

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> ESASLI CAM SERAMİKLERİN  
ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Şeyda BALIKCI**

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME  
MÜHENDİSLİĞİ**  
**Tez Danışmanı : Prof. Dr. H. Özkan TOPLAN**

**Eylül 2021**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> ESASLI CAM SERAMİKLERİN  
ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Şeyda BALIKCI**

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

**Bu tez 27/09/2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.**

**Jüri Başkanı**

**Üye**

**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.

Şeyda BALIKCI

16.07.2021

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimin boyunca değerli fikir, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda görüş ve desteğini almaktan çekinmediğim, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, teşvik eden, aynı titizlikte beni yönlendiren değerli danışman hocam Prof. Dr. Hüseyin Özkan TOPLAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar olanakları konusunda deneysel çalışmalar sırasında tüm imkanlarından yararlandığım Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm Başkanlığı'na, bütün öğretim üyelerine ve teknisyenlere teşekkür ederim.

Ayrıca, hiçbir zaman desteğini esirgemeyen her zaman yanımda olan annem Sevim GÖRMEZ ve kardeşim Ayşegül BALIKCI'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ .....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	viii
TABLolar LİSTESİ.....	xiv
ÖZET.....	xv
SUMMARY .....	xvi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ .....	1
BÖLÜM 2.	
CAMLAR.....	3
2.1. Camın Tarihçesi.....	3
2.2. Cam Tanımı .....	5
2.3. Camların Yapısı .....	7
2.3.1. Borat cam ve türleri .....	12
2.3.2. Alkali silikat camlar .....	13
2.3.3. Soda-kireç camı .....	14
2.3.4. Metalik camlar .....	15
2.3.5. Kalkojen camlar.....	16
2.3.6. Halojen camlar.....	17
2.4. Camlarda Faz Dönüşümü .....	17
2.4.1. Kristalizasyon .....	18
2.4.2. Çekirdeklenme.....	19
2.4.2.1. Homojen çekirdeklenme .....	19

2.4.2.2. Heterojen çekirdeklenme .....	21
2.4.3. Kristal büyümesi.....	22
2.5. Faz Ayrışması .....	23
2.6. Camların Kullanım Alanları .....	25
BÖLÜM 3.	
CAM SERAMİKLER .....	27
3.1. Tanım.....	27
3.2. Cam Seramiklerin Tarihçesi .....	29
3.3. Cam Seramik Üretimi .....	33
3.3.1. Geleneksel yöntem (iki aşamalı) .....	33
3.3.2. Modifiye edilmiş geleneksel yöntem (tek aşamalı).....	34
3.3.3. Petrurgic yöntem .....	35
3.3.4. Toz yöntemleri ile cam-seramik üretimi .....	36
3.3.5. Sol-jel yöntemi ile cam-seramik üretimi .....	36
3.4. Cam-Seramiklerin Teknolojik Önemi .....	37
3.5. Cam-Seramiklerin Genel Özellikleri .....	38
3.5.1. Termal özellikler.....	39
3.5.2. Optik özellikle .....	39
3.5.3. Biyolojik özellikler .....	39
3.5.4. Elektriksel ve manyetik özellikler .....	39
3.5.5. Mekaniksel özellikler .....	40
3.5.6. Kimyasal kararlılık .....	40
3.6. Cam Seramik Kullanım Alanları .....	40
3.6.1. Cam seramiğin termal kullanımları .....	41
3.6.2. Dental cam seramikleri.....	42
3.6.3. Biyoaktif cam seramikler.....	42
3.6.4. İşlenebilir cam seramikler .....	43
3.6.5. Elektrik ileten ve yalıtkan cam-seramikler .....	45
3.6.6. Cam seramik zırh.....	46
3.7. Cam Seramik Sistemleri .....	46
3.7.1. ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> cam-seramik sistemi .....	46

3.7.2. Li <sub>2</sub> O-ZnO-SiO <sub>2</sub> sistemi .....	49
3.7.3. Li <sub>2</sub> O – MgO – SiO <sub>2</sub> sistemi .....	50
3.7.4. MgO – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – SiO <sub>2</sub> sistemi (M.A.S) .....	51
3.7.5. Li <sub>2</sub> O- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - SiO <sub>2</sub> sistemi (l.a.s) .....	52
3.7.6. BaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> cam-seramik sistemi .....	54

#### BÖLÜM 4.

TRANSPARAN CAM SERAMİKLER .....	56
4.1. Transparan Cam Seramiklerin Tanımı.....	56
4.1.1. Müllit transparan cam seramik .....	59
4.1.2. Ortosilikat (forsterit, willemite) transparan cam seramikler .....	60
4.1.3. Galyum transparan cam seramikler .....	60
4.1.4. Oksit olmayan transparan cam seramikler .....	61
4.1.5. Oksiflorür transparan cam-seramikler .....	61
4.1.6. Kalkojenit transparan cam seramikler .....	62

#### BÖLÜM 5.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....	63
5.1. Deney Programı .....	63
5.2. Cam Bileşiminin Hazırlanması.....	64
5.3. Ergitme ve Şekillendirme .....	65
5.4. Camların Termal Analizi .....	66
5.5. Camların Kristalizasyon İşlemleri .....	67
5.6. Faz Analizi.....	67
5.7. Mikroyapı Analizi.....	68
5.8. Yoğunluk Testi .....	69
5.9. Metalografik Çalışmalar .....	69
5.10. Mikrosertlik Testi .....	69
5.11. Kristallenme Kinetiği .....	70

## BÖLÜM 6.

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....	73
6.1. Başlangıç Hammaddelerinin Faz Analizi .....	73
6.2. Termal Analiz (DTA) .....	74
6.3. Kristalizasyon Kinetiği Sonuçları .....	78
6.4. Faz Analizi .....	82
6.5. Mikroyapı Analizi Sonuçları .....	86
6.6. ZAS Esaslı Cam-Seramiklere Ait Faz Analizleri .....	93
6.7. ZAS Kodlu Cam-Seramiklerin Mikroyapı Analizi Sonuçları .....	103
6.7.1. ZAS-a kodlu cam-seramiklerin mikroyapısı .....	103
6.7.2. ZAS-b kodlu cam-seramiklerin mikroyapısı .....	104
6.7.3. ZAS-c kodlu cam-seramiklerin mikroyapısı .....	106
6.7.4. ZAS-d kodlu cam-seramiklerin mikroyapısı .....	108
6.8. Yoğunluk .....	112
6.9. Mikrosertlik .....	116

## BÖLÜM 7.

GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	120
7.1. Genel Sonuçlar .....	120
7.2. Öneriler .....	122
KAYNAKLAR .....	124
ÖZGEÇMİŞ .....	134



## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

ASTM	: American Society for Testing and Materials
BAS	: BaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>
BISCO	: Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> CaCu <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
β	: Isıtma hızı
CAS	: CaO- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>
cm	: Santimetre
cm <sup>3</sup>	: Santimetre küp
CTE	: Termal genleşme katsayısı
°C	: Santigrat
dk	: Dakika
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
E	: Aktivasyon enerjisi
E <sub>a</sub>	: Kristalizasyon aktivasyon enerjisi
E <sub>c</sub>	: Viskoz akış aktivasyon enerjisi
EBDS	: Elektron geri-saçılım kırınımı
EDS	: Enerji dağılım X-ışınları spektroskopisi
F	: Uygulanan kuvvet
g	: Gram
HV	: Vickers sertlik değeri
IR	: Kızılötesi
K	: Kelvin
K <sub>1c</sub>	: Kırılma tokluğu
kJ	: Kilojoule
LAS	: Li <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>
LZS	: Li <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>
lt	: Litre

m	: Metre
MAS	: MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>
Mm	: Milimetre
MPa	: Megapascal
N	: Newton
n	: Avrami parametresi
nm	: Nanometre
ppm	: Milyonda bir
PTR	: Fototermorefraktif
R	: Gaz sabiti
s	: Saniye
Tg	: Camsı geiş sıcaklığı
TG	: Çekirdek büyüme sıcaklığı
Tm	: Ergime noktası
Tn	: Maksimum kristallenme hızı sıcaklığı
TN	: Çekirdeklenme sıcaklığı
TNG	: Çekirdeklenme ve kristal büyümesinin örtüştüğü sıcaklık
Tp	: Kristallenme sıcaklığı
Wa	: Numunenin kuru ağırlığı
Wb	: Sıvı içerisindeki numunenin ağırlığı
Wc	: Sıvı emdirilmiş numune ağırlığı
XRD	: X-ışınları difraksiyon analizi
XRF	: X-ışınları floresans spektrometresi
YY.	: Yüzyıl
ZAS	: ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>
Ω	: Ohm
ρ	: Yoğunluk
ρs	: Sıvı yoğunluğu
ΔT	: Ekzotermik pikin yarı yüksekliğindeki genişlik
μ	: Sürtünme katsayısı
μm	: Mikrometre

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Doğu Akdeniz üflemeli camları a)Sulama şişesi-5.yy b) Balık şişesi, 3-4.yy .....	4
Şekil 2.2. a)Roma dönemi cam şişe (Aryballos Circa) MS 1.Yy, b) Roma dönemi cinerary vazosu MS.1-2.Yy c)Roma dönemi üflemeli cam bardak MS.3.yy, d) Münih kafesli fincan 4.yy ortaları .....	4
Şekil 2.3. Cam oluşturan eriyiğin entalpisi üzerinde sıcaklığın etkisi .....	7
Şekil 2.4. SiO <sub>2</sub> yapılarının [SiO <sub>4</sub> ] tetrahedra üç boyutlu ağlar aracılığıyla bir enine kesitte şematik gösterimi a)kristal içinde [SiO <sub>4</sub> ] tetrahedranın düzenli sıralı ağ oluşturmaları (kristalize silika) b) Zachariasen ve Warren'e göre kuvars camında (amorfl silika) [SiO <sub>4</sub> ] tetrahedranın düzensiz üç boyutlu ağ oluşturmaları.....	8
Şekil 2.5. İyonların bir sodyum silikat camda düzenlenmesi.....	10
Şekil 2.6. Ortak bir oksijen atomunu paylaşan boroksil grupları.....	13
Şekil 2.7. Bir Alkali Silikat Ağının Şematik Bir Temsili .....	13
Şekil 2.8. Sodyum silikat camların iki boyutlu gösterimi.....	14
Şekil 2.9. Çapraz bağlı ve zincirli organik veya kalkojenit camların şematik yapısı.....	15
Şekil 2.10.Camlarda faz dönüşümleri .....	17
Şekil 2.11. Camlarda görülen faz ayrışmasının bileşim-sıcaklık-serbest enerji diyagramı .....	23
Şekil 2.12.Ana cam uygulamalarının pazar payı .....	25
Şekil 3.1. Camdan cam-seramik oluşumu a) Çekirdeklerin oluşumu, b) çekirdekler üzerinde kristallerin büyümesi ve b) Cam-seramik mikroyapısı .....	30
Şekil 3.2. İç çekirdeklenme olmadan bir camın kristalizasyonu.....	32

Şekil 3.3. Toz haline getirilmiş camdan cam-seramik üretimi a) Cam kompaktları b) Yoğunlaşma ve kristallenme başlangıcı c) Fritten elde edilen cam-seramik yapısı.....	33
Şekil 3.4. Camın cam-seramik oluşturmak için kristalizasyonu a) Çekirdeklenme ve büyüme hızının sıcaklığa bağlı grafiği ve b) İki aşamalı ısıl işlem grafiği .....	34
Şekil 3.5. Tek aşamalı ısıl işlem uygulayarak cam seramik oluşturmak için cam kristalizasyonu a) Çekirdeklenme ve büyüme hızının sıcaklığa bağlı grafiği b) Tek aşamalı ısıl işlem .....	35
Şekil 3.6. ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> sisteminde cam-seramik oluşma bölgesi (% ağırlıkça) .....	47
Şekil 3.7. Li <sub>2</sub> O-ZnO-SiO <sub>2</sub> sisteminde (% mol) cam oluşum bölgesi .....	50
Şekil 3.8. Li <sub>2</sub> O-MgO-SiO <sub>2</sub> sisteminde (% mol) cam oluşum bölgesi .....	51
Şekil 3.9. MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> sisteminde (% mol) cam oluşum bölgesi .....	52
Şekil 3.10. Li <sub>2</sub> O- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> sisteminde (% mol) cam oluşum bölgesi .....	53
Şekil 3.11. BaO- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> sisteminde (% mol) cam oluşum bölgesi .....	54
Şekil 4.1. Transparan bir malzemenin ışık geçiş diyagramı .....	59
Şekil 4.2. Farklı transparan cam seramik ailesinin iletim spektrumları .....	61
Şekil 5.1. ZAS esaslı tozların ve cam-seramiklerin üretim akış şeması .....	64
Şekil 5.2. a) Ergitme işleminde kullanılan fırın, b) Lenton marka tav fırını.....	65
Şekil 5.3. Ergitilen camın grafit kalıplara dökümü ve b) Kalıptan çıkarılan numunenin makro görüntüsü .....	66
Şekil 5.4. Isıl işlem uygulamalarında kullanılan Protherm marka fırın .....	67
Şekil 5.5. X ışını difraksiyon analiz cihazı .....	68
Şekil 5.6. Taramalı elektron mikroskobu .....	68
Şekil 5.7. Leica marka mikrosertlik cihazı.....	70
Şekil 6.1. Ergitme yöntemiyle üretilen camların XRD analizleri .....	73
Şekil 6.2. a) ZAS-A, b) ZAS-B, c) ZAS-C ve d) ZAS-D camlarına ait diferansiyel termal analiz sonuçları .....	75
Şekil 6.3. a) ZAS-A, b) ZAS-B, c) ZAS-C ve d) ZAS-D kodlu camlara ait LnTp <sup>2</sup> 'ye bağlı 1/Tp grafikleri.....	79

Şekil 6.4. a) ZAS-A, b) ZAS-B, c) ZAS-C ve d) ZAS-D kodlu camlara ait LnTg <sup>2</sup> 'ye bağlı 1/Tg grafikleri.....	80
Şekil 6.5. ZAS-A bileşiminin 900°C ve 950°C'de XRD analizi (G:gahnit (ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ), W: willemmit (Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> ), S:SiO <sub>2</sub> ) .....	83
Şekil 6.6. ZAS-B bileşiminin 900°C ve 950°C'de XRD analizi (G:gahnit (ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ), W: willemmit(Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> ), S:SiO <sub>2</sub> , C:kristobalit, AS: Alüminyum silikat).....	83
Şekil 6.7. ZAS-C bileşiminin 950°C ve 1000°C'de XRD analizi (G:gahnit (ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ), W: willemmit (Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> ), C: kristobalit) .....	84
Şekil 6.8. ZAS-D bileşiminin 850°C, 900°C ve 950°C'de XRD analizi (G:gahnit (ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ), W: willemmit (Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> ), S:silisyum oksit (SiO <sub>2</sub> ))	84
Şekil 6.9. ZAS-A, ZAS-B, ZAS-C, ZAS-D bileşimlerine ait farklı sıcaklıklarda 4'er saat ısıtılma sonrası elde edilen SEM görüntülerinin karşılaştırılması.....	86
Şekil 6.10. (a) 900 ° C'de 4 saat ısıtılma uygulanmış ZAS-A kodlu cam- seramiğin mikroyapısı, (b) 1 (c) 2 ve (d) 3 numaralı bölgelerin EDS analizleri .....	87
Şekil 6.11. (a) 950 ° C'de 4 saat ısıtılma uygulanmış ZAS-A kodlu cam- seramiğin mikroyapısı, (b) 1 (c) 2 ve (d) 3 numaralı bölgelerin EDS analizleri .....	88
Şekil 6.12. (a) 900 ° C'de 4 saat ısıtılma uygulanmış ZAS-B kodlu cam- seramiğin mikroyapısı, (b) 1 (c) 2 (d)3 (e)4 ve (f) 5 numaralı bölgelerin EDS analizleri.....	89
Şekil 6.13. (a) 950°C'de 4 saat ısıtılma uygulanmış ZAS-B kodlu cam- seramiğin mikroyapısı, (b) 1 (c) 2 (d) 3 ve (e) 4 numaralı bölgelerin EDS analizleri .....	89
Şekil 6.14. (a) 950 ° C'de 4 saat ısıtılma uygulanmış ZAS-C kodlu cam- seramiğin mikroyapısı, (b) 1 (c) 2 (d) 3 (e) 4 (f) 5 numaralı bölgelerin EDS analizleri.....	90
Şekil 6.15. (a) 1000 ° C'de 4 saat ısıtılma uygulanmış ZAS-C kodlu cam- seramiğin mikroyapısı, (b) 1 ve (c) 2 numaralı bölgelerin EDS analizleri .....	91

Şekil 6.16. (a) 850 ° C'de 4 saat ısıtım uygulanmış ZAS-D kodlu cam-seramiğin mikroyapısı, (b) 1 ve (c) 2 numaralı bölgelerin EDS analizleri .....	92
Şekil 6.17. (a) 900 ° C' de 4 saat ısıtım uygulanmış ZAS-D kodlu cam-seramiğin mikroyapısı, (b) 1 (c) 2 ve (d) 3 numaralı bölgelerin EDS analizleri.....	92
Şekil 6.18. (a) 950 ° C'de 4 saat ısıtım uygulanmış ZAS-D kodlu cam-seramiğin mikroyapısı, (b) 1 ve (c) 2 numaralı bölgelerin EDS analizleri .....	93
Şekil 6.19. 800°C, 850°C ve 900°C sıcaklıkta 1 saat sinterlenen ZAS-A kodlu cam seramiklerin XRD analizleri (G:gahnit ( $ZnAl_2O_4$ ), W: willemit( $Zn_2SiO_4$ ), A:Alüminyum oksit).....	94
Şekil 6.20. 800°, 850°C ve 900°C sıcaklıkta 3 saat sinterlenen ZAS-A kodlu cam seramiklerin XRD analizleri (G:gahnit ( $ZnAl_2O_4$ ), W: willemit( $Zn_2SiO_4$ )).....	94
Şekil 6.21. 800°C, 850°C ve 900°C sıcaklıkta 5 saat sinterlenen ZAS-A kodlu cam seramiklerin XRD analizleri (G:gahnit( $ZnAl_2O_4$ ), W: willemit( $Zn_2SiO_4$ ), C: kristobalit).....	95
Şekil 6.22. 800°C, 850°C ve 900°C sıcaklıkta 1 saat sinterlenen ZAS-B kodlu cam seramiklerin XRD analizleri (G:gahnit( $ZnAl_2O_4$ ), W: willemit( $Zn_2SiO_4$ ), Sr: srilankit) .....	96
Şekil 6.23. 800°C, 850°C ve 900°C sıcaklıkta 3 saat sinterlenen ZAS-B kodlu cam seramiklerin XRD analizleri (G:gahnit ( $ZnAl_2O_4$ ), W: willemit ( $Zn_2SiO_4$ ), Sr: srilankit) .....	96
Şekil 6.24. 800°C, 850°C ve 900°C sıcaklıkta 5 saat sinterlenen ZAS-B kodlu cam seramiklerin XRD analizleri(G:gahnit ( $ZnAl_2O_4$ ), W: willemit ( $Zn_2SiO_4$ ), Sr: srilankit T: $TiO_2$ ) .....	97
Şekil 6.25. 800°C, 850°C ve 900°C sıcaklıkta 1 saat sinterlenen ZAS-C kodlu cam seramiklerin XRD analizleri (G:gahnit ( $ZnAl_2O_4$ ), W: willemit ( $Zn_2SiO_4$ ), S:silisyum oksit ( $SiO_2$ )).....	98

Şekil 6.26. 800°C, 850°C ve 900°C sıcaklıkta 3 saat sinterlenen ZAS-C kodlu cam seramiklerin XRD analizleri(G:gahnit ( $ZnAl_2O_4$ ), W: willemit ( $Zn_2SiO_4$ ), A:alüminyum oksit ( $Al_2O_3$ )) .....	98
Şekil 6.27. 800°C, 850°C ve 900°C sıcaklıkta 5 saat sinterlenen ZAS-C kodlu cam seramiklerin XRD analizleri (G:gahnit ( $ZnAl_2O_4$ ), W: willemit( $Zn_2SiO_4$ ), A:alüminyum oksit ( $Al_2O_3$ )) .....	99
Şekil 6.28. 800°C, 850°C ve 900°C sıcaklıkta 1 saat sinterlenen ZAS-D kodlu cam seramiklerin XRD analizleri(G:gahnit ( $ZnAl_2O_4$ ), W: willemit ( $Zn_2SiO_4$ ), B:Brookit).....	100
Şekil 6.29. 800°C, 850°C ve 900°C sıcaklıkta 3 saat sinterlenen ZAS-D kodlu cam seramiklerin XRD analizleri(G:gahnit( $ZnAl_2O_4$ ), W: willemit( $Zn_2SiO_4$ ), Sr:Srilankit) .....	100
Şekil 6.30. 800°C, 850°C ve 900°C sıcaklıkta 5 saat sinterlenen ZAS-D kodlu cam seramiklerin XRD analizleri(G:gahnit( $ZnAl_2O_4$ ), W: willemit ( $Zn_2SiO_4$ ), Sr:Srilankit) .....	101
Şekil 6.31. 800°C, 850°C ve 900°C'de a) 1, b) 3 ve c) 5 saat sinterlenen ZAS-A kodlu cam seramiklerin mikroyapı analizleri .....	103
Şekil 6.32. (a) 800 °C'de 1 saat sinterlenmiş ZAS-A kodlu cam-seramiğin mikroyapısı, (b) 1 (c) 2 ve (d) 3 numaralı bölgelerin EDS analizleri....	104
Şekil 6.33. 800°C, 850°C ve 900°C'de a) 1 b) 3 ve c) 5 saat sinterlenen ZAS-B kodlu camseramiklerin mikroyapı analizleri.....	105
Şekil 6.34. (a) 900 °C'de 1 saat sinterlenmiş ZAS-B kodlu cam-seramiğin mikroyapısı, (b) 1 (c) 2 (d) 3 ve (e) 4 numaralı bölgelerin EDS analizleri .....	106
Şekil 6.35. 800°C, 850°C ve 900°C'de a) 1 saat, b) 3 saat ve c) 5 saat sinterlenen ZAS-C kodlu camseramiklerin mikroyapı analizleri .....	107
Şekil 6.36. (a) 800 °C'de 1 saat sinterlenmiş ZAS-C kodlu cam-seramiğin mikroyapısı, (b) 1 (c) 2 ve (d) 3 numaralı bölgelerin EDS analizleri....	107
Şekil 6.37. 800°C, 850°C ve 900°C'de a) 1 saat, b) 3 saat ve c) 5 saat sinterlenen ZAS-D kodlu camseramiklerin mikroyapı analizleri.....	109

Şekil 6.38. (a) 800 °C'de 1 saat sinterlenmiş ZAS-D kodlu cam-seramiğin mikroyapısı, (b) 1 (c) 2 (d) 3 (e) 4 ve (f) 5 numaralı bölgelerin EDS analizleri.....	110
Şekil 6.39. ZAS kodlu cam-seramiklerin farklı sıcaklıklarda a) 1, b) 3 ve c) 5 saat süreyle sinterlenmeleri sonrasında hesaplanan yoğunluk değerlerinin karşılaştırmalı gösterimi.....	115
Şekil 6.40. ZAS kodlu cam-seramiklerin farklı sıcaklıklarda a) 1, b) 3 ve c) 5 saat süreyle sinterlenmeleri sonrasında ölçülen mikrosertlik değerlerinin karşılaştırmalı gösterimi.....	118



## TABLULAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Cam ve uygulama alanları .....	26
Tablo 3.1. Bazı cam-seramik sistemleri, özellikleri ve uygulama alanları .....	41
Tablo 5.1. ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> 100 gr için cam seramik sistemli kompozisyon.....	63
Tablo 6.1. ZAS kodlu camların farklı ısıtma hızlarında ölçülen camsı geçiş (T <sub>g</sub> ) ve kristallenme (T <sub>p</sub> ) sıcaklıkları.....	76
Tablo 6.2. ZAS kodlu camlara ait DTA analizlerinden belirlenen, aktivasyon enerjisi, viskoz akış aktivasyon enerjisi, avrami parametreleri ve kristallenme mekanizmaları.....	81
Tablo 6.3. ZAS cam-seramiklerin yoğunluk değerleri.....	113
Tablo 6.4. ZAS cam-seramiklerin ölçülen mikrosertlik değerleri .....	116

## ÖZET

Anahtar kelimeler: ZAS, transparanlık, cam-seramik, çekirdeklendirici

Mevcut çalışmada, çekirdeklendiriciler kullanılarak ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (ZAS) esaslı transparan cam seramiklerin üretilmesi ve elde edilen ZAS esaslı cam seramiklerin yapısal ve transparan özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Çalışmada TiO<sub>2</sub> ve ZrO<sub>2</sub> çekirdeklendirici olarak kullanılmıştır. Ayrıca ileri teknoloji seramik olan transparan ZAS cam-seramikler optik cam-seramikler olarak büyük önem taşımaktadır.

Bu çalışmada ZAS esaslı transparan cam-seramik üretmek amacı ile ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbO ve çekirdekleyici olarak TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> tozlarından kompozisyon hazırlanmıştır. Bu kompozisyonlar hazırlanırken ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (ZAS) üçlü denge diyagramının bileşim oranları göz önüne alınmıştır. ZAS-A, B, C ve D olarak adlandırılan sistemde ZAS-A'da ağırlıkça %36ZnO, %12Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %47SiO<sub>2</sub>, %5B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bulunmaktadır. ZAS-B için %34ZnO, %11.5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %44.5SiO<sub>2</sub>, %5B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve çekirdeklendirici %2.5TiO<sub>2</sub>, %2.5 ZrO<sub>2</sub> bileşimi hazırlanmıştır. ZAS-C ise ağırlıkça %36ZnO, %12Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %47SiO<sub>2</sub>, %5PbO içerirken, ZAS-D ağırlıkça %34ZnO, %11.5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %44.5SiO<sub>2</sub>, %5PbO ve çekirdeklendirici %2.5TiO<sub>2</sub>, %2.5 ZrO<sub>2</sub> içermektedir. ZAS cam seramiğinin ısı işlem sonrası karakterizasyon incelemeleri aşağıdaki sıra ile yapılmıştır. Elektrikli asansörlü fırında 1450°C'de 2 saat süre ile ergitilen homojen ZAS bileşimleri grafit kalıba dökülmüş ve termal gerilmeleri uzaklaştırmak için tav fırınında 600°C'de 1 saat gerilim giderme tavlmasına tabi tutulmuştur. Tavlama işlemi sonrası elde edilen cama kırma, öğütme işlemleri yapıp tozların XRD, DTA (10-15-20°C/dk hızla) ve kinetik analizleri yapılmıştır. DTA analizinden faydalanarak numuneler ZAS-A ve ZAS-B için 900 °C ve 950 °C, ZAS-C için 950°C ve 1000°C, ZAS-D için ise 850°C, 900 °C ve 950 °C sıcaklıklarda 4 saat ısı işlemine tabi tutulmuştur. Gerçekleştirilen XRD analizlerinde üretilen ZAS kodlu cam-seramiklerin willemit, gahnit ve kuvars fazlarından oluştuğu belirlenmiştir. Üç farklı sıcaklık ve sürede (800°C, 850°C ve 900°C'de 1, 3 ve 5 saat) sinterleme işlemine tabi tutulmuşlardır ve SEM analizleri yapılmıştır. Kinetik çalışmalarda ZAS kodlu camlar için kristallenme ve viskoz akış aktivasyon enerjileri sırasıyla ZAS-A için 311,775 kJ/mol ve 365,816 kJ/mol, ZAS-B için 267,143 kJ/mol ve 277,133 kJ/mol, ZAS-C için 271.457 kJ/mol ve 290.990 kJ/mol, ZAS-D için 239.758 kJ/mol ve 266,745 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. ZAS kodlu cam-seramikler için ölçülen sertlik değerleri ise sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı olarak 515-934 HV<sub>0.05</sub> değerleri arasında değişim göstermektedir. Ölçülen yoğunluk değerleri ise 2,5-3 gr/cm<sup>3</sup> aralığında bulunmaktadır.

# PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (ZAS) BASED TRANSPARENT GLASS CERAMICS

## SUMMARY

Keywords: ZAS, transparency, glass-ceramic, nucleating

In the present study, it was aimed to produce ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (ZAS) based transparent glass ceramics using nucleating agents and to investigate the structural and transparent properties of the obtained ZAS based glass ceramics. TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> were used as nucleating agents in the study. In addition, transparent ZAS glass-ceramics, which are high-tech ceramics, are of great importance as optical glass-ceramics. In this study, a composition was prepared from ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbO and TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> powders as nucleating agents in order to produce ZAS based transparent glass-ceramic. While preparing these compositions, composition ratios of ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (ZAS) ternary equilibrium diagram were taken into consideration. In the system called ZAS-A, B, C and D, ZAS-A has 36% ZnO, 12% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 47% SiO<sub>2</sub>, 5 %B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by weight. 34% ZnO, 11.5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 44.5 %SiO<sub>2</sub>, 5 %B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and nucleating 2.5% TiO<sub>2</sub>, 2.5% ZrO<sub>2</sub> were prepared for ZAS-B. ZAS-C contains 36% ZnO, 12% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 47% SiO<sub>2</sub>, 5% PbO by weight, while ZAS-D contains 34% ZnO, 11.5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 44.5% SiO<sub>2</sub>, 5% PbO and nucleating 2.5% TiO<sub>2</sub>, 2.5% ZrO<sub>2</sub>. Homogeneous ZAS compositions melted in the electric lift furnace at 1450°C for 2 hours were poured into a graphite mold and subjected to stress relieving annealing at 600°C for 1 hour in the annealing furnace to remove thermal stresses. Glass crushing and grinding processes are carried out and the powders obtained after the annealing process; XRD, DTA (10-15-20 ° C / min speed) and kinetic analyzes were performed. Using the DTA analysis, the samples were heat treated at 900 °C and 950 °C for ZAS-A and 950 °C, for ZAS-C at 950 °C and 1000 °C, and for ZAS-D at 850 °C, 900°C ve and 950 °C for 4 hours. ZAS coded glass-ceramics produced in XRD analyzes were determined to consist of willemite, gahnit and quartz phases. They were subjected to sintering process at three different temperatures and times (800°C, 850°C and 900 °C for 1, 3 and 5 hours) and their SEM analysis was performed. In kinetic studies, crystallization and viscous flow activation energies for ZAS-coded glasses were 311.775 kJ/mol and 365.816 kJ/mol for ZAS-A, 267.143 kJ/mol and 277.133 kJ/mol for ZAS-B, 271.457 kJ/mol and 290.990 kJ/mol, for ZAS-C 239.758 kJ/mol and 266,745 kJ/mol for ZAS-D. The hardness values measured for ZAS coded glass-ceramics vary between 515-934 HV<sub>0.05</sub> values depending on the sintering temperature and time. The measured density values are in the range of 2.5-3 gr / cm<sup>3</sup>.

## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Tanımı gereği cam seramikler, camların kontrollü kristalizasyonu ile üretilen mikro veya nanokristal malzemelerdir. Bu nedenle, bir anlamda, cam seramikler, camsı bir matris içine gömülü bir kristal fazın bir kompozitidir [1].

Cam seramik teknolojisi, çok düşük veya boş gözeneklilik ve aynı zamanda mikroyapının homojenliği ve tekrarlanabilirliği gibi geleneksel toz işlenmiş seramiklere göre çeşitli avantajlara sahiptir. Bazı cam seramiklerde çökelen kristal fazlar, örneğin, yüksek termal ve kimyasal stabilite, yüksek mekanik mukavemet ve optik transparanlık ile birlikte düşük termal genleşme katsayılarına sahiptir [2].

Cam seramikler, hem cam hem de kristalitin neme dayanıklılık ve camın kolay oluşumu ve kristalitin yüksek mekanik mukavemeti ve kimyasal direnci gibi olağanüstü özelliklerine sahiptir. Cam kristalleşmesini kolaylaştırmak için, cam seramiklerin imalatına bir çekirdeklendirici eklenebilir. Yaygın olarak kullanılan çekirdeklendiriciler arasında  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  ve  $\text{CaF}_2$  gibi bazı halojenür mineralleri bulunur [3].

$\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  sisteminin cam seramikleri, yüksek bir cam geçiş sıcaklığına ( $T_g$ ), düşük bir termal genleşme katsayısına ve yüksek kimyasal stabiliteye sahiptir. Bu cam-seramikler, kristalizasyon ısı işlemiyle oluşturulabilen üç ana kristalli  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  (willemit),  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  (gahnite) ve kuvars fazına sahiptir. Kristalleşme sürecini teşvik etmek için  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  ve  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  gibi çekirdekleştiriciler kullanılmaktadır [4].

Aynı zamanda  $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  cam seramikler mükemmel termal stabiliteye sahiptir. Bu malzemelerin potansiyel uygulamaları arasında düz panel ekranlar ve

belirli fotovoltaik yüzeyler dahil olmak üzere transparanlığın ve yüksek kullanım sıcaklığının önemli olduğu birçok alan bulunmaktadır [5].

## **BÖLÜM 2. CAMLAR**

### **2.1. Camın Tarihçesi**

Doğal cam obsidiyen dünyanın tüm volkanik bölgelerinde meydana gelmektedir ve Paleolitik çağlar ilkel insanlar tarafından alet, silah ve ticaret nesnelere dönüştürülmüştür. Obsidiyen eserlerin ve volkanik akıntılardan elde edilen materyalin kimyasal analizine dayanarak, pek çok eser için bir kaynak ve obsidiyen eserlerin yayıldığı ticaret yollarını belirlemek mümkün olmuştur. İnsan yapımı camın menşe tarihi ve yeri hiçbir zaman kesin olarak bilinemeyebilir; ancak genellikle milattan önce 2500 yıllarında kuzey Mezopotamya'da ortaya çıktığı kabul edilmektedir [6].

Kum, kireç ve soda külünden yapılan cam, muhtemelen Asur ve Fenike kökenli olmasına rağmen, Mısır'da 5000 yıldır bilinmektedir. En eski insan yapımı cam, taş boncukları sırlamak ve daha sonra cam boncuklar yapmak için (yaklaşık MÖ 2500) kullanılmıştır, ancak MÖ 1500'e kadar içi boş kaplar yapmak için kullanılmıştır [7].

Ayrıca bir silika çekirdek üzerinde bir sır tabakası oluşturmak için çeşitli teknikler kullanılarak üretilen fayans adı verilen yeni bir malzeme geliştirilmiştir. Sümer veya Mısır'da icat edilmiş olsa da tam gelişimi Mısır'da gerçekleştirilmiştir ve bu nedenle genellikle Mısır çinisi olarak anılmaktadır. Bu malzeme, MÖ üçüncü ve dördüncü bin yılda boncuk yapmak için kullanılmış olmasına rağmen, silika karışımının tamamen erimesi yerine sinterlemeyi içermektedir. Bu nedenle fayans, sır ve cam arasında bir ara malzeme olarak düşünülebilmektedir [8].

MÖ 2000'den MÖ 1000'e kadar cam üretim merkezi Suriye, Yunanistan ve İtalya'ya yayılmıştır. MÖ 200 yılında, Babil şehrinde, cam üretiminde ilk sanayi devrimi

gerçekleşmiştir. Cam üfleme kalitesi önemli ölçüde artmış olup içme kapları popüler hale gelmiştir. Birçok üretim teknikleriyle Şekil 2.1.'de görüldüğü gibi renkli camlar, nesilden nesile zanaatkârlara aktarılacak biçimde yaygınlaşmıştır [9].



Şekil 2.1. Doğu Akdeniz üflemeli camları a)Sulama şişesi-5.yy b) Balık şişesi, 3-4.yy [9]

Önümüzdeki 300 yıl boyunca cam sanayi hızla artıp ardından gerilemiştir. Mezopotamya'da MÖ 700'lerde ve Mısır'da MÖ 500' lerde yeniden canlandırılmıştır. Önümüzdeki 500 yıl boyunca Mısır, Suriye ve Akdeniz'in doğu kıyısındaki diğer ülkeler cam üretim merkezleri olmuştur. Başlangıçta cam üretimi çok zor ve yavaş olup cam eritme fırınları küçüktü ve ürettikleri ısı, camı eritmek için pek yeterli değildi. Ancak MÖ 1. yüzyılda Suriyeli ustalar üfleme borusunu icat etmiştir. Bu devrim niteliğindeki keşif, cam üretimini daha kolay, daha hızlı ve daha ucuz hale getirmiştir. Roma İmparatorluğu'nda cam üretimi gelişmiştir ve İtalya'dan onun yönetimi altında tüm ülkelere yayılmıştır. Roma döneminde üretilen cam ürünler Şekil 2.2.'de verilmiştir.



Şekil 2.2. a)Roma dönemi cam şişe (Aryballos Circa) MS 1.Yy, b) Roma dönemi cinerary vazosu MS.1-2.Yy c)Roma dönemi üflemeli cam bardak MS.3.yy, d) Münih kafesli fincan 4.yy ortaları [10]

Almanya ve diğer kuzey Avrupa ülkelerinde cam yapımı 1400'lerin sonu ve 1500'lerin başında önem kazanmıştır ve 1500'lü yıllarda İngiltere'de önemli hale gelmiştir. İngiliz cam üreticisi George Ravenscroft (1618-1681), 1674 yılında cam tarihinde büyük bir atılım olan kurşun camı icat etmiştir. 1890'dan sonra cam kullanımı, gelişimi ve üretimi hızla artmaya başlamıştır. 1902'de Irving W. Colburn, pencere camının seri üretimini mümkün kılan düz cam çekme makinesini icat etmiştir. Seri üretim için mekanik teknoloji, Sanayi Devrimi'nin son aşamalarında, Michael Owens'ın 1903'te saatte 2500 şişe üretebilen otomatik bir şişe üfleme makinesi icat etmesiyle başlamıştır [10].

Cam üretimindeki gerçek devrim, geniş cam levhalar içindeki doğal çekme gerilmelerini telafi eden basma gerilmeleri oluşturmak için kimyasal bileşiklerin kullanımı yoluyla tavlama, Pilkington işlemiyle düz cam üretimine kadar bir dizi yirminci yüzyıl tekniklerini beklemek zorunda kalmıştır. Bunlar; plaka cam, cam bloklar, lamine cam, kırılmaz cam, emniyet camı, Pyrex ve fiberglas dahil olmak üzere bugün bize tanıdık gelen çok geniş kapsamlı uygulamalar evrenine yol açarlardan olmuştur [11].

Günümüzde cam yapımı, modern ve yüksek teknolojili bir endüstridir. Modern cam fabrikaları, birçok farklı renkte bir günde milyonlarca cam kap yapma kapasitesine sahiptir ve düz cam boruların, kapların, ampullerin ve diğer ürünlerin birçoğunun hassas ve sürekli üretimi için geliştirilmiştir [10].

## **2.2. Cam Tanımı**

Camın belirli bir ergime sıcaklığı olmayıp bununla birlikte ışığı geçirebilen, yüksek viskoziteye sahip ve sıvılığı gözle görülemeyen, eritilmesi ile amorf özellik kazanan inorganik bir malzemedir [12].

1945 yılında, ASTM (American Society for Testing Materials) tarafından, Cam, kristalleşme olmadan rijit bir duruma soğutulmuş inorganik bir füzyon ürünü olarak tanımlanmaktadır [13].

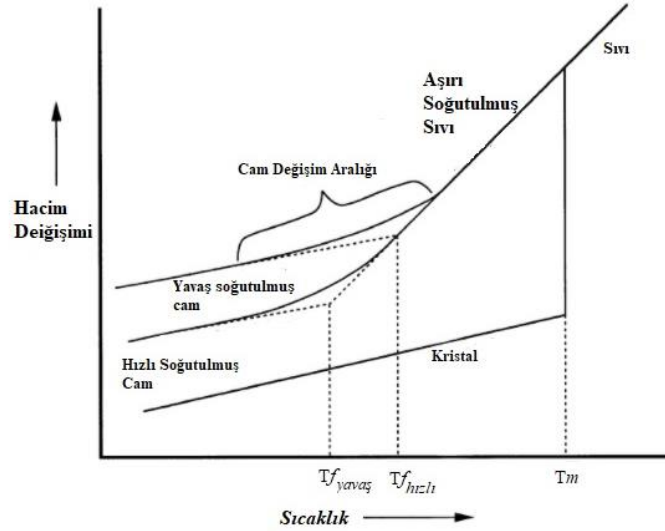


Optik netliği, sertliği ve mukavemeti, cam, ambalaj, taşıtlar, ev eşyaları, elektrikli ekipman ve yalıtım ürünlerinde ve kompozit malzemelerdeki liflerde önemli rollerle insan faaliyetinin her yönüne girdiği anlamına gelmektedir. Dahası, malzeme bilim ve teknolojideki birçok ilerlemede araşsal bir rol oynamıştır [14].

Cam terimi genel olarak pencereler, kaplar ve diğer birçok objeyi oluşturmak için kullanılan şeffaf, kırılđan malzemeler için yaygın olarak kullanılmaktadır. Daha doğrusu, cam, düzensiz kimyasal yapıya sahip, yani kristal olmayan bir madde durumunu ifade etmektedir. Hem inorganik (örneğin bileşik camlar ve emayeler ve hatta bazı nadir metalik camlar) hem de organik olmak üzere çok çeşitli bu tür camlar bilinmektedir [6].

Sıvıyı soğuttukça, eriyiğin atomik yapısı yavaşça değişecek ve eriyiğin tutulduğu tam sıcaklığın karakteristiği olacaktır. Kristalin erime sıcaklığının altındaki herhangi bir sıcaklığa soğutma, normalde malzemenin kristalize duruma dönüşmesine ve uzun menzilli, periyodik atomik bir düzenlemenin oluşmasına neden olacaktır. Bu meydana gelirse, entalpi aniden kristal için uygun değere düşecektir. Kristalin sürekli olarak soğutulması, kristalin ısı kapasitesi nedeniyle entalpide daha fazla düşüşe neden olacaktır. Sıvı kristalleşme olmaksızın kristalin erime sıcaklığının altına soğutulabilirse aşırı soğutulmuş bir sıvı elde edilmektedir. Sıvı daha da soğudukça viskozite artmaktadır. Entalpi, nihayetinde donmuş sıvının ısı kapasitesi tarafından belirlenene kadar, gitgide azalan bir eğim eğrisini takip ederek denge çizgisinden sapmaya başlamıştır, Entalpinin denge sıvısı ile donmuş katının olduğu sınırlar arasında kalan sıcaklık bölgesi, cam dönüşüm bölgesi olarak bilinmektedir. Donmuş sıvı artık bir cam olmaktadır. Cam dönüşümü aslında bir sıcaklık aralığında gerçekleşmesine rağmen, bu iki cam arasındaki termal geçmiş farkını ifade etmemize izin veren bir terimi tanımlamak uygun olmaktadır. Cam ve aşırı soğutulmuş sıvı hatları cam yapısının durağanlık sıcaklığı  $T_f$  olarak tanımlanan bir sıcaklıkta keşişmektedirler. Camın yapısı,  $T_f$  sıcaklığındaki denge sıvısı olarak değerlendirilmektedir. Cam dönüşüm sıcaklığı veya cam geçiş sıcaklığı  $T_g$  olarak adlandırılan bu sıcaklık, oldukça belirsiz bir şekilde termal analiz eğrilerindeki veya termal genleşme eğrilerindeki değişikliklerle tanımlanmaktadır. Yukarıda belirtildiği

gibi, cam dönüşümü bir dizi sıcaklık aralığında gerçekleşip herhangi bir sıcaklıkla karakterize edilememektedir. Bununla birlikte, bir camın ısıtılması sırasında cam dönüşüm bölgesinin başlangıcının bir göstergesi olarak sadece böyle bir sıcaklığın kullanılabilmesi uygun olmaktadır. (Şekil 2.3.) [15].



Şekil 2.3. Cam oluşturan eriyiğin entalpi üzerinde sıcaklığın etkisi [15]

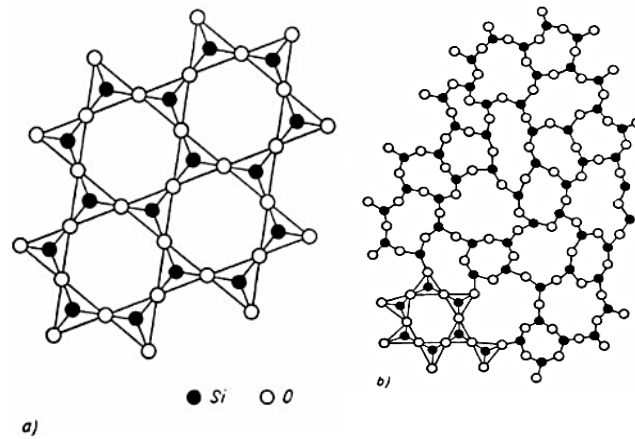
Cam geçiş sıcaklığı  $T_g$ , aşırı soğutulmuş sıvının soğuma hızına bağlıdır. Soğutma hızı ne kadar düşükse, sıvının aşırı soğutulabileceği bölge o kadar büyüktür ve bu nedenle cam geçiş sıcaklığı o kadar düşük olur. Bu sebeple, belirli bir malzemenin cam geçiş sıcaklığı içsel bir özellik değildir [1].

Genel olarak, bir sıvı veya eriyik soğuduğunda hacmi azalır. Normalde kristalleşme, erime noktası  $T_m$ 'de meydana gelir ve bu sayede hacimde bir azalma meydana gelir. Sıcaklık düşmeye devam ettikçe hacim daha da azalır, ancak şimdi daha düşük bir sıcaklık katsayısı ile, yani kristalin genişleme katsayısı sıvınınkinden daha düşüktür [16]

### 2.3. Camların Yapısı

Camların ince yapısı ile ilgili en çeşitli görüşler, bu genel özellik ile alakalı olarak son 40 yılda dile getirilmiştir. Camların yapısını Tammann, sıvılarinkine

karşılaştırmıştır. Cam eriyiklerinin yüksek viskozitesinden dolayı, sıvı halinin yapısı büyük ölçüde devam edip sabit kalmaktadır. Goldschmit yaptığı çalışmalarında, basit bir bileşiğin bir cam olarak füzyondan sonra kolayca katılaşması için iyonlarının boyutlarının oranının belirleyici önem taşıdığı sonucuna varmıştır. Bir oksit veya basit bir bileşik, yalnızca katyonlarının yarıçaplarının anyonlarının yarıçaplarına oranı ( $r_c : r_a$ ) 0.2 ile 0.4 arasında olduğunda cam oluşturabilmektedir. Bu durum  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  gibi ana cam oluşturucular için geçerli olmaktadır.



Şekil 2.4. SiO<sub>2</sub> yapılarının [SiO<sub>4</sub>] tetrahedra üç boyutlu ağlar aracılığıyla bir enine kesitte şematik gösterimi a) kristal içinde [SiO<sub>4</sub>] tetrahedranın düzenli sıralı ağ oluşturması (kristalize silika) b) Zachariasen ve Warren'e göre kuvars camında (amorfsilika) [SiO<sub>4</sub>] tetrahedranın düzensiz üç boyutlu ağ oluşturması [17]

İlk defa, Zachariasen-Warren yapı hipotezi temelinde, cam oluşturan iyonlarla ilgili temel verilere dayanarak cam özelliklerini önceden hesaplamak mümkün hale gelmiştir. Bu hipotez, tetrahedronun en küçük yapı birimi olduğunu düşünmektedir; örneğin [SiO<sub>4</sub>] birimi, SiO<sub>2</sub> camının tetrahedronu, ancak bu tetrahedralar, Bragg tarafından gösterildiği gibi bir ağda (Şekil 2.4.) düzgün ve simetrik olarak birbirine bağlı olmayan kristal silikatlar, ancak düzensiz bir şekilde birbirine bağlı olmaktadır. (Şekil 2.4.). Düşük koordinasyon numaralarına sahip birimlerin sırasız sonsuz ağının oluşumu, SiO<sub>2</sub> camının [SiO<sub>4</sub>] tetrahedronunda ör. 4, veya B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> camında düzlem üçgende [BO<sub>3</sub>] biriminde 3, bir cam eriyiğinin viskozitesinde soğutma sırasında muazzam artışı açıklamıştır [17].

Ayrıca Zachariasen, cam oluşturan oksitlerin camsı ve kristal hallerinin enerjilerinin çok farklı olmaması gerektiğini, çünkü mekanik özelliklerin iki durumda da benzer

olduğunu savunmuştur. Ek olarak camın enerjisi çok daha yüksekse, kristalleşmeye neden olabilmektedir. Böylece Zachariasen düşüncelerini cam oluşumu kuralları olarak  $A \square O \square$  şeklinde formüle etmiştir [18].

Zachariasen oksit camların oluşumunu düzenleyen aşağıdaki dört kuralı önermiştir:

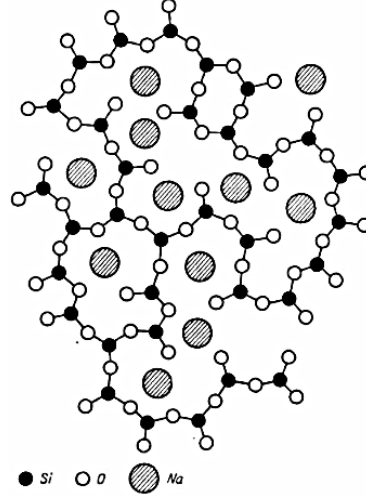
- a) bir oksijen iyonu en fazla iki katyonla bağlantılıdır,
- b) oksijen iyonlarının cam oluşturan katyonlara dair koordinasyon sayısı küçüktür (dört veya daha az),
- c) oksijen polihedraları köşeleri paylaşır (kenarlar veya yüzler değil) ve
- d) polihedralar minimum üç köşede bağlanır, böylece üç boyutlu rastgele ağ yapısı oluşturmuştur [19].

Bu kadar basit camlarda, yani yukarıdaki kurallara göre oluşturulmuş düşük sıralı ağlarda, büyük katyonlar, örneğin  $Na_2O$  veya  $CaO$ 'nun  $SiO_2$  ile birleştirilmesiyle oluşursa, oksijen verildiğinde hasarlar meydana gelir. Büyük katyonlarla (veya diğer anyonlarla,  $S_2^-$ ,  $F^-$ , vb.) ayrılmış tetrahedranın serbest köşesini işgal ederken, büyük katyon bu pozisyonda açık kafes tarafından üretilen daha büyük boşluğu doldurur. Bölünme ve ağın boşluklarına büyük katyonun dahil edilmesinin istatistiksel ve tekdüze olarak gerçekleştiği varsayılır (Şekil 2.5.). Zachariasen, cam oluşumuna katılan tüm katyonları üç gruba ayırmıştır:

1. Si, As, B, Ge, P, Be ( $BeF_2$  olarak), vb. gibi ağ oluşturuçular ağırlıklı olarak 3 ve 4 koordinasyon numaralarına sahiptir.
2. Na, K, Ba, Ca, vb. gibi şebeke yapısını bozanların, koordinasyon numarası çoğunlukla 6'dır.
3. Al, Zn, Mg, Nb, Pb, Ta, vb. gibi ara oksitler baskın olarak 4 ve 6 koordinasyon numaralarına sahiptir.

Ara oksitler, ağ oluşturuçuları ve ağ değiştiricileri arasında bir yer işgal eder. Çok bağlantılı bir camda, bileşime göre, cam yapmayı tetrahedra oluşturan birimler

(koordinasyon numarası 4 ile) olarak güçlendirebilir veya bir ağ modifiye edici olarak (6 ila 8 koordinasyon numaraları ile) temel yapıyı daha da gevşetebilirler [17].



Şekil 2.5. İyonların bir sodyum silikat camda düzenlenmesi [17]

Bir dizi başka cam oluşumu teorisi, malzemedeki bağların doğasına dayanmaktadır. Örneğin Smekal, camların tamamen kovalent ve tamamen iyonik bağlar arasında ara karakterde olan bağları içeren eriyiklerden oluştuğunu öne sürmüştür. Herhangi bir yön özelliğinden yoksun tamamen iyonik bağlar, yüksek iyonik malzemeler ağ yapıları oluşturmaz. Diğer yandan, yüksek kovalent bağlar, periyodik olmayan bir ağın oluşumunu engelleyip hızla tanımlanan bağ açılarını zorlama eğilimi göstermektedir.

Cam oluşturan maddeler, kısmen iyonik ve kısmen kovalent bağlar içeren inorganik bileşikler veya zincirler içerisinde kovalent bağlar ve zincirler arasında van der Waals bağları ile zincir yapıları oluşturan inorganik veya organik bileşikler olmak üzere iki kategoriye girmektedir.

Stanworth, Pauling'in kısmi iyonik karakter modelini kullanarak karma bağ konseptini ölçmeye çalışmıştır. Katyonun elektronegatifliğine göre oksitleri üç gruba ayırmıştır. Her durumda anyon oksijen olduğu için, bu durum, katyon-anyon bağının kısmi iyonik karakterine göre gruplama ile etkili bir şekilde aynı olmaktadır. % 50'ye

yakın kısmi iyonik karaktere sahip oksijen ile bağ oluşturan katyonlar, ağ oluşturuu (grup I) olarak hareket etmeli ve iyi camlar üretmiş olmalıdır.

Oksijenle biraz daha fazla iyonik bağ oluşturan, elektronegatifliği biraz daha düşük olan katyonlar (grup II), kendi başlarına cam oluşturmaz, ancak birinci gruptaki katyonların yerini kısmen alabilmektedir. Son olarak, elektronegatifliği çok düşük (grup III) olup bu nedenle oksijenle yüksek iyonik bağlar oluşturan katyon, ağ oluşturuu olarak asla hareket etmemektedir.

Bağlanma mukavemeti, cam oluşumunun kolaylığını tahmin etmek için bir kriter olarak da kullanılmıştır. Sun, güçlü bağların soğutma sırasında eriyik yapının kristal yapıda yeniden düzenlenmesini engellediğini ve böylece cam oluşumunu teşvik ettiğini savunmuştur. Bu özel durumda, bağ kuvveti, bir oksidi gaz halindeki bileşen atomlarına ayırmak için gerekli enerji olarak tanımlanmıştır. Bu enerji için deneysel değerler tüm katyon-anyon bağlarından gelen katkıları içerdiğinden, tek bir bağın gücü, örneğin, dört yüzlü olarak koordine edilmiş silisyum iyonu için ayrışma enerjisinin koordinasyon birimindeki katyon-anyon bağlarının sayısına bölünmesiyle belirlenmiştir. Bu kriterin kullanılması, ağ oluşturuu, ara ve düzenleyici katyon grupları ile Stanworth'unkilere benzer sonuçlar vermektedir [15].

Sun'un tek bağ mukavemeti ile ilgili teorisinin ergime sıcaklığı ile ilişkisini inceleyen Rawson yeni bir teori öne sürmüştür. Bu teori ile bağların kopması için gereken ısı enerji miktarını Rawson parametresi olarak adlandırdığı bağ mukavemetinin ergime sıcaklığına oranı saptanmaktadır [20].

Günlük yaşamımızda amorf malzemeler önemli bir rol oynamaktadır. Yeterli kimyasal bileşim seçimi ile cam özelliklerini kontrol etme imkanı ve çeşitli işleme yöntemlerini uygulama kabiliyeti nedeniyle çok çeşitli uygulamalar için uygun bulunmaktadır. Amorf halin bu avantajları, tasarlanmış özelliklere sahip hemen hemen her şekilde sahip ürünler elde etmeyi sağlamaktadır.

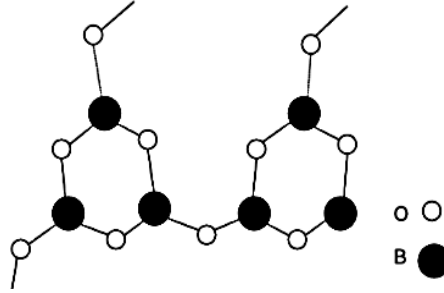
Ağ oluşturuçularından türetilen silikat, borat ve fosfat olarak üç ana cam grup olarak ayırt edilebilmektedir. Bunlar arasında, fosfat camlar, düşük cam geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ), düşük erime sıcaklığı ( $T_m$ ), yüksek termal genişleme katsayısı, biyoyumluluk sulu ortamda çözünürlük ve yüksek ultraviyole geçiş, düşük üretim maliyeti gibi geleneksel silikat ve borata göre birçok çekici avantaj nedeniyle endüstrinin birçok alanında çok önemli bir rol oynamaktadır [21].

Camın geçirgenliği ve iletkenliği; cam ağ oluşturuçucu, cam ağ değiştirici ve cam ağ ara ürününden oluşan cam ağ yapısından etkilenmektedir.  $SiO_2$ ,  $B_2O_3$  ve  $P_2O_5$  vb. Olarak Cam ağ oluşturuçuları ikiye ayrılmaktadır. Silikat cam ile karşılaştırıldığında, borat cam daha düşük bir erime sıcaklığına sahip olsa da bazı bileşenlerle daha yüksek reaktivite sunmaktadır. Ağ yapısı çeşitli ağ modifiye edici iyonlarla etkilenebilen silikat cam, nispeten kararlı kimyasal özelliklere sahip olmaktadır. Silisyum-oksijen tetrahedra, alkali metal ve alkali toprak metal iyonlarının eklenmesinden dolayı dönüşüm geçirmektedir [22].

### 2.3.1. Borat cam ve türleri

Bu camlar üçgen bir koordinasyon benimseyen üç farklı oksijen iyonuna bağlanma eğilimindedir ve tetrahedral koordinasyon da bulunmaktadır. Bu gruplar düzlemseldir ve bor-oksijen-bor bağları ile üç boyutlu bir ağ oluşturmak için Şekil 2.6'daki gibi bağlanmaktadır. Böyle bir yapı, X-ışını kırınım sonuçlarıyla iyi bir uyum içindedir ve bu durumda silikadan çok farklı olmaktadır. Boratlara alkali metaller eklenirken, uyarılmış değişiklikler silikada üretilenlerin tersidir; literatürde buna "bor oksit anomalisi" denmektedir. Aslında, silika esaslı camlarda genel olarak gözlemlenenin tersine, alkali metal eklendiği zaman viskozite artabilir ve termal genişleme azalabilmektedir. Borosilikat camlar, korozyona dayanıklı ve düşük ısıl genişleme özelliklerine sahip olup cam üretiminde önemli bir rol oynamaktadır. Ayrıca Ağ oluşturan Si ve B atomlarından meydana gelip Si dört koordineli ve B üç koordineli olmaktadır. Oluşan ağ, daha düşük viskozite ve erime sıcaklığı ile silikadan daha yumuşaktır. Modifiye ediciler silikaya eklendiği zaman olanın aksine, borosilikatlarda bağ potansiyeli simetrik kalır ve artan sıcaklıkla düşük termal

genleşmeye neden olmaktadır. Şekil 2.6.'da bor oksijen bor bağının üç boyutlu ağ yapısı gösterilmiştir [23].



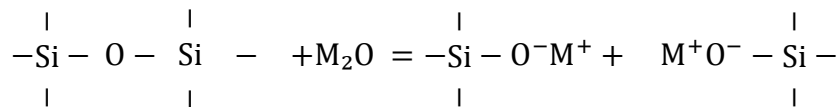
Şekil 2.6. Ortak bir oksijen atomunu paylaşan boroksil grupları [23]

Borosilikat cam yüksek termal, mekanik dirence sahiptir ve bu nedenle laboratuvar, ısıya dayanıklı, fiber ve sızdırmazlık camları gibi geniş uygulamalar bulabilmektedir [24].

Çok düşük ısıl genleşme özellikli malzeme olan borosilikat camlar ağırlıkça %13'e kadar bor trioksit (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) içerir ve bu nedenle çimento esaslı malzemeye eklendiğinde mükemmel termal nötron koruma performansı gösterebilir. Bu nedenle, borosilikat cam, çeşitli radyoaktif atıkları hareketsiz hale getirmek için bir ortam olarak kullanılmıştır [25].

### 2.3.2. Alkali silikat camlar

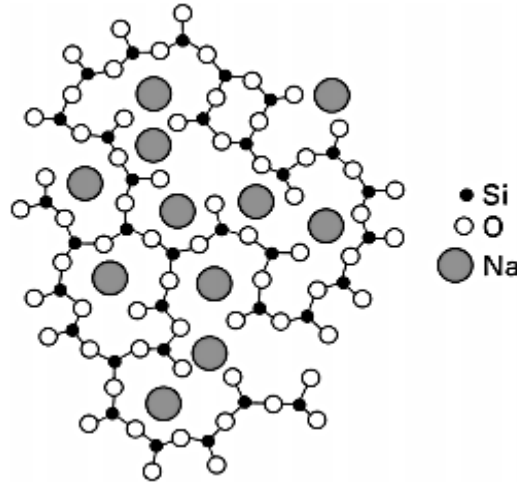
Geleneksel eritme teknikleriyle belirlenen çeşitli alkali silikatlarda cam oluşum aralığı SiO<sub>2</sub>'den yaklaşık % 36 mol Li<sub>2</sub>O, yaklaşık % 58 mol Na<sub>2</sub>O ve yaklaşık %55 mol K<sub>2</sub>O/Rb<sub>2</sub>O/Cs<sub>2</sub>O'ya kadar devamlıdır. Alkaliler ağ değiştiriciler olup cama tek tek yüklü katyonlar olarak girerler ve geçiş sitelerini işgal ederler. Bu, aşağıdaki reaksiyonda gösterildiği gibi, bir köprünün kırılması ve kırık köprüye bir oksijen (alkali oksit M<sub>2</sub>O tarafından sağlanır) bağlanmasıyla gerçekleştirilir.



Şekil 2.7. Bir Alkali Silikat Ağının Şematik Bir Temsili [26]



Bu nedenle, her bir alkali iyonunun bir adet köprüsüz oksijen oluşturması beklenmektedir. Bir alkali silikat ağının şematik bir temsili Şekil 2.8.'de gösterilmektedir. Ağ yapısında köprüsüz oksijen oluşturulması, bağlanabilirliği ve dolayısıyla akışkanlık (viskozitenin tersi), difüzyon, elektrik iletimi ve kimyasal korozyon gibi kütle taşımayla ilgili özellikleri azaltmaktadır. Benzer nedenlerle yapı genişleme özgürlüğü kazanır, yani ısıl genişleme katsayısı artar [26].



Şekil 2.8. Sodyum silikat camlarının iki boyutlu gösterimi [26]

### 2.3.3. Soda-kireç camı

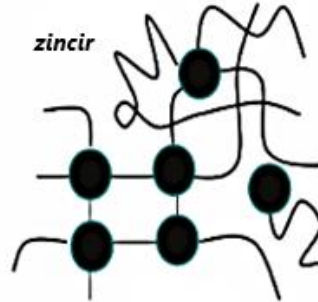
Soda-kireç camı, çeşitli amaçlar için en yaygın olarak kullanılan cam türüdür. Soda-kireç camı  $\text{SiO}_2$  (%72,8),  $\text{Na}_2\text{O}$  (%13,7),  $\text{CaO}$  (%8,8),  $\text{MgO}$  (%4,0) ve az miktarda  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (%0,12) ve  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 'ün (%0,1) çok bileşenli bir karışımıdır. Sodyum karbonat eklemek camın erime noktasını düşürür, böylece onu ısıtmak için gereken enerjiyi azaltır ve aynı zamanda suda çözünür hale getirir [27].

Soda-kireç, günlük yaşamda en yaygın kullanılan camdır ve bu nedenle çok daha düşük bir maliyetle mevcuttur. Yaklaşık 360 nm dalga boyuna kadar optik olarak transparan olup çalışması nispeten kolaydır ve bileşimine bağlı olarak 600°C civarında orta derecede yumuşama noktasına sahiptir [28].

### 2.3.4. Metalik camlar

Metalik camlar daha yeni üretilmiştir ve bu camlar, kristalin metallere göre daha yüksek elastik limit ve korozyon direnci sunmaktadır. Fakat buna rağmen teknolojik bir ilerleme sağlamamışlardır. Camın mekanik özelliklerinin incelenmesi ve anlaşılmasında son yıllarda metalik camların önemi büyüktür. Çünkü cam geçişlerinin çok altında (sıkıştırma altında) plastik olarak deforme olabilirler. Bu, camdaki akış ve plastisite hakkında büyük bir kavrayış sağlamıştır.

Inoue, metalik camları üç tipe sınıflandırmıştır: metal - metal tipi, metal - metaloid tipi ve Pd - metaloid tipi alaşımlar. Konfigürasyonlar, üç metalik alaşım tipi için farklıdır. Metal - metal alaşımları, tavlama sonrası ikozaedral yarı kristalli faz oluşturabilen ikozaedral düzen sunar. Metal - metaloid tipi cam alaşımları, Zr, Nb, Ta veya lantanid metal içeren birbirine bağlı üç köşeli prizmalardan oluşan ağ atomik konfigürasyonları sunar. Pd esaslı metalik camlar, Pd-Ni-P için üç yarım oktahedra ve Pd-Cu-P bölgesi için bir tetragonal dodekahedronla kaplı iki büyük kümelenmiş üçgen prizma biriminden oluşmaktadır [23].



Şekil 2.9. Çapraz bağlı ve zincirli organik veya kalkojenit camların şematik yapısı [23]

Camsı durumda tane sınırları ve dislokasyon olmaması nedeniyle benzersiz güç, süneklik, tokluk ve işlenebilirlik kombinasyonları sunarlar. Özellikle yapısal uygulamalar için, iyi korozyon ve aşınma direnci ile beraber yüksek (özgül) mukavemet ve esneklik dahil olmak üzere çeşitli çekici özelliklere sahiptirler [29].

BMG'lerin bu üstün özelliklerinin bir sonucu olarak, golf sopalarında çarpıcı yüz plakası, cep telefonlarında kasa, saat parçaları, optik aynalar, optik fiberler için bağlantı parçaları, yüksek hassasiyetli küçük basınç sensörleri, yüksek yoğunluklu bilgi depolama malzemesi, uçaklar için çita, mikroeletromekanik sistemler gibi çok çeşitli fonksiyonel uygulamalarda kullanılırlar [30].

### 2.3.5. Kalkojen camlar

Kalkojen camları, adından da anlaşılacağı gibi, en az bir kalkojen element, S, Se veya Te bulundurur. Kalkojen elementine bağlı olarak görünürden orta kızılötesine kadar uzanan geniş iletim aralıkları nedeniyle pasif veya aktif uygulamalar için birçok çalışmanın konusudur. Bu camlar özellikle, örneğin gece veya sisli koşullarda sürüş yardımı için kullanılan termal görüntüleme için ticarileştirilmiştir, ancak aynı zamanda çeşitli uygulama alanları için (kimyasal algılama, IR kaynakları ve lazerler, optik anahtarlar) yüksek bir potansiyel sunarlar [31].

Kalkojen cam, en düşük fonon enerjisine ve en uzak kızılötesi transparanlığa sahip olan yumuşak camlardan biridir. Yumuşak özellikleri, kalkojen koordinasyonunun iki kat olduğu esnek atomik yapısından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, mikro yapısı üç boyutlu ağlara sahip oksit cam ile tek boyutlu zincir yapılarına sahip organik polimerler arasındadır [32].

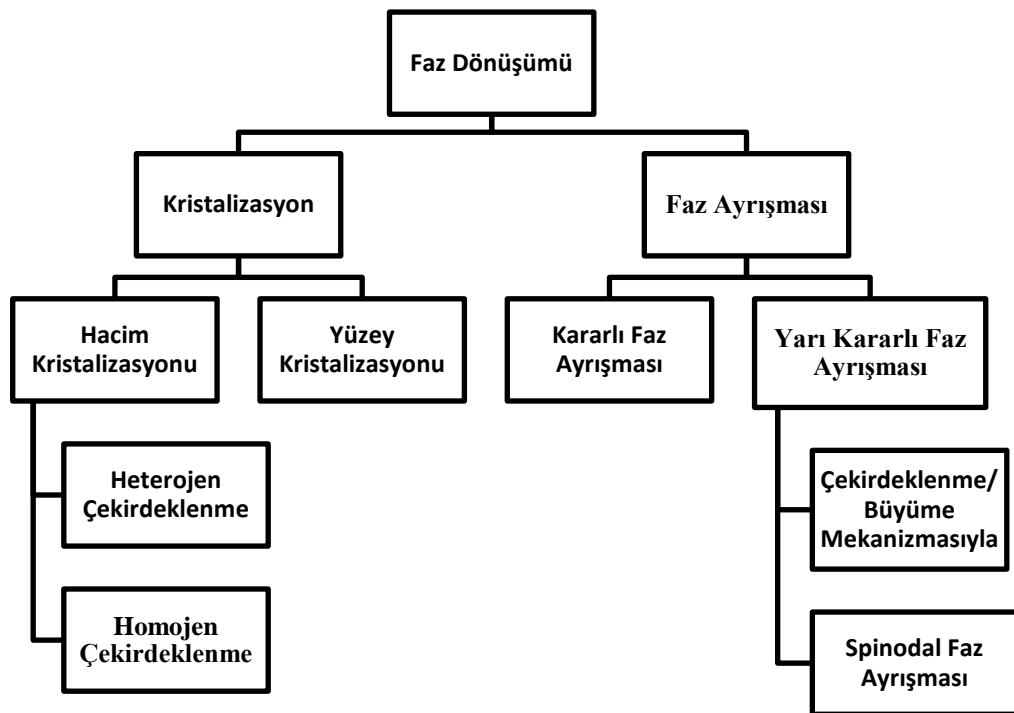
Yapıları ve yapıyı oluşturan atomlar arası bağların nitelikleri açısından diğer cam sistemlerinden farklı camlardır. Kovalent bağlı malzemeler olan kalkojen camlar için cam yapıcı atomların atom numaraları arttıkça camın dielektrik iletkenliği düşer ve cam, bağların tipi ve görünüş yönünden metalik özellik kazanır. Birçoğu yarı iletken özellikli olup optik ve elektrik özellikleri bakımından önemlidirler. Kalkojen camların optik özellikleri, bileşimdeki empüritelere karşı çok hassastır. Kullanılan elementlerin saflığı ve ergitme işlemi sırasında sistemin temizliği, bilhassa oksijenin uzaklaştırılması çok önemlidir. Genellikle yalıtılmış silika tüpler içinde üretilirler.

### 2.3.6. 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 farklı halojen bileşikleri de cam oluştururlar. Halojenler, elektronegativiteleri en yüksek olan elementler olduğundan dolayı halojen camlarının en önemli dezavantajları kristallenmeye yatkın olmaları ve suya veya neme karşı hassasiyetleridir. Buna rağmen özellikle optik özellikleri yönünden dikkat çekicidirler. Özellikle çok düşük kayıplı fiber optik kablo üretimi için, özellikle florür camları (ZrF<sub>4</sub> ve HfF<sub>4</sub>) üzerinde çalışılmaktadır [33].

### 2.4. Camlarda Faz Dönüşümü

Camlarda meydana gelen faz dönüşümlerini kristalizasyon ve faz ayrışması olarak iki ana grupta incelenmektedir. Şekil 2.10.'da bu dönüşümler görülmektedir.



Şekil 2.10.Camlarda faz dönüşümleri

### 2.4.1. Kristalizasyon

Kristalizasyon, daha az düzenli cam yapıdan düzenli bir kristal dizinin üretildiği süreçtir. Bir camın kristalleşmesi farklı merkezlerden başlıyor gibi görünür ve kristal büyümesi, malzemelerin küçük parçacıklar (çekirdekler) üzerinde birikmesiyle meydana gelmektedir. Kristalizasyon süreci iki farklı süreci içerir: çekirdeklenme ve kristalleşme. Çekirdeklenme, kararsız ara halleri temsil eden, amorf cam matrinden daha geniş aralıklı atomik sıralı bölgelerin oluşumunu içerdiğinden, bir cam seramiğin kontrollü kristalleşmesinde kilit bir faktördür. Bu bölgeler, kendiliğinden kararlı bir kristal faz haline gelebilir. Çoğu kez, cam iki aşamalı bir ısıl işleme tabi tutulur. Bu muamelede, camın içinde yeterli çekirdek gelişimini tetiklemek için, öncelikli olarak camın yeterli bir süre boyunca geçiş aralığı içinde veya biraz üzerinde bir sıcaklığa ısıtılması gerekmektedir. Daha sonra çekirdeklerin üzerinde kristallerin büyümesini tetiklemek için, sıcaklığın camın yumuşama noktasının üzerine veya yaklaşan seviyelere yükseltilmesi gerekmektedir [34].

Kristalizasyon, yüzey ve hacim kristalizasyonu olarak ikiye ayrılmaktadır. Yüzey kristalleşmesi kristal büyümesinin cam-atmosfer arayüzeyinden başlamasıdır (çekirdeklenmesidir) ve genellikle bu arayüze dik olarak büyümektedir. Hacim kristalleşmesinde ise kristal büyümesi, malzeme içindeki "çekirdeklenme bölgelerinden" başlayıp iç yapı boyunca meydana gelmektedir [35].

Çekirdeklenme, homojen veya heterojen olarak sınıflandırılabilir. Homojen çekirdeklenmede çekirdekler, büyüyen kristallerle kimyasal olarak aynı malzemelerdendir. Çoğu camın homojen çekirdeklenme süreci zor olmaktadır ve genellikle devitrifikasyon denilen kontrolsüz kristalleşmenin tehlikeleri yüzünden imkansız olma eğilimindedir. Heterojen çekirdeklenmede, çekirdekler kimyasal olarak geliştirilen kristallerden çok farklıdır ve  $TiO_2$  veya  $ZrO_2$  gibi çekirdekleştirici ajanların kullanılmasıyla oluşturulmaktadır. Çekirdeklenme, camın yüzeyinden veya camın yığınının içinden başlayabilir. Ayrıca, istenen cam seramiklere ulaşmak için çekirdekleşme, başlangıç camının kristalizasyon işlemini kontrol etmek için katalize edilebilir [34]

## 2.4.2. Çekirdeklenme

### 2.4.2.1. Homojen çekirdeklenme

Klasik homojen çekirdeklenme teorisine göre, yalnızca yeterli ölçüde aşırı doymuş bir çözelti içinde homojen çekirdeklenme meydana gelebilir. Sabit toplam enerjiye sahip bir sistemde, ortalama değer etrafında yerel dalgalanmalar vardır ve bazı bölgelerde enerji seviyesi, moleküller veya iyonlar arasındaki çarpışmanın bir sonucu olarak çekirdeklenmenin oluşması için yeterince yüksektir [36].

Homojen çekirdeklenme, olasılıksal bir olaydır: herhangi bir hacimde veya yüzeyde kristalin bir çekirdek oluşturmanın aynı olasılığı vardır. Bu kendiliğinden oluşum, tümü termal olarak aktive olan yoğunluk, bileşim veya entropideki dalgalanmalardan kaynaklanır.

Çekirdeklenme sırasında serbest enerjideki değişim, üç termodinamik faktöre bağlı olacaktır: hacimsel serbest enerjideki azalma, yüzey enerjisindeki artış, elastik enerjideki (veya gerilme enerjisindeki) artış. Bu son husus, katı-sıvı dönüşümü bağlamında ihmal edilmektedir.

Bir sıvıdan termodinamik olarak tercih edilen kristalin çekirdeğine dönüştürülen bir malzeme hacmi için, serbest enerjideki azalma, küresel kristal çekirdeğin hacmi ( $4\pi r^3/3$ ) ile çarpılan  $\Delta G_v$  'ye karşılık gelir. Çekirdeklenmenin üstesinden gelmek için termodinamik engel, küresel çekirdeğin yüzey alanı ( $4\pi r^2$ ) tarafından çekirdek / sıvı yüzey geriliminin ( $\gamma$ ) ürünüdür. Bu,  $r$  yarıçaplı bir çekirdeğin oluşumuyla serbest bırakılan enerjiye karşılık gelen ( $W$ 'nin pozitif olduğu)  $W$ , kritik çekirdeğin oluşumunu verir:

$$W = 4\pi r^2\gamma - \frac{4}{3}\pi r^3\Delta G_v \quad (2.1)$$

$r^*$  (kritik yarıçap boyutu), bir çekirdeğin kararlı olması ve kristal oluşturabilmesi için ulaşması gereken minimum boyuttur.

$$r^* = \frac{2\gamma}{\Delta G_v} \quad (2.2)$$

$$W^* = -\frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{\Delta G_v} \quad (2.3)$$

$r < r^*$  için,  $W$ 'ye yüzey enerjisi hakimdir. Kristalin embriyo bu durumda stabil değildir ve sistemin serbest enerjisini azaltmak için ortaya çıktıktan sonra çözünebilir.  $r \geq r^*$  için süper kritik olarak adlandırılan çekirdek büyüyebilir çünkü yarıçapındaki bir artış  $W$ 'nin azalmasına neden olur. Çekirdek büyümesi bu nedenle sistemin serbest enerjisinde bir azalmaya izin verir. Arayüz enerjisinin,  $\gamma$ , deneysel olarak belirlenmesinin zor olduğunu ve teoride bilinmeyen büyük bir miktarı temsil ettiği unutulmamalıdır. Geniş  $\gamma$  değerleri, bir kristal oluşturmanın zorluklarını ve dolayısıyla cam oluşumuna elverişli bir sistemi yansıtır. Aksine, düşük  $\gamma$  değerleri çekirdeklenmeyi teşvik eder.

Çekirdeklenme hızı, hacim birimi ve zaman birimi başına görünen kritik çekirdek sayısıdır. Kritik boyuttaki parçacıkların sayısının, kritik üstü hale gelme sıklığına göre çarpımıdır. İlk terim, kritik çekirdeğin oluşum çalışmasına karşılık gelen termal olarak aktive edilmiş bir süreçtir ve bu nedenle  $\exp(-W^*/k_B T)$  ile orantılıdır. İkinci terim, sıçrama sıklığını temsil eden ifadeye karşılık gelir. Denklem (2.4)'e göre sabit çekirdeklenme hızı,  $I_{\text{çekirdek}}(T)$  şöyledir:

$$I_{\text{çekirdek}}(T) \propto \exp\left(-\frac{W^* + \Delta G_D}{k_B T}\right) \quad (2.4)$$

$$I_{\text{çekirdek}}(T) \propto \frac{h}{3\pi d_{\lambda}^3 \eta} \exp\left(-\frac{W^*}{k_B T}\right) \quad (2.5)$$

$I_{\text{çekirdek}}$  st, kinetik faktörleri içeren üstel bir terime ve termodinamik yönlere bağlı üstel bir terime sahiptir. Daha yüksek sıcaklıklarda viskozite azalır ve atomlar kolaylıkla hareket edebilir. Bununla birlikte, sistemin serbest enerji değişimi,  $\Delta G_v$ , aşırı soğutma derecesi azaldıkça azalır ve termodinamik bir bariyer oluşturur [37].

### 2.4.2.2. Heterojen çekirdeklenme

Heterojen çekirdeklenme, homojen çekirdeklenme için gerekenden çok daha az itici güçler altında meydana gelebilir ve çekirdeklenme kontrolü normalde bazı heterojenlik dağılımının kontrolünü gerektirir [38].

Çekirdekleştirici maddeler, özellikle nano ölçekli çekirdekleştirici maddeler tarafından uyarılan heterojen çekirdeklenme, hücre çekirdeklenmesi için enerji bariyerini önemli ölçüde azaltır, hücre çekirdeklenme hızını artırır ve hücre boyutu dağılımını da daraltması beklenir [39].

Heterojen çekirdeklenme için kritik çekirdek oluşumu çalışması,  $\Delta G_h$ , şu şekilde ifade edilir:

$$\Delta G_h^* = \Delta G^* \cdot f(\theta) \quad (2.6)$$

Formül (2.6)'da,

$\Delta G_h^*$  = heterojen çekirdeklenmede serbest enerji değişimi

$\Delta G^*$  = homojen çekirdeklenme serbest enerjisi

$f(\theta)$  katalist ve kristal çekirdek arasındaki temas açısına ( $\theta$ )'ya bağlı olan bir fonksiyondur

$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4} \quad (2.7)$$

Denkleme göre, çekirdeklenme bariyeri  $\theta$  'ya bağlıdır ve çekirdekleştirici substrat çekirdek tarafından tamamen ıslatılmışsa ve temas açısı( $\theta$ ) 0'a yakınsa çok küçüktür. Heterojen çekirdeklenme, çekirdek ve substrat arasında epitaksi varsa özellikle etkilidir. Heterojen çekirdeklenmenin önemli özelliği, heterojenlik ile çekirdekli faz arasındaki arayüzey geriliminin düşük olması gerektiğidir. Bu nedenle, katalizör yüzeyin etkisi, substrat-eriyik-çökelti bağlantısındaki temas açısı  $\theta$  ile belirlenir. Heterojen çekirdeklenmenin aktivasyon enerjisi şu şekilde ifade edilebilir:



$$\sigma_{HL} = \sigma_{SH} + \sigma_{SL} \cos\theta \quad (2.8)$$

Eşitlik (2.8)'de  $\sigma_{HL}$ , heterojenlik ve eriyik arasındaki arayüzey serbest enerjisidir,  $\sigma_{SH}$ , heterojenlik ile birincil kristal faz arasındaki arayüzey serbest enerjisidir ve  $\sigma_{SL}$ , kristal faz ile eriyik arasındaki arayüzey serbest enerjisidir. 180'den küçük herhangi bir temas açısı ( $\theta$ ) için, serbest enerji bariyeri, heterojenliğin yüzeyindeki çekirdek oluşumu için homojen çekirdeklenmeden daha azdır. Sonuç olarak, mümkün olan her yerde homojen çekirdeklenmeye tercihen heterojen çekirdeklenme meydana gelecektir.  $\Delta G$ 'yi düşürme etkisine sahip olan heterojenliklerin varlığı da bekletme süresini T azaltacaktır. Heterojen çekirdeklenme için bekletme süresi( $T_H$ ),  $T_f(\theta)$  'e eşittir. T, "saf" cam için bekletme süresidir ve  $f_1(\theta)$  veren denklem;

$$f_1(\theta) = 1 - \cos(\theta)/2 - \cos^2\theta/2 \quad (2.9)$$

Bu nedenle, çekirdeklenme partiküllerinin verimliliğinin artırılmasıyla,  $\theta$ ,  $f_1(\theta)$  değerleri ve bekletme süresi azalacaktır [40].

### 2.4.3. Kristal büyümesi

Kristal büyümesi kristalizasyonun ikinci aşamasını oluşturur ve kararlılık kazanmış çekirdeklere atomik veya moleküler hareket ile taşınım sonucu meydana gelir. Atomların çekirdek yüzeyine taşınma hızı ve kristal yapısını oluşturma hızı büyüme hızını etkiler. Kristalin büyümesinde viskoziteye bağlı olan kinetik bariyer önemli bir yer taşımaktadır. Sıcaklığın artması viskoziteyi düşürürken atomik hareketleri arttırdığı için büyüme hızı artar.

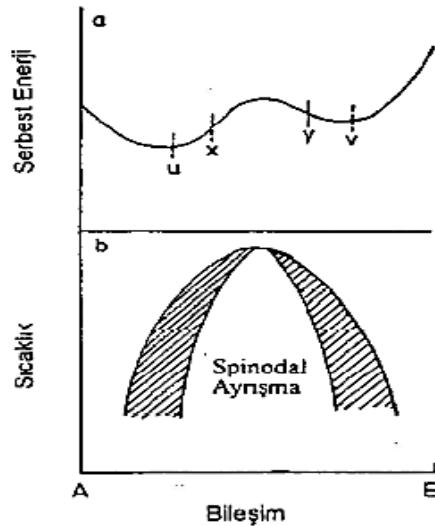
Kristal büyüme sürecinin uygun bir zamanda tamamlanması önemlidir. Büyüme hızı çok yüksek olduğunda ince taneli bir mikroyapının oluşma ihtimali düşmektedir. Böyle gerçekleşen tane büyümesi, küçük kristallerin yeniden çözünmesi ve büyük tanelerin daha ileri seviyede büyümeleri sonucu meydana gelmektedir [41].

Kristal büyüme hızı sıcaklığa bağlıdır. Geçiş aralığının çok az üzerindeki sıcaklıklarda, kristal büyümesi oldukça yavaştır ve bu da cam gövdeyi deformasyona maruz bırakabilir [34].

## 2.5. Faz Ayrışması

Bazı cam yapıcı sistemlere uygulanmış olan ısı işlemler, kristal olmayan iki farklı faz ayrışması sonucunu doğurabilir. Likidüs sıcaklığının üzerinde olan faz ayrışmaları “kararlı karışmazlık”, likidüs sıcaklığının altında olanlar ise “yarı kararlı karışmazlık” veya “cam içinde cam fazı ayrışması” olarak adlandırılır. Eğer faz ayrışması cam içerisinde çekirdeklenme ve kristal büyümesinden önce olursa, cam-seramik üretimi için gerekli olan kontrollü ısı işlem sırasında çekirdeklenme ve kristal büyüme kinetiğinin etkilenmesi beklenmektedir [42].

Faz ayrışma tipi; çekirdeklenme /büyüme veya spinodal olabilir. Kristalizasyon işlemi sırasında, kristalizasyon işleminin boyutu, kristallerin boyutu, faz ayrışması olan alanların boyutu ile sınırlı olacaktır. Faz-ayrışması olan alanların boyutu hem cam bileşimine hem de cam bileşim koşullarına bağlı olduğundan, sonraki cam seramiklerdeki kristallerin boyutu kontrol edilebilir [43].



Şekil 2.11. Camlarda görülen faz ayrışmasının bileşim-sıcaklık-serbest enerji diyagramı [44]

Şekil 2.11.'de camlarda faz ayrışması olan ikili bir sistemde serbest enerji-bileşim ve sıcaklık-bileşim diyagramları gösterilmiştir. Serbest enerji–bileşim diyagramında iki minimum  $u$  ve  $v$  noktaları, faz ayrışmasının  $u$  ve  $v$  aralığında olacağını göstermektedir. Serbest enerjideki düşüş ile bu noktalardan çizilen ortak teğetin faz ayrışmasının sonucu olduğu anlaşılabilir. Sıcaklık-bileşim diyagramında bulunan iki kubbeden dıştaki olanı, sıcaklıkla serbest enerjinin değişimi esnasında  $u$  ve  $v$  noktalarının yerini göstermektedir.

Özetle  $u$  ve  $v$  noktaları sıcaklık düştüğü sırada birbirinden ayrılırken kubbenin genişliği artar, noktalar sıcaklık yükseldiğinde ise birbirine yaklaşır ve noktalar birbirine çakışır.  $X$  ve  $y$  aralığındaki bölgede bileşimdeki ufak değişimler serbest enerjide düşüğe sebep olmaktadır ve büyümeye meyillidirler. Bu bölge içinde olan faz ayrışması çekirdeklenmeye gereksinim duymaz ve spinodal faz ayrışması olarak adlandırılır. Sıcaklık-bileşim diyagramında bulunan içteki kubbe,  $x$  ve  $y$  noktalarının yerini serbest enerjinin sıcaklıkla değişimi esnasında göstermektedir.  $X$  ve  $y$  noktaları, kubbenin tepesinde çakışır.

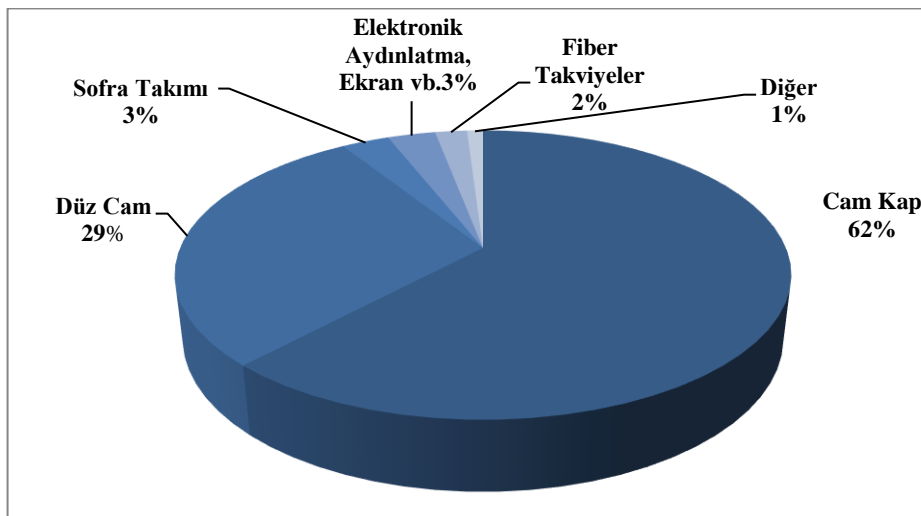
Bileşimdeki değişimler iç ve dış kubbeler arasında bulunan bölgede kararsızdır ve serbest enerjide artışa sebep olmaktadır. Bu aralıkta kararlılık kazanabilmeleri için çekirdeklerin kritik boyut engelini aşmaları gerekir. Şekil 2.11.'den bu açıklamaların ışığında ayrışma sıcaklığının üstündeki bir sıcaklıktan soğutulması sırasında camın, önce çekirdeklenme-büyüme mekanizmasının, daha sonra ise spinodal faz ayrışması mekanizmasının geçerli olduğu bölgelerden geçileceği anlaşılmaktadır. Bu nedenle, normal bir soğutmanın yapıldığı sistemlerde faz ayrışmasının spinodal ayrışmadan çok, çekirdeklenme – büyüme mekanizması ile oluşması daha mümkündür.

Kristallerin çekirdeklenme ve büyüme mekanizması, çekirdeklenme-büyüme mekanizması ile benzerlik gösterir. Yeni faz çekirdekten itibaren büyümeye başlar ve bileşim ilk çekirdeğin bileşimiyle aynıdır. Büyüme esnasında fazlar arasında arayüzey belirgindir. Genellikle çekirdeklenen fazlar küresel morfolojiye sahiptir ve partikül boyutu ve partiküller arası mesafe düzensizdir. Üstelik yapıda tanelerin birbirleri ile meydana gelen temas derecesi düşüktür. Kristalizasyondan önce

camlarda faz ayrışmasının meydana gelmesi camın kristalizasyon davranışını ve mikroyapısına önemli ölçüde tesir etmektedir. Ayrışan fazlar kristalizasyon sırasında heterojen çekirdeklenme etkisi gösterirler. Faz ayrışması sonrası çekirdeklenme için itici gücü oluşturan ve yüksek atomik hareketlilikte arayüzeyler oluşur. Çekirdeklenme için bu yüzeyler tercihli konumlar haline gelirler. Faz ayrışması bu nedenle çekirdeklenmeyi destekleyen bir etki gösterir. Böylece ayrışan fazların difüzyon aktivasyon enerjilerini yükselterek kristal büyüme hızını düşürürler ve faz ayrışması gösteren camlarda kontrollü kristalizasyon ile ince bir mikroyapıya ulaşılır [44].

## 2.6. Camların Kullanım Alanları

Camlar, birçok farklı uygulamalar için kullanılmaktadır. En yaygın uygulamalar, en büyük endüstriyel üretilere karşılık gelen emaye kaplar ve cam elyaflardır. Bazıları yakın zamanda ortaya çıkan daha birçok uygulamalardan: endüstriyel atıkların uzun vadeli korunması için cam kaplar, sabit disk sürücüler, ekranlar ve kapaklar, ocaklar için cam seramikler, fotokopi makineleri için amorf yarı iletkenler, golf sopaları ve kesme aletleri için metalik camlar bunlardan bazılarıdır. Uygulamalar, cam kullanımını çekici kılan bir veya birkaç özellik tarafından yönlendirilir. Şekil 2.12.'de ana cam uygulamalarının pazar payı yüzdelik dilimlerle gösterilmiştir.



Şekil 2.12. Ana cam uygulamalarının pazar payı [23]

Tablo 2.1.'de ilgili alanlarında kullanılan farklı camları listelenmektedir. Açık olarak birçok uygulama optik özelliklerle alakalıdır. Bununla birlikte, kompozitleri güçlendirmek için cam elyaflar kullanılırken, borosilikat cam kimyasal inertliğinin tıbbi amaçlar için çok çekici olduğu kanıtlanmıştır [23].

Tablo 2.1.Cam ve uygulama alanları [23]

<b>Cam</b>	<b>Uygulama Alanı</b>
Soda-kireç-silika	Sırlama, Paketleme
Borosilikat	Yüksek Sıcaklıklar(Laboratuvar cam eşyaları, tencere), Eczacılık
Aluminasilikat	Takviye için fiberler
Kurşun Camlar	Koruyucu paneller
Silika Camlar	Optik Fiberler
Kalkojenit	IR optik
Biocamlar	Medikal
Vitroseramik	Pişirme Gereçleri, Optik

## **BÖLÜM 3. CAM SERAMİKLER**

### **3.1. Tanım**

Cam-seramikler, bir veya daha fazla cam fazı ve bir veya daha fazla kristal fazdan oluşur. Kristal fazlar, bir ana camın kontrollü çekirdeklenmesi ve kristalizasyonu ile üretilir [45].

Son birkaç on yılda geliştirilen yeni bir mühendislik malzemesi türü olan cam-seramikler, yüksek teknoloji bilimine kadar çok çeşitli uygulamalar bulmuştur. Temel olarak, ince taneli kristal bölgelerin, bozulma ve çok az boyut değişikliği olmaksızın kontrollü bileşim ve ısı ileme ile üretilen camlardır. Uygulamalar, elektrikli ocaklar için ocak plakalarından teleskop aynaları ve radar kubbelerine kadar çeşitlilik gösterir. Cam-seramiği yapmak için kontrollü devitrifikasyon, normal şekillendirme cam işleminden soğutmayı takiben iki aşamalı ısı ilemi içerir [46].

Genel olarak, cam seramikler, metaller ve çeşitli polimerlerden daha üstün olan olumlu kimyasal, termal, dielektrik ve biyolojik özellikler gösterir. Ayrıca, özellikle ayarlanabilir termo-fiziksel özellikleri ve mikro yapıları bakımından normal camlardan ve geleneksel seramiklerden de üstündürler [1].

Cam seramik, seramiğin avantajlarını camın ayırt edici özellikleriyle birleştiren mükemmel bir üründür. Cam-seramikteki cam bileşenlerin düzensiz yapısı, çok çeşitli elementleri içerebilir ve böylece farklı tehlikeli atıkları (tehlikeli metaller gibi) stabilize edebilir. Sonuç olarak, cam seramik, endüstriyel atıkları geri dönüştürmek için yararlı bir yol olabilir [47].

Bir cam seramik, kendisine herhangi bir dış kısıtlamanın uygulanmadığı koşullar altında camlaştığında, malzemedeki kristal faz, camsı bir matriste rastgele yönlendirilir. Yüzey kristalizasyonu, cam seramiğin sınır tabakası içinde düzenli bir mikro yapı oluşturabilir. Malzemenin yüzeyindeki bu tercih edilen kristal oryantasyonu, büyüme oranlarının anizotropisinden kaynaklanır. Çekirdeklenme yüzeyindeki kristaller rastgele yönlendirilmiş olabilmesine rağmen, yüzeye dik hızlı büyüme yönü ile yönlendirilen kristaller öncelik kazanır. Bir cam seramikte, kristal faz, kristal düzlemlerine veya kristallerin morfolojisine veya her ikisine göre hizalanabilmektedir. Kristalin morfolojik oryantasyonu, kristal fazın asimetric olmasını gerektirir ve bu nedenle, küresel kristaller sisteminde böyle bir oryantasyon tespit edilemez [48].

Özel camların kontrollü kristalizasyonu ile hazırlanan malzemeler olan ilk kullanışlı cam seramikler yaklaşık kırk yıl önce geliştirilmiştir. O zamandan beri, bu çok yönlü malzemelerin çok çeşitli uygulamaları, geleneksel seramik işleme yollarına göre bazı durumlarda cam seramik yönteminin belirgin avantajlarının ve birçok üstün özelliklerinin bir sonucu olarak gelişmiştir. Birçok uygulamada özellikle önemli olan, cam seramiklerin mikro yapılarının yüksek homojenliği, porozitenin olmaması ve camın cam seramiğe dönüştürülmesi boyunca hacimdeki küçük değişikliklerdir.

Cam seramik prosesi bir camla başladığından dolayı, tüm iyi bilinen cam şekillendirme teknikleri; üfleme, döküm, presleme ve haddeleme dahil olmak üzere çeşitli kompleks şekillere sahip bileşenleri üretmek için kullanılabilir. Daha sonra, cam bileşen, kontrollü bir çekirdeklenme ve kristal büyüme ısıl işlem programı ile kolayca ince taneli bir polikristalin seramiğe dönüştürülür. Ana cam seramikler, eriyikten türetilmiş silikat camlarda, genellikle çekirdekleticilerin eklenmesiyle hacim çekirdeklenmesini teşvik ederek üretilmiştir.

Daha yakın zamanlarda, cam seramik prosesi; silikat olmayan ve hatta oksit olmayan bileşimleri içerecek ve öncü camların sol-jel teknikleriyle hazırlanmasını içerecek şekilde büyük ölçüde genişletilmiştir. Ayrıca toz işleme rotası yönteminde, ince cam tozları (eriyik veya sol jelden türetilmiş) istenen şekillerde kütleler haline getirilir,

yoğunlaştırılır ve kristalleştirilir. Yoğunlaştırma; soğuk presleme ve sinterleme veya sıcak presleme ile elde edilebilir ve düşük gözeneklilik gerekiyorsa kristalizasyondan önce büyük ölçüde tamamlanmalıdır.

Çekirdeklenme muhtemelen sinterleme sırasında cam partiküllerin yüzeylerinde meydana gelir, ancak kristal büyümesinin büyük bir kısmı daha sonraki bir aşamada "bulk" kristalize ürün üretmek için gerçekleşir. Diğer dikkate değer cam seramikler; lityum silikatlar, yüksek mukavemetli alüminosilikatlar, mekanik olarak işlenebilir mikro bazlı malzemeler ve sertlik ve aşınma direnci, kimyasal saldırı ve oksidasyona direnç ve üstün optik ve elektriksel özelliklere sahip çeşitli bileşimlerdir [49].

Cam seramikler, benzersiz özellik kombinasyonları nedeniyle malzeme teknolojisinde önemli bir yer edinmiş, bu da bir dizi mühendislik ve diğer uygulamalarla sonuçlanmıştır [50].

Tek kristaller ve polikristalin sinterlenmiş seramiklerin aksine, cam-seramik malzemeler daha geniş bir yelpazede erişilebilir kimyasal bileşimler, karmaşık şekillerin üretimi ve hızlı ve uygun maliyetli cam şekillendirme süreçleri ile büyük ölçekli üretim gibi dikkate değer avantajlar sunmaktadır [51].

### **3.2. Cam Seramiklerin Tarihçesi**

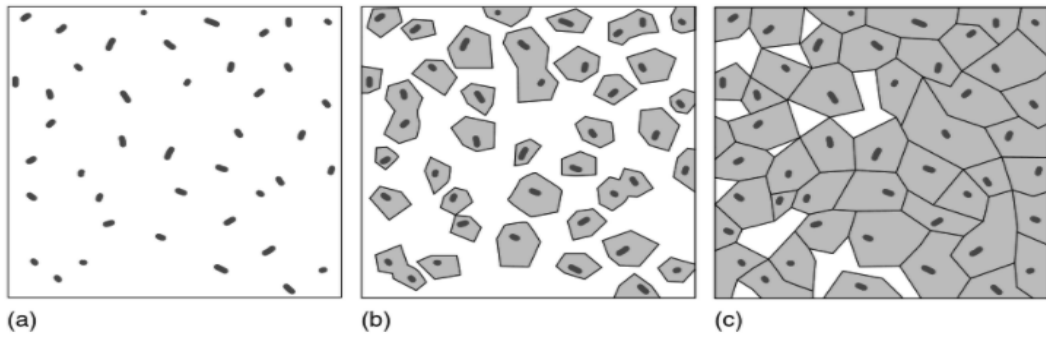
1940'lardan beri New York, Corning Glass Works'te ışığa duyarlı camlar üzerine çalışan Amerikalı kimyager Stanley Donald Stookey tarafından yapılan beklenmedik bir keşif meydana gelmiştir. Cam örneklerinden birinin aşırı ısınması, üstün mekanik özelliklere sahip transparan olmayan malzemenin oluşmasına neden olmuştur. Stookey, ışığa duyarlı camın ısı işlemi için normal sıcaklıktan daha yüksek bir sıcaklıkta ısıtılması durumunda bu camın erimeyeceğini keşfetmiştir. Bunun yerine, transparanlığını yitirmiş ve alışılmadık derecede yüksek mekanik mukavemete sahip polikristal seramikler meydana gelmiştir. Bu tesadüfi bulgu, cam seramik olarak etiketlenen malzemenin bütün bir sınıfın kullanılmasının yolunu açmıştır. Stookey'in gözlemi şu sonuca varmıştır: heterojen cam seramikler, homojen camlara



kıyasla daha aşağı değildir. Aslında, cam seramikler, benzer tamamen camı malzemelerin kullanımından farklı olarak çok daha iyi (yani daha uygun) özelliklere ve dolayısıyla çok daha geniş uygulamaya sahip olabilir. Bununla birlikte, bu tür özellikleri elde etmek için, cam seramiklerin hazırlanmasının oldukça özel kontrollü koşullar altında gerçekleştirilmesi gerekir, böylece sentezlenen malzeme istenen özelliklere sahip olacaktır [52].

Cam seramikler, belirli camların kontrollü kristalizasyonu ve ardından homojen çekirdeklenme yöntemi veya çekirdeklendirici katkı maddeleri ile uyarılan heterojen çekirdeklenme yöntemi ile üretilmektedir [53].

Camlar eritilir, şekillendirilmek üzere imal edilir ve çoğunlukla kristalin bir seramiğe termal olarak dönüştürülür. Kontrollü iç kristalleşmenin temeli, genel olarak boşluklar, mikro çatlaklar veya porozite olmadan ince, rastgele yönlendirilmiş tanelerin geliştirilmesine izin veren etkili çekirdeklenmede yatmaktadır. Dolayısıyla, cam-seramik işlemi Şekil 3.1.'de gösterildiği gibi temelde basit bir termal işlemdir.



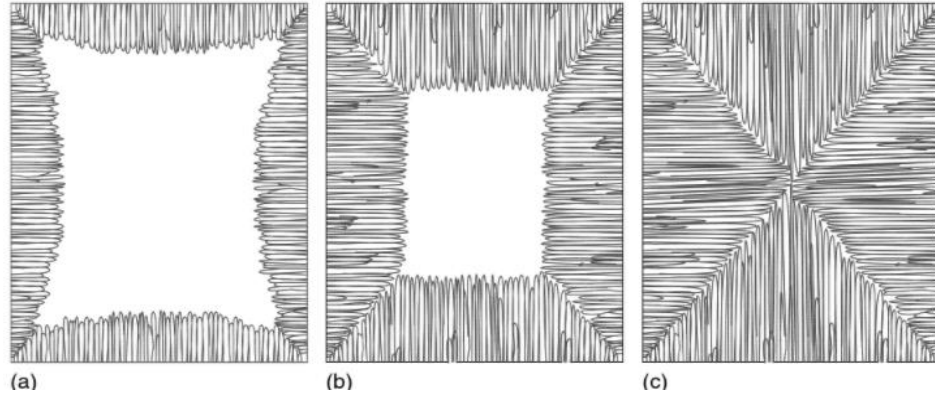
Şekil 3.1. Camdan cam-seramik oluşumu a) Çekirdeklerin oluşumu, b) çekirdekler üzerinde kristallerin büyümesi ve c) Cam-seramik mikroyapısı [54]

Dr. Stookey kalıcı bir fotografik görüntü elde etmek için camdaki gümüş parçacıkları çökeltmek üzerine çalışmıştır. Ana cam kompozisyonu olarak lityum silikat bileşimleri çalışmıştır. Çünkü alkali silikat camlarda gümüşü kimyasal olarak çökeltebileceğini ve lityum içerenlerin en iyi kimyasal dayanıklılığa sahip olduğunu keşfetmiştir. Gümüş parçacıkları geliştirmek için, normalde yaklaşık 450 °C'de cam geçiş sıcaklıklarının hemen üzerinde ultraviyole ışığa maruz bırakılmış camları

ısıttırken bir gece fırın yanlılıkla 850 °C'ye aşırı ısınmış ve termal kayıt cihazında gördüklerine göre, erimiş bir cam havuzu bulmayı umarken şaşırtıcı bir şekilde, şekil değiştirmemiş beyaz bir malzemeye rastlamıştır. Bunun, ana cam malzemenin distorsiyon gerçekleşmeden üretilmiş bir seramik olduğunu hemen anlamıştır. Sonra ikinci bir anlık olay meydana gelmiş, örneği yanlılıkla düşürmüş ve sesin camdan çok metal gibi geldiğini, ayrıca ürettiği seramiğin alışılmadık bir mukavemete sahip olduğunu fark etmiştir.

Stokey bu planlanmamış deneyin önemini düşünürken, lityum alüminosilikat kristallerinin çok düşük termal genişleme karakteristikleriyle rapor edildiğini hatırladmıştır. Özellikle  $\alpha$  fazı,  $\beta$ -spodümenin Hummel (1951) tarafından sifra yakın bir termal genişleme özelliğine sahip olduğu belirtilmiştir. Stokey lityum disilikatta olduğu gibi, aynı şekilde bunları ve diğer düşük termal genişleme katsayısına sahip fazları çekirdeklendirebilseydi, keşfin çok daha anlamlı olacağını fark etmiştir. Ne yazık ki, kısa süre içinde bu alüminosilikat kristallerin çekirdeklenmesinde gümüş veya diğer koloidal metallere etkili olmadığını bulmuştur. Titanyumu alüminosilikat camlarda çekirdekleştirici ajan olarak eklemeyi denemiş ve şaşırtıcı derecede etkili olduğunu keşfetmiştir.

Güçlü ve termal şoka dayanıklı cam seramikler daha sonra bu çalışmanın bir veya iki yılı içinde ticari olarak roket burun konileri ve Corning Ware® tencere gibi iyi bilinen ürünlerle geliştirilmiştir. Kristalleşmenin öncüsü olarak iç çekirdeklenme işlemi olmadan, daha düşük enerjili yüzey bölgelerinde devitrifikasyon başlatılmıştır. Reamur'un acı bir şekilde farkında olduğu gibi, sonuç, yüzeye yönelik kristallerin zayıf bir düzleminde bulunduğu buz küpü benzeri bir yapıdır (Şekil 3.2.). Kristalleşme boyunca bulk yoğunluğundaki değişikliklere yanıt olarak kristalize edilmemiş ana camın akışı, genellikle orijinal şeklini anlamsız distorsiyonlara maruz bırakmaya zorlamıştır.



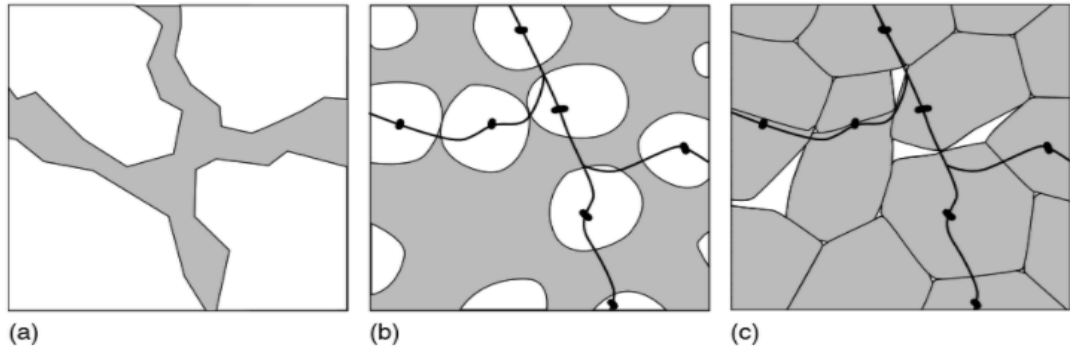
Şekil 3.2. İç çekirdeklenme olmadan bir camın kristalizasyonu [54]

Öte yandan kristalleşme, yüksek viskozitelerde ve üniform olarak meydana gelebildiğinden, içten çekirdekli camlar, orijinal şekilden çok az veya hiç sapma olmaksızın camdan seramiğe dönüşebilir. Cam seramiğin ana camlara göre avantajlarını göz önünde bulundurmak için, düzenli yapılarından başlayarak kristallerin benzersiz özelliklerini dikkate almak gerekir. Kristaller karşılaştığında, yapısal süreksizlikler veya tane sınırları üretilmektedir.

Camların aksine kristaller, çatlakların sapmasına, dallanmasına veya parçalara ayrılmasına neden olabilecek belirli yapısal planlara sahiptir. Bu nedenle, tane sınırlarının ve klivaj düzlemlerinin varlığı, çatlak yayılması için bir engel görevi görmektedir. Bu, ince kristalize camların daha iyi mekanik güvenilirliğini açıklamaktadır. Ek olarak, kristallerdeki özelliklerin spektrumu camlara nazaran çok geniştir. Bu nedenle, bazı kristaller son derece düşük, hatta negatif termal genleşme davranışına sahip olabilir. Safir gibi diğerleri herhangi bir camdan daha sert olabilir ve mika gibi kristaller son derece yumuşak olabilir. Bazı kristal aileleri de olağandışı parlak, manyetik veya dielektrik özellikli olabilir. Bazıları yarı iletkenlerdir ve hatta son gelişmelerin de ispat ettiği gibi, sıvı nitrojen sıcaklıklarında süper iletken olabilir. Buna ek olarak, kristaller yönlendirilebilirse, piezoelektriklik veya optik polarizasyon gibi polar özellikler teşvik edebilmektedir.

Başka bir cam seramik üretim yönteminin teknik ve ticari olarak uygulanabilir olduğu son yıllarda ispatlanmıştır. Bu method, toz camın kristalleştirilmesini ve sinterlenmesini içermektedir. Bu yaklaşımın kütle halinde kristalize edilmiş cam

seramiklere göre bazı avantajları vardır. İlk olarak, örneğin, slip döküm, ekstrüzyon ve presleme için geleneksel cam-seramik işlemleri kullanılabilir. İkincisi, kristalleşme öncesi yüksek akış hızları yüzünden, cam-seramik kaplamalar metaller veya diğer seramiklere bu işlem kullanılarak uygulanabilir. Son olarak ve en önemlisi, çekirdeklenme yerleri olarak su verilmiş fritteki yüzey kusurlarını kullanma yeteneğidir. Bu işlem tipik olarak, su verilerek söndürülmüş bir camın 3–15  $\mu\text{m}$ 'lik partikül çapındaki ince partikül haline getirilmesini içermektedir. Bu toz daha sonra, kristalizasyon işlemi tamamlanmadan hemen önce viskoz sinterlemede tam yoğunluğa kadar şekillendirme teknikleri adı verilen geleneksel seramik yöntemi ile oluşturulur. Şekil 3.3., toz haline getirilmiş bir cam parçanın bazı yüzey çekirdeklenme bölgelerine sahip yoğun sinterlenmiş bir cama (Şekil 3.3.) ve son olarak oldukça kristalli bir fritten türetilmiş cam seramiğe (Şekil 3.3.) dönüşümünü göstermektedir [54].



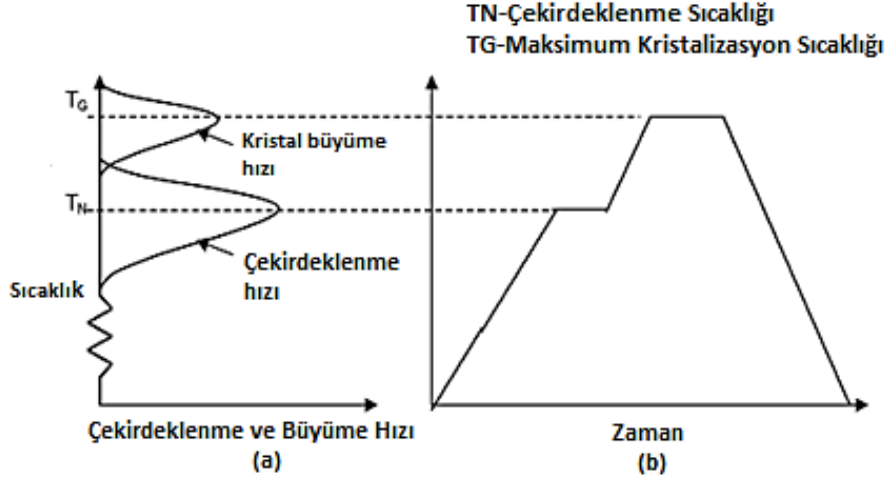
Şekil 3.3. Toz haline getirilmiş camdan cam-seramik üretimi a) Cam kompaktları b) Yoğunlaşma ve kristallenme başlangıcı c) Fritten elde edilen cam-seramik yapısı [54]

### 3.3. Cam Seramik Üretimi

#### 3.3.1. Geleneksel yöntem (iki aşamalı)

Bir cam-seramik üretmenin geleneksel methodu, bir camı iki aşamalı bir ısıl işlem tarafından kristalleştirmektir. (Şekil 3.4.). İlk adım, yüksek bir çekirdeklenme hızı (Şekil 3.4.'da TN civarında) veren ve böylece camın içinde yüksek yoğunluklu çekirdek oluşturan düşük sıcaklıkta bir ısıl işlemdir. Yüksek yoğunluklu çekirdek çok sayıda küçük kristalden oluşan arzu edilen bir mikro yapıya yol açtığı için önemlidir.

İkinci adım, çekirdeklerin uygun bir hızda büyümesini sağlamak için yaklaşık  $T_g$  sıcaklığında bir yüksek sıcaklık ısıl işlemdir.

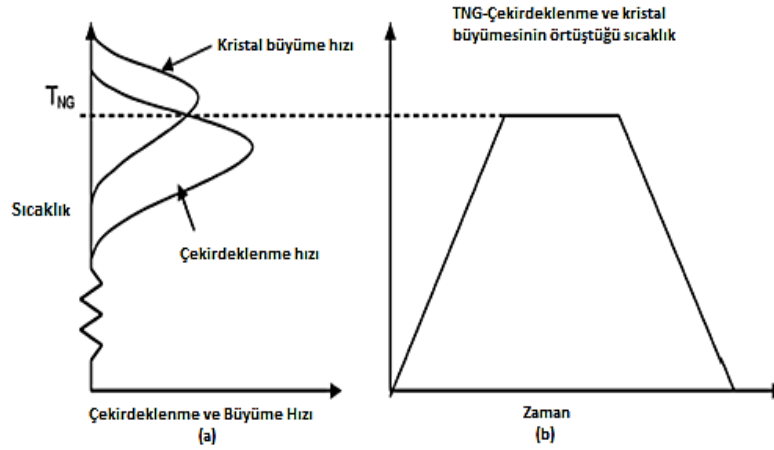


Şekil 3.4. Camın cam-seramik oluşturmak için kristalizasyonu a) Çekirdeklenme ve büyüme hızının sıcaklığa bağlı grafiği ve b) İki aşamalı ısıl işlem grafiği [55]

Ana cam, döküm ve biçimlendirme gibi iyi bilinen geleneksel cam şekillendirme yöntemlerinden herhangi biriyle veya ekstrüzyon gibi daha özel yollar kullanılarak kristalizasyondan önce şekillendirilebilir. Geleneksel yöntemde cam üretimi ve ardından yapılan ısıl işlemler genel olarak fazla enerji harcar ve bu nedenle pahalıdır [55].

### 3.3.2. Modifiye edilmiş geleneksel yöntem (tek aşamalı)

Camın iki aşamalı ısıl işleminin nedeni büyüme hızı ve çekirdeklenme eğrileri arasındaki sınırlı örtüşmenin bir neticesidir (Şekil 3.4.). Şekil 3.5.'te gösterildiği gibi, hız eğrilerinin kapsamlı bir şekilde örtüşmesi durumunda, çekirdeklenme ve büyüme, TNG sıcaklığında tek aşamalı bir ısıl işlem boyunca gerçekleşebilir. Çekirdeklenme hızı eğrisi başta olmak üzere hız eğrileri bileşime duyarlıdır. bundan dolayı cam bileşiminin optimize edilmesiyle bazı durumlarda gerekli örtüşmeyi elde etmek mümkündür. makul Çekirdekleştiricinin seçilmesiyle, "Silceram" olarak bilinen cam-seramik sistemine ulaşıldı [55].



Şekil 3.5. Tek aşamalı ısıtım işlemi uygulanarak cam seramik oluşturmak için cam kristalizasyonu a) Çekirdeklenme ve büyüme hızının sıcaklığa bağlı grafiği b) Tek aşamalı ısıtım işlemi [55]

### 3.3.3. Petrurgic yöntem

"Silceram" ile camın oda sıcaklığından  $T_{NG}$ 'ye ısıtılmasının veya erimiş camın  $T_{NG}$ 'ye soğutulmasının çok az fark yarattığı bulunmuştur. Bu, ana camın orta seviye bir sıcaklıkta bekletme olmaksızın ergimiş halden, genellikle çok yavaş bir şekilde soğutulmasıyla kontrol edilen belirli cam-seramiklerin üretiminin gelişmesine yol açmıştır. Ayrıca bu yöntemle soğutma sırasında hem çekirdeklenme hem de kristal büyümesi gerçekleşebilir [2].

Bu yöntemde eriyik, 1–2 °C/dk'lık bir soğutma hızında fırın içinde soğutulur. Soğutma sırasında eriyik, karşılık gelen kristalin fazı çöktürmek için yeterli zamanda farklı kristalizasyon aşamalarından geçer. Kristal boyutunun kontrol edilememesinden dolayı daha az kullanılan petrurgic yöntem, yüksek yüzdeli eriyiklerden cam-seramik üretmek için çok kullanışlıdır [56].

Bu yöntem, kristalleşmeye doğru önemli bir eğilim oluşturan yüksek oranda geçiş metalleri içeren sert atıklar da dahil olmak üzere doğal hammaddelerden (kayalar ve mineraller) ve endüstriyel atıklardan (cürufur ve uçucu küller) cam seramikler üretirken en çok kullanılan yöntemdir [57].

Petrurgic yöntem, cam-seramiklerin kontrollü olarak geliştirilmesidir. Genellikle, ana camın erimiş halinden ara sıcaklıkta bekletilmeden çok yavaş soğutulularak, soğutma işlemi sırasında hem çekirdeklenme hem de kristalleşme gerçekleşebilir. Petrurgic yöntemi, ham malzemelerin yeniden ısıtılması sürecini ortadan kaldırdığından dolayı geleneksel yöntemden daha ekonomiktir. Bununla birlikte, soğutma işleminin genellikle doğru ve çok yavaş bir şekilde kontrol edilmesi gerekir, bu nedenle endüstriyel üretim için çok zordur [58]

### **3.3.4. Toz yöntemleri ile cam-seramik üretimi**

Toz yöntemi klasik cam ve cam-seramik hazırlama yöntemlerine alternatif bir yöntem olup tozların preslenerek sinterlenmesi ile gerçekleşmektedir. Bu tekniğin geleneksel seramiklere göre farkı başlangıçtaki tozların amorf özellik göstermesidir. Toz tekniğinde fırınlarda ergitilen sıvı cam su içerisine dökülür ve hızlı bir biçimde soğutulur. Küçük taneler halinde oluşan camlar öğütülüp toz haline getirilir. Bu biçimde cam-seramik üretiminde kullanılan tozlar genel olarak 1-30 µm arasında farklı tane boyut dağılımına sahiptirler. Preslenen cam tozlarının sinterlenmesi ile cam-seramik üretiminde iki yöntem vardır. Birinci yöntemde preslenen kompakt cam malzeme camsı bir yapı olacak biçimde sinterlenir ve ardından ısı işlem yapılır. Diğer yöntemde ise, sinterleme adımı için kullanılan aynı pişirme süresince kontrollü çekirdeklenme ve kristallenme gerçekleşir. Tozların direkt olarak sıcak preslenmesi ile de tek aşamada cam-seramik üretmek olasıdır. Bu, camların akışkanlığı ile meydana gelmekte olup sinterleme sıcaklığı camların yumuşama ve oluşum sıcaklıkları arasındadır. Kristallerin meydana gelmesi, cam tanelerinin kırılma yüzeyinde tüm numunede homojen olarak meydana gelir. Ancak burada, presleme boyunca sinterleme ve kristalizasyonun birlikte gerçekleştirilebilmesi için şartların çok iyi ayarlanıp kontrol edilmesi önemlidir [59].

### **3.3.5. Sol-jel yöntemi ile cam-seramik üretimi**

Cam-seramik malzemelerin üretiminde kullanılan yöntemlerden bir diğeri de sol-jel yöntemidir. Bu yöntemde oda sıcaklığında hazırlanmış çözeltiler kullanılmaktadır.

Bu sebepten dolayı soğuk yöntem de denmektedir. Kimyasal sol-jel yönteminde çözeltiler metal alkoksit, metal tuzları, alkol ve su kullanılarak elde edilir. Çözelti sonrasında katı ve sıvı faz arasındaki geçiş fazı olan jel formuna dönüştürülür. Herhangi bir süspansiyonun veya çözeltinin jelleşebileceği bütün sistemlerde uygulanabilir.

Sol-jel yöntemi ile cam malzemeler toz şeklinde ya da bulk olarak üretilebilir. Düşük sıcaklıklarda uygulanabilmesi en önemli avantajlarından biridir. Bu yöntem ile başka yöntemlerle üretilemeyen özel cam-seramik malzemeler üretilebilirler. Sol-jel tekniği ile oluşan çözeltiden kondenzasyon ve hidroliz tepkimeleri oluşarak jel meydana getirilir. Bu jelle ısı işlem uygulanıp amorf tozlar elde edilir. Tozlar presleme ile şekillendirilip sinterlenerek cam-seramik malzeme üretimi meydana getirilir. Büyük ölçülere sahip camların üretiminin çok zor olması bu tekniğin en büyük dezavantajlarından. Çözelti hazırlama ve jelleşme proseslerini izleyerek meydana gelen organik kalıntıların uzaklaştırılması amaçlanarak yapılan kurutma işlemi esnasında yapıda meydana gelebilen çatlaklar ise diğer bir dezavantajdır. Çok düşük sıcaklıklarda cam üretimi ve çözelti hazırlama sürecinde saf malzemeler kullanılarak moleküler olarak saf ve temiz cam eldesi bu tekniğin avantajlarından [60].

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

Cam-seramik üretimindeki ilk aşama camın hazırlanması işlemidir. Cam elde edildikten sonra belirli fazların çekirdeklenmesi ve büyümesinin sağlanması için bu malzemeye kontrollü bir ısı işlem uygulanarak çok kristalli bir seramik ürün ortaya çıkar. Bu yöntem geleneksel seramiklerin üretim tekniğinden hem farklıdır hem de önemli avantajlara sahiptir. Ergimiş cam homojen şartlarda meydana gelebileceğinden kimyasal bileşimin homojenliği cam-seramikte de aynı homojenliğin yakalanmasına yardımcı olacaktır. Ana camın homojenliği, kristallenme sonrası cam-seramik malzemedeki çok iyi tane dağılımı ve porozitesiz yapı sağlayacaktır. Bu durum yüksek mekanik özelliklerin ve iyi elektrik yalıtım özelliklerinin elde edilmesine de yardımcı olacaktır. Kontrollü ısı işlemin geniş bileşim aralığında ve böylece kontrollü oranlarda farklı tipte kristallerin elde



edilebilmesini desteklemesi, cam-seramik prosesinin önemli özelliğidir. Cam işleme proseslerinin (haddeleme, çekme, presleme ve üfleme) geleneksel seramiklere uygulanan klasik yöntemlere göre bazı avantajları vardır. Bundaki en önemli faktör, camın yüksek hızlı otomatik makinelerde şekillendirmeye uygun malzeme olmasıdır. Seramiklere yapılan çamur döküm ya da ekstrüzyon gibi klasik şekillendirme yöntemleri, cam şekillendirme yöntemlerinden daha düşük hızda uygulanan yöntemlerdir. Geleneksel seramiklerde distorsiyon ve çatlama engellemek için uzun süren kurutma ve sinterleme işlemleri gerekirken, cam-seramik üretiminde böyle işlemlerin uygulanmasına ihtiyaç yoktur. Geleneksel seramiklerin kompleks şekilli, boşluklu ve ince kesitli parçalar halinde üretimi oldukça zordur. Bunun sebebi, bu parçaların sinterlenmesi sırasında hacimce %40-50 mertebelerinde boyutsal değişimler ve distorsiyonlardır. Halbuki cam-seramiklerin üretiminde döküm ile yeterli bir akışkanlığı olan camdan kompleks şekilde parçalar çok kolay şekilde elde edilebilmektedir. Döküm işlemi sonrası yapılan kontrollü ısı işlemi boyunca oluşan boyut değişiklikleri oldukça küçük değerlerdedir. Bir diğer avantajı da, cam-seramik üretim prosesleri ince kesitli parçalarda daha başarılıdır. Geleneksel seramikler çok kırılabilir özellikli olduğu için, ince kesitli geleneksel seramiklerin kullanımını cam-seramik malzemeler kadar başarılı değildir [33].

### **3.5. Cam-Seramiklerin Genel Özellikleri**

Camlara kıyasla, cam seramikler tipik olarak artan mukavemete ve daha yüksek elastik sabitlere sahiptirler. Öte yandan termal genleşmeleri, camdan daha yüksek veya daha düşük olabilir. Cam seramikler normal olarak daha az dielektrik kaybı sergiler. Bunun nedeni kısmen değişken türlerin daha rijit, kristalin bir çerçevede bağlanması (istisnalar bilinmesine rağmen), buna karşılık göreceli geçirgenlikler genellikle cam seramiklerde daha yüksektir. Son olarak, kimyasal dayanıklılık tipik olarak cama göre, bazı durumlarda oldukça çarpıcı bir şekilde arttırılır [61].

### 3.5.1. Termal özellikler

Cam-seramik malzemeler yüksek mekanik dayanıklılık ve kararlılığın olması için oldukça yüksek termal şok direncine sahip olmak zorundadırlar. Çok düşük ısıl genişleme katsayısı sayesinde oldukça yüksek termal şok dayanımının sağlanması mümkündür. Bu malzemelerin çok düşük hatta eksi değerlikli ısıl genişleme katsayılarına sahip olduğu için cam-seramik malzemeler çok yüksek sıcaklıklarda kullanılabilir [62].

### 3.5.2. Optik özellikler

Cam seramikler gözeneksiz olduklarından ve genellikle bir cam fazı içerdiklerinden, yüksek düzeyde yarı şeffaflık ve hatta bazı durumlarda yüksek transparanlık sergilerler. Ayrıca, malzemenin mikro yapısına ve kristal tipine bağlı olarak çok opak cam seramikler üretmek de muhtemeldir. Cam-seramikler hemen hemen her renkte üretilebilir. Ek olarak, cam seramikler üretmek ve yüksek hassasiyetli ve desenli nihai ürünleri şekillendirmek için ışıkla uyarılmış yöntemler kullanılabilir. Hem görünür hem de kızılötesi floresan ve cam-seramiklerdeki opaklık da önemli optik özelliklerdir.

### 3.5.3. Biyolojik özellikler

Biyouyumlu ve dayanıklı cam seramikler, tıp ve özellikle diş hekimliği için geliştirilmiştir. Ayrıca implantolojide biyoaktif malzemeler kullanılmaktadır [54].

### 3.5.4. Elektriksel ve manyetik özellikler

Özel elektriksel veya manyetik özelliklere sahip cam seramikler de üretilebilir. Elektriksel özellikler, eğer malzeme elektronik veya mikro elektronik endüstrilerinde izolatörler için kullanılıyorsa özellikle daha da önemlidir. Üstelik, cam seramiklerin diğer malzemeler ile, örneğin metal ile birleştirilmesiyle yararlı kompozitlerin oluşturulabileceğine de dikkat edilmelidir.

Ek olarak yüksek iyon iletkenliği ve hatta süper iletkenlik gösteren cam seramikler geliştirilmiştir. Ayrıca, cam seramiklerdeki manyetik özellikler, sinterlenmiş seramiklerin manyetik özelliklerine benzer bir şekilde üretilmiştir. Bu malzemeler, kristalizasyon için ısıı işleme takip eden ana camların birincil şekillendirilmesini kapsayan yöntemlere göre işlenir [54].

### **3.5.5. Mekaniksel özellikler**

Cam seramik malzemeler, camlar ve diğer geleneksel seramikler gibi oda sıcaklığı ve düşük sıcaklıklarda gevrek ve kırılđan özellik sergilerler. Fakat cam seramik malzemelerin mekanik mukavemetleri camlarla karşılaştırıldığında daha yüksektir. Aynı zamanda cam seramik malzemelerin elastik modülleri de camlardan ve bazı seramiklerden yüksek olup sinterlenmiş saf oksit seramiklerden daha düşüktür [63].

### **3.5.6. Kimyasal kararlılık**

Su ya da diğer bazı kimyasal sıvıların yarattığı etkilere karşı kullanılacak olan cam seramik malzemelerden kimyasal yönden dayanıklılık beklenmektedir. Bazı tip cam seramikler korozyona karşı yüksek dayanıklılık özelliği sergilemektedir. Basit korozyon deneyleri yapılarak, cam seramik numunelerin mikro yapısında, asidik ortamlarda genellikle mikronaltı tane büyüklüğü mertebesindeki kristaller kararlılık göstermiştir. Daha büyük taneli olan kristallerin ve artık cam fazın ise asitler tarafından aşındırıldığı gözlemlenmiştir [64].

## **3.6. Cam Seramik Kullanım Alanları**

Cam-seramikler mühendislik seramikleri olarak adlandırılan malzeme grubu içerisinde bulunur. Fakat cam-seramik malzemeler; zamanla elektrik yalıtımı, geleneksel uygulamalar gibi mühendislik uygulamaları haricindeki bazı uygulamalarda da kullanılabilir. Yüksek sertlik, aşınma dayanımı, korozyon ve kimyasallara karşı direnç, boyutsal kararlılık optik ve elektriksel özelliklerinden

dolayı bazı özel uygulamalarda kullanılırlar. Cam-seramikler böylece; motor ve valf uygulamaları, refrakter uygulamalar, işlenebilir cam-seramikler, biyomedikal uygulamalar, elektronik altlık malzemeleri ve radyoaktif atık depolama gibi çeşitli uygulama alanlarına sahiptirler [65]. Özel uygulamaların gerekleri doğrultusunda malzeme ve bileşenlerin geliştirilmesi, tasarım mühendisleri ve cam-seramik uzmanlarının ortak çalışmaları ile gerçekleştirilmektedir. Tablo 3.1.'de bazı cam-seramik sistemleri, özellikleri ve uygulama alanları özetlenmiştir [66].

Tablo 3.1. Bazı cam-seramik sistemleri, özellikleri ve uygulama alanları [66]

Sistem (katalist)	Ana kristal faz	Özellik	Uygulama Alanı
Li <sub>2</sub> O- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - SiO <sub>2</sub> (ZnO <sub>2</sub> , TiO)	β-kuvars β-spodümen β-ökriptit	Düşük ısıl genleşme Yüksek sıcaklık direnci Şeffaflık	Mutfak eşyaları Teleskop aynaları 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>5</sub> )	Li <sub>2</sub> O-2SiO <sub>2</sub>	Dielektrik özellikler Kimyasal direnç	Elektronik yalıtım Optik kodlama Manyetik kayıt kafası Elektrik kovana
MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> (TiO <sub>2</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	Kordiyerit	Radar geçirgen Düşük genleşme Yüksek mukavemet	Füze başlığı Radar kubbesi
PbO-ZnO-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> (F)	Rankinit	Isı ve vakum yalıtımı	Elektroteknoloji Mikroelektronik devreler Kapasitör
BaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> (TiO <sub>2</sub> )	Selsian BaTiO <sub>3</sub>	Yüksek mukavemet Isıl şok direnci	Mutfak eşyaları
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -MgO- K <sub>2</sub> O (F)	Flogopit Mika	İşlenebilir Dielektrik özellikler	Elektroteknoloji İzolator Hermetik eklemler
SiO <sub>2</sub> -CaO-Na <sub>2</sub> O (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	Apatit	Vücuda uyum Mukavemet Kimyasal dayanım	Dişçilik Vücut protezleri
MgO- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> (TiO <sub>2</sub> )	Mg-Al titanat	Sertlik Mukavemet Aşınma dayanımı	İnşaat malzemesi

### 3.6.1. Cam seramiğin termal kullanımları

Schott tarafından yapılan yarı saydam, porozitesiz bir cam seramik olan Zerodur çok önemli bir malzemedir. Son derece düşük bir termal genleşme katsayısına sahip olan Zerodur (0°C ile 50°C arasında  $0,00 \pm 0,02 \times 10^{-6} / K$ ) bazı sıcaklık aralıklarında sıfır veya biraz negatif olabilir. Bu cam seramiğin bir başka eşsiz özelliği de olağanüstü

iyi homojen olmasıdır. Uydu aynaları için yapılan hafif bal peteği ayna montajlarında eşsiz özellikleri nedeniyle Zerodur tercih edilen bir malzemedir. Diğer tipik uygulamalar arasında hassas optikler, büyük astronomik teleskoplar için ayna yüzeyleri, X-ışını teleskopları için ayna yüzeyleri, halka lazer jiroskopları ve hassas ölçüm teknolojisi için standartlar yer alır. Cam seramiklerin bir başka ilgili termal özelliği, kısıtlayıcı kullanım sıcaklıklarıdır. Kalıntı cam fazları nedeniyle çoğu cam seramik, nispeten düşük sıcaklıklarda, tipik olarak yaklaşık 700°C'nin altında akar ve deforme olur [67].

### 3.6.2. Dental cam seramikleri

Cam seramikler, yarı saydamlık, renk çeşitliliği, sertlik, mukavemet, aşınma direnci, elastik modül ve yüksek biyouyumluluk ile ilişkili kimyasal stabilite gibi dental uygulamalar için istenen özellikleri bir araya getirir [68].

Dahası, malzeme son derece dayanıklıdır ve üretilmesi oldukça kolaydır. Tek diş onarımı için Mevcut lityum disilikat cam seramikler uygundur. Bu yenilikçi cam seramik son derece estetik sonuçlar üretir. Sertliği doğal dişlere benzer ve diğer cam seramiklerinden iki ila üç kat daha güçlüdür. Materyal, diş laboratuvarında istenilen şekle işlenebilir veya preslenebilir. Yüksek mukavemete ( $S_f \approx 360\text{--}400$  MPa) ve tokluğa ( $K_{Ic} \approx 2.3\text{--}2$  MPa · m<sup>1/2</sup>) sahip bu cam seramikler doğal görünümlü estetiğe, doğal görünen ışık geçirgenliğine, çok yönlü uygulamalara sahiptir [67].

### 3.6.3. Biyoaktif cam seramikler

Biyoaktif cam seramikler; kemiğe ve dişlere hatta bazen yumuşak dokuya bağlanan, biyolojik olarak aktif bir hidrosikarbonat apatit tabakası (kemik ve dişlerin mineral fazı) oluşturur. Ayrıca, yük mukavemeti uygulamaları mükemmel mekanik özellikler gerektirir. Cerabone A-W (apatit-wollastonit), Ceravital (apatit-devitrit), Bioverit I (mika-apatit) gibi pek çok ürünü ticari başarıya ulaşmıştır. Bunlar; Granüler dolgu maddeleri, yapay omurlar, iskeleler, omurlar arası vida, orta kulak implantları ve diğer küçük kemik protezleri olarak kullanılmıştır.

Cerabone, muhtemelen kemik protezleri için en yaygın kullanılan biyoaktif cam seramiktir. Çok sayıda klinik deney, bu cam seramik ve insan kemiği arasında iç içe büyüme olduğunu göstermiştir. Bioveritler, klinik yöntemler boyunca kolayca modifiye edilebildikleri için çok faydalı olan işlenebilir cam seramiklerdir. Bioverit II bu açıdan özellikle daha iyidir [67].

Biyoaktif cam seramikler, camlara ve sinterlenmiş seramiklere göre daha yüksek eğilme mukavemetine sahip olabilir ve tek bir malzemede farklı özellikleri birleştirmek mümkündür [69].

Biyoaktif cam seramikler, hücre nakli, proliferasyon, mineralizasyon, besin akışı ve kan damarlarının penetrasyonuna yardımcı olmak için yönlü mekanik özelliklere, yönlendirilmiş mikro yapılara ve gerekli geçirgenliğe sahiptir [70]. Biyoaktif camlar ve cam seramikler genellikle geleneksel eritme-söndürme yolları veya sol-jel teknikleriyle üretilir [71].

#### **3.6.4. İşlenebilir cam seramikler**

Macor, Dicor, Vitronit, Photoveel ve diğer işlenebilir cam seramik markaları, mikro yapılarında mika kristallerine dayanmaktadır. Sıfır gözeneklilik sergilerler ve genel olarak yüksek voltajlarda, çeşitli frekanslarda ve yüksek sıcaklıklarda çok iyi yalıtıcılık gösterirler. Düzgün bir şekilde pişirildiğinde, işlenebilir cam seramikler vakumlu ortamlarda gazı geçirmeyecektir.

İşlenebilir cam seramikler sıradan metal işleme aletleriyle karmaşık şekillerde ve hassas parçalarda hızlı ve ucuz bir şekilde işlenebilirler. Ayrıca, işlemeden sonra yeniden pişirme ihtiyacı gerektirmez. Bu, belirtilen özelliklerin elmas takımlarla maliyetli işlemeye başvurmak zorunda kalmadan karşılanabileceği anlamına gelmektedir. Tipik uygulamaları, izolatörler, mikroskoplar için numune tutucular, kaynak nozulları, havacılık bileşenleri, tıbbi ekipmanlar gibi malzemeleri kapsamaktadır [67].



### 3.6.5. Elektrik iletken ve yalıtkan cam-seramikler

Sabit disk sürücüleri için manyetik ortam disklerinde spinel-enstatit, canasite ve lityum disilikat cam seramikler (Corning tarafından üretilen) ve TS-10 cam seramik altlıklar (Ohara tarafından üretilen) gibi elektriksel olarak yalıtkan malzemeler kullanılır. Bu malzemeler, günümüzün daha yüksek alan yoğunluğu, daha küçük, daha ince sürücü tasarımları için gerekli temel özellikleri sunar. Bu cam-seramikler yüksek tokluğa sahiptir, düşük yüzey pürüzlülüğü ve iyi yüzey düzlüğü ve mükemmel şok direnci sağlamaktadır. Öte yandan, lityum iyon iletken cam seramikler, lityum piller için katı elektrolitler vaat etmektedir. İlk camlar, oldukça iletken nano ölçekli uygulamaya özgü entegre devre yapısında kristalleştiği zaman, ortam sıcaklığında ( $10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ ) yeterince yüksek iletkenlik gösterilmiştir.  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  bileşiminden türetilen sistemler kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Aslında,  $\text{Ti}^{4+}$  'nın  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  veya  $\text{Fe}^{3+}$  gibi üç değerlikli bir katyon  $\text{M}^{+3}$  ile kısmen yer değiştirmesi, pozitif yüklerde bir eksiklik oluşturur ve bu, ek  $\text{Li}^+$  iyonları tarafından telafi edilir ve  $\text{Li}^{1+} \text{xMxTi}_{2-x} (\text{PO}_4)_3$  sisteminin oluşmasına yol açar. Bazı araştırmacılar, bu tür malzemelerin cam-seramik yoluyla elde edilmesinin temel avantajının, klasik sinterleme yöntemiyle elde edilen seramik malzemelerle karşılaştırıldığında daha az porozite olacağını iddia etmektedir. Bununla birlikte, güçlükle keşfedilen bir özellik, eğer ana cam iç çekirdeklenme gösterirse, örneğin çift ısıl işlemlerle, cam seramiğin mikro yapısının iletkenliğini daha da arttırmak için kolayca ve etkili bir şekilde kontrol edilebilmesidir. Katı oksit yakıt hücreleri, yakıtı (örneğin hidrojen gazı veya doğal gaz) ve oksidan (örneğin hava) gazları bir iyonik iletken oksit boyunca yaklaşık  $800^\circ\text{C}$  çalışma sıcaklıklarında elektrokimyasal olarak birleştirilerek elektrik üreten seramik katı hal enerji dönüştürme cihazlarıdır. Düzlemsel katı oksit yakıt hücreleri konfigürasyonu, basit bir üretim süreci ve yüksek akım yoğunlukları sağlar, ancak yakıt-oksidan karışımını önlemek ve elektriksel olarak yalıtılmak için hava geçirmez bir contalama gerektirir. Makul bir sızdırmazlık malzemesi birkaç kriteri karşılamalıdır: oksitleyici ve indirgen ıslak atmosferler (hava, hidrojen gazı) altında  $800^\circ\text{C}$  altında kimyasal stabilite; elektriksel olarak yalıtkan; kimyasal uyumluluk; yaklaşık  $900^\circ\text{C}$ 'de yüksek mukavemetli bir bağ ile sonuçlanan bir sızdırmazlık oluşturma yeteneği; 10–12



ppm/K termal genleşme katsayısı ve yüksek sıcaklıkta çalışma sırasında ve oda sıcaklığına kadar termal döngülerde uzun vadeli güvenilirliktir.

Bilimsel literatürde, katı oksit yakıt hücreleri sızdırmazlık uygulamaları için fososilikat,  $\text{SrO-La}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  gibi bor içermeyen toprak alkali silikatlar ve borosilikat cam seramikler önerilmiştir. Süper iletken olmayan ünlü BISCO ( $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ) sisteminin cam elyaflarını üretme ve daha sonra bunları cam-seramik süper iletkenler üretmek için kristalize etme olasılığı deneysel olarak çalışılmıştır [67].

### 3.6.6. Cam seramik zırh

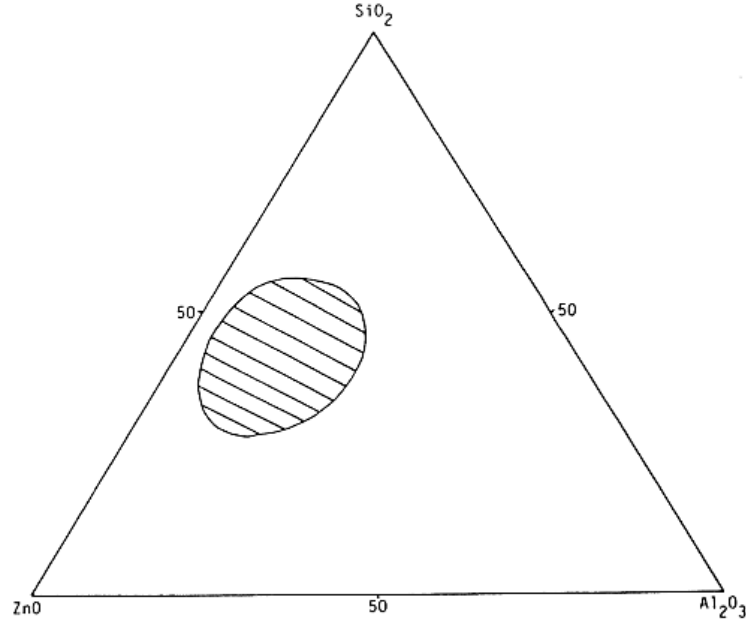
Seramik malzemeler özellikle düşük ağırlığın önemli olduğu zırhlarda, kurşun geçirmez yelekler, otomobiller, uçaklar ve helikopterler için, özellikle kokpitlerde veya koltuklarda ve işlevsel olarak önemli parçaların korunması için kullanılır. İlk ve halen kullanılan seramik zırh malzemeleri, yoğunluğu oldukça yüksek olmasına karşın, yüksek modüllü ve sert  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 'ten oluşur. SiC ve  $\text{B}_4\text{C}$  gibi çok sert fakat daha az yoğun malzemeler, yalnızca çok yüksek sıcaklıklarda maliyetli üretim süreçleriyle üretilebilir ki bu nedenle pahalıdır. Çoğu cam seramiklerin, yukarıda açıklanan seramiklerden daha düşük sertliği ve Young modülü olmasına rağmen düşük yoğunluk ve çok daha düşük maliyet gibi büyük bir avantaja sahiptir. Dahası, görünür ışığa karşı cam seramikler saydam olabilir [67].

## 3.7. Cam Seramik Sistemleri

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

Bu sistemdeki cam-seramikler akma özelliği ile öne çıkmaktadır.  $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  sisteminde zaman zaman  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  ile yer değiştirmektedir. Bu tip cam-seramikler Şekil 3.6.'da gösterilen bölgeye düşmekte olup ısıl genleşme katsayıları,  $30-150 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  aralığında değişmektedir. Ayrıca, çok miktarda kristobalit fazı içerdiğinden dolayı yüksek genleşme özelliğine sahiptir. Az miktarda kristobalit içeren ve ana

kristal fazı çinko silikat (willemite- $Zn_2SiO_4$ ) olan malzemelerin ısı genleşme katsayıları  $30-60 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  aralığındadır. Üstelik malzemeler potansiyel altlık malzemeleri olarak görülmektedirler.



Şekil 3.6. ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> sisteminde cam-seramik oluşma bölgesi (% ağırlıkça) [72]

Yukarıda da belirtildiği gibi, bu malzemelerin ısı genleşmeleri, silika içeriklerinden ciddi anlamda etkilenmektedir. Yeterli miktarda silika varlığında, silika fazının (genelde kristobalit) gelişimine imkan vereceği için genleşme hızla artmaktadır ve genleşme karakteristiğini yansıtan belirgin hacimsel artış, 270  $^\circ\text{C}$  civarında  $\alpha$ - $\beta$  kristobalit faz değişimi nedeniyle meydana çıkmaktadır [72].

Ana kristal faz olarak gahnit ( $ZnAl_2O_4$ ) içeren spinel bileşimlerine dayalı transparan cam seramikler, çekirdekletirici maddeler olarak  $ZrO_2$  ve/veya  $TiO_2$  kullanılarak  $SiO_2$ - $Al_2O_3$ - $ZnO$  sistemi esaslı camlar da hazırlanabilmektedir [5].

Bu malzemelerin çekirdeklenmesi konusunda yapılan çalışmalar ile ağırlıkça %5 civarında  $TiO_2$  katkısının etkili olduğu görülmüştür.  $TiO_2$ , örneğin  $P_2O_5$  gibi daha düşük miktarlarda başka çekirdekletiricilerle beraber kullanılabilir. Bu yüzden ince taneli malzemeler bu kompozisyon ile elde edilebilir. Bu cam seramik sistemi, LAS

sistemine göre daha refrakter özellikte olup 1000°C üzerinde sıcaklıklarda kullanılabilir. Birçok LAS malzemesi 850°C altında sıcaklıklarda kullanılamamaktadır. Bu malzemelerin dielektrik sabitleri, geniş bir frekans aralığı için 6-7,5 değerindedir.

ZAS cam seramiklerde gözlemlenen dielektrik kayıpları, mikrodalga frekanslarda çok fazla düşüktür. Ek olarak dielektrik kaybı, LAS sistemindeki değerden daha düşük olması ile beraber sebebinin düşük alkali içeriğinden (genelde safsızlık şeklinde, %0.1'den daha az olması durumunda) dolayı olduğu düşünülmektedir. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda MAS sisteminde de gözlenen dielektrik kayıpları ZAS malzemelerine göre daha yüksek olma eğilimindedir.

ZAS cam seramiklerin yoğunluğu LAS sisteminden farklı olarak  $\sim 2.5 \text{ g/cm}^3$  olup, alümina seramiklerinkine ( $\sim 4 \text{ g/cm}^3$ ) yakın bir yoğunluğa sahiptir. Genel olarak, alümina seramiklerde görülen ve LAS sisteminin de yaklaşılabildiği yüksek mukavemet değerleri bu sistemde görülmez [72].

ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> sisteminin cam seramikleri yaklaşık 700°C'lik yüksek bir cam geçiş sıcaklığına (T<sub>g</sub>), yaklaşık 4 ppm/K'lık düşük bir termal genleşme katsayısına ve yüksek kimyasal kararlılığa sahiptir [73].

Kristalizasyon ısı işlemi tarafından oluşturulabilen üç ana kristalin faza, (Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) willemit, (ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) gahnit ve kuvars, sahip olan bu cam seramiklerin; güneş pilleri, sensörler, katı hal lazerleri ve optik fiberlerde birçok uygulaması vardır. Örneğin, ayarlanabilir lazer malzemeleri olarak başarıyla tanıtılmışlardır. Kristalizasyon işlemine teşvik etmek için TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> gibi çekirdekleştirici maddeler ve Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kullanılmaktadır. Ancak, çekirdeklendirici maddelerin kullanımı camlarda aşağıdaki değişikliklere yol açacaktır.

Camın rengini değiştirme; örneğin TiO<sub>2</sub>, arttıkça, camın rengi renksizden maviye veya menekşe rengine değişir (TiO<sub>2</sub> miktarına bağlı olarak). ZrO<sub>2</sub>, ilave edilerek zirkonyum dioksit fazı, kristalizasyon termal işleminden sonra bir faz olarak çökelir.

ZrO<sub>2</sub>, ZAS sistemindeki gahnit çekirdeği sayısını artırmaya yardımcı olsa da, ZrO<sub>2</sub> tetragonal yapısı Birefringence olgusuna neden olur ve malzemenin transparanlığını azaltır.

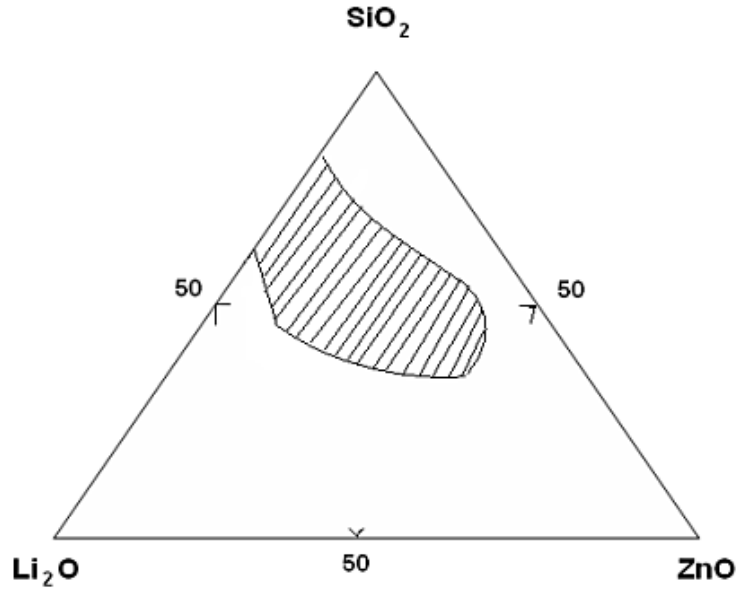
TiO<sub>2</sub> ve ZrO<sub>2</sub> gibi çekirdekleştirici maddelerin ağırlıkça %8 miktarında ilave edilmesi nihai cam yoğunluğunu arttıracaktır. Çekirdeklendirici maddelerin kullanımı, cam-seramik malzeme üretiminin maliyetinde bir artışa yol açmaktadır. Bu değişikliklerin bazıları cam seramiklerin üretiminde istenmeyen bir durumdur. Ancak diğer tarafta, cam-seramikten çekirdeklendirici maddelerin ortadan kaldırılması, kristalizasyon işleminde bazı zorluklara yol açacaktır. Bu durumda, kristalin aşırı büyümesinin önlenmesi ve sonuç olarak opaklık için çekirdeklenme, kristalleşme süresi ve sıcaklıklarının seçilmesi dikkatle yapılmalıdır [4].

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

Bu cam seramik sistemi, diğer sistemlere göre orta düzeyde sızdırmazlık sıcaklığı ve yüksek akışkanlığın yanı sıra yüksek elektrik direnci ve iyi kimyasal dayanıklılık gibi bir dizi farklı avantaj sunar [74].

Li<sub>2</sub>O-ZnO-SiO<sub>2</sub> cam seramiklerinin termofiziksel ve kimyasal özelliği, esas olarak orijinal camın belirli bileşenlerine, ısı işlem rejimine, çekirdeklendirme maddesinin türüne ve kristal faz bileşimlerinin türüne ve miktarına bağlıdır [75].

Li<sub>2</sub>O-ZnO-SiO<sub>2</sub> sistemli cam-seramikler yüksek mekanik mukavemetlidir. Geniş değer aralığında değişebilen ısı genleşme özelliklerine sahiptirler. Çekirdeklendirici olarak Cu, Ag ve Au gibi metaller veya metalik fosfatlar kullanılır. Esas bileşenlerin ağırlık yüzdeleri SiO<sub>2</sub> (%43-81), ZnO (% 10-59), Li<sub>2</sub>O (%10-27) arasında değişir. İlave bileşenler alkali metal oksitleri (Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O), toprak alkali oksitleri (MgO, BaO, CaO), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve PbO olabilir. Çekirdeklenme katalisti 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. Li<sub>2</sub>O-ZnO-SiO<sub>2</sub> cam-seramik sisteminin cam yapıcı bileşim aralığını gösteren denge diyagramı Şekil 3.7.'de gösterilmiştir [72].

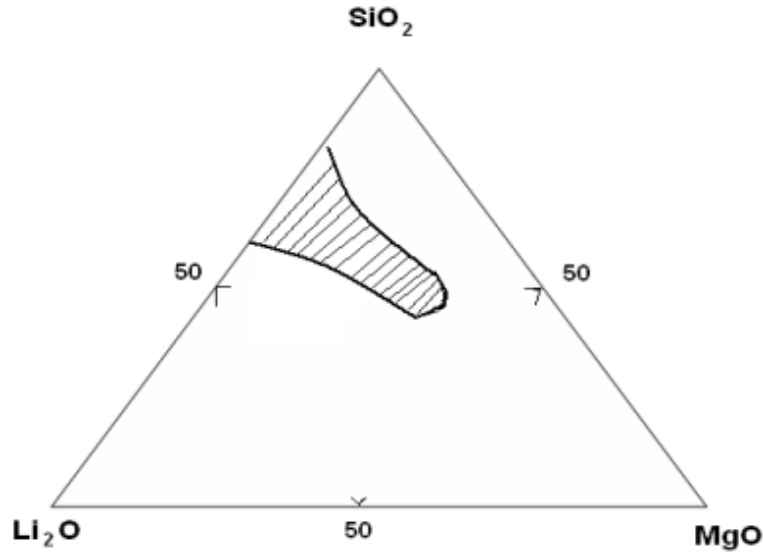


Şekil 3.7.  $\text{Li}_2\text{O-ZnO-SiO}_2$  sisteminde (%mol) cam oluşum bölgesi [72]

Küçük bileşenler, yığının cam oluşturma yeteneği, kristalleşme davranışı ve camın dökümü veya yeniden ısıtılması sırasında faz ayrılması eğilimi üzerinde önemli etkilere sahip olabilir. Ayrıca, kristalleşen fazların tipini ve miktarını değiştirebilirler ve bu da ürünün özelliklerini değiştirebilir.  $\text{P}_2\text{O}_5$ , bu sistem için yaygın ve etkili bir çekirdekleştirici ajandır [76].

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

$\text{Li}_2\text{O-MgO-SiO}_2$  sistemli cam-seramiklerde bulunan bazı bileşimler oldukça yüksek ısı genleşme katsayılarına sahiptir. Metalik fosfatlar kristalizasyon katalisti olarak kullanılmakta olup bu camların bileşimi  $\text{SiO}_2$  %51-58,  $\text{MgO}$  %2-27,  $\text{Li}_2\text{O}$  %9-27 ve  $\text{P}_2\text{O}_5$  %0,5-6 ağırlık yüzdesi aralığında değişmektedir. Şekil 3.8.'de  $\text{Li}_2\text{O-MgO-SiO}_2$  sisteminde cam oluşum bölgesi görülmektedir. Lityum disilikat cam seramik malzemeler, katı oksit yakıt hücreleri ve hard disk manyetik altlık gibi son teknik uygulamalarda yararlı olan olumlu özelliklere sahiptir [77].



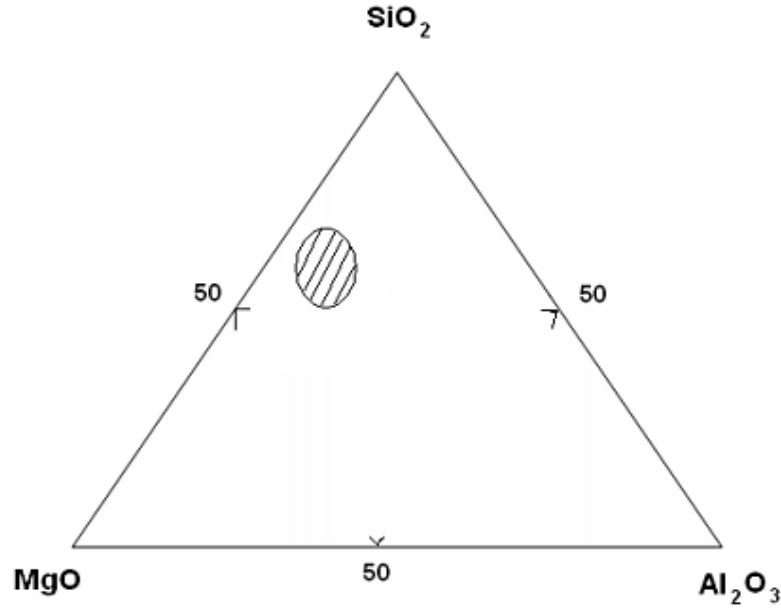
Şekil 3.8.  $\text{Li}_2\text{O-MgO-SiO}_2$  sisteminde (%mol) cam oluşum bölgesi [77]

#### 3.7.4. $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sistemi (mas)

$\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (MAS) sistem cam seramikleri, elektronik, askeri, mimari ve diğer alanlarda büyük uygulama değeri gösteren, düşük dielektrik sabiti, yüksek mekanik dayanım, mükemmel kimyasal stabilite ve termal stabilite özelliklerine sahiptir. Bu nedenle birçok araştırma, bu sistemin cam-seramiklerine odaklanmıştır, özellikle  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  gibi çeşitli katkı maddelerinin etkisine, kristalizasyon ve özellikler üzerindeki ısı işlemine yöneliktir [78].

$\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  üçlü cam çözeltisi ile oluşturulabilen kristal fazlar arasında kordiyerit, indiyalit, safirin, forsterit, spinel ve mullit bulunur. Bu fazlar arasında, kordiyerit ve safirin, genellikle cam seramiklerin imalatı sırasında ana kristal faz olarak kullanılır. Kordiyeritin kimyasal formülü  $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ 'dir. Kordiyerit kristal yapısı içinde, beş  $\text{SiO}_4$  tetrahedron ve bir  $\text{AlO}_4$  tetrahedron, altıgen bir halka halinde düzenlenir ve halkalar, ek bir  $\text{AlO}_4$  tetrahedron ile köprülenir. Bu nadir kristal yapı, yüksek mekanik mukavemet, mükemmel dielektrik özellikler ve iyi termal stabilite dahil olmak üzere bazı dikkat çekici özelliklere sahip kordierit cam seramikler sağlar [79].

Genel olarak  $ZrO_2$  çekirdeklendirici olarak  $TiO_2$  (%7–15),  $P_2O_5$  (%0,5–6) ve klinoenstatit fazının oluşumu için kullanılmaktadır. Şekil 3.9.'da  $MgO$ -  $Al_2O_3$ - $SiO_2$  sisteminde cam oluşum bölgesi verilmiştir [72].



Şekil 3.9.  $MgO$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$  sisteminde (%mol) cam oluşum bölgesi [72]

MAS transparan cam seramikler, mükemmel fiziksel ve kimyasal özellikleriyle en çok ilgiyi çekmiştir. Bu cam seramikler, düşük kristal alanları, 1320 nm'de merkezlenmiş geniş bant emisyonu ve iyi optik özellikleri nedeniyle geniş bant optik fiber amplifikatörlerde ve ayarlanabilir lazerlerde potansiyel olarak uygulanabilmektedir [80].

### 3.7.5. $Li_2O$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$ sistemi (las)

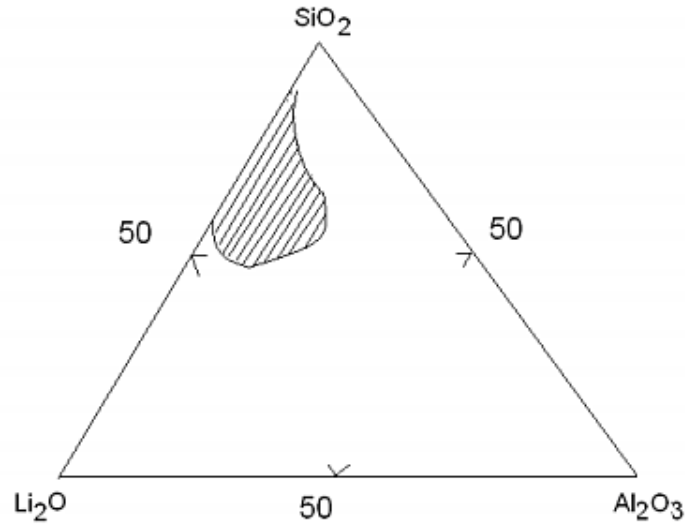
Cam-seramik sistemlerinin içinde ticari olarak en fazla öneme sahip cam-seramik grubudur. Bu cam-seramik malzemelerin çok düşük genleşme katsayısı olmaları en önemli özelliğidir. Dolayısıyla termal şok dirençleri çok yüksektir. Corning's, Corning Ware, Owen Illinois, CER-VIT, PPG's Hercuvit bu sistemdeki malzemelerin en çok karşılaşılan ticari isimleridir. Şekil 3.10.'da  $Li_2O$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$  sisteminde cam oluşum bölgesi verilmiştir.[72]  $Li_2O$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$  cam

seramiklerdeki baskın kristal faz ya  $\beta$ -ökrüptit veya  $\beta$ -spodümen katı çözeltileridir [81].

Üç ana oksit için  $\text{SiO}_2$  için ağırlıkça %55 ila 62 arasında,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  için ağırlıkça %12.5 ila 20 arasında ve  $\text{Li}_2\text{O}$  için ağırlıkça %5 ila 10.5 arasında miktarlar oldukça geniş aralıklarla sistematik olarak ölçüldü. Küçük miktarlarda bazı çekirdekleyici oksitler ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) ve diğer değiştiriciler ( $\text{BaO}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ) bu ana oksitlere eklenmiştir. Bilindiği gibi, bu tür oksitler çekirdekleşme sürecini katalize etmek için olduğu kadar farklı teknolojik amaçlar için de önemlidir [82].

Düşük genleşmeli, yüksek derecede termal şoka dayanıklı ve kimyasal dayanıklılığa sahip üçlü ( $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , LAS) sistem cam-seramikler; şeffaf ve opak pişirme gereçleri, ocak üstü ocaklar, ısıya dayanıklı pencereler ve teleskop aynalı boşlukların üretilmesinde kullanılır [83].

$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  cam seramik sistemi, ocak panelleri (cam seramik ocaklar) olarak yaygın bir uygulama alanı bulmuştur. 4 mm kalınlığında ve alt yüzeyi çukurlu olan bu cam seramik malzemeden üretilen haddelenmiş paneller, sürekli düz bir yüzey olarak bu uygulama için özel olarak geliştirilmiş ısıtma elemanlarını örter [84].



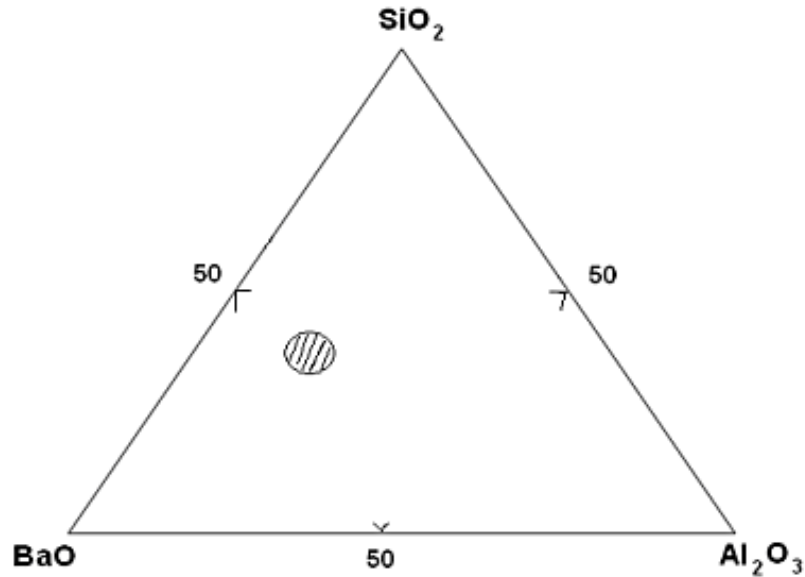
Şekil 3.10.  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  sisteminde (%mol) cam oluşum bölgesi [72]



Ayrıca, bu camlar, radyoaktif olmayan kayıpları en aza indirmek için düşük fonon enerjili bir ortam sağladığından, krom/nadir toprak iyonları gibi lazer iyonlarını barındırmak için iyi malzemeler olarak kabul edilebilir. Ek olarak, krom gibi karışık değer içeren malzemeler, çok yüksek enerji yoğunlukları ve yüksek kapasitansları nedeniyle şarj edilebilir pillerde katot malzemeleri olarak son zamanlarda ilgi görmektedir [85].

### 3.7.6. BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> cam-seramik sistemi

BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> cam seramik sisteminin bileşimi yaklaşık olarak %40-42 BaO, %17-19Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %40-42SiO<sub>2</sub> olup çekirdeklendirici olarak genelde TiO<sub>2</sub> tercih edilmektedir. Bu cam-seramik sisteminde Selsian ve BaTiO<sub>3</sub> yapıda hâkim olan ana fazlardır. Yüksek mukavemet ve termal şok dirençlerine sahiptirler ve bu yüzden özellikle mutfak eşyalarında tercih edilmektedir. Şekil 3.11.'de BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> sisteminde cam oluşum bölgesi gösterilmektedir [72].



Şekil 3.11. BaO- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -SiO<sub>2</sub> sisteminde (%mol) cam oluşum bölgesi [72]

Baryum alüminosilikat (BAS) cam, yüksek erime noktası (1760°C), iyi oksidasyon direnci, düşük dielektrik sabiti gibi değerler gösterir, bu özellikler onu refrakter kompozitler, elektromanyetik anten kaportası, elektrik yalıtım ürünleri ve benzerleri

alanında gelecek vaadeder. BAS'ın polimorfizmi karmaşıktır, esas olarak monoklinik, altıgen ve ortorombik fazlar olarak üç farklı polimorfda bulunur [86].

Üçlü sistem BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, aynı zamanda korozyon direnci, mekanik mukavemet, termal stabilite, gazlar ve su için geçirmezlik ve hatta iyonlaştırıcı radyasyondan koruma gibi belirli özellikler sunan yeni malzemelerin sentezi için ilgili bir kaynaktır. BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> faz diyagramında hatırı sayılır mekanik mukavemet (100 MPa'ya kadar) sunan bu sistemin bileşimleri bulunur. Bu spesifik avantajlar, kaplamalar, güçlendirilmiş camlar ve contalar gibi çok çeşitli uygulamalarda, bu sistemden kaynaklanan cam seramiklerin aşamalı olarak kullanılmasına yol açmıştır [87].

## **BÖLÜM 4. TRANSPARAN CAM SERAMİKLER**

### **4.1. Transparan Cam Seramiklerin Tanımı**

Transparan cam-seramikler, geleneksel olarak ısıtılma sırasında kontrollü bir kristalizasyon yöntemi ile hazırlanan önemli inorganik katı hal optik fonksiyonel malzemelerdir [88].

Stookey başlangıçta bazı camların basit bir ısıtılma işlemle kristalleştirildiğinde çok ince taneli, şeffaf malzemeler oluşturduğunu bildirmiştir. Bu şekilde meydana gelen polikristalin malzemelerin camlara göre birçok belirgin avantajı bulunmaktadır. En önemlilerinden biri, son derece düşük ısıtılma genişleme kapasiteleridir. Esasen sıfır veya hatta negatif genişleme katsayıları, kimyasal bileşimi ve kristal yapısı uygun olan maddelerle çeşitli sıcaklık aralıklarında oldukça yaygındır. Yüksek mukavemet, cam seramik malzemelerin genellikle sahip olduğu başka bir özelliktir. Birçok transparan cam seramik, ana camlarından çok daha güçlü olmasa da bir iyon değişim işlemiyle güçlendirilebilir.

Termal stabilite, transparan cam seramiklerin genellikle camlara göre gelişme gösterdiği üçüncü bir özelliktir. Devitrifikasyon işlemi her zaman orijinal cama göre daha yüksek termodinamik kararlılığı olan fazlar topluluğu üretmektedir. Transparan ve yarı saydam cam seramiğin, geleneksel seramik işlemleriyle oluşturulan polikristalin ışık geçiren maddelere göre avantajı, cam oluşturma işlemlerinin kapasitesi ve çeşitliliğidir. Ayrıca, çok kristalli bir üründe transparanlığın sağlanması, camdaki küçük kristallerin kontrollü çekirdeklenmesi ve büyümesi yoluyla, diğer herhangi bir seramik işleminden daha kolaydır.

Cam şekillendirme işlemi ile şekillendirilebilen transparan kristal malzemeler için oldukça potansiyel uygulama vardır. Termal ve mekanik şok direnci, tüketici ve laboratuvar gereçleri için önemli gereksinimlerdir. Termal stabilite, yüksek sıcaklıktaki lamba uygulamaları için temel bir gerekliliktir [89].

Transparan cam seramikler için bazı başarılı ve çok sayıda deneme amaçlı optik uygulama önerilmiştir: pişirme işleminin sürekli görselleştirilmesine ve izlenmesine izin veren pişirme gereçleri; şömine koruması; şeffaf göz siperleri; ulaşım pencereleri; LCD ekranlar için alt tabakalar; halka lazer jiroskopları; roketlerin cepheleri; hassas fotolitografi; baskılı optik devreler.

Teleskop aynalarına (Zerodur) gelince, teleskopun optik bileşenleri sıcaklık dalgalanmalarının neden olduğu bozulmalara dirençli olması için sıfır genleşmeli cam-seramik kullanılır. Transparan mulit, spinel, willemit, gahnit ve gelenit esaslı, geçiş metali iyonları katkılı cam seramikler, ayarlanabilir ve kızılötesi lazerler, güneş kollektörü ve yüksek sıcaklık lamba uygulamalarında kullanılmak üzere geliştirilmiştir [2].

Transparan cam seramiklerin genellikle iki ayırt edici özelliği vardır; nanokristalindirler ve ana camlarından daha yüksek termal stabiliteye ve sıklıkla 800 °C üzeri üst servis sıcaklıklarına sahiptirler. Transparan ve yarı saydam cam-seramiğin, geleneksel seramik işlemleriyle oluşturulan polikristalin ışık ileten maddelere göre avantajı, cam oluşturma işlemlerinin kapasitesi ve çeşitliliğinde yatmaktadır. Ayrıca, diğer herhangi bir seramik işleminden ziyade camdaki küçük kristallerin çekirdeklenmesini ve büyümesini kontrol ederek polikristalin bir malzemedeki transparanlığın sağlanması, daha kolaydır. Cam-seramik malzemeler, (i) kristalitler, görünür ışığın dalga boyundan çok daha küçük ise veya (ii) kristallerdeki optik anizotropi ve kristaller ile cam arasındaki kırılma indisi farkı çok küçük olduğunda bu koşullardan herhangi biri etkiliyse görünür ışığı iletilebilmektedir [90].

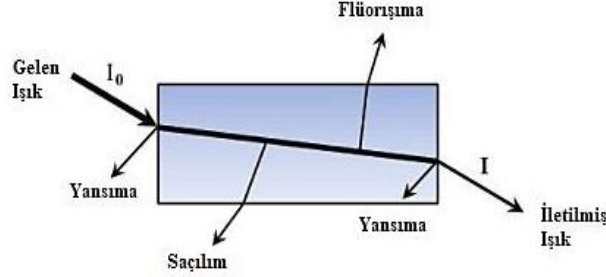
Aslında, kontrollü cam kristalizasyonuna dayanan cam-seramik teknolojisinin birçok avantajı olsa bile (kolay şekillendirme, düşük maliyet, malzemenin homojenliği, vb.),

ana avantajı gözeneklilik olmamasıdır. Bu yüksek yoğunluk, optimize edilmiş kristalleştirme prosesleri kullanılırken, kristalizasyon sırasında cam transparanlığının korunmasına izin verir. İlk transparan cam seramikler, 1960'larda askeri uygulamalar için geliştirilmiştir. Daha sonra, Corning®'in kayda değer teşvikiyle, pişirme gereçleri gibi genel kamu uygulamalarına öncülük etmiştir. O zamandan beri, çok sayıda çalışma bu malzemelerle ilgili bilgilere katkıda bulunmuş ve çeşitli uygulamaların gerçekleştirilmesine olanak sağlamıştır: set üstü ocaklar, soba ve şömine korumaları, yangına dayanıklı kapılar, protezler vb. genellikle bu transparan cam seramikler % 70'e kadar nanometre ölçekli kristalleri (1-15 nm) içermektedir.

Günümüzde aranan başlıca uygulamalar fotonik özellikler ile alakalıdır. Nadir toprak iyonları ile katılan ilk cam seramikler 1970'lerde raporlanmış olup, Wang ve Ohwaki'nin oksiflorür üzerine 1993 yılında yaptığı çalışmalara kadar ilk lazer uygulaması gösterilmemiştir. Bu nedenle, ilgilenilen bileşimler ilk önce basit oksit sistemlerine odaklanmıştır. ( $\beta$ -kuvars katı çözeltilisi, mullit, spinel, gahnite, willemite, vb.), oksiflorür, florür, kalkojenit ve daha karmaşık oksit sistemlerine dönüşmüştür. Son derece transparan sistemler daha sonra fotonik uygulamalara (dalga kılavuzu amplifikatörleri, frekans katlayıcılar, doyurulabilir soğurucular, gradyan indeks optiği, elektro-optik sistemler, güneş kolektörleri vb.) yolunu açmıştır. Son olarak, transparan cam seramikler, çoğunlukla kristallerdeki optik katkılama iyonlarının (nadir toprak ve geçiş metali iyonları) ayrılması nedeniyle, gelişmiş mekanik ve fotonik performansları ile ana cam malzemelerinden ayrılmaktadır [37].

Cam seramiklerde transparanlık, çok düşük ışık dağılımı ve absorpsiyonu gerektirmektedir. Saçılma nedeniyle ışığın zayıflaması, çok sayıda fazın kırılma indisindeki farklılığa ve kalıntı cam matrisindeki kristallerin boyut dağılımına bağlıdır. Cam seramiklerin görünür ışığı iletmesini sağlamak için, tüm fazların kristal boyutu, görünür ışığın dalga boyundan çok daha küçük olmalıdır. Ayrıca kristaller içindeki optik anizotropi ve kristaller ile cam matris arasındaki kırılma indisi farkı çok küçük olmalıdır [91].

Kristalizasyon sırasında, cam transparanlığı tamamen veya kısmen muhafaza edilebilir. Gelen ışık yoğunluğunun malzemenin geçerken zayıflamasının üç kaynağı olabilir: giriş ve çıkış taraflarında yansımaya, atomik soğurma ve saçılma Şekil 4.1.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Transparan bir malzemenin ışık geçiş diyagramı[37]

İletilen yoğunluk daha sonra şu şekilde ifade edilebilir:

$$I = I_0 (1 - R)^2 \exp [-(\beta + S) x] \quad \text{ile} \quad R = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2 \quad (4.1)$$

Formül (4.1)'e göre  $I_0$  ve  $I$ , gelen ve iletilen ışık yoğunluklarıdır,  $\beta$  linear doğrusal soğurma katsayısı,  $S$  saçılma katsayısı,  $x$  optik yolun uzunluğu,  $R$  yansımaya ve  $n$  malzemenin kırılma indisi (bir cam-hava arayüzü önceden varsayılmıştır) [37].

#### 4.1.1. Müllit transparan cam seramik

$\text{SiO}_2$  - $\text{Al}_2\text{O}_3$  sistemindeki basit ikili camlar, silisli camsı bir matris içinde ince şekilde bölünmüş müllitten oluşan cam seramikler oluşturmak için ısı işlem görebilir. Bu bileşimlerin birçoğu ile, müllit, transparan bir cam-seramik üretecek kadar ince bir şekilde çökeltilir. En iyi bileşimler  $\text{SiO}_2$  % 60 ila % 90,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  % 10 ila % 40 aralığında görülür.  $\text{BaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Rb}_2\text{O}$  ve  $\text{Cs}_2\text{O}$  gibi oksitler silisli kalıntı camın kristobalite dönüşmesini önlemek için eklenebilir [89]. Cr katkılı müllit faz içeren transparan cam seramikler, hem lazer uygulamalarında hem de güneş yoğunlaştırıcılarda kullanılabilir [92].

#### 4.1.2. Ortosilikat (forsterit, willemite) transparan cam seramikler

Forsterit ( $Mg_2SiO_4$ ) ve willemite ( $Zn_2SiO_4$ ), MAS ve ZAS sistemlerinden kristalleşebilir. Bu nanokristal cam seramikler transparandır ve  $Cr^{+4}$  katkısı ile yakın kızılötesi bölgede fluoresans davranışı sergilerler. Dahası, bu malzemeler  $Co^{+2}$  katkısı ile tek kristal teknolojisine benzer bir verimlilik göstererek doğrusal olmayan optik özellikler sergilerler. Önemli bir biçimde, ZAS sisteminde, ayarlanabilir boyutu (5-20nm) olan hekzagonal ZnO kristalleri çöktürülebilir.  $Sb^{+3}$  katkısı ile bu cam seramikler görünürden kızılötesi aralıklara kadar ayarlanabilir emilim göstermektedir.

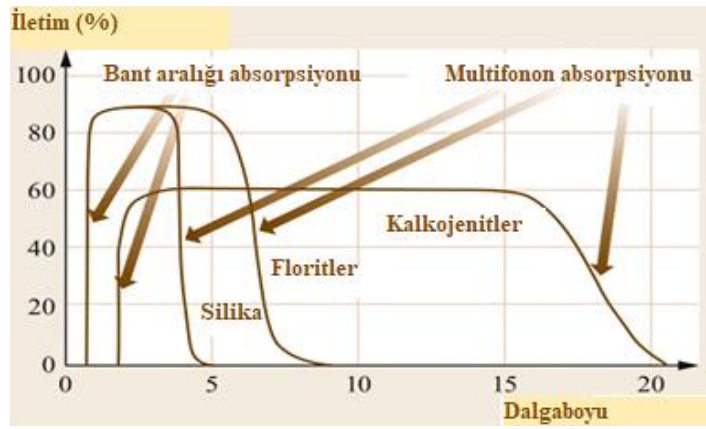
#### 4.1.3. Galyum transparan cam seramikler

$Ni^{+2}$  katkılı lityum alumina galyum cam seramikleri ( $Li(Ga, Al)_5O_8$  katı çözeltisi) cam olarak güçlü koyu kahverengi renklenme gösterir ve kristalleşmeden sonra turkuaz olmaktadır. Bu malzemeler kızılötesi aralıkta luminesans emisyonunu gösterir ve optik uygulamalara yol açabilecek benzer özelliklere sahip fiber olarak çizilebilmektedir.  $20BaO-10Ga_2O_3-70GeO_2$  bileşimi gibi baryum gallogermanat (BGG) camlar, yakın kızılötesinde (NIR) oldukça saydamdır ve geliştirilmiş mekanik özelliklere sahip  $BaGe_4O_9$  cam seramiklere öncülük etmektedir. Bu malzemeler cam transparanlığını korur ve askeri uygulamalar için özel ilgi görür.  $Ni^{+2}$  katkılı gallogermanat cam seramiklerinde ( $80GeO_2-12Ga_2O_3-8Na_2O$  bileşimi) luminesans özelliklerinin ayarlanması olasıdır da geniş bir kızılötesi aralıkta ispat edilmiştir.

Ana camlar, boyutu nominal bileşime bağlı olarak ayarlanabilen nano ölçekli faz ayrımı gösterir. Nanoyapıların hassas kontrolü ile bir araya getirilen çeşitli kompozisyonlar, yüksek saydamlığa sahip  $ZnGa_2O_4$  cam seramikler için ispat edilmiştir. Ayrıca hem görünür hem de kızılötesi aralıklarda çok çeşitli ayarlanabilir optik özelliklere sahip olan yeni transparan nanoyapılı cam seramikleri tasarlamak için büyük bir fırsat sunar.

#### 4.1.4. Oksit olmayan transparan cam seramikler

Fotonik uygulamaların geliştirilmesi, florid ve kalkojenid bileşimlerine odaklanmak için bilimsel topluluğa yol göstermiştir. Gerçekten de, oksitlerin aksine, bu sistemlerin düşük fonon enerjisi, Şekil 4.2.'de görüldüğü gibi kızılötesi aralığa kadar transparanlığın korunmasına izin verir. Işık saçılımı bu uzun dalga boylarında daha az önemlidir. Bu yüzden mekanik ve kimyasal dayanıklılık özellikleri genellikle sınırlı kalmasına rağmen, bu transparanlık elde edilebilir [43].



Şekil 4.2. Farklı transparan cam seramik ailesinin iletim spektrumları [43]

#### 4.1.5. Oksiflorür transparan cam-seramikler

Yüksek nadir toprak içeriğini barındırabilen saf florür cam seramik bileşimleri detaylandırılabilir. Bununla birlikte, sentezleri zordur, maliyetlidir ve ortaya çıkan malzemeler büyük kimyasal dayanıklılık göstermez. Bu nedenle, florürlerin nadir toprak birleşmesinin kolaylığını oksit camların termal ve kimyasal özellikleriyle birleştirmek için oksitlerin eklenmesi düşünülmüştür. Aslında, transparan oksiflorür cam seramikler, kristalleşme sırasında nanokristallerdeki nadir toprak elementlerinin güçlü bir şekilde ayrıldığını gösterir. Dahası, bu malzemeler yeni optoelektronik kurulumların geliştirilmesi için ilgi çekicidir. Oksiflorür malzemelerin iki ana ailesi ayırt edilebilir.

Alüminosilikat bazlı oksiflorürler:  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2$  bileşimlerinin kristalizasyonu sırasında, katkı ajanları olarak eklenen nadir toprak katyonları ( $\text{Yb}^{+3}$



ve  $Er^{+3}$ ), florun yapısının (Pb, Cd)  $F_2$  nanokristallerinde ayrılır. Bu özellik, nanokristalize camından 100 kat daha yüksek bir yukarı dönüştürme etkisine yol açar. Bu sonuçlar, florür nanokristallerinde % 85'ten fazla ayrılan  $Nd^{+3}$  'nin lazer etkisinin gösterilmesine yol açtığı çok sayıda katkılamının denenmesinin yolunu açmıştır.

Oksiflorür cam seramikleri henüz büyük ölçekli endüstriyel gelişmeye maruz kalmamış olsa da, çeşitli fotonik uygulamalar için umut verici malzemeler olmaya devam ediyorlar.

#### 4.1.6. Kalkojenit transparan cam seramikler

Kalkojenit camlar yakın ve orta kızılötesi bölgelerde büyük transparanlık gösterir. Bu malzemeler, alkali veya gümüş iyonları ile katkıldıklarında iyonik iletkenlik gösteren yarı iletkenlerdir. Ayrıca optik veya elektriksel uyarıların etkisi altındayken yapısal değişiklikler gösterirler. Bu yeniden oluşturulabilir özellikler, çeşitli uygulamaların temeline dayanır; pil elektrolitleri, gece görüşü için optik cihazlar, kızılötesi dalga kılavuzları ve veri depolama cihazları için aktif malzemeler bunlara örnektir. Kalkojenit camın kontrollü kristalizasyonu, oldukça mütevazı mekanik özelliklerinin geliştirilmesini sağlar ve elektriksel belleğin geliştirilmesi için zorunludur. Bununla birlikte, kalkojenit camlarındaki kristalizasyon süreci, kalkojenitlerin ( $GeS_2-SbS_3-CsCl$ ) keşfine kadar kontrolsüz kaldı. Halojenürler gibi iyonik bileşiklerin eklenmesi, kristalleşme oranını sınırlayan bir rekabet etkisi yaratır. Bu tür cam seramikler, termal görüntüleme için lensler olarak uygulama alanı bulmaktadır. Yüksek kuantum verimi için düşük fonon enerjili kristal ortamın uygun olduğu nanokristallerdeki katkılama ajanlarının ayrılması sayesinde aktif optik uygulamalar da geliştirilmiştir.

Son olarak, kalkojenit cam seramikler dikkate değer bir  $Li^+$  iletkenliği gösterebilir ve bu nedenle katı hal pilleri için ilginç adaylardır. Kükürt ve selenyumun yüksek polarize edilebilirliği, oksitlerden daha fazla iletkenlik özelliklerine neden olur [43].

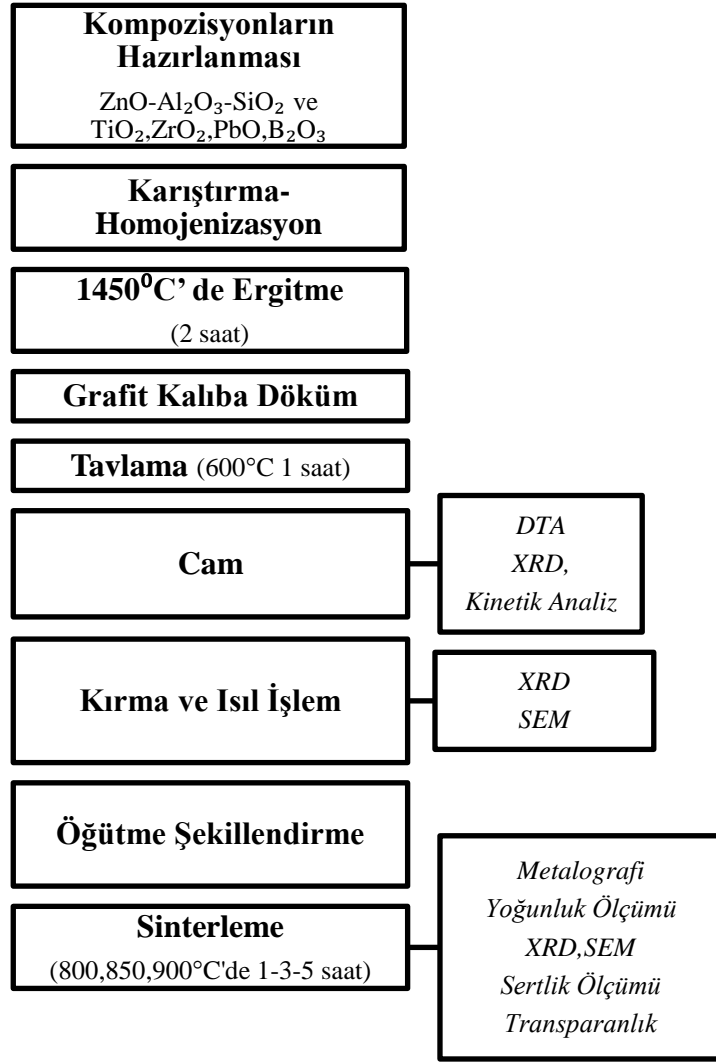
## BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 5.1. Deney Programı

Bu çalışmada ZAS ( $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ) esaslı cam-seramik üretimi ve karakterizasyon davranışının incelenmesi hedeflenmiştir. Başlangıç hammaddeleri olarak;  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ 'nin yanı sıra  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$  ve çekirdeklendirici  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  tozları da kullanılmıştır. ZAS esaslı cam ve cam-seramik numunelerin hazırlanma aşamasında kullanılan hammaddelerinin dört farklı kimyasal kompozisyonuna ait isimlendirme ve birleşim oranları ile Tablo 5.1.'de verilmiştir. ZAS-A, ZAS-B, ZAS-C ve ZAS-D şeklinde kodlanan camların kristalizasyonu ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. ZAS esaslı transparan cam-seramiklerin üretiminin deneysel çalışmaları Şekil 5.1.'de gösterilmektedir.

Tablo 5.1.  $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  100 gr için cam seramik sistemli kompozisyon

	<b>ZnO</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>PbO</b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>ZrO<sub>2</sub></b>
<b>A</b>	36	12	47	5	-	-	-
<b>B</b>	34	11.5	44.5	5	-	2,5	2,5
<b>C</b>	36	12	47	-	5	-	-
<b>D</b>	34	11.5	44.5	-	5	2,5	2,5



Şekil 5.1. ZAS esaslı tozların ve cam-seramiklerin üretim akış şeması

## 5.2. Cam Bileşiminin Hazırlanması

Bu çalışmada ZAS esaslı transparan cam-seramik üretmek amacı ile ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbO ve çekirdekleyici olarak TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> tozlarından kompozisyon hazırlanmıştır. Bu kompozisyonlar hazırlanırken ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (ZAS) üçlü denge diyagramının bileşim oranları göz önüne alınmıştır. Ardından MSE marka elektrikli asansörlü fırında 1450 °C'de 2 saat süre ile ergitilen homojen ZAS bileşimleri grafit kalıba dökülmüş ve Lenton marka tav fırınında 600 °C'de 1 saat gerilim giderme tavlmasına tabi tutulmuştur. Fırından direkt çıkarılan cam normal sıcaklıkta soğutmaya bırakılırsa termal şok etkisi ile çatlayacağından dolayı tavlama işlemi soğuma sonucu ortaya çıkan iç gerilmeleri yok edebilmek için yapılmıştır. Tavlama

işlemi sonrası elde edilen cama kırma, öğütme işlemleri yapıldı ZAS-A,B,C ve D kodlu camların cam geçiş ( $T_g$ ) ve kristallenme sıcaklıklarının ( $T_p$ ) belirlenmesi ve kinetik çalışmalar için  $1200^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar  $10\text{-}15\text{-}20^{\circ}\text{C}/\text{dk}$  hızla DTA analizi yapılmıştır. DTA analizi sonuçlarına bağlı olarak ZAS-A ve ZAS-B için  $900^{\circ}\text{C}$  ve  $950^{\circ}\text{C}$ , ZAS-C için  $950^{\circ}\text{C}$  ve  $1000^{\circ}\text{C}$ , ZAS-D için ise  $850^{\circ}\text{C}$ ,  $900^{\circ}\text{C}$  ve  $950^{\circ}\text{C}$  sıcaklıklarda 4 saat ısıtma işlemi uygulanmıştır. ZAS cam seramiğinin ısıtma işlemi sonrası karakterizasyon incelemeleri için XRD ve SEM analizleri yapılmıştır. Üç farklı sıcaklık ve sürede ( $800^{\circ}\text{C}$ ,  $850^{\circ}\text{C}$  ve  $900^{\circ}\text{C}$ 'de 1, 3 ve 5 saat) sinterlenen toz karışımının yoğunluk, transparanlık ve sertlik ölçümlerinin yanı sıra XRD, SEM ve EDS analizleri de yapılmıştır.

### 5.3. Ergitme ve Şekillendirme

Homojen bir şekilde karışımı sağlanan bileşimler alümina pota içerisinde MSE marka elektrikli ergitme fırını (Şekil 5.2) içerisinde  $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ . artan ısıtma hızı ile  $1450^{\circ}\text{C}$ 'de 2 saat sürede ergitme işlemi yapılmıştır.

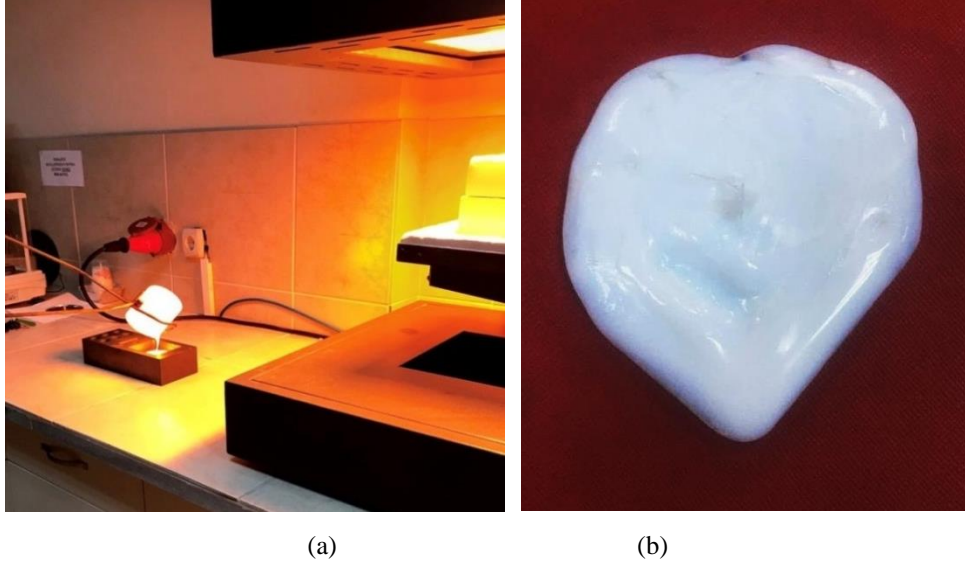


(a)

(b)

Şekil 5.2. a) Ergitme işleminde kullanılan fırın, b) Lenton marka tav fırını

Grafit kalıp içerisine eriyik cam dökülerek şekillendirilmiştir ve ardından cam plakalar hızlı bir şekilde Lenton marka tav fırını içerisinde (Şekil 5.2.)  $600^{\circ}\text{C}$  de 1 saat tavlandıktan sonra oda sıcaklığına soğutulmuştur. Şekil 5.3.'te grafit kalıba dökülen ZAS numunesinin döküm anı ve makro görüntüsü verilmiştir.



Şekil 5.3. Ergitilen camın grafit kalıplara dökümü ve b) Kalıptan çıkarılan numunenin makro görüntüsü

#### 5.4. Camların Termal Analizi

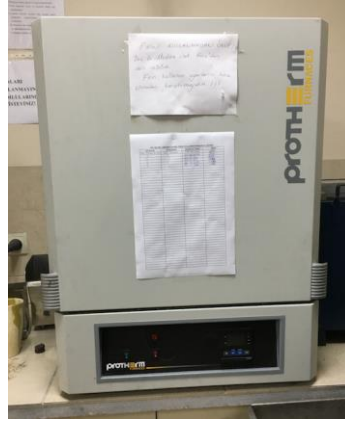
Diferansiyel termal analiz (DTA) tekniği numune ve referans madde arasındaki sıcaklık farkını uygulanan sıcaklığın fonksiyonu olarak incelemektedir. Numunenin sıcaklığı zamanla doğrusal olarak artacak şekilde numune ve referans madde ısıtılmaktadır. DTA, numune ısıtılırken, soğutulurken ya da sabit bir sıcaklıktayken absorblanan veya adsorblanan enerjinin miktarını ölçmektedir. Numune ile referans madde arasındaki sıcaklık farkı takip edilerek sıcaklık farkı-sıcaklık grafikleri çizilmektedir. DTA analizi ile çizilen sıcaklık farkı-sıcaklık grafikleri diferansiyel termogram olarak adlandırılmaktadır. Endotermik veya ekzotermik reaksiyonların varlığını termogram üzerinde bulunan pikler temsil etmektedir. Yukarı doğru olan pikler ekzotermik bir sürecin sonucudur ve numuneden açığa çıkan ısı sıcaklığın artmasına sebep olur. Aşağıya doğru yönelen pik ise endotermik bir reaksiyonun varlığını göstermektedir [93].

Bu çalışmada cam malzemeden cam seramiğe dönüşümünde gerekli olan kristallenme sıcaklıklarını tespit etmek için porselen havanda numuneler öğütülmüştür. Ardından toz haline getirilen numunelerin, DTA analizi yapılmıştır. Bu işlem Netzsch Marka STA 449 Model DTA cihazı ile 1200°C sıcaklığa kadar her

bir numune için 10, 15 ve 20 °C/dk sürelerde alümina kroze içerisinde açık atmosferde uygulanmıştır.

### 5.5. Camların Kristalizasyon İşlemleri

Hazırlanan cam örnekleri, çekirdeklenme oluşumu ve çekirdek büyümesi adımlarını içeren ısı işlem tekniği uygulanmıştır. Bileşimlerden hazırlanan cam numunelerine 800°C, 850°C, 900°C sıcaklıklarda 1, 3 ve 5 saat sürelerde ısı işlem uygulanmıştır. Bu aşama Protherm marka (Şekil 5.4.) elektrikli fırın içerisinde 10°C/dk ısıtma/soğutma hızında, alümina altlık üzerinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.4. Isıl işlem uygulamalarında kullanılan Protherm marka fırın

### 5.6. Faz Analizi

Cam numunelerini kristallendirmek için farklı sıcaklıklarda ısı işlem uygulanmıştır. Numunelerdeki camsı amorf veya oluşan kristal fazlarının tespiti için X-ışınları difraksiyon (XRD) analizleri gerçekleştirilmiştir. 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) yola çıkılarak, ZAS esaslı cam-seramik yapısındaki mevcut fazlar tanımlanmıştır. Bu çalışmalarda kullanılan XRD cihazı Şekil 5.5.'te gösterilmiştir.



Şekil 5.5. X ışını difraksiyon analiz cihazı

### 5.7. Mikroyapı Analizi

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) çok yönlü bir cihaz olup yüksek çözünürlüklü bir görüntü verir. SEM, bir vakum odasında numuneye elektron ışınımı ile bombardımanı sonrası SEM detektörüne geri yansıyan elektronik sinyallerden görüntü meydana getirmektedir. Numuneden geri yansıtılan sinyaller; geri yansıma elektronları, ikincil elektronlar, Auger elektronları ve kızıl ötesinden X- ışınına kadar olan elektromanyetik radyasyonu ihtiva eder [93].

Bu çalışmada, üretilen cam-seramiklerin mikroyapı incelemeleri Şekil 5.6.'da gösterilen JEOL marka 6060 LV model taramalı elektron mikroskobu (SEM) tarafından analiz edilmiştir. Yarı kantitatif mikro kimyasal analizler SEM cihazına bağlı Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDS) analizörü kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 5.6. Taramalı elektron mikroskobu

### 5.8. Yoğunluk Testi

Arşimet yöntemi ile sinterlenen ZAS numunelerinin yoğunluk ölçümleri ASTM C 693-93 standardına göre eşitlik 5.1’de verilen formül kullanılarak saf su ortamında gerçekleştirilmiştir.

$$\rho = [(W_a)/(W_c - W_b)] \times \rho_{\square} \quad (5.1)$$

Formül (5.1)’de;

$\rho$  = yoğunluk (g/cm<sup>3</sup>)

$W_a$  = Numunenin kuru ağırlığı (g)

$W_c$  = Sıvı emdirilmiş numune ağırlığı (g)

$W_b$  = Sıvı içerisindeki numunenin ağırlığı (g)

$\rho_{\square}$  = Sıvı yoğunluğu (g/cm<sup>3</sup>) ifade etmektedir.[94]

### 5.9. Metalografik Çalışmalar

Sakarya Üniversitesi Metalografi Laboratuvarı’nda SEM, mikrosertlik, aşınma ve XRD çalışmalarının gerçekleştirilebilmesi amacıyla ZAS esaslı numuneleri için metalografik çalışmalar yapılmıştır. Numuneler iletken bakalite alınmışlardır. Hazırlanan ZAS yüzeyler sırasıyla 600, 800, 1000 ve 1200 meshlik SiC zımparalarla zımparalanmış ve bu işlemi takiben numuneler alümina pasta ile parlatma işlemine tabi tutulmuşlardır. Parlatma işlemi sonrasında %7,5’lik HF çözeltisinde 10 sn süreyle dağlanarak yüzeyleri SEM incelemeleri için uygun hale getirilmiştir.

### 5.10. Mikrosertlik Testi

Vickers sertlik ölçme yöntemi belirli bir süre aralığında metal ve seramik malzemelerin sertlik ölçümleri için kullanılan 1gr-100kg arasında bir test yüküne ya da kuvveti uygulanan kare tabanlı piramit şekilli olup karşılıklı yüzeyleri arasında 136°’lik açılı bir elmas iz açıcı ile test malzemesinde iz oluşturma prensibine



dayanmaktadır. Kalibre edilmiş bir mikroskop ile oluşturulan izin boyutu ölçülüp test malzemesinin Vickers numarası (HV) aşağıda verilen formüle göre hesaplanır:

$$HV = 1.854 (F/d^2) \quad (5.2)$$

Formül (5.2)'de;

F= kgf cinsinden uygulanan kuvvet

d= ortalama köşegen uzunluğu

HV= Vickers sertlik değeri ( kg/mm<sup>2</sup> )'ni ifade etmektedir [95,96].



Şekil 5.7. Leica marka mikrosertlik cihazı

ZAS esaslı üzeri altın kaplamalı numunelerin mikrosertlik değerleri Leica marka mikrosertlik cihazı (Şekil 5.7.) ile 50 g yük altında 15 sn bekleme süresinde ölçülmüştür. Elde edilen 5 ölçümün ortalaması hesaplanarak numunelerin mikrosertlik değerleri belirlenmiştir.

### 5.11. Kristallenme Kinetiği

ZAS cam numunelere ergitilip grafit kalıba dökülür ve kırma-öğütme-eleme işlemleri sonrasında kristallenme pik sıcaklıklarının belirlenmesi amacı ile 10°C/dk ısıtma hızında DTA analizi uygulanmıştır. Ayrıca kinetik incelemeler ile cam, cam-seramik dönüşümü için gerekli olan aktivasyon enerjisinin tespit edilebilmesi ve kristallenme mekanizmasını belirlemek için ZAS cam tozlarına farklı ısıtma hızlarında (10°C/dk, 15°C/dk ve 20°C/dk) DTA analizi yapılmıştır. Elde edilen DTA eğrileri yardımı ile

cam geçiş sıcaklıkları, kristallenme pik sıcaklıkları ve ekzotermik pikin yarı yüksekliğindeki genişlik değerleri gibi DTA parametreleri belirlenmiştir. Mevcut çalışma için kinetik parametrelerden kristalizasyon aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) ve Avrami parametresi ( $n$ ); “ısıtma hızı ( $\beta$ )” ile DTA eğrilerindeki ekzotermik piklerden belirlenen “kristallenme sıcaklığı ( $T_p$ )” arasındaki ilişkiden Kissinger Eşitliği (5.3) kullanılarak elde edilmiştir [97].

$$\ln \frac{T_p^2}{\beta} = \frac{E_a}{RT_p} \quad (5.3)$$

Eşitlik (5.3)'te;

$E_a$ =Kristalizasyon aktivasyon enerjisi (kJ/mol)

$T_p$ =Kristallenme pik sıcaklığı (K)

$\beta$ =ısıtma hızı

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

Ayrıca Viskoz akış aktivasyon enerjisi ( $E_c$ ) ile camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) arasındaki ilişki Mahadevan ve arkadaşları tarafından geliştirilen eşitlik (5.4) ile belirlenmektedir [97,98].

$$\ln \frac{T_g^2}{\beta} = \frac{E_c}{RT_g} \quad (5.4)$$

Eşitlik (5.4)'te;

$E_c$  = Viskoz akış aktivasyon enerjisi (kJ/mol)

$T_g$  = Camsı geçiş sıcaklığı (K)'dir.

Çeşitli ısıtma hızlarında elde edilen  $\ln T_p^2$ 'ye karşı  $1/T_p$  ve  $\ln T_g^2$ 'ye karşı  $1/T_g$  grafik çizimlerinin lineer doğrultudaki eğimlerinden kristallenme aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) ve viskoz akışın aktivasyon enerji ( $E_c$ ) belirlenmiştir. Avrami parametresi ( $n$ ) ise; aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) değerleri kullanılarak, Augis ve Bennett tarafından ortaya konulan Eşitlik (5.5) ile hesaplanmıştır [97-99].

$$n = \frac{2,5}{\Delta T} \times \frac{RT_p^2}{E_a} \quad (5.5)$$

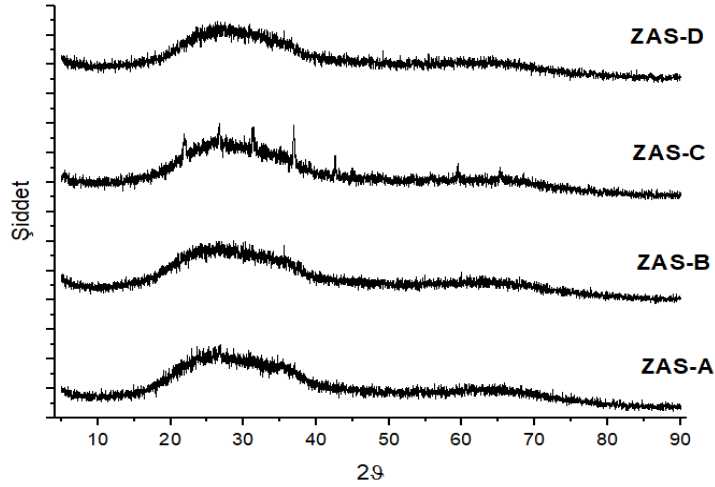
Bu eşitlikte “ $\Delta T$ ” ekzotermik pikin yarı yüksekliğindeki genişliği iken; “ $T_p$ ” kristallenme pik sıcaklığıdır. Burada keskin-sivri bir pik (küçük  $\Delta T$ , büyük  $n$ ) hacim kristallenmesi anlamına, geniş bir pik (büyük  $\Delta T$ , küçük  $n$ ) ise yüzey kristallenmesi anlamına gelmektedir [97,98].

Kristal büyümesinin şeklini ve yönlenmesini belirlenmesinde Avrami parametresi kullanılır. Burada  $n$ 'in bir olması durumu tek boyutlu büyümeyi (yüzey kristallenmesi), iki değeri iki boyutlu büyümeyi, üç değeri hacim kristallenmesini gösteren üç boyutlu büyümeyi ve dört değeri ise homojen kristallenmeyi ifade etmektedir [99].

## BÖLÜM 6. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 6.1. Başlangıç Hammaddelerinin Faz Analizi

Ergitme yöntemiyle elde edilen ZAS kodlu camlar grafit kalıba dökümlerinden sonra XRD analizlerine tabi tutulmuşlardır. Şekil 6.1.'de dört farklı ZAS kodlu numunelerin XRD analizleri görülmektedir. Elde edilen XRD sonuçlarına göre üretilen münelerin tamamının karakteristik amorf yapıya ait faz yapısına sahip olduğu tespit edilmiştir.



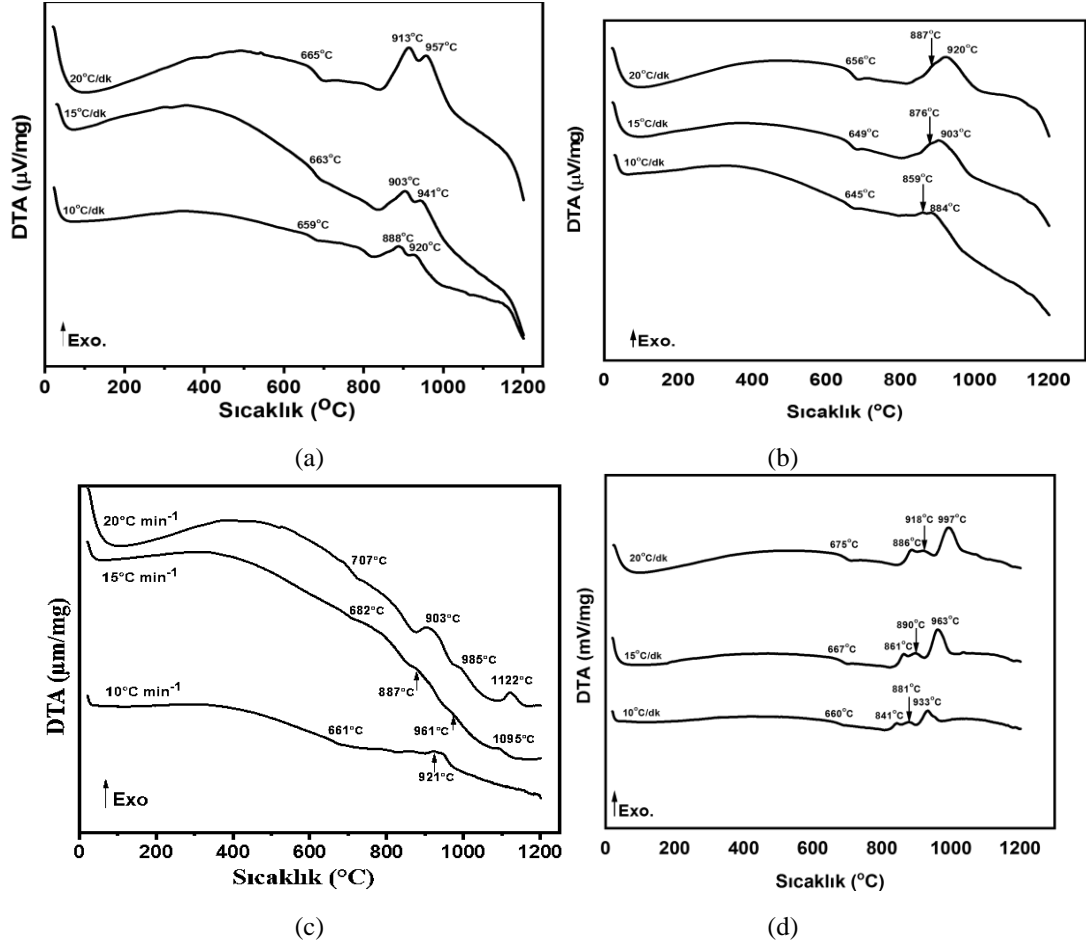
Şekil 6.1. Ergitme yöntemiyle üretilen camların XRD analizleri

Alizadeh ve arkadaşları %20 ZnO, %Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %60 SiO<sub>2</sub> karışımına çekirdeklendirici kullanmadan yaptıkları çalışmalarında XRD modelinde keskin bir pikinin olmadığı, bu yüzden amorf olduğu belirtilmiştir [4].

## 6.2. Termal Analiz (DTA)

ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (ZAS) sistemine ait hazırlanan camların XRD analizleri ile amorf yapıda olduğu belirlenmiş olup camsı geçiş sıcaklığı ve cam-seramik üretimi için gerekli olan kristallenme sıcaklıklarını belirlemek amacı ile 10°C/dk ısıtma hızında, 10, 15 ve 20 °C/dk sürelerde atmosferik şartlarda 1200°C sıcaklıklara çıkılmasıyla elde edilen DTA (Diferansiyel Termal Analiz) sonuçları Şekil 6.2.'de verilmiştir. Şekil 6.2.'daki ZAS cam tozlarına ait 10°C/dk ısıtma hızında elde edilen DTA analizlerinde eğriler üzerinde yer alan endotermik ve ekzotermik piklerin belirlenmesi ile ZAS-A kodlu cam için camsı geçiş sıcaklığının (T<sub>g</sub>) 659 °C ve kristallenme sıcaklığının (T<sub>p</sub>) ise 888°C olduğu tespit edilmiştir. ZAS-B kodlu cam için ise camsı geçiş sıcaklığı ve kristallenme sıcaklığı değerleri sırasıyla 745°C ve 859°C olarak ölçülmüştür.

ZAS-C kodlu bileşim için 661°C'de tespit edilen endotermik pik camsı geçiş sıcaklığını, 921°C'de görülen ekzotermik pik ise bu numune için kristalizasyon sıcaklığını göstermektedir. Şekil 6.2.'de ZAS-D kodlu cam bileşimi için ise 660°C camsı geçiş sıcaklığı, kristallenme sıcaklığı ise 881°C olarak bulunmuştur. ZAS kodlu bileşimlerin DTA eğrilerinden belirlenen kristallenme piklerinin ZAS kodlu bileşimler için gahnit (ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) ve willemit (Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) fazlarının oluşum sıcaklığına işaret ettiği Bölüm 6.4'te verilen XRD analizleri ile ortaya konulmaktadır.



Şekil 6.2. a) ZAS-A, b) ZAS-B, c) ZAS-C ve d) ZAS-D camlarına ait diferansiyel termal analiz sonuçları

Yapılan literatür çalışmalarında Zhu ve arkadaşları alümina seramiklerini birleştirmek için ara katman olarak  $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  cam tozu kullanmışlardır ve bu ara katmanın yapısında ağırlıkça %23 ZnO, %15  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , %40  $\text{SiO}_2$ , %15  $\text{B}_2\text{O}_3$ , %3  $\text{TiO}_2$ , %2  $\text{Na}_2\text{O}$  ve %2  $\text{K}_2\text{O}$  kullanılarak  $1500^\circ\text{C}$ 'de ergitilmiştir. DTA eğrisinde cam geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) yaklaşık  $640^\circ\text{C}$ 'de gözlemlenmiştir.  $778^\circ\text{C}$  ve  $914^\circ\text{C}$ 'deki iki farklı ekzotermik pik, eritme süreciyle ilgili olarak  $1086^\circ\text{C}$  ve  $1240^\circ\text{C}$ 'de iki kristal fazın yanı sıra iki endotermal çukurun oluşumunu temsil etmektedir. XRD ile  $780^\circ\text{C}$ 'de kristalize edilen numunelerin  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  içerdiği doğrulanmıştır.  $920^\circ\text{C}$ 'de ısıl işlem, ikinci DTA pikiyle bağlantılı olan  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  fazını üretmiştir. Bununla birlikte,  $1120^\circ\text{C}$ 'de kristalize edilen numuneler için,  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  bulunmamaktadır. Çünkü  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ,  $1086^\circ\text{C}$ 'den daha yüksek sıcaklıklarda erimiş olacaktır [100].

Tablo 6.1. ZAS kodlu camların farklı ısıtma hızlarında ölçülen camsı geçiş (T<sub>g</sub>) ve kristallenme (T<sub>p</sub>) sıcaklıkları

Bileşim	Isıtma Hızı (°C.dk <sup>-1</sup> )	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>p</sub> (°C)
ZAS-A	10	659	888
	15	663	903
	20	665	913
ZAS-B	10	645	856
	15	649	876
	20	656	887
ZAS-C	10	661	921
	15	682	887
	20	707	903
ZAS-D	10	660	881
	15	667	890
	20	675	918

Zhaoxia ve arkadaşları ağırlık oranları %18.5ZnO, %23Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %50SiO<sub>2</sub>, %3LiO<sub>2</sub>, %5TiO<sub>2</sub>, %0.5Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> olan camlar hazırlamıştır ve çekirdeklandırıcı olarak TiO<sub>2</sub> kullanılmıştır. Cam karışım 1600°C'de ergitilmiştir ve 760-1100°C arası sıcaklıklarda ısıtma işlemi tabii tutulmuştur. DTA eğrisi, 660°C-690°C 'de belirgin olmayan bir endotermik pik ile karakterize edilmiştir ve 660°C'de cam geçiş sıcaklığı T<sub>g</sub>'nin başlangıcını vermiştir. İki ekzotermik tepenin en yüksek noktaları ise sırasıyla 800°C ve 1138°C 'de bulunmuştur. XRD ölçümleriyle kanıtlanacak 1138°C civarında bir kristal dönüşümü olarak düşünülmektedir [101].

Suzuki ve arkadaşları Transparan Ni<sup>2+</sup> katkılı ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (ZAS) cam sistemi için karışıma 58SiO<sub>2</sub>-21ZnO-10Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5TiO<sub>2</sub>-3Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-3K<sub>2</sub>O ve % 0.1 Ni katılmıştır. 1600 °C'de ergitilen camın DTA analizinde T<sub>g</sub> sıcaklığı 643 °C olarak ölçülmüştür [102].

Yoo ve arkadaşları yaptıkları çalışmada Co<sup>+2</sup> katkılı ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (ZAS) cam seramik sisteminde çalışmışlardır. Bu bileşimin diferansiyel termal analizden sonraki sonuca göre cam geçiş sıcaklığı (T<sub>g</sub>), kristalizasyon sıcaklığı ve erime sıcaklığı, sırasıyla 750 °C, 900 °C ve 1370 °C olarak ölçülmüştür [103].

Alizadeh ve arkadaşları transparan nano cam seramikleri çekirdeklandırıcı maddeler eklenmeden %20 ZnO, %20 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %60 SiO<sub>2</sub> ZAS sisteminde üretmişlerdir. Bu çalışmada 10°C/dk ısıtma hızında DTA analizi yapılmıştır. DTA eğrisi 1030 °C ve 1070 °C'de iki ekzotermik pik göstermiştir [4].

Wu ve arkadaşları  $59.4\text{SiO}_2-22.9\text{AlO}_{1.5}-7.8\text{ZnO}-3.8\text{MgO}-0.9\text{BaO}-3.9\text{TiO}_2-1.5\text{ZrO}_2$  bileşimlerine sahip camlara % 0.01, 0.05, 0.1, 0.5 ve 1 katkılı NiO eklenmiştir. DTA analizi yapılan %0.1 NiO katkılı camın cam geçiş ( $T_g$ ), kristalizasyon başlangıç sıcaklığı ( $T_x$ ) ve maksimum kristalleşme sıcaklıkları ( $T_c$ ) sırasıyla  $725^\circ\text{C}$ ,  $883^\circ\text{C}$  ve  $917^\circ\text{C}$  olarak görülmüştür [104].

Yekta ve arkadaşları  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  ve PbO katkı maddelerinin  $\beta$ .quartz katı çözelti gahnit cam-seramiğin sinterleme ve kristalleşme davranışına etkisini araştırmışlardır. Yaptıkları çalışmada camların sinterlenebilirliğinin katkı maddeleri tarafından iyileştirilmesi ile kristalleşme pik sıcaklıklarının daha yüksek sıcaklıklara kaymasına ve DTA pik yoğunluğunun azalmasına sebep olmuştur. PbO ilavesinin daha iyi sinterlenebilirlik ve daha iyi devitrifikasyon eğilimi gösterdiği doğrulanmıştır [105].

Ghaemi ve arkadaşları transparan Er-katkılı  $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  cam seramikler üzerinde çalışma yapmışlardır. Yapılan çalışmanın DTA analizi Er: ZAS camının  $\sim 600^\circ\text{C}$ 'lik yüksek bir geçiş sıcaklığına ( $T_g$ ) sahip olduğunu ve ardından  $\sim 750^\circ\text{C}$ 'de bir ekzotermik dönüşümün kristalleşmeye atfedilebileceğini göstermiştir [106].

Yaowakulpattana ve arkadaşları ana cam olarak  $\%20\text{ZnO}-20\text{Al}_2\text{O}_3-60\text{SiO}_2$  cam seçilmiş ve  $\text{B}_2\text{O}_3$  ilavesinin etkilerini araştırmak için hazırlanmıştır.  $\text{TiO}_2$ , çekirdekleştirici olarak kullanılmıştır.  $625^\circ\text{C}$  ve  $875^\circ\text{C}$ 'de çekirdeklenme ısıl işlemi yapılarak ilavesiz ve  $\%3 \text{B}_2\text{O}_3$  ilaveli bileşimin  $750^\circ\text{C}$ 'de çekirdeklenme ısıl işleminden sonra, ısıl işlem sırasında kristalleştiği için kristalleşme zirvesi göstermemiştir. Çekirdeklenme ısıl işlem sıcaklıklarının artmasıyla  $T_c$  azalmıştır.  $\text{TiO}_2$  ilavesiyle  $T_c$  en fazla  $250^\circ\text{C}$  civarında düştü. Bu numunelerin  $T_c$ 'si,  $675^\circ\text{C}$ 'de bile ısıl işlem ile düşürülmüştür ve  $\text{TiO}_2$  ilavesinin daha düşük sıcaklıklarda çekirdeklenmeyi teşvik ettiği bulunmuştur [107].

Kurajica ve arkadaşları  $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  camının  $\text{TiO}_2$  ile bileşiminin kristal fazları, kristalit boyutu ve hazırlanan cam-seramiklerin görünümü üzerindeki etkisini araştırmıştır. DTA eğrilerinde incelenen camların farklı karışım değerlerinde kristallenme pik sıcaklıkları  $859^\circ\text{C}$ ,  $867^\circ\text{C}$ ,  $870^\circ\text{C}$ ,  $880^\circ\text{C}$ ,  $887^\circ\text{C}$ ,  $896^\circ\text{C}$  değişkenlik



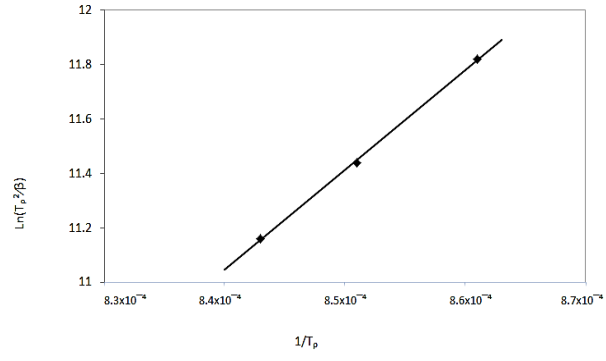
göstermektedir. SiO<sub>2</sub> miktarının azalması yani (ZnO+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) miktarının artmasıyla kristalleşme piklerinin yoğunlukları artmıştır. Bu oldukça beklenen bir durumdur çünkü bu sistemde gahnit ana kristal faz olmalıdır ve ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarının artmasıyla birlikte gahnit miktarı da artmaktadır [108].

### 6.3. Kristalizasyon Kinetiği Sonuçları

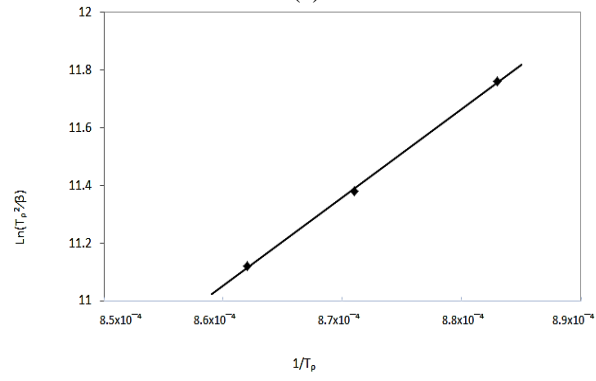
X-ışınları difraksiyon analizleriyle (XRD) genel olarak amorf bir yapıya sahip olduğu belirlenen numunelerin cam seramik dönüşümü için gerekli aktivasyon enerjisinin hesaplanması amacıyla, ZAS tozları 10, 15 ve 20° C/dk ısıtma hızlarında oda sıcaklığından 1200 °C'ye kadar ısıtılarak DTA analizlerine tabi tutulmuştur. ZAS kodlu bileşimlerden hazırlanan camların farklı ısıtma hızlarında elde edilen DTA eğrilerinden faydalanılarak belirlenen, camsı geçiş (Tp), kristallenme (Tg) sıcaklık değerleri ve kristallenme piklerinin yarı yüksekliğindeki genişliği (ΔT) Tablo 6.1.'de verilmiştir. Kristallenme oluşumunu gösteren ekzotermik pik sıcaklıkları (Tp) ısıtma hızlarının artışı ile birlikte yükselmiştir. Ayrıca camsı geçiş sıcaklıkları (Tg) da ısıtma hızlarının artması ile beraber yükselmiştir. DTA analizlerinden elde edilen kristallenme piklerinin yarı yüksekliğindeki genişliği (ΔT), camsı geçiş ve kristallenme sıcaklık değerleri yardımı ile kristallenme kinetikleri hesaplanmıştır.

DTA eğrilerinde kullanılan ısıtma hızına göre oluşan ekzotermik pik sıcaklıkları ve buradan elde edilen verilerle birlikte Kissinger denkleminde yer alan ifadelerle denk gelen değerler yerleştirilip, ln grafiklerinin eğiminden camın kristalizasyon için gerekli aktivasyon enerjileri hesaplanmış ve raporlanmıştır.

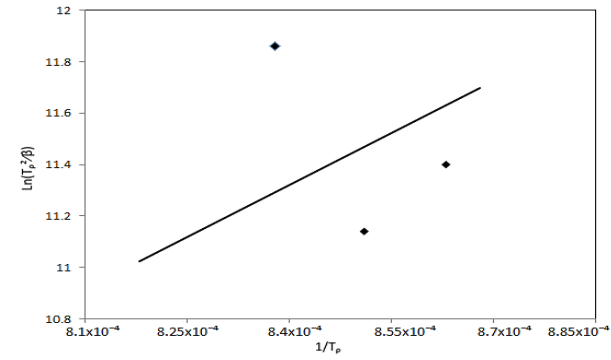
ZAS kodlu camların farklı ısıtma hızlarında elde edilen  $\ln T_p^{2/\beta'}$ 'ya karşı  $1/T_p$  ve  $\ln T_g^{2/\beta'}$ 'ya karşı  $1/T_g$  grafik çizimlerinin (Şekil 6.3. ve Şekil 6.4.) lineer doğrultudaki eğimlerinden kristallenme aktivasyon enerjisi (Ea) ve viskoz akış aktivasyon enerjisi (Ec) belirlenmiştir. Avrami parametresi (n) ise; aktivasyon enerjisi (Ea) değerleri kullanılarak, Augis ve Bennett tarafından ortaya konulan eşitlik (5.3) ile hesaplanmıştır.



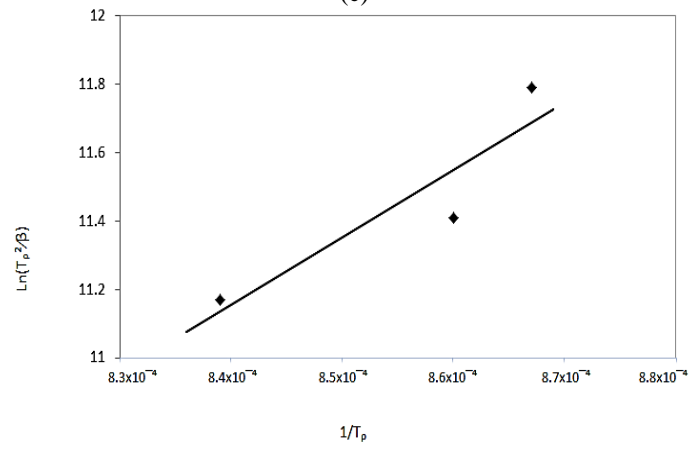
(a)



(b)

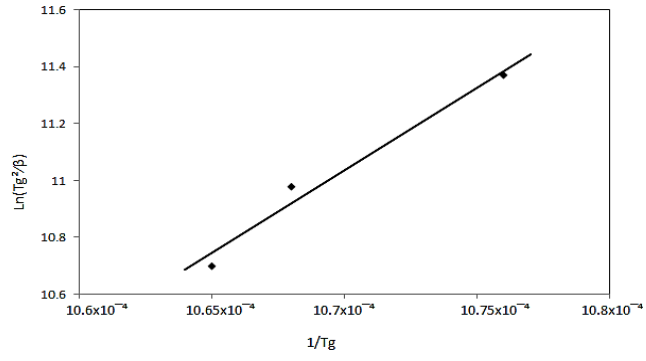


(c)

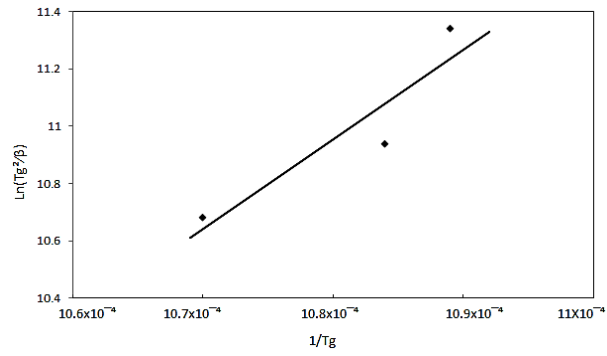


(d)

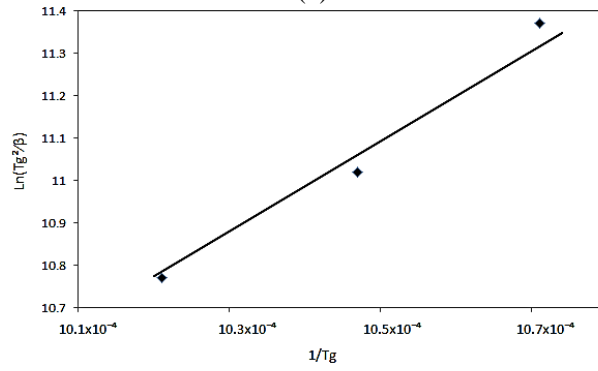
Şekil 6.3. a) ZAS-A, b) ZAS-B, c) ZAS-C ve d) ZAS-D kodlu camlara ait  $\ln T_p^2$  'ye bağlı  $1/T_p$  grafikleri



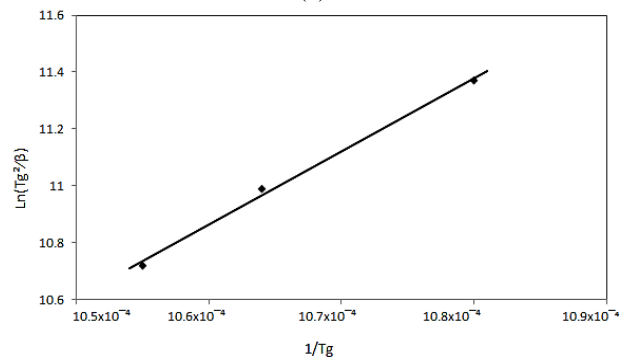
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 6.4. a) ZAS-A, b) ZAS-B, c) ZAS-C ve d) ZAS-D kodlu camlara ait  $\ln T_g^2$  'ye bağlı  $1/T_g$  grafikleri

Tablo 6.2.'de verilen sonuçlara göre ZAS kodlu bileşimler için kristalizasyon aktivasyon enerjileri ve viskoz akış aktivasyon enerjileri:

- ZAS-A kodlu bileşim için:  $E_a=311.775$  kJ/mol,  $E_c=365.816$  kJ/mol
- ZAS-B kodlu bileşim için:  $E_a=267.143$  kJ/mol,  $E_c=277.133$  kJ/mol
- ZAS-C kodlu bileşim için:  $E_a=271.457$  kJ/mol,  $E_c=290.990$  kJ/mol
- ZAS-D kodlu bileşim için:  $E_a=239.758$  kJ/mol,  $E_c=266.745$  kJ/mol

olarak bulunmuştur. ZAS kodlu camlar için farklı ısıtma hızlarında elde edilen DTA grafiklerinden kristallenme şeklini gösteren Avrami parametresi (n) değerleri; ZAS-A için 2.97-3.59, ZAS-B için 2.19-3.96, ZAS-C için 3.76-4.68 ve ZAS-D için 4.98-5.63 değerleri aralığında değişim göstermektedir. Bulunan sonuçlar doğrultusunda ZAS-A için hacim kristalizasyonu görülürken ZAS-B, ZAS-C ve ZAS-D için ise yüzey kristallenmesi görülmektedir.

Tablo 6.2. ZAS kodlu camlara ait DTA analizlerinden belirlenen, aktivasyon enerjisi, viskoz akış aktivasyon enerjisi, avrami parametreleri ve kristallenme mekanizmaları

Bileşim	Isıtma Hızı ( $\beta$ ) $^{\circ}\text{C}.\text{dk}^{-1}$	$\Delta T$ (K)	Kristallenme aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) (kJ.mol $^{-1}$ )	Viskoz akış aktivasyon enerjisi ( $E_c$ ) (kJ.mol $^{-1}$ )	Avrami parametresi (n)	Ortalama Avrami değerleri	Kristallenme mekanizması
ZASA	10	25	311.775	365.816	3.59	3.43	Hacim
	15	32			2.97		
	20	27			3.47		
ZASB	10	25	267.14	277.133	3.96	2.82	Yüzey
	15	45			2.31		
	20	49			2.19		
ZASC	10	29	271.457	290.990	3.76	4.12	Hacim
	15	22			4.68		
	20	27			3.92		
ZASD	10	22	239.758	256.745	4.98	5.39	Hacim
	15	20			5.58		
	20	19			5.63		

Tkalcac ve arkadaşları %55.6 SiO<sub>2</sub>, % 22.8 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, % 17.7 ZnO ve %3.84 TiO<sub>2</sub> çekirdeklendirici olarak kullanılmıştır ve 1600°C ergitilmiştir. Çinko alüminasilikat ve gahnitin kristalizasyon fazları görülmüştür. Çinko alüminasilikat için 920°C, gahnit için 1020°C olan ekzotermik pikler için kinetik ölçümler yapılmıştır. Gahnit kristalizasyonunun 344±17 kJ/mol aktivasyon enerjisi, numunede çekirdekleme

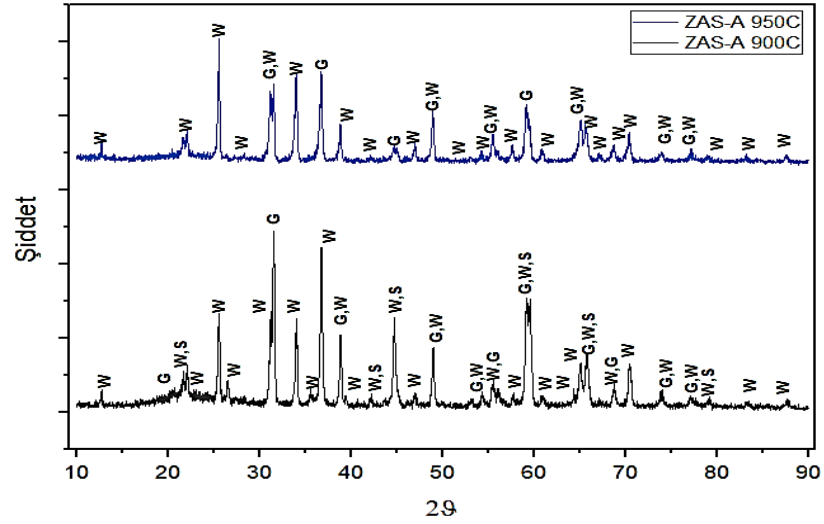
yapılmamasına rağmen, literatürde benzer camlarda gahnitin kristal büyümesi için olan değerlerle eşleşmiştir. Bu durumun, yüksek kuvars yapısının gahnit için öncü görevi görmesinden dolayı olabileceğini düşünmüşlerdir. Çinko-alüminasilikatın kristalleşmesi için aktivasyon enerjisi ise  $510 \pm 18$  kJ/mol olarak bulunmuştur [5].

Yekta ve arkadaşları ZAS camlara  $B_2O_3$  ve PbO katkı maddelerinin  $\beta$ .kuvars katı çözelti gahnit cam seramiklerinin sinterleme ve kristalleşme davranışına etkisini araştırmıştır. Cam A (gahnit),  $ZrO_2$  ve %2  $Li_2O$  katkılı olup cam B ( $\beta$  kuvars katı çözelti) ise  $TiO_2$  içermektedir. %17.5 PbO ilavesi ile de her iki cam ayrı olarak tekrar hazırlanmışlardır. Cam geçiş sıcaklıkları A,  $APbO_{17.5}$ , B ve  $BPbO_{17.5}$  için cam geçiş sıcaklıkları sırasıyla 831 °C, 867 °C, 823 °C ve 858°C olarak ölçülmüştür. Aktivasyon enerjileri ise sırasıyla 370.5, 392.0, 381 ve 381 olarak bulunmuştur. İki gahnit cam seramiğinin kristalleşmesi için aktivasyon enerjileri arasında hiçbir fark olmamakla birlikte, cam  $APbO_{17.5}$ 'in kristalleşmesi için aktivasyon enerjisi, cam A'dan daha yüksek çıkmıştır. Bu nedenle, kurşun içeren  $\beta$  kuvars katı çözelti ve gahnit cam seramikler kurşunsuz cam seramikler ile kıyaslandığında daha iyi sinterlenebilirlik, kristalizasyon ekzotermik etki için pik sıcaklığında artış ve devitrifikasyon eğiliminin bastırıldığını gösteren pik genişlemesi göstermişlerdir [105].

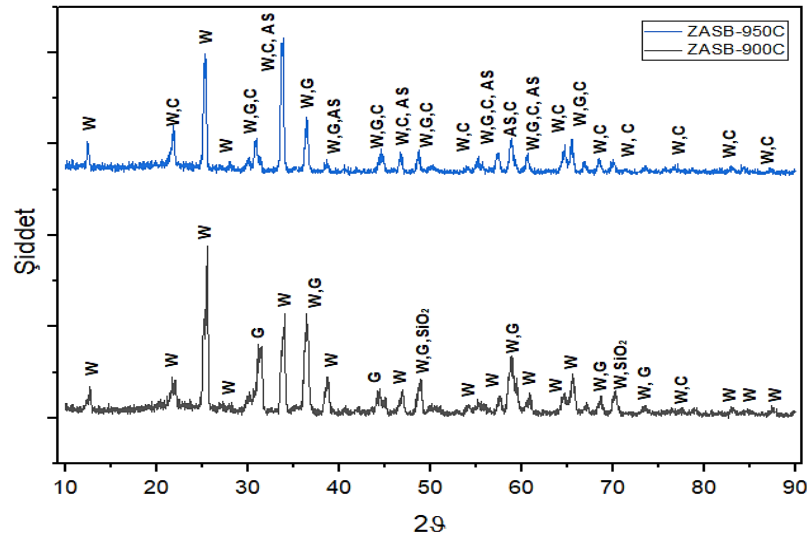
#### 6.4. Faz Analizi

Alümina potada ergitilerek grafit kalıba dökümü yapıp üretilen camların XRD grafiklerine göre üretilen tüm cam bileşimlerinde amorf oluşumlarının bulunduğu görülmüştür. Şekil 6.5.'te 900 ve 950 °C'de 4 saat ısıtılmış ZAS-A bileşiminin XRD analizinin grafiği verilmiştir. Şekilden de anlaşılacağı üzere ZAS-A bileşiminin 900°C'de 4 saat ısıtılmasına tabi tutulmasıyla gahnit ( $ZnAl_2O_4$ ), willemit ( $Zn_2SiO_4$ ) ve silisyum oksit fazı oluşmuştur. Aynı karışımın 950°C'de 4 saatlik ısıtılması sonucunda willemit ve gahnit fazları gözlemlenmiştir. Ayrıca 950 °C'de 4 saatlik ısıtılması sonrası ise piklerin daha sivri ve belirgin hale geldiği gözlemlenmiştir. Şekil 6.6.'da ZAS-B numunesi için 900°C'de 4 saat işlem sonrası gahnit, willemit ve kristobalit oluşumu gözlemlenmiştir. 950 °C'de 4 saat ısıtılmasında ise alüminyum

silikat, willemit, kristobalit ve çok az gahnit fazlarının oluşumu gözlemlenmiştir. 950 °C'de 4 saat ısıtılma işlemi sonrası ise piklerin daha sivri ve belirgin hale geldiği gözlemlenmiştir.



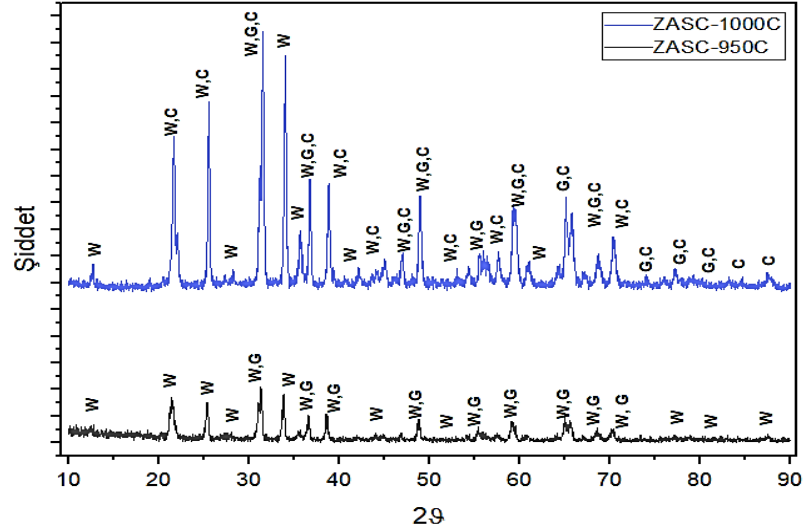
Şekil 6.5. ZAS-A bileşiminin 900°C ve 950°C'de XRD analizi (G:gahnit( $ZnAl_2O_4$ ), W: willemit( $Zn_2SiO_4$ ), S: $SiO_2$ )



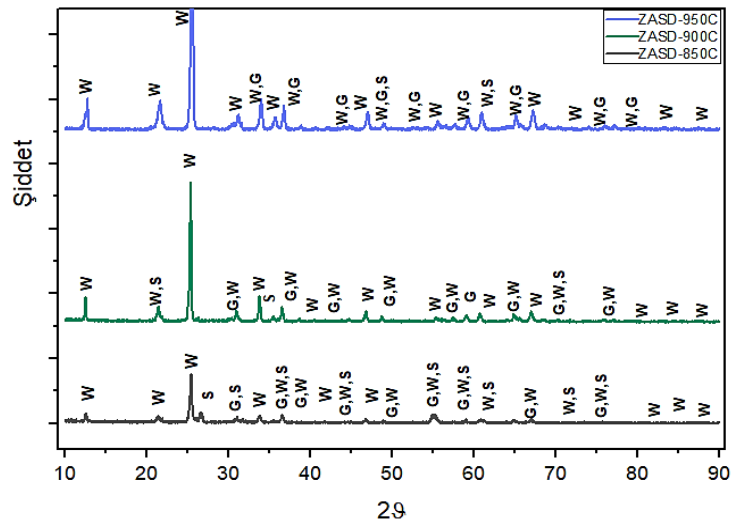
Şekil 6.6. ZAS-B bileşiminin 900°C ve 950°C'de XRD analizi (G:gahnit( $ZnAl_2O_4$ ), W: willemit( $Zn_2SiO_4$ ), S: $SiO_2$ , C:kristobalit, AS: Alüminyum silikat)

ZAS-C numunesi için 950 °C'de 4 saat işlem sonrası willemit ve gahnit oluşumu gözlemlenmiştir. 1000°C'de 4 saat ısıtılma işlemi sonrası ise piklerin şiddetleri artmıştır. Gahnit ve willemit fazlarının yanı sıra kristobalit de oluşumu gözlemlenmiştir. Şekil 6.8.'e göre ZAS-D numunesi için 850, 900 ve 950°C'de 4 saat işlem sonrası gahnit,

silisyum oksit ve willemite fazlarının oluşumu gözlemlenmiştir. Isıl işlem sıcaklığının artması ile piklerin şiddeti artarken bazı fazlar ise yer değiştirmiştir.



Şekil 6.7. ZAS-C bileşiminin 950°C ve 1000°C'de XRD analizi (G:gahnit( $ZnAl_2O_4$ ), W: willemite( $Zn_2SiO_4$ ), C: kristobalite)



Şekil 6.8. ZAS-D bileşiminin 850°C, 900°C ve 950°C'de XRD analizi (G:gahnit( $ZnAl_2O_4$ ), W: willemite( $Zn_2SiO_4$ ), S:silisyum oksit ( $SiO_2$ ))

Yaowakulpattana ve arkadaşları ana cam olarak  $20ZnO-20Al_2O_3-60SiO_2$  cam seçilmiş ve  $B_2O_3$  ilavesinin etkilerini araştırmak için hazırlanmıştır.  $TiO_2$ , çekirdekleştirici olarak kullanılmıştır.  $625^\circ C$  ve  $875^\circ C$ 'de çekirdeklenme ısıl işlemi yapılarak ilavesiz ve %3  $B_2O_3$  ilaveli karışımın XRD analizlerinde  $ZnO-Al_2O_3-SiO_2$  camının hacim kristalizasyonu gösterdiği ve camda yeterli çekirdek bulunduğu

gahnit çökmesinin baskın hale geldiği görülmektedir. Isıl işlem sıcaklığı düşük olduğunda numunede çekirdeklenme yeterince ilerlememekte ve kuvars, willemite gibi diğer fazlar gahnit ile birlikte çökeltmektedir. Daha düşük sıcaklıklarda ısıl işlemden sonra küçük kuvars ve willemite zirveleri ortaya çıkarken, daha yüksek sıcaklıklarda çekirdeklenme ısıl işleminden sonra tepe noktaları küçülmüş veya kaybolmuştur. Daha yüksek sıcaklıklarda çekirdeklenme ısıl işlemi ile çekirdek sayı yoğunluğunun artması, kuvars ve willemite çökmesini bastırmıştır.  $B_2O_3$  ilavesi çökeltme fazının kuvarstan willemite değişmesine neden olmuştur [107]. Duan ve arkadaşları  $Eu^{3+}$  katkılı  $ZnO-Al_2O_3-SiO_2$  cam seramikleri üzerine çalışma yapmışlardır. 800, 900 ve 950°C sıcaklıklarda ısıl işlem görmüş numunelerin XRD analizinde 800°C ısıl işlemli numunenin amorf olduğu ve  $2\theta = 22^\circ$ 'de ortalanmış geniş bir yansıma olduğu görülmektedir. 900°C'de ısıtılan numunenin XRD modeli, birkaç difraksiyon piki göstermiştir.  $22^\circ$  'deki geniş pik haricinde XRD modelindeki tüm pikler,  $ZnAl_2O_4$  spineline atanmıştır. Isıl işlem sıcaklığının artışı, kristallikte bir artış ile ilişkilendirilmiştir. XRD analizinde kalıntı amorf faz- $SiO_2$  fazı da görülmüştür. Bu faz, malzemelerin  $ZnAl_2O_4$  nanokristallerinden ve  $SiO_2$  bazlı camdan oluştuğu anlamına gelmektedir [109].

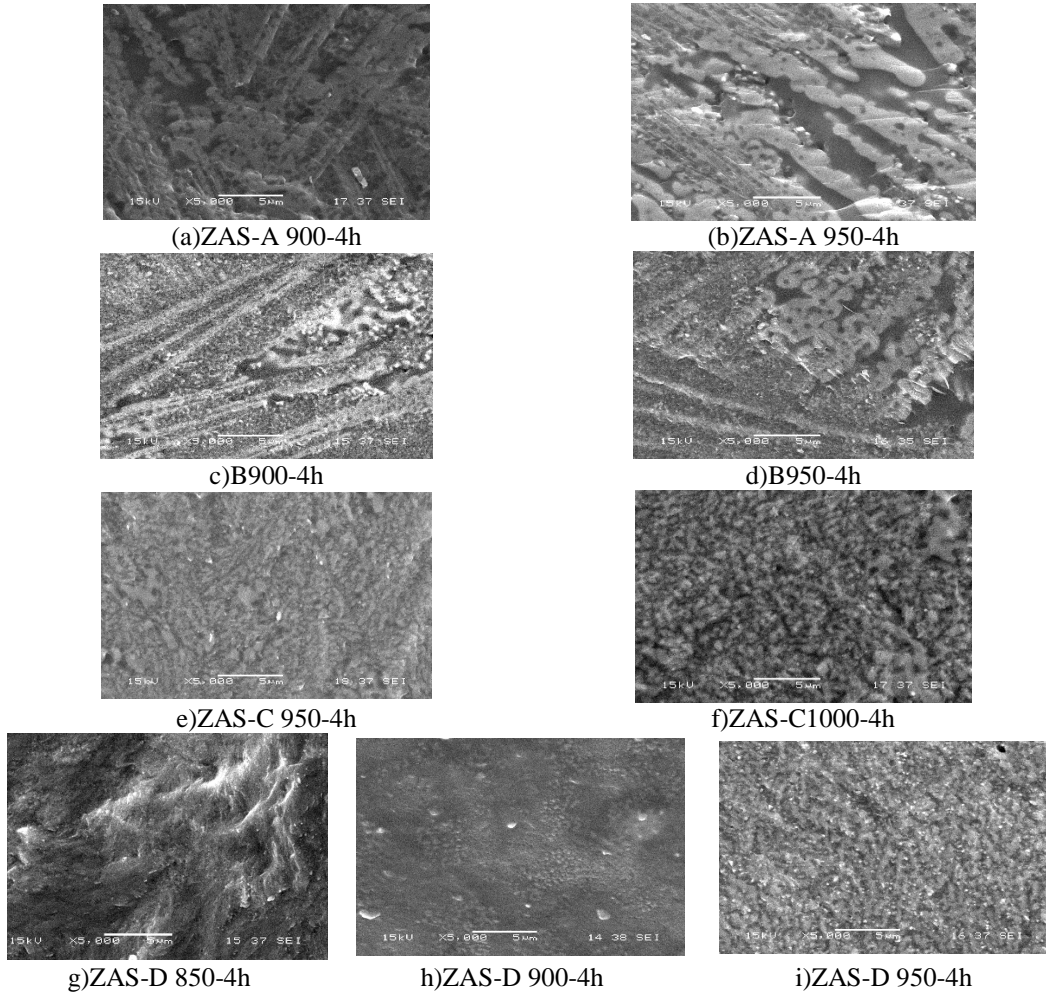
Yoo ve arkadaşları  $Co^{2+}$  katkılı  $ZnO-Al_2O_3-SiO_2$  cam-seramik içeren silika cam optik fiberlerin gelişimini incelemek için çalışma yapmışlardır. Kristalleşme oluşumunu incelemek için numunelere iki aşamalı ısıl işlem uygulanmıştır. XRD analizlerine göre kristal pikler ısıl işlemden sonra ortaya çıkmıştır. 900°C de 2 ve 12 saatte yapılan ısıl işlemde  $SiO_2$ , 950°C'de 12 saat yapılan ısıl işlemde ise  $SiO_2$ ,  $Zn_2SiO_4$  ve spinel yapı  $ZnAl_2O_4$  görülmüştür [103].

Zhaoxia ve arkadaşları ağırlık oranları %18.5ZnO-23Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50SiO<sub>2</sub>-3LiO<sub>2</sub>-5TiO<sub>2</sub>-0.5Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> olan camlar hazırlamıştır. Çekirdeklendirici olarak TiO<sub>2</sub> kullanılıp 760°C-1100°C arası sıcaklıklarda ısıl işleme tabii tutulmuştur. XRD analizi ile  $ZnAl_2O_4$ 'e atfedilebilen difraksiyon pikleri, tüm ısıl işleme uğramış numuneler için gözlemlenmiştir. Ayrıca Gahnit ( $ZnAl_2O_4$ ) kristal fazının yoğunluğunun, ısıl işlem sıcaklığı ve süresi arttıkça büyüdüğü anlaşılmıştır.  $SiO_2$ 'nin, sıcaklık 1000°C'nin üzerinde olduğunda ısıl işlem görmüş numunelerde de çökeldiği farkedilmiştir [101].



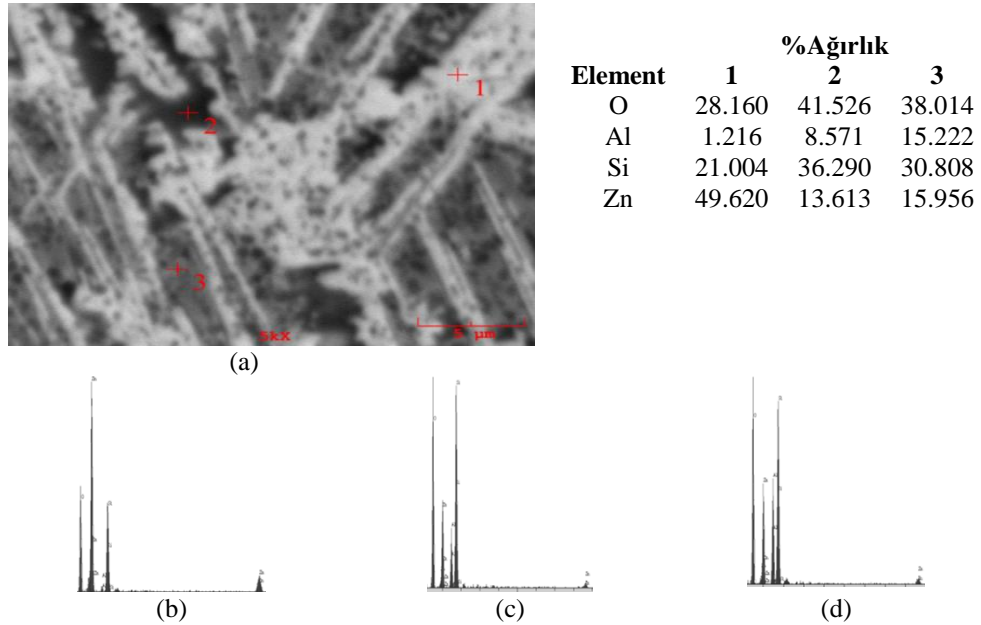
### 6.5. Mikroyapı Analizi Sonuçları

Bu deneysel çalışmada ZAS cam seramik sistemine farklı oranlarda  $B_2O_3$ ,  $PbO$ ,  $ZrO_2$  ve  $TiO_2$  ilave edilmiştir. ZAS-A, ZAS-B, ZAS-C ve ZAS-D olarak adlandırılan sistemde ZAS-A'da ağırlıkça %36ZnO, %12 $Al_2O_3$ , %47 $SiO_2$ , %5 $B_2O_3$  bulunmaktadır. ZAS-B % 34ZnO, %11.5 $Al_2O_3$ , %44.5 $SiO_2$ , %5 $B_2O_3$ , %2.5 $TiO_2$ , %2.5  $ZrO_2$ , ZAS-C ağırlıkça %36ZnO, %12  $Al_2O_3$ , %47 $SiO_2$ , %5 $PbO$  içerirken, ZAS-D ağırlıkça %34ZnO, %11.5  $Al_2O_3$ , %44.5 $SiO_2$ , %5 $PbO$ , %2.5 $TiO_2$ , %2.5  $ZrO_2$  içermektedir.



Şekil 6.9. ZAS-A, ZAS-B, ZAS-C, ZAS-D bileşimlerine ait farklı sıcaklıklarda 4'er saat ısıl işlem sonrası elde edilen SEM görüntülerinin karşılaştırılması

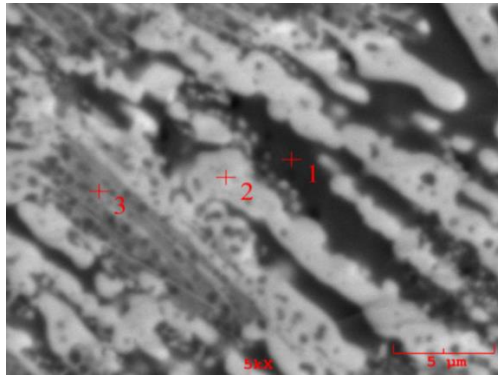
Karışımlara ait mikroyapı analizleri ZAS-A ve ZAS-B için 900°C ve 950°C'de, ZAS-C için 950°C ve 1000°C'de, ZAS-D için ise 850, 900 ve 950 °C'de gerçekleşen 4'er saat süre ile uygulanan ısıtma işlemi sonucu oluşan cam seramik görüntüleri sırasıyla Şekil 6.9.'da verilmiştir. Kristalize ZAS-A ve ZAS-B cam seramiklerin 900°C'de 4 saat ısıtma işlemi tabii tutulduktan sonraki mikroyapısında gahnit( $ZnAl_2O_4$ ), willemit ( $Zn_2SiO$ ) ve silisyum oksit fazları ile ilgili olarak küçük kristalleşen oluşumlar gösterilmektedir (Şekil 6.9. a ve c). Ayrıca bu kristaller 950°C'de 4 saat boyunca ısıtma işlemi uygulandığında daha büyük ve daha fazladır, (Şekil 6.9. b ve d). ZAS-C cam seramiklerde daha küçük kristallerle yoğun ve homojen bir kristalleşme meydana gelmiştir. 950°C'de 4 saat ısıtma işlemi tabii tutulduktan sonra willemit, gahnit ve kristobalit fazlarının küçük kristalleşen oluşumu gösterilmektedir. Isıtma işlemi sıcaklığının 1000°C'ye çıkması ile kristobalit fazı da meydana gelmiştir. ZAS-D kodlu cam seramiklerde homojen, çok ince taneli bir mikro yapı oluşturan toplu kristalleşme görülmektedir. 850°C'de ısıtma işlemi ile willemit ve gahnit fazlarının oluştuğu tespit edilmiştir. Isıtma işlemi sıcaklığı arttıkça tane küçülmesi görülmüştür ve başlangıçta görülen poroziteler azalmıştır.



Şekil 6.10. (a) 900 ° C'de 4 saat ısıtma işlemi uygulanmış ZAS-A kodlu cam-seramiğin mikroyapısı, (b) 1 (c) 2 ve (d) 3 numaralı bölgelerin EDS analizleri

Şekil 6.10.'da ZAS-A kodlu  $B_2O_3$  ilaveli cam seramik numunenin 900° C'de 4 saat ısıtma işlemi sonrası EDS görüntüsü verilmiştir. SEM görüntülerindeki 1 numaralı siyah

bölgede Si ve O elementleri  $\text{SiO}_2$  fazını temsil etmektedir. 2 numaralı bölgede Zn, Si ve O elementleri baskın olup silisyumun ZnO yapısına katıldığı ve  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  (willemit) yapısıyla bir ara faz oluşturduğu tekrar kendini göstermektedir. 3 numaralı bölgede ise Al elementlerinin yüzdesi arttığı için gahnit kristallerinin varlığı tespit edilmiştir. Ayrıca XRD grafiğinde gözlemlenen gahnit ve willemit fazlarını destekleyen EDS elementel analizlerde karşımıza çıkmaktadır.



(a)

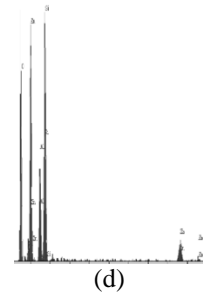
Element	%Ağırlık		
	1	2	3
O	44.047	25.825	29.887
Al	1.954	2.707	11.446
Si	47.724	20.570	27.874
Zn	6.276	50.898	30.792



(b)



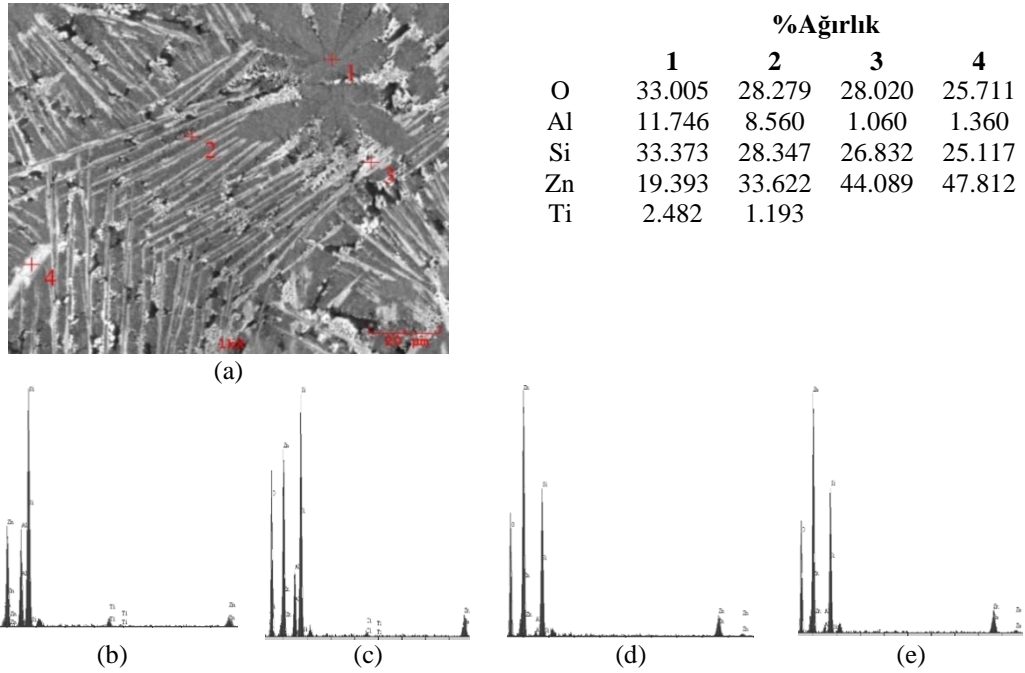
(c)



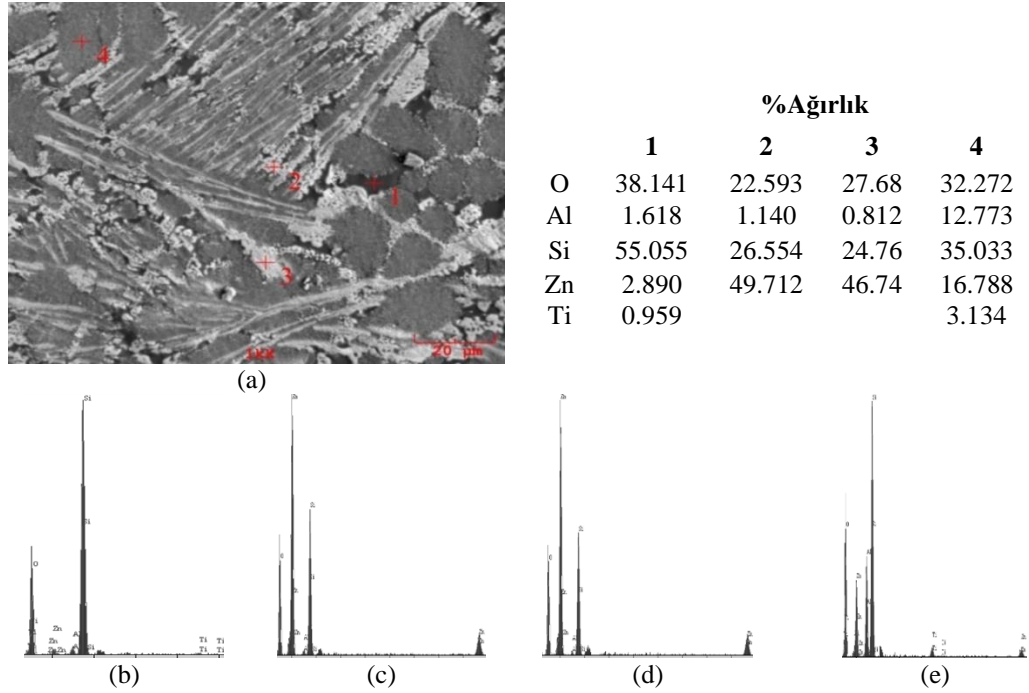
(d)

Şekil 6.11. (a) 950 ° C'de 4 saat ısıtma işlemi uygulanmış ZAS-A kodlu cam-seramiğin mikroyapısı, (b) 1 (c) 2 ve (d) 3 numaralı bölgelerin EDS analizleri

Şekil 6.11.'de ZAS-A kodlu  $\text{B}_2\text{O}_3$  katkıli cam seramik numunenin 950° C'de 4 saat ısıtma işlemi sonrası EDS görüntüsü verilmiştir. SEM görüntülerindeki 1 numaralı siyah bölgede Si ve O elementleri  $\text{SiO}_2$  fazını temsil etmektedir. 2 numaralı bölgede Zn, Si ve O elementleri baskın olup silisyumun ZnO yapısına katıldığı ve  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  (willemit) yapısıyla bir ara faz oluşturduğu tekrar kendini göstermektedir. 3 numaralı bölgede ise Al elementlerinin yüzdesi arttığı için gahnit kristallerinin varlığı tespit edilmiştir. Ayrıca XRD grafiğinde gözlemlenen gahnit ve willemit fazlarını destekleyen EDS elementel analizlerde karşımıza çıkmaktadır.



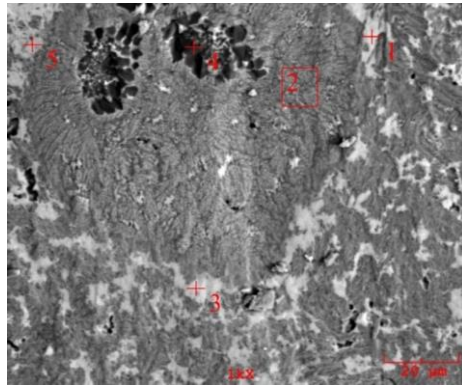
Şekil 6.12. (a) 900 ° C'de 4 saat ısıtılma uygulanmış ZAS-B kodlu cam-seramiğin mikroyapısı, (b) 1 (c) 2 (d) 3 (e) 4 ve (f) 5 numaralı bölgelerin EDS analizleri



Şekil 6.13. (a) 950°C'de 4 saat ısıtılma uygulanmış ZAS-B kodlu cam-seramiğin mikroyapısı, (b) 1 (c) 2 (d) 3 ve (e) 4 numaralı bölgelerin EDS analizleri

Şekil 6.13.'te  $B_2O_3$  ilaveli  $ZrO_2$  ve  $TiO_2$  çekirdekendirici katkılı ZAS-B sisteminin 950°C'de 4 saat ısıtılma sonrası EDS görüntüsü verilmiştir. Mikroyapı

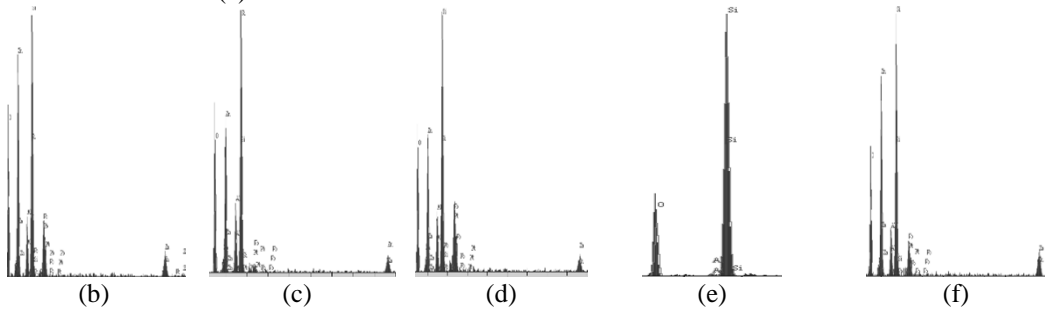
görüntülerinde cam-seramiklerin çok iyi bir şekilde kristallendiği görülmektedir. 1 numaralı siyah bölge Si ve O elementlerinin baskınlığından dolayı  $\text{SiO}_2$  fazını işaret etmektedir. 2 ve 3 numara ile gösterilen beyaz renkli kristallerde baskın olarak Zn, Si ve O elementleri tespit edilmiştir. Silisyumun ZnO yapısına katıldığı ve willemit yapısıyla bir ara faz oluşturduğu gösterilmektedir. 4 numaralı gri renkli yapının EDS analizlerinde ise Al elementinin yüzdesi artmıştır. Bu durumun alüminyum silikat fazının oluşumu ile ilgili olduğu XRD grafiklerinde de gözükmektedir. Ayrıca Zn, Al ve O elementlerini destekleyen EDS elementel analizlerde daha önce XRD analizi ile teyit edilen willemit ve alüminyum silikat fazının varlığı açıkça doğrulanmaktadır.



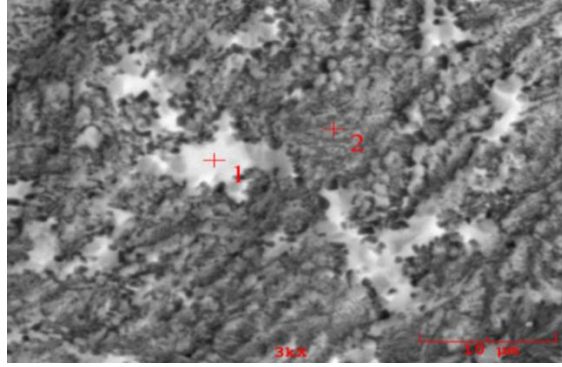
(a)

%Ağırlık

	1	2	3	4	5
O	19.154	21.599	25.796	38.702	16.566
Al	4.238	5.901	6.683	0.641	3.874
Si	20.720	22.849	29.177	60.657	18.354
Zn	24.063	19.342	23.716		24.166
Pb	31.824	30.308	14.629		37.040

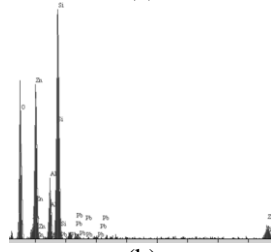


Şekil 6.14. (a) 950 °C'de 4 saat ısıtım uygulanmış ZAS-C kodlu cam-seramiğin mikroyapısı, (b) 1 (c) 2 (d) 3 (e) 4 (f) 5 numaralı bölgelerin EDS analizleri

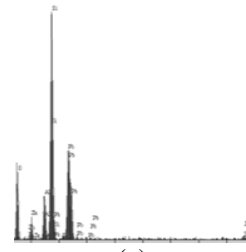


Element	%Ağırlık	
	1	2
O	19.022	21.651
Al	5.671	4.808
Si	29.371	20.908
Zn	6.223	17.270
Pb	39.713	35.363

(a)



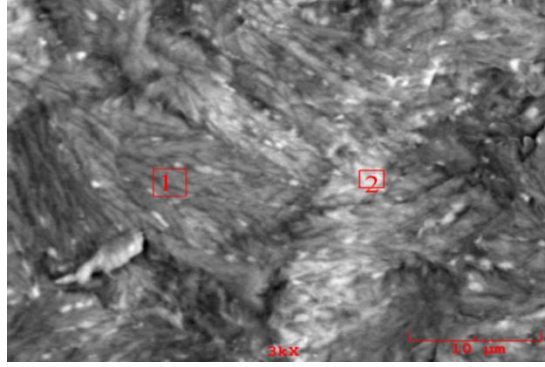
(b)



(c)

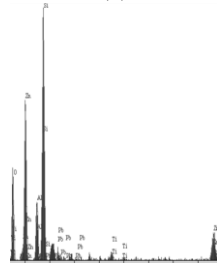
Şekil 6.15. (a) 1000 ° C'de 4 saat ısıtım uygulanmış ZAS-C kodlu cam-seramiğin mikroyapısı, (b) 1 ve (c) 2 numaralı bölgelerin EDS analizleri

Şekil 6.15.'te PbO katkılı ZAS-C sisteminin 1000°C'de 4 saat ısıtım sonrası EDS görüntüsü verilmiştir. Mikroyapı görüntülerinde cam-seramiklerin çok iyi bir şekilde kristallendiği görülmektedir. Şekilde 1 numara ile gösterilen beyaz renkli kristalde baskın olarak Pb, Si ve O elementleri tespit edilmiştir. 2 numaralı koyu renkli yapının EDS analizlerinde ise Pb, Zn, Si ve O elementleri baskın olarak tespit edilmiştir.

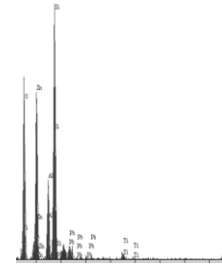


(a)

Element	%Ağırlık	
	1	2
O	13.742	29.198
Al	6.324	8.600
Si	24.155	27.790
Ti	1.571	1.524
Zn	33.323	21.940
Pb	20.886	10.948

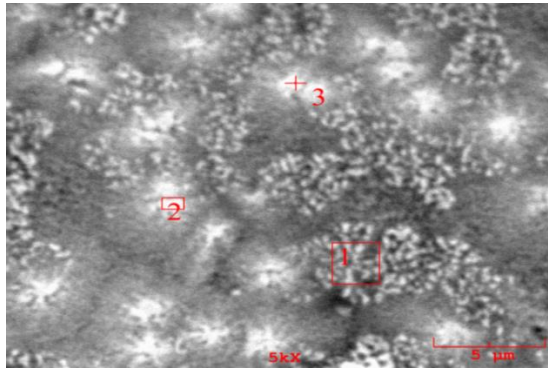


(b)



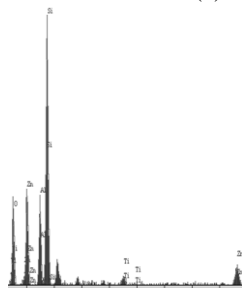
(c)

Şekil 6.16. (a) 850 ° C'de 4 saat ısıtılmış ZAS-D kodlu cam-seramiğin mikroyapısı, (b) 1 ve (c) 2 numaralı bölgelerin EDS analizleri

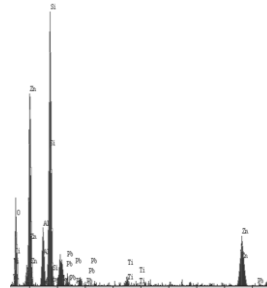


(a)

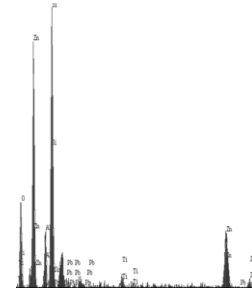
Element	%Ağırlık		
	1	2	3
O	18.893	9.381	11.032
Al	10.503	5.003	4.092
Si	33.943	21.223	19.840
Ti	2.507	1.271	1.455
Zn	34.154	47.146	47.478
Pb		15.975	16.103



(b)



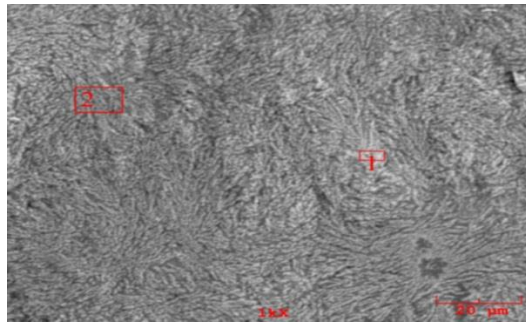
(c)



(d)

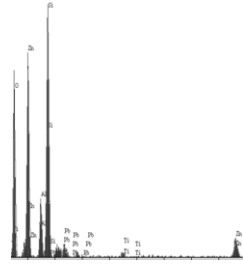
Şekil 6.17. (a) 900 ° C'de 4 saat ısıtılmış ZAS-D kodlu cam-seramiğin mikroyapısı, (b) 1 (c) 2 ve (d) 3 numaralı bölgelerin EDS analizleri

Şekil 6.17.'de PbO katkıli çekirdeklendirici ilaveli ZAS-D sisteminin 900°C'de 4 saat ısıtıl işlem sonrası EDS görüntüsü verilmiştir. 1 numaralı koyu bölgede Zn, Si ve O elementleri baskın olarak görülmüştür. Bu elementlerin varlığı XRD analizinde de görülen willemite ( $Zn_2SiO_4$ ) fazının varlığını ortaya koymaktadır. 2 ve 3 numara ile gösterilen açık renkli bölgelerde ise Zn ve Si, elementleri baskın olarak tespit edilirken çok az miktarda Pb elementi de görülmüştür.

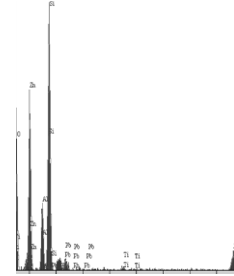


(a)

Element	%Ağırlık	
	1	2
O	25.873	24.792
Al	4.884	7.813
Si	21.490	29.801
Ti	0.998	0.884
Zn	19.777	27.487
Pb	26.979	9.224



(b)



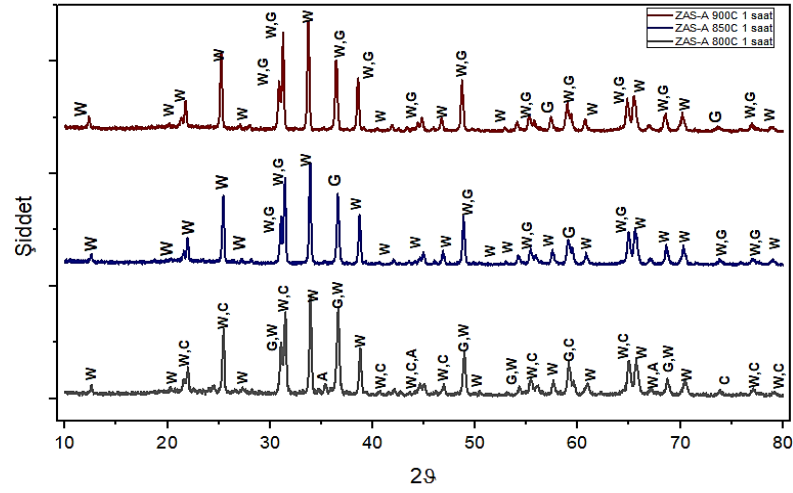
(c)

Şekil 6.18. (a) 950 ° C'de 4 saat ısıtıl işlem uygulanmış ZAS-D kodlu cam-seramiğin mikroyapısı, (b) 1 ve (c) 2 numaralı bölgelerin EDS analizleri

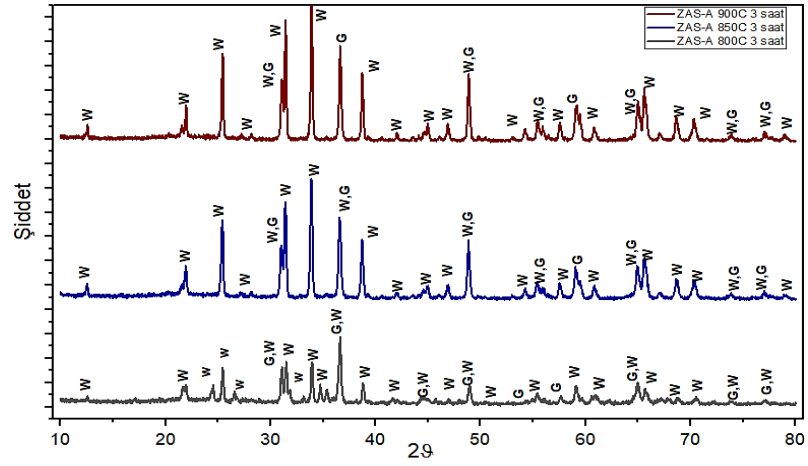
## 6.6. ZAS Esaslı Cam-Seramiklere Ait Faz Analizleri

800°C, 850°C ve 900°C sıcaklıklarında 1 saat, 3 ve 5 süreyle sinterlenen ZAS-A kodlu cam-seramiğin XRD analizleri yapılmıştır. ZAS-A kodlu bileşimin XRD analizlerinde 800 °C, 850 °C ve 900°C sıcaklık aralığında 1, 3 ve 5 saat süreyle sinterlenen numunelerde oluşan willemite ve gahnite ana fazları her sıcaklık ve süre için hemen hemen aynı  $2\theta$  açılarında gözlemlenmiştir. 900°C'ye doğru sinterleme sıcaklığının artmasıyla birlikte 1, 3 ve 5 saatlik ısıtıl işlem sürelerinde willemite ve gahnite pik şiddetlerinde kademeli bir artış gerçekleşmiştir.

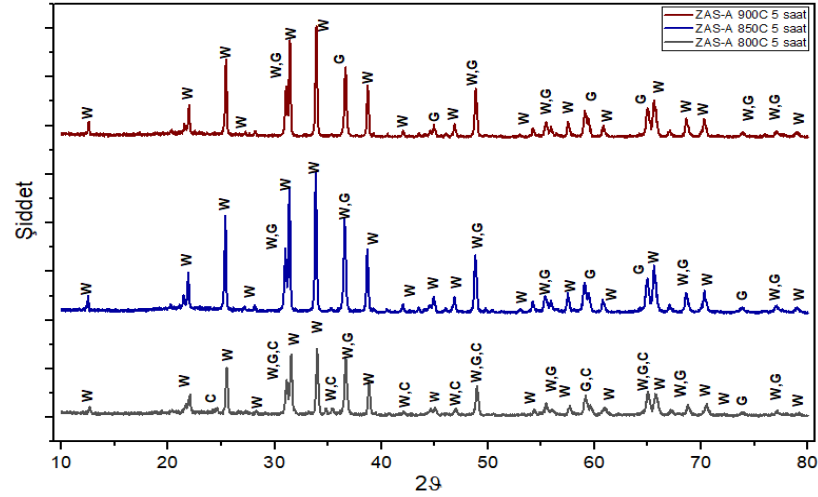




Şekil 6.19. 800°C, 850°C ve 900°C sıcaklıkta 1 saat sinterlenen ZAS-A kodlu cam seramiklerin XRD analizleri (G:gahnit( $ZnAl_2O_4$ ), W: willemit( $Zn_2SiO_4$ ), A:Alüminyum oksit)

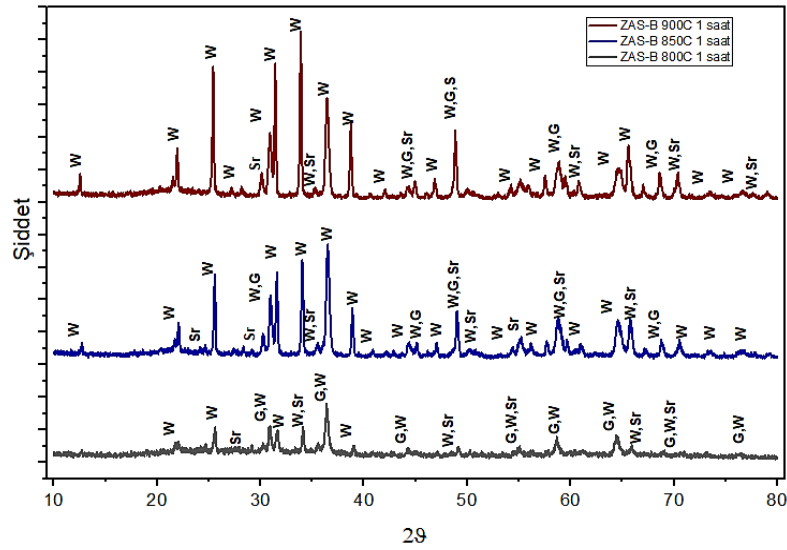


Şekil 6.20. 800°C, 850°C ve 900°C sıcaklıkta 3 saat sinterlenen ZAS-A kodlu cam seramiklerin XRD analizleri (G:gahnit( $ZnAl_2O_4$ ), W: willemit( $Zn_2SiO_4$ ))



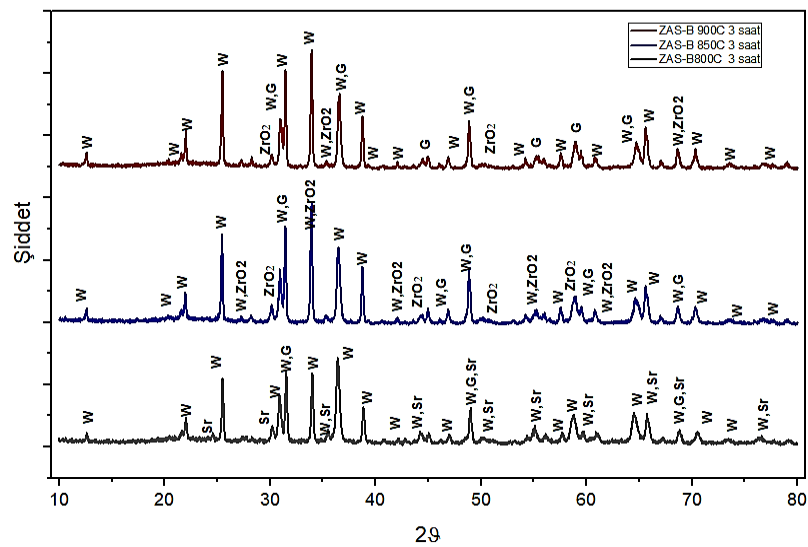
Şekil 6.21. 800°C, 850°C ve 900°C sıcaklıkta 5 saat sinterlenen ZAS-A kodlu cam seramiklerin XRD analizleri (G:gahnit( $ZnAl_2O_4$ ), W: willemit( $Zn_2SiO_4$ ), C: kristobalit)

Şekil 6.19.'da 800°C de 1 saat sinterleme ile willemit gahnit, kristobalit ve alüminyum oksit fazları görülmüştür. 850°C ve 900°C üzerine çıkıldığında ise kristobalit ve alüminyum oksit kaybolup sadece willemit ve gahnit fazları görülmüştür. Bunun yanı sıra Şekil 6.20.'de 800°C, 850°C ve 900°C'de 3 saat sinterlenmesi ile willemit, gahnit fazları görülmüştür. Şekil 6.21.'de 5 saat sinterleme işleminde ise 800°C'de willemit, gahnit ve kristobalit fazları görülürken artan sıcaklıkla beraber 850°C ve 900°C'de kristobalit fazı kaybolmuştur. Grafıklere bakıldığında 800°C, 850°C ve 900°C'de 1, 3 ve 5 saat ısıl işlemlili ZAS-A numunesinde tüm sıcaklıklarda en yüksek şiddetteki faz yaklaşık  $2\theta=34^\circ$  açısındaki willemit fazına aittir. Sıcaklık artışı ile kristalizasyon işleminin daha düzenli olduğu ve piklerin daha düzenli ve sivri hale geldiği görülmüştür.

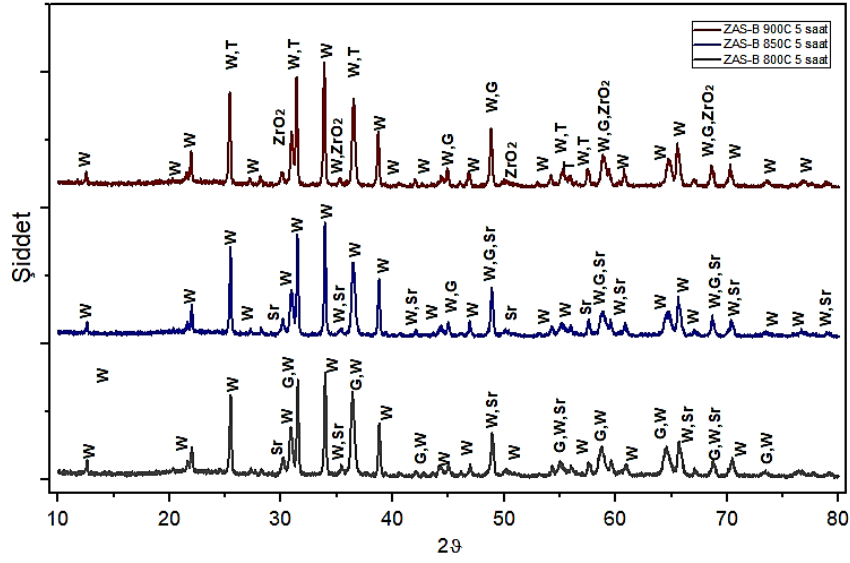


Şekil 6.22. 800°C, 850°C ve 900°C sıcaklıkta 1 saat sinterlenen ZAS-B kodlu cam seramiklerin XRD analizleri(G:gahnit( $ZnAl_2O_4$ ), W: willemite( $Zn_2SiO_4$ ), Sr: srilankit)

800°C, 850°C ve 900°C sıcaklık aralığında 1, 3 ve 5 saat süreyle sinterlenen ZAS-B kodlu bileşimin XRD analizleri yapılmıştır. Şekil 6.22.'de 1 saat sinterlenmiş numunelerde willemite ( $Zn_2SiO_4$ ), srilankit ( $ZrTi_2O_6$ ) ve gahnit ( $ZnAl_2O_4$ ) ana fazları gözlemlenmiştir.  $TiO_2$  ve  $ZrO_2$  çekirdeklendirici ilavesinden dolayı B numunesinde srilankit piklerine rastlanması olağandır. Sinterleme sıcaklığının artmasıyla birlikte 1, 3 ve 5 saatlik ısı işlem sürelerinde gahnit ve willemite pik şiddetlerinde kademeli bir artış gerçekleşmiştir.

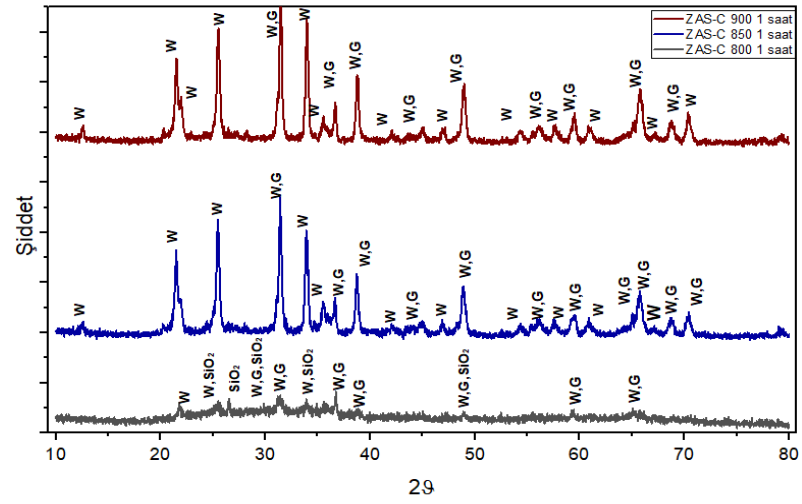


Şekil 6.23. 800°C, 850°C ve 900°C sıcaklıkta 3 saat sinterlenen ZAS-B kodlu cam seramiklerin XRD analizleri(G:gahnit( $ZnAl_2O_4$ ), W: willemite( $Zn_2SiO_4$ ), Sr: srilankit)

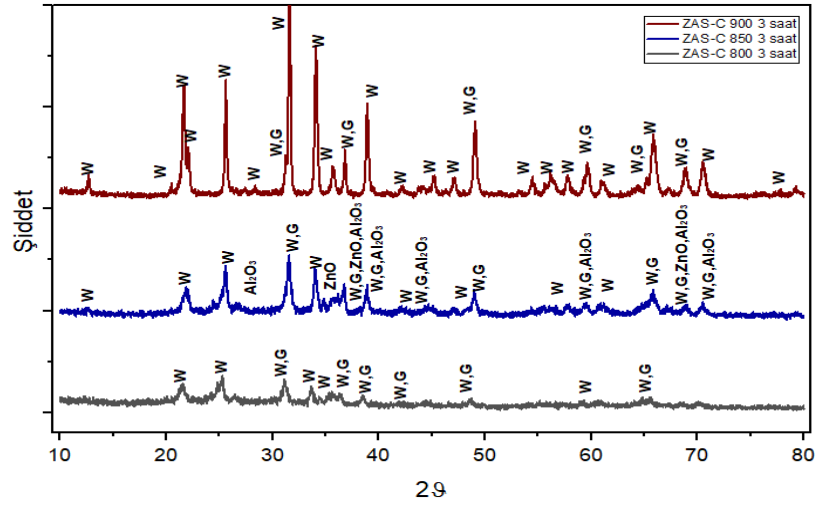


Şekil 6.24. 800°C, 850°C ve 900°C sıcaklıkta 5 saat sinterlenen ZAS-B kodlu cam seramiklerin XRD analizleri (G:gahnit( $ZnAl_2O_4$ ), W: willemit( $Zn_2SiO_4$ ), Sr: srlankit T:  $TiO_2$ )

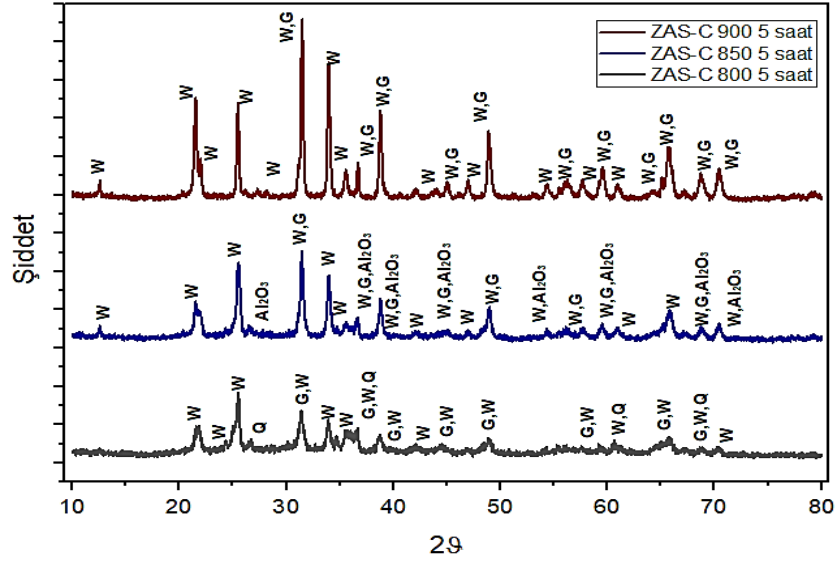
Şekil 6.23.'te ise 800°C 3 saat sinterleme işlemi için de aynı fazlar görülürken 850°C ve 900°C srlankit fazı kaybolmuştur. Willemit ( $Zn_2SiO_4$ ) ve gahnit ( $ZnAl_2O_4$ ) fazlarının yanı sıra ilave olarak  $TiO_2$  ve  $ZrO_2$  fazı görülmeye başlamıştır. Şekil 6.24.'te 800 ve 850°C 5 saat sinterleme koşullarında da willemit ( $Zn_2SiO_4$ ), srlankit ( $ZrTi_2O_6$ ) ve gahnit ( $ZnAl_2O_4$ ) fazlarına rastlanırken 5 saat sinterlenmiş 900°C'de srlankit kaybolup  $ZrO_2$  ve titanyum oksit fazları görülmüştür. Grafiklerde 800°C, 850°C ve 900°C'de 1, 3 ve 5 saat ısıl işlemlili ZAS-B numunesinde en yüksek şiddetteki faz tüm sıcaklıklarda yaklaşık  $2\theta=34^\circ$  açısındaki willemit fazına aittir. Sıcaklık artışı ile kristalizasyon işleminin daha düzenli olduğu ve piklerin daha düzenli ve sivri hale geldiği görülmüştür. Ayrıca 800°C'den sonra piklerin şiddetlerinde artış meydana gelmiştir.



Şekil 6.25. 800°C, 850°C ve 900°C sıcaklıkta 1 saat sinterlenen ZAS-C kodlu cam seramiklerin XRD analizleri (G:gahnit( $ZnAl_2O_4$ ), W: willemite( $Zn_2SiO_4$ ), S:silisyum oksit ( $SiO_2$ ))



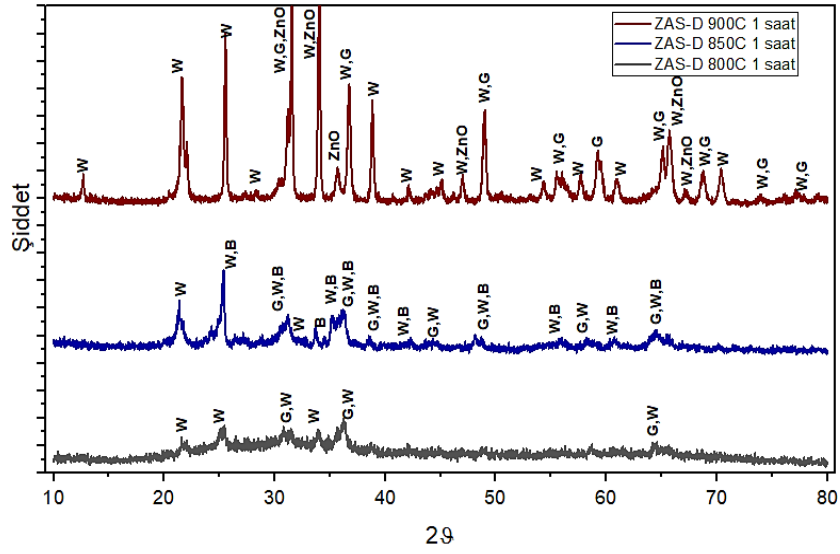
Şekil 6.26. 800°C, 850°C ve 900°C sıcaklıkta 3 saat sinterlenen ZAS-C kodlu cam seramiklerin XRD analizleri(G:gahnit( $ZnAl_2O_4$ ), W: willemite( $Zn_2SiO_4$ ), A:alüminyum oksit ( $Al_2O_3$ ))



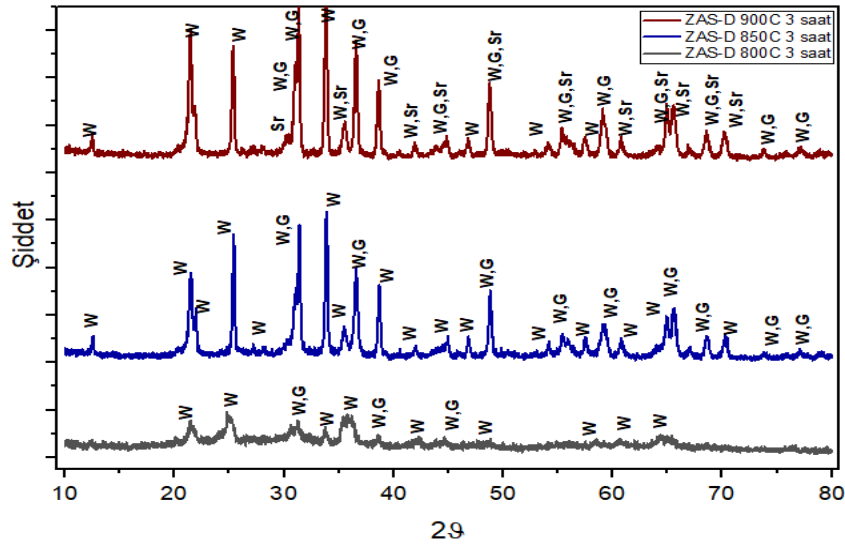
Şekil 6.27. 800°C, 850°C ve 900°C sıcaklıkta 5 saat sinterlenen ZAS-C kodlu cam seramiklerin XRD analizleri (G:gahnit(ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), W: willemit(Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), A:alüminyum oksit (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>))

800°C, 850°C ve 900°C sıcaklık aralığında 1, 3 ve 5 saat süreyle sinterlenen ZAS-C kodlu bileşimin XRD analizleri verilmiştir. 900°C'ye doğru sinterleme sıcaklığının artmasıyla birlikte 1, 3 ve 5 saatlik ısıl işlem sürelerinde pik şiddetlerinde kademeli bir artış gerçekleşmiştir. Sinterleme sıcaklığı 800°C de 1 saat iken silisyum oksit, willemit ve gahnit görülmüştür. 850°C ve 900°C üzerine çıkıldığında ise silisyum oksit kaybolmuştur. 800°C'de 3 saat sinterlenme ile willemit ve gahnit görülürken 850°C'de alüminyum oksit fazlarına da rastlanmıştır. Fakat 900 °C'de sadece willemit ve gahnit fazları görülmeye devam ederken alüminyum oksit kaybolmuştur.

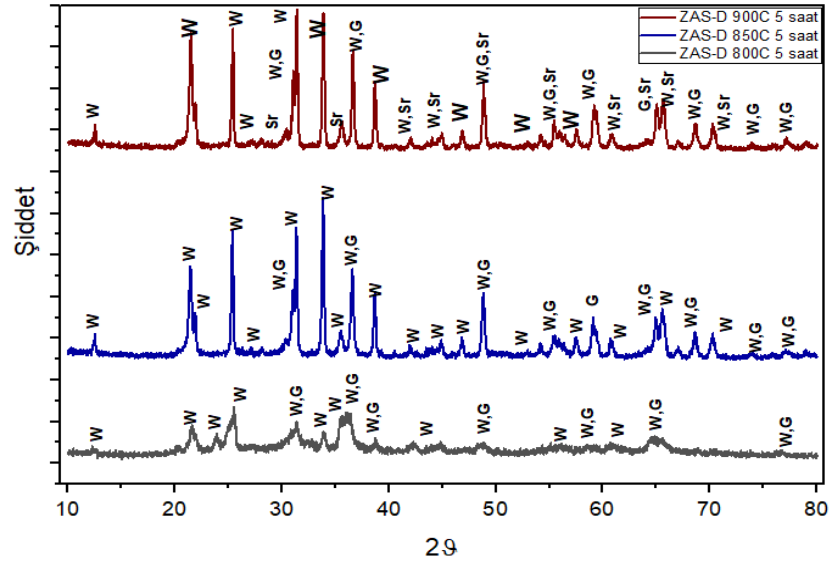
Şekil 6.27.'de 5 saat sinterlenme ile kuvars, willemit ve gahnit görülürken 850 °C'de kuvars kaybolmuş ve ek olarak alüminyum oksit fazlarına rastlanmıştır. Fakat 900 °C'de sadece willemit ve gahnit fazları görülmeye devam ederken tıpkı 3 saat sinterleme işlemindeki gibi alüminyum oksit kaybolmuştur. ZAS-C numunesinde en yüksek şiddetteki faz tüm sıcaklıklarda sürelerde yaklaşık 2θ=32° açısındaki willemit fazına aittir.



Şekil 6.28. 800°C, 850°C ve 900°C sıcaklıkta 1 saat sinterlenen ZAS-D kodlu cam seramiklerin XRD analizleri(G:gahnit( $ZnAl_2O_4$ ), W: willemit( $Zn_2SiO_4$ ), B:Brookit)



Şekil 6.29. 800°C, 850°C ve 900°C sıcaklıkta 3 saat sinterlenen ZAS-D kodlu cam seramiklerin XRD analizleri(G:gahnit( $ZnAl_2O_4$ ), W: willemit( $Zn_2SiO_4$ ), Sr:Srilankit)



Şekil 6.30. 800°C, 850°C ve 900°C sıcaklıkta 5 saat sinterlenen ZAS-D kodlu cam seramiklerin XRD analizleri(G:gahnit( $ZnAl_2O_4$ ), W: willemit( $Zn_2SiO_4$ ), Sr:Srilankit)

Şekil 6.30.'da 800, 850 ve 900°C sıcaklık aralığında 1, 3 ve 5 saat süreyle sinterlenen ZAS-D kodlu bileşimin XRD analizleri verilmiştir. XRD analizi sonuçlarına göre, willemit ( $Zn_2SiO_4$ ) ve gahnit ( $ZnAl_2O_4$ ) tüm sıcaklık ve sinterleme sürelerinde tespit edilmiştir. 800°C'de 1 saat sinterlendiğinde gahnit ve willemit fazları görülürken 850°C'de pikler artmış ve şiddeti yükselmiştir. Ayrıca D numunesinde çekirdeklendirici olarak  $TiO_2$  ve  $ZrO_2$  kullanıldığı için fazlara brookit ( $TiO_2$ ) ve srilankit ( $ZrTi_2O_6$ ) de eklenmiştir. 900°C'de ise brookit kaybolmuş çinko oksit fazı belirlemiştir. 3 saat sinterlendiğinde 800 ve 850°C'de gahnit ve willemit fazlarına rastlanıp 900°C'de  $2\theta=29^\circ, 35^\circ, 41^\circ, 44,5^\circ, 49^\circ, 54,8^\circ, 61,2^\circ, 66^\circ, 67,7^\circ, 70,1^\circ$  açılarında srilankit ( $ZrTi_2O_6$ ) fazına rastlanmıştır. 5 saat sinterlendiğinde de 800 ve 850°C'de gahnit ve willemit fazları bulunurken 900 °C de tıpkı 3 saat sinterlendiğinde görülen srilankit fazları görülmüştür. Artan sıcaklıklarda oluşan fazlar önceki oranlarda da olduğu gibi daha belirginleşmiştir.

Zhu ve arkadaşları alümina seramiklerini birleştirmek için ara katman olarak  $ZnO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$  cam tozu kullanmışlardır ve bu ara katmanın yapısında ağırlıkça %23ZnO, %15 $Al_2O_3$ , %40 $SiO_2$ , %15 $B_2O_3$ , %3  $TiO_2$ , %2 $Na_2O$  ve %2 $K_2O$  kullanılarak 1500°C'de ergitilmiştir. 780°C, 920°C ve 1120 °C'de kontrollü kristalizasyona tabi tutulmuştur. XRD analizine göre 780°C'de kristalize edilen



numuneler, ana faz olarak  $ZnAl_2O_4$  içerirken,  $920^\circ C$ 'de ısıtılma işlemi yapılan numuneler için  $Zn_2SiO_4$  fazı görülmektedir. Bununla birlikte,  $1120^\circ C$ 'de kristalize edilen numuneler için,  $Zn_2SiO_4$  bulunamaz çünkü  $1086^\circ C$ 'den daha yüksek sıcaklıklarda erimiş olacaktır [100].

Cormier ve arkadaşları  $ZnO-Al_2O_3-SiO_2$  üçlü sistemindeki cam bileşimi aralığını ve kristalleşme davranışını incelemiştir. İncelenen bileşimler  $ZnO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  oksitleri  $1500^\circ C$ 'de eritilerek hazırlanmıştır. Ana kristal fazlar ve ısıtılma işlemlerine göre;  $850^\circ C$  ZAS katı çözeltisi,  $\beta$ -kuvars katı çözeltisi,  $\beta$ -kuvars(kristobalit),  $\beta-Zn_2SiO_4$ ,  $\alpha-Zn_2SiO_4(ZnO)$  görülürken  $950^\circ C$ 'de  $\beta$ -kuvars,  $\alpha-Zn_2SiO_4$ , kristobalit, gahnite,  $\beta-Zn_2SiO_4$  yapılarına rastlanmıştır.  $1050^\circ C$ 'de  $\beta$ -kuvars,  $\alpha-Zn_2SiO_4$ , gahnite, kristobalit fazları görülmüştür. Numuneler  $850^\circ C$ 'ye kadar amorf olarak kalmıştır [110].

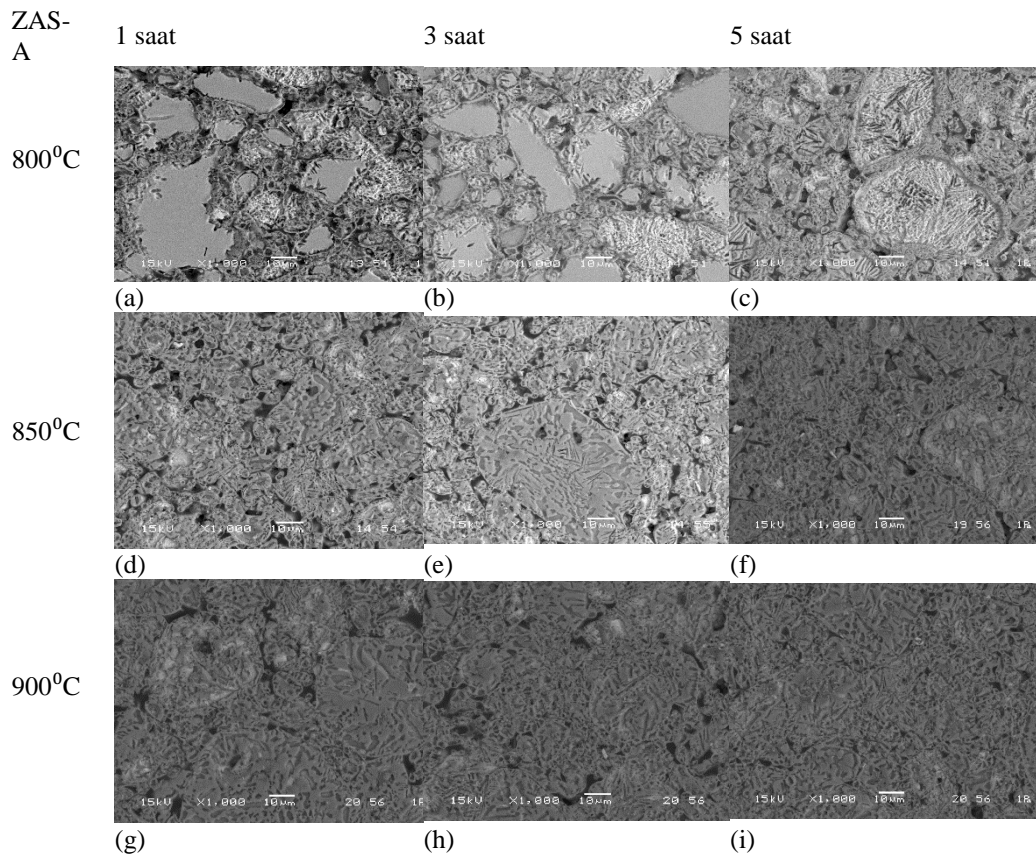
Tkalcec ve arkadaşları ana camı, reaktif dereceli kimyasallardan hazırlamıştır: %55.6  $SiO_2$ , %22.8  $Al_2O_3$ , %17.7  $ZnO$  ve çekirdekendirici olarak %3.84  $TiO_2$  tercih etmişlerdir. XRD analizi yapılan numunede gahnit ( $ZnAl_2O_4$ ), dökme camda  $920^\circ C$  ve  $1150^\circ C$  'de belirlenen tek fazdır. Aksine, cam tozlarında ise iki kristal faz çinko-alüminasilikat ve gahnit olarak belirlenmiştir. Partikül boyutunun artması ve sıcaklık artışı ile yüksek kuvars yapısına dahil edilen çinko ve alüminyum miktarı azalmıştır ve gahnit artmıştır. Sonunda  $1150^\circ C$ 'de neredeyse saf yüksek kuvars yapı oluşmuştur. Eş zamanlı olarak, gahnitin kristalleşmesi ve numunelerin amorf  $SiO_2$  bakımından zengin camsı fazda zenginleşmesi meydana gelmiştir [5].

Ehrt ve arkadaşları ZAS sisteminde  $Sm^{+3}$  katkısını incelemiştir.  $1120^\circ C$  'de 3 saat kristallendirme sonrası ana kristal faz, iğne benzeri bir form ve güçlü çift kırılma ile  $Zn_2SiO_4$  (willemit) olduğu gözlemlenmiştir. Artan ısıtılma sıcaklığı ve artan  $Al_2O_3$  içeriği ile ek olarak  $ZnAl_2O_4$  (gahnit) ve yüksek kuvars karışımı kristaller bulunmuştur.  $ZnO$  ve  $Al_2O_3$  içeriği ile kristalleşme eğilimi artmıştır.  $Sm^{+3}$  iyonları camsı fazda birikmiştir. Faz ayrımı olan cam örneklerinin  $SiO_2$  damlacık fazında veya çeşitli kristal fazlarında  $Sm$  tespit edilmemiştir [73].

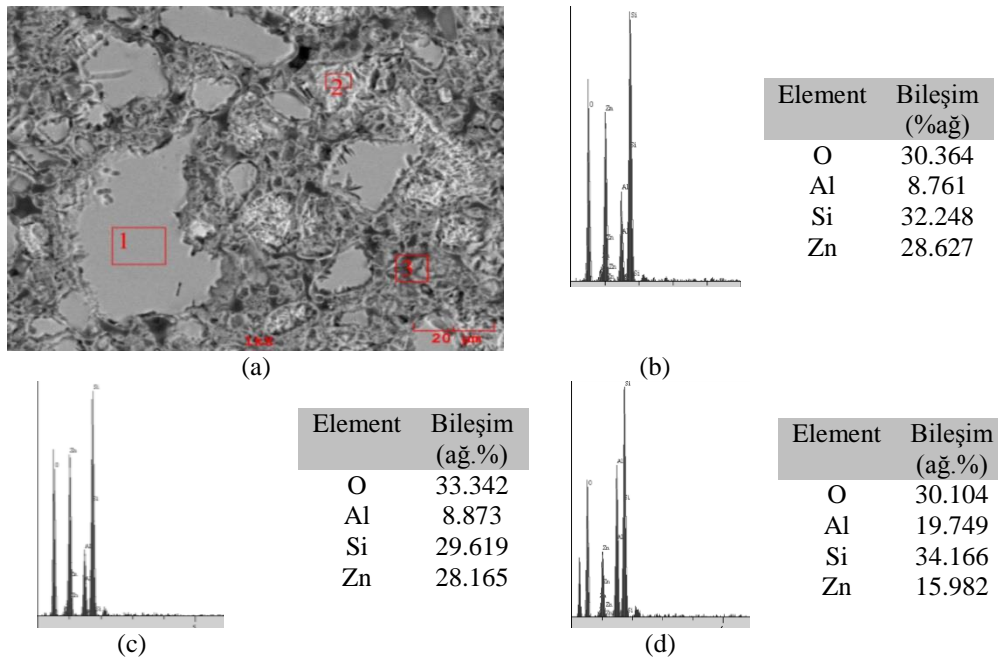
## 6.7. ZAS Kodlu Cam-Seramiklerin Mikroyapı Analizi Sonuçları

### 6.7.1. Zas-A kodlu cam-seramiklerin mikroyapısı

ZAS-A kodlu cam-seramiklerin, 800°C, 850°C ve 900°C sıcaklık aralığında 1, 3 ve 5 saat süreyle sinterlenen parlatma ve dağlama işlemi sonrasındaki SEM görüntüleri Şekil 6.31.'de a-i arasında verilmektedir. Farklı sıcaklık ve sürelerde kristallendirme işlemi ile elde edilen bu numunelerin genel olarak cam-seramiklere benzer bir mikro yapı sergilediği görülebilmektedir. Isıl işlem sıcaklığı arttıkça tane küçülmesi görülmüştür ve başlangıçta görülen poroziteler azalmıştır. Açık renkli bölgelerin willemit fazına koyu renkli bölgelerin gahnit fazına ait olduğu EDS analizi ile tespit edilmiştir.



Şekil 6.31. 800°C, 850°C ve 900°Cde 1, 3 ve 5 saat sinterlenen ZAS-A kodlu cam seramiklerin mikroyapı analizleri



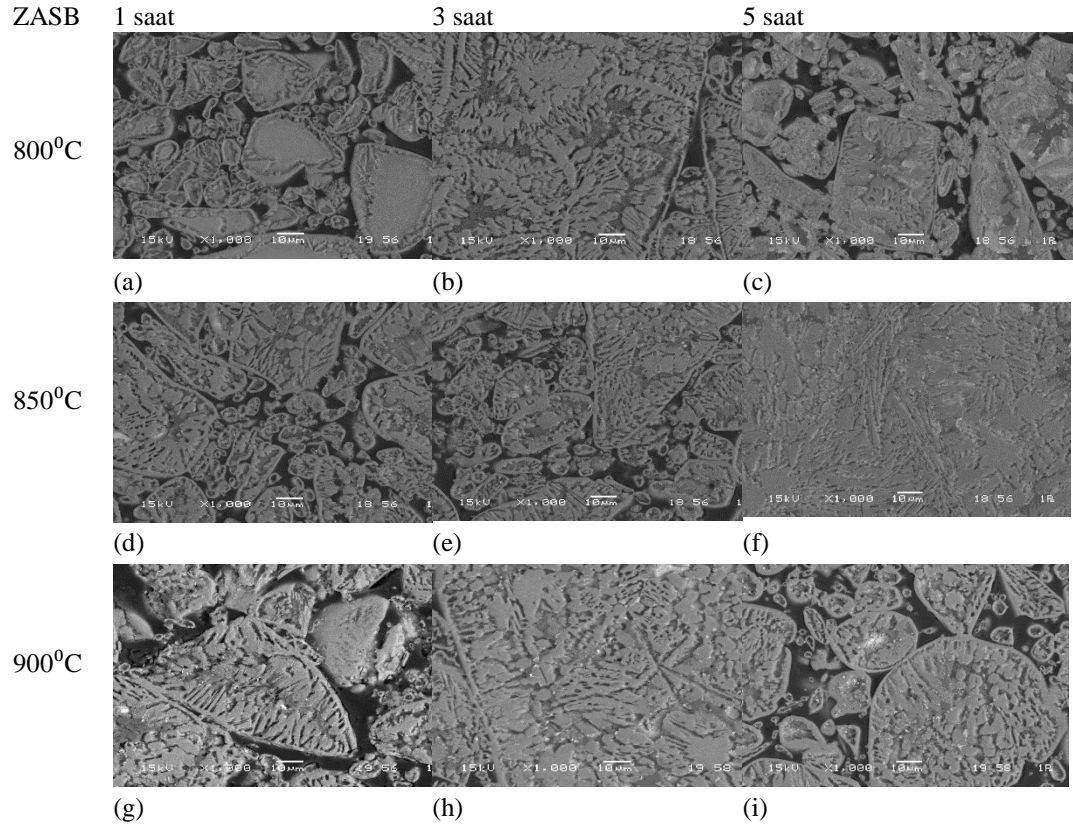
Şekil 6.32. (a) 800 °C'de 1 saat sinterlenmiş ZAS-A kodlu cam-seramiğin mikroyapısı, (b) 1 (c) 2 ve (d) 3 numaralı bölgelerin EDS analizleri

SEM görüntülerinde gözlemlenen kristallerin kimyasal kompozisyonlarının belirlenebilmesi amacıyla 800°C'de 1 saat süreyle sinterlenmiş ZAS-A cam-seramik numunesine EDS analizleri uygulanmış ve Şekil 6.32.'de bu analizin sonuçları verilmiştir. 1 ve 2 numaralı gri ve beyaz bölgenin EDS analizlerinde Zn, Si ve O elementleri baskın olarak görülmektedir. Bu bölgelerin willemit( $Zn_2SiO_2$ ) fazına ait olduğunu ortaya koymaktadır. Cam matrise ait koyu renkli bölgeden gerçekleştirilen 3 numaralı siyah bölgede ise ZAS esaslı bileşimleri oluşturan baskın elementler Zn, Al, Si ve O tespit edilmiştir. 1 ve 2 numaraya göre Zn içeriği azalırken Al içeriğinin yükselmesi bu bölgede gahnit fazının kristallendiğini göstermektedir.

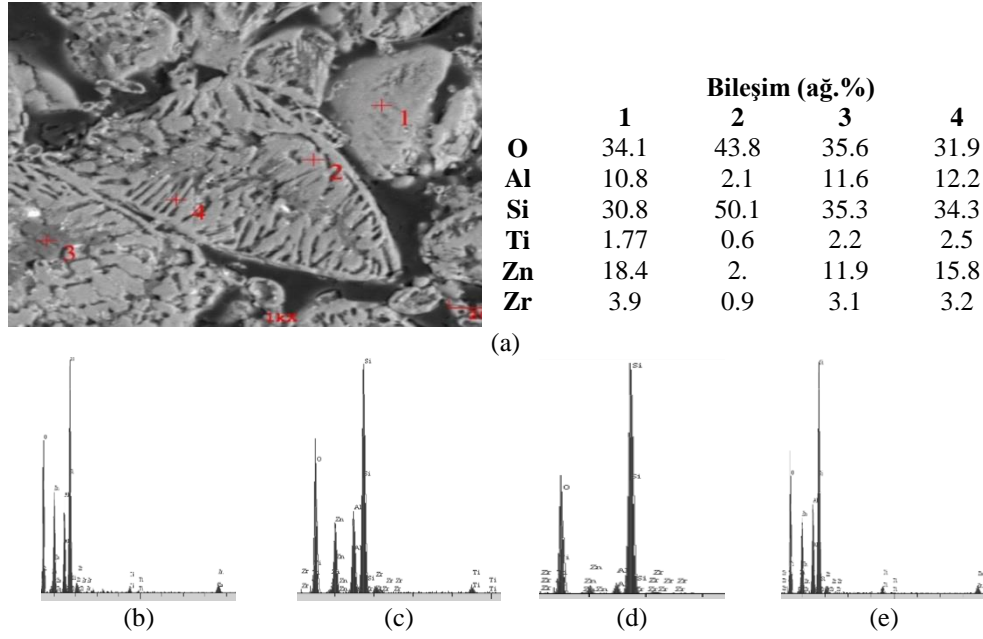
### 6.7.2. Zas-B kodlu cam-seramiklerin mikroyapısı

Şekil 6.33.'te 800°C, 850°C ve 900°C'de 1, 3 ve 5 saat süreyle sinterlenen ZAS-B kodlu cam seramiklerin SEM görüntüleri verilmiştir. Mikroyapı görüntülerinden ZAS-B kodlu cam-seramiklerin yapısında porozitelerin mevcut olduğu görülüp artan ısı işlem sıcaklık ve süreleriyle beraber porozite miktarlarının azaldığı görülmektedir. Poroziteler cam, cam-seramik dönüşümü sırasında gahnit ve willemit kristallerinin oluşumu nedeniyle meydana gelmektedir. Homojen bir dağılıma sahip,

farklı boyutlardaki düzensiz kristaller mikroyapı görüntülerinden seçilebilmektedir. Artan sinterleme süreleriyle beraber kristal yoğunluğunun arttığı gözlemlenmiştir. 900°C’de 1 saat sinterlenmiş ZAS-B kodlu cam-seramiğin mikroyapı görüntüsü ve EDS analizleri Şekil 6.34.’te verilmiştir. Şekilde 1 numara ile gösterilen gri renkli kristalde baskın olarak Zn, Si ve O elementleri tespit edilmiş olup, bu baskın elementlerin varlığı bölgenin willemit fazına ait olduğunu ortaya koymaktadır. 2 numaralı bölgenin EDS analizlerinde ise Si ve O elementlerinin baskın olduğu tespit edilmiştir. 2 numaralı cam matristen alınan EDS analizinde ise Zn elementi yüzdesi önemli ölçüde azalmıştır. 3 ve 4 numaralı koyu bölgelerde Zn, Si, Al ve O elementleri baskın olarak görülmüştür.



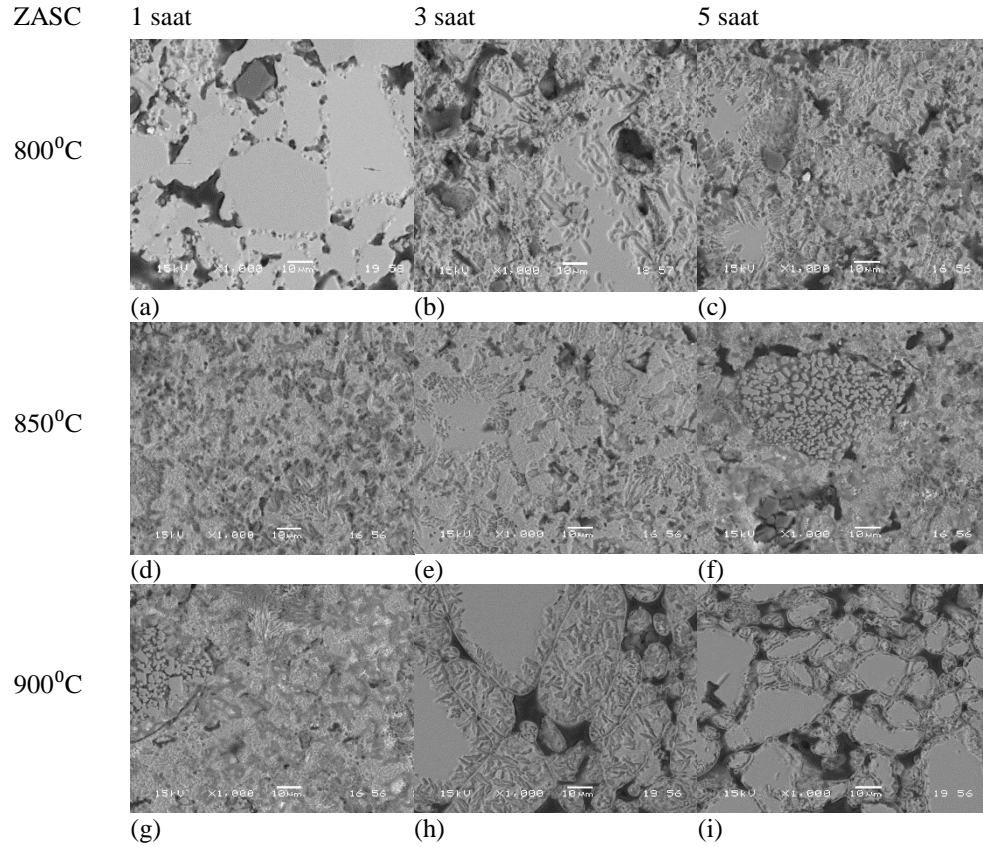
Şekil 6.33. 800°C, 850°C ve 900°C’de 1, 3 ve 5 saat sinterlenen ZAS-B kodlu camseramiklerin mikroyapı analizleri



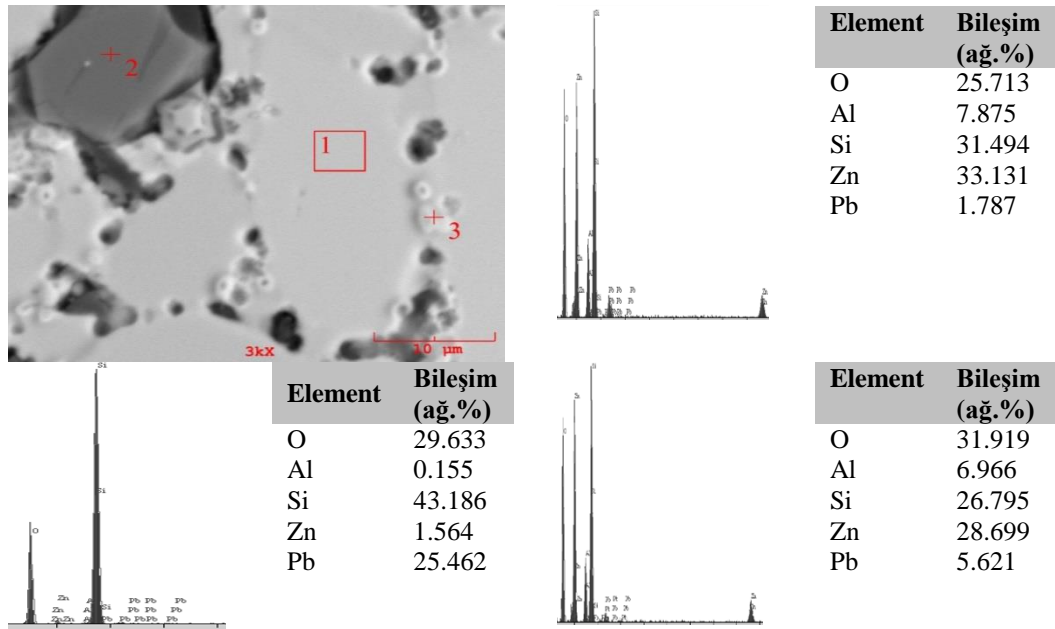
Şekil 6.34. (a) 900 °C'de 1 saat sinterlenmiş ZAS-B kodlu cam-seramiğin mikroyapısı, (b) 1 (c) 2 (d) 3 ve (e) 4 numaralı bölgelerin EDS analizleri

### 6.7.3. Zas-C kodlu cam-seramiklerin mikroyapısı

ZAS-C bileşimine ait farklı kristallendirme koşulları sonrası dağlanmış yüzeyden alınmış SEM analizi görüntüleri Şekil 6.35.'te verilmiştir. SEM görüntülerinden ZAS-C kodlu cam seramiklerin bünyesinde porozitelerin mevcut olduğu görülmektedir. PbO katkılı ZAS-C 'de kristallenme 800°C'de 3 saat sinterleme ile başlamıştır. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katkılı ZAS-A ve ZAS-B bileşimlerinde kristallenme ZAS-C bileşimine göre daha çabuk meydana gelmiştir. Artan sıcaklık ve süre ile beraber tane büyümesi görülmüştür ve poroziteler azalmıştır. Açık renkli bölgeler willemit fazını temsil etmektedir. Homojen bir dağılıma sahip, farklı boyutlardaki düzensiz kristaller mikroyapı görüntülerinden seçilebilmektedir.



Şekil 6.35. 800°C, 850°C ve 900°C'de 1, 3 ve 5 saat sinterlenen ZAS-C kodlu camseramiklerin mikroyapı analizleri

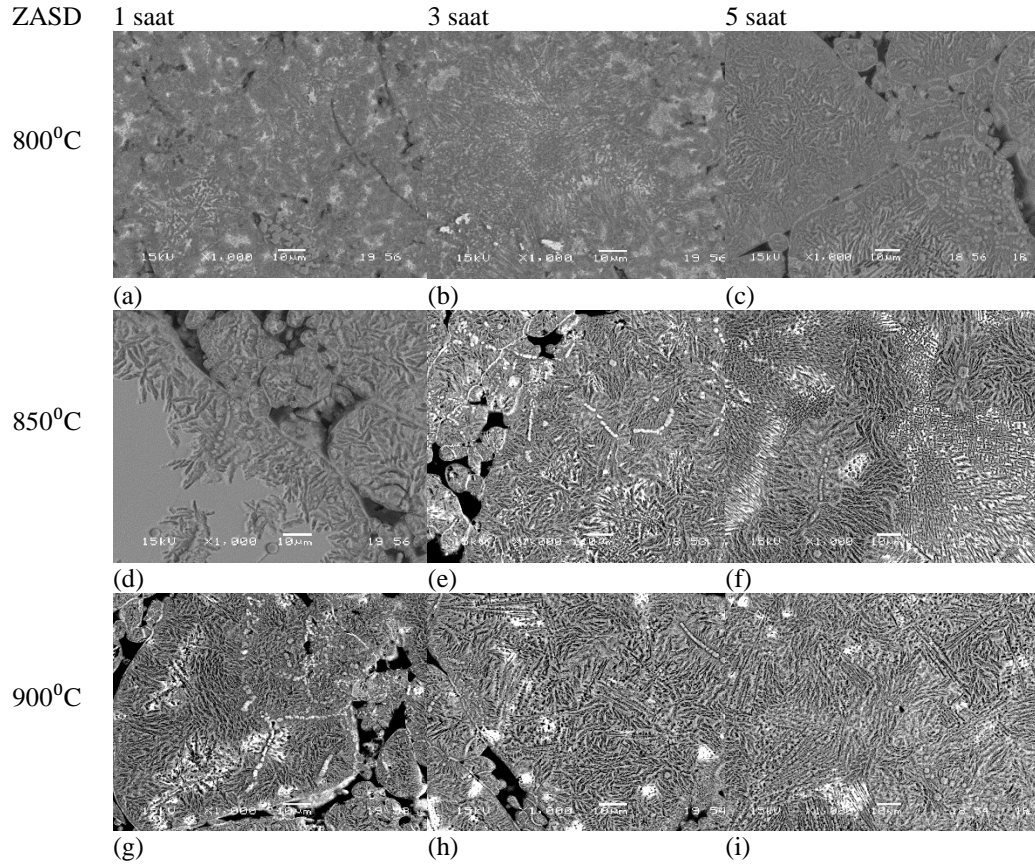


Şekil 6.36. (a) 800 °C'de 1 saat sinterlenmiş ZAS-C kodlu cam-seramiğin mikroyapısı, (b) 1 (c) 2 ve (d) 3 numaralı bölgelerin EDS analizleri

Şekil 6.36.'da ZAS-C bileşimi için 800°C'de 1 saat sinterleme işleminin EDS analizlerini göstermektedir. 1 numaralı açık renkli bölgede Zn, Si ve O elementleri yüzdesinin baskın olduğu görülmektedir. Bu durumun willemit oluşum ile ilgili olduğu düşünülmektedir. 2 numaralı koyu renkli kristalde gerçekleştirilen EDS analizlerinde ise Zn elementi yüzdesi azalırken Si ve O elementleri diğer baskın elementler olarak tespit edilmiştir. Bu durum kuvars fazının varlığını göstermektedir. 3 numaralı küresel açık renkli bölgede gerçekleştirilen EDS analizlerinde ise tıpkı 1 numarada olduğu gibi Zn, Si ve O elementleri yüzdesinin baskın olduğu görülüp willemit fazının olduğunu doğrulamıştır.

#### **6.7.4. Zas-D kodlu cam-seramiklerin mikroyapısı**

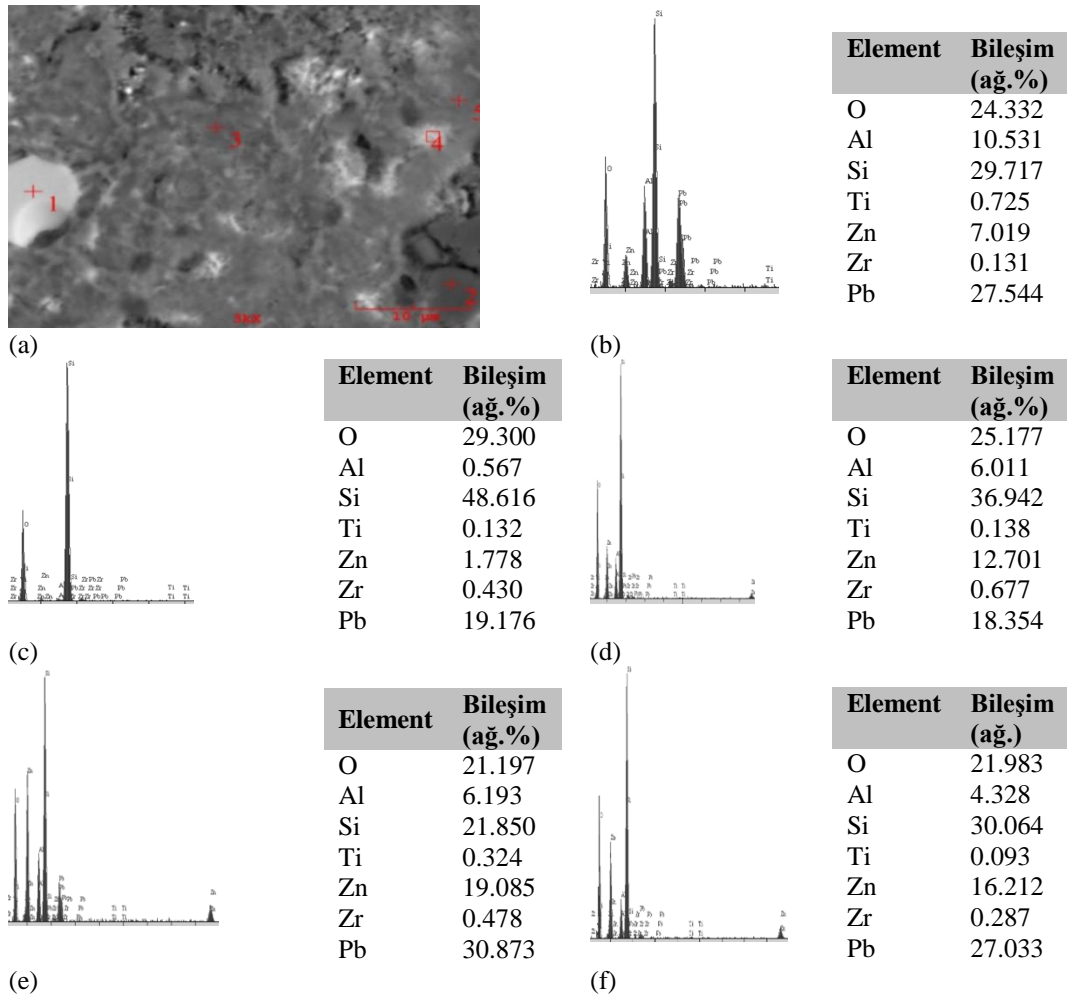
ZAS-D kodlu cam-seramiklerin dağlanmış yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri Şekil 6.37.'de a-i aralığında verilmiştir. Mikroyapılarda cam matris içerisinde farklı boyutlardaki düzensiz kristallerin homojen olarak dağılmış olduğu görülmekte iken, bu kristallerden açık renkli kısımlar gahnit, koyu renkli olanlar ise willemit kristallerini temsil etmektedir. Şekil 6.38.'de verilen EDS analizleri ile de bu durum doğrulanmaktadır. Artan ısı işlemi ile beraber tane küçülmesi meydana gelmiştir ve porozitede azalmalar görülmüştür.



Şekil 6.37. 800°C, 850°C ve 900°C’de 1, 3 ve 5 saat sinterlenen ZAS-D kodlu camseramiklerin mikroyapı analizleri

Şekil 6.37.’de PbO ilaveli çekirdeklendirici katkıli ZAS-D bileşimi için 800°C’de 1 saat sinterleme işleminin EDS analizlerini göstermektedir. 1 ve 4 numaralı açık renkli bölgelerdeki baskın elementler Pb, Zn, Si, O ve Al’dır. Bu bölge  $ZnAl_2O_4$  bileşimli gahnit fazına aittir. 2 numaralı bölgede Si ve O elementleri yoğun olarak görülmüştür. 3 ve 5 numaralı koyu bölgelerde Pb, Zn, Si ve O elementleri yüksek oranlarda görülmüştür. Bu bölgelerin de willemit fazına ait olduğu tespit edilmiştir. Tablodaki sonuçlar incelendiğinde hâkim yapının willemit olduğu belirtilebilir.





Şekil 6.38. (a) 800 °C'de 1 saat sinterlenmiş ZAS-D kodlu cam-seramiğin mikroyapısı, (b) 1 (c) 2 (d) 3 (e) 4 ve (f) 5 numaralı bölgelerin EDS analizleri

Literatür araştırmalarında Yekta ve arkadaşları ağırlıkça % 10, 12.5, 15 ve 17.5 ZnO içeren beş sıra, silika, kaolin, potasyum feldispat, sodyum feldispat, talk, vollastonit ve çinko oksitten hazırlanmıştır. Tüm numuneler, 1230°C'de elektrikli fırında ergitilmiştir. 1180 °C'de pişirildikten sonra sıra B-Z<sub>17.5</sub> Li<sub>2.5</sub>'in SEM mikro yapısında kristalin fazlar kübik ve lifli formlar olarak görülebilir. Kübik ve lifli parçacıkların EDAX ve XRD analizlerine göre lifli parçacıkların zirkon ve kübik parçacıkların gahnit olduğu tespit edilmiştir. Kristalin gahnit ve zirkonyum silikat parçacıkları düşük değerdedir, bu da cam yüzeyinin parlaklığını ve pürüzsüzlüğünü garanti etmektedir [111].

Yoo ve arkadaşları yaptıkları çalışmada  $\text{Co}^{+2}$  katkılı  $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (ZAS) cam seramik sisteminde çalışmışlardır. SEM tarafından  $\text{Co}^{+2}$  katkılı  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  kristallerini içeren optik fiber, çekirdek bölgesinde düzensiz çıkıntı ve partikül benzeri beyaz noktalar göstermiştir. Fiberin çekirdek bölgesine gömülü mikron altı boyutlara sahip beyaz noktalar, oluşan  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  kristalleri gibi görünmektedir. Yıldız şeklinde meydana gelen çıkıntıların ise, yapılan işlemde kaynaklanan cam bileşimindeki homojensizlikten kaynaklandığı düşünülmektedir [103].

Zhaoxia ve arkadaşları ağırlık oranları %18.5ZnO- 23  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - 50 $\text{SiO}_2$ - 3 $\text{LiO}_2$  - 5 $\text{TiO}_2$  -0.5 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  olan camlar hazırlanıp 1600°C'de ergitilmiştir ve 760-1100°C arası sıcaklıklarda ısıtılma işlemine tabii tutulmuştur. Numune 970°C'de, yaklaşık 10 nm büyüklüğünde kristalitlerden oluşmuştur ve bu da yüksek derecede kristalleştiğinde bile kızıl ötesi dalga boyunda yaklaşık % 75 olan transparanlığını da kanıtlamıştır. 1100 °C'de ise numunesinin tane boyutu geniş bir aralıkta, çoğunlukla 50 nm içinde dağılmıştır ve 50 nm'den büyük boyutta azınlık taneler vardır, bu da tanenin saçılması için opaklığını açıklamaktadır. Scherrer'in formülüyle hesaplanan ortalama tane boyutunun, SEM ile ölçülen boyutlarla neredeyse uyumlu olduğu doğrulanmıştır. Tane boyu dağılımının normal olduğu hesaplanmıştır. ZAS cam seramikleri, kontrollü çekirdeklenme ve kristalizasyon süreci ile yüksek bir geçirgenliğe ulaşabileceği kanıtlanmıştır [101].

Ehrt ve arkadaşları % 35-50 ZnO, %10-15  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , %40-55  $\text{SiO}_2$  bileşimli cama sistemine  $\text{Sm}^{+3}$  katkısını incelemiştir. Karışım 1550 °C'de ergitilmiştir ve numunelere 1120°C'de ısıtılma işlemi uygulanmıştır. EDX analizleri ile, beyaz kristallerin willemite ( $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ) olduğunu ve küçük kübik kristallerin esas olarak gahnit( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ) olduğunu, ancak  $\text{SiO}_2$  karışık kristallerinin de kısmen bulunduğunu göstermiştir. Kristaller arasındaki camsı fazın çok küçük olduğu tespit edilmiştir [73].

Hansson ve arkadaşları üçlü  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZnO}$  sisteminde yaptıkları çalışmalar sonucunda elde edilen fazların SEM analizlerinde üçlü  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZnO}$  sisteminde;

ikili bileşikler olarak gahnite ( $ZnAl_2O_4$ ), mullit ve willemite ( $Zn_2SiO_4$ ) oluşmuştur [112].

Tkalcec ve arkadaşları  $ZnO$ -( $MgO$ )- $Al_2O_3$ - $B_2O_3$ - $SiO_2$  camlarının  $TiO_2$  veya  $ZrO_2$  veya her ikisinin olduğu çekirdeklendirici ile  $1600^\circ C$ 'de ergitilmesi ile kristalizasyonu incelenmiştir. %5 HF ile dağlama yapılan numune çekirdeklendirici olarak  $TiO_2$ 'nin kullanıldığı  $800^\circ C$ 'de ısıtılmalı camın SEM mikrografı ve EDX mikro analizlerinde çinko borosilikat camlarda az miktarda  $Al_2O_3$  ilavesiyle faz ayrılması meydana gelmiştir. Fazlardan biri çinko oksit, diğeri ise silis bakımından zengindir. Bor oksit, çinko açısından zengin faz içinde dağılmıştır. Artan sıcaklıkla ( $> 760^\circ C$ ), ikincil bir faz ayrılması meydana gelmiştir. Bununla birlikte, damlacık şekilli bölgelerde alüminyum ve titanyumda küçük bir zenginleşme fark edilmiştir.  $800^\circ C$ 'de yarı kararlı yüksek kuvars katı çözelti damlacık şeklindeki bu fazdan çökelmiştir ve soğutma sırasında düşük kuvars haline dönüşmüştür. Çekirdeklendirici olarak  $ZrO_2$ 'nin kullanıldığı  $640$  ve  $950^\circ C$ 'de ısıtılmalı cam tabii tutulmuş numunede SEM ve EDX analizinde Al baskın faz iken dağlama (ağırlıkça% 10 HF) ile Si elementinin baskın olduğu görülmüştür. Dağlama ile camsı faz tamamen giderilmiştir ve numunede saf gahnit, tetragonal ve monoklinik  $ZrO_2$  ve küçük miktarlarda düşük kuvars kalmıştır [113].

Grabsi ve arkadaşları  $ZnO$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$  sistemli bileşim hazırlamıştır. Bu camlar  $890^\circ C$ 'de 2, 4 ve 8 saat boyunca ısıtılmalı cam tabii tutulmuştur.  $890^\circ C$ 'de 2 saat ısıtılmalı cam ile, kristalizasyon numunenin sadece yüzey katmanına ulaşmıştır. 4 saat ısıtılmalı cam ile daha küçük kristallerle yoğun ve homojen bir kristalleşme görülmüştür. 8 saat ısıtılmalı cam uygulandığında ise yoğun ve homojen bir kristalleşmeye sahip olduğu, ancak büyük boyutlu kristallere sahip olduğu tespit edilmiştir [114].

## 6.8. Yoğunluk

İlgili deneysel çalışmada üretimi gerçekleştirilen ZAS kodlu cam seramik numunelerin  $800$ ,  $850$ ,  $900^\circ C$ 'de 1, 3 ve 5 saat ısıtılmalı cam tabii tutulduktan sonra Arşimet prensibi ile deneysel yoğunluklarının yanı sıra teorik yoğunluklar de döküm

işleminde sonra elde edilen cam yapının deneysel yoğunlukları hesaplanmıştır. Hesaplanan bu değerler Tablo 6.3.'te verilmiştir.

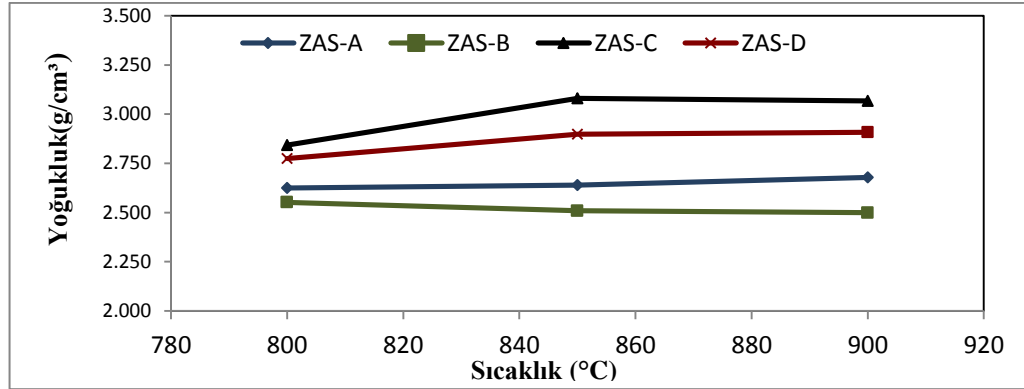
Tablo 6.3. ZAS cam-seramiklerin yoğunluk değerleri

Isıl İşlem Koşulları		Yoğunluk Değerleri (g/cm <sup>3</sup> )			
		Bileşimler			
Sıcaklık	Süre	ZAS-A	ZAS-B	ZAS-C	ZAS-D
800°C	1 saat	2,62	2,56	2,85	2,78
	3 saat	2,58	2,48	2,85	2,82
	5 saat	2,61	2,48	2,84	2,8
850°C	1 saat	2,63	2,51	3,09	2,9
	3 saat	2,69	2,51	3,03	2,93
	5 saat	2,66	2,53	2,92	2,86
900°C	1 saat	2,67	2,5	3,06	2,91
	3 saat	2,67	2,51	3,07	2,73
	5 saat	2,68	2,57	3,04	2,81

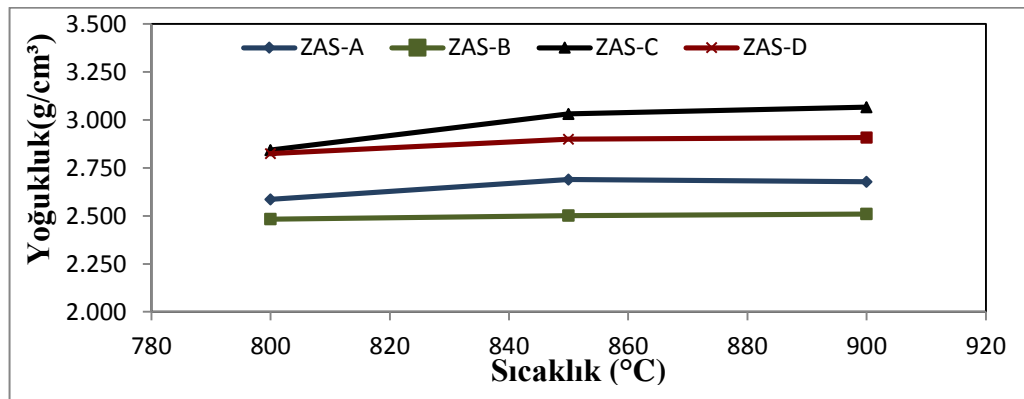
Arşimet yöntemi ile ZAS kodlu cam-seramik numunelerin yoğunlukları hesaplandığında tüm kompozisyonlarda en yüksek yoğunluk değerine 3,09 gr/cm<sup>3</sup> ile 850°C'de 1 saat süreyle ısıtılma tabi tutulan ZAS-C numunesinde ulaşılmıştır. ZAS-A kodlu numune için en yüksek yoğunluk değeri olan 2,69 g/cm<sup>3</sup>'e 850°C'de 3 saat sinterleme sonucunda ulaşılmıştır. ZAS-B kodlu numune için en yüksek yoğunluk değeri 2,57 g/cm<sup>3</sup> 'lük değer ile 900°C'de 5 saatlik sinterleme ile elde edilmiştir. 850°C'de 1 saat sinterlenen ZAS-C numunesi için en yüksek yoğunluk değeri 3,09 g/cm<sup>3</sup> olarak bulunmuştur. ZAS-D kodlu cam-seramik numunesi için en yüksek yoğunluk değeri ise 2,93 gr/cm<sup>3</sup> olarak 850°C 3 saat süreyle sinterleme sonucunda ulaşılmıştır. Bu farklılığın en önemli nedenlerinden biri deneysel yoğunluk için hazırlanmış numunelerin hatasız olarak üretilmemesinden kaynaklıdır. ZAS kodlu cam-seramik numunelerin yoğunluk değerlerinin artan sinterleme sıcaklığı ile artma eğilimi gösterdiği tespit edilmiştir. Isıl işlem sıcaklığının artması ile beraber yaşanan bu yoğunluk artışının nedeni olarak, oluşan kristal fazların büyümesi sırasında porozitenin azalması ve tane küçülmeleri sebep olarak gösterilebilir.

ZAS kodlu cam-seramik numuneler için ölçülen yoğunluk değerlerinin %5 PbO içerikli ZAS-C ve ZAS-D numunelerinde %5 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeren ZAS-A ve ZAS-B numunelerine göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Bunun sebebi ise kurşunun

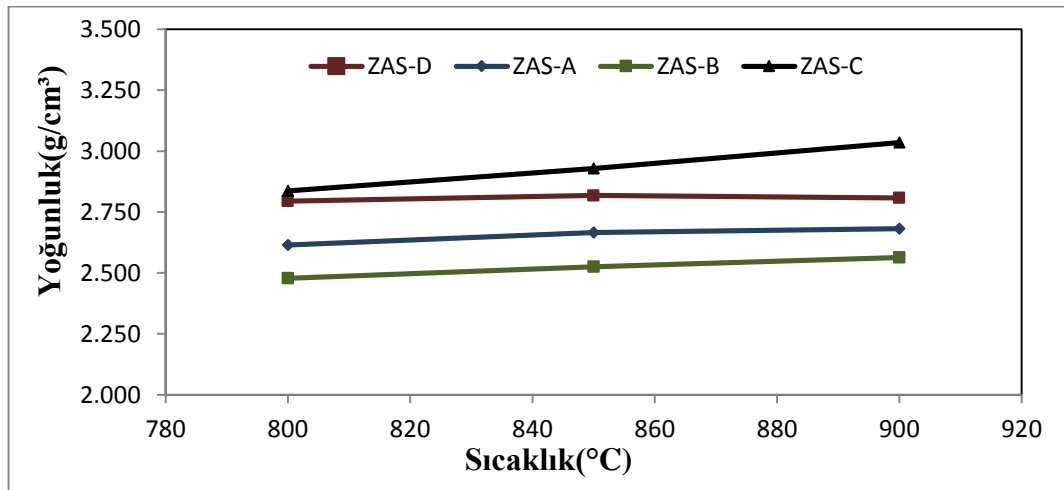
yoğunluğunun borun yoğunluğundan daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca Cormier ve arkadaşları ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> üçlü sistemindeki cam bileşimi aralığını ve kristalleşme davranışını incelemişlerdir. İncelenen bileşimler Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> ve ZnO oksitleri 1500°C’de ergitilerek hazırlanmıştır. Yoğunluk ölçümlerinde neredeyse doğrusal bir eğilim gözlemlenmiştir. ZnO içeriği arttıkça yoğunluk artmıştır ve molar hacim azalmıştır. Yüksek ZnO içeriğindeki düşük molar hacim, cam yapının daha yoğun bir şekilde paketlenmiş olduğunu göstermektedir. Bu, Zn<sup>+2</sup> katyonlarının alüminosilikat ağının serbest hacmine kolayca eklendiğini gösterir. En düşük yoğunluk değeri 2.59 ± 0.02 g/cm<sup>3</sup> iken en yüksek değer 3.9 g/cm<sup>3</sup> olarak ölçülmüştür [110]. Mevcut çalışmada ise A numunesindeki ZnO içeriği B numunesine göre, C numunesinin ZnO içeriği de D numunesine göre fazla olduğu için yoğunluk değerlerinin de fazla olduğu tespit edilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalarda literatürde kullanılan sıcaklık değerlerinde farklılıklar saptansa dahi genel itibari ile yoğunluk değerleri örtüşmektedir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 6.39. ZAS kodlu cam-seramiklerin farklı sıcaklıklarda a) 1, b) 3 ve c) 5 saat süreyle sinterlenmeleri sonrasında hesaplanan yoğunluk değerlerinin karşılaştırmalı gösterimi

Völksch ve arkadaşları çalışmalarında  $Sm^{3+}$  'ün lüminesan davranışını, yüksek ZnO içerikli cam ve cam seramiklerde farklı yöntemlerle incelemeyi amaçlamışlardır. %35-50 ZnO -%10-15  $Al_2O_3$ - %40-55  $SiO_2$  mol kompozisyon aralığındaki katkısız

ve  $\text{cm}^3$  başına  $1 \times 10^{19}$  ve  $1 \times 10^{20}$   $\text{Sm}^{3+}$  katkılı (ağırlıkça %~0.1 ve 1.0) camlar hazırlanmıştır. Yüksek saflıkta hammaddelerin (200g) karışımları  $1550^\circ\text{C}$ 'de 2 saat platin potalarda eritilmiştir. Arşimet'in ilkesi ile yoğunlukları belirlenen ZAS1 olarak adlandırılan ( $\%35\text{ZnO}-\%10\text{Al}_2\text{O}_3-\%55\text{SiO}_2$ ) bileşimde yoğunluklar sırası ile  $3.24 \text{ gr/cm}^3$ , ZAS4 ( $\%40\text{ZnO}-\%10\text{Al}_2\text{O}_3-\%50\text{SiO}_2$ )  $3.42 \text{ gr/cm}^3$ , ZAS5A numunesi ( $\%45\text{ZnO}-\%10\text{Al}_2\text{O}_3-\%45\text{SiO}_2$ )  $3.53 \text{ gr/cm}^3$ , ZAS5B ( $\%42.5\text{ZnO}-\%12.5\text{Al}_2\text{O}_3-\%45\text{SiO}_2$ )  $3.47 \text{ gr/cm}^3$ , ZAS5C ( $\%40\text{ZnO}-\%15\text{Al}_2\text{O}_3-\%45\text{SiO}_2$ )  $3.41 \text{ gr/cm}^3$  ve ZAS6 ( $\%50\text{ZnO}-\%10\text{Al}_2\text{O}_3-\%40 \text{SiO}_2$ )  $3.64 \text{ gr/cm}^3$  olarak ölçülmüştür [73].

### 6.9. Mikrosertlik

Üretilen ZAS peletlerinin  $800^\circ\text{C}$ ,  $850^\circ\text{C}$ ,  $900^\circ\text{C}$  sıcaklık aralığında 1, 3 ve 5 saat süreyle sinterlenmesi ile elde edilen bakalite alınmış ZAS cam-seramikleri altınile kaplanarak sertlik değerleri Vickers sertlik değeri cinsinden (HV) ölçülmüştür. ZAS kodlu cam seramiklerin farklı sıcaklıklarda 1-5 saat süreyle sinterlenerek oluşan mikrosertlik değerleri Tablo 6.4.'te, ise bu değerlerin karşılaştırmalı olarak gösterimi ise Şekil 6.39.'da verilmiştir

Tablo 6.4. ZAS cam-seramiklerin ölçülen mikrosertlik değerleri

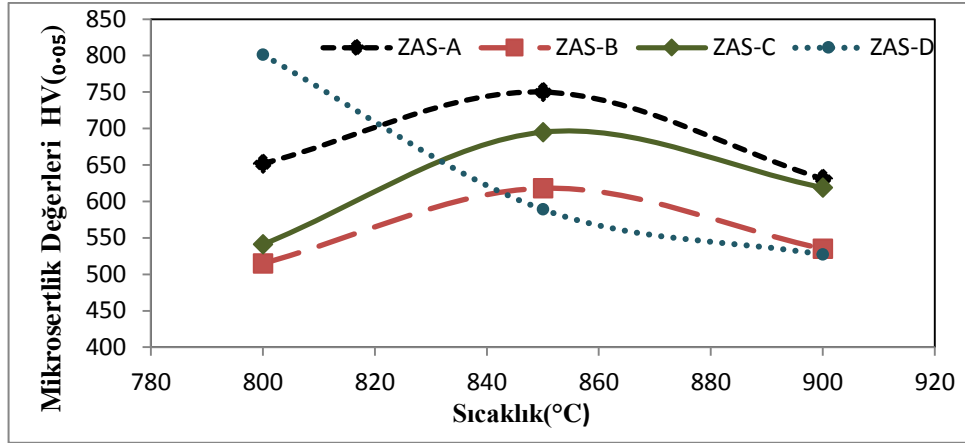
		Mikrosertlik Değerleri(HV <sub>0.05</sub> )			
		Bileşim			
Sıcaklık	Süre	ZAS-A	ZAS-B	ZAS-C	ZAS-D
800	1 saat	652	515	541	801
	3 saat	556	604	582	868
	5 saat	749	536	534	623
850	1 saat	750	618	695	589
	3 saat	673	595	648	630
	5 saat	652	669	761	601
900	1 saat	631	535	619	527
	3 saat	687	648	575	668
	5 saat	683	769	934	729

Tablo 6.4.'te verilen sertlik değerleri göz önünde bulundurulduğunda ZAS kodlu cam seramikler için mikrosertlik değerleri 515 ila 934 HV<sub>0.05</sub> aralığında değişim göstermektedir. ZAS kodlu bileşimler içerisinde  $900^\circ\text{C}$ 'de 5 saat sinterlenen PbO ilaveli ZAS-C kodlu cam-seramik numune en yüksek sertlik değerini (934 HV<sub>0.05</sub>) göstermiştir. ZAS-A kodlu cam-seramik numunelerde en yüksek mikrosertlik değeri

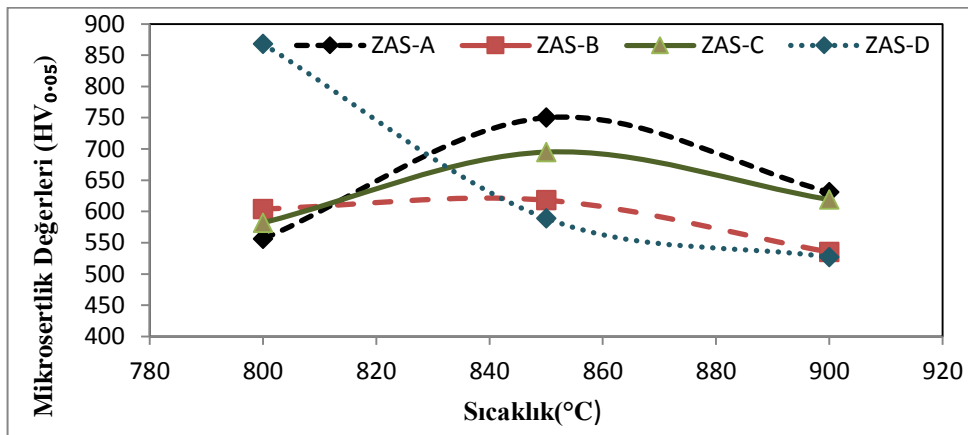
850° C'de 1 saatlik sinterleme sonucunda elde edilen örnek için 750 HV<sub>0.05</sub> iken; en düşük sertlik değeri 556 HV<sub>0.05</sub>'lik sertlik değeri ile 800°C'de 3 saat sinterlenen numunededir. Üretilen ZAS-B kodlu cam-seramik numuneler içerisinde en yüksek sertlik değeri, 950°C'de 1 saat sinterlenen numune için 750 HV<sub>0.05</sub> olarak ölçülürken; en düşük sertlik değeri 800°C'de 1 saat sinterlenen numune için 515 HV<sub>0.05</sub>'dir.

ZAS-C kodlu cam peletlerinin sinterlenmesiyle üretilen cam seramiklerden en yüksek sertlik değeri 900°C'de 5 saat sinterlenen numunede 934 HV<sub>0.05</sub> olarak bulunurken; en düşük sertlik değeri 800°C'de 5 saat sinterlenen numunede 534 HV<sub>0.05</sub> olarak ölçülmüştür. ZAS-D kodlu cam-seramiklerde ise en yüksek sertlik değeri 800°C'de 3 saat sinterlenen numune için 868 HV<sub>0.05</sub> olarak bulunurken, en düşük sertlik değeri 527 HV<sub>0.05</sub> olarak 900°C'de 1 saat sinterlenen numunede ölçülmüştür.

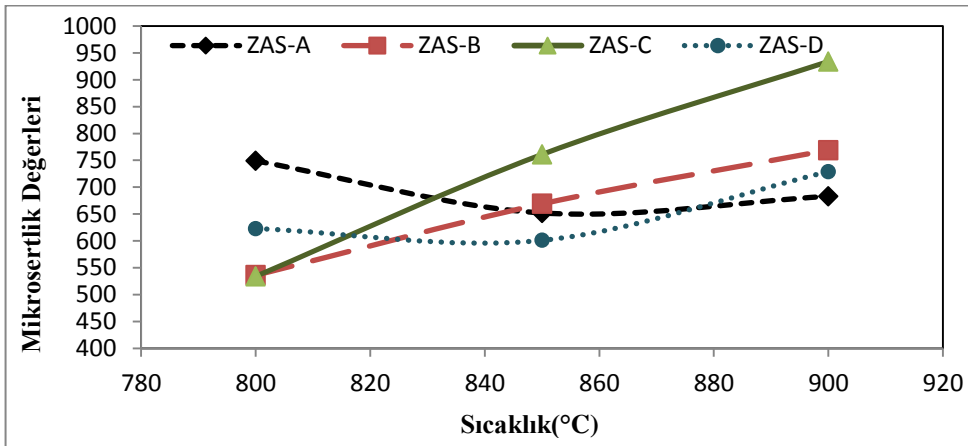




(a)



(b)



(c)

Şekil 6.40. ZAS kodlu cam-seramiklerin farklı sıcaklıklarda a) 1, b) 3 ve c) 5 saat süreyle sinterlenmeleri sonrasında ölçülen mikrosertlik değerlerinin karşılaştırmalı gösterimi

Yekta ve arkadaşları ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> sisteminde cam-seramik sırları hazırlanmayı amaçlamışlardır. Sırların hazırlanmasında silis, zirkon, kaolin, feldspat,

dolomit, magnezyum karbonat, borik asit ve potasyum nitrat hammadde olarak kullanılmıştır. Malzemeler iyice karıştırıldıktan sonra bir alümina potasında elektrikli fırın içinde 1450 °C'de 1 saat eritilmiştir. Numuneler, 100°C kademe ile 70 dakika boyunca oda sıcaklığından 1180 °C'ye kadar ısıl işleme tabi tutulmuştur. 30 saniye boyunca 100 g'lık bir yük uygulayarak sır yüzeyinin mikro sertliğini ölçmek için elmas piramitli bir Vickers mikro sertlik test cihazı kullanılmıştır. İncelenen sırların ve genellikle yer karosu endüstrisinde kullanılan alışlagelmiş sırların mikro sertlik değerleri 649 HV, 617.6 HV, 655.3 HV, 642.6 HV, 651.6 HV olarak ölçülmüştür [111].

Molla ve arkadaşları transparan, yüksek sertlikte gahnit cam seramikler geliştirmek için ana cam (Gn1) ağırlıkça % olarak bileşimi 50.6SiO<sub>2</sub>, 23.0Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 18.4ZnO, 3K<sub>2</sub>O ve 5TiO<sub>2</sub>'ye dayanmaktadır. İkinci bileşimde(Gn2) ise, camın optik özellikleri üzerindeki etkisini araştırmak için ağırlıkça% 0.5 fazla CeO<sub>2</sub> eklenmiştir. Transparan gahnit cam-seramikler, 670°C'de, 3 saat çekirdeklenme için ve 880°C'de, kristalit büyümesi için 2, 25, 50 ve 100 saat arasında değişen sürelerde kontrollü ısıl işleme Gn1 ve CeO<sub>2</sub> katkılı (Gn2) camlardan elde edilmiştir. Ana cam için elde edilen ortalama sertlik değerleri yaklaşık 580 VHN iken, ısıl işlem görmüş cam seramikler için elde edilen değerler 700 ila 750 VHN arasında değişmektedir. Isıl işlem görmüş cam seramikler, cama kıyasla sertlikte ~% 20 -% 30 artış göstermiştir. Bunun nedeni, spinel cam matrisindeki sertliği yaklaşık 1300VHN olan sert gahnit kristallerinin oluşmasıdır [115].

## BÖLÜM 7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

### 7.1. Genel Sonuçlar

Yapılan bu deneysel çalışmada ZAS esaslı transparan cam-seramik üretmek amacıyla ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbO ve çekirdekleyici olarak TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> tozlarından kompozisyon hazırlanmıştır. ZAS esaslı ilk iki karışımda A numunesine B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B numunesine ise B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve çekirdeklendirici ZrO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub> ilave edilmiştir. C numunesine PbO eklenirken D numunesine ise hem PbO hem de çekirdeklendirici ZrO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub> katkısı yapılarak stokiometrik karışım hazırlanmıştır. Hazırlanan bu kompozisyonlar deney akış şemasında da görüldüğü üzere 1450°C'de cam ergitme ardından grafit kalıba döküm işlemi uygulanmıştır. 600°C'de 1 saat tavlama işlemi sonucu elde edilen cam 3 farklı ısıtma hızında DTA analizleri gerçekleştirilerek kinetik çalışmalar yapılmıştır. DTA analizi yapılan cam seramik elde etmek için gerekli olan ısıtma sıcaklıkları belirlenmiş ve bu sıcaklıklarda camlara kristalizasyon ısıtma işlemleri uygulanarak cam-seramik dönüşümü gerçekleştirilmiştir. XRD analizleri yapıp SEM görüntüleri incelenmiştir. Ardından 800-850-900°C'lerde 1, 3 ve 5 saat sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. Üretilen cam-seramiklerin, faz ve mikroyapı analizlerinin yanı sıra yoğunluk ve mikrosertlik testleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlar aşağıda sırası ile verilmiştir.

1. Döküm ve tavlama işlemlerinden sonra numunenin öncelikle amorf (camsı) yapıda olduğu görülmektedir. Isıl işlem öncesi camda hiçbir kristal faz mevcut değildir.
2. 10°C/dk ısıtma hızında gerçekleştirilen DTA analizlerinde ZAS-A kodlu camın camsı geçiş sıcaklığının (T<sub>g</sub>) 659,663, 665°C ve kristallenme sıcaklıklarının (T<sub>p</sub>) ise 888, 903, 913°C olduğu tespit edilmiştir. ZAS-B

kodlu cam için camsı geçiş sıcaklığı 645, 649, 656°C ve kristallenme sıcaklığı değerleri sırasıyla 856, 876 ve 887 °C olarak ölçülmüştür. ZAS-C kodlu bileşim için 661, 682, 707 °C’de tespit edilen endotermik pik camsı geçiş sıcaklığını, 887,903, 921°C’de görülen ekzotermik pik ise bu numune için kristalizasyon sıcaklığını göstermektedir. ZAS-D kodlu cam bileşimi için ise camsı geçiş sıcaklıkları 660, 667, 675°C, kristallenme pik sıcaklığı ise 881, 890, 918°C olarak bulunmuştur. ZAS-B ve ZAS-D numunesinde mevcut olan TiO<sub>2</sub> ilavesinin daha düşük sıcaklıklarda çekirdeklenmeyi teşvik ettiği doğrulanmıştır. Numuneler ZAS-A ve ZAS-B için 900 °C ve 950 °C, ZAS-C için 950 °C ve 1000°C, ZAS-D için ise 850°C, 900 °C ve 950 °C sıcaklıklarda ısı işleme tabi tutulmuştur.

3. Ergitme yöntemiyle üretilen cam-seramiklerin XRD analizinde willemit (Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), gahnit (ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) ve kristobalit fazları görülmüştür.
4. Sinter cam-seramikler için 800, 850 ve 900°C’lerde ısı işlem uygulanmıştır. Üretilen ZAS esaslı cam-seramiklerin, XRD analizleri sonucunda willemit (Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), gahnit (ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) ve kristobalit fazlarından oluştuğu tespit edilmiştir. 800, 850, 900°C’de gerçekleştirilen sinterlemelerde ZAS esaslı cam-seramiklerin tamamında baskın olarak gahnit, willemit ve ara ara kristobalit fazları tespit edilirken, çekirdeklendirici olarak ZrO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub> kullanılan ZAS-B ve ZAS-D için srilankit (ZrTi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) ve brookit (TiO<sub>2</sub>) piklerinin de mevcut olduğu gözlemlenmiştir. Numunelere uygulanan sinterleme sıcaklığının artmasıyla birlikte gahnit fazının pik şiddetleri azalırken; willemit fazlarının ise pik şiddetlerinin artış eğiliminde olduğu görülmüştür. Mevcut çalışmada tek kademeli ısı işlem ile gerçekleştirilen cam-seramik üretimi yerine iki kademeli ısı işlem ile cam-seramik üretimi sayesinde porozitesiz cam-seramiklerin elde edilmesi sağlanmıştır.
5. Mikroyapı görüntülerinde cam-seramiklerin çok iyi bir şekilde kristallendiği görülmektedir. SEM görüntülerindeki beyaz renkli kristaller tipik bir willemit morfolojisini yansıtmaktadır. Artan ısı işlem sıcaklığı ile numunelerdeki porozite azalmıştır.
6. Yapılan deneysel çalışmada EDS dağılımı, tane yapılarındaki kristal yapı ve elementel dağılım XRD sonuçlarını desteklemektedir.

7. ZAS kodlu camların viskoz akış ve kristallenme aktivasyon enerjileri ZAS-A için sırasıyla 311,775 kJ/mol ve 365,816 kJ/mol, ZAS-B için 267,143 kJ/mol ve 277,133 kJ/mol, ZAS-C için 271.457 kJ/mol ve 290.990 kJ/mol, ZAS-D için 239.758 kJ/mol, 266,745/mol olarak hesaplanmıştır.
8. Aktivasyon enerjisi değerlerini kullanarak Avrami sabiti (n) kristallenme şeklini tanımlar. Burada Avrami parametresi “n” aralığı ZAS-A için 2.97-3.59, ZAS-B için 2.19-3.96, ZAS-C için 3.76-4.68 ve ZAS-D için 4.98-5.63 değerleri aralığında değişim göstermektedir. Bulunan sonuçlar, ZAS-A, ZAS-C ve ZAS-D için hacim kristalizasyonu görülürken, ZAS-B için ise yüzey kristallenmesi görülmektedir.
9. ZAS kodlu cam-seramiklerin yoğunluk testlerinde, ZAS-A için 2,58-2,68 g/cm<sup>3</sup> , ZAS-B için 2,48-2,57 g/cm<sup>3</sup> , ZAS-C için 2,85-3,04 g/cm<sup>3</sup> ve ZAS-D için 2,73-2,93 g/cm<sup>3</sup> arasında değişen yoğunluk değerleri tespit edilmiştir. ZAS kodlu cam-seramik numuneler için ölçülen yoğunluk değerlerinin artan sinterleme sıcaklığı ile artma eğilimi gösterdiği tespit edilmiştir. ZAS kodlu cam-seramik numuneler için ölçülen yoğunluk değerlerinin %5 PbO içerikli ZAS-C ve ZAS-D numunelerinde %5 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeren ZAS-A ve ZAS-B numunelerine göre daha yüksek olduğu görülmüştür.
10. ZAS kodlu cam-seramiklerden ZAS-A için ölçülen sertlik değerleri 556-750 HV<sub>0.05</sub>, ZAS-B için 515-769 HV<sub>0.05</sub>, ZAS-C için 534-934 HV<sub>0.05</sub>, ve ZAS-D için 527-868 HV<sub>0.05</sub>, aralığında değişim göstermektedir. ZAS kodlu bileşimler içerisinde 900°C’de 5 saat süreyle sinterlenen ZAS-D kodlu cam-seramik numune 934 HV<sub>0.05</sub>, ile en yüksek sertlik değerini göstermiştir.

## 7.2. Öneriler

Yapılan yüksek lisans tez çalışmasındaki öneriler şu şekildedir:

1. Hazırlanan ZAS reçetelerindeki bileşimler değiştirilerek veya farklı katkıları yapılarak cam-seramiklerin özelliklerine olan etkisi araştırılabilir.
2. ZAS esaslı bileşimlere farklı yaklaşımlar ile kinetik çalışmalar tekrar yapılabilir.

3. Elde edilen sertlik değerlerine göre cam seramiklerin kırılma tokluğu ve aşınma özellikleri incelenebilir.
4. Mevcut tez çalışmasında üretilen cam-seramikler, farklı kimyasal çözeltilerdeki veya farklı süre ve sıcaklıklardaki korozyon dayanımı test edilebilir.
5. Üretilen cam-seramikler için radyasyonu testleri gerçekleştirilebilir.

## KAYNAKLAR

- [1] Kothiyal, G.P., Ananthanarayanan, A., Dey, G.K. Functional Materials Preparation, Processing and Applications İçinde: Glass and Glass-Ceramics 323-386, 2012
- [2] Khater, G. A., Safwat, E. M., Kang, J., Yue, Y., & Khater, A. Some Types of Glass-Ceramic Materials and Their Applications, International Journal of Research Studies in Science, Engineering and Technology, 7, 1-16, 2020
- [3] Back, G., Yoon, M. and Jung, W., Effect of the  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiO}_2$  as Nucleating Agents in  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO}$ - $\text{MgO}$  Glass-Ceramic System, Metals and Materials International, 23, 798-804, 2016
- [4] Alizadeh, T., Soleimani F., Preparation of nano-glass ceramic in ZAS system without added nucleating agents Journal of Non-Crystalline Solids 520, 119465, 2019
- [5] Tkalcec, E., Kurajica, S., Hrvoje Ivankovic, H., Crystallization Behavior and Microstructure of Powdered and Bulk  $\text{ZnO}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  glass-ceramics, Journal of Non-Crystalline Solids, 351, 149-157, 2004
- [6] Davison, S. , Newton, R.G., Taylor&Francis Group, Conservation and Restoration of Glass, Elsevier, S-16, 2003
- [7] Lyons, A., Materials for Architects and Builders İçinde : Glass, Boston : Elsevier, 210, 2006
- [8] Rasmussen, S.C., How Glass Changed The World İçinde: The History and Chemistry of Glass from Antiquity to the 13th Century, Springer, S-11, 2012
- [9] Gonçalves, C., Materials for Construction and Civil Engineering Science, Processing, and Design İçinde : Glass, Springer, S-398, 2015
- [10] Karasu, B., Bereket, O., Biryant, E., Sanoğlu, D., The Latest Developments in Glass Science and Technology, El-Cezerî Fen ve Mühendislik Dergisi Cilt:4, No:2, 2017

- [11] Schnapp, J.T., Crystalline Bodies: Fragments of a Cultural History of Glass, The University of Chicago Press on Behalf of the Bard Graduate Center S-175, Crystalline Bodies: Fragments of a Cultural History of Glass, The University of Chicago Press on Behalf of the Bard Graduate Center S-175, 2013
- [12] Ergün, C., Düz Cam Ve Düz Cam Üzerine, Ceres Yayınları, S-13, 2018
- [13] Karmakar, B., Fundamentals of Glass and Glass Nanocomposites, Glass Nanocomposites Synthesis, Properties and Applications, 3-53, 2016
- [14] Thomas, D. , Glass Recycling Chapter 14, Handbook of Recycling State of the Art for Practitioners, Analysts, and Scientists, 191-209, 2014
- [15] Shelby, J. E., Introduction to Glass Science and Technology, Second Edition, The Royal Society and Chemistry, 3-10, 2005
- [16] Scholze, H., Glass: Nature Structure And Properties İçinde : Properties of glass S-3, Springer, 1991
- [17] Vogel, W., Structure& Crystallization of Glass, Pergamon Press, S-15, 2011
- [18] Bragg, W., Structural Chemistry of Glasses İçinde: Chapter 2: The Glassy State, S-23, 2002
- [19] Brook, R.J., Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials Book, Pergamon Press, S-180, 1991
- [20] Meurant, G., Glass Formation. İçinde: Silica Glass and Binary Silicate Glasses. 15. Cilt, Elsevier, 539-541, 2012
- [21] Stoch, P., Goj, P., Wajda, A., Stoch, A., Alternative Insight Into Aluminium-Phosphate Glass Network from Ab Initio Molecular Dynamics Simulations, Ceramics International, 47, 1891-1902, 2020
- [22] Peng, X., Pu, Y., Du, X., Ji , J., Zhou, S., Zhang, L., The Effect Of Glass Network Structure on Interfacial Polarization in  $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2\text{-BaO}$  glass-ceramics Journal of Alloys and Compounds, 845,155645, 2020
- [23] Bourhis, E., Glass: Mechanical and Technology, Second Edition, Wiley-Vch, S-66, 2014
- [24] Shoua, P., Zhenkun, K., Xin, C., Chuanli , S., Fengyang, Z., Min, G., Lifan, S., Yangshan , S., Yong , Y., Liyun , M., A Novel Type of Borosilicate Glass with Excellent Chemical Stability and High Ultraviolet Transmission, 528, 119735, 1 Journal of Non-Crystalline Solids, 2019



- [25] Jang, B.J, Lee , J.C., Kim , J.H., Chung, C.W., Enhancement of Thermal Neutron Shielding of Cement Mortar by Using Borosilicate Glass Powder Applied Radiation and Isotopes 123, 1-5, 2017
- [26] Varshneya, A.K., Mauro J.C., Fundamentals of Inorganic Glasses (Third Edition), Academic Press, S-99, 2019
- [27] Li, D., Encyclopedia of Microfluidics and Nanofluidics, Soda-Lime Glass Springer,. 2015
- [28] Iles, A., Oki, A., Pamme, N., Bonding of Soda-Lime Glass Microchips at low Temperature Microfluid Nanofluid, 3, 119–122, 2006
- [29] Sarac, B., Microstructure-Property Optimization in Metallic Glasses, Springer Theses, S-3. 2015
- [30] Karmakar, B., Functional Glasses and Glass-Ceramics İçinde: Functional Bulk Metallic Glasses, 2017
- [31] Calvez, L., Transparent Chalcogenide Glass-Ceramics,Chalcogenide Glasses Preparation, Properties and Applications, Woodhead Publishing, 310-330, 331-342, 331-343, 2014
- [32] Liu, L.,Chen, F., Cui, J., Xiao, X., Xu ,Y., Hou ,C., Cui ,X., Guo, H., The Mutual Influence Between Rare Earth Element Doping and Femtosecond Laser-Induced Effects in Ga-As-Sb-S Chalcogenide Glass Ceramics International, 47, 6388-6396, 2021
- [33] Bayrak, G., Yerli Bazaltlardan Üretilen Cam-Seramik Esaslı Tozların Plazma Sprey Kaplamalarda Kullanılabilirliğinin Araştırılması, Sakarya Üniversitesi, Doktora Tezi, 2009
- [34] El-Meliegy, E., Noort, R., Glasses and Glass Ceramics for Medical Applications, S-111-113, 2012
- [35] Paul, A., Chemistry of Glasses, Second Edition, Chapman and Hall, S-16, London, 1990
- [36] Bronid, J., Subotid, B., Role of Homogeneous Nucleation in the Formation of Primary Zeolite particles, Microporous Materials, 4, 239-242, 1994
- [37] Neuville, D.R., Cormier, L., Dcaurant, D., Montagne, L., From Glass to Crystal Nucleation, Growth and Phase Separation: From Research to Applications, Edp Sciences,, S 22-25, S-407-408, 2017
- [38] Kelton, K. F., Greer, A. L., Nucleation and Condensed Matter Applications in Materials and Biology İçinde: Heterogeneous Nucleation Pergamon Materials Series, 15, 1470-1804S-165, 2010

- [39] Zhai, W., Yu, J., Wu, L., Ma, W., He, J., Heterogeneous Nucleation Uniformizing Cell Size Distribution in Microcellular Nanocomposites Foams, *Polymer*, 47, 7580-7589, 2006
- [40] Marghussian, V.K., Nano-Glass Ceramics Processing, Properties and Applications, Elsevier, Micro & Nano Technologies Series, S 8-9, 2015
- [41] Höland, W., Rheinberger, V., Schweiger, M., Control of Nucleation in Glass-Ceramics. The Royal Society, 576-577, 2003
- [42] Kurtuldu, F., Kemik Külü İçeren Camlarda ZrO<sub>2</sub> İlavesinin Cam-Seramik Oluşumu Üzerine Etkisi, Gebze Teknik Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 2015.
- [43] Musgraves, J.D., Hu, J., Calvez, L., Springer Handbook of Glass S-129, 151-153, 2019
- [44] Karıcı, A. LS<sub>2</sub>(Li<sub>2</sub>O.2SiO<sub>2</sub>) - LZS(Li<sub>2</sub>O.ZnO.SiO<sub>2</sub>) Cam-Seramiklerinin Kontrollü Kristalizasyon Davranışları ve Mikroyapılarına P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> İlavesinin Etkisi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 2012
- [45] Höland, W., Beall, G. H., Handbook of Advanced Ceramics Materials, Applications, Processing and Properties İçinde :Glass-Ceramics Beally Academic Press, S-371, 2013
- [46] Smallman, R.E., Ngan, A.H.W., Physical Metallurgy and Advanced Materials Engineering İçinde: Non-metallics I-Ceramics, Glass, Glass-Ceramics, Butterworth-Heinemann, S-533, 2007
- [47] Liao, C.-Z. Shih, K., Thermal Behavior of Red Mud And Its Beneficial Use in Glass-Ceramic Production, Environmental Materials and Waste Resource Recovery and Pollution Prevention, Academic Press, 525-542, 2016
- [48] Atkinson, D.I.H., Mcmillan P., Glassceramics with Random and Oriented Microstructures/ Part 3 The Preparation and Microstructure of an Aligned Glass Ceramics, *Journal of Materials Science*, 12, 443-450, 1977
- [49] James, P.F., Glass Ceramics: New Compositions and Uses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 181, 1-15, 1994
- [50] Thakur, O.P., Kumar, D., Parkash, O., Pandey, L., Effect of K<sub>2</sub>O Addition on Crystallization and Microstructural Behaviour of The Strontium Titanate-Borosilicate Glass-Ceramic System, *Materials Letters*, 23, 253-260, 1995

- [51] Chenu, S., Véron, E., Genevois, C., Matzen, G., Cardinal, T., Etienne, A., Allix, M., Tunable Nanostructuring of Highly Transparent Zinc Gallogermanate Glasses and Glass-Ceramics, *Advanced Optical Materials*, 2, 364-372, 2014
- [52] Fedorov, P.P., Luginina, A.A., Popov A.I., Transparent oxyfluoride Glass Ceramics, *Journal of Fluorine Chemistry*, 172, 22-50, 2015
- [53] Tarafder, A., Molla, A.R. , Karmakar B., *Advanced Glass-Ceramic Nanocomposites for Structural, Photonic, and Optoelectronic Applications Elsevier, Glass Nanocomposites Synthesis, Properties and Applications*, 299-338, 2016
- [54] Höland, W., Beall, G.H., *Glass-Ceramic Technology, Second Edition*, Wiley, 2012
- [55] Rawlings, R. D., Wu, J. P., Boccaccini, A.R., *Glass-Ceramics: Their Production From Wastes-A Review Journal of Materials Science* 41, 733–761, 2006
- [56] Romero, M., Rincon, J., Surface and Bulk Crystallization of Glass-Ceramic in the  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{ZnO}-\text{PbO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  System Derived from a Goethite Waste, *Journal Of Materials Science*, 82, 1313-17, 1999
- [57] Narang, K., Kamakshi Narang, *Glass Ceramics: Properties, Applications And Technology*, Nova Science Publishers, Newyork, 2018
- [58] Zhao, Y., Chen, D., Bi, Y., Long, M., Preparation of Low Cost Glass–Ceramics from Molten Blast Furnace Slag, *Ceramics International*, 38(3), 2495-2500, 2011
- [59] Günay, V., Yılmaz, Ş., *Cam-Seramikler Bilim ve Teknolojisi*, Tübitak MAM, Gebze, 2010
- [60] Önen, U., *Vermikülitten Üretilen Cam-Seramik Malzemelerin Karakterizasyonu ve İşlenebilirlik Özellikleri*, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 2020
- [61] Trager, F. *Springer Handbook of Lasers And Optics: Optical Materials and Their Properties S-301*, 2012
- [62] Çetin, S., Deli Halil (Osmaniye) Bazaltik Pomzalarının Cam Seramik Yapımında Kullanım Olanakları ve Karakterizasyonu, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 2012
- [63] Seçkiner, A., *Değişen Oranlarda Potasyum Mikası Ve Kordierit İçeren İşlenebilir Cam Seramiklerin Üretimi ve Karakterizasyonu*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 2006

- [64] Orbay, B., Potasyum Mikası ve Kordierit İçeren İşlenebilir Cam Seramiklere Çekirdeklenme Katalisti ( $TiO_2$ ) İlavésinin Kristalizasyon Davranışı ve Elektriksel Özellikler Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 2007
- [65] Merkit, Z.Y., Doğal Hammaddelerden ve Atıklardan Korozyona Dayanıklı  $CaO-Al_2O_3-SiO_2$  (CAS) Cam Seramiklerin Üretimi, Sakarya Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi, 2006
- [66] Kılıç, A., Düşük Sıcaklıkta Beraber Sinterlenen Seramikler(LTCC) Uygulamalarında Kullanılan Çok Katmanlı Seramiklerin Üretim ve Özelliklerinin Araştırılması İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 2011
- [67] Zanotto, E.D., A Bright Future for Glass-Ceramics, American Ceramic Society Bulletin, Vol. 89, No. 8, S- 1, 2010
- [68] Souza, J., Silva, C., Caramêsc, J., Henriques, B., Oliveirae, A., Silva, F., Gomesa, J., Wear Behavior of Dental Glass-Ceramics: A Scoping Review on The Damage of Opposing Tooth Enamel Surfaces Biotribology, 21, 100116, 2020
- [69] Höland, W., Vogel, W., Naumann, K., Gummel, J., Machinable Bioactive Glass-Ceramic, Martinus Nijhoff Publishers, 670-675, 1985
- [70] Mukhopadhyay, S., Fundamental Biomaterials: Ceramics İçinde: Bioactive Glass-Ceramics, Woodhead Publishing Series in Biomaterials, 2018
- [71] Spirandeli, B., Campos, T., Ribas, R., Thim, G., Trichês, E., Evaluation of Colloidal and Polymeric Routes in Sol-Gel Synthesis of a Bioactive Glass-Ceramic Derived from 45S5 Bioglass, Ceramics International, 46,20264-20271, 2020
- [72] McMillan, P.W. Glass-Ceramics, Second Edition, Academic Press, New York, 1979
- [73] Ehrt, D., Vu, H. T., Herrmann A., Völksch, G. Luminescent  $ZnO-Al_2O_3SiO_2$  Glasses and Glass Ceramics Germany Advanced Materials Research, 39-40, 231 236, 2008
- [74] Shen, Z., Zhu, L., Zhang, Y., Chen, Y., Yang, D., Song, X., Effect of CuO Addition on Crystallization And Thermal Expansion Properties of  $Li_2O-ZnO-SiO_2$  Glass-Ceramics Ceramics International, 43,7099-7105, 2011
- [75] Salman, S., Salama, S., Abo-Mosallam, H., Crystallization Characteristics and Physico-Chemical Properties of Glass-Ceramics Based on  $Li_2O-ZnO-SiO_2$  system, Boletín de la Sociedad es Pañola de Cerámica y Vidrio 56, 205-214, 2017

- [76] Demirkesen, E., Maytalman, E., Effect of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Additions on the Crystallization Behaviour and Bending Strength of a  $\text{Li}_2\text{O}\pm\text{ZnO}\pm\text{SiO}_2$  glass-ceramic *Ceramics International*, 27, 99-104, 2001
- [77] Salman, S.M., Salama, S.N., Mahdy, E., Preparation of Magnetic Glass-Ceramics by Crystallization of Ternary Eutectic  $\text{Li}_2\text{O-MgO-SiO}_2$  System Reformed With Some Di-And Trivalent Oxides *Ceramics International*, 44,14587-14595,. 2018.
- [78] Luo, W., Bao, Z., Jiang, W., Liu, J., Feng, G., Xua, Y., Tang, H., Wang, T., Effect of  $\text{B}_2\text{O}_3$  on the crystallization, structure and properties of  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glass-ceramics, *Ceramics International*, 45, 24750-24756, 2019
- [79] Zhang, S., Zhang, Y., Qu, Z., Effects of Soluble  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  Doping on The Glass Structure, Microstructure, Crystallization Behavior, and Properties of  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  Sapphirine Glass Ceramics, *Materials Chemistry and Physics*, 252, 123115, 2020
- [80] Han, L., Song, J., Lin, C., Liu, J., Liu, T., Zhang, Q., Luo, Z., Lua, A., Crystallization, Structure and Properties of  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  Highly Crystalline Transparent Glass-Ceramics Nucleated by Multiple Nucleating Agents, *Journal of the European Ceramic Society*, 38, 4533-4542, 2018
- [81] Cheng, K., Carbon Effects on Crystallization Kinetics of  $\text{Li}_2\text{O}\pm\text{Al}_2\text{O}_3\pm\text{SiO}_2$  glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 238, 152-157, 1998
- [82] Riello, P., Canton, P., Comelato, N., Polizzi, S., Verita, M., Fagherazzi, G., Hofmeister, H., Hopfe, S., Nucleation and Crystallization Behavior of Glass-Ceramic Materials in the  $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  System of Interest for Their Transparency Properties, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 288, 127-139, 2001
- [83] Guo, X., Yang, H., Cao, M., Nucleation and Crystallization Behavior of  $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  System Glass-Ceramic Containing Little Fluorine and No-fluorine *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351, 2133-2137, 2005
- [84] Bach, H., Krause, D., Low Thermal Expansion Glass Ceramics, *Schott Series on Glass and Glass Ceramics*, 51-106, 1995
- [85] Abdel-Wahaba, F.A., Shama, A., Abdel-Baki, M., El-Diasty, F., Glass Transition Kinetics and Radial Distribution Function to Investigate the Role of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  on the Structure of  $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  Photonic Glass, *Journal of Alloys and Compounds*, 513,172-179, 2011
- [86] Tong, Z., Ji, H., Li, X., Liu, Z., Preparation of Monoclinic Celsian Glass-Ceramic by a Solid-State Reaction of the  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  Eutectic Glass,  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  and  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  *Ceramics International*, 45, 16698-16702, 2019

- [87] Silva, M., Bartolomé, J., Azac, A., Mello-Castanho, S., Glass ceramic sealants belonging to BAS ( $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ) ternary system modified with  $\text{B}_2\text{O}_3$  addition: A Different Approach to Access the SOFC Seal Issue Journal of the European Ceramic Society, 631-644, 2015
- [88] Miao, X., Bai, Z., Qiu, G., Tang, S., Guo, M., Cheng, F., Zhang, M., Preparation of transparent Mn-doped  $\text{CaF}_2$  glass-ceramics from siliconmanganese slag: Dependence of Colour-Controllable Change on Slag Addition and Crystallization Behavior, Journal of the European Ceramic Society, 40, 3249-3261, 2020
- [89] Beall, G., Duke, D.A., Transparent Glass-Ceramics Research & Development Laboratories, Corning Glass Works, Corning, NY14830, Received Journal of Materials Science 4, 340-352, 1968
- [90] Ghasemzadeh, M., Nemati, A., Baghshahi, S., Effects of Nucleation Agents on the Preparation of Transparent Glass-Ceramics, Journal of the European Ceramic Society, 32, 2989-2994, 2012
- [91] Soares, V., Serbena, F.C, Oliveira, G., Cruz, C., Muniz, R.F., Zanotto, E.D., Highly Translucent Nanostructured Glass-Ceramic Ceramics International, 47, 4707-4714, 2020
- [92] Golshan, N.H., Yekta, B.E., Marghussian, V.K., Crystallization and Optical Properties of a Transparent Mullite Glass Ceramic Optical Materials, 34, 596-599, 2011
- [93] 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
- [94] <https://www.astm.org/Standards/C693.htm>., Erişim Tarihi: 17.11.2020
- [95] [http://www.metkon.com/en/application\\_hardness-testing\\_14.html](http://www.metkon.com/en/application_hardness-testing_14.html)., Erişim Tarihi: 02.12.2020
- [96] [http://www.indentec.com/downloads/info\\_vickers\\_test.pdf](http://www.indentec.com/downloads/info_vickers_test.pdf)., Erişim Tarihi: 09.11.2020
- [97] Başaran, C., Canikoğlu, N., Toplan, H., Ö., Toplan, N., The crystallization kinetics of the  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$  Glass Ceramics Systems Produced From Industrial Waste, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 125(2), 695- 701, 2016
- [98] Ercenk, E., The Crystallization Kinetics of the  $\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$  base glass system, Journal of Non-Crystalline Solids, 387, 101-106, 2014

- [99] Wang, H., Liao, Q., Wang, F., Zhu, H., Crystallization kinetics and structure features of iron sodium phosphate glasses containing  $ZrO_2$ , *Journal of Non-Crystalline Solids*, 453, 125–130, 2016
- [100] Zhu, W., Chen, J., Hao, C., Zhang, J., Microstructure And Strength Of  $Al_2O_3/Al_2O_3$  Joints Bonded with  $ZnO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$  Glass-ceramic, *Journal Of Materials Science Technology*, 30(9), 944-948, 2014
- [101] Zhaoxia, H., Yongming, Z., Hongbo, Z., Chunhui, S., Preparation and Characterization of Zinc Aluminosilicate Transparent Glass-Ceramics, *Journal of Wuhan University of Technology – Material Science Ed.*, 21 , 2006
- [102] Suzuki, T., Horibuchi, K., Ohishi, Y., Structural and Optical Properties of  $ZnO-Al_2O_3-SiO_2$  System Glass–Ceramics Containing  $Ni^{2+}$ -Doped Nanocrystals *Journal of Non-Crystalline Solids* 351, 2304–2309, 2005
- [103] Yoo, S., Paek, U., Han, W., Development of a Glass Optical Fiber Containing  $ZnO-Al_2O_3-SiO_2$  Glass-Ceramics Doped with  $Co^{2+}$  and Its Optical Absorption Characteristics, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 315, 180–186, 2003
- [104] Wu, B., Qiu, J., Peng, M., Ren, J., Jiang, X., Zhu, C., Transparent  $Ni^{2+}$ -Doped  $ZnO-Al_2O_3-SiO_2$  System Glass-Ceramics With Broadband Luminescence, *Materials Research Bulletin*, 42, 762-768, 2006
- [105] Yekta, B. E., Marghussian, V.K., Effect Of  $P_2O_5$ ,  $B_2O_3$  and  $PbO$  on The Sinterability Of  $\beta$ -Quartz Solid Solution and Gahnite Glass-Ceramics *Journal of Materials Science*, 36, 477 – 483, 2001
- [106] Ghaemi, B., Zhao, G., Huang, S., Wang, J., Han, G.,. Structural and Luminescence Properties of Er-Doped Zinc–Alumino–Silicate Glass Ceramic, *Journal of the American Ceramic Society*, 95, 1911-1914., 2012.
- [107] Yaowakulpattana, P., Kondo, S., Kadono, K., Takashi Wakasugi Effect of  $B_2O_3$  on Crystallization Behavior of  $ZnO-Al_2O_3-SiO_2$  glasses. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2015, 123.1434: 96-99.
- [108] Kurajica, S., Sipu, J., Zupancic, M., Brautovi, I., Albrecht, M.,  $ZnO-Al_2O_3-SiO_2$  Glass Ceramics: Influence of Composition on Crystal Phases, Crystallite Size and Appearance, *Journal of Non-Crystalline Solids* 553. 120481, 2021
- [109] Duan, X. L., Yuan, D. R. , Liu, Z., Preparation and Luminescence Properties of Rare Earth  $Eu^{3+}$  Doped  $ZnO-Al_2O_3-SiO_2$  Glass-Ceramics, *Proc. of SPIE Vol. 6796 67961S-8*, 2007

- [110] Cormier, L., Delbes, L., Baptiste, B., Montouillout, V., Vitrification, Crystallization Behavior and Structure of Zinc Aluminosilicate Glasses *Journal of Non-Crystalline Solids* 555, 120609, 2021
- [111] Yekta, B.E., Alizadeh, P., Rezazadeh, L., Synthesis of Glass-Ceramic Glazes in the ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> system, *Ceramic Division, Journal of the European Ceramic Society* 27, 2311–2315, 2007
- [112] Hansson, R., Zhao, B., Hayes, P.C., Jak, E., Hansson, R., Zhao, B., Hayes, P.C., Jak, E., A Reinvestigation of Phase Equilibria in the System Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-ZnO, *Metallurgical and Materials Transactions*, 36b, -187, 2005
- [113] Tkalcec, E., Ivankovid, H., Grzeta, B., Crystallization of High-Quartz Solid Solution in Gahnite Glass-Ceramics, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 129, 174-182, 1991
- [114] Grabsi, A., Chorfa, A., A Study of the Effect of Holding Time on the Crystallization of ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> Glass, 2018
- [115] Molla, A.R., Rodrigues, A. Singh, S., Lancelotti, R.F., Zanotto, E.D., Rodrigues, A.Mohammad Dousti, R., Camargo, A., Crystallization, Mechanical, and Optical Properties of Transparent, Nanocrystalline Gahnite Glass Ceramics *Journal of American Ceramic Society*, 100, 1963–1975, 2017



## ÖZGEÇMİŞ

**Adı Soyadı** : Şeyda Balıkcı

### ÖĞRENİM DURUMU

<b>Derece</b>	<b>Eğitim Birimi</b>	<b>Mezuniyet Yılı</b>
Yüksek Lisans	Sakarya Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Metalurji ve Malzeme Mühendisliği	Devam ediyor
Lisans	Sakarya Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Metalurji ve Malzeme Mühendisliği	2017
Lise	Semiha Şakir Anadolu Lisesi	2012

### İŞ DENEYİMİ

<b>Yıl</b>	<b>Yer</b>	<b>Görev</b>
2021-Halen	Dökümaş A.Ş	Üretim Mühendisi

### YABANCI DİL

İngilizce