

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

**MANYEZİT ATIĞI – KUARS – G. KAOLEN – ALÜMİNA SERAMİK
SİSTEMİNİN MİKROYAPISAL ÖZELLİKLERİNE Bi_2O_3 VE TiO_2
KATKILARININ ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Cansu BAŞARAN

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

Mayıs 2019

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MANYEZİT ATIĞI – KUARS – G. KAOLEN – ALÜMİNA SERAMİK
SİSTEMİNİN MİKROYAPISAL ÖZELLİKLERİNE Bi_2O_3 VE TiO_2
KATKILARININ ETKİSİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Cansu BAŞARAN

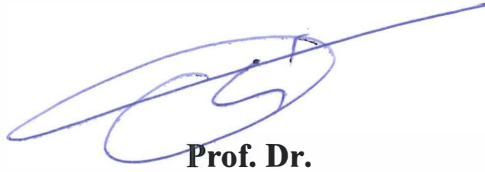
Enstitü Anabilim Dalı

METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ

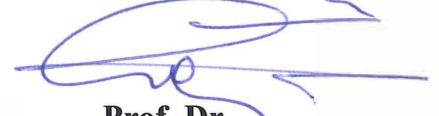
Bu tez .. / .. /2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.



Prof. Dr.
Nil TOPLAN
Jüri Başkanı



Prof. Dr.
Hüseyin Özkan TOPLAN
Üye



Prof. Dr.
Uğur ÖZSARAÇ
Üye

BEYAN

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

Cansu BAŞARAN

16.04.2019

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın her aşamasında, akademik tecrübelerini, katkılarını, manevi desteklerini esirgemeyen değerli hocalarım Prof. Dr. H. Özkan TOPLAN ve eşi Prof. Dr. Nil TOPLAN 'a sonsuz minnetlerimi sunarım. Çalışmalarım süresince teknik destek ve yardımları için tüm SAÜ MMM başkanlığına ve laboratuvar personeline teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın istisnasız her döneminde maddi ve manevi hiçbir desteğini esirgemedi, her zaman yanımda duran, cesaretlendiren, çoğu zaman imkansız imkanlı kıldıran ve sevgilerini her zaman hissettiren annem ve babam Ümran BAŞARAN ve Yusuf BAŞARAN'a, ağabeyim Sertuğ BAŞARAN'a, geçirdiğim stresli dönemlerinde motivasyonumu arttıran tüm arkadaşlarıma teşekkürü bir borç bilirim. Özellikle sınırların ülkeler arası değil ancak fikirler arası olabileceğini bana ispatlayan, Portekiz'i yaşama nedenlerimden kılan Erasmus arkadaşlarıma ve ailelerine en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bunun yanında Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyonu Başkanlığına (2014-50-01-042) finansal desteğinden dolayı teşekkürü borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER LİSTESİ	v
TABLolar LİSTESİ.....	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	ix
ÖZET.....	xi
SUMMARY	xii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
CAMLAR VE CAM-SERAMİKLER	40
2.1. Camlar	40
2.1.1. Camların tanımı ve oluşumu	40
2.2. Cam Seramikler	7
2.2.1. Cam seramiklerin tanımı ve oluşumu	7
2.2.2. Cam seramiklerin önemi ve endüstriyel atıkların cam-seramik üretiminde kullanılması	9
2.3. Camlarda Faz Dönüşümleri.....	11
2.3.1. Faz dönüşümünde kristalizasyon	11
2.3.1.1. Homojen ve heterojen çekirdeklenme	12
2.3.2. Faz ayrışması.....	13
2.4. Kristallenme Kinetiği	15
2.5. Cam-Seramik Üretimi	17
2.5.1. Camın şekillendirilmesi.....	18

2.5.2. Camın kontrollü kristalizasyon işlemi	18
2.5.2.1. Isıl işlem prosesi	20
2.5.3. Toz yöntemi ile bulk cam-seramik üretimi	21
2.5.4. Sinter kristalleşme ile cam-seramik üretimi	21
2.5.5. Cam seramik üretiminde kullanılan çekirdeklendiriciler ve özellikleri.....	21
2.6. Cam Seramiklerin Genel Özellikleri	22
2.6.1. Mikroyapı ve porozite	22
2.6.2. Kimyasal kararlılık.....	23
2.6.3. Özgül ağırlık.....	23
2.6.4. Termal özellikler	23
2.6.5. Mekaniksel özellikler	24
2.6.6. Yoğunluk	24
2.6.7. Sertlik	25
2.7. Cam Seramik Sistemleri	26
2.7.1. LAS Cam seramikleri ($\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sistemi)	26
2.7.2. MAS Cam seramikleri.....	26
2.7.3. CAS cam seramikleri	30
2.7.4. Diğer cam seramik sistemleri	31
2.8. Cam Seramiklerin Kullanım Alanları	31

BÖLÜM 3.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR	33
3.1. Deney Programı.....	33
3.2. Kompozisyon Hazırlanması	35
3.3. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)	35
3.4. X-Işınları Difraksiyonu (XRD)	37
3.5. Görüntü analizi	38
3.5.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	38
3.5.2. Optik mikroskop- mikro analiz	39
3.6. Mikrosertlik	39
3.7. Bulk Yoğunluk	41

BÖLÜM 4.

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	43
4.1. Termal Analiz ve Faz Analizi Sonuçları	43
4.1.1. Bi ₂ O ₃ katkısız MAST cam seramik sistemi	43
4.1.2. Bi ₂ O ₃ katkılı MAST cam seramik sistemi	45
4.2. Mikroyapı Analizi Sonuçları	51
4.2.1. Bi ₂ O ₃ katkısız MAST cam seramik sistemi	51
4.2.2. Bi ₂ O ₃ katkılı MAST cam seramik sistemi	54
4.3. Kristallenme Kinetiği Sonuçları	57
4.4. Fiziksel Özelliklerin Karşılaştırılması.....	64
4.4.1. Mikrosertlik değerleri.....	64
4.4.2. Yoğunluk testi	69
4.4.3. Optik mikroskop sonuçları	71

BÖLÜM 5.

GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	75
5.1. Genel Sonuçlar	75
5.2. Öneriler.....	78
KAYNAKLAR	80
ÖZGEÇMİŞ	89

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Camlaşma özelliği gösteren bir malzemenin özgül hacim (V) - sıcaklık (T) grafiği.	6
Şekil 2.2. (a) Kristalize olmayan , (b) T _g ve erime noktası arasında kristallenen tipik bir DTA eğrisi.	7
Şekil 2.3. Camdan cam seramik oluşumunun şematik gösterimi (a) Çekirdek oluşum evresi , (b) Çekirdekte kristal büyümesi adımları ve (c) Cam seramik mikroyapısı.	8
Şekil 2.4. Camlardaki iki temel faz dönüşümü.	11
Şekil 2.5. Sıvı fazın ayrışması ve kristalleşmesinde faz dönüşümlerinin sınıflandırılması.	13
Şekil 2.6. Kristalizasyon gösteren bir camın DTA eğrisi; A: Tavlama sıcaklığı B ve C kristal fazların ekzotermik pikleri D: İlk ergimenin endotermik etkisi.	16
Şekil 2.7. n değerinin hesaplanmasında kullanılan ΔT 'nin ölçülmesini gösteren DTA kristallenme piki.	17
Şekil 2.8. Cam-seramik ısıtma işlemi genel karakteristiği.	19
Şekil 2.9. Cam yapısının ısıtma işlemi ile birlikte yavaş bir şekilde kristal yapı haline gelmesi.	19
Şekil 2.10. İki kademeli ısıtma işlemi.	20
Şekil 2.11. MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ sistemi	27
Şekil 2.12. Kordiyeritten üretilen çeşitli elektronik ürünler.	29
Şekil 3.1. Manyezit atıktan elde edilen MAS cam seramiğinin üretim akış diyagramı	34
Şekil 3.2. X ışını difraksiyon analiz cihazı	37
Şekil 3.3. Taramalı Elektron Mikroskobu.	39

Şekil 3.4. Mikrosertlik cihazı	41
Şekil 3.5. Yoğunluk ölçüm cihazı	42
Şekil 4.1. M-Bi-Ti-0 bileşiminin DTA analizi	43
Şekil 4.2. M-Bi-Ti-0 bileşiminin 900-1000-1125-1250°C de 1 er saat ısıtılma işlemi tabii tutulmasıyla elde edilen XRD analizi	44
Şekil 4.3. M-Bi-Ti-1 bileşiminin farklı ısıtma oranlarında DTA analizi	46
Şekil 4.4. M-Bi-Ti-1 bileşiminin farklı sıcaklıklardaki XRD analizi.	47
Şekil 4.5. M-Bi-Ti-2 bileşiminin farklı ısıtma oranlarında DTA analizi	48
Şekil 4.6. M-Bi-Ti-2 bileşiminin farklı sıcaklıklardaki XRD analizi.	48
Şekil 4.7. M-Bi-Ti-3 bileşiminin farklı ısıtma oranlarında DTA analizi	49
Şekil 4.8. M-Bi-Ti-3 bileşiminin farklı sıcaklıklardaki XRD analizi	50
Şekil 4.9. Deneysel çalışmada kullanılan a) cam numuneye ait ve b) 900 °C'de, c) 1000 °C'de , d) 1125 °C'de ve e) 1250 °C'de 1'er saat ısıtılma işlemi sonrası cam-seramiklere ait mikroyapılar	52
Şekil 4.10. M-Bi-Ti-0 için 900°C'de 1 saat ısıtılma işlemi sonrası SEM-EDS analizi görüntüsü (1 numaralı)	53
Şekil 4.11. M-Bi-Ti-0 için 1250 ° C'de 1 saat ısıtılma işlemi sonrası EDS görüntüsü (4 numara).....	53
Şekil 4.12. M-Bi-Ti-1, M-Bi-Ti-2 ve M-Bi-Ti-3 bileşimlerine ait 4'er saat ısıtılma işlemi sonrası elde edilen SEM görüntülerinin karşılaştırılması	55
Şekil 4.13M-Bi-Ti-1 için 1250 ° C'de 4 saat ısıtılma işlemi sonrası EDS görüntüsü (2 numara).....	55
Şekil 4.14. M-Bi-Ti-3 için 900 ° C'de 4 saat ısıtılma işlemi sonrası EDS görüntüsü (3 numara).....	56
Şekil 4.15. M-Bi-Ti-3 için 1250 ° C'de 4 saat ısıtılma işlemi sonrası EDS görüntüsü (3 numara).....	57
Şekil 4.16. a) $\ln T_p^2$ 'ye bağlı $1/T_p$ b) $\ln T_g^2$ 'ye bağlı $1/T_g$ grafikler (katkısız) 61	
Şekil 4.17. $\ln T_p^2 / \beta$ 'ye bağlı $1/T_p$ a)M-Bi-Ti-1 b)M-Bi-Ti-2 c) a) M-Bi-Ti-3	62
Şekil 4.18. $\ln T_g^2 / \beta$ 'ye bağlı $1/T_g$ a)M-Bi-Ti-1 b)M-Bi-Ti-2 c) a)M-Bi-Ti-3 63	
Şekil 4.19. M-Bi-Ti-0 numaralı kompozisyonun 2000gr yük altındaki sertlik değerlerinin süreye göre değişimleri	67

Şekil 4.20. M-Bi-Ti-1 numaralı kompozisyonun 2000gr yük altındaki sertlik değerlerinin süreye göre değişimleri	67
Şekil 4.21. M-Bi-Ti-2 numaralı kompozisyonun 1000gr yük altındaki sertlik değerlerinin süreye göre değişimleri	68
Şekil 4.22. M-Bi-Ti-3 numaralı kompozisyonun 1000gr yük altındaki sertlik değerlerinin süreye göre değişimleri	68
Şekil 4.23. M-Bi-Ti-0 Bileşim cam seramiğinin 5x büyütmede çekilmiş optik mikroyapı görüntüleri	71
Şekil 4.24. M-Bi-Ti-1 Bileşim cam seramiğinin 5x büyütmede çekilmiş optik mikroyapı görüntüleri	72
Şekil 4.25. M-Bi-Ti-2 Bileşim cam seramiğinin 5x büyütmede çekilmiş optik mikroyapı görüntüleri	73
Şekil 4.26. M-Bi-Ti-3 Bileşim cam seramiğinin 5x büyütmede çekilmiş optik mikroyapı görüntüleri	74

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Karakteristik sıcaklıklara karşılık gelen camın viskozite değerleri.....	7
Tablo 2.2. Çekirdeklenme ve büyüme mekanizması ve spinodal ayrışmanın fazların bileşimi, fazların arasındaki arayüzey ve morfolojiye göre kıyaslanması.....	14
Tablo 2.3. n değerine bağlı belirtilen kristallenme mekanizmaları.....	17
Tablo 2.4. Cam-seramiklerin üretiminde kullanılan çekirdekletiriciler.....	20
Tablo 2.5. Cam-seramiklerde mikroyapı ve özellik ilişkisi.....	23
Tablo 2.6. Cam, cam-seramik ve konvansiyonel seramiklerin yoğunlukları.....	25
Tablo 2.7. Camların ve cam-seramiklerin test yüklerine bağlı sertlik değerleri.....	26
Tablo 3.1. Kullanılan hammaddelerin kimyasal kompozisyonu (ağ. %).....	33
Tablo 3.2. Kullanılan hammaddelerin reçetesi / birleşim oranları.....	34
Tablo 4.1. M-Bi-Ti-0 bileşiminde cam numunelerin farklı ısıtma hızlarındaki karakteristik DTA pik sıcaklıkları.....	44
Tablo 4.2. M-Bi-Ti-1 M-Bi-Ti-2 ve M-Bi-Ti-3 bileşiminde cam numunelerin farklı ısıtma hızlarındaki karakteristik DTA pik sıcaklıkları.....	51
Tablo 4.3. Avrami parametresi n ve muhtemel kristalizasyon mekanizmaları.....	60
Tablo 4.4. M-Bi-Ti-1 , M-Bi-Ti-2 ve M-Bi-Ti-3 bileşiminde cam numunelerin farklı ısıtma hızlarındaki Avrami parametresi n ve muhtemel kristalizasyon mekanizmaları.....	64
Tablo 4.5. MAST ve MAST- Bi ₂ O ₃ kodlu cam serami numunelerin mikrosertlik değerleri.....	65
Tablo 4.6. MAST ve MAST- Bi ₂ O ₃ kodlu cam seramik numunelerin yoğunluk değerleri.....	69

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

ASTM	: American Society for testing and Materials
A.B.D.	: Amerika Birleşik Devletleri
β	: Isıtma hızı
CAS	: CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂
LAS	: Li ₂ O- Al ₂ O ₃ -SiO ₂
°C	: Santigrat
dk	: Dakika
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
E	: Aktivasyon enerjisi
E _a	: Kristalizasyon aktivasyon enerjisi
E _c	: Viskoz akış aktivasyon enerjisi
EDS	: Enerji Dağılım Xışınları spektroskopisi
g	: Gram
HV	: Vickers sertlik değeri
K	: Kelvin
kJ	: Kilojul
MAS	: MgO- Al ₂ O ₃ -SiO ₂
MAST	: MgO- Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -TiO ₂
MgCO ₃	: Manyezit
M.Ö.	: Milattan Önce
mm	: Milimetre
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
n	: Avrami parametresi
W _a	: Numunenin kuru ağırlığı
W _b	: Sıvı içerisindeki numunenin ağırlığı
W _c	: Sıvı emdirilmiş numune ağırlığı

d_s	: Sıvı yoğunluğu
kg	: Kilogram
V	: Hacim
T	: Sıcaklık
T_g	: Camsı geçiş sıcaklığı
t	: Zaman
k	: Reaksiyon hız sabiti
R	: Gaz sabiti
ZAS	: ZnO- Al ₂ O ₃ -SiO ₂
Å	: Angstrom
cm	: Santimetre
XRD	: X-ışınları difraksiyon analizi
TG	: Termogravimetri
kV	: Kilo-volt
ρ	: Yoğunluk
ΔT	: Ekzotermik pikin yarı yüksekliğindeki genişlik
CuK α	: Bakır K Alfa , X ışınları dalga boyu 1.5406 Å.

ÖZET

Anahtar kelimeler: MAS cam-seramikler, Bi_2O_3 , Kristalizasyon kinetiği, Endüstriyel atıklar

Mevcut tez çalışmasında, doğal hammaddelerden ve atık malzemelerden MgO - Al_2O_3 - SiO_2 (MAS) esaslı cam seramiklerin üretilmesi ve elde edilen MAS cam-seramiklerine Bi_2O_3 ilavesi ile mikroyapısal ve yapısal özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Çalışmada TiO_2 çekirdeklendirici olarak kullanılmıştır. Ayrıca ileri teknoloji seramik olan MAS cam-seramiklerinin geri dönüşümün önem kazandığı günlerde atık malzemeden üretilecek olması bu çalışmaya özgünlük kazandırmaktadır.

Bu amaç doğrultusunda; temel bileşim %20 Kuvars, %35 Magnezit Atığı, %25 Kaolen, %20 Alümina olup; bu hammadde ve atıklara, ağırlık %0, %2,5, %5 ve %10 oranlarında Bi_2O_3 ve %8 oranında TiO_2 harici eklenerek 4 farklı kompozisyon reçeteleri hazırlanmıştır. Deneysel kısımda stokiometrik dengeyi veren reçeteler MAS (magnezyum alümina silikat) üçlü denge diyagramından bulunmuştur. Hassas olarak tartımları yapılan karışımlar 1 saat bilyeli değirmende karıştırma, 24 saat 110°C etüvde kurutma, 1500°C 'de 2 saat cam eritme, grafit kalıba döküm ve ardından 600°C 'de 1 saat boyunca tavlama işlemine maruz bırakılmıştır. Üretilen MAS esaslı camlara; kırma-öğütme ve eleme işlemleri sonrası faz analizinin yapılması için XRD analizi, termal özelliklerinin belirlenmesi için DTA ve mikroyapısal özelliklerinin belirlenmesi için SEM analizleri uygulanmıştır. Üretilen camlar, 1100°C , 1150°C , 1200°C ve 1250°C 'de 1, 3, 5 ve 10 saat olmak üzere ısıtma işleminden geçirilerek MAS cam-seramikler elde edilmiş olup; XRD, SEM, sertlik ve bulk yoğunlukları hesaplanmıştır. İncelenen MAS sisteminde oluşan kordiyerit fazının kristalleşmesi için gerekli olan aktivasyon enerjisini hesaplamak için; farklı ısıtma hızlarında gerçekleştirilen DTA analizlerine tabi tutulan camların kristalleşme mekanizması incelenmiştir. Sonuçlar, bu sistem için baskın kristalizasyon mekanizmasının bulk kristalleşme olduğunu göstermektedir.

Cam matristen kristal fazların oluşumu için ortalama kristallenme ve viskoz akış aktivasyon enerjisi değerlerinin Bi_2O_3 katkısız için sırasıyla 410 ve 390 kJ mol^{-1} olduğu ölçülmüştür. Bi_2O_3 'ün ilave edilen oranı arttıkça kristallenme için gerekli olan aktivasyon enerjisi değerinin düştüğü gözlenmiştir. Kristalizasyon aktivasyon enerjileri %2,5, %5 ve %10 Bi_2O_3 ilavesi olan bileşimlerde sırası ile; 336 ± 4 , 218 ± 1 ve $170 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Bunun yanı sıra viskoz akış değerlerinin %2,5, %5 ve %10 Bi_2O_3 ilavesi olan karışımlarda 377 ± 2 , 403 ± 7 ve $407 \pm 21 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak ölçülmüştür.

THE EFFECT OF Bi_2O_3 AND TiO_2 ADDITIVES ON THE MICROSTRUCTURAL PROPERTIES OF MAGNEZIT WASTE – QUARTZ – KAOLIN – ALUMINA CERAMIC SYSTEM

SUMMARY

Keywords: MAS glass-ceramics, Bi_2O_3 , Crystallization kinetics, Industrial waste

In the present study, the aim was using natural raw material and industrial waste materials to obtain $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (MAS) glass ceramic. The crystallization kinetics of Bi_2O_3 influence of on $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ glass ceramics system was investigated by microstructural and structural properties. In this study TiO_2 was nucleating agent. In addition, the fact that MAS glass-ceramics, which are high-tech ceramics, will be produced from waste materials when recycling is so important in these days. This industrial waste usage gives originality to this thesis study.

In accordance with this purpose; the recipes were prepared by adding wt.% 20 quartz, %35 M. Waste, %25 Kaolin, 20% Alumina ; then this raw materials and wastes %0 , %2,5, %5 ve %10 ratios Bi_2O_3 and %8 TiO_2 excess were added and 4 different recipes have been prepared. The prescriptions giving the stoichiometric balance in the experimental part were found from the triple balance diagram of MAS (magnesium alumina silicate). The mixtures weighed precisely were mixed with 1 hour ball mill, 110°C drying during 24 hours, glass melting at 1500°C , then graphite mould casting, and at the end annealing at 600°C for 1 hour. The obtained glass; to the aim for diagnose of phases XRD analysis were examined, for the determination of its thermal properties DTA, SEM analyzes were performed for the determination of microstructural properties. The glasses, at 1100°C , 1150°C , 1200°C and 1250°C ; 1-3-5- and 10-hours heat treatment utilized and obtained the glass-ceramics. XRD, SEM, hardness and bulk density have been measured and calculated. Activation energy was evaluated for the crystallization of the cordierite phase formed in the studied system. The crystallization mechanism was investigated by applying DTA measurement. As a result the dominant crystallization mechanism for this system is bulk crystallization by three-dimensional growth.

The average calculated values of crystallization formation of crystal phases from the glass matrix were measured to be 410 kJ mol^{-1} and viscous flow for the and 390 for non-added Bi_2O_3 . It was observed that the crystallization value decreased with addition of Bi_2O_3 . At %2.5 , 5 and 10 Bi_2O_3 addition, the crystallization activation energy was calculated to be $336 \pm 4\text{ kJ mol}^{-1}$, 218 ± 1 and $170 \pm 3\text{ kJ mol}^{-1}$, and the viscous flow activation energy was measured $377 \pm 2\text{ kJ mol}^{-1}$, 403 ± 7 and $407 \pm 21\text{ kJ mol}^{-1}$, respectively.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Camın günümüzde basit araçlardan ileri teknoloji alanında uzay teknolojilerine kadar geniş yelpazede kullanım yeri vardır. Tarihine bakıldığında ilk ne zaman kullanıldığı net olarak bilinmeyip farklı iddialar olmasına rağmen, ilk doğal camın çok eski zamanlarda işlendiği bilinmektedir. Buna ek olarak insan yapımı camın ilk olarak M.Ö. 3500'lü yıllarda Mezopotamya ve Mısır'da üretildiği bilinmektedir [1,2]. Gelişmeleri takiben cam üfleminin keşfi ile cam malzemenin günlük kullanımı gün geçtikçe yaygınlaşmıştır.

Romalılar'da sadece kap olarak kullanım yerine sahipken; daha sonra pencere yapımında da kullanılmıştır. İlk düz cam Roma döneminde üretilmiştir. İmparatorluğun çöküşünden sonra ise Bizanslılar ve Araplar cam üretiminde öne çıkmıştır. Venedik X. Yüzyıl'dan sonra bilinen bir cam merkezi haline gelmiştir [1, 3].

Sanayi çağı ile beraber cam üretim teknolojisinin gelişimi de hızlanmıştır ve bu gelişimle beraber camlar çeşitli şekillerde tanımlanmıştır. "Kristal olmayan katılar", "kristallenme olmaksızın bir sıvının katılaşması ile elde edilen malzemeler", "kimyasal bileşime bakılmaksızın bir sıvının aşırı soğutulması ile oluşan amorf yapıdaki katılar" gibi bazı tanımları olan camlara ASTM (American Society for Testing Materials) tarafından "kristallenme olmaksızın rijit koşullara soğutulmuş inorganik ergime ürünü" diye tanımlayarak resmi bir terim oluşturmuştur [1, 4].

Modern bilim ve teknoloji nefes kesen yenilikleri gerçekleştirmek için sürekli olarak özel özelliklere sahip yeni malzemeler geliştirmektedir. Bu malzemeler ekonomik anlamda daha avantajlı ve kalite anlamında daha iyi özelliklere sahiptirler.

Aynı zamanda, insan sağlığı gibi günlük hayatımızda olduğu kadar özellikle bizim yaşantımızın genel kalitesini arttırmada da önemli rol oynamaktadırlar [5].

Tüm bu yeni malzemeler arasında önemli olan cam seramik malzemeler; cam üzerinde yapılan çalışmalar ile geliştirilmiş ve birçok kullanım alanı bulmuştur. Camlarda kristallenme ile ilgili ilk bilgiler farklı deney ve araştırmalara dayansa dahi cam-seramiklerin tekrarlanabilir ve sürdürülebilir özelliklere sahip olmaları ve retilbilirlikleri ilk çalışmalardan ortalama 200 yıl sonra A.B.D.'nin eyaletlerinde gerçekleşmiştir [5].

Camdan cam-seramik malzemenin oluşumunu sağlayan kristalizasyon adı verilen işlemdir. Kristalizasyon yeni bir oluşum aşamalarını kapsayan çekirdeklenmeyi ve büyümeyi sağlayan adımları ve bu adımların gerçekleşmesini sağlayan dikkatli bir ısıl işlem prosesi ile elde edilir [5]. Cam-seramikler; cam malzemelerden kontrollü kristallenme işlemi sonucu meydana geldiğinden bu şekilde literatüre geçmiştir [6, 7].

Kontrollü kristallenme temelinde 2 ana evre bulunmaktadır. Bunlardan birincisi çekirdeklenme işlemi, ikincisi ise kristalleşme olarak adlandırılır [7].

Ana malzeme olan cam içinde çökelmiş kristallerin boyutu ciddi önem teşkil etmektedir. Bu kristal boyutlarının küçük olması cam-seramik malzemelerin darbe dayanımı, aşınma, tokluk gibi mekanik özelliklerinin sınıflandırılması ve malzeme seçimlerinde önemli etkindir. Özellikle ticari anlamda, eşsiz termal şok dayanımı ve mekanik özellikleri bakımından geniş kullanım alanına sahiptirler [6]. Eğer cam-seramik geleneksel yöntemler ile üretiliyorsa, kullanılan çekirdeklendiriciler ile ısıl işlem sıcaklık ve sresinin optimize edilerek mikroyapıları incelendiğinde yapıda daha ince taneli ve düzenli olarak dağılmış şeklinde görülürler [3, 5].

Cam-seramikler ticari ve teknolojik olarak çeşitli şekillerde gruplandırılabilirler. Bunlardan bir tanesi olan MgO - Al₂O₃ - SiO₂ (MAS) cam seramikler teknolojik açıdan önemli malzemelerdir. İlk defa Rankin ve Merwin tarafından çalışılan MAS sistemindeki cam seramiklerin elektrik direnci ve mekanik mukavemeti yüksektir. Bu

elektriksel direnci sağlayan nedenlerden birisi alkali metal iyonlarını içermemeleridir. Cam-seramiklerin kullanım alanında Kordiyerit ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) fazının varlığından dolayı yüksek mekanik mukavemet özelliği kazanması, bu malzemelerin seçilirken göz önünde bulundurulan önemli kriterlerdendir. Kordiyeritin yanı sıra kristobalit, forsterit, mullit ve spinel fazları da gözükmektedir. Yüksek termal stabilite, iyi kimyasal dayanıklılık, çok düşük ısıl genleşme katsayısı, özellikle yüksek sıcaklık alanında mükemmel bir termal şok direnci gibi birçok seçkin özellikleri nedeniyle MAS cam seramikleri geniş bir kullanım alanına sahiptir. MAS cam seramiklerinin ayrıca işlenebilir olması önemli bir özelliğidir [8, 9].

Son yıllarda, işletme kalıntıları ya da yan ürünlerin geri dönüşümü, ekonomik ve sürdürülebilir kalkınma için önem kazanmaktadır. Özellikle metalurji endüstrisinde üretim döngüleri sırasında geniş cüruf (tamamen saf olmayan metaller ergitildiği zaman yoğunluk farkı ile yüzeydeki hafif metaller), kül, çamur, öğütme ve kırma artıkları gibi katı atıkların miktarlarının çokluğu geri dönüşüme taban hazırlamaktadır. Cam seramiklerin kullanım alanları ile ilgili yapılan bilimsel çalışmalara bakıldığında demir-çelik yüksek fırını [10, 11], termik santral atıklarının uçucu külleri [12], kupol ocağından çıkan cüruflar, hidrometalurji tesis atıkları, cam fabrikalarının atıkları, filtre tozları ve doğal volkanik kayalar, alüminyum üretimi sırasında açığa çıkan kırmızı çamur [13] gibi araştırmalar ve bulgular karşımıza çıkmaktadır [3].

Bunların yanı sıra çimento üretim atık tozlarından, çöp yakma tesisi atık tozlarına, elektrik ark ocağı tozlarından manyezit atıklarına çeşitli alanlarda cam-seramik sektörü için önemli çalışmalar yapılmıştır. Magnezit MgCO_3 formülü ile belirtilir ve teorik olarak % 47.7 MgO ve % 52.3 CO_2 içerir.

Doğal magnezit farklı oranlarda karbonatlar, oksitler ve silikatlar gibi safsızlıklara sahiptir.

Bu malzeme; cam, şeker, demir-çelik, kireç ve kağıt gibi pek farklı endüstri alanlarında kullanılan bazik özellikli (dolomit, magnezit gibi) refrakterlerin temel hammaddesidir. Ayrıca MgO, atık gazlardan SO_2 uzaklaştırmak için de kullanılır [14, 15].

Mevcut tez çalışmasında; KÜMAŞ'tan atık, Celvit (Dura-Bagno)'den kuvars, Kale Seramik'ten alümina ve kaolen gibi doğal hammaddeler temin edilerek geleneksel seramik hammaddeler ve atık kullanılarak stokiometrik olarak MAS cam-seramik sistemi oluşturulmuştur. MAS cam-seramik sisteminde Manyezit atığının MgO kaynağı olarak kullanılması ile malzemelerin geri kazanımına destek sağlanmış ayrıca MAS sistemine Bi_2O_3 ve çekirdekleyici olarak TiO_2 ilaveleri yapılarak üretilen bileşimlerde bu ilavelerin tane yapısı, mukavemet, sertlik, kristalleşme ve yoğunluk değerlerine etkileri üzerine detaylı bir bilimsel çalışma yapılmıştır.



BÖLÜM 2. CAMLAR VE CAM-SERAMİKLER

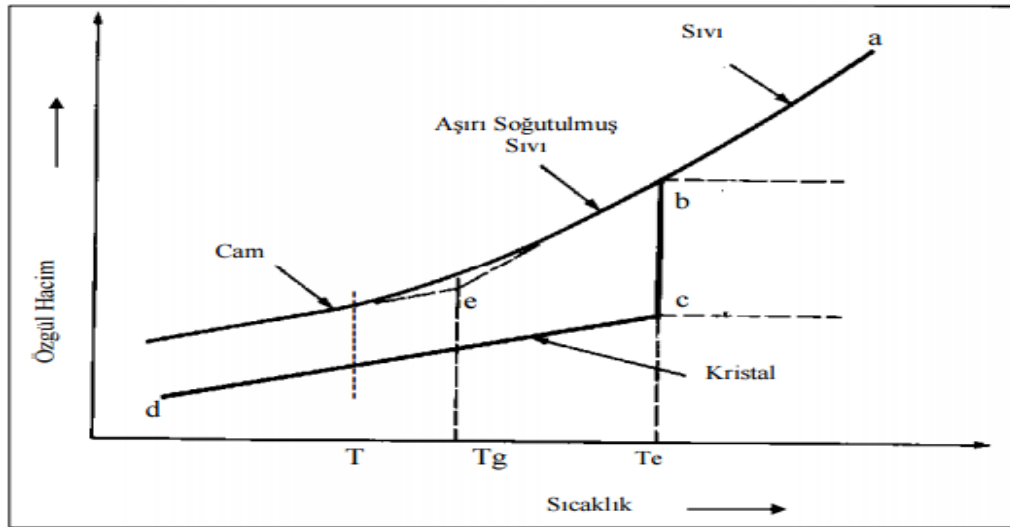
2.1. Camlar

2.1.1. Camların tanımı ve oluşumu

20.yy içerisinde camlar ile ilgili bilimsel çalışmalar başlanmış olup, ilerleyen dönemlerde gelişmeler yaşanmıştır [16].

Cam bilimi; öncelikle Faraday ve sonrasında Zeiss, Abbé ve Schott tarafından araştırma yapılana kadar pek fazla gelişmeye sahip değildir. 1881 yılında optik camların gelişimi olmuştur. 1900'lü yıllarda bu araştırmacılar ilk deneysel çalışmalarını 30 küsur element ile yapmışlardır. Günümüze kadar ilk yapılan deneysel çalışmaların iki katından daha fazla element denense bile, önemli olan 3 ana cam çeşidi üretimin ağırlıkça %99'una tekabül etmektedir. Bunları sayacak olursak; soda kireç camı (en genel olanlardan), kurşun kristal camı (züccaciye ağırlıklı) ve düşük genleşmeli borosilikat camı örnek verilebilir. Gelişen teknolojiyi takiben arz-talep ilişkileri gereği ihtiyaçlar baz alınarak cam kompozisyonları gereklilikleri karşılayacak şekilde gelişim göstermiştir [17, 19].

Cam, sertlik ve kırılma özelliğine sahip olan saydam bir madde ; akma kabiliyetini kaybetmiş bir sıvı ya da aşırı soğutulmuş sıvı olarak tarif edilebilir [18]. Camları kristalin malzemelerden ayıran özellik kesin bir ergime noktası göstermemeleridir. Farklı kaynaklarda çeşitli tanımlar yapılmış olsa dahi kristallenme olmaksızın [4, 5] bir sıvının katılaşması ile elde edilen malzemelerdir. Camlaşma özelliği gösteren kristalin malzemenin, özgül hacim-sıcaklık grafiği Şekil 2.1.'de verilmiştir [4].



Şekil 2.1. Camlaşma özelliği gösteren bir malzemenin özgül hacim (V) - sıcaklık (T) grafiği [1].

Sıvı; grafikte görüldüğü gibi "a" başlangıç noktasından aşağıya doğru soğutulması sırasında sıcaklığın düz ve sürekli olarak T_e noktasına kadar (a-b arası) azalması ile hacminde de küçülme görülür. Bu hacim küçülme T_e olarak gösterilen katılaşma noktasına kadar devam eder. Burası kristallenmenin başladığı noktadır.

Ortamda çekirdekler mevcut ise T_e sıcaklığında sıvıdan yoğunluk olarak fazla olan kristal fazın oluşması ile hacim aşağıya doğru (b ve c arasında) küçülür, yoğunluk artar. T_e sıcaklığının altına kadar soğutmaya devam edildiğinde alt kristal çizgisi (c-d arası) boyunca hacimsel küçülme düşük bir hız ile devam eder.

Eğer soğuma hızı yeterince yüksek ise, ayrıca sıvı aşırı soğutulursa T_e sıcaklığında kristallenme meydana gelmez. b-e aralığında aşırı soğumuş (fast cooling) sıvı oluşur. Aynı zamanda viskozite T_g sıcaklığına erişilene kadar artar. Hacim sıcaklık eğrisinin eğiminde değişim olan bu sıcaklık "camsı geçiş sıcaklığı" veya "dönüşüm sıcaklığı" olarak adlandırılır.

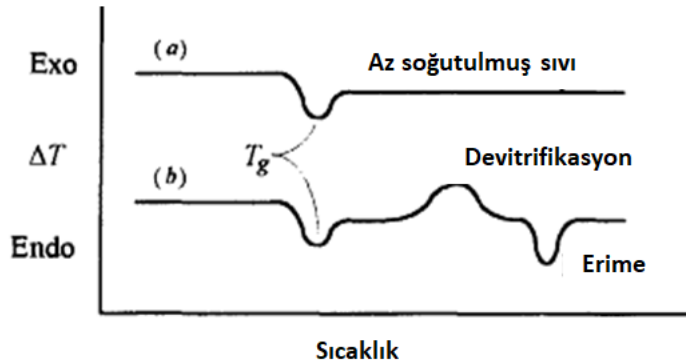
Malzeme yalnızca T_g sıcaklığının altında olan sıcaklıklarda cam özelliği taşır. T_g sıcaklığından sonra sıcaklığın azalması ile hacimsel değişim yaklaşık olarak kristalin malzemelerde olduğu gibi tek bir noktada değil "dönüşüm aralığı" olarak adlandırmak daha doğru olur [1, 3, 4, 6].

Cam oluşumu viskozitenin sürekli değişimi ile beraber karakterize olabilir. Viskozite akışkanlığa dirençtir ve t (zaman) – T (sıcaklık) ile değişir [20]. Bu ilişki özellikle sadece ergime noktasındaki viskozitesi yüksek olan sıvılarda , soğutuldukları zaman cam oluşturacağını göstermektedir [1]. Cam-seramiklerde uygulanacak ısıl işlem seçimi viskoziteye bağlı sıcaklık özelliklerine göre yapılmaktadır [1].

Tablo 2.1. Karakteristik sıcaklıklara karşılık gelen camın viskozite değerleri [4].

Karakteristik sıcaklık (K)	Viskozite (poise)
Çalışma noktası	10^4
Yumuşama noktası	$10^{7.6}$
Tavlama noktası	$10^{13.4}$
Cam geçiş noktası	$10^{13-14.5}$

Aşağıda görülen Şekil 2.2. (a)'da cam kristalizasyona uğramazsa, (b) 'de ise cam T_g ve erime noktası arasında bazı sıcaklıkta kristalizasyon veya devitrifikasyona uğrar ise bazı piklerin ortaya çıkacağını sembolize etmektedir.



Şekil 2.2. (a) Kristalize olmayan , (b) T_g ve erime noktası arasında kristallenen tipik bir DTA eğrisi [1].

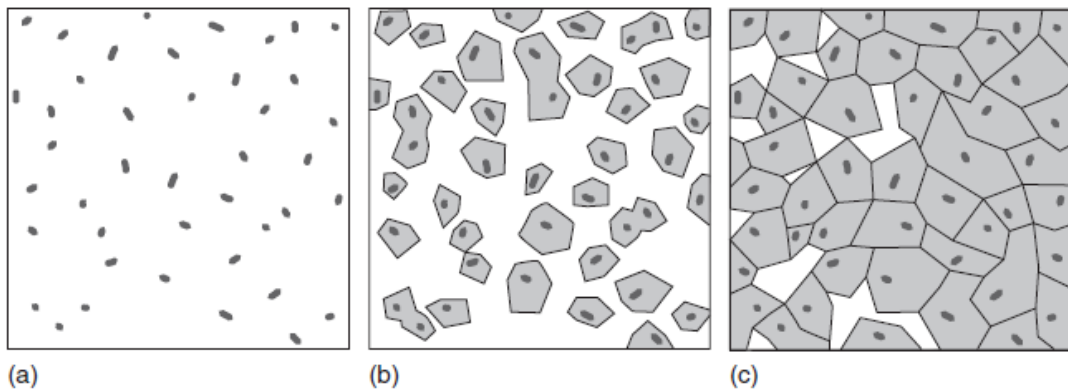
2.2. Cam Seramikler

2.2.1. Cam seramiklerin tanımı ve oluşumu

Cam-seramikler ve seramik malzemeler, camların kontrollü çekirdeklenmesi ve kristalizasyonu sayesinde oluşan çok kristalli malzemelerdir [5].

Etkili çekirdeklenme için ana cam içinde çökelen krisallerin boyutları çok önemlidir. Özellikle bu çökelen kristallerin küçük olması malzemelerin mekanik özelliklerini iyileştiren en önemli etkidir. Cam seramik prosesi Şekil 2.3.'de gösterilen temelde basit bir termal procestir .

Kristalizasyon işlemi cam içinde kristallerin çekirdeklenmesini takiben büyümelerini sağlayan ısı işlem prosesi ile gerçekleşir . Bunun ile ilgili önemli noktaların bazıları şöyle sıralanabilir; sadece belli başlı bileşimler cam-seramik üretmek için elverişlidirler. Örneğin pencere camlarının kristalizasyona uğramaları oldukça zordur. İkinci önemli nokta olarak ısı işlemin tekrar edilebilir bir ürün elde etmek için uygun proste uygulanması gereklidir [16].



Şekil 2.3. Camdan cam seramik oluşumunun şematik gösterimi (a) Çekirdek oluşum evresi , (b) Çekirdekte kristal büyümesi adımları ve (c) Cam seramik mikroyapısı [5].

Bir cam-seramiğin nihai özelliklerini etkileyen faktörler aşağıdaki gibidir, kontrol altına muhakkak alınması gereklidir [4]:

1. Kristal fazların özellikleri: Geleneksel seramiklere kıyasla kristallerin kendine has olan özellikleri malzemenin nihai özellikleri üzerinde önemlidir [4].
2. Tane boyutu : Sayılan faktörler arasında en önemli olarak anılabilecek olan tane boyutu; çökelen kristallerin boyutlarının küçük olması ile beraber cam-seramik malzemelere kazandırılacak olan yüksek tokluk, kuvvetli darbe dayanımı, aşınma gibi farklı mekanik özelliklerini iyileştiren en önemli etkidir. Ortalama olarak elde edilmesi gereken optimum özellikler için 1 cm^3 hacimde yaklaşık 10^{12} - 10^{15} çekirdek oluşumu gerekmektedir [16]. Proste çeşitli katkılar/ajanlar

(çekirdekleştiriciler) kullanılır. En önemlileri TiO_2 , ZrO_2 , CeO , V_2O_5 , WO_3 , CrO_3 , NiO , CaF_2 , B_2O_3 , P_2O_5 ve bunların yanı sıra platin grubu olarak adlandırılan geçiş metalleri, asil metal olarak bilinen ve oksidasyon ve korozyona mükemmel direnç gösteren asil metaller, florit olarak anılan mineraller; çekirdeklenme gerçekleşirken merkez oluşturma etkisi göstererek camın kristalizasyon işleminde yadsınamayacak kadar önemli rol almaktadırlar [3, 4, 21].

3. Taneler arası sıçrama: Tane boyutunun yanı sıra son üründe dayanıklılık üzerinde şiddetli öneme sahiptir.
4. Kristal yönelmesi
5. Kristalleşme yüzdesi, kalıntı cam faz dağılımı: Cam-seramikler % 100 kristalin olabildiği gibi bazı uygulamalar için kalıntı cam fazına sahip olması da istenebilir.

2.2.2. Cam seramiklerin önemi ve endüstriyel atıkların cam-seramik üretiminde kullanılması

Son zamanlarda atıklardan geri dönüşüm işleminin yapılması gün geçtikçe önem kazanmaktadır. Demir-çelik yüksek fırını [10, 11] ve kupol ocağından çıkan cüruflar, hidrometalurjik tesislerinden çıkan atıklar, alüminyum üretimi aşamasında açığa çıkan kırmızı çamur [13] cam fabrika atıkları, filtre tozları, termik santraller uçucu külleri [12] cam fabrikalarının atıkları, filtre tozları ve doğal volkanik kayaların cam-seramik malzemelerin üretiminde kullanımı ile farklı farklı çalışmalar ve yayınlar yapılmıştır [3].

Atıkların geriye kazanılmasında en önemli neden bertaraf edilmesi süresince ekonomik yönden ve çevresel açıdan oluşturduğu yüklerdir. Bundan kaynaklıdır ki, tehlikeli bileşenlerin en uygun yöntem ile etkisiz hale getirmek için geri dönüşüm önem kazanmalı ve cam, cam-seramik ve seramik üretiminde kullanımına yönelik yeni teknolojiler araştırılmalıdır.

Atıkların kullanım alanlarından bazıları şu şekilde sıralanabilir; uçucu kül gibi bazı atıkların bir kısmı çimento, beton ve tuğla üretimi gibi alanlarda

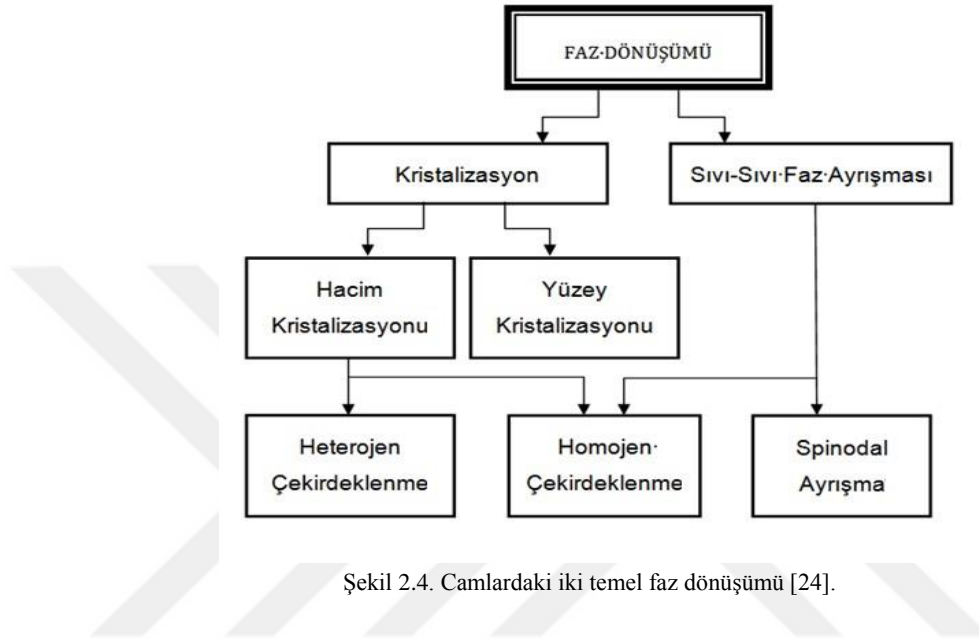
değerlendirilebilmekte geriye kalanlar ise genellikle büyük hacimli havuzlarda veya düzenli depolama sahalarında birikmekte ve deniz deşarjı uygulaması olarak kullanılabilir. Atıklar feldispat gibi ilaveler yapılarak geleneksel-sanatsal seramik üretiminde de yer edinebilmektedir.

Uçucu küllerin cam, cam-seramik ve seramik sanayiinde kullanımı tane boyutunun küçüklüğü nedeniyle öğütme masraflarının olmayışı; cam, cam-seramik ve seramik üretimine uygun oksitlerden oluşması; maliyetinin çok düşük olması ve rezervinin bol olması açısından önemlidir [10, 22]. Örneğin yüksek fırını atıklarından yüksek sertlik, aşınma ve korozyon dayanımına sahip olan malzemelerden dekoratif yüzey kaplamaları ile kömür gibi abrasif aşındırıcıların nakil ve depolanmasında kullanılan plaka ve borular üretilmektedir [11, 12].

Son yıllarda, işletme kalıntıları ya da yan ürünlerin geri dönüşümü, ekonomik ve sürdürülebilir kalkınma için önem kazanmaktadır. Özellikle metalurji endüstrisinde üretim döngüleri sırasında geniş cüruf, kül, çamur, öğütme ve kırpma artıkları gibi katı atıkların miktarlarının çokluğu geri dönüşüme taban hazırlamaktadır. Daha önce belirtilen alanların yanı sıra çimento üretim atık tozlarından, çöp yakma tesisi atık tozlarına, elektrik ark ocağı tozlarından manyezit atıklarına çeşitli alanlarda cam-seramik sektörü için önemli çalışmalar yapılmıştır. Manyezit atıklarını ele alacak olursak Manyezit ($MgCO_3$) minerali ve ürünleri alkali refrakter üretimi için temel hammadde ve demir-çelik, çimento, cam, şeker, seramik ve kağıt sanayinde yaygın kullanım alanına sahiptir [14]. Üretilen manyezitlerin %90'dan fazlası sinter ve kostik kalsine manyezite dönüştürülür. Bunun nedeni sinter manyezitin bazik refrakter malzeme üretiminin ana hammaddesi olmasıdır. Örneğin; çelik yapımında kullanılan bazik refrakterlerin hammaddesi sinter manyezit (MgO), çoğunlukla yüksek kaliteli manyezit cevherlerinden elde edilir. Refrakter gibi seramik malzemelerin yapımında kullanılacak manyezitte genellikle yüksek MgO içeriği ($>95\% MgO$) ve düşük demir içeriği ($<1\% Fe_2O_3$) özellikleri aranmaktadır. Doğal kaynaklardan üretilen kostik kalsine manyezit refrakter üretiminde, gübre ve hayvan yemi üretilmesinde, izolasyon işlerinde ve özel çimento yapımında kullanılmaktadır [3, 11, 23].

2.3. Camlarda Faz Dönüşümleri

Camların temelde 2 temel faz dönüşüm tipi mevcuttur. Kristalizasyon ve sıvı-sıvı faz ayrışması olarak verilen ayrım Şekil 2.4.'de şematik olarak verilmiştir.



2.3.1. Faz dönüşümünde kristalizasyon

Düzensiz sıvı yapısından düzenli kristallerin elde edildiği prosese kristalizasyon denilmekle birlikte; cam fazından bir veya çok daha fazla kristal fazın çekirdeklenmesi ve büyümesi ile oluşur. İlk bileşim ile aynı veya tamamen farklı içerikte olabilirler [4, 16, 24]. Bir cam bileşiminde dönüşüm ve kristallenme sıcaklığı arasındaki fark ne kadar fazla olursa cam oluşturma özelliği de o derece iyi olur .

Cam-atmosfer arayüzeyinde çekirdeklenen fazların büyümesi ile yüzey kristalizasyonu meydana gelir. Bu kristallenme çeşidinde kristallenen fazlar genellikle arayüze dik yönde büyüme sergilerler. Hacim kristalizasyon çeşidinde kristal büyümesi malzeme içindeki çekirdeklenme olan merkezlerde başlar ve bütün hacim boyunca kristalizasyon meydana gelir. Çekirdeklenmeyi başlatan merkezler yabancı maddeler ise "heterojen çekirdeklenme", camı oluşturan bileşenlerden biri olması dahilinde "homojen çekirdeklenme" olarak adlandırılır [16, 24].

2.3.1.1. Homojen ve heterojen çekirdeklenme

Cam malzemelerde kristalizasyon sıvı fazdan başlayarak, diğer malzemelerdeki gibi çekirdek ve/veya çekirdeklerin oluşumu ve oluşan bu çekirdeklerin büyüyerek gelişmesi aşamalarını kapsar [5].

Çekirdeklenme ve büyüme süreci ile oluşan yeni faz, çok küçük bir alan olarak başlamak ile beraber ardından boyutta artma meydana gelmelidir. Belirtilen fazın başlangıç yüzey/hacim oranı yüksektir. Bu durum da yüksek yüzey enerjisine sahip olduğundan dolayı fazı kararsız yapma eğilimi göstermektedir. Homojen bir fazdan başlayan çekirdeklenmeye homojen çekirdeklenme adı verilir [24]. Yapıda çekirdeklenme gerçekleşmesi için bazı elverişli bölgeler vardır. Bunlara örnek olarak tane sınırları, yüzeyler ve ikinci faz tanecikleri verilebilir [48].

Sistemin serbest enerjisinde meydana gelen artış, çok ufak taneciklerin oluşması için önem arz etmektedir. Partikül yeteri kadar genişliğe ulaştığında, hacimsel enerji düşüşü yaşar, ara yüzey enerjisi azalır ve yeni faz oluştururken serbest enerji için toplam değişim negatif olur [24, 25].

Camı oluşturan malzemeler, camsı hale kadar soğutulup ardından tekrar cam geçiş ile ergime sıcaklığı arasında herhangi bir T sıcaklığına ısıtılıp inceleme yapıldığında çok miktarda kristallenme gözlemlenebilir. Bunun tam tersi olduğunda görünen kristallere tekrardan rastlanmaz .

Ergime noktasının altına yeteri kadar uzun sürede bekletilen her hangi bir cam yapıcı sıvı kristalleşme gösterir. Bu nedenle sıvının tipini tartışmaktansa saptanabilir derecede bir kristallenmenin engellenmesi için bu sıvının ne kadar hızlı soğutulması gerektiğini düşünmek daha doğru olur.

Malzemelerin termodinamiği incelendiğinde camların yüksek enerjiye sahip olduğu görülür. Bu nedenle uygun koşullarda kristallendirilebilirler. Süreç kristalleşme (devitrifikasyon) olarak bilinmektedir. İlk olarak çekirdeklenme ya da baskın

Eriyik cam geçiş sıcaklığının altında bir sıcaklığa soğutulduğunda, matris faz içinde saçılmış/dağılmış damlacıklar içeren bir katı elde edilir ve bu cama sıvı-sıvı karışmazlığından dolayı faz ayrışımı gerçekleşmiş cam denir. Cam yapıcı olan eriyiklerden çoğu sıvı-sıvı karışmazlığı göstermektedirler. Sıvı çok akışkan olduğunda ayrışma tam anlamıyla gerçekleşir ve soğutmadan sonra iki ayrı bileşime sahip cam tabakaları elde edilebilir .

Cam yapıcı bazı sistemlere uygulanan ısı işlemler kristal olmayan iki faz ayrışmasına neden olabilir. Bu faz ayrışması likidüs sıcaklığının üzerinde olursa "kararlı karışmazlık", liküdüs sıcaklığının altında meydana gelirse "yarı kararlı karışmazlık" veya "cam içinde cam fazı ayrışması" olarak isimlendirilir. Bu durumda kristallenme kinetiğinde önemli değişimler gözlemlenir. İki mekanizma ile cam içinde cam fazının ayrışması önem taşır ve bunlar [3];

- a) Çekirdeklenme ve büyüme mekanizması
- b) Spinodal faz ayrışması [3].

Çekirdeklenme ve büyüme mekanizması ve spinodal ayrışmanın fazların bileşimi, fazların arasındaki arayüzey ve morfolojiye göre kıyaslanması Tablo 2.2.'de görülmektedir.

Tablo 2.2. Çekirdeklenme ve büyüme mekanizması ve spinodal ayrışmanın fazların bileşimi, fazların arasındaki arayüzey ve morfolojiye göre kıyaslanması [3].

	Çekirdeklenme ve Büyüme Mekanizması	Spinodal Ayrışma
Fazların Bileşimi	Ayrışan fazın bileşimi çekirdeklerin oluşum aşamasından itibaren sabittir.	Denge durumuna ulaşıncaya kadar bileşim değişir.
Fazlar Arasındaki Arayüzey	Fazlar arasında belirgin bir arayüzey vardır.	Arayüzey başlangıçta belirgin değil iken, ayrışmanın ileri aşamasında belirginleşir.
Morfoloji	Kristallenen fazlar genellikle küresel şekillidir. Fazlar arası mesafelerde düzensizlikler vardır ve tanelerin birbiri ile temas derecesi düşüktür.	Büyüyen kristaller temas derecesi yüksek iğnesel şekillidir. Ayrışmanın meydana geldiği bölgeler düzgün bir şekilde birbirinden ayrılırlar ve tanelerin birbiri ile temas derecesi yüksektir.

2.4. Kristallenme Kinetiği

Malzemelerin incelenme ve analiz yapılması için bazı teknikler kullanılır. Bunlardan birisi olan DTA, incelenecek malzemeyi sabit hızla ısıtır ve referans alınan malzeme ile arasında meydana gelen sıcaklık farkından ısı alan veya ısı veren reaksiyon olarak isimlendirir. Bunları ekranda pikler olarak kaydederek gerekli değerlendirmeler alınır. Yüksek sıcaklıklarda yeni faz oluşumları, organik maddelerin yanması ekzotermik olarak sayılırken, kristal yapının bozulması gibi örnekler endotermik reaksiyonlara verilebilir [1, 3].

Cam ve cam-seramik sistemlerinin kinetik incelemelerinde en fazla kullanılan tekniklerden birisi en az 3 farklı ısıtma hızında gerçekleştirilen DTA, termal analiz tekniğidir [26]. Bu amaçla camların kristallenmesi gibi katı hal reaksiyonlarında genellikle aşağıda verilen JMA yani Johnson-Mehl-Avrami denklemi kullanılır [26].

$$X=1-\exp [-(kt)^n] \quad (2.1) [27].$$

(2.1) denkleminin logaritmasının alınması ve yeniden düzenlenmesi ile de;

$$\ln [-(1-X)] = n \ln k + n \ln t \quad (2.2) [28].$$

denklemini elde edilir.

Bu denklemlerde;

X: t zamanından sonra kristallenme hacim oranı

n: kristallenme türünü tanımlayan üssel değer

k: reaksiyon hız sabitidir [3].

Reaksiyon hız sabiti k'nın sıcaklıkla olan ilişkisi genellikle Arrhenius denklemi ile ifade edilir:

$$k=V \exp (-E_a /RT) \quad (2.3) [29].$$

Bu denklemin logaritmasının alınmasıyla da,

$$\ln k = \ln V - E_a / RT \quad (2.4) [27].$$

denklemini elde edilir. Burada;

V: frekans faktörü

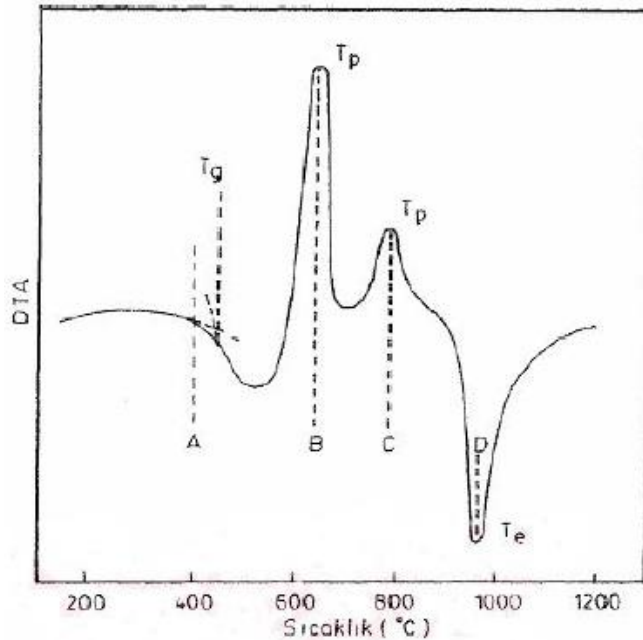
E_a : kristallenme aktivasyon enerjisi

R: gaz sabiti (8,314 J/mol)

T: sıcaklık (K) dir.

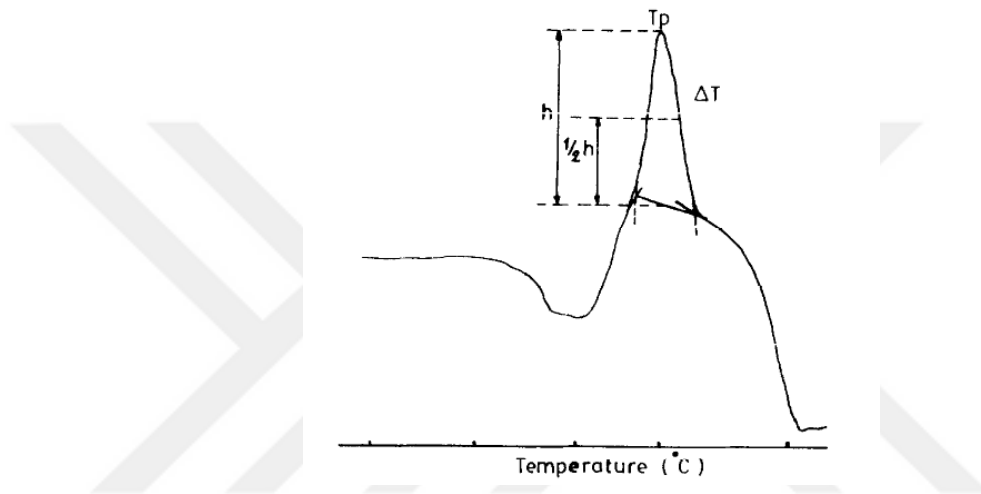
DTA ile elde edilen grafikleri kullanarak Avrami parametresi olarakta isimlendirilen kristallenme türünü tanımlayan üssel değer (n) aşağıdaki denklem yardımıyla hesaplanabilmektedir.

$$n = [2,5 / \Delta T] [T_p^2 / (E_a / RT)] \quad (2.5) [27, 30].$$



Şekil 2.6. Kristalizasyon gösteren bir camın DTA eğrisi; A: Tavlama sıcaklığı B ve C kristal fazların ekzotermik pikleri D: İlk ergimenin endotermik etkisi [87].

Şekil 2.6.'da kristalizasyon gösteren bir camın DTA eğrisi gösterilmektedir. Bu grafiğin T_p aralığı Şekil 2.7.'de, 2.5 denklemindeki ΔT değerinin ölçülmesini gösteren tipik bir DTA eğrisi görülmektedir [30]. Burada ΔT , maksimum kristallenme sıcaklığının yarısındaki genişliği ifade etmektedir. T_p ise kristallenme pik sıcaklığıdır. Ayrıca keskin ve sivri T_p piki (küçük ΔT , büyük n) hacim kristallenmesini işaret ederken, geniş pik (büyük ΔT , küçük n) ise yüzey kristallenmesinin olacağını göstermektedir.



Şekil 2.7. n değerinin hesaplanmasında kullanılan ΔT 'nin ölçülmesini gösteren DTA kristallenme piki [30]

Tablo 2.3.'de çeşitli kristalizasyon mekanizmaları için Avrami parametresi (n) değerleri verilmiştir. n değerine bağlı olarak büyüme mekanizması ile çekirdeklenme türü değişmektedir.

Tablo 2.3. n değerine bağlı belirtilen kristallenme mekanizmaları

Kristallenme mekanizması	n
Hacim çekirdeklenmesi	
-üç boyutlu büyüme	4
-iki boyutlu büyüme	3
-tek boyutlu büyüme	2

2.5. Cam-Seramik Üretimi

Cam-seramiklerin üretiminde kontrollü ısıl işlem prosesi çok dikkatli şekilde uygulanmalıdır [3].

İlk aşama olarak belirtilen cam hazırlama için istenilen ve hazırlanılan hammaddeler homojen şekilde karıştırılırlar. Hammadde seçimi için bazı dikkat edilmesi gereken noktalar; saflık, fiyat, basit bileşimli olmasıdır. Karıştırılma aşamasında ergime derecesi de unutulmaması gereken diğer bir önemli etkidir. Küçük miktarda bile empürite içermesi safsızlığı etkileyeceğinden, başlangıç hammaddesinin saflığı önem teşkil etmektedir [3].

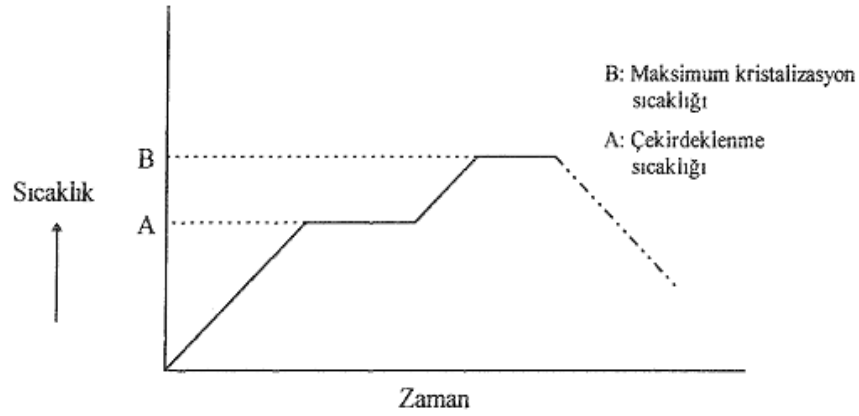
Temel cam yapıcı bileşen olan SiO_2 % 99.5 veya daha yüksek saflıktaki kuvars kumundan sağlanır. Geleneksel cam sistemleri silisyumun yanı sıra alüminyum, bor, sodyum, potasyum, kalsiyum gibi elementlerin oksitlerinin karışımı ile elde edilir [16, 87].

2.5.1. Camın şekillendirilmesi

Camlarda şekil vermede kullanılan teknikler, cam-seramik üretiminde kullanılacak camların şekillendirilmesinde de kullanılmaktadır. En basit teknik döküm olup bunun yanı sıra; haddeleme, çekme, üfleme, presleme gibi tekniklerle levha, şerit, boru, tüp veya çubukların üretimi mümkün olmaktadır [16].

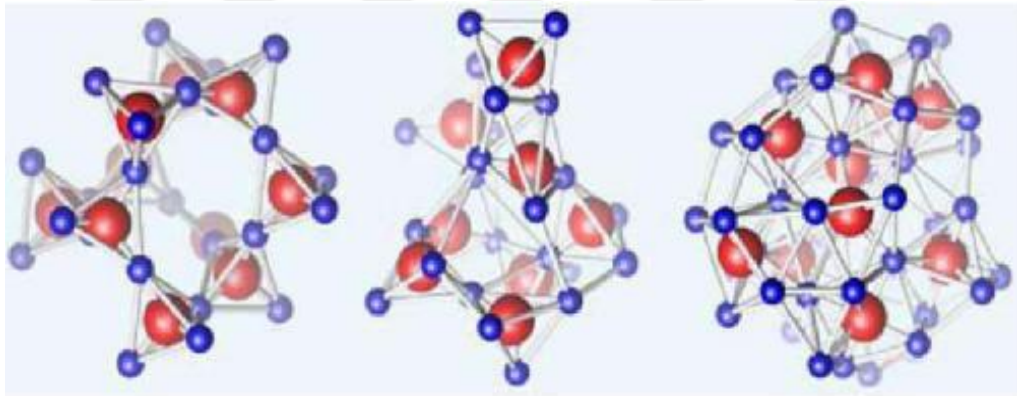
2.5.2. Camın kontrollü kristalizasyon işlemi

Cam-seramik üretiminde ısı işlem prosesinin amacı, camı orijinal cam özelliklerinden çok daha iyi özelliklere sahip mikrokristalli seramiğe dönüştürmektir. Bundan dolayı geliştirilmek istenen en önemli özellik, mukavemet ve aşınma özellikleridir. Mukavemetin artırılması, ince taneli bir mikroyapının oluşturulması ile sağlanır. Bu amaçla uygulanan ısı işlemi genel karakteri Şekil 2.8.'de verilmiştir [16].



Şekil 2.8. Cam-seramik ısıtma işlemi genel karakteristiği [87]

Isıl işlem uygulama aşamasında ısıtma ve soğutma hızı ciddi derecede önemlidir. Isıl işlem sırasında oluşan bazı kristal fazların yoğunluğu, orijinal cam faza göre değişebildiğinden, cam ile kristal fazlar arasında oluşan gerilmelerin cam-seramiklerde çatlama ve kırılmalara yol açmasını önlemek amacı ile hızlı ısıtma uygulamasından sakınılmalıdır [16, 47].



Şekil 2.9. Cam yapısının ısıtma işlemiyle birlikte yavaş yavaş kristal yapı haline gelmesi [87].

Yapılan araştırmalardan görüldüğü gibi çekirdek sayısının en yüksek miktarı, en yüksek çekirdeklenme hızı sıcaklığında ısıtılarak değil daha düşük sıcaklıkta ve uzun sürelerde bu sıcaklığı koruyarak geliştiği yönündedir [31].

Çeşitli makaleler ve bilimsel diğer araştırmalarda kullanılmış bazı çekirdekleştiricilerin listesi Tablo 2.4.'de verilmiştir. TiO_2 , P_2O_5 ve ZrO_2 gibi oksit çekirdekleştiriciler diğer çekirdekleştiricilere göre iyi özellikler sağladığı için genellikle araştırmalarda tercih edilmiştir [32, 33].

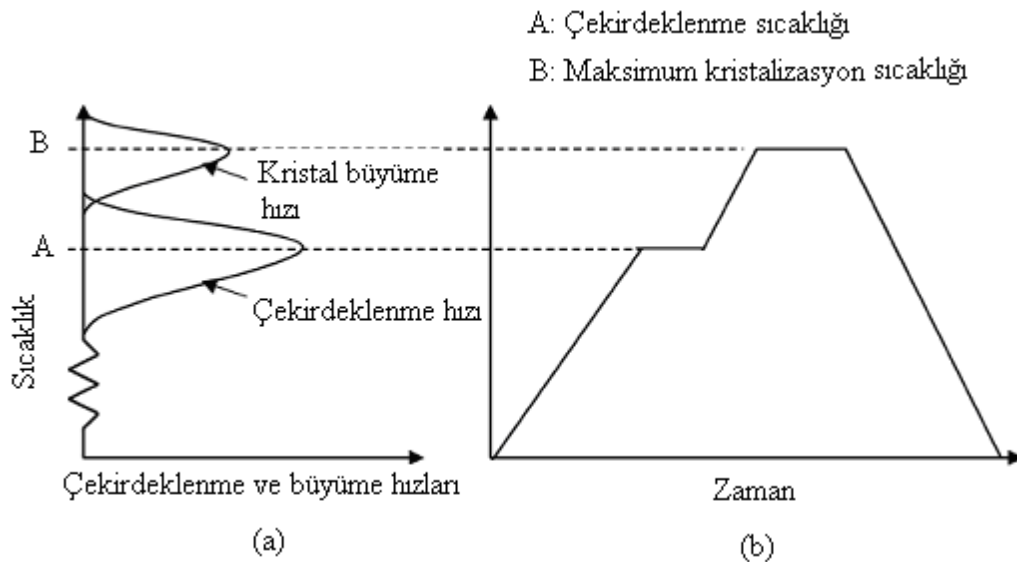
Tablo 2.4. Cam-seramiklerin üretiminde kullanılan çekirdekletiriciler [4].

Metaller	Au, Ag, Cu, Pt
Tek çekirdekletiriciler	TiO ₂ , P ₂ O ₅ , ZrO ₂ , Fe ₂ O ₅ , V ₂ O ₅
Karmaşık çekirdekletirici	P ₂ O ₅ +TiO ₂ , P ₂ O ₅ +ZrO ₂ , P ₂ O ₅ +MoO ₃ , P ₂ O ₅ +WO ₃ , TiO ₂ +P ₂ O ₅ , ZrO ₂ +TiO ₂

2.5.2.1. Isıl işlem prosesi

Cama ısıl işlem uygularken birincil öncelik, orjinal haline göre çok daha iyi özelliklerde mikrokristalin cam-seramiklerin elde edilmesidir. Yüksek dayanıma ulaşmak ince taneli mikro yapı ile sağlanabilir. Bundan dolayıdır ki amaç, birbirine iyi kenetlenmiş küçük boyutlarda ve çok sayıda kristal içeren bir cam-seramik üretmektir [49].

Şekil 2.10.'da çekirdeklenme ve büyüme hızlarının sıcaklık ile değişim grafinin yanı sıra buna denk gelen ısıl işlem prosesinin kademeleri hakkında fikir vermektedir. Genellikle iki kademe olarak belirtilen bu sürecin ilki kristalitlerin çekirdeklenmesi ve ardından oluşan kristallerin büyümesi evreleridir [32, 87].



Şekil 2.10. İki kademeli ısıl işlem

Sıcaklığın düşmesi ile viskozitede meydana gelen ani artış nedeni ile çekirdeklenme hızını büyük oranda düşürebilmektedir [34, 50].

2.5.3. Toz yöntemi ile bulk cam-seramik üretimi

Toz tanelerinin bir araya gelerek bulk malzeme elde edilmesi için kullanılan bu yöntem özünde geleneksel sinterleme prensiplerine dayanmaktadır. Bu yöntemin farkı başlangıç malzemesinin cam olması ve sinterleme ile kristalleşme proseslerinin tek bir ısıl çevrim içinde gerçekleştirilmesidir.

Toz yöntemi ile bulk cam-seramik elde etmek üzere araştırmacılar tarafından bir grup cam-seramik tipi belirlenmiştir. Bu malzemeler, LAS, ZAS ve MAS'tır. Malzemelerdeki çekirdeklenme ve kristalleşme olayı, bulk cam-seramiklerde denenmiş olanlardan farklıdır. Bu bir parça, tane yüzeyinin doğasından kaynaklanır ve bulk çekirdeklenmiş kristalizasyondan ziyade yüzey kristalizasyon proseslerinin büyük oranda baskın olmasıyla sonuçlanır [4, 5].

2.5.4. Sinter kristalleşme ile cam-seramik üretimi

Cam-seramik üretim yöntemlerinden klasik olanın dezavantajı, kontrolü zor ve ekonomik olarak maliyeti yüksek bir çekirdeklenme/kristal büyüme basamağına ihtiyaç duymasıdır. Ayrıca, bünyede meydana gelen por gibi hatalar, cam-seramik içinde de kalarak bitmiş ürünün mekanik özelliklerini negatif yönde etkilemektedir. Bu sorun, özellikle başlangıç malzemesi olarak atık cam kullanıldığı durumda bir baskı unsurudur.

İyi bir cam-seramik elde etmek için mevcut camın çok iyi şekilde rafine edilmesi ve dolayısıyla cam eriyiğın gaz kabarcıklarından arındırılması sağlanmalıdır [33].

2.5.5. Cam seramik üretiminde kullanılan çekirdeklendiriciler ve özellikleri

Cam-seramiklerin üretiminde kullanılan çekirdeklendirici ve ya kristalizasyon katalistlerinin, cam içersinde kollodial boyutlarda partiküller halinde homojen olarak dağılması istenmektedir. Yapıya homojen olarak dağılan bu partiküller camların kontrollü kristalizasyon ısıl işleminin esnasında çekirdeklenme merkezlerini oluştururlar [3].

Çekirdeklendirici olarak kullanılan oksitler ise TiO_2 , P_2O_5 ve ZrO_2 'dir. Bu oksitlerin çekirdeklenme etkileri katı halde faz ayrışmasına neden olmalıdır. Cam yapısı içerisinde bu oksitler çözünmüş halde bulunurlar ve faz ayrışması esnasında oksit bileşiği oluşturarak çekirdeklenme merkezlerinin meydana gelmelerini sağlarlar [3].

$MgO-Al_2O_3-SiO_2$ (MAS) sisteminde, kordiyerit esaslı cam-seramiklerde çekirdeklenme katalisti olarak TiO_2 ya da ZrO_2 kullanılmaktadır. Bu sistemde aynı zamanda çekirdeklenme katalisti olarak CeO_2 de kullanılmaktadır. CeO_2 çekirdeklenme katalisti olmasının yanı sıra kordiyeritin kristalizasyon sıcaklığını düşürür ve difüzyonu tetikleyerek kordiyerit oluşumunu kolaylaştırır. Bu konu ile ilgili yapılan araştırmalarda cam bileşimine %4 CeO_2 ilavesinin kordierit oluşumunu en uygun seviyede desteklediği görülmüştür [87].

Teknolojik olarak cam-seramik üretiminde çekirdeklendiricilerde olması gereken önemli özellikler aşağıda verilmiştir :

- Çekirdek ile çekirdeklendirici arasında ara yüzey boyunca güçlü bir çekim kuvveti,
- Atom veya iyonların düşük sıcaklıklarda difüze olabilmeleri
- Cam oluşum sıcaklığında çabuk ergiyebilmeleri
- Çekirdeklenme için gerekli enerjinin, homojen çekirdeklenme durumundan daha düşük olmasıdır.

2.6. Cam Seramiklerin Genel Özellikleri

2.6.1. Mikroyapı ve porozite

Cam-seramik malzemeler çok küçük tane boyutları nedeni ile tercih edilirler. Bu nedenler mikro yapılarına bakıldığında gerçek anlamda polikristal olarak adlandırılabilirler. Literatürde ortalama kristal boyutunun mikron altı ($500-600\text{\AA}$) mertebesinde olması beklenmektedir [5].

Cam-seramik malzemelerde mikro yapının özelliklere olan ilişkisi Tablo 2.5.'de verilmiştir.

Tablo 2.5. Cam-seramiklerde mikroyapı ve özellik ilişkisi [87].

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

2.6.2. Kimyasal kararlılık

Malzemeler bazen asidik veya bazik ortamlarda korozyon deneylerine tabii tutulabilirler, bunlar gerçek kullanım alanlarını simüle etme veya mikro yapı inceleme için ön işlem olarak karşımıza çıkabilir. Cam-seramik numunelerin mikro yapısında, asidik ortamlarda genellikle mikronaltı tane büyüklüğü mertebesindeki kristallerin kararlılık gösterdiği, daha büyük taneli olan kristallerin ve artık cam fazın ise asitler tarafından aşındırıldığı gözlemlenmiştir. Cam-seramik malzemelerin kimyasal kararlılığı yüksek olması beklenir [5].

2.6.3. Özgül ağırlık

Cam-seramiklerin özgül ağırlıkları ile camların, geleneksel seramiklerin özgül ağırlıkları 2.42 ile 5.88 arasında değişir. Yapılarında BaO veya PbO içeren cam-seramikler yüksek özgül ağırlıklara sahipken, yapılarında Li₂O içeren cam-seramikler ise düşük özgül ağırlıklara sahiptirler. Bileşimlere ilave edilen bazı oksit fazlarının, bazı cam-seramiklerin özgül ağırlıklarına önemli miktarda etkisi olabilmektedir. Bunlar da malzemin seçilme kriterleri arasında önemlidir [5].

2.6.4. Termal özellikler

Cam-seramik malzemelerde yüksek mekanik dayanıklılık sağlanması için oldukça yüksek termal şok dayanımına sahip olmaları gereklidir. Isıl genişleme katsayısının çok

düşük olması ile oldukça yüksek termal şok dayanımının sağlanması mümkün olmaktadır. Cam-seramik malzemelerin çok yüksek sıcaklıklarda kullanılabilmesinin nedeni de bu malzemelerin çok düşük hatta eksi değerlikli ısıl genleşme katsayılarına sahip olmalarıdır [5].

2.6.5. Mekaniksel özellikler

Seramiklerin (geleneksel ağırlıklı), camların ve cam-seramik ürünlerin mekaniksel özellikleri incelendiğinde düşük sıcaklıklar ve oda sıcaklığında gevrek ve kırılma davranış gösterdiği görülmektedir [6]. Cam-seramiklerin diğer sayılan cam çeşitlerine kıyasla mekanik dayanımları daha yüksektir [5].

2.6.6. Yoğunluk

Yoğunluk malzemenin karakteristik özelliklerindedir. Cam- seramiklerin yoğunluğu içerdikleri çeşitli kristalin fazların ve kalıntı cam fazının yoğunluklarının ortak fonksiyonu olarak karşımıza çıkar. Malzeme yapısında bulunan gözeneklilikler diğer bir tabir ile porlar malzemenin yoğunluğuna ciddi oranda etkimektedirler. Benzer olarak ana bileşeni lityum oksit olan camlar da düşük yoğunluğa sahiptirler. Sisteme Al_2O_3 veya SiO_2 'nin yerine MgO , CaO , ZnO , BaO veya PbO eklendiğinde daha yüksek yoğunlukların elde edildiği belirlenmiştir [16].

Tablo 2.6. Cam, cam-seramik ve konvansiyonel seramiklerin yoğunlukları [87].

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

Herhangi bir cam sistemi için yoğunluk kimyasal bileşimle belirlenebileceği gibi, kristalin ve cam fazların yapısı da cam-seramiğin yoğunluğunun belirlenmesinde önemli bir etkiye sahiptir. Tabloya da bakıldığında görüldüğü üzere, LAS cam seramiklerin yoğunlukları genelde 2,42 - 2,57 g/cm³ olarak değişirken MAS'larda bu aralık 2,49-2,68 olarak görülmektedir. En yüksek değerler genellikle yüksek kurşun ve alkalisiz camlarda gözükmektedir. Örneğin, baryum veya kurşun oksitler, cam ve cam seramiklere yüksek yoğunluk kazandırır [16].

2.6.7. Sertlik

Malzemenin fiziksel özelliği olarak bilinen aşınmaya karşı direnci sertlik olarak tanımlayabiliriz. Cam-seramiklerin sertlik değerleri, iki camın sertlik değerinden oldukça yüksektir. Bunun yanı sıra camın sertlik değeri de, yüksek alumina seramik ile kıyaslandığında sertlik olarak düşüktür. Sertlik değerleri aynı zamanda test içinde uygulanan yüke bağlı olarak değişebilmektedir.

Tablo 2.7. Camların ve cam-seramiklerin test yüklerine bağlı sertlik değerleri [16].

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

2.7. Cam Seramik Sistemleri

Cam seramik sistemler istenilen özelliklere göre çeşitlendirilebilmekte, ticari ve teknolojik olarak çok geniş alanda kullanılmaktadırlar. Sistemlerin detayları aşağıda kısaca incelenmiştir [1, 5].

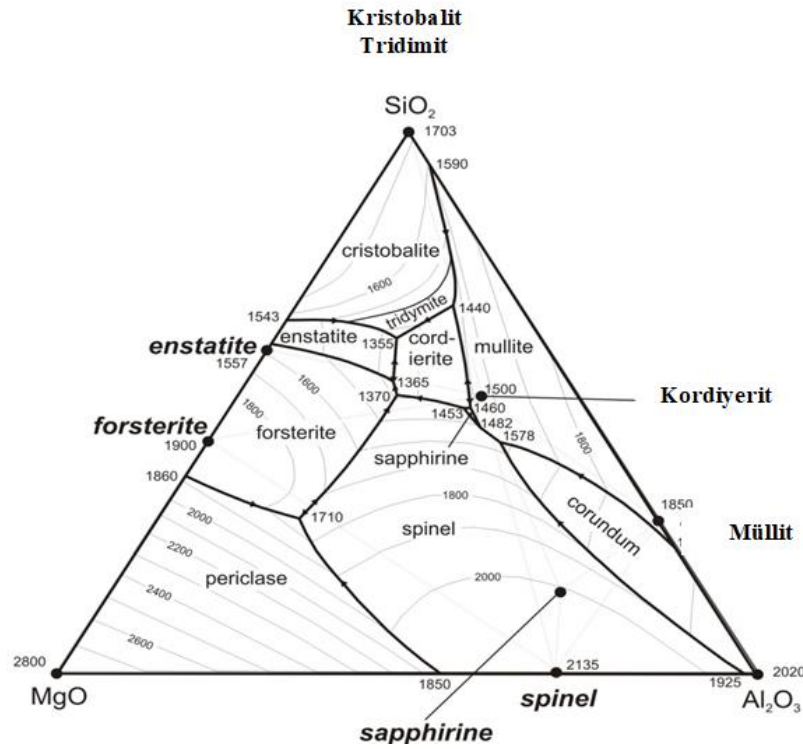
2.7.1. LAS Cam seramikleri (Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ sistemi)

Düşük ısıl genleşme katsayısına sahip yani termal şoka karşı direnci fazla olan cam-seramik malzemelerin üretiminde kullanılır [35]. Bu sistemdeki düşük genleşme katsayıları β -spodümen ve β -ökpirt fazlarının varlığından dolayıdır. Termal genleşme özellikleri üzerinde Al₂O₃ miktarının da önemli etkisi vardır [36]. Al₂O₃ miktarının yüksek olması durumunda ise β -spodümen ve β -ökpirt fazları oluşur ve çok düşük termal genleşme katsayılı malzeme elde edilir. Ticari uygulamalarda bileşimi değiştirerek düşük veya yüksek ısıl genleşmeli cam-seramiklerin üretimi mümkündür. Bunlar; opak ve saydam mutfak eşyaları, ocak üstü, aynalar, laboratuvar malzemeleri, ısıl değiştiriciler olarak geniş kullanım alanı bulmuştur [3].

2.7.2. MAS Cam seramikleri

Kordiyerit, halka silikat (cyclosilicate) sınıfı silikatlarından ve Şekil 2.11.'den de görüleceği üzere magnezyum alüminyum silikat (MAS) bileşiklerinden biridir. Doğada tek başına yaygın olarak bulunmamaktadır. İdeal ve basit formülü (Mg,Fe)₂Al₄Si₅O₁₈ olan doğal kordiyerit, stokiometriden de anlaşılacağı gibi ağırlıklı olarak Mg – Fe katı çözeltileri şeklinde bileşime sahiptir. Kordiyerit her ne kadar Mg

ve Fe katı çözelti tip içeriklere sahip olsa da, demir içeriği yüksek doğal kordiyeritlere pek rastlanmaz ve kordiyeritler çoğunlukla Mg içeriğince zengin bileşime sahiptir [37].



Şekil 2.11. MgO-Al₂O₃-SiO₂ sistemi

Önemli bir ileri teknolojik malzeme sınıfına ait olan MgO-Al₂O₃-SiO₂ (MAS) cam seramikleri asıl fazları genellikle yüksek gerilim ve yüksek vakum alanlarındaki geniş uygulamalara ait olan kordierit (2MgO.2Al₂O₃.5SiO₂) ya da mullit (2Al₂O₃.SiO₂) fazları vardır [38]. Bu cam seramik sistemi, yüksek termal stabilite, iyi kimyasal dayanıklılık, çok düşük ısıl genleşme katsayısı ve birçok seçkin özellikleri nedeniyle yaygın olarak kullanılır [39]. Özellikle yüksek termal sok direnci gerektiren yüksek sıcaklıklarda kullanılır. MAS cam seramiklerin özel bir özelliği de işlenebilirliğidir [8, 9] Rankin ve Merwin tarafından çalışılan MAS sistemleri zamanla değişime uğramasına rağmen, MAS sistemde bulunan cam-seramiklerin elektrik direnci ve mekanik mukavemeti oldukça yüksektir. Bunun nedeni alkali metal iyonlarını içermemelerinden kaynaklıdır. Kordiyerit fazından dolayı yüksek mekanik mukavemet önemli özelliği olarak sayılabilir [3, 40].

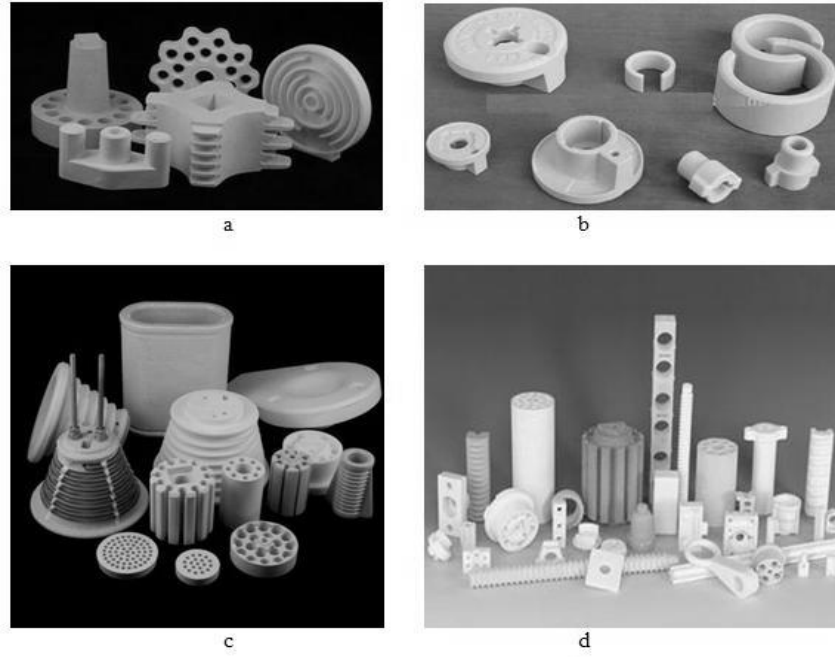
F sınıfı kömür uçucu kül ve cüruflar elde edilen MAS cam seramik sisteminin yüksek kızılötesi ışıması üzerinde araştırma yapılmıştır. Cam seramiklerin üretimi sırasında uçucu külden bulunan demir oksidin, demir iyonları ve diğer empurite iyonları (Mg^{2+} iyonlarından oluşturan boşluk kusurlarının yerine Fe^{3+} iyonları) yer değiştirme difüzyonu vasıtasıyla kordierit yapısı içerisine dahil olacaktır.

Kordiyeritler, düşük ısıl genleşme karakteristiklerinden kaynaklanan yüksek ısıl şok direnci dayanımları nedeniyle ve yüksek yoğun kristaller şeklinde, safsızlık içermeyen kristal içerikler veya kompozitler halinde oldukça yaygın uygulama alanlarına sahiptir. En belirgin ve yaygın olarak katalistler için mükemmel altlık malzemesi olmaları nedeniyle yıllardır otomobillerde katalitik konverter altlıklar olarak kullanılmaktadırlar [37].

Kordiyeritin önemli uygulama alanlarından biri de fırınlardır. Yüksek ısıl şok dayanımları nedeniyle yalıtkan ve ($1250^{\circ}C$ 'a kadar) refrakter fırın döşeme malzemeleri olarak doğrudan veya metal yüzeylerine refrakter kaplamalar olarak kullanılmaktadır.

Bu faz sayılanların dışında, ayrıca gaz türbin motorları için (endüstriyel) ısı eşanjörleri olarak ve elektrikli porselen, cam seramiklerin kristal fazı ve seramik matris kompozitler gibi çok sayıda seramik ürünlerde “ana faz” olarak da kullanılmaktadır. MAS sisteminde kordiyerit denince çok düşük termal genleşme katsayısı ve çok iyi termal şok dayanımı gelmektedir. Dayanımlarının yüksek olması kullanıldığı fırın gibi alanlarda (fayans, vb) uzun yıllar tamir gerektirmemesi açısından ekonomik olarak katkı sağlamaktadır [37, 41].

Kordiyeritin başlıca kullanım alanları şunlardır: Katalitik konverter altlıklar, çok katlı elektronik devre altlıkları, ses yalıtım elemanları, katı sıvı ayırma filtreleri, fırın yapı malzemeleri, ısı yalıtım malzemeleri, yüksek ısıl şok direnç malzemesi, mikrodalga ısı ve elektromagnetik dalga absorplama elamanı olarak, fiber katkılı seramik kompozitlerde, mullit-kordiyerit kompozit seramikleri olarak yarı iletken aygıtlarda, seramik ısı değiştiricilerde, termoelektrik dönüşüm malzemelerinde kullanılır [37].



Şekil 2.12. Kordiyeritten üretilen çeşitli elektronik a) Elektrik direnç boruları ve ısıtma konsolu b) İzolatör ısıtıcı elemanlar c) Elektrik ısıtıcı konsollar ve ısıl şok direnç elemanları d) İzolatör ürünler [37].

Mekanik işlemler bunlar katıların doku ve yapısında değişiklikleri, parçacık büyüklüğünün azalmasına ve reaksiyon sinterleme sıcaklığının düşürülmesine sebep olarak elde etmemize yardımcı olabildiği sürece önemlidir. Katkı maddeleri de sinterleme sırasında reaksiyon işleminin sıcaklığını düşürebilir. Katkı maddelerinin tatbiki ile reaksiyon bileşenleri arasındaki temasları geliştirmek gerekir. Diğer taraftan, Bi_2O_3 eklenmesi, daha düşük bir erime sıcaklığına (850 °C) bağlı olarak, sıvı faz sinterlemesine neden olur.

Göz önüne alındığında büyük atom yarıçapı, bu kordierit kristal kafes içine dahil edilemez; Bu nedenle, reaksiyon hızını arttırarak, bir katalizör gibi hareket eder. literatür verilerine göre, bunun 1365 °C 'den daha düşük sinterleme sıcaklıkları üzerinde etkisi vardır. Kordierit çok dar bir sinterleme sıcaklığı aralığı (1300-1400° C) sahip olduğu için sinterlemesi zordur. Düşük bir sıcaklık işlemi tercih edilir, çünkü kordierit sinterleme işlemi sıcaklığını düşürebilecek yardımcı araçlar belirlemek gereklidir.

Ancak bu yardımların ergime sıcaklığı öncülerinin daha düşük olması gerekir. Buna ek olarak, katyonik yarıçapı kordiyerit bölge içine değişiklikleri önlemek için MAS

içindeki metal yarıçapından daha büyük olmalıdır. Sinterlemede yardımcı olarak kullanılan farklı bileşenler: Cr_2O_3 , ZrO_2 , K_2O , B_2O_3 , TiO_2 , Bi_2O_3 vs. Bi_2O_3 sıvı bir faz oluşturmak üzere gereken kriterleri karşılamakta ve kordiyerit sinterlemesini geniş çaplı düşük ergime sıcaklığı (825 °C) nda destekler. Bi_2O_3 formları magnezyum, alüminyum ve silika ile ötektiktir. Birçok cam seramik sistemlerinde, birden fazla çeşit çekirdeklendirici uygun mikroyapı ve özellikleri elde etmek için kullanılır. MAS cam seramiklerin, en önemli çekirdekleştiricileri TiO_2 , ZrO_2 ya da her ikisinin bir kombinasyonudur.

Genellikle, cam-seramiklerin üretiminde kullanılan ham maddeler, cam endüstrisinde yaygın olarak kullanılan doğal ham minerallerdir (kil, kuvars kumu, dolomit, kireçtaşı, feldispat ve doğal diopsit mineral gibi). Ancak, bunlar aynı zamanda, atıklar gibi ucuz ham maddelerden elde edilebilir. Cam-seramik işleme madencilik ve sanayi atıkları değerli kılmak için kurulmuştur [3, 37, 42].

2.7.3. CAS cam seramikleri

$\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ - SiO_2 cam-seramik sistemi içerisinde CaO.SiO_2 fazını bulundurduğu için diğer camlardan farklılık gösterir. Bu faz düşük genleşme katsayısına sahiptir ve bu özelliği yönüyle heterojen bir sistemdir [3].

CAS mükemmel bir aşınma direnci, kimyasal kararlılığı, endüstriyel anlamda kullanılabilirliği ve ekonomik olmasıyla talep edilir. Ayrıca optik ve mekanik özellikler bakımından iyi sonuç verdiklerinden dolayı endüstriyel olarak tercih edilirler. CAS cam-seramikleri içerdikleri iğnemsiz veya ağacimsiz yapıda β -wollastonit fazı içerdikleri için ilgi çekici malzeme olmuşlardır. Normal camların aksine bu düşük termal genleşme katsayısına sahip β -wollastonit fazı ile beraber camsı faz içermelerinden dolayı kompozit malzemelerdir. CAS sistemi cam-seramikleri yüksek sertlik, çizilme dayanımı ve kimyasal dayanıklılığın yanında düşük hammadde maliyetleri nedeni ile inşaat alanında yer ve duvar kaplaması olarak iyi bir adaydır.

Birçok metalurjik atık bu sistemi içerdiğinden dolayı bunlardan geleneksel veya toz yöntemleri ile cam-seramik üretmek mümkündür. CAS'lar pompa, boru, yer karosu ve

dış cephe kaplaması olarak kullanılmaktadırlar. Fakat dezavantajları da bulunur. Bunlar; yüksek sinterleme sıcaklığı ve uzun sinterleme süresi sebebiyle enerji tasarrufu zordur [43, 44].

2.7.4. Diğer cam seramik sistemleri

Ele alınan 3 ana sistemin yanı sıra diğer cam-seramik sistemlerden bazıları şöyledir: Isıl genişleme katsayıları oldukça yüksek olan $\text{Li}_2\text{O-MgO-SiO}_2$ sistemi, akma özellikleri iyi olduğundan özel kaplamalarda kullanılan alkali içermeyen yüksek ZnO'li sistemler, yüksek mekanik mukavemetle birlikte geniş aralıkta değişebilen termal genişleme özelliklerine sahip olabilen $\text{Li}_2\text{O-ZnO-SiO}_2$ sistemi gibi [3].

2.8. Cam Seramiklerin Kullanım Alanları

Cam-seramikler; mühendis seramikleri olarak da ifade edilen sınıf içerisinde yer edinmişlerdir [3]. En önemli önemli örneklerinden birisi, gevrek malzemeler için mekanik mukavemet ve kırılma prosesinin araştırılması olarak söylenebilir.

Cam-seramiklerin ileri teknoloji çalışmalarında ve belirtilen diğer alanlarda kullanılmasının bir nedeni, çok ince bir mikroyapıya sahip olabilecek biçimde üretilibilmeleri ve bundan dolayı farklı tiplerde kristaller içeriyor olmalarından dolayıdır. Ayrıca diğer olasılık ise, her bir kimyasal kompozisyon için gereken kristalleşme derecesi, amorf camdan tamamen kristal cam-seramiğe kadar değişebilir olmasıdır. Değinilen ikinci olasılık, bir tek mekanik açıdan değil aynı zamanda difüzyona bağlı özelliklerin araştırılması için de önemlidir [5].

Malzeme bilimi içinde malzeme türlerinin detaylarına bakılacak olursa, cam-seramikler oldukça dikkat çekicidir. Bunun en önemli nedeni, diğer seramikler ile kıyaslanması mümkün olmayan çok çeşitli fiziksel özelliklere sahip olmasıdır [5].

Cam parçalara kontrollü ısıtılma işlemi sonucu sonra çeşitli fazların çekirdeklenme ve büyümesi için elverişli ortam sağlanır. Bu yöntem, klasik seramik üretim tekniklerindedir. Avantaj olarak kimyasal bileşim homojenliği sayılabilir. Sonuç

olarak; ince taneli yapıya bağlı olarak yüksek dayanım ve iyi elektriksel yalıtım kullanım alanları sağladığından malzemenin seçiminde dikkat çekici unsurdur [3].

Cam-seramik prosesleri çok geniş yelpazede kompozisyon aralığında kullanılabilir. Bu açıklama, ısıl işlemden uygulanabilecek çeşitliliklerle beraber, çeşitli kristal tiplerinin kontrollü oranlarda geliştirilebileceği anlamını taşımaktadır [3, 5].

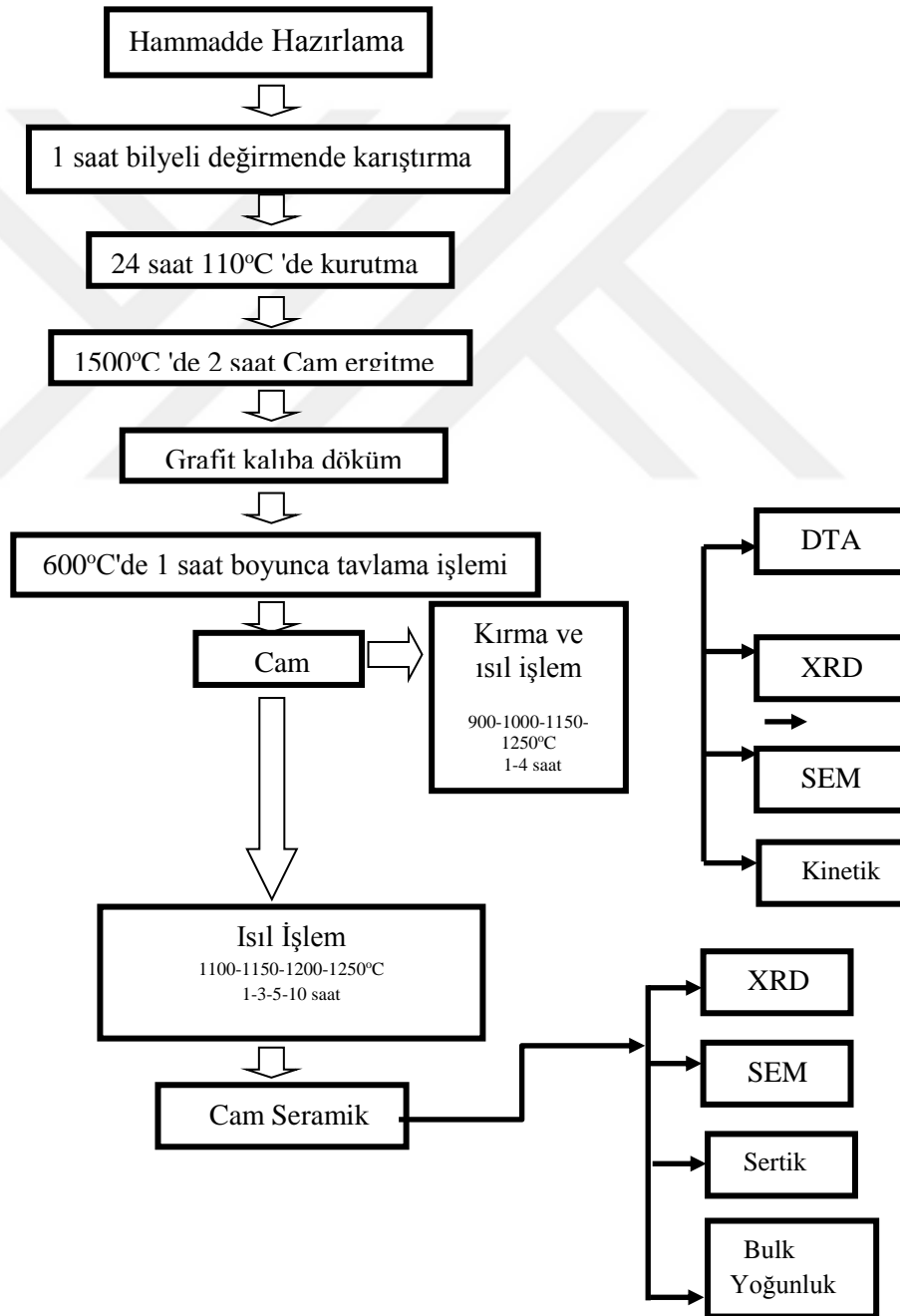
Son uygulamalarda cam-seramikler; metallere kıyasla aşınma ve korozyon dayanımı, camlara göre üstün tokluk ve darbe direnci özelliğinden dolayı mutfak malzemesinden yer döşemesine, günlük kullanımlarda, uzay alanında füze başlığı yapımında, koruyucu seramik kaplamalardan biyomedikal vücut protezlerine kadar sayısız alanda ileri teknoloji olarak adlandırılan uygulamaya sahiptirler [3, 16].

Cam-seramikler korozyona dayanımları olması nedeni ile biyomedikal uygulamalarda da kullanım olarak geniş yer edinmektedirler. Metalik protezlerin kaplanmasında (alümina-silikatlar), doğal dişlere benzerlik ile LAS esaslılar, hassas döküm avantajı ile mika içerikliler, ince kaplama avantajı ile magnezyum fosfat silikat içerikliler cam seramiklerin tıbbi uygulamalarına örnek olarak gösterilebilir [87].

Tablo 3.2. Kullanılan hammaddelerin reçetesi / birleşim oranları

Numune Kodları	KUVARS	M.ATIĞI	KAOLEN	ALÜMİNA	Bi ₂ O ₃	TiO ₂
M-Bi-Ti-0	%20	%35	%25	%20	-	8
M-Bi-Ti-1	%20	%35	%25	%20	2,5	8
M-Bi-Ti-2	%20	%35	%25	%20	5	8
M-Bi-Ti-3	%20	%35	%25	%20	10	8

MAS esaslı cam ve cam-seramik üretiminde izlenen deneysel akış diyagramı Şekil 3.1.'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Manyezit atıktan elde edilen MAS cam seramiğinin üretim akış diyagramı

3.2. Kompozisyon Hazırlanması

Bu çalışmada Manyezit atıktan elde edilen MAS cam seramiğinin ısıtma işlemi sonrası karakterizasyon incelemeleri aşağıdaki sıra ile yapılmıştır.

20% Kuvars, 35% magnezit atığı, 25% kaolinit, 20% alümina ve 8% TiO₂ ilave olarak ağırlık % 2.5, 5 ve 10 Bi₂O₃ kordiyeritin (2MgO.2Al₂O₃.5SiO₂) kimyasal formülasyonuna göre stokiometrik olarak hazırlanmıştır. Malzemeler zirkonya bilyalar kullanılarak seramik kavnozlarda kimyasal formülü kordiyerite karşılık gelecek şekilde 1 saat boyunca yaş olarak bilyalı değirmenlerde karıştırılmıştır. Ardından bu karışıma etüv fırınlarında 24 saat 110°C'de kurutma işlemi yapılmıştır. Bunları takiben homojen karışım 1500°C'de 2 saat boyunca cam eritme işlemi Heraeus marka elektrik fırınında gerçekleştirilmiştir.

Eritme işleminden sonra grafit bir kalıp içerisine dökülerek üretilen camlar ve sonrasında termal gerilmeleri uzaklaştırmak için 600°C'de 1 saat süreyle tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Fırından direkt çıkarılan cam normal sıcaklıkta soğutmaya bırakılsa termal şok etkisi ile çatlaklar bu nedenle tavlama işlemi soğuma sonucu ortaya çıkan iç gerilmeleri yok edebilmek için yapılmıştır. Tavlama işlemi sonrası elde edilen cama kırma, öğütme ve eleme işlemlerini takiben tozlar; XRD, DTA (10-15-20°C/dk hızla), SEM ve kinetik analizler için farklı ısıtma hızlarında DTA analizine sonuçlarına bağlı olarak dört farklı sıcaklık ve sürede (900, 1000, 1150, 1250°C) ısıtma işlemine tabi tutulan cam seramikler de XRD, SEM, tabi tutulmuşlardır.

3.3. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

DTA analizi incelenecek maddeyi sabit bir hızla ısıtırken meydana gelen ısı alan veya ısı veren reaksiyonların meydana gelen sıcaklıkları kayıp ederek gerçekleştirilir [52, 53]. Diğer bir ifade ile numune ve referans numune arası oluşan sıcaklık farkından yararlanma sureti ile sıcaklık farkının zamana veya sıcaklığa göre çizdirilmesi (DTA eğrisi-termogram) ve numune üzerindeki ekzotermik-endotermik değişimlerin referansa göre belirlenmesidir [52, 53, 54].

Özetle, malzeme bünyesinde meydana gelen ısı alan ve ısı veren yani ekzotermik ya da endotermik reaksiyonlar sonucu meydana gelen sıcaklık değişimleri için yaygın olarak kullanılan yöntemdir. DTA, erime, kaynama, parçalanma noktalarını yüksek bir doğrulukla tayin eder [59].

Ekzotermik reaksiyona; organik maddenin yanması, yüksek sıcaklıklarda yeni bir fazın oluşması ve amorf maddelerin kristallenme olayı örnek verilebilir.

Fiziksel yönden absorpsiyon yani emilim ve kristalizasyon ekzotermik bir olaydır. Endotermik reaksiyonlar ise; su kayıpları, kristal bozulması ve CO₂ veya SO₂ kayıpları sonucu oluşmaktadır. Desorpsiyon, süblimleşme, erime ve buharlaşma olayları ise endotermiktir. Kimyasal olarak ise polimerleşme ve oksitlenme ekzotermik; bozunma, dehidratasyon ve indirgenme olayları ise endotermiktir [55, 56, 58].

Diferansiyel Termal Analiz'de, test edilecek madde ile referans madde kapalı yerde aynı anda ısıtılır ve ikisinin arasında oluşan sıcaklık farkı hesaplanır. Referans olarak termal açıdan inert kabul edilen maddeler kullanılır (kalsine edilmiş kaolen veya α -Al₂O₃). Böylece numunenin referansa göre sıcaklık farkının ileride veya geride olması oluşan ısıl reaksiyonun endotermik veya ekzotermik olduğunu gösterir. Sıcaklık farkları termal analiz cihazı ekranına pikler olarak yansır. Her mineralin yapısındaki değişiklik karakteristik olarak bilgi vermektedir [54, 55, 56].

Belirtilen tez çalışmasında; camdan cam seramiğe geçiş için gerekli olan kristallenme sıcaklıklarının tespiti, camsı geçiş sıcaklığının belirlenmesi, bunların yanı sıra ergime sıcaklığının ve kristallenme kinetiği çalışmalarının gerçekleştirilmesi için DTA analizi Netzsch Marka STA 449 Model DTA / TG cihazı ile 1300°C sıcaklığa kadar 10, 15, 20 °C/dk ısıtma hızlarında alümina kroze içerisinde, referans numune olarak inert alümina kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.4. X-Işınları Difraksiyonu (XRD)

XRD, incelenen kristalin içerisinde bulunan fazın kendine has atomik dizilmesini baz alarak, X-ışınlarını karakteristiğine bağlı düzen içinde kırma temeline dayalı kullanılmaktadır. Her fazın kırınım sonrası elde edilen profilleri insanların parmak izlerine benzetilebilir. Nasıl her insanın parmak izi kendine özgü ise, kristellerin de öyledir. XRD metodu, analiz sırasında numuneyi tahrip etmez ve numunenin az miktarda olması analiz yapılırlığını etkilemez [60, 61, 62]. Literatürde Bragg saçınımı (kanunu) olarak da geniş yer tutmaktadır [60, 61].



Şekil 3.2. X ışını difraksiyon analiz cihazı

XRD uygulama alanları olarak metal ve alaşım analizlerinde, seramik ve çimento sanayi incelemelerinde, jeolojide, ince film kompozisyonu tayininde, polimerlerin gerekli analizlerinde, ilaç endüstrisinde belli bir malzeme içindeki safsızlıkların tespitinde, arkeolojideki saptamalarda, tarihi yapıları oluşturan malzemelerin bulunmasında kullanılır. Bu örnekler arttırılabilir [63].

İlgili tez çalışmasında, MAS ve Bi_2O_3 katkılı MAS cam ve 900, 1000, 1150, 1250°C gibi farklı sıcaklık ve sürelerde (1-4 saat) sinterlenen cam-seramik numunelerin XRD incelemeleri Rigaku Ultima marka XRD cihazında (Şekil 3.2.) $\text{CuK}\alpha$ radyasyonunda gerçekleştirilmiştir.

3.5. Görüntü Analizi

3.5.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Scanning Electron Microscope yani kısaltma olarak SEM; Türkçe tanımlama ile beraber taramalı elektron mikroskobu tanımlanacak numuneye elektron göndererek, numuneden bir elektronu kopartıp ayırarak, karakterizasyonunu sağlayan bir yöntem olarak kullanılır [64]. Özetle bu analiz tekniğinde incelenen numunenin belirlenen kısmından 3 boyutlu görüntü elde edilip incelenir [66]. SEM incelemesinde istenilen ve incelenecek alana bombardıman edilen electron demeti birincil elektron demeti olarak adlandırılır. Bunlar bazı elektronların yeriden oynamasını sağlarlar, ikincil olanlar ise bir algılayıcı ekipman ile toplanarak sinyale dönüşür [65]. SEM incelemesinde numune hazırlamak yüksek önem teşkil etmektedir. Yüzey temiz, lekesiz, yağdan arındırılmış olmalıdır [66]. SEM’de kullanılacak numuneler; vakuma dayanıklı (buharlaşmamalı), katı halde temiz ve iletken yüzeyli olmalıdır [66].

Yaygın olarak vakum altında çalışmakla beraber son yıllarda ortam şartlarında çalışabilen cihazlar (ESEM) geliştirilmiştir. İncelenen numunelerin iletken olması, iletken değilse iletken hale getirilmesi gerekir. Biyolojik malzemelerin incelenmesi için özel teknikler kullanılır veya ESEM bu malzemelerin incelenmesi için özellikle uygundur. 1-40 kV uyarma gerilimleri arasında çalışabilir. Ticari cihazların çoğu 30-35 kV uyarma geriliminde çalışırken; malzeme mühendisliği çalışmalarının çoğu 15-20 kV uyarma gerilimi altında gerçekleştirilebilir [64, 65]. İlgili tez çalışmasında Joel marka 6060 LV model SEM kullanılmıştır (Şekil 3.3.).



Şekil 3.3. Taramalı Elektron Mikroskobu

3.5.2. Optik mikroskop- mikro analiz

Bir biyolojik mikroskopta geçirgen yüzeyler incelenirken, optik mikroskopta geçirgen olmayan yüzeyler incelenebilir. Bu ışığın yansımaları prensibi ile ilişkilidir. Yani metaller için kullanıldığında ışık numuneden yansıyarak, biyolojik olanda ise numuneyi geçerek görüntü oluşturur. İki boyutlu görüntü sağlanan metal mikroskobunda malzemenin yapısı hakkında analiz yeteneği bulunmaz ve bu nedenle kullanan uzmanın tecrübesi önem teşkil etmektedir.

Optik mikroskobun kullanımı kolaydır. Ancak belirtildiği gibi kimyasal analiz olarak ilave kolaylık sağlamazlar. Hem kullanım kolaylığı hem malzeme hakkında genel bakış sağlanması açısından günümüzde de sıkça kullanılmaktadır.

3.6. Mikrosertlik

Sertlik boyutsal bir ölçüdür ve malzemelerin aşınma ve delinme, çizilme ayrıca kesilmeye karşı dirençleri için kullanılan bir değerdir. Plastik deformasyon uygulanan bir kuvvet ile malzemede şekil değişimi meydana gelmesi olarak adlandırılmaktadır ve sertlik de bu deformasyona karşı gösterilen dirençtir [67]. Uygulanan yöntemler; Brinell, Rockwell, Vickers, Mikrosertlik deneyi olarak 4'e ayrılabilir [68, 69, 70,71].

Sertlik ölçüm deneyleri makro ve mikrosertlik olarak sınıflandırılır. Tüm sertlik ölçümleri elmas gibi sert bir ucun ölçüm yapılacak yüzeye batırılması ve elde edilen izin ölçülmesi prensibine dayanır. Kullanılan ucun şekline göre farklı ölçüm yöntemleri vardır. Metalik ve seramik malzemelerde kullanılan Brinell, Rockwell, Vickers, Mikrosertlik sertlik yöntemleri dışında polimer esaslı malzemelerin sertlik ölçümleri için knoop sertlik yöntemi mevcuttur. Bu farklı yöntemlerde elde edilen değerler dönüşüm tablolarından birbirlerine dönüştürülebilir. Bu çalışmada sertlik ölçümleri için vickers yöntemi kullanılmıştır. Vickers sertliği, malzemeye piramit şeklinde elmas ucun belirli bir yük ve tanımlanan süre altında uygulanması ile uygulanan yüzey üzerinde oluşan izin büyüklüğü ile elde edilir.

Seramik malzemelerde cam, porselen, metalik karbürlerin sertlik ölçümünde, özette çok sert ve kırılan malzemelerin sertlik değeri tespitinde kullanılabilir.

Bunların dışında olan mikrosertlik ölçümü çok küçük numunelerde, farklı sanayilerde kullanılan ince saçların ölçümünde kullanılabilir. Ayrıca metalik alaşımların faz tespitinde kullanılır [70,71].

Üretilen camlar kırılarak 1100-1150-1200-1250°C sıcaklıklarda ve 1-3-5-10 saat sürelerde ısı işleme tabi tutularak cam seramik haline getirildiler ve mikrosertlik değerleri ölçülmüştür. Çalışmada metalografik olarak yüzeyleri hazırlanan cam-seramiklerin mikrosertlik değerleri Leica marka mikrosertlik cihazı ile 30 s bekleme süresinde alınan 3 ölçümün ortalaması hesaplanarak elde edilmiştir.



Şekil 3.4. Mikrosertlik cihazı

3.7. Bulk Yoğunluk

Çalışmamızda Precisa XB 220A marka yoğunluk ölçme cihazı (Şekil 3.5.) kullanılarak ölçüm yapılmıştır.

Tüm seramik sistemler incelendiğinde yüksek mukavemet/dayanıklılık ya da yüksek sıcaklıkta kullanılan malzemelerde ve bunların uygulamalarında yoğunluk önem teşkil etmektedir. Belirtilen durumun temelinde yatan neden olarak; porozite yani gözenekliliğin malzemenin mekanik özelliklerinden termal özelliklerine , ortam içinde korozyon dayanımından mekanik aşınma dayanımına pek çok karakteristik özelliklerini etkilemesi belirtilebilir. Mukavemet ve elastisite, ısı transferi, korozif ortamlara direnç, vb. özellikler malzemenin seçimlerinde de önem arz etmektedir [72].

Bu yöntemde numuneler hassas terazide önce tartılır ve kuru ağırlık olarak not edilir. Ardından su içerisinde (genelde saf su) askıda ölçülerek, en son olarak da su emdirilmiş olarak değerleri ölçülerek formülde yerine yazılarak yoğunluklar hesaplanır [73].



Şekil 3.5. Yoğunluk ölçüm cihazı

Prensip olarak, görünen katı yoğunluk aşağıda verilen eşitlik 3.1’de formülasyon olarak verilmiştir. Formülden de anlaşılacağı üzere yoğunluk; numunenin kuru ağırlığının sıvı emdirilmiş numune ağırlığı ile sıvı içerisindeki ağırlığının farkının oranlanması ile hesaplanır. Bu deneyde sıvı olarak saf su kullanılmıştır. Formülden çıkarılacak sonuçlar olarak bazı durumlar şu şekilde sıralanabilir;

- Numune eğer açık porlara sahip ise bu gözeneklerin (boşlukların) büyük kısmı sıvı tarafından doldurulabilir.
- Bazı porlar kapalı olarak adlandırılır ve sıvı nüfuz edecek yer bulamadığından boşluklar dolmayacağından bunlar hesaplanan değerlere dahil olmazlar [72, 73].

$$\rho = \frac{W_a}{W_c - W_b} ds \quad (3.1)$$

Bu formülde;

ρ = yoğunluk (g/cm^3)

W_a = Numunenin kuru ağırlığı (g)

W_c = Sıvı emdirilmiş numune ağırlığı (g)

W_b = Sıvı içerisinde numunenin asılı haldeki ağırlığı (g)

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

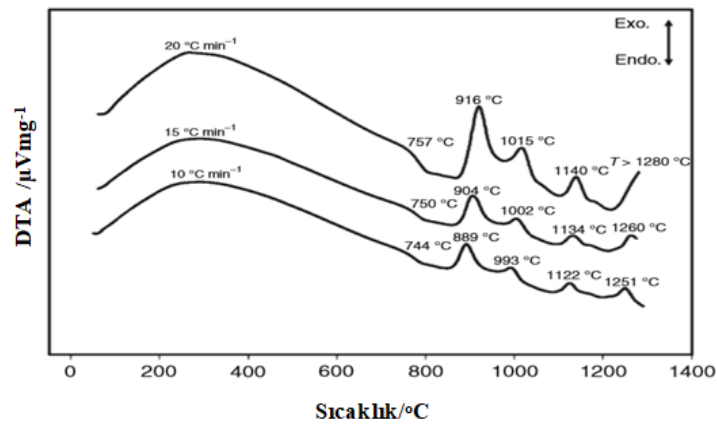
BÖLÜM 4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Termal Analiz ve Faz Analizi Sonuçları

4.1.1. Bi₂O₃ katkısız MAST cam seramik sistemi

TiO₂ katkılı MgO-Al₂O₃-SiO₂ (MAST) sistemine ait farklı ısıtma hızlarında ölçülen cam numunesinin tipik farklı ısıtma hızlarındaki DTA eğrileri Şekil 4.1.'de verilmiştir. Diferansiyel termal analiz eğrisinde yer alan endotermik pik cam geçişini, egzotermik pikler ise camın kristalizasyon özelliklerine karşılık gelmektedirler [74].

Cam erimenin viskozitesi (T_g) 744 ile 757°C arasındadır. Wang ve arkadaşları [75]. MgO-Al₂O₃-SiO₂ cam seramik sisteminde viskozite ve erime sıcaklığını (T_g) 780°C olarak raporlamışlardır. Ayrıca, Goel ve arkadaşları MgO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ cam seramik sisteminde T_g sıcaklığını 795°C olarak bulmuşlardır. Lityum titanyum fosfat cam seramiklerinde, manyezit atıklarında Fe₂O₃ içerdiğinde T_g 'de azalma gözlemlenmiştir [76].



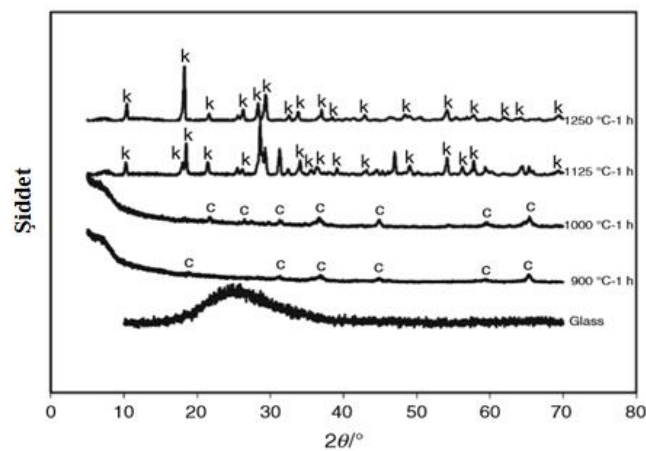
Şekil 4.1. M-Bi-Ti-O bileşiminin DTA analizi

Yapılan deneysel çalışmaya göre DTA ile dört adet farklı ekzotermik pik saptanmıştır. Bu bulgu, bu sistemde birden fazla fazın kristalleştiğini göstermektedir. DTA eğrisinden ölçülen karakteristik pik sıcaklıkları Tablo 4.1.'de verilmiştir. Cam numunesinin DTA eğrilerinin ekzotermik piklerine göre, üretilen cam sırasıyla 900, 1000, 1125 ve 1250 ° C'de 1 saat süreyle kristalleştirildi ve SEM ve XRD ölçümleri alındı.

Tablo 4.1. M-Bi-Ti-O bileşiminde cam numunelerin farklı ısıtma hızlarındaki karakteristik DTA pik sıcaklıkları

Isıtma hızı/K min ⁻¹	Tg/°C can geçiş	Tp-1/°C Kristalizasyon	Tp-2/°C Kristalizasyon	Tp-3/°C Kristalizasyon	Tp-4/°C Kristalizasyon	ΔT/K
10	744	889	993	1122	1251	31
15	750	904	1002	1134	1260	29
20	757	916	1015	1140	>1280	26

Cam ve cam seramiklerinin toz XRD grafikleri Şekil 4.2.'de gösterilmektedir. Döküm ve tavlama işlemlerinden sonra numunenin öncelikle amorf olduğu görülmektedir. Isıl işlemde önce camda hiçbir kristal faz mevcut değildi, fakat cam kendiliğinden devrifiye olma eğilimi göstermekteydi. Kristalin fazlar ısıl işlem sırasında doğrudan camdan geliştirildi. 900°C'de 1 saatlik ısıl işlem sonrasında Ca_{0,965}Mg₂Al₁₆O₂₇ - kalsiyum magnezyum alüminyum oksit (calcium magnesium aluminium oxide) kristalin fazı XRD paterninde gözlemlendi. Ayrıca 1000°C'ye yükselen ısıl işlem sıcaklığı ile beraber, difraksiyon pikleri daha güçlü ve daha sivri pozisyona geçiş sağladı [77].



Şekil 4.2. M-Bi-Ti-O bileşiminin 900-1000-1125-1250°C de 1 er saat ısıl işleme tabi tutulmasıyla elde edilen XRD analizi (k:kordiyerit , c: Ca_{0,965}Mg₂Al₁₆O₂₇)

Kristalizasyon sıcaklığı 1125°C'ye yükseldiğinde kordiyerit adı verilen ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$) kristal fazları tespit edildi ve kordiyeritin yanı sıra aynı sıcaklıkta indialite (indiyalit) ve Fe_2TiO_5 gözlemlenmiştir. Bunun ile beraber kristalizasyon sıcaklığının 1250°C'ye yükselmesiyle, $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ 'e atfedilen dorukların yoğunluğunun arttığı gözlemlenmiştir. Wang ve arkadaşları [78] TiO_2 ve ZrO_2 çekirdekleştirici ve alkali metal oksit kullanarak $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ sistemini hazırladı. Çalışmalarında kristal fazlar sırasıyla 990 ve 1145°C kristalleşme sıcaklıklarında $ZrTiO_4$ ve $Mg_{3.5}Al_9Si_{1.5}O_{20}$ olarak tanımlandı.

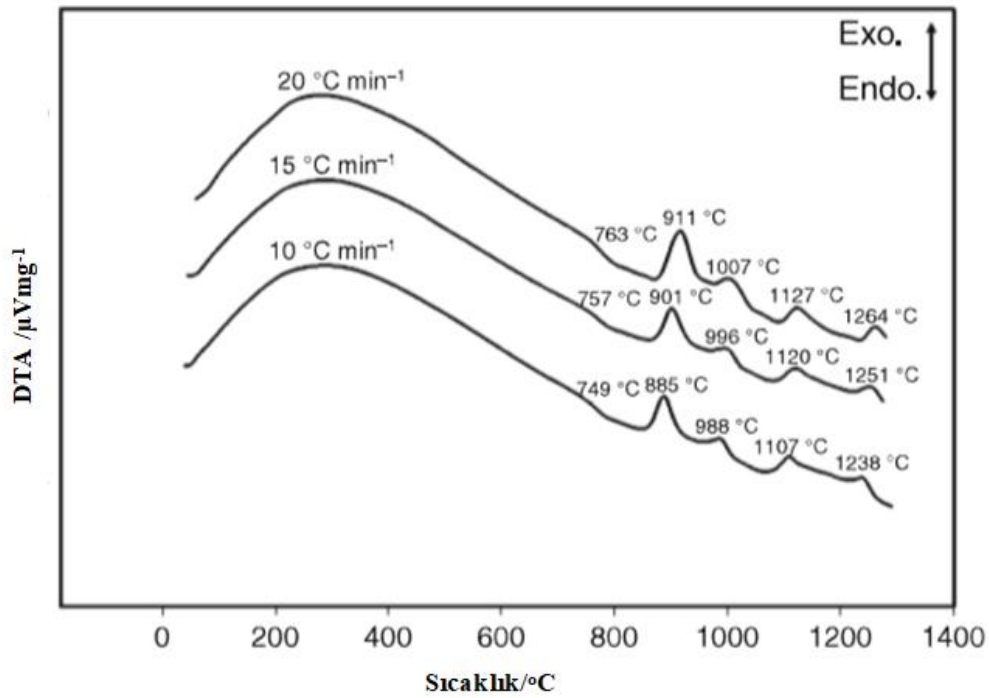
Ayrıca Song ve arkadaşları düşük sıcaklıklı kordiyerit ($K_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2$) cam seramiklerinin kristalleşme mekanizmasını incelemiş ve sistemde kordiyerit fazının 900 ° C 'de oluştuğunu göstermişlerdir [79]. Dittmer ve arkadaşları $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ seramik sisteminde nükleasyon ajanı olarak ZrO_2 kullanarak faz değişimini araştırmışlardır ve 1200°C' de numuneyi tavlamaadan sonra ana kristal faz olarak kordiyerit veya kristobaliti saptamışlardır [80].

Deneysel çalışmada, 1250°C'de XRD analizi incelendiğinde ana fazın kordiyerit olduğu görülmüştür. Bu durumda DTA analizinde T_{p3} olarak belirtilen ekzotermik bir pik olan kordiyerit oluşumu 1122°C ila 1140°C olarak belirtilebilir [81].

4.1.2. Bi_2O_3 katkılı MAST cam seramik sistemi

Bu deneysel çalışmada MAST cam seramik sistemine çeşitli oranlarda BiO_2 ilave edilmiştir. M-Bi-Ti-1 , M-Bi-Ti-2 ve M-Bi-Ti-3 olarak adlandırılan sistemlerin sırası ile katkı oranları % 2.5 , 5 ve 10 olarak kullanılmıştır.

Şekil 4.3.'de M-Bi-Ti-1 karışımına ait DTA eğrisi görülmektedir ve buradan anlaşıldığı gibi M-Bi-Ti-1 karışımına ait verilen DTA analizi incelendiğinde 10°C/dk ısıtma hızı altında atmosferik şartlarda ilk viskoz akışın gözlemlendiği sıcaklık 749-763°C 'dir. Kordiyeritin oluştuğu sıcaklık ise 1107-1127°C arasında gözlemlenmektedir.

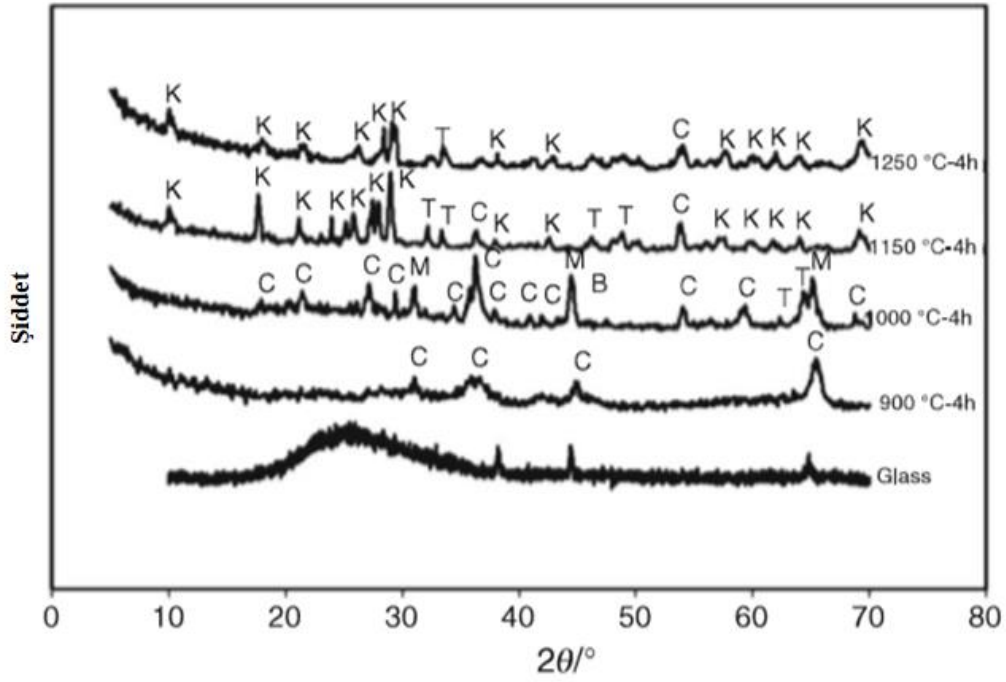


Şekil 4.3. M-Bi-Ti-1 bileşiminin farklı ısıtma oranlarında DTA analizi

Chen ve arkadaşları [82] MgO-Al₂O₃-SiO₂ (MAS) cam-seramik sisteminde viskozite ve cam erime sıcaklığını (T_g) 794 °C olarak raporlamışlardır. Ayrıca bazı araştırmacılar T_g sıcaklığı 5%ZnO katkılı sistemde MAS sisteminde 774 °C olarak bulmuşlardır.

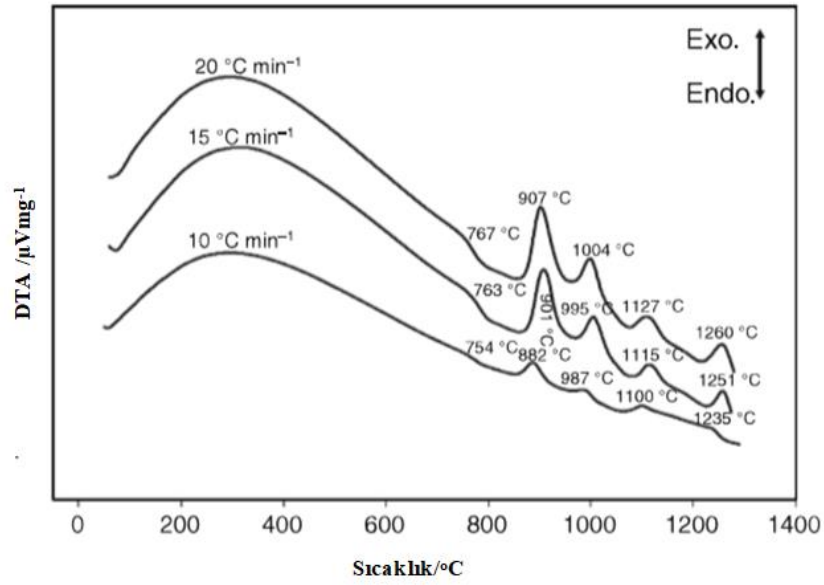
Goel ve arkadaşları [83] MgO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ cam seramik sisteminde T_g sıcaklığını 795 °C olarak bulmuşlardır.

Yapılan deneysel çalışmaya göre tüm DTA grafiklerinde dört adet farklı ekzotermik pik saptanmıştır. Bunun anlamı birden fazla fazın kristallendiği anlamına gelmektedir. Sonuç olarak; Tablo 4.2.'den de görüleceği üzere DTA analizlerinde yapılan karşılaştırmalar sonucunda Bizmut ilavesi ile kordiyerit oluşum sıcaklıklarında düşüş gözlemlenmiştir. Özetle kristalizasyon sıcaklıkları artan Bi₂O₃ oranı ile düşmüştür. Djordjevic [84] Bi₂O₃ oranının kordiyerit seramiklerin sinterlenmesi ve kristalizasyonu üzerindeki etkisini araştırmıştır. Sonuçlar Bi₂O₃ ilavesi ile düşük sıcaklıklarda oluştuğunu göstermektedir.



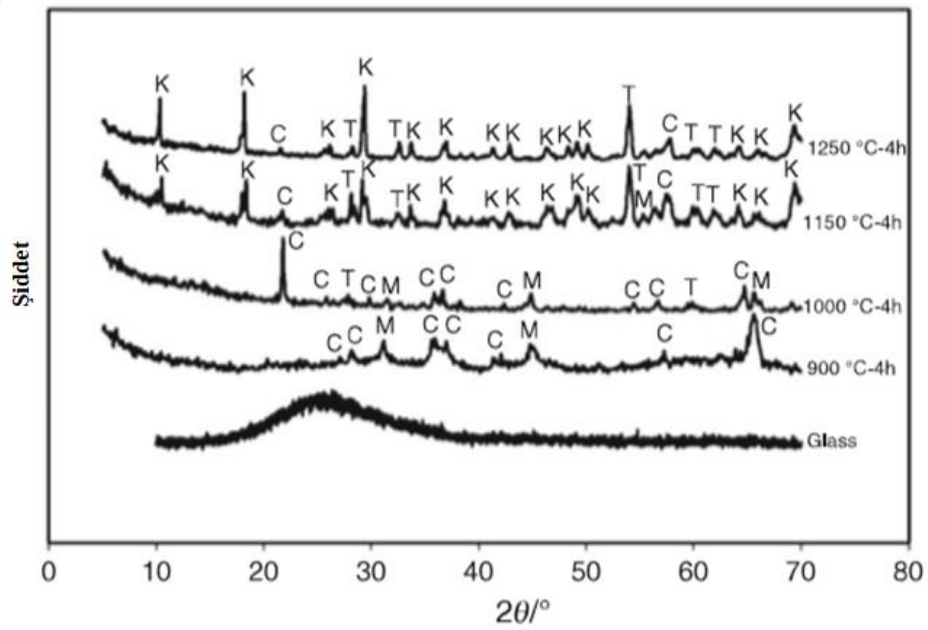
Şekil 4.4. M-Bi-Ti-1 bileşiminin farklı sıcaklıklardaki XRD analizi (k:kordiyerit ,b: Bi_2O_3 c: $\text{Ca}_{0.965}\text{Mg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$)

Şekil 4.4.'te yer alan M-Bi-Ti-1 bileşimine ait XRD analizinin özet grafiği verilmiştir. Şekilden de anlaşılacağı üzere M-Bi-Ti-1 bileşiminin 900°C 'de 4 saat ısıtılmasına tabi tutulmasıyla spinel- MgAl_2O_4 ve kalsiyum magnezyum oksit- $\text{Ca}_{0.965}\text{Mg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$ fazı meydana gelmiştir. Aynı karışımın 1000°C 'de 4 saatlik ısıtılması sonucunda spinel- MgAl_2O_4 ve kalsiyum magnezyum oksit- $\text{Ca}_{0.965}\text{Mg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$ fazının yanı sıra demir titanyum oksit- $\text{Fe}_9\text{TiO}_{15}$ ve Bizmut Oksit- Bi_2O_3 gözlemlenmiştir. Isıtılma sıcaklığı artırılıp 1150°C 'ye 4 saat tabi tutulduğunda 1000°C 'de gözlemlenen fazların yanı sıra Kordiyerit fazı ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$) ortaya çıkmıştır. 1250°C 'de 4 saat ısıtılma sonrası ise bir önceki uygulanan sıcaklıkta elde edilen fazların piklerinin daha sivri ve belirgin hale geldiği gözlemlenmiştir.



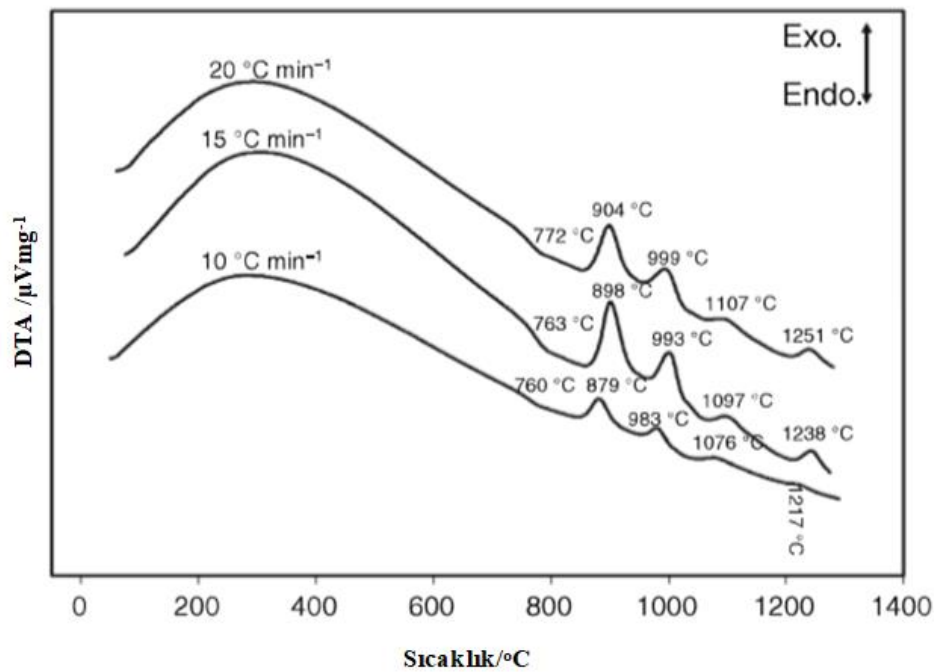
Şekil 4.5. M-Bi-Ti-2 bileşiminin farklı ısıtma oranlarında DTA analizi

Şekil 4.5.'te M-Bi-Ti-2 bileşiminin DTA analizinden görüldüğü gibi T_g camı geçiş sıcaklığı 754 ila 767°C arasında gözlemlenmektedir. T_{p3} olarak not edilen kordiyerit oluşum sıcaklığı 1100 ila 1127°C arasındadır.



Şekil 4.6. M-Bi-Ti-2 bileşiminin farklı sıcaklıklardaki XRD analizi (k:kordiyerit , m:MgAl₂O₄, c: Ca_{0,965}Mg₂Al₁₆O₂₇)

Yukarıdaki şekilden de görüldüğü gibi 900°C'de 4 saat işlem sonrası spinel ($MgAl_2O_4$), $Ca_{0,965}Mg_2Al_{16}O_{27}$, Fe_9TiO_{15} , Bizmut oksit ve kordiyerit oluşumu gözlemlenmiştir. 1000°C'de 4 saatte spinel ($MgAl_2O_4$), $Ca_{0,965}Mg_2Al_{16}O_{27}$, Fe_9TiO_{15} (demir titanyum alüminyum oksit), Bizmut oksit, kordiyerit ve tridimit (SiO_2) oluşumu gözlemlenmiştir. 1150°C'de 4 saatte ve 1250°C'de 4 saat ısıl işlem sonucu oluşan fazlar, 1000°C'de 4 saatte oluşanlar ile aynı olsa bile sıcaklık artışı ile kristalizasyon işleminin daha düzenli olduğu ve piklerin daha düzenli ve sivri hale geldiği görülmüştür.



Şekil 4.7. M-Bi-Ti-3 bileşiminin farklı ısıtma oranlarında DTA analizi

Şekil 4.7.'te M-Bi-Ti-3 bileşiminin DTA analizinden görüldüğü gibi T_g camı geçiş sıcaklığı 760 ila 772°C arasında gözlemlenmektedir. T_{p3} olarak not edilen kordiyerit oluşum sıcaklığı 1076 ila 1107°C arasındadır.

M-Bi-Ti-3 bileşiminin DTA analizi Şekil 4.7.'de görülmektedir. 900°C'den (ağırlıklı fazlar spinel ($MgAl_2O_4$) ve $Ca_{0,965}Mg_2Al_{16}O_{27}$) 1250°C'ye (ağırlıklı olarak Bi_2O_3 , Fe_9TiO_{15} , cordierite [$Mg_2(Al_4Si_5O_{18})$], tridymite (SiO_2) artan sıcaklıklarda oluşan fazlar önceki oranlarda da olduğu gibi daha belirginleşmiştir.

Tablo 4.2. M-Bi-Ti-1 M-Bi-Ti-2 ve M-Bi-Ti-3 bileşiminde cam numunelerin farklı ısıtma hızlarındaki karakteristik DTA pik sıcaklıkları

Bileşim	Isıtma hızı /K min ⁻¹	T _g /°C cam geçiş	T _{p-1} /°C Kristalizasyon	T _{p-2} /°C Kristalizasyon	T _{p-3} /°C Kristalizasyon	T _{p-4} /°C Kristalizasyon
M-Bi-Ti-1	10	749	885	988	1107	1238
	15	757	901	996	1120	1251
	20	763	911	1007	1127	1264
M-Bi-Ti-2	10	754	882	987	1100	1235
	15	763	901	995	1115	1251
	20	767	907	1004	1127	1260
M-Bi-Ti-3	10	760	879	983	1107	1217
	15	763	898	993	1097	1238
	20	772	904	999	1076	1251

DTA analizleri incelendiğinde Bi₂O₃ miktarının artması ile kordiyerit fazının oluşum sıcaklığının düştüğü tespit edilmiştir [85]. Sonuçlardan da görüldüğü üzere amorf malzemeler daha düzensiz yapıya sahip olduklarından 2θ 'da pikleri daha geniş aralığa dağılmış ve bombeli görünüme sahiptir. Ancak bunun tersine kristallenme başladığından pikler daha sivri, düzenli ve dar aralıktadırlar.

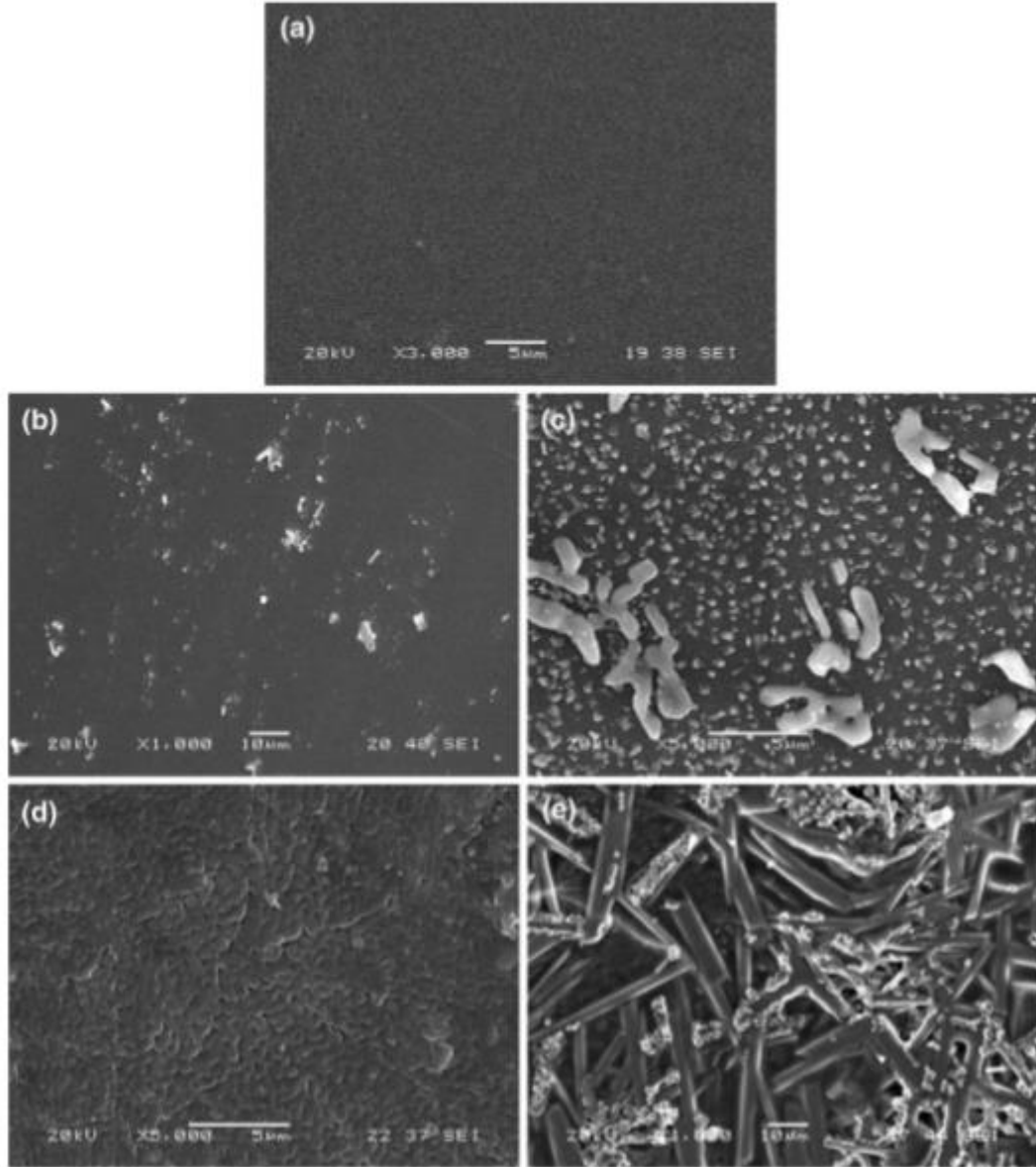
4.2. Mikroyapı Analizi Sonuçları

4.2.1. Bi₂O₃ katkısız MAST cam seramik sistemi

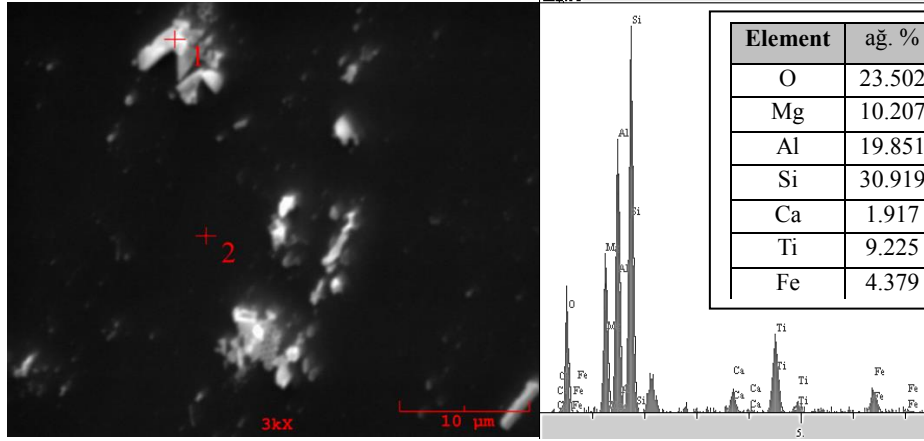
Homojen karışımı sağlanan MAS bileşimleri ergitilip grafit kalıba dökülerek camlaştırılmış ve 600°C'de 1 saat homojenizasyon işlemi uygulanmıştır. Çekirdekleştirici olarak TiO₂'in kullanıldığı cam numuneler 900, 1000, 1125, 1250 °C sıcaklıklarında ve her bir sıcaklık için 1 saat sürede ısıtma işleminden geçirilmiş ve oluşan cam seramiğe ait SEM görüntüleri incelenmiştir.

Üretilen cam ve cam seramik örneklerinin SEM mikroyapı analizi Şekil 4.9.'da verilmiştir. Tavlanmış cam numunesinin SEM mikroyapısı klasik amorf bir yapıya sahip olduğunu gösterir; malzemeler homojen ve pürüzsüz bir yüzeye sahiptir (Şekil 4.9.-a). Kristalize cam seramiklerin 900°C'de 1 saat ısıtma işlemi tabii tutulduktan sonraki mikro yapısı, Ca_{0.965}Mg₂Al₁₆O₂₇ fazı ile ilgili olarak küçük kristalleşen oluşumu gösterilmektedir (Şekil 4.9.-b). Ayrıca bu kristaller 1000°C'de 1 saat boyunca ısıtma işlemi uygulandığında daha büyük ve daha fazladır (Şekil 4.9.-c) 1 saat boyunca

1125 °C'de ısı muamelesinden sonra yapı, kristalleşerek yapısını değiştirdiği gözlemlenmiştir (Şekil 4.9.-d). XRD analizi, $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ (kordiyerit) kristalin oluşumunu göstermektedir. Ortaya çıkan cam seramik çok küçük boyutlu kristallere sahiptir ($\sim 0.5 \mu m$). 1250°C'de 1 saat ısıya maruz bırakıldıktan sonra çubuk benzeri kristaller numunede düzgün bir şekilde oluşmuştur.



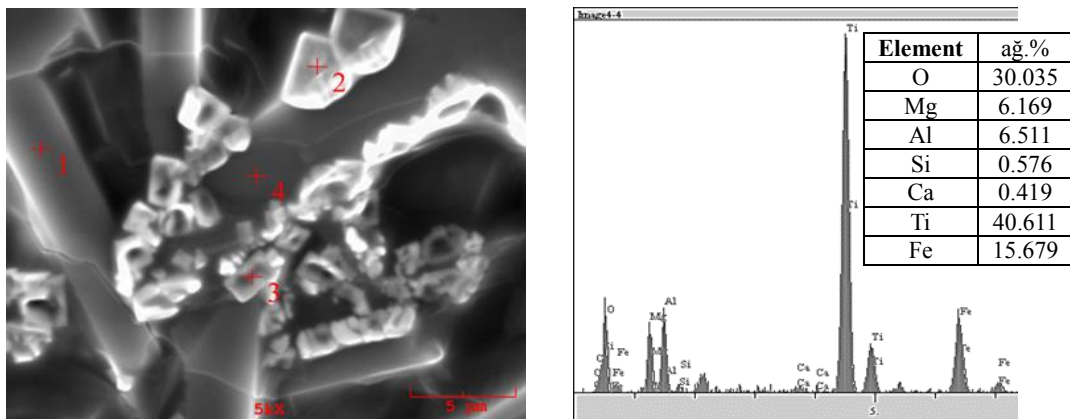
Şekil 4.9. Deneysel çalışmada kullanılan a) cam numuneye ait ve b) 900 °C'de , c) 1000 °C'de , d) 1125 °C'de ve e) 1250 °C'de 1'er saat ısı işlem sonrası cam-seramiklere ait mikroyapılar



Şekil 4.10. M-Bi-Ti-O için 900°C'de 1 saat ısıtılma sonrası SEM-EDS analizi görüntüsü (1 numaralı)

Şekil 4.10.'da Bi_2O_3 katkısız M-Bi-Ti-O sisteminin 900°C'de 1 saat ısıtılma sonrası SEM-EDS analizi görüntüsü verilmiştir. Taramalı elektron mikroskopunda deneysel çalışma için hazırlanan numune üzerinde elementel içeriği gösteren kompozisyonun detaylarını öğrenmek amacıyla analiz işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlem daha önce de tanımlanan EDS'de taramalı elektron demeti göndermek koşulu ile gerçekleştirilmiştir.

Numunenin içeriğini bildiğimiz elementlerin, seçilen bir noktanın, bir hattın ve/veya bir alanın elementel mikroanalizini vermiştir. Bu EDS dağılımı da XRD sonuçlarını desteklemektedir.



Şekil 4.11. M-Bi-Ti-O için 1250 ° C'de 1 saat ısıtılma sonrası EDS görüntüsü (4 numara)

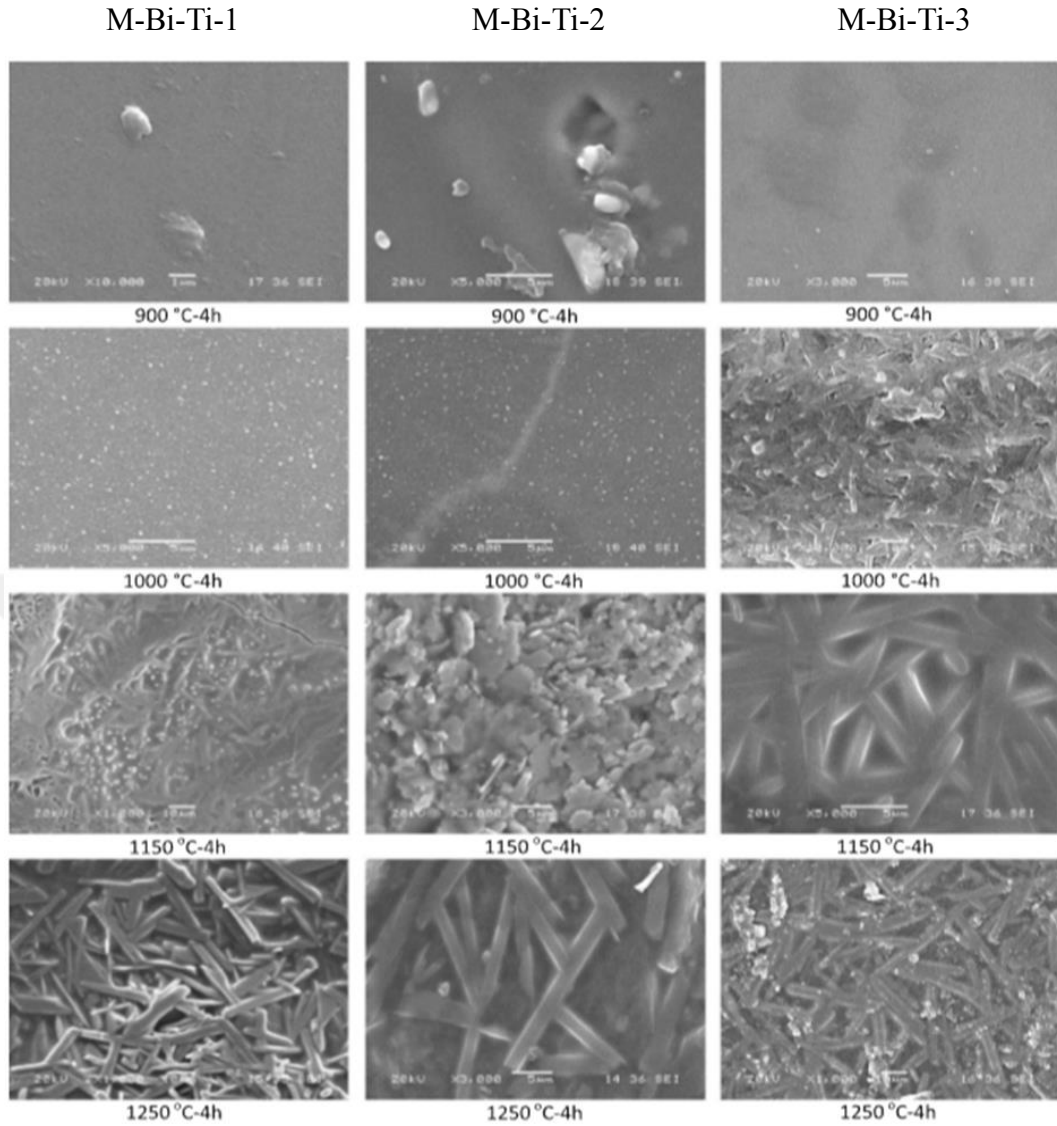
Yapılan deneysel çalışmada Şekil 4.11.'de Bi_2O_3 katkısız M-Bi-Ti-0 sisteminin 1250°C 'de 1 saat ısıtılma sonrası EDS görüntüsü verilmiştir. EDS dağılımı, tane yapılarındaki kristal yapı ve elementel dağılım XRD sonuçlarını desteklemektedir.

4.2.2. Bi_2O_3 katkılı MAST cam seramik sistemi

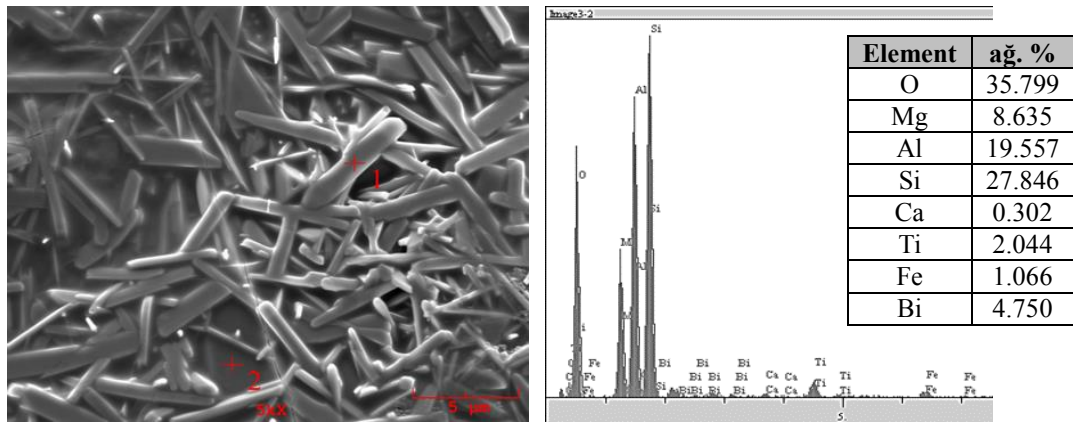
Bu deneysel çalışmada MAST cam seramik sistemine çeşitli oranlarda Bi_2O_3 ilave edilmiştir. M-Bi-Ti-1, M-Bi-Ti-2 ve M-Bi-Ti-3 olarak adlandırılan sistemlerin sırası ile Bi_2O_3 katkı oranları ağırlık % 2.5, 5 ve 10 olarak kullanılmıştır. Bu karışımlara ait mikroyapı analizleri 900°C 'de, 1000°C 'de, 1150°C 'de ayrıca 1250°C 'de gerçekleşen 4'er saat süre ile uygulanan ısıtılma sonucu oluşan cam seramik görüntüleri Şekil 4.12.'de verilmiştir.

Kristalize cam seramiklerin 900°C 'de 4 saat ısıtılma tabii tutulduktan sonraki mikroyapısı, $\text{Ca}_{0.965}\text{Mg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$ fazı ile ilgili olarak küçük kristalleşen oluşumu gösterilmektedir (Şekil 4.12.). Ayrıca bu kristaller 1000°C 'de 1 saat boyunca ısıtılma uygulandığında daha büyük ve daha fazladır, bunlar M-Bi-Ti-3 kodu ile gösterilmektedir (Şekil 4.12.).

1150°C 'de 4 saat ısıtılma ardından, kristalleşerek yapısını değiştirdiği gözlemlenmiştir. XRD analizi, $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ (kordiyerit) kristalin oluşumunu göstermektedir. Ortaya çıkan cam seramik çok küçük boyutlu kristallere sahiptir. 1250°C 'de 4 saat ısıya maruz bırakıldıktan sonra numunede homojen çubuk benzeri kristaller oluşmuştur.

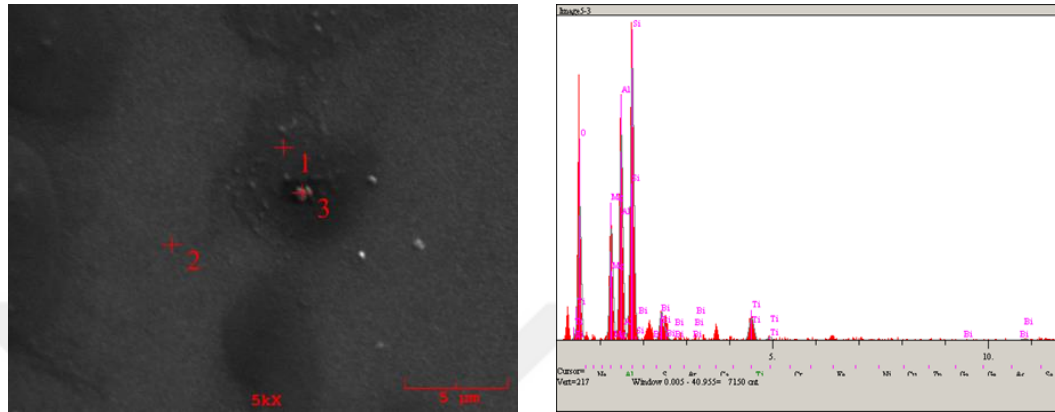


Şekil 4.12. M-Bi-Ti-1, M-Bi-Ti-2 ve M-Bi-Ti-3 bileşimlerine ait 4'er saat ısıl işlem sonrası elde edilen SEM görüntülerinin karşılaştırılması



Şekil 4.13M-Bi-Ti-1 için 1250 ° C'de 4 saat ısıl işlem sonrası EDS görüntüsü (2 numara)

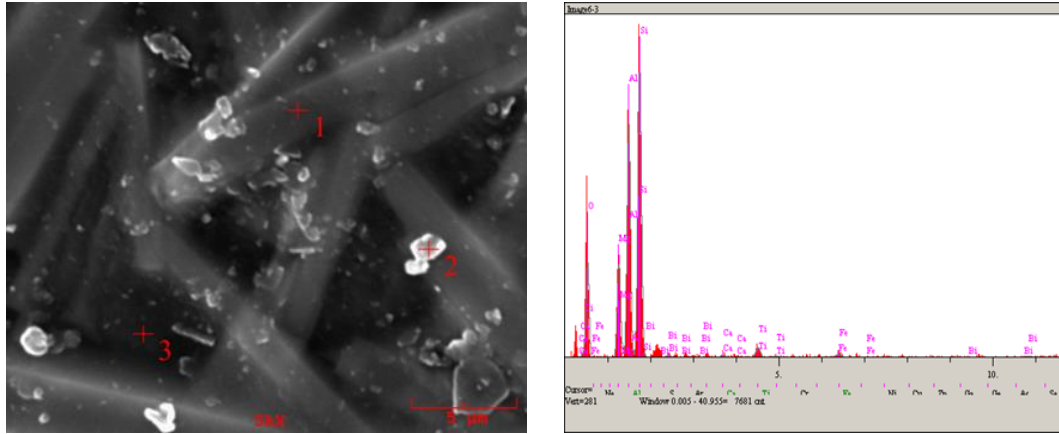
Şekil 4.13.'de Bi_2O_3 katkılı M-Bi-Ti-1 sisteminin 1250°C 'de 4 saat ısıtılma sonrası EDS görüntüsü verilmiştir. Mikroyapı görüntülerinde cam-seramiklerin çok iyi bir şekilde kristallendiği görülmektedir. SEM görüntülerindeki beyaz renkli iğnemi yapıdaki kristaller tipik bir kordiyerit morfolojisini yansıtmaktadır.



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	77.44	5.564	36.668	wt.%	
Mg	Ka	72.99	5.402	9.075	wt.%	
Al	Ka	137.15	7.405	17.236	wt.%	
Si	Ka	192.91	8.782	26.278	wt.%	
Ti	Ka	21.21	2.912	3.509	wt.%	
Bi	La	2.05	0.905	7.233	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Şekil 4.14. M-Bi-Ti-3 için 900°C 'de 4 saat ısıtılma sonrası EDS görüntüsü (3 numara)

Şekil 4.14.'de Bi_2O_3 katkılı M-Bi-Ti-3 sisteminin 900°C 'de 4 saat ısıtılma sonrası EDS görüntüsü verilmiştir. Şekil 4.15.'de M-Bi-Ti-3 için 1250°C 'de 4 saat ısıtılma sonrası EDS görüntüsü yer almaktadır. Bi elementinin azalırken Si, Mg, Al ve O elementleri diğer baskın elementler olarak tespit edilmiştir. Bu durum MgAl_2O_4 – spinel fazının oluşumu ile ilgili olduğu XRD grafiklerinde de gözükmektedir. Ayrıca XRD grafiğinde gözlemlenen $\text{Ca}_{0,965}\text{Mg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$ - Kalsiyum magnezyum alüminyum oksit elementlerini destekleyen EDS elementel analizlerde karşımıza çıkmaktadır.



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	67.21	5.185	30.039	wt.%	
Mg	Ka	74.67	5.465	8.110	wt.%	
Al	Ka	190.03	8.718	20.906	wt.%	
Si	Ka	248.47	9.969	31.514	wt.%	
Ca	Ka	2.73	1.045	0.347	wt.%	
Ti	Ka	11.15	2.111	1.703	wt.%	
Fe	Ka	4.34	1.318	0.981	wt.%	
Bi	La	1.97	0.888	6.400	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Şekil 4.15. M-Bi-Ti-3 için 1250 ° C'de 4 saat ısıl işlem sonrası EDS görüntüsü (3 numara)

4.3. Kristallenme Kinetiği Sonuçları

Kristallenme kinetiği için; Bi_2O ve TiO_2 katkılı bileşimler homojen olarak karıştırıldıktan sonra 1500°C'de eritme işlemine tabi tutulmuş, ardından 600°C'de 1 saat boyunca tavlansmıştır. Numuneler 3 farklı ısıtma hızında 10, 15 ve 20 °C/dk olmak üzere oda sıcaklığından başlayarak 1300°C sıcaklığa kadar (maksimum çalışma sıcaklığı) DTA analizine tabi tutulmuştur. DTA analizlerinden elde edilen veriler yardımı ile kristallenme kinetikleri hesaplanmıştır. İlgili kompozisyonların camcı geçiş ve kristallenme sıcaklık değerleri DTA analizi kısmında Tablo 4.3.'de paylaşılmıştır.

Kristallenme oluşumunu gösteren ekzotermik pik sıcaklıkları (T_p) ısıtma hızlarının artışı ile beraber yükselmiştir. Yüksek ısıtma hızlarında atomların kristal yapı oluşturabilmek amacıyla yeterli zaman bulamamasından dolayı kristallenme

sıcaklıkları daha yüksektir [87]. Bunu takiben camı geçiş sıcaklıkları (T_g) ısıtma hızlarının artması ile birlikte yükselmiştir.

Kristalizasyon mekanizmasını hesaplamak için farklı DTA ısıtma oranlarındaki değişimden yani kristalleşme tepelerinin farkı kullanılabilir. Bu deneysel çalışmada; M-Bi-Ti-O bileşiminde dört farklı ekzotermik pik saptanmıştır. Bu bulgu bize birden fazla fazın kristallendiğini göstermektedir. Kordiyerit oluşumu, üçüncü ve dördüncü ekzotermik piklerden sorumludur. Bu nedenle kristalizasyon aktivasyon enerjisi (E_a), ısıtma hızı ve DTA eğrisindeki kordiyerit oluşum sıcaklığını gösteren ekzotermik pik (T_{p3} ve T_{p4}) arasındaki ilişkiden elde edilmiştir. Bu da 1122 °C ve 1140 °C'ye karşılık gelmektedir.

DTA eğrilerinde kullanılan ısıtma hızına bağlı olarak oluşan ekzotermik pik sıcaklıkları ve buradan elde edilen verilerin yanı sıra Kissinger denkleminde yer alan ifadelerle karşılık gelen değerler yerleştirilip, \ln grafiklerinin eğiminden camın kristalizasyon için gerekli aktivasyon enerjileri hesaplanmış ve raporlanmıştır.

DTA eğrilerindeki ekzotermik piklerin tepe noktaları tespit edilir ve camlarda izotermal olmayan kristallenme kinetiği Kissinger denklemi (Denklem 4.1) ile gösterilir [88, 89].

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\beta}\right) = \frac{E_a}{RT_p} \quad (4.1)$$

Bu denklemde yer alan ifadelerin anlamları;

T_p = DTA eğrisinde kristalizasyon gerçekleşme pik sıcaklığı

β = Isıtma hızı

R = Gaz sabiti için kullanılmaktadır.

DSC veya DTA eğrisindeki ekzotermik piklerden en önemli iki kinetik parametresi olan aktivasyon enerjisi (E_a) ve Avrami parametresi (n); ısıtma hızı (β) ve kristalizasyon sıcaklığı (T_p) arasındaki ilişki bu denklem yardımı ile hesaplanır [75].

Benzer şekilde denklem 4.2, Mahadevan ve arkadaşları tarafından tarif edildiği gibi viskoz akış enerjisi tahmin etmek için de kullanılabilir [89].

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\beta}\right) = \frac{E_c}{RT_g} \quad (4.2)$$

Bu denklemde yer alan ifadelerin anlamları ;

T_g = Camlı geçiş sıcaklığı

E_c = Viskoz akış aktivasyon enerjisini temsil etmektedir.

İlk olarak yapılan Bi_2O_3 katkısız MAST cam seramik sisteminin kristallenme kinetiği çalışmasında , $\ln T_p^2$ 'ye bağlı $1/T_p$ ve $\ln T_g^2$ 'ye bağlı $1/T_g$ grafikleri çeşitli ısıtma hızlarında çizilen grafiklerin lineer doğrultusundaki eğimlerinden sırası ile kristallenme aktivasyon enerjisi (E_a) ve viskoz akışın aktivasyon enerjisi (E_c) bulunmuştur.

$\ln T_p^2$ 'ye bağlı $1/T_p$ ve $\ln T_g^2$ 'ye bağlı $1/T_g$ grafikleri Şekil 4.20.'de verilmiştir. Avrami parametresi (n), Augis-Bennet [74, 91] denklemi tarafından (Denklem 4.3) üzerinden kristalizasyon aktivasyon enerjisi değerinden (E_a) hesaplanmıştır.

$$n = \frac{2,5}{\Delta T} \times \frac{RT_p^2}{E_a} \quad (4.3)$$

Bu denklemde yer alan ifadelerin anlamları ;

n = Avrami parametresi

T_p = DTA eğrisinde kristalizasyon gerçekleşme pik sıcaklığı

ΔT = Kristallenme pik şiddetinin yarı yüksekliğindeki genişliği ifade etmektedir.

Avrami parametresi (n) kristallenme şekillerini ifade etmekte kullanılır. Literatüre göre n yaklaşık 2 olduğunda kristallenme genelde yüzey kristallenmesi, yaklaşık 3 ise iki boyutlu kristallenme, yaklaşık 4 ise 3 boyutlu kristallenmeyi ifade eder [92].

Tablo 4.4.' de hesaplanan aktivasyon ve viskoz akış enerjileri ile avrami parametresi ve kristallenme özellikleri verilmiştir.

Tablo 4.3. Avrami parametresi n ve muhtemel kristalizasyon mekanizmaları

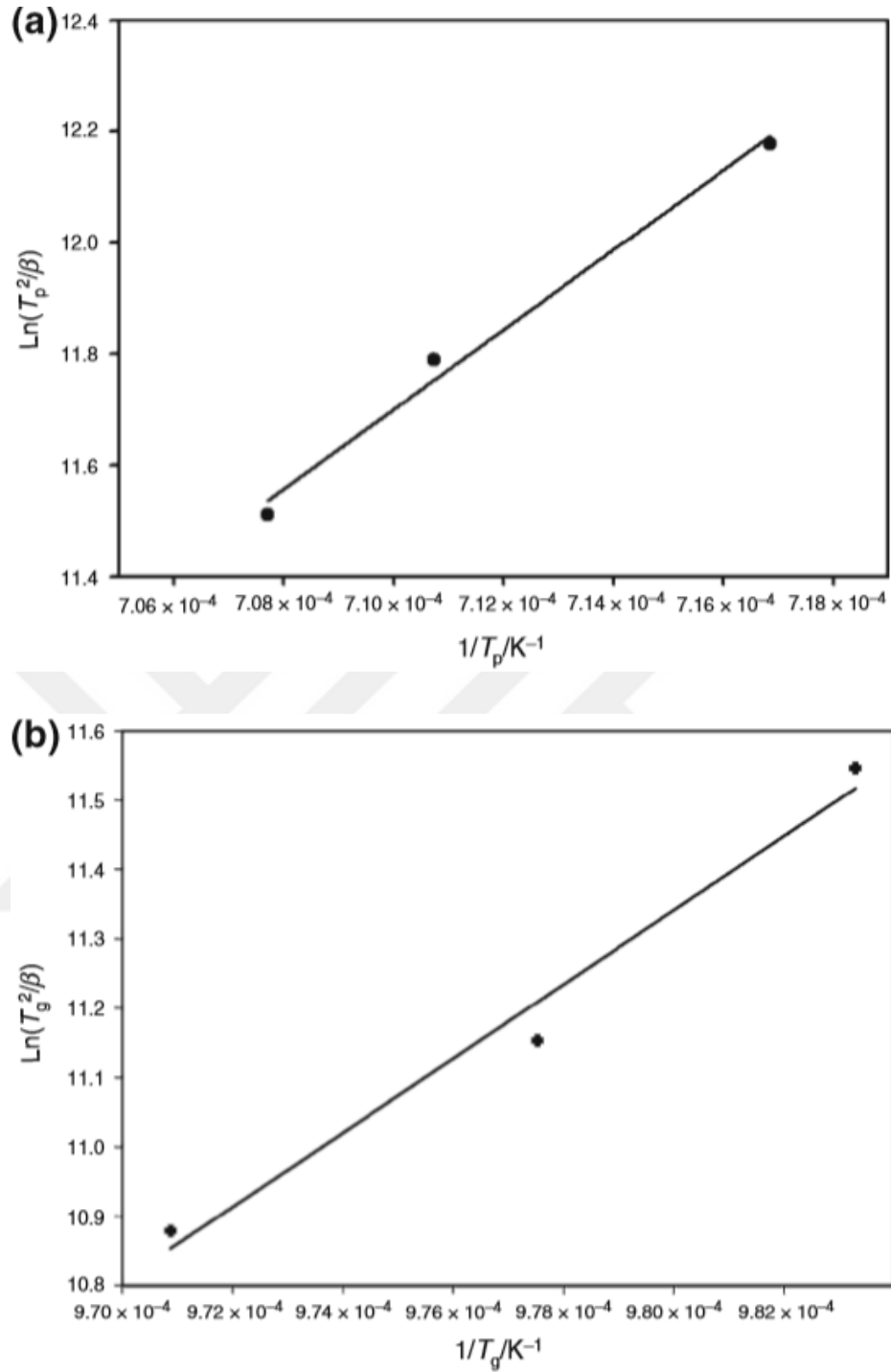
Isıtma hızı/ K min ⁻¹	n	Mekanizma	$\Delta T/K$
10	3,43	Bulk çekirdeklenme	31
15	3,64	Bulk çekirdeklenme	29
20	3,98	Bulk çekirdeklenme	26

Sonuç olarak, sivri pik (küçük ΔT , büyük n) bulk kristalizasyonu belirtirken, geniş pik (büyük ΔT , küçük n) yüzey kristalleşmesini belirtir [93].

Bu deneysel çalışmada kristalizasyon aktivasyon enerjisi (E_a) ve viskoz akış enerjisi (E_c) sırası ile 410 ve 390 kJ/mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Goel ve arkadaşları [75] MgO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ cam seramik sisteminde kordiyerit için aktivasyon enerjisini 498 kJ/ mol⁻¹ olarak ölçmüştür. Ayrıca Song ve diğerleri [79] K₂O- MgO-Al₂O₃-SiO₂ cam sisteminde aktivasyon enerjisini 348 ila 370 kJ/ mol⁻¹ olarak kordiyeritin oluşması için raporlamışlardır.

Ayrıca bazı araştırmacılar [74, 79] K₂O, CeO₂ ve La₂O₃ gibi alkali oksitler ile kordiyeritin oluşma sıcaklığının düştüğünü çünkü alkali oksitler bir cam ağ değiştiricisi olarak görev yapar ve SiO₂ kordiyerit oluşum sıcaklığını arttır çünkü bir cam ağ oluşturunucusu olarak işlev görür.

Aktivasyon enerjisi değerlerini kullanarak Avrami sabiti (n) kristallenme şeklini tanımlar. Burada Avrami parametresi “ n ” aralığı 3,43 – 3,98’dir. Bu değer, bu sistem için dominant yani baskın kristalizasyon mekanizması olarak 3 boyutlu bulk kristallenmeyi göstermektedir.

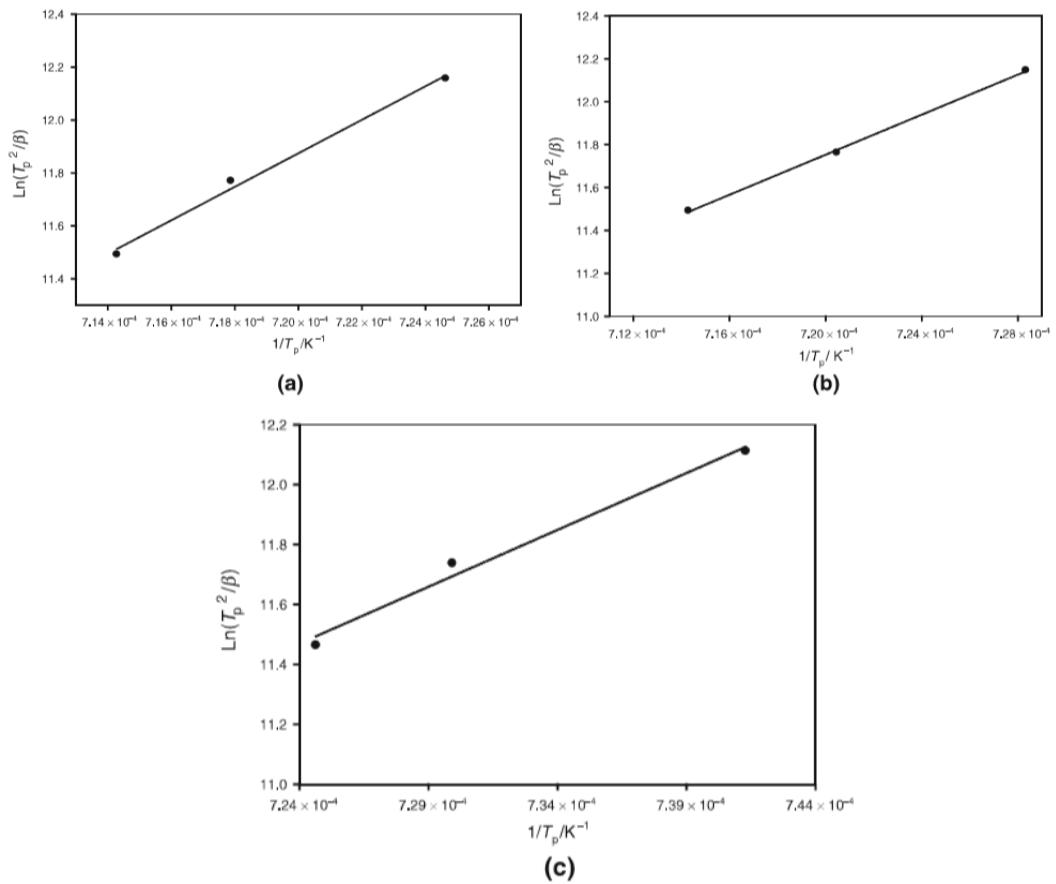


Şekil 4.16. a) $\ln T_p^2$ 'ye bağlı $1/T_p$ b) $\ln T_g^2$ 'ye bağlı $1/T_g$ grafikler (katkısız)

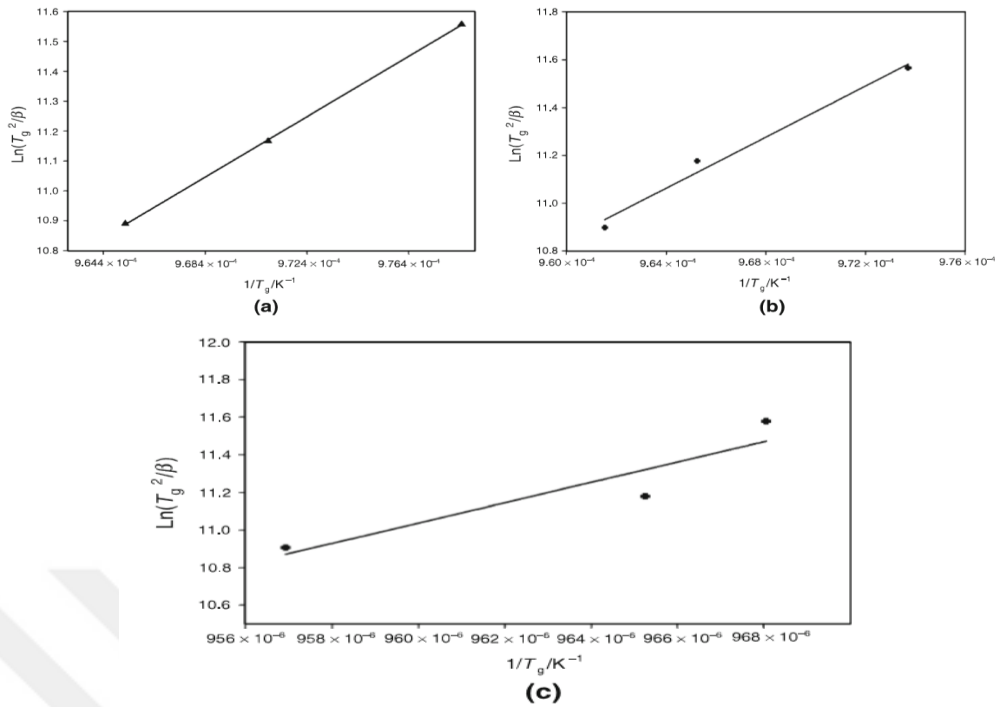
Kristalleşme tepelerinin farklı DTA ısıtma hızlarına sahip varyasyonları, kristalizasyon için aktivasyon enerjisini hesaplamak ve kristalizasyon mekanizmasını belirlemek için kullanılabilir.

Bu deneysel çalışmada Bi_2O_3 katkısız MAST cam seramiğinin yanı sıra; M-Bi-Ti-1, M-Bi-Ti-2 ve M-Bi-Ti-3 için DTA grafiklerinde bileşiminde dört farklı ekzotermik pik saptanmıştır. Bu bulgu önceden de belirtildiği gibi bize birden fazla fazın kristallendiğini göstermektedir. Kordiyerit oluşumu, üçüncü ve dördüncü ekzotermik piklerden sorumludur.

Bu nedenle kinetik incelemelerde kordiyerit kristalizasyon pik değeri tüm kompozisyonlar için 1107 ve 1076 °C arasındadır. Bi_2O_3 katkılı bileşimlere ait $\ln T_p^2 / \beta$ 'ye bağlı $1/T_p$ grafikleri Şekil 4.16. (a,b,c)'de verilmiştir. $\ln T_g^2 / \beta$ 'ye bağlı $1/T_g$ grafikleri Şekil 4.17. (a,b,c)' de verilmiştir. Bu grafikler lineer olmalıdır ve eğimlerinden kristalizasyon aktivasyon enerjisi (E_a) ve viskoz akış enerjisi (E_c) saptanır.



Şekil 4.17. $\ln T_p^2 / \beta$ 'ye bağlı $1/T_p$ a)M-Bi-Ti-1 b)M-Bi-Ti-2 c) a)M-Bi-Ti-3



Şekil 4.18. $\ln T_g^2 / \beta$ 'ye bağlı $1/T_g$ a)M-Bi-Ti-1 b)M-Bi-Ti-2 c) a)M-Bi-Ti-3

Kristalizasyon aktivasyon enerjileri ağ. % 2,5, 5 ilavesi olan karışımlarda sırası ile; 336 ± 4 , 218 ± 1 ve ağ. % 10 Bi_2O_3 olan karışımda $170 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Bunun yanı sıra viskoz akış değerleri aynı bileşimler için 377 ± 2 , 403 ± 7 ve $407 \pm 21 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak ölçülmüştür. Şöyle ki, kristalizasyon aktivasyon enerjisi (E_a) artan Bi_2O_3 içeriği ile beraber azalır, viskoz akış değerleri değişmez.

Djordjevic komponent sistemlerde Bi_2O_3 aracı bileşimler ve SiO_2 'ye transfer iyonları (Mg^{+2} ve Al^{+3}) yaptığını raporlamıştır [94].

Obradovic [95] ve diğerleri bizmut oksidin geniş atomik açığa sahip olduğunu, kordiyerit kristal kafes içine dahil edilemeyeceğini, bu nedenle bir katalizör görevi gördüğünü ve reaksiyon hızını artırdığını raporlamışlardır. Burada, Bi_2O_3 kompleks sistemlerin reaksiyon kinetiklerinde etkiye sahiptir.

Aktivasyon enerjisi değerlerini kullanarak Avrami sabiti (n) kristallenme şeklini tanımlar. Burada Avrami parametresi "n" aralığı M-Bi-Ti-1, M-Bi-Ti-2 ve M-Bi-Ti-3 için sırası ile 3,36'dan 3,68'e; 5,99'dan 6,23'e ve 4,05'ten 5,33'e kadar hesaplanmıştır.

Bu değer, bu sistem için dominant yani baskın kristalizasyon mekanizması olarak 3 boyutlu bulk kristallenmeyi göstermektedir. Tablo 4.5.'de M-Bi-Ti-1, M-Bi-Ti-2 ve M-Bi-Ti-3 bileşiminde cam numunelerin farklı ısıtma hızlarındaki Avrami parametresi n ve muhtemel kristalizasyon mekanizmaları özetlenmiştir.

Tablo 4.4. M-Bi-Ti-1 , M-Bi-Ti-2 ve M-Bi-Ti-3 bileşiminde cam numunelerin farklı ısıtma hızlarındaki Avrami parametresi n ve muhtemel kristalizasyon mekanizmaları

Bileşim	Isıtma hızı /K min ⁻¹	Ea (Kristalizasyon akt en.) kJ mol ⁻¹	Ec (Viskoz akış en.) kJ mol ⁻¹	n	Mekanizma	$\Delta T/K$
M-Bi-Ti-1	10	336 ± 4	377 ± 2	3,36	Bulk çekirdeklenme	32
	15			3,43	Bulk çekirdeklenme	35
	20			3,68	Bulk çekirdeklenme	36
M-Bi-Ti-2	10	218 ± 1	403 ± 7	6,23	Bulk çekirdeklenme	29
	15			6,12	Bulk çekirdeklenme	30
	20			5,99	Bulk çekirdeklenme	30
M-Bi-Ti-3	10	170 ± 3	407 ± 21	5,17	Bulk çekirdeklenme	55
	15			5,33	Bulk çekirdeklenme	43
	20			4,05	Bulk çekirdeklenme	43

4.4. Fiziksel Özelliklerin Karşılaştırılması

4.4.1. Mikrosertlik değerleri

İlgili deneysel çalışmada üretimi gerçekleştirilen MAST- Bi₂O₃ (Bi₂O₃ katkısız M-Bi-Ti-0 kompozisyonu ve Bi₂O₃ katkılı M-Bi-Ti-1, M-Bi-Ti-2 ve M-Bi-Ti-3 numaralı kompozisyonlar) kodlu cam seramik numunelerin mikrosertlik ölçümleri Vickers (HV) sertliği olarak gerçekleştirilmiştir.

Sertlik ölçümü yapılan numuneler 1100-1150-1200-1250°C'de 1-3-5-10 saat ısıtma işlemine tabi tutulan malzemelerdir. Sertlik ölçümleri yapılırken 2000 gr ve 1000 gr olacak şekilde 30 sn bekleme süresinde yükün numuneye tatbik edilmesi ile gerçekleştirilmiştir.

Sertlik ölçümleri yapılan numunelerin sonuçları aşağıdaki Tablo 4.6.'da verilmiştir.

Tablo 4.5. MAST ve MAST- Bi₂O₃ kodlu cam serami numunelerin mikrosertlik değerleri

Sıcaklık	Süre (saat)	Mikrosertlik Değerleri (HV)			
		Bileşim			
		MAST-0	MAST-%2,5 Bi ₂ O ₃	MAST-%5 Bi ₂ O ₃	MAST-%10 Bi ₂ O ₃
		Yük : 2000 gr	Yük : 2000 gr	Yük : 1000 gr	Yük : 1000 gr
1250°C	1	249	234	556	709
		238	234	595	730
		240	234	719	642
1250°C	3	237	251	644	349
		254	221	607	586
		240	231	621	589
1250°C	5	249	229	691	706
		243	240	549	439
		252	237	694	620
1250°C	10	240	249	572	720
		250	239	708	617
		260	260	572	715
1200°C	1	244	242	604	510
		255	251	605	731
		244	238	561	616
1200°C	3	243	237	620	707
		273	246	633	702
		241	250	625	708
1200°C	5	237	284	586	720
		214	250	657	659
		245	215	613	779
1200°C	10	257	239	683	511
		250	227	644	713
		237	254	638	605
1150°C	1	234	239	592	700
		247	218	634	728
		238	231	622	680
1150°C	3	255	243	544	668
		250	239	720	645
		257	250	495	688
1150°C	5	250	237	639	611
		232	227	607	611
		245	200	702	541
1150°C	10	244	241	607	786
		251	250	617	786
		231	249	703	697
1100°C	1	266	265	775	646
		259	259	710	656
		253	263	753	652
1100°C	3	252	244	515	661
		252	244	655	698
		264	243	815	635
1100°C	5	254	239	742	686
		262	236	672	559
		231	239	717	571
1100°C	10	250	246	634	588
		254	235	604	742
		249	262	529	738

MAS ($MgO-Al_2O_3-SiO_2$) ve Bi_2O_3 katkılı cam seramik numunelerinden 3'er adet alınan mikrosertlik değerleri incelendiğinde 221,33 ve 756,33 HV aralığında değişkenlik gösterdiği tespit edilmiştir.

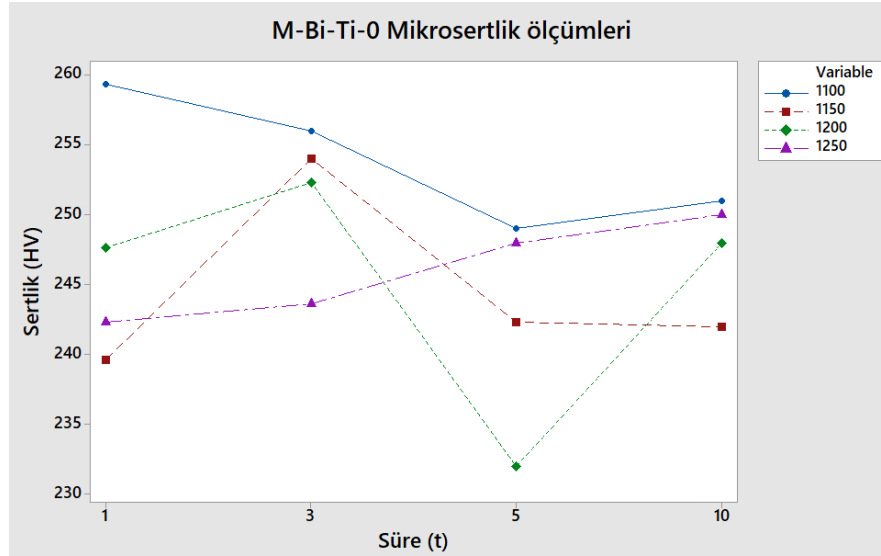
Tüm kompozisyonların mikro sertlik sonuçları incelendiğinde sıcaklık ve ısıl işlem süreleri içinde en yüksek sertlik değerine M-Bi-Ti-3 için $1150\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 10 saat ısıl işlem sonunda ulaşıldığı tespit edilmiştir.

Das ve diğerleri 40 gr yük altında yapmış oldukları Vickers sertlik ölçüm testinde 5,29-5,94 GPa aralığında sertlik değerlerine ulaşmışlardır. Bu incelemede nano silika katkılı numuneler kullanılmış ve oluşan gehlenit fazından dolayı daha yüksek sertlik değerleri raporlanmıştır.

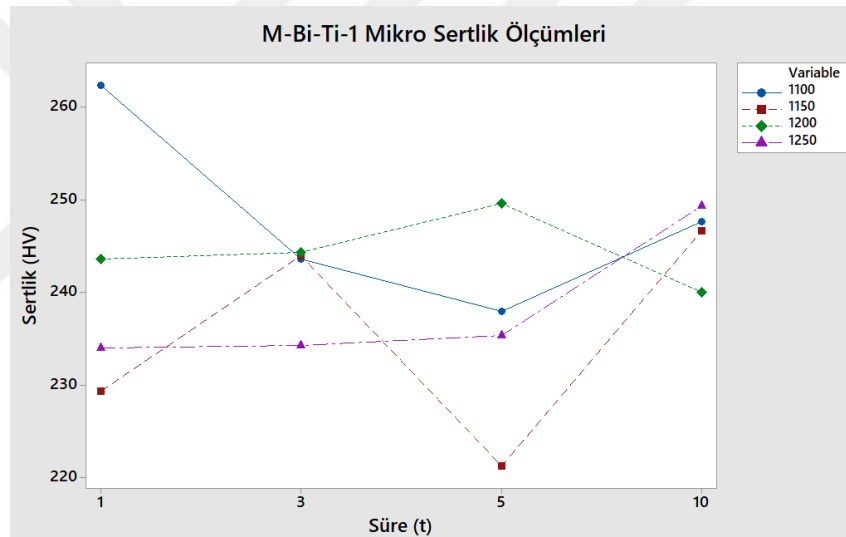
Mevcut çalışmada ise en yüksek sertlik değerlerine , doğal hammadde ve atıklar eklenerek üretilen MAS cam-seramiklerinin daha yüksek sertliğe sahip olduğu tespit edilmiştir [101].

Kang ve arkadaşları doğal hammaddeler ve atık hammaddeler kullanarak ürettikleri CMAS sisteminde $SiO_2 / (CaO+MgO)$ oranının mikrosertliğe etkisini incelemişlerdir ve sonuçta 740 HV'nin 670HV'lere düştüğünü gözlemlemiş olup, nedeni olarak SiO_2 oranının ve camsı fazın yapıda artması olarak raporlamışlardır [99].

Xiao ve diğerleri yüksek fırın cürufu ve doğal hammaddeleri kullanarak karışım elde etmişler, elde ettikleri bu karışımın CaO/MgO oranı 5, 9.5 ve 13 olan bileşimlerde $760,800$ ve $840\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ısıl işlem uygulamışlardır. CaO/MgO oranının ve sıcaklık değişimi ile birlikte sertlik değerlerinin en yüksek sıcaklıkta 952, 1088 ve 1235 HV olduğunu belirtmişlerdir [100].



Şekil 4.19. M-Bi-Ti-0 numaralı kompozisyonun 2000gr yük altındaki sertlik değerlerinin süreye göre değişimleri



Şekil 4.20. M-Bi-Ti-1 numaralı kompozisyonun 2000gr yük altındaki sertlik değerlerinin süreye göre değişimleri

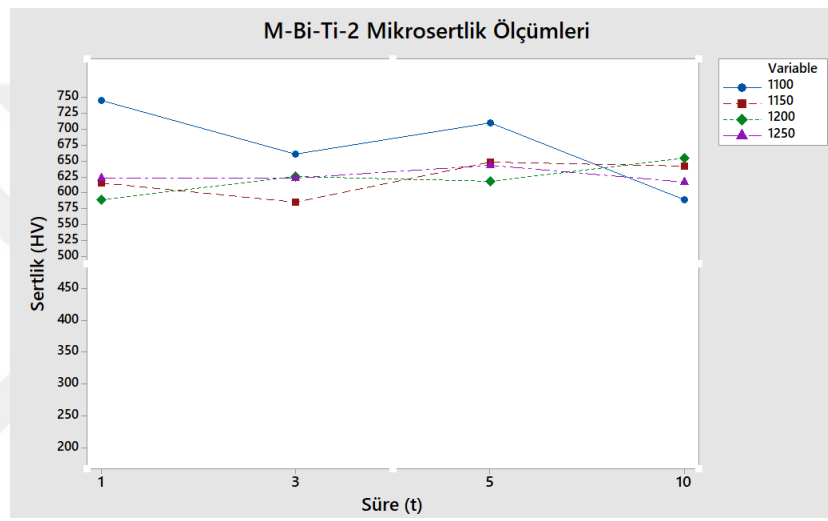
Belirtilen deneysel çalışmada kordiyerit oluşum sıcaklığı yaklaşık 1150 °C’de olarak belirtirsek kompozisyonlardan M-Bi-Ti-0 ortalama değeri 1 saatten 10 saate 239,66 HV’den 242 HV’ye artmıştır.

Aynı şekilde Bi₂O₃ katkılı kompozisyonlardan M-Bi-Ti-1 ; 1150 °C’de ortalama sertlik değeri 1 saatten 10 saate 229,33 HV’den 246,66 HV’ye yükselmiştir.

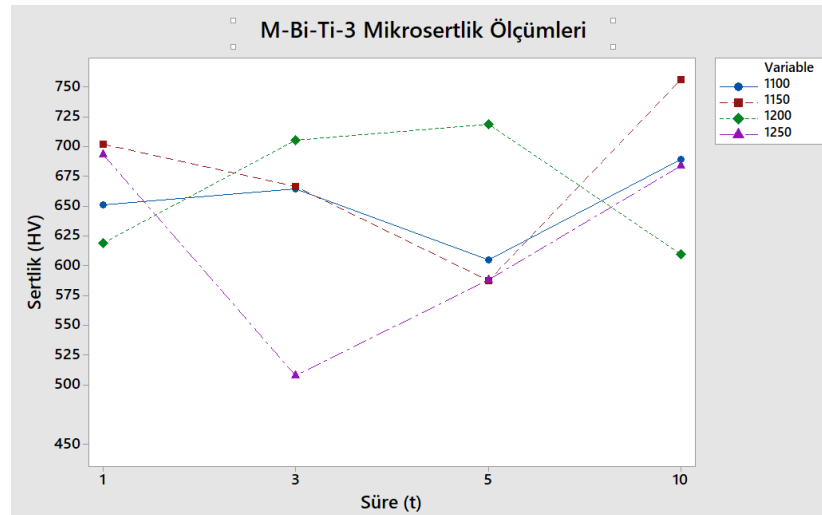
Bi₂O₃ katkı oranı artırılarak alınan M-Bi-Ti-2 kompozisyonunda; 1150 °C’de ortalama sertlik değeri 1 saatten 10 saate 616 HV’den 642,33 HV’ye yükselmiştir.

M-Bi-Ti-3 için ise aynı sıcaklıkta 1 saat ve 10 saat ısıl işlem sonrası ölçülen değerler sırası ile 702,66 HV ve 756,33 HV olarak not edilmiştir.

Sonuç olarak; MAS(MgO-Al₂O₃-SiO₂) içersine Bi₂O₃ - TiO₂ ilavesi ile elde cam seramiğinin farklı sıcaklık farklı süreler ve farklı bileşimlerde sertlik değerleri alınmıştır aldığımız bu sertlik değerlerinde görüldüğü gibi Bi₂O₃ ilavesi oranında yapılan artışla sertlikte artış görülmektedir. Sertlik-süre değerleri grafiğe döküldüğünde de bu sonuç desteklenmektedir.



Şekil 4.21. M-Bi-Ti-2 numaralı kompozisyonun 1000gr yük altındaki sertlik değerlerinin süreye göre değişimleri



Şekil 4.22. M-Bi-Ti-3 numaralı kompozisyonun 1000gr yük altındaki sertlik değerlerinin süreye göre değişimleri

4.4.2. Yoğunluk testi

İlgili deneysel çalışmada üretimi gerçekleştirilen MAST- Bi₂O₃ (Bi₂O₃ katkısız M-Bi-Ti-0 kompozisyonu ve Bi₂O₃ katkılı M-Bi-Ti-1, M-Bi-Ti-2 ve M-Bi-Ti-3 numaralı kompozisyonlar) kodlu cam seramik numunelerin 1100-1150-1200-1250°C'de 1-3-5-10 saat ısıtılma tabii tutulduktan sonra Arşimet prensibi ile deneysel yoğunluklarının yanı sıra teorik yoğunluklar de döküm işleminden sonra elde edilen cam yapının deneysel yoğunlukları hesaplanmıştır.

Tüm kompozisyonlarda en yüksek yoğunluk değerine 3,0162 gr/cm³ ile 1100 °C'de 1 saat süreyle ısıtılma tabii tutulan numunelerde ulaşılmıştır.

Bulunan deneysel ve teorik yoğunluk değerlerinde fark olmasının çok farklı nedenleri olabilmektedir.

Tablo 4.6. MAST ve MAST- Bi₂O₃ kodlu cam seramik numunelerin yoğunluk değerleri

Bileşim	M-Bi-Ti-0				M-Bi-Ti-1			
	1 saat	3 saat	5 saat	10 saat	1 saat	3 saat	5 saat	10 saat
1100 °C	2,8114	2,8698	2,7758	2,6878	2,8657	2,8447	2,6748	2,3217
1150 °C	2,7953	2,6345	2,6343	2,6061	2,8252	2,6459	2,6462	2,5723
1200 °C	2,6352	2,6186	2,5398	2,4322	2,5542	2,5708	2,5271	2,4678
1250 °C	2,4693	2,5704	2,5144	2,3762	2,5796	2,5670	2,3713	2,3408

Bileşim	M-Bi-Ti-2				M-Bi-Ti-3			
	1 saat	3 saat	5 saat	10 saat	1 saat	3 saat	5 saat	10 saat
1100 °C	3,0035	2,6256	2,6922	2,6645	3,0162	2,8867	2,4961	2,6879
1150 °C	2,7133	2,6811	2,6936	2,6942	2,7985	2,7972	2,4638	2,5777
1200 °C	2,6926	2,5407	2,6622	2,6490	2,6419	2,6720	2,4600	2,5908
1250 °C	2,5314	2,5514	2,3753	2,4561	2,6436	2,6554	2,3732	2,4241

Bu farklılığın en önemli nedenlerinden biri deneysel yoğunluk için hazırlanmış numunelerin hatasız olarak üretilememesi, cam ile karşılaştırıldığında ise yoğunluğun düşük çıkmasının nedeni ise ısıtılma işleminden sonra kristalin fazlarının oluşması ve bunun sonucu olarak yapıda meydana gelen porozitelerdir.

Cam-seramik için bileşimlerin yoğunluğunu arttırmak için HIP ve CIP gibi teknikler kullanılarak teorik yoğunluğa yakın sonuçlar elde edilebilmektedir.

İlgili deneysel çalışmada ölçülen deneysel yoğunluk değerlerinin artan sıcaklık ve süreye paralel olarak düşmekte olduğu tespit edilmiştir. Yoğunluğun artan sıcaklıkla birlikte düşmesinin sebebinin porozite miktarının artmasından dolayı olduğu saptanmıştır.

Yapıdaki porozite miktarının artması ise hacimce fazla yer kaplayan cam kütleinin, artan sıcaklıkla birlikte faz dönüşümleri esnasında dönüşüme uğrayan fazların hacimce küçülürken; oluşan boşlukların bileşim tarafından doldurulamamasından kaynaklanmış olduğu belirtilebilir.

Bansal ve arkadaşlarının CaO-MgO-Al₂O₃ ve SiO₂ içine çöl kumu bileşimini 1500 °C'de ergitip suya dökme sureti ile elde ettikleri CMAS üzerinde yaptıkları yoğunluk saptama testinde yapının yoğunluğunu 2,69 gr/cm³ olarak raporlamışlardır [98].

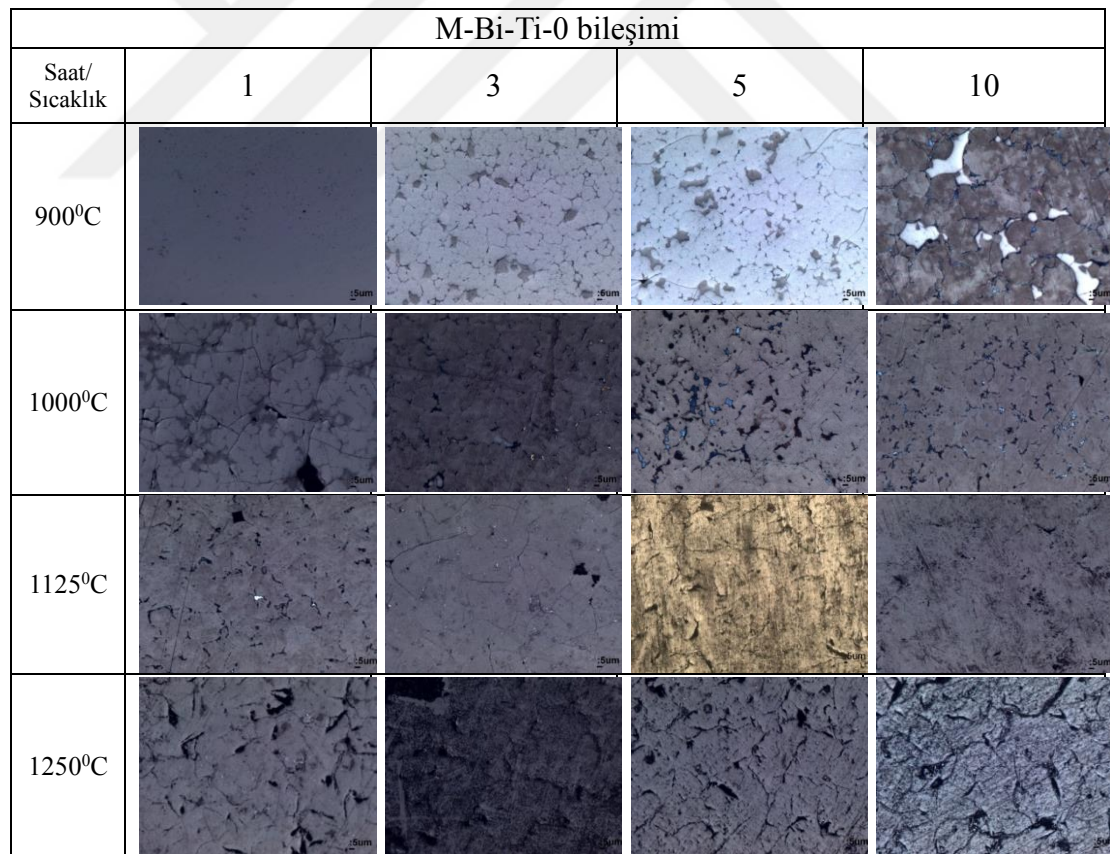
Xiao ve arkadaşlarının yüksek fırın cürufu ve doğal hammaddelerin karışımından ürettikleri, CaO/MgO oranı 5, 9.5 ve 13 olan kompozisyonlarda 760,800 ve 840 °C'de yapılan ısı işlemler sonucunda Arşimet prensibi ile aldıkları ölçümlerde yoğunluğun CaO/MgO oranından çok fazla etkilenmediği ve 2,68 ile 2,72 gr/cm³ olarak elde etmişlerdir [100].

Wiesner ve arkadaşları saf hammaddeler kullanarak ürettikleri cam seramik bileşimde (%23,3 CaO , %3,1 Al₂O₃ , %62,5 SiO₂ ve %6,4 MgO kullanmışlardır. 650 °C'de HIP yöntemi ile disk olarak ürettikleri numunelere yoğunluk ölçümü yapmışlar ve 2,63 gr/cm³ olarak raporlamışlardır [96]. He ve ekibi Ti içeren doğal hammaddeler, yüksek fırın cürufu ve ağırlıkça %7,69 TiO₂ , %0,96 Fe₂O₃ ve %2,88 Cr₂O₃ çekirdekleştirici ekleyerek numuneler elde etmişler , yoğunluk değerinin 2,77 gr/cm³ olarak ölçmüşlerdir. Cr₂O₃ ve TiO₂ ağırlıkça arttıkça yoğunluğun 3,018 gr/cm³ olduğunu belirtmişlerdir [97].

Yapılan deneysel çalışmalarda literatürde kullanılan sıcaklık değerlerinde farklılıklar saptansa dahi genel itibari ile yoğunluk değerleri örtüşmektedir.

4.4.3. Optik mikroskop sonuçları

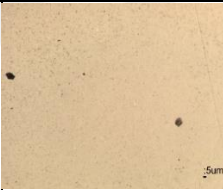
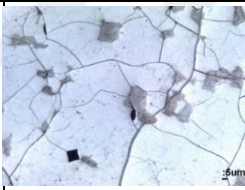
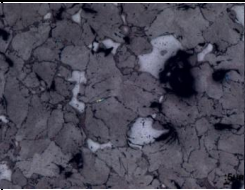
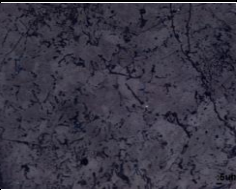


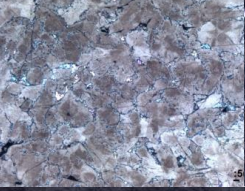
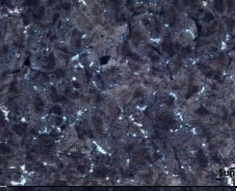
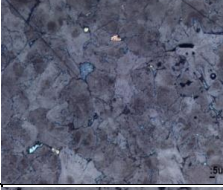



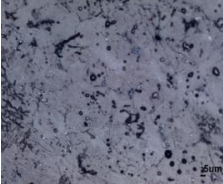



Yapılan deneysel çalışmada kullanılan hammadde ve atıklar kuvars, manyezit atığı, kaolen ve alumina stokiometrik olarak hazırlanmıştır ve $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ cam seramik sistemi üzerine Bi_2O_3 ve çekirdekleştirici olarak TiO_2 'in etkileri incelenmek istenmiştir. Bu çalışmalar çeşitli sıcaklıklarda ve her bir sıcaklık için farklı zamanlarda (1-3-5-10 saat) ve bileşimde (M-B-Ti 0-1-2-3) yapılmıştır. Bu çalışmalar sonucu Manyezit atığından elde edilen MAS cam seramiğinin %5'lik hidroflorik asit (HF) ile 20 saniye süre ile dağlanması sonucunda elde edilen optik mikroyapılar Şekil 4.23.-4.26.'da gösterilmektedir.



Şekil 4.23. M-Bi-Ti-0 Bileşim cam seramiğinin 5x büyütmede çekilmiş optik mikroyapı görüntüleri

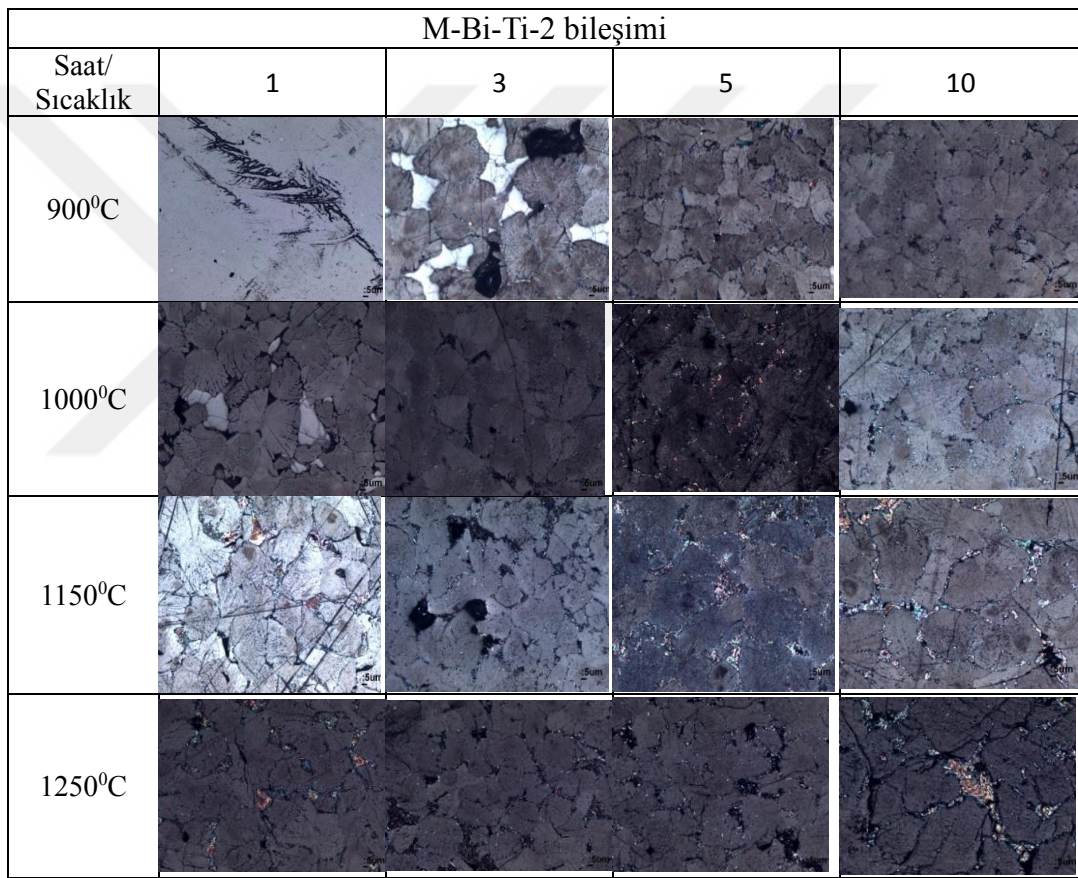
Parlatma ve dağlama işlemleri sonrası farklı sıcaklık, zaman ve bileşimdeki MAS cam seramiğinin optik görüntüleri Şekil 4.23. ve 4.26. arası gösterilmiştir. Zaman ve sıcaklığa bağlı olarak tane boyutunda artışlar gözlemlenmiştir.

Tane büyümesi, sinterleme sırasında yüksek sıcaklığa maruz kalan tanelerin ortalama tane boyutlarının artması olayıdır. Bu olayda bazı taneler büyürken, bazı küçük taneler ise diğer bir taneye katılarak yok olurlar. Burada taneyi büyüten itici güç, tanelerin yüzey enerjisi ve boyut farkıdır. Tane büyümesi prosesi itici gücünü, belirtilen iri ve diğerlerine nazaran ince tanelerin arasında yüzey alanlarına bağlı olan enerji farkları ile hesaplanır. Yüzey enerjilerinde küçük taneler , büyük tanelere göre her daim büyük enerjiye sahiptirler. Küçük tanecikler boyutça genişlemeye başlayacak, bunun doğal sonucu olarak sınırlar arasında yer alan daralacaktır. Gerçekleşen prosenin sonucu olarak enerji miktarında azalma gerçekleşecektir.

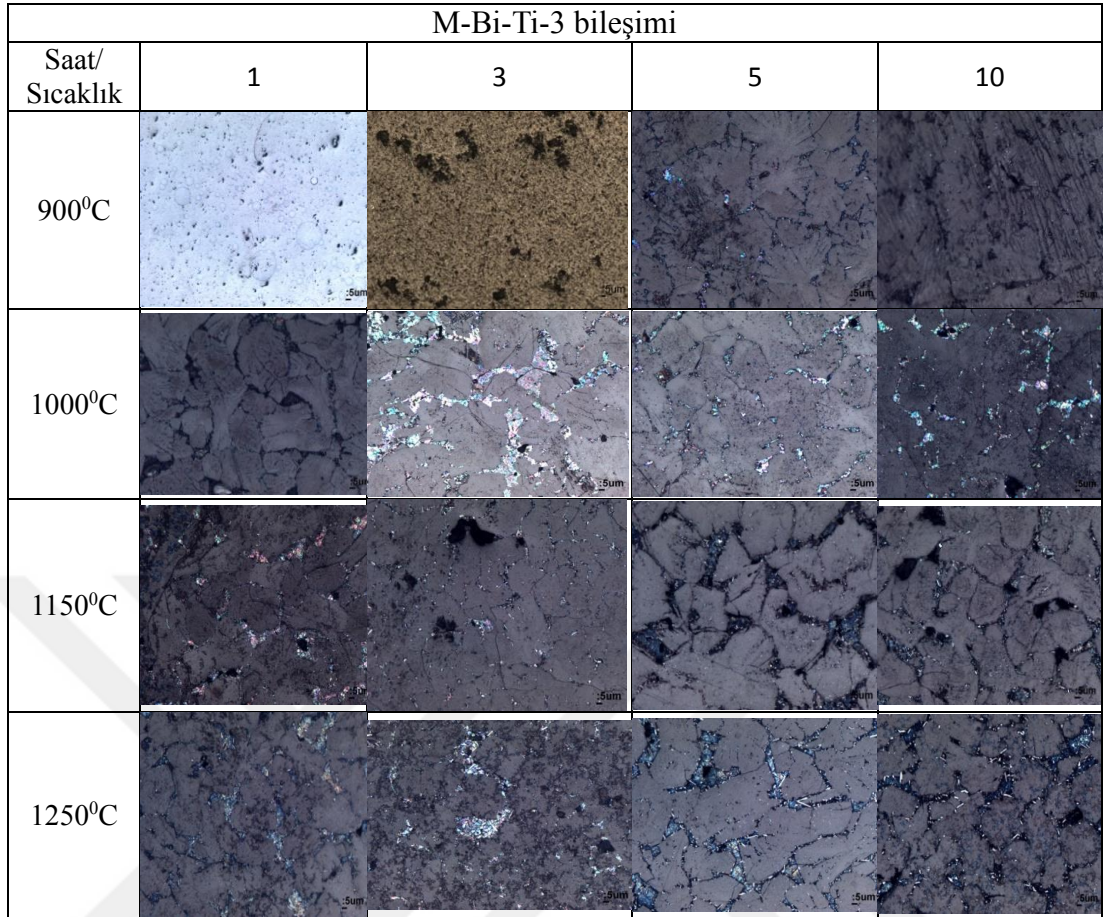
M-Bi-Ti-1 bileşimi				
Saat/ Sıcaklık	1	3	5	10
900°C				
1000°C				
1150°C				
1250°C				

Şekil 4.24. M-Bi-Ti-1 Bileşim cam seramiğinin 5x büyütmede çekilmiş optik mikroyapı görüntüleri

Tane büyümesinin termal özelliklere etkisine bakılacak olursa iri taneli yapıda termal iletkenlik daha yüksektir. İnce taneli yapıda ısı dalgasının çok fazla taneden geçmesi gerektiği için termal iletkenlik düşüktür. Ek olarak tane büyümesi elektrik ve manyetik özellikleri de etkilemektedir. Termal özelliklerle aynı davranış gösterir. İri taneli yapı elektriği daha iyi iletir. Korozif ortamda değerlendirmede; iri taneli refrakter malzemede korozyon özellikleri daha iyi, ince taneli de ise daha kötüdür. Bunun nedeni ince taneli yapıda en zayıf bölge olan tane sınırının daha çok olmasıdır. Tane sınırları kararsız ve zayıf bölgelerdir [102,103].



Şekil 4.25. M-Bi-Ti-2 Bileşim cam seramiğinin 5x büyütmede çekilmiş optik mikroyapı görüntüleri



Şekil 4.26. M-Bi-Ti-3 Bileşim cam seramiğinin 5x büyütmede çekilmiş optik mikroyapı görüntüleri

BÖLÜM 5. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Genel Sonuçlar

Yapılan bu deneysel çalışmada geri dönüşüme katkı sağlaması açısından hammadde kaynağı olarak manyezit atığı ve geleneksel seramik hammaddeler (alümina , kuvars gibi) ile birlikte MAS ($MgO-Al_2O_3-SiO_2$) sistemi içine kordiyerit sıcaklığını düşürmek için Bi_2O_3 ve çekirdeklendirici olarak TiO_2 ilave edilerek stokiometrik karışım hazırlanmıştır. Hazırlanan 4 adet farklı kompozisyonlardan ilkinde sadece TiO_2 ilavesi yapılarak, diğerlerine sırasıyla artan oranlarda Bi_2O_3 eklenmiştir. Hazırlanan bu kompozisyonlar deney akış şemasında da görüldüğü üzere $1500^\circ C$ 'de cam eritme ardından grafit kalıba döküm işlemi uygulanmıştır. $600^\circ C$ 'de 1 saat tavlama işlemi sonucu elde edilen cam kırma ve eleme sonrasında XRD, DTA, SEM ve kinetik analizi yapılmıştır.

Ardından bu camlar $1100-1150-1200-1250^\circ C$ 'lerde 1-3-5 ve 10'ar saat ısıtma işlemine maruz kalarak cam-seramik elde edilmiştir. Elde edilen numunelerin mikrosertlik ve yoğunluk değerleri alınarak optik görüntüleri çekilmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlar aşağıda sırası ile verilmiştir.

1. Yapılan deneysel çalışmaya göre DTA ile dört adet farklı ekzotermik pik saptanmıştır. Bu bulgu, bu sistemde birden fazla fazın kristalleştiğini göstermektedir.
2. Döküm ve tavlama işlemlerinden sonra numunenin öncelikle amorf olduğu görülmektedir. Isıl işlem öncesi camda hiçbir kristal faz mevcut değildir, fakat cam kendiliğinden devrifiye olma eğilimi göstermektedir.
3. Bi_2O_3 katkısız yapılan deneysel çalışmada, $1250^\circ C$ 'de XRD analizi incelendiğinde ana fazın kordiyerit olduğu görülmüştür. Bu durumda DTA

analizinde Tp_3 olarak belirtilen ekzotermik bir pik olan kordiyerit oluşumu 1122°C ila 1140°C olarak belirtilebilir.

4. Sonuçlardan da görüldüğü üzere amorf malzemeler daha düzensiz yapıya sahip olduklarından 2θ 'da pikleri daha geniş aralığa dağılmış ve bombeli görünüme sahiptir. Ancak bunun tersine kristallenme başladığından pikler daha sivri, düzenli ve dar aralıktadırlar. Sonuç olarak; MAS ($MgO-Al_2O_3-SiO_2$) içersine $Bi_2O_3 - TiO_2$ ilave edilerek yapılan çalışmada DTA analizleri sonrası bizmut ilavesi ile kordiyerit oluşum sıcaklıklarında düşüş gözlemlenmiştir. Oluşan kordiyerit fazları ve diğer oluşan fazlar XRD analizinde gösterilmiştir. DTA analizleri incelendiğinde Bi_2O_3 miktarı arttıkça kordiyerit fazının oluşum sıcaklığının düştüğü tespit edilmiştir Bi_2O_3 'ün kordiyerit oluşum sıcaklıklarını 1140-1122°C' den 1107-1076°C'lere düşürdüklerini belirtmişlerdir.
5. DTA analizleri incelendiğinde Bi_2O_3 miktarının artması ile kordiyerit fazının oluşum sıcaklığının düştüğü tespit edilmiştir.
6. DTA analizlerinde tespit edilen kristallenme sıcaklıklarında yapılan ısı işlemler sonrasında oluşan mikroyapı değişimleri, SEM analiziyle tespit edilmiştir. SEM mikroyapılarından görüldüğü gibi Bi_2O_3 ilavesi oranında artış ile kordiyerit oluşum sıcaklıklarını düştüğü yapının kristallenmesinde görülmektedir.
7. DTA analizinde ısıtma hızlarının artmasına paralel olarak kristallenme gerçekleşen pik sıcaklıkları da artış göstermektedir. İlgili açıklamanın nedeni; yüksek hızlarda atomların belirli sıcaklıklarda düzenlenebilmesi için yeterli zaman bulamayarak, bu işlemin daha yüksek sıcaklıklara kaymasından ileri gelmektedir. Isıtma oranının artması ile pik şiddetlerinin arttığı ve piklerin nispeten genişlediği gözlenmiştir. M-Bi-Ti-3' te kristallenme aktivasyon enerjisi katkısızca göre azalmıştır.
8. Tavlanmış cam numunesinin SEM mikroyapısı klasik amorf bir yapıya sahip olduğunu gösterir; malzemeler homojen ve pürüzsüz bir yüzeye sahiptir. Kristalize cam seramiklerin 900°C'de 1 saat ısıtma işlemi tabii tutulduktan sonraki mikro yapısı, $Ca_{0.965}Mg_2Al_{16}O_{27}$ fazı ile ilgili olarak küçük kristalleşen oluşumu gösterilmektedir. Ayrıca bu kristaller 1000°C'de 1 saat boyunca ısıtma işlemi uygulandığında daha büyük ve daha fazladır 1 saat boyunca 1125 °C'de

ısı muamelesinden sonra yapı, kristalleşerek yapısını değiştirdiği gözlemlenmiştir. XRD analizi, $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ (kordiyerit) kristalin oluşumunu göstermektedir. Ortaya çıkan cam seramik çok küçük boyutlu kristallere sahiptir ($\sim 0.5 \mu m$). $1250^\circ C$ 'de 1 saat ısıya maruz bırakıldıktan sonra çubuk benzeri kristaller numunede düzgün bir şekilde oluşmuştur.

9. Yapılan deneysel çalışmada EDS dağılımı, tane yapılarındaki kristal yapı ve elementel dağılım XRD sonuçlarını desteklemektedir.
10. Katkısız olan kompozisyonda deneysel çalışmada kristalizasyon aktivasyon enerjisi (E_a) ve viskoz akış enerjisi (E_c) sırası ile 410 ve 390 kJ/mol^{-1} olarak hesaplanmıştır.
11. Katkısız olan kompozisyonda aktivasyon enerjisi değerlerini kullanarak Avrami sabiti (n) kristallenme şeklini tanımlar. Burada Avrami parametresi “ n ” aralığı $3,43 - 3,98$ 'dir. Bu değer, bu sistem için dominant yani baskın kristalizasyon mekanizması olarak 3 boyutlu bulk kristallenmeyi göstermektedir.
12. Katkılı olan kompozisyonlarda kristalizasyon aktivasyon enerjileri ağırlık % 2,5, 5 ve 10 Bi_2O_3 ilavesi olan karışımlarda sırası ile; 336 ± 4 , 218 ± 1 ve $170 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Bunun yanı sıra viskoz akış değerleri aynı bileşimler için 377 ± 2 , 403 ± 7 ve $407 \pm 21 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak ölçülmüştür. Şöyle ki, kristalizasyon aktivasyon enerjisi (E_a) artan Bi_2O_3 içeriği ile beraber azalır, viskoz akış değerleri değişmez.
13. Aktivasyon enerjisi değerlerini kullanarak Avrami sabiti (n) kristallenme şeklini tanımlar. Burada Avrami parametresi “ n ” aralığı M-Bi-Ti-1, M-Bi-Ti-2 ve M-Bi-Ti-3 için sırası ile $3,36$ 'dan $3,68$ 'e; $5,99$ 'dan $6,23$ 'e ve $4,05$ 'ten $5,33$ 'e kadar hesaplanmıştır. Bu değer, bu sistem için dominant yani baskın kristalizasyon mekanizması olarak 3 boyutlu bulk kristallenmeyi göstermektedir.
14. Mikroyapı görüntülerinde cam-seramiklerin çok iyi bir şekilde kristallendiği görülmektedir. SEM görüntülerindeki beyaz renkli iğnemsî yapıdaki kristaller tipik bir kordiyerit morfolojisini yansıtmaktadır.
15. MAS ($MgO-Al_2O_3-SiO_2$) içersine $Bi_2O_3 - TiO_2$ ilavesi ile elde cam seramiğinin farklı sıcaklık farklı süreler ve farklı bileşimlerde sertlik değerleri alınmıştır

aldığımız bu sertlik değerlerinde görüldüğü gibi Bi_2O_3 ilavesi oranında yapılan artışla sertlikte artış görülmektedir. Başta gözlemlenen sertlik düşüşü uygulanan kuvvet fazlalığındandır.

16. Burada elde edilen bilgilerle MAS ($\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) cam seramiği içerisine Bi_2O_3 ilavesi ve bu oranda artışla birlikte kordiyerit sıcaklığı düşüş göstermekte ve sertlikte artış görülmektedir. Kordiyerit oluşum sıcaklığının üretim aşamasında üretimden ve zamandan tasarruf sağlamaktadır ve daha sert yapılı bir malzeme elde edilmesini sağlamıştır. Sadece sertlik değil korozyon dayanımı gibi pek çok nedenden dolayı cam-seramik uygulama alanının genişliği artmaktadır.
17. Parlatma ve dağlama sonrası farklı sıcaklık, zaman ve bileşimdeki MAS cam seramiğinin optik görüntüleri gösterilmiştir. Zaman ve sıcaklığa bağlı olarak tane boyutunda büyümeler gözlemlenmiştir. Tane boyutunun büyümesi cam seramiklerin özelliklerini destekler niteliktedir. Çünkü artan tane boyutu ile termal, manyetik, elektrik özellikleri ve korozyon dayanımı vb. arttığı gözlemlenmektedir.
18. Yoğunluk değerlerine bakıldığında süre arttıkça yoğunluğun azaldığı, sıcaklık arttıkça yoğunluğun azaldığı gözlemlenmiştir. Bi_2O_3 ilavesi ile yoğunluğun arttığı tespit edilmiştir.

5.2. Öneriler

1. Çekirdeklendiricilerin en önemlileri TiO_2 , ZrO_2 , CeO , V_2O_5 , WO_3 , CrO_3 , NiO , CaF_2 , B_2O_3 , P_2O_5 ve bunların yanı sıra platin grubu olarak adlandırılan geçiş metalleri, asil metal olarak bilinen ve oksidasyon ve korozyona mükemmel direnç gösteren asil metaller, florit olarak anılan mineraller; çekirdeklenme gerçekleşirken merkez oluşturma etkisi göstererek camın kristalizasyon işleminde yadsınamayacak kadar önemli rol almaktadırlar diye belirtilmişti. Belirtilen ilgili tez çalışmasında kullanılan TiO_2 yerine diğer oksitler kullanılabilir.
2. Bi_2O_3 yerine PbO ve Li_2O_3 gibi oksitlerle çalışma tekrarlanabilir.
3. Elde edilen sertlik değerlerine göre aşınma özellikleri incelenebilir.

4. Bu çalışmanın eksikliği dilatometre analizidir, bu analiz yapılırsa çalışmada boyutsal değişim ve termal genleşme katsayısı ölçülebilir.
5. Ülkemizde bulunan değişik doğal hammadde kaynakları ile farklı atıklar cam-seramik üretimi için değerlendirilebilir.
6. Optik mikroskopla elde edilen mikro yapılarda tane büyüme kinetiği yapılabilir.
7. Elde edilen sertlik değerlerine göre kırılma tokluğu hesaplamaları yapılabilir.



KAYNAKLAR

- [1] Barsoum M.W., "Fundamentals of Ceramics", Department of Materials Engineering, Drexel University, USA, First published in 1997 by McGraw-Hill.
- [2] Carter, C. B., Norton, M. G., "Ceramic Materials (Science and Engineering)", Springer, New York, 2007.
- [3] Günay V., Yılmaz Ş., "Cam-Seramikler Bilim ve Teknolojisi, TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü, Kasım 2010.
- [4] Erol, M., "Glass, Glass Ceramic and Sintered Materials Produced From Industrial Wastes", Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006.
- [5] Höland W., Beall G.H., "Glass Ceramic Technology", Second Edition, The American Ceramic Society, Wiley, USA, April 2012.
- [6] Sivasundaram, M., "Glass-ceramics from pulp and paper waste ash", MSc. Thesis, Department of Mining and Metallurgical Engineering, McGill University, Canada, 2000.
- [7] Khater, G.A., Abdel-Motelib, A., El Manawi, A.W., Abu Safiah, M.O., "Glass-ceramics materials from basaltic rocks and some industrial waste. Journal of Non-Crystalline Solids, 358 (8), 1128-1134, 2012.
- [8] Goswami M., Sarkar A., Sharma BI, Shrikhande VK, Kothiyal GP, effect of alumina concentration on thermal and structural properties of MAS glass and glass-ceramics, J Therm Anal Calorim.; 78:699-705, 2004.
- [9] Opera C, Stan C, Rotiu E, Popescu C., Non-isothermal crystallization of cordierite glasses, J Thermal Anal Calorim.; 56:611-5, 1999.
- [10] Kaya G., Turan S., "Yüksek fırın çürufunun seramik sektöründe katma değeri yüksek ürünlerin eldesinde değerlendirilmesi", Mühendis ve Makina - Cilt: 45 Sayı: 536.

- [11] Francis A.A, "Conversion of blast furnace slag into new glass-ceramic material", *Journal of the European Ceramic Society* 24 , 2819–2824, 2004.
- [12] Demirkıran A.Ş., Yılmaz Ş., Şen U., "Grain Growth Kinetics of Glass-Ceramic Produced From Power Plant Fly Ash", *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 8, 1444-1450, 2011.
- [13] Erol M.M., Küçükbayrak S., Meriçboyu Ersoy A., "Endüstriyel atıklardan cam, cam-seramik ve seramik üretimi", *İTÜ mühendislik dergisi*, Cilt:6, Sayı:5-6, 106-119, 2007.
- [14] Hoşgün H.L., Kurama H., "Dissolution Kinetics of Magnesite Waste in HCl Solution", *Industrial and Engineering Chemical Research*, 2012.
- [15] Abalı Y., "Mağnezitin Kalsinasyon Kinetiği ve Saf MgO Üretimi", *S. Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi*, Sayı 17, 159-164, Konya, 2000.
- [16] Mc Millian, P. W., "Glass-Ceramics", Second Edition, Academic Press, London, 1979.
- [17] Mc Colm, I.J., "Ceramic Science for Materials Technologist", Chapman and Hall, New York, 1983.
- [18] Banarjee, S. Tyagi, A.K., *Functional Materials Preparation, Processing and Applications, Glass and Glass Ceramics*, Elsevier, 348-356, 2011.
- [19] Kocabağ, D., *Cam Kimyası, Özellikleri, Uygulaması*, Birsen Yayınevi, İstanbul, 1-21, 2002.
- [20] H. Bach, N. Neuroth, "The Properties of Optical Glass", Springer, Germany, 1998.
- [21] Demirci Y., Günay E, "Crystallization behavior and properties of cordierite glass-ceramics with added boron oxide", *Journal of Ceramic Processing Research*. Vol. 12, No. 3, pp. 352 - 356, 2011.
- [22] M. Erol, S. Küçükbayrak, A. Ersoy-Meriçboyu, "Comparison of the properties of glass, glass–ceramic and ceramic materials produced from coal fly ash", *Journal of Hazardous Materials* 153 , 418–425, 2008.
- [23] Bentli I., Erdoğan N., Birici B, Topal U, Şahbaz O., " Manyezit Ara Ürünün Kalsinasyon-Manyetik Ayırma Yöntemleriyle Zenginleştirilmesi", *Kütahya Kumaş Manyezit Tesisi Atıkların Değerlendirilmesi - Mühendislikte 20. Yıl Sempozyumu*, ZKÜ Mühendislik Fakültesi, Zonguldak, 1999.

- [24] Paul A., "Chemistry of Glasses", Second Edition, Chapman and Hall, London, 1990.
- [25] Jackson K.A, "Kinetic Process (Crystal Growth, Diffusion and Phase Transitions in Materials)", WILEY-VCH Verlag GmbH&Co., KGaA, Weinheim, 2005.
- [26] Ghasemzadeh M., Nemati A., Nozad A., Hamnabard Z. Baghshahi, "Crystallization kinetics of glass-ceramics by Differential Thermal Analysis", *Ceramics – Silikáty* 55 (2) 188-194 , 2011.
- [27] Clupper D.C., Hench L.L., "Crystallization kinetics of tape cast bioactive glass 45S5, *Journal of Non-Crystalline Solids* 318, 43-48, 2003.
- [28] Chang C.R., Jean J.H., "Crystallization Kinetics and Mechanism of Low-Dielectric, Low-Temperature, Cofirable CaO-B₂O₃-SiO₂ Glass-Ceramics" , Department of Materials Science and Engineering, National Tsing Hua University, *J.Am. Ceram. Soc.* , 82 [7] ,1725-32, 1999.
- [29] Öveçoğlu M.L., Kuban B., Özer H., "Characterization and Crystallization Kinetics of a Diopside-Based Glass-Ceramic Developed from Glass Industry Raw Materials", *Journal of the European Ceramic Society* 17, 957-962, 1997.
- [30] Yılmaz Ş., Özkan O.T.,Günay V., "Crystallization Kinetics of Basalt Glass", *Ceramic International*, 22, pg 477-481, 1996.
- [31] Wright, A.F., Fitch, A.N., Hayter, .B., Fender, B.E, Nucleation and Crystallization of Cordierite-TiO₂ Glass-ceramic, Part I-Small Angle Neutron Scattering Measurements and Simulations, *Phys. Chem. Glasses*, 26, 113-118, 1985.
- [32] Partridge, G. , Nucleation and Crystallization Phenomena in Low Expansion Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ Glass-ceramics, *Glass Tech.*, 23, 133-138, 1982.
- [33] Cheng, K. . Determining Crystallization Kinetic Parameters of Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ Glass from Derivative DTA Curves, *Mater. Sci. and Eng.*, 60, 194-199 , 1999.
- [34] Chiang, Y.M., Birnie, D., Kingery, W.D., *Physical Ceramics*, John&Wiley Sons., Inc., New York , 1997.
- [35] Guo X., Yang H., Han C., Song F., "Crystallization and microstructure of Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ glass containing complex nucleating agent", *Thermochimica Acta* 444 , 201–205, 2006.

- [36] Lee Song G., Messing Gary L., "Crystallization of Sol-Gel Derived Lithium Aluminosilicate (LAS) Glass Ceramic Powders, Journal of Non-Crystalline Solids 116 , 125-132, 1990.
- [37] Aydın, C., "Bi₂O₃'ün Kordiyerit Sinterleme Sıcaklığına Etkisi ve Tek Faz Kordiyerit Üretimi", Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı, Temmuz, 2008.
- [38] Pavlikov V.M., Garmash E.P., Tkachenko V.D., Pleskach I.V., Lupin B.K., "Synthesis of Cordierite by Crystallization from MgO-Al₂O₃-SiO₂ tempered glass", Powder Metallurgy and Metal Ceramics, Vol. 49, Nos. 9-10, 2011.
- [39] He Y., Guo J.M., Zhang G.W., Chen X.L. " Preparation of glass-ceramics in the MgO-Al₂O₃-SiO₂ system via low temperature combustion synthesis", J. Ceram. Sci. Tech.06 [03] 201-206, 2015.
- [40] Lo Shi-Hong, Yang Cheng-Fu, "The sintering characteristics of Bi₂O₃ added MgO-CaO-Al₂O₃-SiO₂ glass powder", Ceramics International 24 ,139-144,1998.
- [41] Mısırlı Öder, B., "B₂O₃ ilavesinin Lityumalüminasilikat Cam Seramiğinin Kristalleşme Davranışları ve Isıl Genleşme Özelliklerine Etkisi", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Haziran, 2007.
- [42] Toplan H.Ö., Toplan N., " The Crystallization kinetics of the MgO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ glass ceramic system produced from industrial waste." , J Therm Anal Calorim (2016) 125:695–701.
- [43] Barbieri L., Ferrari A.M., Lancellotti I., Leonelli C., " Crystallization of (Na₂O-MgO)-CaO-Al₂O₃-SiO₂ Glassy Systems formulated from waste products" , J.Am. Ceram.Soc., 83 [10] 2515-20, 2000.
- [44] Lira C., Oliveira N., Alarcon O.E., "Sintering and crystallization of CaO-Al₂O₃-SiO₂ glass powder compacts", Glass Technol., 42 (3), 91–6, 2001.
- [45] Shelby, J.E., Introduction to Glass Science and Technology. Principles of Glass Formation, 7-11, Royal Society, Second Print, 2005.
- [46] Rasmussen, S.C.C, How Glass Changed the World: Origins of Glass : Myth and Known History, 11-19, 2012.

- [47] Yaokulpattana, P., Wakasugi, T., Kondo, S. KAdono, K., Effect of Alkaline and Alkaline Earth Metal Oxides Addition on Glass Formation and Crystallization of ZnO-Al₂O₃-SiO₂ Glasses, Engineering Journal, 19,3, 21-33, 2015.
- [48] Fanderlik, I. Silica Glass and Its Application: Glass Science and Technology, 11. Publishment , Elsevier, New York, 17-20, 1991.
- [49] Mills, K.C., Hayashi, M., Wang, L., Watanabe, T., The Structure and Properties of Silicate Slags. Treatise on Porcess Metallurgy : Process Fundamentals. Elsevier, Waltham, 149-286, 2014.
- [50] Zhao, J.C., Methods for Phase Diagram Determination, The determination of phase diagrams of slag system, Elsevier, 442-452, 2007.
- [51] Krzmacz M.M., Dosler U., Suvorov D., "Effect of a TiO₂ Nucleating Agent on the Nucleation and Crystallization Behaviour of MgO-B₂O₃ -SiO₂ Glass", J. Am. Ceram. Soc., 1-7 , 2012.
- [52] Alp A., "Zonguldak Boksitinin Termal Özelliklerine Tane Boyutunun Etkisi", SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 3. Cilt, 2. Sayı , 27-36, 1999.
- [53] Popescu, C. , Segal, E. ,On The Differences Between Linear and Non-Linear Temperature Programmes, J. of Thermal Anal, 24 ,309 – 310, 1982.
- [54] Whitehead, W. L., Breger, La, Volum Differential Thermal Analysis, 111, 272-281, 1950.
- [55] Özkan, O.T., Kınıkoğlu, S., Taşar, M.S., "Seramik Hammaddelere Uygulanan Kimyasal Analiz ve Test Metodları" , TÜBİTAK MAM, 1979.
- [56] Karadeniz, K., Aydemir, C., "Manyezit Atıklardan MAS Cam-Seramik Sistemleri Üretimi", Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2012.
- [57] Yürüyen, S., "Talk-Kaolen-Alümina Seramik Sisteminde Kordiyerit Oluşumuna Mekanik Aktivasyonun Etkisi", Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nisan, 2011.
- [58] Symkatz-Kloss W., "Differ. Thermal Analy.-Application and Result in Mineralogy" Newyork, 1974.
- [59] Brown, M.E. Differential Thermal Analysis (DTA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC) "in Introduction to Thermal Analysis: Techniques and APPLICATIONS.. Baskı, Kluwer Academic Publishers, Natherland, 55-56, 2001.

- [60] Bunaciu A. A., Undriștioiu A. G., Aboul-Enem H. Y., "X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications", *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 45, 289–299, 2015.
- [61] Klug H.P., Alexander L.E., "X-Ray Diffraction Procedures- For Polycrystalline and Amorphous Materials", New York, John Wiley & Sons Inc., London, 1954.
- [62] Moore D.M., Reynolds R.C., "X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals", Second Edition, Oxford New York, 1997.
- [63] Chipera S.J., Bish D. L., "Fitting Full X-Ray Diffraction Patterns for Quantitative Analysis: A Method for Readily Quantifying Crystalline and Disordered Phases", *Advances in Materials Physics and Chemistry*, 3, 47-53, 2013.
- [64] Vernon-Parry, K. D., "Scanning Electron Microscopy: an introduction", Centre for Electronic Materials, UMIST, 2000.
- [65] Horstmann H., Denk W., "Serial Block-Face Scanning Electron Microscopy to Reconstruct Three-Dimensional Tissue Nanostructure", max Planck Inst., Germany, 2004.
- [66] Silveira G.D., Connors T. E., "Energy Dispersive X-Ray Spectroscopic Analysis-Surface Analysis of Paper", University of Cambridge, Cambridge, U.K., 1995.
- [67] Chinn R. E., "Hardness Bearings, and The Rockwells", National Energy Tech. Laboratory, Advanced Materials & Process, 2009.
- [68] Hill R., Storakers B., Zduner A. B., "A theoretical study of the Brinell hardness test", *Proc. R. Soc. Land. A* 423, 301-330, 1989.
- [69] Liggett W. S., Low S. R., Pitchure D. J., Song J., "Capability in Rockwell C Scale Hardness", *Journak of Research of the National Inst. Of Standards and Tech. , Volume 105, Number 4*, 2000.
- [70] Chuenarrom C., Benjakul P., Daosodsai P., "Effect of Indentation Load and Time on Knoop and Vickers Microhardness Tests for Enamel and Dentin", *Materials Research*, Vol. 12, No. 4, 473-476, 2009.
- [71] Smallman R. E., Ngan A. H. W., "Microhardness Testing", in *Modern Physical Metallurgy*, Eighth Edition, 2014.
- [72] ASTM C, Standart Test Method for Density of Glass by Buoyancy, 693-93 , 2013.

- [73] Bierman J., Kincanon E., “Reconsidering Archimedes’ Principle”, Gonzaga University, Spokane, WA, 2015.
- [74] Yang J, Zhang D, Hou J, He B, Xiao B. Preparation of glassceramics from red mud in the aluminium industries. *Ceram Int.* ; 34:25–30, 2008.
- [75] Wang J, Liu C, Zhang G, Xie J, Han J, Zhao X. Crystallization properties of magnesium aluminosilicate glass–ceramics with and without rare-earth oxides. *J Non-Cryst Solids.*; 419:1–5, 2015.
- [76] Mohaghegh E, Nemati A, Yekta BE, Banijamali S, Rezaei F. Influence of Fe_2O_3 on non-isothermal crystallization kinetics and microstructure of lithium titanium phosphate glass–ceramics. *J Non Cryst Solids.*; 408:130–6, 2015.
- [77] Crosa M., Boero V., Franchini-Angela M., “Determination of Mean Crystallite Dimensions from X-Ray Diffraction Peak Profiles: A Comparative Analysis of Synthetic Hematites”, *Clays and Clay Minerals*, Vol. 47. No, 6, 742-747, 1999.
- [78] Wang J, Cheng J, Deng Z. Effect of alkali metal Oxide on viscosity and crystallization of the $\text{MgO–Al}_2\text{O}_3\text{–SiO}_2$ glasses. *Phys B.*; 415:34–7, 2013.
- [79] Song L, Wu J, Li Z, Hao X, Yu Y. Crystallization mechanisms and properties of a-cordierite glass–ceramics from $\text{K}_2\text{O–MgO–Al}_2\text{O}_3\text{–SiO}_2$ glasses. *J Non Cryst Solids.*; 419:16–26, 2015.
- [80] Dittmer M, Muller M, Russel C. Self-organized nanocrystallinity in $\text{MgO–Al}_2\text{O}_3\text{–SiO}_2$ glasses with ZrO_2 as nucleating agent. *Mater Chem Phys.*;124:1083–8, 2010.
- [81] Torres J. F. , Alarcon J., “Effect of additives on crystallization of cordierite-based glass-ceramics as glazes for floor tiles”, *Journal of the European Ceramic Society* 23, 817–826, 2003.
- [82] Chen G-H, Liu X-Y. Sintering, crystallization and properties of $\text{MgO–Al}_2\text{O}_3\text{–SiO}_2$ system glass-ceramics containing ZnO. *J Alloys Compd.*; 431:282-6, 2007.
- [83] Goel A, Shaaban ER, Melo FCL, Ribeiro MJ, Ferreira JMF. Nonisothermal crystallization kinetic studies on $\text{MgO–Al}_2\text{O}_3\text{–SiO}_2\text{–TiO}_2$ glass. *J Non-Cryst Solids.*;353:2383-91, 2007.
- [84] Djordjevic ´ N. Influence of Bi_2O_3 on sintering and crystallization of cordierite ceramics. *Sci Sinter.*;37:189–97, 2005.

- [85] Gören R., Aydın C., Hepcanlı H., “Kıatı Hal Reaksiyonları ile Düşük Sıcaklıklarda Kıordiyerit Sentezi”, DPU, Seramik Mühendisliği Bölümü, Uluslararası Katılımlı VII. Seramik Kongresi, Afyonkarahisar, 2008.
- [86] Zang P, Gao L, Yuan Q, Peng H, Ren X, Zhang D. Crystallization behaviour and performance of MgO-Al₂O₃-SiO₂ glass-ceramics by sintering Adv Mater Res.; 92:65-71, 2010.
- [87] Çetin S., "Deli Halil (Osmaniye) Bazaltik Pomzalarının Cam-seramik Yapımında Kullanım Olanakları ve Karakterizasyonu", Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 2012.
- [88] Mukherjee, D.P., Das, S.K. SiO₂-Al₂O₃-CaO glass-ceramics: Effects of CaF₂ on crystallization, microstructure and properties. Ceramic International, 39(1), 571-578, 2013.
- [89] Mahadevan S, Giridhar A, Singh AK. Calorimetric measurements on as-sb-se glasses. J Non Cryst Solids.;88:11–34, 1986.
- [90] Ercenk E. The crystallization kinetics of the CaO-SiO₂-P₂O₅-MgO-Al₂O₃ base glass system. J Non-Cryst Solids.; 387:101–106, 2014.
- [91] Belhouchet H, Hamidouche R, Torrecillas R, Fantozzi G, The non-isothermal kinetics of mullite formation in boehmite-zircon mixture. J Therm Anal Calorim.; 116:795-803, 2014.
- [92] Gorokhovskii, A.V., Gorokhovskii, V.A., Meshcheryakov D.V., Kopchekchi, A.A. Productio of glass ceramics as a method for compherensive utilization of chemical Industry waste. Glass and Ceramics, 59(9), 353-355, 2002.
- [93] Hu A-M, Li M, Mao D-L. Crystallization of spodumene-diopside in the las glass ceramics with Cao and Mgo addition. J Therm Anal Calorim.;90:185–189, 2007.
- [94] Djordjevic N. Influence of Bi₂O₃ on sintering and crystallization of cordierite ceramics. Sci Sinter.; 37:189-97, 2005.
- [95] Obradovic N, Dordevic N, Filipovic S, Nikolic N, Kosanovic D, Mitric M, Markovic S, Pavlovic V. Influence of mechanochemical activation on sintering of cordierite ceramics in the presence of Bi₂O₃ as a functional additive. Powder Technol.; 218:157-61, 2012.
- [96] Wiesner, V., L., Bansal, N., P., Mechanical and thermal properties of calcium-magnesium aluminosilicate (CMAS) glass, Journal of European Ceramic Society, 35, 2907-2914,2015.

- [97] He, D., GaO, C., Pan, J., Xu, A., Preparation of glass ceramics with diopside as the main crystalline phase from low and medium titanium-bearing blast furnace slag, *Ceramic International*, 44, 1384-1393, 2018.
- [98] Bansal, N., P., Choi, S., R., Properties of CMAS glass from desert sand, *Ceramic International*, 41, 3901-3909, 2015.
- [99] Kang, J., Wanga, J., Cheng, J., Yuan, J., Hou, Y., Qian, S., "Crystallization behaviour and properties of CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ glass cermaic synthezed from granite wastes", *Journal of Non- Crystalline Solids* 457, 111-115 ,2017.
- [100] Xiao, H., Cheng, Y., Yu, L., Liu, H., A study on the preparation of CMAS glass ceramics by in situ crystallization, *Material Science and Engineering A43*, 191-195, 2006.
- [101] Das, S., K., Mukherejee, D., P., Effects of nano silica on synthesis and properties of glass-ceramics in SiO₂-Al₂O₃-CaO-CaF₂ glass system: A comparison, *Journal of Non-crystalline Solids*, 368, 98-104, 2013.
- [102] Rice R. W., "Mechanical Properties of Ceramics and Composites – Grain and Particle Effects" , 1st Edition, 2000.
- [103] Hin T. S., "Engineering materials for Biomedical Applications – Biomaterials Engineering and Processing Series" , Vol 1 , World Scientific, 2004.

ÖZGEÇMİŞ

Cansu BAŞARAN, 26.04.1991'de Edirne'de doğdu. İlk ve orta ve eğitimini Tekirdağ'ın Çorlu ilçesinde, lise eğitimini Çerkezköy ilçesinde tamamladı. 2009 yılında Çerkezköy H. Fahri Zübül Yabancı Dil Ağırlıklı (Anadolu) Lisesinden mezun oldu. 2009 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji Malzeme Mühendisliği bölümünü 2013 yılında bitirdi. Lisansı bitirdiği 2013 yılı Güz Dönemi'nde Sakarya Üniversitesi'nde, Fen Bilimleri Enstitüsü'ne bağlı olan, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında lisansüstü eğitime başladı. 2014 yılında Erasmus öğrenci değişimine bağlı olarak Portekiz Aveiro üniversitesinde 1 yılını tamamladı. 2015 yılının Ekim ayında başladığı plastik sektöründe otomotiv ve beyaz eşya alanında hizmet veren Farel Plastik'te Proje-Kalite Mühendisliği yaptı, 2017 Ocak ayında başladığı Eaton-Polimer Kauçuk'ta çalışma hayatına halen Kıdemli Proje-Kalite Mühendisi olarak devam ediyor.