiyle birlikte porozitelerin arttığı gözlemlenmiştir. CMAS cam-seramik numunelere ait mikroyapı görüntüleri karşılaştırmalı olarak incelendiğinde genel olarak yapıda siyah renkte görünen kısımların anortit fazı olduğu tespit edilirken; gri renkli tanelerin ise diopsit olduğu anlaşılmıştır.
8. CMAS cam-seramiklerinin gama ışınması karşısındaki sönümlenme kabiliyeti araştırmasında Cs-137 izotop radyasyon kaynağı kullanılmış yapılan analizler sonucundan CMAS-K kodlu cam-seramik numuneler için bağıl sayım (I/I<sub>0</sub>) değeri 1,000-0,763 aralığında tespit edilirken, deneysel ve teorik kütle zayıflama katsayıları arasındaki fark 6,08 olarak hesaplanmıştır. Borik asit katkılı CMAS cam seramik numunelere yapılan analizlerde bağıl sayım (I/I<sub>0</sub>) değeri 1,000-0,704 aralığında tespit edilirken, deneysel ve teorik kütle zayıflama katsayıları arasındaki fark 6,20 olarak hesaplanmıştır. CMAS-Ba kodlu cam-seramiklerde bağıl sayım 1,000-0,699 aralığında tespit edilirken, deneysel ve teorik zayıflama katsayısı arasındaki fark 6,48 olarak hesaplanmıştır. CMAS-Pb

kodlu cam-seramik plakalara yapılan bağıl sayım sonucunda 1,000-0,0764 değeri arasında olduğu tespit edilirken deneysel ve teorik zayıflama katsayısı arasındaki fark ise 1,38 olarak bulunmuş Sr katkılı cam-seramiklere yapılan analizlerde ise bağıl sayım 1,000-0,812 aralığında tespit edilirken deneysel ve teorik zayıflama katsayısı arasında ki fark 6,23 olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlar ışığında deneysel ve teorik zayıflama katsayıları arasındaki en düşük farkın elde edildiği kurşun oksit katkılı CMAS cam-seramik tabletlerin gama radyasyonu karşısındaki sönümlenme yeteneği en iyidir.

9. CMAS cam-seramik numunelerine aşınma testleri yoğunluk ve mikrosertlik testlerinden sonra yapılmış olup; yapılan testler sonucunda en yüksek sertlik ve yoğunluk değerlerinin elde edildiği numunelerin aşınma davranışları incelenmiştir. CMAS-K kodlu cam-seramik numunelere yapılan testler sonucu en yüksek yoğunluk ve sertlik 1000°C 1 saat sinterlenme sonucunda olduğu görülmüştür. Yapılan testler sonucunda CMAS-K kodlu numunede ortalama sürtünme katsayısı hız değişkenine bağlı olarak 0,805-0,813 $\mu$  aralığında olduğu tespit edilmişken spesifik aşınma hızı  $1,368 \times 10^{-7}$ - $9,946 \times 10^{-7}$  mm<sup>3</sup>/Nm olduğu ölçülmüştür. Yapılan tez çalışmasında katkılı olarak üretilen (B-Ba-Pb ve Sr) CMAS cam-seramiklerinde en yüksek yoğunluğa 1000°C 1 saat sinterlenme sonucunda elde edilirken en yüksek sertlik değerlerine 1050°C 1 saat süreyle sinterleme sonucu üretilen numunelerde elde edilmiştir. Bu değerler farklı numunelerden elde edilmesinden dolayı aşınma analizleri iki farklı numune kullanılarak gerçekleştirilmiştir. CMAS-B kodlu en yüksek yoğunluk değerine sahip olan numunelerde sürtünme katsayısı 0,541-0,754  $\mu$  aralığında tespit edilirken; spesifik aşınma hızı  $1,838 \times 10^{-7}$ - $1,947 \times 10^{-7}$  mm<sup>3</sup>/Nm aralığında ölçülmüştür. CMAS-B kodlu en yüksek sertlik değerine sahip olan numunelerde sürtünme katsayısı 0,421-0,549  $\mu$  aralığında tespit edilirken; spesifik aşınma hızı değerleri  $2,863 \times 10^{-8}$ - $1,915 \times 10^{-8}$  mm<sup>3</sup>/Nm aralığında olduğu ölçülmüştür. CMAS-Ba kodlu en yüksek yoğunluk değerine sahip olan numunelerde sürtünme katsayısı 0,649-0,794  $\mu$  aralığında tespit edilirken; spesifik aşınma hızı değerleri

$2,995 \times 10^{-7}$ - $1,571 \times 10^{-7}$  mm<sup>3</sup>/Nm aralığında olduğu ölçülmüştür. CMAS-Ba kodlu en yüksek sertlik değerine sahip olan numunelerde sürtünme katsayısı 0,836-0,864  $\mu$  aralığında tespit edilirken; spesifik aşınma hızı değerleri  $1,100 \times 10^{-7}$ - $4,745 \times 10^{-7}$  mm<sup>3</sup>/Nm aralığında olduğu ölçülmüştür. CMAS-Pb kodlu en yüksek yoğunluk değerine sahip olan numunelerde sürtünme katsayısı 0,881-0,929  $\mu$  aralığında tespit edilirken; spesifik aşınma hızı değerleri  $9,0002 \times 10^{-8}$ - $4,558 \times 10^{-7}$  mm<sup>3</sup>/Nm aralığında olduğu ölçülmüştür. CMAS-Pb kodlu en yüksek sertlik değerine sahip olan numunelerde sürtünme katsayısı 0,813-0,966  $\mu$  aralığında tespit edilirken; spesifik aşınma hızı değerleri  $3,978 \times 10^{-7}$ - $1,156 \times 10^{-7}$  mm<sup>3</sup>/Nm aralığında olduğu ölçülmüştür. CMAS-Sr katkılı numunelerden en yüksek yoğunluk değerine sahip olan numunelerde sürtünme katsayısı 0,814-0,839  $\mu$  aralığında tespit edilirken; spesifik aşınma hızı değerleri  $1,391 \times 10^{-7}$ - $1,768 \times 10^{-7}$  mm<sup>3</sup>/Nm aralığında olduğu ölçülmüştür. Son olarak CMAS-Sr kodlu numunelerden en yüksek sertlik değerine sahip olan numunede sürtünme katsayısı 0,789-0,881  $\mu$  aralığında olduğu hesaplanırken; spesifik aşınma hızı değerleri  $2,225 \times 10^{-7}$ - $1,2 \times 10^{-7}$  mm<sup>3</sup>/Nm aralığında olduğu ölçülmüştür.

10. Üretimi gerçekleştirilen CMAS camlarının 1 ve 5 saat sinterlenmesi sonrası oluşan numunelere hacimce %10'luk HNO<sub>3</sub> çözeltisi içinde 2 saat bekletilmesi sonucunda oluşan ağırlık kayıpları artan sinterleme sıcaklığı ile yükselmiştir. CMAS-K kodlu numunelerde ağırlık kaybı %5,34-9,75, CMAS-B kodlu cam-seramik numunelerde %7,3-10,91 arasında, CMAS-Ba kodlu numunelerde ağırlık değişimi %4,79-11,6 CMAS-Pb kodlu numunelerde ağırlık kaybı %2,78-10,24 arasında olurken, CMAS-Sr kodlu bileşimde ağırlık kaybı %4,4-11,90 aralığında değişim göstermiştir. Korozyon testi sonucunda en az ağırlık kaybı CMAS-Pb kodlu numunelerde elde edilmiştir.
11. Korozyon analizi sonrası yapılan mikroyapı incelemelerinde yapının tahribata uğradığı açıkça görülmekte olup; X-ışını analizi sonucunda yapıda mevcut olan fazlardan anortitin pik şiddetlerinin düştüğü diopsitin ise asidik ortamdan etkileşiminin anortite kıyasla çok az olduğu pik

şiddetlerinden tespit edilmiştir. Korozyon testi sonucunda en az ağırlık kaybı CMAS-Pb kodlu numunelerde, en çok ağırlık kaybı ise CMAS-Pb ve CMAS-Sr kodlu numunelerde elde edilmiştir.

## 7.2. Öneriler

Yapılan yüksek lisans tez çalışmasındaki öneriler şu şekildedir.

1. Hazırlanan CMAS reçetelerindeki bileşimler değiştirilerek cam-seramiğin özelliklerine etkisi incelenebilir.
2. Üretilen cam-seramiklere baz korozyonu, kırılma tokluğu, eğme deneyi, nötron radyasyonu testleri gerçekleştirilebilir.
3. En iyi kalkanlama özelliğinin elde edildiği CMAS-Pb kodlu numunede farklı PbO katkı miktarları ile üretim yapılarak PbO miktarının etkisi araştırılabilir.
4. Sabit et kalınlıktaki numunelere uygulanan radyasyon testinde numune et kalınlıkları değiştirilerek farklı kalınlıktaki numunelerin radyasyon geçirgenlikleri tespit edilerek bileşimlere göre optimum et kalınlığı belirlenebilir.

## KAYNAKLAR

- [1] Höland, W., Beall, G., H., History: Glass-Ceramic Technology, 2. Baskı, John Wiley & Sons, New Jersey, 2012
- [2] Günay, V., Yılmaz, Ş., Cam-Seramik Bilim ve Teknolojisi, Tübitak Malzeme Enstitüsü, Gebze, 2010.
- [3] Khater, G.A., Abdel-Motelib, A., El Manawi, A.W., Abu Safiah, M.O. Glass-ceramics materials from basaltic rocks and some industrial waste. Journal of Non-Crystalline Solids, 358(8), 1128–1134, 2012.
- [4] Cannaerts, C., Models of/ Models for Architecture, eCAADe 27, 781-786, İstanbul, 2009.
- [5] Augmented Reality Lvescape, [http:// augmentedrealitybiz.com/augmented-reality-lvescape](http://augmentedrealitybiz.com/augmented-reality-lvescape), Erişim Tarihi: 08.09.2016.
- [6] Hechinger, M., Knoll, W., Architectural Models: Construction Techniques, London: McGraw-Hill, 2000.
- [7] Billinghamurst, M., Chase, G., Chen, X., ve Green, S., “Evaluating the augmented reality human-robot collaboration system,” International Journal Intelligent Systems Technologies ve Applications, Cilt. 8, no.1, pp.130-143, 2010.
- [8] Çetin, S., Deli Halil (Osmaniye) Bazaltik pomzalarının cam seramik yapımında kullanım olanakları ve karakterizasyonu, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi, 2012.
- [9] Craig, M., Ndamka, N., L., Nicholls, J., R., Wellman, R., G., CMAS degradation of EB-PVD TBCs: The effect of basicity, Surface & Coatings Technology, 270, 145–153, 2015.
- [10] Chen, B., Liu, M., Song, J., Xu, W., Zhou, K., Zhang, X., In situ synthesis of  $\alpha$ -alumina layer on thermal barrier coating for protection against CMAS ( $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ) corrosion, Surface & Coatings Technology, 261, 54–59, 2015.

- [11] Yüksel, B., %20-35-50 LAS4 içeren LS2-LAS4 Camlarının kontrollü kristalizasyonu, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü -Yüksek Lisans Tezi, 2007.
- [12] McMILLIAN, P., W., Glass Ceramics, Second Edition, Academic Press, London,1979.
- [13] Courtial, P., Dingwell, D., B., Densities of melts in the CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system, bayerisches geoinstitut, Universitat Bayreuth, D 95440 Bayreuth, Germany, 1999.
- [14] [http://www.tdk.gov.tr/index.php?option=com\\_gts&arama=gts&guid=TDK.GTS.5abf61e2679fd8.64754794.](http://www.tdk.gov.tr/index.php?option=com_gts&arama=gts&guid=TDK.GTS.5abf61e2679fd8.64754794.), Erişim Tarihi: 15.09.2016.
- [15] Lewis, M., H., Glasses and Glass-Ceramics. Chapman and Hall, London, 1989.
- [16] <file:///E:/Teze%20Yardımcı%20Makale%20Örnekleri/cam-nedir.pdf>, Erişim Tarihi:15.09.2016.
- [17] Shelby, J., E., Introduction of glass science and technology, The Royal Society of Chemistry, UK, 2. Baskı, 1-6, 2005.
- [18] Kocabağ, D., Cam: Kimyası, özellikleri uygulaması, Birsen Yayınları, İstanbul, Türkiye, 2002.
- [19] Sümer, G., Cam Teknolojisi, Ak Ofset Yayınları, Eskişehir, Türkiye, 2007.
- [20] Toydemir, N., Cam: Cam yapı malzemeleri, Sakarya Gazetecilik ve Matbaacılık Tic. A.Ş., İstanbul, 1990.
- [21] Koçak, M., K., Milli Fabrika Rejimi., Çalışma Ve Toplum, 2012.
- [22] Aydın, B., CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (CAS) Esaslı termal sprey kaplama tozu üretimi ve üretilen kaplamaların karakterizasyonu, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2017.
- [23] T.C Millî Eğitim Bakanlığı, Seramik ve cam teknolojisi-cam türleri ve camı oluşturan oksitler, Ankara,2013.
- [24] Zarzycki, Conditions of vitrification, Glasses and the vitreous state, Cambridge University press, UK, 37-49, 1991,
- [25] Shelby, J., E., Introduction of glass science and technology, Principles of glass formation, TheRoyal Society of Chemistry, UK, 2. Baskı, 7-11, 2005.
- [26] Merkit, Z., Y., “Doğal hammaddelerden ve atıklardan korozyona dayanıklı CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (CAS) cam seramiklerin üretimi”, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nisan 2016.

- [27] Harper, C., A., Hill, M., Glasses, and diamonds, Handbook of Ceramics, First Edition, 2001.
- [28] Rawlings, R., D., Wu, J., P., Boccaccini, Glass-ceramics: Their production from wastes, Journal of Material Science, 41(3), 733-761, 2006.
- [29] Banerjee, S., Tyagi, A., K., Functional materials preparation, processing and applications, glass and glass-ceramics, Elsevier, 348-356, 2011.
- [30] Zanutto, E., D., A bright future for glass-ceramics, American Ceramic Society Bulletin, 89(8), 19-27, 2010.
- [31] [http://www.corningware.com/specials/.](http://www.corningware.com/specials/), Erişim Tarihi: 17.09.2017.
- [32] Sen, A., Chakravorty, D., Sol-Gel route to inorganic material synthesis, Indian National Science Academy, 52, A, 1, 159-175, 1986.
- [33] Yılmaz, Ş., Günay, V., Cam-Seramik Malzemeler, Metalurji Mühendisleri Odası Dergisi, 121, 23, 12-18, 1999.
- [34] Barsoum, M., Barsoum, W., M., Fundamentals of Ceramics, CRC Press, 265-300, 2002.
- [35] Shamsudin, Z., Hodzic, A., Soutis, C., Hand, R., J., Hayes, S., A., Bond, I., P., Characterisation of thermo-mechanical properties of MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> glass ceramic with different heat treatment temperatures, Journal of Material Science, 46, 5822-5829, 2011.
- [36] Xiao, Z., Zhou, J., Wang, Y., Microstructure and crystallization of MAS glass-ceramics containing alkali oxides, Advanced Materials Research, 177, 437-440, 2010.
- [37] 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.
- [38] Yaowakulpattana, P., Kondo, S., Kadono, K., Wakasugi, T., Effect of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on crystallization behavior of ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> glasses, Journal of the Ceramic Society of Japan, 123, 96-99, 2015.
- [39] Tkalcec, E., Kurajica, S., Ivankovic, H., Crystallization behavior and microstructure of powdered and bulk ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> glass-ceramics, Journal of Non-Crystalline Solids 351, 149-157, 2005.
- [40] 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–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> glasses, Engineering Journal, 19, 3, 21-33, 2015.



- [41] Karcı, A., LS2 ( $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ )-LZS ( $\text{Li}_2\text{O}\cdot \text{ZnO}\cdot \text{SiO}_2$ ) Cam-seramiklerinin kontrollü kristalizasyon davranışları ve mikroyapılarına  $\text{P}_2\text{O}_5$  ilavesinin etkisi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2012.
- [42] Da S., M., J., Bartolomé, J., F., De, A., A., H., Mello, C., S., Glass ceramic sealants belonging to BAS ( $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ) ternary system modified with  $\text{B}_2\text{O}_3$  addition: A different approach to access the SOFC seal issue, *Journal of the European Ceramic Society*, 36, 631-644, 2016.
- [43] Bandyopadhyay, A., Aswath, P., B., A phase transformation study in the  $\text{BaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$  (BAS)- $\text{Si}_3\text{N}_4$  system, *Journal Materials Research*, 10, 12, 3143-3148, 1995.
- [44] 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.
- [45] 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.
- [46] 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.
- [47] NIIR Board of Consultants and Engineers, *The Complete Book on Glass and Ceramics Technology*, Asia Pacific Business Press Inc., 2005.
- [48] Zheng, W., Cao, H., Zhong, J., Qian, S., Peng, Z., Shen, C.,  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  glass-ceramics from lithium porcelain clay tailings for new building materials, *Journal of Non-Crystalline Solids* 409, 27-33, 2015.
- [49] Duan, R., Liang, K., Gu, S., Effect of changing  $\text{TiO}_2$  content on structure and crystallization of  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  glass system, *Journal of the European Ceramic Society*, 18, 1729-735, 1998.
- [50] Xiao, H., Cheng, Y., Yu, L., Liu, H., A study on the preparation of CMAS glass-ceramics by in situ crystallization, *Material Science and Engineering, A* 43, 191-195, 2006.
- [51] Omara, A., A., El-Shennaury, A., W., A., Khater, G., A., The role of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , LiF and their mixtures on crystalline phase formation and microstructure in Ba, Ca, Mg aluminosilicates glass, *Br. Ceramics Trans. J.*, 90, 179-183, 1991.
- [52] Barbieri, L., Leonelli, C., Manfrenini, T., Solubility, reactivity and nucleation effect of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  in the  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  glassy system, *Journal Material Science*, 29, 23, 2673-2680, 1994.

- [53] Wu, R., P., Chen, Y., Y., Gu, Y., Y., Effect of addition on crystallization behaviour of glass ceramics, *Rare Metal Materiel Engineering* 36, z2, 337-339, 2007.
- [54] Rezvani, M., Eftekhari, Y., B., Solati, H., M., Effect of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiO}_2$  nucleants on the crystallization behavior of  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO}$ - $\text{MgO}$ ( $\text{R}_2\text{O}$ ) glass-ceramics, *Ceramics International* 31, 75-80, 2005.
- [55] Torres, F., J., Alarcon, J., Effect of additives on the crystallization of cordierite-based glass-ceramics as glazes for floor tiles, *Journal Euro Ceramic Society.*, 26, 16, 3809-3812, 2006.
- [56] Kansal, I., Goel, A., Tulyaganov, D., U., The effect of fluoride ions on the structure and crystallization kinetics of  $\text{La}_2\text{O}_3$ -containing diopside based oxyfluoride glasses, *Ceramic International* 35, 265-269, 2009.
- [57] Salama, S., N., Saad, E., A., Darwish, H., Abo-Mosallam, H., A., Formation of glass-ceramic materials based on pyroxene solid solution-fluorapatite phases and their thermal expansion properties, *Ceramic International*, 31, 559-566, 2005.
- [58] Davies, M., W., Kerrison, B., Gross, W., E., Robson, M., J., Wichall, D., F., Slag ceramics—a glass ceramic from blast-furnace slag, *J. Iron Steel Inst.*, 208, 348–370, 1970.
- [59] Zheng, W., Cui, J., Sheng, L., Chao, H., Peng, Z., Shen, C., Effect of complex nucleation agents on preparation and crystallization of  $\text{CaO}$ - $\text{MgO}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  glass-ceramics for float process, *Journal of Non-Crystalline Solid*, 450, 6-11, 2016.
- [60] Öcal, A., Bazaltların seramik sanayinde kullanım alanlarının araştırılması, M.T.A. Genel Müdürlüğü Maden Analizleri ve Teknoloji Dairesi, Ankara, 1997.
- [61] Üzümlü, G., Yüksek fırın curuflarından renkli cam, cam-seramik üretimi ve aşınma özelliklerinin incelenmesi., İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2002.
- [62] Kedir, N., Faucett, D., C., Choi, S., R., Bansal, N., P., Slow-crack growth and indentation damage in calcium magnesium aluminosilicate (CMAS) glass desert sand, *Ceramic International* 44, 2676-2682, 2018.
- [63] Partyka, J., Sitarz, M., Lesniak, M., Gasek, K., Jelen, P., The effect of  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ratio on the structure and microstructure of glazes from  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO}$ - $\text{MgO}$ - $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{K}_2\text{O}$  system, *Spectrochim Acta A*, 134, 621-630, 2015.
- [64] Yang, Z., H., Lin, Q., Lu, S., C., He, Y., Liao, G., D., Ke, Y., *Ceramic International*, 40, 191 2006.
- [65] Keyvani, N., Marghussian, V., K., Rezaie, H., R., Kord, M., *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 8, 203, 2011.

- [66] Zheng, W., Cui, J., Sheng, L., Chao, H., Peng, Z., Shen, C., Effect of complex nucleation agents on preparation and crystallization of CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glass-ceramics for float process, *Journal of Non-Crystalline Solid*, 450, 6-11, 2016.
- [67] Guo, X., Cai, X., Song, J., Yang, G., Yang, H., Crystallization and microstructure of CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glass-ceramics containing complex nucleation agents, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 405, 63-67, 2014.
- [68] [https://tr.wikipedia.org/wiki/Kalsiyum\\_oksit](https://tr.wikipedia.org/wiki/Kalsiyum_oksit), Erişim Tarihi: 03.05.2017.
- [69] Partyka, J., Effect of BaO ratio on the structure of glass-ceramic composite materials from the SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O-CaO system. *Ceramics International*, 41(8), 9337-93434, 2015.
- [70] Sugawara, T., Seto, M., Kato, M., Yoshida, S., Matsuoka, J., Miura, Y. Na<sub>2</sub>O activity and thermodynamic mixing properties of SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O-CaO melt, *Journal of Non Crystalline Solids*, 371-372, 58-65, 2013.
- [71] Eti Maden İşletmeleri, Bor oksit ürün kataloğu, 2014.
- [72] Kocabağ, D., Cam hammaddelerin: bir işlevsel değerlendirme, 2. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir, 16-17 Ekim 1997.
- [73] Penarroja Oxide S., A., Read lead or litharge for crystal glass. *Glass produce, Technical International*, 41-45, 1996.
- [74] Anon, The action of barium in glass, a.g.e, s.152, 1983.
- [75] Edwards, G., H., Copley, J., G., Jr., Raw materials for the specialty glass industry, in raw materials in the glass industry, part one-Major Ingredients, Ashlee publ. Co, N.Y., s:32-36, 1983.
- [76] Murat, A., Ereğli (Konya)-Ulukışla (Niğe) yöresi sölestin oluşumları, jeolojik, petrografik ve jenetik incelemesi, Doktora tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 1998.
- [77] Ermiş, İ., U., Stronsiyum sülfat konsantresinden liçing yöntemleriyle amonyum sülfat ve stronsiyum karbonat üretimi, Doktora tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 2011.
- [78] Kaşıkçı, M., Holmiyum ve disporsiyum oksit katkılı bizmut oksit polimorfların yapısal ve elektriksel özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Niğe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Niğe, 2010.
- [79] Gür, E., Çinko oksit yarı iletkeninin yapısal, optik ve elektriksel karakterizasyon teknikleriyle incelenmesi, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, 2007.

- [80] Lee, S., M., Kim, S., K., Yoo, J., M., Kim, H., T., Crystallization behaviour and mechanical properties of zinc oxide added porcelain bodies, *Journal of the European Ceramic Society*, 25, 1829-39, 2005.
- [81] Carter, C., B., Norton, M., G., *Ceramic materials. science and engineering*, 1. Baskı, Springer Science, 2007.
- [82] Geçkinli, E., A., *İleri teknoloji malzemeleri*, İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası, İstanbul, 1-10, 29, 48-59, 105-112, 1992.
- [83] [http://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/SEM.html](http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html), Erişim Tarihi:15.09.2017.
- [84] <https://global.britannica.com/technology/scanning-electron-microscope>, Erişim Tarihi:15.09.2017.
- [85] Brown, M., E., *Differential thermal analysis (DTA) and differential scanning calorimetry (dsc) "in introduction to thermal analysis, Techniques and Applications.*, 1. Baskı, Kluwer Academic Publishers, Natherland, 55-56, 2001.
- [86] Šesták, J., Holba, P., Why the current assessment of DTA peaks does not comprise heat inertia and temperature gradients even if those exist on every occasion of real measurements, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2013.
- [87] <https://www.astm.org/Standards/C693.htm>, Erişim Tarihi: 07.10.2017.
- [88] [http://www.ktu.edu.tr/dosyalar/14\\_14\\_00\\_e0ad1.pdf](http://www.ktu.edu.tr/dosyalar/14_14_00_e0ad1.pdf), Erişim Tarihi: 10.10.2017.
- [89] Başaran, C., Canikoğlu, N., Toplan, H., Ö., Toplan, N., The crystallization kinetics of the MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> glass ceramics systems produced from industrial waste, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 125(2), 695-701, 2016.
- [90] Ercenk, E., The crystallization kinetics of the CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> base glass system, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 387, 101-106, 2014.
- [91] Wang, H., Liao, Q., Wang, F., Zhu, H., Crystallization kinetics and structure features of iron sodium phosphate glasses containing ZrO<sub>2</sub>, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 453, 125-130, 2016.
- [92] Büyük, B., Tuğrul, A., B., Gama transmisyon tekniği ile CS-137 gama radyoizotop kaynağı kullanılarak farklı metaller için kalınlık tayini, X. Ulusal Nükleer Bilimler ve Teknolojileri Kongresi, Cilt 1, 49-58, 2009.
- [93] Büyük, B., Tungsten, titanyum, bor içeren bazı malzemelerin gama ve nötron radyasyonu karşısındaki davranışının incelenmesi, XCOM bilgisayar programı ile irdelenmesi ve yeni bir radyasyon zırh malzeme önerisi, İTÜ, Enerji Enstitüsü, Enerji Bilim ve Teknoloji Anabilim Dalı, Doktora Tezi, 2013.

- [94] Bansal, N., P., Choi, S., R., Properties of CMAS glass from desert sand, *Ceramics International*, 41, 3901-3909, 2015.
- [95] Yang, C., F., Cheng, C., M., The influence of  $B_2O_3$  on the sintering of  $MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$  composite glass powder, 25, 383-387, 1999.
- [96] Wiesner, V., L., Bansal, N., P., Mechanical and thermal properties of calcium-magnesium aluminosilicate (CMAS) glass, *Journal of European Ceramic Society*, 35, 2907-2914, 2015.
- [97] He, D., Gao, C., Pan, J., Xu, A., Preparation of glass-ceramics with diopside as the main crystalline phase from low and medium titanium-bearing blast furnace slag, *Ceramic International*, 44, 1384-1393, 2018.
- [98] Erol, M., M., Küçükbayrak, S., Ersoy, A., M., Endüstriyel atıklardan cam, cam-seramik ve seramik üretimi, *İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, Cilt:6, Sayı 5-6, 106-119, 2007.
- [99] Kang, J., Wanga, J., Cheng, J., Yuan, J., Hou, Y., Qian, S., "Crystallization behavior and properties of  $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$  glass-ceramics synthesized from granite wastes", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 457, 111-115, 2017.
- [100] Gajek, M., Partyka, J., Kmita, R., A., Gasek, K., Development of anorthite based white porcelain glaze without  $ZrSiO_4$  content, *Ceramics International*, 43, 1703-1709, 2017.
- [101] Xiao, H., Cheng, Y., Yang, Q., Senda, T., Mechanical and tribological properties of calsia-magnesia-alumina-silica based glass-ceramics prepared by in situ crystallization, *Materials Science and Engineering*, A 434, 170-174, 2006.
- [102] Yang, Z., Lin, Q., Lu, S., He, Y., Liao, G., Effect of  $CaO/SiO_2$  ratio on the preparation and crystallization of glass-ceramics from copper slag, *Ceramic International*, A 40, 7297-7305, 2014.
- [103] Karasu, B., Kaya, G., Özdemir, Ö., Use of borax solid wastes in diopside based glass-ceramic floor tile glazes, *The Minerals, Metals&Materials Society*, 529-534, 2006.
- [104] Rasteiro, M., G., Gassman, T., Santos, R., Antunes, E., Crystalline phase characterization of glass-ceramic glazes, *Ceramic International*, 33, 345-354, 2007.
- [105] Yu, Q., Yan, C., Deng, Y., Feng, Y., Liu, D., Yang, B., Effect of  $Fe_2O_3$  on non-isothermal crystallization of  $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$  glass, *Transactions of Nonferrous Metals. Society of China* 25, 2279-2284, 2015.
- [106] Aydın, B., Toplan, N., Toplan, H., Ö., Büyük, B., Tuğrul, A., B., Mermer tozu ve yumurta kabuğu tozu kaplanmış çeliklerin üretimi, karakterizasyonu ve gama radyasyonu karşısındaki davranışlarının incelenmesi, 2016.

- [107] Karasu, B., Kaya, G., Gönül, A., Bileşimsel modifikasyonla aşınmaya dayanıklı diopsit esaslı yer karosu sırlarının endüstriyel çalışma koşullarında geliştirilmesi, Anadolu Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, 2014.
- [108] Buchner, S., Mikowski, A., Lepienski, C., M., Ferreira, E., B., Zanotto, 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.
- [109] 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.
- [110] Ercenk, E., Bayrak, G., Şen, U., Yılmaz, Ş., Bazalt esaslı cam ve cam-seramik kaplamaların mekanik özellikleri, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 14, 17-24, 2014.
- [111] Herman, D., Okupski, T., Walkowiak, W., Wear resistance glass-ceramics with a gahnite phase obtained in CaO-MgO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system, 31, 485-492, 2011.
- [112] 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 Ytria Stabilized Zirconia, Tribology International, 102, 361-370, 2016.
- [113] Kothiyal, G., P., Ananthanarayanan, A., Dey, G., K., Glass and Glass-Ceramics, sy:360.
- [114] Jiang, F., Cheng, L., Wang, Y., Huang, X., Calcium-magnesium aluminosilicate corrosion of barium-strontium aluminosilicates with different strontium content, Ceramic International, 43, 212-221, 2017.
- [115] Pan, D., Li, L., Wu, Y., Liu, T., Yu, H., Characteristics and properties of glass-ceramics using lead fuming slag, Journal of Cleaner Production, 175, 251-256, 2018.

## **ÖZGEÇMİŞ**

Utku Kıvanç KURTKAPMAZ, 14.03.1993'de Çanakkale'de doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Çanakkale'de tamamladı. 2011 yılında İbrahim Bodur Anadolu Lisesi'nden mezun oldu. 2011 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünü 2015 yılında bitirdi. Mezun olduğu yıl ara vermeden Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans eğitimine başladı.