

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

**DOĞAL HAMMADDELERDEN ve ATIKLARDAN
KOROZYONA DAYANIKLI CaO-Al₂O₃-SiO₂ (CAS) CAM
SERAMİKLERİN ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Zafer Yavuz MERKİT

Enstitü Anabilim Dalı : Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Nil TOPLAN

Nisan 2016

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOĞAL HAMMADDELERDEN ve ATIKLARDAN
KOROZYONA DAYANIKLI CaO-Al₂O₃-SiO₂ (CAS) CAM
SERAMİKLERİN ÜRETİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

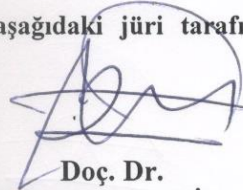
Zafer Yavuz MERKİT

Enstitü Anabilim Dalı : Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

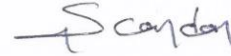
Bu tez 21.04.2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.



Doç. Dr.
Nil TOPLAN
Jüri Başkanı



Doç. Dr.
Mustafa ZENGİN
Üye



Prof. Dr.
Şennur CANDAN
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.

Zafer Yavuz MERKİT

21.04.2016

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmamın yürütülmesi ve sonuçlandırılmasında değerli fikir ve tecrübelerini benimle paylaşarak beni yönlendiren ve cesaretlendiren, çalışmalarım sırasında bana değerli zamanını ayırarak her türlü yardımı gösteren danışman hocam sayın Doç. Dr. Nil TOPLAN'a çok teşekkür ederim. Ayrıca, tezimin deneysel ve teorik kısmında bilgi ve önerilerini benimle paylaşarak destek olan saygıdeğer hocam Prof. Dr. Hüseyin Özkan TOPLAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım sırasında her türlü olanaklarından yararlandığım Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm Başkanlığına ve tüm Bölüm öğretim üyelerine ve araştıma görevlilerine teşekkür ederim. Çalışmalarına yardımlarından dolayı Arş. Gör. Derya KIRSEVER'e, Uzm. Fuat KAYIŐ'a, teknikerler Murat KAZANCI ve Ersan DEMİR'e, Malzeme Müh. Cansu UTKAN'a teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan ve manevi olarak desteklerini esirgemeyen annem Yeter MERKİT'e, babam Ahmet MERKİT'e, abim Nihat Oğuz MERKİT'e ve kardeşim İsmail Ozan MERKİT'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Buna ek olarak yüksek lisans tezimin yürütülmesinde maddi destek sağlayan Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne (Proje no: 2015-50-01-009) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

| | |
|------------------------------|-------|
| TEŞEKKÜR..... | iii |
| İÇİNDEKİLER | iv |
| SİMGELER VE KISALTMALAR..... | ix |
| ŞEKİLLER LİSTESİ | xi |
| TABLolar LİSTESİ..... | xvi |
| ÖZET..... | xvii |
| SUMMARY | xviii |

BÖLÜM 1.

| | |
|-------------|---|
| GİRİŞ | 1 |
|-------------|---|

BÖLÜM 2.

| | |
|--|----|
| CAMLAR..... | 3 |
| 2.1. Camın Tanımı ve Tarihçesi | 3 |
| 2.2. Cam Oluşum Teorileri..... | 6 |
| 2.2.1. Goldschmidt teorisi | 6 |
| 2.2.2. Zachariasen teorisi..... | 6 |
| 2.2.3. Smekal teorisi | 7 |
| 2.2.4. Stanworth teorisi | 8 |
| 2.2.5. Sun teorisi..... | 8 |
| 2.2.6. Rawson teorisi | 10 |
| 2.3. Cam Hammaddeleri ve Cam Oluşumu İçerisindeki Özellikleri..... | 10 |
| 2.3.1. Silisyum dioksit..... | 10 |
| 2.3.2. Alüminyum oksit..... | 11 |
| 2.3.3. Sodyum oksit..... | 12 |
| 2.3.4. Kalsiyum oksit..... | 13 |

| | |
|---|----|
| 2.3.5. Potasyum oksit | 14 |
| 2.3.6. Kurşun oksit | 14 |
| 2.3.7. Bor oksit | 15 |
| 2.3.8. Magnezyum oksit | 15 |
| 2.3.9. Baryum oksit | 16 |
| 2.4. Cam Çeşitleri..... | 16 |
| 2.4.1. Silika camı (Kuvars camı)..... | 17 |
| 2.4.2. Borosilikat camları | 18 |
| 2.4.3. Alümina-silikat camları..... | 19 |
| 2.4.4. Kalsiyum alümina-silikat camları | 20 |
| 2.4.5. Soda-kireç camı..... | 22 |
| 2.4.6. Kurşun-alkali camlar | 22 |
| 2.4.7. Kırılmaz camlar | 23 |
| 2.4.8. Halojen camlar | 23 |
| 2.4.9. Kalkojen camlar | 24 |
| 2.4.10. Metalik camlar..... | 24 |
| 2.4.11. Fiber optik kablo camları | 25 |
| 2.4.12. Optik camlar | 26 |

BÖLÜM 3.

| | |
|---|----|
| CAM-SERAMİKLER..... | 27 |
| 3.1. Cam-Seramik Tanımı ve Tarihçesi | 27 |
| 3.2. Cam-Seramiklerin Bilimsel ve Teknolojik Önemi..... | 30 |
| 3.3. Cam-seramik Üretim Süreci..... | 31 |
| 3.3.1. Cam kristallendirme süreci..... | 32 |
| 3.3.2. Konvansiyonel yöntem (İki aşamalı) | 33 |
| 3.3.3. Modifiye edilmiş konvansiyonel yöntem (Tek aşamalı ısıl işlem) | 34 |
| 3.3.4. Petrurgic yöntemi | 34 |
| 3.3.5. Toz yöntemi..... | 35 |
| 3.3.6. Sol-jel yöntemi | 35 |
| 3.4. Cam-seramik Sistemler | 36 |

| | |
|--|----|
| 3.4.1. Li ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ sistemi (LAS)..... | 36 |
| 3.4.2. MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ sistemi (MAS)..... | 37 |
| 3.4.3. Li ₂ O-MgO-SiO ₂ sistemi..... | 38 |
| 3.4.4. Alkali içermeyen yüksek ZnO'li sistemler..... | 38 |
| 3.4.5. Li ₂ O-ZnO-SiO ₂ sistemi..... | 39 |
| 3.4.6. BaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ cam-seramik sistemi..... | 40 |
| 3.5. Cam-seramiklerin Özellikleri..... | 41 |
| 3.5.1. Mikroyapı ve porozite..... | 41 |
| 3.5.2. Kimyasal kararlılık..... | 42 |
| 3.5.3. Termal özellikler..... | 42 |
| 3.5.4. Mekanik özellikler..... | 43 |
| 3.5.5. Yoğunluk..... | 43 |
| 3.5.6. Sertlik..... | 43 |
| 3.5.7. Optik ve elektriksel özellikler..... | 45 |
| 3.6. Cam Seramiklerin Kullanım Alanları..... | 45 |
| 3.6.1. Cam seramik sınırlar..... | 45 |
| 3.6.2. Biyouyumlu cam seramikler..... | 46 |
| 3.6.3. İşlenebilir cam seramikler..... | 47 |
| 3.6.4. Cam-seramik kaplamalar..... | 48 |

BÖLÜM 4.

| | |
|--|----|
| CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (CAS) CAM- SERAMİKLER..... | 50 |
| 4.1. Giriş..... | 50 |
| 4.2. CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ Sistemi Denge Diyagramı..... | 51 |
| 4.3. Atıklardan Üretilen CAS Cam-Seramikler..... | 53 |
| 4.3.1. Yüksek fırın cürufundan üretilen CAS cam-seramikler..... | 55 |
| 4.3.2. Uçucu küllerden üretilen CAS cam-seramikler..... | 55 |
| 4.3.3. Katı atıklardan cam-seramik üretimi..... | 56 |
| 4.3.4. Kaolin kili rafinasyon atıklarından (KİRA) üretilen CAS cam-seramikler..... | 58 |
| 4.3.5. Doğal Kayaçlardan Üretilen Cam Seramikler..... | 58 |

BÖLÜM 5.

| | |
|---|----|
| DENEYSEL ÇALIŞMALAR | 59 |
| 5.1. Deneysel Programı..... | 59 |
| 5.2. Başlangıç Hammaddeleri | 60 |
| 5.3. Cam Bileşiminin Hazırlanması | 61 |
| 5.4. Ergitme ve Şekillendirme..... | 62 |
| 5.5. Camların Termal Analizi..... | 63 |
| 5.6. Camların Kristalizasyon İşlemleri..... | 64 |
| 5.7. Faz Analizi | 65 |
| 5.8. Mikroyapı Analizi | 66 |
| 5.9. Yoğunluk Testi | 67 |
| 5.10. Korozyon Testi | 67 |
| 5.11. Mikrosertlik testi | 68 |

BÖLÜM 6.

| | |
|--|-----|
| DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA..... | 69 |
| 6.1. Termal Analiz Sonuçları | 69 |
| 6.2. Kristallenme Kinetiği Sonuçları..... | 71 |
| 6.3. Faz Analizi Sonuçları | 77 |
| 6.3.1. CAS esaslı camlara ait faz analizi | 77 |
| 6.3.2. CAS kodlu cam-seramiklerin faz analizi | 77 |
| 6.3.3. CAS-F kodlu cam-seramiklerin faz analizi..... | 81 |
| 6.3.4. Korozyon testi sonrası faz analizi | 86 |
| 6.3.4.1. CAS esaslı camların korozyon sonrası faz analizi | 86 |
| 6.3.4.2. CAS kodlu cam-seramiklerin korozyon sonrası faz analizi.. | 86 |
| 6.3.4.3. CAS-F kodlu cam-seramiklerin korozyon sonrası faz analizi | 90 |
| 6.4. Mikroyapı Analizleri | 93 |
| 6.4.1. Başlangıç hammaddelerinin mikroyapı analizleri..... | 93 |
| 6.4.2. CAS esaslı camların mikroyapı analizi | 95 |
| 6.4.3. CAS kodlu cam-seramiklerin mikroyapı analizi..... | 96 |
| 6.4.4. CAS-F kodlu cam-seramiklerin mikroyapı analizi | 98 |
| 6.4.5. Korozyon testi sonrası mikroyapı analizleri..... | 105 |
| 6.4.5.1. CAS esaslı camların korozyon sonrası mikroyapı analizleri | 105 |

| | |
|--|------------|
| 6.4.5.2. CAS kodlu cam-seramiklerin korozyon sonrası mikroyapı analizleri..... | 106 |
| 6.4.5.3. CAS-F kodlu cam-seramiklerin korozyon sonrası mikroyapı analizleri..... | 111 |
| 6.5. Yoğunluk Testi Sonuçları..... | 115 |
| 6.6. Korozyon Testi Sonuçları..... | 116 |
| 6.7. Mikrosertlik Sonuçları..... | 120 |
| | |
| BÖLÜM 7. | |
| GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER..... | 122 |
| 7.1. Genel Sonuçlar | 122 |
| 7.2. Öneriler..... | 124 |
| | |
| KAYNAKLAR | 126 |
| ÖZGEÇMİŞ | 139 |

SİMGELER VE KISALTMALAR

| | |
|-----------------|--|
| A° | : Angstrom |
| β | : Isıtma hızı |
| BO _s | : Köprü yapan oksijen atomu |
| CAS | : CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ |
| CAS-F | : CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -CaF ₂ |
| DTA | : Diferansiyel termal analiz |
| E | : Aktivasyon enerjisi |
| E _a | : Kristallenme aktivasyon enerjisi |
| E _c | : Viskoz akış aktivasyon enerjisi |
| EDS | : Enerji dağılım spektroskopisi |
| g | : gram |
| ΔG | : Gibbs serbest enerjisi |
| ΔG_a | : Aktivasyon serbest enerjisi (Çekirdeklenmeye karşı kinetik engel) |
| ΔG_v | : Kristal oluşumu ile meydana gelen serbest enerji değişimi |
| ΔT | : Kristallenme pikinin yarı yüksekliğindeki genişlik |
| HV | : Vickers Sertliği |
| KİRA | : Kaolen kili rafinasyon atığı |
| kJ | : KiloJul |
| KK | : Kızdırma kaybı |
| LAS | : Li ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ |
| MAS | : MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ |
| MPa | : Mega Pascal |
| M.Ö | : Milattan önce |
| M.S | : Milattan sonra |
| μm | : Mikrometre |
| n | : Avrami parametresi |

| | |
|---------------------------------|--|
| NBO _s | : Köprü yapmayan oksijen atomu |
| nm | : Nanometre |
| ρ | : Yoğunluk |
| R | : İdeal gaz sabiti |
| R _A , R _O | : İyonik yarıçaplar |
| SEM | : Taramalı elektron mikroskobu |
| SOFC | : Katı-oksit yakıt hücresi |
| t | : Süre |
| T | : Sıcaklık |
| T _g | : Camsı geçiş sıcaklığı |
| T _G | : En yüksek kristallenme sıcaklığı |
| T _p | : Kristallenme sıcaklığı |
| T _N | : Çekirdeklenme sıcaklığı |
| XRD | : X-ışınları difraktometresi |
| XRF | : X-ışınları floresans spektrometresi |
| W _a | : Numunenin kuru ağırlığı |
| W _c | : Sıvı emdirilmiş numune ağırlığı |
| W _b | : Sıvı içerisinde numunenin asılı haldeki ağırlığı |

ŞEKİLLER LİSTESİ

| | | |
|-------------|--|----|
| Şekil 2.1. | Sodyum oksitin silika camı ağında modifiye edici etkisi | 13 |
| Şekil 3.1. | Camdan cam-seramik yapıya dönüşüm (a) çekirdek oluşumu, (b) çekirdek üzerinde kristal oluşumu, (c) cam-seramik mikroyapısı..... | 27 |
| Şekil 3.2. | İç çekirdeklenme olmaması durumunda kristallenme süreci..... | 28 |
| Şekil 3.3. | Toz camdan cam-seramik dönüşümü, (a) Toz cam kompakt, (b) yoğunlaşma ve kristalleşme başlangıcı, ve (c) fritten üretilmiş cam-seramik..... | 29 |
| Şekil 3.4. | Cam-seramik üretim süreci..... | 31 |
| Şekil 3.5. | Camın kristallenerek cam-seramiğe dönüşümü (a) çekirdeklenme ve çekirdek büyüme hızının sıcaklık bağlantısı ile eğrilerin ihmal edilebilir çakışması ve (b) iki aşamalı ısıl işlem | 33 |
| Şekil 3.6. | Tek aşamalı ısıl işlem ile camın kristalizasyonu ile cam-seramik oluşumu (a) çekirdeklenme ve çekirdek büyüme hızının sıcaklık bağlantısı ile eğrilerin belirgin bir şekilde üst üste çakışması ve (b) tek aşamalı ısıl işlem..... | 34 |
| Şekil 3.7. | $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sisteminde cam oluşum bölgesi | 37 |
| Şekil 3.8. | $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sisteminde (% mol) cam oluşum bölgesi | 38 |
| Şekil 3.9. | $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ sisteminde (% mol) cam oluşum bölgesi..... | 39 |
| Şekil 3.10. | $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sisteminde (% mol) cam oluşum bölgesi | 39 |
| Şekil 3.11. | $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$ sisteminde (% mol) cam oluşum bölgesi..... | 40 |
| Şekil 3.12. | $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sisteminde (% mol) cam oluşum bölgesi..... | 41 |
| Şekil 3.13. | Lösit esaslı cam-seramik diş implantı..... | 47 |
| Şekil 3.14. | Flogopit yapısı..... | 51 |

| | | |
|-------------|---|----|
| Şekil 3.15. | Cam-seramik kaplamaların kullanım alanları | 49 |
| Şekil 4.1. | Rankin ve Wright tarafından 1915 yılında belirlenen CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (CAS) sisteminde birincil faz alanları..... | 52 |
| Şekil 4.2. | CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ sisteminin üçlü denge diyagramında gösterimi..... | 53 |
| Şekil 5.1. | Deneysel çalışmada uygulanan süreç..... | 59 |
| Şekil 5.2. | Retsch marka halkalı değirmen..... | 62 |
| Şekil 5.3. | (a) Ergitme işleminde kullanılan fırın ve (b) cam plaka..... | 63 |
| Şekil 5.4. | DTA analiz cihazı..... | 64 |
| Şekil 5.5. | Camların kristalizasyonunda kullanılan fırın..... | 64 |
| Şekil 5.6. | X-ışını difraksiyon analiz cihazı..... | 65 |
| Şekil 5.7. | Taramalı elektron mikroskobu..... | 66 |
| Şekil 5.8. | Kullanılan mikrosertlik cihazı..... | 68 |
| Şekil 6.1. | a. CAS ve b. CAS-F kodlu bileşimlerden hazırlanan camlara ait DTA analizleri..... | 70 |
| Şekil 6.2. | a. CAS ve b. CAS-F kodlu bileşimlerden hazırlanan camların 10,15 ve 20 °C/dk ısıtma hızlarında elde edilen DTA analiz grafikleri..... | 74 |
| Şekil 6.3. | CAS ve CAS-F kodlu bileşimlerden hazırlanan camlara ait (a) LnT _p ² 'ye bağlı 1/T _p ve (b) LnT _g ² 'ye bağlı 1/T _g grafikleri..... | 75 |
| Şekil 6.4. | (a) CAS ve (b) CAS-F kodlu camlara ait XRD analizi..... | 77 |
| Şekil 6.5. | 1000 °C'de (a) 1, (b) 3 ve (c) 5 saat ısıtma işlem görmüş CAS kodlu cam-seramiğe ait XRD analizleri..... | 78 |
| Şekil 6.6. | 1100 °C'de (a) 1, (b) 3 ve (c) 5 saat ısıtma işlem görmüş CAS kodlu cam-seramiğe ait XRD analizleri..... | 79 |
| Şekil 6.7. | 1150 °C'de (a) 1, (b) 3 ve (c) 5 saat ısıtma işlem görmüş CAS kodlu cam-seramiğe ait XRD analizleri..... | 80 |
| Şekil 6.8. | 1200 °C'de 1 saat ısıtma işlem görmüş CAS kodlu cam-seramiğe ait XRD analizleri..... | 80 |
| Şekil 6.9. | (a) 1000 °C (b) 1100 °C ve (c) 1150 °C'de 3 saat ısıtma işlem görmüş CAS kodlu cam-seramiğe ait XRD analizleri..... | 81 |

| | | |
|-------------|---|----|
| Şekil 6.10. | 1000 °C’de (a) 1, (b) 3 ve (c) 5 saat ısıtım işlem görmüş CAS-F kodlu cam-seramiğe ait XRD analizleri..... | 82 |
| Şekil 6.11. | 1100 °C’de (a) 1, (b) 3 ve (c) 5 saat ısıtım işlem görmüş CAS-F kodlu cam-seramiğe ait XRD analizleri..... | 83 |
| Şekil 6.12. | 1150 °C’de (a) 1, (b) 3 ve (c) 5 saat ısıtım işlem görmüş CAS-F kodlu cam-seramiğe ait XRD analizleri..... | 84 |
| Şekil 6.13. | 1200 °C’de 1 saat ısıtım işlem görmüş CAS-F kodlu cam seramiğe ait XRD görüntüsü..... | 85 |
| Şekil 6.14. | (a) 1000, (b) 1100 ve (c) 1150 °C’de 3 saat ısıtım işlem sonucu oluşan fazların XRD analizi | 85 |
| Şekil 6.15. | Korozyon testi sonrası (a) CAS ve (b) CAS-F kodlu camlara ait XRD analizi..... | 86 |
| Şekil 6.16. | 1000 °C’de (a) 1 ve (b) 5 saat ısıtım işlem görmüş CAS kodlu cam-seramiklerin HNO ₃ çözeltisinde korozyon testi sonrası XRD analizi..... | 87 |
| Şekil 6.17. | 1100 °C’de (a) 1, (b) 3 ve (c) 5 saat ısıtım işlem görmüş CAS kodlu cam-seramiklerin HNO ₃ çözeltisinde korozyon testi sonrası XRD analizi..... | 89 |
| Şekil 6.18. | 1150 °C’de (a) 1, (b) 3 ve (c) 5 saat ısıtım işlem görmüş CAS kodlu cam-seramiklerin HNO ₃ çözeltisinde korozyon testi sonrası XRD analizi..... | 89 |
| Şekil 6.19. | 1200 °C’de 1 saat ısıtım işlem görmüş CAS kodlu cam-seramiklerin HNO ₃ çözeltisinde korozyon testi sonrası XRD analizi..... | 90 |
| Şekil 6.20. | 1000°C’de (a) 3 ve (b) 5 saat ısıtım işlem görmüş CAS-F kodlu cam-seramiklerin HNO ₃ çözeltisinde korozyon testi sonrası XRD analizi..... | 91 |
| Şekil 6.21. | 1100 °C’de (a) 3 ve (b) 5 saat ısıtım işlem görmüş CAS-F kodlu cam-seramiklerin HNO ₃ çözeltisi içerisinde korozyon testi sonrası faz analizi..... | 92 |

| | | |
|-------------|--|-----|
| Şekil 6.22. | 1150 °C’de (a) 3 ve (b) 5 saat ısıtıl işlem görmüş CAS-F kodlu cam-seramiklerin HNO ₃ çözültisi içerisinde korozyon testi sonrası faz analizi..... | 93 |
| Şekil 6.23. | Deneysel çalışmada kullanılan (a) pomza, (b) mermer tozu, (c) Al ₂ O ₃ ve (d) CaF ₂ hammaddelerinin mikroyapı görüntüleri ve genel EDS sonuçları..... | 94 |
| Şekil 6.24. | (a) CAS ve (b) CAS-F karışım tozunun ısıtıl işlemler öncesi mikroyapı görüntüsü ve EDS analizi..... | 95 |
| Şekil 6.25. | (a) CAS ve (b) CAS-F kodlu bileşimlerden hazırlanan camların mikroyapı görüntüsü ve EDS analizi..... | 96 |
| Şekil 6.26. | 1000 °C’de (a) 1, (b) 3 ve (c) 5 saat ısıtıl işlem görmüş CAS kodlu cam-seramiklerin mikroyapı görüntüsü..... | 97 |
| Şekil 6.27. | 1100 °C’de (a) 1, (b) 3 ve (c) 5 saat ısıtıl işlem görmüş CAS kodlu cam-seramiklerin mikroyapı görüntüsü..... | 98 |
| Şekil 6.28. | 1150 °C’de (a) 1, (b) 3, (c) 5 saat ve 1200 °C’de (d) 1 saat ısıtıl işlem görmüş CAS kodlu cam-seramiklerin mikroyapı görüntüsü | 99 |
| Şekil 6.29. | 1000 °C’de (a) 1, (b) 3 ve (c) 5 saat ısıtıl işlem görmüş CAS-F kodlu cam-seramiklerin mikroyapısı..... | 100 |
| Şekil 6.30. | 1000 °C’de (a) 1 ve (b) 3 saat ısıtıl işlem görmüş CAS-F kodlu cam-seramik mikroyapı ve EDS analizi..... | 101 |
| Şekil 6.31. | (a) 1000 °C’de 5 saat ısıtıl işlem görmüş CAS-F kodlu cam-seramiğin mikroyapısı, (b) 1 ve (c) 2 kodlu bölgelerin noktasal EDS analizi..... | 102 |
| Şekil 6.32. | 1100 °C’de (a) 1, (b) 3 ve (c) 5 saat ısıtıl işlem görmüş CAS-F kodlu cam-seramiklerin mikroyapı görüntüleri ve (d) 1100 °C 5 saat ısıtıl işlem görmüş numunenin SEM/EDS analizi..... | 103 |
| Şekil 6.33. | 1150 °C’de (a) 1, (b) 3, (c) 5 ve (d) 1200 °C’de 1 saat süre ile ısıtıl işlem görmüş CAS-F kodlu cam-seramiklerin mikroyapı görüntüleri | 104 |

| | | |
|-------------|--|-----|
| Şekil 6.34. | CAS-F kodlu camın 1150°C sıcaklıkta 5 saat süre ile kristalizasyon işlemi sonucu oluşan cam-seramik yapısının (a) 1, (b) 2 ve (c) 3 kodlu bölgelerinin SEM-EDS analizi | 105 |
| Şekil 6.35. | HNO ₃ çözeltisi içerisinde korozyon testine alınan (a) CAS ve (b) CAS-F kodlu camların mikroyapı görüntüleri ve EDS analizi | 106 |
| Şekil 6.36. | CAS kodlu camın 1000 °C’de (a) 1, (b) 3 ve (c) 5 saat sürelerde kristalizasyonu sonucu oluşan cam-seramik yapının HNO ₃ asidik çözeltisi içerisinde korozyon testi sonrasında yüzeyin mikroyapı görüntüleri ve EDS analizi | 107 |
| Şekil 6.37. | CAS kodlu camın 1100 °C’de (a) 1, (b) 3 ve (c) 5 saat sürelerde kristalizasyonu sonucu oluşan cam-seramik yapının HNO ₃ asidik çözeltisi içerisinde korozyon testi sonrasında yüzeyin mikroyapı görüntüleri ve EDS analizi..... | 109 |
| Şekil 6.38. | CAS kodlu camın 1150 °C’de (a) 1, (b) 3 ve (c) 5 saat sürelerde ve (d) 1200 °C’de 1 saat kristalizasyonu sonucu oluşan cam-seramik yapının HNO ₃ asidik çözeltisi içerisinde korozyon testi sonrasında yüzeyin mikroyapı görüntüleri ve EDS analizi..... | 110 |
| Şekil 6.39. | CAS-F kodlu camın 1000 °C’de (a) 1 , (b) 3 ve (c) 5 saat sürelerde kristalizasyonu sonucu oluşan cam-seramik yapının HNO ₃ asidik çözeltisi içerisinde korozyon testi sonrasında yüzeyin mikroyapı görüntüleri ve EDS analizi..... | 112 |
| Şekil 6.40. | CAS-F kodlu camın 1100 °C’de (a) 1, (b) 3 ve (c) 5 saat sürelerde kristalizasyonu sonucu oluşan cam-seramik yapının HNO ₃ asidik çözeltisi içerisinde korozyon testi sonrasında yüzeyin mikroyapı görüntüleri ve EDS analizi..... | 113 |
| Şekil 6.41. | CAS-F kodlu camın 1150 °C’de (a) 1, (b) 3 ve (c) 5 saat sürelerde ve (d) 1200 °C’de 1 saat sürede kristalizasyonu sonucu oluşan cam-seramik yapının HNO ₃ asidik çözeltisi içerisinde korozyon testi sonrasında yüzeyin mikroyapı görüntüleri ve EDS analizi..... | 114 |

TABLolar LİSTESİ

| | | |
|------------|--|-----|
| Tablo 2.1. | Oksit esaslı camlarda elektronegativiteye bağlı olarak iyonik bağ yüzdesinin değişimi..... | 9 |
| Tablo 2.2. | Oksit camlarda bulunan elementlerin elektronegativite değerleri... | 9 |
| Tablo 2.3. | Zachariasen'in sınıflandırmasına göre cam hammadde oksitlerinin sınıflandırılması..... | 10 |
| Tablo 2.4. | Bazı yaygın ticari borosilikat camlarının bileşimleri..... | 18 |
| Tablo 3.1. | Cam-seramiklerde mikroyapı-özellik ilişkileri..... | 42 |
| Tablo 3.2. | Cam, cam-seramik ve konvansiyonel seramiklerin yoğunlukları | 44 |
| Tablo 3.3. | Camlar ve cam-seramiklerin sertlik değerleri..... | 44 |
| Tablo 3.4. | Farklı kaplama malzemelerin fiziko-kimyasal özellikleri..... | 49 |
| Tablo 5.1. | Nevşehir yöresi pomza kayacının kimyasal analizi..... | 60 |
| Tablo 5.2. | Mermer tozu atığının kimyasal analizi..... | 60 |
| Tablo 5.3. | CAS ve CAS-F kodlu bileşimlerini oluşturan hammaddeler ve içerikleri..... | 62 |
| Tablo 6.1. | CAS ve CAS-F kodlu bileşimlere ait camsı geçiş (T_g) ve kristallenme (T_p) sıcaklıkları..... | 70 |
| Tablo 6.2. | CAS ve CAS-F kodlu camlara ait farklı ısıtma hızlarında belirlenen camsı geçiş (T_g) ve kristallenme (T_p) sıcaklıkları..... | 72 |
| Tablo 6.3. | Hesaplanan kristallenme aktivasyon enerjisi, viskoz akış enerjisi ve n değerleri ile olası kristallenme mekanizması..... | 76 |
| Tablo 6.4. | CAS ve CAS-F kodlu cam ve cam-seramiklere ait yoğunluk değerleri..... | 115 |
| Tablo 6.5. | CAS ve CAS-F kodlu cam-seramiklerin korozyon testi sonuçları..... | 117 |
| Tablo 6.6. | CAS ve CAS-F kodlu cam ve cam-seramiklerin sertlik değerleri .. | 121 |

ÖZET

Anahtar kelimeler: Korozyon, cam-seramik, CAS, pomza, mermer tozu

Bu çalışmanın amacı korozyon ve aşınma dayanımı yüksek olan CAS esaslı cam-seramikleri doğal hammadde ve atıklardan üretmek ve üretilen CAS esaslı cam-seramiklerin korozyon özelliklerini incelemektir. Bu amaç kapsamında kullanılan malzemeler; Nevşehir yöresinden sağlanan pomza kayacı, mermer işlenmesi sonucu açığa çıkan atık mermer tozları ve saf alümina tozlarıdır. CAS bileşimi stokiyometrik anortit oluşum bölgesine göre (ağ.% 57.5 SiO₂, 27.5 CaO, 15 Al₂O₃) hazırlanmıştır. Buna ilave olarak, CAS esaslı camın kristallenme özelliğini arttırmak için % 99 saflıkta 9 g CaF₂ çekirdeklendirici tozu CAS bileşimine haricen katılarak CAS-F kodlu bileşim hazırlanmıştır. Homojenizasyon işlemi 250 devir/dk hızla 1 saat kuru olarak gerçekleştirilmiş ve bu işlemi takiben CAS ve CAS-F kodlu karışım tozları 1450 °C'de 3 saat ergitme işlemi sonrasında grafit kalıba dökülerek şekillendirilmiştir. Cam malzemelerin kristallendirme ısıl işlemleri elektrikli fırın içerisinde 1100–1200°C sıcaklık aralıklarında 1-5 saat sürelerde tek aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir.

Termal özellikler DTA analiz yöntemi ile belirlenmiştir. CAS kodlu camların kristallenme ve viskoz akış aktivasyon enerjileri sırası ile 389.12 kJ.mol⁻¹ ve 429.80 kJ.mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır. CAS-F kodlu camlar için 318.74 kJ.mol⁻¹ ve 330.37 kJ.mol⁻¹ olarak ölçülmüştür. XRD sonuçları CAS ve CAS-F kodlu cam-seramiklerin anortit, wollastonit ve gehlenit fazlarından oluştuğunu göstermektedir. Mikroyapısal özellikler SEM yardımı ile belirlenmiş olup; mikroyapılardaki tabakalı ve çubuksu formların sırası ile anortit ve wollastonit fazlarına ait olduğu XRD analizleri ile tespit edilmiştir.

CAS ve CAS-F kodlu cam-seramik numunelerin kimyasal dayanımı hacimce %10 HNO₃ ve NaOH çözeltileri içerisinde 100°C'de 2 saat sonrası oluşan ağırlık kaybı cinsinden ölçülerek analiz edilmiştir. HNO₃ çözeltisi içerisindeki korozyon sonuçlarına göre ağırlık kaybı değerleri; CAS kodlu numuneler için % 0.01-8.62 arasında, CAS-F kodlu numuneler için % 0.11-12.82 arasında değişmektedir. Her iki cam seramiğin NaOH çözeltisi içerisindeki kimyasal dayanım testi sonrası ağırlık kaybı % 0.1'den küçük çıkmıştır. Cam-seramiklerin HNO₃ çözeltisi içerisinde korozyon testi sonrası alınan XRD analizlerine göre silika fazı tespit edilmiştir. CAS ve CAS-F kodlu cam-seramiklerin mikrosertlik ve yoğunluk değerlerinin CaF₂ ilavesi ile artış gösterdiği tespit edilmiştir.

CORROSION DURABILITY OF CaO-Al₂O₃-SiO₂ (CAS) BASED GLASS-CERAMICS PRODUCED FROM NATURAL AND WASTE RAW MATERIALS

SUMMARY

Keywords: Corrosion, glass-ceramic, CAS, pumice, marble dust

The aim of this study is to produce CAS based glass ceramic as using the natural raw and waste materials and investigate the corrosion behavior of manufactured CAS based glass-ceramics. In accordance with this purpose, powder of pumice that obtain from Nevşehir state, the waste of marble powder consist of marble machining process and pure alumina was used as starting materials. The CAS composition is prepared according to the stoichiometric anorthite composition region (57.5 wt. % SiO₂, 27.5 wt. % CaO, 15 wt. % Al₂O₃). Furthermore, CAS-F composition was prepared as addition 99% purity CaF₂ nucleation agent powder as 9 g to CAS composition due to promote crystallization of CAS based glass. Homogenization process applied at 1 hour as dry milled with 250 rpm. Subsequently, the CAS and CAS-F composition powder was melted at 1450 °C for 3 hours and following melting process glass was formed as pouring into graphite mold. Afterwards, in order to crystallization glass materials, heat treatment was applied at the temperature range between 1100–1200 °C and 1 hour up to 5 hours as a single state heat treatment method for each sample in an electric furnace.

Thermal properties was determined with DTA methods. The crystallization and viscous flow activation energies of CAS glasses was calculated as 389.12 kJ.mol⁻¹ and 429.80 kJ.mol⁻¹ respectively. As for CAS-F glasses was determined 318.74 kJ.mol⁻¹ and 330.37 kJ.mol⁻¹. XRD result showed that CAS and CAS-F glass ceramics occur anorthite, wollastonite and gehlenite. The microstructure was displayed with aid of SEM as a conclusion laminal and needle-like shape was detected.

Chemical durability of CAS and CAS-F glass-ceramic specimens was analyzed as measuring weight loss after chemical attacked at 2h later in 10 vol.% HNO₃ and 10 vol. % 10 NaOH solution at 100 °C. Corrosion test in HNO₃ results showed that weight loss changed between 0.01- 8.62 wt.% for CAS, 0.11-12.82 wt. % for CAS-F glass ceramics. Both of glass-ceramics weight loss after chemical durability test in NaOH solution anchored that smaller than 0.1 wt.%. Later corrosion test in HNO₃ solution silica was verified by XRD analysis for glass-ceramics. Microhardness and density of glass-ceramics was increased with CaF₂ additive.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Cam-seramikler camın kontrollü kristallendirilmesi ve çekirdeklendirilmesi yolu ile üretilen seramik malzemelerdir. Cam, kontrollü kristallenme yolu ile seramiğe dönüştürülür [1]. Kontrollü kristalleşme genellikle çekirdeklenme ve kristalleşme evresi olmak üzere 2 aşamayı içerir [2,3]. Cama ilave edilen metal veya oksitler çekirdeklenme oluşumunu sağlayarak camın kristalizasyonunda etkin rol oynamaktadır. En önemli çekirdekleyiciler TiO_2 , Cr_2O_3 , ZrO_2 , ve P_2O_5 oksitleri ile platin grubu metalleri, diğer asil metaller ve floridlerdir. Oluşan bu çekirdekler etrafında kristal fazlar büyürler. İnce taneli düzensiz dağılımlı kristallerle birlikte bir miktar kalıntı faz da içerebilen cam seramiklerin yapısı boşluk, gözenek ve mikro çatlak içermeyen bir karaktere sahiptir. Cam-seramiklerin içerdikleri kristallerin tane boyutlarının küçük olması (1mikron veya 1 mikrondan daha küçük) tokluk, darbe dayanımı, aşınma gibi mekanik özelliklerinin iyi olmasındaki önemli bir etkidir [4].

$CaO-Al_2O_3-SiO_2$ (CAS) cam-seramik sistemleri temel silikat sistemlerinden birisidir ve bu sistemler endüstrinin birçok alanında yaygın olarak kullanılırlar [5]. CAS sistemli cam-seramikler doğal hammaddelerden üretilmediği gibi atık hammaddelerden de üretilmektedir. Kömür yakma külü, çelik üretim cürufu, atık yakma tesisinden gelen uçucu kül ve filtre tozları ve farklı tipte cürufların yanısıra cam kırıkları veya bunların karışımı gibi çeşitli silikat bazlı atıklar kimyasal bileşim olarak SiO_2 , Al_2O_3 ve CaO içermelerinden dolayı CAS esaslı cam-seramikler; başlangıç bileşimi ve ısı işlem şartlarının kontrolü ile istenilen özelliklere sahip malzemeler olarak üretilmektedir [6,7]. Bu düşük maliyetli, koyu renkli malzemeler (çünkü atıklar yüksek düzeyde geçiş elementleri içerir), genellikle, mukavemetli, sert ve kimyasal dayanıklıdır. Bunların kullanım amacı aşınma ve kimyasal maddelere dayanıklı parçalar olarak ya da kimyasal, mekanik ve diğer ağır sanayi veya inşaat alanında yer ve duvar karosu olarak kullanılmasıdır [8].

Pomza bileşiminde % 60-75 SiO₂, % 13-17 Al₂O₃, % 1-3 Fe₂O₃, % 1-2 CaO, % 7-8 Na₂O-K₂O ve düşük miktarda TiO₂ ve SO₃ içeren volkanik kökenli açık renkli doğal poroz bir malzemedir. Dünya genelinde 50'den fazla ülke pomza üretimi gerçekleştirmektedir. Türkiye yıllık 2.2 milyon ton pomza üretimi ve 3.3 milyon m³ 10 farklı pomza oluşumu rezervi ile dünyanın önemli pomza üreticilerinden biridir. Pomza düşük maliyetinden ve yaygın bulunan bir jeolojik hammadde olmasından dolayı aşındırıcılar, çimento, beton, seramik ve cam üretimi gibi çeşitli uygulama alanlarının yanı sıra cam-seramik üretiminde de kullanımı mevcuttur [9-12].

Mermer saf kireç taşının dönüşümü ile oluşan metamorfik bir kayadır. Safsızlık oranı yüksek olan beyaz mermerin yaklaşık tamamına yakını kalsit mineralinden oluşmakta (CaCO₃) ve bu malzemeler dayanıklı olmaları nedeni ile inşaat ve dekoratif uygulamalarda kullanılmaktadır. Dünya mermer rezervi miktarı yaklaşık olarak 15 milyar m³ olduğu tahmin edilmekte ve Türkiye 5.2 milyar m³ büyük miktarda mermer rezervine sahiptir. Mermer bloklarının işlenmesi sırasında mermerin yaklaşık 30-40% kadarı toz olarak atık oluşturmaktadır. Ülkemizde yaklaşık 2.5 milyon ton mermer tozu atığı bu işlem sırasında açığa çıkmakta ve bu atıklar çevresel ve ekonomik sorunlara yol açmaktadır. Atık mermer tozları çimento harcı, yol kaplaması ve seramik üretiminde değerlendirilmektedir [13-17].

Mevcut tez çalışmasında; silika ve alümina kaynağı olarak Nevşehir ilinden temin edilen pomza kayacı ile CaO kaynağı olarak mermer tozu kullanılarak korozyon ve aşınma dayanımı yüksek olan CAS esaslı cam ve cam seramikler üretilmiştir. Başlangıç malzemeleri toz haline getirildikten sonra CAS ve CAS-F kodlu bileşimlerin homojen karışımı sağlandıktan sonra ergitme-döküm işlemi gerçekleştirilmiştir. Çekirdekleyici katkı ve katkısız olarak üretilen cam numuneler belli sıcaklık ve sürelerde ısı işleme tabi tutulmuştur. Isıl işlem ile cam-seramiğe dönüştürülen numunelerin faz analizi, mikroyapısal incelemeleri, DTA analizleri gerçekleştirilmiştir. CAS esaslı numunelerin korozyon dayanımları belirli sıcaklıktaki asidik ve bazik çözeltilerde bekletilerek ağırlık değişimleri tespit edilerek belirlenmiştir.

BÖLÜM 2. CAMLAR

2.1. Camın Tanımı ve Tarihçesi

Camlar yaygın olarak kristalleşme olmaksızın rijit şartlara soğutulmuş inorganik malzeme olarak tanımlanır. Ancak bu tanım pencere ve şişe yapımında kullanılan silikat esaslı camların tanımlanmasına daha uygundur. İnsanlık tarihi boyunca kullanılan camlar daha çok silika esaslı camlardan oluşmuştur. Buna karşın günümüzde silika içermeyen sayısız inorganik cam türlerini üretmek mümkün olmuştur ve silika, cam üretiminde mecburi bir bileşen olmaktan çıkmıştır. Geleneksel cam üretimi eriyik sıvınının soğutulması ile üretilmektedir ancak buhar biriktirme, sol-jel yöntemi ve kristal malzemedan nötron ışınması yöntemi ile üretilen camlar; geleneksel üretim yönteminin aksine eriyik bir malzemeye gereksinim duymamaktadır. Birçok ticari cam inorganik ve metalik olmayan bileşime sahiptir. Günümüzde çok sayıda organik cam kullanılmakla beraber metalik camlar da her geçen yıl yaygınlaşan bir malzeme olmaya başlamıştır [18-20].

Bütün bu anlatılanlardan dolayı açıkça görülüyor ki malzemenin kimyasal niteliklerine göre camın tanımlanması yeterli bir tanımlama sağlayamamaktadır. Camların tanımlanmasında camların paylaştığı iki yaygın karakteristikten yararlanılır. Bunlardan ilki hiçbir camın uzun mesafede düzenli atom dizilimine sahip olmamasıdır. İkinci olarak daha da önemlisi her camın süreye bağlı camsı geçiş davranışını sergilemesidir. Bu davranış camsı geçiş bölgesi olarak bilinen sıcaklık aralığının üzerinde meydana gelir. Sonuç olarak camlar uzun mesafede düzenli atom dizilimine sahip olmayan ve camsı geçiş bölgesi davranışını sergileyen amorf katılar olarak tanımlanabilir [18].

Cam malzemelerin ortaya çıkışı uygarlığın başlangıcına kadar dayanmaktadır. Cam malzemeler ilk kez Mezopotamya bölgesinde Mitanni ya da Hurri yöresinde ortaya çıkmıştır. Bu bölgede bulunan bakır bileşimi içeren renkli sır ile kaplanmış günümüzde “fayans” olarak adlandırılan nesnelerin tarihi milattan önce (M.Ö) 4000 yılına dayanmaktadır. M.Ö 14. ve 16. yüzyıl arasında yapılmış cam kaplar Mısırda ortaya çıkmıştır. Bu kapların üretiminde cam ergitme yönteminin uygulandığı görülmüştür. Ergimiş cam kum ya da kil kalıp etrafında sarmal bir şekilde dolandırılarak dökülmüş sonrasında demir bir çubuk üzerinde yeniden ergitme ile sargılar düzleştirilmiştir. Mısırlılar faklı kimyasal katkıları kullanarak aynı zamanda renkli camlar da üretmişlerdir. Yaklaşık M.Ö. 11. yüzyılda Mısırda cam üretimi düşüşe geçerken; cam üretimi Suriye, Kıbrıs ve Doğu Akdeniz’deki diğer bölgelere yayılmıştır. Suriye ve Filistin bölgesi M.Ö 1000 yılından sonra başlıca cam üretim merkezi olarak ortaya çıkmıştır. Bu bölgeler cam üretiminde Mısırda uygulanan üretim yöntemini benimsemiş ancak farklı şekillerde renkli cam kaplar üretmişlerdir. Ayrıca bu bölgeler cam üfleme yöntemini geliştirmişlerdir [21,22].

Makedonya ve Yunanistan M.Ö. 400 yılı civarında cam üretim merkezi olarak ortaya çıkmaktadır. Aynı zamanda kaseler gibi cam sofraya eşyalarının yapımında süsleme için parlak renklerin kullanılması ile beraber taşlama çarkı ve torna kullanım tekniği geliştirilmiştir. Ayrıca Yunanlılar saydam cam parçaları arasında altın bir yüzey tabakasının hapsedilmesi ile gerçekleştirilen sıkıştırma tekniğini geliştirmişlerdir. Ayrıca özel renk efektleri için mozaik biçimlendirme tekniği geliştirilmiştir [22].

M.Ö 2. ve 3. yüzyıl arasında Roma İmparatorluğu’nun ortaya çıkışı, Roma ve İtalya’nın diğer şehirlerinde cam üretiminin başlamasına sebep oldu. Farklı renk uygulaması ve cam üfleme tekniğinin her ikisi de bu dönemde oldukça yaygın üretim yöntemi olarak kullanıldı. Romalılarda cam işçileri sıcak cam şekillendiriciler (vitrearii) ve katı cam şekillendiriciler (diatrearii) olarak iki kısma ayrılırdı. Katı camın işlenmesi kesme, zımparalama, oyma, kumlama ve parlatma aşamalarından oluşurdu. Bu dönemden günümüze miras kalan en önemli üretim tekniği “cameo” olarak adlandırılan kabartmalı cam uygulamasıdır. Bu yöntem renkli cam taban üzerine muhteşem tabir beyaz opak camın uygulanması ile yapılır. Bu ürünler beyaz

cam tabakaların kesilerek çıkartılması ile renkli cam tabanın ortaya çıkarılmasından sonra kalan tabakaların mücevher işleme teknikleri kullanılarak oyulup işlenmesi sonucu ortaya çıkan sanatsal rölyeflerdir [22-23].

Bundan sonraki başlıca gelişmeler Bizans ve İslamiyet altındaki bölgelerde oluşmaya başlamıştır. Milattan sonra (M.S) 7. yüzyıla kadar Suriye ve Filistin bölgesinde cam yapımının ilerlediği görülmektedir. “Hedwig” olarak adlandırılan elmas kesimli zengin rölyef eserler bu döneme aittir. M.S 9. yüzyılda Bağdat cam yapımının merkezi olarak ortaya çıkmıştır. Bunu takip eden sonraki 2 yüzyıl boyunca Persler ince cam gereçler üretiminde önemli bir merkez olarak ortaya çıkmaya başlarken cam yüzeyinin işleme teknikleri gelişmiştir. Cengiz Han’ın Pers bölgesini ele geçirmesi ile beraber M.S 13. Yüzyılda Suriye yöresi tekrar önde gelen cam üretim merkezi olmuştur. Bu dönem, M.S 14. Yüzyıl sonlarında Timur’un Şam’ı ele geçirip cam işçilerinin Semerkant’a göç etmesine sebep olmasına dek sürmüştür.

Bu zaman diliminde Venedik Avrupa’nın büyük bir cam üretim merkezi olarak ortaya çıkmıştır. Cam işçilerinden vergi alınmaması ve cam işçilerin sosyal yaşam içerisinde saygın bir yer olarak kabul edilmesinden dolayı cam üretimi önemli bir biçimde gelişim göstermiştir. Ayrıca Venedik’teki cam üreticilerinin Muruno Adası’na yerleştirilmesi ile cam üreticilerinin zengin cam yapım sanatının mesleki bir gizlilik içerisinde geliştirilmesi teşvik edilmiştir [22].

16. yüzyıldan sonra Venedik camcılığı bütün Avrupa’ya yayılmış bu sayede cam teknolojisinde, bileşim ve dekor yönünden önemli gelişmeler yaşanmıştır.1675 yılında İngiltere’de George Ravenscroft, potasyumlu cama kurşun oksit ilavesi ile meşhur İngiliz kristalini geliştirmiştir. 1680 yılında Bohemia’da ergitici olarak potas içeren geleneksel camlara kalker flaksların ilavesiyle dekora uygun şeffaf bir cam elde edilmiş ve bu, bütün orta Avrupa’ya yayılmıştır. İngiltere’deki cam üretim tesislerinde yüksek kalite kurşunlu kristal camından sofrta takımları üretilmiştir. İsveç, artistik cam kristal mamulleri ile ünlüdür. Sanayi çağının başlaması ile cam üretim teknolojisini gelişimi de büyük oranda hızlanmıştır. 18. yüzyılın sonlarında, Avrupa’da karbonize maden suyu üretiminin artmasına bağlı olarak şişe talebi artmış

ve ağaç kalıpların kullanılması ile şişe üretimi yaygınlaşmıştır. 1825 yılında cam presi geliştirilmiştir. Günümüzde camlar, teknolojideki hızlı ilerlemeler sonucunda, bilimsel çalışmaların katkısıyla cam teknolojisi de olağan üstü gelişmiş ve 20. yüzyılda çok yaygın kullanılan bir malzemeye dönüşmesine neden olmuştur [24].

2.2. Cam Oluşum Teorileri

Cam yapısını elde edebilmek için ergimiş camın aşırı soğutma altında ergime sıcaklığı altına kristallenme oluşturmaksızın hızlı bir şekilde soğutulması gerekir. Bu nedenle kristalleşme hızı cam oluşumunu kontrol eden önemli bir etkidir. Cam formuna dönüşen malzemelerde çok düşük kristallenme hızı olması gerekmektedir. Soğutma hızının düşük olması durumunda camsı amorf yapıdaki malzemede kristallenme meydana gelecektir. Cam formlarının büyük çeşitlilikte olması göz önüne alındığında, her durumda uygulanabilir cam oluşum kriterini bulmak zordur [10,25].

2.2.1. Goldschmidt teorisi

1926 yılında Goldschmidt, temel oksitler için camlaştırma koşulları ararken; A bir metal katyonunu göstermek üzere A_mO_n genel formülü ile ifade edilen bir oksit için camlaşma eğilimi ile iyonik yarıçaplar arasında bir ilişki olabileceğini düşünmüştür. Cam yapıcı oksitlerde $R_A/R_O = 0.2-0.4$ arasındadır. Oksit esaslı iyonik bileşiklerde iyonik yarıçapların oranı koordinasyon sayısını belirler. $R_A/R_O = 0.255$ ile 0.414 arasında olduğunda koordinasyon sayısı dört olmakta ve silikat camlarının çoğunda görülen şebeke yapısı oluşturarak camlaşmayı sağlayan dörtyüzlü (tetrahedral) yapı ortaya çıkarmaktadır [10,25].

2.2.2. Zachariasen teorisi

Zachariasen 1932 yılında oksit camların özelliklerini inceleyerek bir oksidin cam oluşturabilmesi için gerekli koşulların olması gerektiğini savunmuştur. Bu gereken koşullar için aşağıda verilen kuralları ortaya koymuştur [10].

1. Oksitin atomları ikiden fazla A katyonuna bağlı olmalıdır.
2. A katyonu etrafındaki oksijenlerin sayısı düşük olmalıdır (3 veya 4).
3. Polihedralar birbiri ile kenar ve yüzeylerinden değil, köşelerinden bağlı olmalıdır.
4. Polihedraların en az üç köşesi diğerleri tarafından paylaşılmalıdır.

A_2O ve AO şeklinde genel formülleri olan oksitler bu kurala uymadıklarından cam oluşturamaz. Periyodik tablodaki 1-A ve 2-A grubu elementlerinin cam yapamamasının sebebi budur. A_2O_3 oksitleri, eğer oksijenler her A atomu çevresinde üçgenler oluşturacak olursa; AO_2 ve A_2O_5 oksitleri eğer oksijen her A atomu çevresinde tetrahedra oluşturursa ve AO_3 ile A_2O_7 oksitleri de, eğer oksijenler her A atomu çevresinde sekizyüzlü (oktahedra) oluşturursa Zachariasen'in kurallarına uyarak cam meydana getirirler. B_2O_3 ve As_2O_3 yapısı üçgen ünitelerden (AO_3) meydana gelmiş camlar için uygun bir örnektir. SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 ve As_2O_5 ise dörtgen birimlerden (AO_4) olmuştur. Yukarıda belirtilen kurallar aynı zamanda oksit camlarının kayda değer oranda izomorfik şekilde diğer katyonların yerini alan vitrifiye oksite dönüşebilen katyonlar içermesi gerektiği anlamına gelir. İzomorfik olarak Si^{4+} yerine geçen Al^{3+} katyonu, B^{3+} , Si^{4+} , Ge^{4+} , P^{5+} , As^{5+} , As^{3+} , P^{3+} , Sb^{3+} , V^{5+} , Sb^{5+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} katyon listesine ilave edilebilir fakat Al_2O_3 tek başına cam oluşturamaz. Zachariasen bu iyonların, camsı yapı içindeki oksit formlarına ağ yapıcı katyonlar adını vermiştir. Ağ yapıcı oksitler cam şebekesine katılırken modifiye edici oksitler direk cam şebekesine katılmazlar [10,25,26].

2.2.3. Smekal teorisi

Smekal'ın teorisine göre kovalent bağlar kesin bir şekilde belirlenen bağ uzunluklarına ve bağ açlarına sahiptir. Bu durum, camda atomların gelişigüzel düzenlenmesiyle zıtlık oluşturmaktadır. Sabit ve direngen yönleriyle tamamen kovalent bağlar (elmastaki C-C bağları gibi) yönsel karaktere sahip olmayan tamamen iyonik veya metalik bağlardaki gibi düzensiz yapılara izin vermez. Oysaki karışık bağların varlığı cam örneğinde olduğu gibi gelişigüzel düzenlemeye yol açar.

Bir malzemede karışık kimyasal bağlanmanın olması cam oluşumu için gereklidir. Smekal karışık bağlanmayla camlaşan maddeleri şu üç gruba ayırmıştır [10].

1. A-O bağlarının kısmen iyonik kısmen de kovalent olduğu SiO_2 , B_2O_3 gibi inorganik bileşikler,
2. Zincir içinde kovalent bağlara, zincirler arasında ise Van der Waals kuvvetlerine sahip olan S, Se gibi zincir yapıcı elementler,
3. Molekül içinde kovalent bağ, moleküller arasında Van der Waals kuvvetleri olan geniş moleküller içeren organik bileşikler.

2.2.4. 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. Pauling ise 1945’de iki elementin elektronegativite değerleri arasındaki farkın bağın iyoniklik yüzdesinin bulunmasına yardımcı olduğunu ifade etmiş ve daha küçük farkların daha fazla kovalent bağ oluşumuna yol açtığını belirtmiştir. Tablo 2.1’de elektronegativite değerleri arasındaki farka bağlı olarak iyonik bağ yüzdesinin değişimi verilmiştir. Si ve O’in elektronegativiteleri sırasıyla 1.8 ve 3.5’dir. İki elementin elektronegativiteleri arasındaki fark 1.7’dir ve bu da Si-O bağının iyonik bağ yüzdesinin %50 olduğunu gösterir [26].

Oksit camlarda yaygın bir şekilde bulunan bazı elementlerin elektronegativite değerleri Tablo 2.2’de verilmiştir. Stanworth’un 1948 yılında yapmış olduğu Tablo 2.2’de (*) işaretli olan değerler, 1960’da Pauling tarafından düzeltilmiştir [26].

2.2.5. Sun teorisi

Bu teori esas olarak oksitlerdeki tek bağ mukavemetine dayanır. Bu malzemede kristalleşme sırasında bazı bağların kopup yapının yeniden düzenlenmesi

gerekmektedir. Bu durumda bağların kuvvetli olması yeniden düzenlenmeyi yavaşlatacağından cam oluşumu kolaylaşacaktır [27].

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. Gerekli enerji değerleri spektroskopik ölçümlerden elde edilir [26].

Tablo 2.1. Oksit esaslı camlarda elektronegativiteye bağlı olarak iyonik bağ yüzdesinin değişimi [26]

| İki Elementin Elektronegativite Farkı | % İyonik Bağ |
|---------------------------------------|--------------|
| 0.2 | 1 |
| 0.4 | 4 |
| 0.6 | 8 |
| 0.8 | 15 |
| 1.0 | 22 |
| 1.2 | 30 |
| 1.4 | 39 |
| 1.6 | 47 |
| 1.8 | 55 |
| 2.0 | 66 |
| 2.2 | 70 |
| 2.4 | 76 |

Tablo 2.2. Oksit camlarda bulunan elementlerin elektronegativite değerleri [26]

| 1. Grup | 2. Grup | 3. Grup |
|---------------|---------------|---------|
| B 2.0 | Be 1.5 | Mg 1.2 |
| Si 1.8 | Al 1.5 | Ca 1.0 |
| P 2.1 | Ti 1.6 (1.5)* | Sr 1.0 |
| Ge 1.8 | Zr 1.6 (1.4)* | Ba 0.9 |
| As 2.0 | Sn 1.7 (1.8)* | Li 1.0 |
| Sb 1.8 (1.9)* | | Na 0.9 |
| | | K 0.8 |
| | | Rb 0.8 |

2.2.6. Rawson teorisi

Sun tarafından ileri sürülen tek bağ mukavemeti yerine; bağ mukavemetiyle ergime sıcaklığı arasında ilişki kuran Rawson kriterinin daha doğru ve hassas sonuçlar verdiği görülmektedir. Bu kritere göre Rawson parametresi olarak adlandırılan, bağ mukavemeti/ergime sıcaklığı ($^{\circ}\text{K}$) oranı, bağların kopması için gerekli olan ısı enerjisinin bir ölçüsü olup; bütün AO_x formülündeki oksitler için geçerli değildir. Örneğin Sun teorisi CO_2 'ye uygulandığında, C-O bağ mukavemeti 120 kcal/mol olmasına rağmen, CO_2 molekülleri cam yapmazlar. C-O bağ mukavemeti moleküller arası zayıf Van der Waals kuvvetlerine sahip CO_2 için cam oluşumunu karşılayamamaktadır ve yüksek tek bağ mukavemetine sahip olan oksitler cam yapıcılar olarak kabul edilmiştir [26].

2.3. Cam Hammaddeleri ve Cam Oluşumu İçerisindeki Özellikleri

Camlar çeşitli hammaddelerden oluşurlar. Bu hammaddeler cam yapıcı oksitler, modifiye ediciler ve ara oksitler gibi özellikler barındıran materyallerdir. Tablo 2.3'de Zachariasen'in sınıflandırmasına göre cam hammaddelerinin cam oluşumunda gerçekleştirdiği davranışlar verilmektedir [25].

Tablo 2.3. Zachariasen'in sınıflandırmasına göre cam hammadde oksitlerinin sınıflandırılması [25]

| Cam yapıcılar | Modifiye ediciler | Ara oksitler |
|-------------------------|-----------------------|-------------------------|
| SiO_2 | Li_2O | Al_2O_3 |
| GeO_2 | Na_2O | PbO |
| B_2O_3 | K_2O | ZnO |
| P_2O_5 | CaO | CdO |
| As_2O_3 | BaO | TiO_2 |
| As_2O_5 | | |
| V_2O_5 | | |

2.3.1. Silisyum dioksit

Silisyum dioksit cam yapıcı oksit özelliği gösteren dünyada yaygın olarak bulunan ve cam üretiminde kullanılan bir cam hammaddesidir. Silika camlarının yapımında

kullanılan silisyum oksit kum gibi doğal hammaddelerden üretilir [25,28]. Silikanın temel polimorfları aşağıda verilmiştir.

- düşük sıcaklık polimorfu (β -kuvars)
- yüksek sıcaklık polimorfu (α -kuvars)
- düşük sıcaklık polimorfu (β -kristabolit)
- yüksek sıcaklık (α - kristabolit)
- düşük sıcaklık polimorfu (γ -tiridimit)
- orta sıcaklık polimorfu (β -tiridimit)
- yüksek sıcaklık (α -tiridimit)

Silisyum dioksit cama mukavemet ve kimyasal dayanıklılık kazandırır. Ancak Ergime derecesi 1700 °C' nin üzerinde olan silisyum dioksitin ergime derecesini düşürmek için CaF_2 , B_2O_3 , Na_2O gibi diğer oksitlerin ilavesi gerekir. Ancak bu oksitler camın kimyasal dayanımını düşürür. Doğal hammadde olarak silis kumu SiO_2 kaynağı olarak kullanılabilirdiği gibi yüksek fırın cürufu, uçucu kül, su arıtma sonucu oluşan atıklar, kağıt atıkları, feldspat ve kaolenit ve kil rafinasyon atığı, çöp yakma tesisi atık külü gibi hammaddeler de kullanılabilir. Bununla birlikte bu ham maddeler Al_2O_3 ve CaO gibi daha küçük miktarda ihtiyaç duyulan maddeleri temin etmek üzere kullanılırlar, bu nedenle cama silika katkısında bulunmaları sadece ikincil bir kullanım nedenidir. Bu hammaddelerden uçucu kül, feldspat, yüksek fırın cürufu ve kaolenit, alüminyum oksidin (Al_2O_3) de ana kaynağıdır ve bunlar ergitme veya afinasyonu kolaylaştırıcı ham maddelerdir. Cam yapımında kullanılmak için istenilen fiziksel ve kimyasal özellikteki silis kumu atağı (silis kumu madeni) bulmak çok zordur. Önce birtakım arama metotları ile (yarma, kuyu, sondaj, jeofizik) kum rezervi ve kalitesi tespit edilir. Silis kum yatakları katı kuvarsit kayalardan ince taneli silis kumuna kadar çok çeşitli şekillerde bulunabilir [28-37].

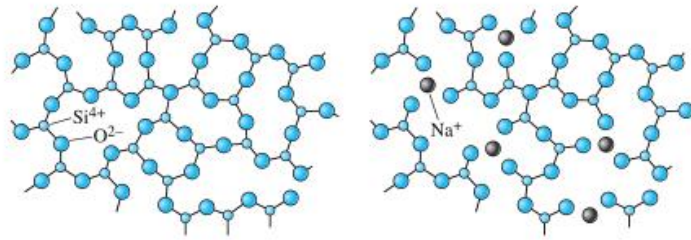
2.3.2. Alüminyum oksit

Alümina (Al_2O_3) pek çok ticari camda % 5-2 gibi küçük miktarlarda kullanılır. Camın ergime sıcaklığını yükseltir ve camın çalışma aralığını genişletir, kimyasal

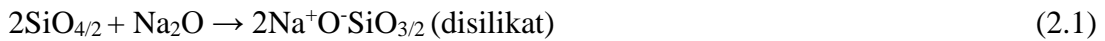
dayanıklılığı artırmakla beraber, devitrifikasyon olayını engeller. Alüminyum oksit (Al_2O_3) hem cam yapıcı hem de ara oksitler (düzenleyici) gurubunda yer alır. İçinde bulunduğu sisteme bağlı olarak ağ düzenleyici oksitler gibi veya silika ağ yapısına girip AlO_4^- tetrahedraları oluşturarak cam yapıcı oksit gibi davranabilir. Camın işlenmesine etki eder. Belli bir yüzdeye kadar kristalleşmeye engel olur. Isıl şoklara karşı dayanıklılığını artırır. Camı sertleştirir, çizilmeye karşı direnci yükseltir, kimyasal olaylara ve korozyona dayanıklı yapar. Ticari camların pek çoğunda alüminanın (Al_2O_3) yüksek oranlarda bulunması gerekmez. Türkiye’de cam fabrikalarında sodyumlu feldspat yani albit kullanılmakta olup genel formülü $Na_2O.Al_2O_3.6SiO_2$ ’dir. Cam yapımında kullanılan feldspatlarda kimyasal ve fiziksel özellikler çok önemlidir. Bilhassa Fe_2O_3 , Al_2O_3 ve rutubet oranları çok önemli olup, bu oranlar istenen cam cinsine göre değişmektedir. Fiziksel özelliklerde önemli olan feldspat tanelerinin mümkün olduğunca 0.5-0.074 mm arasında olmasıdır. Feldspat dışında hammadde kaynakları olarak Alümina cürufu, kırmızı alümina çamuru bazaltik kayalar ve pomza içerdiği alümina nedeni ile alümina kaynağı olarak cam üretiminde kullanılır. Bununla birlikte uçucu küller % 29.36 ile % 7.14 arasında değişen Al_2O_3 içeriği ile aynı zamanda alümina kaynağı olarak cam ve cam-seramik üretiminde hammadde kaynağı olarak faydalanılır [10,24,25,30,38-40].

2.3.3. Sodyum oksit

Ergimiş camın akışkanlığını arttırmak ve ergime sıcaklığını düşürmek amacı ile cam üretiminde kullanılan modifiye edici bir oksittir. Modifiye edici oksit olarak Na_2O silikat camına katıldığında; cam yapısındaki Si-O-Si bağlarının kopmasına neden olur. Böylece SiO_4 polihedralarının komşu atomlar ile yapı oluşturur. Şekil 2.1’de sodyum oksitin silika cam ağı içerisindeki etkisi gösterilmektedir. Bu yapıların 1273 K sıcaklıkta Na_2O-SiO_2 sisteminde ayrışma açısından en dengeli yapıların metasilikatlar, ortosilikatlar ve çoğu ayrılmış (yaklaşık% 30) disilikat olduğu; Na_2O-SiO_2 sistemli eriyiklerin termodinamik özelliklerinin araştırılması sırasında çeşitli grupların termodinamik kararlılıkları hesaplanması ve bunların miktarlarının kıyaslanması ile görülmüştür [25,41,42]. Na_2O in silikat camlarında oluşturduğu disilikat (Denklem 2.1) ve metasilikat reaksiyonu (Denklem 2.2) gösterilmiştir.



Şekil 2.1 Sodyum oksitin silika camı ağında modifiye edici etkisi [43]



Sahip olduğu akışkanlık kazandırma özelliğine özel bir terim olarak “flask oluşturucu” (ergitici) denilir. Bu nedenle soda (Na_2O) bir “flask” maddesi olarak anılır. Cam işlenebilirliğini arttırmasının yansıra, ısıl genleşme katsayısını arttırır, ısıl şoka karşı dayanıklılığı azaltır ve camın kimyasal dayanıklılığını azaltır. Yüksek sodyum oksit içeren camların tavlama sıcaklığı düşüktür. Özellikle Na_2O miktarının %18’den fazla olduğu camlarda az miktarda kalsiyum oksit bulunması, dayanıklılığın artırılması açısından yetersizdir. Bu, pencere camı ve şişe camları için istenmeyen bir durumdur. Camlarda sodyum oksit kaynağı olarak sodyum karbonat (soda) kullanılır. Soda (Na_2CO_3), boraks, sodyum nitrat (NaNO_3), tuz (NaCl -Sodyum klorür), sodyum feldspat, sodyum bikarbonat (NaHCO_3), sodyum hidroksit (NaOH) maddeleri cama Na_2O verir [30,42,44].

2.3.4. Kalsiyum oksit

Zachariasen’in sınıflandırmasına göre modifiye edici bir oksittir. CaO , camın ergime sıcaklığını yükseltir ancak Na_2O , K_2O ve SiO_2 bileşimleri ile kullanıldığında flask oluşturucu davranış sergilerler. CaO camın çalışma aralığını daraltır, cam fazın asit kimyasallarına karşı dayanıklılığı artırır, suya karşı dayanıklılığını artırır, camın mekanik dayanıklılığını arttırdığı gibi makineyle işlenebilirliğine olumlu etki yapar. Fakat genellikle camın devitrifikasyon eğilimini yükseltir. CaO çeşitli kalsiyum esaslı bileşiklerden sağlanabilir. En önemli kalsiyum bileşiği kalsiyum karbonattır. (CaCO_3) ve bu bileşim kireçtaşı, mermer, deniz kabukluları, tebeşir, mercan

yapısında bulunur. Doğal kaynaklardan elde edilen kalsiyum karbonat, kalsiyum oksit üretimi için bir başlangıç malzemesi olarak seramik ve cam gibi ürünlerin üretilmesinde bir dizi katkı maddesi olarak kullanılabilir [25,42,45,44].

2.3.5. Potasyum oksit

Sodaya benzer biçimde modifiye edici bir oksittir, soda kadar olmasa da flaks oluşturuca bir oksittir. Potasyum oksit (K_2O), camın viskozitesini artırmakla beraber genellikle kristal cam yapımında kullanılır. Potasyum iyonunun çapı, sodyum iyon çapına göre daha büyük olduğu için cam içindeki hareketliliği de azaltır. Bu nedenle potasyumlu camların çalışma aralığı daha geniş, elektrik iletkenliği düşüktür. Sodyum oksit yerine tamamen potasyum oksit kullanıldığında camın ergitilmesi güçleşir. En iyi sonuç sodyum oksit ve potasyum oksidin bir arada bulunduğu şartlarda elde edilmiştir. Bu oksit, PbO ile birlikte veya tek başına kristal camlarında kullanılır. Potasyum oksit, sodyum oksitte olduğu gibi karbonat formunda yani potasyum karbonat (K_2CO_3) olarak harmana girer. Cama, oksidasyon maddeleri olarak kullanılan bikarbonat ($KHCO_3$) ve potasyum nitrat (KNO_3) halinde de verilebilir. Potasyum oksidin en büyük ham madde kaynağı potasyum karbonattır. Bir miktar potasyum oksit, potasyumlu feldspattan ($K_2O.Al_2O_3.6SiO_2$) da gelmektedir. Genellikle potas olarak isimlendirilen potasyum karbonat Batı Avrupa'da genellikle tabii olarak bulunan potasyum klorür (KCl) rezervlerinden elde edilir. Kalsine ve hidrate formlarda satışa sunulur. Ticari kalitedeki potas safsızlık olarak potasyum klorür ve çok az Fe_2O_3 içerir [44].

2.3.6. Kurşun oksit

Kurşun oksit, optik camlarda, elektrik endüstrisi camlarında ve mutfak gereçlerinde yaygın olarak kullanılır. Kurşun oksit, camın kırılma indisini yükseltir. Bu kristal camının pırıltılı olmasının bir nedenidir. Aynı zamanda camın elle şekillendirilmesini daha kolay hâle getirir, ergime sıcaklığını düşürür, çalışma aralığını genişletir ve kesme, parlatma işlemleri için daha yumuşak bir cam oluşturur. Bunun sonucunda; kristal cam adı verilen ve ışığı çok iyi yansıtan parlak cam elde edilir. Aracı

oksitlerden biridir. Kurşun oksidin cam içinde özel bir durumu vardır. Sadece PbO ve SiO₂'den oluşan ikili sistemlerde çok yüksek oranlarda (yaklaşık % 80 mol) PbO içeren camlar kolayca oluşturulabilir. Kurşun iyonlarının silis tetrahedralarının köşe oksijenleri arasında köprü oluşturacak camın ağ yapısına katılabileceği düşünülmektedir. Bu, camın daha düşük sıcaklıklarda ergitilmesini ve rahat işlenebilmesini sağlar. Genellikle kırmızı kurşun (Pb₃O₄) formunda temin edilir. Kırmızı kurşun toz hâlinde bir maddedir ve bu madde ile işlem yapılırken veya taşınırken son derece dikkatli olunmalıdır. Kurşun oksit aynı zamanda kurşun monosilikat olarak ön üretimi yapılmış hâlde de temin edilebilir. Tipik bir kompozisyon %85 PbO, %15 SiO₂ içerir. Litarj (PbO)'da aynı zamanda bir kurşun kaynağı olarak kullanılmaktadır [44].

2.3.7. Bor oksit

Bor oksit, ısıl genleşme katsayısının düşük olması istenen camlarda kullanılır. Bu durum fırın kaplarında ve diğer pek çok özel cam türünde istenen bir özelliktir. Bor, işlem sırasında ergimeyi ve camlaşmayı kolaylaştırdığı gibi katılmış camda rengi de kararlı kılar. Parlaklığı, yansımaya ve çizilmeye karşı dayanımı artırır. Camı asitlere karşı duyarsız hâle getirir. Soda kireç camlarına az miktarda bor oksit ilavesi camın ergitilmesi ve işlenebilirliğine önemli katkıda bulunur. Cam yünü bileşimine bor oksit ilavesi; ergime sıcaklığını düşürür, kristalleşme eğilimini azaltır, daha uzun süre yün boyu eldesi sağlar ve suya dayanımı iyileştirir. B₂O₃ ikinci en önemli cam yapıcı oksittir [44].

2.3.8. Magnezyum oksit

Magnezyum oksit (MgO) yüksek sıcaklıkta (2800 °C) ergiyen bir oksittir. Suda hafifçe, asitlerde tamamen çözünür. Magnezyum oksit, magnezyum karbonat (MgCO₃), magnezyum sülfat (MgSO₄.7H₂O), dolomit (MgCO₃.CaCO₃), talk (3MgO.4SiO₂.H₂O) ve deniz suyundan elde edilir. 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'e nazaran daha fazla artırır, buna bağılı olarak çabuk katılaşıma özelliğı kazandırır. Düz cam imalatında camın kristallenme eğilimine karşı bileşime belli oranda MgO ilave edilir. MgO camın sıvılaşıma sıcaklığını bir miktar düşürürken kristal büyüme hızını büyük oranda yavaşlatır. Aynı zamanda camın atmosferik etkilere karşı direncini artırır. Şişe üretiminde çabuk katılan MgO'li camlar kullanılır. MgO harmanının ergime sıcaklığını düşürür ve ürüne parlaklık kazandırır. Magnezyum oksit (MgO) harmana genellikle dolomit ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) olarak verilir. Dolomit cama MgO verirken aynı zamanda CaO'de sağlar [44].

2.3.9. Baryum oksit

Baryum oksit (BaO), baryum karbonat (BaCO_3), baryum sülfat veya barit (BaSO_4), ve baryum silikattan ($\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$) alınır. BaO camın yoğunluğunu, kırılma indisini artırır. Özellikleri yönünden daha çok kurşun okside benzer. Alkaliler dışında, kurşun oksit hariç akışkanlaştırıcı özellik gösteren tek ucuz bazik asittir. Genleşme katsayısı kurşun oksitle aynıdır, elektrik iletkenliğı yakındır. BaO cama parlaklık verir. Camın kimyasal dayanımını artırmada aynı grupta bulunan CaO kadar etkili değildir. Cam bileşiminde alkalilerin yerine BaO girdiğinde camın kimyasal dayanımı yükselir. Kurşunlu camlara göre baryumlu camların sertliğı daha fazladır. Her ne kadar BaO oranı %40'ı aştığı zaman, kurşunlu camlarda olduğu gibi renkte sararma gözlenebilirse de ergitme sırasında redoks koşullarından etkilenmez. Pota ve tank fırınlarında kolayca ergitilebilen baryum oksitli camlar ateşte parlatma işlemine de tabi tutulabilir. Yalnız kristallenme eğilimi kurşunlu camlardan daha fazladır. BaO daha çok pres camların, parfümeri ve optik camların eldesinde kullanılır. Ekranın parlaklığını artırdığından ve röntgen ışınlarına karşı bir engel oluşturduğundan dolayı siyah-beyaz ve renkli TV tüpü üretiminde kullanılmaktadır [44].

2.4. Cam Çeşitleri

Camlar kullanım alanlarına göre farklı hammaddelerden üretilmiştir. Aşağıda bu hammaddelere göre cam çeşitleri verilmiştir.

2.4.1. Silika camı (Kuars camı)

Silika camı, termal şok direnci gibi olağanüstü fiziko-kimyasal özellikleri sayesinde, çeşitli sanayi ve araştırma dallarında giderek daha geniş uygulama alanları bulmaktadır. Ayrıca kızılötesi ışıklardan ultraviyole ışıklara kadar ışınım geçirgenliği, kimyasal dayanıklılık, elektriksel özellikleri, ısıtma deformasyonuna karşı yüksek direnç, yüksek kimyasal saflık ve radyoaktif radyasyona karşı yüksek direnç gibi özellikleri vardır. Bu özellikler, silika camı için karakteristiktir ve diğer amorf malzeme tarafından sergilenen davranışlar değildir. Sadece Vycor camı silika camının bu özelliklerine yakın davranış sergiler. Silika camı, kuvarsın doğal kristal fazlarından veya kuvars kumundan ergitme sonucu üretilebildiği gibi; SiCl_4 'ün piroliz veya hidrolizi ile silika jel ve diğer silika içeren bileşiklerin ergitilmesi yöntemi ile de üretilebilir. Özel durumlar dışında, sıklıkla 1750 °C ile 2000°C sıcaklık aralığında üretilirler. Üretim yöntemi ve ergitme şartları, % 99.5 ile % 99.9 arasında SiO_2 içerebilen hammaddelerin safsızlığına bağlı olarak değişebilir [28].

Üç temel tipte silikat camı vardır;

1. Doğal kristal kuvars ham maddelerden eritilmiş saydam silika camı,
2. Sentetik silikon bileşiklerinden eritilmiş saydam silika camı,
3. Kumdan eritilmiş opak (saydam olmayan) silis camı.

Silikat camlarının yapısı $(\text{SiO}_4)^{4-}$ tetrahedralarından oluşur ve tetrahedralar gelişmiş güzel dizildikleri için yapıda 3-4 Å boyutunda boşluklar bulunur. Bu nedenle silika camının yoğunluğu düşüktür (2,21 g/cm³). Ayrıca bağlar arası ısıtma titreşiminin düşük olması sebebiyle ısıtma genleşme katsayısı çok düşüktür (5×10^{-7}). Kuvvetli Si-O bağları nedeni ile mukavemeti ve kimyasal dayanımı çok iyidir. Lazer reflektörü, özel laboratuvar cihazları ve krozelerinin yapımında kullanılmaktadır [24].

2.4.2. Borosilikat camları

Borosilikat camları çeşitli bileşim aralığında üretilebilir. Yaygın kullanılan çeşitli borosilikat camların kompozisyonları Tablo 2.4’de verilmektedir. Bu bileşimlerin bazıları özellikle 3’lü sodyum borosilikat esaslı camların istenilen özellikleri, faz ayrışması oluşumuna dayanırken; diğerleri homojen oluşuma dayanır. Sonuç olarak bu camların özellikleri çeşitli aralıkta değişmektedir. Genel olarak bu camlar, iyi termal şok dayanımı, kimyasal kararlılık ve soda-kireç-silika camından daha yüksek bir özgül elektriksel özdirence sahiptirler. İyi termal şok direnci düşük termal iletkenlik katsayısına sahip olmalarından gelmektedir. Bu camların kimyasal kararlılıkları ve yüksek elektriksel dirençleri, kontrollü bir şekilde bileşim hazırlanması ile yapının faz ayrışması sonucu oluşması ya da homojen olarak birçok borosilikat camının tek değerli hareketli iyon içermemesinden kaynaklanır [18].

Tablo 2.4. Bazı yaygın ticari borosilikat camlarının bileşimleri [18]

| Bileşim (ağ.%) | CGW-7740 Laboratuvar Malzemesi | CGW-7070 Elektriksel Uygulama | CGW-7059 Altlık | CGW-7052 Kaplama |
|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-----------------|------------------|
| SiO ₂ | 81 | 72 | 49 | 64 |
| Li ₂ O | - | 0.5 | - | 1 |
| Na ₂ O | 4 | 0.5 | - | 2 |
| K ₂ O | - | 1 | - | 3 |
| BaO | - | - | 25 | 3 |
| Al ₂ O ₃ | 2 | 1 | 10 | 8 |
| B ₂ O ₃ | 13 | 25 | 15 | 19 |

B₂O₃ tek başına cam yapabilir. B⁺³ oksijen ile çevrili olup bağlar Si-O bağına göre zayıftır. Bu nedenle camın ısıl genleşme katsayısı yüksek ve mukavemeti düşüktür. Silika camına B₂O₃ ilave edildiğinde B atomu (SiO₄)⁻⁴ tetrahedrasında Si atomu yerine geçebilir. Bor atomunun +4 koordinasyon sayısına geçmesi için + bir yüke ihtiyacı vardır. Bu da yapıya Na⁺ ilavesi ile sağlanır. Bu durum ısıl genleşme katsayısını önemli ölçüde etkiler. Isıl genleşme katsayısı önce düşer, ancak belli bir Na₂O miktarından sonra tekrar artar. Bunun nedeni, fazla miktarda Na₂O’ nin anyon katyon bağlarını (Si-O) kopararak köprü yapmayan oksijen oluşturmalarıdır [24].

Borosilikat camları % 70-80 SiO₂, % 10-25 B₂O₃, % 1-4 Al₂O₃, % 4-5 Na₂O bileşimindedir. Örneğin Faz ayrıştırılması ile üretilen Pyrex® adıyla bilinen borosilikat camının bileşimi yaklaşık olarak ağırlıkça %81 SiO₂, %13 B₂O₃, %4 Na₂O ve %2 Al₂O₃ den oluşur. Bir diğer borosilikat cam olan Borcam olarak isimlendirilen camın bileşimi ise % 79 SiO₂, % 13,5 B₂O₃, % 3 Al₂O₃, % 4,5 Na₂O şeklindedir. Bu camın ısıl genleşme katsayısı 30×10^{-7} mm/mm°C olup, kimyasal dayanıklılığı yüksek ve iyi elektrik yalıtkanlığına sahiptir. Ancak borcamın işlenmesi zordur. Genellikle laboratuvar gereçleri, ısıya dayanıklı mutfak eşyası ve özel ampul yapımında kullanılır. Ağırlıkça % 96 SiO₂ ve % 3 B₂O₃ bileşimi Vycor camı olarak bilinir. Çok düşük ısıl genleşme katsayısına sahip olup (8×10^{-7} mm/mm°C), yüksek kimyasal dirence sahiptir. Özel laboratuvar gereçlerinin üretiminde, pişirme ve kurutma kapları olarak kimya endüstrisinde, uzay araçlarının pencerelerinde ve roket başlıklarında kullanılır [18,24].

2.4.3. Alümina-silikat camları

Silika camları, [SiO₄] tetrahedralarının köşelerinin paylaşımı sonucu düzensiz ağ yapısına sahip olduğu bilinir. Her tetrahedron köşe bir köprü yapıcı oksijen (BO) olarak bilinen O atomu ile 2 Si-O bağına dahil olur. Si, Al gibi başka bir ağ yapıcı ile yer değiştirdiğinde, (AlO₄)⁻ tetrahedraların negatif yükünü dengelemek için Ca²⁺, Mg²⁺ yada Na⁺ gibi modifiye edici katyonlar dahil edilmelidir. Al₂O₃'e karşılık yük düzenleyici oksit fazlalığı köprü yapmayan O atomları (NBO) oluşuma neden olur. Bu O atomları TO₄ (T=Si,Al) birimi ve modifiye edici polihedralar arasında paylaşılır. Bu nedenle Al, Si ve Ca polihedraları hakkında bilgi cam yapısının kısa mesafeli düzeni hakkında iyi bir fikir verir [46].

Alüminyum +3 yüklü ve çapı Si⁴⁺e göre biraz büyük olmasına rağmen, (SiO₄)⁻⁴ tetrahedrasında Si atomu yerine geçebilir. Yapıda yük dengesizliği toprak alkali oksitler ile giderilince kimyasal dayanımı yüksek, ısıl genleşme katsayısı düşük ($30-40 \times 10^{-7}$ mm/mm °C) ve yüksek sıcaklığa dayanıklı cam elde edilir. Bu camlara B₂O₃'de katılabilir. Örneğin, % 50-60 SiO₂, % 0-10 B₂O₃, % 20-40Al₂O₃, % 5-30 CaO bileşimli geniş bir aralıkta değişen camlar borosilikat camlarından daha yüksek

sıcaklığa dayanır. Bu camlar özellikle yüksek güç içeren elektronik tüp, projeksiyon ampulleri ve yüksek güçlü verici lambalarında kullanılırlar. Ancak üretimleri zordur [24].

2.4.4. Kalsiyum alümina-silikat camları

CaO-Al₂O₃-SiO₂ sistemi içerisinde sentezlenebilen düşük silika camları, silikat camları arasında benzersiz özellik gösterir. Dar bir bileşim aralığına sahip kalsiyum alüminat camları (70-60 mol% CaO) geleneksel ergitme yöntemleri ile üretilebilirler. Buna küçük bir miktar SiO₂ ilave edilmesi daha geniş kalsiyum konsantrasyonu aralığında cam oluşma yeteneğini artırır ve likidüs sıcaklığının düşürülmesini sağlar. Silisyumun girmesi bazı fiziksel özelliklere ve dolayısıyla bu cam yapısına güçlü etki eder. Örneğin camsı geçiş sıcaklığına sabit Al₂O₃/CaO oranı ile birlikte 10-20 mol % SiO₂ katıldığında en yüksek etkiyi gösterir. Bu olayı açıklamak için birkaç yaklaşım öne sürülmüştür [47].

Bu yaklaşımlara göre;

1. T_g modeli olarak adlandırılan yaklaşımın gösterdiğine göre; düşük silika içeriğinde köprü yapmayan oksijen atomları (NBO) SiO₄ tetrahedralarında tercihli olarak yer alır. Baskın alüminat ağı daha az (NBO) içerir böylece alüminat daha fazla bağ oluşturarak T_g sıcaklığını artırır. Daha fazla silika ilavesi ile SiO₄ tetrahedraları alümina ağının parçası olmaya başlar ve köprü yapmayan oksijen atomları Si ve Al arasında dağıtılır.
2. Bir başka model Ca-Alüminat camlarına SiO₂ ilavesinin, daha yüksek ortalama polimerizasyon ve daha büyük bağ mukavemetinden dolayı T_g sıcaklığını artırma eğiliminde olduğunu önermektedir. SiO içeriğinin daha da artmasıyla T_g değerinde düşüş, kristal alüminat ve gehlenit yapıları arasında var olanlara benzer yapısal değişikliklerden doğan, serbest hacmin artmasından kaynaklanır.
3. Işınlanmamış numuneler üzerinde elektron paramanyetik rezonans ile süperoksit radikallerinin gözlemlenmesi sonucu aşırı oksijen varlığı rapor

edilmiştir. Bu O_2^- iyonları peroksi bağlarını göstermektedir (-O-O-). Ca^{+2} ye koordine olmuş peroksi iyonları ya da çözünmüş moleküler Oksijen (O_2) önemli miktarda var olabilir ve bunların varlığının ağ polimerizasyonuna ve böylece T_g sıcaklığına etki ettiği ileri sürülmüştür.

Alüminasilikat camları mükemmel mekanik ve termal özellikleri nedeniyle ile ilgi çekici malzemelerdir. Hem SiO_2 ve hem de Al_2O_3 bileşenlerinin her ikisi de cam ağı oluşumuna katkı yapar. Al^{3+} iyonu koordinasyon sayısı 4, 5, 6 gibi farklı koordinasyon sayısına sahip olabilir ve cam ağı oluşumunda farklı rol oynayabilir. Alüminasilikat mineralinin spektroskopik özelliği ve bunlara denk camların karşılaştırılmasına dayanılarak genellikle Al^{+3} , amorf alüminasilikat içinde tetrahedral koordinasyon için güçlü bir tercihtir. Al'un koordinasyon sayısı cam kompozisyonuna, soğutma hızına ve atmosfer şartlarına bağlıdır. Bu yüzden Alüminanın yapısal rolü alüminasilikat camlarının özelliğinde başlıca belirleyici unsurdur. Al'nın rolü temel stokiyometrik oranlar göz önüne alınarak $[Al_2O_3]/[R_2O, R'O]$ molar oranına bağlıdır burada R_2O alkali oksit, $R'O$ toprak alkali oksittir. AlO_4 tetrahedralarındaki köşeleri bağlamak ve paylaşmak için R^+ yada R^{2+} gibi dengeleyici yük katyonları gereklidir. Dengeleyici yük katyonları $[Al_2O_3]/[R_2O, R'O] \leq 1.0$ molar oran içerisinde Al için yeterli miktarda bulunduğu, AlO_4 tetrahedrası oluşumu tüm Al için ideal ağ yapıcı davranış gösterir. Diğer yandan katyonlar Al için $[Al_2O_3]/[R_2O, R'O] > 1.0$ molar oran içerisinde yetersiz ise bir parça Al, AlO_6 oktohedrası gibi modifiye edici davranış gösterebilir [48,49]. Kalsiyum, Alümina silikat camları içerisinde farklı yapısal roller oynar. Ya modifiye edici olarak ağ depolimerizasyonuna katılır ve köprü yapmayan oksijen atomları (NBOs) ile birleşir, yada yük dengeleyici olarak $(AlO_4)^-$ terahedralarına yaklaşır ve köprü yapan oksijen atomları (BOs) ile birleşir [50].

NBO içeriği $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ camları içerisinde cam yapısının durumu dikkate alınarak teorik olarak hesaplanabilir. Genel olarak kalsiyum alümina silikat camları bir Al ve Si tetrahedrası ve üç boyutlu kovalent yapıdan oluşur. Bir Al, 4 oksijene bağlanır AlO_4 tetrahedron üzerinde negatif yüke neden olur. Bu negatif yükler Ca^{+2} iyonları tarafından dengelenecektir. $[CaO]/[Al_2O_3] > 1$, olması durumunda Ca^{2+}

iyonlarının fazlalığı NBO ya bağlanır. $[CaO]/[Al_2O_3] = 1$, olması durumunda ise tüm oksijen teorik olarak köprü oksijendir $[BO]$. Aksine $[CaO]/[Al_2O_3] < 1$, durumu için, üçlü kümeler olarak bilinen üçlü oksijen koordinesi oluşur [51].

2.4.5. Soda-kireç camı

Alkali ve toprak alkali elementlerin oksitlerini içeren camlar alkali-silikat camlarına göre daha mukavemetli yapıdadırlar. Soda-kireç camları olarak isimlendirilmelerine karşı bu camlar karmaşık bileşime sahiptirler. Na_2O , SiO_2 ve CaO bileşiklerine ilaveten MgO , BaO , Al_2O_3 ve K_2O ile beraber çeşitli renklendirici oksitler içerebilirler. Al_2O_3 cama dayanıklılık kazandırırken MgO camın devitrifikasyonunu önler. Bu camları oluşturan hammadde bileşenleri içerisinde soda-kireç miktarı yaklaşık %90 civarındadır. Hammadde bileşenlerinin ucuz olması ve kolay ergime şartlarına sahip olmaları bu camları dünyada en çok üretilen cam türü olmasına neden olmaktadır [24,52].

Genellikle düz cam üretiminde, züccaciye, şişe, pencere camı, cam plakalar ve ampul yapımı gibi kimyasal ve termal dayanıklılık gerektirmeyen ürünlerde kullanılır. Isıl genişleme katsayısı $70 \times 10^{-7} mm/mm^{\circ}C$ 'dir. BaO içeren bileşimleri optik cam yapımında kullanılır. Bu camlarda sodyum (Na_2O) yerine potas (KOH) bulunacak olursa, potas camı adını alır. Potas camları genel olarak sofrta ve mutfak takımları yapımında kullanılır. Daha parlak olup ışığı daha fazla yansıtırlar [24,52].

2.4.6. Kurşun-alkali camlar

Kurşun oksit (PbO) camda modifiye edici olmasının yanı sıra ağ yapıcı davranışta gösterir. Kurşun oksit camın ergime noktasını düşürür, çalışma aralığını genişletir ve kırılma indisini yükseltir. Genel bileşimi % 30-70 SiO_2 , % 18-65 PbO , % 5-20 Na_2O veya K_2O olan kurşun alkali camlar yüksek kırılma indisine sahip olmaları nedeni ile optik uygulamalarda ve el yapımı sanatsal camların üretiminde kullanılırlar. Kurşun içeriği bu camların yüksek radyoaktif ışınlarla karşı kalkan olarak kullanılmasını sağlar böylelikle ticari radyasyon camlarında ve floresan lambalarında ve televizyon

tüplerinde kullanılırlar. Düşük ergime noktasına sahip yapıştırma camları, frit ve emayeler kurşun bileşimli camlardan üretilmektedir [24,52].

2.4.7. Kırılmaz camlar

Günümüzde kırılmaz camlar temperlenmiş levha camların arasına polivinil bütüral (PVB) arayüzeyi kaplanarak elde edilirler. Gerekli emniyet şartlarına göre cam kalınlığı, kat sayısı, araya konulan plastik kalınlığı değişir. Kırılmaz camların yapımında temiz cam plakalar ile yine plastik temiz levhalar kullanılır. Bu plakalar üst üste konularak gerek iyi yapışması ve gerekse hava kabarcığı kalmaması için 115-150°C sıcaklıkta ve 6-15 kg/cm² basınç altında preslenir. Cam, bir otoklav içerisinde, yüksek sıcaklık ve hidrolik basınç etkisine bırakılır. Bunun amacı, iç tabakaları çok yakın temasa getirmektir ve bundan sonra, üç katlı bir cam levhanın kenarları, suya dayanıklı bir bileşik tarafından kapatılır. Gerekli emniyet şartlarına göre cam kalınlığı ve kat sayısı artırılır. Kırılmaz emniyet camları genel olarak;

1. Oto camları, vagon camları, emniyet camları
2. Askeri amaçlarla kurşun-geçirmez camlar olarak kullanılır.

Kurşun-geçirmez camlar, kırılmaz camlarla aynı prensiple yapılırsa da cam ve araya konulan plastik levha sayısı fazladır. Bu camların yapımında ayrıca camlar hafif kavisli yapılarak cama çarpan kurşunun kayarak etkisinin azalması sağlanır. Kurşun-geçirmez camlar bankalarda, savaş uçaklarında, basınç deneme cihazlarında ve denizaltı gözetleme cihazlarında yaygın olarak kullanılır [24,53].

2.4.8. Halojen camlar

BeF₂, ZnCl₂, ZrF₄, HfF₄, KCl-BCl₃, AgCl, AgBr, PbBr gibi çeşitli halojen bileşikleri de cam oluştururlar. Halojenler, elektronegativiteleri en yüksek olan elementlerdir. Bu nedenle halojen camların en önemli dezavantajları kristallenmeye yatkınlıkları ve suya veya neme karşı hassasiyetleridir. Buna rağmen özellikle optik özellikleri

yönünden ilginçtirler. Özellikle çok düşük kayıplı fiber optik kablo yapımı için, özellikle florür camları (örneğin ZrF_4 ve HfF_4) üzerinde durulmaktadır [24].

2.4.9. Kalkojen camlar

Bileşiminde kalkojen elementler (S, Se, Te, Ge, Si, As, Sb) bulunmakta olup, gerek yapıları, gerekse yapıyı oluşturan atomlar arası bağların nitelikleri yönünden, diğer cam sistemlerinden farklı camlardır. Kovalent bağlı malzemeler olup, cam yapıcı atomların atom numaraları arttıkça; camın dielektrik iletkenliği düşer ve cam, bağların tipi ve görünüş yönünden metalik özellik kazanır. Birçoğu yarı iletken özelliğe sahip olup, bilhassa, optik ve elektrik özellikleri yönünden önemlidirler. Kızıl ötesi bölgedeki geçirimleri yüksek olup, bu özelliklerinden dolayı teknolojik öneme sahiptirler [24].

Kalkojen camlar optoelektronik, optik, elektronik ve hafıza anahtarlama cihazlarında kullanımı giderek yaygınlaşan malzemelerdir. Bu amorf yarı iletken malzemeler bileşen kompozisyonları ayarlanarak elde edilebilirler. Özellikle As_2S_3 mükemmel tersine dönüşüm özelliğinden dolayı (kristal yapıdan amorf yapıya geri dönüşümlü reaksiyon) yaygın olarak kullanılan bir kalkojenittir. Kalkojen camların optik özellikleri, bileşimdeki empüritelere karşı çok hassas olup, kullanılan elementlerin saflığı ve ergitme işlemi sırasında sistemin temizliği, bilhassa oksijenin uzaklaştırılması çok önemlidir. Genellikle yalıtılmış silika tüpler içinde üretilirler. Kalkojen camlar, optik ve elektrik özellikleri yönünden önemli olup; Ge-Sb-Se kalkojen camları kızıl ötesi bölgedeki geçirimleri yüksek olduğundan teknolojik öneme sahiptirler ve termal algılama sistemlerinde de kullanılmaktadır. Selenyum camları da fotokopi makinalarında yaygın olarak uygulama alanı bulmuştur. Bununla birlikte CdS ilaveli As_2S_3 bileşimli camlar güneş hücrelerinde kullanılır [24,54,55].

2.4.10. Metalik camlar

Son yıllarda cam konusundaki en önemli buluşlardan biri, birçok metal alaşımının camsı yapıda elde edilebileceğinin anlaşılmasıdır. Metalik ergiyiklerin,

kristallenmeyi önlemek için oksit cam ergiyiklerine göre çok daha hızlı soğutulmaları gerekir. Bu nedenle, malzemenin kalınlığı boyunca ısının çok hızlı uzaklaştırılabilmesini sağlayabilmek için metalik camlar, sadece çok ince tabaka veya band şeklinde üretilebilirler. Çeşitli yöntemlerle metalik cam oluşturmak mümkünse de, en yaygın kullanılan yöntem sıvı fazdan soğuk bloklu ergiyik savurma (Chill Block Melt Spinning) yöntemidir. Bu yöntemle kristallenme tehlikesi olmadan değişik bileşimlerde metal - metal (Fe, Co, Ni, vs.) ve metal - metalloid (B, P, C, Si) metalik camlar elde edilebilir. La - Ni - Cu, Mg - Y - Cu - Ni, Zr - Ni - Cu - Al ve Zr - Ti - Cu -Be sistemleri ile de yeterli hızda soğutma ile camsı metallerin elde edilebileceği belirlenmiştir. Metalik camlar özellikle manyetik özellikleri yönünden büyük ilgi görmüştür. Manyetik olarak çok yumuşak karakterde olduğundan, çok düşük bir manyetik alan uygulamak sureti ile kolayca manyetik hale getirilebilirler. Manyetik kayıpları da çok düşüktür. Bu özellikleri ile elektrik ve elektronik alanında, transformatör çekirdeği, ses ve görüntü kayıt cihazı kafası ve manyetik anahtar olarak önemli uygulama yeri bulmuşlardır [24].

2.4.11. Fiber optik kablo camları

Günümüzde haberleşmede en yaygın olarak kullanılan iletişim ortamı olarak fiber optik kablo öne çıkmaktadır. Fiber optik kablo bir çekirdek ve bunu çevreleyen kabuktan oluşmaktadır. Çekirdek, kablo boyunca uzanır ve ışık sinyalinin taşıyıcısıdır. Kabuk ise çekirdeği kuşatarak ışık sinyallerinin çekirdek içinde kalmasını sağlar. İlk üretilen fiber optik kablolarında TiO_2 katkılı SiO_2 çekirdek ve SiO_2 kabuk kullanılmıştır. Ancak Ti^{+4} 'ün Ti^{+3} 'e indirgenmesi ve bunun neden olduğu UV soğurumu sebebiyle günümüzde Germanyum (Ge) veya Fosforla (P) uyarılmış çekirdek ve SiO_2 kabuk tercih edilmektedir. Fiber optik kablolar, konuşmaları ve bilgileri iletmek için geleneksel bakır kablolar üzerinde daha yavaş hareket eden elektrik sinyalleri yerine ışık sinyallerini kullandığından, geleneksel bakır kablolarla göre 150.000 kat daha fazla bilgi taşıma kapasitesine sahiptir. Telefon hatları, ses ve görüntü iletişimindeki kablolar, kablolu TV yayınlarının aktarımı, internet ve veri transfer hatları fiber optik kablo camlarının kullanım yerlerine örnek olarak verilebilir [24].

2.4.12. Optik camlar

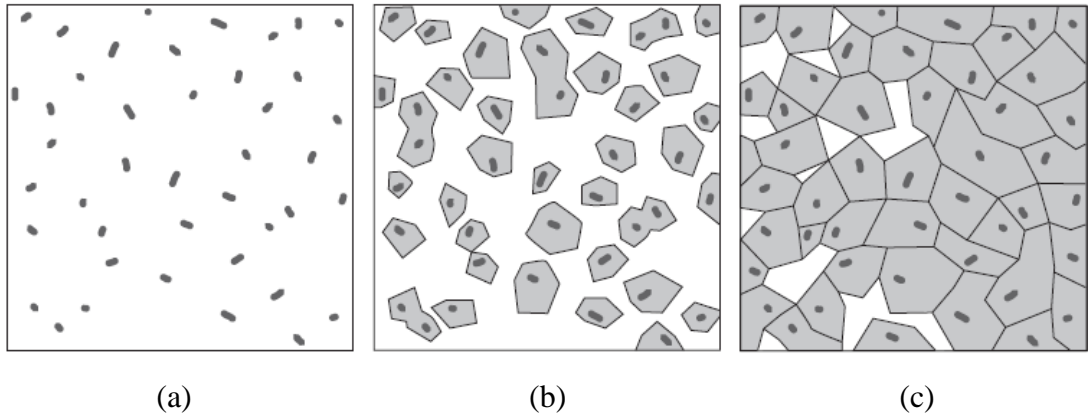
Optik cihazların ve aletlerin yapımında kullanılan optik camlar için kırılma indeksi ve dağılımı çok önemlidir ve iyi kontrol edilmek zorundadır. Optik camların başlıca iki türünden biri olan Crown camı, bir soda camıdır. İlk defa 17. Yüzyılda İngiltere’de geliştirilen flint camı ise kurşunlu camdır (kristal) ve kırılma indisi daha yüksektir. Merceklerde kullanılan bu iki temel türe, 1930’lardan bu yana geliştirilen yeni türler eklenmiştir. Bunlar arasında borosilikatlı Crown camları, baryumlu Crown camları, baryumlu Flint camları ile borat ve fosfat camları sayılabilir. Ayrıca nadir toprak elementleri ve flor taşıyan optik camlar da üretilmektedir. Günümüzde kırılma indisi 1,4 ile 2 arasında değişen ve ışığı ayırma özellikleri birbirinden çok farklı olan optik camlar elde edilebilmektedir. Optik camlarda arzu edilen önemli özelliklerden biri de, yüksek fiziksel ve kimyasal homojensizlik, renksizlik ve yüksek optik geçirimdir. Kristal camlarında olduğu gibi K_2O ve PbO optik camlar içinde önemli bileşenlerdir. İçinde kurşun bulunan bu camların en büyük özelliği yüksek saflıkta olmalarıdır. İçlerinde yabancı madde kalırsa ışınları saptırır. Optik camların eritilmesinde, defalarca kullanılabilen platin astarlı potalardan yararlanır. Bunlar çok az aşınırlar ve kirletmeye engel olurlar. Bu camların haricinde $CaO-Al_2O_3-SiO_2-B_2O_3$ esaslı camlara Dy^{3+}, Ce^{3+} iyonlarının ilave edilmesiyle LED lambaları için uygun optik camlar elde edilebilmektedir [24,56]. Optik camların sağlaması gereken özellikler sırasıyla,

1. Bileşimleri, istenilen optik özellikleri gerçekleştirecek şekilde olmalıdır.
2. Yeterli derecede düşük viskozitede cam üretebilmelidir.
3. Uzun bir süre tavlansa bile, camsı karakterini kaybetmemelidir.
4. Renk giderici madde kullanılmaksızın, mümkün olduğu kadar renksiz bir ürün vermelidir.
5. Kabarcıksız ve çukursuz olmalıdır.
6. İklim koşullarına dayanabilmeli ve farklı iklim koşulunda uzun bir süre kullanılabilmelidir [24].

BÖLÜM 3. CAM-SERAMİKLER

3.1. Cam-Seramik Tanımı ve Tarihçesi

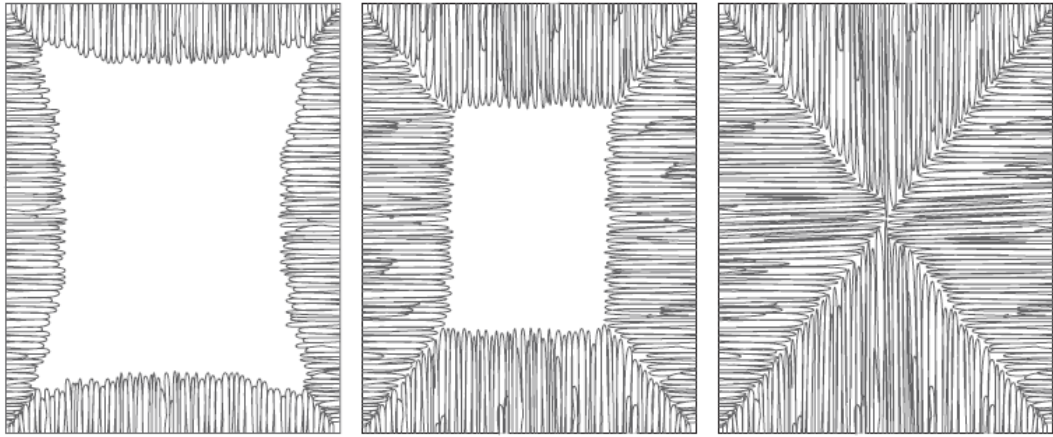
Cam-seramikler camın kontrollü kristallendirilmesi ve çekirdeklenmesi yolu ile üretilen seramik malzemelerdir. Eritilerek şekillendirilen camlar termal uygulama ile büyük ölçüde kristal yapıda seramiğe dönüştürülür. Kristallendirmenin temelinde çekirdeklenme etkisi yatmaktadır. Bu etki genellikle mikro-çatlak ve diğer porozitelerin olmadığı, ince ve rastgele yönelimli tanelerin gelişmesine olanak sağlar. Cam-seramik süreci bu nedenle bir ısıl işlem örneğidir. Şekil 3.1’de ısıl işlem sonucu cam-seramik malzemenin çekirdeklenme ve kristallenme süreci gösterilmektedir. Kristallenme süreci öncesinde bir iç çekirdeklenme süreci olmadan devitrifikasyon düşük enerjili yüzeylerden başlayabilir. Şekil 3.2’de iç çekirdeklenme içermeyen kristalizasyon süreci gösterilmektedir [1].



Şekil 3.1. Camdan cam-seramik yapıya dönüşüm. (a) çekirdek oluşumu, (b) çekirdek üzerinde kristal oluşumu, (c) cam-seramik mikro yapısı [1]

Reamur (1739)’dan bu yana birçok insanda cam nesnelerin kristalizasyonu aracılığıyla yoğun seramik üretme fikri oluşmuş ancak bu fikir 1950’lerin ortalarında ünlü cam kimyacı ve mucit Dr. S.D. Stookey tarafından cam-seramiğin keşfi ile

gerçekleşmiştir. Dr Stookey kalıcı bir fotografik görüntü elde etmek için cam içerisinde gümüş partiküllerinin çökeltilmesi üzerinde çalışmıştır. Lityum kimyasal dayanıklılığının iyi olması ile birlikte alkali-silikat sistemleri içerisinde gümüş partiküllerinin kimyasal olarak çöktürülebileceğini keşfetmesinden dolayı Dr. Stookey ana sistem olarak lityum-silikat sistemli camlar üzerinde çalışmaktaydı. Çalışmasında ön ısıtılmış cam numuneyi 450 °C civarında ultraviyole ışığa maruz bırakarak uyguladığı deneysel metod sırasında; fırın sıcaklığının yanlışlıkla 850 °C'ye çıkmasıyla ergimiş bir cam beklerken beyaz renkli opak, şekil değişikliğine uğramamış bir malzemeyle karşılaşmıştır. Elde edilen yapının mekanik ve elektriksel özelliklerinin elde edildiği cama göre daha iyi olduğu belirlenmiştir. Bu yapıda oluşan fazın düşük termal genleşme katsayısına sahip β -spodumene fazı olduğu Hummel tarafından 1951 yılında ifade edilmiştir. Dr Stookey yaptığı bir diğer çalışmada alüminasilikat cam çerisine TiO_2 ilavesinin çekirdeklenme üzerinde etkili olduğunu keşfetmiştir. Bu keşifle beraber 1-2 yıl içerisinde cam-seramikler ticari olarak Corning Ware® olarak adlandırılan pişirme gereçleri ve roket nozulleri olarak kullanılmaya başlanmıştır [1].

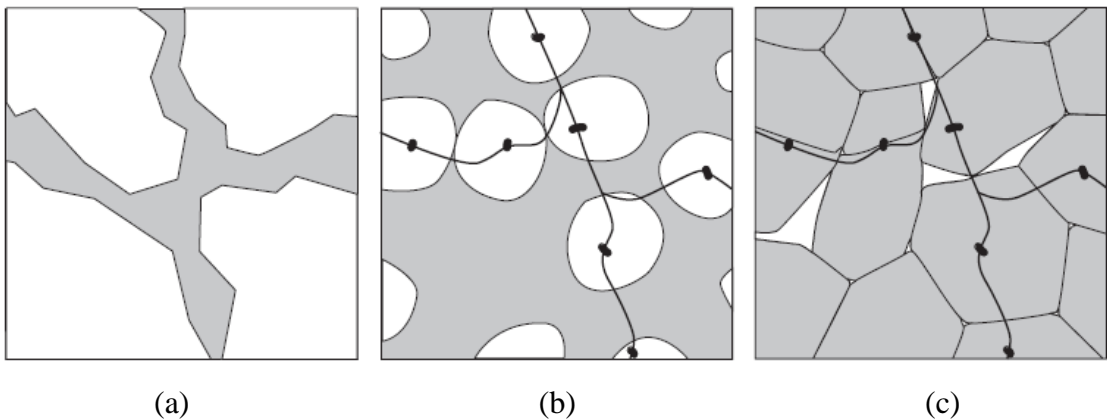


Şekil 3.2. İç çekirdeklenme olmaması durumunda kristallenme süreci [1]

Cam-seramikler sahip oldukları düzenli kristal yapılar nedeni ile oluştukları cam yapıya göre bir takım avantajlar sergilerler. Kristal yapılar bir araya geldiğinde yapıda süreksizliklerle beraber tane sınırları oluşmaktadır. Camların aksine, kristaller farklı yapısal düzleme sahiptirler ve düzlemler çatlak dallanmasına veya sapmasına neden olabilir. Bu nedenle klevaj düzlemi ve tane sınırlarının varlığı çatlak

ilerlemesine engelleyici bir davranış sergiler. İnce yapılı kristallendirilen camların mekanik özellikleri bu yüzden iyi olmaktadır. Buna ek olarak cam-seramik yapısında oluşan kristal fazların özelliğine göre de olduğu ana cam bileşimiyle karşılaştırıldığında bazı üstün özellikler gösterebilir. Bazı kristal yapılar düşük termal genişleme davranışı sergiler safir gibi kristaller olduğu cam yapıdan daha yüksek bir sertliğe sahip iken mika gibi kristaller daha düşük bir sertliğe sahiptir. Bazı kristal yapıları üstün manyetik ve dielektrik özelliklerine sahip olabilirken bazıları yarı iletken yada sıvı azot sıcaklığında süper iletken olabilir. Kristallerin yönlendirilmesi ile optik polarizasyon ve pizoelektriklik gibi kutupsal özellikler sağlanabilir [1].

Son yıllarda ticari ve teknik olarak kanıtlanmış bir diğer cam-seramik üretim yöntemi ise cam tozunun sinterlenmesi ve kristallendirilmesini içeren süreçtir. Bu yaklaşımın hacim kristallendirilmesi ile üretilen cam-seramiklere karşı bazı avantajları vardır. Geleneksel cam şekillendirme yöntemleri ile üretilmelerinin yanında kristallizasyon öncesi yüksek akışkanlık özelliklerinden dolayı metal ve seramik üzerine cam-seramik kaplamalarda bu cam tozundan cam-seramik üretimi yolu kullanılmaktadır. Bir diğer önemli avantajı ise firit yüzeyindeki kusurların çekirdeklenme bölgeleri oluşturmasıdır. Bu süreç suya dökülmüş camın 3-15 µm çaplı tane boyutuna öğütülmesini içerir. Şekil 3.3'de kompakt cam tozunun cam-seramik yapıya dönüşümü gösterilmektedir [1].



Şekil 3.3. Toz camdan cam-seramik dönüşümü, (a) Toz cam kompakt, (b) yoğunlaşma ve kristalleşme başlangıcı ve (c) fritten üretilmiş cam-seramik [1]

3.2. Cam-Seramiklerin Bilimsel ve Teknolojik Önemi

Cam-seramikler seramik malzemeler grubu içerisinde yer almakla beraber mühendislik uygulamalarında kullanılan malzemelerdir. Bu malzemelerin sahip olduğu yüksek sertlik, aşınma direnci, korozyon ve oksidasyon direnci, termal dayanım, boyutsal kararlılık, optik ve elektriksel özelliklerinden dolayı bir takım özel uygulamalarda kullanılırlar. Cam-seramiklerin tümü bu özellikleri taşıyor olsa da her malzeme, her özel ürün, mühendislik performansları yönünden çeşitli avantaj ve dezavantajlara sahiptir. Özel uygulamaların gerekleri doğrultusunda malzeme ve bileşenlerin geliştirilmesi, tasarım mühendisleri ve cam-seramik uzmanlarının ortak çalışmaları ile gerçekleştirilmektedir. Bu anlamda cam-seramiklerin faydalandığı bazı kullanım alanları; motor valf, pompa ve boru uygulamaları, islenebilir cam-seramikler, refrakter cam-seramikler, yüksek dielektrik sabitine sahip malzemeler, elektronikte altlık uygulamaları, radyoaktif atık depoları, düşük ve sıfır genleşmeli malzemeler, malzeme bağlantıları, süper iletkenler, biyomedikal uygulamalardır [2].

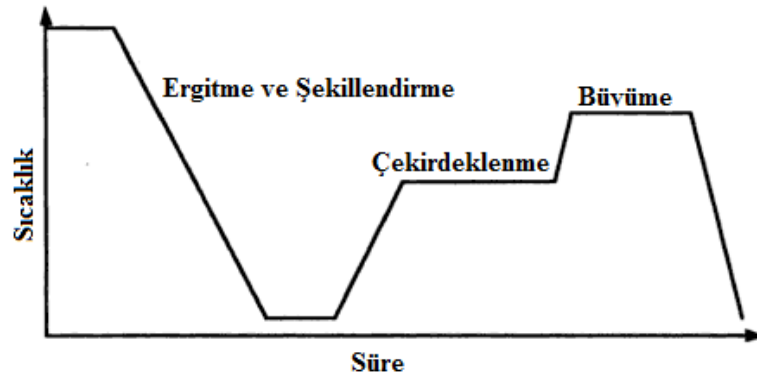
Cam-seramikler üzerine ticari açıdan yaklaşık olarak Amerika'da 2400 Avrupa'da 1500 ve Japonya'da 2700 patent vardır. Bununla birlikte bilimsel açıdan Scopus veri tabanında cam-seramik anahtar kelimeler arandığında sonuç olarak yaklaşık 10.000 bilimsel makale ile cam-seramikler bilimsel ve ticari açıdan ilgi çekici malzemeler olmuştur. Ticari açıdan ilk cam seramik uygulaması havacılık sektörü için 1950'lerin sonlarında uçak ve roket burun konilerinde radar antenlerini korumak için geliştirildi. Bu uygulama için geliştirilen cam seramik; atmosfere giriş şartlarında oluşan kritik koşullara dayanabilecek şekilde, yüksek mekanik dayanım, düşük dielektirik sabiti, düşük termal genleşme ve homojen yapı gibi özelliklere sahiptir. Günümüzde hiçbir metal, cam ya da tek kristalli yapı bu teknik özelliklerin tümünü aynı anda karşılayamamaktadır [8].

Bir başka cam-seramik sınıfı Stookey tarafından icat edilen bir ultraviyole ışık altında ısıl uygulama ile kontrolü bir şekilde kristalize edilen cam-seramiklerdir. Kristal bölgelerin asitle çözündürülmesi ile yüksek hassasiyetli porlar, kanallar içeren bu cam-seramik türü; elektronik, kimya, akustik, optik mekanik, biyolojik

uygulamalar ile basınç sensörü, optik fiber ve mürekkep püskürtmeli yazıcı uçlarında kullanılırlar [8].

3.3. Cam-seramik Üretim Süreci

Geleneksel olarak camlar aşırı soğutulmuş sıvı olmasına karşın seramikler birbirlerine bağ oluşturmuş kristal partiküllerden oluşmaktadır. Kontrollü kristallendirme sonucu cam yapısı içerisinde kristal fazların oluşturulması ile cam malzemeyi, cam-seramik yapıya dönüştürmek mümkündür. Bu cam-seramik yapılar belirgin bir şekilde oluştukları geleneksel camdan farklı özellik sergilerler. Cam-seramik üretim süreci, hammadde bileşiminin hazırlanması, ergitme, çekirdeklendirme ve çekirdek büyümesi aşamalarını içerir. Şekil 3.4'de cam-seramik üretiminde uygulanan süreç gösterilmektedir [57,58].



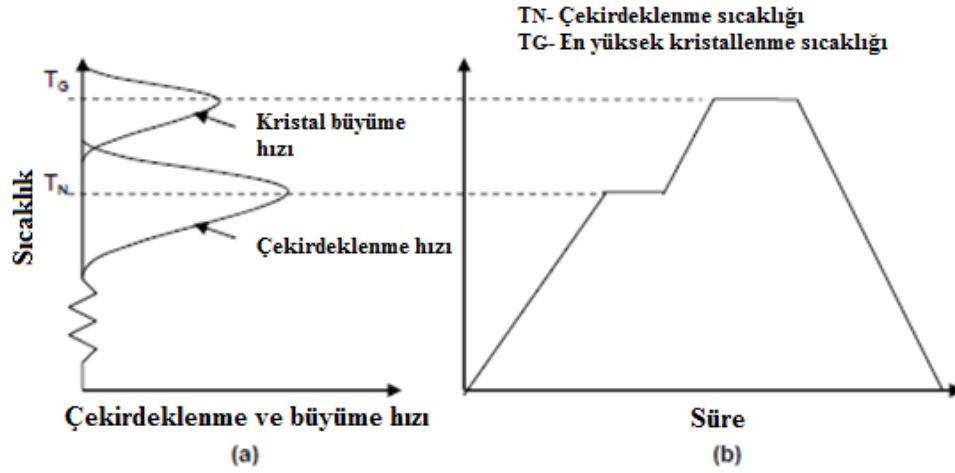
Şekil 3.4. Cam-seramik üretim süreci [58]

Cam-seramik üretim sürecinde camın kompozisyonu önemli bir faktördür. Kimyasal kompozisyonun kontrolü camın çalışma aralığı ve cam yapının oluşabilirliğini etkilemekle beraber ısı işlem sırasında oluşan çekirdeklendirme türünü belirler. Eğer iç çekirdeklendirme arzu ediliyorsa uygun çekirdeklendirici ilavesi cam kompozisyonunun bir parçası olarak cam içerisinde eritilir. Cam kompozisyonu aynı zamanda kristal yapı potansiyeline doğrudan etki ederek cam-seramik malzemenin sertlik, yoğunluk, asit dayanımı ve termal genişleme katsayısı gibi fiziksel ve kimyasal karakterlerini belirler. [1] Döküm, presleme, üfleme, çekme gibi geleneksel cam şekillendirme yöntemleri ile üretilen camlar çekirdeklendirme ve kristalizasyon için belirli bir ısıtma-zaman çevriminde ısı işlemi alınır [57].

3.3.1. Cam kristallendirme süreci

Cam-seramikler oluştukları ana camdan, kontrollü kristalizasyon içeren bir ısı işlem uygulaması ile üretilirler. Isıl işlem sonucu camsı faz içerisinde bir veya daha fazla kristal fazı oluşabilir. Bir cam-seramik malzeme geliştirmek için camların kristallenmesi, cam içerisinde çekirdeklenmenin olduğu bir çekirdeklenme aşaması ile bunu takiben daha yüksek bir sıcaklıkta kristal büyüme aşamalarını içerir. Kristal büyüme aşaması kontrollü olarak gerçekleştirilmesi ile kristaller istenilen boyutta elde edilebilir. Kristal fazların çekirdeklenmesi iki farklı mekanizma ile gerçekleştirilebilir. Bunlar tane sınırı veya ara yüzeyler gibi yabancı sınırlardan kristal fazın olduğu heterojen çekirdeklenme ve yabancı sınır olmaksızın sadece camın kendi eriyik bileşiminden oluşan çekirdeklenmeyi içeren homojen çekirdeklenmedir. Termodinamik açıdan camlarda, likidüs sıcaklıklarının altında moleküllerin düzenli dizilişi ile çekirdek oluşumunun başlaması mümkündür. Çekirdeklenme sistemin serbest enerjisinde azalmayı içerir ve daha yüksek enerjinin açığa çıktığı çekirdek oluşumlarını içeren süreçler cam-seramik üretiminde tercih edilir [59].

Bir camdan cam seramik oluşması için gerekli kristalizasyon yada diğer adıyla devitrifikasyon bir heterojen dönüşümdür ve çekirdeklenme evresi ile oluşan çekirdeklerin büyümesi evresi olmak üzere iki aşamadan oluşur. Çekirdeklenme evresinde, genellikle ana camın tercihli bölgelerinde, kristal fazın küçük kararlı birimleri oluşur. Bu tercihli bölgeler cam yada serbest yüzey arasında arayüzey oluştururlar. İkinci aşama genellikle arzu edilmez çünkü elde edilen cam-seramik mikro yapısında mekanik özellikler açısından zararlı olan yönlendirilmiş büyük kristaller oluşur. Ancak bazı durumlarda örneğin pizoelektrik ve pyroelektrik devreler için cam-seramik ve işlenebilir cam-seramikler gibi yönlendirilmiş yapılar yararlıdır. Çoğu durumda hacim çekirdeklenmesi olarak da bilinen iç çekirdeklenme gereklidir ve ana cam bu çekirdeklenme oluşumunu geliştirecek türler içeren kompozisyondan seçilir. Bu türler çekirdeklendiriciler olarak tanımlanır ve metalik (Au, Ag, Pt, Pd gibi) yada metalik olmayan (TiO_2 , P_2O_5 , floridler) olabilir. Çekirdeklenme hızı Şekil 3.5.a'da verildiği gibi yüksek sıcaklık ile bağlantılıdır [40].



Şekil 3.5. Camın kristallenerek cam-seramiğe dönüşümü (a) çekirdeklenme ve çekirdek büyüme hızının sıcaklık bağlantısı ile eğrilerin ihmal edilebilir çakışması ve (b) iki aşamalı ısıl işlem [40]

Kararlı çekirdeklerin oluşumundan sonra kristal büyümesi başlamaktadır. Kristal büyümesi camdan kristal içerisine atomların yada moleküllerin cam-kristal ara yüzeyi üzerinden hareketini içerir. Bu süreç için itici güç cam ve kristal bölgeler arasındaki, hacim yada kimyasal serbest enerji (ΔG_v) farkıdır. Arayüzey boyunca atom/moleküllerin taşınımı aktivasyon enerjisi (ΔG_a) ile bağımlı şekilde termal olarak aktive edilir. ΔG_v ve ΔG_a terimlerini içeren modeller, büyüme hızına sıcaklığın etkisi ve sonuçta oluşan eğrinin şekli yönünden geliştirilmiştir [40].

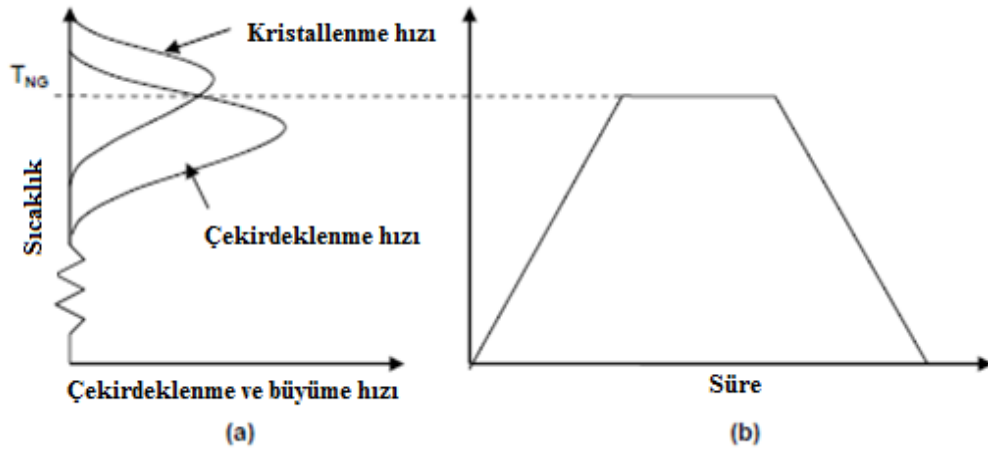
3.3.2. Konvansiyonel yöntem (İki aşamalı)

Cam seramik üretmekte konvansiyonel metot iki aşamalı ısıl işlem (Şekil 3.5.b) ile camı kristallendirir. İlk aşama camın iç kısmı boyunca yüksek yoğunlukta çekirdek oluşturmaya dolayısıyla yüksek çekirdeklenme oranı veren sıcaklıkta (Şekil 3.5.a'da T_N civarında) uygulan bir düşük sıcaklık ısıl işlemidir. Çekirdeklerin yüksek yoğunlukta olması, çok sayıda küçük kristal içererek arzu edilen mikro yapıya yol açması açısından önemlidir. İkinci aşama T_G sıcaklığı civarında uygun oranda çekirdek büyümesi için daha yüksek bir sıcaklıkta ısıl işlem uygulamasıdır. Cam seramiği oluşturan ana cam, kristallendirme öncesi geleneksel cam şekillendirme yöntemlerinden olan döküm ve biçimlendirme gibi yöntemler ile yada ekstrüzyon gibi daha özel yöntemlerden herhangi birini kullanarak yapılabilir. Cam üretimi ve

bunu izleyen ısı işlem genel olarak enerji yoğunluklu bir işlemdir ve dolayısıyla pahalıdır [40].

3.3.3. Modifiye edilmiş konvansiyonel yöntem (Tek aşamalı ısı işlem)

Camın iki aşamalı ısı işlemi için neden, çekirdeklenme ve büyüme hızı eğrileri arasındaki sınırlı çakışmanın bir sonucudur (Şekil 3.5.a). Eğer hız eğrilerinde büyük ölçüde bir çakışma varsa çekirdeklenme ve büyüme tek aşamalı ısı işlem ile T_{NG} sıcaklığında Şekil 3.6.a' da gösterildiği gibi gerçekleştirilebilir. Hız eğrileri özellikle çekirdeklenme hızı eğrisi bileşim ile hassas şekilde alakalıdır bu yüzden cam kompozisyonu en uygun şekilde ayarlanarak bazı durumlarda gerekli çakışmayı elde etmek mümkündür [40].



Şekil 3.6. Tek aşamalı ısı işlem ile camın kristalizasyonu ile cam-seramik oluşumu (a) çekirdeklenme ve çekirdek büyüme hızının sıcaklık bağlantısı ile eğrilerin belirgin bir şekilde üst üste çakışması ve (b) tek aşamalı ısı işlem [40]

3.3.4. Petrurgic yöntemi

Camın oda sıcaklığından T_{NG} sıcaklığına ısıtılması yada erimiş camın T_{NG} sıcaklığına soğutulması arasında çok az fark olduğu, "Silceram" cam-seramiklerin keşfi ile bulunmuştur. Erimiş camın genellikle kontrollü bir şekilde bir ara sıcaklıkta tutulmaksızın çok yavaş soğutulması, belirli cam-seramiklerin gelişmesine yol açmıştır. Bu yöntem ile çekirdek oluşumu ve büyümesi, soğuma sırasında gerçekleşir. Modifiye edilmiş geleneksel yöntem (tek-aşamalı ısı işlem) ve petrurgic

yönteminin her ikisi de geleneksel (iki aşamalı ısıtma işlemi) yönteminden daha ekonomiktir [40].

3.3.5. Toz yöntemi

Tozların preslendikten sonra yüksek sıcaklık ısıtma işlemi ile sinterlenmesi yöntemi, seramik malzeme imalatı için bir yol olduğu gibi cam-seramik üretiminde de kullanılan bir yöntemdir. Toz yöntemi ile cam seramik üretiminde, preslemeden kaynaklı boyutsal ve şekilsel sınırlandırmalar olmasına karşın; diğer cam seramik üretim yöntemleri ile karşılaştırıldığında nihai ürün özelliklerinde belirgin bir fark içermemelerinden dolayı bir avantaj da sağlar. Bu yöntemin geleneksel seramik üretiminden farkı başlangıç hammaddelerinin amorf olmasıdır. Bu hammaddeler, sıvı içerisine dökülerek hızlı bir şekilde soğutulma sonucu oluşan cam malzemenin öğütülerek tane boyutu genellikle 1-30 µm arasında değişen toz haline getirilmesi ile üretilir. Preslenen cam tozlarının sinterlenmesiyle cam-seramik üretiminde iki yol izlenir. Bunlardan ilki preslenen kompakt cam malzemenin camsı bir yapı oluşturacak şekilde sinterlenmesi ve sonrasında bu camsı yapıya ısıtma işlemi uygulanmasıdır. İkinci yöntem ise, sinterleme adımı için kullanılan aynı pişirme süreci boyunca, kontrollü çekirdeklenme ve kristallenme meydana getirir [2,40].

Tozların direk sıcak preslenmesiyle de bir safhada cam-seramik üretmek mümkündür. Bu, camların akışkanlığı ile gerçekleşir ve sinterleme sıcaklığı camların yumuşama ve oluşum sıcaklıkları arasındadır. Kristallerin oluşumu, cam tanelerinin kırılma yüzeyinde tüm numune boyunca homojen bir şekilde gerçekleşir. Fakat presleme sırasında sinterleme ve kristalizasyonun birlikte gerçekleştirilebilmesi için şartların çok iyi ayarlanması ve kontrol edilmesi gereklidir [2].

3.3.6. Sol-jel yöntemi

Sol-jel yöntemi 19. yüzyıldan beri organik bileşiklerden toz formunda bileşikler üretmek için kullanılmıştır. 1970'lerin ortalarında sol-jel yöntemi abrasif taneler, kolloidal tozların üretimi, seramik fiber, nükleer yakıt pelletleri ve yansıma

yapmayan pencere camı kaplamaların üretiminde kullanımı artmıştır. Sol sıvı içerisinde tane boyutu 1-100 nm arasında değişen kolloidal partiküllerin dağılımıdır. Jel ise mikron altı boyutta birbirine bağlı rijit ağı yapılarıdır [60].

Camların ve cam-seramiklerin diğer bir üretim yöntemi ise sol-jel tekniğidir. Bu yöntemin geleneksel cam üretiminden farkı; yüksek sıcaklıklarda eriyikten değil, oda sıcaklığında çözeltilerden yola çıkılmasıdır. Bu yüzden, bu yöntem soğuk metot olarak da tanımlanmaktadır. Başlangıç malzemeleri genelde alkoksitler ve metal tuzlarıdır. Su, asit veya alkol ile karıştırılarak hazırlanan çözeltiler hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları sonucu jel haline dönüşür. Daha sonra jeller ısı işleme tabi tutularak cam haline dönüştürülür. Bu yöntem ile büyük boyutlu camların elde edilmesinde zorluklar vardır. Hidroliz ürünlerinin ve organik kalıntıların kurutma ile uzaklaştırılması sırasında numunede çatlaklar oluşabilir. Sol-jel yöntemiyle elde edilen amorf tozların preslenip sinterlenmesiyle cam-seramik üretilir. Sol-jel tekniğinin geleneksel klasik cam üretimine karşı en önemli avantajları; başlangıç malzemelerinin çok temiz olmasının yanı sıra molekül bazında karıştırılmasından dolayı çok saf ve temiz camların elde edilebilmesiyle, çok daha düşük sıcaklıklarda camların üretilmesidir. Ayrıca, sol-jel tekniği kullanılarak fiber takviyeli cam-seramiklerin üretimi de mümkündür [61].

3.4. Cam-seramik Sistemler

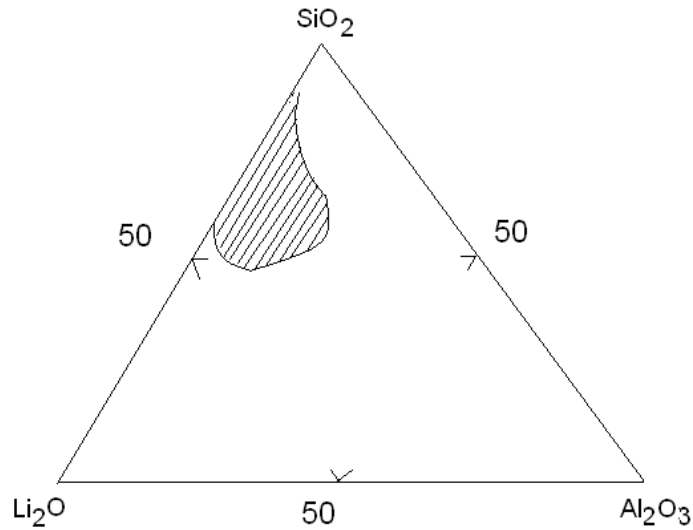
Cam seramik sistemler istenilen özelliklere göre çeşitlendirilebilmektedirler. Çalışmamızda CAS cam seramik sistemini inceledik. Diğer cam seramik sistemleri kısaca aşağıda verilmiştir.

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

Değişik cam-seramik sistemleri arasında ticari olarak en başarılı olanı $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (LAS) sistemli cam-seramik ürünlerdir. Bu sistemler içerdikleri β -spodümen (keatite) ve β -ökrüptit fazları nedeniyle düşük termal genleşme katsayısına ($0/^\circ\text{C}$ 'ye yakın) ve yüksek mekanik mukavemete sahiptirler. ZrO_2 ve TiO_2 çekirdekleyici

ilaveleri, yaygın olarak LAS esaslı cam bileşiminin kontrollü kristalizasyonu amacı ile kullanılırlar. Ticari LAS cam seramikleri genellikle, cam eritme sıcaklıklarını düşürmek, üretim maliyetlerini azaltmak ve çalışma aralığını artırmak için ek bileşenler içerir. Özellikle, MgO ve ZnO, yaygın olarak Corning 's Vision®, Schott' s Zerodur® ve Ceran® gibi ticari ürünlerde kullanılmaktadır. Bu iki oksit kısmi katı çözelti içerisinde belirgin bir şekilde termal genişmeyi arttırmadan β -spodümen kristalleri içerisine girerek; cam ergimesini ve maliyeti düşürür [62].

LAS sistemleri içerdikleri Al_2O_3 miktarına göre fiziksel ve kimyasal özellikleri değişkenlik gösterir. Ağırlıkça 10-15% Al_2O_3 ve çok küçük miktarda Li_2O_3 içeren bileşimlerde mekanik dayanım orta seviyede iken kristal faz olarak düşük termal genişme katsayısına sahip β -spodümen ve β -ökriptit fazları oluşur. Ağırlıkça %15 civarı Li_2O ve %3 Al_2O_3 içeren bileşimlerden hazırlanan LAS cam seramikleri, kristal faz olarak lityum disilikat ve kuvars fazları oluştururken yüksek termal genişme katsayısı ve yüksek mekanik mukavemet sergilerler. Şekil 3.7'de Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2 sisteminde cam oluşum bölgesi görülmektedir [63].

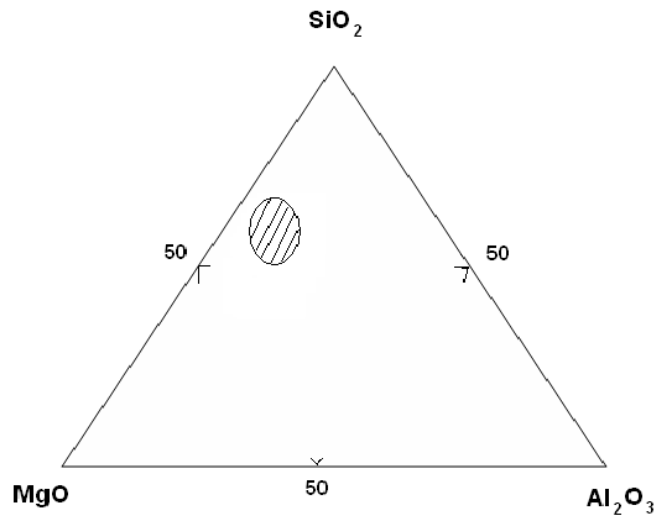


Şekil 3.7. Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2 sisteminde cam oluşum bölgesi [64]

3.4.2. MgO- Al_2O_3 - SiO_2 sistemi (MAS)

MAS cam-seramik sistemindeki malzemeler alkali metal iyonları içermediğinden elektrik direnci ve mekanik mukavemeti oldukça yüksektir. Sahip olduğu bu yüksek

mukavemet kordiyerit fazının ($2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$) var olmasından kaynaklanmaktadır. MAS sisteminde kordiyerit fazından başka kloroenstatit ($\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$), kristobalit (SiO_2), forsterit ($2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$), mullit ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$) ve spinel ($\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$) fazları da görülmektedir. Cam özelliklerini modifiye etmek için bazen az miktarda alkali ilavesi yapılabilir. Çekirdeklendirici olarak TiO_2 (% 7–15), P_2O_5 (%0,5–6) ve kloroenstatit fazının oluşumu için ise genellikle ZrO_2 kullanılmaktadır [38]. Şekil 3.8’de $\text{MgO}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sisteminde cam oluşum bölgesi verilmiştir.



Şekil 3.8. $\text{MgO}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sisteminde (% mol) cam oluşum bölgesi [64]

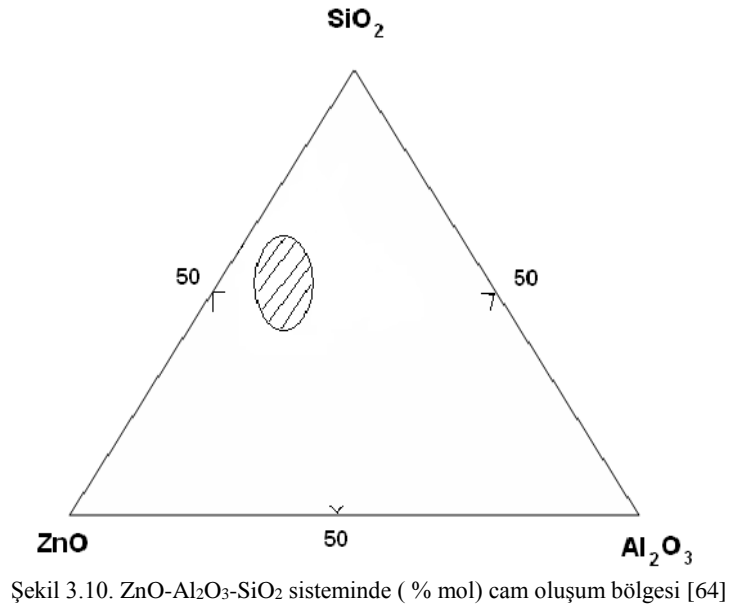
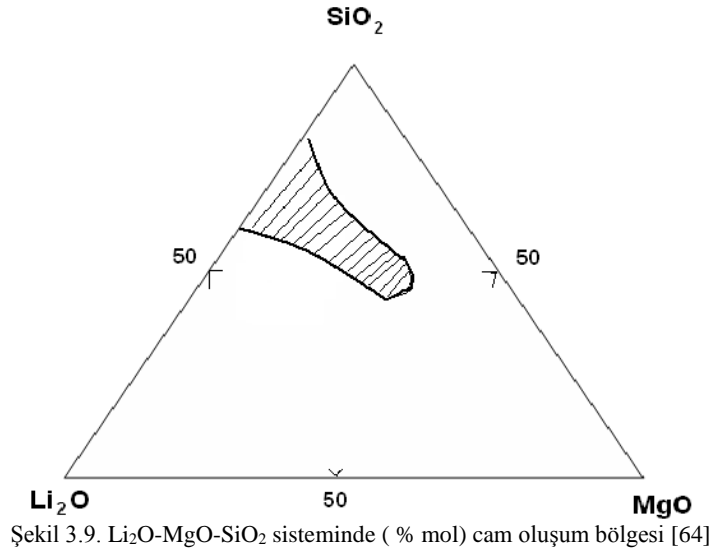
3.4.3. $\text{Li}_2\text{O}\text{-MgO}\text{-SiO}_2$ sistemi

Bu sistemdeki cam-seramiklerde bazı bileşimlerde ısıl genişleme katsayıları oldukça yüksek olmaktadır. Metalik fosfatların kristalizasyon çekirdeklendiricisi olarak kullanıldığı camların bileşimi SiO_2 (% 51-58), MgO (% 2-27), Li_2O (% 9-27) ve P_2O_5 (% 0,5-6) ağırlık yüzdesi aralığında değişmektedir. Şekil 3.9’da $\text{Li}_2\text{O}\text{-MgO}\text{-SiO}_2$ sisteminde cam oluşum bölgesi görülmektedir [2].

3.4.4. Alkali içermeyen yüksek ZnO ’li sistemler

$\text{ZnO}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sisteminde zaman zaman SiO_2 , B_2O_3 ile yer değiştirmektedir. Bu tür cam-seramiklerin akma özellikleri iyi olduğu için özel kaplamalarda

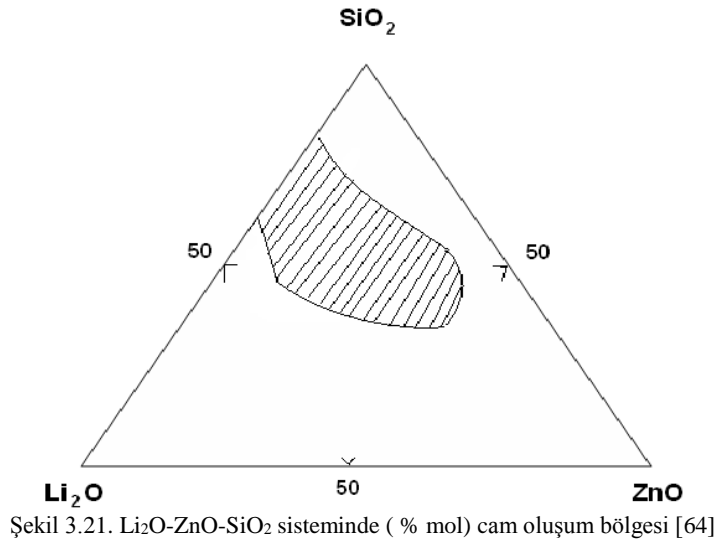
kullanılmaktadır [24]. ZnO-Al₂O₃-SiO₂ cam-seramik sisteminin cam oluşum bölgesi Şekil 3.10’da verilmiştir.



3.4.5. Li₂O-ZnO-SiO₂ sistemi

Li₂O-ZnO-SiO₂ sistemindeki cam-seramikler yüksek mekanik mukavemetle birlikte geniş aralıkta değişebilen termal genleşme özelliklerine sahiptir. Au, Ag ve Cu gibi metaller veya metalik fosfatlar çekirdeklendirici olarak kullanılırlar. Ana bileşenlerinin ağırlık yüzdeleri SiO₂ (% 43-81), ZnO (% 10-59), Li₂O (% 10-27) arasında değişmektedir. Bu bileşenler % 90’ı geçtiğinden kalan bileşenler alkalimetal

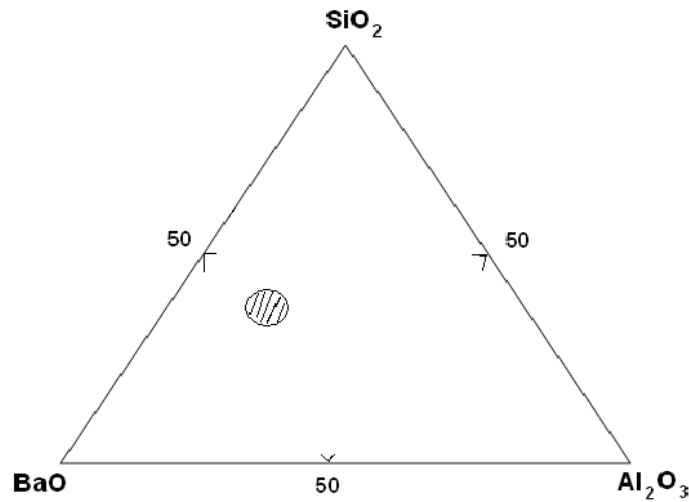
oksitler (Na_2O , K_2O), toprak alkali metal oksitler (MgO , BaO , CaO , Al_2O_3 , B_2O_3 ve PbO) olabilmektedir. Çekirdeklendirici olarak P_2O_5 (% 0.5-6), Au (% 0.02-0.03), AgCl (% 0.02-0.03) veya Cu_2O (% 0.5-1) kullanılabilir [38]. Li_2O - ZnO - SiO_2 cam-seramik sisteminin cam oluşum bölgesi Şekil 3.11’de gösterilmiştir.



3.4.6. BaO-Al₂O₃-SiO₂ cam-seramik sistemi

Bileşimi % 40-42 BaO, % 17-19 Al₂O₃, % 40-42 SiO₂ civarlarında olup genelde çekirdeklendirici olarak TiO₂ tercih edilmektedir. Baryum alüminasilikat birincil faz olarak 3 farklı polimorfa sahiptirler. Bunlar monoklinik yapıda celsian fazı, hekzagonal yapıda hekszelsian fazı ve ortorombik fazıdır. Celsian fazı 1590 °C altında kararlı yapıda olurken hekszelsian fazı 1590 °C’den erime noktası olan 1760 °C’ ye kadar kararlı yapıdadır [2,65].

Baryum alüminasilikat ($\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), yüksek erime sıcaklığı (1760 °C), düşük termal genişleme katsayısı (monoklinik yapıda 22 °C ile 1000 °C arasında $2,29 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$), iyi oksitlenme direnci ve düşük dielektrik katsayısına sahip olmasından dolayı yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılan bir cam-seramik türüdür [66]. Buna ek olarak yüksek mekanik mukavemet gösteren bu sistemlerin kompozisyonları BaO-Al₂O₃-SiO₂ üçlü denge diyagramı boyunca bulunabilir [67]. Şekil 3.12’de BaO-Al₂O₃-SiO₂ sisteminde cam oluşum bölgesi gösterilmiştir.



Şekil 3.32. BaO-Al₂O₃-SiO₂ cam oluşum bölgesi [64]

3.5. Cam-seramiklerin Özellikleri

Cam seramik malzemeler, yapısında çeşitli özellikleri barındırmaktadır. Bu özellikler, cam seramiklerin kullanım alanlarında belirleyici faktörler olarak göz önünde bulundurulur.

3.5.1. Mikroyapı ve porozite

Cam-seramiklerin sahip oldukları en önemli özellikleri çok küçük tane boyutları olması ve bu özelliklerinin malzemenin son özelliklerini de etkilemesidir. Cam-seramikler ince doku özelliklerinden dolayı; mikro yapısında kristallerin rastgele tüm mikroyapıya dağıldığı, gerçek anlamda çok kristalli mikroyapıya sahiptirler. Genelde cam-seramiklerde ortalama kristal boyutu 500-600Å seviyelerindedir. Amorf camdan kristallenme süresi ile elde edilen cam seramik malzemelerin kristal seviyeleri % 70 ile %99 arasında değişmekle beraber cam seramik malzemelerin mikro yapılarında çeşitli boşluk veya gözenek gibi hatalar bulunmaz. Çünkü üretildikleri cam gaz kabarcıklarından arındırılmıştır. Camdan cam seramiğe geçiş esnasında gerçekleşen hacimde azalma, çok küçüktür ve bazı cam-seramiklerde oluşan hacim artışı kristalleşen fazların özgül ağırlıklarının oluştukları camlara oranla daha az olmasından dolayı gerçekleşebilmektedir [2,10,43]. Cam-seramik malzemelerde mikroyapının özelliklere olan ilişkisi Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1. Cam-seramiklerde mikroyapı-özellik ilişkileri [10]

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

3.5.2. Kimyasal kararlılık

Cam-seramik malzemelerin uygulamasında su veya diğer bazı kimyasal sıvıların yarattığı etkilere karşı kimyasal açıdan dayanıklı olması beklenir. Bazı tip cam seramikler korozyona karşı yüksek dayanıklılık göstermektedir. Birçok durumda cam-seramikler kimyasal etkileşime girdiğinde ilk etki cam-seramiklerdeki cam faz üzerinde, hidrojen değişimi ve katyonlar arasındaki iyon değişiminden dolayı olur. Yapılan basit korozyon deneyleri sonucunda, cam-seramik numunelerin mikro yapısında, asidik ortamlarda genellikle mikron altı tane büyüklüğü mertebesindeki kristallerin kararlılık gösterdiği, daha büyük taneli olan kristallerin ve artık cam fazın ise asitler tarafından aşındırıldığı gözlemlenmiştir [2,10].

3.5.3. Termal özellikler

Cam-seramikler çok geniş aralıkta ısı genleşme katsayı için dikkat çekici malzemelerdir. Uygulama alanlarına göre cam-seramiklerin ısı genleşme katsayısı büyük önem taşır. Cam-seramik malzemelerde yüksek mekanik dayanıklılık ve kararlılığın sağlanabilmesi için oldukça yüksek termal şok dayanımına sahip olmaları gerekmektedir. Bu yüzden ısı genleşme katsayısının çok düşük olması ile oldukça yüksek termal şok dayanımının sağlanması mümkün olmaktadır. Cam-seramik malzemelerin çok yüksek sıcaklıklarda kullanılabilmesinin nedeni de bu malzemelerin çok düşük hatta eksi değerlikli ısı genleşme katsayılarına sahip olmalarıdır [2,10].

3.5.4. Mekanik özellikler

Mekanik özelliklerden mukavemet, elastisite, sertlik ve aşınma dayanımı gibi özellikler; cam-seramik yapıda oluşan kristal fazların hacim oranı ve tane boyutundan, ara yüzey bağ mukavemetinden, elastisite modülü ve ısıl genleşme gibi özelliklerinden etkilenmektedir. Cam-seramik malzemeler; camlar ve diğer geleneksel seramiklerde de olduğu gibi düşük sıcaklıklar ve oda sıcaklığında gevrek ve kırılğan davranış göstermektedir. Ancak cam-seramik malzemelerin mekanik mukavemetleri oluştukları camlara oranla daha yüksektir. Cam-seramik malzemelerin elastik modülleri de camlardan ve bazı seramiklerden yüksektir, fakat sinterlenmiş saf oksit seramiklerden daha düşüktür [2,10].

3.5.5. Yoğunluk

Cam-seramiklerin yoğunluğu içerdikleri kristal ve camsı faz ile bağlantılıdır. Camdan cam-seramiğe dönüşüm sırasında oluşan hacim değişikliğinin çok küçük olmasından dolayı, çeşitli oksitlerin cam-seramiğin yoğunluğu üzerindeki etkileri geleneksel camlarda gözlenen etkiler ile aynı olması beklenir. Cam-seramiklerin özgül ağırlıkları ile camların veya geleneksel seramiklerin özgül ağırlıkları 2.42 ile 5.88 arasında değişen, benzer seviyelerdedir. Yapılarında BaO veya PbO içeren cam-seramikler oluştukları camlara yüksek yoğunluğa, yapılarında Li₂O içeren cam-seramikler ise oluştukları camlara göre düşük yoğunluk ağırlıklarına sahiptirler. Bileşimlere ilave edilen bazı oksit fazlarının, bazı cam-seramiklerin özgül ağırlıklarına önemli miktarda etkisi olabilmektedir. Bazı cam-seramik sistemlerin yoğunluğu Tablo 3.2'de görülmektedir. Sisteme Al₂O₃ veya SiO₂'nin yerine MgO, CaO, ZnO, BaO veya PbO eklendiğinde daha yüksek yoğunlukların elde edildiği belirlenmiştir [2,10].

3.5.6. Sertlik

Sertlik bir malzemenin temel fiziksel özelliklerinden biri değildir. Fakat test yöntemine göre malzemelerin farklı derecelendirilmesinde kullanılan bir

fonksiyondur. Sertliği; malzemenin aşınmaya karşı gösterdiği direnç olarak ifade edebiliriz. Tablo 3.3’de camların ve cam-seramiklerin sertlik değerleri verilmektedir. Cam-seramiğin sertlik değeri, iki camın sertlik değerinden önemli derecede yüksektir. Buna karşın camın sertlik değeri de, yüksek alümina seramiğin sertlik değerinden düşüktür. Sertlik değerleri, malzemelerin sertlik çukurları karşılaştırıldığı zaman, test koşulları belli olması gerektiği için test sırasında uygulanan yüke bağlıdır. Cam-seramiklerin sertlik değeri içindeki kristal fazların hacimsel oranı ile orantılıdır [2,10].

Tablo 3.2. Cam, cam-seramik ve konvansiyonel seramiklerin yoğunlukları [10]

| Malzeme | Yoğunluk (g/cm ³) |
|--|-------------------------------|
| Cam Seramikler | |
| Li ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -TiO ₂ | 2.42-2.57 |
| MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -TiO ₂ | 2.49-2.68 |
| CaO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ | 2.48-2.80 |
| ZnO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -TiO ₂ | 2.99-3.13 |
| BaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -TiO ₂ | 2.96-5.88 |
| PbO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -TiO ₂ | 3.50-5.76 |
| Camlar | |
| Pişirilmiş Silika | 2.2 |
| Soda-kireç Silika | 2.40-2.55 |
| Düşük genleşmeli bor silikat | 2.23 |
| Potasyum-soda-kurşun-silika | 2.85-4.00 |
| Yüksek kurşun ve alkalisiz | 5.40-6.20 |
| Seramikler | |
| Yüksek dirençli Porselen | 2.30-2.50 |
| Steatit Seramikler | 2.50-2.70 |
| Fosterit Seramikler | 2.70-2.80 |
| Yüksek Alüminalı Seramikler | 3.40-4.00 |

Tablo 3.3. Camlar ve cam-seramiklerin sertlik değerleri [10]

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

3.5.7. Optik ve elektriksel özellikler

Cam seramik yapılar tek kristalli ve sinter seramiklere göre kıyaslandığında teknolojik seviyede üstün optik, elektriksel, mekanik ve kimyasal özelliklere sahiptirler. Bu özellikler cam matris içerisinde dağılmış aktif fazların yapı içerisindeki hacimleri kontrol edilerek sağlanabilir. Örneğin cam-seramiklerin optik özellikleri, cam matris içinde dağılmış kristallerin ışık geçirgenliğine engel olmayacak şekilde yüksek olmaması için kontrollü çekirdeklenme ve kristallenme süreci gerektirir. Bu süreci gerçekleştirmek kolay değildir. Cam seramiklerde optik şeffaflık sağlamak bir başka durum ise; kristaller ile cam matrisi içinde kırılma indeksleri arasındaki küçük fark olmalıdır. Bu fark ihmal edilebilir düzeyde olduğunda kristal boyutuna bağlı kalınmaksızın cam seramik optik şeffaflık özelliği gösterir. Ancak genellikle cam-seramiklerinin optik ve elektriksel olarak özellikleri, bunların matris içine gömülü tek kristalleri kadar iyidir değildir. Bunun nedeni, cam seramiklerin kristal ve amorf olarak en az iki farklı fazdan oluşmalarıdır [68].

3.6. Cam Seramiklerin Kullanım Alanları

Cam-seramikler mühendislik seramikleri olarak ifade edilen malzeme grubu içerisinde yer alır. Ancak cam-seramik malzemeler; gün geçtikçe elektrik yalıtımı, geleneksel uygulamalar gibi mühendislik uygulamaları dışındaki bazı uygulamalarda da kullanılabilir. Üstün sertlik, aşınma dayanımı, korozyon ve kimyasallara karşı direnç, boyutsal kararlılık optik ve elektriksel özelliklerinden dolayı bazı özel uygulamalarda kullanılırlar. Cam-seramikler bu bağlamda; motor ve valf uygulamaları, işlenebilir cam-seramikler, refrakter uygulamalar, elektronik altlık malzemeleri, biyomedikal uygulamalar ve radyoaktif atık depolama gibi çeşitli uygulama olanaklarına sahiptirler [2].

3.6.1. Cam seramik sırlar

Genellikle, seramik altlıkların sırlanması, toz malzemelerin ham ya da pişmiş yüzey üzerine ıslak yada kuru olarak uygulanmasını ve bunu izleyen süreçte altlık ve sırn

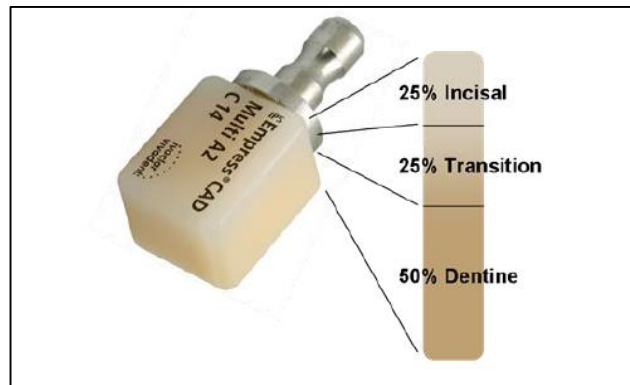
beraber pişirilmesini kapsar. Açıkçası bu uygulama tekniği sır malzemesi seçiminde bazı sınırlamalar getirmektedir, özellikle sır uygulandığı altlık malzeme ile termal kalıntı gerilmesini engellemek ve düzgün sinterlemek amacı ile aynı pişirme sıcaklığına ve aynı termal genişleme katsayısına sahip olmalıdır. Bunun anlamı yüksek mekanik özelliklere sahip sistemlerin sıklıkla yüksek ergime noktası ve aynı zamanda yüksek çalışma sıcaklıklarına sahip olmalarından dolayı bu sistemlere uygulanmaları zordur. Sırlar çoğunlukla su yalıtımı ve dekoratif yüzey oluşturmak için kullanılır. Günümüzde cam seramik sırların yeni işlevleri (hidrofobiklik, antibakteriyel, güneş yansıtma ve fotokatalitik aktivitesi gibi özellikler) ortaya çıkmaktadır. Geleneksel seramikler sıklıkla yeterli aşınma direnci ve estetik kombinasyonu sağlamak amacı ile camsı yada cam-seramik sır ile kaplanırlar. Ancak yüksek mekanik mukavemete sahip camlar yada cam seramikler aynı zamanda yüksek Tg sıcaklığına sahiptir, bu yüzden bu bileşimlerin düşük ergime noktasına sahip bileşimler ile veya düşük Tg sıcaklığına sahip frit ile karıştırılması camın mekanik özelliklerini düşürecektir [69,70].

3.6.2. Biyouyumlu cam seramikler

Son yarım yüzyılda biyomedikal ve dantal uygulamalar için birçok cam ve cam seramik araştırması yapılmıştır. 3. nesil biyomalzemeler olan biyocamlar ve biyocam-seramikler biyouyumluk ve biyoaktif potansiyellerinden dolayı genel olarak restoratif ve osteokonduktif malzeme olarak kullanılırlar. Örnek olarak apatit-wollastonit ortopedik protezlerde kullanılırken; Dicor® gibi cam seramik esaslı mika, restoratif malzeme olarak iyi fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerinden dolayı kabul edilirler. Dental uygulamalarda kullanılan cam ve cam seramiklerin aşınma dayanımının iyi olması istenir [71-73].

En iyi bilinen diğer biyouyumlu cam-seramikler Ceravital®, Bioverit® ve A/W Cerabone®'dir. Ceravital® camsı faz, devitrite ve apatit kristallerinden oluşur ve bu cam seramik malzemenin ana uygulama alanı orta kulak osüküler zinciri olarak kullanılmasıdır. Bioverit® cam-seramik camsı faza ek olarak mika ve apatit kristallerinden oluşmasından dolayı mükemmel işlenebilirlik özelliğine de sahiptir.

Bioverit® cam-seramik parçalar; omurga, baş ve boyun cerrahisi gibi birçok ortopedik ameliyatta implant olarak kullanılmıştır. A/W Cerabone® cam-seramikler iğnemsiz wollastonit kristalleri takviyeli apatit matristen oluşmakla beraber bu diğer biyouyumlu cam-seramikler arasında en yüksek kırılma tokluğu değerine ($2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) sahiptir ve bu özelliği ile iliak kemiği krestisi olarak kullanılmaktadır. A/W Cerabone® cam-seramik, 1991'den 2000 yılına kadar 60000 den fazla hasta üzerinde başarıyla uygulanmıştır. Lössit esaslı $\text{K}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]$, cam-seramikler, olağanüstü biyouyumluluk gösterir. İyi kimyasal, fiziksel mekanik özelliklerinin yanı sıra bu cam-seramikler bilgisayar destekli işleme için uygundur. $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sistemi içerisinde çekirdeklenme ve kristalleşme aşamalarının kontrollü olarak gerçekleştirildiği bir yöntem ile üretilir. Bu ürünler diş implantı olarak kullanılmakta ve Şekil 3.13' de örnek bir diş lössit esaslı bir diş implantının şematik gösterimi verilmektedir [73,74].

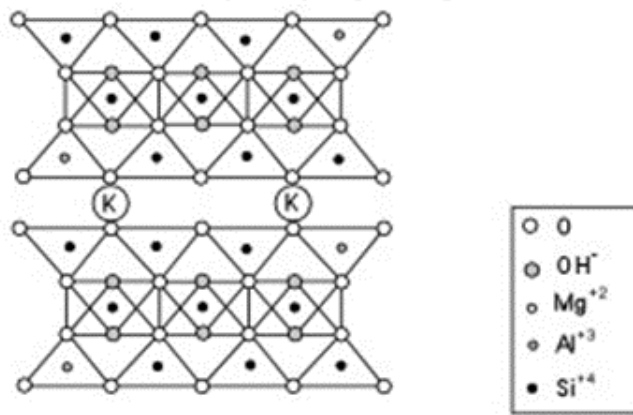


Şekil 3.13. Lössit esaslı cam-seramik diş implantı [74]

3.6.3. İşlenebilir cam seramikler

Flormika cam seramikler geleneksel yöntemlerle kesilebilen, delinebilen ve torna ile işlenebilen cam seramiklerin temelini oluşturur. Ticari olarak işlenebilir Cam-seramiklerin çoğu potasyum florfloropite dayanmaktadır [75]. Floropit yapısı, köşeleri paylaşmış $[\text{SiO}_4]^-$ ve bir altıgen halka oluşturan $[\text{AlO}_4]$ tetrahedrasının 2 boyutlu ağ yapısından oluşmaktadır (Şekil 3.14). Oktahedral koordinasyon içerisinde Mg^{2+} iyonlarının tabakası iki tetrahedral tabaka arasında yer alır. Üçlü tabaka nispeten büyük alkali iyonlar tarafından (ör: K^+ yada Na^+ gibi) birbirlerine bağlanırlar. Alkali tabakasının zayıf bağlanması nedeniyle, çatlak ilerlemesi (0 0 1)

klevaj düzlemi boyunca tercihen gerçekleşir. Mika kristallerinin hacmi ve şekli cam seramiklerin işlenebilirliği üzerine en önemli etkiye sahiptir. Lahana yapılı mika kristal agregaları özel cam kompozisyonları ile elde edilebilir ve mika agregalarının eğilme yarıçapı ısıtma oranı ile hassas bir şekilde bağlantılıdır. Flogopit yapılı cam seramiklerin işlenebilirliği mika tabakası içeren cam seramiklere oranla 4 yada 5 kat daha iyidir. Sıcak pres tekniği ile malzemeye dönük eğilme mukavemeti ve kırılma tokluğu değerleri sırasıyla 380 ve 2.8 MPa.m^{1/2} 'ye kadar geliştirilebilir. Kristal hizalanma, mekanik işlenebilirliği yaklaşık %50 azaltır [76].



Şekil 3.14. Flogopit yapısı [77]

3.6.4. Cam-seramik kaplamalar

Cam-seramik malzemelerin kaplama olarak kullanım amacı; ısıl ortamda aşınma, korozyon, oksidasyon ve termal bozulmayı önlemek için kullanılan çok yönlü yeni bir malzemedir [78]. Bu özellikler cam-seramik malzemelerin kaplama malzemesi olarak farklı tür kaplama malzemelerinin yerine kullanılmasında sağladığı fizikokimyasal avantajlar Tablo 3.4' de verilmiştir. Bu avantajlardan dolayı cam-seramik kaplamalar çeşitli uygulama alanlarına sahip olmakla beraber bazı uygulama alanları Şekil 3.15'de verilmektedir.

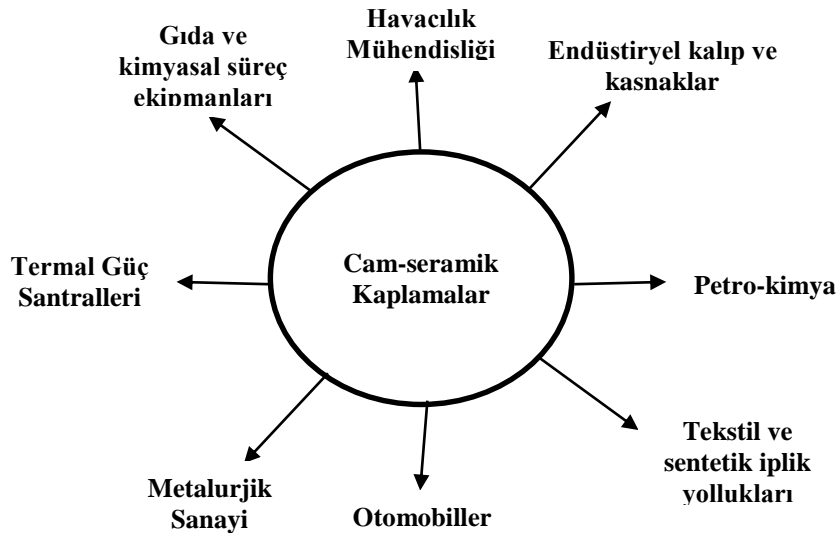
Cam-seramik materyaller yüksek sıcaklıklarda, kimyasal olarak inert ve kararlı olduklarından, bunlar yoğun bir şekilde katı oksit yakıt hücrelerinde (SOFC) conta olarak kullanılır; bunun yanı sıra oksidasyon, korozyon ve aşınma direnci sağlamak

amacı ile çeliklere, Ni bazlı alaşımlara, magnezyum alaşımları, titanyum alaşımı ve TiAl intermetalik bileşiklere kaplama olarak uygulanırlar [79].

Tablo 3.4. Farklı kaplama malzemelerin fiziko-kimyasal özellikleri [78]

| Özellikler | Cam-seramik kaplama | Paslanmaz çelik | Plastik | Eloksallı alüminyum | Fırın boya |
|---------------------------|---------------------|-----------------|---------|---------------------|------------|
| Renk performansı | Çok iyi | Zayıf | İyi | Zayıf | İyi |
| Temizlik | Mükemmel | Çok iyi | Orta | Orta | Orta |
| Isı ve ışık direnci | Mükemmel | Mükemmel | Zayıf | İyi | Orta |
| Korozyon direnci | Çok iyi | Çok iyi | Çok iyi | İyi | Zayıf |
| Çizilme ve aşınma direnci | Mükemmel | Çok iyi | Zayıf | Zayıf | Zayıf |
| Kırılma ve çentme direnci | İyi | Çok iyi | Zayıf | İyi | Orta |
| Hijyenlik | Çok iyi | Orta | Orta | İyi | Zayıf |

Cam-seramik kaplamalar, termal bariyer yöntemi ve plazma sprej ile üretilebildiği gibi sol-jel yöntemi ve elektroforetik biriktirme yöntemi kullanılarak da üretilebilir. Özellikle sol-jel yöntemi biyoaktif cam-seramik kaplama üretiminde avantaj sağlamaktadır. Bu yöntem ile kaplanan poroz implantlarda iç yüzeyin kaplanmasının sağlanması ile beraber belirli bir yüzey alanı artışı sergileyen mezoporoz yapı oluşturulabilir [80-83].



Şekil 3.15. Cam-seramik kaplamaların kullanım alanları [78]

BÖLÜM 4. CaO-Al₂O₃-SiO₂ (CAS) CAM- SERAMİKLER

CaO-Al₂O₃-SiO₂ cam-seramik sistemi içerisinde CaO.SiO₂ fazını bulundurduğu için diğer camlardan farklılık gösterir. CaO.SiO₂ fazı düşük genleşme katsayısına sahiptir ve bu özelliği yönüyle heterojen bir sistemdir [2].

4.1. Giriş

CaO-Al₂O₃-SiO₂ mükemmel bir aşınma direnci, kimyasal kararlılığı, endüstriyel anlamda kullanılabilirliği ve ekonomik olmasıyla talep edilir. Ayrıca optik ve mekanik özellikler bakımından iyi sonuç verdikleri için endüstriyel olarak tercih edilirler. CAS cam seramikleri içerdikleri iğnemsiz veya ağacimsi yapıda β-wollastonit fazı içerdiklerinden ilgi çekici malzeme olmuşlardır. Normal camların aksine içerdikleri bu düşük termal genleşme katsayısına sahip β-wollastonit fazı ile beraber camsı faz içermelerinden dolayı kompozit bir malzemedirler ve β-wollastonit fazının cam faz ile termal uyumsuzluğu nedeni ile termal mukavemeti düşük olabilir [84]. CAS sistemi cam-seramikleri yüksek sertlik, çizilme dayanımı ve kimyasal dayanıklılığının yanında düşük hammadde maliyetleri nedeni ile inşaat alanında yer ve duvar kaplaması olarak iyi bir adaydır [85]. CAS cam-seramikler yüksek mukavemet ve iyi bir tokluğa sahip olduğu için ısıtma işlemi prosesinde kontrolü cam seramiklerin yapısını ve fonksiyonunu önemli ölçüde etkiler. Cam seramikler de yüksek sıcaklıkta devamlı büyüme ve düşük sıcaklıkta çekirdekleşme, ısıtma işlemi sağlanır [28].

Birçok metalürjik atık bu sistemi içerdiğinden dolayı bunlardan geleneksel veya toz yöntemleri ile cam seramik üretmek mümkündür. CAS'lar pompa, boru, yer karosu ve dış cephe kaplaması olarak kullanılmaktadırlar. CAS'lar ayrıca nükleer atık deposu olarak da kullanılır. Fakat bazı dezavantajları da mevcuttur. Bunlar; yüksek

sinterleme sıcaklığı ve uzun sinterleme süresi sebebiyle enerji tasarrufu zordur. İkinci olarak 10 cm kalınlığın üzerindeki ürünler zayıf mekanik özellikler gösterir. Bunlar yüksek maliyetli ürünlerdir. Bunu engellemek için sinterleme sıcaklığını düşürmek ve mekanik özellikleri geliştirmek çözümleri gereken problemlerdir [2,61,86].

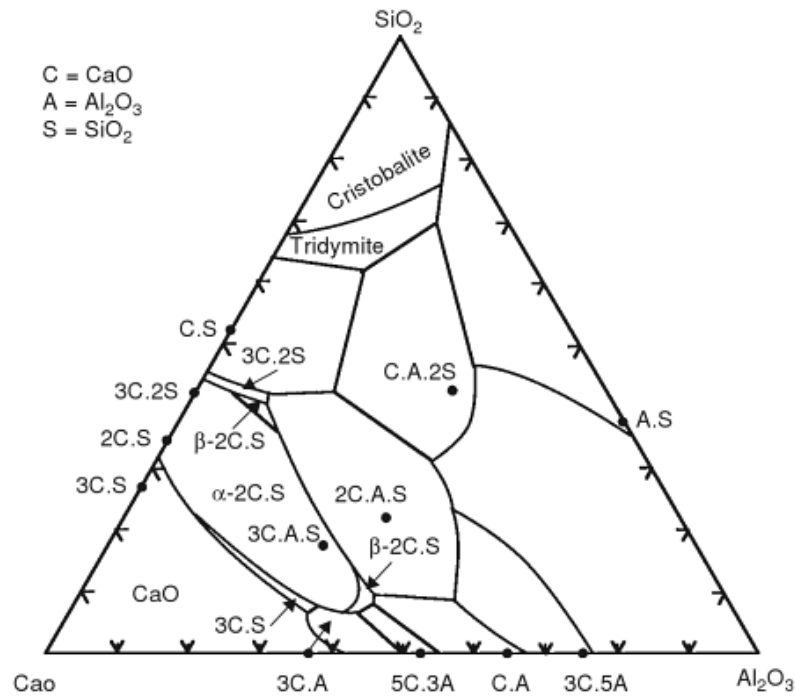
4.2. CaO-Al₂O₃-SiO₂ Sistemi Denge Diyagramı

Rankin ve Wright CaO-Al₂O₃-SiO₂ (CAS) sistemine ait denge diyagramı ile ilgili çalışmalarını 1915 yılında yayınladılar ve bu çalışma 2'li bileşime sahip denge diyagramlarının esas alınması ile başladı. CaO-SiO₂ sistemine ait kullandıkları faz diyagramı SiO₂'ce zengin uçtaki sıvı karışmazlığını göstermiyordu, kullandıkları bir diğer denge diyagramı olan Bowen ve Greig'e Al₂O₃-SiO₂ denge diyagramı ise silimanitin eşlenik ergime oluşumunu gösteriyordu. CaO-Al₂O₃ için kullandıkları faz diyagramı ise günümüzde kabul edilen versiyon olan 12CaO.7Al₂O₃ tarafından tanımlanan bölgeyi 5CaO.3Al₂O₃ olarak tanımlıyordu ve CaO.6Al₂O₃ uyumsuz erimeyi hariç tutuyordu. Rankin ve Wright bu çalışma için 3 deneysel metot kullanmışlardır [87].

1. Birincil ve ikincil kristallenmenin meydana geldiği sıcaklık aralıklarının tanımlanması ve sıcaklığın sabit kaldığı ötektik veya Peritektik bozunma sıcaklıklarını tanımlayan, sıcaklık değişiminin soğutma sırasında zamanla ölçümü;
2. Farklı bileşimleri, reaksiyonların tamamlanmasına izin verecek ve kristaller yeterince büyük bir boyuta ulaşmış mikroskobik inceleme altında kolaylıkla incelenebilecek kadar uzun bir süre sabit bir sıcaklıkta tutma;
3. Birincil faz alanlarının sınırının konumu, bir fazın ikinci bir çözelti içinde eriyip erimediği ya da kristalize olup olmadığının araştırma altında belirlenmesi ile.

Bu yaklaşım birçok deneme yanılma içermektedir. 1600 ° C'ye kadar sıcaklıklarda platin fırın ve 1600 °C ile 2100 °C arasındaki sıcaklıklarda iridyum fırın kullanılmıştır. Saf bileşimli oksitler, platin pota içinde eritilmiş, katılaştırılmış, ilk

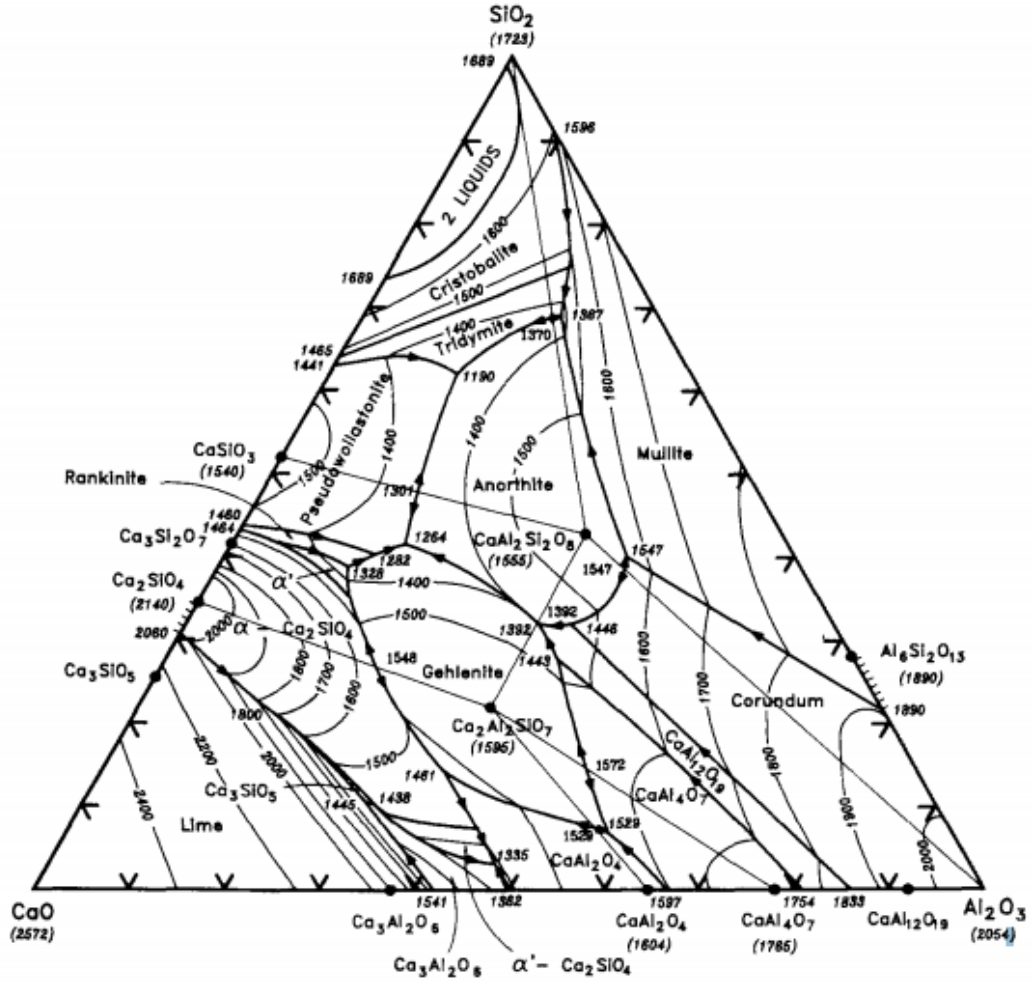
olarak bir çelik havanda ve daha sonra bir agat havanda ezilmiş ve yeniden eritilmiştir. Bu süreç, homojen bir ürün elde etmek için, üç kere tekrar edilmiştir. Deneylein her bir 110 volt ve 3000 amper-saatlik birtakım tarafından ısıtılan bir platinyum ya da iridyum fırında atmosferik şartta gerçekleştirilmiştir. Fırın sıcaklığı 1500 ± 2 °C de 12 saat süre ile tutulmuştur. Bu çalışma 1000 farklı kompozisyonda 7000 ısıl işlem uygulaması ve mikroskopik incelemeyi içermektedir. Bu çalışmada üç tane üçlü bileşik $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (anortit), $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (gehlenit) ve $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ bulunmuştur. Bu bileşiklerden ilk ikisi eşleşik erime gerçekleştirirken üçüncüsü $\alpha\text{2CaO} \cdot \text{SiO}_2$ faz bölgesinde eşleşik olmayan erime gerçekleştirmiştir. Bu eşleşik olmayan erime bölgesi günümüzde kabul edilen 3 lü CAS faz diyagramında görülmemektedir. Bu faz diyagramı Şekil 4.1'de görülmektedir [87].



Şekil 4.1. Rankin ve Wright tarafından 1915 yılında belirlenen $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (CAS) sisteminde birincil faz alanları [87]

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

(anortit) ve $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (gehlenit) fazlarını içerir [88]. Ericson ve Pelton [89] tarafından hesaplanan faz diyagramı Şekil 4.2'de gösterilmektedir.



Şekil 4.2. CaO-Al₂O₃-SiO₂ sisteminin üçlü denge diyagramında gösterimi [89]

4.3. Atıklardan Üretilen CAS Cam-Seramikler

Atıklar, endüstriyel üretimden arda kalan ve kullanım olanağı olmadığı için uzaklaştırılan malzemeler olarak tanımlanır. Artan endüstrileşme beraberinde; su ve hava ile temas etmeleri durumunda doğal ortama ve insan sağlığına olumsuz etkileri olabilecek toksik bileşenler içerebilen çok miktarda atık üretimini de getirmiştir. Bu atıklar genelde termik santral uçucu külleri, metalurjik cürufur yada farklı ortandan alınan çamur şeklinde atıklar olabilmektedir. Endüstriyel olarak gelişmiş ülkelerde artan çevre bilinci ile bu atıkların yönetimi ve uygun bir şekilde zararsız hale

getirilmeleri için son 30-40 yılda hassasiyetler gelişmiş ve önemli baskı grupları oluşmuştur [2,90,91].

Küresel rekabet dünyasında yüksek üretim oranları için sürekli talep mevcut doğal kaynakların azalmasına yol açmakta ve aynı zamanda üretim sonucu oluşan yüksek hacimde alt ürünler oluşturmaktadır. Atık ürünler doğrudan geri dönüşüme uygun değildir. Genel olarak belirli bir atık ürün, üretildiği kaynağın bileşimini yansıtarak, kullanılan süreç ve şartlara bağlı olarak çeşitli seviyelerde kirlenme kendini gösterir. Geleneksel olarak atık ürünler toprak kondisyonlayıcı ya da arazi dolum yöntemi ile uzaklaştırılmaktadır. Ancak bunların yeniden kullanımı veya geri dönüşümü üzerindeki araştırmalar sonucunda bir alternatif oluşabilmektedir. Kimyasal bileşim açısından atık malzemelerin büyük çoğunluğunda oksit olarak silika (SiO_2) baskındır, bunu alümina (Al_2O_3) ve CaO yakından takip eder ve son olarak flaks oksitleri (alkali ve demir) izler [6].

Farklı endüstriyel üretimler sonucu açığa çıkan mineral esaslı atıkların cam seramik olarak kullanılabilmesi mümkündür. Kömür yakma külü, çelik üretim cürufu, atık yakma tesisinden gelen uçucu kül ve filtre tozları ve farklı tipte cürufların yanı sıra cam kırıkları veya bunların karışımı gibi çeşitli silikat bazlı atıklar cam seramik üretimini ilgilendirir. İnorganik endüstriyel atıkların hammadde olarak kullanılması cam endüstrisinin artan hammadde ihtiyacını karşılamasının yanı sıra bu atıklardan ekonomik olarak faydalanmaya olanak sağlar [6,40,92].

Birleşik Krallık, Doğu Avrupa, Küba, İtalya ve Brezilya'da çeşitli araştırmacılar, atık malzemelerden, örneğin yanma ürünü külü, yüksek fırın cürufları, çelik cürufları ve şeker kamışı külünden yapılmış çeşitli cam-seramikler geliştirmişlerdir. Bu cam seramiklerin kompozisyon ve baskın kristal fazları çeşitli ölçüde değişmektedir. Bu düşük maliyetli, koyu renkli malzemeler (çünkü atıklar yüksek düzeyde geçiş elementleri içerir), genellikle, mukavemetli, sert ve kimyasallara dayanıklıdır. Bunların kullanım amacı aşınma ve kimyasal maddelere dayanıklı parçalar olarak ya da kimyasal, mekanik ve diğer ağır sanayi veya inşaat alanında yer ve duvar karosu olarak kullanılmasıdır [8].

4.3.1. Yüksek fırın cürufundan üretilen CAS cam-seramikler

Yüksek fırın cürufları demir üretimi esnasında yüksek sıcaklıklarda eriyik üzerinden sıyrılarak alınan atık maddelerdir ve büyük bir kısmı atılarak çevre kirliliğine yol açmaktadır. Yüksek fırınlarda cüruf yüksek sıcaklık altında demir cevherindeki yabancı oksitlerin ilave malzemeler ve yanan kokun külü ile birleşerek ergimesi sonucu oluşmaktadır. Yüksek fırın hammaddeleri, gang mineralleri, kok külü ve flakslarla birlikte kireç (CaO) ve magnezya (MgO) içerir. Temel mineral oksitler alümina ve silikadır. Bunlar flaks eklenmesi ile atılmaktadırlar. Sonuçta oluşan sıvı cüruf ergimiş demirin içinde çözünmez ve daha hafif olduğu için bir katman şeklinde sıvı demirin üstünde birikir. Yüksek fırın cüruflarında kristallenme katalizörü olarak TiO_2 , Cr_2O_3 , ZrO_2 , P_2O_5 ve Co_2O_3 kullanılmaktadır [7,93].

4.3.2. Uçucu küllerden üretilen CAS cam-seramikler

Uçucu küller, endüstride kullanılmayan düşük kaliteli kömürlerin termik santrallerde yakılarak elektrik enerjisi üretimi sırasında yan ürün olarak büyük miktarlarda ortaya çıkan atık malzemelerdir. Uçucu kül gibi bazı atıkların ancak küçük bir kısmı çimento, beton ve tuğla üretimi gibi alanlarda değerlendirilebilmekte geriye kalan miktar ise, genellikle büyük hacimli havuzlarda veya düzenli depolama sahalarında birikmekte, az da olsa deniz deşarjı uygulaması yapılmaktadır. Bu atıkların bertaraf edilmesi ise hem ekonomik yönden hem de çevresel yönden büyük bir yük oluşturmaktadır [2,94].

Uçucu küller CaO, SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 ve diğer oksit bileşimlerini içeren küresel camsı partiküllerden oluşmakla beraber; faz yapısı kuvars, mullit, hematit, manyetit ve gipsit minerallerinden oluşmaktadır. Uçucu küller, tane boyutunun küçüklüğü nedeniyle öğütme masraflarının olmayışı; düşük maliyetleriyle birlikte rezervlerinin bol olması ve bileşimlerinde yüksek miktarda CaO, Al_2O_3 ve SiO_2 içermelerinden dolayı CAS sistemli cam-seramik üretiminde kullanışlı bir hammadde kaynağıdır. [2,7,93,94]. Ancak direkt olarak uçucu küllerin cam-seramik üretiminde bir takım katkı maddeleri ilave edilmeden üretilmeleri zordur. Uçucu küllerin camlaştırılması

için modifiye edici oksitlerin kullanılması gerekir. Modifiye edici oksitler camın ergime sıcaklığını ve viskozitesini düşürerek cam oluşturma sürecini kolaylaştırır. Kalsiyumca zengin uçucu kül sınıfı olan c-sınıfı uçucu küllere TiO_2 ve ZrO_2 gibi çekirdeklendiriciler ve kalsiyumca zengin hammaddelerin ayrıca ilavesi ile CAS cam-seramik kompozisyonu hazırlanabilir. CaO/SiO_2 oranı oluşan cam-seramiğin nihai özelliğine kesin olarak etki eder. CaO miktarı arttıkça kristallenme aktivasyon enerjisini azaltarak cam-seramik kristalleşmesini yükseltir. Ayrıca CaO miktarının artışı CAS sistemli cam-seramik yapıda wollastonit ($CaSiO_3$) oluşumunu artırarak mekanik özellikleri iyileştirir. Ancak CaO miktarı artığında sinterleme sıcaklık aralığı azalır [7,93].

Uçucu küllerden katma değeri yüksek ürünler elde etmeye yönelik çalışmalar yapılmakta ve bu ürünler inşaat, jeoteknik, cam ve kompozit uygulamalarında kullanılmaktadır. Uçucu kül katkılı anti bakteriyel seramikler ve beton katkı maddesi olarak, uçucu külden oluşturulmuş CAS camları bu ürünlere örnektir. Ayrıca uçucu kül içerdiği Al_2O_3 ve SiO_2 cam yapıcı oksitleri içermesinden dolayı nükleer santral atığı olan borat mineralinin camlaştırma yöntemi ile immobilizasyonunda kullanılmaktadır [2,94-97].

4.3.3. Katı atıklardan cam-seramik üretimi

Katı atıklar evlerde üretilmiş atık çöpler ile evsel atıklara benzer doğada olan ticari ve endüstriyel çöplerden oluşmaktadır. Bu atıklar belediyelerin çöp depolama merkezlerinde biriktirilir. Çöp depolama merkezlerinde; cam plastik, alüminyum kutular ve metaller gibi bazı malzemeler geri kazanılabilirken kağıt ve organik bileşikler doğada çözünür. Katı atıklar yüksek konsantrasyonlarda tehlikeli ağır metal bileşikler ile başta dioksin ve furanlar olmak üzere organik kirleticiler içermelerinden dolayı tehlikeli madde olarak sınıflandırılırlar. Bu yüzden gelişmiş ülkelerdeki büyük şehirlerde çöplerin yok edilmesi önemli bir sorundur. Bu atıkların bertarafı geleneksel yöntemle depolanmasıdır. Ancak depolama alanlarının yetersizliği ve çevreye verdiği zarardan dolayı çöpler yakılmakta ve yakma işlemi sonucu NO_x , SO_x , HCl gibi emisyonlar içeren ağırlıkça %10-20 oranında taban

külü, elektro filtre külü ve cüruf şeklinde inorganik atıklar oluşur. Bu atıklar $\text{CaO}, \text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$ ana bileşenlerinden oluştuğu için $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sistemli cam-seramik üretiminde kullanılabilir iyi bir hammadde adaydır. Başlangıç kompozisyonunu ve ısı işleme şartlarının kontrolü ile çeşitli kristal fazlarla beraber istenilen özellikler elde edilebilir [2,98-100].

Bu inorganik atıkların yüksek sıcaklıkta eritilerek inert vitrifiye cürufa dönüştürülmesi ile zararlı ağır metaller Si-O ağ yapısı içerisinde hapsolarak zararsız hale getirilir. Camsı yapıda ve çözünmeye karşı dayanıklı olan bu vitrifiye cüruf $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ esaslı sistemden oluşmakla beraber bir miktar Fe_2O_3 de içerir. Yüksek sıcaklıklarda ergitme yöntemi ile katı atık küllerinden elde edilen cam-seramiklerin; kimyasal depolama kapları olarak kimya endüstrisinde; yer, duvar ve çatı kaplamaları olarak yapı sektöründe ayrıca yol yapım malzemesi olarak kullanım potansiyeli vardır [99,100].

Kristalizasyon işlemi vitrifikasyon uygulamasında genellikle farklı durumların yer almasını içerir;

1. Kristalleşme çok yavaş soğutma sırasında gerçekleşir; eriyik yavaş soğutulduğu zaman çeşitli mineraller oluşturulabilir. Granit gibi volkanik kayaların kristalleşmesi bu duruma aittir.
2. Kristalleşme yüksek soğutma hızı üzerine oluşur. Manyetit veya olivin gibi yüksek sıcaklık kristalin fazların oluşumunu önlemek için, eriyik hızlı bir şekilde tek mineral faz elde etmek için belli bir sıcaklığa kadar soğutulur.
3. Kristalleşme vitrifikasyon ısı işleme sırasında gerçekleşir. Cam suya döküm ile oluşturulur. Bunun ardından cam belirli bir sıcaklıkta tutularak istenen fazın oluşması sağlanır.

Uygulamada ilk durumdaki kristalizasyon üretim için zor iken, diğer iki durumdaki kristalizasyon kolaylıkla gerçekleştirilir [100].

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

Kaolin kili çok iyi plastisite özelliğinden dolayı porselen hammaddesi olarak büyük miktarlarda çıkartılmaktadır. Ancak kaolinin ince taneli kısmı porselen üretiminde kullanılabilenken iri taneli kısmı rafinasyon süreci sırasında atık oluşturur. KİRA atıkları poroz seramik, tuğla, yer karosu gibi seramik malzeme üretiminde geri kazanılabilmemesine rağmen bu atıkların büyük bir kısmı tekrar toprağa dökülmektedir. KİRA ana bileşen olarak kuvars, kaolinit, feldspat ve mika bileşimlerini içermekle beraber az miktarda Fe_2O ve TiO_2 oksitleri içerir. Bu yüzden cam-seramik üretiminde kullanılabilen bir hammadde olabilmektedir. CAS sistemi içerisinde bileşim kompozisyonu $CaCO_3$ dolomit gibi doğal hammaddeler ile kağıt külü ve cam atığı gibi atık hammaddelerin ilavesi ile ayarlanan bu cam-seramiklerin eğilme mukavemetleri 73 MPa ile 130 MPa arasında değişirken, mikrosertlikleri 6.6 GPa ile 7.3 GPa arasındadır [35,36,101,102].

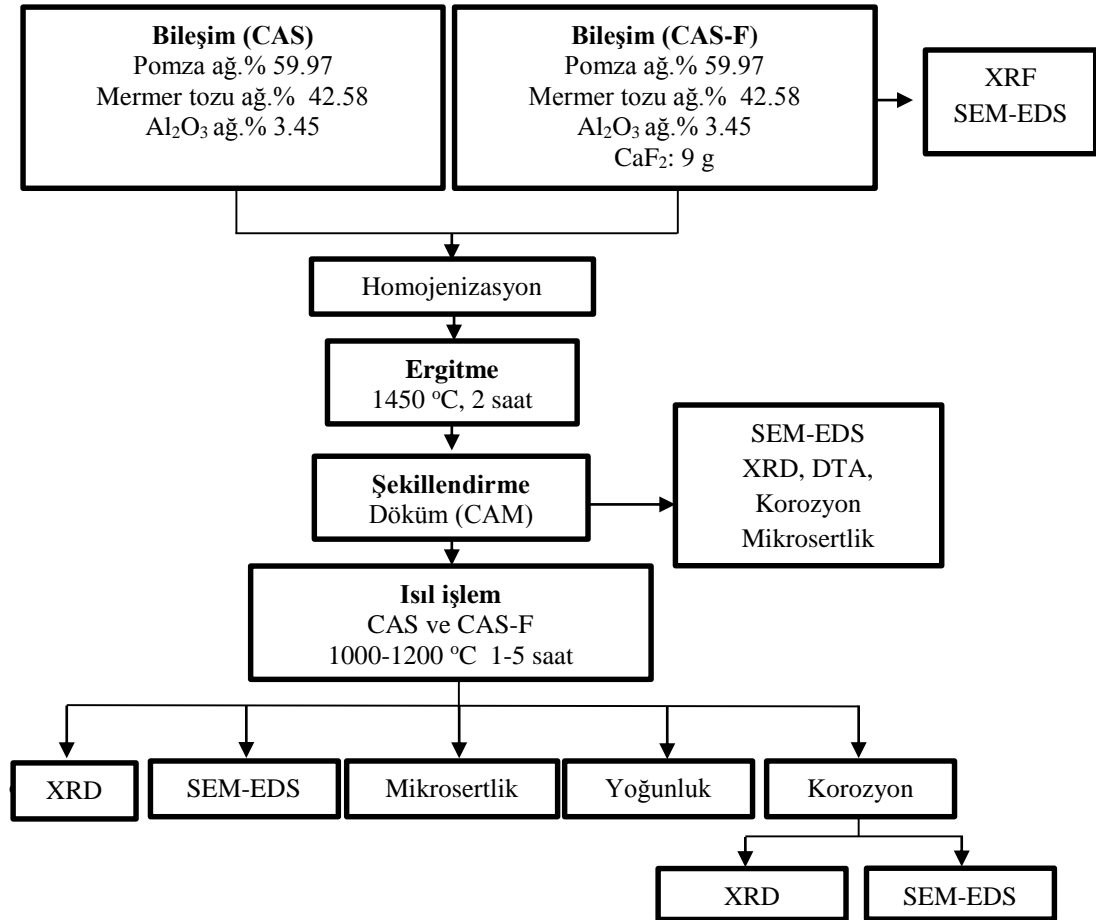
4.3.5. Doğal Kayaçlardan Üretilen Cam Seramikler

Doğal kayaçların içerisinde cam seramik elde edilmesine en elverişli olan kayaçların başında bazalt gelmektedir. Bazaltlar bazik bileşimli olup (%45-52 SiO_2); bazaltik lavlar çatlaklar, yarıklar veya bir volkan bacası aracılığıyla yeryüzüne çıkarak yayılan magmatik kayaçlardır. Bazaltlar esas olarak SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , CaO ve demir oksitler (FeO ve Fe_2O_3) den meydana gelmektedir. Bazalt cam seramikleri genellikle ojit ve diopsit kristal fazlarını içermekte olup litaretürde bu fazlar diopsidik-ojit şeklinde tek faz olarak isimlendirilmektedir. Klasik cam seramik üretiminde kristallenmenin gerçekleşmesi için çekirdeklendirici kullanılması gerekli iken bazalt cam seramiklerinde çekirdekleme görevini bileşimde bulunan demir oksitler sağlamaktadır [2].

BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Deney Programı

Mevcut çalışmada başlangıç hammaddesi olarak Nevşehir yöresi pomza kayacı, atık mermer tozu ve saf Al_2O_3 hammaddeleri ile çekirdeklendirici olarak CaF_2 tozu kullanılarak; $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ (CAS) ve $CaO-Al_2O_3-SiO_2-CaF_2$ (CAS-F) olmak üzere iki farklı bileşimden hazırlanan cam-seramiklerin üretimi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. CAS esaslı cam ve cam-seramik üretiminde izlenen deneysel süreç Şekil 5.1' de görülmektedir.



Şekil 5.1. Deneysel çalışmada uygulanan süreç

5.2. Başlangıç Hammaddeleri

Mevcut çalışmada CAS ve CAS-F kodlu bileşimler için hammadde kaynağı olarak pomza taşı, mermer tozu atığı ve Al_2O_3 ile CAS-F bileşiminde çekirdekleyici ilavesi olarak CaF_2 kullanılmıştır. Deneysel çalışmada kullanılan pomza Nevşehir ilinden temin edilmiş olup, düzensiz şekilli poroz yapıda görünür fiziksel özelliklere sahiptir. Kullanılan pomza kayacının kimyasal bileşimi XRF metodu ile belirlenmiş olup; sonuçlar Tablo 5.1’de verilmiştir. Kimyasal analiz sonucuna göre pomza kayacı yüksek miktarda SiO_2 içermekle beraber; bunu takip eden bileşimler Al_2O_3 , K_2O , CaO , Na_2O ’dir.

Tablo 5.1. Nevşehir yöresi pomza kayacının kimyasal analizi

| Bileşim Adı | Konsantrasyon (%) |
|-------------|-------------------|
| SiO_2 | 72.45 |
| Al_2O_3 | 13.211 |
| K_2O | 5.071 |
| CaO | 3.249 |
| Na_2O | 3.178 |
| Fe_2O_3 | 1.945 |
| MgO | 0.654 |
| TiO_2 | 0.144 |
| MnO | 0.079 |
| ZrO_2 | 0.019 |

Hammadde kaynağı olarak kullanılan mermer tozu Sakarya ilinde bulunan mermer işleme atölyelerinden temin edilmiştir. Mermer kalıplarının şekillendirilmesi ve işlenmesi sırasında kullanılan su; açığa çıkan mermer tozlarının çamur şeklinde atık oluşturmasına neden olmakta ve bu atıklar işletmelerin atık biriktirme alanlarında depolanmaktadır. Bu alanlardan alınan mermer tozunun kimyasal bileşimi XRF analizi ile belirlenmiştir. Tablo 5.2’de atık mermer tozunun kimyasal analizi görülmektedir.

Tablo 5.2. Mermer tozu atığının kimyasal analizi

| Bileşenler (ağ.%) | CaO | Al_2O_3 | SiO_2 | K_2O | Fe_2O_3 | MgO | KK* |
|----------------------|-------|-----------|---------|--------|-----------|-------|-------|
| Mermer tozu | 58.16 | 0.235 | 0.39 | 0.27 | 0.142 | 0.246 | 40.56 |

*KK. Kızdırma kaybı

Al_2O_3 tozu Eti Alüminyum A.Ş'nin Seydişehir işletmesinden, CaF_2 tozu ise % 99.9 saflıkta, Acros Organics firmasından temin edilmiştir.

5.3. Cam Bileşiminin Hazırlanması

Mevcut çalışmada $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ (CAS) üçlü denge diyagramına göre anortit+wollastonit sınır bölgesinde yer alan düşük ötektik sıcaklığa sahip (1241 °C) [103] ağırlık % 57.5 SiO_2 , %27.5 CaO ve % 15 Al_2O_3 içeren nokta CAS kompozisyonu olarak belirlenmiştir. Mevcut CAS bileşiminin hazırlanmasında doğal hammadde olarak pomza kayacı ve saf Al_2O_3 kullanılırken, atık hammadde olarak da mermer tozu kullanılmıştır. Bu hammaddelere ek olarak çekirdeklendirici işlevi görmesi için CAS kodlu bileşime harici olarak 9 g CaF_2 katılarak CAS-F kodlu bileşim hazırlanmıştır. CAS esaslı seramikler aşınma, korozyon dayanımı yüksek ve nükleer atık depolama ünitelerinde radyoaktif kalkanlama kaplama malzemesi olabilme özelliğine sahip olup; mevcut çalışmada CAS cam seramik sistemi atıklar ve doğal hammaddelerden üretilerek; hem atıklar değerlendirilmiş olacak hemde katma değeri yüksek malzemeler çok daha ekonomik olarak üretilebilecektir. Ayrıca mermer tozu gibi atıkların depolanma problemi ortadan kalkmış olacaktır.

Bu çalışmada kullanılan Nevşehir ili pomza kayacı, üzerindeki ağaç dalları, yaprak parçaları gibi yabancı partiküllerden temizlendikten sonra tane boyutunu küçültmek amacı ile Retch marka halkalı değirmende (Şekil 5.2) 5 dakika boyunca 700 devir/dk hızla öğütülmüştür. Pomza kayacı başlıca SiO_2 kaynağı olarak CAS bileşiminde kullanılırken; Al_2O_3 ve CaO kaynağının da bir kısmını karşılamaktadır.

CAS kodlu bileşimde başlıca CaO kaynağı olarak mermer işleme atölyesinden temin edilen mermer tozları fiziksel suyunun uçması için etüv fırında 100 °C'de 12 saat süre ile bekletildikten sonra tane boyutunu düşürmek için Retch marka halkalı değirmende 5 dakika boyunca 700 devir/dk öğütülmüştür.

Mevcut çalışmada, CAS kodlu bileşimi elde etmek için gerekli doğal ve atık hammadde miktarları Tablo 5.3'de görülmektedir. Hesaplanan miktardaki tozların

tartımı yapıldıktan sonra CAS kodlu bileşimine haricen 9 g CaF₂ ilave edilerek CAS-F kodlu bileşimi hazırlanmıştır. Homojen bir karışım oluşturmak için CAS ve CAS-F bileşimi MSE Marka bilyalı değirmende 1 saat süre ile kuru olarak karıştırılmıştır.



Şekil 5.2. Retsch marka halkalı değirmen

Tablo 5.3. CAS ve CAS-F kodlu bileşimlerini oluşturan hammaddeler ve içerikleri

| Hammaddeler | Bileşim Miktarları (g) | |
|--------------------------------|------------------------|--------|
| | CAS | CAS-F |
| Pomza | 71.16 | 71.16 |
| Mermer tozu | 56.12 | 56.12 |
| Al ₂ O ₃ | 4.55 | 4.55 |
| CaF ₂ | - | 9 |
| Toplam | 131.83 | 140.83 |

5.4. Ergitme ve Şekillendirme

Homojen olarak karışımı sağlanan CAS ve CAS-F kodlu bileşimler, 250 cm³ hacmindeki alümina pota içerisinde molibden disilikat ısıtıcı elemanlı MSE marka (Şekil 5.3.a) elektrikli fırın içerisinde 10 °C/dk artan ısıtma hızı ile, önce CaCO₃ dekarbonizasyonu için 900 °C'de 2 saat bekletilmiş, bu işlemi takiben aynı hızla 1450 °C'de 2 saat sürede ergitme işlemi gerçekleştirilmiştir. Eriyik cam, grafit kalıp içerisine (5x5x5 cm) dökülerek şekillendirilmiştir.

Şekillendirilmeden sonra cam plakalar (Şekil 5.3.b) hızlı bir şekilde Lenton marka tav fırını içerisinde 600 °C de 1 saat tavlandıktan sonra oda sıcaklığına

soğutulmuştur. Soğutmadan sonra CAS ve CAS-F kodlu cam numuneler kristallendirme amacı ile ısıtma işlemi için düşük devirli elmas testere ile küçük parçalara kesilmiştir.



Şekil 5.3. (a) Ergitme işleminde kullanılan fırın ve (b) cam plaka

5.5. Camların Termal Analizi

Diferansiyel termal analiz (DTA), en kolay ve yaygın olarak kullanılan termal analiz tekniğidir. Numune ve referans malzemesinin her ikisine de aynı ısıtma işlemi tatbik edilirken iki numune arasındaki sıcaklık farkı (ΔT) kaydedilir. Bu sıcaklık farkı malzemenin entalpi ve ısıtma kapasitesindeki değişim ile alakalıdır. Malzemenin fiziksel, kimyasal ya da faz değişimi ile oluşan endotermik veya ekzotermik reaksiyonlar sonucu oluşan sıcaklık artışı veya azalışı ile referans malzeme sıcaklığı arasındaki fark izlenir [104,105].

Bu çalışmada camdan cam seramik malzemeye dönüşüm için gerekli olan kristallenme sıcaklıklarının tespiti, camsı geçiş sıcaklığı ile ergime sıcaklığının belirlenmesi ve ayrıca kristallenme kinetiği çalışmalarının gerçekleştirilmesi için, porselen havanda öğütülerek toz haline getirilen CAS ve CAS-F kodlu cam örneklerine, DTA işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlem Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölüm laboratuvarında bulunan Netzsch Marka STA 449 Model DTA/TG cihazı (Şekil 5.4) ile 1300 °C sıcaklığa kadar 10, 15, 20 °C/dk ısıtma hızlarında alümina kroze içerisinde, referans numune olarak inert alümina kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.4. DTA analiz cihazı

5.6. Camların Kristalizasyon İşlemleri

CAS-F ve CAS bileşiminden hazırlanan cam numuneleri, çekirdeklenme oluşumu ve çekirdek büyümesi aşamalarını içeren tek aşamalı ısıl işlem uygulaması ile cam-seramik üretimi için ısıl işlem uygulamasına tabi tutulmuştur. CAS-F ve CAS kodlu bileşimlerden hazırlanan cam numunelerine uygulanan ısıl işlem şartları, 1000 °C, 1100 °C ve 1150 °C sıcaklıklarda 1, 3 ve 5 saat sürelerde ve ayrıca 1200 °C sıcaklık değerinde 1 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Tüm ısıl işlem uygulamaları, ısıtma elemanı olarak MoSi₂ içeren Nabertherm marka (Şekil 5.5) elektrikli fırın içerisinde 10 °C/dk ısıtma/soğutma hızında, alümina altlık üzerinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.5. Camların kristalizasyonunda kullanılan fırın

5.7. Faz Analizi

CAS ve CAS-F kodlu cam örneklerine, tek aşamalı kristallendirme amacı ile 1000 °C ile 1200 °C arasında 1-5 saat süre ile ısıtım uygulanmış ve numunelerde oluşan camsı amorf veya oluşan kristal fazlarının tespiti için X-ışınları difraksiyon (XRD) analizleri yapılmıştır. Ayrıca CAS ve CAS-F cam ve cam-seramik malzemelerin hacimce % 10'luk HNO₃ ve NaOH çözeltilerindeki ağırlık kaybı yardımıyla korozyon dayanımları belirlenmiştir. Ağırlık değişimi değerleri HNO₃ çözeltilerinde korozyon testine tabi tutulan numunelerde daha fazla tespit edildiğinden korozyon sonrası faz analizi bu numunelere uygulanmıştır.

XRD çalışmalarında, dalga boyu $\lambda=1.54056$ olan CuK _{α} ışın demeti kullanılarak tarama açısı (2 θ) 10 ile 90 ° arasında olacak şekilde 2 °/dk tarama hızında RIGAKU marka D/MAX/2200/PC model X-ışınları difraktometresi kullanılmıştır. Difraksiyon diyagramları üzerinde yapılan ölçme ve hesaplamalarda düzlemler arası mesafeden (d değeri) hareket edilerek, CAS ve CAS-F esaslı cam-seramik yapısındaki mevcut fazlar tanımlanmıştır. Faz analizleri, X-ışınları difraksiyonlarının (ASTM) kartları ile karşılaştırılması sonucu ve Match!3.1.0 bilgisayar programı yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.6'da bu çalışmalarda kullanılan XRD cihazının fotoğrafı verilmektedir.



Şekil 5.6. X-ışını difraksiyon analiz cihazı[38]

5.8. Mikroyapı Analizi

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) yüksek çözünürlüklü bir görüntü üretebilen çok yönlü bir araçtır. SEM, bir vakum odası içerisinde numune üzerine elektron ışınımı ile bombardımanı sonucu SEM dedektörüne geri yansıyan elektronik sinyallerden görüntü oluşturur. Numune tarafından geri yansıtılan sinyaller; geri yansıma elektronları, ikincil elektronlar, Auger elektronları ve kızıl ötesinden X-ışınına kadar olan elektromanyetik radyasyonu içerir [106,107].

Bu çalışmada başlangıç hammaddelerinin, CAS ve CAS-F kodlu bileşimlerden üretilen camların ile bu camların ısı işleme sonucu kristallendirilen cam-seramiklerin ve korozyon testine tabi tutulan cam ve cam-seramiklerin kırık yüzey mikroyapı analizleri Şekil 5.7'de gösterilen JEOL marka 6060 LV model taramalı elektron mikroskobu (SEM) yardımı ile incelenmiştir. Numune yüzeyi üzerinde bir negatif yük oluşumunu önlemek için tüm örnekler, SEM incelemesi öncesinde iletken yüzey oluşturmak için vakum altında kaplama cihazı ile 40 volt, 90 sn süre ile altın ile kaplanmıştır. Yarı kantitatif mikrokimyasal analizler SEM cihazına bağlı Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDS) analizörü kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 5.7. Taramalı elektron mikroskobu

5.9. Yoğunluk Testi

CAS ve CAS-F kodlu bileşimlerden hazırlanan cam ve cam-seramik malzemelerin yoğunluk değerleri Arşimet yöntemi kullanılarak ASTM (C693-93)[108] standardına göre aşağıdaki formülle (Denklem 5.1) hesaplanmıştır.

$$\rho = \frac{W_a}{W_c - W_b} ds \quad (5.1)$$

Bu formülde;

ρ = yoğunluk (g/cm^3)

W_a = Numunenin kuru ağırlığı (g)

W_c = Sıvı emdirilmiş numune ağırlığı (g)

W_b = Sıvı içinde numunenin asılı haldeki ağırlığı (g)

ds = Sıvı yoğunluğu (g/cm^3) ifade etmektedir.

5.10. Korozyon Testi

CAS ve CAS-F kodlu bileşimlerden hazırlanan cam ve cam-seramik örneklerin korozyon dayanımını belirlemek amacı ile numuneler başlangıç ağırlıkları tartıldıktan sonra hacimce %10'luk HNO_3 ve NaOH çözeltilerinde 100°C 'de 2 saat süre ile bekletilmiştir. 2 saat süre sonunda numuneler oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra saf su içerisinde yıkanmış ardından vakumlu fırında 80°C 'de kurutulup ağırlıkları tartılmıştır. Korozyon dayanımı, ağırlıktaki toplam değişim hesaplanarak belirlenmiş olup; bunun için oluşan ağırlık kaybı başlangıç ağırlığına oranlanarak % cinsinden hesaplanmıştır. Korozyon değerlerinin hesaplamaları Denklem 5.2 kullanılarak yapılmıştır.

$$L = \frac{W_o - W_s}{W_o} \times 100 \quad (5.2)$$

Bu denklemde;

L = Ağırlıktaki toplam değişim (%)

W_o = Numunenin başlangıç ağırlığı (g)

W_s = Numunenin korozyon sonrası ağırlığı (g) ifade eder.

5.11. Mikrosertlik testi

CAS ve CAS-F kodlu bileşimlere sahip camlar ile bu camların 1000-1200 °C sıcaklık aralıklarında 1-5 saat ısıtılma süresi ile kristalizasyonu sonucu üretilen cam-seramik örneklerin mikrosertlik değerleri, Leica marka mikrosertlik cihazı ile 50 g yük altında 30 sn bekleme süresi ile alınan 5 ölçümün ortalaması hesaplanarak Vickers (HV) sertlik değerleri tespit edilmiştir. Şekil 5.8'de kullanılan mikrosertlik cihazının fotoğrafı görülmektedir.



Şekil 5.8. Kullanılan mikrosertlik cihazı

BÖLÜM 6. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

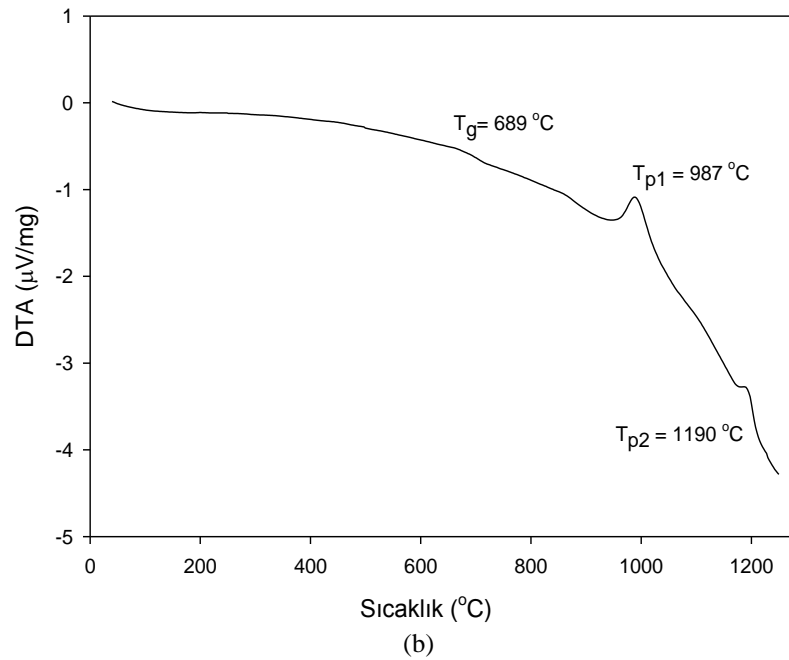
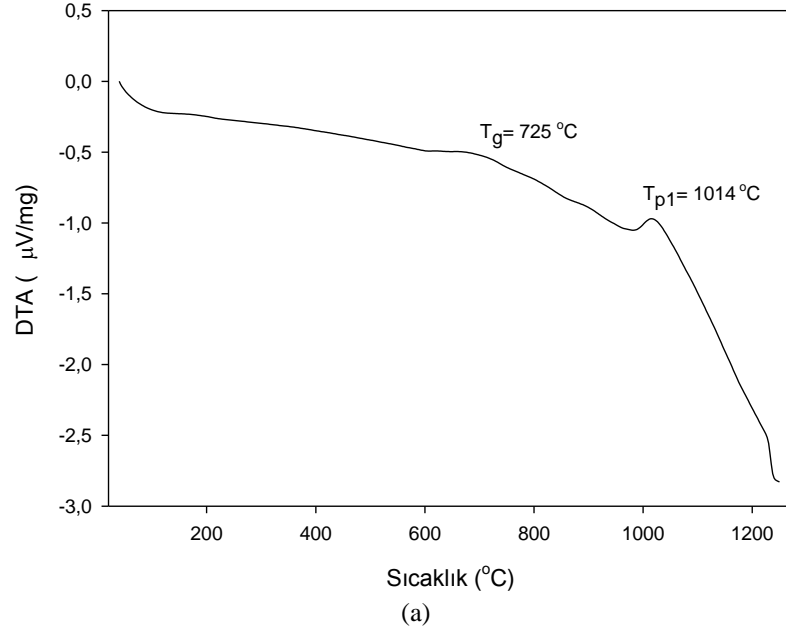
6.1. Termal Analiz Sonuçları

Hazırlanan CAS ve CAS-F bileşimli camların, camsı geçiş sıcaklığı ve cam-seramik üretimi için gerekli kristallenme sıcaklıklarını belirlemek amacı ile 10 °C/dk ısıtma hızı altında atmosferik şartlarda 1300 °C sıcaklıklara çıkılmasıyla elde edilen DTA (Diferansiyel Termal Analiz) sonuçları Şekil 6.1’de verilmiştir.

Şekil 6.1.a’da CAS kodlu cama ait DTA grafiği gösterilmektedir. Bu grafikte endotermik pik üzerinde camsı geçiş sıcaklığının 725 °C olduğu görülmektedir. Bir ekzotermik reaksiyon sonucu oluşan birinci kristallenme sıcaklığı 1014 °C olarak tespit edilmiştir. Şekil 6.1.b’de haricen 9 g CaF₂ ilaveli CAS-F kodlu cam bileşiminin DTA grafiğine göre; camsı geçiş sıcaklığı 689 °C iken; kristallenme sıcaklığının 987 °C olduğu görülmekle beraber 1190°C’de oluşan ikinci bir ekzotermik pikin wollastonit fazının pseudowollastonite dönüşüm sıcaklığı olduğu düşünülmektedir. Tablo 6.1’de CAS ve CAS-F kodlu camların camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve kristallenme sıcaklıkları (T_p) liste halinde verilmiştir.

Tablo 6.1’de görüldüğü üzere, CAS-F kodlu camın hem camsı geçiş sıcaklığı (T_g) hem de kristallenme sıcaklığı (T_{p1}) CAS kodlu cama göre daha düşüktür. CAS kodlu bileşime haricen ilave edilen 9 g CaF₂, CAS-F kodlu bileşimde camsı geçiş sıcaklığında azalmaya sebep olmuştur. Bu durumun modifiye edici element olarak florun cam yapı içerisinde oksijen bağı atomları yerine geçerek köprü yapmayan bağ oluşturması nedeni ile ağ bağlanabilirliğini azaltması; böylece daha düşük bir sıcaklıkta ağ hareketini kolaylaştırması nedeni ile oluştuğu belirtilmektedir [109]. CAS-F kodlu camın kristallenme sıcaklığındaki azalma CaF₂ içeriği ile alakalıdır. CaF₂ katkısı, cam viskozitesini düşürmekte, farklı iyon ve iyonik bileşiklerin

hareketini (difüzyonunu) kolaylaştırmakta ve kristallenme daha düşük sıcaklıkta gerçekleşmektedir [110-112].



Şekil 6.1.a. CAS ve b. CAS-F kodlu bileşimlerden hazırlanan camlara ait DTA analizleri

Tablo 6.1. CAS ve CAS-F bileşimlerine ait camsız geçiş (T_g) ve kristallenme (T_p) sıcaklıkları

| Bileşim | T_g (°C) | T_{p1} (°C) | T_{p2} (°C) |
|---------|------------|---------------|---------------|
| CAS | 725 | 1014 | - |
| CAS-F | 689 | 987 | 1190 |

Khater yaptığı çalışmada çekirdekleyici olarak CaF_2 içeren cam-seramik bileşiminde CaF_2 ilavesinin kristallenme başlangıç sıcaklığını düşürdüğünü ve kristallenme sıcaklık aralığını arttırdığını rapor etmiştir [112]. Banijamali ve ark. CAS esaslı camları üretmek için çekirdekleyici olarak TiO_2 , ZrO_2 ve CaF_2 kullanmışlar ve çekirdekleyici ilavesinin CAS esaslı camların sinterlenebilirlik, kristallenme ve mekanik özellikler ve kimyasal dayanımını nasıl etkilediğini araştırmışlardır. TiO_2 katkısının ağırlık % 3-22 oranında olduğu bileşimlerde TiO_2 oranı arttıkça kristalizasyon sıcaklığının arttığını, ZrO_2 ve CaF_2 ilavesinin artması ile ise düştüğünü ayrıca ağırlık % 6 ZrO_2 ilaveli CAS bileşiminin en yüksek kristalizasyon pik sıcaklığına sahip olduğunu belirlemişlerdir. CaF_2 ilavesinin cam yapısındaki bağları zayıflatarak viskoziteyi azaltmasından dolayı kristallenme eğilimini arttırdığını tespit etmişlerdir. Mevcut çalışmada da çekirdekleyici olarak tercih edilen CaF_2 katkısının en iyi sonuçları verdiğini bulmuşlardır. %9 CaF_2 katkılı bileşimde kristalizasyon pik sıcaklığı 897°C iken; aynı oranda çekirdekleyici katkılı mevcut çalışmadaki CAS kodlu bileşimde ise 987°C olarak bulunmuştur. Ayrıca 1050°C 'de tespit edilen 2. ekzotermik küçük pikin gehlenit fazının oluşumunu gösterdiği XRD analizi ile desteklenmiştir [111]. Das ve ark. ağırlık % 34 SiO_2 -29 Al_2O_3 -25 CaO -12 CaF_2 bileşimine nano ve mikro boyutta SiO_2 katkısının etkisini incelemişler ve nano boyuttaki SiO_2 katkılı CAS bileşiminde $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı ile gerçekleştirdikleri DTA analizi ile kristallenme pik sıcaklığını 951°C 'lerden 895°C 'lere düşüğünü gözlemlemişlerdir [113]. Guo ve ark. ise kömür sanayi atıklarından CAS cam seramikleri hazırlamak için ana başlangıç malzemesi olarak ağırlık %70 kömür gangını kullanmışlardır. Üretilen cam-seramiğin DTA analizinden 820°C 'lerdeki endotermik pikin çekirdeklenme 1020°C 'lerdeki ekzotermik pikin kristallenme sıcaklığı olduğunu XRD faz analizleri ile de desteklemişlerdir [114].

6.2. Kristallenme Kinetiği Sonuçları

Kristallenme kinetiği için; CAS ve CAS-F kodlu bileşimler homojen olarak karıştırıldıktan sonra 1450°C 'de alümina pota içerisinde ergitme işlemine tabi tutulmuş, ardından grafit kalıp içerisine dökülmüştür. 600°C de 1 saat temperlenen cam numuneler toz haline getirilerek atmosferik şartlarda 3 farklı ısıtma hızında 10,

15 ve 20 °C/dk olmak üzere oda sıcaklığından maksimum çalışma sıcaklığı olan 1300 °C sıcaklığa kadar DTA analizine tabi tutulmuşlardır. DTA analizlerinden elde edilen veriler yardımı ile kristallenme kinetikleri hesaplanmıştır. Şekil 6.2 de CAS ve CAS-F kodlu bileşimlerden hazırlanan camların 10, 15 ve 20 °C/dk ısıtma hızlarında elde edilen DTA grafiği, Tablo 6.2’de ise CAS ve CAS-F kodlu camların farklı ısıtma hızlarındaki camsı geçiş ve kristallenme sıcaklık değerleri verilmiştir. Birinci kristallenme sıcaklıkları (T_p) CAS ve CAS-F kodlu numuneler için anortit fazının oluşum sıcaklığı olduğu Şekil 6.5 ve Şekil 6.10’da verilen faz analizi sonuçları ile desteklenmiştir. Kristallenme oluşumunu gösteren ekzotermik pik sıcaklıkları (T_p) ısıtma hızı artışıyla beraber yükselmiştir. Yüksek ısıtma hızlarında atomların kristal yapı oluşturmak için yeterli zaman bulamamasından dolayı kristallenme daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmiştir [10]. Bununla beraber camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) ısıtma hızı artışı ile beraber yükselmiştir.

Tablo 6.2. CAS ve CAS-F kodlu camlara ait farklı ısıtma hızlarında belirlenen camsı geçiş (T_g) ve kristallenme (T_p) sıcaklıkları

| Bileşim | Isıtma Hızı (°C.dk ⁻¹) | T_g (°C) | T_{p1} (°C) | T_{p2} (°C) | ΔT (°C) |
|---------|------------------------------------|------------|---------------|---------------|-----------------|
| CAS | 10 | 725 | 1014 | - | 31 |
| | 15 | 732 | 1014 | - | 46 |
| | 20 | 738 | 1027 | - | 52 |
| CAS-F | 10 | 689 | 987 | 1190 | 27 |
| | 15 | 699 | 991 | 1202 | 25 |
| | 20 | 705 | 1006 | 1198 | 38 |

Kristalizasyon aktivasyon enerjisi (E_a), ısıtma hızı ve DTA eğrisindeki anortit oluşum sıcaklığını gösteren ekzotermik pik (T_p) arasındaki ilişkiden elde edilmiştir. Camların izotermal olmayan kristallenme kinetiği Kissenger denklemi (Denklem 6.1) ile ifade edilir [110,115].

$$\ln \frac{T_p^2}{\beta} = \frac{E_a}{RT_p} \quad (6.1)$$

Bu denklemde;

T_p = DTA eğrisinde kristalizasyon pik sıcaklığı

β = ısıtma hızı

R= gaz sabitini ifade eder.

Diğer bir yandan viskoz akış aktivasyon enerjisi (E_c) ile endotermik bir reaksiyon olan camsı geçiş sıcaklığı (T_g) arasındaki ilişki Mahadevran ve ark. tarafından oluşturulan denklem ile (Denklem 6.2) ifade edilmektedir [115].

$$\ln \frac{T_g^2}{\beta} = \frac{E_c}{RT_g} \quad (6.2)$$

Bu denklemde;

E_c = Viskoz akış aktivasyon enerjisini,

T_g = Camsı geçiş sıcaklığını ifade etmektedir.

$\ln T_p^2$ 'ye bağlı $1/T_p$ ve $\ln T_g^2$ 'ye bağlı $1/T_g$ grafikleri çeşitli ısıtma hızlarında çizilen grafiklerin lineer doğrultusundaki eğimlerinden kristallenme aktivasyon enerjisi (E_a) ve viskoz akışın aktivasyon enerjisi (E_c) elde edilmiştir. $\ln T_p^2$ 'ye bağlı $1/T_p$ ve $\ln T_g^2$ 'ye bağlı $1/T_g$ grafikleri Şekil 6.3'de verilmiştir. Avrami parametresi (n), Augis-Bennett eşitliği [115] (Denklem 6.3) yardımı ile kristalizasyon aktivasyon enerjisi değerinden (E_a) hesaplanmıştır.

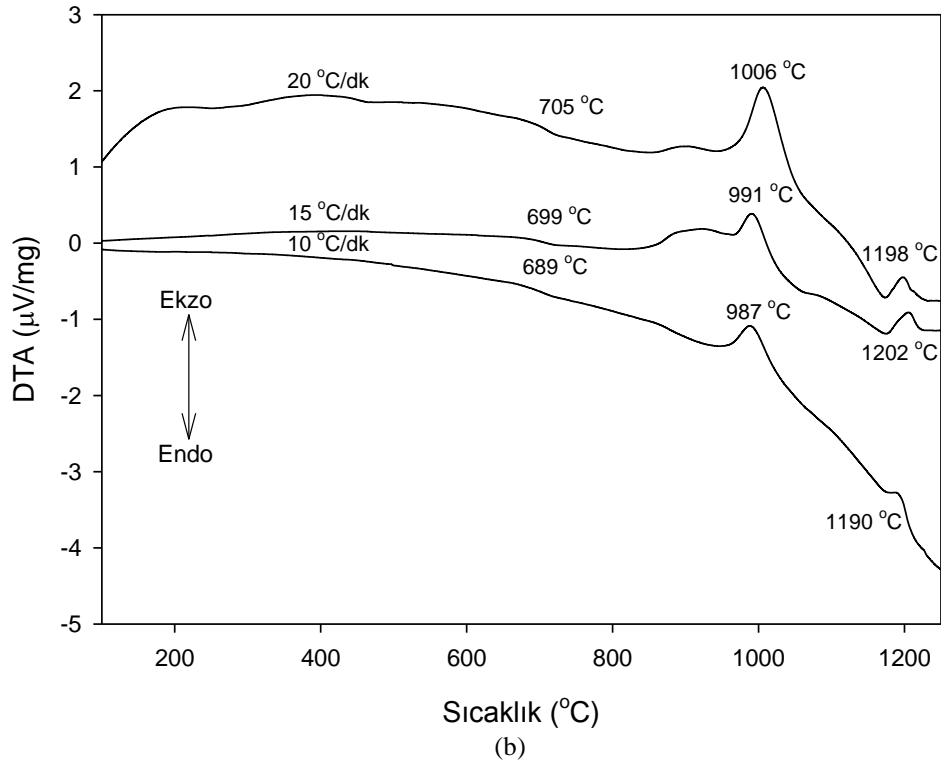
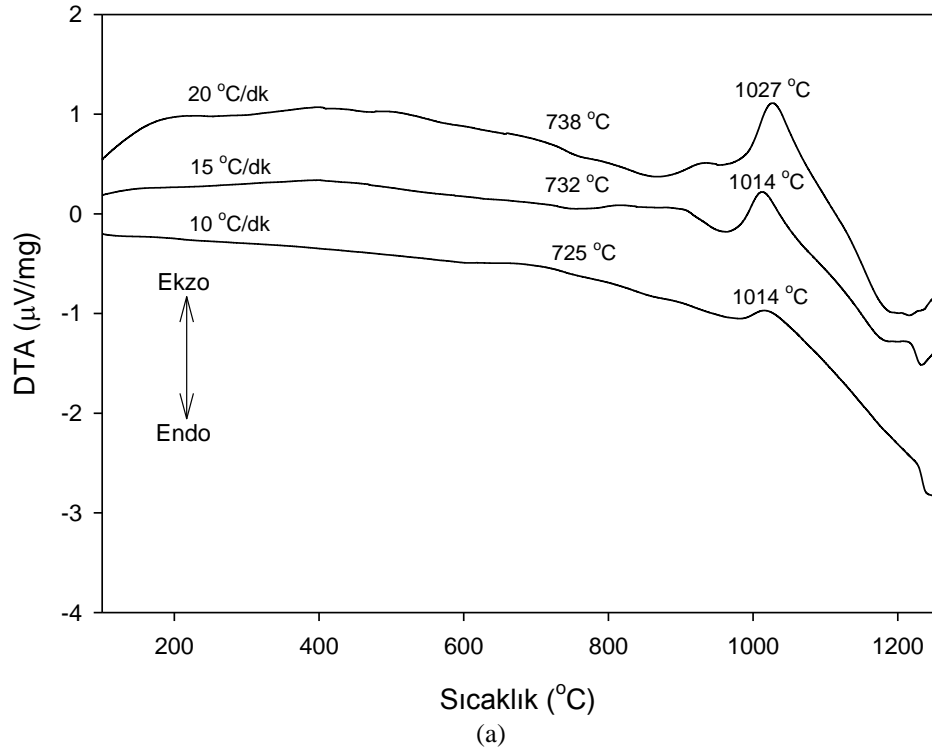
$$n = \frac{2,5}{\Delta T} \times \frac{RT_p^2}{E_a} \quad (6.3)$$

Burada;

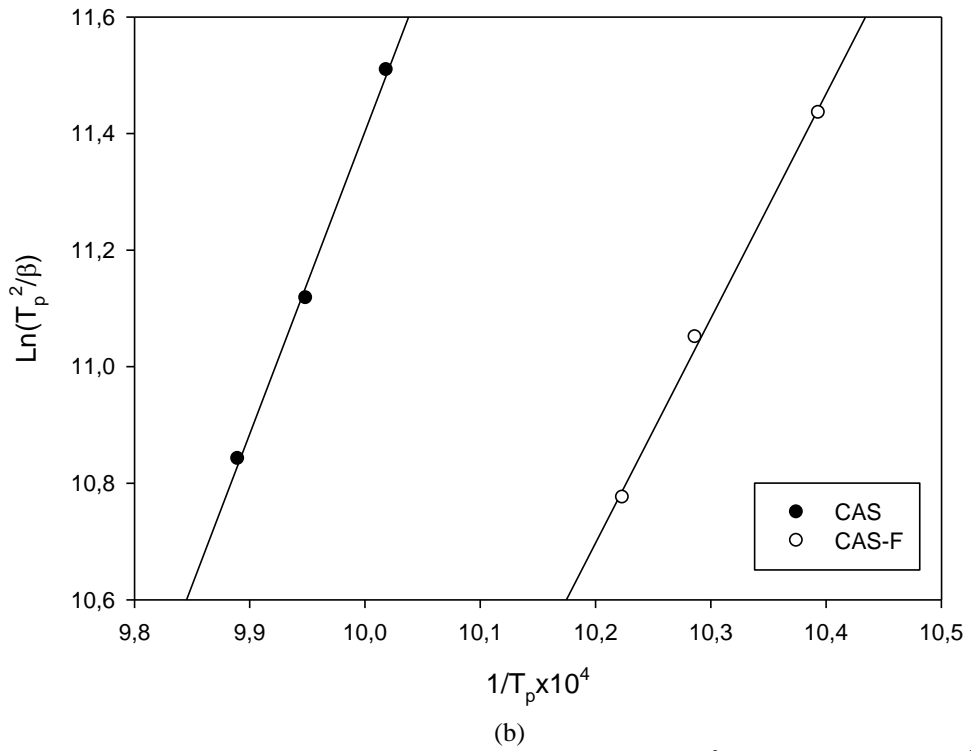
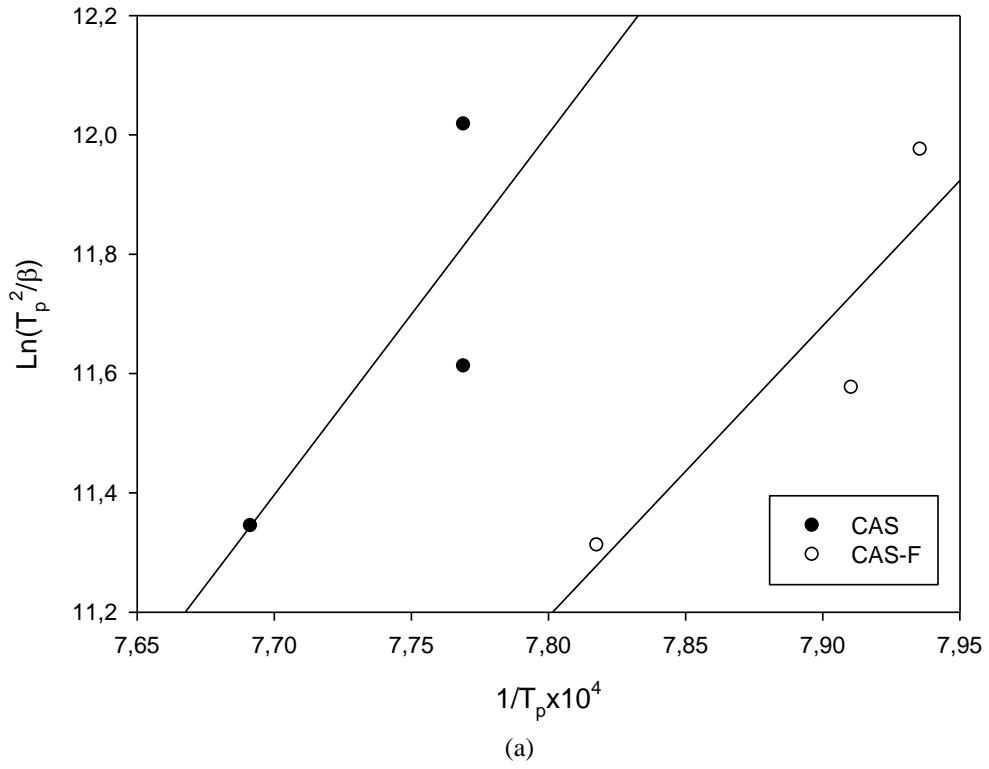
n=Avrami parametresi

ΔT =Kristallenme pik şiddetinin yarı yüksekliğindeki genişliği ifade eder.

Avrami parametresi (n) kristallenme şeklini ifade eder. Burada; $n \cong 2$ olduğunda kristallenme genelde yüzey kristallenmesi, $n \cong 3$ iki boyutlu kristallenme ve $n \cong 4$ ise 3 boyutlu kristallenmeyi ifade eder [113]. Tablo 6.3'de hesaplanan aktivasyon ve viskoz akış enerjileri ile avrami parametresi ve kristallenme özellikleri verilmiştir.



Şekil 6.2. a. CAS ve b. CAS-F kodlu bileşimlerden hazırlanan camların 10,15 ve 20 °C/dk ısıtma hızlarında elde edilen DTA analiz grafikleri



Şekil 6.3. CAS ve CAS-F kodlu bileşimlerden hazırlanan camlara ait (a) $\ln T_p^{2^2}$ 'ye bağlı $1/T_p$ ve (b) $\ln T_g^{2^2}$ 'ye bağlı $1/T_g$ grafikleri

Tablo 6.3. Hesaplanan kristallenme aktivasyon enerjisi, viskoz akış aktivasyon enerjisi ve n değerleri ile olası kristallenme mekanizması

| Bileşim | Isıtma hızı (β) ($^{\circ}\text{C}/\text{dk}$) | ΔT (K) | Kristallenme aktivasyon enerjisi (E_a) ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) | Viskoz akış aktivasyon enerjisi (E_c) ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) | Avrami parametresi (n) | Kristallenme mekanizması |
|---------|--|----------------|--|---|------------------------|--------------------------|
| CAS | 10 | 31 | 389.12 | 429.80 | 3.48 | 3 boyutlu hacim |
| | 15 | 46 | | | 2.34 | 2 boyutlu hacim |
| | 20 | 52 | | | 2.11 | 2 boyutlu hacim |
| CAS-F | 10 | 27 | 318.74 | 330.37 | 3.83 | 3 boyutlu hacim |
| | 15 | 25 | | | 4.16 | 3 boyutlu hacim |
| | 20 | 38 | | | 2.80 | 2 boyutlu hacim |

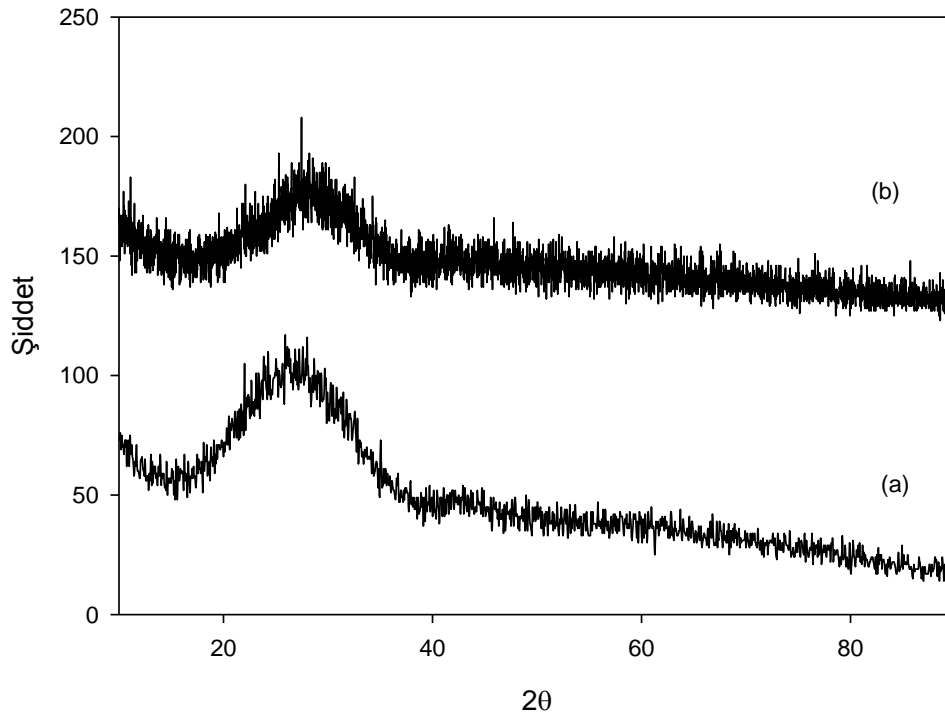
Tablo 6.3'de verilen sonuçlara göre CAS kodlu bileşimden hazırlanan camın kristallenme aktivasyon enerjisi $389,12 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, viskoz akış aktivasyon enerjisi $429.80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. CAS-F kodlu camda ise kristallenme aktivasyon enerjisi $318.74 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, viskoz akış aktivasyon enerjisi $330.37 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. CaF_2 katkılı CAS-F kodlu camların enerji değerleri CAS kodlu bileşime göre daha düşük çıkmıştır. Khater ve ark. F iyonlarının; camın viskozitesini düşürerek camda iyon hareketini ve difüzyonu artırdığını, böylece anortit gibi daha karmaşık silikat yapılarının oluşmasını kolaylaştırdığını rapor etmiştir [116]. Avrami parametresi (n) değerleri CAS kodlu bileşimlerde 2.11-3.48 arasında iken; CAS-F kodlularda 2.80-4.16 arasındadır. Her iki CAS bileşiminde de kristallenme mekanizması üç boyutlu büyüme ve hacim kristallenmesidir. Das ve ark. atık cam tozu kullanarak 5, 10, 15 ve 20 $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızlarında gerçekleştirdikleri DTA analiz sonuçları ile kristallenme kinetiği için, Kissinger eşitliğini kullanarak aktivasyon enerjisini ve Augis-Bennet eşitliğini kullanarak Avrami parametrelerini hesaplamışlar. Mikron boyutta silika katkılı bileşimde aktivasyon enerjisi $293.17 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ iken; nano boyutlu silikanın kullanıldığı bileşimde aktivasyon enerjisi $305.21 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, Avrami parametresi n ise sırası ile 2.69 ve 2.85 olarak hesaplanmıştır [113]. Bir diğer çalışmalarında merk kalitesinde CaCO_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , ve 6, 9 ve 12 g miktarlarında değişen CaF_2 kullanarak üretmiş oldukları CAS numunelerini 5, 10, 15 ve $20^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızlarında DTA analizi yapmışlar ve mevcut çalışmadaki katkıya en yakın oranda CaF_2 katkılı bileşimlerinde 10 $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızındaki kristallenme pik sıcaklığını 867°C olarak bulmuşlar ve Kissinger eşitliği yardımı ile aktivasyon enerjilerini sırası ile $232.82 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $218.94 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ve $218.78 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ olarak bulmuşlardır [110]. Yekta ve ark. hazırladıkları %

ağ. 9 CaF₂ ve % ağ. 9 CaF₂ ile % ağ. 6 MgO ilaveli CAS bileşimli camın Kissenger eşitliğine dayanarak hesapladıkları aktivasyon enerjilerini 612.49 kJ.mol⁻¹ ve 398.6 kJ.mol⁻¹ olarak tespit etmişlerdir [85].

6.3. Faz Analizi Sonuçları

6.3.1. CAS esaslı camlara ait faz analizi

Alümina potada ergitilip grafit kalıba döküm yapılarak üretilen CAS ve CAS-F kodlu camların faz analizleri XRD yöntemi ile belirlenmiş olup; Şekil 6.4’de elde edilen sonuçlar verilmiştir. XRD sonuçlarına göre üretilen her iki cam bileşiminin tipik amorf yapıya ait faz analizi sergilediği tespit edilmiştir.

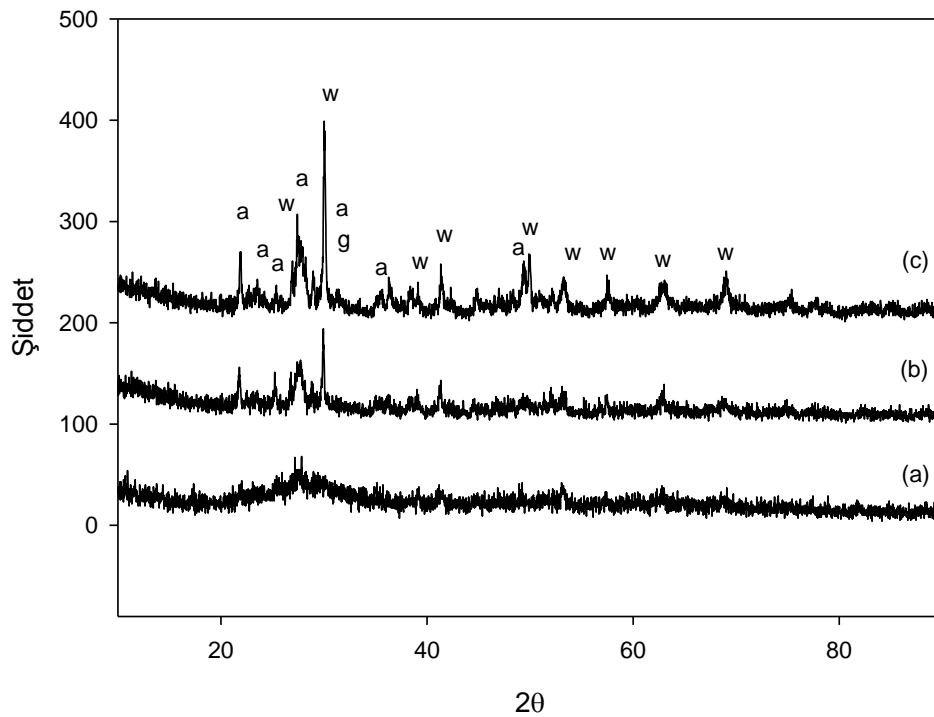


Şekil 6.4. (a) CAS ve (b) CAS-F kodlu camlara ait XRD analizi

6.3.2. CAS kodlu cam-seramiklerin faz analizi

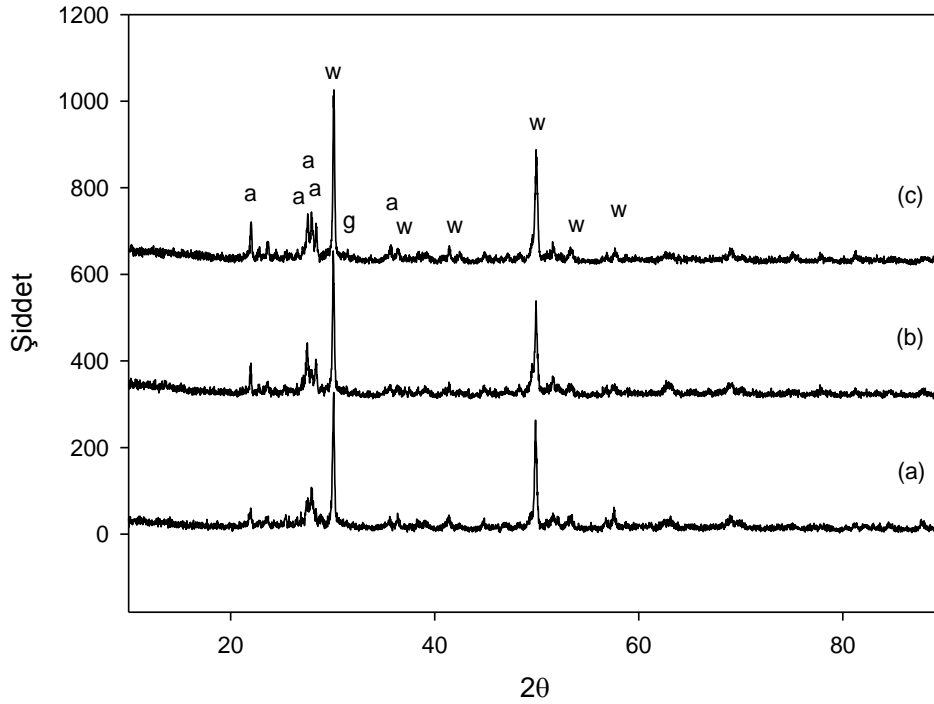
Bölüm 5.4’de hazırlanışı verilen CAS kodlu camlar, cam-seramik üretmek amacı ile 1000-1200°C sıcaklık aralıklarında 1-5 saat ısıl işlem sürelerinde kristallendirilmiştir.

Şekil 6.5.a-c’de CAS bileşimli camların 1000 °C’de 1, 3 ve 5 saat sürelerde ısıl işlem ile kristallendirilmesi sonucu oluşan yapının XRD faz analizi sonuçları verilmiştir. Bu sonuçlara göre 1000 °C’de 1 saat ısıl işlem sonrası malzemede amorf yapı oluşumu yüksek oranda görülmekle beraber, wollastonit (CaSiO_3) ve anortit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) fazları düşük pik şiddetlerinde tespit edilmiştir. CAS esaslı camlar $[\text{SiO}_4]$ ve $[\text{AlO}_4]\text{Ca}[\text{AlO}_4]$ yapısından oluşur. CAS camları çekirdeklenme sıcaklığına ısıtıldığında serbest Ca^{+2} iyonları $[\text{SiO}_4]$ birimi ile ilk cam-seramik oluşumunu wollastonit fazını olarak gerçekleştirmek için birleşme eğilimi gösterir. Kristalizasyon sırasında $[\text{AlO}_4]\text{Ca}[\text{AlO}_4]$ birimleri yeniden düzenlenip $[\text{SiO}_4]$ yapısı ile birleşerek CAS sisteminde anortit fazını oluşturur [117]. Kristallendirme süresinin 3 saate çıkarılması sonrası wollastonit ve anortit oluşumları belirgin şekilde tespit edilmiştir. 5 saat kristallendirme sonrasında anortit ve wollastonit fazlarının pik şiddetinin arttığı tespit edilmiş ve ayrıca gehlenit ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) fazının düşük pik şiddetinde varlığına rastlanmıştır. Çeşitli anortit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) pikleri 23.7° , 27.2° , 28.0° , 31.1° , 39.1° , 43.0° açılarında görülürken; wollastonit (CaSiO_3) pikleri 29.3° , 29.9° ve 49.7° açılarında görülmektedir.



Şekil 6.5. 1000 °C’de (a) 1, (b) 3 ve (c) 5 saat ısıl işlem görmüş CAS kodlu cam-seramiğe ait XRD analizleri (a- anortit, w- wollastonit ve g- gehlenit)

Şekil 6.6.a-c’de 1100 °C’de 1, 3 ve 5 saat sürelerde CAS kodlu camın ısıtılma işlemiyle kristallendirilmesi sonucu oluşan yapının XRD faz analizi sonuçları verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre 1, 3 ve 5 saat süre ile kristallendirilen numunelerde baskın faz olarak anortit ve wollastonit fazları ile beraber düşük pik şiddetinde gehlenit fazının da oluştuğu görülmektedir.

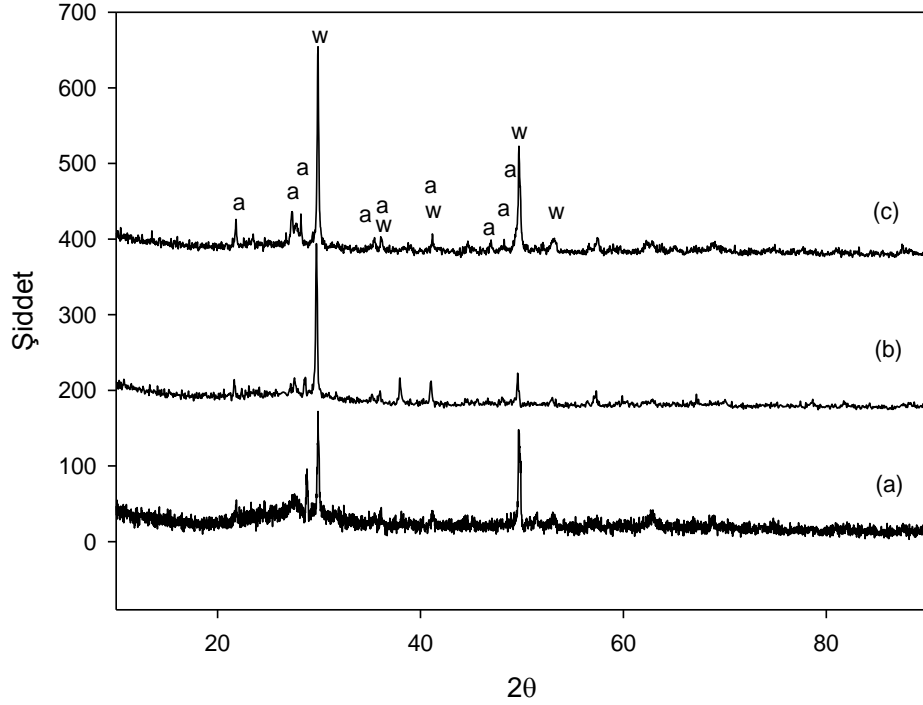


Şekil 6.6. 1100 °C’de (a) 1, (b) 3 ve (c) 5 saat ısıtılma işlemi görmüş CAS kodlu cam-seramiğe ait XRD analizleri (a- anortit, w- wollastonit ve g- gehlenit)

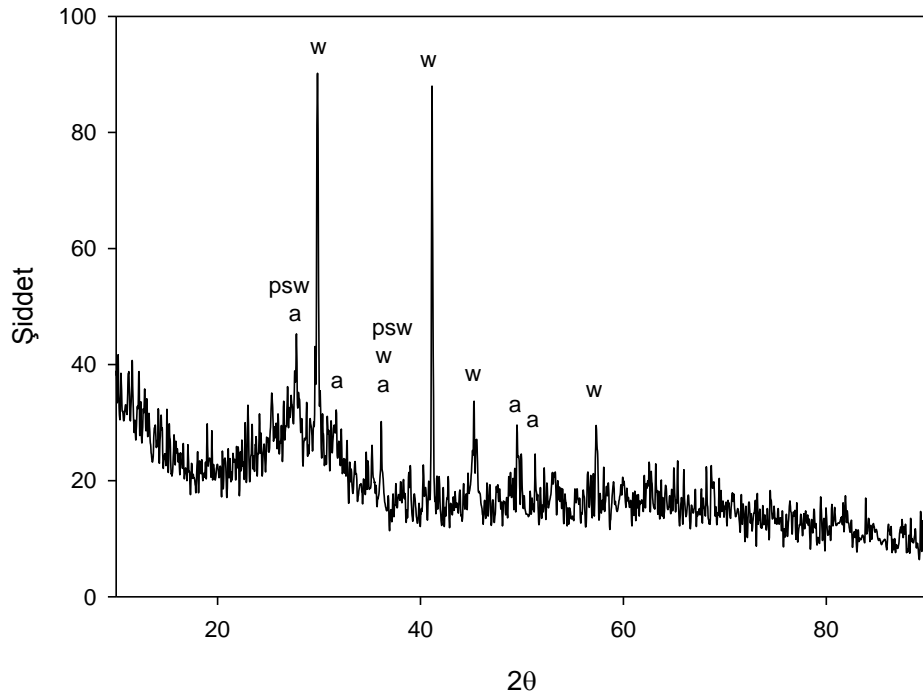
Şekil 6.7.a-c’de 1150 °C’de 1, 3 ve 5 saat sürelerde CAS kodlu bileşimden hazırlanan camın ısıtılma işlemiyle kristallendirilmesi sonucu oluşan yapının XRD analizi sonuçları verilmiştir. Kristallendirilen numunelerde baskın faz olarak anortit ve wollastonit fazları görülmektedir. 1 saat kristallendirilme sonrası oluşan anortit fazlarının pik yoğunluğu kristallendirilme süresinin artması ile beraber artış göstermektedir.

Şekil 6.8’de CAS kodlu camın 1200 °C’de 1 saat sürede ısıtılma işlemiyle kristallendirilmesi sonucu oluşan yapının XRD analizi sonuçları verilmiştir. 1200 °C’de amorf faz oluşumu görülmekle beraber anortit ve wollastonit fazları çeşitli pik şiddetlerinde görülmektedir. Ayrıca kristallenme sıcaklığının artışı ile

pseudowollastonit fazı oluşmuş olup; bu faz wollastonit fazının yüksek sıcaklık formudur [118].

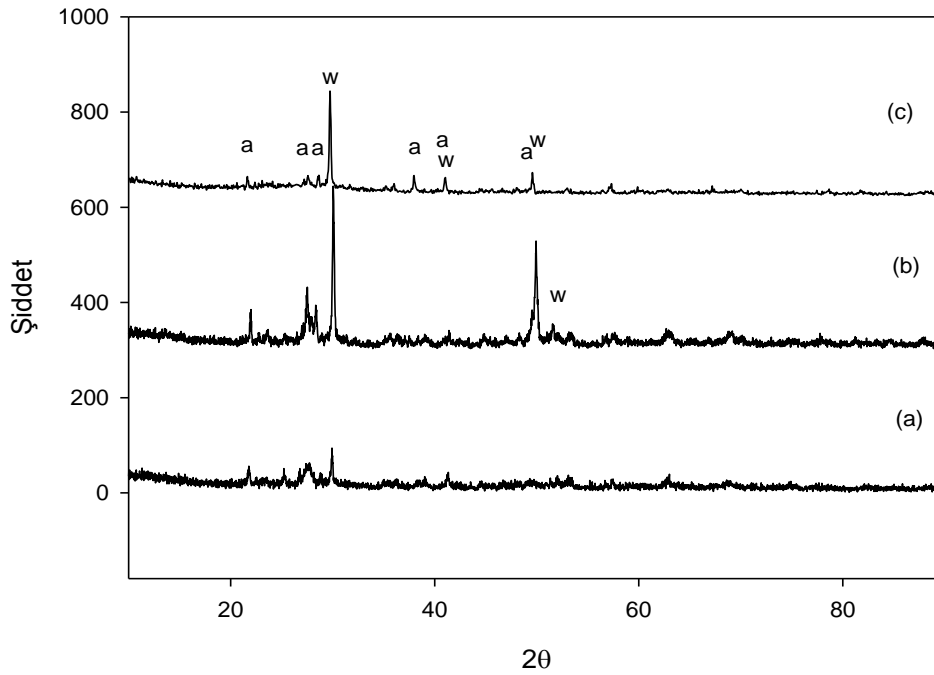


Şekil 6.7. 1150 °C’de (a) 1, (b) 3 ve (c) 5 saat ısıtım görmüş CAS kodlu cam-seramiğe ait XRD analizleri (a- anortit ve w- wollastonit)



Şekil 6.8. 1200 °C’de 1 saat ısıtım görmüş CAS kodlu cam-seramiğe ait XRD analizleri (a- anortit, w- wollastonit ve psw-pseudowollastonit)

Şekil 6.9.a-c’de CAS kodlu bileşimden hazırlanan camın 1000, 1100 ve 1150 °C’de 3 saat kristallendirilmesi sonucu üretilen cam-seramik numunelerin XRD analizi sonuçları karşılaştırılma amacı ile verilmiştir. Her üç sıcaklıkta da anortit ve wollastonit fazlarının oluştuğu elde edilen XRD analizleri ile belirlenmiştir. 1100 °C’de kristallendirilme sonucu oluşan anortit faz yoğunluğunun daha fazla olduğu ve ayrıca wollastonit pik şiddetinin yüksek olduğu görülmektedir. Bu durumda 1100 °C ve üstü sıcaklıkların kristallenme için daha uygun olduğu belirtilebilir.

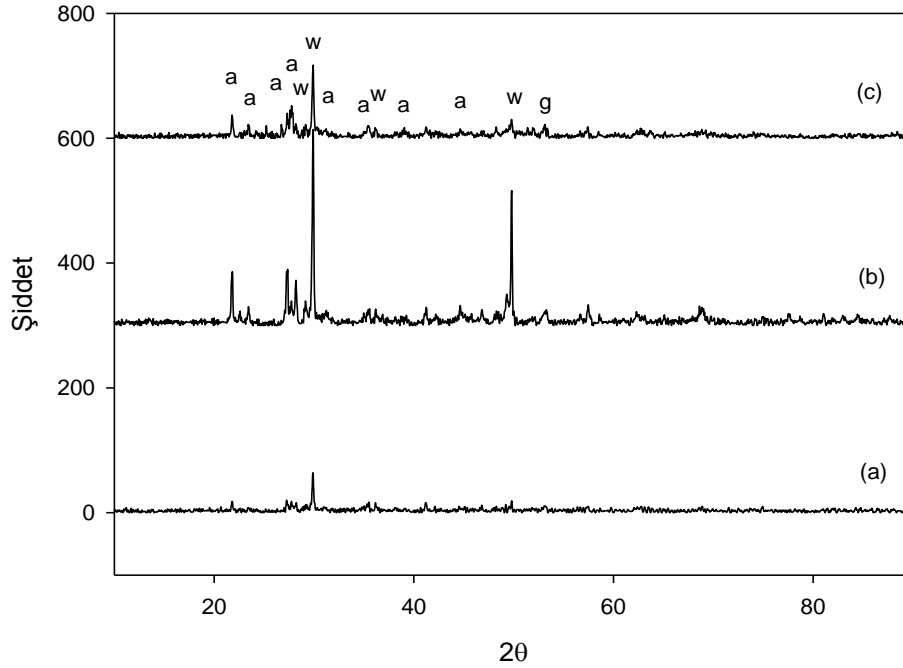


Şekil 6.9. (a) 1000 °C (b) 1100 °C ve (c) 1150 °C’de 3 saat ısıtılmış CAS kodlu cam-seramiğe ait XRD analizleri (a- anortit ve w- wollastonit)

6.3.3. CAS-F kodlu cam-seramiklerin faz analizi

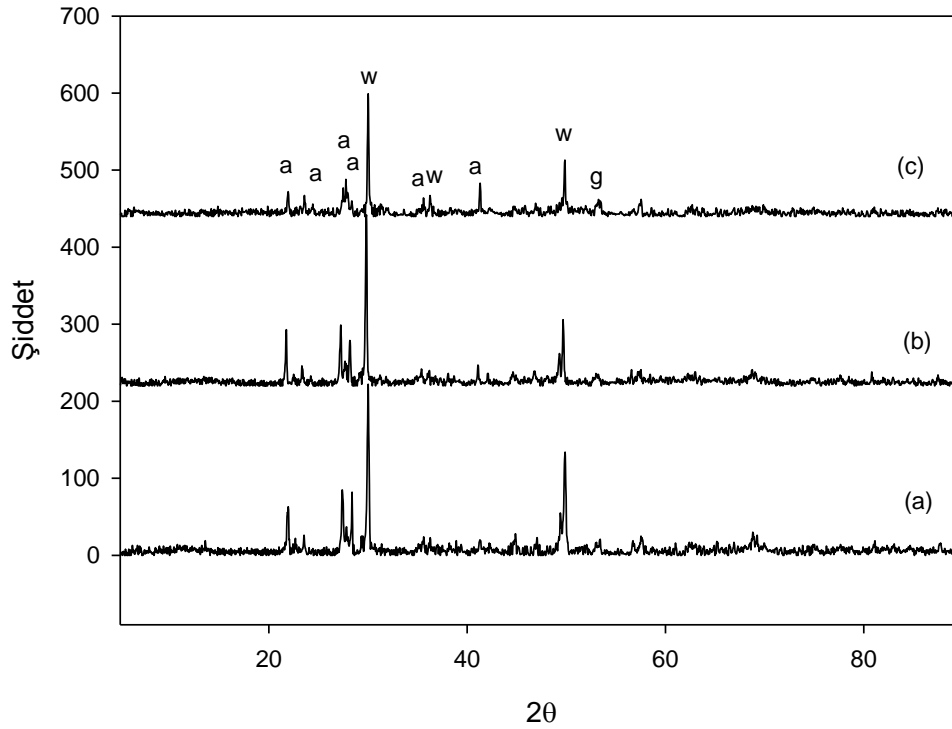
CAS-F kodlu cam-seramik üretmek amacıyla 1000 °C’de 1, 3 ve 5 saat sürelerde ısıtılmış örneklerin XRD faz analizi sonuçları Şekil 6.10.a-c’de verilmiştir. Şekil 6.10’da verilen sonuçlara göre CAS-F kodlu cam-seramiklerde birincil fazlar olarak, anortit ve wollastonit fazlarının çeşitli pik açılarında oluştuğu görülmektedir. Das ve ark. $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-CaF}_2$ bileşimiyle yaptıkları cam-seramik çalışmalarında anortit ve wollastonit fazlarını mevcut çalışma ile benzer pik açılarında bulmuşlardır [113]. Momete ve ark. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO-F}$ sistemli bileşimden 1000 °C 1 saat ısıtılmış uygulamaları ile ürettikleri cam-seramiklerin XRD

sonucunun wollastonit ve anortit esaslı fazlardan oluştuğunu tespit etmişlerdir [119]. 1000 °C sıcaklıkta ısıtılma süresinin 3 saate çıkmasıyla beraber (Şekil 6.10.b) CAS-F kodlu cam-seramikte gehlenit ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) fazı görülmeye başlanmıştır. Yekta ve ark. ağı. %9 CaF_2 katkılı CAS numunelerinde 1000°C’de anortit, wollastonit ve kalsiyum alüminyum silikat fazlarının oluştuğunu tespit etmişlerdir [85].



Şekil 6.10. 1000 °C’de (a) 1, (b) 3 ve (c) 5 saat ısıtılma görmüş CAS-F kodlu cam-seramiğe ait XRD analizleri (a- anortit, w- wollastonit ve g- gehlenit)

Şekil 6.11.a-c’de cam seramik üretmek amacı ile 1100 °C’de 1, 3 ve 5 saat sürelerde CAS-F kodlu camın ısıtılma ile kristallendirilmesiyle üretilen CAS-F kodlu cam-seramik örneklerin XRD faz analizi sonuçları verilmektedir. Bu sonuçlara göre yapıda anortit ve wollastonit, Şekil 6.10.a-c’deki gibi baskın faz olarak görülmekle beraber; gehlenit piki düşük pik şiddetinde tespit edilmiştir. Ponsot ve ark. CaF_2 içeren %20 Kireç atığı, ağı.%50 CRT cam atığı ve ağı.%30 kaolen bileşimine sahip numunelerin 1100 °C’de kristallendirilmesi sonucu elde ettikleri cam-seramiklerin XRD analizinde; benzer açılarda anortit ve wollastonit fazlarını tespit etmişlerdir [120].



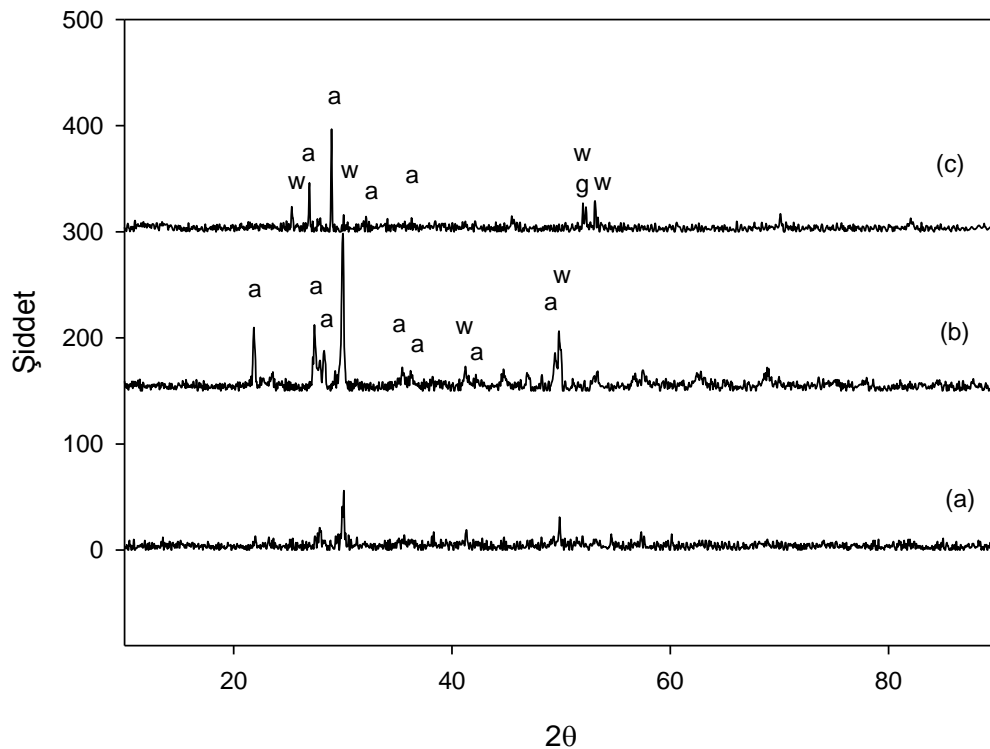
Şekil 6.11. 1100 °C’de (a) 1, (b) 3 ve (c) 5 saat ısıtılma görmüş CAS-F kodlu cam-seramiğe ait XRD analizleri (a- anortit, w- wollastonit ve g- gehlenit)

Şekil 6.12.a-c’de CAS-F kodlu camın 1150 °C’de 1, 3 ve 5 saat sürelerde ısıtılma ile kristallendirilmesi sonucu oluşan fazların XRD analizi verilmektedir. 1150 °C’de 1 saat termal kristallendirme sonucu yapıda wollastonit fazları daha belirgin iken, kristallendirme süresinin 3 saate çıkarılması ile oluşan cam-seramik numunede anortit pik şiddetinin arttığı gözlemlenmiştir. Das ve çalışma grubu CAS esaslı cam seramiklere çekirdekleyici olarak TiO_2 ve CaF_2 ilavesinin kristallenme davranışı, mikroyapı, mekanik özellikler ve kimyasal dayanım üzerindeki etkilerini incelemişler; CaF_2 ilaveli camların 1150 °C’de 1 saat ısıtılma ile kristallendirilmesi sonucu kristal faz olarak wollastonit, anortit ve gehlenit fazlarının oluştuğu bildirmişlerdir [121].

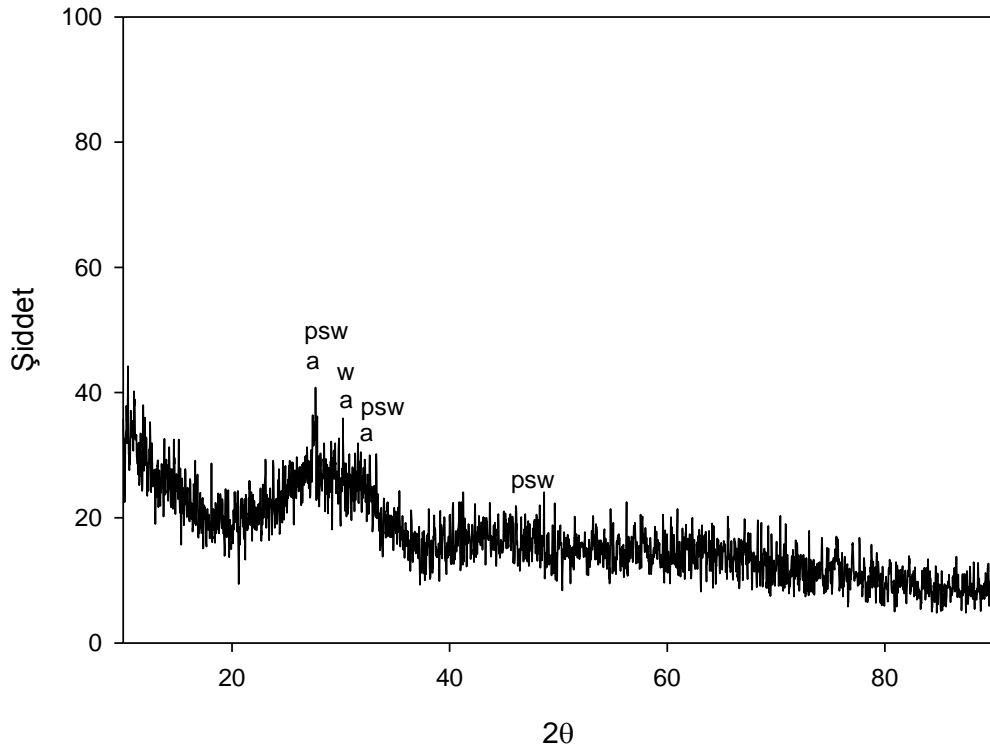
Şekil 6.13’de CAS-F kodlu camın 1200 °C’de 1 saat ısıtılma sonucu oluşan yapının XRD grafiği verilmektedir. Bu grafikte gösterilen piklere göre malzemede amorf yapı ile beraber anortit, wollastonit ve pseudowollastonit fazlarının oluştuğu görülmektedir. Das ve arkadaşlarının üretmiş olduğu bileşimlerden CaF_2 katkısının

ağ. %9 olduğu bileşimlerinde (CaCO_3 (24g), Al_2O_3 (23g) ve SiO_2 (33g)) saf oksitlerden yararlanılmışlardır. 1200°C 'de 1 saat ısıtılma işlemi gören cam numunelerinin XRD analizlerinde anortit, gehlenit ve wollastonit fazlarını tespit etmişlerdir. Mevcut çalışmada ise aynı şartlarda ısıtılma işlemi gören numuneler amorf yapı sergilemiştir. Bu durumun CAS esaslı cam ve cam-seramiklerin doğal hammaddeler ve atık malzeme kullanılarak üretilmesinden kaynaklandığı ile izah edilebilir [110].

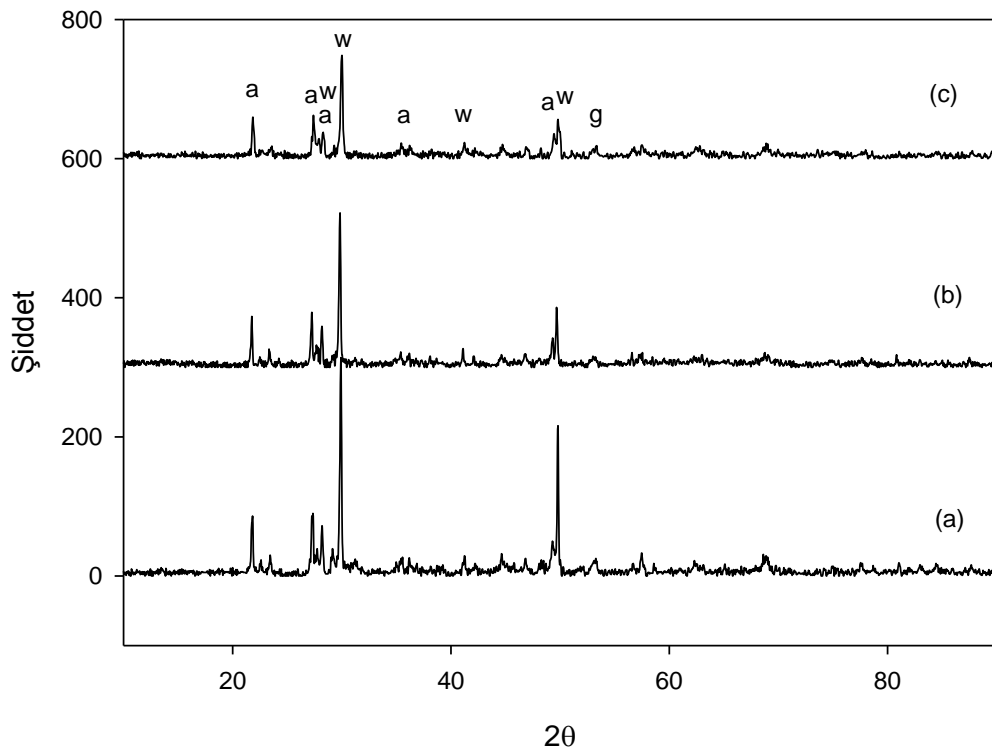
Şekil 6.14'de 1000 , 1100 ve 1150°C 'de 3 saat kristalizasyon işlemi sonucu oluşan fazların XRD analizi verilmiştir. Şekil 6.14'deki sonuçlara göre her 3 numunede de baskın fazlar olarak anortit ve wollastonit pikleri tespit edilmiştir. XRD analizleri genel olarak incelendiğinde hakim fazların anortit ve wollastonit olduğu sıcaklık ve süre arttıkça pik şiddetlerinde değişim olduğu gözlemlenmiştir. Isıtılma sıcaklığının artması ile beraber wollastonit pik şiddetinin azaldığı anortit fazının ise arttığı görülmüştür. CAS bileşimine çekirdekleyici olarak katılan CaF_2 ilavesinin kristallenmeyi arttırdığı ve DTA analizlerine göre oluşan anortit ve wollastonit fazlarının daha düşük sıcaklıklarda ve daha az enerji ile gerçekleştiği belirlenmiştir.



Şekil 6.12. 1150°C 'de (a) 1, (b) 3 ve (c) 5 saat ısıtılma işlemi görmüş CAS-F kodlu cam-seramiğe ait XRD analizleri (a- anortit, w- wollastonit ve g- gehlenit)



Şekil 6.13. 1200 °C'de 1 saat ısıl işlem görmüş CAS-F kodlu cam-seramiğe ait XRD görüntüsü (a-anortit, w-wollastonit ve psw-pseudowollastonit)

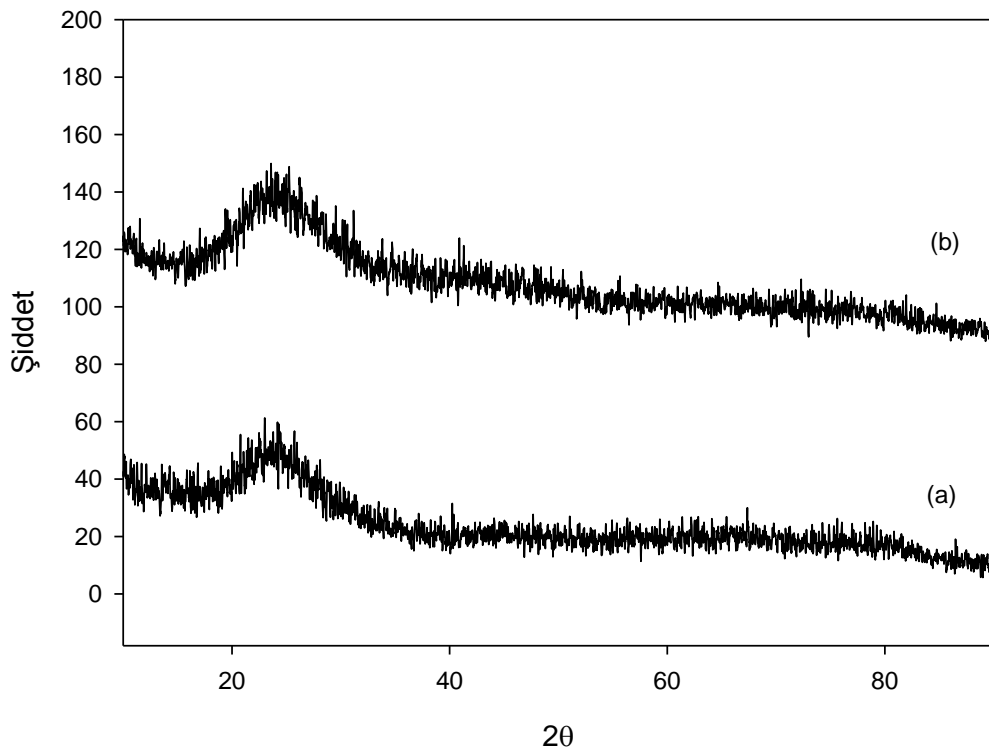


Şekil 6.14. (a) 1000, (b) 1100 ve (c) 1150 °C'de 3 saat ısıl işlem sonucu oluşan fazların XRD analizi (a- anortit, w- wollastonit ve g- gehlenit)

6.3.4. Korozyon testi sonrası faz analizi

6.3.4.1. CAS esaslı camların korozyon sonrası faz analizi

CAS ve CAS-F kodlu bileşimlerden hazırlanan CAS esaslı camların HNO_3 asidik çözeltisi içerisinde $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 2 saat bekletilerek gerçekleştirilen korozyon testi sonrası; üretilen cam-seramiklerdeki faz yapısındaki değişimi belirlemek amacı ile XRD analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.15'de verilen XRD sonuçlarına göre CAS ve CAS-F bileşimli camların asidik çözelti ile reaksiyonu sonucu yapının amorf kalmasına rağmen; korozyon testi öncesine göre pik şiddetlerinde düşme gözlenmiştir. Bu değişim kırık yüzey SEM mikroyapı görüntüleri ile detaylandırılmıştır

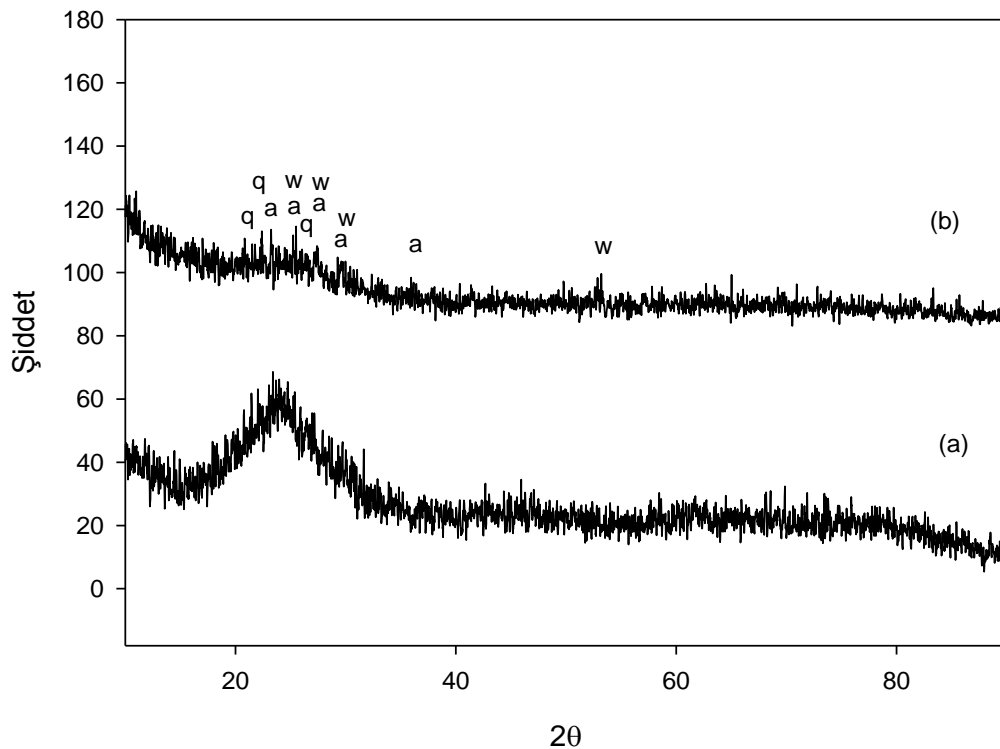
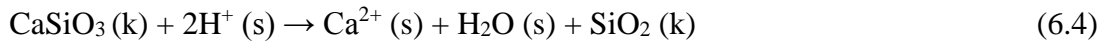


Şekil 6.15. Korozyon testi sonrası (a) CAS ve (b) CAS-F kodlu camlara ait XRD analizi

6.3.4.2. CAS kodlu cam-seramiklerin korozyon sonrası faz analizi

CAS bileşiminden hazırlanan camların farklı sıcaklık ve sürelerde kristalizasyonu sonrası oluşan faz yapılarının $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'de HNO_3 çözeltisi içerisinde gerçekleştirilen

korozyon testi sonrası değişip değişmediğini belirlemek için XRD analizi yapılmıştır. Şekil 6.16'da 1000 °C'de 1 ve 5 saat sürelerde kristalize edilmiş numunelerin korozyon testi sonrası XRD faz analiz grafiği verilmiştir. 3 saat işlem gören numune korozyon testi sonrası parçalanmış ve XRD testine tabi tutulmamıştır. 1 saat süre ile kristalize edilen numunede cam yapısı mevcut iken; 5 saat kristalize edilen numunede amorf faz miktarı azalma göstermektedir. Bu grafikte anortit, silika ve wollastonit kristal fazları çeşitli pik şiddetlerinde görülmektedir. Amorf faz oluşumu wollastonit fazının HNO₃ ile reaksiyona girmesi sonucu oluşan amorf (silika) SiO₂ ile ilgilidir [122]. Wollastonit yapısının asidik çözelti içerisindeki H⁺ iyonları ile tepkimesi Denklem 6.4'de gösterildiği gibidir [123].



Şekil 6.16. 1000 °C'de (a) 1 ve (b) 5 saat ısıtılmış CAS kodlu cam-seramiklerin HNO₃ çözeltisinde korozyon testi sonrası XRD analizi (a-anortit, q-silika ve w- wollastonit)

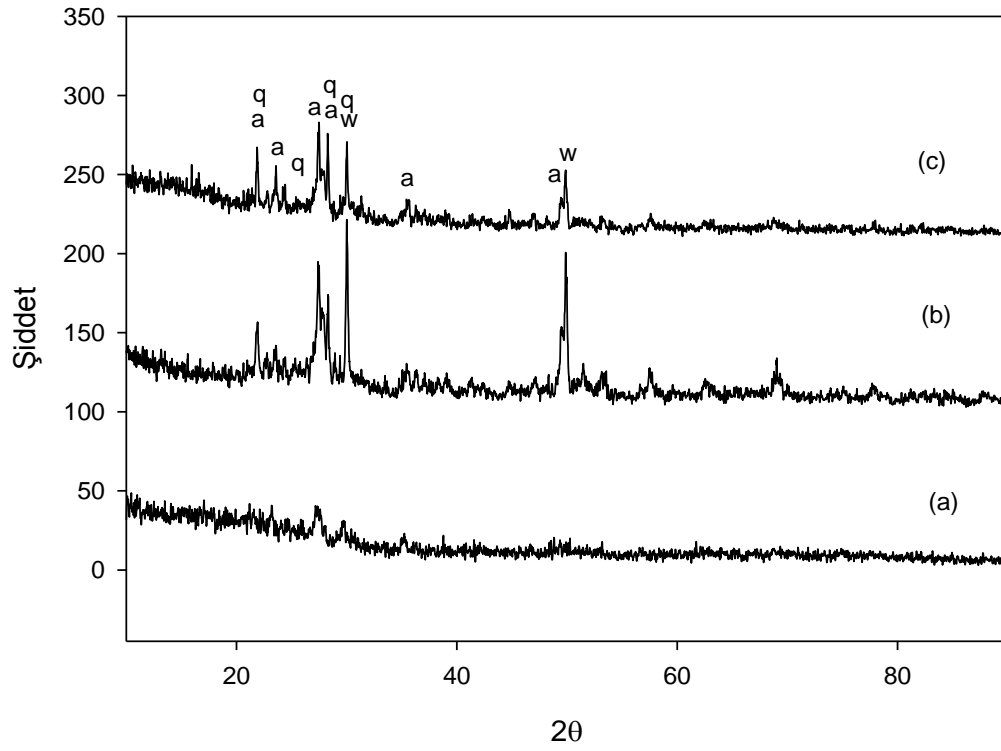
Şekil 6.17'de 1100 °C'de 1, 3 ve 5 saat ısıtılmış ile üretilen CAS kodlu cam-seramiklerin HNO₃ çözeltisi içerisinde korozyon testi sonrası oluşan fazların XRD grafiği verilmiştir. 1 saat kristalize edilen numunelerde korozyon sonrası amorf

oluşum ile beraber silika fazı görülmekte olup anortit ve wollastonit fazları zayıf pik şiddetinde tespit edilmiştir. 3 saat ve 5 saat kristalize edilen örneklerin korozyon sonrası XRD analizi grafiğine göre ise amorf faz oluşumu ve silika fazı görülmemekte olup anortit ve wollastonit fazı belirgin olarak çeşitli pik şiddetlerinde görülmüştür. Wollastonit fazının pik şiddeti kristalizasyon süresi 5 saat olan örnekte korozyon sonrası azalma göstermiştir.

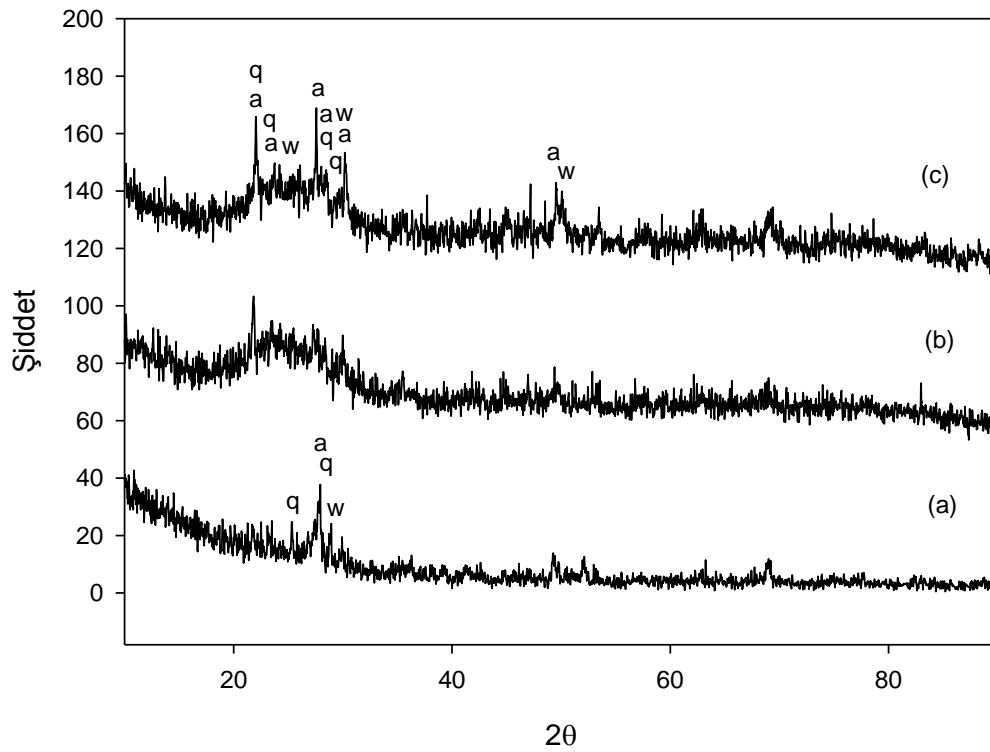
1150 °C'de 1,3 ve 5 saat süre ile kristalizasyon işlemi ile CAS bileşimli camdan üretilen CAS kodlu numunelerin korozyon sonrası oluşan fazların XRD analizi grafiği Şekil 6.18'de verilmiştir. Her 3 numunede de anortit, wollastonit ve silika fazları çeşitli pik şiddetlerinde görülmüştür. 1 saat kristallendirilen numunelerde korozyon sonrası oluşan fazların pik şiddetleri zayıf çıkmış en yüksek pik şiddetinde anortit ve silika fazı tespit edilmiştir. Kristalizasyon süresi 3 ve 5 saat olan numunelerin korozyon testi sonrası belirgin şekilde amorf yapı sergilediği tespit edilmiş, bununla birlikte anortit fazına ait pik yoğunluğunun 1 saat kristalize edilen örneğe kıyasla daha fazla olduğu görülmüştür.

Şekil 6.19'da 1200 °C'de 1 saat kristalizasyon işlemi ile üretilen cam-seramik numunenin HNO₃ çözeltisi içerisinde korozyon testi sonrasına ait XRD analizi grafiği verilmiştir. Bu grafik sonucuna göre malzemede amorf yapı hakim olmakla birlikte silika ve anortit fazları da çeşitli açılarda görülmektedir. 1000-1150 °C'lerde görülen wollastonit fazı 1200 °C'de kristallendirilen numunelerin korozyon testi sonrasındaki XRD analizinde tespit edilmemiştir.

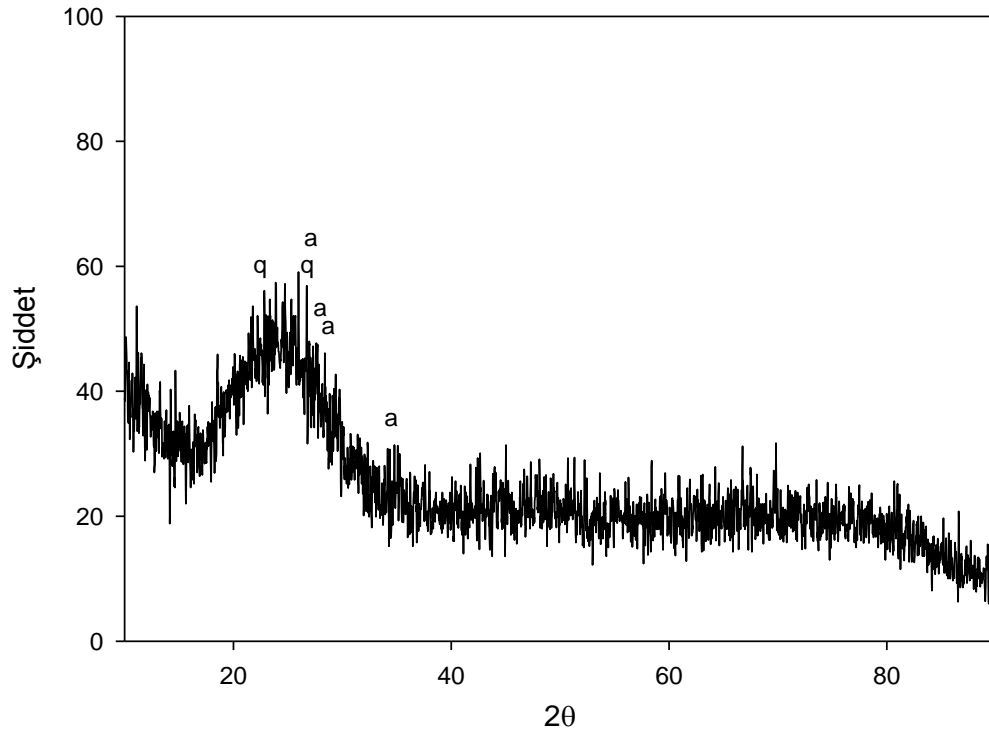
HNO₃ çözeltisinde korozyon testine tabi tutulan numunelerin faz analizlerini genel olarak özetlemek gerekirse; korozyon sonrası amorf yapıya dönüşüm eğilimi gözlenmiş ve yapıda silika fazının varlığı tespit edilmiştir.



Şekil 6.17. 1100 °C’de (a) 1, (b) 3 ve (c) 5 saat ısıtım görmüş CAS kodlu cam-seramiklerin HNO_3 çözeltisinde korozyon testi sonrası XRD analizi (a-anortit, q-silika, w- wollastonit)



Şekil 6.18. 1150 °C’de (a) 1, (b) 3 ve (c) 5 saat ısıtım görmüş CAS kodlu cam-seramiklerin HNO_3 çözeltisinde korozyon testi sonrası XRD analizi (a-anortit, q silika, w- wollastonit)

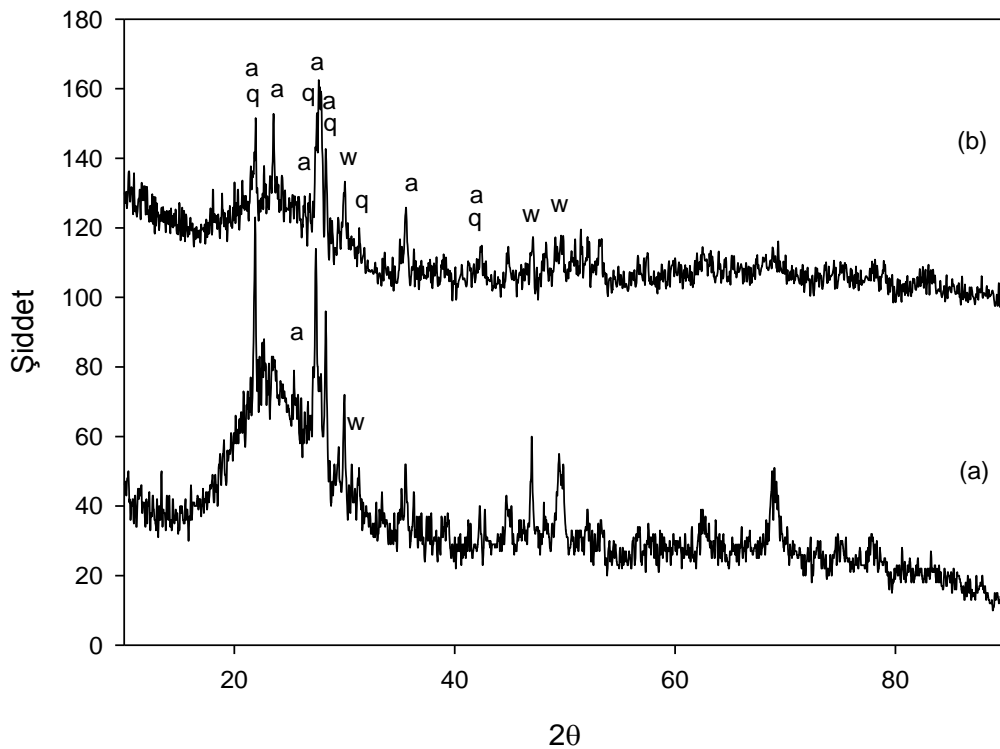


Şekil 6.19. 1200 °C’de 1 saat ısıtılmış CAS kodlu cam-seramiklerin HNO₃ çözeltisinde korozyon testi sonrası XRD analizi (a-anortit, q- silika)

6.3.4.3. CAS-F kodlu cam-seramiklerin korozyon sonrası faz analizi

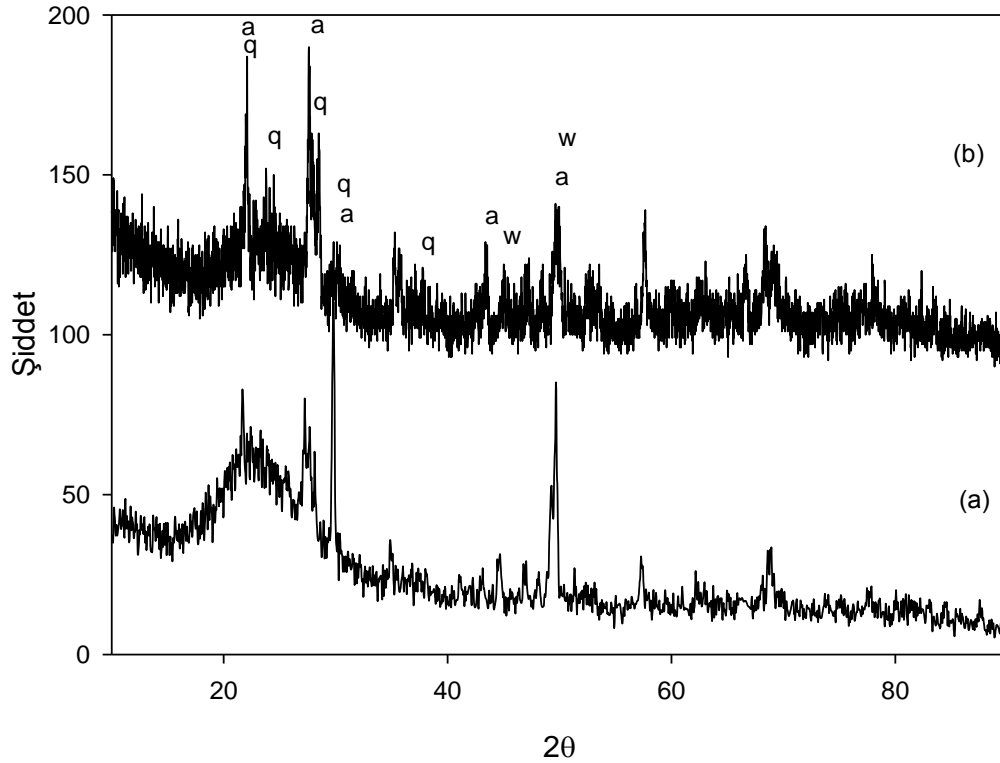
Şekil 6.20’de 1000 °C’de (a) 3 ve (b) 5 saat ısıtılmış CAS-F kodlu cam-seramiklerin HNO₃ çözeltisinde korozyon testi sonrasında XRD analizi sonucu verilmektedir. 1 saat işlem gören numune korozyon testi sonrası parçalanmış ve XRD testine tabi tutulmamıştır. Yapıda amorf oluşum gözlemlenmiş, amorf yapı haricinde kristal fazlardan silika ve anortit fazları baskın oranda görülmekte, wollastonit ikincil faz olarak bulunmaktadır. Yapıda oluşan silika fazı Wollastonit kristallerinin HNO₃ çözeltisi içerisinde H⁺ iyonları ile reaksiyonu sonucu oluşmuştur. Wollastonit yapısı, birbirini izleyen oktahedral koordinasyon içerisinde Ca atomları ve Si atomlarının oluşturduğu zincir yönüne bir kenarı paralel olan tek bir tetrahedron köşesinden paylaşımlı tetrahedra çiftinden oluşan sonsuz bir zincir yapısından meydana gelmektedir. Asit çözeltisi içinde meydana gelen, Ca-H değişim tepkimesi, silika açısından zengin mikro-gözenekli ve kalın amorf bir tabaka oluşmasına yol açar bu tabakaların sürekli büyümesi de Wollastonit kafes

yapısındaki Ca atomları tükenene kadar devam eder [122]. Korozyon öncesi mevcut wollastonit faz yoğunluğu (Şekil 6.10) korozyon sonrasında bu nedenden dolayı azalma göstererek kristal fazların bir kısmı silika kristallerine dönüşmüştür. Literatür araştırmalarına göre, Okada ve ark. ürettikleri CAS esaslı cam-seramikte asidik çözelti içerisinde korozyon testi sonucu yapı üzerinde mikron boyutunda amorf silika tabakasının oluştuğunu rapor etmişlerdir [36]. Anortit kimyasal olarak wollastonitten daha kararlı bir faz olduğundan [101,124], anortit fazları korozyon testi sonrası baskın fazlardan biri olarak yapıda kalmıştır.



Şekil 6.20. 1000°C'de (a) 3 ve (b) 5 saat ısıtım görmüş CAS-F kodlu cam-seramiklerin HNO₃ çözeltisinde korozyon testi sonrası XRD analizi (a-anortit, q-silika, w- wollastonit)

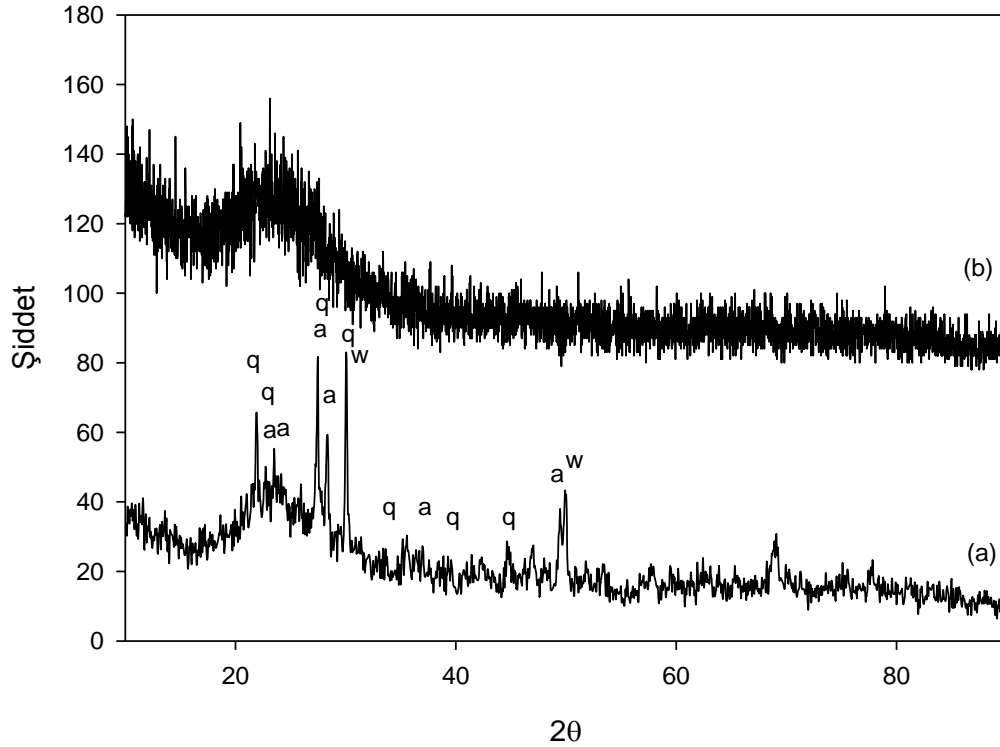
Şekil 6.21'de 1100 °C'de (a) 3 ve (b) 5 saat ısıtım görmüş CAS-F kodlu cam-seramiklerin HNO₃ çözeltisindeki korozyon testi sonrası faz analizi sonuçları görülmektedir. Şekil 6.20 ile gösterilen sonuçlara benzer olarak yapıda silika ve anortit fazı baskın olarak görülmekle beraber; wollastonit fazı ikincil faz olarak bulunmaktadır. 5 saat süreyle ısıtım işlemi ile kristallendirilen numunede korozyon sonrası bulunan anortit pik şiddeti 3 saat ısıtım işlemi ile kristallendirilen numunenin korozyon sonrası durumuna göre daha yüksek çıkmıştır.



Şekil 6.21. 1100 °C’de (a) 3 ve (b) 5 saat ısıtılmış işlem görmüş CAS-F kodlu cam-seramiklerin HNO₃ çözeltisinde korozyon testi sonrası faz analizi (a-anortit, q-silika, w- wollastonit)

Şekil 6.22’de 1150 °C’de (a) 3 saat ve (b) 5 saat süreyle ısıtılmış işlem görmüş CAS-F kodlu cam-seramiklerin HNO₃ çözeltisinde korozyon testi sonrası faz analizi sonuçları verilmiştir. 1150 °C 3 saat süre ile ısıtılmış işlem görmüş numunenin korozyon testi sonrası XRD grafiğinde amorf yapıya ilaveten tespit edilen fazlar silika ve anortit iken; 5 saat ısıtılmış işlem görmüş cam-seramikte kristal fazların yerini amorf yapıya bıraktığı görülmüştür. Kristallendirme süresi 3 saat olan numunede korozyon testi sonrası wollastonit fazı görülürken kristallendirme süresinin 5 saate çıkması ile wollastonit fazı da tespit edilememiş yapı amorf faz yapısına dönüşmüştür. 1200 °C 1 saat süre ile ısıtılmış işlem görmüş numune korozyon testi sonrası parçalandığı için faz analizi alınmamıştır.

Genel olarak belirtmek gerekirse korozyon testi sonrası XRD analizlerinde gerek CAS gerekse CAS-F kodlu bileşimlerde amorflaşma miktarı artmış, wollastonit faz şiddeti azalmış ve silika fazı oluşumu tespit edilmiştir.



Şekil 6.22. 1150 °C’de (a) 3 ve (b) 5 saat ısıl işlem görmüş CAS-F kodlu cam-seramiklerin HNO₃ çözeltisi içerisinde korozyon testi sonrası faz analizi (a-anortit, q-silika, w- wollastonit)

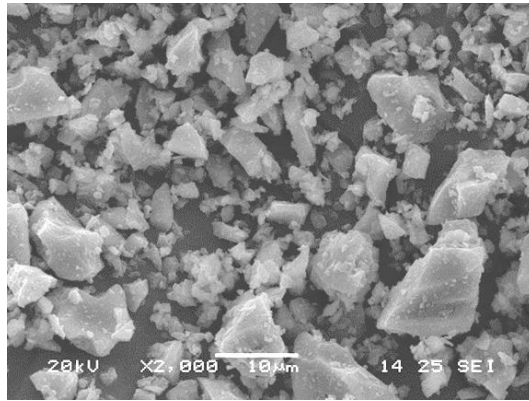
6.4. Mikroyapı Analizleri

6.4.1. Başlangıç hammaddelerinin mikroyapı analizleri

CAS kodlu bileşimin hazırlanmasında doğal hammadde olarak Nevşehir Yöresi pomza kayacı ve Al₂O₃ ile atık hammadde olarak mermer tozu kullanılmış ve CAS-F bileşiminin hazırlanmasında CAS bileşimine ilave olarak CaF₂ tozu kullanılmıştır. Bileşimlerin hazırlanmasında kullanılan tozların SEM ile gerçekleştirilen mikroyapı görüntüleri Şekil 6.23.a-d’de verilmiştir.

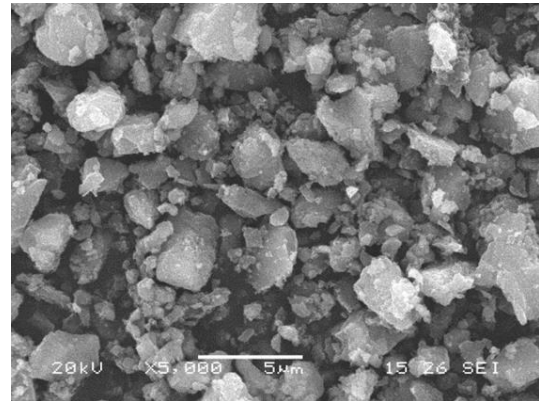
Halkalı değirmen yardımı ile mekanik olarak gerçekleştirilen pomza ve mermer tozlarının öğütme işlemi neticesinde tozların düzensiz şekilli olduğu ve toz tane boyut dağılımının pomza tozu için yaklaşık 10 µm’nun, mermer tozu için 5 µm altında olduğu görülmektedir. Alümina tozunun tane boyutu 50 µm’nin altında gözlenmesine rağmen, toz tanelerinde aglomerasyon olduğu ve toz şeklinin küresele

yakın olduğu belirtilebilir. CaF_2 tozunun SEM görüntüsünde toz boyut dağılımının geniş aralıkta olduğu, tozların düzensiz şekilli olduğu belirtilebilir. EDS analizleri ile pomza tozunun Silika ve alümina açısından zengin olduğu, mermer tozunun Ca, C, Si, O piklerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Şekil 6.24’de CAS ve CAS-F kodlu karışım tozlarının homojen karıştırma sonrası mikroyapı görüntüsü ve EDS analizi mevcuttur.



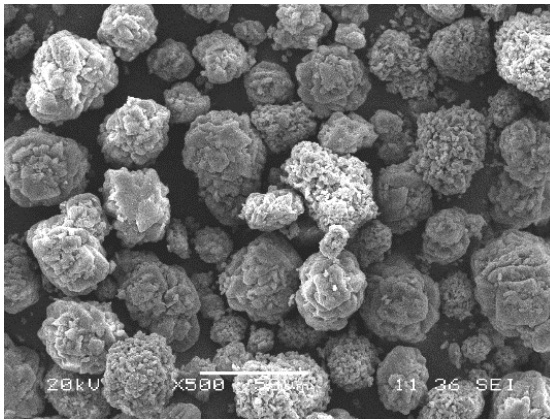
| Element | Bileşim(ağ.%) |
|---------|---------------|
| O | 50.824 |
| Na | 2.557 |
| Al | 7.139 |
| Si | 35.433 |
| K | 3.386 |
| Ca | 0.659 |

(a)



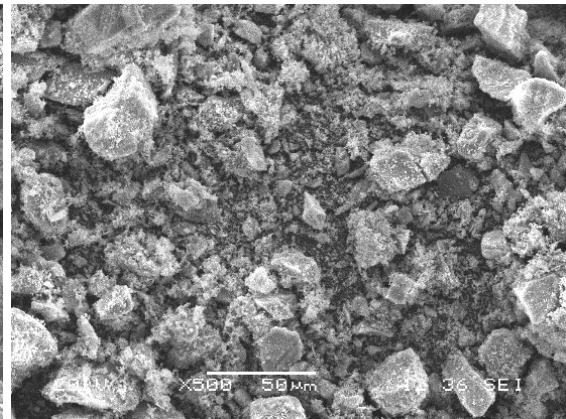
| Element | Bileşim (ağ.%) |
|---------|----------------|
| C | 9.821 |
| O | 53.507 |
| Si | 1.255 |
| Ca | 35.417 |

(b)



| Element | Bileşim (ağ.%) |
|---------|----------------|
| O | 37.900 |
| Al | 62.100 |

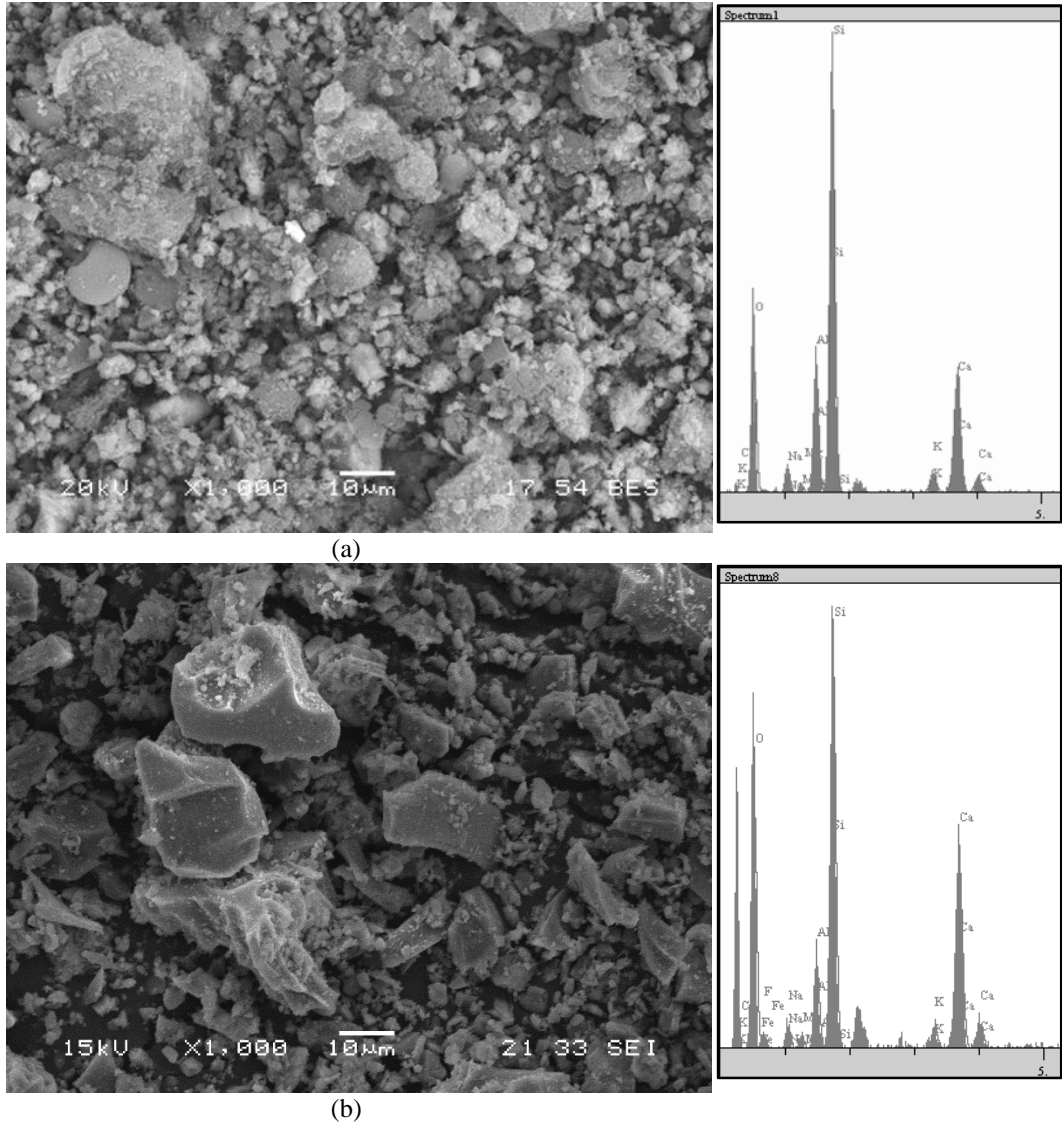
(c)



| Element | Bileşim (ağ.%) |
|---------|----------------|
| F | 41.426 |
| Ca | 58.574 |

(d)

Şekil 6.23. Deneysel çalışmada kullanılan (a) pomza, (b) mermer tozu, (c) Al_2O_3 ve (d) CaF_2 başlangıç tozlarının mikroyapı görüntüleri ve genel EDS sonuçları



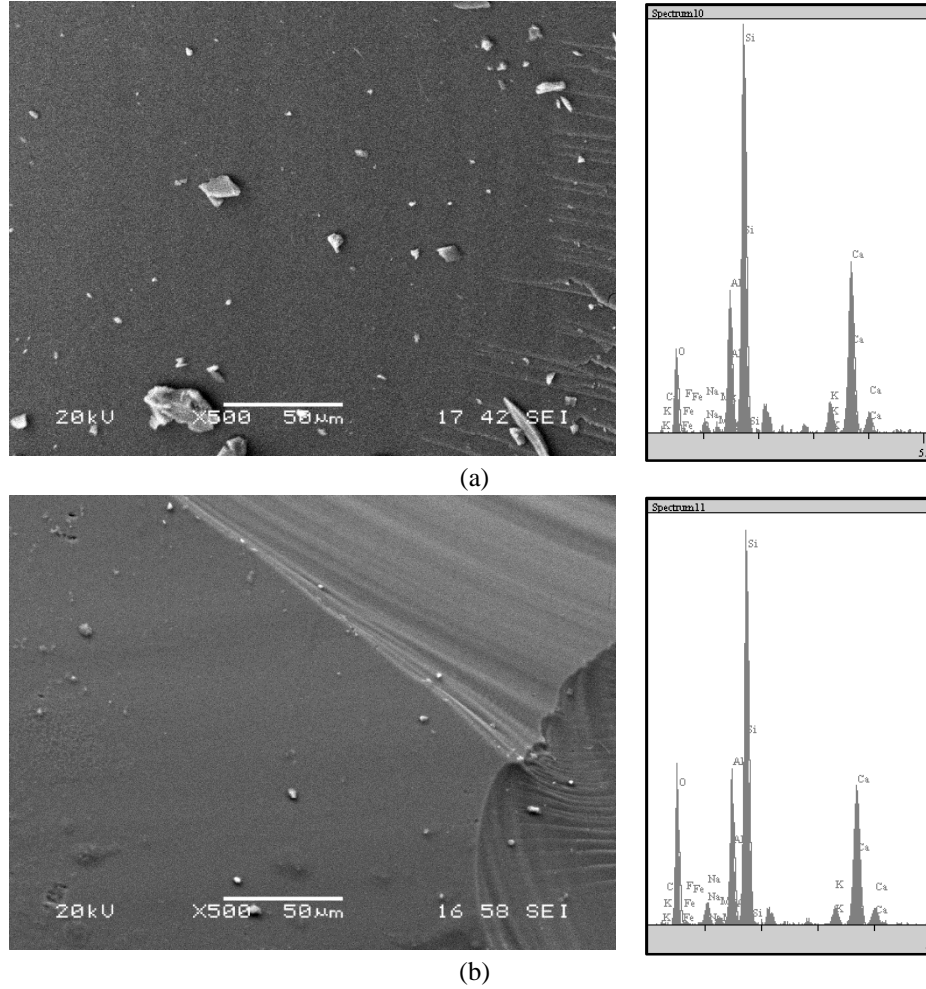
Şekil 6.24. (a) CAS ve (b) CAS-F karışım tozunun ısıt işlemler öncesi mikroyapı görüntüsü ve EDS analizi

Karışım tozlarının kuru olarak 1 saat karıştırılması sonrası taneler homojen bir dağılım sergilemektedir. Karışım tozlarının EDS analizinde Ca, Al ve Si elementleri baskın elementler olarak bulunurken; 9 g CaF_2 ilaveli CAS-F kodlu karışım tozunda bu elementlere ilave olarak F elementi tespit edilmiştir.

6.4.2. CAS esaslı camların mikroyapı analizi

Şekil 6.25a-b'de CAS ve CAS-F kodlu bileşimlerin $1450\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 2 saat ergitme grafit kalıba döküm sonrasında $600\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1 saat temperlenmesi ile hazırlanan CAS esaslı camların mikroyapı görüntüsü ve EDS analizi verilmiştir. CAS ve CAS-F bileşimli

camların her ikisinde de camsı yapı bütün hacimde baskın yapıdır. EDS analizlerinde CAS esaslı bileşimi oluşturan Ca, Al, Si elementleri tespit edilmiş ayrıca CaF_2 ilaveli CAS-F kodlu camda CaF_2 'den kaynaklı F elementi de belirlenmiştir.

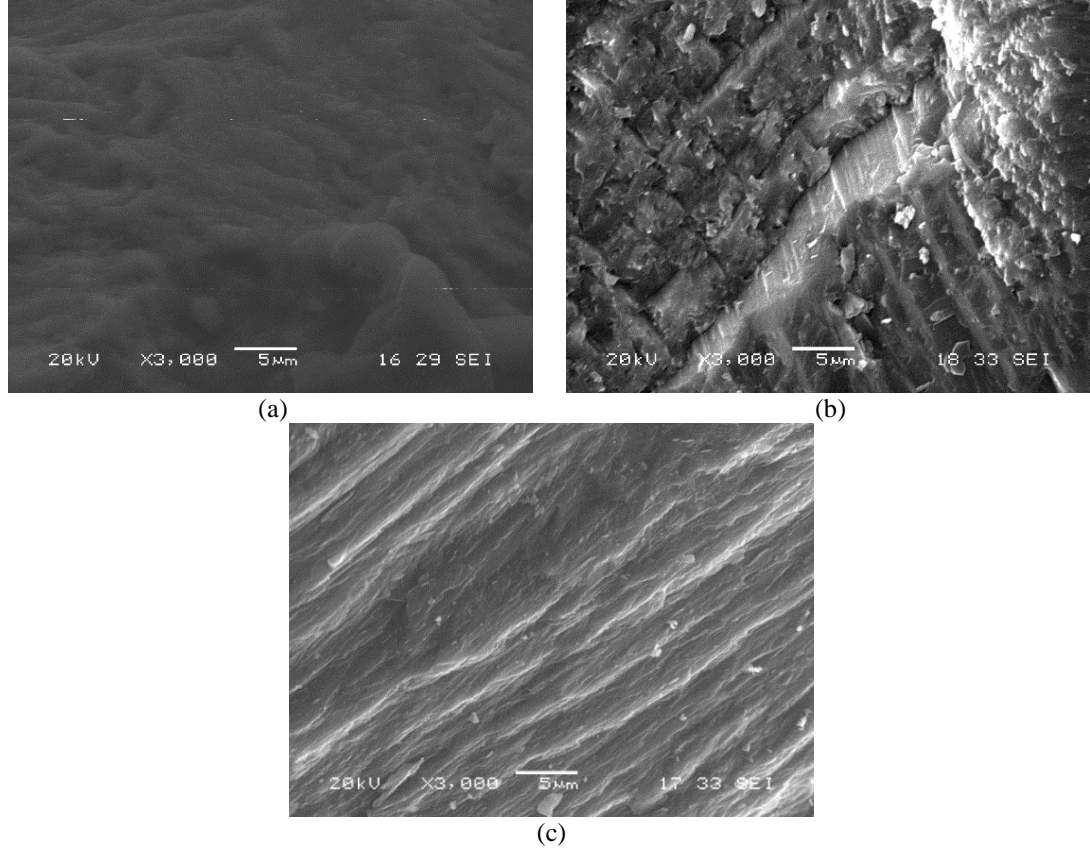


Şekil 6.25. (a) CAS ve (b) CAS-F kodlu bileşimlerden hazırlanan camların mikroyapı görüntüsü ve EDS analizi

6.4.3. CAS kodlu cam-seramiklerin mikroyapı analizi

CAS kodlu bileşimden hazırlanan cam numunelerin $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 1-5 saat sürelerde ısıtma işlemi ile kristalizasyonu sonucu oluşan cam-seramik yapısının SEM mikroyapı görüntüleri Şekil 6.26 a-c.'de verilmiştir. $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 1 saat ısıtma işlemi sonucu oluşan yapıda granüler ve tabakalı yapıda kristal oluşumu gözlemlenmiştir. Isıtma işlemi süresinin 3 saate çıkarılması ile kristal yoğunluğu ve boyutu artarken; çubuksu şekillerdeki yapılar görülmeye başlamıştır. Kristalizasyon süresinin 5 saate

çıkmasıyla cam seramik mikroyapısında çubuksu kristal yapıların uzunluğu belirgin bir şekilde artarken yapı içerisinde homojen bir dağılım sergilediği belirlenmiştir.

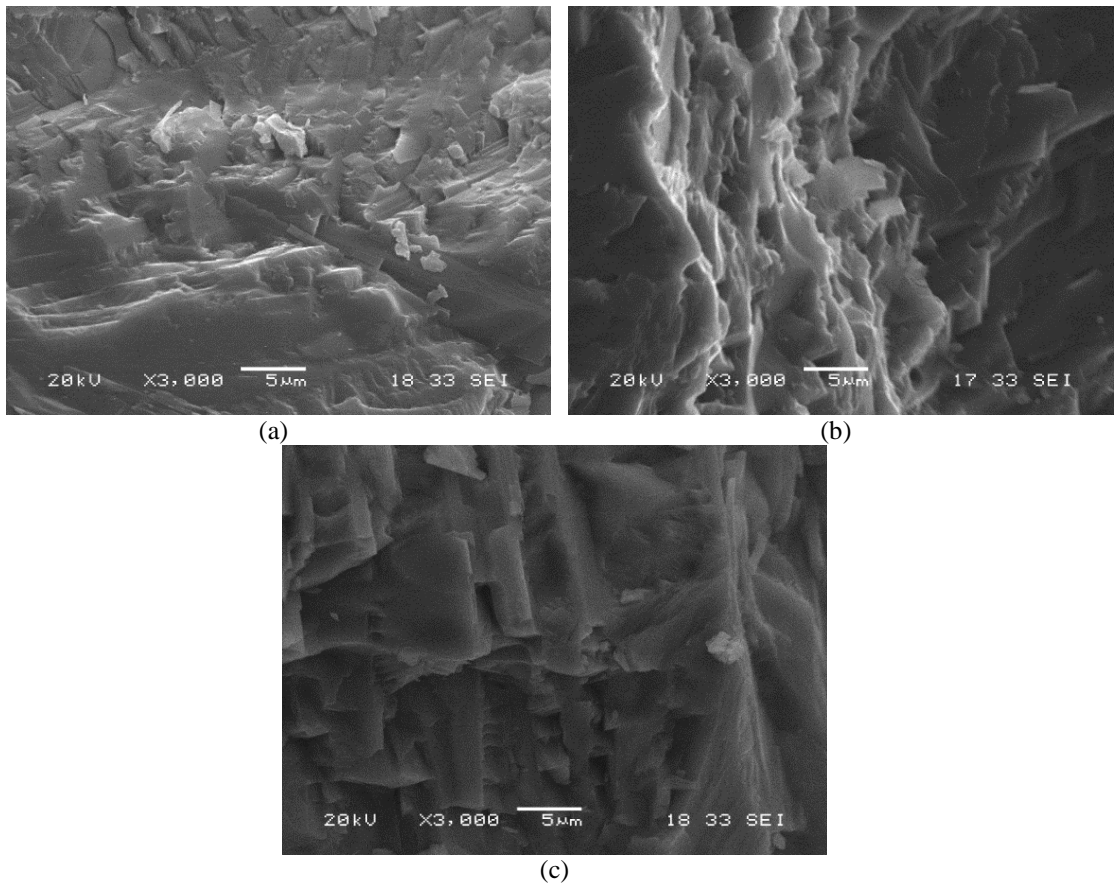


Şekil 6.26. 1000 °C'de (a) 1, (b) 3 ve (c) 5 saat ısıl işlem görmüş CAS kodlu cam-seramiklerin mikroyapı görüntüsü

Şekil 6.27.a-c'de CAS kodlu bileşimden hazırlanan camın 1100 °C'de 1-5 saat kristalizasyonu sonucu oluşan cam-seramik numunenin mikroyapı görüntüsü verilmektedir. 1 saat kristalizasyon süresi sonunda camsı faz ve tabakalı kristal yapı yüzeyinde rastgele dağılmış 5µm altında taneli yapılar görülmektedir. Kristalizasyon süresinin artması ile beraber tabakalı kristal yapı yoğunluğu ve büyüklüğü artmaktadır.

Şekil 6.28.a-d'de CAS kodlu bileşiminden hazırlanan camın 1150 °C'de 1-5 saat ve 1200 °C'de 1 saat sürelerde kristalizasyonu sonucu oluşan cam-seramik numunenin mikroyapı görüntüleri verilmiştir. 1150 °C'de 1 saat kristalizasyon süresi sonunda camsı faz ile birlikte tane boyutu 5 µm altında kristal yapı oluşumları görülmüştür. Kristalizasyon süresinin 3 saate çıkarılması ile tabakalı ve prizmatik kristal yapılar

oluşmuş ve oluşan yapıların tane boyutunun arttığı tespit edilmiştir. 1150 °C 5 saat sürede kristalizasyon sonucu oluşan cam seramik yapıda oluşan tabakalı ve prizmatik şeklindeki kristal yoğunluğunun ve boyutunun 1 ve 3 saat sürelerde kristalizasyon sonucu oluşan yapıya göre artış göstermiştir. Benzer şekiller Ferreira ve ark. yaptıkları çalışmada da görülmektedir [125]. CAS bileşiminden hazırlanan numunenin 1200 °C’de 1 saat kristalizasyonu sonucu yapıya camsı fazın hakim olduğu görülmektedir. Şekil 6.8’de verilen XRD analizinde tespit edilen mevcudiyeti mikroyapıdan ayırt edilememiştir.

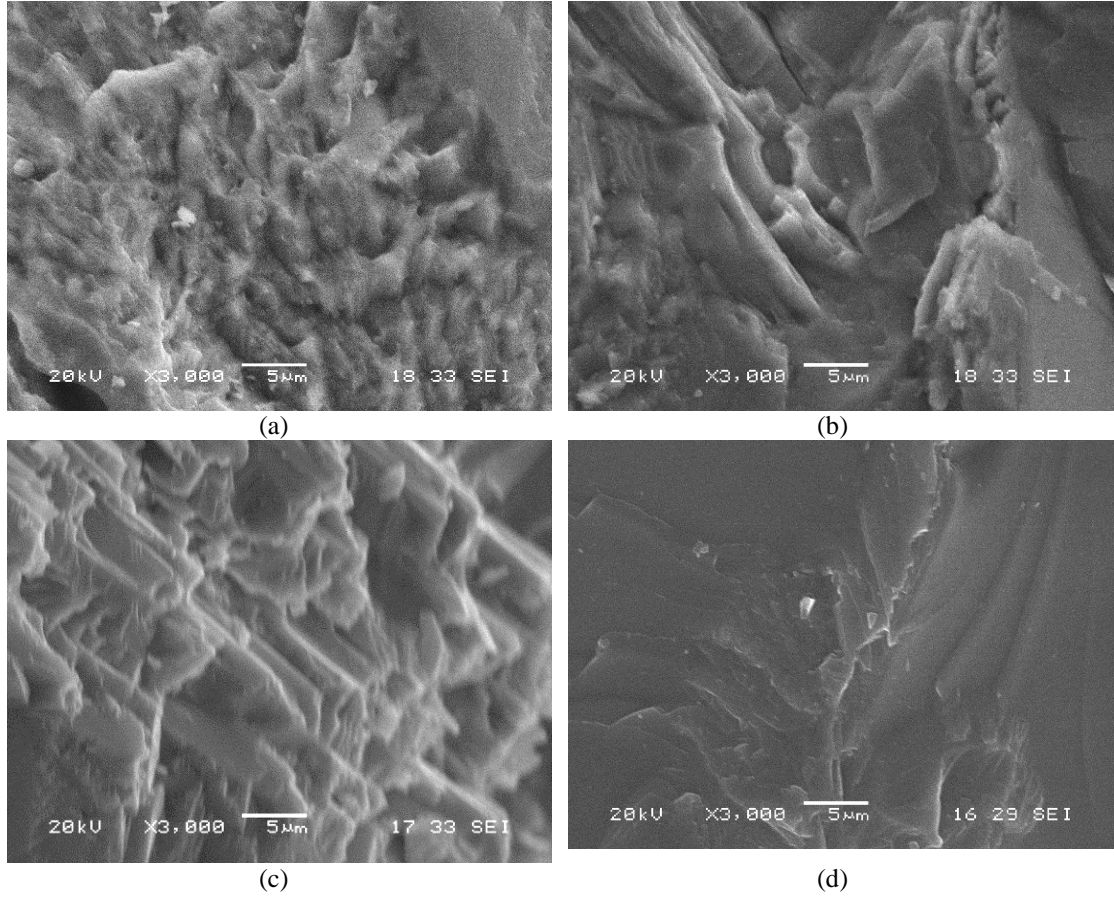


Şekil 6.27. 1100 °C’de (a) 1, (b) 3 ve (c) 5 saat ısıtılmış CAS kodlu cam-seramiklerin mikroyapı görüntüsü

6.4.4. CAS-F kodlu cam-seramiklerin mikroyapı analizi

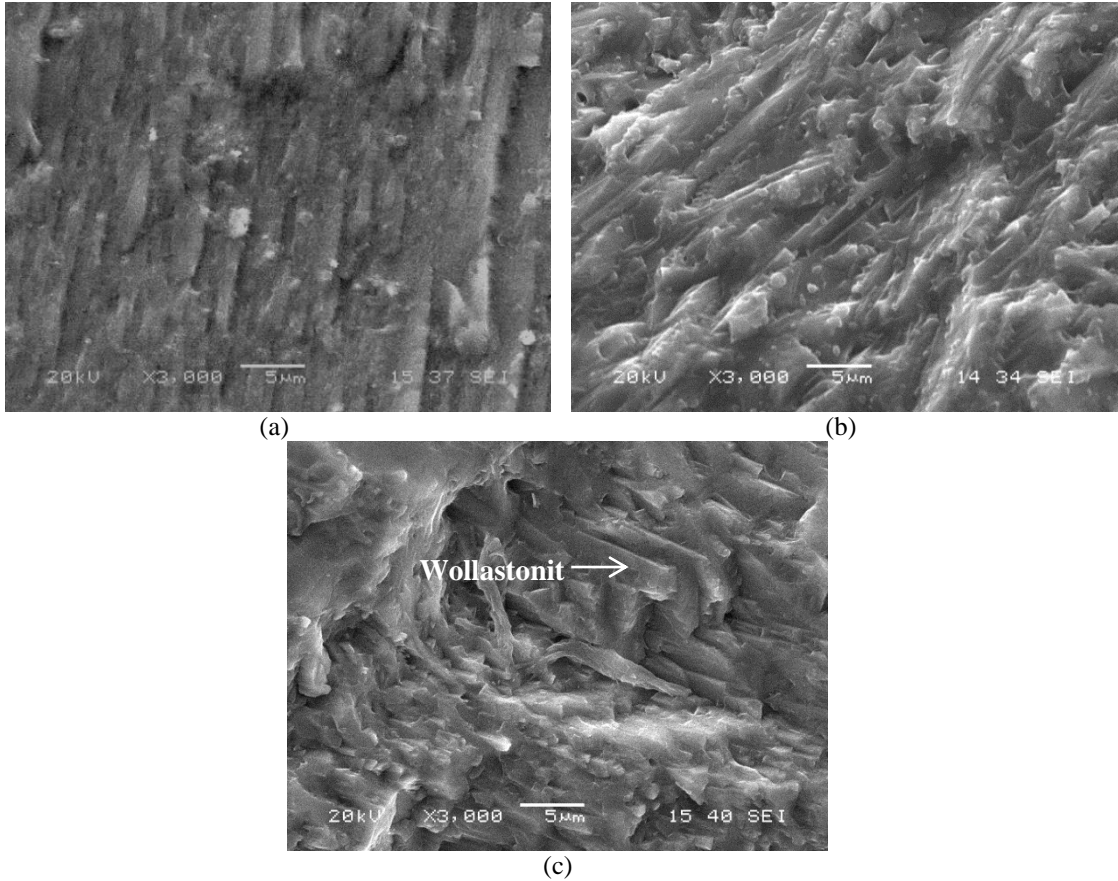
Şekil 6.29.a-c’de CAS-F kodlu bileşimden hazırlanan cam numunenin 1000 °C’de 1-5 saat sürelerde ısıtılmış ile kristalizasyonu sonucu oluşan cam-seramik yapısının mikroyapı görüntüleri verilmiştir. Çubuksu şekilde oluşan tipik wollastonit yapısı 1,

3 ve 5 saat sürelerde ısıl işlem görmüş numunelerin hepsinde cam faz bünyesinde dağılmış bir şekilde olduğu tespit edilmiştir. Benzer şekiller Das ve ark. yaptıkları çalışmada da görülmektedir [113].



Şekil 6.28. 1150 °C'de (a) 1, (b) 3 ve (c) 5 saat ve 1200 °C'de (d) 1 saat ısıl işlem görmüş CAS kodlu cam-seramiklerin mikroyapı görüntüsü

Isıl işlem süresinin artmasıyla beraber oluşan wollastonit yapılarının büyüdüğü ve düzensiz bir yönelim sergiledikleri görülmektedir. Şekil 6.29.a'da wollastonit fazı üzerinde açık renkli çekirdek oluşumlarının olduğu gözlemlenmiş ve oluşan bu yapıların gehlenit çekirdeklenmesi olabileceği düşünülmektedir. Isıl işlem süresinin artması ile beraber yapıda faz sınırlarında az da olsa porozitenin varlığı görülmektedir.

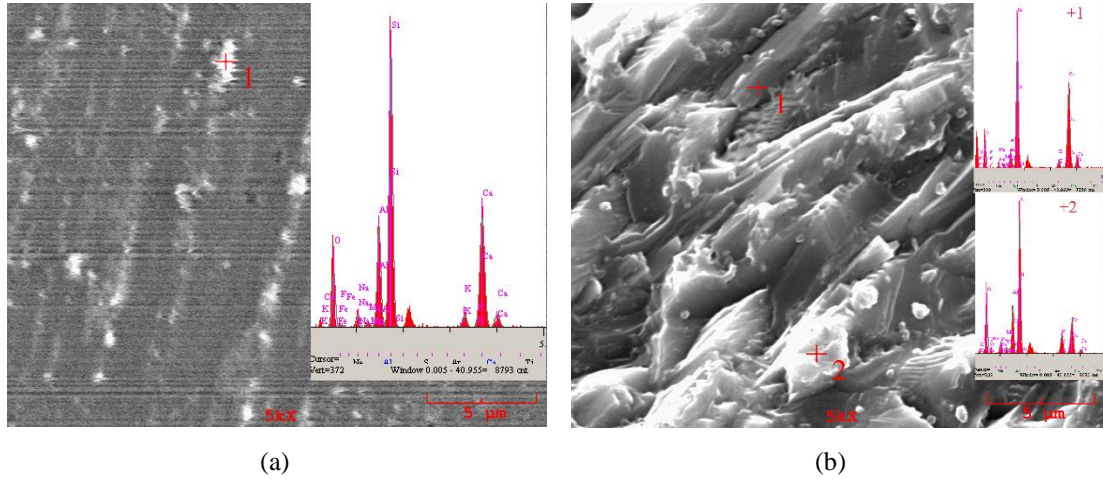


Şekil 6.29. 1000 °C’de (a) 1, (b) 3 ve (c) 5 saat ısıtım işlem görmüş CAS-F kodlu cam-seramiklerin mikroyapısı

Şekil 6.30.a-b’de 1000 °C’de 1 ve 3 saat süre ile ısıtım işlem görmüş CAS-F kodlu cam-seramik numunelere ait SEM ve EDS analizleri verilmiştir. Şekil 6.30.a’da açık renkli çizgisel yapılar görülmektedir. CaF_2 içeren camlarda oluşan küçük beyaz küresel şekillerden oluşan zincir benzeri çizgiler; cam partikülleri etrafında dağılır. Bu zincir benzeri çizgiler her bir cam partikülü yüzeyinde kristallenmeyi başlatmıştır. Benzer şekiller S. Banijamali ve ark. tarafından yapılan benzer bir çalışmada da görülmektedir [111].

Şekil 6.30.a’da verilen EDS analizine göre oluşan çekirdek fazının baskın oranda Ca, Al, Si ve O elementlerini içerdiği görülmektedir. Şekil 6.30.b’de EDS analizine göre 1 kodlu bölgede baskın elementler olarak Ca ve Si görülmekle beraber, bu oluşum wollastonit fazı ile (CaSiO_3) ilgilidir. 2 kodlu bölgede gösterilen camsı fazın EDS analizine göre Al, Si ve Ca elementleri birincil elementler olarak görülürken; 1 kodlu bölgeye oranla Ca elementi konsantrasyonunun azaldığı tespit edilmiş; bununla beraber, F^- ve K^+ iyonlarının konsantrasyonunun arttığı gözlemlenmiştir.

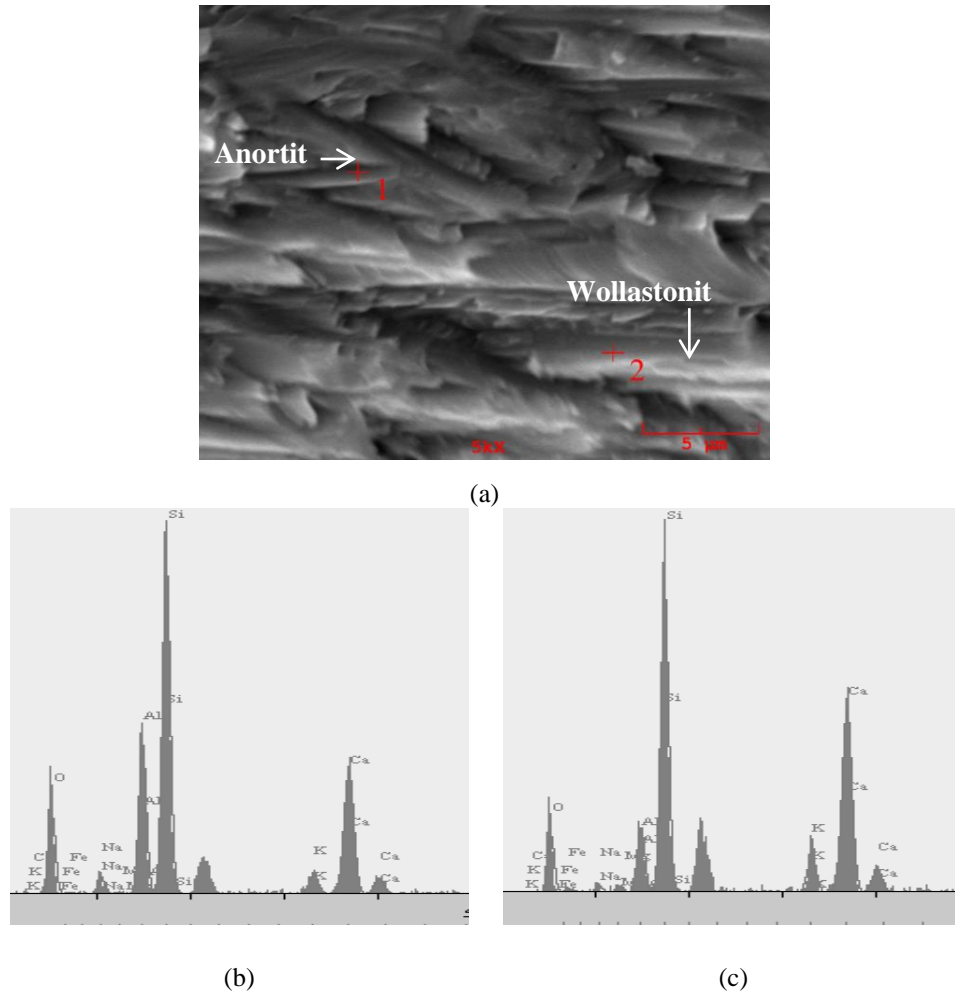
Kristalizasyon sırasında Ca iyonlarının wollastonit fazına dönüşmesinden dolayı Ca konsantrasyonu azalmış ve cam faz içerisinde kalıntı faz olarak F ve K elementleri kalmıştır.



Şekil 6.30. 1000 °C’de (a) 1 ve (b) 3 saat ısıtılmış CAS-F kodlu cam-seramik mikroyapı ve EDS analizi

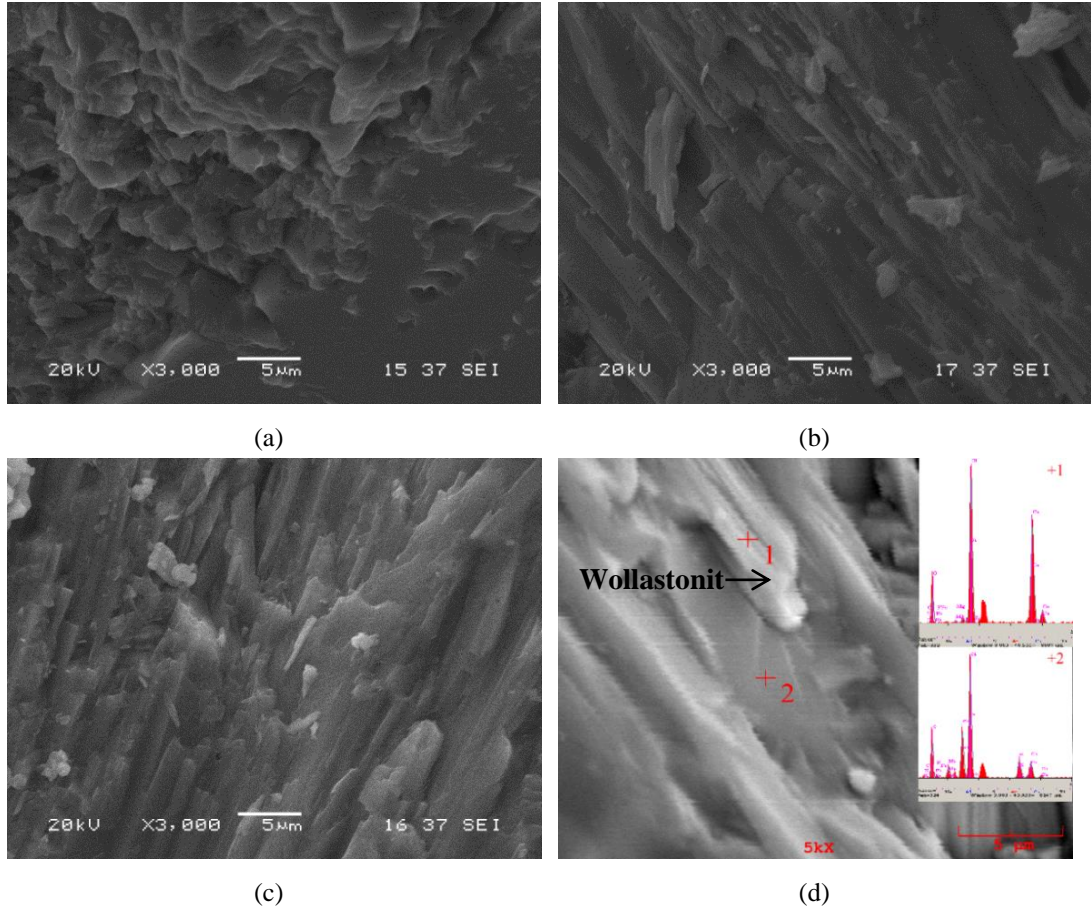
Şekil 6.31.a-c’de 1000 °C’de 5 saat kristalizasyon sonucu oluşan mikroyapı görüntüsü ve bu görüntüye ait EDS analizi sonuçları verilmiştir. Buna göre 1 kodlu lamelli oluşumlarda Ca, Al, Si elementlerinin belirgin oranda olduğu tespit edilmekle beraber bu elementler anortit fazı oluşumu ile ilgilidir. 2 kodlu bölgedeki çubuksu şeklindeki yapının Ca ve Si elementlerinin fazlalığı bu yapının wollastonit fazı olduğunu göstermektedir.

Şekil 6.32.a-d’de CAS-F kodlu camlara 1100 °C’de 1-5 saat süre ile ısıtılması ile üretilen CAS-F kodlu cam-seramiklere ait SEM mikroyapı görüntüleri ile 1100 °C’de 5 saat ısıtılmış CAS-F kodlu cam-seramiğe ait SEM-EDS analizi verilmiştir. Şekil 6.32.a’da tabakalı yapıda 5 µm altı tane boyutuna sahip anortit oluşumları ile birlikte camsı yapı oluşumları da görülmektedir. Şekil 6.32.b-c’de çubuksu yapıda wollastonit kristali oluşumlarının yanısıra Flor elementince zengin açık renkli camsı çekirdekler bu kristal fazlar üzerinde dağılmıştır.



Şekil 6.31. (a) 1000 °C'de 5 saat ısıtılmış CAS-F kodlu cam-seramiğin mikroyapısı, (b) 1 ve (c) 2 kodlu bölgelerin noktasal EDS analizi

Şekil 6.32.d'de 1100 °C'de 5 saat ısıtılmış sonucunda oluşan yapının EDS analizine göre 1 kodlu bölgede Ca, Si ve O elementleri baskın elementler olarak tespit edilmiştir. 1 kodlu bölgedeki bu elementler wollastonit (CaSiO_3) kristal fazına ait olduğu düşünülmektedir. 2 kodlu camsı bölge Si ve Al elementlerince zengin, Ca elementi miktarı 1 kodlu bölgeye oranla belirgin bir şekilde düşmüştür. Kristallenme sırasında camsı fazdan difüzyon yolu ile wollastonit kristaline geçen Ca iyonları bu düşüşün sebebi olabilir.



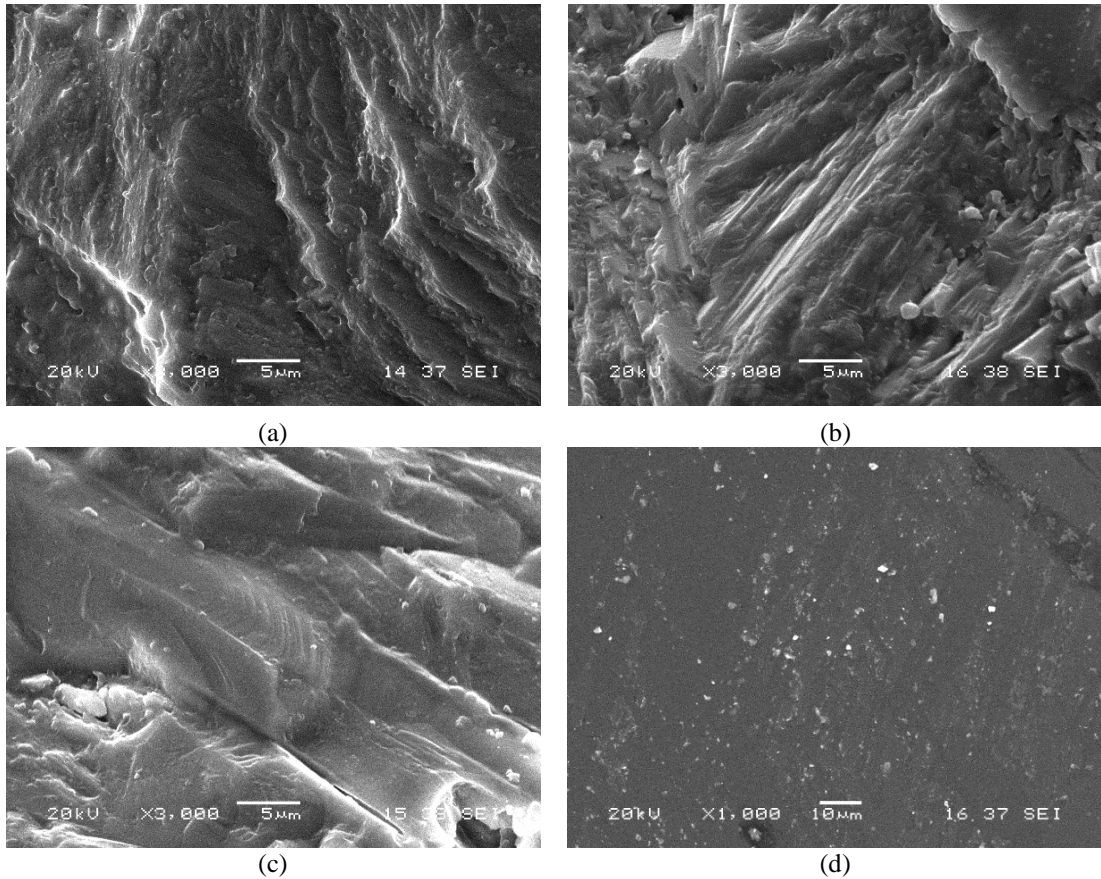
Şekil 6.32. 1100 °C'de (a) 1, (b) 3 ve (c) 5 saat ısıtım görmüş CAS-F kodlu cam-seramiklerin mikroyapı görüntüleri ve (d) 1100 °C 5 saat ısıtım görmüş numunenin SEM/EDS analizi

Şekil 6.33.a-d'de 1150 °C sıcaklık altında 1, 3 ve 5 saat sürelerde CAS-F bileşimli camdan ısıtım işlem ile üretilmiş cam-seramik numuneler ile 1200 °C'de 1 saat ısıtım işlem görmüş CAS-F bileşimli numuneye ait SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 6.33.a'da 1150 °C'de 1 saat sürede oluşan CAS-F kodlu cam-seramik üründe tabakalı yapıda anortit kristalleri görülmektedir. ısıtım işlem süresinin 3 saate çıkarılması ile (Şekil 6.33.b) oluşan çubuksu wollastonit fazları ile beraber tabakalı yapıda anortit fazları da tespit edilmiştir.

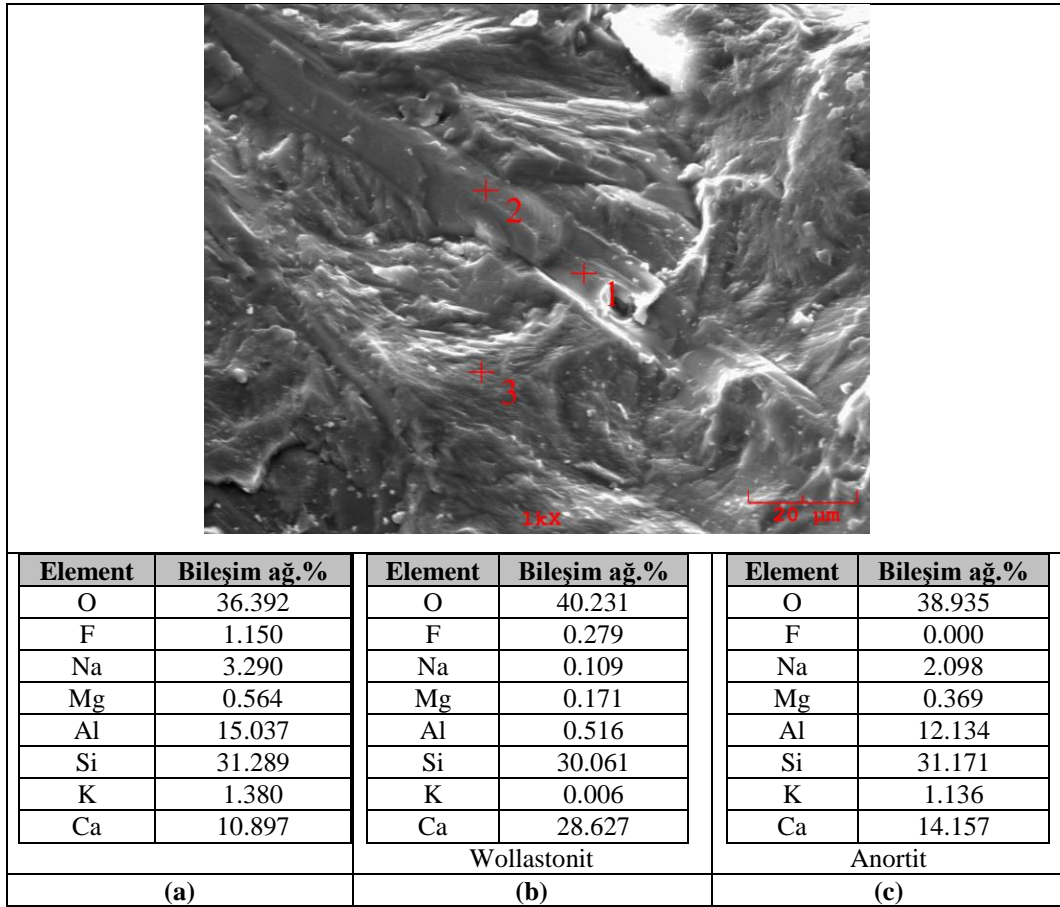
ısıtım işlem süresinin 5 saate çıkarılması ile CAS-F kodlu cam-seramikte oluşan wollastonit kristalinin tane büyümesi nedeni ile boyutunun belirgin bir şekilde arttığı görülmüş olup; bu bölgenin 1000x büyütmedeki mikroyapısı Şekil 6.34.a-c'de verilmiştir. Şekil 6.34.a'da gösterilen ve wollastonit tanesinin kopması sonucu oluşan 1 kodlu yüzeyde Ca, Al, Si ve O elementleri ile F elementi ağırlık % 1.140 oranında tespit edilmiştir. Çubuksu yapıdaki kristal faz üzerindeki 2 kodlu bölgenin yüksek

oranda Ca, Si ve O elementlerinden oluştuğu ve bu bölgedeki tanenin wollastonit kristaline ait olduğu düşünülmüştür. Ayrıca 2 kodlu bölgedeki F konsantrasyonu 1 kodlu bölgeyle karşılaştırıldığında azalma göstererek ağırlık % 0.279 oranına düşmüştür. 3 kodlu bölgenin EDS analizi sonucunda birincil elementler olarak tespit edilen Ca, Al, Si ve O elementleri bu bölgede oluşan fazın anortit kristaline ait olduğunu XRD analizleri ile de desteklenmiştir (Şekil 6.12.c).

Şekil 6.33.d’de verilen 1200 °C’de 1 saat süre ile ısıtılmış CAM-F kodlu cam-seramik numunenin mikroyapı görüntüsüne göre malzemede camsı yapının hakim olduğu görülmekle beraber açık renkli zincir şeklinde küresel oluşumlar da tespit edilmiştir. Camsı yapı üzerinde açık renkli çekirdek fazlarının XRD analizi ile pseudowollastonit ve anortit fazlarına ait olduğu belirlenmiştir.



Şekil 6.33. 1150 °C’de (a) 1, (b) 3, (c) 5 ve (d) 1200 °C’de 1 saat süre ile ısıtılmış CAM-F kodlu cam-seramiklerin mikroyapı görüntüleri



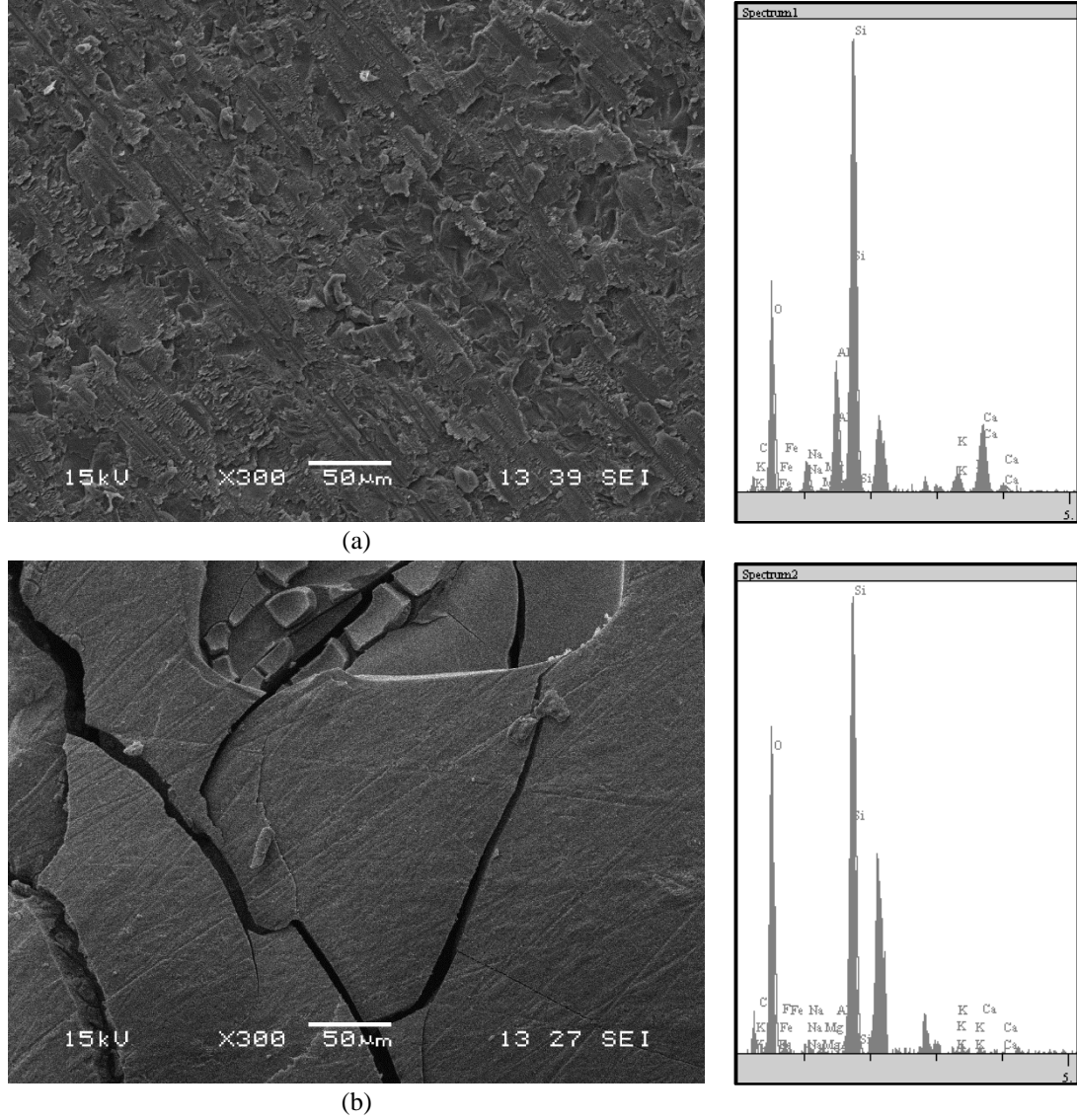
Şekil 6.34. CAS-F kodlu camın 1150°C sıcaklıkta 5 saat süre ile kristalizasyon işlemi sonucu oluşan cam-seramik yapının (a) 1, (b) 2 ve (c) 3 kodlu bölgelerinin SEM-EDS analizi.

6.4.5. Korozyon testi sonrası mikroyapı analizleri

6.4.5.1. CAS esash camların korozyon sonrası mikroyapı analizleri

CAS ve CAS-F kodlu bileşimlerden hazırlanan cam numunelerin HNO₃ asidik çözeltisi içerisinde 100 °C'de 2 saat korozyon testine alındıktan sonra numunelerin SEM ve genel EDS görüntüleri Şekil 6.35'de verilmiştir. CAS kodlu bileşimden hazırlanan camın asit ile etkileşimi sonucu yüzeyde düzensiz pullanmalar ve mikroporozitelerin oluştuğu görülmektedir. CAS-F kodlu bileşimden üretilen camın asit ile etkileşimi sonucunda derin çatlaklar oluşmakla birlikte tane kopmalarından kaynaklanan boşluklar da tespit edilmiştir. EDS analizlerinde CAS camında Si, O, Al, Ca elementleri belirlenirken CAS-F kodlu camda O ve Si elementleri tespit

edilmiştir. Bu durumun CAS-F kodlu camda oluşan amorf silika yapısı ile ilgili olduğu belirtilmektedir [122].

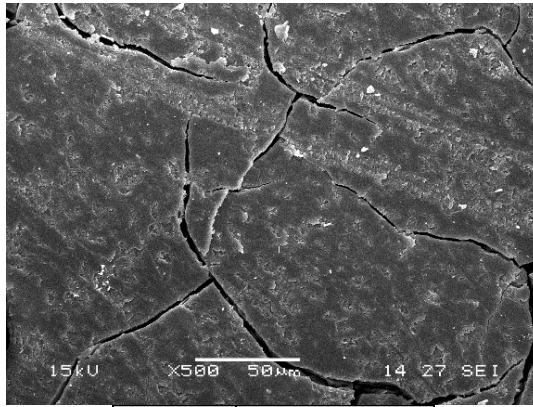


Şekil 6.35. HNO₃ çözeltisi içerisinde korozyon testine alınan (a) CAS ve (b) CAS-F kodlu camların mikroyapıları ve EDS analizleri

6.4.5.2. CAS kodlu cam-seramiklerin korozyon sonrası mikroyapı analizleri

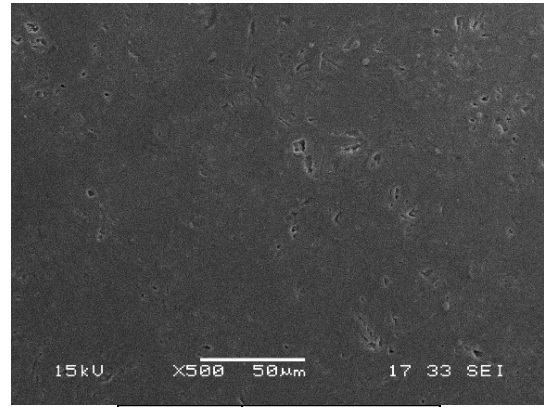
Şekil 6.36'da CAS kodlu camın 1000 °C'de 1-5 saat sürelerde ısıl işlem ile kristalizasyonu sonucu üretilen cam-seramiklerin HNO₃ asidik çözeltisi içerisinde korozyon testine alındıktan sonra çekilen SEM görüntüsü ve genel EDS analizi sonuçları verilmiştir. 1000 °C'de 1 saat kristalize edilen numunenin asit ile etkileşimi sonucunda yüzeyde çatlak oluşumları, 5 µm altında boyuta sahip yüzeyde yoğun bir

şekilde homojen olarak dağılmış boşluklar ve düzensiz dağılımlı pullanmalar gözlemlenmiştir. 3 saat süre ile kristalize edilen numunenin korozyon testi sonucunda çatlak oluşumları görülmemekte ve oluşan boşlukların miktarının azaldığı tespit edilmiştir. Isıl işlem süresinin 5 saate çıkarılması ile elde edilen numunenin korozyon sonrası SEM görüntüsünde ise porozite miktarı ve boyutu azalma göstermiştir.



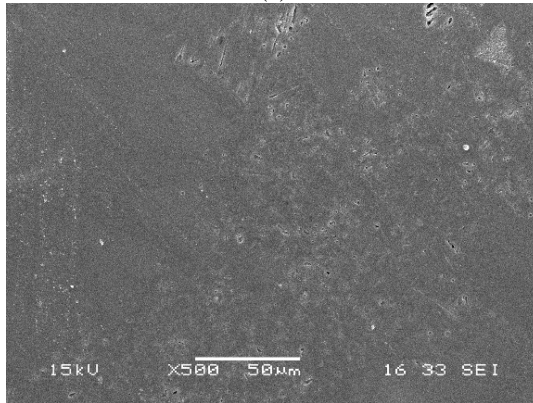
| Element | Bileşim (ağ.%) |
|---------|----------------|
| O | 46.401 |
| Na | 0.317 |
| Mg | 0.323 |
| Al | 0.114 |
| Si | 52.041 |
| K | 0.212 |
| Ca | 0.000 |
| Fe | 0.592 |

(a)



| Element | Bileşim (ağ.%) |
|---------|----------------|
| O | 40.843 |
| Na | 1.616 |
| Mg | 0.607 |
| Al | 7.241 |
| Si | 40.378 |
| K | 1.520 |
| Ca | 7.239 |
| Fe | 0.557 |

(b)



(c)

| Element | Bileşim (ağ.%) |
|---------|----------------|
| O | 37.287 |
| Na | 1.697 |
| Mg | 0.200 |
| Al | 7.186 |
| Si | 45.119 |
| K | 0.710 |
| Ca | 7.167 |
| Fe | 0.633 |

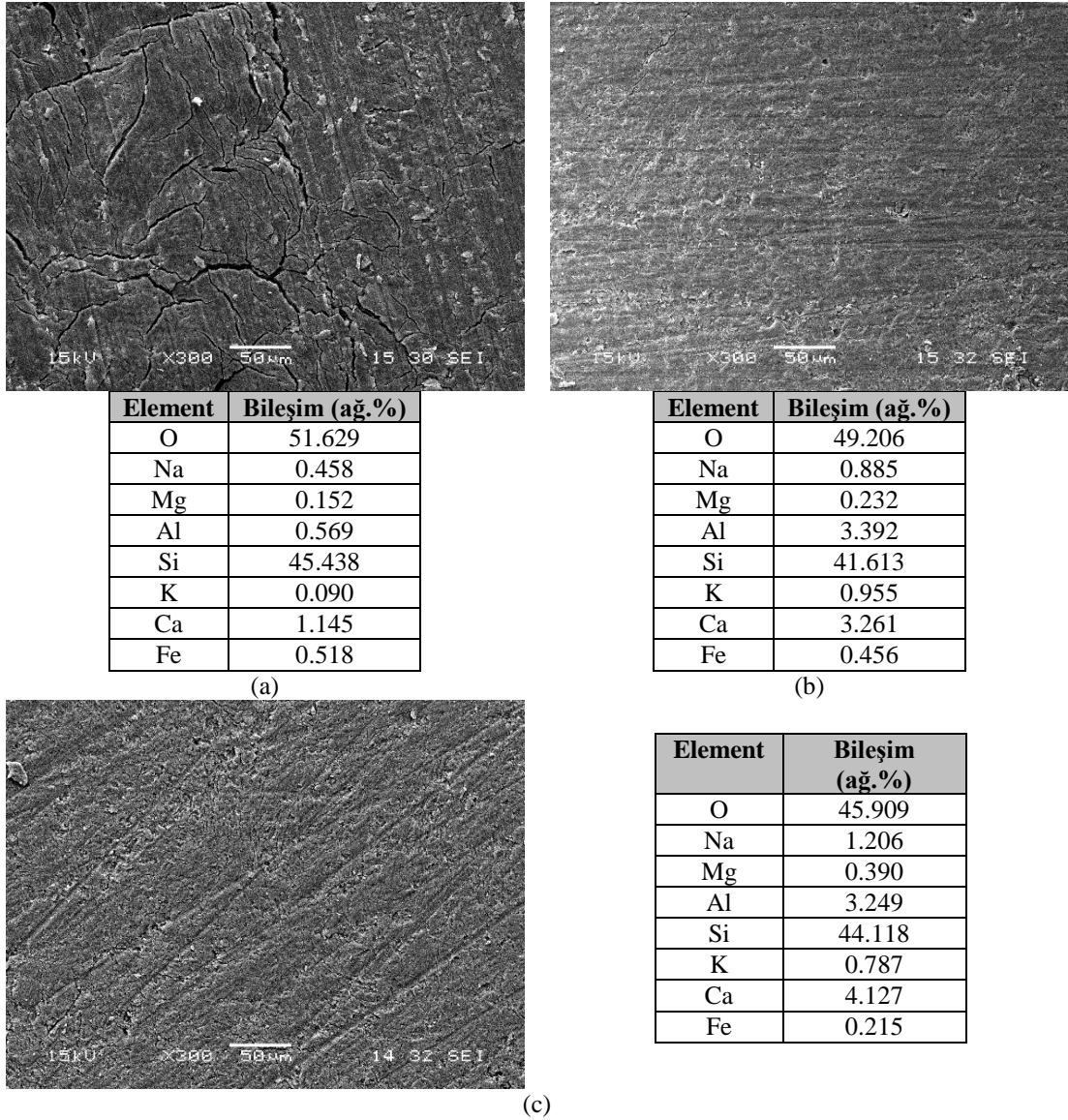
Şekil 6.36. CAS kodlu camın 1000 °C’de (a) 1, (b) 3 ve (c) 5 saat sürelerde kristalizasyonu sonucu oluşan cam seramik yapının HNO₃ asidik çözeltisi içerisinde korozyon testi sonrasında yüzeyin mikroyapı görüntüleri ve EDS analizi

Genel EDS analizi sonuçlarına göre 1000 °C’de 1 saat kristalize edilen numunenin korozyonu sonrası Si, O elementleri yüksek miktarda, Al elementi zayıf oranda tespit

edilirken, Ca elementi tespit edilememiştir. Wollastonit kristalinin asidik çözeltide Ca-H iyon değişimi ile gerçekleştirdiği reaksiyon Ca elementi tükenene kadar devam ederken silika tabakası oluşmasına neden olmaktadır [122]. Bu nedenle tespit edilen yüksek miktardaki Si ve O elementi bu durumla açıklanabilir. 1000 °C’de 3 ve 5 saat sürelerde kristalize edilen numunelerin korozyon sonrası EDS analizinde Si ve O elementlerine ilaveten Ca ve Al elementleri tespit edilmiştir. Ca ve Al elementlerinin oranı 1000 °C’de 1 saat süre ile kristalize edilen numunenin korozyon sonrası durumuna göre artış sergilemektedir. Bu durum 3 ve 5 saat kristalizasyona tabi tutulan numunelerdeki anortit fazının artmasının korozyon dayanımını arttırması ile açıklanabilir. 1 saat kristalize edilen numunelerde oluşan Wollastonit fazının korozyon dayanımı değerleri ise daha düşük çıkmıştır [101,124].

CAS kodlu camın 1100 °C’de 1-5 saat sürelerde ısıl işlem ile kristalizasyonu sonucu üretilen numunelerin HNO₃ asidik çözeltisi içerisinde korozyon testine alındıktan sonra çekilen SEM ve genel EDS analiz sonuçları Şekil 6.37’de verilmiştir. Şekilde 1100 °C’de 1 saat süre ile kristalize edilen cam-seramik numunenin korozyon sonrası mikroyapısında düzensiz dağılımlı çatlak oluşumları ve pullanmalar ile mikroporoziteler gözlemlenmiştir. 3 saat kristalize edilen numunenin korozyon sonrası mikroyapı görüntüsünde çatlak boyutları ve dağılımları ile porozite miktarı belirgin oranda azalma göstermiştir. 5 saat kristalize edilen numunede ise mikro porozite yoğunluğu ve boyutları 3 saat kristalize edilen numuneye kıyasla artış sergilemiştir. Bu numunelerin genel EDS analizi sonuçlarına göre baskın oranda Si ve O elementleri ile düşük miktarlarda Al ve Ca elementleri tespit edilmiştir.

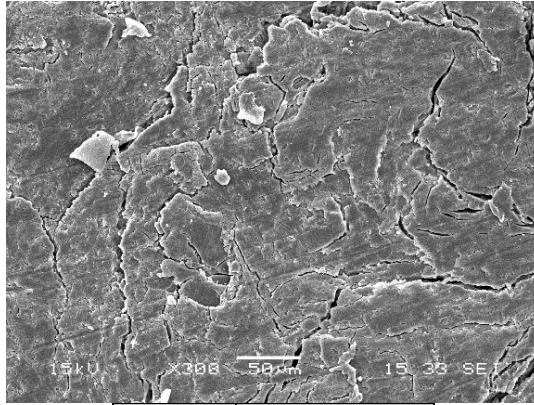
Şekil 6.38’de CAS kodlu camın 1150 °C’de 1-5 saat ve 1200 °C’de 1 saat sürelerde ısıl işlem ile kristalizasyonu sonucu üretilen numunelerin HNO₃ asidik çözeltisi içerisinde korozyon testine alındıktan sonra çekilen SEM görüntüsü ve genel EDS analizi sonuçları verilmiştir. 1150 °C’de 1 saat kristalizasyon ile üretilen cam-seramiğin korozyon sonrası mikroyapı görüntüsünde uzunluğu 50 µm’den yüksek olan çatlaklar ve çatlak boşlukları ile mikroporoziteler gözlemlenmiştir. 1150 °C’de 3 saat kristalize edilen numunede çatlak yoğunluğu ve uzunluğu 1150 °C’de 1 saat kristalize edilen numuneye oranla azalma göstermiş; yüzeyde mikroporoziteden kaynaklı yüzey pürüzlülüğü ile çubuksu porlar görülmüştür.



Şekil 6.37. CAS kodlu camın 1100 °C'de (a) 1, (b) 3 ve (c) 5 saat sürelerde kristalizasyonu sonucu oluşan cam-seramik yapının HNO₃ asidik çözeltisi içerisinde korozyon testi sonrasında yüzeyin mikroyapı görüntüleri ve EDS analizi

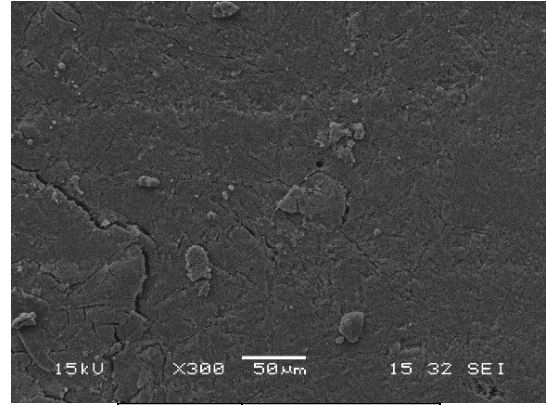
Kristalizasyon süresinin 1150 °C'de 5 saate çıkarılması ile oluşan çatlak boyutu 1150 °C'de 1 ve 3 saat kristalize edilen numunelere oranla azalma göstermiş; 1150 °C'de 3 saat kristalize edilen numuneye oranla yüzeyde daha büyük çubuksu şekillerde poroziteler oluştuğu gözlemlenmiştir. Bu çubuksu porlar wollastonit kristal fazının seçimli korozyonu nedeni ile oluşmuş olabilir. 1150 °C'de kristalize edilen numunelerin genel EDS analizlerinde Si ve O elementlerinin yüksek miktarda olduğu tespit edilmekle beraber düşük miktarda Al ve Ca elementleri de tespit edilmiştir. 1200 °C'de 1 saat kristalizasyon ile üretilen numunenin HNO₃ çözeltisindeki korozyon testi sonrası mikroyapı görüntüsünde derin çatlak oluşumları ile birlikte

küresel şekilli mikroboşlukların oluştuğu gözlemlenmiş; elde edilen EDS analizi sonuçlarına göre ise yüzeyin Si ve O'ce zengin elementlerden oluştuğu tespit edilmiştir.



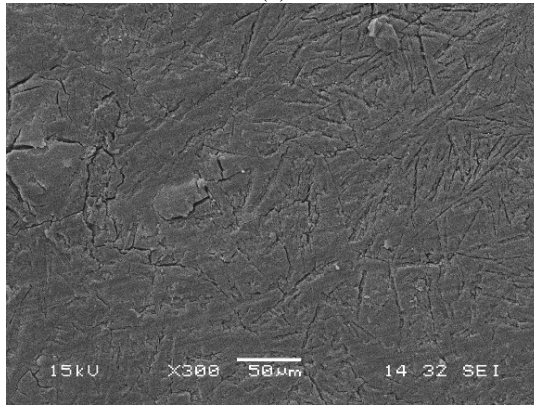
| Element | Bileşim (ağ.%) |
|---------|----------------|
| O | 44.736 |
| Na | 0.841 |
| Mg | 0.139 |
| Al | 2.543 |
| Si | 47.465 |
| K | 0.482 |
| Ca | 3.377 |
| Fe | 0.418 |

(a)



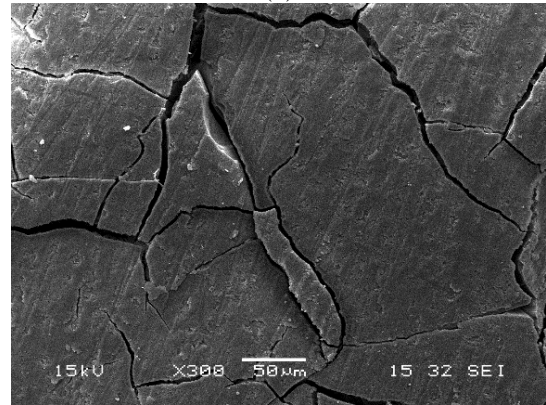
| Element | Bileşim (ağ.%) |
|---------|----------------|
| O | 46.768 |
| Na | 1.137 |
| Mg | 0.158 |
| Al | 3.039 |
| Si | 43.604 |
| K | 1.070 |
| Ca | 3.514 |
| Fe | 0.710 |

(b)



| Element | Bileşim (ağ.%) |
|---------|----------------|
| O | 45.769 |
| Na | 0.276 |
| Mg | 0.294 |
| Al | 0.416 |
| Si | 48.062 |
| K | 0.043 |
| Ca | 4.869 |
| Fe | 0.271 |

(c)



| Element | Bileşim (ağ.%) |
|---------|----------------|
| O | 51.477 |
| Na | 0.147 |
| Mg | 0.133 |
| Al | 1.337 |
| Si | 46.388 |
| K | 0.033 |
| Ca | 0.064 |
| Fe | 0.420 |

(d)

Şekil 6.38. CAS kodlu camın 1150 °C'de (a) 1, (b) 3 ve (c) 5 saat sürelerde ve (d) 1200 °C'de 1 saat kristalizasyonu sonucu oluşan cam-seramik yapının HNO₃ asidik çözeltisi içerisinde korozyon testi sonrasında yüzeyin mikroyapı görüntüleri ve EDS analizi

6.4.5.3. CAS-F kodlu cam-seramiklerin korozyon sonrası mikroyapı analizleri

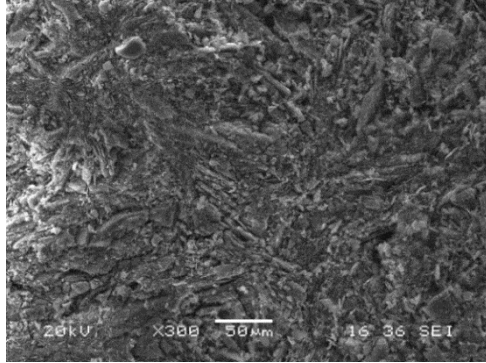
Şekil 6.39'da CAS-F kodlu camın 1000 °C'de sırasıyla 1, 3 ve 5 saat sürelerde kristalizasyonu sonucu oluşan cam-seramik yapının HNO₃ asidik çözeltisi içerisinde korozyon testi sonrası mikroyapı görüntüleri ve genel EDS analizi sonuçları verilmiştir. 1000 °C'de 1 saat kristalize edilen numune yüzeyinde asidik çözeltinin camsı faz ve diğer kristal fazlar ile reaksiyonu sonucu yüzeyin yoğun şekilde pürüzlü olduğu ve çatlak oluşumları ile beraber çubuksu porların yoğun şekilde yüzeyde dağılım sergilediği gözlemlenmiştir. Elde edilen bu görüntü Okada ve ark.'nın su arıtması sonucu açığa çıkan atıklar ve atık cam hammaddeleri kullanarak ürettikleri CAS esaslı seramiklerin asit ile kimyasal reaksiyonu sonucu oluşan mikroyapı görüntü sonuçları ile benzerlik taşımaktadır [36].

Kristalizasyon süresinin artması ile beraber oluşan yapıda yüzey pürüzlülüğü azalırken; çatlak ve poroziteli yüzey yapısı görülmektedir. EDS analizlerine göre yapıda Si ve O atomları büyük oranda tespit edilmiştir. Bu elementler cam-seramik numunede oluşan kristal fazların asidik çözelti ile reaksiyonu sonucu yüzeyi kaplayan ince silika tabakası ile ilgilidir [36,122].

CAS-F bileşimli camın 1100 °C'de 1, 3 ve 5 saat sürelerde kristalizasyonu sonucu oluşan cam-seramik yapısının HNO₃ asidik çözeltisi içerisinde korozyon testi sonrası mikroyapı görüntüleri ve genel EDS analizi sonuçları Şekil 6.40'da verilmiştir.

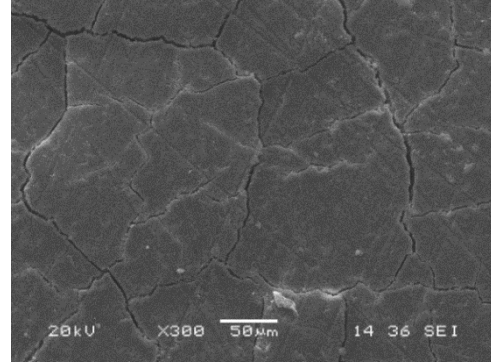
1100 °C'de 1 saat süre ile kristalize edilmiş numunenin yüzeyinde asidik çözelti tarafından dağlanması sonucu dalgalı yüzey üzerinde taneler ile beraber bu tanelerin sınırlarında mikro-gözenekli oluşumlar belirgin şekilde ortaya çıkmıştır. Bu benzer görüntüler Okada ve ark. yaptıkları çalışmada da görülmektedir [35]. 1100 °C'de 3 saat kristalizasyon süresi ile üretilen cam-seramiklerin korozyonu sonrasında yapısında yoğun çatlak oluşumları ile beraber mikron altı boyutunda por oluşumu tespit edilmiştir. Kristalizasyon süresinin 1100 °C'de 5 saate çıkarılması ile üretilen cam-seramiklerin korozyon sonrası mikroyapı görüntülerinde ise çatlak oluşumu 3 saat kristalizasyon edilen numunenin korozyon sonrası durumuna göre azalma

göstermiş ve bu çatlaklar etrafında kopan taneler gözlemlenmiştir. EDS analizi sonuçlarına göre her 3 numunede de Si ve O elementleri yüksek oranda tespit edilmiştir.



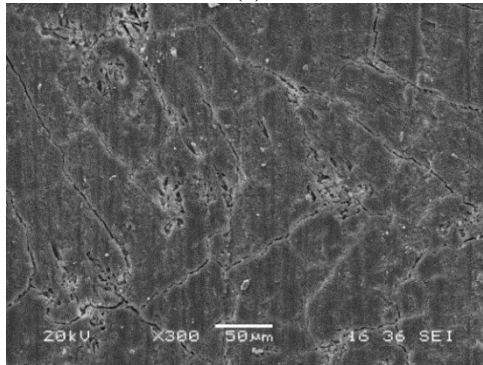
| Element | Bileşim (ağ.%) |
|---------|----------------|
| O | 44.691 |
| Na | 0.161 |
| Al | 0.725 |
| Si | 52.537 |
| K | 0.188 |
| Ca | 1.699 |

(a)



| Element | Bileşim (ağ.%) |
|---------|----------------|
| O | 40.400 |
| Na | 0.456 |
| Al | 0.290 |
| Si | 58.275 |
| K | 0.069 |
| Ca | 0.511 |

(b)



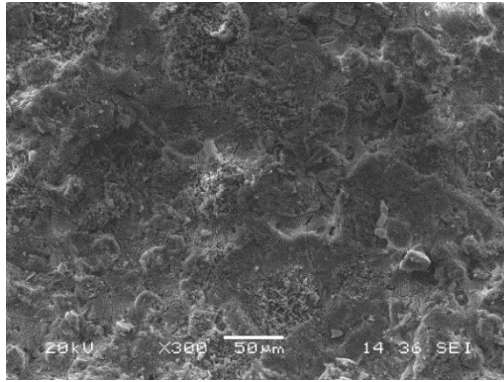
(c)

| Element | Bileşim (ağ.%) |
|---------|----------------|
| O | 37.918 |
| Na | 0.352 |
| Al | 0.875 |
| Si | 59.580 |
| K | 0.359 |
| Ca | 0.916 |

Şekil 6.39. CAS-F kodlu camın 1000 °C'de (a) 1, (b) 3 ve (c) 5 saat sürelerde kristalizasyonu sonucu oluşan cam-seramik yapının HNO₃ asidik çözeltisi içerisinde korozyon testi sonrasında yüzeyin mikroyapı görüntüleri ve EDS analizi

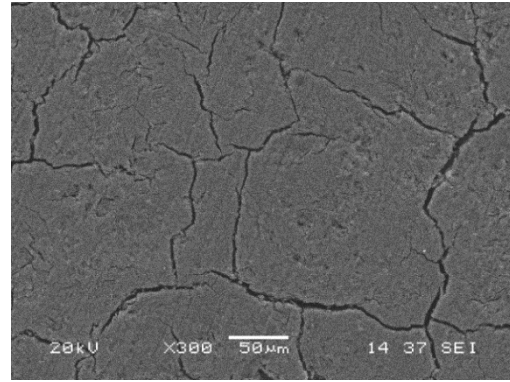
Şekil 6.41'de 1150 °C'de 1, 3 ve 5 saat süre ve 1200 °C'de 1 saat süre ile kristalize edilen CAS-F bileşimli camların HNO₃ çözeltisi içerisindeki korozyon testi sonrası mikroyapı görüntüleri ve genel EDS analiz sonuçları verilmiştir. 1150 °C'de 1 saat kristalizasyon ile üretilen cam-seramik numunenin asidik çözelti ile etkileşimi sonucu yüzeyde boyutu 50 µm'a ulaşan iri yapılu küresel porlar ile yoğun şekilde homojen dağılım sergileyen mikron altı boyuta sahip porlar görülmüştür. Bununla birlikte çatlak oluşumları yüzeyde rastgele dağılım sergilemektedir. 1150 °C'de 3 saat kristalizasyon ile üretilen cam-seramiğin korozyon sonrası mikroyapısında derin

çatlaklar oluşmakla birlikte bu çatlaklar üzerinde tane kopmalarından kaynaklı düzensiz şekilli porlar gözlemlenmiştir. 1150 °C’de 5 saat ısıtılma işlemi ile üretilen numunenin korozyon sonucunda yoğun yüzey pürüzlülüğü ile birlikte boyutu 50 µm’a ulaşan iri yapıları porların düzensiz dağılımı gösterdiği tespit edilmiştir. EDS analizlerinde her 3 numune yüzeyinde Si ve O elementlerinin zengin olduğu tespit edilmiştir. 1200 °C’de 1 saat kristalleştirilen numunenin korozyon sonrası mikroyapısında küresel mikroporlar ile çubuksu şekilde porların yüzeyde yoğun şekilde dağıldığı görülmüştür. EDS analizine göre yüzeyin baskın oranda Si ve O elementlerini içerdiği tespit edilmiştir.



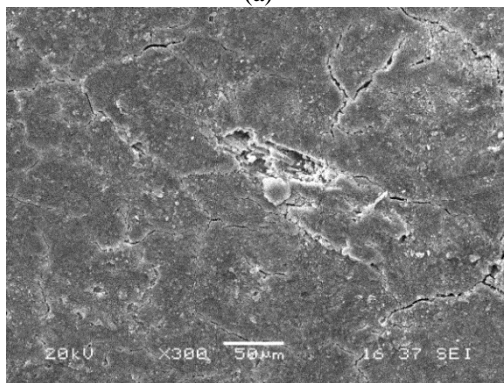
| Element | Bileşim (ağ.%) |
|---------|----------------|
| O | 45.087 |
| F | 0.292 |
| Na | 0.336 |
| Al | 1.567 |
| Si | 51.182 |
| K | 0.220 |
| Ca | 1.315 |

(a)



| Element | Bileşim (ağ.%) |
|---------|----------------|
| O | 43.549 |
| F | 0.000 |
| Na | 0.236 |
| Al | 0.318 |
| Si | 54.363 |
| K | 0.249 |
| Ca | 1.285 |

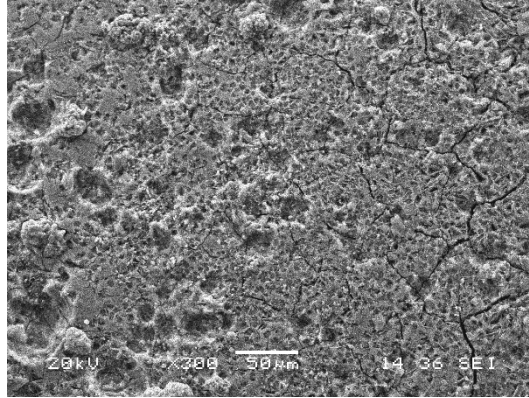
(b)



| Element | Bileşim (ağ.%) |
|---------|----------------|
| O | 30.725 |
| F | 1.821 |
| Na | 0.580 |
| Al | 1.770 |
| Si | 60.141 |
| K | 0.828 |
| Ca | 4.135 |

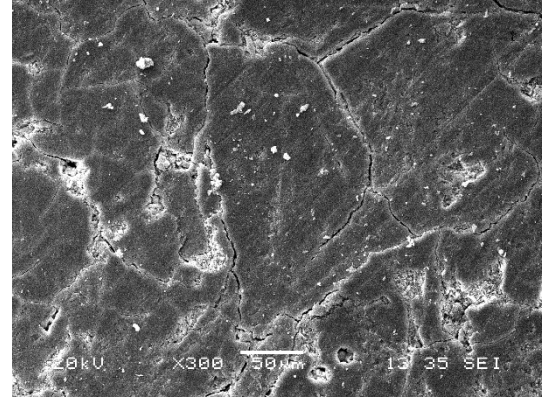
(c)

Şekil 6.40. CAS-F kodlu camın 1100 °C’de (a) 1, (b) 3 ve (c) 5 saat sürelerde kristalizasyonu sonucu oluşan cam-seramik yapının HNO₃ asidik çözeltisi içerisinde korozyon testi sonrasında yüzeyin mikroyapı görüntüleri ve EDS analizi



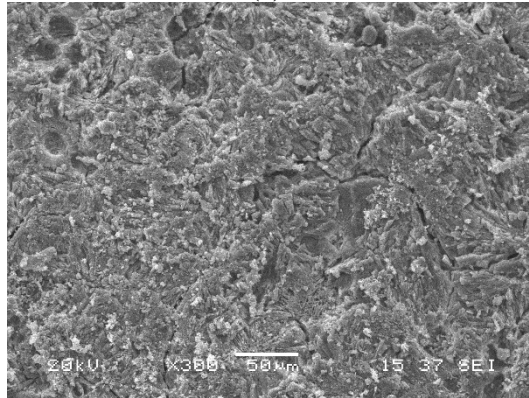
| Element | Bileşim (ağ.%) |
|---------|----------------|
| O | 39.047 |
| F | 0.000 |
| Na | 0.323 |
| Al | 11.511 |
| Si | 47.830 |
| K | 0.200 |
| Ca | 1.089 |

(a)



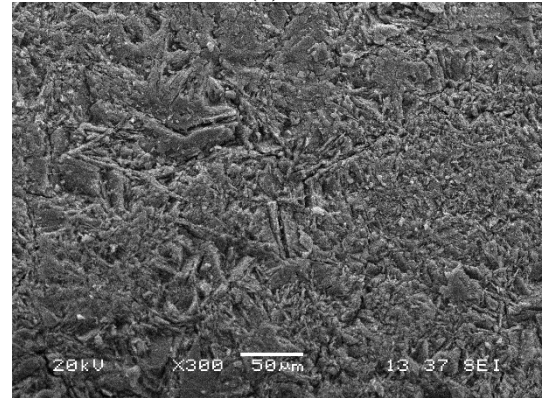
| Element | Bileşim (ağ.%) |
|---------|----------------|
| O | 40.691 |
| F | 0.000 |
| Na | 0.560 |
| Al | 0.546 |
| Si | 56.634 |
| K | 0.166 |
| Ca | 1.403 |

(b)



| Element | Bileşim (ağ.%) |
|---------|----------------|
| O | 41.733 |
| F | 0.000 |
| Na | 0.162 |
| Al | 6.303 |
| Si | 50.621 |
| K | 0.229 |
| Ca | 0.953 |

(c)



| Element | Bileşim (ağ.%) |
|---------|----------------|
| O | 44.321 |
| F | 0.000 |
| Na | 0.205 |
| Al | 0.670 |
| Si | 54.611 |
| K | 0.000 |
| Ca | 0.193 |

(d)

Şekil 6.41. CAS-F kodlu camın 1150 °C'de (a) 1, (b) 3 ve (c) 5 saat sürelerde ve (d) 1200 °C'de 1 saat sürede kristalizasyonu sonucu oluşan cam-seramik yapının HNO₃ asidik çözeltisi içerisinde korozyon testi sonrasında yüzeyin mikroyapı görüntüleri ve EDS analizi

Korozyon testi sonrası CAS ve CAS-F kodlu cam ve cam-seramik mikroyapılarında meydana gelen değişimler göz önüne alındığında; cam numunelerden CAS kodlu cam-seramik numunelerden ise yine CAS kodlu numunelerin korozyon dayanımının daha iyi sonuçlar verdiğini korozyon testleri ile belirlenmiştir. 1000°C, 1100°C,

1150°C ve 1200°C 1 saat ısıtılma tabii tutulan numunelerde çatlak oluşumu daha fazla gözlenmiş olup, bu numunelere ait XRD analizlerinde amorf yapının hakim olduğu ve oluşan wollastonit fazının korozyon testi esnasında HNO₃ ile reaksiyona girerek amorf silika oluşturması nedeni ile korozyon dayanımının azalması açıklanmaktadır. Korozyon testi sonuçlarına göre CaF katkıli numunelerde 1000°C 3 saat ısıtılma gören numune dışındaki tüm numunelerde ağırlık kaybı daha fazla olarak tespit edilmiştir. Bu sonuç SEM görüntüleri ile de desteklenmiştir. HNO₃ çözeltilisinde korozyon testine tabii tutulan numunelerde en iyi sonuçlar genel olarak 1000°C, 1100°C, 1150°C ve 1200°C 5 saat ısıtılma tabii tutulan numunelerde tespit edilmiştir.

6.5. Yoğunluk Testi Sonuçları

CAS ve CAS-F kodlu bileşimlerden hazırlanan camların ve bu camların kristalizasyon işlemi sonrası oluşan cam-seramik malzemelerin yoğunluk değerleri Tablo 6.4'de verilmiştir.

Tablo 6.4. CAS ve CAS-F kodlu cam ve cam-seramiklere ait yoğunluk değerleri

| Isıl İşlem Şartları | | Yoğunluk (g/cm ³) | |
|---------------------|--------|-------------------------------|-------|
| | | Bileşim | |
| | | CAS | CAS-F |
| CAM | | 2.68 | 2.71 |
| 1000 °C | 1 saat | 2.66 | 2.67 |
| | 3 saat | 2.66 | 2.67 |
| | 5 saat | 2.66 | 2.67 |
| 1100 °C | 1 saat | 2.65 | 2.67 |
| | 3 saat | 2.65 | 2.66 |
| | 5 saat | 2.63 | 2.66 |
| 1150 °C | 1 saat | 2.63 | 2.65 |
| | 3 saat | 2.62 | 2.65 |
| | 5 saat | 2.62 | 2.65 |
| 1200 °C | 1 saat | 2.72 | 2.70 |

CAS bileşiminden hazırlanan cam numunenin yoğunluk değeri 2.68 g/cm³ çıkarken, haricen 9 g CaF₂ ilavesi ile hazırlanan CAS-F bileşimli camın yoğunluk değeri 2.71 g/cm³ olarak daha yüksek çıkmıştır.

CAS ve CAS-F bileşimli cam-seramiklerde kristalizasyon sıcaklığının artması yoğunluk değerlerinin düşmesine neden olurken, 1200 °C'de yoğunluk değerleri artış sergilemiştir. Isıl işlem sıcaklığının artması ile beraber yaşanan bu yoğunluk azalmasının nedeni olarak, oluşan kristal fazların büyümesi sırasında oluşan yüzey çatlakları ve porozite sebep olarak gösterilebilir. Cheng ve ark. CAS esaslı cam-seramikler üzerine yaptıkları çalışmada kristalizasyon işlemi ile kristal büyümesi sonucu malzemede fiziksel ve mekanik özelliklerin düştüğünü rapor etmişlerdir [100]. CAS bileşimli cam-seramiklerde en yüksek yoğunluk 2.72 g/cm³ olarak 1200 °C 1 saat sürede; en düşük yoğunluk değeri ise 1150°C'de 3 ve 5 saat kristalizasyon işlemi uygulanmış numunelerde 2.62 g/cm³ olarak bulunmuştur. CAS-F bileşimli cam-seramiklerde en yüksek yoğunluk 2.70 g/cm³ değeri ile 1200 °C 1 saat sürede; en düşük yoğunluk değeri olan 2.65 g/cm³; 1150 °C'de kristalize edilen numunelerde her 3 sıcaklık değerinde de elde edilmiştir.

6.6. Korozyon Testi Sonuçları

CAS ve CAS-F kodlu bileşimlerden hazırlanan cam ve bu camların 1000-1200 °C arasında 1-5 saat sürelerde ısıl işlem ile kristallendirilmesi sonucu oluşan cam-seramik örnekler; % 10 HNO₃ (hacimce) ve %10 NaOH (hacimce) sıvı çözeltisi içerisinde 100° C'de 2 saat korozyon testine alınmıştır. Oluşan ağırlık kaybının, korozyon öncesi ağırlığa göre oranı (%) cinsinden hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 6.5'de verilmiştir.

HNO₃ asidik çözeltisi içerisinde CAS kodlu camın oluşturduğu ağırlık kaybı %19.11 olarak ölçülmüş, buna karşın CAS kodlu bileşime 9 g CaF₂ ilavesi ile hazırlanan CAS-F kodlu camda oluşan ağırlık kaybının ise; %13.84 olarak CAS kodlu camdan daha düşük değerde olduğu tespit edilmiştir. CAS esaslı camların NaOH bazik çözeltisi içerisinde korozyon testi sonrası oluşan ağırlık kaybı CAS kodlu camda % 0.9 olarak ölçülmüş, CAS-F kodlu camda ise % 0.32 olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlara göre CAS-F bileşimli camın hem asidik hemde bazik çözelti içerisinde korozyon direnci daha yüksek çıkmıştır. HNO₃ asidik çözeltisi içerisindeki korozyon testi sonuçlarının SEM mikroyapı görüntüleri (Şekil 6.35) ile örtüşmemesi; numune

yüzeyinde ve çatlaklar arasında oluşan reaksiyon ürünlerinin numune bünyesinde kalmasından ve böylece numunenin daha az ağırlık kaybına uğramamış gibi tespit edilmesine sebep olmuştur. Oysaki mikroyapı görüntülerinde ağırlık kaybının az olarak ölçüldüğü numunelerde amorflaşma ve korozyon hasarı daha fazla gözlenmiştir. Benzer yaklaşım ısıtma işlemi ile cam-seramiğe dönüştürülen numuneler için de geçerlidir.

Tablo 6.5. CAS ve CAS-F kodlu cam-seramiklerin korozyon testi sonuçları

| Korozif Ortam | Isıl İşlem Şartları | | Ağırlık Kaybı (%) | |
|------------------------------|---------------------|--------|-------------------|-------|
| | | | Bileşim | |
| | | | CAS | CAS-F |
| Hacimce %10 HNO ₃ | CAM | | 19.11 | 13.84 |
| | 1000 °C | 1 saat | 8.62 | 11.48 |
| | | 3 saat | 7.07 | 1.90 |
| | | 5 saat | 1.31 | 1.26 |
| | 1100 °C | 1 saat | 0.74 | 1.66 |
| | | 3 saat | 0.01 | 1.92 |
| | | 5 saat | 0.07 | 0.11 |
| | 1150 °C | 1 saat | 2.57 | 8.60 |
| | | 3 saat | 1.14 | 2.38 |
| | | 5 saat | 0.63 | 5.14 |
| 1200 °C | 1 saat | 7.38 | 12.82 | |
| Hacimce % 10 NaOH | CAM | | 0.90 | 0.32 |
| | 1000 °C | 1 saat | 0.02 | 0.02 |
| | | 3 saat | 0.03 | 0.05 |
| | | 5 saat | 0 | 0.09 |
| | 1100 °C | 1 saat | 0.04 | 0.04 |
| | | 3 saat | 0 | 0.05 |
| | | 5 saat | 0 | 0 |
| | 1150 °C | 1 saat | 0 | 0.04 |
| | | 3 saat | 0 | 0 |
| | | 5 saat | 0 | 0.02 |
| 1200 °C | 1 saat | 0 | 0.15 | |

CAS kodlu camların cam-seramik üretmek amacı ile kristallendirilmesi ile elde edilen malzemenin HNO₃ çözeltisi içerisindeki korozyon dayanımı incelendiğinde, en yüksek korozyon direncinin, 1100 °C 3 saat süre ile kristallendirilen örnekte, ağırlık kaybının %0.01 olduğu görülmüştür. CAS kodlu cam-seramiklerde; en düşük asidik direncin, 1000 °C 1 saat süre ile kristallendirme işlemi sonucu elde edilen malzemede olduğu, ağırlık kaybının %8.62 ölçülmesi sonucu belirlenmiştir.

CAS-F kodlu camın değişik sıcaklık ve sürelerde kristallendirilmesi sonucu oluşan cam-seramiklerin HNO₃ asidik çözeltisi içerisinde oluşturduğu ağırlık kaybı 1200 °C’de 1 saatlik sürede % 12.82 ile en yüksek değerde iken; 1100 °C 5 saat sürede % 0,11 ile en düşük değerdedir. 1 saat kristallendirme süresi sonucu oluşan cam-seramiklerin asidik dayanımları karşılaştırıldığında; CAS-F kodlu cam-seramiklerin CAS kodlu cam-seramiklerden daha düşük korozyon direncine sahip olduğu görülmektedir. Her iki bileşimden hazırlanan cam-seramiklerin korozyon dayanımı bu bileşimlerin cam halleri ile karşılaştırıldıklarında daha yüksek çıkmıştır. Bu durum cam-seramiklerin kimyasal dayanımının, oluştukları camlara göre daha yüksek olması ile açıklanabilir [40]. CAS-F kodlu numunelerde ise korozyon testi sırasında yapıdaki F⁻ iyonlarının HNO₃ çözeltisi içerisindeki H⁺ iyonları ile reaksiyona girme eğilimi göstererek HF asitini oluşturarak korozyon hasarını arttırdığı düşünülmektedir.

Cam-seramikler kristal fazlarının yanısıra yapısında bir miktar kalıntı fazda içerirler [2]. Cam-seramiklerde kimyasal etkileşim ilk olarak bu kalıntı cam fazlar ile gerçekleşmekte ve cam-seramiklerin korozyon dayanımı özelliklerini belirlemede bu kalıntı cam fazlar; kristal fazlarla birlikte aynı derecede öneme sahip olmaktadır [126]. Mevcut çalışmadaki CAS-F kodlu cam-seramiklerde oluşan bu kalıntı cam fazı F⁻ iyonlarınca zengin oluşumlar göstermektedir (Şekil 6.30.b). Camın ergime sıcaklığını düşüren K⁺, Na⁺, F⁻ gibi elementler genelde camın kimyasal dayanımını düşürmektedir [127]. Bu yüzden CAS-F kodlu cam-seramiklerde 1000 °C, 1150 °C ve 1200 °C 1 saat sürelerde yeterli kristal oluşumunun olmaması nedeni ile bu kalıntı cam fazının fazlalığı HNO₃ çözeltisi içerisindeki korozyon dayanımını düşürmüştür.

HNO₃ çözeltisi ile gerçekleştirilen korozyon deneylerinde oluşan korozyon mekanizması 2 aşamadan oluşabilir. Bunlardan ilki cam yapısı içinde Ca²⁺, F⁻ gibi alkali iyonlarının H₃O⁺ iyonları ile yer değiştirmesi sonucu oluşan korozyon mekanizması olabilir [128]. Ca²⁺ iyonları deney esnasında asidik çözelti içerisine difüze olma eğilimindedirler. Bu yüzden CaO.SiO₂ camları HNO₃ ile kolayca reaksiyona girerler [129]. Bir diğer mekanizma ise silikat yapısının yüzeyde çözünmesi sonucu Si-O bağlarının kopmasıdır [130].

CAS kodlu cam-seramiklerin NaOH bazik çözeltisi içerisinde oluşan ağırlık kaybı değeri %0.1'den küçük çıkmıştır. CAS-F kodlu cam-seramiklerin NaOH çözeltisi içerisinde ağırlık kaybı cinsinden korozyon dayanımı sonuçlarına göre 1000-1150 °C sıcaklıklarda kristallendirilmesi sonucu üretilen malzemelerin ağırlık kaybı değeri % 0.1'den düşük çıkmıştır. 1200 °C 1 saat süre ile kristalizasyon işlemi sonucu oluşan malzemenin ise NaOH bazik çözeltisi içerisinde uygulanan korozyon testi sonrası oluşan ağırlık kaybı % 0.15 çıkmıştır. Bu durum 1200 °C'de numunenin faz yapısının camsı esaslı olmasından (Şekil 6.13) ve CAS-F kodlu camın kimyasal dayanımının bu bileşimden hazırlanan cam-seramiklere göre daha düşük olması nedeniyle gerçekleşmiştir. Banijamali ve ark. CaF₂ içeren CAS bileşiminde kimyasal dayanımın düştüğünü rapor etmişlerdir [111]. Çetin tarafından TiO₂ ilaveli bazaltik pomzadan üretilen cam-seramik çalışmasında benzer korozyon testi şartları için HNO₃ içerisinde oluşan ağırlık kaybı ihmal edilecek kadar düşük çıkmıştır [10]. T.W. Cheng ve ark. hacimce %20 NaOH çözeltisi içerisinde 1 saat süre ile benzer sıcaklık altında CAS esaslı cam-seramik örneklerine uyguladıkları korozyon testinde benzer olarak %0.1 gibi küçük sonuçlar bulmuşlar [100] ve bir başka çalışmada çöp yakma fırını külünden hazırlanan ve 1000 °C 2 saat süre ile ısıl işlem görmüş CAS esaslı cam seramiklerin ağırlık kaybını %0.55; 1050 °C 2 saat ısıl işlem ile üretilen cam-seramiklerin ağırlık kaybını ise %5.19 olduğunu tespit etmişlerdir [131]. Erol ve çalışma grubu Tunçbilek uçucu külü hammaddesinden hazırladıkları cam ve bu camın 1150 °C'de 2 saat kristalizasyon işlemi sonucu oluşan cam-seramiklerin kimyasal dayanımını hacimce %10 HNO₃ ve NaOH çözeltisi içerisinde 100 °C'de 2 saat bekletilerek oluşan ağırlık kaybı cinsinden ölçmüşlerdir. Elde ettikleri sonuca göre HNO₃ çözeltisi içerisinde cam malzemenin ağırlık kaybı % 1.11, cam-seramik yapının ağırlık kaybı ise % 0.05 olarak bulunmuş, NaOH çözeltisi içerisinde de cam malzemenin ağırlık kaybı %0.05 iken, cam-seramik malzemenin ağırlık kaybı % 0.05 olduğu belirtilmiştir [132]. Das ve ark. CaO, Al₂O₃, SiO₂ hammaddelerine ağırlıkça %6, %9 ve %12 oranında CaF₂ ilavesi ile hazırladıkları bileşimden ürettikleri CAS cam seramiklerin kimyasal dayanımını hacimce %1, H₂SO₄ çözeltisinde 100 °C'de 1 saat bekleterek test etmişler ve sonuç olarak CaF₂ miktarının artması ile kimyasal dayanımın düştüğünü rapor etmişlerdir [110]. Okada ve diğ. kil rafinasyon atığı ve

kağıt külü hammaddelerini kullanarak CaO-Al₂O₃-SiO₂ ötektik kompozisyonuna göre CAS cam-seramikleri toz sinterleme yöntemi ile üretmişler ve hacimce %1'lik H₂SO₄ asidik çözeltisi ve hacimce %1'lik NaOH bazik çözelti içerisinde 90 °C'de 24 saat bekleterek korozyon dayanımı incelemişlerdir. 1100 °C sıcaklıkta 4 saat süre ile ısıl işlem uygulanmış örneklerin asidik çözeltide ağırlık kaybını % 8.4 ve bazik çözelti içerisinde ise %0.85 olduğunu rapor etmişlerdir [35].

6.7. Mikrosertlik Sonuçları

CAS ve CAS-F bileşiminden hazırlanan camlar ile bu camların 1000-1200 °C sıcaklık aralığında 1-3 saat süre ile kristalizasyon işlemi sonucu oluşan numunelerin sertlik değerleri elmas uçla 50 g yük altında ve 30 sn bekleme süresi ile Vickers sertlik değeri (HV) cinsinden ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar Tablo 6.6'da verilmiştir. CAS esaslı camların sertlik değeri incelendiğinde; CAS kodlu camın sertlik değeri 611 HV_{0.05} iken CaF₂ ilaveli camın sertlik değeri 561 HV_{0.05} olarak daha düşük çıkmıştır. CAS kodlu camdan kristalize edilen numunelerden en yüksek sertlik değeri 1100°C'de 5 ve 1150 °C'de 3 saat kristalize edilen numunede 688 HV_{0.05} olarak ölçülmüş; en düşük sertlik değeri ise 1200 °C 1 saat kristalize edilen numunede 647 HV_{0.05} olarak ölçülmüştür. CAS-F kodlu camın kristalizasyonu ile üretilen malzemelerde en yüksek sertlik değeri 1150 °C'de 3 saat kristalize edilen numunede 732 HV_{0.05} olarak bulunurken; en düşük sertlik değeri 1200 °C'de 1 saat kristalize edilen numunede 659 HV_{0.05} olarak ölçülmüştür. Her iki bileşimde de en yüksek çıkan sertlik değerleri tabakalı yapı içeren mikroyapı özellikleri (Şekil 6.27.c ve Şekil 6.33.b) ile ilgilidir. Tabakalı yapıya sahip anortit kristalleri çatlak sapmasını teşvik ederek cam faz ve kristal ara yüzeyi boyunca çatlak yayılmasını engellemektedir [133]. Bu yüzden bu numunelerin sertlik değerleri yüksek değerde çıkmıştır.

Üretilen cam-seramiklerin sertlik değerleri oluştukları cama göre yüksek çıkmıştır. Park ve çalışma grubu; ağ.%75 uçucu kül, %20 SiO₂ ve %5 MgO hammaddelerine ilaveten çekirdekleyici olarak ağ. %2 TiO₂ ilavesi ile cam ve cam-seramik numuneler üretmişler ve bunların mekanik özellikleri incelediklerinde cam-seramik yapının

mikrosertliğinin oluştuğu ana cama göre daha yüksek çıktığını belirtmişlerdir [134]. CaF₂ katkılı CAS-F kodlu cam-seramiklerin benzer sıcaklık ve sürelerde CAS kodlu cam-seramiklere göre sertlik değerleri daha yüksek çıkmıştır.

Tablo 6.6. CAS ve CAS-F kodlu cam ve cam-seramiklerin sertlik değerleri

| Isıl İşlem Şartları | | Mikrosertlik Değerleri (HV _{0.05}) | |
|---------------------|--------|---|-------|
| | | Bileşim | |
| | | CAS | CAS-F |
| CAM | | 611 | 561 |
| 1000 °C | 1 saat | 652 | 702 |
| | 3 saat | 651 | 708 |
| | 5 saat | 655 | 717 |
| 1100 °C | 1 saat | 658 | 683 |
| | 3 saat | 660 | 680 |
| | 5 saat | 688 | 689 |
| 1150 °C | 1 saat | 667 | 710 |
| | 3 saat | 688 | 732 |
| | 5 saat | 683 | 700 |
| 1200 °C | 1 saat | 647 | 659 |

Zhang ve çalışma grubu, atık pencere camları ve sentetik kristallendirici ilavesi ile wollastonit esaslı cam-seramik üretmek amacı ile gerçekleştirdikleri çalışmada %25 sentetik kristallendirici ilaveli CAS esaslı cam-seramiklerin 1000 °C'de kristallendirilmesi sonucu mikrosertlik değerini 5.75 GPa olduğunu rapor etmişlerdir [135]. Yekta ve çalışma grubu ağırlık % 33.63 SiO₂, 42.84 Al₂O₃, 23.54 CaO ve 9 CaF₂ içeren bileşimden 1000 °C'de 1 saat toz sinterleme yöntemi ile elde ettikleri cam-seramiklerin mikrosertlik değerini 5.64 GPa olarak bulmuşlar [85]. Bir başka çalışmada Banijamali benzer bileşimden ürettiği cam-seramik sırlarda ise 1200 °C'de 1 saat ısıtım sonrası mikrosertlik değerini 867.6 HV olduğunu tespit etmişlerdir [136]. Banijamali ve ark. %23.53 CaO, 42.84 Al₂O₃ ve 33.63 SiO₂ içeren CAS bileşimine sırası ile 3, 6 ve 9 g CaF₂ ilave ederek hazırladıkları cam bileşimlerini, 1000 °C sıcaklıkta kristallendirilmesi sonrası mikro sertlik değerlerini sırası ile 540 HV, 564 HV ve 595 HV olduğunu rapor etmişlerdir [111].

BÖLÜM 7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

7.1. Genel Sonuçlar

Bu çalışmada doğal hammadde kaynağı olarak pomza kayacı ve Al_2O_3 tozu ile atık hammadde kayağı olarak mermer tozu kullanılarak $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ (CAS) bileşimi ve CAS bileşimine 9 g CaF_2 ilavesi ile de $CaO-Al_2O_3-SiO_2-CaF_2$ (CAS-F) olmak üzere iki farklı bileşim hazırlanmıştır. Hazırlanan bileşimlerden $1450\text{ }^\circ C$ 'de 2 saat ergitme ve $600\text{ }^\circ C$ 'de 1 saat temperleme işlemi ile cam numuneler elde edilmiştir. Bu camların $1000-1200\text{ }^\circ C$ 'de 1-5 saat sürelerde kristalizasyon işlemi ile de cam-seramik numuneler üretilmiştir. CAS ve CAS-F kodlu camların 3 farklı ısıtma hızında DTA analizi gerçekleştirilerek kristallenme kinetiği çalışması yapılmıştır. Cam ve cam-seramik numunelerin faz analizleri ve mikroyapısal özellikleri ile korozyon dayanımı, yoğunluk ve mikrosertlik incelemeleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca korozyon testi sonrası faz analizi ve mikroyapı özellikleri incelenmiştir. Yapılan deneysel çalışmaların sonucu aşağıda sırasıyla verilmiştir.

1. $10^\circ C/dk$ ısıtma hızında uygulanan DTA analizine göre CAS kodlu camın camsı geçiş sıcaklığı (T_g) $725\text{ }^\circ C$, kristallenme sıcaklığı $1014\text{ }^\circ C$ olarak bulunmuştur. CAS-F kodlu camın camsı geçiş sıcaklığı $689\text{ }^\circ C$ kristallenme sıcaklığı $987\text{ }^\circ C$ olarak tespit edilirken, CaF_2 ilavesi hem camsı geçiş sıcaklığını hem de kristallenme sıcaklığını düşürmüştür.
2. CAS ve CAS-F kodlu bileşimlerden hazırlanan camların farklı ısıtma hızlarında ($10, 15$ ve $20\text{ }^\circ C/dk$) alınan DTA analizi sonuçlarından Kissenger denklemi yardımı ile kristallenme aktivasyon enerjisi (E_a) ve Mahadevan eşitliği ile viskoz akış aktivasyon enerjisi (E_c) değerleri hesaplanmıştır. CAS kodlu camın kristallenme aktivasyon enerjisi $389.12\text{ kJ.mol}^{-1}$, viskoz akış aktivasyon enerjisi değeri ise $429.80\text{ kJ.mol}^{-1}$ olarak tespit edilmiştir. CAS-F

kodlu camın kristallenme aktivasyon enerjisi $318.74 \text{ kJ.mol}^{-1}$ viskoz akış aktivasyon enerjisi değeri $330.37 \text{ kJ.mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. CaF_2 ilavesi ile kristallenme aktivasyon enerjisi değeri düşmüş olup; yapılan ilave kristallenmeyi kolaylaştırıcı etki yapmıştır.

3. CAS ve CAS-F kodlu camların Kissenger denklemi yardımı ile hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri ve DTA analizi özellikleri yardımı ile Augis-Bennett eşitliğinden Avrami parametresi (n) ve bu parametreden kristallenme özellikleri belirlenmiştir. Her iki bileşimin de hacim çekirdeklenmesi mekanizmasını içerdiği tespit edilmiştir.

4. XRD analizi doğrultusunda CAS ve CAS-F bileşimli camların amorf yapıda olduğu ve bu camların soğuma sırasında kristal faz oluşturmadığı tespit edilmiştir. Cam-seramiklerin XRD analizi sonuçlarına göre anortit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) ve wollastonit (CaSiO_3) fazları tespit edilirken, $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta 1 saat kristalize edilen bileşimlerde camsı yapının fazlaştığı ve anortit ve wollastonit fazlarına ilaveten pseudowollastonit fazının oluştuğu tespit edilmiştir.

5. HNO_3 çözeltisi içerisinde korozyon testine alınan CAS ve CAS-F kodlu cam ve cam-seramiklerin korozyon sonrası XRD analizleri incelenmiştir. Cam numunelerin korozyon testi sonrası faz yapısında, korozyon öncesi duruma göre değişim tespit edilmemiştir. Cam-seramik numunelerin korozyon sonrası XRD analizi sonucuna göre silika (SiO_2) fazının oluştuğu tespit edilmiştir.

6. Cam-seramiklerin mikro-yapılarında çubuksu şekilde wollastonit kristalleri ile tabakalı yapıda anortit kristalleri oluşmuştur. Oluşan kristallerin tane boyutu kristalizasyon sıcaklığının yükselmesiyle beraber artış sergilemiştir. Bununla beraber cam-seramiklerin yapılarında kalıntı faz oluşumu olduğu tespit edilmiştir.

7. HNO_3 asidik çözeltisi içerisinde korozyon testine alınan cam ve cam seramik örneklerin korozif etki sonucu mikroyapılarındaki değişimi belirlemek için SEM görüntüleri incelenmiştir. CAS bileşimli cam yüzeyinde pullanmalar ve mikropor oluşumları görülürken; CAS-F bileşimli camın daha düzgün bir yüzeye sahip olduğu ancak derin çatlak oluşumları içerdiği görülmüştür. Cam-

seramiklerin mikro görüntüsünde yüzeyin asit ile etkileşimi sonucu mikroporlar ve çatlak oluşumları tespit edilmiştir.

8. CAS ve CAS-F kodlu camların yoğunluk değerleri sırası ile 2.68 g/cm^3 ve 2.71 g/cm^3 olarak ölçülmüştür. CAS bileşimlerden elde edilen cam-seramiklerin yoğunluk değerleri $2.62\text{-}2.72 \text{ g/cm}^3$ arasında değişirken CAS-F bileşimli cam-seramiklerin yoğunluk değerleri $2.65\text{-}2.70 \text{ g/cm}^3$ arasında değişmektedir.

9. CAS ve CAS-F kodlu cam ve cam-seramiklerin HNO_3 ve NaOH çözeltileri içinde korozyon dayanımları incelenmiştir. CaF_2 ilaveli camın ağırlık kaybı cinsinden korozyon dayanımı hem asidik hem de bazik ortamda katkısız bileşime göre daha yüksek çıkmıştır. CAS bileşimli cam-seramiklerin asidik çözeltide ağırlık kaybı %0.01 ile %8.62 arasındadır. CAS-F bileşimli cam-seramiklerin asidik çözeltide ağırlık kayıpları ise %0.11 ile %12.82 arasında değişmektedir. Her iki bileşimde de $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 5 saat kristalizasyon işlemi uygulaması ile üretilen cam-seramiklerin HNO_3 çözeltisindeki dayanımları yüksek çıkmıştır. CAS ve CAS-F kodlu cam-seramiklerin bazik çözeltideki ağırlık kaybı genel olarak %0.1'den düşük çıkarak yüksek bazik dayanım sergilemişlerdir. Bu durumda mevcut tez çalışmasının hedefi olan korozyon dayanımı sağlanmıştır.

10. CAS kodlu camın sertlik değeri $611 \text{ HV}_{0.05}$ iken CaF_2 ilaveli camın sertlik değeri $561 \text{ HV}_{0.05}$ olarak daha düşük çıkmıştır. CAS kodlu cam-seramiklerin sertlik değerleri $647\text{-}688 \text{ HV}_{0.05}$ arasında değişmektedir. CAS-F bileşimli cam-seramiğin sertlik değerleri $659\text{-}732 \text{ HV}_{0.05}$ arasında değişmektedir. Her iki bileşim için $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 1 saat kristalizasyon sonucu oluşan yapının sertlik değeri en düşük çıkmıştır. CAS-F kodlu cam-seramiklerin sertlik değerleri katkısız CAS kodlu cam-seramiklere göre daha yüksek çıkmıştır.

7.2. Öneriler

1. CAS bileşimine haricen katılan CaF_2 miktarı artırılarak veya farklı çekirdeklendiriciler kullanılarak cam-seramik üzerindeki etkileri araştırılabilir.

2. Ülkemizde bulunan değişik doğal hammadde kaynakları ile farklı atıklar cam-seramik üretimi için değerlendirilebilir.
3. Cam eritmesi için kullanılan alümina potanın, eritme işlemi sırasında yüzeyi ile erimiş cam arasındaki etkileşimi incelenebilir.
4. Mevcut tez çalışmasında üretilen cam-seramikler, farklı kimyasal çözeltilerdeki veya farklı süre ve sıcaklıklardaki korozyon dayanımı test edilebilir.
5. Üretilen cam-seramiklerin kırılma tokluğu ve aşınma özellikleri incelenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Höland, W., Beall, G.H. History. İçinde: 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] Yıldız, N. Al₂O₃ ilavesinin Li₂O-ZnO-SiO₂ esaslı camların kristalizasyon ve ısıl genleşme özellikleri üzerindeki etkisi. İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 1995.
- [5] Duan, R.G., Liang, K.M. A study on the crystallization of CaO–Al₂O₃–SiO₂ system glasses. Journal of Materials Processing Technology, 75(1-3), 235–239, 1998.
- [6] Raupp-Pereira, F., Hotza, D., Segadães, A.M., Labrincha, J.A. Ceramic formulations prepared with industrial wastes and natural sub-products. Ceramics International, 32(2), 173–179, 2006.
- [7] Yoon, S.D., Lee, J.U., Lee, J.H., Yun, Y.H., Yoon, W.J. Characterization of Wollastonite Glass-ceramics Made from Waste Glass and Coal Fly Ash. J. Mater.
- [8] Zanotto, E.D. A bright future for glass-ceramics, American Ceramic Society Bulletin, 89(8), 19-27, 2010.
- [9] Turhan, Ş., Yücel, H., Gündüz, L., Şahin, Ş., Vural, M., Parmaksız, A., Demircioğlu, B. Natural radioactivity measurement in pumice samples used raw materials in Turkey, Applied Radiation and Isotopes, 65(3), 350–354, 2007.
- [10] Çetin, S. Deli Halil (Osmaniye) Bazaltik Pomzalarının Cam Seramik Yapımında Kullanım Olanakları ve Karakterizasyonu. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 2012.

- [11] Poyraz, H.B., Erginel, N., Ay, N. The use of pumice (pumicite) in transparent roof tile glaze composition. *Journal of the European Ceramic Society*, 26(4-5), 741–746, 2006.
- [12] Turhan, Ş., Gündüz, L. Determination of specific activity of ^{226}Ra , ^{232}Th and ^{40}K for assessment of radiation hazards from Turkish pumice samples. *Journal of Environmental Radioactivity*, 99(2), 332-342, 2008.
- [13] J.C., Pooja, Bhole, S.D., To Study the Behaviour of Marble Powder as Supplementry Cementitious Material in Concrete. *Int. Journal of Engineering Research and Applications*, 4(4), 377-381, 2014.
- [14] Alyamaç, K.E., Aydin, A.B. Concrete Properties Containing Fine Aggregate Marble Powder. *KSCE Journal of Civil Engineering*, 19(7), 2208-2216, 2015.
- [15] Fırat, S., Yılmaz, G., Cömert, A.T., Sümer, M. Utilization of Marble Dust, Fly Ash and Waste Sand (Silt-Quartz) in Road Subbase Filling Materials. *KSCE Journal of Civil Engineering*, 16(7), 1143-1151 2012.
- [16] Kavas, T., Olgun, A. Properties Of Cement And Mortar Incorporating Marble Dust And Crushed Brick. *Ceramics – Silikáty*, 52(1), 24-28, 2008.
- [17] Anwar, Kamarun, H.R., Vermol, V.V., Hassan, O.H., Marble Dust Incorporate in Standard Local Ceramic Body as Enhancement in Sanitary Ware Products. 2011 IEEE Colloquium on Humanities, Science and Engineering Research (CHUSER 2011), Penang, 2011.
- [18] Shelby, J.E. Introduction. İçinde: Introduction of Glass Science and Technology. 2. Baskı, TheRoyal Society of Chemistry, UK, 1-6, 2005.
- [19] Paul, A. Glass formation. İçinde: Chemistry of glasses. 2. Baskı, Chapman and Hall, Great Britain, 1-10, 1990.
- [20] Varshneya, A.K. Fundamentals of glassy state.İçinde:Fundamentals of inorganic glasses. 1. Baskı, Academic Press inc, San Diego, 13-22, 1994.
- [21] Rasmussen S.C. Origins of glass: Myth and known history. İçinde: How glass changed the world-The history and Chemistry of glass from antiquity to the 13th century. 1. Baskı, Springer, New York, 11-15, 2012.
- [22] Rao, K.J. The world of inorganic glasses. İçinde: Structural Chemistry of Glasses. 1. Baskı, Elsevier, UK, 1-7, 2002.

- [23] Cummings, K. A History of Glass Forming. İçinde: Introduction. 1. Baskı, A & C Black (Publishers) Limited, Great Briatrain, 1-6, 2002.
- [24] Bayrak, G. Yerli Bazaltların Üretilen Cam-Seramik Esaslı Tozların Plazma Sprey Kaplamalarda Kullanılabilirliğinin Araştırılması Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi, 2009.
- [25] Zarzycki, J. Conditions of vitrification. İçinde: Glasses and the vitreous state. Cambridge university press, UK, 37-48, 1991.
- [26] Üzümlü, İ.G. Yüksek Fırın Curuflarından Renkli Cam, Cam-Seramik Üretimi ve Aşınma Özelliklerinin İncelenmesi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2002.
- [27] Mısırlı Öder B., B₂O₃ İlavesinin Lityumalüminasilikat Cam Seramiğinin Kristalleşme Davranışları ve Isıl Genleşme Özelliklerine Etkisi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2007.
- [28] Fanderlik, I. Silica Glass and Its Application. İçinde: Glass science and technology. 11. Baskı, Elsevier, New York, 17-20, 1991.
- [29] Rezvani, M., Farahinia, L. Structure and optical band gap study of transparent oxyfluoride glass-ceramics containing CaF₂ nanocrystals. Materials and Design, 88(25), 252–257, 2015.
- [30] T.C Milli Eğitim bakanlığı, Seramik Ve Cam Teknolojisi Camın Kimyasal Yapısı. MEGEP (Mesleki Eğitim Ve Öğretim Sisteminin Güçlendirilmesi Projesi), Ankara,2008.
- [31] Wang, H.M., Yang, L.L., LI, G.R., Zhu, X., Zhu, H., Zhao, Y.T., Effects of B₂O₃ and CaF₂ on Melting Temperatures of CaO-SiO₂-Fe₂O₃ System Fluxes. Journal Of Iron And Steel Research, Intefwaltonal. 20(6), 21-24, 2013.
- [32] Mills, K.C., Hayashi, M., Wang, L., Watanabe, T. The Structure and Properties of Silicate Slags. İçinde: Treatise on Process Metallurgy: Process Fundamentals. 1.Baskı, Elsevier, Waltham, 149–286, 2014.
- [33] Lin, P., Lin, T., He, P., Guo, W., Wang, J. Investigation of microstructure and mechanical property of Li–Ti ferrite/Bi₂O₃–B₂O₃–SiO₂ glass/Li–Ti ferrite joints reinforced by FeBi₅Ti₃O₁₅ whiskers. Journal of the European Ceramic Society, 35(9), 2453–2459, 2015.
- [34] Sugawara, T., Seto, M., Kato, M., Yoshida, S., Matsuoka, J., Miura, Y. Na₂O activity and thermodynamic mixing properties of SiO₂–Na₂O–CaO melt. Journal of Non Crystalline Solids, 371–372, 58–65, 2013.

- [35] Toya, T., Kameshima, Y., Nakajima, A., Okada, K. Preparation and properties of glass-ceramics from kaolin clay refining waste (Kira) and paper sludge ash. *Ceramics International*, 32(7), 789–796, 2006.
- [36] Toya, T., Nakamura, A., Kameshima, Y., Nakajima, A., Okada, K., Glass-ceramics prepared from sludge generated by a water purification plant. *Ceramics International*, 33(4), 573–577, 2007.
- [37] Zhang, Z., Zhang, L., Li, A. Development of a sintering process for recycling oil shale fly ash and municipal solid waste incineration bottom ash into glass ceramic composite. *Waste Management*, 38, 185-193, 2015.
- [38] Ercenk, E. Bazalt Esaslı Sic Takviyeli Cam Ve Cam-Seramik Kaplamaların Özellikleri. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi, 2011.
- [39] Yang, J., Zhang, D., Hou, J., He, B., Xiao, B., Preparation of glass-ceramics from red mud in the aluminium industries. *Ceramics International*, 34(1), 125–130 2008.
- [40] Rawlings, R.D., Wu, J.P., Boccaccini, A.R. Glass-ceramics: Their production from wastes-A Review, *Journal of Materials Science*, 41(3), 733-761, 2006.
- [41] Mocioiu, O.C., Popa, M., Neacsu, E.I., Zaharescu, M., Correlation of structural units and chemical stability in $\text{SiO}_2\text{-PbO-Na}_2\text{O}$ ternary glasses: Spectroscopic methods. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 361, 130–141, 2013.
- [42] Nemilov, S.V. Prigogine - Defay Ratio and the problem of Structural Parameter Plurality. İçinde: *Thermodynamic and Kinetic aspects of the vitreous state*. 1. Baskı, CRC press, Florida, 38-404, 1995.
- [43] Askeland, D., Wright, W. *Ceramic Materials*. İçinde: *Essentials of Materials Science and Engineering*. 3. Baskı, Cengage Learning, Stamford, 2014.
- [44] T.C Milli Eğitim Bakanlığı, *Seramik Ve Cam Teknolojisi-Cam Türleri ve Camı Oluşturan Oksitler*, Ankara, 2013.
- [45] Partyka, J., Effect of BaO ratio on the structure of glass–ceramic composite materials from the $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-CaO}$ system. *Ceramics International* 41(8), 9337–93434, 2015.

- [46] Neuville, D.R., Cormier, L., de Ligny, D., Roux, J., Flank, A-M., Lagarde, P. Environments around Al, Si, and Ca in aluminate and aluminosilicate melts by X-ray absorption spectroscopy at high temperature. *American Mineralogist*, 93, 228–234, 2008.
- [47] Cormier, L., Neuville, D.R., Calas, G. Relationship Between Structure and Glass Transition Temperature in Low-silica Calcium Aluminosilicate Glasses: the Origin of the Anomaly at Low Silica Content. *J. Am. Ceram. Soc.*, 88(8), 2292–2299 2005.
- [48] Takahashi, S., Neuville, D.R., Takebe, H., Thermal properties, density and structure of percalcic and peraluminus CaO–Al₂O₃–SiO₂ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 411, 5–12, 2015.
- [49] Toplis, M.J., Dingwell, D.B. Shear viscosities of CaO-Al₂O₃-SiO₂ and MgO-Al₂O₃-SiO₂ liquids: Implications for the structural role of aluminium and the degree of polymerisation of synthetic and natural aluminosilicate melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(24), 5169–5188, 2004.
- [50] Cormier, L., Neuville, D.R. Ca and Na environments in Na₂O-CaO-Al₂O₃-SiO₂ glasses: influence of cation mixing and cation-network interactions. *Chemical Geology*, 213, 103– 113, 2004.
- [51] Siwadamrongpong, S., Koide, M., Matusita, K. Prediction of chloride solubility in CaO–Al₂O₃–SiO₂ glass systems. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 347(1-3), 114–120, 2004.
- [52] Nagar, K. Glass. İçinde: The Complete book on Glass and Ceramic Technology. Asia Pasific Business Press, India, 13-14, 2005.
- [53] Cardarelli, F. Ceramics, Refractories and Glasses. İçinde: Material Handbook. 2. Baskı, Springer, New York, 676-677, 2000.
- [54] Lukić-Petrović, S.R., Vučković, M.D., Štrbac, G.R., Štrbac, D.D. Study of glass transition process in quasi-binary As₂S₃–CdS chalcogenides. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 377, 21–25, 2013.
- [55] Lee, J.H., Lee, W.H., Park, J.K., Yi, J.H., Shin, S.Y., Park, B.J., So, B., Heo, J., Choi, J.H., Kim, H.J., Choi, Y.G. Thermal properties of ternary Ge–Sb–Se chalcogenide glass for use in molded lens applications. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 431, 41–46, 2016.
- [56] Zhang, P.P., Pu, Y.P., Zhu, X.J., Zheng, H.Y., Zhao, J.J., Wu, Y.R., Luo, Y.J., Liu, Y.W. Luminescence properties of Dy³⁺ doped and Dy³⁺/Ce³⁺ co-doped CaO-Al₂O₃-SiO₂-B₂O₃ glass for LED applications. *Ceramics International*, 41(1), 729-733, 2015.

- [57] Bralla, J.G., Glass and Ceramic Processes. İçinde: Handbook of Manufacturing Processes. 1. Baskı, Industrial Press Inc, New York, 2007
- [58] Barsoum, M.W. Formation, Structure, and Properties of Glasses. İçinde: Fundamentals of Ceramics. Tylor & Francis, New York, 2003.
- [59] Casasola, R., Rincón, J.M., Romero, M., Glass-ceramic glazes for ceramic tiles-a review. Journal of Material Science, 47(2), 553-582, 2012.
- [60] Doremus, R.H. Glass ceramics. İçinde: Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials. 1. Baskı, Pergamon Press, U.K, 1991.
- [61] Yılmaz, Ş., Günay, V. Cam-seramik Malzemeler. Metalurji dergisi, 23,1999.
- [62] Lilensten, L., Fu, Q., Wheaton, B.R., Credle, A.J., Stewart, R.L., Kohli, J.T., Kinetic study on lithium-aluminosilicate (LAS) glass-ceramics containing MgO and ZnO. Ceramics International, 40(8), Part A, 11657–11661,2014.
- [63] Laczka, K., Cholewa-Kowalska, K., Borczuch-Laczka, M. Thermal and spectroscopic characterization of glasses and glass–ceramics of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (LAS) system. Journal of Molecular Structure, 1068, 275–282, 2014.
- [64] McMillan, P.W. Glass-ceramics. 2. Baskı, Academic Press, New York, 1979.
- [65] Lee, K.T., Aswath, P.B. Kinetics of the hexacelsian to celsian transformation in barium aluminosilicates doped with CaO. International Journal of Inorganic Materials. 3(7), 687–692, 2001.
- [66] Ye, F., Chen, S., Iwasa, M., Synthesis and properties of barium aluminosilicate glass–ceramic composites reinforced with in situ grown Si_3N_4 whiskers. Scripta Materialia 48(10), 1433–1438, 2003.
- [67] Da Silva, M.J., Bartolomé, J.F., De Aza, A.H., Mello-Castanho, S., Glass ceramic sealants belonging to BAS ($\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$) ternary system modified with B_2O_3 addition: A different approach to access the SOFC seal issue. Journal of the European Ceramic Society. 36(3), 631-644, 2016.
- [68] Sikalidis, C. Glass Ceramics with Para, Anti or Ferroelectric Active Phases. İçinde: Advances In Ceramics: Electric And Magnetic Ceramics, Bioceramics, Ceramics And Environment. 1. Baskı, Intech, Croatia, 213-214, 2011.

- [69] Bolelli, G., Lusvardi, L., Manfredini, T., Siligardi, C. Devitrification behaviour of plasma-sprayed glass coatings. *Journal of the European Ceramic Society*, 27(2-3), 623–628, 2007.
- [70] Yang, T., Liu, S. $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass-ceramic coating on a porous silica ceramic substrate. *Journal of Alloys and Compounds*, 600, 51–54, 2014.
- [71] Agathopoulos, S., Tulyaganov, D.U., Valério, P., Ferreira, J.M.F. A new model formulation of the $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{F}$ glass-ceramics. *Biomaterials*, 26(15), 2255–2264, 2005.
- [72] Molla, A.R., Kumar, B.V.M., Basu, B. Friction and wear mechanisms of $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{MgO}-\text{F}$ glass-ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* 29(12), 2481–2489, 2009.
- [73] Crovace, M.C., Souza, M.T., Chinaglia, C.R., Peitl, O., Zanotto, E.D. Biosilicate® - A multipurpose, highly bioactive glass-ceramic. In vitro, in vivo and clinical trials. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 432(15), 90–110, 2016.
- [74] Ritzberger, C., Apel, E., Höland, W., Peschke A., Rheinberger, V.M. Properties and Clinical Application of Three Types of Dental Glass-Ceramics and Ceramics for CAD-CAM Technologies. *Materials*, 3, 3700-3713, 2011.
- [75] Faeghi-Nia, A., Marghussian, V.K., Taheri-Nassaj, E. Effect of B_2O_3 on crystallization behavior and microstructure of $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{O}-\text{F}$ glass-ceramics, *Ceramics International*, 33(5), 773–778, 2007.
- [76] Yu, L., Xiao, H., Cheng, Y., Influence of magnesia on the structure and properties of $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{F}$ glass-ceramics, *Ceramics International* 34(1), 63–68, 2008.
- [77] <http://www.tulane.edu/~sanelson/eens211/phylosilicates.htm>, Erişim Tarihi: 15.02.2016.
- [78] Majumdar, A., Jana, S. Glass and glass-ceramic coatings, versatile materials for industrial and engineering applications. *Bull. Mater. Sci.*, 24(1), 69–77, 2001.
- [79] Li, W., Zhu, S., Chen, M., Wang, C., Wang, F. Development of an oxidation resistant glass-ceramic composite coating on Ti-47Al-2Cr-2Nb alloy. *Applied Surface Science*, 292, 583–590, 2014.
- [80] Ghosh, S. Thermal properties of glass-ceramic bonded thermal barrier coating system. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 25(2), 457–464, 2015.

- [81] Braem, A., Neirinck, B., Schrooten, J., Van der Biest, O., Vleugels, J. Biofunctionalization of porous titanium coatings through sol-gel impregnation with a bioactive glass-ceramic. *Materials Science and Engineering C*, 32(8), 2292–2298, 2012.
- [82] Chen, X., Zhang, M., Pu, X., Yin, G., Liao, X., Huang, Z., Yao, Y. Characteristics of heat-treated plasma-sprayed CaO–MgO–SiO₂-based bioactive glass-ceramic coatings on Ti–6Al–4V alloy. *Surface & Coatings Technology*, 249, 97–103, 2014.
- [83] A. Braem, Mattheys, T., Neirinck, B., Čeh, M., Novak, S., Schrooten, J., Van der Biest, O., Vleugels, J. Bioactive glass–ceramic coated titanium implants prepared by electrophoretic deposition, *Materials Science and Engineering C*, 32(8), 2267-2273, 2012.
- [84] Xie, J., Cheng, J.S., Long, X.J., Yang, S.Z. Effect of CaO content on residual stress of CAS glass-ceramic. *Trans. Nonferrous Met. SOC. China*, 16(1), 101-104, 2006.
- [85] Banijamali, S., Rezaei, H.R., Eftekhari Yekta, B., Marghussian, V.K. Sinterability, crystallization and properties of glass–ceramic tiles belonging to CaF₂–CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ system. *Ceramics International*, 33(8), 1557–1561, 2007.
- [86] Zheng, W.H., Cheng, J.S., Quan, J., Lou, X.C., Liu, J. Crystallization And Properties Of Some CaO–Al₂O₃–SiO₂ system Glass-Ceramics With Y₂O₃ Addition. *Trans. Nonferrous Met. SOC. China*, 16(1), 105-108, 2006.
- [87] J-C. Zhao, *Methods for Phase Diagram Determination. İçinde: The determination of phase diagrams of slag systems. 1. Baskı*, Elsevier, Great Britain, 442-452, 2007.
- [88] Predel, B., Hoch, M., Pool, M.J. *Phase Diagrams and Heterogeneous Equilibria: A Practical Introduction. 1. Baskı*, Springer, Germany, 128-129, 2004.
- [89] Eriksson, G., Pelton, A.D. Critical Evaluation and Optimization of the Thermodynamic Properties and Phase Diagrams of the CaO–Al₂O₃, Al₂O₃–SiO₂, and CaO–Al₂O₃–SiO₂ Systems. *Metallurgical Transactions B*, 24b, 807-816, 1993.
- [90] Hand, C.L. *Waste management in Industry İçinde: Waste Management And Minimisation. 1. Baskı*, EOLSS, UK, 136-150, 2009.
- [91] Zimmer, A. *Ceramic Products from Waste. İçinde: Ceramic Materials. Wilfried Wunderlich (Ed.), InTech*, 215-228, 2010.

- [92] Gorokhovskii, A.V., Gorokhovskii, V.A., Meshcheryakov D.V., Kopchekchi, A.A. Production Of Glass Ceramics As A Method For Comprehensive Utilization Of Chemical Industry Waste. *Glass and Ceramics*, 59(9), 353-355, 2002.
- [93] Wang, S., Zhang, C., Chen, J. Utilization of Coal Fly Ash for the Production of Glass-ceramics With Unique Performances: A Brief Review. *J. Mater. Sci. Technol.*, 30(12), 1208-1212, 2014.
- [94] Erol, M.M., Küçükbayrak, S., Ersoy-Meriçboyu, A., Endüstriyel atıklardan cam, cam-seramik ve seramik üretimi. *İtÜdergisi/d mühendislik*, Cilt:6, Sayı:5-6, 106-119, 2007.
- [95] Sultana, P., Das, S., Bhattacharya, A., Basu, R., Nandy, P. Novel Utilization of Bauxite-Treated Fly Ash-Based Ceramics for its Antibacterial Activity. *Int.J. Appl.Ceram. Technol.*, 9(3), 550-560, 2012.
- [96] Moesgaard, M., Herfort, D., Steenberg, M., Kirkegaard, L.F., Yue, Y. Physical performances of blended cements containing calcium aluminosilicate glass powder and limestone. *Cement and Concrete Research*, 41(3), 359–364, 2011.
- [97] Sheng, J. Vitrification of borate waste from nuclear power plant using coal fly ash. (I) Glass formulation development. *Fuel*, 80(10), 1365-1369, 2001.
- [98] Tursunov, O. A comparison of catalysts zeolite and calcined dolomite for gas production from pyrolysis of municipal solid waste (MSW), *Ecological Engineering*, 69, 237–243, 2014.
- [99] Tang, B. Lin, J., Qian, S., Wang, J., Zhang, S. Preparation of glass-ceramic foams from the municipal solid waste slag produced by plasma gasification process. *Materials Letters*, 128(1), 68–70, 2014.
- [100] Cheng, T.W., Chen, Y.S. On formation of $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass-ceramics by vitrification of incinerator fly ash. *Chemosphere*, 51(9), 817–824, 2003.
- [101] Toya, T., Tamura, Y., Kameshima, Y., Okada, K. Preparation and properties of $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass-ceramics from kaolin clay refining waste (Kira) and dolomite. *Ceramics International*, 30(6), 983-989, 2004.
- [102] Toya, T., Kameshima, Y., Yasumori, A., Okada, K. Preparation and properties of glass-ceramics from wastes (Kira) of silica sand and kaolin clay refining, *Journal of the European Ceramic Society*, 24(8), 2367-2372, 2004.

- [103] Wallenberger, F.T., Bingham, P.A. Fiberglass and glass technology. İçinde: Design of Energy-Friendly Glass Fibers. Springer, New York, 99-102, 2010.
- [104] 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.
- [105] 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.
- [106] Chinn, R.E. Optics and microscopy. İçinde: Ceramography: Preparation and Analysis of Ceramic. ASM international, USA, 99-103, 2002.
- [107] Sivasundaram, M. Glass Ceramics From Pulp And Paper Waste Ash. McGill University, Faculty of Graduate Studies and Research, Master of Engineering, 2010.
- [108] ASTM C 693-93 (2013), Standart Test Method for Density of Glass by Buoyancy.
- [109] Stamboulis, A., Hill, R.G., Law, R.V. Characterization of the structure of calcium alumino-silicate and calcium fluoro-alumino-silicate glasses by magic angle spinning nuclear magnetic resonance (MAS-NMR). Journal of Non-Crystalline Solids, 333(1), 101–107, 2004.
- [110] Mukherjee, D.P., Das, S.K. SiO₂–Al₂O₃–CaO glass-ceramics: Effects of CaF₂ on crystallization, microstructure and properties. Ceramic International, 39(1), 571-578, 2013.
- [111] Banijamali, S., Yekta, B.E., Rezaie, H.R., Marghussian, V.K. Crystallization and sintering characteristics of CaO–Al₂O₃–SiO₂ glasses in the presence of TiO₂, CaF₂ and ZrO₂. Thermochemica Acta, 488(1-2), 60–65, 2009.
- [112] Khater, G.A., Influence of Cr₂O₃, LiF, CaF₂ and TiO₂ nucleants on the crystallization behavior and microstructure of glass-ceramics based on blast-furnace slag. Ceramics International 37(7), 2193–2199, 2011.
- [113] Mukherjee, D.P., Das, S.K. Effects of nano silica on synthesis and properties of glass ceramics in SiO₂–Al₂O₃–CaO–CaF₂ glass system: A comparison, Journal of Non-Crystalline Solids 368, 98–104, 2013.

- [114] Yang, M., Guo, Z., Deng, Y., Xing, X., Qiu, K., Long, J., Li, J. Preparation of CaO-Al₂O₃-SiO₂ glass ceramics from coal gangue. *International Journal of Mineral Processing*, 102-103, 112-115, 2012.
- [115] Cansu Başaran, Nuray Canikoğlu, H. Özkan Toplan, Nil Toplan, The crystallization kinetics of the MgO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ glass ceramics system produced from industrial waste. *J Therm Anal Calorim*, doi: 10.1007/s10973-015-5139-2.
- [116] Khater, G.A., Abu Safiah, M.O., Hamzawy, E.M.A., Augite-anorthite glass-ceramics from residues of basalt quarry and ceramic wastes. *Processing and Application of Ceramics*, 9(2), 117–123, 2015.
- [117] Luan, J., Li, A., Su, T., Cui, X. Synthesis of nucleated glass-ceramics using oil shale fly ash. *Journal of Hazardous Materials* 173(1-3), 427–432, 2010.
- [118] Yang, H., Prewitt, C.T. On the crystal structure of pseudowollastonite (CaSiO₃), *American Mineralogist*, 84, 929–932, 1999.
- [119] Momete, D., Vitale-Brovarone, C., Bretcanu, O., Verne, E. Preparation and investigation of a glass in the system Al₂O₃-SiO₂-CaO for dental applications. *Materials Letters* 60(25), 3045–3047, 2006.
- [120] Ponsot, I., Falcone, R., Bernardo, E. Stabilization of fluorine-containing industrial waste by production of sintered glass-ceramics. *Ceramics International*, 39(6), 6907–6915, 2013.
- [121] Mukherjee, D.P., Datta T., Das, S.K. Effects of CaF₂ vis-a-vis TiO₂ As Nucleating Agent In SiO₂-Al₂O₃-CaO Glass-Ceramics. *Proceeding of International Conference on Recent Trends in Applied Physics and Material Science*, AIP Conf. Proc. Rajasthan, India, 1536, 625-626, 2013.
- [122] Schott, J., Pokrovsky, O.S., Spalla, O., Devreux, F., Gloter, A., Mielczarski, J.A. Formation, growth and transformation of leached layers during silicate minerals dissolution: The example of wollastonite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 98, 259–281, 2012.
- [123] Huijgen, W.J.J., Witkamp, G-J., Comans, R.N.J Mechanisms of aqueous wollastonite carbonation as a possible CO₂ sequestration process. *Chemical Engineering Science*, 61(13), 4242 -4251, 2006.
- [124] Kurama, S., Ozel, E. The influence of different CaO source in the production of anorthite ceramics. *Ceramics International*, 35(2), 827–830, 2009.

- [125] Marques, V.M.F., Tulyaganov, D.U., Agathopoulos, S., Gataullin, V.Kh., Kothiyal, G.P., Ferreira, J.M.F. Low temperature synthesis of anorthite based glass-ceramics via sintering and crystallization of glass-powder compacts. *Journal of the European Ceramic Society*, 26(13), 2503–2510, 2006.
- [126] Salman, S.M., Salama, S.N., Mahdy, E.A. The crystallization process and chemical durability of glass-ceramics based on the $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ (Fe_2O_3)- SiO_2 (GeO_2) system. *Ceramics International*, 39(6), 7185-7192, 2013.
- [127] Bengisu, M., *Seramik Bilimi ve Mühendisliği*. 1.Baskı, Nobel, 427-429, 2006.
- [128] Clark, D.E., Zaitos, B.K. Corrosion of Glass, Ceramics and Ceramic Superconductors. İçinde: Corrosion of Glass-Ceramics. William Andrew Publishing/Noyes, USA, 1992.
- [129] Day, D.E. Glass Surfaces: Proceedings of the Fourth Rolla Ceramic Materials Conference on glass surface. North-Holland Publishing Company, Missouri, 1975.
- [130] Wang, M., Cheng, J., Liu, Q., Tian, P., Li, M. The effect of light rare earths on the chemical durability and weathering of $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ glasses. *Journal of Nuclear Materials* 400(2), 107-111, 2010.
- [131] Cheng, T.W., Ueng, T.H., Chen, Y.S., Chiu, J.P. Production of glass-ceramic from incinerator fly ash, *Ceramics International* 28(7), 779-783, 2002.
- [132] Erol, M., Küçükbayrak, S., Ersoy-Meriçboyu, A. Comparison of the properties of glass, glass-ceramic and ceramic materials produced from coal fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, 153(1), 418-425, 2008.
- [133] Ren, X.Z., Zhang, W., Zhang, Y., Zhang, P.X., Liu, J.H. Effects of Fe_2O_3 content on microstructure and mechanical properties of $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 25(1), 137-145, 2015.
- [134] Park, Y.J., Heo, J. Conversion to glass-ceramics from glasses made by MSW incinerator fly ash for recycling. *Ceramic International*, 28(6), 689–694, 2002.
- [135] Zhang, W., Liu, H. A low cost route for fabrication of wollastonite glass-ceramics directly using soda-lime waste glass by reactive crystallization-sintering. *Ceramics International*, 39(2), 1943-1949, 2013.

- [136] Banijamali, S., Preparation of glass-ceramic glazes for fast firing applications by CaF_2 substitution with B_2O_3 in the $\text{CaO-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system. *Ceramics International* 39(8), 8815–8822, 2013.

ÖZGEÇMİŞ

Zafer Yavuz MERKİT 23.08.1986 yılında İstanbul'da doğdu. İlk ve orta öğretimini Zeytinburnu/İstanbul'da tamamladıktan sonra Adile Mermerci Anadolu Lisesi'nden mezun oldu. 2007 yılında Dumlupınar Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Seramik Mühendisliği Bölümü'nü kazandı. 2012 yılında bu bölümde lisans eğitimini tamamladı. Aynı yıl Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Anabilim dalında yüksek lisans eğitimine başladı. 2014-2015 öğretim yılı Güz Dönemi'nde Erasmus Programı ile Romanya'nın Cluj-Napoca kentindeki UTCN'de (Technical University of Cluj-Napoca) eğitim aldı.