

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

Suna ÇETİN

**DELİ HALİL (OSMANIYE) BAZALTİK POMZALARININ
CAM SERAMİK YAPIMINDA KULLANIM OLANAKLARI VE
KARAKTERİZASYONU**

JEOLOJİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ADANA, 2012

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DELİ HALİL (OSMANİYE) BAZALTİK POMZALARININ CAM SERAMİK
YAPIMINDA KULLANIM OLANAKLARI VE KARAKTERİZASYONU**

Suna ÇETİN

DOKTORA TEZİ

JEOLOJİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu Tez 18/01/2012 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği ile Kabul Edilmiştir.

.....
Yrd. Doç. Dr. Mustafa AKYILDIZ
DANIŞMAN

.....
Prof. Dr. Fikret İŞLER
ÜYE

.....
Yrd. Doç Dr. Yusuf Ziya HALEFOĞLU
ÜYE

.....
Yrd. Doç. Dr. Atilla EVCİN
ÜYE

.....
Yrd. Doç Dr. Nergis KILINÇ MİRDALI
ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No:

Prof. Dr. İlhami YEĞİNGİL
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma Ç. Ü. Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: MMF2008D5

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZ

DOKTORA TEZİ

DELİ HALİL (OSMANİYE) BAZALTİK POMZALARININ CAM SERAMİK YAPIMINDA KULLANIM OLANAKLARI VE KARAKTERİZASYONU

Suna ÇETİN

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ JEOLOJİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Mustafa AKYILDIZ

2. Danışman: Prof. Dr. Erdem DEMİRKESEN

Yıl: 2012, Sayfa: 101

Jüri : Yrd. Doç. Dr. Mustafa AKYILDIZ

: Prof. Dr. Fikret İŞLER

: Yrd. Doç. Dr. Yusuf Ziya HALEFOĞLU

: Yrd. Doç. Dr. Atilla EVCİN

: Yrd. Doç. Dr. Nergis KILINÇ MİRDALI

Doğal kaynakların tüketimi sonucu artan hammadde ihtiyacı, çeşitli malzemelerin üretiminde atık malzemelerin ve doğal kayaçların alternatif hammadde olarak değerlendirilmesini kaçınılmaz kılmaktadır. Bu çalışmada, cam-seramik malzemelerin üretiminde kullanılacak alternatif hammadde kaynağı olabileceği düşünülen ve doğal kayaç grubunda yer alan; Doğu Akdeniz Bölgesi'nde geniş bir alana yayılmış yerüstü rezervine sahip bazaltik pomzanın cam seramik yapımında kullanılabilirliği araştırılmıştır.

1450°C'de 3 saat bekletilerek dökülen cam örneğine diferansiyel termal analiz yapılmış, elde edilen sonuçlar doğrultusunda, çekirdeklenme ve ısıl işlemler uygulanmıştır. Uygulanan ısıl işlem koşullarında meydana gelen faz dönüşümleri ve mikroyapıları diferansiyel termal analiz (DTA), x-ışınları difraksiyonu (XRD) ve taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile belirlenmiştir. Bazalt cam-seramiklerinin yoğunluk, sertlik ve eğilme dayanımı gibi fiziksel özelliklerinin yanı sıra kimyasal özellikleri de tespit edilmiştir. Aynı işlemler belirli oranlarda (%2-%6) TiO₂ çekirdeklendirici katkı maddesi ilave edilmiş bazalt camlarına da uygulanmıştır.

Yapılan çalışmalar sonucunda bazaltik pomzadan camlaşma özelliği yüksek, homojen siyah renkli bazalt camları elde edilmiş; uygun ısıl işlemler sonucunda katksız bazalt camı ve %2-%4 TiO₂ katkılı bazalt camlarının kristallendirilmesi ile piroksen fazı oluşmuştur. %6 TiO₂ katkılı bazalt camlarının kristallendirilmesi ile de piroksen fazına ilaveten hematit fazı oluşmuştur. Çekirdeklenme ve kristal büyütme uygulanmış katksız ve katkılı bazalt cam-seramiklerinin kimyasallara dayanımları oldukça iyi olup sertlik değerleri 615 ile 740 kg/mm² (HV₀₁) arasında, üç nokta eğilme dayanımları da 53-206 MPa arasında değişmiştir.

Anahtar Kelimeler: Bazaltik pomza, Cam-seramik, Kristalizasyon, Piroksen, Hematit.

ABSTRACT

PhD THESIS

USABILITY OF DELI HALIL (OSMANIYE) BASALTIC PUMICE IN GLASS CERAMIC PRODUCTION AND CHARACTERIZATION

Suna ÇETİN

ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF GEOLOGY ENGINEERING

Supervisor : Asst. Prof. Dr. Mustafa AKYILDIZ
II. Supervisor : Prof. Dr. Erdem DEMİRKESEN
Yıl: 2012, Sayfa: 101
Jury : Asst. Prof. Dr. Mustafa AKYILDIZ
: Prof. Dr. Fikret İŞLER
: Asst. Prof. Dr. Yusuf Ziya HALEFOĞLU
: Asst. Prof. Dr. Atilla EVCİN
: Asst. Prof. Dr. Nergis KILINÇ MİRDALI

The need for raw materials ever-increasing due to the consumption of natural sources makes it inevitable to use waste materials and natural rocks as alternative raw materials in the production of various materials. This study investigates the usability of basaltic pumice in glass ceramic production, which is cited within natural rock group that may become alternative raw material source and has a widely distributed surface reserve in East Mediterranean Region.

Differential thermal analysis was performed on glass sample poured into mold after 3 hours at 1450°C, and accordingly, nucleation and thermal processes were applied. Phase transformations and microstructures forming under thermal process conditions were determined by differential thermal analysis (DTA), x-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). Chemical properties of basaltic glass-ceramics were determined besides physical properties like density, rigidity and flexure strength. The same processes were also applied to basaltic glasses with (2%-6%) TiO₂ nucleating agents.

Homogenous and black basalt glasses with high glassing property were obtained from basaltic pumice as a result of the performed applications, and pyroxene phase was formed by the crystallizations of unsupplemented basalt glasses and 2%-4% TiO₂ supplemented basalt glasses. Besides pyroxene phase, hematite phase was formed by the crystallization of 6% TiO₂ supplemented basalt glasses. Supplemented and unsupplemented basalt glass ceramics subjected to nucleation and crystallization growth processes demonstrated good distribution to chemicals and their rigidity ranged between 615-740 kg/mm² (HV₀₁), biaxial flexure strength ranged between 53-206 MPa.

Key Words: Basaltic pumice, Glass-Ceramic, Crystallization, Pyroxene, Hematite.

TEŞEKKÜR

Çalışmam boyunca değerli fikir ve önerilerinden yararlandığım, her türlü olumsuzlukta sabrını esirgemeyen danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Mustafa AKYILDIZ'a teşekkür ederim.

Bu çalışmanın yürütülmesi ve sonuçlandırılmasında yardıma ihtiyaç duyduğum her an değerli fikir ve tecrübelerini benimle paylaşan, beni yüreklendiren saygıdeğer hocam eş danışmanım Prof. Dr. Erdem DEMİRKESEN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez izleme komitesi üyelerinden Prof. Dr. Fikret İŞLER ve Yrd. Doç. Dr. Yusuf Ziya HALEFOĞLU'na bilimsel katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Çalışmamın her aşamasında yurt dışında olmasına rağmen değerli fikirlerini paylaşarak çalışmamla ilgili her sorumu cevaplandıran İTÜ öğretim üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Melek Mümine EROL'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamın farklı bölümlerinde değerli bilgi birikimini paylaşan Fırat Üniversitesi Fizik Bölümü öğretim elemanı Arş. Gör. Ömer KILIÇ'a, Mersin Üniversitesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Yrd. Doç. Dr. Göktürk AVŞAR'a, Sakarya Üniversitesi Seramik Ana Bilim Dalı öğretim üyesi Doç. Dr. Şenol YILMAZ'a, Çukurova Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi Seramik Bölümü öğretim üyesi Yrd. Doç. Dr. Nergis KILINÇ MİRDALI'ya ve Yüksek Malzeme ve Metalurji Mühendisi Fikri Erdem ŞEŞEN'e teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım sırasında fedakârlıklarını esirgemeyen Paşabahçe Cam Araştırma Merkezi çalışanlarından Melek ORHON ve Merve AKDEMİR'e; Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi çalışanlarından İhsan AKŞİT, Fatma Kılıç DOKAN ve Altınay BOYRAZ'a, Yıldız Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı çalışanlarından Duygu Ceylan ERDOĞAN ve Yeliz İPEK'e, Çukurova Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü Jeokimya Laboratuvarı çalışanı Ertuğrul ÇANAKÇI'ya teşekkür ederim.

Uzun ve yorucu doktora eğitim sürecinde bana her türlü manevi desteği veren aileme ve dostlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Bunlara ek olarak doktora tezimin yürütülmesinde maddi destek sağlayan. Ç.Ü. Araştırma Fonuna (Proje No: MMF2008D5) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	X
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	XII
1. GİRİŞ.....	1
2. CAMLARIN OLUŞUMU VE YAPILARI.....	5
2.1. Camın Tanımı.....	5
2.2. Cam Oluşum Kriterleri.....	7
2.2.1. Goldschmidt Teorisi.....	8
2.2.2. Zachariasen Teorisi.....	8
2.2.3. Smekal Teorisi.....	9
2.2.4. Stanworth Teorisi.....	9
2.2.5. Sun Teorisi.....	12
2.2.6. Rawson Teorisi.....	12
3. CAM SERAMİKLER.....	13
3.1. Cam Seramiklerin Tanımı.....	13
3.2. Cam Seramiklerin Tarihçesi.....	14
3.3. Cam Seramiklerin Bilimsel ve Teknolojik Önemi.....	16
3.4. Faz Dönüşümü.....	17
3.5. Faz Dönüşümü Kinetiğinin Teorisi.....	18
3.6. Karışmazlık/ Faz Ayrışımı.....	19
3.7. Çekirdeklenme.....	19
3.8. Cam Seramik Üretimi.....	25
3.8.1. Klasik Cam Seramik Üretim Yöntemi.....	25
3.8.1.1. Cam Üretimi.....	25
3.8.1.2. Camın Şekillendirilmesi.....	26

3.8.1.3. Camın Kontrollü Kristalizasyon İşlemi.....	26
3.8.2. Toz Metodu İle Cam Seramik Üretimi	31
3.8.3. Isıl İşlem Prosesi İle Fiziksel Özelliklerde Meydana Gelen Değişmeler	32
3.9. Cam Seramik Üretiminde Kullanılan Çekirdeklendiriciler ve Özellikleri.....	34
3.10. Cam Seramiklerin Özellikleri.....	35
3.10.1. Mikroyapı ve Porozite.....	35
3.10.2. Kimyasal Kararlılık.....	36
3.10.3. Özgül Ağırlık	36
3.10.4. Termal Özellikler	37
3.10.5. Mekaniksel Özellikler	37
3.10.6. Yoğunluk	37
3.10.7. Sertlik	39
3.11. Cam Seramiklerin Kullanım Alanları	39
3.11.1. Düşük Genleşmeli Cam-Seramikler	40
3.11.2. Isıya Dayanıklı Cam-Seramikler	41
3.11.3. Biyomedikal Uygulamalarda Kullanılan Cam-Seramikler	42
3.11.4. Kemik Yerine Cam-Seramiklerin Kullanımı.....	42
3.11.5. Dişçilikte Cam-Seramiklerin Kullanımı.....	43
3.11.6. Aşınmaya Dayanıklı Boru, Plaka, Pompa ve Yataklarda Kullanılan Cam- Seramikler	44
3.11.7. Motorlarda Kullanılan Cam-Seramikler	44
3.11.8. Lazerlerde Kullanılan Cam-Seramikler.....	45
3.11.9. Radyoaktif Atıkların Depolanmasında Kullanılan Cam-Seramik.....	46
3.12. Cam-Seramik Sistemleri	49
3.12.1. $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ sistemi (LAS).....	49
3.12.2. $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ sistemi (MAS).....	50
3.12.3. $LiO_2-MgO-SiO_2$ sistemi	51
3.12.4. Alkali içermeyen yüksek ZnO'li sistemler.....	52
3.12.5. $LiO_2-ZnO-SiO_2$ sistemi	52
3.12.6. Değişik alümina silikat sistemlerinden türetilen cam-seramikler.....	55

3.12.7. Atıklardan ve Doğal Kayaçlardan Üretilen Cam-Seramikler.....	56
3.12.7.1 Atıklardan üretilen cam-seramikler	56
3.12.7.2 Doğal kayaçlardan üretilen cam-seramikler.....	57
4. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	59
4.1. Son Yıllarda Cam-Seramikler ile İlgili Yapılan Çalışmalar.....	59
4.2. Bazalt ve Bazaltik Pomza Kullanılarak Üretilen Cam Seramikler ile İlgili Yapılan Son Yıllardaki Çalışmalar	60
5. MATERYAL VE METOD	63
5.1. Materyal.....	63
5.1.1. Çalışmada Kullanılan Hammadde ve Bölgenin Jeoloji Haritası	63
5.2. Metod.....	64
5.2.1. Çalışmada Kullanılan Hammadde ve Hazırlanması.....	64
5.2.2. Ergitme	65
5.2.3. Diferansiyel Termal Analizler ve Kinetik Çalışmalar	66
5.2.4. Camların Kontrollü Kristalizasyon Isıl İşlemleri	68
5.2.5. Cam-Seramiklerin X-Işınları Difraksiyon Analizi	69
5.2.6. Mikroyapı Karakterizasyonu	69
5.2.7. Mikrosertlik Testi	69
5.2.8. Eğilme Dayanımı Testi	69
5.2.9. Kimyasal Dayanımın Belirlenmesi.....	70
5.2.10. Yoğunluk Testi	70
6. BULGULARVE TARTIŞMA	71
6.1. Camların Diferansiyel Termal Analizleri.....	71
6.2. Isıl İşlem Uygulanan Numunelerin XRD Analizleri.....	75
6.3. Üretilen Cam Numunesinin Kristalizasyon Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması.....	78
6.4. Mikroyapı Karakterizasyonu	79
6.5. Mikrosertlik Testleri.....	86
6.6. Eğilme Dayanım Testi Sonuçları	86
6.7. Kimyasal Dayanımın Belirlenmesi	87
6.8 Yoğunluk Değerlerinin Belirlenmesi	88

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	89
7.1. Sonuçlar	89
7.2. Öneriler	92
KAYNAKLAR.....	93
ÖZGEÇMİŞ	99

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 3.1. Çekirdeklenme ve büyüme mekanizması ile spinodal ayrışma arasındaki farklılıklar	24
Çizelge 3.2. Cam-seramiklerde mikro yapı-özellik ilişkileri.....	35
Çizelge 3.3. Cam, cam-seramik ve konvansiyonel seramiklerin yoğunlukları.....	37
Çizelge 3.4. Camlar ve cam-seramiklerin sertlik değerleri.....	39
Çizelge 3.5. Cam-seramik sistemlerinin kullanım alanları.....	46
Çizelge 3.6. Hızlı pişirim rejiminde kullanılan cam-seramik sistemleri	47
Çizelge 3.7. Cam-Seramik Bileşimine Örnekler	53
Çizelge 3.8. Bazaltların kimyasal bileşimleri	56
Çizelge 5.1. Deli Halil(Osmaniye) Bazaltik Pomzanın Kimyasal Analizi	65
Çizelge 5.2. Avrami üsteli (n) değerine bağlı olarak kristallenme mekanizmasının değişimi	68
Çizelge 6.1. Bazaltik pomza camının kontrollü ısı işlem programı	72
Çizelge 6.2. Bazaltik pomza camının TiO ₂ oranına göre cam geçiş ve kristalizasyon sıcaklıkları	75
Çizelge 6.3. Bazaltik pomza camının kristallenme türünü tanımlayan Avrami üsteli (n) değerleri	79
Çizelge 6.4. TiO ₂ katkısız, %2, %4 ve %6 TiO ₂ katkılı çekirdeklenme ve kristal büyütme uygulanmış numunelerin Vickers sertlik değerleri	86
Çizelge 6.5. TiO ₂ katkısız, %2, %4 TiO ₂ ve %6 TiO ₂ katkılı çekirdeklenme ve kristal büyütme uygulanmış numunelerin eğilme dayanım değerleri ..	87
Çizelge 6.6. TiO ₂ katkısız, %2, %4 ve %6 TiO ₂ katkılı çekirdeklenme ve kristal büyütme uygulanmış numunelerin kimyasallara karşı dayanımları.....	88
Çizelge 6.7. TiO ₂ katkısız, %2, %4 ve %6 TiO ₂ katkılı çekirdeklenme ve kristal büyütme uygulanmış numunelerin yoğunluk değerleri	88

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 2.1. Sıvı- Katıhal arasındaki ilişki ve cam dönüşümü	6
Şekil 2.2. Sodyum oksitin SiO ₄ tetrahedrası ile tepkimeye girme düzeni	10
Şekil 2.3. Soda-silika basitleştirilmiş yapısının iki boyutlu gösterimi	11
Şekil 3.1. Sıvı fazın ayrışması ve kristalleşmesinde faz dönüşümlerinin sınıflandırılması.....	23
Şekil 3.2. Cam-seramiklerin ısı işleme.....	27
Şekil 3.3. Cam yapısının ısı işlem ile birlikte yavaş bir şekilde kristal yapı haline gelmesi.....	28
Şekil 3.4. Kristalizasyon gösteren bir camın DTA eğrisi	29
Şekil 3.5. Çekirdeklenme ve büyüme hızının sıcaklıkla değişimi	30
Şekil 3.6. Orijinal camlara ve cam-seramiklere ait ısı genleşme eğrileri	33
Şekil 3.7. Li ₂ O-Al ₂ O ₃ -2SiO ₂ sisteminde (% mol) cam oluşum bölgesi	49
Şekil 3.8 MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ sisteminde (% mol) cam oluşum bölgesi.....	50
Şekil 3.9. Li ₂ O-MgO-SiO ₂ sisteminde (% mol) cam oluşum bölgesi	50
Şekil 3.10. ZnO-Al ₂ O ₃ -2SiO ₂ sisteminde (% mol) cam oluşum bölgesi	51
Şekil 3.11. Li ₂ O -ZnO-SiO ₂ sisteminde (% mol) cam oluşum bölgesi.....	52
Şekil 3.12. Bazı ticari camlar için viskozitenin sıcaklıkla değişimi.....	54
Şekil 5.1. Deli Halil (Osmaniye) jeoloji haritası	63
Şekil 5.2. Deli Halil (Osmaniye) bazalt tüfü yatakları fotoğrafları.....	64
Şekil 5.3. Avrami üssel (n) değerinin hesaplanmasında kullanılan ΔT'nin ölçülmesini gösteren DTA kristallenme piki	68
Şekil 6.1. Katkısız bazaltik pomzadan elde edilen dökme cama ait DTA Grafiği....	71
Şekil 6.2. %2 TiO ₂ katkılı bazaltik pomzadan elde edilen dökme cama ait DTA grafiği.....	73
Şekil 6.3. %4 TiO ₂ katkılı bazaltik pomzadan elde edilen dökme cama ait DTA grafiği.....	74
Şekil 6.4. %6 TiO ₂ katkılı bazaltik pomzadan elde edilen dökme cama ait DTA grafiği.....	74

Şekil 6.5. 665°C’de 3 saat çekirdeklenme ve 832 °C’de 4 saat kristal büyütme ısı işlemi uygulanan TiO ₂ katkısız bileşimin XRD grafiği	76
Şekil 6.6. 665°C’de 3 saat çekirdeklenme ve 832 °C’de 4 saat kristal büyütme ısı işlemi uygulanan %2 TiO ₂ katkılı bileşimin XRD grafiği	76
Şekil 6.7. 665°C’de 3 saat çekirdeklenme ve 832 °C’de 4 saat kristal büyütme ısı işlemi uygulanan %4 TiO ₂ katkılı bileşimin XRD grafiği	77
Şekil 6.8. 665°C’de 3 saat çekirdeklenme ve 832 °C’de 4 saat kristal büyütme ısı işlemi uygulanan %6 TiO ₂ katkılı bileşimin XRD grafiği	77
Şekil 6.9. Katkısız bazaltik pomzadan elde edilen cam numunesinin 5, 10, 15 ve 20 °C/dak’lık ısıtma hızlarından elde edilen DTA grafikleri	79
Şekil 6.10. TiO ₂ katkısız 665°C’de 3 saat çekirdeklenme ve 832 °C’de 4 saat kristal büyütme ısı işlemi uygulanan bileşimin temsili taramalı elektron mikroskobu	81
Şekil 6.11. %2 TiO ₂ katkılı 665°C’de 3 saat çekirdeklenme ve 832 °C’de 4 saat kristal büyütme ısı işlemi uygulanan bileşimin temsili taramalı elektron mikroskobu	82
Şekil 6.12. %4 TiO ₂ katkılı 665°C’de 3 saat çekirdeklenme ve 855 °C’de 4 saat kristal büyütme ısı işlemi uygulanan bileşimin temsili taramalı elektron mikroskobu	83
Şekil 6.13. %6 TiO ₂ katkılı 665°C’de 3 saat çekirdeklenme ve 832 °C’de 4 saat kristal büyütme ısı işlemi uygulanan bileşimin temsili taramalı elektron mikroskobu	84
Şekil 6.14. %6 TiO ₂ katkılı 665°C’de 3 saat çekirdeklenme ve 832 °C’de 4 saat kristal büyütme ısı işlemi uygulanan bileşimin temsili taramalı elektron mikroskobu	85

SİMGELER VE KISALTMALAR

A^0	: Angstrom
ASTM	: Amerika Malzeme Tecrübeleri Kurumu
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
d	: Piramit İzin Uzun Köşegeni
E	: Aktivasyon Enerjisi
E_a	: Kristalizasyon Aktivasyon Enerjisi
ΔG	: Gibbs Serbest Enerji
ΔG_r	: Küresel taneciğin oluşması ile serbest enerjideki değişme
ΔG^*	: r^* yarıçapındaki çekirdekler mevcut olduğunda çekirdeklenmenin olması için aşılması gereken serbest enerji engeli (termodinamik engel)
ΔG_v	: Kristal oluşumu ile meydana gelen serbest enerji değişimi
ΔG_a	: Aktivasyon serbest enerjisi (Çekirdeklenmeye karşı kinetik engel)
g	: Gram
HV	: Hardness Vickers
h	: Planck Sabiti
I	: Homojen Çekirdeklenme Hızı
I_{het}	: Heterojen Çekirdeklenme Hızı
k	: Boltzman Sabiti
MPa	: Mega pascal
μm	: Mikrometre
n	: Birim hacimdeki atomların ve ya moleküllerin sayısı
n_s	: Sıvı Atomların Toplam Sayısı
nm	: Nanometre
P	: Uygulanan Yük
R	: Gaz Sabiti
R_A, R_O	: İyonik Yarıçaplar
t	: Zaman
T	: Sıcaklık
T_g	: Cam Geçiş Sıcaklığı

T_p	: Kristallenme Sıcaklığı
T_y	: Yumuşama Sıcaklığı
T_e	: Ergime Noktası
θ	: Temas Açısı
η	: Viskozite
σ	: Ara Yüz Gerilimi
XRD	: X-Işımları Difraksiyonu
W_a	: Kuru Ağırlık
W_c	: Sıvıdan Çıkarılıp Kabaca Kurulanan Numune Ağırlığı
W_b	: Sıvı İçerisindeki Ağırlık
d_s	: Sıvının Yoğunluğu

1. GİRİŞ

Günümüzde camlar, ihtiyaçların ve teknolojinin gelişmesiyle birlikte, kendilerine birçok yeni kullanım alanları yaratmaktadırlar. Bu kullanım alanlarından biri de cam seramiklerdir.

Seramikler, metaller ile ametallerin birbirleri ile iyonik veya kovalent bağ yapmasıyla oluşan metal dışı, inorganik malzemelerdir. Mevcut bağ yapıları sayesinde iyi bir kimyasal kararlılığa sahiptirler. Seramikler tipik olarak kırılğandır ve çok yüksek erime sıcaklığına sahiptirler. Isıl ve elektriksel iletkenlikleri düşüktür. Bir seramik türü olan cam-seramik malzemeler, kristalleşmeye uygun camların, çekirdeklenme ve kristal büyütme aşamaları sonucu kontrollü kristalleşmesi ile üretilen malzemelerdir. Cam-seramikler kristalleşmenin tamamen homojen cam fazından kaynaklanıyor olmasından dolayı, geleneksel seramiklerden ayrılırlar. Seramiklerde her ne kadar katı hal reaksiyonları nedeniyle yeni kristal tipleri ortaya çıksa da, ya da bir kristalin faz başka bir kristalin faza dönüşse de kristalin malzemenin pek çoğu, daha üretim sürecinin en başında bünyenin içine sokulmuş olur (Öcal, 1997).

Üretildikleri camlara kıyasla cam-seramikler, çok daha yüksek mekanik mukavemete ve darbe direncine; daha yüksek refrakterliğe ve daha düşük ısıl genişleme katsayısına sahip, çok kristalli yapıdaki malzemelerdir (Üzümlü, 2002).

İçyapılarında boşluklar, mikroçatlaklar ve porozite içermeyen cam seramik malzemelerin kristalizasyon ısıl işlemi sonucunda genellikle kristallenmiş bir yapı yerine, ısıl işlem koşullarına ve cam bileşimine bağlı olarak bir miktar kalıntı camı faz mevcuttur. Ana cam içinde çökelen kristallerin boyutlarının küçük olması (1 µm dolayında ve 1 µm'den daha küçük kristaller) bu tür malzemelerin tokluk, darbe dayanımı, aşınma gibi mekanik özelliklerini iyileştiren en önemli etkidir. İstenilen büyüklüklerde ve düzenlerde kristal oluşumunu sağlamak için 1 cm³ hacimde yaklaşık 10¹²-10¹⁵ çekirdek oluşumu gerekmektedir. Bu yoğunlukta ve çoklukta çekirdek sıklığı elde etmek için camın ergitilmesi ve şekillendirilmesi süreci sırasında çeşitli katkılar (çekirdeklendiriciler) kullanılır. En önemli çekirdeklendiriciler, TiO₂, Cr₂O₃, ZrO₂ ve P₂O₅'dir. Çekirdeklendiriciler,

çekirdeklenme merkezi etkisi göstererek camın kristalizasyonunda etkin rol oynamaktadır. Kristal fazların bu çekirdek üzerinde büyümesiyle, kristalizasyon sırasında bir ve ya daha fazla sayıda kristal fazın çökmesi sağlanır. Bu büyümenin morfolojisi çeşitli biçimlerde (dendritik, çubuk, levha, spiral, lameler, sferülit, epitaksal) olabilir (Lütfi, 1991; Headley ve Loehman, 1984). Geleneksel cam şekillendirme yöntemleri (üfleme, presleme, çekme, haddeleme, ekstrüzyon, döküm) ile üretilen cam-seramik malzemelerde amaç, kullanılan çekirdeklendiriciler ile ısı işlem sıcaklık ve süresinin optimize edilerek, amorf olarak üretilmiş camın mikroyapısında ince taneli ve düzenli dağılmış kristallerin elde edilmesidir. (Öveçoğlu, 1991; Uhlmann, 1983 ve Patridge 1994).

Cam seramik üretiminde kullanılacak hammaddeler birtakım özellikleri de beraberinde getirmektedir. Yüksek saflık, yüksek saflıkla beraber yüksek ergime sıcaklığı ve özel ısı işleme tabi tutulmaları gibi özellikler cam seramik üretimini pahalı kılmaktadır. Üretimi zorlaştıran bu sebeplere rağmen; düşük sıcaklıkta eriyen ucuz hammadde kullanımı ile hammadde açısından düşük maliyette cam seramik üretimi mümkün olmaktadır. Düşük sıcaklıkta eriyen ve ucuz olan hammaddeye tipik örnekler demirce zengin silikat kompozisyonlarıdır. Demirce zengin kompozisyonlar sıklıkla doğal kristal oluşturma eğilimi gösterirler (Karamanov ve ark., 2008). Kullanılacağı yerin hizmet şartlarına göre geliştirilen cam-seramikler çoğunlukla saf malzemelerin karıştırılmasıyla üretilmekle beraber, doğal kayalardan (bazalt) ve metalurjik atıklardan da (curuf, uçucu kül) üretilebilmektedir (Beall ve ark., 1976; Cioffi ve ark., 1994). Erimiş kayaların en önemli özelliği aşınma ve korozyona yüksek derecede dayanıklı olmalarıdır. Örneğin; erimiş bazalt maddelerin taşınmasında kullanılan bir donanım bileşeni olarak yer aldığı çelikten 4-10 kat daha fazla hizmet ömrü göstermektedir, bu da onları metaller yerine kullanılacak dikkat çekici birer madde haline getirmektedir. Bu özelliğinin yanı sıra, kristalin bazalt olağanüstü bir hidrolitik tutarlılık gösterir ve oda sıcaklığında güçlü asitlere karşı bile dirençlidir, ancak kaynama sıcaklığında bunlara karşı dayanıksızdır (Hlavac, 1983).

Bu çalışmada, Osmaniye Deli Halil Bölgesi'nde büyük rezerve sahip bazaltik pomza kullanılmıştır. Bazaltik pomzanın 1450 °C'de ergitilmesiyle homojen bir cam

elde edilmiştir. Çekirdeklendirici katkısız ve belirli oranlarda (%2, %4 ve %6) çekirdeklendirici (TiO₂) katkılı bu camlara kontrollü ısı işlem uygulanarak, elde edilen bazalt cam seramiklerinin XRD analizi ile mineralojik yapıları, SEM analizi ile mikro yapıları belirlenmiştir. Üretilen cam-seramiklerin yoğunluk, sertlik, eğilme dayanımı gibi fiziksel özelliklerinin yanı sıra, kimyasal dayanımları da belirlenmiştir.

2. CAMLARIN OLUŞUMU VE YAPILARI

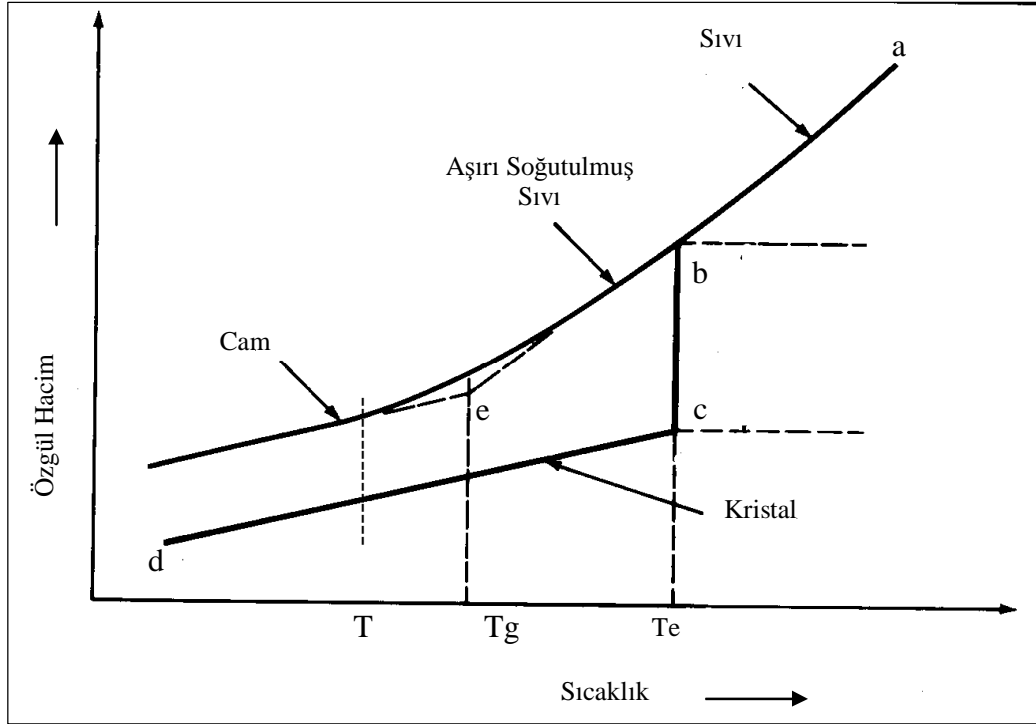
2.1. Camın Tanımı

Sıvı durumdan soğutma sırasında herhangi bir sıcaklıkta kristalleşme veya birden fazla faza ayrışma gibi süresizlik göstermeyen, aynı zamanda soğuma ile viskozitesinde sürekli bir artış olan amorf katı hale cam adı verilir (Maytalman, 1999). Cam, silikanın basit oksitlerle ergitilmesi sonucu elde edilen amorf bir katıdır. Genelde belirli bir bileşimdeki ergimiş viskoz bir malzemenin, düzenli kristal yapıyı oluşturmasına zaman bırakmayacak bir şekilde çok hızlı olarak cam geçiş sıcaklığının altına soğutulması ile yapılır (Vogel, 1994).

Kristalleşme olmaksızın rijit koşullara soğutulmuş amorf yapıya sahip bir malzeme olan cam, kristalin malzemelerde görülen ve periyodik olarak tekrarlanan düzenli kristal yapılarda değildir. Yapılarında birkaç ünitelerden ve boyutları 1000 Å'un altında olan küçük kristaller içermelerine rağmen genelde kısa mesafeli düzen gösterirler. Başlıca organik ve inorganik esaslıdır. Organik esaslı camlar polimerlerden meydana gelir ve buna örnek olarak Pyrex Camı gösterilebilir. İnorganik camlar ise SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 gibi oksitlerden; As_2S_3 , Sb_2S_3 gibi sülfürlerden; BeF_2 , AlF_3 , ZnCl_2 gibi tuzlardan; K_2CO_3 - MgCO_3 gibi karbonatlardan; Au_4Si , Pb_4Si gibi metalik bileşiklerden oluşabilirler (Demirkesen Ders Notları).

Mühendislikte ve genellikle mühendislik dışı uygulamalarda kullanılan camlar oksit esaslı olan camlardır. Cam yapma özelliği çok yüksek olan silis oksit, camlarda en çok kullanılan bileşenlerdir. Bu nedenle oksit esaslı camlar silikat camları olarak adlandırılırlar (Vogel, 1994).

Kristalin malzemedeki farklı olan camlar keskin bir ergime sıcaklığına sahip değildirler. Camlaşma özelliği gösteren bir malzemenin kristalin, amorf ve sıvı durumunda hacim-sıcaklık ilişkisi Şekil 2.1.'de verilmiştir.



Şekil 2.1. Sıvı- Katıhal arasındaki ilişki ve cam dönüşümü (Kocabağ, 2002)

Eğer a noktasındaki bir ergiyik, soğutma sırasında Şekil 2.1.'in üst sıralarındaki eleman veya bileşiklerde olduğu gibi kristallenirse, buna bağlı olarak ergime noktasında (T_e) özgül hacimde önemli bir düşüş, yoğunlukta artış görülür. Eğer ergiyik kristallenmeden soğumaya devam ederse, hacimde böyle ani bir değişme görülmez ve hacim b çizgisi boyunca azalır. Maddenin b ve e noktaları arasındaki hali “aşırı soğutulmuş” olarak nitelenir. Bu durumda soğutma ile hacimdeki küçülme, kısmen atomların termal titreşim seviyelerindeki azalmadan, kısmen de yapısal değişimlerden kaynaklanır. Sıvının kristallenmesi durumunda T_e sıcaklığındaki yapısal değişme çok hızlı gerçekleşir (Kocabağ, 2002).

Normal olarak ertirme sıcaklığında cam oldukça viskoz bir sıvıdır (viskozite $\sim 10^2$ Poise). Genel bir ifade ile sadece ergime noktasındaki viskozitesi yüksek olan sıvıların, soğutuldukları zaman cam oluşturacağını söyleyebiliriz. Viskozitenin yüksek olması, yapısal yeniden düzenlenmeyi güçleştirir. Sıcaklığın düşmesi ile bu, daha da güç hale gelir ve öyle bir noktaya gelir ki, viskozite artık daha fazla yapısal değişimin olamayacağı kadar yüksektir ve e noktasında görüldüğü gibi hacim-sıcaklık eğrisinin eğimi azalarak, ergime noktasında kristallenen maddenin hacim

sıcaklık eğrisine, cd, paralel hale gelir ve hacimdeki azalma, tamamı ile atomların termal titreşim seviyelerindeki azalmadan kaynaklanır (Kocabağ, 2002).

Ergimenin değiştiği Tg sıcaklığı, camın dönüşüm sıcaklığı veya cama geçiş sıcaklığı olarak adlandırılır. Sadece Tg'nin altındaki sıcaklıklarda malzemeyi cam olarak betimlemek uygundur. Bu sıcaklıkta gerçekleştiği kabul edilen cam dönüşümü, bir anda gerçekleşen bir olay olmadığı gibi, herhangi bir cam için Tg sıcaklığı da çok iyi belirlenmiş bir değer değildir. Bu nedenle, “dönüşüm sıcaklığı” yerine, “dönüşüm bölgesi” ifadesi de sıklıkla kullanılmaktadır. Ayrıca Tg sıcaklığı soğutma hızına da bağlıdır: Soğutma hızı azaldıkça Tg sıcaklığı azalır (Kocabağ, 2002).

Eğer cam Tg'nin altındaki bir T sıcaklığında tutulursa hacmi, aşırı soğutulmuş sıvının hacim-sıcaklık eğrisinin bir uzantısı olan noktalı çizgi üzerinde bir değere ulaşana kadar yavaş yavaş azalacaktır. Noktalı çizgiye yaklaştıkça, yani cam aşırı soğutulmuş ergiyiğin T sıcaklığındaki karakteristik “dengeli” iç düzenlenmesine yaklaştıkça, hacimdeki değişme oranı azalır. Bu “dengeli” iç düzenleme, diğer sıvı benzeri yapılara veya düzenlenmelere göre daha düşük enerjiye sahiptir. Fakat elbette bu, madde içindeki atom ve moleküllerin T sıcaklığında mümkün olan en düşük serbest enerjiye sahip oldukları anlamına gelmez, çünkü ergime noktası Te'nin altındaki herhangi bir sıcaklıkta mümkün olan en düşük serbest enerji düzenlenmesi, maddenin kristal haline aittir. Tg'nin oldukça altındaki sıcaklıklarda ise, sıvı-benzeri düzensiz camsı yapının, düzenli kristal yapısına dönüşme hızı yok denecek kadar düşüktür. Tg'nin altında herhangi bir T sıcaklığındaki camın dengesi, “yalancı denge” olarak nitelenebilir (Kocabağ, 2002).

2.2. Cam Oluşum Kriterleri

Cam yapısının oluşabilmesi için ergime sıcaklığının altına hızlı bir şekilde soğutma yapıp aşırı soğumuş sıvının kristalleşmesinin önlenmesi gerekir. Bu nedenle kristalleşme hızı cam oluşumunu kontrol eden önemli bir etkidir. Camlaşan malzemelerde kristalleşme hızı çok düşük olmalıdır. Eğer bir malzeme, camsı amorf yapıda katılaşması için, yeterli hızda soğutulmaz ise kristalleşme meydana gelir.

Oksit esaslı malzemelerin cam oluşturma eğilimleri için geliştirilen altı teori vardır (Şeşen, 2002).

2.2.1. Goldschmidt Teorisi

Goldschmidt 1926 yılında, A bir metal katyonunu göstermek üzere $AmOn$ genel formülü ile ifade edilen bir oksit için camlaşma eğilimi ile iyonik yarıçaplar arasında bir ilişki olduğunu tespit etmiştir. Cam yapıcı oksitlerde $R_A/R_O = 0.2-0.4$ arasındadır. Oksit esaslı iyonik bileşiklerde iyonik yarıçapların oranı koordinasyon sayısını belirler. $R_A/R_O = 0.255$ ile 0.414 arasında olduğunda koordinasyon sayısı dört olmakta ve silikat camlarının çoğunda görülen şebeke yapısı oluşturarak camlaşmayı sağlayan dörtyüzlü (tetrahedral) yapı ortaya çıkarmaktadır (Üzümlü, 2002).

2.2.2. Zachariasen Teorisi

Oksit esaslı camların camlaşma özelliklerini inceleyen Zachariasen 1932 yılında bir oksidin cam yapabilmesi için bazı şartların yerine getirilmesi gerektiğini belirterek şu kuralları ortaya koymuştur (Üzümlü, 2002).

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

A_2O ve AO şeklinde genel formülleri olan oksitler bu kurala uymadıklarından cam oluşturamaz. Periyodik tablodaki 1-A ve 2-A grubu elementlerinin cam yapamamasının sebebi budur. A_2O_3 oksitleri, eğer oksijenler her A atomu çevresinde üçgenler oluşturacak olursa; AO_2 ve A_2O_5 oksitleri eğer oksijen her A atomu çevresinde tetrahedra oluşturursa ve AO_3 ile A_2O_7 oksitleri de, eğer oksijenler her A atomu çevresinde sekizyüzlü (oktahedra) oluşturursa Zachariasen'in kurallarına uyarak cam meydana getirirler. B_2O_3 ve As_2O_3 yapısı üçgen ünitelerden (AO_3)

meydana gelmiş camlar için uygun bir örnektir. SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 ve As_2O_5 ise dörtgen birimlerden (AO_4) olmuştur (Üzümlü, 2002).

2.2.3. Smekal Teorisi

Smekal'a göre kusursuz kovalent bağlar kesin bir şekilde belirlenen bağ uzunluklarına ve bağ açlarına sahiptir. Bu durum, camda atomların gelişigüzel düzenlenmesiyle zıtlık oluşturmaktadır. Sabit ve direngen yönleriyle tamamen kovalent bağlar (elmadaki C-C bağları gibi) yönsel karaktere sahip olmayan tamamen iyonik veya metalik bağlardaki gibi düzensiz yapılara izin vermez. Oysaki karışık bağların varlığı cam örneğinde olduğu gibi gelişigüzel düzenlemeye yol açar. Bir malzemede karışık kimyasal bağlanmanın olması cam oluşumu için gereklidir. Smekal karışık bağlanmayla camlaşan maddeleri şu üç gruba ayırmıştır (Üzümlü, 2002).

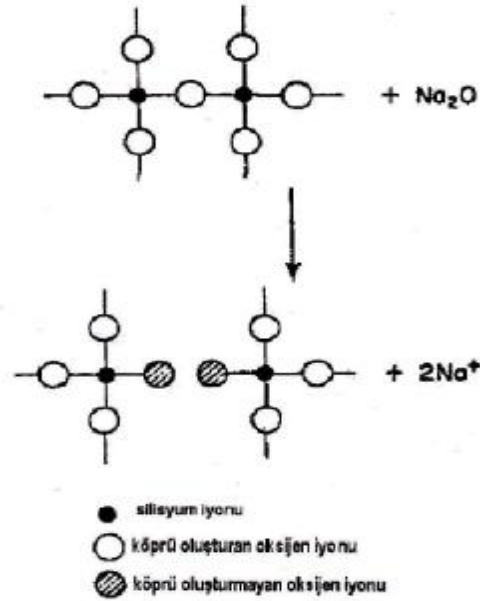
- a- A-O bağlarının kısmen iyonik kısmen de kovalent olduğu SiO_2 , B_2O_3 gibi inorganik bileşikler,
- b- Zincir içinde kovalent bağlara, zincirler arasında ise Van der Waals kuvvetlerine sahip olan S, Se gibi zincir yapıcı elementler,
- c- Molekül içinde kovalent bağ, moleküller arasında Van der Waals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

2.2.4. Stanworth Teorisi

Stanworth, 1946, 1948 ve 1952 yıllarında yapmış olduğu bir seri çalışmada oksitler için, oksidin camlaşma kabiliyeti ve A-O bağının kovalentlik derecesi arasında kantitatif bir ilişki olduğuna dikkat çekmiştir. Pauling ise 1945'te iki elementin elektronegativite değerleri arasındaki farkın bağın iyoniklik yüzdesinin bulunmasına yardımcı olduğunu ifade etmiş ve daha küçük farkların daha fazla kovalent bağ oluşumuna yol açtığını belirtmiştir (Üzümlü, 2002).

Stanworth oksitleri cam oluşturma kabiliyetlerine göre üç ayrı grupta sınıflandırmıştır. Ergitilip katılaştırılmalarıyla cam oluşturan oksitler, sürekli üç

boyutlu atomik ağ oluşturma yeteneklerinden dolayı, “Cam yapıcı oksitler” ve “Ağ oluşturuvcu oksitler” olarak anılır. Camın yapısındaki işlevlerinden dolayı iki ayrı tür oksitten de söz edilir: Bunlar değiştirici oksitler ve yer alan oksitlerdir. Değiştirici oksitler tek başına sürekli bir ağ oluşturmaz ve bu tür oksitlerin etkisi genellikle cam ağını zayıflatmaktır. Sodyum oksit değiştirici oksitlere iyi bir örnektir. Bir yer alan oksidi de, her ne kadar cam oluşturma yeteneğine sahip olmasa da, cam ağı içerisinde yer alabilir. Bu tür oksitler için en genel örnek alüminyum oksittir (McMillan, 1979). Bunlar, oksit bileşiklerinin bağları arasına girip katyon sayısını arttırarak bileşiği büyütebilir.

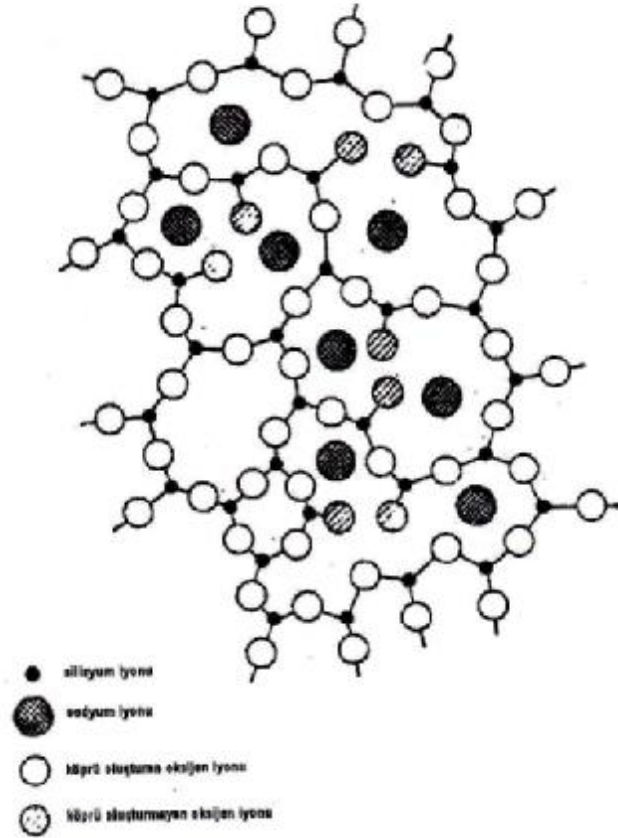


Şekil 2.2. Sodyum oksitin SiO_4 tetrahedrası ile tepkimeye girme düzeni (McMillan,1979)

Şekil 2.2’de görülen bunun gibi bir alüminasilikat bileşiğinde de yük dengesini sağlamak amacıyla ağ yapısına alkali metal iyonları (+1 değerlikli) ya da toprak alkali metal iyonları (+2 değerlikli) yerleşmiştir. Başka bir yer alan oksit olan berilyum oksidin de BeO_4 şeklinde bir ağ oluşturma durumunda tetrahedron başına iki alkali metal iyonu ağı katılmaktadır (McMillan, 1979).

Sodyum oksit gibi bir değiştirici oksidin ise cam ağındaki işlevi şu şekilde açıklanabilir: Birbirine bağlanmalarını sağlayan ortak bir oksijen atomu bulunan iki

silisyum tetrahedrasına (SiO_4 yapısı) Na_2O tarafından bir oksijen atomu verilir. Bu oksijen atomu sebebiyle Şekil 2.2’de görüldüğü üzere iki silisyum tetrahedrası arasındaki köprü bozulur. Buradan silisyum tetrahedrasına sodyum oksit eklenmesinin camın sürekli ağ yapısında boşluklara sebep olacağı anlaşılır.



Şekil 2.3. Soda-silika basitleştirilmiş yapısının iki boyutlu gösterimi (McMillan, 1979)

Oksijenin ayrılmasıyla yalnız kalan sodyum iyonları da, Şekil 2.3’de görüleceği üzere, ağ yapısında boşluk ve ara bölgelerde konumlanır. Sodyum oksit eklenmesi ayrıca camın viskozitesinde düşüşe ve ısıl genleşme katsayısında da artışa sebep olur (McMillan, 1979).

2.2.5. Sun Teorisi

Sun tarafından ileri sürülen ölçüt, oksitlerdeki tek bağ mukavemetiyle ilgilidir. Bir malzemede kristalleşme atomik yeniden düzenlenme sonucu meydana geldiğinden, kristalleşme sırasında bazı bağların kopup yeniden düzenlenmeleri gereklidir. Bağlar ne denli kuvvetli olursa yeniden düzenlenme o denli yavaş olur ve cam oluşumu kolaylaşır (Üzümlü, 2002).

AO_x genel formülündeki bir oksitte A-O bağ mukavemeti oksidin gaz halinde elementlerine ayrılması için gerekli olan enerji miktarları yardımıyla bulunmaktadır. Bu enerji değerlerinin camdan veya kristalde A atomu çevresindeki oksijen atomlarının sayısına (koordinasyon sayısı) bölünmesi ile A-O bağının tek bağ mukavemeti hesaplanır ve gerekli enerji değerleri spektroskopik ölçümlerden elde edilir (Üzümlü, 2002).

2.2.6. Rawson Teorisi

Sun tarafından ileri sürülen tek bağ mukavemeti yerine bağ mukavemetiyle ergime sıcaklığı arasında ilişki kuran Rawson ölçütünün daha doğru ve hassas sonuçlar verdiği görülmektedir. Bu ölçüte göre, Rawson parametresi olarak adlandırılan bağ mukavemeti/ergime sıcaklığı oranı, bağların kopması için gerekli olan ısı enerjisinin bir ölçüsüdür (Üzümlü, 2002).

Sun teorisi, AO_x genel formülündeki tüm oksitler için geçerli değildir. Örneğin, Sun teorisi CO₂'e uygulandığında, C-O bağ mukavemeti 120 kcal/mol olmasına karşın, CO₂ molekülleri cam yapmazlar. C-O bağ mukavemeti moleküller arası zayıf Van der Waals kuvvetlerine sahip CO₂ için cam oluşumunu karşılayamamaktadır. Sun teorisine göre yüksek tek bağ mukavemetine sahip olan oksitler cam yapıcılar olarak kabul edilmiştir (Üzümlü, 2002).

Bu altı teoriden hiç biri cam oluşumunu tam olarak açıklamaz; her bir teorisinin belirli istisnaları vardır. Cam oluşum ölçütlerinin incelenmesinde bu konu göz önünde tutulmalıdır.

3. CAM SERAMİKLER

3.1. Cam Seramiklerin Tanımı

Cam-seramikler, kristalleşmeye uygun camların kontrollü yöntemle kristalleştirilmesi sonucu üretilen malzemelerdir (Maytalman, 1999). Kristalizasyon, cam içerisinde kristal fazların çekirdeklenmeleri ve büyümelerini sağlayan uygun ve dikkatli bir ısıl işlem programı ile sağlanır. Cam seramiklerle ilgili bu ifadeyle ilgili olarak birkaç noktanın altının çizilmesi önemlidir. İlk olarak sadece belirli cam bileşimleri, cam seramikler için uygundur, sıradan pencere camları gibi bazı camlar çok istikrarlı olur ve kristalize olmaları güçtür. Oysaki bunlardan farklı diğer camlar ise kristalize olmaya çok elverişlidir ve neticesinde kontrolsüz bir şekilde kristalize olarak istenmeyen mikro yapılarla sonuçlanırlar. İkinci olarak, ısıl işlem, kabul edilir ve tekrar edilebilir bir ürün elde etmede kritik önemdedir. Cam seramiklerin üretiminde bir seri ısıl işlem prosesi kullanılmaktadır ve bunların her birisi özel cam bileşenleri için dikkatli bir şekilde geliştirilmek ve değiştirilmek zorundadır (McMillan, 1979; Strnad, 1986). Genellikle bir cam seramik tamamen kristalin değildir, tipik olarak mikro yapı hacimce %50-95 kristalindir, geri kalan kısım ise cam artıklarıdır. Isıl işlem süresince, bir veya daha fazla kristalin fazı oluşabilir ve bileşenleri normal olarak ana camdan farklı olduğu için, atık camın bileşeni de ana cam bileşeninden farklı olacaktır. Cam seramiklerin mekanik özellikleri ana cam özelliklerinden daha üstündür. Ayrıca, cam seramikler özel bir takım uygulamalar için yararlı olacak diğer farklı özellikler de sergileyebilirler. Örneğin $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sisteminde olduğu gibi bazı bileşenlerin aşırı derecede küçük katsayılarla ısıl genişlemesi ısıl şoka dayanıklı uygulamalar için uygun sonuçlar verir (Hölland ve Beall, 2002; Pannhorst, 1997).

İçyapılarında boşluklar, mikroçatlaklar ve porozite içermeyen cam seramik malzemelerin kristalizasyon ısıl işlemi sonucunda genellikle kristallenmiş bir yapı yerine, ısıl işlem koşullarına ve cam bileşimine bağlı olarak bir miktar kalıntı camı faz mevcuttur. Ana cam içinde çökelen kristallerin boyutlarının küçük olması (1 μm dolayında ve 1 μm 'den daha küçük kristaller) bu tür malzemelerin tokluk, darbe

dayanımı, aşınma gibi mekanik özelliklerini iyileştiren en önemli etkidir. İstenilen büyüklüklerde ve düzenlerde kristal oluşumunu sağlamak için 1 cm^3 hacimde yaklaşık 10^{12} - 10^{15} çekirdek oluşumu gerekmektedir. Bu yoğunlukta ve çoklukta çekirdek sıklığı elde etmek için camın ergitilmesi ve şekillendirilmesi süreci sırasında çeşitli katkılar (çekirdeklendiriciler) kullanılır. En önemli çekirdeklendiriciler, TiO_2 , Cr_2O_3 , ZrO_2 ve P_2O_5 'dir. Çekirdeklendiriciler, çekirdeklenme merkezi etkisi göstererek camın kristalizasyonunda etkin rol oynamaktadır. Kristal fazların bu çekirdek üzerinde büyümesiyle, kristalizasyon sırasında bir ve ya daha fazla sayıda kristal fazın çökmesi sağlanır (Headley ve Loehman, 1984).

3.2. Cam-Seramiklerin Tarihçesi

Camların kristallenmeleri ile ilgili bilgiler ilk kez Fransız kimyacı Reamur tarafından 1739 yılında kullanılmıştır. Reamur yaptığı çalışmalarda cam şişelerin kum ve alçıtaşı karışımına gömülüp yüksek sıcaklıkta uzun süre tutulması halinde opak porselene benzeyen çok kristalli seramiğe dönüştüğünü göstermiştir. Ancak Reamur, camları çok kristalli seramiklere dönüştürebilmesine rağmen, gerçek cam-seramik üretimi için gerekli olan kontrollü kristalizasyonu başaramamıştır. Uyguladığı tekniklerle elde ettiği malzemeler düşük mekanik mukavemetli olmuştur (Yılmaz, 1997).

Bu çalışmalardan yaklaşık 200 yıl sonra A.B.D.'nde Corning Glass Works'da yapılan araştırmalar cam-seramiklerin günümüzdeki gelişimine yol göstermiştir. Bu gelişmelerden elde edilen ilk önemli sonuç ışığa duyarlı camların üretilmiş olmasıdır. Işığa duyarlı camlar az miktarlarda Cu, Ag veya Au metallerini içerirler. Camların ısıtılıp işlemleri süresince bunlar çok küçük kristaller şeklinde yapıya çökerler. Bu işlemi hızlandırmak için, cam ısıtılıp işleme tabi tutulmadan önce ultraviyole ışıkla uyarılır. Uygun bir maske veya negatif kullanarak selektif uyarma yapıldığında camda fotografik bir imaj oluşturulabilir (Yılmaz, 1997).

Daha sonraki gelişmelerde ışığa duyarlı camların, uyarılmış bölgelerde önceden mevcut kristaller üzerine daha ileri derecede kristal çökmesi ile

opaklaştırılabileceği gösterilmiştir. Ancak bu şekilde üretilen malzemelerde, ana yapının sadece küçük bir oranı kristal halde olduğundan gerçek anlamda cam-seramik malzeme olarak kabul edilmezler (Yılmaz, 1997).

Corning Glass Works'da S.D. Stookey ışığa duyarlı olarak opaklaştırılmış camı ısıtma işlemi sırasında kullanılan normal sıcaklıktan daha yüksek bir sıcaklığa ısıtıldığında, ergime yerine camın çok kristalli opak seramiğe dönüştüğünü belirlemiştir. Bu malzemelerin mekanik mukavemeti ve elektrik yalıtıcılığı gibi diğer bazı özellikleri orijinal camdan çok daha yüksekti. Camdan seramiğe dönüşüm, herhangi bir distorsiyon olmadan sadece boyutlarda küçük değişimlerle gerçekleşmiştir. Bu malzeme ilk gerçek cam-seramik olarak kabul edildi. Burada, küçük metalik kristaller ana fazların camdan kristalizasyonu için çekirdeklenme merkezi etkisi göstermektedir. Çok sayıda çekirdeğin mevcut oluşu ve bunların homojen olarak dağılımı kristal büyümesinin homojen bir şekilde ilerlemesini sağlamıştır. Oluşan kristal şebekesi, camın sıcaklığı yükseltildiğinde rijitliğini korumasını sağlar (Yılmaz, 1997).

Işığa duyarlı metallerin camların kontrollü kristalizasyonunda çekirdeklenme katalisti olarak başarı ile uygulanması diğer tür çekirdeklenme katalistlerinin geliştirmesi yolunu açmıştır. Bu yöntemler genellikle, çekirdeklenme merkez etkisi gösteren kolloidal partiküllerin cam içerisinde çökeltilmesi ile ilgilidir. S.D. Stookey çekirdeklenme katalisti olarak TiO_2 içeren geniş bir bileşim aralığına sahip camları geliştirmiştir. Bu tip camlarda TiO_2 'nin yanı sıra Cu, Ag ve Au gibi metaller de çekirdeklenme katalisti olarak kullanılmıştır. Camların kontrollü kristalizasyonunda metalik fosfatların kullanımı İngiltere'de Mc Millan ve çalışma arkadaşları tarafından bulunmuştur. Daha sonra yapılan çalışmalarda, değişik araştırmacılar tarafından cam-seramik üretiminde kullanılan çok değişik türde çekirdeklenme katalistleri bulunmuştur (Yılmaz, 1997).

3.3. Cam-Seramiklerin Bilimsel ve Teknolojik Önemi

Cam-seramikler, fizikokimyasal etkilerle ilgili araştırma konularının yanı sıra bazı fiziksel özelliklerin araştırılması açısından da uygun malzemelerdir. Bu konuların önemlilerinden biri, gevrek malzemelerin mukavemetleri ve kırılma mekanizmalarıdır. Çok ince bir mikroyapıda üretilebildiklerinden ve değişik tipte kristalleri içerdiklerinden, cam-seramikler bu tür araştırmalar için son derece uygundur. Araştırmaya uygun diğer bir konu da, aynı kimyasal bileşime sahip cam-seramiklerin amorf halden çok yüksek oranda kristal hale kadar değişebilen durumlarda bulunabilmesidir. Bu özellikleri sadece mekanik özelliklerin incelenmesi açısından değil aynı zamanda iyonik iletkenlik gibi difüzyona bağlı özelliklerin incelenmesi açısından da ilgi çekicidir (Omar, 1991).

Cam-seramik sistemleri üzerindeki temel çalışmalar malzeme biliminin diğer alanları ile de ilgilidir. Bu malzemeler, diğer malzeme sınıfları ile elde edilemeyen birtakım fiziksel özelliklerin kombinasyonlarına sahiptir. Cam araştırmacıları için cam-seramiklerin gelişimi büyük bir ilgi alanı olmuştur. Cam üretim ve şekillendirme yöntemlerini kapsamına almalarının yanı sıra aynı zamanda değişik tipteki camların ve cam bileşimlerinin geliştirilmesi ile yeni cam-seramik türlerinin araştırılmasını teşvik eden cam-seramik malzemelerin, geleneksel camların ve üretim proseslerinin gelişiminde önemli katkıları vardır. Malzeme aynı kimyasal bileşime sahip iken, kontrollü ısı işlem şartlarının değiştirilmesi ile mevcut kristal fazlarda değiştirilebilir ve farklı kristalografik bileşimler elde edilebilir (Omar, 1991).

Teknolojinin gelişmesine paralel olarak artan sanayi tesislerinin atıklarının değerlendirilmesi son zamanlarda üzerinde çok çalışılan konuların başında gelmektedir. Termik santral atık uçucu külleri, demir-çelik yüksek fırın curufu, hidrometalurjik tesislerin atıkları, cam fabrikalarının atıkları, filtre tozları ve doğal volkanik kayaçların cam-seramik malzemelerin üretiminde kullanımına yönelik birçok araştırma yapılmaktadır. Bu doğal ve atık malzemelerin birbirleriyle değişik oranlarda kombinasyonu ve çeşitli çekirdeklenme kalalıklarının ilavesi ile hazırlanabilen cam-seramik malzemeler, yeni kristal fazların ve değişik özelliklerde

malzemelerin elde edilmesine olanak sağladığı için bilimsel çalışmalar açısından büyük önem taşımaktadır (Beall ve Rittler, 1976; Kuban, 1993).

Günümüzde cam-seramikler; metallere nazaran üstün aşınma ve korozyon dayanımı, camlara göre üstün tokluk ve darbe direnci özelliklerinden dolayı mutfak malzemesinden yer döşemesine kadar günlük kullanım alanlarının yanı sıra, füze başlığından teleskop aynasına, koruyucu seramik kaplamalardan uzay araçlarının radar cihazlarındaki kubbeler ve vücut protezlerine kadar sayısız ileri teknoloji alanlarında uygulamaya sahip malzemelerdir (McMillan, 1979; Lewis, 1989; Uhlmann, 1983; Partridge, 1994; Prewo 1994; Holand, 1991).

3.4. Faz Dönüşümü

Faz-denge diyagramları grafiksel olarak farklı fazların kararlı olduğu sıcaklık, basınç ve bileşim aralıklarını temsil eder. Basınç, sıcaklık veya bileşim değiştiğinde, yeni denge durumları sabitlenir ama yeni düşük enerjili durumlara ulaşılabilmesi için uzun zaman gerekebilir. Genelde dengeye ulaşma hızı, denge halinin bilinmesi kadar önemlidir (Kingery ve ark. 1975). Bir fazın başka bir faza dönüştüğü sürecin iki genel tipi vardır:

- a) Değişiklikler başlangıçta, derece olarak az ama uzamsal (uzaysal) eksen olarak fazladır ve dönüşümün ilk kademeleri bileşimsel dalgaların büyümesine benzer.
- b) Değişiklikler başlangıçta seviye olarak fazla, uzamsal (uzaysal) eksen olarak azdır. İlk tipteki faz dönüşümüne “spinodal bozunma”, ikincisine de çekirdeklenme ve büyüme” denir.

Her iki tipteki sürecin de kinetiği termodinamik itici güce, atom hareketliliğine ve safsızlıklara bağlı biçimde hızlı veya yavaş olabilir. Çekirdeklenme ve büyüme süreci tarafından gerçekleşen dönüşümler boyunca çekirdeklenme ya da büyüme adımı genel sürecin hızını belirler ve denge haline kolay erişilmez (Kingery ve ark. 1975).

3.5. Faz Dönüşümü Kinetiğinin Teorisi

Eğer birim alan başına düşen ara yüzün büyüme hızının izotropik olduğu varsayılırsa, dönüşüme uğrayan bölgeler küresel şekildedir. Verilen bir zamanda oluşan yeni fazların hacim kesri çekirdeklenme ve büyüme süreçlerini tanımlayan bireysel kinetik sabitlere (I_v =Çekirdeklenme hızı, birim zamanda birim hacimde oluşan yeni tanecik sayısı, u = Birim alan başına düşen ara yüzün büyüme hızı) bağlıdır. Bunlar ısı dönüşümü, dengeden ayrılış ve atomik hareketlilik gibi termodinamik ve kinetik faktörlerle ilgilidir. Spinodal bozunma, faz dönüşümünün sürekli olan tipidir. Değişim, miktar olarak az ve uzaysal uzunluk olarak fazla olan bileşimsel dalgalarla başlar. Spinodal kimyasal kararlılığı temsil eder. Spinodalın dışında kalan bileşimler için verilen sistemin kimyasal bileşimi, sistemin yoğunluğu ile birlikte artar ve homojen çözelti verilen sistemin karışabilirlik aralığının içinde veya dışında olmasına bağlı olarak kararlı veya yarı kararlı olur. Aralığın içinde ama spinodalın dışında homojen çözelti, bileşimdeki ufak iniş çıkışlara karşı kararlıdır ama çekirdeklenme ve büyüme süreci ile iki-fazlı denge sistemine ayrılabilir. Tam tersi bir şekilde spinodalın içinde olan kompozisyonlar için homojen çözelti, yoğunluktaki ve bileşimdeki ufak değişikliklere karşı kararsızdır ve yeni bir fazın oluşması için termodinamik bir bariyer yoktur (Kingery ve ark. 1975). Özetle; verilen sıcaklıkta spinodalın dışında ama karışabilirlik aralığının içindeki bileşimlerde faz ayrışımı sadece çekirdeklenme ve büyüme süreci ile meydana gelir çünkü tüm dalga boylarındaki çok ufak bileşimsel iniş çıkışların oluşumu, sistemin serbest enerjisindeki artışı da beraberinde getirir. Böyle sistemlere “yarı kararlı sistemler” denir. Spinodalın içinde sistem, yeterli derecede geniş bir ölçekte bileşimsel iniş çıkışlara karşı kararsızdır çünkü bu tip iniş çıkışlar sistemin serbest enerjisini düşürebilir ama oluşum bölgelerinde bileşimsel farklılık gösteren yüzey enerjisi nedeniyle daha ufak ölçeklerdeki iniş çıkışlar için sistem yarı kararlıdır (Kingery ve ark. 1975).

3.6. Karışmazlık/ Faz Ayrışımı

Cam yığını ergidiğinde oluşan sıvı, bazı durumlarda kendiliğinden yüksek viskoziteli iki sıvıya ya da faza ayrışabilir. Başlangıçta bu sıvılar karışmış olduğundan, tam anlamıyla iki tabakaya ayrılmaları çok yavaş bir süreç olabilir. 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. Pek çok cam yapıcı eriyikler sıvı-sıvı karışmazlığı gösterirler. Sıvı çok akışkan olduğunda ayrışma tam anlamıyla gerçekleşir ve soğutmadan sonra iki ayrı bileşime sahip cam tabakaları elde edilebilir. Yüksek viskoziteli eriyiklerde ise ayrışma derecesi çok azdır. Bu nedenle homojen gibi görünen bir camdaki damlacıklar ancak elektron mikroskobu gibi yüksek ayırma gücüne sahip cihazlarla tayin edilebilir. Çok sayıda sodyum borosilikat camı bu tip bir faz ayrışımı gösterir (Shelby 1997). Bazı sıvılar iki farklı faza ayrışırken bazılarının homojen olarak kalmasının nedeni sistemin serbest enerjisidir. İki bileşenin karışımı düşük bir serbest enerjiye sahipse, karışım homojen kalır. Eğer, karışımın iki bileşenine ayrışması düşük bir serbest enerjiye sahipse ve kinetik açıdan izin verilirse o zaman ayrışma gerçekleşir. Faz ayrışımının termodinamik açıdan temel modeli karışımın serbest enerjisi, ΔG_m , tarafından aşağıda verilen eşitlikle açıklanabilir:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (3.1)$$

Burada, ΔH_m karışımın entalpisi, ΔS_m ise karışımın entropisidir (Shelby 1997).

3.7. Çekirdeklenme

Yeni bir faz çekirdeklenme ve büyüme süreciyle oluştuğunda, bu faz çok küçük bir alan olarak başlamalı ve daha sonra boyut olarak artmalıdır. Başlangıçta bu fazın yüzey/hacim oranı yüksektir ve bu da yüksek yüzey enerjisi nedeniyle fazı kararsız yapma eğilimindedir. Homojen bir fazdan hareketle gerçekleşen

çekirdeklenmeye homojen çekirdeklenme denir. Yüzeyler, tane sınırları ve ikinci faz tanecikleri yapıda çekirdeklenme için uygun yerlerdir ve böylesi çekirdeklenmeye de heterojen çekirdeklenme adı verilir (Kingery ve ark. 1975). Yapıda nüve oluşması, iki faz arasında ara yüz oluşumunu gerektirir. Dolayısıyla, çok ufak taneciklerin meydana gelmesi için genellikle sistemin serbest enerjisinde bir artış olmalıdır. Partikül yeterince genişlediğinde, hacimsel enerji düşüşü ile kıyaslandığında, ara yüz enerjisi daha azdır ve yeni faz oluşurken serbest enerjide meydana gelen toplam değişim negatiftir. Yeni bir fazın ufak bölgelerinin oluşmasına olanak sağlayan serbest enerjideki yerel artış, homojen bir sistemdeki iniş çıkışlardan (dalgalanmalardan) kaynaklanmaktadır. Nüve oluşumunun kinetiği, hem yüzey enerjisinin dâhil olduğu bu ufak alanın serbest enerjisini, hem de ara yüz sınırındaki atom taşınımının hızını içerir. Çoğu faz dönüşümleri heterojen olarak safsızlıklarda, yapısal hatalarda gerçekleşir. Bu tipteki çekirdeklendiriciler genelde, yüzey enerjisi nedeniyle çekirdeklenmeye karşı olan bariyeri azaltırlar. Cam oluşturan sıvılarla yapılan çalışmalar, kristal çekirdeklenmesinin değişmez bir şekilde dış yüzeylerde ve bazen de kabarcığın iç yüzeyinde gerçekleştiğini belirtmiştir. Çekirdeklendiricinin eklenmediği oksit camlarında iç çekirdeklenme nadiren görülür ve bu tip kristallenmeler genelde gül şeklindedir ve eriyik benzer olmayan konsantrasyonlardaki safsızlıklar ile ilgilidir (Kingery ve ark. 1975).

Cam oluşturan malzemeler camsı hale soğutulduğunda ve tekrar cam geçiş sıcaklığı ile ergime sıcaklığı arasında bir T sıcaklığına ısıtıldığında çok miktarda kristallenme görülür. Tam tersi bir şekilde, aynı malzeme direkt ergime noktasının üzerindeki bir sıcaklıktan T sıcaklığına soğutulduğunda, malzemede genişletilmiş bir süre için, görünen kristaller bulunmaz. Bu davranıştaki farklılığın nedeni ilk tipteki ısıtma işlemde soğutma ve yeniden ısıtma esnasında oluşan nüvelerdir. Bu tip bir çekirdeklenmenin homojen veya heterojen olduğu hiç bir durumda belirtilmemiştir. Seçilen çekirdeklendirici elemanların eriyiğe katılması ile cam oluşturan sıvıların yüksek yoğunluklarda içsel nüveler oluşturabilmesinin cam-seramik malzemelerde, sır ve emaye üretiminde istenilen miktarlarda kristaller yapabilmesi için önemli uygulamaları vardır (Kingery ve ark. 1975).

Her hangi bir cam yapıcı sıvı, ergime noktasının altındaki bir sıcaklıkta yeteri kadar uzun bir süre bekletilirse kristalleşir. Bu nedenle, bir sıvının cam yapıcı olup olmadığını tartışmaktansa, saptanabilir derecede bir kristallenmenin engellenmesi için bir sıvının ne kadar hızlı soğutulması gerektiğini düşünmek daha faydalıdır. Gerekli olan soğutma hızı iki soruyu da beraberinde getirir:

1. Camsı matrise gömülü olan kristal hacim kesrinin tespit edilebilmesi için en az hangi miktarda olması gerekir?
2. Çekirdeklenme ve büyüme sürecinin kinetiğini tanımlayan sabitler kristallerin hacim kesirleri ile ne derecede ilgilidir?

Sıvı içerisine rasgele dağılmış olan kristaller için 10^{-6} 'lık bir hacim kesri tespit edilebilir bir miktardır. Sıvıda dağılmış bu kristaller gerekli soğutma hızından ziyade yeterli soğutma hızının belirlenmesini sağlarlar. Cam-seramik malzemelerin hazırlanmasında, hızlı soğutulmuş eriyikten yeni fazın oluşumu esnasında faz dönüşüm mekanizması çok önemlidir yeni fazın oluşum mekanizmasındaki farklılıklar Şekil 3.1'de verilmiştir (Stnard 1986; Kingery ve ark., 1975). Camlar termodinamik dengelerinden dolayı yüksek enerjiye sahiptirler. Bu nedenle uygun koşullarda kristallendirilebilirler. Süreç kristalleşme (devitrifikasyon) olarak bilinmektedir. İlk olarak çekirdeklenme ya da baskın mekanizmalarla kristallerin büyümesi görülür (Quinterio ve ark., 2002).

Cam üretiminde yüzey olgusunun önemli bir yeri vardır. Yüzey olgusu çoklu faz sistemlerindeki faz sınırlarında etkindir. Fizikokimyasal özellikler açısından ara yüzey ve o fazın içi yüzeyi faz sınırlarındaki partikül etkileşiminden dolayı farklılık gösterir. Camlarda, bileşim ve yapı özellikleri ile eriyiğin yüksek viskozitesi dengede olmayan bir yüzey gerilimi meydana getirir. Camın bazı fizikokimyasal özellikleri anomali bölgesinde yani katı hal ile eriyik hal arasındaki geçici aralıkta önemli ölçüde değişim sergiler. Eriyiklerin yüzey özelliklerinin belirlenmesi katı bünyelere göre daha kolaydır (Guloyan, 2006). Yüzey geriliminin etkisi altındaki eriyiğin hareketi faz sınırındaki viskozite ve kütle transfer hızı gibi kinetik parametreler ile ilgilidir. Yüksek viskoziteli eriyiklerde dengeye ulaşmamış yüzey ve ara yüzey gerilmeleri dikkate alınmalıdır. Laboratuar ve endüstriyel çalışmalarda yoğunluk, yükseltgenme indirgenme durumları ya da B_2O_3 , Na_2O vb. bileşenlerin

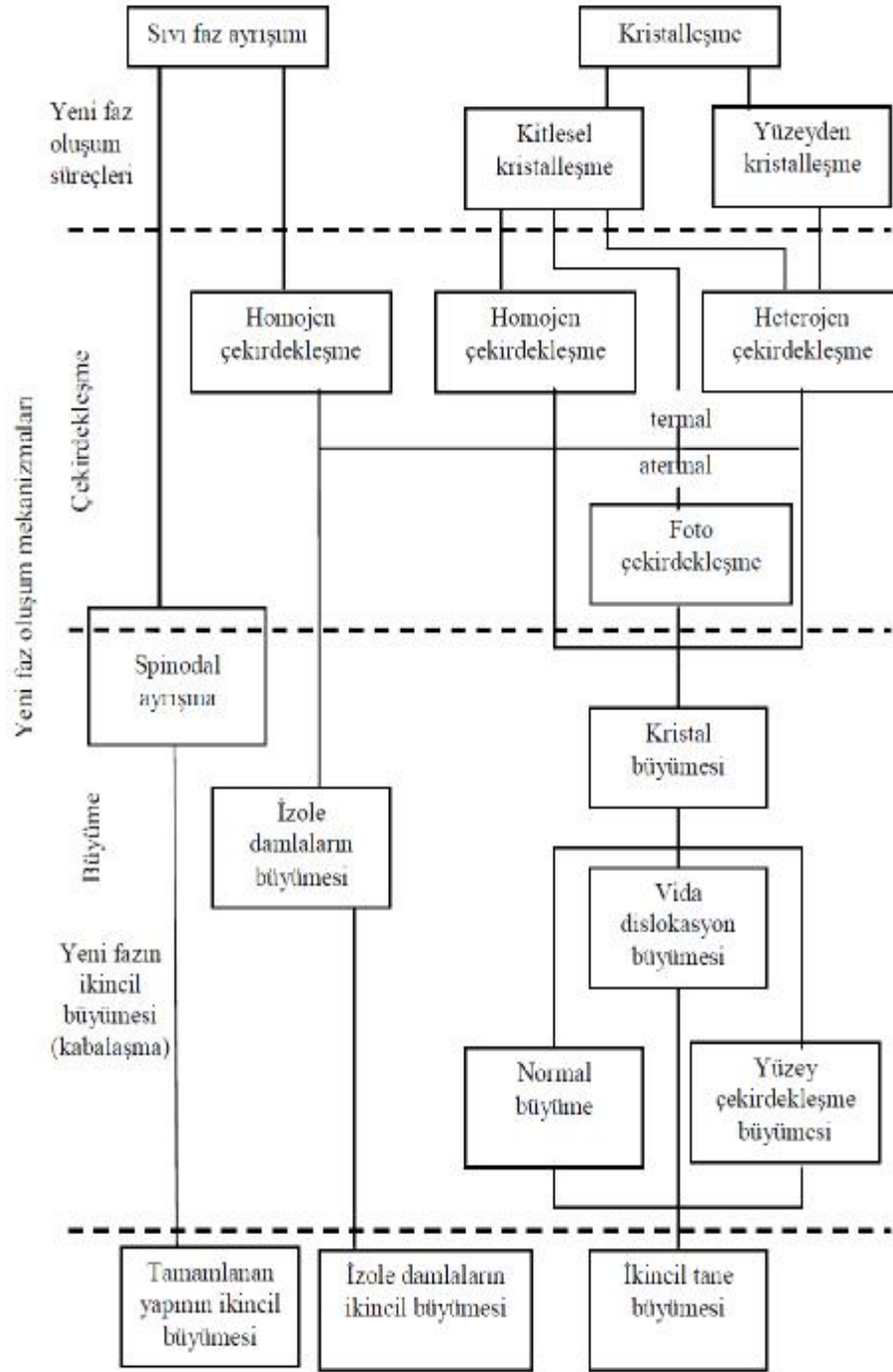
buharlaşmasından dolayı meydana gelen yüzey tabakasının değişimlerinden kaynaklanan varyasyonların faz sınırındaki kütle transfer sürecine etkileri değerlendirilmiştir (Guloyan, 2006). Ergitme sırasında bileşimde ve yüzey tabakasının yoğunluğunda bileşenlerin buharlaşması yüzünden ortaya çıkabilecek değişimler yüzey gerilimini artırır ve hatalara yol açar. Cam-seramik malzemelerin üretimi sırasında, cam içerisinde yeni bir faz kristallenmesi oluştuğunda yüzey olgusu etkin bir rol oynar. Bu durum kristalizasyonu kolaylaştıran katalizör ve cam-seramik malzeme için önemlidir. Cam-seramik üretiminde kristalizasyona yardımcı olan katalizör bazı gereksinimleri yerine getirmelidir:

1. Çekirdeklerin oluşmasına yardım etmek ve çekirdeklerin matris eriyik tarafından iyi ıslatılmasını sağlamak,
2. Çekirdeklerin ve kristallenen temel fazların kristal kafes parametrelerinin düzenlenmesini sağlamak.

Kritik bir çekirdek yani kristalizasyon merkezi oluşturmak için yapılan işin formülü aşağıda verilmiştir (Guloyan, 2006):

$$A_{cr} = \frac{RB \sigma^3}{(\Delta T)^2} \quad (3.2)$$

Bu formülde, σ ara yüz gerilimi, ΔT aşırı soğutma, R gaz sabiti ve B malzemenin fiziksel özelliklerine dayanan sabittir. Denklemden de görüldüğü gibi kritik çekirdeğin oluşmasındaki belirleyici faktör kristal-cam sınırındaki ara yüz gerilimidir. Bu nedenle, sürecin verimliliği ve cam-seramik malzemedeki istenen özelliklerin sağlanabilmesi için ara yüz gerilimi kristalizasyon katalizörü kullanılarak kontrol edilebilir. Yüzey olgusunun oynadığı benzer rol camın opaklaştırılmasında da geçerlidir (Guloyan, 2006).



Şekil 3.1. Sıvı fazın ayrışması ve kristalleşmesinde faz dönüşümlerinin sınıflandırılması (Stnard, 1986)

Çekirdeklenme ve büyüme mekanizması ile spinodal faz ayrışması mekanizmaları arasındaki farklılıklar Çizelge 3.1’de görülmektedir.

Çizelge 3.1. Çekirdeklenme ve büyüme mekanizması ile spinodal ayrışma arasındaki farklılıklar (Üzümlü, 2002)

	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	Kristallen fazlar genellikle küresel şekillidir. Fazlar arası mesafelerde düzensizlikler vardır ve tanelerin birbiri ile temas derecesi düşüktür.	Büyüyen kristaller temas derecesi yüksek ve iğnesel şekillidir. Ayrışmanın meydana geldiği bölgeler düzgün bir şekilde birbirinden ayrılırlar ve tanelerin birbiri ile temas derecesi yüksektir.

Camlarda kristalizasyondan önce faz ayrışmasının meydana gelmesi camın kristalizasyon davranışını ve mikroyapısını önemli derecede etkileyebilmektedir. Ayrışan fazlar daha sonraki kristalizasyon aşamasında heterojen çekirdeklenme merkez etkisi gösterirler. Faz ayrışması gösteren camların kontrollü kristalizasyonu ile elde edilen ince mikroyapı kısmen çekirdeklenme yoğunluğundaki artış, kısmen de ayrışan fazların difüzyon aktivasyon enerjilerini yükselterek kristal büyüme hızını düşürmeleri sonucudur (Ganguli ve ark., 1984).

Sıvı-sıvı faz ayrışmasının endüstriyel bir uygulaması Vycor camının üretimidir. Vycor camı, 500-800 °C arasında ısıtılmalı ve yaklaşık olarak bileşimi %8 Na₂O, %20 B₂O ve % 72 SiO₂ olan camdan yapılır. Vycor camının likidüs sıcaklığı 1100°C civarındadır. Bu camlarda faz ayrışması, biri silikaca diğeri de B₂O₃’ce zengin iki fazın oluşmasına yol açar. Seyreltik HCl ile işleme tabi tutulduğu zaman bu iki camın çözünürlük davranışları farklılık gösterir. Silikaca fakir faz kolayca çözünür ve silikaca zengin faz daima çözünmemiş olarak kalır. Böylece yüksek poroziteli saf bir silika camı elde edilir ve bu malzeme biyolojik eleklerin yapımında kullanılır (Ganguli ve ark., 1984; Paul, 1990).

3.8. Cam-Seramik Üretimi

3.8.1. Klasik cam-seramik üretim yöntemi

Klasik cam-seramik üretimi; homojen bir camın hazırlanması, istenilen şekilde şekillendirilmesi ve cam-seramiğe dönüştürülmesi için kontrollü ısıl işlem prosesinin uygulanarak kristalizasyonu aşamalarından oluşur.

3.8.1.1. Cam Üretimi

Cam-seramik üretimi uygun özelliklere sahip camların üretimi ile başlar. Cam üretiminde kullanılan birçok hammadde vardır. Hammadde seçiminde dikkat edilmesi gereken en önemli noktalar; saflığı, fiyatı ve basit işlemler olmasıdır. Ayrıca hammaddelerin hazırlanması, karıştırılması ve ergime dereceleri de göz önünde bulundurulması gereken diğer faktörlerdir (McMillian, 1979; Uhlmann ve ark., 1983). Camın ergime ve işleme özellikleri ile cam-seramiğin fiziksel ve mekanik özellikleri cam bileşimi ile kontrol edilir. Küçük miktarlardaki empüritelere bile camların ve cam-seramiklerin özelliklerini etkileyebilir. Bu nedenle cam üretiminde kullanılan başlangıç malzemelerinin mutlaka yüksek saflıkta olması gerekir (McMillian, 1979; Uhlmann ve ark., 1983).

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. Sülfidli, klorürlü ve florürlü hammaddeler de cam üretiminde kullanılır. CaO , MgO , Na_2O , K_2O , BaO gibi cam bileşenleri genellikle karbonat minerali şeklinde ilave edilirler. Al_2O_3 ilavesi hidrate alümina ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) veya kalsine alümina, borik oksit ise ($\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) veya boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) şeklinde ilave edilir. Lityum esaslı cam-seramiklerin üretimi için cam harmanına ilave edilen lityum genellikle karbonatlıdır (Li_2CO_3). Aynı zamanda lityum, petalit [$\text{LiAl}(\text{Si}_4\text{O}_{10})$] ve spodümen ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) olarak da ilave edilebilir. Ayrıca silisyum ile alüminyum, sodyum ve potasyum feldispat [$(\text{Na,K})\text{AlSi}_3\text{O}_8$]’le nefelin [(Na,K)

AlSiO₄]’den de sağlanabilir. Ergitme sırasında karbonat, nitrat ve hidratların parçalanması ile oluşan reaksiyonlar sırasında meydana gelen gaz kabarcıklarından banyonun arındırılması için camın rafinasyonu gerekir. Bunun için de cam harmanına arsenik ve antimuan trioksit de ilave edilir (McMillian, 1979; Uhlmann ve ark., 1983).

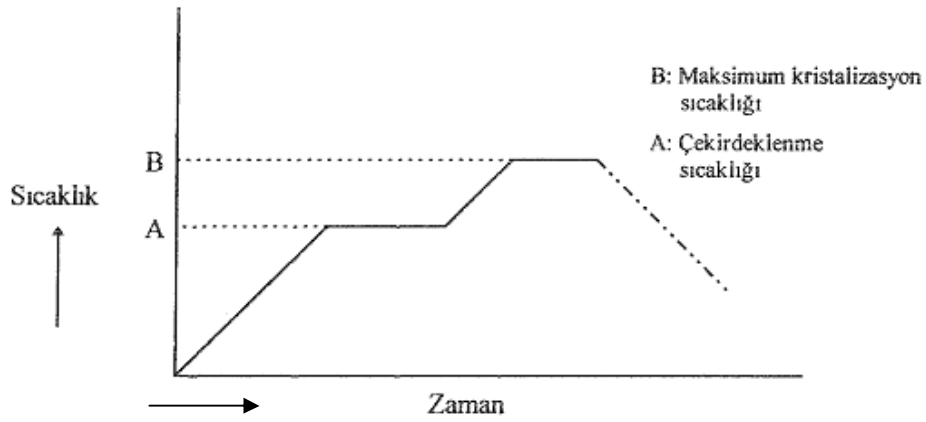
Başlangıç malzemeleri (hammadeler) tartılıp karıştırıldıktan sonra cam fırınında ergitilirler. Ergitme küçük çaplı üretimlerde potalarda, büyük miktarlardaki üretimlerde ise tank fırınlarında cam bileşimine bağlı olarak 1250-1600°C sıcaklıkları arasında yapılır. Fırın refrakteri olarak yüksek kaliteli müllit esaslı refrakterler, müllit-zirkon refrakterleri ve bazı bileşimler için platin kaplı potalar kullanılır (McMillian, 1979).

3.8.1.2. 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. Üretilen camlarda soğuma esnasında meydana gelen gerilimleri gidermek için kristalizasyon ısıl işlemden önce gerilme giderme tavlama yapılır. Tavlama sıcaklığında camın viskozitesi 10¹²-10¹⁴ poise’dir (McMillian, 1979; Uhlmann ve ark., 1983).

3.8.1.3. Camın Kontrollü Kristalizasyon İşlemi

Cam-seramik üretiminde ısıl işlem prosesinin amacı, camı orijinal cam özelliklerinden çok daha iyi özelliklere sahip mikrokristalli seramiğe dönüştürmektir. Burada geliştirilmek istenen en önemli özellik, mukavemet ve aşınma özellikleridir. Mukavemetin artırılması, ince taneli bir mikroyapının oluşturulması ile sağlanır. Bu amaçla uygulanan ısıl işlemin genel karakteri Şekil 3.2’de verilmiştir.



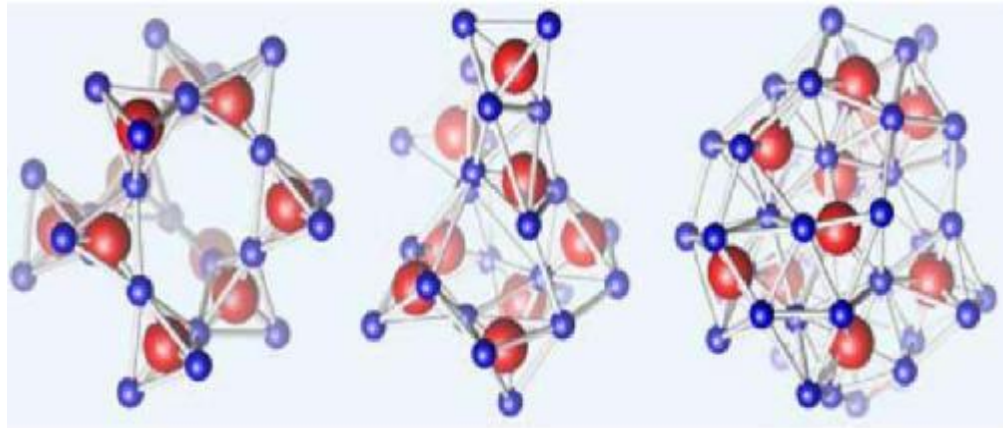
Şekil 3.2 Cam-seramiklerin ısıtma işlemi (McMillian, 1979)

Daha az ve daha kaba kristaller üretmek yerine, daha sık ve daha ince kristaller üretme hedefi ısıtma işlemi çekirdeklenme kademesinde daha dikkatli ve daha kontrollü olunması gerektiğini beraberinde getirir. Isıtma kademesi boyunca camın bileşimi çökelen kristallere bağlı olarak değişmekte ve pek çok durumda kristalizasyon, kalıntı cam fazının refrakterlik özelliğini arttırmaktadır. Isıtma işlemi sırasında ısıtma ve soğutma hızı çok önemlidir ve dikkatli bir şekilde kontrol edilmelidir. Isıtma işlemi sırasında oluşan bazı kristal fazların yoğunluğunun orijinal cam faza göre değişebilmesinden dolayı, cam ile kristal fazlar arasında oluşan gerilmelerin cam-seramiklerde çatlama ve kırılmalara yol açmasını önlemek için hızlı ısıtmadan kaçınılmalıdır. Yavaş ısıtma sayesinde bu gerilmeler cam fazın viskoz akışkanlığı ile önlenir (McMillian, 1979).

Cam-seramiklerin kristalizasyonu ısıtma işlemi, kristal yapının sağlanması için iki kademeli bir ısıtma işleminden oluşur (Şekil 3.2). Camların bileşimlerine göre değişen çekirdeklenme ve kristalizasyon sıcaklıklarında bekleme zamanları deneyim gerektirir ve hassas olarak kontrol edilmesi gereken bir konudur. Kontrollü kristalizasyonun ilk aşaması camın çekirdeklenme sıcaklığına kadar ısıtılmasıdır. Normal olarak 2-10°C/dak.'lık ısıtma hızları kullanılır. İnce cam parçaları için 10°C/dak. ısıtma hızı çatlama ve distorsiyonlar oluşturmadan emniyetle uygulanabilmektedir. Optimum çekirdeklenme sıcaklığı viskozitenin 10^{11} - 10^{12} poise olduğu sıcaklıklara karşılık gelir ve deneysel olarak belirlenir. İlk oluşan çekirdek

büyüklüğü 30-70 A° arasında değişir. Yaklaşık olarak cam geçiş sıcaklığının (T_g) 50°C üzerindeki sıcaklıklar çekirdeklenme için uygundur. Çekirdeklenme sıcaklığında tutma süresi cam bileşimine bağlı olarak genellikle 0,5-2 saat arasında değişebilir. Bazı durumlarda ise bu süre 4-5 saate çıkmaktadır (McMillian, 1979; Kingery ve ark.; 1976).

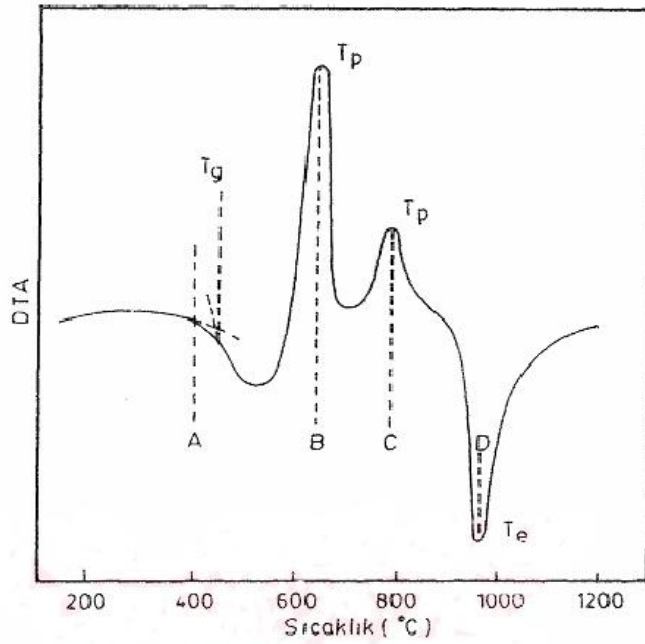
Çekirdeklenme ısı işleminden kristallerin büyümesi için cam kontrollü bir hızla daha yüksek sıcaklığa ısıtılıp belirli bir süre bu sıcaklıkta tutulur. Kristal büyütme sıcaklığı, parçada önemli ölçüde distorsiyon meydana getirmeyen, maksimum düzeyde kristalizasyonu sağlamaya uygun bir sıcaklık olmalıdır. Kullanılabilen maksimum sıcaklık, esas kristal fazların yeniden çözündüğü sıcaklığın 25-50°C altında olup deneysel olarak belirlenir (McMillian, 1979). İyi bir ısı işlemi ile bazı durumlarda kristal boyutunun 50-100 nm arasında olabildiği cam-seramik malzemelerin elde edilebilmesiyle beraber, genellikle ortalama tane boyutu 1 µm olan bir mikroyapı elde edilir (Patridge, 1994). Cam yapısının ısı işlemi ile birlikte kristal yapı haline gelmesi Şekil 3.3’de gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Cam yapısının ısı işlemi ile birlikte yavaş bir şekilde kristal yapı haline gelmesi (McMillian, 1979)

Camların kontrollü ısı işlemi ile cam-seramiğe dönüştürülmesinde kullanılan cam geçiş (T_g), kristallenme sıcaklıkları (T_p) ile yumuşama noktasının (T_y) tespitinde genellikle Şekil 3.4’de verilen diferansiyel termal analiz (DTA) eğrisinden yararlanılır. Karakteristik sıcaklıkların nasıl belirlendiği eğri üzerinde gösterilmiştir.

Cam-seramik üretiminde önceden de belirtildiği gibi uygun kristal yapının elde edilebilmesi için kontrollü ısıl işlem gereklidir. Kristallerin oluşumu çekirdek sayısına, kristal büyüme hızına ve camın viskozitesine bağlıdır. Eğer çekirdeklenme ve kristal büyüme sıcaklıkları birbiri üstüne gelirse iyi bir kontrol mümkün değildir. Bu durum Şekil 3.5’de açıkça gösterilmektedir.

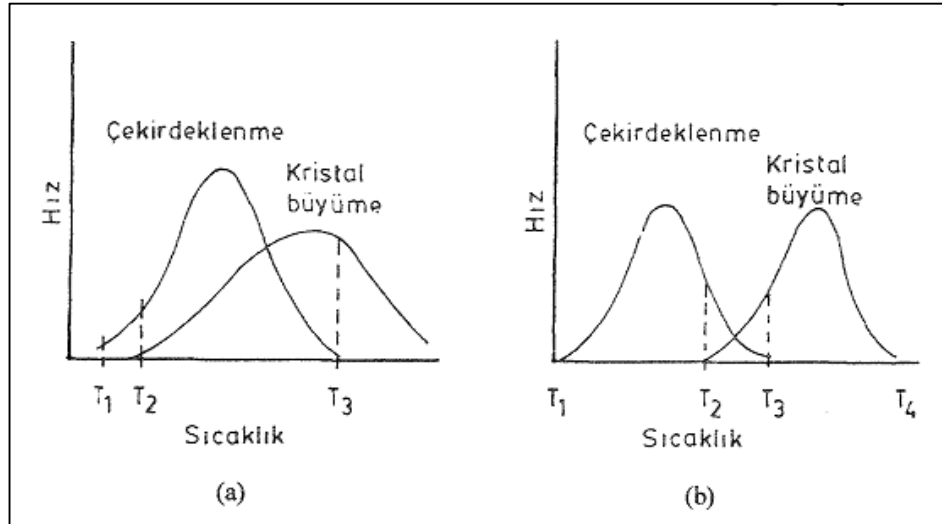


Şekil 3.4. Kristalizasyon gösteren bir camın DTA eğrisi; A: Tavlama sıcaklığı B ve C kristal fazların ekzotermik pikleri D: İlk ergimenin endotermik etkisi (Yılmaz, 1997)

Şekil 3.5a’daki gibi bir ısıl işlem uygulandığında T_2 ve T_3 sıcaklıkları arasında çekirdekler oluşur oluşmaz büyümeye başlar ve bunun sonucunda nihai yapı kalın kristallerden oluşur. Çekirdeklenme ve büyüme prosesleri ayırt edilebilirse, yani T_1 ve T_2 sıcaklıkları birbirinden ne kadar farklı ise prosesin kontrolü o derece kolay yapılır. Şekil 3.5b’den görüldüğü gibi T_1 ve T_2 sıcaklıkları arasında çekirdeklerin sayısını kristallenmeye izin vermeden kontrol etmek mümkündür. Yeterli sayıda çekirdek oluştuktan sonra sıcaklık T_3 ve T_4 arasına getirilir ve böylece hızlı kristal büyümesi sağlanır (Göktaş, 1993; Günay, 1990).

Çekirdeklenme ve kristal büyüme hızının viskozite ile ilişkisi Şekil 3.5’de gösterilmiştir. Soğuma sırasında sıvı kütlenin viskozitesi hızlı bir şekilde artar ve bu

yüzden sıvı kütle, çekirdeklenme ve büyüme hızları maksimum gösterir. Çünkü düşük sıcaklıklardaki yüksek viskozite çekirdeklenme ve kristal büyümesi için gerekli olan difüzyon proseslerini ve atomların düzenlenmesini engeller (Göktaş, 1993; Göktaş, 1995).



Şekil 3.5. Çekirdeklenme ve büyüme hızının sıcaklıkla değişimi (Davies ve ark, 1970)

Camın cam-seramik oluşturmak üzere kristalizasyonu veya devitrifikasyonu heterojen bir dönüşümdür ve çekirdeklenme ve büyüme aşamaları olmak üzere iki aşamadan oluşur. Çekirdeklenme aşamasında, genellikle öncül camın istenen bölgesinde ürünün küçük ve sabit hacimli aşaması oluşur. Tercih edilen bölüm öncül cam veya serbest yüzey içinde ara yüzlerdir. Sonraki aşama ise genellikle istenmez, zira oluşan cam seramik mikro yapısı sıklıkla, mekanik özellikler açısından zararlı ve büyük odaklı kristallerden oluşur. Ancak, birkaç durum için odaklı yapı faydalıdır, örneğin pizoelektrik ve piroelektrik aygıtlarında kullanılan cam seramikler ve işlenebilir cam seramikler gibi (Sigaev ve ark., 1997).

Çoğu durumda, gövdesel çekirdeklenme olarak da bilinen iç çekirdeklenme gereklidir ve öncül cam bileşeni bu çekirdeklenme biçimini geliştirecek özellikleri içerecek şekilde seçilir. Bu özellikler çekirdeklendirici etmenler olarak isimlendirilir ve metalik (Au, Ag, Pt, ve Pd) veya non-metalik olabilirler (TiO₂, P₂O₅ ve florit).

3.8.2. Toz metodu ile cam-seramik üretimi

Klasik cam ve cam-seramik hazırlamaya alternatif bir üretim yöntemi toz tekniğidir ve tozların preslenip sinterlenmesiyle gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemin geleneksel seramiklere göre farkı başlangıçtaki tozların amorf olmasıdır. Bu yöntemde fırınlarda ergitilmiş olan sıvı cam su içersine dökülerek hızlı bir şekilde soğutulur. Küçük taneler halinde elde edilen camlar öğütülerek toz haline getirilir. Bu şekilde cam-seramik üretiminde kullanılan tozlar 1-30 µm arasında değişen tane boyut dağılımına sahiptirler.

Preslenen cam tozlarının sinterlenmesiyle cam-seramik üretiminde iki yol izlenir. Birinci yöntemde preslenen kompakt cam malzeme camsı bir yapı olacak şekilde sinterlenir ve daha sonra ısıl işlem uygulanır. Diğer yöntemde ise, sinterleme adımı için kullanılan aynı pişirme süreci boyunca kontrollü çekirdeklenme ve kristallenme meydana gelir. Bu olay, camların akışkanlığı ile gerçekleşir ve sinterleme sıcaklığı camların yumuşama ve oluşum sıcaklıkları arasındadır. Kristallerin oluşumu cam tanelerinin kırılma yüzeyinde tüm numune boyunca homojen bir biçimde gerçekleşir. Fakat burada presleme sırasında sinterleme ve kristalizasyonun birlikte gerçekleştirilebilmesi için şartların çok iyi ayarlanması ve kontrol edilmesi gerekmektedir (Kim ve ark., 1989).

Camların ve cam-seramiklerin diğer bir üretim yöntemi ise sol-gel tekniğidir. Bu yöntemin geleneksel cam üretiminden farkı; yüksek sıcaklıklarda erimiş camdan değil, oda sıcaklığında çözeltilerden yola çıkmasıdır. Bu yüzden, bu yöntem soğuk metot olarak da tanımlanmaktadır. Başlangıç malzemeleri genelde alkoksitler ve metal tuzlarıdır. Su, asit ve ya alkol ile karıştırılarak hazırlanan çözeltiler hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları sonucu jel haline dönüşür. Daha sonra jeller ısıl işleme tabi tutularak cam haline dönüştürülür. Bu yöntem ile büyük boyutlu camların elde edilmesinde birtakım zorluklar vardır. Hidroliz ürünlerinin ve organik kalıntıların kurutma ile uzaklaştırılması sırasında numunede çatlaklar oluşabilir. Sol jel yöntemiyle üretilen cam tozlarından cam-seramik üretiminde; presleme+sinterleme+ısıl işlem, presleme+sinterleme ve ya sıcak presleme yollarından birisi izlenir. Sol-jel tekniğinin geleneksel klasik cam üretimine karşı en

önemli avantajları; başlangıç malzemelerinin çok temiz olmasının yanı sıra molekül bazında karıştırılmasından dolayı çok saf ve temiz camların elde edilebilmesiyle, çok daha düşük sıcaklıklarda camların üretilebilmesidir. Ayrıca sol-jel tekniği kullanarak fiber takviyeli cam-seramiklerin üretilmesi de mümkündür (Göktaş, 1993; Günay, 1990; Günay, 1993; Günay ve ark., 1990).

3.8.3. Isıl işlem prosesi ile fiziksel özelliklerde meydana gelen değişimler

Isıl işlem prosesi sonucu meydana gelen en belirgin değişim saydam camın opak kristalin malzemeye dönüşümüdür. Cam-seramiğin opaklık derecesi, ışığın komşu kristalin ara yüzeyleri üzerindeki saçınımına ve fazların kırılma indisindeki farklar nedeniyle sistem içinde arta kalan cam fazı ve kristaller arasında oluşan ışığın saçınımına bağlıdır. Kristallerin küçük ve değişik fazların birbirine çok yakın olduğu durumlarda, cam-seramik saydam ve yarı saydam olabilmektedir.

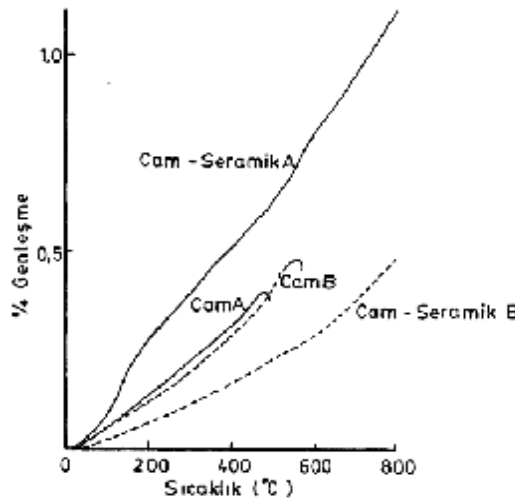
Isıl işlem prosesi sonucu malzemede meydana gelen diğer bir fiziksel değişim yüzey pürüzlülüğü olup, cam-seramikler gözle incelenirse oldukça pürüzsüz olduğu görülür. Ancak elektron mikroskobu ile yapılan incelemelerde yüzeylerin üretildikleri camlar kadar pürüzsüz olmadığı görülmüştür. Yüzey pürüzlülüğünün nedeni, ısıl işlem prosesi sonucu yuvarlak kristalin sınırların elde edilmesidir. Bu durum dalgalı bir yüzey oluşturmakta, ayrıca yapıda yüzey seviyesini yansıtan açısız kristallerin olması da yüzey pürüzlülüğüne neden olmaktadır.

Isıl işlem prosesi esnasında hacimde meydana gelebilecek küçük değişimler nedeniyle cam-seramiğin orijinal ağırlığı genelde orijinal camlara göre değişiklik göstermektedir. Bu değişiklik %3'ü aşmamaktadır. Oysa geleneksel seramiklerde kurutma ve pişirme işlemleri sonucu meydana gelen hacim değişiklikleri %40-50 arasında olabilmektedir. Cam-seramiklerde meydana gelen hacim değişiklikleri orijinal camlar ile oluşan kristal fazların özgül ağırlıklarındaki farkların bir sonucudur. Oluşan kristal fazlar, camdan daha yüksek veya daha düşük yoğunluğa sahip olabilmekte ve bu nedenle de kristalizasyonun net etkisi malzemenin genişlemesine neden olabilmektedir. Isıl işlem sonucu meydana gelen küçük boyutsal değişimler, boyut toleransı işle üretimi mümkün kılmaktadır. Bu durum cam-seramik

malzemelerin geleneksel seramikler göre diğer üstün bir yanını ortaya koymaktadır (Yılmaz, 1997)

Isıl işlem prosesi sonucu oluşan en önemli ve göze çarpan özellik, malzemelerin mekanik mukavemetinde meydana gelen artıştır. Camların çoğunun kırılma modülleri 50-120 MPa arasında bir değer iken, aynı camlardan elde edilen cam-seramikler için kırılma modülleri değerleri 100-750 MPa arasında olabilmekte ve bazı özel cam-seramiklerde bu değerlerden daha yüksek mukavemet değerlerine de erişilebilmektedir (McMillian, 1979; Patridge, 1994).

Isıl işlem prosesi sonucu oluşan en önemli ve göze çarpan diğer bir özellik malzemenin ısıl genişleme katsayısıdır. Cam-seramiklerin ısıl genişleme katsayıları, orijinal camların ısıl genişleme katsayılarına nazaran büyük bir değişiklik gösterir. Oluşan kristal cinslerine bağlı olarak camın kristalizasyonu, ısıl genişleme katsayısının artmasına ve ya azalmasına neden olmaktadır. Örneğin kristobalit oluşumu malzemeye yüksek ısıl genişleme katsayısı sağlarken β -spodümen gibi lityum alümina silikat tipi kristallerin oluşumu da çok düşük ısıl genişleme katsayısı sağlar. Şekil 3.6'da camlar ve cam-seramikler için ısıl genişleme eğrileri verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi, birbirine benzer ısıl genişleme katsayılarına sahip camlardan değişik kristal fazların oluşumu nedeniyle farklı ısıl genişleme katsayılarına sahip cam-seramikler üretilmektedir.



Şekil 3.6. Orijinal camlara ve cam-seramiklere ait ısıl genişleme eğrileri (McMillian, 1979)

3.9. Cam Seramik Üretiminde Kullanılan Çekirdeklendiriciler ve Özellikleri

Cam-seramiklerin üretiminde kullanılan çekirdeklendirici ve ya kristalizasyon katalistlerinin, cam içerisinde kolloidal boyutlarda partiküller halinde homojen olarak dağılması istenmektedir. Yapıya homojen olarak dağılan bu partiküller camların kontrollü kristalizasyon ısıl işlemi prosesi esnasında çekirdeklenme merkezlerini oluştururlar (Yılmaz, 1997).

Çekirdeklendirici olarak metaller veya oksitler kullanılmaktadır. Metallerin (Cu, Au, Ag ve Pt grubu) renklendirici olarak kullanıldığı uygulamalar da vardır. 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 çözülmüş halde bulunurlar ve faz ayrışması esnasında oksit bileşiği oluşturarak çekirdeklenme merkezlerinin meydana gelmelerini sağlarlar (Yılmaz, 1997).

$MgO-Al_2O_3-SiO_2$ (MAS) sisteminde, kordierit 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 kordieritin kristalizasyon sıcaklığını düşürür ve difüzyonu tetikleyerek kordierit oluşumunu kolaylaştırır. Bu konu ile ilgili yapılan araştırmalarda cam bileşimine %4 CeO_2 ilavesinin kordierit oluşumunu en uygun seviyede desteklediği görülmüştür.

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 eriyebilmeleri
- Çekirdeklenme için gerekli enerjinin, homojen çekirdeklenme durumundan daha düşük olmasıdır

3.10. Cam Seramiklerin Özellikleri

3.10.1. Mikroyapı ve porozite

Cam-seramiklerin sahip oldukları en belirgin özellikleri çok küçük tane boyutları olması ve bu özelliklerinin malzemenin son özelliklerini de etkilemesidir. Bu özelliklerinden dolayı cam-seramik malzemeler; mikro yapısında kristallerin gelişigüzel tüm mikro yapıya dağıldığı, gerçek anlamda bir polikristal mikro yapısı gösterirler. Çoğunlukla uygulamalarda cam-seramik malzemelerin ortalama kristal boyutunun mikron altı (500-600Å) mertebesinde olması istenmektedir. Cam-seramik malzemelerin mikro yapılarında çeşitli boşluk veya gözenek gibi hatalar bulunmaz. Camdan cam seramiğe geçiş esnasında gerçekleşen hacimde azalma, minimum seviyededir; bazı cam-seramiklerde ise kristalleşen fazların özgül ağırlıklarının camlara oranla daha az olmasına bağlı olarak geçiş esnasında hacimde artış da gerçekleşebilmektedir. Cam-seramik malzemelerde mikro yapının özelliklere olan ilişkisi Çizelge 3.2’de verilmiştir (McMillian, 1979).

Çizelge 3.2. Cam-seramiklerde mikroyapı-özellik ilişkileri (McMillian, 1979)

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

3.10.2. Kimyasal kararlılık

Kullanılacak olan cam-seramik malzemelerden su ya da diğer bazı kimyasal sıvıların yarattığı etkilere karşı kimyasal açıdan dayanıklı olması beklenmektedir. Bazı tip cam-seramikler korozyona karşı yüksek dayanıklılık göstermektedir. Yapılan basit korozyon deneyleri sonucunda, 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 (McMillian, 1979).

3.10.3. Özgül ağırlık

Cam-seramiklerin özgül ağırlıkları ile camların veya geleneksel seramiklerin özgül ağırlıkları 2.42 ile 5.88 arasında değişen, benzer seviyelerdedir. Bileşimde yer alan oksitlerin özgül ağırlığa olan etkisi camlardaki ile aynıdır. Bunun nedeni camdan cam-seramiğe geçiş esnasındaki hacimsel azalmanın minimum olmasıdır. Yapılarında BaO veya PbO içeren cam-seramikler yüksek özgül ağırlıklara, 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 (McMillian, 1979).

3.10.4. Termal özellikler

Cam-seramik malzemelerde yüksek mekanik dayanıklılık ve kararlılığın sağlanabilmesi için oldukça yüksek termal şok dayanımına sahip olmaları gerekmektedir. Isıl genleşme katsayısının çok düşük olması ile oldukça yüksek termal şok dayanımının sağlanması mümkün olmaktadır. Cam-seramik malzemelerin çok yüksek sıcaklıklarda kullanılabilmesinin nedeni de bu malzemelerin çok düşük hatta eksi değerlikli ısı genleşme katsayılarına sahip olmalarıdır (McMillian, 1979).

3.10.5. Mekaniksel özellikler

Camlar ve diğer geleneksel seramiklerde de olduğu gibi, cam-seramik malzemeler de düşük sıcaklıklar ve oda sıcaklığında gevrek ve kırılğan davranış göstermektedir. Ancak cam-seramik malzemelerin mekanik mukavemetleri camlara oranla daha yüksektir. Cam-seramik malzemelerin elastik modülleri de camlardan ve bazı seramiklerden yüksektir, fakat sinterlenmiş saf oksit seramiklerden daha düşüktür (McMillian, 1979).

3.10.6. Yoğunluk

Cam-seramiklerin yoğunluğu Çizelge 3.3’de görülmektedir. Cam-seramiklerin yoğunluğu içerdikleri çeşitli kristalin fazların ve kalıntı cam fazının yoğunluklarının bir fonksiyonudur. Cam halinden cam seramik haline dönüşüm sırasında oluşan hacim değişikliği genellikle küçüktür. Klasik camlarda gözlenenlere benzer olarak cam seramiklerin yoğunlukları üzerinde çeşitli oksitlerin etkileri beklenebilir. Örneğin, baryum veya kurşun oksitler, cam ve cam seramiklere yüksek yoğunluk kazandırır. 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.

Çizelge 3.3. Cam, cam-seramik ve konvansiyonel seramiklerin yoğunlukları (McMillian,1979)

Malzeme	Yoğunluk (g/cm ³)
Cam Seramikler	
$Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$	2.42-2.57
$MgO-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$	2.49-2.68
$CaO-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$	2.48-2.80
$ZnO-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$	2.99-3.13
$BaO-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$	2.96-5.88
$PbO-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$	3.50-5.76
Camlar	
Piştirilmiş 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. Örneğin; silika, kalıntı cam fazın bileşeni, kristobalit veya kuvars şeklinde serbest silika halinde veya karmaşık silikat kristalleri halinde mevcut olabilir ve bütün bu durumlara göre cam-seramiğin yoğunluğu da farklılık gösterir. Kuvars (2.65 g/cm^3), kristobalitten (2.32 g/cm^3) daha yüksek yoğunluğa sahip olduğu için bu iki kristalin izafi miktarlarındaki bir değişim cam-seramiğin yoğunluğu üzerinde önemli bir etki oluşturur.

Ana faz olarak β -eucryptite veya β -spodumen içeren cam seramikler için bunların yoğunlukları üzerinde ısıtma işlem programının etkileri değerler ile de gösterilmiştir. $1000\text{-}1200^\circ\text{C}$ 'deki işlemlerle karşılaştırıldığında maksimum $800\text{-}900^\circ\text{C}$ 'deki ısıtma işlemlerde genel olarak %1,6'lık bir yoğunluk farklılığı görülmüştür. Genellikle daha yüksek ısıtma işlem sıcaklığı ana kristalin faz olarak eucryptite yerine spodumen oluşmasını sağlar ve bu nedenle de daha düşük yoğunluklar genel olarak daha yüksek sıcaklıklarda ısıtma işlemlerle elde edilir (McMillian, 1979).

3.10.7. Sertlik

Sertlik bir malzemenin fiziksel bir özelliğidir fakat test yöntemine göre malzemelerin farklı derecelendirilmesinde kullanılan fonksiyondur. Sertliği malzemenin aşınmaya gösterdiği dirençtir olarak ifade edebiliriz. Çizelge 3.4'de camların ve cam-seramiklerin sertlik değerleri verilmektedir. Cam-seramiğin sertlik değeri, iki camın sertlik değerinden önemli derecede yüksektir. Buna karşın camın sertlik değeri de, yüksek alümina seramiğin sertlik değerinden düşüktür. Sertlik değerleri, malzemelerin sertlik çukurları karşılaştırıldığı zaman, test koşulları belli olması gerektiği için test sırasında uygulanan yüke bağlıdır (Yüksel, 2007).

Çizelge 3.4. Camlar ve cam-seramiklerin sertlik değerleri (Yüksel, 2007)

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

3.11. Cam-Seramiklerin Kullanım Alanları

Cam-seramiklerin mühendis seramikleri olarak ifade edilen genel malzemeler sınıfı içerisinde yer aldığı kabul edilir. Mühendislik bakımından seramiklerin yük altında, özellikle çekme gerilmesi altında kırılabilirliği sürekli olarak üzerinde durulan bir konudur. Bu nedenle, seramik bir malzemeyi kullanma ihtiyacı ortaya çıktığı zaman tasarımcılar çok dikkatli davranırlar ve son çare olarak bu malzemeleri kullanırlar. Cam seramikleri de içerisinde alan seramik malzemeler grubu, genellikle mühendislik uygulamalarında kullanılan malzemelerdir. Diğer herhangi bir malzeme grubunkine benzemeyen ve bu malzemelerin karşılamayacağı sertlik, aşınma direnci, oksidasyona, korozyona ve yüksek sıcaklıklara dayanım, boyutsal kararlılık, optik ve diğer geçirim karakterlerinin yanı sıra elektriksel özelliklerinden dolayı özel birtakım uygulamalarda kullanılırlar. Çizelge 3.5'de cam-seramik sistemleri, genel özellikleri ve uygulama alanları özetlenmiştir (McMillian, 1979).

3.11.1. Düşük Genleşmeli Cam-Seramikler

Sıcaklık değişimlerinde boyutsal kararlılığın gerekli olduğu uygulamalarda, iyi iletkenlik ve mekanik özelliklere sahip düşük genleşmeli cam-seramikler kullanılmaktadır. Örneğin, düşük genleşmeli olarak bilinen sinterlenmiş seramiklerden kordierit (2MgO.2Al₂O₃.5SiO₂) esaslı olanlar yüksek güç ve civa ark redresörlerinde kullanılırlar. Diğerleri LAS esaslıdır ve ana kristal faz β-spodümen (Li₂O.Al₂O₃.4SiO₂)'dir. Fakat bunların güvenli bir şekilde sinterlenmeleri zordur ve

mekanik mukavemetleri düşüktür. Çok düşük termal genleşmeler sahip camlar mevcuttur. Bunların içersinde en iyi bilineni ergimiş silikadır ve lineer termal genleşme katsayısı $0.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 'dir. Bu malzeme, yüksek termal şok dayanımının gerekli olduğu birçok uygulamalarda (örneğin ısıtıcı elementlerin kılıfları) kullanım alanı bulmakla beraber, mekanik olarak çok zayıftır. TiO_2 ile silika camının takviye edilmesi sonucu lineer termal genleşme katsayısı yaklaşık olarak "sıfır" olan bir cam Malzeme üretilmiştir. Bu camlar genellikle teleskop aynalarında kullanılmaktadır. $1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ve daha yüksek termal genleşme katsayısına sahip alümina tipi camlar, ergimiş silika ve daha yüksek genleşmeye sahip camlar arasında genleşme köprüsü oluşturarak conta malzemeleri olarak kullanılır (Yılmaz, 1997).

Bununla birlikte, çok düşük genleşmeye sahip malzemeler üretmenin cazip bir yolu temel kristal fazları β -spodümen veya β -ökripüt ($\text{LiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) olan LAS esaslı cam-seramikleri hazırlamaktır. Kristallerin varlığı $-4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ile $4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ arasında değişen lineer termal genleşme katsayılarına sahip cam-seramiklerin elde edilmesini sağlar. Çekirdeklenme ve kristal büyütme ısı işlemlerinin kontrolü; düşük ve ya sıfıra yakın termal genleşme özellikleri ile beraber, malzemelerde yüksek şeffaflık elde edilmesini mümkün kılar.

Bu malzemelerde yüksek şeffaflık, yüksek çekirdeklenme yoğunluklarının ($\sim 10^{22}$ çekirdek/ m^3) ve 50-100 nm aralığında kristal boyutlarının elde edilebileceği geniş uzun işlemlerin uygulaması ile gerçekleştirilir. Düşük genleşmeli şeffaf cam-seramiklerin son yıllardaki en önemli uygulamaları teleskop aynalarıdır. Yüksek şeffaflık ve düşük termal genleşme, cam-seramiklerin lazer uygulamalarında pencere olarak kullanılabilmelerine olanak sağlar.

Düşük genleşmeli cam-seramikler ısı değiştiricileri olarak da kullanılır. Bilindiği gibi ideal bir ısı değiştirici için yanma odasından açığa çıkan ısının tekrar kazanılması çalışan motorun ekonomik verimi açısından çok önemlidir. Bu uygulama oldukça yüksek kimyasal ve boyutsal kararlılığı olan ve termal şok açısından, yani ısı genleşme katsayısı sıfıra yakın veya eksi değerlikli cam-seramik malzemeler için oldukça uygundur (Yılmaz, 1997).

Düşük genleşmeli şeffaf LAS cam-seramiklerinin diğer bir uygulama alanı da ısıya dayanıklı sofraya gereçleri ile ocak ve fırın üstlerinde kullanılabilmeleridir.

Yüksek mukavemetin yanı sıra, mekanik ve termal şoklara dirençli olan ısıya dayanıklı sofraya gereçleri ve ocak ile fırın üstleri üretiminde en büyük tucari üreticiler Schott (Almanya) ve Corning (A.B.D.) firmalarıdır (Yılmaz, 1997).

3.11.2. Isıya Dayanıklı Cam-Seramikler

Bir seramik malzemenin yüksek sıcaklıklara dayanma özelliği üretim ve kullanma sıcaklıklarının oldukça yüksek olması gereken birçok uygulamalar için çok önemlidir. Malzemelerin yüksek sıcaklık dayanımlarını arttırarak, daha yüksek refrakterlik özelliği kazandırmak için sialon seramiklerde cam faz yapma ihtiyacından dolayı azot içeren cam-seramikler üretilmiştir. Si-Al-O-N cam-seramikler, sinterleyici olarak çok az miktarda Al_2O_3 ilavesi jel silisyum nitridin pişirilmesi sonucu elde edilir. Seramik sistemleri üzerindeki takip eden çalışmalarla geniş aralıklarda cam ve cam-seramik bileşimleri hazırlanmıştır. Basınç altında çok daha yüksek azot oranları, yaklaşık olarak %30'a kadar azot içeren camlar üretilmiştir (Yılmaz, 1997).

Özellikle azotun daha sıkı bağlı bir cam yapısı üretmesinden dolayı camların azot içermesi özelliklerini önemli ölçüde etkiler. Yoğunluk, sertlik, elastik modül ve cam geçiş gibi özelliklerin tümü azot miktarının artması ile artarken, camların termal genişmesi azalır. Oksinitrid camlar genellikle kristallendirilebilir. TiO_2 'in daha ince bir mikroyapı sağlamasına ve camdaki florürün varlığının kristallenmeyi arttırması ile birlikte, rafinasyon katalisti olarak da rol oynamasına rağmen bu tür camlarda çekirdeklendirici katalistlere gerek duyulmaz. Fakat biçoğunun azotu ve oksijeni birlikte içerdikleri de belirlenmiştir. Bu oksinitrid fazların birçoğu, yüksek sıcaklıkta kararlıdır. Örneğin Nd-Si-Al-O-N sisteminde geliştirilen kristal fazlar 1400-1450°C gibi yüksek sıcaklıklarda kararlıdır (Yılmaz, 1997).

3.11.3. Biyomedikal Uygulamalarda Kullanılan Cam-Seramikler

Seramik malzemeler, biyomedikal uygulamalarda yaygın olarak kullanılır. En çok kullanılan seramik malzeme, aşınmaya ve vücut sıvılarına karşı dayanıklı olan saf alüminadır. Cam-seramikler biyomedikal uygulamalarda kemik implantları ile diş dolguları olarak kullanılabilirler ve biyo inert (kemikle veya diğer dokularla reaksiyona girmeyen) ya da biyoaktif (kemikle reaksiyona giren ve böylece yekpare yapı oluşturan) olarak sınıflandırılırlar.

3.11.4. Kemik Yerine Cam-Seramiklerin Kullanımı

İnsan kemiğindeki ana inorganik madde biyolojik apatittir. Biyolojik apatit saf olmayan hidroksiapatitin ($\text{Ca}_{10}(\text{PO})_6(\text{OH})_2$) bir türevidir ve Na^+ , K^+ ve $(\text{CO}_3)^{2-}$ gibi diğer iyonları da yapısında bulundurabilir. Bu iyonlar aynı zamanda insana ait fizyolojik ortamda da mevcuttur. Kemik yerine kullanılabilen cam-seramiklerin en büyük avantajı, biyoaktif malzemeler olarak sahip oldukları potansiyellerindedir. Diğer bir avantajı da Al_2O_3 'den daha az aşınma direncine sahip olması ile beraber bio inert malzemeler olarak kullanımlarıdır. Apatit gibi kristal fazlara sahip olan cam-seramikler faal kemik ile bioaktivite sergilerler. Bu alandaki son gelişmeler malzemenin mukavemetinin artırılmasına ve son ürün şekline yakın şekillendirme kolaylığına doğru yönelmiştir. İnsan kol ve bacakları ile karşılaştırılabilen mukavemet değerleri, ortalama kristal boyutu 30 μm olan ve ana kristal fazları $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$ ile $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_5$ olan $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ bileşimindeki cam-seramikler ile elde edilmiştir. Silisyumun varlığı, kemiğin minerallenme hızının artmasına ve normal iskeletin gelişimine yol açar (Yılmaz, 1997).

Kemik yerine kullanılan diğer bir cam-seramik bileşimi mika tipi kristaller içeren $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{F}-\text{SiO}_2$ şeklinde kompleks bir bileşimi içeren cam-seramiklerdir. Eğme mukavemetleri 130-180 MPa arasında değişen bu tip cam-seramiklerde ilk kristal faz apatit ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F}/\text{OH})_2$) olup, daha sonra mika kristalleri ($(\text{Na}/\text{K})\text{Mg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$) oluşur. Mika kristallerinin olması cam-seramiğin işlenebilmesini sağlamak ve tıbbi operasyon sırasında daha kolay bir uyumun

oluşmasına neden olmaktadır. Bu tip cam-seramikler, özellikle omurgalarda ve diş kökü implantlarında başarıyla kullanılmaktadır.

350 MPa gibi yüksek bir eğme mukavemeti sergileyen, çekirdeklenme katalisti olarak TiO_2 'nin kullanıldığı alüminasilikat tipi cam-seramiklerin yanı sıra $Ca_3(PO_4)_2$ ve $MgAl_2O_4$ spinel şeklinde iç içe iki kristal faz içeren kompozit yapılı seramiklerde kemik yerine kullanılabilir.

3.11.5. Dişçilikte Cam-Seramiklerin Kullanımı

Cam-seramiklerin avantajlarından birisi de biyomedikal uygulamalarda kullanılabilmesidir. Doğal dişler benzer görünüşte yapılan cam-seramiklerin uyumu kişide kişiye değişmektedir. Diştacı olarak kullanım için farklı bileşimlerde birçok cam-seramik sistemi çalışılmıştır. Metalik diş protezlerinin kaplanan potasyum alümina-silikatlar, doğal dişlere benzemesi için renklendirilebilen ve toz yöntemi ile üretilen LAS esaslı cam-seramikler, hassas dökümle dişlerin şekillendirildiği mika içeren cam-seramikler ve hassas döküm yöntemi ile de şekillendirilebilmesine rağmen bütün bir diştten ziyade ince bir kaplama şeklinde uygulanan kalsiyum magnezyum fosfor silikat tipi cam-seramikler bu amaçla çalışılan cam-seramik sistemlerine örnek verilebilir (Yılmaz, 1997).

3.11.6. Aşınmaya Dayanıklı Boru, Plaka, Pompa ve Yataklarda Kullanılan

Cam- Seramikler

Cam-seramiklerin üstün sertlik ve aşınma dirençleri bu tür malzemelerin pompa, valf, plaka ve boru hatlarında kullanılabilmelerini sağlamaktadır. Yine cam-seramiklerin oldukça iyi kimyasal kararlılığı ve korozyon direnci bunların kimya endüstrilerinde yüksek sıcaklıklarda kimyasal sıvıları taşıyan, ileten, depolayan parça uygulamalarında biçilmiş kaftan yapmaktadır. Bu amaçla üretilen cam-seramik malzemeler daha çok yüksek fırın curuflarından ve doğal volkanik kayac bazaltlardan yapılmaktadır.

1960'lardan sonra özellikle demir-çelik curuflarının değerlendirilerek cam-seramik ürünler halinde geliştirilmeleri önem kazanmış ve eski Sovyetler Birliği'nde yürütülen çalışmalar sonucu, bu atıklarda yüksek aşınma ve korozyon dayanımına sahip ve aynı zamanda dekoratif amaçlı dış cephe yüzey kaplamaları ile yer karoları üretilmiştir. Temel yaklaşım olarak bu çalışmalar CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO sistemine ait bazı kimyasal bileşimlerin TiO₂, Cr₂O₃, ZrO₂, P₂O₅ ve Co₂O₃ gibi çekirdeklendirici katalistler kullanılarak kristalizasyonu sonucu cam-seramiklerin elde edilmesine dayanır.

SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃-CaO-MgO esaslı olan bazalt ince taneli volkanik bir kayadır. Doğal volkanik kayac bazaltlardan üretilen bazalt cam-seramikleri yüksek sertlik ve aşınma direnci özellikleri ile kimyasal ve mekanik aşınmalara karşı dayanım gerektiren yerlerde (boru, plaka, pompa) kullanılırlar.

Cam-seramiklerin atölyede işlenebilmeleri ve mekanik özellikleri bu malzemelerin geleneksel seramiklere göre özel sürtünme yataklarında kullanılabilmelerini sağlamaktadır. Yine oksitlenmeye ve kimyasal etkilere karşı üstün özellikleri sayesinde bu malzemeler, bu tür uygulamalar için çok az kaydırıcı gerektirir (Yılmaz, 1997).

3.11.7. Motorlarda Kullanılan Cam-Seramikler

Seramik malzemelerin motorlarda kullanımı verimi arttırmakta ve motora daha yüksek sıcaklıklarda çalışma imkanı vermektedir. SiC, Si₃N₄ ve ZrO₂ gibi seramik malzemelerin dizel motorlarında ve gaz türbinlerinde kullanımına yönelik yapılan araştırmalar devam etmektedir. Özellikle oksit olmayan seramikler 1200-1400°C sıcaklık aralığında yüksek mukavemetlerini muhafaza eden turbo yükleyici ve gaz türbinleri için düşünülmektedir. Cam-seramiklerin genel özellikleri bu malzemelerin dizel motorlarında ve gaz türbinlerinde kullanımına imkan vermektedir. Fakat bu malzemelerin mevcut faydalı birçok özelliğine, yapışkan kaplamalar sağlamasına ve iyi bir şekilde bağlanmış kompozit yapısına sahip olmasına rağmen cam-seramiklerin bu alanda kullanımına yönelik çok az çalışma yapılmıştır. En önemli cam-seramik gelişmelerinden biri düşük genleşmeli LAS'ın

döner ısı değiştiricileri olarak kullanılabilmesidir. Giren havanın ısıtılabilmesi için sürekli dönen cihazın kanatları motordan kaynaklanan sıcak gazları ısıtır. Bu amaçla seramik yataklar ve contalar geliştirilmiştir (Yılmaz, 1997).

3.11.8. Lazerlerde Kullanılan Cam-Seramikler

LAS esaslı düşük genleşme gösteren transparan cam-seramikler Cr^{+3} , Nd^{+5} veya Eu^{+3} iyonları ile dop edilebilir. Bu iyonlar dop edildikleri malzemelerin ayarlanabilir lazerler veya ışık veren solar toplayıcılar olarak kullanılabilmelerini sağlarlar. Bu tür malzemeler ayrıca yüksek termal şok direncine sahiptir.

İşık veren solar toplayıcıların ve ayarlanabilir lazerlerin verimlilik, absorpsiyon ve emisyon spektra ayırımı ve kararlılık gibi özelliklere sahip olmaları gerekir. Bütün bu özellikler genellikle Cr^{+3} ile dop edilmiş transparan cam-seramiklerde elde edilebilmektedir (Yılmaz, 1997).

3.11.9. Radyoaktif Atıkların Depolanmasında Kullanılan Cam-Seramik

Radyoaktif atıkların depolanması için kullanılan herhangi bir malzeme yalnızca atıklar için değil, aynı zamanda çevreleyen ortam içinde sızmazlara karşı nüfuz edilemeyen bir özelliğe sahip olmalıdır. Atık malzemenin cam veya seramik bileşenlerinden biri olduğu durumlar için bu atıkların depolanmasında camlar ve seramikler düşünölmektedir. Cam-seramikler de bu alanda önemli bir potansiyele sahiptir. Ağırlıkça %20'ye kadar nükleer yakıt atıklarının simölasyonu ile hazırlanan malzemeyi içeren $Na_2O-Al_2O_3-CaO-TiO_2-SiO_2$ tipi cam-seramikler üretilmiştir. Uranyumun camsı fazda toplandığı bu malzemede geliştirilen temel faz sphen (CaTiSiO₅)'dir (Yılmaz, 1997).

Nükleer yakıtların depolanmasında bazalt cam-seramiklerinin kullanımına yönelik çalışmalar da yapılmıştır. $SiO_2-Al_2O_3-CaO-MgO-Fe_2O_3-Na_2O$ esaslı bazaltlara ağırlıkça %50'ye kadar radyoaktif atık simölasyon malzemelerinin ilave edilmesi ile temel kristal fazı augite ($CaFeMg(SiO_3)_2$) olan bazalt cam-seramikleri üretilmiştir (Yılmaz, 1997).

Sphene ve bazalt cam-seramikleri, seramiklere ve camlara (özellikle borosilikat camları) göre daha iyi kimyasal, termal ve mekanik özelliklere sahiptirler. Bu özellikleri ile radyoaktif atıkların depolanmasında kullanılan borosilikat esaslı camların yerini almaya aday malzemelerdir (Yılmaz, 1997).

Çizelge 3.5. Cam-seramik sistemlerinin kullanım alanları (McMillian, 1979)

Sistem (katalist)	Ana Kristal Faz	Özellik	Uygulama Alanı
$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ($\text{ZrO}_2, \text{TiO}_2$)	β - Kuvars β -Spodümen β -ökriptit	Düşük Isıl Genleşme, Yüksek Sıcaklık Direnci Transparanlık	Mutfak Eşyaları Teleskop Aynaları Fırın Üstleri
$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (P_2O_3)	$\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$	Di-elektrik özellikler Kimyasal Direnç	Elektronik Yalıtım Optik Kodlama Manyetik Kayıt Kafası Elektrik Kovanı
$\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ($\text{TiO}_2, \text{P}_2\text{O}_3$)	Kordierit	Radar Geçirgen Düşük Genleşme Yüksek Mukavemet	Füze Başlığı Radar Kubbesi
$\text{PbO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-$ SiO_2 (F)	Rankinit	Isı ve vakum yalıtımı	Elektroteknoloji Mikroelektronik devreler Kapasitör
$\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (TiO_2)	Selsian BaTiO_3	Yüksek Mukavemet Termal Şok Direnci	Mutfak Eşyaları
$\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-$ $\text{MgO}-\text{K}_2\text{O}$ (F)	Flogopit Mika	Tornalanabilir Di elektrik özellikler	Elektroteknoloji İzalatör Hermetik Eklemler
$\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}$ (P_2O_3)	Apatit	Vücuda uyum Kimyasal Direnç	Dişçilik Vücut Protezleri
$\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-$ MgO (TiO_2)	Mg-Al Titanat	Sert, Mukavemetli, Aşınmaya Dirençli	İnşaat Malzemesi
$\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ (ZnO)	Volastonit	Sert, Mukavemetli, Kimyasal Dirençli	Dış Cephe Malzemesi
$\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}-$ CaO (Sülfür, florit, oksit)	Volastonit, Anortit Piroksen, Diopsit	Sert, Mukavemetli, Kimyasal ve Aşınma Direnci	Yer Karosu, Dış Cephe Malzemesi, Pompa, Boru

Yapılan son çalışmalarda, bazı cam seramik formülasyonlarının seramik karo sırası ve astarı olarak kullanılabileceği gösterilmiştir (Karasu ve Kaya 2004; Kaya ve Karasu 2004; Karasu 2006; Karasu ve ark. 2006a; Karasu ve ark. 2006b; Kaya ve ark. 2006). Bu çalışmalarda kullanılan temel hammadde kristalleştirilebilir firit

bileşimleridir. Yer veya duvar karosu sırtı için tasarlanan cam-seramikler, temel başlangıç malzemesi firit olmak üzere hem teknik hem de ticari olarak üretilebilmektedir. Bu cam-seramik sırlar yüksek aşınma dayanımına ve yüzey sertliğine sahiptir. Ayrıca, hızlı pişirim rejiminde kristalleştirilebilir firit bileşimlerinin ilave edildikleri yapının, hem mekaniksel özelliklerini hem de opaklığı arttırdıkları dolayısıyla da, beyazlık değerini yükselttikleri yapılan çalışmalarda belirtilmiştir. Bu cam-seramik sistemlerinden bazıları Çizelge 3.6'da görülmektedir (Garcia-Ten ve ark., 2000; Baldi ve ark., 1995; Quinterio ve ark., 2002; Çavaş ve Kara 2001; Biassini ve ark., 2002a; Biassini ve ark., 2002b).

Çizelge 3.6. Hızlı pişirim rejiminde kullanılan cam-seramik sistemleri (Quinterio ve ark., 2002)

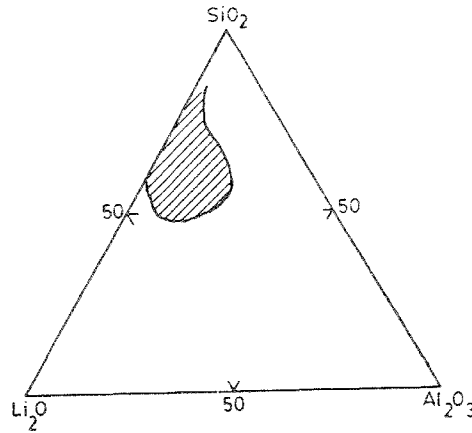
	Kullanılan Oksitler	Genel Kompozisyon	Adı
MAS	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , MgO	α -Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₈	İndialit
		(Mg,Al)SiO ₃ MgAl ₂ Si ₃ O ₁₀	Al-Mg silikat
ZnLAS	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , MgO TiO ₂ , ZnO, LiO ₂	LiAl ₂ Si ₃ O ₈	Li-Al silikat
		Zn ₂ SiO ₄	Villemit
		TiO ₂	Rutil
		MgSiO ₃	Enstatit
		Mg ₂ TiO ₄	Kuadilit
ZrLS	SiO ₂ , LiO ₂ , ZrO ₂	Zr ₂ SiO ₄	Zirkon
		Li ₂ SiO ₃	Li-silikat
		Li ₂ Si ₂ O ₅	
		ZrO ₂	Badeleyit
		SiO ₂	Moganit
ZrKCS	SiO ₂ , ZrO ₂ K ₂ O, CaO	SiO ₂	Stişovit
		Ca ₃ Zr(Si ₂ O ₉)O ₂	Bagdedit
		K ₃ ZrSi ₃ O ₉	Vadeyit
		Zr ₂ SiO ₄	Zirkon
ZnAS	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ ZnO, B ₂ O ₃	CaSiO ₃	Vollastonit
		ZnAl ₃ O ₄	Gahnit
CBAS	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , ZrO ₂ , CaO, BaO	Zn ₂ SiO ₄	Villemit
		BaAl ₂ Si ₂ O ₈	Selsian
		α -BaAl ₂ Si ₂ O ₈	Al-Ba silikat
		BaZr ₂ Si ₃ O ₁₂	Ba-Zr silikat
ZrCMS	SiO ₂ , MgO ZrO ₂ , CaO	BaCa ₂ Si ₃ O ₉	Volstromit
		CaMg(SiO ₃) ₂	Diopsit
		Mg ₂ SiO ₄	Forsterit
		ZrO ₂	Badeleyit
CMAS	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , MgO, CaO	Ca ₂ MgSi ₂ O ₇	Akermanit
		Ca(Mg,Al)(Si,Al) ₂ O ₆	Diopsit (Alüminyumlu)
		CaAl ₂ Si ₂ O ₈	Anortit

3.12. Cam-Seramik Sistemleri

Ticari ve teknolojik anlamda önemli cam-seramik sistemlerini aşağıdaki gibi gruplandırmak mümkündür.

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

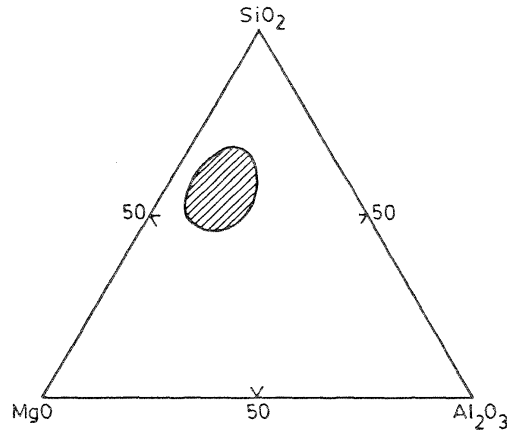
Bu sistem ticari anlamda en önemli sistemdir. Düşük ısıl genleşme katsayısına sahip cam-seramik malzemelerin üretiminde kullanılır. Düşük ısıl genleşme katsayısının anlamı termal şoka karşı direncin fazla olmasıdır. Bu sistemdeki düşük genleşme katsayıları β -spodümen ($\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-4\text{SiO}_2$) ve β -ökriptit ($\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$) fazlarının varlığından dolayıdır. β -ökriptit fazının genleşme katsayısı hem artı hem de eksi değerlikli olabilmektedir. Termal genleşme özellikleri üzerinde Al_2O_3 miktarının da önemli etkisi vardır. Eğer Al_2O_3 miktarı düşük ise lityum disilikat ($\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$) veya silika (kuvars veya kristabolit) fazları meydana gelir ve yüksek genleşme meydana gelir. Al_2O_3 miktarının yüksek olması durumunda ise β -spodümen ve β -ökriptit fazları oluşur ve çok düşük termal genleşme katsayılı malzeme elde edilir. Bu sisteminin ticari uygulanabilirliği olan değişik bileşimleri mevcuttur. Bileşimi değiştirerek düşük ve yüksek ısıl genleşmeli cam-seramiklerin üretimi mümkündür. Çekirdeklenme katalisti olarak TiO_2 , ZrO_2 (yüksek Al_2O_3 'lü bileşimlerde) veya P_2O_5 (düşük Al_2O_3 'lü bileşimlerde) kullanılır. Esas bileşenler olarak Li_2O - Al_2O_3 ve SiO_2 'nin yanı sıra diğer bazı oksitler de yapıda yer alabilir. Bu gruptaki bazı cam-seramiklerin bileşimleri Çizelge 3.7'de a1-a5 cam referans numaraları ile ve LAS sisteminin cam oluşumuna uygun bileşim bölgesi de Şekil 3.7'de gösterilmiştir (McMillian, 1979; Lewis, 1989).



Şekil 3.7. $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$ sisteminde (% mol) cam oluşum bölgesi (McMillian, 1979)

3.12.2. $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sistemi (MAS)

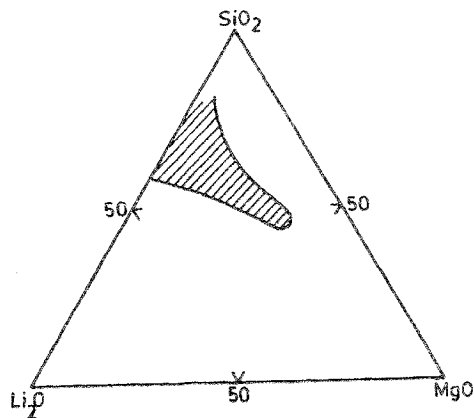
Bu sistemdeki cam-seramiklerin elektrik direnci ve mekanik mukavemeti alkali metal iyonlarını içermediklerinden dolayı oldukça yüksektir. Yüksek mekanik mukavemet kordiyerit fazının ($2\text{MgO}-2\text{Al}_2\text{O}_3-5\text{SiO}_2$) varlığından ileri gelir. MAS sisteminde kordiyerit fazının yanı sıra klineostatit ($\text{MgO}.\text{SiO}_2$), kristobalit (SiO_2), forsterit ($2\text{MgO}.\text{SiO}_2$), mullit ($3\text{MgO}.2\text{SiO}_2$) ve spinel ($\text{MgO}.\text{SiO}_2$) fazları da görülmektedir. Cam karakteristiklerini modifiye etmek için bazen az miktarda alkali ilavesi yapılır. Çekirdeklendirici olarak TiO_2 (%7-15), P_2O_5 (% 0.5-6) ve klineostatit fazının oluşumu için de genellikle ZrO_2 kullanılır. Bu gruptaki bazı cam-seramiklerin bileşimleri Çizelge 3.7'de b1-b6 cam referans numaraları ile ve cam oluşumuna uygun bileşim bölgesi de Şekil 3.8'de gösterilmiştir (McMillian, 1979).



Şekil 3.8. MgO-Al₂O₃-SiO₂ sisteminde (% mol) cam oluşum bölgesi (McMillian,1979)

3.12.3. LiO₂-MgO-SiO₂ sistemi

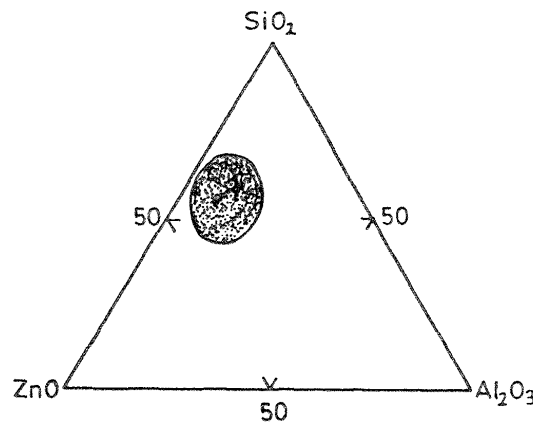
Bu gruptaki bazı cam-seramiklerin bileşimleri Çizelge 3.7’de c1-c3 referans numaraları ile gösterilmiştir. Bazı bileşimlerin ısıl genişleme katsayıları çok yüksek olup 140×10^{-7} ’ye çıkabilmektedir. Metalik fosfatların kristalizasyon katalisti olarak kullanıldığı camların bileşimi; SiO₂ (51-58), MgO (2-27) Li₂O (9-27) ve P₂O₅ (0.5-6) ağırlık yüzdesi arasında değişir. Sistemin cam oluşumuna uygun bileşim bölgesi Şekil 3.9’da gösterilmiştir (McMillian, 1979).



Şekil 3.9. Li₂O-MgO-SiO₂ sisteminde (% mol) cam oluşum bölgesi (McMillian,1979)

3.12.4. Alkali içermeyen yüksek ZnO'li sistemler

ZnO-Al₂O₃-SiO₂ sisteminde alkali oksitleri içermeyen cam-seramiklerin bileşimleri Çizelge 3.7'de e1-e2 olarak gösterilmiştir. SiO₂'nin B₂O₃ ile kısmen yer değiştirdiği bileşim e4 ve e5 olup akma özelliklerinin uygun olmaları nedeni ile özel kaplamalarda kullanılır. Sistemin cam oluşumuna uygun bileşim bölgesi Şekil 3.10'da gösterilmiştir.

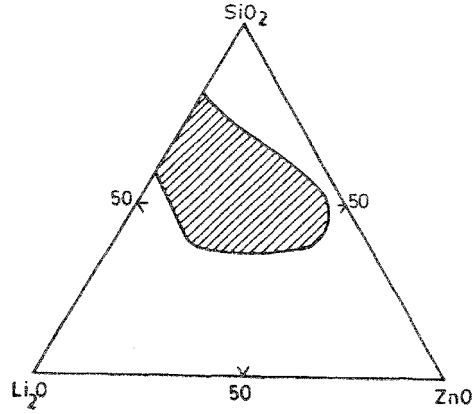


Şekil 3.10. ZnO-Al₂O₃-2SiO₂ sisteminde (% mol) cam oluşum bölgesi (McMillian, 1979)

3.12.5. LiO₂-ZnO-SiO₂ sistemi

LiO₂-ZnO-SiO₂ sistemi içinde yer alan cam-seramikler yüksek mekanik mukavemet, gen,iş bir aralıkta değişebilen ısıl genişleme özelliklerine sahiptirler. Cu, Ag veya Au gibi metaller veya metalik fosfatlar kristalizasyon katalisti olarak kullanılır. Esas bileşenlerin ağırlık yüzdeleri SiO₂: 43-81; ZnO: 10-59; Li₂O: 10-27 arasında değişir. Bu bileşenlerin toplamı %90'ı geçer. İlave bileşenler alkali metal oksitleri (Na₂O, K₂O), toprak alkali oksitleri (MgO, BaO, CaO), Al₂O₃, B₂O₃ ve PbO olabilir. Çekirdeklenme katalisti olarak % 0.5-6 P₂O₅, % 0.02-0.03 Au, % 0.02-0.03 AgCl veya % 0.5-1 Cu₂O kullanılabilir. Çizelge 3.7'de tipik cam bileşimleri d1-d4 referans numaraları ile gösterilmiştir. Bileşimin cam yapıcı bileşim aralığını gösteren denge diyagramı Şekil 3.11'de görülmektedir. Ancak esas cam bileşenlerine ilave olarak diğer bazı oksitler de yapıda yer alırlar. %30'a kadar PbO içeren cam-

seramikler d5-d6 referans numaralı bileşimlere sahip olup yüksek ısı genleşme katsayısı ve düşük dielektrik kayıp özelliklerine sahiptirler.



Şekil 3.11. $\text{Li}_2\text{O-ZnO-SiO}_2$ sisteminde (% mol) cam oluşum bölgesi (McMillian, 1979)

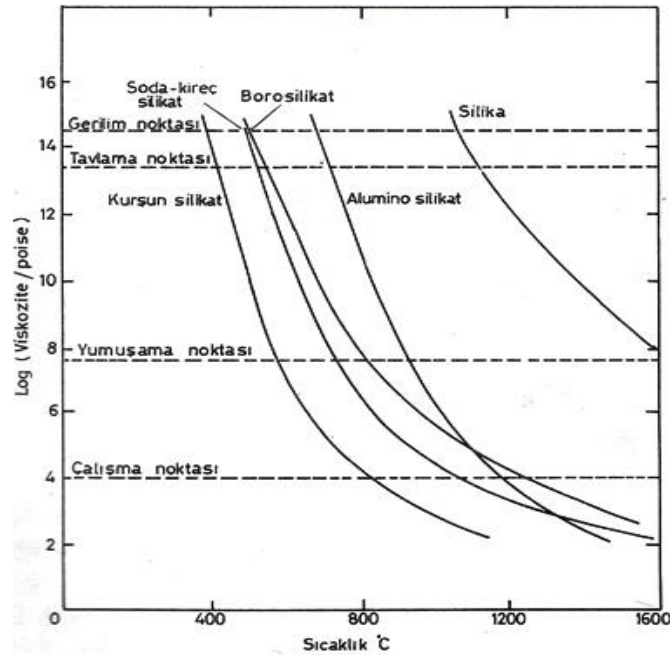
Daha önce bahsedilen bileşimlere ilave olarak diğer değişik oksitleri içeren cam-seramik bileşimleri Çizelge 3.7'de f1-f8 referans numaraları ile gösterilmiştir. Çizelgeden görüldüğü üzere bu gruptaki cam-seramik bileşiminde $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ oksitlerinin yanı sıra CaO , BaO , PbO , CdO gibi toprak alkali oksitler ve çekirdeklendirici olarak da TiO_2 mevcuttur (McMillian, 1979).

Çizelge 3.7. Cam-Seramik Bileşimine Örnekler (McMillian, 1979)

Cam No	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	BaO	ZnO	PbO	CdO	Li ₂ O	K ₂ O	B ₂ O ₃	Ti ₂ O	P ₂ O ₅	ZrO ₂	F
a1	73,5	16,2	-	-	-	-	-	-	4,3	-	-	6,0	-	-	-
a2	67,8	20,8	-	-	1,0	1,0	-	-	3,9	-	-	5,5	-	-	-
a3	68,0	21,0	-	-	-	-	-	-	4,0	1,0	-	6,0	-	-	-
a4	63,6	19,8	2,8	2,7	-	-	-	-	8,1	-	-	-	3,0	-	-
a5	55,9	18,9	-	-	-	-	-	-	22,2	-	-	-	3,0	-	-
b1	42,8	30,2	14,0	-	-	-	-	-	-	-	-	13,0	-	-	-
b2	45,2	29,5	10,4	-	-	-	-	-	-	1,8	-	10,8	-	-	2,3
b3	47,7	28,9	13,3	-	-	-	-	-	0,9	-	-	10,2	-	-	-
b4	64,8	18,5	9,3	-	-	-	-	-	-	-	-	7,4	-	-	-
b5	52,3	20,3	24,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,0	-	-
b6	59,4	17,9	19,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,0	-	-
c1	73,1	-	7,0	-	-	-	-	-	10,5	-	6,4	-	3,0	-	-
c2	67,9	-	15,5	-	-	-	-	-	13,6	-	-	-	3,0	-	-
c3	64,7	7,7	11,7	-	-	-	-	-	12,9	-	-	-	3,0	-	-
d1	58,1	-	-	-	-	15,8	-	-	23,1	-	-	-	3,0	-	-
d2	48,2	-	-	-	-	39,2	-	-	9,6	-	-	-	3,0	-	-
d3	44,4	-	-	-	-	48,1	-	-	4,5	-	-	-	3,0	-	-
d4	37,2	-	-	-	-	50,5	-	-	9,3	-	-	-	3,0	-	-
d5	59,2	-	-	-	-	13,1	14,0	-	9,0	2,0	-	-	2,7	-	-
d6	47,8	-	-	-	-	11,0	29,9	-	7,3	1,6	-	-	2,4	-	-
e1	50,9	23,2	-	-	-	18,5	-	-	-	-	-	7,4	-	-	-
e2	49,0	19,6	-	-	-	29,4	-	-	-	-	-	2,0	-	-	-
e3	27,0	17,0	-	-	-	36,0	-	-	-	-	16,0	-	-	4,0	-
e4	-	6,0	-	-	-	50,0	-	-	-	-	40,0	-	-	4,0	-
e5	-	6,0	-	5,0	-	50,0	-	-	-	-	39,0	-	-	-	-
f1	53,4	17,7	-	7,8	-	-	-	-	-	-	-	11,1	-	-	-
f2	66,7	15,5	-	6,7	-	-	-	-	-	-	-	11,1	-	-	-
f3	48,2	17,6	-	-	21,9	-	-	-	-	-	-	12,3	-	-	-
f4	39,5	21,9	-	-	26,3	-	-	-	-	-	-	12,3	-	-	-
f5	31,1	15,5	-	-	-	-	42,3	-	-	-	-	11,1	-	-	-
f6	15,6	4,4	-	-	-	-	68,9	-	-	-	-	11,1	-	-	-
f7	27,3	27,3	-	-	-	-	36,3	-	-	-	-	9,1	-	-	-
f8	44,7	22,3	-	-	-	-	22,3	-	-	-	-	10,7	-	-	-

3.12.6. Değişik alümina silikat sistemlerinden türetilen cam-seramikler

Ergitme tankındaki camın viskozitesi (η) 10^2 Poise civarındadır. Preste şekillendirme, tüp veya çubuk şeklinde çekme gibi camın işlenme aşamasında ise viskozite 10^3 – 10^6 Poise arasında değişir. Bu aralıkta camın viskozitesinin 10^4 poise olduğu sıcaklık camın çalışma noktası olarak adlandırılır. Viskozitenin, $\eta = 10^{7.6}$ P olduğu sıcaklık, camın yumuşama noktasıdır. Viskozitenin $10^{14.5}$ olduğu sıcaklık, gerilim noktası $10^{13.4}$ olduğu sıcaklık ise tavlama noktası olarak ifade edilir. Gerilim noktası, ciddi gerilimler oluşturmadan camın hızlı bir şekilde soğutulabileceği en yüksek sıcaklıktır. Tavlama noktası ise, mevcut iç gerilimlerin birkaç dakika gibi kısa bir sürede giderilebileceği sıcaklığı ifade eder. Bazı camlar için betimleme sıcaklıklarının değerleri Şekil 3.12’de gösterilmiştir.



Şekil 3.12. Bazı ticari camlar için viskozitenin sıcaklıkla değişimi (Holloway, 1973)

3.12.7. Atıklardan ve Doğal Kayaçlardan Üretilen Cam-Seramikler

3.12.7.1. Atıklardan üretilen cam-seramikler

Yüksek fırın curufları demir üretimi esnasında yüksek sıcaklıkta eriyik üzerinden sıyrılarak alınan atık maddelerdir ve büyük bir kısmı atılarak çevre kirliliğine neden olmaktadır. Curuflar bileşim itibarı ile genel olarak büyük oranlarda SiO_2 , Al_2O_3 , CaO ve MgO gibi cam yapıcı oksitlerden oluşmaktadır (Erdoğan, 1993). Yüksek fırın curuflarında çekirdeklenme katalisti olarak TiO_2 , Cr_2O_3 , ZrO_2 , P_2O_5 ve Co_2O_3 kullanılmaktadır (Davies ve ark, 1970; Öveçoğlu, 1994; Göktaş, 1995). Yüksek sertlik, aşınma ve korozyon dayanımına sahip olan curuf esaslı cam-seramik malzemelerden dekoratif amaçlı dış cephe ve yüzey kaplamaları ile kömür gibi abrasif aşındırıcıların nakil ve depolanmasında kullanılan plaka ve borular üretilmektedir (Davies ve ark, 1970; Patridge, 1994).

Uçucu küller endüstride yakıt olarak kullanılmayan düşük kalorili kömürlerin toz haline getirilerek yanması sonucu bacadan çıkan gazlarla yukarıya sürüklenen çok ince kül parçacıklarıdır (Anderson ve ark., 1983). Çok büyük miktarlarda ortaya çıkan atık uçucu küllerin çok az miktarı değerlendirilmekte ve ciddi boyutlarda çevre kirliliğine yol açmaktadır (Tokyay, 1993). Genellikle inşaat sektöründe kullanılan uçucu küller çekirdeklendirici ilavesi yapılmadan veya TiO_2 ilavesi ile cam-seramik üretiminde de kullanılabilir (Cioffi ve ark., 1993; Cioffi ve ark., 1994; Yılmaz, 1997).

Yüksek fırın curufları ile uçucu küllerin çeşitli oranlarda karıştırılmalarıyla da cam-seramikler üretilmektedir. Bu konuda yapılan çalışmalarda atık uçucu küller ile yüksek fırın curuflarının uygun karışımı ile hazırlanan cam-seramik malzemelerde üstün mekanik özellikler ve düşük ısı iletim katsayısı elde edilmiştir (Öveçoğlu, 1993).

3.12.7.2. Doğal kayalardan üretilen cam-seramikler

Bazaltlar, bazik bileşimli olup (% 45-52 SiO₂); bazaltik lavlar çatlaklar yarıklar veya bir volkan bacası aracılığıyla yeryüzüne çıkarak yayılan magmatik kayalardır.

Cam-seramik malzeme üretiminde kullanılan doğal volkanik kayac bazaltlar koyu renkli ve ince tanelidir. Bazaltlar, jeologlar tarafından kimyasal bileşimine ve mineralojik yapısına göre genellikle üç gruba ayrılmakta olup bunlar toleyitler, olivin bazaltları ve alkali bazaltlardır. Tipik kimyasal bileşimleri Çizelge 3.8'de verilen bazaltlar esas olarak SiO₂, Al₂O₃, MgO, CaO ve demir oksitlerden (FeO ve Fe₂O₃)'den meydana gelmektedir. Bu oksitlerden başka daha az miktarlarda Na₂O, K₂O, P₂O₅, MnO ve TiO₂ de bazaltlarda bulunan kimyasal bileşiklerdir (Beall, 1976; Uz, 1991).

Çizelge 3.8. Bazaltların kimyasal bileşimleri (kalsine edilmiş % ağırlıkça) (Beall ve ark., 1976)

Bileşim	Toleyit	Olivin Bazaltı	Alkali Bazalt
Oksit	Westfield (A.B.D.)	Kilauea (Hawaii)	Uganda (Afrika)
SiO ₂	51,60	49,43	44,45
Al ₂ O ₃	14,10	12,92	11,74
TiO ₂	1,00	2,85	2,58
Fe ₂ O ₃	4,40	3,14	2,06
FeO	8,40	8,34	8,95
MnO	0,20	0,18	0,16
MgO	6,40	9,24	13,32
CaO	9,30	11,02	10,24
Na ₂ O	3,20	2,22	2,54
K ₂ O	1,20	0,52	2,92
P ₂ O ₅	0,20	0,26	0,62

Toleyitlerde olivin ve alkali bazaltlara göre SiO₂ daha yüksektir ve Na₂O, K₂O ve MgO daha düşüktür (Uz, 1991). Plajiolklas ve monoklinik piroksen (ojit) bazaltlarda rastlanan iki ana kristal fazdır. Ayrıca magnetit, olivin, biyotit, ilmenit ve apatit fazları da görülmektedir (Beall ve ark., 1976). Bazalt kayaları sert, mukavemetli ve özellikle alkalilere karşı kimyasal direnci yüksektir. Bu özellikleri ile betonlarda ve karayollarında dolgu malzemesi olarak kullanılmakla beraber,

(Beall ve ark., 1971) endüstride aşınmaya ve korozyona dirençli cam-seramik malzemelerin üretiminde, mineral yününde, ses ve ısı yalıtımında kullanılmaktadır (Znidarsic ve ark., 1991).

Ergimiş bazalt banyosunda demirin oksidasyon hali bazalt cam-seramiklerinde çekirdeklenmeyi ve kristal boyutlarını etkileyen en önemli faktördür. Oksitleyici şartları oluşturmak için bazalttaki toplam Fe_2O_3 miktarı en az ağırlıkça %5 olmalıdır (Yılmaz, 1997).

Bazalt cam-seramiklerinin kimyasal dayanımları oldukça yüksektir. Ayrıca $1000^{\circ}C$ 'ye kadar termal kararlılığa sahiptirler. Sertlik değerleri camlardan ve ticari cam-seramiklerden yüksektir (Beall ve ark., 1976).

Yüksek mukavemeti ve termal kararlılığı ile iyi aşınma direnci ve özellikle alkali ortamlardaki kimyasal dayanıklılığı, endüstriyel uygulamalar için bazalt cam-seramiklerini ucuz ve potansiyel bir malzeme yapmaktadır. Bazalt cam-seramikleri boru, plaka ve dirsek şeklinde pnömatik ve hidrolik sistemlerde, siklon ve seperatörlerde, ve zincir taşıyıcılarda, silolarda, mikserlerde, tanklarda ve küspe makinelerinde kullanılabilir (Yılmaz, 1997). Bazalt cam-seramikleri günümüzde özellikle toz ve ya çamur taşıma ünitelerinin çok olduğu demir, çelik çimento yakıt santralleri gibi tesislerde geniş uygulama alanı bulmuşlardır. Bu uygulamalarda kullanılan metallerin servis ömürleri kısadır. Bu da zaman kaybına ve parçaların değiştirilmesinden kaynaklanan yüksek maliyetlere sebep olmaktadır. Bazalt cam-seramiklerin başlangıç maliyetleri birçok metalik sisteme göre pahalı olmasına rağmen servis ömürlerinin uzun olması önemli bir avantaj sağlamaktadır (Beall ve ark., 1971; Yılmaz, 1997).

4. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

4.1. Son Yıllarda Cam-Seramikler ile İlgili Yapılan Çalışmalar

Sinterlenmiş cam-seramikler üzerine yapılan ilk çalışma Stookey'in cam-seramiklerin kontrollü çekirdeklenme ve kristallenmesini keşfinden bir kaç yıl sonra Sack tarafından 1957 yılında yayınlanmıştır. Ancak, McMillan'ın da belirttiği gibi, sinter-kristallenme 19.yy'ın sonlarında kullanılmaya başlanmıştır (Karamanov ve ark. 2004). Kontrollü kitlesel kristallenme cam-seramik üretiminde sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Stookey'in cam-seramikleri geliştirmesinden bu yana, bazı camların kontrollü kitlesel kristallenme ile cam-seramiklere dönüştürülemediği açıkça gösterilmiştir. Kontrolsüz kristallenmeden kaçınmak için bu tip camlara Sack tarafından kontrollü yüzey kristallenmesi uygulanmıştır. Bu camlar $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ve $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sistemlerinden oluşturulmuş camlardır. Çökelen temel kristal fazlar anortit, kordierit, spinel ve forsterittir (Khater 2001). Sinter-kristallenme süreci esnasında yüzeyde çekirdeklenme olur. İlave çekirdeklendirici veya ısıl işlem kademeleri gerektirmez ve sinterlenmiş cam-seramik oluşturan ısıl işlem süresi daha kısadır. Karamanov ve ark., (2004), diyopsit (CaO.MgO.2SiO_2)-albit ($\text{Na}_2\text{O.Al}_2\text{O}_3.6\text{SiO}_2$) sistemine ait ve farklı oranlarda kristal faz oluşturan sinterlenmiş cam-seramikleri çalışmışlardır. Farklı kristallenme davranışı kristal yapılar ile açıklanabilir. Albit oldukça karışık bir kafes yapısına sahipken diyopsit, monoklinik piroksen basit zincir yapısına sahiptir. Kristal ve amorf yapıdaki büyük yoğunluk farkına bağlı olarak çekirdeklendirici olmadan diyopsit eldesi sadece yüzey kristallenmesi ile mümkündür. Ayrıca, uygun çekirdeklendiriciler kullanıldığında, kararlı ve kitlesel kristallenmiş diyopsit elde edilebilir (Karamanov ve ark., 2004). Karamanov ve Pelino (2006) tarafından gerçekleştirilen diyopsit sistemindeki bir diğer çalışmada diyopsit kristallenmesi yeni içsel porozitelerin oluşmasına yol açmıştır. 750°C 'ye kadar sadece açık por olduğu, 800°C 'de açık porların kapalı porlara dönüştüğü, $850\text{-}1000^\circ\text{C}$ aralığında pratik olarak yalnızca kapalı porların bulunduğu tespit edilmiştir. Sonuçta, faz oluşumlarından kaynaklanan hacim

değişiklerinin bir kısmının numunenin çekmesinden, bir kısmının da farklı oranlarda içsel kristallenme porozitelerinin oluşmasından kaynaklandığı saptanmıştır. Camın kristallenme eğilimi ne kadar düşük ise çekmesi o kadar yüksek ve içsel porozite oluşumu da o derece düşüktür. Yapılan çalışmada, 900°C'nin üzerinde kristal faz miktarının sabit olduğu belirlenmiştir. Yapıda açık porozite kalması tamamlanmamış sinterlemeden, kapalı por kalması da diopsit kristallenmesinden kaynaklanır. Literatürde Scherer, Zarzycki ve Uhlmann ve arkadaşlarının çalışmaları değerlendirildiğinde; sinterleme ve kristallenme arasındaki yarışta belirleyici olan sinterlenmenin ve kristallenmenin itici güçleridir. Sinterlemenin itici gücü olan katı-buhar enerjisi, genellikle sıcaklıktan bağımsızdır. Kristallenmenin itici gücü ise sıcaklığa bağlıdır. Muller ve ark., (1989) ve Muller (1994) tarafından yapılan çalışmalarda, kristallenme olmadan sadece çok küçük partiküllü numunelerin tam yoğunluğa ulaştığı görülmüştür. Partikül boyutu ve ısıtma hızı parametreleri sinter-kristallenmedeki eş zamanlılık açısından değerlendirilmiş ve ısıtma hızı 12 K/dak olduğunda sadece 1 µm'den küçük partiküller tam yoğunlukta sinterlenebilmiştir.

4.2. Bazalt ve Bazaltik Pomza Kullanılarak Üretilen Cam-Seramikler ile İlgili Yapılan Son Yıllardaki Çalışmalar

Karamanov ve ark., (2008), ergitilmiş alkalin-olivin bazaltik tüften sinter kristalizasyon ile elde edilen cam-seramik malzemeyi araştırmışlardır. Camın kristalizasyon kinetiği, farklı ısıtma hızlarında DTA (Diferansiyel Termal Analiz) analiz tekniğiyle değerlendirilmiştir. Cam tozlarının faz oluşumları ve sinterleme davranışları DTA ve dilatometrik analiz ile hava ve azot atmosferinde çalışılmıştır. Kristalin fazlar, X-ışınları analiz tekniğiyle tanımlanmıştır. DTA sonuçları ile; bulk örnekler için alışılmadık faz oluşum davranışı ile daha yüksek kristalizasyon eğilimi gözlenmiştir. Kristalizasyon aktivasyon enerjisi 1080-1110 K arasında 590 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Düşük sıcaklıklardaki yoğunluk hem hava hem de azot atmosferlerinde yoğun kristalizasyon işlemi sayesinde azaltılmıştır. Hava

atmosferlerinde FeO'in oksidasyonu nedeniyle sinterleme sıcaklığı artmış ve biçimli kristal fazların oranı % 10 ile 20 arasında azalmıştır.

Hamzawy ve ark., (2007), cam-seramik üretiminde Mısır bölgesindeki bazaltı ve sirto-jips atığını başlangıç malzemeleri olarak kullanılmıştır. Karışımlara TiO₂ ve CaF₂ çekirdeklendirici olarak kullanılmıştır. Hazırlanan kahve ve amber renkli camların kristalleşmeleri X-ışını kırınım (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji saçınımlı X-ışınları nalizi (EDX) çalışmalarıyla incelenmiştir. Aluminyum diopsit, anortit, hematit ve psödo-brukit ana kristal fazlar olarak belirlenmiştir. Düşük miktarda sirto-jips içeren cam-seramiklerin mikro yapısı inceden aşırı ince tanelere değişen bir durum gösterirken yüksek sirto-jipslerde taneler daha belirgindir. Elde edilen cam-seramiklerin mikro-sertlik değerlerinin 662-743 kg/mm² arasında değiştiği belirlenmiştir.

Yılmaz ve ark. (2006), çalışmalarında bazalt esaslı cam-seramik kaplama üretiminin atmosferik plazma sprey tekniği ile üretimini ve yapısal özelliklerini araştırmışlardır. Bazalt temelli cam kaplamalar plazma sprey tabancası kullanılarak Ni- %5 Al ile kaplanmış AISI 1040 çelik substrat ile yapılmıştır. Camın bazalt kaplamaları 800, 900 ve 1000°C'de 1-4 saat aralıklarında cam seramik yapıya dönüşmesi için kristallendirilmiştir. Bazalt esaslı cam-seramik kaplamalarda ojit, diyopsit ve alüminyum diyopsit kristalin fazları X-ışınları analizi ile belirlenmiştir. Bazalt esaslı cam-seramik kaplamaların kristalizasyon sıcaklıkları DSC (Diferansiyel Taramalı Kolorimetre) ile belirlenmiştir. Kaplamaların sertlik değerleri Vickers sertlik değerine göre 1009-1295 HV_{0.05} arasında değişmektedir. Bu değerler kristalizasyon sıcaklık ve süresine göre değişiklik göstermektedir. Bu çalışmada; daha yüksek kristalizasyon sıcaklığı, daha fazla kristalin fazların oluşumu ile sonuçlanmıştır. Buna ek olarak daha düşük kristalizasyon sıcaklığı ve bu sıcaklıkta daha uzun bekleme süresi daha sert bir kaplama tabakası oluşumunu sağlamıştır.

Matovic ve ark., (2003), Vrelo bölgesindeki masif bazaltı cam-seramik üretiminde kullanmışlardır. Ergiyik bazalt kayaçlarının camlarının olağandışı kristalizasyonu; X-ışınları difraksiyonu, optik mikroskop ve diğer tekniklerle çalışılmıştır. Çeşitli sıcaklık aralıkları kullanılmış ve yüksek sertlikte cam-seramik

malzeme geliştirilmesi amaçlanarak ürünlerin özellikleri ve mikro yapıları çalışılmıştır. Kristalin faz olarak diyopsit ve hipersinit fazları tanımlanmıştır. Mikro sertlik, basma dayanımı ve aşınma direnci değerleri sırasıyla; 6.5-7.5, 2000-6300 kg/cm² ve 0.1-0.2 g/cm olarak bulunmuştur.

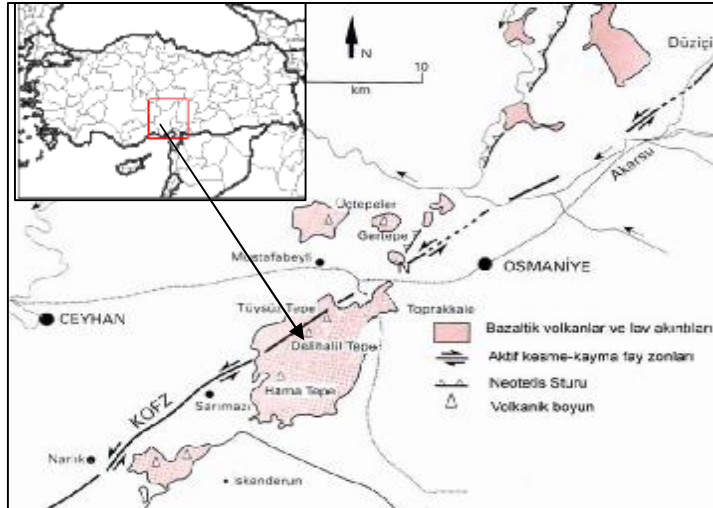
Yılmaz (1997), yaptığı çalışmada Türkiye'nin farklı iki bölgesinden alınan bazalt kayalarından cam ve cam-seramik malzeme üretimi imkânlarını araştırmış; feldispat, şeker ve amonyum nitrat katkılı olarak hazırlanan harmanlara herhangi bir çekirdeklendirici ilavesi yapılmadan bazalt camlarının üretimi, camlaşma ve kontrollü kristalizasyon özelliklerini incelemiştir. Elde ettiği cam örneklerine değişik ısıl işlemler uygulayarak bu ısıl işlem koşullarında meydana gelen faz dönüşümleri ve mikroyapılar diferansiyel termal analiz, x-ışınları difraksiyonu ve elektron mikroskobu ile belirlenmiştir. Bu çalışmada, bazalt cam ve cam-seramiklerinin yoğunluk, sertlik, aşınma ve kimyasal dayanımları tespit edilmiştir. Çalışmalar sonucunda kullanılan bazaltlardan camlaşma özelliği yüksek, homojen, siyah renkli camlar elde edilmiş bu camların kristallendirilmesi sonucu diyopsidik-ojit fazı oluşmuştur. En iyi özelliklere sahip cam-seramiklerin katkısız ve amonyum nitrat katkılı bazaltlarda elde edilebildiği tespit edilmiştir.

5. MATERYAL VE METOD

5. 1. Materyal

5.1.1. Çalışmada Kullanılan Hammadde ve Bölgenin Jeoloji Haritası

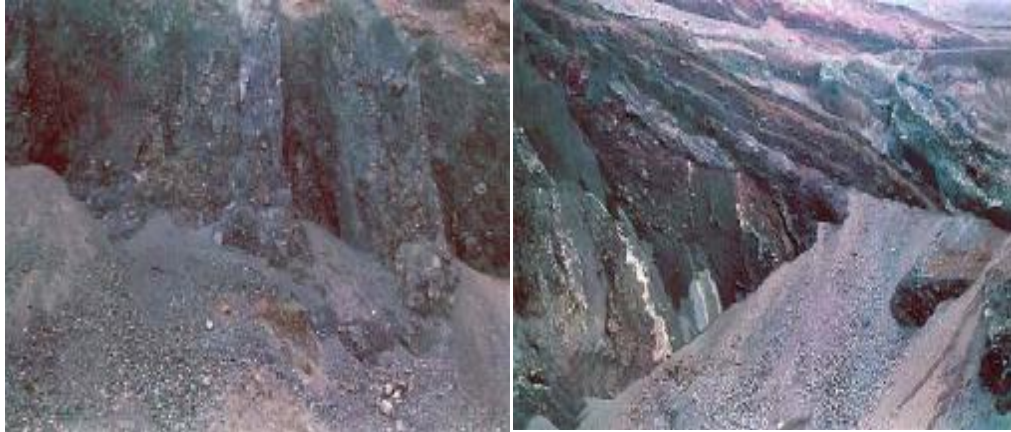
Bu çalışmada Deli Halil (Osmaniye) bölgesindeki (Şekil 5.1) bazaltik pomzanın cam-seramik yapımında kullanılabilirliği ve karakterizasyonu araştırılmıştır.



Şekil 5.1. Deli Halil (Osmaniye) jeoloji haritası (Yurtmen, 2000 ve fe-mitolojisozlugu.com'dan sadeleştirilmiştir)

Çalışmada kullanılan bazaltik pomza, Osmaniye ili Mustafabeyli bucağının 5 km. güneyinde Tüysüz Köyü'nün Delihalil Bölgesi'nden alınmıştır. Tüf örnekleri kısmen veya tamamen volkanik camlardan ve feldispat içerikleri yanında sferoyidal hematit minerallerinden oluşmaktadır (%85 volkancamı %15 feldispat). Mikro yapılarında gözlenen gaz kabarcıkları çevresinde oluşan bireysel kristaller veya kristal parçacıkları masif bazaltların tersine basınç uygulandığında kolayca kırılmakta ve endüstriyel öğütmede kolaylık sağlamaktadır (Çetin, 2005). Ayrıca bazaltik pomzanın görünür kalınlığı, 10 m. olup içerisinde 1 mm'den 1 m'ye kadar değişen boyutlarda materyal tespit edilmiştir (Yaşar ve ark, 2001).

Şekil 5.2’de çalışmada kullanılan Deli Halil Bölge bazalt tüfü fotoğrafları yer almaktadır. Toprakkale bazaltı olarak adlandırılan Deli Halil Formasyonu çok geniş bir alana yayılmış olup genellikle ana ve tali volkanlardan püsküren piroklastik blok, parça ve külleri ile zaman zaman görülen lav akıntısı şeklindedir (Yaşar ve ark. 2001).



Şekil 5.2. Deli Halil bazalt tüfü yatakları fotoğrafları (Çetin,2005)

Yapılan çalışmada çekirdeklendirici katkı maddesi olarak Çukurova Üniversitesi Kimya Bölümü laboratuvarından alınan 63µm boyutunda TiO₂ kullanılmıştır.

5.2. Metod

5.2.1. Çalışmada Kullanılan Hammadde ve Hazırlanması

Çalışmada kullanılan bazaltik pomza Osmaniye ili Deli Halil Bölgesinden alınmıştır. Doğal oluşumlarından dolayı kimyasal kompozisyonlarının farklılık gösterebileceği düşünülerek bazaltik pomzalar bölgenin farklı yerlerinden alınmış çeneli kırıcıda öğütülerek boyut küçültme işlemine tabi tutulmuş homojen olacak şekilde karıştırılmış agat havanda öğütülerek toz haline getirilmiştir.

Deneyel çalışmalarda katkısız bazaltik pomzanın kristalizasyon davranışı, mikroyapı karakterizasyonu, kimyasal dayanımı ve sırasıyla %2,%4 ve %6 oranında

TiO₂ katkısının kristalizasyon davranışı, mikroyapı karakterizasyonu, kimyasal dayanımı üzerindeki etkisi belirlenmiştir. Bu amaçla yapılan deneysel çalışmalar aşağıdaki aşamalardan oluşmaktadır.

- Cam bileşiminin hazırlanması ve dökümü
- Döküm sonrasında elde edilen camların termal analizleri
- Üretilen camlara ısıtma işlemi uygulanması
- Isıtma işlemi uygulanmış camların faz analizleri
- Mikroyapı karakterizasyonu
- Isıtma işlemi uygulanmış camların sertliklerinin belirlenmesi
- Isıtma işlemi uygulanmış camların eğilme dayanımlarının belirlenmesi
- Isıtma işlemi uygulanmış camların kimyasal dayanımlarının belirlenmesi
- Isıtma işlemi uygulanmış camların yoğunluklarının Arşimet yöntemiyle belirlenmesi

Çalışmada kullanılan bazaltik pomzanın kimyasal bileşimi Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Deli Halil (Osmaniye) Bazaltik Pomzanın Kimyasal Analizi

Oksitler	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
Bazaltik Pomza %Oksit Değerleri	44.10	14.50	13.70	3.03	9.92	8.79	3.82	1.62

5.2.2. Ergitme

Çalışmaların ilk aşamasında çok ince öğütülmüş bazaltik pomza platin krozede, deney fırınında (Protherm marka) 1450°C’de 3 saat bekletilmiştir. Daha sonra fırından alınan ergimiş haldeki bazaltik pomza içi su dolu çelik kaba dökülmüştür. Kaba dökülen camsı görünümündeki bazaltik pomza öğütülmüş ve aynı şartlarda deney fırınına alınmış ve homojen bir cam üretiminden emin olmak için bu işlem üç kez tekrarlanmıştır.

Suya dökülerek granül hale getirilen cam, öğütülerek daha küçük parçalar haline getirilip elenmiştir. Bu camlardan 1,2 mm ile 1mm'lik elek arasında kalan tane boyutuna sahip olan kısmın diferansiyel termal analizleri yapılmıştır. Aynı işlem %2, %4 ve %6 oranında TiO₂ katkılı bazaltik pomzaya da yapılmıştır.

5.2.3. Diferansiyel Termal Analizler ve Kinetik Çalışmalar

Diferansiyel termal analizler (DTA), cam bileşimlerinin cam geçiş sıcaklıkları, yapıda oluşan fazların kristalleşme sıcaklıkları ve kristalleşme eğilimlerini karakterize etmek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Metalurjik sistemlerdeki faz dönüşümlerinde çekirdeklenme ısı alan, kristal büyümesi ise ısı veren bir olay olduğundan, DTA grafiğinde görülen endotermik pik değeri çekirdeklenme sıcaklığı, ekzotermik pik değeri ise kristal büyütme sıcaklığı hakkında fikir sahibi olmamızı sağlar (Yılmaz, 1997).

Optimum sıcaklık ve süre ile minimum kristalizasyon sıcaklığını belirlenmesi homojen kristalin yapıya sahip cam-seramik malzeme üretmek için gerekli ön koşuldur. Optimum çekirdeklenme sıcaklığı malzemenin cam geçiş sıcaklığının 30°C altı ve üstü arasındadır (McMillan, 1979). Buna bağlı olarak uygun çekirdeklenme sıcaklığının belirlenmesi için camlara, bileşimlerin cam-geçiş sıcaklıklarına göre belirtilen sıcaklık aralıklarında 1 saatlik ısıtma işlemleri uygulanmıştır. Optimum çekirdeklenme sıcaklığı belirlendikten sonra farklı sürelerde ısıtma işlemleri uygulanarak optimum çekirdeklenme süresi belirlenmiştir. Optimum çekirdeklenme sıcaklığı ve süresi belirlendikten sonra genellikle kristalizasyon sıcaklığının 10°C üstü (Erol ve ark. 2009) sıcaklıkta yapılan kristal büyütme işlemi cam örneklerine uygulanmıştır.

Camdan cam seramik malzemeye olan dönüşüm sırasındaki çekirdeklenme ve kristalleşme şartlarını belirlemek amacıyla Perkin-Elmer Diamond marka TG/DTA cihaz kullanılmıştır. Cam geçiş ve kristalizasyon sıcaklıklarını belirlemek üzere 15-20 mg ağırlığındaki 1.2 mm ile 1 mm elek arasında tane boyutuna sahip camlar 10°C/dak. ısıtma hızı ile oda sıcaklığından maksimum çalışma sıcaklığı olan 1000°C sıcaklığa, kinetik hesaplamalarını yapmak üzere yine aynı boyut ve ağırlıktaki camlar

5, 10, 15 ve 20°C/dak ısıtma hızı ile oda sıcaklığından maksimum çalışma sıcaklığı olan 1000°C sıcaklığa ısıtılmışlardır.

Camların kristalizasyon kinetiğinin incelenmesinde yaygın olarak kullanılan denklemlerden birisi de aşağıda verilen Kissinger eşitliğidir (Kissinger, 1957).

$$\ln \left(\frac{\alpha}{T^2 p} \right) = \left(\frac{-E}{RT_p} \right) + \text{sabit} \quad (5.1)$$

Denklem (5.1)'de α , ısıtma hızını; T_p , kristalizasyon pik sıcaklığını; E , kristalizasyon aktivasyon enerjisini ve R , ideal gaz sabitini göstermektedir. DTA ile elde edilen grafikleri kullanarak kristallenme türünü tanımlayan üssel değer (n) aşağıdaki denklem yardımıyla hesaplanabilmektedir (Yılmaz, 1997).

$$n = \left[\frac{2.5}{\Delta T} \right] \left[\frac{RT_p^2}{E_a} \right] \quad (5.2)$$

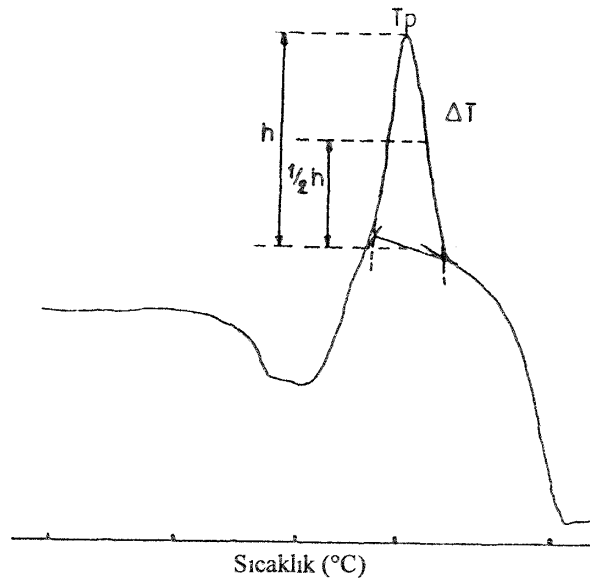
Denklem (5.2)'de;

- n = Avrami Üsteli
- ΔT = Yarı pik genişliği
- R = İdeal gaz sabiti
- T_p = Maksimum pik sıcaklığı'dır.

Şekil 5.3'de (5.2) denklemindeki ΔT değerinin ölçülmesini gösteren tipik bir DTA eğrisi görülmektedir. Çizelge 5.2'de de çeşitli kristalizasyon mekanizmaları için n değerleri verilmiştir.

Çizelge 5.2. Avrami üsteli (n) değerine bağlı olarak kristallenme mekanizmalarının değişimi

Kristallenme Mekanizması	n
Hacim Çekirdeklenmesi	
- Üç boyutlu büyüme	4
- İki boyutlu büyüme	3
- Tek boyutlu büyüme	2
Yüzey Çekirdeklenmesi	1



Şekil 5.3. Avrami üstel (n) değerinin hesaplanmasında kullanılan ΔT 'nin ölçülmesini gösteren DTA kristallenme piki

5.2.4. Camların Kontrollü Kristalizasyon Isıl İşlemleri

Çalışmanın başlangıcında, bazalt camlarının kristallenme davranışlarını tespit etmek amacıyla ön çalışma olarak direk ısıtma yöntemi kullanılıp, bazalt camları kristallendirilmiştir. Daha sonra ön çalışmalardan elde edilen sonuçlar ve DTA'dan elde edilen değerler esas alınarak, bazalt camlarında oluşabilecek gerilimleri önlemek için çekirdeklenme sıcaklığının altında bir sıcaklıkta tavlama işlemi yapılarak, değişik sıcaklık ve sürelerde kademeli kristalizasyon işlemi yapılmıştır.

Döküm sonrası damla şeklindeki döküm bazalt cam numuneleri Çizelge 6.1'de verilen program çerçevesinde Prometheus Model RMP-8 Marka kül fırınında

ısıll işleme tabi tutulmuştur. Kristalizasyon işleminde fırının ısıtma hızı 10°C/dak. olacak şekilde ayarlanmıştır. Aynı işlem % 2, %4 ve %6 TiO₂ içeren bazalt camlarına da uygulanmıştır.

5.2.5. Cam-Seramiklerin X-Işınları Difraksiyon Analizi

Kristalleştirme amaçlı ısıll işlem uygulanmış camlarda, çalışılan şartlara bağlı olarak oluşan fazlar, X-ışınları difraksiyon (XRD) yöntemiyle tespit edilmiştir. Faz analizleri Cu K α ($\lambda= 1.5406 \text{ \AA}$) ışın demeti kullanılarak, çalışma şartları 40 kV ve 40 mA olan x-ışınları difraktometresi kullanılarak yapılmıştır. $2\theta=10^\circ-90^\circ$ aralığındaki difraksiyon diyagramları üzerinde yapılan ölçme ve hesaplamalarda elde edilen d değerleri (düzlemler arası mesafe) ASTM kartları ile karşılaştırılarak fazlar belirlenmiştir. X-ışınları çalışmalarında Bruker Marka AXS D8 Model x-ışınları cihazı kullanılmıştır.

5.2.6. Mikroyapı Karakterizasyonu

Çekirdeklenme ve kristalleştirme amaçlı ısıll işlem uygulanmış numunelerde oluşan mikroyapılar, taramalı elektron mikroskobu (SEM) yardımıyla incelenmiştir. SEM çalışmaları Leo Marka 440 Zeiss Model cihazla yapılmış parlatılan örnekler Altın paladyumla kaplanarak (sn'de 3 \AA kaplayan hassasiyette) farklı büyütmelerde mikroyapı fotoğrafları alınmıştır.

5.2.7. Mikrosertlik Testi

Çekirdeklenme ve kristalleştirme amaçlı ısıll işlem uygulanmış örneklerin cam-seramik Vickers sertlikleri, Yıldız Teknik Üniversitesi Laboratuvarında Bulut Marka HVS 1000 Model mikrosertlik cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Sertlik testi 100g yük altında Vickers HV 01 cinsinden hesaplanmıştır.

5.2.8. Eğilme Dayanımı Testi

Çekirdeklenme ve kristalleştirme amaçlı ısıtma işlemi uygulanmış örneklerin eğilme dayanımları ASTM F394 standartına göre Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde Shimadzu marka cihazla 1mm/dak. çene hızı ile yapılmıştır.

5.2.9. Kimyasal Dayanımın Belirlenmesi

Cam ve cam-seramik numunelerin kimyasal maddeler karşı dayanımını belirlemek amacıyla numuneler, %10'luk (hacimce) HNO₃ ve %10'luk (hacimce) NaOH çözeltilerinde 373K'de 2 saat süreyle bekletilmişlerdir. 2 saat sonunda numuneler oda sıcaklığına soğutulmuş ve tartılarak ağırlıkları tespit edilmiştir. Numunelerin çözeltiler içerisinde bekleme öncesindeki ve sonrasındaki ağırlıkları alınarak, mg/cm² cinsinden kimyasallara karşı dayanımları belirlenmiştir.

5.2.10. Yoğunluk Testi

Cam ve cam-seramik numunelerin yoğunlukları Arşimet yöntemi ile belirlenmiştir. Numunelerin yoğunluklarını hesaplamak için aşağıdaki formül kullanılmıştır (ASTM C 693-93). Sıvı olarak su kullanılmıştır.

$$\text{Yoğunluk} = \frac{W_a}{W_c - W_b} d_s \quad (5.3)$$

Denklem (5.3)'de

W_a = Kuru Ağırlık (g)

W_c = Sıvıdan çıkarılıp kabaca kurulan numune ağırlığı (g)

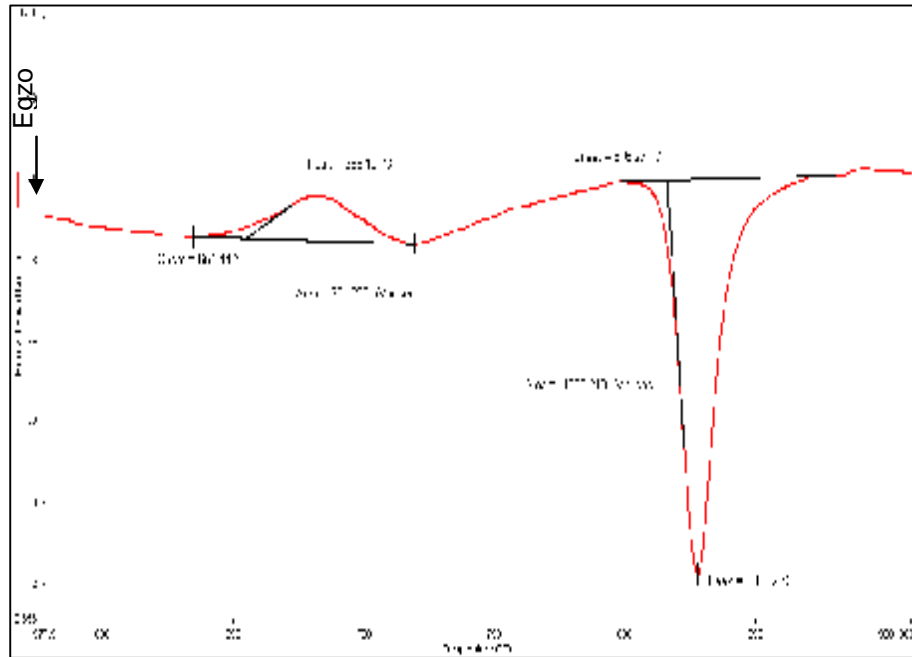
W_b = Sıvı İçerisindeki ağırlık (g)

d_s = Sıvının yoğunluğu (g/cm³)

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1. Camların Diferansiyel Termal Analiz Sonuçları

Cam geçiş ve kristalizasyon sıcaklıklarını belirlemek üzere 15-20 mg ağırlığındaki 1.2 ile 1 mm elek arasında tane boyutuna sahip camların 10°C/dak. ısıtma hızı ile oda sıcaklığından maksimum çalışma sıcaklığı olan 1000°C sıcaklığa kadar çıkarılmasıyla elde edilen DTA (Diferansiyel Termal Analiz) sonuçları Şekil 6.1'de görülmektedir. Şekilde bir endotermik ısı etkiyi, ekzotermik ısı etki izlemektedir. Endotermik tepkimeler cam geçiş sıcaklığını, ekzotermik tepkimeler ise camsı fazdan çökelen kristallerin oluştuğu kristalizasyon sıcaklıklarını temsil ederler. Buna göre DTA uygulaması sonucunda bazalt cam numunesinin çekirdeklenmede kullanılacak cam geçiş sıcaklığının 654°C, kristallenmede kullanılacak ekzotermik pikin sıcaklığının ise 828°C olduğu görülmektedir.



Şekil 6.1. Katkisız bazaltik pomzadan elde edilen cama ait DTA Grafiği

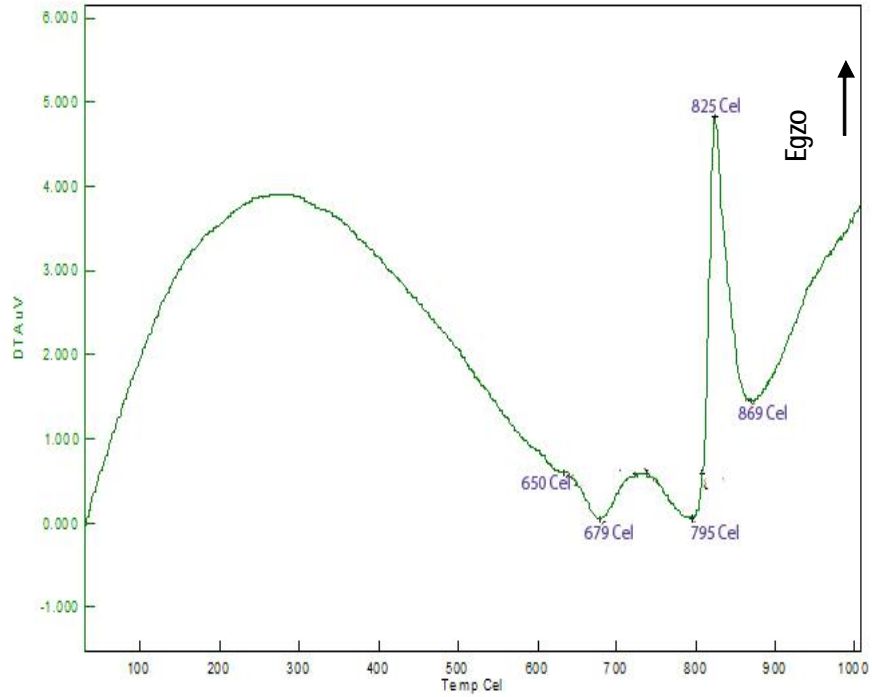
Standart bir saatlik çekirdeklenme süresi için çekirdeklenme sıcaklığının (650°C, 665°C, 680°C) kristal sıcaklığına etkisini belirlemek amacıyla DTA

analizinde kullanılan boyuttaki cam taneleri 650°C, 665°C ve 680°C’de birer saat tutularak, miktar ve ısıtma hızları aynı olacak şekilde çekirdeklenme ısıl işlemine tabi tutulmuş, daha sonra DTA analizi yapılmıştır. Ancak DTA analizinden elde edilen sonuçlara göre kristalizasyon sıcaklıkları arasında çok az sıcaklık farkları olduğu belirlenmiş (Çizelge 6.1), dolayısıyla çekirdeklenme sıcaklığını belirlemek için bu sıcaklık aralıkları yeterli olmamıştır. Bu nedenle aynı işlem 700°C ve 720°C’de bir ve üç saat olmak üzere iki farklı sürede gerçekleştirilmiştir (Çizelge 6.1). 720°C’de 3 saat süre ile bekletilen cam numunenin kristalizasyon sıcaklığı ile 665°C’de 1 saat bekletilen cam numunenin kristalizasyon sıcaklığı değerlerinin birbirine çok yakın olması nedeni ile cam numune 665°C’de 3 saat bekletilerek DTA analizi yapılmış ve kristalizasyon sıcaklıkları birbirleri ile kıyaslanmıştır. Buna göre 665°C’de 3 saat bekletilen cam numune en düşük kristalizasyon sıcaklık değeri göstermiştir (Çizelge 6.1). Minimum kristalizasyon sıcaklığı için optimum çekirdeklenme sıcaklığı 665°C olarak belirlenmiştir. Ancak optimum süreyi belirlemek için cam numune optimum çekirdeklenme sıcaklığında (665°C) 2,3 ve 4 saat bekletilmiştir. Yapılan DTA analizi sonucunda optimum çekirdeklenme sıcaklığı 665°C ve en düşük kristalizasyon sıcaklığının elde edildiği optimum süre 3 saat olarak belirlenmiştir (Çizelge 6.1).

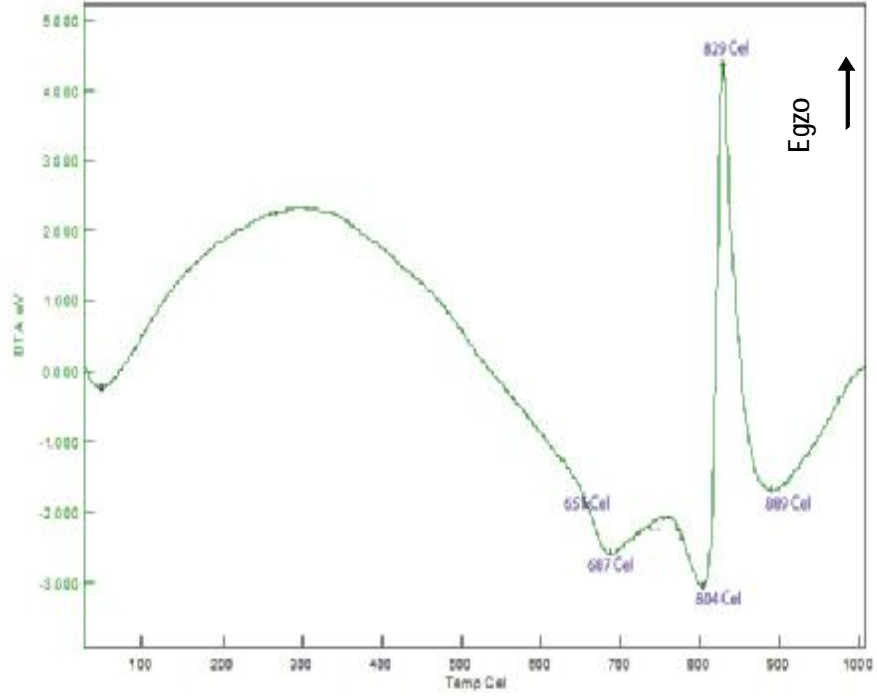
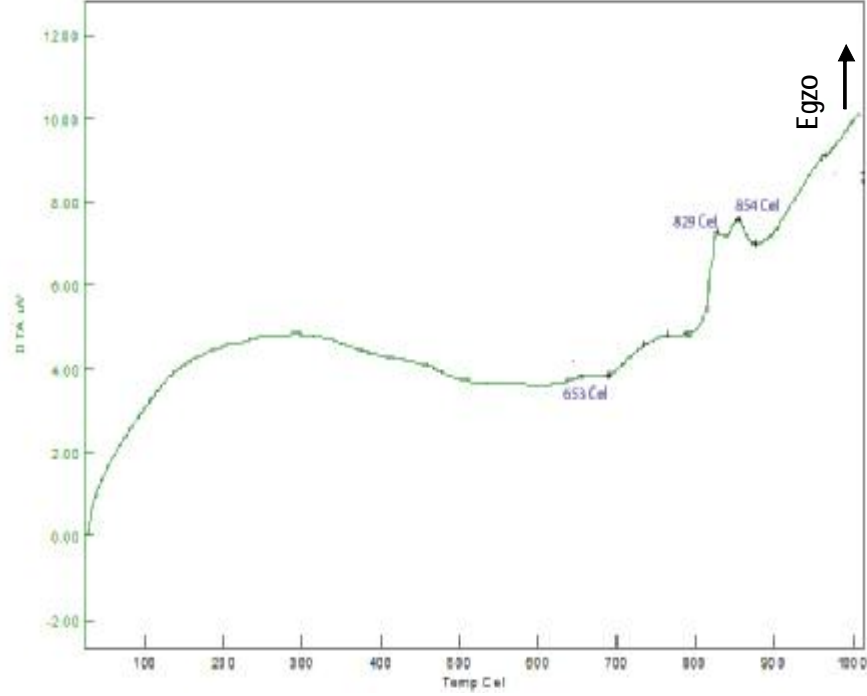
Çizelge 6.1. Bazaltik pomza camının kontrollü ısıl işlem programı

Bileşim	Çekirdeklenme		Kristalizasyon Sıcaklığı (°C)
	Sıcaklık (°C)	Süre (Saat)	
Katkısız Bazalt Camı	650	1	825.44
	665	1	824.51
	665	2	824.95
	665	3	822.2
	665	4	824.76
	665	5	825.55
	680	1	825.17
	700	1	838.40
	700	3	838.48
	720	1	839.47
720	3	823.56	

%2, %4 ve %6 TiO₂ içeren bazalt camlarına uygulanan DTA (diferansiyel termal analizi) diyagramı sırasıyla Şekil 6.2, Şekil 6.3 ve Şekil 6.4’de verilmiştir. Bu diyagramlardan elde edilen bilgiler doğrultusunda katkısız, %2 %4 ve %6 TiO₂ içeren bazalt camlarında cam geçiş sıcaklığı ve ekzotermik pik sıcaklığının TiO₂ ilavesiyle hemen hemen aynı olduğu görülmüştür. Dolayısıyla belirtilen katkılardaki cam bileşimlerinin çekirdeklenme ve kristalizasyon sıcaklıkları katkısız bazalt camları ile aynı alınmıştır.



Şekil 6.2. %2 TiO₂ katkılı bazaltik pomzadan elde edilen cama ait DTA grafiği

Şekil 6.3. %4 TiO₂ katkılı bazaltik pomzadan elde edilen cama ait DTA GrafiğiŞekil 6.4. %6 TiO₂ katkılı bazaltik pomzadan elde edilen cama ait DTA Grafiği

Yapılan kontrollü ısı işlemlerden elde edilen optimum çekirdeklenme süresi ve optimum çekirdeklenme sıcaklıkları belirlendikten sonra katkısız ve TiO₂ katkılı döküm cam numuneleri Prometheus Model RMP-8 Marka kül fırınında 665°C'ye kadar 10°C/dak ısıtma hızıyla ısıtılıp bu sıcaklıkta 3 saat boyunca bekletilip, daha sonra sıcaklık 832°C'ye kadar yükseltilip bu sıcaklıkta da belirli sürelerde (1-4 saat) bekletilmiş ve kristal büyütme işlemi yapılarak cam seramik üretimi gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 6.2'de bazaltik pomza camının TiO₂ oranına göre cam geçiş ve kristalizasyon sıcaklıkları verilmiştir.

Çizelge 6.2. Bazaltik pomza camının TiO₂ oranına göre cam geçiş ve kristalizasyon sıcaklıkları

% TiO ₂	T _g °C	T _{c1} °C	T _{c2} °C
0	654	828	-
2	651	829	-
4	650	825	-
6	653	829	854

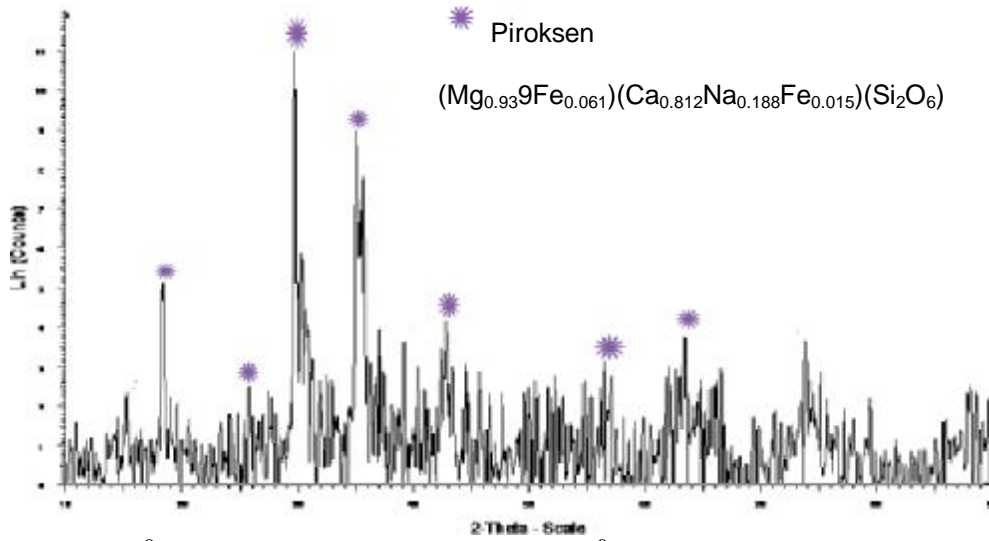
Cam geçiş sıcaklıklarında gözlenen düşüşün, yapıya TiO₂'nin girmesiyle birlikte silika esaslı ağ yapısında bulunan köprü yapıcı oksijenlerin sayısının azalması ve viskozitenin düşmesi olduğu söylenebilir (Jahanmir ve ark., 1995).

6.2. Isıl İşlem Uygulanan Numunelerin XRD Analiz Sonuçları

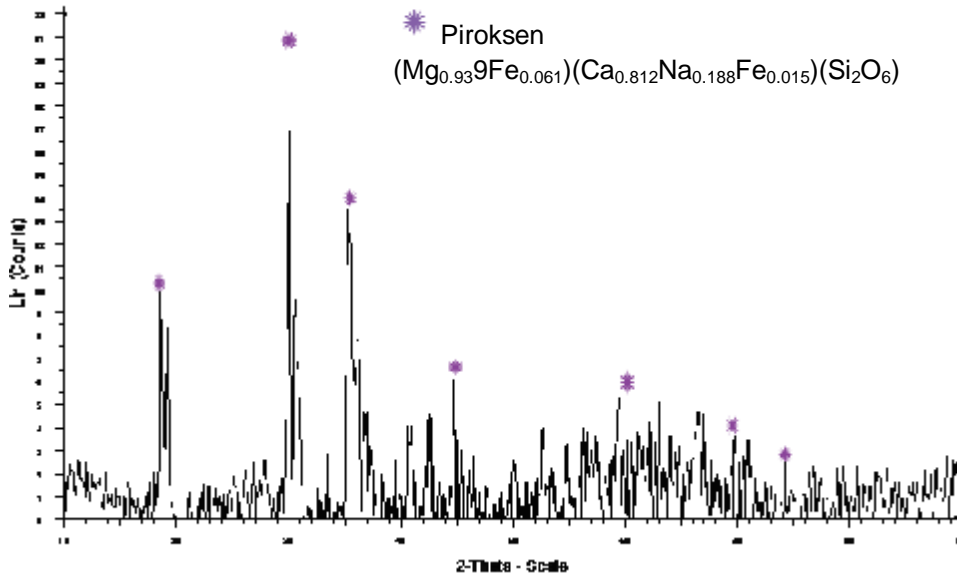
Diferansiyel termal analiz (DTA) sonuçlarından yararlanılarak camlara uygulanan ısı işlem sonucunda oluşan fazların karakterizasyonu için X-ışınları difraksiyon analizleri yapılmıştır. Bileşimler; ancak çekirdeklenme sıcaklığında 3 saat ve kristalizasyon sıcaklığında 4 saat kristal büyütme uygulandığında şiddetli pikler vermiştir. Bu nedenle çekirdeklenme ve kristal büyütmede bu süreler esas alınmıştır.

665°C'de 3 saat çekirdeklenme ve 832°C'de 4 saat kristal büyütme ısı işlemi uygulanan katkısız bileşimin XRD grafikleri Şekil 6.5'de görülmektedir. Bileşime ait fazın piroksen fazına ait olduğu görülmektedir.

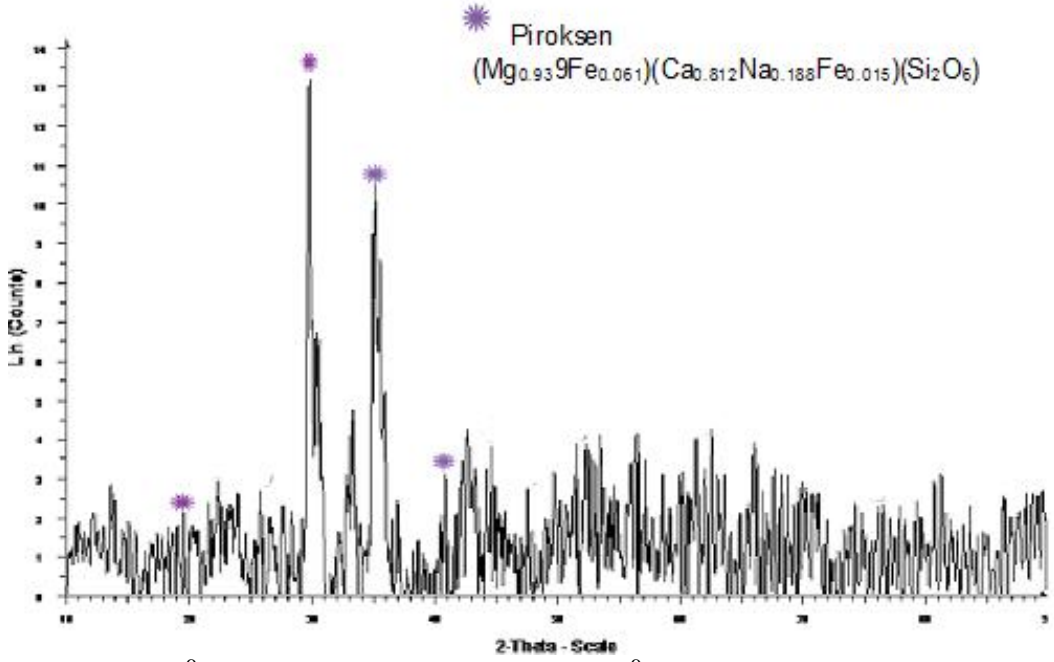
665°C’de 3 saat çekirdeklenme ve 832°C’de 4 saat kristal büyütme ısı işlemi uygulanan %2, %4 ve %6 TiO₂ katkılı bileşime ait XRD eğrileri Şekil 6.6, Şekil 6.7 ve Şekil 6.8’de verilmiştir. TiO₂ katkısız, %2 TiO₂ ve %4 TiO₂ katkılı bileşimlerde piroksen fazına ait pikler açıkça görülmektedir. %6 TiO₂ katkılı bileşimde ise piroksen fazının yanı sıra hematit fazına ait pikler de görülmektedir.



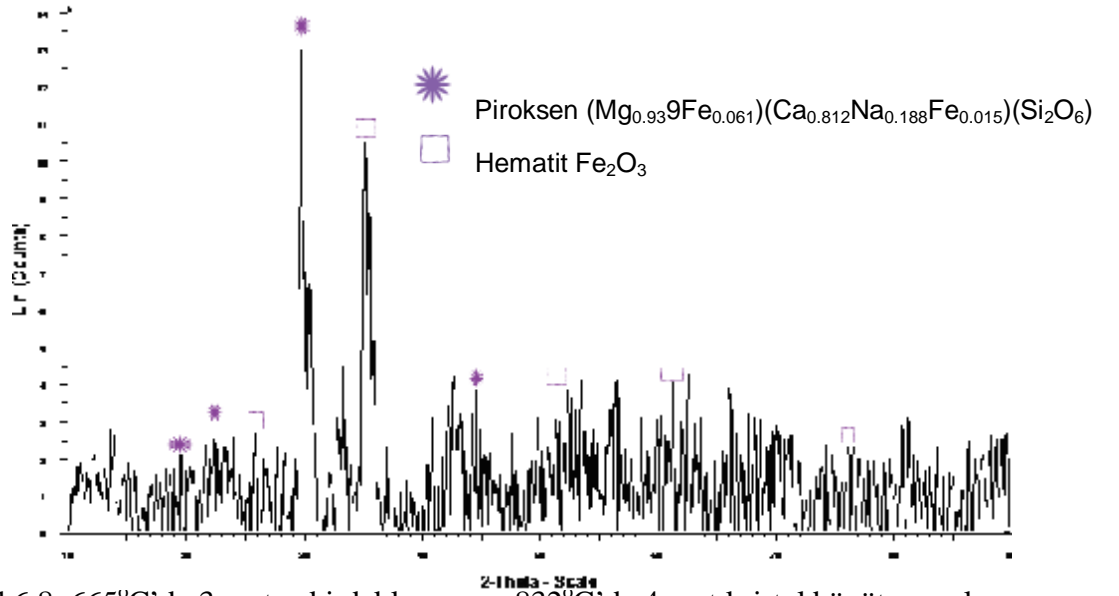
Şekil 6.5. 665°C’de 3 saat çekirdeklenme ve 832 °C’de 4 saat kristal büyütme ısı işlemi uygulanan katkısız bileşimin XRD grafiği



Şekil 6.6. 665°C’de 3 saat çekirdeklenme ve 832 °C’de 4 saat kristal büyütme ısı işlemi uygulanan %2TiO₂ katkılı bileşimin XRD grafiği



Şekil 6.7. 665°C’de 3 saat çekirdeklenme ve 832°C’de 4 saat kristal büyütme ısı işlemi uygulanan %4 TiO₂ katkılı bileşimin XRD grafiği



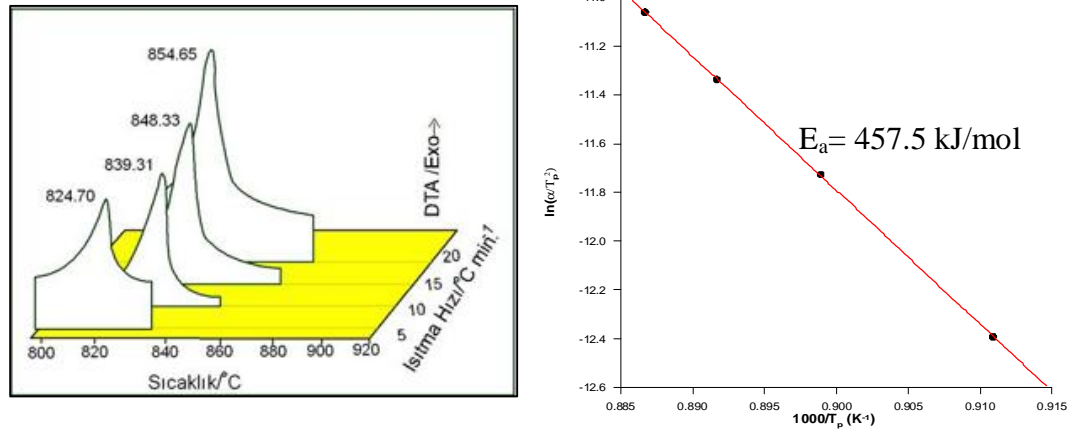
Şekil 6.8. 665°C’de 3 saat çekirdeklenme ve 832°C’de 4 saat kristal büyütme ısı işlemi uygulanan %6 TiO₂ katkılı bileşimin XRD grafiği

6.3. Üretilen Bazaltik Pomza Cam Numunesinin Kristalizasyon Aktivasyon Enerjisi Sonuçları

5, 10, 15 ve 20°C/dak'lık ısıtma hızlarında DTA uygulanan katkısız bazaltik pomzadan elde edilen cam numunesinden elde edilen sonuçlar Şekil 6.9'da görülmektedir. Kristallenme pik sıcaklıkları artan ısıtma hızı ile birlikte artmaktadır. Bunun nedeni; yüksek hızlarda atomların belirli sıcaklıklarda düzenlenebilmesi için yeterli zaman bulamayarak, bu işlenin daha yüksek sıcaklıklara kaymasından ileri gelmektedir (Yılmaz, 1997). Isıtma oranının artması ile pik şiddetlerinin arttığı ve piklerin nispeten genişlediği gözlenmiştir.

Isıtma oranına bağlı olarak ekzotermik pik sıcaklıkların Çizelge 4.3'deki DTA eğrilerinden elde edilen veriler ile Kissinger denklemi kullanılarak, grafiğin eğiminden, camın kristalizasyon aktivasyon enerjisi 457,5 kJ/mol (Şekil 6.9b) olarak hesaplanmıştır. Şekil 6.9a'da cam numunesinin Kissinger denklemi kullanılarak hesaplanan kristalizasyon aktivasyon enerjisi diyagramı görülmektedir. Bazalt camı için elde edilen kristalizasyon aktivasyon enerjisi DTA yöntemi ile bazalt camlarının kristallenmesini incelemiş olan Voldan tarafından tespit edilen E_a değeri 245kJ/mol'dür (Yılmaz; 1992). Dolayısıyla bu çalışmada kullanılan bazalt camlarının aktivasyon enerjisi değeri literatürde belirtilen değerden daha yüksek çıkmıştır.

Kuvvetli cam yapıcı oksitlerin serbest bir akma gerçekleştirebilmesi için gerekli aktivasyon enerjileri yüksektir. Bu enerjinin yüksek olması, ergimiş durumda ve bunu izleyen düşük sıcaklıklardaki viskozitesinin yüksek olması ile ilgilidir. Yüksek aktivasyon enerjisi yüksek viskozite demektir (Yüksel, 2007). Dolayısıyla bazalt camının yüksek değerde çıkan aktivasyon enerjisi, bileşimde yer alan alümina oranının yüksek olmasından kaynaklı olabilir.



Şekil 6.9. Katkısız bazaltik pomzadan elde edilen cam numunesinin a) 5, 10, 15 ve 20°C/dak'lık ısıtma hızlarından elde edilen DTA grafikleri, b) $\ln(a/T_p^2)$ 'nin $1000/T_p$ 'ye karşı grafiği

Kristallenme türünü tanımlayan n değerleri, (5.2) denklemine göre Şekil 6.9'da verilen DTA ölçümleri kullanılarak hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 6.3'de verilmiştir. n değerine göre cam bileşiminde hacim kristalizasyonu ve iki boyutlu kristal büyüme görülmektedir.

Çizelge 6.3. Bazaltik pomza camının kristallenme türünü tanımlayan Avrami üsteli (n) değeri

Numune	n	Mekanizma
Katkısız Bazalt Camı	3.2	Hacim Çekirdeklenmesi

6.4. Mikroyapı Karakterizasyonu Sonuçları

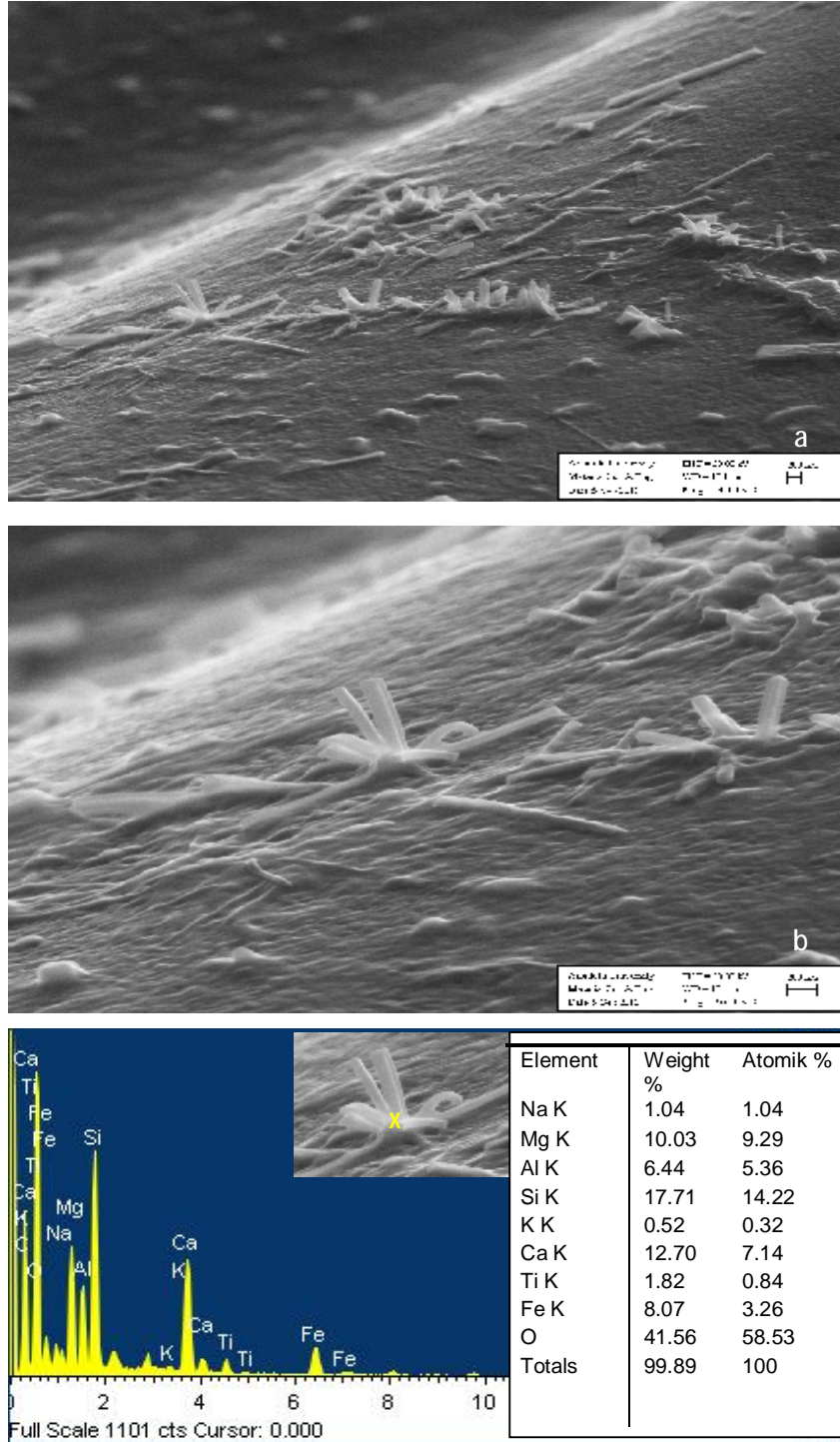
Şekil 6.10'da katkısız bazaltik pomzadan üretilen cam-seramiğin temsili elektron mikroskobu görüntüsü yer almaktadır. Katkısız bileşime ait temsili elektron mikroskobu görüntüsünde, yapıda yaklaşık 0.5-1.3 µm boyutlu henüz oluşmaya başlamış kristaller görülmektedir. Bu kristallerin, yapılan XRD ve EDX analizleri sonucundan da görüleceği üzere piroksen kristali olduğu düşünülmektedir. (Şekil 6.5, Şekil 6.10c). Bazı cam-seramik sistemlerinde Fe₂O₃ çekirdeklenme etkisi göstermektedir. (Yılmaz, 1997). Dolayısıyla bileşime herhangi bir çekirdeklendirici

ilavesi yapılmadan mikro yapıda yer alan bu kristallerin oluşumuna, bazaltın bileşiminde yer alan Fe_2O_3 'in katkı sağladığı düşünülmektedir.

Şekil 6.11'de % 2 TiO_2 katkılı bazaltik pomzadan üretilen cam-seramiğin temsili elektron mikroskobu görüntüsü yer almaktadır. Detaylı mikroyapı incelemelerinde camsı fazın içinde gelişen ufak kristaller ve faz ayrışımına uğrayan bölgeler görülmektedir. TiO_2 'in kristalleşmedeki rolü, yüksek yoğunlukta kristaller halinde çökecek şekilde diğer oksitlerle bileşik oluşturmaktır (James, 1982). Dolayısıyla TiO_2 katkısıyla camsı fazdaki piroksen kristallerinin geliştiği söylenebilir. Ayrıca TiO_2 camsı faz bileşiminde EDX analizi sonucundan da görüleceği üzere belirgin bir biçimde yer almaktadır.

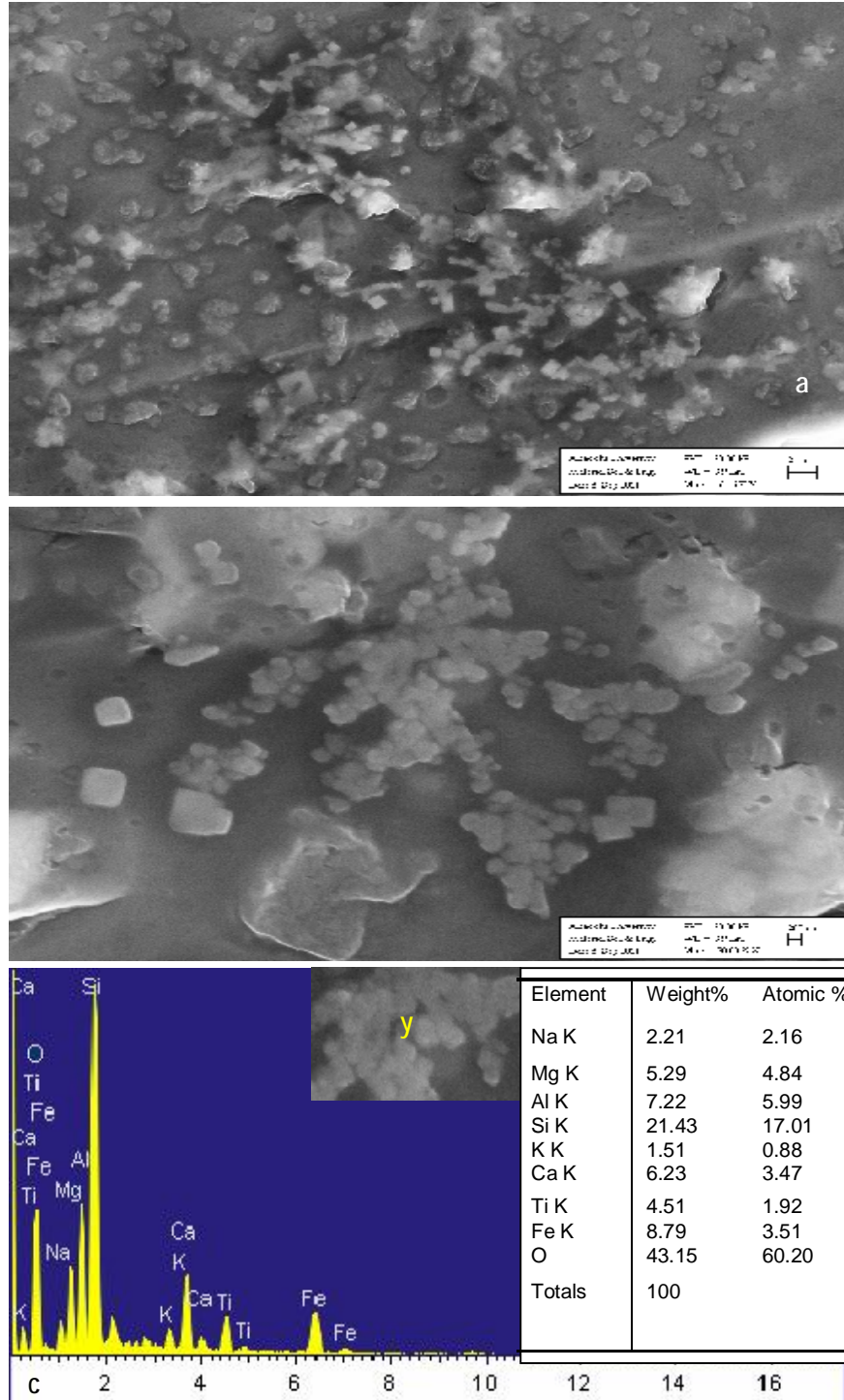
Şekil 6.12'de %4 TiO_2 katkılı bazaltik pomzadan üretilen cam-seramiğin temsili elektron mikroskobu görüntüsü yer almaktadır %4 TiO_2 katkılı bileşime ait temsili elektron mikroskobu görüntüsünde çekirdeklendirici katkı oranının artması sonucunda yapıda daha ince taneli kristaller (yaklaşık 0.3-0.5 μm boyutunda) görülmektedir.

Şekil 6.13 ve Şekil 6.14'de % 6 TiO_2 katkılı bazaltik pomzadan üretilen cam-seramiğin temsili elektron mikroskobu görüntüsü yer almaktadır % 6 TiO_2 katkılı bileşime ait temsili elektron mikroskobu görüntüsünde homojen dağılım gösteren, artan çekirdeklendirici ilavesi ile daha ince taneli piroksen olduğu düşünülen kristaller (yaklaşık 0.2 μm boyutunda) görülmektedir. Ayrıca yapılan XRD ve EDX analizleri sonucunda aynı bileşimde hematit olduğu düşünülen kristallerin varlığı da saptanmıştır (Şekil 6.8, Şekil 6.13c).

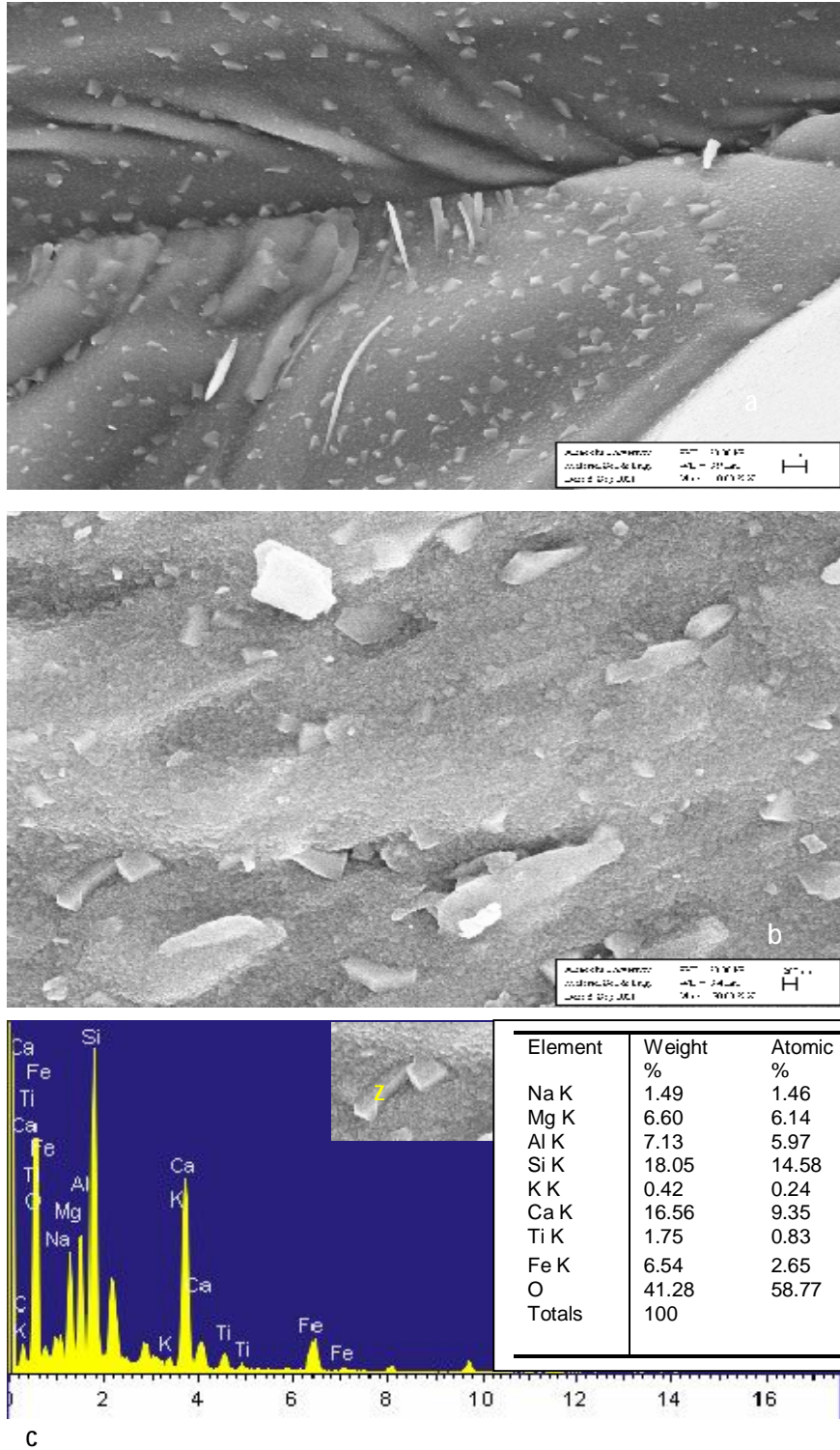


c

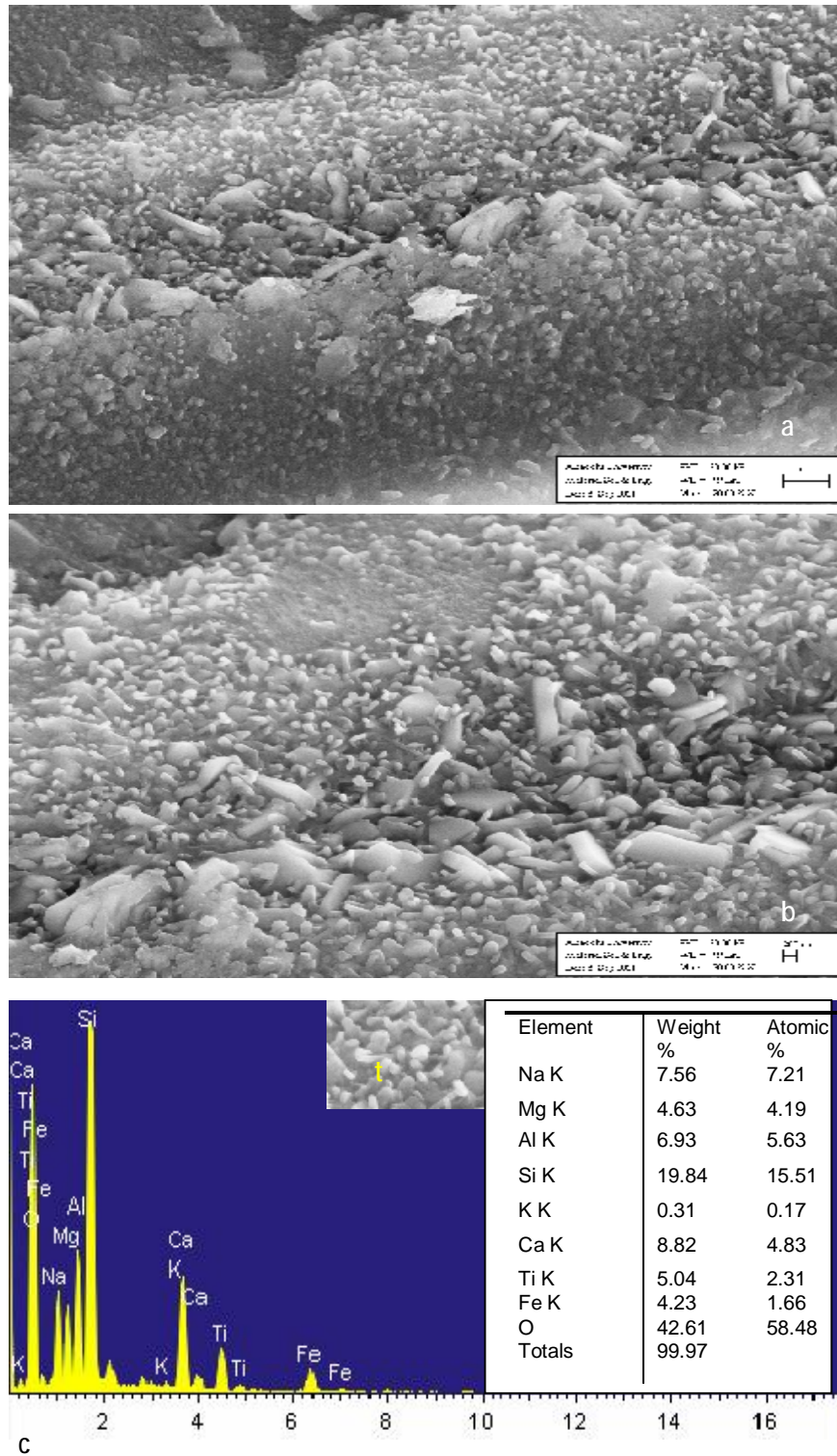
Şekil 6.10. Katkısız 665°C’de 3 saat çekirdeklenme ve 832°C’de 4 saat kristal büyütme ısıl işlemi uygulanan bileşimin temsili taramalı elektron mikroskobu a) düşük büyütmede b)yüksek büyütmede SEM görüntüsü c) x kodlu bölgenin temsili yarı kantitatif EDX analizi



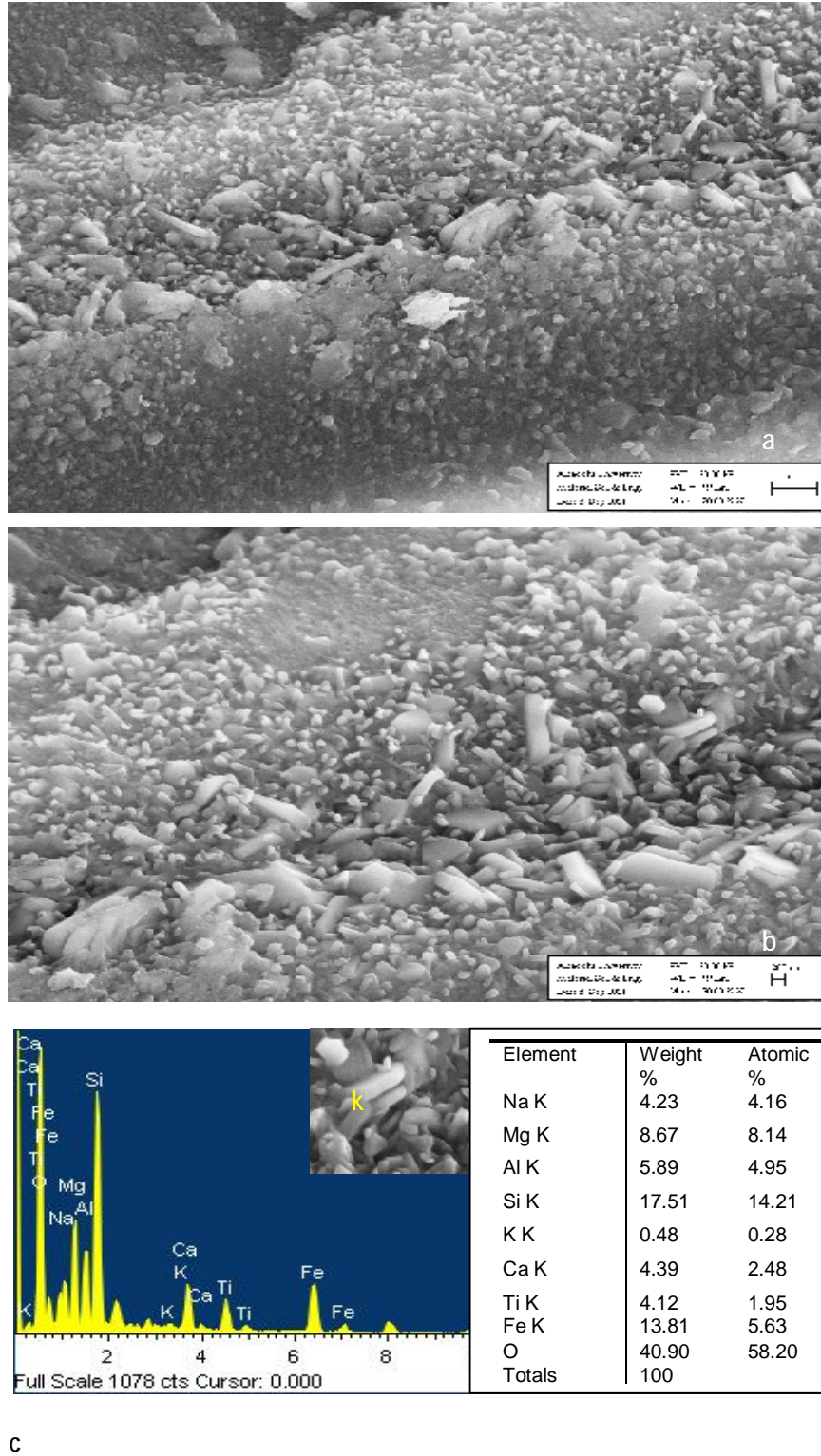
Şekil 6.11. %2 TiO₂ katkılı 665°C'de 3 saat çekerdekleme ve 832°C'de 4 saat kristal büyütme ısı işlemleri uygulanan bileşimin temsili taramalı elektron mikroskobu a) düşük büyütmede b) yüksek büyütmede SEM görüntüsü c) y kodlu bölgenin yarı kantitatif temsili EDX analizi



Şekil 6.12. %4TiO₂ katkılı 665°C'de 3 saat çekirdeklenme ve 855°C'de 4 saat kristal büyütme ısıl işlemi uygulanan bileşimin temsili taramalı elektron mikroskobu a) düşük büyütmede b) yüksek büyütmede SEM görüntüsü c) z kodlu bölgenin temsili yarı kantitatif EDX analizi



Şekil 6.13. %6 TiO₂ katkıli 665°C'de 3 saat çekerdeklene ve 832°C'de 4 saat kristal büyütme ısıl işlemleri uygulanan bileşimin temsili taramalı elektron mikroskobu a) düşük büyütmede b) yüksek büyütmede görüntüsü c) t kodlu bölgenin yarı kantitatif temsili EDX analizi



Şekil 6.14. %6 TiO₂ katkılı 665°C’de 3 saat çekirdeklenme ve 832°C’de 4 saat kristal büyütme ısıl işlemi uygulanan bileşimin temsili taramalı elektron mikroskobu a) düşük büyütmede b) yüksek büyütmede görüntüsü c) k kodlu bölgenin yarı kantitatif temsili EDX analizi

6.5. Mikrosertlik Testi Sonuçları

Katkısız, %2 %4 TiO₂ ve %6 TiO₂ katkılı çekirdeklenme ve kristal büyütme uygulanmış numunelere mikrosertlik test cihazında 100 g yük uygulanmasıyla elde edilen Vickers sertlik değerleri Çizelge 6.4'de verilmiştir. Çizelge 6.4'den de görüldüğü üzere TiO₂ katkısının artışına paralel olarak bileşimlerin sertlik değerlerinde artış gözlenmektedir. İnce taneli kristalin malzemeler daha iyi sertlik değeri verirler (Erol, 2006). SEM analizi sonuçlarından da görüleceği üzere çekirdeklenme ve kristallenme uygulanmış %6 TiO₂ katkılı bazalt camı mikro yapısındaki kristal boyutları oldukça ince tanelidir (Şekil 6.13).

Çizelge 6.4. Katkısız, %2, %4 ve %6 TiO₂ katkılı çekirdeklenme ve kristal büyütme uygulanmış numunelerin Vickers sertlik değerleri

BİLEŞİM	SERTLİK DEĞERLERİ HV01, kg/mm ²
Katkısız bazalt camı (Çekirdeklenme süresi 3 saat Kristalizasyon süresi 4 saat)	615
%2 TiO ₂ katkılı bazalt camı (Çekirdeklenme süresi 3 saat Kristalizasyon süresi 4 saat)	706
%4 TiO ₂ katkılı bazalt camı (Çekirdeklenme süresi 3 saat Kristalizasyon süresi 4 saat)	730
%6 TiO ₂ katkılı bazalt camı (Çekirdeklenme süresi 3 saat Kristalizasyon süresi 4 saat)	740

6.6. Eğilme Dayanımı Testi Sonuçları

Katkısız, %2, %4 ve %6 TiO₂ katkılı çekirdeklenme ve kristal büyütme uygulanmış numunelerin eğilme dayanımı sonuçları 53-206 MPa arasındadır (Çizelge 6.5). TiO₂ katkısının artmasıyla eğilme dayanımı testi sonuçlarında bir uyum görülmektedir. Sonuçlarından da görüleceği üzere en yüksek dayanımı %6 TiO₂ katkılı örnek göstermiştir.

Çizelge 6.5. Katkısız, %2, %4 ve %6 TiO₂ katkılı çekirdeklenme ve kristal büyütme uygulanmış numunelerin eğilme dayanım değerleri

BİLEŞİM	EĞİLME DAYANIM DEĞERLERİ MPa
Katkısız bazalt camı (Çekirdeklenme süresi 3 saat Kristalizasyon süresi 4 saat)	53
%2 TiO ₂ katkılı bazalt camı (Çekirdeklenme süresi 3 saat Kristalizasyon süresi 4 saat)	111
%4 TiO ₂ katkılı bazalt camı (Çekirdeklenme süresi 3 saat Kristalizasyon süresi 4 saat)	147
%6 TiO ₂ katkılı bazalt camı (Çekirdeklenme süresi 3 saat Kristalizasyon süresi 4 saat)	206

6.7. Kimyasal Dayanımın Belirlenmesi

Cam-seramik malzemeler genellikle seramiklerle kıyaslandığında kimyasallara karşı dirençlidirler. Kontrollü ısıtma süreci ile oluşan kristal fazlar, ana camlara göre daha kuvvetli bağlarından dolayı asit ve bazlara karşı daha iyi dayanım gösterirler (McMillian, 1979). Katkısız, %2 TiO₂, %4 TiO₂ ve %6 TiO₂ katkılı çekirdeklenme ve kristal büyütme işlemi uygulanmış numunelerin asidik ve bazik çözeltilere karşı dayanımı Çizelge 6.6'da görülmektedir. Çizelge 6.6'dan görüldüğü gibi genel olarak cam-seramik numunelerin asit ve baz çözeltilerdeki ağırlık kayıpları ihmal edilebilecek kadar düşüktür. Sadece %2 TiO₂ katkılı numunenin bazik çözeltilerdeki ağırlık kaybı diğerlerine nazaran az da olsa yüksektir. Dolayısıyla kimyasal dayanımı nispeten daha azdır.

Çizelge 6.6. Katkısız, %2, %4 ve %6 TiO₂ katkılı çekirdeklenme ve kristal büyütme uygulanmış numunelerin kimyasallara karşı dayanımları

BİLEŞİM	Ağırlık Kaybı	
	HNO ₃ (%)	NaOH (%)
Katkısız bazalt camı (Çekirdeklenme süresi 3 saat Kristalizasyon süresi 4 saat)	*	*
%2 TiO ₂ katkılı bazalt camı (Çekirdeklenme süresi 3 saat Kristalizasyon süresi 4 saat)	*	0.11
%4 TiO ₂ katkılı bazalt camı (Çekirdeklenme süresi 3 saat Kristalizasyon süresi 4 saat)	*	*
%6 TiO ₂ katkılı bazalt camı (Çekirdeklenme süresi 3 saat Kristalizasyon süresi 4 saat)	*	*

* İhmal edilebilecek kadar küçük

6.8. Yoğunluk Değerlerinin Belirlenmesi

TiO₂ katkısız, %2 TiO₂, %4 TiO₂ ve %6 TiO₂ katkılı çekirdeklenme ve kristal büyütme uygulanmış numunelerin yoğunluk değerleri Çizelge 6.7'de görülmektedir.

Çizelge 6.7. Katkısız, %2, %4 ve %6 TiO₂ katkılı çekirdeklenme ve kristal büyütme uygulanmış numunelerin yoğunluk değerleri

BİLEŞİM	Yoğunluk (g/cm ³)
Katkısız bazalt camı (Çekirdeklenme süresi 3 saat Kristalizasyon süresi 4 saat)	3.026
%2 TiO ₂ katkılı bazalt camı (Çekirdeklenme süresi 3 saat Kristalizasyon süresi 4 saat)	3.028
%4 TiO ₂ katkılı bazalt camı (Çekirdeklenme süresi 3 saat Kristalizasyon süresi 4 saat)	3.028
%6 TiO ₂ katkılı bazalt camı (Çekirdeklenme süresi 3 saat Kristalizasyon süresi 4 saat)	3.030

Çizelge 6.7'den görüldüğü gibi TiO₂ çekirdeklendirici ajan katkısının artmasıyla yoğunluk değerlerinde artış görülmektedir. Sertlik değerinde olduğu gibi kristalizasyon derecesinin artması ile birlikte cam-seramik örneklerin yoğunluk değerleri de artmaktadır. Elde edilen yoğunluk değerleri, literatürde belirtilen bazı cam, seramik ve cam-seramik tiplerinden (Çizelge 3.3) daha yüksek değerdedir.

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

7.1. Sonuçlar

Bu çalışmada Osmaniye ili Deli Halil Bölgesinden alınan doğal volkanik kayalardan bazaltik pomzanın cam-seramik yapımında kullanım olanakları ve karakterizasyonu araştırılmıştır. Herhangi bir eritici katkısı yapılmadan katkısız ve TiO₂ (%2, %4 ve %6) katkılı toz haline getirilmiş bazaltik pomza en iyi akışkan davranışı gösterdiği sıcaklık olan 1450°C’de ergitilip cam haline getirilerek 600°C’de tavlama işlemi yapılmıştır. 1,2 ile 1mm elek arasında tane boyutuna sahip olan katkısız ve TiO₂ katkılı bazalt camlarının diferansiyel termal analizleri (DTA) yapılarak, cam geçiş ve kristalizasyon sıcaklıkları tespit edilmiştir. Yapılan DTA analizi sonuçlarından elde edilen bilgiler doğrultusunda bazalt camlarına farklı sıcaklık ve sürelerde uygulanan kademeli ısıl işlem sonucunda optimum kristalizasyon sıcaklığı ve süresi belirlenmiştir. Yapılan kontrollü ısıl işlemlerden elde edilen sonuçlar doğrultusunda optimum çekirdeklenme süresi ve optimum çekirdeklenme sıcaklığında bekletilen katkısız ve TiO₂ katkılı bazalt cam numuneleri, optimum kristalizasyon sıcaklığına yükseltilmiş ve bu sıcaklıkta belirli sürelerde (1-4 saat) bekletilerek kristal büyütme işlemi yapılarak, cam seramik üretimi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca katkısız bazalt camlarına farklı ısıtma hızlarında DTA analizi yapılarak kristalizasyon aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Elde edilen cam seramiklerin XRD analizi ile mineralojik yapıları, SEM analizi ile mikro yapıları belirlenmiştir. Üretilen cam-seramiklerin yoğunluk, sertlik, eğilme dayanımı gibi fiziksel özelliklerinin yanı sıra, kimyasal dayanımları da belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

1) Bazaltik pomzanın 1450°C’de ergitilmesiyle camlaşma özelliği yüksek, kristal içermeyen homojen yapıda siyah renkli bazalt camları elde edilmiştir.

2) Katkısız bazalt camının farklı ısıtma hızları (5-20°C/dak.) ile yapılan DTA analizi sonuçlarına göre Kissinger metodu kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerjisi değeri 457.5 kJ/mol olarak tespit edilmiştir. Kristalizasyon aktivasyon

enerjisinin literatür değerlere göre daha yüksek oluşunun, faz oluşumu esnasında yüksek viskozite ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. (Karamanov ve ark., 2008).

3) Katkısız bazaltik pomzadan üretilen bazalt cam-seramiklerinin optimum çekirdeklenme sıcaklığı 665°C, en düşük kristalizasyon sıcaklığının (832°C) elde edildiği optimum süre 3 saat olarak belirlenmiştir. Bileşimler; ancak çekirdeklenme sıcaklığında 3 saat ve kristalizasyon sıcaklığında 4 saat kristal büyütme uygulandığında şiddetli pikler vermiştir. Bu nedenle çekirdeklenme ve kristal büyütmede bu süreler esas alınmıştır. %2, %4 ve %6 TiO₂ içeren bazalt camlarına uygulanan DTA diyagramlarından (Şekil 6.2, Şekil 6.3 ve Şekil 6.4) elde edilen bilgiler doğrultusunda katkısız, %2, %4 ve %6 TiO₂ içeren bazalt camlarında cam geçiş sıcaklığı ve ekzotermik pik sıcaklığının TiO₂ ilavesiyle hemen hemen aynı olduğu görülmüştür. Dolayısıyla belirtilen miktardaki katkı oranları bu sıcaklıkları değiştirmemektedir.

4) XRD analizinden elde edilen bilgiler doğrultusunda katkısız, %2 TiO₂ ve %4 TiO₂ katkılı çekirdeklenme ve kristalizasyon ısıl işlem uygulanmış bazalt cam-seramiklerinde kristal faz olarak piroksen (Mg_{0.93}9Fe_{0.061}) (Ca_{0.812}Na_{0.188}Fe_{0.015}) (Si₂O₆) fazı tespit edilmiştir (Şekil 6.5, Şekil 6.6 ve Şekil 6.7). %6 TiO₂ katkılı bazalt cam-seramiklerinde ise piroksen fazına ilaveten hematit (Fe₂O₃) fazına da rastlanmıştır (Şekil 6.8). Bu mineralin varlığı %6 TiO₂ katkılı bazalt camının DTA analizi sonucunda oluşan iki adet ekzotermik pikin varlığı ile de desteklenmektedir (Şekil 6.4).

5) Bazalt camlarında hiçbir çekirdeklendirici kullanılmadan yaklaşık 0.5 µm-1.3 µm boyutlu kristallerden oluşan kristalin bir mikro yapı elde edilmiştir. Hiçbir çekirdeklendirici kullanılmadan kristal yapının elde edilmesi bu malzemelerin üretimine ekonomik olarak avantaj sağlamaktadır. Ayrıca bazalt camlarında kristallenme mekanizmasının hacim çekirdeklenmesi şeklinde gerçekleştiği tespit edilmiştir (Çizelge 6.3). %2 TiO₂, %4 TiO₂ ve %6 TiO₂ katkılı çekirdeklenme ve kristalizasyon ısıl işlem uygulanmış bazalt cam seramiklerinin mikroyapı (SEM) analizlerinden görüleceği üzere yapıda homojen dağılım gösteren ve farklı boyutlarda (yaklaşık 0.2 µm-1.3 µm) kristaller yer almaktadır (Şekil 6.10, Şekil 6.11, Şekil 6.12 Şekil 6.13 ve Şekil 6.14).

6) Katkısız, %2 TiO₂, %4 TiO₂ ve %6 TiO₂ katkılı çekirdeklenme ve kristalizasyon ısı işlem uygulanmış bazalt cam seramiklerinin Vickers sertlik değerleri 615-740 HV₁₀₀ arasındadır. Bu değer TiO₂ miktarının artışına paralel olarak artmıştır. İnce taneli kristalin malzemeler daha iyi sertlik değeri verirler (Erol, 2006). SEM analizi sonuçlarından da görüleceği üzere çekirdeklenme ve kristallenme uygulanmış %6 TiO₂ katkılı bazalt camı mikro yapısındaki kristal boyutları oldukça ince tanelidir (Şekil 6.13) Çalışmada bazalitik pomzadan üretilen cam-seramiğin sertlik değerleri pencere camı, silika camı ve bazı cam seramik sertlik değerleri ile kıyaslandığında (Çizelge 3.4, Çizelge 6.4) oldukça iyi sonuçlar verdiği görülmektedir.

7) Katkısız, %2 TiO₂, %4 ve %6 TiO₂ katkılı bazalt cam seramiklerinin yoğunluk değerleri 3.026-3.030 g/cm³ arasındadır. En yüksek yoğunluk değeri %6 TiO₂ katkılı bazalt cam-seramikte görülmüştür. Cam-seramiklerin yoğunluğu içerdikleri çeşitli kristalin fazların ve kalıntı cam fazının yoğunluklarının bir fonksiyonudur. Bu bileşimde, iki mineral (piroksen ve hematit) oluşumundan dolayı yoğunluk değerinin diğer bileşimlere göre daha yüksek değerde olduğu söylenebilir.

8) TiO₂ katkısız, %2, %4 ve %6 TiO₂ katkılı çekirdeklenme ve kristal büyütme uygulanmış numunelerin eğilme dayanımı sonuçları 53-206 MPa arasındadır (Çizelge 6.5). TiO₂ katkısının artmasıyla eğilme dayanımı testi sonuçlarında bir uyum görülmektedir. Sonuçlarından da görüleceği üzere en yüksek dayanımı %6 TiO₂ katkılı örnek göstermiştir. Yoğunluk ve sertlik sonuçlarına paralel olarak, ince mikro yapının elde edilmiş olması ve yapıda iki mineral faza rastlanması en yüksek dayanım testi sonucunun %6 TiO₂ katkılı örnekte sağlanmış olmasından kaynaklanmıştır.

9) Literatürde bazalt cam seramiği için ağırlık kaybı 0.32 mg/cm² olarak verilmiştir (Yılmaz, 1997). Katkısız, %2 TiO₂, %4 TiO₂ ve %6 TiO₂ katkılı çekirdeklenme ve kristalizasyon ısı işlem uygulanmış bazalt cam seramiklerinin kimyasallara dayanımları oldukça iyi olup ağırlık kayıpları ihmal edilebilecek kadar düşüktür. Kontrollü ısıtma süreci ile oluşan kristal fazlar, ana camlara göre daha kuvvetli bağlarından dolayı asit ve bazlara karşı daha iyi dayanım gösterirler (McMillan, 1979). Bazaltik pomza camında kontrollü kristallenme sonucu oluşan

fazlar sayesinde cam-seramik örnekler, asit ve bazlara oldukça iyi direnç göstermişlerdir.

Yukarda belirtilen tüm sonuçlar değerlendirildiğinde çalışmada kullanılan bazaltik pomzadan elde edilmiş cam seramikler; Çizelge 3.5'de cam seramik sistemlerin kullanım alanlarında belirtilen mikroyapı ve kimyasal özellikler ile uyumlu olması sebebiyle yer karosu, dış cephe kaplama malzemesi, pompa ve boru üretiminde değerlendirilebilir.

7.2. Öneriler

Yapılan çalışmada kullanılan çekirdeklendirici çeşidi ve katkı oranları literatürde yapılan çalışmalar örnek alınarak belirlenmiştir. Kullanılan çekirdeklendiricinin miktarı artırılıp ya da farklı çekirdeklendiriciler kullanılarak bazalt cam-seramiklerine olan etkileri araştırılabilir.

Kontrollü ısı işlemlerde 1-4 saat aralığı kristalizasyon süresi olarak belirlenmiştir. Ancak 4 saat kristal büyütme işlemi yapılmış örnekte şiddetli pikler görüldüğü için çalışmada bu süre esas alınmıştır. Daha uzun süreli kristal büyütme işlemi yapılarak, bu sürelerin bazalt cam-seramiklerinin mikro yapısal, fiziksel ve kimyasal özelliklerine olan etkisi incelenebilir.

Bu çalışmada kullanılan bazaltik pomza ile çeşitli atık malzemeler farklı oranlarda karıştırılarak elde edilecek karışımlardan cam-seramik malzemelerin üretilme olanakları araştırılabilir.

Laboratuar boyutlarında üretilmiş ve karakterize edilmiş bu malzemenin kaplama malzemesi olarak değerlendirilebilmesi için, pilot ölçekli bir tesis kurularak endüstriyel ortamda kullanılabilecek ebatta üretim yapılabilir.

KAYNAKLAR

- ANDERSON, M., and JACKSON, G., 1983. The Benification of Power Station Coal and Its Use in Heavy Clay Ceramics. Trans. J. Brit. Ceram.Soc. Vol 82. 50-55.
- ASTM C 693-93, Standart Test Method for Density of Glass by Buoyancy.
- BEALL, G.H., RITTLER, H.L., 1976. Basalt Glass-Ceramics. Amer. Ceram. Soc.Bull, 55. 579-582.
- BHARGRAVE, A vd., 1990. Process of Making a Superconducting Glass-Ceramic Compositon, 195.
- BİASİNİ, V., DONDİ, M., RAİMONDO, M., MELANDRİ, C. ve GUİCCIARDİ, S., 2002. "Role of microstructure in mechanical properties of porcelain stoneware tiles," VII. World Congress on Ceramic Tile Quality, La Givana, Castellon, Spain, P. GI-93-103.
- BOCCACCANI, A.R., 2001. J.Ceramic. Soc. Japan, 99-109.
- CIOFFİ, R., PERNICE, P., ARONNE, A., and MAROTTA, A., 1993. Nucleation and Crystal Growth in a Fly Ash Derived Glass. Journal of Material Science, 28: 6591-6594.
- CIOFFİ, R., PERNICE, P., ARONNE, A., CATAURO, M., and QUATRONI, G., 1994. Glass-Ceramics From Fly Ash with. Added Li₂O, Journal of European Ceramic Society 28:143-148.
- CLARK, T, J., and REED, S., 1986. J.Am. Ceram. Soc, 69:837.
- ÇAVAÇ, M. VE KARA., F. 2001. "Alternatif duvar karosu angop kompozisyonları, V. Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı, Türk Seramik Derneği Yayınları, İstanbul, Türkiye, No:21, 123-127.
- ÇETİN, S., 2005. Bazalt Tüfü Kullanılarak Yapılan Firitlerin Endüstriyel Ve Sanatsal Sırlarda Kullanımı, Fiziksel Ve Kimyasal Özelliklerinin Araştırılması.Ç.Ü. Sosyal Bilimler Enstitüsü-Yüksek Lisans Tezi 82 sayfa
- DAVIES, M. W., KERRISON, B., GROSS, W. E., ROBSON, M. J., and WICHALL, D.F., 1970. Slagceram. A Glass-Ceramic From Blass Furnace Slag, Journal of the Iron and Steel Institute, 208:348-370.

- DEMİRKESEN, E., 1992. Camlar ve Cam-Seramikler Ders Notları. İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü. (Yayımlanmamış).
- ERDOĞAN, T. Y., 1993. Atık malzemelerin İnşaat Endüstrisinde Kullanımı: Uçucu Kül ve Yüksek Fırın Curufu. Endüstriyel Atıkların İnşaat Sektöründe Kullanımı Sempozyumu. 1-8.
- EROL, M., KÜÇÜKBAYRAK, S., and MERİÇBOYU, A., 2009. The influence of the binder on the properties of sintered glass-ceramics produced from industrial wastes, *Ceramics International* 35. 2609-2617.
- EROL, M., 2006. Glass, glass-ceramic and sintered materials produced from industrial wastes, Ph.D. Thesis, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü-350 sayfa.
- FRANCIS, A. A., RAWLINGS, R.D., and BOCCACCINI, A.R., 2002. *J.Mat.Sci.Lett.*21:975.
- GARCÍA-TEN, J., QEREDA, F., SANZ, V., MANRÍQUE, J., GARCÍA-SAÍNZ, J. VE BORT, J., (2000), "Improvement of porcelain tile properties by using frits in the body composition," *VI. World Congress on Ceramic Tile Quality*, La Givana, Castellon, Spain, P. GI-351 367.
- GÖKTAŞ, A. A., 1995. Curuf Bazlı Cam ve Cam-Seramikler. *Metalurji Dergisi İleri Malzemeler Özel Sayısı*. 61-69.
- GÖKTAŞ, A. A., 1993. Cam-Seramikler. Tübitak Marmara Araştırma Merkezi Malzeme Araştırma Bölümü Seminerleri. 1-7.
- GÜNAY, V., JAMES, P. F., JONES, F. R., and BAILEY, J.E., 1989. Continuous Fibre Reinforced Glass and Glass-Ceramic Matrix Composites by Sol-Gel Processing. *Inst. Phys. Conf. Int. Conf. On New Materials and Their Applications*. Warwick, England. 111
- GÜNAY, V., 1993. Seramik Malzemelerin Sol-Jel Yöntemiyle Üretimi. 5. Denizli Malzeme Sempozyumu Bildiriler Kitabı. 312-318.
- GÜNAY, V., 1990. Sol-Gel Processing of Fibre Reinforced Glass and Glass-Ceramic Matrix Composites, PhD Thesis. The University of Sheffield. England.

- HAMZAWY, M. A., FARAG, M. M., BARBIERI, L., and LANCELLOTTI, I., 2007. Glass-Ceramic Based on Weathered Basalt. SERES IV. Uluslar arası Katılımlı Seramik, Cam, emaye, Sır ve Boya Semineri. 790-798.
- HEADLEY, T., J, LOEHMAN., R, E., 1984. Cristalization of a Glass Ceramic by Epitaxial Growth. Journal of The American Ceramic Society, USA. 620-625.
- HLAVÀČ, J., 1983. The Technology of Glass and Ceramics. Elsevier Scientific Publishing Company. Amsterdam, Oxford, Newyork. 431.
- HÖLAND, W., BEALL, G., 2002. Glass-Ceramic Technology. The American Ceramic Society. United States of America, USA. 393.
- HÖLAND, W., BEALL, G., 2002. Glass-Ceramic Technology. The American Ceramic Society. Westerville.
- HING, P., SINHA, V., and LING, P.B., 1997. J.Mater. Proc. Technol. 63:604.
- KARAMANOV, A., ERGÜL, S., AKYILDIZ, M., PELINO, M., 2008. Sinter Crystallization of a Glass Obtained From Basaltic Tuffs. Journal of Non-Crystalline Solids, 354:290-295.
- KARAMANOV, A., ERGUL S., AKYILDIZ M., PELINO M., 2008. Sinter-Crystallization of a Glass Obtained from Basaltic Tuffs. J. Non-Crystalline Solids, 354:290-295.
- KARASU, B. VE KAYA, G., 2004. "Glass-ceramic glazes in the CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (CMAS) system for porcelain tiles," in: *The Proceedings of Austceram & the 3rd International Conference on Advanced Materials Processing*, Melbourne, 103-304.
- KARASU, B., KAYA, G. VE ÖZDEMİR, Ö., 2006. "Use of borax solid wastes in diopside based glass-ceramic floor tile glazes", in: *The Proceedings of Sohn International Symposium on Advanced Processing of Metals and Materials: Principles, Technologies and Industrial Practice*, San Diego, 529-534.
- KARASU, B., KAYA, G., TAYKURT, M., ÇAKİR, A. VE KAVAS, T., 2006. "Boraks katı atıklarının porselen cam-seramik sırlarının son özelliklerine etkisi", *III. Uluslararası Bor Sempozyumu Bildiriler Kitabı*, Ankara, 91-95.

- KAYA, G., KARASU, B. VE ÖZDEMİR, Ö., 2006. "Hızlı pişirim yer karosuna uygun diopsit bazlı cam-seramik sırlarının geliştirilmesi," *VI. Uluslar arası Katılımlı Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı*, Sakarya, Türk Seramik Derneği, 473-478.
- KHATER, G. A. (2001), "Crystallizing phases from multi-component silicate glasses in the system $K_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$," *Ceram. Int.*, 27, 661-668.
- KISSINGER, H.E., 1957. Reaction Kinetics in DTA, *Analytical Chemistry*, 29, 1702-1706.
- KOCABAĞ, D., 2002. Cam Kimyası, Özellikleri, Uygulaması. Birsen Yayınevi Ltd. Şti. İstanbul, Türkiye. 417.
- KUBAN, B., 1993. Diopsit Cam-Seramik. VII. Uluslar arası Metalurji ve Malzeme Kongresi Bildiriler Kitabı, 765-775.
- LEWIS, M.H., 1989. Glasses and Glass-Ceramics. Chapman and Hall, London
- LIU, W., LI, S., and ZHANG, Z., 1991. *Glass Techn.* 32:24.
- MATOVIC, B., BOSKOVIC, S., and LOGAR, M., 2003. Preparation of Basalt-Based Glass Ceramics. *J.Serb. Chem. Soc*, 68:505-510.
- MAYTALMAN, E., 1999. $Li_2O-ZnO-Al_2O_3-SiO_2$ Camlarının Kontrollü Kristalizasyonu ve Cam-Seramiklerin Karakterizasyonu. İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü-Yüksek Lisans Tezi 72 sayfa.
- McMILLIAN, P.W., 1979. *Glass Ceramics, Second Edition*, Academic Press, London.
- MOISESCU, C., JANA, C., HABELITZ, S., CARL, G., and RÜSSEL, C., 1999. *J.Non-Cryst. Solids* 248:176.
- MÜLLER, R., 1994. *Glasstech. Ber. Glass Sci. Technol*, 67: 93.
- OMAR, A. A., EL-SHENNAWI, A.W.A. EL-GHANNAM, A.R., 1991. Thermal Expansion of Glasses and Corresponding Glass-Ceramics. *Journal of Mat. Sci*, 26:6049-6056.
- ÖCAL, A., 1997. Bazaltların Seramik sanayinde Kullanım Alanlarının Araştırılması. M.T.A. Genel Müdürlüğü Maden Analizleri ve Teknoloji Dairesi, Ankara.

- ÖVEÇOĞLU, M.L., 1991. Atık Uçucu Kül ve Curuflarından Geliştirilen Cam-Seramikler. İTÜ Kimya Metalurji., Endüstriye Yönelik İleri Teknoloji Seramikleri Seramik Notları, İstanbul.
- ÖVEÇOĞLU, M.L., 1993. Endüstriyel Atıkların Yapı Malzemesi Olarak Değerlendirilmesi: Cam-Seramikler. Teknik Bülten Mart Sayısı. Şişecam Araştırma Müdürlüğü. 22-23.
- PANNHORST, W., 1997. J. Non-Cryst. Solids. 198-219
- PARTRIDGE, G., 1994. Development and Principal Bulk Applications. Glass Technology, 35: 116-127.
- PREWO, K., 1994. Fiber-Reinforced Glasses and Glass-Ceramics for High Performance Applications, Amer. Ceram. Soc.Bull., Vol 65,171-182.
- PAUL, A., 1990. Chemistry of Glasses. Second Edition, Chapman and Hall, London.
- RAWLINGS, R. D., 1997. Glass-Ceramic Materials. Fundamentals and Applications. 115.
- KIM, H., D., RAWLINGS, R. D. and ROGERS, P. S.,1989. Sintering and Crystallization Phenomena Silceram Glass, Journal of Material Science, 1025-1037.
- QUINTERIO, E., BOSCHI, A.O., LEONELLI, C., MANFENDINI, T ve SILIGARDI, C., 2002.Glass-ceramic systems compatible with the Firing Conditions Used in ceramic Tile Industry, The proceedings of the VII World Congress on Ceramic Tile Quality, La Givana, Castellon, Spain, 301-311.
- ROMERO, M., and RINCON, J. MA., 1999. J.Am.Ceram. Soc. 82:1313
- STRAND, Z., 1986. Glass-Ceramic Materials. Elsevier, Amsterdam.
- SIGAEV, V. N., LAPATINA, E. V., SARKISOV, P. D., and STEFANOVIC, S. Y., 1997. Glass-Ceramic Materials. Fundamentals and Applications.
- SCHERER, G.W., 1977. J.Am. Ceram. Soc, 60:239.
- SHELBY, J. E., 1997. *Introduction to glass science and technology*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, England.
- TATAR, D., 2006. Sodyum Borosilikat Camlarından Yüksek Silikalı Camların Üretimi. İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü-Yüksek Lisans Tezi 85 sayfa.

- TOKYAY, M., 1993. Betonda Uçucu Kül Kullanımı (Türkiye Deneyimi) Endüstriyel Atıkların Endüstride Kullanımı Sempozyumu. 29-35.
- UHLMANN, D.R., KREIDL, N, J., 1983. Glass Science and Technology, Glass Forming Systems, Vol. 1, New York.
- UHLMANN, D. R., 1983. Glass Formation: a Contemporary View. The Journal of The American Ceramic Society, 66:95-100.
- UHLMANN, E. V., WEINBERG, M. C., KREIDL, N. J., GÖKTAŞ, A, A., 1993. Glass Forming Ability in Calcium Aluminate Based Systems, Journal of the American Ceramic Society, 76:449-455.
- ÜZÜMLÜ, G., 2002. Yüksek Fırın Curuflarından Renkli Cam, Cam-Seramik Üretimi ve Aşınma Özelliklerinin İncelenmesi. İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü-Yüksek Lisans Tezi 82 sayfa.
- VOGEL, W., 1971. Structure and Crystalization of Glasses. Pergamon Pres. Oxford.
- YAŞAR, E., ERDOĞAN, Y., 2001. Toprakkale Bazaltının Doğal Taş Endüstrisindeki Yeri, 4. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu 118.
- YILMAZ, Ş., 1997. Volkanik Bazalt Kayaçlarından Cam-Seramik malzeme Üretim Koşullarının Araştırılması ve Özelliklerinin İncelenmesi. İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü-Doktora Tezi 207 sayfa.
- YILMAZ, Ş., 1992. Seyitömer Termik Santral Atık Uçucu Küllerinin yapı Malzemesi Olarak Değerlendirilmesi. İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü-Y.Lisans Tezi.
- YUE, E., KEDDING, R., and RÜSSEL, C, 1999. J. Mat. Sci. 14:3983.
- YÜKSEL, B., 2007. %20-35-50 LAS₄ içeren LS₂-LAS₄ Camlarının Kontrollü Kristalizasyonu. İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü-Y.Lisans Tezi 109 sayfa.
- Uz, B., 1991. Magmatik Kayaçlar, Petrografi Ders Notları. İTÜ Matbaası. 218-230.
- ZANOTTO, E.D., and PRADO, M.O., 2001. Phys. Chem. Glasses 42:191.
- ZNIDARSIC, V., and KOLAR, D., 1991. The Crystallization of Diabase Glass. Journal of Materials Science, 26:2490-2494.

ÖZGEÇMİŞ

10/02/1977 yılında Mersin’de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Mersin’de tamamladı. 1995 yılında başladığı Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Seramik Mühendisliği Bölümü’nden 2000 yılında mezun oldu. 2002 yılında Çukurova Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi Seramik Bölümü’nde yüksek lisansa başladı ve 2005 yılında tamamladı. 2006 yılında Jeoloji Mühendisliği bölümünde doktora çalışmasına başladı. 2006-2007 eğitim yılı güz ve bahar döneminde Anadolu Üniversitesi Seramik Mühendisliği Bölümü’nde doktora öğrencisi olarak, Anadolu Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi Cam Bölümünde lisans derslerine misafir öğrenci olarak katılım sağladı. 2009-2010 Erasmus Staj Hareketliliği kapsamında Çek Cumhuriyetinin Prag Kenti ICT’de (*Institute of Chemical Technology*) 3 ay süreli staj programına devam etti. Halen 2002 yılında girdiği Çukurova Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi Seramik Bölümü’nde Araştırma Görevliliği görevini sürdürmektedir.

Makaleler

Yurt Dışındaki Dergilerde Yayımlanan Makaleler

- * The Use of Basaltic Tuff as a Colouring Agent in The Wall-Tile Glazes, **Suna ÇETİN**, Nergis KILINÇ MİRDALI, Yusuf Ziya HALEFOĞLU, Silicates Industrials, ISSN:0037-5225, Vol: 72, No: 07–08, July-August 2007, pp.109–112.
- * Research About Appropriating of Handere Formation Violet Series Clay for Ceramic Production, Nergis KILINÇ MİRDALI, **Suna ÇETİN**, Yusuf URAS, Silicates Industriels, ISSN: 0037–5225 Vol 73, N° 11-12, 2008, pp 231-234.
- Pigment Production from Almanpınarı Clay and Usage in Underglaze Decoration, Nergis KILINÇ MİRDALI, Yusuf Ziya HALEFOĞLU, **Suna ÇETİN**, Abstract Book of The Fourth Mediterranean Clay Meeting, September 5–10, 2006, Ankara, TURKEY.

- The Investigation of Ceramic Pigments From Salbas Clay, Yusuf Ziya HALEFOĞLU, Nergis KILINÇ MİRDALI, **Suna ÇETİN**, Abstract Book of The Fourth Mediterranean Clay Meeting, September 5–10, 2006, Ankara.
- The Use of The Almanpınarı Clay as a Ceramic Casting Mud, **Suna ÇETİN**, Yusuf Ziya HALEFOĞLU Nergis KILINÇ MİRDALI, Abstract Book of The Fourth Mediterranean Clay Meeting, September 5–10, 2006, Ankara, TURKEY.
- Investigation of Products Brick And Roof Tile From Almanpinari Clay, **Suna ÇETİN**, Abstract of The First International Ceramic, Glass, Porcelain, Enamel, Glaze and Pigment Congress, October 12-14, 2009, Eskişehir, TURKEY.

* “SCI” kapsamına giren yayımlar

Yurt İçindeki Dergilerde Yayımlanan Makaleler

- Tüysüz Köyü Bazaltının Duvar Karosu Sırlarında Kullanım Olanakları, **Suna ÇETİN**, Nergis KILINÇ, Ç.Ü. Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi, ISSN: 1304–8880, Cilt: 13 Sayı: 2, Yıl 2004, s.89–96.
- Krom Zenginleştirme Tesisi Atıklarının Sıcak Cam Şekillendirme Yöntemiyle Değerlendirilmesi, Mustafa AĞATEKİN, **Suna ÇETİN**, Nergis KILINÇ MİRDALI, IV. Uluslararası Katılımlı Seramik, Cam, Emaye, Sır ve Boya Semineri, 26–28 Kasım 2007, Eskişehir, Türkiye.
- Mineralojik ve Mikromorfolojik Açından 13. ve 15. YY. Çinilerinde Dönemler Arası Farklılıkların Araştırılması, Necdet SAKARYA, Nergis KILINÇ MİRDALI, **Suna ÇETİN**, 18. Ulusal Elektron Mikroskopi Kongresi, 26–29 Ağustos 2007, Eskişehir, Türkiye (Abstract)

- Mersin Kromsan Fabrikası Atığının Sır Altı Dekorasyonunda Kullanımı, Nergis KILINÇ MİRDALI, **Suna ÇETİN**, III. Uluslararası Katılımlı Seramik, Cam, Emaye, Sır ve Boya Semineri, 17–19 Ekim 2005, Eskişehir.
- Sanayide Kullanılan Bakır Tel Atıklarının Seramik Yüzeylerde Kullanımı, Ayşe CANBOLAT, **Suna ÇETİN**, Nergis KILINÇ MİRDALI, III. Uluslararası Katılımlı Seramik, Cam, Emaye, Sır Ve Boya Semineri, 17–19 Ekim 2005, Eskişehir.
- Salbaş Yöresi Menekşe Serisi Killerinin Seramik Üretimine Uygunluğunun Araştırılması, Nergis KILINÇ MİRDALI, **Suna ÇETİN**, 12. Ulusal Kil Sempozyumu, 100. Yıl Üniversitesi, Van, 5–9 Eylül 2005.
- Adana İli Salbaş Bölgesi Menekşe Serisi Killerinin Seramik Döküm Çamurlarında Kullanım Olanakları, **Suna ÇETİN**, Nergis KILINÇ MİRDALI, 12. Ulusal Kil Sempozyumu, 100. Yıl Üniversitesi, Van, 5–9 Eylül 2005.
- Toprakkale Bazaltlarından Bazaltik Pomzanın Seramik Duvar Karosu Sırlarında Kullanım Olanakları, Nergis KILINÇ MİRDALI, **Suna ÇETİN**, Türkiye Pomza Sempozyumu ve Sergisi, 15–17 Eylül 2005, Süleyman Demirel Üniversitesi Pomza Araştırma ve Uygulama Merkezi Müdürlüğü, Isparta.

Ödüller

- 1) III. Uluslararası Katılımlı Seramik, Cam, Emaye, Sır ve Boya Semineri Poster Yarışmasında Sanat Alanında Birincilik Ödülü, 2005
- 2) TÜBİTAK Yayın Teşvik Ödülü, 2008
- 3) TÜBİTAK Yayın Teşvik Ödülü, 2009