

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

KROMİT CEVHERİNİN BAZALT ESASLI İŞLENEBİLİR CAM-SERAMİKLERE ETKİLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Turhan BAŞARAN

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

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Ediz ERCENK

Ocak 2020

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KROMİT CEVHERİNİN BAZALT ESASLI İŞLENEBİLİR CAM-SERAMİKLERE ETKİLERİ

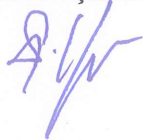
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Turhan BAŞARAN

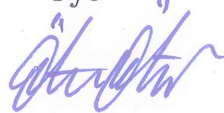
Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 24/01/2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği /oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

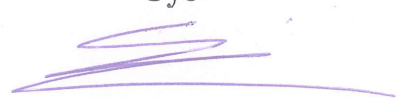
Prof. Dr.
Şenol YILMAZ
Jüri Başkanı



Prof. Dr.
Özkan ÖZDEMİR
Üye



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.

Turhan BAŞARAN

24.12.2019

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın yürütülmesi ve sonuçlandırılmasında değerli fikir ve tecrübeleriyle beni yönlendiren, çalışma süresince her türlü teşvik ve fedakârlığı esirgemeyen saygıdeğer hocam Doç.Dr. Ediz ERCENK'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneyisel çalışmalarım sırasında her türlü olanaklarından yararlandığım Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm Başkanlığı'na ve burada çalışan teknisyenlere teşekkür ederim.

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

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
TABLolar LİSTESİ.....	ix
ÖZET	x
SUMMARY	xi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
CAMLAR.....	3
2.1. Camın Tanımı.....	3
2.2. Cam Yapıları	4
2.3. Cam Oluşum Kriterleri	8
2.3.1. Goldschmidt teorisi	8
2.3.2. Zachariasen teorisi	8
2.3.3. Smekal teorisi	9
2.3.4. Stanworth teorisi	10
2.3.5. Sun teorisi	11
2.3.6. Rawson teorisi	13
BÖLÜM 3.	
CAM SERAMİKLER.....	15
3.1. Cam Seramiklerin Tanımı	15

3.2. Cam Seramiklerin Bilimsel ve Teknolojik Önemi	16
3.3. Cam Seramik Üretim Yöntemleri.....	17
3.3.1. Klasik cam seramik üretim yöntemi	17
3.3.1.1. Cam üretimi	18
3.3.1.2. Camın şekillendirilmesi.....	20
3.3.1.3. Camın kontrollü kristalizasyon ısı işlemi.....	21
3.3.2. Toz yöntemiyle cam seramik üretimi.....	23
3.3.3. Sol-jel yöntemi ile cam seramik üretimi	24
3.4. Atıklardan Cam Seramik Üretimi.....	24
3.5. Cam Seramik Üretiminde Kullanılan Çekirdeklendiriciler.....	25
3.6. Cam Seramiklerin Özellikleri ve Kullanım Alanları	27
 BÖLÜM 4.	
İŞLENEBİLİR CAM SERAMİKLER.....	30
4.1. İşlenebilir Cam Seramiklerin Tanımı	30
4.2. İşlenebilir Cam Seramiklerin Yapısı ve Bileşimi.....	31
4.3. İşlenebilir Cam Seramiklerin Özellikleri	32
4.4. İşlenebilir Cam Seramiklerin Uygulamaları	33
 BÖLÜM 5.	
HAMMADDELER.....	35
5.1. Bazalt	35
5.2. Kromit	37
 BÖLÜM 6.	
MATERYAL VE YÖNTEM	39
6.1. Deney Yapım Aşamaları.....	39
6.2. Hammadde Hazırlama	40
6.3. Cam Seramik Üretimi	42
6.3.1. Cam üretimi	42
6.3.2. Diferansiyel termal analiz (DTA)	44
6.3.3. Cam numunelerin kontrollü kristalizasyon ısı işlemi	45

6.4. Cam ve Cam Seramik Numunelerin Karakterizasyon Çalışmaları	46
6.4.1. X-ışınları difraksiyon analizi (XRD)	46
6.4.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	47
6.5. Kristallenme Kinetiği.....	49
6.6. Fiziksel Özelliklerin Tespiti	52
6.6.1. Metalografik çalışmalar.....	52
6.6.2. Mikrosertlik ölçümü.....	52
6.6.3. Kırılma tokluğu ölçümü	53
6.6.4. İşlenebilirlik testi	55
 BÖLÜM 7.	
ARAŞTIRMA BULGULARI	56
7.1. Giriş	56
7.2. Diferansiyel Termal Analiz	56
7.3. Kristalizasyon Kinetiği	58
7.4. X-Işınları Difraksiyon Analizi.....	62
7.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	70
7.6. Mikrosertlik ve Kırılma Tokluğu Ölçümü	75
7.7. İşlenebilirlik Testi.....	77
 BÖLÜM 8.	
GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	80
8.1. Genel Sonuçlar	80
8.2. Öneriler	82
 KAYNAKLAR.....	83
ÖZGEÇMİŞ.....	91

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Anorthite	: $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$
Augite	: $(\text{Ca}_{0.818}\text{Mg}_{0.792}\text{Fe}_{0.183}\text{Fe}_{0.086}\text{Al}_{0.151}\text{Al}_{0.269}\text{Si}_{1.751})\text{O}_6$
c	: Çatlak Yarı Uzunluğu
CAS	: $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$
Chromite	: FeCr_2O_4
CMAS	: $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$
d	: Piramit İzin Uzun Köşegeni
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
E	: Aktivasyon Enerjisi
E_a	: Kristallenme Aktivasyon Enerjisi
E_c	: Viskoz Akış Aktivasyon Enerjisi
EDS	: Enerji Dağılımı Spektrometresi
Fe-Diopside	: $(\text{Ca}_{1.007}(\text{Mg}_{0.805}\text{Fe}_{0.214})((\text{Si}_{1.75}\text{Fe}_{0.241})\text{O}_6))$,
GPa	: Giga Pascal
Hematit	: Fe_2O_3
Hv	: Hardness Vickers
K_{IC}	: Kırılma Tokluğu
Lizardite	: $\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4)$
Magnesium dichromium oxide	: MgCr_2O_4
MPa	: Mega Pascal
n	: Kristallenme Türünü Tanımlayan Üssel Değer
nm	: Nanometre
P	: Uygulanan Yük
Phlogopite	: $(\text{KMg}_3\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{F},\text{OH})_2$
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
T	: Sıcaklık

t	: Zaman
T _e	: Ergime Noktası
T _g	: Cam Geçiş Sıcaklığı
T _p	: Kristallenme Sıcaklığı
XRD	: X-Işınları Difraksiyon
α	: Isıl Genleşme Katsayısı
β	: Isıtma Hızı
θ	: Temas Açısı
μm	: Mikrometre



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Sıvı-Katı hal arasındaki ilişki ve cam dönüşümü.....	3
Şekil 2.2. (a) Merkezinde bir silikon iyonu ve dört oksijen iyonundan oluşan bir tetrahedron (b) bir silika tetrahedra ağı.....	5
Şekil 2.3. (a) İki boyutlu kristal silikat ağı (b) ağı modifiye edicileri tarafından kırılmış amorf Si-O ağı yapısı.....	7
Şekil 3.1. Cam üretimi için eritme tankı.....	19
Şekil 3.2. Cam üretim aşamaları.....	20
Şekil 3.3. Cam seramik üretimi için işlem aşamaları.....	21
Şekil 3.4. Sıcaklığın çekirdeklenme ve kristal büyüme oranlarına etkisi	22
Şekil 3.5. Cam seramik ocak panelleri a) çeşitli formlar b) işlevi.....	28
Şekil 4.1. Macor'un kırılma yüzey görüntüsü.....	32
Şekil 4.2. Fluormika kristalinin katmanlı yapısı (a) altıgen tetrahedra katmanı, (b) brüt katmanı (c) katmanlar arası bölge	32
Şekil 4.3. Bazı işlenmiş cam seramik parçaları.....	34
Şekil 5.1. Bazalt kayacının makro görüntüsü.....	35
Şekil 5.2. Bazalt cam seramik örnekleri (a) oluk (b) boru (c) dirsek (d) plaka.....	36
Şekil 6.1. Deneysel çalışmanın akım şeması.....	39
Şekil 6.2. Öğütme ve karıştırma için kullanılan değirmen.....	41
Şekil 6.3. Cam ergitme fırını.	42
Şekil 6.4. Ergitilen camın grafit kalıba döküm işlemi.	43
Şekil 6.5. Bulk camı kesme cihazı.	43
Şekil 6.6. Kesme işlemi (a) bulk cam (b) cam numuneleri.	44
Şekil 6.7. Termal analizde kullanılan DTA cihazı.	45
Şekil 6.8. X-ray analizi şematik görünümü.....	46
Şekil 6.9. X-ışını difraksiyon analiz cihazı.	47
Şekil 6.10. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) şematik gösterimi	48

Şekil 6.11. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	49
Şekil 6.12. Kırılma tokluğu ölçümünde kullanılan indentasyon çatlak örneği	54
Şekil 6.13. Kırılma tokluğu ve sertlik ölçümü yapılan mikrosertlik cihazı.	54
Şekil 7.1. Bazalt cam numunelere 10-15-20 °C/dk. Isıtma hızlarında tespit edilen DTA eğrileri a) %1 kromit katkılı, b) %3 kromit katkılı, c) %5 kromit katkılı. 57	
Şekil 7.2. 1 gr kromit içeren numunenin $\ln T_p^2 / \beta$ ile $1/T_p$ ve $\ln T_g^2 / \beta$ ile $1/T_g$ eğrisi..	59
Şekil 7.3. 3 gr kromit içeren numunenin $\ln T_p^2 / \beta$ ile $1/T_p$ ve $\ln T_g^2 / \beta$ ile $1/T_g$ eğrisi..	59
Şekil 7.4. 5 gr kromit içeren numunenin $\ln T_p^2 / \beta$ ile $1/T_p$ ve $\ln T_g^2 / \beta$ ile $1/T_g$ eğrisi..	59
Şekil 7.5. Kromit cevherine ait XRD analizi.....	63
Şekil 7.6. Cam numunelere ait XRD analizleri.	64
Şekil 7.7. 1100°C’de işlem görmüş CS-3K kodlu numuneye ait XRD analizi.	65
Şekil 7.8. 800°C de işlem görmüş cam-seramik numunelere ait XRD analizleri. ...	67
Şekil 7.9. 900°C de işlem görmüş cam-seramik numunelere ait XRD analizleri. ...	68
Şekil 7.10. 1000°C de işlem görmüş cam-seramik numunelere ait XRD analizleri. 69	
Şekil 7.11. Cam numunelere ait SEM görüntüleri a) C-1K b) C-3K c) C-5K.	70
Şekil 7.12. 800°C de işlem görmüş cam-seramik numunelere ait SEM görüntüleri ve EDS analizi a) CS-1K b) CS-3K c) CS-5K d) CS-5K’nın EDS analizi. 71	
Şekil 7.13. 900°C de işlem görmüş cam-seramik numunelere ait SEM görüntüleri a) CS-1K b) CS-3K c) CS-5K.	72
Şekil 7.14. 1000°C de işlem görmüş cam-seramik numunelere ait SEM görüntüleri a) CS-1K b) CS-3K c) CS-5K.	73
Şekil 7.15. 1000°C de işlem görmüş CS-3K numunesine ait SEM görüntüsü ve EDS analizleri.....	74
Şekil 7.16. Cam ve cam seramik numunelerinin sertlik değerleri.	76
Şekil 7.17. Cam ve cam seramik numunelerinin kırılma tokluğu değerleri.....	76
Şekil 7.18. Cam ve cam seramik numunelerin işlenebilirlik test sonuçları.	78

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Cam yapısındaki oksitler ve iyon halleri	6
Tablo 2.2. Tipik cam yapıcılar için yarıçap oranları.....	8
Tablo 2.3. Oksit camlarda elektronegativiteye göre iyonik bağ değişimi	11
Tablo 2.4. Oksit camlarda bulunan elementlerin elektronegativite değerleri	11
Tablo 2.5. Bazı oksitlerin hesaplanan tek bağ mukavemetleri.....	12
Tablo 2.6. Bazı oksitlerin ergime sıcaklığı, tek bağ mukavemeti ve Rawson parametresi arasındaki ilişki.....	13
Tablo 3.1. Cam ve cam seramik karşılaştırılması.....	16
Tablo 3.2. Cam seramik sistemleri, özellikleri ve uygulama alanları.....	29
Tablo 4.1. İşlenebilir cam seramik bileşimi	31
Tablo 4.2. Corning’de üretilen bazı işlenebilir cam seramiklerin özellikleri.....	33
Tablo 5.1. Bazaltın kimyasal analizi.....	37
Tablo 6.1. Bazalt hammaddesinin kimyasal analiz sonucu.....	40
Tablo 6.2. Kromit hammaddesinin kimyasal analiz sonucu.	40
Tablo 6.3. Numunelere ait bileşim ve kodlar.	41
Tablo 6.4. Avrami parametresi (n) ile kristallenme mekanizmalarının değişimi	51
Tablo 7.1. Bazalt esaslı cam numunelerin DTA eğrilerinden tespit edilen cam geçiş ve kristalizasyon sıcaklıkları.....	58
Tablo 7.2. XRD analizinde tespit edilen fazlar.	62

ÖZET

Anahtar kelimeler: Bazalt, Kromit, Cam-seramik, İşlenebilirlik, XRD.

İşlenebilir cam seramik malzemeler, belirli camların kontrollü çekirdeklenme ve kristalizasyon ısıl işlemiyle meydana gelen polikristalin yapılardır. Camlara genellikle çekirdeklendirici katkıları yapılarak kristallenmenin daha etkin olması sağlanmaktadır. Cam içerisinde kristallerin her yerden verimli bir şekilde çekirdeklenmesi sonucu ince taneli mikroyapılar oluşur. Bu da yüksek mukavemet, kırılma tokluğu, darbe dayanımı, aşınma gibi özellikleri güçlendiren en önemli etkidir.

Bu çalışmada, doğal hammaddeler olan kromit ve bazalt cevherleri kullanılarak işlenebilir cam seramik üretimi gerçekleştirilmiş ve bileşim değişikliklerinin faz gelişimi, mikroyapı ve işlenebilirlik üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Bazalt ve MgF_2 tozları sırasıyla %90 ve %10 oranlarında karıştırılmıştır. Bu ana bileşime 1 gr, 3 gr, 5 gr olacak şekilde kromit cevheri ilave edilerek üç farklı bileşim hazırlanmıştır. Hazırlanan bileşimler kuru ortamda alümina bilyeli değirmende 1 saat süreyle karıştırılmıştır. Elde edilen karışımlar alumina kroze içerisinde elektrik direnç fırınında $1500^{\circ}C$ 'de 1 saat bekletilerek ergitilmiştir. Ergitme işleminin ardından grafit kalıba dökülerek bulk halde cam üretimi sağlanmıştır. Camlardaki iç gerilmeleri gidermek amacıyla $600^{\circ}C$ 'de gerilim giderme tavlaması yapılmıştır. Tavlanan camların, cam-seramiklere dönüşümü için gerekli cam geçiş ve kristallenme sıcaklıklarını tespit etme amacıyla diferansiyel termal analiz (DTA) uygulanmıştır. Analiz sonucunda 800 , 900 ve $1000^{\circ}C$ 'de ısıl işleme tabi tutularak kristalizasyon gerçekleştirilmiştir. Üretilen cam seramik numunelere karakterizasyon amacıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve X-ışını difraksiyon analizi (XRD) kullanılmıştır. Mekanik özelliklerinin tespiti amacıyla sertlik, kırılma tokluğu ve işlenebilirlik testleri yapılmıştır. Tüm numunelerin sonuçlarında işlenebilirliği sağlayan fluorophlogopite fazının kristallendiği tespit edilmiştir. Ayrıca, kromit ilavesi bazalt esaslı camların kristallenme üzerinde olumlu etkiler gösterdiği tespit edilmiştir.

THE EFFECTS OF CHROMITE ORE ON BASALT BASED MACHINABLE GLASS-CERAMICS

SUMMARY

Keywords: Basalt, Chromite, Glass-ceramic, Machinability, XRD.

Machinable glass ceramic materials are polycrystalline structures formed by controlled nucleation and crystallization heat treatment of glasses. Generally, nucleating additives are applied to the glasses to make more effective crystallization. Fine-grained microstructures are formed by efficient nucleation of crystals from whole body in the glass. This is the most important factor that strengthens the properties such as high strength, fracture toughness, impact resistance and abrasion.

In the current study, machinable glass ceramics were produced by using natural raw materials chromite and basalt ores and the effects of composition changes on phase development, microstructure and machinability were investigated. The basalt and MgF_2 powders were mixed in 90 and 10 wt.%, respectively. Three different compositions were prepared by adding 1 g, 3 g and 5 g chromite ore to this main composition. The prepared compositions were mixed in a dry condition in an alumina ball mill for 1 hour. These mixtures were melted in alumina crucible in an electric heated oven at 1500°C for 1 hour. After the melting process, it was cast into the graphite mold to produce bulk glass materials. Annealing process was performed at 600°C in order to eliminate internal stresses in the glasses. Differential thermal analysis (DTA) was applied to determine the glass transition and crystallization temperatures for the transition of glasses to glass-ceramics. As a result of the analysis, crystallization was carried out by heat treatment at 800, 900 and 1000°C . Scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction analysis (XRD) were used for characterization of glass ceramic samples. Hardness, fracture toughness and machinability tests were performed to determine mechanical properties. The results showed that all samples having fluorophlogopite phase which provides machinability. Furthermore, chromite addition has a positive effect on crystallization properties of basalt based glasses.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Cam seramikler; bir cam matrisin kontrollü kristalleşmeye maruz bırakılması sonucu kristal fazların bünyede görülmesiyle oluşur. Camlara göre daha üstün mekanik özelliklere sahiptir. Kompozisyonları ve mikroyapıları dikkatlice kontrol edilerek cam seramiklerden biyoaktif implantlar, optik cihaz gereçleri ve hafif termal genleşme malzemeleri üretilebilir (Serbena ve ark., 2015).

Cam ve cam seramik üretiminde, doğal bir hammadde olan bazaltın kullanımı uygun olacaktır. Bazaltın içeriğinden bulunan SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO oksitler ürünlerin kalitesini belirlemektedir (Pavlovic ve ark., 2019). Yüksek kimyasal dayanım göstermesi, yüksek aşınma ve korozyon dirençleri nedeniyle cam ve cam seramik üretiminden kullanılan ucuz ve yaygın bir hammaddedir (Cocic ve ark., 2010). Bazaltın ergimesinden sonra soğuma aşamasında siyah ve homojen bir cam üretilir. Ardından tavlama sıcaklığının üzerinde bir sıcaklıkta ısıtılmasıyla, ince taneli cam seramiklerin oluşmasına neden olur. Böylece üstün aşınma dayanımı ve kimyasal dayanım gösteren cam seramikler üretilebilmektedir (Bayrak ve Yılmaz, 2006). Bunu yanında cam matris içerisinde TiO_2 , Al_2O_3 ve ZrO_2 'in dağılımını içeren cam seramik üretim çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalar ışığında cam seramiklerin mukavemeti, daha küçük partikül boyutu ve hacimde daha yüksek dağılım ile artmaktadır (Abdel-Hameed ve Bakr, 2007).

1970'te Beall ile Grossman tarafından geliştirilen fluormika kristallerini içeren cam seramikler farklı bir çalışma konusu olmuştur. Metal işleme aletleri (özellikle karbür) ile kolayca frezelenebilir veya delinebilirse malzemenin işlenebilirliği kabul edilir. Fluormika cam seramiklerine istenen formda şekil kolayca işlenebilmektedir. Bu cam seramiklerin işlenebilirliği cam matris içerisinde gömülü, birbirine kenetlenmiş ve rastgele yönlenmiş plaka benzeri fluormika kristalleri ile gerçekleşmektedir. Bu

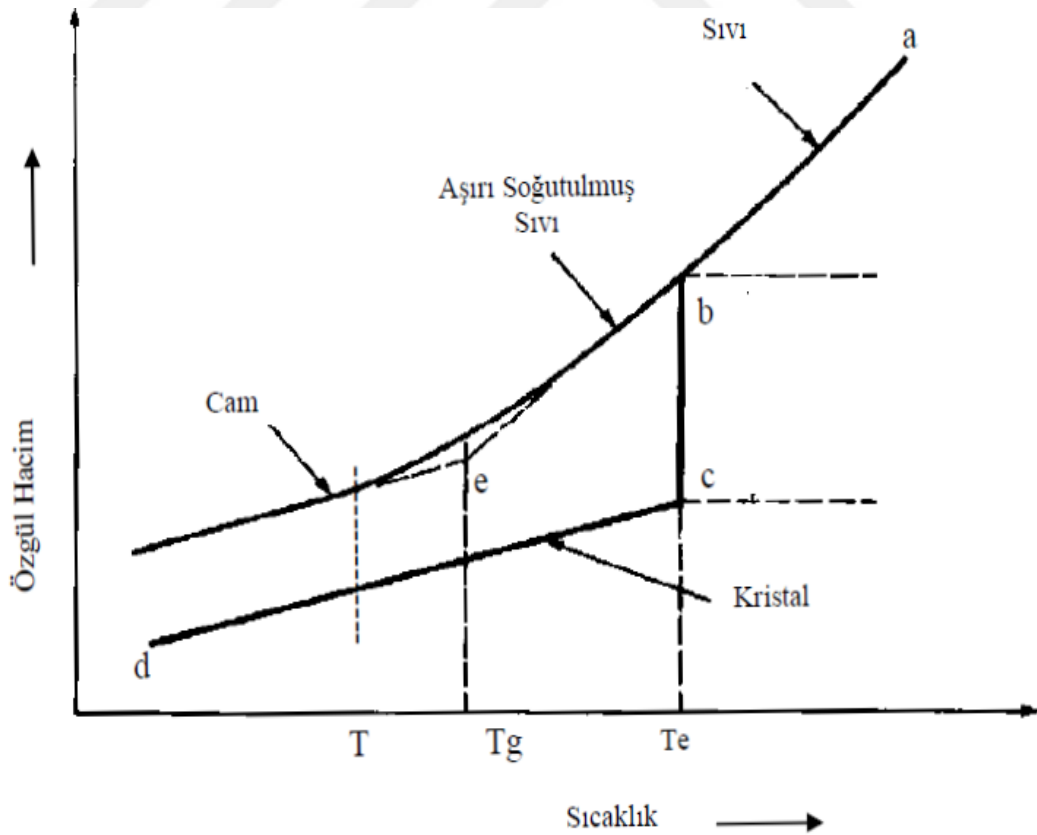
mikroyapı işleme sırasında fluormika kristallerinin (001) düzlemleri boyunca tercihli ayrılması ile kırılma önlenir. Dolayısıyla benzersiz işlenebilirlikleri nedeniyle birçok araştırmacının ilgisini çekmiştir (Rashwan ve ark., 2019).

Bu çalışmada bir volkanik kayaç olan bazalt cevheri ile üretilen işlenebilir cam seramikler üzerinde kromit cevherinin etkileri incelenmiştir. Kromit cevherinde bulunan krom oksitin çekirdeklendirici ajan olarak etki yapması düşünülmüştür. İşlenebilir cam seramik üretimi gerçekleştirmek amacıyla belirli oranlarda hazırlanan kromit, bazalt ve MgF_2 tozunun karışımı sağlanmıştır. Hazırladığımız karışımı ergitme fırınında $1500^{\circ}C$ de 1 saat bekletilmesinin ardından cam üretimi sağlanmıştır. Kristalizasyon sıcaklığının tespiti ve kinetik çalışmalar amacıyla diferansiyel termal analize (DTA) tabi tutulmuştur. Tespit edilen 800 , 900 ve $1000^{\circ}C$ 'de kristalizasyon ısı işlemleri gerçekleştirilmiştir. Üretilmiş olan cam ve cam seramik numunelere fiziksel özelliklerinin belirlenmesi amacıyla mikrosertlik, kırılma tokluğu ve işlenebilirlik testleri uygulanmıştır. Ayrıca karakterizasyon çalışmaları için X-ışınları difraksiyon analizi (XRD) ile faz analizleri yapılmış ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile de mikroyapı analizi gerçekleştirilmiştir.

BÖLÜM 2. CAMLAR

2.1. Camın Tanımı

Cam, kristalleşme olmadan sert bir duruma soğutulmuş inorganik füzyon ürünü olarak tanımlanır (Zanotto ve Mauro, 2017). Genellikle belirli bir bileşimdeki ergimiş olan viskoz bir malzemenin, düzenli kristal yapıyı oluşturmaya fırsat vermeyecek bir şekilde çok hızlı olarak cam geçiş sıcaklığının (T_g) altına soğutulması ile yapılır (Çetin, 2012). Şekil 2.1’de sıcaklığın bir fonksiyonu olarak hacmin grafiği gösterilmektedir. Bu, bir cam için zaman-sıcaklık-dönüşüm (TTT) diyagramının bir şeklidir (Carter ve Norton, 2013).



Şekil 2.1. Sıvı-Katı hal arasındaki ilişki ve cam dönüşümü (Çetin, 2012; Carter ve Norton, 2013).

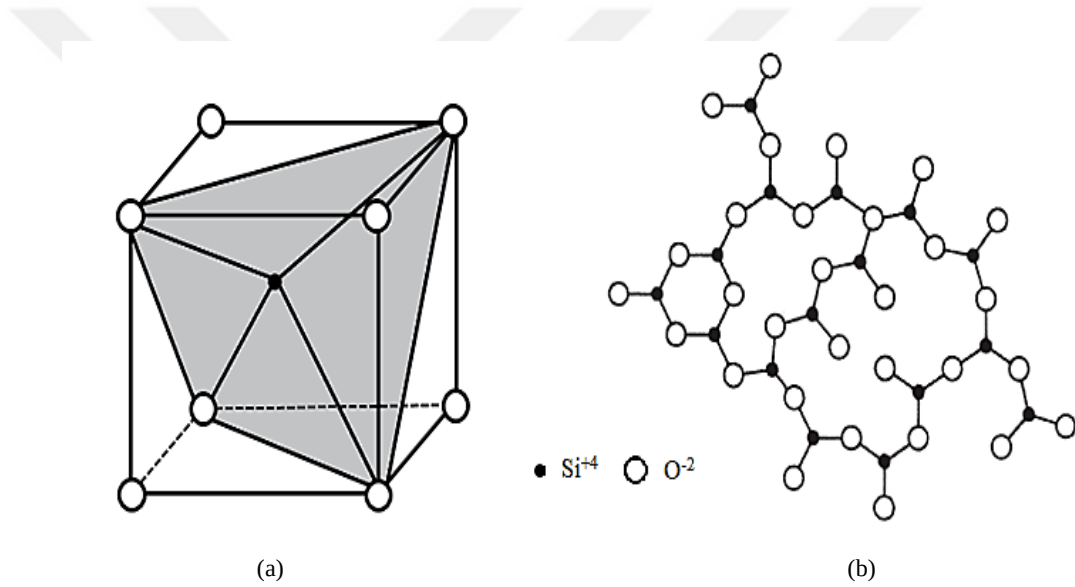
Sıvı halde bulunan a konumu soğutulma esnasında sıcaklığın sürekli olarak (a-b) azalması ile hacminde devamlı küçülme görülür. Bu hacim küçülmesi kristallenmenin başladığı T_e ile gösterilen katılaşma noktasına kadar devam eder. Soğutma sırasında hacimdeki bu küçülme, sıcaklığın düşmesiyle kompakt olan sıvının yapısındaki değişikliklerden ve atomik titreşimlerin etkisinin azalmasından dolayıdır. T_e sıcaklığında sıvıdan daha yoğun olan kristal fazın oluşması ile (ortamda çekirdekler mevcut ise) hacim b-c hattı boyunca çok belirgin bir şekilde küçülür ve yoğunluk artışı meydana gelir. T_e sıcaklığının altında soğutmaya devam edildiğinde c-d hattı boyunca hacimsel küçülme hızında azalma ile devam eder. Öbür taraftan soğutma hızı yüksek olursa ve sıvı aşırı soğutulursa T_e sıcaklığında kristallenme meydana gelmez, b-e aralığında aşırı soğumuş sıvı oluşur. Aşırı soğumuş sıvının hacmi b-e hattı boyunca azalmaya devam eder. Ayrıca viskozite e noktasına (T_g sıcaklığına) ulaşmaya denk artar. T_g sıcaklığından sonra sıcaklığın azalması ile hacimsel değişim yaklaşık olarak kristalin malzemelerde olduğu gibidir. T_g sıcaklığına karşılık gelen e noktasının konumu soğuma hızına bağlı olarak değişir. Bu nedenle e noktasını sabit bir nokta olarak değil, “dönüşüm aralığı” olarak tanımlamak daha doğrudur (Günay ve Yılmaz, 2010).

2.2. Cam Yapıları

Cam amorf bir katıdır. Amorf malzeme, uzun aralıklı bir düzene sahip olmadığında, yani moleküler bileşen gruplarının boyutları düzenlenirken daha büyük bir ölçekte düzenlilik olmadığında amorf olur. Örneğin silikadaki (SiO_2) silikon atomları arasında ki mesafe yaklaşık olarak 3.6 Å dır. Bu atomlar arasında 10 Å üzerindeki mesafelerde bir düzen bulunmamaktadır.

Cam yapısının merkezinde bulunan bir atomdan, çevresindeki atomlara doğru ilerlerken cam yapısının değişimi üzerinde durulmaktadır. Pratik önemi nedeniyle silikat sistemlerine önem verilmektedir. Silikatlarda, Si atomu merkezde yer alırken, dört oksijen atomu en yakın komşularıdır ve tetrahedra oluşturur. Bu tetrahedra, düzgün bağ açısına ve mesafesine sahiptir. Hem kristal hem de amorf silikatların temel yapı taşıdır (Doremus, 1994).

Silika bazlı cam, çok yönlü malzeme sınıfını temsil eden genel bir terimdir. Çeşitli kompozisyonlarda camlar elde edilebilir ve çeşitli özellikler gösterebilirler. Bununla birlikte, yapısal olarak tüm silika bazlı camlar aynı temel yapı bloğuna sahiptir. Şekil 2.2. (a)'da gösterildiği gibi merkezinde bir silika iyonu ve dört oksijen iyonundan oluşan bir tetrahedra bulunmaktadır. Tek bir tetrahedra bileşimi SiO_4 'tür. Ayrıca her oksijen iyonu, iki tetrahedra ile paylaşılır. Silika ve silika bazlı malzemelerde üç boyutlu olarak tekrarlanan bu temel yapı taşı, farklı tekrar desenleri aynı kompozisyon için farklı yapılara neden olabilir. Bu nedenle kuvars kristalin bir silika biçiminde iken, amorf olan cam rastgele bir silika tetrahedra ağına sahiptir. Şekil 2.2. (b)'de böyle bir silika tetrahedra ağı gösterilmektedir (Chawla, 2003).



Şekil 2.2. (a) Merkezinde bir silikon iyonu ve dört oksijen iyonundan oluşan bir tetrahedron (b) bir silika tetrahedra ağı (Chawla, 2003).

Oksit cam yapısının temeli, belirli oksitlerin üç boyutlu ağ örgüsü ile güçlü iyonik-kovalent bağlar oluşturabilmesidir (Lewis, 1989). Cam yapısına dönüşebilen oksitler, üç boyutlu ağ örgüsünü sürekli oluşturabildikleri için ağ yapıcı veya cam yapıcı oksitler olarak tanımlanır. Cam yapısında, ağ yapıcı oksit dışında arayer oksitleri ve modifiye edici oksitler bulunmaktadır. Modifiye edici oksitlerin ağ örgüsünü sürekli oluşturma özelliği yoktur. Arayer oksitleri ise cam yapıcı özellikte olmamasına rağmen cam yapısında yer alırlar. Cam yapısında bulunan oksit örnekleri Tablo 2.1.'de gösterilmektedir (Çınar, 2003).

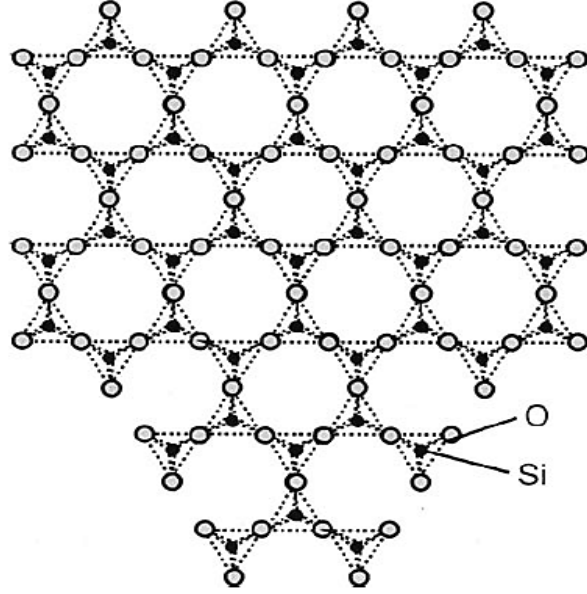
Tablo 2.1. Cam yapısındaki oksitler ve iyon halleri (Çınar, 2003).

Oksitler	İyon	Camdaki yapısal rolü
SiO ₂	Si ⁺⁴	Ağ yapıcılar oksitler
B ₂ O ₃	B ⁺³	
GeO ₂	Ge ⁺⁴	
P ₂ O ₅	P ⁺⁵	
As ₂ O ₅	As ⁺⁵	
Na ₂ O	Na ⁺	Modifiye edici oksitler
CaO	Ca ⁺²	
K ₂ O	K ⁺	
MgO	Mg ⁺²	
BaO	Ba ⁺²	
Li ₂ O	Li ⁺	Arayer oksitler
Al ₂ O ₃	Al ⁺³	
BeO	Be ⁺²	
TiO ₂	Ti ⁺⁴	
ZrO ₂	Zr ⁺⁴	

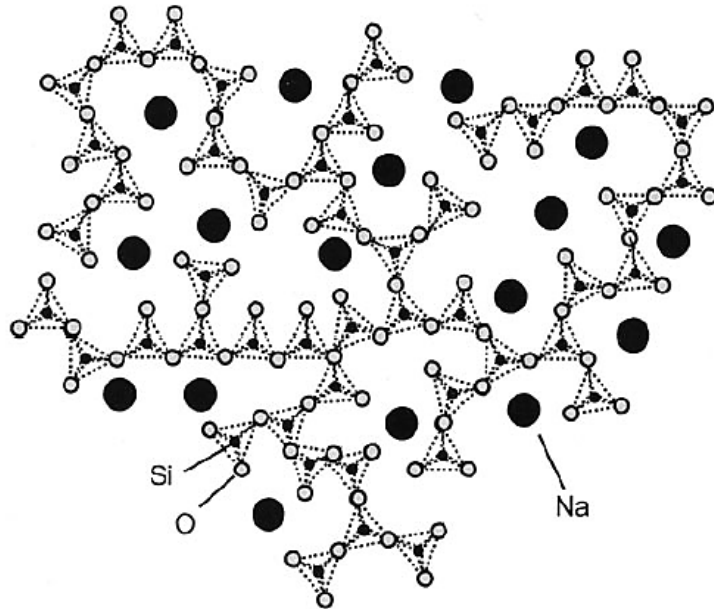
Modifiye edici oksitler cam üzerindeki etkisini inceleyecek olursak, Na₂O'ı örnek olarak alalım. Bu oksit silika camının yapısına girdiğinde, sodyum silikat camını oluşturmaktadır. Na₂O'in yapıya girmesi ile SiO₄ tetrahedralarını birbirine bağlayan köprü oksijene ek olarak Na₂O'den gelen oksijende yapıya girer. Ayrıca tetrahedraların birleştikleri noktaları koparıp, arayer boşluklarında rastgele biçimde yer alırlar. Na₂O'in yapıya girmesi sürekli ağ yapısında boşluk oluşumuna neden olmaktadır. Şekil 2.3. 'te Na₂O'in cam yapısına girmesi gösterilmiştir. Sonuç olarak camın vizkositesinin düşmesine ve termal genleşme katsayısının artmasına neden olur. Bütün bu etkiler camın ağ yapısındaki bağların zayıflaması neden olmaktadır. Li₂O, K₂O, MgO, CaO, BaO gibi oksitlerde cam yapısında modifiye edici oksit olarak davranırlar.

Cam yapılarında yer alan diğer oksit grubu arayer oksitleridir. Arayer oksitleri için örnek olarak Al₂O₃'i ele alalım. Al iyonları kristal yapı içerisinde oksijenle dörtlü veya altılı koordinasyon yapısında bulunarak tetrahedral AlO₄ ya da oktahedral AlO₆

yapısını oluşturur. Yapıda SiO_4 tetrahedralarının yerini, tetrahedral AlO_4 alabilir. Fakat Al iyonu +3 değerlikli olup Si iyonu +4 değerliklidir. Bu durumda AlO_4 tetrahedralı için yapıda bir alkali iyonu nötralizasyonu sağlamalıdır. Cam yapısından bir gram molekül Al_2O_3 için bir gram molekül alkali oksit bulunmalıdır. Bu kural birçok alumina silikat tipindeki camlar için geçerlidir (Çınar, 2003).



(a)



(b)

Şekil 2.3. (a) İki boyutlu kristal silikat ağı (b) ağ modifiye edicileri tarafından kırılmış amorf Si-O ağ yapısı (Bengisu, 2001).

2.3. Cam Oluşum Kriterleri

2.3.1. Goldschmidt teorisi

Goldschmidt belki de en eski ve en basit cam oluşumu teorisini ileri süren ilk araştırmacılardan birisidir. Goldschmidt tarafından gözlemlenen, X_nO_m genel formülüne sahip oksitin cam yapabilme özelliği X katyonunun, oksijen iyonu ile iyonik yarıçap oranı 0,2 - 0,4 aralığında olması durumunda en kolay şekilde oluşturduğu gözlemine dayanıyordu. Tablo 2.2.'de tipik cam yapıcılar için yarıçap oranları verilmiştir. Bu aralıktaki yarıçap oranları tetrahedra formunda dört oksijen iyonu ile çevrili katyon üretme eğiliminde olduğundan, Goldschmidt soğutma sırasında sadece tetrahedral olarak koordine edilmiş katyonları içeren eriyiklerin cam oluşturduğuna inanıyordu. Bu tamamen deneyseldi ve tetrahedral koordinasyonun neden cam oluşumuna bu kadar elverişli olması gerektiğini açıklama girişimiydi (Shelby, 2005).

Tablo 2.2. Tipik cam yapıcılar için yarıçap oranları (Vogel, 1994).

Bileşim	Yarıçap oranı (R_K / R_A)
SiO_2	$R_{Si} / R_O = 0,39 \text{ Å} / 1,4 \text{ Å} \approx 0,28$
B_2O_3	$R_B / R_O = 0,20 \text{ Å} / 1,4 \text{ Å} \approx 0,15$
P_2O_5	$R_P / R_O = 0,34 \text{ Å} / 1,4 \text{ Å} \approx 0,25$
GeO_2	$R_{Ge} / R_O = 0,44 \text{ Å} / 1,4 \text{ Å} \approx 0,31$
BeF_2	$R_{Be} / R_F = 0,34 \text{ Å} / 1,36 \text{ Å} \approx 0,25$
$1 \text{ Å} = 10^{-8} \text{ cm}$	

2.3.2. Zachariasen teorisi

Zachariasen, Goldschmidt'in teorisini genişleten ve belirli koordinasyon numaralarının, cam oluşumunu destekleyebileceğini açıklamaya çalışan bir makale yayınladı. Makale cam oluşumu hakkında tasarlanırsa da, cam yapılar için en yaygın kullanılan modeli oluşturmuştur. Temel olarak, Zachariasen erime ve soğumadan sonra tekrar kristalleşmek yerine kolayca cam oluşturan silikat kristallerinin yakın paketli yapıların aksine ağa sahip olduğunu belirtti (Shelby, 2005). Köşeleri boyunca

bağlanmış SiO_4 tetrahedralardan oluşur (Bach ve Krause, 2005). Tetrahedralar kristal yapılarda olduğu gibi periyodik ve simetrik değildir. Her üç boyutta da uzanır ve her yöndeki ortalama davranışı aynıdır. Yani camların özellikleri izotropiktir. Zachariasen, bu tür ağlar kurma yeteneğinin cam oluşumu için nihai koşul sağladığını ileri sürüyor.

Zachariasen, cam oluşumu için ağ yapısının gerekli olduğunu ifade ettikten sonra, böyle bir ağ oluşturabilecek yapısal düzenlemeleri dikkate aldı. İlk olarak, hiçbir oksijen atomunun ikiden fazla ağ katyonuna bağlanamadığını iddia eder. Oksijen katyonlarının yüksek koordinasyon numaralarına sahip olması, periyodik olmayan ağ oluşturmak için gerekli olan katyon-oksijen-katyon bağ açılarındaki değişiklikleri önler. Zachariasen ayrıca, çalışması sırasında bilinen camların üçgen (B_2O_3) veya tetrahedral (silikatlar, GeO_2 , P_2O_5) koordinasyonunda ağ katyonları içerdiğini ifade eder. İkinci olarak, ağ katyonu etrafındaki oksijen atomu sayısının düşük olması, özellikle üç veya dört olması gerektiğini belirtir. Daha sonra polihedraların, kenar ve yüzeylerinden değil sadece köşelerden bağlanması gerektiğini savunur. Son olarak, polihedraların en az üç köşesinin paylaşılması sonucu üç boyutlu olabileceğini belirtir (Shelby, 2005).

X_2O ve XO genel formülü olan oksitlerin Zachariasen kurallarına uymadıklarından cam meydana getiremezler. Periyodik tablodaki 1A ve 2A grubu elementlerinin cam oluşturamamasının nedeni budur. X_2O_3 oksitlerinde, X atomu merkezde yer alırken komşu oksijenleri üçgenler oluşturacak olursa; XO_2 ve X_2O_5 oksitlerinde komşu oksijenleri tetrahedralar oluşturursa ve XO_3 ile X_2O_7 oksitleri de, komşu oksijenler tarafında oktahedral oluşturursa Zachariasen kurallarına uyarak cam oluştururlar. As_2O_3 ve B_2O_3 oksitleri üçgen ünitelerden oluşurken GeO_2 , SiO_2 , As_2O_5 ve P_2O_5 oksitleri ise tetrahedral ünitelerden oluşmuş camlara uygun bir örnektir (Çetin, 2012).

2.3.3. Smekal teorisi

Smekal cam oluşum teorisi, malzemedeki bağların yapısına dayanmaktadır. Camlar iyonik ve kovalent bağlar arasında ara bağlar içeren eriyiklerden oluştuğunu ileri

sürmüştür. Sadece iyonik bağlar, herhangi bir yön özelliği içermediğinden, yüksek iyonik malzemeler ağ yapıları oluşturmaz. Sadece kovalent bağlar ise periyodik olmayan bir ağın oluşumunu engelleyerek, keskin bir şekilde tanımlanmış bağ açılarını zorlama eğilimindedir. Bu nedenlerden dolayı cam oluşturu malzemeler, kısmen iyonik ve kısmen kovalent bağlar içeren inorganik bileşikler veya zincirler içinde kovalent bağlar ve zincirler arasında van der waals bağları içeren organik ve inorganik bileşikler olmak üzere iki gruba ayrılır (Shelby, 2005).

2.3.4. Stanworth teorisi

Stanworth, Pauling'in kısmi iyonik karakter modelini kullanarak karma bağ kavramını ölçmeye çalıştı. Katyonları elektronegativiteye bağlı olarak üç gruba ayırmıştır. Anyon her durumda oksijen olduğundan, bu yaklaşım katyon-anyon (X-O) bağının iyonik karakterine göre gruplandırmayı hedeflemiştir. Birinci grup, katyonlar ile % 50 ye yakın iyonik bağ oluşturan ve kuvvetli cam yapıcı özelliktedir. İkinci grup ise % 50'den daha fazla iyonik bağ oluşturan, biraz daha düşük elektronegativiteye sahip katyonlardır. Tek başlarına cam oluşturmazlar, ancak birinci gruptaki katyonları kısmen değiştirebilirler. Bunlar tek başlarına cam oluşturmamaları için cam oluşturan katyonlar arasında ortada davrandığından ara madde olarak bilinir. Son olarak üçüncü grubun elektronegativiteleri çok düşüktür. Hiçbir zaman ağ yapıcı olarak görev yapamazlar. Bu iyonlar sadece ağ yapıcı oksitler tarafından oluşturulan ağ yapısını değiştirmeye hizmet ettiğinden, bunlar modifiye ediciler olarak adlandırılır (Shelby, 2005).

Stanworth teorisi bütün oksit camları için aynı sonuçları vermemektedir. Sb, Si ile aynı elektronegativite değerine sahip olmasına rağmen Sb_2O_3 camını elde etmek SiO_2 camına göre daha zordur. Stanworth teorisi oksit camlar dışında pek geçerli değildir. Se-Se bağı tamamen kovalent iken, Se kolayca camlaşır. Ayrıca Be-F bağı %80 iyoniktir ve BeF_2 kolayca cam oluşturabilir. Tablo 2.3. ve 2.4.'de oksit esaslı camlarda bulunan elementlerin % iyonik bağ ile elektronegativite değerleri bulunmaktadır. Stanworth'un 1948 yılında yapmış olduğu Tablo 2.4.'deki değerlerden (*) işaretli olan değerler 1960 yılında Pauling tarafından düzeltilmiştir (Günay ve Yılmaz, 2010).

Tablo 2.3. Oksit camlarda elektronegativiteye göre iyonik bağ değişimi (Günay ve Yılmaz, 2010).

İki elementin elektronegativite farkları	% İyonik bağ
0,2	1
0,4	4
0,6	8
0,8	15
1,0	22
1,2	30
1,4	39
1,6	47
1,8	55
2,0	66
2,2	70
2,4	76

Tablo 2.4. Oksit camlarda bulunan elementlerin elektronegativite değerleri (Günay ve Yılmaz, 2010).

1. Grup		2. Grup		3. Grup	
B	2,0	Be	1,5	Mg	1,2
Si	1,8	Al	1,5	Ca	1,0
P	2,1	Ti	1,6 (1,5)*	Sr	1,0
Ge	1,8	Zr	1,6 (1,4)*	Ba	0,9
As	2,0	Sn	1,7	Li	1,0
Sb	1,8 (1,9)*			Na	0,9
				K	0,8
				Rb	0,8

Oksijenin elektronegativite değeri 3,5 dir.

2.3.5. Sun teorisi

Bağlanma mukavemeti, cam oluşumunda bir ölçüt olarak da kullanılmıştır. Sun teorisine göre kuvvetli bağların, cam yapımını kolaylaştırdığını ileri sürdü. Erimiş yapının soğutma esnasında kristal yapıya kavuşması için yeniden düzenlenmesi gereklidir. Güçlü bağların yeniden düzenlemeyi engellediğini ve böylece cam oluşumunu desteklediğini savundu (Shelby, 2005). Bağlar ne kadar güçlüyse, yeniden yapılanma o kadar yavaş olacak ve bu nedenle daha kolay cam oluşacaktır. Sun'un

yapmış olduğu bazı hesaplardan elde edilen değerler Tablo 2.5.'de verilmiştir (Paul, 1982).

Tablo 2.5. Bazı oksitlerin hesaplanan tek bağ mukavemetleri (Paul, 1982).

Katyonlar	Ayrışma enerjisi (E_A) (kcal/mol)	Koordinasyon sayısı (N)	Tek bağ mukavemeti (E_A / N) (kcal/mol)
B	356	3	119
B	356	4	89
Si	424	4	106
Ge	431	4	108
P	442	4	111
V	449	4	112
As	349	4	87
Sb	339	4	85
Zr	485	6	81
Zn	114	2	72
Pb	145	2	73
Al	317-402	6	53-67
Na	120	6	20
K	115	9	13
Ca	257	8	32

XO_y genel formülündeki oksitlerde X-O bağ mukavemeti oksidin gaz halinde elementlerine ayrılması için gerekli olan enerji değerleri yardımıyla bulunmaktadır. Bu enerji değerlerinin X atomu çevresindeki oksijen atomlarının sayısına (koordinasyon sayısı) bölünmesi ile X-O bağının tek bağ mukavemeti hesaplanır ve gerekli enerji değerleri spektroskopik ölçümlerden elde edilir (Üzümlü, 2002). Tablo 2.5.'de verilen değerlerden görüldüğü gibi cam oluşturan oksitlerin 90 kcal/mol'den daha büyük tek bağ mukavemetine sahip olduğu ve modifiye edici oksitlerin 60 kcal/mol'den daha düşük tek bağ mukavemetine sahip olduğu görülmektedir (Paul, 1982).

Bu teori tüm XO_y formülündeki oksitler için geçerli olmamaktadır. Sun teorisini CO_2 'e uyguladığımızda C-O bağ mukavemeti 120 kcal/mol dür. Fakat CO_2 molekülleri cam

oluşturamazlar. Bunun nedeni moleküller arası zayıf Van der Waals bağlarına sahip olmasıdır. Sonuç olarak CO₂ cam yapımını karşılayamamaktadır (Üzümlü, 2002).

2.3.6. Rawson teorisi

Rawson teorisi, sun teorisinde ileri sürülen tek bağ mukavemeti ile ergime sıcaklığı arasında ilişki kurmuştur. Bu teoriye göre Rawson parametresi, tek bağ mukavemetinin ergime sıcaklığına (°K) bölümüdür. Bağların kopması için gerekli enerjinin ölçüsüdür.

Tablo 2.6. Bazı oksitlerin ergime sıcaklığı, tek bağ mukavemeti ve Rawson parametresi arasındaki ilişki (Üzümlü, 2002).

Oksitler	Tek bağ mukavemeti (kcal/mol) B _{X-O}		Ergime sıcaklığı T _e (°K)	Rawson parametresi B _{X-O} / T _e
B ₂ O ₃	119	(B-O)	723	0,164
B ₂ O ₃	89	(B-O)	723	0,122
SiO ₂	106	(Si-O)	1993	0,053
GeO ₂	108	(Ge-O)	1388	0,078
P ₂ O ₅	88-111	(P-O)	843	0,104-0,131
V ₂ O ₅	90-112	(V-O)	943	0,095-0,119
TiO ₂	73	(Ti-O)	2123	0,034
ZrO ₂	81	(Zr-O)	2923	0,023
MoO ₃	92	(Mo-O)	1068	0,086
WO ₃	103	(W-O)	1748	0,059
TeO ₂	68	(Te-O)	1006	0,067
MgO	37	(Mg-O)	2913	0,013
CaO	32	(Ca-O)	2773	0,011
BaO	33	(Ba-O)	2193	0,015

Sun teorisinde tek bağ mukavemetlerinin kuvvetli olması cam oluşumunun kolay olduğu anlamındadır. Rawson teorisine göre SiO₂ ve aslında ara oksit olan ZrO₂ cam yapıcı oksitler olarak kabul edilmiştir. Tablo 2.6.'de görüldüğü üzere tek bağ mukavemetleri sırasıyla 106 ve 81 kcal/mol dür. Rawson parametreleri SiO₂ için 0,053, ZrO₂ için 0,023 tür. Ayrıca iyi cam yapıcı olan B₂O₃'in Rawson parametresi de 0,164 ile 0,122 değerleri arasında değişmektedir. Kuvvetli cam yapıcı olan SiO₂ ile

karşılaştırıldığında Rawson parametrelerinde çelişki gözlenmektedir. Sun teorisinde olduğu gibi Rawson teorisinde de bazı istisnalar mevcuttur (Üzümlü, 2002).



BÖLÜM 3. CAM SERAMİKLER

3.1. Cam Seramiklerin Tanımı

1739'da Reamur ve diğer araştırmacılar, cam malzemelerin kristalleştirilmesiyle seramiklerin üretimin ortaya atmışlardır. Fakat cam seramik malzemelerin ilk keşfi 1950'de ünlü cam kimyacısı olan S.D. Stookey tarafından gerçekleşmiştir. Geleneksel seramiklere cam malzemesinin ayrıcalıklı özelliklerini katmıştır (Karasu, 2012). Cam seramikler kontrollü çekirdeklenme ve cam kristalizasyonu ile oluşan polikristalin seramik malzemelerdir (Mukherjee ve Das, 2016; Deubener ve ark., 2018). Hem cam hem de seramik malzemelerin karakteristiği olan özellikleri barındırır (Apel ve ark., 2008). Camlara üstün bir dayanıklılık sağlar. Çok ince tane boyutlarında üretilebilir ve sıfır gözenekliliğe sahiptir. Geleneksel cam şekillendirme işlemleri kullanılarak karmaşık şekiller yapılabilir. Birden fazla fazın varlığı, özelliklerin geniş bir değer aralığında ayarlanmasına izin verir (Shelby, 2005). Cam seramikler camlara göre daha yüksek mekanik mukavemet, darbe direnci, refrakterlik özelliğine ve daha düşük ısı genleşme katsayısına sahip olabilen yapılardır (Ercenk, 2017).

Camın kristallenmesini sağlamak için çeşitli çekirdek oluşturacak katkılara gerek vardır. Kristalizasyon, termodinamik açıdan uygun ve kinetik olarak kontrol edilen bir işlemdir (Mukherjee ve Das, 2016). Çekirdeklendiriciler genellikle camın ergime aşamasında cam içinde kolayca çözünen fakat daha düşük sıcaklıklarda camdan ayrışma eğilimi gösteren maddelerdir. Bunun için genellikle TiO_2 , ZrO_2 , P_2O_5 , Cr_2O_3 , gibi refrakter oksitler veya bunların karışımı ile FeS , CuS , PbS , CdS , gibi sülfürler ve CaF_2 gibi florürler kullanılır (Kocabağ, 2002). Cam seramiklerdeki kristalizasyon mekanizması, homojen ve heterojen çekirdeklenme olduğu için, katkı maddeleri camda meydana gelen mikro işlemlerin etkisini belirleyebilir. Bu nedenle yeni özellikler sağlayabilir (Sambasiva Rao ve ark., 2015). Ayrıca cam seramik

oluşumunun en önemli avantajı çok çeşitli özel mikroyapı oluşumuna izin vermesidir. Mikroyapı farklı morfolojik yollarla düzenlenebilir. Kendi özel yapılarına ilişkin özel morfolojileri ve ayrıca büyüme şekillerine bağlı olarak görünümünde gözle görülür farklılıklar gösterebilirler. Tüm bu mikroyapı oluşturma yolları, kontrollü çekirdeklenme ve kristalizasyon ile ana cam bileşiminin seçimini içerir. Bu elverişli özellikleri sergileyen cam seramikler, kimyasal bileşimi ve mikroyapının değişmesi temelinde geliştirilmiştir (Höland ve Beall, 2002).

3.2. Cam Seramiklerin Bilimsel ve Teknolojik Önemi

Normal cam üretim yöntemleri ile şekillendirilen cam iki aşamalı bir kristallenme prosesine tabi tutulur. Önce camın tavlama noktasının 50-150°C üzerindeki sıcaklıklarda çekirdek oluşumu sağlanır. Sonra daha yüksek bir sıcaklıkta camın kristallenmesi gerçekleştirilir. Her durumda oluşan kristaller, boyut yönünden genellikle birçok geleneksel seramiğin partiküllerinden daha küçük ve daha yeknesaktır. Kristallenmiş bünyeler porozite içermez, çoğunlukla opaktır ve camdan oldukça farklı fiziksel özelliklere sahiptir. Büyük oranda normal seramiklere benzerler. Tablo 3.1.'de cam malzemelerin cam seramik malzemeye dönüştüklerinde özelliklerindeki değişim verilmektedir (Kocabağ, 2002).

Tablo 3.1. Cam ve cam seramik karşılaştırılması (Kocabağ, 2002).

	Cam		Cam seramik	
	7900 ^A	7740 ^B	9606	9608
Özgül ağırlık (25°C)	2,18	2,23	2,6	2,5
Yumuşama sıcaklığı (°C)	1500	820	1250	1250
Lineer genleşme katsayısı (25-300°C) (10 ⁻⁷ °C)	8	32	57	7-20 ^C
Young Modülü (10 ⁶ psi)	9,6	9,5	17,3	12,5
Kırılma Modülü (aşındırılmış) (10 ³ psi)	5,9	6-10	20	16-23
Sertlik (knoop-100 gm)	532	481	698	703
Dielektrik sabiti (25°C, 10 ⁶ çevrim)	3,8	4,6	5,6	6,8
Dağılma faktörü (25°C, 10 ⁶ çevrim)	-0,0005	0,0046	0,0015	0,003
Kayıp faktörü (25°C, 10 ⁶ çevrim)	-0,0019	0,0212	0,008	0,02
Hacimsel direnç (log ₁₀ , 250°C)	9,7	8,1	10	8,1

A) %96 Silika camı, B) düşük genleşmeli Borosilikat camı, C) ısıtılma işlemi bağli olarak

Kristallenmeye uygun camların çekirdeklendiricilerle kontrollü olarak kristallendirilmesi sonucu üretilen cam-seramik malzemelerde amaç, kullanılan çekirdeklendiricilerle ısıtım işlem sıcaklık ve süresinin optimize edilerek amorf cam mikroyapısında düzenli bir şekilde dağılan ince taneli kristallerin elde edilmesidir. İnce taneli mikro yapı, cam-seramiklerin klasik seramiklerden ayırt edici ve önemli bir özelliğidir. Cam içerisinde küçük boyutlu kristallerin çökmesi ile elde edilen mikroyapı cam-seramiklerin tokluk, darbe dayanımı, aşınma gibi mekanik özelliklerini iyileştiren en önemli etkidir (Yılmaz ve Günay, 1998).

Cam seramikler, geleneksel camların ve sinterlenmiş seramiklerin bilim ve teknolojiadaki önemini büyük ölçüde arttırmıştır. Çeşitli alanlarda mühendislik malzemeleri olarak iyi bir şekilde oluşturulmaktadır. Teknik ve mühendislik uygulama alanındaki kullanımlarının araştırılması dünya genelinde devam etmektedir. Örneğin mikrodalga fırın, vakumlu kılıflar, teleskop aynaları ve ev tipi ocak üstleri gibi alanlarda çalışılmaktadır (Lewis, 1989).

Cam-seramik malzemeler, bileşiminde bir takım üstün özellikler içermesi, onları ileri teknolojide olduğu kadar elektronik ve tıpta da aşınmaya ve korozyona dayanıklı uygulamalara elverişli hale getirir. Ancak, bazı hammaddelerin yüksek maliyeti, yüksek ergime sıcaklığı ve özel erime koşulları nedeniyle (örneğin Li_2O , B_2O_3) cam seramik malzemeler nispeten pahalıdır. Bazalt, metalurjik cüruf ve uçucu kül, cam seramikler için temel olarak, teknik sınıf oksit tozlarından üretilen cam seramiklerden daha ucuzdur. Üstün aşınma ve kimyasallara dayanıklı cam-seramikler bazalt, metalurjik cüruf ve uçucu küllerden üretilmektedir (Khater ve ark., 2012).

3.3. Cam Seramik Üretim Yöntemleri

3.3.1. Klasik cam seramik üretim yöntemi

Cam seramik malzemenin üretimi, geleneksel cam malzemelerin üretiminde kullanılan aynı teknolojilerin uygulanmasının ardından çekirdeklenme ve kristal büyümesinin ısıtım işlemi uygulanmaktadır. Bu şekilde karmaşık geometriye sahip

yapıları üretmek için geleneksel bir seramik fabrikasındaki ekipmanların kullanımı mümkün olacaktır. Tüm bu işlemler cam eritme ve soğutma, istenilen şekilde şekillendirme, yoğunlaştırma ve kristalizasyon basamaklarını içermektedir (Figueira ve Bernardin, 2019).

3.3.1.1. Cam üretimi

Dünya genelindeki seramik pazarının yarısından fazlası camdır. Üretilen cam ürünleri pazarı üç ana cam türünü vurgular.

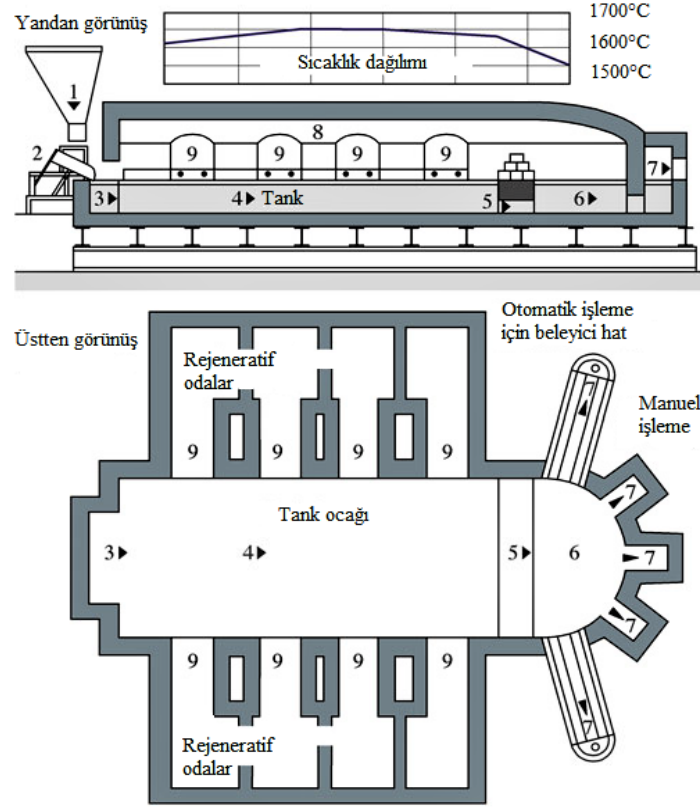
1. İçi boş camlar (şişeler, bardaklar, ampuller, cam kaplar)
2. Düz cam (aynalar, pencereler, otomobil camları)
3. Cam elyafı (yalıtım, plastik için takviye, optik haberleşme)

Cam üretimi için çoğunlukla yüksek oranda doğal olarak oluşan mineralleri (örneğin kum ve kireçtaşı) içeren bir hammadde karışımı ile başlar. Bununla birlikte, sodyum karbonat (Na_2CO_3) ve alümina (Al_2O_3) gibi bazı endüstriyel kimyasallar da kullanılır. Uygun miktarlarda hammadde içeren karışım hazırlanır. Karışım içerisinde cam oluşturmaya yardımcı, modifiye ediciler ve ara maddeler bulunur. Her bir bileşenin miktarı, nihai cam ürününün uygulanma alanına bağlıdır.

Düz camlar soda-kireç silikat camıdır. Soda, sodyum oksittir (Na_2O) ve kireç kalsiyum oksittir (CaO). Böylece, soda-kireç silikat camı esas olarak Na_2O , CaO ve SiO_2 'den oluşur. Bunların yanında alümina hidrat ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ve yanmış dolomit ($\text{CaO} \cdot \text{MgO}$) düz cam üretiminin ham maddeleri içerisinde yer almaktadır. Bileşenlerin değerleri genellikle ağırlık olarak yüzde ile verilir. Örneğin ağırlıkça %72 SiO_2 , ağırlıkça %14 Na_2O , ağırlıkça %9 CaO , ağırlıkça %4 MgO ve ağırlıkça %1 Al_2O_3 verilebilir.

Hammadde karışımını iyice karıştırıldıktan sonra homojen bir sıvı eriyiği oluşturmak için yüksek sıcaklıkta eritilir. Camın küçük ölçekli eritilmesi amacıyla bir potaya yerleştirilir. Pota olarak platin ve platin alaşımlarının kullanımı yaygındır. Bu potalar çok pahalıdır, ancak yüksek sıcaklıklara dayanabilirler. Cam eriyiğini kirletmezler ve

kolayca temizlenerek tekrar kullanılabilirler. Genellikle daha büyük karışımlar için kullanılan diğer pota malzemeleri arasında silika, alümina ve mullit bulunur.



Şekil 3.1. Cam üretimi için eritme tankı (Carter ve Norton, 2013).

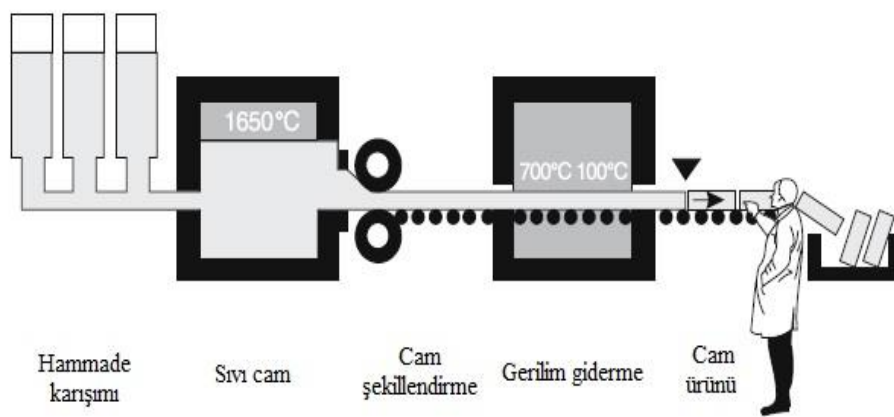
Camın büyük ölçekli endüstriyel üretimi, tank adı verilen sürekli fırınlarda gerçekleştirilir. Cam eritme tankları, demir ve çelik yapımında kullanılan yüksek fırınlardan sonra en büyük ikinci endüstriyel fırınlardır. Şekil 3.1.'de cam üretmek için kullanılan cam eritme tankını şematik olarak gösterir. Cam eritme tankı 10-40 m uzunluğunda, 3-6 m genişliğinde ve 1,0-1,5 m derinliğindedir. En büyük cam eritme fırınları 100 m uzunluğunda ve 13 m genişliğindedir. Fırın, yüksek sıcaklık ve aşındırıcı ortama dayanabilen alümina/zirkonya refrakterlerden yapılmıştır. Bir tank fırınının ömrü yaklaşık 8 yıldır.

Cam üretiminde ilk olarak belirli oranlarda hazırlanan hammaddelerin karışımı hazneye (1) yüklenir. Daha sonra karışım (3) erimeye başlar. Tank içerisinde eriyik yüzey sıcaklığı (4) maksimum seviyededir. Eritme işlemi sırasında karışımın

homojenliğini ve bileşenlerin oksidasyon durumunu kontrol etmek önemlidir. Boğaz (5) fırını iki parçaya ayırır. Sağdaki çalışma bölgesinde, eriyik yaklaşık 1300°C'ye soğutulur. Böylece eriyik camın viskozitesi artar. Ardından eriyik cam dar tünelden (7) geçerek şekillendirme makinelerine ulaşır. Burada sıcaklık 1000-1100°C'ye düşürülmüştür. Şekillendirme makinelerinin gereksinimlerine bağlı olarak, cam sürekli bir akış şeklinde veya farklı miktarlarda gönderilir. Regeneratif odalar (9) fırının yanma verimliliğini arttırmak için yakıt gazlarını ve havayı önceden ısıtmak için kullanılır.

Bir cam eriyiği oluşturmak için gereken sıcaklık, karışımın bileşimine göre değişir. Erime sıcaklıkları 1.300-1.600 C aralığındadır. Bu aşamasında, eriyik karbonatların ve sülfatların ayrışmasından kaynaklanan CO₂ ve SO₂ gibi birçok gaz kabarcığı içerebilir. Ayrıca kabarcıklar, cam eriyik ve refrakterler arasındaki reaksiyonlardan da gelir. Gaz kabarcıkları (boyutu > 0,5 mm kabarcık olarak bilinir) genellikle nihai üründe görünüşünü etkilediği için istenmez. Kabarcıklar eritme sırasında, inceltme olarak bilinen bir işlemle elimine edilir. İnceltme işlemi erimiş camın sıcaklığını 150°C arttırarak viskozitesi azaltılır. Böylece kabarcıklar eriyik yüzeyine doğru sürüklenir (Carter ve Norton, 2013).

3.3.1.2. Camın şekillendirilmesi



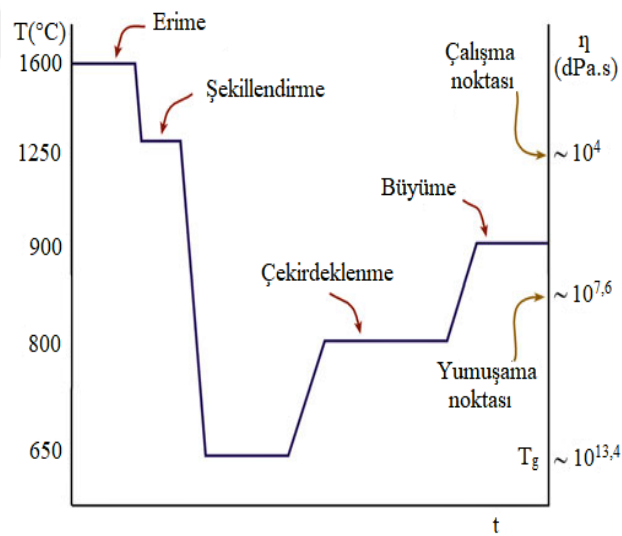
Şekil 3.2. Cam üretim aşamaları (Bach ve Krause, 2005).

Şekil 3.2.'de gösterilen cam üretim aşamalarında görülebileceği gibi ergimiş sıvı cam oluşturma, şekillendirme, gerilim giderme ve nihai cam ürün oluşmaktadır (Bach ve

Krause, 2005). Camın şekillendirme işlemi, erimiş olan kompozisyona, cam parçalar halinde üfleme, kalıplama, döküm, enjeksiyon, ekstrüzyon ve tel çekme gibi farklı teknikler uygulanarak üretilir (Axinte, 2011). Şekillendirme sonrası üretilen camlarda oluşan gerilimleri gidermek maksadıyla gerilim giderme tavlaması yapılır. Tavlama ortamında camın viskozitesi 10^{12} - 10^{14} poise değerlerindedir (Yılmaz, 1997).

3.3.1.3. Camın kontrollü kristalizasyon ısıl işlemi

Cam seramikler, belirli camların kontrollü kristalleşmesi sonucu ortaya çıkan ve kısmen cam kısmen de kristal yapılı olan malzemelerdir. Kristal faz oranı genellikle % 50 ila % 90 arasında değişmektedir. Bu kristal fazların boyutları yaklaşık 20 nanometre ila mikrometre arasındadır. Bu da kristal yoğunluğunun mm^3 başına 10^{10} ile 10^{15} olduğu anlamına gelmektedir. Cam seramiklerde bu kadar yüksek kristal yoğunluğu elde etmek amacıyla ana cama kristalleşmeyi desteklemek için çekirdeklendirici adı verilen katalizörler eklenir (Bach ve Krause, 2005).

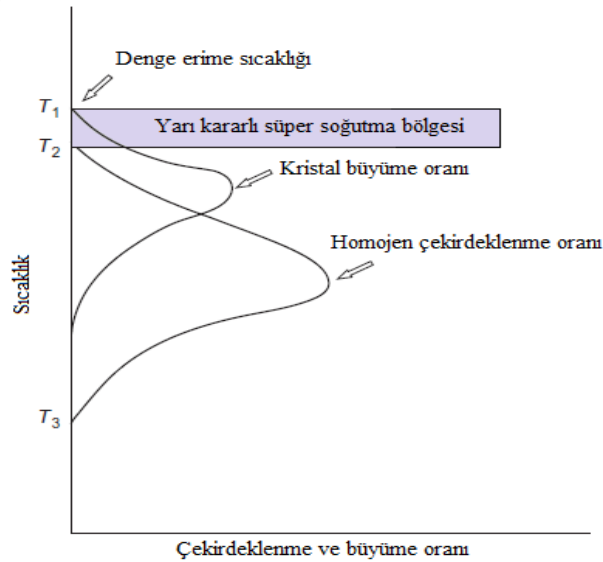


Şekil 3.3. Cam seramik üretimi için işlem aşamaları (Carter ve Norton, 2013).

İlk olarak, cam hammadde karışımı homojen bir erime oluşturmak için ısıtılır. İstenilen nesnenin şekli, çalışma noktasındaki camdan presleme, üfleme, haddeleme veya döküm gibi işlemlerle oluşturulur. Camın viskozitesi çalışma noktasında 10^4 dPa.s dir. Şekillendirme aşamasından sonra iç gerilimleri ortadan kaldırmak için tavlama işlemi

uygulanır. Oluşturulan cam nesne cam seramiklere dönüştürme amacıyla ısıtılardan geçirilir. Isıl işlemin ilk basamağı çekirdeklenmedir. Optimum çekirdeklenme sıcaklığı genellikle 10^{11} - 10^{12} dPa.s'lik bir cam viskozitesine karşılık gelmektedir. Bu aşama birkaç saat alabilir ve yüksek yoğunluklu çekirdekler oluşur. Çekirdeklenme işleminin ardından büyüme gerçekleşmesini sağlamak için sıcaklık arttırılır. Kristal büyüme aşaması da birkaç saat alabilir. Kristal büyümesi için en uygun sıcaklık, nesnenin viskoz deformasyonu olmadan kristal fazın maksimum gelişimine izin verecek şekilde seçilir. Şekil 3.3.'de bir cam seramik için tam olarak işlem döngüsünü göstermektedir (Carter ve Norton, 2013).

Şekil 3.4.'de çekirdeklenme hızı ve kristal büyümesinin sıcaklığa bağımlılığını göstermektedir. Burada T_m erime noktasıdır. Ana camda mümkün olduğu kadar çok sayıda çekirdek elde etmek için her iki eğri arasında küçük bir üst üste binme gereklidir. Bu örtüşme sıcaklığında çekirdek oluştuktan sonra kristallerin daha yüksek sıcaklıklarda büyüyebileceği kabul edilir. Böylece hızlı bir şekilde kristal büyümesi sağlanmış olur.



Şekil 3.4. Sıcaklığın çekirdeklenme ve kristal büyüme oranlarına etkisi (Marghussian, 2015).

Oluşturan çekirdeklerin sayısı, zaman birimi başına kritik boyutu aşan embriyo sayısına göre belirlenir ve çekirdeklenme oranı olarak adlandırılır. Şekil 3.4.'de eğrilerde gösterildiği gibi, maksimum olan sıcaklığa bağlıdır. Saf bir eriyikte,

embriyolar herhangi bir alanda meydana gelir. Bu çekirdeklenme olayına homojen çekirdeklenme denir. Bununla birlikte, gerçekte bir eriyik, birçok safsızlığı bünyelerinde barındırır. Bu safsızlıklar, eriyik ile yeni faz arasında bir arayüz oluşturmak için gerekli enerjiyi azaltarak çekirdek olarak işlev görebilir. Bu çekirdeklenme türüne de heterojen çekirdeklenme denir. Heterojen çekirdeklenme mekanizması cam seramik üretimi için temel oluşturmaktadır (Bach ve Krause, 2005).

3.3.2. Toz yöntemiyle cam seramik üretimi

Cam parçacıklarının boyutu ve şekli, sinterleme ve kristalizasyon kinetiğini etkiler. Örneğin küçük boyutlu parçacıklar kaba küresel parçacıklara göre daha hızlı sinterlenmektedir (Fernandes ve ark., 2019). İnce cam tozlarının (tipik olarak $< 40\mu\text{m}$) sinterleme ve kristalizasyonu ile kristal fazları olan cam seramikler elde etmenin bir yolu olarak bildirilmiştir. İnce cam tozları yüzeyi maksimize ederek, birim hacme düşen çekirdeklenme sayısını artırır. Bu da kristalleşme oranını etkiler. Böylece cam formülasyonuna çekirdekleştirici ilavesi yapılmadan düşük sinterleme sıcaklıklarında ve kısa işlem sürelerinde cam seramikleri üretmek mümkün olmaktadır (Bernardo ve ark., 2008). Toz yöntemi, belirli boyut aralığındaki tozların bir kalıp içerisinde preslemeden sonra sinterlenmesi ile meydana gelmektedir. Geleneksel seramik üretiminden farklı olarak başlangıç tozlarının amorf olmasıdır. Bu tozlar oluşturulurken birkaç aşamadan geçmektedir. Ergitilmiş olan sıvı camı ani bir şekilde su içerisine bırakılarak küçük boyutlu taneler halinde camlar üretilir. Daha sonra bu camlar öğütülerek toz haline gelmektedir. Böylece üretilen tozların tane boyutu 1-30 μm arasında dağılım göstermektedir.

Tozların hazırlanmasıyla kalıp içerisinde presleme işlemi gerçekleştirilir. Preslenen tozlara sinterleme yapılır. Oluşan cam malzemeye ısı işlem uygulanarak cam seramik üretilmiş olmaktadır. Cam seramik üretiminde bir diğer yol olarak sinterleme için kullanılan süre içerisinde pişirme işlemiyle kontrollü çekirdeklenme ve kristallenme meydana getirilir. Ayrıca tozlar sıcak presleme ile tek işlemde cam seramik üretimi mümkün olmaktadır. Sıcak presleme de sinterleme, cam malzemenin yumuşama ve oluşum sıcaklıkları arasında yapılır. Yapılan sinterleme ile numunenin her yerinde

kristallerin oluşumu gerçekleşir. Burada dikkat edilmesi gereken husus, presleme işlemiyle sinterleme ve kristalizasyon beraber gerçekleşmesidir. Bunun için gerekli şartların oluşturulması ve kontrol edilmesi gerekmektedir (Ercenk, 2011).

3.3.3. Sol-jel yöntemi ile cam seramik üretimi

Sol-jel yöntemi cam ve cam seramik üretiminde diğer yöntemlerden farklı bir yöntemdir. Diğer yöntemlerde belli bir eriyikten yola çıkılarak gerekli adımlar yapılır. Bu yöntemde ise oda sıcaklığındaki çözeltilerden yola çıkılmaktadır. Bundan dolayı bu yönteme soğuk metod da denilmektedir. Başlangıç malzemeleri olarak alkoksitler ve metal tuzları kullanılmaktadır. Asit, su veya alkol ile karıştırılarak yapılan çözeltiler kondenzasyon ve hidroliz reaksiyonlarıyla jel haline gelmektedir. Bu jele ısıtım işlemi uygulanarak cam oluşturulur. Organik kalıntıların ve hidroliz ürünlerinin kurutmayla uzaklaştırılmasında numunelerde çatlaklar meydana gelebilir. Sol-jel yöntemiyle oluşturulan amorf cam tozları, cam seramik üretiminde kullanılır. Toz yöntemiyle cam seramik üretiminde bahsedilen yollardan biri seçilerek cam seramik üretimi gerçekleştirilir.

Bu yöntemde büyük boyutlu cam üretmede güçlükler vardır. Bunun yanında bazı avantajlara sahiptir. Molekül bazında karışmadan dolayı çok saf ve temiz camlar üretilir. Ayrıca sol-jel yöntemi ile fiber takviyeli cam seramik üretimi mümkündür (Ercenk, 2011).

3.4. Atıklardan Cam Seramik Üretimi

Cam ve cam seramiklerin birçok ticari uygulamaya sahip olduğu bilindiğinden, atığın cam veya cam seramiklere dönüştürülmesi, kullanışlı pazarlanabilir ürünler yapma imkânı sağlar. Metalurjik cüruf, madencilik ve kimya endüstrilerindeki kül ve atıklar, cam seramik üretiminde dikkate alınan malzemelerdendir. Ayrıca kömür yakma külü, atık yakma tesislerindeki filtre tozları, hidrometalurji çamuru ve çimento tozu gibi farklı atık malzemelerde cam seramik üretimi için dikkate alınan malzemelerdir. Bu atıkların kullanımı, kimyasal bileşimin uygun şekilde düzeltilmesinde büyük

ekonomik, teknolojik ve bilimsel öneme sahiptir (Khater, 2011). Metalurjik cürufun büyük kısmı cüruf tesislerinde kullanılmadan yığılmaktadır. Metalurjik cürufun yığılması çevreyi olumsuz yönde etkiler ve metalurji işletmeleri için de bir yüküdür. Bu nedenle, metalurjik cürufun kullanılmasına yönelik farklı yöntemler araştırılmalıdır (Wang ve ark., 2010). Yüksek fırın cürufu (BFS), pik demir üretimi sırasında ortaya çıkan yan üründür. Yüksek fırın cürufunun cam seramiklere dönüştürülmesi, atık ve ekonomik çıkarların en aza indirilmesinde ikili avantaja sahiptir. Kuvars, kil, kaolin ve saf silika nispeten yüksek SiO_2 içeriğinden dolayı, cam seramikleri hazırlama sırasında yüksek fırın cürufu uygun takviye olarak seçildi (Chen ve ark., 2018). Ayrıca uçucu küllerde fiziksel ve kimyasal yapıları nedeniyle cam seramik üretiminde kullanılmaktadır. Uçucu küller tane boyutunun küçüklüğü, uygun oksitlerden oluşması, maliyetinin çok düşük olması, rezervinin bol olması gibi avantajları da beraberinde getirmektedir (Erol ve ark., 2007). Sonuç olarak, atıkların bir üretim sürecinden kullanılması hem doğal hammadde korunumu hem de atık problemlerinin azalmasıdır (Bootkul ve ark., 2017). Sanayi firmalarının katı atıklarını ve yüksek fırın cürufunu daha değerli ve çevre dostu ürünlere dönüştürmek, bu yıllarda dünya genelinde yeni odak noktasıdır (Francis, 2004; Ding ve ark., 2015).

3.5. Cam Seramik Üretiminde Kullanılan Çekirdeklendiriciler

Cam seramik malzemeler ile ilgili araştırma ve geliştirme çalışmaları yaklaşık otuz yıldır devam etmektedir. Cam seramiklerin üretim yöntemi, cam bileşimi, çekirdeklendirici ajanı, bu malzemelerin mikroyapı ve özelliklerini oldukça fazla etkiler (Khater, 2011). Cam seramikler, camın kontrollü kristalleştirilmesiyle oluşturulur. Cam matris içinde bulunan yüksek yoğunluklu küçük kristallerden oluşur. Cam hammadde karışımına çekirdekleştirici madde (tipik olarak TiO_2 veya ZrO_2) ekleyerek çekirdeklenme işlemi kontrol edilebilir (Carter ve Norton, 2013). Cam seramikleri üretirken kullanılan kristalizasyon katalistleri veya çekirdeklendiricileri, cam yapısında kolloidal boyutlarda ve homojen bir şekilde dağılımı istenir. Bu çekirdeklendiriciler camlara uygulanan kontrollü ısı işlem sırasında çekirdeklenme merkezlerini oluşturmaktadırlar (Yılmaz, 1997). Camların çekirdeklenmesi ve kristalleşmesini kontrol eden ilk çalışmalardan sonra TiO_2 ve

P_2O_5 'in cam bileşiminde etkili çekirdeklenme katalizörü olduğu tespit edilmiştir. Ardından ZrO_2 , SnO_2 , Cr_2O_3 ve V_2O_5 gibi oksitlerde incelenmiştir (Paul, 1982).

Camların kristalizasyon işlemi genellikle iki aşamada meydana gelir. İlk olarak çekirdeklenme adımı olacaktır. Camın içerisindeki atomların hareketi, embriyo oluşumu ve sonunda çekirdek stabilizasyonu gerçekleşir. İkinci adım olarak oluşan çekirdekler istenen boyutlarda kristallere büyür. Bu cam hacminde homojen bir şekilde olması beklenir. Cam malzemenin kristalleşmesi için bileşimine uygun çekirdeklendiriciler ilave edilerek kolaylaşacağı açıktır (Khater, 2011). Genellikle çekirdeklenme olayı daha fazla öneme sahiptir. Çünkü hem camın işlenmesinde hem de cam seramik özelliklerinde kristal büyümesinden daha güçlü bir etkiye sahip olmaktadır.

Cam seramik üretimi için cam sistemleri ve çekirdeklendirici ajanlarının incelenmesi konusunda çok sayıda çalışmaya yol açtı. Bazı oksitlerin, florürlerin ve sülfatların etkili katalizör olduğu keşfedildi. Bu çekirdeklendirici ajanlar arasında oksitlerden olan TiO_2 ve ZrO_2 önemli hale geldi. Her iki oksitte benzer davranışlar sergilemektedir. $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ cam sistemi için etkili katalizörler olarak kullanıldı. Bu cam seramikler düşük genleşme katsayısı ve olası saydamlığı nedeniyle geniş oranda teknik uygulamada yer buldu (Bach ve Krause, 2005).

$MgO-Al_2O_3-SiO_2$ (MAS) cam seramik sisteminde, çekirdeklendirme ajanı olarak TiO_2 veya ZrO_2 kullanılmaktadır. Aynı zamanda bu sistemde çekirdeklendirme ajanı olarak CeO_2 de kullanılmaktadır. CeO_2 'in çekirdeklendirme ajanı olmasının yanında kordieritin kristalizasyon sıcaklığının düşürmekte ve difüzyonu arttırarak kordierit kristal yapısının oluşumunu destekler. Yapılan araştırmalarda cam bileşimine %4 oranından CeO_2 ilavesi kordierit oluşumu için en iyi seviye olduğu tespit edilmiştir.

Cam seramik üretiminde kullanılan çekirdeklendiricilerin bazı özelliklere sahip olması gerekmektedir. Bunlar, kompozisyonda göstereceği etkiyi belirler. Cam matris içerisinde kristalizasyon katalisti olması amacıyla çekirdeklendiriciler ilave edilir. Çekirdeklendiriler de olması gereken bazı özellikler maddeler halinde verilmiştir.

1. Çekirdeklendirici olan atomlar ya da iyonlar düşük sıcaklıklarda difüze olmalıdır.
2. Homojen çekirdeklenme için gerekli enerjiden, çekirdeklenme için gerekli enerji daha düşük olmalıdır.
3. Çekirdeklendiriciler, camların oluşum sıcaklıklarında difüze olabilmelidir (Çetin 2012).

3.6. Cam Seramiklerin Özellikleri ve Kullanım Alanları

Cam seramiklerin ilk göze çarpan özelliği, çok ince tanecik boyutlarına sahip olmalarıdır. Tane boyutlarının küçüklüğü diğer özellikleri üzerinde etkili olmuştur. Cam seramiklerin ortalama kristal boyutu genelde bir mikrometreden daha az olacak ve bu yapılar 20 nanometrelik kristalli malzemeler olarak bilinmektedir (Paul, 1982).

Cam seramiklerin önemli avantajları arasında camsı halde işlem verimliliğini, nihai ürün üzerinde boyutsal kontrol ve iyi mekanik ve fiziksel özellikler içerir. Cam seramiklerin özellikleri arasında yüksek mukavemet (camdan daha güçlü), gözenek bulunmayışı, düşük termal genleşme katsayısı ve termal şoka karşı yüksek direnç bulunur. Bu özellikler pişirme gereçlerinde, ısı eşanjörlerinde ve füzelerde kullanım ile sonuçlanmıştır. Bazı sistemler (örneğin, $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ sistemi) ayrıca elektrik ve elektronik uygulamalar için uygun olan yüksek elektrik direnci ile de karakterize edilir (Groover, 2010).

SiO_2 , Al_2O_3 ve CaO bileşenlerinden oluşan cam seramikler hem endüstriyel hem de ekonomik öneme sahip malzemelerdir. Kimyasal dayanım ve aşınma dirençleri yönünden iyi durumdadır. Bu cam seramiklerde doğal hammaddelerden veya atıklardan üretimin söz konusudur. Bu malzemeleri üretirken amaç, aşınmalara karşı ve kimyasal dayanım gerektiren yerlerde kullanılmasıdır. Ayrıca yer karosu ve inşaat alanında duvar olarak da kullanılabilir (Merkit ve Toplan, 2016).

Cam seramikler, mükemmel yüksek sıcaklık kararlılığı ile birlikte ısı şoka karşı duyarsızlık bu malzemelerin özelliğidir. Tencere, tezgâh üstü, ocak gözü üstleri,

bilyeli rulmanlar ve elyaf takviyeli kompozitler için matrisler gibi uygulamaları bulunur (Carter ve Norton, 2013).



Şekil 3.5. Cam seramik ocak panelleri a) çeşitli formlar b) işlevi (Bach ve Krause, 2005).

Son yıllarda cam seramik malzemelerin tercih edildiği alanların başında düşük termal genleşme özelliğinin uygulamalarıdır. Bu düşük termal genleşme uygulamalarının başından da ring lazer ve teleskop aynaları gelmektedir (Bayrak ve ark., 2014).

Cam seramik malzemelerden üretilmiş belli başlı ticari ürünler aşağıda maddeler halinde verilmiştir (Karasu, 2012).

1. Dış cephe malzemesi (Neoparies) olarak farklı renklerde ve boyutlarda üretilen ve mimari amaçla kullanılan opak ve şeffaf duvar malzemeleridir.
2. Mika kristallere ile işlenebilirlik kazanan cam seramik gurubu (Macor ve Dicor) elektrik izolatörü, vakum besleyicileri ve mikroskopların numune tutucuları amacıyla kullanılan malzemelerdir. Ayrıca Amerikan uzay endüstrisinde birçok parça bu malzeme grubunu içermektedir.
3. Çok düşük genleşme katsayılarına sahip cam seramikler ev gereçleri (Robax), mutfak gereçleri (Pyroceram, Ceran), silindirler, tüpler (Neoceram) olarak kullanılır.
4. Teleskop aynaları (Zerodur), fiber optik sistemlerde arayüz lensleri ve kameralarda kullanılan lensler.

Tablo 3.2. Cam seramik sistemleri, özellikleri ve uygulama alanları (Üzümlü, 2002).

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, B-spodümen B-ökriptit	Düşük ısı genleşme Yüksek sıcaklık direnci Transparenlik	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 özellik Kimyasal direnç	Elektronik yalıtım Optik kodlama Manyetik kayıt kafası Elektrik kovanı
$\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ($\text{TiO}_2, \text{P}_2\text{O}_5$)	Kordiyerit	Radar geçirgen Düşük genleşme Yüksek mukavemet	Füze başlığı Radar kubbesi
$\text{PbO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (F)	Rankinit	Isı ve vakum yalıtımı	Elektroteknoloji Mikroelektronik devreler Kapasitör
$\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (TiO_2)	Selsian BaTiO_3	Yüksek mukavemet Termal şok direnci	Mutfak eşyaları
$\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{K}_2\text{O}$ (F)	Flogopit Mika	Tornalanabilir Dielektrik özellikler	Elektroteknoloji İzalatör Hermetik eklemler
$\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}$ (P_2O_5)	Apatit	Vücuda uyum Mukavemet Kimyasal direnç	Dişçilik Vücut protezleri
$\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ (TiO_2)	Mg-Al titanat	Sert Mukavemet Aşınmaya karşı direnç	İnşaat malzemesi
$\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ (ZnO)	Volastonit	Sert Mukavemet Aşınmaya karşı direnç	Dış cephe malzemesi
$\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{CaO}$ (sülfür, florit, oksit)	Volastonit, Anortit, Piroksen, Diopsit	Sert, Mukavemet Aşınma ve kimyasal direnç	Yer karosu Dış cephe malzemesi Pompa, Boru

BÖLÜM 4. İŞLENEBİLİR CAM SERAMİKLER

4.1. İşlenebilir Cam Seramiklerin Tanımı

İşlenebilir cam seramikler, metaller gibi delinebilen, işlenebilen veya dişlenebilen cam seramikler olarak tanımlanır. Bu tür camların gelişimi, mika fazlarının belirli baz camlarda kontrollü olarak çökmesine dayanır (Vogel, 1994). Mika cam-seramikler, benzersiz işlenebilirlikleri ve iyi elektriksel özellikleri nedeniyle mekanik, elektriksel ve biyomedikal malzemeler olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Ne yazık ki, nispeten zayıf mekanik performansları işlenebilir cam seramikleri sınırlandırmaktadır. Bu nedenle, mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi çok fazla ilgi çekmiştir. Mika cam seramiklerin kristallenmesini geliştirmek için bazı çekirdeklenendiriciler tanıtılması gerekir. Çok sayıda merkezden kristallerin verimli bir şekilde çekirdeklenmesi ince taneli mikroyapılara ve dolayısıyla yüksek mukavemete neden olur (Wang ve ark., 2009). Ayrıca işlenebilir cam seramiğin kompozisyonu ve mikro yapısı ile sertlik, kırılma tokluğu, ısıl şok direnci ve kuvvet gibi çok çeşitli mekanik özellikler elde edilebilir. Bu nedenle, çok çeşitli mika cam-seramik uygulamaları mevcuttur (Habelitz ve ark., 2001).

Bu malzeme grubunun işlenebilirlik özelliğine sahip olmasının nedeni plakalı yapıdaki mika kristallerine dayanmaktadır. Mika kristallerinin işlenebilir fazı Phlogopite olarak ifade edilir. Bu fazın flor içeren veya içermeyen örnekleri mevcuttur. Fluorophlogopite ifadesi flor içeren mika kristalleri için kullanılmaktadır (Ercenk, 2017). İşlenebilirlik özelliğinin ölçülmesi basit değildir. Yüzey pürüzlülüğü, kesme kuvveti, takım aşınması, kesme enerjisi, delme oranları gibi işlenebilirliğin ölçümü için bazı parametreler önerilmiştir. Daha pratik bir öneride kırılma endeksinin hesaplanması ile değerlendirilebileceğidir. Kırılma endeksi, Vickers sertliğinin kırılma tokluğuna oranıyla bulunmaktadır (El-Meliegy ve Noort, 2012).

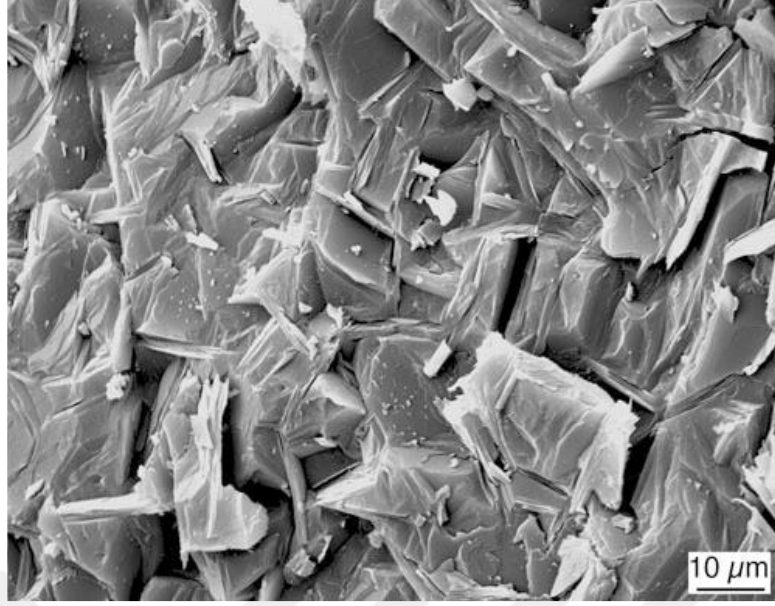
4.2. İşlenebilir Cam Seramiklerin Yapısı ve Bileşimi

İşlenebilir cam seramiklerin gelişiminin temeli, mika fazlarının belirli baz camlarda kontrollü kristalizasyon ile çökmesine dayanmaktadır. Stookey, Beall ve Grossman tarafından patentleri alınmıştır. İlk ürün aşağıdaki Tablo 4.1.'de temel bileşim kompozisyonudur. (Vogel, 1994). Corning tarafından üretilen işlenebilir cam seramik uluslararası pazarda “Macor” adıyla sunulmaktadır. Macor'da kristal faz, fluorophlogopite mikadır (Carter ve Norton, 2013).

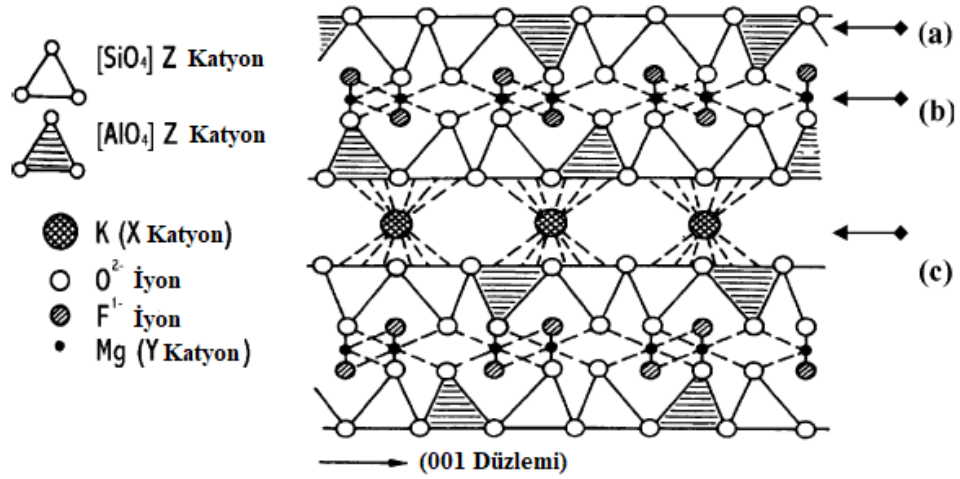
Tablo 4.1. İşlenebilir cam seramik bileşimi (Vogel, 1994).

Yapıdaki bileşimler	% Kütle
SiO ₂	44
Al ₂ O ₃	16
MgO	16
K ₂ O	10
B ₂ O ₃	8
F	6

Potasyum phlogopite [$\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2)$] fazı işlenebilirliği arttırmak için toplam hacmin üçte ikisinden fazlasını oluşturması gereken bir mika fazıdır (Vogel, 1994). Mika, bir Borosilikat cam matrisinde rastgele yönlendirilmiş taneler şeklinde oluşur. Şekil 4.1.'de Macor'un kırılma yüzeyini gösterilmektedir. Bu görüntüde mika kristalleri açıkça fark edilmektedir (Carter ve Norton, 2013). Cam matrikse gömülü yüksek derecede birbirine kenetlenmiş mika kristallerinden oluşan bu malzemelerin mikro yapısal özellikleri, zayıf mika-cam ara yüzleri (tanecikler arası) ve mika bazal düzlemleri boyunca mikro kırılmayı kolaylaştırır. Bu nedenle mikro kırılma kristalden kristale kolayca yayılabilir (Mukherjee ve ark., 2016). Bu malzemelerin işlenebilirliği, Şekil 4.2.'de gösterilen mika kristal yapısında bulunan katmanlar arasındaki zayıf bağlanmanın doğrudan bir sonucudur. Çatlak ilerlemesi, 001 ayrılma düzlemi boyunca gerçekleşir. Bu işlenebilir seramiklerin mikro yapısı, yaklaşık 10 μm uzunluğunda, birbirine çarpan uzun mika kristallerinden oluşmaktadır. İşleme esnasında, mika kristallerinin ayrılma düzlemleri boyunca gerçekleşen çatlak ilerlemesi mika kristalleri tarafından rastgele ve sürekli yönlendirilir (Henry ve Hill, 2003a; Henry ve Hill, 2003b).



Şekil 4.1. Macor'un kırılma yüzey görüntüsü (Carter ve Norton, 2013).



Şekil 4.2. Fluormika kristalinin katmanlı yapısı (a) altıgen tetrahedra katmanı, (b) brüt katmanı (c) katmanlar arası bölge (Chen ve ark., 1998; Henry ve Hill, 2003a; Henry ve ark., 2018).

4.3. İşlenebilir Cam Seramiklerin Özellikleri

İşlenebilir cam seramikler hızla gelişmekte ve birçok uygulamada kullanılmaktadır. Özellikle metallerin yerine kullanımına yol açmaktadır. Elbette, cam seramikler metaller ile süneklik açısından hiçbir zaman rekabet edemez. Fakat işlenebilir cam seramiklerde tamamen yeni özellik kombinasyonları sunmaktadır. Tablo 4.2.'de Corning tarafında üretilen bazı işlenebilir cam seramiklerin özellikleri listelenmiştir (Vogel, 1994).

Tablo 4.2. Corning'de üretilen bazı işlenebilir cam seramiklerin özellikleri (Vogel, 1994).

Cam seramik özellikleri	Cam seramik türü			
	9650	9652	9654	9656
$\alpha \cdot 10^7 \text{ K}^{-1}$ (25. . 400°C)	97	74	64	63
Maksimum termal şok direnci (°C)	800	800	800	800
Gerilme dayanımı (25°C, MPa)	86,33	92,21	49,05	59,84
Gerilme dayanımı (400°C, MPa)	59,84	77,50	46,11	47,09
Gerilme dayanımı (600°C, MPa)	-	70,63	45,13	45,13
Eğme dayanımı (MPa)	225,06	343,35	-	196,2
Elastisite modülü (GPa)	60,822	63,165	56,898	58,860
Dielektrik sabiti (10 kHz, 25°C)	6,1	5,7	5,6	5,6
Dielektrik kaybı ($\tan \delta \cdot 10^{-4}$, 10 kHz, 25°C)	30	60	60	20

Suya, asitlere ve bazlara mükemmel kimyasal direnç gösterir.

4.4. İşlenebilir Cam Seramiklerin Uygulamaları

İşlenebilir cam seramikler, bir miktar flor içeren $\text{K}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sisteminden elde edilir. Ticari ismi Macor olan işlenebilir cam seramik de kristal faz potasyum fluorophlogopittir [$\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2)$]. Phlogopite bir mika mineralidir. Şekil 4.1.'de gösterildiği üzere levha şeklindeki mika kristalleri rastgele cam fazına yönlendirilir. Macor, hassas toleranslarla ($\pm 0,01$ mm) karmaşık şekillere dönüştürülebilir. Örneğin delinebilir, kesilebilir veya bir torna tezgâhında açılabilir. İşlemede yüksek hız çeliği veya tungsten karbür kesici takımları kullanılır. Yüksek sıcaklıklarda (1000°C'ye kadar) kullanıma imkân sağlar. Ayrıca yüksek kimyasal dayanımları nedeniyle kimya endüstrisinde hassas vana ve nozul olarak kullanılırlar.

Dicor adı verilen başka bir ticari floromika cam seramik, diş uygulamaları için geliştirilmiştir. Dicor, Macor'dan üstünlüğü daha iyi kimyasal dayanıklılığa ve yarı saydamlığa sahiptir. İnce taneli ($\sim 1 \mu\text{m}$) anizotropik tanecikler oluşturan mika ($\text{KMg}_{2,5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$) bazlıdır. Floromika cam seramiklerin dental uygulamaları hem sertlik hem de görünüm açısından doğal dişlere çok benzer durumdadır. Geleneksel dental laboratuvar yöntemlerini kullanarak döküm yapmak kolaydır. Ayrıca geleneksel metal-seramik sistemlere göre önemli avantajlar sunar (Carter ve Norton, 2013).



Şekil 4.3. Bazı işlenmiş cam seramik parçaları (Zhang ve ark., 2006).

Macor ve Dicor isimleriyle üretilen işlenebilir cam seramik malzemeler elektrik izolatörü, mikro dalga pencereleri, vakum besleyicileri, sismografik bobinler, gama ışını teleskop çerçeveleri, mikroskop numune tutucuları gibi formlarda kullanımları mevcuttur (Karasu, 2012).

BÖLÜM 5. HAMMADDELER

5.1. Bazalt

Cam-seramik malzemeler, aşındırıcılık uygulamalarında iyi bir performans ve geleneksel camlara göre daha fazla dayanım elde edilmesini sağlayan polikristal bir mikro yapıya sahip camsı matrisli polikristal katıdır. Üretimi iki aşama şeklinde olan geleneksel cam seramikler çekirdeklenme ve kristal büyümesini içerir. Genel olarak, işlemde kullanılan toz, teknik sınıf oksit olduğunda işlem çok pahalıdır (Ercenk ve ark., 2011). Yüksek erime sıcaklıkları, spesifik ısı işlem ve saf hammaddelerin yüksek maliyeti nedeniyle, cam-seramikler yüksek üretim maliyetleriyle olağanüstü özelliklere ulaşır. Bununla birlikte, bazı durumlarda, düşük erime sıcaklıklarında, ucuz hammaddeler ve kısa üretim döngüleri kullanarak cam seramik üretmek mümkündür (Karamanov ve ark., 2008). Demir açısından zengin silikat eriyikleri, düşük sıcaklıkta ve kısa üretim döngüsü ile polikristalin malzeme üretimine izin vermektedir. Yüksek kristalleşme eğilimi ile karakterize edilirler. Bu nedenlerden dolayı, birçok araştırmacı farklı magmatik kayaçların erime ve kristalleşme davranışlarını incelemektedir (Karamanov ve ark., 2009). Bu açıdan düşük viskoziteli olmaları nedeniyle alkali bazaltlar, sinter-kristalizasyon tekniği ile cam seramik malzemelerin üretimi için uygun görülmektedir (Ergul ve ark., 2009).



Şekil 5.1. Bazalt kayacının makro görüntüsü (Ercenk, 2011).

Bazalt griden siyaha, ince taneli volkanik bir kayadır (Bayrak ve Yılmaz, 2006). Lav akışı ile kaya olarak ortaya çıkar (Abu Safiah ve Hamzawy, 2019). Temel olarak SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , CaO ve demir oksitler (FeO , Fe_2O_3) içerir. Ayrıca az miktarda Na_2O , K_2O , P_2O_5 , MnO ve TiO_2 içermektedir. Bazalt ile üstün aşınma direncine sahip ve kimyasal dirençli cam-seramik malzemeler üretilebilir (Ercenk ve ark., 2011). Potansiyel önemi olan bir malzemedir. Çünkü son zamanlarda birçok önemli endüstriyel uygulama için kullanılmıştır. Örneğin katı oksit yakıt hücrelerinin endüstriyel üretimi bazaltik malzemeler içermiştir. Diğer önemli endüstrilerde çeşitli uygulamalara sahiptir (Abu Safiah ve Hamzawy, 2019). Şekil 5.2.'de bazalt cam seramiklerden üretilmiş örnekler gösterilmektedir. Bazalt esaslı cam seramikleri boru, dirsek, plaka ve pnömatik ve hidrolik sistemlerde, silolarda, siklon ve seperatörlerde, mikser ve tanklarda kullanılabilmektedir (Günay ve Yılmaz, 2010).



(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 5.2. Bazalt cam seramik örnekleri (a) oluk (b) boru (c) dirsek (d) plaka (Günay ve Yılmaz, 2010).

Tablo 5.1.'de gösterildiği gibi bazalt bazlı cam seramikler, bileşimlerinde birçok farklı oksite sahip oldukları için çok çeşitli cam seramik fazlar üretilebilir. Bileşiminde bazı

modifikasyonlar ve ilaveler ile işlenebilir cam seramik ana fazlarından olan Phlogopite oluşturulabilir. Ayrıca Phlogopite fazının kimyasal formülü K, Mg, Al, F ve Si elementlerinden oluşur; F hariç, diğer oksitler bazalt bileşiminde mevcuttur (Ercenk ve ark., 2018).

Tablo 5.1. Bazaltın kimyasal analizi (Erçin Kahveci ve Kadayıfçı, 2013).

Yapıdaki bileşenler	1. Numune % kütle	2. Numune % kütle
SiO ₂	46,04	48,70
TiO ₂	3,18	2,62
Al ₂ O ₃	13,89	14,05
Fe ₂ O ₃	4,89	4,32
FeO	8,80	7,78
MnO	0,15	0,15
MgO	8,76	8,57
CaO	9,12	8,67
Na ₂ O	3,64	3,23
K ₂ O	1,04	1,36
P ₂ O ₅	0,44	0,48

5.2. Kromit

Kromit cevheri koyu kahve ile siyah arasında çeşitli renklerde bulunabilir. Genellikle büyük kütle içerisinde granül yapıda bulunurlar. Mohs sertlik skalasına göre 5,5 kadardır. Yoğunluğu düşük tenörlüde 4 gr/cm³, yüksek tenörlüde 5-6 gr/cm³ civarındadır. Erime noktası ise 1545-1730°C arasında değişiklik göstermektedir (Çakmak, 2011).

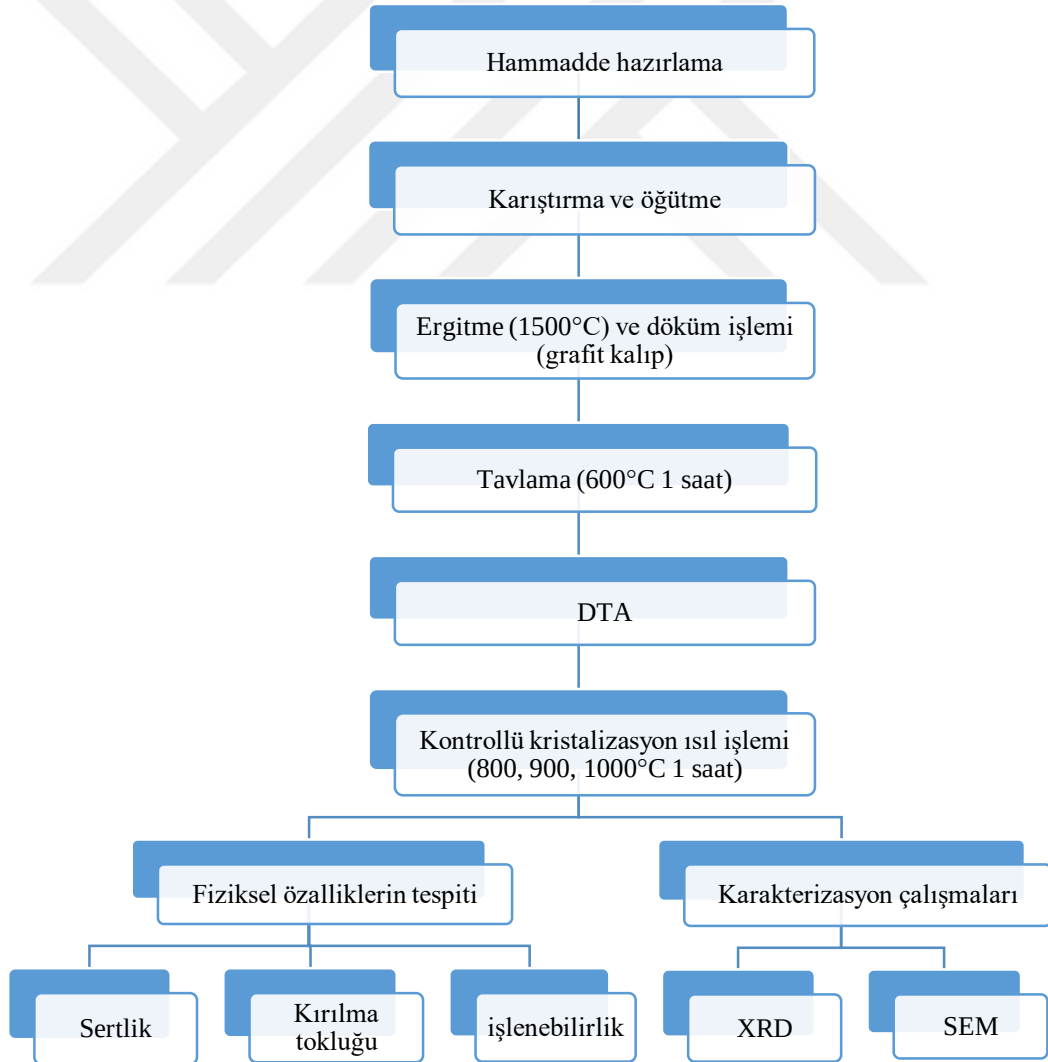
Krom cevherini Mg, Cr, Fe, Al elementleri oluşturmaktadır. Cevherin kimyasal analizlerinde gang minerallerinden kaynaklanan silis de analizlerin bir parçası olmaktadır. Kimyasal analizlerde SiO₂, Cr₂O₃, Al₂O₃ yüzdelerinin yanından Cr/Fe oranı sanayideki kullanım alanını belirlemektedir. Kromit minerali doğada en fazla %68 Cr₂O₃ içeriğine sahip olmaktadır. Isıya ve aşınmalara oldukça dayanıklıdır. Krom cevherinin kullanım alanı olarak metalurji, refrakter, kimya ve döküm sanayileri şeklinde sıralanabilir (Kıdıman, 2009).

Yüksek performanslı cam seramiklerin üretiminde önemli olan, çekirdeklenme hızı ve hedef fazın kristalleşmesini sağlayan etkili çekirdeklendiricileri bünyede bulunmasıdır. Tipik olarak Cr_2O_3 , TiO_2 ve Fe_2O_3 çekirdeklendirici olarak kullanılır (Zhang ve ark., 2018). Cr_2O_3 , Fe_2O_3 ve TiO_2 'nin SiO_2 - Al_2O_3 - CaO - MgO sistemindeki cam bileşimlerinin kristalleşme davranışları üzerindeki etkileri DTA, XRD ve SEM ile araştırılmıştır. Aynı anda Cr_2O_3 , Fe_2O_3 ve TiO_2 ilavesinin bu camlarda toplu kristalleşmenin uyarılmasında daha etkili olduğu gösterilmiştir (Rezvani ve ark., 2005). Farklı bir çalışmada, çekirdeklendirici olarak Cr_2O_3 , LiF , CaF_2 ve TiO_2 , kristallenme, faz birleşmelerini ve mikroyapı üzerindeki etkilerini incelemek için çalışma yaptı. Cam seramikler tek ve çift ısıtma işlem programları ile elde edildi ve DTA, XRD ve polarize mikroskop ile incelendi. Sonuç olarak Cr_2O_3 , TiO_2 , CaF_2 ve LiF 'nin camın kristalleşebilirliğini arttırdığı tespit edilmiştir (Khater, 2011). Diğer araştırmacılar da Cr_2O_3 'ü bir katkı maddesi olarak benimsemiş ve Cr_2O_3 'ün camın toplu kristalleşmesini etkin bir şekilde destekleyebileceğini bulmuşlardır. Bir yandan, krom iyonları büyük bir alan direncine sahiptir. Soğutma koşullarında cam sisteminin faz ayrılması için elverişlidir. Öte yandan, Cr_2O_3 'ün heterojen çekirdeklenmeyi teşvik etmek için krom içeren bir spinel oluşturabileceği ve böylece cam sisteminin çok sayıda kristal çekirdek üretmesine neden olduğu düşünülmektedir (Zhang ve ark., 2019).

BÖLÜM 6. MATERYAL VE YÖNTEM

6.1. Deney Yapım Aşamaları

Doğal volkanik bazalt cevherine ilave olarak kromit cevherinin işlenebilir cam seramik malzemelerin üretimindeki etkilerinin araştırılması sebebiyle gerçekleştirilen deneysel çalışmanın akım şeması Şekil 6.1.'de verilmiştir.



Şekil 6.1. Deneysel çalışmanın akım şeması.

6.2. Hammadde Hazırlama

Deneysel çalışmada klasik yöntemle cam seramik üretimi gerçekleştirilmiştir. Cam seramik üretiminin ilk basamağı hammaddelerin hazırlanmasıdır. Deneyde kullanılan hammaddeler kromit, bazalt ve MgF_2 tozlarıdır. Kromit ve bazalt doğal hammaddeleri sırasıyla Eskişehir ve Konya yörelerinden temin edilmiştir. Bu hammaddelerin kimyasal analiz sonuçları Tablo 6.1.'de ve Tablo 6.2.'de verilmektedir. MgF_2 tozu ise ticari olarak (Sigma-Aldrich) temin edilmiştir.

Tablo 6.1. Bazalt hammaddesinin kimyasal analiz sonucu.

Oksit bileşimleri	% Kütle
SiO_2	48,88
Al_2O_3	18,20
Fe_2O_3	9,95
CaO	9,28
MgO	6,62
Na_2O	4,76
K_2O	1,64
P_2O_5	1,04
KK*	2,63

KK*: Kızdırma Kaybı

Tablo 6.2. Kromit hammaddesinin kimyasal analiz sonucu.

Yapıdaki bileşimler	% Kütle
Cr_2O_3	42,26
SiO_2	2,35
Fe_2O_3	14,47
Al_2O_3	4,16
MgO	16,7
CaO	0,13
KK*	19,93

KK*: Kızdırma Kaybı

Temin edilen tozlar Octagon 200 Test Sieve Shaker elek setinde elenerek $-100\ \mu m$ olacak şekilde toz hale getirilmiştir. Bazalt ve MgF_2 tozları ağırlıkça %90 ve %10

olacak şekilde karıştırılmıştır. Bu ana karışım içerisine 1, 3, 5 gr oranlarında kromit cevheri ilave edilmiştir. Numunelere ait bileşim ve kodlarla ilgili bilgiler Tablo 6.3.'de verilmiştir.

Tablo 6.3. Numunelere ait bileşim ve kodlar.

Numune kodları		Bazalt (gr)	MgF ₂	Kromit (gr)
Cam	Cam-seramik			
C-1K	CS-1K	90	10	1
C-3K	CS-3K	90	10	3
C-5K	CS-5K	90	10	5

Hazırlanan üç ayrı karışım, Şekil 6.2.'de gösterilen MSE marka alümina bilyeli değirmende 1 saat süre öğütülmüştür. Öğütme işlemi kuru ortamda gerçekleştirilmiştir. Öğütme ve karıştırma işleminin ardından cam seramik üretimi için ergitme ve döküm işlemine tabi tutulmuştur.



Şekil 6.2. Öğütme ve karıştırma için kullanılan değirmen.

Cam seramik üretimi için kullanılan cam malzemesinin bazı özelliklere sahip olması gerekmektedir. Bunlar; camın ergime özelliği, kimyasal kararlılığı ve kristalizasyon özellikleridir (Erol ve ark., 2007). Camlara bu özellikleri veren oksit yapılarıdır. Ana cam yapıcı oksitlerin başında SiO₂ gelmektedir. Tablo 6.1.'de verilen bazalt hammaddesinin kimyasal analizinde en fazla SiO₂ bulunmaktadır. Na₂O, CaO ve K₂O oksitleri de cam yapısında modifiye edici olarak görev alırken Al₂O₃ arayer oksit

olarak yerini alır. Bunlar cam seramik üretimi için uygun bir hammadde olduğunu göstermektedir. Bazaltın kolay bulunabilmesi ve maliyetinin düşük olması cam seramik üretimi için avantajdır. Ayrıca cam seramik üretiminde genellikle çekirdeklendirici malzemeler kullanılmakta olup bu şekilde kristallenme etkilerinin şiddetleri arttırılmaktadır. Tablo 6.2.'de verilen kromit hammaddesinin kimyasal analiz sonucunda demir ve krom oksitlerin bulunduğu görülmektedir. Demir ve krom oksitlerinin cam seramik yapısında çekirdeklendirici ajan olarak davranması beklenmektedir. Böylece daha etkin bir kristalizasyon ile ince taneli mikro elde edilebilir. Buda cam seramiklerin mekanik özelliklerini iyileştirmektedir.

6.3. Cam Seramik Üretimi

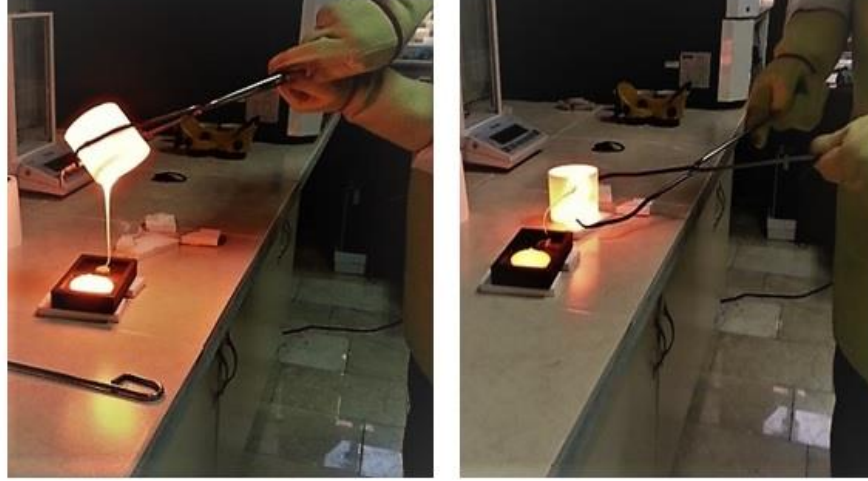
6.3.1. Cam üretimi



Şekil 6.3. Cam ergitme fırını.

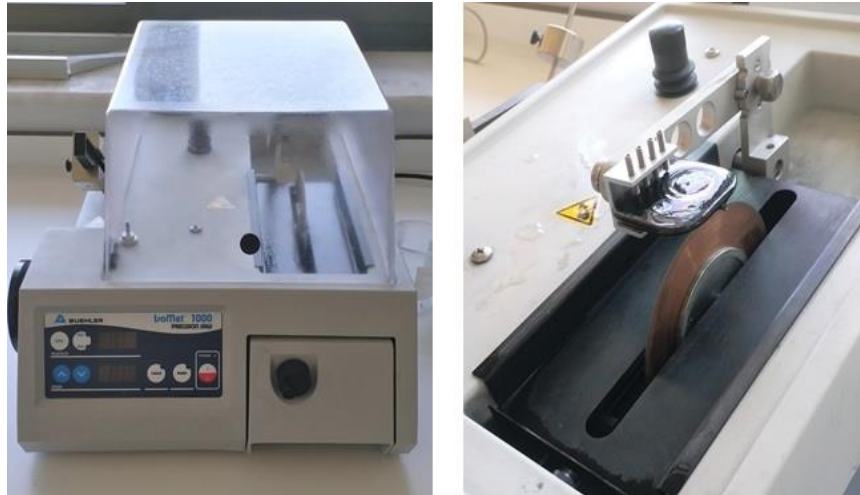
Öğütme ve karıştırma işlemlerinin ardından elde edilen hammadde karışımları cam üretimi amacıyla alumina kroze içerisinde elektrik direnç fırınında $10^{\circ}\text{C}/\text{dakika}$ ısıtma hızına ayarlanmış durumda ısıtılarak, 1500°C 'de 1 saat süre ile bekletilmiştir. Şekil 6.3.'de cam üretiminde kullanılan MSE Furnace marka ergitme fırını gösterilmektedir. Gerçekleştirilen ergitme işlemi sonucunda grafit kalıba dökülerek bulk şekilde cam üretimi sağlanmıştır. Şekil 6.4.'de ergitilen camın grafit kalıp içerisine döküm işlemi

gösterilmektedir. Dökümü gerçekleştirilen camda oluşan iç gerilmelerini önlemek amacıyla 600°C 1 saat süre ile gerilim giderme tavlaması yapılmıştır.



Şekil 6.4. Ergitilen camın grafit kalıba döküm işlemi.

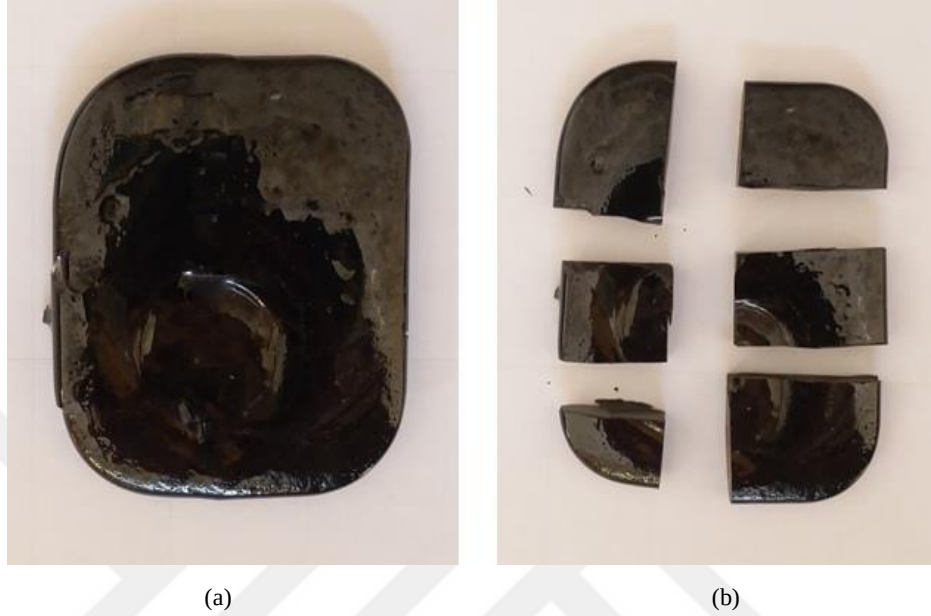
Dökümü gerçekleştirilmiş olan bulk şeklindeki camın analizlerde kullanımı ve karakterizasyon işlemlerini gerçekleştirmek için kesilip kırılarak parçalara ayrılması gerekmektedir. Şekil 6.5.'de gösterilen Buehler marka IsoMet 1000 hassas kesim cihazında kesilerek küçük boyutlu cam numuneler haline getirilmiştir.



Şekil 6.5. Bulk camı kesme cihazı.

Şekil 6.6.'da bulk haldeki camın kesme işlemi sonrasında oluşan numuneler gösterilmektedir. Daha sonra üretilen cam numunelere kristalizasyon ısıl işlem

sıcaklığının belirlenmesi ve kristalizasyon kinetiği çalışmaları amacıyla diferansiyel termal analizine (DTA) tabi tutulmuştur. Ayrıca üretilen cam numunelere karakterizasyon ve fiziksel özelliklerinin tespiti amacıyla testler uygulanmıştır.



Şekil 6.6. Kesme işlemi (a) bulk cam (b) cam numuneleri.

6.3.2. Diferansiyel termal analiz (DTA)

Diferansiyel termal analiz (DTA), camların ve cam seramiklerin kristalleşme kinetiğinin araştırılmasında yaygın olarak kullanılır (Bayrak ve Yılmaz, 2006). Bir cam madde kristalleştiğinde ekzotermik davranış sergiler. Kristal fazın serbest enerjisi camdan daha azdır. Kristal cam seramiklerin ergimesi, camdan daha yüksek serbest enerjiye gereksinim olduğundan endotermik davranış sergiler. DTA, cam seramik proseslerinde faz gelişimi, ayrıştırma veya faz dönüşümleri çalışmalarını kolaylaştıran tekniktir.

Bu teknikte test edilecek cam numune ufalanarak toz hale getirilir. Küçük bir platin potaya veya alüminyum oksitten yapılmış refrakter potaya yerleştirilir. Cam numune ile referans numune tozu arasındaki sıcaklık farkı ısıtma sırasında kaydedilir. DTA eğrisi çizilir. Ekzotermik reaksiyonlar tepe, endotermik reaksiyonlar dalma olarak temsil edilir (El-Meliigy ve Noort, 2012).

Üretilen cam numunelerin cam geçiş sıcaklıklarını ve kristalizasyon eğilimlerini tespit etmek amacıyla diferansiyel termal analize (DTA) tabi tutulmuştur (Erol ve ark., 2007). DTA analizi, bir camın kristalleşmesi için ısıtma programlarını tasarlamakta yardımcı olan bilgiler sağlar. Ekzotermik ve endotermik reaksiyonların belirlenmesiyle, farklı kristal fazların oluşması mükemmel şekilde değerlendirilebilir. XRD verileriyle, belirli fazın veya fazların kristalleşmesi için en iyi program uygulanabilir (El-Meliegy ve Noort, 2012).



Şekil 6.7. Termal analizde kullanılan DTA cihazı.

Üretilen cam numunelerden parça alınarak kırılıp öğütülmüştür. Toz hale gelen camlar 10°C/dakika ısıtma hızında diferansiyel termal analizinde (DTA) tabi tutulmuştur. Şekil 6.7.'de termal analizde kullanılan DTA-TA Instrument Q- 600 cihazı gösterilmektedir. Diferansiyel termal analiz oda sıcaklığından başlayarak 1200°C 'ye ısıtmak suretiyle gerçekleşmiştir. Oluşan DTA eğrilerinde piklerin 800° C civarında ekzotermik pik verdiği tespit edilmiştir. Böylece cam seramik dönüşümü için kristalizasyon ısıtma sıcaklığının 800, 900, 1000°C'de yapılması uygun görülmüştür.

6.3.3. Cam numunelerin kontrollü kristalizasyon ısıtma işlemi

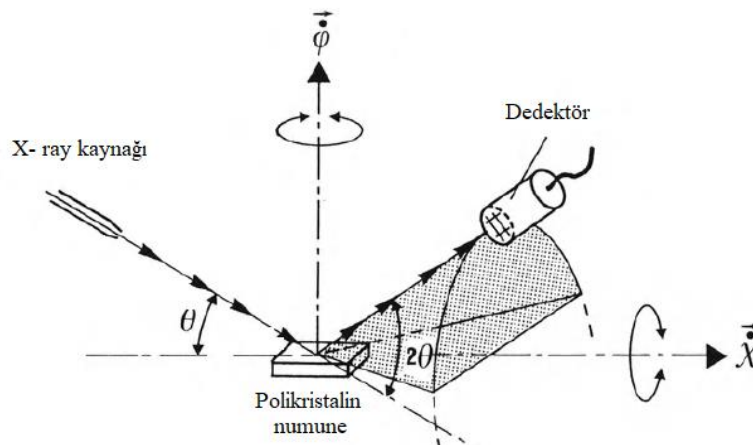
Cam seramikler, camların çekirdeklendiricilerle kontrollü kristalleşmesi sonucu meydana gelen polikristal malzemelerdir (Bayrak ve ark., 2014). Kristalizasyon işlemi, uygun olan camların dikkatlice ısıtma programına tabi tutulmasıyla

gerçekleştirilir. Kristalizasyon ile cam içerisinde kristal fazların çekirdeklenmesi ve büyümesi gerçekleşir. Genellikle bu işlem hemen hemen tamamlanırken, küçük bir miktar artık cam fazı mevcut olur. Artık olan cam fazı cam seramiklerdeki bazı özellikler üzerinde etkiye sahiptir. Örneğin, cam fazın kimyasal bileşimi cam seramik yapısı boyunca iyonların difüzyonu ve viskoz akış içeren özellikleri etkileyecektir. Ayrıca mekanik dayanım, kırılma yayılımı, kimyasal dayanıklılık gibi özelliklerde cam fazdan etkilenmektedir (Paul, 1982).

Cam numunelerin kontrollü kristalizasyon ısı işlemi, cam seramikler dönüşüm için gerekli olan en önemli safhadır. Isıl işlem ile çekirdeklenme ve kristallenme gerçekleşerek polikristal yapıli numuneler elde edilir. Diferansiyel termal analiz sonucunda kristalizasyon ısı işlem sıcaklıklarının 800, 900, 1000°C olması gerektiği tespit edilmiştir. Neticede cam numuneler bu sıcaklıklarda 1 saat süreyle ısı işleme tabi tutulmuşlardır. Oluşan cam seramik numuneler karakterizasyon ve fiziksel özelliklerinin tespiti için testler uygulanmıştır. Cam ve cam seramik numunelerin tüm sonuçları araştırma bulguları kısmında verilerek yorumlanmıştır.

6.4. Cam ve Cam Seramik Numunelerin Karakterizasyon Çalışmaları

6.4.1. X-ışınları difraksiyon analizi (XRD)



Şekil 6.8. X-ray analizi şematik görünümü (Rincon ve Romero, 1999).

Sabit bir X-ray tüpü numune üzerinde toplanan tek renkli radyasyon sağlar. Dedektörün 2θ konumunun seçilmesi, Bragg yasasına göre verilen bir kristallografik

düzlem ailesini seçer. Şekil 6.8.'de X-ray analizi şematik olarak gösterilmektedir (Rincon ve Romero, 1999).

Ergitilip grafit kalıba dökülen cam numunelerinin, amorf yapıda olup olmadığının belirlenmesi amacıyla X-ışınları difraksiyon analizi (XRD) uygulanmıştır. Ayrıca kristalizasyon ısıt işlemleriyle üretilen cam seramik numunelerde oluşan fazların tespiti amacıyla X-ışınları difraksiyon analizi (XRD) uygulanmıştır. X-ışınları difraksiyon analizi (XRD) çalışmalarında, dalga boyu $\lambda=1.54056$ olan $\text{CuK}\alpha$ ışın demeti kullanılarak tarama açısı ile (2θ , $0-90^\circ$), $2^\circ\text{C}/\text{dakika}$ tarama hızında RIGAKU XRD D/MAX/2200/PC marka X-ışınları difraktometresi kullanılmıştır. Şekil 6.9.'da gösterilen X-ışınları difraksiyon analiz (XRD) cihazı ile gerçekleştirilmiştir.



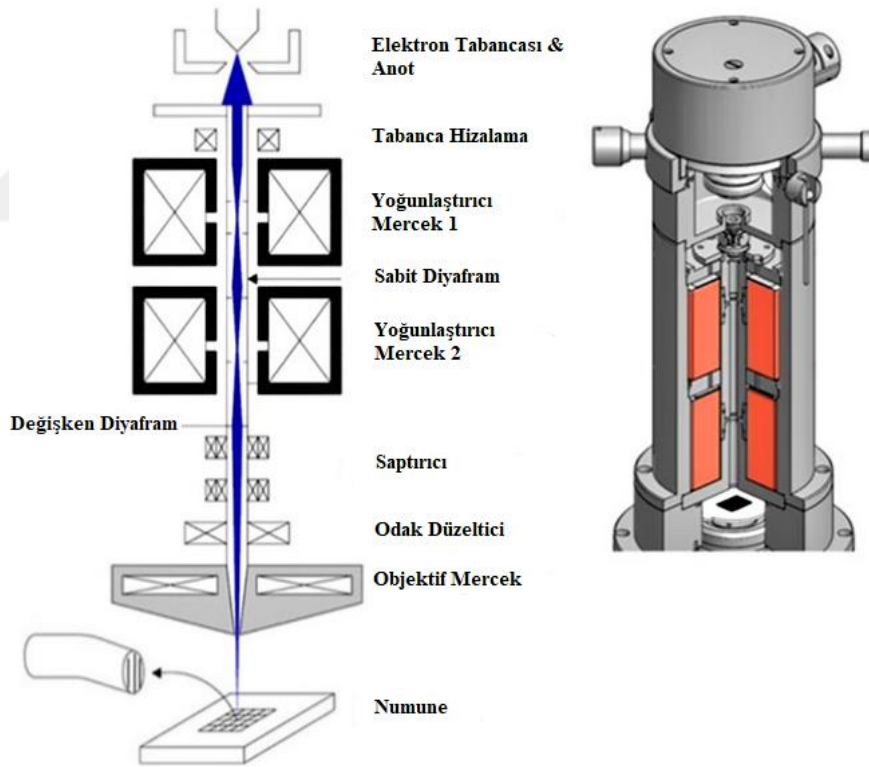
Şekil 6.9. X-ışını difraksiyon analiz cihazı.

6.4.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) yaygın olarak kullanılan mikroskoplardanır. Bu mikroskopta elektron ışını kullanılarak, çok küçük bir noktaya yüksek odaklama ile yüzey topografyasının görüntüleri elde edilir (Toyoda ve ark., 2004). İncelenen yüzeyin çok yüksek çözünürlüklü ve kesin bir şekilde resimlerinin alınması ve bunun yanında taranan nesnenin doğrusal boyutları hakkında bilgi toplanmasını sağlar

(Borzunov ve ark., 2019). Enerji dağıtıcı X-ray analizi (EDX) eşliğinde SEM, yüzeyin elementel analizine kolay, hızlı ve tahribatsız bir şekilde ulaşımı sağlar. SEM-EDX ile çoğu element tespiti yapılır (Toyoda ve ark., 2004).

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), elektron ışınıni odaklamak için mercek sisteminden ve tarama için sapma bobinlerinden faydalanmaktadır. Ayrıca numuneden yayılan ikincil elektronları toplayan dedektör bulunmaktadır. Şekil 6.10.'da taramalı elektron mikroskobunun şematik olarak yapısı gösterilmektedir. Bu yapı iki yoğunlaştırıcı mercek ve bir objektif mercekten oluşan lens sistemidir. Görüntü iyileştirme, saptırıcı bobin ve diğer lensleri ayarlayarak gerçekleştirilir. Bununla birlikte görüntü bozulmasını azaltmak için odak düzeltici cihazlara ihtiyaç vardır (Kim ve ark., 2010).



Şekil 6.10. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) şematik gösterimi (Kim ve ark., 2010).

Klasik cam seramik üretim yöntemiyle üretilen cam ve cam seramik numuneler Şekil 6.11.'da verilen taramalı elektron mikroskobu (SEM) JEOL 6060 LV kullanılarak mikroyapı incelemeleri yapılmıştır.



Şekil 6.11. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).

6.5. Kristallenme Kinetiği

Amorf yapıda olan bazalt esaslı cam numuneler, kristallenme ısı işlemi öncesinde dönüşüm için gerekli kristalizasyon sıcaklığının belirlenmesi amacıyla diferansiyel termal analiz (DTA) uygulanmıştır. Bu analiz sonucunda elde edilen DTA eğrilerindeki egzotermik pikler ile kristallenme sıcaklığı tespit edilmiştir. Ayrıca bu DTA eğrileri kinetik çalışmalar amacıyla kullanılmıştır. Bu nedenle 10°C/dk, 15°C/dk ve 20°C/dk olarak üç farklı ısıtma hızlarında diferansiyel termal analiz yapılmıştır.

Kinetik çalışmalarda Johnson-Mehl-Avrami (JMA) denklemi temelindeki eşitlikler kullanıldı (Znidarsic-Pongrac ve Kolar, 1991; Arora ve ark., 2008). Üretilen amorf cam numunelerin cam seramiklere dönüşümünde gerekli olan aktivasyon enerjilerini denklem 6.1 ile 6.7 arasındaki eşitliklerde gösterilen formüller yardımıyla hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisinin hesaplanmasında denklem 6.1’de Johnson-Mehl-Avrami (JMA) eşitliği gösterilmektedir.

$$X = 1 - \exp[-(kt)^n] \quad (6.1)$$

Denklemin logaritmasının alınması ve düzenlenmesi denklem 6.2 elde edilir.

$$\ln[-\ln(1 - X)] = n \ln k + n \ln t \quad (6.2)$$

Burada; X t zamanından sonra kristallenme hacim oranı, n kristallenme türünü tanımlayan üst değeri (Avrami parametresi), k reaksiyon hız sabitidir.

Reaksiyon hız sabiti olarak tanımladığımız k , genellikle Arrhenius denklemi ile ifade edilir:

$$k = V \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (6.3)$$

Denklemin logaritmasının alınmasıyla denklem 6.4 elde edilir.

$$\ln k = \ln V - \left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (6.4)$$

Burada; V frekans faktörü, E_a kristallenme aktivasyon enerjisi, R gaz sabiti (8,314 J/mol K), T sıcaklık (K) dir.

Diferansiyel termal analiz (DTA) ile elde edilen eğrileri kullanarak Avrami parametresi olarak bilinen kristallenme türü (n) değeri denklem 6.5 kullanılarak hesaplanabilmektedir (Ray ve ark., 1991; Francis, 2006; Liu ve ark., 2008; Maiti ve ark., 2010; Yang ve ark., 2014).

$$n = \left(\frac{2,5}{\Delta T}\right) \left(\frac{T_p^2}{E_a/R}\right) \quad (6.5)$$

Burada; ΔT ekzotermik pikin maksimum kristallenme sıcaklığının yarısındaki genişliği ifade etmektedir. T_p ise kristallenme pik sıcaklığıdır (Znidarsic-Pongrac ve Kolar, 1991; Liu ve ark., 2008; Maiti ve ark., 2010; Yang ve ark., 2014). Tablo 6.4.'de bulunan kristalizasyon mekanizmaları için Avrami parametresi (n) değerleri verilmiştir. Avrami parametresi (n) değerine göre çekirdeklenme türü ve büyüme mekanizması değişmektedir (Znidarsic-Pongrac ve Kolar, 1991; Karamanov ve Pelino, 2001; Clupper ve Hench, 2003).

Tablo 6.4. Avrami parametresi (n) ile kristallenme mekanizmalarının değişimi (Francis, 2006; Yılmaz ve Gunay, 2007).

Kristallenme mekanizması		n
Hacim kristallenmesi	Üç boyutlu büyüme	4
	İki boyutlu büyüme	3
	Tek boyutlu büyüme	2
Yüzey kristallenmesi		1

Kristallenme aktivasyon enerjisi (E_a) hesaplamada Johnson-Mehl-Avrami (JMA) denkleminde yola çıkılmış ve bu denklemin geliştirilmiş hali kullanılmıştır. Kissenger, Johnson-Mehl-Avrami (JMA) eşitliğinden başlayarak termal analizlerdeki farklı ısıtma hızları (β) ile elde edilen DTA grafikleri yardımıyla belirlenen kristallenme pik sıcaklıkları (T_p) kullanılarak kristallenme aktivasyon enerjisi (E_a) yeni bir denklem ile hesaplanmıştır (Arora ve ark., 2008; Liu ve ark., 2008). Bu denklem aşağıda verilmiştir.

$$\ln \left[\frac{T_p^2}{\beta} \right] = \ln \left[\frac{E_a}{R} \right] - \ln V_a + \frac{E_a}{RT_p} \quad (6.6)$$

Viskoz akış aktivasyon enerjisi (E_c) tespiti amacıyla Mahadevan ve arkadaşları aşağıda verilen denklem 6.7'deki denklemi uyarlamışlardır (Arora ve ark., 2008).

$$\ln \left[\frac{T_g^2}{\beta} \right] = \ln \left[\frac{E_c}{R} \right] - \ln V_c + \frac{E_c}{RT_g} \quad (6.7)$$

Denklem 6.6 ve 6.7'de bulunan T_g cam geçiş sıcaklığı, V_a kristallenme frekans faktörü, V_c viskoz akış frekans faktörüdür.

Kissenger ve Mahadevan'ın geliştirmiş olduğu denklemlerden faydalanarak $\ln (T_p^2/\beta) - 1/T_p$ ve $\ln (T_g^2/\beta) - 1/T_g$ grafik şekline getirildiğinde; grafikte bulunan doğrusal eğrilerin eğimleri E_a/R ve E_c/R değerlerini, eğrilerin eksenini kesme noktaları da $[\ln(E_a/R) - \ln V_a]$ ve $[\ln(E_c/R) - \ln V_c]$ değerlerini vermektedir. Bu şekilde meydana getirilen doğrusal olan eğrilerin eğimleri E_a/R ve E_c/R yardımıyla, E_a ve E_c

değerlerinin yanında V_a ve V_c değerleri de bulunabilmektedir (Francis, 2006; Yılmaz ve Gunay, 2007; Yang ve ark., 2014).

6.6. Fiziksel Özelliklerin Tespiti

6.6.1. Metalografik çalışmalar

Üretilen cam ve cam seramik numuneler mikroyapı analizleri için metalografik yöntemler ile hazırlanmıştır. Başlangıç olarak 120 grid'lik zımpara uygulanmış. Ardından 180, 320, 400 ve 800 grid'lik SiC zımparalarından geçirilmiştir. Son olarak parlatma işlemine tabi tutulmuştur.

6.6.2. Mikrosertlik ölçümü

Sertlik kesin bir şekilde tanımlanmış özellik değildir. Bir girinti yöntemine dayanan ve hassas sonuçlar için mühendislikte en çok kullanılan yöntem olan Mohs yöntemi (çizilme direnci), Vickers ve Knoop yöntemi olmak üzere sertlik tayini için bir dizi yöntem vardır.

Mohs sertlik yöntemi sert bir malzemenin daha yumuşak bir malzemeyi çizme kabiliyetidir. Mohs sertlik skalası 1 (yumuşak) ile 10 (sert) arasında değişir. Bu metot da camı çizebileceğine veya çizemeyeceğine göre sertlik değerlendirilir. Cam ve cam seramiklerin sertliğini ölçmede en yaygın kullanılan yöntemler Vickers ve Knoop sertlik ölçme yöntemleridir. Her iki yöntemde de elmas piramit uç kullanılmaktadır (El-Meliegy ve Noort, 2012).

Vickers yönteminde girinti kare şeklinde elmas uç ile oluşturulur. Sertlik ölçümü bu girintinin köşelerini ölçerek belirlenir. Vickers sertliği aşağıdaki denklem ile hesaplanmaktadır.

$$HV = \frac{2P \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}{d^2} \quad (6.8)$$

$$HV = 1,854 P/d^2 \quad (6.9)$$

Burada P uygulanan yük (kg), θ elmas piramit uç açısı (136°) ve d (mm) eşkenar dörtgenin köşegendir (Henry ve Hill, 2003b; Rashwan ve ark., 2019).

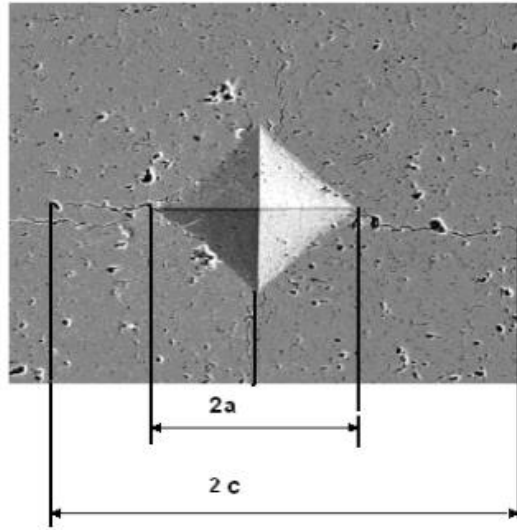
Hazırlanan cam ve cam seramik numunelere mikrosertlik ölçümü için Vickers sertlik ölçme yöntemi uygulanmıştır. Şekil 6.13.'de gösterilen LEICA VMHT MOT marka mikrosertlik ölçme cihazı kullanılmıştır. Cam ve cam seramik numunelere 100 gr yükün 10 saniye uygulanması ile gerçekleştirilmiştir. Tüm numunelerde 5 farklı alandan ölçüm alınarak elde edilen değerler bu ölçümlerin ortalaması alınarak belirlenmiştir.

6.6.3. Kırılma tokluğu ölçümü

Cam seramikler, kontrollü kristalizasyon ile üretilen bünyesinde artık cam fazı içeren inorganik malzemelerdir. Cam seramiklerin mekanik özellikleri genellikle kırılma tokluğuna sahip camlardan üstündür. Bu mekanik özellikler kimyasal bileşime, ısıtma işlem geçmişine, kristal faz oranına, çekirdeklendiricilere, kristal boyutuna ve morfolojilerine bağlıdır (Deng ve ark., 2019).

Kırılma tokluğunu ölçümü için Vickers sertlik testinin yapılması yaygın bir yoldur (Ding ve ark., 2019). LEICA VMHT MOT marka Vickers sertlik ölçüm cihazı kullanılmıştır. İndentasyon yöntemi ile yapılan ölçümlerde cam ve cam-seramik numunelere 300 gr yükün 10 saniye uygulanmasıyla elde edilen çatlak boyutlarının ölçümü ile kırılma toklukları belirlenmiştir.

Kırılma tokluğu ölçümünde kullanılan indentasyon çatlak yöntemi, Vickers sertlik ölçümü yapılan numunelerde Vickers izinin yanında çatlak oluşturulur. Oluşturulan bu çatlağın boyunun ölçümü ve uygun formülde yerine konulmasıyla gerçekleştirilmektedir. Şekil 6.12.'de kırılma tokluğu ölçümünde kullanılan tipik bir indentasyon çatlağı görülmektedir. Görüldüğü üzere Vickers izinin hemen yanında çatlak oluşturulmak suretiyle kırılma tokluğu ölçümü yapılabilir.



Şekil 6.12. Kırılma tokluğu ölçümünde kullanılan indentasyon çatlak örneği (Ercenk, 2011).

Kırılma tokluğu ölçümü için kullanılan denklem aşağıda verilmektedir. Burada P uygulanan yük, c ise çatlak uzunluğudur (Günay ve Hampshire, 1995).

$$K_{IC} = 0,0824 \frac{P}{c^{3/2}} \quad (6.10)$$



Şekil 6.13. Kırılma tokluğu ve sertlik ölçümü yapılan mikrosertlik cihazı.

6.6.4. İşlenebilirlik testi

İşlenebilirlik nitel olarak basit bir şekilde değerlendirilse de belirli bir malzemenin kesilme olayının doğru ölçümü zordur. Takım aşınması, yüzey pürüzlülüğü, kesme kuvveti, kesme enerjisi, delme oranları vb. test koşullarına bağlı olarak, işlenebilirliğin ölçümü için çeşitli parametreler önerilmiştir. Bu parametreler, mikroyapıya ve özelliklerine güçlü bir şekilde bağlı olacaktır. Özellikle cam seramiklerin işlenebilirliğinin tahmini için kırılma mukavemeti, sertlik ve kırılma tokluğu dikkate alınmıştır (Boccaccini, 1997).

Ergitme yöntemiyle üretilen cam ve cam seramik numunelerin işlenebilirlik testleri 3 mm elmas uçlu matkapta 20 N yük altında, 440 dk/devir hızında, 30 saniye süreler ile gerçekleştirilmiştir. Test sonrası numune üzerinde açılan deliklerin derinlikleri ölçülerek test tamamlanmış olup üç testin ardından elde edilen derinliklerin ortalamaları alınarak kullanılmıştır.

BÖLÜM 7. ARAŞTIRMA BULGULARI

7.1. Giriş

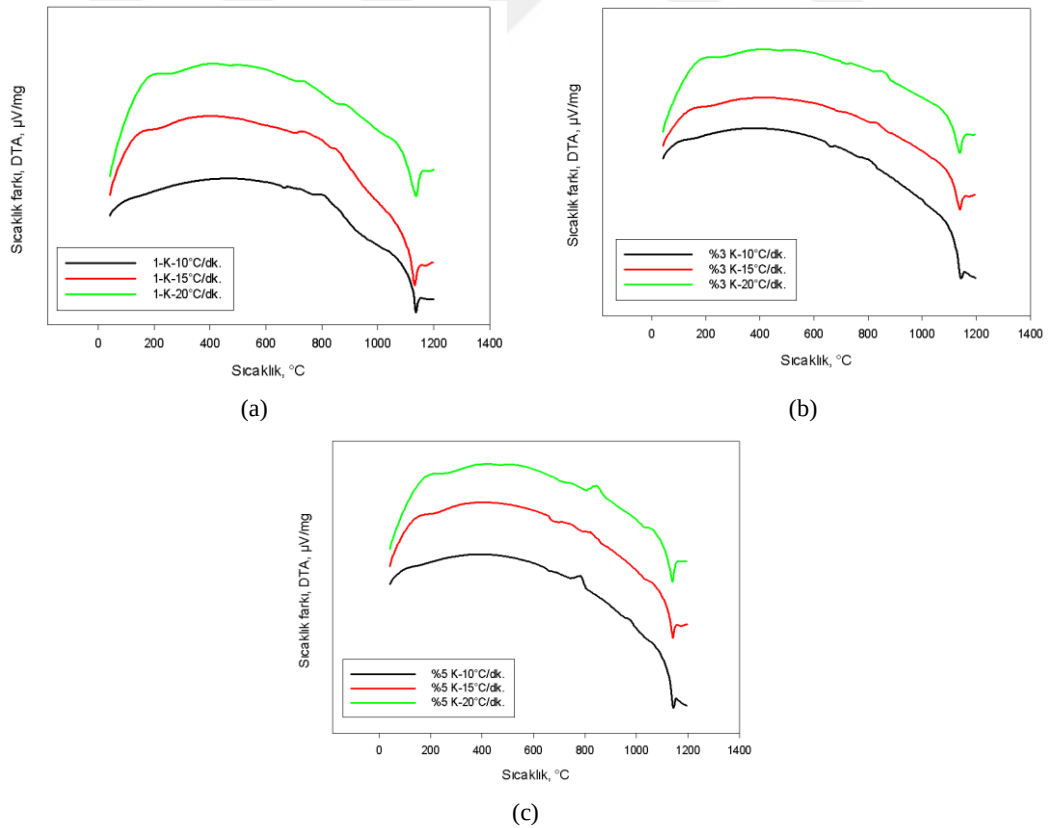
Bu çalışmada; doğal hammadde olan bazalt cevherinden işlenebilir cam seramik üretilmiştir. Kromit cevherinin bazalt esaslı işlenebilir cam seramiklerde işlenebilirlik, faz gelişimi ve mikro yapıya etkileri incelenmiştir. Konya yöresinden temin edilen bazalta işlenebilirlik özelliği kazandırmak amacıyla gerekli fazların oluşması için ticari olarak alınan MgF_2 ilavesi yapılarak ana karışım oluşturulmuştur. Elde edilen bu ana karışıma farklı miktarlarda kromit cevheri ilave edilerek üç farklı bileşim hazırlanmıştır. Klasik cam seramik üretimi ile numuneler elde edilerek gerekli test ve karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bulgular aşağıda verilmiştir.

7.2. Diferansiyel Termal Analiz

Bazalt esaslı cam numunelerin cam geçiş ile kristalleşme sıcaklıklarını tespit etmek amacıyla 10-15-20°C/dk. Isıtma hızlarında 1200°C sıcaklığa kadar ısıtılması ile oluşturulmuştur. %1 kromit katkılı, %3 kromit katkılı, %5 kromit katkılı cam seramiklerine ait DTA sonuçları Şekil 7.1.'de gösterilmektedir.

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 (Yılmaz ve ark., 1996; Yılmaz, 1997). Cam geçiş sıcaklıkları incelendiğinde bu sıcaklıkların artan ısıtma hızları ile bir miktar sağa ötelenildiği (arttığı) gözlenmektedir. Genel olarak cam geçiş sıcaklıkları için bu ötelenmeler, düşük ısıtma hızlarında; yapının tekrar organize olmak için daha fazla zamana sahip

olması ve böylece Tg sıcaklıklarının düşük ısıtma hızlarında daha düşük olması şeklinde açıklanır. Bu bağlamda Tg sıcaklığı belirli bir sıcaklık olmayıp ısıtma hızına bağlı olarak değişen bir sıcaklık aralığıdır (Kingery ve ark., 1976). Diğer yandan Tg sıcaklıkları artan kromit katkısı ile bir miktar düşmüştür. Cam geçiş sıcaklıkları CS-3K kodlu numunede en düşük 658°C ve CS-1K kodlu numunede en yüksek 715°C olarak tespit edilmiştir. Ercenk ve arkadaşlarının (2018) yaptığı önceki çalışmalarında bu çalışma için temel oluşturan %90 bazalt içeren ana bileşimin cam geçiş sıcaklığı 655°C olarak tespit edilmiş olup bu çalışma ile paralellik göstermektedir. Bu değerler literatürdeki benzer cam-seramik çalışmaları ile karşılaştırıldığında, Abu Safiah ve Hamzawy (2019) yaptıkları çalışmada; bazalt camının hazırlanması ve kristalleştirilmesine yönelik incelemeler yapmışlardır. DTA sonuçlarında cam geçiş sıcaklığı olan endotermik pikler 675°C ila 680°C arasında tespit edilmiş. Bunun yanında kristallenme sıcaklığı olan ekzotermik pikler 825°C ila 839°C'de tespit edilmiştir. Bazalt camının cam geçiş sıcaklığı ve kristallenme sıcaklıkları, kromit katkılı bazalt esaslı cam numunelerinin sıcaklık değerleriyle uyum göstermektedir.



Şekil 7.1. Bazalt cam numunelere 10-15-20°C/dk. Isıtma hızlarında tespit edilen DTA eğrileri a) 1 gr kromit katkılı, b) 3 gr kromit katkılı, c) 5 gr kromit katkılı.

Kristallenme sıcaklıkları incelendiğinde artan ısıtma hızları ile piklerin onset sıcaklıkları birbirine yakın olup pik genişlikleri bir miktar artış göstermektedir. Diğer yandan bu sıcaklıklar artan kromit katkısı ile bir miktar düşmektedir. En düşük kristallenme sıcaklığı CS-3K kodlu numunede 783°C şeklinde, en yüksek kristallenme sıcaklığı ise CS-1K kodlu numunede 878°C olarak tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar 800°C'lik kristallenme sıcaklığının söz konusu bazı bileşimler için yetersiz olacağını göstermektedir. 800°C'de işlem görmüş numunelerden alınan XRD ve SEM analizleri bu durumu destekler nitelikte olup XRD analizlerinde ciddi miktarda kalıntı cam fazın kaldığı, SEM görüntülerinde ise camsı fazın bünyede varlığını sürdürdüğü gözlenmiştir. 900°C ve 1000°C sıcaklıklarda kristallendirilen numunelerin kristallenme oranlarının yüksek camsı fazın çok daha düşük olması bu sıcaklıkların tüm bileşimler için tespit edilen kristallenme sıcaklıklarının üstünde olmasıdır.

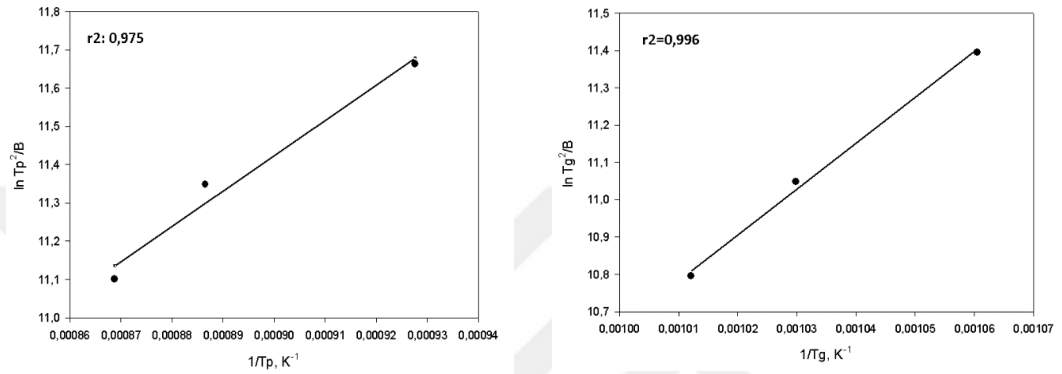
DTA analizlerinde dikkat çeken bir diğer husus ise özellikle CS-5K kodlu numunede 1000°C ve üstünde tespit edilen ikincil egzotermik piklerdir. Bu durum CS-1K ve CS-3K kodlu numunelerde daha az belirgin olup artan kromit katkısı ile farklı fazların kristallendiği fikri oluşmuştur.

7.3. Kristalizasyon Kinetiği

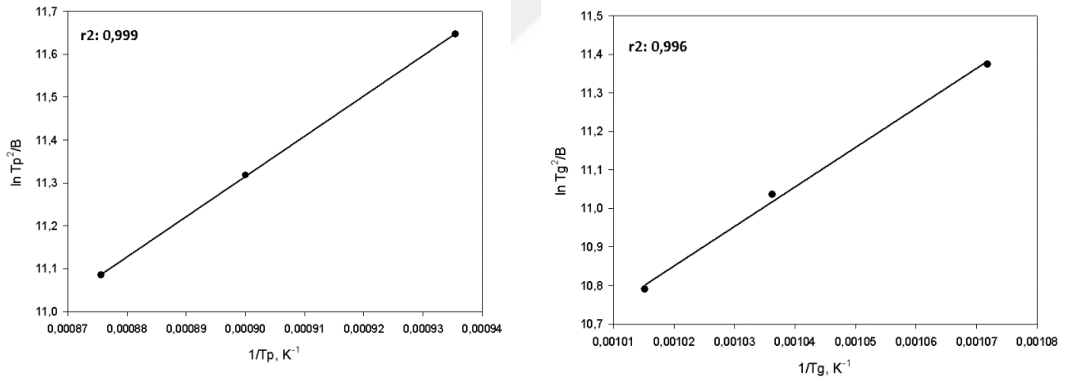
Tablo 7.1. Bazalt esaslı cam numunelerin DTA eğrilerinden tespit edilen cam geçiş ve kristalizasyon sıcaklıkları.

Bileşim	Isıtma hızı (°C/dk.)	T _g (K)	T _p (K)	ΔT (K)	Avrami parametresi	E _a (kJ/mol)	E _c (kJ/mol)
CS-1K	10	943	1078	20	4,66	259,93	136,63
	15	971	1128	21	4,86		
	20	988	1151	23	4,62		
CS-3K	10	933	1069	21	4,75	238,86	154,46
	15	965	1111	22	4,89		
	20	985	1138	23	4,91		
CS-5K	10	931	1056	21	4,77	231,19	230,12
	15	955	1095	22	4,90		
	20	981	1128	23	4,97		

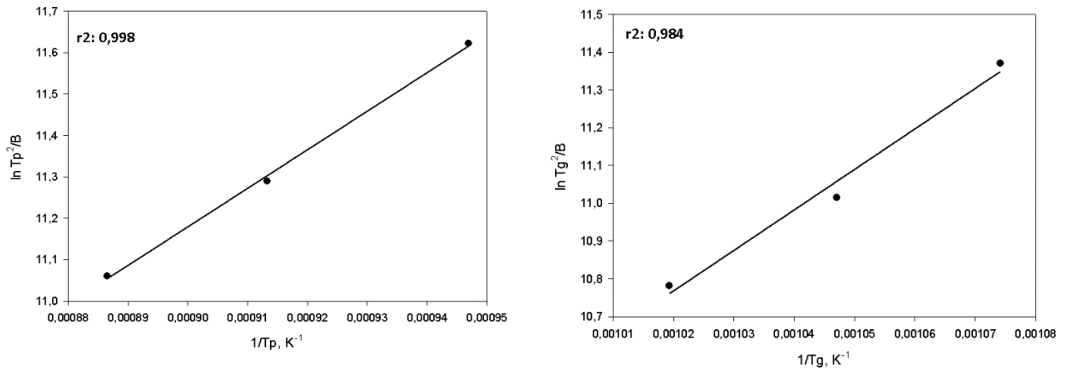
Cam numunelerin cam seramiklere dönüşümünde kristalizasyon sıcaklığının belirlemek amacıyla diferansiyel termal analiz (DTA) uygulanmıştır. Şekil 7.1.'de DTA eğrileri gösterilmektedir. Kinetik çalışmalar, cam seramiğe dönüşüm için gerekli olan aktivasyon enerjisi bulma amacıyla bir önceki bölümde bulunan denklem 6.5- 6.7 kullanılarak hesaplanmıştır. Yapılan analizde cam geçiş (T_g) ve kristalizasyon (T_p) sıcaklıkları tespit edilip Tablo 7.1.'de verilmiştir.



Şekil 7.2. 1 gr kromit içeren numunenin $\ln T_p^2/\beta$ ile $1/T_p$ ve $\ln T_g^2/\beta$ ile $1/T_g$ eğrisi.



Şekil 7.3. 3 gr kromit içeren numunenin $\ln T_p^2/\beta$ ile $1/T_p$ ve $\ln T_g^2/\beta$ ile $1/T_g$ eğrisi.



Şekil 7.4. 5 gr kromit içeren numunenin $\ln T_p^2/\beta$ ile $1/T_p$ ve $\ln T_g^2/\beta$ ile $1/T_g$ eğrisi.

Tablo 7.1.'deki tespit edilen değerler kullanılarak $\ln T_p^2 / \beta$ ile $1/T_p$ ve $\ln T_g^2 / \beta$ ile $1/T_g$ arasından çizilen grafik lineer bir doğru sonucunu vermektedir. Bu doğrular Şekil 7.2 – 7.4.'de verilmiştir. Doğruların, eğimi E_a/R ve E_c/R değerlerini vermektedir. Bulunan değerler Augis Bennet denkleminde yerlerine konularak Avrami parametresi hesaplanmaktadır. Hesaplanan n değeri Tablo 7.1.'de verilmiştir.

Hesaplanan aktivasyon enerjileri, genellikle çekirdeklenme ve büyüme süreçleri hakkında bilgiler vermektedir (Henry ve Hill, 2003a). Tespit edilen kristallenme aktivasyon enerjileri (E_a) artan kromit katkısına bağlı olarak 1-3-5 gr kromit katkıları için sırasıyla 259,93-238,86 ve 231,19 kJ/mol olarak tespit edilmiştir. Cam-seramiklerde yapılan katkıların etkileri farklılıklar göstermektedir. Bazı katkılar cam yapısına dâhil olurken bazıları cam yapısına girmezler. Genel olarak cam yapısına girmeyen katkılar ergime ve kristallenme esnasında devitrifikasyon eğilimini arttırmırlar. Örneğin TiO_2 , ZrO_2 gibi katkılar bünyedeki alkaliler ile titanat ve zirkonat türü bileşikler yaparak çekirdeklendirici etkisi yapabilirler. Diğer yandan cam yapısına giren katkılarında kristallenme üzerine etkileri mevcuttur. Bu tür katkıların en önemli etkileri SiO_4^{-4} tetrahedronlarına dâhil olmak sureti ile ortaya çıkar. Bu yapılar Si-O bağlarını kopartarak Si'un yerini alabilirler (şartlı cam yapıcılar) ya da O ile bağ yapabilirler (modifiye ediciler). Bu durumlardan birincisine örnek Al katkısı (AlO_3^{-3} oluşumu), ikincisine örnek ise Na katkısı (köprü yapmayan oksijen oluşumu) şeklinde düşünülebilir. Böyle durumlarda camın viskozitesi ciddi derecede değişir. Viskozitedeki değişimler kristallenme üzerinde de etkilidir. Bu çalışmada artan kromit katkısı ile kristallenme aktivasyon enerjilerinin düştüğü tespit edilmiştir. Kromit cevherinin içinde bulunan başlıca oksitler Cr_2O_3 (ağ.%45,44), Fe_2O_3 (ağ.%14,47) ve MgO (ağ.%16,7) şeklindedir. Cevher üzerinden alınan XRD analizinde bu oksitler iki temel faz olarak Chromite ($FeCr_2O_4$) ve Magnesium dichromium oxide ($MgCr_2O_4$) şeklinde kendini göstermektedir. Bu fazlardan Chromite fazı bünyedeki ana faz olup bileşimdeki demir tamamen bu fazın içinde görünmektedir. Bu yapı cam-seramik numunelerin tamamında tespit edilmiş olup cam dökümü ve kristallenme sonrası bünyede varlığını sürdürmektedir. Kullanılan ergime ve kristallenme sıcaklıkları bu fazın termal bozunumu için yetersiz görünmektedir. Diğer yandan söz konusu sıcaklıklar kromit cevherinin alkali kavurma reaksiyonları için yeterli düzeydedir.

Cevherin bazalttaki alkalilerle kromat oluşturduğu kavurma reaksiyonları ile kısmen bozunduğu XRD analizlerinde kendini göstermektedir. DTA analizlerinde özellikle yüksek kromit katkılı numunelerde 1000°C üzerinde görünen egzotermik piklerin bu kavurma reaksiyonları sonucu meydana gelen hematit oluşumu ile ilgili olduğu düşünülmekte olup 1100°C’de yapılan kristallenme işlemi sonucu üretilen numunenin XRD analizi bu görüşü doğrulamıştır. Bu durum döküm sırasında yapının kristallenmesi için uygun ortamın oluştuğunu göstermektedir. Bu sonuç cam numuneler üzerinden alınana XRD sonucu ile kanıtlanmış olup cam numunelerde tespit edilen ve genel olarak Chromite ve Diopside fazları ile örtüşen piklerin varlığı tespit edilmiştir. Fe₂O₃ cam-seramikler için ciddi bir çekirdeklendirici olmakla birlikte döküm sırasında Chromite fazının bir miktar bozunarak Fe₂O₃ yapısının bünyede olduğu daha sonrada cam-seramiklerin kristallendirme işlemleri esnasında çekirdeklendirici olarak etki yaptığı, artan kromit katkısı ile kristallenme aktivasyon enerjilerinin düşüşünün bununla ilgili olduğu düşünülmektedir. Diğer yandan artan kromit ilavesiyle bünyede miktarı artan oksit olan MgO’nin kristallenme üzerindeki etkileri Ercenk ve arkadaşlarının (2018) yaptığı çalışmada rapor edilmiştir. Magnezyum bileşeni kromit cevherinde MgCr₂O₄ spineli ve Lizardite (Mg₃(Si₂O₅(OH)₄) fazı olarak bulunmaktadır. Çalışmada kullanılan ergime ve kristallenme sıcaklıkları MgCr₂O₄ spinelinin bozunması için düşük kalmakla birlikte mevcut oksijen basınçlarında tıpkı FeCr₂O₄ spineli gibi MgCr₂O₄ spinelinin de bozunmadığı benzer literatür çalışmalarında da rapor edilmektedir (Klyucharov ve Eger, 1963). Cam-seramik numunelere ait XRD sonuçlarında FeCr₂O₄ fazına rastlanırken MgCr₂O₄ fazına rastlanmamasının sebebi, ilgili fazların bünyedeki miktarlarındaki farklarla ilgili olduğu şeklinde yorumlanmıştır.

Kromit cevherinde bulunan bir diğer faz olan Lizardite (Mg₃(Si₂O₅(OH)₄) fazı ise ilgili sıcaklıklarda termal değişime maruz kalan bir yapıdır. Zulumyan ve arkadaşları (2018) yaptıkları çalışmada bu yapının 690°C’den itibaren bozunmaya uğradığını rapor etmişlerdir. İlgili faz cam-seramik numunelere ait XRD analizlerinde hiçbir şart için tespit edilmemiş olup sonuçlar fazın döküm sırasında bozunduğunu desteklemektedir. Bu reaksiyon sonucunda oluşan ve bünyede hâlihazırda var olan Mg⁺² iyonlarının da camların kristallenmesi üzerinde etkileri mevcuttur. Ercenk ve arkadaşları (2018) bu

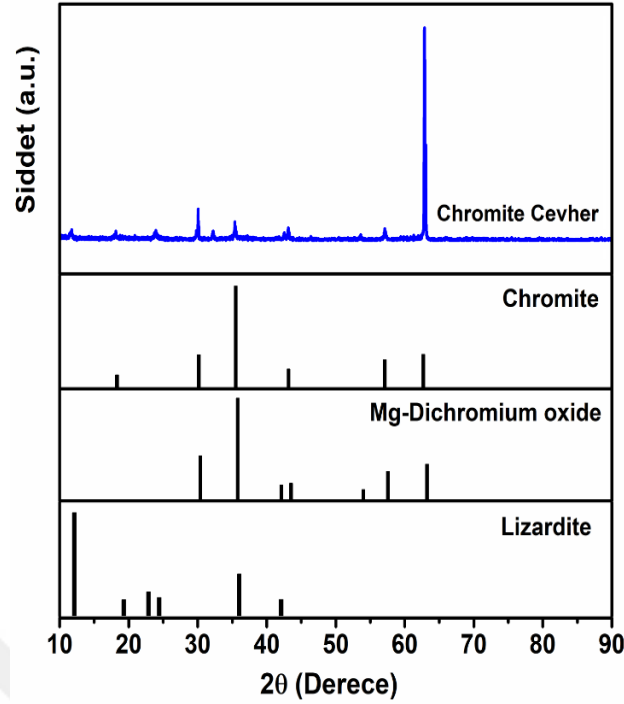
çalışmadan önce yaptıkları çalışmada artan Mg^{+2} iyon miktarı ile birlikte kristallenme aktivasyon enerjilerinin arttığını tespit etmişlerdir. Mg^{+2} iyonu sahip olduğu yüksek katyonik alan mukavemeti ile camlarda faz ayrışmasına sebep olmaktadır (Ghasemzadeh ve Nemati, 2012). Bununla birlikte, faz ayrışması difüzyon aktivasyon enerjisini arttırarak, kristal büyümesini zorlaştırmaktadır (Paul, 1990). Mg^{+2} iyonunun bu etkilerinin bu çalışmada da görüldüğü düşünülmekte olup bünyedeki Fe_2O_3 'ün çekirdeklendirici etkisinin, Mg^{+2} iyonunun kristallenme konusundaki olumsuz etkilerini bastırarak kromit katkısının kristallenme aktivasyon enerjilerini düşürdüğü düşünülmektedir. Kromit katkısındaki artışla kristallenme aktivasyon enerjisi değerlerindeki düşüş eğiliminin yavaş oluşu bu fikri desteklemektedir. Diğer yandan çalışmada hesap edilen viskoz akış aktivasyon enerjilerinin artan kromit katkısı ile arttığı tespit edilmiştir. Bu durum Mg^{+2} iyonun yukarıda açıklanan etkilerini destekler nitelikte olup artan kromit katkısının bünyede viskoziteyi arttırdığı ve kristallenme noktasında olumsuz etkiler yaptığı söylenebilir. Bununla birlikte literatür incelendiğinde krom katkısının cam-seramik sistemlerde viskoziteyi arttırdığı yönünde bulgular mevcuttur. Deng ve arkadaşlarının (2020) yaptıkları çalışmada CMAS cam-seramik sisteminde artan krom içeriği ile viskozitenin arttığını rapor etmişlerdir. Bu çalışmadaki sonuçlarda literatür ile uyumludur.

7.4. X-Işınları Difraksiyon Analizi

Cam, cam-seramik ve kromit cevherinden alınan XRD analizlerinde tespit edilen fazlar, kart numaraları ve formülleri Tablo 7.2.'de bulunmaktadır.

Tablo 7.2. XRD analizinde tespit edilen fazlar.

Fazlar	Kart numaraları	Formülü
Fe-Diopside	01-089-0835	$(Ca_{1,007}(Mg_{0,805}Fe_{0,214}))(Si_{1,75}Fe_{0,241}O_6)$,
Augite	01-071-0721	$(Ca_{,818}Mg_{,792}Fe_{,183}Fe_{,086}Al_{,151}Al_{,269}Si_{1,751})O_6$
Anorthite	01-073-0265	$Ca(Al_2Si_2O_8)$
Magnesium dichromium oxide	01-077-0007	$MgCr_2O_4$
Phlogopite	01-085-2274	$(KMg_3Si_3AlO_{10}(F,OH)_2)$
Lizardite-1M	01-086-0403	$Mg_3(Si_2O_5(OH)_4)$
Chromite	01-089-2618	$FeCr_2O_4$
Hematit	01-089-0597	Fe_2O_3

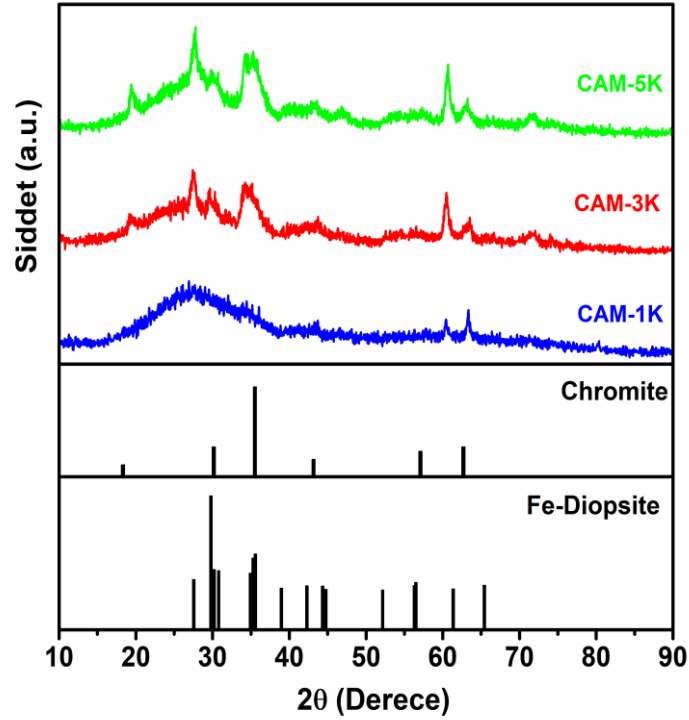


Şekil 7.5. Kromit cevherine ait XRD analizi.

Kromit cevherine ait XRD analiz sonucu Şekil 7.5.'de görülmektedir. Sonuçlar incelendiğinde Chromite (FeCr_2O_4), Magnesium dichromium oxide (MgCr_2O_4), Lizardite ($\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) fazları tespit edilmiştir. Fazlar incelendiğinde chromite fazının elde edilen piklerin çoğunluğu karşıladığı tespit edilmiş olup bu faz ana faz durumundadır. Söz konusu cevher ile ilgili yaptıkları çalışmalarda ana faz olarak bu fazı tespit etmişlerdir (Yarkadaş ve Yıldız, 2009; Apaydın ve ark., 2011; Apaydın ve Yıldız, 2014). Magnesium dichromium oxide fazı ise chromite fazı ile benzer piklere sahip olup aynı açı değerlerinde analizi desteklemektedir. Lizardite fazı ise Cr_2O_3 ve Fe_2O_3 bileşenlerinden sonra kromit cevherinin içinde bulunan üçüncü yüksek bileşen olan MgO in Cr_2O_3 ile oluşturduğu spinel bileşiğidir.

Cam numunelere ait XRD analiz sonuçları Şekil 7.6.'de verilmiştir. Sonuçlarda ilk dikkat çeken husus yoğun amorf fazın yanında kristal piklerinin bulunmasıdır. Yapılan incelemede bu piklerin demir kromit fazına (FeCr_2O_4) ait olduğu tespit edilmiş olup bu faz kromit cevherinin ana faz yapısıdır ve cevher üzerinden alınan XRD analizi ile örtüşmektedir. Elde edilen bu sonuç kromitin ergitme işlemi süresince tamamen bozulmadığını göstermektedir. Artan kromit içeriği ile birlikte piklerin şiddetlerinde

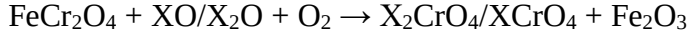
artış olduğu gözlenmekte olup amorf fazın varlığını kanıtlayan görüntünün de (gürültüler) artan kromit katkısı ile bir miktar azaldığı tespit edilmiştir.



Şekil 7.6. Cam numunelere ait XRD analizleri.

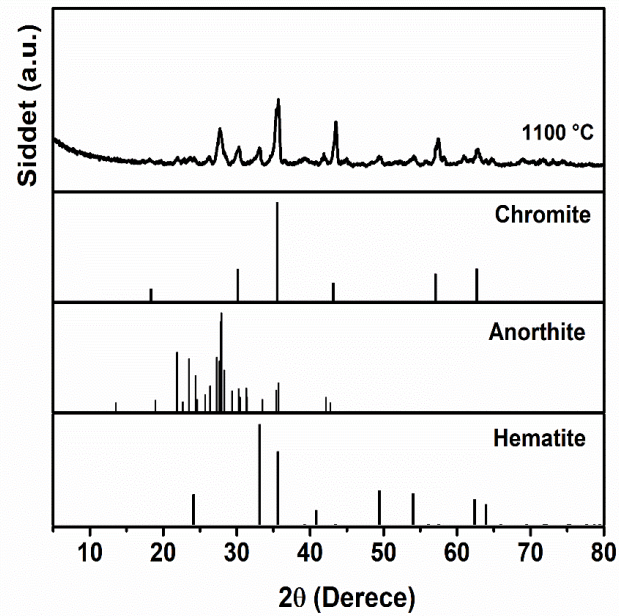
Cam numuneler üzerinde yapılan XRD analizinde tespit edilen diğer pikler ise Fe-Diopsite ($\text{Ca}_{1,007}(\text{Mg}_{0,805}\text{Fe}_{0,214})((\text{Si}_{1,75}\text{Fe}_{0,241})\text{O}_6)$) fazlarının pikleri ile kesişmektedir. Bu faz bazalt esaslı cam-seramiklerde sıkça görülen yapılar olup CAS ve CMAS türü cam-seramik sistemlerinin ana fazları olarak bilinmektedir (Bayrak ve Yılmaz, 2006; Yılmaz ve ark., 2006; Ercenk ve ark., 2011; Ercenk ve ark., 2012; Pei ve ark., 2018). Söz konusu bu yapılar genellikle kristallenme sonrası görülmekte olup bu çalışmada cam dökümü sonrası tespit edilmiştir. Bu durum bileşimin kristallenme eğiliminin yüksek olduğunu göstermekte olup döküm aşamasında cam-seramik kristallerin meydana geldiğini göstermektedir. Sonuçlar kromit katkısının kristallenme üzerinde olumlu etkiye sahip olduğunu kanıtlar niteliktedir. Genel olarak cevherden alınan XRD sonuçlarında tespit edilen fazların tamamının ya da büyük bölümünün cam numunelerden alınan XRD sonuçlarında tespit edilememiş olması kromit cevherinin yapısının cam dökümü sırasında kısmen bozulduğu düşüncesini desteklemektedir. Bu cevherin farklı alkali ortamlarda 1000-1200°C sıcaklıklarda meydana gelen kavrulma

reaksiyonları ile bozulması ile ilgili çalışmalar literatür de mevcut olup, muhtemel reaksiyon aşağıda verilmiştir (Yarkadaş ve Yıldız, 2009).



X: Na, Ca vb. yukarıda reaksiyon gösterim amaçlı olup denkleştirilmemiştir.

Bazalt esaslı yapının cam dökümü sırasında ergime sıcaklığında bozunduğu ve bazalt bünyesindeki Ca, Mg ve Na oksitlerin kromit cevheri ile kromatlar oluşturma şeklinde davranışının sonucu olarak Fe_2O_3 yapısının büyük oranda kromit yapısından ayrıldığı ve ortamda heterojen kristallendirici etkiler gösterdiği düşünülmektedir. Bunun sonucu olarak döküm esnasında Diopside ve Augite fazlarının kristallendiği fikri oluşmuştur. Bu sonucun doğrulanması için CS-3K kodlu bir numuneye 1100°C 'de kristallenme ısı işlemi yapılarak numune XRD analizine tabi tutulmuştur. Söz konusu XRD analizi Şekil 7.7.'de verilmiş olup tespit edilen fazlar içinde hematit net şekilde görülmektedir. Bu durum demir ile ilgili yukarıda belirtilen reaksiyonun cam dökümü esnasında gerçekleştiğini onaylamaktadır.



Şekil 7.7. 1100°C 'de işlem görmüş CS-3K kodlu numuneye ait XRD analizi.

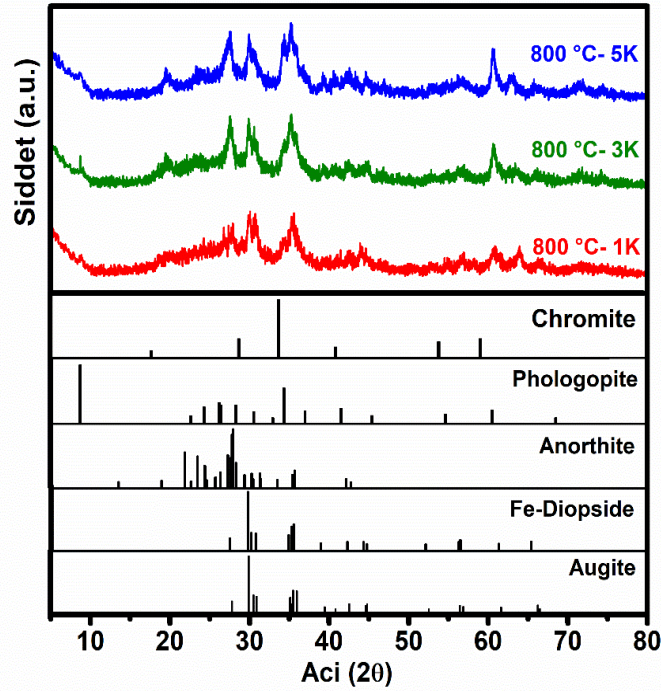
Yılmaz (1997) yaptığı çalışmada bazaltların kristallenmesi ile ilgili yaptığı çalışmada söz konusu bu oluşumları Diopsidic Augite olarak değerlendirmiş olup bu iki kristal

faz pyroxen grubu fazları olup XRD paternleri birbirine çok yakın görünümündedir. Diğer yandan yüksek ergime sıcaklığına sahip katkıların camın kristallenme eğilimini arttırdığı bilinmektedir.

Söz konusu bu oksitler cam seramik sistemlerde çekirdeklendirici olarak yaygın kullanımı olan yapılardır (Liu ve Xiao, 2016; He ve ark., 2018). Bazalt camının ergimesi esnasında kullanılan sıcaklıklar kromit cevherinin termal olarak parçalanması için yeterince yüksek olmamakla birlikte kullanılan sıcaklıklarda bazalt bünyesindeki alkalilerde Cr_2O_3 in çözeltiye alınarak kromit yapısının kısmen bozulduğu düşünülmektedir. Sonuç olarak bileşimlerin cam dökümü esnasında, artan kromit katkısı ile birlikte daha fazla olacak şekilde kristallendiği tespit edilmiş olup cam-seramik üretimi öncesi cam üretimi kademesinde tercih edilen %100 amorf yapıya bu çalışmada tam anlamıyla ulaşamamıştır.

Cam-seramik numunelere ait XRD analiz sonuçları Şekil 7.8 – 7.10.’de görülmektedir. Analiz sonuçlarında tespit edilen ana fazlar; Augite ($\text{Ca}_{0.818}\text{Mg}_{0.792}\text{Fe}_{0.183}\text{Fe}_{0.086}\text{Al}_{0.151}\text{Al}_{0.269}\text{Si}_{1.751}\text{O}_6$), Fe-Diopside ($\text{Ca}_{1.007}(\text{Mg}_{0.805}\text{Fe}_{0.214})(\text{Si}_{1.75}\text{Fe}_{0.241}\text{O}_6)$), Anorthite $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$, Phlogopite $(\text{KMg}_3\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{F},\text{OH})_2$ ve Chromite (FeCr_2O_4) fazlarıdır. Görüntüler cam seramik dönüşümü sonrası bünyede hala ciddi şekilde cam fazın kaldığını göstermekte olup kristallenme sıcaklığının bir miktar düşük kaldığı düşünülebilir. Tespit edilen fazlardan Augite, Anorthite ve Diopside fazları bazalt cam-seramiklerinde sıkça rastlanan fazlar olup yazarların daha önceki çalışmalarında da tespit edilmiştir (Yılmaz ve ark., 2006; Ercenk ve ark., 2011; Ercenk ve ark., 2012). Diopside fazı cam bileşimleri için benzersiz termal, korozyon, dielektrik ve yüksek kırılma mukavemeti sağlayarak cam-seramiklerin geliştirilmesinde temel olarak kullanılır (Fernandes ve ark., 2019). Ayrıca Anorthite ve Diopside fazlarının yüksek mekanik mukavemet ve tokluk sağlayabildiği bilinmektedir (Park ve ark., 2003). Phlogopite fazı işlenebilir cam seramikler grubunda mika fazlarının ana üyesi olup yapıya işlenebilirlik özelliği katan ana yapıdır (Habelitz ve ark., 1997; KhatibZadeh ve ark., 2008; Mukherjee ve Das, 2014). Demir krom oksit fazı ise cam numunelerde benzer olarak cam seramik numunelerde de tespit edilmiş olup kromit yapısının kısmen bozulduğunu

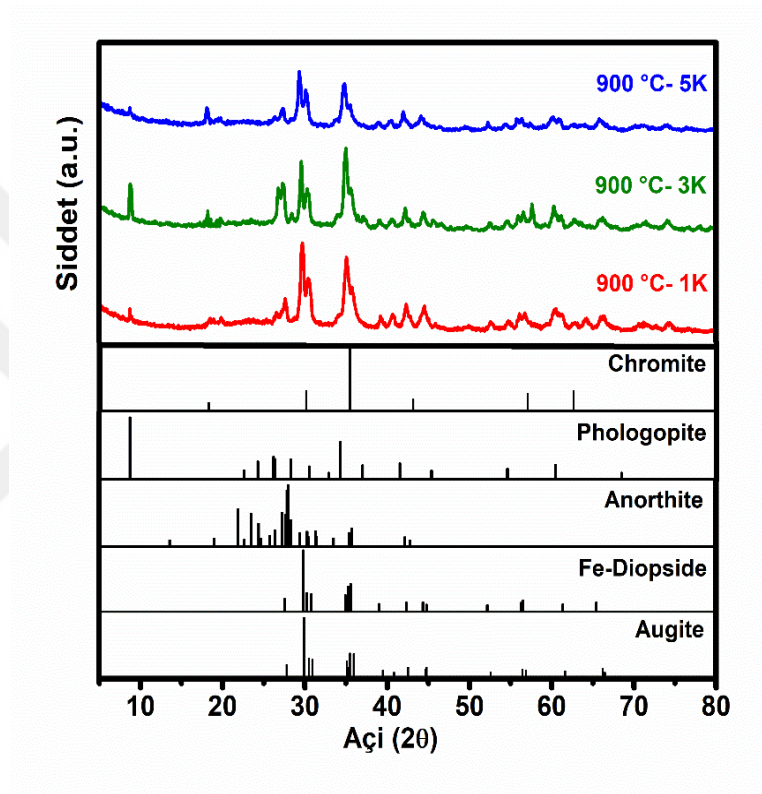
göstermektedir. Pik şiddetlerinin artan kromit katkısı ile artmış olması çalışmanın hipotezi ile örtüşmekte olup kromit cevherinin kristallenme üzerindeki olumlu etkileri gözlenmektedir.



Şekil 7.8. 800°C de işlem görmüş cam-seramik numunelere ait XRD analizleri.

800°C’de işlem görmüş cam-seramiklere ait XRD analiz sonuçları Şekil 7.8.’de görülmektedir. Analiz sonuçlarında ilk dikkat çeken durum bünyede ciddi miktarda amorf fazın varlığını sürdürmesidir. Termal analiz sonuçlarında tespit edilen kristallenme sıcaklıklarının bazılarının bu sıcaklığın üzerinde olması ilgili sıcaklığın bazı bileşimlerin kristallenmesi için yetersiz kaldığı fikrini desteklemektedir. Sonuçlarda dikkat çeken diğer durum; cam-seramik numunelerin XRD analiz sonuçlarında artan kromit katkısıyla kromit fazına ait pik şiddetlerinin de net şekilde artış göstermesidir. Bu durum özellikle kromit fazının en büyük pikleri olan 30 ve 35 derecelik açılarda tespit edilmiştir. Benzer şekilde diğer fazlarında pik şiddetlerinde kromit içeriğine bağlı olarak artışlar görülmüştür. Bununla birlikte bazalt esaslı cam-seramik yapıların karakteristik fazları olan Augite, Fe-Diopside ve Anorthite fazları 800°C’de işlem görmüş numunelerde tespit edilmiştir. Bünyeye işlenebilirlik özelliği kazandıran faz olan Phlogopite fazı ise artan kromit katkısı ile artış göstermektedir.

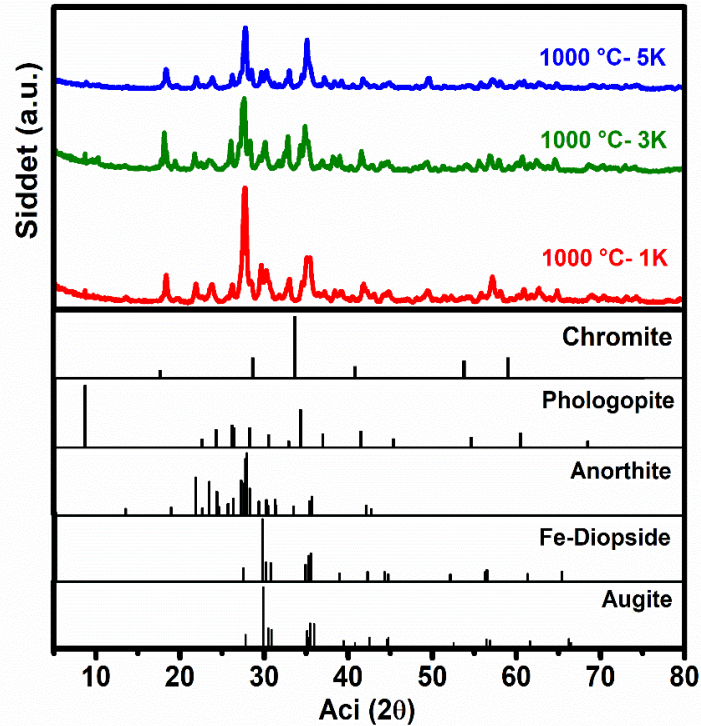
Bünyede çekirdeklendirici olarak görev yapan Fe_2O_3 'in etkin kristallenme sıcaklığı daha yüksek olan bu fazın 800°C 'de kristallenmesi için uygun ortam sağladığı düşünülmektedir. Henry ve arkadaşlarına (2018) göre işlenebilir seramikler üzerine yaptığı çalışmada fluorophlogopite mika fazının 850°C 'nin üzerinde kristalleneceğini rapor etmişlerdir. Bu çalışmada ise 800°C 'de mika fazına ait tespit edilen pikler kromit cevherinin kristallenme üzerindeki olumlu etkisini destekler niteliktedir.



Şekil 7.9. 900°C de işlem görmüş cam-seramik numunelere ait XRD analizleri.

900°C 'de işlem görmüş cam-seramik numunelere ait XRD analiz sonuçları şekil 7.9.'de görülmektedir. Analiz sonuçlarında dikkat çeken ilk detay artan kristalizasyon sıcaklığıyla bünyedeki cam fazının azalması şeklindedir. Bu durum cam-seramiklerde genel bir özellik olup genel olarak artan kristallenme sıcaklığı ve süresine bağlı olarak kristallenme miktarları da artmaktadır (Pinckney ve Beall, 2008). Augite, Diopside ve Anorthite fazları bazalt cam seramikleri için genel yapılar olup Khater ve Mahmoud (2017) bazalt esaslı cam-seramiklerin kristallenmesi ile ilgili yaptığı çalışmada benzer fazları tespit etmiş, kristallenme etkisinin krom katkısı ile arttığını rapor etmişlerdir. 900°C Phlogopite fazının kristallenmesi için uygun bir sıcaklık olmakla birlikte 1K ve

3K kodlu numunelerde bu fazın olduğu net şekilde görülmektedir. İlgili fazın en güçlü piki olan ve yaklaşık $8,7^\circ$ lik kırınım açısında kendini göstermekte olup 1K dan 3K kodlu numuneye geçişte pik şiddeti güçlü bir şekilde artmaktadır. 5K kodlu numuneye gelindiğinde ise pik şiddetinde ani bir düşüş görünmüştür. Bu durumun kinetik bölümünde açıklanan artan kromit katkısı ile viskozitenin artışı ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Diğer yandan artan kromit katkısı ile pik şiddetlerinde bir düşüş söz konusudur. Artan kromit katkısı ile bünyede artan Mg^{+2} iyonunun faz ayrışmasına sebep oluşu, bu durumda difüzyonu zorlaştırarak kristal büyümesi konusunda olumsuz etki yapmasının bu sonucu doğurduğu düşünülmektedir. Özellikle artan kromit içeriği ile güçlü piklerin genişliklerindeki artış bu fikri desteklemektedir.



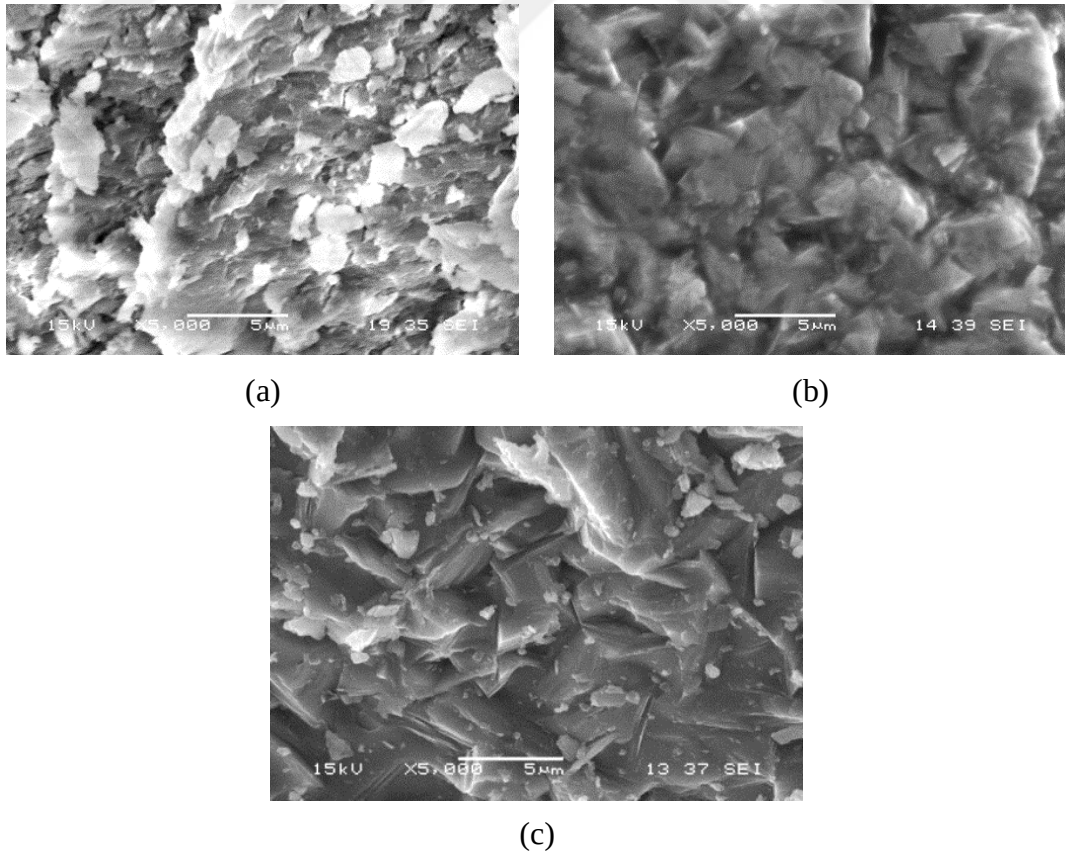
Şekil 7.10. 1000°C de işlem görmüş cam-seramik numunelere ait XRD analizleri.

1000°C’de işlem görmüş cam-seramik numunelere ait XRD analizi Şekil 7.10’da görülmektedir. Sonuçlar incelendiğinde tespit edilen fazların 800°C ve 900°C’de işlem görmüş numuneler ile aynı fazlar belirlenmiştir. Bünyeye işlenebilirlik özelliğini veren Phlogopite fazına ait piklerin şiddetinin azaldığı ancak bünyede varlığını sürdürdüğü görülmektedir. Bu durum ilgili numunelerden alınmış SEM görüntülerinde de tespit edilmiştir. 1000°C’de işlem görmüş diğer bir önemli sonuç Anorthite fazına ait

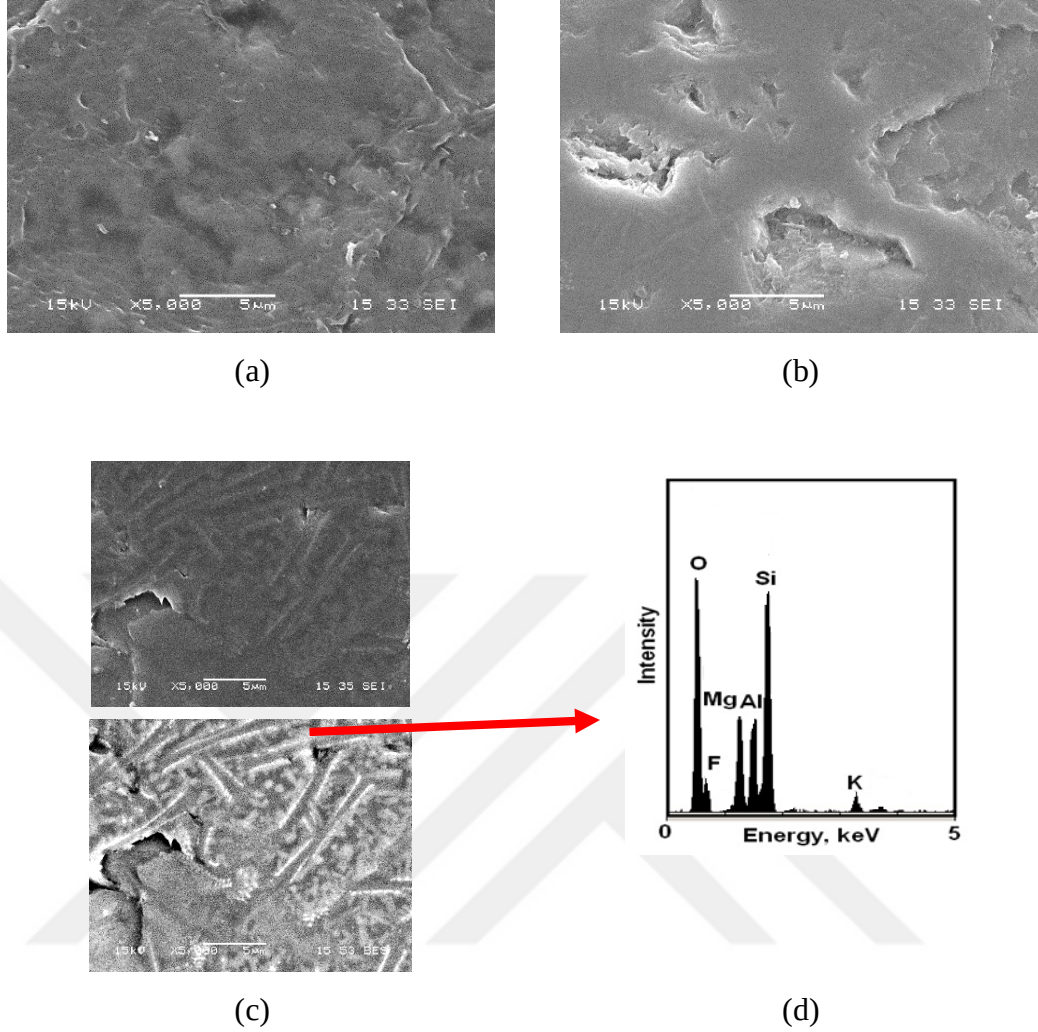
piklerin diğer şartlarda üretilmiş cam-seramiklere göre daha şiddetli olmasıdır. Bu durum bu fazın ilgili sıcaklıkta daha yoğun şekilde kristallendiğini göstermektedir. Bu faz diğer bazalt esaslı cam-seramik fazları olan Augite ve Diopside fazları ile karşılaştırıldığında daha sert bir faz olup sonuçlar sertlik ölçüm sonuçlarına yansımıştır. Augite ve Diopside fazlarının sertlikleri Mohs skalasına göre 5-6 düzeyindedir (Schumann, 2007). Anorthite fazının sertliği ise 6 ve üzeri şeklinde ölçülmüştür (Schumann, 2006).

7.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Cam numunelere ait SEM görüntüleri Şekil 7.11.'de verilmiştir. Şekiller incelendiğinde oval ve keskin hatsız yapılar bünyedeki cam yapının yoğun şekilde varlığını göstermekte olup keskin köşeli taneler kristallenmenin de kendini gösterdiğini kanıtlamaktadır. Artan kromit katkısı ile daha köşeli tanelerin bünyede varlığının arttığı SEM mikroyapılarından net şekilde görülmektedir.



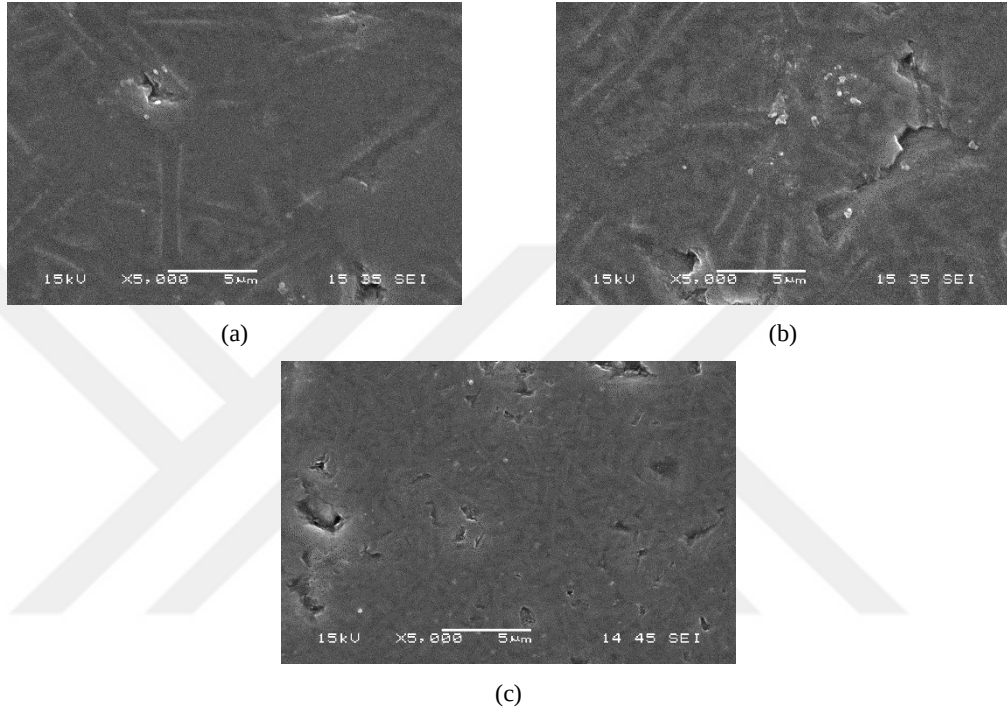
Şekil 7.11. Cam numunelere ait SEM görüntüleri a) C-1K b) C-3K c) C-5K.



Şekil 7.12. 800°C de işlem görmüş cam-seramik numunelere ait SEM görüntüleri ve EDS analizi a) CS-1K b) CS-3K c) CS-5K d) CS-5K'nın EDS analizi.

Şekil 7.12.'de 800°C'de işlem görmüş cam-seramik numunelere ait SEM görüntüleri paylaşılmıştır. Cam numunelere göre keskin hatlı ve köşeli tanelerin varlığının bünyede artmış olması kristallenmenin kendini gösterdiğini kanıtlamaktadır. Cam numunelerden alınan SEM görüntülerine benzer olarak artan kromit katkısı ile kristallenme etkisinin arttığı söylenebilir. CS-3K ve CS-5K kodlu numunelerin bünyesinde daha fazla kromit bulundurması neticesinde çubuksu yapılar dikkat çekmektedir. Bununla birlikte CS-5K kodlu numune üzerinde bu çubuksu yapıların birinden alınan noktasal EDS analizi Şekil 7.12d'de görülmektedir. Şekil 7.12c'de görülen SEM görüntüleri aynı bölgeden alınmış ikincil elektron (sekonder) ve geri saçılan elektron (backscatter) fotoğrafları olup geri saçılan elektron (backscatter) görüntüsünde oluşan iğnesel Phlogopite kristalleri net şekilde ayırt edilmektedir. Bu

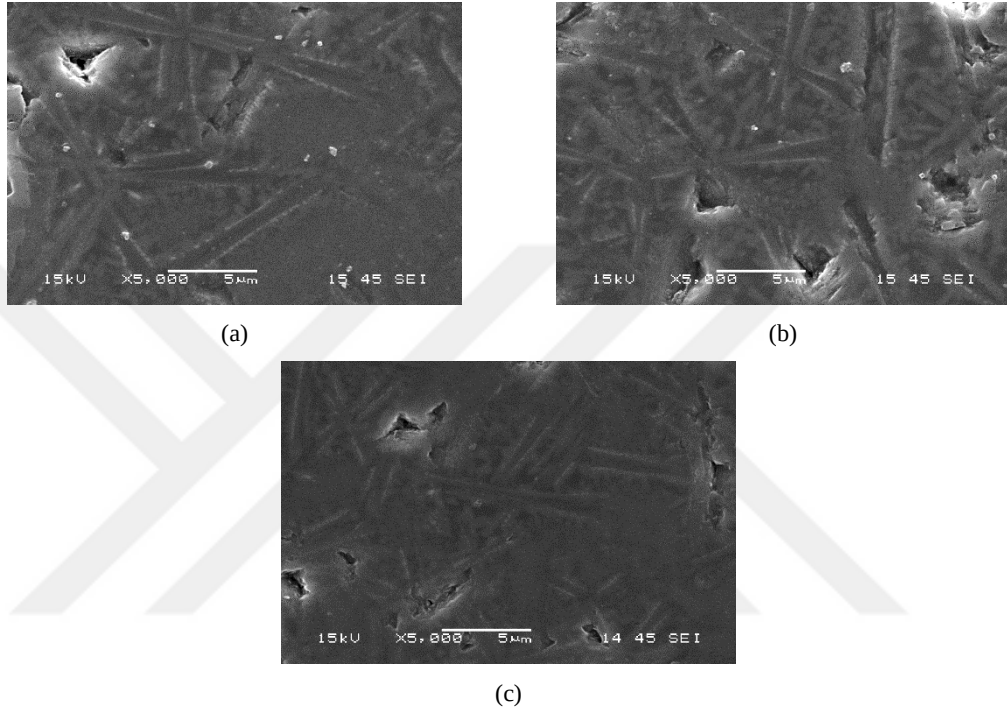
bölgeden alınan noktasal EDS analizinde elde edilen sonuç bu kristallerin Phlogopite kristalleri olduğunu doğrulamaktadır. EDS analizinde tespit edilen elementler K, Mg, Al, Si, O ve F olup bu elementler Phlogopite fazının bileşenlerini oluşturmaktadır. CS-3K ve CS-5K kodlu numunelerde daha yoğun gözlenen bu çubuksu yapılarında bu faza ait kristaller olduğu düşünülmektedir.



Şekil 7.13. 900°C de işlem görmüş cam-seramik numunelere ait SEM görüntüleri a) CS-1K b) CS-3K c) CS-5K.

Şekil 7.13.'de 900°C'de işlem görmüş Şekil 7.14.'de ise 1000°C'de işlem görmüş cam-seramik numunelere ait SEM görüntüleri görülmektedir. Görüntüler incelendiğinde hem 900°C'de hem de 1000°C'de iğnesel Phlogopite kristalleri net bir şekilde tespit edilmiştir. Phlogopite fazının kristallenme sıcaklığı genel olarak 850°C ve üzerindeki sıcaklıklar olup 900 ve 1000°C'de gerçekleştirilen kristallenme sıcaklıkları 800°C'ye göre ilgili fazın oluşumu için daha uygun sıcaklıklardır. Bu durum SEM görüntülerinde net şekilde gözlenmekte olup artan işlem sıcaklığı ile Phlogopite fazının bünyedeki varlığı daha net bir şekilde gözlenmiştir. 900°C ve 1000°C'de işlem görmüş cam-seramiklere ait numunelerden alınan SEM görüntülerinde dikkat çeken bir başka sonuçta kristallenme boyut ve yoğunluğunda artan kromit katkısı ile azalmalar olmasıdır. Örneğin; 900°C'de işlem görmüş 1K ve

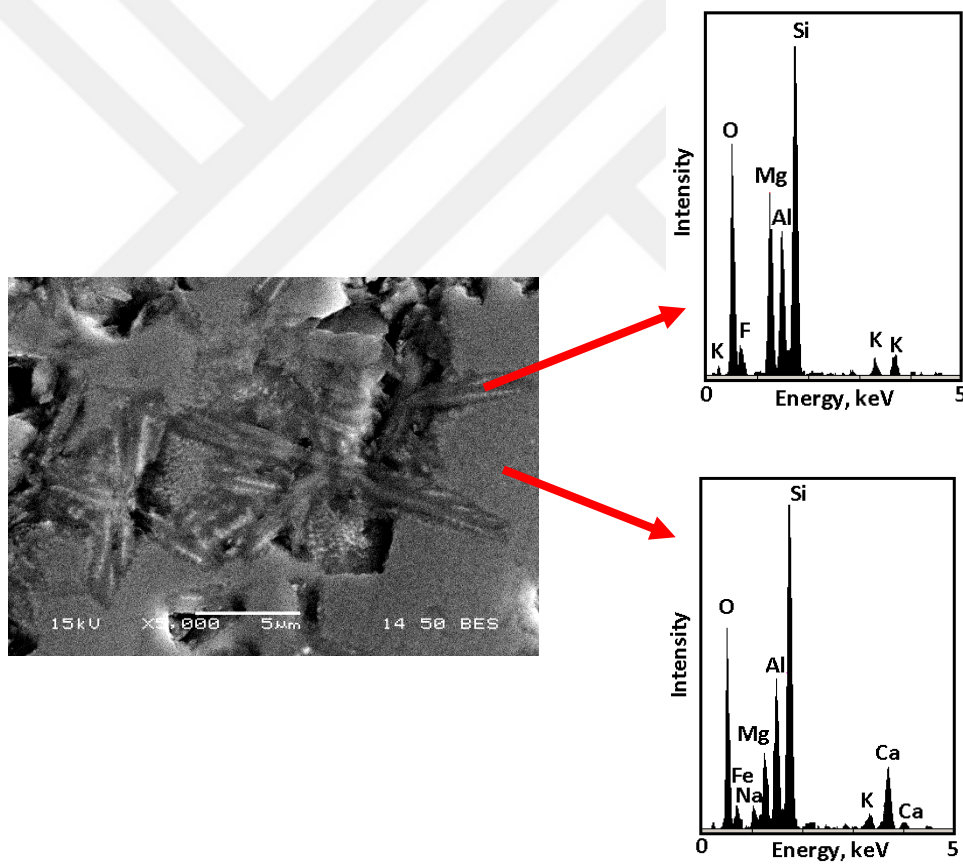
3K kodlu cam-seramik numunelere ait SEM görüntülerinde tespit edilen iğnesel kristallerin kalınlıkları 1-2 μm civarındayken, 5K kodlu numuneye ait görüntüde söz konu yapıların kalınlıkları 1 μm nin altında görünmektedir. Bu etki 900°C işlem görmüş numunelerde 1000°C de işlem görmüş numunelere göre daha net şekilde gözlenmektedir. XRD sonuçları bu etkiyi destekler niteliktedir.



Şekil 7.14. 1000°C de işlem görmüş cam-seramik numunelere ait SEM görüntüleri a) CS-1K b) CS-3K c) CS-5K.

Şekil 7.15.'de 1000°C'de işlem görmüş CS-3K kodlu cam-seramik numuneye ait SEM görüntüsü ve EDS analizleri görülmektedir. SEM görüntüsü incelendiğinde cam-seramik bünyede dağılmış şekilde duran iğnesel mika kristalleri dikkat çekmektedir. Bu kristaller üzerinden alınan noktasal EDS analizinde elde edilen sonuçlar bu yapıların Phlogopite fazına ait olduğunu onaylar niteliktedir. Söz konusu bu faz genellikle iğnesel şekilli kristallerin farklı yönlerde büyümesiyle oluşan bir yapıdır. Bu yapı (House of card) işlenme sırasında oluşan mikro çatlakların seramik bünye boyunca ilerlemesi yerine çatlağın farklı yöndeki mika kristalleri arasında dolanarak hem enerjisini kaybetmesine hem de yapının büyük çatlaklar şeklinde hasar görmesi yerine küçük parçalar halinde kopmalara sebep olmaktadır. Böylece seramik bünye işlenme kabiliyeti kazanabilmektedir. Baik ve arkadaşlarının (1995) yaptıkları

çalışmada flor içeren mika kristallerine dayanan işlenebilir cam seramik numuneler üretmişlerdir. Cam matris içerisinde yüksek oranda birbirine kenetlenmiş mika kristallerinin bulunuşunun, kırılma olmadan sürekli kesme etkisini kolaylaştırdığını rapor etmişlerdir. Kristallerin rastgele kesişmeleri, mikroskobik kırıkların yerel kesim alanının dışına yayılmasını önleyen çatlak sapmalarına, dallanmalara ve körelmelere neden olmaktadır. SEM görüntüsünün mika kristalleri bölgesinin dışından alınan EDS analizinde ise bazalt esaslı cam-seramik kristallenme dikkat çekmekte olup tespit edilen element sinyalleri genel olarak bu bölgenin Diopsidic Augite şeklinde kristallendiği düşüncesini desteklemektedir. Söz konusu numunenin işlem gördüğü 1000°C Phlogopite, Diopside, Augite fazlarının kristallenmesi için uygun bir sıcaklıktır.



Şekil 7.15. 1000°C de işlem görmüş CS-3K numunesine ait SEM görüntüsü ve EDS analizleri.

Maiti ve arkadaşlarının (2012) yaptıkları çalışmada K_2O - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - MgF_2 sistemine dayanan cam-seramiklerde Phlogopite mika kristalinin kristallendiğini rapor etmişlerdir. Phlogopite mika kristalinin mikro yapısı, cam matris içerisine gömülü

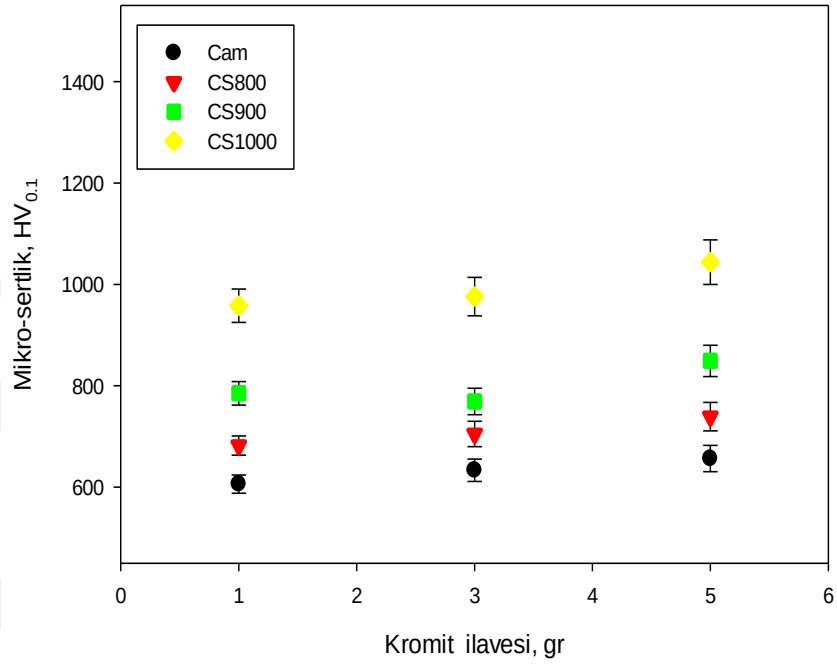
olan “house of cards” olarak isimlendirilen özel bir yapıdır. Farklı ısıtma işlem sıcaklıklarında hazırlanan numunelerin Vickers sertliği (Hv) ve kırılma tokluğu (K_{IC}) değerleri tespit edildi. Ölçülen sertlik değerleri artmasıyla kırılma tokluğu değerlerinin de arttığını belirlendi. Bu çalışmada da XRD analiz sonucunda görülen Phlogopite mika kristali mevcuttur. Ayrıca mikrosertlik değerlerindeki artış ile kırılma tokluğu değerleri artış göstermesi Maiti ve arkadaşlarının (2012) çalışmasına paralellik göstermektedir.

7.6. Mikrosertlik ve Kırılma Tokluğu Ölçümü

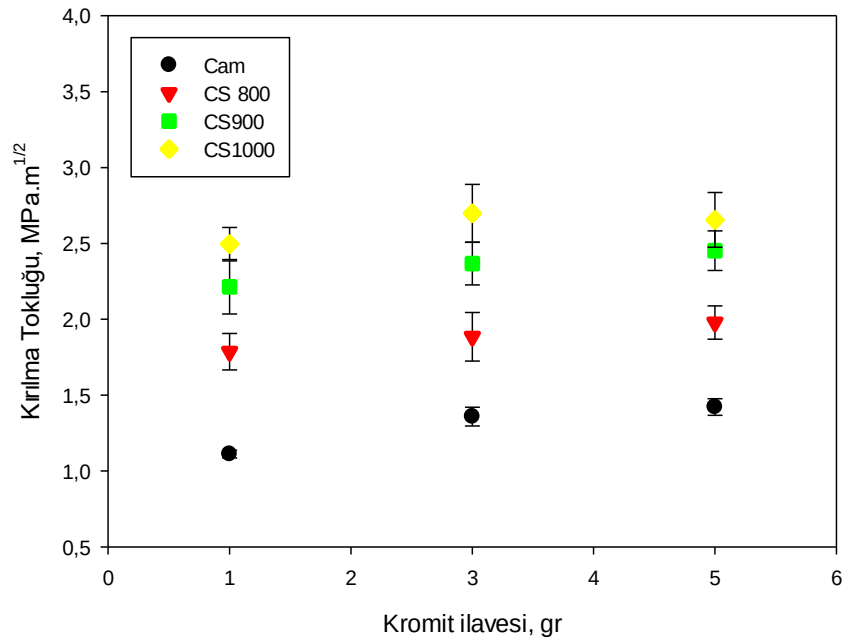
Şekil 7.16.’de ve Şekil 7.17.’de sırasıyla cam ve cam-seramik numunelere ait mikro sertlik ve kırılma tokluğu deney sonuçları verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde hem sertlik hem de kırılma tokluğu değerlerinin artan kromit katkısı ve kristallenme sıcaklığına bağlı olarak arttığı tespit edilmiştir. Cam numunelerde elde edilen sertlik değerleri 606-656 HV bandında olup genel olarak literatür de yapılan çalışmalarda karşılaştırıldığında uyumlu olduğu söylenebilir (Khater ve ark., 2019). Cam- seramik dönüşümü sonrası oluşan kristallerin cam yapıya göre daha sert olması nedeniyle dönüşüm sonrası sertlik değerleri net bir şekilde artış göstermiştir. Elde edilen değerler genel olarak bazalt esaslı cam seramik malzemelerin sertlik değerleriyle uyumludur (Khater ve ark., 2012). Cam-seramik numunelerde elde edilen en düşük sertlik değeri 800°C’de işlem görmüş CS-1K kodlu numunede 682 HV şeklinde ölçülmüşken, en yüksek sertlik değeri 1000°C’de işlem görmüş CS-5K kodlu numunede 1044 HV şeklinde tespit edilmiştir. Tespit edilen fazlar içinde sertlik olarak ön plana çıkan faz Anorthite fazı olup genel olarak diğer fazlardan daha sert konumdadır. İşlem sıcaklığının 1000°C olduğu numunede hem artan sıcaklık hem de bünyede artan Anorthite faz miktarının en yüksek sertlik değerlerinin bu numune grubunda tespit edilmesinin ana sebebi olduğu düşünülmektedir.

Kırılma tokluğu değerlerine gelindiğinde ise genellikle cam-seramik bünyelerde kırılma tokluğu değerleri 1,5- 2,5 MPa.m^{1/2} aralığındadır (Denry ve Holloway, 2004). Mika esaslı cam-seramik fazların hakim olduğu bünyelerde bu değer 2,5 MPa.m^{1/2} ini üzerine çıkabilmektedir (Habelitz ve ark., 2001; Yang ve ark., 2011). Bu çalışmada

cam-seramik numuneler için elde edilen en düşük kırılma tokluğu değeri 800°C’de işlem görmüş CS-1K kodlu numunede 1,786 MPa.m^{1/2} şeklinde ölçülmüştür. En yüksek kırılma tokluğu değeri ise 1000°C’de işlem görmüş CS-3K kodlu numunede 2,6987 MPa.m^{1/2} şeklinde tespit edilmiştir.



Şekil 7.16. Cam ve cam seramik numunelerinin sertlik değerleri.



Şekil 7.17. Cam ve cam seramik numunelerinin kırılma tokluğu değerleri.

Guanjun ve arkadaşlarının (1996) işlenebilir cam- seramikler üzerinde yaptıkları çalışmada X-ışını kırınımı (XRD) analizi ile ana kristal fazın fluorophlogopite olduğu rapor edildi. Bu işlenebilir cam-seramiğin mekanik özelliğine bakıldığında kırılma tokluğu değeri cam da $0,76 \text{ MPa.m}^{1/2}$ ve cam-seramikte $2,1 \text{ MPa.m}^{1/2}$ olarak verilmiştir. Bu değerler kromit katkılı bazalt esaslı çalışmamızdaki kırılma tokluğu değerleriyle uyum içerisinde olup, X-ışını kırınımı (XRD) ile taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizlerinde Phlogopite fazının tespit edilmiş olması çalışmanın doğruluğunu destekler niteliktedir.

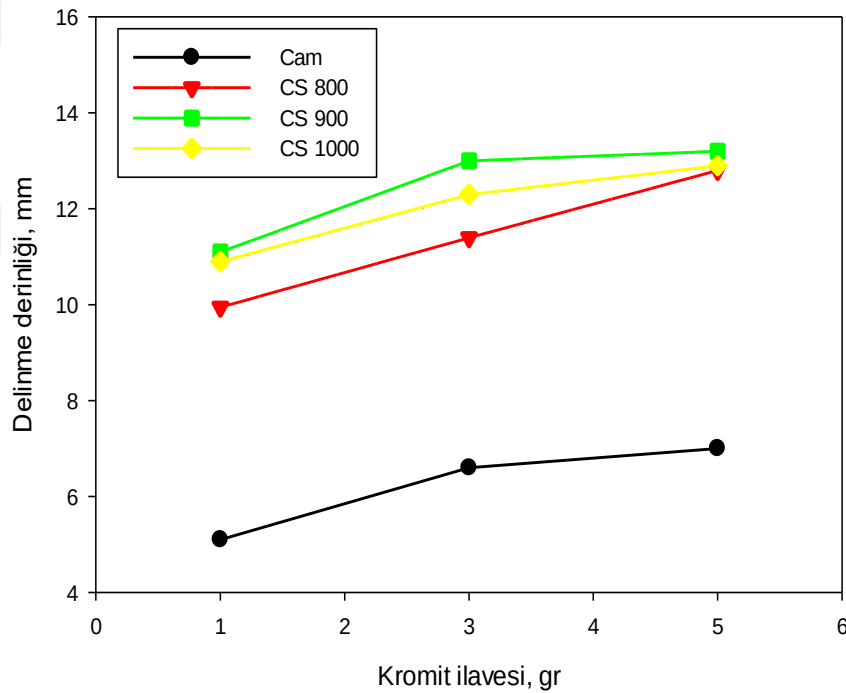
Cam numunelere ait kırılma tokluğu değerleri $1-1,5 \text{ MPa.m}^{1/2}$ aralığında olup, literatür ile uyum içerisinde. Cam-seramik numunelerde ise tespit edilen kırılma tokluğu değerleri genel olarak cam-seramiklerde tespit edilen değerlerle uyumlu olup, 1000°C 'de işlem görmüş CS-3K ve CS-5K kodlu numunelerde kırılma tokluğu değeri $2,5 \text{ MPa.m}^{1/2}$ değerinin üzerine çıkmıştır.

Baik ve arkadaşlarının (1995) yaptıkları çalışmada %50 SiO_2 , %20 Al_2O_3 , %15 MgO , %8 K_2O , %0,9 Li_2O ve %6,1 F kullanılmıştır. Mikroyapı ve kristalliliği değiştirme amacıyla bünyeye belli oranlarda TiO_2 , ZrO_2 ve B_2O_3 katkıları yapılmıştır. Farklı kimyasal bileşimler ve farklı ısıtma işlem sıcaklıklarında fluorophlogopite bazlı cam-seramikler meydana gelmiştir. Numunelerin fiziksel özellikleri araştırıldığında mikrosertlik değerleri 313,96-699,28 Hv arasında olup kırılma tokluğu değerleri $0,91-1,42 \text{ MPa.m}^{1/2}$ arasında ölçülmüştür. Kromit katkılı çalışmamız ile karşılaştırıldığında bu değerler bir miktar düşük olup bu çalışmada tespit edilen Anorthite ve Chromite fazlarının sertlik ve kırılma toklukları artırıcı yönde etki yaptığı düşünülmektedir.

7.7. İşlenebilirlik Testi

Numunelere ait delinme işlenebilirlik test sonuçları Şekil 7.18.'de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde cam seramik numunelerin işlenebilirlik performansının cam numunelere göre belirgin şekilde iyi olduğu gözlenmiştir olup bu durum cam seramik dönüşümü sonrası yapıda kristallenen mika fazlarının getirdiği doğal bir sonuçtur. Sonuçlar araştırma grubunun kromit içermeyen bazalt esaslı işlenebilir cam seramik

çalışmaları ile karşılaştırıldığında Ercenk ve arkadaşlarının (2018) çalışmasında net şekilde daha iyi oldukları görülmektedir. Bu durum kromit katkısının bazalt esaslı işlenebilir cam seramik malzemelerde kristallenmeyi olumlu şekilde etkileyerek bünyede mika esaslı faz oluşumu için daha elverişli bir ortam hazırladığını göstermektedir. İşlenebilirlik testlerinde en iyi sonuçlar 900°C işlem görmüş numunelerde elde edilmiş olup XRD sonuçları Phlogopite fazının en etkin kristallendiği sıcaklık şartını 900°C şeklinde işaret etmiştir. Bu durum işlenebilirlik test sonuçlarına yansımış olup en yüksek delinme derinlikleri 900°C’de işlem görmüş numunelerde tespit edilmiştir. 1000°C ‘de işlem görmüş numunelerde elde edilen sonuçlarda bunlara yakın olup yapının artan Anorthite fazı ile sertleştiği ve işlenebilirliğin bir miktar düştüğü şeklinde yorumlanmıştır.



Şekil 7.18. Cam ve cam seramik numunelerin işlenebilirlik test sonuçları.

Wang ve arkadaşlarının (2009) yaptıkları çalışmada çekirdeklenme ajanlarının mika cam-seramiklerin kristalizasyonu ve işlenebilirliği üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Hazırlamış oldukları numunelerde en fazla delme derinliğinin 5,05 mm olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca kristalleşme sıcaklığının artması, cam-seramiklerin işlenebilirliğine katkıda bulunan en boy oranının artmasında yardımcı olduğunu belirlemişlerdir. Şekil 7.18.’de bulunan kromit katkılı numunelerin delme

derinlikleri mevcuttur. Çalışmamızla karşılaştırıldığında kromit katkılı numunelerin net şekilde iyi oldukları görülmektedir. Kristalleşme sıcaklığının artışıyla delme derinliklerinde artış gözlenmektedir.

Zhang ve arkadaşları (2006) işlenebilir cam-seramik üretimi ile ilgili yaptıkları çalışmada cam-seramiklerin işlenebilirlik ölçümünü delme testine tabi tutarak değerlendirdiler. Aynı zamanda Vickers sertlik ölçümü yapılarak cam-seramiklerin mikrosertlik değerlerini tespit ettiler. Yaptıkları çalışmada sertliğin yükselişiyle işlenebilirliğin bozulmamasını şaşırtıcı olarak değerlendirdiler. 950°C’de 2,5 GPa’dan 1000°C’de 5,2 GPa sertlik değerine ulaşmıştır. Delme derinlikleri 4,3 mm/dk den 7,39 mm/dk’ya yükselmiştir. İşlenebilirliğin sertlikten ciddi şekilde etkilenmemesi hacimdeki artış ile gözenek artışından ileri geldiğini öne sürmüşler. Bazalt esaslı işlenebilir cam-seramiklerin mikrosertlik değerleri ve delme derinlik değerleri iyi durumdadır. Kromit katkısının artışıyla mikro sertlik değerleri ile delme derinlik değerlerinde artış söz konusudur. Kontrollü kristalizasyon sıcaklıklarının artışı ile iğnesel Phlogopite kristalinin artışı SEM analiziyle net şekilde görülmektedir. İğnesel Phlogopite kristalinin artışı ile işlenebilirliğin artışı doğal bir sonuçtur.

BÖLÜM 8. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

8.1. Genel Sonuçlar

Bu çalışmada iki farklı doğal hammadde olan bazalt ve kromit cevherinde işlenebilir cam seramik üretim imkânları araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

1. Cam numuneler üzerinde yapılan XRD analiz sonuçlarında döküm sonrası yapının büyük oranda amorf özellikte olduğu ancak bazı piklerin yapıda kısmi kristallenmenin meydana geldiği fikrini doğurmuştur. Söz konusu bu pikler kromit cevherinin ana faz yapısı olan kromit fazına ait olup bu durum döküm esnasında kromit cevherinin tamamen bozunmadığını göstermektedir. Cam numuneler üzerinden alınan analizlerde rastlanan diğer pikler Augite ve Diopside fazlarına ait piklerde çakışmakta olup cam dökümü esnasında bu fazların kristallendiği tespit edilmiştir. Bu durum kromit katkısının kristallenme üzerindeki olumlu etkisiyle açıklanabilir. Diğer yandan cam seramik üretimi için tercih edilen durum üretilen camın, cam seramik dönüşümü öncesi mümkün olduğunca (%100'e yakın) amorf olması şeklindeyken bu çalışmada cam dökümü esnasında kısmi kristallenme etkileri gözlenmiştir.
2. Cam seramik numuneler üzerinde XRD analiz sonuçlarında Augite, Diopside, Phlogopite, Anorthite ve Chromite fazları tespit edilmiştir. Augite, Diopside ve Anorthite fazları bazalt esaslı cam seramik malzemelerde sık rastlanan yapılarıdır. Phlogopite fazı ise çalışmanın asıl amacı olan bünyeye işlenebilirlik özelliğini kazandıran faz durumundadır.
3. SEM ile yapılan mikroyapı incelemelerinde kristallenme öncesi bünyede amorf yapının hâkim olduğu kristallenme sonrası ise iğnesel Phlogopite

kristallerinin gözlemlendiği mikro yapısal oluşumlar tespit edilmiştir. Bu durum özellikle 900 ve 1000°C işlem görmüş numunelerde net şekilde görülmüş olup 800°C işlem görmüş cam seramik numunelerde yüksek kromit içeriklerinde tespit edilmiştir.

4. Mikrosertlik ve kırılma tokluğu deneyleri sonucunda artan kromit katkısı ve kristallenme sıcaklığı ile hem mikrosertlik değerlerinin hem de kırılma tokluğu değerlerinin arttığı tespit edilmiştir. Cam ve cam-seramik numunelerde mikrosertlik değerleri 606-1044 HV arasıdayken kırılma tokluğu değerleri 1,11- 2,69 MPa.m^{1/2} aralığında ölçülmüştür.
5. İşlenebilirlik performansını gösteren delinme testi hem cam hem de cam seramik numunelerin başarılı şekilde delindiğini göstermekle birlikte bünyedeki artan mika Phlogopite fazı ile cam seramik numuneler daha iyi bir işlenebilirlik performansı sergilemiştir.
6. Bileşimler üzerinde yapılan kristallenme kinetiği çalışmalarında Avrami parametresi, kristallenme aktivasyon enerjisi ve viskoz akış aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Avrami parametreleri tüm bileşimler için 4'ün üzerinde tespit edilmiş olup bu durum hacim kristallenmesinin tüm şartlarda hâkim olduğunu kanıtlamaktadır. Kristallenme aktivasyon enerjisi artan kromit katkısı ile azalmakta olup bu durum kromit katkısının kristallenme üzerindeki olumlu etkisini göstermektedir.
7. Çalışmada gerçekleştirilen kristallenme kinetiği hesaplamaları sonucunda artan kromit içeriği ile kristallenme aktivasyon enerjilerinin azaldığı tespit edilmiştir. Bu durumun kromit cevherinin cam dökümü sırasında alkali kavurma reaksiyonları ile kısmen bozunması ve Fe₂O₃'ün bu reaksiyon sonucu açığa çıkarak çekirdeklendirici olarak görev yapması ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Bu durum 1100°C 'de işlem görmüş CS-3K kodlu numuneye ait XRD sonucu tarafından onaylanmıştır. XRD analiz sonuçlarındaki pik şiddetleri genel olarak incelendiğinde, kromit katkısının 1 gr ve 3 gr olduğu şartlarda kristallenme etkilerinin 5 gr katkılı olanlara göre daha olumlu görüldüğünü tespit edilmiştir.

8.2. Öneriler

1. Bünyeye katılan kromit miktarının değiştirilmesinin etkileri araştırılabilir.
2. Flor kaynağı olarak farklı bir alkali florür kullanılabilir.
3. Kristalizasyon ısı işleminin sıcaklık ve süreleri değiştirilerek işlenebilir cam-seramiklere etkisi araştırılabilir.



KAYNAKLAR

- Abdel-Hameed, S.A.M., Bakr, I.M., 2007. Effect of alumina on ceramic properties of cordierite glass–ceramic from basalt rock. *Journal of the European Ceramic Society*, 27, 1893-1897.
- Abu Safiah, M.O., Hamzawy, E.M.A., 2019. Nanometre pyroxenic glass-ceramics prepared by crystallization of Saudi basalt glass. *Ceramics International*, 45, 4482–4486.
- Apaydın, F., Atasoy, A., Yıldız, K., 2011. Effect of mechanical activation on carbothermal reduction of chromite with graphite. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 50(2), 113-118.
- Apaydın, F., Yıldız, K., 2014. Investigation of carbothermal reduction of mechanically activated chromite with thermal analysis. 23rd International Conference on Metallurgy and Materials, Conference Proceedings, 1411-1415.
- Apel, E., Deubener, J., Bernard, A., Höland, M., Müller, R., Kappert, H., Rheinberger, V., Höland, W., 2008. Phenomena and mechanisms of crack propagation in glass-ceramics. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 313-325.
- Arora, A., Goel, A., Shaaban, E.R., Singh, K., Pandey, O.P., Ferreira, J.M.F., 2008. Crystallization kinetics of BaO–ZnO–Al₂O₃–B₂O₃–SiO₂ glass. *Physica B: Condensed Matter*, 403, 1738-1746.
- Axinte, E., 2011. Glasses as engineering materials: A review. *Materials and Desing*, 32, 1717-1732.
- Bach, H., Krause, D., 2005. *Low Thermal Expansion Glass Ceramics*. Second Edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Printed in Germany, 1-247.
- Baık, D.S., No, K.S., Chun, J.S., Yoon, Y.J., Cho, H.Y., 1995. A comparative evaluation method of machinability for mica-based glass-ceramics. *Journal of Materials Science*, 30, 1801-1806.
- Bayrak G., Ercenk E., Şen U., Yılmaz, Ş., 2014. Gabro esaslı cam ve cam seramik malzemeler. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 14, 11-16.
- Bayrak, G., Yılmaz, Ş., 2006. Crystallization kinetics of plasma sprayed basalt coatings. *Ceramics International*, 32, 441-446.
- Bengisu, M. 2001. *Engineering Ceramics*. First Edition, , Published by Springer Science & Business Media, New York, 1-27.
- Bernardo, E., Doyle, J., Hampshire, S., 2008. Sintered feldspar glass ceramics and glass–ceramic matrix composites. *Ceramics International*, 34, 2037–2042.

- Boccaccini A.R., 1997. Machinability and brittleness of glass –ceramics. *Journal of Materials Processing Technology*, 65, 302 – 304.
- Bootkul, D., Kulrat, N., Dangtip, S., Intarasiri, S., 2017. Development of glass ceramics from soda lime silica glass waste by sintering method for opal imitation. *Materials Today: Proceedings*, 4, 6043–6050.
- Borzunov, A.A., Karaulov, V.Y., Koshev, N.A., Lukyanenko, D.V., Rau, E.I., Yagola, A.G., 2019. 3D surface topography imaging in SEM with improved backscattered electron detector: Arrangement and reconstruction algorithm. *Ultramicroscopy*, 207, 112830.
- Carter, C. B., Norton, M. G., 2013. *Ceramic Materials Science And Engineering*. Second Edition, Published by Springer Science & Business Media, New York, 1-766.
- Chawla, K. K. 2003. *Ceramic Matrix Composites*. Second Edition, Published by Springer Science & Business Media, New York, 11-47.
- Chen, J., Yan, B., Li, H., Li, P., Guo, H., 2018. Vitrification of blast furnace slag and fluorite tailings for giving diopside-fluorapatite glass-ceramics. *Materials Letters*, 218, 309–312.
- Chen, X., Hench, L.L., Greenspan, D., Zhong, J., Zhang, X., 1998. Investigation on phase separation, nucleation and crystallization in bioactive glass-ceramics containing fluorophlogopite and fluorapatite. *Ceramics International*, 24, 401-410.
- Clupper, D.C., Hench, L.L., 2003. Crystallization kinetics of tape cast bioactive glass 45S5. *Journal of Non-Crystalline solids*, 318, 43-48.
- Cocic, M., Logar, M., Matovic, B., Poharc-Logar, V., 2010. Glass-ceramics obtained by the crystallization of basalt. *Science of Sintering*, 42, 383-388.
- Çakmak, İ., 2011. Elazığ – Guleman yöresi kromit cevheri yataklarının Elazığ ilinin ekonomi sınai ve istihdamındaki önemi. *Fırat Üniversitesi Doğu Araştırmaları Dergisi*, 9(2), 44-48.
- Çetin, S. 2012. Deli Halil (Osmaniye) bazaltik pomzalarının cam seramik yapımında kullanım olanakları ve karakterizasyonu. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Jeoloji Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Doktora Tezi.
- Çınar, A. 2003. $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ Camlarının kontrollü kristalizasyonu ve kimyasal kararlılıkları. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Deng, B., Luo, J., Harris, J.T., Smith, C.M., McKenzie, M.E., 2019. Molecular dynamics simulations on fracture toughness of $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass-ceramics. *Scripta Materialia*, 162, 277-280.
- Deng, L., Jia, R., Yun, F., Zhang, X., Li, H., Zhang, M., Jia, X., Ren, D., Li, B., 2020. Influence of Cr_2O_3 on the viscosity and crystallization behavior of glass ceramics based on blast furnace slag. *Materials Chemistry and Physics*, 240, 122212.
- Denry, I.L., Holloway, J.A., 2004. Elastic constants, Vickers hardness, and fracture toughness of fluorrichterite-based glass–ceramics. *Dental Materials*, 20, 213-219.

- Deubener, J., Allix, M., Davis, M.J., Duran, A., Höche, T., Honma, T., Komatsu, T., Krüger, S., Mitra, I., Müller, R., Nakane, S., Pascual, M.J., Schmelzer, J.W.P., Zanutto, E.D., Zhou, S., 2018. Updated definition of glass-ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 501, 3–10.
- Ding, L., Ning, W., Wang, Q., Shi, D., Luo, L., 2015. Preparation and characterization of glass–ceramic foams from blast furnace slag and waste glass. *Materials Letters*, 141, 327–329.
- Ding, M., Wang, T., Maerz, B., Robertson, S., Sun, Z., Fan, L., Shi, Y., Wu, H., 2019. Formation of twins in AlON material and its effects on the Vickers hardness and fracture toughness. *Ceramics International*, 45, 21127–21135.
- Doremus, R. H., 1994. *Glass Science*. Second Edition, A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons Inc., New York, 1-48.
- El-Meliegy, E., Noort, R.V., 2012. *Glasses and Glass Ceramics for Medical Applications*. Published by Springer Science & Business Media, New York, 1-239.
- Ercenk, E. 2011. Bazalt esaslı SiC takviyeli cam ve cam seramik kaplamaların özellikleri. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi.
- Ercenk, E., 2017. MgF₂ katkısının vermikülit esaslı cam-seramiklerin işlenebilirlik özellikleri üzerine etkisi. *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 21(2), 203-209.
- Ercenk, E., Güven, B., Yılmaz, Ş., 2018. Crystallization kinetics of machinable glass ceramics produced from volcanic basalt rock. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 498, 262-271.
- Ercenk, E., Sen, U., Yılmaz, S., 2012. The effect of SiC addition on the crystallization kinetics of atmospheric plasmasprayed basalt-based coatings. *Ceramics International*, 38, 6549-6556.
- Ercenk, E., Sen, U., Yılmaz, S., 2011. Structural characterization of plasma sprayed basalt-SiC glass-ceramic coatings. *Ceramics International*, 37, 883-889.
- Erçin Kahveci, A., Kadayıfçı, A., 2013. Diyarbakır yöresi bazalt taşının yapısal özelliklerinin incelenmesi. *International Technologic Science*, 5(3), 56-69.
- Ergul, S., Ferrante, F., Piscicella, P., Karamanov, A., Pelino, M., 2009. Characterization of basaltic tuffs and their applications for the production of ceramic and glass–ceramic materials. *Ceramics International*, 35, 2789–2795.
- Erol, M.M., Küçükbayrak, S., Ersoy-Meriçboyu, A., 2007. Endüstriyel atıklardan cam, cam-seramik ve seramik üretimi. *İstanbul Teknik Üniversitesi Mühendislik Dergisi*, Cilt 6, Sayı:5-6, 106-119.
- Fernandes, R.G., Reis, R.M.C.V., Tobar, R.R., Zanutto, E.D., Ferreira, E.B., 2019. Simulation and experimental study of the particle size distribution and pore effect on the crystallization of glass powders. *Acta Materialia*, 175, 130-139.

- Figueira, F.C., Bernardin, A.M. 2019. Sinter-crystallization of spodumene LAS glass-ceramic tiles processed by single-firing. *Journal of Alloys and Compounds*, 800, 525-531.
- Francis, A., 2006. Crystallization kinetics of magnetic glass-ceramics prepared by the processing of waste materials. *Materials Research Bulletin*, 41, 1146-1154.
- Francis, A.A., 2004. Conversion of blast furnace slag into new glass-ceramic material. *Journal of the European Ceramic Society*, 24, 2819-2824.
- Ghasemzadeh, M., Nemati, A., 2012. Nemati, Role of MgF_2 on properties of glass-ceramics. *Bulletin of Materials Science*, 35(5), 853-858.
- Groover, M.P., 2010. *Fundamentals of Modern Manufacturing: Materials, Processes and Systems*. Fourth Edition, John Wiley & Sons Inc., New York, 136-153.
- Guanjun, Q., Yonglan, W., Zhihao, J., Huijiu, Z., 1996. Mechanical and environmental factors in the cyclic and static fatigue of a machinable glass-ceramic. *International Journal of Fatigue*, 18, 523-527.
- Günay, V. Yılmaz, Ş. 2010. *Cam-Seramikler Bilim Ve Teknolojisi*, TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Malzeme Enstitüsü Yayınları, Gebze, 1-211.
- Günay, V., Hampshire, S., 1995., Processing and properties of pressureless-sintered Si_3N_4 -SiC composites. *Journal of Materials Processing Technology*, 54, 348-354.
- Habelitz, S., Carl, G., Rüssel, C., 2001. Processing, microstructure and mechanical properties of extruded mica glass-ceramics, *Materials Science and Engineering*, A307, 1-14.
- Habelitz, S., Carl, G., Rüssel, C., Thiel, S., Gerth, U., Schnapp, J.D., Jordanov, A., Knake, H., 1997. Mechanical properties of oriented mica glass ceramic. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 220, 291-298.
- He, D., Gao, C., Pan, J., Xu, A., 2018. Preparation of glass-ceramics with diopside as the main crystalline phase from low and medium titanium-bearing blast furnace slag. *Ceramics International*, 44, 1384-1393.
- Henry, J., Chen, X., Law, R.V., Hill, R.G., 2018. The investigation of the crystalline phases development in Macor glass ceramic. *Journal of the European Ceramic Society*, 38, 245-251.
- Henry, J., Hill, R.G., 2003a. The influence of lithia content on the properties of fluorophlogopite glass-ceramics. I. Nucleation and crystallisation behaviour. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 319, 1-12.
- Henry, J., Hill, R.G., 2003b. The influence of lithia content on the properties of fluorophlogopite glass-ceramics. II. Microstructure hardness and machinability. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 319, 13-30.
- Höland, W., Beall, G., 2002. *Glass-Ceramic Technology*. Published by The American Ceramic Society, 735 Ceramic Place, Westerville, OH 43081, 1-3.
- Karamanov, A., Arrizza, L., Ergul, S., 2009. Sintered material from alkaline basaltic tuffs. *Journal of the European Ceramic Society*, 29, 595-601.

- Karamanov, A., Ergul, S., Akyildiz, M., Pelino, M., 2008. Sinter-crystallization of a glass obtained from basaltic tuffs. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354, 290–295.
- Karamanov, A., Pelino, M., 2001. Crystallization phenomena in iron-rich glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 281, 139-151.
- Karasu, B., 2012. Türkiye’de cam ve cam seramikler. *Standard Ekonomik ve Teknik Dergisi*, 598, 46-55.
- Khater G.A., 2011. Influence of Cr_2O_3 , LiF , CaF_2 and TiO_2 nucleants on the crystallization behavior and microstructure of glass-ceramics based on blast-furnace slag. *Ceramics International*, 37, 2193–2199.
- Khater, G.A., Abdel-Motelib, A., El Manawi, A.W., Abu Safiah M.O., 2012. Glass-ceramics materials from basaltic rocks and some industrial waste. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 358, 1128-1134.
- Khater, G.A., Gomaa, M.M., Kang, J., Mahmoud, M.A., 2019. Effect of CaO/SiO_2 molar ratio on the electrical and physical properties of basaltic glass materials. *Heliyon*, 5, e01248.
- Khater, G.A., Mahmoud, M.A., 2017. Preparation and characterization of nucleated glass-ceramics. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 53, 433-441.
- KhatibZadeh, S., Samedani, M., Yekta, B.E., Hasheminia, S., 2008. Effect of sintering and melt casting methods on properties of a machinable fluor-phlogopite glass–ceramic. *Journal of Materials Processing Technology*, 203, 113–116.
- Kıdıman, F.B. 2009. Düşük tenörlü krom cevherlerinin zenginleştirilmesinin araştırılması. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Kim, D.H., Kim, S.J., Oh, S.K., 2010. Image improvement with modified scanning waves and noise reduction in a scanning electron microscope. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, A* 620, 112-120.
- Kingery, W.D., Bowen, H.K., Uhlmann, D.R., 1976. *Introduction to Ceramics*. Second Edition, John Wiley & Sons Inc., New York, 91-125.
- Klyucharov, Y.V., Eger, V.G., 1963. On the reaction between magnesiochromite and calcium oxide. *Leningrad Lensovet Institute of Technology Translated from Ogneupory*, No. 3, 126-133.
- Kocabağ, D., 2002. Cam, Kimyası, Özellikleri, Uygulaması, Birsen Yayınevi, İstanbul, 60-64.
- Lewis, M. H. 1989. *Glasses and Glass-Ceramics*. First Published by Chapman And Hall, London, 1-378.
- Liu, J., Xiao, H., 2016. Influence of nucleation agent on crystallization of blast furnace slag glass ceramics. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 44, 878-883.
- Liu, Y., Xiang, Q., Tan, Y., Sheng, X., 2008. Nucleation and growth of needle-like fluorapatite crystals in bioactive glass–ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354, 938-944.

- Maiti, P.K., Mallik, A., Basumajumdar, A., Guha, P., 2012. Influence of barium oxide on the crystallization, microstructure and mechanical properties of potassium fluorophlogopite glass-ceramics. *Ceramics International*, 38, 251-258.
- Maiti, P.K., Mallik, A., Basumajumdar, A., Kundu, P., 2010. Influence of fluorine content on the crystallization and microstructure of barium fluorophlogopite glass-ceramics. *Ceramics International*, 36, 115-120.
- Marghussian, V., 2015. *Nano-Glass Ceramics: Processing, Properties and Applications*. First Edition, William Andrew is an imprint of Elsevier, Kidlington, Oxford, UK, 1-62.
- Merkit, Z.Y., Toplan, N., 2016. Manufacturing Corrosion Resistant CAS-Based Glass Ceramics from the Natural Raw and Waste Materials. 18th International Metallurgy & Materials Congress, Chamber of Metallurgical & Materials Engineers, Proceedings Book, Sakarya University, Türkiye, 184-187.
- Mukherjee, D.P., Das, S.K., 2014. Synthesis and characterization of machinable glass-ceramics added with B₂O₃. *Ceramics International*, 40, 12459-12470.
- Mukherjee, D.P., Das, S.K., 2016. Influence of TiO₂ content on the crystallization and microstructure of machinable glass-ceramics. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 4, 55-60.
- Mukherjee, D.P., Molla, A.R., Das, S.K., 2016. The influence of MgF₂ content on the characteristic improvement of machinable glass ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 433, 51-59.
- Park, Y.J., Moon, S.O., Heo, J., 2003. Crystalline phase control of glass ceramics obtained from sewage sludge fly ash. *Ceramics International*, 29, 223-227.
- Paul, A. 1982. *Chemistry of Glasses*. First Edition, Published by Chapman and Hall, London, 1-16.
- Paul, A., 1990. *Chemistry of Glass*, Second Edition, Chapman and Hall, London, 1-368.
- Pavlovic, M., Dojcinovic, M., Prokic-Cvetkovic, R., Andric, L., Ceganjac, Z., Trumbulovic, L., 2019. Cavitation wear of basalt-based glass ceramic. *Materials*, 12(9), 1552.
- Pei, F., Guo, H., Li, P., Yan, B., Li, J., Yang, P., Zhu, G., 2018. Influence of low magnesia content on the CaO-Al₂O₃-SiO₂ glass-ceramics: Its crystallization behaviour, microstructure and physical properties. *Ceramics International*, 44, 20132-20139.
- Pinckney, L.R., Beall, G.H., 2008. Microstructural evolution in some silicate glass-ceramics: a review. *Journal of the American Ceramic Society*, 91, 773-779.
- Rashwan, M., Cattell, M.J., Hill, R.G., 2019. The effect of barium content on the crystallization and microhardness of barium fluormica glass-ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 39, 2559-2565.
- Ray, C.S., Huang, W., Day, D.E., 1991. Crystallization kinetics of a lithia-silica glass: effect of sample characteristics and thermal analysis measurement techniques. *Journal of the American Ceramic Society*, 74(1), 60-66.

- Rezvani, M., Eftekhari-Yekta, B., Solati-Hashjin, M., Marghussian, V.K., 2005. Effect of Cr_2O_3 , Fe_2O_3 and TiO_2 nucleants on the crystallization behaviour of SiO_2 – Al_2O_3 – CaO – $\text{MgO(R}_2\text{O)}$ glass-ceramics. *Ceramics International*, 31, 75–80.
- Rincon, J.M., Romero, M., 1999. *Characterization Techniques of Glasses and Ceramics*. Originally published by Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1-239.
- Sambasiva Rao, M.V., Rajyasree, C., Narendrudu, T., Suresh, S., Suneel Kumar, A., Veeraiah, N., Krishna Rao, D., 2015. Physical and spectroscopic properties of multi-component Na_2O – PbO – Bi_2O_3 – SiO_2 glass ceramics with Cr_2O_3 as nucleating agent. *Optical Materials*, 47, 315–322.
- Schumann, W., 2006. *Gemstones of the World*. Third Edition, Sterling Publishing Company, New York, 1-311.
- Schumann, W., 2007. *Minerals of the World*. Second Edition, Published by Sterling Publications, New York, 1-232.
- Serbena, F.C., Mathias, I., Foerster, C.E., Zannotto, E.D., 2015. Crystallization toughening of a model glass-ceramic. *Acta Materialia*, 86, 216-228.
- Shelby E. J. 2005. *Introduction to Glass Science and Technology*. Second Edition, Published by The Royal Society of Chemistry, Thomas Graham House, Science Park, Milton Road, Cambridge CB4 0WF, UK, 1-291.
- Toyoda, M., Kaibuchi, K., Nagasono, M., Terada, Y., Tanabe, T., Hayakawa, S., Kawai, J., 2004. X-ray analysis of a single aerosol particle with combination of scanning electron microscope and synchrotron radiation X-ray microscope. *Spectrochimica Acta Part, B* 59, 1311-1315.
- Üzümlü, G. 2002. Yüksek fırın curuflarından renkli cam, cam seramik üretimi ve aşınma özelliklerinin incelenmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Vogel, W. 1994. *Glass Chemistry*. Second Edition, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1-465.
- Wang, P., Yu, L., Xiao, H., Cheng, Y., Lian, S., 2009. Influence of nucleation agents on crystallization and machinability of mica glass-ceramics. *Ceramics International*, 35, 2633–2638.
- Wang, Z., Ni, W., Jia, Y., Zhu, L., Huang, X., 2010. Crystallization behavior of glass ceramics prepared from the mixture of nickel slag, blast furnace slag and quartz sand. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356, 1554–1558.
- Yang, H., Wu, S., Hu, J., Wang, Z., Wang, R., He, H., 2011. Influence of nano- ZrO_2 additive on the bending strength and fracture toughness of fluoro-silicic mica glass-ceramics. *Materials and Design*, 32, 1590-1593.
- Yang, Z., Lin, Q., Lu, S., He, Y., Liao, G., Ke, Y., 2014. Effect of CaO/SiO_2 ratio on the preparation and crystallization of glass-ceramics from copper slag. *Ceramics International*, 40, 7297-7305.

- Yarkadaş, G., Yıldız, K., 2009. Effects of mechanical activation on the soda roasting of chromite. *The Canadian Journal of Metallurgy And Materials Science*, 48:1, 69-72.
- Yılmaz, S., Bayrak, G., Sen, S., Sen, U., 2006. Structural characterization of basalt-based glass-ceramic coatings. *Materials and Design*, 27, 1092-1096.
- Yılmaz, S., Gunay, V., 2007. Crystallization kinetics of $\text{SiO}_2\text{-MgO-3CaO-P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ glass. *Materials Science-Poland*, 25(3), 609-617.
- Yılmaz, Ş. 1997. Volkanik bazalt kayaçlarından cam seramik malzeme üretim koşullarının araştırılması ve özelliklerinin incelenmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi.
- Yılmaz, Ş., Günay, V., 1998. Bazalt Cam-Seramiklerinin Korozyon Davranışı. IV. Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı. Türk Seramik Derneği Yayınları No 20, Eskişehir, 243-248.
- Yılmaz, Ş., Özkan, T.O., Günay, V., 1996. Crystallization Kinetics of Basalt Glass, *Ceramics International*, 22, 417-481.
- Zanotto, E. D., Mauro, J. C., 2017. The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 471, 490–495.
- Zhang, S., Zhang, Y., Qu, Z., 2019. Effect of soluble Cr_2O_3 on the silicate network, crystallization kinetics, mineral phase, microstructure of $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-(Na}_2\text{O)}$ glass ceramics with different CaO/MgO ratio. *Ceramics International*, 45, 11216–11225.
- Zhang, S., Zhang, Y., Wu, T., 2018. Effect of Cr_2O_3 on the crystallization behavior of synthetic diopside and characterization of Cr-doped diopside glass ceramics. *Ceramics International*, 44, 10119–10129.
- Zhang, W., Gao, H., Li, B., Jiao, Q., 2006. A novel route for fabrication of machinable fluoramphibole glass-ceramics. *Scripta Materialia*, 55, 275-278.
- Znidarsic-Pongrac, V., Kolar, V., 1991. The crystallization of diabase glass. *Journal of Materials Science*. 26(9), 2490-2494.
- Zulumyan, N., Isahakyan, A., Beglaryan, H., Melikyan, S., 2018. A study of thermal decomposition of antigorite from dünite and lizardite from peridotite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 131, 1201-1211.

ÖZGEÇMİŞ

Turhan Başaran, 13.12.1994'de Bursa'da doğdu. İlköğretim, ortaöğretim ve lise eğitimini Bursa'da tamamladı. 2012 yılında Bursa Cumhuriyet Lisesi'nden mezun oldu. Aynı yıl içerisinde Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'ne başladı. 2014 yılında çift anadal programı ile Sakarya Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü'ne başladı. 2016 yılında Metalurji ve Malzeme Mühendisliğini bitirerek aynı yıl Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans eğitimine başladı. 2017 yılında da Makine Mühendisliği Bölümü'nü bitirdi. Ardından yüksek lisans eğitimini bir yıl dondurmasıyla 24. Mühimmat Bölüğü'nde Bakım Asteğmen olarak askerlik görevini icra etti. Askerlik hizmetini tamamlamasıyla Bursa'da Polmek Kalıp Makine San. Tic. Ltd. firmasında üretim planlama mühendisi olarak çalıştı.