

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

**BAZALTLARDAN İŞLENEBİLİR
CAM-SERAMİK MALZEME ÜRETİM
İMKANLARININ ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bilgehan GÜVEN

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Şenol YILMAZ

Haziran 2017

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

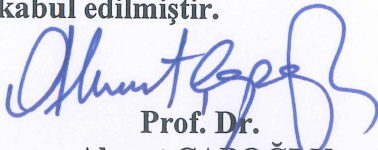
**BAZALTLARDAN İŞLENEBİLİR
CAM-SERAMİK MALZEME ÜRETİM
İMKANLARININ ARAŞTIRILMASI**

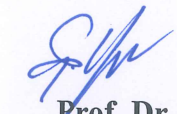
YÜKSEK LİSANS TEZİ

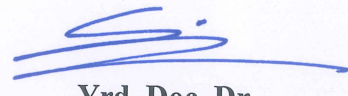
Bilgehan GÜVEN

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 23.06.2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr.
Ahmet ÇAPOĞLU
Jüri Başkanı


Prof. Dr.
Şenol YILMAZ
Üye


Yrd. Doç. Dr.
Ediz ERCENK
Üye

BEYAN

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

Bilgehan GÜVEN

12.06.2017

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın yürütülmesi ve sonuçlandırılmasında değerli fikir ve tecrübeleriyle beni yönlendiren, çalışma süresince her türlü teşvik ve fedakârlığı esirgemeyen saygıdeğer hocam Prof. Dr. Şenol YILMAZ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımın her aşamasında değerli fikir ve önerilerinden yararlandığım sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Ediz ERCENK'e yoğun çalışma temposuna rağmen bana ayırdığı zamandan dolayı teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım sırasında her türlü olanaklarından yararlandığım Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm Başkanlığı'na ve teknisyenlerine teşekkür ederim.

Ayrıca bu günlere gelmem de büyük emekleri geçen, benden bir an olsun maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen ve her zaman yanımda olan çok sevgili aileme şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ	x
ÖZET	xi
SUMMARY	xii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ VE AMAÇ	1
BÖLÜM 2.	
CAMLAR	3
2.1. Camın Tarihçesi	3
2.2. Camların Tanımı	5
2.3. Camların Yapıları	6
2.4. Cam Türleri ve Uygulama Alanları	9
BÖLÜM 3.	
CAM-SERAMİKLER	12
3.1. Cam-Seramiklerin Tanımı	12
3.2. Cam-Seramiklerin Tarihçesi	13
3.3. Cam-Seramik Üretimi	14
3.3.1. Klasik cam-seramik üretim yöntemi	14
3.3.1.1. Cam üretimi	14
3.3.1.2. Camın şekillendirilmesi	15

3.3.1.3. Camın kontrollü kristalizasyon ısı işlemi	15
3.3.2. Toz yöntemleri ile cam-seramik üretimi	18
3.3.3. Sol -Jel tekniği ile cam-seramik üretimi	19
3.4. Cam-Seramik Sistemleri	20
3.5. Atıklardan Üretilen Cam-Seramikler	21
3.5.1. Yüksek fırın cüruflarından üretilen cam-seramikler	21
3.5.2. Termik santral uçucu küllerinden üretilen cam-seramikler	22
3.5.3. Diğer endüstriyel atıklardan elde edilen cam-seramikler	22
3.6. Doğal Kayaçlardan Üretilen Cam-Seramikler	23
3.7. Cam-Seramiklerin Başlıca Özellikleri	24
3.8. Cam-Seramiklerin Kullanım Alanları	26
 BÖLÜM 4.	
İŞLENEBİLİR CAM-SERAMİK MALZEMELER	28
4.1. Giriş	28
4.2. Mika Esaslı İşlenebilir Cam-seramikler	28
4.2.1. F ve Na ₂ O katkısının MAS sisteminde işlenebilirliğe etkisi	31
4.2.1.1. Kristalizasyon	32
4.2.1.2. Çekirdeklenme ve kristalizasyon kinetiği	34
4.2.1.3. İşlenebilirlik	36
4.2.2. F ve Na ₂ O/K ₂ O katkısının MAS sisteminde işlenebilirliğe etkisi	39
 BÖLÜM 5.	
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	41
5.1. Deney Programı	41
5.2. Hammaddeler ve Hazırlanması	42
5.3. Ergitme Yöntemiyle Cam-Seramik Üretimi	43
5.3.1. Cam üretimi	43
5.3.2. Diferansiyel termal analiz	44
5.3.3. Camların kontrollü kristalizasyon ısı işlemleri	45
5.4. Toz Metalurjisi Yöntemiyle Cam-seramik Üretimi	46
5.5. Cam-Seramiklere Yapılan Karakterizasyon Çalışmaları	46

5.5.1. X-ışınları difraksiyon analizi	46
5.5.2. Taramalı elektron mikroskobu	47
5.6. Fiziksel Özelliklerin Tespit Edilmesi	49
5.6.1. Yoğunluk, % gözenek ve % su emme ölçümü	49
5.6.2. Metalografik çalışmalar	50
5.6.3. Sertlik ölçümü	50
5.6.4. Kırılma tokluğu	52
5.6.5. İşlenebilirlik testi	53
 BÖLÜM 6.	
DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELENMESİ	55
6.1. Giriş	55
6.2. Ergitme-Döküm Yöntemiyle Üretilen Cam ve Cam-Seramikler	55
6.2.1. Diferansiyel termal analizleri	55
6.2.2. X ışınları difraksiyon analizi	58
6.2.3. Cam-seramik mikroyapıları	65
6.3. Fiziksel Özelliklerin Belirlenmesi	74
6.3.1. Sinter cam-seramiklerde yoğunluk, % gözenek ve % su emme ölçümleri	74
6.3.2. Ergitme yöntemiyle üretilen cam ve cam-seramiklerde yoğunluk	78
6.4. Mikrosertlik Ölçümü ve Kırılma Tokluğu Ölçümü	80
6.5. İşlenebilirlik	82
6.5.1. Sinter cam-seramiklerde işlenebilirlik	82
6.5.2. Ergitme yöntemiyle üretilen cam-seramiklerde delme derinliği ve işlenebilirlik	84
 BÖLÜM 7.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	87
7.1. Sonuçlar	87
7.2. Öneriler	89
KAYNAKLAR	90
ÖZGEÇMİŞ	99

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

λ	: Dalga Boyu
2θ	: Tarama Açısı
$\text{\AA}$	: Angstrom
ASTM	: Amerika Malzeme Tecrübeleri Kurumu
Demirli flogopit	: $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{F}, \text{OH})_2$
Demirli Sanidin	: Demirli Sanidin: KFeSi_3O_8
Diopsit	: $\text{MgCaSi}_2\text{O}_6$
Ds	: Sıvının Yoğunluğu
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
EDS	: Enerji Dağılımı Spektrometresi
F	: Uygulanan Yük
Flogopit	: $\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$
Flor-flogopit	: $[(\text{Na}, \text{K})\text{Mg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})\text{F}_2]$
Gpa	: Giga Pascal
HV	: Hardness Vickers
K_{IC}	: Kırılma Tokluğu
Kordierit	: $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$
M.Ö	: Milattan Önce
MAS	: $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sistemi
Mika	: $(\text{Na}/\text{K})\text{Mg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$
Mpa	: Mega Pascal
Mullit	: $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$
Nefelin	: $\text{Na}_3\text{KAlSi}_4\text{O}_{14}$
nm	: Nanometre
Norbergit	: $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{MgF}_2$

Ojit	: $(\text{Ca,Na})(\text{Mg,Fe,Al,Ti})(\text{Si,Al})_2\text{O}_6$
P	: Poise
P	: Uygulanan Yük
R	: Gaz Sabiti
Sellait	: MgF_2
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
t	: Zaman
T	: Sıcaklık
Te	: Ergime Noktası
Tetrasilisik Mika	: $\text{KMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10} \text{F}_2$
Tg	: Cam Geçiş Sıcaklığı
Tp	: Kristallenme Sıcaklığı
VSD	: Vickers Sertlik Değeri
Wa	: Kuru Ağırlık
Wb	: Sıvı İçerisindeki Ağırlık
Wc	: Sıvıdan ıkarılıp Kabaca Kurulanan Numune Ağırlığı
XRD	: X-Işınları Difraksiyon
ZAS	: $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sistemi
β -Kuars	: $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2(\text{LAS}_4)$
μm	: Mikrometre

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Mısır kralının camdan yapılmış heykelinin kafa kısmı	3
Şekil 2.2. El yapımı venedik camları	4
Şekil 2.3. Camsı, sıvı ve katı haller arasındaki ilişki	6
Şekil 2.4. SiO_2 'nin (a) Kristal ve (b) Amorf yapısı	7
Şekil 2.5. Silisyum-Oksijen tetrahedrası	7
Şekil 2.6. SiO_2 Yapısına Na^+ dâhil olduktan sonraki camın yapısı	8
Şekil 3.1. Cam-seramiklerin ısıtılma işlemi	16
Şekil 3.2. Cam, cam-seramik dönüşümü a) çekirdek oluşumu, b) çekirdekle üzerinde kristal büyümesi, c) cam-seramik mikroyapısı	17
Şekil 3.3. Çekirdeklenme ve kristal büyüme sıcaklıklarının yakın olduğu sıcaklık-hız grafiği	17
Şekil 3.4. Çekirdeklenme ve kristal büyüme sıcaklıklarının farklı olduğu sıcaklık-hız grafiği	18
Şekil 3.5. a) Plaka, b) Oluk, c) Dirsek d) Boru şeklinde üretilen bazalt cam- seramikleri	24
Şekil 4.1. Macor'a ait mikroyapı görüntüsü	29
Şekil 4.2. $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Sistemine ait faz diyagramı	31
Şekil 4.3. MAS sistemindeki camdan MgO ve Al_2O_3 'ce zenginleştirilmiş droplet fazın çökmesi	32
Şekil 4.4. Şekil 4.3.'teki MAS sistemindeki camın %11,2 mol oksijen iyonunun flor iyonu ile yer değiştirmesi sonucunda oluşan mikroyapı görüntüsü	32
Şekil 4.5. F ve %5,2 mol Na_2O ilave edilmiş $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ bileşimindeki camın mikroyapı görüntüsü	33
Şekil 4.6. Şekil 4.4'de görülen camın hızlı soğutulması sonucu oluşan küçük dropletler	34

Şekil 4.7. Şekil 4.6.'da verilen camın tekrar ısıtılarak 780°C'de Sellaite (MgF_2) ve Norbergite ($2MgO.SiO_2.MgF_2$)'nin kristalizasyonu	34
Şekil 4.8. Şekil 4.7.'de verilen cama 980 °C'de ısıtma işlemi uygulanmasıyla elde edilen büyük sodyum flogopit kristalleri	35
Şekil 4.9. $Na_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-F$ ana cam fazında oluşan büyük sodyum flogopit kristalleri	35
Şekil 4.10. Flogopit yapısının şematik gösterimi	36
Şekil 4.11. Flogopit yapısının küçük bir parçasının şematik gösterimi	37
Şekil 4.12. Flogopit yapısındaki (001) düzleminin şematik gösterimi	37
Şekil 4.13. Uzun süre ısıtma işlemi görmüş camdaki Na-flogopit kristalleri	39
Şekil 4.14. Flogopit kristallerinin küresel lamelli düzeni	40
Şekil 4.15. Flogopit kristalinin küresel lamelli dizilimi	40
Şekil 5.1. Deneysel çalışmalar akım şeması	42
Şekil 5.2. Öğütme ve karıştırma işlemi için kullanılan bilyeli değirmen	43
Şekil 5.3. Cam eritme fırın	44
Şekil 5.4. Ergitilen camın grafit kalıplara dökümü	44
Şekil 5.5. Termal analizlerde kullanılan DTA cihazı	45
Şekil 5.6. Silindirik numunelerin üretiminde kullanılan pres.....	46
Şekil 5.7. X - ışını difraksiyon analiz cihazı.....	47
Şekil 5.8. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	49
Şekil 5.9. Vickers sertlik deneyinin şematik gösterimi.....	52
Şekil 5.10. Kırılma tokluğunun ölçümünde kullanılan tipik bir indentasyon çatlağı	52
Şekil 5.11. Sertlik ve kırılma tokluğu ölçümlerinin yapıldığı mikrosertlik cihazı	53
Şekil 6.1. Ergitme yöntemiyle üretilen camların dta grafiği.....	56
Şekil 6.2. Ergitme yöntemiyle üretilmiş camların XRD analizleri. a) B80, b) B85, c) B90	60
Şekil 6.3. % 80-85 ve % 90 Bazalt içeren cam-seramikleri ısıtma işlem sıcaklıklarına göre XRD analizleri	63
Şekil 6.4. % 75-80-85 ve % 90 Bazalt içeren 900 °C'de sinterlenmiş cam-seramiklerin XRD analizleri	64

Şekil 6.5. B80 Cam-seramiğinin 660 °C’de ısıtıl işlem sonrası SEM mikroyapısı..	65
Şekil 6.6. 660°C’de 1 saat ısıtıl işlem görmüş %80 bazalt içeren B80 cam seramiğine ait SEM mikroyapısı üzerinde yapılan X-ışınları elementel analizi (X-Ray Map)	66
Şekil 6.7. B80 Cam-seramiğinin 760 °C’de ısıtıl işlem sonrası SEM mikroyapısı...	67
Şekil 6.8. B80 Cam-seramiğinin 860 °C’de ısıtıl işlem sonrası SEM mikroyapısı.....	67
Şekil 6.9. %80 Bazalt içeren 860°C’de 1 saat ısıtıl işlem görmüş B80 cam seramiğine ait SEM mikroyapısı üzerinde yapılan X-ışınları elementel analizi (X-Ray Map)	68
Şekil 6.10. B80 Cam-seramiğinin 975 °C’de ısıtıl işlem sonrası SEM mikroyapısı ...	68
Şekil 6.11. %80 bazalt içeren, 975°c’de 1 saat ısıtıl işlem görmüş B80 cam seramiğine ait SEM mikroyapısı üzerinde yapılan x-ışınları elementel analizi (X-Ray Map)	69
Şekil 6.12. B85 Cam-seramiğinin 680°C’de ısıtıl işlem sonrası SEM mikroyapısı ...	70
Şekil 6.13. % 85 Bazalt içeren ve 680°C’de 1 saat ısıtıl işlem görmüş cam seramiğe ait SEM mikroyapısı üzerinde yapılan x-ışınları elementel analizi (X-Ray Map)	70
Şekil 6.14. B85 Cam-seramiğinin 820 °C’de ısıtıl işlem sonrası SEM mikroyapısı	71
Şekil 6.15. 820°C’de Isıl işlem görmüş B85 cam-seramiğine ait SEM mikro yapısı üzerinde yapılan x-ışınları elementel analizi (X-Ray Map).....	71
Şekil 6.16. B90 cam-seramiğinin 750 °C’de ısıtıl işlem sonrası SEM mikroyapısı..	72
Şekil 6.17. 750°C’de 1 saat ısıtıl işlem görmüş B90 cam-seramiğine ait SEM mikroyapısı üzerinde yapılan x-ışınları elementel analizi (X-Ray Map)	72
Şekil 6.18. B90 Cam-seramiğinin 830 °C’de ısıtıl işlem sonrası SEM mikroyapısı ..	73
Şekil 6.19. 830°C’de 1 saat ısıtıl işlem görmüş B90 cam-seramiğine ait SEM mikroyapısı üzerinde yapılan x-ışınları elementel analizi (X-Ray Map).....	73
Şekil 6.20. Sinter cam-seramiklerin uygulanan ısıtıl işlem sıcaklıklarına bağlı yoğunluk grafiği	75
Şekil 6.21. Sinter cam-seramiklerin ısıtıl işlem sıcaklığı - %gözenek grafiği	76
Şekil 6.22. Isıl işlem sıcaklığına bağlı % su emme grafiği	77

Şekil 6.23. Ergitme yöntemiyle üretilen cam-seramiklerde ısıt işleml sıcaklığına bağlı yoğunluk grafiğı	79
Şekil 6.24. Cam-seramiklerin ısıt işleml sıcaklıklarına göre sertlik grafiğı.....	80
Şekil 6.25. Cam-seramiklerin ısıt işleml sıcaklıklarına göre kırılma toklukları.....	82



TABLolar LİSTESİ

Tablo 3.1. Cam-seramik sistemleri	20
Tablo 3.2. Ülkemiz bazaltlarının kimyasal bileşimleri (% ağırlıkça)	23
Tablo 3.3. Cam-seramiklerin bazı fiziksel özelliklerinin diğer bazı mühendislik malzemeleri ile karşılaştırılması	26
Tablo 3.4. Cam-seramiklerin elastik modüllerinin diğer bazı cam ve seramiklerle karşılaştırılması	26
Tablo 3.5. Cam-seramiklerin eğme mukavemetlerinin diğer bazı seramik ve metallerle karşılaştırılması	26
Tablo 4.1. Macor işlenebilir cam-seramiğin temel kompozisyonu	29
Tablo 5.1. Konya yöresi bazaltı kimyasal bileşimi	42
Tablo 5.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan kodlama sistemi ve kimyasal bileşimler (% Ağırlıkça)	42
Tablo 6.1. Camlardan cam-seramik üretimi için uygulanacak ısıtma işlem sıcaklıkları	58
Tablo 6.2.. Cam ve cam seramiklerin yoğunluk değerleri	74
Tablo 6.3. Sinter cam-seramiklerde ısıtma işlem sıcaklıklarına bağlı % gözenek değerleri	75
Tablo 6.4. Sinter cam-seramikleri % su emme değerleri	77
Tablo 6.5. Cam ve cam-seramiklerin yoğunluk değerleri	79
Tablo 6.6. Cam ve ergitme yöntemiyle üretilen cam-seramiklerin sertlik değerleri	80
Tablo 6.7. Cam ve cam-seramiklerin, uygulanan yük ve süreye göre kırılma tokluğu değerleri	81

ÖZET

Anahtar kelimeler: Doğal kayaç, bazalt, cam, ergitme, sinter, cam-seramik, işlenebilir cam-seramik,

İşlenebilir cam-seramiklerin üretilmesi, diğer tüm cam-seramik malzemelerde olduğu gibi, ergitme ve döküm sonrasında elde edilen cama kontrollü çekirdeklenme ve kristalizasyon ısı işlemleri uygulanması ile olur. İşlenebilir cam-seramikleri diğer cam-seramik malzemelerden farklı kılan, uygun çekirdeklendirme ve kristalizasyon ısı işlemleri sonucunda, malzemenin mekanik şekillendirmeye imkân sağlayan uygun mikro yapı ve mikro sertlik değerine sahip olmasıdır. İşlenebilir cam-seramikler; mekanik şekillendirmeye ilave olarak iyi elektriksel ve mekanik özelliklere de sahiptirler.

Bu çalışmanın amacı bazaltlardan işlenebilir cam-seramik üretim imkanlarının araştırılmasıdır. Bu amaçla, doğal volkanik kayaç olan bazalta işlenebilirlik özelliklerini kazandırmak amacıyla MgF_2 ve K_2O ilavesi yapılarak üç farklı bileşim hazırlanmıştır. Hazırlanan karışımlar alümina bilyeli değirmende 1 saat öğütme ve karıştırma işlemine tabi tutulduktan sonra hem ergitme yöntemiyle hem de ekonomik olması için direk tozların sinterlenmesi yöntemiyle cam-seramik malzemeler üretilmiştir. Öğütme işlemi tamamlandıktan sonra hazırlanan karışımın bir kısmı alümina potada $1500^{\circ}C$ 'de 1 saat bekletilerek ergitilmiş ve grafit kalıba dökülmüştür. Döküm sırasında camda oluşan iç gerilimlerinin giderilmesi için dökülen cam numuneler $600^{\circ}C$ 'de 1 saat tavlanmıştır. Tavlanan camın DTA analizi yapılarak cam-seramik elde etmek için gerekli olan ısı işlem sıcaklıkları belirlenmiş ve bu sıcaklıklarda camlara kristalizasyon ısı işlemleri uygulanarak cam-seramik dönüşümü gerçekleştirilmiştir. Cam ve cam-seramik malzemelerde taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile mikro yapı karakterizasyonu, x-ışınları difraksiyon (XRD) analizi ile faz analizi yapılmış, sertlikleri ve kırılma toklukları ölçülmüş, ayrıca işlenebilirlik testleri de uygulanmıştır.

Sinterleme yöntemiyle işlenebilir cam-seramiklerin üretiminde değirmende öğütme sonrası karışım $75\mu m$ elekten geçirilmiş ve elek altları kullanılmıştır. Karışımlardan $100 MPa$ basınçla $20 mm$ çapında silindirik numuneler preslenmiştir. Preslenen numuneler $900, 1000$ ve $1100^{\circ}C$ de ısı işleme tabi tutularak cam-seramiğe dönüştürülmüştür. Üretilen sinter cam-seramik numunelerde SEM ve XRD analizleri; yoğunluk, sertlik, kırılma tokluğu, su emme, porozite ve işlenebilirlik testleri gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon çalışmalarının sonucunda, tüm bileşimlerde, hem ergitme hem de sinter numunelerde işlenebilirliği sağlayan demirli flogopit $[K(Mg, Fe^{+2})_3]AlSi_3O_{10}(F, OH)_2$ fazının kristallendiği belirlenmiştir.

INVESTIGATION OF PRODUCTION POSSIBILITIES OF MACHINABLE GLASS-CERAMIC MATERIALS FROM BASALTS

SUMMARY

Keywords: Natural rock, basalt, glass, melting, sintering, Glass-ceramic, machinable glass-ceramic,

Production of machinable glass-ceramics is provided by heat treatment of glass which obtained after melting and casting process, with controlled nucleation and crystallization. Having proper microstructure and micro hardness value that allows machinability after a suitable nucleation and crystallization heat treatments differs machinable glass-ceramics from other all glass-ceramics. In addition to machinability, machinable glass ceramics also have good mechanical and electrical properties. The aim of this study is that researching possibilities of production of machinable glass-ceramics from natural rocks. To achieve this, three different compositions are prepared by adding MgF_2 and K_2O to basalt being a volcanic rock to obtain machinability properties. By using this compound, machinable glass-ceramics are produced by melting and sintering methods. These compounds are grinded and mixed for 1 hour in ball mill. After grinding process, some of this compound is melted by keeping at 1500°C in Alumina pot for one hour, and then molded into graphite mould. To relieve internal strain occurred during the melting process, casted glass samples are annealed at 600°C for 1 hour.

Heat treatment temperatures required to obtain glass-ceramics are determined by analyzing of DTA, and glasses are transformed to glass-ceramics by heating at these temperature. Scanning electron microscope (SEM) is used in order to make micro-structural characterization and XRD is used to analyze phases, micro-hardness test for determining hardness values of the specimens and machinability tests are also applied. In economically production of glass-ceramics from raw materials by sintering methods, compound is sieved from $75\text{ }\mu\text{m}$ sifter and undersize grain is used in production. 200 mm in diameter cylindrical samples are compressed with 100 MPa pressure by using these compounds. Pressed samples is heat treated at 900, 1000 and 1100°C to supply transition from glass to glass-ceramics. SEM and XRD analyzes, density, hardness, fracture toughness, water absorption, porosity and machinability tests were performed on the sintered glass-ceramic samples produced. At the end of characterization studies, that is determined Ferroan-phlogopite $[\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe}^{+2})_3]\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{F}, \text{OH})_2$ which provides machinability is crystallized in all melted and sintered samples.

BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Cam-seramikler; özel bileşimlere sahip camların kontrollü kristalizasyonu ile üretilen, camlardan çok daha yüksek mekanik mukavemete ve darbe direncine, daha iyi refrakterlik özelliğine ve daha düşük ısı genleşme katsayısına sahip olabilen çok kristalli malzemelerdir.

Genel olarak seramik malzemeler yüksek sıcaklıklarda kimyasal etkilere ve aşınmaya karşı metallere göre daha dayanıklı ve kullanım yerine göre metal parçalardan daha düşük yoğunluğa sahiptir. Bu avantajlarının yanında bazı eksik yönleri vardır; geleneksel seramik malzemelerin tokluk ve sürekliliklerinin düşük olduğu için kullanım amaç ve alanları sınırlanmaktadır. Bu durumu ortadan kaldırmak için, seramik malzemelerde mikro yapı geliştirilerek mekanik özelliklerin iyileştirilmesi üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Mekanik özellikleri iyileştirilmiş ve endüstriyel uygulamada metallerin yerine kullanılmaya yönelik ileri teknoloji seramikleri içerisinde en önemli grup cam-seramik malzemelerdir. Kullanılacağı yerin hizmet şartlarına göre geliştirilen cam-seramikler çoğunlukla saf malzemelerin karıştırılmasıyla üretilmekle beraber, doğal kayalardan (bazalt) ve metalurjik atıklardan da (cüruf, uçucu kül) üretilmektedir [1,2].

Cam-seramikler ayarlanabilir termal genleşme özellikleri, yüksek mekanik mukavemet, mükemmel termal şok direnci ve kimyasal korozyon özelliklerinden dolayı mekanik, optik, mikro elektronik, elektronik, roket, kimya endüstrisi, biyolojik tıp alanlarında geniş kullanıma sahiptirler. Son yıllarda cam-seramik üretiminde tarımsal ve endüstriyel atıklar da kullanılmaya başlanmıştır. Bu atıklar cam-seramik üretiminde ham madde veya bileşen olarak kullanılarak çevreye ve doğaya olan zararlarını ortadan kaldırmaya ve faydalı hale getirilmeye çalışılmıştır [3,4].

Bu çalışmanın amacı bazaltlardan işlenebilir cam-seramik malzemelerin üretim imkânlarının araştırılmasıdır. Bu amaçla bazalt, MgF_2 ve K_2O esaslı cam bileşimleri hazırlanarak $1500^{\circ}C$ 'de ergitilmiştir. Ergitme sonrası yapının cam olup olmadığını belirlemek için X-ışınları difraksiyon (XRD) analizi yapılmıştır. Üretilen camda amorf yapı tespit edildikten sonra Diferansiyel Termal Analiz (DTA)'den belirlenen sıcaklıklarda ısı işlem yapılarak kristallendirilmiş ve cam-seramiğe dönüştürülmüştür. Ayrıca ekonomik olarak direk hammaddelerin preslenerek şekillendirilip sinterlenmesiyle de cam-seramikler üretilmiştir. Bu amaçla ergitme işlemlerinde kullanılan aynı bileşimlerden hazırlanan toz karışımlar %8 oranında su ile nemlendirilmiş $75\ \mu m$ 'lik elekten geçirilerek granüle edilmiş ve 20 mm çapında silindirik kalıpta 100 MPa basınçla preslenmiştir. Preslenen numuneler 900, 1000 ve $1100^{\circ}C$ sıcaklıklarda sinterlenmiş ve cam-seramik üretilmiştir. Ergitme ve sinterleme yöntemiyle üretilen cam-seramiklerdeki kristal fazlar XRD analizi ile belirlenmiştir ve yapılan işlenebilirlik testi sonrasında herhangi bir deformasyon olmadığı gözlenmiştir.

BÖLÜM 2. CAMLAR

2.1. Camın Tarihçesi

İnsanın cam yapmayı ne zaman keşfettiği tam olarak bilinmemektedir. Ancak insanoğlunun, bugünkü anlamda olmasa da, camı kendi yararına kullanması, camın keşfinden çok daha eskilere dayanmaktadır. İlk kullanılan camlar, doğanın kendisi tarafından oluşturulmuş camlardır. Camsı yapıda bir volkanik kayaç olan obsidyeni avcı topluluklar balta, bıçak, ok ucu ve benzeri aletleri yapmak için kullanmışlardır. İlk camın yapılmış olabileceği yerler arasında Anadolu, Mezopotamya, Mısır ve İran'ın adları geçmektedir. M ve G Payton 1976'da camın M.Ö 3000 yıllarında Anadolu'da yapılmış olabileceğini belirtmektedir. En eski cam kalıntıları daha çok Mısır'da bulunmuştur ve bunlardan en eskilerinin yaklaşık 4000 yıl önce yapıldığı tahmin edilmektedir. İlk camın gelişmesinin seramiğin gelişmesi ile yakından ilişkili olabileceği düşünülebilir. İlk seramik sırlarının bundan 12000 yıl önce Mısır'da, ilk sırlı seramiğin de yine M.Ö. 4000 yıllarında Mısır'da üretildiği sanılmaktadır [5].

Yapılan ilk camlar ilk olarak dekoratif amaçlar için kullanılmıştır. Mısırın en gelişmiş dönemi olan 18. firavunlar döneminden (M.Ö. 1570- 1370) günümüze nadide cam eserler kalmıştır (Şekil 2.1.) [6].



Şekil 2.1. Mısır kralının camdan yapılmış heykelinin kafa kısmı [6].

Mısırdan sonra cam, Roma imparatorluğu döneminde Avrupa'ya da yayılmış ve cam üretimi artmıştır. Cam işçiliğinin gelişmesinde M.Ö.1. yüzyılda camın üfleme çubuğu ile şekillendirilmesinin bulunması önemli etkiye sahiptir. İlk düz cam Roma döneminde üretilmiştir. Roma imparatorluğunun parçalanması, Avrupa'da cam ustalarını birbirinden koparmış, bu da yerel yeni teknolojilerin gelişmesine neden olmuştur. Alkali kaynağı olarak kullanılan deniz bitkilerinin külleri yerine orta Avrupa'da daha çok potasyum içeren odun külleri kullanılmaya başlanmıştır. Doğuda ise 10. yüzyıla kadar İskenderiye camcılığın merkezi olmuştur. Bunu 15. yüzyıla kadar Şam sürdürmüştür. 1402'de Timur şehri alıp yaktıktan sonra, bütün cam ustalarını Semerkant'a götürmüştür. Ayrıca İslamiyet'ten sonra camcılık İran'da da gelişmiştir [7,8].



Şekil 2.2. El yapımı venedik camları [9].

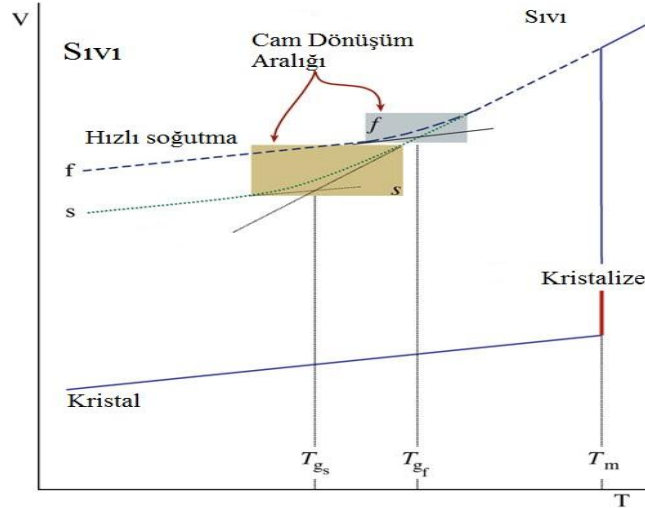
Avrupa'da ise, 11.yüzyıldan sonra Venedik camcılığın merkezi olmuştur. Bunda 1202 yılında İstanbul'un haçlılar tarafından işgali üzerine buradaki ustaların Venedik'e gitmiş olmasının rolü olabileceği düşünülmektedir. 1292 yılında yangın tehlikesine karşı Venedik camcıları Murano adasına taşınmıştır. Murano camcılığı günümüzde de ününü hala korumaktadır. Şekil 2.2.' de el yapımı Venedik camları görülmektedir [9]. 16. yüzyıldan sonra Venedik camcılığı bütün Avrupa'ya yayılmış ve orta ve kuzey Avrupa'nın Antwerp, Köln, Bohemia ve Londra gibi şehirleri önemli camcılık merkezleri haline gelmişlerdir. Camcılığın Avrupa'ya yayılması cam teknolojisini geliştirmiş, bileşim ve dekor tekniği yönünden önemli gelişmeler gerçekleştirmiştir. 1675 yılında İngiltere'de George Ravenscroft, potasyumlu cama kurşun oksit ilavesi yaparak İngiliz kristalini geliştirmiştir. 1680 yılında Bohemia'da ergitici olarak potas içeren geleneksel camlara kalker flaksların ilavesiyle dekora uygun şeffaf bir cam elde

edilmiş ve bu bütün orta Avrupa'ya yayılmıştır. Sanayi çağının başlaması cam üretim teknolojisinin gelişimini büyük oranda hızlandırmıştır. 18. yüzyılın sonlarında, Avrupa'da karbonize maden suyu üretiminin artmasıyla şişe talebi artış meydana gelmiş ve ağaç kalıpların kullanılması ile şişe üretimi yaygınlaşmış ve 1825 yılında cam presi geliştirilmiştir.

Türkler camı, Anadolu Selçukluları zamanından itibaren kullanmaya başlamışlardır. Fakat Türkler cam sanayinde, 16. yüzyıldan itibaren büyük gelişime kat etmişlerdir. Modern olarak ilk cam fabrikası ancak Cumhuriyetin ilânından sonra 17 Şubat 1934'te kurulmuştur. İstanbul'da Paşabahçe'de kurulan Şişe ve Cam Fabrikası zamanla önemli gelişmeler kaydetmiş, şişe ve züccaciye eşyası-süs eşyası yapımında önemli ilerlemeler sağlamış ve Türkiye'nin cam ihtiyacının Çayırova'da kurulan yeni fabrika ile birlikte büyük ölçüde karşılar duruma gelmiştir. Cam malzemesi, teknolojiye hızlı ilerlemeler sonucunda, yapılan bilimsel çalışmaların katkısıyla cam teknolojisinde olağan üstü gelişmişler sağlanmış ve 20. yüzyılda çok yaygın kullanılan bir malzemeye dönüşmesine neden olmuştur [7- 11].

2.2. Camların Tanımı

Sıvı halden soğutma esnasında herhangi bir sıcaklıkta kristalizasyon veya birden fazla faza ayrışma gibi süreksizlik göstermeyen, aynı zamanda soğuma ile viskozitesinde sürekli bir artış olan amorf katı hale cam denir. Camsı hal, kristal ve sıvı hal arasındaki ilişkinin seçilen bir fiziksel özellik (hacim) ile nasıl değiştiği Şekil 2.3.'te görülmektedir [12].



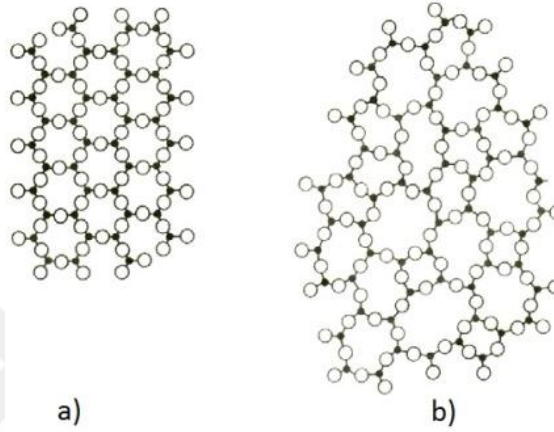
Şekil 2.3. Camı, sıvı ve katı haller arasındaki ilişki [6].

Şekil 2.3.'e göre sıvı halden soğutma sırasında iki farklı davranış söz konusudur. Birinci durum yavaş soğutma halidir. Bu şartlarda sistemde atomların yayınması için gerekli zaman sağlanır ve bu zaman içerisinde atomlar düzenli bir yapı oluşturur. Atomların düzenli bir yapı oluşturduğu bu duruma kristalin hal denir ve kristalleşme sonucu sıkı paketlenme meydana geldiğinden kristalizasyon sıcaklığında ani bir hacim düşüşü görülür. İkinci durum ise hızlı soğutma halidir. Bu durumda atomların yayınması için yeterli zaman yoktur. Hızlı soğutma ile sıvı faz içerisindeki atomların düzenli bir yapı oluşturmalarını sağlayan itici güç ortadan kaldırılır ve atomlar bulundukları pozisyonlarda donmuş olarak kalırlar. Bu durum ise amorf hale geçişi beraberinde getirir ve bu geçişte süreksizlik yerine fiziksel özelliklerin sıcaklığa göre tedrici bir değişimi söz konusudur [12,13].

2.3. Camların Yapıları

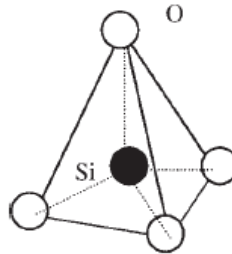
Camın yapısı ile ilgili olarak çeşitli teoriler geliştirilmişse de, bütün teoriler camın yapısal düzenliliğinin kısa erimli olduğu konusunda uzlaşmaktadır. Farklılık daha ziyade genel yapının yorumundan ve cam içinde mevcut, nispeten çok dar boyutlardaki daha düzgün yapısal birimlerin varlığı ve bunların çevresi ile ilişkilerinin yorumundan kaynaklanmaktadır [5].

Cam yapısı birim boyutta belirli bir düzen içerir. Örneğin silikat esaslı camlarda yapı silisyum dioksitten (SiO_2) oluşur. Silisyum +4 valans değerine sahip olup merkezde silisyum atomu, etrafında dört adet oksijen atomunun yer aldığı düzgün tetrahedralar oluşur. Her bir oksijen atomu iki silisyum atomu arasında bulunarak tetrahedraları birbirine bağlar ancak bu yapı kristalin malzemelerin aksine düzensizdir [13-15].



Şekil 2.4. SiO_2 'nin (a) Kristal ve (b) Amorf yapısı [14].

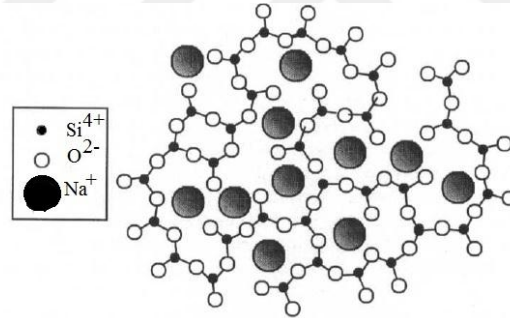
Silikat camlar, SiO_4^{4-} tetrahedraları arasında çok sayıda oksijen köprülerinin bulunduğu üç boyutlu bir şebeke yapısına sahiptir. Bu yapıda Si-O ve O-O bağ uzunlukları kristalin silikatlardaki uzunluklara oldukça yakındır. Ancak, cam içerisinde benzer bağlar arasındaki açılar her tetrahedrada aynı olmayıp belirli sınırlar içinde değişir. Bağ uzunluklarındaki bu düzensizlikler, atomlar arası mesafenin, değişmesine ve kristal malzemelerin karakteristik özelliği olan simetrinin bozulmasına neden olur. Şekil 2.5.'te Silisyum-Oksijen tetrahedrası verilmiştir [16].



Şekil 2.5. Silisyum-Oksijen tetrahedrası [16].

Cam yapıcı tetrahedra yapısını oluşturan katyonlar cam veya şebeke yapıcı katyonlar olarak isimlendirilir. İyi bir cam yapıcı olan SiO_2 'den başka B_2O_3 , GeO_3 , P_2O_5 , As_2O_5 gibi oksitler de önemli cam yapıcılarıdır. Alkali silikatlar kolayca cam oluşturur ve alkali iyonları yapı içerisinde gelişigüzel yerlere dağılırlar. Bu dağılımda en önemli etken elektriksel olarak toplam yükün sıfır olmasıdır [17].

Cam malzemelerde başka bir grup ise şebeke modifiye edici oksitlerdir ve bunlar şebeke ağ yapısını bozarak daha yoğun dizilmiş bir düzen oluştururlar. Modifiye edici oksitlerin iyonları gelişigüzel şebeke yapısındaki tetrahedraların birleştikleri noktalardan içeri girerler ve şebeke yapısını koparıp, arayer boşluklarında rastgele biçimde yer alırlar. Bu tür modifiye edici oksitler Na_2O , CaO , K_2O gibi alkali oksitler ve MgO , BaO , Li_2O gibi oksitlerdir. Şekil 2.6.'da sodyum-silikat camında modifiye edici olarak kullanılan Na_2O 'da Na^+ iyonlarının yapı içerisindeki dağılımı görülmektedir [18].



Şekil 2.6. SiO_2 Yapısına Na^+ dâhil olduktan sonraki camın yapısı [18].

Camların yapılarında yer alan diğer bir oksit grubuna da ara oksitler veya şartlı cam yapıcılar adı verilir. Bunlar tek başlarına cam yapma özelliğine sahip olmayıp, cam şebekesinin oluşmasında yer alabilirler. Al_2O_3 , PbO , BeO , TiO_2 , ZrO_2 gibi oksitlerin yer aldığı ara oksitler grubu, hem şebeke yapıcı hemde modifiye edici oksit görevini görebilmektedir [19,20].

2.4. Cam Türleri ve Uygulama Alanları

Bu gün hayatımızda vazgeçilmez bir yere sahip olan cam malzemeler çok geniş kullanım alanlarına sahiptir. Evlerde kullanılan düz camlardan, optik ürünlere,

laboratuvar malzemelerinden, süs eşyalarına daha pek çok yerde cam kendisine uygulama alanı bulmaktadır. Cam bileşimi malzemenin özelliğini doğrudan etkilediği için uygulama alanlarını, camın bileşimi ve üretim yöntemleri belirlemektedir [6].

- a. Silika camı (Kuars camı): Lazer reflektörü, özel laboratuvar cihazları ve krezellerinin yapımında kullanılmaktadır [5, 6, 21, 22].
- b. Boro-silikat camlar: Boro-silikat camları % 70-80 SiO_2 , % 10-25 B_2O_3 , % 1-4 Al_2O_3 , % 4-5 Na_2O bileşimindedir. Örneğin Borcam olarak isimlendirilen camın bileşimi % 79 SiO_2 , % 13,5 B_2O_3 , % 3 Al_2O_3 , % 4,5 Na_2O şeklindedir. Genellikle laboratuvar gereçleri, ısıya dayanıklı mutfak eşyası ve özel ampul yapımında kullanılır. % 96 SiO_2 ve % 3 B_2O_3 bileşimi Vycor camı olarak bilinir. Özel laboratuvar gereçlerinin üretiminde, pişirme ve kurutma kapları olarak kimya endüstrisinde, uzay araçlarının pencerelerinde ve roket başlıklarında kullanılır [5, 21, 22].
- c. Alümina-silikat camlar: Bu camlar özellikle yüksek güç içeren elektronik tüp, projeksiyon ampulleri ve yüksek güçlü verici lambalarında kullanılırlar [5, 9, 23].
- d. Soda-kireç camı: Genellikle düz cam üretiminde, züccaciye, şişe, pencere camı, cam plakalar ve ampul yapımında kullanılır. BaO içeren bileşimleri optik cam yapımında kullanılır. Bu camlarda sodyum (Na_2O) yerine potas (KOH) bulunacak olursa, potas camı adını alır. Potas camları genel olarak sofr ve mutfak takımları yapımında kullanılır [5,9,24].
- e. Kurşun-alkali camlar: Genel bileşimi % 30-70 SiO_2 , % 18-65 PbO , % 5-20 Na_2O veya K_2O olan kurşun alkali camlar, daha çok kristal, optik cam, x-ışınlarının absorbe edilmesi gereken yerlerde ve termometre yapımında kullanılır [5,9,24].

- f. Kırılmaz camlar: Kırılmaz emniyet camları genel olarak; oto camları, vagon camları, emniyet camları ve askeri amaçlarla kurşungeçirmez camlar olarak kullanılır. Kurşun geçirmez camlar bankalarda, savaş uçaklarında, basınç deneme cihazlarında ve denizaltı gözetleme cihazlarında yaygın olarak kullanılır [5,21,22,25].
- g. Halojen camlar: Otomobil ampullerinde, lazerlerde, çok düşük kayıplı fiber optik kablo yapımı için, özellikle florür camları (örneğin ZrF_4 ve HfF_4) üzerinde durulmaktadır [5,22,26].
- h. Kalkojen camlar: Kalkojen camlar termal algılama sistemlerinde kullanılmaktadır. Selenyum camları da fotokopi makinelerinde yaygın olarak uygulama alanı bulmuştur. Optik özellikleri iyi olmakla birlikte, mekanik özellikleri zayıf camlardır [5,21,22].
- i. Metalik camlar: Elektrik ve elektronik alanında, transformatör çekirdeği, ses ve görüntü kayıt cihazı kafası ve manyetik anahtar olarak önemli uygulama yeri bulmuşlardır [5,22].
- j. Fiber optik kablo camları: Telefon hatları, ses ve görüntü iletişimindeki kablolar, kablolu TV yayınlarının aktarımı, internet ve veri transfer hatları fiber optik kablo camlarının kullanım yerlerine örnek olarak verilebilir [5].
- k. Optik camlar: Optik cihazların ve aletlerin yapımında, yüksek enerji lazerlerinde, renk tüplerinde, kameralarda ve gelişen teknolojiyle birlikte daha birçok alanda kullanılmaktadır [5,27].

BÖLÜM 3. CAM-SERAMİKLER

3.1. Cam-Seramiklerin Tanımı

Cam-seramikler, kristallenmeye uygun camların kontrollü kristalizasyonu ile üretilen çok kristalli malzemelerdir. Cam-seramik, kontrollü kristalizasyonla meydana gelen bir veya birden fazla kristalin faz ile başlangıç bileşimine ve işlem sıcaklığına bağlı olarak değişebilen kalıntı cam içerir. Kristalizasyon sırasında malzeme kristalin faza dönüştüğünden dolayı, moleküler yeniden düzenlemeler oluşur. Bu fazlar bazı durumlarda daha çok ısı altında yarı kararlı fazdan termodinamik olarak daha kararlı olan, kristalin faza dönüşebilecek şekildedirler. Camdan cam-seramik malzemeye dönüşümü sağlayan kristalizasyon, cam içerisinde kristal fazların çekirdeklenme ve büyümelerini sağlayan uygun ve dikkatli bir ısı işlem programı ile elde edilir. Bu malzemelerde genellikle $1\mu\text{m}$ dolayında ve $1\mu\text{m}$ 'den daha küçük kristaller mevcuttur. Bu küçük kristallerin yanı sıra ısı işlem koşullarına ve camın bileşimine bağlı olarak artık kalan fazlar da bulunmaktadır [28- 31].

İçyapıları cam malzemeden kristalleşme sonucu oluştuğundan cam-seramik olarak isimlendirilirler. Ana cam içinde çökelen kristallerin boyutlarının küçük olması bu tür malzemelerin tokluk, darbe dayanımı, aşınma gibi mekanik özelliklerini iyileştiren etkindir. İstenilen büyüklüklerde ve düzenlerde kristal oluşumunu sağlamak için 1cm^3 hacimde yaklaşık 10^{12} – 10^{15} çekirdek oluşması gerekmektedir. Bu yoğunlukta ve çoklukta çekirdek sıklığı elde etmek için camın ergitilmesi ve şekillendirilmesi süreci sırasında katkılar (çekirdeklendiriciler) kullanılır [30]. En önemlileri TiO_2 , Cr_2O_3 , ZrO_2 ve P_2O_5 oksitleri ile platin grubu metalleri, diğer asil metaller ve floritler olan bu katkılar; çekirdeklenme merkezi etkisi göstererek camın kristalizasyon sırasında bir veya daha fazla sayıda kristal fazın çökmesini sağlar. Bu büyümenin morfolojisi çeşitli biçimlerde (dendritik, çubuk, levha, spiral, lamelar epitaksal) olabilir [1,31,32].

Geleneksel cam-seramik üretiminde amaç kullanılan çekirdeklendiriciler ile ısıtıl işlem sıcaklık ve süresinin optimize edilerek amorf yapılı camın yapısında ince taneli ve düzenli dağılmış kristallerin elde edilmesidir [1,19].

3.2. Cam-Seramiklerin Tarihçesi

Camların uygun şartlarda kristallenebildiği bilinmesine rağmen cam-seramiklerin tarihçesi çok eski değildir. Camlardaki kristallenmeyi ilk olarak ortaya koyan Fransız kimyacı Reaumur'dur. Reaumur 1739 yılında yaptığı çalışmalarla camın kristallenebildiğini ortaya çıkarmıştır. Ancak camın kristallenmesi, cam-seramik kavramının ortaya çıkışı ve cam-seramiğin ticari bir değer kazanması yaklaşık 2 asır almıştır.

A.B.D'de Corning Glass Works şirketinde yapılan araştırmalar günümüz cam-seramik teknolojisinin temelini oluşturmuştur. Burada yapılan ilk çalışmalar, ışığa duyarlı camların keşfidir. Camlara Cu, Ag, ve Au ilave edildiğinde ısıtıl işlem uygulanırsa, bu camlarda çok küçük kristaller yapıda çökelmektedir. Bu işlemin hızını arttırmak için, ısıtıl işleme başlamadan önce cama ultraviyole ışık uygulanır. Seçimli uyarım yapılarak camdan maske, negatif ya da fotoğraf imajı üretilmiştir. Bu çalışmalardaki kristallenme bölgesel olduğu için tam olarak günümüz cam-seramiği ile eşdeğer kabul edilmemektedir.

S.D. Stookey yaptığı çalışmalarla camın ısıtıl işlem sıcaklığının üstündeki sıcaklıklarda ergimeden kristalin opak seramiğe dönüştüğünü ortaya çıkarmış ve bu şekilde yeni malzemeler üretmiştir. Üretilen bu malzemelerin mekanik özellikleri ve elektrik yalıtkanlığı normal camdan daha üstündür. S.D. Stookeyin ürettiği bu malzeme ilk gerçek cam-seramik olarak tarihteki yerini almıştır. Cam-seramik oluşumunda gerçekleşen ilk kristallenme heterojen kristallenme olup ortamdaki metalik kristaller çekirdeklenme merkezi etkisi yapmıştır.

Ortamdaki çok sayıda çekirdeğin oluşu kristallenmenin tüm hacimde eşit oranda ilerlemesini sağlayarak bir kristal şebekesinin ortaya çıkışını sağlamıştır. Bu durum

camın sıcaklığının yükselmesi ile rijitliğinin korunması anlamına gelir. S.D. Stookey çekirdeklendirici olarak TiO_2 kullanmıştır. Bu tip camlarda TiO_2 'in yanı sıra Cu, Ag ve Au gibi metaller de çekirdeklendirici olarak kullanılmıştır.

Cam-seramiklerin gelişim sürecindeki sonraki adım metalik fosfatların kristalizasyonda kullanımının ortaya konmasıdır. Bu olay İngiltere'de Mc Millan ve çalışma arkadaşları tarafından bulunmuştur. Günümüzde oldukça geniş bir aralıkta cam-seramik elde etmek mümkün olup gün geçtikçe yenileri eklenmektedir. Böylece birçok uygulamada kullanılabilecek özelliklere sahip malzeme üretimi ve kullanımı mümkün hale gelmiştir. Cam-seramiklerin bulunması, çok kristalli seramik malzeme aralığını genişleterek sinterlenmiş malzemeler gibi diğer seramiklerin uygulanamadığı kullanım alanları ortaya çıkarmayı sağlamıştır [33-37].

3.3. Cam-Seramik Üretimi

3.3.1. Klasik cam-seramik üretim yöntemi

Klasik cam-seramik üretimi; homojen bir camın hazırlanması, istenilen şekilde şekillendirilmesi ve cam-seramiğe dönüştürülmesi için kontrollü ısı işlem prosesinin uygulanarak kristalizasyonu aşamalarından oluşmaktadır [19].

3.3.1.1. 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 bileşimli olmasıdır. Ayrıca hammaddelerin hazırlanması, karıştırılması ve ergime dereceleri de göz önünde bulundurulması gereken diğer faktörlerdir.

Camın ergime ve işlenme özellikleri ile cam-seramiğin fiziksel ve mekanik özellikleri cam bileşimi ile kontrol edilir. Küçük miktarlardaki empüriteler bile camların ve cam-seramiklerin özelliklerini etkileyebilir. Bu nedenle cam üretiminde kullanılan başlangıç malzemelerinin mutlaka yüksek saflıkta olması gerekir. Başlangıç

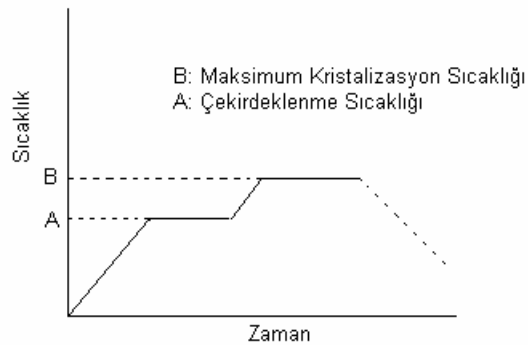
malzemeleri (hammadeler) tartılıp karıştırıldıktan sonra cam fırınında ergitilirler. Ergitme küçük çaplı üretimlerde potalarda, büyük miktardaki üretim için tank fırınlarında cam bileşimine bağlı olarak 1250-1600°C sıcaklıkları arasında yapılır. Reftakter olarak yüksek kaliteli mullit esaslı, reftakterler, mullit-zirkon refrakterleri ve bazı bileşimler için platin kaplı potalar kullanılır [19,38,39].

3.3.1.2. Camın şekillendirilmesi

Camlara 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 sırasında meydana gelen gerilmeleri gidermek için kristalizasyon ısıl işleminde önce gerilme giderme tavlama yapılır. Tavlama sıcaklığında camın viskozitesi 10^{12} - 10^{15} poise'dir [10-2].

3.3.1.3. Camın kontrollü kristalizasyon ısıl işlemi

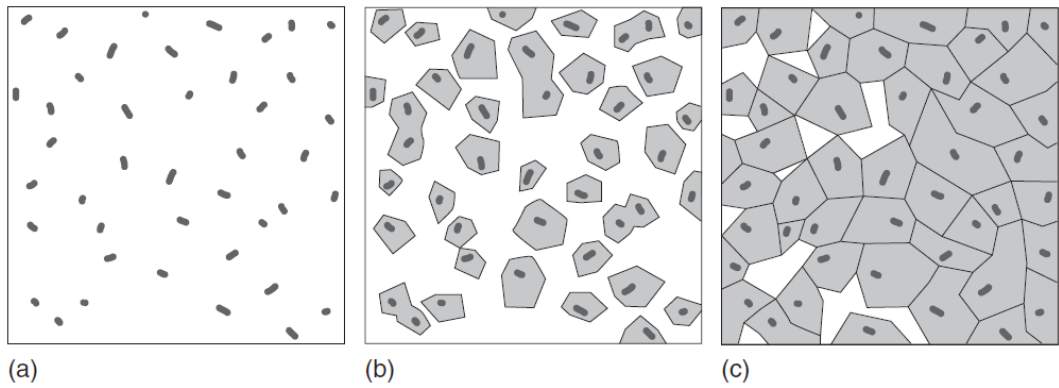
Cam-seramik üretiminde ısıl işlem yapılmasının amacı, camı orijinal cam özelliklerinden çok daha iyi özelliklere sahip mikro-kristalli seramiğe dönüştürmektedir. Burada geliştirilmek istenen en önemli özellik, mukavemet ve aşınma özellikleridir. Mukavemetin artırılması, ince taneli bir mikro yapının oluşturulması ile sağlanır [40]. Bu amaçla uygulanan ısıl işlemin genel karakteri Şekil 3.1.'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Cam-seramiklerin ısıtılması [12].

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 olunmasını da beraberinde getirir. Isıtma kademesi boyunca camın bileşimi çökelen değişik kristallere bağlı olarak değişmekte ve pek çok durumda kristalizasyon, kalıntı cam fazının refrakterlik özelliğini arttırmaktadır. 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 [12, 15].

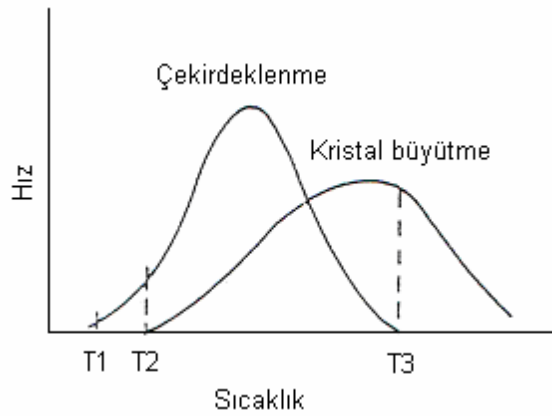
Kontrollü kristalizasyon ısıtma işlemi iki kademedir. İlk kademe, cam çekirdeklenme sıcaklığına kadar $2-10^{\circ}\text{C/dk}$ 'lık ısıtma hızı ile ısıtılır. Viskozitenin 10^{11} - 10^{12} poise olduğu sıcaklık optimum çekirdeklenme sıcaklığıdır. Cam bileşimine bağlı olarak bu sıcaklıkta bekleme süresi 0,5-2 saat arasında değişmektedir. Çekirdeklenmenin sağlanmasından sonra ikinci kademe olan kristallerin büyümesinin sağlandığı daha yüksek bir sıcaklığa kontrollü bir hızla ısıtılma gelir [41]. Cama uygulanan kontrollü kristalizasyon ile cam-seramik oluşumu Şekil 3.2.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Cam, cam-seramik dönüşümü a) çekirdek oluşumu, b) çekirdekle üzerinde kristal büyümesi, c) cam-seramik mikroyapısı [42].

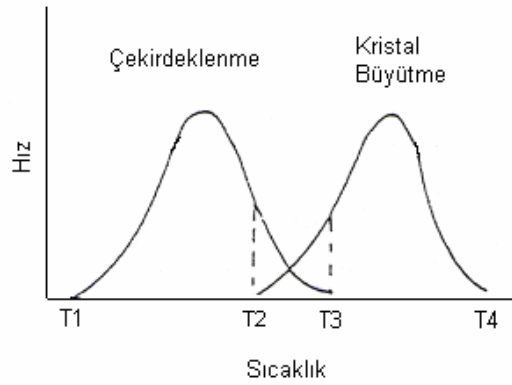
En yüksek kristalizasyonun gerçekleştirildiği ve parçada önemli bir distorsiyonun olmadığı sıcaklık kristal büyüme sıcaklığı olarak kabul edilebilir. Yapılan iyi bir kontrollü kristalizasyon ısı işlemi sonucunda ortalama tane boyutu $1\ \mu\text{m}$ olan mikro yapı elde etmek mümkündür [1].

Kristallerin oluşumu çekirdek sayısına, kristal büyüme hızına ve camın viskozitesine bağlıdır. Uygulanan kontrollü kristalizasyon ısı işleminde çekirdeklenme ve kristal büyüme sıcaklıkları birbirlerine yakın olurlarsa kontrol etmek mümkün olmayacağından iyi bir sonuç almak da mümkün olmaz [1].



Şekil 3.3. Çekirdeklenme ve kristal büyüme sıcaklıklarının yakın olduğu sıcaklık-hız grafiği [1].

Uygulanan ısı işlem Şekil 3.3.'teki gibi olursa, T_2 ve T_3 sıcaklıkları arasında oluşan çekirdekler oluşur oluşmaz büyümeye başlarlar ve sonuçta yapıda kalın kristallerin oluşmasına neden olurlar. Şekil 3.4.'de de gösterildiği gibi T_1 ve T_2 sıcaklıkları arasındaki fark ne kadar büyük olursa bu iki kademe birbirinden o kadar iyi ayrılır ve kontrollü kristalizasyon ısı işlem prosesini gerçekleştirmek de o kadar kolay olur. Bunun sonucunda yeterli sayıda çekirdek oluşturularak, daha sonra sıcaklığın T_3 ve T_4 sıcaklıklarına artırılması ile hızlı kristal büyümesini sağlamak mümkün olur [1].



Şekil 3.4. Çekirdeklenme ve kristal büyüme sıcaklıklarının farklı olduğu sıcaklık-hız grafiği [1].

3.3.2. Toz yöntemleri ile cam-seramik üretimi

Klasik cam ve cam-seramik hazırlamaya alternatif bir üretim yöntemi de toz tekniğidir ve tozların preslenip sinterlenmesi ile gerçekleşmektedir. Bu yöntemin geleneksel seramik üretim yöntemlerine göre farkı, başlangıçtaki tozların amorf olmasıdır. Bu yöntemde fırınlarda ergitilmiş olan sıvı cam su içerisine dökülerek hızlı bir şekilde soğutulur. Küçük taneler halinde elde edilen camlar öğütülerek toz haline getirilir. Bu şekilde cam-seramik üretiminde kullanılan tozlar genellikle 1-30 μm arasında değişen tane boyut dağılımına sahiptirler [10,43].

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 ısıtma işlemi uygulanır. Diğer yöntemde ise, sinterleme adımı için kullanılan aynı pişirme süreci boyunca kontrollü çekirdeklenme ve kristallenme meydana gelir. Tozların direk sıcak preslenmesiyle de bir safhada cam-seramik üretmek mümkündür. Bu, camların akışkanlığı ile gerçekleşir ve sinterleme sıcaklığı camların yumuşama ve oluşum sıcaklıkları arasındadır. Kristallerin oluşumu, cam tanelerinin kırılma yüzeyinde tüm numune boyunca homojen bir şekilde gerçekleşir. Fakat burada, presleme sırasında sinterleme ve kristalizasyonun birlikte gerçekleştirilebilmesi için şartların çok iyi ayarlanması ve kontrol edilmesi gereklidir [6,10,18].

3.3.3. Sol -Jel tekniği ile cam-seramik üretimi

Camların ve cam-seramiklerin diğer bir üretim yöntemi ise sol-jel tekniğidir. Bu yöntemin geleneksel cam üretiminden farkı; yüksek sıcaklıklarda erimiş camdan değil, oda sıcaklığında çözeltilerden yola çıkılmasıdır. Bu yüzden, bu yöntem soğuk metot olarak da tanımlanmaktadır. Başlangıç malzemeleri genelde alkoksitler ve metal tuzlarıdır. Su, asit veya alkol ile karıştırılarak hazırlanan çözeltiler hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları sonucu jel haline dönüşür. Daha sonra jeller ısıtma işlemi tabi tutularak cam haline dönüştürülür. Bu yöntem ile büyük boyutlu camların elde edilmesinde zorluklar vardır. Hidroliz ürünlerinin ve organik kalıntıların kurutma ile uzaklaştırılması sırasında numunede çatlaklar oluşabilir. Sol- jel yöntemiyle elde edilen amorf tozların preslenip sinterlenmesiyle cam-seramik üretilir. Sol- jel ile üretilen cam tozlarından cam-seramik üretiminde, yukarıda bahsedilen presleme + sinterleme + ısıtma işlemi, presleme + sinterleme veya 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 üretilmesidir. Ayrıca, sol-jel tekniği kullanılarak fiber takviyeli cam-seramiklerin üretimi de mümkündür [38,44].

3.4. Cam-Seramik Sistemleri

Tablo 3.1.'de cam-seramik sistemleri, ana kristal fazları, özellikleri ve uygulama alanları verilmiştir.

Tablo 3.1. Cam-seramik sistemleri [22,24].

Sistem (Katalist)	Ana kristal faz	Özellik	Uygulama alanı
$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ($\text{ZrO}_2, \text{TiO}_2$)	B-Kuvars β -spodümen β -ökrüptit	Düşük ısı 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_5)	$\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$	Dielektrik özellikler Kimyasal direnç	Elektronik yalıtım, Optik kodlama, Manyetik kayıt kafası, Elektrik kovanı

MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (TiO ₂ ,P ₂ O ₅)	Kordierit	Radar geçirgen Düşük genleşme Yüksek mukavemet	Füze başlığı Radar kubbesi
PbO-ZnO-B ₂ O ₃ -SiO ₂ (F)	Rankinit	Isı ve vakum yalıtımı	Elektroteknoloji Mikroelektronik devreler Kapasitör
BaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (TiO ₂)	Selsian BaTiO ₃	Yüksek mukavemet Termal şok direnci	Mutfak eşyaları
SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO-K ₂ O (F)	Flogopit Mika	Tornalanabilirlik Dielektrik özellikler	Elektroteknoloji İzalatör Hermetik eklemler Diş uygulamaları
SiO ₂ -CaO-Na ₂ O (P ₂ O ₅)	Apatit	Vücuda uyum Mukavemet Kimyasal direnç	Dişçilik Vücut protezleri
SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO (TiO ₂)	Mg-Al titanat	Sert, mukavemetli, aşınmaya dirençli	İnşaat malzemesi
SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -CaO (ZnO)	Volastonit	Sert, mukavemetli, Kimyasal dirençli	Dış cephe malzemesi
SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO-CaO (sülfür,florit,oksit)	Volastonit,anortit Piroksen, diopsit	Sert, mukavemetli Aşınma ve kimyasal direnç	Yer karosu, dış cephe malzemesi, pompa, boru

3.5. Atıklardan Üretilen Cam-Seramikler

Çevre bilincinin giderek geliştiği bir dönemde bazı atıkların tekrar üretime sevk edilmesi ve hammadde olarak tekrar endüstrinin hizmetine sunulması giderek ilgi çekmektedir. Bu şekilde hem kısıtlı kaynakların daha verimli kullanımı hem de sanayi faaliyetlerinin daha çevreci olması sağlanmaktadır. Yüksek silika (SiO₂) içeriğine sahip bazı endüstriyel atıkların cam sektöründe değerlendirilmesi son yıllarda hem bilimsel hem de endüstriyel alanda çalışma sahası bulmuştur. Cam üretiminin uzantısı olarak bu endüstriyel atıklar cam-seramik üretiminde de kullanılmaktadır. Cam-seramik üretiminde en yaygın kullanılan atık malzemeler yüksek fırın cürufu ve termik santral uçucu külleridir. Bunların dışında da bir takım atık malzemelerden cam-seramik üretimi gerçekleştirilebilmektedir [1].

3.5.1. Yüksek fırın cüruflarından üretilen cam-seramikler

Yüksek fırın cürufları demir üretimi esnasında yüksek sıcaklıkta eriyik üzerinden sıyrılarak alınan atık maddelerdir. Yüksek fırınlarda cüruf; yüksek sıcaklık altında demir cevherlerindeki yabancı oksitlerin, ilave malzemeler ve yanan kokun külü ile birleşerek ergimesi sonucu oluşmaktadır. Yüksek fırın hammaddeleri, gang mineralleri, kok külü ve flakslarla birlikte kireç (CaO) ve magnezya (MgO) içerir. Temel mineral oksitler alümina ve silikadır. Bunlar flaks eklenmesiyle atılmaktadırlar. Sonuçta oluşan sıvı cüruf, ergimiş demirin içinde çözünmez ve daha hafif olduğu için bir katman şeklinde sıvı demirin üzerinde birikir. Yüksek fırın cüruflarının içeriğinde SiO_2 haricinde, flakslardan gelen CaO , MgO , Al_2O_3 ve Fe_2O_3 bulunmaktadır. Bu bileşim pek çok cam sistemine benzerlik göstermektedir. Yüksek fırın cüruflarında kristallenme katalisti olarak TiO_2 , Cr_2O_3 , ZrO_2 , P_2O_5 ve Co_2O_3 kullanılmaktadır. Yüksek sertlik, aşınma ve korozyon dayanımına sahip olan cüruf esaslı cam-seramik malzemelerden dekoratif amaçlı dış cephe ve yüzey kaplamaları ile kömür gibi abrasif aşındırıcıların nakil ve depolanmasında kullanılan plaka ve borular üretilebilmektedir [45-48].

3.5.2. Termik santral uçucu küllerinden üretilen cam-seramikler

Termik santral uçucu küllerinin geleneksel seramik ve elektro seramik üretiminde kullanımı ile ilgili çalışmalar uzun yıllardır devam etmektedir. Termik santral atıklarında iki tür kül ile karşılaşılmalıdır. Bunlar uçucu küller (fly ash) ve dip külleri (bottom ash) olmaktadır. Termik santral atık küllerinin % 80'i uçucu küllerdir. Geriye kalan % 20 'lik dip külleri ise fırının tabanından elde edilmektedir. Uçucu kül, termik santrallerde pülverize kömürün yanması sonucu meydana gelen baca gazları ile taşınarak siklon veya elektro-filtrelerde toplanan önemli bir yan üründür. Kömürün yüksek sıcaklıklarda yanması sonucu meydana gelen ergimiş malzeme soğuyarak gaz akısı ile kısmen veya tamamen küresel şekilli kül taneciklerine dönüşmektedir. Bu kül tanecikleri çok ince olup ($0,5-150\ \mu\text{m}$), baca gazlarıyla sürüklenmeleri nedeniyle uçucu kül olarak adlandırılırlar. Seyitömer termik santralinden elde edilen uçucu küllerin tipik bileşimi % 44,58 SiO_2 , % 22,54 Al_2O_3 , % 9,85 Fe_2O_3 , % 6,76 CaO , % 8,98 MgO şeklinde olmaktadır [49].

Uçucu kül esaslı cam-seramiklerin yapısını geliştirmek amacıyla Na_2CO_3 , CaCO_3 , B_2O_3 , dolomit, atık cam katkılı cam-seramik malzemelerde üretilmiştir. Uçucu kül esaslı cam-seramik malzemeler daha çok yapı malzemesi olarak yer ve duvar karosu, dış cephe malzemesi olarak kullanılmakla birlikte pompa, boru, valf şeklinde çeşitli endüstriyel uygulamalarda da kullanılabilir [1].

3.5.3. Diğer endüstriyel atıklardan elde edilen cam-seramikler

Yüksek fırın cürufu ve termik santral uçucu külünün dışında yapısında silika bulunan bazı atıklarda cam-seramik üretiminde kullanılmaktadır. Bunların bazıları bilimsel araştırma boyutunda kalırken bazıları ise endüstriyel boyuttadır. Cam-seramik üretiminde kullanılan diğer başlıca atık malzemeler; çöp yakma tesisi atıkları, elektrik ark ocağı tozları, çimento üretim atık tozları, cevher rafinasyonu kuvars ve feldspat atıkları, kanalizasyon çamuru, çinko hidrometalurji atıkları ve kil rafinasyon atıklarıdır [1].

3.6. Doğal Kayaçlardan Üretilen Cam-Seramikler

Doğal kayaçlar, geleneksel seramik üretiminde kullanılan önemli hammaddelerdir. Doğal kayaçlar içerisinde yapılarında bulunan yüksek silika bakımından volkanik kayaçlar farklı bir yere sahiptir. Volkanik kayaçlar yer küredeki aktif volkanik hareketlilik sonucunda oluşan kayaçlardır. Magmatik yapıların atmosfer ortamına çıkıp soğuması ile oluşurlar. Bu yapılar bulundukları bölgeye göre farklı bileşimlerde olabildikleri gibi soğuma ve katılaşma farklılıklarından dolayı da farklı cinslerde oluşurlar. En çok rastlanan volkanik kayaçlar; bazalt, riyolit, andezit, granit, gabro ve diorittir. Volkanik kayaç bileşimleri farklılık göstermekle birlikte yapılarında en çok bulunan oksitler SiO_2 (genel olarak %45 'in üstünde) ve Al_2O_3 (genel olarak %15'in üstünde)'dir. Bileşimlerinde rastlanan diğer başlıca oksitler; CaO , MgO , Na_2O , K_2O , Fe_2O_3 ve FeO 'dir.

Cam-seramik üretiminde en çok kullanılan volkanik kayaç bazalttır. Bunun yanı sıra bazalt yerkürede en çok rastlanan volkanik kayaçların basında gelir. Yapılan

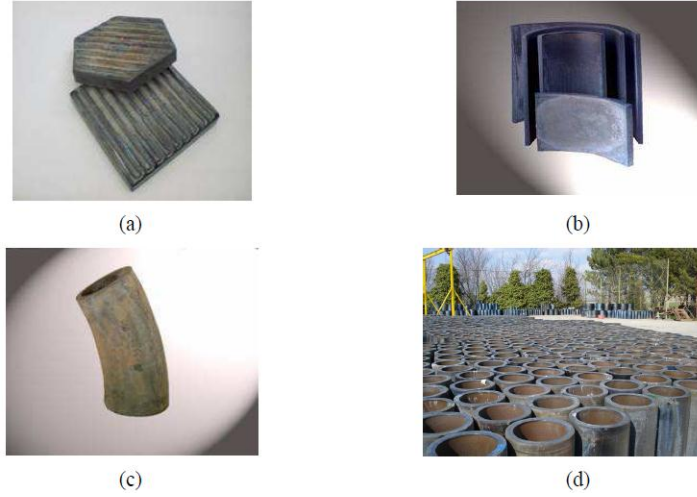
araştırmalar bazaltın kayaçlarının yer kabuğunun 2,5 milyon km²'den fazlasını kapladığını ortaya çıkarmıştır. Bu durum bazaltı kolay elde edilebilen ucuz bir hammadde haline getirmiştir. Ülkemiz bazalt kaynakları açısından oldukça zengindir. Tablo 3.2.'de ülkemizde bulunan bazı bazalt kayaçlarının kimyasal bileşimleri verilmiştir [19,50].

Tablo 3.2. Ülkemiz bazaltlarının kimyasal bileşimleri (% ağırlıkça) [19].

Oksit	Manisa Yöresi (Kula)	Konya Yöresi (Acıgöl)	Erciyes Dağı (Akdere)	Doğu Anadolu (Nemrut Kayaçları)
SiO ₂	47,50-48,24	50,13	47,50	46,55
Al ₂ O ₃	18,52-20,95	17,60	18,04	13,23
Fe ₂ O ₃	3,29-4,75	2,49	3,13	1,90
FeO	5,20-6,32	5,00	6,41	7,14
CaO	7,56-8,37	11,26	10,35	18,90
MgO	4,36-5,54	7,09	7,18	7,88
Na ₂ O	5,08-7,66	4,04	3,50	2,96
K ₂ O	0,69-2,31	0,91	0,49	1,26
P ₂ O ₅	0,13-0,97	0,18	0,22	0,22
H ₂ O	0,02-0,46	0,16	-	0,36
TiO ₂	-	-	1,36	2,29
MnO	-	-	0,14	0,18

Bazalt cam-seramikleri, bazalt kayaçlarının 1300-1500°C'lerde mullit veya ZAS (ZrO₂-Al₂O₃-SiO₂) esaslı refrakterlerle kaplı fırınlarda ergitilip kalıplara dökülmesi ve ısı ile kristallendirilmesi ile elde edilir. Yüksek mukavemeti, termal kararlılığı ile iyi aşınma direnci ve özellikle alkali ortamlardaki kimyasal dayanıklılığı endüstriyel uygulamalar için bazaltı, cam-seramik üretiminde kullanılabilir hale getirmiştir. Bu özellikleri ile bazalt cam-seramikler endüstriyel uygulamalar için ucuz ve potansiyel malzemelerdir [51].

Bazalt cam-seramikleri boru, plaka ve dirsek şeklinde Bazalt cam-seramikleri boru, plaka ve dirsek şeklinde (Şekil 3.5.) pnömatik ve hidrolik sistemlerde, siklon ve seperatörlerde, kanallı ve zincir taşıyıcılarda, silolarda, mikserlerde ve tanklarda kullanılmaktadır [26].



Şekil 3.5. a) Plaka, b) Oluk, c) Dirsek d) Boru şeklinde üretilen bazalt cam-seramikleri [26, 52].

3.7. Cam-Seramiklerin Başlıca Özellikleri

Cam-seramik malzemeler yüksek sertlik, yüksek mukavemet, yüksek aşınma direnci, termal ve kimyasal kararlılık gibi özellikleri ile ön plana çıkmaktadır. Cam-seramiklerin en belirgin özelliği, oldukça ince ve küçük tanecik büyüklüğüne sahip olmalarıdır. Aynı zamanda, ideal polikristal yapılardır. Bundan dolayı, çok iyi dokuda ve sertliktedirler ve rastgele yönelmişlerdir. Ortalama kristal büyüklüğü birkaç mikrondan büyük değildir. Bu değer yaklaşık olarak $200\text{--}300\text{ Å}$ 'dur. Camların kristallenmesiyle oluşan bazı malzemeler daha büyük ortalama tanecik boyutlarına sahiptirler. Bu durumda çekirdeklenme yoğunluğu azdır ve kristal büyüme küresel yapıdadır. Fakat bu tipte oluşan çoğu yapılar iyi mekanik dayanıklılığa sahip değildir. Düşük genleşmeli cam-seramikler için kristal fazların hacim oranları $0,86\text{--}0,90$ arasındadır. Bu durumda, geri kalan artık cam hacim oranı $0,1$ bölgesinde olacaktır [1,19,31].

Cam-seramik malzemelerde kristal fazların hacim oranının düşük olması, malzemelerin sıvı fazların etkisinde olduğuna işaret eder. Bu düşük değer $0,35\text{--}0,40$ aralığından daha az olması anlamına gelir. Hacim oranlarının eşit olması iki fazın birbirleri içine saçılarak örgü oluşturmalarına neden olur. Kristal fazların oranlarının fazla olması, komşu kristallerin arasında ince bir katman olarak kalmasına veya bazı durumlarda tane sınırlarında izole olmuş cepçikler şeklinde bulunmasına sebep olur.

Cam-seramiklerdeki kristaller, homojen sıvı (cam) fazların çökmesi yoluyla oluştuğundan rastgele yönelmişlerdir. Yönlenmelerin olmaması cam-seramiklerin izotropik olması anlamına gelir. Hatta farklı kristalografik yönlerde kristallerin varlığı, farklı özelliklere sahip olmasını sağlayabilmesine rağmen bunlar cam-seramik içinde ortalama davranış gösterirler [1,19,31].

Tablo 3.3.'te cam-seramiklerin bazı fiziksel özelliklerinin bazı mühendislik malzemeleri ile karşılaştırılması görülmektedir. Cam-seramiklerin mukavemet, elastisite, sertlik, aşınma dayanımı gibi özellikleri, partikül boyutu, kristalin faz hacmine, ara yüzey bağ kuvvetine, elastik modül ve termal genleşme katsayısına göre değişir. Arttırılmış mukavemet ince tane ve homojen mikro yapının göstergesidir. Cam-seramiklerin bazı özellikleri diğer cam türevleri ve bazı malzemeler ile Tablo 3.4. ve Tablo 3.5. 'te karşılaştırılmıştır [1,16,19,31].

Tablo 3.3. Cam-seramiklerin bazı fiziksel özelliklerinin diğer bazı mühendislik malzemeleri ile karşılaştırılması [53].

Malzeme	Yoğunluk (kg/m ³)	Termal iletkenlik (W/m ⁰ C)	Termal genleşme katsayısı 20+100 ⁰ C (10 ⁻⁶ m/m ⁰ C)	Elektriksel direnç (Ω m)
Cam	2304	34	1	10 ⁷
Cam-seramik	2592	33	9,4	10 ¹²
Plastik	1296	0,2	6,7	8,10 ¹⁴
Çelik	8064	47	11,9	20
WC-%6Co	16000	86	7,4	6,10 ⁻⁸

Tablo 3.4. Cam-seramiklerin elastik modüllerinin diğer bazı cam ve seramiklerle karşılaştırılması [1,19,30,31].

Malzeme	Elastik Modül(MPa 10 ⁻⁴)	Malzeme	Elastik Modül(MPa10 ⁻⁴)
Cam-seramik	8-14	Yekpare Seramik	7
Silikat camı	7,4	Elektroporselen	6,7
Sodyum silikat camı	7	Sinter MGK	21
Boro-silikat camı	6,6	Mermer	2,7-8,2
Al ₂ O ₃	28-35	Granit	4,2-6

Tablo 3.5. Cam-seramiklerin eğme mukavemetlerinin diğer bazı seramik ve metallerle karşılaştırılması [1,19,30,31].

Malzeme	Eğme gerilmesi (MPa)
Cam-seramik	70-350
Yüzeyi modifiye edilmiş cam-seramik	1400 üstü
Cam	55-70
Elektro-porselen	86-140
Al ₂ O ₃	212-350
Dökme demir	140-320
Çelik	300-1400

3.8. Cam-Seramiklerin Kullanım Alanları

Cam-seramikleri de içerisine alan seramik malzemeler grubu, genellikle mühendislik uygulamalarında kullanılan malzemelerdir. Diğer herhangi bir malzeme grubununkine benzemeyen ve bu malzemelerin karşılayamayacağı 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. Cam-seramiklerin tümü bu özellikleri taşıyor olsa da her malzeme, her özel ürün, mühendislik performansları yönünden çeşitli avantaj ve dezavantajlara sahiptir. Özel uygulamaların gerekleri doğrultusunda malzeme ve bileşenlerin geliştirilmesi, tasarım mühendisleri ve cam-seramik uzmanlarının ortak çalışmaları ile gerçekleştirilmektedir. Bu anlamda cam-seramiklerin faydalandığı bazı kullanım alanları; motor valf, pompa ve boru uygulamaları, islenebilir cam-seramikler, refrakter cam-seramikler, yüksek dielektrik sabitine sahip malzemeler, elektronikte altlık uygulamaları, radyoaktif atık depoları, düşük ve sıfır genleşmeli

malzemeler, malzeme bağlantıları, süper iletken malzemeler, biyomedikal uygulamalardır [1].



BÖLÜM 4. İŞLENEBİLİR CAM-SERAMİK MALZEMELER

4.1. Giriş

İşlenebilir cam-seramik malzemeler diğer tüm cam-seramik malzemeler gibi ergitme ve döküm işlemleri sonucunda elde edilen cam malzemeye kontrollü olarak çekirdeklendirme ve kristalizasyon ısı işlemleri uygulanması sonucunda oluşturulan malzemelerdir. İşlenebilir cam-seramik malzemeleri özel kılan taraf çekirdeklendirme ve kristalizasyon ısı işlemleri sonucunda malzemenin talaşlı imalatla şekillendirmeye imkân sağlayan uygun bir mikro yapıya sahip hale gelmesidir[31, 38].

Cam-seramik malzemelerin bu grubu; mekanik şekillendirmenin yanında iyi elektriksel ve mekanik özellikleri birleştiren cam-seramik malzemeleri kapsar. Bu malzemeler, kristal faza dönüşüm sonrasında, çeliğin hızlı-şekillendirilmesi ve metallerin işlenmesinde yararlanılan aletler kullanılarak şekillendirilebilir. Bahsedilen talaşlı imalat şekillendirme işlemleri; kesme, delme ve öğütme süreçlerini içerir [31].

4.2. Mika Esaslı İşlenebilir Cam-seramikler

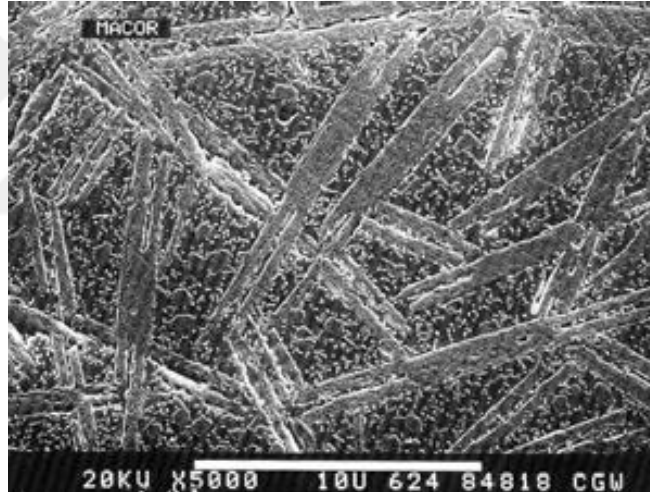
İşlenebilir cam-seramikler yeni, hızlı yayılan bir araştırma konusudur. Bütün cam ve cam-seramikler ile makinelerde çalışılabilmesine rağmen, örneğin parlatma, elmas kesim vs. gibi, işlenebilir cam-seramikler daha özellikli parçaların imalinde kullanılmaları ile karakterize edilebilen yeni malzemelerdir [42].

İşlenebilir cam-seramik, metaller gibi delinebilen, tormalanabilen, frezelenen veya tel haline getirilebilen cam-seramik olarak tanımlanabilir. Bu cam-seramikler, metalleri işlemekte kullanılan aletler ile işlemeye yatkın olmaları açısından diğerlerinden ayrılırlar (far-reaching application). Geleneksel cam veya cam-seramik

uygulamalarında makineler çalışılan parça üzerinde çatlama ve kırılmalara neden olur. Bu camlardaki gelişmenin temeli, mika fazının belirli ana cam fazından kontrollü çöktürülmesidir. İşlenebilir cam-seramikler ilk defa Corning'de geliştirilmiştir (Patentleri Stoskey, Beall ve Grossman) ve Beall ve Grossmann tarafından yayınlanmıştır. Uluslararası ilk ürün Macor adındadır ve aşağıdaki temel kompozisyona (Tablo 4.1.) ve öikroyapıya sahiptir (Şekil 4.1.) [42].

Tablo 4.1. Macor işlenebilir cam-seramiğin temel kompozisyonu

Hammadde	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	F
Ağırlık(%)	44	16	8	16	10	6



Şekil 4.1. Macor'a ait mikroyapı görüntüsü [54]

Cam yapımı ve seramikleştirme işlemi tipik diğer cam-seramik sürecine benzer. Çökelen kristalin faz potasyum flogopit ($\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2)$) dir. Toplam hacmin 2/3 den fazlasını oluşturan mika fazı işlenebilirliği sağlar [42].

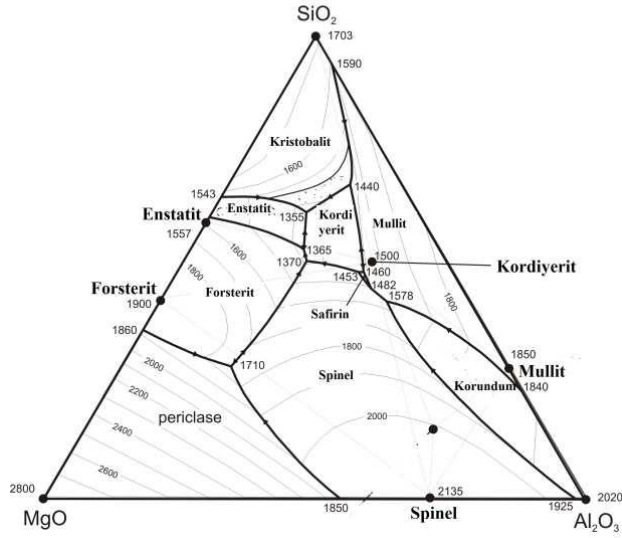
Bu malzeme çok hızlı gelişen, çoğu uygulamalarda kullanılan, kısmi olarak da metallerin yerini alan bir malzemedir. Ancak bu cam-seramikler doğal olarak metallerin sünekliği ile yarışamaz [54].

Diş uygulamaları için DICOR isminde ticari bir ürün geliştirilmiştir. Bu malzeme MACOR'dan daha iyi kimyasal kararlılık ve yarısaydamlık özelliğine sahip, tetrasilisik mika ($\text{KMg}_2.5\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$) esaslı bir üründür. Yarısaydamlık cam indisleri ve kristallerin eşleşmesi ve ince-taneli ($\sim 1 \mu\text{m}$) kristal boyutunun korunmasıyla sağlanmıştır. DICOR doğal diş ile hem sertlik hem de görünüş olarak oldukça benzerdir. Vitron Spezialwerkstoffe GmbH firması tarafından Almanya'da üretilen Vitronit ise diğer bir ticari üründür. Bu ürün teknik uygulamalar için kullanılmaktadır. Vitronit mika kristallerinin lahana yapısına sahiptir. Özellikleri; yüksek ısı dayanımı, elektriksel yalıtım kapasitesi 40 kV/mm için kararlı olma, vakum yoğunluğu, yüksek korozyon direncidir. Bu özellikleri sayesinde metaller gibi diğer malzemelerle birleştirme imkânı da sunmaktadır. Diğer bir ticari ürün ise Japonya'da üretilen ve mika cam-seramiklerin fluorogold mika tipini içeren Photoveel'dir. Genellikle elektrik endüstrisi ve ekipman üretimi için kullanılmaktadır. Oldukça iyi yalıtım ve vakum özelliklerine sahiptir. Bu malzemeler genellikle yarı iletkenler için elektriksel yalıtım, ısı yalıtımı, vakum conta parçası, mikro-elektronik altlık üretiminde kullanılır [24].

Mika esaslı işlenebilir cam-seramikler birçok uygulamanın yanı sıra enerji sektöründe izolatör ve kapasitör olarak kullanılmaktadırlar. İşlenebilir cam-seramiklerin diğer malzemelere göre en büyük avantajları yüksek sıcaklıklarda kararlılıklarını sürdürmeleri ve yüksek voltaj gerektiren uygulamalarda bozulmaya uğramadan çalışabilmeleridir. Mika esaslı işlenebilir cam-seramiklerin dielektrik uygulamalarda izolatör ve kapasitör olarak kullanılmasının en büyük nedeni elektriksel direnci ve enerji depolama yeteneğini arttıran tabakalı yapıya sahip olmalarıdır [31].

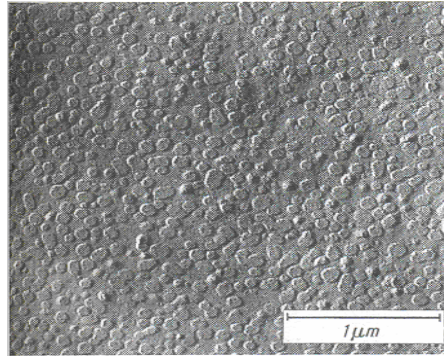
4.2.1. F ve Na_2O katkısının MAS sisteminde işlenebilirliğe etkisi

$\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sisteminde SiO_2 'ce zengin bölgede yer alan kompozisyonlar kolayca katılaşarak cam oluşturabilmektedirler. Uygulanan ısı işlemlere bağlı olarak elde edilen camların farklı kristalizasyon eğilimleri gösterdikleri görülmüştür [42].

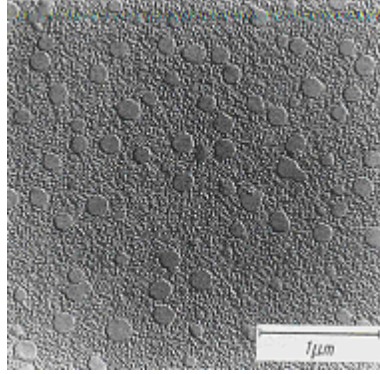


Şekil 4.2. MgO-Al₂O₃-SiO₂ Sistemine ait faz diyagramı [40].

Şekil 4.2.'de gösterilen ağırlıkça %10 MgO, %21,1 Al₂O₃ ve %68,9 SiO₂ (molce %15,5 MgO, %12,9 Al₂O₃ ve %71,6 SiO₂) kompozisyonu tridimit bölgesindedir. Bu durumda seçilen temel cam fazı kolaylıkla ergiyebilmektedir. Aynı zamanda yeterli miktarda faz ayrışması göstermektedir. Şekil 4.3.'te normal soğutma prosesi uygulanmış temel cam fazına ait faz ayrışmasını göstermektedir [42].



Şekil 4.3. MAS sistemindeki camdan MgO ve Al₂O₃'ce zenginleştirilmiş droplet fazın çökmesi [42]. Mg⁺² ve Al⁺³ iyonlarınca zengin çökelen droplet fazı ve SiO₂'ce zengin matris fazı görülmektedir. MAS cam yapısına molce %11,2 F katılması ile elde edilen çökelmiş haldeki droplet fazlarının boyutunun F içermeyen cama oranla üç kat daha büyük olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.4.). Bunun nedeni oksijen ile flor iyonlarının yer değiştirmesi ile faz ayrışması eğiliminde önemli bir artışın meydana gelmesidir [42].

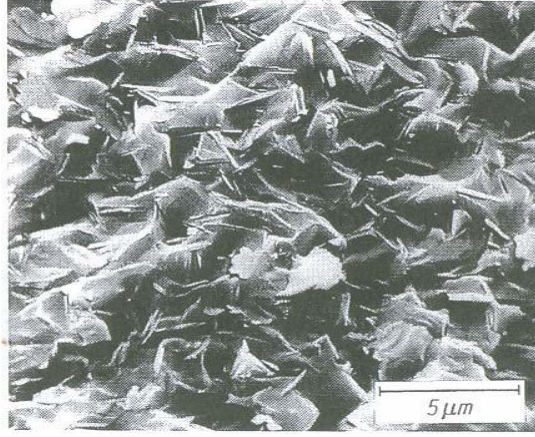


Şekil 4.4. Şekil 4.3.'teki MAS sistemindeki camın %11,2 mol oksijen iyonunun flor iyonu ile yer değiştirmesi sonucunda oluşan mikroyapı görüntüsü [42].

4.2.1.1. Kristalizasyon

Flor içermeyen MAS sistemindeki temel cam ısıtıldığında, Mg ve Al içeren kararsız yüksek kuvars katı çözeltisi 960°C civarında çökelir. Yapıda molce %8'den daha yüksek $\text{MgO}+\text{Al}_2\text{O}_3$ gömülü (embedded) olarak yüksek kristal latiste bulunuyorsa bu faz oda sıcaklığında kararlardır. 1130°C 'ye çıkıldığında yüksek kuvars içerikli bu faz kristobalit ve korderit ($\text{Mg}_2\text{Al}_3(\text{AlSi}_5\text{O}_{18})$) fazlarına dönüşür. Yapı Mg ve Al iyonlarınca zenginleşir, kompozisyon korderit bölgesine kayar ve faz ayrışması meydana gelir. Flor içeren temel cam aynı ısıtılma tabi tutulursa, 960°C 'de flor içermeyen camda yüksek silika katı çözeltisi oluşurken, 910°C 'de korderit fazı çökelir. F içermeyen camda ısının artmasıyla oluşanlar, karışmazlığın artması olarak da adlandırılabilir. F içerikli camda, kristal fazın çökmesine etki eden faktör flor ve oksijenin yer değiştirmesi ile gelişir ancak her iki durumda da kristalizasyon prosesi sadece yüzeyde oluşur, geri kalan kısımda kristalizasyon gerçekleşmez.

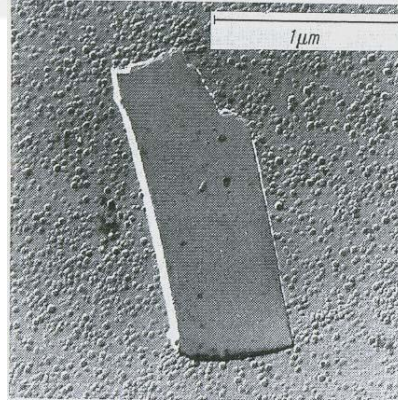
Görünüşe göre, yüzeydeki oksijen miktarının artması, yüksek valans iyonlarının koordinasyonunda çok önemli bir rol oynamakta, bu da kristalizasyona neden olmaktadır. Eğer F (MAS) sistemine %5,2 Na_2O da ilave edilirse, oksijen varlığı artar, ani hacim kristalizasyonu oluşur (Şekil 4.5.). Ancak bu durumda çökelen faz sodyum flogopit ($\text{Na}_{0,5-1}\text{Mg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2)$) olarak ifade edilen bir mika fazıdır [34].



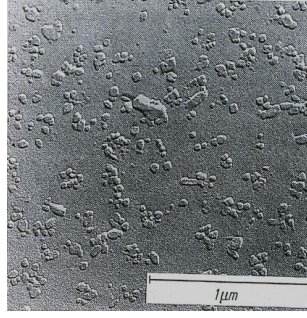
Şekil 4.5. F ve %5,2 mol Na₂O ilave edilmiş MgO-Al₂O₃-SiO₂ bileşimindeki camın mikroyapı görüntüsü [34].

4.2.1.2. Çekirdeklenme ve kristalizasyon kinetiği

Na₂O-MgO-Al₂O₃-SiO₂-F içeren temel cam fazı ergitilip hızlı soğutulduğunda, mikroyapıda pek çok sayıda, küçük taneli, damla Şekli (droplet-shaped) karışmazlık bölgeleri görülecektir (Şekil 4.6.) [34].

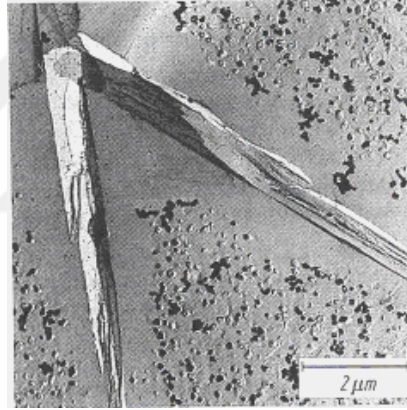


Şekil 4.6. Şekil 4.4’de görülen camın hızlı soğutulması sonucu oluşan küçük dropletler [34].
780°C’ye tekrar ısıtılıp bu sıcaklıkta 48 saat tutulduğunda, damlacık şeklinde görülen bölgeler tamamen kristalleşir. X-ışını verilerine göre yapıda sellaite (MgF₂) ve norbergite (2MgO.SiO₂.MgF₂) fazlarının oluştuğu gözlenmiştir. Bu yapıya ait mikroyapı görüntüsü Şekil 4.7.’de verilmiştir [34].



Şekil 4.7. Şekil 4.6.'da verilen camın tekrar ısıtılarak 780°C'de Sellaite (MgF_2) ve Norbergite ($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{MgF}_2$)'nin kristalizasyonu [34].

Sıcaklık 780°C'den 980°C'ye yükseltip, bu sıcaklıkta 15 dk süreyle beklenilmesi sonucunda, sellaite ve norbergite fazları sodyum-flogopite dönüşmektedir (Şekil 4.8.) [34].



Şekil 4.8. Şekil 4.7.'de verilen cama 980 °C'de ısıtma işlemi uygulanmasıyla elde edilen büyük sodyum flogopit kristalleri [34].

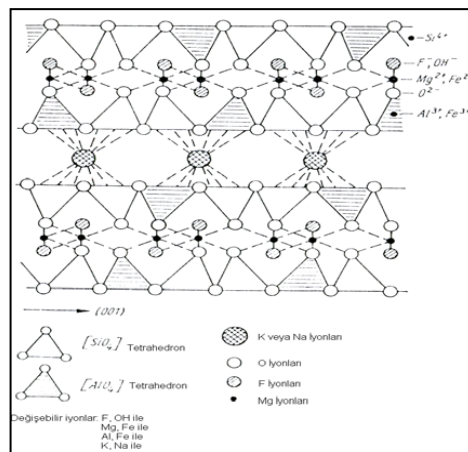
Sellaite ve Norbergite fazlarının 780°C'deki oluşum sıcaklığı yavaş geçilirse, uniform ve çok küçük flogopit kristalleri oluşur. Eğer bu sıcaklık hızlı geçilir veya ergime sıcaklığından 980°C'ye inilirse büyük flogopit kristalleri oluşur (Şekil 4.9.) [34].



Şekil 4.9. $\text{Na}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-F}$ ana cam fazında oluşan büyük sodyum flogopit kristalleri [34].

4.2.1.3. İşlenebilirlik

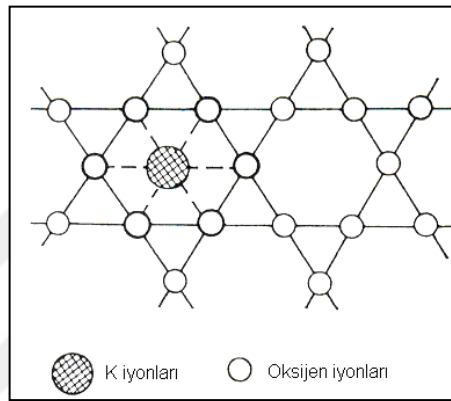
İşlenebilirlik tamamen ve birinci derecede camdan mika kristal fazının kontrollü çökmesine bağlıdır. Mikalar, katmanlı yapıda ve 001 tabakasından mükemmel sıyrılabilen tabakalı silikatlardır. Yapıları, Na^+ veya K^+ tabaka paketi iyonları arasındaki zayıf bağ ile karakterize edilir (Şekil 4.10.). Bu tabaka paketleri sıkı bağlanmış $2(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ tabakası ile ilişkidir, yani Si:O oranı 4:10'dur. Karakteristik olarak, her tabakadaki dördüncü tetrahedron, AlO_4 tetrahedronunun 6. halkası olur. Sıkı bağlı bir tabaka yapısı, Mg^{3+} ve F^+ iyonlarının brisit tabakası formunu oluşturması ile meydana gelir [34, 55].



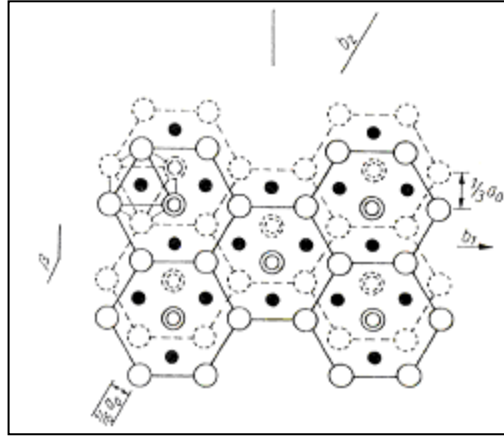
Şekil 4.10. Flogopit yapısının şematik gösterimi [34].

Mg^{+2} iyonları O^{-2} iyonlarıyla direkt olarak bağlıdır ve bunlar tetrahedraların köşelerini oluşturmaktadır. Mg^{+2} 'ye diğer bağlanan iyon ise F^{-} iyonudur ve 6 halkalı tetrahedranın ortasında yer almaktadır. Bu sayede iki tetrahedra tabakası birbiri içine geçmiş (interlocked) durumdadır [33].

Şekil 4.10.'a göre bütün alkali iyonları, her biri bir tabaka paketine ait olan $6O^{2-}$ iyonu ile 12 koordinasyon yapar. Şekil 4.11. flogopit (001) tabakasının tam yapısını temsil etmektedir [34].



Şekil 4.11. Flogopit yapısının küçük bir parçasının şematik gösterimi [34].



Şekil 4.12. Flogopit yapısındaki (001) düzleminin şematik gösterimi [34].

Çatlağın, alkali iyon tabakasının (001) düzleminde (Şekil 4.12) çok hızlı gelişmesi mika yapısının işlenebilirliğinde önem taşımaktadır. Normal koşullarda, çatlağın hızlı yayılması hatalara neden olur. Flogopit seramiklerde özel bir durum olan “card house”

yapısı bunu engeller. Çatlağın ilerlemesi her zaman (001) yönünde olur ve bir düzlemden diğer komşu düzleme geçer. Yapının işlenebilir olması için yayılma sabit olarak yön değiştirmeli ve çabuk bozunmalıdır [34].

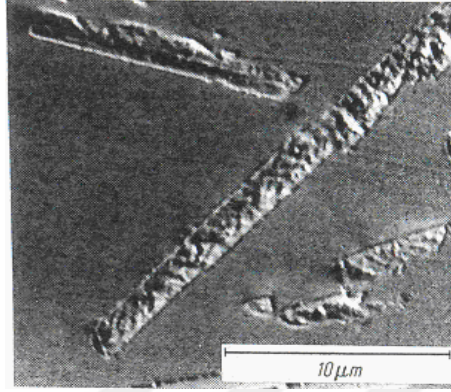
Cam-seramiklerin işlenebilirliği mikro-yapıya, cam bileşimine, mikrosertlik ve tokluk değerlerine büyük oranda bağlıdır. Tamamen birbiri içine geçmiş (interlocked) mika kristallerine sahip ve sertliği 4 GPa'dan daha az olan bir yapı, mika kristallerinin kolayca deforme olmasıyla mükemmel işlenebilirlik sağlar. Mika tanelerinin beklenen tane boyutu homojen bir dağılım göstermediği için mika cam-seramiklerinin sertliklerinin açıklanmasında problemler vardır. Aspekt oranının düşük olması durumunda işlenebilirlik için hacimsel olarak 2/3 oranında mika kristallerinin yapıda var olması gerekmektedir [56, 57].

Bunların yanı sıra malzemenin işlenmesi için kullanılan araç, yüzey pürüzlülüğü, işlenme enerjisi gibi faktörler de cam-seramiklerin işlenebilirliği üzerinde etkili parametrelerdir [56].

Mikrokristalin mika fazı ve apatit içeren işlenebilir biyoaktif cam-seramikler iyi mekanik dayanım, tokluk, biyo-uyumluluk ve istenilen ölçüde biyoaktiflik gösteren malzemelerdir. Bu sınıf cam-seramikler, gelişmiş güzel yönlendirilmiş cam matriste uniform olarak dağılılan yüksek oranda tabakalı mika kristallerinin varlığından ötürü, diğer cam-seramiklere göre daha iyi işlenebilirliğe sahiptir. Diğer cam-seramiklerde olduğu gibi işlenebilir cam-seramiklerin özellikleri malzemedeki birincil kristal fazın çeşidine, büyüklüğüne ve hacim oranına bağlıdır [58,59].

İşlenebilirliği etkileyen diğer bir önemli özellik ise kristal boyutudur. Küçük flogopit kristalleri içeren cam-seramiğin işlenebildiği ancak işlenebilirliğin büyük kristaller içeren cam-seramikler kadar iyi olmadığı bulunmuştur. Eğer kırılma yayınması çok hızlı gerçekleşirse yeni kayma prosesi için tekrarlanan enerji gereksinimleri ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle kesin optimum kristal boyutu tespit edilmiştir. Yeniden kristalleşme ısı işleminin programının kontrollü olarak yapılmaması işlenebilirliği olumsuz yönde etkiler. Şekil 4.13.'de görüldüğü üzere, genelde uzun çubuksu yapılar

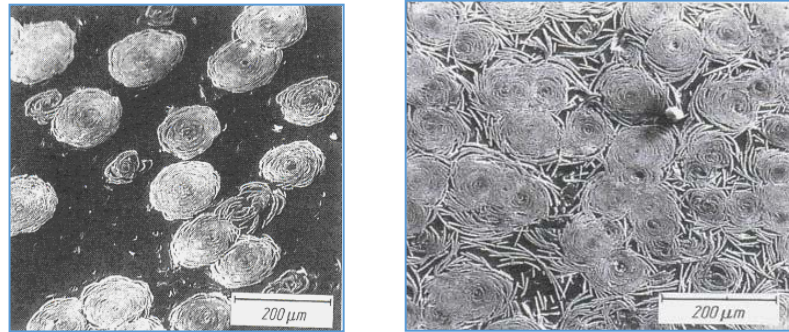
ince taneli yapının dönüşmesine neden olurlar. Bu, komşu kristallerin kolay kırılmasını teşvik eder ve bu da işlenebilirliği etkiler [39].



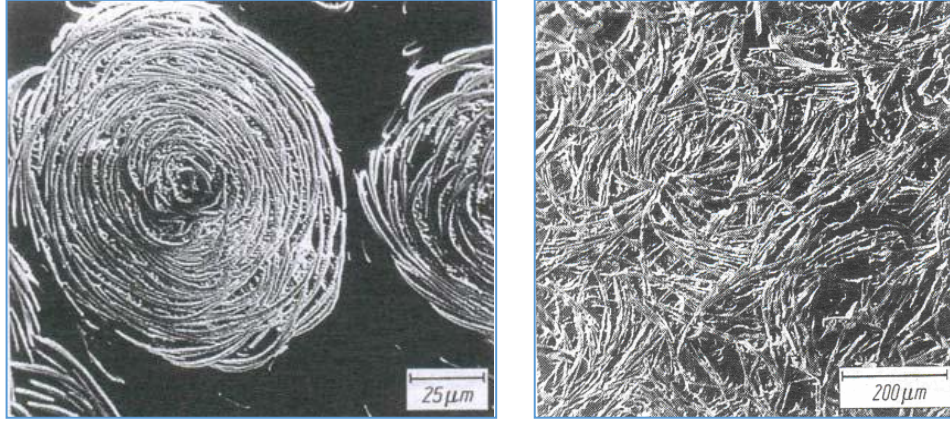
Şekil 4.13. Uzun süre ısıtılmış camdaki Na-flogopit kristalleri [39].

4.2.2. F ve Na₂O/K₂O katkısının MAS sisteminde işlenebilirliğe etkisi

Molce %21,2 MgO, %19,5 Al₂O₃, %59,3 SiO₂ kompozisyonuna sahip cama molce %11,5 F ve %6,4 Na₂O/K₂O ilavesi yapılarak elde edilen sonuçlar incelenmiştir. Mika içerikli cam-seramiklerin işlenebilirliğinin optimizasyonu; temel cam bileşimine, camın ısıtılmasına, toplam hacimdeki kristal oranına ve kristallerin yönlü konfigürasyonuna bağlıdır. Dış görünüm ve kristal agregasyonu da cam-seramiğin işlenebilirliğini etkileyen diğer faktörlerdir [39]. Bu camların önceki camlara göre farkı ısıtılma sıcaklığıdır. 750-1000 °C arasında, flogopit kristalleri, düz yapraklı (flat sheets) yapıya nazaran küresel lamelli yapıda gözükür, bu da lahana (cabbage) şeklindeki yapıya benzer (Şekil 4.14. ve 4.15.) [21].



Şekil 4.14. Flogopit kristallerinin küresel lamelli düzeni [39]



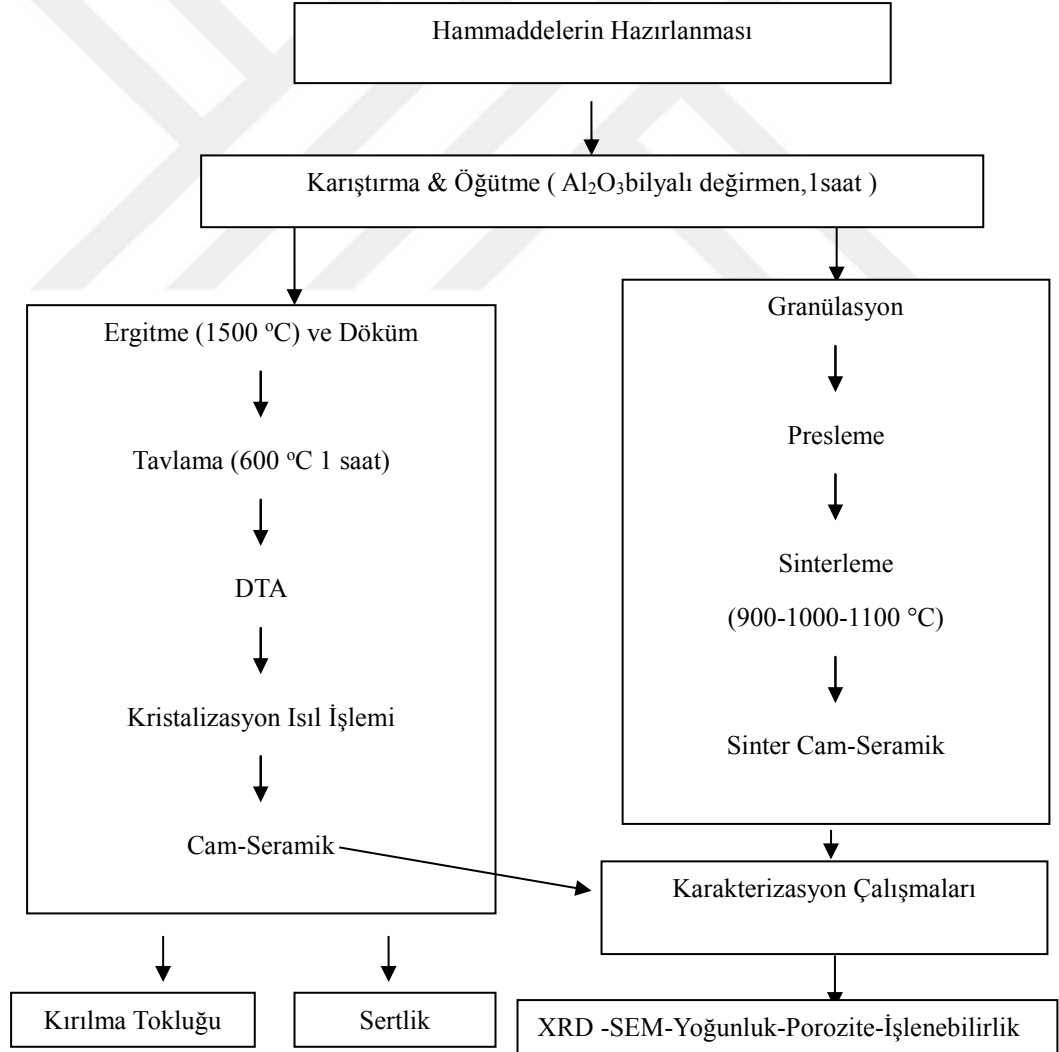
Şekil 4.15. Flogopit kristalinin küresel lamelli dizilimi [39]

Bu yapının oluşması işlenebilirliğin 4-5 kat artmasını sağlar. Küresel yapı, ilk flogopit kristalinin çökmeye başladığı zaman görünür. 1000-1200 °C’de cam yeniden temperlendiğinde, flogopit kristalleri yeniden çekilir. Şekil 4.15.’de prosesin başlangıçtan sonraki durumu görülmektedir. Gerilmiş hal (stretched state), numunenin hızlı soğutulması ile kendini korur. İlk yapı analizleri, bu yeni flogopit kristallerinin şeklini, Na^+ ve K^+ konsantrasyonlarının geliştirilmesi kadar, kristallerin dioktahedron-trioktahedron modifikasyonuna da başladığını gösterir. Bu işlem doğal olarak çok komplekstir ve bu durum her bileşenin konsantrasyonunu ayarlamak ile kontrol edilebilir [3]. Toplam ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$) içeriğinin sistematik artışı, SiO_2 ’nin flogopit kristallerinin (küresel lamelli konfigürasyon) kordierit kristallerine geçişini teşvik eder. Eğer sodyum ve potasyum iyonları tetrahedronları stabilize etmek için gerekli miktarda bulunmaz ise, kordierit tetrahedron halkasında oluşur. Kordierit içindeki bütün $[\text{AlO}_{4/2}]^-$ grupları, Mg^{2+} iyonları ile stabilize edilir [57].

BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Deney Programı

Ülkemiz doğal volkanik bazalt kayaçlarından işlenebilir cam-seramik malzemelerin üretim imkânlarının araştırılması amacıyla gerçekleştirilen deneysel çalışmalar akım şeması Şekil 5.1.'de verilmiştir.



Şekil 5.1. Deneysel çalışmalar akım şeması

5.2. Hammaddeler ve Hazırlanması

Deneysel çalışmalar iki aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada klasik yöntemle hazırlanan bileşimlerden ergitme yöntemi ile cam-seramik üretimi gerçekleştirilmiştir. İkinci aşamada ise daha ekonomik bir yolla üretim yaparak işlenebilir cam-seramikler elde etmek için hammaddelerden hazırlanan karışımlar preslenerek sinterlenmiştir. Deneylerde kullanılan bazalt tozları Konya yöresinden temin edilmiştir. Yaş analiz yöntemiyle kimyasal analizi yapılan bazaltın bileşimi Tablo 5.1.'de verilmiştir.

Tablo 5.1. Konya yöresi bazaltı kimyasal bileşimi.

Oksitler	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	K.K
%	4.76	6.62	18.2	45.88	1.04	1.64	9.28	9.95	2.63

Deneysel çalışmaların başlangıcında bazalt esaslı kayaçlar Retch marka halkalı değirmende öğütülüp Octagon 200 Test Sieve Shaker elek setinde 75 µm elekten elenmiştir. Deneysel çalışmalarda 75 µm elek altı bazalt tozları kullanılmıştır. Bazaltlar hazırlandıktan sonra işlenebilirlik özelliği kazandırmak amacıyla bazı katkıları katılarak karışımlar hazırlanmış olup bunlar Tablo 5.2.'de gösterilmiştir.

Tablo 5.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan kodlama sistemi ve kimyasal bileşimler (% Ağırlıkça).

Bileşim Numaraları	Bazalt	MgF ₂	K ₂ O
B75	75	20	5
B80	80	15	5
B85	85	10	5
B90	90	5	5

Bazalta katkılarla hazırlanan karışımlar, Al₂O₃ bilyeli değirmende 1 saat öğütülüp karıştırılmıştır (Şekil 5.2.). Öğütme ve karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra bu

karışımların bir kısmı ergitme ile cam-seramik üretiminde, diğer kısmı ise toz metalurjisi ile sinter cam-seramik üretiminde kullanılmıştır.



Şekil 5.2. Öğütme ve karıştırma işlemi için kullanılan bilyeli değirmen

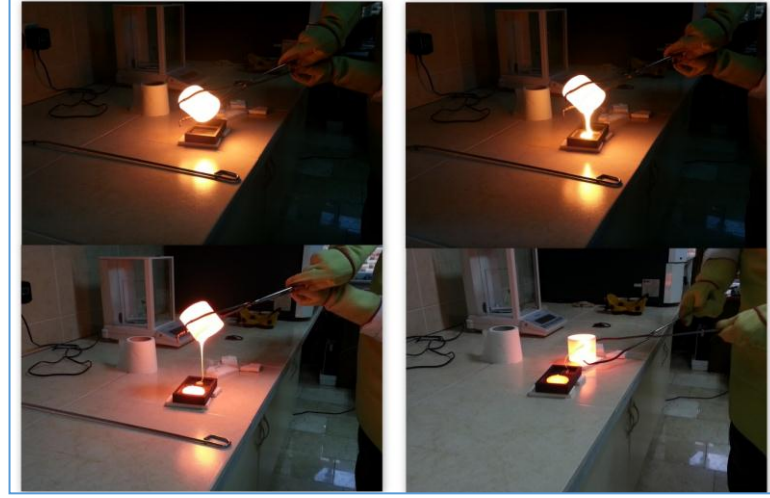
5.3. Ergitme Yöntemiyle Cam-Seramik Üretimi

5.3.1. Cam üretimi

Ergitme ile cam-seramik üretiminde bilyeli değirmenlerde hazırlanan karışımlar Heraeus marka elektrikli fırında (Şekil 5.3.) 5°C/dak ısıtma hızında alümina pota içerisinde 1500 °C ye ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 1 saat bekletilerek ergitilip grafit kalıba dökülmüştür (Şekil 5.4.). Döküm sonrası camın çatlamasının önlenmesi ve iç gerilimlerinin giderilmesi için 600°C'de tavlama fırınında 1 saat bekletilerek tavlannmıştır.



Şekil 5.3. Cam ergitme fırını.



Şekil 5.4. Ergitilen camın grafit kalıplara dökümü

Ergitilen camların amorf yapıda olup olmadığını belirlemek için XRD analizleri yapılmıştır.

5.3.2. Diferansiyel termal analiz

Diferansiyel Termal Analiz (DTA), incelenecek maddeyi sabit bir hızla ısıtırken meydana gelen ekzotermik ve endotermik reaksiyonların görüldüğü sıcaklıkları kaydetmekten ibarettir. Ekzotermik reaksiyonlar; organik maddelerin yanması, yüksek sıcaklıklarda yeni fazların oluşumu ve amorf maddelerin kristallenmesi sebebiyledir. Endotermik reaksiyonlar ise; su kayıpları, kristal yapının bozulması ve CO_2 veya SO_3 kayıpları sonucu oluşur. DTA ile analiz, test edilecek madde ile standart inert bir maddenin (kalsine edilmiş kaolen veya $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) kapalı bir yerde birlikte ısıtılmaları sırasında, aralarındaki ısı farkının kaydedilmesi esasına dayanır. Test maddesinin standart maddeye göre sıcaklık farkının ileride veya geride olması, test maddesi içerisinde oluşan ısıl reaksiyonun ekzotermik veya endotermik olduğunu gösterir. Bu reaksiyonlar, DTA cihazında pikler şeklinde kayıt edilir. Metalurjik sistemlerdeki faz dönüşümlerinde çekirdeklenme ısıalan, kristal büyümesi ise ısıveren bir olay olduğundan, DTA grafiğinde görülen endotermik pik değeri çekirdeklenme sıcaklığı, ekzotermik pik değeri ise kristal büyütme sıcaklığı hakkında fikir sahibi olmamızı sağlar [19, 60].

Amorf yapıda üretilen camlardan cam-seramik malzemeye dönüşüm için gerekli olan çekirdeklenme ve kristallenme sıcaklıklarını belirlemek amacıyla Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde bulunan TAQ-600 marka DTA cihazı kullanılmıştır (Şekil 5.5.). DTA analizleri 10°C/dk. ısıtma hızında oda sıcaklığından 1200 °C sıcaklığa ısıtılarak gerçekleştirilmiştir



Şekil 5.5. Termal analizlerde kullanılan DTA cihazı

5.3.3. Camların kontrollü kristalizasyon ısı işlemleri

Ergitme yöntemiyle elde edilen 4 adet cam numuneden BB75 kod numaralı ürünün döküm ve tavlama sonrası makro yapısı incelendiğinde çok gözenekli ve kırılgan olduğu görüldüğünden dolayı bu camlara, cam-seramik dönüşümü için gerekli olan ısı işlem ve diğer karakterizasyon işlemleri uygulanmamıştır. Amorf yapıdaki camların kristallenme davranışlarını tespit etmek amacıyla DTA grafikleri kullanılarak belirlenen sıcaklıklarda kontrollü kristalizasyon ısı işlemleri uygulanmıştır.

5.4. Toz Metalurjisi Yöntemiyle Cam-seramik Üretimi

Deneyisel çalışmaların ikinci aşamasında ise, değirmende karıştırılan bileşimler % 8 su ilavesi ile nemlendirilmiş ve 750 µm elekten geçirilerek granüle edilmiştir. Granülasyon sonrası nemli tozlar 100 MPa basınçla preslenerek 20 mm çapında silindirik numuneler üretilmiştir (Şekil 5.6.). Preslenen numuneler 900, 100 ve 1100 °C sıcaklıklarda sinterlenmiştir.



Şekil 5.6. Silindirik numunelerin üretiminde kullanılan pres.

5.5. Cam-Seramiklere Yapılan Karakterizasyon Çalışmaları

5.5.1. X-ışınları difraksiyon analizi

Hazırlanan karışımların ergitilip dökülmesi ile elde edilen dökümlerin cam özelliği taşıyıp taşımadığının, yani kristallenme olmaksızın amorf yapıda camların elde edilip edilmediğinin belirlenmesi için x-ışınları analizi (XRD) uygulanmıştır. Camlarda ısıtma işlemle kristallendirilen cam-seramiklerde ve toz metalurjisi yöntemiyle elde edilmiş sinter cam-seramiklerinde, ısıtma işlem sıcaklık ve süresine bağlı olarak oluşan fazların tespit edilmesi için XRD analizleri yapılmıştır.

XRD çalışmalarında, dalga boyu $\lambda=1.54056$ olan $\text{CuK}\alpha$ ışın demeti kullanılarak tarama açısı (2θ) $0-90^\circ$ arasında olacak şekilde $2^\circ/\text{dk}$ tarama hızında RIGAKU XRD D/MAX/2200/PC marka x-ışınları difraktometresi kullanılmıştır (Şekil 5.7.). Difraksiyon diyagramları üzerinde yapılan ölçme ve hesaplamalarda düzlemler arası mesafeden (d değeri) hareket edilerek, cam-seramik yapısında mevcut fazlar tanınmıştır. Faz analizleri, x-ışınları difraksiyonlarının ASTM kartları ile karşılaştırılması sonucu ve MDI JADE7.0 bilgisayar programı yardımıyla gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.7. X - ışını difraksiyon analiz cihazı.

5.5.2. Taramalı elektron mikroskobu

Taramalı elektron mikroskobunda (SEM), katı numune yüzeyi yüksek enerjili bir elektron demeti ile taranır. Bu teknikte yüzeyde çeşitli tür sinyaller oluşturulur. Bunlar; geri saçılmış elektronlar, ikincil elektronlar, auger elektronları, x-ışının floresans fotonları ve diğer tür fotonlardır. Büyütme oranları 5-500.000 büyütme arasında değişebilir. SEM ile tarama, objektif merceklerin arasına yerleştirilmiş iki çift elektromanyetik sarım ile sağlanır. Sarım çiftlerinden biri demeti numune boyunca x yönüne kaydırırken, diğer çift y yönüne saptırır. Taramanın yapılabilmesi için sarım çiftlerinden birine elektrik sinyali uygulanır. Elektron demeti mercek sisteminin merkez ekseninin bir yönünden numuneye çarpar. Bu sarım çiftlerine uygulanan elektrik sinyalini zamanın bir fonksiyonu olarak değiştirmek sureti ile elektron demetinin düz bir doğru boyunca numune üzerinde hareket ettirilmesi ve daha sonra tekrar başlangıç pozisyonuna dönmesi sağlanır.

Çizgi taraması tamamlandıktan sonra diğer sarım çifti kullanılarak demet y yönüne bir miktar kaydırılır ve x sarımlarını kullanarak demetin kaydırılması işlemi devam eder. Tarama sarımlarına uygulanan sinyaller analog yada dijital olabilir. Dijital tarama analog taramaya göre daha üstündür. Bunun başlıca nedeni elektron demetinin incelenecek bölgeyi bu şekilde bularak işlemi tekrar edebilmesinin daha iyi olmasıdır. SEM ile metal malzemelerde yapılabilecek her türlü katkı ve faz değişiklikleri, metal-metal, iletken-yarı iletken, yarı iletken-yarı iletken tabakaların temas özellikleri, kristal yapıların temas özellikleri, bio-teknolojik numunelerin incelenmesi, faz haritaları ve

renkli kompozisyon görüntüleri de yapılabilmektedir. Malzemeler toz yada bulk halde yüzey veya kesitten yüksek büyütme analiz edilebilir. Ayrıca cihaza entegre edilebilen EDX sistemi ile elektron mikroskobu noktasal element analizi de yapılabilmektedir [58]. Ergitme ve toz metalurjisi yöntemleriyle elde edilen cam-seramiklerin mikro yapılarının incelenmesinde Şekil 5.8.'de gösterilen SEM (JEOL 6060 LV) kullanılmıştır.



Şekil 5.8. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).

5.6. Fiziksel Özelliklerin Tespit Edilmesi

5.6.1. Yoğunluk, % gözenek ve % su emme ölçümü

Etüvde 100 °C de kurutulan numuneler tartılıp (W_a) uygun bir kaba konulduktan sonra numunelerin yarısına kadar su doldurulmuş ve 5 dakika beklenmiştir. Kap bir ocak üstüne konarak ısıtılmış ve su kaynama noktasına yaklaşıncaya, numunelerin tümü su içinde kalacak şekilde kaba su ilave edilmiştir. 5 dakika kaynadıktan sonra oda sıcaklığına soğutulan numuneler teraziye asılarak su içinde tartılmıştır (W_b). Numuneler sudan çıkarılarak yüzeydeki ıslaklık kaba bir kâğıt ile alınmış ve havada yeniden tartılmıştır (W_c). Bu tartımlar yardımıyla Archimedes prensibine göre aşağıdaki formüller kullanılarak ergitme ve toz metalurjisi yöntemiyle üretilen cam ve cam-seramiklerin bulk yoğunluk ve % gözenek miktarları hesaplanmıştır.

$$\text{Bulk Yoğunluk} = W_a / (W_c - W_b) \quad (6.1)$$

Yoğunluk ölçümü deneylerinde, destile edilmiş su kullanılmış ve yoğunluğu 1 g/cm^3 olarak alınmıştır [19].

Cam ve cam-seramiklerin % gözenek hesaplaması aşağıda verilen denklem yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Gözenek} = ((W_c - W_a)) / ((W_c - W_b)) \times 100 \quad (6.2)$$

Sinter cam-seramikler kurutulduktan sonra oda sıcaklığına soğutulup, tartılmıştır. Daha sonra numuneler uygun bir kaba konup tamamen su içerisinde kalacak şekilde su ilave edilmiş ve 24 saat süre ile suda bekletilmiştir. Daha sonrasında yüzeyleri kabaca kurulandıktan sonra tartılarak doygun ağırlıkları ölçülmüştür. Elde edilen ölçümler aşağıdaki formüller kullanılarak % su emme miktarları hesaplanmıştır. [53,54].

$$\% \text{ Su emme} = \frac{W_d - W_k}{W_k} \times 100 \quad (6.3)$$

W_d = 24 saat suda bekletilme sonrası ağırlık (g)

W_k = kurutma sonrası ağırlık (g)

5.6.2. Metalografik çalışmalar

Cam ve cam-seramiklerin sertlik ve kırılma tokluğu ölçümlerinin yapılabilmesi ve mikroyapı analizleri için numuneler klasik metalografik yöntemlerle hazırlanmıştır. Zımparalama işlemine 240 grid'lik zımparadan başlanmış, sırasıyla 500, 800 ve 1000 grid'lik SiC zımparalardan geçirilmiş ve daha sonra 0.05 mikrometrelik alümina ile parlatılmıştır.

5.6.3. Sertlik ölçümü

Kullanılan ucun seklene göre farklı ölçüm yöntemleri vardır. Metalik ve seramik malzemelerde kullanılan sertlik yöntemleri; Brinell, Rockwell ve Vickers sertlik

yöntemleridir. Bu farklı yöntemlerde elde edilen değerler dönüşüm Tablolarından birbirlerine dönüştürülebilir. Seramik malzemelerin sertlikleri parlatılmış yüzey üzerinde Vickers sertlik testi ile ölçülür [7,61]. Bu çalışmada da sertlik ölçümleri için Vickers yöntemi kullanılmıştır.

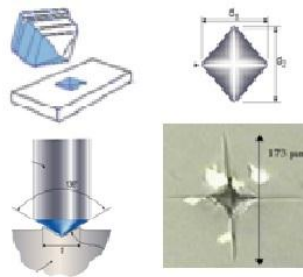
Vickers sertlik ölçme yönteminde 136° tepe açılı, tabanı kare olan elmas piramit batıcı uç kullanılır. Vickers sertlik ölçme deneyinin uygulanışı piramit şeklindeki batıcı ucun malzemenin yüzeyine, malzemenin cinsine göre seçilen yük altında belli bir süre bastırılması sonucu oluşan izin köşegen uzunluklarının ölçülmesi şeklindedir. Vickers sertlik değeri (VSD) uygulanan yükün (F) oluşan izin alanına bölünmesi anlamına gelen,

$$VSD \left(\frac{kgf}{mm^2} \right) = (1,8544F)/d^2 \quad (6.4)$$

bağıntısıyla bulunur. Burada d izin ortalama köşegen uzunluğu olup,

$$d = (d_1 + d_2)/2 \quad (6.5)$$

formülü ile hesaplanır. Ayrıca P kgf cinsinden yük, d izin taban köşegenini temsil etmektedir. Deneyden sonra Vickers sertlik değerini bulmak için kare şeklindeki izin köşegenlerini hassas bir şekilde ölçmek gerekir. Bu ölçüm alet üzerindeki optik mikroskop yardımı ile yapılır. İzin yatay ve dikey uzunlukları hassas cetveller vasıtası ile mikroskop görüntüsü üzerinden ölçülür (Şekil 5.9.). Elde edilen ölçümlerin ortalaması alınır. Şekilde Vickers sertlik izi ve elmas ucun temsili malzemeye batması görülmektedir [50].

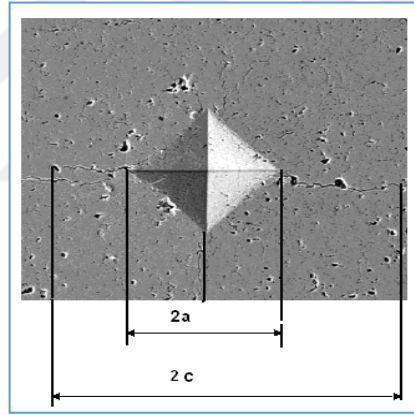


Şekil 5.9. Vickers sertlik deneyinin şematik gösterimi.

Cam ve cam-seramiklerin sertlik ölçümleri LEİCA VMHT MOT marka mikrosertlik cihazında Vickers sertlik ucu kullanılarak, cam-seramiklerde 25 gr ve camlarda 50 gr yükün 10 sn uygulanması ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, her numunede 10 ayrı alandan ölçüm alınmış olup elde edilen değerler bu ölçümlerin ortalaması alınarak tespit edilmiştir. Sinter cam-seramiklerin, poroziteli yapısından ve cam ve cam-seramiklere göre daha yumuşak olmasından dolayı sertlik ölçümleri yapılamamıştır.

5.6.4. Kırılma tokluğu

Kırılma tokluğu, malzemelerin çatlak ilerlemesine karşı gösterdiği direnç olarak ifade edilir ve “ K_{IC} ” simgesi ile gösterilir. Vickers sertlik ucu ile P yükü uygulandığı zaman, Şekil 5.10.’da görüldüğü gibi malzeme üzerinde 2a boyutunda bir iz bırakırken, 2c uzunluğunda da çatlak oluşumuna neden olmaktadır [62].



Şekil 5.10. Kırılma tokluğunun ölçümünde kullanılan tipik bir indentasyon çatlakları [40].

Vickers sertlik testi ile oluşturulan çatlakların uzunluğu üzerinde malzemenin kırılma tokluğunun, indentasyon kalıntı gerilmelerinin ve indentasyon yükünün etkisi bulunmaktadır [63]. Cam ve cam-seramiklerin kırılma tokluğu ölçümlerinde Şekil 5.11.’de görülen LEİCA VMHT MOT marka Vickers sertlik ölçüm cihazı kullanılmıştır. İndentasyon yöntemi ile yapılan ölçümlerde cam-seramiklerde 100 gr, camlarda B80 için 300 gr, B85 ve B90 için 200 gr yükün 15 saniye uygulanmasıyla elde edilen çatlak boyutlarının ölçümü ile kırılma toklukları belirlenmiştir. Sinter cam-seramiklerin, poroziteli yapısından ve cam ve cam-seramiklere göre daha yumuşak olmasından dolayı kırılma tokluğu ölçümleri yapılamamıştır.



Şekil 5.11. Sertlik ve kırılma tokluğu ölçümlerinin yapıldığı mikrosertlik cihazı.

İndentasyon yöntemiyle kırılma tokluğu ölçümü, Vickers sertlik deneylerine tabii tutulan numunelerde Vickers izinin yanında çatlaklar oluşturularak çatlağın boyu ölçülmesi ve uygun formülde yerine konulması esasına dayanmaktadır.

Evans-Charles yaklaşımına göre malzemeye uygulanan P yükü malzeme yüzeyinde 2c boyutunda çatlak oluşturmuş ve ($c \gg a$) ise, bu malzemenin kırılma tokluğu bulmak için Eşitlik 6.6'dan yararlanılabilmektedir. Buna göre kırılma tokluğu;

$$KIC = 0.0828 \frac{P}{C^{3/2}} \quad (6.6)$$

bağıntısından hesaplanabilmektedir [61,64].

5.6.5. İşlenebilirlik testi

İşlenebilirlik testleri ergitme ve toz metalurjisi yöntemleriyle üretilen cam-seramiklerde farklı şekillerde ölçülmüştür. Toz metalurjisi ile üretilen cam-seramik numuneler 5 mm elmas uçlu, kontrolsüz yük uygulanan matkapta 205 devir/dak hızla delinerek işlenebilirliği tespit edilmiştir.

Ergitme yöntemiyle üretilen cam-seramiklerin işlenebilirlik testleri 3 mm elmas uçlu matkapta 20 N yükün 40 sn uygulanmasıyla gerçekleştirilmiştir. İşlenebilirlik değerleri

ise numunelerin delme derinliklerinin ölçülmesiyle hesaplanmıştır. İşlenebilirlik testi sonucunda elde edilen delme derinlikleri ve sertlik ölçümlerinden elde edilen Vickers sertlik değerlerinden faydalanılarak işlenebilirlik parametresi (m) hesaplanmıştır. Hesaplama aşağıda verilen denklemden yararlanılmıştır. Sertlik ölçümlerinde 10 ayrı ölçüm yapılmış ve bunların ortalaması alınarak genel Vickers sertlik formülü kullanılarak (Eşitlik 6.4.) yapılmıştır. İşlenebilirlik hesaplamasına kullanılan Vickers sertlik değerleri GPa birimine çevrilerek kullanılmıştır. İşlenebilirlik parametresi de aşağıdaki denklemle hesaplanmıştır [65].

$$m=0.643-0.122HV \quad (6.7)$$

BÖLÜM 6. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELENMESİ

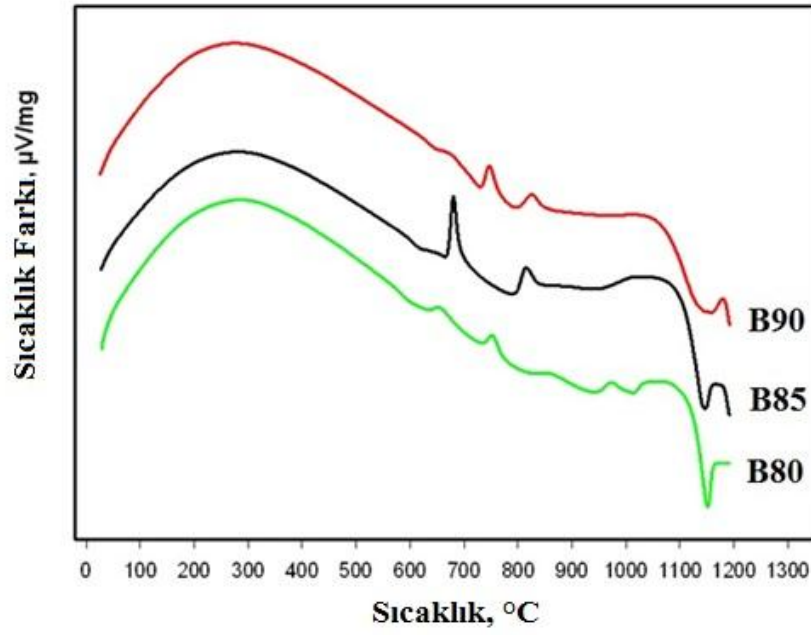
6.1. Giriş

Bu çalışmada, doğal volkanik kayaç bazaltlardan işlenebilir cam-seramik üretim imkânları araştırılmıştır. Konya yöresinden temin edilen bazaltlara işlenebilirlik özelliği kazandırmak amacıyla gerekli fazların oluşumunu sağlamak için K_2O ve MgF_2 ilavesi yapılarak değişik karışımlar hazırlanmıştır. Bu karışımlardan ergitme ve toz metalurjisi yöntemleriyle üretilen numuneler test edilmiş ve karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiş ve tartışılmıştır.

6.2. Ergitme-Döküm Yöntemiyle Üretilen Cam ve Cam-Seramikler

6.2.1. Diferansiyel termal analizleri

Cam geçiş ve kristalizasyon sıcaklıklarını belirlemek amacıyla $10^{\circ}C/dk.$ ısıtma hızında oda sıcaklığından $1200^{\circ}C$ sıcaklığa kadar ısıtılarak gerçekleştirilmiş olan B80, B85 ve B90 camlarına ait DTA grafikleri Şekil 6.1.'de verilmiştir.



Şekil 6.1. Ergitme yöntemiyle üretilen camların DTA grafiği.

DTA analizi incelendiğinde B80 numunesinde 4 ekzotermik pikin, B85 ve B90 numunelerinde ise 2 ekzotermik pikin olduğu görülmektedir. DTA analizlerinde görülen ekzotermik pikler kristallenme pikleri olup faz dönüşümünü işaret etmektedirler. Çalışmada elde edilen DTA eğrilerinde görülen 2 ekzotermik pik, camların ısı işlemi sırasında en az 2 kristal fazın meydana geldiği fikrini vermektedir.

Camın DTA grafiği incelendiğinde cam dönüşüm sıcaklığına (T_g) tekabül eden küçük endotermik pikler ve farklı sıcaklıklarda kristalizasyonu (T_p) temsil eden ekzotermik pikler görülmektedir. Grafikten elde edilen pikler bu çalışmada birden fazla fazın kristallendiğine işaret etmektedir ve kristalizasyon sıcaklıkları bu piklere göre belirlenmiştir [31, 66].

DTA sonuçlarına bakıldığında T_g sıcaklıklarının artan bazalt miktarı ile yükseldiği görülmektedir. T_g sıcaklığı camın viskozitesine bağlı olup, yüksek sıcaklıklarda yüksek viskoziteye sahip olan cam sistemleri yüksek T_g gösterirler. Bu çalışmada flor viskozite için oldukça önemli bir bileşendir. Çünkü camın yapısında F^- iyonunun bulunması Si-O-Si bağlarının bozulmasına sebep olur ve Si-O-Si bağlarının yerini Si-F bağları alır. Bu sebepten dolayı da camın bağ yapısı bozulur. Yapıda ne kadar fazla

F⁻ iyonu varsa o kadar Si-F bağı oluşacağından viskozite ve T_g o derece düşer [67]. Çalışmada da bazalt miktarının artmasıyla flor miktarı azalmıştır.

Çalışmada kullanılan B80, B85 ve B90 numuneleri için cam dönüşümü anlamına gelen endotermik piklerin değerleri sırasıyla 620 °C, 625 °C ve 655 °C olarak tespit edilmiştir. Ekzotermik pikler incelendiğinde B80 numunesindeki pikin diğerlerine oranla daha geniş olduğu ve bunun değişen bileşenle birlikte daha keskin hale dönüştüğü görülmektedir. Grafikteki keskin pikler hacim hakkında yorum yapmamıza yardımcı olurken geniş pikler ise yüzey mekanizmasını işaret etmektedir [68]. Keskin ekzotermik pikler cam sistemi için daha güçlü kristalizasyon etkisi anlamına gelmektedir. Bazalt bileşeninin artmasıyla birlikte bazalt içinde bulunan demir bileşenin daha uygun kristalizasyon ortamı oluşturduğu düşünülmektedir. Çünkü demir oksit cam sistemleri için önemli bir kristalizasyon elemanıdır [69].

DTA eğrilerinde bir diğer göze çarpan nokta, bazalt miktarı arttıkça ekzotermik pikler sağa kaymasıdır. Bu durum ise bize, yeni fazların kristallendiği ve bazaltın bu fazların oluşumunda önemli rol oynadığı fikrini vermektedir. B80 numunesinde 660°C sıcaklıktaki ekzotermik pik muhtemelen Demirli flogopit (Ferroan-Phlogopite), fazlarının kristalizasyonunu ifade etmektedir. Hamzawy'nin yapmış olduğu çalışmasında belirttiği gibi Flor-flogopit fazı düşük oranda Fe₂O₃ içeren cam sistemlerinde 715°C üzerinde kristallenmektedir. Bu çalışmada kullanılan ve yüksek Fe₂O₃ içeren bazalt, mika cam-seramiklerinin kristalizasyonu için oldukça uygun ortam oluşturmaktadır ve 660°C'deki ekzotermik pik muhtemelen mika cam-seramiğe karşılık gelmektedir. 760°C'deki pik ise mika ve Demirli Sanidin fazlarının oluşumuna işaret ettiği düşünülmektedir. Ayrıca 860°C ve 975°C'deki pikler bazalt esaslı cam-seramiklerde görülen Ojit (Augite) ve Diopsit (Diopside) fazlarının olabileceğini düşündürmektedir.

B85 numunesinde 680°C'de oldukça keskin bir ekzotermik pik görülmektedir. Burada düşük sıcaklıkta olan pikle karşılaştırıldığında mika esaslı cam-seramik fazlarının kristallenme olasılığı hayli yüksektir. XRD sonuçları bunu desteklemekte ve 27°'deki mika fazlarına karşılık gelen pikin yoğunluğun, bileşimde B80'den B85'e geçildiğinde

keskin bir şekilde arttığı görülmektedir. Bu durum muhtemelen şunu göstermektedir; sıcaklığın 660°C'den 680°C'ye yükselmesi ilgili fazların oluşması için daha uygun koşullar sağlamaktadır. B90 numunesinde 750°C ve 825 °C'de görülen ekzotermik piklerin Diopsit ve Ojit fazlarının kristalizasyonunu işaret ettiği düşünülmektedir. Bu fazlar bazalt esaslı cam-seramiklerin karakteristik fazlarıdır [70,71]. YILMAZ ve ark. yaptığı çalışmada Diopsit $[(Ca, Mg)(SiO_3)_2]$ ve Ojit $[(Ca, Na)(Mg, Fe, Al)(Si, Al)_2O_6]$ fazlarının bazalt cam-seramiklerinde 788°C ve 845°C'lerde olduğunu tespit etmişlerdir [66]. Genellikle Ojit ve Diopsit fazları tek faz olarak diopsidik-ojit şeklinde de ifade edilmektedir [27,29,31,72]. DTA analizinde tespit edilen sıcaklıklar Tablo 6.1.'de verilmiştir.

Tablo 6.1.Camlardan cam-seramik üretimi için uygulanacak ısıtma sıcaklıkları.

Numune kodu	Isıtma sıcaklıkları °C
B80	660, 760, 860, 975
B85	680, 820
B90	750, 830

6.2.2. X ışınları difraksiyon analizi

Ergitme yöntemiyle elde edilen camların döküm sonrası yapılan XRD analizlerinde yapının camsı amorf olduğu görülmektedir (Şekil 6.2.) Ayrıca ısıtma işlemle kristallendirilen ergitilmiş cam-seramiklerin bazalt katkısı ve ısıtma sıcaklığına bağlı olarak elde edilmiş XRD analiz sonuçları da Şekil 6.3.'de verilmiştir. Kristalizasyon ve bileşenlere bağlı olarak Demirli flogopit (Ferroan-Phlogopite), Demirli Sanidin, Ojit ve Diopsit fazları tespit edilmiş ve formülleri ile birlikte aşağıda verilmiştir.

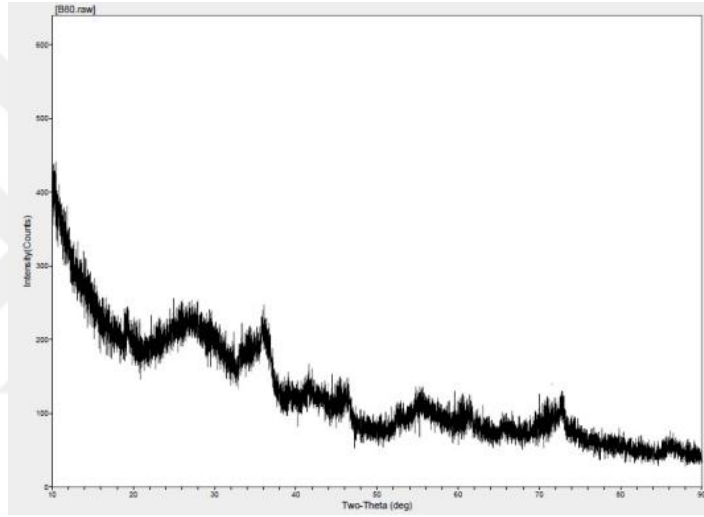
Demirli flogopit: $K(Mg, Fe^{2+})_3AlSi_3O_{10}(F, OH)_2$

Demirli Sanidin: $KFeSi_3O_8$

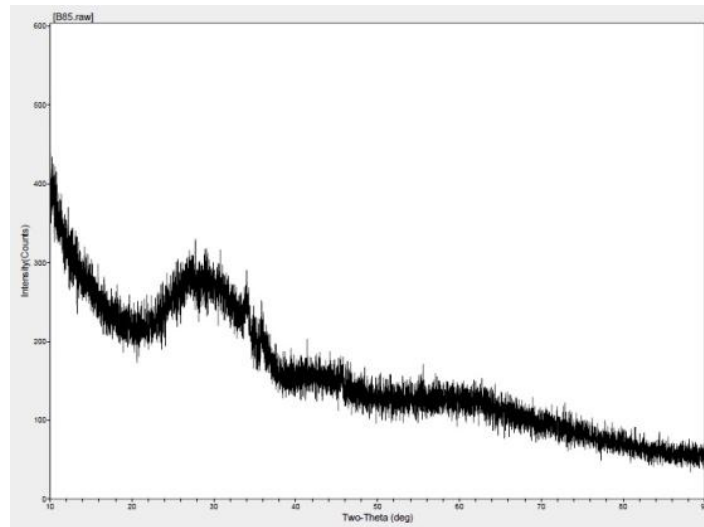
Ojit: $(Ca, Na)(Mg, Fe, Al, Ti)(Si, Al)_2O_6$

Diopsit: $\text{MgCaSi}_2\text{O}_6$

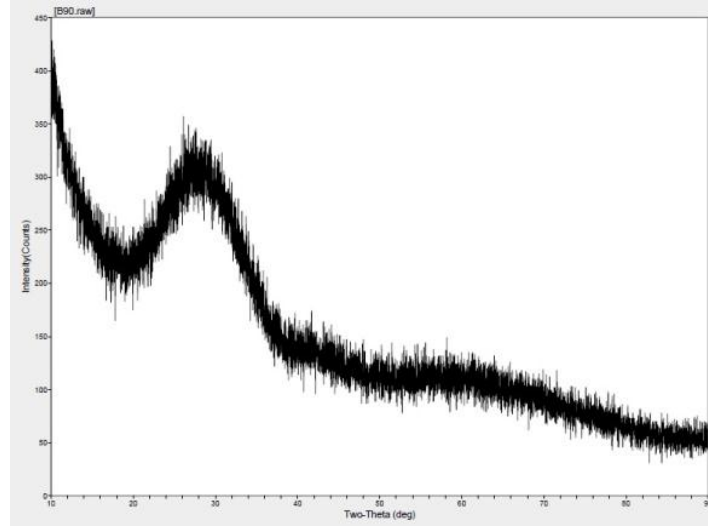
660°C’de ısıt işlem uygulanmış B80 numunesinin XRD analizi genellikle 700 °C üzerindeki sıcaklıklarda kristalize olan Demirli flogopit gibi mika fazına işaret etmektedir [73]. Mika yapısı bileşime göre farklı formüllerle gösterilir. Genel formülü ise A-R-T-X olarak ifade edilir. Atomların yerleşimi flogopit bileşimi ile ifade edilmiştir; A=K=Na, Ca, Ba,Rb, Cs / R=Mg=Fe²⁺, Fe³⁺, Al, Mn, Li, Ti / T= (AlSi₃) / X=OH=F [74].



(a)



(b)



(c)

Şekil 6.2. Ergitme yöntemiyle üretilmiş camların XRD analizleri. a) B80, b) B85, c) B90

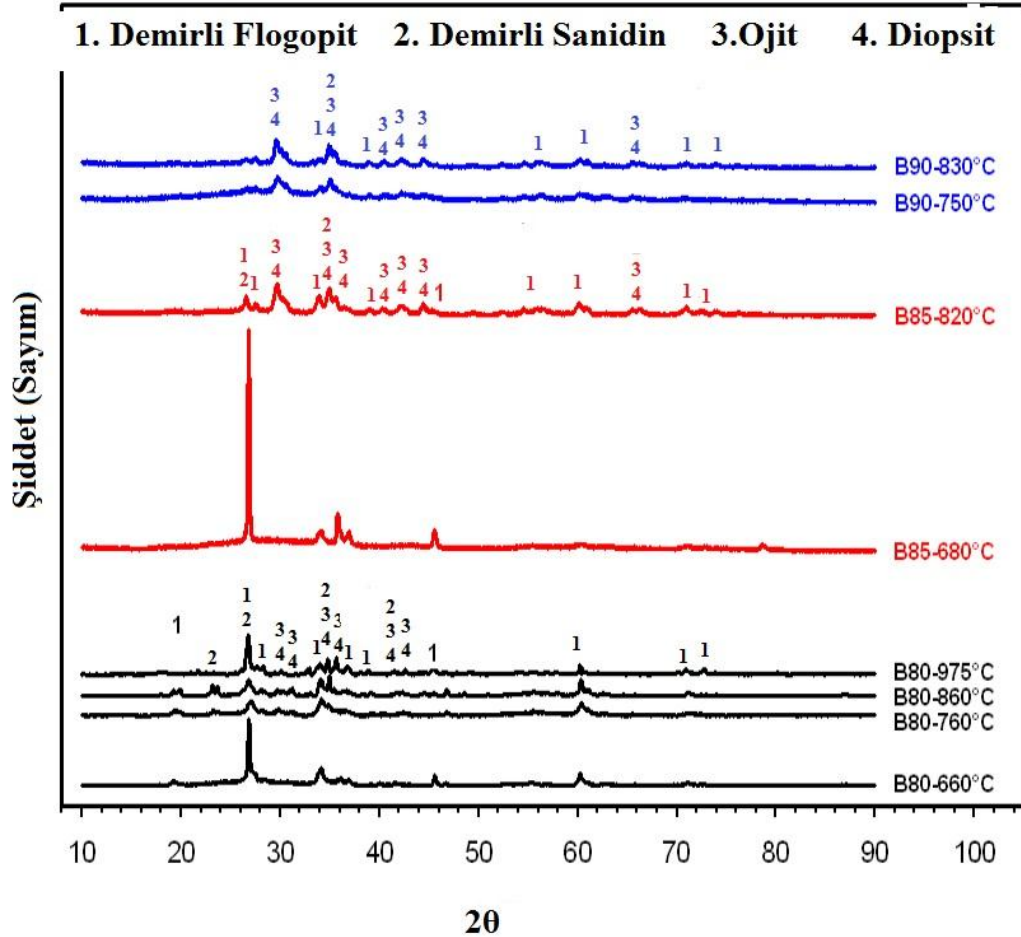
Demir iyonu cam-seramik sistemlerinde farklı şekillerde davranabilir; (i) oktahedral (R) katyon, Fe=Mg yerleşimiyle annite tipi mika kristaller oluşur. (ii) Mg ile birlikte dâhil olduğunda ise Demirli flogopit tipi mika kristaller oluşur. Bu fazların güçlü XRD pikleri B80 ve B85 numunelerinde 660 °C ve 680 °C’de görülmüştür. Fe₂O₃ cam-seramik sistemleri için çekirdeklendiricidir ve hiçbir çekirdeklendirici olmayan durumla karşılaştırıldığında daha düşük sıcaklıklarda bazı fazlar Fe₂O₃ sayesinde kristalleşirler. Ayrıca demir MgO-Al₂O₃-SiO₂ cam-seramiklerin kristalizasyonunda önemli bir rol oynadığı bilinmekte ve Mg²⁺ katyonunun boş atom yerine Fe³⁺ yerleşmektedir [75]. Karakteristik mika fazları 660°C, 760°C ve 860°C’de ısıtılma uygulanan B80 numunesi için yaklaşık 19°, 27°, 34°, ve 60°’lerde yüksek yoğunluk göstermiştir. Bu mika fazları B80 numunesinde yüksek flor ve düşük bazalt bileşiminden dolayı bu sıcaklıklarda daha iyi kristalizasyon ortamına sahiptirler. Sıcaklık 975°C’ye çıktığında ise bazalt esaslı cam-seramiklerin karakteristik fazları olan Ojit ve Diopsit kristalizasyonu meydana gelmektedir. Ancak, diğer bileşenlere kıyasla daha düşük bazalt ve daha yüksek flor bileşiminden dolayı B80 numunesinde Ojit ve Diopsit göre mika fazlarının kristalizasyonu daha baskın olduğu görülmektedir. Diğer taraftan 760°C ve 860°C’lerde ısıtılan B80 numunesinde 24°’de pikler görülürken, bu diğer sıcaklıklarda kaybolmaktadırlar, bu pikler Demirli Sanidine fazı ile örtüşmektedir. Demirli Sanidin, düşük sıcaklıklarda farklı alkali bileşenine sahip polimorfi sergileyen ortoklasın yüksek sıcaklık formudur.

Demirli Sanidin kimyasal olarak KFeSi_3O_8 formülü ile ifade edilir ve bu çalışmada da belirlenmiştir. Bu faz işlenebilirlik yönünden Demirli Sanidin ve Sanidine $[(\text{K},\text{Na})(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8]$ esaslı Vita-Mark II seramikler olarak bilinmekte ve literatürde işlenebilirliğinin flor-flogopit esaslı mikalardan daha düşük olduğu belirtilmektedir [76]. Bu çalışmada Demirli Sanidin kristalizasyonu sıcaklık ve kimyasal bileşim olarak iki önemli parametre ile ilişkilendirilmiştir.

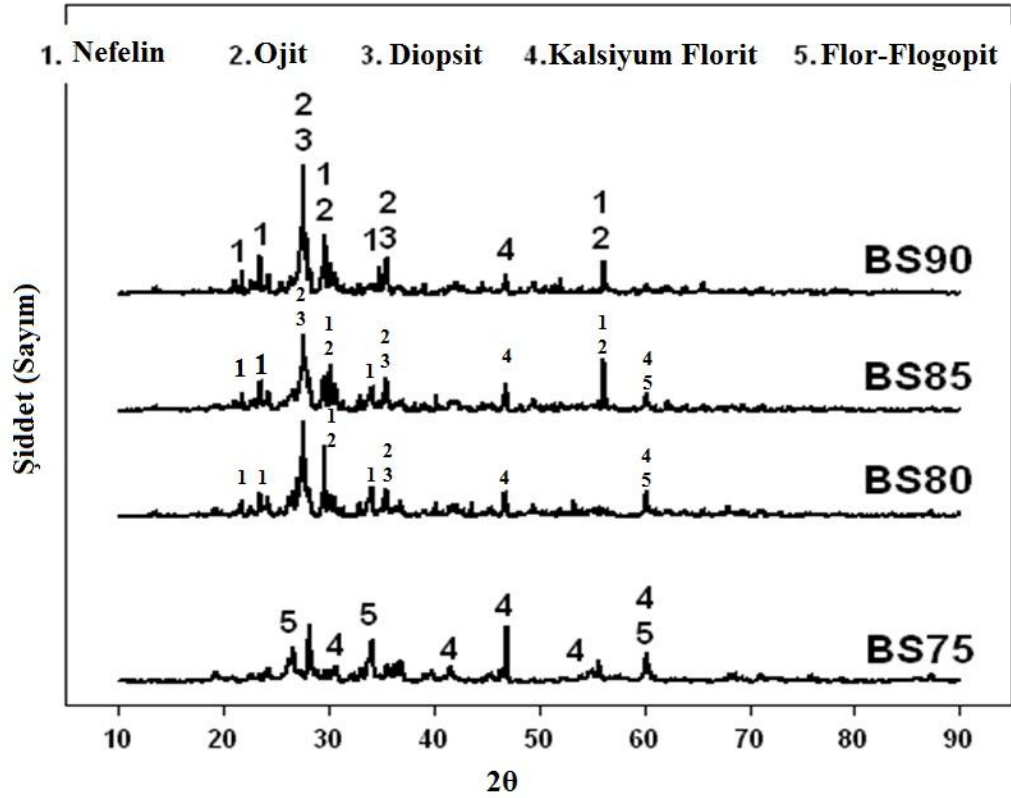
680 °C’de ısıtıl işlem uygulanan B85 numunesinde 27°’deki pikin bazalt bileşimindeki artış ile birlikte etkili şekilde arttığı görülmektedir. Bazalt miktarının artmasıyla Fe miktarında meydana gelen artış; mika cam-seramik ve Demirli Sanidin gibi fazlar için daha iyi kristalizasyon ortamı hazırladığı düşünülmektedir. 27°’deki ani artış muhtemelen B85 numunesi için mika fazlarından ziyade Demirli Sanidin fazının kristalize olmasına karşılık gelmektedir. XRD analizinde 27°’de görülen güçlü pikin artan sıcaklıkla birlikte azaldığı görülmektedir. 660°C’den 760°C’ye bu pik şiddetli bir yoğunluk sergilemiş ve B85 numunesinde azalmıştır. Benzer durum 680°C ve 820°C’de ısıtılan B85 numunesinde de görülmektedir. Bu durum sıcaklık artışıyla bazı fazların diğerine dönüşmesiyle açıklanabilir. Demirli Flogopit fazı 750°C’ye kadar etkili bir şekilde kristalize olurken, diğer fazlar bu sıcaklığın üzerinde kristalize olurlar. Demirli Flogopit fazının 760°C’den başlayarak Demirli Sanidine dönüşümü muhtemeldir. B80 ve B85 numunelerinde 27°’deki güçlü pik bunu kanıtlamaktadır.

B90 numunesinde ise durum farklı olup, Diopsit ve Ojit haricindeki diğer fazların kristalizasyonu yüksek bazalt bileşeninden dolayı oldukça zayıftır. Bazalt bileşimindeki artış, flor bileşimindeki düşüşten dolayı mika fazlarının kristalizasyonunu negatif olarak etkilemektedir. F miktarı bazaltın artmasıyla düşmüş ve Fe^{3+} ve Ca^{2+} miktarları artmıştır. Zhang ve ark. yapmış olduğu çalışma bu durumu açıklamaktadır, Ca^{2+} iyonu Flor-mika kristallerinin içine göç etmekte ve cam ağını değiştirdiği için Flor-mika kristallerinin stabil olmasını engellemektedir [77]. Ca^{2+} iyonu Ojit ve Diopsit tipi cam-seramik fazları için yaygındır. Bazalt bileşiminin artması kalsiyum miktarını arttırmakta, Ojit ve Diopsit fazlarının daha iyi kristalize olmasını sağlamaktadır. Sıcaklık artışı ise Demirli Flogopit fazlarının kristalizasyonunu düşürmekte, Ojit ve Diopsit fazlarını arttırmaktadır. Maiti ve ark.

yaptığı çalışmaya göre, flor bileşeni Demirli Flogopit kristalizasyonunu desteklemektedir. Fakat çalışmalarında flor bileşenin kaynağı olarak kullanılan MgF_2 , Tg ve Tp sıcaklıklarını arttırırken, kristalizasyon aktivasyon enerjisi düşmüştür [78]. Yaptığımız çalışmada, B80 ve B85 numuneleri için demir oksidin çekirdeklenme etkisi ve yüksek flor bileşeni muhtemelen Demirli Flogopit kristalizasyonunu $700^{\circ}C$ altında sağlamaktadır. 30° 'deki karakteristik Ojit ve Diopsit pikleri, $820^{\circ}C$ 'de bekletilen B85 numunesi ve B90 numunesinin bütün sıcaklıklarında oldukça güçlü olduğu görülmektedir. Bu sonuçlardan; Ojit ve Diopsit kristalizasyonu, yüksek sıcaklık ve bazalt etkisinin birlikte olduğu zaman etkin olduğu söylenebilir. 27° 'de pik yapan karakteristik mika fazları B90 numunesinde kaybolmaktadır.



Şekil 6.3. % 80-85 ve % 90 Bazalt içeren cam-seramikleri ısıtılma sıcaklıklarına göre XRD analizleri

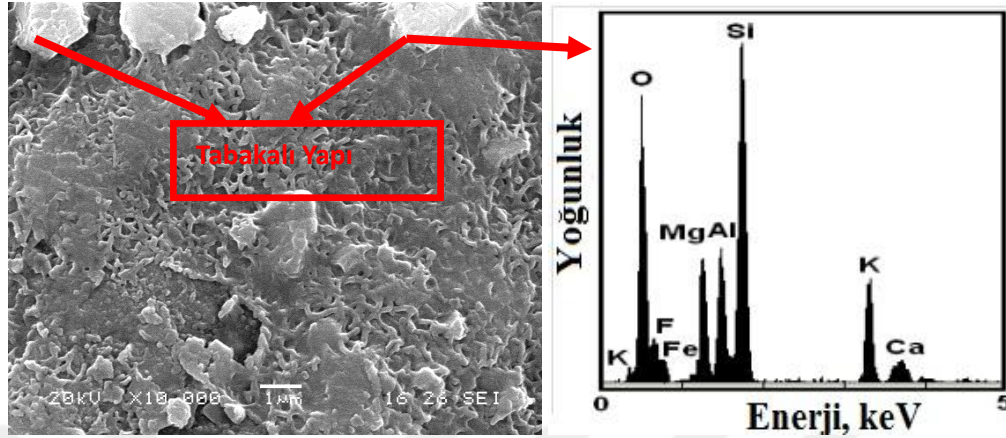


Şekil 6.4. % 75-80-85 ve % 90 Bazalt içeren 900 °C’de sinterlenmiş cam-seramiklerin XRD analizleri

900 °C’de sinterlenmiş toz metalurjisi yöntemiyle üretilmiş cam-seramiklerin XRD analizi Şekil 6.4.’te verilmiştir. XRD grafiklerinden güçlü kristalizasyonun hepsinde sağlandığı görülmektedir. Bazalt bileşimine bağlı olarak Nefelin (Nepheline), Ojit, Diopsit, kalsiyum Florit ve flor-flogopit fazları tespit edilmiştir. Bazalt miktarının artması kalsiyum Fluorit ve flor-flogopit fazlarında bozulmaya neden olmuştur. Bazaltın bileşimdeki oranının artmasıyla birlikte bu fazlar diğer fazlara dönüşmüştür. Bazalt esaslı fazlar olan Ojit ve Diopsitten farklı olarak bu çalışmada Nefelin fazı da kristallenmiştir. Nefelin fazı potasyum bileşeninden dolayı bazalt esaslı cam-seramiklerde çok fazla görülen bir faz değildir. Bu çalışmada K_2O ilavesi Flor-flogopit fazının oluşumu için kullanılmıştır. Potasyumun bulunması Nefelin fazının oluşumunu teşvik ettiği düşünülmektedir. Bazalt, flor kaynağı ile birleşen yüksek (yaklaşık olarak % 10) kalsiyum bileşenine sahip olduğundan kalsiyum florit 900°C’de kristallenmekte ve artan bazalt bileşimiyle bozulmaktadır. İşlenebilir cam-seramiklerde ana faz flor-flogopit fazıdır ve en güçlü flor-flogopit fazı BS75 numunesinde görülmektedir.

6.2.3. Cam-seramik mikroyapıları

Cam-seramiklere ait SEM mikroyapı görüntüleri aşağıda verilmiştir.

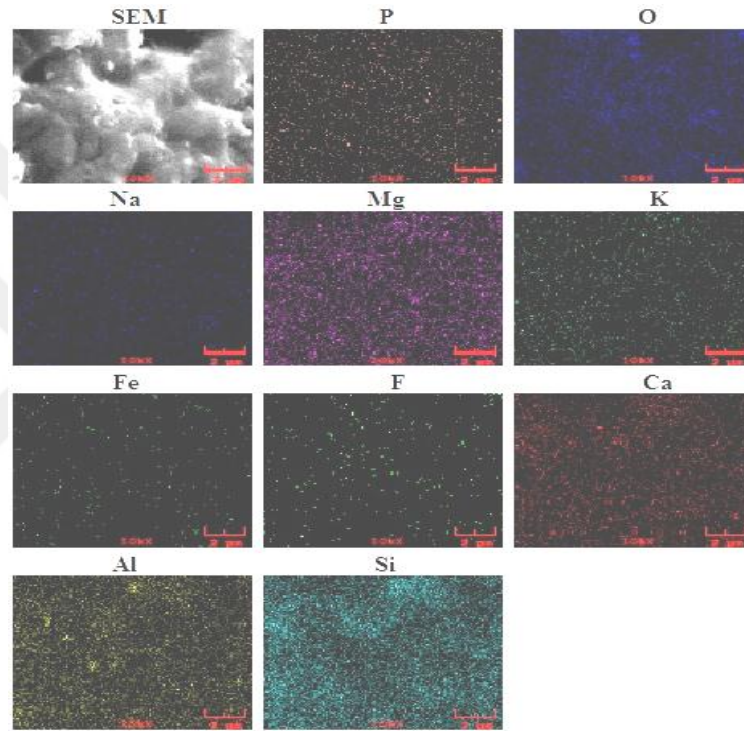


Şekil 6.5. B80 Cam-seramiğinin 660 °C’de ısıtıl işlem sonrası SEM mikroyapısı

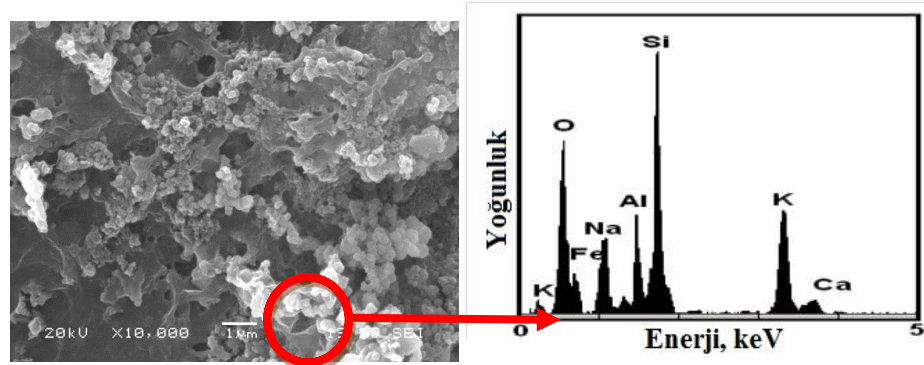
660°C sıcaklıkta ısıtılan B80 numunesi (Şekil 6.5.) tabakalı ve tabakalarda görülen lifli yapı sergilemektedir. Lifli yapıların Demirli flogopit fazına, tabakaların ise flor-flogopit fazının ilk kristallenmelerine karşılık geldiği düşünülmektedir. Flor-mika kristalleri literatürde tabakalı yapılar olarak gösterilmektedir [77]. 660°C’de ısıtılan B80 numunesindeki tabakalı bölgelerden elde edilen EDS analizlerinde görülen F pikleri mika cam-seramik fazlarının varlığını onayladığını göstermektedir. Sıcaklık 760°C yükseldiğinde Demirli Sanidin kristalizasyonu meydana gelmektedir ve bu durumu Bohlen ve ark. basınç gibi bazı özel durumlarda Sanidin’in 750°C’de kristalleşir şeklinde belirtmişlerdir [79]. Catrell yapmış olduğu çalışmada, $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ sisteminde yoğun Sanidin kristalizasyonunun 850°C’de olduğunu belirtmiştir [80]. Bernardo yapmış olduğu çalışmanın DTA sonuçlarına göre Sanidin 880°C’de oluştuğunu söylemiştir [81]. Literatürde Sanidin kristalizasyonunun yaklaşık 800-900 °C’lerde olduğu gösterilmiştir fakat yaptığımız çalışmada çekirdeklendirici ilavesinin şartları değiştirici etkisinin olduğu düşünülmektedir.

Bazaltta bulunan yüksek Fe_2O_3 bileşeni Demirli Sanidin fazının oluşumu için gerekli kristalizasyon şartlarını sağladığı düşünülmektedir [82,83]. Bu yüzden yapılan çalışmada düşük sıcaklıkta Demirli Sanidin saptanmıştır. 760 °’de ısıtıl işlem yapılan B80 numunesinin EDS analizinde Si, Fe, K ve Na pikleri görülmekte ve buradaki bölge muhtemelen Demirli Sanidin fazını içermektedir. Sıcaklık 760°C’ye

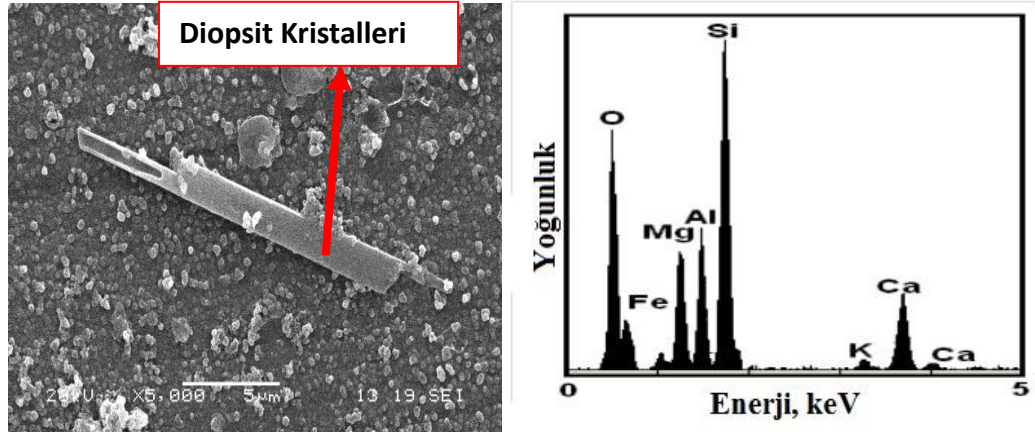
yükseldiğinde lifli yapı bozulmaktadır. XRD analiz sonuçları 27°'de pik yapan Demirli flogopit fazının sıcaklıkla birlikte yok olduğunu göstermektedir. 860°C ve 975°C'de ısıtılan B80 numunelerinde açık bir şekilde çubuksu yapılar görülmektedir. Bu numunenin EDS analizinde görülen güçlü Ca ve Mg sinyalleri bulunmakta ve bu muhtemelen Ojit ve Diopsit kristallerini göstermektedir. Diopsit kristalleri literatürde bu tarz çubuksu yapılar olarak gösterilmiştir [84]. Numunelere ait X-ışınları elementel analizleri açıklanan durumları destekler niteliktedir.



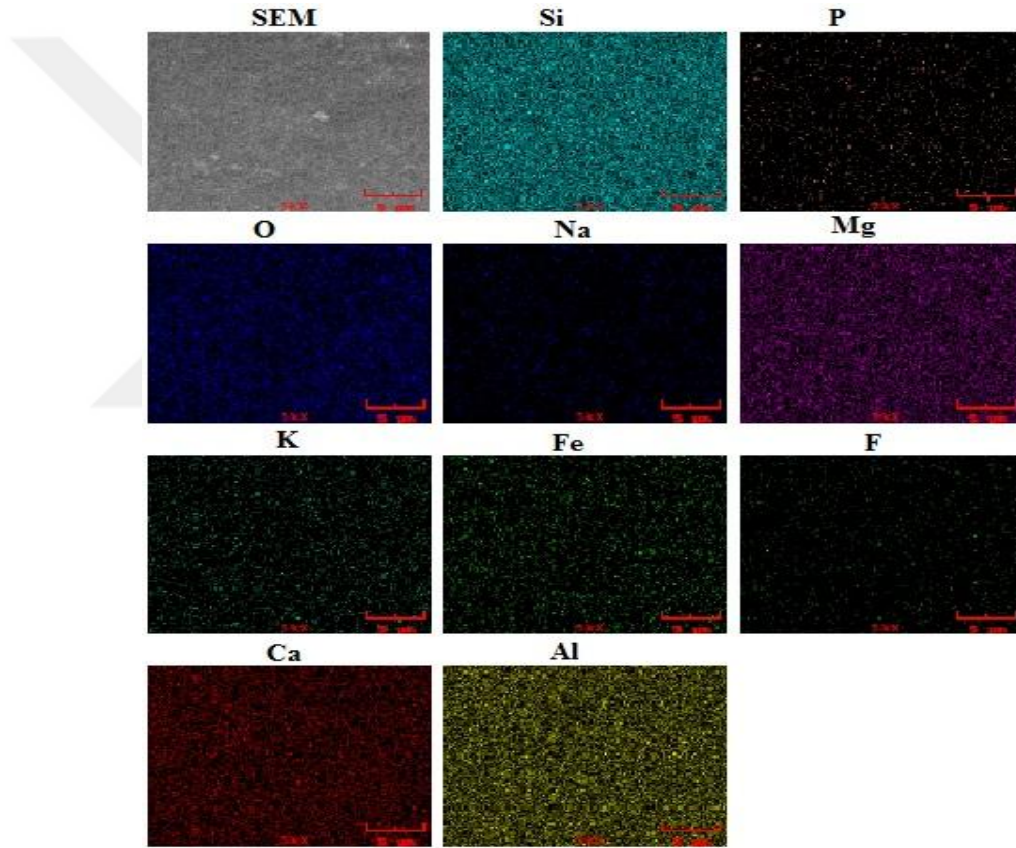
Şekil 6.6. 660°C'de 1 saat ısıtılmış %80 bazalt içeren B80 cam-seramiğine ait SEM mikroyapısı üzerinde yapılan X-ışınları elementel analizi (X-Ray Map)



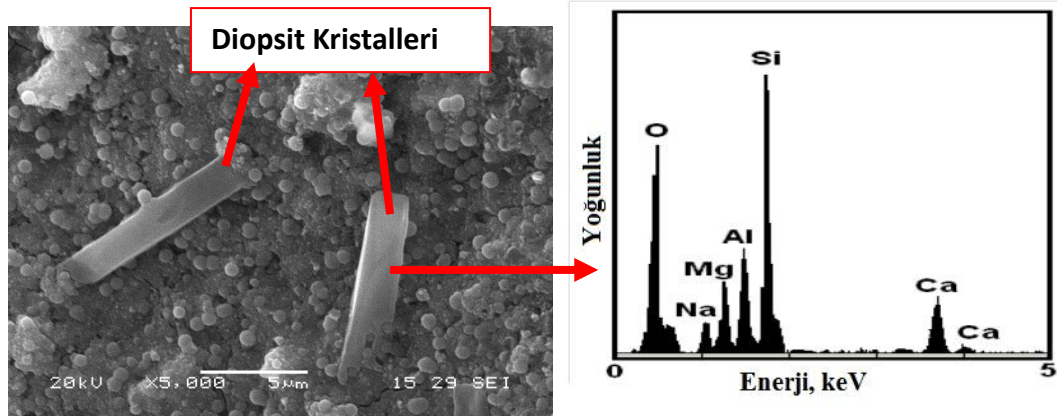
Şekil 6.7. B80 Cam-seramiğinin 760 °C'de ısıtılmış sonrası SEM mikroyapısı



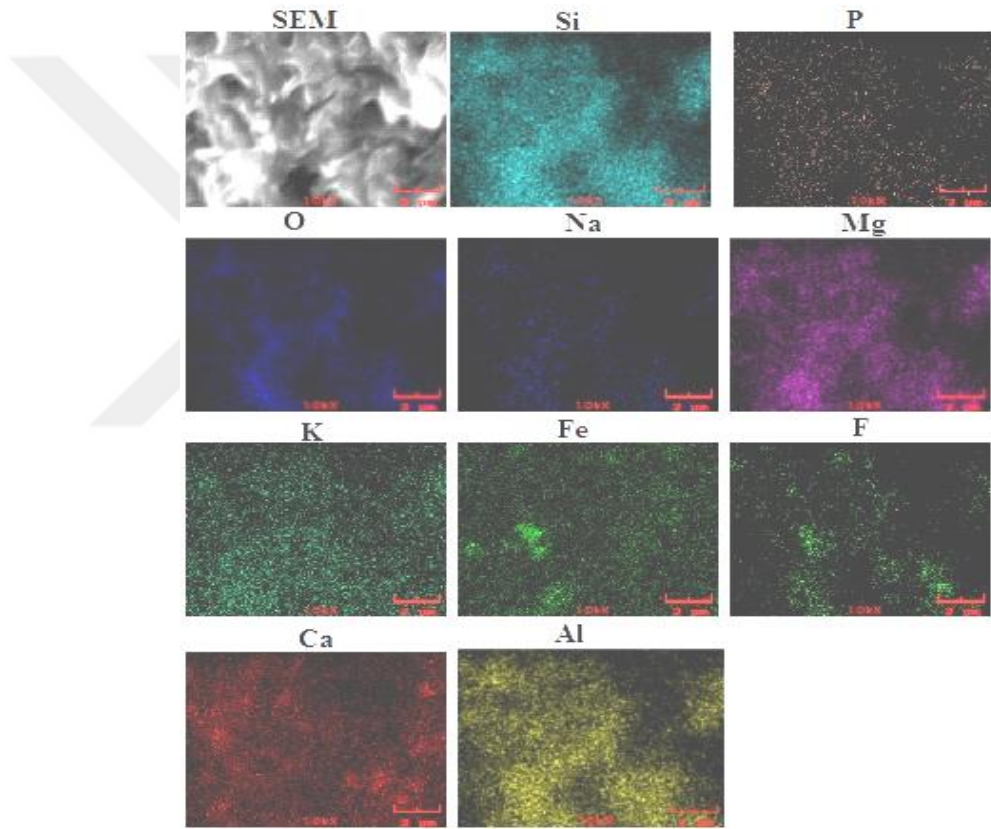
Şekil 6.8. B80 Cam-seramiğinin 860 °C’de ısıtıl işlem sonrası SEM mikroyapısı



Şekil 6.9. %80 Bazalt içeren 860°C’de 1 saat ısıtıl işlem görmüş B80 cam-seramiğine ait SEM mikroyapısı üzerinde yapılan X-ışınları elementel analizi (X-Ray Map)



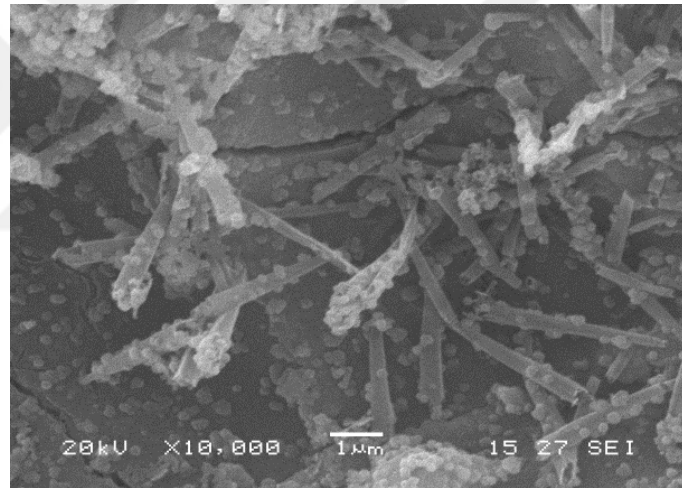
Şekil 6.10. B80 Cam-seramiğinin 975 °C'de ısıtılma sonrası SEM mikroyapısı



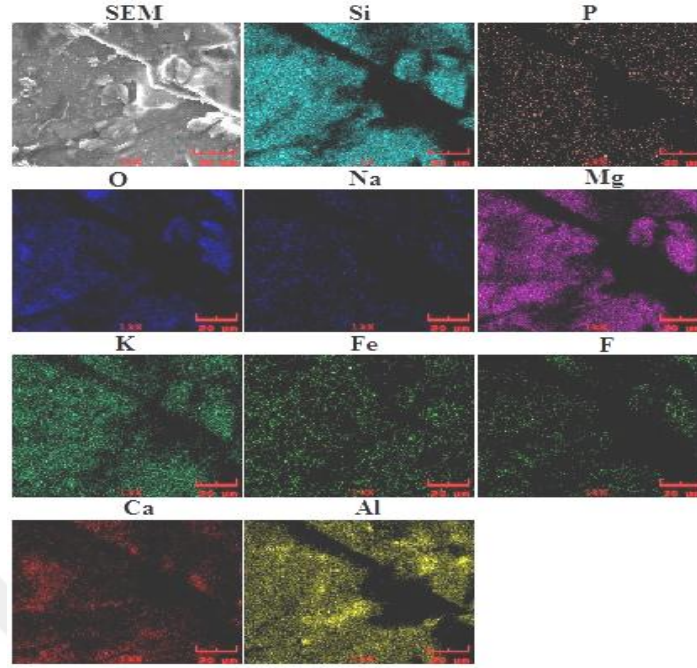
Şekil 6.11. %80 bazalt içeren, 975°C'de 1 saat ısıtılma görmüş B80 cam-seramiğine ait SEM mikroyapısı üzerinde yapılan x-ışınları elementel analizi (X-Ray Map)

Şekil 6.12.'de mika cam-seramik yapısının camsı ana yapı üzerinde sütunlu yapılar şeklinde olduğu açıkça görülmektedir. 680°C'de mikro çatlaklarda dâhil olmak üzere kalıntı cam yapıları gözlenmektedir. Bu numunenin XRD analiz sonuçlarından yaklaşık 27°'deki yoğun pik mika cam-seramik fazlarına karşılık gelmektedir. SEM resimleri XRD sonuçları ile uyum göstermektedir ve 680°C'de mika cam-seramik

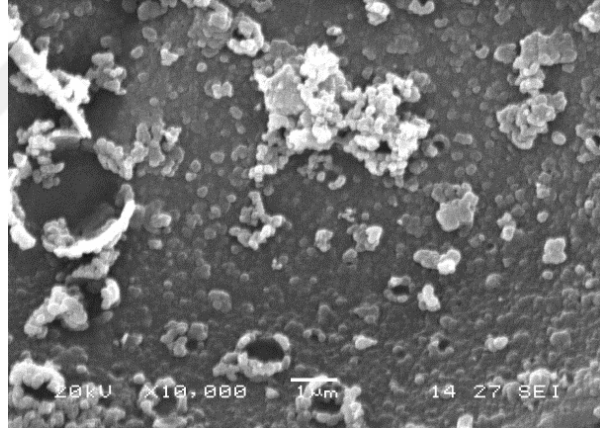
oluşumunun etkinliği yüksek sıcaklıklardan daha fazladır. Sıcaklık 820°C'ye çıktığında sütunsal yapı kaybolmakta Demirli Sanidin gibi diğer fazlar oluşmaktadır. B90 numunesinde mikro yapıda Ojit kristallerinin baskın olduğu gözlenmektedir. Muhtemelen Ojit yapılarına karşılık gelen taneler yaklaşık 0,5 µm boyutundadır. Kim yaptığı çalışmada benzer tane boyutuna sahip sarmal (lahanamsı) yapıları Ojit fazları olarak belirtmiştir [85]. Diğer taraftan, Şekil 6.17.'de daha yoğun ve düz yüzeylerle birlikte camsı yapı içine gömülmüş kristaller açıkça görülmektedir. Sütunlu kristaller yoğun olarak ve sırayla dizilmişler, tanelerin küçük parçacıkları sütunsal yapılar arasında dolmuştur. Kristalizasyon sıcaklığı yükseldiğinde çubuksal Diopsit yapıları açıkça oluşmuştur. Ojit ve Diopsit fazları bazalt esaslı cam-seramiklerinin karakteristik yapılarıdır. Ayrıca bu fazlar Ca, Mg, Al, Fe ve Si oksitleri içeren cam-seramik sistemleri için geneldir.



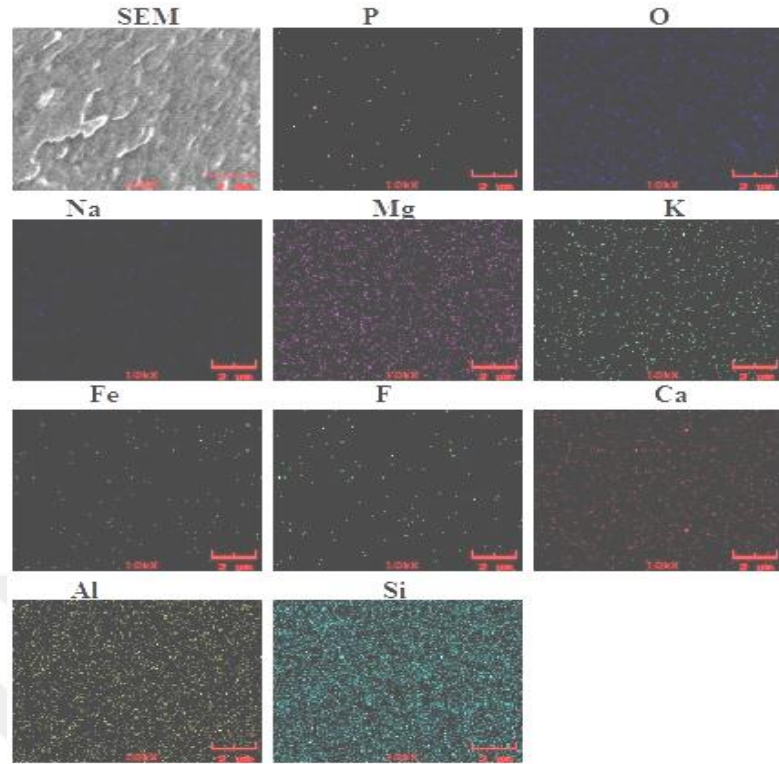
Şekil 6.12. B85 Cam-seramiğinin 680°C'de ısıtılma işlemi sonrası SEM mikroyapısı



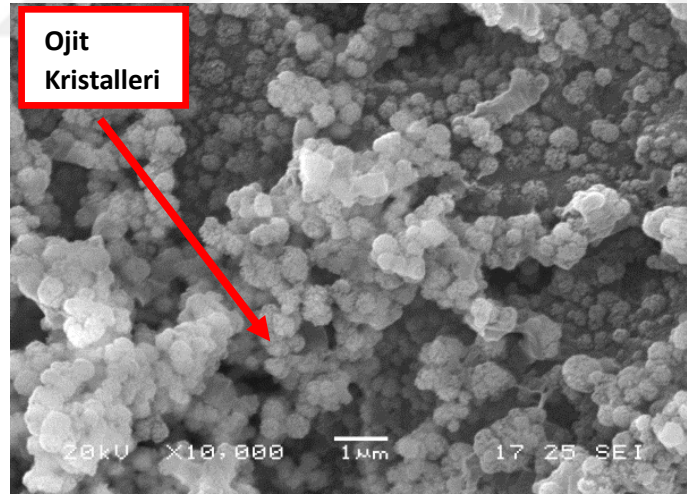
Şekil 6.13. % 85 Bazalt içeren ve 680°C’de 1 saat ısıtılmış cam-seramiğe ait SEM mikroyapısı üzerinde yapılan x-ışınları elementel analizi (X-Ray Map)



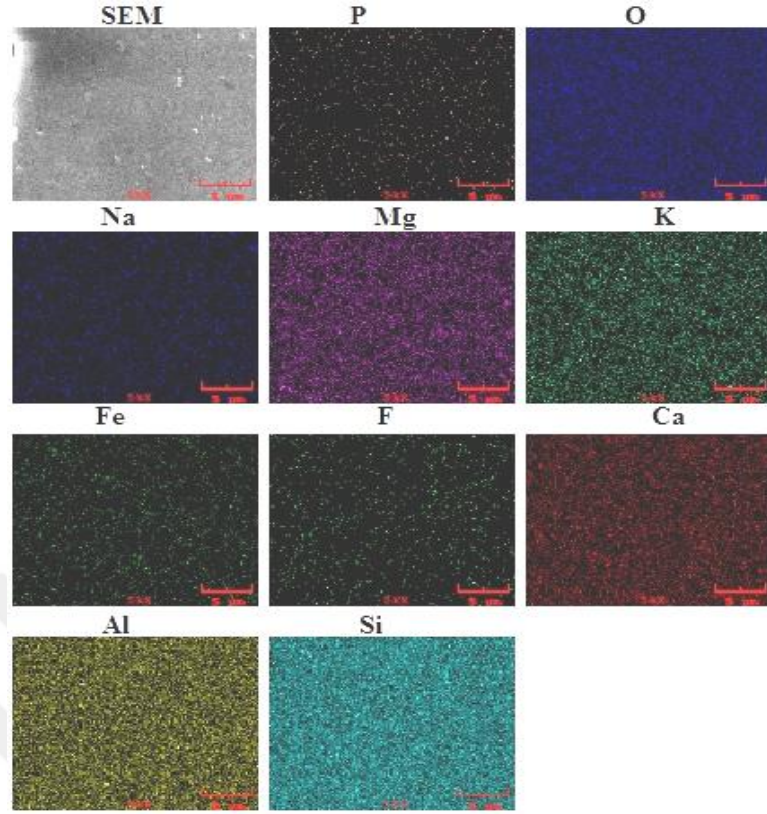
Şekil 6.14. B85 Cam-seramiğinin 820 °C’de ısıtılmış sonrası SEM mikroyapısı



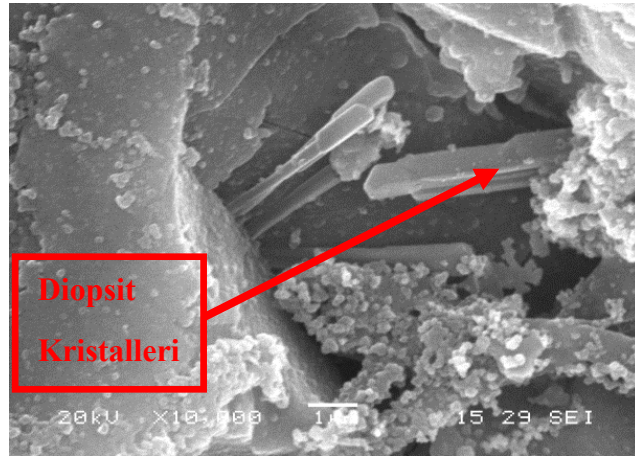
Şekil 6.15. 820°C'de ısıtılmış B85 cam-seramiğine ait SEM mikroyapısı üzerinde yapılan x-ışınları elementel analizi (X-Ray Map)



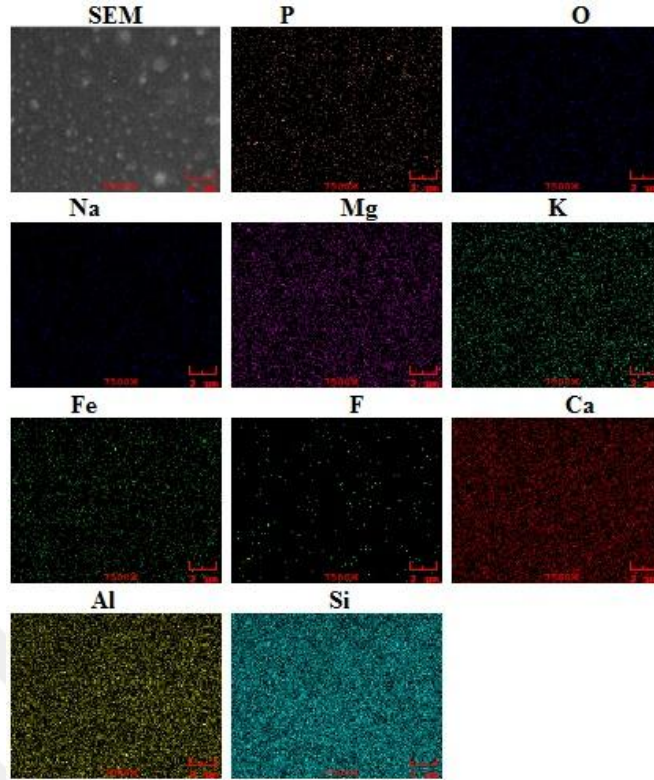
Şekil 6.16. B90 cam-seramiğinin 750 °C'de ısıtılmış sonrası SEM mikroyapısı



Şekil 6.17. 750°C'de 1 saat ısıtılmış B90 cam-seramiğine ait SEM mikroyapısı üzerinde yapılan x-ışınları elementel analizi (X-Ray Map)



Şekil 6.18. B90 Cam-seramiğinin 830 °C'de ısıtılmış SEM mikroyapısı



Şekil 6.19. 830°C’de 1 saat ısıt işlem görmüş B90 cam-seramiğine ait SEM mikroyapısı üzerinde yapılan x-ışınları elementel analizi (X-Ray Map)

6.3. Fiziksel Özelliklerin Belirlenmesi

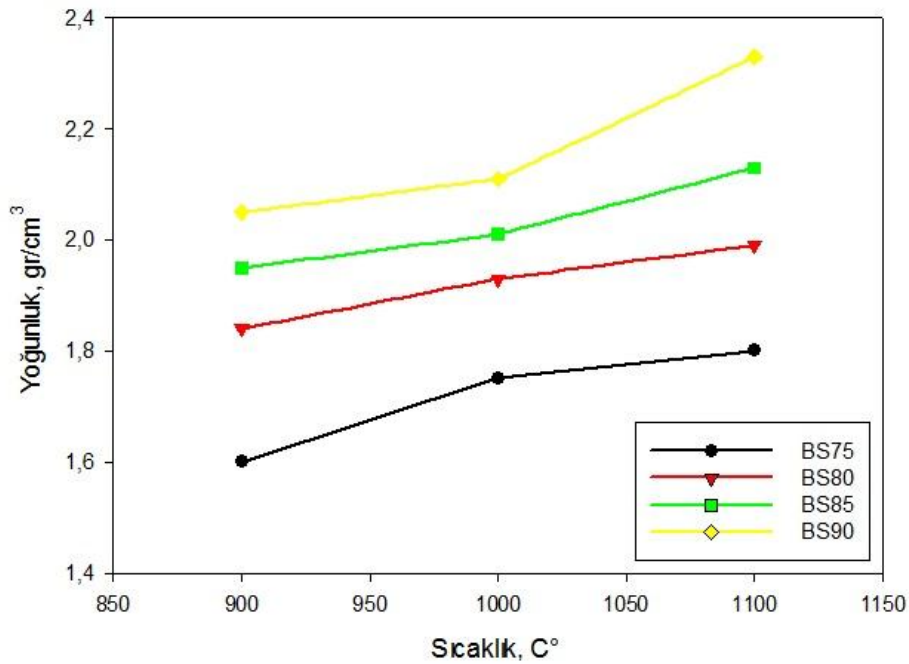
6.3.1. Sinter cam-seramiklerde yoğunluk, % gözenek ve % su emme ölçümleri

Tablo 6.2.’de Sinter cam-seramiklerin Archimedes prensibine göre hesaplanmış yoğunluk hesapları verilmiştir. Numunelere ait yoğunluk değerlerinin ısıt işlem sıcaklığına bağlı grafikleri de Şekil 6.20.’de görülmektedir. Şekil ve tablo incelendiğinde artan bazalt içeriği ile yoğunluk değerlerinin genel olarak arttığı gözlenmektedir. Bu durum bütün numunelerde artan sıcaklıkla birlikte yoğunlaşmanın artmasıyla açıklanmaktadır. Numunelerin kendi içinde değerlendirilmesi yapıldığında da aynı sonuçlar gözükmemektedir. Artan sıcaklıkla birlikte daha yoğun yapıların oluştuğu düşünülmektedir. Bazalt içeriğinin artması ile bileşimde daha fazla cam yapısını teşvik edici modifiye edici oksitlerin (alkali ve toprak alkali oksitler) artmasına bağlı olarak bünyede gözenek azalmakta ve yoğunluk değerleri artmaktadır. Ayrıca, sinterleme sıcaklığının artışıyla daha iyi sinterlemenin olması, gözeneklerin azalması da grafikte görülebilmektedir. Bunların yan ısıra, sinterleme

sıcaklığının artışı ile MgF_2 içeriğindeki F buharlaşması gerçekleşmekte [86] olup bu durum yüksek MgF_2 katkılı bileşimlerde görülebilmektedir. XRD analizlerinde bahsedildiği gibi, bazalt katkısının artması ile yapıda hakim olan diopsidik-ojit fazı da yoğunluk artışına neden olmaktadır.

Tablo 6.2. Cam ve cam seramiklerin yoğunluk değerleri

Numune	Isıl işlem sıcaklığı (°C)	Yoğunluk (g/cm ³)
BS75	900	1,6000
BS75	1000	1,7500
BS75	1100	1,8000
BS80	900	1,8400
BS80	1000	1,9300
BS80	1100	1,9900
BS85	900	1,9500
BS85	1000	2,0100
BS85	1100	2,1300
BS90	900	2,0500
BS90	1000	2,1100
BS90	1100	2,3300



Şekil 6.20. Sinter cam-seramiklerin uygulanan ısıtma sıcaklıklarına bağlı yoğunluk grafiği

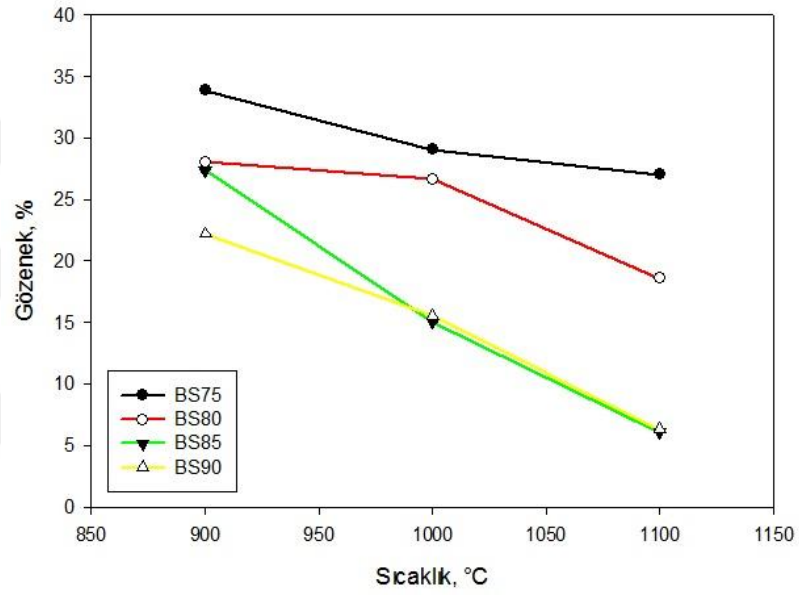
Tablo 6.3.'de sinter cam-seramiklerin % gözenek değerleri, Şekil 6.21.'de ise bu değerlerin ısıtma sıcaklığına bağlı olarak değişimi verilmiştir.

Tablo 6.3. Sinter cam-seramiklerde ısıtma sıcaklıklarına bağlı % gözenek değerleri

Numune	Isıtma Sıcaklığı	%Gözenek
BS75	900	33,86
BS75	1000	29,0495
BS75	1100	27,0479
BS80	900	28,06
BS80	1000	26,66
BS80	1100	18,55
BS85	900	27,3829
BS85	1000	14,9942
BS85	1100	6,0634
BS90	900	22,1994
BS90	1000	15,5381
BS90	1100	6,2800

Sonuçlar incelendiğinde artan ısıtma sıcaklığı ile % gözenek değerlerinin düştüğü gözlenmektedir. Bu durum bünyede artan bazalt katkısının daha fazla cam oluşumu etkisi göstermesi ve bu numunelerde elde edilen fazların yoğunluklarının daha yüksek olması ile açıklanabilir. XRD sonuçlarında belirtilen BS75 kodlu numunede genel

olarak CaF_2 ve flogopit fazlarının baskın olduğu gözlenirken BS80-85 ve 90 kodlu numunelerde artan bazalt katkısı ile Ojit ve Diopsit fazlarının yoğun bir şekilde kristallendiği tespit edilmiştir. Literatürde yapılan incelemede Ojit ve Diopsit fazlarının CaF_2 fazlarından daha yüksek yoğunlukta olması bu durumu destekler niteliktedir. MgF_2 'ün 1000-1300°C arasında parçalanması [86] yüksek MgF_2 katkılı BS75 numunesinde yüksek sıcaklıklarda daha fazla gözenek oluşumuna yol açtığı düşünülmektedir.



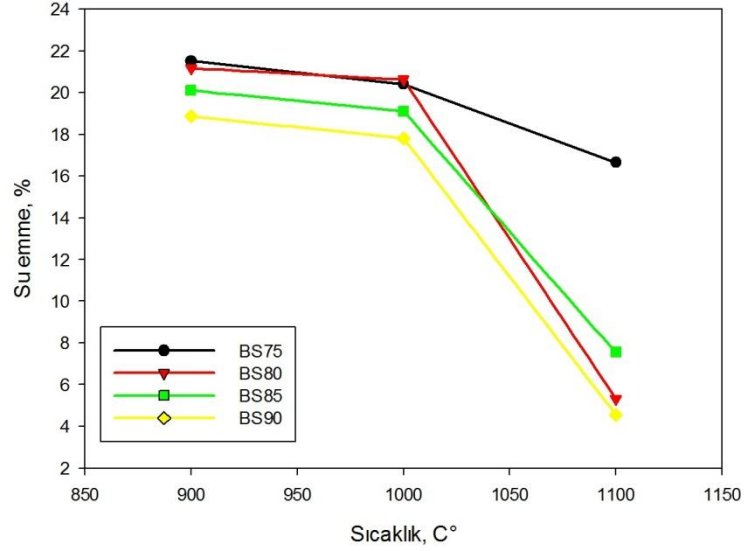
Şekil 6.21. Sinter cam-seramiklerin ısıtım sıcaklığı - %gözenek grafiği

Tablo 6.4.'de sinter cam-seramiklerin Archimedes prensibine göre hesaplanmış % su emme değerleri verilmiştir.

Tablo 6.4. Sinter cam-seramikleri % su emme değerleri

Numune	Isıl işlem sıcaklığı (°C)	%Su emme
BS75	900	16,6500
BS75	1000	20,4100
BS75	1100	21,5200
BS80	900	21,1700
BS80	1000	20,6300
BS80	1100	5,3200
BS85	900	20,1100
BS85	1000	19,1100
BS85	1100	7,5500
BS90	900	18,8800
BS90	1000	17,8100
BS90	1100	4,5600

Şekil 6.22.'de ise % su emme değerlerinin ısıtma işlem sıcaklığına bağlı olarak değişim grafikleri görülmektedir.



Şekil 6.22. Isıtma işlem sıcaklığına bağlı % su emme grafiği

Tüm numunelerde artan ısıtma sıcaklığı ile su emme değerlerinin azaldığı görülmektedir. Bu sonuç yoğunluk ve % gözenek sonuçları ile birbirini destekler niteliktedir. Numunelerde artan ısıtma işlem sıcaklığı ve bazalt katkısına bağlı olarak gözenek miktarının azalması ve yoğunlaşmanın etkisiyle su emme değerlerinin düştüğü tespit edilmiştir. Bu durumun yine bazalt içeriğinin cam yapma etkisi ve Ojit ve Diopsit fazlarının yüksek yoğunlukları etkisinde gerçekleştiği düşünülmektedir.

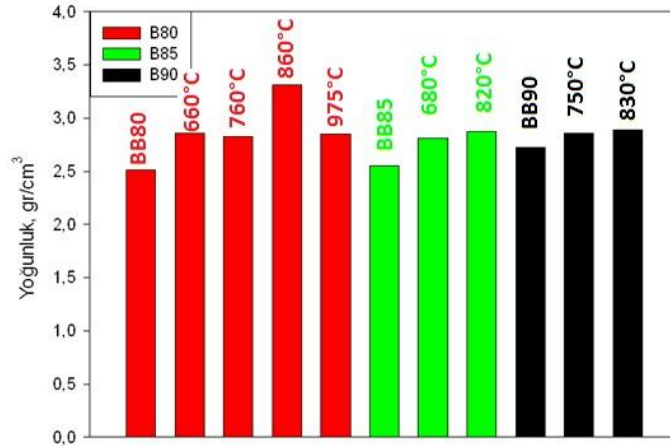
6.3.2. Ergitme yöntemiyle üretilen cam ve cam-seramiklerde yoğunluk

Tablo 6.5. ve Şekil 6.23.'de cam ve ergitme yöntemiyle üretilen cam-seramiklerin yoğunluk değerleri verilmiştir. Yoğunluk değerleri incelendiğinde bütün numune gruplarında camdan cam seramiğe geçişlerde kristallenmenin etkisi ile yoğunlukların arttığı gözlenmektedir [29]. Cam seramik numunelerin kendi içerisindeki yoğunluk değerleri karşılaştırıldığında ise % 80 bazalt içeren B80 kodlu numune grubunda elde edilen değerlerin diğerlerinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durumun bu numune grubundaki nispeten düşük bazalt içeriği ile ilgili olduğu düşünülmekte olup, bünyede azalan bazaltın diğerlerine göre daha az camlaşma etkisi gösterdiği

değerlendirilmektedir. Elde edilen en yüksek yoğunluk değeri 860°C’de işlem görmüş cam seramik numunede elde edilmiştir. Bu değer 975°C’ye gelindiğinde ani olarak düşmektedir. Bu düşüşün bünyedeki MgF_2 parçalanması ve florun buharlaşma ile bünyeyi terk etmesi ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Diğer numunelere bakıldığında benzer davranışların olduğu görülmekte, ilk numuneye kıyasla 900°C üzerine çıkılmadığı için MgF_2 parçalanmasının etkin olarak gerçekleşmediği düşünülmektedir. Buna bağlı olarak B80 numunesine benzer ani bir düşüş gözlenmemiştir.

Tablo 6.5. Cam ve cam-seramiklerin yoğunluk değerleri

Numune	Isıl işlem sıcaklığı (°C)	Yoğunluk (g/cm ³)
B80	-	2,5100
B85	-	2,5500
B90	-	2,7200
BB80	660	2,8600
BB80	760	2,8300
BB80	860	3,3100
BB80	975	2,8500
BB85	680	2,8100
BB85	820	2,8700
BB90	750	2,8600
BB90	830	2,8900



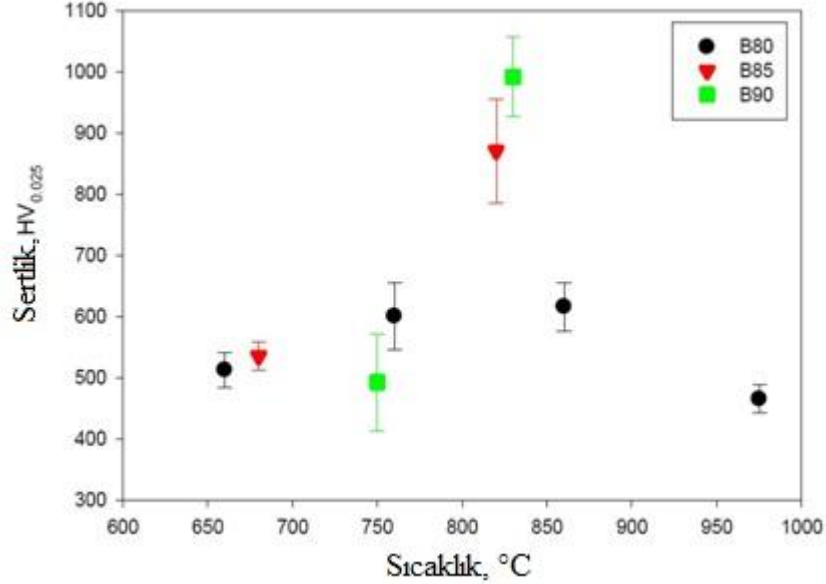
Şekil 6.23. Ergitme yöntemiyle üretilen cam-seramiklerde ısıtım sıcaklığına bağlı yoğunluk grafiği

6.4. Mikrosertlik Ölçümü ve Kırılma Tokluğu Ölçümü

Ergitme yöntemiyle üretilen cam ve cam-seramiklerin mikrosertlik ve kırılma tokluğu değerleri Tablo 6.6. ve Tablo 6.7.'de, bu değerlerin grafikleri de Şekil 6.24. ve 6.25.'de gösterilmiştir.

Tablo 6.6. Cam ve ergitme yöntemiyle üretilen cam-seramiklerin sertlik değerleri

Numune kodu	Isıl işlem sıcaklığı °C	Sertlik H_v	Uygulanan yük(gr)	Uygulanan süre(sn)
BB80	660	594,625±28,715	25	10
BB80	760	600,75±55,1355	25	10
BB80	860	616,125±39,523	25	10
BB80	975	368,375±23,366	25	10
BB85	680	635,375±22,366	25	10
BB85	820	871,25±84,8725	25	10
BB90	750	469,75±79,5410	25	10
BB90	830	991,875±65,3418	25	10
B80	-	731,25±5,0955	50	10
B85	-	812,875±34,4526	50	10
B90	-	825,625±34,1632	50	10



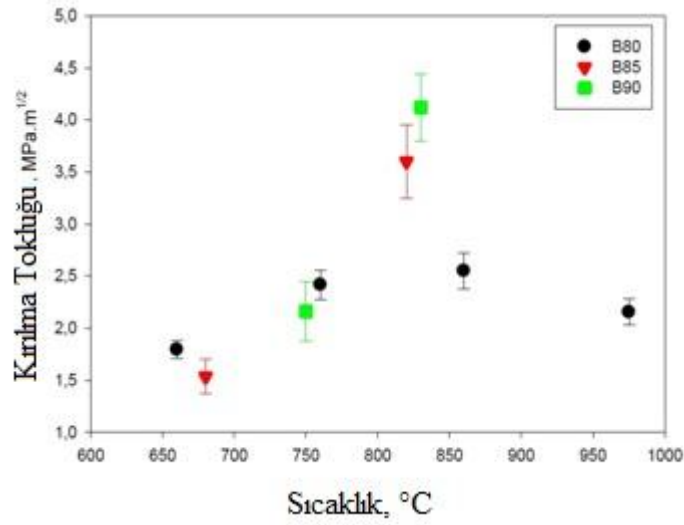
Şekil 6.24. Cam-seramiklerin ısıtım işlem sıcaklıklarına göre sertlik grafiği.

Grafikler incelendiğinde B80 numunesinde sıcaklığın 860°C'ye yükselmesiyle sertlikte artış gözlenmiş ve daha sonra 975°C'ye çıkıldığında ise ani bir düşüş olmuştur. Ojit ve Diopsit fazlarının baskın olduğu bazalt esaslı cam-seramikler 700-

1100 HV sertliklere sahiptirler, bu sonuçlar önceki çalışmalarda gösterilmiştir [87]. B80 numunesinde Ojit ve Diopside göre baskın fazlar mika cam-seramik fazları ve Demirli Sanidin fazıdır. SEM, XRD ve EDS analizleri Ojit ve Diopsit kristallerinin varlığını göstermektedir, fakat bileşim bu fazların kristalizasyonu için uygun değildir. 660°C ve 975°C’de ısıtılan B80 numunesinin XRD grafikleri 27°’ mika cam-seramik fazlarına karşılık gelen yoğun pik göstermişlerdir, bu yüzden bu sıcaklıklardaki numunelerin sertlik değerleri birbirine oldukça yakındır. Sonuçlara göre, bu durumlarda mika fazları baskındır ve Demirli Sanidin, Ojit ve Diopsit fazlarının 760°C ve 860°C oluşumları sertlikte artışa neden olmuştur. B85 ve B90 numunelerinde sıcaklık artışıyla sertliklerde artmıştır. 800°C’nin üstünde B85 ve B90 bileşimleri için Ojit ve Diopsit oluşumları gözlenmiş ve sertlikler sırasıyla 874 ve 992 HV ulaşmıştır. Bu değerler Ojit ve Diopsit esaslı cam-seramiklerin karakteristik sertlik değerleridir. Bir diğer önemli nokta ise bileşim olarak B80’den B85 ve B90’a geçildiğinde özellikle 800°C üzerinde kırılma tokluğu ve sertlikte ani bir artış görülmüştür. Uno ve ark. yaptığı çalışmada, Ca^{2+} ile K^+ veya Na^+ iyonlarının yer değişimi yüksek mukavemetli mika cam-seramiklerinin oluşumuyla sonuçlanmıştır [88]. Bazalt bileşimi artan Ca^{2+} iyonunun artışıyla artmaktadır bu yüzden bu çalışmada da benzer etkiler görülmektedir.

Tablo 6.7. Cam ve cam-seramiklerin, uygulanan yük ve süreye göre kırılma tokluğu değerleri

Numune	Isıl işlem sıcaklığı °C	Kırılma tokluğu K _{IC}	Uygulanan Yük (gr)	Uygulanan Süre (sn)
BB80	660	1,79345	100	15
BB80	760	2,41615	100	15
BB80	860	1,7201	100	15
BB80	975	2,15318	100	15
BB85	680	1,53505	100	15
BB85	820	3,601	100	15
BB90	750	2,612	100	15
BB90	830	4,1213	100	15
B80	-	2,9394	300	15
B85	-	2,01006	200	15
B90	-	1,9043	200	15

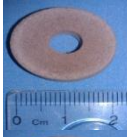
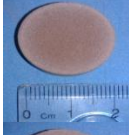
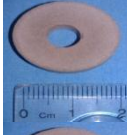
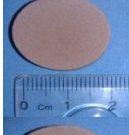
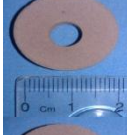
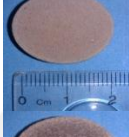
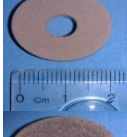
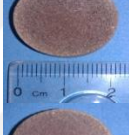
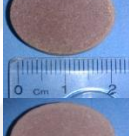
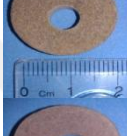
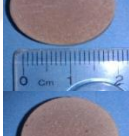
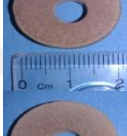
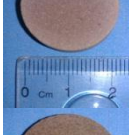
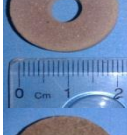
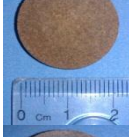
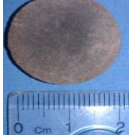
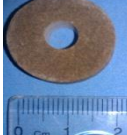
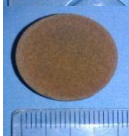
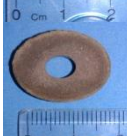


Şekil 6.25. Cam-seramiklerin ısıtılma sıcaklıklarına göre kırılma toklukları.

6.5. İşlenebilirlik

6.5.1. Sinter cam-seramiklerde işlenebilirlik

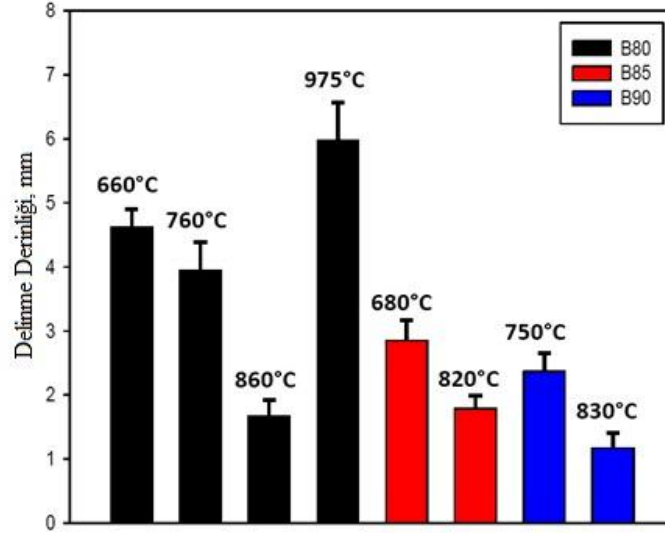
Şekil 6.26.'da sinter cam-seramiklerin işlenebilirlik testi öncesi ve işlenebilirlik testi sonrası makro görüntüleri, numune kodu ve sinterleme sıcaklıklarına göre verilmiştir. Sinter cam-seramik numunelerin işlenebilirliği; 5 mm elmas uçlu, kontrolsüz yük uygulanan matkapta 205 devir/dak hızla delinerek tespit edilmiştir. Yapılan işlenebilirlik testinde cam-seramiklerin sorunsuz delinebildiği gözlenmiş olmasına rağmen en iyi işlenebilirlik XRD sonuçlarının da desteklediği gibi BS75 numunesinde görülmüş ve artan bazalt bileşeniyle işlenebilirlik özelliği azalmıştır.

Numune Kodu	Sinterleme Sıcaklığı °C	İşlenebilirlik Testi Öncesi	İşlenebilirlik Testi Sonrası
BS75	900		
BS80	900		
BS85	900		
BS90	900		
BS75	1000		
BS80	1000		
BS85	1000		
BS90	1000		
BS75	1100		
BS80	1100		
BS85	1100		
BS90	1100		

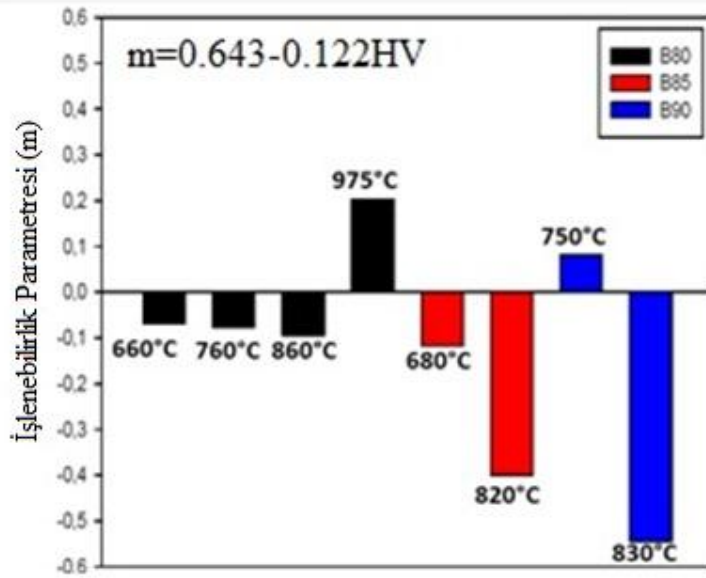
Şekil.6.26. Sinter cam-seramiklerin işlenebilirlik testi öncesi ve işlenebilirlik testi sonrası makro görüntüleri

6.5.2. Ergitme yöntemiyle üretilen cam-seramiklerde delme derinliği ve işlenebilirlik

Ergitme yöntemiyle üretilen ve 3 mm elmas uç kullanılarak 440 devir/dk delme hızında 20 N yükün 20 sn uygulanmasıyla delinen cam-seramiklerin delme derinlikleri Şekil 6.27.'de verilmiştir.



Şekil 6.27. Cam-seramiklere ait delme derinliği grafiği



Şekil 6.28. Cam-seramiklere ait delme işlenebilirlik parametresi grafiği

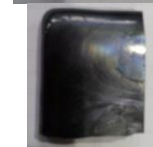
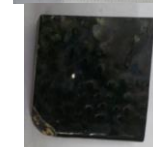
İşlenebilir cam-seramiklerde delme derinliğinin yüksek olması genellikle iyi işlenebilirlik anlamına gelir. Delinme derinlikleri bu çalışmada 1.17 mm ve 5.97 mm arasında değişmektedir (Şekil 6.28.). Bu sonuçlar ticari tozlardan üretilmiş cam-seramik sistemlerinde elde edilmiş sonuçlarla benzerlik göstermektedir. Wang ve ark. saf tozlardan üretilmiş işlenebilir cam-seramiklerde elde ettiği sonuçlar 2.23-5.05 mm aralığındadır. Fakat işlenebilirlik parametresi (m) sıcaklık ve bileşime bağlı olarak farklı sonuçlar göstermiştir. Literatürde işlenebilirlik değerinin pozitif değer alması işlenebilir cam seramikler için iyi işlenebilirlik, negatif değer ise uygun olmayan işlenebilirlik olarak açıklanmıştır. Wang ve ark. yaptığı çalışmada negatif işlenebilirlik değerine sahip cam-seramiklerin başarılı bir şekilde delindiği gösterilmiştir. Negatif değere sahip olması pozitif işlenebilirlik değerine sahip olanla karşılaştırıldığı zaman daha fazla kesme enerjisine sebep olur, negatiflik arttıkça kesme enerjisi de artar [89].

B80 numunesinde en yüksek delinme derinliği 975°C'de ısıtılma uygulanan numunede elde edilmiştir ve işlenebilirlik değeri pozitiftir. Bu numunede sıcaklığın 975°C'ye çıkması delinme derinliğinin düşmesine neden olmuştur. XRD sonuçlarında belirtildiği gibi B80 numunesinde yüksek flor bileşeni ve düşük bazalt bileşeni sayesinde diğer bileşimlere göre mika fazlarının kristalizasyonu için çok da iyi şartlar sağlanmıştır. Ayrıca bazaltta bulunan Fe_2O_3 bileşeni de cam-seramiğin kristalizasyonuna katkı sağlamıştır. 860°C'de ısıtılmış olan numune hariç diğer bileşimlerle karşılaştırıldığında en fazla delinme derinliği B80 numunelerinde sağlanmıştır. 820°C, 830°C ve 860°C'lerde ısıtılma görmüş numunelerin delinme derinlikleri birbirine oldukça yakındır ve en kötü delinme derinlikleri bunlarda elde edilmiştir. B80 numunesinde, mika fazları olanlarla karşılaştırıldığında Demirli Sanidin fazı olanların işlenebilirlikleri daha kötü olduğu görülmektedir [90].

Diopsit kristalleri çubuğu ve iğnemi yapıdan dolayı orta derece işlenme davranışına sahiptir. B90 numunesinde Diopsit ve Ojit fazları baskın olduğu için diğer bileşimlerle kıyaslandığında en kötü işlenme özelliği bu numunede görülmektedir. Yüksek sıcaklık ve yüksek flor etkisinin bir arada bulunduğu 975°C'de ısıtılmış B80 numunesinde yoğun mika fazları sayesinde en iyi delinme derinliği değeri edilmiştir. İşlenebilirlik parametresi sonuçları ve delme test sonuçları birbirini desteklemekte, 975°C'de

ısıtılmış B80 numunesi en iyi işlenebilirlik performansını sergilemektedir. Diğer negatif işlenebilirlik parametreleri de yüksek kesme enerjilerine işaret etmektedir. Tablo 6.8.'de cam-seramiklerin işlenebilirlik testi öncesi ve sonrası makro görüntüleri, numune kodu ve ısıtılma sıcaklıklarına göre verilmiştir.

Tablo 6.8. Cam-seramiklerin ısıtılma sıcaklıkları ve delme sonrası görüntüleri

Numune Kodu	Isıl İşlem sıcaklığı °C	İşlenebilirlik testi öncesi	İşlenebilirlik testi sonrası
BB80	660		
BB80	760		
BB80	860		
BB80	975		
BB85	680		
BB85	820		
BB90	750		
BB90	830		

BÖLÜM 7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

7.1. Sonuçlar

Bu çalışmada Konya yöresinden elde edilen doğal volkanik bazalt kayalarından işlenebilir cam-seramik malzemelerin üretim imkânları araştırılmıştır. Bazalta işlenebilirlik özelliklerini kazandırmak amacıyla sabit oranda K_2O ve değişen oranlarda MgF_2 ilavesi yapılarak üç farklı bileşim hazırlanmıştır. Sinterleme ve ergitme yöntemleri olmak üzere iki farklı yöntem kullanılarak cam-seramikler üretilmiştir. Sinter cam-seramikleri 900, 1000 ve 1100°C sıcaklıklarda ısıtıl işlem uygulanmıştır. Ergitme yöntemi ile üretilen cam-seramiklerin ısıtıl işlem sıcaklıkları DTA analizleri yardımıyla belirlenmiştir.

Çalışmadan elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir:

- a. Ergitme yöntemiyle elde edilen cam-seramiklerde B75 numunesinin çok gözenekli ve kırılgan olduğu görülmüş ve herhangi bir ısıtıl işlem ve karakterizasyon çalışması yapılmamıştır.
- b. Cam-seramiklerin DTA analizlerinde B80 numunesinde 4 adet ekzotermik pik gözlenmiştir. Bu piklerin karşılık geldiği sıcaklıklar; 660, 760, 860 ve 975°C olarak tespit edilmiştir. B85 numunesinde 680 ve 820°C, B90 numunesinde 750 ve 830°C’lerde ikişer ekzotermik pik belirlenmiştir. Belirlenen bu sıcaklıklarda numunelere ısıtıl işlem uygulanmıştır.
- c. Sinter cam-seramikler 900, 1000 ve 1100 °C’lerde ısıtıl işlem uygulanmıştır.

- d. Deneysel çalışmalarda kullanılan B80, B85 ve B90 numuneleri için DTA analizlerinde cam dönüşümü anlamına gelen endotermik piklerin değerleri sırasıyla 620 °C, 625 °C ve 655 °C olarak belirlenmiştir.
- e. Ergitme yöntemiyle üretilen cam-seramiklerin XRD analizinde Demirli flogopit, Demirli Sanidin, Ojit ve Diopsit fazları görülmüştür.
- f. Sinter cam-seramiklerin XRD analizlerinde ise Nefelin, Ojit, Diopsit, Kalsiyum Florit ve Flor-flogopit fazları tespit edilmiştir.
- g. Sertlik ölçümleri sonucunda en az sertlik değeri B80 numunesinde 975°C’de tespit edilmiş ve $368,375 \pm 23,366 (\frac{kgf}{mm^2})$ HV olarak ölçülmüştür. En büyük değer ise B90 numunesinde 830°C’de $991,875 \pm 65,3418 (\frac{kgf}{mm^2})$ HV olarak ölçülmüştür.
- h. Kırılma tokluğu değerleri incelendiğinde en yüksek değer B90 numunesi için 830°C’de 4,1213 ve en düşük değer 680°C’de ısıtma işlemi uygulanan B85 numunesinde 1,53505 olarak tespit edilmiştir.
- i. Cam-seramiklerin SEM görüntüleri incelendiğinde tüm numunelerde işlenebilirlik özelliğini sağlayan Demirli flogopit faz yapısının varlığı görülmüştür.
- j. Sinter cam-seramiklerin hepsi sorunsuz bir şekilde delinmiştir, fakat en iyi işlenebilirlik BS75 numunesinde görülmüş ve artan bazalt bileşeniyle işlenebilirlik özelliği azalmıştır.
- k. Ergitme yöntemiyle üretilen cam-seramiklerde en yüksek delinme derinliği B80 numunesinin 975°C’de ısıtma işlemi görmüş numunesinde elde edilmiştir.

7.2. Öneriler

- a. Bileşimde kullanılan MgF_2 ve K_2O oranları değiştirilerek etkileri araştırılabilir.
- b. Farklı katkıları kullanılarak işlenebilirlik üzerindeki etkileri incelenebilir.
- c. Isıl işlem sıcaklık ve süreleri değiştirilerek sıcaklık ve sürenin işlenebilirliğe etkisi araştırılabilir.



KAYNAKLAR

- [1] Mc. Millan, P.W., 1979, Glass-Ceramics, London, Second Edition, Academic Press.
- [2] Yılmaz Ş., Ercenk E., Cam Mükemmel Bir Malzeme, TSE Dergisi, Sayı 46/546, Ankara, Sf. 36-41, 2007.
- [3] Öveçoğlu, M.L., Atık uçucu küller ve cürüflardan geliştirilen cam- seramikler, İ.T.Ü Kimya-Metalurji Fakültesi Endüstriye Yönelik İleri Teknoloji Seramik Malzemeleri Seminer Notları, İstanbul, 1991.
- [4] Moulson A.J. and Herbert J.M., Electroceramics, Materials, Properties, Applications, School Of Materials, Division Of Ceramics, University Of Leeds, 1990.
- [5] Kocabağ D., Camların Kimyası ve Özellikleri, Birsan Yayınları, İstanbul, 2005.
- [6] Bayrak G., Yerli bazaltlardan üretilen cam-seramik esaslı tozların plazma spreyl kaplamalarda kullanılabilirliğinin araştırılması, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Şubat 2009.
- [7] C.B. Carter and M.G. Norton, Ceramic Materials: Science And Engineering, Chapter 21, 2013.
- [8] R. A. Grossmann, Ancient Glass A Guide To The Yale Collection, Yale University Art Gallery, 2002.
- [9] Yılmaz Ş., Ercenk E., TSE Dergisi, 2007, Cam Mükemmel Bir Malzeme, Sayı 46/546, Ankara, Sf. 36-41.
- [10] Arıkan A. D., Standart Tse Dergisi, 2007, Cumhuriyet Kuşaklarının Ortak Gururu Şişecam, Sayı 46/546, Ankara, Sf. 34-35.
- [11] Jones, G.O. , Glass, Second Edition, Chapman and Hall Ltd. and, Science Paperbacks, London, 1971.

- [12] Rawson H., Properties and Applications Of Glass, First Edition, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, 1980.
- [13] Jackson, K. A., Kinetic Processes (Crystal Growth, Diffusion and Phase Transitions In Materials), Wiley-Vcg Verlag Gmbh & Co.Kgaa, Weinheim, 2004.
- [14] Lewis, M.H., Glasses And Glass Ceramics, Chapman and Hall, London, New York, U.S.A, 1989.
- [15] Karasu, B., Ve Ay, N., Cam Teknolojisi, Milli Eğitim Basımevi, Ankara, 2000.
- [16] Batu Orbay, Potasyum Mikası ve Kordierit İçeren İşlenebilir Cam Seramiklere Çekirdeklenme Katalisti (Tio₂) İlavesinin Kristalizasyon Davranışı Ve Elektriksel Özellikler Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi, 2007
- [17] Callister. D. W., Materials Science And Engineering An Introduction, Utah University, Utah, U.S.A, 2007.
- [18] Yılmaz Ş., Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji Ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Cam Ve Cam-Seramik Malzemeler Ders Notları, Sakarya, 2013.
- [19] https://www.Metalurji.Org.Tr/Dergi/Dergi121/D121_1217.Html., Erişim Tarihi: 06.07.2014.
- [20] Martin S.W., Lecture Notes - Iowa State University, Iowa, U.S.A, <Http://Mse.Iastate.Edu/Who-Arc/People/Faculty/Steve-W-Martin.Html>, Nisan, 2005.
- [21] Deretarla Z., Emniyet Camları, Standart Tse Dergisi, Sayı 46/546-Kasım, Sf. 34-35, Ankara, 2007
- [22] Paul, A., Chemistry Of Glasses, Second Edition, Chapman And Hall, London, 1990.
- [23] www.optikkablo.com/, Erişim Tarihi; 10. 03. 20013.
- [24] Smith, F. W., Kınıkoğlu Ç., N. G., Malzeme Bilimine Giriş, Kipas Yayıncılık, İstanbul, 2005
- [25] Barsoum, M. W., Fundamentals Of Ceramics, Institute of Physics Publishing Ltd, Bristol And Philadelphia, 2003
- [26] Bourhis E. L., Glass (Mechanics And Technology), Wiley-Vcg, Weinheim, 2008.

- [27] Yılmaz S., Bayrak G., Sen Ş., Sen. U., Characterization Of Basalt-Based Glass-Ceramic Coatings, *Materials and Design*, 27, 10, Pp. 1092-1096, 2006.
- [28] Sivasundaram, M., Glass Ceramics From Pulp and Paper Waste Ash, Department of Mining and Metallurgical Engineering Mcgil University Montreal, Quebec, March 2000.
- [29] Günay, V., Yılmaz, S., Cam-Seramikler Bilim Ve Teknolojisi, Tübitak-Mam, Malzeme Enstitüsü, 2010.
- [30] Headley, T. J., Loehman, R. E., Crystallization of a Glass-Ceramic By Epitaxial Growth, *Journal of The American Ceramic Society*, 67 ,Pp.620-625, 1984.
- [31] Yılmaz, S., Volkanik Bazalt Kayaçlarından Cam-Seramik Malzeme Üretim Koşullarının Araştırılması Ve Özelliklerinin İncelenmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 1997.
- [32] Stanton, K. T., O'flynn, K. P., Nakahara, S., Vanhumbeeck, J. F., Delucca, J. M., Hoogham, B., Study Of The Interfacial Reactions Between A Bioactive Apatite–Mullite Glass–Ceramic Coating And Titanium Substrates Using High Angle Annular Dark Field Transmission Electronmicroscopy, *Journal Of Material Science (Mater. Med.)* 20, Pp.851–857, 2009.
- [33] Partridge, G., An Overview Of Glass-Ceramics. Part 1.Development And Principal Bulk Applications, *Glass Technology*, 35 (3),Pp.116-127, 1994.
- [34] Erol, M., Glass, Glass Ceramic And Sintered Materials Produced From Industrial Wastes, Ph.D. Thesis, Istanbul Technical University, Institute Of Science And Technology, 2006.
- [35] Zarzycki, J., Glasses And The Vitreous State, Cambridge Solid State Science Series, Cambridge, 1991.
- [36] David, E.C., Bruce, K.Z., Noyes Publications, Corrosion Of Glass,Ceramics And Ceramic Superconductors (Principles, Testing,Characterization And Applications), New Jersey 1992.
- [37] Bengisu, M., Seramik Bilimi Ve Mühendisliği, Nobel Yayın Dağıtım,Ankara, 2006.
- [38] Bayrak, G., Yılmaz, S., Crystallization Kinetics Of Plasma Sprayed Basalt Coatings, *Ceramic International*, 32, 4, Pp. 441-446, 2006.
- [39] Türkiye Şişe Ve Cam Fabrikaları A.S, Cam Teknolojisinin Temel İlkeleri, Araştırma Müdürlüğü Teknik Yayınları, İstanbul, 1983.

- [40] Ercenk E., Bazalt Esaslı Sic Takviyeli Cam Ve Cam-Seramik Kaplamaların Özellikleri, Doktora Tezi, 2011.
- [41] Shelby, J. E., Introduction To Glass Science And Technology, Second Edition, The Royal Society And Chemistry, Cambridge, 2005
- [42] W. Höland, G. H. Beall, Glass-Ceramic Technology, Second Edition, 2012 By The American Ceramic Society
- [43] Toydemir, N., Cam Yapı Malzemeleri, Sakarya Gazetecilik Ve Matbaacılık Tic. A. S., Eskişehir, 1990.
- [44] Kingery, W. D., Bowen, H. K., Uhlmann, D. R., Introduction To Ceramics, John Wiley And Sons, New York, 1976.
- [45] Cioffi, R., Pernice, P., Aronne, A., Catauro, M., Quattroni G., Glass-Ceramics From Fly Ash With Added MgO And TiO₂, Journal Of The European Ceramic Society, 14, Pp.517-521, 1994.
- [46] Erdoğan, T. Y., Atık Malzemelerin İnşaat Endüstrisinde Kullanımı: Uçucu Kül Ve Yüksek Fırın Curufu, Endüstriyel Atıkların İnşaat Sektöründe Kullanımı Sempozyumu, S.1-8, Ankara, 1993.
- [47] Yüksek Fırın Prosesi, Ereğli Demir Ve Çelik Fabrikaları T.A.S., Eğitim Müdürlüğü Yayınları, 1991.
- [48] Francis, A. A., Conversion Of Blast Furnace Slag Into New Glass-Ceramic Material, Journal Of The European Ceramic Society, 24, Pp.2819-2824, 2004.
- [49] Erçin Kahveci, A., Diyarbakır Yöresinde Bazalt Taşının Yapı Malzemesi Olarak Kullanımının İncelenmesi Üzerine Bir Arastırma, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2008.
- [50] Bartın Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Metalurji Ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Sertlik Deney Föyü.
- [51] Ercenk E., Bayrak G., Sen U., Yılmaz S., Volkanik Bazalt Kayaçları Ve Seramik Sektöründe Kullanımı, V1. Uluslararası Katılımlı Seramik Kongresi, Bildiriler Kitabı, 37-42, Türk Seramik Derneği & Sakarya Üniversitesi, Sakarya, 30 Ekim –1 Kasım 2006.
- [52] Axinte, E., Glasses As Engineering Materials. A Review, Materials Design, 32, Pp. 1717-1732, 2011.
- [53] Vogel, V., Glass Chemistry, Springer-Verlag, Berlin, 1994.

- [54] James, P.F., Iqbal, Y., Jais, U.S., Jordery, S., And Lee, W.E., Crystallization Of Silicate And Phosphate Glasses, Journal Of Non-Crystalline Solids, 1997.
- [55] Ganguli D., Kumar S., Elements Of Ceramic Science, Vol.2, Indian Institute Of Ceramics, Calcutta, 1984.
- [56] Baik, D.S., No, K.S., And Chun, J.S., A Comparative Evaluation Method Of Machinability For Mica-Based Glass-Ceramics, Journal Of Materials Science, 30, 1801-1806, 1995.
- [57] Baik, D.S., No, K.S., Chun, J.S., And Cho, H.Y., Effect Of The Aspect Ratio Of Mica Crystals And Crystallinity On The Microhardness And Machinability Of Mica Glass Ceramic, Journal Of Materials Processing Technology, 67, 50-54, 1997.
- [58] Chen, X., Hench, L.L., Greenspan, D., Zhong, J. And Zhang X., Investigation On Phase Separation, Nucleation And Crystallization In Bioactive Glass-Ceramics Containing Fluoroflogopit And Fluorapatite, Ceramics International, 24, 401-410, 1998.
- [59] Davis, J.B., Marshall, D.B., Housley, R.M., And Morgan, P.E., Machinable Ceramics Containing Rare-Earth Phosphates, Journal Of American Ceramic Society, 81, 2169-2175, 1998.
- [60] Hoda, S.N., And Beall, G.H., Alkaline Earth Mica Glass Ceramics, Advances In Ceramics, Vol.4, Pp. 287-300
- [61] Yılmaz, S., Günay, V., Cam-Seramik Malzemeler, Metalurji Dergisi, Cilt:23, Sayı:121.
- [62] Kayalı E. S., Seramik Malzemelerin Mekanik Davranışları, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Ders Notları, İstanbul, 1994.
- [63] Liu, C.-J., Shi, P.Y, Zhang, D.Y., Jiang, M. F., Development Of Glass Ceramics Made From Ferrous Tailings And Slag In China, Journal Of Iron And Steel Research International, 14, 2, Pp. 73-78, 2007.
- [64] Tooley, F.V., The Handbook Of Glass Manufacture, Volume Iı Books For Industry, Inc., 1974.
- [65] D. P. Mukherjee, S. K. Das, Synthesis And Characterization Of Machinable Glass-Ceramics Added With B₂O₃, Ceramics International, 2014.
- [66] Yılmaz Ş, Özkan T.O, Günay V, Crystallization Kinetics Of Basalt Glass, Ceramics International 22,417481, 1996.

- [67] S. Wu, Q. Zhou, Y.J. Wang, M. Zhangn, Y.J. Chen, Effect Of Fluorine Content On The Crystallization And Flexural Strength Of Fluoro-Mica Glass Ceramics, *Ceram. Int.* 39, 4187–4190, 2013.
- [68] S. Grujic, N. Blagojevic, M. Tosic, V. Zivonovic, Structural And Crystallization Characteristics Of $K_2O \cdot 23\text{SiO}_2$ Glass, *Ceramic, Silicate*, 49(4)278-282, 2005.
- [69] E. Mohaghegh, A. Nemati, B.E. Yekta, S. Banijamali, F. Rezaei, Influence Of Fe_2O_3 On Non-Isothermal Crystallization Kinetics And Microstructure Of Lithium Titanium Phosphate Glass-Ceramics, *J. Non-Crystal. Sol.* 408 130–13, 2015
- [70] G.A. Khater, A. Abdel-Motelib, A.W. El Manawi, M.O. Abu Safiah, Glass-Ceramics Materials From Basaltic Rocks And Some Industrial Waste, *J. Non-Crystal. Sol.* 358, 1128–1134, 2012.
- [71] B. Matovic, S. Boskovic, M. Logar, Preparation Of Basalt-Based Glass Ceramics, *J. Serb.Chem. Soc.* 68 (6) (2003) 505–510.
- [72] Beall G.H. and Rittler H.L., Basalt glass ceramic. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 55 (1976) 579-582.
- [73] Q. Xiang, Y. Liu, X. Sheng, X. Dan, Preparation Of Mica-Based Glass-Ceramics With Needle-Like Fluorapatite, *Dent. Mat.* 23 251–258, 2007.
- [74] W.A. Deer, R.A. Howie, J. Zussman, *Rock-Forming Minerals: Micas*, Geological Society, London, 2003.
- [75] S. Wang, Effects Of Fe On Crystallization And Properties Of A New High Infrared Radiance Glass-Ceramics, *Environ, Sci, Tech*, 44(12) 4816–4820, 2010.
- [76] Machinable Glass-Ceramics, United States Patent Application Publication, Pub. No.: Us 2002/0157570 A1, 2002.
- [77] W. Zhang, H. Gao, B. Li, Q. Jiao, A Novel Route For Fabrication Of Machinable Fluoramphibole Glass–Ceramics, *Script. Mat.* 55 275–278, 2006.
- [78] P.K. Maiti, A. Mallik, A. Basumajumdar, P. Kundu, Influence Of Fluorine Content On The Crystallization And Microstructure Of Barium Fluoroflogopit Glass-Ceramics, *Ceram. Int.* 36 115–120, 2010.

- [79] S.R. Bohlenl, A.L. Boettcher, V.J. Wall, J.D. Clemens, Stability Of Phlogopite-Quartz And Sanidine-Quartz: A Model For Melting In The Lower Crust, *Cont. Min. Pet.* 83 270-277, 1983.
- [80] M.J. Cattell, T.C. Chadwick, J.C. Knowles, R.L. Clarke, The Crystallization Of An Aluminosilicate Glass In The $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ System, *Dent. Mat.* 21 811-822, 2005.
- [81] E. Bernardo, R. Castellan, S. Hreglich, I. Lancellotti, Sintered Sanidine Glass-Ceramics From Industrial Wastes, *J Euro. Ceram. Soc.* 26 3335-334, 2006.
- [82] E. Mohaghegh, A. Nemati, B.E. Yekta, S. Banijamali, F. Rezaei, Influence Of Fe_2O_3 On Non-Isothermal Crystallization Kinetics And Microstructure Of Lithium Titanium Phosphate Glass-Ceramics, *J. Non-Crystal. Sol.* 408 130-136, 2015.
- [83] M. Rezvani, B. Eftekhari-Yekta, M. Solati-Hashjin, V.K. Marghussian, Effect Of Cr_2O_3, Fe_2O_3 And TiO_2 Nucleants On The Crystallization Behaviour Of $SiO_2-Al_2O_3-CaO-MgO(R_2O)$ Glass-Ceramics, *Ceram. Int.* 31 75-80, 2005.
- [84] Faeghi-Nia, Crystallization And Sintering Behavior Of Phlogopite-Soda Lime Composite, *J. Non-Crystal. Sol.* 357 3385-3391, 2011.
- [85] J.M. Kim, H.S. Kim, Glass-Ceramic Produced From A Municipal Waste Incinerator Fly Ash With High Cl Content, *J. Euro. Ceram. Soc.* 24 2373-2382, 2004.
- [86] Roy W. Rice, *Ceramic Fabrication Technology*, By Crc Press, November 8, 2002.
- [87] E. Ercenk, U. Sen, S. Yilmaz, The Erosive Wear Behavior Of Basalt Based Glass And Glass- Ceramic Coatings, *Tribo, Int.* 52 94-100, 2012.
- [88] T. Uno, T. Kasuga, K. Nakajima, High-Strength Mica-Containing Glass-Ceramics, *J. Am.Ceram. Soc.* 74 3139-3141, 1991.
- [89] P. Wang, L. Yu, H. Xiao, Y. Cheng, S. Lian, Influence Of Nucleation Agents On Crystallization And Machinability Of Mica Glass-Ceramics, *Ceram. Int.* 35 2633-2638, 2009.
- [90] P. Alizadeh, B.E.Yekta, T. Javadi, Sintering Behavior And Mechanical Properties Of The Mica-Diopside Machinable Glass-Ceramics, *J. Euro. Ceram. Soc.* 28 1569-1573, 2008.

ÖZGEÇMİŞ

Bilgehan GÜVEN, 09.09.1990'da Antalya'da doğdu. İlkokul eğitimini Antalya'da, orta ve lise eğitimini Konya'da tamamladı. 2008 yılında Beyşehir Ali Akkanat Anadolu Lisesi'nden mezun oldu. 2008 yılında başladığı İstanbul Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nü 2012 yılında bitirdi. 2013 yılında Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans eğitimine başladı. 2014 yılında Erasmus+ öğrenci değişim programı ile altı ay süresince Çek Cumhuriyeti, Technical University of Ostrava'da eğitim aldı. 2015-2016 dönemimde bir yıl süreyle Yedek Subay olarak Ankara- Mamak'ta görev yaptı. Haziran- Ekim 2016 tarihleri arasında Çağatay Kablo A.Ş. firmasında üretim mühendisi olarak çalıştı. 2017 Nisan itibariyle Masfen Makine Ltd. Şti. firmasında Yurtdışı Satış Sorumlusu olarak çalışmaktadır.