

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MANYEZİT ATIĞINDAN CAM SERAMİK ÜRETİMİ  
VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Cansu ÖZARSLAN**

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

**Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Nuray CANİKOĞLU**

**Şubat 2017**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MANYEZİT ATIĞINDAN CAM SERAMİK ÜRETİMİ  
VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

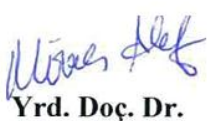
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

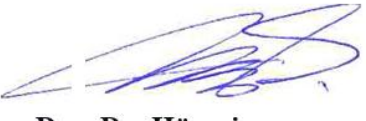
**Cansu ÖZARSLAN**

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

**Bu tez 23.02.2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.**

  
**Yrd. Doç. Dr.  
Nuray CANIKOĞLU  
Jüri Başkanı**

  
**Yrd. Doç. Dr.  
Miraç ALAF  
Üye**

  
**Doç. Dr. Hüseyin  
PEHLİVAN  
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.

Cansu ÖZARSLAN

23.02.2017



## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmamın yürütülmesi ve sonuçlandırılmasında değerli fikir, donanım ve tecrübelerini paylaşarak beni yönlendiren ve cesaretlendiren, çalışmalarım sırasında bana değerli zamanını ayırarak yardımını esirgemeyen danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Nuray CANIKOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, tezimin deneysel ve teorik kısmında bilgi ve önerilerini benimle paylaşarak destek olan saygıdeğer hocalarım Doç. Dr. Nil TOPLAN ve Prof. Dr. Hüseyin Özkan TOPLAN'a ve teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım sırasında her türlü olanaklarından yararlandığım Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm Başkanlığına ve tüm Bölüm öğretim üyelerine ve araştırma görevlilerine teşekkür ederim. Çalışmalarına yardımlarından dolayı Arş. Gör. Tuğba YENER ve Derya KIRSEVER'e, Uzm. Fuat KAYIŞ'a, teknikerler Murat KAZANCI, Erkut TAŞ ve Ersan DEMİR'e, Metalurji ve Malzeme Yük. Müh. Zafer Yavuz MERKİT ve Bahadır AYDIN'a teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi desteğini esirgemeyen kıymetli annem, babam, ağabeyim ve eşime çok teşekkür ederim.

Buna ek olarak yüksek lisans tezimin yürütülmesinde maddi destek sağlayan Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne (Proje No: 2015-50-01-025) teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR .....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ .....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	viii
TABLolar LİSTESİ .....	xii
ÖZET .....	xiii
SUMMARY .....	xiv
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ .....	1
BÖLÜM 2.	
CAMLAR.....	3
2.1. Camın Tanımı ve Tarihçesi .....	3
2.2. Cam Oluşum Teorileri .....	4
2.2.1. Goldschmidt teorisi .....	4
2.2.2. Zachariasen teorisi .....	4
2.2.3. Smekal teorisi .....	5
2.2.4. Stanworth teorisi .....	5
2.2.5. Sun teorisi .....	6
2.2.6. Rawson teorisi .....	6
2.3. Cam Hammaddeleri ve Cam Oluşumu İçerisindeki Özellikleri.....	6
2.3.1. Silisyum dioksit (silika) .....	7
2.3.2. Alüminyum oksit (alümina) .....	8
2.3.3. Sodyum oksit .....	8
2.3.4. Kalsiyum oksit .....	8

2.3.5. Potasyum oksit .....	9
2.3.6. Kurşun oksit .....	9
2.3.7. Bor oksit .....	9
2.3.8. Magnezyum oksit .....	10
2.3.9. Baryum oksit .....	10
2.4. Cam Çeşileri .....	10
2.4.1. Silika camı (kuvars camı) .....	10
2.4.2. Borosilikat camları .....	12
2.4.3. Alümina-silikat camları .....	13
2.4.4. Soda-kireç camı .....	13
2.4.5. Kurşun-alkali camlar .....	14
2.4.6. Kırılmaz camlar .....	14
2.4.7. Halojen camlar .....	15
2.4.8. Kalkojen camlar .....	15
2.4.9. Metalik camlar .....	15
2.4.10. Fiber optik kablo camları .....	16
2.4.11. Optik camlar .....	17

### BÖLÜM 3.

CAM SERAMİKLER .....	19
3.1. Cam-Seramik Tanımı ve Tarihçesi .....	19
3.2. Cam-Seramiklerin Bilimsel ve Teknolojik Önemi .....	22
3.3. Cam-Seramik Üretim Süreci .....	23
3.3.1. Cam kristallendirme süreci .....	23
3.3.1.1. Konvansiyonel yöntem .....	24
3.3.1.2. Modifiye edilmiş konvansiyonel yöntem.....	25
3.3.1.3. Petrugic yöntemi .....	26
3.3.2. Bazı cam-seramik üretim yöntemleri .....	26
3.3.2.1. Toz yöntemi .....	26
3.3.2.2. Sol-jel yöntemi .....	27
3.4. Bazı Cam-Seramik Sistemleri .....	27
3.4.1. $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (LAS) sistemi .....	27

3.4.2. CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> (CAS) sistemi .....	28
3.4.3. Li <sub>2</sub> O-MgO-SiO <sub>2</sub> sistemi .....	29
3.4.4. Alkali içermeyen yüksek ZnO'lu sistemler .....	30
3.4.5. Li <sub>2</sub> O-ZnO-SiO <sub>2</sub> sistemi sistemi .....	30
3.4.6. BaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> sistemi .....	31
3.5. Cam-Seramiklerin Özellikleri .....	32
3.5.1. Mikroyapı ve porozite .....	32
3.5.2. Yoğunluk .....	32
3.5.3. Kimyasal kararlılık .....	33
3.5.4. Termal özellikler .....	33
3.5.5. Mekanik özellikler .....	33
3.5.6. Sertlik .....	34
3.5.7. Optik ve elektriksel özellikler .....	34
3.6. Cam-Seramiklerin Uygulama Alanları .....	35
3.6.1. Genel ve mekaniksel mühendislik uygulamaları .....	36
3.6.2. Elektrik ve elektronik uygulamaları .....	36
3.6.3. Optik uygulamalar .....	37
3.6.4. Havacılık ve uzay uygulamaları .....	37
3.6.5. Nükleer uygulamalar .....	38
3.6.6. Medikal uygulamalar .....	39

#### BÖLÜM 4.

MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> (MAS) CAM SERAMİKLER .....	40
4.1. Giriş .....	40
4.2. MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> Sistemi Denge Diyagramı .....	43
4.3. Kordiyerit (Mg <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>18</sub> ) .....	46
4.3.1. Kordiyeritin sinterleme davranışı .....	47
4.3.2. Kordiyeritin kristal yapısı .....	47
4.3.3. Kordiyeritin genel özellikleri .....	50
4.3.4. Kordiyeritin uygulama alanları .....	50

BÖLÜM 5.	
DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....	53
5.1. Deney Programı .....	53
5.2. Başlangıç Hammaddeleri .....	54
5.3. Cam Bileşimlerinin Hazırlanması .....	54
5.4. Ergitme ve Şekillendirme .....	55
5.5. Camların Termal Analizi .....	56
5.6. Camların Kristalizasyon İşlemleri .....	57
5.7. Faz Analizi .....	58
5.8. Mikroyapı Analizi .....	58
5.9. Korozyon Testi .....	60
5.10. Mikrosertlik Testi .....	60
BÖLÜM 6.	
DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....	62
6.1. Termal Analiz .....	62
6.2. Faz Analizi .....	66
6.3. Mikroyapı Analizi .....	88
6.4. Korozyon Testi .....	102
6.5. Mikrosertlik Testi .....	106
BÖLÜM 7.	
GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	109
7.1. Genel Sonuçlar .....	109
7.2. Öneriler .....	111
KAYNAKLAR .....	112
ÖZGEÇMİŞ .....	122



## SİMGELER VE KISALTMALAR

A°	: Angstrom
$\beta$	: Isıtma hızı
CAS	: CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> sistemi
DTA	: Diferansiyel termal analiz
E	: Aktivasyon enerjisi
E <sub>a</sub>	: Kristallenme aktivasyon enerjisi
E <sub>c</sub>	: Viskoz akış aktivasyon enerjisi
EDS	: Enerji dağılım spektroskopisi
g	: Gram
$\Delta G$	: Gibbs serbest enerjisi değişimi
$\Delta G_a$	: Aktivasyon serbest enerjisi (Çekirdeklenmeye karşı kinetik engel)
$\Delta G_v$	: Kristal oluşumu ile meydana gelen serbest enerji değişimi
HV	: Vickers Sertliği
kJ	: Kilojoul
KK	: Kızdırma kaybı
LAS	: Li <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> sistemi
MAS	: MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> sistemi
MPa	: Mega pascal
M.Ö	: Milattan önce
M.S	: Milattan sonra
$\mu\text{m}$	: Mikrometre
n	: Avrami parametresi
nm	: Nanometre
$\rho$	: Yoğunluk
R	: İdeal gaz sabiti
R <sub>A</sub> , R <sub>O</sub>	: İyonik yarıçaplar

SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
t	: Süre
T	: Sıcaklık
T <sub>g</sub>	: Camı geçiş sıcaklığı
T <sub>G</sub>	: En yüksek kristallenme sıcaklığı
T <sub>p</sub>	: Kristallenme sıcaklığı
T <sub>N</sub>	: Çekirdeklenme sıcaklığı
XRD	: X-ışınları difraktometresi
XRF	: X-ışınları floresans spektrometresi
W <sub>a</sub>	: Numunenin kuru ağırlığı
W <sub>c</sub>	: Sıvı emdirilmiş numune ağırlığı
W <sub>b</sub>	: Sıvı içinde numunenin asılı haldeki ağırlığı

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Silisyum tetrahedrası üç boyutlu görünüm.....	11
Şekil 2.2. a) silika kristal yapısı b) silika cam yapısı.....	11
Şekil 2.3. Kırılmaz cam tabakalı yapısı.....	14
Şekil 2.4. Fiber optik cam kablo yapısı .....	16
Şekil 3.1 Camdan cam-seramik yapıya dönüşüm a) çekirdek oluşumu, b) çekirdek üzerinde kristal oluşumu, c) cam-seramik mikroyapısı .....	19
Şekil 3.2. İç çekirdeklenme olmaması durumunda kristallenme süreci.....	20
Şekil 3.3. Toz camdan cam-seramik dönüşümü a) toz cam kompakt, b) yoğunlaşma ve kristalleşme başlangıcı, c) fritten üretilmiş cam-seramik.....	21
Şekil 3.4. Cam-seramik üretim grafiği.....	23
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.....	24
Şekil 3.6. Tek aşamalı ısıl işlem ile camın kristalizasyonu ile cam-seramiğe oluşumu a) çekirdeklenme ve çekirdek büyüme hızının sıcaklık bağlantısı ile eğrilerin belirgin bir şekilde üst üste çakışması ve b) tek aşamalı ısıl işlem.....	25
Şekil 3.7. LAS sistemi faz diyagramı.....	28
Şekil 3.8. $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sisteminde cam oluşum bölgesi.....	28
Şekil 3.9. Rankin ve Wright tarafından 1915 yılında belirlenen $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (CAS) sisteminde birincil faz alanları.....	29
Şekil 3.10. $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ sisteminde (% mol) cam oluşum bölgesi.....	29
Şekil 3.11. $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sisteminde (% mol) cam oluşum bölgesi.....	30
Şekil 3.12. $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$ sisteminde (% mol) cam oluşum bölgesi.....	31
Şekil 3.13. $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ cam oluşum bölgesi.....	31

Şekil 4.1. Kordiyetin MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> sistemindeki konumu.....	44
Şekil 4.2. MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> denge diyagramı bağ üçgenleri.....	45
Şekil 4.3. Kordiyeritin kristal yapısında bulunan tabakalar: a) AlO <sup>4</sup> tetrahedrali b) SiO <sup>4</sup> tetrahedrali c) MgO <sup>6</sup> oktahedrali.....	48
Şekil 4.4. Kordiyeritin kristal yapısı.....	48
Şekil 4.5. Kordiyerite ait taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri.....	49
Şekil 5.1. Deneysel çalışmada uygulanan süreç.....	53
Şekil 5.2. Schneider marka bilyalı değirmen.....	55
Şekil 5.3. Einrichtungen marka etüv fırın.....	55
Şekil 5.4. a) ergitme işleminde kullanılan fırın ve b) cam plaka.....	56
Şekil 5.5. DTA analiz cihazı.....	57
Şekil 5.6. Camların kristalizasyonunda kullanılan fırın.....	58
Şekil 5.7. X-ışını difraksiyon analiz cihazı.....	59
Şekil 5.8. Taramalı elektron mikroskobu.....	60
Şekil 5.9. Kullanılan mikrosertlik cihazı.....	61
Şekil 6.1. Hazırlanan camlara ait DTA analizleri a) MLi-0, b) MLi-1, c) MLi- Ti-1, d) MLi-Ti-2.....	63
Şekil 6.2. Üretilen camlara ait XRD analizleri a) MLi-0, b) MLi-1, c) MLi-2, d) MLi-3, e) MLi-Ti-1, f) MLi-Ti-2, g) MLi-Ti-3, h) MLi-Ti-4.....	67
Şekil 6.3. MLi-0 bileşimine ait XRD analizleri.....	68
Şekil 6.4. 1000°C'de farklı sürelerde kristallendirilmiş MLi-1 bileşimine ait XRD analizleri.....	69
Şekil 6.5. 1050°C'de kristallendirilmiş MLi-1 bileşimine ait XRD analizleri.....	70
Şekil 6.6. 1100°C'de kristallendirilmiş MLi-1 bileşimine ait XRD analizleri.....	71
Şekil 6.7. 1150°C'de kristallendirilmiş MLi-1 bileşimine ait XRD analizleri.....	72
Şekil 6.8. 1200°C'de kristallendirilmiş MLi-1 bileşimine ait XRD analizleri.....	73
Şekil 6.9. MLi-2 bileşimine ait XRD analizleri.....	74
Şekil 6.10. MLi-3 bileşimine ait XRD analizleri.....	75
Şekil 6.11. 1000°C'de kristallendirilmiş MLi-Ti-1 bileşimine ait XRD analizleri..	76
Şekil 6.12. 1050°C'de kristallendirilmiş MLi-Ti-1 bileşimine ait XRD analizleri..	77
Şekil 6.13. 1100°C'de kristallendirilmiş MLi-Ti-1 bileşimine ait XRD analizleri..	77
Şekil 6.14. 1150°C'de kristallendirilmiş MLi-Ti-1 bileşimine ait XRD analizleri..	78

Şekil 6.15. 1200°C'de kristallendirilmiş MLi-Ti-1 bileşimine ait XRD analizleri..	79
Şekil 6.16. 1000°C'de kristallendirilmiş MLi-Ti-2 bileşimine ait XRD analizleri..	81
Şekil 6.17. 1050°C'de kristallendirilmiş MLi-Ti-2 bileşimine ait XRD analizleri..	82
Şekil 6.18. 1100°C'de kristallendirilmiş MLi-Ti-2 bileşimine ait XRD analizleri..	83
Şekil 6.19. 1150°C'de kristallendirilmiş MLi-Ti-2 bileşimine ait XRD analizleri..	84
Şekil 6.20. 1200°C'de kristallendirilmiş MLi-Ti-2 bileşimine ait XRD analizleri..	85
Şekil 6.21. MLi-Ti-3 bileşimine ait XRD analizleri.....	86
Şekil 6.22. MLi-Ti-4 bileşimine ait XRD analizleri.....	87
Şekil 6.23. MLi-1 bileşimine ait kırık yüzeylerin 1000 büyütmede SEM analizi görüntüleri a) 1150°C-1 saat, b) 1150°C-3 saat, c) 1150°C-5 saat, d) 1150°C-10 saat, e) 1200°C-1 saat, f) 1200°C-3 saat, g) 1200°C-5 saat, h) 1200°C-10 saat .....	89
Şekil 6.24. a) 1150°C ve b) 1200 °C'de 1 saat kristallendirme sonrası elde edilen MLi-1 cam-seramiğinin mikroyapısı ve noktasal EDS analizi.....	90
Şekil 6.25. MLi-Ti-1 bileşimine ait 5000 büyütmede dağlanmış yüzeylerin SEM analizi görüntüleri a) 1150°C-3 saat, b) 1150°C-5 saat, c) 1150°C-10 saat, d) 1200°C-1 saat, e) 1200°C-3 saat, f) 1200°C-5 saat, g) 1200°C -10 saat.....	91
Şekil 6.26. MLi-Ti-1 bileşimine ait 10000 büyütmede dağlanmış yüzeylerinin SEM analizi görüntüleri a) 1150°C-1 saat, b) 1150°C-3 saat, c) 1150 °C-5 saat, d) 1150°C-10 saat, e) 1200°C-1 saat, f) 1200°C-3 saat, g) 1200°C-5 saat, h) 1200°C-10 saat.....	92
Şekil 6.27. MLi-Ti-1 bileşimine ait 20000 büyütmede dağlanmış yüzeylerinin SEM analizi görüntüleri a) 1150°C-1 saat, b) 1150°C-3 saat, c) 1150 °C-5 saat, d) 1150°C-10 saat, e) 1200°C-1 saat, f) 1200°C-3 saat, g) 1200°C-5 saat, h) 1200°C-10 saat.....	93
Şekil 6.28. 1150°C'de farklı sürelerde kristallendirilmiş MLi-Ti-1 kodlu cam- seramiğin mikroyapısı ve noktasal EDS analizleri a) 1 saat, b) 3 saat, c) 5 saat, d) 10 saat.....	94
Şekil 6.29. 1200°C'de farklı sürelerde kristallendirilmiş MLi-Ti-1 kodlu cam- seramiğin mikroyapısı ve noktasal EDS analizleri a) 1 saat, b) 3 saat, c) 5 saat, d) 10 saat.....	95

Şekil 6.30. MLi-Ti-2 bileşimine ait 5000 büyütmede dağlanmış yüzeylerin SEM analizi görüntüleri a) 1150°C-3 saat, b) 1150°C-3 saat, c) 1150°C-5 saat, d) 1150°C-10 saat, e) 1200°C-1 saat, f) 1200°C-3 saat, g) 1200°C-5 saat, h) 1200°C-10 saat.....	97
Şekil 6.31. MLi-Ti-2 bileşimine ait 10000 büyütmede dağlanmış yüzeylerinin SEM analizi görüntüleri a) 1150°C-1 saat, b) 1150°C-3 saat, c) 1150°C-5 saat, d) 1150°C-10 saat, e) 1200°C-1 saat, f) 1200°C-3 saat, g) 1200°C-5 saat, h) 1200°C-10 saat.....	98
Şekil 6.32. MLi-Ti-2 bileşimine ait 20000 büyütmede dağlanmış yüzeylerinin SEM analizi görüntüleri a) 1150°C-1 saat, b) 1150°C-3 saat, c) 1150°C-5 saat, d) 1150°C-10 saat, e) 1200°C-1 saat, f) 1200°C-3 saat, g) 1200°C-5 saat, h) 1200°C-10 saat.....	99
Şekil 6.33. 1150°C’de farklı sürelerde kristallendirilmiş MLi-Ti-2 kodlu cam-seramiğin mikroyapısı ve noktasal EDS analizleri. a) 1 saat, b) 3 saat, c) 5 saat, d) 10 saat.....	100
Şekil 6.34. 1200 °C’de farklı sürelerde kristallendirilmiş MLi-Ti-2 kodlu cam-seramiğin mikroyapısı ve noktasal EDS analizleri. a) 1 saat, b) 3 saat, c) 5 saat, d) 10 saat.....	101
Şekil 6.35. 1150 ve 1200°C’de kristallendirilmiş numunelerinin hacimce %10 HNO <sub>3</sub> ortamında korozyona uğraması sonucu % ağırlık kayıplarının kristallendirme süresi ile değişimini gösteren grafik a) 1150°C b) 1200°C.....	103
Şekil 6.36. 1150 ve 1200°C’de kristallendirilmiş numunelerinin hacimce %10 NaOH ortamında korozyona uğraması sonucu % ağırlık kayıplarının kristallendirme süresi ile değişimini gösteren grafik a) 1150 °C b) 1200 °C.....	104
Şekil 6.37. 1150 ve 1200°C’de kristallendirilmiş numunelere ait sertlik değerlerinin kristallendirme süresi ile değişimini gösteren grafik a) MLi-1, b) MLi-Ti-1, c) MLi-Ti-2.....	107

## TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Oksit camlarda bulunan elementlerin elektronegativite değerleri.....	6
Tablo 2.2. Cam hammadde oksitlerinin sınıflandırılması.....	7
Tablo 2.3. Cam hammaddeleri ve işlevleri.....	7
Tablo 2.4. Bazı yaygın ticari borosilikat camlarının bileşimleri.....	13
Tablo 3.1. Bazı cam ve cam-seramiklerin sertlik değerleri.....	34
Tablo 3.2. Bazı cam-seramik sistemler ve uygulama alanları.....	35
Tablo 4.1. MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> üçlü sisteminde kordiyerit bölgesini saran ötektik noktalar .....	46
Tablo 5.1. Hammaddelerin kimyasal analizi.....	54
Tablo 5.2. Hazırlanan kompozisyonlar ve kodları.....	54
Tablo 6.1. MLi-1, MLi-Ti-1 ve MLi-Ti-2 kodlu cam ve cam-seramiklere ait korozyon testi sonuçları.....	102
Tablo 6.2. MLi-1, MLi-Ti-1 ve MLi-Ti-2 kodlu cam ve cam-seramiklere ait sertlik değerleri.....	106

## ÖZET

Anahtar kelimeler: MAS cam-seramik; Manyezit atığı

Bu çalışmada MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (MAS) cam-seramiğinin ekonomik olarak üretimi için manyezit atığı kullanılmıştır. Isıl işlem sıcaklığının üretilen cam-seramiklerin kristalizasyon davranışına ve oluşan fazlara olan etkisi araştırılmıştır. Camların kristalizasyon davranışı, çekirdeklendirici olarak Li<sub>2</sub>O ve TiO<sub>2</sub> kullanılarak çalışılmıştır. Kordiyerit bileşimi olan 2MgO.2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.5SiO<sub>2</sub> kimyasal kompozisyonuna göre hammadde olarak %20 Kuvars, %35 Manyezit atığı, %25 Kaolinit, %20 Alümina, %2,5, 5, 10 Li<sub>2</sub>O ve %8 TiO<sub>2</sub> kullanılmıştır. Karıştırma işlemi zirkonya bilyeler ile kuru olarak 8 saatte gerçekleştirilmiş ve daha sonra hazırlanan karışım etüvde 110 °C'de 24 saatte kurutulmuştur. Toz karışımı alümina potada 1500°C'de 2 saatte ergitilmiştir. Ergiyen cam grafit kalıba dökülmüş ve daha sonra kalıntı termal gerilmeleri gidermek için 600°C'de 1 saat tavlama işlemi yapılmıştır. Kristalizasyon sıcaklığını saptamak için üretilen camlara diferensiyel termal analiz (DTA) ve termogravimetrik analiz (TGA) yapılmıştır. Numuneler cam-seramik dönüşümü için 1000°C, 1050°C, 1100°C, 1150°C and 1200°C'de 1,3,5 ve 10 saat sinterlenmiştir. Üretilen örnekler X ışını difraktometresi (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDS) ile karakterize edilmiştir. Cam tozunun sinterlenmesi viskoz akış ile gerçekleştiğinden, camın viskozitesinin düşürülmesi sinterlenebilme davranışını olumlu etkilemektedir. Yoğun cam seramik üretmek için kritik faktör camın viskozitesini düşürecek uygun cam kompozisyonu ve ergitici seçimidir. Birçok araştırmacı TiO<sub>2</sub>, NiO, ZrO<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> ve ZnO gibi çekirdekleştiricilerin ve ısıl işlemin MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> camının kristalizasyonuna etkilerini çalışmalarında incelemiştir. Buna rağmen Li<sub>2</sub>O'in kristalizasyon davranışına etkileri ulaşılabilen literatürde henüz detaylıca çalışılmamıştır.

Bu çalışmanın temel amacı, daha önce tek başına çekirdeklendirici olarak çalışılmamış olan Li<sub>2</sub>O'nun MAS sistemine etkilerini incelemek ve çekirdeklendirici olarak TiO<sub>2</sub> ilavesi ile beraber çeşitli kompozisyonlar hazırlanarak, endüstriyel bir atık malzemeden ekonomik olarak (düşük sıcaklık, düşük süre ve düşük hammadde maliyeti) MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> cam seramiği üretmektir.



# GLASS-CERAMIC PRODUCTION FROM MAGNESITE WASTE AND INVESTIGATING OF THEIR PROPERTIES

## SUMMARY

Keywords: MAS glass-ceramics; Magnesite waste;

In this study, the magnesite waste is used for MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (MAS) glass-ceramics production, economically. The effects of heat treatment temperature on crystallization behavior and precipitated phases in the produced glass-ceramics are investigated. Crystallization behavior of glasses in the presence of Li<sub>2</sub>O as a nucleation agent was studied. As raw materials, 20%wt. quartz, 35% magnesite waste, 25% kaolinite, 20% alumina and excess 2.5% Li<sub>2</sub>O are mixed according to cordierite chemical formula (2MgO.2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.5SiO<sub>2</sub>). Mixing process is carried out for 2 h using zirconia balls in the distilled water media and then prepared mixture is dried at 110°C for 24 h. The powder mixture is melted in an alumina crucible at 1500°C for 2 h. The glasses are casted into a graphite mould, and then an annealing process is carried out at 600°C for 1 h to remove thermal residual stresses. Produced glasses are applied to differential thermal analysis (DTA) and thermo gravimetric analysis (TGA) to detect the crystallization temperatures. The samples are heated for the glass-ceramic transformation at 1000°C, 1050°C, 1100°C, 1150°C and 1200° for 1,3,5 and 10 h. Produced samples are characterized by X-ray diffractometer (XRD) and scanning electron microscopy (SEM-EDS). Because glass powder sintering proceeds by viscous flow, the decreasing glass viscosity shows good effect on its sinterability. In order to fabricate dense glass-ceramics, it may be a critical factor to select adequate glass composition and flux, which reduces glass viscosity. Many researchers have reported the effects of nucleating agent and heat treatments, such as TiO<sub>2</sub>, NiO, ZrO<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> and ZnO, on the crystallization of MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glass. However, the effect of Li<sub>2</sub>O on crystallization behavior hasn't been researched in detail.

The main goal of this study is to analysis the effects of Li<sub>2</sub>O of the MAS system, which hasn't been studied before, and preparing several compositions using the most efficient nucleating agent TiO<sub>2</sub> for produce MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glass ceramics from the industrial waste economically (low temperature, low time, low raw material cost).

## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Cam-seramikler, camın kontrollü kristallendirilmesi ve çekirdeklenmesi ile üretilen çok kristalli malzemelerdir [1]. Kontrollü kristalleşme çekirdeklenme ve kristallendirme evresi olmak üzere 2 aşamayı içerir. 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. Kristalin fazlar oluşan bu çekirdekler etrafında 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 etkindir [2,3].

MAS sistemindeki ( $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ ) cam seramiklerin elektrik dirençleri ve mekanik mukavemetleri alkali iyon içermediklerinden dolayı çok yüksektir. Düşük dielektrik sabitine sahip olmaları yüksek frekanslarda kullanımı için avantaj sağlamaktadır. Yüksek mekanik mukavemet kordiyerit fazının varlığından ileri gelmektedir. En göze çarpan uygulama alanları füze başlığı ve radar kubbeleridir. MAS sisteminde kordiyerit fazının yanı sıra Klinoenstatit, Kristobalit, Forsterit, Mullit ve Spinel fazları da görülmektedir. Kordiyerit kristallenme bölgesinin üçlü denge diyagramının ortasında olması ve karışık fiziksel ve kimyasal davranışlarından dolayı oldukça fazla çalışılmaktadır. Bu sistemde cam karakteristiklerini modifiye etmek için bazen az miktarda alkali ilavesi yapılabilmektedir. Çekirdeklendirici olarak ise genellikle  $TiO_2$ ,  $P_2O_5$  ve  $ZrO_2$  kullanılmaktadır [4].

Kordiyerit esaslı cam seramikler 850-900°C aralığında çekirdeklenmekte olup devamında 1250°C'ye kadar ısıtılarak istenen kristal fazın gelişimi sağlanmaktadır. Kordiyerit fazının 1150-1250°C arasında oluştuğu yapılan çalışmalarla belirtilmiştir [4-6].

Bu tez çalışmasında; KUMAŞ'tan alınan manyezit atığı MgO kaynağı olarak kullanılmış ve TiO<sub>2</sub> ve Li<sub>2</sub>O çekirdeklendiricileri ilave edilerek mekanik ve korozyon dayanımı yüksek, ekonomik MAS esaslı cam seramik üretimi hedeflenmiştir. Başlangıç malzemeleri toz halinde karıştırıldıktan sonra hazırlanan bileşimlerin ergitme-döküm işlemi gerçekleştirilmiştir. Çekirdekleyici katkı ve katkısız olarak üretilen cam numuneler belli sıcaklık ve sürelerde ısıtılma tabii tutulmuştur. Isıl işlem ile cam-seramiğe dönüştürülen numunelerin faz analizi, mikroyapısal incelemeleri, termal analizleri gerçekleştirilmiştir. MAS esaslı numunelerin sertlik ve korozyon dayanımı gibi önem arz eden özellikleri yapılan ölçümler ile belirlenmiştir.

## **BÖLÜM 2. CAMLAR**

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

Genel olarak kabul gören ve ASTM tarafından da onaylanan cam tanımı: “Kristallenme olmaksızın rijit olarak soğutulmuş, ergimiş inorganik malzeme.” şeklindedir. Ancak bu tanım daha çok silikat esaslı camlara hitap etmektedir. Günümüzde üretilen camlara bakıldığında bu üretimin sadece silikat esaslı olmadığı ve üretim yönteminin de sadece ergitme ve soğutma yönteminden ibaret olmayıp bu yöntemlerin bazılarının eriyik malzemeye ihtiyaç duymadığı göz önüne alındığında bu tanım cam için yetersiz görülebilmektedir. Termodinamik açıdan kararlılığı bulunmayan, sabit bir şekli ve düşük sıcaklıkta kristallenmesine engel olan yüksek viskoziteye sahip camın uzun mesafede atomsal düzeni yoktur ve camsı geçiş bölgesine göre davranış sergilemektedir [7].

Milyonlarca yıldır var olan ve insanın keşfedip ürettiği en eski malzemelerden olan cam, günümüzde halen bilimsel ve teknolojik açıdan önemini muhafaza etmektedir. Yapılan arkeolojik çalışmalar bulunan en eski camın M.Ö 5500 yıllarında Mısır’da var olduğuna işaret etmektedir. Mısır’dan sonra Roma, İskenderiye ve Şam gibi yerlerde cam faaliyetleri merkez haline gelerek önem arz etmeye devam etmiştir. Kuşkusuz cam teknolojisinin gelişiminde büyük pay Roma İmparatorluğu’na aittir. İlk yüzyıllarda cam üflemenin Roma İmparatorluğu’nda bulunması ve düz camın üretilmesini müteakip 16. yy’dan sonra Venedik’te kat edilen camcılık gelişmeleri ile Orta ve Kuzey Avrupa’ya yayılmıştır. Böylece ilk olarak doğa tarafından meydana gelen cam bu gelişmelerle kendine çok geniş bir kullanım alanı bulmaya başlamıştır [7,8].

Sanayi devrimi ile oluşan küresel değişim cam üretiminde de hızlı bir yol kat edilmesine vesile olmuştur. Tüketim talebinin yoğunlaşması sanayide özellikle cam fırın kullanımına gereksinimi arttırmış ve böyle rejeneratif fırın, soğutma fırını ve tank fırının kullanılmasıyla talep karşılanmaya başlamıştır [8,10].

## 2.2. Cam Oluşum Teorileri

Cam oluşumunu sağlayabilmek için ergime sıcaklığının altında hızlı bir soğutma ve aşırı soğumuş bu sıvının da kristalizasyonunun engellenmesi gerekmektedir. Bu sebeple kristalizasyon hızının çok düşük tutulması camlaşmada kritik bir faktördür. Bir diğer faktör ise hızlı soğutmadır. Eğer soğutma yeterli hızda olmaz ise camsı amorf yapıda katılaşma gerçekleşemez ve kristalleşme meydana gelir. Bu kriterler göz önüne alınarak cam oluşum eğilimi hakkında farklı araştırmacılar tarafından teoriler ortaya atılmıştır [11,12].

### 2.2.1. Goldschmidt teorisi

Goldschmidt, A bir metal katyonunu göstermek üzere  $A_mO_n$  formülü ile ifade edilen oksitler için cam oluşumunun iyonik yarıçap ile ilişkili olduğu fikrini öne sürmüştür. Cam yapıcı oksitlerde  $R_A/R_O$  oranının 0,2 ile 0,4 arası olduğunu belirtmiştir. Bu oran 0,255 ile 0,414 arasında olduğunda ise cam oluşumunu teşvik eden tetrahedral yapı ortaya çıkmaktadır. İyonik yarıçap oranı 0,28 olan  $SiO_2$  ve 0,31 olan  $GeO_2$  gibi oksitler bu teoriyi karşılamaktadır [13].

### 2.2.2. Zachariasen teorisi

Zachariasen'e göre bir oksidin camsı yapı meydana getirebilmesinin bağlı olduğu koşullar vardır.

1. Oksijen atomları ikiden fazla A katyonuna bağlı olmamalıdır.
2. A katyonu etrafındaki oksijenlerin sayısı 3 veya 4 olacak şekilde düşük olmalıdır.

3. Tetrahedraller birbirine kenar ve yüzeylerinden değil, köşelerinden bağlı olmalıdır.

4. Tetrahedrallerin en az üç köşesi diğerleri tarafından paylaşılmalıdır.

Bu koşullar ile  $B_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $GeO_2$ ,  $P_2O_5$  gibi oksitler Zachariasen'in öne sürdüğü bu koşullar ile cam oluşturabilmektedirler [14].

### 2.2.3. Smekal teorisi

Smekal, cam oluşumunun karışık kimyasal bağların varlığının gerekliliği üzerinde durmuştur. Smekal bu karışık bağlanmayı üçe ayırarak incelemiştir.

1.  $SiO_2$ ,  $B_2O_3$  gibi A-O bağlarının kısmen iyonik kısmen de kovalent olduğu inorganik bileşikler,
2. Zincir içinde kovalent, zincirler arasında ise Van der Waals bağlarına sahip S, Se gibi zincir yapıda elementler,
3. Molekül içinde kovalent, moleküller arasında ise Van der Waals bağlarına sahip geniş moleküller içeren inorganik bileşikler [15].

### 2.2.4. Stanworth teorisi

Stanworth'un yapmış olduğu çalışmalarda elde ettiği bulgulara göre cam oluşumunun sağlanabilmesi için gerekli şartları şu şekilde sıralamıştır:

1. Katyonların valansının 3 veya 3'ten büyük olması gerekmektedir.
2. Camlaşma eğilimi katyon boyutunun küçülmesi ile mümkündür.
3. Anyon ve katyonun elektronegativiteleri arasındaki fark 1,5 ile 2,1 arasında olmalıdır.

Stanworth'a göre elementler 3 grupta ele alınır. Birinci grupta kuvvetli cam yapıcı elementler, ikinci grupta tek başına cam oluşturma kabiliyeti olmayan ara oksitler ve üçüncü grupta ise modifiye edici oksitler yer almaktadır [16]. Tablo 2.1.'de oksit camlarda bulunan elementlerin elektronegativite değerleri verilmiştir.

Tablo 2.1. Oksit camlarda bulunan elementlerin elektronegativite değerleri [16]

	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	Sr	1,0
Ge	1,8	Zr	1,6	Ba	0,9
As	2,0	Sn	1,7	Li	1,0
Pb	1,8			Na	0,9

### 2.2.5. Sun teorisi

Sun'un teorisi oksitlerdeki tek bağ mukavemeti ile ilgilidir. Kristallenme sırasında bağlar kopup yeniden dzenleneceğinden bağın kuvvetli olması yeniden dzenlenmeye engel olacak ve cam oluşumu kolaylaşacaktır [17].

### 2.2.6. Rawson teorisi

Rawson, Sun'un tek bağ mukavemeti ile ilgili teorisine ergime sıcaklığı ile ilişkisini inceleyerek yeni bir teori sunmuştur. Bu teoriye göre Rawson parametresi olarak adlandırdığı bağ mukavemetinin ergime sıcaklığına oranı, bağların kopması için gerekli olan ısıl enerjinin miktarını belirler [18].

## 2.3. Cam Hammaddeleri ve Cam Oluşumu İçerisindeki zellikleri

Camlar çeşitli hammaddelerden oluşurlar. Ticari bir camda 7 ile 12 arasında değişen miktarda hammadde yer alır. Bu hammaddelerin cam oluşumunda cam yapıcı, modifiye edici ve ara oksit gibi görevleri vardır. Tablo 2.2.'de bu özelliklere göre Zachariasen'in yapmış olduğu sınıflandırma yer almaktadır. Kum, soda, kalker, dolomit, feldpat ve borax gibi maddeler ise cam oluşumunda ana hammadde olarak görev almaktadırlar. Daha az miktarda kullanılan diğer hammaddeler ise yardımcı hammadde olarak görev alırlar ve bu görevleri Tablo 2.3.'teki gibi kategorize edilmiştir. Ana ve yardımcı hammaddeler dışında enerji kullanımını azaltmak maksadıyla cam kırığı da kullanılmaktadır [7,19].

Tablo 2.3.'te ise bu hammaddelerin işlevlerine göre sınıflandırılması verilmektedir.

Tablo 2.2. Cam hammadde oksitlerinin sınıflandırılması [20]

Cam yapıcılar	Modifiye ediciler	Ara oksitler
SiO <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
GeO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	PbO
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	ZnO
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	CdO
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO	TiO <sub>2</sub>
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		

Tablo 2.3. Cam hammaddeleri ve işlevleri [19]

Afinasyon	Renklendiriciler	Renksizleştiriciler	Oksidan	Redüktan
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe	ZnSe	NaNO <sub>3</sub>	C
NaNO <sub>3</sub>	Ni	CeO <sub>2</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Co	CoO		P
CaSO <sub>4</sub>	Mn			
NaCl	Cu			
CaF <sub>2</sub>	Pb			
	V			

### 2.3.1. Silisyum dioksit (silika)

Cam üretiminde kum olarak da geçen Silika, kullanımı en yaygın olan cam yapıcı oksittir. Cama camsı özellik verir ve viskozitesini artırır. Mukavemet ve kimyasal dayanım sağlar. 1723°C'nin üzerinde ergir ve camın termal şok direncini artırır. Kum veya kum taşı cam üretiminde kullanılan en yaygın silika kaynaklarıdır. Silikanın cam üretiminde kullanılabilmesi için çok ince tanecikler içermeyecek şekilde istenen tane boyutuna öğütülmesi ve yabancı maddelerden arındırılması gerekmektedir. Çok ince ve çok kalın tanecik kullanımı fırında habbe oluşumuna bağlı köpüklenmeye yol açacağından homojen tane boyutu ergime açısından kritik öneme sahiptir [21].



### 2.3.2. Alüminyum oksit (alümina)

Boksitten elde edilen alüminanın kullanımı cam üretiminde çok küçük miktarlarla sınırlıdır. Alümina camın ergime sıcaklığını yükselterek çalışma aralığını genişletir. Kimyasal dayanıklılığını artırır ve devitrifikasyonu engeller. Cam harmanına alümina ilave etmek için feldspat ( $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ ), albit ( $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ ), anortit ( $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ ), nefelin, syenit veya yüksek fırın cürufu kullanılabilir [22].

### 2.3.3. Sodyum oksit

Günlük kullanımda soda olarak geçen  $Na_2CO_3$  cama  $Na_2O$  sağlayan ana hammaddedir.  $850^\circ C$ 'de ergiyerek kum taneciklerinin etrafını sarmaya başlar ve ergimeyi kolaylaştırır. Soda doğal olarak da yapay olarak da elde edilebilmektedir. Doğal olarak tuzlu göl sularından, yapay olarak ise tuzlu suyun amonyak ve karbondioksit ile reaksiyonundan elde edilir. Nem alıcı olduğundan kuru muhafaza edilmesi gereken bir hammaddedir. Ergime sıcaklığını düşürmek amacıyla en sık kullanılan şebeke modifiye edici oksitlerdendir. Akışkanlık kazandırıcı özelliğinden dolayı "flaks" etkisi yapmakta ve cama parlaklık kazandırmaktadır. Bu özelliklerinin yanı sıra olumsuz olarak nitelendirilebilecek kimyasal dayanımı azaltma, ısıl genişleme katsayısını artırma ve termal şok direncini azaltma etkilerine sebep olmaktadır [23].

### 2.3.4. Kalsiyum oksit

Kalker ( $CaCO_3$ ), kalsiyum oksitin kaynağıdır. Şebeke modifiye edici bir oksittir. Ergimeyi kolaylaştırırken sodyum oksit aksine çalışma aralığını daraltır ve kimyasal dayanıklılığı artırır. Camın devitrifikasyon sıcaklığını yükseltir. Camın mekanik dayanımı artırmasına bağlı olarak sertlik artışı ile birlikte kırılma hızına sebep olur. Kalkerden  $CaO$  elde edilirken sisteme verilen  $CO_2$  habbeleşmeye sebep olur. Bir diğer  $CaO$  kaynağı ise  $CaSO_4$  (kalsiyum sülfat)'tür. Kalsiyum sülfat cama hem oksidasyon hem de afinasyon hammaddesi olarak etki edebilmektedir [24].

### 2.3.5. Potasyum oksit

Modifiye edici bir oksittir. Tıpkı soda gibi flaks etkisine sahiptir. Camın viskozitesi ve ısıl genişleme katsayısına etkisi belirgin olmasa da vardır. Genellikle kristal cam yapımında hammadde olarak kullanılmaktadır. Camın kırılma indisini ve elektriksel direncini arttırıcı etkiye sahiptir. Tıpkı sodyum oksit gibi karbonattan hammadde olarak cam harmanına girer. Farklı olarak potasyum bikarbonat ( $\text{KHCO}_3$ ) ve potasyum nitrat ( $\text{KNO}_3$ ) şeklinde de harmana girebilmektedir [25].

### 2.3.6. Kurşun oksit

Kurşun oksit ara oksittir ve  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  olarak elde edilmektedir. Bunun yanı sıra Litarj ( $\text{PbO}$ ) da kurşun kaynağı olarak kullanılmaktadır. Camın kırılma indisini yükseltir ve böylece kristal camlarda kullanımında parlaklık ve ışıltıya sebep olur. En önemli katkısı ise camın şekillenebilmesini kolaylaştırmasıdır. Kesme ve parlatma işlemlerinde kullanım için camın yumuşaklığının istenen kıvama getirilmesine katkı sağlar. Bu özelliklerinden dolayı cam teknolojisinde özel cam türlerinde tercih edilmektedir [26].

Yalnızca  $\text{PbO}$  ve  $\text{SiO}_2$  içeren ikili sistemlerde çok yüksek oranlarda (yaklaşık %80)  $\text{PbO}$  içeren camlar üretilebilmektedir. Kurşun iyonlarının silisyum tetrahedralarına köprü oluşturacak şekilde katılması bu camın daha düşük sıcaklıklarda ergimesine ve kolay işlenebilmesine yardımcı olmaktadır [26].

### 2.3.7. Bor oksit

Bor oksit ikinci en önemli cam yapıcı oksittir. Bor oksit kaynakları boraks anhidrit ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ), borik asit ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) ve boraks ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ )'tır. Kolemanit ( $\text{Ca}_3\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) de bir bor oksit hammaddesidir fakat genel olarak cam fiber üretiminde kullanılmaktadır. Bor oksit camın ergimesini kolaylaştırır, kimyasal dayanımını arttırır ve ısıl genişleme katsayısını düşürücü etkiye sahiptir.

Bu nedenle yüksek sıcaklığa maruz kalan fırın bölgeleri gibi özel kullanım alanları bulunmaktadır [27].

### 2.3.8. Magnezyum oksit

Dolomit ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ) camın MgO kaynağıdır. Fırında  $900^\circ\text{C}$  civarında (MgO. CaO)'ya dönüşür. Dolomit dolayısıyla MgO camın devitrifikasyon sıcaklığını düşürür. Cam harmanının erimesini kolaylaştırır. Camın ısıl genişleme katsayısını azaltarak termal şok dayanımını artırır. Cama parlaklık verir ve suya karşı direncini artırır [28].

### 2.3.9. Baryum oksit

Baryum oksit kaynağı olarak baryum karbonat ( $\text{BaCO}_3$ ), baryum sülfat ( $\text{BaSO}_4$ ) ve baryum silikat ( $\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) kullanılabilir. BaO, camın yoğunluğunu ve kırılma indisini artırıcı özellik sergilemesiyle kurşun okside benzerdir. Akışkanlık kazandırıcı olması baryum oksiti diğer birçok hammaddeden farklı kılan özelliğidir [29].

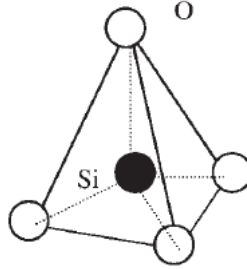
## 2.4. Cam Çeşitleri

Camlar kullanım alanlarına ve oluştukları hammaddelere göre farklı türlerde üretilmektedir. Aşağıda farklı cam türleri ve özellikleri ele alınmıştır.

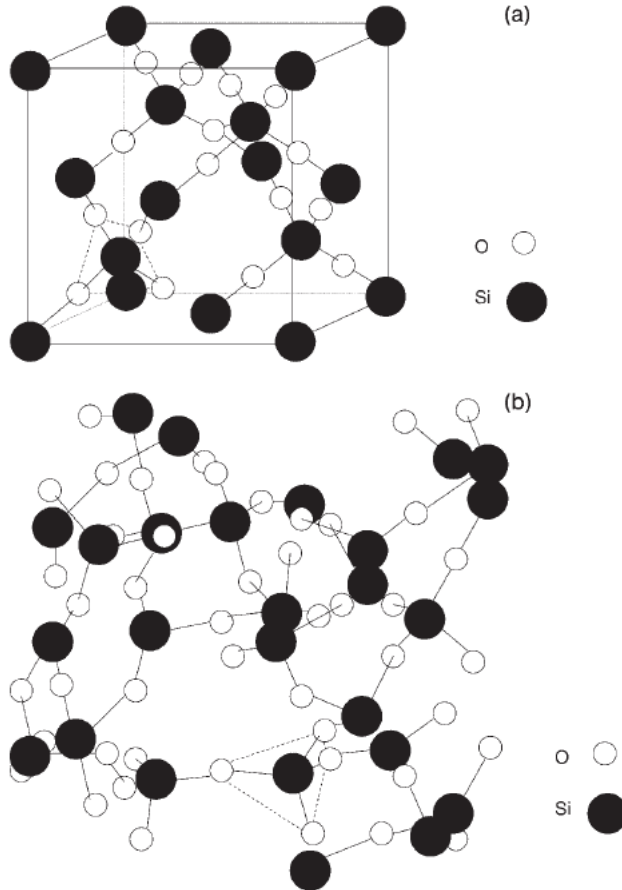
### 2.4.1. Silika camı (kuvars camı)

Silika camları,  $\text{SiO}_4^{4-}$  tetrahedraları arasında çok sayıda köprü yapıcı oksijen bulundurduğundan dolayı üç boyutlu bir şebeke yapısına sahiptir. Bu yapıda Si-O ve O-O bağlarının uzunlukları kristalin yapıdaki silikatlardaki bağ uzunluklarına oldukça yakındır. Ancak cam içerisindeki benzer bağlar arasındaki açılar her tetrahedrada aynı olmadığı için belirli sınırlar içinde değişebilmektedir. Şekil 2.1.'de

Silisyum tetrahedrasının üç boyutlu görünümü, Şekil 2.2.'de ise silikanın kristal ve cam formu gösterilmektedir.



Şekil 2.1. Silisyum tetrahedrası üç boyutlu görünüm [7]



Şekil 2.2. a) silika kristal yapısı b) silika cam yapısı [7]

Silika camı %99'un üzerinde  $\text{SiO}_2$  içermektedir. Bu yapı yukarıda da anlatıldığı gibi  $\text{SiO}_4^{4-}$  tetrahedralarından oluşmaktadır. Silika tetrahedraları gelişmiş güzel dizildikleri için yapıda 3-4Å<sup>o</sup> boyutunda boşluklar bulunmaktadır. Bu boşluklar silika camlarının

düşük yoğunluklu ( $2,21 \text{ g/cm}^3$ ) olmasının sebebini teşkil etmektedir. Silika camlarında bağlar arası ısıt titreşim düşük olduğundan ötürü ısıt genleşme katsayısı da çok düşüktür ( $5 \times 10^{-7}$ ). Kuvvetli Si-O bağlarına sahip olduğundan mukavemeti ve kimyasal dayanımı çok iyidir. Özel laboratuvar cihazları ve krozelerinin yapımında kullanılmaktadır [7, 30, 31].

#### 2.4.2. Borosilikat camları

$B_2O_3$  cam yapıcı oksittir. Her bir B katyonu 3 oksijen ile çevrilidir. Bağ kuvveti Si-O bağına göre daha zayıftır. Bağ kuvvetinin zayıf olması ısıt genleşme katsayısının yüksek olmasına ve buna bağlı olarak mukavemetin düşmesine sebep olmaktadır. Bir silika camına  $B_2O_3$  ilave edildiğinde B atomu silika tetrahedrasında Si atomunun yerini alabilmektedir. B atomunun koordinasyon sayısını 4'e yükseltebilmesi için bir atoma ihtiyacı vardır. Bu da yapıya  $Na^+$  ilavesi ile sağlanmaktadır. Bu ilave ısıt genleşme katsayısında önce düşüşe sonra ise miktarın artmasına bağlı olarak artışa sebep olur. Bu dengesizliğin sebebi  $Na_2O$ 'nun Si-O bağlarını kopararak oksijenlerin köprü oluşturmasına mani olmasıdır [29, 31].

Borosilikat camlarının içeriği genel olarak  $SiO_2$  (%0-80),  $B_2O_3$  (%0-25),  $Al_2O_3$  (%1-4) ve  $Na_2O$  (%4-5) şeklindedir. Tablo 2.4.'te yaygın olarak kullanılan ticari borosilikat camların bileşimleri verilmiştir. Borosilikat camlardan yaygın olarak kullanılan bor camının ısıt genleşme katsayısı  $30 \times 10^{-7} (1/^\circ C)$  gibi çok düşük bir değer olup, kimyasal ve elektriksel dayanımı iyidir. Ancak işlenmesi zor bir cam türüdür. Genellikle laboratuvar malzemeleri, ısıya dayanaklı mutfak malzemeleri ve özel ampul türlerinde tercih edilmektedir. Bir diğer borosilikat camı Vycor'dur. Vycor çok düşük ısıt genleşme katsayısına ( $8 \times 10^{-7} 1/^\circ C$ ) sahiptir ve yüksek kimyasal direnci vardır. Bu özellikleri ile özel laboratuvar eşyalarında, endüstrideki pişirme kaplarında, uzay araçlarının pencerelerinde ve roket başlıklarında kullanılmaktadır [29,31,32].

Tablo 2.4. Bazı yaygın ticari borosilikat camlarının bileşimleri [29]

Bileşim (ağ.%)	Borcam	Vycor cam	Optik Cam	Ampul
SiO <sub>2</sub>	79	96	59,5	66
Na <sub>2</sub> O	4,5	-	-	6,8
K <sub>2</sub> O	-	-	14,4	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	-	1,9	4,5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,5	3	21,5	22,7
Diğer	-	1	2,7	-

### 2.4.3. Alümina-silikat camları

Alüminyumun yükü +3 ve çapı silisyuma göre biraz büyük olmasına rağmen silisyum tetrahedralarında Si atomunun yerine geçebilir fakat yapıda yük dengesizliği meydana gelir. Bu durum toprak alkali oksitler ile giderilince ortaya kimyasal dayanımı yüksek, ısıl genleşme katsayısı düşük ( $30-40 \times 10^{-7} 1/^{\circ}\text{C}$ ) ve yüksek sıcaklıklara dayanabilen bir cam çıkmış olur. Camsı geçiş sıcaklığı ve yumuşama sıcaklığı yüksektir. Bu camlara B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> %0-10 oranında katılabilir ve borosilikat camlarından daha yüksek sıcaklıklara dayanabilirler. Bu camlar yüksek sıcaklık termometreleri, halojen lambalar, termal ve elektriksel yüklemelere dirençli filmlerde, elektronik tüp, projeksiyon lambaları ve yüksek vericili lambalarda kullanılırlar [31,33].

### 2.4.4. Soda-kireç camı

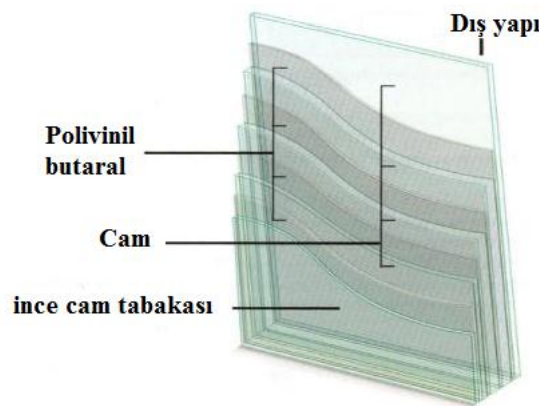
Soda-kireç camı dünyada üretimi en yaygın ve en eski cam türüdür. Bileşimi; %70 SiO<sub>2</sub>, %15 Na<sub>2</sub>O, %3-16 CaO+MgO ve %0-2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'tür. Isıl genleşme katsayısı  $70 \times 10^{-7}$ 'dir. Genellikle düz cam üretiminde, şişe, pencere camı, cam plakalar ve ampul yapımında kullanılırlar. Bileşimlerine BaO katıldığında optik cam yapımında, x ışınlarından korunmak amaçlı çalışılan zırhlamalarda kullanılabilirler. Bu camlarda Na<sub>2</sub>O yerine potas (KOH) kullanılacak olursa sofras ve mutfak takımlarında kullanılan daha parlak, ışığı yansıtma özelliğine sahip potas camı elde edilir [31,33].

### 2.4.5. Kurşun-alkali camlar

Bileşimi %54-58 SiO<sub>2</sub>, %20-30 PbO, %14 Na<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O olan kurşun-alkali camlar, kristal, optik, x ışını absorbe edilecek uygulamalar ve termometre yapımında kullanılmaktadır. Cama PbO ilavesi yumuşama noktasını düşürmektedir. Kurşun camları bu nedenle düşük yumuşama sıcaklığına sahip, yüksek yoğunlukta ve parlaktır. Pahalı olması dezavantaj gibi görünse de üretim kolaylığı bu durumu elemine edebilmektedir [31,33].

### 2.4.6. Kırılmaz camlar

Kırılmaz camlar, cam plakalar arasında polivinil butiral levhalar konularak elde edilmektedir. Bu plakalar üst üste konularak iyi yapışması ve hava kabarcığı kalmaması için 113-150°C'de 6-15 kg/cm<sup>2</sup> basınç altında preslenir. Kırılmaz camın tabakalardan oluşan yapısı Şekil 2.3.'te gösterilmiştir. Kırılmaz camlar genel olarak oto camları, vagon camları, emniyet camları, askeri amaçlı kurşungeçirmez camlar olarak geniş kullanım yelpazesi oluştururlar. Kurşungeçirmez camlar, kırılmaz camlar ile aynı prensibe göre üretilirler sadece araya konulan plastik levha sayısı daha fazladır. Cama çarpan kurşunun kayarak etkisinin azaltılması için hafif kavisli yapılmaktadırlar. Kurşungeçirmez camlar bankalarda, savaş uçaklarında, basınç cihazlarında ve denizaltılarda yaygın olarak kullanılmaktadır [31].



Şekil 2.3. Kırılmaz cam tabakalı yapısı [34]

#### 2.4.7. Halojen camlar

BeF<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, ZrF<sub>4</sub>, HfF<sub>4</sub>, KCl-BCl<sub>3</sub>, 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<sub>4</sub> ve HfF<sub>4</sub>) üzerinde durulmaktadır [31].

#### 2.4.8. Kalkojen camlar

Kalkojen camlar S, Se ve Te elementlerine dayalıdır ve Ge, As, Sb, Ga gibi diğer elementlerin takviyesi ile üretilirler. Düşük fonon enerjine sahip ve genellikle şeffaf camlardır. Bu tür camlarda bağlar tamamen iyoniktir. Er, Nd, Pr gibi nadir toprak elementleri ile de dope edilebilirler. Çok sayıda kullanım alanına ve optik uygulamalara sahiptir. Optik özellikleri iyi olmakla birlikte mekanik özellikleri zayıftır. As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en iyi bilinen kalkojen camdır [31,35].

#### 2.4.9. Metalik camlar

Son yıllarda cam konusundaki en önemli buluşlardan biri, birçok metal alaşımının camsı yapıda elde edilebileceğinin anlaşılmasıdır. Eriyiklerin, kristallenmeyi önlemek için oksit cam eriyiklerine göre çok daha hızlı soğutulmaları gerekir. Bu nedenle, malzemenin kalınlığı boyunca ısının çok hızlı uzaklaştırılabilmesini sağlayabilmek için metalik camlar, sadece çok ince tabaka veya bant şeklinde üretilebilirler [31].

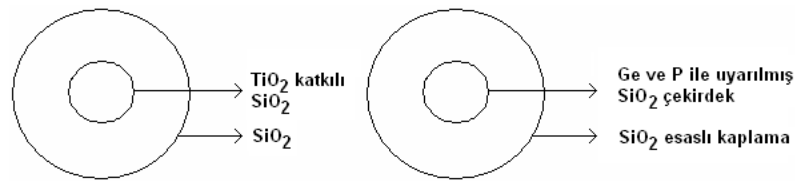
Çeşitli yöntemlerle metalik cam oluşturmak mümkünse de, en yaygın kullanılan yöntem sıvı fazdan soğuk bloklu eriyik savurma (Chill Block Melt Spinning) yöntemidir. Bu yöntemle kristallenme tehlikesi olmadan değişik bileşimlerde metal - metal (Fe, Co, Ni, vs.) ve metal-metalloid (B, P, C, Si) metalik 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 camı 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 kompozit zırh uygulamaları, mikro elektronik cihazlar için kılıf, elektronik cihazlar için ince kılıf, gece görüş vs. cihazlar için kılıf, füze parçası, uçak gemi parçaları, protez malzemesi, ameliyat bıçağı gibi çok sayıda alanda kullanım yelpazesi oluşturmuştur [31,36].

#### 2.4.10. Fiber optik kablo camları

Fiber optik camların ana hammaddesi  $\text{SiO}_2$ 'dir. Fiber optik cam kablolar bir çekirdek ve kaplamadan meydana gelirler. Çekirdeği oluşturan camın ışığı kırma indeksi kaplamadan daha büyüktür. 1970 yılında keşfedilen ilk fiber optik camlar, titanyum oksitle dope edilmiş bir silika camından çekirdek ve silika camından bir kaplamadan yapılmıştır. Yüksek proses sıcaklıklarında çekirdeğin bileşimindeki  $\text{Ti}^{+4}$ 'ün kolayca  $\text{Ti}^{+3}$ 'e indirgenmesi ve bunun neden olduğu ultraviyole soğurumu nedeniyle bu camlardan beklenen özellikler karşılanmıştır. Bugün ise fiber optik kablolar genellikle Ge ve P ile dope edilmiş bir silika çekirdek ve bir silika ya da bor veya florla dope edilmiş silika kaplamadan meydana gelmektedir. Çekirdekten kaplamaya doğru kırılma indeksinin değişimi kademelidir. Işık ışınının fiber optik kablo camı şematik olarak Şekil 2.4.'teki gibidir [31,37].



Şekil 2.4. Fiber optik cam kablo [37]

Bilgi taşıyıcısı olarak ışığın kullanıldığı iletişim sistemleri son zamanlarda oldukça ilgi görmektedir. Örneğin evimizde elektrik ileten tellerin direnci düşük olmasına rağmen saniyede 50Hz'den daha hızlı bilgi taşıyamazlar. Optik fiberlerde ise bu

rakam 200.000 Hz civarına kadar çıkabilir. Optik fiberler fazla güç harcamadan büyük miktarda bilgi taşıyabilirler. Düşük kayıplı iletişim ortamı sağlaması nedeniyle özellikle ses iletiminde önemli bir uygulama alanı bulmuştur. Fiber kablolar iletişim teknolojisi dışında tıpta damarların içinin ve organların görüntülenmesi için görüntüleme sistemlerine kadar farklı alanlarda kendine uygulama alanı bulabilmiştir. Kapalı devre televizyon sistemlerinde, nükleer enerji santralleri ve radyoaktif ışınların iletişimi bozduğu yerlerde, tıp alanında kullanılan aygıtlarda, askeri haberleşme sistemlerinde, havacılık alanında, veri iletiminde fiber optik kablolar yaygın olarak kullanılmaktadır [31].

#### 2.4.11. Optik camlar

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 [31]. Optik camların sağlaması gereken özellikler sırasıyla,

- 1) Bileşimleri, istenilen optik özellikleri gerçekleştirecek şekilde olmalıdır.
- 2) Yeterli derecede düşük viskozitede cam üretebilmelidir.

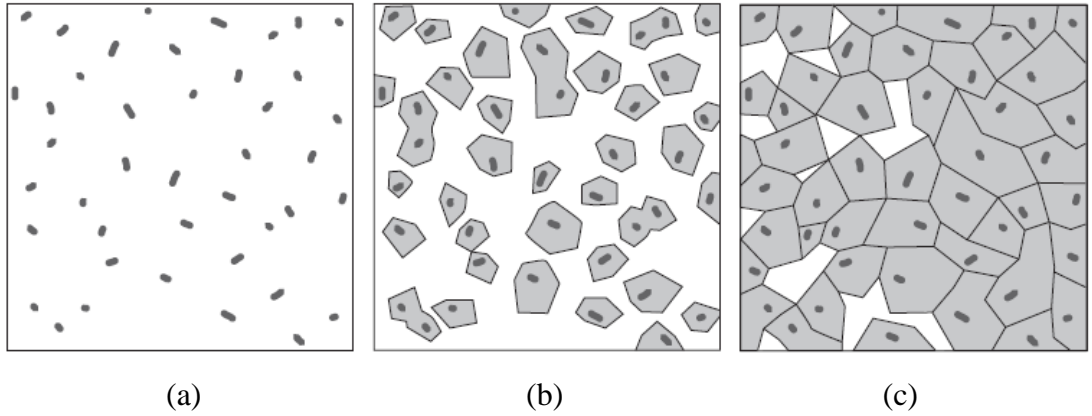
- 3) Uzun bir süre tavlansa bile, camsı karakterini kaybetmemelidir.
- 4) Renk giderici madde kullanılmaksızın, mümkün olduğu kadar renksiz bir ürün vermelidir.
- 5) Kabarcıksız ve çukursuz olmalıdır.
- 6) İklim koşullarına dayanabilmeli ve farklı iklim koşulunda uzun bir süre kullanılabilmelidir [31].



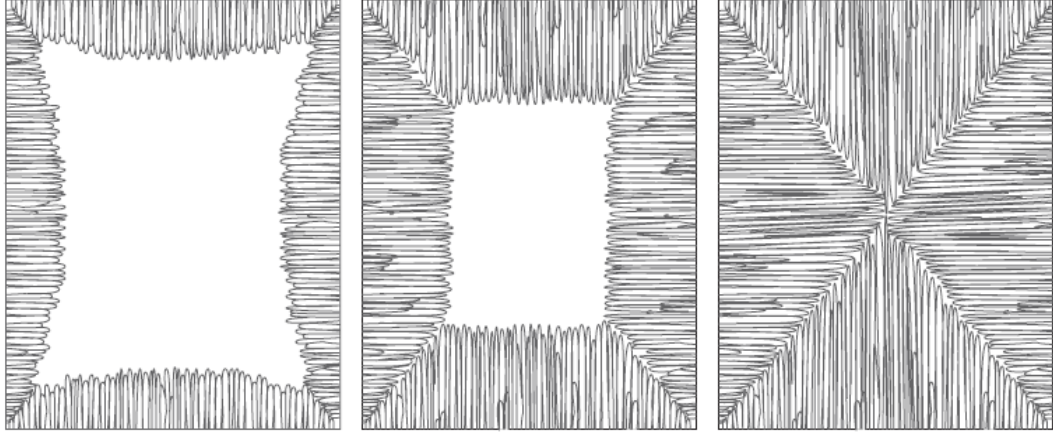
## BÖLÜM 3. CAM-SERAMİKLER

### 3.1. Cam-Seramik Tanımı ve Tarihçesi

Cam seramikler kristallenmeye uygun camların kontrollü kristalizasyonu ile hazırlanan çok kristalli malzemelerdir. Kristalizasyon, camdaki kristal fazların büyümesi ve çekirdeklenmesini sağlayacak uygun ısıl işlem ile mümkündür. Birçok durumda, kristalizasyon süreci tamamlanmaktadır, fakat küçük miktarlarda kalıntı camsı faz da görülebilmektedir. Şekil 3.1.'de ısıl işlem sonucu cam-seramik malzemenin çekirdeklenme ve kristallenme süreci gösterilmektedir. Şekil 3.2.'de ise çekirdeklenme olmaması durumunda gerçekleşen kristalizasyon süreci gösterilmektedir [1,38].



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



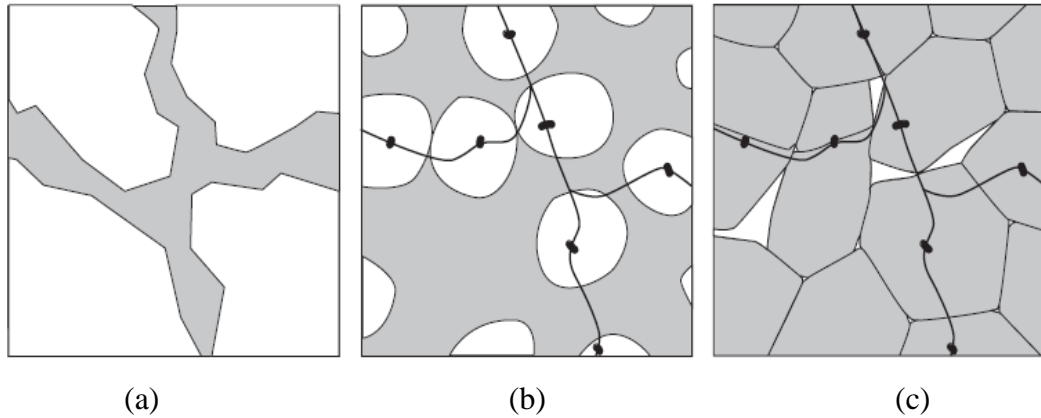
Şekil 3.2. İç çekirdeklenme olmaması durumunda kristallenme süreci [1]

Camların kristalizasyonu ile ilgili ilk çalışmalar Fransız Kimyacı Reamur tarafından yapılmıştır (1739). Reamur, cam şişeyi kum ve alçı taşından oluşan karışıma gömmüş ve yüksek sıcaklıkta uzun süre orada bekleterek opak porselen benzeri bir seramiğe dönüşmüş olduğunu gözlemlemiştir. Ancak bu çalışmasında camı çok kristalli bir seramiğe dönüştürmesine rağmen kontrollü kristalizasyonu sağlayamadığı için gerçek anlamda cam-seramik üretimini sağlayamamıştır. Bu çalışmalardan yaklaşık 200 yıl sonra ABD’de Corning Glass Works’da yapılan araştırmalar ise cam-seramiklerin günümüzdeki haline gelmesine vesile olmuştur. Burada yapılan çalışmalarda elde edilen en önemli sonuç ışığa duyarlı camın üretilmesi olmuştur. Üretilen bu camı ısıtılarda kullanılan normal sıcaklıktan daha yüksek bir sıcaklığa maruz bırakıp ergime yerine camın çok kristalli seramiğe dönüştüğünü belirtmişlerdir. Bu malzeme gerçek anlamda ilk cam-seramik olarak kabul edilmiştir. Bakır, altın, gümüş gibi ışığa duyarlı metallerin bu çalışmada çekirdeklenme katalisti olarak başarı ile kullanılması yeni çekirdeklendiriciler için arayışa sebep olmuş ve çekirdeklenme katalistlerinin geliştirilmesinin önünü açmıştır. S.D Stookey çekirdeklenme katalisti olarak  $TiO_2$  içeren camları geliştirmiştir. McMillan ve arkadaşları ise metalik fosfatların camların kontrollü kristalizasyonunda kullanılabilirliğini araştırmıştır. Daha sonra birçok araştırmacı da cam-seramik üretiminde kullanılmak üzere değişik türde çekirdeklenme katalistleri bulmuştur [38].

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 yapıya kristallendirilen camların mekanik özellikleri bu yüzden iyi olmaktadır. Buna ek olarak cam-seramik yapısında oluşan kristal fazların özelliğine göre de oluştuğu ana cam bileşimiyle karşılaştırıldığında bazı üstün özellikler gösterebilir. Bazı kristal yapılar düşük termal genişleme davranışı sergiler safir gibi kristaller oluştuğu 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 ya da sıvı azot sıcaklığında süper iletken olabilir. Kristallerin yönlendirilmesi ile optik polarizasyon ve pizoelektriklik gibi kutupsal özellikler sağlanabilir [1].

Son yıllarda ticari ve teknik olarak kanıtlanan bir diğer cam-seramik üretim yöntemi ise cam tozunun sinterlenmesi ve kristallendirilmesidir. Bu yöntem, hacim kristallendirilmesi ile üretilen cam-seramiklere göre bazı avantajları vardır. Geleneksel cam şekillendirme yöntemleri ile üretildikleri gibi kristalizasyon öncesi yüksek akışkanlık özelliklerinden dolayı metal ve seramik üzerine cam-seramik kaplamalarda bu cam tozundan cam-seramik üretim yöntemi tercih edilmektedir. Bir diğer önemli avantajı ise firit yüzeyindeki kusurların çekirdeklenme bölgeleri oluşturmasıdır. Bu süreç suya dökülmüş camın 3-15 µm çaplı tane boyutuna öğütülmesini içermektedir. Şekil 3.3.'te kompakt cam tozunun cam-seramik yapıya dönüşümü gösterilmektedir [38].



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

### 3.2. Cam-Seramiklerin Bilimsel ve Teknolojik Önemi

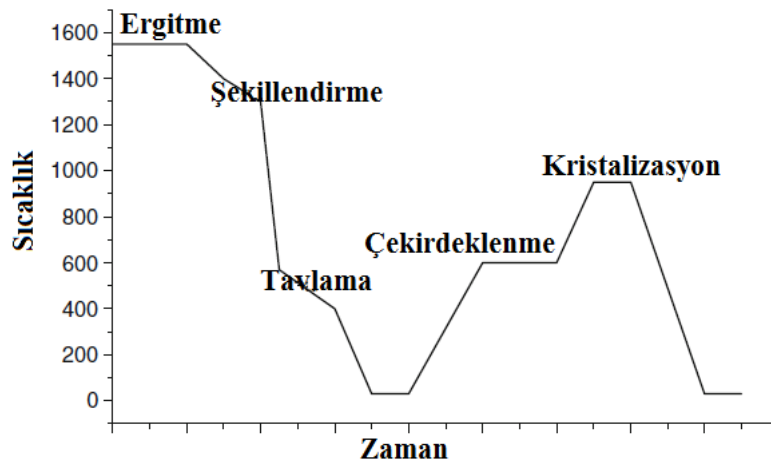
Cam-seramiklerin araştırılması ve geliştirilmesi aşırı soğumuş sıvılarda çekirdeklenme ve kristallenme ile doğrudan ilişkilidir. Bu tür araştırmalar için cam yüksek viskozitesinden ötürü son derece uygun bulunmuştur. Böylece çekirdeklenme ve kristal büyümesini kontrol eden difüzyon prosesi ve atomik yeniden düzenlenme yavaş bir şekilde gerçekleşebilmektedir. Ergimiş cam birçok oksit, metal, tuz ve bazı bileşikler için son derece iyi bir çözücü olmasından dolayı camda bu bileşenlerin kullanımının çekirdeklenme kristal büyümesi üzerine etkisi araştırılmıştır. Fizikokimyasal etkilerin yanı sıra cam-seramikler aynı zamanda çok ince bir mikroyapıya sahip olduklarından ve değişik türlerde kristaller içerdiklerinden ötürü gevrek malzemelerin dayanım ve kırılma mekanizmalarının araştırılması için de son derece uygundur [38].

Sanayi tesislerinin artması ile bu tesislerin atıklarının değerlendirilmesi son yıllarda cam-seramik araştırmacıları tarafından üzerinde en çok çalışılan konuların başında gelmektedir. Termik santrallerden gelen uçucu küller, demir çelik fırın ocaklarının cürufları, cam fabrikalarının atıkları, filtre tozları ve doğal volkanik kayaçların cam-seramik üretiminde kullanımına yönelik birçok çalışma yapılmaktadır [39].

Cam-seramik üretiminde ilk adım ergimiş ve şekillendirilmiş camın hazırlanmasıdır. Daha sonra bu camdan çeşitli fazların çekirdeklenme ve büyümesini sağlayan kontrollü bir ısıl işlem ile çok kristalli seramik elde edilmektedir. Bu metot geleneksel seramiklerin üretiminden farklı olarak bazı avantajlara sahiptir. Ergimiş camın homojen koşullarda üretilmesiyle birlikte ince taneli ve porozitesiz yapı yüksek mekanik dayanım ve iyi elektriksel yalıtım özelliklerini sağladığından önemli avantajlar getirmektedir. Cam yüksek hızla üretim sağlayan presleme, üfleme, çekme, haddeleme gibi cam işleme yöntemleriyle üretime uygun bir malzeme olduğundan çamur döküm ve ekstrüzyon gibi düşük hızlı şekil verme teknikleri ile üretilen geleneksel seramiklere göre avantajlıdır [38].

### 3.3. Cam-Seramik Üretim Süreci

Cam seramik üretimi uygun özelliklere sahip camların üretilmesi ile başlamaktadır. Cam üretiminde kullanılacak hammaddelerin seçilmesi saflık, ergime derecesi, empüriteler gibi özellikler göz önüne alındığında nihai ürün için son derece önem arz etmektedir. Bu nedenle cam-seramik üretiminde kullanılacak başlangıç hammaddelerinin safiyetinin muhakkak yüksek olması gerekmektedir. Başlangıç malzemelerinin tartılıp karıştırılmasını müteakip cam fırınında ergitme gerçekleşmektedir. Ergime genel olarak cam bileşimine bağlı olarak 1250-1600°C sıcaklıkları arasında gerçekleşir. Ergitilen cam döküm, haddeleme, çekme, üfleme, presleme gibi tekniklerle şekillendirilir ve soğuma sırasında meydana gelen gerilmeleri gidermek adına gerilme giderme tavlaması uygulanır. Şekil 3.4.'te klasik olarak cam-seramik üretim grafiği gösterilmektedir [39].



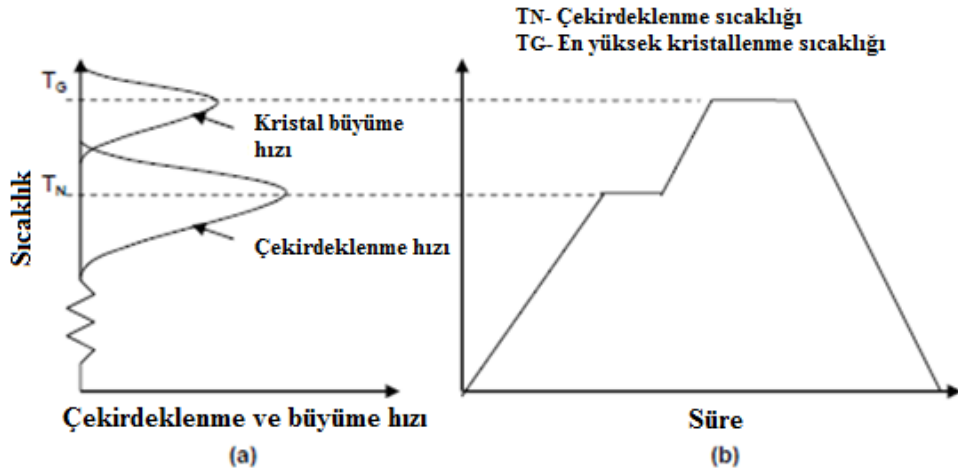
Şekil 3.4. Cam-seramik üretim grafiği [20]

#### 3.3.1. Cam kristallendirme süreci

Camın kristalizasyonu çekirdeklenme ve büyüme olmak üzere iki aşamadan oluşmaktadır. Çekirdeklenme sürecinde ana camın tercihli bölgelerinde küçük ve kararlı kristalin fazlar oluşmaktadır. Bu tercihli bölgeler cam veya serbest yüzey arasında ara yüzey oluşturmaktadır. Sonraki aşama ise cam-seramiğin mikroyapısında büyük ve yönlendirilmiş kristallerin oluşumunun mekanik özellikleri kötü yönde etkilemesinden dolayı istenmemektedir. Yine de piezoelektrik ve



piroelektrik gibi uygulamalarda ikinci aşama ile elde edilen yönlendirilmiş mikro yapı fayda sağlamaktadır. 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) ya da metalik olmayan ( $TiO_2$ ,  $P_2O_5$ , floridler) olabilir. Çekirdeklenme hızı Şekil 3.5.'te verildiği gibi yüksek sıcaklık ile bağlantılıdır [40].



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

Kararlı çekirdekler oluşur oluşmaz kristal büyümesi başlamaktadır. Kristal büyümesi camdan kristal içerisine atomların ya da moleküllerin cam-kristal ara yüzeyi üzerinden hareketini gerçekleştiren süreçtir. Bu süreç için itici güç cam ve kristal bölgeler arasındaki, hacim ya da kimyasal serbest enerji ( $\Delta G_v$ ) farkıdır. Ara yüzey boyunca atom/moleküllerin taşınımı aktivasyon enerjisi ( $\Delta G_a$ ) ile bağımlı şekilde termal olarak aktive edilmektedir. Şekil 3.5.'te de görüldüğü üzere  $\Delta G_v$  ve  $\Delta G_a$  terimlerini içeren modeller, büyüme hızına sıcaklığın etkisi ve sonuçta oluşan eğrinin şekli yönünden geliştirilmiştir [40].

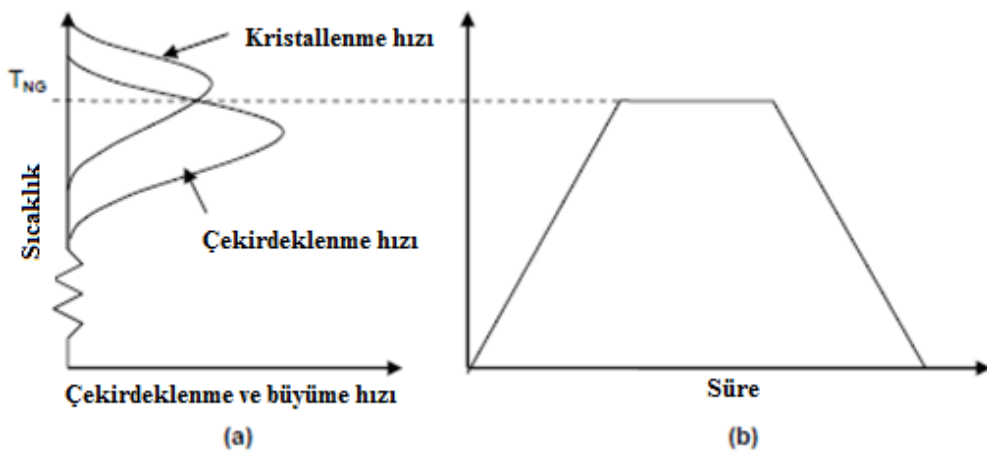
### 3.3.1.1. Konvansiyonel yöntem (İki kademeli)

Cam seramik üretiminde konvansiyonel metot (Şekil 3.5.b.) ile gösterildiği üzere iki kademeli ısıl işlem olarak camın kristallendirilmesidir. İlk aşamada camın iç kısmı boyunca yüksek yoğunlukta çekirdek oluşturmasından dolayı yüksek çekirdeklenme

oranı veren sıcaklıkta (Şekil 3.5.a.'da  $T_N$  civarında) uygulan düşük sıcaklık ısı 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 ısı işlem uygulamasıdır. Cam seramiği oluşturan ana cam, kristallendirme öncesi geleneksel cam şekillendirme yöntemlerinden olan döküm ve biçimlendirme gibi yöntemler ile ya da ekstrüzyon gibi daha özel yöntemlerden herhangi birini kullanarak yapılabilir. Cam üretimi ve bunu izleyen ısı işlem genel olarak enerji yoğunluklu bir işlemdir ve bu nedenle pahalıdır [40].

### 3.3.1.2. Modifiye edilmiş konvansiyonel yöntem (Tek kademeli ısı işlem)

Camın iki kademeli ısı işlemi için açıklanabilecek sebep, çekirdeklenme ve büyüme hızı eğrileri arasındaki sınırlı çakışmadır (Şekil 3.5.a.). Eğer hız eğrilerinde büyük ölçüde bir çakışma varsa çekirdeklenme ve büyüme tek kademeli ısı işlem ile  $T_{NG}$  sıcaklığında Şekil 3.6.'da gösterildiği gibi gerçekleştirilebilir. Hız eğrileri özellikle çekirdeklenme hızı eğrisi bileşim ile son derece alakalıdır. Bu yüzden cam kompozisyonu uygun şekilde ayarlanarak bazı durumlarda gerekli çakışmayı elde etmek mümkün olmaktadır [40].



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

### 3.3.1.3. Petrurgic yöntemi

Camın oda sıcaklığından  $T_{NG}$  sıcaklığına ısıtılması ya da 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-kademeli ısıtma işlemi) ve petrurgic yönteminin her ikisi de geleneksel (iki kademeli ısıtma işlemi) yönteminden daha ekonomiktir [40].

### 3.3.2. Bazı cam-seramik üretim yöntemleri

#### 3.3.2.1. Toz yöntemi

Seramik malzeme üretiminde sıkça kullanılan bir yöntem olan tozların preslendikten sonra yüksek sıcaklık ısıtma işlemi ile sinterlenmesi yöntemi, cam-seramik üretiminde de kullanılmaktadır. Toz yöntemi ile cam seramik üretiminde, preslemeden kaynaklanan boyutsal ve şekilsel sınırlandırmalar olmasına karşın; diğer cam-seramik üretim yöntemleri ile karşılaştırıldığında nihai ürün özelliklerinde belirgin bir fark içermemelerinden dolayı avantaj sağlayabilmektedir. Bu yöntemde geleneksel seramik üretiminden farklı olarak başlangıç hammaddeleri amorf yapıdadır. Bu hammaddelerin sıvı içerisine dökülerek hızlı soğutulma sonucu oluşan cam malzemenin öğütülerek tane boyutu genellikle 1-30  $\mu\text{m}$  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 getirilmesidir [39-41].

### 3.3.2.2. Sol-jel yöntemi

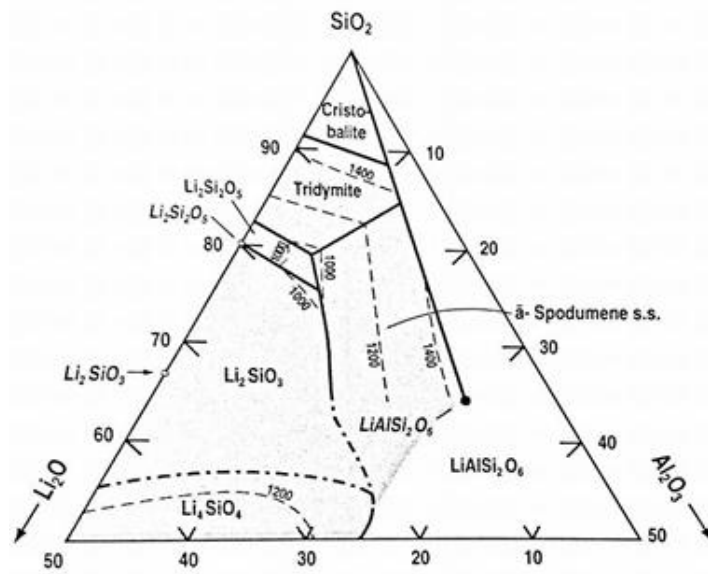
Cam-seramik üretiminde kullanılan bir diğer yöntem ise sol-jel tekniğidir. Sol-jel tekniğinde başlangıç hammaddesi olarak genellikle alkoksitler ve metal tuzları kullanılmaktadır. Su, asit veya alkol ile karıştırılarak hazırlanan çözeltiler hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları sonucu jel haline dönüşmektedir. Daha sonra jeller ısıtma işlemiyle cam haline dönüştürülmektedir. Bu yöntemle elde edilen amorf tozların preslenip sinterlenmesiyle cam-seramik üretilmektedir. Bu tekniğin en büyük avantajı yüksek safiyette ve düşük sıcaklıkta nihai ürün elde edilebilmesidir. Ayrıca bu teknik ile fiber takviyeli cam-seramiklerin üretimi de mümkündür [39,42].

## 3.4. Bazı Cam-Seramik Sistemleri

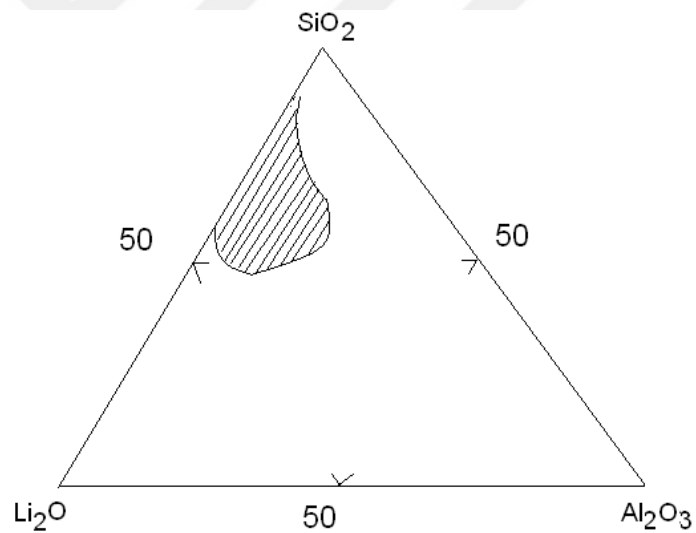
Nihai üründe beklenen özelliklere göre istenilen cam-seramik sisteminde çalışılabilmektedir. Bu çalışmada MAS sisteminde cam-seramik üretimi incelenmiştir. Bu bölümde diğer cam-seramik sistemlerinden de kısaca bahsedilmiştir.

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

LAS sistemindeki cam-seramiklerin en önemli özelliği düşük ısı genleşme katsayısına sahip olmalarıdır ve bu nedenle bu alanda yapılan çalışmalar genellikle termal genleşme ve ayarlanabilir kristalizasyon fazı üzerine yoğunlaşmıştır.  $\beta$ -spodümen ve  $\beta$ -kuvars fazlarının yüksek mekanik özelliklere sahip olduğu saptanmıştır. LAS cam-seramiklerinin görece yüksek sinterleme sıcaklığı ise uygulama alanlarını kısıtlamaktadır. Bu sistemde çekirdeklenme katalisti olarak  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  ve  $\text{P}_2\text{O}_5$  kullanılabilmektedir [43-45]. Şekil 3.7.'de LAS sistemine ait faz diyagramı verilmiştir. Şekil 3.8.'de ise bu sistemde camın hangi bölümde oluştuğunu gösterilmektedir.



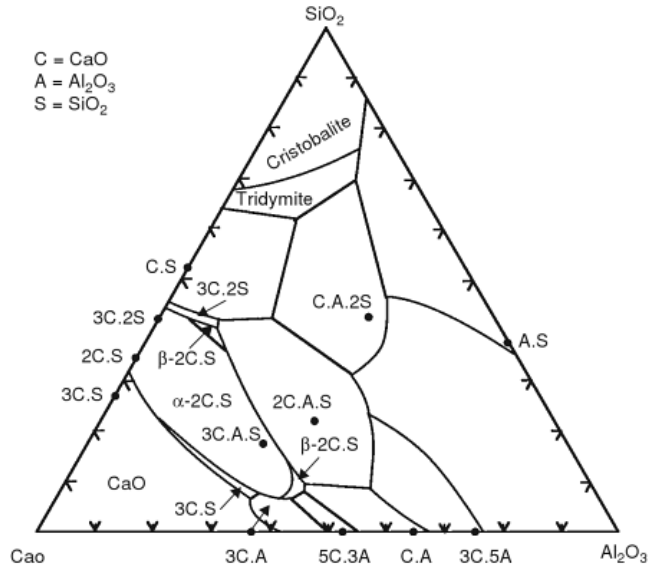
Şekil 3.7. LAS sistemi faz diyagramı [1]



Şekil 3.8. Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> sisteminde cam oluşum bölgesi [38]

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

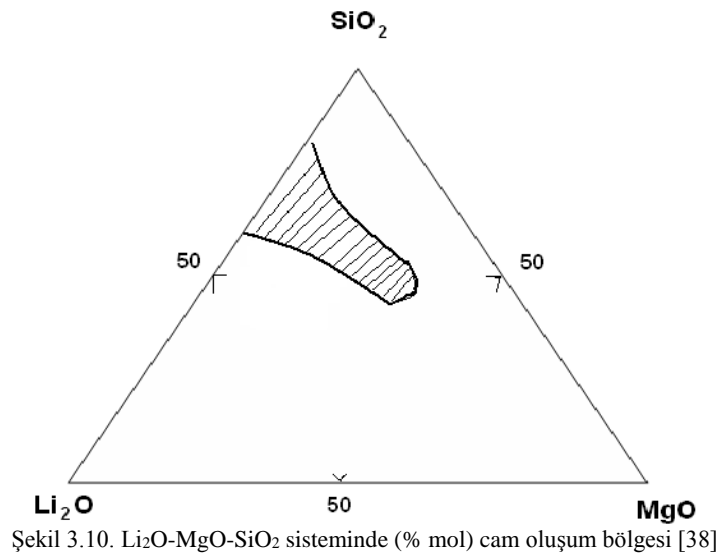
CAS cam-seramikler aşınma direnci, kimyasal kararlılık, yüksek refrakterlik, optik ve mekanik özelliklere sahiptir. Devre levhası, değerli taşların değerlendirilmesi, cam fiber, nükleer atıkların depolanması gibi özel uygulamalarda kullanılabilir. Çekirdeklandırıcı olarak TiO<sub>2</sub> ve Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gibi oksitler kullanılmaktadır [29,46]. Şekil 3.9.'da bu sisteme ait faz diyagramı verilmiştir.



Şekil 3.9. Rankin ve Wright tarafından 1915 yılında belirlenen CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (CAS) sisteminde birincil faz alanları [47]

### 3.4.3. Li<sub>2</sub>O-MgO-SiO<sub>2</sub> sistemi

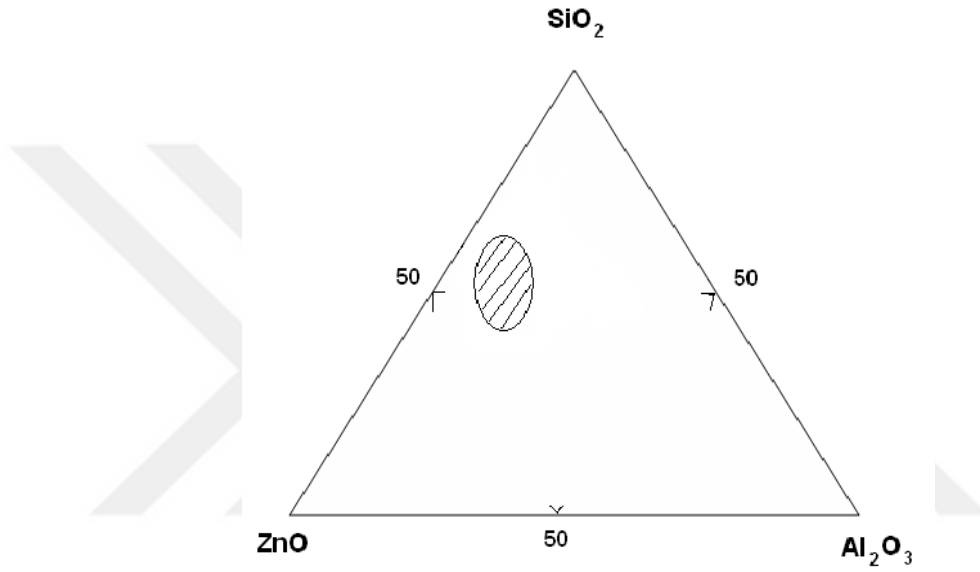
Bu sistemdeki cam-seramiklerde bazı bileşimlerde ısıl genişleme katsayıları oldukça yüksek  $140 \times 10^{-7}$ 'ye kadar çıkabilmektedir. Metalik fosfatların kristalizasyon çekirdeklendiricisi olarak kullanıldığı camların bileşimi SiO<sub>2</sub> (%51-58), MgO (%2-27), Li<sub>2</sub>O (%9-27) ve P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (%0,5-6) ağırlık yüzdesi aralığında değişmektedir. Şekil 3.10.'da Li<sub>2</sub>O-MgO-SiO<sub>2</sub> sisteminde cam oluşum bölgesi görülmektedir [39].



Şekil 3.10. Li<sub>2</sub>O-MgO-SiO<sub>2</sub> sisteminde (% mol) cam oluşum bölgesi [38]

### 3.4.4. Alkali içermeyen yüksek ZnO'lu sistemler

ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> sisteminde zaman zaman SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile yer değiştirmektedir. Bu sistemdeki cam-seramikler akma özelliği ile öne çıkmaktadır. Özel kaplamalarda kullanılmaktadır. Çekirdeklendirici olarak ZrO<sub>2</sub> etkili olarak kullanılabilir [1,48]. ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> cam-seramik sisteminin cam oluşum bölgesi Şekil 3.11.'de verilmiştir.

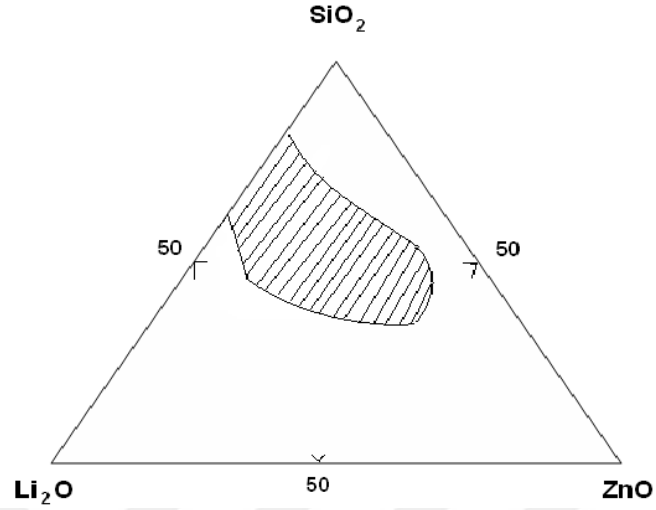


Şekil 3.11. ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> sisteminde (% mol) cam oluşum bölgesi [38]

### 3.4.5. Li<sub>2</sub>O-ZnO-SiO<sub>2</sub> sistemi

Li<sub>2</sub>O-ZnO-SiO<sub>2</sub> sistemindeki cam-seramikler yüksek mekanik mukavemetle birlikte geniş aralıkta değişebilen ( $50-200 \times 10^{-7}$ ) termal genleşme katsayısı, düşük ergime sıcaklığı gibi özelliklere sahiptir. En kullanışlı uygulama alanı bakır ile sır uygulamasıdır. Çekirdeklendirici olarak Au, Ag ve Cu gibi metaller veya metalik fosfatlar kullanılır. Ana bileşenlerinin ağırlık yüzdeleri SiO<sub>2</sub> (%43-81), ZnO (%10-59), Li<sub>2</sub>O (%10-27) arasında değişmektedir. Bu bileşenler % 90'ı geçtiğinden kalan bileşenler alkali metal oksitler (Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O), toprak alkali metal oksitler (MgO, BaO, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve PbO) olabilmektedir. Çekirdeklendirici olarak P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (%0,5-6), Au (%0,02-0,03), AgCl (%0,02-0,03) veya Cu<sub>2</sub>O (%0,5-1) kullanılabilir [38]

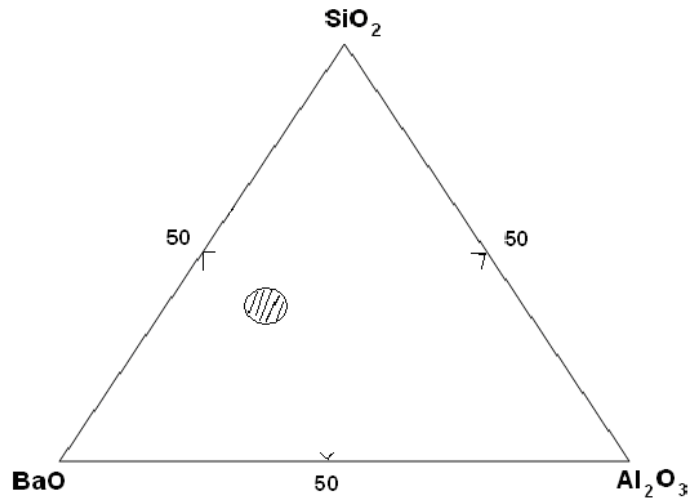
[39,49].  $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{ZnO}$ - $\text{SiO}_2$  cam-seramik sisteminin cam oluşum bölgesi Şekil 3.12.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.12.  $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{ZnO}$ - $\text{SiO}_2$  sisteminde (% mol) cam oluşum bölgesi [50]

#### 3.4.6. $\text{BaO}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ cam-seramik sistemi

Bileşimi %40-42  $\text{BaO}$ , %17-19  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , %40-42  $\text{SiO}_2$  civarlarındadır ve çekirdeklendirici olarak  $\text{TiO}_2$  tercih edilmektedir. Baryum alüminasilikat, yüksek erime sıcaklığı ( $1760^\circ\text{C}$ ), düşük termal genleşme katsayısı, iyi korozyon direnci, mekanik mukavemet, termal kararlılık, su ve hava için sızdırmazlık ve düşük dielektrik katsayısı gibi önemli özelliklere sahiptir [39,51]. Şekil 3.13.'te  $\text{BaO}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  sisteminde cam oluşum bölgesi gösterilmiştir.



Şekil 3.13.  $\text{BaO}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  cam oluşum bölgesi [50]



### 3.5. Cam Seramiklerin Özellikleri

Camın kontrollü kristalizasyonu ile üretilen cam seramiklerin camda seçilen kimyasal kompozisyon ve kristalografik yapıya göre değişerek elde edilen özellikleri aşağıda maddeler halinde incelenmiştir.

#### 3.5.1. Mikroyapı ve porozite

Cam-seramiklerin en önemli özelliği sahip olduğu çok küçük tane boyutlu yapısıdır. Cam-seramikler bu ince yapılarından dolayı; kristallerin rastgele tüm mikroyapıya dağıldığı, tam anlamıyla çok kristalli mikroyapıya sahiptirler. İdeal olan ise çok küçük tane boyutuna nazaran eşit tane boyut dağılımıdır ve bu dağılım 200-300 Å olarak bilinmektedir. Buna rağmen camın kristallendirilmesi ile elde edilen bazı malzemelerde çekirdeklenme yoğunluğunun düşük olduğu ve küresel kristal büyümesi durumlarında daha büyük taneli yapı ortaya çıkabilmekte ve bu durum da mekanik özellikleri olumsuz etkileyebilmektedir. Cam-seramikler mikroyapılarında boşluk veya gözenek gibi hatalar yer almaz. Camın cam-seramiğe dönüşümü esnasında meydana gelen hacimce küçülme minimum düzeydedir. Bazı cam-seramiklerde ise kristalleşen fazların yoğunluklarının cama oranla daha az olmasına bağlı olarak hacimce artış da görülebilmektedir. Cam-seramik malzemelerde mikro yapı özellikleri diğer özelliklere etki edebilmektedir. Örneğin, porozitenin artması mukavemeti olumsuz etkilemektedir. Tane boyutunun istenilen düzeyde olması optik özellikler için çalışılmasını kolaylaştırmaktadır. Kristallerin yoğunluğu elektriksel özellikler için, kompozisyonu ise termal özellikler için belirleyicidir [38,39].

#### 3.5.2 Yoğunluk

Cam-seramiklerin, camlar ve geleneksel seramiklerle 2,42 ile 5,88 g/cm<sup>3</sup> arasında değişen benzer seviyede yoğunluk değerleri vardır. Cam-seramiklerin bileşiminde yer alan oksitlerin yoğunluğa olan etkisi camlardaki gibidir. Bunun sebebi camdan cam-seramiğe geçiş esnasındaki hacimce küçülme miktarının çok düşük olmasıdır. BaO veya PbO içeren cam-seramikler yüksek yoğunluğa sahipken, LiO<sub>2</sub> içeren cam-

seramikler ise düşük yoğunluğa sahiptir. Bu nedenle kompozisyon seçiminde göz önüne alınması gereken bir nokta da oksitlerin yoğunluğa etkisi olacaktır [38,39].

### **3.5.3. Kimyasal kararlılık**

Bazı cam-seramikler korozyona karşı yüksek dayanıklılık göstermektedirler. Yapılan korozyon deneylerinde cam-seramik numunelerinin mikro yapısında asidik ortamlarda genellikle mikron altı tane büyüklüğündeki kristallerin kararlılık gösterdiği, daha büyük taneli kristallerin ve kalıntı cam fazın ise asit tarafından aşındırıldığı gözlenmiştir. Silikaca zengin faz içeren alümina ve çinko oksit ile alkali oksit içeren cam-seramikler daha iyi kimyasal kararlılık göstermektedirler [38,39].

### **3.5.4. Termal özellikler**

Cam-seramikler geniş aralıkta ısı genleşme katsayıları ile dikkat çekmektedirler. 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 [38,39].

### **3.5.5. Mekanik özellikler**

Cam-seramik malzemeler; camlar ve diğer geleneksel seramikler gibi düşük sıcaklıklarda ve oda sıcaklığında gevrek ve kırılma davranış göstermektedir. Ancak cam-seramik malzemelerin mekanik mukavemetleri oluştukları camlara oranla daha yüksektir. Cam-seramik malzemelerin elastisite modülleri de camlara ve bazı seramiklere göre yüksektir, fakat sinterlenmiş saf oksit seramiklere göre daha düşüktür [38,39].

### 3.5.6. Sertlik

Sertlik bir malzemenin temel fiziksel özelliklerinden biri değildir. Fakat test yöntemine göre malzemelerin farklı derecelendirilmesinde kullanılan kompleks bir fonksiyondur. Sertliği; malzemenin aşınmaya karşı gösterdiği direnç olarak ifade edebiliriz ve bu karakteristik özellik malzemenin özel uygulamalarda kullanılabilirliğini ve kararlılığını belirleyen önemli bir parametredir. Tablo 3.1.'de bazı 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 [38,39].

Tablo 3.1. Bazı cam ve cam-seramiklerin sertlik değerleri [38]

Malzeme	Test yükü (g)	Knoop Sertliği (kg/mm <sup>2</sup> )
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 7740 (Borosilikat camı)	100	532
	500	477
Yüksek alümina seramikleri (>%93 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	100	1880
	500	1530

### 3.5.7. Optik ve elektriksel özellikler

Cam-seramik malzemeler tek kristalli ve sinter seramiklere göre kıyaslandığında üstün elektriksel ve optik özelliklere sahiptirler. Bu özellikler cam matris içerisinde dağılmış aktif fazların yapı içerisindeki hacimlerinin kontrol edilebilmesinden ileri gelmektedir. Yüksek dielektrik dirençleri sayesinde elektriksel olarak yalıtımın gerektiği uygulamalarda geniş bir kullanım alanı bulabilmektedirler. Cam-seramiklerin optik özellikleri, cam matris içinde dağılmış kristallerin ışık geçirgenliğine engel olmayacak şekilde yüksek olmaması için kontrollü

çekirdeklenme ve kristallenme süreci gerektirir. Cam seramiklerde optik şeffaflık için kristaller ile cam matrisi içinde kırılma indeksleri arasındaki fark küçük olmalıdır. Bu fark ihmal edilebilir düzeyde olduğunda kristal boyuta bakılmaksızın cam-seramik, optik şeffaflık özelliği gösterir [38,52].

### 3.6. Cam Seramiklerin Uygulama Alanları

Cam-seramikler mühendislik seramikleri olarak ifade edilen malzeme grubu içerisinde yer alırlar. Fakat gün geçtikçe elektrik yalıtımı, geleneksel uygulamalar gibi mühendislik uygulamaları dışındaki bazı uygulamalarda da kullanılabilirliği üzerine yapılan çalışmalar ve uygulamalar artmıştır. Üstün sertlik, aşınma dayanımı, korozyon ve kimyasallara karşı direnç, boyutsal kararlılık optik ve elektriksel özellikleri bu özel uygulamalarda kullanılabilirliğini sağlamıştır. Tablo 3.2.'de bazı cam-seramik sistemleri ve uygulama alanları özetlenmiştir [38].

Tablo 3.2. Bazı cam-seramik sistemler ve uygulama alanları [53]

Sistem	Özellik	Uygulama Alanı
Li <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> (ZrO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> )	Düşük ısıl genleşme	Mutfak eşyaları
	Yüksek sıcaklık direnci	Teleskop aynaları
	Transparanlık	Fırın üstleri
Li <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Dielektrik özellik	Elektronik yalıtım
	Kimyasal direnç	Optik kodlama
		Manyetik kayıt başlığı
MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> (TiO <sub>2</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )		Elektrik kovani
	Radar geçirgen	Füze başlığı
	Düşük genleşme	Radar kubbesi
PbO-ZnO-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> (F)	Yüksek mukavemet	
	Isı ve vakum yalıtımı	Elektro teknoloji
		Mikro elektronik devreler
BaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> (TiO <sub>2</sub> )		Kapasitör
	Yüksek mukavemet	Mutfak eşyaları
	Termal şok direnci	
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO-K <sub>2</sub> O (F)	Tornalanabilir	Elektro teknoloji
	Dielektrik özellikler	İzalatör
		Kapasitör

Tablo 3.2. Bazı cam-seramik sistemler ve uygulama alanları [53] (Devamı)

Sistem	Özellik	Uygulama Alanı
SiO <sub>2</sub> -CaO-Na <sub>2</sub> O	Vücuda uyum	Dişçilik
SiO <sub>2</sub> -CaO-Na <sub>2</sub> O (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	Vücuda uyum Kimyasal direnç	Dişçilik Vücut protezleri
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO (TiO <sub>2</sub> )	Sert, mukavemetli Aşınmaya dirençli	İnşaat malzemesi
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaO (ZnO)	Sert, mukavemetli Kimyasal dirençli	Dış cephe malzemesi
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO-CaO (Sülfür, florit, oksit)	Sert, mukavemetli Kimyasal ve Aşınmaya dirençli	Yer karosu Dış cephe malzemesi Pompa, boru

### 3.6.1. Genel ve mekaniksel mühendislik uygulamaları

Yüksek mekanik dayanım, iyi boyutsal kararlılık ve aşınma direnci gibi mekanik özellikler cam-seramiklere geniş bir uygulama alanı sunmaktadır. 12,5 nm'ye kadar yüzey bitişi ile mil yataklarında, yüksek sertlik ve aşınma direnci ile şamlara karşı pompa, valf ve borularda, kıtalar arası taşınım yapan araçların gaz tırbünlerinde ısı kaybını önleyici eleman olarak, fırınlarda yüksek korozyon dayanımı ve işlem sıcaklığında kararlılık isteyen tapa bölgelerinde kullanılabilir [38].

### 3.6.2. Elektrik ve elektronik uygulamaları

Cam-seramikler cam ve geleneksel seramiklerin birçok özelliğini kombinleyerek metal contaların yerini almaya başlamıştır. Bu kombinlerde seçilecek en önemli özellik termal genleşme katsayısı farkıdır. Yüksek dielektrik kırılma direnci ve mekanik dayanımı ile cam-seramikler izolator ve kovanlarda, yüksek sıcaklık elektrik izolatorlarında büyük avantaj sergilemektedir. Cam-seramiklerin elektrik dirençleri, boyutsal kararlılıkları hazır devre uygulamalarında çeşitli avantajlar sunmaktadır. Cam-seramik yazılabilir devre levhaları kimyasal işlenmiş ışığa duyarlı cam-seramiklerden yapılmaktadır. Mikro elektronik uygulamalar için altlıklarda genellikle alümina esaslı seramikler üstün performans sergilemektedir. Fakat cam-seramikler bu alanda daha fazla avantaj sunmaktadır. Lehim camları metal ve camı tutturmak için kullanılmaktaydı fakat gelişen tekniklerle lehim camları yerini ZnO-

$B_2O_3-SiO_2$  cam-seramiklere bırakmıştır. Ferroelektrik kristaller içeren yüksek dielektrik sabitine sahip cam-seramikler saydam spektrumlarında da kullanılmaktadır. Bunun sağlanabilmesi için kristal boyutunun ışığın dalga boyundan küçük olması gerekmektedir [38,54].

### 3.6.3. Optik uygulamalar

Lamba kılıf uygulamalarında hem mekanik dayanım hem de ısı dayanım beklenmektedir. Bu nedenle genellikle yarı saydam alümina tercih edilir. Fakat metal elektrotlara bağlanma özelliğinin yetersizliği araştırmacıları saydam cam-seramiklere yönlendirmiştir. Bu uygulamalarda cam-seramik seçimindeki kritik kriter halojen gazlarına direnç göstermeyecek şekilde modifiye edilmesidir. Örneğin bu direnci gösterecek silika esaslı bir cam-seramik kalsiyum alümina silikat ile modifiye edilerek bu durum ortadan kaldırılabilir. Gaz lazer uygulamalarında ise boyutsal kararlılık istenmektedir. Bu nedenle termal genişmesi sıfıra yakın bileşenlerde cam-seramikler tercih edilmektedir. Cam-seramiklerin bu uygulamalarda bir diğer avantajı ise düşük gaz geçirgenliğidir [38].

Optik uygulamalarda belki de en ilgi çekici alan olan teleskop aynalarında kullanılacak malzemede istenilen en belirgin özellikler optik parlaklığı alabilecek ve mümkün olan en düşük termal genişleme katsayısına sahip olmasıdır. Özellikle LAS sistemindeki cam-seramikler bu uygulama için seçilebilecek en doğru malzeme olarak değerlendirilmektedir. LAS cam-seramiklere ek olarak MAS ve ZAS sistemindeki cam-seramikler de bu alanda iyi performans sergileyebilmektedir [55,56].

### 3.6.4. Havacılık ve uzay uygulamaları

Yüksek hızlı hava ve uzay araçlarının geliştirilmesi için çok sıkı koşullar altında yapılan çalışılmalar bu alanda cam-seramik kullanımının ve öneminin artacağı yönünde olmuştur. Yüksek hızdaki hava aracı mermilerini radar kubbesi denilen koruyucu parça ile çevrelemek gerekmektedir. Cam fiber katkılı reçineler radar kubbelerinde tercih edilebilmektedir. Fakat yüksek hız ve sıcaklık koşulları burada

problem çıkarmaktadır. Radar kubbesi için keskin kriterler aranmaktadır. Bunlar aşağıdaki gibidir:

1. Radardan gelecek sinyallerin bozulmasını minimize edecek homojen ve üniform dielektrik sabiti,
2. Dielektrik sabitinin düşük sıcaklık katsayısına sahip olması,
3. Yüksek sıcaklıklarda sürdürülebilecek yüksek mekanik dayanım,
4. Düşük dielektrik kaybı,
5. Yüksek termal şok dayanımı,
6. İyi yağmur erozyon direnci

Yukarıdaki özelliklerin hepsini sağlayabilen cam-seramik kompozisyonları mevcuttur ve bu nedenle radar kubbesi uygulamalarında birinci tercih haline gelmişlerdir. Bu uygulamada kullanılan cam-seramik sistemi MAS'tır. Yine bu özelliklerin arandığı bir başka uzay ve havacılık uygulaması olan kızıl ötesi geçirgenlerinde ve hava araçlarının yüksek sıcaklığa maruz kalacak olan bölgelerinde cam-seramikler kullanılmaktadır. Görüldüğü üzere düşük yoğunluklu cam-seramikler iyi mekanik özelliklerle kombinlendiği zaman havacılık alanında büyük önem arz eden bir malzeme türü haline gelmiştir [38,57].

### 3.6.5. Nükleer uygulamalar

Nükleer enerji kaynaklarının korunması ve depolanmasına ilişkin çalışmalar bu alanda geline son ve en önemli nokta olarak görülmektedir. Bugüne kadar kullanılmış malzemelerin sıcaklık, basınç ve radyasyon flakslarına dayanımının yetersiz olduğu saptanmıştır. Bu durum cam-seramiklerin bu alanda kullanımına dikkatleri çekmiş ve araştırmalar yoğunlaşmıştır [38]. Örneğin reaktör kontrol çubuğunda kullanılan bor içerikli çeliklerin yetersiz bulunması üzerine yapılan araştırmalar CdO:30; In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:5; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:35; K<sub>2</sub>O:15; TiO<sub>2</sub>:15 kompozisyonlu cam-seramiklerin kullanılabilirliğini doğrulamıştır [58].

Nükleer atıkların depolanmasında da kimyasal kararlılık özellikleri ile özellikle SiO<sub>2</sub> ve B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> esaslı cam-seramikler tercih edilmektedir [59].

### 3.6.6. Medikal uygulamalar

Cam-seramik malzemeler biyomedikal uygulamalarda da kullanılmaktadır. Aşınmaya ve vücut sıvısına olan dayanıklılıkları ile yaygın olarak kemik implantı ve diş dolgusu olarak uygulama alanı bulabilmektedirler ve biyoaktif ve biyoinert olmak üzere ikiye ayrılırlar. Kemik implantlarında kullanabilmesini sağlayan en temel özellikler yüksek mekanik dayanım, toksik olmamaları ve çevre ortamı ile uyumlu olmalarıdır. Yapılan çalışmalar  $\text{CaO-SiO}_2$  esaslı apatit cam seramiklerin kemik implantasyonunda biyoaktif etki oluşturduğunu göstermektedir. Sertlik ve aşınma direnci özellikleri cam-seramikleri dental uygulamalarda da cazip kılmıştır. Dişçilik uygulamasındaki ilk çalışmalar 1968 yılında MacCulloch'un  $\text{Li}_2\text{O-ZnO-SiO}_2$  cam-seramik ile yapay diş üretmesi ile başlamıştır. Devam eden çalışmalar ile cam-seramik tozu polimer kompoziti güçlendirici dental malzemelerde kullanılmaya başlanmıştır. Çok düşük termal genleşme katsayısı ile diş ile dolgu arasındaki bütünlüğü sağlayacak malzeme seçiminde de öncelikli yer almaya başlamıştır. Müller 1974 yılında tanımlanabilir X-Ray ışınlarını yüksek oranda absorbe edebilen güçlendirici dental malzeme için cam-seramik kompoziti bulmuştur [60-62].



## BÖLÜM 4. MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (MAS) CAM-SERAMİKLER

### 4.1. Giriş

MAS sisteminde 2MgO.2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.5SiO<sub>2</sub> (2:2:5) stokiyometrik formülü ile verilen bir bileşiğin varlığı ilk kez 1918 yılında Rankin ve Mervin tarafından keşfedilmiştir. Doğada nadir olarak bulunan bu bileşik genellikle sentezlenerek üretilmektedir. MAS cam-seramikler ticari olarak son derece önem arz etmektedir ve yüksek dayanımlı cam-seramik üretimi için uygunluğu ile bilinmektedir. MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> sistemindeki cam seramikler yüksek dayanım ve yüksek sıcaklıklarda kararlılık gibi mükemmel mekanik ve termal özellikleri ile ilgi çekmektedir. Bu sistemdeki ilk çalışmalar Corning Glass Work tarafından yapılmış ve müllit, kristobalit, forsterit, tridimit, enstatit ve safirin gibi bileşikleri üzerine üretimler geliştirilmiştir. Daha sonra ise düşük termal genleşme katsayısı, düşük dielektrik katsayısı, yüksek kimyasal kararlılığı, yüksek termal direnci ve mükemmel mekanik özellikleri ile kordiyerit üzerinde durulmaya başlanmıştır [4]. Bu sistemdeki cam-seramikler kristalizasyon veya cam tozlarının sinterlenmesi ve oksit tozlardan katı hal reaksiyon sinterlenmesi gibi seramik, cam-seramik ve sol-jel tabanlı çeşitli yöntemlerle üretilmektedir. Bu alandaki çalışmalar kristalizasyon davranışı, kristallenme kinetiği ve bu cam-seramiklerin farklı özelliklerinin incelenmesi gibi alanlarda yoğunlaşmıştır [5,6].

Kordiyerit esaslı cam seramiklerin vaat ettiği üstün özellikler birçok uygulama alanında kullanılabilirliği yönünde çalışmalar yapılmasını teşvik etmiştir. Kordiyerit esaslı cam-seramikler, işlenebilir cam-seramiklerin üretimi, elektriksel yalıtım malzemesi olarak kullanımı, ultra yüksek vakum geçirimi uygulamaları, seramik kompozitlerde (CMC) ve yüksek hızlı bilgisayarlarda kullanımı ve LTTC (düşük sıcaklıklı birlikte yakmalı) uygulamaları gibi geniş bir alanda kullanılabilirliği ile ilgi çekmektedir [5,22,63-65]. Ayrıca yüksek mekanik dayanımı ve kimyasal kararlılıklarından dolayı dental uygulamalarında ve MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>O-ZnO

sistemi ile ince ve transparan cam-seramik üretimi gibi yeni alanlarda da çalışmalar yapılmaya başlanmıştır [66,67].

Kordiyerit yüksek ergime sıcaklığına ( $\geq 1600^\circ\text{C}$ ), dar sinterleme aralığına ve yüksek viskoziteye sahip olduğu için yüksek yoğunluklu kordiyetit fazı elde edebilmek zorlaşmaktadır [68]. Bu nedenle genellikle sinterleme yardımcılarına ihtiyaç duyulmaktadır. Viskozitenin düşürülmesi sinterlenebilirlik üzerinde pozitif etki teşkil etmektedir. Bu sistemde çekirdeklendirici olarak  $\text{TiO}_2$  (%7–15),  $\text{P}_2\text{O}_5$  (%0,5–6) ve kloroenstatit fazının oluşumu için ise genellikle  $\text{ZrO}_2$  kullanılmaktadır. Bunların dışında  $\text{NiO}$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  ve  $\text{ZnO}$ 'nun çekirdeklendirici olarak kullanımına dair çalışmalar yapılmıştır [69]. Aşağıda MAS sisteminde farklı çekirdeklendiriciler kullanılarak yapılmış çalışmalardan bahsedilmiştir.

Wange ve ark. [66] MAS sisteminde çekirdeklendirici olarak %9,1  $\text{TiO}_2$  kullanarak mekanik dayanımı iyi cam-seramik elde etmek istemişler ve elastik modülünü 139 Gpa, kırılma tokluğunu ise  $4,3 \text{ Mpa m}^{1/2}$  olarak ölmüşlerdir. Bu mekanik dayanımın gerilme giderme tavlaması sırasında meydana gelen termal genişlemenin oluşturduğu mekanik gerilmelerden ileri geldiğini ve  $\text{TiO}_2$ 'nin bu etkiyi güçlendirdiğini savunmuşlardır. Dittmer ve ark. [70] çekirdeklendirici olarak  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ile stabilize edilmiş  $\text{ZrO}_2$  kullanmışlar ve elastik modülü 131 GPa, kırılma tokluğunu  $2,3 \text{ Mpa m}^{1/2}$  olarak ölmüşlerdir.

Wangn ve ark. [71] alkali metal oksitlerin camın viskozitesine ve kristalizasyonuna etkisini incelemişler ve  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  gibi oksitlerin camın viskozitesini ve ergime sıcaklığını düşürerek kristallenmesini kolaylaştırdığını belirtmişlerdir.

Goswami ve ark. [72] çekirdeklendirici olarak 0-13,2 arasında değişen miktarlarla  $\text{MgF}_2$  kullanmıştır. Cam-cam seramik geçişinin bu çalışmada termal genişleme katsayısını yükselttiği ve mikro sertliği düşürdüğü belirtilmiştir. En yüksek sertlik değeri 699,5 HV ile 6,6  $\text{MgF}_2$  katkılı camda görülmüştür.  $\text{MgF}_2$  katkısının artırılmasının  $\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}\text{F}_2$  fazında artışa neden olarak iyon hareketliliği ile viskozitede düşüşe neden olduğu ve kristalizasyon için gerekli doygunluğa daha

düşük sıcaklıkta ulaşıldığı görüşüne varılmıştır. MgO/SiO<sub>2</sub> oranındaki artışın Magnezyumun cam ağına girişini kolaylaştırdığı ve magnezyum silikat fazının oluşumunu arttırdığı belirtmişlerdir.

Maeda ve ark. [73] Molibden ve tungsten gibi farklı çekirdeklendiricilerin MAS sisteminde kristalizasyon davranışına etkisini incelemek amacıyla yapmış olduğu çalışmada 0,5 MoO<sub>3</sub> katkılı bileşimde 1050°C'de enstatit ve Mg-LAS, katkısız ve 0,8 WO<sub>3</sub> katkılı bileşimde ise kordiyerit fazı elde etmişlerdir. Elde ettikleri cam-seramiğin 1-3 mikron boyut aralığında ince tane yapıları görüntüye sahip olduğunu ve çekirdeklenme mekanizmasında Molibden'in Tungsten çok daha iyi etki gösterdiği ve bu çekirdeklendiricilerin TiO<sub>2</sub> ve ZrO<sub>2</sub> gibi geleneksel çekirdeklendiricilere göre çok daha düşük konsantrasyonlarda etkili olabildiği üzerinde durmuşlardır. Chen ve ark. [74] yapmış oldukları çalışmalarında çekirdeklendirici olarak %0,13 CoO, 0-10 arası La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ilavesi ile transparan cam-seramik üretilmek istenmiştir. Bu ilavelerin %5'ten fazla olduğunda kristalizasyon sıcaklığının yükseldiği ve spinelin oluşmadığı gözlemlenmiştir. Kordiyerit fazının %2,5 ve 5 katkı ile yalnızca 1200°C'de meydana geldiğini ve katkı miktarının artırılmasının kristalizasyon sıcaklığını yükselttiğini belirtmişlerdir.

Mirhadi ve ark. [75] ise çekirdeklendirici olarak ZnO kullanmış ve ZnO'nun MgO'nun yerini alarak kristal faz miktarını artırarak camsı fazın ve gerilmelerin azalması ile sertliğin yükseleceğini iddia etmişler ve maksimum sertlik değerini 1000°C'de kristallendirilmiş %15 ZnO katkılı MAS cam-seramiklerinde 1100 HV olarak almışlardır. Yüksek sertlik değerinin bu cam-seramiğin seramik gövdelerde sert cam kaplamalarında kullanılabilirliği açısından önem art ettiğini belirtmişlerdir.

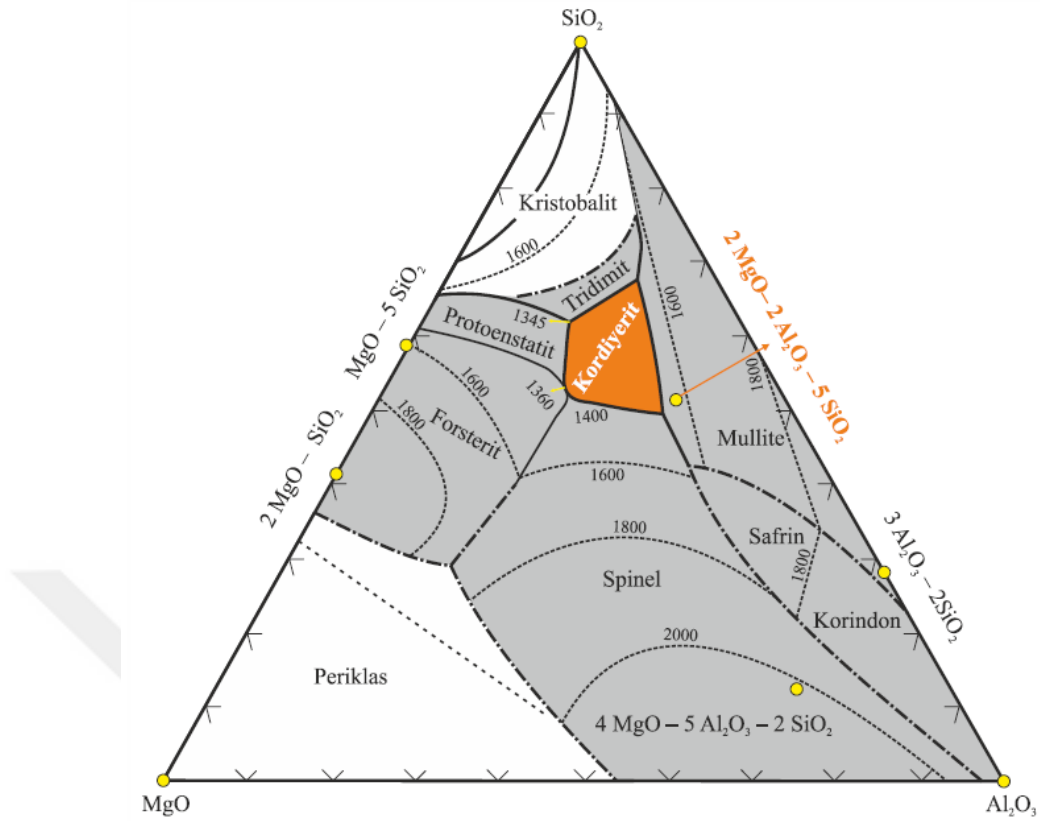
Al-Harbia ve ark. [76] doğal hammaddeler kullanarak cam-seramik üretmek amacıyla yapmış oldukları çalışmada çekirdeklendirici olarak bu hammaddeden gelen Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'in yanı sıra TiO<sub>2</sub> kullanmışlardır. 1100°C'de kordiyerit fazının oluştuğunu belirtmişler ve 200 nm tane boyutunda ultra ince ve yoğun cam-seramik elde etmişlerdir. Shao ve ark. [77] altın yataklarının etrafındaki kayaçları hammadde olarak değerlendirmişler ve çekirdeklendirici olarak bu hammaddeden %5 miktarınca

gelen  $K_2O$ 'yu kullanmışlardır.  $K_2O$ 'nun camın ergime ve kristallenme sıcaklığını düşürücü etkisi üzerinde durmuşlardır.

Wang ve ark. [78].çekirdeklendirici olarak  $TiO_2$  ile birlikte  $CeO_2$  tercih etmişler ve kristallendirme sıcaklığının dielektrik sabitinin değişimi üzerine etkisini incelemişler ve sıcaklığın artmasının dielektrik sabitini ilk aşamada arttırdığını daha sonra ise düşüşe geçtiğini belirtmişlerdir. Bu kırılma sıcaklığını  $1200^\circ C$  olarak saptamışlardır.

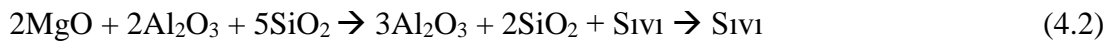
#### **4.2. MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Sistemi Denge Diyagramı**

MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> sistemi üçlü denge diyagramı ilk olarak Rankin ve Mervin tarafından çizilmiştir. Daha sonra Bowen ve Greig tarafından düzeltilerek geliştirilmiştir. Kordiyeritin üçlü faz diyagramı üzerine ise birçok çalışma yapılmış ve ilk çizilen diyagramda büyük ölçüde değişikliğe gidilmiştir. Singer ve Cohn bu üçlü sistem üzerinde araştırmalar yaparken, kordiyeritin çok düşük termal genleşme katsayısına ve yüksek termal şok direncine sahip olduğunu keşfetmiştir [79-81].



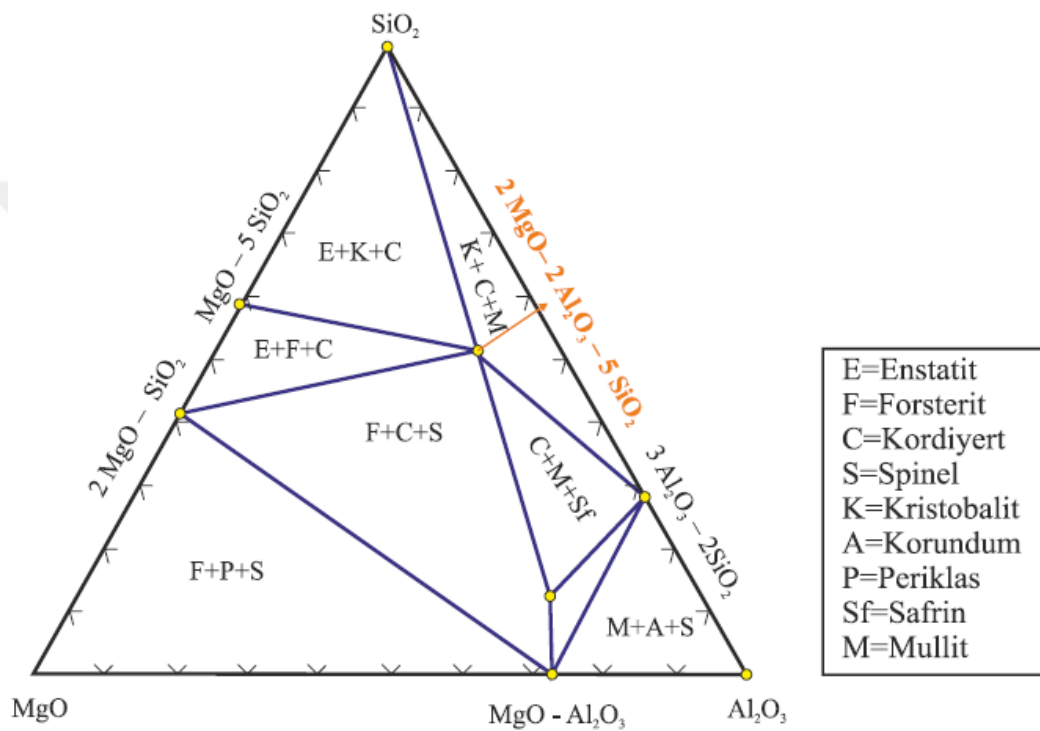
Şekil 4.1. Kordiyeritin MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> sistemindeki konumu [82]

Denge diyagramı sürekli ve kesik çizgilerle bölgelere ayrılmış ve her bir bölgeye faz isimleri yazılmıştır. Şekil 4.1. sıvıdan oluşacak ilk katı fazı yani birincil kristalleşme bölgelerini göstermektedir. Kordiyeritin stokiyometrik formülü MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> denge diyagramında belirlendiğinde, bu noktanın kordiyeritin birincil kristalleşme bölgesinin dışında ve mullitin kristalleşme bölgesinin içinde kaldığı görülmektedir. Bu durum kordiyeritin anormal eriyen bir faz olduğunu göstermektedir. Kordiyerit erimeden önce katı mullit (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SiO<sub>2</sub>) ve sıvı (Mg-Si) içeren şekilde Denklem 4.1 ve Denklem 4.2’de gösterildiği gibi iki ayrı faza ayrılmaktadır;



Amorf formundaki kordiyerite ısı işlem uygulanmaya başlandığında 1345°C’ de ilk sıvı fazın oluştuğu gözlenir. Bu, MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> üçlü faz diyagramında (Şekil

4.1.) kordiyerit–tridimit–protoenstatit bölgeleri arasında kalan ötektik noktadaki erime olayıdır ve bu noktada kordiyerit fazı oluşur. Sıcaklık artırılmaya devam edilirse 1360°C’ de kordiyerit–protoenstatit– forsterit bölgeleri arasındaki ötektik noktaya varılır ve kordiyerit fazı oluşmaya devam eder. Kordiyerit, üçlü denge diyagramı üzerinde birincil faz olarak çok dar bir alan kaplamasına rağmen, bu alanın dışındaki diğer bölgelerde de kordiyerit oluşumuna rastlanabilir [82].



Şekil 4.2. MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> denge diyagramı bağ üçgenleri [82]

MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve SiO<sub>2</sub> elemanlarından oluşan üç bileşenli sistem ikili bileşikler olan mullit (Al<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>13</sub>), spinel (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), forsterit (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) ve enstatit (MgSiO<sub>3</sub>) ile üçlü bileşikler olan kordiyerit ve safrin olmak üzere 6 adet bileşik içermektedir. MAS sistemi içinde kordiyeritin birinci kristalleşme bölgesi safrin, mullit, tridimit (kristobalit), forsterit ve enstatit komşu bölgelerine sınırdır. Kordiyeritin birinci kristalleşme bölgesi (Şekil 4.2.) 5 adet ötektik reaksiyon (noktası) ile çevrilidir. Bu ötektik reaksiyon noktaları Tablo 4.1.’ de gösterilmektedir. Bu ötektik noktaların en düşük sıcaklığı 1345°C, en yüksek sıcaklığı ise 1460°C’dir. Ötektik nokta sıcaklıkları arasındaki fark oldukça düşüktür (115°C). Bu bölge “kordiyerit + forsterit + enstatit”,

“kordiyerit + kristobalit + enstatit”, “kordiyerit + kristobalit + mullit”, “kordiyerit + forsterit + spinel” ve “kordiyerit + safirin + mullit” kompozisyon üçgenleri, Şekil 4.2.’de gösterildiği gibi olası üçlü kristal faz oluşumlarına sahiptir [65].

Tablo 4.1. MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> üçlü sisteminde kordiyerit bölgesini saran ötektik noktalar [62]

Kristal Fazlar			MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	T <sub>E</sub> <sup>a</sup>
			(% Bileşim)	(% Bileşim)	(% Bileşim)	(°C)
MgSiO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Mg <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>18</sub>	20,3	18,2	61,5	1345
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>13</sub>	Mg <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>18</sub>	10,0	23,5	66,5	1425
Al <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>13</sub>	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Mg <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>18</sub>	16,1	34,8	49,1	1460
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	Mg <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>18</sub>	25,7	22,8	51,5	1370
Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	MgSiO <sub>3</sub>	Mg <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>18</sub>	25,0	21,0	54,0	1360

<sup>a</sup> T<sub>E</sub> (°C): Ötektik sıcaklık

Kordiyeritin MAS sistemindeki konumu nedeniyle oluşan üretim zorlukları özetlenecek olursa;

1. Dar sinterleme sıcaklık aralığı ve çok sayıda ötektik noktaya yakınlık nedeniyle 1345°C’nin altında yüksek yoğunluklu kordiyerit üretimi oldukça zordur.
2. Çok sayıda kompozisyon üçgeni olması tek faz kordiyerit üretimini zorlaştırmaktadır.

Kordiyeritin dışındaki bu fazlar, genellikle kordiyeritin ısıl genleşme katsayısının artmasına neden olurlar. Yüksek yoğunluklu kordiyerit üretebilmek için ikincil fazlara neden olmayacak ve tane sınırlarında birikip camsı fazların oluşmasına neden olmayacak yeterlikte sıvı faz oluşturulmalıdır [83].

### 4.3. Kordiyerit (Mg<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)

Kordiyerit; MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (MAS) üçlü sisteminde Mg<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub> (2MgO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5SiO<sub>2</sub>) stokiometrik formülü ile ifade edilmektedir. Düşük termal genleşme katsayısı, yüksek termal şok dayanımı, düşük dielektrik sabiti, yüksek elektriksel direnci, yüksek kimyasal ve mekanik kararlılığı gibi özelliklerinden dolayı son yıllarda büyük bir ilgi odağı haline gelmiştir. Kordiyeritin ortorombik ve

hekzagonal olmak üzere iki farklı kristal formu bulunmaktadır. Ortorombik kristal simetrlili kordiyerit, Fransız jeolog Pierre Louis Antoine Cordier (1777–1861) tarafından keşfedildiğinden, bu malzemelere bu bilim insanına atıfla “cordierite” (kordiyerit) adı verilmiştir. Hekzagonal kristal simetrlili kordiyerite ise Hindistan’da (India) rastlandığından, bu bölgeye atıfla indiyalit adı verilmiştir [82].

#### 4.3.1. Kordiyeritin sinterlenme davranışı

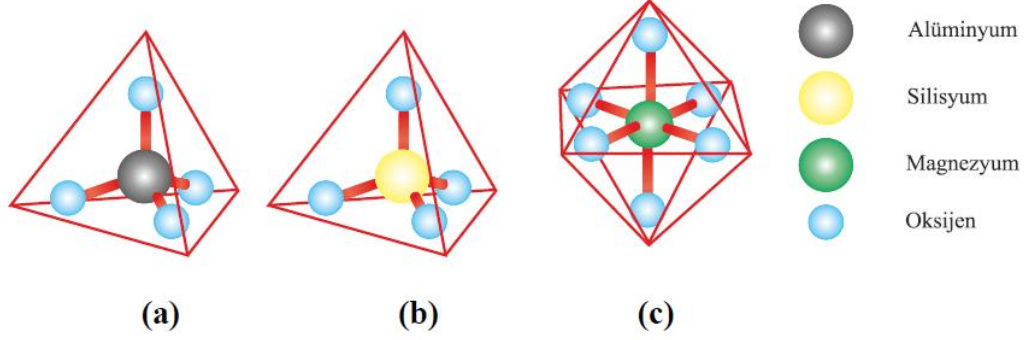
Kordiyerit kompozisyonunun  $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$  ve  $\text{MgO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$  formülleriyle gösterilen sınırlar arasında değişmekte olması ve ani oluşum eğilimi nedeniyle üretimini kontrol etmek zordur. Kordiyerit seramikleri; sol-jel sentezi, katı-hal reaksiyonu, sıvı faz sinterleme ve cam-seramik yöntemiyle sentezlenebilir. Ancak, tüm bu yöntemlerin kullanımını sınırlandıran bazı olumsuzluklar bulunmaktadır. Şekil 4.2.’de verilen faz diyagramından görüldüğü gibi birçok üçlü peritektik ve ötektik noktalara sahip olması, kordiyeritin sinterleme işleminin zor olmasının ana nedenidir. Özellikle sıvı faz sinterleme yönteminin kullanılması durumunda sinterleme sırasında çökme ve deformasyon gibi istenmeyen şekil bozukluklarından kaçınmak amacıyla sıvı fazın miktarının dikkatli şekilde kontrol edilmesi gerekmektedir. Ancak, birbirlerine yakın sıcaklıklar olan ötektik ve peritektik noktalar kompozisyondan en küçük sapma durumunda dahi ani erimeye, sıvı faz miktarında artışa ve istenmeyen fazların oluşmasına yol açmaktadır. Mullit, korundum, spinel, forsterit, enstatit ve kristobalit, kordiyerit sentezlenmesi sırasında ortaya çıkan kalıntı fazlardır. Ötektik ve peritektik noktaların birbirine yakınlığı kordiyerit miktarı yüksek olan karışımların sinterlenme aralığının dar olmasının nedenidir. Sinterlenme aralığı, kordiyerit–tridimit–protoenstatit bölgeleri arasında kalan ötektik noktası olan  $1345^\circ\text{C}$ ’nin  $25^\circ\text{C}$  civarı olarak kabul edilmektedir [84,85].

#### 4.3.2. Kordiyeritin kristal yapısı

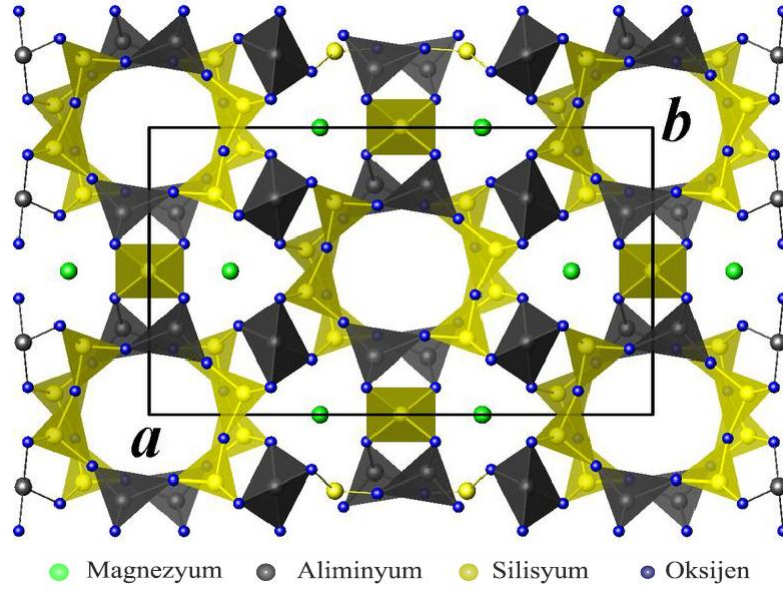
Kordiyerit yapısı, köşeleri paylaşılan tetrahedra ve oktahedralardan oluşur. Kordiyeritin yapısında  $\text{AlO}_4$ ,  $\text{SiO}_4$  tetrahedral tabakaları ve  $\text{MgO}_6$  oktahedra tabakaları ve  $(\text{Si}/\text{Al})\text{O}_4$  karışımını içeren oktahedra tabakaları bulunmaktadır. Bu tabakalar Şekil 4.3.’te gösterilmiştir. Bu tür bir yapı c-ksenine paralel uzanan,



yarıçapı  $5.6 \text{ \AA}$ 'a ulaşan kanallar oluşturacak şekilde yapıda çok sayıda boşluk bırakır [82]. Şekil 4.4.'te ise kordiyeritin kristal yapısı gösterilmiştir.



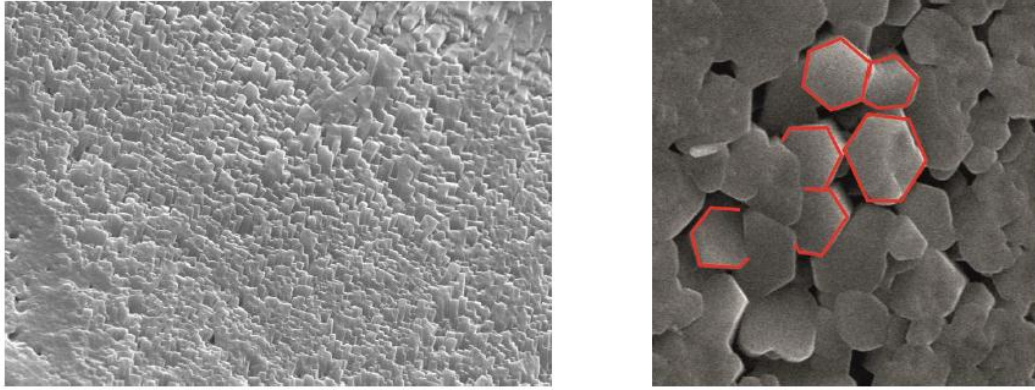
Şekil 4.3. Kordiyeritin kristal yapısında bulunan tabakalar: a) AlO<sub>4</sub> tetrahedrali b) SiO<sub>4</sub> tetrahedrali c) MgO<sub>6</sub> oktahedrali [82]



Şekil 4.4. Kordiyeritin kristal yapısı [82]

Bir halka silikat olan kordiyerit için iki tür halka tanımlanmaktadır. Bireysel her bir halkanın üstten görünümü hegzagonal şekle sahiptir. Hegzagonal halkaların üst üste dizilmesiyle oluşan kristal yapıda, üstten bakıldığında hegzagonal halka merkezleri ile sonsuz kanallar meydana gelmektedir (Şekil 4.4.). Halkalardan biri sürekli ve yan yana halkalar şeklinde x ve y (yatay eksen) birbirlerine bağlı iken diğeri birbirinden bağımsız halkalar şeklindedir. Yan yana sürekli halkalar oktahedra ve

tetrahedraların bir araya gelmesiyle oluşmuşken, bağımsız bireysel halkalar tamamen tetrahedralardan oluşmaktadır. Bunlara ek olarak kordiyeritin elektron mikroskobu fotoğraflarına bakıldığında hegzagonal taneciklerin olduğu görülmektedir (Şekil 4.5.). Ortorombik yapıya sahip kordiyerit;  $a=9.721 \text{ \AA}$ ,  $b=17.062 \text{ \AA}$  ve  $c=9.339 \text{ \AA}$  birim hücre parametrelerine, hegzagonal yapıdaki kordiyerit ise  $a=b=9.782 \text{ \AA}$  ve  $c=9.315 \text{ \AA}$  birim hücre parametrelerine sahiptir [82].



Şekil 4.5. Kordiyerite ait taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri [62]

Magnezyum-alüminyum-silikatın (MAS) kararlı iki yüksek sıcaklık  $\alpha$  ve  $\beta$  polimorfuna ilaveten düşük sıcaklık yarı kararlı formu  $\mu$ -kordiyerit olmak üzere üç farklı polimorfu vardır [50].

İndiyalit olarak isimlendirilen  $\alpha$ -kordiyerit, kordiyeritin doğal olarak oluşan yüksek sıcaklık formudur. Genellikle magmadan silikatların kristalleşmesi, metamorfik koşullar altında kristalleşme, sulu çözeltilerden çökme gibi aktiviteler sonucu oluşmaktadırlar.  $\alpha$ -kordiyerit oksitleri, katı-hal reaksiyon yöntemi ile  $1300^\circ\text{C}$  ile  $1460^\circ\text{C}$  sıcaklıkları arasında bir ısıl işlem süreci ile sentezlenebilmektedirler [86]. Hekzagonal yapıya sahip indiyalitin,  $1450^\circ\text{C}$  altındaki sıcaklıklarda ortorombik polimorfu  $\beta$ -kordiyerite dönüşür.  $\beta$  -kordiyerit,  $830^\circ\text{C}$  sıcaklığın altında, camın hidro-ısııl reaksiyonu ile de sentezlenebilmektedir.  $\beta$ -kordiyerit düşük ısıl genleşme katsayısından dolayı yüksek ısıl şok dayanımı gerektiren uygulamalarda kullanılmaktadır Yarı-kararlı  $\mu$ -kordiyerit ise hegzagonal yapıdadır ve  $\beta$ -kuvars katı solüsyonu olarak da adlandırılmaktadır. Bu adlandırma,  $\beta$ -kuvars kristal yapısında

bulunan  $\text{Si}^{+4}$  iyonlarının  $\text{Al}^{+3}$  iyonları ile yer değiştirmesi sonucu yük dengesinin bozulması ve dengenin yeniden kurulması amacıyla yapıya  $\text{Mg}^{+2}$  iyonu bağlanması nedeniyle verilmektedir. Genellikle camların kristalleşmesiyle elde edilen  $\mu$ -kordiyerit, difüzyon için yeterli zamana sahip olursa  $\alpha$ -kordiyerite dönüşür [87,88].

#### 4.3.3. Kordiyeritin genel özellikleri

Mg-Al-Si (MAS) sisteminin elektrik direnci ve mekanik kararlılığı (mukavemeti) teknolojik gelişimine ön ayak olan özelliklerindedir. Yüksek mekanik mukavemet,  $\alpha$ -kordiyerit fazının ( $2\text{MgO}-2\text{Al}_2\text{O}_3-5\text{SiO}_2$ ) varlığından kaynaklanmaktadır. Kordiyerit her ne kadar diğer seramiklere kıyasla yüksek mekanik mukavemete sahip olsa da günümüzde yapılan pek çok çalışmada mullit, alümina, AlN,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  gibi katkıları kullanılarak kordiyerit seramiklerin mekanik özelliklerini geliştirilmeye çalışılmaktadır. Kordiyerit cam-seramikleri, düşük yoğunlukları, yüksek silika içeriğine sahip olmaları ve alkali metal içermediklerinden dolayı dielektrik sabiti düşüktür ( $\epsilon \approx 4-6$ ). Bu durum, kordiyeritin mikrodalga fırınlar gibi yüksek frekans değerlerinde çalışan sistemlerde kullanılması için avantaj sağlar [39]. Düşük dielektrik sabiti ve yüksek elektriksel direnci, kordiyeritin elektronik endüstrisinde önemli bir yere sahip olmasını sağlamaktadır. Yüksek ısıl ve kimyasal kararlılığı ve çok düşük ısıl genleşme katsayısına sahip olması ise teknolojik açıdan büyük avantajlar sağlamaktadır. Tüm bu özellikleriyle birlikte düşük üretim maliyetine sahip olması günümüzde kordiyerite olan ilginin artmasına sebep olmakta ve elektronik uygulamalarda alüminanın yerine altlık (substrate) olarak kullanılabilirliği araştırılmaktadır [82].

#### 4.3.4 Kordiyeritin uygulama alanları

Kordiyeritler, özellikle düşük ısıl genleşme özelliğinden kaynaklanan yüksek termal şok dayanımları nedeniyle cam-seramikler ve yüksek yoğun kristaller şeklinde, safsızlık içermeyen kristaller halinde oldukça yaygın uygulama alanlarına sahiptirler. Kimyasal tepkimelerin hızlarını artırdıkları ve tepkimeden sonra da değişmeden kaldıkları (katalist) için altlık malzemesi olarak, otomobillerde katalitik konvertör

altlıkları olarak kullanılmaktadırlar. Katalitik konvertör altlıkları otomobillerin egzoz çıkış bölgesine yerleştirilen ve ince uzun gözeneklere sahip bir malzemedir. Kordiyerit altlığı; egzoz gazların büyük bir kütle halinde çıkmasını engelleyerek, gazın yüksek yüzey alanlı değil parçalanarak çıkmasını sağlamaktadır. Kordiyerit altlıkların yüzeyleri oksidasyon reaksiyonları için katalist yüzeyi, platin veya paladyum gibi metallerle kaplanır. Tam yanmamış egzoz gazlarının, bu kaplama yüzeylerine çarpmaları sonucu oksitlenerek tam yanmaları sağlanmaktadır. Bu sayede, çevreye zararlı olan maddelerin yakılmadan dışarıya çıkmaları önemli bir ölçüde engellenmektedir.

Katalitik konvertör altlıklarından en üst düzeyde yararlanabilmek için petek duvarı kalınlığını azaltarak birim yüzeye düşen hücre sayısını artırmak gerekmektedir. Bu nedenle altlık malzemelerde, yüksek ısıl şok dayanımının yanı sıra yüksek mekanik mukavemet özelliği de bulunmalıdır.

Karbonların tam yanmasını sağlayan uygulamaların dışında  $NO_x$ 'lerin seçici indirgenmesi, alkollerin seçici hidrojenleştirilmesi, buharlaşabilir organiklerin kontrolü gibi petrokimya ve diğer endüstriyel alanlarda da uygulamaları vardır. Seçici denilmesinin nedeni,  $NO_x$ 'lerin indirgen maddelerle katalitik indirgenme tepkimesini, indirgen maddelerle oksijenin tepkimesine göre daha çok tercih etmesinden dolayıdır. Mikro elektronik altlıklar, güneş panelleri (solar cell) ve elektronik parçaların paketlenmesi veya özellikle alümina altlıklar yerine potansiyel aday malzemelerdir. IBM'nin yarıiletkenler için kullandığı ilk seramik altlık malzeme kordiyerittir. Elektronik uygulamalarda kullanılacak olan altlık malzemenin küçük olması, yüksek yoğunluk ve yüksek hızda sinyal ilerlemesine imkan tanınması gerekir.

Kordiyeritlerin önemli uygulama alanlarından biri de fırınlardır. Yüksek ısıl şok dayanımları nedeniyle yalıtkan ve ( $1250^{\circ}C$ ' ye kadar) yansıtıcı (refrakter) olarak veya metal yüzeylerinde yansıtıcı kaplamalar olarak kullanılmaktadırlar. Kordiyeritler, gaz türbin motorları için endüstriyel ısı eşanjörleri ve elektriksel porselen ve seramik matris kompozitler gibi çok sayıda seramik ürünlerde ana faz olarak da kullanılmaktadırlar. Kordiyerit, kimyasal etkilere karşı gösterdiği yüksek

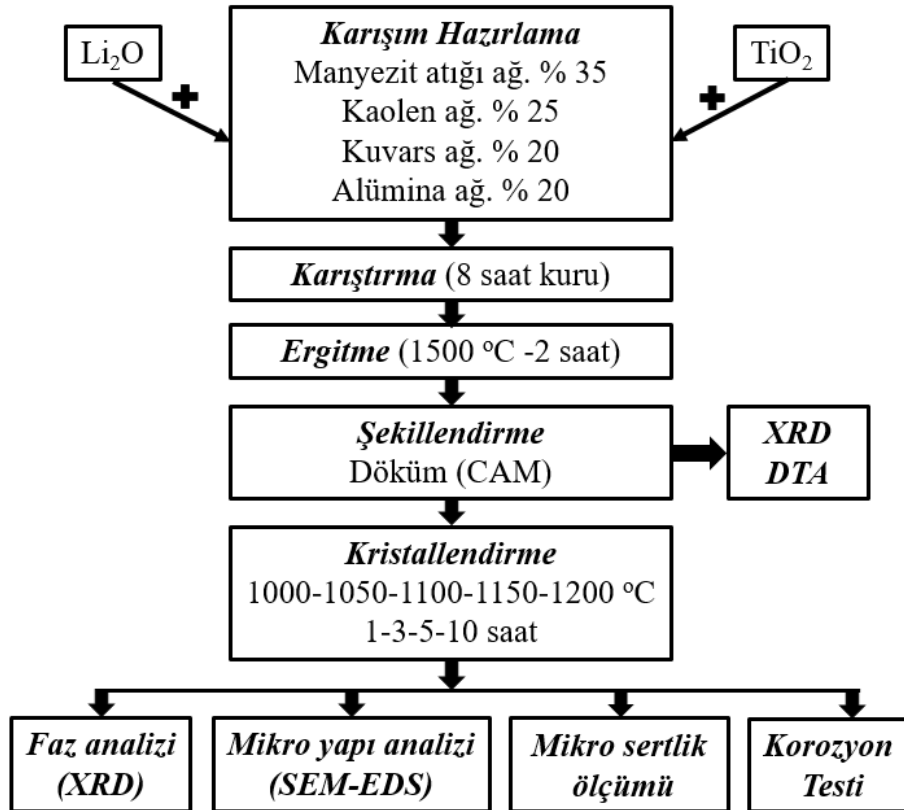
direnç nedeniyle korozif kimyasallara karşı tüpler şeklinde gözenekli altlık malzemeler olarak yüksek sıcaklık toz tutucu sıvı filtreleri olarak ta kullanılmaktadır. Elektrikli fırınlarda ısıtıcı elemanların dizildiği yansıtıcı (refrakter) tuğla, çubuk, kaset, tabla, geleneksel seramik yaş ürünleri (tünel) fırınlara taşıyan araçlar, ürünlerin dizildiği destek çubuk ve ayakları, brülörlü fırınlarda brülör ucu ve brülör kontak izolatörü, buji, iç yanmalı motorlarda metal üstü yansıtıcı (refrakter) kaplama, buhar tüpleri, bobin makaraları, sigorta çekirdekleri gibi malzemeler kordiyeritten yapılmaktadır [82]. Dolayısıyla kordiyeritin başlıca kullanım alanları ise aşağıda verilmektedir:

1. Ses yalıtım elemanları,
2. Fırın yapı malzemeleri,
3. Isı yalıtım malzemeleri,
4. Motor pistonlarındaki gibi metal üstü kaplamalarda,
5. Katı sıvı ayırma filtreleri,
6. Termoelektrik dönüşüm malzemelerinde,
7. Mikrodalga ısı ve elektromanyetik dalga absorblama elamanı olarak,
8. Seramik ısı değıştircilerde,
9. Katalitik konvertör altlıklar,
10. Yüksek ısıl şok direnç malzemeleri,
11. Çok katlı elektronik devre altlıkları,
12. Fiber katkılı seramik kompozitlerde,
13. Işınlara karşı hassas elektrisel yalıtım malzemesi üretiminde,
14. Mullit-kordiyerit kompozit seramikleri olarak yarı iletken aygıtlar [50].

## BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 5.1. Deney Programı

Bu çalışmada ekonomik değer ifade etmesi amacı ile atık malzeme tercih edilerek MAS esaslı cam-seramik üretimi hedeflenmiştir. Başlangıç hammaddeleri olarak; manyezit atığı, kuvars, kaolin, alümina ve çekirdeklendirici olarak  $TiO_2$  ile  $Li_2CO_3$  ( $Li_2O$  kaynağı olarak) tozları kullanılmıştır. MLi-0, MLi-1, MLi-2, MLi-3, MLi-Ti-1, MLi-Ti-2, MLi-Ti-3 ve MLi-Ti-4 şeklinde kodlanan sekiz farklı bileşimden hazırlanan camların kristalizasyonu ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. MAS esaslı cam ve cam-seramiklerin üretiminde izlenen deneysel süreç Şekil 5.1.'de gösterilmektedir.



Şekil 5.1. Deneysel çalışmada uygulanan süreç

## 5.2. Başlangıç Hammaddeleri

Bu çalışmada hammadde kaynağı olarak KUMAŞ'tan alınan manyezit atığı ile Akgün Vitrikiye Firması'ndan alınan kaolen, kuvars ve alümina tozları kullanılmıştır. Çekirdeklendirici olarak ise Merck'ten alınan  $TiO_2$  ve %98,5 saflıkta  $Li_2CO_3$  ( $Li_2O$  kaynağı olarak) kullanılmıştır. Çalışmada magnezyum kaynağı olarak kullanılan atığın ve diğer hammaddelerin XRF kimyasal analizi Tablo 5.1.'de verilmiştir.

Tablo 5.1. Hammaddelerin kimyasal analizi

	Manyezit Atığı	Kaolen	Kuvars	Alümina
$SiO_2$	35,61	52,12	99,1	0,52
$MgO$	33,34	0,05	0,06	-
$Al_2O_3$	2,04	33,84	0,28	99,425
$TiO_2$	0,22	0,45	0,05	-
$CaO$	2,73	0,15	0,10	-
$Na_2O$	0,08	0,05	0,17	0,055
$K_2O$	0,02	0,13	-	-
$Fe_2O_3$	6,04	0,55	0,05	-
<b>K.K.</b> <sup>a</sup>	19,77	12,45	0,19	-

<sup>a</sup>Kızdırma kaybı

## 5.3. Cam Bileşiminin Hazırlanması

Bu çalışmada atık malzemenin MAS esaslı cam-seramik olarak değerlendirebilmesi amacı ile manyezit atığına, kuvars, alümina, kaolen ve çekirdekleyci olarak  $TiO_2$  ve  $Li_2CO_3$  tozları ilave edilerek 8 farklı kompozisyon hazırlanmıştır. Bu kompozisyonlar hazırlanırken  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  (MAS) üçlü denge diyagramının bileşim oranları göz önüne alınmıştır.

Tablo 5.2. Hazırlanan kompozisyonlar ve kodları

Bileşim (% Ağ.)	Hammaddeler					
	Manyezit Atığı	Kuvars	Kaolen	$Al_2O_3$	$Li_2O$ (hariçten)	$TiO_2$ (hariçten)
<b>MLi-0</b>	35	20	25	20	-	-
<b>MLi-1</b>	35	20	25	20	2,5	-
<b>MLi-2</b>	35	20	25	20	5	-
<b>MLi-3</b>	35	20	25	20	10	-
<b>MLiTi-1</b>	35	20	25	20	-	8
<b>MLiTi-2</b>	35	20	25	20	2,5	8
<b>MLiTi-3</b>	35	20	25	20	5	8
<b>MLiTi-4</b>	35	20	25	20	10	8

Kullanılan hammaddeler homojen bir karışım oluşturmak için Schneider marka bilyalı değirmende (Şekil 5.2.) 8 saat boyunca zirkonya bilyeler ile kuru olarak karıştırılmıştır. Karışım Şekil 5.3.'te gösterilen Einrichtungen marka etüv fırında 110°C'de 24 saat boyunca kurutulmuştur.



Şekil 5.2. Schneider marka bilyalı değirmen



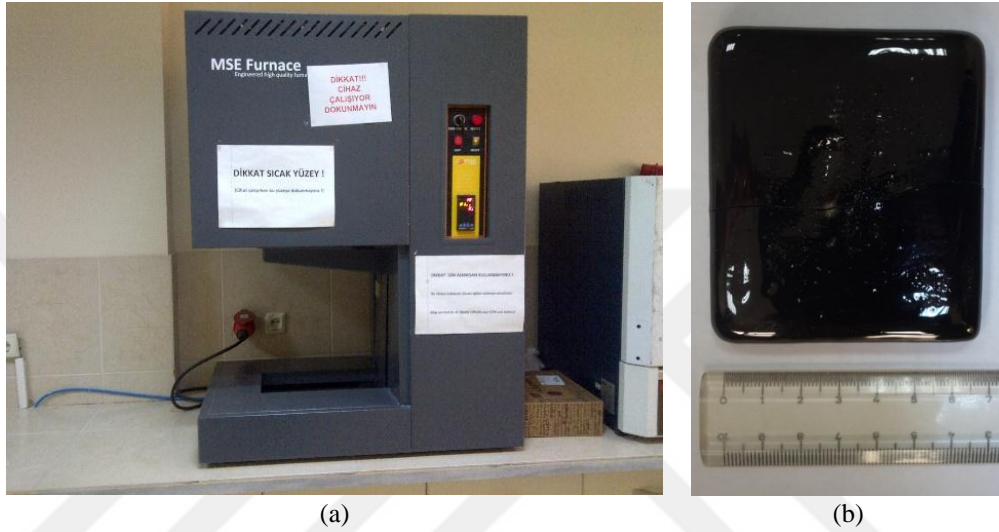
Şekil 5.3. Einrichtungen marka etüv fırın

#### 5.4. Ergitme ve Şekillendirme

Homojen olarak karışımı sağlanan bileşimler, 250 cm<sup>3</sup> hacmindeki alümina pota içerisinde Heraeus marka (Şekil 5.4.a.) elektrikli fırın içerisinde 10°C/dk. artan



ısıtma hızı ile 1500°C’de 2 saat sürede ergitme işlemi gerçekleştirilmiştir. Eriyik cam, grafit kalıp içerisinde (5x5x5cm) dökülerek şekillendirilmiştir. Şekillendirilmeden sonra cam plakalar (Şekil 5.4.b.) hızlı bir şekilde Lenton marka tav fırını içerisinde 600°C de 1 saat tavlandıktan sonra oda sıcaklığına soğutulmuştur. Soğutmadan sonra cam numuneler kristallendirme amacı ile ısıtma işlemi uygulaması için düşük devirli elmas testere ile küçük parçalara kesilmiştir.



Şekil 5.4. a) ergitme işleminde kullanılan fırın ve b) cam plaka

## 5.5. Camların Termal Analizi

Diferansiyel termal analiz (DTA) tekniği numune ile referans madde arasındaki sıcaklık farkını uygulanan sıcaklığın fonksiyonu olarak incelemektedir. Numunenin sıcaklığı zamanla doğrusal olarak artacak şekilde numune ile referans madde ısıtılır. DTA, örnek ısıtılırken, soğutulurken ya da sabit bir sıcaklıkta tutulurken absorblanan ya da absorblanan enerji miktarını ölçer. Numune ile referans madde arasındaki sıcaklık farkı izlenerek sıcaklık farkı-sıcaklık grafikleri çizilir. DTA analizi sonucunda çizilen sıcaklık farkı-sıcaklık grafiklerine diferansiyel termogramlar denir. Termogram üzerindeki pikler endotermik veya ekzotermik reaksiyonların varlığını temsil eder. Yukarı doğru olan pikler ekzotermik bir sürecin sonucu olup numuneden açığa çıkan ısı sıcaklığın yükselmesine sebep olur. Aşağıya doğru olan pik ise endotermik bir reaksiyonun göstergesidir [89].

Bu çalışmada camdan cam seramik malzemeye dönüşüm için gerekli olan kristallenme sıcaklıklarının tespiti için porselen havanda öğütülerek toz haline getirilen cam örnekleri, DTA analizi gerçekleştirilmiştir. Bu işlem Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölüm laboratuvarında bulunan Netzsch Marka STA 449 Model DTA/TG cihazı (Şekil 5.5.) ile 1200°C sıcaklığa kadar 10°C/dk. ısıtma hızlarında alümina kroze içerisinde açık atmosfer ortamında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.5. DTA analiz cihazı

## 5.6. Camların Kristalizasyon İşlemleri

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. Bileşimlerden hazırlanan cam numunelerine uygulanan ısıl işlem şartları, 1000°C, 1050°C, 1100°C, 1150°C ve 1200°C sıcaklıklarda 1, 3, 5 ve 10 saat sürelerde gerçekleştirilmiştir. Tüm ısıl işlem uygulamaları, Nabertherm marka (Şekil 5.6.) elektrikli fırın içerisinde 10°C/dk ısıtma/soğutma hızında, alümina altlık üzerinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.6. Camların kristalizasyonunda kullanılan fırın

### 5.7. Faz Analizi

Cam örneklerine, tek aşamalı kristallendirme amacı ile 1000°C ile 1200°C arasında 1,3,5 ve 10 saat süre ile ısıl işlem uygulanmış ve numunelerde oluşan camsı amorf veya oluşan kristal fazlarının tespiti için X-ışınları difraksiyon (XRD) analizleri yapılmıştır.

XRD çalışmalarında, dalga boyu  $\lambda=1,54056$  olan  $\text{CuK}_\alpha$  ışın demeti kullanılarak tarama açısı ( $2\theta$ ) 5 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, MAS esaslı cam-seramik yapısındaki mevcut fazlar tanımlanmıştır [89]. Şekil 5.7.'de bu çalışmalarda kullanılan XRD cihazının fotoğrafı verilmektedir.



Şekil 5.7. X-ışını difraksiyon analiz cihazı

## 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 detektörüne 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 [89].

Bu çalışmada, üretilen cam-seramiklerin mikroyapı analizleri Şekil 5.8.'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 mikro kimyasal analizler SEM cihazına bağlı Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDS) analizörü kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 5.8. Taramalı elektron mikroskobu

### 5.9. Korozyon Testi

Üretilen cam ve cam-seramik örneklerin korozyon dayanımını belirlemek amacı ile numuneler başlangıç ağırlıkları tartıldıktan sonra hacimce %10'luk HNO<sub>3</sub> ve NaOH çözeltilerinde 20 gün süre ile bekletilmiş ve ağırlıkları tartılmıştır. Korozyon dayanımı, ağırlıktaki toplam değişim hesaplanarak belirlenmiş olup; bunun için oluşan ağırlık kaybı başlangıç ağırlığına oranlanarak % cinsinden hesaplanmıştır. Korozyon değerlerinin hesaplamaları Denklem 5.1 kullanılarak yapılmıştır.

$$L = \frac{W_0 - W_s}{W_0} \times 100 \quad (5.1)$$

Bu denklemde;

L= Ağırlıktaki toplam değişim (%)

W<sub>0</sub>= Numunenin başlangıç ağırlığı (g)

W<sub>s</sub>= Numunenin korozyon sonrası ağırlığı (g) ifade etmektedir.

### 5.11. Mikrosertlik Testi

Yapılan faz analizi değerlendirmesi sonucu, kordiyerit fazının oluştuğu tespit edilen MLi-1, MLi-Ti-1 ve MLi-Ti-2 kodlu bileşimlere sahip camlar ile bu camların kordiyerit oluşumunun gözlemlendiği 1150 °C ve 1200°C sıcaklıklarında 1,3,5 ve 10 saat

ıslıl işlem süresi ile kristalizasyonu sonucu üretilen cam-seramik bileşimlerinin mikrosertlik değerleri Leica marka mikrosertlik cihazı ile 50 g yük altında 15 saniye bekleme süresi ile alınan üç ölümün ortalaması hesaplanarak tespit edilmiştir. şekil 5.9.'da kullanılan mikrosertlik cihazının fotoğrafı gösterilmektedir.



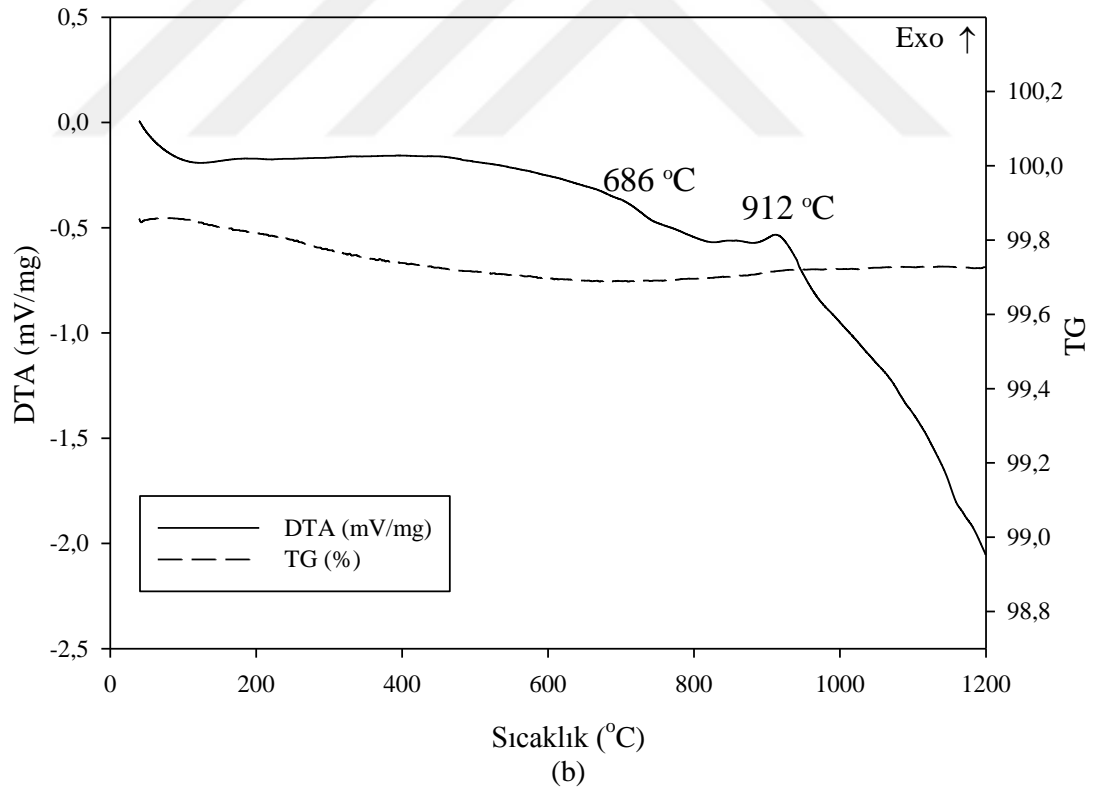
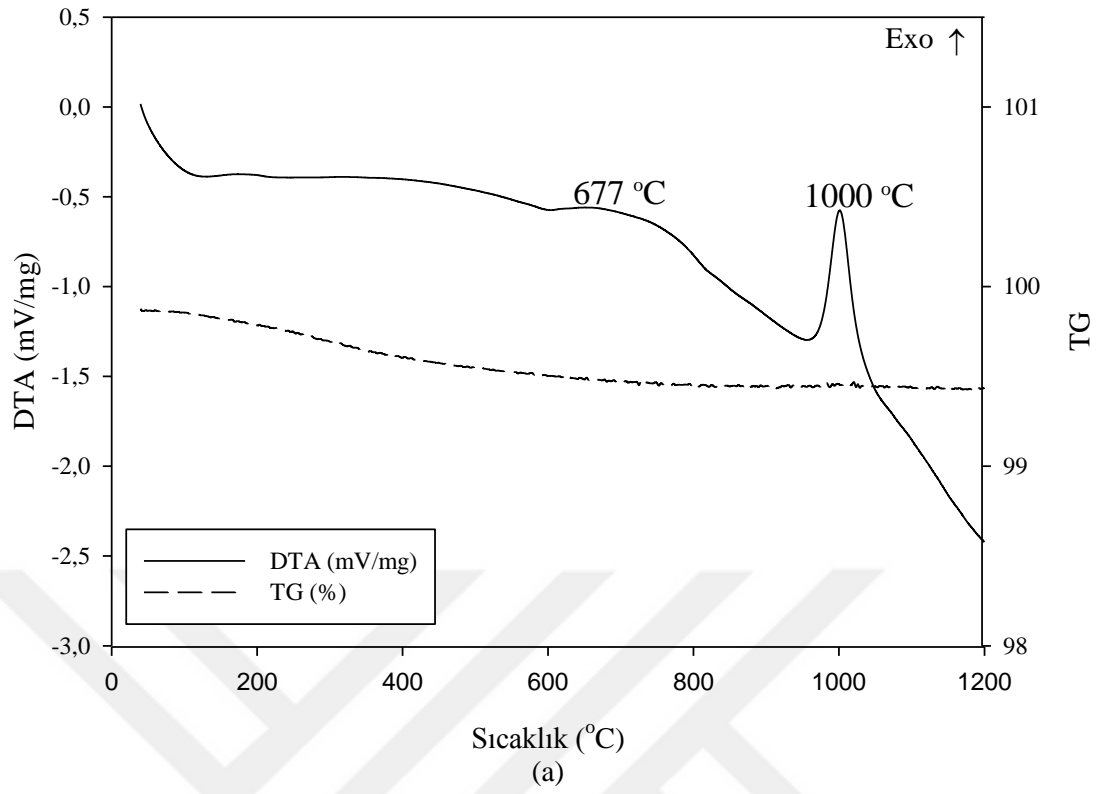
şekil 5.9. Kullanılan mikrosertlik cihazı

## BÖLÜM 6. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 6.1. Termal Analiz

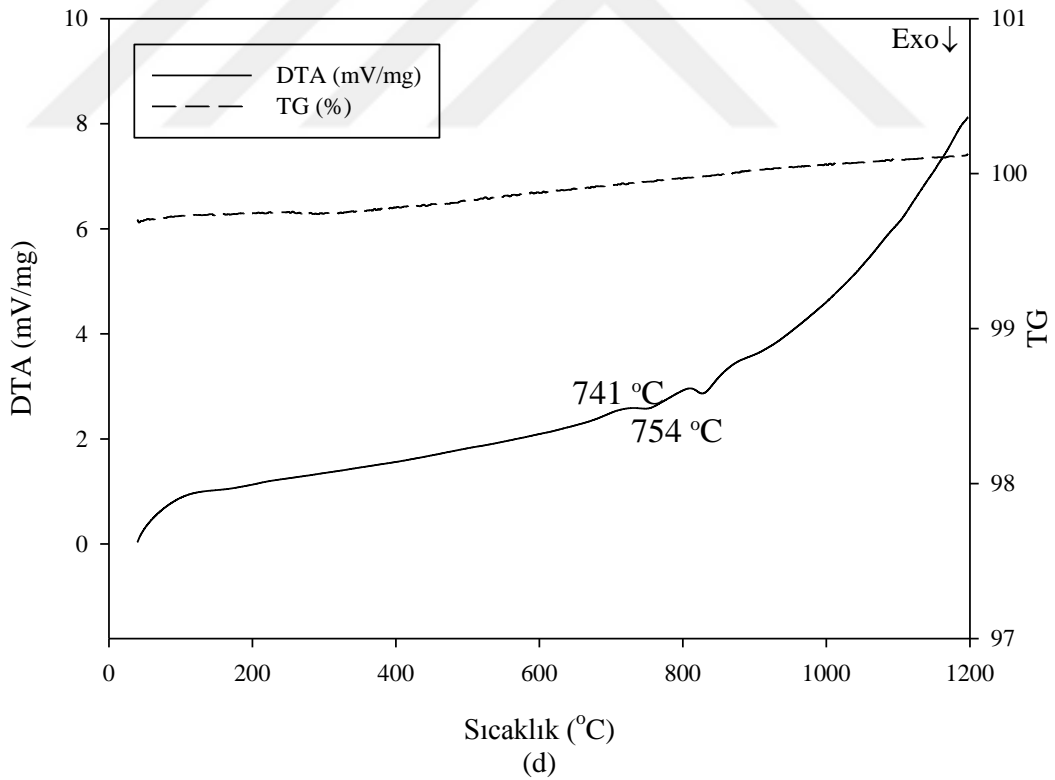
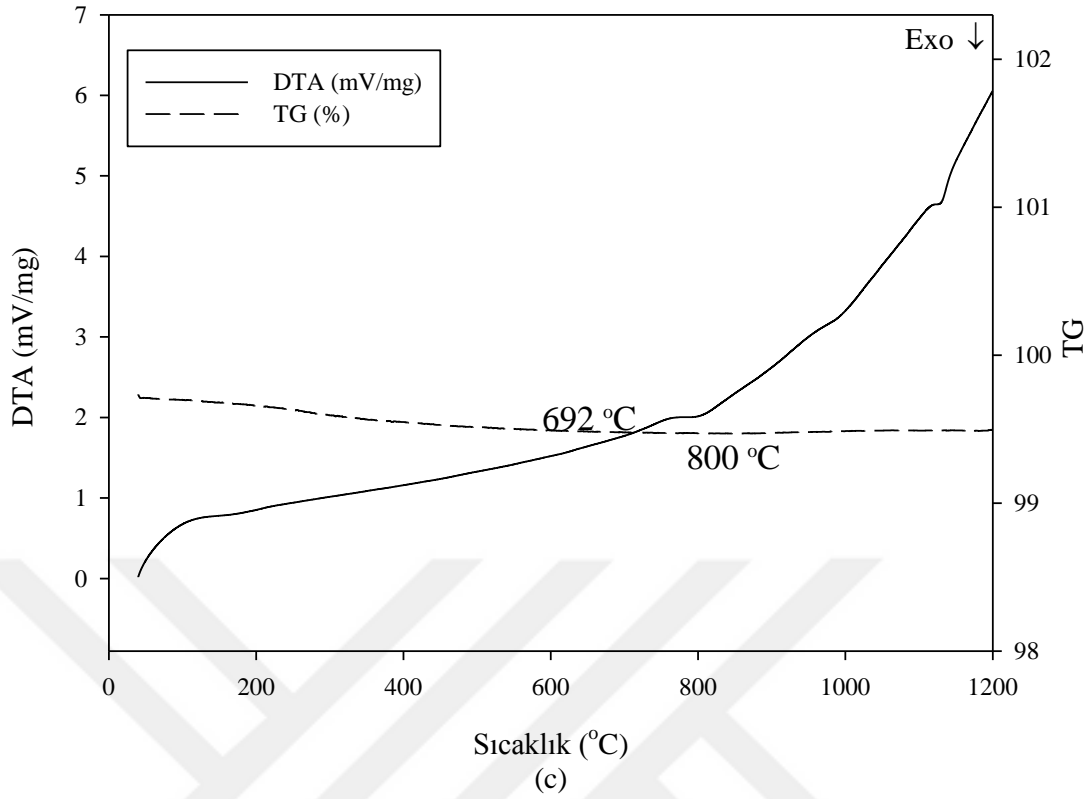
Hazırlanan camların, camsı geçiş sıcaklığı ve cam-seramik üretimi için gerekli olan kristallenme sıcaklıklarını belirlemek amacı ile 10°C/dk. ısıtma hızı altında atmosferik şartlarda 1200°C sıcaklıklara çıkılmasıyla elde edilen DTA (Diferansiyel Termal Analiz) sonuçları Şekil 6.1.'de verilmiştir.

Şekil 6.1.a.'da MLi-0 kodlu cama ait DTA grafiği gösterilmektedir. Bu grafikten elde edilen verilere göre camsı geçiş sıcaklığı (T<sub>g</sub>) 677°C olarak tespit edilmiştir. 1000°C'de ekzotermik bir reaksiyon olduğu görülmektedir. Dolayısıyla bu sıcaklık bu kompozisyon için kristallenme sıcaklığı olarak belirlenebilir. Diğer grafikler de incelendiğinde Şekil 6.1.b'de MLi-1 kodlu camda camsı geçiş sıcaklığı (T<sub>g</sub>) 686°C, kristallenme sıcaklığı 912°C, Şekil 6.1.c.'de MLi-Ti-1 kodlu camda camsı geçiş sıcaklığı (T<sub>g</sub>) 692°C, kristallenme sıcaklığı 800°C ve Şekil 6.1.d'de MLi-Ti-2 kodlu camda camsı geçiş sıcaklığı (T<sub>g</sub>) 741°C, kristallenme sıcaklığı ise 754°C olarak tespit edilmiştir.



Şekil 6.1. Hazırlanan camlara ait DTA analizleri a) MLI-0, b) MLI-1, c) MLI-Ti-1, d) MLI-Ti-2





Şekil 6.1. Hazırlanan camlara ait DTA analizleri a) MLI-0, b) MLI-1, c) MLI-Ti-1, d) MLI-Ti-2 (Devamı)

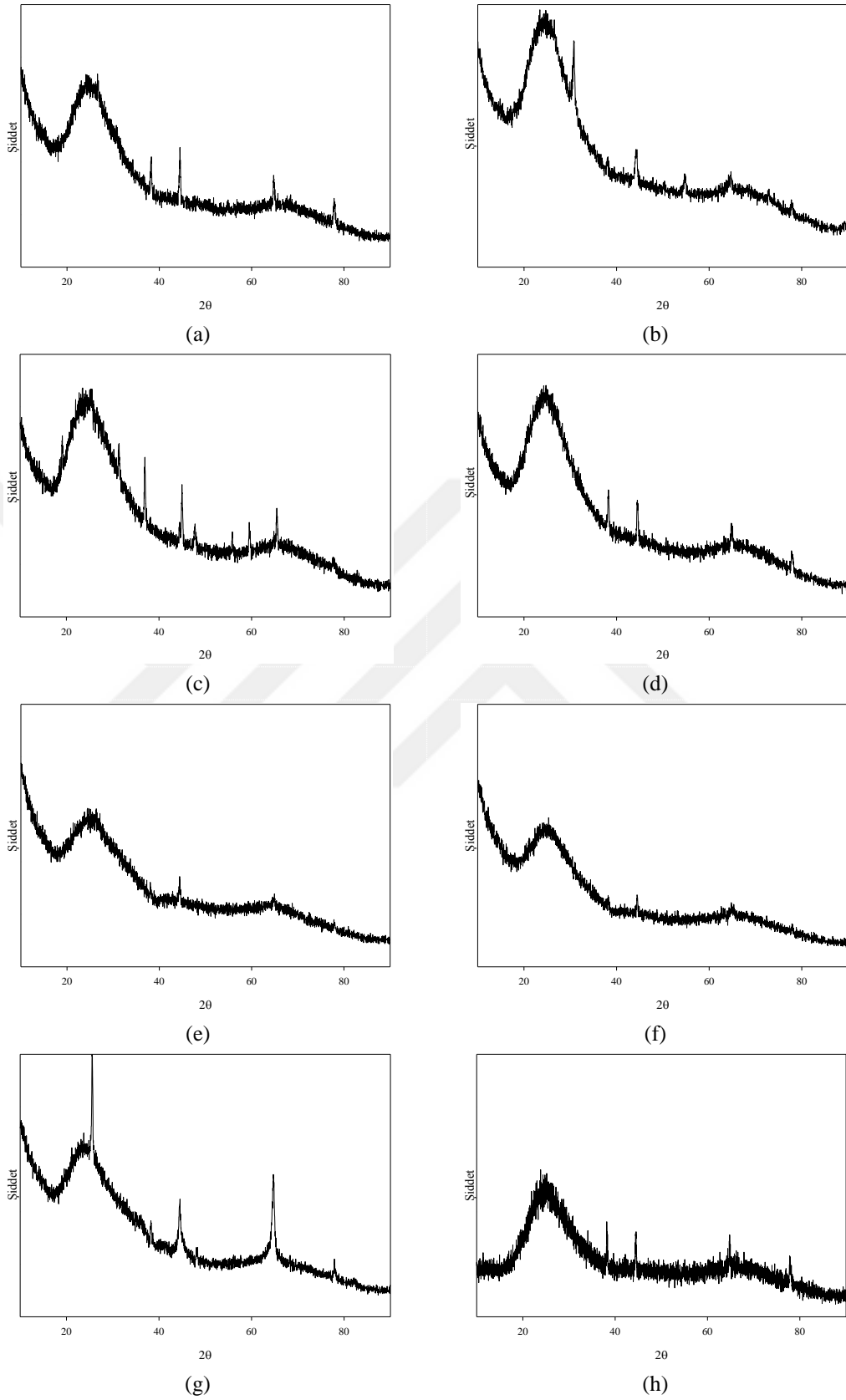
Şekil 6.1.'de görüldüğü üzere, ilave edilen  $\text{Li}_2\text{O}$  ve  $\text{TiO}_2$  katkıları camın camsı geçiş sıcaklığını yükseltirken, kristallenme sıcaklığını düşürmüştür. Bu durumun camın viskozitesini ve ergime sıcaklığını düşürücü etkiye sahip alkali metal oksit olan lityum oksitin ve yapı içerisinde hem modifiye edici hem de şebeke yapıcı olarak görev alabilen titanyumun cam yapı içerisinde oksijen bağı atomları yerine geçerek köprü yapmayan bağ oluşturması nedeni ile ağ bağlanabilirliğini azaltması ve böylece daha düşük bir sıcaklıkta ağ hareketini kolaylaştırması ile meydana geldiği belirtilmektedir [90,91].

Song ve ark. [92] yaptıkları çalışmada çekirdeklendirici olarak %5,13  $\text{K}_2\text{O}$  ilavesi ile MAS sisteminde çalışmışlar ve bu bileşimin camsı geçiş sıcaklığını  $796^\circ\text{C}$  ve kristalizasyon sıcaklığını ise  $915^\circ\text{C}$  olarak saptamışlardır. Shao ve ark. [93] MAS sistemine %5  $\text{TiO}_2$  çekirdeklendirici takviyesi yaptıkları çalışmalarında camsı geçiş sıcaklığını  $800^\circ\text{C}$ , kristalizasyon sıcaklığını ise  $1030^\circ\text{C}$  olarak saptamışlar ve bu ilavenin kordiyeritin aktivasyon enerjisini düşürdüğünü bu nedenle kordiyerit kristallerinin oluşumunun arttırdığını belirtmişlerdir. Shao ve ark. [94] bir başka çalışmalarında MAS sistemine %5 ve %10  $\text{TiO}_2$  çekirdeklendirici takviyesi yaparak camsı geçiş sıcaklığını  $780^\circ\text{C}$ , kristalizasyon sıcaklığını ise  $900^\circ\text{C}$  olarak saptamışlar ve  $\text{TiO}_2$  miktarının artmasının kristallenme sıcaklığını yükselttiğini belirtmişlerdir. Goel ve ark. [95]  $\text{TiO}_2$  takviyesi ile MAS sisteminin kristallenme kinetiğini araştırdıkları çalışmada camsı geçiş sıcaklığını  $807^\circ\text{C}$ , kristalizasyon sıcaklığını ise  $925^\circ\text{C}$  olduğunu ancak  $1000^\circ\text{C}$  'ye kadar halen amorf fazın var olduğunu saptamışlardır. Oluşan ilk kristalin fazın Mg-Kordiyerit'inin hekzagonal- ortorombik geçişi sırasında sıvı fazın camdan ayrışması ile meydana geldiğini öngörmüşlerdir. Chen ve ark. [96] çekirdeklendirici olarak  $\text{ZnO}$  ilavesi ile MAS sisteminde çalışmışlar ve bu %8  $\text{ZnO}$  takviyeli bileşimin camsı geçiş sıcaklığını  $758^\circ\text{C}$  ve kristalizasyon sıcaklığını ise  $1038^\circ\text{C}$  olarak saptamışlardır ve  $\text{ZnO}$  miktarının artırılmasının kristallenme sıcaklığını ve camın viskozitesini arttırdığını belirtmişler ve bunu da iki değerlikli Zn'nin daha yüksek elektriksel alan yoğunluğuna sahip olmasının camda faz ayrışmasına yol açarak aktivasyon enerjisini düşürmesi ile açıklamışlardır. Al-Harbi ve ark. [76] ise doğal hammaddelerden ürettikleri camlarda çekirdeklendirici olarak  $\text{TiO}_2$  ve  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  kullanmışlardır. Yapmış oldukları DTA

analizinde  $TiO_2$  ilavesinin camsı geçiş sıcaklığını ve kristallenme sıcaklığını düşürdüğünü belirtmişlerdir. Ayrıca  $TiO_2$  ilaveli bileşimin geniş pik gösterirken,  $Cr_2O_3$  ilaveli bileşimin ise keskin pik gösterdiğini saptamışlardır. Mirhadi ve ark. [75] MAS sisteminde üstün mekanik özellikler elde etmek amacıyla yaptıkları çalışmalarından 3 farklı çekirdeklendirici kullanmışlardır.  $ZrO_2$  ve  $B_2O_3$  katkılarını sabit tutup  $ZnO$  etkisini incelemişler ve DTA testi sonuçlarında en düşük kristallenme sıcaklığını ( $960^\circ C$ ) en yüksek  $ZnO$  (%17,5) ile elde ettiklerini belirtmişlerdir. Mullitin kristalizasyonunun  $ZnO$  katkısı olmadan gerçekleşmediğini buna rağmen hazırlanan tüm bileşimlerinde amorf faza rastlandığını not düşmüşlerdir. Jing Wang ve ark. [71] alkali metal oksitlerin mas sisteminde camın kristallenme ve viskozite davranışına etkisini inceledikleri çalışmalarında en düşük camsı geçiş sıcaklığını  $660^\circ C$  ve en düşük kristalizasyon sıcaklığını  $840^\circ C$  olarak %7  $TiO_2+ZrO_2$  ve %1  $Sb_2O_3$ ,  $Na_2O$ ,  $Li_2O$  katkılarını içeren bileşim ile elde etmişlerdir. Chen ve ark. [74]  $La_2O_3$  ilavesinin  $Co^{+2}$  katkılı MAS camının kristallenme davranışına etkisini inceledikleri çalışmalarında  $La_2O_3$  ilavesinin camın kristallenme davranışına belirgin bir şekilde olumlu etki ettiğini fakat miktarın artırılmasının kristalizasyon sıcaklığını yükselttiğini belirtmişlerdir. Optimum değerlere (camsı geçiş sıcaklığı  $766^\circ C$ , kristalizasyon sıcaklığı  $870^\circ C$ ) %5  $La_2O_3$  katkısı ile ulaşmışlardır.

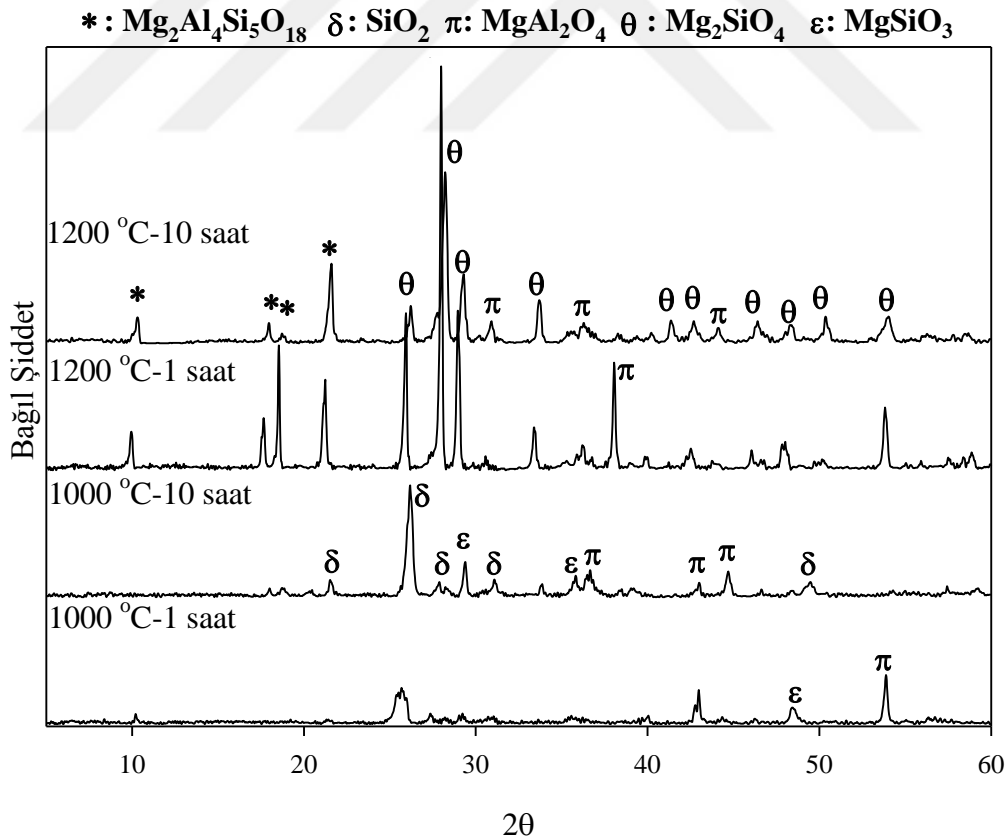
## 6.2. Faz Analizi

Alümina potada ergitilip grafit kalıba döküm yapılarak üretilen camlara ait XRD analizleri ile elde edilen sonuçlar Şekil 6.2.'de verilmiştir. XRD grafikleri incelendiğinde, üretilen tüm cam bileşimlerinde amorf oluşumlarının bulunduğu görülmektedir.



Şekil 6.2. Üretilen camlara ait XRD analizleri a) MLi-0, b) MLi-1, c) MLi-2, d) MLi-3, e) MLi-Ti-1, f) MLi-Ti-2, g) MLi-Ti-3, h) MLi-Ti-4

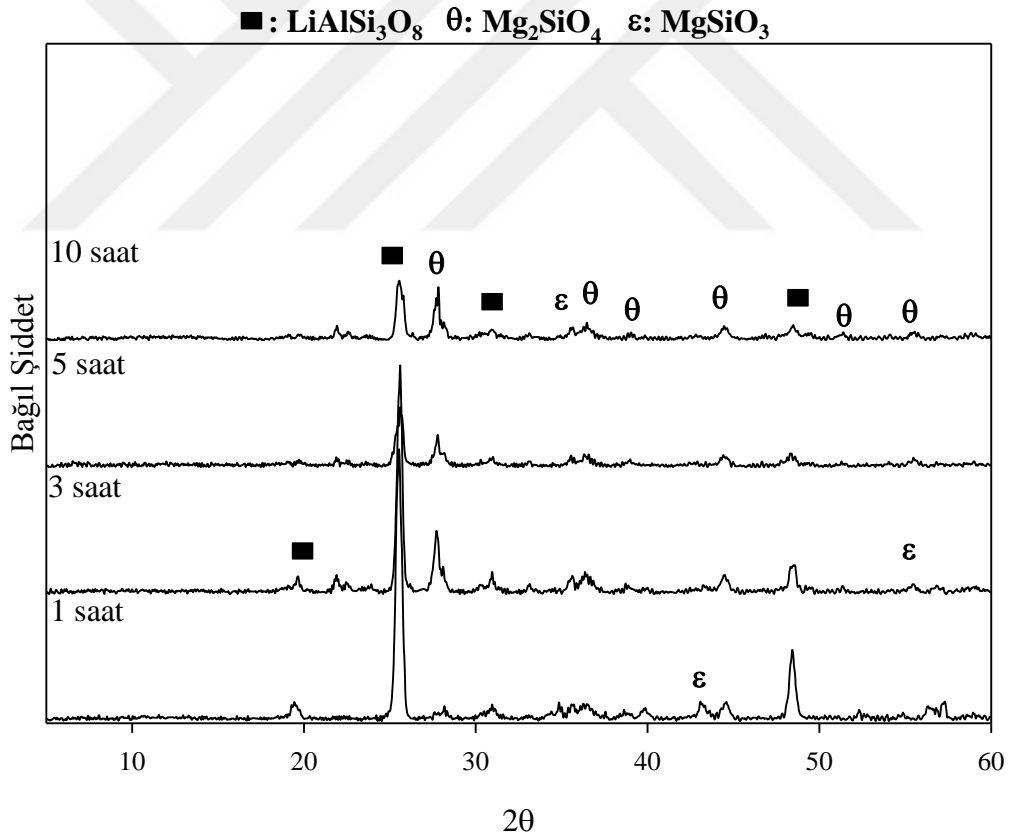
Deneysel çalışmalar kısmında anlatıldığı gibi üretilen camlar, cam seramik üretmek amacıyla 1000 ile 1200°C sıcaklık aralığında 1,3,5 ve 10 saat sürelerinde ısıl işleme tabi tutularak kristallendirilmiştir. Bu işlem sonucunda elde edilen cam-seramiklerin XRD faz analizleri bu bölümde incelenmiştir. Şekil 6.3.'te herhangi bir çekirdeklendirici ilavesi yapılmamış olan MLi-0 kodlu cam-seramiğe ait faz analizi verilmiştir. Şekil 6.3.'te görüldüğü üzere MLi-0 cam-seramiğinin en düşük sıcaklık ve süredeki kristallendirme işlemi (1000°C-1 saat) sonrası dahi herhangi bir amorf faza rastlanılmamaktadır. 1000°C'de kristallendirme sonucunda oluşan fazlar; Silika (SiO<sub>2</sub>), Spinel (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) ve Enstatit (MgSiO<sub>3</sub>)'tir ve bu sıcaklıkta kordiyerit fazının oluşmadığı görülmektedir. 1050, 1100 ve 1150°C'de kristallenme sonrası da kordiyerit fazına rastlanılmamıştır. Bu nedenle bu sıcaklıklara ait faz analizi verilmemiştir. Kordiyerit fazı (Mg<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub>) ilk olarak 1200°C'de 1 saat kristallendirme sonrası tespit edilmiştir. MgSiO<sub>3</sub> yüksek sıcaklıkta görülmemiş, yerini yüksek sıcaklık formu olan Forsterit (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) almıştır.



Şekil 6.3. MLi-0 bileşimine ait XRD analizleri

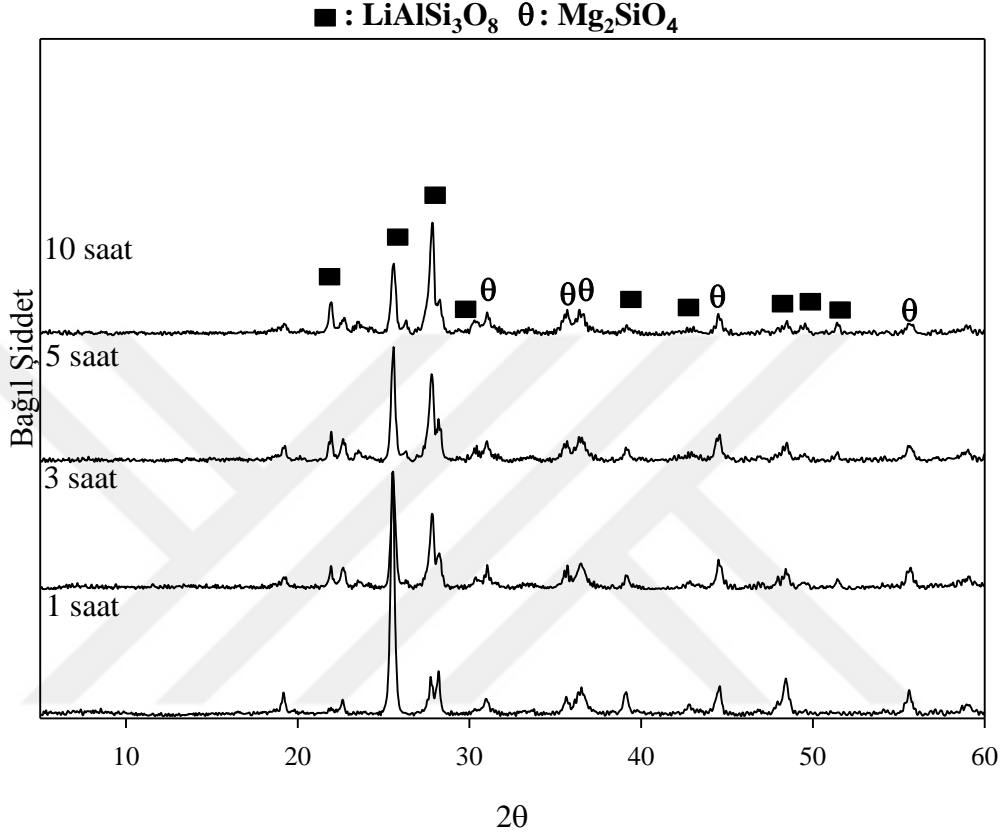
MAS camları çekirdeklenme sıcaklığına ısıtıldığında serbest  $Mg^{+2}$  iyonları  $[SiO_4]$  birimi ile ilk cam-seramik oluşumunu kordiyerit fazı olarak gerçekleştirmek için birleşme eğilimi gösterir. Kristalizasyon sırasında  $[AlO_4]Mg[AlO_4]$  birimleri yeniden düzenlenip  $[SiO_4]$  yapısı ile birleşerek MAS sisteminde kordiyerit fazını oluştururlar [1].

Şekil 6.4.'te MAS sistemine lityum katkısının etkisini incelemek amacıyla hazırlanmış bileşimlerden olan %2,5  $Li_2O$  katkılı MLi-1 bileşimine ait  $1000^\circ C$ 'de kristallendirme sonrası alınmış XRD grafiği verilmiştir. Şekilde de görüldüğü üzere  $1000^\circ C$ 'de herhangi bir amorf faza rastlanılmamaktadır. Oluşan kristalin fazlar ise, forsterit ( $Mg_2SiO_4$ ), enstatit  $Mg(SiO_3)$  ve en yüksek şiddete sahip pike karşılık gelen Lityum alüminyum silikat ( $LiAlSi_3O_8$ )'tır.



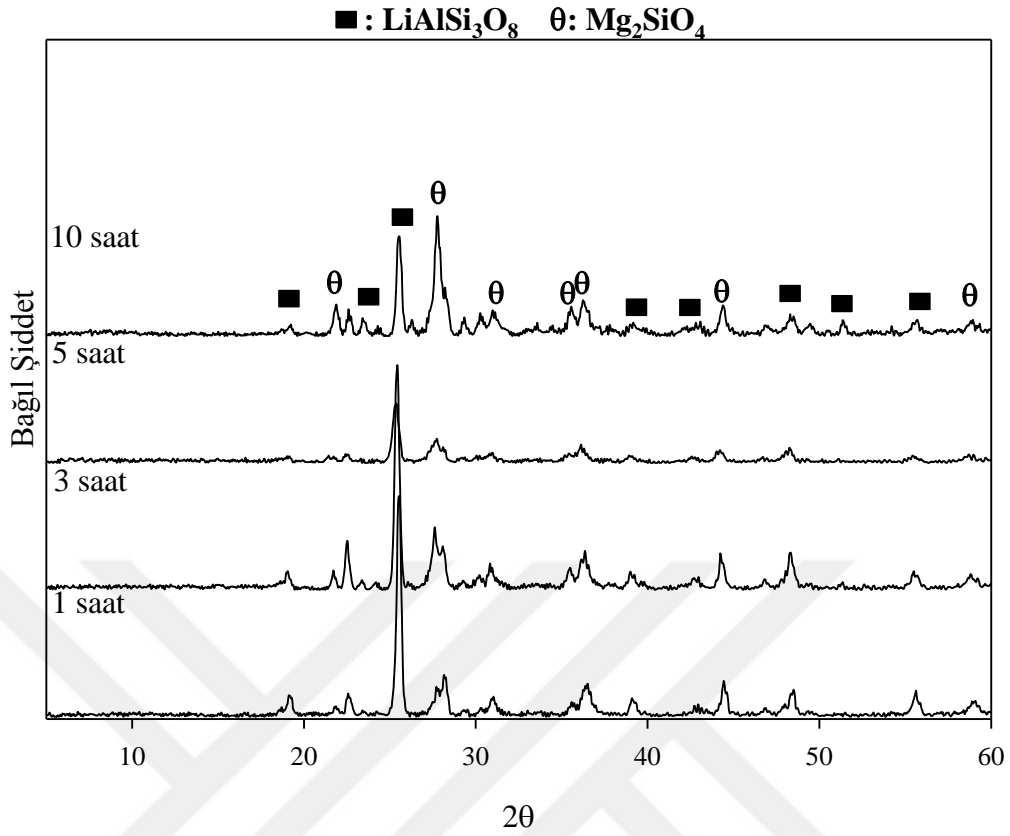
Şekil 6.4.  $1000^\circ C$ 'de farklı sürelerde kristallendirilmiş MLi-1 bileşimine ait XRD analizleri

Şekil 6.5.'te MLi-1 bileşimine ait 1050°C kristallendirme sonrası alınmış XRD analizleri verilmiştir. Oluşan kristalin fazlar Lityum alüminyum silikat ( $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$ ) ve forsterit ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ )'tir. Bu sıcaklıkta herhangi bir pikte kordiyerit fazına rastlanılmamıştır.



Şekil 6.5. 1050°C'de kristallendirilmiş MLi-1 bileşimine ait XRD analizleri

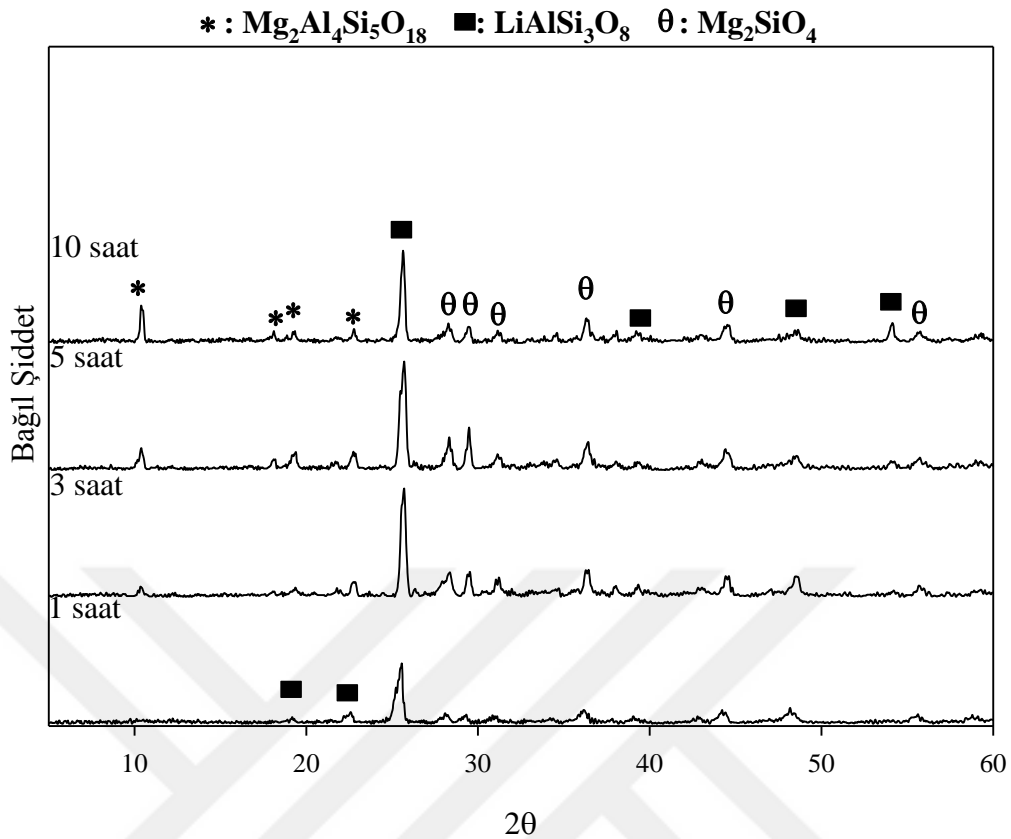
Şekil 6.6.'da gösterilen MLi-1 bileşimine ait 1100°C'de kristallendirme sonrası alınmış sonuçlar da 1050°C sonrası alınan sonuçlara benzerdir ve aynı fazlar oluşmuştur. Sadece pik şiddetlerinde artış olmuştur.



Şekil 6.6. 1100°C'de kristallendirilmiş MLI-1 bileşimine ait XRD analizleri

Şekil 6.7.'de MLI-1 bileşimine ait 1150°C'de kristallendirme sonrası alınmış XRD analizi verilmiştir. Burada görüldüğü üzere 1150°C'de 3 saat kristallendirme sonrası kordiyerit fazı oluşmuş ve artan süre ile kordiyeritin pik şiddeti artmıştır. Oluşan diğer kristalin fazlar ise Lityum alüminyum silikat ( $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$ ) ve forsterit ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ )'tir.



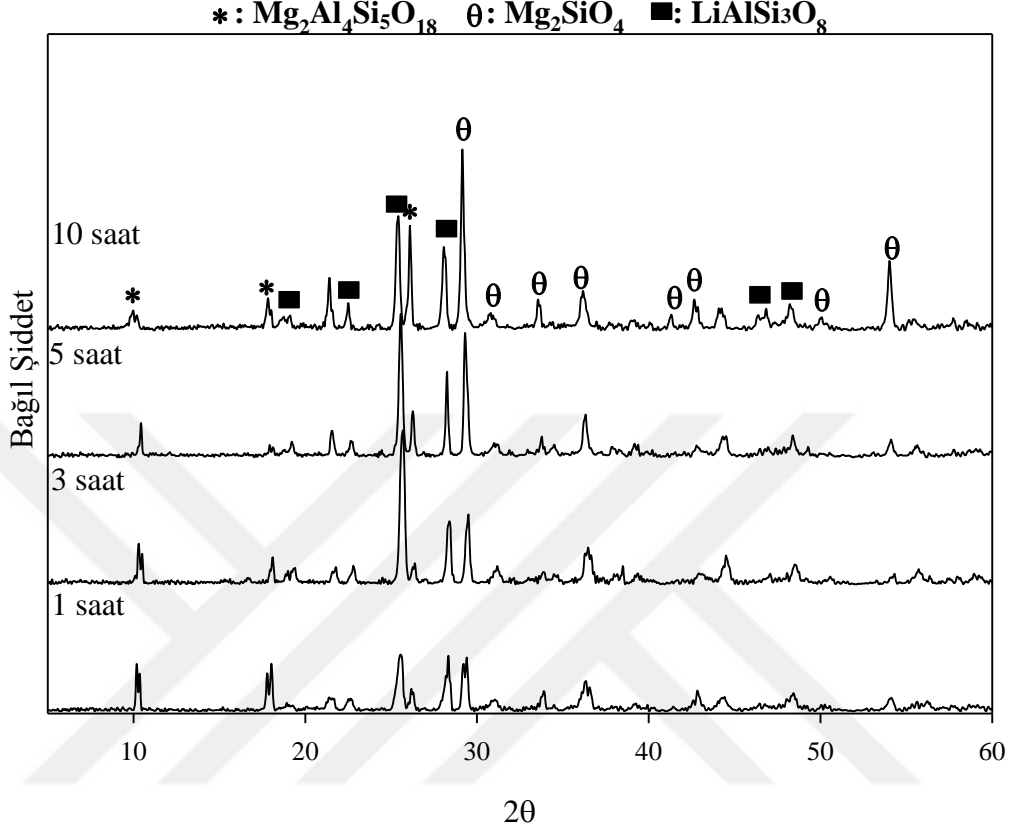


Şekil 6.7. 1150°C'de kristallendirilmiş MLI-1 bileşimine ait XRD analizleri

Bölüm 4.3.'te de anlatıldığı üzere kordiyerit fazının oluşum sıcaklığı 1345-1460°C aralığındadır. Seçilecek olan bileşim yüzdeleri ve ilave edilecek çekirdeklendiriciler ile bu sıcaklığın düşürülmesi amacıyla birçok çalışma yapılmış fakat yapılan literatür taramasında çekirdeklendirici olarak yalnızca  $Li_2O$  kullanılan bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Song ve ark. [92] MAS sisteminde çekirdeklendirici olarak  $Li_2O$  gibi modifiye edici bir olan  $K_2O$  tercih etmişlerdir. %3  $K_2O$  katkılı cam-seramikte 1150°C'de 6 saat kristallendirme sonrası  $\alpha$ -kordiyerit fazının oluşmaya başladığı belirtilmiştir. Oluşan diğer faz ise  $KAlSi_2O_6$ 'dır. Shao ve ark. [77] altın maden yataklarının etrafında bulunan doğal kayaktan yararlanarak MAS sisteminde cam-seramik elde etmişlerdir. Kayacın içinde yer alan %4,87  $K_2O$  çekirdeklendirici olarak görev yapmıştır ve 1100°C'de 2 saat kristallendirme sonrası kordiyerit fazının oluştuğunu belirtmişlerdir.

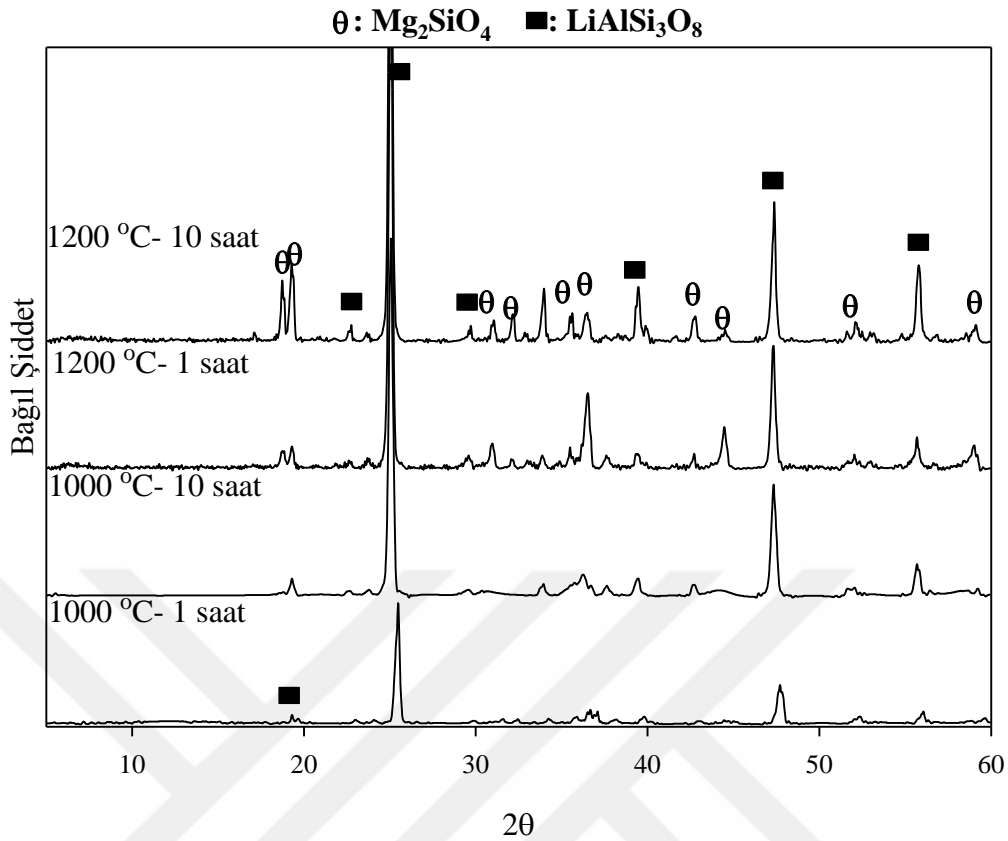
Şekil 6.8.'de MLI-1 bileşimine ait 1200°C'de kristallendirme sonrası alınmış XRD analizi verilmiştir. Burada görüldüğü üzere 1200°C'de kristallendirme sonrası

kordiyerit ( $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ ), Lityum alüminyum silikat ( $LiAlSi_3O_8$ ) ve forsterit ( $Mg_2SiO_4$ ) fazları oluşmuştur.



Şekil 6.8. 1200°C'de kristallendirilmiş MLI-1 bileşimine ait XRD analizleri

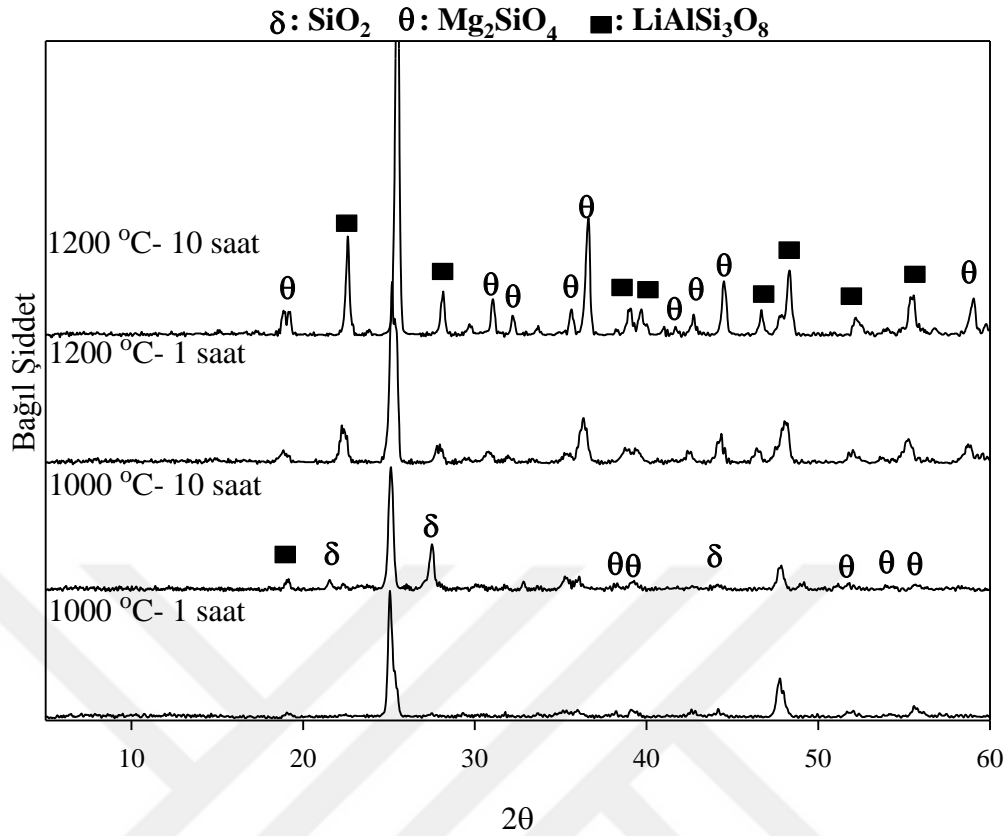
Şekil 6.9.'da %5  $Li_2O$  katkılı MLI-2 bileşimine ait faz analizi verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere MLI-2 cam-seramiğinin en düşük sıcaklık ve süredeki kristallendirme işlemi ( $1000^{\circ}C$ -1 saat) sonrası dahi herhangi bir amorf faza rastlanılmamaktadır.  $1000^{\circ}C$  'de kristallendirme sonucunda oluşan fazlar; Forsterit ( $Mg_2SiO_4$ ) ve Lityum alüminyum silikat ( $LiAlSi_3O_8$ ) iken sıcaklığın artması ile farklı fazlar belirmemiş fakat piklerin şiddetlerinde artış meydana gelmiştir.



Şekil 6.9. MLI-2 bileşimine ait XRD analizleri

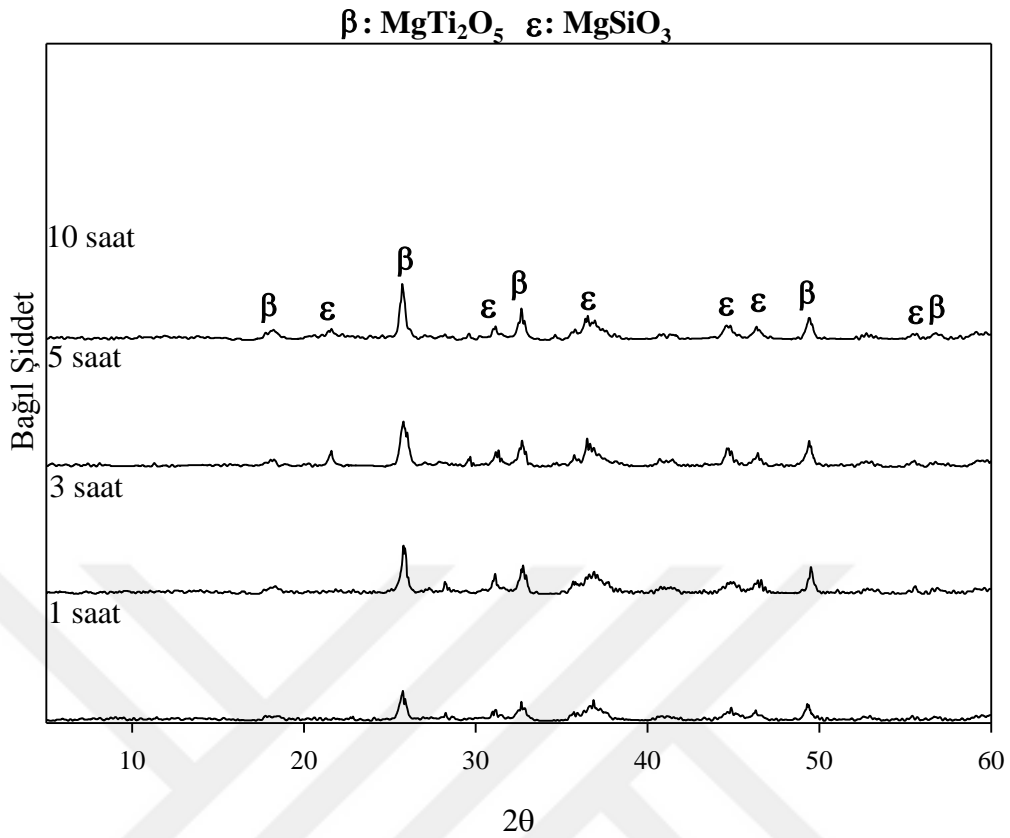
% 2,5  $Li_2O$  katkıli MLI-1 cam-seramiğinde kordiyerit fazı görülürken, %5  $Li_2O$  katkıli MLI-2 cam-seramiğinde oluşmamıştır. Song ve ark. [92] MAS sisteminde yaptıkları bir başka çalışmalarında da  $Li_2O$  gibi modifiye edici bir olan  $K_2O$ 'nun %3 miktarınca ilave edildiğinde  $1150^\circ C$ 'de 6 saat kristallendirme sonrası  $\alpha$ -kordiyerit fazının oluşmaya başladığı fakat  $K_2O$  miktarını %5 çıkardıklarında ise kordiyerit fazının oluşmadığını belirtmişlerdir.

Şekil 6.10.'da %10  $Li_2O$  katkıli MLI-3 bileşimine ait XRD analizi verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere MLI-3 cam-seramiğinin kristallendirilmesi işlemi sonrası herhangi bir amorf faza rastlanılmamaktadır.  $1000^\circ C$  'de kristallendirme sonucunda oluşan fazlar; Silika ( $SiO_2$ ), Forsterit ( $Mg_2SiO_4$ ) ve ( $LiAlSi_3O_8$ ) iken sıcaklığın artması ile  $SiO_2$  kaybolmuş ve fazların pik şiddetlerinde artış meydana gelmiştir. %2,5  $Li_2O$  katkıli MLI-1 cam-seramiğinde kordiyerit fazı görülürken, %10  $Li_2O$  katkıli MLI-2 gibi MLI-3 cam-seramiğinde de oluşmamıştır.



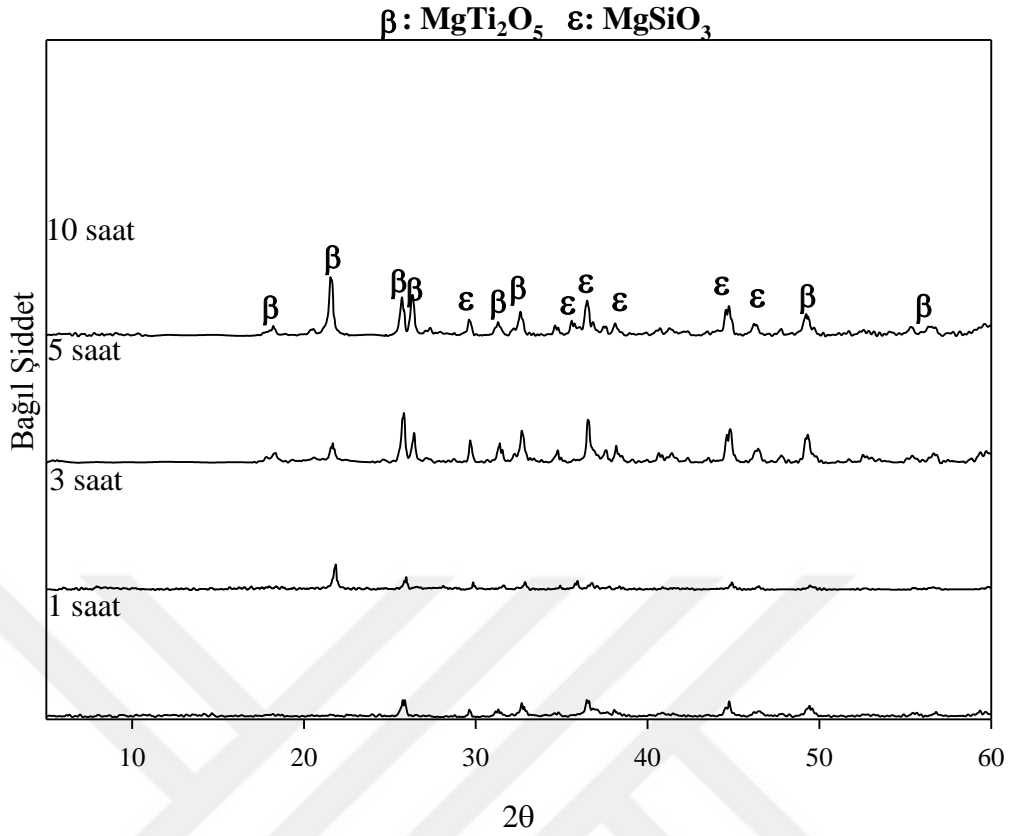
Şekil 6.10. MLI-3 bileşimine ait XRD analizleri

Bu çalışmada MAS cam seramiğinin manyezit atığından ekonomik bir şekilde üretilmesi amaçlanmıştır. Ayrıca sisteme çekirdeklendirici olarak katılan  $\text{Li}_2\text{O}$ 'nin farklı miktarlarda kullanımının etkisi incelenmiştir. İlave olarak;  $\text{Li}_2\text{O}$ 'nin yanında  $\text{TiO}_2$  sisteme katılmış ve bu şekilde bu iki çekirdeklendiricinin hem tek başlarına hem de bir arada kullanılmasının sisteme etkileri irdelenmiştir.  $\text{TiO}_2$  birçok cam-seramik sisteminde kullanılan çok etkili bir çekirdeklendiricidir. Bu güçlü etki  $\text{TiO}_2$ 'nin faz ayrışmasından, heterojen çekirdeklenmesinden veya cam fazdaki erken kristalin çekirdek oluşumuna sebep olduğundan ileri gelmektedir.  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$  sistemindeki cam-seramikler üstün mekanik özellikleri ile dikkat çekmektedirler [76]. Şekil 6.11.'de bu amaçla hazırlanan ve çekirdeklendirici olarak yalnızca %8  $\text{TiO}_2$  barındıran MLI-Ti-1 bileşimine ait  $1000^\circ\text{C}$ 'de kristallendirme sonrası alınmış faz analizi verilmiştir.

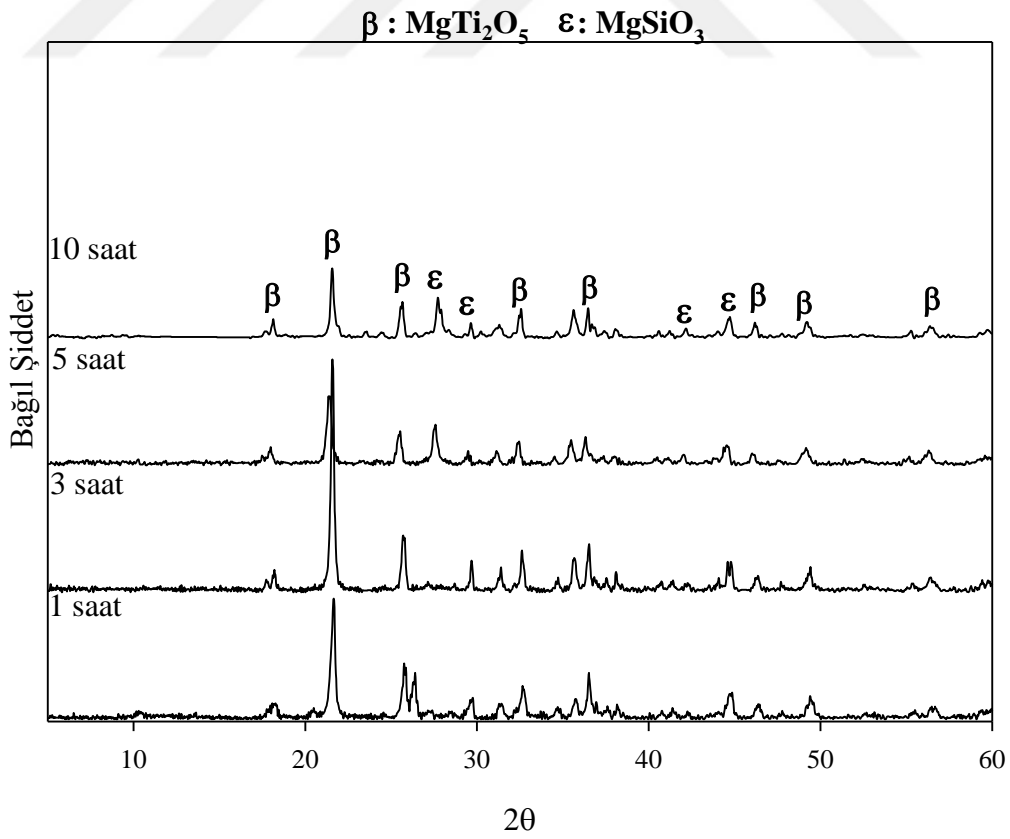


Şekil 6.11. 1000°C'de kristallendirilmiş MLI-Ti-1 bileşimine ait XRD analizleri

Grafikte de görüldüğü üzere 1000°C'de herhangi bir amorf faza rastlanılmamaktadır. Oluşan kristalin fazlar ise Magnezyum dititanat ( $MgTi_2O_5$ ) ve Enstatit ( $MgSiO_3$ )'tir. Şekil 6.12.'de gösterilen 1050°C'deki kristallendirme sonrası ve Şekil 6.13.'te gösterilen 1100°C'deki kristallendirme sonrasında da 1000°C'deki faz analizine benzer sonuçlar çıkmış, aynı fazlar oluşmuştur.

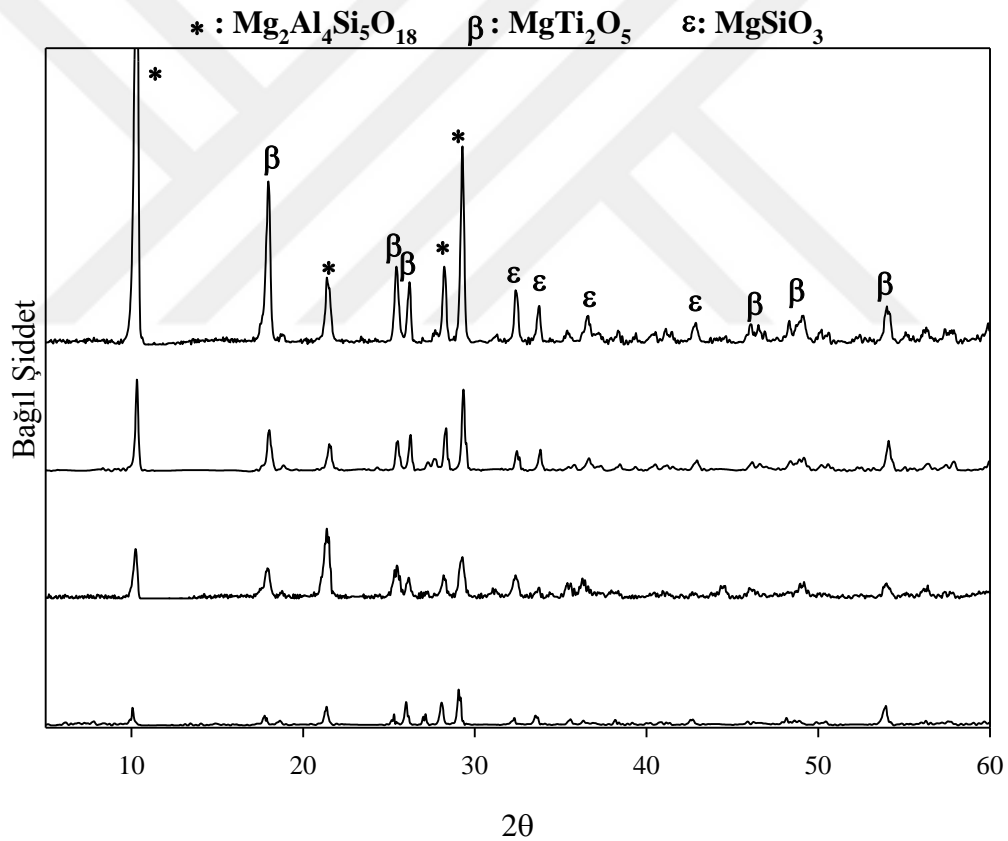


Şekil 6.12. 1050°C'de kristallendirilmiş MLi-Ti-1 bileşimine ait XRD analizleri

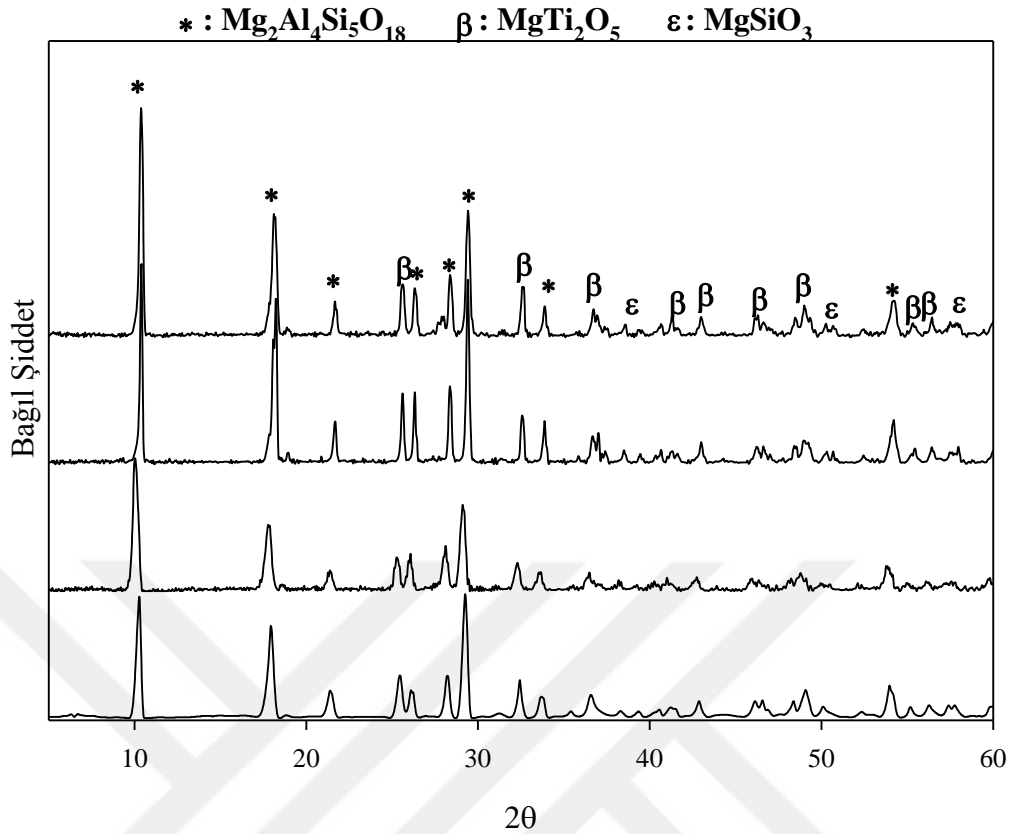


Şekil 6.13. 1100°C'de kristallendirilmiş MLi-Ti-1 bileşimine ait XRD analizleri

Şekil 6.14.'te MLi-Ti-1 bileşimine ait 1150°C'de kristallendirme sonrası alınmış faz analizi verilmiştir. Oluşan kristalin fazlar; kordiyerit ( $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ ), magnezyum dititanat ( $MgTi_2O_5$ ) ve enstatit ( $MgSiO_3$ )'tir. Bu bileşimde kordiyerit fazı 1150°C'de 1 saat kristallendirmeden itibaren oluşmuştur. Grafikte görüldüğü üzere kristallendirme süresinin artması 10,35° 2θ açısında oluşan kordiyerit fazının pik şiddetini arttırmıştır. Şekil 6.15.'te verilen 1200°C'de kristallendirme sonrası alınmış faz analizinde de aynı fazlar oluşmuş fakat kordiyerit fazı 1150°C'de kristallendirmeden farklı olarak daha sık ve yoğun oluşum sergilemiştir. 1150°C'de 10,35°, 21,40° ve 29,08° 2θ açılarında görülürken, 1200°C'de 10,35°, 18,14°, 21,40°, 26,29°, 28,39°, 29,32°, 33,85° ve 54,23° 2θ açılarında görülmektedir.



Şekil 6.14. 1150°C'de kristallendirilmiş MLi-Ti-1 bileşimine ait XRD analizleri



Şekil 6.15. 1200°C'de kristallendirilmiş MLI-Ti-1 bileşimine ait XRD analizleri

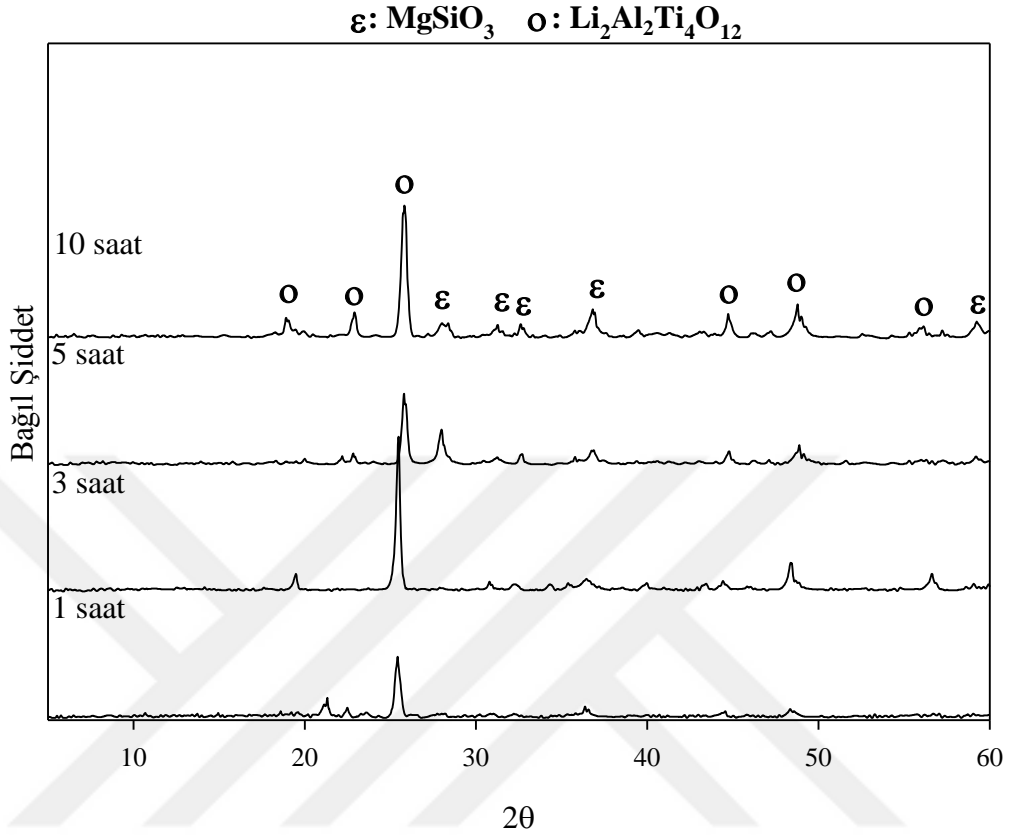
Wange ve ark. [66] %14,6 MgO, %19 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %57,3 SiO<sub>2</sub> ve %9,1 TiO<sub>2</sub> ile hazırladıkları bileşimlerinde 1050°C'de 3 saat kristallendirme sonrası Mg<sub>2.8</sub>Al<sub>8.6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>20</sub> ve Mg<sub>1.2</sub>Al<sub>9.6</sub>Ti<sub>6.625</sub>, Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> ve MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> fazlarını elde etmişlerdir. 1200°C'de ise Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> ve kordiyerit stokiometrisine yakın Mg<sub>1.4-1.9</sub>Al<sub>3.9-4.1</sub>Si<sub>4.9-5.4</sub>O<sub>18</sub> fazı oluşmuştur. Shao ve ark. [94] ise %5 TiO<sub>2</sub> katkılı bileşimleri ile 950°C'de 2 saatte ise MgAl<sub>6</sub>Ti<sub>7</sub>O<sub>25</sub> fazının yanında küçük miktarda β-kuvars tespit etmişlerdir. 1100°C'de 2 saatte α-kordiyerit ve safirinin ((Mg,Al)<sub>8</sub>(Al,Si)<sub>6</sub>O<sub>20</sub>) oluşmaya başladığını belirtmişlerdir. 1200°C'de 2 saatte ise safirin ve β-kuvars fazları kaybolurken, α-kordiyeritin birincil faz haline geldiğini ve α-kuvars, kristobalit ve Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> fazlarının oluştuğunu belirtmişlerdir. Shao ve ark. [93] bu çalışmalarının kristalizasyon kinetiğini üzerine yaptıkları bir başka çalışmada ise %7,5 TiO<sub>2</sub> katkılı bileşim hazırlamışlardır. Bu bileşim ile 1030°C'de 2 saatte oluşan magnezyum alüminyum titanatın 1120°C'de 2 saatte kordiyerite dönüştüğünü belirtmişlerdir. Pavlushkin ve Khodakovskya [97] yüksek sıcaklıklarda Ti<sup>+4</sup> iyonlarının oksijen ile yaptıkları dörtlü koordinasyon grupları ile yapısal olarak silikat ağına uygun bağ oluşturabileceğini savunmuşlardır. Soğuma sırasında titanyum iyonları düşük



sıcaklık denkliği olan altı koordinasyon sayılı formuna dönme eğiliminde olacağı ve böylelikle silikat ağı ile yer değiştireceğini ve iki değerlikli bir metal oksit ile ayrı bir faz oluşturmasını olası bulmaktadırlar. Schairer ve Schreyer [98] ise kompleks magnezyum alüminyum titanatların devitrifikasyonun ilk safhasında gerçekleştiği fikrindedirler. İlk olarak; titanyumca zengin taneciklerin silika matrisinde yaygın faz ayrışımı geçirmesini müteakip magnezyum alüminyum titanatın bu ayrılmış fazdan çökeldiğini, bunun sonucunda kordiyeritin kristallenme aktivasyon enerjisinde düşüş gerçekleştiği fikrini savunurlar. Aktivasyon enerjisindeki bu düşüşün magnezyum alüminyum titanat fazlarının kordiyerit fazına dönüşümünü geliştirdiğini belirtmişlerdir. Bu hipotez yapmış oldukları çalışmayı doğrular niteliktedir. Al-Harbia ve ark. [76] doğal hammaddeler kullanarak kuvars, kil, kaolen ve manyezitten cam-seramik üretmek amacıyla yaptıkları çalışmalarında çekirdeklendirici olarak %3,26 TiO<sub>2</sub> kullanmışlar ve 1100°C’de 2 saatte kordiyeritin 10,35° 2θ açısında oluşmaya başladığını ve bu kristallendirme şartlarında kordiyeritin yanı sıra MgAl<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>10</sub> ve Mg<sub>2</sub>AlO<sub>4</sub> fazlarının oluştuğunu belirtmişlerdir. Kordiyerit fazının bu sıcaklıkta MgAl<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>10</sub>+MgAlSiO camsı fazı → Mg<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub> +kalıntı camsı faz şeklinde meydana geldiğini belirtmişlerdir. Goel ve ark. [95] %21,36 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %53,32 SiO<sub>2</sub>, %4,11 TiO<sub>2</sub> şeklinde hazırladıkları bileşimlerinin termal kararlılık ve kristalizasyon kinetiğini araştırdıkları çalışmalarında 850°C’de 5 saat kristallendirme sonrası kordiyerit kompozisyonuna benzeyen, kuvarsın hegzagonal yarı kararlı katı çözeltisi olan Mg<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub> fazının oluştuğunu fakat kalıntı camsı fazın da halen varlığını devam ettirdiğini belirtmişlerdir. Hekzagonal fazın yoğunluğunun sıcaklıkla doğru orantılı olarak arttığını ve 950°C’de 5 saatte maksimum yoğunluğa ulaştığını ve bu fazın yanında MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> fazının da oluştuğunu saptamışlardır. 1150°C’de 5 saatte ise hegzagonal fazın ortorombik kordiyerit fazına dönüştüğünü belirtmişlerdir. Wang ve ark. [78] da bu çalışmaya benzer bir bileşim ile (1,0MgO·1,2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2,8SiO<sub>2</sub>·1,2TiO<sub>2</sub>) 930°C’de 2 saatte magnezyum alüminyum titanat, 1150°C’de 2 saatte ise α-kordiyerit fazını saptamışlardır.

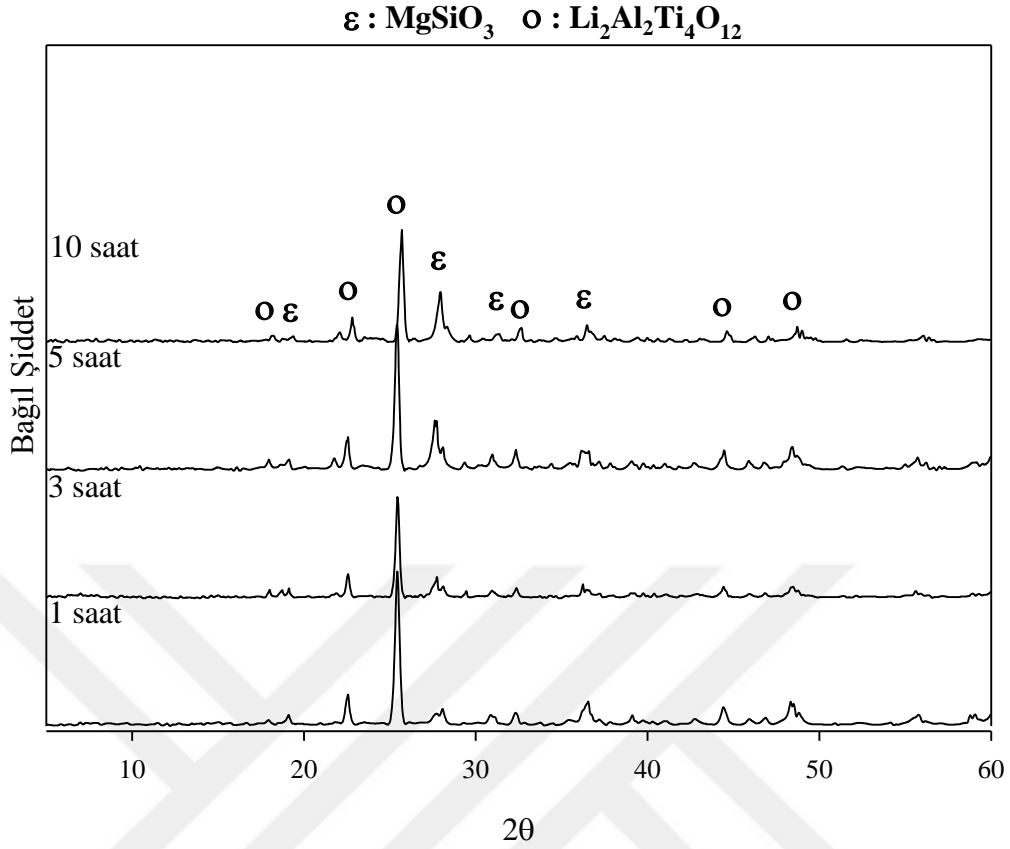
Şekil 6.16.’da çekirdeklendirici olarak %2,5 Li<sub>2</sub>O ve %8 TiO<sub>2</sub> kullanılan MLi-Ti-2 bileşimine ait 1000°C’de kristallendirme sonrası alınmış faz analizi verilmiştir. Grafikte de görüldüğü üzere 1000°C’de herhangi bir amorf faza rastlanılmamaktadır.

Oluşan kristalin fazlar ise lityum alüminyum titanyum oksit ( $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ) ve Enstatit ( $\text{MgSiO}_3$ )'tir.



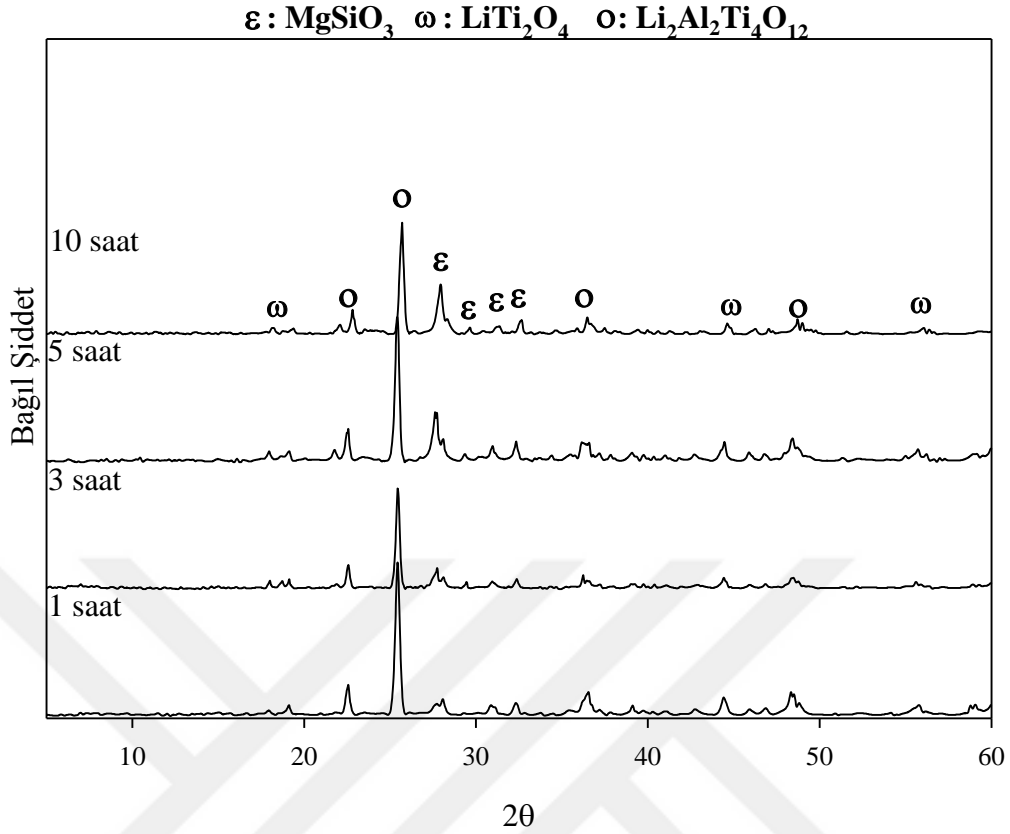
Şekil 6.16. 1000°C'de kristallendirilmiş MLI-Ti-2 bileşimine ait XRD analizleri

Şekil 6.17.'de gösterilen 1050°C'deki kristallendirme sonrası XRD analizinde 1000°C'dekine benzer sonuçlar çıkmıştır.



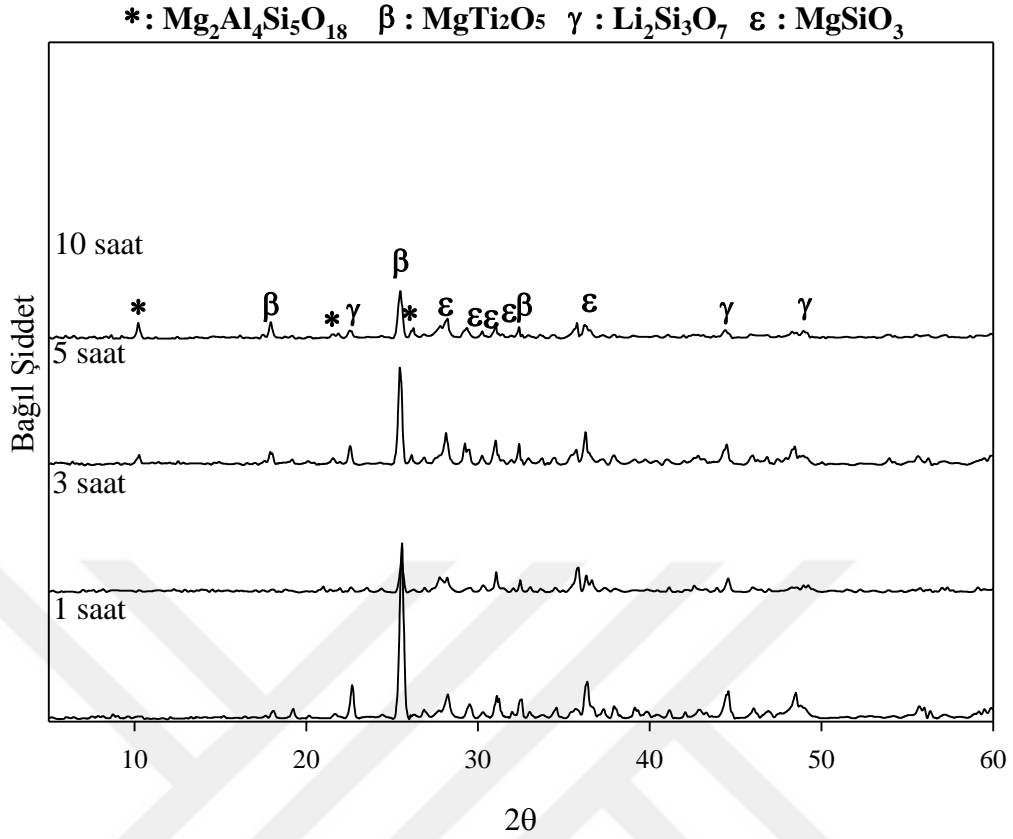
Şekil 6.17. 1050°C'de kristallendirilmiş MLI-Ti-2 bileşimine ait XRD analizleri

Şekil 6.18.'de gösterilen 1100°C'deki kristallendirme sonrası faz analizinde 1000 ve 1050°C'deki kristallendirmeye göre lityum alüminyum titanyum oksit fazının pik yoğunluğunda azalma görülmektedir. Bu durumun lityum titanyum oksit fazının oluşmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.



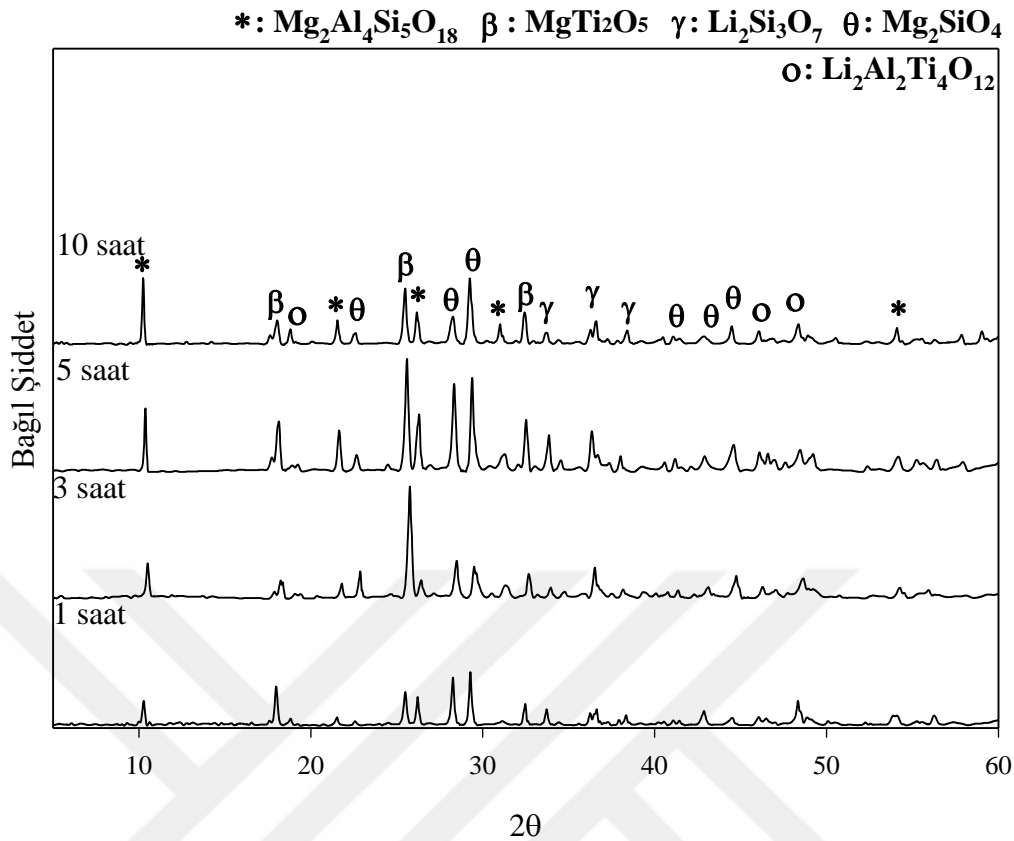
Şekil 6.18. 1100°C'de kristallendirilmiş MLi-Ti-2 bileşimine ait XRD analizleri

Şekil 6.19.'da MLi-Ti-2 bileşimine ait 1150°C'de kristallendirme sonrası faz analizi verilmiştir. Oluşan kristalin fazlar; kordiyerit ( $\text{Mg}_2(\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18})$ ), magnezyum dititanat ( $\text{MgTi}_2\text{O}_5$ ), enstatit ( $\text{MgSiO}_3$ ) ve lityum silikat ( $\text{Li}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ )'tır. Kordiyerit, 10,35° 2θ açısı belirleyici pik olmak üzere 1150°C'de yalnızca 10 saat kristallendirme sonrasında oluşmuştur.



Şekil 6.19. 1150°C'de kristallendirilmiş MLi-Ti-2 bileşimine ait XRD analizleri

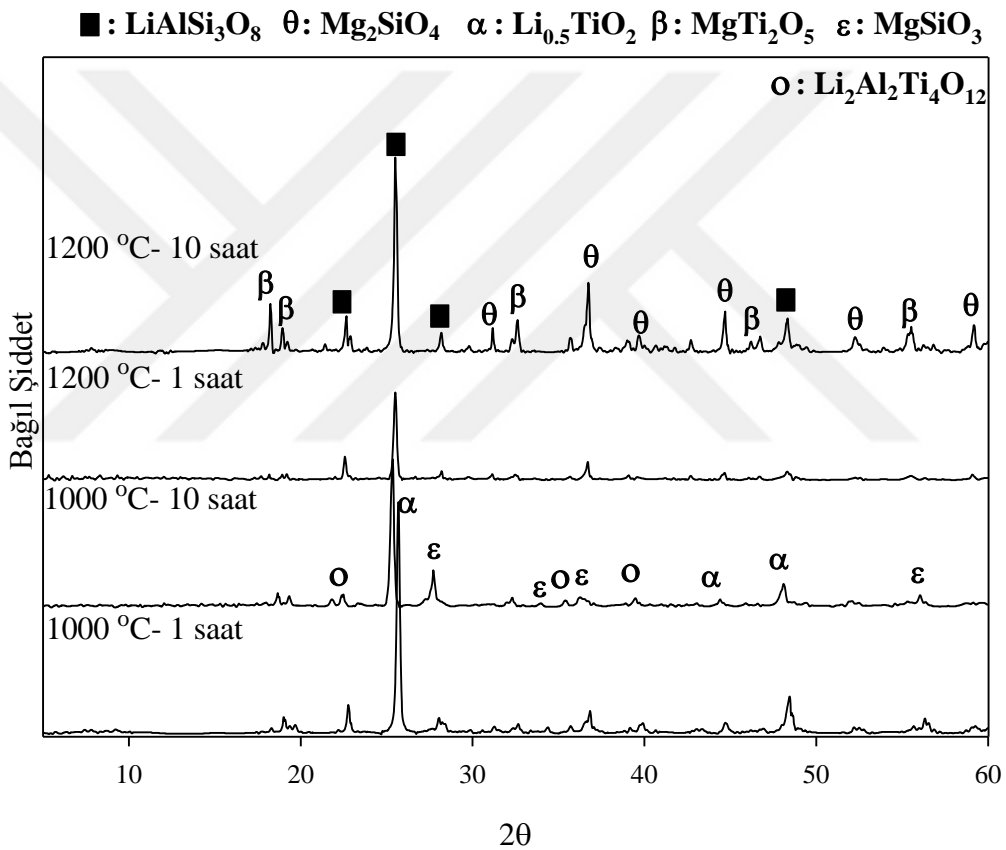
Şekil 6.20.'de MLi-Ti-2 bileşimine ait 1200°C'de kristallendirme sonrası faz analizi verilmiştir. 1150°C'den farklı olarak lityum alüminyum titanyum oksit ( $Li_2Al_2Ti_4O_{12}$ ) fazı da görülmektedir. Kordiyeritin pik yoğunluğunda artış olmuştur.



Şekil 6.20. 1200°C'de kristallendirilmiş MLi-Ti-2 bileşimine ait XRD analizleri

Wangn ve ark. [71] yapmış oldukları çalışmada MLi-Ti-2 bileşimine benzer iki kompozisyon hazırlamışlardır. MAS sistemindeki kompozisyonlarına %7  $TiO_2$ , %2  $Li_2O$ , %1  $Na_2O$  ve  $Sb_2O_3$  kullanarak  $TiO_2$  ile bu alkali metal oksitlerin çekirdeklendirici olarak bir arada kullanımını ve bunun camın viskozitesi ve kristalizasyonuna etkisini incelemiştir. %2  $Li_2O$  içeren bileşimde ilk kristalin faz oluşumu 990°C'de 1,5 saat kristallendirme sonrası oluşmuştur. Kristallendirme sıcaklığı yükseldiğinde kuvars katı çözeltisinin latis parametresindeki azalmaya paralel olarak  $MgO$ ,  $Al_2O_3$  ve  $Li_2O$  kuvars katı çözeltisinden ayrılarak difraksiyon parametrelerinde değişikliğe neden olmuş ve 1145°C'de 1,5 saat kristallendirme sonrası kordiyeritin oluştuğu belirtilmiştir. Bu tez çalışmasında ise ilk kristalin faz oluşumunun 829°C'de gerçekleştiği yapılan DTA analizi ile belirlenmiştir. Kordiyerit ise ilk olarak 1150°C'de 5 saat kristallendirme sonrası oluşmuştur ve  $Na_2O$ ,  $Sb_2O_3$  gibi ilave oksitler kullanılmamasına rağmen benzer kristallendirme koşullarında elde edilebilmiştir.

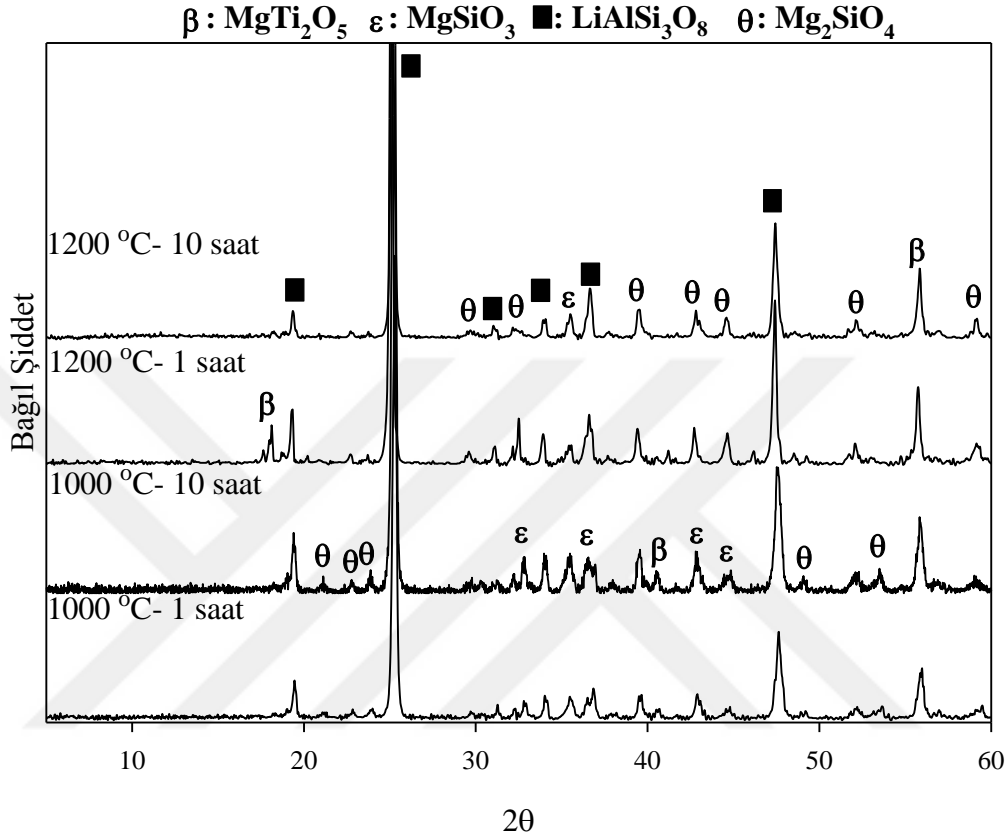
Şekil 6.21.'de %8 TiO<sub>2</sub> ve %5 Li<sub>2</sub>O katkıli MLi-Ti-3 bileşimine ait faz analizi verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere MLi-Ti-3 cam-seramiğinin amorf yapı sergilemediği de üretilen diğer bileşimler gibi amorf yapı sergilememektedir. 1000°C 'de kristallendirme sonucunda oluşan fazlar; lityum titanyum oksit (Li<sub>0.5</sub>TiO<sub>2</sub>), enstatit (MgSiO<sub>3</sub>) ve lityum alüminyum titanat (Li<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>) iken; sıcaklığın artması ile en yüksek pik değişmiş, lityum alüminyum silikat (LiAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) 1200°C'de en yüksek pik olmuştur. Oluşan diğer fazlar ise; magnezyum dititanat (MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) ve forsterit (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)'tir.



Şekil 6.21. MLi-Ti-3 bileşimine ait XRD analizleri

Şekil 6.22.'de %8 TiO<sub>2</sub> ve %10 Li<sub>2</sub>O katkıli MLi-Ti-4 bileşimine ait faz analizi verilmiştir. Grafikte görüldüğü üzere MLi-Ti-3 cam-seramiğinin en düşük sıcaklık ve süredeki kristallendirme işlemi (1000°C-1 saat) sonrası dahi herhangi bir amorf faza rastlanılmamaktadır. 1000°C 'de kristallendirme sonucunda oluşan fazlar; lityum alüminyum silikat (LiAlSiO<sub>4</sub>) enstatit (MgSiO<sub>3</sub>) ve forsterit (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)'tir. Kristallendirme sıcaklığının artması ile magnezyum dititanat (MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) oluşmuştur.

Mli-Ti-3 bileşimine benzer şekilde herhangi bir kristallendirme sıcaklığında kordiyerit oluşumuna rastlanılmamıştır. Bu nedenle yalnızca en düşük sıcaklık ve süreler ile en yüksek sıcaklık ve sürelerle ait XRD analizleri verilmiştir.



Şekil 6.22. MLi-Ti-4 bileşimine ait XRD analizleri

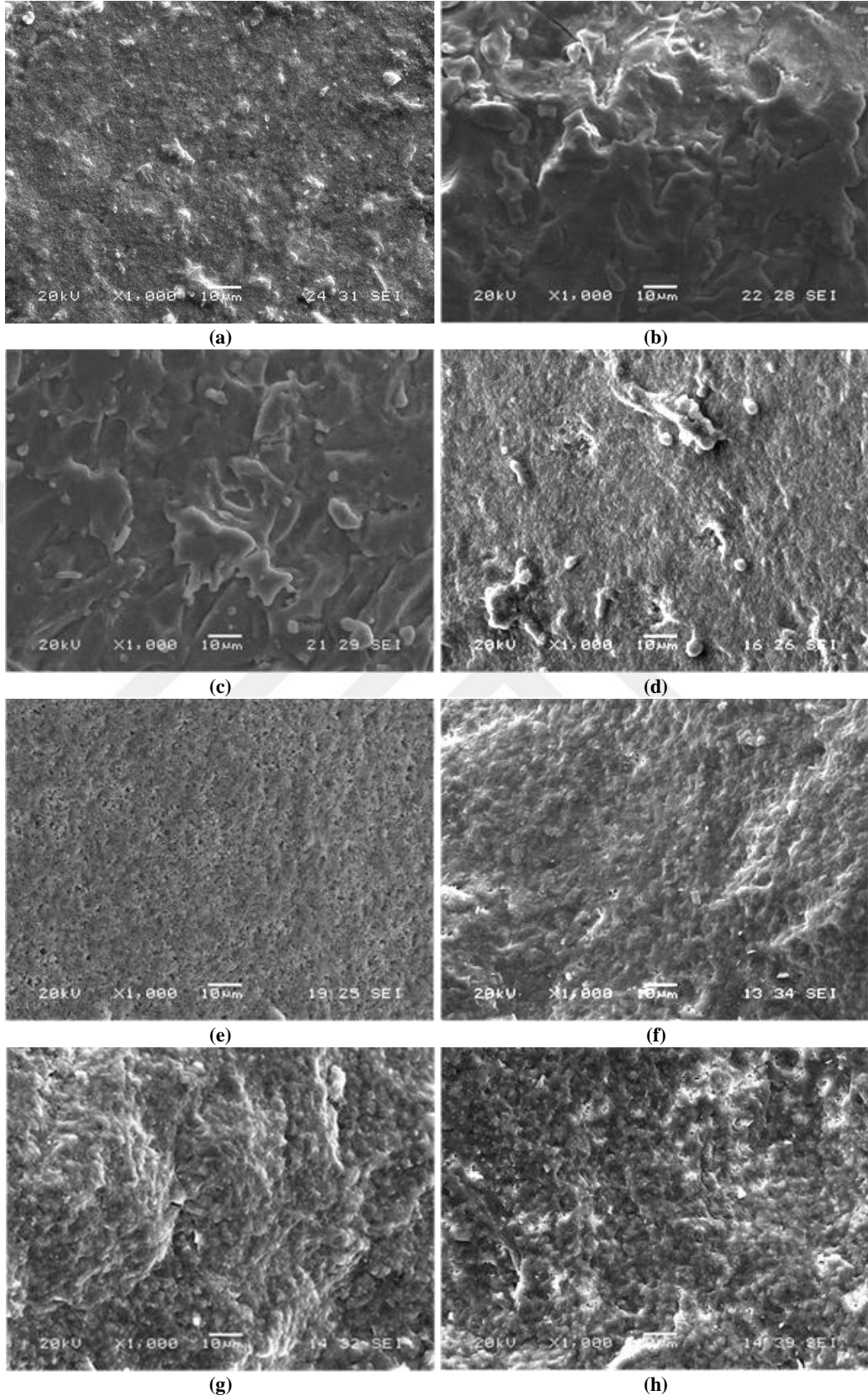
% 2,5  $Li_2O$  katkılı MLi-Ti-2 cam-seramiğinde kordiyerit fazının  $1150^{\circ}C$ 'de 10 saat kristallendirilmesinden itibaren oluşmaya başladığı görülürken, %5  $Li_2O$  katkılı MLi-Ti-3 ve % 10  $Li_2O$  katkılı MLi-Ti-4 cam-seramiğinde kordiyerit fazının oluşmadığı görülmektedir. Chen ve ark. [74] %5  $TiO_2$ 'nin yanında %2,5, 5 ve 10 miktarlarında  $La_2O_3$  ilavesi yapmış ve miktarlardaki bu değişimin sistemin kristalizasyonuna etkisini incelediğinde elde ettikleri sonucun bu çalışmadakine benzer olduğu görülmektedir. %2,5  $La_2O_3$  katkılı bileşimde  $1000^{\circ}C$ 'de oluşan spinelin ( $MgAl_2O_4$ )  $1100^{\circ}C$ 'de 10 saat kristallendirme sonrası kordiyerite dönüştüğünü ve  $1200^{\circ}C$ 'de yalnızca kordiyerit fazı görüldüğünü belirtmişlerdir. %5 ve 10  $La_2O_3$  katkılı bileşimlerde ise  $1000^{\circ}C$ 'de ikincil kristallenme fazı olan spinel görülmez iken, magnezyum alüminyum titanyum oksit ( $Mg_2Al_6Ti_7O_{25}$ ) ve  $La_2O_3$ 'in



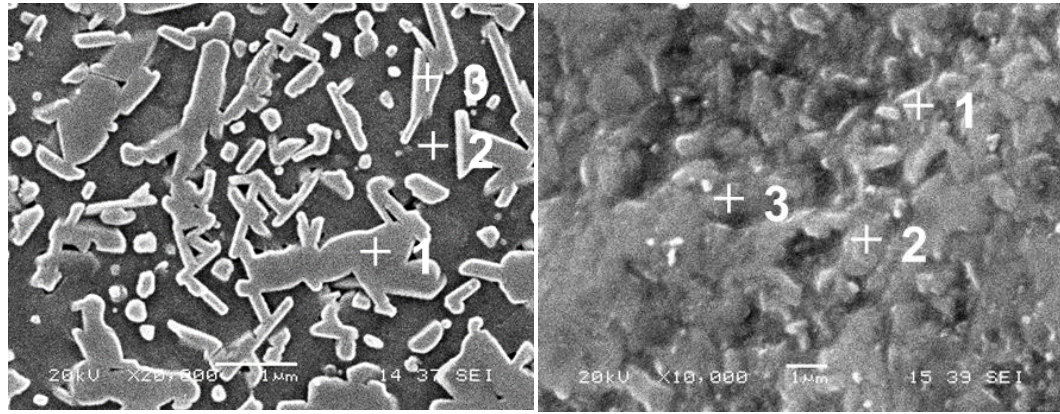
silikatlı bileşimleri oluşmuş, kordiyerit fazı tıpkı Mli-Ti-3 ve Mli-Ti-4 bileşimlerinde olduğu gibi en yüksek kristallendirme sıcaklığına sahip koşullarda (1200°C’de 10 saat) dahi görülmemiş, Li<sub>2</sub>O miktarının artması kordiyerit faz oluşumunu engellemiştir.

### 6.3. Mikroyapı Analizi

Şekil 6.23.’te MLi-1 bileşimine ait farklı kristallendirme koşulları sonrası kırık yüzeylerden alınan SEM analizi görüntüleri verilmiştir. Bu görüntüler incelendiğinde kristallendirme sonrası yapının gözeneksiz ve yoğun olduğu görülmektedir. Farklı sıcaklık ve sürelerde kristallendirme işlemi ile elde edilen bu numunelerin genel olarak cam-seramiklere benzer bir mikro yapı sergilediği görülebilmektedir [99-104]. Sıcaklığın artmasına bağlı olarak tane boyutu küçülmüştür. Ayrıca oluşan yapının oldukça küçük tane boyutuna sahip olduğu görülmektedir. Bu durum daha büyük büyütmelemlerde alınan EDS analizlerinde açıkça görülmektedir. Song ve ark. [92]. MAS sisteminde çekirdeklendirici olarak Li<sub>2</sub>O gibi modifiye edici bir olan K<sub>2</sub>O tercih ettikleri %3 K<sub>2</sub>O katkılı olarak ürettikleri cam-seramiklerinin 1-3 µm aralığında tane boyutuna sahip olduğunu belirtmişlerdir. Şekil 6.24.’te verilen 1150°C’de 1 saat kristallendirme sonrası elde edilen MLi-1 cam-seramiğine ait EDS analizinde verilen görüntüde ise mikron altı tane boyutuna sahip tanelerin olduğu görülmektedir. Bu EDS analizine bakıldığında cam içinde oluşan kristaller görülmektedir. Burada cam-seramik bileşimine ait Mg, O, Al ve Si elementleri belirlenmiştir. Li elementi cihaz tarafından saptanamadığından burada gösterilmemiştir. Ancak XRD analizinde (Şekil 6.4.-6.8.) oluşan fazların varlığı gösterilmiştir.



Şekil 6.23. MLI-1 bileşimine ait kırık yüzeylerin 1000 büyütmede alınmış SEM analizi görüntüleri a) 1150°C-1 saat, b) 1150°C-3 saat, c) 1150 °C-5 saat, d) 1150 °C-10 saat, e) 1200°C-1 saat, f) 1200°C-3 saat, g) 1200°C-5 saat, h) 1200°C-10 saat



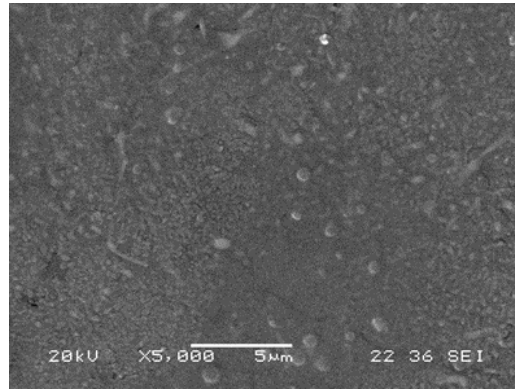
Element	% wt			Element	% wt		
	1	2	3		1	2	3
<b>O</b>	35,873	33,167	36,551	<b>O</b>	33,154	35,764	34,337
<b>Mg</b>	9,567	6,863	8,002	<b>Mg</b>	14,258	13,768	12,776
<b>Al</b>	20,767	21,827	22,638	<b>Al</b>	28,556	27,645	27,447
<b>Si</b>	33,793	38,143	32,809	<b>Si</b>	24,031	22,824	25,440

(a)

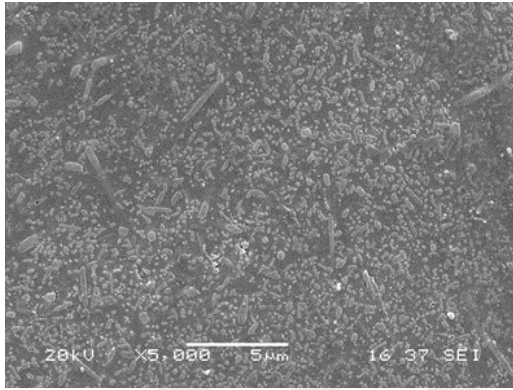
(b)

Şekil 6.24. a) 1150°C ve b) 1200°C'de 1 saat kristallendirme sonrası elde edilen MLI-1 cam-seramiğinin mikroyapısı ve noktasal EDS analizi

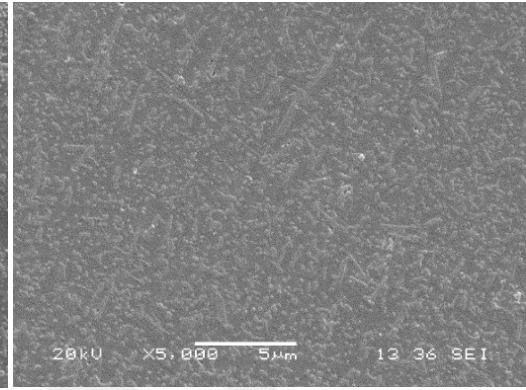
MLi-Ti-1 Bileşimine ait farklı kristallendirme koşulları sonrası dağlanmış yüzeyden farklı büyütme ölçeklerinde alınmış SEM analizi görüntüleri elde edilmiş ve bu görüntüler Şekil 6.25., Şekil 6.26. ve Şekil 6.27.'de verilmiştir. Oluşan yapılara bakıldığında oldukça küçük tane boyutlarına sahip oldukları görülmektedir. Sadece Li<sub>2</sub>O katkılı MLI-1 bileşimi ile karşılaştırıldığında MLI-Ti-1 bileşimine sahip olan numunelerin daha küçük tane boyutuna sahip oldukları söylenebilir. Bu durum ile TiO<sub>2</sub> ilavesinin oluşan çekirdeklerin tane boyutunu küçülttüğü belirlenmiştir. Wang ve ark. [66] da yapmış oldukları çalışmada TiO<sub>2</sub> ilavesinin tane boyutunu küçülttüğü üzerinde durmuşlar ve %9,1 TiO<sub>2</sub> ilaveli MAS sisteminde ürettikleri cam-seramik numunelerinin 1080°C'de 1 saat kristallendirme sonrası 30-50 nm aralığında tane boyutuna sahip olduğunu belirtmişlerdir. Sıcaklığın ve sürenin artmasına bağlı olarak oluşan taneciklerin boyutlarında artış olduğu açıkça görülmektedir. 1150°C'de 1 saat kristallendirme sonrası 200 nm civarında oluşan taneciklerin sıcaklığın 1200°C'ye çıkması ile 600 nm civarlarına büyüdüğü görülebilmektedir. Genel olarak bütün büyütme ölçeklerindeki görüntüler incelendiğinde yapının homojen ve gözeneksiz olduğu görülmektedir.



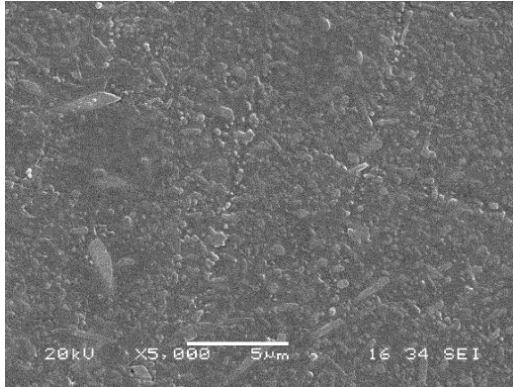
(a)



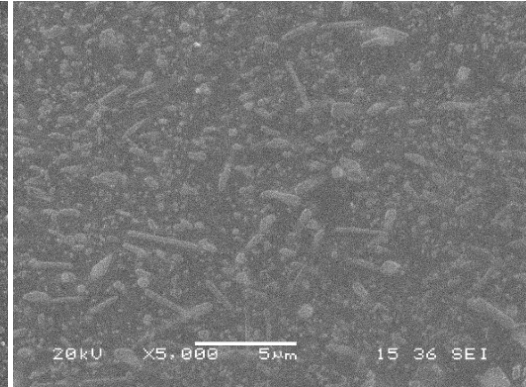
(b)



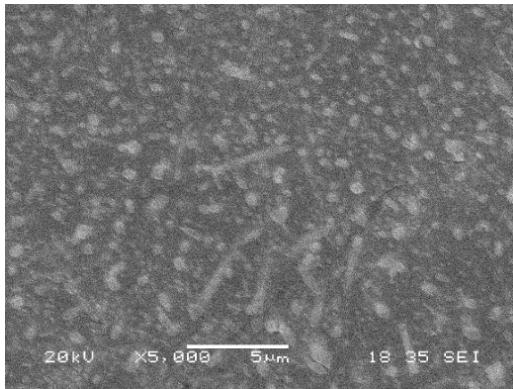
(c)



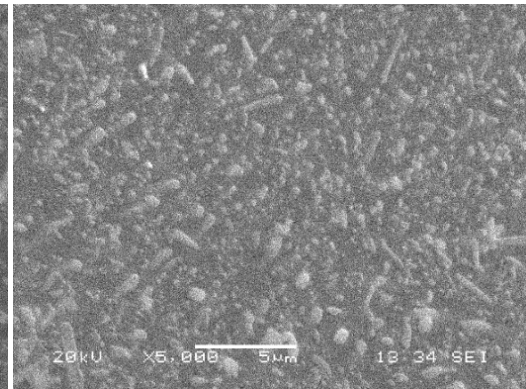
(d)



(e)

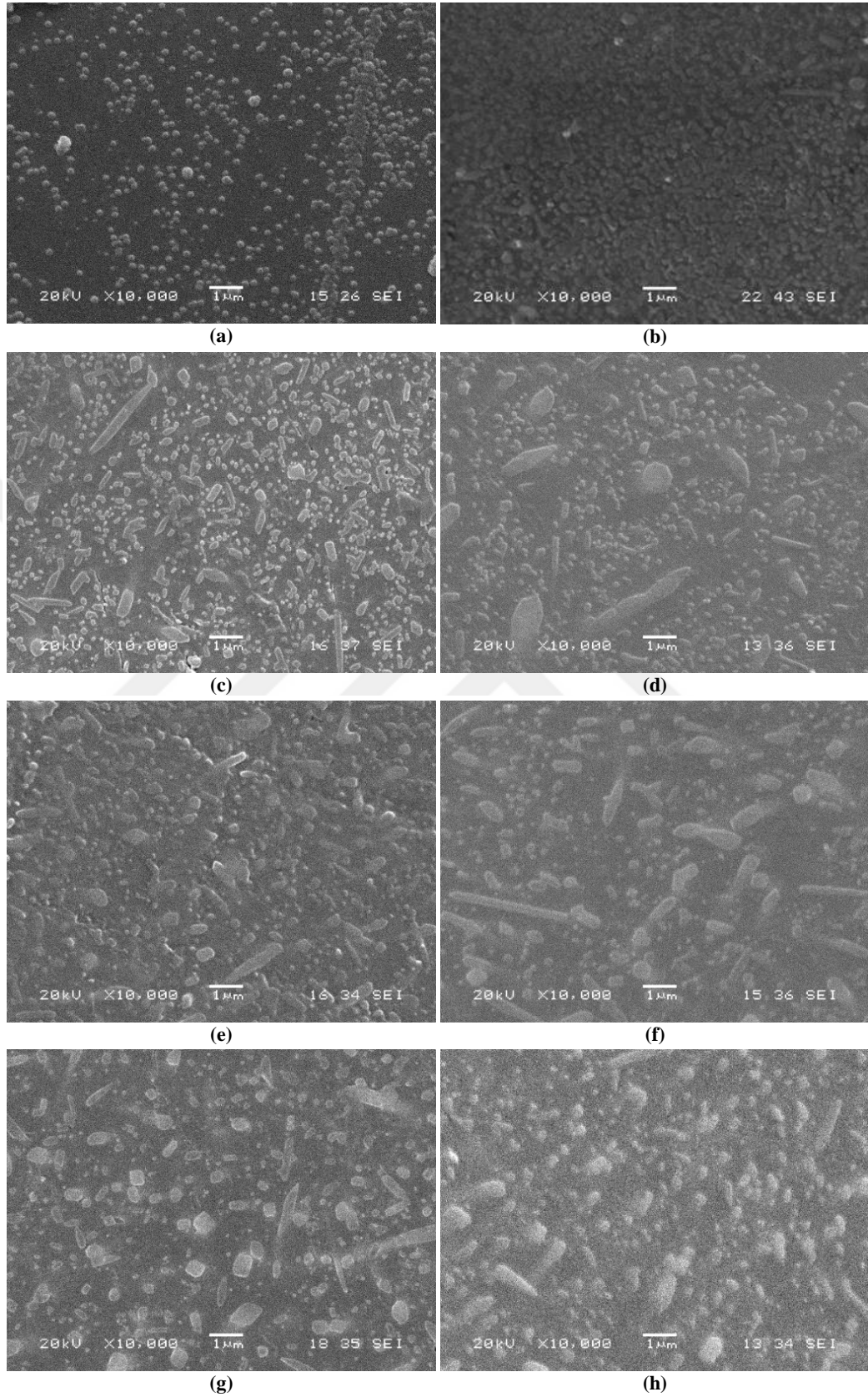


(f)

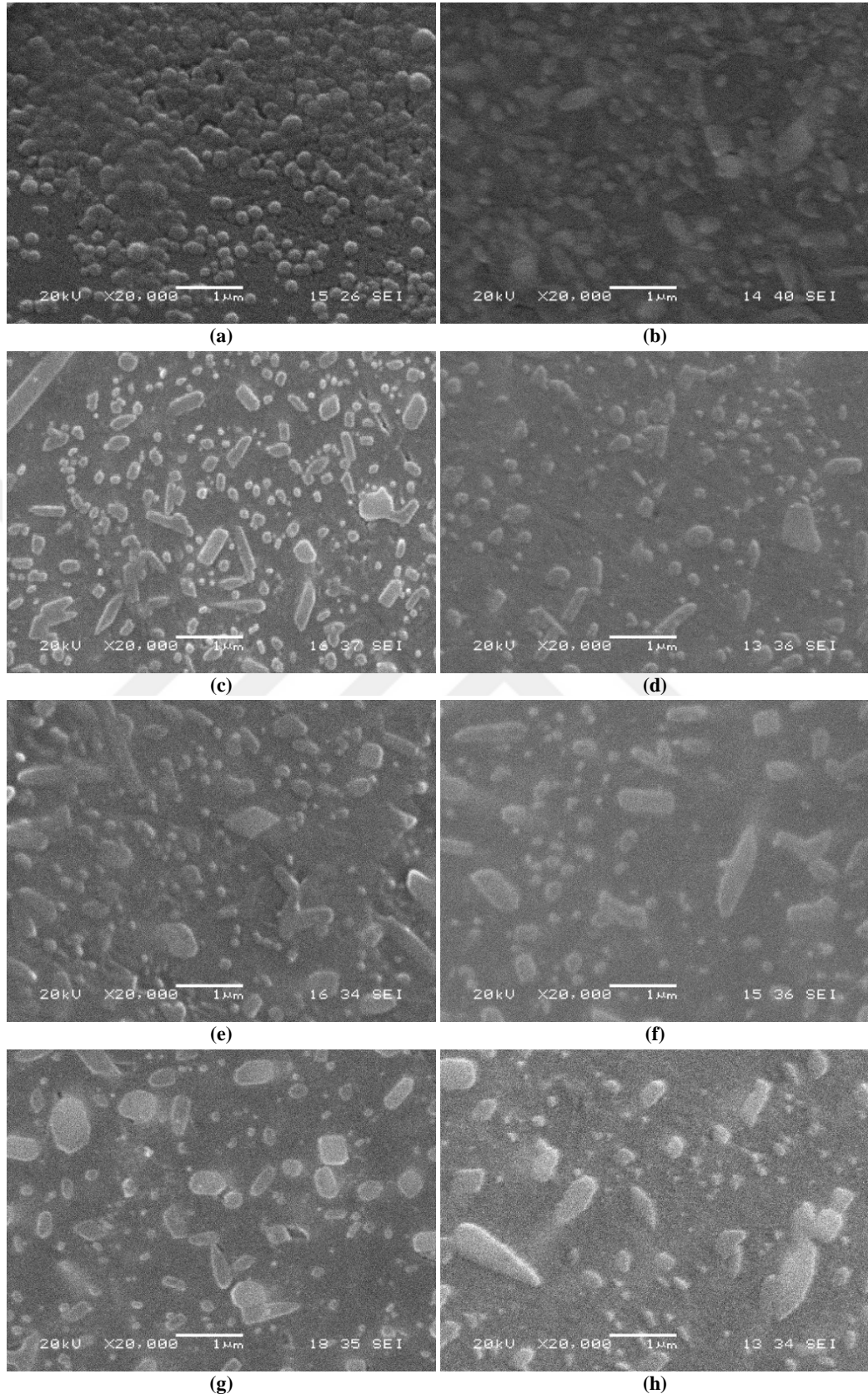


(g)

Şekil 6.25. MLI-Ti-1 bileşimine ait 5000 büyütmede dağlanmış yüzeylerin SEM analizi görüntüleri a) 1150°C-3 saat, b) 1150°C-5 saat, c) 1150°C-10 saat, d) 1200°C-1 saat, e) 1200°C-3 saat, f) 1200°C-5 saat, g) 1200°C-10 saat

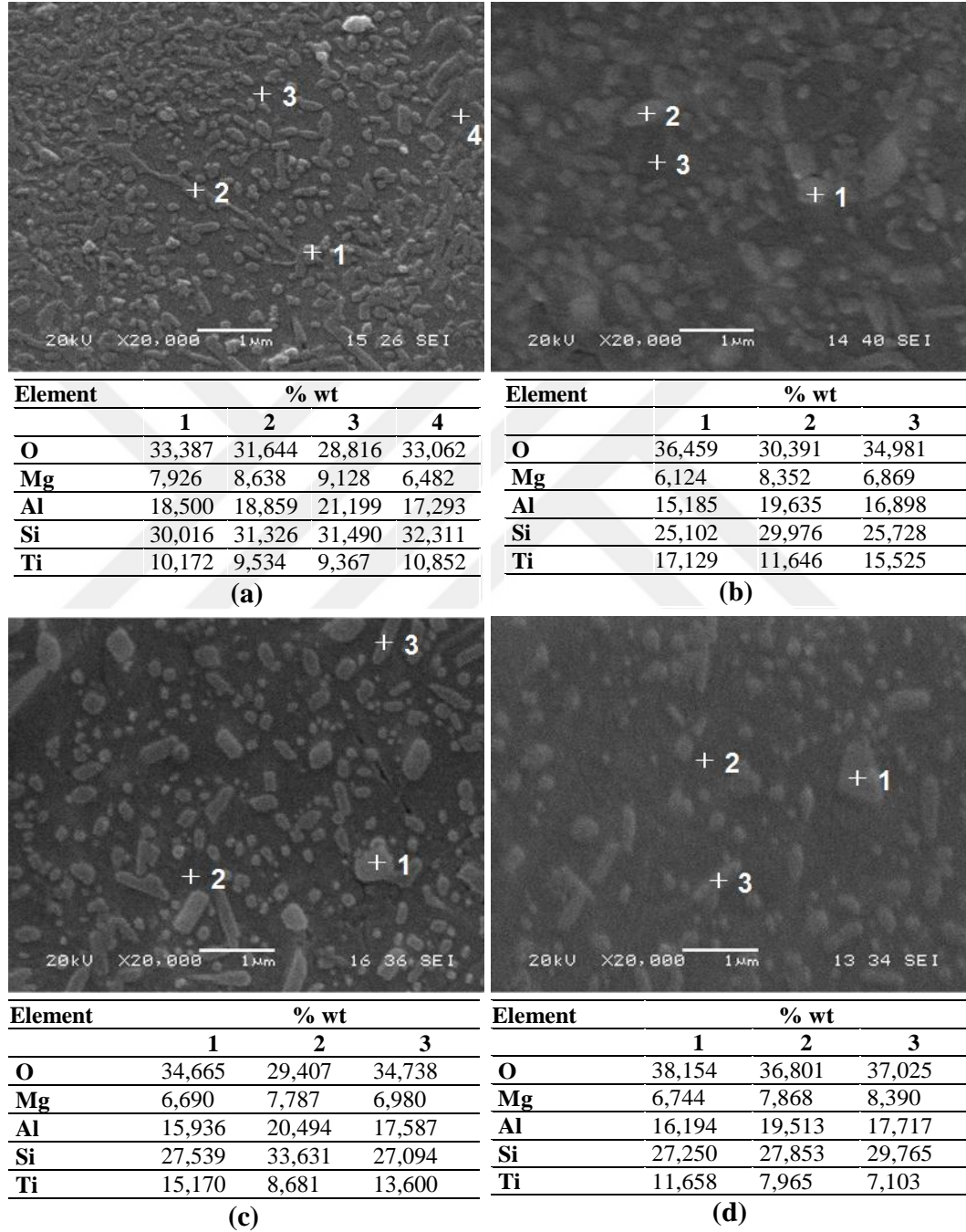


Şekil 6.26. MLi-Ti-1 bileşimine ait 10000 büyütmede dağlanmış yüzeylerinin SEM analizi görüntüleri a) 1150°C-1 saat, b) 1150°C-3 saat, c) 1150°C-5 saat, d) 1150°C-10 saat, e) 1200°C-1 saat, f) 1200°C-3 saat, g) 1200°C-5 saat, h) 1200°C-10 saat



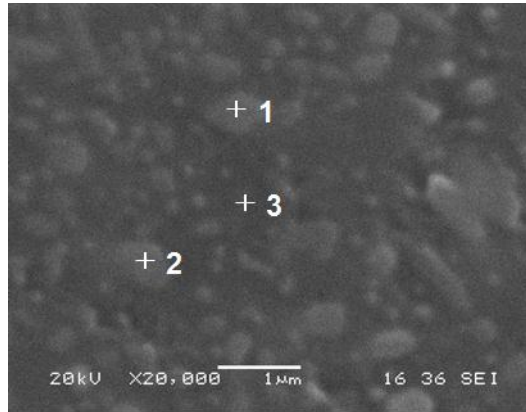
Şekil 6.27. MLi-Ti-1 bileşimine ait 20000 büyütmede dağlanmış yüzeylerin SEM analizi görüntüleri a) 1150°C-1 saat, b) 1150°C-3 saat, c) 1150°C-5 saat, d) 1150°C-10 saat, e) 1200°C-1 saat, f) 1200°C-3 saat, g) 1200°C-5 saat, h) 1200°C-10 saat

Şekil 6.28. ve 6.29.'da farklı sıcaklık ve farklı sürelerde kristallendirilmiş MLi-Ti-1 cam-seramiklerine ait EDS analizleri verilmiştir. Farklı noktalardan alınan analizlere göre mikro yapılarında  $TiO_2$  ilaveli MAS sisteminin XRD analizlerinde (Şekil 6.11.-6.15.) de saptanmış olan fazlara ait Mg, Al, Si, O, Ti elementleri belirlenmiştir.



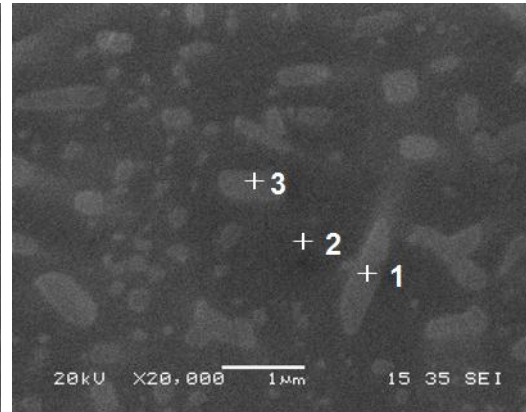
Şekil 6.28. 1150°C'de farklı sürelerde kristallendirilmiş MLi-Ti-1 kodlu cam-seramiğin mikroyapısı ve noktasal EDS analizleri a) 1 saat, b) 3 saat, c) 5 saat, d) 10 saat

Şekil 6.28.c.'ye bakıldığında 2 ile gösterilen noktanın Ti konsantrasyonunun 1 ve 3'e göre bariz bir şekilde az olduğu görülmektedir. 2 ile gösterilen ve geneli kapsayan yapının MAS sistemini oluşturduğunu 1 ile gösterilen koyu gri yapının ise  $TiO_2$ 'nin çekirdeklenmesi ile oluşan yapıyı gösterdiği düşünülebilir. Bu durum şekil 6.29.'da da aynı şekilde görülebilmektedir.



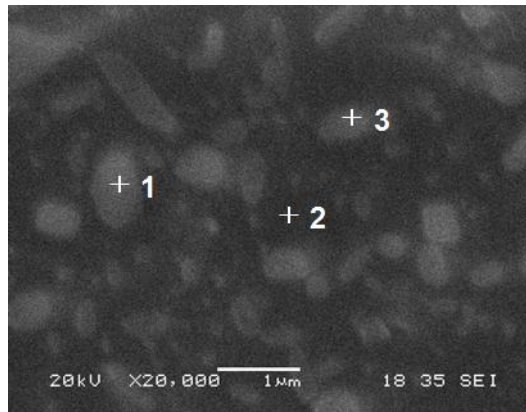
Element	% wt		
	1	2	3
O	35,560	38,066	37,469
Mg	7,905	7,723	8,476
Al	17,187	18,733	18,200
Si	25,974	28,103	26,541
Ti	13,374	7,376	9,314

(a)



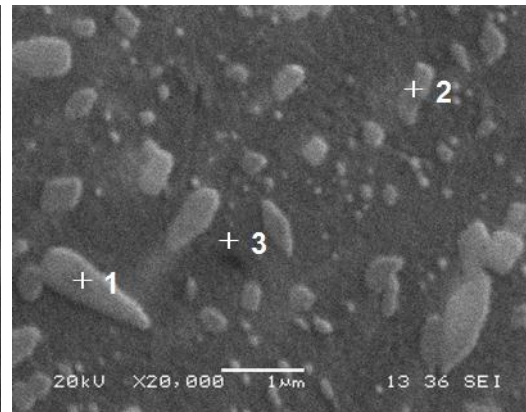
Element	% wt		
	1	2	3
O	31,031	31,379	35,143
Mg	8,241	7,933	7,323
Al	18,334	19,533	17,768
Si	29,207	32,162	28,420
Ti	13,186	8,994	11,346

(b)



Element	% wt		
	1	2	3
O	36,205	32,831	29,395
Mg	7,083	7,933	8,108
Al	16,966	19,861	20,215
Si	25,087	31,014	31,172
Ti	14,660	8,361	11,110

(c)



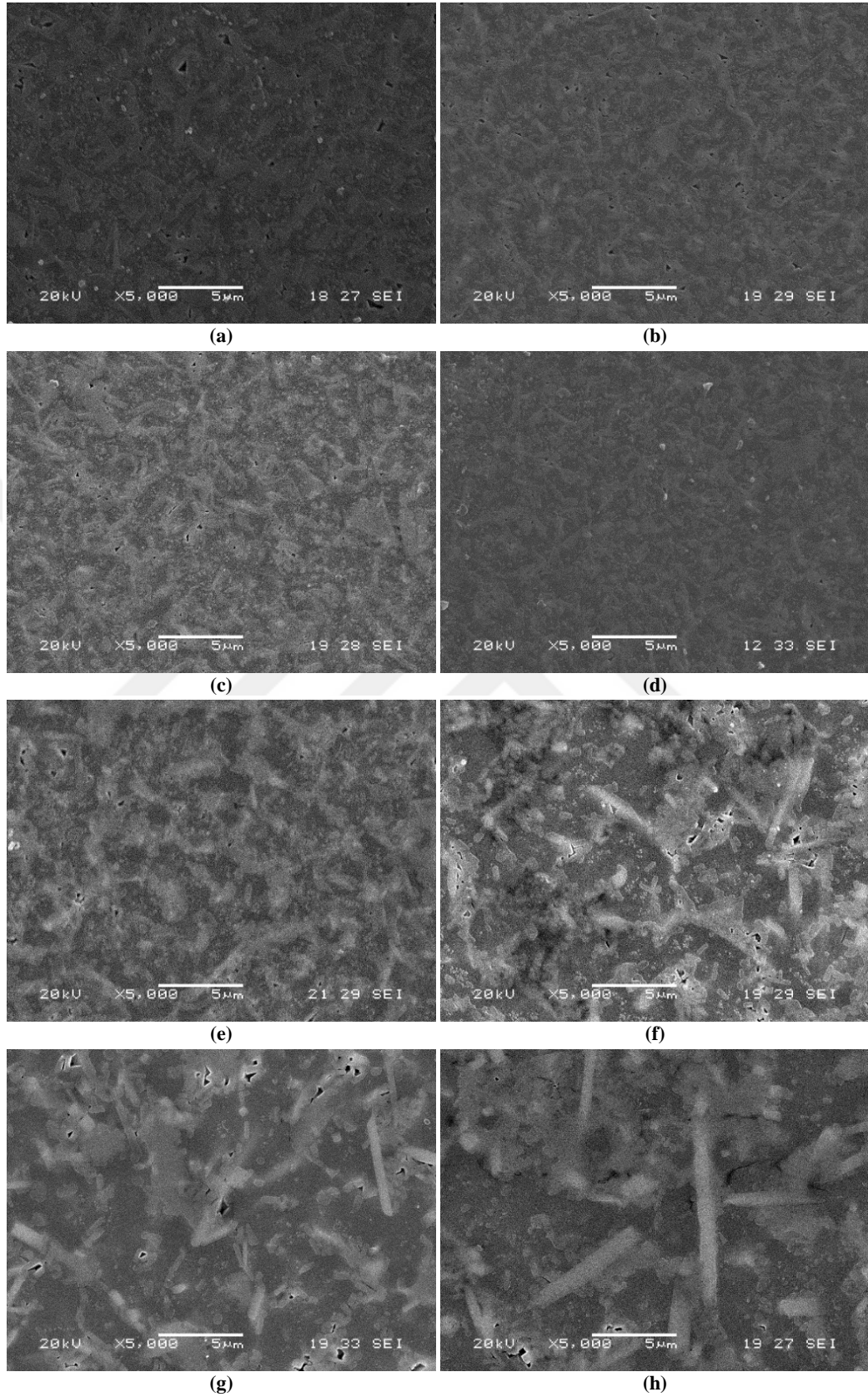
Element	% wt		
	1	2	3
O	41,331	42,505	39,042
Mg	7,784	9,016	8,367
Al	16,873	16,462	19,299
Si	24,908	24,023	28,160
Ti	9,104	7,994	5,133

(d)

Şekil 6.29. 1200°C'de farklı sürelerde kristallendirilmiş MLi-Ti-1 kodlu cam-seramiğin mikroyapısı ve noktasal EDS analizleri a) 1 saat, b) 3 saat, c) 5 saat, d) 10 saat

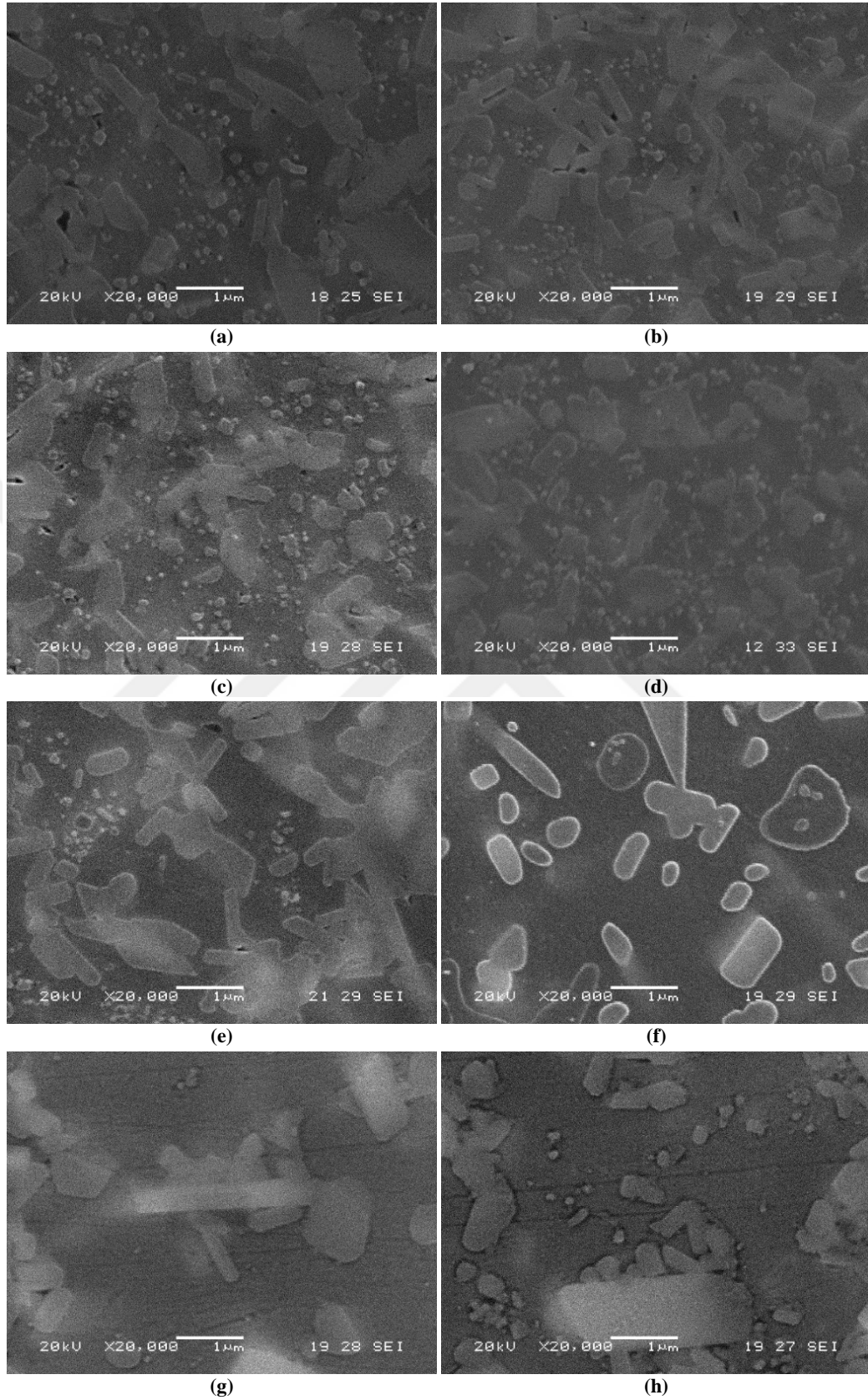


MLi-Ti-2 Bileşimine ait farklı kristallendirme koşulları sonrası dağlanmış yüzeyden farklı büyütme ölçeklerinde alınmış SEM analizi görüntüleri Şekil 6.30., Şekil 6.31. ve Şekil 6.32.'de verilmiştir. Oluşan yapılara incelendiğinde diğer bileşimlerde de olduğu gibi oldukça küçük tane boyutlarına sahip oldukları görülürken farklı olarak gözenekler görülmektedir. Sadece Li<sub>2</sub>O katkılı MLi-1 bileşimi ile karşılaştırıldığında daha küçük tane boyutuna sahip olduğu, MLi-Ti-1 bileşimi ile kıyaslandığında ise daha büyük tane boyutuna sahip olduğu söylenebilir. Bu durum TiO<sub>2</sub> ilavesinin oluşan çekirdeklerin tane boyutunu küçültmede Li<sub>2</sub>O ilavesine göre daha etkili olduğu şeklinde yorumlanabilir. Wangn ve ark. [71] yapmış oldukları çalışmada MAS sistemindeki kompozisyonlarına %7 TiO<sub>2</sub>, %2 Li<sub>2</sub>O, %1 Na<sub>2</sub>O ve Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katkılı kompozisyonlarına ait mikro yapı analizlerinde tane boyutunu ortalama 200 nm olarak belirlerken, sadece % TiO<sub>2</sub> katkılı kompozisyonlarında ise ortalama tane boyutunu 25 nm olarak belirlemişlerdir.



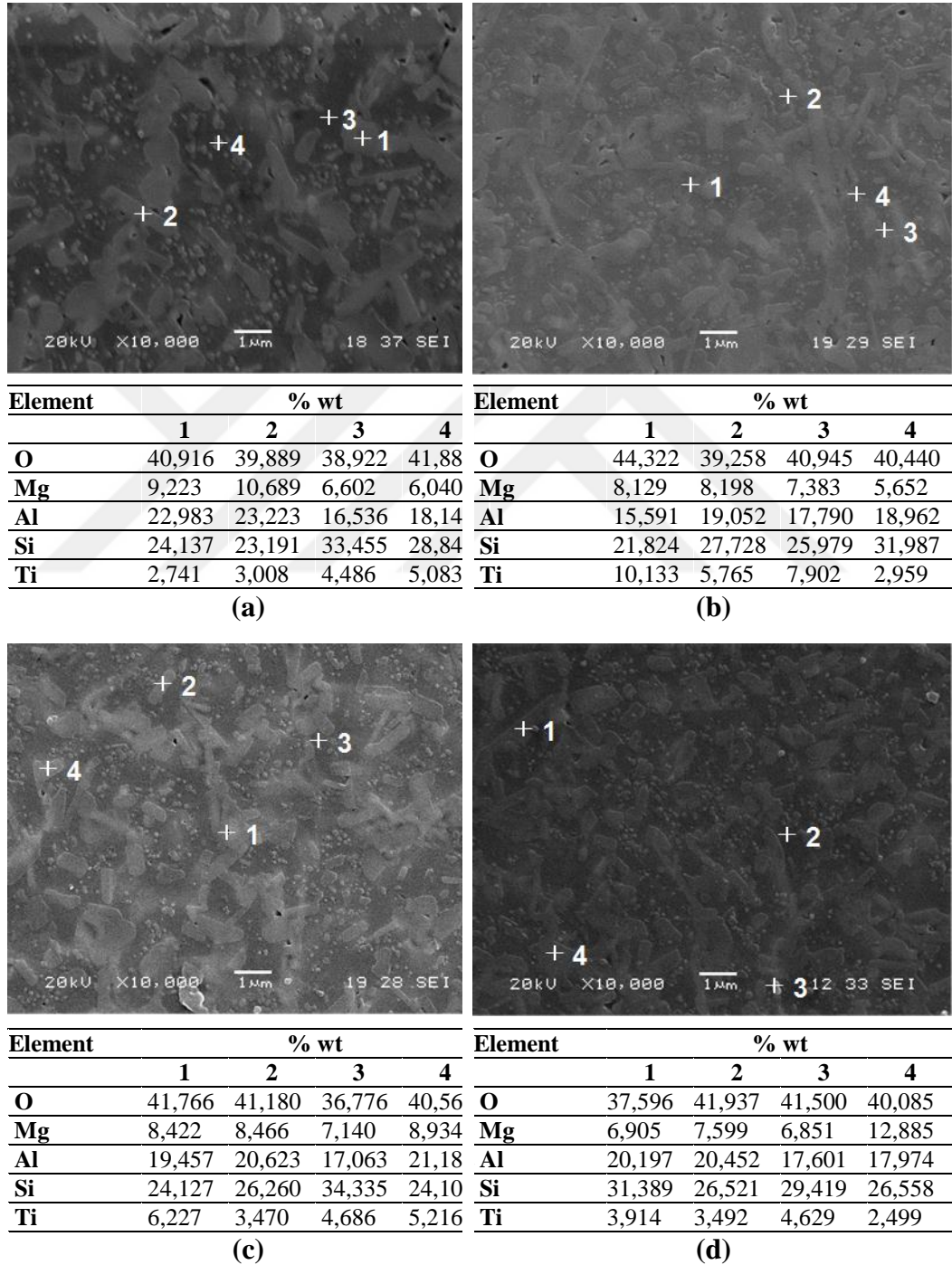
Şekil 6.30. MLi-Ti-2 bileşimine ait 5000 büyütmede dağlanmış yüzeylerinin SEM analizi görüntüleri a) 1150°C-1 saat, b) 1150°C-3 saat, c) 1150°C-5 saat, d) 1150°C-10 saat, e) 1200°C-1 saat, f) 1200°C-3 saat, g) 1200°C-5 saat, h) 1200°C-10 saat





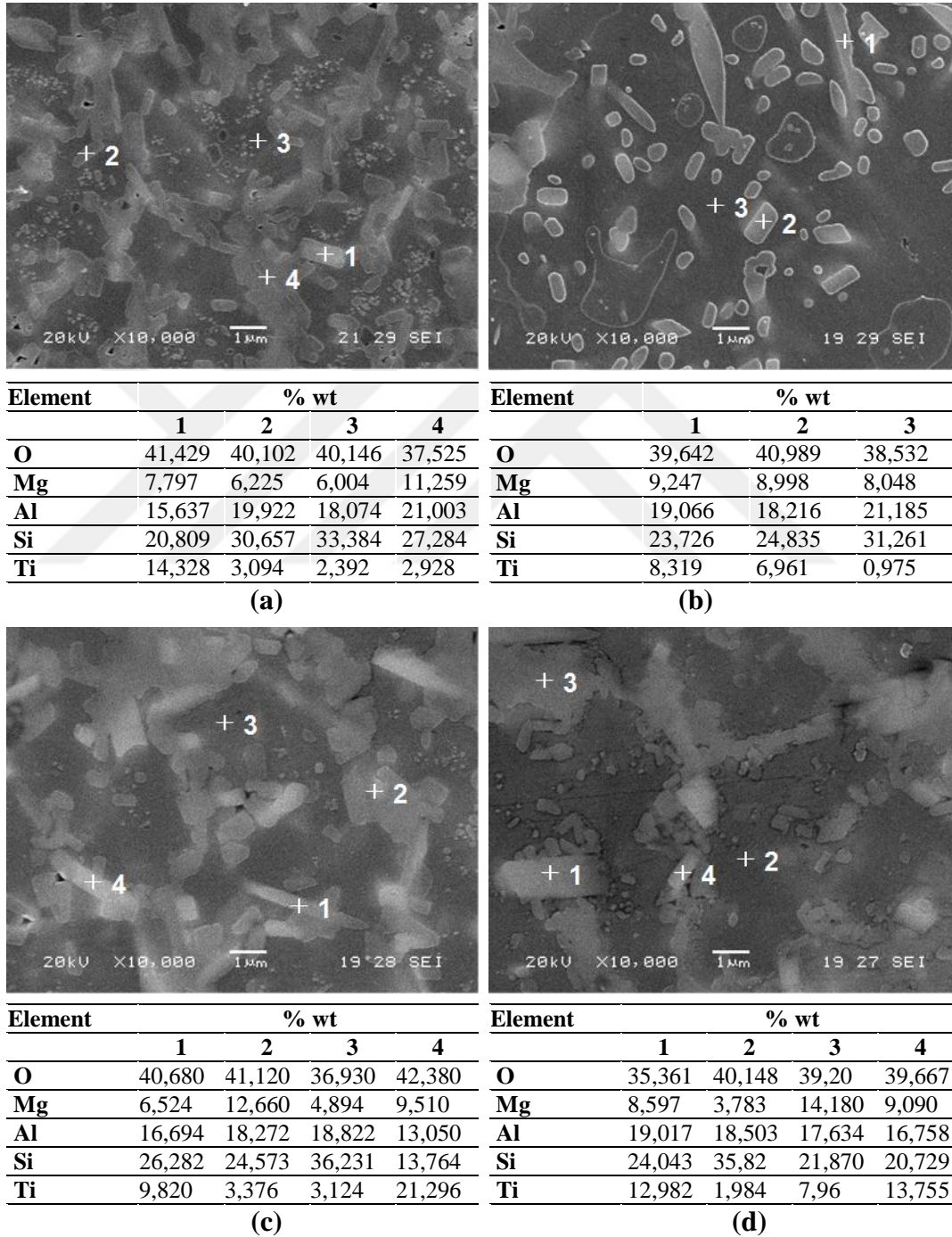
Şekil 6.32. MLi-Ti-2 bileşimine ait 20000 büyütmede dağlanmış yüzeylerinin SEM analizi görüntüleri a) 1150°C-1 saat, b) 1150°C-3 saat, c) 1150°C-5 saat, d) 1150°C-10 saat, e) 1200°C-1 saat, f) 1200°C-3 saat, g) 1200°C-5 saat, h) 1200°C-10 saat

Şekil 6.33. ve 6.34.'te farklı sıcaklık ve farklı sürelerde kristallendirilmiş MLi-Ti-2 cam-seramiklerine ait EDS analizleri verilmiştir. Farklı noktalardan alınan analizlere göre mikro yapılarında Mg, Al, Si, O, Ti elementleri belirlenmiştir. Li<sub>2</sub>O cihazda saptanamadığı için EDS analizinde verilmese de XRD analizlerinde (Şekil 6.16.-6.20.) bu fazların oluşumu saptanmıştır.



Şekil 6.33. 1150°C'de farklı sürelerde kristallendirilmiş MLi-Ti-2 kodlu cam-seramiğin mikroyapısı ve noktasal EDS analizleri. a) 1 saat, b) 3 saat, c) 5 saat, d) 10 saat

EDS analizinde verilen görüntülerden sıcaklığın artması ile meydana gelen tane büyümesi bariz bir şekilde görülebilmektedir. 1200°C’de kristallendirilen numunelerin Ti konsantrasyonunun 1150°C ile kıyaslandığında daha fazla olduğu ve bu tane büyümesinin TiO<sub>2</sub> çekirdeklenmesi etrafında meydana geldiği şeklinde yorumlanabilmektedir.



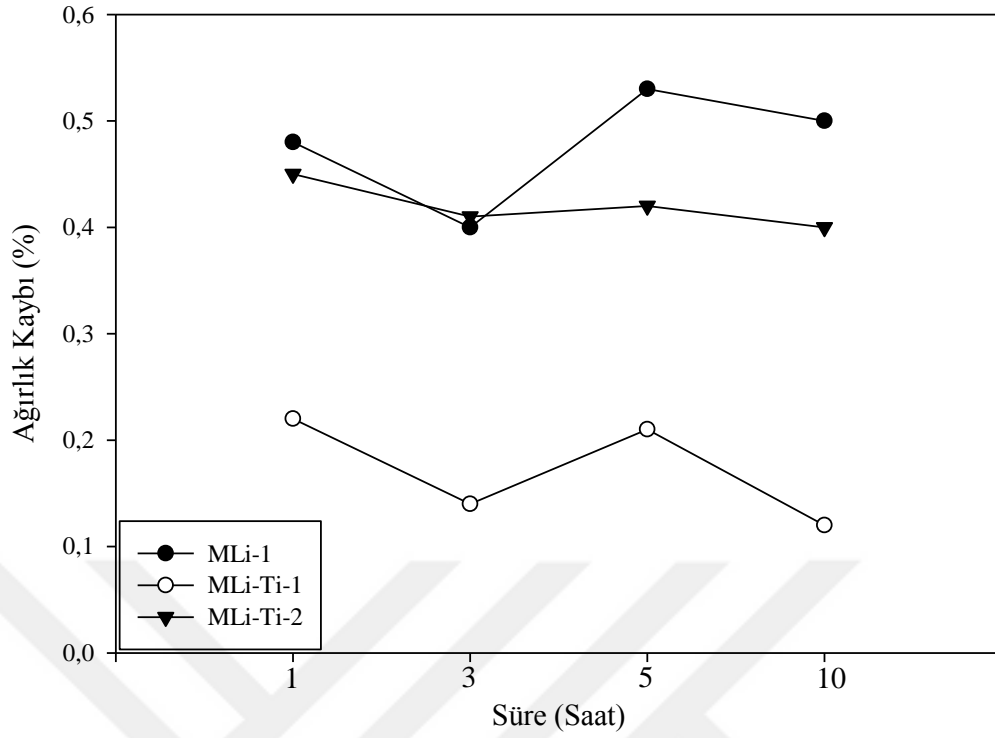
Şekil 6.34. 1200 °C’de farklı sürelerde kristallendirilmiş MLI-Ti-2 kodlu cam-seramiğin mikroyapısı ve noktasal EDS analizleri a) 1 saat, b) 3 saat, c) 5 saat, d) 10 saat

#### 6.4. Korozyon Testi

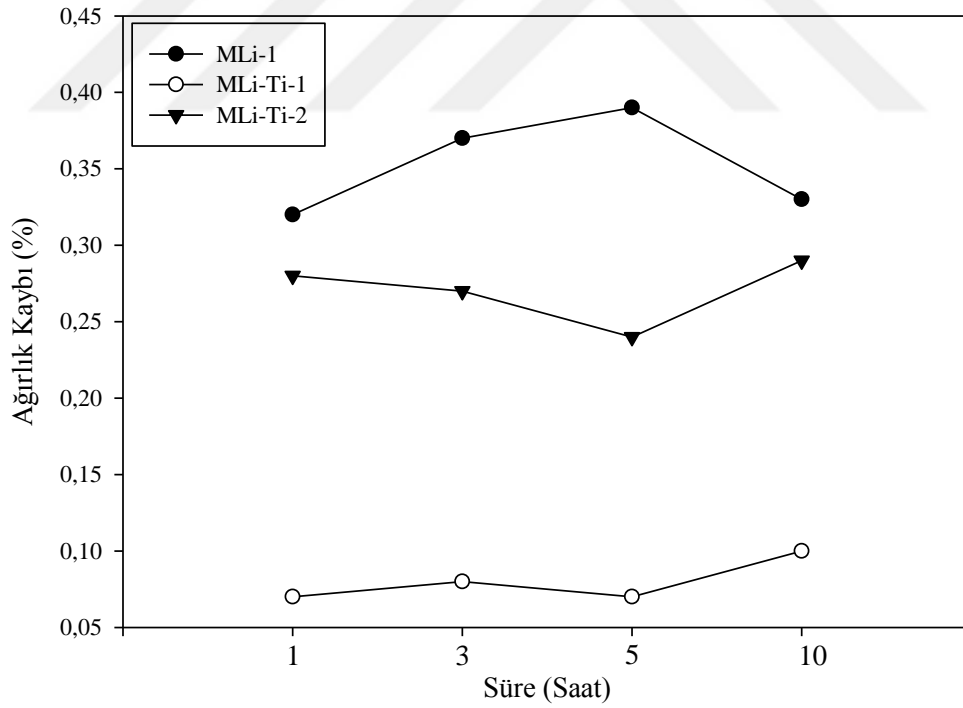
Üretilen cam-seramiklerin farklı korozyon ortamlardaki korozyon davranışını ve sisteme katılan farklı çekirdeklendiricilerin korozyona etkilerini inceleyebilmek adına korozyon testi yapılmıştır. MLi-1, MLi-Ti-1 ve MLi-Ti-2 bileşimlerinden hazırlanan camlar ile bu camların 1150°C ve 1200°C’de 1, 3, 5 ve 10 saat süre ile kristallendirilmesi sonucu elde edilen cam-seramik numuneler %10 HNO<sub>3</sub> (hacimce) ve %10 NaOH (hacimce) sıvı çözeltisi içerisinde 20 gün bekletilerek korozyon testine tabi tutulmuştur. Oluşan ağırlık kaybının, korozyon öncesi ağırlığa göre oranı (%) cinsinden hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 6.1.’de verilmiştir. Bu sonuçlara ait grafiksel görünüm ise Şekil 6.35. ve Şekil 6.36.’da verilmiştir.

Tablo 6.1. MLi-1, MLi-Ti-1 ve MLi-Ti-2 kodlu cam ve cam-seramiklere ait korozyon testi sonuçları

Korozyon Ortam	Kristallendirme Şartları	Ağırlık Kaybı (%) Bileşim		
		MLi-1	MLi-Ti-1	MLi-Ti-2
Hacimce %10 HNO <sub>3</sub>	CAM	3,45	1,98	2,85
	1150 °C- 1 saat	0,48	0,22	0,45
	1150 °C- 3 saat	0,4	0,14	0,41
	1150 °C- 5 saat	0,53	0,21	0,42
	1150 °C- 10 saat	0,5	0,12	0,4
	1200 °C- 1 saat	0,32	0,07	0,28
	1200 °C- 3 saat	0,37	0,08	0,27
	1200 °C- 5 saat	0,39	0,07	0,24
	1200 °C- 10 saat	0,33	0,1	0,29
	Hacimce % 10 NaOH	CAM	0,55	0,18
1150 °C- 1 saat		0,11	0,04	0,09
1150 °C- 3 saat		0,10	0,06	0,08
1150 °C- 5 saat		0,11	0	0,1
1150 °C- 10 saat		0,07	0	0,06
1200 °C- 1 saat		0,04	0	0,02
1200 °C- 3 saat		0,01	0	0
1200 °C- 5 saat		0	0	0
1200 °C- 10 saat		0	0	0



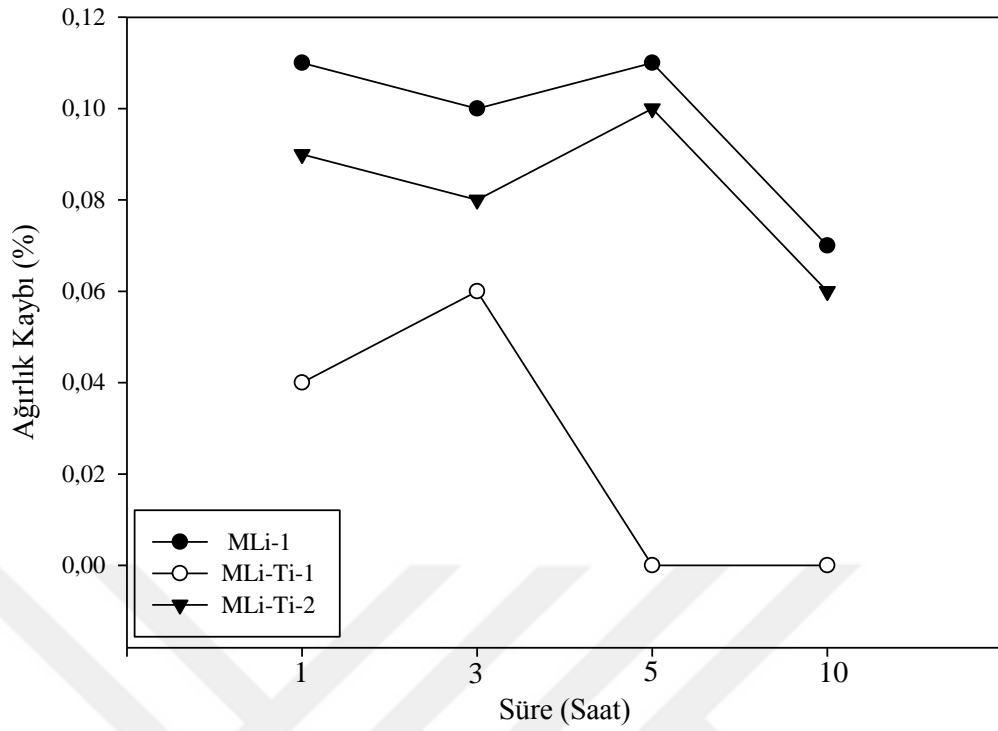
(a)



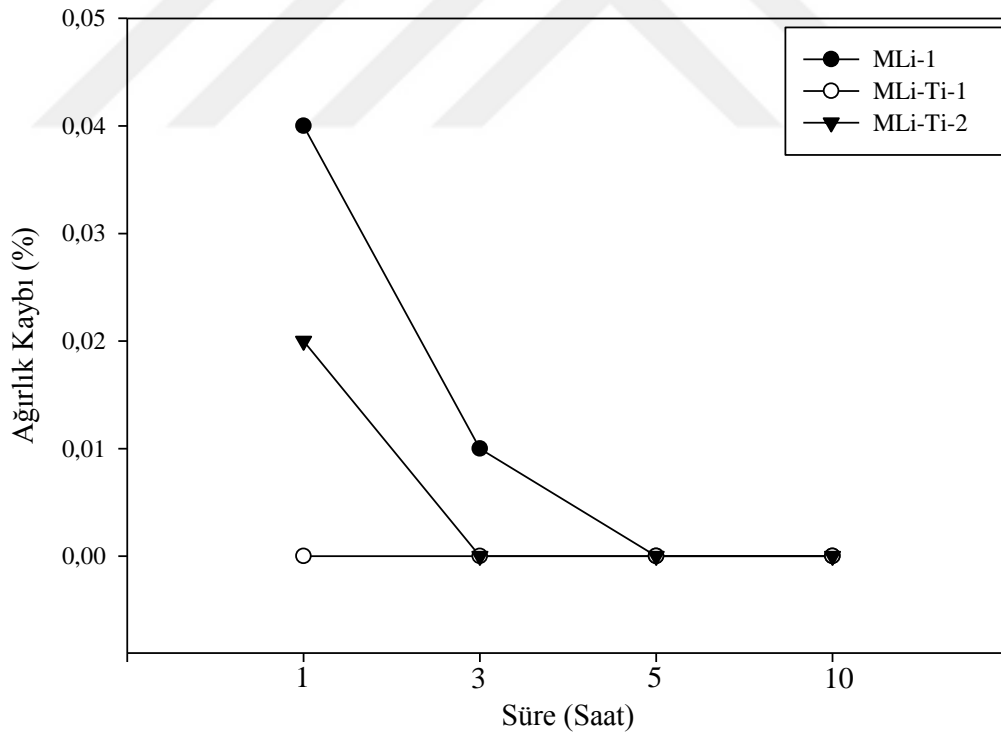
(b)

Şekil 6.35. 1150 ve 1200°C'de kristallendirilmiş numunelerinin hacimce %10 HNO<sub>3</sub> ortamında korozyona uğraması sonucu % ağırlık kayıplarının kristallendirme süresi ile değişimini gösteren grafik a) 1150°C b) 1200°C





(a)



(b)

Şekil 6.36. 1150 ve 1200°C'de kristallendirilmiş numunelerinin hacimce %10 NaOH ortamında korozyona uğraması sonucu % ağırlık kayıplarının kristallendirme süresi ile değişimini gösteren grafik a) 1150°C b) 1200°C

HNO<sub>3</sub> asidik çözültisi içerisinde MLi-1 kodlu camın oluşturduğu ağırlık kaybı %3,45, MLi-Ti-1 kodlu camın ağırlık kaybı %1,98 ve MLi-Ti-2 kodlu camın ağırlık kaybı %2,85'tir. NaOH bazik çözültisi içerisinde MLi-1 kodlu camın oluşturduğu ağırlık kaybı %0,55, MLi-Ti-1 kodlu camın ağırlık kaybı %0,08 ve MLi-Ti-2 kodlu camın ağırlık kaybı %0,43'tür. Üç bileşimde de camların hem asidik hem bazik korozif ortamda bekletilmesi sonucu oluşan ağırlık kayıplarının cam-seramiklerin ağırlık kayıplarından fazla olduğu Tablo 6.1.'de görülmektedir. Bu durum cam-seramiklerin kimyasal dayanımının, oluştukları camlara göre daha yüksek olması ile açıklanabilir [105].

Camın ergime sıcaklığını düşüren K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, F<sup>-</sup>, Li<sup>+</sup> gibi elementler genelde camın kimyasal dayanımını düşürmektedir. HNO<sub>3</sub> çözültisi ile gerçekleştirilen korozyon deneylerinde oluşan korozyon mekanizması 2 aşamadan oluşabilir. Bunlardan ilki cam yapısı içinde Mg<sup>2+</sup>, Li<sup>-</sup> gibi alkali iyonlarının H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> iyonları ile yer değiştirmesi sonucu oluşan korozyon mekanizması olabilir. Mg<sup>2+</sup> iyonları deney esnasında asidik çözülti içerisine difüze olma eğilimindedirler. Bu yüzden MgO.SiO<sub>2</sub> camları HNO<sub>3</sub> ile kolayca reaksiyona girerler. Bir diğer mekanizma ise silikat yapısının yüzeyde çözünmesi sonucu Si-O bağlarının kopmasıdır [106-109]. Bu bilgiler ışığında deney sonuçları değerlendirildiğinde Li<sub>2</sub>O içermeyen MLi-Ti-1 bileşiminin Li<sub>2</sub>O içeren diğer iki bileşime göre belirgin bir şekilde daha az ağırlık kaybı göstermesi mantıklı bir zemin teşkil etmektedir. HNO<sub>3</sub> çözültisi içerisinde bekletilen numunelerden en düşük ağırlık kaybına sahip olanı %0,07 ile MLi-Ti-1 bileşiminin 1200°C'de 1 ve 5 saat kristallendirme sonrası elde edilen cam-seramik numunelerdir. En yüksek ağırlık kaybı ise %0,48 ile MLi-1 bileşiminin 1150°C'de 1 saat kristallendirilmesi sonrası elde edilen cam-seramik numunede görülmektedir.

Cam-seramiklerin NaOH bazik çözültisi içerisinde oluşan ağırlık kaybı ise asidik çözülti ile kıyaslandığında ihmal edilecek kadar az olduğu görülmektedir. NaOH çözültisi içerisinde bekletilen üç bileşime ait numunelerin 1200°C'de 1 saat kristallendirilmesinden itibaren ağırlık kaybına uğramadığı görülmektedir. En yüksek ağırlık kaybı ise %0,11 ile MLi-1 bileşiminin 1150°C'de 1 saat kristallendirilmesi sonrası elde edilen cam-seramik numunede görülmektedir.

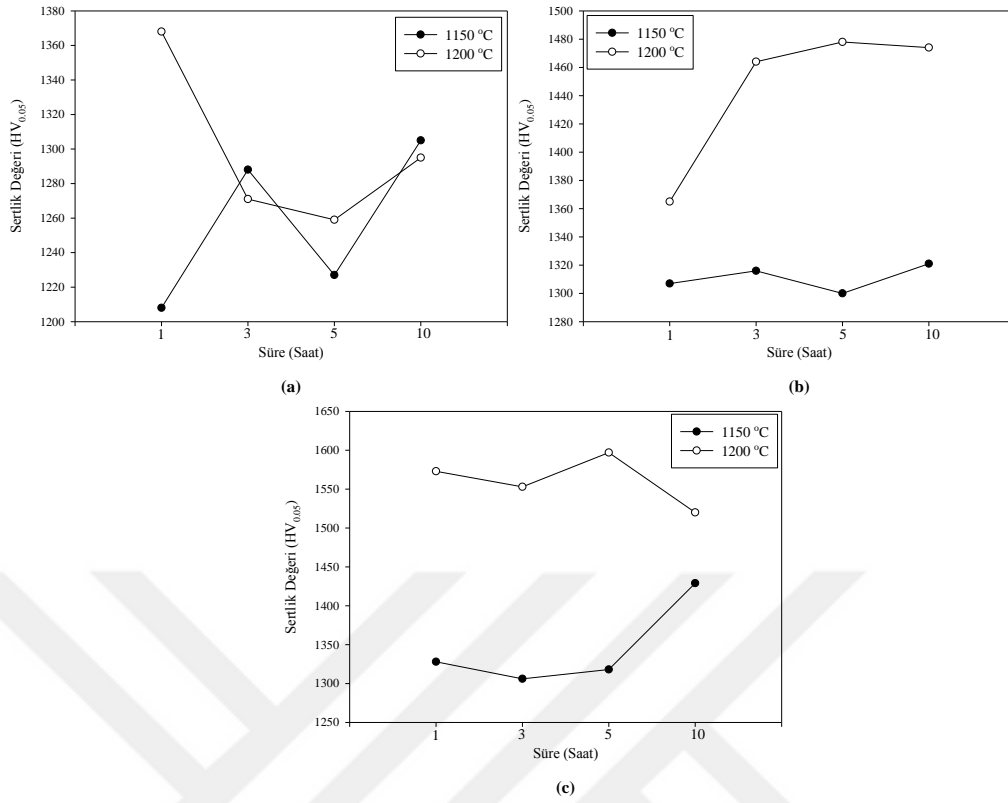
Yapılmış çalışmalar araştırıldığında cam-seramiklerin korozyon dayanımı ile ilgili testlerin genellikle CAS ve LAS sistemlerine uygulandığı ve MAS sisteminde korozyon dayanımı ile ilgili kıyaslanabilecek çalışma olmadığı görülmüştür. Buna rağmen bu tez çalışmasındaki korozyon değerlerinin CAS ve LAS sisteminde yapılmış birçok çalışmadakine denk ve hatta üstün olduğu görülmüştür. Örneğin; Okada ve ark kil rafinasyon atığı ve kağıt külü hammaddelerini kullanarak elde ettikleri CAS cam seramiğine ait numunelere hacimce %1'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> asidik çözeltisi ve hacimce %1'lik NaOH bazik çözeltisinde bekleterek korozyon dayanımı incelemiştir. 1100°C sıcaklıkta 4 saat süre ile ısıtılmış örneklerin asidik çözeltide ağırlık kaybını %8,4 ve bazik çözelti içerisinde ise %0,85 olduğunu rapor etmişlerdir [110]. LAS cam seramiklerinin kimyasal dayanımının incelenerek derlendiği bir çalışmada ise asidik ortamda en iyi değer %0,06, alkali ortamında ise % 0,13 olarak rapor edilmiştir [111].

### 6.5. Mikrosertlik

MLi-1, MLi-Ti-1 ve MLi-Ti-2 bileşimlerinden hazırlanan camlar ile bu camların 1150 ve 1200°C'de 1, 3, 5 ve 10 saat süre ile kristallendirilmesi sonucu elde edilen cam-seramik numunelerin sertlik değerleri elmas uçla 50 g yük altında ve 15 saniye bekleme süresi ile Vickers sertlik değeri (HV) cinsinden ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar Tablo 6.2.'de verilmiştir. Bu sonuçlara ait grafiksel görünüm ise Şekil 6.37.'de verilmiştir.

Tablo 6.2. MLi-1, MLi-Ti-1 ve MLi-Ti-2 kodlu cam ve cam-seramiklere ait sertlik değerleri

	MLi-1	MLi-Ti-1	MLi-Ti-2
Cam	1051	841	889
1150 °C-1 saat	1208	1307	1328
1150 °C-3 saat	1288	1316	1306
1150 °C-5 saat	1227	1300	1318
1150 °C-10 saat	1305	1321	1429
1200 °C-1 saat	1368	1365	1573
1200 °C-3 saat	1271	1464	1553
1200 °C-5 saat	1259	1478	1597
1200 °C-10 saat	1295	1474	1520



Şekil 6.37. 1150 ve 1200°C'de kristallendirilmiş numunelere ait sertlik değerlerinin kristallendirme süresi ile değişimini gösteren grafik a) MLI-1 b) MLI-Ti-1 c) MLI-Ti-2

Tablodaki veriler incelendiğinde; üç bileşimde de cam-seramiklerin, camlardan daha yüksek sertlik değerine sahip olduğu bariz bir şekilde görülmektedir. Kristallendirme sonrası elde edilen üç bileşim kendi arasında kıyaslandığında ise %8 TiO<sub>2</sub> ve %2,5 Li<sub>2</sub>O katkılı MLI-Ti-2 bileşiminin daha yüksek sertlik değerlerine sahip olduğu görülmektedir.

MLi-1 bileşimi en yüksek sertlik değerini (1368 HV<sub>0.05</sub>) 1200°C'de 1 saat kristallendirme sonrası elde edilen numunede göstermektedir. Shao ve ark. [77], Bennet ve ark.nın [112] yapmış oldukları çalışmaya benzer sonuçlar elde etmişler ve Li<sub>2</sub>O gibi alkali metal oksit olan K<sub>2</sub>O'yu %4,87 miktarınca çekirdeklendirici olarak tercih etmişler ve en yüksek sertlik değerini 668 HV<sub>0.05</sub> olarak ölçmüşlerdir. Dolayısıyla bu çalışmada elde edilen sertlik değerlerinin bütün bileşimlerde daha yüksek olduğu görülmektedir.

MLi-Ti-1 bileşimi en yüksek sertlik değerini (1478 HV<sub>0.05</sub>) 1200°C'de 3 saat kristallendirme sonrası elde edilen numunede göstermektedir. Wange ve ark. [66]

%4,6 MgO, %19 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %57,3 SiO<sub>2</sub> ve %9,1 TiO<sub>2</sub> içeren ve MLi-Ti-1 bileşimi ile benzerlik gösteren çalışmalarında en yüksek sertlik değerini 1080°C'de 3 saat kristallendirme sonrası 969 HV<sub>0,05</sub> olarak ölçmüşlerdir. Shao ve ark. [94] ise %7,5 TiO<sub>2</sub> katkılı MAS cam-seramiği ürettikleri çalışmalarında en yüksek sertlik değerini 867 HV<sub>0,05</sub> olarak ölçmüşlerdir. MLi-Ti-1 bileşimli cam-seramik numunede aynı şartlarda kristallendirilmesi (1200°C-3 saat) ile 1478 HV<sub>0,05</sub> sertlik değeri elde edilmiştir. Aynı numunenin korozyon testlerine de bakıldığında her iki ortamda da oldukça dayanıklı olduğu görülebilmektedir.

MLi-Ti-2 bileşimi en yüksek sertlik değerini (1597 HV<sub>0,05</sub>) 1200°C'de 5 saat kristallendirme sonrası elde edilen numunede göstermektedir. Al-Harbia ve ark. [76] yapmış oldukları çalışmada %3,26 TiO<sub>2</sub> katkılı bileşimlerinin sertlik değerinin 637 HV<sub>0,05</sub> iken %3,26 TiO<sub>2</sub> ve %2,5 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katkılı bileşimde ise 735 HV<sub>0,05</sub> olarak ölçüldüğünü belirtmişlerdir. Bu çalışma MLi-Ti-2 bileşiminin MLi-Ti-1 bileşimine göre daha yüksek sertlik değerlerine sahip olmasını destekler niteliktedir.

Goswami ve ark. [72] çekirdeklendirici olarak %6,6 MgF<sub>2</sub> kullanarak ürettikleri MAS sistemindeki cam-seramiğin en yüksek sertlik değerini 699,5 HV<sub>0,05</sub> olarak ölçmüşlerdir. Mirhadi ve ark. [75] MAS sisteminde %3,7 ZrO<sub>2</sub> ve % 5,24 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile çekirdeklendirici miktarlarını sabit tutup sistemi 5 ile 15 arasında ZnO ilavesi yaparak cam-seramiğin sertliğine etkisini incelemişlerdir. ZnO'nun MAS sisteminde MgO'nun yerini alarak kristal faz miktarını arttırarak camsı fazın ve gerilmelerin azalmasını sağladığını ve bu sebeple sertlik değerini yükselttiğini iddia etmişlerdir. Maksimum sertlik değerini ise %15 ZnO ilaveli bileşim ile 1100 HV<sub>0,05</sub> olarak ölçmüşlerdir. Dittmer ve ark. [70] ise çalışmalarında Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile stabilize edilmiş ZrO<sub>2</sub> (%6,2) ve ZnO (%10) ilaveli MAS cam-seramiği üretmişler ve maksimum sertlik değerini 1050°C'de 5 saat kristallendirme sonrası elde edilen numuneden 1275 HV<sub>0,05</sub> olarak elde etmişlerdir.

MAS sistemindeki cam-seramiklere ait yapılmış çalışmalar ile kıyaslandığında bu tez çalışmasında elde edilen sertlik değerlerinin oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Kendi içinde en düşük sertlik değerine sahip olan numunenin bile (1208 HV<sub>0,05</sub>) sertlik değeri birçok çalışmadan yüksek çıkmıştır.

## BÖLÜM 7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

### 7.1. Genel Sonuçlar

Bu çalışmada ekonomik değer ifade etmesi amacı ile atık malzeme tercih edilerek MAS esaslı cam-seramik üretimi hedeflenmiştir. Başlangıç hammaddeleri olarak; manyezit atığı, kuvars, kaolen, alümina ve çekirdeklendirici olarak  $TiO_2$  ile  $Li_2CO_3$  ( $Li_2O$  kaynağı olarak) tozları kullanılmıştır. MLi-0, MLi-1, MLi-2, MLi-3, MLi-Ti-1, MLi-Ti-2, MLi-Ti-3 ve MLi-Ti-4 şeklinde kodlanan sekiz farklı bileşimden  $1500^\circ C$ 'de 2 saat ergitme ve  $600^\circ C$ 'de 1 saat temperleme işlemi ile cam numuneler elde edilmiştir. Bu camların  $1000-1200^\circ C$ 'de 1-3-5-10 saat sürelerde kristalizasyon işlemi ile de cam-seramik numuneler üretilmiştir. Cam ve cam-seramik numunelerin termal analizleri, faz analizleri ve mikroyapısal özellikleri ile korozyon dayanımı ve mikrosertlik incelemeleri gerçekleştirilmiştir.

1.  $10^\circ C/dk.$  ısıtma hızında uygulanan DTA analizine göre herhangi bir ilave içermeyen MLi-0 kodlu camın camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ )  $677^\circ C$ , kristallenme sıcaklığı  $1000^\circ C$  olarak bulunmuştur. %2,5  $Li_2O$  katkılı MLi-1 kodlu camın camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ )  $686^\circ C$ , kristallenme sıcaklığı  $912^\circ C$ 'dir. %8  $TiO_2$  katkılı MLi-Ti-1 kodlu camın camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ )  $692^\circ C$ , kristallenme sıcaklığı  $800^\circ C$ 'dir. %8  $TiO_2$  ve %2,5  $Li_2O$  katkılı MLi-Ti-2 kodlu camın camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ )  $741^\circ C$ , kristallenme sıcaklığı  $754^\circ C$  olarak tespit edilmiştir. İlave edilen  $Li_2O$  ve  $TiO_2$ 'nin camsı geçiş sıcaklığını yükseltirken, kristallenme sıcaklığını düşürdüğü saptanmıştır.
2. XRD analizi doğrultusunda MLi-0, MLi-1, MLi-2, MLi-3, MLi-Ti-1, MLi-Ti-2, MLi-Ti-3 ve MLi-Ti-4 bileşimli camların amorf yapıda olduğu tespit edilmiştir. Cam-seramiklerin XRD analizi sonuçlarına göre Spinel ( $MgAl_2O_4$ ), Lityum alüminyum silikat ( $LiAlSi_3O_8$ ), Forsterit ( $Mg_2SiO_4$ ),

Enstatit ( $MgSiO_3$ ), Magnezyum dititanat ( $MgTi_2O_5$ ), lityum alüminyum titanyum oksit ( $Li_2Al_2Ti_4O_{12}$ ), lityum titanyum oksit ( $LiTi_2O_4$ ) fazları tespit edilirken, Kordiyerit fazı ( $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ ) yalnızca MLi-0, MLi-1, MLi-Ti-1 ve MLi-Ti-2 bileşimlerinde oluşmuştur. Kordiyerit fazı MLi-0'da  $1200^\circ C$ 'de 1 saatte, MLi-1'de  $1150^\circ C$ 'de 3 saatte, MLi-Ti-1'de  $1150^\circ C$ 'de 1 saatte ve MLi-Ti-2'de ise  $1150^\circ C$ 'de 5 saatte görülmeye başlamış ve sıcaklığın  $1200^\circ C$ 'ye çıkması ile yoğunluğu artmıştır.

3. MLi-1, MLi-Ti-1 ve MLi-Ti-2 kodlu cam-seramiklere ait mikroyapı görüntüleri incelendiğinde kristallendirme sonrası yapının gözeneksiz ve yoğun olduğu görülmektedir. Farklı sıcaklık ve sürelerde kristallendirme işlemi ile elde edilen bu numunelerin genel olarak cam-seramiklere benzer bir mikro yapı sergilediği görülebilmektedir. Ayrıca oluşan yapıların oldukça küçük tane boyutuna sahip olduğu görülmektedir. Bu durum daha büyük büyütme oranlarında alınan EDS analizlerinde de açıkça görülmektedir.
4. MLi-1, MLi-Ti-1 ve MLi-Ti-2 kodlu cam ve cam-seramiklerin  $HNO_3$  ve NaOH çözeltileri içinde korozyon dayanımları incelenmiştir. %8  $TiO_2$  ilaveli MLi-Ti-1 bileşimli camın ağırlık kaybı cinsinden korozyon dayanımı hem asidik hem de bazik ortamda diğer bileşimlere göre daha yüksek çıkmıştır. Üç bileşimde de camların hem asidik hem bazik korozif ortamda bekletilmesi sonucu oluşan ağırlık kayıplarının cam-seramiklerin ağırlık kayıplarından fazla olduğu görülmektedir.  $HNO_3$  çözeltisi içerisinde bekletilen numunelerden en düşük ağırlık kaybına sahip olanı %0,07 ile MLi-Ti-1 bileşiminin  $1200^\circ C$ 'de 1 ve 5 saat kristallendirme sonrası elde edilen cam-seramik numunelerdir. Cam-seramiklerin NaOH bazik çözeltisi içerisinde oluşan ağırlık kaybı ise asidik çözelti ile kıyaslandığında ihmal edilecek kadar az olduğu görülmektedir. NaOH çözeltisi içerisinde bekletilen üç bileşime ait numunelerin  $1200^\circ C$ 'de 1 saat kristallendirilmesinden itibaren ağırlık kaybına uğramadığı görülmektedir. Bu tez çalışmasındaki korozyon değerlerinin CAS ve LAS sisteminde yapılmış birçok çalışmadakine denk ve hatta üstün olduğu görülmüştür.

5. Yapılan mikrosertlik ölçümleri üç bileşimde de cam-seramiklerin, camlardan daha yüksek sertlik değerine sahip olduğunu göstermektedir. Kristallendirme sonrası elde edilen üç bileşimin benzer çalışmalar ile kıyaslandığında yüksek sertlik değerlerine sahip olduğu görülmüştür. Bu üç bileşim kendi arasında kıyaslandığında ise %8 TiO<sub>2</sub> ve %2,5 Li<sub>2</sub>O katkılı MLi-Ti-2 bileşiminin daha yüksek sertlik değerlerine sahip olduğu görülmektedir. MLi-1 bileşimi en yüksek sertlik değerini (1368 HV<sub>0.05</sub>) 1200°C'de 1 saat, MLi-Ti-1 (1478 HV<sub>0.05</sub>) 1200°C'de 5 saat ve MLi-Ti-2 ise (1597 HV<sub>0.05</sub>) 1200°C'de 5 saat kristallendirme sonrası elde edilen numunede göstermektedir. Sertlik ölçümleri sonucu elde edilen bu optimum kristallendirme koşullarının korozyon testi ve XRD analizlerinde de optimum değerler sergilediği görülmüştür.

## 7.2. Öneriler

1. Ülkemizde bulunan değişik doğal hammadde kaynakları ile farklı atıklar kullanarak cam-seramik üretimi için uygunluğu değerlendirilebilir.
2. MAS bileşimine haricen katılan Li<sub>2</sub>O yerine farklı alkali metal oksit ve TiO<sub>2</sub> yerine farklı ara oksit çekirdeklendiricileri kullanılarak cam-seramik üzerindeki etkileri araştırılabilir.
3. MAS sistemindeki cam-seramikleri üstün özelliklerinden olan düşük dielektrik sabiti ve yüksek elektriksel direncini araştırmak için elektrik ölçümleri yapılabilir.
4. Bu çalışmada uygulanan korozyon testi oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Buna ilave olarak yüksek sıcaklıktaki davranışların da incelenmesi için sıcak korozyon testi uygulanabilir.
5. Üretilen cam seramiklerin sertlikleri ölçülmüştür. Mekanik özelliklerinin belirlenebilmesi için kırılma tokluğu ve aşınma özellikleri de araştırılabilir.



## KAYNAKLAR

- [1] Höland, W., Beall, G.H., Glass-Ceramic Technology, 2. Baskı, John Wiley & Sons, New Jersey, 2012.
- [2] Kothiyal, G.P., Anantanarayanan A., Dey, G.K., Glass and Glass-Ceramics. İçinde: Functional Materials-Preparation, Processing and Applications. 1. Baskı, Elsevier, Waltham, 323-375, 2012.
- [3] Zanotto, E.D. A bright future for glass-ceramics, American Ceramic Society Bulletin, 89(8), 19-27, 2010.
- [4] Grosjean, P., Cordierite ceramics, Interceramics, 42, 11–15, 1993.
- [5] Obradović, N., Dordević, N., Filipović, S., Nikolić, N., Kosanović, D., Mitrić, M., Marković, S., Pavlović, V., Influence of mechanochemical activation on the sintering of cordierite ceramics in the presence of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  as a functional additive. PowderTechnology, 218, 157–161, 2012.
- [6] Marghussian, V.K., Balazadegan, O.U., Eftekhari, B., Crystallization behavior, microstructure and mechanical properties of cordierite–mullite glass ceramics. J.AlloysComd., 484, 902–906, 2009.
- [7] Bourhis, E., Glass: Mechanics and Technology, 1. Baskı, Wiley-Vch, Darmstadt, 2006.
- [8] Heilbron, J.L., The History of Modern Science, Oxford University Press, New York, 344-346, 2003.
- [9] 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.
- [10] Kaur, G., Theories of Glass Formation. İçinde: Solid Oxide Fuel Cell Components: Interfacial Compatibility of SOFC Glass Seals. 1. Baskı, Springer, New York, 178-180, 2016.

- [11] Karmakar, B., Rademann, K., Andrew, S.W., Structural Theories of Glass Formation. İçinde: Glass Nanocomposites-Synthesis, Properties and Applications. 1. Baskı, Elsevier Science & Technology Books, 11-13, 2016.
- [12] Structural-Energetic Concept of Glass Formation in Chalcogenide Systems. İçinde: Semiconducting Chalcogenide Glass I- Glass Formation, Structure and Simulated Transformations in Chalcogenide Glasses. 1. Baskı, Academic Press, 9-20.2010.
- [13] Vogel, V., Classical Theories of Glasses. İçinde: Glass Chemistry. 1. Baskı, Springer, Berlin, 41-42, 1994.
- [14] Shelby, J.E., Structural Theories of Glass Formation. İçinde: Introduction to Glass Science and Technology. 2. Baskı, Royal Society of Chemistry, 8-11, 2005.
- [15] Varshneya A.K., Structural Theories of Glass Formation. İçinde: Fundamentals of Inorganic Glasses. 1. Baskı, Elsevier, 29-35, 2013.
- [16] Mitchell, B.S., The Structure of Glasses. İçinde: An Introduction to Materials Engineering and Science for Chemical and Materials Engineers. 1. Baskı, John Wiley & Sons, 69-71, 2004.
- [17] Mısırlı Öder B., B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ilavesinin lityumalüminasilikat cam seramiğinin kristalleşme davranışları ve ısıl genleşme özelliklerine etkisi. İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2007.
- [18] Meurant, G., Glass Formation. İçinde: Silica Glass and Binary Silicate Glasses. 15. Cilt, Elsevier, 539-541, 2012.
- [19] Freas, R.C., Container Glass. İçinde: Industrial Minerals & Rocks-Commodities, Markets and Uses. 7. Baskı, SME, 1367, 2006.
- [20] Meliegy, E., Noort, R., Glasses and Ceramics for Medical Applications, 1 Baskı, Springer, 2012.
- [21] Schmelzer, W.P., Glass-Selected Properties and Crystallization. 1. Baskı, Walter de Gruyter, 303-307, 2014.
- [22] Shackelford, J., Doremus, R.H., Ceramic and Glass Materials: Structure, Properties and Processing, 1. Baskı, Springer Science & Business Media, 2-4, 2008.
- [23] Carter, B.C., Norton, M.G., Ceramic Materials: Science and Engineering, 2. Baskı, Springer Science & Business Media, 351-354, 2013.

- [24] Barsoum, M.W., Formation, Structure, and Properties of Glasses. İçinde: Fundamentals of Ceramics. 1. Baskı, CRC Press, 266-268, 2002.
- [25] François Cardarelli, Ceramics, Refractories, and Glasses. İçinde: Materials Handbook. 2. Baskı, Springer, New York, London, 671-675, 2005.
- [26] T.C Milli Eğitim Bakanlığı, MEGEP, Seramik ve Cam Teknolojisi: Camın Kimyasal Yapısı, Ankara, 2008.
- [27] Julian Henderson, Glass. İçinde: The Science and Archaeology of Materials: An Investigation of Inorganic Materials. 1. Baskı, Routledge, 37-39, 2013.
- [28] Bo Simmingsköld, Raw Materials for Glass Melting, 1. Baskı, Society of Glass Technology, 36-40, 1997.
- [29] Bray, C., Dictionary of Glass: Materials and Techniques, 2. Baskı, University of Pennsylvania Press, 40-57, 2001.
- [30] Fanderlik, I. Silica Glass and Its Application. İçinde: Glass science and technology. 11. Baskı, Elsevier, New York, 17-20, 1991.
- [31] Bayrak, G., Yerli bazaltların üretilen cam-seramik esaslı tozların plazma spreyle kaplamalarda kullanılabilirliğinin araştırılması. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi, 2009.
- [32] Bansal, N.P., Doremus R.H., Vitreous Silica. İçinde: Handbook of Glass Properties, 1. Baskı, Elsevier, 7-10, 2013.
- [33] Types of Technical Glasses. İçinde: Technical Glasses. 1. Baskı, Schott, Mainz, 6-8, 2014.
- [34] [www.protect-tech-gulf.com/bulletresistantg.html](http://www.protect-tech-gulf.com/bulletresistantg.html), Erişim tarihi: 17.07.2016.
- [35] Zakery, A., Elliott, S.R., An Introduction to Chalcogenide Glasses. İçinde: Optical Nonlinearities in Chalcogenide Glasses and their Applications. 1. Baskı, Springer, 1-6, 2007.
- [36] Materials with a Magnetic Future. İçinde: New Scientist. 94. Cilt, Reed Business Information, 637-641, 1982.
- [37] Azzawi, A., Fibre Optic Cables. İçinde: Fiber Optics-Principles and Practices. 1. Baskı, CRC Press, 19-23, 2006.
- [38] Mcmillan, P.W., Glass-ceramics, 2. Baskı, Academic Press, London, 1979.

- [39] Günay,V., Yılmaz,Ş., Cam-Seramik Bilim ve Teknolojisi, TÜBİTAK Malzeme Enstitüsü, Gebze, 2010.
- [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] Zimmer, A., *Ceramic Products from Wastes. İçinde: Ceramic Materials*. 1. Baskı, Scyio, Hindistan, 2010.
- [42] Song, L.G., Sintering and crystallization of sol gel derived lithium aluminosilicate (LAS) glass ceramics powders. The Pennsylvania State University, 1998.
- [43] Freng, D., Zhu, Y., Li, F., Influence investigation of CaF<sub>2</sub> on the LAS based glass-ceramics and the glass-ceramic/diamond composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 36, 2479-2585, 2016.
- [44] Lilensten, L., Fu, Q., Wheaaton, R.W., Credle, A.J., Stewart, R.L., Kohli, J.T., Kinetic study on lithium-aluminosilicate (LAS) glass-ceramics containing MgO and ZnO. *Ceramic International*. 40, 11657-11661, 2014.
- [45] Krause, B., *Low Thermal Expansion Glass Ceramics*, 2. Baskı, Schott, Mainz, 2005.
- [46] Veit, U., Rüssel, C., Density and Young's Modulus of ternary glasses close to the eutectic composition in the CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system. *Ceramics International*, 42(5), 5810-5822, 2016.
- [47] 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.
- [48] Tarafder, A., Molla A.R., Mukhopadhyay, S., Karmakar, B., Fabrication and enhanced photoluminescence properties of Sm<sup>+3</sup>-doped ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glass derived willemite glass-ceramic nanocomposites. *Optical Materials*, 36, 1463-1470, 2014.
- [49] Liu, W., Luo, Z., Hu, X., Lu, A., Effect of MgO addition on crystallization and properties of Li<sub>2</sub>O-ZnO-SiO<sub>2</sub> glass-ceramis seals for copper. *Thermochimica Acta*, 584, 45-50, 2014.
- [50] Yürüyen, S., Talk-Kaolen-Alümina seramik sisteminde kordiyerit oluşumuna mekanik aktivasyonun etkisi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2011.

- [51] Silva, M.J., Bartolome, J.F., Aza, A.H., Castanho, S.M., Glass ceramic sealants belonging to BAS ( $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ) ternary system modied with  $\text{B}_2\text{O}_3$  addition: A different approach to Access the SOFC seal issue. *Journal of European Ceramic Society*, 36, 631-644, 2016.
- [52] 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.
- [53] Çetin, S. Deli Halil (Osmaniye) bazaltik pomzalarının cam seramik yapımında kullanım olanakları ve karakterizasyonu. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 2012.
- [54] Haws, L.D., Kramer D.P., Moddeman, W.E., Wooten, G.W., High strenght glass-ceramic to metal seals. *Technical Communications*, 177, 1-20, 1986.
- [55] Aleskseeva, I., Dymshits, O., Tsenter, M., Zhilin, A., Golubkov, V., Denisov, I., Skoptsov, N., Malyarevich, A., Yumashev, K., Optical applications of glass-ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356, 3042-3058, 2010.
- [56] Popov, I., Synthesis and characteziation of hybrid materials for optical applications. The City University Of New York, 2009.
- [57] Campbell F.C., *Manufacturing Technology for Aerospace Structural Materials*, 1. Baskı, Elsevier, 490, 2011.
- [58] Schutz, J.B., Barton, T.F., Glass-ceramic seals for ceramic membrane chemical reactor application, Patent no: WO2001031078 A2, 2000.
- [59] Donald, I.W., *Glass Ceramics. İçinde: Waste Immobilization in Glass and Ceramic Based Hosts*. 1. Baskı, John Wiley & Sons, UK, 63-68, 2010.
- [60] Kokubo, T., Bioactive glass ceramics: properties and applications. *Biomaterials*, 12, 154-163, 1990.
- [61] Hench, L.L., *An Introduction to Bioceramics*, 2. Baskı, Imperial College Press, London, 2013.
- [62] Severian Dumitriu, *Polymeric Biomaterials*, 2. Baskı, CRC Press, 34-38, 2001.
- [63] Sebastian, M.T., Jantunen, H., Low loss dielectric materials for LTCC applications. *Int. Mater. Rev*, 53(2), 57-90, 2008.

- [64] Turnmala, R.R., Ceramic and Glass-Ceramic Packaging in the 1990s. J. Am. Ceram. Soc., 74, 895, 1991.
- [65] Knickerbocker, S.H., Kumar, A.H., Herron, L.W., Compositional effect on the crystallization of the cordierite-type glasses. Am. Ceram. Soc. Bull., 72(90), 1993.
- [66] Wange, P., Höche, T., Rüssel, C., Schnapp, J.D., Microstructure-property relationship in high-strength MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> glass-ceramics, Journal of Non-Crystalline Solids. 298, 137–145, 2002.
- [67] Dugué, A., Dymshits, O., Cormier, L., Cochain, B., Lelong, G., Belin S., Zhilin, A., Structural evolution of Ni environment in lithium, magnesium and zinc aluminosilicate glasses and glass-ceramics. Journal of Non-Crystalline Solids 413, 24–33, 2015.
- [68] Kumar, A.H., Mcmillan, P.W., Tummala, R.R., US Patent, 4,301,324, 1981.
- [69] Dittmer, M., Müller, M., Rüssel, C., Self-organized nanocrystallinity in MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> glasses with ZrO<sub>2</sub> as nucleating agent. Materials Chemistry and Physics, vol. 124, 1083-1088, 2010.
- [70] Dittmer, M., Yamamoto, C.F., Bocker, C., Rüssel, C., Crystallization and mechanical properties of MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> glass-ceramics with and without the addition of yttria, Solid State Sciences. 13, 2146-2153, 2011.
- [71] Wangn, J., Cheng, J., Deng, Z., Effect of alkali metal oxides on viscosity and crystallization of the MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> glasses. Physica B, 415, 34–37, 2013.
- [72] Goswami, M., Sarkar, A., Mirza, T., Shrikhande, V.K., Sangeeta, K.R., Gurusurthy, Kothiyal, G.P., Study of some thermal and mechanical properties of magnesium aluminium silicate glass ceramic. Ceramics International 28, 585–592, 2002.
- [73] Maeda, K., Yasumori, A., Effect of molybdenum and tungsten oxides on nucleation and crystallization behaviors of MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> glasses. Journal of Non-Crystalline Solids, 427, 152–159, 2015.
- [74] Chen, L., Yu, C., Hu, L., Chen, W., Effect of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the physical and crystallization properties of Co<sup>+2</sup> doped MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> glass. Journal of Non-Crystalline Solids 360, 4–8, 2013.
- [75] Mirhadi, B., Mehdikhani, B., Askari, N., Effect of zinc oxide on microhardness and sintering behavior of MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> glass-ceramic system. Solid State Sciences, 14, 430-434, 2012.

- [76] Al-Harbi, O.A., Hamzawy, E.M.A., Nanosized cordierite–sapphirine–spinel glass-ceramics from natural raw materials. *Ceramics International*, 40, 5283–5288, 2014.
- [77] Shao, H., Liang, K., Peng, F., Zhou, F., Hu, A., Production and properties of cordierite-based glass-ceramics from gold tailings. *Minerals Engineering* 18, 635–637, 2005.
- [78] Wang, J., Chen, W., Luo, L., Crystallization behavior and microwave dielectric property of MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub>–CeO<sub>2</sub> glass–ceramic. *Journal of Alloys and Compounds*, 464, 440–445, 2008.
- [79] Hummel, F.A. Reid, H.W., Thermal Expansion of Some Glasses in the System MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>. *J. Am. Ceram. Soc.*, 34(10), 319-321, 1951.
- [80] Smart, R.M., Glasser, F.P., Phase relations of cordierite and sapphirine in the system MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>. *J. Mater. Sci.*, 11, 1459-1464, 1976.
- [81] Konz, R., Cordierite–Kiln mullik. furniture for extreme applications. *Refract. J.*, 10-12, 1983.
- [82] Kırat, G. Fe ve Ni katkılarının cam-seramik Mg<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub> sistemin etkileri. İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2013.
- [83] Aydın, C., Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün kordiyerit sinterleme sıcaklığına etkisi ve tek faz kordiyerit üretimi. Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2008.
- [84] Gökçe, H. Doğal hammaddelerden sentetik kordiyerit seramiklerin geliştirilmesi ve karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 2002.
- [85] Aslan, T. Kordiyerit ve anortit esaslı seramiklerin düşük sıcaklıklarda üretilmesi ve karakterizasyonu. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, 2011.
- [86] Ebadzadeh, T., Lee, W.E., Processing–Microstructure–Property Relations in Mullite–Cordierite Composites. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18, 7, 837–848, 1998.
- [87] Yalamaç, E., İnce spinel ve kordiyerit seramik tozlarının mekano kimyasal yöntemlerle hazırlanması. İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2004.

- [88] Malachevsky, M.T., Fiscina, J.E., Esparza, D.A., Preparation of synthetic cordierite by solid-state reaction via bismuth oxide flux. *J. Am. Ceram. Soc.*, 84, 7, 1575–1577, 2001.
- [89] 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.
- [90] Faeghi-Nia, A., Marghussian, V.K., Taheri-Nassaj, E. Effect of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on crystallization behavior and microstructure of MgO–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–K<sub>2</sub>O–F glass-ceramics. *Ceramics International*, 33(5), 773–778, 2007.
- [91] 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.
- [92] Song, L., Wu, J., Li, Z., Hao, X., Yu.Y., Crystallization mechanisms and properties of  $\alpha$ -cordierite glass-ceramics from K<sub>2</sub>O–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 419, 16–26, 2015.
- [93] Shao, H., Liang, K., Peng, F., Crystallization kinetics of MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> glass-ceramics. *Ceramics International*, 30, 927–930, 2004.
- [94] Shao, H., Liang, K., Zhou, F., Wang, G., Hu, A., Microstructure and mechanical properties of MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> glass-ceramics. *Materials Research Bulletin* 40, 499–506, 2005.
- [95] Goel, A., Shaaban, E.R., Melo, F.C.L., Ribeiro, M.J., Ferreira, J.M.F., Non-isothermal crystallization kinetic studies on MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353, 2383–2391, 2007.
- [96] Chen, G.H., Liu, X.Y., Sintering, crystallization and properties of MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> system glass-ceramics containing ZnO. *Journal of Alloys and Compounds*, 431, 282–286, 2007.
- [97] Porai-Koshits E.A., Phase separation in other multicomponent glasses, İçinde: *Phase-Separation Phenomena in Glasses*, 1. Baskı, Springer Science & Business Media, 2012.
- [98] Schreyer, W., Schairer, J.F., Metastable solidsolutions with quartz-type structures on the join SiO<sub>2</sub>–MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Z. Kristallogr.*, 116, 60-82, 1961.



- [99] Hwang, S., Wu, J., Effect of composition on microstructural development in MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> Glass-Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 84(5), 1108–12, 2001.
- [100] Zdaniewski, W., Crystallization and structure of a MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> glass ceramics. *Journal of Materials Science*, 8, 192–202, 1973.
- [101] Chen, G., Effect of replacement of MgO by CaO on sintering, crystallization and properties of MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> system glass-ceramics. *J Mater Sci*, 42, 7239–7244, 2007.
- [102] McCoy, M., LEE, W.E., HEUER, A.H., Crystallization of MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> glasses. *J. Am. Ceram. SOC.*, 69(3), 292–96, 1986.
- [103] BUDD, M.I., Sintering and crystallization of a glass powder in the MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> system. *Journal Of Materials Science* 28, 1007–1014, 1993.
- [104] Zdaniewski, W., Microstructure and Kinetics of Crystallization of MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> glass-ceramics. *Journal of Materials Science*, 12, 199–204, 1978.
- [105] Hench, L.L., Clark, D.E., Bower, E.L., Corrosion of glasses and glass-ceramics. *Nuclear And Chemical Waste Management*, 1, 59–75, 1980.
- [106] Bengisu, M., *Seramik Bilimi ve Mühendisliği*, 1.Baskı, Nobel, 427–429, 2006.
- [107] Clark, D.E., Zaitos, B.K. Corrosion of Glass, Ceramics and Ceramic Superconductors. İçinde: Corrosion of Glass-Ceramics. William Andrew Publishing/Noyes, USA, 1992.
- [108] Day, D.E. Glass Surfaces: Proceedings of The Fourth Rolla Ceramic Materials Conference on Glass Surface, North-Holland Publishing Company, Missouri, 1975.
- [109] Wang, M., Cheng, J., Liu, Q., Tian, P., Li, M. The effect of light rare earths on the chemical durability and weathering of Na<sub>2</sub>O–CaO–SiO<sub>2</sub> glasses. *Journal of Nuclear Materials* 400(2), 107–111, 2010.
- [110] 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.
- [111] Oliver, S., Proctor, B.A., *Degradation of Glass-Ceramics*, 1. Cilt. Elsevier, 2016.

- [112] Augis, J.A., Bennett, J.E., Calculation of the Avrami parameters for heterogeneous solid state reactions using a modified the Kissinger method. *Journal of Thermal Analysis* 13, 283–292, 1978.



## ÖZGEÇMİŞ

Cansu ÖZARSLAN 02.03.1990 yılında Kayseri’de doğdu. İlk ve orta öğretimini Mersin’de tamamladıktan sonra Mehmet Serttaş Anadolu Lisesi’nden mezun oldu. 2009 yılında Afyon Kocatepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü’nü kazandı. 2013 yılında bu bölümde lisans eğitimini tamamladı. 2014 yılında Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Anabilim dalında yüksek lisans eğitimine başladı. Yüksek lisans eğitimi sırasında kısmi zamanlı öğrenci asistanı olarak bölüm bünyesinde ve “Dinamik termokimyasal yöntemle AlN ve BN Seramik Toz Üretimi” adlı ‘115M562’ nolu Tübitak 1001 projesinde bursiyer asistan olarak görev aldı.

